

## K<sub>2</sub>O/Ti-HMS 固体碱催化大豆油制备生物柴油

张守花<sup>1</sup>, 张新海<sup>1</sup>, 张洪浩<sup>2</sup>

(1. 鹤壁职业技术学院, 河南 鹤壁 458030; 2. 许昌学院, 河南 许昌 461000)

**摘 要:**以等体积浸渍法制备了分子筛 Ti-HMS 负载碱金属的固体碱催化剂 K<sub>2</sub>O/Ti-HMS, 在固体碱催化剂 K<sub>2</sub>O/Ti-HMS 作用下, 对大豆油制取生物柴油的工艺进行了优化。考察了反应温度、反应时间、K<sub>2</sub>O 负载量、醇油摩尔比和催化剂用量等因素对该反应的影响。结果表明: 最佳反应条件是反应温度 60℃, 反应时间 3 h, K<sub>2</sub>O 负载量 7 mmol · g<sup>-1</sup>, n(甲醇): n(大豆油) = 16: 1, 催化剂用量为大豆油质量的 3%, 在此条件下酯交换转化率可达 75% 以上。

**关键词:** 固体碱(K<sub>2</sub>O/Ti-HMS); 大豆油; 生物柴油; 酯交换反应; 酯化率

**中图分类号:** TQ645.8

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-9841(2010)06-1043-04

## K<sub>2</sub>O/Ti-HMS Solid Base of Soybean Oil Catalyzed Biodiesel Oil

ZHANG Shou-hua<sup>1</sup>, ZHANG Xin-hai<sup>1</sup>, ZHANG Hong-hao<sup>2</sup>

(1. Hebi Vocational and Technical College, Hebi 458030; 2. Xuchang University, Xuchang 461000, Henan, China)

**Abstract:** The solid base catalysts K<sub>2</sub>O/Ti-HMS was prepared by impregnation method. The technics of transesterification to produce biodiesel from soybean oil catalyzed by solid base catalyst K<sub>2</sub>O/Ti-HMS was studied. The effects of reaction temperature, reaction time, K<sub>2</sub>O load, methanol to oil molar ratio and catalyst dosage were discussed on the reaction. The results showed that the optimal reaction condition was reaction temperature 60℃, reaction time 3 h, K<sub>2</sub>O loading 7 mmol · g<sup>-1</sup>, n(methanol): n(soybean oil) = 16: 1, catalyst amount of soybean oil quality 3% of the ester exchange under these conditions the conversion of more than 75%.

**Key words:** Solid base(K<sub>2</sub>O/Ti-HMS); Soybean oil; Biodiesel; Transesterification; Esterification rate

生物柴油是指以大豆和油菜籽等油料作物、油棕和黄连木等油料林木果实、工程微藻等油料水生植物以及动物油脂、废餐饮油等为原料油通过酯交换工艺制成的可代替石化柴油的再生性柴油燃料<sup>[1]</sup>。生物柴油是清洁的可再生能源, 是典型“绿色能源”, 是最具发展潜力的大宗生物基液体燃料, 大力发展生物柴油对经济可持续发展, 推进能源替代, 减轻环境压力, 控制城市大气污染具有重要的战略意义。

目前制备生物柴油的方法主要有 4 种: 直接混合法、微乳液法、高温热裂解法以及酯交换法, 其中利用油脂和甲醇催化制备生物柴油的酯交换法是目前研究和制备生物柴油的主要方法<sup>[2-3]</sup>。

我国的生物柴油发展较晚, 较为成熟的生产工艺是以酸或碱为催化剂生产生物柴油, 但酸、碱催化剂不易与产物分离, 产物中存在的催化剂必须在反应后进行中和、水洗, 从而产生大量工业废水, 且催化剂不能重复使用, 使生产成本提高, 反应转化率低。为此, 开发环境友好的催化剂以提高反应的转化率成为近年生物柴油的研究热点<sup>[4]</sup>。

