

大豆油制备生物柴油 KF/ZrO₂ 固体碱 催化剂性能研究

黄振旭*, 裴先茹, 孙海杰, 陈凌霞, 贾亚慧, 张梦娜
(郑州师范学院化学化工学院, 河南 郑州 450044)

摘要:采用浸渍法制备了 KF/ZrO₂ 固体碱催化剂,考察了焙烧温度、负载量、醇油物质的量比和催化剂用量等因素对催化剂性能的影响。XRD 表征表明,活性组分在载体表面高度分散,ZrO₂ 以单斜晶相形式存在,表现出较好的催化活性。对催化剂性能进行测试表明,焙烧温度为 500℃,负载量为 ZrO₂ 质量的 40% 时活性最佳。通过考察酯交换反应的影响因素可知,在醇油物质的量的比为 10:1、催化剂质量为大豆油质量的 3%、60℃ 反应 4 h 时,生物柴油的最高产率达到 89.3%。

关键词:生物柴油;酯交换;浸渍法;KF/ZrO₂

中图分类号:TQ645.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)02-0095-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.02.022

Study on properties of KF/ZrO₂ solid alkaline catalysts for transesterification of soybean oil to make biodiesel

HUANG Zhen-xu*, PEI Xian-ru, SUN Hai-jie, CHEN Ling-xia, JIA Ya-hui, ZHANG Meng-na
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhengzhou Normal University, Zhengzhou 450044, China)

Abstract: KF/ZrO₂ solid alkaline catalysts are prepared by the immersion method and the effects of the calcination temperature, KF loading amount, molar ratio of alcohol to oil and mass ratio of catalyst to oil on the properties of catalysts are investigated. XRD characterization shows that ZrO₂ exists in the form of monoclinic crystal phase and the active components disperse highly on the surface of carrier, which represents a good catalytic activity. The results indicate that the catalytic activity is the best when calcination temperature is at 500℃ and KF loading amount is 40% of ZrO₂. The yield of biodiesel reaches 89.3%, the highest, when the molar ratio of alcohol to soybean oil is 10:1, and mass ratio of catalyst to soybean oil is 3% and reaction lasts for 6 h at 60℃.

Key words: biodiesel; transesterification; immersion method; KF/ZrO₂

生物柴油作为一种环境友好型燃料,越来越受到人们的重视。目前生物柴油制备方法中研究较多的是碱催化酯交换反应方法。但均相碱催化剂后处理复杂,容易造成二次环境污染^[1]。所以固体碱催化剂成为目前实验室研究制备生物柴油的新热点^[2-4]。目前制备生物柴油的催化剂主要有 K₂O、Na₂O、MgO、CaO、ZnO、CeO₂、La₂O₃ 等的碱金属、碱土金属或稀土金属氧化物^[5-7];微孔沸石或氧化物为载体的负载型碱催化剂^[8-9];KF、KNO₃、KOH 和 K₂CO₃ 等碱金属离子的盐^[10]。氧化锆是兼具有酸碱性的过渡金属氧化物,既可以作载体,也可以单独作催化剂使用。但是目前 KF/ZrO₂ 固体碱催化剂用于大豆油制备生物柴油的研究还鲜见报道。

笔者以 ZrO₂ 为催化剂载体制备了 KF/ZrO₂ 固体碱催化剂,催化甲醇与大豆油酯交换反应制备生物柴油。考察了催化剂制备的焙烧温度、KF 负载量、酯交换反应的醇油物质的量比、催化剂用量和反

应时间对酯交换转化率的影响,并采用 XRD 手段对 KF/ZrO₂ 催化剂进行了初步的表征。探讨了催化剂表面的碱中心分布与活性的关系,以及焙烧温度对催化剂载体 ZrO₂ 晶相的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

配制一定量的 KF 溶液,按照所需负载量 10%、20%、30%、40%、50%,在 75℃ 搅拌速率 1 080 r/min 下加入分散剂 ZrO₂,浸渍搅拌 15~16 h,再在 110℃ 下烘干,研碎,在马弗炉中 500℃ 焙烧,最后置于真空干燥器中备用。

