

Study of Biodiesel Production Catalyzed by Nano KF/ γ -Al₂O₃ Using Blending Method

Yuezhan Wan¹, Na Li¹, Xiaohua Qiao¹, Lingyuan Hu¹, Feiqin Chang¹, Min Wang^{2,3}, Xiaoli Wang^{2,3}, Ying Tang^{1*}

¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Petroleum University, Xi'an Shaanxi

²Shaanxi Yanchang Petroleum Energy Technology Co., Ltd., Xi'an Shaanxi

³Shaanxi Alcohol Ether and Biomass Energy Engineering Research Center, Xi'an Shaanxi

Email: 1377129721@qq.com, *tangying78@xsyu.edu.cn

Received: Jun. 2nd, 2017; accepted: Jun. 16th, 2017; published: Jun. 22nd, 2017

Abstract

In this paper, the nano solid base catalyst was prepared over γ -Al₂O₃ particles supported with KF. The catalytic performance of nano catalyst for transesterification of methanol and rapeseed oil to biodiesel production has been investigated. The factors to influence the reaction activity including the loading of active component KF on the catalyst, the reacting temperature, reacting time, calcinating temperature and time were investigated. The experimental results show that catalytic property of nano catalyst prepared by blending was better than impregnation method. The nano solid alkali prepared at 65°C loaded with 1.30:1 molar ratio of KF·2H₂O to γ -Al₂O₃, exhibits a high catalytic activity that higher biodiesel yield of 96.47%, which was 60% higher than the yield over KF·2H₂O/ γ -Al₂O₃ prepared by impregnation method.

Keywords

Nano Solid Base, Transesterification, Biodiesel

共混法制备纳米KF/ γ -Al₂O₃催化制备生物柴油的研究

万岳瞻¹, 李娜¹, 乔晓花¹, 胡令媛¹, 常飞琴¹, 王珉^{2,3}, 王小莉^{2,3}, 汤颖^{1*}

¹西安石油大学化学化工学院, 陕西 西安

²陕西延长石油能源科技有限公司, 陕西 西安

³陕西省醇醚及生物质能源工程研究中心, 陕西 西安

Email: 1377129721@qq.com, *tangying78@xsyu.edu.cn

*通讯作者。

文章引用: 万岳瞻, 李娜, 乔晓花, 胡令媛, 常飞琴, 王珉, 王小莉, 汤颖. 共混法制备纳米 KF/ γ -Al₂O₃ 催化制备生物柴油的研究[J]. 可持续能源, 2017, 7(3): 61-68. <https://doi.org/10.12677/se.2017.73007>

摘要

通过共混法制备KF/ γ -Al₂O₃纳米固体碱，以此为催化剂催化甲醇-油脂酯交换制备生物柴油。详细考察了KF负载量、共混反应温度、共混反应时间等因素对催化剂活性的影响，并与不同方法制备的KF/ γ -Al₂O₃活性进行比较。实验结果显示，共混法制备的KF/ γ -Al₂O₃的催化性能较浸渍法KF/ γ -Al₂O₃明显提高。纳米KF/ γ -Al₂O₃的最佳制备条件是：KF/ γ -Al₂O₃摩尔比1.30:1，65℃反应2 h，300℃煅烧2 h。当醇/油比为8:1，催化剂用量5%，共混温度65℃，反应70 min生物柴油产率达到96.47%，与浸渍法KF/ γ -Al₂O₃相比较，相同条件下生物柴油产率提高60%。

关键词

纳米固体碱，酯交换，生物柴油

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

固体碱催化甲醇-油脂酯交换制备生物柴油反应体系，由于其操作过程绿色化以及生物柴油产率高等特点，一直以来是快速制备生物柴油及其连续化生产的研究重点[1] [2]。目前使用的固体碱主要有碱土金属氧化物以及负载型固体碱两大类。碱土金属氧化物中氧化钙具有良好的催化活性，反应3 h生物柴油产率就可达到90%以上[3] [4]。为了进一步提高催化剂活性，研究者还通过掺杂以及负载等方法对氧化钙进行改性[5] [6]。张家仁等[7]以KF/Al₂O₃作催化剂催化制备生物柴油，反应6 h产率达到90%以上；卞庆贵等[8]又以KF/ γ -Al₂O₃催化乌柏籽油制备生物柴油，反应4 h产率也可达到90%以上。

