

麻疯树油制备生物柴油中 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 固体酸研究*

杨颖^{1,2}, 兰刚², 李玉峰¹

(1. 攀枝花学院 生物与化学工程系, 四川 攀枝花 617000; 2. 四川大学 化工学院, 四川 成都 610065)

摘要: 利用高酸值麻疯树油中游离脂肪酸与甲醇酯化反应作为目标反应, 通过直接煅烧工业原料偏钛酸, 制得高酯化活性的 ST 固体酸. 系统地研究了制备条件、反应条件对其酯化活性的影响. ST 固体酸制备过程中, 煅烧温度是一个敏感的因素, 而煅烧时间影响较小. 最佳的制备条件为: 500 °C, 2 h. 最佳的反应条件为: 反应温度为 90 °C, 醇酸摩尔比为 20:1, 催化剂用量为油重的 4%, 反应时间为 2 h. 在此条件下, 游离脂肪酸的转化率可达 97% 以上. FTIR 研究、S 质量分数测定表明: 活性组分溶剂化流失、表面积炭为其失活的主要原因. 再硫化或在氧气中煅烧是较为有效的再生方法.

关键词: $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$; 生物柴油; 麻疯树油; 酯化反应

中图分类号: O 643.32 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-7971(2007)06-0617-06

石油危机、环境污染加速了替代能源的发展. 太阳能、风能、水能、生物质能源都是其中重要的发展方向. 尤其是生物质能源, 近年来成为世界各国研发的热点. 生物柴油作为一种重要的生物质能源, 具有可再生、可生物降解、无毒、不含硫和芳香烃、十六烷值高、润滑性能好、燃烧排放物中致癌物和粉尘较少等优点, 同时可以减少对石油进口的依赖, 封闭的碳循环可以有效地减少二氧化碳的排放量^[1~3]. 世界各国都将生物柴油作为战略资源、环境友好资源开发, 并将其产业化. 而成本过高在很大程度上限制了生物柴油的推广和使用. 生物柴油的成本分为 2 个部分, 一是原料成本, 二是加工成本. 原料成本是主要的, 大约占总成本的 75%~85%. 因而降低原料成本, 可以有效地降低生物柴油成本. 低成本的原料油(如非食用的木本植物油、餐饮废油)往往含有较多的游离脂肪酸, 如果不加以处理直接进行酯交换, 将消耗催化剂 KOH 或 NaOH, 降低催化剂催化效率; 同时由于皂的生成将影响甲酯与甘油的分离, 增加酯水洗难度、降低酯的产率和增加产品的粘度. 一般的处理方法是先将其中的游离脂肪酸在酸催化下与低碳醇进行酯化反应转变成相应的酯(即预酯化过程), 然后在碱

催化下进行酯交换反应生产生物柴油.

传统的液体酸(如硫酸)价廉易得、催化效率高、反应速度快, 因而在酯化反应中用的较多. 但是酸也有其致命的缺点: 如选择性差、副反应多、腐蚀设备、产品容易着色且分离困难、工艺路线长、设备投资大、操作费用高、含酸废水排量高、难以实现工艺连续化. 以固体酸代替液体酸作催化剂是环境友好的绿色过程, 固体酸容易回收, 且易与产物分离, 因此广泛地用于酯化、醚化、烷基化、酰基化、异构化等化学反应体系. $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 是目前研究得较多的一类固体酸, 一般是使用价格较贵的金属醇盐、金属酸酯或者是氯化物在氨水作用下水解形成沉淀, 静置、过滤、洗涤、烘干得到无定形金属氧化物, 然后用 H_2SO_4 溶液浸渍, 再经过滤、烘干、焙烧等复杂的工序制得. 也有用固体酸催化酯化反应制备生物柴油的报道, 尤其是在原料中游离脂肪酸含量较高的情况下, 酯化与酯交换反应可以同时进行. Satoshi Furuta 等人^[4] 用上述类似程序制备 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ 固体酸, 用于大豆油与甲醇酯交换反应和辛酸与甲醇酯化反应制备生物柴油. 在 300 °C、常压下的固定床中进行大豆油与甲醇酯交换反应, 催化剂用量为 4.0 g、醇油摩尔比为 40, 反应混

* 收稿日期: 2007-05-25

基金项目: 四川省应用基础研究项目(2006J13014).

