

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2018.06.007

KF/ZrO₂/Fe₃O₄ 磁性固体碱 催化合成聚甘油的研究

张星星¹, 胡志雄^{2,3}, 黄露¹, 张维农^{2,3}, 齐玉堂^{2,3}

(1. 武汉生物工程学院 食品科技学院, 湖北 武汉 430415; 2. 武汉轻工大学 食品科学与工程学院, 湖北 武汉 430023; 3. 湖北省油脂精细化工工程技术研究中心, 湖北 武汉 430023)

摘要: 在复合磁性载体 ZrO₂/Fe₃O₄ 上负载碱源 KF, 制备出 KF/ZrO₂/Fe₃O₄ 磁性固体碱催化剂, 通过扫描透射电镜、比表面测试、碱强度、碱量测定等方法对催化剂的形貌结构与碱性进行表征, 并将其应用于聚甘油的催化合成中, 评价其催化性能。结果显示, 该磁性固体碱催化剂表面负载有一定量的 KF 碱性活性中心, 碱强度 pH 在 11.1~15.0 之间, 总碱量为 0.2 mmol/g, 为固体强碱类催化剂。在聚甘油合成中, 反应条件温和, 产品聚合度适中, 色泽较浅, 产物与催化剂易分离, 表现出明显的催化活性, 具有较高的应用价值与经济价值。

关键词: KF/ZrO₂/Fe₃O₄; 磁性固体碱; 聚甘油; 合成

中图分类号: TS 224.8 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2018)06-0033-05

Study on the synthesis of polyglycerol catalyzed by KF/ZrO₂/Fe₃O₄ magnetic solid base

ZHANG Xing-xing¹, HU Zhi-xiong^{2,3}, HUANG Lu¹, ZHANG Wei-nong^{2,3}, QI Yu-tang^{2,3}

(1. College of Food Science and Technology, Wuhan University of Bioengineering, Wuhan Hubei 430415;

2. College of Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan Hubei 430023;

3. Hubei Oils & Fats Fine Chemical Engineering Technology Research Center, Wuhan Hubei 430023)

Abstract: KF/ZrO₂/Fe₃O₄ magnetic solid base catalyst was prepared by impregnation method, which loading alkali source KF on composite magnetic carrier ZrO₂/Fe₃O₄. Its structure and properties were characterized by scanning transmission electron microscope, specific surface test and the determination of base strength and alkali content; its catalytic effect was also evaluated according to the synthesis of polyglycerol. The results showed that this magnetic solid base catalyst belongs to solid strong base with KF alkaline center in the surface, pH between 11.1~15.0 and total alkali 0.2 mmol/g. During synthesis of polyglycerol, the catalyst shows good catalytic performance such as mild reaction condition, moderate polymerization degree, products with light color, easily separate product from the catalysis, which indicates high application value and economic value.

Key words: KF/ZrO₂/Fe₃O₄; magnetic solid base; polyglycerol; synthesis

甘油是一种重要的有机中间体和化工原料^[1], 在高温和催化剂作用下, 可脱水缩合形成聚甘油^[2]。

聚甘油具有良好的吸湿性和保湿性, 已广泛应用于化妆品、洗涤剂、食品工业、高分子材料的制造等行业中^[3], 以聚甘油制备的脂肪酸聚甘油酯可以作为无毒无害的食品添加剂使用^[4]。以生物柴油副产物甘油^[5]为原料制备用途广泛、附加值较高的聚甘油具有十分重要的科研意义与经济价值。

收稿日期: 2018-07-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(31371783); 粮食公益性行业科研专项(2013007); 国家“十二五”科技支撑计划项目(2014BAD04B03)

