

季铵化聚丙烯腈的制备及其催化制备生物柴油^{*}

刘璇^{1†} 高倣然^{1†} 何本桥¹ 李建新¹ 程煜^{1,2**}

(¹ 天津工业大学材料科学与工程学院 中空纤维膜材料与膜过程学部共建国家重点实验室 天津 300387)

(² 中远关西涂料化工(天津)有限公司 天津 300457)

摘要 以聚丙烯腈纤维(PAN)为原料,氢化铝锂为还原剂,先将PAN上的腈基还原为伯胺基团得到还原产物PAN-NH₂(APAN),再与具有季铵结构的2,3-环氧丙基三甲基氯化铵(EPTAC)键合,制备出季铵键合PAN聚合物;最后通过氢氧化钠活化得到具有强碱性季铵基团的聚合物PAN-N⁺(CH₃)₃OH⁻(QPAN).考察了氢化铝锂、EPTAC加入量及反应时间、温度等因素对季铵基键合量(—N⁺(CH₃)₂Cl⁻含量)的影响规律,采用X-射线光电子能谱(XPS)、红外光谱(FTIR)、示差扫描量热仪(DSC)等对聚合物结构和性能进行表征.结果表明,当PAN与还原剂氢化铝锂摩尔比为1:3,温度为80℃,反应时间为24 h时,伯胺基团含量可达到0.4812 mmol/g.进一步用还原产物APAN与EPTAC以最优反应条件(摩尔比1:3,温度80℃,反应时间12 h)下进行反应,所得产物通过NaOH活化,得到碱强度为0.8034 mmol/g的QPAN.将QPAN用于大豆油和甲醇的酯交换反应制备生物柴油.在反应温度60℃,反应时间4 h,醇油摩尔比为16:1,QPAN添加量为2.0 meq(OH⁻)的条件下,生物柴油产率可达64.7%.

关键词 聚丙烯腈, 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵, 酯交换反应, 碱性非均相催化剂

生物柴油即长链脂肪酸烷基酯是一种洁净的生物燃料,被称为“再生燃油”^[1],因其独特的环保性和可再生性成为人们关注的重点.工业上生产生物柴油的主要方法为均相催化法^[2],具有催化效率高,反应条件温和等特点,但存在设备腐蚀严重、催化剂不可重复使用,且反应产物与催化剂分离操作复杂,在洗涤过程中产生大量废液易造成环境污染^[3].非均相催化法具有较好的催化活性,催化剂易分离,避免了大量废液的生成^[4],但催化活性基团流失严重,重复利用率低^[5].

聚合物膜催化法制备生物柴油是新近发展的一种非均相催化方法,把催化活性基团直接以化学键的形式连接在聚合物分子链上可显著提高活性成分的固载能力,是制备高性能催化剂的有效途径^[6-8].相关研究表明季铵碱((CH₃)₄N⁺-OH⁻)被认为是pKa值大于11的强碱基团,而且这类基团所带OH⁻离子具有可再生性,因此催化活性是可恢复的,这为延长催化剂的使用寿命提供了可能.

将碱性基团(如(CH₃)₄N⁺OH⁻)与聚合物键合制备离子交换膜的工艺已经多有报道.大多采用含有苯环的聚合物为主链(如聚砜),首先通过Blanc反应使氯烷基基团(—CH₂Cl)接枝到苯环上,然后再进行季铵化反应,最后通过碱性化处理得到阴离子聚合物.其中,氯烷基化反应是整个反应控制步骤.Zeng等^[9]使用四氯化锡为催化剂,多聚甲醛和三甲基氯硅烷为氯烷基化试剂在70℃下进行氯烷基化反应72 h,得到的离子交换膜的IEC值为0.6~0.8 mmol/g,但该反应时间过长,季铵基键合量低,限制了该法的应用.申艳玲等^[10]将1,4-二氯甲氧基丁烷(BCMB)作为氯烷基化试剂,氯化锌作为催化剂,室温进行氯烷基化反应3 h,得到IEC为0.8~1.0 mmol/g的离子交换膜.相对于Zeng等,此法反应条件温和反应速度快且产物IEC值更高,然而BCMB价格昂贵该法无法进行大规模的工业生产.Wang等^[11]则使用氯甲醚为氯烷基化试剂,氯化锌为催化剂,75℃下进行氯烷基化反应75 min,最终得到了高

^{*} 2013-11-29 收稿, 2014-01-14 修稿;国家自然科学基金(基金号 21204063, 21174104)资助.

[†] 作者对本实验有同等贡献.

^{**} 通讯联系人, E-mail: chengyu1997@hotmail.com

doi:10.11777/j.issn1000-3304.2014.13412

达 1.2 mmol/g 的离子交换膜,但是氯甲醚为高致癌物质不适于大规模工业化使用. 因此如何简单、高效和安全的制备具有季铵基团的聚合物是仍是一个挑战.