作者简介: 杨颖(1974-), 男, 四川人, 硕士, 讲师, 主要从事固体酸碱及生物柴油生产工艺方面的研究.

合物流速为 7.4 g/h 的条件下,大豆油转化率达到 70%。在 175 °C、常压下的固定床中进行辛酸与甲醇酯化反应,催化剂用量为 4.0 g、醇酸摩尔比为 4.5,反应混合物流速为 6.0 g/h 的条件下,酯化率达到 100%。但 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 传统的制备方法不仅所使用的原料较贵,而且制备过程复杂,不利于工业化规模生产。

本研究以高酸值麻疯树油中游离脂肪酸与甲醇酯化反应作为目标反应,通过直接干燥煅烧偏钛酸(吸附 SO_4^{2-} 的水合无定型 TiO_2),得到了原料廉价、制备简单、高酯化活性的 ST($\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$) 系列固体酸。系统研究了 ST 固体酸制备条件、反应条件对其酯化活性的影响,对 ST 固体酸失活原因及再生方法进行了初步研究。

1 实验部分

1.1 主要原料与试剂 麻疯树油原油由四川大学生命科学学院提供,麻疯树油原油酸值为 10 左右。为了研究固体酸对高酸值类原料(如非食用的木本植物油、餐饮废油)中游离脂肪酸酯化反应的适应性,向麻疯树油原油中加入原油油重 12% 左右的油酸,充分搅拌混匀,调配成酸值为 30~35 的高酸值麻疯树油。 H_2TiO_3 (吸附 SO_4^{2-} 的水合无定型 TiO_2 , $n(\text{S})/n(\text{Ti})=0.1$) 取自攀钢集团钛业公司硫酸法钛白生产过程中的水解产物。

甲醇、95% 乙醇,成都长联化工试剂有限公司;甲苯, KOH, 成都科龙化工试剂厂;以上试剂均为分析纯。

1.2 ST 固体酸催化剂样品的制备 将偏钛酸于 110 °C 下烘干 5 h,研磨、过筛,然后于静态空气中在不同的温度(300~800 °C)下煅烧,升温速度约为 10 °C/min,经设定温度和时间煅烧后的催化剂取出放置于干燥器中备用。

1.3 酯化反应、酸值的测定及酯化率的计算 麻疯树油与甲醇酯化反应在自制的高压釜中进行,将

麻疯树油、固体酸催化剂、甲醇按计量加入高压釜,开动搅拌器,加热到指定温度开始计时。反应结束后,将反应釜快速冷却至室温(约为 20 min)。反应混合物抽滤,所得滤液静置分层,上层主要含有甲醇和反应中生成的少量水,下层油相主要含油和生成的少量甲酯。将下层放入 250 mL 烧杯中,于 110 °C 下烘干 90 min 以除去油中残留的微量水和甲醇^[5],然后按照国标 GB/T 5530—1998 测其酸值。酯化率的计算如下:

$$\text{酯化率} = 1 - \frac{\text{产物酸值}}{\text{反应物酸值}}$$

1.4 固体酸表征 采用 NICOLET MX-1E FT-IR 傅立叶变换红外光谱仪对固体酸进行红外光谱分析, KBr 压片。S 含量采用 GCS838A 型碳硫直读程控分析仪检测,仪器主要工作参数:感应 35 s,延时 2 s,分析 55 s。

2 结果与讨论

2.1 煅烧条件对 ST 固体酸酯化反应活性的影响 ST 固体酸催化剂采用偏钛酸直接干燥煅烧的方式制备而成,煅烧条件对催化剂活性有很大的影响。本文对催化剂的煅烧温度和煅烧时间进行了考察。反应条件如表 1 所示。

