

固体酸 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 催化制备生物柴油

曹宏远 曹维良 张敬畅
(北京化工大学理学院, 北京 100029)

摘 要: 采用新型固体酸 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 替代传统的液体酸、碱催化剂, 催化大豆油与甲醇的酯交换反应, 制备生物柴油。考察了醇-油摩尔比、催化剂用量、反应时间等因素对转化率的影响。采用气相色谱跟踪反应进程中各组分含量分布。优化出该反应最适宜的操作条件为: 醇-油摩尔比 6:1, 催化剂用量占原料油质量的 3%, 反应时间 6 h, 反应温度 65℃。在此条件下生物柴油的收率可达 96.6%。制得的生物柴油与中国 0# 柴油 (GB 252—1994 优级品) 的主要性能指标接近。

关键词: 生物柴油; 酯交换反应; 固体酸

中图分类号: TQ645.8

生物柴油是典型的绿色、可再生能源, 具有安全、抗爆性好, 燃烧充分等优良性能^[1]。国内外已经开始生物柴油的工业化生产, 大多采用均相催化酯交换法, 即液体催化剂 (如浓硫酸^[2] 或 NaOH, KOH^[3]) , 使脂肪酸甘油酯与甲醇发生酯交换反应生成脂肪酸甲酯 (生物柴油) 和甘油, 但都存在很多缺点。若采用液体碱作为催化剂, 原料油和甲醇必须严格脱水, 否则易形成乳状物。而且, 原料油中的游离酸损害碱性催化剂的活性。液体酸催化剂虽然对原料油的水分和游离酸含量没有特殊要求, 但它具有腐蚀性, 对设备要求很高, 而且反应结束后甲醇和副产物甘油很难分离, 使成本上升。另外, 采用液体酸或碱作为催化剂, 在后处理过程中会排出大量污水, 造成环境污染。而固体酸^[4] 作催化剂, 产品容易分离, 既降低成本, 简化工艺流程, 又环保, 成为人们关注的焦点。

固体酸催化剂按其组成不同大致可分为五大类: 杂多酸型、无机酸盐、金属氧化物及其复合物、沸石分子筛和阳离子交换树脂。根据其酸强度不同可划分为四个等级: 弱酸、中强酸、强酸和超强酸。其中, 无机酸盐作为一类固体超强酸催化剂, 人们对其研究比较多, 尤其是硫酸盐的水合物, 主要是由于它产生的副反应少, 反应液色泽浅, 可使后处理工艺变

得容易^[5]。本文以 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为催化剂, 研究了它对酯交换反应的催化作用。

1 实验部分

1.1 原料

市售大豆油, 无水甲醇 (分析纯), $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (六角板状结晶, 使用前在 105℃ 下烘 3 h)。

1.2 酯交换反应

将一定量大豆油和甲醇放入三口瓶中, 边搅拌边加入一定量硫酸锆, 加热到一定温度, 保持回流一定时间, 停止搅拌, 离心分离出催化剂后, 静置, 反应混合物分为上下两层, 上层为粗制柴油, 下层为甘油和少量溶于其中的大豆油和剩余甲醇的混合物, 将下层蒸馏除去甲醇后用离心机分离, 分为上下两层, 上面一薄层为少量的大豆油, 下面为甘油。

1.3 分析方法

采用气相色谱仪 (岛津, GC-2010), 氢火焰检测器, 采用内标法分析产品中各组分的含量, 色谱柱 DH-1ht 毛细管色谱柱, 15 m \times 0.25 mm \times 0.5 μm ; 色谱条件为柱箱温度 100℃, 汽化室温度 350℃, 检测室温度 350℃。

2 结果与讨论

2.1 醇/油摩尔比对收率的影响

保持反应在回流温度 65℃ 下进行, 加入催化剂的量占大豆油质量的 3%, 考查不同醇-油摩尔比的条件下, 脂肪酸甲酯收率 y 随反应时间 t 的变化情况。根据化学计量关系, 其摩尔比的理论计量值为

