

固体碱催化合成生物柴油的工艺研究

覃爱云

广西工业职业技术学院

[摘要]生物柴油(脂肪酸甲酯, FAME)作为一种可再生的、无污染的、清洁的、环境友好型能源,具有广阔的发展前景和巨大的市场需求。固体碱催化剂催化酯交换反应制备生物柴油具有催化活性高、选择性好、反应条件温和及产物易于分离等优点。本文用固体碱催化剂催化制备生物柴油,以单因素实验优化酯交换工艺,实验结果得出较优工艺参数为催化剂加入量为3.0 wt%,醇油摩尔比为12:1,催化剂粒径为200-400目,反应时间温度为30℃(1h)-40℃(1h)-50℃(2h)-60℃(3h)。

[关键词]生物柴油; 固体碱; 酯交换反应

[DOI] 10.12252/j.issn.2096-6288.2021.11.749

生物柴油是以动物油脂、木本油类作物、餐饮业废弃油脂等为原料,低碳醇进行酯交换反应得到的长链脂肪酸单烷基酯^[1]。具有可降解、高闪点、对环境友好以及可再生等优点^[2]。生物柴油成为缓解逐渐恶化的能源和环境问题的焦点。目前,合成生物柴油通常有高温裂解法、直接混合法和酯交换法^[3]。酯交换法是被普遍采用的方法^[4]。酯交换法主要包括酸催化酯交换法、碱催化酯交换法、生物酶催化酯交换法等^[5]。因酸性催化剂腐蚀性高、均相碱催化会产生废水^[6]、生物酶昂贵量大^[7]等问题,并且与液碱催化法相比,固体碱催化法可提高甘油相的纯度^[8],催化活性高、选择性好、反应条件温和及产物易于分离等优点^[9]。所以被广泛研究应用于生物柴油的合成^[10]。固体碱大体可分为氧化物本征固体碱(在高温和高真空条件)、负载型固体碱(具有制备简单、比表面积相对较大、孔径均匀和碱性强等优点)^[10]。实验以大豆油为原料,自制膨润土负载Ca(OH)₂及NaOH固体碱为催化剂,以甲酯生成量为考察指标,研究制备生物柴油的较佳工艺条件。以期能对生物柴油固体碱催化剂研究有所裨益。

一、实验材料

(一) 原料、试剂与设备

1. 原料与试剂

活性白土(隆安瑞丰工贸有限责任公司);大豆油(购于广西南宁市市场)。试剂为CaO, NaOH、HCL、邻苯二甲酸氢钾、NaSO₄、无水乙醇(均为AR)购于西陇化工股份有限公司;丙三醇、CH₃OH(均为GR),购于广东光华化学厂有限公司;棕榈酸甲酯、油酸甲酯、硬脂酸甲酯(均为GR),购于Sigma公司。

2. 主要设备

L-550高速离心机、H1650离心机(长沙湘仪离心机仪器有限公司);HZS-H振荡仪(哈尔滨市东联电子技术开发公司);7820A Agilent气相色谱仪(美国安捷伦公司);DHG-9070A电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司);DSC6200差示扫描量热分析仪(美国PerkinElmer公司);S-3400扫描电子显微镜(日本日立公司)、L5/11/P330马弗炉(Nabertherm公司)。

(二) 优化制备生物柴油的工艺

1. 催化剂的制备

根据已有的基础^[1-9]制备固体碱催化剂步骤如下:

(1) 碱性白土的制备 取40.00g的活性白土于1000 mL锥形瓶中,加入700 mL去离子水,在75℃水浴条件下搅拌约1 h。将一定量氧化钙加水搅成质量分数为10%乳液,室温磁力搅拌6 h以上,将所需要加入的Ca(OH)₂乳液的量在一定时间内平均每5 min一次加入至上述活性白土悬浊液中。结束后抽滤,滤饼在100℃以上烘干,粉碎及过筛(200目)得到碱性白土。