2.1.1 煅烧温度的影响 经过 300~800 °C 不同温度煅烧 4 h 的 ST 固体酸催化剂在表 1 所示的条件下进行了酯化反应活性评价,其结果如图 1 所示。由图 1 可以看出,300~500 °C 下煅烧得到的催化剂都具有很高的催化活性。但是,当煅烧温度达到 600 °C 时,催化活性急剧下降,煅烧温度达到 700 °C 时,催化剂活性基本丧失。根据 TiO_2 表面硫酸根结合情况来看,高于 500 °C 时,硫酸根开始分解,硫以 SO_2 的形式流失,使得固体酸表面硫含量降低,酸位减少,催化活性降低^[6]。因此,煅烧温度选择 400~500 °C 为宜,此温度范围内,偏钛酸结合水被基本除去, SO_4^{2-} 在 TiO_2 表面键合生成了固体酸中心。

表 1 麻疯树油与甲醇酯化反应条件

Tab. 1 Reaction conditions of esterification of *Jatropha curcas* L. oil with methanol

反应温度/ °C	反应压力/ MPa	反应时间/h	搅拌转速/ ($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)	催化剂用量/ %	醇酸摩尔比	麻疯油酸值
120	0.60	3	1 500	4	20 1	30~35

2.1.2 煅烧时间的影响 确定煅烧温度为 500 °C, 经不同的煅烧时间制备 ST 系列固体酸. 同样在表 1 所示的条件下进行高酸值麻疯树油与甲醇的酯化反应, 其结果如图 2 所示. 由图 2 可以看出, 在 1~6 h 的煅烧时间范围内, 催化活性都很高且变化很小. 最高的转化率为 95.0% (2 h), 低的转化率为 93.4% (1 h), 相差仅为 1.6%. 由此可见, 煅烧时间对 ST 系列固体酸酯化活性影响较小, 文献 [7] 也报道了类似的结论. 但也有文献 [6] 报道煅烧温度和煅烧时间是相互关联的.

2.2 反应条件对 ST 固体酸酯化反应活性的影响

确定煅烧温度为 500 °C、煅烧时间为 2 h 制备 ST 固体酸, 考察了反应温度、醇酸摩尔比、催化剂用量、反应时间对其酯化活性的影响.

2.2.1 反应温度的影响 在醇酸摩尔比为 20:1, 催化剂用量为油重的 4%, 反应时间为 3 h 的条件下, 考察了反应温度对酯化率的影响, 结果如图 3 所示. 由图 3 可以看出, 随着反应温度的提高, 酯化

率迅速增加. 酯化反应是一个可逆的放热反应, 从动力学角度考虑, 温度较低时, 酸中心不能活化反应物, 正、逆反应的反应速率较低, 故酯化率较低. 随着反应温度的升高, 除动力学的因素外, 反应体系的粘度降低, 反应物之间的互溶性增加, 相互作用加强, 酯化率增加^[8]. 但是超过 90 °C 后, 热力学因素影响显著, 对放热反应不利, 酯化率逐渐下降. 最佳反应温度为 90 °C.

2.2.2 醇酸摩尔比的影响 在反应温度为 90 °C, 催化剂用量为油重的 4%, 反应时间为 3 h 的条件下, 考察了醇酸摩尔比对酯化率的影响, 结果如图 4 所示. 由图 4 可以看出, 随着醇酸摩尔比的增加, 酯化率逐渐增大. 酯化反应是一个可逆反应, 增加反应物配比, 能明显促进反应向正向进行, 酯化率增大. 但是当醇酸摩尔比大于 20:1 后, 酯化率增加幅度较小, 而且会增加后续分离甲醇的负担和甲醇的损失. 故最佳的醇酸摩尔比选择为 20:1.

