

钙镁负载型固体碱催化剂制备生物柴油

郭登峰^{a,*} 李为民^b 潘剑波^b 石红燕^b 程 华^b

(^a南京理工大学化工学院 南京 210014; ^b江苏工业学院化工系 常州 213000)

摘 要 采用浸渍法制备 CaO/MgO 负载型固体碱催化剂,考察了制备条件和酯交换反应条件对制备生物柴油的影响。结果表明,用质量分数为 22.6% 醋酸钙溶液和氧化镁以体积比 3:4 浸渍,在 700 °C 煅烧 24 h,制得的负载型固体碱催化剂 $n(\text{CaO}):n(\text{MgO}) = 1.0:5.44$,碱强度 H_- 值为 15.0 ~ 18.4,具有很好的酯交换催化活性。当 $n(\text{醇}):n(\text{油}) = 6:1$,催化剂用量为油质量分数的 3%,反应温度 70 °C,反应时间 4 h,菜籽油制备生物柴油的转化率可达 98% 以上。合成的生物柴油各项性能达到国外同类产品标准,并与国内 0# 柴油的主要性能指标相接近。

关键词 固体碱催化剂,酯交换反应,脂肪酸甲酯,生物柴油

中图分类号:O633.6; TQ646

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2007)10-1149-04

生物柴油是由动、植物油脂与甲醇(或乙醇)经酯交换反应而得到的长链脂肪酸甲(乙)酯,是一种可以替代普通柴油的清洁燃料^[1]。它基本不含硫和芳烃,可被生物降解、无毒、对环境无害。酯交换技术是生物柴油生产的关键技术之一,主要有均相催化、非均相催化和酶催化。目前,生物柴油大都采用均相酯交换反应来制备^[2,3],虽然催化效率很高,但催化剂与产物分离困难,且有大量的废酸、碱液排放。采用固体碱催化剂替代均相催化剂,产品与催化剂分离容易,避免了大量废液的排放,可有效防止环境污染。同时固体催化剂具有易活化再生,便于连续操作的特点。开发催化活性高、活性周期长的固体催化剂是普遍关心的问题。Gryglewicz^[4]研究了碱土金属氧化物对酯交换反应的催化作用,表明 MgO 对菜籽油酯交换反应没有催化作用,而 CaO 则有催化作用。Kim 等^[5]将 Na/NaOH/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固体碱催化剂用于植物油的酯交换反应,在其溶剂作用下,转化率可达 90% 以上。李为民等^[6-8]先以沉淀法制备水滑石,然后焙烧生成 Mg-Al 复合氧化物,以此复合氧化物为催化剂催化菜籽油的酯交换反应,也取得了比较满意的结果。本文采用 CaO/MgO 负载型固体碱催化剂,以菜籽油、甲醇为原料酯交换法制备生物柴油,考察催化剂制备条件、反应时间、反应温度等因素对酯交换的影响。研究发现 CaO/MgO 负载型固体碱催化剂具有很好的酯交换催化活性,为生物柴油研究和生产提供了一条新的思路。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

菜籽油(市售),醋酸钙、氧化钙、氧化镁、无水氯化钙、无水甲醇、KOH 等均为分析纯试剂。ASAP-2010 型吸附仪(美国);SP-6800 型气相色谱仪(山东鲁南化工仪器厂),色谱条件:氢火焰离子化检测器,SE-30 毛细管色谱柱(30 m $\times$ 0.32 mm i. d,液膜厚度为 0.45 μm),炉温 250 °C,检测器温度 280 °C,进样器温度 300 °C,内标物为十一酸甲酯;N-2000 色谱数据工作站(浙江大学智能信息工程研究所)。

1.2 实验方法

1.2.1 精制菜籽油 量取一定量的粗菜籽油倒入三口烧瓶中,常温下边搅拌边缓慢加入占油质量分数约 3% 的 KOH 溶液(溶液质量分数为 18%),搅拌速度控制在 60 ~ 70 r/min,升温至 30 °C,继续搅拌 20 min 左右,离心分离除皂。用 60 ~ 70 °C 的水水洗,倒入分液漏斗静置 2 h。取上层油脂,在 90 ~ 95 °C 下加渗润土搅拌脱色,除去少量残留皂和水分,趁热过滤得精制菜籽油。

2006-11-08 收稿,2007-05-08 修回

江苏省科技成果转化专项基金资助项目(BA 2006025)

通讯联系人:郭登峰,男,硕士,副教授;E-mail:gd166@163.com;研究方向:生物柴油及工业分析

1.2.2 浸渍法制备 CaO/MgO 固体碱催化剂 量取一定量的 MgO(马福炉内 500 ℃煅烧 8 h,堆密度为 0.247 g/cm^3)和质量分数为 22.6% CaAc_2 溶液,以不同的体积比混合浸渍 1 h。将浸渍好的糊状混合物挤压成型放入 80 ℃烘箱干燥 8 h,放入马福炉中 700 ℃煅烧 24 h,制成 CaO/MgO 固体碱催化剂。

