

固体碱催化剂 MgO@SBA-15 催化大豆油 制备生物柴油的研究

黄振旭 孙海杰 陈凌霄 刘列晖 赵超颖 李颖欣

(郑州师范学院化学化工学院, 郑州 450044)

摘 要 以 SBA-15 分子筛为载体, 采用浸渍法通过负载 MgO 制备了 MgO@SBA-15 固体碱催化剂, 并对其进行了 X 射线衍射和 N₂ 吸附-脱附等分析表征, 考察了焙烧温度、MgO 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。结果表明: MgO 负载量为 15% (质量分数) 的 MgO@SBA-15 催化剂能够很好地保持 SBA-15 原有的介孔特征, 且 MgO 在 SiO₂ 骨架上高度分散; 在焙烧温度 500℃、MgO 负载量为 15% 时催化剂活性最佳; 在醇油物质的量比为 9:1、催化剂用量为大豆油质量的 3%、反应时间为 3h 的条件下, 生物柴油的产率达到 91.83%。

关键词 大豆油, 生物柴油, MgO@SBA-15 催化剂

Preparation of biodiesel by soybean oil catalyzed by MgO@SBA-15 solid base

Huang Zhenxu Sun Haijie Chen Lingxia Liu Liehui Zhao Chaoying Li Yingxin

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Zhengzhou Normal University,
Zhengzhou 450044)

Abstract The solid base catalyst with SBA-15 molecular sieve as the carrier was prepared through loading MgO by the immersion method, and the catalyst was characterized by XRD and N₂ adsorption-desorption isotherm. The results indicated that catalyst with 15% of MgO@SBA-15 could well maintain original mesoporous structure and MgO was highly dispersed on the silica skeleton. The effects of the different calcination temperature, catalyst dosage, ratio of alcohol to oil and mass ratio of catalyst to oil were investigated. The results indicated that the calcination temperature was 500℃, 15% of MgO loading, the molar ratio of alcohol to oil 9:1, and mass ratio of catalyst to oil 3%, the reaction time 3 h, the synthetically catalytic characteristics of MgO@SBA-15 was the best, and the biodiesel yield can reach up to 91.83%.

Key words soybean oil, biodiesel, MgO@SBA-15 catalyst

生物柴油因具有可再生、可降解、与矿物柴油性能接近等优点成为优质柴油的替代品。大多数生物柴油是使用动物油脂或植物油与低级醇进行酯交换反应制备的一种高级脂肪酸酯。催化酯交换反应的固体碱催化剂因具有较高的活性、与产品易于分离和产物纯度高等特点引起研究者的广泛关注^[1-3]。目前文献报道的制备生物柴油的催化剂主要是碱金属、碱土金属^[4]、稀土金属氧化物、水滑石固体碱^[5]或者是微孔沸石或氧化物为载体的负载型碱催化剂^[6]。SBA-15 分子筛具有比一般沸石大得多的比表面积和孔径且热稳定性好, 是一种优良的催化

载体。魏一伦等^[7]制备了 MgO/SBA-15 固体碱催化剂, 发现负载的 MgO 在载体上均匀分散, 形成了多层重叠结构, 产生较多的中强碱位。白海鑫等^[8]采用原位法研究了 MgO-SBA-15 催化大豆油与甲醇酯交换反应制备生物柴油, 其中负载量为 30% (质量分数) 的 MgO-SBA-15 催化剂具有较高的催化活性, 生物柴油的产率达 78%。Sun 等^[9]采用一锅法制备了 Ca/Si 物质的量比为 0.3:1 的 Ca/SBA-15 固体碱催化剂, 在高压反应釜中于 200℃ 催化葵花油与甲醇的酯交换反应制备生物柴油, 在醇油物质的量比 27:1、催化剂用量为 5% (wt, 质量分数, 下

基金项目: 河南省高等学校重点科研项目(19B150021); 郑州师范学院 2018 年度大学生创新性实验计划项目(DCZ2018016); 郑州师范学院 2018 年度教学改革研究项目(2018-ZSJGYB-038)

