

# 纳米固体碱催化酯交换反应动力学

邓欣<sup>1</sup>, 方真<sup>\*</sup>, 张帆<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>中国科学院西双版纳热带植物园昆明分部生物能源组, 昆明 650223; <sup>2</sup>湘潭大学化工学院, 湘潭 411105

**摘要:** 尿素为沉淀剂制备纳米 Mg-Al 水滑石, 对其高温煅烧物进行 X 射线衍射、傅里叶变换红外光谱和扫描电子显微镜表征, 以其煅烧物为催化剂催化制备生物柴油, 并系统研究酯交换反应动力学。研究表明: 纳米 Mg-Al 水滑石 500 °C 煅烧 6 h 水滑石特征衍射峰 d(003) 部分消失, 柱撑阴离子碳酸根离子对称性降低, 晶粒团聚成层状结构。纳米固体碱催化酯交换反应的表现反应级数为 1.5, 表现活化能  $E_a = 25.92$  kJ/mol 在最优条件下, 生物柴油转化率高达 95.4%。

**关键词:** 固体碱; 生物柴油; 酯交换; 动力学

中图分类号: TQ645.1; TQ644.2

文献标识码: A

## Kinetics of Transesterification of Jatropha Oil with Nano Solid Hydrotalcite Catalyst

DENG Xin<sup>1</sup>, FANG Zhen<sup>\*</sup>, ZHANG Fan<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Biomass Group, Xishuangbanna Tropical Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences Kunming 650223, China

<sup>2</sup>College of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China

**Abstract** Mg-Al hydrotalcite nanoparticles were synthesized by coprecipitation using urea as precipitating agent and subsequently calcined. The calcined particles were characterized by XRD, FT-IR and SEM. They were further used as nanocatalyst to produce biodiesel and its transesterification kinetics was studied. Results showed that the characteristic XRD diffraction peak d(003) partly disappeared, the symmetric degree of carbonate anions decreased and the particles were agglomerated to form layer structure after the fresh nanoparticles were calcined at 500 °C for 6 h. With the catalyst the transesterification reaction order was 1.5 with apparent activation energy of 25.92 kJ/mol. At the optimized condition, biodiesel yield was 95.4%.

**Key words** solid base catalyst; biodiesel; transesterification; kinetics

生物柴油作为石油燃料的替代品, 具有可再生、易生物降解、含硫量低和废气中有害物质排放量小等优点, 属环境友好型燃料。以植物油、动物油、废食用油等为原料与低碳醇(甲醇、乙醇等)进行酯交换反应, 产物即为生物柴油(脂肪酸酯), 副产品为甘油<sup>[1-6]</sup>。发展生物柴油, 原料是关键。一般来说, 植物油的价格占生物柴油生产成本的 70% ~ 80%。世界各国都选择有自身优势的原料来发展生物柴油, 例如美国生产生物柴油的原料主要是转基因大豆油, 欧盟和加拿大等国家以菜子油为原料, 巴西以蓖麻油、转基因大豆油为主要原料。我国人口众多, 应用菜子油、大豆油、向日葵油等可食用油为原料制备生物柴油是不可行的。地沟油为原料制备生物柴

油, 价格低廉, 但原料难收集, 难以大规模工业化生产。小桐子油不可食用且和菜子油等可食用油有相似的化学组成, 被认为是我国未来生物柴油产业化原料的主要来源<sup>[7-9]</sup>。

小桐子属于大戟科麻疯树属落叶灌木或小乔木, 原产于巴西, 广泛分布在热带亚热带地区, 喜光, 耐干旱贫瘠。我国小桐子主要分布在云南、四川、贵州和海南等地, 小桐子生长较快, 2~3 年成熟。小桐子和菜子油等可食用油有相似的化学组成, 但含有毒蛋白, 不能食用。小桐子含油量 25% ~ 40% (干重), 种仁含油量 45% ~ 60%。中国科学院西双版纳热带植物园在云南和贵州大规模种植小桐子, 为生物柴油的商业化生产提供原料。小桐子油酸值高, 直接用传统制备方法, 小桐子油利用率低, 能耗高, 制备的生物柴油稳定性差。为了提高小桐子油的利用率, 降低生物柴油制备过程的生产成本, 提高小桐子生物柴油的稳定性, 实现小桐子油连续化商

