

固体碱 KF/CuAl-LDOs 催化制备生物柴油工艺的研究

张秋云, 吴祖志, 王译婕, 张 慧, 钟 蕾, 周开志, 马培华

(贵州大学 化学与化工学院化学系, 贵州 贵阳 550025)

摘要: 采用共沉淀法合成铜铝水滑石, 并以此为载体负载氟化钾(KF)制备了负载型铜铝水滑石催化剂(KF/CuAl-LDOs), 用于大豆油酯交换制备生物柴油。考察了铜铝摩尔比、催化剂用量、KF负载量、醇油摩尔比、反应温度和反应时间等因素对该反应的影响, 通过正交试验得到了反应的最佳条件: 铜-铝摩尔比为 3:1, 催化剂用量为 3%, KF 负载量为 40%, 醇油摩尔比 9:1, 反应温度为 70℃, 反应时间 1 h, 此工艺条件下制备的生物柴油产率可达 97.4%。

关键词: 固体碱; 大豆; 酯交换; 生物柴油

中图分类号: TQ645.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-9841(2011)05-0861-04

Synthesis of Biodiesel by KF/CuAl-LDOs Solid Base

ZHANG Qiu-yun, WU Zu-zhi, WANG Yi-jie, ZHANG Hui, ZHONG Lei, ZHOU Kai-zhi, MA Pei-hua

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, Guizhou, China)

Abstract: Cu-Al hydrotalcite was prepared by conventional co-precipitate method, and then loaded various amounts of KF on it as catalysts. The series of catalysts were used to synthesize biodiesel by the transesterification of soybean oil with methanol. The molar ratio of Cu-Al, catalyst dosage, KF load, methanol to oil molar ratio, reaction temperature and time in the reaction process were studied. The results showed that the optimal conditions of transesterification were as follows: molar ratio of Cu-Al with 3:1, the amount of catalyst with 3%, the load of KF with 40%, the ratio of alcohol and oil with 9:1, reacted at 70℃ for 1 h, the biodiesel yield up to 97.4%.

Key words: Solid base; Soybean; Transesterification; Biodiesel

生物柴油(biodiesel)即高级脂肪酸甲酯,简称“FAME”,是一种清洁型可再生能源,它可以由植物油、动物油和废食用油等为原料,经酯交换反应制成。目前,生物柴油的制备多采用固体碱催化剂(如 $K_2O/Ti-HMSN^{[1]}$ 、 $NaOH/膨润土^{[2]}$ 、 $Na_3PO_4/MgO^{[3]}$ 等),此工艺具有催化活性高,反应条件温和,催化剂易回收,不产生废液,有利于工业上连续操作等优点。

水滑石是一种具有层状结构的阴离子粘土,经高温煅烧后得到的双金属氧化物具有表面积较高、孔径较大及碱性较强等优点^[4],常作为载体用于催化制备生物柴油^[5-6],但关于铜铝水滑石作为载体制备双金属氧化物固体碱制备生物柴油的研究鲜有报道。该文采用共沉淀法制备了铜铝水滑石作为载体,以氟化钾为活性组分,经高温煅烧得到了催化活性较高的负载型铜铝双金属氧化物固体碱,并将其使用于酯交换制备生物柴油,系统地考察了各种因素对生物柴油产率的影响,优化了催化工艺,为生物柴油的发展提供了理论和技术参考。

1 材料与amp;方法

1.1 主要原料及仪器

大豆油(含水量为 0.15%),食用级;甲醇(重庆茂业化学试剂有限公司)、二水氟化钾(成都市科龙化工试剂厂)、九水硝酸铝(夏县运力化工有限公司)、三水硝酸铜(天津市福晨化学试剂厂)、碳酸钠(重庆川江化学试剂厂)、氢氧化钠(成都金山化学试剂有限公司)均为分析纯。

DF-101B 集热式恒温加热磁力搅拌器(浙江省乐清市乐成电器厂),Sartorius 分析天平(北京赛多利斯天平有限公司),RE-25A 型旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂),75 型箱式电阻炉(天津市泰斯特仪器有限公司)。