作者简介: 黄振旭(1969-), 男, 硕士, 副教授, 研究方向为多相催化。

同)、反应 8h 条件下,生物柴油的产率达 95.9%。侯谦奋等^[10]采用溶胶-凝胶法研究了固体碱催化剂 Ca/SBA-15 催化餐饮废油制备生物柴油,在醇油物质的量比 12:1、催化剂用量 5%、反应 7h 条件下,生物柴油的产率达 94.7%。上述生物柴油制备方法存在高温高压、能量消耗大、对生产设备安全性要求高、反应时间长等缺陷。目前以 SBA-15 为载体的 MgO 催化剂产率较低,因此其改进有待进一步研究。

本研究采用浸渍法制备了 MgO@SBA-15 固体碱催化剂,用其催化大豆油与甲醇进行酯交换反应制备生物柴油并取得了较好的效果,考察了焙烧温度、MgO 负载量、醇(甲醇)油(大豆油)物质的量比、催化剂用量和反应时间等对生物柴油转化率的影响,确定了适宜的反应条件。采用 X 射线粉末衍射仪和 N₂ 吸附-脱附等分析方法对 MgO@SBA-15 催化剂进行了表征,探讨了催化剂表面的碱中心分布与活性的关系。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷(PEO-PPO-PEO)嵌段共聚物表面活性剂 P123(相对分子质量 5800),西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;正硅酸四乙酯(TEOS),分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;盐酸,优级纯,北京化工厂;六水硝酸镁[Mg(NO₃)₂·6H₂O],分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;甲醇,分析纯,天津市富起化工有限公司;精炼一级大豆油,食用级,益海嘉里(郑州)食品工业有限公司。

恒温电磁加热搅拌器(HWJB-2100C 型),郑州市高新技术开发区电子电器产业区;箱式电阻炉(X-4-10 型),北京市永明医疗仪器有限公司;分析天平(SE602F 型),上海奥豪斯仪器有限公司;循环水式真空泵[SHZ-D(Ⅲ)型],巩义市予华仪器有限责任公司;X 射线粉末衍射仪(XRD, X'Pert PRO 型),荷兰帕纳科公司;物理吸附仪(Nova 1000e 型),美国 Quantachrome 公司;气相色谱-质谱联用仪(TRACE1310ISQQD 型),美国 Thermo Fisher 公司。

1.2 MgO@SBA-15 催化剂的制备

载体 SBA-15 制备方法参照文献^[11]。在室温搅拌下,把 3g 表面活性剂 P123 溶解在 105mL 浓度为 1.6mol/mL 的 HCl 水溶液中得到澄清溶液;1h 内缓慢升温至 60℃,在剧烈搅拌下加入 6.9mL

TEOS,继续搅拌 24h,然后转移至水热反应釜,于 100℃ 水浴中静置 24h。将反应釜中产物冷却,减压抽滤,反复洗涤至 SBA-15 中不含 Cl⁻ 离子,于 60℃ 干燥。分别用浓度不同的 Mg(NO₃)₂·6H₂O 水溶液浸渍 4h,然后于 60℃ 充分干燥。将干燥后产物转移至坩埚,在马弗炉中用不同温度焙烧 6h,得到 MgO 负载量不同的 MgO@SBA-15 催化剂。

1.3 催化剂性能测试

称取 30g 大豆油和一定量的催化剂加入 250mL 三颈瓶中,通过漏斗加入一定比例的甲醇。以 1080r/min 搅拌速率对反应物进行水浴加热,将加热温度保持在 65℃ 左右,冷凝回流,恒温下进行酯交换反应。反应结束后冷却,离心除去固体碱催化剂 MgO@SBA-15。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℃ 并出现快速下降时停止蒸馏,说明甲醇已经完全蒸出。将三颈瓶中的液体放入分液漏斗静置一定时间,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。将下层的甘油保留,待滴定。通过测定下层液体中甘油含量确定生物柴油的产率。甘油含量的测定方法参见文献^[12]。

1.4 催化剂的表征

采用 X'Pert PRO 型 X 射线粉末衍射仪对催化剂的物相进行分析。测试条件:辐射源为 CuK_α(波长 λ=0.15442nm),Ni 滤光片,滤除 Kβ 线,扫描范围 10~80°,扫描步长 0.03°,管电流 40mA、管电压 40kV,扫描速度为 5(°)/min。采用 Nova 1000e 型物理吸附仪对催化剂进行 N₂ 吸附-脱附分析。测试前先将催化剂样品于 120℃ 真空预处理 2h,然后于 100℃ 脱气 1h(脱气压力为 1.0×10⁻⁶Pa),测试温度 -196℃,氮气静态吸附。