作者简介: 张星星, 1989年出生, 男, 助教。

通讯作者: 胡志雄, 男, 副教授。

目前工业上利用甘油法生产聚甘油的催化剂主要有 NaOH、Na₂CO₃ 等碱性催化剂, 此类催化反应大多为均相反应, 其缺点是催化剂的活性不高, 产物与催化剂难以分离, 催化剂无法重复利用、易造成环境污染等^[6]。近年来随着固体超强碱研究的深入, 一些负载型的固体超强碱如 NaOH/ γ -Al₂O₃、KF/ γ -Al₂O₃、BaK/ γ -Al₂O₃ 等开始应用于合成聚甘油的研究中^[4,7-8]。曲佳伟^[7]采用浸渍法制得 KF/ γ -Al₂O₃ 催化剂, 并得出在反应时间为 5 h、反应温度 260 ℃、催化剂用量为 4.32% 时所得聚甘油产品较好; 陈超等^[8]以溶胶凝胶法合成 BaK/ γ -Al₂O₃ 固体碱催化剂, 其在二氯丙醇环化反应中表现出显著的催化性能; 王仁浪^[4]将 NaOH、Na₂CO₃ 负载于不同比表面的 γ -Al₂O₃ 上, 制备 NaOH/ γ -Al₂O₃ 和 Na₂CO₃/ γ -Al₂O₃ 两种不同的固体碱催化剂, 并以聚甘油的聚合度来评价其催化性能, 结果表明, 固体碱 NaOH/ γ -Al₂O₃ 合成聚甘油效果较好。上述固体碱催化剂催化性能虽具有高活性、高选择性、反应条件温和、可循环使用等诸多优点, 但是产物与催化剂的分离以及产品的成分复杂、颜色较深等问题仍未得到很好的解决。

磁性催化剂为一类具有磁响应特征的催化剂, 它是在磁性核心外包覆或不包覆载体, 然后负载活性组分在核心或载体上使其具有催化活性。利用磁分离技术可以方便快捷地回收磁性催化剂, 使其在既能保持较高的催化性能的同时, 又能多次再生利用。目前磁分离技术已广泛应用于磁稳定床、固体酸催化剂、固体碱催化剂、相转移催化、光催化、生物催化等领域^[9], 已逐渐成为催化剂领域的研究热点。ZrO₂ 是兼具酸碱性的过渡金属氧化物, 既可以作载体, 也可以单独作催化剂使用, 有文献报道^[10]KF/ZrO₂ 固体碱催化剂在催化大豆油生产生物柴油的反应中表现出较强的活性, 鉴于此, 本文以 Fe₃O₄ 磁性纳米粒子为磁核, ZrO₂ 为包覆载体, KF 为碱源, 制备磁性固体碱催化剂 KF/ZrO₂/Fe₃O₄, 并对其催化甘油聚合反应的性能进行比较研究, 通过对产品的色泽、聚合度等性状进行评价, 为聚甘油产

业的发展开拓新思路, 以期开发新型聚甘油催化剂。

1 材料与amp;方法

1.1 试剂与仪器

丙三醇、硫酸铁、硫酸亚铁、氨水、氟化钾均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司; ZrOCl₂·8H₂O、甲醇均为分析纯, 购自阿拉丁试剂(上海)有限公司; 色谱级乙腈, 购自天津科密欧试剂有限公司; 实验用水为二次蒸馏水。

HHS 电热恒温水浴锅、RE-52AA 型旋转蒸发器、SHB- 型循环水真空泵: 上海亚荣生化仪器厂; 高效液相色谱仪: 美国 Waters 公司; 分析天平: 上海沪西分析仪器有限公司; TGL-16G 台式离心机: 湖南凯达科学仪器有限公司; DF-101Z 型集热式恒温磁力搅拌器: 河南巩义科华仪器有限公司; WYF-1 型精密气体稳压稳流阀: 天长市海翔自控设备有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 KF/ZrO₂/Fe₃O₄ 磁性固体碱催化剂的制备

磁性基质(Fe₃O₄)的制备: 分别称取 2.78 g FeSO₄ (0.01 mol)和 4.00 g Fe₂(SO₄)₃ (0.01 mol)于三口烧瓶中, 在水浴温度为 45 ℃的条件下, 缓慢滴加氨水, 至反应液的 pH 为 10~11, 继续反应 30 min 后, 以永磁铁分离得到 Fe₃O₄ 磁性基质, 并用蒸馏水反复洗涤所得磁性基质至中性, 保存备用。

