

聚对苯乙烯磺酸微球的绿色制备及 催化合成生物柴油

张春燕¹, 苏佳俊², 尹惠², 姚晨曦², 肖俊², 罗建新^{2*}

(1. 湖南工学院 化学与环境工程学院, 湖南 衡阳 421002; 2. 湖南工学院 材料科学与工程学院, 湖南 衡阳 421002)

摘要: 以水为介质、苯乙烯 (St) 为基体单体、二乙烯苯 (DVB) 为交联单体、对苯乙烯磺酸钠 (NaSS) 为功能单体、甲基丙烯酸 (MAA) 为水溶性单体、过硫酸钾 (KPS) 为引发剂, 采用无皂乳液聚合法制备了聚对苯乙烯磺酸微球 (PSS)。利用 FTIR、XPS、SEM、TGA 和 DSC 对其进行了表征, 并对其粒径、Zeta 电位、比表面积、酸密度进行了考察, 探讨了 NaSS、DVB 和 KPS 用量对 PSS 结构、性能的影响。当 H₂O 为 90 mL、St 为 76.9 mmol、MAA 为 9.3 mmol、NaSS 为 0.7 mmol、DVB 为 7.7 mmol、KPS 为 0.7 mmol 时, 制备的 PSS-3 粒径均匀且酸密度较高。然后, 将 PSS-3 作为固体酸催化剂, 用于催化油酸/甲醇酯化合成生物柴油 (油酸甲酯)。结果表明, 当甲醇/油酸的物质的量比为 10 : 1、PSS-3 用量为油酸质量的 2%、反应温度为 80 °C、反应时间为 6 h 时, 油酸的转化率可达 86.4%。PSS-3 作为固体酸催化剂具有较好的重复使用性能, 循环使用 4 次后油酸转化率没有明显下降。

关键词: 无皂乳液聚合; 聚对苯乙烯磺酸微球; 生物柴油; 油酸; 催化技术

中图分类号: TQ630 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 05-1065-08

Green preparation of poly(*p*-phenylene sulfonic acid) microspheres and its catalytic synthesis of biodiesel

ZHANG Chunyan¹, SU Jiajun², YIN Hui², YAO Chenxi², XIAO Jun², LUO Jianxin^{2*}

(1. School of Chemical and Environment Engineering, Hunan Institute of Technology, Hengyang 421002, Hunan, China;
2. School of Materials Science and Engineering, Hunan Institute of Technology, Hengyang 421002, Hunan, China)

Abstract: Poly(*p*-phenylene sulfonic acid) microspheres (PSS) were prepared by soap-free emulsion polymerization using water as medium, styrene (St) as matrix monomer, divinylbenzene (DVB) as cross-linking monomer, sodium *p*-phenylene sulfonate (NaSS) as functional monomer, methacrylic acid (MAA) as water-soluble monomer, and potassium persulfate (KPS) as initiator. The obtained microspheres were then characterized by FTIR, XPS, SEM, TGA and DSC, followed by investigation on their particle size, Zeta potential, specific surface area and acid density as well as the influence of NaSS, DVB and KPS dosages on the structure and properties of the microspheres. When H₂O was 90 mL, St was 76.9 mmol, MAA was 9.3 mmol, NaSS was 0.7 mmol, DVB was 7.7 mmol, and KPS was 0.7 mmol, the prepared PSS-3 has a uniform particle size and high acid density. The catalytic performance of PSS-3 in catalyzing the esterification of oleic acid/methanol for biodiesel synthesis was further analyzed. The results showed that the conversion rate of oleic acid could reach 86.4% when the molar ratio of methanol to oleic acid was 10 : 1, PSS-3 dosage was 2% of the mass of oleic acid, reaction temperature was 80 °C, and reaction time was 6 h. As a solid acid catalyst, PSS-3 exhibited good reusability with the conversion of oleic acid showed

收稿日期: 2022-08-25; 定用日期: 2022-12-08; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220795

基金项目: 国家自然科学基金 (21802039); 湖湘青年科技创新人才项目 (2020RC3055); 国家级大学生创新创业训练计划项目 (202211528024); 湖南省大学生创新创业训练计划项目 (湘教通[2022]174号); 衡阳市科技计划项目 (202150063362)

作者简介: 张春燕 (1984—), 女, 博士, 副教授, E-mail: chinachunyan@126.com。联系人: 罗建新 (1983—), 男, 博士, 教授, E-mail: luojianxin392@163.com。

no obvious decrease after 4 recycles.

Key words: soap-free emulsion polymerization; poly(*p*-phenylene sulfonic acid) microspheres; biodiesel; oleic acid; catalysis technology

生物柴油具有燃烧性能好、原料来源广泛、可再生等特性,成为化石燃料的理想替代品^[1-3]。生物柴油的主要成分为 C12~C24 的长链脂肪酸烷基酯,常用硫酸、盐酸等液体酸催化制得。液体酸虽然催化效率高,但对设备腐蚀大、难分离回收、后续处理成本高,不符合绿色化学生产要求。

固体催化剂具有安全性高、副产物少、易循环利用等优点,被广泛用于各种催化反应^[4]。LIU 等^[5]将脂肪酶接枝在磁性聚苯乙烯粒子表面,制得磁性 Pickering 界面生物催化剂,利用其两亲性可有效稳定大豆油/甲醇形成乳液,实现静态酯交换反应制得生物柴油。PENG 等^[6]将胍基和烷基链引入 SiO₂ 纳米粒子制得两亲性固体碱粒子,可界面催化酯交换反应制备生物柴油。ZOU 等^[7]制备了含酸性离子液体的两亲性 SiO₂ 纳米粒子,用于催化废油脂/甲醇酯交换生产生物柴油。这些两亲性固体催化剂粒子可将两相体系乳化形成微液滴而增大界面面积,不需要机械搅拌,也无需添加表面活性剂,克服了非均相催化中传质能力有限的缺点。但是,两亲性固体催化剂制备程序相对复杂,成本较高,且活性中心负载量较低,催化效率有待提升。