1.2 催化剂性能测试

称取 30 g 大豆油和一定量的催化剂加入 250 mL 三颈瓶中,通过漏斗加入一定比例的甲醇。摇匀并在恒温磁力搅拌下进行水浴加热,设置转速为 1 080 r/min,保持加热温度为 65℃ 左右,冷凝回

流加热,在恒温下进行酯交换反应。在反应结束后,冷却,离心除去固体碱催化剂 KF/ZrO_2 。在蒸馏装置上蒸出反应容器中过量的甲醇。当温度计显示温度上升至 65°C 之后出现快速下降时即可停止蒸馏,说明甲醇已经完全蒸出。然后将三颈瓶中液体置于分液漏斗中,静置一定时间,下层深黄色的液体为副产物甘油,上层透明的浅黄色液体是生物柴油的粗产品。将下层的甘油层保留,待滴定。生物柴油的产率通过测定下层液体中甘油含量来确定。甘油含量的测定方法参见文献[11]。

1.3 催化剂的表征

通过荷兰 PANalytical 公司生产的 X'Pert PRO 型 X-射线衍射仪对催化剂的物相进行分析。辐射源为 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.154\ 42\ \text{nm}$),管电流为 $40\ \text{mA}$,管电压为 $40\ \text{kV}$,扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 催化剂焙烧温度对催化剂性能的影响

在催化剂为不同温度下焙烧浸渍了 ZrO_2 质量分数为 30% KF 的 KF/ZrO_2 ,反应温度为 60°C ,醇油物质的量比为 9:1,催化剂质量为大豆油质量的 3%,磁力搅拌器转速为 $1\ 080\ \text{r}/\text{min}$ 的条件下,考察了焙烧温度分别为 300、400、500、600、 700°C 时所制备的催化剂在酯交换反应中对产率的影响,结果如图 1 所示。

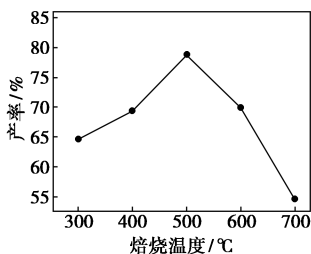


图 1 焙烧温度对催化剂性能的影响

由图 1 可以看出,随着焙烧温度的升高,生物柴油的产率逐渐提高,在 500°C 时,产率达到最高值 78.7%,继续升高温度,生物柴油的产率明显下降。由此可见,高温焙烧有利于载体与活性组分作用,产生强碱性活性位,对生物柴油的产率影响较大。在温度低于 500°C 时,活性中心不足;达到 500°C 时,活性中心基本形成,催化效果较好;温度过高,晶格被破坏,催化剂被烧结,从而极大地影响了催化剂的性能。

2.2 KF 负载量对催化剂性能的影响

在催化剂为 500°C 下焙烧浸渍了 KF 的 $\text{KF}/$

ZrO_2 ,反应温度为 60°C ,醇油物质的量比为 9:1,催化剂质量为大豆油质量的 3%,磁力搅拌器转速为 $1\ 080\ \text{r}/\text{min}$ 的条件下,考察不同 KF 负载量的 KF/ZrO_2 催化酯交换反应的性能,如图 2 所示。

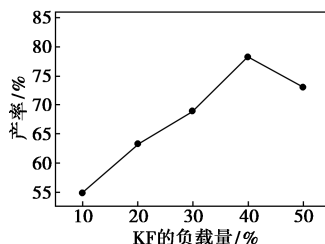


图 2 KF 负载量对催化剂性能的影响

从图 2 可以看出,随着 KF 的负载量增加时,生物柴油的产率呈增加趋势,当负载量为 ZrO_2 质量的 40% 时产率达到最高, KF 的负载量进一步增加,生物柴油的产率明显下降。原因是催化剂的活性随着碱中心的增加而增加,催化剂中 KF 添加过多时,会造成催化剂的活性点聚集而导致大豆油的转化率下降。