收稿日期: 2009-05-27 接受日期: 2009-09-29

基金项目: 国家“863”资助项目(2003AA214061)

\* 通讯作者 E-mail: zhenfang@xtbg.ac.cn

业生产, 本文在结合前人研究和自身大量实验的基础上, 系统研究纳米固体碱催化制备生物柴油的反应动力学, 为小桐子油连续化商业生产提供基础数据。

## 1 实验部分

### 1.1 Mg-Al水滑石的制备

以分析纯的  $H_2NCONH_2$ 、 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  和  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  为原料, 称取适量的原料装入盛有 250 mL 去离子水的三口烧瓶中, 在强力搅拌下将三口瓶浸入 105 °C 油浴中, 当溶液温度超过 90 °C 后, 尿素开始分解, 并有气体从溶液中逸出, 约 1 h 后, 溶液由澄清变为浑浊, 30 min 后变成乳浊液, 恒温反应数小时。生成物在 100 °C 微波晶化, 以保证尿素分解完全, 抽滤, 将所得物于 100 °C 干燥 18 h, 制成纳米 Mg-Al 水滑石样品, 记作 Mg-Al LDH。Mg-Al LDH 500 °C 高温煅烧 6 h 得金属复合氧化物, 记做 CLDH。

### 1.2 生物柴油的制备

超声波反应体系中, 甲醇、精制小桐子油(脱酸脱水处理)为原料, 取精制小桐子油 93.5 g (0.1 mol), 醇油摩尔比  $n(\text{methanol})/n(\text{oil})$  为 6:1, 催化剂 CLDH 为油重的 1.2% (w/w)。将甲醇和催化剂装入 500 mL 三口烧瓶中, 恒温水浴加热, 强力搅拌, 温度控制在 65 °C, 30 min 后加入小桐子油。反应结束后, 抽滤、分离催化剂, 产品静置分层, 上层为生物柴油, 下层为甘油。

### 1.3 分析方法

气相色谱 (GC, Shimadzu GC-2014 毛细管填充柱; FID 检测器) 分析生物柴油化学组成。生物柴油的分析条件: 氦气为载气, 流量 1.0 mL/min; 色谱柱程序升温: 最初温度 170 °C (2 min), 以 5 °C/min 升至 220 °C (5 min); 进样口温度 250 °C; 检测器温度 280 °C; 分流比 20:1; 进样量 1  $\mu$ L (0.25 mL 生物柴油溶解在 9.75 mL 二氯甲烷中), 其色谱分析图见图 1。

