

# 氢氧化钠/聚丙烯酸钠固体碱的合成及其催化酯交换反应性能

查春鸿<sup>1</sup> 杨 儒<sup>1\*</sup> 苏孟兴<sup>1</sup> 李 敏<sup>1</sup> 张建春<sup>1,2</sup> 郝新敏<sup>2</sup> 张 华<sup>2</sup>

(1. 北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029;

2. 总后勤部军需研究所 士兵系统中心, 北京 100088)

**摘 要:** 采用原位聚合负载的方法制备了聚丙烯酸钠负载 NaOH 的氢氧化钠/聚丙烯酸钠 (NaOH/NaPAA) 固体碱催化剂, 研究了固体碱催化剂的吸水性、保水性和碱性, 并考察了其催化橄榄油与甲醇的酯交换反应催化活性和耐水性。结果表明, NaOH 负载量对 NaOH/NaPAA 固体碱催化剂的吸水倍率影响明显, 随着 NaOH 负载量增加, 吸水倍率先上升后降低的趋势; 负载量为 7.5 mmol 时, 吸水倍率呈现最大值, 且具有良好的保水性能; 碱量随 NaOH 负载量的增加而增大, 碱强度达  $15.0 < \text{pH} < 18.4$ ; 催化橄榄油与甲醇酯交换反应, NaOH/NaPAA 固体碱催化剂显示了高酯交换活性和耐水性; 在反应温度为 60 °C、醇油物质的量比为 6:1、催化剂质量分数为 3%、反应时间为 2 h 的条件下, 对于不含水的原料油, 甲酯产率达到 96.10%, 原料油含水量增大到 2% 时, 甲酯产率仍可达到 87.26%。

**关键词:** 固体碱; 高吸水; 聚丙烯酸钠; 酯交换; 多相催化; 橄榄油

**中图分类号:** O643.36; TQ426.65

## 引 言

固体碱催化剂因具有高活性、高选择性、可循环使用等诸多优点而有望成为新一代环境友好的催化材料<sup>[1]</sup>, 其中以氧化铝、分子筛和氧化镁等无机物作为载体制备的负载型固体碱因具有比表面积相对较大、碱性可调控等优点而被广泛研究, 但也存在着载体骨架结构易坍塌、碱性位易被空气中水和二氧化碳污染等缺点<sup>[1-2]</sup>。有机高分子树脂载体具有高分子共价交联形成的三维网络结构, 相对于无机载体, 更易引入有机官能团对催化活性中心进行修饰, 从而可更好的利用载体效应调控催化性能<sup>[3]</sup>。近年来, 以有机高分子树脂载体替代无机载体制备高活性和高选择性的多功能催化剂越来越引起重视<sup>[3-4]</sup>。

高吸水性树脂是一种含有强亲水性基团, 并具有低交联密度的三维网络结构功能高分子材料<sup>[5-6]</sup>, 其中聚丙烯酸盐系高吸水性树脂具有吸水速度快、吸水倍率高、凝胶强度高优点, 已被广泛

应用于超强吸水、保水、油/水分离、药物释放等领域<sup>[7]</sup>, 但以其作为固体碱催化剂载体罕见报道。文献关于聚丙烯酸盐系高吸水树脂制备方面的研究颇多, 涉及到丙烯酸盐均聚、与其他单体共聚以及无机物、有机物复合等方面<sup>[5-6]</sup>, 但一般为了获得具有高分子量或高吸水性的产物, 而只将丙烯酸单体进行部分中和。只有少数文献<sup>[8]</sup>涉及到丙烯酸在过度中和情况下的聚合, 但可以实现原位聚合负载碱性物质, 得到树脂基负载型固体碱。

固体碱催化酯交换反应条件温和、副反应少、产物易于分离, 适用于生物柴油的合成。然而, 固体碱催化剂往往由于反应体系中存在的水分, 而快速失活, 所以在生产过程中, 必须对反应原料油和甲醇的水分进行严格控制, 必须控制在 0.1% (质量分数) 以下<sup>[9]</sup>, 以免催化剂失效。因此在工业生产上需要大量的能源, 对反应原料进行严格脱水, 这势必提高了生物柴油的成本。所以有必要研究具有高耐水性固体碱催化剂, 有利于降低反应体系含水量对催化反应活性的不利影响。本文采用原位聚合负载的方法制备了聚丙烯酸钠负载 NaOH 的 NaOH/NaPAA 固体碱催化剂, 研究了固体碱催化剂的吸水性、保水性和碱性, 考察了其催化橄榄油与甲醇的酯交换反应催化活性和耐水性。