KF/ZrO₂/Fe₃O₄ 磁性固体碱催化剂的制备: 在三角瓶中加入一定量的 ZrOCl₂·8H₂O 水溶液, 快速搅拌下加入一定量的 Fe₃O₄ 悬浮液, 此后滴加氨水至 pH 值超过 9, 所得产物采用磁分离方法反复分离, 以蒸馏水反复洗涤, 至溶液呈中性且无 Cl⁻存在(AgNO₃ 检测), 最后烘干、焙烧。所得样品在 KF 溶液中浸泡 12 h 后, 水浴蒸发水分至近干, 100 ℃ 烘 8 h, 600 ℃ 焙烧一定时间得到磁性固体碱样品。

1.2.2 KF/ZrO₂/Fe₃O₄ 磁性固体碱催化剂的表征

分别采用 Hammett 指示剂法、指示剂—苯甲酸滴定法^[11]对 KF/ZrO₂/Fe₃O₄ 磁性固体碱催化剂的碱性强度进行测定; 采用日立公司 S-3000N 型

扫描电子显微镜 (SEM) 对其表面形貌进行观察; 采用 JW-BK 静态氮吸附仪, 根据 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 法对 $\text{KF/ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性固体碱催化剂的比表面进行测定。

1.2.3 聚甘油的催化合成

甘油和 $\text{KF/ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性固体碱催化剂按照 1 : 0.08 的质量比添加至三颈烧瓶内, 通 N_2 保护, 在 260 °C 条件下搅拌反应一段时间, 并采集出水量, 依据出水量及三颈瓶内物体系的颜色判断反应终点。反应结束后, 继续通 N_2 冷却至室温, 加入一定体积的甲醇稀释反应体系, 并以永磁铁分离出催化剂, 最后挥干甲醇即可得聚甘油。

1.2.4 聚甘油产品聚合度的检测

准确称量 0.15~0.20 g 聚甘油产品, 根据 GB/T 12008.3—1989《聚醚多元醇中羟值测定方法》对其聚合度进行检测^[12]。

1.2.5 聚甘油产品的高效液相色谱 (HPLC) 分析

采用乙腈溶解聚甘油标准品, 将其配成 1 mg/mL 的溶液, 并过 0.22 μm 的微孔滤膜, 所得溶液供 HPLC 分析。色谱条件: ZORBAX NH_2 色谱柱 (4.6 mm \times 250 mm, 5 μm); 保护柱 (4.6 mm \times 250 mm, 美国 Agilent 公司); 流动相: V 乙腈 : V 水 = 85 : 15; 柱温, 30 °C; 流速: 1 mL/min; 进样体积, 20 μL ; 分析时长, 20 min。

2 结果与分析

2.1 $\text{KF/ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性固体碱催化剂的合成

磁性催化剂的磁核主要用铁的氧化物, 包覆层起保护核心、负载活性组分的作用, 主要用 Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 ^[9]。这类催化剂在化工过程中可以强化化学反应、简化分离过程, 甚至优化整个工艺流程。目前该类催化剂主要应用于磁稳定床、固体酸催化剂、固体碱催化剂、相转移催化、光催化、生物催化等领域, 已逐渐成为催化剂领域的研究热点。

本研究选择 KF 作为活性组分, ZrO_2 为包覆载体, Fe_3O_4 磁性纳米粒子为磁核, 参照文献^[10,13]方法制备 $\text{KF/ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性固体碱催化剂。选择 KF 作为碱性活性组分, 主要是因为其碱性强度适中, 聚甘油产物颜色易保持, 选择 ZrO_2 作为

