

用于制备生物柴油的固体催化剂研究进展

徐桂转, 崔晓燕, 张寰 (河南农业大学机电工程学院, 农业部农村可再生能源重点实验室, 河南郑州 450002)

摘要 生物柴油作为可再生的替代能源, 已引起世界范围内的广泛关注。研制用于催化酯交换反应制备生物柴油的固体催化剂是目前的一大研究热点。综述了目前国内外研制的固体酸性和碱性催化剂的催化性能和研究现状, 比较了各种固体催化剂的优劣和不足, 提出了生物柴油用固体催化剂的研究和发展趋势。

关键词 固体催化剂; 生物柴油; 研究进展

中图分类号 S 216.2 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2009)28-13456-03

Research Development of Solid Catalysts for Biodiesel Production

XU Gui-zhuan et al (Mechanical and Electrical Engineering College of Henan Agricultural University, Key Laboratory of Renewable Energy of Ministry of Agriculture, Zhengzhou, Henan 450002)

Abstract As an alternative and renewable energy, biodiesel had received worldwid attention. Study on the solid catalysts for catalyzing transesterification to produce biodiesel was a focus at present. The research status of solid acid and base catalysts were studied both at home and abroad. The advantages, disadvantages and deficiency of various kinds of solid catalyst were compared and the research tendency of the solid catalysts were proposed.

Key words Solid catalysts; Biodiesel; Research development

随着工业的快速发展, 能源消耗急剧增长, 开发可再生的石油替代能源已成为能源研究的重要内容。由于生物柴油可直接与传统柴油混合作为柴油机燃料, 具有可再生、易生物降解、无毒、含硫量低和有害气体排放量小等优点^[1], 已成为石油柴油的良好替代燃料受到人们的广泛关注。

生物柴油可通过利用均相或非均相催化剂催化动植物油脂与甲醇酯交换反应制备而成。均相催化剂存在产物与反应物、催化剂不易分离, 有废碱液或废酸液排出, 对环境会造成二次污染等缺点。为克服这些缺点, 出现了非均相的催化剂, 有固定化脂肪酶、固体催化剂等, 由于固体催化剂具有成本低、使用寿命长、催化效率高、不易中毒等优点, 成为生物柴油的一大研究热点^[2]。

固体催化剂包含固体酸和固体碱催化剂。固体酸催化剂是能给出质子和接受电子对的固体, 含 Brønsted 和 Lewis 酸中心, 主要包括沸石分子筛、杂多酸、阳离子交换树脂和固体超强酸; 固体碱催化剂是能接受质子和给出电子对的固体, 含 Brønsted 和 Lewis 碱中心, 主要包括碱金属、碱土金属氧化物及其复配物、阴离子交换树脂和负载型固体碱^[3-4]。笔者综述了这 2 类催化剂在国内外的研究现状, 分析了各种催化剂性能的优劣, 并就生物柴油用固体催化剂的研究趋势提出了自己的观点。

1 固体酸催化剂研究现状

以铅、铁、锌的氧化物或硫酸盐制取相应的固体酸催化剂在国内外进行了大量的研究, 并以大豆油、菜籽油、椰子油、棕榈油等植物油为原料进行了酯交换反应, 得到了较高的酯交换率, 但酯交换反应时间较长、催化剂的重复使用性能较差。

1.1 国外研究现状 日本能源公司石油炼制技术中心^[5]研制了硫酸锡、氧化锆、钨酸氧化锆并用于催化甲醇与大豆油

的酯交换反应, 发现钨酸锆负载于氧化铝催化活性最好, 在 250 °C 下, 酯交换反应转化率在 90% 以上, 在 150 °C 下, 酯化率可达 100%。

美国克莱姆森大学^[6]研制了一系列钨复合氧化物, 发现硫酸锆催化活性最高, 但稳定性较差; 对于酯交换反应, 钨-锆复合氧化物比钨酸锆催化活性高, 但对于酯化反应, 钨酸锆催化活性较高; 同时发现, 钨酸锆容易再生。