收稿日期: 2010-04-19

第一作者: 男, 1983 年生, 硕士生

\* 通讯联系人

E-mail: yangru@bbn.cn

## 1 实验部分

### 1.1 原料与仪器

丙烯酸、NaOH、过硫酸钾、亚硫酸钠、无水甲醇、苯甲酸,分析纯,北京化学试剂公司;N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA),化学纯,天津市化学试剂研究所;精炼橄榄油,食用级,市购。

SP3420 型气相色谱仪,北分瑞利分析仪器集团公司;DZF-6020 型真空干燥箱,上海一恒科技有限公司;TDL-5 型离心机,上海安亭科学仪器厂。

### 1.2 NaOH/NaPAA 固体碱催化剂的制备

按丙烯酸与 NaOH 物质的量比 1:1 称取药品,分别配成质量分数为 80% 的丙烯酸水溶液和 30% 的 NaOH 水溶液,在冰水浴、搅拌条件下,将 NaOH 溶液逐滴加入丙烯酸溶液中,得到丙烯酸钠(NaAA)单体溶液。然后按一定的 NaOH/NaAA 配比加入 NaOH 溶液,加入 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)交联剂(为 NaAA 的质量分数 0.32%),充分搅拌,充氮气驱氧 30 min 后,改为氮气保护,加入引发剂过硫酸钾和亚硫酸钠(用量均为 0.24%,占 NaAA 的质量分数),快速搅拌 1 min,放入 50 °C 水浴中聚合 5 h(聚合过程均是在氮气保护下进行),加入水的总量为 NaAA 质量的 3 倍。聚合完成后将样品剪成小碎片,置于 100 °C 真空干燥箱中烘至恒重,冷却后粉碎,过筛,取 0.850 ~ 0.425 mm 的颗粒,即得到 NaOH/NaPAA 固体碱催化剂。NaOH 担载量为(相对于 1 g NaAA 单体)0, 2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5, 15.0 mmol,得到的 NaOH/NaPAA 固体碱催化剂记作 NaP-LX (X = 0, 2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5, 15.0)。

### 1.3 固体碱催化剂的表征方法

#### 1.3.1 红外光谱(FT-IR)分析

样品的红外光谱测试在美国 Nicolet 公司 8700 型傅里叶红外光谱仪上进行,KBr 压片,扫描范围 4000 ~ 400  $\text{cm}^{-1}$ 。

#### 1.3.2 吸水性能

采用自然过滤法测定 NaOH/NaPAA 固体碱样品的吸水倍率,即称取 0.2 g 试样(0.850 ~ 0.425 mm)于烧杯中,加入 50 mL 去离子水,搅拌 10 min,静置 2 h,将凝胶状试样移入 0.15 mm 筛网中,滤去未被吸收的液体,称重,被测样品的吸水倍率  $Q$  按式(1)计算:

$$Q = (m_1 - m_0) / m_0 \quad (1)$$

式中, $m_0$ 为吸液前样品的质量; $m_1$ 为吸液后的质量。

#### 1.3.3 保水性能

(1)样品在 60 °C 下保水性能的测定:在 2 个相同的 150 mL 烧杯中分别放入充分溶胀的水凝胶样品和去离子水各 100 g,然后置于 60 °C 恒温烘箱中,每隔一定时间测烧杯中样品的质量  $m_t$ 。保水率通过水的蒸发率  $E$  来衡量:

$$E = (100 - m_t) / 100 \quad (2)$$

(2)样品加压保水性能的测定:称离心筒质量  $m_1$ ,加入充分溶胀水凝胶样品后称重  $m_2$ ,然后置于离心机中离心,设置转速为 1000 r/min,滤去分离出来的液体,再称重  $m_t$ ,保水率  $R$  按式(3)计算:

$$R = (m_t - m_2) / (m_2 - m_1) \quad (3)$$

#### 1.3.4 碱性

采用 Hammett 指示剂法测定样品的碱强度。取 25 mg 固体碱样品于试管中,加入 4 mL 0.5% 的 Hammett 指示剂无水甲醇溶液,振荡 2 h,观察指示剂颜色的变化。所用的 Hammett 指示剂主要包括溴百里酚蓝( $\text{pK}_{\text{BH}} = 7.2$ )、酚酞( $\text{pK}_{\text{BH}} = 9.3$ )、2,4-二硝基苯胺( $\text{pK}_{\text{BH}} = 15.0$ )、对硝基苯胺( $\text{pK}_{\text{BH}} = 18.4$ )。采用 Hammett 指示剂-苯甲酸(0.02 mol/L 的无水甲醇溶液)滴定法测定固体碱样品的碱量。