磺化型固体酸具有酸强度高、比表面积大等优点,一般包括碳基和聚合物基两类。碳基磺化型固体酸是由硫酸、氯磺酸等对生物质炭、石墨烯、碳纳米管等进行磺化而制成。IBRAHIM 等^[8]以玉米芯为原料,制备了生物炭基磺化型固体酸,其在催化制备生物柴油中表现出优异的活性。LI 等^[9]以 4-氯苯磺酸为磺化剂,采用一锅磺化法制备了生物炭基磺化型固体酸,—SO₃H 含量超过 1.0 mmol/g,催化脂肪酸与甲醇酯化反应,脂肪酸转化率达 93%。GUAN 等^[10]制备了磺化多壁碳纳米管(S-MWCNTs),其具有高的酸强度,催化甘油三酯酯交换反应转化率达 97.8%。ARAUJO 等^[11]将生物质相继经过炭化、磺化得到炭基磺化型固体酸,其催化油酸酯化反应,油酸转化率达 93%;催化剂循环使用 4 次后,—SO₃H 含量由首次使用时的 0.72 mmol/g 下降到 0.36 mmol/g。由此可见,炭基磺化型固体酸虽具有原料来源广泛、价格低廉等优点,但存在稳定性差、活性基团易流失等问题。

聚合物由于具有耐腐蚀、易修饰等特点,是一种理想的磺化型固体酸基体。PAN 等^[12]制备了介孔聚二乙烯苯固体酸(PD-En-SO₃H),由于其具有介孔结构、高的比表面积(369.00 m²/g)及高的酸密

度(2.10 mmol/g),所以其催化油酸酯化反应,油酸转化率达 96%。SONG 等^[13]制备了形貌可控的磺酸化中空球形聚合物固体酸,表面酸密度达 3.13 mmol/g,其催化椰子油酯交换反应制备椰汁油酯产率达 95%,重复使用 5 次产率仍达 85%。在前期研究中,本课题组采用回流沉淀聚合和氯磺酸磺化制备了磺化聚苯乙烯多孔微球,其催化油酸和甲醇酯化反应活性接近于浓硫酸^[14]。已报道的聚合物基磺化型固体酸一般是先合成聚合物基体,再经过磺化制备而成,活性虽高,但也存在制备过程复杂、需要使用有机溶剂、环境污染较大等缺点。本文拟以水为介质,采用无皂乳液聚合制备聚对苯乙烯磺酸微球,考察影响其结构、性能的因素;并将其作为固体酸催化剂用于催化油酸/甲醇酯化合成生物柴油,探讨了其催化性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

苯乙烯,AR,天津市天力化学试剂有限公司;对苯乙烯磺酸钠(质量分数 90%)、二乙烯苯(质量分数 80%)、甲基丙烯酸(AR)、过硫酸钾(AR)、油酸(AR)、无水乙醇(AR)、Amberlyst-15 离子交换树脂(干重容量>4.7 mol/kg),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;浓硫酸,质量分数 98%,衡阳市凯信化工试剂股份有限公司;甲醇,AR,天津市科密欧化学试剂有限公司;磺化聚苯乙烯微球(PM-1S)按照文献^[14]报道的方法制备。

Nicolet iS 10 型傅里叶变换红外光谱仪、ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪,美国 Thermo Fisher Scientific 公司;Zetasizer Nano ZS90 型纳米粒径电位分析仪,英国 Malvern 公司;Sigma 500 型扫描电子显微镜,德国 Zeiss 公司;TA-Q20 型差示扫描量热仪、TA-Q50 型热重分析仪,美国 TA 公司;Autosorb-IQ2-MP-XR-VP 型全自动比表面和孔径分布分析仪,美国 Quantachrome 公司。

1.2 聚对苯乙烯磺酸微球(PSS)的制备

将 90 mL 去离子水和 0.15 g (0.7 mmol) 对苯乙烯磺酸钠(NaSS)加入到 150 mL 三口烧瓶中,搅拌得到透明溶液。然后,将 8 g (76.9 mmol) 苯乙烯(St)和 0.8 g (9.3 mmol) 甲基丙烯酸(MAA)加入反应瓶,通入氮气并以 300 r/min 搅拌 30 min。升温至 70 °C,加入 0.2 g (0.7 mmol) 过硫酸钾

(KPS), 再升温至 80 °C 反应 2 h, 反应液呈乳白色, 加入 1 g (7.7 mmol) 二乙烯苯 (DVB), 继续反应 24 h。将所得产物以 7000 r/min 离心 5 min, 固体物用 5 mL 水、无水乙醇交替洗涤 3 次以上, 于 50 °C 真空干燥至恒重, 制得聚对苯乙烯磺酸钠微球 (NaPSS)。将 0.05 g NaPSS 加入 5 mL 硫酸溶液 (1 mol/L) 中, 在 25 °C 下磁力搅拌 24 h。离心分离, 并用 5 mL 水、无水乙醇交替洗涤 6 次以上。将产物于 60 °C 真空干燥 12 h, 再升温至 80 °C 干燥 2 h, 得到聚对苯乙烯磺酸微球 (PSS)。

1.3 结构表征与性能测试

FTIR 测试: 采用溴化钾压片法对微球进行 FTIR 测试, 波数范围 4000~400 cm^{-1} 。SEM 测试: 工作电压 20 kV。纳米粒径及 Zeta 电位测试: 将微球超声分散在水中, 配成质量浓度为 1 g/L 的水分散液, 在 25 °C 下测定粒径和 Zeta 电位。差示扫描量热分析 (DSC): 载气为氮气, 升温速率为 10 °C/min。热重分析 (TGA): 载气为氮气, 升温速率为 10 °C/min。比表面积分析 (BET): 在 180 °C 下脱气 2 h, -190 °C 进行 N_2 吸附, 多点 BET 法计算比表面积。聚合反应单体转化率 (C) 采用称重法测定^[14]。

采用酸碱滴定法测定微球的酸密度 ($[\text{H}^+]$, mmol/g)^[14]。称取质量为 m (g) 的样品于 50 mL 锥形瓶中, 加入 10 mL NaCl 溶液 (2 mol/L), 在室温下搅拌 24 h, 使微球表面磺酸基团 ($-\text{SO}_3\text{H}$) 中的 H^+ 与 Na^+ 充分交换。离心分离, 取上层清液, 滴加酚酞作指示剂, 用浓 NaOH 标准溶液 (浓度用 c_{NaOH} 表示, mmol/L) 进行滴定, 使溶液由无色变为红色, 记录所用 NaOH 溶液的体积 (V_{NaOH} , L), 按式 (1) 计算微

球的酸密度 $[\text{H}^+]$:

$$[\text{H}^+] = \frac{c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{m} \quad (1)$$