相比上述方法,本文将 EPTAC 键合到 PAN 分子主链上,制备季铵盐键合 PAN 聚合物并通过氢氧化钠溶液活化得到 PAN-N⁺ (CH₃)₃OH⁻ (QPAN),操作简单、对环境、人体无害、产物催化效率高. 并将 QPAN 作为碱催化剂用于大豆油和甲醇的酯交换反应制备生物柴油(脂肪酸甲酯),考察了季铵基键合量与催化性能之间的关系. 此外,通过傅里叶红外光谱仪 (FTIR),X 射线光电子能谱仪 (XPS),示差扫描量热仪 (DSC) 等对聚合物的结构和性能进行研究.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚丙烯腈纤维 (PAN),泰安骏驰纤维有限公司;*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF),分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;氢化铝锂,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;2,3-环氧丙基三甲基氯化铵 (EPTAC),分析纯,山东东营化学试剂有限公司;其他所用试剂均为分析纯.

采用 Bruker 公司的 TENSOR37 红外光谱仪对产物进行溴化钾 (KBr) 压片来分析测试改性前后 PAN 的化学结构;X 射线光电子能谱分析 (XPS),采用 ThermoFisher 公司的 K-Alhpa X 射线光电子能谱仪 (X 射线源 AlK) 来分析改性前后 PAN 表面的化学组成;采用 PE 公司的 DSC7 型示

差扫描量热仪对改性前后 PAN 的热稳定性进行测试,氮气氛围,具体过程是从 30 ℃ 以 283 K/min 的速度升温至 350 ℃. 使用 Bruker 公司的 AVANCEAV 300MHZ 核磁共振仪对酯交换产物的转化率进行测试.

1.2 季铵键合聚丙烯腈合成路线

图 1 为季铵盐键合聚丙烯腈合成路线. 将一定量的 PAN 用研钵研成粉末,然后倒入四氢呋喃 (THF) 溶液中密闭放置一段时间. 待 PAN 溶胀后加入氢化铝锂-THF 溶液,在一定温度下进行机械搅拌混合并保持恒温,然后向反应体系中通入氮气,维持 5 min. 一定时间后停止反应. 产物为黄色. 将产物离心过滤,取出后用去离子水冲洗产物,然后再次离心过滤,反复洗涤 5 次至中性,除去未反应的氢化铝锂和残留的 THF 溶液. 最后 60 ℃ 真空干燥 6 h. 得到 PAN 的还原产物 APAN. 将所得的 APAN 溶于 *N*-甲基吡咯烷酮 (NMP) 溶液中,磁力搅拌 2 h. 到时间后过滤,以除去不溶粉末 Al(OH)₃.

将 APAN 溶液倒入到溶有 EPTAC 的异丙醇溶液中,在一定温度下机械搅拌混合均匀,并保持恒温进行反应. 一定时间后停止反应,将产物离心分离,用去离子水进行洗涤后再次离心分离附着物,60 ℃ 真空烘干 6 h 得到产物季铵盐键合 PAN 聚合物. 再将其与 *N*-甲基吡咯烷酮混合后磁力搅拌 2 h,配制成一定浓度的铸膜液,并在去离子水中相转化成膜,60 ℃ 真空烘干后剪成边长约 0.5 cm 的小方块. 最后浸润在 1 mol/L NaOH 水溶液中 12 h,得到 QPAN.

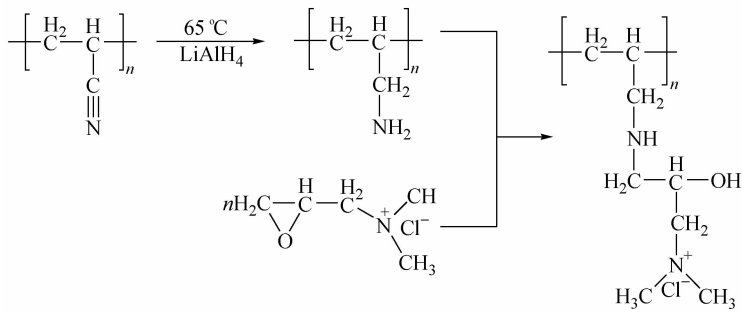


Fig. 1 Scheme of PAN-N⁺ (CH₃)₂Cl⁻ polymer synthesis

1.3 APAN 伯胺转化率的测定

APAN 的伯胺基团含量通过酸碱滴定法来测定,具体操作为:称取一定量 APAN 与 2 mmol/L HCl 混合搅拌 1 h,过量的未反应盐酸被 2 mmol/L Na₂CO₃ 滴定直至含有酚酞的溶液变紫为止. 根据

公式(1)计算得伯胺基团含量^[12]:

$$\text{NH}_2 \text{ content (mmol/g)} = \frac{c_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}-c_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} \times V_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \times 2}{m_d} \quad (1)$$

$V_{\text{HCl}}, V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ (L) 分别 HCl 的总体积与滴定剩余

HCl 消耗的 Na_2CO_3 的体积; c_{HCl} , $c_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ (mmol/L) 分别为测定所用的 HCl 溶液与 Na_2CO_3 溶液的浓度; $m_d(\text{g})$ 为 APAN 干重.

