

# 负载型钴催化剂促进的不饱和脂肪酸酯中的双键过氧化

李永燕, 杨乐夫\*, 张国玉, 林 静, 蔡 钊, 方维平

(厦门大学 化学化工学院, 醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 考察了负载型催化剂  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  的不饱和脂肪酸酯中双键的过氧化反应性能, 结合物相组成和形貌特征分析发现, 低负载量时催化剂表面形成的界面型  $\text{Co}_3\text{O}_4$  活性物种, 过氧化活性较高, 而负载量增加则造成游离态  $\text{Co}_2\text{O}_3$  物种对原活性位的覆盖, 过氧化活性在钴负载量为 3% (质量分数) 时达到最高. 通过比较负载型钴催化剂的  $\text{H}_2$ -TPR 结果, 揭示出界面型  $\text{Co}_3\text{O}_4$  物种在催化循环中具有活化分子氧的优势, 加速了过氧化反应的速控步骤. 经对过氧化反应的温度、时间、空气流速以及原料酯交换程度等工艺参数优化后, 获得了过氧化值 (POV) 为 546 mmol/kg 的过氧化效率, 这将有助于合成亚硫酸化程度较高的皮革加脂剂.

**关键词:** 催化过氧化; 负载型钴催化剂; 皮革加脂剂; 脂肪酸甲酯

**中图分类号:** O 643

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0438-0479 (2010) 03-0373-05

加脂剂是改善皮革材料的物理和机械性能<sup>[1]</sup>、提高皮革产品品质的重要加工助剂, 属用量最大的皮革化工产品<sup>[2]</sup>. 不饱和脂肪酸酯的双键过氧化是亚硫酸化皮革加脂剂生产的核心步骤, 且为油脂类精细化学品合成的重要反应. 典型的过氧化反应以空气为氧化剂, 采用液相钴盐<sup>[3]</sup>或铜盐<sup>[4-5]</sup>作为催化剂. 在以碘值为 110 的脂肪酸甲酯为原料时, 过氧化值 (POV) 可接近 200 mmol/kg, 能够满足加脂稳定性的需要<sup>[6-7]</sup>. 但催化剂在产品中的残留将增大后处理工艺的复杂性, 提高排污量, 且影响加脂剂产品的品质<sup>[8]</sup>. 脂肪酸酯的过氧化反应是发生在气相与液相的界面上, 液相催化体系并不能体现出明显的传质优势, 而且从催化剂设计角度考虑, 钴系固体催化剂表面的氧化物对双键的氧化能力足够强, 氧化还原催化循环的速率控制步骤在于对分子氧的活化<sup>[9]</sup>, 因此, 对钴系活性组分进行负载将不会对催化过氧化活性产生明显的抑制效应. 在本研究中, 我们考察了负载型氧化钴系催化剂的双键液相过氧化性能, 以期对原过程进行多相化改造, 从而达到降低催化剂残留, 优化过氧化工艺, 实现清洁化生产的目的.

## 1 实验部分

收稿日期: 2009-10-19

基金项目: 教育部科学技术研究重大项目 (307017)

\* 通讯作者: lfyang@xmu.edu.cn

### 1.1 催化剂制备

为了实现活性组分在载体上的均匀分散, 我们采用了初始润湿法制备  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂样品: 在不断搅拌下, 向盛放有 1 g 活性  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体的 10 mL 烧杯中滴加去离子水, 至粉体呈流动性较好的浆状物, 并控制液量, 不致出现可观测的液层析出, 经测量可知加入润湿水的量为 2.5 mL, 即 1 g 载体的初始润湿体积为 2.5 mL. 根据同样的溶液/载体比例, 将 2.5 g  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶于 6 mL 水中, 再向溶液中加入 2.4 g 活性  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体颗粒, 持续搅拌至蒸干, 在 110 °C 烘箱干燥 10 h, 最后于 550 °C 在马弗炉中焙烧 4 h, 即制得钴负载量为 10% (质量分数) 的催化剂样品  $\text{CoAl-10}$ <sup>[10]</sup>. 同理制得负载量为 5%, 3%, 2%, 1% (质量分数) 的催化剂  $\text{CoAl-X}$  %.

### 1.2 脂肪酸甲酯的催化过氧化反应性能评价

过氧化原料须经过酯交换<sup>[11-13]</sup>预处理步骤: 将大豆油 (脂肪酸三甘油酯) 与甲醇按醇油摩尔比 1.5 : 1 混合后, 在占油质量 0.7% 的催化剂 ( $\text{NaOH}$ ) 促进下, 在 65 °C 水浴中反应 2 h, 控制酯交换程度为 60%.