### 1.4 催化剂的酯交换催化性能评价方法

取 50 mL 橄榄油和一定量催化剂加入三口烧瓶中,搅拌 15 min;在恒压漏斗中加入一定量的甲醇。待油相温度升至设定的反应温度时,加入甲醇,在恒定温度下加热搅拌进行酯交换反应。反应完毕后,离心分离出固体催化剂,将液体置于分液漏斗中静置 5 h,则产物会自动分层,上层为粗生物柴油,下层为粗甘油。

采用 SP3420 型气相色谱仪分析脂肪酸甲酯含量,然后根据脂肪酸甲酯实际量与理论量相比计算生物柴油产率,色谱仪配有氢火焰监测器和 BFSP-0677-02 型色谱柱。

## 2 结果与讨论

### 2.1 NaOH/NaPAA 固体碱的结构与性能

#### 2.1.1 红外光谱(FT-IR)分析结构

NaOH 担载量为 7.5 mmol 固体碱样品红外光谱图示于图 1。

从图 1 可以看出,在 3430  $\text{cm}^{-1}$  附近有一宽峰,这属于—OH 的伸缩振动峰,2965 ~ 2935  $\text{cm}^{-1}$  吸收峰归属于—C—H 的伸缩振动,1281 ~ 1302  $\text{cm}^{-1}$  的

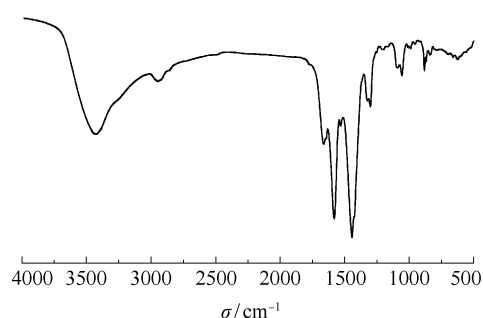


图 1 NaOH 担载量为 7.5 mmol 样品红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectrum of the sample with an NaOH loading of 7.5 mmol

吸收峰归属于 C—C 的伸缩振动,  $1057\text{ cm}^{-1}$  附近的峰属于  $\text{—COONa}$  的 C—O 吸收峰,  $1575\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰对应于  $\text{—COONa}$  中的 C=O 的伸缩振动峰, 而在  $1700\text{ cm}^{-1}$  和  $1170\text{ cm}^{-1}$  附近均未出现  $\text{—COOH}$  的 C=O 特征振动峰, 表明样品中的羧基已经完全转化成羧基盐,  $1440\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰归属于碳酸盐的不对称伸缩振动, 这是由于样品表面 NaOH 吸附空气中的  $\text{CO}_2$  所导致。FT-IR 测试结果表明样品中含有聚丙烯酸钠、氢氧化钠和碳酸钠, 与目标产物一致。

### 2.1.2 吸水性

制备 NaOH/NaPAA 固体碱催化剂, 可以利用载体的高吸水性和高保水性, 提高固体碱催化剂的耐水性, 有利于降低反应体系含水量对催化反应活性的不利影响。图 2 示出了不同 NaOH 担载量 NaOH/NaPAA 固体碱吸水倍率的变化曲线。

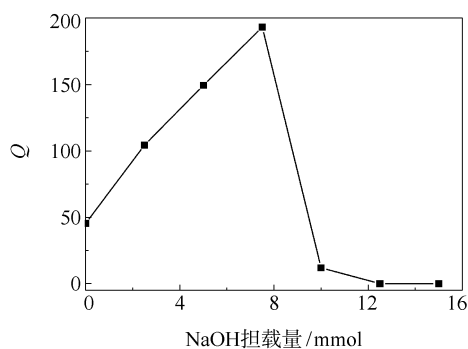


图 2 NaOH 担载量对 NaOH/NaPAA 吸水倍率的影响

Fig. 2 Effect of NaOH loading on the water absorbency of NaOH/NaPAA

从图 2 可以看出, 随着 NaOH 担载量的增加, 样品的吸水倍率呈现先增加后降低的变化规律, 担载量为 7.5 mmol 时, 吸水倍率达到最大值 193。这可能是因为随着 NaOH 担载量的增加, 聚合物交联度

减小<sup>[10-11]</sup>, 聚合物的网络结构中交联点减少, 所形成的树脂网络空间变大, 从而树脂的吸水倍率增加, 继续增加 NaOH 担载量, 交联度继续减小, 树脂三维网状结构部分发生断裂成线型结构, 导致聚合物强度降低且变得部分可溶, 甚至全溶。

