文章编号：1001-3555(2011)01-0055-04

钾霞石固体碱催化豆油酯化反应制备生物柴油

温　广，张占全，阎子峰*
（中国石油大学 重质油国家重点实验室，中国石油催化重点实验室，山东 青岛 266555）

摘　要：采用共沉淀法制备了钾霞石，用于催化豆油和甲醇酯化反应，在煅烧温度 1 200 ℃，得到单一的钾霞石物相. 钾霞石表面多孔，孔径分布为 0.2 到 1.0 μm，有利于反应物分子的内扩散和接触活性位；同时对反应温度、反应时间、催化剂用量以及催化剂 Li 含量进行了系统研究. 反应温度 120 ℃，醇油摩尔比 12∶1，反应时间 2 min，催化剂用量 5%，生物柴油产率达 19.8%. 通过浸渍负载 $LiNO_3$ 的催化剂，其催化活性明显提高，相同条件下生物柴油产率达 100%. 固定床反应器数据显示该催化剂有较好的稳定性.

关　键　词：生物柴油；酯化反应；固体碱催化剂；钾霞石
中图分类号：O643.3　　**文献标识码：**A

生物柴油主要指以动植物油脂与低碳醇(甲醇或乙醇)经过酯交换反应制得的脂肪酸酯，其理化指标与普通矿物柴油相似，是石化柴油理想的替代品. 它可直接与石化柴油混合，且 CO、SO_x 等有毒气体排放明显减少[1]. 目前生物柴油的工业生产主要是利用 KOH 或 NaOH 等均相碱催化工艺[2-4]，但是催化剂不能回收利用，其产品中和、水洗过程要消耗大量的能源，并产生废液污染环境. 固体碱催化剂可以有效地克服上述缺点，因而成为研究重点领域[5,6].

钾霞石($KAlSiO_4$)，晶格中钾高温不易流失，已经被开发成催化剂助剂，适用于合成氨、乙苯脱氢制苯乙烯以及烃类蒸汽转化制氢等石油化工行业. 因其不溶于油、醇和具有一定的碱活性中心，满足催化制备生物柴油催化剂的条件. 工业制备钾霞石常采用 1 000 ℃焙烧焦宝石 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ 和 KOH(或 K_2CO_3)的方法，但其产品颗粒大且化学成分不均一[7]. 采用共沉淀法溶胶凝胶体系合成钾霞石，实现组分均一，并且首次用于生物柴油合成研究，经过 Li 改性，催化活性明显提高.

1 实验部分

1.1 主要试剂

食用级豆油(分子量 870)，酸值 0.2 mgKOH/g，含水量为 0.01%；KOH、K_2SiO_3、$LiNO_3$、$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$，均为分析纯.

1.2 催化剂制备

将 1 L 的 0.3 mol/L K_2SiO_3 溶液与 3 L 的 2.0 mol/L KOH 溶液混合，在磁力搅拌作用下滴入 1L 的 1.0 mol/L $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 水溶液，控制混合液 pH 为 13[8]. 混合液在 25 ℃陈化 2 h，水洗后置于烘箱 120 ℃干燥 4 h，然后在 1 000 ℃ 和 1 200 ℃分别焙烧 2 h，记作 KS-1000 和 KS-1200. 用浸渍方法将一定浓度的 $LiNO_3$ 溶液与钾霞石粉末 KS-1200 充分混合，120 ℃干燥 6 h，并在 545 ℃煅烧 3 h，分别制成具有不同 Li 含量的催化剂 KSLI.

1.3 催化剂表征

样品晶体结构采用 Scintac LT-801 型 X 射线衍射仪测定，激发源采用 Cu 靶、Kα 射线(λ = 0.15 406 nm)，电压 45 kV，电流 40 mA，扫描范围为 =7° ~ 70°. 采用 Zeiss Supra 扫描电子显微镜观察催化剂形貌，分辨率 1.0 nm，电压为 25 kV. BET 比表面积用 Quantachrome Autosorb-1-C 型物理化学吸附仪测定，催化剂样品脱气温度为 300 ℃，脱气时间为 1.5 h. 动力粘度用 Cannon Ubbelohde Shear Dilution (CUSD) 粘度计根据 ASTM D445 标准测定.

