

杂多酸离子液体催化棉籽油制备生物柴油研究

敖红伟¹, 王淑波¹, 冯树波²

(1. 巴音郭楞职业技术学院 石油化工学院, 新疆 库尔勒 841002;

2. 河北科技大学 化学与制药工程学院, 河北省药物化工工程技术研究中心, 石家庄 050018)

摘要: 制备了 5 种杂多酸离子液体催化剂 $[\text{TEA} - \text{PS}]_x \text{H}_{3-x} \text{PW}_{12} \text{O}_{40}$ ($x = 1, 1.5, 2, 2.5, 3$), 用于催化棉籽油酯交换制备生物柴油研究, 其中杂多酸离子液体 $[\text{TEA} - \text{PS}]_{1.5} \text{H}_{1.5} \text{PW}_{12} \text{O}_{40}$ 的催化活性最高。以杂多酸离子液体 $[\text{TEA} - \text{PS}]_{1.5} \text{H}_{1.5} \text{PW}_{12} \text{O}_{40}$ 为催化剂, 研究了甲醇与棉籽油摩尔比、催化剂 $[\text{TEA} - \text{PS}]_{1.5} \text{H}_{1.5} \text{PW}_{12} \text{O}_{40}$ 用量、反应温度和反应时间对甲醇与棉籽油酯交换反应的影响。结果表明: 当甲醇与棉籽油摩尔比为 12:1、催化剂 $[\text{TEA} - \text{PS}]_{1.5} \text{H}_{1.5} \text{PW}_{12} \text{O}_{40}$ 用量为棉籽油质量的 5%、反应温度 80 °C、反应时间 6 h 时, 生物柴油收率最高, 达 95.3%; 同时, 催化剂 $[\text{TEA} - \text{PS}]_{1.5} \text{H}_{1.5} \text{PW}_{12} \text{O}_{40}$ 重复使用 6 次后, 生物柴油收率仍高于 92%。

关键词: 杂多酸离子液体; 棉籽油; 生物柴油; 酯交换

中图分类号: TQ645; TK6

文献标识码: A

文章编号: 1003 - 7969(2018)01 - 0052 - 04

Preparation of biodiesel from cottonseed oil catalyzed by heteropoly acid ionic liquid

AO Hongwei¹, WANG Shubo¹, FENG Shubo²

(1. School of Petrochemical Engineering, Bayingol Vocational and Technology College, Korla 841002, Xinjiang, China; 2. Hebei Research Center of Pharmaceutical and Chemical Engineering, College of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: Five kinds of heteropoly acid ionic liquids $[\text{TEA} - \text{PS}]_x \text{H}_{3-x} \text{PW}_{12} \text{O}_{40}$ ($x = 1, 1.5, 2, 2.5, 3$) were synthesized, and the preparation of biodiesel by transesterification of cottonseed oil catalyzed by these heteropoly acid ionic liquids were studied, in which $[\text{TEA} - \text{PS}]_{1.5} \text{H}_{1.5} \text{PW}_{12} \text{O}_{40}$ showed the highest catalytic activity. Using $[\text{TEA} - \text{PS}]_{1.5} \text{H}_{1.5} \text{PW}_{12} \text{O}_{40}$ as catalyst, the effects of molar ratio of methanol to cottonseed oil, catalyst dosage, reaction temperature and reaction time on the transesterification of methanol and cottonseed oil were investigated. The results showed that under the conditions of molar ratio of methanol to cottonseed oil 12:1, catalyst dosage 5% (based on the mass of cottonseed oil), reaction temperature 80 °C and reaction time 6 h, the yield of biodiesel was the highest, reaching 95.3%. At the same time, the yield of biodiesel was still above 92% after $[\text{TEA} - \text{PS}]_{1.5} \text{H}_{1.5} \text{PW}_{12} \text{O}_{40}$ was used for six times.