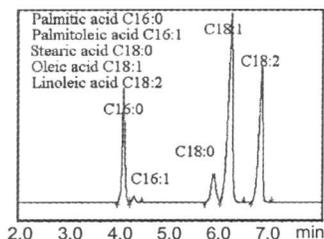


图 1 生物柴油气相色谱分析

Fig. 1 GC analysis of biodiesel

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米 CLDH 的表征

#### 2.1.1 纳米 CLDH 的 XRD 表征

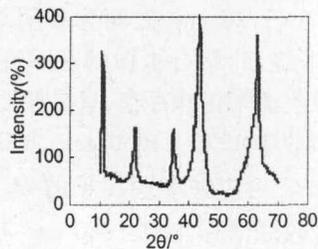


图 2 CLDH 的 XRD 分析

Fig. 2 XRD analysis of CLDH

纳米 CLDH 的 XRD 分析结果见图 2。从图 2 可知, 高温煅烧后, 高结晶度 Mg-Al LDH 的特征衍射峰 (003)、(006)、(009)、(015)、(018)、(110) 和 (113) 中 (009)、(015) 消失, (003) 部分消失, (110) 和 (113) 峰重合。d(003) 晶面的间距大小反映晶体层间距的大小, d(003) 部分消失, 其原因是表面吸附水和层间结合水挥发, Brucite 层脱去羟基, 同时柱撑阴离子  $CO_3^{2-}$  以  $CO_2$  形式逸出, 使得层状结构坍塌<sup>[10]</sup>。d(110) 晶面的间距大小反映晶体晶胞原子排列密度, 从图 2 中可知, d(110) 晶面间距并无显著差异, 并未出现 d(110) 吸收峰增大现象, 这与闵乃本<sup>[11]</sup>所述 (高温下煅烧, 层状结构坍塌, 原子排列紧密程度增大, 即 d(110) 吸收峰增大) 不同, 这可能与纳米 Mg-Al LDH 的空间结构有关。由 Scherer 方程可计算出纳米 Mg-Al LDH 的平均晶粒大小 (d(110) 衍射峰带入 Scherer 方程计算), a 轴方向晶粒尺寸为 28 nm, 比纳米 Mg-Al LDH 的晶粒小。

#### 2.1.2 纳米 CLDH 的 IR 表征

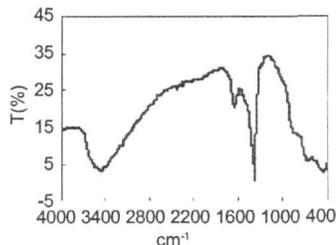


图 3 CLDH 的 IR 分析

Fig. 3 IR analysis of CLDH

纳米 CLDH 的 IR 图谱见图 3, 从图 3 可知, 3300 ~ 3600  $cm^{-1}$  区间为吸附水的弯曲振动和层板间-OH

的伸缩振动, CLDH 表面吸附水与  $\text{CO}_3^{2-}$  通过氢键作用, 使其振动波数比自由态水的  $-\text{OH}$  低。高温煅烧后, 吸收的热量使表面吸附水与  $\text{CO}_3^{2-}$  的氢键作用破坏, 吸附水挥发,  $-\text{OH}$  的振动吸收峰峰宽比 Mg-ALDH 小。1660~1720  $\text{cm}^{-1}$  区间为层间结合水的弯曲振动, 高温煅烧后, 结合水振动区间逐渐减小, 但层间结合水吸收谱带仍然存在, 只是振动强度较弱。 $\text{CO}_3^{2-}$  的三个吸收带 1270~1650  $\text{cm}^{-1}$ 、800~880  $\text{cm}^{-1}$  和 620~720  $\text{cm}^{-1}$  对应柱撑阴离子的  $D_{3h}$  平面, 1270~1650  $\text{cm}^{-1}$  吸收峰增强, 800~880  $\text{cm}^{-1}$  和 620~720  $\text{cm}^{-1}$  吸收峰减弱。1270~1650  $\text{cm}^{-1}$  吸收峰对应于层间碳酸根的  $\nu_1$  振动模式, 这可能是由于碳酸根对称性降低的缘故, 说明层间水和部分碳酸根脱除改变了碳酸根的对称性。

### 2.1.2 纳米 CLDH 的 SEM 表征

纳米 CLDH 的高真空 SEM 图谱见图 4 从图 4 可知, 纳米 CLDH 呈良好的层状结构, 大小分布不均, 平均直径 576.3 nm, 厚度 84.6 nm, 比 LDH 层状结构大, 主要是煅烧后的纳米粒子团聚所致。

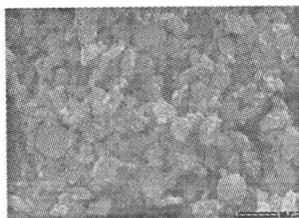


图 4 CLDH 的 SEM 分析

Fig. 4 SEM analysis of CLDH

## 2.2 酯交换反应动力学

### 2.2.1 酯交换动力学模型

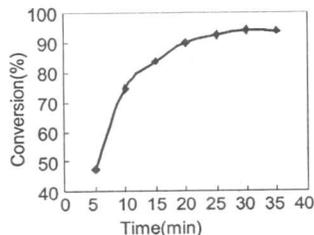
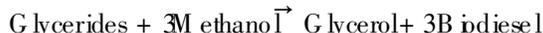


