

文章编号: 0253-2409(2012)12-1429-06

## 高酸值生物柴油原料甘油酯化脱酸研究

陈英, 周东亮, 陈东, 姬彬

(浙江海洋学院 石油化工学院, 浙江 舟山 316000)

**摘要:** 利用共沉淀-浸渍法制备了 Al 改性固体酸催化剂  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ , 考察了催化剂在甘油酯化脱酸制备生物柴油原料反应中的催化活性、重复利用性和再生性能, 并对使用前后的催化剂进行了红外光谱分析。研究表明, 添加适量 Al (1%, 以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的质量分数计) 不但提高了催化剂的活性, 还改善了催化剂的重复利用性和再生性能。添加 Al 使  $\text{ZrO}_2$  上  $\text{SO}_4^{2-}$  的量增加,  $\text{SO}_4^{2-}$  结合强度增强, 减少了在酯化脱酸反应过程中  $\text{SO}_4^{2-}$  的流失。在  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂用量为 7%、甘油与酸物质的量比为 6:1、反应温度为 140 °C、反应时间为 4 h 的条件下, 酯化率可达 91% 以上, 可将高酸值油脂的酸值从 31  $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$  降低到 2.8  $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$  以下, 可满足生物柴油原料的要求。

**关键词:** 高酸值生物柴油原料; 甘油酯化脱酸; 固体酸催化剂

**中图分类号:** TQ645 **文献标识码:** A

## Deacidification of high-acid biodiesel feedstock by esterification with glycerol

CHEN Ying, ZHOU Dong-liang, CHEN Dong, JI Bin

(Petrochemical College, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316000, china)

**Abstract:** Solid acid catalyst  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  modified by doping Al was prepared by co-precipitation-impregnation method and characterized by infrared spectrum. The activities of fresh, reused and regenerated catalysts were investigated by esterification with glycerol for deacidification of high-acid biodiesel feedstock. The activity of the catalyst  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  modified by 1%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , whatever the catalyst was in fresh or reused or regenerated condition, was better than that of non-modified  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ . Al can increase the amount of  $\text{SO}_4^{2-}$  on the catalyst, strengthen the combination between S and O, and decrease the loss of  $\text{SO}_4^{2-}$  in the esterification process. The conversion of esterification was above 91% under the conditions of atmospheric pressure, 140 °C for 4 h, glycerol and fatty acid mole ratio of 6, and  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst dosage (catalyst/oil) of 7%. The acid value of the oil was reduced from 31  $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$  to 2.8  $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$  after esterification under above optimum conditions. This low-acid oil is suitable as the raw material of biodiesel.

**Key words:** high-acid biodiesel feedstock; deacidification by esterification with glycerol; solid acid catalyst

原料价格是影响生物柴油成本的主要因素, 各种废弃油脂、动植物油脂等非食用油脂因成本较低而成为具有开发前景的生物柴油原料, 但这些原料具有较高的酸值。目前, 以高酸值的生物柴油原料生产或制备生物柴油多用两步法<sup>[1-4]</sup>, 即酸催化酯化脱酸预处理后, 再利用碱催化酯交换制备生物柴油。酯化脱酸过程中, 甲醇是最常用的酯化剂<sup>[1-8]</sup>。酯化反应温度在水的沸点以下, 酯化反应生成的水与未反应的甲醇一起回流到反应釜中<sup>[1-7]</sup>, 不利于反应平衡, 或需精馏装置及时将水和甲醇分离, 增加了运行成本<sup>[8]</sup>。甘油作酯化剂具有以下优点, 甘油是生物柴油生产过程中的副产物, 以甘油作酯化剂拓展了该副产物的利用范围, 有利于生物柴油产业健康发展; 另外, 与甲醇相比, 甘油沸点高, 酯化反应时甘油不需回流处理, 酯化反应生成的水可直接蒸