英国贝尔法斯特女王大学^[7]将弗磺酸树脂负载于硅土上得到 SAC-13 固体酸催化剂, 并与硫酸锆的催化活性做了比较。在间歇和连续酯交换反应过程中发现, 硫酸锆使用前需 400 °C 下脱水活化, 且在反应过程中有大量硫酸盐流失, 硫酸锆吸附油脂后, 在高温下会造成失活, 无法重复利用; 而 SAC-13 固体酸催化剂在使用前不需活化, 只要置于干燥环境保存或通入干空气净化就能再生, 且具有较好的催化性能。

巴西在无溶剂条件下用 $\text{SiO}_2/\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{SiO}_2/\text{FeSO}_4$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{FeSO}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeSO}_4$ 、活性炭/ ZnCl_2 、活性炭/ FeSO_4 固体酸催化酯化反应, 发现 $\text{SiO}_2/\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{SiO}_2/\text{FeSO}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnCl}_2$ 催化活性较高, 且容易回收利用^[8]。

泰国朱拉隆功大学石油化工学院以 ZrO_2 、 ZnO 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 、 KNO_3 、沸石和 KNO_3/ZrO 作为固体催化剂催化粗棕榈油和椰子油的酯交换反应^[9]。结果表明, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 具有最高的催化活性, 催化剂用量 1%, 反应时间 1 h 条件下, 棕榈油和椰子油的转化率分别达到 90.3% 和 86.3%, 催化剂使用后经简单处理即可重复使用。

由 Benefuel 公司和印度国家化学研究所^[10]合作开发的一种 Fe-Zn 双金属氰化物(DMC)的络合物, 催化甘油三酸酯的酯交换和游离脂肪酸(FFAs)的酯化反应具有较高活性, 水分对催化剂影响不大, 可处理高酸性的废油。

1.2 国内研究现状 西安交通大学^[11]采用离子交换法制备的 La/ β -沸石催化剂经过镧离子改性后, 沸石表面酸性位数量明显增加, 具有很高的催化活性, 在醇油摩尔比为 14.5:

基金项目 河南省教育厅自然科学基金项目(2008B48003)。

作者简介 徐桂转(1972-), 女, 山西侯马人, 博士, 副教授, 从事可再生能源方面的研究。

收稿日期 2009-06-15

1.0、反应温度 60 °C、反应时间 4 h、催化剂用量 1.1% 条件下,甘油收率达到 48.9%。

科技部与北京飞燕公司^[12]合作研制了固体超强酸 $S_2O_8^{2-}/Fe_2O_3-ZrO_2-La_2O_3$, 该催化剂主要以无定型形式存在, 催化剂粒度较细, 具有较高催化活性, 在催化剂用量为原料油(高酸值)的 2%、醇油摩尔比 12:1、反应温度 220 °C、反应时间 10 h 条件下, 生物柴油的产率为 90.3%, 催化剂连续使用 5 次后, 生物柴油产率仍在 83.0% 以上。

华中农业大学^[13]研制了 $S_2O_8^{2-}/TiO_2$ 、 $S_2O_8^{2-}/TiO_2-ZrO_2$ 、 SO_4^{2-}/TiO_2-ZrO_2 、 $SO_4^{2-}/Al_2O_3-ZrO_2$ 固体酸催化剂, 表明催化剂 SO_4^{2-}/TiO_2-ZrO_2 具有较高催化活性, 在反应温度为 150 °C、醇油摩尔比 12:1、催化剂用量 5.0%、反应时间 6 h 条件下, 乌柏籽油的酯化率超过 95.0%, 催化剂的重复使用性能良好。

上海师范大学^[14]采用沉淀法制得 $ZrO_2-SO_4^{2-}$ 和 $K_4Zn_4[Fe(CN)_6]_3$ 2 种固体酸催化剂, 发现在催化高酸值麻疯树油时, $ZrO_2-SO_4^{2-}$ 容易失活, 而以 $K_4Zn_4[Fe(CN)_6]_3$ 催化效果较好, 在连续使用 5 次后, 甲酯收率仍达 90.0% 以上。

清华大学^[15]通过硫酸改性氧化钛、氧化锆, 并经高温煅烧得到了固体超强酸催化剂 $TiO_2-SO_4^{2-}$ 、 $ZrO_2-SO_4^{2-}$ 。从而表明, $TiO_2-SO_4^{2-}$ 和 $ZrO_2-SO_4^{2-}$ 与改性前的氧化物相比具有较高的酯交换反应活性, 在 230 °C、醇油摩尔比 12:1、催化剂用量为棉籽油 2 wt.% 的条件下, 反应 8 h 后甲酯的收率达到 90.0% 以上, 可以重复使用 5 次以上。