过氧化反应是将上步酯交换产物中加入占原料质量 1% 的负载型钴催化剂, 一定流速的空气以鼓泡方式引入, 在恒温水浴中持续反应, 每隔 1 h 取样进行 POV 分析, 分析方法见文献[14], POV 为每千克产品中活性氧的物质的量.

### 1.3 催化剂的表征

XRD 表征是在 Panalytical X Pert Pro 多晶粉末

X 射线衍射仪上进行,以 Cu-K 为光源,工作电压 40 kV,管电流 30 mA,扫描范围 10°~90°,步进式扫描,扫描步长 0.016°,每步时间 10 s.

TEM 表征在 Phillips FEI Tecnai 30 型透射电镜仪上进行,加速电压为 300 kV. 测试样品在乙醇中经超声分散后,用喷有碳膜的铜网捞取悬浮液备用.

H<sub>2</sub>-TPR 表征在自建的程序升温反应装置上进行,催化剂样品在 550 用空气氧化预处理后,降至室温转为 5% (体积分数) H<sub>2</sub> 的 H<sub>2</sub>/Ar 混合气吹扫至基线水平,再以 10 /min 的升温速率升至 900 ,上海海欣 GC 950 气相色谱仪监测尾气中 H<sub>2</sub> 浓度的变化.

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品物相与形貌表征

从 XRD 对不同钴负载量的 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品的物相分析结果(图 1)来看,虽然通过浸渍法引入的钴组分主要落位于载体表面,但是负载量低于 5% (质量分数)的样品并未出现游离钴组分的衍射峰,基本完全呈现了载体 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS 1-1308) 的衍射特征. 当钴负载量达到 5% (质量分数)后,在 2θ = 38.6 出现 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的特征衍射(JCPDS 2-770),说明钴组分开始析出,且随负载量增大,特征衍射的强度变强. 除 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 2θ 为 31.2°,56.4°,58.8 和 67.3 的特征衍射外,高负载量样品的 XRD 谱图中还在 2θ = 44.8 的位置出现了一个衍射峰,结合样品组成和衍射峰强度分析,可推测其属于 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS 80-1541) 的(400)特征衍射,从其峰强不随负载量变化特点来看,应为与钴组分/载体界面相关的物种.

钴活性组分与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体之间的相互作用有助

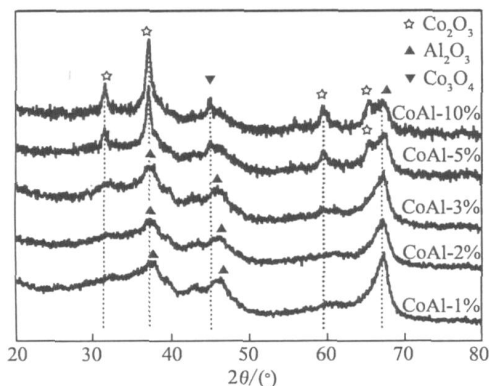


图 1 不同负载量的 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 XRD 谱图  
Fig.1 XRD patterns of Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with different loading

于钴活性组分在载体上的分散,这一点可以通过负载量为 3% (质量分数)的样品的 TEM 结果(图 2)证实:在活性组分表面浓度适中的情况下(钴负载量 < 5% (质量分数)),界面上的相互作用能够促进活性组分的均匀分散,而不会发生明显的溶出现象. 这种相互作用的形成应与钴组分所形成的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 物种在(400)晶面与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的(400)晶面上的离子排布形式的相似性有关,因为在两者晶型与晶胞参数极为接近(空间群均为 Fd-3m,晶胞尺寸 0.8 nm)的情形下,离子将很容易发生同晶置换. 在经 550 煅烧时,虽然未能形成复合金属氧化物 CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石相,但该作用也将在两相界面上影响到离子的排列方式,同时起到促进分散的效果.

