

玉米粉炭基固体酸催化合成生物柴油动力学研究

关圣楠 李会鹏* 赵 华 李国华 张 杰

(辽宁石油化工大学 化学化工与环境学部, 抚顺 113001)

摘 要:以玉米粉炭基固体酸作为催化剂,催化油酸与甲醇进行酯化反应制备生物柴油,在催化剂和甲醇用量一定的条件下,考察了不同反应温度下不同反应时间对油酸转化率的影响;并根据油酸浓度与时间的关系曲线,用微分法建立油酸酯化反应动力学的数学模型,计算相关的动力学参数。实验结果表明:在剂油比9% (催化剂质量占油酸质量的分数的)、醇酸物质的量比8:1、反应温度68℃、反应时间10 h时,油酸转化率最高可达到90.09%。该反应的反应级数为1.683,活化能为 $6.23 \times 10^4 \text{ J/mol}$,频率因子为 $2.17 \times 10^{13} \text{ mol}^{-0.683} \cdot \text{L}^{0.683} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

关键词:生物柴油;炭基固体酸;油酸转化率;反应动力学

中图分类号: TQ013.2 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2018.03.004

引 言

生物柴油是化石燃料的替代品^[1],作为绿色、低污染的燃料^[2],具有含硫量低、成本低、可再生等优点^[3-5]。制备生物柴油所用的传统催化剂如均相酸或碱催化剂制备过程复杂且损耗大。固体酸或固体碱催化剂在具有较高催化活性的同时,更便于分离且易制备,所以更受研究者的青睐^[6]。

最近,由糖和生物质不完全炭化和磺化制备的炭基固体酸催化剂由于其低成本和高的催化活性而引起了众多研究人员的关注^[7]。Toda等^[8-9]将葡萄糖和蔗糖作为炭化材料制得的固体酸催化剂用于乙酸和油酸的酯化反应,其催化效果劣于浓硫酸,但优于钨酸。Chen等^[10]将葡萄糖和淀粉混合,共同炭化后磺化,使油酸的转化率高达到了96%。娄文勇等^[7]对比了几种高分子碳氢化合物作为炭化材料的催化效果,其中由淀粉制备的催化剂活性最高,与均相酸效果相当。Kastner等^[11]将植物果壳和木屑炭化后负载磺酸基制备的催化剂,在回收6次之后,棕榈酸的转化率仍可达到90%以上。

相比于其他类催化剂,玉米粉炭基固体酸催化剂以玉米粉作为原料,来源更广泛,价格更低廉,且制备

过程更加简便。此外,为实现工业反应过程的优化,建立可用于反应器数学模型计算的动力学方程,掌握化学反应规律,需对生产生物柴油的反应动力学进行研究^[12]。本文以玉米粉炭基固体酸为催化剂,考察了不同反应条件对油酸酯化反应的影响,并建立反应动力学模型,采用微分法计算出动力学参数,然后通过对比不同时间和不同温度下的速率常数是否为恒值来判断动力学模型的假设是否正确^[13-15]。

1 实验部分

1.1 主要原料及仪器

玉米粉,市售;油酸、甲醇、浓硫酸、乙醇等均为分析纯,国药集团;LTKC-4-12A可编程节能型管式加热炉,杭州蓝天化验仪器厂;Agilent 7890A-5975C气-质联用仪,美国安捷伦公司。

1.2 催化剂的制备

取一定量玉米粉放入管式电炉中进行不完全炭化,研磨后得黑色粉末,取出称量,放入锥形瓶中,加入一定量浓硫酸,在一定温度下磺化一定时间,静置后搅拌,用水反复洗涤至中性,抽滤,干燥后待用。

1.3 生物柴油的制备

称取10 g左右油酸于反应器中,按一定剂油比(催化剂质量占油酸质量的分数的)加入催化剂,安装回流装置,待体系达到一定温度,加入过量甲醇,开始反应并计时。达到反应时间后,抽滤,分离出催化剂,再对油酸甲酯等剩余混合物减压蒸馏,蒸出未反应的甲醇和水。

