

小桐子油超声波协同纳米催化剂制备生物柴油

邓 欣¹, 方 真^{1*}, 张 帆^{1,2}, 龙运多¹, 于长流³

(1. 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; 2. 湘潭大学化工学院, 湘潭 411105;
3. 天津大港油田集团石油化工公司煅烧焦厂, 天津 300280)

摘 要: 以纳米 Zn-Mg-Al 高温煅烧物为催化剂, 高酸值小桐子油为原料, 超声波反应器中连续生产生物柴油, 并系统研究超声波辐射协同纳米催化剂催化制备生物柴油的最优条件。研究表明, 超声波协同纳米催化剂催化制备生物柴油的最优条件为: 超声波功率 210 W、醇油摩尔比 4:1、催化剂为油质量的 1.2%、反应温度 60℃ 时生物柴油收率 94.3%。在此优化条件下完全可实现小桐子油连续工业化生产生物柴油的需求, 精制后的生物柴油完全符合德国生物柴油标准 DIN V 51606: 1997, 且理化性质稳定, 放置 1 a 后生物柴油的酸值、密度、黏度和化学组成基本不变。

关键词: 催化剂, 生物柴油, 超声波, 辐射, 酯交换

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2010.02.049

中图分类号: TQ645.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2010)-02-0285-05

邓 欣, 方 真, 张 帆, 等. 小桐子油超声波协同纳米催化剂制备生物柴油[J]. 农业工程学报, 2010, 26(2): 285—289.

Deng Xin, Fang Zhen, Zhang Fan, et al. Biodiesel preparation using Jatropha oil by ultrasonic and nanometer catalysts[J]. Transactions of the CSAE, 2010, 26(2): 285—289. (in Chinese with English abstract)

0 引 言

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。中国人口众多, 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, 小桐子油不可食用但它和菜子油等可食用油有相似的化学组成, 以小桐子油为原料制备生物柴油的应用和推广正是现阶段解决中国能源替代问题的最佳手段^[1-14]。

目前生物柴油的商业化生产方法主要有均相催化法和脂肪酶催化法。均相催化法制备生物柴油, 反应速度快, 转化率高, 但同时也存在明显的缺点, 产品需中和洗涤而带来大量工业废水, 产物分离困难。脂肪酶催化法制备生物柴油, 反应条件温和, 但反应时间长, 酶的使用寿命短, 价格高。小桐子油酸值高, 用常规方法制备生物柴油, 小桐子油利用率低, 生产成本低, 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业生产, 本文在结合前

人研究和自身大量试验的基础上, 提出以小桐子油为原料超声波辐射协同纳米固体碱制备生物柴油新工艺及其连续化生产工艺装置, 已申报专利 (CN101029243A 和 CN201280541Y)^[15-16]。利用超声波辐射传递能量, 直接作用于反应底物分子, 使之剧烈震动, 能显著提高反应速率。超声波协同纳米固体碱催化小桐子油与甲醇进行酯交换反应, 大大缩短反应时间, 降低能耗, 同时 Zn-Mg-Al 催化剂可重复使用, 可显著降低生产成本。

1 试验方法

1.1 生物柴油的制备

超声波管式反应器中 (见图 1), 以甲醇、精制小桐子油 (脱酸脱水处理) 为原料, 醇油摩尔比为 4:1, 催化剂固定在超声波管式反应器中, 温度 60℃, 每 5 min 取样测定收率, 反应 30 min 结束。反应结束后, 离心分离, 精制后得生物柴油。精制后的生物柴油由气相色谱分析化学组成。

