

固体酸催化棉籽油酯交换制备生物柴油

陈和, 王金福

(清华大学化工系, 北京 100084)

摘要: 生物柴油(脂肪酸甲酯)可以由棉籽油与甲醇在酸催化剂的作用下通过酯交换反应制得. 通过硫酸改性氧化钛、氧化锆, 并经过高温煅烧得到了相应的固体强酸催化剂 $\text{TiO}_2\text{-SO}_4^{2-}$, $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$, 并对催化剂活性进行了评价. 实验结果表明, $\text{TiO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ 和 $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ 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 及催化剂用量为棉籽油 2% (ω) 的条件下, 反应 8 h 后甲酯的收率达到 90% 以上. 与固体碱催化剂相比, 固体酸催化剂对原料的酸度有更强的适应性. 红外吡啶吸附光谱表明, $\text{TiO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ 与 $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ 具有较强的 L 酸和 B 酸中心.

关键词: 固体酸; 生物柴油; 酯交换; 脂肪酸甲酯

中图分类号: TQ645.8

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2006)04-0571-05

1 前言

近年来, 世界石油资源的日趋枯竭和石油燃烧造成的空气污染促使人们寻找新的替代能源. 由动、植物油脂通过与甲醇酯交换反应而生成的脂肪酸甲酯(生物柴油), 作为潜在的柴油能源替代品, 近年来受到越来越多的重视. 与普通柴油相比, 生物柴油具有许多优点^[1]: 可生物降解, 可再生, 尾气排放中的有毒气体(SO_x 等)大为降低等. 目前, 世界各国都在积极进行生物柴油的生产和研究, 欧盟、美国及日本等发达国家利用转基因油料培养技术的优势, 已经建有工厂进行商业化生产, 并在立法和税收上予以保护.

我国生物柴油的开发和研究尚处于起步阶段, 随着我国经济的高速增长及世界范围的能源短缺, 以及人们对环境保护的日益重视, 开发和研究生物柴油这一绿色环保型燃料, 以替代不断枯竭的石油能源已迫在眉睫. 我国幅员辽阔, 多种植物油如大豆油、菜籽油及棉籽油产量丰富, 这使将植物油用于生物柴油的制备有充足的原料保障.

动、植物油脂的主要成分为甘油三脂肪酸酯, 完全的酯交换反应为分三步进行的连串可逆反应:



传统反应工艺中采用的是均相催化剂强酸(硫酸)或强碱(KOH 等)^[2,3]. 在强碱的催化作用下, 甘油三酯甚至

在常温下就能与甲醇迅速反应得到较高收率的脂肪酸甲酯与甘油. 强酸的催化活性低于强碱, 但在 100~150 °C 下经过数小时反应后也能得到近乎 100% 收率的甲酯. 然而均相催化在反应结束后对催化剂的后续处理存在技术上的困难并增加了生产成本.

非均相催化避免了催化剂的后续处理问题, 催化剂可循环使用, 于近几年受到一些研究者^[4,5]的关注. 目前大多数研究者所考察的催化剂都是固体碱催化剂, 还没有固体酸催化剂方面的报道. 与固体碱催化剂相比, 固体酸的催化活性偏低, 但通常固体酸催化剂稳定性较高, 而且能适用于酸度较高的原料油而不会造成催化剂的失活. 因此本工作主要研究固体酸(TiO_2 , ZrO_2 及经过硫酸改性的强酸 $\text{TiO}_2\text{-SO}_4^{2-}$, $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$)催化棉籽油酯交换反应的工艺过程.

2 实验

2.1 催化剂的制备

$\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$: 将 33.2 g $\text{ZrClO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 溶于 200 mL 蒸馏水中, 在快速搅拌下加入 120 mL 2:1 的氨水溶液, 得到 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 沉淀. 陈化 24 h 后, 反复洗涤以除去 Cl^- , 将所得沉淀干燥, 然后分别用 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 溶液以 10 mL/g 的比例浸渍 24 h, 再经过滤除去浸渍液, 在 823 K 焙烧 3 h, 得到 $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ 催化剂.

$\text{TiO}_2\text{-SO}_4^{2-}$: 取 20 g TiCl_4 置于 500 mL 烧杯中, 用 14% (ω) 的氨水水解得到 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 其余制备方法与 $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ 类似.