Key words: heteropoly acid ionic liquid; cottonseed oil; biodiesel; transesterification

相比化石燃料, 生物柴油在使用过程中污染物排放量较少, 尤其是生物柴油中硫含量很低, 燃烧排

放烟气中 SO_x 含量大幅降低, 减少了对大气环境的污染, 另外生物柴油还具有可再生、原料来源广、可降解性高等优点, 是理想的化石燃料替代能源^[1-5]。因此, 高效、环境友好的生物柴油制备工艺显得尤为重要。生物柴油一般采用酯交换工艺制备, 催化剂通常采用浓硫酸、KOH 等强酸或强碱, 但以浓硫酸或 KOH 为催化剂的传统工艺存在设备腐蚀程度高、

收稿日期: 2017 - 04 - 17; 修回日期: 2017 - 09 - 22

基金项目: 巴音郭楞职业技术学院院级课题 (bykj2016n - 12)

作者简介: 敖红伟 (1978), 男, 讲师, 硕士, 研究方向为生物柴油的制备及清洁燃料 (E-mail) xjkelahw@126.com。

生物柴油分离过程烦琐、废水产生量大等缺点,因此新型的生物柴油制备工艺的开发受到广泛关注^[6-7]。

由于兼具强酸性、氧化还原性、“假液相”等特点,杂多酸被广泛用作酯化和酯交换反应的催化剂。由于杂多酸作为催化剂时多为均相催化,反应结束后不易与产物分离,因此研究者们通过采取将杂多酸负载在活性炭等大孔径载体上的方式解决分离困难的问题^[8-9]。负载杂多酸在循环使用过程中,其中的活性组分易于流失^[10]。利用离子液体有机阳离子和杂多酸阴离子进行结合,使杂多酸的活性基团“负载”在分子结构上,制备出新型的杂多酸离子液体,可以很好地解决活性组分易于流失的问题。施介华等^[11]制备了杂多酸离子液体 $[\text{BMIM}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 用于催化合成乙酸乙酯,催化剂每重复使用一次流失量仅为0.004%。本研究采用有机阳离子与杂多酸阴离子进行结合,并通过调整有机阳离子和杂多酸阴离子的配比,制备了5种杂多酸离子液体催化剂 $[\text{TEA}-\text{PS}]_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ($x=1,1.5,2,2.5,3$),并从中选出了一种最佳的杂多酸离子液体催化剂 $[\text{TEA}-\text{PS}]_{1.5}\text{H}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$,研究了其用于催化棉籽油和甲醇酯交换制备生物柴油的工艺条件以及重复使用性能。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1,3-丙磺酸内酯、乙醚、甲醇(分析纯,上海山浦化工有限公司);三乙胺、磷钨酸($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)(分析纯,武汉风帆化学试剂有限公司);棉籽油(市售);酸值(KOH)2.35 mg/g,皂化值(KOH)195.4 mg/g,平均相对分子质量869.5。真空干燥箱,磁力搅拌器,HP-GC 6890气相色谱仪(美国安捷伦公司)等。

1.2 试验方法

1.2.1 杂多酸离子液体的制备

参照文献^[12]中所述方法制备杂多酸离子液体 $[\text{TEA}-\text{PS}]_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ($x=1,1.5,2,2.5,3$)。具体制备过程如下:

分别取0.2 mol(20.2 g)三乙胺和0.2 mol(24.4 g)1,3-丙磺酸内酯加入三口烧瓶中,设定反应温度60℃,磁力搅拌使反应物能够混合均匀,24 h后反应结束,反应液冷却至室温,过滤,得白色粉末状滤饼,用乙醚洗涤滤饼,重复洗涤3次,洗涤后的白色粉末在真空干燥箱中干燥后即三乙基-丙基磺酸铵盐,记作TEA-PS。

取0.02 mol(57.6 g)磷钨酸溶于适量的蒸馏水中,然后分别取0.02 mol(4.46 g)、0.03 mol(6.69

g)、0.04 mol(8.92 g)、0.05 mol(11.15 g)、0.06 mol(13.38 g)上一步合成的TEA-PS加入到磷钨酸水溶液中,在室温下反应24 h,反应结束后将产物送真空干燥箱干燥至恒重,即得杂多酸离子液体 $[\text{TEA}-\text{PS}]_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ($x=1,1.5,2,2.5,3$)。试验过程中,根据磷钨酸和TEA-PS摩尔比不同,分别制备出不同种类的杂多酸离子液体。

