

固体酸催化麻疯树油酯交换制备生物柴油

孙晋峰, 任天瑞, 薛思佳

(上海师范大学生命与环境科学学院, 上海 200234)

摘要: 采用固体酸催化酯交换方法, 研究了由麻疯树油制备脂肪酸甲酯(生物柴油)过程中催化剂类型及工艺条件对生物柴油产率和产品组成的影响. 采用沉淀法制得两种固体酸催化剂 $ZrO_2-SO_4^{2-}$ 和 $K_4Zn_4[Fe(CN)_6]_3$, 利用 XRD, FT-IR, BET 和元素分析仪表征了固体酸结构和性质. 以麻疯树油为原料, 分别比较了原料油的酸值及反应温度对 2 种催化剂的影响, 利用气相色谱-质谱联用分析仪分析了产物的组成. 结果表明, $ZrO_2-SO_4^{2-}$ 和 $K_4Zn_4[Fe(CN)_6]_3$ 催化高酸值麻疯树油时, $ZrO_2-SO_4^{2-}$ 容易失活, 甲酯收率降为 84%; 以 Fe-Zn 为催化剂, 甲酯收率达到 93%, 使用 5 次后甲酯收率仍达 90%.

关键词: 生物柴油; 固体酸; 麻疯树油; 酯交换

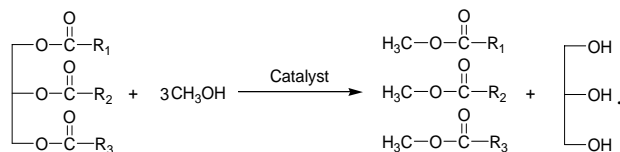
中图分类号: TQ645.8

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2008)06-1167-06

1 前言

石油资源日趋枯竭, 生物能源越来越受到关注. 生物柴油是指以油料植物(脂肪酸甘油酯)为原料与甲醇反应生成脂肪酸甲酯(生物柴油)和甘油, 反应式如下:



生物柴油是一种可再生能源, 具有安全、燃烧充分等优点^[1], 其制备方法可以分为碱催化法和酸催化法. 国内外已经报道了棉籽油^[2]、大豆油^[3]、棕榈树油^[4]、麻疯树油^[5]等植物油以 KOH 为催化剂制备生物柴油, 其反应速度快, 产率高. Freedman 等^[6]报道以浓 H_2SO_4 为催化剂, 原料油转化率达 95% 以上. 但采用 NaOH 或 KOH、固体碱、浓硫酸在制备生物柴油过程中都存在下述缺点: (1) 采用液体碱作为催化剂, 原料油和甲醇必须严格脱水, 否则易发生皂化反应, 形成乳状物; (2) 原料油中的游离酸会损害固体碱性催化剂的活性; (3) 液体酸催化剂虽然对原料油的水分和游离酸含量没有特殊要求, 但反应速度慢, 对设备具有腐蚀性; (4) 采用液体酸或碱作为催化剂, 在后处理过程中会产生大量污水, 造成严重的环境污染.

固体酸催化工艺过程绿色环保, 产品易分离, 开发新的固体酸催化剂及其应用工艺成为当前生物柴油研究领域的热点. ZrO_2 是一种国内外研究较多的固体酸催化剂. 陈和等^[7]采用 $ZrO_2-SO_4^{2-}$ 催化棉籽油酯交换制备

生物柴油, 反应 8 h 后甲酯的收率达到 95% 以上, Furuta 等^[8]与 Sunita 等^[9]分别以 WO_3/ZrO_2 为催化剂, 催化大豆油等植物油酯交换制备生物柴油, 获得了较高的收率. Sreeprasanth 等^[10]报道以 Fe-Zn 双金属催化剂催化植物油酯交换制备生物柴油, 催化活性较好. 但目前研究的众多固体酸还存在一些问题如植物油的酸值过高时会使得某些固体酸催化剂失活, 催化剂在酸性条件下稳定性也会下降^[7].