发去除<sup>[9]</sup>。目前, 利用甘油酯化脱酸的研究较少, 曾庆梅等<sup>[9]</sup>利用 ZnO 为酸性催化剂, 在 200 °C、减压条件下酯化脱酸 6 h, 将米糠油的酸值从 38  $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$  降到 5.2  $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$ , 获得了较好的效果。以  $\text{ZrO}_2$  为主体的  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  类固体酸因具有较强的酸性、安全性和稳定性而被广泛研究和应用<sup>[7,10-15]</sup>。其中, Al 改性催化剂因 Al 源 (如硝酸铝) 价格较低、易得、且在催化剂活性和稳定性等方面改性效果较好而受到广泛关注<sup>[7,11-13,15]</sup>。本实验利用 Al 改性  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  固体酸催化剂对高酸值油脂进行了甘油酯化脱酸研究, 比较了以  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  固体酸催化剂和 Al 改性  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  固体酸催化剂的催化、重复利用和再生性能。

收稿日期: 2012-03-10; 修回日期: 2012-05-31。

基金项目: 浙江省自然科学基金(Y12B060012); 浙江海洋学院科研启动经费; 浙江海洋学院大学生科技创新项目。

联系作者: 陈英, 女, 教授, 博士, 主要从事化学工程、化工环保等方面的研究。

## 1 实验部分

实验材料:高酸值油脂为市售调和油(酸值为 $0.6 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$ 、含水量 $<0.1\%$ 、平均分子量为1014)与月桂酸的混合物,酸值为 $31 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$ 。甘油及其他所用试剂均为分析纯。

催化剂的制备:将 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 配成质量分数为10%水溶液,加入计量 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,另加入1 mL乙二醇,磁力搅拌下用25%浓氨水调溶液pH值为9.0~10.0,得白色絮状沉淀物,静置低温陈化24 h,过滤,用蒸馏水洗涤沉淀至无 $\text{Cl}^-$ (用0.1 mol/L  $\text{AgNO}_3$ 溶液检验),沉淀物在 $110^\circ\text{C}$ 干燥12 h得白色粉末,研细后按15 mL/g比例用0.5 mol/L的 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液浸渍12 h,过滤,于 $110^\circ\text{C}$ 干燥12 h后在 $600^\circ\text{C}$ 焙烧4 h,冷却后取出研细,分别制得 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 质量分数为0%、0.5%、1.0%、2.0%、3.0%的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固体酸催化剂。

红外表征(FT-IR):采用美国NICOLET公司生产的6700 FT-IR型傅里叶红外光谱仪,KBr压片法测定, $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 扫描。

酯化反应:加入计量高酸值油脂和催化剂到200 mL烧杯中,恒温油浴并搅拌预热到反应温度后,再加入计量甘油进行反应。离心分离反应后的混合物,上层为黄色透明液体(油层),中层为黄色絮状物(甘油层),下层为白色粉状物(催化剂层)。

根据酯化反应前后酸值的变化,计算酯化反应的酯化反应率,酸值采用氢氧化钾标准溶液指示剂法测定(GB/T5009.37-2003)。

实验中转化率按下式计算:

转化率(%) =

$$\frac{\text{酯化前油脂酸值} - \text{酯化后油脂酸值}}{\text{酯化前油脂酸值}} \times 100\% \quad (1)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 Al含量对催化剂催化酯化反应的影响

图1是 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体酸催化剂以及用Al改性 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体酸催化剂催化甘油酯化脱酸的情况。由图1可知,以 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 作催化剂,反应转化率可达69.9%,表明 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 具有一定的甘油酯化脱酸预处理生物柴油原料的能力。在 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 中掺入Al(以 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的质量分数计,下同)0.5%、1.0%、2.0%和3.0%时,反应转化率分别为73.6%、80.6%、78.9%和70.3%,均比 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂的催化活性高,表明掺入Al可提高催化剂酯化反应活性,但过多的Al则不利于催化剂活性的提高,适宜的

Al添加量为1.0%。文献<sup>[7,11,12]</sup>对Al改性 $\text{ZrO}_2$ 基催化剂进行研究认为,Al对 $\text{ZrO}_2$ 基催化剂催化活性产生促进作用的原因是增加了表面硫含量以及表面酸性位数目,但Al加入量过大,使催化剂中 $\text{ZrO}_2$ 含量下降,活性中心数减少、催化剂的酸性下降、催化活性下降<sup>[12]</sup>。文献<sup>[7,11,12]</sup>中适宜Al加入量分别为3.0%、2.0%和2.5%,与本实验的结果不同,这可能是由于催化剂制备条件、催化反应类型以及反应条件不同的缘故。综上所述,确定 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 质量分数为1.0%。