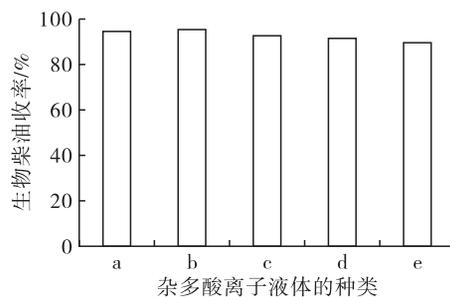
1.2.2 杂多酸离子液体催化制备生物柴油

取一定量的棉籽油和甲醇于三口烧瓶中,另取一定量的杂多酸离子液体 $[\text{TEA}-\text{PS}]_{1.5}\text{H}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 加入反应体系中作为催化剂,在一定温度下持续反应,反应过程中磁力搅拌,使反应体系混合均匀,反应至一定时间后,结束反应,反应液经冷却静置后自动分层,上层为产物生物柴油相,取样采用气相色谱内标法(十一酸甲酯作为内标物)分析并计算生物柴油收率^[13];下层为催化剂杂多酸离子液体 $[\text{TEA}-\text{PS}]_{1.5}\text{H}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 、未完全反应的甲醇以及反应生成的甘油,减压蒸馏除去甲醇,然后用乙酸乙酯洗涤除去甘油后,在真空干燥箱中干燥,即为催化剂 $[\text{TEA}-\text{PS}]_{1.5}\text{H}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$,回收后可重复使用。

2 结果与讨论

2.1 杂多酸离子液体种类对生物柴油收率的影响

分别以试验制备的5种杂多酸离子液体 $[\text{TEA}-\text{PS}]_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ($x=1,1.5,2,2.5,3$)为催化剂,催化棉籽油制备生物柴油,制备工艺条件为甲醇与棉籽油摩尔比12:1,催化剂用量为棉籽油质量的5%,反应温度80℃,反应时间6 h。分别考察了阴阳离子配比不同的5种杂多酸离子液体 $[\text{TEA}-\text{PS}]_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $[\text{TEA}-\text{PS}]_{1.5}\text{H}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $[\text{TEA}-\text{PS}]_2\text{H}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $[\text{TEA}-\text{PS}]_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $[\text{TEA}-\text{PS}]_3\text{H}_0\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 在棉籽油酯交换制备生物柴油时的催化性能强弱情况,结果见图1。



注:a. $[\text{TEA}-\text{PS}]_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$; b. $[\text{TEA}-\text{PS}]_{1.5}\text{H}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$; c. $[\text{TEA}-\text{PS}]_2\text{H}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$; d. $[\text{TEA}-\text{PS}]_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$; e. $[\text{TEA}-\text{PS}]_3\text{H}_0\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 。

图1 杂多酸离子液体种类对生物柴油收率的影响

由图1可知,杂多酸离子液体 $[\text{TEA}-\text{PS}]_x$

$H_{3-x}PW_{12}O_{40}$ ($X=1, 1.5, 2, 2.5, 3$) 用于制备生物柴油催化剂时,可以获得较高的生物柴油收率,可见阴阳离子配比不同的 5 种杂多酸离子液体均能很好地催化制备生物柴油。当杂多酸离子液体中阴阳离子配比不同,酯交换反应时的催化活性不同,催化活性的强弱顺序为: $[TEA - PS]_{1.5}H_{1.5}PW_{12}O_{40} > [TEA - PS]H_2PW_{12}O_{40} > [TEA - PS]_2HPW_{12}O_{40} > [TEA - PS]_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40} > [TEA - PS]_3PW_{12}O_{40}$, 这可能与不同种类的杂多酸离子液体的酸强度和空间位阻有关^[14-15]。综上,本研究取杂多酸离子液体 $[TEA - PS]_{1.5}H_{1.5}PW_{12}O_{40}$ 为催化剂。