1.2.3 酯交换反应实验和分析 称取 CaO/MgO 固体碱催化剂(占油质量分数的 3%),加入装有回流搅拌装置的四口烧瓶,水浴加热至 70 ℃恒温,开启冷凝水,加 20 mL 甲醇,搅拌 40 min 后再加入称好的精制菜籽油(醇与油摩尔比为 6:1)反应 4 h。反应结束后趁热抽滤除去催化剂。将粗产品倒入分液漏斗中分层,静置过夜,回收下层甘油,上层粗产品倒入三口烧瓶,减压蒸馏去甲醇,得透明黄色生物柴油。

采用气相色谱内标法检测生物柴油中脂肪酸甲酯的含量。经化学分析,菜籽油的皂化值为 185.2 mg(KOH)/g ,酸值为 1.8 mg(KOH)/g ,平均相对分子质量为 918.1。

2 结果与讨论

2.1 酯交换反应中催化剂的选择

分别用 CaO、MgO、不同钙镁比的负载型固体碱催化剂做酯交换反应实验。由表 1 可以看出,酯交换反应转化率随催化剂中 CaO 比例增大而增加。当 $n(\text{CaO}):n(\text{MgO}) = 1.0:5.44$ 时,酯交换反应的转化率最高,达 98.1%,然后随 CaO 比例增大而有所下降。这是因为随着催化剂中 CaO 负载量的增加,催化剂中碱催化活性中心逐渐增加,反应活性逐渐提高。当负载量达到一定程度,催化活性不再明显增加甚至有所下降,因为活性中心虽然能促进反应进行,但也存在不利于反应的一面:反应体系为非均相体系,碱性太强,吸附的产物不容易脱附,阻碍反应的继续进行,同时也促进副反应皂化反应的发生。实验发现,采用 CaO/MgO 负载型固体碱催化剂制备的生物柴油出现明显分层,上层为生物柴油,下层为甘油,甘油与生物柴油分离较容易。用 CaO 直接作催化剂进行酯交换反应,静置分层后下层甘油层中出现凝胶现象,使甘油回收困难,可能是因为碱活性中心引起皂化反应,导致产品乳化不易分离,且转化率明显没有 CaO/MgO 催化剂高。用 MgO 粉末作催化剂,产品与催化剂分离困难且转化率极低,反应 4 h 后转化率为 4.3%,反应 10 h 后转化率为 8.3%,与 Gryglewicz 等^[4]描述的实验结果一致,可能是因为它碱性弱,共价键特征显著,不能与甲醇反应形成甲氧基镁,所以催化效果较差。

表 1 CaO/MgO 摩尔比对酯交换反应影响

Table 1 Effect of CaO/MgO molar ratio on the transesterification reaction

$n(\text{CaO}):n(\text{MgO})$	Conversion of rape oil/%	$n(\text{CaO}):n(\text{MgO})$	Conversion of rape oil/%
1.0:8.16	92.9	1.0:2.72	92.3
1.0:6.12	96.3	1.0:2.04	92.7
1.0:5.44	98.1	1.0:0	84.7
1.0:4.08	96.4	0:1.0	4.3

2.2 反应时间和温度对酯交换反应的影响

用 $n(\text{CaO}):n(\text{MgO}) = 1.0:5.44$ 负载型固体碱、CaO 和 MgO 3 种不同的催化剂进行实验,考察反应时间对酯交换反应的影响,如图 1 所示。采用 MgO 作催化剂,虽然反应时间长达 10 h,但产品的转化率却很低,说明它几乎没有催化活性;CaO 和 CaO/MgO 催化剂,反应速度较快,150 min 后反应趋于平衡,但随着反应时间的继续延长,产物收率的提高并不是很明显。说明反应开始时酯交换反应速率比较快,当大部分菜籽油转化后,反应速率逐渐减慢,与均相酯交换反应的动力学过程相似。采用 CaO/MgO 负载型固体碱催化剂,菜籽油酯交换反应转化率最高,达 98% 以上,表明该催化剂能使反应在较短时间内完成,得到较高的转化率,对工业生产具有一定的指导意义。