1.4 QPAN 碱强度分析

QPAN 碱强度即每克 QPAN 所含有的碱中心数量,可评价催化剂的催化性能. 在 QPAN 中除了强碱性季铵基团外还有含有同样具有催化活性中心的伯胺基团,所以采用碱强度来评价 QPAN 催化性能. QPAN 的碱强度可通过酸碱滴定法测定,首先用将 QPAN 在已知浓度的 HCl 水溶液中浸泡 12 h,然后过滤出 QPAN. 再用已知浓度的 Na_2CO_3 水溶液滴定溶液中剩余的 HCl. 通过公式(2)可以计算出 QPAN 的碱强度^[13]:

$$A = \frac{V_{\text{HCl}} \times c_{\text{HCl}} - 2 \times c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \times V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{M} \quad (2)$$

$A(\text{mmol/g})$ 为 QPAN 的碱强度; V_{HCl} , $V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ (L) 分别是浸泡 QPAN 的 HCl 溶液和滴定剩余 HCl 溶液所消耗的 Na_2CO_3 的体积; c_{HCl} , $c_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$

(mmol/L) 分别为浸泡 QPAN 的 HCl 溶液浓度和滴定剩余 HCl 溶液所消耗的 Na_2CO_3 的浓度; $M(\text{g})$ 为 QPAN 质量.

1.5 QPAN 用于酯交换反应

在 250 mL 的三口烧瓶上安装回流冷凝管和机械搅拌,然后将三口烧瓶置于数控电热套中. 向三口烧瓶中按摩尔比 16:1 加入甲醇和大豆油,预热至 60 ℃,然后加入相当于 2 meq (OH^-) 的 QPAN 反应 4 h. 反应完成后,取出上层溶液,减压蒸馏法除去未反应的甲醇,剩余物用于核磁共振测试,测定酯交换反应转化率.

1.6 酯交换反应程度分析

利用 $^1\text{H-NMR}$ 来检测酯交换反应生物柴油的转化率是一种方便快捷的检测方法现已被大多数研究采用. 使用 CDCl_3 溶解生物柴油样品 (FAME),连接在甘油酯上的亚甲基质子化学位移为 $\delta = 2.3$,连接酯基的甲基质子化学位移为 $\delta = 3.7$ (图 2).

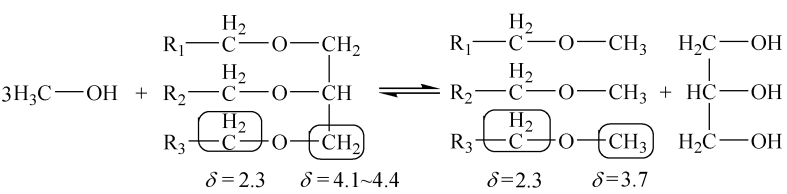


Fig. 2 Scheme of transesterification

因此,根据亚甲基和甲基质子信号峰面积来计算生物柴油产率,公式如下^[14]:

$$C = \frac{2A_{\text{CH}_3}}{3A_{\text{CH}_2}} \times 100\% \quad (3)$$

C 为生物柴油的转化率, A_{CH_3} 为连接酯基甲基质子峰积分值, A_{CH_2} 为亚甲基质子峰积分值.

2 结果与讨论

2.1 傅立叶红外 (FTIR) 图谱分析

图 3 为 PAN、APAN、QPAN 以及 EPTAC 的傅里叶红外光谱,在 PAN 红外图谱中,2933 cm^{-1} 和 2873 cm^{-1} 处的红外吸收峰分别为 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 中碳氢键的伸缩振动峰,2241 cm^{-1} 处尖锐的强峰为腈基 $\text{C}\equiv\text{N}$ 的伸缩振动峰,1730 cm^{-1} 处出现的吸收峰为 $\text{C}=\text{O}$ 特征伸缩振动,这是由聚丙烯腈样品中残余的甲基丙烯酸甲酯引起^[15]. 1452 cm^{-1} 和 1373 cm^{-1} 处的吸收峰是由不同形式的 $\text{C}-\text{H}$ 变角振动引起的. 图 3 中 APAN 的红外

吸收峰大多与 PAN 红外图谱基本一致,但 2241 cm^{-1} 处的腈基 $\text{C}\equiv\text{N}$ 的伸缩振动峰强度有明显下降,在 1188 cm^{-1} 处出现了 $\text{C}-\text{N}$ 键的特征伸缩振动吸收峰^[16]. 这两点表明了部分 PAN 已成功还原成 APAN.