1.4 聚对苯乙烯磺酸微球催化油酸/甲醇酯化反应

在装有机械搅拌、温度计、回流冷凝管的 100 mL 三口烧瓶中, 加入 10 g 油酸 (0.035 mol)、11.2 g 甲醇 (0.35 mol) 和 0.2 g PSS, 在 80 °C 下反应 6 h。

按照 GB/T5530—2005 测定反应液的酸值 (AV)。称取一定量反应液 (标记为 G , g) 倒入锥形瓶中, 加入 5 mL 无水乙醇和 0.1 mL 溴百里香酚蓝 (BTB) 指示剂, 超声分散后用 KOH 乙醇溶液 (KOH 浓度标记为 c_{KOH} , mol/L) 滴定至溶液由黄色变成绿色为止, 记下消耗的 KOH 乙醇溶液体积 (标记为 V_1 , mL); 再取 5 mL 无水乙醇按上述步骤进行空白实验, 记下消耗的 KOH 乙醇溶液体积 (标记为 V_0 , mL)。根据式 (2) 计算反应液的酸值。

$$\text{AV} = \frac{(V_1 - V_0) \times 56.1 \times c_{\text{KOH}}}{G} \quad (2)$$

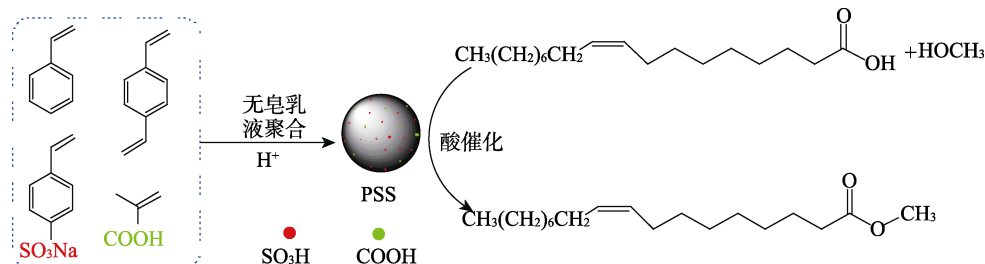
根据反应液的酸值来计算油酸的转化率 (C), 如式 (3) 所示^[14]:

$$C / \% = \frac{\text{AV}_0 - \text{AV}_t}{\text{AV}_0} \times 100 \quad (3)$$

式中: AV_0 为反应开始前反应液的初始酸值; AV_t 为反应 t 时刻反应液的酸值。

反应结束后, 将反应液离心分离, 收集固体物, 并用无水乙醇和丙酮交替洗涤 3 次以上。将固体物在 60 °C 真空干燥 12 h, 再次作为固体酸催化剂进行反应。

聚对苯乙烯磺酸微球的制备路线及其催化合成生物柴油路线如下所示。



2 结果与讨论

2.1 聚对苯乙烯磺酸微球的制备条件优化

以去离子水为介质、St 为基体单体、MAA 为水溶性单体、DVB 为交联单体, 加入 NaSS 为功能单体, 用 KPS 引发, 采用无皂乳液聚合制备了聚对苯乙烯磺酸钠微球。考察了 NaSS、DVB、KPS 用量对微球粒径 (d)、粒径分布 (PSD)、Zeta 电位 (ζ) 和转化率 (C) 的影响。聚对苯乙烯磺酸钠微球的制备配方及相关参数如表 1 所示, 其他实验条件及原料用量同 1.2 节。

由于亲水性单体 MAA 和 NaSS 的稳定化作用, 油性单体 St 在水中形成液滴^[15]。水溶性引发剂 KPS 加热分解后产生阴离子自由基, 引发 MAA 和 NaSS 等亲水性单体聚合形成低聚物。这些低聚物既有亲水基团也有活性自由基, 进一步引发油性单体聚合形成两性共聚物, 并经过原位胶束化形成预聚物粒子^[16]。因此, 由表 1 可知, 随着 NaSS 用量从 0 g 增加至 0.15 g, 形成的预聚物粒子增多, 粒径略有下降。MAA 和 NaSS 参与聚合使预聚物粒子表面含有一 COO^- 、 $-\text{SO}_3^-$ 等离子, 由于静电排斥作用使乳液变得比较稳定, 制备所得微球粒径比较均匀, Zeta

电位绝对值也随着 NaSS 用量的增加而增大^[17]。而 NaSS 用量过高时 (NaPSS-4), 聚合速率过快, 在短时间内就生成了大量的低聚物, 容易快速聚集形成不规则的凝胶, Zeta 电位绝对值下降, 乳液稳定性下降, 导致粒径有所增加、粒径分布变宽。

表 1 聚对苯乙烯磺酸钠微球的制备条件优化

Table 1 Optimization of preparation conditions of poly(sodium *p*-phenylene sulfonate) microspheres

	NaSS/g	DVB/g	KPS/g	<i>d</i> /nm	PSD	ζ /mV	<i>C</i> /%
NaPSS-0	0	1.0	0.2	348.0	0.068	-12.1	92.70
NaPSS-1	0.10	1.0	0.2	325.3	0.060	-13.6	93.29
NaPSS-2	0.13	1.0	0.2	323.6	0.065	-15.4	93.12
NaPSS-3	0.15	1.0	0.2	314.5	0.070	-19.8	94.45
NaPSS-4	0.20	1.0	0.2	332.0	0.104	-16.3	88.28
NaPSS-5	0.15	1.0	0.1	339.6	0.115	-12.0	86.27
NaPSS-6	0.15	1.0	0.3	340.5	0.141	-17.8	95.20
NaPSS-7	0.15	0.5	0.2	321.1	0.040	-12.0	89.27
NaPSS-8	0.15	1.5	0.2	370.0	0.135	-14.5	91.83

注: 其他反应条件为 90 mL H₂O, 8 g St 和 0.8 g MAA。

在无皂乳液聚合中, 微球表面的电荷密度和水介质的离子强度对乳液稳定性有较大影响^[18-19]。除了 MAA 和 NaSS 外, 过硫酸钾也能赋予微球静电稳定性。KPS 分解产生的阴离子自由基含有一SO₄⁻, 其往往位于微球表面, 提供了微球之间的静电排斥力。然而, 该离子也能压缩微球表面的双电层结构。当 KPS 用量较低时 (NaPSS-5), 源于一SO₄⁻的静电排斥力不足以维持乳液的稳定, 所得微球粒径增大、粒径分布变宽。

