

Design of a Comprehensive Experiment of the Synthesis of Glycerol Carbonate Catalyzed by Modified CaO

Ying Tang*, Yuankai Chen, Tingting Li, Kaidi Guo, Tianlan Yan, Xuefan Gu, Jie Zhang

College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Petroleum University, Xi'an Shaanxi
Email: *tangying78@xsyu.edu.cn

Received: Mar. 22nd, 2018; accepted: Apr. 5th, 2018; published: Apr. 12th, 2018

Abstract

An applied chemistry comprehensive experiment has been designed using modified CaO for synthesis of glycerol carbonate. The influence of the modifier type and reaction conditions on the transesterification has been studied. Based on the experiment, glycerol can be converted into high value-added glycerol carbonate which greatly enhances the economic benefit of glycerol effectively and improves the development of biodiesel industry. Furthermore, this experiment combines the basic chemicals theory and experimental skills together, which can put great role to the professional experimental skills of student, and then improve their abilities of analysis and problem-solving.

Keywords

Comprehensive Experiment, Modified CaO, Glycerol Carbonate

氧化钙表面改性及其催化制备碳酸甘油酯的综合性实验设计

汤颖*, 陈元开, 李婷婷, 郭凯迪, 闫天兰, 顾雪凡, 张洁

西安石油大学化学化工学院, 陕西 西安
Email: *tangying78@xsyu.edu.cn

收稿日期: 2018年3月22日; 录用日期: 2018年4月5日; 发布日期: 2018年4月12日

*通讯作者。

文章引用: 汤颖, 陈元开, 李婷婷, 郭凯迪, 闫天兰, 顾雪凡, 张洁. 氧化钙表面改性及其催化制备碳酸甘油酯的综合性实验设计[J]. 创新教育研究, 2018, 6(2): 73-78. DOI: 10.12677/ces.2018.62012

摘要

设计了应用改性CaO作为催化剂催化制备碳酸甘油的应用化学综合实验,考察了改性剂种类和碳酸甘油酯合成条件对CaO催化性能的影响。该实验实现将甘油转化为高附加值的碳酸甘油酯,有效提高其经济效益,对生物柴油产业的发展具有重要意义。同时,该实验将化学理论基础与实验技术相结合,能够提高学生的专业实验技能、分析和解决问题的能力。

关键词

综合实验, 改性CaO, 碳酸甘油酯

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

传统生物柴油生产过程中会产生大量副产物甘油,甘油自身价格低廉,且其分离和精制技术目前仍存在成本高、工艺复杂和耗能大等问题[1] [2],因此将甘油转化为高附加值的化学品[3],可有效提高甘油副产物的利用效率,增加生物柴油经济效益,对生物柴油产业的发展具有重要意义。碳酸甘油酯作为甘油的一种衍生物,由于无毒、低蒸发率、低可燃性和保湿能力强等优越性能[4],使得它在涂料、胶黏剂、润滑剂及其个人护理和医药等领域有着广泛应用[5] [6]。目前从甘油出发合成碳酸甘油酯主要有四类方法:光气法、羰化法、氨酯法和酯交换法[7] [8]。其中以酯交换法合成碳酸甘油酯的研究最为广泛,是当前最为绿色环保、经济的方法之一[9]。碱催化酯交换法制备碳酸甘油酯国内外已有许多报道[10] [11]。非均相固体碱催化与均相碱催化酯交换反应相比,能够较好地解决催化剂与产物分离的问题,工艺流程相对简单且对环境污染较少,催化剂可以重复利用,具有较好的工业化前景。其中,碱土金属的氧化物是一类有工业应用价值的固体碱催化剂。最近以CaO固体碱催化酯交换反应的研究相当活跃[12] [13],因具有较高碱性、无毒性、廉价易得、在有机物中溶解度低等优点,成为酯交换反应催化剂的研究热点。在此基础上,本实验设计改性CaO作为催化剂的非均相体系制备碳酸甘油酯的综合性实验,考察了改性剂种类和碳酸甘油酯合成条件对CaO催化性能的影响。该实验设计符合学生全面掌握催化和酯交换反应相关知识的要求。