纳米材料由于晶粒极小，比表面积特大，导致了纳米微粒在热、光、敏感性和表面稳定性等方面优于普通微粒，因此广泛的应用于化工生产、电子产业、医学和军事领域[9] [10]。尤其在催化化工行业，纳米催化剂由于具有比表面积大、表面活性位点多等特点，在一些化学反应中表现出高活性、高选择性等的优良催化性能[11] [12]，因此引起研究者的广泛关注。Wen等[13]采用纳米技术制备了纳米级钙基固体碱，该催化剂在室温下就可以实现对甲醇-油脂酯交换反应的催化，极大提高了氧化钙催化剂的催化活性。

本文采用共混法和浸渍法两种不同方法制备催化剂，以 γ -Al₂O₃为载体制备大比表面积以及强碱性的KF/ γ -Al₂O₃负载型固体碱，单就制备方法而言，共混法制备催化剂操作简单，反应时间大大缩短；并考察该固体碱催化甲醇-油脂酯交换制备生物柴油的性能，实现非均相反应体系快速高效制备生物柴油，为生物柴油连续化生产提供可靠依据。

2. 实验部分

2.1. 试剂和仪器

菜籽油，陕西建兴农业科技有限公司； γ -Al₂O₃，宣城晶瑞新材料有限公司；无水乙醇95%，天津市

天力化学试剂有限公司； $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，成都市科龙化工试剂厂；甲醇，天津市天力化学试剂有限公司；乳化剂 OP，天津市科密欧化学试剂有限公司(均为分析纯)。

DF-101S 恒温加热磁力搅拌器，巩义市予华仪器有限公司；SC-03 低速离心机，安徽中科中佳科学仪器有限公司；RE-2000A 旋转蒸发器，西安安泰仪器科技有限公司；气相色谱仪 HP-GC2000，北京科普生分析科技有限公司。

2.2. 催化剂制备

共混法：称取一定量纳米 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 溶于 50 mL 无水乙醇中，按一定物质的量之比加入 $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 1 mL 乳化剂 OP，均匀混合，在一定温度下充分搅拌反应 2 h，烘箱内烘干后置于马弗炉内定温定时煅烧，最后研磨成粉，装袋备用。

等体积浸渍法：称取 0.9 g $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于蒸馏水，再加入 6 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，均匀混合后常温下静置 12 h，烘箱内烘干后置于马弗炉内定温定时煅烧，最后研磨成粉，装袋备用。

2.3. 酯交换反应

按一定比例将精制菜籽油、甲醇和催化剂混合于三口烧瓶，充分搅拌后在恒温下反应，每隔一定时间取一次样品，采用离心分离和减压蒸馏分别除去催化剂和未反应的甲醇，得到的亮黄色产物即为生物柴油。产物通过气相色谱仪(HP-GC2000)进行分析。采用内标法以十七酸甲酯做内标物定量分析生物柴油产率。色谱分析条件为：HP-INNOWAX 型毛细管柱(30 m \times 0.32 mm)； N_2 为载气，流量 30 mL/min，分流比 20:1；进样口温度 300 $^\circ\text{C}$ ，检测器温度 300 $^\circ\text{C}$ ，进样量 1 μL 。

3. 结果与讨论

3.1. KF 用量

在反应温度 65 $^\circ\text{C}$ ，醇/油比 8:1，催化剂用量为 5% (油质量百分数)的条件下，考察氟化钾不同用量对催化剂性能的影响。考察结果如图 1 所示。从图 1 可知，随着 $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (物质的量)比例的增大，生物柴油的产率呈现先增后减的趋势，当 $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比为 1.30:1 时生物柴油产率高达 96.47%。KF 的增加能够提高催化剂表面活性位点数量，从而提高催化剂活性；但 $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 用量过多，使得催化剂表面活性位点分散性降低，造成活性位点被覆盖，从而降低其催化活性[11]。