在 EPTAC 红外谱图中 (图 3),1280 cm^{-1} 处的尖锐强红外吸收峰为环氧基团 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 键的不对称伸缩振动吸收峰,1620 cm^{-1} 处的尖锐强红外吸收峰则是由季铵基团中的 $-\text{CH}_3$ 变形振荡和伸缩振动引起的^[17]. 与 APAN 的红外谱图相比, QPAN 在 1620 cm^{-1} 处出现了季铵基团中的 $-\text{CH}_3$ 的变形振动和伸缩振动峰,这表明 PAN 实现了季铵阳离子改性. 而 QPAN 谱图对比 EPTAC 谱图后发现 1620 cm^{-1} 处保留了季铵基团中的 $-\text{CH}_3$ 的变形振动和伸缩振动峰,且 EPTAC 中 1280 cm^{-1} 处的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 键的不对称伸缩振动吸收峰消失了说明环氧基团的环已打开. 以上结果表明了 EPTAC 已经接枝到了 APAN 分子主链上,

即成功合成 QPAN.

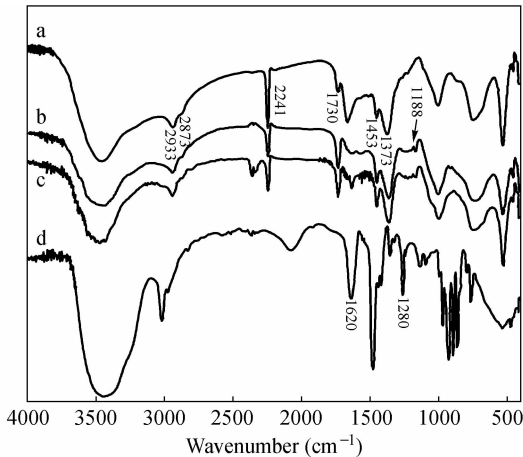


Fig. 3 FTIR spectra of (a) PAN, (b) APAN, (c) QPAN and (d) EPTAC

2.2 DSC 分析

图 4 为 PAN、APAN、QPAN 的 DSC 曲线. PAN 的 DSC 曲线中出现了明显的放热峰,放热反应起于 233 ℃并止于 352 ℃,峰值为 300 ℃.这是因为在 PAN 热稳定化过程中,主要发生了环化反应且伴随着少量的氧化反应,使链状大分子结构转化为稳定性更好的梯状结构^[17].高温下相邻的腈基

发生环化反应(见图 5)放出大量热量^[15].由于剧烈的反应出现少量氧化反应并放出小分子气体(HCN、H₂O、NH₃等)^[18,19].而 APAN 的 DSC 曲线并无明显放热峰,该现象与其他作者描述符合^[20].这主要是因为还原反应中大量腈基被还原成伯胺基团从而抑制了环化反应的生成.而 C 曲线由于键合了季铵盐,添加了长侧链,降低了整体的热稳定性.放热起于 197 ℃止于 225 ℃,峰值为 219 ℃.吸热起于 289 ℃止于 325 ℃,峰值为 312 ℃.

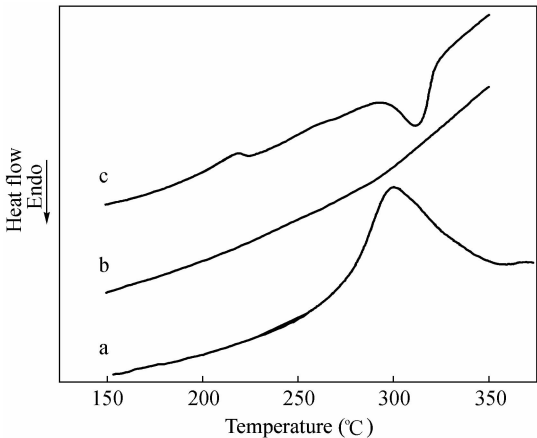


Fig. 4 DSC curves of (a) PAN (b) APAN and (c) QPAN

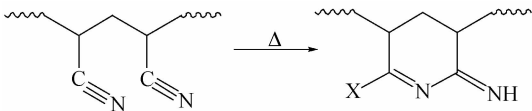


Fig. 5 Scheme of cyclization of nitrile groups of PAN

2.3 XPS 分析

PAN、APAN 和 QPAN 的 XPS 元素分析见表 1.从表 1 中可看出,PAN 和 APAN 中 C/N 比分别为 4.04 和 4.08,都高于丙烯腈的 C/N 比(3/1),这是因为 PAN 材料中含有少量甲基丙烯酸甲酯所致,在红外结果中已证实.但在季铵盐键合过程中有大量的一CH₃基团加入聚合物,QPAN 的 C/N 比有明显提高且因接枝了 EPTAC 含氧量有明显上升.