### 2.1.3 保水性

图 3 分别示出了 NaOH 担载量为 7.5 mmol NaOH/NaPAA (NaP-L7.5) 样品的热保水性和加压保水性。从图 3(a) 可以看出, 去离子水在  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  下恒温 45 h 后水的蒸发率为 93.22%, 而相同质量充分溶胀的 NaP-L7.5 样品在  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  下恒温 45 h 后水的蒸发率仅为 70.93%, 说明 NaP-L7.5 样品在  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  下具有较好的保水性能。这是因为在干燥时 NaP-L7.5 样品的表面形成了膜, 使干燥速度慢慢下降; 另一方面, NaP-L7.5 样品与水形成氢键, 将水固定在高分子链上, 因而增加了水分蒸发所需要的能量, 从而减缓干燥速度<sup>[12]</sup>。从图 3(b) 可以看出, NaP-L7.5 样品在转速为 1000 r/min 离心机中连续离心 120 min 后仍能保持 92.38% 的保水率, 说明 NaP-L7.5 样品加压保水性较好。

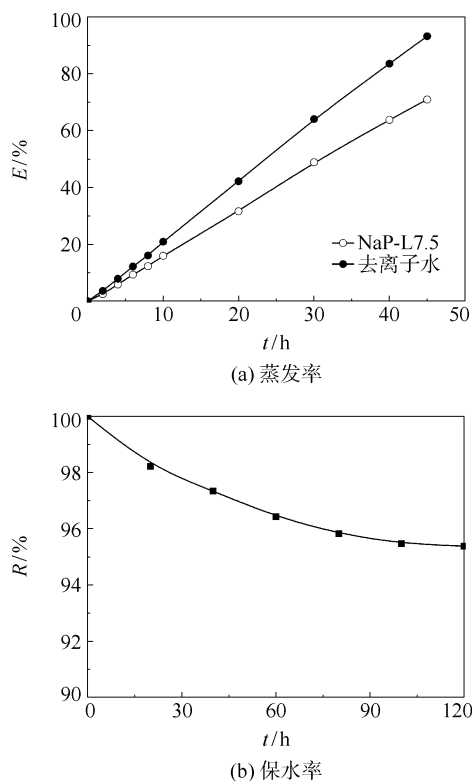


图 3 NaOH 担载量为 7.5 mmol 样品保水性能

Fig. 3 Water retention of the sample with an NaOH loading of 7.5 mmol

### 2.1.4 碱性

不同 NaOH 承载量的 NaOH/NaPAA 固体碱的碱强度和碱量示于表 1。由表 1 可知,聚丙烯酸钠(NaPAA)的碱强度为  $7.2 < H_- < 9.3$ , 承载 NaOH 的 NaOH/NaPAA 固体碱碱强度均可达  $15.0 < H_- < 18.4$ ; NaPAA 的碱量为  $0.28 \text{ mmol/g}$ , 承载 NaOH 的 NaOH/NaPAA 固体碱的碱量有明显的升高, 并且 NaOH 承载量越大, 碱量越大。

表 1 NaOH/NaPAA 固体碱的碱强度和碱量

Table 1 Base strength and basicity of the NaOH/NaPAA solid bases

固体碱样品	NaOH 承载量/ mmol	碱强度 $H_-$	碱量/ $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$
NaP-L0	0	$7.2 < H_- < 9.3$	0.28
NaP-L2.5	2.5	$15.0 < H_- < 18.4$	2.12
NaP-L5.0	5.0	$15.0 < H_- < 18.4$	3.07
NaP-L7.5	7.5	$15.0 < H_- < 18.4$	4.65
NaP-L10.0	10.0	$15.0 < H_- < 18.4$	5.75
NaP-L12.5	12.5	$15.0 < H_- < 18.4$	6.63
NaP-L15.0	15.0	$15.0 < H_- < 18.4$	7.31

不同 NaOH 承载量的 NaOH/NaPAA 固体碱碱量分布曲线示于图 4。从图 4 可以看出, 聚丙烯酸钠(NaPAA)仅有分布在  $7.2 < H_- < 9.3$  的碱量, 且其碱量较小, 承载 NaOH 的 NaOH/NaPAA 固体碱分布在  $9.3 < H_- < 15.0$  和  $15.0 < H_- < 18.4$  的碱量均随 NaOH 承载量增加而增大, 分布在  $7.2 < H_- < 9.3$  的碱量基本保持不变, 总碱量也随承载量增加而增大。文献报道新鲜无水的固体 NaOH 碱强度可达  $18.4 < H_- < 26.5$ , 由于 NaOH 易吸附空气中的  $\text{CO}_2$  生成碳酸盐(碱强度为  $9.3 < H_- < 5.0$ ), 从而