1.5 生物柴油成分分析

采用 TRACE1310ISQQD 型气相色谱-质谱联用仪分析酯交换反应产物的成分。气相色谱测试条件:色谱柱为 DB5 石英毛细管柱(30m×0.25mm×0.25μm);载气为高纯氦气(纯度≥99.999%);柱流速 1mL/min;采用程序升温,柱温 170℃ 保持 1min;以 15℃/min 的速率升至 280℃ 保持 12min;进样口温度 250℃;进样量 1μL。

质谱测试条件:离子源温度 230℃;接口温度 280℃;电子轰击(EI)离子源;电子能量 70eV;发射电流 100μA;流量扫描范围 50~350m/z;溶剂延迟 4.0min。

生物柴油(用二氯甲烷稀释 40 倍)中主要成分

及其含量见表 1。

表 1 生物柴油中主要成分及其含量

保留时间/min	化合物名称	分子式	质量分数/%
18.16	棕榈酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	12.32
19.90	油酸甲酯	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	55.81
19.95	亚油酸甲酯	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	30.66
20.17	十九烷酸甲酯	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	内标物

由表 1 看出:生物柴油主要成分是 3 种脂肪酸甲酯和 1 个十九烷酸甲酯内标物,其中油酸甲酯的质量分数为 55.81%,亚油酸甲酯质量分数为 30.66%,棕榈酸甲酯质量分数为 12.32%。气相色谱-质谱联用仪分析表明,生物柴油中其他成分,如肉豆蔻酸甲酯、硬脂酸甲酯和亚麻酸甲酯等含量很少。由此可知,生物柴油中直链脂肪酸甲酯为主要成分,且脂肪酸碳链长度主要为 18 碳和 16 碳。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 SBA-15、MgO 负载量不同的 MgO@SBA-15 催化剂的 XRD 谱图。从图可以看出:催化剂中 MgO 负载量(MgO 与 SBA-15 质量比)在 0~15%时,没有观察到 MgO 的特征衍射峰;当催化剂中 MgO 负载量增加到 30%时,在衍射角 $2\theta = 42.74^\circ$ 和 62.15° 处观察到微弱的 MgO 特征衍射峰。这表明 MgO 负载量低于 15%时,MgO 在 SiO₂ 骨架中高度分散;当 MgO 负载量高于 30%时,MgO 的衍射强度逐渐增大,说明 MgO 在 SiO₂ 中分散程度降低。因此,适宜的 MgO 负载量为 15%。根据衍射角的位置,还可以确定 MgO 以立方相晶体形式存在。在 XRD 谱图中只观察到 MgO 的衍射峰,表明催化剂于 500℃ 焙烧 5h 后,载体 SBA-15 中浸渍的前驱体 Mg(NO₃)₂ 已经完全分解为 MgO^[7]。从图 1 还可以看出,MgO 负载量不同的 MgO@SBA-15 催化剂的衍射峰位置都比分子筛

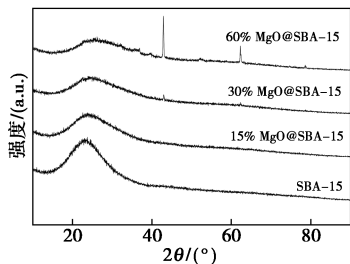


图 1 SBA-15、MgO 负载量不同的 MgO@SBA-15 催化剂的 XRD 谱图

SBA-15 的峰位置向高角度移动,并且随着催化剂中 MgO 含量的提高,衍射峰强度逐渐减弱。这表明金属氧化物的引入,会破坏 SBA-15 原有的有序结构,使无序结构逐渐增多。