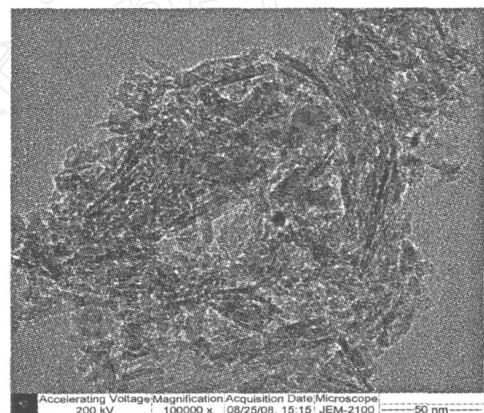


图 2 负载量为 3% (质量分数)的催化剂的 TEM 图  
Fig.2 TEM of catalyst with 3% loading

### 2.2 钴负载量变化对过氧化活性的影响

通过比较不同钴负载量的催化剂在脂肪酸酯过氧化反应中活性的差异(图 3),可以看到,虽然所有负载型钴系催化剂的过氧化活性均明显超过现有的均相钴系催化剂<sup>[3]</sup>,但是在低负载量时过氧化极大值是随着高分散钴物种的含量呈单调上升,在负载量为 3% (质量分数)时,POV 达到最大值为 546 mmol/kg,而游离态 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的出现则对过氧化活性产生了一定的抑制效果,只有通过钴组分的大幅增加,才能逐步恢复部分的过氧化活性,这说明均匀分散在载体上的钴物种具有比游离态 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 更好的催化活性. 结合上述物相分析结果,可以推测:负载型钴系催化剂在低负载量时形成过氧化活性较高的界面型活性物种,该物种以高分散形态附着在载体表面,无法通过 XRD 检出,而随负载量增加而出现的游离态 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 物种,具有稍逊于界面型物种的过氧化活性,其对高活性位

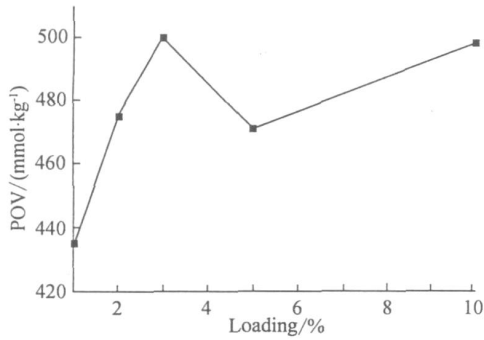


图 3 催化剂负载量的变化对 POV 最大值的影响

Fig. 3 The effect of catalyst loadings on the maximum of POV

的覆盖导致过氧化活性降低,而继续引入钴组分,形成游离态  $\text{Co}_2\text{O}_3$  催化活性的累加,过氧化活性也将以较低的速率缓慢增长.从活性组分/载体相界面二维晶胞的相似性考虑,活性  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的尖晶石结构单元倾向于与表面落位的钴离子发生同晶取代,且当落位钴离子数增加时,部分氧化的  $\text{Co}^{3+}$  与  $\text{Co}^{2+}$  也可以依照原有的载体晶格继续在表面扩展,形成尖晶石结构的表面相,直至表面调控作用随负载量的增加而减弱,从而析出过氧化活性较低的游离态的  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,造成对界面型  $\text{Co}_3\text{O}_4$  物种的覆盖.而在负载量较低时暴露出的受载体表面作用调控而产生的高分散界面型  $\text{Co}_3\text{O}_4$  物种应与其较高的过氧化活性有关,但二者的直接关联尚须进一步的实验证据.

### 2.3 $\text{H}_2$ -TPR 表征

钴系氧化物对不饱和脂肪酸酯双键催化过氧化的速控步骤在于低温对空气中分子氧的活化,由于过氧化的反应温度较低( $< 80^\circ\text{C}$ ),而对分子氧吸附活化的温度则应在更低温度,所以常规的程序升温氧化实验(TPO)不易实现,因此我们选择了  $\text{H}_2$ -TPR 技术对氧吸附位的特性进行表征.

图 4 显示了不同负载量  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  样品的  $\text{H}_2$ -TPR 谱图,在低负载量样品的耗氢曲线上只出现了一个峰值在  $730^\circ\text{C}$  附近的耗氢峰,而当钴负载量继续增加到 5%(质量分数)时,在  $450\sim 650^\circ\text{C}$  的温度范围内出现一个明显的耗氢信号,而且该耗氢信号的强度随负载量呈线性增加的趋势,因此,可以将它指认为游离态  $\text{Co}_2\text{O}_3$  的  $\text{H}_2$  还原行为.结合游离态  $\text{Co}_2\text{O}_3$  的低温还原特征与其较弱的催化过氧化活性两个现象,也进一步验证了钴系催化剂的可还原性并非决定其脂肪酸酯双键过氧化反应速率的控制因素. $730^\circ\text{C}$  出现的高温还原峰在负载量达到 5%(质量分数)后,并未随负