包覆载体是因为其兼具有酸碱性, 既可以作载体, 也可以单独作催化剂使用, 可以增强催化剂的活性, 因此本文采用该方法制备用于聚甘油合成的固体碱催化剂。

2.2 $\text{KF/ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性固体碱催化剂的表征

2.2.1 碱强度和碱量

采用 Hammett 指示剂法测定磁性固体碱的碱强度, 根据结溴百里酚蓝 ($\text{pK}_a=7.2$)、酚酞 ($\text{pK}_a=9.3$)、茜素红 ($\text{pK}_a=11.1$)、2,4-二硝基苯胺 ($\text{pK}_a=15.0$) 四种指示剂的颜色变化确定其碱强度, 结果显示所合成的 $\text{KF/ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 固体碱催化剂的 pH 在 11.1~15.0 之间, 属于固体强碱类。通过指示剂—苯甲酸滴定法测得总碱量为 0.2 mmol/g。

2.2.2 $\text{KF/ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性固体碱催化剂形貌表征

将制备的 $\text{ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和 $\text{KF/ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性固体碱催化剂喷金处理后, 采用日本日立公司 S-3000N 型扫描电子显微镜 (SEM) 进行表面形貌表征, 结果如图 1 所示。可以看出, 合成所得的 $\text{ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 与 $\text{KF/ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性固体碱催化剂均呈颗粒状结构, $\text{KF/ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性固体碱催化剂表面晶化程度较高, 分散密集, 比表面有所减小, 此结果可能是碱性活性成分 KF 分散在磁性基质 $\text{ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 表面所致。

2.2.3 比表面测试结果

催化剂的比表面 (BET) 测试结果见表 1, 从表 1 可以看出, $\text{KF/ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性固体碱催化剂的比表面积和孔体积均比 $\text{ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 要小, 而孔径却在增大, 其原因可能是 KF 分散在 $\text{ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 表面形成碱催化活性, 这与 SEM 分析结果相一致。

2.3 $\text{KF/ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性固体碱的催化活性评价

为了比较磁性包覆材料 $\text{ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 及磁性固体碱 $\text{KF/ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 对聚甘油产物聚合度的影响, 实验监测了反应时间与聚合度的变化曲线。结果如图 2 所示, 从图中可以看出 $\text{ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 催化反应 8 h 的产物聚合度均小于 1.8, 没有上升趋势, 这表明没有碱源的 $\text{ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性包覆材料基本上没有催化性能。而 $\text{KF/ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 作催化剂时,