(2) 碱性白土催化剂的制备 取一定量的碱性白土于锥形瓶中,加入一定量的去离子水,在一定水浴温度条件下搅拌30min,将一定量质量分数为50%的NaOH在一定时间内平均每5min一次加入上述反应液中。反应结束后抽滤,将滤饼用相对质量的蒸馏水洗涤,磁力搅拌3min。然后再抽滤,滤饼在200℃下干燥2h至烘干,粉碎及过200目筛,得到碱性白土生物柴油催化剂。按1.4.1测定分析碱性白土催化剂的负载量。

2. 大豆油的预处理

取300.0g大豆油,水浴加热至50℃,在磁力搅拌下加入油重3wt.%碱土9.00g,反应2h后,离心分离,取上层油脂在转速为60r·min⁻¹、水浴温度为80℃的条件下真空旋转蒸发脱水2 h。旋

蒸后取下的油已完成预处理,放置于塑料瓶内。

3. 生物柴油的制备

取一定量活性白土催化剂在200℃烘箱中烘2h,同时将反应所需仪器(如圆底烧瓶、冷凝管、搅拌子、钥匙等)在200℃烘箱中烘1 h,结束后取出放在干燥器中冷却至室温。取一定量经预处理的大豆油在转速为60r·min⁻¹、温度为80℃条件下真空旋转蒸发脱水1h。称取一定量上述催化剂至150mL三口圆底烧瓶中,加入一定量色谱纯甲醇,室温磁力搅拌10min,再加入50.0g脱水的热大豆油,连接球形冷凝管在带有磁力搅拌的水浴锅中。反应结束后,离心分离,用加热的去离子水洗涤油相至水层不使酚酞显色,加适量无水硫酸钠至油相脱水,并以8000rpm的速度离心5min,所得上层油相即为制得的生物柴油。

3. 工艺优化的单因素实验

根据已有的基础^[2-9],已知催化剂加入量、醇油比、反应温度、反应时间是影响实验结果的主要因素,本实验还考察了催化剂粒径的影响。

在以下条件上进行相应因素的改变:预处理后的大豆油质量为50.0g;催化剂加入量为3wt%(即1.5g);醇油比为12:1(即25mL);反应温度及时间为50℃(1h)-60℃(2h)-65℃(3h);催化剂粒径为200-400目。

探究催化剂加入量的影响

催化剂加入量是指加入的催化剂的质量与预处理后的大豆油的质量之比的百分数,单位为:wt%。固定其他变量的条件,改变催化剂加入量:1wt%、2wt%、3wt%、4wt%、5wt%(即分别为0.5g、1.0g、1.5g、2.0g、2.5g)。

探究醇油比的影响

醇油比是指加入的甲醇与大豆油的物质的量之比。固定其他变量的条件,改变醇油比:3:1、6:1、9:1、12:1、15:1。

探究反应温度及反应时间的影响

反应温度是指反应体系中的温度非水浴温度;反应时间是从刚磁力搅拌开始计时。改变温度及时间:30℃(1h)-40℃(1h)-50℃(2h)-60℃(3h)、30℃(1h)-40℃(1h)-50℃(1h)-60℃(2h)-65℃(3h)、40℃(1h)-50℃(1h)-60℃(2h)-65℃(3h)、60℃(6h)。

(4) 探究催化剂粒径的影响

运用过筛与否的方式定量区分。改变催化剂粒径的参数:未过100目、100-200目、200-400目、过400目。

(三) 测定分析方法

1. 碱性白土催化剂的负载量测定

用酸碱中和反滴定法测定碱性白土催化剂的负载量。

(1) 三次分别称取在200℃烘箱中烘2 h后的碱土m_碱(约1.000g)以及催化剂m_{cat}(约0.5000g),分别放于50 mL离心管中;

(2) 加入浓度为c₁(约0.1000 mol·L⁻¹)的HCL溶液m₁(约50.00g);

(3) 放入烘箱内40℃反应40min,每隔5min摇匀一次;

(4) 反应完毕后离心分离,取m₂(约10.0g)上层清液至150 mL锥形瓶中,加入2滴酚酞指示剂;

$$N_1 = (c_1 \times m_1 - m_1 \times c_2 \times V / m_2) / 2m_{碱}$$

(5) 用浓度为c₂(约0.0500mol·L⁻¹)的标准NaOH溶液滴定溶液,记录碱性白土与碱性白土催化剂消耗NaOH溶液用量分别为V₁、V₂。碱性白土负载的Ca(OH)₂的量的计算式如1-1所示:

NaOH负载量的计算式如1-2所示:

$$N_2 = (c_1 \times m_1 - m_2 \times c_2 \times V_2 / m_{oil}) / m_{oil} - 2N_1$$

两式中,

N_1 : 1g碱性白土中含有Ca(OH)₂物质的量, mmol Ca(OH)₂ · g⁻¹;

N_2 : 1g催化剂中含有NaOH的物质的量, mmol NaOH · g⁻¹;

c_1 : HCL溶液物质的量的浓度, mol · L⁻¹;

c_2 : NaOH溶液物质的量的浓度, mol · L⁻¹;

V_1 、 V_2 : 分别为碱性白土与碱性白土催化剂消耗NaOH溶液用量;

m_1 : HCL溶液的质量, g; m_2 : 所取的上清液的质量, g。

2. 生物柴油中甲酯含量测定

甲酯含量采用气相色谱法中的外标法测定。气相色谱分析条件如下: 检测器: FID检测器; 色谱柱: Agilent 19091J-413 (30m × 0.32mm × 0.25μm); 载气: 高纯氮; 进样口温度: 280℃; 进样量: 1μL; 分流比: 50: 1; 温度: 初温为150℃, 升温至260℃结束。

外标法标准曲线的制定方法: 称取甲酯标准品mg(精确至0.0001g)至25mL容量瓶, 并用色谱纯正己烷定容, 分别取该溶液1mL、2mL、4mL、8mL、10mL至10mL容量瓶, 再用色谱纯正己烷分别定容, 用于气相分析。

二、单因素实验结果分析

(一) 酯交换工艺的优化分析

1. 催化剂用量的影响

结果如图2-1, 在用量为1wt%时, 产率最低; 1wt%-3wt%, 随着催化剂加入量的增加, 生物柴油甲酯含量明显增加; 3wt%-5wt%增加不明显; 出现生物柴油产率最高点99.3%, 此时催化剂用量为5wt%。

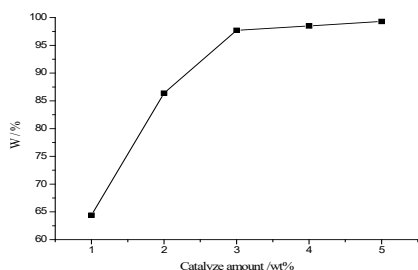


图2-1 催化剂加入量对生物柴油甲酯含量的影响

催化剂用量过大, 成本增加, 有可能导致副反应。故用量为5.0wt.%时生物柴油产率达到了最大值, 也不建议用5.0wt.%的用量。因此, 把3.0wt%作为最优工艺参数。

2. 醇油比的影响

结果如图2-2, 在以醇油比为3: 1进行反应后, 产率较低(23%)。加大甲醇用量, 提高产率。当醇油比升高至12: 1时, 生物柴油的产率可达98%。

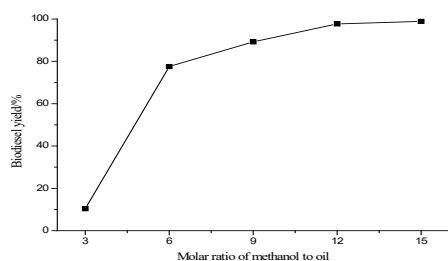


图2-2 醇油摩尔比对生物柴油产率的影响

增加原料浓度可以使平衡转化率增加。增加甲醇的用量能降低体系的粘度, 使催化剂的回收也变得容易。但继续增大醇油比, 产率无大变化, 故选醇油摩尔比为12: 1为宜。