3.2. 共混反应时间

在 65 $^\circ\text{C}$ 反应温度，醇/油比 8:1，催化剂用量为 5% 的条件下，考察共混反应时间对催化剂性能的影响。从图 2 可知，随着共混反应时间延长，生物柴油产率升高，继续延长共混反应时间，产率下降，共混反应 2 h 所得到的催化剂制备生物柴油产率达 96.47%。因为共混反应时间太短，活性组分在载体上的分散不充分，共混时间过长活性组分团聚，降低催化剂活性，因此实验确定最佳共混反应时间为 2 h。

3.3. 煅烧温度

在反应温度 65 $^\circ\text{C}$ ，醇/油比 8:1，催化剂用量为 5% (基于油质量百分数)的条件下，考察了不同温度焙烧的 $\text{KF}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化酯交换反应制备生物柴油的性能，结果如图 3 所示。从图 3 可知，随着煅烧温度的升高，生物柴油产率增加，继续升高煅烧温度，产率反而降低。因为焙烧温度过低时催化剂表面活性位点没有完全暴露；而煅烧温度太高又会导致催化剂表面烧结，降低催化剂活性，因此实验确定最佳煅烧温度为 300 $^\circ\text{C}$ 。

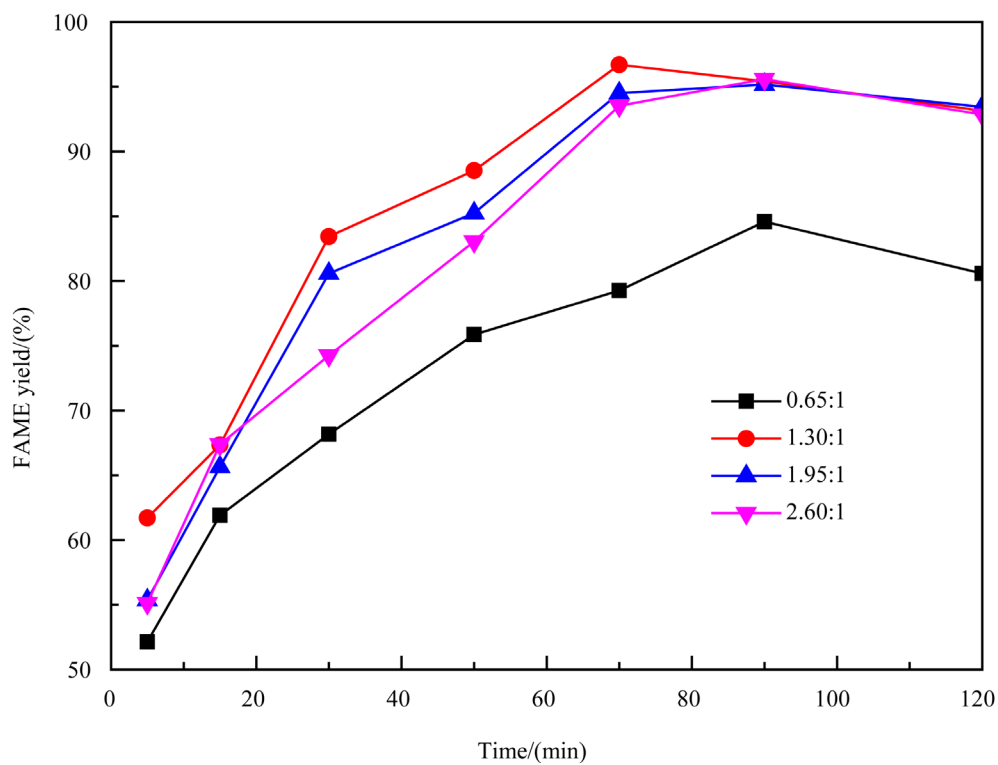


Figure 1. Effect of KF amounts on catalytic properties
图 1. 氟化钾用量对催化剂性能的影响

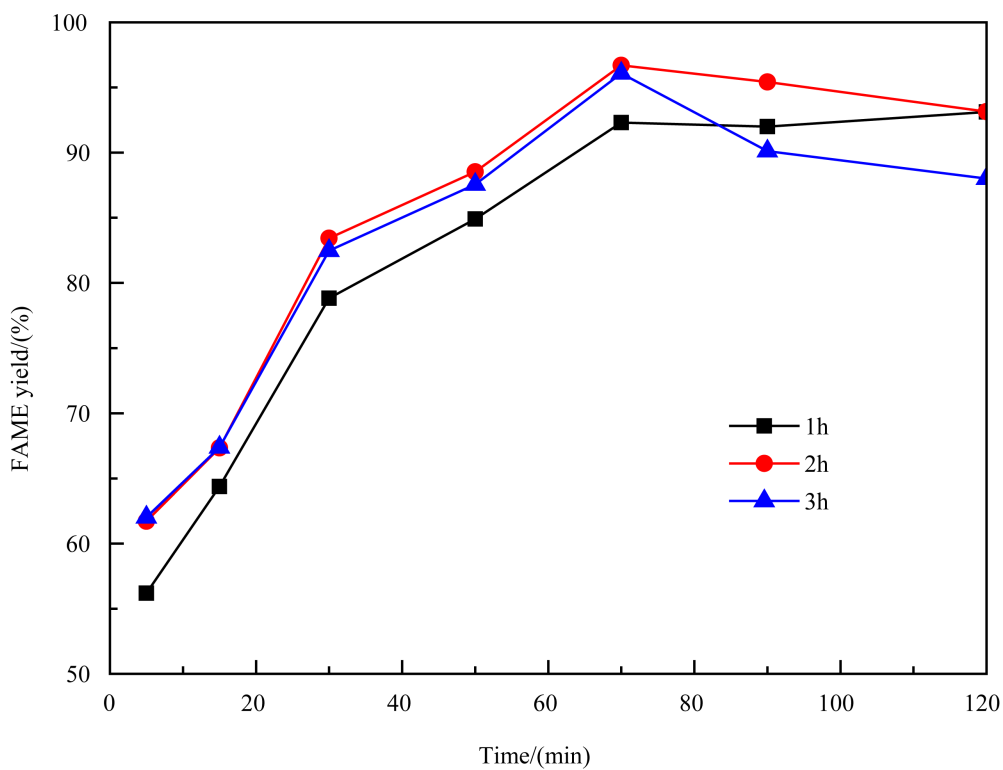


Figure 2. Effect of blending time on catalytic properties
图 2. 共混反应时间对催化剂性能的影响

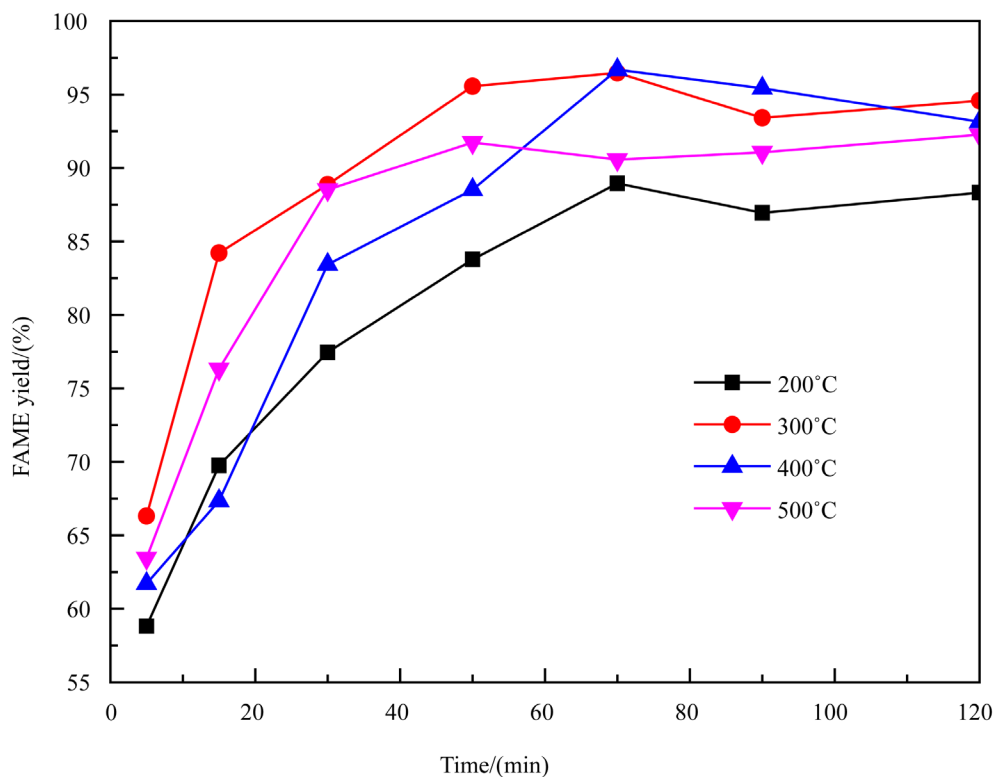


Figure 3. Effect of calcination temperature on catalytic properties

图 3. 煅烧温度对催化剂性能的影响

3.4. 煅烧时间

在反应温度 65°C, 醇/油比 8:1, 催化剂用量为 5% (基于油质量百分数)的条件下, 考察不同的煅烧时间对催化剂性能的影响。由图 4 可知, 煅烧时间在 2 h, 催化剂催化效果最好, 延长煅烧时间会造成催化剂的表面烧结, 从而使得生物柴油产率降低。因此实验确定催化剂最佳煅烧时间为 2 h。