江苏工业学院^[16]研制了一种改性的 SO_4^{2-}/TiO_2 黏土固体酸催化剂, 用于工业精制脂肪酸和甘油水等酸化油原料制取生物柴油。结果发现, 改性的 SO_4^{2-}/TiO_2 黏土固体酸催化剂改变了 SO_4^{2-}/TiO_2 黏土催化剂的酸性分布, 酸性增强, 在反应温度 70 °C、醇油质量比 0.43:1、催化剂用量为 5.0%、反应时间 6~8 h 情况下, 催化剂可以重复使用 20 次, 催化效果基本不变。

大连理工大学与齐齐哈尔大学^[17]合作研制了 $Ce(SO_4)_2/SBA-15$ 催化剂, 醇油摩尔比为 15:1、催化剂用量为棕榈酸质量的 5.0%、反应时间 8 h 条件下, 酯化率大于 92.0%。

2 固体碱催化剂研究现状

国内外以钙盐、钾盐、镁盐或碱性氧化物为前驱体, 以 Al_2O_3 、MCM-41 分子筛等为载体进行了固体碱催化剂的研究, 并对大豆油、菜籽油等植物油的酯交换反应进行了催化应用, 得到了较高的酯交换率。

2.1 国外研究现状 日本^[18]以活性氧化钙为固体碱催化剂催化大豆油与甲醇酯交换反应, 发现氧化钙易与副产物甘油粘附, 回收的催化剂主要成分为甘油氧化钙, 催化剂的重复使用性能较差。

英国约克大学和谢尔非德大学^[19]以水滑石为原料, 采用共沉淀法制备了一系列镁铝复合氧化物 $[Mg_{(1-x)}Al_x(OH)_2]^{x+}(CO_3)_{x/n}^{2-}$ ($x=0.25\sim0.55$), 发现随着镁含量增加, 碱性随之增加, 其中 $Mg_{2.93}Al$ 催化活性最高, 酯交换率达到 74.8%。

巴西^[20]研究了氧化镁、氧化锌以及由水滑石衍生而来的镁铝复合氧化物碱强度对酯交换反应的影响, 发现催化效

果取决于其化学成分。氧化镁以及镁铝复合氧化物都有足够的碱性位来吸引甲醇羟基中的质子 ($pka=16.7$), 在 130 °C 条件下氧化镁以及镁铝复合氧化物催化酯交换反应的转化率都高于 60.0%。

2.2 国内研究现状 华中农业大学^[21]研制了 K_2O/Al_2O_3 纳米固体催化剂, 并用于菜籽油的酯交换反应。在 KNO_3 负载量为 70 wt.%、焙烧温度 600 °C、焙烧时间 3 h、在催化剂用量 3 wt.%、醇油摩尔比 12:1、反应温度 70 °C、反应时间 3 h 条件下, 酯交换率可达 94%。河南工业大学^[22]研制了 K_2O/Al_2O_3 固体碱催化剂并用于大豆油的酯交换反应, 表明当负载量为 35 wt.%、焙烧温度为 500 °C、醇油摩尔比为 15:1、催化剂用量 2.5%、反应时间 8 h 时, 生物柴油转化率达 96.0%。天津理工大学^[23]以 MCM-41 介孔分子筛为载体, 以硝酸钠为前驱体制得固体碱催化剂 $Na_2O/MCM-41$, 并将其用于催化废油脂的酯交换反应中, 在 Na_2O 添加量为 8%、醇油比为 16:1、催化剂用量为 3.0%、反应温度 130 °C、反应时间为 2 h, 转换率达到 89.8%。

天津大学与河南工业大学^[24]合作研制了以镁铝复合氧化物焙烧得到的水滑石固体碱催化剂, 在醇油比 15:1、反应时间 4 h、催化剂用量为 7.5 wt.% 下, 转换率达 67.0%。南京理工大学^[25]采用浸渍法制备了 CaO/MgO 催化剂, 发现在菜籽油酯交换反应过程中, 催化剂用量 3 wt.%、醇油比 6:1、反应温度 70 °C、反应时间 4 h、生物柴油转化率高达 98.1%。