该研究以 K<sub>2</sub>O/Ti-HMS 固体碱作为酯交换催化剂, 用于催化大豆油制备生物柴油, 研究了反应温度、反应时间、K<sub>2</sub>O 负载量、醇油摩尔比和催化剂用量等因素对反应的影响。K<sub>2</sub>O/Ti-HMS 固体碱催化剂催化活性较高, 并可简化生物柴油合成的分离过程、省去水洗工序、降低生物柴油生产过程中的环境污染, 因此利用 K<sub>2</sub>O/Ti-HMS 固体碱催化制备生物柴油是近年来研究的方向。

### 1 材料与方法

#### 1.1 试剂与仪器

转基因大豆油, 食用级; 无水甲醇、无水乙醇、十六胺、正硅酸乙酯、钛酸四正丁酯、硝酸钾、氢氧化钠、五水硫酸铜均为分析纯。

SHZ-D(Ⅲ)型循环水式真空泵; SXHW 型电热套; RXL-20/18130 型马弗炉; ZFD-5040 型电热恒温鼓风干燥箱; FA2004 分析天平; VIS-7220 型分光光度计; JJ-1 型定时电搅拌器。

#### 1.2 试验原理

天然油脂和甲醇在催化剂的条件下可以发生

酯交换反应,在油脂与甲醇进行酯交换的反应中,1 mol 油脂与 3 mol 甲醇反应,生成 3 mol 甲酯和 1 mol 甘油,反应后生成的是脂肪酸甲酯和甘油的混合物,单脂肪酸甲酯是生物柴油的主要成分。甘油是黏度很高的物质,而过高黏度的物质燃烧后会发生喷嘴堵塞等问题,所以甘油不适用于作为替代燃料使用,需要在反应后分离出去。

### 1.3 $K_2O/Ti-HMS$ 固体碱催化剂的制备

将 7.23 g 十六胺(HAD)投入由 63 g 去离子水和 32.2 g 乙醇组成的溶液中,在 50℃ 下搅拌溶解形成溶液 A;将 1.02 g 的钛酸丁酯(TBOT)滴入 6 g 异丙醇和 20.8 g 正硅酸乙酯(TEOS)的混合溶液中,搅拌 30 min,形成溶液 B;将溶液 B 缓慢倒入溶液 A 中,搅拌 18 h,过滤,洗涤,在 110℃ 干燥 24 h,最后在 700℃ 焙烧 8 h,样品即为  $Ti-HMS$  [5-6]。

称取一定量的  $KNO_3$ ,放入一个坩埚中加入适量去离子水搅拌使其溶解,然后称取计算好的分子筛放入坩埚中搅拌使其充分混合,浸渍一段时间后,在烘箱中 100℃ 干燥 10 h [7],将烘干的催化剂放入马弗炉中在 700℃ 焙烧 4 h,取出研磨后即制成  $K_2O/Ti-HMS$  固体碱催化剂。

### 1.4 生物柴油的制备及酯化率的测定

将大豆油在电热套上加热,控制温度在 110 ~ 120℃,并不断搅拌,加热 1 h 左右,待冷却后装入锥形瓶中备用。然后取一定量预处理过的大豆油、催化剂和甲醇,准确称量其质量,加入到带有搅拌器、温度计和冷凝管的三颈瓶中,搅拌,在电热套上加热到预定温度,在一定的反应温度、反应时间、 $K_2O$  负载量、醇油摩尔比和催化剂用量的条件下,恒温并强力搅拌使其进行酯交换反应。反应结束后可以看到反应产物明显分层,固体催化剂  $K_2O/Ti-HMS$  沉降于烧瓶底部。将液体抽滤,然后置于分液漏斗中,静置分层,上层溶液呈浅黄色,澄清透明,为生物柴油,下层棕红色液体为甘油 [8]。采用电导滴定法测定大豆油的皂化值 [9],采用铜比色法测定产物中甘油转化率 [10-11]。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应温度对大豆油酯化率的影响