图 5 反应时间对生物柴油转化率的影响

Fig. 5 Influence of biodiesel conversion with reaction time

酯交换理论醇油摩尔比为 3:1, 反应为可逆反应, 为了加快反应速率, 提高小桐子油利用率, 一般采用过量甲醇。纳米固体碱催化制备生物柴油的最优条件为: 醇油摩尔比 6:1, 催化剂用量 1.2%, 反应

温度 65  $^{\circ}\text{C}$ 。在最优条件下建立其动力学模型, 纳米固体碱催化制备生物柴油的化学方程式:



其表观反应速率方程为:  $r_A = k_A^a C_A^b C_B^c$

由于反应体系甲醇大大过量, 所以  $k_B^c$  近似为常数, 则反应速率方程可简化为:  $r_A = k_1 C_A^n$ , 其中  $k_1 = k_A^a C_B^c$ 。

其模拟方程: 酯交换反应的转化率为  $X$ , 小桐子油初始浓度为  $C_{A0}$ , 小桐子油的瞬时浓度为  $C_A$ , 则瞬时浓度可表示为:  $C_A = C_{A0}(1-x)$ 。由此,  $r_A$  可表示为:  $r_A = \frac{dC_A}{dt} = -\frac{d[C_{A0}(1-x)]}{dt} = C_{A0} \frac{dx}{dt} = k_1 C_A^n$ , 则  $\frac{dx}{dt} = k_2 [C_{A0}(1-x)]^n$ , 其中  $k_2 = \frac{k_1}{C_{A0}}$ 。对上式取对数得:  $\ln \frac{dx}{dt} = n \ln [C_{A0}(1-x)] + \ln k_2$ , 即  $\ln \frac{dx}{dt}$  与  $\ln [C_{A0}(1-x)]$  成线型关系。酯交换反应时间对生物柴油收率的影响见图 5。根据图 5 数据求出对应的  $\ln \frac{dx}{dt}$  和  $\ln [C_{A0}(1-x)]$ , 以  $\ln [C_{A0}(1-x)]$  为  $x$  轴,  $\ln \frac{dx}{dt}$  为  $y$  轴作图, 其结果见图 6。从图 6 可知,  $\ln [C_{A0}(1-x)]$  和  $\ln \frac{dx}{dt}$  成良好线型关系,  $\ln \frac{dx}{dt} = 1.473 \ln [C_{A0}(1-x)] - 0.901$  即反应级数  $n = 1.473$ ,  $k_2 = 0.406$  则  $k_1 = 0.329$ 。

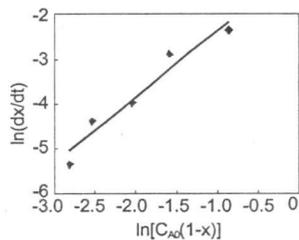


图 6  $\ln [C_{A0}(1-x)]$  与  $\ln [dx/dt]$

Fig. 6  $\ln [C_{A0}(1-x)]$  and  $\ln [dx/dt]$

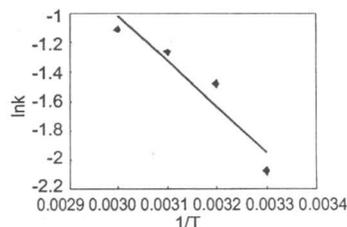


图 7  $1/T$  与  $\ln k$

Fig. 7  $1/T$  and  $\ln k$

## 2.2.2 反应活化能

阿伦尼乌斯方程为:  $k = A e^{-E_a/RT}$ , 对上式两边取对数可得到:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

