

固体碱 K_2CO_3 /NaX 催化制备大豆生物柴油的研究

李 川, 万新军, 任玉洁, 周 菁, 陈 洁, 刘 敏

(巢湖学院 化学化工与生命科学学院, 安徽 巢湖 238000)

摘要:以等体积浸渍法制备了 K_2CO_3 /NaX 负载型固体碱催化剂, 用于催化大豆油酯交换反应制备甲酯生物柴油。考察了 K_2CO_3 负载量、反应时间、反应温度、催化剂用量和醇油摩尔比对酯交换转化率的影响, 并通过单因素试验确定了最佳反应条件。结果表明: 在 K_2CO_3 负载量 25%、反应时间 3 h、反应温度 60℃、催化剂用量 3% 和醇油摩尔比 14:1 的条件下, 酯化率达 86.4%。

关键词: 固体碱; 大豆油; 生物柴油; 酯交换

中图分类号: TE667

文献标识码: A

文章编号: 1000-9841(2014)01-0110-04

Preparation of the Soybean Biodiesel by K_2CO_3 /NaX Solid Base

LI Chuan, WAN Xin-jun, REN Yu-jie, ZHOU Jing, CHEN Jie, LIU Min

(College of Chemical Engineering and Life Sciences, Chaohu University, Chaohu 238000, China)

Abstract: The supported solid base catalyst K_2CO_3 /NaX was prepared by isovolumetric impregnation, and methyl ester biodiesel was prepared from soybean oil by transesterification with this catalyst. Factors that affected the conversion like K_2CO_3 loading, reaction time, reaction temperature, catalyst rate, molar ratio of methanol to oil were investigated, and the optimal reaction condition was analyzed by single-factor experiments. The results showed that under the conditions K_2CO_3 loading 25%, reaction time 3 h, reaction temperature 60℃, catalyst rate 3%, molar ratio of methanol to oil 14:1, the esterification rate could reach 86.4%.

Key words: Solid base; Soybean oil; Biodiesel; Transesterification

生物柴油是以动植物油脂、餐饮废油等可再生资源与短链醇(甲醇或乙醇)通过酯交换反应制成, 是一种理想的可再生燃料^[1]。目前, 工业上生产生物柴油主要采用均相催化法。虽然该法转化率高, 反应速率快, 但仍存在与产物分离困难, 后续处理复杂, 有大量废液排放等问题。而非均相催化剂具有易分离、后处理简单、几乎不产生废液等优点。因而, 非均相催化制备生物柴油技术逐渐得到重视。

分子筛是一种硅铝酸盐的晶体, 具有均匀的孔隙结构。由于分子筛具有极大的内表面积和良好的热稳定性, 故广泛用作催化剂的载体。目前, 已开发出多种以分子筛为催化剂载体用于催化合成生物柴油的非均相催化剂^[2-4], 但关于固体碱 K_2CO_3 /NaX 催化酯交换反应制备生物柴油的研究少有报道。本文以 NaX 为载体制备 K_2CO_3 /NaX 负载型固体碱催化剂, 催化大豆油与甲醇反应制备甲酯生物柴油, 研究 K_2CO_3 负载量、反应时间、反应温度、催化剂用量和醇油摩尔比等因素对反应的影响, 旨在优化催化工艺条件。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

五湖牌大豆油(中粮集团); 所用试剂均为分析纯。

HHS-21 电热式恒温水浴锅(江苏金坛宏凯仪器厂); JJ-1 型定时电动搅拌机(江苏金坛市金城国胜实验仪器厂); FA1004N 电子天平(上海精密科学仪器有限公司); SHB-III 型循环水式多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司); DGX-9143B-2 电热恒温鼓风干燥箱(上海福玛实验设备有限公司); SX2 系列箱式电阻炉(湘潭华丰仪器制造有限公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 K_2CO_3 /NaX 催化剂的制备 采用等体积浸渍法制备 K_2CO_3 /NaX 负载型固体碱催化剂。首先将 NaX 研磨破碎到 100 目以下, 110℃干燥 2 h。NaX 冷却后浸渍在一定浓度的 K_2CO_3 溶液中, 接触 24 h, 然后在 80℃水浴中蒸干^[5], 120℃干燥 8 h, 放置于箱式电阻炉内 500℃焙烧 4 h, 即可制得 K_2CO_3 /NaX 催化剂。

