

粉煤灰负载型催化剂的制备及其在生物柴油合成中的应用

王 栩,张增强,高锦明,马海龙,杜宏涛

(西北农林科技大学 理学院,陕西 杨凌 712100)

[摘 要] 【目的】制备 NaOH/NaNO₃/粉煤灰,并以其为非均相催化剂进行生物柴油酯交换反应,同时对影响固体碱催化剂催化活性的因素进行分析。【方法】采用 4 因素 4 水平正交试验,探讨 NaOH 含量、NaNO₃ 含量、催化剂煅烧温度及时间对固体碱催化剂活性的影响,以获得固体碱催化剂的最佳制备条件;并用扫描电镜、红外光谱分析及 X 射线衍射对催化剂结构进行表征。【结果】固体碱催化剂的最佳制备条件为:NaOH 含量 200 mg/g,NaNO₃ 含量 200 mg/g,催化剂煅烧温度 270 ℃,煅烧时间 4 h;催化剂可回收循环使用;结构表征结果显示,该催化剂具有碱性活性中心。【结论】将通过此条件制得的催化剂用于酯交换反应,在最佳反应条件下,棉籽油的转化率可达 98.75%。

[关键词] 生物柴油;酯交换反应;固体碱催化剂;粉煤灰;正交试验

[中图分类号] O643.36;TQ032.4

[文献标识码] A

[文章编号] 1671-9387(2010)12-0075-06

Preparation and application of catalyst with fly ash as carrier in biodiesel production

WANG Xu,ZHANG Zeng-qiang,GAO Jin-ming,MA Hai-long,DU Hong-tao

(College of Sciences, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: 【Objective】A new heterogeneous solid base catalyst, composed of fly ash, NaOH and NaNO₃, was prepared to produce biodiesel by transesterification. The factors of activity of solid base catalyst were analyzed. 【Method】Through orthogonal analysis of parameters in a four-factor and four-level test, the reaction conditions for the preparation of catalyst such as the content of NaOH and NaNO₃, the catalyst calcination temperature and time were performed. Orthogonal analysis can optimize the best preparation conditions for the highest activity of the catalyst. The catalyst was characterized by SEM, IR and XRD. 【Result】The optimum conditions for catalyst preparation were obtained as follows: NaOH content of 200 mg/g, NaNO₃ content of 200 mg/g, the catalyst calcination temperature of 270 ℃ and the calcination time of 4 h. The result of characterization showed that the catalyst had alkaline active site. 【Conclusion】The base catalyst exhibits excellent catalytic activity for the transesterification between cottonseed oil and methanol, and the conversion of reaction reaches 98.75% under the optimum conditions.

Key words: biodiesel; transesterification; solid base catalyst; fly ash; orthogonal analysis

生物柴油是以动植物油脂为原料制成的可再生能源,可作为优质的石油、柴油代用品,是一种典型

的“绿色能源”,大力发展生物柴油可实现经济的可持续发展,减轻环境压力,缓解能源危机^[1-2]。

* [收稿日期] 2010-04-23

[基金项目] 西北农林科技大学科研专项基金项目(07ZR049);煤转化国家重点实验室开放基金项目(10-11-905);西北农林科技大学基本科研业务费青年项目(QN2009050)

[作者简介] 王 栩(1985—),女,安徽萧县人,在读硕士,主要从事生物质能源研究。E-mail: gemini8567@163.com

[通信作者] 张增强(1963—),男,陕西扶风人,教授,博士生导师,主要从事废物资源化研究。E-mail: zhangzq58@126.com

生物柴油的主要成分是脂肪酸甲酯。目前,生物柴油的制备通常采用化学反应法,即用动植物油脂和甲醇或乙醇等低碳醇,在酸或碱性催化剂催化下进行酯交换反应,生成相应的脂肪酸甲酯或乙酯。其中所用的催化剂多为均相催化剂,然而由于均相催化剂存在诸多缺点,目前国内外都致力于研究非均相催化剂,以替代传统的均相催化^[3-6]。

