

新型固体碱催化大豆油制备生物柴油的工艺研究

黄艳芹

(新乡学院 化学与化工学院,河南 新乡 453003)

摘要:制备了新型固体碱催化剂 $\text{KNO}_3/\text{AISBA-15}$,并以此催化大豆油与甲醇酯交换反应制备生物柴油,对其工艺条件进行了优化。结果表明:醇油物质的量比为 12:1,催化剂用量为大豆油质量的 3%,反应温度 65°C ,反应时间 4 h,生物柴油的产率可达 81% 以上。该催化剂对酯交换制备生物柴油具有较高的催化活性和良好的重复使用性。

关键词:新型固体碱催化剂;大豆油;生物柴油;酯交换反应;产率

中图分类号:TQ645.1

文献标识码:A

文章编号:1000-9841(2011)04-0668-04

Preparation of Biodiesel from Soybean Oil Catalyzed by New Solid Basic Catalyst

HUANG Yan-qin

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Xinxiang University, Xinxiang 453003, Henan, China)

Abstract: New solid basic catalyst $\text{KNO}_3/\text{AISBA-15}$ was prepared. The transesterification of soybean oil and methanol to biodiesel catalyzed by $\text{KNO}_3/\text{AISBA-15}$ was studied. Optimization of processing parameters for biodiesel from soybean oil was researched. The results showed that the optimum reaction conditions were as following: molar ratio between methanol and soybean oil 12:1, mass ratio of catalyst to soybean oil weight 3%, reaction temperature 65°C , reaction time 4 h. The yield of biodiesel reached 81% under the optimum reaction conditions. The catalyst for transesterification of biodiesel has higher catalytic activity and good reusability.

Key words: New solid basic catalyst; Soybean oil; Biodiesel; Transesterification; Yield

能源危机和环境污染等已经严重影响到人类的生存,寻找合适的替代燃料已刻不容缓。生物柴油因为具有清洁、可再生、应用方便、使用安全、经济性好等优点,作为柴油机的代用燃料正受到越来越多的关注。生物柴油主要是通过动植物油脂与甲醇的酯交换反应制备的,酯交换法主要有均相酸碱催化法、固体酸碱催化法、酶催化法和超临界法。超临界法反应迅速,不需要催化剂,油脂转化率高,但需要在高温高压下完成,对反应设备要求高,生产成本低。酶催化法反应条件温和,脂肪酶选择性好,催化活力高,但价格昂贵,使用量大,成本太高。均相酸碱催化法反应迅速,转化率高,但后续的分

离过程复杂,产生大量的废酸、废碱,对环境污染严重。非均相催化法可以较好地解决催化剂与产物分离的问题,还可以减少环境污染,催化剂可以循环使用^[1-3]。负载型固体碱催化剂由于比表面积大,碱强度高,机械强度高,在油脂的酯交换反应制备生物柴油的应用中备受关注。SBA-15 分子筛具

有较大的比表面积、孔容和孔径,是一种良好的催化剂载体。多种以 SBA-15 为载体的固体碱催化剂已用于催化酯交换反应制备生物柴油^[4-6]。为提高 SBA-15 的稳定性,该文以改性 SBA-15 为载体制得新型固体碱催化剂 $\text{KNO}_3/\text{AISBA-15}$,并以此催化大豆油酯交换反应制备生物柴油,研究其影响因素,优化其工艺条件。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

大豆油,市售食用级;P123(聚乙二醇-聚丙三醇-聚乙二醇即 $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, $M_n = 5800$)、硅酸乙酯(TEOS)、 KNO_3 、十六烷基三甲基溴化铵、NaOH 等试剂均为分析纯。

F4-200 晶化釜,DF-101B 型恒温加热磁力搅拌器,BT-224S 电子天平,250 mL 三口圆底烧瓶,KQ-250B 超声波发生器,RE-52A 旋转蒸发器。

收稿日期:2011-05-08

基金项目:河南省重点科技攻关资助项目(092102310184);河南省自然科学基金资助项目(2008C480002)。

作者简介:黄艳芹(1966-),女,副教授,硕士,主要从事应用化学研究。E-mail: hyq200405@sohu.com。

1.2 催化剂的制备

AlSBA-15 的合成根据李永昕等^[7]的方法进行。以 P123 为模板剂,硅酸乙酯为硅源,以异丙醇铝为铝源,在强酸性和水热条件下合成 AlSBA-15。即取一定量的 P123,按照物质的量比为 $n(\text{P123}):n(\text{SiO}_2):n(\text{HCl}):n(\text{H}_2\text{O}) = 1:60:80:9666$ 加入一定量的 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸中,逐渐滴加一定量的硅酸乙酯和异丙醇铝,40℃ 下连续搅拌 24 h,将所得混合液移入带有聚四氟乙烯内衬的晶化釜中,120℃ 下反应 72 h,过滤、洗涤至中性,100℃ 下干燥 3 h,550℃ 下焙烧 6 h,即得载体 AlSBA-15。

