

大豆油酯化催化剂负载型 K_2O 固体碱的制备及性能研究

张新海, 张守花

(鹤壁职业技术学院, 河南 鹤壁 458030)

摘要: 以等体积浸渍法制备负载型 K_2O 固体碱催化剂, 考察了不同制备条件对催化剂催化大豆油制备生物柴油性能的影响。结果表明: 最佳制备条件为焙烧温度 700°C , 焙烧时间 5 h, 负载量为 $7 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, 固体碱粒度 160 目, 在此条件下得到的固体碱催化大豆油制备生物柴油酯化率可达 78% 以上。

关键词: 负载型 K_2O 固体碱; 催化剂; 大豆油; 生物柴油

中图分类号: TQ645.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-9841(2011)06-1027-03

Preparation and Performance of Soybean Oil Esterification Catalyst with Supported Solid Base K_2O

ZHANG Xin-hai, ZHANG Shou-hua

(Hebi Vocational and Technical College, Hebi 458030, Henan, China)

Abstract: The preparing conditions of solid base K_2O catalyst were optimized, using the esterification rate soybean oil as index. Results showed that the optimal temperature of calcination was 700°C , the time of calcination was 5 h and the K_2O loading capacity was $7 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$. Under above condition, the soybean oil conversion could reach over 78%.

Key words: Supported solid base catalyst K_2O ; Catalyst; Soybean oil; Biodiesel

随着生态环境的恶化, 化石能源的枯竭, 各国纷纷积极寻求替代新能源, 其中生物柴油是目前研究最多的清洁可再生能源^[1-2]。目前制取生物柴油时, 固体碱作催化剂被广泛应用^[3-4], 负载型固体碱因具有制作方法简单方便、后处理简单、比表面积相对较大、孔径分布均匀、活性高、选择性高、副反应少等优点而日益成为关注的焦点^[5]。

该研究选用大豆油为原料, 开发了高效的负载型 K_2O 固体碱催化剂, 并从其焙烧温度、焙烧时间、 K_2O 固负载量、固体碱粒度等方面研究了制备催化剂的最佳工艺条件。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

大豆油, 食用级; 无水甲醇, 无水乙醇, 正硅酸乙酯, 十六胺, 正硅酸乙酯, 钛酸四正丁酯, 硝酸钾均为分析纯。

SHZ-D(III)型循环水式真空泵, SXHW型恒温电热套, RXL-20/18130型箱式电炉, ZFD-5040型鼓风干燥箱, FA2004电子天平, HY-2调速多用振荡器, JJ-1精密定时电动搅拌器, CS501型超级恒温器, RE-52旋转蒸发器。

1.2 负载型 K_2O 固体碱催化剂的制备

将 63 g 去离子水和 32.2 g 无水乙醇组成混合溶液, 投入 7.23 g 十六胺(HAD), 在 50°C 下搅拌溶解形成溶液 I; 先称取 6 g 异丙醇, 再称取正硅酸乙酯 20.8 g, 将二者充分混合, 形成混合溶液, 将 1.02 g 的钛酸丁酯缓慢放入上述混合溶液中, 持续搅拌 45 min, 得到溶液 II; 将所得溶液 II 逐滴加入到溶液 I 中, 利用精密定时搅拌器搅拌 16 h, 将所得固体从溶液中过滤出来置于坩埚中, 在 120°C 温度下烘干 24 h, 然后放入高温箱式电炉中于 700°C 的温度下, 恒温焙烧 8 h 后, 得到固体样品即为 Ti-HMS 分子筛。

准确称取 KNO_3 固体置于坩埚中, 加入适量的去离子水, 搅拌充分溶解, 再称取一定量的 Ti-HMS 分子筛固体加到坩埚中, 搅拌使固体分子筛在溶液中充分混合, 利用等量液浸渍, 将固体分子筛浸渍 2 h 后, 在 120°C 条件下烘干 10 h, 然后放入高温箱式电炉中, 恒温焙烧 4 h, 利用研钵将其研磨成细粉即为负载型 K_2O 固体碱催化剂。