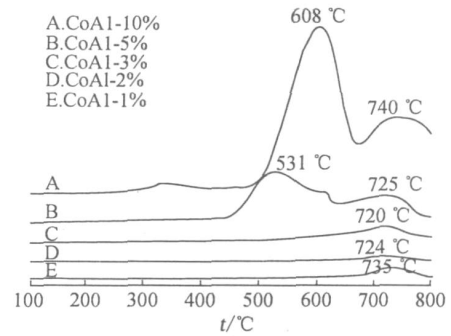
图 4 不同负载量钴系催化剂的  $\text{H}_2$ -TPR 表征

Fig. 4  $\text{H}_2$ -TPR profiles of catalysts with different catalyst loading

载量的继续增加而发生强度上的明显变化,应可以指认为  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  界面上形成的高分散钴物种的还原过程.该物种虽然表现出较弱的可还原性,但尖晶石型  $\text{CoCo}_2\text{O}_4$  的(400)面上丰富的阴离子缺位以及  $\text{Co}(\text{II}) \leftrightarrow \text{Co}(\text{III})$  的变价特征,则刚好满足过氧化反应中活化分子氧的需要.

### 2.4 工艺参数的优化

为了对脂肪酸酯双键过氧化多相催化体系进行反应参数优化,我们考察了负载量 3%(质量分数)的催化剂在不同反应条件下的过氧化活性:图 5a 显示,随着酯交换程度的升高,产品的 POV 不断增加,而当酯交换程度超过 60%后,双键的过度暴露会造成氧化过度,脂肪酸链断裂,POV 反而降低;图 5b 中可看出,反应温度的升高有利于过氧化的进行,但当反应温度达到  $90^\circ\text{C}$  时,过氧化物则发生快速分解,导致 POV 突降;图 5c 中的峰型曲线说明,体系 POV 在反应初期随时间延长而增加,而反应时间过长,过氧化物会发生聚合,粘度增大,POV 反而降低;图 5d 显示,由于受传质控制,过氧化反应速率随空气流速的增大而增大,但其影响程度逐渐趋缓.经上述优化后,负载型钴系多相催化过氧化体系的最佳工艺参数为:酯交换程度 60%,反应温度  $80^\circ\text{C}$ ,反应时间 5 h,空气流速  $10\text{ mL/s}$ .所得过氧化产物经亚硫酸化及复配处理后,乳液稳定性超过 24 h,在酸、碱、铬盐存在的体系中均超过 10 h 不发生分层.

## 3 结 论

在初始润湿法制备的负载型  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂表面,形成的界面型  $\text{Co}_3\text{O}_4$  活性物种对不饱和脂肪酸酯中双键具有较高的过氧化活性,而当负载量超过 3%

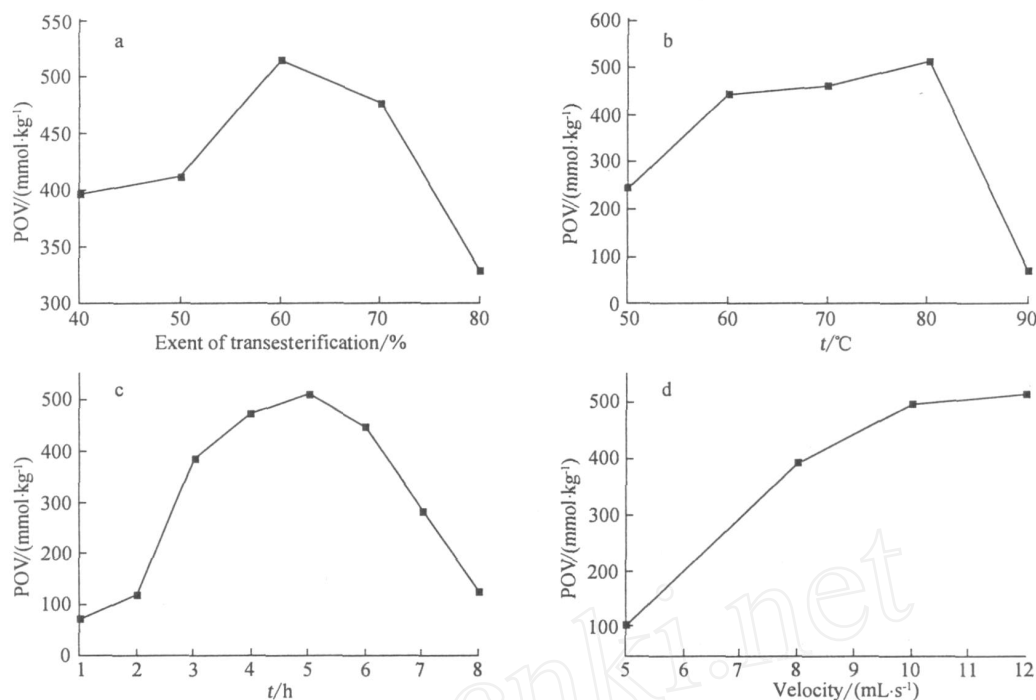


图5 工艺参数的优化

a. 酯交换率;b. 反应温度;c. 反应时间;d. 空气流速

Fig. 5 The optimization of technological parameters

(质量分数)后,游离出的  $\text{Co}_2\text{O}_3$  物种对其覆盖会导致一定程度的失活,但随总钴量的继续增加,活性有所恢复.根据  $\text{H}_2$ -TPR 结果可以推测,界面型  $\text{Co}_3\text{O}_4$  物种在催化循环中具有活化分子氧的优势,能够加速过氧化反应的速控步骤.