2.3 催化剂质量分数对产率的影响

在催化剂为 500°C 下焙烧 KF/ZrO_2 ,反应温度为 60°C ,醇油物质的量比为 9:1,磁力搅拌器转速为 $1\ 080\ \text{r}/\text{min}$ 的条件下,考察了催化剂质量分数对产率的影响,结果如图 3 所示。

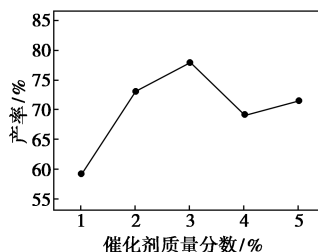


图 3 催化剂质量分数对反应产率的影响

由图 3 可以看出,催化剂质量分数在 1%~3% 之间,随着催化剂质量分数的增加,生物柴油的产率不断地提高。当催化剂质量为大豆油质量的 3% 时生物柴油的产率最高,达到 77.7%;继续增加催化剂质量分数,产率有下降趋势。这是由于当催化剂质量分数较小时,催化剂表面碱性活性中心比较少,随着催化剂质量分数的增加,催化剂的碱性增强,生物柴油的产率不断地升高。当催化剂质量分数超过 3% 以后生物柴油产率下降,原因是过量的催化剂会引起体系黏性增加,增大传质阻力;过多的碱性中心还会引起皂化反应^[12]。催化剂质量分数过大也会增加产物的分离难度。综合考虑,催化剂的适宜质

量为大豆油质量的3%。

2.4 酯交换反应时间对产率的影响

在反应温度为60℃,醇油物质的量比为9:1,催化剂质量为大豆油质量的3%,磁力搅拌器转速为1 080 r/min的条件下,酯交换反应时间对产率的影响如图4所示。

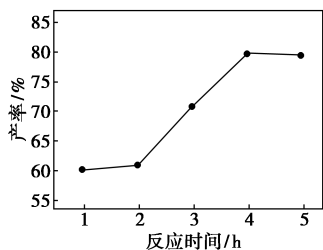


图4 酯交换反应时间对产率的影响

由图4可以看出,随着反应时间的增加,生物柴油的产率提高较快,当反应时间在4 h时产率可达79.9%,4 h之后随着反应时间的延长,产率的提高并不明显。原因是在酯交换反应中,酯交换反应已经达到一个可逆平衡点,反应速率几乎达到了动力学平衡。如果继续延长反应时间,有可能出现乳化现象,进而影响到生物柴油的产率。故反应适宜时间为4 h。

2.5 醇油物质的量比对酯交换反应的影响

由化学计量关系式可知,该酯交换反应为醇油摩尔比等于3:1的多相可逆反应。传质阻力会使实际的化学反应速率明显降低,因此加入过量的甲醇可以提高生物柴油的产率。在反应温度为60℃,催化剂质量为大豆油质量的3%,磁力搅拌器转速为1 080 r/min的条件下,考察醇油物质的量比对酯交换反应的影响,结果如图5所示。

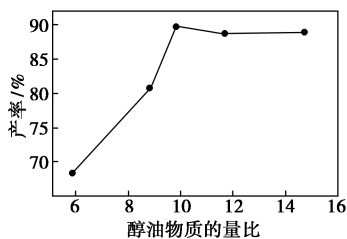


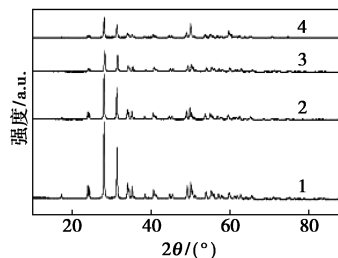
图5 醇油物质的量比对产率的影响

由图5可以看出,醇油物质的量比对酯交换反应产率影响较大。当 $n(\text{甲醇}):n(\text{大豆油})$ 等于10:1时,生物柴油的产率最高,达到89.3%。继续增大甲醇的量时,则出现了大豆油转化率下降的现象。原因是当反应物中醇的物质的量的比不断增大,反应溶液极性也在增加,导致SN₂亲核反应的