1.3 负载型 K_2O 固体碱催化剂性能的测定

以大豆油酯化率的高低来衡量固体碱催化剂性能, 利用图 1 装置, 固定大豆油和甲醇摩尔比 1:8,

加入油重 4% 的负载型 K_2O 固体碱催化剂, 在 $60^\circ C$ 的温度下, 充分反应 3 h 后, 经过处理得到生物柴油^[6], 采用滴定法分析丙三醇(甘油)含量来测定酯化率^[7]。

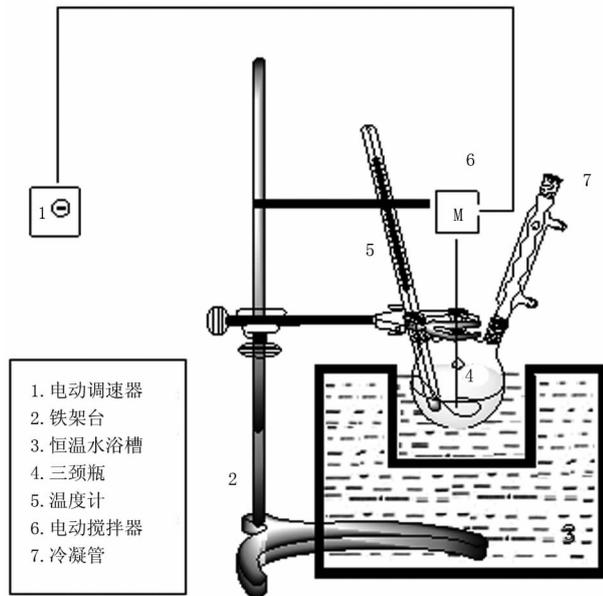


图 1 固体碱催化反应装置图

Fig. 1 Diagram of solid base catalyst reactor

2 结果与讨论

2.1 焙烧温度对催化剂性能的影响

设定不同焙烧温度, 焙烧 4 h 制得负载型 K_2O 固体碱催化剂, 将制得的催化剂细磨至 150 目, 研究焙烧温度对催化剂性能的影响, 结果见图 2。

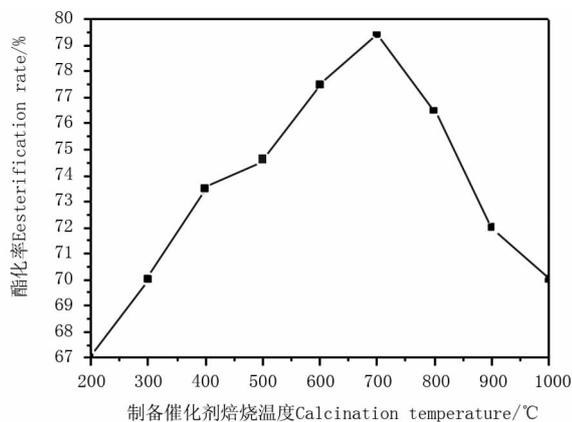


图 2 催化剂焙烧温度对大豆油酯化率的影响

Fig. 2 Effect of calcination temperature on the esterification rate of soybean oil

由图 2 可知, 大豆油的酯化率随制备催化剂焙烧温度的升高而增大, $700^\circ C$ 时大豆油的酯化率达到最大值, 此后继续提高固体碱的焙烧温度, 大豆油的酯化率呈下降趋势。这是因为制备固体碱时,

焙烧温度太高, 固体碱形成时会使其中的活性组分和固体碱载体出现烧结现象, 从而使固体碱比表面大大降低, 引起固体碱的比表面和孔径问题, 最终使固体碱催化性能降低; 焙烧温度太低, 固体碱中心的活性组分不能与催化剂载体充分作用制备的固体碱中没有大量的催化高效中心, 催化效果下降。因此制备负载型 K_2O 固体碱催化剂时最佳的焙烧温度为 $700^\circ C$ 。