1.2 试验设计

1.2.1 催化剂的制备 参照朱玲等^[7]采用共沉淀法制备铜-铝水滑石,取 14.4960 g $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 及 7.5026 g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 配制成 A 混合溶液

收稿日期:2011-05-11

基金项目:贵州大学创新实验区建设资助项目;国家大学生创新性实验计划资助项目(091065728)。

第一作者简介:张秋云(1989-),男,学士,研究方向为新能源的开发。

通讯作者:马培华(1963-),男,教授,从事有机合成及新能源方面的研究。E-mail:sci.phma@gzu.edu.cn。

80 mL。将 6.4 g NaOH 和 4.2396 g Na₂CO₃ 配制 80 mL 溶液 B。将 A 溶液和 B 溶液在室温下同时滴加到 80 mL 的蒸馏水中,滴加过程中保持溶液 pH 值为 10 ± 0.5,剧烈搅拌,滴完继续搅拌 1 h,洗涤,抽滤,干燥,制得载体铜-铝水滑石(记为 CuAl-HTLs),放入干燥器中备用。在圆底烧瓶中加入 100 mL 乙醇,加入 3.9 g KF 及 6 g CuAl-HTLs,搅拌 1 h,浓缩乙醇,将固体烘干后放入马弗炉中 500℃ 焙烧 4 h,即制得负载 KF 的铜铝双金属氧化物固体碱,记为 KF/CuAl-LDOs。

1.2.2 酯交换反应 在圆底三口烧瓶中,加入 27.2 mL 的大豆油和甲醇的混合溶液,0.52 g KF/CuAl-LDOs 固体碱催化剂,在 70℃ 下搅拌回流 1 h,反应结束后,减压抽滤、回收催化剂,将滤液静置分层,下层为甘油,上层减压浓缩,回收过量甲醇,即得亮黄色透明的生物柴油。

1.2.3 产率的计算方法 测定原料油的酸价(SN/T0801.19-1999)和皂化价(GB5534-85),根据皂化价的定义可得大豆油的平均分子量的计算公式为^[8]:

$$M = \frac{56.1 \times 3}{(\text{皂化价} - \text{酸价}) \times 10^{-3}}$$

式中 M-大豆油的平均分子质量,56.1-氢氧化钠摩尔质量。经测定,大豆油的酸值为 0.14 mg (KOH) · g⁻¹,皂化价为 192.61 mg (KOH) · g⁻¹,故大豆油的平均分子量为 874 g · mol⁻¹。

由于大豆油平均分子量较大,与 3 mol 生物柴油分子量之差可忽略不计,理论上生物柴油的质量约等于大豆油的起始质量。因此,其计算公式如下:

$$\text{生物柴油产率} = \frac{\text{生物柴油质量}}{\text{原油质量}} \times 100\%$$

1.2.4 最佳工艺条件的确定 在反应温度很低时,催化剂活性较低,导致生物柴油产率降低;随着反应温度升高,生物柴油产率也随之提高。因此,分别考察了在 40、50、60、70℃ 条件下生物柴油的产率,确定反应的最佳温度,在此基础上,进一步考察了反应时间对生物柴油的影响。

在预实验的基础上,将催化剂用量、醇油摩尔比、催化剂配比及氟化钾负载量作为影响酯交换反应的 4 个因素,设计了 L₉(3⁴) 四因素三水平的正交试验,并对选出的最优方案进行了验证试验。正交试验因素及水平见表 1。

2 结果与分析

2.1 制备生物柴油反应温度及时间的确定

经在 40、50、60、70℃ 条件下对生物柴油产率的

考察,结果显示,反应温度为 70℃ 时,生物柴油产率最高,达到了 97.4%。考虑到反应体系中甲醇沸点较低,当温度超过了甲醇的沸点后,反应体系中大量的甲醇挥发至气相,导致液相中甲醇的浓度降低,会降低反应的产率,因此反应温度选在 70℃,在此基础上又研究了反应时间对生物柴油产率的影响,结果反应时间为 20、40、60 和 80 min 时的柴油产率分别为 75.1%、89.2%、97.4% 和 97.6%。由此可知,随着反应时间的延长,生物柴油产率逐渐提高,在 20~60 min 内,产率迅速增高,60 min 后生物柴油产率趋于稳定,反应体系达到了动力学平衡状态。故选择最佳反应时间为 1 h。