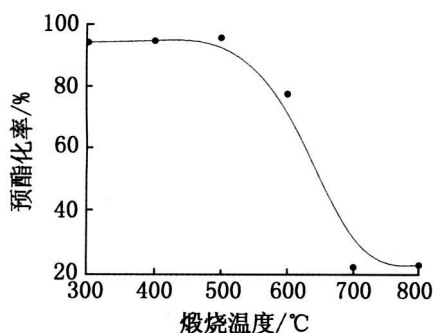


图 1 煅烧温度对酯化活性的影响

Fig. 1 Effect of calcination temperature on activity

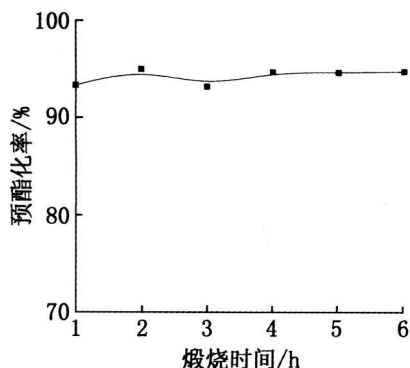


图 2 煅烧时间对酯化活性的影响

Fig. 2 Effect of calcination time on activity

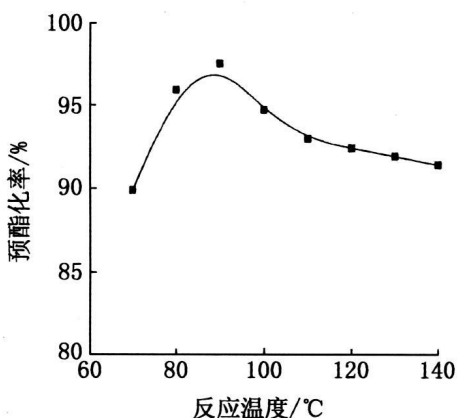


图 3 反应温度对酯化反应活性的影响

Fig. 3 Effect of reaction temperature on activity

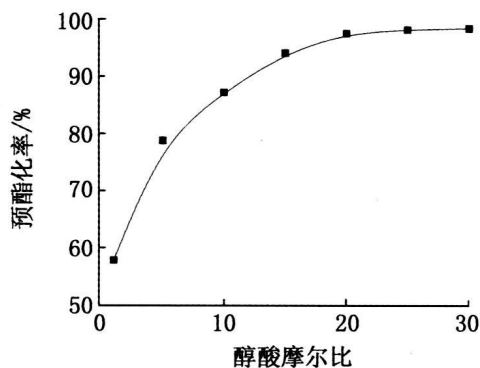


图 4 醇酸摩尔比对酯化活性的影响

Fig. 4 Effect of alcohol/acid molar ratio on activity

2.2.3 催化剂用量的影响 在反应温度为 90 ℃, 醇酸摩尔比为 20:1, 反应时间为 3 h 的条件下, 考察了催化剂用量对酯化率的影响, 结果如图 5 所示. 由图 5 可以看出, 在催化剂用量较小时, 提供的活性中心较少, 酯化率较低. 随着催化剂用量的增加, 酯化率逐渐增大. 但是用量超过 4% 时, 几乎没有什么变化, 说明此时反应受热力学控制, 酯化率很难提高. 因此催化剂的最佳用量为油重的 4%.

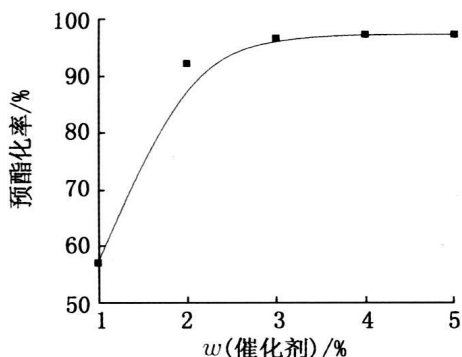


图 5 催化剂用量对酯化反应活性的影响

Fig. 5 Effect of catalyst amount on activity

2.2.4 反应时间的影响 在反应温度为 90 ℃, 醇酸比为 20:1, 催化剂用量为油重 4% 的条件下, 考察了反应时间对酯化率的影响, 结果如图 6 所示. 由图 6 可以看出, 随着反应时间的增加, 酯化率逐渐增大, 在 2 h 后达到最高的转化率. 继续延长反应时间, 酯化率基本维持不变. 因此最佳的反应时间为 2 h.