$\text{KNO}_3/\text{AlSBA-15}$ 的制备。将一定量的 KNO_3 溶解到一定量的去离子水中,采用等体积浸渍法加入一定量的自制的 AlSBA-15 载体,固载 12 h,110℃ 下干燥 3 h,500℃ 下焙烧 5 h,即得 $\text{KNO}_3/\text{AlSBA-15}$ 催化剂样品。

1.3 生物柴油的制备

将一定物质的量比的大豆油和甲醇加入装有冷凝管的圆底烧瓶中,加热至反应温度,保持搅拌和回流状态,加入一定量的固体碱催化剂,反应一定时间。反应结束后,减压抽滤回收催化剂。将滤液移入旋转蒸发器中,蒸发回收过量的甲醇,再将溶液转入分液漏斗中静置分层,上层呈浅黄色,澄清透明,为产品生物柴油,下层为甘油。计算生物柴油的产率。

$$\eta = \frac{\text{生物柴油实际产量}}{\text{生物柴油理论产量}} \times 100\%$$

$$= \frac{\text{生物柴油实际产量}}{\text{大豆油加入质量}} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 不同催化剂的活性比较

分别采用 2 种不同的催化剂 $\text{KNO}_3/\text{SBA-15}$ 和 $\text{KNO}_3/\text{AlSBA-15}$,在醇油物质的量比为 12:1,反应温度 65℃,催化剂用量为大豆油质量的 3% 的条件下反应 4 h,考察不同催化剂的活性。由图 1 可见,经铝改性后的分子筛载体所制得的催化剂具有较高的活性。这是因为铝的加入降低了纯硅分子筛的酸性,提高了分子筛的热稳定性和耐碱性,减少了催化剂制备过程中孔道结构的塌陷,所以提高了催化剂的活性。

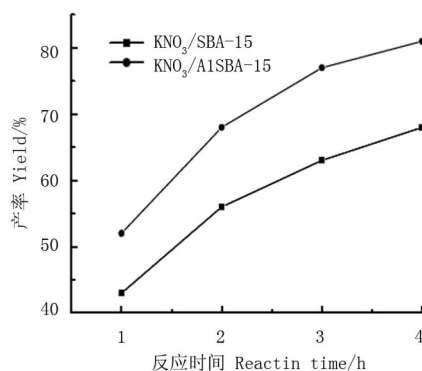


图1 不同催化剂的活性比较

Fig. 1 Comparison of activity of different catalyst

2.2 催化剂用量对生物柴油产率的影响

在醇油物质的量比为 12:1,反应温度 65℃,采用 $\text{KNO}_3/\text{AlSBA-15}$ 催化酯交换反应 4 h,考察不同催化剂用量对生物柴油产率的影响。由图 2 可见,随着催化剂用量的增加,反应活性位增多,产率不断增加,当催化剂加入量超过大豆油质量的 3% 时,产率增加不明显。同时考虑,催化剂用量过大,成本增加,还可能导致一些副反应的发生。所以选择催化剂用量为大豆油质量的 3% 合适。

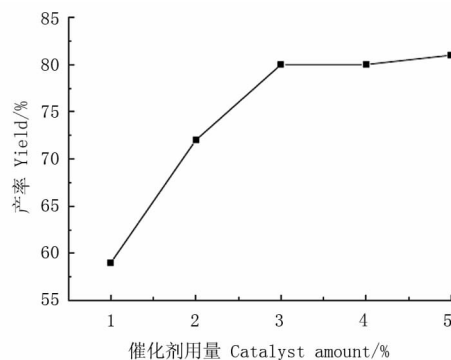


图2 催化剂用量对生物柴油产率的影响

Fig.2 The effects of catalyst amount on yield of biodiesel

2.3 醇油物质的量比对生物柴油产率的影响

酯交换反应为:甘油三酯 + 3ROH = 3RCOOR' + 甘油,该反应为可逆反应,加大甲醇用量,可以提高甘油三酯的转化率,从而提高脂肪酸甲酯的生成量,即提高生物柴油的产率。所以通常采用过量甲醇反应。控制反应温度 65℃,催化剂用量为大豆油质量的 3%,采用 $\text{KNO}_3/\text{AlSBA-15}$ 催化酯交换反应 4 h,考察不同醇油物质的量比对生物柴油产率的影响。由图 3 可见,随着甲醇用量的增加,生物柴油的产率不断增加,当醇油物质的量比大于 12:1 时,