粉煤灰是燃煤电厂排出的工业废渣,其主要成分是 SiO₂ 和 Al₂O₃^[7],两者含量在 70% 以上,具有吸附、离子交换性能,因此粉煤灰可以作为良好的催化剂载体。但是目前国内外主要采用活性炭、 γ -Al₂O₃ 等作为传统催化剂载体,对粉煤灰负载型催化剂并没有进行相关研究。为此,本试验以粉煤灰为载体负载 NaOH 及 NaNO₃,制备新型固体碱催化剂,通过正交试验,考察了制备过程中 NaOH 和 NaNO₃ 含量、催化剂煅烧温度及时间等对其催化棉籽油酯交换反应的影响,并通过扫描电镜、红外光谱分析、X 射线衍射等多种方法,对催化剂进行了表征,旨在获得固体碱催化剂的最佳制备条件。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 供试材料 粉煤灰,西安灞桥热电厂 I 级灰

表 1 固体碱催化剂制备条件优化的 L₄ 正交试验因素及其水平

水平 Level	因素 Factor			
	煅烧温度/℃	煅烧时间/h	NaOH 含量/(mg·g ⁻¹)	NaNO ₃ 含量/(mg·g ⁻¹)
	Calcination temperature	Calcination time	Content of NaOH	Content of NaNO ₃
	A	B	C	D
1	210	2	100	100
2	230	3	150	150
3	250	4	200	200
4	270	5	250	250

准确称取一定质量的 NaOH、NaNO₃,用去离子水完全溶解,加入准确质量的粉煤灰(预先经 550℃ 活化处理 2 h),在搅拌下陈化浸渍 1~1.5 h。搅拌加热,焙干除去多余水分。在马福炉中以一定温度煅烧一定时间,将所得聚粉体充分研磨,过 0.15 mm 孔筛,制得粉煤灰负载型固体碱催化剂^[9-10]。

1.2.2 酯交换反应 选择甲醇与棉籽油物质的量比(以下简称醇油物质的量比)为 10 : 1 的原料体系,催化剂用量为棉籽油质量的 1%,反应均在常压下进行,反应温度 90℃,反应时间 80 min。

在圆底烧瓶中依次加入约 30 g 原料棉籽油(使用前经真空干燥)、0.30 g 固体碱催化剂,加入一定量的甲醇使醇油物质的量比为 10 : 1,置于恒温水浴装

样;其主要化学组成为:Al₂O₃ 211.1 g/kg, SiO₂ 583.4 g/kg, Fe₂O₃ 71.8 g/kg, CaO 24.6 g/kg, MgO 18.3 g/kg, SO₃ 9.8 g/kg。

棉籽油,购于陕西杨凌某粮油店,使用前经真空干燥;经测定和计算可知,其酸值为 0.266 7,相对分子质量为 868.87。

1.1.2 主要试剂 氢氧化钠、硝酸钠、无水甲醇、氢氧化钾、邻苯二甲酸氢钾、无水环己烷等试剂,均为分析纯;十三酸甲酯,色谱纯。

1.1.3 主要仪器 Agilent 7890A 气相色谱仪、FID 检测器,美国 Agilent 公司生产;JSM-6360LV 型扫描电镜,日本电子公司生产;D/MAX-2400 型 X 射线衍射仪,日本理学公司生产;Thermo Nicolet NEXUS 470 型红外光谱仪,美国热电公司生产。

1.2 方法

1.2.1 粉煤灰负载型固体碱催化剂的制备 采用浸渍法制备粉煤灰负载型固体碱催化剂,该催化剂的催化活性主要受以下几方面因素影响:催化剂煅烧温度(A)、煅烧时间(B)、NaOH 含量(C)、NaNO₃ 含量(D)。采用多因素正交试验设计方法,根据设计的 L₄ 正交表进行试验^[8],选取的试验因素及其水平见表 1。

置,在搅拌下加热至 90℃,反应 80 min。蒸馏出多余甲醇,反应液相趁热过滤,分离出催化剂,将滤液冷却至室温后转移至离心管中,于 2 500 r/min 离心 10 min,分层后取上层液体即为反应粗产物,下层液体为副产物甘油层。粗产物经真空干燥即得纯品生物柴油,该产物为浅黄色、清亮透明的油状液体^[11]。