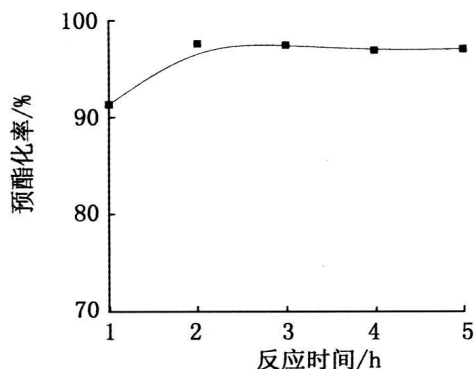


图 6 反应时间对酯化反应活性影响

Fig. 6 Effect of reaction duration on activity

3 ST 固体酸稳定性

3.1 ST 固体酸煅烧重复使用 在 2.1 节所示 ST 固体酸最佳制备条件以及 2.2 节所示麻疯树油最佳酯化反应条件下对 ST 固体酸重复使用性能进行考察. 反应结束后抽滤所得催化剂未经任何处理, 直接用于下一次反应. 将反应 1~3 次的固体酸样品进行硫质量分数测定. 其反应结果与硫含量测定结果如表 2 所示. 相同条件下的空白实验酯化率为 12.0%.

表 2 ST 重复使用性能及酸中硫质量分数

Tab. 2 Esterification activity and S content of ST solid acid

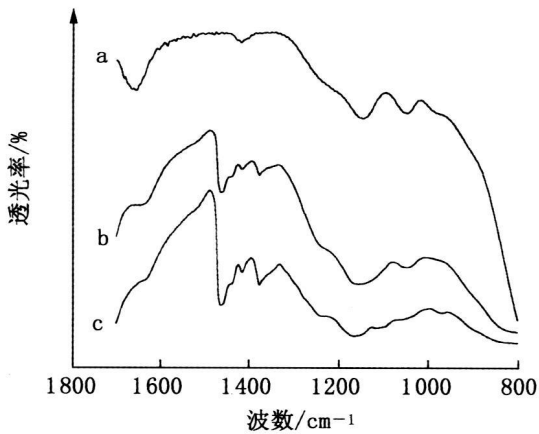
使用次数	酯化率 / %	$m(S) / \%$
1	97.6	2.48
2	41.4	1.56
3	17.6	1.25

由表 2 可以看出, 第 1 次反应酯化率为 97.6%, 反应 1 次后降低至 40% 左右, 这可能与极性溶剂中硫流失有关. ST 固体酸结构中活性硫物种不稳定, 在极性溶剂中容易流失. 由表 2 中所示硫含量可以

看出, 新鲜催化剂硫质量分数为 2.48%. 反应 1 次后, 硫质量分数为 1.56%, 硫流失 37%, 而酯化活性迅速降低. 文献[9]报道了类似的结论. 经过第 2 次反应后的样品即第 3 次反应所使用的固体酸, 表面硫物种的进一步流失, 如表 2 所示 (1.56%~1.25%). 使得第 3 次反应时的酯化活性进一步降低(酯化率为 20% 左右), 如表 2 所示.

将第 1~3 次反应时所用固体酸样品进行红外分析, 其谱图如图 7 所示.