麻疯树是目前国际上制备生物柴油的重要植物资源之一, 其种子含油量高, 广泛分布于我国云南、贵州、四川等地区, 资源丰富, 但麻疯树油含有大量的游离脂肪酸, 酸值也较高(KOH 5~14 mg/g)^[11]. Tiwari 等^[5]与 Hanny 等^[12]用碱催化法制备生物柴油, 首先用 98% 浓硫酸为催化剂, 催化甲醇和麻疯树油中的游离脂肪酸进行酯化, 减少油脂中游离脂肪酸的含量, 降低酸值, 再用 KOH 为催化剂制备生物柴油, 工艺复杂, 后处理过程中会产生大量废水. 固体酸催化剂工艺简单, 清洁环保, 但直接使用易造成催化剂失活. 本研究以我国贵州地区的麻疯树油为原料油, 比较了 $ZrO_2-SO_4^{2-}$ 和 $K_4Zn_4[Fe(CN)_6]_3$ 两种固体酸催化剂对高酸值麻疯树油的催化能力及催化剂的稳定性, 优化了反应条件, 并分析了多种催化剂对产品组成的影响.

2 实验

2.1 试剂与仪器

麻疯树油(酸值 KOH 5.2 mg/g, GB/T5530-2005, 贵州大学提供). 嵌段共聚物 $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ (平均分子量

5800, 美国 Aldrich 公司), $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$, H_2SO_4 , $ZnCl_2$, CH_3OH 均为分析纯(中国医药集团上海化学试剂公司). 25 mL 高压反应釜(天津天分分析仪器厂), 美国 Agilent 公司 5975-6890 气质联用分析仪(GC-MS), 美国 Nicolet 公司 NEXUS470 红外光谱仪, 理学 D/max-2000 X 射线衍射仪, 高效液相色谱 WATERS410. 元素分析使用德国 Elementar Vario EL III 型元素分析仪.

2.2 催化剂制备

$ZrO_2-SO_4^{2-}$ 制备: 将 33.2 g $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 溶于 200 mL 蒸馏水中, 再缓慢滴加 120 mL 2:1 的氨水溶液, 得到 $Zr(OH)_2$ 沉淀. 陈化 24 h 后, 用去离子水反复洗涤除去 Cl^- , 将所得沉淀干燥, 用 1 mol/L 的 H_2SO_4 溶液以 10 mL/g 的比例浸渍 8 h, 再经过滤除去浸渍液, 在 873 K 焙烧 5 h, 得到 $ZrO_2-SO_4^{2-}$.

$K_4Zn_4[Fe(CN)_6]_3$ 制备: 将 0.01 mol $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ 溶解到 40 mL 二次蒸馏水中, 得溶液 1; 将 0.1 mol $ZnCl_2$ 溶于叔丁醇溶液中(18 mL 蒸馏水:20 mL 叔丁醇), 得溶液 2; 把 15 g $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ 溶于 2 mL 蒸馏水和 40 mL 叔丁醇组成的溶液中, 得溶液 3. 在 323 K 温度下把溶液 2 缓慢加入到溶液 1 中, 搅拌时间大于 1 h, 滴加过程中生成白色沉淀, 然后把溶液 3 加入到上述溶液中(约 5~10 min 滴完)再搅拌 1 h, 过滤, 用约 500 mL 二次蒸馏水洗涤, 并在 298 K 干燥, 在 453 K 焙烧 4 h, 得到灰色固体 Fe-Zn 双金属催化剂.

2.3 催化剂的表征

采用日本理学 D/max-2000 X 射线衍射仪, $Cu K\alpha$ 源, $\lambda=0.15406$ nm, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA.

吡啶吸附红外光谱分析采用红外光谱仪, 催化剂抽真空 1 h, 至压力 $<10^{-2}$ Pa, 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 443 和 573 K, 时间 15 min.

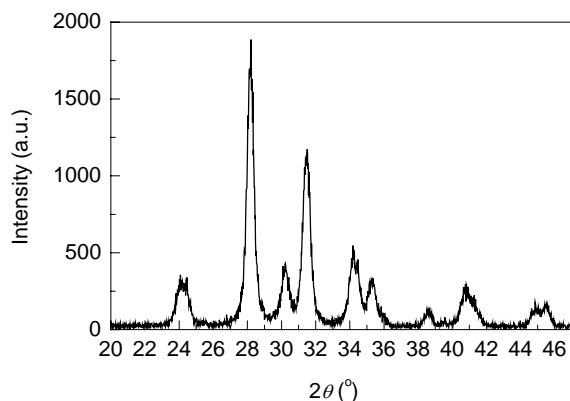


图1 $ZrO_2-SO_4^{2-}$ 的 XRD 图
Fig.1 XRD pattern of $ZrO_2-SO_4^{2-}$ catalyst

采用 NOVA-4000 型吸附仪测定催化剂 BET 比表面积.