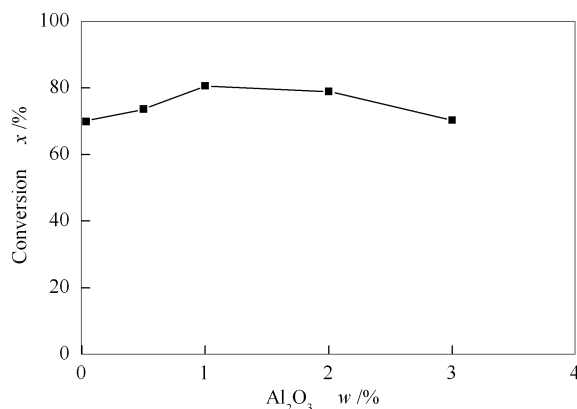


图1 催化剂中 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 质量分数对酯化反应转化率的影响  
Figure 1 Influence of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mass fraction on esterification conversion  
reaction conditions: catalyst dosage of 4%, glycerol/fat-acid mol ratio of 6,  $140^\circ\text{C}$ , 4 h

### 2.2 催化剂重复使用性能

将反应后离心分离得到的催化剂不做任何处理,直接再次用于酯化反应,考察催化剂的重复利用性能。图2为不同使用次数的催化剂酯化反应结果。

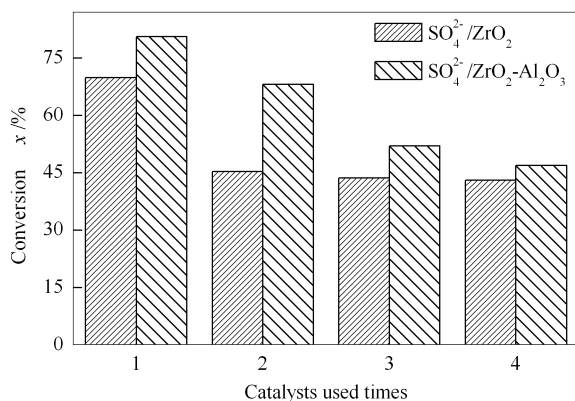


图2 催化剂使用次数与反应转化率的关系  
Figure 2 Esterification conversion versus catalysts used times  
reaction conditions: catalyst dosage of 4%, glycerol/fat-acid mol ratio of 6,  $140^\circ\text{C}$ , 4 h

由图 2 可知,使用第二次时,对于催化剂  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ , 反应转化率从第一次的 69.9% 下降到 45.4%, 下降幅度达 35.0%, 而  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  反应转化率从第一次的 80.6% 下降到 68.1%, 下降幅度为 15.5%; 随使用次数增加, 反应转化率进一步下降, 其中,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  的反应转化率下降幅度明显较快, 当第四次使用时, 催化剂  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  和  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  的反应转化率分别为 43.1%、46.9%。固体酸催化剂活性下降的主要原因有催化剂表面上的  $\text{SO}_4^{2-}$  流失、催化剂上的酸中心被杂质覆盖等<sup>[16]</sup>, 添加 Al 可增加催化剂稳定硫离子的能力<sup>[7]</sup>, 使  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂第二次使用时仍具有较高的催化活性, 但随使用次数增加, 催化剂上吸附的杂质增多, 吸附杂质对催化剂活性下降的贡献增加,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  吸附杂质的能力可能较大, 催化剂多次使用后, 催化剂  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  和  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  的催化活性差别减小。

### 2.3 FT-IR 表征

由于催化剂上的酸中心可能被杂质覆盖, 因此, 对使用后的催化剂进行乙醇洗涤、干燥、500 °C 焙烧 1 h 等一系列处理后<sup>[16]</sup> 再进行 FT-IR 表征, 考察催化剂酸性中心的变化。图 3 是新鲜催化剂和使用后催化剂  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  和  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  的红外光谱分析。