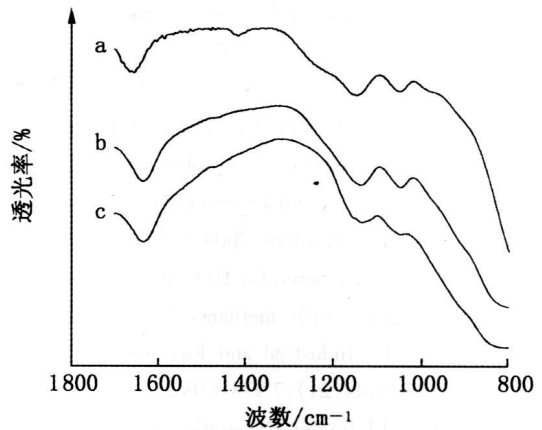
由图 7 可以看出, 反应 1 次后的样品即第 2 次反应所使用的固体酸, 在 1 048.15, 1 152.11, 1 378.00 cm^{-1} 处出现明显的吸收峰. 可能是固体酸上存在的位于晶体缺陷位的另一类酸位^[10, 11], 或者是经过第 1 次反应后酸位改变的结果^[12]. 但代表酸位结构的 S=O 双键峰为微弱峰, 表明酸位强度较弱和数量较少, 使得对于预酯化反应活性较小(酯化率为 40% 左右). 反应 2 次后的样品即第 3 次反应所使用的固体酸, 虽然在 1 378 cm^{-1} 附近仍有微弱的代表酸位结构的 S=O 双键峰存在. 但在 900~1 150 cm^{-1} 范围并未出现吸收峰, 表明在样品表面几乎不存在硫物种. 因此可推测经过 2 次反应后, 表面硫大量流失, 样品表面上几乎不存在固



a: 新鲜; b: 反应 1 次后; c: 反应 2 次后

图 7 ST 固体酸直接重复使用红外光谱图

Fig. 7 FTIR Spectra of ST reused directly



a: 新鲜; b: 反应 1 次后煅烧; c: 反应 2 次后煅烧

图 8 ST 固体酸煅烧再生后红外光谱图

Fig. 8 FTIR spectra of ST regenerated by calcination

体酸位, 因而酯化活性较低(酯化率为 20% 左右)。

由图 7 还可以看出, 反应后未经处理的样品, 红外图谱变得非常复杂。这可能是由于样品表面吸附有机物(积炭)所致。积炭不仅影响红外图谱形状, 而且也是导致固体酸活性降低的另一原因^[13]。

3.2 ST 固体酸煅烧重复使用 将每次反应后直接抽滤所得样品在 110 °C 下烘干 24 h, 然后于静态空气中 500 °C 下煅烧 2 h。同样在 2.2 节所示最佳酯化反应条件下进行高酸值麻疯树油与甲醇酯化反应, 其结果如表 3 所示。将反应 1, 2 次后经过煅烧处理的样品进行红外分析, 其结果如图 8 所示。

表 3 ST 煅烧重复使用性能

Tab. 3 Esterification activity of ST solid acid regenerated by calcination

使用次数	酯化率/%
1	97.6
2	20.1
3	14.5

由表 2, 3 可以看出, 煅烧活化后 ST 固体酸酯化活性反而较未经任何处理的样品活性低。由图 8 可以看出, 经煅烧后样品的红外图谱变得简单, 这可能是煅烧处理除去了样品表面积炭(吸附的有机物)的缘故。但在 1150~1450 cm^{-1} 范围并未出现代表酸位结构的 $\text{S}=\text{O}$ 双键吸收峰, 即样品表面并

无固体酸位存在。这可能是由于静态空气中高温煅烧在除去表面积炭的同时, 也破坏了固体酸表面的酸位结构, 从而导致煅烧处理后的样品较未经任何处理的样品活性更低。文献[14]报道在氧气气氛中煅烧, 不仅可以有效地除去固体酸样品表面积炭, 同时又能保留固体酸位、恢复催化活性。

4 结 论

以廉价的工业偏钛酸为原料, 经直接煅烧一步法制备出高酯化活性 ST 固体酸。对于高酸值麻疯树油中游离脂肪酸与甲醇酯化反应, ST 固体酸最佳的制备条件为: 500 °C、2 h; 最佳的反应条件为反应温度 90 °C、醇油摩尔比 20: 1、催化剂用量为油重的 4%、反应时间 2 h。在此条件下, 游离脂肪酸转化率可达到 97% 以上。

活性组分溶剂化流失、固体表面积炭为 ST 固体酸失活的主要原因。再硫化或在氧气中煅烧是较为有效的再生方法。

参考文献:

- [1] CONNEMANN J, FISCHER J. Biodiesel in Europe 1998: Biodiesel processing technologies[C]//Paper presented at the International Liquid Biofuels Congress, Brazil, 1998, 15.
- [2] FANGRUI M A, MILFORD A H. Biodiesel production: a review[J]. Bioresource Technology, 1999, 70(2): 1-15.