1.4 酯化反应

将一定量的甲醇和催化剂加入高压磁力搅拌反应釜，保持预定温度，随后将油料加入反应器并搅拌. 保持反应温度一定时间后，反应混合物迅速被冷却至室温，产物样品定时从过滤出口取出分析.

收稿日期：2010-10-20；**修回日期：**2010-11-23.
作者简介：温广(1968 -)，男，博士研究生.
* 通讯联系人：E-mail：zfyancat@upc.edu.cn.

脂肪酸甲酯产率用 HP GC5890-Ⅱ色谱仪定量分析，He 气作载气，流量 0.9 mL/min，分流比 10∶1. 气相色谱进样口温度为 250 ℃，检测器温度为 300 ℃，初始温度为室温，升温速率为 10 ℃/min，内标物十七烷酸甲酯.

为模拟连续生产过程，将该酯交换反应用于固定床反应器. 该反应器管长 112 mm，直径 14 mm，被挤成柱状的催化剂随机填装反应管中，两端用不锈钢网密封，防止催化剂渗漏. 预热的醇油分别通过高压泵按一定流量进样，与催化剂充分接触，未反应的甲醇蒸发并进入冷凝器回收，生物柴油和甘油(丙三醇)通过出口定时收集分析.

2 结果与讨论

2.1 钾霞石催化剂的表征结果

图 1 XRD 图谱显示，未焙烧样品(KS-120)和 1 000 ℃焙烧样品都没有形成明显的钾霞石特征峰，而焙烧温度 1 200 ℃时样品则呈现良好的钾霞石晶体特征峰，其结果与 PDF(Powder Diffraction File)卡片 48-1028(钾霞石 $KAlSiO_4$)对比证实，所得粉体为单一物相的钾霞石，未观测到钾的无机盐或者含钾物相，表明钾全部赋存于铝硅酸盐晶格结构中.

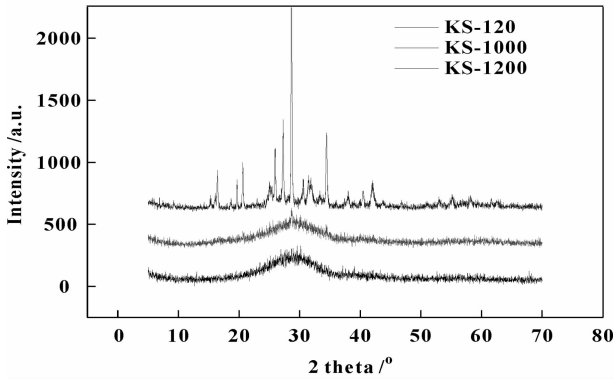

图 1 $KAlSiO_4$ 粉体的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of $KAlSiO_4$ powder

KS-1200 的 SEM 和 EDS (Energy Dispersive Spectrometer)结果见图 2. 晶化热处理后得到的粉体颗粒形状不规则，存在着明显的团聚现象. 催化剂表面多孔，范围为 0.2 ~ 1.0 μm，大孔孔道结构的存在有利于反应物以及产物的扩散. EDS 显示强烈的 K，Al 和 Si 信号，与钾霞石组成一致，与 XRD 结果吻合.