1.2.3 固体碱催化剂的稳定性 将 1.2.2 反应产物过滤分离出的催化剂用丙酮洗涤、过滤并烘干,进行稳定性试验^[12-13]。按 1.2.2 步骤分别重复使用 1~4 次,记录每次得到的生物柴油质量和脂肪酸甲酯含量。

1.2.4 固体碱催化剂的结构表征 对 550℃ 处理活化后的载体粉煤灰及固体碱催化剂进行结构表

征^[10],用扫描电镜(SEM)观察其表面结构,红外光谱分析(IR)测试其表面官能团,X 射线衍射(XRD)测定晶体结构。

1.3 测定项目及方法

利用气相色谱分析所得生物柴油中脂肪酸甲酯的含量^[14]。以十三酸甲酯作内标。气相色谱条件为:毛细管柱(Agilent 19091N-133,0.25 mm×30 m,HP-INNOWax PEG);FID 检测器、汽化室温度均为 250 ℃;柱升温程序为:从 160 ℃开始,保持 2 min,以 15 ℃/min 升至 240 ℃,保持 10 min;载气为

高纯 N₂,柱前压 50 kPa,19 mL/min;氢气:40 mL/min;空气:40 mL/min;进样量 1 μL。

脂肪酸甲酯的产率按下式计算:

脂肪酸甲酯产率=((产物生物柴油质量×脂肪酸甲酯含量)/原料棉籽油质量)×100%。

2 结果与分析

2.1 固体碱催化剂制备条件优化的正交试验结果
粉煤灰负载型固体碱催化剂制备条件优化的正交试验结果及分析如表 2 所示。

表 2 固体碱催化剂制备条件优化的 L₄⁴ 正交试验结果及分析

Table 2 Orthogonal test result and analysis of L₄⁴ for optimization of preparation of solid base catalyst

试验序号 No.	煅烧温度/℃ Calcination temperature A	煅烧时间/h Calcination time B	NaOH 含量/ (mg·g ⁻¹) Content of NaOH C	NaNO ₃ 含量/ (mg·g ⁻¹) Content of NaNO ₃ D	脂肪酸甲酯产率/% Yield of fatty acid methyl esters
1	210(1)	2(1)	100(1)	100(1)	0
2	210	3(2)	150(2)	150(2)	97.04
3	210	4(3)	200(3)	200(3)	99.17
4	210	5(4)	250(4)	250(4)	97.31
5	230(2)	2	150	200	97.01
6	230	3	100	250	0
7	230	4	250	100	96.01
8	230	5	200	150	97.11
9	250(3)	2	200	250	97.18
10	250	3	250	200	97.44
11	250	4	100	150	0
12	250	5	150	100	98.84
13	270(4)	2	250	150	97.38
14	270	3	200	100	98.07
15	270	4	150	250	98.47
16	270	5	100	200	0
最佳条件 Optimum condition	270	4	200	200	
K1	293.52	291.56	0	292.89	
K2	290.13	292.56	391.33	289.87	
K3	293.42	293.65	391.86	293.62	
K4	293.92	293.22	388.14	292.96	
R	3.79	2.09	391.86	3.75	

由表 2 可知,在本试验所选取影响因素的各水平下,催化剂催化酯交换反应的能力不尽相同。在试验序号分别为 1、6、11、16 这 4 组试验中,酯交换反应均不能进行,说明存在某一显著影响因素。固体碱催化剂制备过程中影响因素由大至小依次为 NaOH 含量>>煅烧温度>NaNO₃ 含量>煅烧时间,其中 NaOH 含量具有最大的极差 R 值,表明其影响最明显;煅烧温度和 NaNO₃ 含量对催化能力的影响次之;煅烧时间的影响最小。

固体碱催化剂的最佳制备条件为 A₄B₃C₃D₃,即催化剂煅烧温度为 270 ℃,煅烧时间为 4 h,NaOH 和 NaNO₃ 含量均为 200 mg/g。

将按此优化条件制备出的固体碱催化剂应用于酯交换反应,进行 3 组平行试验,结果表明,棉籽油的平均转化率为 98.75%,同时得到占总产物质量 9.33%的粗甘油。