ZrO_2 和 TiO_2 可直接由沉淀 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 与 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 在 773 K 下煅烧得到.

收稿日期: 2005-08-22, 修回日期: 2005-10-27

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)资助项目(编号: 2004CB719706)

作者简介: 陈和(1978-), 男, 江西省德兴市人, 博士研究生, 化学工程与工艺专业; 王金福, 通讯联系人, E-mail: wangjf@flotu.org.

2.2 催化剂的表征

催化剂的结构采用日本理学 D/max-5A 型 XRD 衍射仪分析. 操作条件: Cu $K\alpha$ 辐射源, 50 kV, 30 mA, 扫描速率 0.2°/min.

BET 比表面积测量: 采用 NOVA-4000 型吸附仪.

吡啶吸附 IR 光谱: 采用 BIORAD 公司的 FTS3000 红外仪进行测定; 催化剂先加热至 450 °C, 抽真空 1 h 至压力 $<10^{-3}$ Pa, 冷至室温, 悬挂于吡啶气氛中 15 min, 充分吸附后进行脱附实验, 脱附温度分别为 250 和 450 °C, 时间 15 min.

2.3 棉籽油的酯交换反应过程

实验原料为鲁北产棉籽油和分析纯甲醇. 实验装置为 250 mL 高压反应釜(威海自控反应釜有限公司). 将一定摩尔比的甲醇和棉籽油加入反应釜中, 升温至反应温度, 加入催化剂, 开始搅拌, 反应数小时后将反应产物冷却, 过滤, 静置分层, 油相主要成分为脂肪酸甲酯和未反应完全的甘油酯, 水相为甲醇和甘油.

2.4 分析方法

用液相色谱(岛津 10A)分析反应物甘油三酯

(Triglycerides, TG)、中间产物甘油双酯(Diglycerides, DG)、甘油单酯(Monoglycerides, MG)及产物脂肪酸甲酯(E). ODS2 柱(250 mm \times 4.6 mm), 柱温 40 °C. 流动相为丙酮/乙腈=1:1(ϕ), 流量 1 mL/min. 采用外标法定量, 色谱级标样甘油三油酸脂、甘油双油酸脂、甘油单油酸脂、油酸甲酯以及棕榈酸甲酯等购自 Acros 公司.

3 结果与讨论

3.1 催化剂的结构和性质

由图 1(a)中 ZrO_2 与 $ZrO_2-SO_4^{2-}$ 的 X 射线衍射图谱对比可以看出, 与 ZrO_2 相比, $ZrO_2-SO_4^{2-}$ 晶相中单斜晶 ($\theta \approx 28^\circ$) 含量降低, 主要为四方相 ($\theta \approx 30^\circ$). 一般认为相对于四方 $ZrO_2-SO_4^{2-}$, 单斜 $ZrO_2-SO_4^{2-}$ 作为强酸催化剂表现出更强的催化活性^[6]. 而由图 1(b)可以看出, 硫酸化的 TiO_2 并没有改变 TiO_2 的晶相, 但硫酸的引入抑制煅烧过程中 TiO_2 微晶的烧结, 于是降低了 $TiO_2-SO_4^{2-}$ 的结晶度, 减小了 TiO_2 的结晶尺寸^[7].