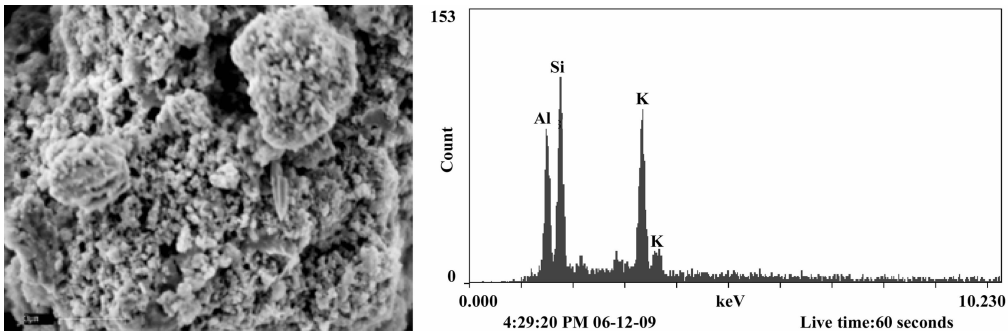

图 2 KS-1200 催化剂的 SEM 图像和 EDS 图谱

Fig. 2 SEM and EDS patterns of catalyst KS-1200

表 1 为不同 Li 含量的 KSLI 催化剂比表面积数据，KS-1200 催化剂的比表面积都比较小，可能是由于高温煅烧所致，而比表面积随着 Li 含量的增加有减小的趋势，表明高温下 $LiNO_3$ 与 $KAlSiO_4$ 间发生了内部反应，填充或堵塞了孔道，引起比表面积减小.

表 1 钾霞石系列催化剂的比表面积

Table 1 BET surface area of kalsilite series

Sample	Surface area(m^2/g)
$KAlSiO_4$	1.45
KSLI(1.3% Li)	0.72
KSLI(2.3% Li)	0.41
KSLI(3.7% Li)	0.22
KSLI(4.7% Li)	0.28

2.2 $KAlSiO_4$ 催化酯交换反应活性测试

KS-1200 具有一定的催化活性，由于钾霞石不溶于甲醇和水，因此适合作为酯交换反应的固体催化剂. 通常认为 60 ℃左右是均相催化反应优化反应温度，对固体催化剂而言，需要通过高温来提高反应速度. 结合图 3 可以看出，在反应温度 120 ℃，醇油摩尔比 12∶1，催化剂 KS-1200 用量 5%，反应时间 2 min 条件下，产率仅为 19.8%，60 min 产率仅为 82%，催化活性仍然偏低.

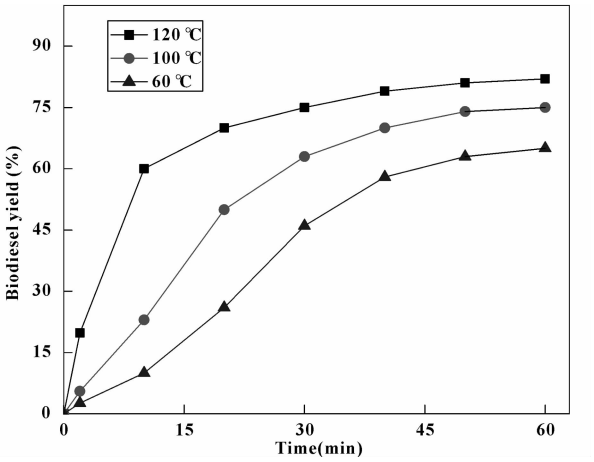

图 3 不同温度下 KS-1200 的催化活性

Fig. 3 Catalytic activity of catalyst KS-1200 at different temperature

2.3 KSLI 催化活性测试

KS-1200 的低活性说明不适于工业应用. 为提高催化活性，用浸渍的方法将硝酸锂负载到 KS-1200. 因为 Li 的含量较低，XRD 没有检测到 Li 化合物的存在，说明 Li 分布均匀，没有形成晶相. Li 的加入显著地增加了催化反应活性. 如图 4 所示，反应温度 120 ℃，醇油摩尔比 12∶1，催化剂 KSLI (2.3% Li)用量 5%，反应时间 2 min 生物柴油产率就达到 100%. 由于 KSLI 焙烧温度是545 ℃，在这个温度下 Li 主要以 $LiNO_3$ 形式存在，没有分解，并且 $LiNO_3$ 本身对酯交换反应没有活性，因此 Li 的均相催化影响不予考虑，催化活性提高与 Li 本身没有关系[9,10]. KSLI 的高活性可能源于 Li 与 $KAlSiO_4$ 间的内部反应，产生更多的 O^{2-} 活性中心，使催化活性增加. 同时由于 K 和 Li 原子半径差异的存在，半径小的 Li 替代 K 后会形成更多的晶格缺陷和位错，导致更多的反应活性位裸露，提高反应活性.