3.5. 甲醇用量

反应温度 65°C、催化剂用量 5%条件下考察甲醇用量对生物柴油产率的影响。实验结果如图 5 所示。从图 5 可知, 随着醇/油比的增大, 生物柴油的产率增加, 当醇/油比由 5:1 增加到 8:1 时生物柴油产率增长幅度较大, 当醇/油比为 8:1 时, 反应 50 min, 生物柴油产率就达到 95.56%, 反应 70 min, 产率达到最高 96.47%。继续增大醇/油比, 产率又下降, 这主要是由于增加甲醇用量可以促进酯交换反应向生成生物柴油方向进行, 但过多甲醇会产生稀释效应[14], 造成产物浓度降低, 从而导致产率先升后降。因此确定该反应的最佳醇/油比为 8:1。

3.6. 催化剂用量

在反应温度 65°C、醇/油比 8:1 条件下考察了催化剂用量对生物柴油产率的影响, 实验结果如图 6 所示。从图可知, 催化剂用量由 1%增加到 7%, 生物柴油的产率呈先增后减趋势。当催化剂用量为 5%时, 反应 70 min, 产率达到最高 96.47%。这是由于催化剂用量增加, 能使反应物与催化剂接触面积增大, 促进酯交换反应的进行, 提高生物柴油产率, 但催化剂用量过多, 也会导致皂化反应的发生[15], 产率降低。

