掺杂镧的固体碱 MgO/SBA-15 催化大豆油制备生物柴油

黄振旭 陈凌霞 王潘婷 李颖欣 贾潘潘 张文慧

(郑州师范学院化学化工学院,郑州 450044)

摘 要 采用浸渍法制备了掺杂镧的固体碱 MgO/SBA-15 催化剂,将其用于大豆油酯交换制备生物柴油的反应。XRD 表征结果显示,活性组分在载体 SiO_2 骨架中高度分散。考察了不同镧镁物质的量比、焙烧温度和催化剂用量等因素对催化剂性能的影响,发现镧的引入有利于催化剂与反应物的接触,从而提高催化剂的活性;镧和镁物质的量之比为 0.5:1,催化剂焙烧温度 700℃,焙烧时间 3h,催化剂质量分数为 3%,反应时间 3h 时,生物柴油的产率达到 95%以上。

关键词 掺杂镧,生物柴油,固体碱,MgO/SBA-15

Study on La-doped MgO/SBA-15 solid base catalyst for transesterification of soybean oil to biodiesel

Huang Zhenxu Chen Lingxia Wang Panting Li Yingxin Jia Panpan Zhang Wenhui

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

Abstract The La-doped MgO/SBA-15 solid base catalysts were prepared by the immersion method and used in the transesterification of soybean oil with methanol. The catalysts were characterized by XRD. XRD showed that the active components were highly dispersed on the silica skeleton. The effects of the different La/Mg molar ratio, calcination temperature and catalyst dosage were investigated. The adding of lanthanum promoted that catalysts had higher activity. The results indicated that La/Mg molar ratio of 0.5∶1, the calcination temperature of 700℃, the calcination time of 3h, the mass ratio of catalyst to oil of 3%, reaction time of 3h, and the biodiesel yield can reach up to 95%.

Key words La-doping, biodiesel, solid base, MgO/SBA-15

生物柴油(脂肪酸甲酯,FAME)作为一种绿色环保、可再生的生物质新能源,可直接代替石油等矿物能源,对环境保护和资源节约具有重要意义[1-2]。目前用于制备生物柴油的催化剂主要有碱金属[3]、碱土金属[4]或氧化物为载体的负载型碱催化剂[5-7]。Samart 等[8]采用等体积法制备了 Ca/SBA-15 固体碱催化剂,在 60℃下反应 8h 后,生物柴油的产率达到 95%。本课题组[9]以 SBA-15 为载体,采用浸渍法通过负载 MgO 制备了固体碱 MgO@SBA-15 催化剂,在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%。近年来,研究者在固体碱催化剂中复合、掺杂碱土金属氧化物或过渡金属氧化物等,使其具有优异的催化活性以及良好的抗酸抗水性能而越来越受到关注[10-11]。目前,通过掺杂镧对固体碱 MgO/SBA-15 催化大豆油与甲醇酯交换反应制备生物柴油的研究未见报道。

本研究采用浸渍法制备了掺杂镧的固体碱 MgO/SBA-15 催化剂,将其用于大豆油酯交换制备生物柴油的反应。考察了不同镧镁物质的量比、焙烧温度、焙烧时间和催化剂用量等因素对催化剂性能的影响,优化了酯交换反应条件。

基金项目:河南省高等学校重点科研项目(19B150021);郑州地方高校市级大学生创新训练计划项目(ZDC2019002);郑州师范学院教学改革研究项目(2018-ZSJGYB-038)

作者简介:黄振旭(1969-),男,硕士,副教授,主要从事绿色催化和新能源开发利用研究工作。

1　材料与方法

1.1　原料及仪器

大豆油(食用级),武汉市东西湖慈惠农场良种站;聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷嵌段共聚物(P123),西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;正硅酸四乙酯(TEOS)、甲醇,均为分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;$La(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$(分析纯),山东西亚化学股份有限公司;$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$(分析纯),北京鹏彩精细化工有限公司。

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;X-射线粉末衍射仪(XRD,Ultima Ⅳ型),日本理学公司。

1.2　催化剂的制备

采用浸渍法制备掺杂镧的固体碱 MgO/SBA-15 催化剂:先制取 SBA-15,制取方法参见相关文献[12];称取 6.5g 上述制备的 SBA-15 置入烧杯中,再将一定镧镁物质的量比的硝酸镧和硝酸镁溶于水中,搅拌 2h 后,浸渍 18h;然后在水浴锅中蒸发至近干,放入烘箱中,于 80℃下干燥 7h;之后在一定温度下将其焙烧,最终得到不同条件下的固体碱催化剂 MgO/SBA-15。