当 KPS 用量较高时 (NaPSS-6), 其加热分解能瞬时产生大量自由基, 聚合速率过快, 乳液不稳定, 微球粒径增大、粒径分布也变宽^[17]。交联单体 DVB 用量较低时 (NaPSS-7), 微球的交联度较低, 易溶胀、稳定性较差; 而 DVB 用量较大时 (NaPSS-8), 预聚物粒子表面的双键增多, 易引起预聚物粒子的聚集, 微球粒径增大且粒径分布变宽。综合考虑, 当 H₂O 为 90 mL、St 为 8 g (76.9 mmol)、MAA 为 0.8 g (9.3 mmol)、NaSS 为 0.15 g (0.7 mmol)、DVB 为 1 g (7.7 mmol)、KPS 为 0.2 g (0.7 mmol) 时, 无皂乳液聚合制备的聚对苯乙烯磺酸钠微球粒径较均匀、乳液稳定性较好, 总单体 (St、MAA、NaSS、DVB) 转化率也较高。

将聚对苯乙烯磺酸钠微球 (NaPSS-*x*, *x*=0、1、2、3、4, 组成见表 1) 分散于 1 mol/L 硫酸溶液中, 利用溶液中 H⁺置换 Na⁺, 进而制得聚对苯乙烯磺酸微球 (PSS-*x*, *x*=0、1、2、3、4)。聚对苯乙烯磺酸

微球的粒径、粒径分布、Zeta 电位、酸密度、比表面积如表 2 所示。对比表 1 和表 2 可知, 置换前后, 微球的粒径及粒径分布宽度几乎没有变化, 而 Zeta 电位绝对值有所增加。其中, PSS-3 的酸密度 ([H⁺]) 和比表面积 (*S*_{BET}) 可达到 1.67 mmol/g 和 54.6 m²/g。

表 2 聚对苯乙烯磺酸微球的结构性能参数

Table 2 Structure and performance parameters of poly(*p*-phenylene sulfonic acid) microspheres

Sample	<i>d</i> /nm	PSD	ζ /mV	[H ⁺]/(mmol/g)	<i>S</i> _{BET} /(m ² /g)
PSS-0	348.6	0.072	-12.8	0.67	41.8
PSS-1	326.4	0.064	-15.4	1.21	49.5
PSS-2	325.1	0.066	-18.9	1.44	52.3
PSS-3	318.9	0.075	-21.9	1.67	54.6
PSS-4	331.6	0.115	-19.1	1.65	51.9

2.2 聚对苯乙烯磺酸微球的表征

2.2.1 FTIR 和 XPS 表征

聚对苯乙烯磺酸微球的 FTIR 谱图如图 1 所示。由图 1 可知, 3435 cm⁻¹ 处为 O—H 的伸缩振动吸收峰, 2921 cm⁻¹ 处为 C—H 的伸缩振动吸收峰。1700 cm⁻¹ 处为一COOH 中 C=O 的伸缩振动吸收峰, 说明甲基丙烯酸成功参与共聚。位于 1610、1493、1453 cm⁻¹ 处的几个峰为苯环特征峰; 在 757、698 cm⁻¹ 处出现了单取代苯环骨架面外振动吸收峰^[20], 证明苯乙烯成功参与共聚。在 837 cm⁻¹ 附近出现 1,4-二取代苯的特征吸收峰。与 PSS-0 相比, PSS-3 在 1182 cm⁻¹ 处出现了磺酸基中 O=S=O 特征吸收峰^[21], 说明对苯乙烯磺酸钠成功参与了共聚。图 2 为聚对苯乙烯磺酸微球的 XPS 谱图。由图 2 可知, 相对于 NaPSS-0, NaPSS-3 和 PSS-3 在 284、533 eV 处的俄歇峰 (C_{KLL}、O_{KLL}) 没有变化, 但是在 232、170 eV 处出现了 S 2s 与 S 2p 峰^[22]。综上所述, 目标产物聚对苯乙烯磺酸微球被成功制备, 且含有一SO₃H、—COOH 等酸性基团。

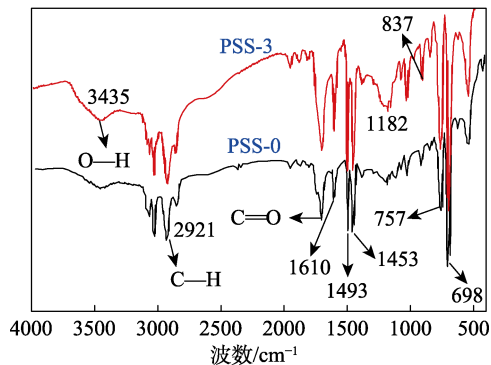


图 1 聚对苯乙烯磺酸微球的 FTIR 谱图
Fig. 1 FTIR spectra of poly(*p*-phenylene sulfonic acid) microspheres

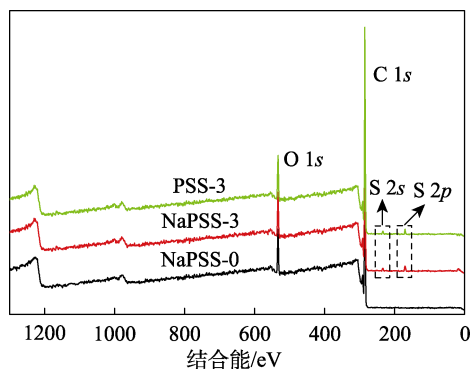


图 2 聚对苯乙烯磺酸微球和聚对苯乙烯磺酸钠微球的 XPS 谱图

Fig. 2 XPS spectra of poly(*p*-phenylene sulfonic acid) microspheres and poly(sodium *p*-phenylene sulfonate) microspheres

2.2.2 SEM 表征

图 3 为聚对苯乙烯磺酸微球的 SEM 图。由图 3 可知, PSS-0 (图 3a) 和 PSS-3 (图 3b) 均为粒径均匀的球形结构, 说明采用无皂乳液聚合制备得到了单分散的微球。微球表面比较粗糙, 表明微球是由预聚物粒子凝聚形成。粗糙的表面增大了微球的比表面积, 利于催化活性中心与反应物的相互作用。根据 SEM 图测算, 微球 PSS-0 和 PSS-3 的粒径分别为 310 和 295 nm, 小于纳米粒径电位分析仪所测的粒径, 与文献[23]报道相符。加入对苯乙烯磺酸钠单体后, 所制备 PSS-3 的粒径小于 PSS-0, 这与纳米粒径电位分析仪测试结果一致。