Table 1 XPS elementary analysis of PAN, PAN-NH₂ and PAN-N⁺-(CH₃)₃

Sample	C (%)	O (%)	N (%)	C/N ratio
PAN	77.11	3.83	19.05	4.04
APAN	75.47	5.67	18.5	4.08
QPAN	61.61	19.53	11.02	5.59

图 6 为 PAN、APAN 和 QPAN N1s XPS 能谱

图,如图 6(a)中峰 A 所示. PAN 中腈基 N 的结合能(BE)为 399.8 eV^[21]. APAN 的 N1s 的半高宽增加,分峰发现在 399.8 和 399.2 eV 有 2 个峰(峰 A、B)^[22],其中峰 B(399.2 eV)为还原的 NH 基 N1s 峰,如图 6(b)所示;在图 6(c)中,在 402 eV 处出现了新峰(峰 C),为季铵结构的 N1s 结合能^[23].

2.4 影响 APAN 伯胺基团含量的主要因素

2.4.1 反应温度对伯胺基团含量的影响

反应温度对伯胺基团含量的影响结果如图 7 所示,反应时间为 12 h,还原剂加入量与 PAN 的摩尔数相同(R/N=1),反应温度分别为 60、65、70、75、80、90 ℃,反应温度对伯胺基团含量的影响结果如图 7 所示.从图 7 中可以看出,随着温度的升高,伯胺基团的含量也在逐渐增加,当温度达到 80 ℃之后增长趋势缓和.这是因为温度升高,

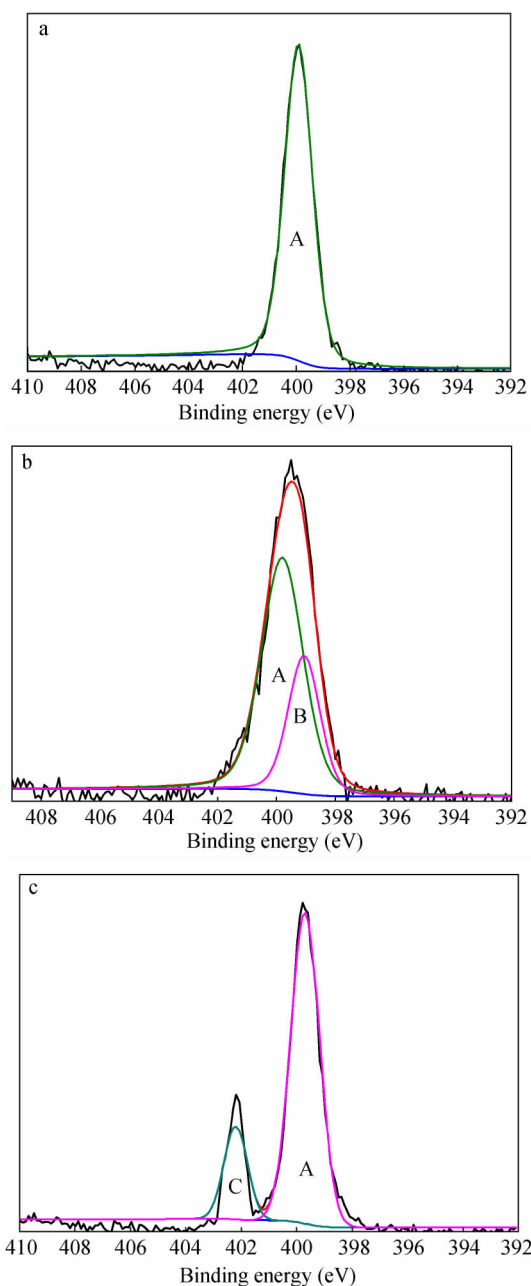


Fig. 6 XPS N1s core-level spectra of (a) PAN, (b) APANand (c) QPAN

分子变得活跃,提高了分子有效碰撞发生的概率,有利于反应的进行.

2.4.2 还原剂用量对伯胺基团含量的影响

以还原剂与 PAN 摩尔比 (R/N) 为参数,反应时间 12 h, 反应温度 80 °C, R/N 值从 0.1 ~ 5, 考察了还原剂用量对伯胺基团含量的影响,结果如图 8 所示. 从图 8 可以发现,伯胺基团含量随着还原剂量逐渐加大而增加,当 R/N 为 3 时其达到最大值. 但当 $R/N > 3$ 后, $-\text{NH}_2$ 含量没有明显上升. 因此,还原剂用量以 $R/N = 3$ 为佳.