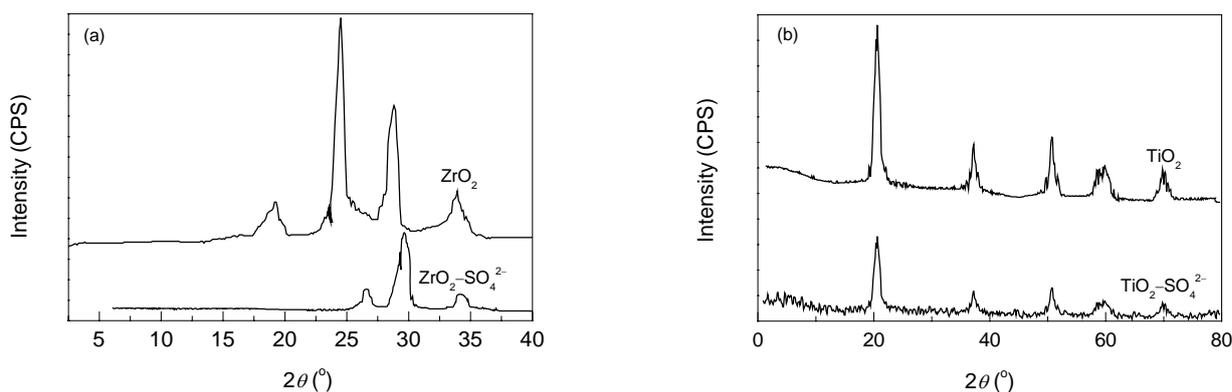


图1 ZrO_2 和 $ZrO_2-SO_4^{2-}$ 与 TiO_2 和 $TiO_2-SO_4^{2-}$ 的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of ZrO_2 , $ZrO_2-SO_4^{2-}$ and TiO_2 , $TiO_2-SO_4^{2-}$

通常 TiO_2 与 ZrO_2 既可以用作弱酸也可用作弱碱催化剂, 但经过硫酸改性后的 TiO_2 与 ZrO_2 会表现出强酸性^[8]. 图 2 为不同温度下 ZrO_2 , $ZrO_2-SO_4^{2-}$ 与 TiO_2 , $TiO_2-SO_4^{2-}$ 的吡啶吸附红外光谱图. 由图可以看出, TiO_2 与 ZrO_2 本身只具有一定强度的 L 酸 (1446 cm^{-1} 附近), 而 $ZrO_2-SO_4^{2-}$ 与 $TiO_2-SO_4^{2-}$ 则既有较强的 L 酸 (1446 及 1640 cm^{-1} 附近), 也有较强的 B 酸 (1541 cm^{-1} 附近), 在较低温度 ($250\text{ }^\circ\text{C}$) 下催化剂 $ZrO_2-SO_4^{2-}$ 与 $TiO_2-SO_4^{2-}$ 都表现出较强的 L 酸及 B 酸峰, 而当温度升至 $450\text{ }^\circ\text{C}$, 催化剂的红外光谱图仍然表现出一定强度的 L 酸及 B 酸峰.

相比较而言, $TiO_2-SO_4^{2-}$ 的酸性更强. 甲醇与植物油的酯交换反应温度一般低于 $250\text{ }^\circ\text{C}$, 在此温度下 $ZrO_2-SO_4^{2-}$ 与 $TiO_2-SO_4^{2-}$ 都具有较强的酸性.

表 1 是固体酸催化剂的 BET 比表面积, 可以看出, 经过硫酸改性的 TiO_2 与 ZrO_2 的比表面积显著增加, 结合 XRD 及红外图谱可知, 硫酸的引入不仅抑制了 TiO_2 与 ZrO_2 结晶的烧结, 还在催化剂的表面形成了新的 B 酸中心, 提高了催化剂作为酸催化剂的活性, 从而增大了催化剂的比表面积.

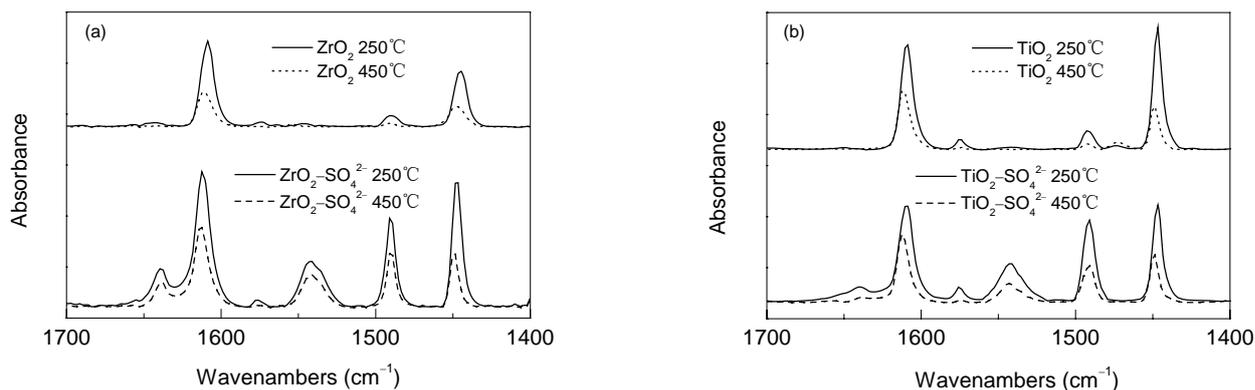


图 2 ZrO₂ 和 ZrO₂-SO₄²⁻ 与 TiO₂ 和 TiO₂-SO₄²⁻ 的吡啶吸附红外图谱
Fig.2 FT-IR spectra of ZrO₂, ZrO₂-SO₄²⁻ and TiO₂, TiO₂-SO₄²⁻ catalysts