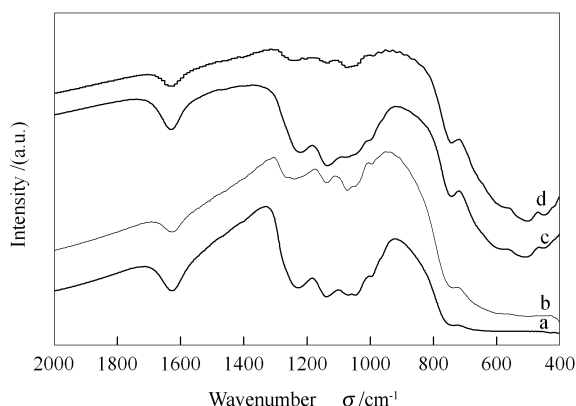


图 3 催化剂的 FT-IR 谱图

Figure 3 FT-IR patterns of catalysts

a:  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; b: used  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;

c:  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ; d: used  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$

由图 3 可知,各催化剂在 900 ~ 1 400  $\text{cm}^{-1}$  出现了表征氧化物表面配位  $\text{SO}_4^{2-}$  产生的吸收峰, 该范围内峰的强度及峰劈裂程度在一定程度上反映了金属氧化物表面结合  $\text{SO}_4^{2-}$  的多少, 也反映了催化剂表面活性中心的多少<sup>[12]</sup>。一般认为, 1 060  $\text{cm}^{-1}$  附近的

吸收峰为 S=O 对称伸缩振动吸收峰, 1 220  $\text{cm}^{-1}$  和 1 140  $\text{cm}^{-1}$  附近吸收峰是 S=O 反对称伸缩振动吸收峰, 分别代表复合氧化物表面  $\text{SO}_4^{2-}$  的螯合型双配位和桥式双配位两种形式结合<sup>[13]</sup>。1 630  $\text{cm}^{-1}$  处峰的出现归属于  $\text{SO}_4^{2-}$  使水分子中的 OH 产生的弯曲振动, 属于化学吸附水, 表明催化剂表面既有 L 酸位也有 B 酸位<sup>[14]</sup>。

对比图 3 中的曲线 a 和曲线 c 可知,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  上加入 Al, 在 900 ~ 1 400  $\text{cm}^{-1}$  峰强度和劈裂范围增强, 表明添加 Al 使催化剂的酸量增加;  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  加入 Al, 1 224、1 068、1 043  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰分别蓝移到 1 234、1 072、1 047  $\text{cm}^{-1}$ , 表明添加 Al 使催化剂表面上部分  $\text{SO}_4^{2-}$  的 S=O 键级增高, 增加了部分酸中心的酸强度<sup>[12,13]</sup>。综上所述,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  催化剂上添加 Al, 使酸量和酸强度都得到增加。

对比图 3 中的曲线 a 和曲线 b 可知,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂使用后, 在 900 ~ 1 400  $\text{cm}^{-1}$  的峰强度都降低, 且 1 234、1 072、1 047  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰均分别蓝移到 1 260、1 076、1 052  $\text{cm}^{-1}$ ; 对比图 3 中的曲线 c 和曲线 d 可知,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  催化剂使用后, 在 900 ~ 1 400  $\text{cm}^{-1}$  的峰强度都降低, 且 1 068 和 1 043  $\text{cm}^{-1}$  处分裂峰合并成 1 060  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰, 1 224  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰蓝移到 1 250  $\text{cm}^{-1}$ 。以上现象表明, 催化剂在使用过程中, 催化剂上部分硫流失了, 其中, S=O 键结合强度小的硫流失较多, 而 S=O 键结合强度大的硫流失较少, 即酸性强的酸性位损失较少, 而酸性弱的酸性位损失较多。