1.2 纳米 Zn-Mg-Al 水滑石的制备

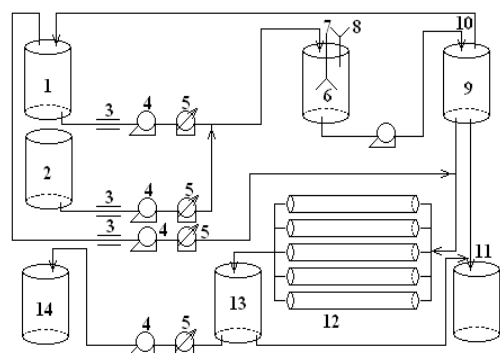
以 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 称取适量的原料装入盛有 250 mL 去离子水的三口烧瓶中, 在强力搅拌下将三口瓶浸入 105℃ 油浴中, 当溶液温度超过 90℃ 后, 尿素开始分解, 并有气体从溶液中逸出。约 1 h 后, 溶液由澄清变为浑浊, 30 min 后变成乳浊液, 恒温反应 10 小时。生成物在 100℃ 微波晶化, 以保证尿素分解完全, 然后抽滤, 将所得物于 100℃ 干燥 18 h, 制成纳米 Zn-Mg-Al 水滑石样品, 简称纳米 Zn-Mg-Al LDH。Zn-Mg-Al LDH 在 500℃ 高温煅烧 6 h, 煅烧物用作催化剂制备生物柴油。Zn-Mg-Al LDH 高温煅烧物简称 CLDH。

收稿日期: 2009-05-25 修订日期: 2009-11-18

基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目 (2003AA214061)

作者简介: 邓 欣 (1982—), 男, 湖北广水人, 助理研究员, 主要从事生物能源和纳米材料的研究开发。昆明 中国科学院西双版纳热带植物园昆明分部生物能源组, 650223。Email: dengxin@xtbg.ac.cn

*通信作者: 方 真 (1963—), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事生物能源和纳米材料的研究开发。昆明 中国科学院西双版纳热带植物园昆明分部生物能源组, 650223。Email: zhenfang@xtbg.ac.cn



1.低碳醇存贮罐 2.原料存贮罐 3.加热套 4.压力泵 5.流量计 6.预处理罐 7.搅拌装置 8.催化剂加料口 9.前级离心分离罐 10.低碳醇回收装置 11.甘油精炼塔 12.超声波管式反应罐 13.后级离心分离罐 14.生物柴油精炼塔

图1 生物柴油的连续化生产装置

Fig.1 Continuous reactor for biodiesel production

1.3 生物柴油分析方法

气相色谱（GC，Shimadu GC-2014；毛细管填充柱；FID 检测器）分析生物柴油化学组成。生物柴油分析条件：氮气为载气，流量 1.0 mL/min；色谱柱程序升温：最初温度 170℃（2 min），以 5℃/min 升至 220℃（5 min）；进样口温度 250℃；检测器温度 280℃；分流比 20：1；进样量 1 μL（样品制备：0.25 mL 生物柴油溶解在 9.75 mL 二氯甲烷中）。生物柴油的气相色谱图见图 2。从图 2 可知，生物柴油主要由 5 种成分组成：棕榈酸（C16:0）14.54%（质量分数，下同），棕榈油酸（C16:1）2.47%，硬脂酸（C18:0）6.30%，油酸（C18:1）37.49%和亚油酸（C18:2）34.38%。