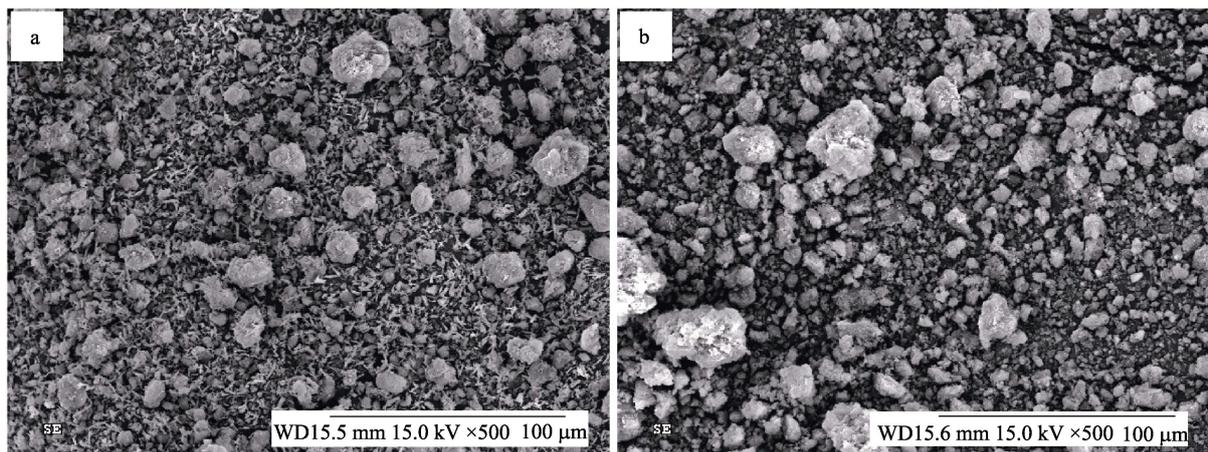


图 1 KF/ZrO₂/Fe₃O₄ (a)、ZrO₂/Fe₃O₄ (b) 的 SEM 形貌比较

表 1 样品 BET 测试结果

| 样品 | ZrO ₂ /Fe ₃ O ₄ | KF/ZrO ₂ /Fe ₃ O ₄ |
|---------------------------------|--|---|
| BET 比表面积/ (m ² /g) | 380.227 | 310.993 |
| 孔体积/ (cm ³ /g) | 1.164 | 0.986 |
| 孔径/ (nm) | 10.085 | 10.993 |

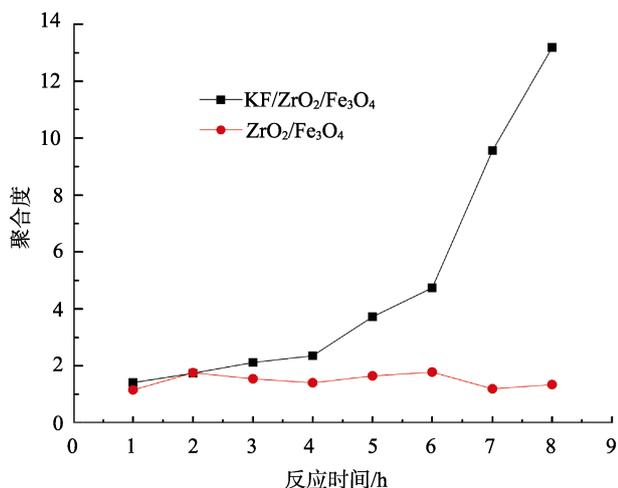


图 2 反应时间与聚合度的关系曲线

反应至 2 h 时，聚合度变化较小，反应至 3 h 时逐渐变大，从 5 h 开始增幅变大，最终产品聚合度可达 8 以上。

2.4 聚甘油产品的 HPLC 检测

反应开始后，每隔 1 h 取少量样品，将所有样品配制成浓度为 100 mg/mL 的溶液，按 1.2.5 所述对其进行 HPLC 检测，反应 1~8 h 所得产品的谱图如图 3 所示。由图可知，随着反应时间的增大，产品中甘油的含量逐渐减少，而聚甘油的峰面积则不断地增加，当反应至 7 h 时，甘油的峰面积已经很小，几乎全部转化。

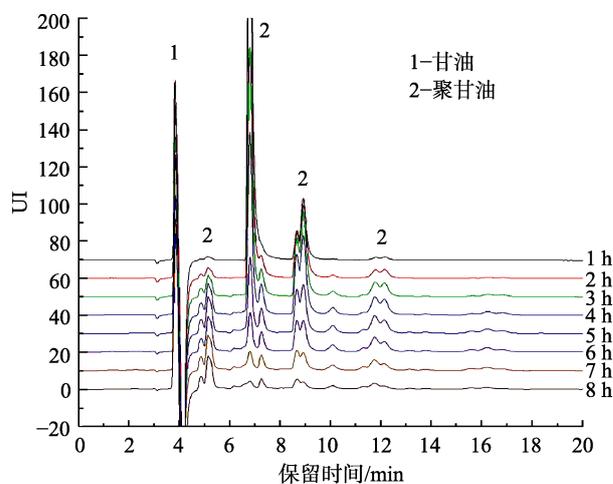


图 3 不同反应时间的聚甘油产品 HPLC 分析

2.5 聚甘油产品色泽分析

为了对反应过程中产品的色泽变化进行监控，实验对反应 1~8 h 所得的聚甘油产品进行了照相对比，同时还测定了产品在 450 nm 和 500 nm 两处的吸光度数值，以此来区分产品色泽的深浅，结果见图 4 和图 5。由图可知，随着反应时间的