表 1 催化剂的 BET 比表面积

Table 1 BET specific surface areas of catalysts	
Catalyst	BET specific surface area (m ² /g)
ZrO ₂	41.2
ZrO ₂ -SO ₄ ²⁻	91.5
TiO ₂	61
TiO ₂ -SO ₄ ²⁻	99.2

3.2 固体酸催化活性的比较

图 3 反映了甘油三酯(TG)转化率与产物甲酯(ME)收率随时间的变化情况. 反应条件均为甲醇/油=12:1, 温度 230 °C, 催化剂用量为棉籽油 2%(ω , 下同). 由于 TiO₂ 及 ZrO₂ 催化剂表面只具有 L 酸中心, 酸性较弱, 导致催化活性不高, 反应经 10 h 后 TG 的转化率及甲酯的收率均较低, 反应产物中存在相当部分的中间产物甘

油双酯(DG)和单酯(MG); 而由于 TiO₂-SO₄²⁻ 和 ZrO₂-SO₄²⁻ 催化剂表面具有较强的 B 酸中心, 其催化酯交换反应的活性大为提高, 反应 8 h 后 TG 的转化率高于 95%, ME 的收率在 90% 以上.

3.3 工艺条件的影响

反应温度对酯交换反应速率的影响较大, 具体实验结果见表 2. 酸强度较高的催化剂 TiO₂-SO₄²⁻ 在较低温度(200 °C)下 TG 转化率仍然高于 95%, 也能得到 86.5% 的 ME 收率. 对于 ZrO₂-SO₄²⁻ 催化剂, 随着温度的降低, TG 转化率降低, 中间产物 DG, MG 含量增加, 甲酯 ME 的收率有较大下降(200 °C 下低于 80%).

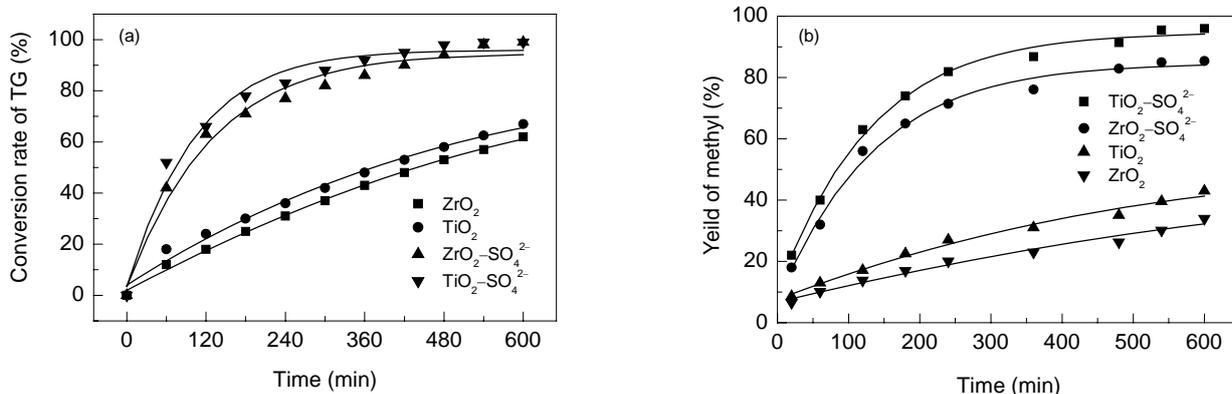


图 3 甘油三酯转化率和甲酯收率随时间的变化关系
Fig.3 Conversion rate of triglycerides and methyl ester yield versus reaction time for solid acids

表 2 温度对酯交换产物分布的影响

Table 2 Effect of temperature on production of transesterification								
Temperature (°C)	Production with catalyst TiO ₂ -SO ₄ ²⁻ (% ω)				Production with catalyst ZrO ₂ -SO ₄ ²⁻ (% ω)			
	TG	DG	MG	ME	TG	DG	MG	ME
200	4.7	4.8	4	86.5	9.5	10.1	8.4	72
210	3.2	3.7	3.1	90	7.8	8.4	7.3	76.5
220	2.3	2.5	2	93.2	6.2	6.6	6	81.2
230	1	1.8	1.2	96	5.1	5.5	5	85.4