产物产率变化缓慢。而且甲醇用量过大时,给反应后的分离增加了困难,同时增加了甲醇回收成本。所以选择醇油物质的量比为 12:1 为宜。

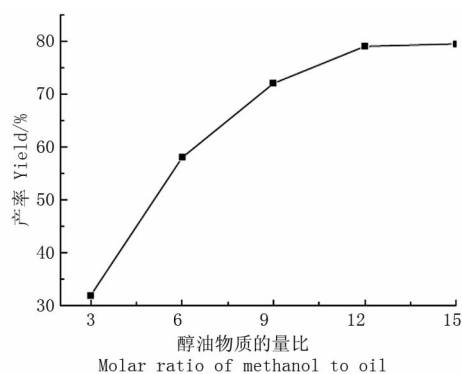


图3 醇油物质的量比对生物柴油产率的影响

Fig.3 The effects of molar ratio of methanol to oil on yield of biodiesel

2.4 反应温度对生物柴油产率的影响

在醇油物质的量比为 12:1,催化剂用量为大豆油质量的 3%,采用 $\text{KNO}_3/\text{AISBA-15}$ 催化酯交换反应 4 h,考察反应温度对生物柴油产率的影响。由图 4 可见,随着反应温度的升高,生物柴油产率快速增加,当温度超过 65℃时,由于甲醇大量气化,反应体系中甲醇减少,所以产物产率有所下降。同时考虑能耗影响,选择最佳反应温度为 65℃。

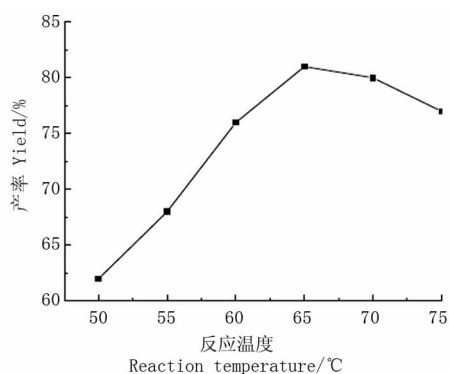


图4 反应温度对生物柴油产率的影响

Fig.4 The effects of reaction temperature on yield of biodiesel

2.5 反应时间对生物柴油产率的影响

在醇油物质的量比为 12:1,催化剂用量为大豆油质量的 3%,反应温度 65℃,采用 $\text{KNO}_3/\text{AISBA-15}$ 催化酯交换反应,考察反应时间对生物柴油产率的影响。由图 5 可见,随着反应时间延长,生物柴油产率不断增加,当反应时间超过 4 h 时,产率增加不

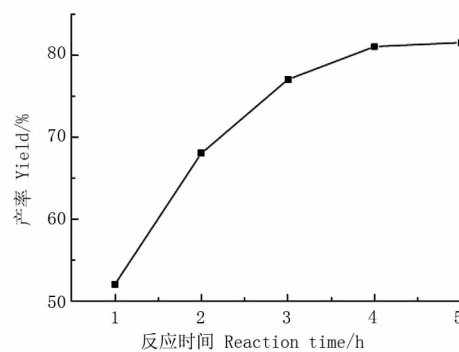


图5 反应时间对生物柴油产率的影响

Fig.5 The effects of reaction time on yield of biodiesel

明显,说明此时反应已接近平衡。所以选择反应时间为 4 h。

2.6 催化剂的重复使用性

在醇油物质的量比为 12:1,催化剂用量为大豆油质量的 3%,反应温度 65℃,采用 $\text{KNO}_3/\text{AISBA-15}$ 催化酯交换反应 4 h,将每次使用后的催化剂,经分离、洗涤、干燥等处理后重新使用,考察催化剂的重复使用性。由图 6 可见,催化剂重复使用 4 次,生物柴油产率变化不大,即催化剂活性变化不明显,这说明催化剂具有较高的稳定性,其重复使用性较好。