收稿日期: 2013-06-05

基金项目: 2012 年地方高校国家级大学生创新创业训练计划项目(201210380011)。

第一作者简介: 李川(1985-), 男, 硕士, 助教, 主要从事生物质能源化工的研究。E-mail: lichuan2008hf@126.com。

1.2.2 大豆生物柴油制备 取一定质量的大豆油加入到装有回流冷凝管、温度计的三口圆底烧瓶中,按一定醇油摩尔比加入甲醇和催化剂,在水浴下搅拌反应。反应结束后,抽滤回收催化剂。滤液静置分层,分离出上层的粗生物柴油,将粗生物柴油减压蒸馏分离出残留甲醇即可得到生物柴油。大豆油酯交换反应转化率测定方法参见文献[6-7]。

1.2.3 试验设计 采用单因素试验,分别设定 K_2CO_3 的负载量(质量分数)为 15%、20%、25%、30%、35%,反应时间为 1,2,3,4,5,6 h,反应温度为 30,40,50,60,65,70℃,催化剂用量(质量分数)为 1%、2%、3%、4%、5%、6%,醇油摩尔比为 8:1,10:1,12:1,14:1,16:1,考察以上 5 个因素对大豆油酯化率的影响,确定大豆油酯交换反应制备生物柴油的最佳工艺条件。

1.3 数据分析

采用 Origin 7.5 进行数据分析。

2 结果与分析

2.1 K_2CO_3 负载量对大豆油酯化率的影响

在反应时间 4 h、反应温度 60℃、催化剂用量 3% 和醇油摩尔比 12:1 的条件下,考察 K_2CO_3 负载量对大豆油酯化率的影响。由图 1 可知,酯化率先随着负载量的增加而升高;当负载量超过 25% 时,负载量增加而酯化率下降。这一现象表明,负载量低于 25% 时,随着负载量的增加,NaX 上的活性位增加, K_2CO_3/NaX 催化活性提高;当负载量为 25% 时,催化剂活性达到最高值,酯化率为 82.6%;继续增加 K_2CO_3 的含量,过高的负载量会导致活性组分相互聚结,堵塞分子筛的孔道^[8],影响了反应物分

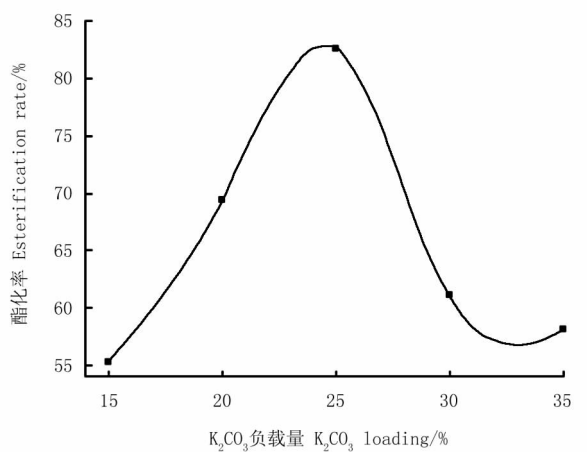


图 1 K_2CO_3 负载量对大豆油酯化率的影响

Fig. 1 Effect of catalyst loading on the esterification rate of soybean oil

子和产物分子在催化剂孔内扩散,对催化剂活性产生不良影响,酯化率下降。因此,最适宜的 K_2CO_3 负载量为 25%。

2.2 反应时间对大豆油酯化率的影响

在 K_2CO_3 负载量 25%、反应温度 60℃、催化剂用量 3% 和醇油摩尔比 12:1 的条件下,考察反应时间对大豆油酯化率的影响。由图 2 可知,大豆油酯化率随反应时间的延长而升高,当反应时间为 3 h 时,酯化率达到 84.1%;继续延长反应时间,酯化率反而有所降低。在反应开始阶段,由于 K_2CO_3/NaX 催化剂的作用,酯化反应较快进行;而随着反应不断进行,反应速率逐渐减慢,达到反应平衡,此时酯化率最高;反应时间过长,可能发生副反应而导致酯化率下降^[9]。因此,最适宜的反应时间为 3 h。