Li 掺杂量直接影响催化剂活性，说明 Li 在改性方面起了明显作用. 如表 2 所示，反应温度 100 ℃，醇油摩尔比 12∶1，催化剂用量 5%，反应时间 2 min，生物柴油产率随催化剂中 Li 含量的增加而提高. 但当 Li 含量达到 3.7% 后，再增加 Li 掺杂量催化活性没有增加，可能是 Li 和 K 之间的交换能力已达到饱和所致.

表 2 Li 含量对生物柴油产率的影响

Table 2 Effect of Li loading on the biodiesel yield

Li Loading /%	1.3	2.3	3.7	4.7
Yield/%	45.2	85.5	98.2	98.1

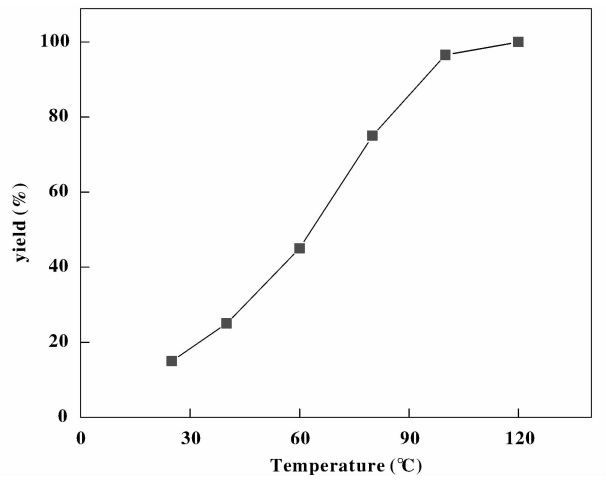

图 4 温度对生物柴油产率的影响

(KSLI-2.3% Li，反应时间：2 min)

Fig. 4 Effect of temperature on the biodiesel yield

(catalyst：KSLI-2.3%　reaction time：2 min)

2.4 KSLI 应用于固定床测试催化酯交换反应活性

将催化剂 KSLI (2.3% Li) 用挤压机制成柱状的催化剂(KSLI-P，其 SEM 图像见图 5)，以增加其机械强度并便于回收利用. 柱状颗粒直径 1 mm、长度 3 mm，装在反应管中. 甲醇和豆油从高压泵进样，流速分别是 0.31 和 1.19 ml/min，温度控制在 120 ℃，系统压力保持 0.7 MPa，反应温度由管式炉控制，反应后甲醇经冷凝管循环利用. 如图 6 所示，KSLI 呈现稳定的催化活性. 在最初的 90 min，生物柴油产率稳定在 100%，动力粘度约为 3.86 cSt. 经过 180 min 催化循环，生物柴油产率降为91.1%. 动力粘度从 3.9 cSt 增加到 4.54 cSt. 这是因为豆油的转化率下降所致. 反应停止后，检查管内的催化剂颗粒，有颗粒破碎现象，说明颗粒的机械强度不足以承受高的反应压力，这可能是导致失活的主要原因.