固定大豆油用量为 0.0375 mol,采用  $Ti-HMS$  作催化剂,催化剂用量为 1.00 g,无水甲醇用量为 0.3 mol,反应时间为 1 h 的情况下,研究了反应温度对生物柴油酯化率的影响,结果见图 1。

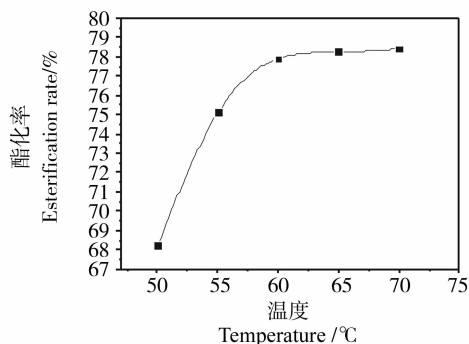


图 1 反应温度对大豆油酯化率的影响

Fig. 1 Effect of temperature on the soybean oil's esterification rate

由图 1 可知,随着温度升高,大豆油的酯化率逐渐增大,这是因为温度的升高使得反应物的活性增大、反应向正反应方向移动,从而导致酯化率的升高;但当温度升高到超过 60℃ 后,酯化率的增加不明显,且甲醇已达到沸点。因此,反应温度以 60℃ 为宜。

### 2.2 反应时间对大豆油酯化率的影响

固定大豆油用量为 0.0375 mol,无水甲醇用量为 0.3 mol,催化剂用量为 1.00 g,60℃ 加热回流,测定不同反应时间的酯化率,结果见图 2。

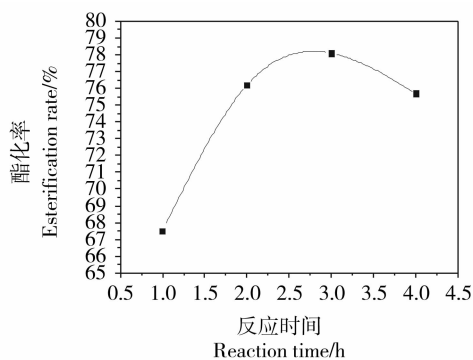


图 2 反应时间对大豆油酯化率的影响

Fig. 2 The effect of time on the soybean oil's esterification rate

酯交换反应难易程度因油脂种类不同而异。催化剂的种类对反应时间也有影响。用氢氧化钠作催化剂进行酯交换反应时,时间只需要 1 h。该文采用自制固体碱催化剂,反应时间有所延长,主要是因为非均相催化反应中,活性中心与反应物之间接触的速度没有均相反应快 [12],但也不是时间越长越好,由图 2 可知,随着时间的延长,酯化率提高,当反应时间为 3.0 h 时,已基本完成了酯交换过程,酯化率可达 78.68%;继续延长反应时间,酯化率下降。在反应中存在副反应不仅使产物中甲酯含量

降低,而且会使得产物的燃料性质下降,因此应当避免副反应的发生。当反应时间延长后,不仅对于生物柴油的甲酯含量没有提高作用,而且会引起副反应。因此,反应时间以 3 h 为宜。

### 2.3 K<sub>2</sub>O 负载量对大豆油酯化率的影响

固定大豆油用量为 0.0375 mol,无水甲醇用量为 0.3 mol,催化剂用量为 1.00 g,60℃ 加热回流,反应时间 3 h,测定 K<sub>2</sub>O/Ti-HMS 固体碱催化剂中不同 K<sub>2</sub>O 负载量对酯化率的影响,结果见图 3。