理论上所需的原料醇油摩尔比为 3:1, 但由于酯交换反应是可逆反应, 需要提高醇油摩尔比来获得较高的甲酯收率. 由图 4 可以看出, 当醇油摩尔比较小时, 提高摩尔比对甲酯收率有较大影响, 但当高于一定值(12:1)后, 其对反应的影响有限.

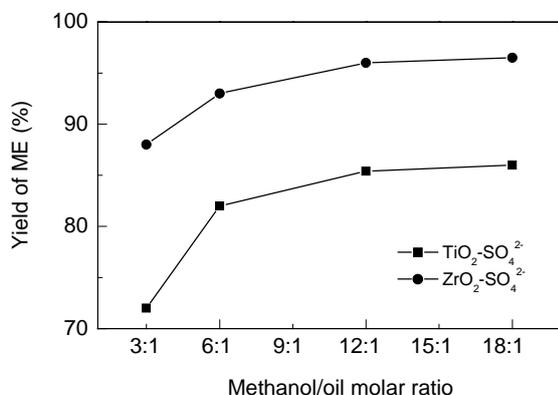


图 4 醇油摩尔比对甲酯收率的影响

Fig.4 Effect of methanol/oil ratio on ME yield

3.4 原料油含酸量对反应的影响

一般在使用固体碱催化剂时都要对原料进行预处理, 以除去其中的脂肪酸, 使其含量低于 1%^[9], 否则会造成催化剂的失活. 由于油酸是植物油中主要的脂肪酸之一, 所以实验选择向原料中添加油酸含量的方式来考察脂肪酸含量对反应的影响. 由图 5 可以看出, 随着脂肪酸含量的增加, 甲酯的收率会有所降低, 这是因为脂肪酸会与甘油发生酯化反应生成中间产物, 使逆反应加强, 导致反应速度减慢. 但经过数小时(10 h)反应后甲酯收率仍然能维持在较高水平, 与固体碱相比, 固体酸能适用于一些酸值较高的原料油.

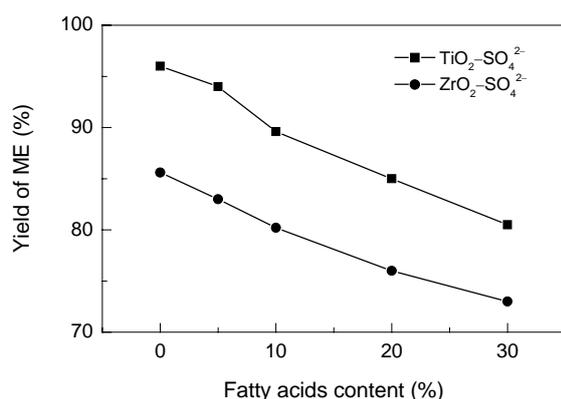


图 5 脂肪酸含量对甲酯收率的影响

Fig.5 Effect of the content of fatty acids on ME yield

3.5 催化剂的稳定性

将催化剂回收后进行重复性实验, 结果见图 6. 由图可以看出, 无论是 $\text{TiO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ 还是 $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ 催化剂

都具有非常好的稳定性, 在使用 5 次以后, 三酯的转化率和甲酯的收率变化不大. 实验结果表明, $\text{TiO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ 和 $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ 都是适于长期使用的稳定的催化剂.