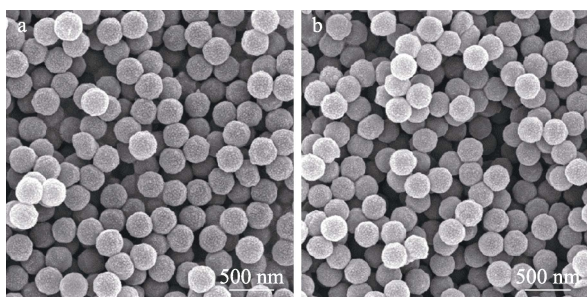


图 3 聚对苯乙烯磺酸微球 PSS-0 (a) 和 PSS-3 (b) 的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of poly(*p*-phenylene sulfonic acid) microspheres PSS-0 (a) and PSS-3 (b)

2.2.3 DSC 和 TGA 表征

图 4 是不同 NaSS 用量所制备的聚对苯乙烯磺酸微球的 DSC 曲线。由图 4 可知, 所有微球均呈现单一的玻璃化转变, 表明所有单体均为无规共聚。随着 NaSS 用量从 0 g (PSS-0) 增加到 0.20 g (PSS-4), DSC 所测的玻璃化转变温度 (T_g) 从 104.2 °C 升高到 107.4 °C。这是由于 NaSS 单元较大的体积位阻使链段运动受阻, 从而导致玻璃化转变温度升高^[17]。

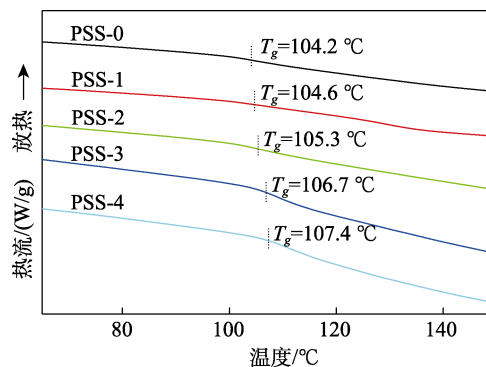


图 4 聚对苯乙烯磺酸微球的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of poly(*p*-phenylene sulfonic acid) microspheres

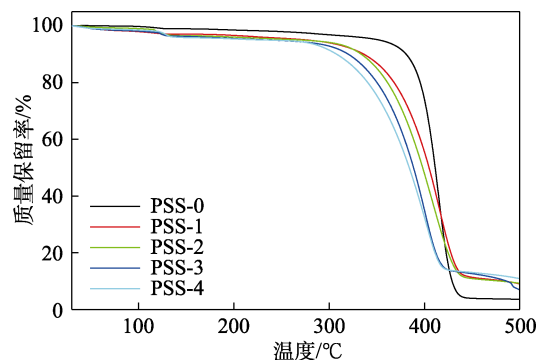


图 5 聚对苯乙烯磺酸微球的 TGA 曲线

Fig. 5 TGA curves of poly(*p*-phenylene sulfonic acid) microspheres

用热重分析 (TGA) 评价聚对苯乙烯磺酸微球的热稳定性, 如图 5 所示。由图 5 可知, PSS-0 不含磺酸基, 350 °C 开始分解, 400 °C 附近达到最快热分解速率, 440 °C 左右几乎分解完全, 500 °C 时的残炭率为 3.6%。聚对苯乙烯磺酸微球在 100~150 °C 间有一个明显的失水过程, 主要为吸附水的脱除。与 PSS-0 相比, PSS-1~PSS-5 的热分解温度明显降低, 并且随着 NaSS 用量的增加, 微球的热稳定性逐渐下降。但是, 与磺化聚苯乙烯微球相比^[14], 本文所制聚对苯乙烯磺酸微球在 150~280 °C 没有出现磺酸基的脱落现象。说明该聚对苯乙烯磺酸微球具有较高的热稳定性, 可以用于催化脂肪酸酯化制备生物柴油。

2.3 聚对苯乙烯磺酸微球催化合成生物柴油

以上述所制备的聚对苯乙烯磺酸微球 PSS-3 为固体酸催化剂, 催化油酸/甲醇酯化合成生物柴油。

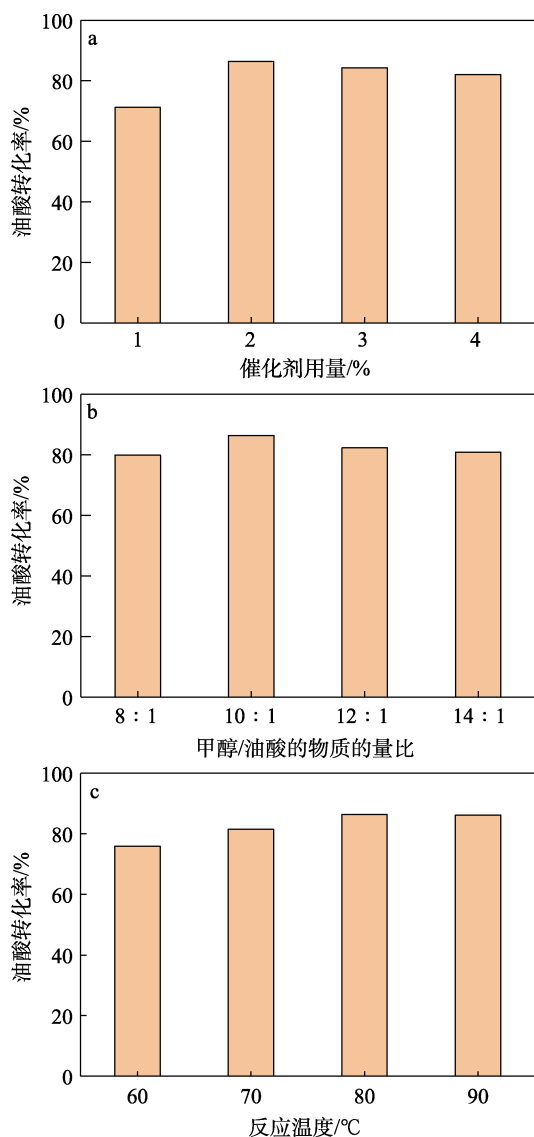
2.3.1 催化反应条件的探讨

采用单因素分析法, 考察催化剂用量、甲醇/油酸的物质的量比、反应温度和反应时间对油酸转化率的影响, 从而得出最佳催化工艺条件。

2.3.1.1 催化剂用量对油酸转化率的影响

探究了催化剂用量对油酸/甲醇酯化反应的影响, 设置初始反应条件为: 甲醇/油酸的物质的量比

为 10 : 1, 在 80 °C 下反应 6 h, 结果如图 6a 所示。由图 6a 可知, 当催化剂 PSS-3 用量从 1% 增加到 2% (以油酸的质量为基准, 下同) 时, 油酸的转化率提高较为明显, 达到了 86.4%。这是由于催化剂用量增加, 体系中酸催化活性中心数量增多, 促进反应进行。进一步增加催化剂用量, 油酸的转化率有所下降, 这可能是因为过量的催化剂使反应混合物的黏稠度增加, 降低了反应物和酸催化活性中心之间的有效传质, 最终导致油酸转化率的下降^[24]。因此, 从实验成本及催化效果等方面综合考虑, 确定最佳催化剂用量为油酸质量的 2%。