收稿日期: 2005-01-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20576014)

第一作者: 女, 1980 年生, 硕士生

E-mail: caohongyuan@ttcc.com.cn

3:1,若增大醇-油摩尔比,有利于反应向正方向进行,促进大豆油的转化。如图1所示,当醇-油摩尔比为3:1时,反应速率相对较慢,大豆油转化不完全,导致脂肪酸甲酯的收率很低,如甲醇过量100%,大豆油的转化率上升显著,但当继续增加甲醇的量时,甲酯收率的增加幅度没有明显变化。所以,醇-油摩尔比选择6:1为最佳。

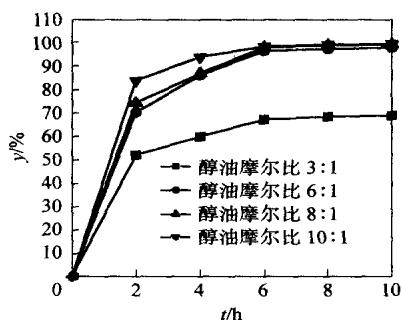


图1 醇-油摩尔比对脂肪酸甲酯收率的影响

Fig. 1 Effect of molar ratio of methanol to oil on methyl esters yield

2.2 催化剂用量对收率的影响

同样,维持反应在回流温度 65℃ 下进行,加入过量的甲醇,考查体系中催化剂的用量占原料油的质量分数不同时,脂肪酸甲酯的收率 y 随反应时间的变化。由图2可以看出,在反应过程中,如果催化

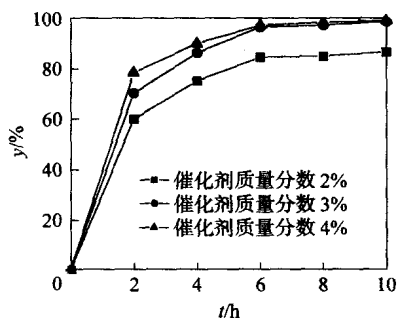


图2 催化剂质量分数对脂肪酸甲酯收率的影响

Fig. 2 Effect of catalyst amount on methyl esters yield

剂的加入量为2%时,不能提供足够的活性中心,导致反应时间延长或者收率不高,若加入催化剂用量是原料油质量的3%,催化剂的利用率达到最高,有效的缩短了达到最高收率的时间,反应进行得很完全。而当催化剂用量为4%时,反应转化率相对加入3%时并无明显提高。

2.3 产物的密度随反应时间的变化

在一定程度上,产物的密度,可以作为酯交换反应进行的完全度和转化率的量度,产物的密度越低,说明越多的甘油被交换掉,即反应进行的越完全。由图3可以清楚的看出,随着反应时间的进行,密度越来越小。原料油的密度为 0.91 g/m^3 ,而反应进行完全时产品的密度降至 0.865 g/m^3 。

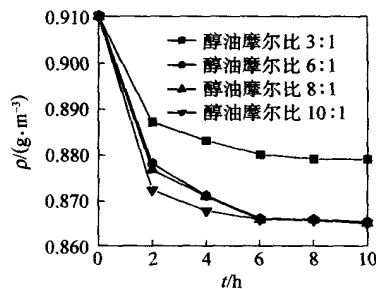


图3 产物的密度随反应时间的变化

Fig. 3 Specific gravity of product vs. reaction time

2.4 反应时间对收率的影响

维持反应在回流温度 65℃ 下进行,醇-油摩尔比为6:1,催化剂用量占原料油质量的3%,在不同时刻取样,作气相色谱分析,谱图如图4所示。

图4中保留时间在5.0~7.5 min之间的是脂肪酸甲酯的混合物,7.5~10.0 min和10.0~12.5 min之间分别为未转化完全的甘油单酯和二酯,而保留时间在12.5 min之后的是未转化的脂肪酸甘油酯。从图4可以看出,当反应进行2 h和4 h后,