2.4 酯交换反应过程

将一定摩尔比的甲醇和原油加入反应釜中, 加入催化剂, 开始搅拌, 升温至反应温度, 反应数小时后将反应产物冷却, 过滤, 静置分层, 上层主要成分为脂肪酸甲酯和未反应完全的甘油酯, 下层为甲醇和甘油.

2.5 产物定性与定量的分析方法

用 HPLC 测定反应体系中原油(甘油三酯, TG)的含量. 分析条件: WATERS410 示差检测器, Hypersil ODS2 柱(250 mm×4.6 mm), 柱温 35 °C, 流动相为丙酮/乙腈(1:1, 流量 1 mL/min). 采用外标法定量, 色谱级标样甘油三油酸脂购自中国医药集团上海化学试剂公司.

用 GC-MS 分析不同实验条件下反应体系中脂肪酸酯的组成和含量. 气相色谱条件: 色谱柱 Agilent 19091S-433(30 m×0.25 mm×0.25 μm), 升温程序 100~160 °C 15 °C/min, 160 °C 持续 2 min, 160~200 °C 2 °C/min, 200 °C 持续 2 min, 200~240 °C 15 °C/min, 240~280 °C 2 °C/min, 280 °C 持续 1 min, 载气为 He, 柱流量 1.3 mL/min, 进样口温度 300 °C, 进样量 0.8 mL, 分流比 30:1; 质谱条件: 电离源为 EI, 电子能量 70 eV, 柱温 100 °C, 离子源温度 200 °C. 使用面积归一化法测定各组分含量.

3 结果与讨论

3.1 催化剂的结构与性质

图1是 $ZrO_2-SO_4^{2-}$ 的 X 射线衍射图谱, 可以看出, 四方相($2\theta \approx 30^\circ$)含量较低, 主要为单斜晶($2\theta \approx 28^\circ$). 这是因为经过 873 K 高温煅烧后, $ZrO_2-SO_4^{2-}$ 的晶相由四方相向单斜晶转变^[13]. 一般认为 $ZrO_2-SO_4^{2-}$ 作为强酸催化剂, 单斜晶比四方晶表现出更强的催化活性^[14].

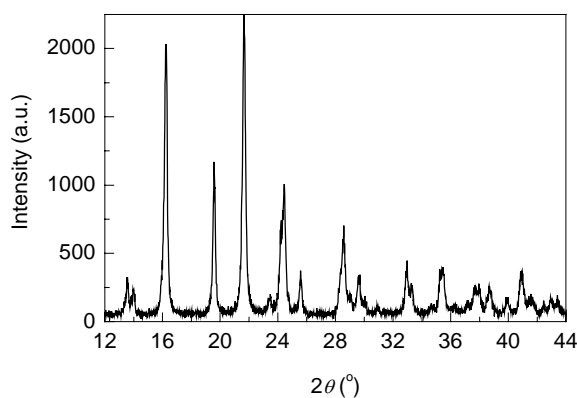


图2 Fe-Zn 的 XRD 图
Fig.2 XRD pattern of Fe-Zn catalyst

图 2 是 Fe-Zn 配合物的 X 射线衍射图谱, 可以看出 $K_4Fe(CN)_6$ 与 $ZnCl_2$ 反应完全^[15], 与粉末数据卡片 JCPDS-28-0855 对照, 证明是唯一产物 $K_4Zn_4[Fe(CN)_6]_3$, 不含其他任何杂质, 且结晶度较好。

图 3 为不同温度下 $ZrO_2-SO_4^{2-}$ 的吡啶吸附红外光谱图。温度 443 K 时, 催化剂 $ZrO_2-SO_4^{2-}$ 表现出较强的 L 酸峰(1445, 1490, 1610 cm^{-1})和 B 酸峰(1540 cm^{-1}), 当温度升高到 573 K 时, 催化剂的红外光谱图仍然表现较强的 L 酸峰, B 酸峰变得较弱。

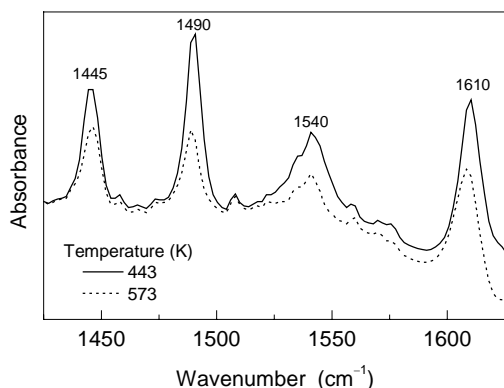


图 3 $ZrO_2-SO_4^{2-}$ 的吡啶吸附红外图谱
Fig.3 FT-IR spectra of $ZrO_2-SO_4^{2-}$ catalyst