2. 实验目的

- 1) 通过文献调研了解氧化钙改性和甘油转化的相关知识;
- 2) 了解氧化钙的预处理过程;
- 3) 掌握外标法定量原理以及色谱仪使用方法;
- 4) 学会通过实验数据、文献查阅等方法分析引起碳酸甘油酯产率变化的原因。

3. 实验原理

3.1. 碱催化酯交换反应原理

碱催化碳酸二甲酯与甘油酯交换反应机理见图1:第一步碱催化剂与甘油作用生成甘油负离子和相

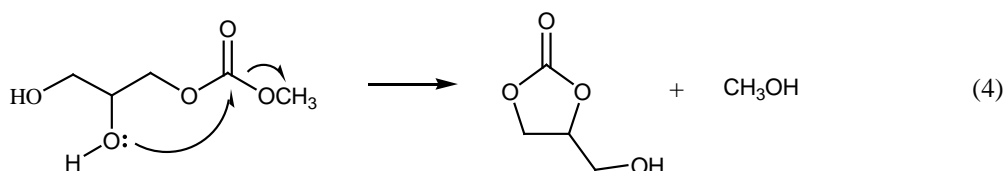
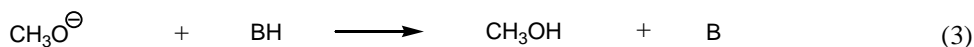
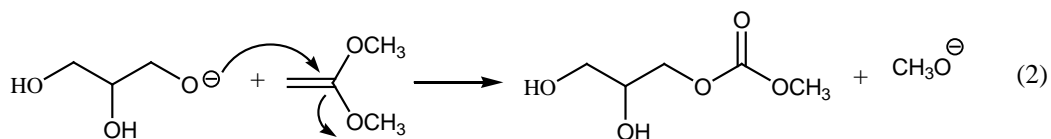
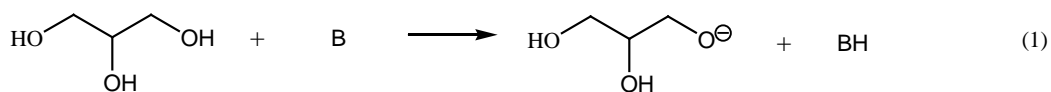


Figure 1. The reaction mechanism for the transesterification of dimethyl carbonate with glycerol catalyzed by alkaline

图 1. 碱催化甘油与碳酸二甲酯酯交换反应机理

应的共轭酸；第二步甘油负离子进攻碳酸二甲酯的羰基发生亲核取代反应，生成中间体和甲醇负离子；第三步甲醇负离子从碱催化剂共轭酸中夺取 H，生成甲醇和碱催化剂；第四步中间体发生分子内亲核取代生成碳酸甘油酯。

3.2. CaO 表面改性

钙基固体碱类催化剂在存放过程中易吸收空气中的水和二氧化碳，在其表面生成 CaCO_3 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，这类物质几乎没有碱催化活性，并且其覆盖在 CaO 表面还会阻碍 CaO 活性组分与反应物的接触，使其催化活性下降[14]。因此，本实验设计以市售氧化钙作为基体，采用有机试剂为改性剂对氧化钙表面进行改性，以提高普通氧化钙在空气中的稳定性，从而改善其催化反应活性。本实验以三种有机溶剂为改性剂(三氯丁基硅烷、溴化苄、溴乙酸乙酯，下同)对 CaO 进行表面改性，其中以三氯丁基硅烷为改性剂对氧化钙表面进行改性为例，其对 CaO 表面改性机理见图 2。

3.3. 气相色谱法分析原理

3.3.1. 气相色谱法分析原理

气相色谱仪是以气体作为流动相(载气)，当样品由微量注射器注射样品进入汽化室后，被载气携带进入毛细管色谱柱。由于样品中各组份在色谱柱中的流动相(气相)和固定相(固相)间吸附力的差异(即保留作用不同)，在载气的冲洗下，各组份在两相间作反复多次分配并在柱中得到分离，随后顺序通过柱后检测器依次被检测出来，并转换为电信号送至色谱数据处理系统绘出色谱图给出定量、定性分析结果。在确定的实验条件下，色谱峰的保留值具有一定的特征性，可以作为色谱定性分析的依据；而各组份在检测器上的相应信号(峰面积或峰高)与其质量(或浓度)成正比，可以作为色谱柱定量分析的依据。