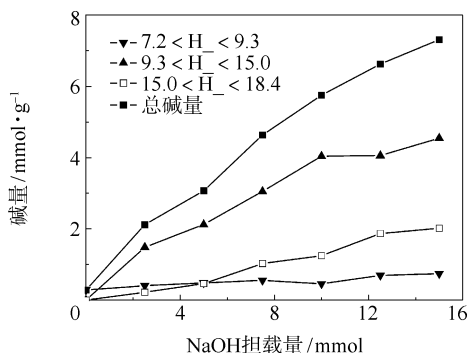


图 4 NaOH 承载量对 NaOH/NaPAA 的碱量分布的影响

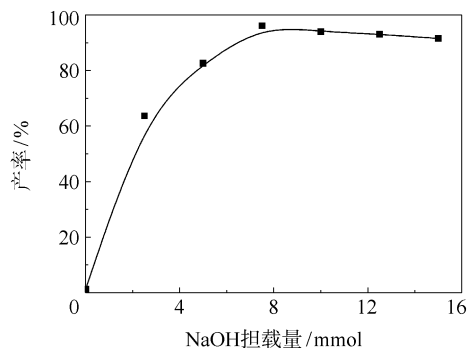
Fig. 4 Effect of NaOH loading on the basicity distribution of NaOH/NaPAA

导致碱强度降低。因而可推测 NaOH/NaPAA 固体碱中存在三种碱性中心, 分布在  $15.0 < H_- < 18.4$  的碱中心归属于 NaOH,  $9.3 < H_- < 15.0$  的碱中心归属于  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 而  $7.2 < H_- < 9.3$  的碱中心归属于 NaPAA 载体。

## 2.2 NaOH/NaPAA 固体碱催化酯交换反应的影响因素

### 2.2.1 NaOH 承载量

NaOH 承载量对 NaOH/NaPAA 固体碱催化橄榄油与甲醇酯交换反应的影响示于图 5。从图 5 可以看出, 聚丙烯酸钠(NaPAA)无明显催化活性, 随着 NaOH 承载量的增加, 其酯交换活性明显提高, 并且当 NaOH 承载量达到  $7.5 \text{ mmol}$  时, 其催化活性达到最高, 但随着 NaOH 承载量的进一步提高, 其催化活性略有下降。结合碱性分析可知, 未承载 NaOH 的 NaPAA 样品缺少强碱性位, 不足以催化酯交换反应; 承载 NaOH 的 NaOH/NaPAA 固体碱的碱强度和碱量明显增大(表 1 和图 4), 从而催化活性明显提高。



反应温度  $60^\circ\text{C}$ , 醇油物质的量比 6:1, 催化剂用量 3% (占橄榄油油质量分数), 搅拌速度  $300 \text{ r/min}$ , 反应时间  $120 \text{ min}$

图 5 NaOH 承载量对甲酯产率的影响

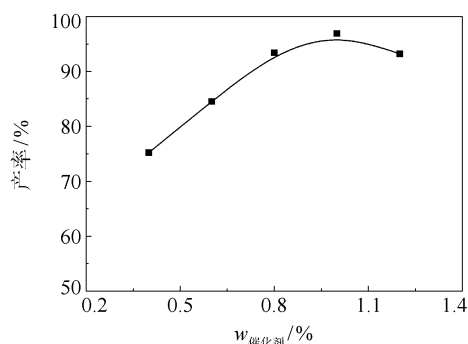
Fig. 5 Influence of NaOH loading on the yield of methyl esters

### 2.2.2 催化剂用量

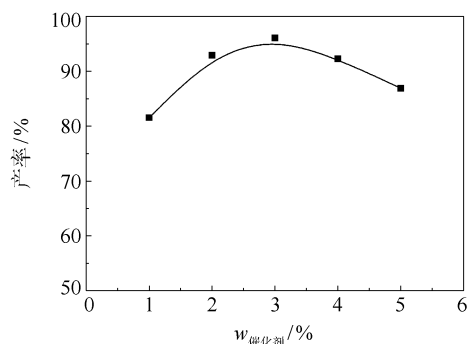
催化剂用量对橄榄油与甲醇酯交换反应的影响示于图 6。

从图 6(a)可以看出, 以 NaOH 催化酯交换反应时, 甲酯产率随 NaOH 用量的增加呈先增大后减小的趋势, 用量为  $1.0\%$  (占橄榄油质量分数) 时甲酯产率达到最大值。从图 6(b)可以看出, 以 NaOH 承载量为  $7.5 \text{ mmol}$  的 NaOH/NaPAA (NaP-L7.5) 固体碱催化酯交换反应时, 随着催化剂用量的增加, 甲酯产率也是呈先增加后减小的趋势, 催化剂用量为