图 4 为温度 443 K 时 $K_4Zn_4[Fe(CN)_6]_3$ 的吡啶吸附红外光谱图, 其表现出较强的 L 酸峰(1450, 1489, 1610 cm^{-1}), 但未检测到 B 酸峰(1540 cm^{-1}), 说明 $K_4Zn_4[Fe(CN)_6]_3$ 只具有较强的 L 酸。当温度升高到 573 K 时, 吡啶吸收峰完全消失。 $K_4Zn_4[Fe(CN)_6]_3$ 较合适的催化温度在 443 K 左右。酯交换反应中, L 酸起较大作用^[11], 在一定温度下, $ZrO_2-SO_4^{2-}$ 和 $K_4Zn_4[Fe(CN)_6]_3$ 都具有很强的催化活性, $ZrO_2-SO_4^{2-}$ 的热稳定性大于 $K_4Zn_4[Fe(CN)_6]_3$ 。

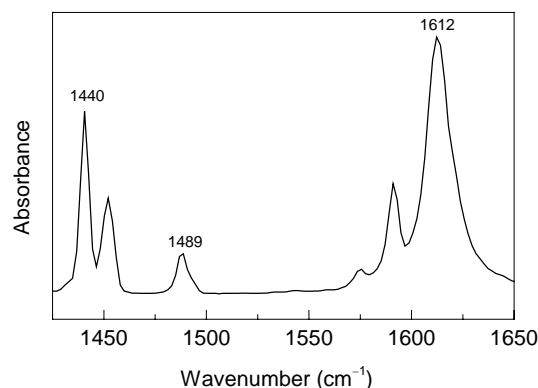


图 4 Fe-Zn 的吡啶吸附红外图谱
Fig.4 FT-IR spectrum of Fe-Zn catalyst

表 1 固体酸催化剂的元素分析和催化剂的 BET 比表面积

Table 1 Elemental analysis and BET specific surface areas of solid acid catalysts

Catalyst	Elemental content (% , ω)				S_{BET} (m^2/g)	Possible molecular formula
	C	H	N	S		
Fe-Zn	21.8 (23.4)	1.85 (0.89)	19.7 (19.3)	0	48.6	$K_4Zn_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot tert-BuOH$
$ZrO_2-SO_4^{2-}$	0	0	0	3.8	82.3	$ZrO_2 \cdot xSO_4^{2-}$

表 1 是固体酸催化剂的元素分析(括号中为理论计算值)和 BET 的比表面积。Fe-Zn 催化剂中含有少量的 H 元素, 可能含络合的叔丁醇, 但对催化反应基本无影响^[14]。经过硫酸改性的 ZrO_2 具有较大的比表面积。

3.2 工艺条件对反应产率的影响

3.2.1 两种催化剂对麻疯树油酯交换反应收率的影响

图 5 是 2 种催化剂催化麻疯树油合成脂肪酸甲酯时的温度与收率关系曲线, 表明反应温度对酯交换反应速率和催化剂活性影响较大。反应条件为甲醇/麻疯树油=20:1(摩尔比, 下同), 催化剂用量 2%, 反应时间 10 h。在温度 463 K 时, Fe-Zn 催化剂对脂肪酸甲酯收率最高, 达到 93%, 随温度继续升高, 甲酯收率开始降低, 可能是由于 Fe-Zn 失活^[9]; 随着温度升高, $ZrO_2-SO_4^{2-}$ 催化剂对脂肪酸甲酯收率有所提高, 503 K 时收率达到最高, 但也只有 84%, 低于以 Fe-Zn 为催化剂的收率。这可能是由于麻疯树油较高的酸值造成催化剂 $ZrO_2-SO_4^{2-}$ 活性降低^[7], 但对 Fe-Zn 催化活性没有明显影响, 表明

Fe-Zn 催化剂具有较强的抗酸中毒能力。Fe-Zn 催化剂反应温度低于传统的固体酸 $ZrO_2-SO_4^{2-}$ 催化剂, 反应能耗降低, 适用于工业化生产。