图 2 为焙烧温度不同时 MgO 负载量为 15%的 MgO@SBA-15 催化剂(记作 15% MgO@SBA-15)的 XRD 谱图。由图可以看出,在不同焙烧温度条件下 XRD 谱图中只出现了宽化、弥散的衍射峰,几乎没有观察到尖锐的 MgO 特征衍射峰。这表明 MgO 负载量为 15%、焙烧温度为 450~700℃ 条件下,MgO 在 SiO₂ 骨架中高度分散,即 MgO 成功负载到分子筛 SBA-15 上^[13],该结论与图 1 的表征结果相符。

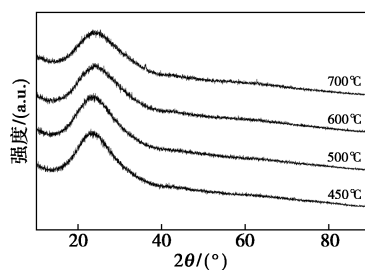


图 2 焙烧温度不同时 15% MgO@SBA-15 催化剂的 XRD 谱图

2.2 吸附-脱附表征及孔径分布分析

焙烧温度 500℃ 制备的 15% MgO@SBA-15 催化剂的 N₂ 吸附-脱附等温曲线图见图 3。由图可以看出,催化剂的等温线为典型的 IV 型吸附-脱附曲线且具有比较明显的 H1 型滞后环。

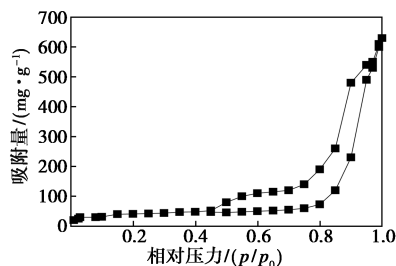


图 3 焙烧温度 500℃ 制备的 15% MgO@SBA-15 催化剂的 N₂ 吸附-脱附等温曲线图

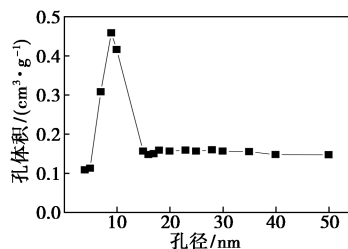


图 4 15% MgO@SBA-15 催化剂样品的孔径分布曲线

图4为15% MgO@SBA-15 催化剂样品的孔径分布曲线。由图可以看出,催化剂样品的孔径主要分布在6~15nm之间且孔径分布均匀。说明催化剂具有明显的介孔特征,与文献[14]报道一致。

2.3 焙烧温度对催化剂性能的影响

高温焙烧过程可以使催化剂的前驱体分解产生活性组分,还可以使活性组分易与载体反应,从而高度均匀地分散在载体上,形成具有一定活性的催化剂^[9]。在醇油物质的量比为12:1、催化剂用量为大豆油质量的3%、反应温度65℃、反应时间3h条件下,考察焙烧温度(分别在450℃、500℃、550℃、600℃和700℃焙烧6h)对20% MgO@SBA-15 催化剂性能影响,催化剂焙烧温度与生物柴油产率的关系曲线见图5。由图可以看出:当焙烧温度从450℃升高到500℃,生物柴油的产率明显提高,达到最高值82.87%;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反应产生活性位,对生物柴油的产率影响较大。但温度过高,催化剂会被烧结从而极大地影响催化剂的性能。

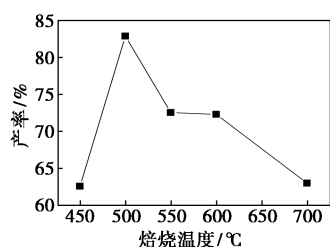


图5 催化剂焙烧温度与生物柴油产率的关系曲线

2.4 MgO 负载量对催化剂性能的影响

在醇油物质的量比为12:1、催化剂用量为大豆油质量的3%、反应温度65℃、焙烧温度500℃条件下,考察MgO负载量(在SBA-15载体上分别负载0%、10%、15%、20%、30%、40%和60%的MgO)对MgO@SBA-15 催化剂性能的影响,MgO负载量与生物柴油产率的关系曲线见图6。从图可以看出:不含MgO的SBA-15作为催化剂对酯交换反应影响很小;随着MgO负载量的增加,生物柴油的产率呈明显增加趋势;MgO负载量为15%时生物柴油产率最高,达到78.23%;随着MgO负载量的进一步增加,生物柴油的产率呈下降趋势。原因可能是介孔材料使MgO碱性位高度分散而使催化剂活性提高。添加过多MgO会造成催化剂孔道堵塞,从而抑制孔内碱性中心发挥作用,降低催化剂活性而导致大豆油的转化率下降^[14]。