2.2 固体碱催化剂的稳定性试验结果

固体碱催化剂分别重复使用 1、2、3、4 次,脂肪酸甲酯产率依次为 98.74%,98.07%,97.11%和 97.01%,催化剂的催化活性基本不变,表明其稳定性较好,可回收后重复使用。

2.3 固体碱催化剂的结构表征结果

2.3.1 扫描电镜(SEM) 由文献[7]可知,粉煤灰主要由各种大小不一的颗粒组成,这些颗粒主要是

玻璃体颗粒,含量达 70% 以上,其成分主要是无定形的 SiO_2 和 Al_2O_3 ,因而其化学活性较高。用 SEM 观察煅烧活化后的粉煤灰及固体碱催化剂的表面特征,结果分别如图 1、2 所示。

由图 1 可以看出,经过煅烧,粉煤灰中的颗粒物发生溶解,取而代之的是层叠的片状结构物,与文献 [7] 结论相符。由图 2 可以看出,经过负载后,粉煤灰中的片状结构物分解并与活性组分结合,转变为大小不一的球状晶体,晶体表面有明显的粒状突起,这是活性组分负载在粉煤灰晶体表面形成碱性催化活性中心的结果。

2.3.2 红外光谱分析(IR) 图 3 显示,煅烧后的粉煤灰分别在 $1\,094, 796, 459\text{ cm}^{-1}$ 处有 3 个谱峰,分

别是 $\text{Si}/\text{Al}-\text{O}$ 非对称伸缩振动峰、 SiO_2 中 $\text{Si}-\text{O}$ 键对称伸缩振动峰和 $\text{Al}-\text{O}$ 键对称伸缩振动峰。