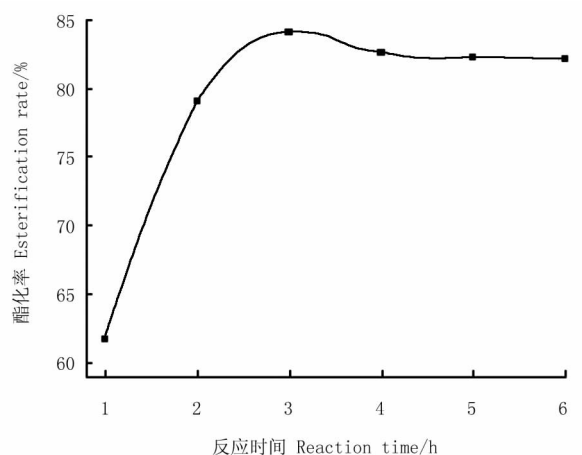


图 2 反应时间对大豆油酯化率的影响

Fig. 2 Effect of reaction time on the esterification rate of soybean oil

2.3 反应温度对大豆油酯化率的影响

在 K_2CO_3 负载量 25%、反应时间 3 h、催化剂用量 3% 和醇油摩尔比 12:1 的条件下,考察反应温度对大豆油酯化率的影响。由图 3 可知,随着反应温度的增加酯化率升高,在 50~60℃,升高幅度较大,并在 60℃ 达到最高值 84.1%;反应温度 60~65℃,酯化率升高不明显;反应温度 65~70℃,随着温度增加酯化率略有下降。这一现象表明,在较低温度时,随着反应温度的增加,催化剂活性缓慢增加,在 50~60℃ 区间, K_2CO_3/NaX 的催化活性明显升高,反应速率增长较快,从而在相同的反应时间大豆油的酯化率也得到明显升高;随着反应温度达到适宜的活性温度,进一步升高温度,催化活性基本不变;且温度超过甲醇的沸点 64.5℃ 后,反应体系中的甲醇大量挥发,降低了甲醇和大豆油摩尔比,酯化率反而下降。综合分析结果,最佳反应温度为 60℃。

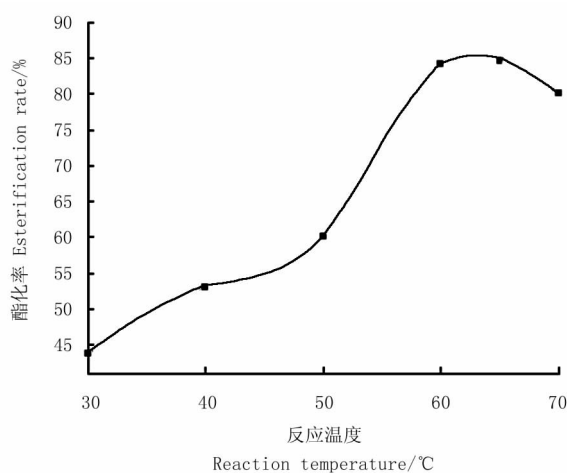


图3 反应温度对大豆油酯化率的影响

Fig. 3 Effect of reaction temperature on the esterification rate of soybean oil

2.4 催化剂用量对大豆油酯化率的影响

在 K_2CO_3 负载量 25%、反应时间 3 h、反应温度 60℃、醇油摩尔比 12 : 1 的条件下,考察催化剂用量对大豆油酯化率的影响。由图 4 可知,大豆油酯化率随着催化剂用量的增加而大幅度升高,但当催化剂用量超过 3% 时,酯化率变化幅度较小,稳定在 84.0%~85.0%。表明 K_2CO_3/NaX 催化剂可以加快反应速率,促使酯交换反应进行,但当反应体系中催化剂的活性中心达到饱和后^[10],继续增加催化剂用量,大豆油的酯化率不再提高。因此,最适宜的催化剂用量为 3%。

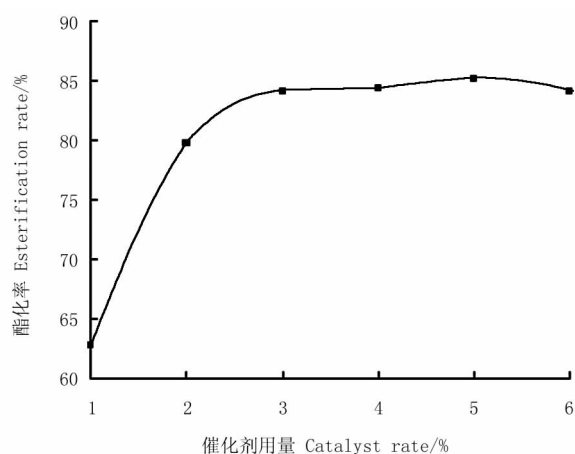


图4 催化剂用量对大豆油酯化率的影响

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

2.5 醇油摩尔比对大豆油酯化率的影响

在 K_2CO_3 负载量 25%、反应时间 3 h、反应温度 60℃、催化剂用量 3% 的条件下,考察醇油摩尔比对大豆油酯化率的影响。由图 5 可知,大豆油酯化率随醇油摩尔比的增加而升高,当醇油摩尔比为 14 : 1