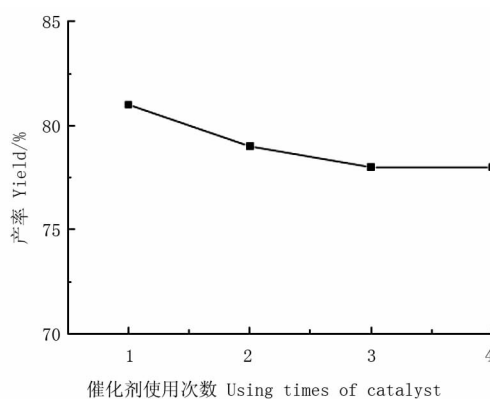


图6 催化剂的重复使用性

Fig.6 Reusability of catalyst

2.7 产品性能检测

对实验产品的主要性能进行检测,并与标准柴油进行比较。由表 1 可知,该产品的主要性能指标能够满足生物柴油标准,所以可以作为石化柴油的替代品使用。

表 1 产品性能及比较

Table 1 Comparison and main performance of biodiesel product

项目 Item	测定值 Measured value	德国生物柴油标准 German biodiesel standards
密度 Density (20℃)/g·cm ⁻³	0.882	0.875~0.9
粘度 Viscosity (40℃)/mm ² ·s ⁻¹	4.32	3.5~5.0
闪点(闭口杯)Flash point(closed cup)/℃	162	≥110
十六烷值 Cetane number	61	≥49
铜片腐蚀 Copper corrosion	1 级	1 级
水分含量 Water content/mg·kg ⁻¹	205	≤300

3 结 论

制备了新型固体碱催化剂 KNO₃/AISBA-15,用其催化大豆油和甲醇酯交换反应制备生物柴油,产率达到 81% 以上,说明该催化剂具有较高的活性。制备生物柴油的工艺条件为:醇油物质的量比为 12:1,催化剂用量为大豆油质量的 3%,反应温度 65℃,反应时间 4 h。该催化剂具有较高的稳定性,其重复使用性较好。

参考文献

[1] 鞠庆华,曾昌凤,郭卫军,等.酯交换法制备生物柴油的研究进展[J].化工进展,2004,23(10):1053-1057. (Ju Q H,Zeng C F,Guo W J,et al. Review on production of biodiesel via the transesterification method[J]. Chemical Industry and Engineering Progress,2004,23(10):1053-1057.)

[2] 黄艳芹. 餐饮废油催化转化制取生物柴油研究[J]. 新乡学院学报:自然科学版,2008,25(4):30-32. (Huang Y Q. Study on production of biodiesel by waste oil of restaurant catalytic transformation[J]. Journal of Xinxiang University: Natural Science Edition,2008,25(4):30-32.)

[3] 张怀渊,宋元达. 酯交换反应在制备生物柴油上的应用[J]. 中国工程科学,2010,12(1):24-29. (Zhang H Y,Song Y D. Appli-

cation of transesterification for the production of biodiesel[J]. Engineering Sciences,2010,12(1):24-29.)

[4] 白海鑫,刘小花,王喜云,等. SBA-15 负载 MgO 催化大豆油与甲醇酯交换反应制备生物柴油的研究[J]. 河南农业大学学报,2010,144(6):656-659. (Bai H X,Liu X H,Wang X Y,et al. Study on catalyzing transesterification of soybean oil with methanol for biodiesel using supported MgO on SBA-1[J]. Journal of Henan Agricultural University,2010,144(6):656-659.)

[5] 郭伟,韩秀丽,马晓建. 制备生物柴油的固体碱催化剂研究进展[J]. 化工技术与开发,2008,37(4):20-24. (Guo W,Han X L,Ma X J. Research advancement of solid basic catalysts for biodiesel production[J]. Technology & Development of Chemical Industry,2008,37(4):20-24.)

[6] 张守花,张新海,张洪浩. K₂O/Ti-HMS 固体碱催化大豆油制备生物柴油[J]. 大豆科学,2010,29(6):1043-1046. (Zhang S H,Zhang X H,Zhang H H. K₂O/Ti-HMS solid base of soybean oil catalyzed biodiesel oil [J]. Soybean Science, 2010, 29 (6): 1043-1046.)

[7] 李永昕,唐璇,马清祥,等. KNO₃/AISBA-15 分子筛催化合成碳酸二丙酯的研究[J]. 分子催化,2006,20(2):125-130. (Li Y X,Tang X, Ma Q X, et al. Synthesis of dipropyl carbonate from dimethyl carbonate and propanol catalyzed by KNO₃/AISBA-15 [J]. Journal of Molecular Catalysis (China), 2006, 20 (2): 125-130.)