

KF/Al₂O₃ 催化菜籽油与甲醇合成 生物柴油的研究

张家仁, 白荣献, 李光兴

(华中科技大学化学系, 湖北 武汉 430074)

摘要:用等体积浸渍法制备了 KF/Al₂O₃ 催化剂, 并将其用于菜籽油与甲醇酯交换合成生物柴油的研究。考察了反应条件、优化了合成工艺, 结果表明制得的 KF/Al₂O₃ 催化剂在适宜的条件下合成生物柴油的产率达 96.7%, 同时提出了合成反应的机理。

关键词:生物柴油; 酯交换; KF/Al₂O₃

中图分类号:TQ028.1

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)11-0045-02

Synthesis of biodiesel from rapeseed oil and methanol over KF/Al₂O₃

ZHANG Jia-ren, BAI Rong-xian, LI Guang-xing

(Department of Chemistry, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The KF/Al₂O₃ catalyst was prepared by isochoric impregnation and used to synthesize biodiesel from rapeseed oil and methanol via transesterification. The reaction conditions were studied and optimized. And by the prepared catalyst the yield of biodiesel can reach 96.7%. A different reaction mechanism was speculated.

Key words: biodiesel; transesterification; KF/Al₂O₃

生物柴油是清洁的可再生能源, 在运输、使用、处理和储藏等过程中都更加安全^[1]。目前生物柴油普遍采用均相催化酯交换法生产, 虽然催化活性很高, 但反应结束后催化剂与产品的分离、提纯困难, 造成生物柴油合成工艺复杂、操作烦琐, 同时消耗大量的酸、碱, 产生“三废”问题^[2], 而发展非均相催化剂有望克服均相催化剂的缺点。笔者以 KF/Al₂O₃ 作催化剂, 菜籽油与甲醇酯交换为目标反应优化了生物柴油的合成工艺, 同时推测了反应机理。

1 实验部分

1.1 主要原料及试剂

菜籽油, 市售; 甲醇, 化学纯; KF·2H₂O、Al₂O₃、苯、水杨酸甲酯, 分析纯。

1.2 固体催化剂的制备和表征

Al₂O₃ 粉末 (>120 目) 在 100℃ 下干燥 4 h 备用。取一定量 KF·2H₂O 样品与 Al₂O₃ 混合, 再加入适量蒸馏水, 充分搅拌后, 置于 50℃ 下干燥 24 h。得到的固体样品经过一定的程序升温到 600℃ 焙烧 5 h,

得到一定负载量的 KF/Al₂O₃ 固体粉末催化剂。

用 Gemini2360 (Micromeritics 公司) 全自动快速比表面积分析仪测定催化剂的 BET 比表面积, 催化剂晶相用 XPERT PRO X 射线衍射分析 (Cu K_α), 用 Sirion 200 (FEI 公司) 场发射扫描电子显微镜分析催化剂的微观形貌。

1.3 生物柴油的合成和分析

将经过降低酸值、脱水预处理后的菜籽油加入到 150 mL 的三口烧瓶中并加入适量的催化剂, 在一定温度下搅拌回流反应一段时间。反应结束后, 取出反应混合物在 2 000 r/min 转速下离心, 回收催化剂, 并将上层液体进行常压蒸馏, 回收过量的甲醇。再将液体静置分层, 下层为甘油, 上层为产物。取一定量的上层液体定容后用气相色谱分析并计算酯交换反应的转化率。

采用气相色谱法检测反应后菜籽油甲酯的含量, 用内标法定量, 以水杨酸甲酯为内标物。氢火焰离子检测器; 2 m × 3 mm 的不锈钢填充柱, OV-17 固定相, 氮气作载气。

收稿日期: 2006-08-10

基金项目: 华中科技大学研究生科技创新基金资助项目 (2005)

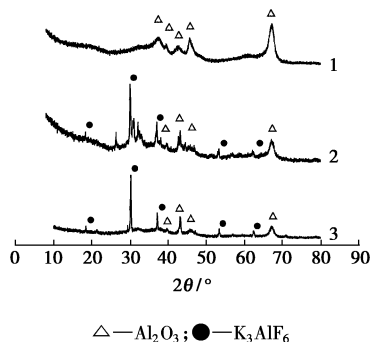
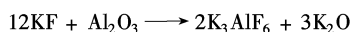
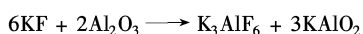
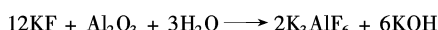
作者简介: 张家仁 (1979-), 男, 硕士生; 李光兴 (1951-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事均相催化、C₁ 化工、有机合成和绿色化工领域的研究,

通讯联系人, 027-87543732, ligxabc@163.com。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