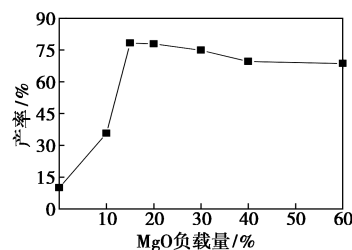


图6 MgO 负载量与生物柴油产率的关系曲线

2.5 醇油物质的量比对生物柴油产率的影响

酯交换反应是多相可逆反应。为提高生物柴油的产率,应致力于使酯交换反应的化学平衡向右移动。根据化学反应方程式可知醇油的反应计量数比为3:1,因此在实际反应过程中,控制醇油物质的量比大于3:1。在反应温度65℃、催化剂用量为大豆油质量的3%、反应时间3h条件下,考察醇油物质的量比(分别为7:1、9:1、12:1、18:1和24:1)对生物柴油产率的影响(见图7)。由图可以看出:醇油物质的量比在7:1~9:1时,生物柴油的产率随醇油物质的量比的增大而提高;当醇油物质的量比等于9:1时,生物柴油的产率达到91.83%;当醇油物质的量比大于9:1时,生物柴油的产率增幅不明显。这是因为随着反应物中甲醇比例的不断增大,大豆油的转化率随之增大;但是反应溶液极性也在增加,导致SN2亲核反应速率下降^[15]。综合上述因素,在反应时间均为3h的条件下,醇油物质的量比大于9:1时,生物柴油产率升幅并不明显。若甲醇的量过大,反应体系中大豆油的浓度变小也不利于反应速率的提高,而且体系中过多的甲醇会加重后期生物柴油提纯和催化剂分离的难度^[16],因此最佳醇油物质的量比为9:1。

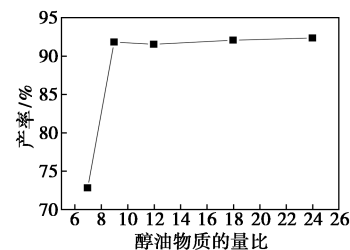


图7 醇油物质的量比对生物柴油产率的影响

2.6 催化剂用量对生物柴油产率的影响

在醇油物质的量比9:1、反应温度65℃、反应时间3h条件下,考察催化剂用量对生物柴油产率的影响(见图8)。从图可以看出:当催化剂用量由大豆油质量的1%增加到3%(质量分数)时,生物柴油的产率不断提高;当催化剂用量为大豆油质量的3%

时,生物柴油的产率达到 91.83%;进一步增加催化剂的用量,大豆油的转化率增加不明显;催化剂用量超过 3%以后生物柴油产率几乎没有增加。原因是过量的催化剂会增加体系黏性,增大传质阻力^[10];过多的碱性中心还会引起皂化反应。催化剂用量过大也会增加产物分离的难度。

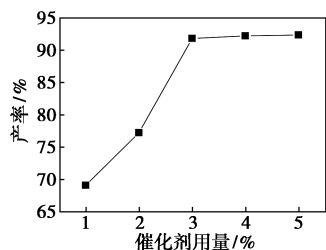


图 8 催化剂用量对生物柴油产率的影响

2.7 反应时间对生物柴油产率的影响

在醇油物质的量比 9:1、反应温度 65℃、催化剂用量为大豆油质量的 3%条件下,考察反应时间对生物柴油产率的影响(见图 9)。从图可以看出:反应时间为 3h 时,生物柴油的产率达到 91.83%;反应时间超过 3h 时,生物柴油的产率基本趋于平稳。说明酯交换反应刚开始时速率很快,反应时间为 3h 时,酯交换可逆反应已经接近了反应的动力学平衡状态,再继续延长反应时间,生物柴油的产率基本不再增加^[17]。因此最佳的反应时间为 3h。