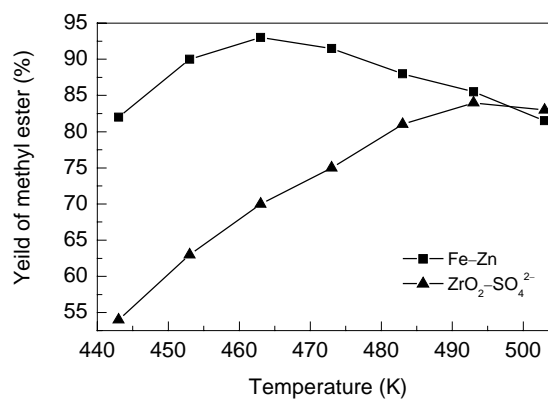


图 5 麻疯树油制备甲酯收率随反应温度的变化
Fig.5 Yield of methyl ester from *Jatropa curcas* oil vs. temperature

3.2.2 两种催化剂对麻疯树油酯交换反应收率的影响

图6是用2种催化剂由麻疯树油制备脂肪酸甲酯的收率与反应时间的关系. 反应条件为: 甲醇/麻疯树油(摩尔比)=20:1, 催化剂用量2%, Fe-Zn反应温度463 K, $ZrO_2-SO_4^{2-}$ 反应温度503 K. 由图可见, 随反应时间增加, 脂肪酸甲酯收率逐渐增大, 10 h后收率达最大, 继续延长时间, 甲酯收率基本不变. 虽然 Fe-Zn反应温度较 $ZrO_2-SO_4^{2-}$ 低, 但反应速率仍快于传统固体酸催化剂, 反应6 h脂肪酸甲酯收率能达80%以上, 反应10 h后达到93%. 而传统固体酸 $ZrO_2-SO_4^{2-}$ 反应速度较慢, 收率低, 反应10 h脂肪酸甲酯收率只有84%以上.

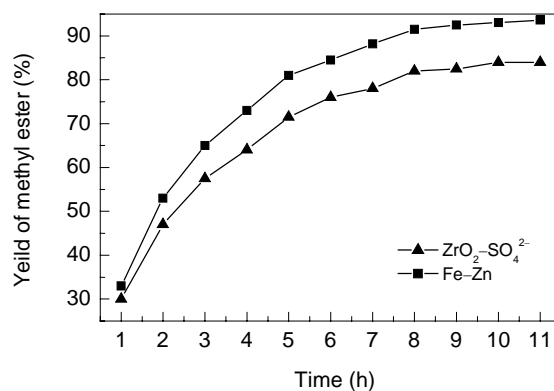


图6 麻疯树油制备其甲酯收率随时间的变化关系

Fig.6 Methyl ester yield from *Jatropha curcas* oil vs. reaction time

表2 麻疯树油甲酯化反应产物的主要组分

Table 2 Main components in the products after esterification from *Jatropha curcas*

Retaining time (min)	Compound structure	Compound and molecular formula	Similarity	Relative content (%)		
				ZrO ₂ -SO ₄ ²⁻	Fe-Zn	KOH
14.49		Methyl palmitoleate C ₁₇ H ₃₂ O ₂	93.1	0.28	0.72	0.95
15.32		Methyl palmitate C ₁₇ H ₃₄ O ₂	94.9	12.97	14.20	15.56
21.39		Methyl linoleate C ₁₉ H ₃₄ O ₂	94.4	39.19	40.65	41.78
21.68		Methyl oleate C ₁₉ H ₃₆ O ₂	96.1	25.67	31.39	33.34
21.73		Methyl linolenate C ₁₉ H ₃₂ O ₂	89.1	0.68	0.86	1.00
22.43		Methyl stearate C ₁₉ H ₃₈ O ₂	95.3	5.17	5.48	6.15
29.54		Methyl arachidate C ₂₁ H ₄₂ O ₂	93.4	0.08	0.21	0.22
32.68		Monopalmitin C ₁₉ H ₃₈ O ₄	91.6	1.78	0.65	0
35.88		Monoolein C ₂₁ H ₃₈ O ₄	89.6	10.68	3.96	0.02

3.3 催化剂对麻疯树油酯交换反应产物组分的影响

以麻疯树油为原料油时, 2种催化剂对产物的组成有明显的影 响. 图7是以 Fe-Zn为催化剂, 麻疯树油甲酯化产物的 GC-MS谱图, 通过检索质谱图数据库

NIST98 确定各组分的化学成分, 并采用面积归一化法进行定量. 表2分别给出了采用 KOH^[5], Fe-Zn, $ZrO_2-SO_4^{2-}$ 三种催化剂时产物的组成及其收率.