2.2 焙烧时间对催化剂性能的影响

设定不同焙烧时间, 在 $700^\circ C$ 温度下焙烧制得负载型 K_2O 固体碱催化剂, 将制得的催化剂细磨至 150 目, 研究焙烧时间对催化剂性能的影响, 结果见图 3。

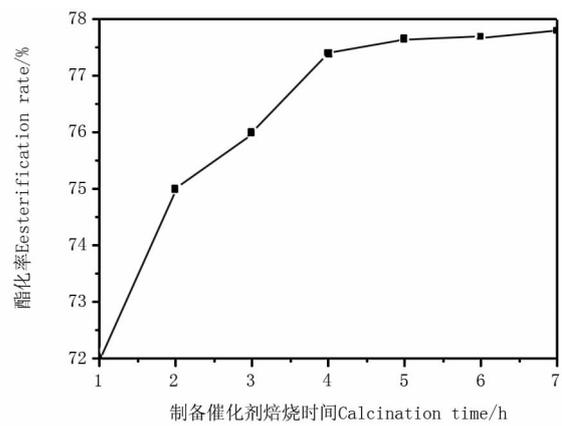


图 3 催化剂焙烧时间对大豆油酯化率的影响

Fig. 3 Effect of calcination time on the esterification rate of soybean oil

由图 3 可知, 大豆油的酯化率随制备催化剂焙烧时间的延长而增大, 当焙烧时间达到 5 h 后, 再增加焙烧时间, 大豆油的酯化率不再明显增加。这是由于固体碱焙烧时间在 1~5 h 以内时, 硝酸钾的分解率会伴着时间的延长而增大, 固体碱的催化高效中心随硝酸钾分解率增加而增加, 催化效果增强。当时间达到 5 h 后, 由于硝酸钾几乎全部分解, 固体碱的活性中心基本上完全形成, 催化性能不再随着焙烧时间的增加而增加。因此制备负载型 K_2O 固体碱催化剂时最佳的焙烧时间为 5 h。

2.3 K_2O 负载量对催化剂性能的影响

在焙烧温度为 $700^\circ C$, 焙烧时间 5 h 的条件下, 制得不同 K_2O 负载量的固体碱催化剂, 将焙烧好的催化剂细磨至 150 目, 研究负载量对催化剂性能的影响。由图 4 可知, 大豆油的酯化率随制备催化剂 K_2O 负载量的升高而增大, 当负载量为 $7 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 时酯化率达最大值, 此后大豆油的酯化率呈下降趋势。这是因为当固体碱负载量较少时, K_2O 不能充分覆盖在 HMS 载体的外表面上, 使得固体碱催化

剂表面存在过多空白区域,这些空白区域不能形成活性催化中心,因此低负载量的固体碱催化活性较低。如果 K_2O 量过多,会导致 K_2O 在载体表面部分位置堆积在一起,使载体孔道堵塞,引起催化剂表面积下降,最终导致催化效果降低。因此制备负载型 K_2O 固体碱催化剂时最佳的负载量为 $7 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

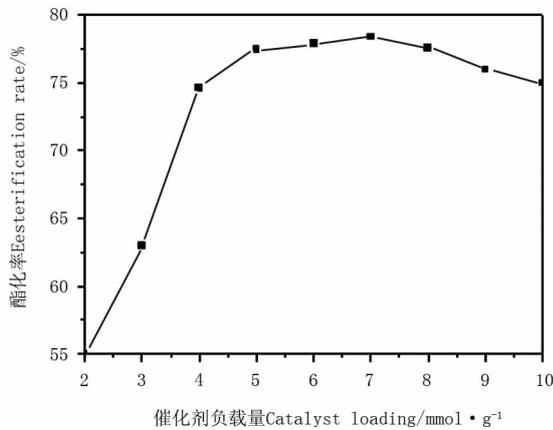


图4 催化剂负载量对大豆油酯化率的影响

Fig. 4 Effect of catalyst loading on the esterification rate of soybean oil

2.4 固体碱粒度对催化剂性能的影响

在焙烧温度为 700°C ,焙烧时间 5 h 的条件下,制得 K_2O 负载量为 $7 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 的固体碱催化剂,研究固体碱粒度对催化剂性能的影响,结果见图 5。