1.4 油酸转化率的计算

根据《GB/T 5530—2005 动植物油脂酸值和酸

收稿日期: 2017-10-25

基金项目: 辽宁省教育厅项目(L2014147)

第一作者: 女,1995年生,硕士生

*通信联系人

E-mail: fslhp@sina.com

度测定》的标准,对反应前后的油酸进行滴定,根据式(1)计算油酸转化率 X

$$X = \frac{A_{\text{初始}} - A_{\text{结束}}}{A_{\text{初始}}} \quad (1)$$

其中, $A_{\text{初始}}$ 和 $A_{\text{结束}}$ 分别代表反应前的油酸酸度和反应后的油酸酸度。

1.5 气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 表征

用 Agilent 7890A-5975C 气-质联用仪对产物进行分析。色谱条件: HP-5MS 5% Phenyl Methyl Silox 色谱柱; 纯度 99.999% 的高纯氦气为载气, 压力 7.3×10^4 Pa; 程序升温至 100°C , 持续 3 min, 然后以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 280°C , 持续 10 min; 进样口 250°C , 传输线 270°C , $1 \mu\text{L}$ 的分样量, 2:1 的分流比。

质谱条件: 离子化 (电子轰击), 质量扫描范围 $7.3 \times 10^{-26} \sim 9.1 \times 10^{-25}$ kg, 全扫描。

内标溶液: 称量 1 g 月桂酸乙酯作为内标物, 加入正庚烷稀释至 100 mL, 摇匀。

样品制备: 在样品瓶中加入 150 mg 产品和 5.0 mL 月桂酸乙酯, 待完全溶解后, 用 GC-MS 进行表征。

2 动力学模型的建立

温度和反应物的浓度是化学反应速率的决定性因素。一般可写成

$$r_i = f(c, T) \quad (2)$$

式中, r_i 为组分 i 的反应速率; c 为反应物料的浓度向量; T 为反应温度。

作为温度效应项^[8], 反应速率常数 k 与反应温度 T 的关系可由 Arrhenius 公式表示

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (3)$$

式中, k_0 为频率因子; E 为反应活化能; R 为摩尔气体常数。

对于均相反应, 反应速率的浓度效应项为幂函数型, 因此动力学方程式可表示为

$$-r_A = k c_A^\alpha c_B^\beta \dots \quad (4)$$

式中, r_A 表示组分 A 的反应速率; c_A, c_B 为反应组分 A 和 B 的浓度; α, β 分别为组分 A 和 B 的反应级数。

在油酸与甲醇的酯化反应中, 由于甲醇的沸点较低 (常压沸点 64.7°C) 而会被汽化, 减小了其与油酸和催化剂的接触面积, 因此加入回流冷凝装置后汽化的甲醇会被冷凝, 与另一反应物油酸共同以液

相的形式存于反应体系中。经注水测量, 反应体系总体积为 406 mL, 因此仅少量甲醇会以气相的形式存于三口瓶上部及回流冷凝管中。甲醇的消耗可认为只是反应消耗, 且除少量处于动态汽化-液化相平衡中的甲醇外, 反应体系中其他组分的体积变化可忽略不计。

基于上述分析, 可作如下假设: 1) 反应为均相恒容反应; 2) 甲醇过量, 反应前后的浓度可视为不变, 故反应速率的浓度效应项可视为常数。在此假设前提下, 反应动力学方程可表示为

$$-r_A = k c_A^\alpha \quad (5)$$

式中, c_A 为反应物油酸的浓度, mol/L; α 为反应速率对油酸的反应级数。

以 c_A 对 t 作图, 求出各点切线斜率, 其负数即为 t 时刻的 $-r_A$ 。以 $\ln(-r_A)$ 对 $\ln c_A$ 作图, 并用 Origin-Pro 9 软件将图中各点拟合为直线, 所得斜率即为 α , 截距为 $\ln k$ 。同时根据 Arrhenius 公式, 对 $\ln k - 1/T$ 作图, 并将图中各点拟合为直线, 所得斜率即为 $-E/R$, 截距为 $\ln k_0$ 。