清华大学^[26]利用甲醇钙催化大豆油和甲醇的酯交换反应, 在反应 2 h 的情况下, 生物柴油转换率高达 98.0%, 该催化剂可以重复使用 20 次以上。

3 固体催化剂存在的问题与研究趋势

固体催化剂具有易分离、可重复利用、对设备无腐蚀、对环境无污染等优点。目前研制的固体酸催化剂可同时催化酯化和酯交换反应, 对原料要求不高; 但催化剂制备工艺复杂、酯交换反应要求温度较高、反应时间较长。与固体酸相比, 固体碱催化剂制备工艺相对简单, 酯交换反应条件相对温和, 但对原料油要求苛刻, 易吸收原料油中的 H_2O 、 CO_2 中毒, 反应后活性组分易流失, 催化剂重复使用性能较差^[27]。

目前国内外对固体催化剂的研究主要集中在催化剂的制备工艺、催化酯交换反应的工艺条件的研究上, 缺乏对催化剂稳定性和使用寿命的研究。笔者以为, 今后固体催化剂的研究可以在以下方面展开: ①研究合适的载体, 以增大催化剂的比表面、提高孔径分布, 增强催化剂的吸附能力, 提高其催化性能。但应同时考虑到, 若采用较细粒径的载体, 可能会造成催化剂分离困难, 失去固体催化剂易分离的优势, 因此在提高比表面积、增加反应活性位密度的同时, 应通过负载磁性基质、磁性分离的反应方式, 减少催化剂的流失, 提高催化剂的分离性能。②研制具有疏水性表面的固体催化剂。这种催化剂可优先吸附疏水性油分子, 避免极性副产物甘油和水的吸附造成催化剂的失活, 同时使催化剂易于从反应物中分离, 有利于催化剂的重复利用。③对催化剂的重复使用性能、使用寿命进行研究。催化剂的重复使用性能、使用寿命决定着催化剂的使用成本, 是催化剂能否进行工业化生产的关键性因素, 目前关于这方面的研究还很欠缺。④进

行固体催化剂连续催化酯交换反应工艺条件和设备的研究。连续生产是降低生产成本,提高生物柴油市场竞争力的一种有效方式,目前国内外利用固体催化剂连续制取生物柴油的工艺和设备的研究还很欠缺。⑤进行固体催化剂对环境的影响作用和废弃固体催化剂处理工艺的研究。研制固体催化剂的目的是降低环境污染、简化生物柴油后提取工艺。固体催化剂能否满足对环境友好的目的,以及废弃固体催化剂的处理措施目前还未有研究,而这些研究将是固体催化剂研究领域不可缺少的内容。

参考文献

- [1] 杨颖. 生物柴油制备方法研究进展[J]. 粮油食品科技, 2007, 15(5): 35-37.
- [2] 陈颖, 孙雪, 李金莲, 等. 固体超强酸催化制备生物柴油研究进展[J]. 化工进展, 2009, 28(3): 383-389.
- [3] 廖伟英, 蔡建国, 王世文. 制备生物柴油固体催化剂及过程强化研究进展[J]. 化工生产与技术, 2008, 15(2): 26-30.
- [4] 吴志鹏, 周玉杰, 张建安, 等. 固体酸催化制备生物柴油研究进展[J]. 现代化工, 2008, 28(2): 126-129.
- [5] SATODHI FURUTA, HIROMI MATSUHASHI, KAZUSHI ARATA. Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure[J]. Catalysis Communications, 2004(5): 721-723.
- [6] DORA E LOPEZ JAMES G, GOODWIN J R, DAVID A BRUCE, et al. Esterification and transesterification using modified zirconia catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2008, 339: 76-83.
- [7] NI J, MEUNIER F C. Esterification of free fatty acids in sun flower oil over solid acid catalysts using batch and fixed bed-reactors[J]. Applied Catalysis A: General, 2007, 333: 122-130.
- [8] SANDRO L BARBOSA MIGUEL J, DSBDOUB, GABRIELA RHURTADO et al. Solvent free esterification reactions using Lewis acids in solid phase catalysis[J]. Applied Catalysis A: General, 2006, 313: 146-150.
- [9] JATURONG JITPUTTI, BOONYARACH KITTYANAN, PRAMOCH RANG-SUNVIGIT, et al. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts[J]. Chemical Engineering Journal, 2006, 116: 61-66.
- [10] QING SHU, BOLUN YANG, HONG YUAN, et al. Synthesis of biodiesel from soybean oil and methanol catalyzed by zeolite beta modified with La^{3+} [J]. Catalysis Communications, 2007, 8(12): 2159-2165.
- [11] 赵淑战. 生产生物柴油的新型固体酸催化剂首次工业化应用[J]. 国