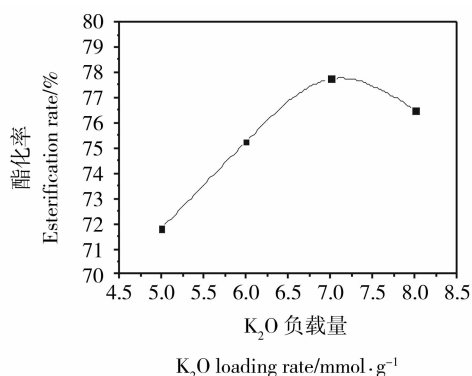


图3 K<sub>2</sub>O 负载量对大豆油酯化率的影响

Fig.3 The mass effect of K<sub>2</sub>O loading on the soybean oil's esterification rate

由图 3 可知,随着 K<sub>2</sub>O 负载量的增加,酯化率提高,当 K<sub>2</sub>O 负载量为 7 mmol $\cdot$ g<sup>-1</sup>时,酯化率达到 77.73%;继续增加 K<sub>2</sub>O 负载量,酯化率下降。因此适宜的 K<sub>2</sub>O 负载量为 7 mmol $\cdot$ g<sup>-1</sup>。高负载量下反应速度的降低原因可能在于过量的 K<sub>2</sub>O 在载体 HMS 孔道内聚集,从而影响反应物和产物的扩散速度,降低了催化剂的活性。低负载量的较低活性则是由于载体表面上 K<sub>2</sub>O 未能充分覆盖 HMS 载体表面,催化剂存在过多的无活性位的空白区域,因而催化剂效率相对较低<sup>[13]</sup>。

### 2.4 醇油摩尔比对大豆油酯化率的影响

固定大豆油用量为 0.0375 mol,催化剂用量为 1.00 g,60℃ 加热回流,反应时间 3 h,改变醇油摩尔比进行试验,结果见图 4。

由图 4 可知,随着甲醇油脂摩尔比的提高,生物柴油的酯化率也迅速提高,在甲醇与油脂的摩尔比为 20:1 时生物柴油的酯化率最大,但是在产品的后处理中还须蒸出更多的甲醇,使试验步骤更复杂,并且与 16:1 时相比生物柴油的酯化率并没有提高太多。根据化学平衡原理,采用过量的甲醇可以推动反应朝正反应方向进行,从而增大甘油三酸酯的酯化率,提高生物柴油的酯化率。但甲醇浓度

增加到一定程度时,对于反应所起的推动作用越来越小,使溶液极性增大,导致 S<sub>N</sub>2 型亲核取代反应速度减慢,使得生物柴油酯化率增加不明显<sup>[14]</sup>。综合经济因素考虑,适宜的醇油摩尔比为 16:1。