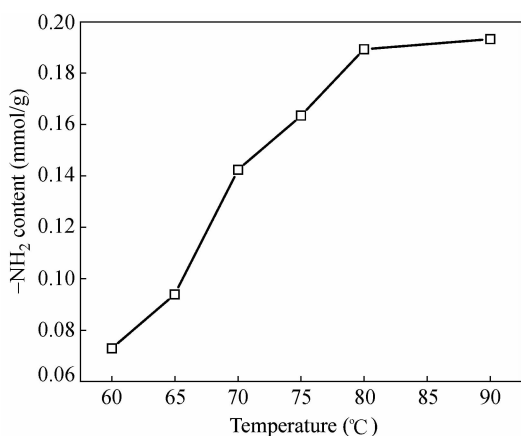


Fig. 7 Effect of temperature on content of $-\text{NH}_2$

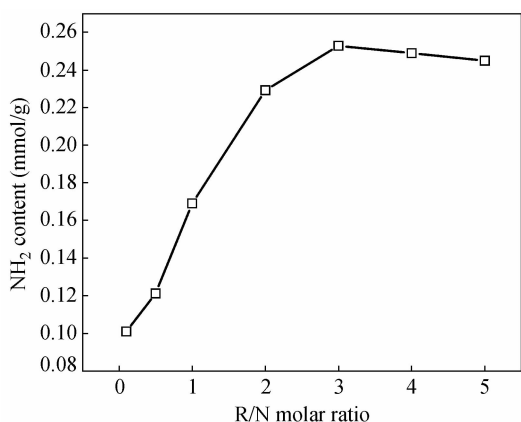


Fig. 8 Effect of amount of reductant on content of $-\text{NH}_2$

2.4.3 反应时间对伯胺基团含量的影响

反应温度 80 °C, $R/N = 3$, 反应时间分别为 12、15、18、21 和 24 h, 考察时间对伯胺基团含量的影响,结果如图 9 所示. 从图 9 中可以看出,随着反应时间的增长,伯胺基团的含量也在逐渐增加. 当反应时间从 12 h 增加到 21 h,伯胺基团的含量由 0.2158 mmol/g 提高到 0.4812 mmol/g(此

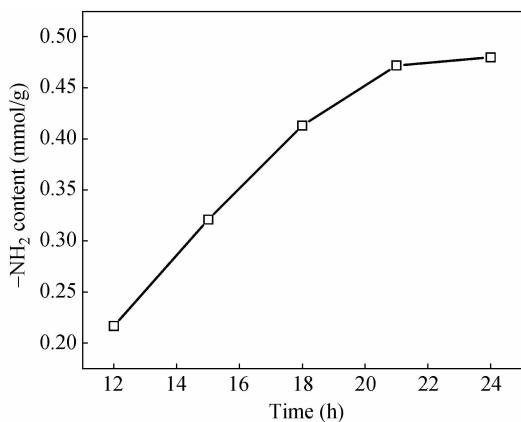


Fig. 9 Effect of time on content of $-\text{NH}_2$

值高于文献值^[24]),产物的颜色由浅黄色过渡到深黄色.达到 21 h 之后伯胺基团含量无明显变化,主要因为还原后分子侧链体积有所增大,空间位阻等因素阻碍了 PAN 表面与更多的催化活性基团接触.

2.5 影响季铵基键合量的主要因素

2.5.1 反应温度对季铵基键合量的影响

反应时间为 10 h, EPTAC 与 APAN 单元摩尔比为 3:1,考察反应温度对季铵基键合量的影响,结果如表 2 所示.随温度上升,季铵基键合量有明显增加,当温度到达 80 ℃时,季铵基键合量达到最高(0.2572 mmol/g).说明温度升高,分子活跃,分子间有效碰撞的发生几率上升,有利于反应顺利进行^[25].继续升高温度季铵基键合量仍可能上升.但是因为反应溶剂异丙醇的沸点为 82 ℃,所以将最高温度设为 80 ℃.

Table 2 Effect of Temperature on content of —N ⁺ (CH ₃) ₂ Cl ⁻		
Sample	Temperature (℃)	—N ⁺ (CH ₃) ₂ Cl ⁻ content (mmol/g)
1	50	0.1002
2	60	0.1429
3	70	0.2416
4	80	0.2572

2.5.2 EPTAC 用量对季铵基键合量的影响

反应时间为 10 h,反应温度为 80 ℃,EPTAC 与 APAN 加入摩尔比分别为 1:1、2:1、3:1、4:1、5:1,反应结果见如表 3 所示.由表 3 中可以看出,季铵基键合量随摩尔比升高而上升.当摩尔比到达 3:1 时,季铵基键合量达到最大值(0.2289 mmol/g).之后虽然摩尔比继续上升,但季铵基键合量趋于稳定.这是由于 APAN 不溶于异丙醇,反应在异相中进行,小分子单体过量,有利于亲核取代的进行^[26].但由于 APAN 不溶于异丙酮,APAN 颗粒悬浮于溶剂中,其暴露的反应表面有限,过高的单体用量并不能提高其反应几率,季铵基键合量最后趋于稳定且 APAN 单体短而 EPTAC 主链长,空间位阻也阻碍了进一步键合.