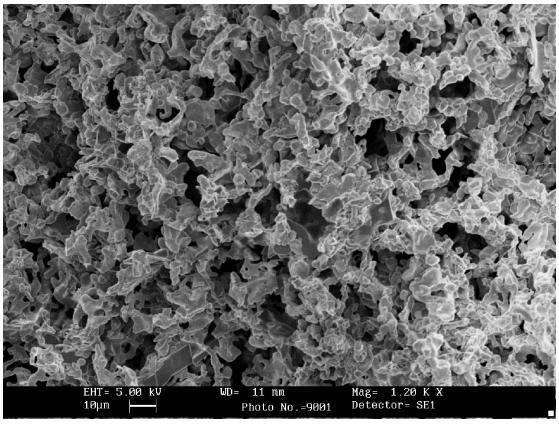

图 5 KSLI-P 催化剂颗粒 SEM 图像

Fig. 5 SEM image of catalyst KSLI-P

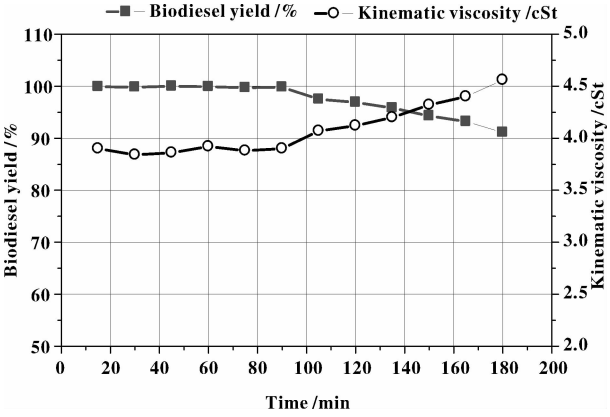

图6 固定床测试 KSLI-P 的催化剂性能

Fig. 6 Test of KSLI-P catalyst performanceon in the fixed-bed

3 结 论

采用共沉淀法合成的钾霞石具有一定的酯交换反应催化活性. 煅烧温度为1 200 ℃, 得到单一的钾霞石物相. 钾霞石表面富孔, 孔分布于0.2 到1.0 μm, 有利于反应物分子的内扩散. 当反应温度120 ℃, 醇油摩尔比12∶1, 反应时间2 min, 催化剂用量5%, 生物柴油产率达19.8%. 通过浸渍掺杂$LiNO_3$后, 催化剂呈现很高的酯交换反应催化活性. 反应温度120 ℃仅2 min 生物柴油产率达100%. 由于$LiNO_3$对酯交换反应没有活性, 因此Li 的存在, 产生一定的晶格缺陷和位错, 增加活性物种, 提高催化活性. 催化剂KSLI 在固定床反应中显示很好的稳定性, 说明该催化剂有一定的商业应用价值.

参考文献:

[1] Anjana S, Ram P. *Renew Sust Energ Rev* [J], 2000, **4**(2): 111 – 133

[2] Gemma V, Mercedes M, Jose A. *Bioresour. Technol.* [J], 2004, **92**(3): 297 – 305

[3] Schuchard T U, Vargas R M, Gelbard G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 1996, **109**(1): 37 – 44

[4] Kim H J, Kang B S, Kim M J, *et al. Catal. Today* [J], 2004, **93**: 315 – 320

[5] ONO Y. *J. Catal.* [J], 2003, **216**(12): 406 – 415

[6] Hattori H. *Appl. Catal. A: Gen* [J], 2001, **222**(1-2): 247 – 259

[7] Zheng Ji(郑 骥), Ma Hong-wen(马鸿文). *Acta Petrologica et Mineralogica*(岩石矿物学杂志)[J], 2006, **25**(4): 341 – 344

[8] Vallepu R, Fernandez J A M, Terai T, *et al. J. Ceram. Soc. Jpn.* [J], 2006, **114**(7): 624 – 629

[9] Watkins R S, Lee A F, Wilson K. *Green Chem.* [J], 2004, **6**: 335 – 340

[10] Alonso D M, Mariscal R, Granados M L, *et al. Catal. Today* [J], 2009, **143**: 167 – 171

Esterification of Soybean Oil to Biodiesel Using $KAlSiO_4$ as Heterogeneous Base Catalyst

WEN Guang, ZHANG Zhan-quan, YAN Zi-feng

(*State Key Laboratory of Heavy oil Processing, CNPC Key Laboratory of Catalysis, China University of Petroleum, Qingdao* 266555, *China*)

Abstract: Solid base catalyst kalsilite ($KAlSiO_4$) was prepared by coprecipitation method and studied for esterification of soybean oil with methanol. A crystal phase $KAlSiO_4$ was obtained after calcinations at 1 200 ℃. Meanwhile, the kalsilite provided good transportation and diffusion for reactants due to the presence of pores ranging from 0.2 to 1.0 μm. The reaction condtions such as reaction temperature and time, catalyst concentration and the Li content were systemically studied. Biodiesel yield of 19.8% was obtained under the following reaction conditions: temperature 120 ℃, reaction time 2 min, methanol to oil molecular ratio 12∶1, and catalyst concentration 5 % of soybean oil. The catalytic activity of Li modified catalyst were enhanced significantly. As a result, 100% yield was achieved under the same reaction conditions. The fixed-bed reactor testing data showed that this Li modified catalyst had a stable catalytic performance.

Key words: biodiesel; esterification; heterogeneous base catalyst; $KAlSiO_4$