2.2 甲醇与棉籽油摩尔比对生物柴油收率的影响

以杂多酸离子液体 $[TEA - PS]_{1.5}H_{1.5}PW_{12}O_{40}$ 为催化剂,固定催化剂用量为棉籽油质量的 5%、反应温度 80℃、反应时间 6 h,考察甲醇与棉籽油摩尔比对生物柴油收率的影响,结果见图 2。

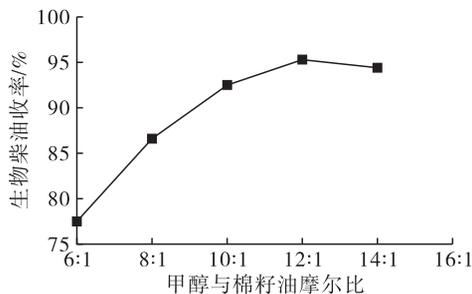


图 2 甲醇与棉籽油摩尔比对生物柴油收率的影响

由图 2 可知,随着甲醇与棉籽油摩尔比的不断增加,生物柴油收率不断增加,当甲醇与棉籽油摩尔比为 12:1 时,生物柴油收率达到最大值,继续增加甲醇用量时,生物柴油收率反而降低,可能是因为甲醇用量太多造成棉籽油和催化剂 $[TEA - PS]_{1.5}H_{1.5}PW_{12}O_{40}$ 浓度降低,不利于酯交换反应生成生物柴油。因此,取甲醇与棉籽油摩尔比为 12:1。

2.3 催化剂用量对生物柴油收率的影响

以杂多酸离子液体 $[TEA - PS]_{1.5}H_{1.5}PW_{12}O_{40}$ 为催化剂,固定甲醇与棉籽油摩尔比 12:1、反应温度 80℃、反应时间 6 h,考察催化剂用量对生物柴油收率的影响,结果见图 3。

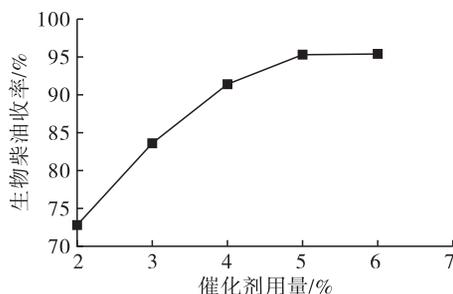


图 3 催化剂用量对生物柴油收率的影响

由图 3 可知,杂多酸离子液体 $[TEA - PS]_{1.5}$

$H_{1.5}PW_{12}O_{40}$ 催化剂的加入可以提供酯交换反应所需活性中心,加快反应速率,当催化剂用量从棉籽油质量的 2% 增加至 5% 时,生物柴油收率不断增加,当催化剂用量超过 5% 时,继续增加催化剂用量,生物柴油收率基本不变。因此,取催化剂用量为 5%。

2.4 反应温度对生物柴油收率的影响

以杂多酸离子液体 $[TEA - PS]_{1.5}H_{1.5}PW_{12}O_{40}$ 为催化剂,固定甲醇与棉籽油摩尔比 12:1、催化剂用量为棉籽油质量的 5%、反应时间 6 h,考察反应温度对生物柴油收率的影响,结果见图 4。

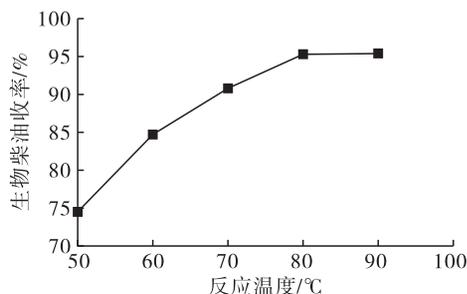


图 4 反应温度对生物柴油收率的影响

对于酯交换反应来说,反应温度升高有利于提高反应速率。由图 4 可知,当反应温度从 50℃ 逐渐升高至 80℃ 时,生物柴油收率不断增加,当反应温度从 80℃ 继续升高至 90℃ 时,生物柴油收率基本不变,可能是温度升高会加大甲醇的汽化量,影响酯交换反应的进行。因此,取反应温度为 80℃。

