

Brønsted 酸离子液体催化废油脂制备生物柴油

易伍浪, 韩明汉, 吴芹, 金涌

(清华大学化学工程系, 北京 100084)

摘要: 采用磺酸类 Brønsted 酸离子液体作为催化剂, 研究了不同工艺条件下催化废油脂制备生物柴油的过程. 以地沟油为原料, 醇/油摩尔比 12:1, 催化剂用量为油质量的 2%, 在 140 °C 下反应 5 h, 产物中脂肪酸甲酯的含量达到 86.8%. 在同样的反应条件下, 催化剂重复使用 9 次后其活性无明显变化. 该催化剂对废油脂制备生物柴油具有较高的催化活性和良好的重复使用性能.

关键词: 生物柴油; Brønsted 酸离子液体; 废油脂; 酯交换

中图分类号: TE667 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2007)06-1144-05

1 前言

石油资源的日益减少导致能源紧张和石油价格居高不下, 使人们越来越关注石油燃料的替代品. 生物柴油是以动植物油脂为原料制得的, 它不仅燃烧性能与石油柴油相当, 且具有环境友好、可再生的优点, 是一种近年来备受关注的替代石油柴油的理想燃料^[1].

目前, 国外主要以菜籽油或大豆油为原料, 采用强碱催化剂由酯交换法生产生物柴油^[2]. 由于中国人口多, 耕地相对稀缺, 由菜籽油和大豆油等食用油脂生产生物柴油成本太高, 不符合中国国情. 因此, 只有采用废油脂、野生树木种子等廉价原料生产生物柴油, 才具有经济价值. 但废油脂中脂肪酸含量高, 不宜采用碱催化剂^[3], 而采用强酸催化剂会产生严重的设备腐蚀和环境污染问题. 为此, 开发环境友好的催化剂, 利用脂肪酸含量较高的废油脂及提高反应效率成为近年的研究热点.

用于制备生物柴油的环境友好催化剂有固体碱^[4]、有机碱^[5]、固体酸^[6]等, 但固体碱和有机碱不适于酸值高的废油脂原料, 而固体酸催化剂的活性较低. 离子液体作为一种新型的环境友好溶剂和液体酸催化剂, 具有

其他有机、无机溶剂和传统催化剂所不具备的优点, 它同时拥有液体酸的高密度反应活性和固体酸的不挥发性, 酸性可以超过固体超强酸且可以根据需要进行调节, 催化剂和产物容易分离, 液体范围宽, 高的热稳定性, 种类繁多, 具有结构可调性, 其物理化学性质在很大程度上取决于应用的阴阳离子种类, 是真正意义上可设计的绿色溶剂和催化剂. 因此, 离子液体具有取代传统工业催化剂的潜力, 近年来受到人们的广泛关注^[7].

本课题组^[8,9]提出了以磺酸类 Brønsted 酸离子液体为催化剂, 用酯交换法制备生物柴油的新技术. 该离子液体催化剂克服了非均相固体酸催化剂活性低的不足, 同时又保留了固体酸催化剂环境友好的优点, 适用于以棉籽油为原料制备生物柴油的过程. 本工作采用该催化剂对废油脂制备生物柴油的新工艺进行了研究, 为生物柴油生产提供一种更有经济价值的新途径.

2 实验

2.1 实验原料

实验原料来源及性质如表 1 所示. 离子液体催化剂为自制的烷基磺酸吡啶类离子液体.