1.3　催化剂的性能测试

将不同物质的量比的大豆油和甲醇加入到 250mL 三颈烧瓶中预热,再加入一定量的催化剂,在 65℃恒温、回流搅拌下进行酯交换反应;反应结束后,将反应液用高速离心机进行离心分离,分离回收催化剂;之后,蒸馏出未反应的甲醇;最后将混合物转移到分液漏斗中静置分层,下层为甘油和反应剩余的甲醇,上层颜色较深的产物为生物柴油和未反应的大豆油;将下层的甘油层保留,蒸馏出未反应的甲醇,待滴定;生物柴油的产率(用 Y 表示)通过测定甘油层试样中的甘油含量来确定,甘油含量的测定方法参见相关文献[13]。

1.4　催化剂的表征

采用 X-射线粉末衍射仪对制备的固体碱催化剂 MgO/SBA-15 的物相进行分析。辐射源为 Cu$K\alpha$($\lambda = 0.15418$nm),管电流 20mA,管电压 40kV,扫描范围 2θ 为 10～90°,扫描速度为 10°/min。

2　结果与讨论

2.1　镧镁物质的量比对生物柴油产率的影响分析

在固体碱 MgO/SBA-15 中掺杂镧会影响催化剂的催化性能。在焙烧温度为 500℃,焙烧时间为 6h 的条件下,考察了按镧镁物质的量比[记作 n(La):n(Mg)]分别为 0:1、0.1:1、0.3:1、0.5:1、0.7:1、0.9:1时制备的催化剂性能,结果见图 1。由图可以看出,没有掺杂镧的 MgO/SBA-15 催化剂的催化性能最好,生物柴油产率为 91.83%,而掺杂镧的 MgO/SBA-15 催化剂的催化性能变差。但 MgO/SBA-15 中掺杂镧的多少会对生物柴油的产率有显著影响,当 n(La):n(Mg)从 0.1:1增加到 0.5:1时,大豆油的转化率随镧镁物质的量比的增大而提高;之后,继续增大镧镁物质的量比,生物柴油的产率明显下降。因此,适宜的 n(La):n(Mg)为 0.5:1。

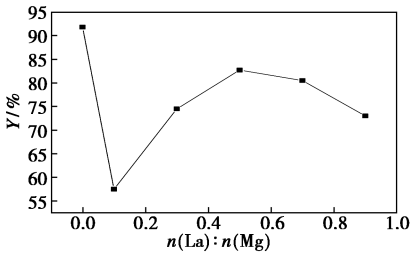

图 1　镧镁物质的量比对生物柴油产率的影响

2.2　焙烧温度对生物柴油产率的影响分析

在 n(La):n(Mg)为 0.5:1,焙烧时间为 6h 的条件下,考察了焙烧温度分别为 500、600、700、800 和 900℃时制备的催化剂的性能,催化剂焙烧温度与生物柴油的产率的关系曲线见图 2。从图 2 可以看出,随着催化剂焙烧温度的升高,催化剂的催化活性呈火山型变化。当焙烧温度从 500℃升高到 700℃时,生物柴油的产率明显增高,最高达到 95.78%。但继续升高温度,生物柴油的产率呈明显下降趋势。可见,高温焙烧有利于载体与活性组分作用,以及活性组分镧和镁相互作用产生活性位,对生物柴油的产率有较大影响[9]。原因可能是在焙烧温度过低时,催化剂中还存在没有被焙烧分解完全的惰性杂质;若温度过高,催化剂会被烧结形成活性较低的 MgO 和 La_2O_3 簇的聚集体[5],从而影响催化剂的活性。结合图 1 还可以看出,在焙烧温度为 500℃,焙烧时间为 6h 的条件下,考察掺杂镧的 MgO/SBA-15 催化剂[n(La):n(Mg)为 0.5:1]制备的催化剂性能,生物柴油的最高产率为 82.07%,而没有掺杂镧的 MgO/SBA-15 催化剂的性能更好,生物柴油产率为 91.83%(图 1)。本课题组在焙烧温度为 700℃,焙烧时间为 6h 的条件下,考察掺杂镧的 MgO/SBA-15 催化剂[n(La):n(Mg)为 0.5:1]的催化剂性能,发现生物柴油的最高产率达

95.78%，高于没有掺杂镧的 MgO/SBA-15 催化剂的催化性能。说明在 n(La)∶n(Mg)为 0.5∶1，于 700℃下焙烧时，可能会产生 MgO 和 La_2O_3 的某种协同效应，使氧化物形成高分散的结构而具有较强的催化活性。故催化剂相对适宜的焙烧温度为 700℃左右。