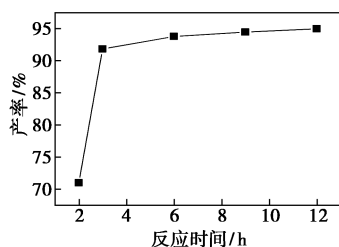


图 9 反应时间对生物柴油产率的影响

3 结论

(1)通过浸渍法经高温焙烧制备了 MgO 负载量不同的 MgO@SBA-15 固体碱催化剂。

(2)MgO@SBA-15 固体碱催化剂对大豆油与甲醇通过酯交换反应制备生物柴油具有较好的催化活性;在醇油物质的量比 9:1,催化剂用量为大豆油质量的 3%,反应时间为 3h 的条件下,生物柴油的产率达到 91.83%。

(3)气相色谱-质谱联用仪分析表明,生物柴油的主要成分为 18 碳和 16 碳的直链脂肪酸甲酯。

(4)通过 XRD 和 N₂ 吸附-脱附对 15% MgO@

SBA-15 催化剂进行表征,发现 MgO 在 SiO₂ 骨架中高度分散,且催化剂具有明显的介孔特征。

参考文献

- [1] Huang Z X, Sun H J, Gao H R, 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.
- [2] Sun L B, Kou J H, Chun Y, et al. New attempt at directly generating superbasicity on mesoporous silica SBA-15[J]. Inorganic Chemistry, 2008, 47(10): 4199-4208.
- [3] 王健,李会鹏,赵华,等. K₂O/Na₂O-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.
- [4] 蔡钊,张彬彬,林静,等. 酯交换制生物柴油的 CaO 固体碱催化剂[J]. 物理化学学报, 2008, 24(10): 1817-1823.
- [5] 丁平亮,田志茗,邓启刚. Ca-Mg-Al 类水滑石催化大豆油甲醇酯交换制备生物柴油[J]. 工业催化, 2011, 19(11): 84-87.
- [6] Radwan Nagi R E. Influence of La₂O₃ and ZrO₂ as promoters on surface and catalytic properties of CuO/MgO system prepared by sol-gel method[J]. Applied Catalysis A: General, 2006, 299(1): 103-121.
- [7] 魏一伦,曹毅,朱建华,等. MgO/SBA-15 固体碱介孔材料的研制[J]. 无机化学学报, 2003, 19(3): 233-239.
- [8] 白海鑫,刘小花,王喜云,等. SBA-15 负载 MgO 催化大豆油与甲醇酯交换反应制备生物柴油的研究[J]. 河南农业大学学报, 2010, 44(6): 656-659.
- [9] Sun H, Han J X, Ding Y Q, et al. One-pot synthesize mesoporous Ca/SBA-15 solid base for transesterification of sunflower oil with methanol[J]. Applied Catalysis A: General, 2010, 390(2): 26-34.
- [10] 侯谦奋,张前前,郭荣华,等. Ca/SBA-15 固体碱催化剂的合成、表征及其催化餐饮废油制备生物柴油的研究[J]. 化学与生物工程, 2015, 32(8): 28-34.
- [11] Zhao D Y, Feng J L, Huo Q S, et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores[J]. Science, 1998, 279(5350): 548-552.
- [12] 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.
- [13] 李雪真. K₂O/CaO-SBA-15 催化大豆油制备生物柴油研究[J]. 当代化工, 2015, 44(5): 929-931.
- [14] 陈杰博,苏金为,祁建民,等. 介孔固体碱 KNO₃/ZrO₂ 的制备及催化红麻籽油制备生物柴油[J]. 化工进展, 2010, 29(z1): 162-165.
- [15] 陈杰博,苏金为,祁建民,等. 纳米固体碱 CaO-ZrO₂ 催化红麻籽油制备生物柴油[J]. 应用化学, 2011, 28(3): 267-271.
- [16] Ma H B, Li S F, Wang B Y, et al. Transesterification of rapeseed oil for synthesizing biodiesel by K/KOH/γ-Al₂O₃ as heterogeneous base catalyst[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2007, 85(1): 263-270.
- [17] 刘守庆,李雪梅,赵雷修,等. 固体碱 CaO 催化橡胶籽油制备生物柴油的研究[J]. 中国油脂, 2012, 37(7): 59-62.

收稿日期: 2017-11-06

修稿日期: 2018-12-28