2.5 反应时间对生物柴油收率的影响

以杂多酸离子液体 $[TEA - PS]_{1.5}H_{1.5}PW_{12}O_{40}$ 为催化剂,固定甲醇与棉籽油摩尔比 12:1、催化剂用量为棉籽油质量的 5%、反应温度 80℃,考察反应时间对生物柴油收率的影响,结果见图 5。

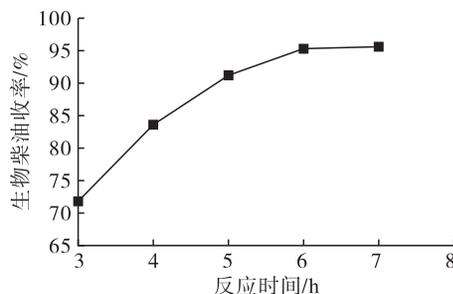


图 5 反应时间对生物柴油收率的影响

由图 5 可知,反应时间在 3~6 h 时,随着反应时间的延长,生物柴油收率不断增加,在反应时间 6 h 时生物柴油收率最高,达 95.3%,之后继续延长反应时间至 7 h,生物柴油收率基本不再增加。因此,取反应时间为 6 h。

2.6 杂多酸离子液体 $[TEA - PS]_{1.5}H_{1.5}PW_{12}O_{40}$ 的重复使用性能

在上述单因素试验得出的最佳生物柴油制备工

艺条件:甲醇与棉籽油摩尔比 12:1, 催化剂 $[\text{TEA} - \text{PS}]_{1.5}\text{H}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 用量为棉籽油质量的 5%, 反应温度 80 °C, 反应时间 6 h 时, 将杂多酸离子液体 $[\text{TEA} - \text{PS}]_{1.5}\text{H}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 连续用于催化制备生物柴油试验中, 考察杂多酸离子液体 $[\text{TEA} - \text{PS}]_{1.5}\text{H}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 的重复使用性能, 结果见图 6。

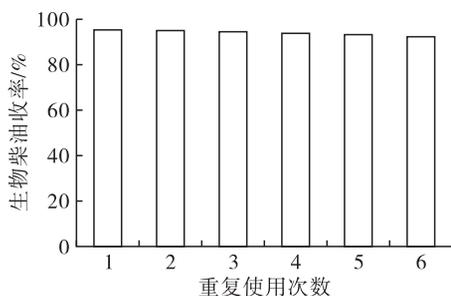


图 6 杂多酸离子液体 $[\text{TEA} - \text{PS}]_{1.5}\text{H}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 的重复使用性能

由图 6 可知, 以杂多酸离子液体 $[\text{TEA} - \text{PS}]_{1.5}\text{H}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 用于催化制备生物柴油时, 可获得较高的生物柴油收率, 并且 $[\text{TEA} - \text{PS}]_{1.5}\text{H}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 重复使用性能较高, 重复使用 6 次后, 生物柴油收率依然高于 92%。

在制备生物柴油试验中, 反应结束后, 反应体系经冷却后, 催化剂 $[\text{TEA} - \text{PS}]_{1.5}\text{H}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 沉于反应液底部, 经简单处理后可回收重复使用。所以杂多酸离子液体 $[\text{TEA} - \text{PS}]_{1.5}\text{H}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 催化制备生物柴油具有生物柴油收率高、催化剂易于分离回收、催化性能稳定等优点, 是一种综合性能优良生物柴油制备反应的催化剂。