表 1 实验原料来源及性质
Table 1 Specifications of the experimental raw materials

| Raw material | Source | Acid value (mg/g) | Saponification value (mg/g) | Mass fraction of fatty acid (%) | Average molecular weight (Da) | Phase (<10 °C) |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|-----------------------------|---------------------------------|-------------------------------|----------------|
| Rap oil | Yiyang, Hunan | 4.8~14 | 196 | 2.2~6.4 | 857 | Liquid |
| Waste oil | Beijing Ben-ji Company | 80~100 | 181 | 40~50 | 928 | Solid |
| Oil sediment | Daqing, Heilongjiang | 122 | 178 | 62 | 944 | Solid |
| Methanol | Beijing Chemical Reagents Company | | | Chemical purity | | |

2.2 实验步骤

由于地沟油和豆油油脚等废弃油脂中水和胶质等

杂质含量都很高, 因此在与甲醇反应前, 废油脂先经过脱水脱胶等预处理.

收稿日期: 2007-03-15, 修回日期: 2007-05-25

作者简介: 易伍浪(1984-), 男, 湖南省安化县人, 硕士研究生, 化学工程专业; 韩明汉, 通讯联系人, E-mail: hanmh@mail.tsinghua.edu.cn.

脱水: 将原料油放入 60 °C 真空箱中, 缓慢升温至 140 °C, 直到不再有气泡冒出为止。

脱胶: 胶质主要是磷脂、蛋白质和其他杂质。原料油中加入少量氯化钠稀溶液或稀盐酸, 在 60~80 °C 静置 1 h 待胶体凝聚, 然后过滤。

生物柴油的制备在带有电动搅拌的不锈钢高压反应釜中进行。将甲醇、油脂和离子液体催化剂按一定摩尔比加入反应器中, 反应一段时间后停止搅拌, 混合物静置, 自动分层为亲水相(催化剂、甲醇、水及甘油混合物)和油相(产物相, 甘油酯和脂肪酸甲酯的混合物)。油相用色谱分析反应转化率, 亲水相蒸馏除去甲醇和水后催化剂可重复使用。

本工作采用的离子液体催化剂为含 SO_3H 基团的 Brønsted 酸离子液体。它由带吡啶基团的两性离子前体与等摩尔的 H_2SO_4 混合反应生成^[10,11], 至两性离子全部溶解、液化为止, 经过提纯和真空干燥后得到无色或浅色透明的离子液体。该离子液体腐蚀性小, 分解温度大

于 300 °C, 对水稳定, 适用于脂肪酸和水含量高的低成本原料油。

2.3 分析手段

产物分析采用日本岛津公司的 LC-10AT 型高效液相色谱, 流动相为丙酮:乙腈=1:1, 流速 1.0 mL/min, 色谱柱为 ODS-2($\phi 4.6$ mm \times 150 mm, 5 μm), 柱温 40 °C, 检测波长 210 nm。

3 结果与讨论

3.1 原料预处理对反应的影响

废油脂脱水和脱胶处理前后的转化率和产物酸值实验结果如表 2 所示。从表可以看出, 脱水脱胶均能提高转化率, 并降低产物的酸值, 其中脱水对产物酸值的影响比较显著。这是因为脂肪酸和甲酯的酯化反应是一个可逆过程, 水作为酯化的产物之一影响着该反应的平衡。油料中蛋白质和磷脂等杂质也可以参与或影响酯化和酯交换, 因此脱胶能有效提高反应的转化率。

表 2 原料油前处理的结果

Table 2 Result of waste oil pretreatment

| Dehydration | Degumming | Mass reduction rate (%) | Conversion rate of methyl ester (% ω) | | Acid value after reaction (mg/g) | |
|-------------|-----------|-------------------------|---|--------------|----------------------------------|--------------|
| | | | Waste oil | Oil sediment | Waste oil | Oil sediment |
| Yes | Yes | 4 | 86.3 | 82.0 | 5 | 7 |
| No | Yes | 1 | 85.0 | 79.2 | 14 | 15 |
| Yes | No | 3 | 85.5 | 81.1 | 10 | 10 |
| No | No | 0 | 85.1 | 78.8 | 18 | 20 |