选取 $n(\text{CaO}):n(\text{MgO}) = 1.0:5.44$ 负载型固体碱作催化剂,质量分数为油的 3%,醇与油摩尔比为 6:1,酯交换反应温度分别为 50、60、70 和 80 ℃,考察温度对酯交换反应的影响。从图 2 可以看出,反应温度对酯交换反应的影响较大。反应温度低,反应速度慢。在比较低的反应温度下(如 50 ℃),反应存在比较长一个引发阶段,这可能是温度比较低时,甲醇与催化剂上的活性组分反应生成甲氧基及脱附的速率比较低。随着温度的上升,反应速率也相应增加,提高反应温度有助于促进反应的进行。但是限于

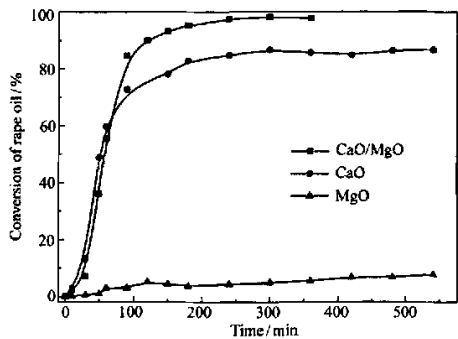


图 1 不同催化剂下酯交换反应产物随时间变化关系
Fig. 1 Effect of reaction time on the transesterification using different catalyst

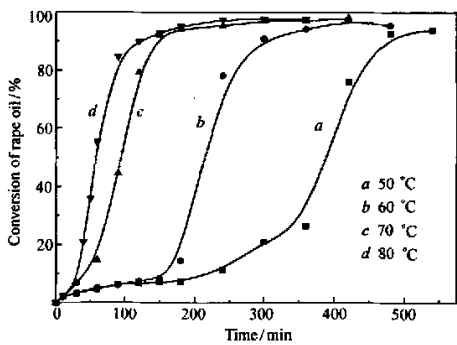


图 2 温度对酯交换反应的影响
Fig. 2 Effect of the reaction temperature on the transesterification

反应体系的关系,在常压下反应温度不可能提得很高,因此温度选在 70 ℃,即甲醇保持沸腾的状态,此时对反应较为有利。在 70 ℃时,酯交换反应在较短时间内达到较高的转化率,在 150 min 时转化率达到 93.1%,而后反应趋于平缓,到 240 min 反应较完全,转化率达 98.1%。

2.3 催化剂碱强度及表面活性比较

催化剂碱强度采用 Hammett 指示剂法测定^[10]。样品经焙烧后,在 N₂ 气保护下冷却到室温,准确称取若干等分于具塞三角烧瓶中,加环己烷保护,分别滴加 Hammett 指示剂,剧烈振荡,放置 24 h 达吸附平衡后,观察颜色,结果见表 2。MgO 在 3 种 Hammett 指示剂中均显酸性色,说明碱强度 H₋ 值小于 15.0,其表面存在 H₋ 值小于 15.0 的碱性中心;CaO、CaO/MgO 使 2,4-二硝基苯胺显碱性型色,对硝基苯胺、二苯胺显酸性型色,可以确定它们的碱强度 H₋ 值为 15.0 ~ 18.4,其表面存在 H₋ 值为 15.0 ~ 18.4 的碱性中心。MgO 碱性最弱,CaO 碱性最强。

表 2 催化剂碱强度和孔容相关数据表

Table 2 Basicity and the pore characteristics of the catalysts

Catalyst	Characterized results of basicity/color			Specific surface area/(m ² · g ⁻¹)	Pore volume/(mL · g ⁻¹)
	2,4-dinitroaniline	4-nitroaniline	diphenylamine		
MgO	yellow	yellow	colorless	133.3	0.29
n(CaO):n(MgO) = 1.0:5.44	purple	yellow	colorless	13.1	0.026
	purple	yellow	colorless	3.9	0.009 2

催化剂的比表面积测量采用静态容量法,用 BET 理论计算比表面积,孔分布和大小用开尔文公式计算。对钙镁摩尔比为 1.0:5.44 的 CaO/MgO 负载型固体碱、CaO、MgO 做了比表面和孔结构、孔分布的测量。从表 2 可以看出,MgO 的比表面积和总孔容是最大的,而它的转化率却是最低。分析其原因,主要是因为 MgO 的碱性最弱,催化活性很低导致的。在 CaO/MgO 催化剂中,MgO 只起到作为负载的载体作用。由于 CaO 的孔径与孔容都较小,通过 CaO 负载在 MgO 上,将 MgO 中的微孔堵塞,而留下大量的中孔和大孔,增大了反应的比表面积。CaO/MgO 负载型催化剂具有适宜的表面结果和碱强度,因而表现出较高的催化活性,有利于酯交换反应进行。