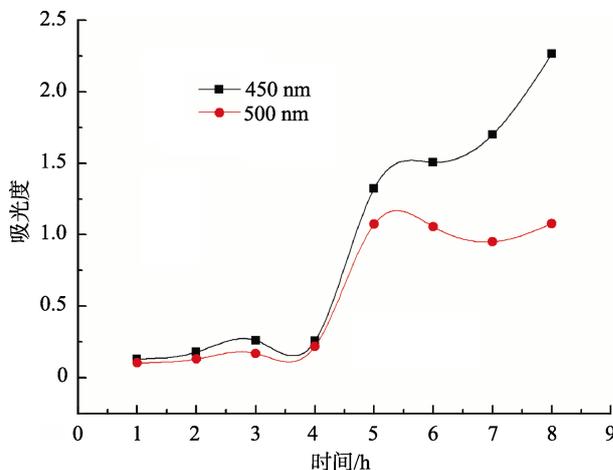


图 4 不同反应时间的聚甘油产品与吸光度变化曲线



图5 不同反应时间的聚甘油样品

延长,产物的色泽逐渐加深,反应时间小于5 h时,随着时间延长,产物由无色逐渐变为黄色,颜色相对较浅,超过5 h后,随着反应时间的延长,颜色逐渐变成红褐色。

3 结论

本文以 Fe_3O_4 磁性纳米粒子为磁核、 ZrO_2 为包覆载体、KF为碱源,制备磁性固体碱催化剂 $\text{KF}/\text{ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$,并对其催化甘油聚合反应的性能进行了比较探索。结果表明,没有碱源的 $\text{ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性包覆材料基本上没有催化性能,而磁性固体碱催化剂 $\text{KF}/\text{ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 表现出较好的催化效果,其反应较温和,易于控制,后处理简单。

磁性催化剂催化活性高、使用便捷、再生效果良好,已经受到广泛关注,并逐渐成为催化剂领域的研究热点。本研究采用磁性催化剂合成聚甘油,取得了较好效果。但由于聚甘油的粘度较大,磁性催化剂需要在产品中加入适量溶剂稀释后,才能获得较好分离效果。因此,在今后的研究中,应根据这一实际情况,优化相关工艺,以便充分发挥磁性催化剂的优势与特色。

参考文献:

[1] PAGLIARO M, ROSSI M. The future of glycerol: new usages for a versatile raw material[M]. Cambridge: RSC Green

Chemistry Book Series, 2008.

- [2] ENDO, OMORI T, HIDETOSHI. Polyglycerols and production thereof: US7335801[P]. 2008.
- [3] 张金延, 施永诚. 聚合甘油的性质及其应用[J]. 日用化学科学, 2005, 28(10): 22-24.
- [4] 王仁浪. 碱催化制备中等聚合度聚甘油工艺研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2013.
- [5] 谷红宽. 碱催化甘油低聚反应规律的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2011.
- [6] 张星星, 胡志雄, 张旭冬, 等. $\text{BaK}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固体碱催化合成聚甘油的研究[J]. 山东化工, 2015(14): 20-22.
- [7] 曲佳伟. 应用于聚甘油合成反应的固体碱催化的研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2013.
- [8] 陈超, 涂郑禹, 夏君. 甘油法合成环氧氯丙烷固体超强碱催化剂的研究[J]. 天津职业院校联合学报, 2013, 15(11): 47-49.
- [9] 陈丽铎, 姜震, 于瑞敏, 等. 磁性催化剂的研究进展[J]. 化学工程师, 2016, 30(2): 52-55.
- [10] 黄振旭, 裴先茹, 孙海杰, 等. 大豆油制备生物柴油 KF/ZrO_2 固体碱催化剂性能研究[J]. 现代化工, 2018, 38(2): 95-99.
- [11] 聂蓉蓉. 中碳链脂肪酸聚甘油酯的制备[D]. 南昌: 南昌大学, 2011.
- [12] 聚醚多元醇中羟值测定方法: GB/T 12008.3—1989[S].
- [13] 葛混彤, 张佩佩, 陈武全, 等. $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性催化剂的制备及其光催化降解应用[J]. 浙江树人大学学报(自然科学版), 2016(4): 16-20. ☉