3.3.2. 气相色谱仪的组成部件

气相色谱仪的组成部件如图 3 所示。

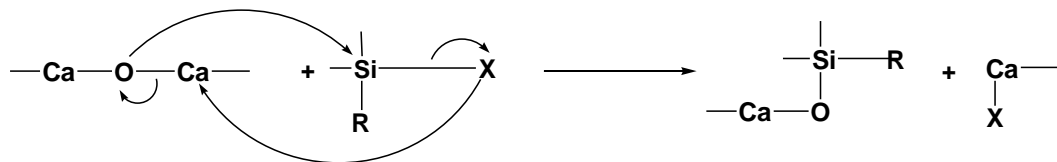


Figure 2. CaO modified mechanism of phenyltrichlorosilane
图 2. CaO 改性机理

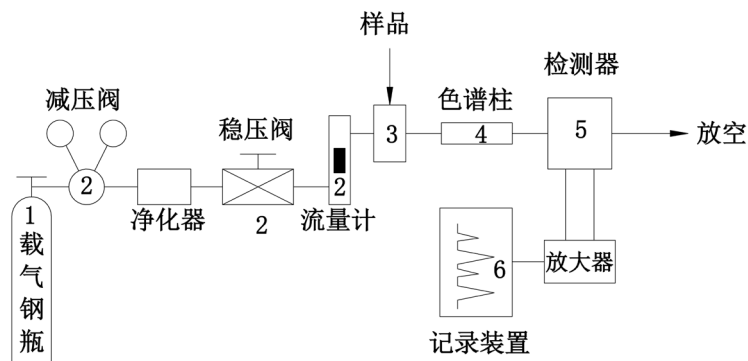


Figure 3. The flow chart of gas chromatograph
图 3. 气相色谱仪工作流程图

气相色谱仪工作流程见图 3，它的主要组成部件如下：

- 1) 动力源：高压钢瓶或气体发生器，流动相为气体，如 N_2 、 H_2 、 He 、 Ar 。对组分几乎无选择；
- 2) 流量控制：稳压阀、稳流阀或电子压力(流量)控制器；
- 3) 进样装置：微量注射器取样后直接注入进样口；
- 4) 色谱柱：DB-WAX 型毛细管柱(30 m × 0.32 mm × 0.25 mm)；
- 5) 检测器：氢离子火焰检测器(FID)；
- 6) 记录系统：采用色谱数据处理软件或色谱工作站记录、保存谱图，并处理实验数据。

3.3.3. 气相色谱仪的操作步骤

- 1) 打开气阀、空气发生器，通载气(注：在开气阀之前，检查排空阀是否关闭)；
- 2) 打开色谱仪电源；
- 3) 打开计算机，双击桌面上的“FPI.GC-MS-InsShell”，选择“GC2000”进入色谱工作站，调用方法→方法名→选择→激活方法→预热机器；
- 4) 至仪器参数和基线稳定时，按“点火”，待出现“点火成功”字样，可开始测样；
- 5) 激活方法→准备运行→用色谱进样针手动进样→运行方法；
- 6) 待运行完成后，如需继续测样按照(5)步骤进行；
- 7) 运行完成后会自动保存数据，打开桌面“FPI.GC-MS-AnalyseShell”进入色谱数据处理软件，根据标样和未知样中相应组分的保留时间进行定性分析，根据各峰的峰面积按选定的定性方法进行定量分析；
- 8) 若完成实验选择关机方法→准备运行，待各个部件位置降温低于 100℃；
- 9) 完成实验后，按开机的逆顺序关机(退出工作站和色谱数据处理软件→关闭 PC→关闭气相色谱仪电源→关闭空气发生器电源→关闭气源→打开排空阀→至空气发生器压力为 0 MPa→关闭排空阀)。