以  $\ln k$  对  $\frac{1}{T}$  作图得线性直线, 由直线斜率和截距可求出  $E_a$  和  $A$ 。以 30 °C、40 °C、50 °C、60 °C 和对应的速率常数  $K$  作图, 其结果见图 7。从图 7 可知,  $\ln k$  和  $\frac{1}{T}$  成良好线性关系, 其模拟方程为: 则  $E_a$  为 25.92 kJ/mol。

$$\ln k = -\frac{25920}{T} + 8.337$$

## 3 结论

3.1 纳米 Mg-Al LDH 500 °C 煅烧 6 h 水滑石特征衍射峰 d(003) 部分消失, 柱撑阴离子碳酸根离子对称性降低, 晶粒团聚成层状结构。

3.2 纳米固体碱催化酯交换反应的表现反应级数为 1.5, 表现活化能  $E_a = 25.92$  kJ/mol, 在最优条件下, 生物柴油收率高达 95.4%。

符号说明:  $r_A$ : 小桐子油反应速率, mol/(L·min);  $c_A$ : 小桐子油浓度, mol/L;  $c_B$ : 甲醇浓度, mol/L;  $c_{A0}$ : 小桐子油的初始浓度, mol/L;  $t$ : 酯交换反应时间, min;  $x$ : 酯交换转化率;  $k$ : 反应速率常数;  $n$ : 小桐子油的反应总级数;  $\alpha$ : 小桐子油的反应级数;  $\beta$ : 甲醇的反应级数;  $A$ : 为频率因子;  $E_a$ : 为反应活化能, kJ/mol。

### 参考文献

- Zeng HY, Feng Z, Deng X, et al. Activation of Mg-Al hydroxide catalyst for transesterification of rapeseed oil *Fuel* 2008, 87: 3071-3075.
- Miao XL(缪晓玲), Wu QY(吴庆余). Study on preparation

of biodiesel from microalgal oil *Acta Energ Solar Sin* (太阳能学报) 2007, 28: 219-222.

- Zeng HY, Deng X, Wang YJ et al. Preparation of Mg-Al hydroxide by urea method and its catalytic activity for transesterification *AIChE J*, 2009, 55: 1229-1235.
- Deng X(邓欣), Zeng HY(曾虹燕), Feng Z(冯震). The preparation mechanism and anti-toxicity study on Nanocrystalline Mg-Al hydroxide *J Func Mat* (功能材料), 2007, 38(6): 965-971.
- Zeng HY(曾虹燕), Deng X(邓欣), Liao KB(廖凯波), et al. Properties of immobilized lipase on Nanocrystalline Mg-Al hydroxide *Chem React Eng Tech* (化学反应工程与工艺), 2008, 24: 455-460.
- Deng X(邓欣), Zeng HY(曾虹燕), Feng B(冯波). Optimization preparation of biodiesel on immobilized lipase catalyst *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2008, 20: 113-116.
- Lotero E, Suwannaham K, Goodwin Jr JC, et al. Stability of sulfated zirconia and the nature of the catalytically active species in the transesterification of triglycerides *J Catal* 2008, 255: 279-286.
- Vezirović M, Florea M, Simon S, et al. Transesterification of vegetable oils on basic large mesoporous alumina supported alkaline fluorides-evidences of the nature of the active site and catalytic performance *J Catal* 2009, 263: 56-66.
- Kumari A, Mahapatra P, Garlapati VK, et al. Enzymatic transesterification of Jatropha oil *Bio Technol Biofuels* 2009, 2(1): 27: 1-6.
- Deng X(邓欣), Zeng HY(曾虹燕), Feng B(冯波), et al. Discussion on crystallization kinetics of Nanocrystalline Mg-Al hydroxide *J Func Mat* (功能材料), 2008, 39: 341-345.
- Miao XL(缪乃本). Crystal growth of physical basis. Shanghai Science Press 1982, 340-401.
- Deng X(邓欣). Microstructure controllable preparation and application of Nanocrystalline Mg-Al hydroxide. D. Xiangtan University (湘潭大学), MD 2007.