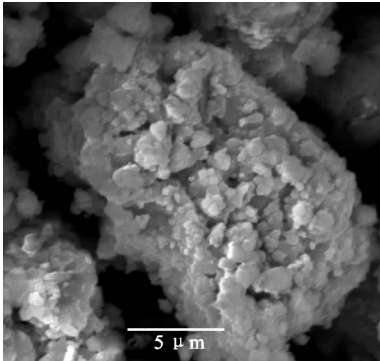


图 1 煅烧后粉煤灰的 SEM 谱图
Fig. 1 SEM image of calcined fly ash

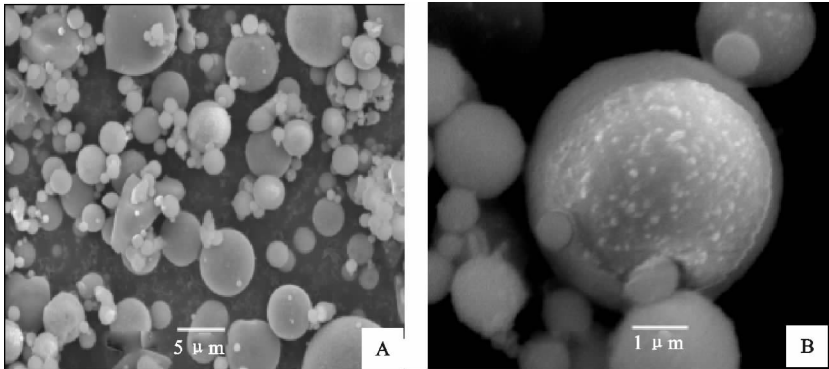


图 2 固体碱催化剂的 SEM 谱图
Fig. 2 SEM image of solid base catalyst

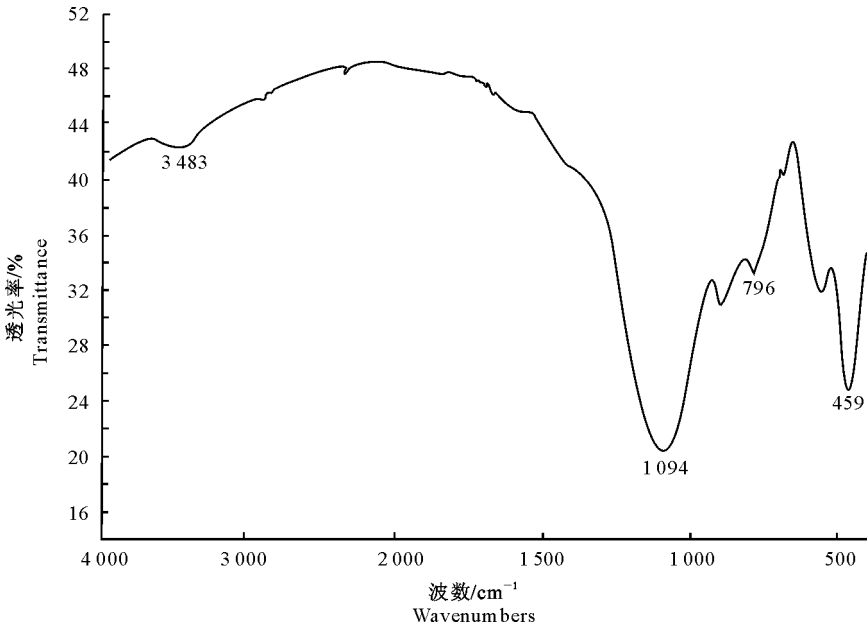


图 3 煅烧后粉煤灰的 IR 谱图
Fig. 3 IR image of calcined fly ash

图 4 显示,固体碱催化剂在 $3\,458\text{ cm}^{-1}$ 处出现了较强的吸收峰,是氢氧根的红外光谱特征峰,这说明经过负载,在固体碱中存在碱性活性组分;同时,

$1\,384\text{ cm}^{-1}$ 处的强吸收峰是硝酸盐的特征峰,说明 NaNO_3 中的 NO_3^- 负载在了粉煤灰载体上。

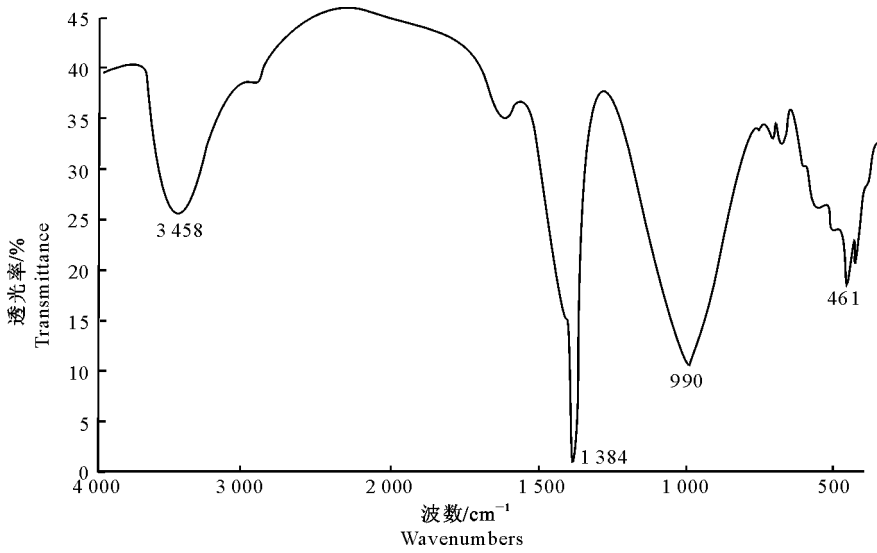


图 4 固体碱催化剂的 IR 谱图
Fig. 4 IR image of solid base catalyst

2.3.3 X 射线衍射(XRD) 采用衍射仪法,得到煅烧后的载体粉煤灰及固体碱催化剂的 XRD 图谱(图 5 和图 6)。图 5 显示,衍射角度 $2\theta=26.60^\circ$ 处的强衍射峰是 SiO_2 的特征峰, $2\theta=20.80^\circ$ 和 50.06° 处的 2 个小峰也是 SiO_2 的特征峰; 2θ 分别为 16.42° , 25.94° , 26.16° , 35.20° 和 40.74° 等处的峰均为莫来石($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$)的特征峰。说明经过煅烧活化的粉煤灰中,主要成分是 SiO_2 和莫来石,莫来石在高温时会分解为具有活性的铝硅酸盐。而 $2\theta=32^\circ\sim 35^\circ$ 区域出现了宽大的特征衍射峰,说明粉煤灰中存在大量玻璃体。