3. 反应温度及反应时间的影响

结果如下表2-1, 第一组甲酯达到94.63%, 而第二组甲酯含量达到了100%, 第三组增加30℃低温反应1h, 产物甲酯含量有所

降低, 第四组去掉65℃反应时间, 甲酯含量达到96.71%, 但前三组明显有较多的皂化物, 而第四组反应产物几乎不含有皂化物。

表2-1 反应温度及时间对生物柴油产率的影响

反应组别	一	二	三	四
反应温度及时间	65℃ (6h)	40℃ (1h) +50℃ (1h) +60℃ (2h) +65℃ (3h)	30℃ (1h) +40℃ (1h) +50℃ (1h) +60℃ (2h) +65℃ (3h)	30℃ (1h) +40℃ (1h) +50℃ (2h) +60℃ (3h)
反应产物甲酯含量	94.63%	100%	95.86%	96.71%

较高的温度(如65℃)下产率略有降低, 过长也无太大意义。这可能是由于65℃下固体催化剂内反应进行很快, 放出了大量反应热, 使固体催化剂颗粒内温度升高、达到甲醇沸点64.5℃, 使得甲醇汽化, 这对促进固体内部的对流扩散是有利的, 但反应物的减少反应会向逆反应进行。所以, 在常压下, 应避免催化剂内部温度超过甲醇的沸点温度(64.5℃)。故最佳的反应温度及时间为30℃(1h)+40℃(1h)+50℃(2h)+60℃(3h)。

4. 催化剂粒径的影响

固定其他条件, 改变催化剂粒径参数, 结果如表2-2。

表2-2 催化剂粒径对生物柴油产率的影响

催化剂粒径大小	100目以下	100-200目	200-400目	400目以上
反应产物甲酯含量	47.79%	62.66%	96.71%	97.80%

由表2-2可知, 粒径在200目以内时, 甲酯含量较低; 颗粒在200-400目时, 甲酯含量达到了97%以上, 但催化剂颗粒度在400目以上时, 反应产物中含有较多的皂化物。

实验表明, 大粒径催化剂进行酯交换反应得到的甲酯含量低原因可能是催化剂粒径较大, 对传质过程有不利影响, 反应转化率降低。当然, 粒径也不能太小, 太小粒径的催化剂, 蒙脱石粒子的结构被破坏了, 导致NaOH负载的稳定性下降, 部分NaOH脱落进入醇相, 导致副产物皂化物的生成增加。故最优的催化剂粒径水平为200-400目。

三、结论与展望

实验用活性白土制备的碱性白土催化剂制备生物柴油, 通过单因素改变催化剂用量、醇油比、反应温度与时间以及催化剂粒径这五个因素。筛选出以碱土负载NaOH的固体碱催化剂催化大豆油与甲醇酯交换反应的最佳工艺条件为: 催化剂用量3.0wt%, 醇油摩尔比12:1, 反应温度与反应时间30℃(1h)+40℃(1h)+50℃(2h)+60℃(3h), 催化剂粒径200-400目。可望为提高生物柴油产率提供一定的参考依据。

参考文献:

- [1] 马鸿宾. 固体碱催化合成生物柴油的基础研究[D]. 天津大学, 2008. 1-3
- [2] Ziejewski M, Pratt G L, Kaufman K R. Vegetable Oils Diesel Fuel[C]. Seminar II, Northern Regional Research Center, Peoria, Illinois, 1983
- [3] 陈忠明, 陶克毅. 固体碱催化剂的研究进展[J]. 化工进展, 1994 (2): 18-25, 53
- [4] Jacobson K, Gopinath R, Meher L C, et al. Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 85 (1/2): 86-91
- [5] 陈和, 王金福. 棉籽油酯交换制备生物柴油固体碱催化过程研究[J]. 高校化学工程学报, 2006, 4 (20): 593-597
- [6] 薛建平, 唐良华, 苏敏, 等. 生物酶法生产生物柴油的研究进展[J]. 生物技术, 2008, 18 (3): 95-97
- [7] Alcántara R, Amores J, Canoira L, et al. Bioenergy[J]. Biomass and Bioenergy, 2000, 18: 515-527
- [8] 万涛. 制备生物柴油的非均相碱催化剂研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2010. 14-15. 17-25
- [9] Takahiro Ebiura, Tsuneo Echizen, Akio Ishikawa. Selective transesterification of triolein with methanol to methyl oleate and glycerol using alumina loaded with alkali metal salt as a solid-base catalyst[J]. Applied Catalysis A: General, 2005, 2 (83): 111-116