时,酯化率达到 86.4%;继续增加醇油摩尔比,酯化率基本不变。这表明反应体系中甲醇浓度的提高,可促进大豆油酯交换反应转化为生物柴油,但当醇油摩尔比达到 14 : 1 后,反应基本趋于平衡,继续增加醇油摩尔比,无明显促进作用,反而增加了原料甲醇的成本和后处理中减压蒸馏的能耗。因此,最适宜的醇油摩尔比为 14 : 1。

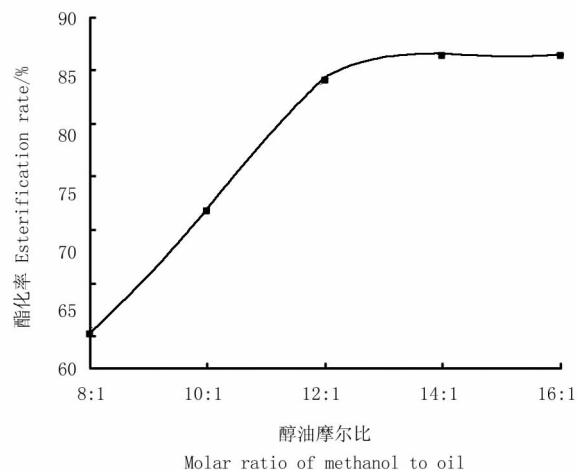


图5 醇油摩尔比对大豆油酯化率的影响

Fig. 5 Effect of molar ratio of methanol to oil on the esterification rate of soybean oil

3 结论与讨论

生物柴油作为石化燃料的重要替代品逐渐受到各国的重视,当务之急是开发出高效、价格低廉、稳定性好的催化剂用于工业化生产生物柴油,从而推动生物柴油产业向低成本、连续化的方向发展。分子筛作为催化剂或催化剂载体广泛应用于石油化工领域,当前的研究热点是以分子筛为载体的生物柴油催化剂的应用。本文制备了 K_2CO_3/NaX 负载型固体碱催化剂并成功地用于酯交换反应制取了大豆生物柴油,最适宜的反应温度为 60℃,反应时间为 3 h,醇油摩尔比 14 : 1。黄艳芹^[11]用固体碱 $KNO_3/AlSBA-15$ 催化制备生物柴油,反应温度为 65℃,反应时间为 4 h,醇油摩尔比 12 : 1;李娜等^[12]研究的固体酸 $TSOH/HY-SBA-15$ 催化大豆油和甲醇制备生物柴油,反应温度为 180℃,反应时间为 7 h,醇油摩尔比 25 : 1;李会鹏等^[13]制备了固体酸 $HPWA/SBA-15$ 用于催化合成生物柴油,反应温度为 190℃,反应时间为 7 h,醇油摩尔比 16 : 1。由此看出,分子筛固体碱催化剂不但可以得到高酯化率,而且具有反应条件温和、醇油摩尔比低等优点。因而,选择分子筛固体碱催化剂可作为今后重点研

究方向。

NaX 是分子筛中重要的一类,但对 NaX 作为载体用于分子筛固体碱催化剂制备生物柴油的相关研究较少。谢文磊等^[2]研究的 KOH/NaX 负载型固体碱催化剂制备生物柴油,大豆油酯化率可达 85.6%。证明了以 NaX 为载体的固体碱催化剂制备生物柴油的可行性。本文选择 K_2CO_3 为活性组分,以 NaX 为载体采用等体积浸渍法制备了固体碱 K_2CO_3/NaX 催化剂,通过单因素试验得到了最佳工艺条件,结果表明: K_2CO_3 负载量 25%,反应时间 3 h,反应温度 60℃,催化剂用量 3%,醇油摩尔比 14:1 时酯化率达到 86.4%。说明固体碱 K_2CO_3/NaX 有较高的催化活性,适用于大豆油与甲醇的酯交换反应制备生物柴油。该催化剂的活性组分 K_2CO_3 和载体 NaX 来源充足,价格低廉,无毒无害,所以 K_2CO_3/NaX 可以作为一种具有工业应用前景的环境友好型催化剂。本研究进一步扩展了 NaX 作为催化剂载体的应用范围,为大规模工业化生产生物柴油提供了一条新的途径。关于 NaX 作为载体负载碱金属、碱土金属化合物催化制备生物柴油的反应工艺中催化剂活性组分选择有待进一步研究,以期获得催化性能更佳生物柴油催化剂。