KF/Al₂O₃ 的 XRD 图谱如图 1 所示,从图 1 可知,KF 负载到 Al₂O₃ 后,有新物相出现,在 2θ 为 30° 处出现的衍射峰对应着 K₃AlF₆ 晶相^[3],说明 KF 和 Al₂O₃ 发生了强烈的相互作用,这和 BET 的测试结果相一致,Al₂O₃ 的 BET 比表面积为 86.7 m²/g,而负载 35% KF 后,比表面积显著减少到 15.8 m²/g。这可能是 KF 与 Al₂O₃ 发生以下反应的产物:



1—Al₂O₃; 2—新鲜 KF/K₃AlF₆; 3—使用过的 KF/Al₂O₃

图 1 Al₂O₃ 和 KF/Al₂O₃ 催化剂的 XRD 衍射图

单独使用 Al₂O₃ 作为催化剂,几乎没有酯交换活性,可见 KF/Al₂O₃ 催化剂的活性与新品相的出现有着密切联系。对比催化剂使用前后的 XRD 表征结果可以看出,使用后的催化剂 K₃AlF₆ 的衍射峰相应减弱,这正好对应于反应后催化剂的活性也相应降低(在最优条件下,转化率仅为 18.1%)。

由图 2 可以看出,Al₂O₃ 载体表面光洁,负载 KF 后,Al₂O₃ 载体表面出现粒度均匀的突起。说明 KF 成功地负载在 Al₂O₃ 载体的表面。

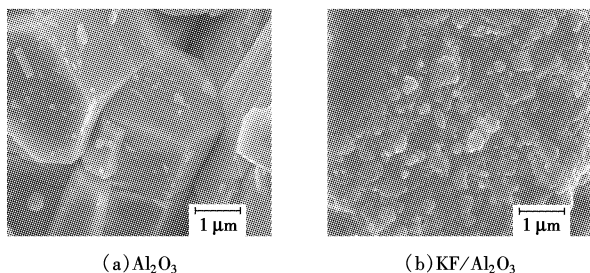


图 2 Al₂O₃ 和 KF/Al₂O₃ 催化剂的 SEM 图像

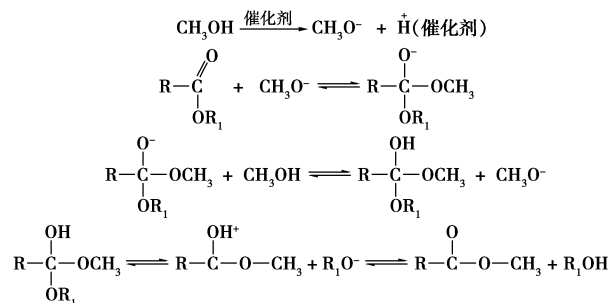
2.2 工艺参数的确定

对 KF/Al₂O₃ 催化剂,用单因素实验法对工艺条

件进行优化。结果发现:在 KF 负载量低时,催化剂的活性随 KF 负载量的增加而升高,而过高的 KF 负载量只会造成有效成分的重叠,而不能提高催化剂活性;催化剂用量较少时,提供的活性位有限,而催化剂用量过多,容易发生皂化反应,降低产率,导致产品乳化,使产品的分离和提纯更加困难;甲醇用量的增加,能推动酯交换反应正向进行,有利于溶解甘油,抑制泥状物的形成,维持催化剂的活性,但是会增加甘油分离和甲醇回收的成本。反应温度和反应时间对酯交换存在交互作用,升高反应温度,可提高酯交换反应的速率,缩短反应时间。而甲醇的沸点约为 64.7℃,过高的温度会使大量的甲醇挥发,降低液相中甲醇的浓度,不利于酯交换反应的进行,同时会增加冷凝的负担,造成大量的热损失。实验得到最佳工艺条件为:KF 负载量为 35% (质量分数,下同),催化剂用量为 5%,醇油摩尔比为 12:1,在 50℃ 反应 6 h。在该条件下,生物柴油的产率可达 96.7%。

2.3 机理分析

生物柴油是通过脂肪酸甘油三酯与甲醇经过 3 个可逆反应酯交换合成的脂肪酸甲酯混合物,酯交换过程应该主要在胶束中进行。在反应体系中,对于酸性较强的甲醇,在强碱催化剂作用下可发生离解,形成甲氧基阴离子。使甲醇相中甲氧基阴离子浓度提升,促使甲氧基进攻脂肪酸甘油酯,形成四面体阴离子过渡态。带负电荷氧的电子云密度应该远大于醚键氧的电子云密度,因此不同于以往的机理^[4],四面体阴离子与甲醇作用时,带负电荷的氧获得氢而再生出甲氧基阴离子,实现酯交换过程,生成脂肪酸单酯。对于生成的中间产物脂肪酸甘油单酯和脂肪酸甘油二酯,羟基的形成使它们有更好的乳化效果,并作为乳化剂主要集中在胶束中,因而更容易受到甲氧基阴离子的进攻。通过相似的过程,最终转化为单酯,同时生成甘油,如图 3 所示。



R₁ = 长链烷基官能团

图 3 反应机理

(下转第 48 页)