3 结果与讨论

3.1 产物分析结果

在反应温度 68°C 、剂油比 9%、醇酸物质的量比 8:1、反应时间 10 h 下, 对油酸和甲醇反应所得的油酸甲酯进行 GC-MS 表征, 结果如图 1 所示。

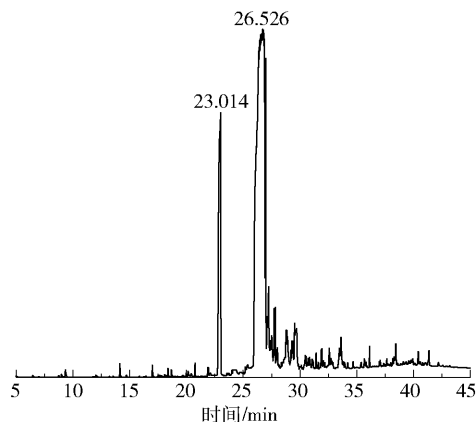


图1 产品 GC-MS 表征

Fig. 1 Gas chromatography-mass spectrometry trace of the product

由图 1 中数据可知, 23.014 min 和 26.526 min 处的峰分别对应内标物月桂酸乙酯和油酸甲酯。图中的溶剂峰已略去。根据内标法求得油酸甲酯含量 (质量分数) 为 91.06%, 稍高于式(1)的计算结果,

但相差不大。这是由于油酸甲脂的分子量稍高于油酸,因此可用式(1)计算油酸转化率。

3.2 动力学参数的确定

3.2.1 油酸在不同反应温度和时间下的转化率

以玉米粉炭基固体酸为催化剂,在剂油比 9%,醇酸物质的量比为 8:1 的反应条件下,考察了不同温度和反应时间下油酸的转化率,结果如图 2 所示。

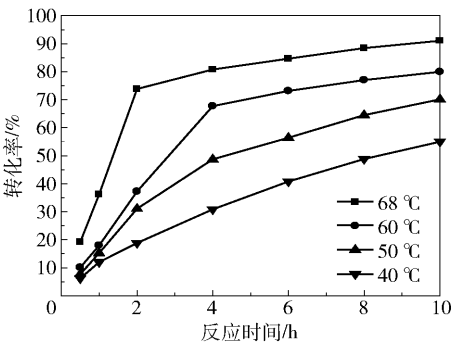


图2 反应温度和时间对油酸转化率的影响

Fig.2 Conversion of oleic acid for different reaction temperatures and different times

该反应体系由于存在沸点较低的甲醇,当剂油比为 9%、醇酸物质的量比为 8:1、反应体系总体积为 406 mL 时,反应体系所能达到的最高温度为 68 ℃。如图 2 所示,反应时间不变,提高温度,转化率逐渐升高。在 10 h 时油酸转化率从 55.03% (40 ℃) 升至 90.09% (68 ℃)。这是因为提高体系温度有助于提高各组分分子的传质和传热速率,使其接触更充分,当反应温度升至 68 ℃ 时,甲醇在汽相和液相中的逸度相等,达到汽液平衡,无需再提高反应温度。同时由图 2 可知,在 68 ℃ 时,转化率上升迅速,在 2 h 时

达到 72.84%。随着反应继续进行,转化率还在升高但变化不大,反应瞬时速率降低。反应 10 h 时,油酸转化率达到 90.09%。这可能是因为反应一定时间后,生成的产物影响反应物与催化剂的接触,降低了催化效果和传质过程,从而降低了反应瞬时速率。