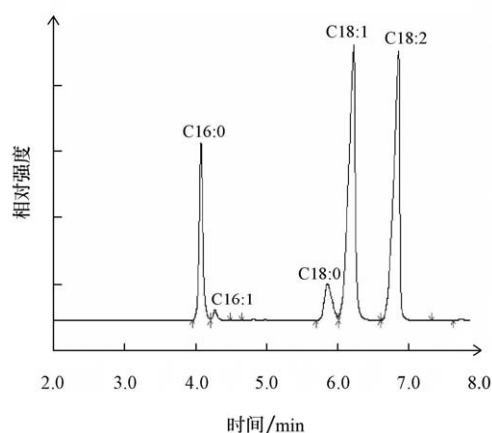


图2 生物柴油的气相色谱分析图

Fig.2 GC analysis of biodiesel

1.4 生物柴油性能分析

生物柴油的性能分析按照参考文献[17]进行，开口闪点和十六烷值分别按照国标 GB267-1964 和 GB386-1964 进行分析。

1.5 生物柴油稳定性分析

对比新制生物柴油和放置一年后的生物柴油理化性质，通过酸值、黏度、密度、化学成分变化分析其稳定性。

2 结果与分析

2.1 生物柴油制备条件优化

2.1.1 醇油摩尔比

生物柴油制备过程是由 3 个连续可逆反应组成，理论醇油摩尔比为 3：1^[10]。超声波功率 210 W，反应温度 60℃，催化剂用量 1.2%（质量分数），醇油摩尔比对甲酯收率的影响见图 3。从图 3 知，随甲醇浓度的增加，甲酯收率逐渐增大，当醇油摩尔比为 4 时，收率高达 94.3%。醇油比继续增加时，甲酯收率略有降低。依据化学平衡原理，提高甲醇含量，增大反应物浓度，可加速酯交换正反应速率，提高酯交换反应的收率。但当甲醇浓度继续增大时，小桐子油被稀释，且甲醇的浓度升高，溶液极性增大，导致 SN_2 型亲核取代反应的反应速率下降，从而降低酯交换反应收率。故最佳醇油摩尔比为 4：1。

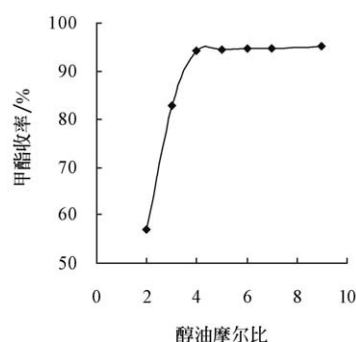


图3 醇油摩尔比对甲酯收率的影响

Fig.3 Influence of methanol to oil on biodiesel yield

2.1.2 催化剂用量

在酯交换过程中，催化剂加入量不足，会导致反应时间过长或者甲酯收率不高；催化剂加入量过高，则会导致碱性中心过多，引起皂化反应，产品乳化难于分离。超声波功率 210 W，反应温度 60℃，醇油摩尔比 4：1 时催化剂用量对甲酯收率的影响见图 4。从图 4 可知，甲酯收率随着催化剂用量的增加而增大，当质量分数达到 1.2% 时，酯交换收率高达 94.3%。但继续增加催化剂用量，甲酯收率反而有所下降。可能由于甲醇呈极弱的酸性，其电离常数小，在固体碱催化剂的质量分数达到 1.2% 时，甲醇离解趋于饱和，继续增加催化剂用量并不增加甲醇的离解度和催化剂与甲醇络合物浓度，反而由于催化剂用量增加，导致副反应发生，同时由于乳化增强，产物难以分离，故 CLDH 最佳用量为油质量的 1.2%。

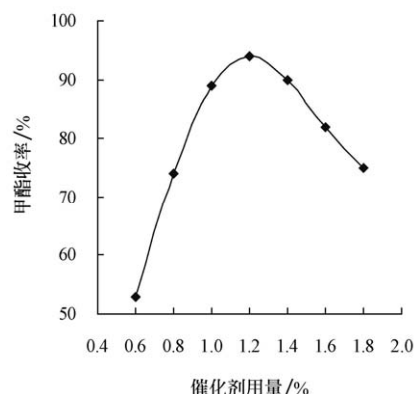


图4 催化剂用量对甲酯收率的影响

Fig.4 Influence of catalyst amount on biodiesel yield

2.1.3 反应温度

超声波功率 210 W, 醇油摩尔比 4:1, 催化剂用量 1.2%, 反应温度对甲酯收率的影响见图 5。从图 5 可知, 初期反应收率随着温度的升高而升高。这是由于随着温度的升高, 反应物活性增大, 反应速率加快, 导致收率升高。反应温度 60℃, 其酯交换甲酯收率高达 94.3%。而温度超过 60℃以后, 收率有所下降, 因为温度继续升高, 超声波反应器中的强乳化和空化作用, 导致反应系统中的甲醇大量挥发, 反应液中甲醇浓度降低, 致使收率下降。温度过低, 使反应减慢, 收率降低。因此, 最佳反应温度为 60℃^[18]。