表 1 正交试验因素水平表

Table 1 Levels and factors of the orthogonal text

| 水平 Level | 因素 Factors | | | |
|-------------|-----------------------------------|-------------------------------------|--|--------------------------|
| | A 催化剂用量 Catalyst usage/% | B n(醇)/n(油) n(Alcohol)/n(Oil) | C Cu:Al/摩尔比 Molar ratio of Cu to Al | D KF 负载量 KF load/% |
| 1 | 2 | 6:1 | 1:1 | 20 |
| 2 | 3 | 9:1 | 2:1 | 30 |
| 3 | 4 | 12:1 | 3:1 | 40 |

2.2 正交试验

采用正交试验探求固体碱 KF/CuAl-LDOs 催化大豆油制备生物柴油的最佳工艺,结果见表 2。铜-铝摩尔比对生物柴油产率的影响最为显著,这可能是由于不同铜铝摩尔比条件下制备的水滑石结构不同,导致了最终催化效率具有显著的差异;催化剂用量对生物柴油产率的影响仅次于铜-铝摩尔比,催化剂用量过少,会导致反应不完全,生物柴油产率不高,但当催化剂用量增加到 4% 时,产率有下降的趋势,这可能是由于催化剂用量过多,易吸附产品,且反应中会形成凝胶,分离产品时会有所损失,导致产率的降低;试验中醇油摩尔比及 KF 负载量数列的数据波动不大,对生物柴油产率影响较小。随醇油摩尔比的增大,产率呈现先增大后减小的趋势,这可能是由于甲醇浓度过大,导致了反应体系中大豆油浓度及催化剂的相对含量降低,导致产率降低,同时甲醇过多会增加甲醇的回收费用。

综合考虑各因素,确定了优选试验方案为 A₂B₂C₃D₃,即铜铝摩尔比为 3:1、催化剂用量 3%、KF 负载量 40%、醇油摩尔比 9:1。

表 2 正交试验结果
Table 2 Orthogonal text result

| 试验号 Test No. | 因素 Factors | | | | 生物柴油产率/% Biodiesel yield |
|------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|---|--------------------------|-----------------------------|
| | A 催化剂用量 Catalyst usage/% | B n(醇)/n(油) n(Alcohol)/n(Oil) | C Cu:Al/摩尔比 Molar ratio of Cu to Al | D KF 负载量 KF load/% | |
| 1 | 2 | 6:1 | 1:1 | 20 | 91.7 |
| 2 | 2 | 9:1 | 2:1 | 30 | 75.2 |
| 3 | 2 | 12:1 | 3:1 | 40 | 93.3 |
| 4 | 3 | 6:1 | 2:1 | 40 | 80.5 |
| 5 | 3 | 9:1 | 3:1 | 20 | 97.0 |
| 6 | 3 | 12:1 | 1:1 | 30 | 94.1 |
| 7 | 4 | 6:1 | 3:1 | 30 | 90.8 |
| 8 | 4 | 9:1 | 1:1 | 40 | 94.0 |
| 9 | 4 | 12:1 | 2:1 | 20 | 71.2 |
| K ₁ | 260.2 | 263.0 | 279.8 | 259.9 | |
| K ₂ | 271.6 | 266.2 | 226.9 | 260.1 | |
| K ₃ | 265.0 | 258.6 | 281.1 | 267.8 | |
| k ₁ = K ₁ /3 | 86.7 | 87.7 | 93.3 | 86.6 | |
| k ₂ = K ₂ /3 | 90.5 | 88.7 | 75.6 | 86.7 | |
| k ₃ = K ₃ /3 | 85.3 | 86.2 | 93.7 | 89.3 | |
| 极差 R | 5.2 | 2.5 | 18.1 | 2.7 | |
| 因素主次 | | | C > A > D > B | | |
| 优选方案 | | | A ₂ B ₂ C ₃ D ₃ | | |

反应温度 70℃;反应时间 1 h;K_i是不同因素的第 i 水平所对应试验指标之和;k_i是 K_i的平均值;R 为极差。

Reaction temperature is 70℃;Reaction time is 1 h;K_i is different factors that corresponding to the sum of test index in the level of i;K_i is the average of the k_i;R is range.