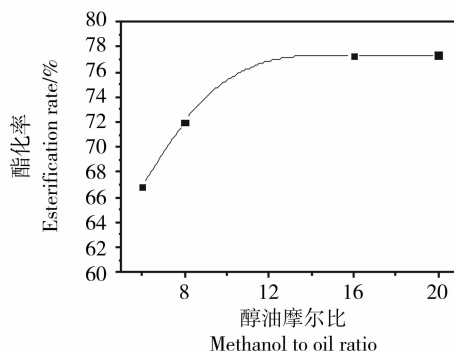


图4 醇油摩尔比对大豆油酯化率的影响

Fig.4 Impact of tatio of methanol to oil on soybean oil's esterification rate

### 2.5 催化剂用量对大豆油酯化率的影响

固定大豆油用量为 0.0375 mol,无水甲醇用量为 0.3 mol,60℃ 加热回流,反应时间 3 h,改变催化剂与大豆油重量的比值进行试验,结果见图 5。

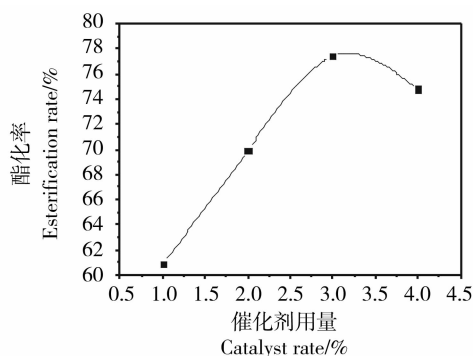


图5 酯化率催化剂用量对大豆油酯化率的影响

Fig.5 The mass effect of catalyst on the soybean oil's esterification rate

由图 5 可知,随着催化剂用量的加大,酯化率提高,当催化剂为 3% 时,酯化率可达 77.41%;继续增加催化剂用量,酯化率下降。这是因为甲醇呈现极弱的酸性,其电离常数很小,因此在催化剂浓度达到 3% 后,甲醇的离解已趋于饱和,继续增加催化剂的浓度不仅不会增加甲醇的离解和活性亲核试剂的甲氧基浓度,而且会因为碱性催化剂的浓度升高,导致副反应——皂化反应的发生<sup>[15]</sup>。因此适宜的催化剂用量为 3%。

### 2.6 优化工艺条件的验证

固定大豆油用量为 0.0375 mol,无水甲醇用量为 0.3 mol,催化剂用量为 1.00 g,60℃ 加热回流,反

应时间 3 h, 平行做 3 次试验, 结果见图 6。

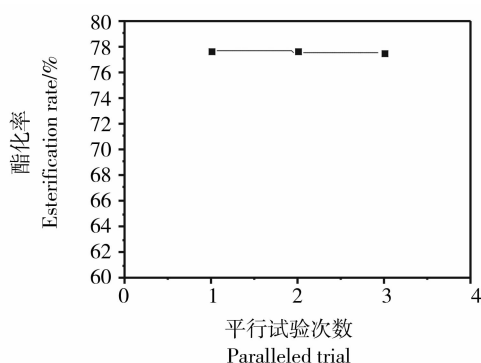


图 6 优化工艺条件的平行实验

Fig. 6 Optimum conditions of parallel experiments

由图 6 可知, 该条件重复 3 次, 酯化率变化不明显, 因此该条件为优化条件。

### 3 结论

以  $K_2O/Ti-HMS$  固体碱作催化剂, 以大豆油作原料, 经过酯交换成功地制取了生物柴油, 证明了  $K_2O/Ti-HMS$  固体碱具有很好的酯交换活性, 可以用于生物柴油的制备, 且催化剂易于与产物分离, 可以减少三废的排放, 绿色环保, 是一种简便、经济、适用的方法。