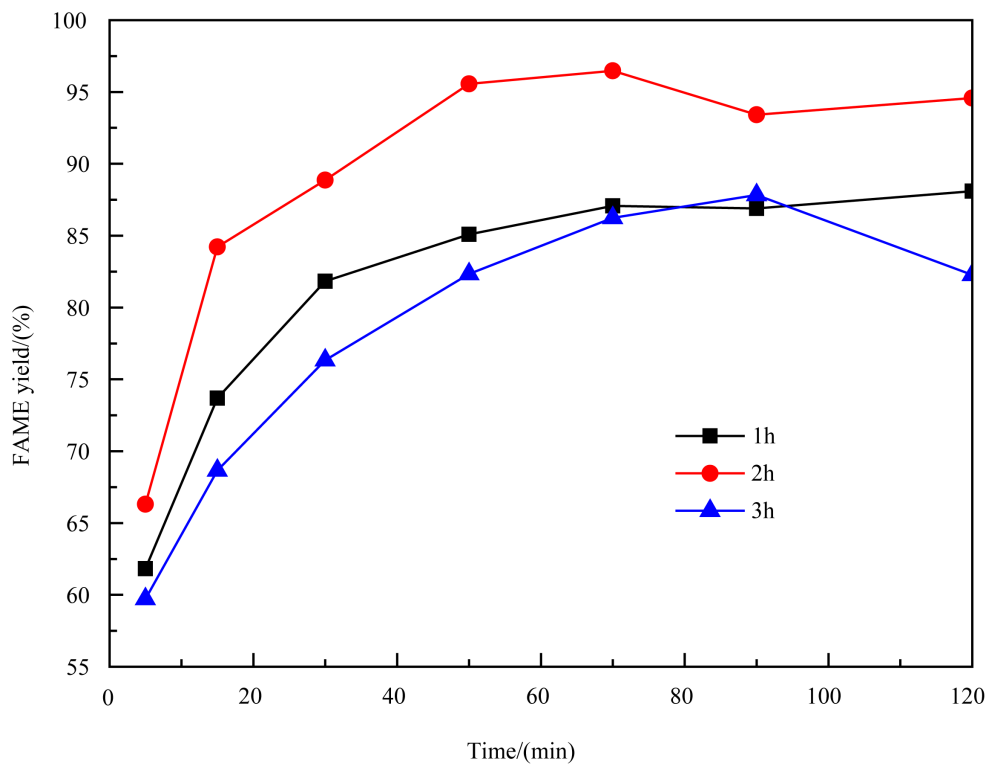


Figure 4. Effect of calcination time on catalytic properties

图 4. 煅烧时间对催化剂性能的影响

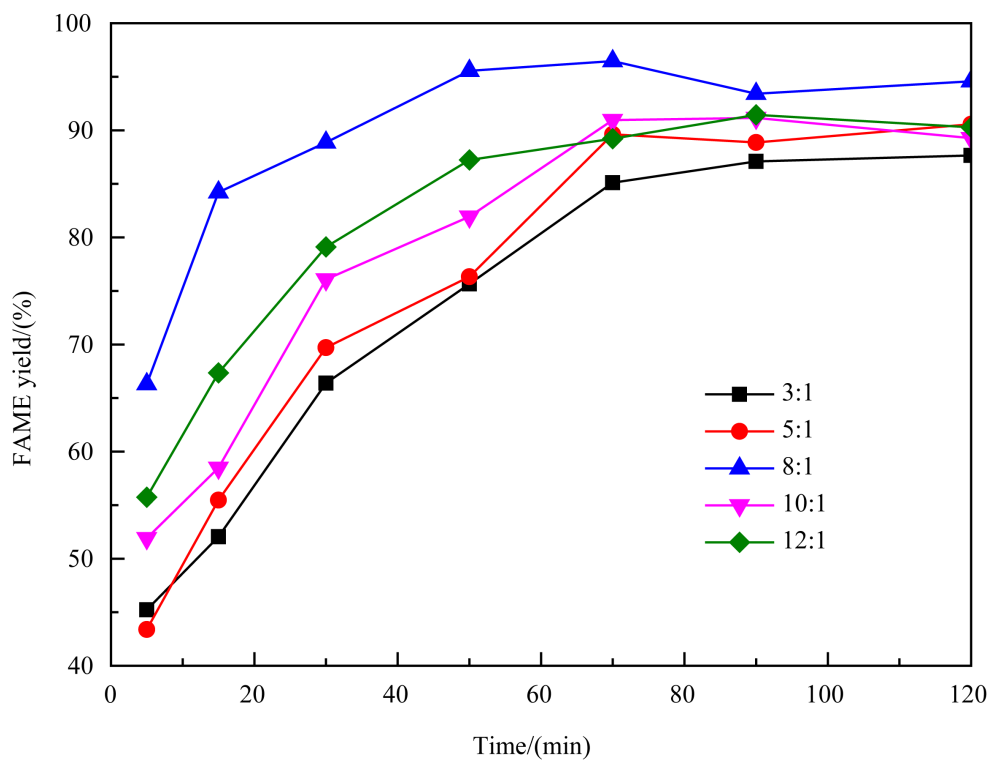


Figure 5. Effect of methanol ratio on yield of FAME

图 5. 甲醇用量对生物柴油产率的影响

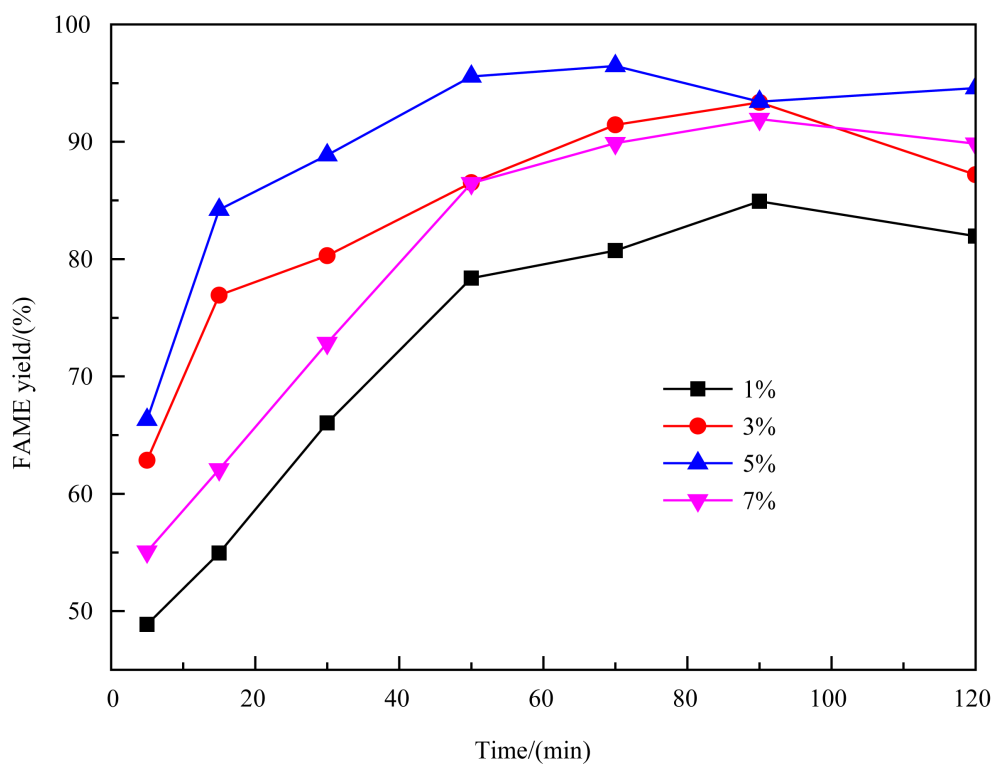


Figure 6. Effect of catalyst amounts on yield of FAME

图 6. 催化剂用量对生物柴油产率的影响

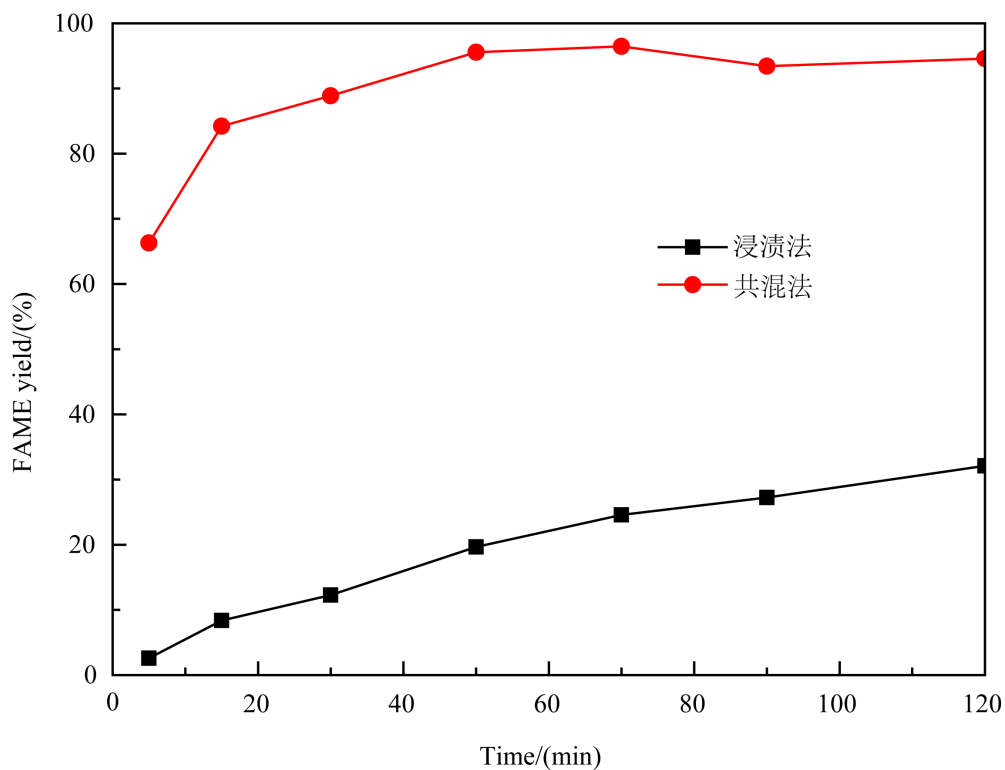


Figure 7. Catalytic performance comparison of different KF/γ-Al₂O₃

图 7. 不同方法制备 KF/γ-Al₂O₃ 催化性能比较

3.7. 不同方法制备催化剂性能比较

本研究还采用常规浸渍法,以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体制备了 $\text{KF}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。将不同方法制备的两种 $\text{KF}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,在反应温度 65°C 、醇/油比 8:1、催化剂用量 5% 条件下进行性能比较,结果如图 7 所示。由图可见,共混法制备的 $\text{KF}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化性能远优于普通等体积浸渍法,产率提高 60% 以上。

4. 结论

以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体负载活性组分 KF 制备纳米固体碱催化剂催化油脂-甲醇酯交换体系制备生物柴油,并考察不同方法制备的催化剂性能,对催化剂进行表征。优化得到催化剂最佳制备条件: $\text{KF}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比 1.30:1、 65°C 反应 2 h、 300°C 煅烧 2 h。