2.3 验证性试验

上述优选方案是通过统计分析得到的,因此在优选方案的条件下进行了 4 次平行试验,作进一步验证,4 次平行试验生物柴油产率分别为 97.3%、98.0%、97.4%、96.8%,由此可知,平行验证试验的平均产率为 97.4%,说明在优化条件下,生物柴油产率趋于稳定,试验结果较为理想。

3 结论与讨论

近年来,随着全球经济的高速发展,能源消费量不断增加,导致全球能源需求量日益剧增。一方面,全球范围的矿物能源储量正逐渐减少,能源危机日趋临近;另一方面,随着人类环保意识的增强,人们逐渐认识到矿物能源所造成的环境污染。因此,在全球面临能源危机的形势下,开发生物柴油具有巨大的潜力和广阔的市场前景,该文以自制铜铝水滑石为载体,负载 KF 活性组分,在 500℃焙烧后得到的负载型水滑石催化剂中,形成了铜铝氧化物,得到活性较高的 KF/CuAl-LDOs 固体碱催化剂,并成功的用于大豆油与甲醇进行酯交换反应制取生物柴油,证明 KF/CuAl-LDOs 固体碱具有较好的催化活性,可用于生物柴油的制备,并为固体碱酯

交换催化剂的开发提供了一条新思路。

在讨论反应温度及时间时,选定了反应温度为 70℃,反应时间 1 h,说明在固体碱催化剂催化下酯交换反应可在较短时间和较温和的条件下进行,相对固体碱而言,固体酸具有反应温度较高、反应时间长、设备要求高等缺点,如陈颖等^[9]研究的稀土改性固体超强酸催化制备生物柴油,得到的最佳条件中,反应温度要求为 250℃,反应时间为 9 h;任立国等^[10]用二氧化硅-磺酸固体酸作为催化剂催化制备生物柴油,要求反应时间为 6 h。由此可见,固体碱催化剂相比固体酸较优越。文章还通过正交试验法确定了制备生物柴油的最佳方案,正交试验表明,铜-铝摩尔比对生物柴油产率的影响最为显著,这可能是由水滑石结构的差异所致,其次是催化剂用量,而醇油摩尔比及 KF 负载量对生物柴油产率影响较小,综合考虑各方面因素后,确定了最优方案,并进行了验证。结果表明,在反应温度 70℃、铜铝摩尔比为 3:1、催化剂用量 3%、KF 负载量 40%、醇油摩尔比 9:1 条件下反应 1h,生物柴油产率达 97.4%。该工艺整个过程中,产品与催化剂易分离,催化剂易回收,后处理方便,无三废污染,生产条件温和,生产成本低,不腐蚀设备,便于生物柴油的连续生产。