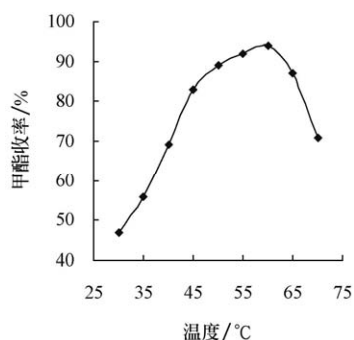


图 5 反应温度对甲酯收率的影响
Fig.5 Influence of temperature on biodiesel yield

2.1.4 超声波功率

在超声波作用下, 醇油摩尔比 4:1, 反应温度 60℃, 催化剂用量为油质量的 1.2%, 反应 30 min, 考察超声波功率对酯交换的影响, 结果如图 6 所示。从图 6 可知, 一定频率超声场对反应体系产生乳化作用。超声波功率为 60 W 时醇-油体系仍处两相分层状态, 相界面处微冲流乳化效果较差。随着超声波功率加大, 其乳化效果增加, 功率为 210 W 时, 体系呈现完全乳化状态, 增加醇-油两相的反应接触面, 大大缩短催化反应时间, 同时超声场引起的反应体系局部高压高温增大酯交换平衡常数, 从而提高了甲酯的平衡收率。继续增大超声波功率, 酯交换甲酯收率反而降低, 其原因可能是大功率超声波导致反应体系中甲醇气化产生大量气泡, 从而减少反应有效接触面积, 降低甲醇的有效反应量。故最佳超声波功率为 210 W。

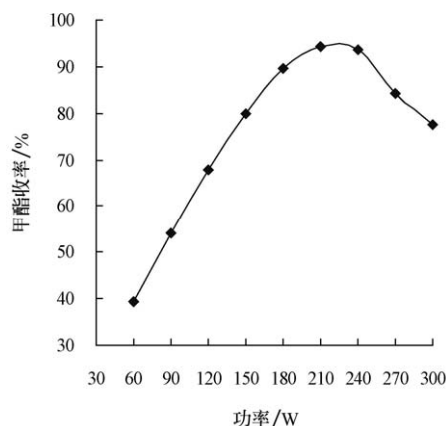


图 6 超声波功率对甲酯收率的影响
Fig.6 Influence of ultrasonic power on biodiesel yield

综上所述, 以小桐子油为原料连续工业化生产生物柴油的最优工艺条件为: 超声波功率 210 W、醇油摩尔比为 4:1、催化剂用量为小桐子油质量的 1.2%和反应温度 60℃。

2.2 生物柴油的性质分析

在生物柴油的最优制备条件: 醇油摩尔比 4:1, 催化剂用量 1.2%, 反应温度 60℃和超声波功率 210 W 下, 超声波连续化生产装置制备的生物柴油性质分析见表 1。从表 1 可知, 以小桐子油为原料连续工业化生产的生物柴油完全符合德国 DIN V 51606: 1997 标准, 且优于德国生物柴油标准。

表 1 生物柴油的性质
Table 1 Properties of biodiesel

参 数	CLDH	德国生物柴油标准(DIN V 51606:1997)
酸值/(mg · g ⁻¹)	0.156	≤0.5
游离甲醇/%	0.009	≤0.3
密度/(15℃ g · mL ⁻¹)	0.887	0.875~0.900
闪点/℃	186	≥110
黏度/(40℃ mm ² · s ⁻¹)	3.89	3.5~5.0
游离甘油/%	0.19	≤0.2
总甘油/%	0.24	≤0.25
硫含量/%	0.0028	≤0.01
十六烷值	57	≥49
水含量/(mg · kg ⁻¹)	173	≤300
灰分/%	0.023	≤0.05
颜色	浅黄色	—

注: 甲醇: 小桐子油(w/w)=4:1、催化剂用量 1.2%、温度 60℃、超声波功率 210 W。

2.3 生物柴油的稳定性分析

新制生物柴油和放置 1 a 后的生物柴油理化性质如酸值、黏度、密度、化学成分分析结果见表 2。从表 2 可知, 生物柴油放置 1 a 后, 酸值、密度和黏度均有所增加, 但增加幅度不大, 仍能符合德国生物柴油 DIN V 51606: 1997 标准。化学成分中, 棕榈酸、硬脂酸和油酸的质量分数分别从 14.54%、6.30%和 37.49%增加到 15.32%、7.41%和 40.23%。棕榈油酸和亚油酸含量减少。以高温煅烧的 Zn-Mg-Al 水滑石为催化剂, 新制备的生物柴油未能检测出亚麻酸成分, 制备的生物柴油放置 1 a 后, 亚麻酸质量分数为 1.72%。