内外石油化工快报, 2008, 38(3): 15-16.

- [12] 王仰东, 刘国文. 废油脂制备生物柴油新型固体酸催化剂研究[J]. 现代化工, 2007, 27(11): 54-74.
- [13] 文利柏, 谭文广, 王运, 等. 固体酸催化催化乌柏籽油制备生物柴油[J]. 中国油脂, 2008, 33(6): 44-47.
- [14] 孙晋峰, 任天瑞, 薛思佳. 固体酸催化麻疯树油酯交换制备生物柴油[J]. 过程工程学报, 2008, 8(6): 1167-1172.
- [15] 陈和, 王金福. 固体酸催化棉籽油酯交换制备生物柴油[J]. 过程工程学报, 2006, 6(4): 571-575.
- [16] 张海荣, 邬国英, 林西平. 固体酸催化酯化酸化油合成生物柴油的研究[J]. 石油与天然气化工, 2007, 36(2): 411-711.
- [17] 田志茗, 邓启刚, 赵德丰. Ce 改性 SBA-15 分子筛催化合成棕榈酸甲酯[J]. 石油化工, 2007, 36(8): 763-767.
- [18] MASATO KOZU, TAKEKAZU KASUNO, MASAHIKO TAJIKA, et al. Active phase of calcium oxide used as solid base catalyst for transesterification of soybean oil with refluxing methanol[J]. Applied Catalysis A: General, 2008, 334: 357-365.
- [19] DAVID G CZNTRELL, LISA J GILLIE, ADAM F LEE, et al. Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis[J]. Applied Catalysis A: General, 2005, 287: 183-190.
- [20] WALLACE MAGALHA ES ANTUNES, CLAUDIA DE OLIVEIRA VELOSO, CRISTIANE ASSUMPÇ? A O HENRIQUES. Transesterification of soybean oil with methanol catalyzed by basic solids[J]. Catalysis Today, 2008 (133/135): 548-554.
- [21] HAN H Y, GUAN Y P. A novel method for preparation of biodiesel by transesterification of rapeseed oil using $K_2O/\gamma-Al_2O_3$ nano-solid-base catalyst[C]. The 12th International Rapeseed Congress V, Sustainable Development in Cruciferous Oilseed Crops Production, 2007: 318-321.
- [22] XIE W L, LI H T. Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006, 255: 1-9.
- [23] 许慎敏, 陈慧, 梁宝臣. $Na_2O/MCM-41$ 固体碱催化的废油脂酯交换反应研究[J]. 天津理工大学学报, 2008, 24(2): 43-45.
- [24] XIE W L, PENG H, CHEN LG. Calcined Mg-Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006, 246: 24-32.
- [25] 郭登峰, 李为民, 潘剑波, 等. 钙镁负载型固体碱催化剂制备生物柴油[J]. 应用化学, 2007, 24(10): 1149-1152.
- [26] LIU X J, HE H Y, WANG Y J, et al. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst[J]. 2008, 87: 216-221.
- [27] 宋华民, 徐桂转, 张百良. 固体碱催化剂制备生物柴油的研究进展[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(5): 2005-2007.

(上接第 13440 页)

的微量定量检测方法。研究采用薄层层析色谱法进行适时监测,通过对结晶的 TLC、GC 鉴定分析,确定所得物质为苦马豆素粗品。

参考文献

- [1] COLEGATE S M, DORLING P R, HUXTABLE C R. A spectroscopic investigation of swainsonine: an α -mannosidase inhibitor isolated from Swainsona canescens[J]. Aust J Chem, 1979, 32: 2257-2264.