3.2.2 反应温度 68 ℃ 时反应级数及速率常数的确定

反应温度 68 ℃、剂油比 9%、醇酸物质的量比 10:1 时,油酸浓度随时间的变化如图 3 所示。

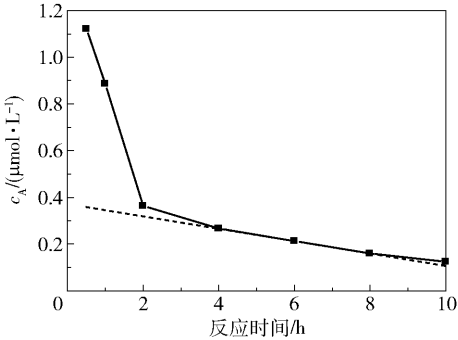


图3 反应温度 68 ℃ 时油酸浓度与反应时间关系

Fig.3 Variation of oleic acid concentration with reaction time at 68 ℃

使用 OriginPro 9 中的 tangent 插件对图 3 中曲线在反应时间为 6 h 时的点作切线,切线斜率为 -2.65×10^{-8} 。在反应温度 68 ℃ 时不同时间对应的切线斜率 dc_A/dt 如表 1 所示。

将不同时间对应的切线斜率取其相反数,即为对应的瞬时反应速率 $-r_A$ 。将 t 时刻对应的 c_A 与 $-r_A$ 分别取对数,并以 $\ln(-r_A)$ 对 $\ln c_A$ 作图,如图 4 所示。

表 1 68 ℃ 时不同反应时间对应的转化率、浓度、瞬时反应速率等参数

Table 1 Relationship between reaction time and conversion, concentration, and instantaneous reaction velocity						
反应时间/h	转化率/%	$c_A / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\ln c_A$	dc_A/dt	$-r_A = -dc_A/dt$	$\ln(-r_A)$
0.5	19.16	1.12×10^{-6}	-13.70	-4.73×10^{-7}	4.73×10^{-7}	-14.56
1	36.19	8.85×10^{-7}	-13.94	-4.98×10^{-7}	4.98×10^{-7}	-14.51
2	73.83	3.63×10^{-7}	-14.83	-2.85×10^{-7}	2.85×10^{-7}	-15.07
4	80.79	2.67×10^{-7}	-15.14	-3.77×10^{-8}	3.77×10^{-8}	-17.09
6	84.68	2.13×10^{-7}	-15.36	-2.65×10^{-8}	2.65×10^{-8}	-17.44
8	88.43	1.62×10^{-7}	-15.64	-2.22×10^{-8}	2.22×10^{-8}	-17.62
10	90.09	1.24×10^{-7}	-15.90	-1.83×10^{-8}	1.83×10^{-8}	-17.82

由图 4 可知,拟合直线的斜率为 1.695,截距为 9.007。故反应温度 68 ℃ 时,反应级数为 1.695,反应速率常数 $k = e^{9.007} = 8.16 \times 10^3$ 。

3.2.3 其他反应温度下反应级数及速率常数的确定

同 3.2.2 节,将不同温度下的实验数据进行整理,数据列入表 2。

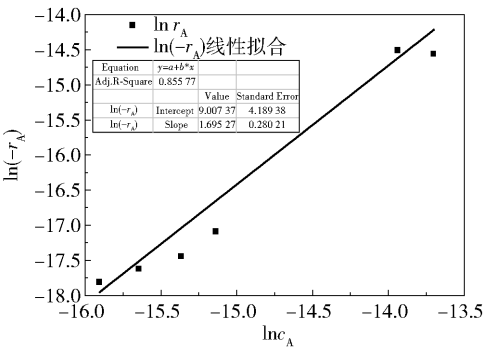


图 4 $\ln(-r_A)$ 与 $\ln c_A$ 关系曲线

Fig. 4 Relationship between $\ln(-r_A)$ and $\ln c_A$

表 2 不同反应温度对应的级数和速率常数

Table 2 Relationship between reaction temperature and the order of reaction, and reaction velocity constant				
反应温度/℃	反应级数	1/T	lnk	k
68	1. 69	$2. 93 \times 10^{-3}$	9. 01	$8. 16 \times 10^3$
60	1. 68	$3. 00 \times 10^{-3}$	7. 97	$2. 90 \times 10^3$
50	1. 66	$3. 09 \times 10^{-3}$	7. 38	$1. 61 \times 10^3$
40	1. 67	$3. 19 \times 10^{-3}$	6. 96	$1. 06 \times 10^3$