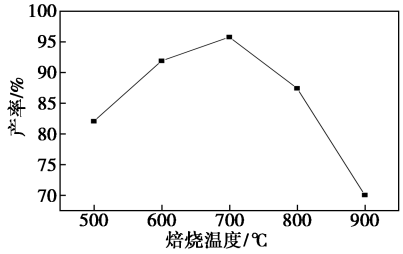

图 2 焙烧温度对生物柴油产率的影响

2.3 焙烧时间对生物柴油产率的影响分析

在 n(La)∶n(Mg)为 0.5∶1，焙烧温度为 700℃的条件下，考察焙烧时间分别为 4、5、6、7 和 8h 下制备的催化剂的性能，焙烧时间与生物柴油的产率的关系见图 3。由图可知，焙烧时间由 4h 逐步增加到 6h，生物柴油的产率逐渐升高；之后，随着焙烧时间的进一步增加，生物柴油的产率增加不明显。这可能是因为，当焙烧时间短时，分解反应进行不完全而生成的活性中心较少，催化剂活性较低；焙烧时间达到 6h 时，活性中心数量趋于稳定。因此，选择催化剂的焙烧时间为 6h 较为适宜。

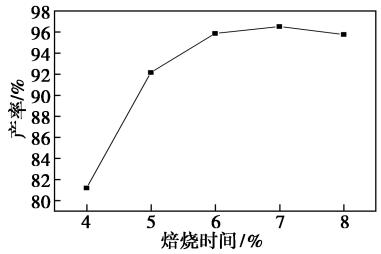

图 3 焙烧时间对生物柴油产率的影响

2.4 反应时间对生物柴油产率的影响分析

将所制备的掺杂镧的 MgO/SBA-15 固体碱催化剂应用于大豆油酯交换制备生物柴油的反应，在醇油物质的量比为 9∶1，催化剂用量为大豆油质量的 3%，反应温度 65℃的条件下，考察了反应时间分别为 1、2、3、4 和 5h 时，反应时间与生物柴油的产率的关系，见图 4。由图 4 可以看出，大豆油甲醇解制备生物柴油的反应有一定的诱导期，在反应时间为 1～3h 时，生物柴油收率增加缓慢。当反应时间达到 3h 之后，生物柴油的产率呈平稳趋势，可达 95%以上。这可能是因为随着反应的进行，反应中间产物甘油二酯和甘油单酯起到一定的乳化作用，使得反应体系接近均相，反应速率提高[7]。该酯交换是可逆反应，如果已经接近化学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[14]。因此，建议选择反应时间为 3h。

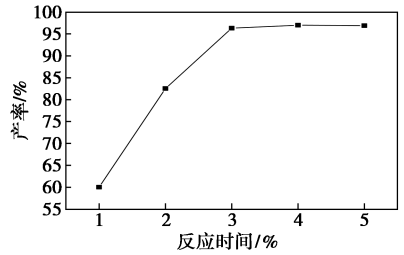

图 4 反应时间对生物柴油产率的影响

2.5 催化剂用量对生物柴油产率的影响分析

图 5 是催化剂的用量与生物柴油产率的关系曲线。反应条件：醇油物质的量比为 9∶1，反应温度为 65℃，反应时间为 3h。由图 5 可知，催化剂用量较少时，生物柴油的产率较低；随着催化剂用量的增加，生物柴油的产率不断增加；当催化剂用量为大豆油质量的 3%时，生物柴油的产率达到 95%以上。继续增加催化剂用量，生物柴油的产率增加不明显。这可能是因为过多的催化剂会引起体系黏性增加，增大了传质的阻力[7]，也会增加产物与催化剂后期的分离难度。因此，选择催化剂用量为大豆油质量的 3%为宜。

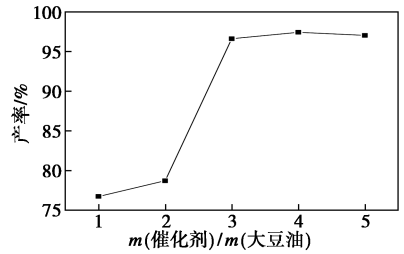

图 5 催化剂的用量对生物柴油产率的影响

2.6 XRD 分析

图 6 给出了 n(La)∶n(Mg)为 0.5∶1制备的固体碱催化剂 MgO/SBA-15 分别在 500、600、700 和 800℃温度下焙烧后样品的 XRD 谱图。由图可以看出，在 500、600、700℃这 3 个温度下，焙烧后样品的 XRD 谱图中，只出现了宽化的、弥散的 X 射线衍射峰，几乎没有观察到尖锐的 La_2O_3 物相和 MgO 物相的特征衍射峰。这表明焙烧温度较低时，氧化物在载体 SiO_2 骨架中高度分散，有利于催化剂与反应物的接触，从而提高了催化剂的活性。而从 800℃下焙烧的样品 XRD 谱图可以观察到，在衍射