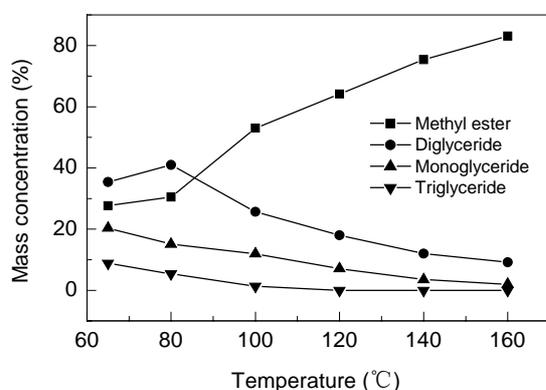


图 1 地沟油转化率随温度的变化

Fig.1 Effect of temperature on conversion rate of waste oil

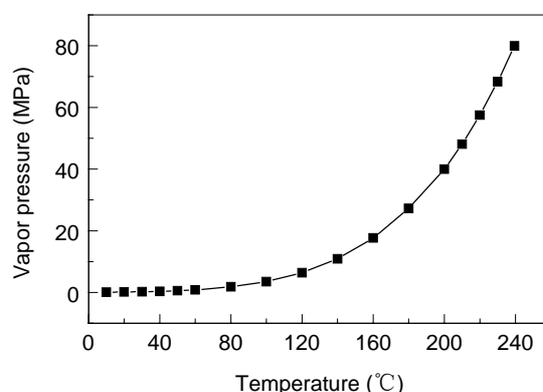


图 2 甲醇的蒸汽压随温度的变化

Fig.2 Effect of temperature on vapor pressure of methanol

3.2 温度对反应的影响

以地沟油为原料, 醇/油比为 30:1(摩尔比, 下同), 催化剂用量为油质量的 7%, 反应 2 h 得到的转化率随温度变化如图 1 所示。由图可知, 随着温度的升高, 产物中脂肪酸甲酯的含量逐渐增加。由于高温有利于甲醇在油脂中的溶解和提高反应速率, 因此, 随着反应温度的增加反应速率加快。然而, 甲醇的蒸汽压随着反应温度的增加而上升。当温度高于 140 °C 时, 甲醇蒸汽压迅

速上升(图 2)。综合考虑转化率、反应设备和生产操作等因素, 反应温度宜在 140 °C 左右。

3.3 反应时间的影响

以地沟油为原料, 醇/油比 30, 催化剂用量为油质量的 7%, 在 65 °C 下转化率随反应时间变化如图 3 所示, 表明转化率随着反应时间的增加不断提高。当反应 5 h 后, 转化率约 80%, 继续反应, 转化率提高有限。

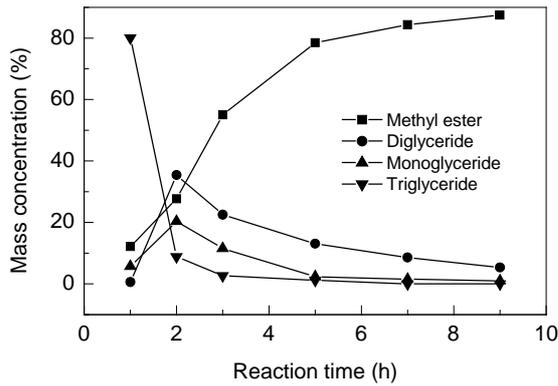


图3 地沟油转化率随反应时间的变化
Fig.3 Effect of reaction time on conversion rate of waste oil

3.4 醇/油比对反应的影响

以地沟油为原料, 催化剂用量为油质量的 8%, 在 65 °C 下反应 5 h, 油脂转化率随醇油摩尔比的变化如图 4 所示. 随着醇/油比的逐渐增加, 产物中的脂肪酸甲酯含量持续上升. 这是因为酯化和酯交换反应都是可逆反应, 增加甲醇用量, 有利于反应向正反应方向进行. 但当甲醇的含量增加到一定程度后, 催化剂被过度稀释, 反应速率下降.