a—催化剂用量; b—甲醇/油酸的物质的量比; c—反应温度
图 6 聚对苯乙烯磺酸微球催化油酸/甲醇酯化反应影响因素考察

Fig. 6 Investigation of influencing factors of oleic acid/methanol esterification catalyzed by poly(*p*-styrene sulfonic acid) microspheres

2.3.1.2 甲醇/油酸的物质的量比对油酸转化率的影响 当 PSS-3 用量为油酸质量的 2%、反应温度为

80 °C、反应时间为 6 h 时, 考察了甲醇/油酸的物质的量比对油酸转化率的影响, 结果如图 6b 所示。由图 6b 可知, 当甲醇/油酸的物质的量比为 8 : 1 时, 油酸的转化率为 79.9%; 甲醇/油酸的物质的量比增加至 10 : 1, 油酸的转化率提高到 86.4%; 当油酸的用量不变, 进一步增加甲醇/油酸的物质的量比, 也就是增加甲醇的用量, 将降低油酸和催化剂的浓度, 反而使油酸的转化率有所下降。因此, 当甲醇/油酸的物质的量比为 10 : 1 时, 本催化反应效果最佳。

2.3.1.3 反应温度对油酸转化率的影响

考察了反应温度对油酸转化率的影响, 反应条件为: 甲醇/油酸的物质的量比为 10 : 1、PSS-3 用量为油酸质量的 2%、反应时间为 6 h, 结果如图 6c 所示。由图 6c 可知, 随着反应温度的升高, 油酸的转化率逐渐提高。当反应温度由 60 °C 升到 80 °C, 油酸的转化率由 75.9% 升到 86.4%。当温度继续升高至 90 °C, 酯化反应达到平衡, 油酸的转化率不再增加。所以, 本催化反应的最佳温度为 80 °C。

2.3.1.4 反应时间对油酸转化率的影响

反应时间对油酸转化率的影响如图 7 所示。反应条件为: 甲醇/油酸的物质的量比为 10 : 1、固体酸催化剂 (PSS-3、PM-1S、Amberlyst-15) 用量为油酸质量的 2%、反应温度为 80 °C。由图 7 可知, 在固体酸催化剂作用下, 随着反应时间的延长, 油酸的转化率不断提高。PSS-3 催化作用下 6 h 即可达到反应平衡, 油酸的转化率达到 86.4%, 催化活性与磺化聚苯乙烯微球相当^[14], 甚至高于酸密度相对较高的 Amberlyst-15 酸性离子交换树脂。

通过单因素实验探索得到了 PSS-3 催化油酸/甲醇合成生物柴油的最佳条件为: 甲醇/油酸的物质的量比为 10 : 1、PSS-3 用量为油酸质量的 2%、反应温度为 80 °C、反应时间 6 h。

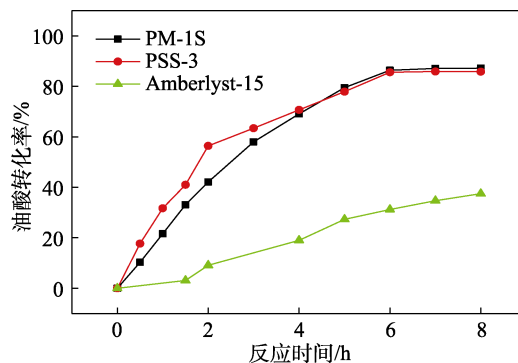


图 7 不同固体酸催化油酸/甲醇酯化反应转化率-时间曲线
Fig. 7 Conversion rate-time curves of oleic acid/methanol esterification catalyzed by different solid acids

2.3.2 催化剂的重复利用性

催化剂的重复利用性是考察催化剂性能的重要

指标。在上述最佳催化条件下反应结束后, 将固体酸催化剂 PSS-3 离心分离并分别用无水乙醇、丙酮交替洗涤 3 次, 在 60 °C 下真空干燥 12 h。干燥后在相同反应条件下再次用于催化反应, 结果如图 8a 所示。

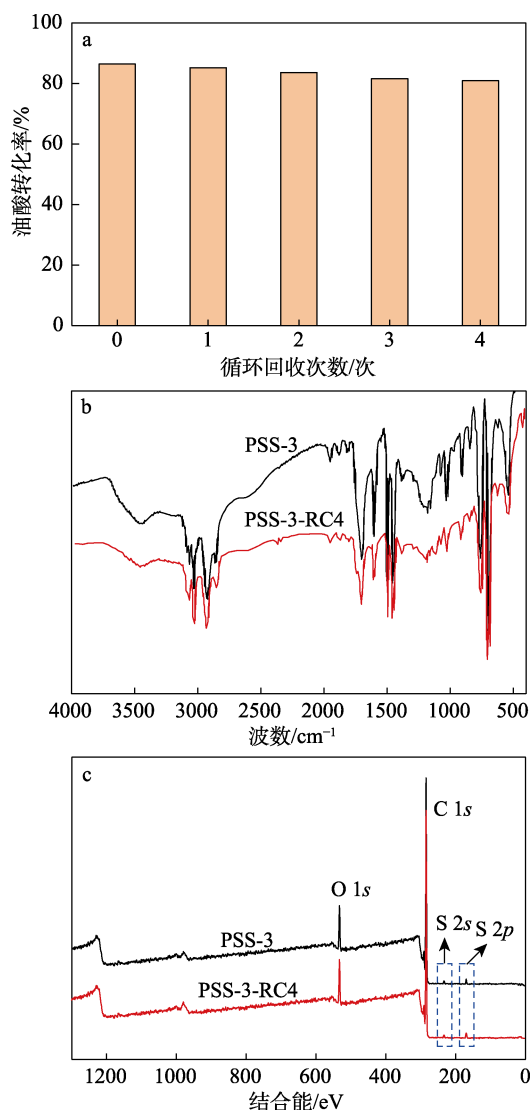


图 8 聚对苯乙烯磺酸微球 PSS-3 循环使用的催化性能 (a)、FTIR (b) 及 XPS 谱图 (c)