表 2 生物柴油稳定性
Table 2 Stability of biodiesel

参 数	新制备的生物柴油	保存 1a 后的生物柴油
酸值/(mg · g ⁻¹)	0.156	0.36
密度/(15℃ g · mL ⁻¹)	0.887	0.892
黏度/(40℃ mm ² · s ⁻¹)	3.89	4.05
棕榈酸/%	14.54	15.32
棕榈油酸/%	2.47	0.96
硬脂酸/%	6.30	7.41
油酸/%	37.49	40.23
亚油酸/%	34.28	32.07
亚麻酸/%	-	1.72

3 结 论

1) 以小桐子油为原料, 协同纳米催化剂制备生物柴油的最佳工艺条件: 超声波功率 210 W、醇油摩尔比 4:1、催化剂用量为油质量的 1.2 % 和反应温度 60℃, 生物柴油收率 94.3%。

2) 超声波管式反应器连续化制备的生物柴油性能完全符合德国生物柴油 DIN V 51606: 1997 标准, 且理化性质稳定, 放置 1 a 后酸值、密度、黏度和化学组成基本不变。

[参 考 文 献]

- [1] Zeng H Y, Feng Z, Deng X, et al. Activation of Mg-Al hydrotalcite catalyst for transesterification of rapeseed oil[J]. Fuel, 2008, 87(13/14): 3071—3075.
- [2] 缪晓玲, 吴庆余. 微藻油脂制备生物柴油的研究[J]. 太阳能学报, 2007, 28(2): 219—222.
Miao Xiaolin, Wu Qingyu. Study on preparation of biodiesel from microalgal oil[J]. Acta Energetica Sinica, 2007, 28(2): 219—222. (in Chinese with English abstract)
- [3] Zeng H Y, Deng X, Wang Y J, et al. Preparation of Mg-Al hydrotalcite by urea method and its catalytic activity for transesterification[J]. American Institute of Chemical Engineers, 2009, 55(5): 1229—1235.
- [4] 邓欣, 曾虹燕, 冯震, 等. 纳米晶镁铝水滑石制备机理及抗毒性研究[J]. 功能材料, 2007, 38(6): 965—971.
Deng Xin, Zeng Hongyan, Feng Zhen, et al. The preparation mechanism and anti-toxicity study on nano-crystalline Mg-Al hydrotalcite[J]. Journal of Functional Materials, 2007, 38(6): 965—971. (in Chinese with English abstract)
- [5] 曾虹燕, 邓欣, 廖凯波, 等. 纳米晶镁铝水滑石固定化脂肪酶性质研究[J]. 化学反应工程与工艺, 2008, 24(5): 455—460.
Zeng Hongyan, Deng Xin, Liao Kiaobo, et al. Properties of immobilized lipase on nanocrystalline Mg-Al hydrotalcite[J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2008, 24(5): 455—460. (in Chinese with English abstract)
- [6] 邓欣, 曾虹燕, 冯波. 固定脂肪酶催化制备生物柴油条件优化[J]. 天然产物研究与开发 2008, 20(1): 113—116.
Deng Xin, Zeng Hongyan, Feng Bo. Optimization preparation of biodiesel on immobilized lipase catalyst[J]. Nat Prod Res Dev, 2008, 20(1): 113—116. (in Chinese with English abstract)
- [7] Lotero E, Suwannakarn K, Goodwin Jr J G, et al. Stability of sulfated zirconia and the nature of the catalytically active species in the transesterification of triglycerides[J]. Journal of Catalysis, 2008, 255(2): 279—286.
- [8] Verziu 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]. Journal of Catalysis, 2009, 263(1): 56—66.
- [9] Kumari A, Mahapatra P, Garlapati V K, et al. Enzymatic transesterification of Jatropha oil[J]. Biotechnology for Biofuels, 2009, 2(1): 1—6.
- [10] 闵恩泽, 姚志龙. 我国发展生物柴油产业的挑战与对策[J]. 天然气工业, 2008, 28(7): 1—4.
Min Enze, Yao Zhilong. Challenges and countermeasures of developing biodiesel industry in China[J]. Natural Gas Industry, 2008, 28(7): 1—4. (in Chinese with English abstract)
- [11] 梁斌, 闵恩泽. 利用西部可再生资源发展生物柴油产业[J]. 四川大学学报, 2006, 38(5): 33—37.
Liang Bin, Min Enze. Developing biodiesel production based on the renewable resources of west China[J]. Journal of Sichuan University, 2006, 38(5): 33—37. (in Chinese with English abstract)