在反应温度 65°C 、醇/油为 8:1、催化剂 5% 条件下催化制备生物柴油,反应 70 min 产率达 96.47%,高于等体积浸渍法制备 $\text{KF}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 60%,说明共混法制备的纳米催化剂在酯交换制备生物柴油体系中表现出更好的活性。

基金项目

国家自然科学基金项目(21306149)、2016 年地方高校国家级大学生创新创业训练计划项目(201610705002)和陕西省大学生创新创业训练计划项目“纳米固体碱催化三组分耦合反应制备生物柴油”。

参考文献 (References)

- [1] 张恬,袁银男. 生物柴油的环境效益与社会经济效益[J]. 能源环境保护, 2005, 19(2): 16-19.
- [2] 曾少军. 全球能源与环境现状及前景[J]. 国际经济分析与展望, 2013, 5(12): 1830-1835.
- [3] 李雪梅,刘守庆,刘翔以. 生物柴油制备中非均相催化剂的研究进展[J]. 云南化工, 2008, 35(1): 70-73.
- [4] 伍丹,施永聪. 固体氧化钙催化制备可再生绿色能源生物柴油[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(13): 5689-5690.
- [5] 黄慨,颜涌捷,陈晴,等. 钙镁负载型固体碱制备生物柴油的研究[J]. 太阳能学报, 2009, 30(2): 249-254.
- [6] Wen, L.B., Wang, Y., Lu, D.L., et al. (2010) Preparation of KF/CaO Nanocatalyst and Its Application in Biodiesel Production from Chinese Tallow Seed Oil. *Fuel*, **89**, 2267-2271. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.01.028>
- [7] 张志刚,袁媛,刘昌胜. 溶胶-凝胶法制备纳米氧化镁[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(8): 968-974.
- [8] 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): 268-273.