参考文献

- [1] 李红,汪洋,李刚. 碱催化下大豆生物柴油的制备研究[J]. 大豆科学,2010,29(6):1052-1055. (Li H, Wang Y, Li G. Preparation of the soybean biodiesel catalyzed by alkali[J]. Soybean Science, 2010, 29(6): 1052-1055.)
- [2] Xie W L, Huang X M, Li H T. Soybean oil methyl esters preparation using NaX zeolites loaded with KOH as a heterogeneous catalyst[J]. Bioresource Technology, 2007, 98: 936-939.
- [3] 周玉杰,张建安,武海棠,等. 分子筛微波辐射负载 CaO 催化合成生物柴油[J]. 化学工程, 2009, 37(7): 59-61. (Zhou Y J, Zhang J A, Wu H T, et al. Synthesis of biodiesel catalyzed by CaO supported on molecular sieve prepared by microwave[J]. Chemical Engineering(China), 2009, 37(7): 59-61.)
- [4] 邹华生,雷敏,李剑. 超声场中钙基固体碱催化猪油制备生物柴油[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2012, 40(9): 8-13. (Zou H S, L M, Li J. Biodiesel production from lard catalyzed by calcium-based solid base in ultrasonic field[J]. Journal of South China University of Technology(Natural Science Edition), 2012, 40(9): 8-13.)
- [5] 魏瑞平,徐波,肖国民. $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ 催化棕榈油和甲醇酯交换制备生物柴油[J]. 生物加工过程, 2010, 8(6): 10-14. (Wei R P, Xu B, Xiao G M. Transesterification of palm oil with methanol to biodiesel over $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ catalyst[J]. Chinese Journal of Bioprocess Engineering, 2010, 8(6): 10-14.)
- [6] 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.)
- [7] 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.)
- [8] 姜绍通,蔡静,潘丽军,等. 生物柴油的 K_2CO_3 负载水滑石催化制备工艺[J]. 农业机械学报, 2009, 40(4): 102-106. (Jiang S T, Cai J, Pan L J, et al. Preparation technology of biodiesel using K_2CO_3 loaded hydrotalcite catalyst[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2009, 40(4): 102-106.)
- [9] 李琳,刘雅敏,买楠,等. $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ 催化菜籽油酯交换合成生物柴油[J]. 石油化工, 2007, 36(9): 896-900. (Li L, Liu Y M, Mai N, et al. Synthesis of biodiesel-oil from rapeseed oil by transesterification over $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ catalyst[J]. Petrochemical Technology, 2007, 36(9): 896-900.)
- [10] 邹华生,李剑,陈文标. 超声辅助固体碱催化酯交换反应制备生物柴油[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2011, 39(11): 6-11. (Zou H S, Li J, Chen W B. Ultrasonic-enhanced preparation of biodiesel via transesterification catalyzed by solid base[J]. Journal of South China University of Technology(Natural Science Edition), 2011, 39(11): 6-11.)
- [11] 黄艳芹. 新型固体碱催化大豆油制备生物柴油的工艺研究[J]. 大豆科学, 2011, 30(4): 668-671. (Huang Y Q. Preparation of biodiesel from soybean oil catalyzed by new solid basic catalyst[J]. Soybean Science, 2011, 30(4): 668-671.)
- [12] 李娜,李会鹏. 负载型固体酸催化合成生物柴油[J]. 化学工业与工程, 2012, 29(2): 74-78. (Li N, Li H P. Application of supported solid acid catalysts for biodiesel production[J]. Chemical Industry and Engineering, 2012, 29(2): 74-78.)
- [13] 李会鹏,姜玉琦,赵华. 介孔分子筛负载 HPWA 催化合成生物柴油[J]. 工业催化, 2010, 18(8): 56-60. (Li H P, Jiang Y Q, Zhao H. Synthesis of biodiesel catalyzed by HPWA/SBA-15 mesoporous zeolite[J]. Industrial Catalysis, 2010, 18(8): 56-60.)