对比图 3 中的曲线 b 和曲线 d 可知, 与使用后的催化剂  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  相比, 使用后的催化剂  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  在 900 ~ 1 400  $\text{cm}^{-1}$  的峰强度减弱程度小, 表明使用后的催化剂  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  保留更多的硫, 催化剂有较好的酸性, 因此, 与催化剂  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  相比, 催化剂  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  第二次使用时, 反应转化率下降幅度明显减少 (见 2.2 小节), 催化剂重复利用性能提高。

### 2.4 催化剂的再生性能

由于催化剂在使用过程中损失了一部分硫, 因此, 在再生过程中应补充硫<sup>[16]</sup>, 即将重复使用了四次的催化剂用无水乙醇洗涤、干燥、500 °C 下焙烧 1 h、0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液浸渍、干燥、600 °C 焙烧 4 h 等系列过程进行再生, 考察催化剂的再生性能。表 1 是再生催化剂  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  的酯化反应结果。

由表1可知,再生催化剂  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  的转化率为62.4%,催化活性恢复到新鲜催化剂的89.2%,而再生催化剂  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  的转化率为76.3%,催化活性可恢复到新鲜催化剂的94.7%,表明Al改善了  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  催化剂的再生性能。催化剂载体  $\text{ZrO}_2$  有四方相和单斜相,四方相  $\text{ZrO}_2$  具有较大活性,易结合  $\text{SO}_4^{2-}$  形成较多活性中心,而单斜相  $\text{ZrO}_2$  结合能力差,活性较低<sup>[15]</sup>,Al延缓或减少了  $\text{ZrO}_2$  从四方相向单斜相的转变<sup>[11]</sup>,使催化剂中四方相  $\text{ZrO}_2$  含量较高,催化剂的再生性能较好。

## 2.5 催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化甘油酯化脱酸的工艺条件

本实验从反应温度、甘油与油脂中酸含量比值(即醇酸物质的量比)、催化剂用量、反应时间等几方面考察了  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  的甘油酯化脱酸制备生物柴油的工艺条件,具体见图4。

表1 再生催化剂的酯化反应

Table 1 Esterification conversion for regenerated catalysts

Regenerated catalyst	$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$	$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$
Conversion $x/\%$	62.4	76.3
Regeneration ability $^*/\%$	89.2	94.7

\* regeneration ability : ratio of conversions for regenerated and fresh catalyst

reaction conditions; catalyst dosage of 4%, glycerol/fat-acid mol ratio of 6, 140 °C, 4 h