参考文献

- [1] 张守花,张新海,张洪浩. K_2O/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. K_2O/Ti -HMS solid base of soybean oil catalyzed biodiesel oil [J]. Soybean Science, 2010, 29(6): 1043-1046.)
- [2] 朱小燕,但建明,陈宏伟,等. 固体碱催化亚麻籽油乙酯化反应工艺研究[J]. 粮食与油脂,2010(10):20-23. (Zhu X Y, Dan J M, Chen H W, et al. Study on preparation of α -linolenic acid ethyl ester from flax seed oil catalyzed by solid base[J]. Cereals & Oils, 2010(10):20-23.)
- [3] 姜绍通,徐连漪,周勤丽,等. 固体碱催化棉籽油制备生物柴油[J]. 农业工程学报,2011,27(3):254-259. (Jiang S T, Xu L Y, Zhou Q L, et al. Preparation of biodiesel from cotton seed oil catalyzed by solid based catalyst[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2011, 27(3):254-259.)
- [4] 李向召,江琦. 固体碱催化剂研究进展[J]. 天然气化工,2005,42(1):8-15. (Li X Z, Jiang Q. Progress in catalysts for solid base [J]. Natural Gas Chemical Industry, 2005, 42(1):8-15.)
- [5] 汤颖,顾雪凡,马超,等. 水滑石衍生固体碱催化制备生物柴油的研究[J]. 广东化工,2009,36(8):13,64. (Tang Y, Gu X F, Ma C, et al. Research on production of biodiesel by solid base catalysts derived from hydrotalcite[J]. Guangdong Chemical Industry, 2009, 36(8):13,64.)
- [6] 王豪,吴雁,贾艳秋,等. 负载型镁铝水滑石催化酯交换合成生物柴油[J]. 石油与天然气化工,2010,39(5):406-410. (Wang H, Wu Y, Jia Y Q, et al. Preparation of biodiesel by transesterification over Mg-Al hydrotalcite supported catalyst[J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2010, 39(5):406-410.)
- [7] 朱玲,梁存珍,於俊杰,等. CuAl 水滑石衍生物吸附 Cr(VI) 的性能研究[J]. 环境科学与技术,2010,33(5):39-42,46. (Zhu L, Liang C Z, Yu J J, et al. Adsorption of Cr(VI) on mixed oxides derived from CuAl hydrotalcite-like compounds[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 33(5):39-42,46.)
- [8] 张金廷. 脂肪酸及其深加工手册[M]. 北京:化学工业出版社,2002:25-40. (Zhang J T. Fatty acid and its processing manual [M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2002:25-40.)
- [9] 陈颖,孙雪,李金莲,等. 稀土改性固体超强酸催化制备生物柴油的研究[J]. 化工科技,2010,18(3):11-15. (Chen Y, Sun X, Li J L, et al. Study on the preparation of biodiesel with rare earth modified solid super acid catalysts [J]. Science & Technology in Chemical Industry, 2010, 18(3):11-15.)
- [10] 任立国,张晓丽,余济伟. 二氧化硅-磺酸固体酸催化大豆油与异丙醇的酯交换反应[J]. 化学与生物工程,2010,27(5):72-75. (Ren L, Zhang X L, Yu J W. Transesterification of soybean oil with isopropanol catalyzed by SiO_2-SO_3H solid acid catalyst [J]. Chemistry & Bioengineering, 2010, 27(5):72-75.)

欢迎订阅 2012 年《北方园艺》

邮发代号:14-150 全国各地邮局(所)均可订阅

《北方园艺》是由黑龙江省农业科学院主管、黑龙江省园艺学会和黑龙江省农业科学院主办的以科学研究和技术普及相结合的园艺类综合性科技期刊。本刊内容丰富、栏目新颖、技术实用、信息全面。设有试验研究、研究简报、设施园艺、栽培技术、园林花卉、生物技术、植物保护、贮藏保鲜加工、土壤与肥料、食用菌、中草药、新品种选育、产业论坛、专题综述、经验交流、农业经纬等栏目。内容涵盖园艺学的蔬菜、果树、观赏园艺、植物保护等研究的新成果、新技术、新品种、新经验。竭诚欢迎全国各地科研院所人员、大专院校师生,各省、市、县、乡、镇农业技术推广人员、农民科技示范户等踊跃订阅。

国内外公开发售,半月刊,每月 15、30 日出版,邮发代号 14-150,每册定价 7.00 元,全年 168.00 元,全国各地邮局均可订阅,或直接向编辑部汇款订阅,订阅者请在汇款单附言栏内写清订购份数,收件人姓名及详细地址、邮编。

地址:黑龙江省哈尔滨市南岗区学府路 368 号《北方园艺》编辑部

邮编:150086

电话:0451-86674276

E-mail:bfybjb@163.com