3 结论

通过调整阴阳离子配比, 研究制备了 5 种杂多酸离子液体 $[\text{TEA} - \text{PS}]_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ($x = 1, 1.5, 2, 2.5, 3$), 用于催化棉籽油酯交换制备生物柴油。研究发现, 在相同的制备工艺条件下, 以 $[\text{TEA} - \text{PS}]_{1.5}\text{H}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 为催化剂时, 生物柴油收率最高。采用单因素试验进一步考察了以 $[\text{TEA} - \text{PS}]_{1.5}\text{H}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 为催化剂时, 工艺条件的改变对生物柴油收率的影响。结果表明: 当甲醇与棉籽油摩尔比为 12:1, 催化剂 $[\text{TEA} - \text{PS}]_{1.5}\text{H}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 用量为棉籽油质量的 5%, 反应温度 80 °C, 反应时间 6 h 时, 生物柴油收率最高, 可达 95.3%, 同时催化剂 $[\text{TEA} - \text{PS}]_{1.5}\text{H}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 重复使用 6 次后, 生物柴油收率仍高于 92%。杂多酸离子液体 $[\text{TEA} - \text{PS}]_{1.5}\text{H}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 催化制备生物柴油具有生物柴油收率高、催化剂易于分离回收、催化性能稳定等优点, 是一种综

合性能优良生物柴油制备反应的催化剂。

参考文献:

- [1] YAN F, YUAN Z H, LÜ P M, et al. Synthesis of biodiesel by Fe(II) - Zn double - metal cyanide complexes [J]. J Fuel Chem Technol, 2010, 38(3):281 - 286.
- [2] 郑龙, 郭琳琳, 高文艺, 等. 甘油钙固体碱催化大豆油制备生物柴油 [J]. 中国油脂, 2013, 38(8):73 - 76.
- [3] 陈金思, 汪向洋, 胡恩柱, 等. 棉籽油制备生物柴油的生物降解性能 [J]. 农业工程学报, 2010, 26(1):301 - 304.
- [4] DOOLEY S, CURRAN H J, SIMMIE J M. Autoignition measurements and a validated kinetic model for the biodiesel surrogate, methyl butanoate [J]. Combust Flame, 2008, 153(1/2):2 - 32.
- [5] 印崧, 刘伟伟, 刘微, 等. 生物柴油的燃烧特性及其排放标准 [J]. 林业机械与木工设备, 2008, 36(4):49 - 51.
- [6] 魏书梅, 徐亚荣, 张力, 等. H_2SO_4 一步法催化棉籽酸化油制备生物柴油的工艺研究 [J]. 中国油脂, 2015, 40(2):65 - 67.
- [7] 杜雪丽, 谷克仁, 马磊, 等. 非均相催化剂在制备生物柴油中应用 [J]. 粮食与油脂, 2013, 26(7):1 - 5.
- [8] 何则强, 熊利芝, 梁凯. $\text{PW}_{12}/\text{SnO}_2$ 催化合成 α - 亚麻酸植物甾醇酯 [J]. 中国油脂, 2010, 35(2):33 - 36.
- [9] BHORODWAJ S K, PATHAK M G, DUTTA D K. Esterification of acetic acid with *n* - butanol using heteropoly acid supported modified clay catalyst [J]. Catal Lett, 2009, 133(1):185 - 191.
- [10] 刘静. 杂多酸基功能化离子液体的制备及其催化性能研究 [D]. 山东 青岛: 山东科技大学, 2013.
- [11] 施介华, 潘高. 1 - 丁基 - 3 - 甲基咪唑磷钨酸盐的制备及其对酯化反应的催化性能 [J]. 催化学报, 2008, 29(7):629 - 632.
- [12] LENG Y, WANG J, ZHU D R, et al. Heteropolyanion - based ionic liquids: reaction - induced self - separation catalysts for esterification [J]. Angew Chem, 2009, 121(1):174 - 177.
- [13] 王姗姗, 程栖桐, 汤颖, 等. 表面改性氧化钙高效催化菜籽油制备生物柴油 [J]. 中国油脂, 2014, 39(11):61 - 65.
- [14] 陈可可. 基于 Keggin 型多金属氧酸盐的制备、表征及在酯化反应中的应用 [D]. 杭州: 浙江工商大学, 2016.
- [15] HAN X X, HE Y F, HUNG C T, et al. Efficient and reusable polyoxometalate - based sulfonated ionic liquid catalysts for palmitic acid esterification to biodiesel [J]. Chem Eng Sci, 2013, 104(50):64 - 72.