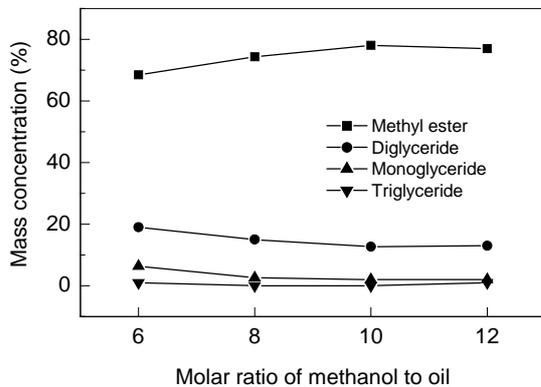


图4 地沟油转化率随醇油比的变化
Fig.4 Effect of the molar ratio of methanol to oil on conversion rate of waste oil

3.5 催化剂用量对反应的影响

以地沟油为原料, 醇/油比 12, 在 65 °C 下反应 5 h, 油脂转化率随催化剂用量的变化关系如图 5 所示. 实验结果表明, 当催化剂用量小于油质量的 7% 时, 产物中脂肪酸甲酯的含量随着催化剂用量的加大而提高, 但催化剂用量大于油质量的 3% 后的提升幅度明显变小. 这是由于离子液体催化剂易溶于甲醇, 而在脂肪酸甘油酯中溶解度很小, 受到甲醇与油脂混合程度的限制, 过多的催化剂难以显著提高反应速率. 由于离子液体催化剂的成本较高, 工业应用中要综合催化效率与催化剂成

本, 催化剂用量不宜超过油质量的 3%.

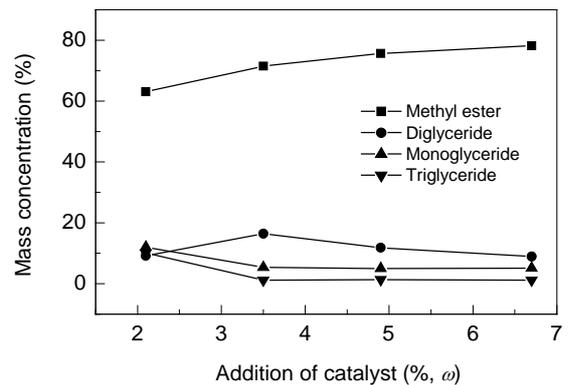


图5 地沟油转化率随催化剂用量的变化
Fig.5 Effect of catalyst weight on conversion rate of waste oil

3.6 溶剂的影响

甲醇和脂肪酸甘油酯的不互溶是制约酯交换反应速率的一个重要因素. 为此, 本工作在反应体系中加入四氢呋喃(Tetrahydrofuran, THF)溶剂, 使甲醇和脂肪酸甘油酯互溶, 从而提高反应速率.

以油脚为反应原料, 醇:THF:油=12:5:1(摩尔比), 催化剂用量为油质量的 2%, 分别在 65 和 140 °C 下反应, 加 THF 溶剂和未加入溶剂得到的脂肪酸甲酯含量随反应时间变化曲线如图 6 所示.

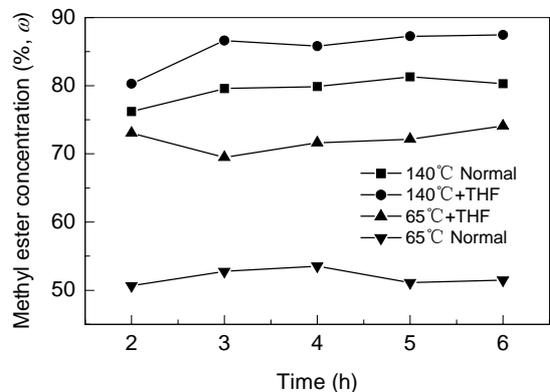


图6 溶剂对油脚转化率的影响
Fig.6 Effect of solvent on conversion rate of oil sediment

由图 6 可见, 在较低反应温度(65 °C)下, THF 溶剂对反应速率的影响较大, 加 THF 溶剂可使反应速率大大提高, 这说明 THF 确实起到了使油脂与甲醇共溶发生均相反应的作用. 在较高的反应温度(140 °C)下, 甲醇在油脂中的溶解度显著增加, 加入 THF 对增加溶解度的作用与低温时相比有所降低, 所以, 140 °C 下加溶剂对反应速率的提升效果没有 65 °C 时大.