取不同温度下反应级数的平均值,得到平均反应级数为 1. 683。

3. 2. 4 反应活化能及频率因子的确定

对表 2 的数据进行进一步计算,按照第二章所述方法得到 $-E/R$ 和 $\ln k_0$,如图 5 所示。

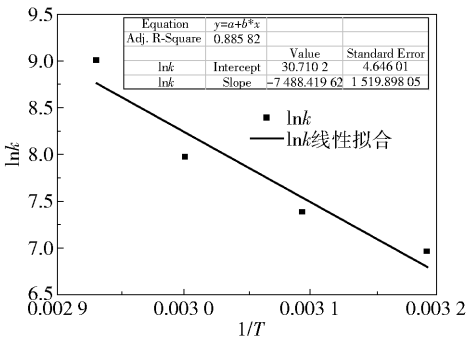


图 5 $\ln k$ 与 $1/T$ 关系曲线

Fig. 5 Relationship between $\ln k$ and $1/T$

由图 5 可知,拟合直线的斜率为 -7.49×10^3 ,截距为 30.71。因此 $E = -(-7.49 \times 10^3 \times 8.314)$ $\text{J/mol} = 6.23 \times 10^4 \text{ J/mol}$, $k_0 = 2.17 \times 10^{13} \text{ mol}^{-0.683} \cdot \text{L}^{0.683} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

4 结论

(1)在反应温度 68℃、剂油比 9%、醇酸物质的

量比 8:1、反应时间 10 h 的条件下,油酸与甲醇的酯化反应在玉米粉炭基固体酸的催化下,转化率可达 90.09%。

(2)通过计算,确定本文酯化反应的动力学参数分别为:反应级数 1.683,活化能 $6.23 \times 10^4 \text{ J/mol}$,频率因子 $2.17 \times 10^{13} \text{ mol}^{-0.683} \cdot \text{L}^{0.683} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

参考文献:

[1] SHIBASAKI-KITAKAWA N, HONDA H, KURIBA-YASHI H, et al. Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst[J]. Bioresource Technology, 2007, 98(2): 416-421.

[2] 吴芹,陈和,韩明汉,等. 高活性离子液体催化棉籽油酯交换制备生物柴油[J]. 催化学报, 2006, 27(4): 294-296.

WU Q, CHEN H, HAN M H, et al. Transesterification of cottonseed oil to biodiesel catalyzed by highly active ionic liquids[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2006, 27(4): 294-296. (in Chinese)

[3] SHIMADA Y, WATANABE Y, SUGIHARA A, et al. Enzymatic alcoholysis for biodiesel fuel production and application of the reaction to oil processing[J]. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2002, 17(3): 133-142.

[4] 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. (in Chinese)

[5] 秦文婷,周全,潘虎. 固体碱催化制备生物柴油的最新研究进展[J]. 广州化工, 2014, 42(11): 22-24.

QIN W T, ZHOU Q, PAN H. Recent research advances for solid base catalyst in biodiesel production[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2014, 42(11): 22-24. (in Chinese)

[6] 乌日娜,王同华,修志龙,等. 生物质炭基固体酸催化剂的制备[J]. 催化学报, 2009, 30(12): 1203-1208.

WU R N, WANG T H, XIU Z L, et al. Preparation and catalytic performance of carbon-based solid acid catalyst from biomass materials[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2009, 30(12): 1203-1208. (in Chinese)

[7] 娄文勇,蔡俊,段章群,等. 基于纤维素的固体酸催化剂的制备及其催化高酸值废油脂生产生物柴油[J]. 催化学报, 2011, 32(11): 1755-1761.