(a) NaOH



(b) NaP-L7.5

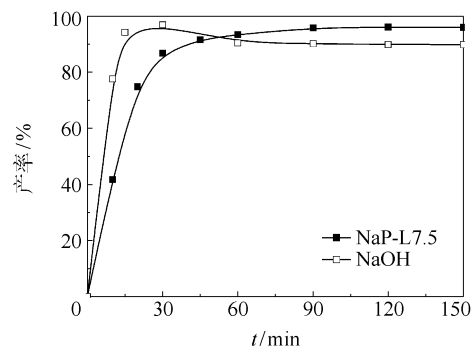
图 6 催化剂用量对甲酯产率的影响

Fig. 6 Influence of amount of catalyst on the yield of methyl esters

3% 时甲酯产率达到最大值。这可能是因为随着催化剂用量的增加, 催化剂能够提供更多酯交换反应的活性中心。催化剂用量继续增加, 反应体系变黏稠, 甲酯产物在固体催化剂颗粒的表面和颗粒间的存留量增加, 导致甲酯产率下降。

### 2.2.3 反应时间

反应时间对橄榄油与甲醇酯交换反应的影响示于图 7。从图 7 可以看出, 以 NaOH 催化酯交换反应时, 反应 30 min 时甲酯产率出现最大值, 但随时间进一步延长, 其酯交换反应甲酯产率有所下降。以 NaOH 担载量为 7.5 mmol 的 NaOH/NaPAA (NaP-L7.5) 固体碱催化酯交换反应时, 甲酯产率随反应时间延长而增大, 并且在反应 60 min 后趋于恒定。对比两种催化剂催化酯交换反应的结果可以看出, NaP-L7.5 固体碱比 NaOH 催化酯交换的反应速度慢, 这可能与非均相反应过程中的传质问题及固体表面活性中心性质有关<sup>[13]</sup>。但以固体碱催化酯交换反应时, 随反应时间的延长甲酯产率未出现降低的趋势, 表明 NaP-L7.5 催化酯交换反应受副反应的影响较小。



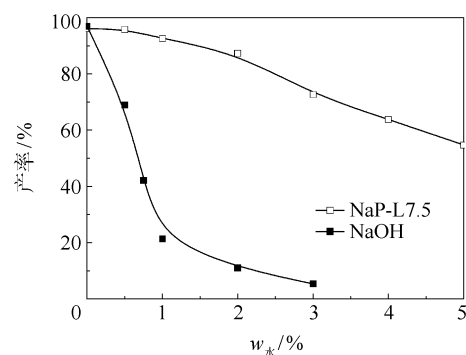
反应温度 60 ℃, 醇油物质的量比 6:1, 搅拌速度 300 r/min, NaP-L7.5 催化剂用量 3%, NaOH 催化剂用量 1%

图 7 反应时间对甲酯产率的影响

Fig. 7 Influence of reaction time on the yield of methyl esters

### 2.2.4 原料油含水量

碱催化酯交换反应, 反应体系中有水分存在时, 脂肪酸甲酯会发生水解, 进而导致皂化反应的发生, 不仅消耗催化剂, 而且降低了催化剂活性和甲酯产率, 因此碱催化酯交换反应时对原料中水分的限制极为严格<sup>[14]</sup>。文献报道, 固体碱催化酯交换反应时体系中含水量要低于 0.1% (质量分数)<sup>[9]</sup>。图 8 示出了分别用 NaP-L7.5 固体碱 (用量为质量分数 3%) 和 NaOH (用量为质量分数 1%) 催化含水量 0.5% ~ 50% 的橄榄油甲醇酯交换反应甲酯产率。



反应温度 60 ℃, 醇油物质的量比 6:1, 搅拌速度 300 r/min, NaP-L7.5 催化剂时反应时间 120 min, NaOH 催化剂时反应时间 30 min