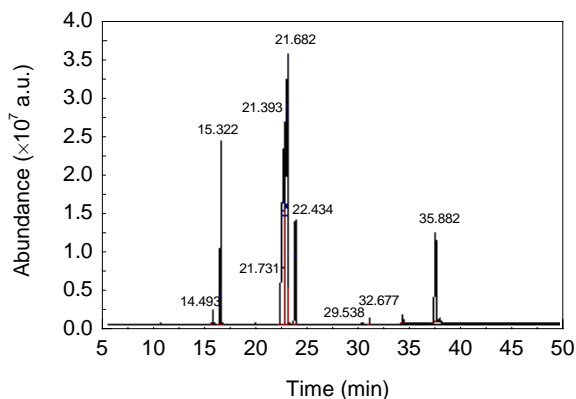


图 7 使用 Fe-Zn 催化剂麻疯树油甲酯化产物的 GC-MS 谱图
Fig.7 The GC-MS chromatogram of products after esterification from *Jatropha curca* oil with Fe-Zn catalyst

以 KOH 为催化剂时, 脂肪酸甲酯的收率达 99% 以上, 其中主要的 4 种甲酯化产物分别为棕榈酸甲酯(15.56%)、亚油酸甲酯(41.78%)、油酸甲酯(33.34%)、硬脂酸甲酯(6.15%)。而 $ZrO_2-SO_4^{2-}$ 作催化剂时, 催化活性受原料油酸值影响较大, 产物中脂肪酸甲酯的总收率为 84%, 酯交换反应不完全, 棕榈酸甲酯和油酸甲酯收率分别为 12.97% 和 25.67%, 另外含有部分油酸甘油单酯(10.68%)和棕榈酸甘油单酯(1.78%)。以 Fe-Zn 为催化剂时, 催化剂的活性未受到太大影响, 产物中脂肪酸甲酯的总收率仍可达 93% 以上, 产物中含有少量甘油单酯, 油酸甘油单酯含量降低到 3.93%, 反应基本完全。

3.4 催化剂的稳定性

以麻疯树油为原料油, 将催化剂回收后进行重复性实验, 结果见图 8。由图可以看出, Fe-Zn 催化剂具有较高稳定性, 反复使用 5 次后, 甲酯的收率仍达 90%。而 $ZrO_2-SO_4^{2-}$ 容易失活, 甲酯的收率降低到 73%。实验结果表明, 植物油酸值过高时, 传统固体酸催化剂 $ZrO_2-SO_4^{2-}$ 稳定性较低, 容易失活, 而 Fe-Zn 仍具有较好的稳定性。

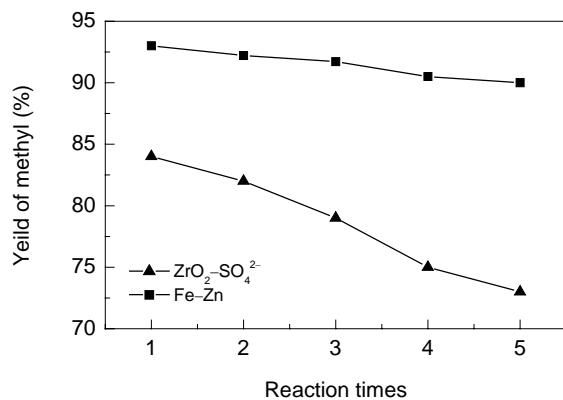


图 8 催化剂的稳定性
Fig.8 Stability of catalysts

4 结论

$ZrO_2-SO_4^{2-}$ 催化剂遇高酸值原料油时容易失活, 在温度 503 K、醇油摩尔比 20:1、催化剂用量为麻疯树油 2% 的反应条件下反应 10 h 后, 脂肪酸甲酯收率只有 84%, 生成较多的甘油单酯, 使用 5 次后催化剂的活性下降, 甲酯的收率降低到 73%。

Fe-Zn 催化剂遇高酸值原料油仍具有较强的催化活性, 在温度 463 K 反应 10 h 后, 脂肪酸甲酯收率达到 93%。在酸性情况下, 催化剂不易失活, 使用 5 次后甲酯收率降低到 90%, 具有良好的稳定性。