- [3] ZHANG Y, DUBE M A, MCLEAN D D, et al. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment [J]. *Bioresource Technology*, 2003, 89(2): 1-16.
- [4] Satoshi Furuta, Hiromi Matsubishi, Kazushi Arata. Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure [J]. *Catalysis Communications*, 2004, 5(12): 721-723.
- [5] TESSER R, M Di Serio, GUIDA M. Kinetics of oleic acid esterification with methanol in the presence of triglycerides [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2005, 44(21): 7978-7982.
- [6] Dan Fărcășiu, LI Jing qi. Preparation of sulfated zirconia catalysts with improved control of sulfur content, III. effect of conditions of catalyst synthesis on physical properties and catalytic activity [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1998, 175(1): 1-9.
- [7] Claudio Morterra, Giuseppina Cerrato, Michela Signoretto. On the role of the calcination step in the preparation of active (superacid) sulfated zirconia catalysts [J]. *Catalysis Letters*, 1996, 41(1-2): 101-109.
- [8] M da S Machado, J Pérez-Pariente, E Sastre, et al. Selective synthesis of glycerol monolaurate with zeolitic molecular sieves [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2000, 203(2): 321-328.
- [9] MORTERRA C, CERRATO G, EMANUEL C. On the surface acidity of some sulfate doped ZrO₂ catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 1993, 142(2): 349-367.
- [10] MORTERRA C, CERRATO G, BOLIS V. Lewis and Brønsted acidity at the surface of sulfate doped ZrO₂ catalysts [J]. *Catalysis Today*, 1993, 17(3): 505-515.
- [11] LI Xue bing, Katsutoshi Nagaoaka, LERCHER J A. Labile sulfates as key components in active sulfated zirconia for *n*-butane isomerization at low temperatures [J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 227(1): 130-137.
- [12] BENSITEL M, SAUR O, LAVALLEY J C. An infrared study of sulfated zirconia [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 1988, 19(1-2): 147-156.
- [13] LI Bing hui, GONZALEZ R D. The effect of coke deposition on the deactivation of sulfated zirconia catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1997, 174(1-2): 109-119.
- [14] LI Bing hui, GONZALEZ R D. TGA/FTIR studies of the deactivation of sulfated zirconia catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1997, 165(1-2): 291-300.

Study on sulfated titania in preparing biodiesel with *Jatropha curcas* L. oil

YANG Ying^{1,2}, LAN Gang², Li Yufeng¹

(1. Department of Biological and Chemical Engineering, Panzhihua University, Panzhihua 617000, China;

2. School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: ST (SO₄²⁻/TiO₂) solid acid was prepared by direct calcination of industrial metatitanic acid. The ST solid acid showed a high catalyst activity for the esterification of methanol and free fatty acid in *Jatropha curcas* L. seed oil with high acid value. The effects of various conditions of preparation of ST solid acid on its activity were investigated. Calcination temperature is a vital factor and calcination duration is a subsidiary factor in preparation of ST solid acid. The optimum condition was 2 hrs at 500 °C. The optimum conditions for the esterification were 2 hrs at 90 °C, 4% solid acid and 20:1 methanol to FFA. Under these conditions, the conversion of FFA was higher than 97%. It was indicated by FTIR and S determination of ST solid acid that the deactivity of the catalyst was mainly caused by the loss of active species in polar solvent and surface coking. Resulfuration and calcinations in oxygen may be an effective way to regenerate the activity of ST solid acid.

Key words: sulfated titania; biodiesel; *Jatropha curcas* L. seed oil; esterification