角 2θ 为 26.1°和 29.9°处为 La_2O_3 的特征衍射峰，在衍射角 2θ 为 30.3°和 42.7°处 MgO 的特征衍射峰。说明焙烧温度过高时，MgO 和 La_2O_3 在 SBA-15 的表面上聚集，分散程度降低，覆盖了催化剂的部分活性中心，致使催化剂的活性中心减少造成催化剂活性较差，大豆油的转化率也随之降低。这与上述焙烧温度对生物柴油产率的影响分析结果一致。

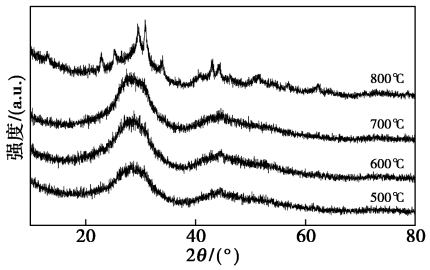

图 6　不同焙烧温度制备的催化剂的 XRD 谱图

图 7 给出了在固体碱 MgO/SBA-15 中掺杂了不同量的镧制备的催化剂 MgO/SBA-15 在 700℃ 焙烧后的 XRD 谱图。由图可以看出，随着催化剂中 La_2O_3 掺杂量逐渐增加，n(La)∶n(Mg)从 0.1∶1 增加到 0.5∶1时，没有观察到 La_2O_3 物相和 MgO 物相的特征衍射峰。这表明氧化物在载体 SiO_2 骨架中高度分散。当 n(La)∶n(Mg)达到 0.8∶1时，在谱图中 2θ＝29.1°处观察到了 La_2O_3 物相的特征衍射峰。这表明 La_2O_3 的掺杂量过多，在载体 SiO_2 骨架中分散程度降低，可能有部分 La_2O_3 晶粒在载体表面团聚，与此相对应的是其催化活性随之降低。

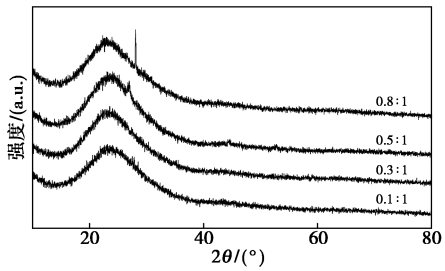

图 7　不同镧镁物质的量比制备的催化剂的 XRD 谱图

3　结论

通过浸渍法在不同焙烧温度下制备了掺杂不同量镧的固体碱 MgO/SBA-15 催化剂，将其用于大豆油甲醇解制备生物柴油的反应。在镧和镁物质的量之比为 0.5∶1时，催化剂在焙烧温度 700℃，焙烧时间 3h，催化剂质量分数为 3%，反应时间 3h 后，生物柴油的产率达到 95%以上。XRD 表征发现，活性组分在载体 SiO_2 骨架中高度分散。镧的引入有利于催化剂与反应物的接触，从而提高了催化剂的活性。

参考文献

[1] Huang Z X, Sun H J, Gao H R, et al. Electrodeposition of a Zn-MoS_2 composite film for the catalytic transesterification of soybean oil to biodiesel[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2017, 12(8): 7702-7711.

[2] Yan S L, Kim M, Salley S O, et al. Oil transesterification over calcium oxides modified with lanthanum[J]. Applied Catalysis A: General, 2009, 360(2): 163-170.

[3] 黄振旭，裴先茹，孙海杰，等. 大豆油制备生物柴油 KF/ZrO_2 固体碱催化剂性能研究[J]. 现代化工，2018，38(2)：95-97.

[4] 常飞琴，张黎，李华锋，等. 丙烯酸甲酯改性氧化钙催化制备生物柴油的研究[J]. 应用化工，2017，46(3)：532-536.

[5] 付希，王宜涛，张月，等. CaO-ZnO 固体碱催化剂的制备及其催化大豆油酯交换反应的性能[J]. 石油化工，2017，46(5)：552-557.

[6] 王进，程栖桐，常飞琴，等. K_2CO_3/γ-Al_2O_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.

[7] 候谦奋，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.

[8] Samart C, Chaiya C, Reubroycharoen P. Biodiesel poduction by methaolsis of sovbean oil using calcium supported on mesoporous silica catalyst[J]. Enery Conversion and Management, 2010, 51: 1428-1431.

[9] 黄振旭，孙海杰，陈凌霞，等. 固体碱催化剂 MgO@SBA-15 催化大豆油制备生物柴油的研究[J]. 化工新型材料，2019，47(4)：180-184.

[10] 侯谦奋，张前前，李铁，等. 纳米 ZnO-La_2O_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，2014，44(4)：65-71.

[11] 淳宏，谢文磊. 固体碱 SrO-La_2O_3 催化大豆油合成生物柴油[J]. 精细石油化工进展，2009，10(9)：44-49.

[12] 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.

[13] 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.

[14] 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：2019-09-02

修稿日期：2019-11-25