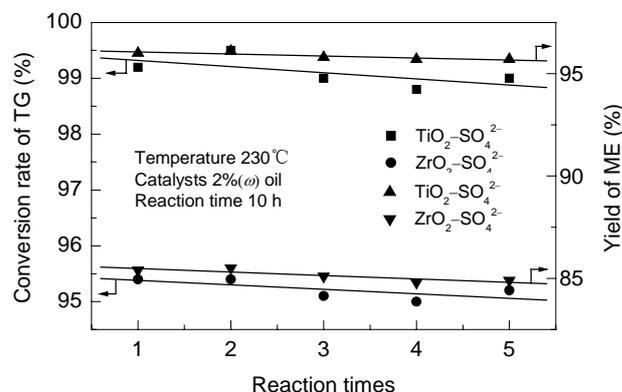


图 6 催化剂的稳定性

Fig.6 Stability of solid bases as catalysts

3.6 固体酸的催化活性

通常用于酯交换反应的非均相催化剂都为固体碱催化剂^[4,5], 与固体酸催化剂相比, 固体碱的催化活性相对较高, 反应速度快. 但是固体碱催化剂要求原料油的酸值及水含量都处于较低水平, 否则会造成碱催化剂迅速失活. 而固体酸催化剂可以适用于具有较高脂肪酸及水含量的原料油. 但是普通的固体酸催化剂如 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 及 ZrO_2 等由于表面只有 L 酸中心, 酸性较弱, 对于酯交换反应的活性偏低. 而 TiO_2 及 ZrO_2 经过硫酸改性后, 催化剂表面结合 SO_4^{2-} 产生了新的 B 酸中心, 使催化剂的活性大为增加, 酯交换反应的催化活性主要取决于催化剂 B 酸的强弱.

4 结论

(1) 在固体酸催化甲醇与棉籽油进行酯交换反应过程中, B 酸中心及其强度对催化活性有着重要的影响.

(2) 以 $\text{TiO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ 为催化剂, 在温度 230℃、醇油摩尔比 12:1、催化剂用量为棉籽油 2% (ω) 的反应条件下, 经过 8 h 反应甲酯的收率可达 90% 以上, 而同样条件下使用 $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ 催化剂也能得到收率 80% 以上的甲酯.

(3) 固体酸催化剂可以适用于酸值较高的原料油, 且具有良好的稳定性.

参考文献:

- [1] Anjana S, Ram P. Triglycerides-based Diesel Fuels [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2000, 4(2): 111-133.
- [2] 盛梅, 郭国英, 徐鹤, 等. 生物柴油的制备 [J]. 高校化学工程学报, 2004, 18(2): 231-236.
- [3] Dragan N, Rupert P, Manfred W, et al. Preparation of Rapeseed Oil Ester of Lower Aliphatic Alcohols [J]. JAOCS, 2000, 77(3): 275-279.

- [4] Petersonm G R, Scarrah W P. Rapeseed Oil Transesterification by Heterogeneous Catalysis [J]. JAOCS, 1984, 61(10): 1593–1597.
- [5] Galen J, Mohanprasad A, Eric J, et al. Transesterification of Soybean Oil with Zeolite and Metal Catalysts [J]. Appl. Catal. A: General, 2004, 257(2): 213–223.
- [6] Morterra C, Cerrato G, Pinna F, et al. Crystal Phase, Spectra Features, and Catalytic Activity of Sulfate-doped Zirconia Systems [J]. J. Catal., 1995, 157: 109–123.
- [7] Ajay K, Sethuraman R, Sai P, et al. Synthesis and Characterization of Sulfated Titania Solid Acid Catalysts [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1998, 37: 3869–3878.
- [8] Kozo T, Makoto M, Yoshio O, et al. New Solid Acids and Bases [M]. Amsterdam: Elsevier, 1989. 199–206.
- [9] Ma F, Clements L, Hanna M. The Effects of Catalysts, Free Fatty Acids and Water on Transesterification of Beef Tallow [J]. Trans. ASAE, 1998, 41(4): 1261–1264.

Biodiesel Preparation from Transesterification of Cotton Seed Oil by Solid Acids Catalysis

CHEN He, WANG Jin-fu

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

Abstract: Methyl esters (biodiesel) were produced by transesterification of cottonseed oil with methanol in the presence of solid acids as heterogeneous catalyst. The solid acids were prepared by mounting H_2SO_4 on $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Zr}(\text{OH})_4$, respectively, followed by calcining at 823 K. $\text{TiO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ and $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ were employed as catalyst for transesterification with high activity. The yield of methyl esters reached over 90% under the conditions of 230 °C, methanol/oil mole ratio of 12:1, reaction time 8 h and catalyst dosage (catalyst/oil) of 2%. The solid acid catalysts have more adaptability than the solid bases catalysts when the oil has high acidity. Spectral analysis of absorbing pyridine IR of the samples showed that there were Lewis and Bronsted acid centers on the catalysts.

Key words: biodiesel; methyl esters; transesterification; solid acids