3.7 催化剂的寿命

离子液体催化剂的一个重要优点就是可以循环利

用. 催化剂的稳定性是评价催化剂的十分重要的指标. 为此, 在 140 °C 下考察了离子液体催化剂循环使用情况.

以地沟油为原料, 醇/油比 12, 催化剂用量为油质量的 2%, 在 140 °C 下反应 5 h. 反应结束后物料冷却、静置分层, 产物甲酯和未反应的甘油酯等成为油相, 未反应的甲醇、反应生成的甘油、水和离子液体为亲水相. 将亲水相中的甲醇和水蒸馏去除后, 剩余液体(甘油和离子液体)作为催化剂重新使用.

由于酯交换反应的热力学平衡常数很大, 因此, 当催化剂多次循环使用后, 虽然甘油的初始浓度成倍增加, 只要催化剂稳定性好, 脂肪酸甲酯的收率只会少许下降. 实验结果如图 7 所示, 催化剂使用了 9 次后, 其活性基本没有变化, 这说明离子液体催化剂的稳定性好, 可多次循环利用.

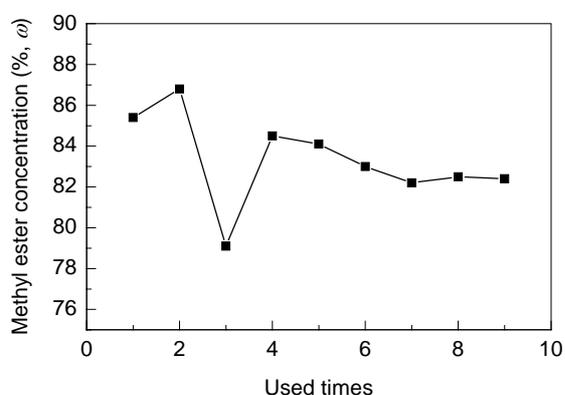


图 7 地沟油在 140 °C 下的催化剂循环使用效率
Fig.7 Reusability of catalyst on waste oil at 140 °C

3.8 离子液体催化剂与浓硫酸、固体酸催化性能的比较

浓硫酸是目前工业上最常用的酯化和酯交换反应催化剂. 为比较离子液体和浓硫酸对酯交换反应制备生物柴油的催化性能, 在反应温度 170 °C、甲醇/棉籽油摩尔比为 12、催化剂占油质量 2% 的条件下, 分别考察了两者的催化活性. 当反应时间 3 h 时, 浓硫酸催化的反应产物中脂肪酸甲酯含量为 86%, 而离子液体催化的反应产物中脂肪酸甲酯含量为 81%. 因此, 可以认为离子液体的催化活性与浓硫酸接近.

浓硫酸作为催化剂具有强腐蚀性, 存在后续处理困难、环境污染、催化剂回收利用等问题, 而离子液体是一种环境友好的催化剂, 与产物容易分离, 可重复使用. 与固体酸相比, 在 65 °C 时, 离子液体催化剂仍然具有较高的活性(图 5), 而固体酸催化剂在此温度下几乎没有活性^[6]. 因此, 从催化活性和环境友好等多方面综合考虑, 利用高酸值废油脂生产生物柴油, 采用离子液体

催化剂是比较理想的.

4 结论

(1) 废油脂脱水、脱胶有利于提高反应的转化率和生物柴油的产品质量.