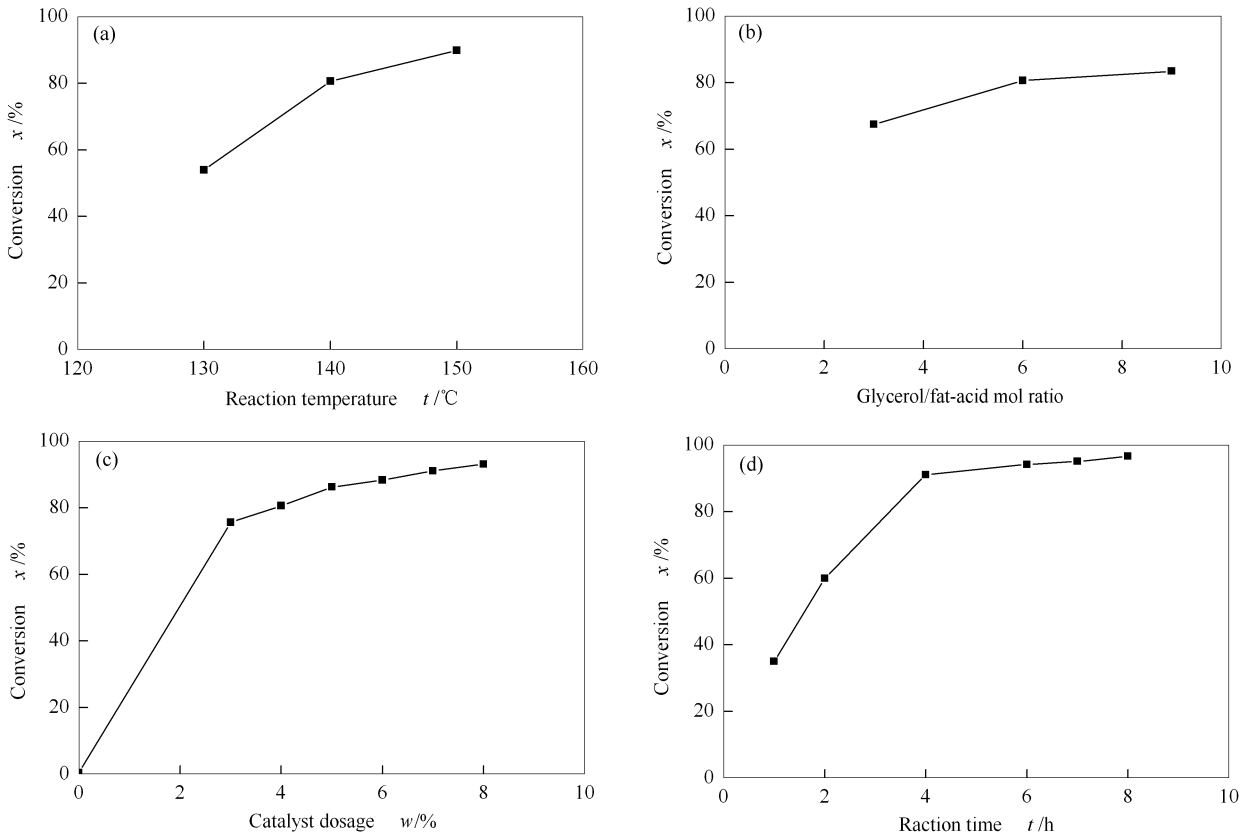


图4 用  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化甘油酯化脱酸的工艺条件

Figure 4 Deacidification by esterification with glycerol and  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

(a): effect of reaction temperature on conversion (conditions: catalyst dosage of 4%, glycerol/fat-acid mol ratio of 6, 4 h);

(b): effect of glycerol and fat-acid mol ratio on conversion (conditions: catalyst dosage of 4%, 140 °C, 4 h);

(c): effect of catalyst dosage on conversion (conditions: glycerol/fat-acid mol ratio of 6, 140 °C, 4 h);

(d): effect of reaction time on conversion (conditions: catalyst dosage of 7%, glycerol/fat-acid mol ratio of 6, 140 °C)

图4(a)是反应温度对酯化反应的影响。由图4(a)可知,当反应温度由130 °C升高到140 °C,反应转化率从53.9%提高到80.6%,温度提高10 °C,转化率提高了26.7%;当反应温度由140 °C提高到150 °C,反应转化率从80.6%提高到89.9%,温度提高10 °C,转化率提高了9.3%。以上现象表明,反

应温度升高,酯化反应速率加快,随温度的进一步提高,反应转化率增加的幅度放缓。尽管反应温度为150 °C时可获得比较高的转化率(89.9%),但在实验中发现,当反应温度高于140 °C,反应体系的产物颜色变深,副反应增加。文献<sup>[9]</sup>的反应温度为200 °C时也未提及反应体系颜色变深的问题,这可



能是该实验是在真空条件下进行反应。而本实验是在敞口容器中进行反应,可能在空气中氧的作用下,反应温度过高时将产生副反应,影响产品质量。综上所述分析,确定甘油酯化脱酸温度为140℃。

图4(b)是醇酸物质的量比对转化率的影响。由图4(b)可知,醇酸物质的量比从3提高到6时,转化率从67.4%增加到80.6%;当醇酸物质的量比从6提高到9时,转化率从80.6%增加到83.4%,转化率仅提高2.5%。因此,增加甘油量可提高反应转化率,随着甘油含量的进一步增加,转化率增加的幅度减少。文献<sup>[9]</sup>认为,甘油添加量为理论添加量就能达到较高的转化率,而本实验的甘油添加量却明显高于理论添加量,这可能是文献<sup>[9]</sup>的反应温度较高(200℃),而本实验的反应温度较低(140℃)的原因。因此,确定适宜的醇酸物质的量比为6。