Table 3 Effect of EPTAC/APAN (molar ratio) on content of —N ⁺ (CH ₃) ₂ Cl ⁻		
Sample	EPTAC/APAN (molar ratio)	—N ⁺ (CH ₃) ₂ Cl ⁻ content (mmol/g)
1	1	0.1663
2	2	0.2087
3	3	0.2289
4	4	0.2189
5	5	0.2213

2.5.3 反应时间对季铵基键合量的影响

反应温度为 80 ℃,反应时间为 4、6、8、10、12 h,EPTAC 与 APAN 单元摩尔比为 3:1,考察反应时间对季铵基键合量的影响,结果如表 4 所示.从表 4 中可以发现,随着反应时间的增加,季铵基键合量逐步上升.当反应时间达到 12 h 时,季铵基键合量达到最高(0.2460 mmol/g),尔后变化不大.其原因是时间太短,APAN 与接枝单体反应不够充分,季铵基键合量不高;时间太长,随接枝链的增长,反应体系黏度增大,使单体难以扩散到 APAN 表面附近,链增长速率下降^[26].

Table 4 Effect of Time on content of PAN-N ⁺ (CH ₃) ₂ Cl ⁻			
Sample	Time (h)	—N ⁺ (CH ₃) ₂ Cl ⁻ content (mmol/g)	A (mmol/g)
1	4	0.1991	0.6157
2	6	0.2102	0.6831
3	8	0.2168	0.7019
4	10	0.2345	0.7752
5	12	0.2460	0.8034
6	14	0.2401	0.7924

2.6 生物柴油酯交换反应转化率测试

在生物柴油酯交换反应实验中,甲醇和大豆油摩尔比 16:1, QPAN 添加量 2 meq (OH⁻)/g 油,反应温度 60 ℃,反应时间 4 h,通过核磁共振¹H 谱图(图 10)和公式(3)对其酯交换反应转化率进行计算.从图 10 可以发现,δ = 3.64 处的一CH₃ 峰证明了生物柴油的生成.然而,图 10 中 δ = 4.14 处—CH₂ 峰以及 δ = 5.33 处—CH 峰(如图中圆圈所示)的存在,也说明了仍有未反应完全的油脂存在.若进一步优化催化剂结构、催化剂用量,反应温度、反应时间和醇油摩尔比等影响因素可进一步提高酯交换的转化率.在该反应条件下,酯交换率为 64.7%.

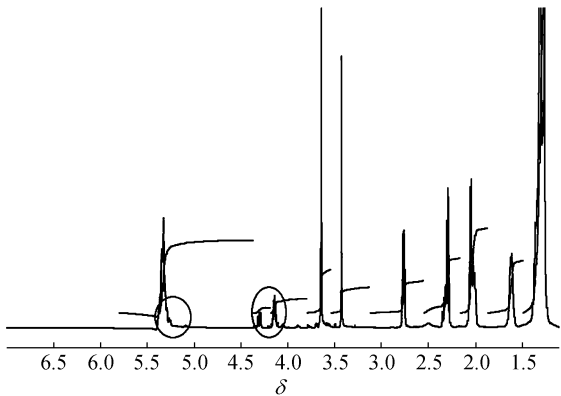


Fig. 10 ¹H-NMR spectrum of biodiesel

3 结 论

(1)通过键合反应成功在聚丙烯腈(PAN)分子链上键合了 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵(EPTAC),且键合聚合物有较高碱强度(0.8034 mmol/g)。

(2)考察了主要因素对 PAN 还原程度的影响。结果表明,最佳还原工艺条件为:还原剂与 PAN 摩尔比 3:1,反应温度 80 ℃,反应时间为 24 h。伯胺基团含量为 0.4812 mmol/g。

(3)考察了主要因素对键合反应的影响。结果表明,最佳工艺条件为:EPTAC 与 APAN 摩尔比 3:1,反应温度 80 ℃,反应时间 12 h。季胺基团含量可达 0.2460 mmol/g,其碱强度可为 0.8034 mmol/g。

(4)生物柴油酯交换反应甲醇和大豆油摩尔比 16:1,QPAN 添加量 2.0 meq(OH⁻)/g 油,反应温度 60 ℃,反应时间 4 h,生物柴油产率可达 64.7%。