图 8 反应原料含水量对甲酯产率的影响

Fig. 8 Influence of water content in the olive oil on the yield of methyl esters

从图 8 可以看出, 随原料油含水量的增大, 甲酯产率均呈下降趋势, 但以 NaP-L7.5 固体碱为催化剂时甲酯产率下降的速度要低得多。以 NaOH 催化橄榄油甲醇酯交换反应时, 甲酯产率随原料油含水量的增加急剧下降, 原料油含水量增加到 2% 时, 甲酯

产率仅为 11.02% ;而以 NaP-L7.5 固体碱催化橄榄油甲醇酯交换反应时,原料油含水量从 0 增大到 1%,甲酯产率仅从 96.10% 降低到 92.61%,在原料油含水量增大到 2% 时甲酯产率仍可达到 87.26%,表明 NaP-L7.5 固体碱具有良好的耐水性能,可能归因于 NaPAA 载体具有高吸水性和高保水性(图 2 和图 3)。在 NaP-L7.5 催化酯交换反应时,甲醇首先吸附在 NaOH/NaPAA 颗粒的外表面和/或孔道表面上,并且与表面的  $\text{OH}^-$  反应生成  $\text{CH}_3\text{O}^-$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ,其中  $\text{CH}_3\text{O}^-$  起到催化酯交换反应的作用,而反应生成的  $\text{H}_2\text{O}$  和原料中的水被高吸水性 NaPAA 载体吸附到自己的网状结构中,又由于 NaPAA 具有高保水性能,吸附在 NaPAA 网状结构中的水不容易脱去,从而降低了反应体系中水的含量,抑制了皂化反应的发生。

### 2.3 NaOH/NaPAA 固体碱催化剂稳定性

以 NaP-L7.5 固体碱催化剂催化橄榄油甲醇酯交换反应后,离心分离出催化剂,发现其碱强度由  $15.0 < \text{H}_+ < 18.4$  下降至  $9.3 < \text{H}_+ < 15.0$ ,总碱量从 4.65 mmol/g 下降至 1.56 mmol/g,可见 NaP-L7.5 固体碱催化剂具有一定的保碱性能。

分别用 NaP-L7.5 固体碱和 NaOH 催化 100 g 橄榄油各自消耗 NaOH 的质量示于表 2。

表 2 催化剂催化 100 g 橄榄油所消耗的 NaOH 质量

Table 2 Amounts of NaOH catalysts consumed in the transesterification of 100 g of olive oil with methanol

催化剂	$w_{\text{催化剂}}/\%$	NaOH 担载 质量/g	NaOH 消耗 质量/g	甲酯 产率/%
NaOH	1.0	—	1.0	96.94
NaP-L7.5	3.0	0.69	0.50	96.10

由表 2 可知,用均相催化剂 NaOH 催化 100 g 橄榄油所消耗的碱量为 1.0 g,而用 NaP-L7.5 固体碱催化 100 g 橄榄油消耗的碱量为 0.5 g,表明 NaP-L7.5 固体碱催化剂在酯交换反应过程中碱流失的量是均相催化剂碱流失量的一半。将酯交换反应后离心分离得到的 NaP-L7.5 催化剂经甲醇洗涤、干燥,5% (质量分数) 的 NaOH 水溶液浸渍、烘干处理后,催化无水橄榄油和甲醇的酯交换反应,甲酯产率达到 95.36%,催化含水量为 2% 的橄榄油与甲醇的酯交换反应,甲酯产率达到 87% 以上。可见催化剂可以再生,并且催化剂载体聚丙烯酸钠具有很好的重复使用性能。

## 3 结论

(1) 制备的 NaOH/NaPAA 固体碱具有高吸水性能,最高吸水倍率达 193;NaOH 担载量为 7.5 mmol 固体碱样品具有高保水性能,在 60 °C 下恒温 45 h 后水的蒸发率仅为 70.93%,在转速为 1000 r/min 离心机中连续离心 120 min 仍能保持 92.38% 的保水率;NaOH/NaPAA 固体碱碱强度达  $15.0 < \text{H}_+ < 18.4$ ,碱量随 NaOH 担载量增加而增大。

(2) NaOH/NaPAA 固体碱催化橄榄油与甲醇酯交换反应,显示了高酯交换活性和耐水性。在反应温度为 60 °C、醇油物质的量比为 6:1、催化剂质量分数为 3%、反应时间为 2 h 的条件下,对于不含水的原料油,甲酯产率达到 96.10%,原料油含水量增大到 2% 时,甲酯产率仍可达到 87.26%。