图4(c)为催化剂用量对转化率的影响。由图4(c)可知,催化剂用量从0%增加到3%,转化率从0.5%增加到75.6%;催化剂用量从3%增加到5%,转化率从75.6%增加到88.6%;催化剂用量从5%增加到8%,转化率从88.6%增加到93.6%。因此,催化剂用量增加,转化率提高,当催化剂用量达到一定值(如6%)时,转化率增加速率变缓,催化剂用量为7%时,反应转化率可达90%以上,因此,确定催化剂用量为7%。

图4(d)是反应时间对转化率的影响。由图4

(d)可知,反应时间从1h增加到4h,转化率从35.2%增加到91.1%;反应时间从4h增加到8h,转化率从91.1%增加到96.6%,反应时间延长了1倍,转化率仅增加5.5%。以上现象表明,反应时间过长并不能明显降低酸值,不仅浪费了能源,还使油脂色泽加深,不利于产品品质的控制。因此,反应时间为4~6h较好。

### 3 结论

共沉淀-浸渍法制备 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固体酸, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 质量分数为1.0%。在甘油酯化脱酸预处理生物柴油原料的反应中,添加Al不但提高了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体酸催化剂的催化活性,同时还改善了催化剂重复利用性能和再生性能。 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固体酸催化剂在使用过程中硫的流失是催化剂活性下降的原因之一,对于S=O键的结合强度较大的 $\text{SO}_4^{2-}$ 不易在使用过程中流失。催化剂上添加Al不但可提高催化剂表面 $\text{SO}_4^{2-}$ 的量,还使具有较强S=O键的 $\text{SO}_4^{2-}$ 量增加,提高了催化剂的酸性和稳定性。

对于酸值为31 $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$ 的油脂,当用 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固体酸作催化剂,甘油为酯化剂时,在反应温度为140℃、催化剂用量为7%、醇酸物质的量比为6:1、反应时间为4h的条件下,酯化率可达91%以上,酸值可降低到2.8 $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$ 以下,可满足生物柴油原料的要求。

### 参考文献

- [1] CHAROENCHAITRAKOOOL M, THIENMETHANGKON J. Statistical optimization for biodiesel production from waste frying oil through two-step catalyzed process[J]. Fuel Process Technol, 2011, 92(1): 112-118.
- [2] HAYYAN A, ALAM M Z, MIRGHANI M E S, KABBASHI N A, HAKIMI N I N M, SIRAN Y M, TAHIRUDDIN S. Sludge palm oil as a renewable raw material for biodiesel production by two-step processes[J]. Bioresour Technol, 2010, 101(20): 7804-7811.
- [3] WANG Y, OU S, LIU P, ZHANG Z. Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process[J]. Energy Convers Manage, 2007, 48(1): 184-188.
- [4] ZHANG J, CHEN S, YANG R, YAN Y. Biodiesel production from vegetable oil using heterogenous acid and alkali catalyst[J]. Fuel, 2010, 89(10): 2939-2944.
- [5] 罗文, 李惠文, 吕鹏梅, 李连华, 王忠铭, 袁振宏. 高酸值生物柴油原料的预酯化反应装置的实验研究[J]. 太阳能学报, 2011, 32(6): 777-781.  
(LUO Wen, LI Hui-wen, LV Peng-mei, LI Lian-hua, WANG Zhong-ming, YUAN Zhen-hong. Study on pre-esterification reactor of waste oil with high acid value as biodiesel feedstock[J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2011, 32(6): 777-781.)
- [6] 姜绍通, 刘新新, 张福建. 菜籽油脚制备生物柴油的原料预处理研究[J]. 中国油脂, 2010, 35(4): 50-53.  
(JIANG Shao-tong, LIU Xin-xin, ZHANG Fu-jian. Pretreatment of rapeseed oil sediment used to prepare biodiesel[J]. China Oils and Fats, 2010, 35(4): 50-53.)
- [7] 曹崇江, 刘晓庚, 周国信. 固体酸预处理高酸值油脂降低酸值[J]. 应用化学, 2008, 25(5): 613-616.  
(CAO Chong-jiang, LIU Xiao-geng, ZHOU Guo-xin. Esterification pretreatment of high acid value oil with solid acid catalysts[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2008, 25(5): 613-616.)
- [8] 苏有勇, 吴桢芬, 杨晓京, 戈振扬. 高酸值生物柴油原料降酸的研究[J]. 中国油脂, 2007, 32(11): 52-54.  
(SU You-yong, WU Zhen-fen, YANG Xiao-jing, GE Zhen-yang. Study on reducing acid value of biodiesel feedstock with high acid value[J]. China Oils and Fats, 2007, 32(11): 52-54.)
- [9] 曾庆梅, 韩抒, 张冬冬, 李志强, 司文攻. 高酸值米糠油酯化脱酸成生物柴油原料[J]. 农业工程学报, 2009, 25(8): 215-219.  
(ZENG Qing-mei, HAN Shu, ZHANG Dong-dong, LI Zhi-qiang, SI Wen-gong. Deacidification of high-acid rice bran oil by esterification for