相比传统固体酸催化剂 $ZrO_2-SO_4^{2-}$, Fe-Zn 催化剂反应温度较低

参考文献:

- [1] Bondioli P. The Preparation of Fatty Acid Esters by Means of Catalytic Reactions [J]. *Top. Catal.*, 2004, 27: 77-82.
- [2] 郭国英, 林西平, 巫森鑫, 等. 棉籽油间歇式酯交换反应动力学研究 [J]. *高等学校化学学报*, 2003, 3(17): 314-318.
- [3] Nouredini H, Zhu D. Kinetics of Transesterification of Soybean Oil [J]. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1997, 74(11): 1457-1463.
- [4] Darnoko D, Cheryan M. Kinetics of Palm Oil Transesterification in a Batch Reactor [J]. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2000, 77(12): 1263-1267.
- [5] Tiwari A K, Kumar A, Raheman H. Biodiesel Production from *Jatropha* Oil with High Free Fatty Acids in an Optimized Process [J]. *Biomass Bioenergy*, 2007, 31: 569-575.
- [6] Freedman B, Butterfield R O, Pyde E V. Transesterification Kinetics of Soybean Oil [J]. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1986, 63(10): 1375-1380.
- [7] 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.
- [8] Furuta S, Matsuhashi H, Arata K. Biodiesel Fuel Production with Solid Superacid Catalysis in Fixed Bed Reactor under Atmospheric Pressure [J]. *Catal. Commun.*, 2004, 5: 721-723.
- [9] Sunita G, Devassy B M, Vina A, et al. Synthesis of Biodiesel over Zirconia-supported Isopoly and Heteropoly Tungstate Catalysts [J]. *Catal. Commun.*, 2008, 9: 696-702.
- [10] Sreepasanth P S, Srivastava R, Srinivas D, et al. Hydrophobic, Solid Acid Catalysts for Production of Biofuels and Lubricants [J]. *Appl. Catal. A*, 2006, 314: 148-159.
- [11] Li K, Yang W Y, Li L, et al. Distribution and Development Strategy for *Jatropha curcas* L. in Yunnan Province, Southwest China [J]. *For. Stud. China*, 2007, 9(2): 120-126.
- [12] Hanny J B, Shizuko H. Biodiesel Production from Crude *Jatropha curcas* L. Seed Oil with a High Content of Free Fatty Acids [J]. *Bioresour. Technol.*, 2008, 99: 1716-1721.
- [13] Stichert W, Schüth F. Synthesis of Catalytically Active High Surface Area Monoclinic Sulfated Zirconia [J]. *J. Catal.*, 1998, 174: 242-245.
- [14] Morterra C, Cerrato G, Pinna F, et al. Crystal Phase, Spectral Features, and Catalytic Activity of Sulfate-doped Zirconia Systems [J]. *J. Catal.*, 1995, 157: 109-123.
- [15] Srivastava R, Srinivas D, Ratnasamy P. Fe-Zn Double-metal Cyanide Complexes as Novel, Solid Transesterification Catalysts [J]. *J. Catal.*, 2006, 241: 34-44.

Preparation of Bio-diesel from *Jatropha curcas* Oil by Transesterification with Solid Acid Catalysts

SUN Jin-feng, REN Tian-rui, XUE Si-jia

(College of Life and Environmental Sciences, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China)

Abstract: Transesterification of *Jatropha curcas* oil was carried out in the presence of solid acid, the effects of types of catalysts and reaction conditions on the bio-diesel yields and the components in the process of the preparation of methyl esters (bio-diesel) were examined. Solid acid catalysts $ZrO_2-SO_4^{2-}$ and $K_4Zn_4[Fe(CN)_6]_3$ were prepared with precipitation. Their structures and characteristics identified by XRD, FT-IR, BET and elemental analysis were compared. Their catalytic activities changed with acid value and reaction temperature. The detail components of the bio-diesel production were analyzed by GC-MS. The results showed that the $ZrO_2-SO_4^{2-}$ lost its catalytic activity in high acid value *Jatropha curcas* oil. The yield of methyl ester declined to 84%. Otherwise, $K_4Zn_4[Fe(CN)_6]_3$ remained its good catalytic activity and stability. The yield of methyl ester was 93%. After it was used five times, the yield of methyl ester still reached 90%.

Key words: bio-diesel; solid acid; *Jatropha curcas* oil; transesterification