注意：气相色谱仪操作必须要做到“先通气，后通电”和“先断电，后断气”。

4. 实验步骤

4.1. 仪器与试剂

GC-2000 气相色谱仪, 聚光科技杭州股份有限公司; DF-101S 恒温加热磁力搅拌器, 郑州科丰仪器设备有限公司; SC-03 低速离心机, 安徽中科中佳科学仪器有限公司。氧化钙, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司, 实验前经 800℃焙烧后干燥器内保存; 碳酸二甲酯(DMC), 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂; 丙三醇, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 无水乙醇, 分析纯, 天津市河东区红岩试剂厂; 碳酸甘油酯, 纯度 90%, 临沂中通科技有限公司。

4.2. 改性 CaO 固体碱催化剂的制备

4.2.1. 配制改性剂溶液

准确称取改性剂置于干燥的小烧杯中, 用乙醇使其溶解, 然后定容于 25 mL 容量瓶中, 配制浓度为 1×10^{-4} mol/mL 的改性剂溶液。

4.2.2. CaO 的表面改性

实验前实验准备人员先将市售 CaO 在 800℃焙烧 4 小时冷却, 放置于干燥器中保存待用。称取 2.8 g 市售 CaO 放入 100 mL 单口烧瓶中, 加入 2.5 mL 配置好的浓度为 1×10^{-4} mol/mL 的改性剂溶液, 37.5 mL 甲醇溶液, 放入磁子。恒温加热回流 1 h。待其冷却后抽滤, 用甲醇洗涤 2~3 次, 烘干后装入干燥瓶中密封, 待用。

4.3. CaO 固体碱催化性能的评价

按一定摩尔比将甘油、碳酸二甲酯和无水乙醇加入带有回流装置的 100 mL 三口烧瓶, 加入 5% 的催化剂(以氧化钙、改性氧化钙为催化剂)。充分搅拌后水浴恒温反应, 在相应时间间隔取样, 将样品在 3000 r/min 离心 15 min 除去催化剂, 并通过气相色谱仪对样品进行分析。

4.4. 碳酸甘油酯产率的测定

使用气相色谱仪(GC2000, 聚光科技有限公司, China), 采用外标法对产物碳酸甘油酯进行定量分析。色谱分析条件为: DB-WAX 型毛细管柱(30 m × 0.32 mm × 0.25 mm); 载气为 N₂, 流量 20 mL/min; 分流比 30:1; 气相色谱进样口温度为 250℃, FID 检测器温度为 300℃, 进样量 1 μL。

本实验以乙醇为溶剂, 测定碳酸甘油酯, 从而对产物碳酸甘油酯进行定量分析。

4.5. 碳酸甘油酯标准曲线的绘制

开机将色谱条件设定, 待基线稳定后以无水乙醇为溶剂, 称取纯度为 90.0% 的碳酸甘油酯 0.6260 g 定容于 50 mL 容量瓶中。移取上述配好的碳酸甘油酯溶液于 10 mL 容量瓶中, 依次按照 0.5、1.0、2.0、2.5、5.0、10.0 mL 的体积置于不同容量瓶, 定容至 10 mL。在 4.4 所述色谱条件下, 通过气相色谱仪测定其峰面积, 作碳酸甘油酯标准曲线图, 其中横坐标为碳酸甘油酯浓度, 纵坐标为碳酸甘油酯峰面积。

注意: 气相色谱开机、色谱条件设定、基线稳定需要较长时间, 可以根据实验进程, 在氧化钙改性或者催化反应阶段就开机运行。

5. 数据处理

记录实验中的实验数据, 得出碳酸甘油酯质量, 从而计算出碳酸甘油酯产率。本实验以产物碳酸甘油酯的产率来评价催化剂的催化性能。碳酸甘油酯产率计算公式如下:

$$\text{碳酸甘油酯产率} = \frac{m_{\text{碳酸甘油酯(测量值)}}}{m_{\text{(甘油初始加入量)}} \times M_{\text{碳酸甘油酯}} / M_{\text{甘油}}} \times 100\%$$

根据实验数据, 分析反应时间对该酯交换反应影响, 以及产生这些影响的原因。

6. 思考题

- 1) 外标法定量的特点是什么? 外标法定量的主要误差来源有哪些?
- 2) 对比表面改性氧化钙和未改性氧化钙的催化效果, 说明氧化钙的表面改性为什么会对反应产生影响?
- 3) 反应时间对碳酸甘油酯产率有哪些影响? 分析其影响产生的原因。