### 参考文献:

- [1] 魏彤,王谋华,魏伟,等. 固体碱催化剂[J]. 化学通报, 2002, 65(9): 594-600.  
Wei T, Wang M H, Wei W, et al. Solid base catalysts [J]. Chemistry, 2002, 65(9): 594-600. (in Chinese)
- [2] Liu S G, Huang S Y, Guan L X, et al. Preparation of a novel mesoporous solid base Na-ZrO<sub>2</sub> with ultra high thermal stability[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2007, 102(1/2/3): 304-309.
- [3] D'Archivio A A, Galantini L, Biffis A, et al. Polybenzimidazole as a promising support for metal catalysis: Morphology and molecular accessibility in the dry and swollen state[J]. Chemistry-A European Journal, 2000, 6(5): 794-799.
- [4] Barbaro P. Recycling asymmetric hydrogenation catalysts by their immobilization onto ion-exchange resins [J]. Chemistry-A European Journal, 2006, 12(22): 5666-5675.
- [5] Santiago F, Mucientes A E, Osorio M, et al. Preparation of composites and nanocomposites based on bentonite and poly(sodium acrylate). Effect of amount of bentonite on the swelling behaviour[J]. European Polymer Journal, 2007, 43(1): 1-9.
- [6] Liu J H, Zheng Y, Wang W B, et al. Preparation and swelling properties of semi-IPN hydrogels based on Chitosan-g-Poly(acrylic acid) and Phosphorylated Poly-vinyl Alcohol[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 114(1): 643-652.
- [7] 吴季怀,林建明,魏月琳. 高吸水保水材料[M]. 北

- 京: 化学工业出版社, 2005.
- Wu J H, Lin J M, Wei Y L. Superabsorbent and Water Retention Materials [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005. (in Chinese)
- [8] 张晓云, 燕颖香. 合成中等分子量聚丙烯酸钠的研究[J]. 石油与天然气化工, 2002, 31(6): 326-328.
- Zhang X Y, Yan Y X. Study on the synthesis of the medium molecular weight poly(sodium acrylate) [J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 2002, 31(6): 326-328. (in Chinese)
- [9] Sharma Y C, Singh B, Upadhyay S N. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review [J]. Fuel, 2008, 87(12): 2355-2373.
- [10] Liu M Z, Guo T H. Preparation and swelling properties of crosslinked sodium polyacrylate [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 82(6): 1515-1520.
- [11] Chen Z B, Liu M Z, Ma S M. Synthesis and modification of salt-resistant superabsorbent polymers [J]. Reactive & Functional Polymers, 2005, 62(1): 85-92.
- [12] 邹新禧. 超强吸水剂 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 422.
- Zou X X. Superabsorbent polymers [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001: 422. (in Chinese)
- [13] Xie W L, Peng H, Chen L G. Calcined Mg-Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006, 246(1/2): 24-32.
- [14] Xie W L, Li H T. Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006, 255(1/2): 1-9.

## Preparation of NaOH/poly (sodium acrylate) solid bases and their catalytic performance in transesterification

ZHA ChunHong<sup>1</sup> YANG Ru<sup>1</sup> SU MengXing<sup>1</sup> LI Min<sup>1</sup> ZHANG JianChun<sup>1,2</sup>  
HAO XinMin<sup>2</sup> ZHANG Hua<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. The Quartermaster Institute of General Logistics Department of CPLA, Beijing 100088, China)

**Abstract:** NaOH/poly(sodium acrylate) (NaOH/NaPAA) solid base catalysts have been prepared by in situ polymerization of acrylic acid with excess of NaOH. The effect of water absorbency, water holding capacity, base strength and basicity of NaOH/NaPAA catalysts on their activities for the transesterification of olive oil with methanol was investigated. The results showed that the water absorbency of NaOH/NaPAA increased as the NaOH loading increased from 0 to 7.5 mmol and decreased with further increases in NaOH loading, and the NaOH/NaPAA sample with an NaOH loading of 7.5 mmol had good water retention properties. The base strengths of the NaOH/NaPAA samples were in the range  $15.0 < H_- < 18.4$  ( $H_-$  = Hammett basicity function), and the basicity increased with increasing loading of NaOH. The NaOH/NaPAA solid bases showed good catalytic activity and water resistance in the transesterification of olive oil with methanol. Under the optimized conditions—a temperature of 60 °C, a methanol/oil molar ratio of 6:1, a catalyst dosage of 3% and a reaction time of 2 h—NaOH/NaPAA gave biodiesel yields of 96.10% and 87.26%, respectively, in the transesterification of refined olive oil and olive oil with a water content of 2%.

**Key words:** solid base; high water absorbency; poly(sodium acrylate); transesterification; heterogeneous catalysis; olive oil