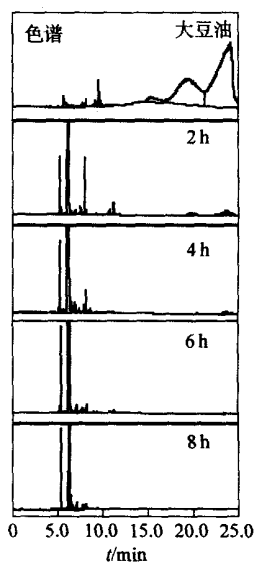


图4 反应不同时间的气相色谱谱图

Fig. 4 GC spectrum at different reaction times

体系中仍含有未转化的甘油酯和转化不完全的二酯、单酯,这时通过内标法测得,脂肪酸甲酯的收率仅为 70.2 %和 86.2 %,而当反应进行 6 h 后,收率即可达 96.6 %。这时再继续延长反应时间对收率没有明显提高。

2.5 产品性能

反应采用大豆油作为原料油,酯交换反应后密度和黏度都大大降低,解决了动植物油脂直接作为燃料时,由于黏度大,堵塞发动机的弊端。反应所得粗制柴油与我国 0 # 柴油性能相比较^[6],结果如表 1 所示。

表 1 自制柴油与 0 # 柴油的性能比较

Table 1 Comparison between prepared diesel and 0 # diesel					
性能比较	密度(15) / (g/cm ³)	黏度(40) / (mm ² /s)	闪点 /	十六 90 %蒸发 烷值 温度/	
0 # 柴油	—	3.0 ~ 8.0	> 65	> 45	< 355
自制柴油	0.865	5.0 ~ 8.0	> 102(闭口)	> 50	< 330

3 结论

(1) 采用大豆油为原料, $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 催化制备生物柴油的实验条件为醇-油摩尔比为 6 : 1, 催化剂用量为原料油质量的 3 %,反应时间 6 h,反

应温度 65 ,在此条件下收率可达 96.6 %。
(2) 由于采用固体酸催化剂,非均相反应所需时间比传统采用液体酸或碱的时间长,但后处理大大简化,副产物甘油极易分离,避免了环境污染和有用化学品的流失。
(3) 将自制的生物柴油与我国 0 # 柴油 (GB 252 —1994 优级品)的部分主要性能指标比较,已完全达到标准。

参 考 文 献

[1] 江清阳,孙平. 生物柴油对能源和环境影响的研究[J]. 江苏大学学报(自然科学版),2002,23(4):8 - 11
[2] Mohamad I. Al-Widyan . Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel [J]. Bioresource Technology, 2002 , 85 : 253 - 256
[3] Antolin G, Tinaut F V. Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification [J]. Bioresource Technology, 2002 , 83 : 111 - 114
[4] Kozo Tanabea , Wolfgang F holderich. Industrial application of solid acid-base catalysts[J]. Applied Catalysis A : General ,1999 ,181 : 399 - 434
[5] 韩文爱. 固体酸催化剂在酯化反应中的应用[J]. 石家庄职业技术学院学报,2002,14(4):5 - 7
[6] 盛梅,郭登峰,张大华. 大豆油制备生物柴油的研究[J]. 中国油脂,2002,27(1):70 - 72

Preparation of biodiesel with soybean oil through solid acid catalyst $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

CAO Hong-yuan CAO Wei-liang ZHANG Jing-chang

(College of Science , Beijing University of Chemical Technology , Beijing 100029 , China)

Abstract: In this work , biodiesel was obtained through transesterification of soybean oil , using $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ as a solid acid catalyst. Three principal factors affecting the yield of methyl esters (biodiesel) : molar ratio of methanol to oil , amount of catalyst and reaction time were investigated. The methyl esters composition was determined by gas chromatography (GC) at a certain interval , 2 h. The optimized factors: 6 : 1 methanol/oil (molar ratio) with 3 % $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (mass fraction) reacted at 65 for 6 h , gave a maximum ester yield of 96.6 %.

Key words: biodiesel ; transesterification ; solid acid

(责任编辑 曾宪玉)