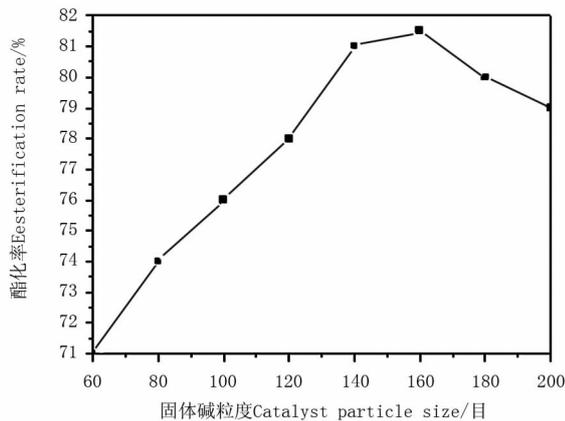


图5 催化剂粒度对大豆油酯化率的影响

Fig. 5 Effect of catalyst particle size on the esterification rate of soybean oil

由图 5 可知,大豆油的酯化率随催化剂粒度的增大而升高,当固体碱粒度为 160 目时,大豆油的酯化率达到最大值,此后继续增加固体碱粒度,大豆油的酯化率呈下降趋势。这是因为当 K_2O 固体碱粒度太大,则 K_2O 固体碱的孔体积与比表面都较

小,使得其催化性能不好,当 K_2O 固体碱粒度的太小时,由于 K_2O 固体碱粉末较细,在反应液中容易形成悬浮现象,使得 K_2O 固体碱催化剂不能和反应液充分接触,导致催化效果下降。因此制备负载型 K_2O 固体碱催化剂时最佳的粒度为 160 目。

2.5 优化工艺条件的验证

固定焙烧温度 700°C ,焙烧时间 5 h,负载量为 $7 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$,固体碱粒度 160 目,平行做 5 次实验,酯化率极差为 0.5%,说明所优化条件的稳定性较好。

3 结论

通过等体积浸渍法制备了负载型 K_2O 固体碱催化剂,利用此固体碱催化剂催化大豆油制备生物柴油,研究了焙烧温度、焙烧时间、 K_2O 负载量及固体碱粒度对其催化性能的影响,得出了制备负载型 K_2O 固体碱催化剂的最优工艺条件,并利用在最优工艺条件下制备的催化剂催化大豆油制备生物柴油,反应酯化率达到 78% 以上。

参考文献

- [1] 李焯,丁祥,何世雄,等.生物柴油发展现状及前景[J].云南农业,2009(2):40-41. (Li Y, Ding X, He S X, et al. Status and prospects of bio-diesel [J]. Yunnan Agriculture, 2009 (2): 40-41.)
- [2] 邢英.国内外生物柴油的生产现状及发展前景[J].化工环保,2007(1):46-49. (Xing Y. Production status and development prospect of biodiesel[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2007(1):46-49.)
- [3] 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.)
- [4] 刘越,郭永晨,刘立亚,等.生物柴油制备方法研究进展[J].生物学教学,2010(4):11-13. (Liu Y, Guo Y C, Liu L Y, et al. Research progress on biodiesel [J]. Biology Teaching, 2010 (4): 11-13.)
- [5] 李向召,江琦.固体碱催化剂研究进展[J].天然气化工,2005(1):42-48. (Li X Z, Jiang Q. Progress in catalysts for solid base [J]. Natural Gas Chemical Industry, 2005(1):42-48.)
- [6] 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.)
- [7] GB/T13216. 6-91. 甘油含量的测定[S]. 国家技术监督局,1992. (GB/T13216. 6-91. Determination of glycerol content [S]. Bureau of Technical Supervision, 1992.)