速率下降^[13]。另外,如果体系中甲醇的量过大,反应物中大豆油的浓度变低,不利于反应速率的提高,而且分离反应混合物中生物柴油的成本也会大大提高。故醇油物质的量的比为10:1最为适宜。

2.6 XRD 表征结果

40%KF/ZrO₂ 固体碱催化剂分别在400、500、600℃和700℃焙烧后的XRD谱图如图6所示。从图6中可以看出,催化剂在不同温度下焙烧后,呈现不同的晶相变化。在400~600℃范围内,ZrO₂特征衍射峰的位置没有明显变化($2\theta = 23.9^\circ$ 、 28.2° 和 31.3°),而且随着温度的升高特征衍射峰减弱,半峰宽变窄,说明ZrO₂全部为单斜晶系,而结晶态逐渐变差。在700℃下焙烧的催化剂,在 $2\theta = 50.7^\circ$ 和 60.6° 处出现了ZrO₂四方晶系的特征衍射峰。说明在此温度,ZrO₂是以单斜晶系和四方晶系共同存在的混合物。XRD谱图几乎没有检测到KF的晶相,说明此时KF高度分散于ZrO₂表面。当焙烧温度为500℃时,氧化物ZrO₂全部为单斜晶系,具有比四方晶系更好的热力学稳定性,在反应中表现出较好的催化活性^[14]。当焙烧温度高于700℃时,ZrO₂以单斜晶系和四方晶系混合状态共同存在,单斜晶系的稳定性及催化活性变弱,表征结果与实验结果2.1一致。



1—400℃;2—500℃;3—600℃;4—700℃

图6 不同温度焙烧后的XRD谱图

3 结论

通过浸渍法在不同温度经过焙烧制备了不同负载量的固体碱KF/ZrO₂催化剂,并将其应用于催化大豆油和甲醇酯交换反应制备生物柴油。在酯交换反应的醇油物质的量的比为10:1,催化剂质量为大豆油质量的3%,60℃反应4 h后,生物柴油的产率达到89.3%。利用XRD对KF/ZrO₂催化剂进行表征分析发现,KF高度分散于ZrO₂表面并表现较好的活性;当焙烧温度为500℃时,氧化物ZrO₂为单斜晶系,且具有较强的稳定性。

(下转第99页)

以接枝到中空纤维膜表面将大幅度提高中空纤维膜的亲水性。笔者采用紫外光接枝的方法,将亲水性单体苯乙烯磺酸钠接枝到聚丙烯中空纤维膜的表面,从而实现膜表面的亲水化改性。

1 实验

1.1 主要试剂和仪器

原料及试剂:聚丙烯中空纤维膜,内径 350 μm ,外径 450 μm ,平均孔径 0.1 μm ,天津膜天膜公司生产;二苯甲酮,分析纯,天津市博迪化工有限公司生产;无水乙醇,分析纯,天津市风帆化学试剂科技有限公司生产;对苯乙烯磺酸钠,分析纯,上海阿拉丁化学试剂有限公司生产;丙酮,纯度 $\geq 98\%$,天津市科密欧化学试剂有限公司生产。所有试剂未经二次提纯直接使用。

仪器:紫外辐射反应器,主谱线波长为 365 nm,功率为 500 W;扫描电镜,Hitachi S-4800 型,日本日立公司生产;红外光谱仪,Vector 22 型,德国 Bruker 公司生产;接触角测定仪,Y82 型,承德试验机有限公司生产;水通量测试仪,自制。

1.2 紫外光辐照接枝

将丙酮抽提处理好的聚丙烯中空纤维膜放入盛有一定浓度的苯乙烯磺酸钠和光敏剂溶液的培养皿中,并将其放入气密性能良好的反应器中,在培养皿中通入氮气 10 min,排除氧气后进行紫外光辐照接枝聚合;取出后用乙醇和去离子水多次振荡清洗,60 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥至恒重。

1.3 改性聚丙烯中空纤维膜测试与表征

1.3.1 接枝率的测定

接枝率计算式为:

$$G = [(m_g - m_0)/m_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_0 和 m_g 分别为接枝前后聚丙烯中空纤维膜的质量。