负载后的催化剂出现了大量新晶相的衍射峰,推断是活性组分负载在粉煤灰晶体上形成了具有强催化活性的新晶相所致^[15]。固体碱催化剂的 SiO_2 特征峰仍然存在,但是莫来石的特征峰消失,说明莫来石已经分解;而 $2\theta=32^\circ\sim 35^\circ$ 区域宽大的特征衍射峰消失,说明此时催化剂中的大部分玻璃体已经转化为晶态物质,取而代之的是在 2θ 分别为 33.06° , 34.36° 和 35.14° 处出现的 3 条典型的 NaAlO_2 衍射峰;而在 $2\theta=29.16^\circ$ 处出现了 1 条极强的 Na_2SiO_3 衍射峰,这是由于溶液中的活性组分 NaOH 和 NaNO_3 与粉煤灰载体中的莫来石和石英分解产生的活性物质 SiO_2 和 Al_2O_3 发生了反应。

图 6 显示,与煅烧后粉煤灰的 XRD 图谱相比,

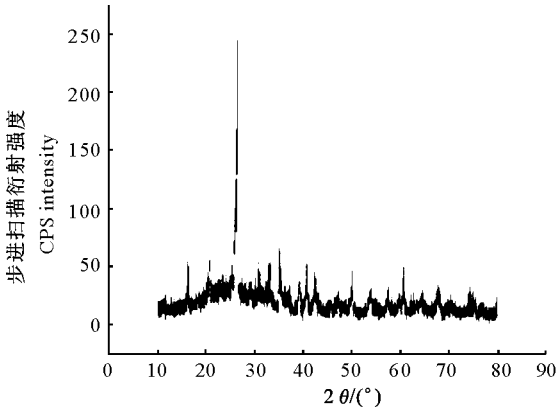


图 5 煅烧后粉煤灰的 XRD 谱图
Fig. 5 XRD image of calcined fly ash

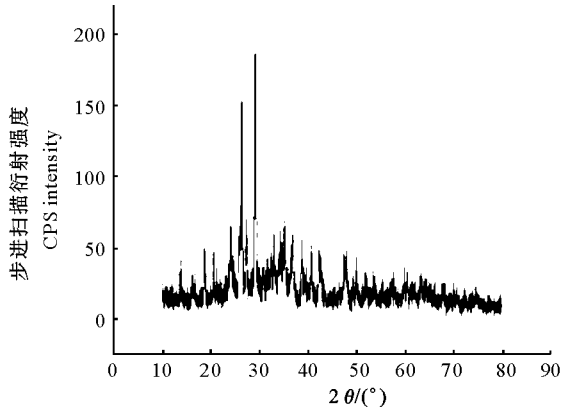


图 6 固体碱催化剂的 XRD 谱图
Fig. 6 XRD image of solid base catalyst

3 结 论

1)以粉煤灰为载体制备的固体碱催化剂,对酯交换反应应具有较好的催化活性,应用正交试验得到的最佳制备条件为:催化剂煅烧温度 270 ℃,煅烧时间 4 h,NaOH 含量和 NaNO₃ 含量均为 200 mg/g。在最佳反应条件下,生物柴油产率可达 98.75%,催化剂可回收循环使用。

2)采用 SEM、IR、XRD 对催化剂进行了表征,结果表明,所制备的固体碱催化剂已经具备了碱性活性中心。

[参考文献]

[1] 张呈平,杨建明,吕 剑. 生物柴油的合成和使用研究进展 [J]. 工业催化,2005,13(5):9-13.
Zhang C P, Yang J M, Lü J. Advances in preparation and application of biodiesel [J]. Industrial Catalysis, 2005, 13(5): 9-13. (in Chinese)

[2] 郭 伟,韩秀丽,马晓建. 制备生物柴油的固体碱催化剂研究进展 [J]. 化工技术与开发,2008,37(4):20-24.
Guo W, Han X L, Ma X J. Research advancement of solid basic catalysts for biodiesel production [J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2008, 37(4): 20-24. (in Chinese)