Fig. 8 Catalytic performance (a), FTIR (b) and XPS spectra (c) of the recycled poly(*p*-phenylene sulfonic acid) microspheres PSS-3

由图 8a 可知, 在循环使用中, 油酸的转化率有所下降。这可能是由于油酸甲酯等产物包裹了部分磺酸基, 影响了酸催化活性中心的催化效率。为了证实该推测, 测得聚对苯乙烯磺酸微球 PSS-3 的表面酸密度 ($[H^+]$)、硫元素质量分数、比表面积 (S_{BET}) 随循环使用次数的变化情况如表 3 所示。由表 3 可知, 随着循环回收次数 (x) 的增加, 回收催化剂 PSS-3- R_x ($x=1, 2, 3, 4$) 的 $[H^+]$ 、S 质量分数和 S_{BET} 均有所下降。用无水乙醇对 PSS-3- R_4 进行索氏提取 48 h, 除去表面吸附的有机物, 纯化处理并在 80 °C 真空干燥 12 h 得到微球 PSS-3- RC_4 的 $[H^+]$ 、S

质量分数和 S_{BET} 等指标基本恢复, 几乎接近于新鲜的 PSS-3。循环使用 4 次后, PSS-3- RC_4 的 FTIR 谱图 (图 8b) 和 XPS 谱图 (图 8c) 与 PSS-3 几乎相同, 进一步说明循环使用后微球的化学组成几乎没有变化。由此可见, 聚对苯乙烯磺酸微球在催化过程中不存在磺酸基脱落的现象, 作为固体酸催化剂具有较高的稳定性。循环使用时催化效率的下降主要是因为微球表面吸附了有机物, 经过索氏提取, 微球的结构性能与新鲜微球几乎相当。

表 3 PSS-3 及回收物 PSS-3- R_x ($x=1, 2, 3, 4$) 的结构与性能

Table 3 Structure and properties of PSS-3 and recovered catalysts PSS-3- R_x ($x=1, 2, 3, 4$)

Run	$[H^+]/(\text{mmol/g})$	$S_{BET}/(\text{m}^2/\text{g})$	S 质量分数/%
PSS-3	1.67	54.6	2.56
PSS-3- R_1	1.63	52.3	2.45
PSS-3- R_2	1.61	51.9	2.41
PSS-3- R_3	1.58	51.1	2.38
PSS-3- R_4	1.55	50.3	2.32
PSS-3- RC_4	1.65	54.1	2.52

3 结论

(1) 以水为介质, 采用无皂乳液聚合制备了聚对苯乙烯磺酸微球。考察了酸性单体 NaSS、交联单体 DVB 和引发剂 KPS 等组分的用量对无皂乳液聚合及微球结构性能的影响。当 H_2O 为 90 mL、St 为 8 g (76.9 mmol)、MAA 为 0.8 g (9.3 mmol)、NaSS 为 0.15 g (0.7 mmol)、DVB 为 1 g (7.7 mmol)、KPS 为 0.2 g (0.7 mmol) 时, 无皂乳液聚合制备的聚对苯乙烯磺酸钠微球粒径较均匀, 聚合反应单体转化率也较高; 经酸化后, 微球的酸密度和比表面积分别可达到 1.67 mmol/g 和 54.6 m^2/g 。

(2) 将聚对苯乙烯磺酸微球 (PSS-3) 作为固体酸催化剂, 用于催化油酸/甲醇酯化合成生物柴油。结果表明, 当甲醇/油酸的物质的量比为 10 : 1、PSS-3 用量为油酸质量的 2%、反应温度为 80 °C、反应时间 6 h, 油酸转化率可达 86.4%。该微球可循环使用 4 次以上, 催化效率没有明显下降; 经过索氏提取, 微球的催化效率可以恢复至初始状态。

本文采用简单、绿色、可控的方法制备了单分散聚对苯乙烯磺酸微球, 可作为固体酸催化剂高效催化油酸/甲醇酯化合成生物柴油, 在生物燃料开发领域具有较好的应用前景。

参考文献:

- [1] ZHANG Y H, DUAN L H, ESMAEILI H. A review on biodiesel production using various heterogeneous nanocatalysts: Operation mechanisms and performances[J]. Biomass and Bioenergy, 2022, 158: 106356.
- [2] MOHAMAD M, NGADI N, WONG S L, *et al.* Prediction of