### 参考文献

- [1] 宋吉彬, 银建中, 张礼鸣, 等. 生物柴油制备技术研究进展[J]. 化工技术与开发, 2007, 36(9): 22-27, 46. (Song J B, Yin J Z, Zhang L M, et al. Research development on biodiesel production methods[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2007, 36(9): 22-27, 46.)
- [2] 惠泉, 曹雪莲. 生物柴油合成催化剂的研究进展[J]. 化学工业与工程技术, 2007, 28(6): 19-22. (Hui Q, Cao X L. Research progress on catalysts for synthesizing biodiesel[J]. Journal of Chemical Industry & Engineering, 2007, 28(6): 19-22.)
- [3] 陈正中, 邹立壮, 郭瑾, 等. 生物柴油的研究现状[J]. 化学工程师, 2007, 145(10): 34-36. (Chen Z Z, Zou L Z, Guo J, et al. Research progress of biodiesel[J]. Chemical Engineer, 2007, 145(10): 34-36.)
- [4] 罗淑文, 陈彤, 童东绅, 等. 杂原子介孔分子筛 Me-HMS 催化酯交换合成碳酸二苯酯[J]. 催化学报, 2007, 28(11): 937-939. (Luo S W, Chen T, Tong D K, et al. Synthesis of diphenyl carbonate via transesterification catalyzed by HMS mesoporous molecular sieves containing heteroelements[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2007, 28(11): 937-939.)
- [5] 许慎敏, 陈慧, 宋子兰, 等.  $K_2O/MCM-41$  在大豆油酯交换反应中的应用[J]. 工业催化, 2008, 16(10): 110-112. (Xu S M, Chen H, Song Z L, et al. Application of  $K_2O/MCM-41$  in transesterification of soybean oil[J]. Industrial Catalysis, 2008, 16(10): 110-112.)
- [6] 乔亏, 张富民, 潘多丽, 等. 高钛 Ti-MCM-41 分子筛的合成、表征与催化氧化性能考察[J]. 无机化学学报, 2008, 24(5): 748-754. (Qiao K, Zhang F M, Pan D L, et al. Synthesis, characterization and catalytic oxidation performance of high ti-containing Ti-MCM-41 molecular sieves[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2008, 24(5): 748-754.)
- [7] 许慎敏, 陈慧, 梁宝臣.  $Na_2O/MCM-41$  固体碱催化的废油脂酯交换反应研究[J]. 天津理工大学学报, 2008, 24(2): 5-7. (Xu S M, Chen H, Liang B C. Transesterification reaction of waste oil catalyzed by solid base  $Na_2O/MCM-41$ [J]. Journal of Tianjin University of Technology, 2008, 24(2): 5-7.)
- [8] 金付强, 张建春, 杨儒, 等. 大麻籽油合成生物柴油[J]. 应用化学, 2007, 24(1): 100-104. (Jin F Q, Zhang J C, Yang R, et al. Preparation of biodiesel with hemp seed oil[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2007, 24(1): 100-104.)
- [9] 王怀智, 吴苏喜. 电导滴定法测定深色油脂皂化值的研究[J]. 粮食科技与经济, 2001(1): 46-47. (Wang L Z, Wu S X. Conductivity titration brunet grease saponification value[J]. Grain Science and Technology and Economy, 2001(1): 46-47.)
- [10] 阎杰, 丘泰球. 甘油铜比色法测定甘油含量的研究[J]. 中国油脂, 2004, 29(1): 40-43. (Yan J, Qiu T Q. Determination of glycerol by cupric glycerinate colorimetry[J]. China Oils and Fats, 2004, 29(1): 40-43.)
- [11] 颜姝丽, 鲁厚芳, 姜利寒, 等. 固体碱催化剂用于油脂甲醇酯交换反应制备生物柴油[J]. 化工学报, 2007, 58(10): 2506-2512. (Yan S L, Lu H F, Jiang L H, et al. Solid base catalysts for transesterification of oil with methanol to produce biodiesel[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2007, 58(10): 2506-2512.)
- [12] 佟韶辉, 韩向东, 李哲. 以废食用油为原料的生物柴油研制[J]. 辽宁化工, 2007, 36(8): 526-528. (Tong S H, Han X D, Li Z. Development of biodiesel from waste cooking oil[J]. Liaoning Chemical Industry, 2007, 36(8): 526-528.)
- [13] 周春晖, 李春生, 葛忠华, 等.  $InCl_3/HMS$  中孔固体酸烷基化催化剂的制备和表征[J]. 复旦学报(自然科学版), 2003, 42(3): 270-273, 279. (Zhou C H, Li C S, Ge Z H, et al. Preparation and characterization of mesoporous solid acid  $InCl_3/HMS$  alkylation catalysts[J]. Journal of Fudan University (Natural Science), 2003, 42(3): 270-273, 279.)
- [14] 崔士贞, 刘纯山. 固体碱催化大豆油酯交换反应的研究[J]. 工业催化, 2005, 13(7): 32-35. (Cui S Z, Liu C S. Study on ester-exchange reaction of soybean oil catalyzed by solid base[J]. Industrial catalysis, 2005, 13(7): 32-35.)
- [15] 陈文, 王存文, 张圣利. 碱催化酯交换法制备生物柴油的研究[J]. 化学与生物工程, 2007, 24(1): 38-40. (Chen W, Wang C W, Zhang S L. Synthesis of biodiesel via base catalytic transesterification[J]. Chemistry & Bioengineer, 2007, 24(1): 38-40.)