REFERENCES

1 Jacobson K,Gopinath R,Meher L C,Dalai A K. Appl Catal B,2008,85(1-2):86~91

2 Zhang Y,Dubé M A,McLean D D,Kates M. Bioresour Technol,2003,89(1):1~16

3 Feng Y H,He B Q,Cao Y H,Li J X,Liu M,Yan F,Liang X P. Bioresour Technol,2010,101:1518~1521

4 Peng B X,Shu Q,Wang J F. Process Saf Environ,2008,86(B6):441~447

5 Shibasaki-Kitakawa N,Honda H,Kuribayashi H,Toda T,Fukumura T,Yonemoto T. Bioresour Technol,2007,98(2):416~421

6 Nguyen Q T,M'Bareck C O,David M O,Métayer M,Alexandre S. Mater Res Innovations,2007,7:212~219

7 Chen Yong(陈勇),Luo Shiping(罗士平),Qiu Zhaorong(裘兆蓉),Zhu Fang(朱方),Lu Lude(陆路德). Chemical Reagent(化学试剂),2005,27:247~248

8 Shah T N,Ritchie S M C. Appl Catal A,2005,296:12~20

9 Zeng Q H,Liu Q L,Broadwell I,Zhu A M,Xiong Y,Tu X P. J Membr Sci,2010,349(1-2):237~243

10 Shen Yanling(申艳玲),Yang Yunfeng(杨云峰),Gao Baojiao(高保娇),Li Gang(李刚). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报),2007,28(3):580~583

11 Wang G,Weng Y,Chu D,Chen R,Xie D. J Membr Sci,2009,332(1-2):63~68

12 Pan J,Lu S,Li Y,Huang A,Zhuang L,Lu J. Adv Funct Mater,2010,20(2):312~319

13 Deng S B,Bai Renbi,Chen J P. Langmuir,2003,4:5058~5064

14 Samios D,Pedrotti F,Nicolau A,Reiznautt Q B,Martini D D,Dalcin F. Fuel Process Technol,2009,90(4):599~605

15 Lohokare H R,Kumbharkar S C,Bhole Y S,Kharul U K. J Appl Polym Sci,2006,101(6):4378~4385

16 Vlist J V D,Faber M,Loen L,Dijkman T J,Asri L A T W,Loos K. Polymers,2012,4(1):674~690

17 Wang Yanzhi(王艳芝),Xie Zaifang(谢再芳). Synth Tech Appl(合成技术及应用),2001,16(2):58~61

18 Bajaj P,Sreekumar T V,Sen K. Polymer,2001,42:1707~1718

19 Qin O Y,Lu C,Wang H J,Li K X. Polym Degrad Stabil,2008,93:1415~1421

20 Zeng Q H,Liu Q L,Broadwell I,Zhu A M,Xiong Y,Tu X P. J Membr Sci,2010,349(1-2):237~243

21 Liu Y,Lu D. Plasma Chem Plasma P,2006,26(2):119~126

22 Yegen E,Lippitz A,Treu D,Unger W E S. Surf and Interface Anal,2008,40(3-4):176~179

23 Vallapa N,Wiarachai O,Thongchul N,Pan J,Tangpasuthadol V,Kiatkamjornwong S,Hoven V P. Carbohydr Polym,2011,83(2):868~875

24 Swati J,Sruti C,Richa J,Harpal S. Anal Chim Acta,2009,654:103~110

25 Zhang Rong(张荣),Long Zhu(龙柱). Paper Chemicals(造纸化学品),2007,19(2):19~22

26 Li Fengyun(李凤云),Zhang Rong(张荣),Long Zhu(龙柱). Journal of Jiaxing University(嘉兴学院学报),2007,19(3):51~54

Synthesis and Application of Alkaline Quaternized Polyacrylonitrile in Biodiesel Producing

Xuan Liu¹, Ao-ran Gao¹, Ben-qiao He¹, Jian-xin Li¹, Yu Cheng^{1,2*}

(¹ The State Key Laboratory of Hollow Fiber Membrane Material & Processes, Materials Science and
Engineering School of Tian Jin Polytechnic University, TianJin 300387)

(² Cosco Kansai Paint & Chemicals Co. Ltd, TianJin 300457)

Abstract An alkaline quaternized polyacrylonitrile (PAN) based heterogeneous catalyst was prepared and characterized with the purpose of producing biodiesel by transesterification. The PAN was modified by the following three steps: reduction, quaternization and alkalization. The various studies were carried out to evaluate the impact of time, temperature and reactive loadings on reduction and quaternization and to optimize the reaction conditions. In the reduction of nitrile groups to amine groups in the presence of lithium aluminium hydride, both reduction agent loadings and reaction time corresponded to reduction efficiency. In the quaternization step, 2,3-epoxypropyltrimethylammonium chloride (EPTAC) as the quaternary ammonium agent was introduced because its reactive epoxy can be grafted with amine group easily. The exceed loadings of EPTAC can improve the amount of alkali significantly which can reach to 0.8034 mmol/g. The modified polymer is characterized by FTIR, XPS and DSC respectively to obtain chemical structure information. The heterogeneous catalysts were applied for transesterification. As a result, at 333 K and with the catalyst loading of 2.0 meq(OH⁻)/g oil, the biodiesel conversion is up to 64.7%.

Keywords Polyacrylonitrile, 2,3-Epoxypropyltrimethylammonium chloride, Transesterification, Alkaline heterogeneous catalyst

* Corresponding author: Yu Cheng, E-mail: chengyu1997@hotmail.com