通过上述催化剂对亚硫酸化皮革加脂剂的生产工艺进行多相化改造并优化条件后,反应活性明显提高,且催化剂与产物可有效分离.过氧化脂肪酸甲酯经复配后得到的加脂剂成品能够超过一般产品的物化性能指标,耐酸、碱、铬性能良好,有望作为一种清洁化生产技术加以推广应用.

### 参考文献:

- [1] 宋伟,卢义和,官素芝.亚硫酸化混合油脂新工艺的研究[J].河北科技大学学报,2003,24(2):23-26.
- [2] Saravanabhavan S, Thanikaivelan P, Rao J R, et al. Natural leathers from natural materials: progressing toward a new arena in leather processing[J]. Environ Sci Technol, 2004, 38(3): 871-879.
- [3] 李广平.皮革化工材料化学与应用原理[M].北京:中国轻工业出版社,1997.
- [4] Kaitaranta J K. Control of lipid oxidation in fish oil with various antioxidative compounds[J]. J Am Oil Chem Soc,

1992, 69: 810-818.

- [5] Yoon S H, Jung M Y, Min D B. Effects of thermally oxidized triglycerides on the oxidative stability of soybean oil[J]. J Am Oil Chem Soc, 1988, 65: 1652-1656.
- [6] 唐传核,彭志英.酯交换技术及其在油脂工业中的应用[J].中国油脂,2002,27(2):59-62.
- [7] 钟立,王晓光.氧化亚硫酸化菜油的制备及应用研究[J].应用技术研究,1998,5:4-6.
- [8] Mattei V, William T. The use of fish oils for fatliquoring leather[J]. J Am Leather Chemist Assoc, 1959, 54: 555-567.
- [9] 孟明,林培琰,伏羲路.氧化态  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂的结构与反应性能研究.活性及体相、表相结构表征[J].分子催化,2000,14(2):87-92.
- [10] Liu Qian, Wang Lucun, Chen Miao, et al. Dry citrate-precursor synthesized nanocrystalline cobalt oxide as highly active catalyst for total oxidation of propane[J]. Journal of Catalysis, 2009, 263(1): 104-113.
- [11] Haas M J, Scott K M, Marmer W M, et al. In situ alkaline transesterification: an effective method for the production of fatty acid esters from vegetable oils[J]. J Am Oil Chem Soc, 2004, 81: 83-89.
- [12] Eevera T, Rajendran K, Saradha S. Biodiesel production process optimization and characterization to assess the suitability of the product for varied environmental conditions[J]. Renew Energ, 2009, 34: 762-765.

- [13] Dias J M,Alvin Ferraz M C M,Almeida M F. Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality[J]. Fuel,2008,87 (17/18):3572-3578.
- [14] 卢艳杰. 油脂检测技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2004.

## Peroxidation of Unsaturated Fatty Acid Ester Promoted by Supported Cobalt Catalysts

LI Yong-yan, YANG Le-fu\*, ZHANG Guo-yu, LIN Jing, CAI Fan, FANG Wei-ping

(National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols-Ethers-Esters,  
College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract**: Supported Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts were prepared by wet impregnation method and evaluated in peroxidation of unsaturated fatty acid ester by air. Phasic and morphological analysis revealed that an epitaxial Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> species emerged when cobalt component started to deposit on alumina support. The catalytic peroxidation activity rapidly elevated along with the cobalt loading as far as 3% (by mass), while further deposition of cobalt component blocked the active sites of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Compared to Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in free state, the epitaxial Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> species possesses the relative superiority in activation of molecular oxygen as evidenced by H<sub>2</sub>-TPR, thus the rate determinative step of peroxidation is prominently accelerated. By optimization of the operating parameters, a peroxidation level of POV = 546 mmol/kg was obtained. Based on this peroxidation product, a kind of fur fatliquor with extensive sulfitation could be subsequently gained.

**Key words**: catalytic peroxidation; supported cobalt catalyst; fur fatliquor; fatty acid ester