2.4 生物柴油性能比较

经检测,制备的生物柴油(菜籽油甲酯)主要性能指标基本达到 DIN V 51.606 生物柴油标准,也与国内 0#柴油(GB252-94)的主要性能指标相接近,性能测试结果见表 3。表中可见,生物柴油的主要性能指标冷滤点为 -11 ℃,大大低于 0#柴油的 4 ℃,其低温流动性能比 0#柴油好;闪点大于 170 ℃,储运、使用更安全;硫含量较低,柴油发动机尾气的 SO_x 排放大大下降;由于不含芳香族烃类成分因而不具致癌性;生物柴油具有较高的运动黏度,在不影响燃油雾化的情况下,更容易在汽缸内壁形成一层油膜,从而提高运动机件的润滑性,降低机件磨损。除碘值较高外,其他主要性能指标均符合 0#柴油标准。

表3 生物柴油性能比较

Table 3 Property comparison between the biodiesel and 0[#] diesel

Physical-chemical properties	Biodiesel	0 [#] diesel	Test method	DIN V51.606
Density(25 ℃)/(kg·m ⁻³)	880.2	858.1	GB/T 1884-1885	876~900
Viscosity(40 ℃)/(mm ² ·s ⁻¹)	5.9	3.0	GB/T 265	4.0~5.56
Flash point/℃	>170	72	GB/T 261	>110
Cold filter plugging point/℃	-11	4	SH/T 0248	-
Colour number	15	16	GB/T 6540	-
Sulphur/%	0.015	0.026	GB/T 380	<0.01
Acid value/(mg(KOH)·g ⁻¹ (oil))	0.38	0.48	GB/T 258	-
Centane number	>47	50	GB/T 386	>49
Iodine value/(g I/100g oil)	89	1.9	SH/T 0234	-

参 考 文 献

- 1 Clark S J, Wangner L. *J Am Oil Chemsec*[J], 1984, 61:1 632
- 2 Lang X, Dalai A K, Bakhshi N N, Reaney M J, Hertz P B. *Bioresource Tech*[J], 2001, 80:53
- 3 SHANG Mei(盛梅), GUO Den-Feng(郭登峰), ZHANG Da-Hua(张大华). *China Oils and Fats*(中国油脂)[J], 2002, 27(1):70
- 4 Gryglewicz S. *Bioresource Tech*[J], 1999, 70:249
- 5 Kim Hak-Joo, Kang Bo-Seung, Kim Min-Ju, Park Young Moo, Kim Deog-Keun, Lee Jin-Suk, Lee Kwan-Young. *Catal Today*[J], 2004, 93:315
- 6 LI Wei-Ming(李为民), ZHENG Xiao-Lin(郑晓林), XU Chun-Min(徐春民), XU Ge(徐鸽), WU Guo-Ying(邬国英). *J Chem Ind Eng(China)*(化工学报)[J], 2005, 56(4):711
- 7 WU Yu-Xiu(吴玉秀), LI Yong-Dan(李永丹), ZHANG Quan-Zhong(张全忠), LIANG Bin(梁斌). *Petrochem Tech(石油化工)*[J], 2003, 32(9):800
- 8 LÜ Liang(吕亮), WU Guo-Qiang(吾国强), DUAN Xue(段雪), LI Feng(李峰), DU Yi-Bo(杜以波). *Speciality Petrochem(精细石油化工)*[J], 2001, (1):9
- 9 GUO Deng-Feng(郭登峰), SHANG Mei(盛梅), LUO Shi-Ping(罗士平). *China Oils and Fats*(中国油脂)[J], 2004, 29(4):44
- 10 Take J I, Kikuchi N, Yoneda Y. *J Catal*[J], 1971, 21:164

Synthesis of Biodiesel with Solid Base CaO/MgO as Catalyst

GUO Deng-Feng^{a,*}, LI Wei-Ming^b, PAN Jian-Bo^b, SHI Hong-Yan^b, CHEN Hua^b

(^aNanjing University of Science & Technology, Nanjing 210014;

^bDepartment of Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou)

Abstract Transesterification of rape oil and methanol to prepare biodiesel with solid base CaO/MgO as the catalyst was studied. The catalyst was prepared by impregnation and had a high catalysis activity. Effect of the catalyst preparation conditions and the transesterification reaction conditions was investigated. The experiment showed that the optimum conditions of catalyst preparation were that the molar ratio of CaO to MgO was 1.0:5.44, the calcination temperature and the calcination time were 700 ℃ and 24 h respectively. The suitable conditions of transesterification were also obtained, where the molar ratio of methanol to oil was 6:1, the loading of the catalyst CaO/MgO was 3% of the oil weight, and the reaction temperature and reaction time was 70 ℃ and 4 h respectively. Under those conditions, the conversion of the oil was more than 98% and the biodiesel produced met the Austria DIN V 51 standard.

Keywords solid base catalyst, transesterification, fatty acid methyl ester, biodiesel