- the raw material of biodiesel[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2009, **25**(8): 215-219.)
- [10] PETCHMALA A, LAOSIRIPOJANA N, JONGSOMJIT B, GOTO M, PANPRANOT J, MEKASUWANDUMRONG O, SHOTIPRUK A. Transesterification of palm oil and esterification of palm fatty acid in near-and super-critical methanol with  $\text{SO}_4^{2-}$ - $\text{ZrO}_2$  catalysts[J]. *Fuel*, 2010, **89**(9): 2387-2392.
- [11] 李文戈, 金华峰.  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  的制备、表征及其催化合成富马酸二甲酯[J]. 精细石油化工, 2008, **25**(1): 10-14.  
(LI Wen-ge, JIN Hua-feng. Preparation, characterization and performance of nanosolid super acid  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  for synthesis of dimethyl fumarate[J]. *Speciality Petrochemicals*, 2008, **25**(1): 10-14.)
- [12] 宋华, 董鹏飞, 张旭. Al 含量对  $\text{Pt-S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  型固体超强酸催化剂异构化性能的影响[J]. 高校化学工程学报, 2010, **31**(7): 1426-1430.  
(SONG Hua, DONG Peng-Fei, ZHANG Xu. Effect of Al contents on the isomerization performance of solid superacid  $\text{Pt-S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2010, **31**(7): 1426-1430.)
- [13] 菅盘铭, 徐林, 高强, 沈常美, 孙荣夫. 金属掺杂纳米固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  的 IR 考察[J]. 光谱学与光谱分析[J]. 2005, **25**(3): 356-359.  
(JIAN Pan-ming, XU Lin, GAO Qiang, SHEN Chang-mei, SUN Rong-fu. Observation of IR spectra from doped  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  nanosolid super acid[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2005, **25**(3): 356-359.)
- [14] 吴奇, 林晓栋, 闫俊萍, 张智敏. 介孔  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  的制备、表征及性能[J]. 精细化工, 2009, **29**(9): 878-918.  
(WU Qi, LIN Xiao-dong, YAN Jun-ping, ZHANG Zhi-min. Preparation, characterization and properties of mesostructured sulfated zirconia [J]. *Fine Chemicals*, 2009, **29**(9): 878-918.)
- [15] 王红宇, 王越敏, 李俊. 钒改性对  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  固体酸催化剂结构与催化性能的影响[J]. 催化学报, 2008, **29**(8): 758-764.  
(WANG Yu-hong, WANG Yue-min, LI Jun. Effect of vanadium modification on structure and catalytic properties of  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  solid acid catalyst[J]. *Chinese Journal of Catalyst*, 2008, **29**(8): 758-764.)
- [16] 舒华, 郭海福, 吴文胜, 吴燕妮, 闫鹏. 新型稀土固体超强酸  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{La}^{3+}$  的制备与再生[J]. 精细石油化工, 2008, **25**(5): 12-14.  
(SHU Hua, GUO Hai-fu, WU Wen-sheng, WU Yan-ni, YAN Peng. Studies on preparation and regeneration of the novel rare-earth solid super-acid  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{La}^{3+}$  catalyst[J]. *Speciality Petrochemicals*, 2008, **25**(5): 12-14.)