- [12] Liu X J, Piao X L, Wang Y J, et al. Calcium methoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol[J]. Fuel, 2008, 87(7): 1076—1082.
- [13] 邓欣, 曾虹燕, 冯波, 等. 纳米镁铝水滑石结晶动力学[J]. 功能材料, 2008, 39(2): 341—345.
Deng Xin, Zeng Hongyan, Feng Bo, et al. Discussion on crystallization kinetics of Nanocrystalline Mg-Al hydrotalcite[J]. Journal of functional materials, 2008, 39(2): 341—345. (in Chinese with English abstract)
- [14] Cui A L, Sun X M, Dong Y J, et al. Preparation of ultrafine CaCO₃ with different morphologies by controlled precipitation method[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2001, 17(4): 518—522.
- [15] 曾虹燕, 邓欣, 冯震, 等. 生物柴油的生产方法[P]. CN 101029243A.
- [16] 邓欣, 方真, 曾虹燕, 等. 生物柴油的连续化生产装置[P]. CN 201280541Y.
- [17] 邓欣. 纳米晶镁铝水滑石超微结构可控制备及应用[D]. 湘潭: 湘潭大学化工学院, 2007.
Deng Xin. Microstructure Controllable Preparation and Application of Nanocrystalline Mg-Al hydrotalcite[D]. Xiangtan: School of Chemical Engineering, Xiangtan University, 2007. (in Chinese with English abstract)
- [18] 邓欣, 方真, 胡远飞, 等. 微水相超声波协同纳米Ca-Mg-Al 固体碱催化制备生物柴油[J]. 石油化工, 2009, 38(10): 1074—1078.
Deng Xin, Fang Zhen, Hu Yuanfei. Preparation of biodiesel on Nano Ca-Mg-Al solid base catalyst under ultrasonic radiation in microaqueous media[J]. Petrochemical Technology, 2009, 38(10): 1074—1078. (in Chinese with English abstract)

Biodiesel preparation using Jatropha oil by ultrasonic and nanometer catalysts

Deng Xin¹, Fang Zhen^{1*}, Zhang Fan^{1,2}, Long Yunduo¹, Yu Changliu³

(1. BiomassGroup, Xishuangbanna Tropical Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650223, China;

2. School of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China;

3. Petrochemical Company, Dagang Petrochemical, Dagang Oilfield, Tianjin 300280, China)

Abstract: Biodiesel was prepared continuously in an ultrasonic tubular reactor with calcined Zn-Mg-Al hydrotalcite as catalyst and Jatropha oil as raw material with high acid value. Assisted with ultrasonic radialization, the optimized conditions for biodiesel production catalyzed by calcined Zn-Mg-Al hydrotalcite were obtained. Experimental results showed that at the optimized conditions, i.e., ultrasonic power 210 W, methanol to Jatropha oil molar ratio 4:1, catalyst concentration 1.2% and reaction temperature 60°C, the yield of biodiesel was 94.3%. On the optimized conditions, biodiesel could be continuously produced with Jatropha oil as raw material, the specification of biodiesel after purification completely met German biodiesel standard DIN V 51606: 1997 and the physicochemical properties were stable. The acid value, density, viscosity and chemical compositions of biodiesel stored for 1 year were invariable.

Key words: nanometer catalysts, biodiesel, ultrasonics, process conditions, radialization, transesterification