- [9] 刘庆禄,林波. 纳米材料与技术在水处理中的应用及前景[J]. 环境科学与管理, 2007, 32(11): 98-101.
- [10] 樊东黎. 纳米技术和纳米材料的发展和应用[J]. 金属热处理, 2011, 36(2): 125-132.
- [11] 郭登峰,李为民,潘剑波,等. 钙镁负载型固体碱催化剂制备生物柴油[J]. 应用化学, 2007, 24(10): 1149-1152.
- [12] 李群. 纳米材料的制备与应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [13] 张甄,付彪,刘海燕,等. 纳米复合催化剂的研究进展[J]. 化学与生物工程, 2013, 30(4): 14-17.
- [14] Zhang, X.Y., Ma, Q., Cheng, B.B., et al. (2012) Research on $\text{KOH}/\text{La-Ba-Al}_2\text{O}_3$ Catalysts for Biodiesel Production via Transesterification from Microalgae Oil. *Journal of Natural Gas Chemistry*, **21**, 774-779. [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(11\)60431-3](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(11)60431-3)
- [15] Liu, Q., Xin, R.R., Li, C.C., et al. (2013) Application of Red Mud as a Basic Catalyst for Biodiesel Production. *Journal of Environmental Sciences*, **25**, 823-829. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(12\)60067-9](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60067-9)

期刊投稿者将享受如下服务：

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：se@hanspub.org