- biodiesel yield during transesterification process using response surface methodology[J]. *Fuel*, 2017, 190: 104-112.
- [3] AVHAD M R, MARCHETTI J M. A review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 50: 696-718.
- [4] LIU F, HUANG K, ZHENG A, *et al.* Hydrophobic solid acids and their catalytic applications in green and sustainable chemistry[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(1): 372-391.
- [5] LIU X B, MAO Y H, YU S Y, *et al.* An efficient and recyclable Pickering magnetic interface biocatalyst: Application in biodiesel production[J]. *Green Chemistry*, 2021, 23: 966-972.
- [6] PENG W L, HAO P, LUO J H, *et al.* Guanidine-functionalized amphiphilic silica nanoparticles as a Pickering interfacial catalyst for biodiesel production[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59: 4273-4280.
- [7] ZOU N, LIN X C, LI M T, *et al.* Ionic liquid@amphiphilic silica nanoparticles: Novel catalysts for converting waste cooking oil to biodiesel[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8: 18054-18061.
- [8] IBRAHIM S F, MIJAN N A, IBRAHIM M L, *et al.* Sulfonated functionalization of carbon derived corncob residue *via* hydrothermal synthesis route for esterification of palm fatty acid distillate[J]. *Energy Conversion and Management*, 2020, 210: 112698.
- [9] LI H, DENG Q, CHEN H, *et al.* Benzenesulfonic acid functionalized hydrophobic mesoporous biochar as an efficient catalyst for the production of biofuel[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2019, 580: 178-185.
- [10] GUAN Q Q, LI Y, CHEN Y, *et al.* Sulfonated multi-walled carbon nanotubes for biodiesel production through triglycerides transesterification[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(12): 7250-7258.
- [11] ARAUJO R O, CHAAR J D S, QUEIROZ L S, *et al.* Low temperature sulfonation of acai stone biomass derived carbons as acid catalysts for esterification reactions[J]. *Energy Conversion and Management*, 2019, 196: 821-830.
- [12] PAN H, LIU X F, ZHANG H, *et al.* Multi-SO₃H functionalized mesoporous polymeric acid catalyst for biodiesel production and fructose-to-biodiesel additive conversion[J]. *Renewable Energy*, 2017, 107: 245-252.
- [13] SONG W, ZHANG Y, VARYAMBATH A, *et al.* Sulfonic acid modified hollow polymer nanospheres with tunable wall-thickness for improving biodiesel synthesis efficiency[J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(11): 3572-3583.
- [14] LUO J X (罗建新), YANG W H (颜文海), MA Q (马青), *et al.* Study on high activity monodispersed sulfonated porous polystyrene microspheres for preparation of biodiesel[J]. *Acta Chimica Sinica (化学学报)*, 2019, 77(1): 54-59.
- [15] WEN F, ZHANG W, ZHENG P, *et al.* One-stage synthesis of narrowly dispersed polymeric core-shell microspheres[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2008, 46(4): 1192-1202.
- [16] LIANG Y, ABDELRAHMAN A I, BARANOV V, *et al.* The synthesis and characterization of lanthanide-encoded poly(styrene-co-methacrylic acid) microspheres[J]. *Polymer*, 2011, 52(22): 5040-5052.
- [17] ZHANG C Y, LUO J X, OU L J, *et al.* Fluorescent porous carbazole-decorated copolymer monodisperse microspheres: Facile synthesis, selective and recyclable detection of iron (III) in aqueous medium[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2018, 24(12): 3030-3037.
- [18] PEACH S. Coagulative nucleation in surfactant-free emulsion polymerization[J]. *Macromolecules*, 1998, 31(10): 3372-3373.
- [19] KANG K, KAN C, DU Y, *et al.* Study on soap-free P(MMA-EA-AA or MAA) latex particles with narrow size distribution[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2006, 17(3): 193-198.
- [20] LIU S J (刘少杰), DU H L (杜慧丽), CUI X F (崔笑菲). Catalytic synthesis of ethyl *N*-phenylformimidate by surface sulfonated polystyrene microspheres [J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2017, 34(12): 1385-1389.
- [21] LUO J X, ZHANG X C, ZHANG C Y, *et al.* Highly stable, active and recyclable solid acid catalyst based on polymer-coated magnetic composite particles[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2019, 30(12): 2043-2046.
- [22] LI M T (李梦天), JIANG P P (蒋平平), ZHANG P B (张萍波), *et al.* Preparation of carbon-based solid acid catalyst and its catalytic performance for synthesis of methyl oleate[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2018, 35(4): 638-644.
- [23] ZHANG C Y, LUO J X, YU Y S, *et al.* Building carbazole-decorated styrene-acrylic copolymer latexes and films for iron (III) ion detection[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 629: 127487.
- [24] CHENG K (程珂), ZHANG J H (张江华), ZHANG W (张伟), *et al.* Synthesis of structured phospholipids rich in short-chain fatty acids catalyzed by sulfonic acid-functionalized C/Si materials[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(8): 1667-1672.
- [9] JIA Y Y, XIE Y L, YANG L L, *et al.* Expression of novel L-leucine dehydrogenase and high-level production of L-leucine catalyzed by engineered *Escherichia coli*[J]. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2021, 9: 655522.
- [10] TANG C D, ZHANG Z H, SHI H L, *et al.* Directed evolution of formate dehydrogenase and its application in the biosynthesis of L-phenylglycine from phenylglyoxylic acid[J]. *Molecular Catalysis*, 2021, 513: 111666.
- [11] XU X (徐娴), JIA H H (贾红华), HE B F (何冰芳), *et al.* High level expression of formate dehydrogenase gene in *Escherichia coli Rosetta*[J]. *Food and Fermentation Industry (食品与发酵工业)*, 2007, 33 (5): 5-8.
- [12] ZHANG Z H (张振华), XIE Y L (解玉丽), WANG T J (王铁军), *et al.* Directed evolution of catalytic activity of formate dehydrogenase and its high expression[J]. *Applied Chemistry (应用化学)*, 2021, 38(6): 704-712.
- [13] LI J, PAN J, ZHANG J, *et al.* Stereoselective synthesis of L-*tert*-leucine by a newly cloned leucine dehydrogenase from *Exiguobacterium sibiricum*[J]. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2014, 105: 11-17.
- [14] TANG C D, DING P J, SHI H L, *et al.* One-pot synthesis of phenylglyoxylic acid from racemic mandelic acids *via* cascade biocatalysis[J]. *J Agric Food Chem*, 2019, 67: 2946-2953.
- [15] TANG C D, SHI H L, JIAO Z J, *et al.* Exploitation of cold-active cephalosporin acylase by computer-aided directed evolution and its potential application in low-temperature biosynthesis of 7-aminocephalosporanic acid[J]. *J Chem Technol Biotechnol*, 2018, 93: 2925-2930.
- [16] CHEN L (陈林). Rational design and modification of allosteric regulation of threonine deaminase from *Escherichia coli*[D]. Tianjin: Tianjin University (天津大学), 2012.
- [17] WANG J (王棘), ZHAN X Y (战祥友), TENG Y K (滕艳坤), *et al.* Determination of amino acids in aminopeptide by RP-HPLC with DNFB precolumn derivatization[J]. *Journal of Shenyang Pharmaceutical University (沈阳药科大学学报)*, 2003, 20(6): 428-430.
- [18] CHEN J J, ZHU R, ZHOU J, *et al.* Efficient single whole-cell biotransformation for L-2-aminobutyric acid production through engineering of leucine dehydrogenase combined with expression regulation[J]. *Bioresour Technol*, 2021, 326: 124665.
- [19] XU J M (徐建妙), CHEN C (陈策), ZHANG B (张博), *et al.* Optimization of fermentation conditions for the co-expression of leucine dehydrogenase and formic dehydrogenase and its application in the synthesis of L-2-aminobutyric acid[J]. *Food and Fermentation Industry (食品与发酵工业)*, 2019, 45(10): 29-35.

(上接第 1054 页)