1.3.2 衰减全反射红外光谱分析

利用傅里叶变换红外光谱仪对接枝样品进行结构分析表征,其分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描范围 3 500~500 cm^{-1} 。

1.3.3 扫描电子显微镜分析

将接枝后的聚丙烯中空纤维膜漂洗晾干后进行真空喷金,并用扫描电子显微镜观测样品表面的微观结构。

1.3.4 水接触角测定

利用水接触角测量仪测定接枝前后膜的纯水接触角的变化。

1.3.5 纯水通量的测试

利用自制纯水通量测试器测试聚丙烯中空纤维膜的纯水通量。将样品在纯水中浸泡 24 h 后,在操作压力为 0.1 MPa 下,测定一定面积的聚丙烯中空纤维膜滤出一定体积水所需要的时间。纯水通量 $J(\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 计算式为:

$$J = V/(S \times t) \quad (2)$$

式中: V 为渗透液体积, L; t 为水透过膜所经历的时间, h; S 为膜的有效面积, m^2 。

(上接第 97 页)

参考文献

- [1] 王欢欢, 庞丹丹, 郑尧, 等. MgO-ZrO_2 固体碱催化废弃动物油制备生物柴油[J]. 环境工程学报, 2016, 10(3): 1484-1491.
- [2] Huang Zhenxu, Sun Haijie, Gao Hairong, et al. Electrodeposition of a Zn-MoS₂ composite film for the catalytic transesterification of soybean oil to biodiesel[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2017, 12(8): 7702-7711.
- [3] 田志茗, 赵江山. 固体碱 $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的制备及其酯交换催化性能[J]. 石油化工, 2012, 41(12): 1363-1367.
- [4] 李晓红. 氟化钾/镍铝复合氧化物的制备及催化合成生物柴油[J]. 可再生能源, 2015, 33(9): 1415-1421.
- [5] 王健, 李会鹏, 赵华, 等. $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O-SBA-15}$ 催化大豆油合成生物柴油工艺条件优化[J]. 石化技术与应用, 2014, 32(2): 127-130.
- [6] 侯谦奋, 张前前, 李铁, 等. 纳米 $\text{ZnO-L}_2\text{O}_3$ 固体碱的制备及其催化废弃煎炸油制备生物柴油[J]. 中国海洋大学学报(自然

科学版), 2014, 44(4): 64-71.

- [7] 蔡钊, 张彬彬, 林静, 等. 酯交换生物柴油的 CaO 固体碱催化剂[J]. 物理化学学报, 2008, 24(10): 1817-1823.
- [8] 魏一伦, 曹毅, 朱建华, 等. MgO/SBA-15 固体碱材料的研制[J]. 无机化学学报, 2003, 19(3): 233-239.
- [9] Radwan Nagi R E. Influence of La_2O_3 and ZrO_2 as promoters on surface and catalytic properties of CuO/MgO system prepared by sol-gel method[J]. Applied Catalysis A: General, 2006, 299: 103-121.
- [10] 王进, 程栖桐, 常飞琴, 等. $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化连续双酯交换反应体系制备生物柴油[J]. 应用化工, 2017, 46(1): 116-119.
- [11] 刘伟伟, 苏有勇, 张无敌, 等. 生物柴油中甘油含量测定方法的研究[J]. 可再生能源, 2005, 121(3): 14-16.
- [12] 陈杰博, 苏金为, 祁建民, 等. 纳米固体碱 CaO-ZrO_2 催化红麻籽油制备生物柴油[J]. 应用化学, 2011, 28(3): 267-271.
- [13] 陈杰博, 苏金为, 祁建民, 等. 介孔固体碱 $\text{KNO}_3/\text{ZrO}_2$ 的制备及催化红麻籽油制备生物柴油[J]. 化工进展, 2010, 29: 162-165.
- [14] 李为臻, 刘海超. 溶剂热法合成纯单斜和四方晶相氧化锆中的溶剂效应[J]. 物理化学学报, 2008, 24(12): 2172-2178. ■