(2) 磺酸类离子液体用于催化废油脂制备生物柴油具有较高的催化活性. 以地沟油为原料, 醇/油比 12, 催化剂用量为油质量的 2%, 在 140 °C 下反应 5 h 后体系中脂肪酸甲酯的含量达到 86.8%.

(3) 溶剂的加入可显著提高反应速率. 以油脚为原料, 醇/油摩尔比 12, 催化剂用量为油质量的 2%, 在 65 °C 下反应 2 h, 加溶剂的体系中产物的脂肪酸甲酯含量提升 22%.

(4) 磺酸类离子液体催化剂用于催化废油脂制备生物柴油, 具有良好的稳定性, 可多次循环利用.

(5) 采用 Brønsted 酸离子液体为催化剂, 适用于脂肪酸和水含量高的低成本原料油. 利用高酸值废油脂生产生物柴油, 采用离子液体催化剂是比较理想的.

参考文献:

- [1] Demirbas A. Biodiesel Production from Vegetable Oils via Catalytic and Non-catalytic Supercritical Methanol Transesterification Methods [J]. Prog. Energy Combust. Sci., 2005, 31: 466-487.
- [2] Ma F, Hanna M A. Biodiesel Production: A Review [J]. Bioresour. Technol., 1999, 70: 1-15.
- [3] Felizardo P, Correia M J N, Raposo I, et al. Production of Biodiesel from Waste Frying Oils [J]. Waste Manage., 2006, 26: 487-494.
- [4] Peterson G R, Scarrar W P. Rapeseed Oil Transesterification by Heterogeneous Catalysis [J]. J. Am. Oil Chem. Soc., 1984, 61: 1593-1597.
- [5] Sercheli R, Vargas R M, Schuchardt U. Alkylguanidine-catalyzed Heterogeneous Transesterification of Soybean Oil [J]. J. Am. Oil Chem. Soc., 1999, 76: 1207-1210.
- [6] 陈和. 酯交换制备生物柴油的催化反应过程研究 [D]. 北京: 清华大学, 2006. 64-67.
- [7] Seddon K R. Ionic Liquids for Clean Technology [J]. J. Chem. Technol. Biotechnol., 1997, 68: 351-356.
- [8] 吴芹, 陈和, 韩明汉, 等. 高活性离子液体催化棉籽油酯交换制备生物柴油 [J]. 催化学报, 2006, 27(4): 294-296.
- [9] 韩明汉, 吴芹, 陈和, 等. 一种制备生物柴油的方法 [P]. 中国专利: CN200610083300.6, 2006-11-15.
- [10] Cole A C, Jensen J L, Ntai L, et al. Novel Brønsted Acidic Ionic Liquids and Their Use as Dual Solvent-catalysts [J]. J. Am. Chem. Soc., 2002, 124(21): 5962-5963.
- [11] Yoshizawa M, Hirao M, Ito A, et al. Ion Conduction in Zwitterionic-type Molten Salts and Their Polymers [J]. J. Mater. Chem., 2001, 11(4): 1057-1062.

Preparation of Biodiesel from Waste Oil Catalyzed with Brønsted Acid Ionic Liquid

YI Wu-lang, HAN Ming-han, WU Qin, JIN Yong

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The preparation of biodiesel from waste oil and methanol catalyzed by a Brønsted acidic ionic liquid with an alkane sulfonic acid group as catalyst was studied under different reaction conditions. When the molar ratio of methanol to waste oil is 12 and the mass ratio of ionic liquid to oil is 0.02, 86.8% fatty acid methyl ester is obtained in the products after the reaction has taken place at 140 °C for 5 h. Under the same reaction conditions, the ionic liquid has no obvious change of catalytic activity after using 9 times. So the catalyst shows great reusability and good catalytic activity for preparation of biodiesel from waste oil.

Key words: biodiesel; Brønsted acidic ionic liquid; waste oil; transesterification