[3] 李为民,郑晓林,徐春明,等. 固体碱法制备生物柴油及其性能 [J]. 化工学报,2005(4):711-716.
Li W M, Zheng X L, Xu C M, et al. Preparation and its properties of biodiesel by using solid base catalyst [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2005(4): 711-716. (in Chinese)

[4] 朱华平,吴宗斌,陈元雄,等. 固体超强碱氧化钙催化制备生物柴油及其精制工艺 [J]. 催化学报,2006,27(5):391-396.
Zhu H P, Wu Z B, Chen Y X, et al. Preparation of biodiesel catalyzed by solid super base of calcium oxide and its refining process [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2006, 27(5): 391-396. (in Chinese)

[5] Noiroj K, Intarapong P, Luengnaruemitchai A, et al. A comparative study of KOH/Al₂O₃ and KOH/NaY catalysts for biodiesel production via transesterification from palm oil [J]. Renewable Energy, 2009(34):1145-1150.

[6] 王亚红,曲小姝,祝 波,等. 新型固体超强碱催化剂的制备及其结构表征 [J]. 化学世界,2004(11):563-565.
Wang Y H, Qu X S, Zhu B, et al. Preparation and characterization of new solid superbase [J]. Chemical World, 2004(11):

563-565. (in Chinese)

[7] 李方文,魏先勋,马淞江,等. 煅烧对粉煤灰合成 4A 沸石的作用 [J]. 环境科学与技术,2003,26(4):13-17.
Li F W, Wei X X, Ma S J, et al. Effects of calcination on synthesis of 4A zeolite using coal fly ash [J]. Environmental Science and Technology, 2003, 26(4): 13-17. (in Chinese)

[8] 刘文豹,赵德智,韩雪松,等. 正交法探讨制备生物柴油的优化条件 [J]. 化工时刊,2006,20(5):40-42.
Liu W B, Zhao D Z, Han X S, et al. Determination on optimum conditions of the manufacture of biodiesel through orthogonal analysis [J]. Chemical Industry Times, 2006, 20(5): 40-42. (in Chinese)

[9] 姜利寒,颜姝丽,梁 斌. 非均相固体碱催化剂(CaO 体系)用于生物柴油的制备 [J]. 工业催化,2006,14(5):34-38.
Jiang L H, Yan S L, Liang B. Heterogeneous solid base catalysts for biodiesel production [J]. Industrial Catalysis, 2006, 14(5): 34-38. (in Chinese)

[10] 丁元生,罗志臣,王 浔,等. Na-Na₂CO₃/γ-Al₂O₃ 型固体超强碱催化剂的制备及表征 [J]. 精细石油化工,2004(1):31-34.
Ding Y S, Luo Z C, Wang X, et al. Preparation and characterization of solid superbase Na-Na₂CO₃/γ-Al₂O₃ [J]. Speciality Petrochemicals, 2004(1): 31-34. (in Chinese)

[11] 陈 和,王金福. 棉籽油酯交换制备生物柴油固体碱催化过程研究 [J]. 高校化学工程学报,2006,20(4):593-597.
Chen H, Wang J F. Biodiesel from transesterification of cotton seed oil by solid bases catalysis [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2006, 20(4): 593-597. (in Chinese)

[12] Bournay L, Casanave D, Delfort B, et al. New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants [J]. Catalysis Today, 2005, 106(1/4): 190-192.

[13] Gelbard G, Joly F V. Polyratrogen strong bases as immobilized catalysts for the transesterification of vegetable oil [J]. Surface Chemistry and Catalysis, 2000(3):563-567.

[14] 郭登峰,盛 梅,罗世平. 气相色谱法测定生物柴油中多种脂肪酸甲酯 [J]. 中国油脂,2004,29(4):44-46.
Guo D F, Sheng M, Luo S P. Determination of fatty acid methyl esters in biodiesel by gas chromatography [J]. China Oils and Fats, 2004, 29(4): 44-46. (in Chinese)

[15] Claire S, Macleod, Harvey A P. Evaluation of the activity and stability of alkali-doped metal oxide catalysts for application to an intensified method of biodiesel production [J]. Chemical Engineering Journal, 2008(135):63-70.