7. 总结

本实验涉及知识面广, 需要学生掌握催化剂制备及气相色谱仪使用方法, 同时需要对固体碱催化甘油和碳酸二甲酯酯交换制备碳酸甘油酯的作用原理有初步的了解。学生在查阅文献和设计实验过程中, 必须具有一定的分析问题和解决问题的能力, 有利于开阔学生视野, 提高科研潜能。本实验综合性强、内容多, 需要多人合作完成, 可以提高学生之间的协作能力和相互交流学习能力。综合性体现在催化剂的制备和催化性能评价、仪器使用、数据处理及结果讨论。

基金项目

地方高校国家级大学生创新创业训练计划项目和陕西省大学生创新创业训练计划项目“乙醇汽油调配关键药剂的研究与应用”。

参考文献

- [1] 周超, 王凡, 贺文智, 等. 均相碱催化法生物柴油副产甘油精制的研究进展[J]. 化工进展, 2016, 35(2): 463-471.
- [2] 姜思炜, 陈平, 夏凡, 等. 甘油在生物柴油中的溶解度研究[J]. 能源化工, 2016, 37 (2): 47-51.
- [3] Kobayashi, H., Ito, S., Hara, K., *et al.* (2017) Preface to Special Column on Novel Catalysts for Energy and Environmental Issues. *Chinese Journal of Catalysis*, **38**, 419-425. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(17\)62803-1](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62803-1)
- [4] 杜美美. 甘油 - 碳酸二甲酯法制备碳酸甘油酯的研究[D]: [硕士学位论文]. 太原: 中国日用化学工业研究院, 2012.
- [5] 陈松丛, 赵应伟, 刘建华, 等. 甘油碳酸酯合成方法概述[J]. 分子催化, 2012, 26(4): 356-363.
- [6] 刘振民, 王军威, 亢茂青, 等. KF/ γ -Al₂O₃ 催化甘油酯交换合成碳酸甘油酯[J]. 精细化工, 2012, 29(10): 95-100.
- [7] 马爽, 阮文定, 钞继业, 等. CO₂ 和丙三醇直接合成碳酸甘油酯的新方法[J]. 合成化学, 2016, 24(8): 720-723.
- [8] Liu, J., Li, Y., Zhang, J., *et al.* (2016) Glycerol Carbonylation with CO₂ to Glycerol Carbonate over CeO₂, Catalyst and the Influence of CeO₂ Preparation Methods and Reaction Parameters. *Applied Catalysis A: General*, **513**, 9-18. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.12.030>
- [9] 陈杰. 碳酸氧铜催化甘油合成碳酸甘油酯的研究[D]: [硕士学位论文]. 广州: 暨南大学, 2015.
- [10] Ochoa, J.R., Gómez, O., Maestro, B., *et al.* (2009) Synthesis of Glycerol Carbonate from Glycerol and Dimethyl Carbonate by Transesterification: Catalyst Screening and Reaction Optimization. *Applied Catalysis A: General*, **366**, 315-324. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.07.020>
- [11] Zheng, L., Xia, S., Hou, Z., *et al.* (2014) Transesterification of Glycerol with Dimethyl Carbonate over Mg-Al Hydroxalates. *Chinese Journal of Catalysis*, **35**, 310-318. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(12\)60738-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(12)60738-4)
- [12] 黄仕钧, 陈英, 谢颖, 等. 钙基固体碱催化酯交换反应制备生物柴油研究进展[J]. 中国油脂, 2010, 35(3): 46-50.
- [13] 常飞琴, 张黎, 李华锋, 等. 丙烯酸甲酯改性氧化钙催化制备生物柴油的研究[J]. 应用化工, 2017, 46 (3): 532-536.
- [14] 蔡钊, 张彬彬, 林静, 等. 酯交换制备生物柴油的 CaO 固体碱催化剂[J]. 物理化学学报, 2008, 24(10): 1817-1823.

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2331-799X，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：ces@hanspub.org