LOU W Y, CAI J, DUAN Z Q, et al. Preparation of cel-

- lulose-derived solid acid catalyst and its use for production of biodiesel from waste oils with high acid value[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2011, 32(11): 1755–1761. (in Chinese)
- [8] OKAMURA M, TAKAKI A, TODA M, et al. Acid-catalyzed reactions on flexible polycyclic aromatic carbon in amorphous carbon[J]. Chemistry of Materials, 2006, 18(13): 3039–3045.
- [9] TAKAGAKI A, TODA M, OKAMURA M, et al. Esterification of higher fatty acids by a novel strong solid acid[J]. Catalysis Today, 2006, 116(2): 157–161.
- [10] CHEN G, FANG B S. Preparation of solid acid catalyst from glucose-starch mixture for biodiesel production[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(3): 2635–2640.
- [11] KASTNER J R, MILLER J, GELLER D P, et al. Catalytic esterification of fatty acids using solid acid catalysts generated from biochar and activated carbon[J]. Catalysis Today, 2012, 190(1): 122–132.
- [12] 张谦, 许志美, 袁向前. 化学反应工程原理[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2014: 42–45.
- ZHANG L, XU Z M, YUAN X Q. Chemical reaction engineering[M]. Shanghai: East China University of Science and Technology Press, 2014: 42–45. (in Chinese)
- [13] 陈建军, 孙秀菊, 高文艺, 等. 氧化铝-硫酸固体酸催化剂催化油酸与甲醇酯化反应及其动力学研究[J]. 中国油脂, 2014, 39(9): 48–52.
- CHEN J J, SUN X J, GAO W Y, et al. Esterification of oleic acid and methanol catalyzed by solid acid alumina sulfuric acid and its kinetics[J]. China Oils and Fats, 2014, 39(9): 48–52. (in Chinese)
- [14] 彭宝祥, 舒庆, 王光润, 等. 酸催化酯化法制备生物柴油动力学研究[J]. 化学反应工程与工艺, 2009, 25(3): 250–255.
- PENG B X, SHU Q, WANG G R, et al. Kinetics of esterification for acid-catalyzed preparation of biodiesel[J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2009, 25(3): 250–255. (in Chinese)
- [15] 李国平, 李聪, 白斌, 等. 新型催化剂制备生物柴油的动力学[J]. 化学工程, 2011, 39(6): 20–23.
- LI G P, LI C, BAI B, et al. Kinetics of preparation for biodiesel with new type catalyst[J]. Chemical Engineering(China), 2011, 39(6): 20–23. (in Chinese)

Reaction kinetics of biodiesel catalyzed by a carbon-based solid acid catalyst prepared from maize starch

GUAN ShengNan LI HuiPeng* ZHAO Hua LI GuoHua ZHANG Jie

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

Abstract: A carbon-based solid acid catalyst prepared from maize starch has been used to catalyze the esterification of oleic acid with methanol to produce biodiesel. The effects of varying the reaction time at different reaction temperatures on the conversion of oleic acid were investigated for fixed amounts of catalyst and methanol. From the plots of oleic acid concentration against time, a mathematical model of oleic esterification reaction kinetics was established using a differential method, and the relevant kinetic parameters were calculated. The results showed that the oleic acid conversion reached to 90.09% after 10 h at a reaction temperature of 68 °C when the mass ratio of catalyst to oleic acid was 9% and the molar ratio of methanol to oleic acid was 8:1. The kinetic study showed that the reaction order was 1.683 with an activation energy of 6.23×10^4 J/mol and frequency factor of $2.17 \times 10^{13} \text{ mol}^{-0.683} \cdot \text{L}^{0.683} \cdot \text{h}^{-1}$.

Key words: biodiesel; carbon-based solid acid; conversion of oleic acid; reaction kinetics

(责任编辑:吴万玲)