

废油脂制备生物柴油新型固体酸 催化剂研究

王仰东, 刘国文

(1. 科学技术部火炬高技术产业开发中心, 北京 100045;
2. 北京飞燕环保有限责任公司, 北京 102500)

摘要:以废弃食用油等高酸值原料油转化为生物柴油的催化工艺, 开发了一种新型催化剂。研制的固体超强酸 $S_2O_8^{2-}/Fe_2O_3-ZrO_2-La_2O_3$, 其中 $n(Fe):n(Zr):n(La) = 1:0.42:0.075$ 时, 具有较高催化活性。优化工艺条件为: 催化剂用量为原料油质量的 2%, 醇油摩尔比为 12:1, 反应温度为 220℃, 反应时间 10 h, 生物柴油的产率为 90.3%。催化剂使用 50 h 后所得生物柴油产率仍在 83% 以上。

关键词:废油脂; 生物柴油; 酯交换反应; 固体酸催化剂

中图分类号: TQ517.4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)11-0045-03

Study on a new catalyst of solid acid for preparation of bio-diesel from waste oil

WANG Yang-dong¹, LIU Guo-wen²

(1. Torch High Technology Industry Development Center, Beijing 100045, China;

2. Beijing Feiyan Petrochemical Environmental Protection Technological Development Co. Ltd., Beijing 102500, China)

Abstract: A new catalyst has been developed for producing bio-diesel from high acid value waste oil. Under such optimum conditions of $n(Fe):n(Zr):n(La) = 1:0.42:0.075$, the $S_2O_8^{2-}/Fe_2O_3-ZrO_2-La_2O_3$ solid acid catalyst has a high activity. Under the optimum reaction conditions obtained as follows: catalyst dosage 2% of oil mass used, 12:1 of molar ratio of methanol to waste oils, 220℃ of reaction temperature, 10 hours of reaction time, the yield of the bio-diesel can reach 90.3%. The bio-diesel yield can be more than 83% after the catalyst is used for 50 h.

Key words: waste oil; biological diesel oil; transesterification; solid acid catalyst

当前生物柴油发展的主要问题一是成本高, 生物柴油制备成本的 75% 是原料成本; 另外一个就是环境污染比较大, 目前比较通用的液碱催化工艺排放的大量高含 COD 的中和水洗废液对环境产生严重污染。采用廉价原料以及清洁工艺是生物柴油能否实用化的关键。餐饮业废油脂是含有杂质的高酸值油脂, 其中含有的游离脂肪酸、聚合物、分解物等, 对酯交换制甲酯十分不利。通常的工艺是对废油脂首先进行预处理^[1-3], 经物理精炼和甲醇预酯化后, 以 NaOH 或无机酸为催化剂, 与甲醇进行二步酯交换制备生物柴油。但化学法合成生物柴油工艺复杂、醇必须过量, 后续工艺必须有相应的醇回收装置, 能耗高; 产品色泽深; 酯化产物难于回收; 生产过程有废碱液排放; 催化剂和产物分离困难, 后处理步骤多。而采用固体催化剂, 可以使生产过程容易采用自动化控制。固体酸催化剂具有在反应条件下不容易失活, 对油脂的质量要求不高, 能催化酸值和含水量较高的油脂(例如废餐饮油)生产生物柴油。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

固体超强酸催化剂的制备: 将三氯化铁、氧氯化锆、三氯化镧按一定比例共取 80 g 混合溶于 800 g 水中, 用 28% (质量分数) 的氨水作沉淀剂在搅拌状态下在冰水浴中滴定至 pH 为 9, 室温静置过夜, 用去离子水洗涤至无 Cl^- (用 0.05 mol/L $AgNO_3$ 检验), 抽滤, 110℃ 干燥 24 h, 研磨过 100 目筛, 用 0.75 mol/L 过硫酸铵溶液浸泡 12 h, 抽滤, 洗涤滤饼至中性, 110℃ 干燥 4 h, 最后在 500℃ 箱式电阻炉中焙烧 4 h, 即得 $S_2O_8^{2-}/Fe_2O_3-ZrO_2-La_2O_3$ 固体超强酸催化剂, 编号为 A1。

酸性分子筛催化剂的改性制备: 取氢型 ZSM-5 分子筛原粉加入一定量的一水氧化铝, 及其他助剂、水, 混合均匀挤条成型, 在马弗炉里在一定温度下处理, 然后研磨过筛, 取 60~80 目部分作为催化剂, 编号 A2。

收稿日期: 2007-09-05

作者简介: 王仰东 (1967-), 男, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为化工技术, wangyd@innofund.gov.cn。

阳离子交换树脂催化剂的制备:将阳离子交换树脂进行离子交换,使其负载氢离子后备用,编号 A3;氢氧化钾编号 A4;氢氧化钠编号 A5。试剂除注明外均为分析纯。

将 $S_2O_8^{2-}/Fe_2O_3-ZrO_2-La_2O_3$ 固体超强酸催化剂用 X 射线衍射 (XRD) 和红外光谱 (FT-IR) 进行表征。

1.2 酯交换反应制备生物柴油

将餐厨废油脂经过滤脱除土渣、碳渣,通过真空脱水干燥处理(其他试剂均为工业品)。根据不同醇油摩尔比将 200 g 油脂和一定量甲醇投入到高压釜 (GSHA-1 型) 中,加入催化剂,预设固定温度开始搅拌,保持反应一定时间后结束,将反应产物取出,滤出催化剂,产物常压蒸馏除去甲醇,倒入分液漏斗中静置分层,分出下层甘油,将上层溶液在真空 -0.098 MPa 下减压精制提纯,取 $230 \sim 270^\circ\text{C}$ 的馏分,称重,得到生物柴油的质量,与生物柴油理论产量的比值即为产率。由于各个步骤有不可避免的沾壁等损耗,所以所得产率比实际产率略低。产品表征使用气相色谱-质谱 (6809N/5973, Agilent) 表征。

2 结果与讨论

2.1 不同种类催化剂的效果

取上述不同种催化剂在高压釜中进行酯交换反应,结果显示催化剂 A1 ~ A5 的产品收率分别为 76.8%、58.2%、23%、93.2%、90.2% (A1、A2 反应温度 240°C , A3 110°C , A4、A5 60°C , 催化剂用量为原料

油脂质量的 3%, 不控制压力, 油脂与甲醇的投料摩尔比 1:7)。总体来说液体催化剂 A4、A5 收率较高, 但它们在加工废油脂时需要复杂的预处理过程, 后续加工工序也非常复杂, 并带来严重污染。而固体酸催化剂可以降低环境污染, 提高清洁生产水平, 其收率的问题可通过多次反应或者回用等方式解决。在这 3 种固体酸催化剂中, 锆系超强酸催化剂的效果是最好的。

2.2 焙烧温度对 $S_2O_8^{2-}/Fe_2O_3-ZrO_2-La_2O_3$ 催化效果的影响

将在不同焙烧温度下制得的 $S_2O_8^{2-}/Fe_2O_3-ZrO_2-La_2O_3$ 固体超强酸催化制备生物柴油的酯交换反应, 评价催化剂焙烧温度对催化剂活性的影响。结果表明当焙烧温度为 500°C 时, 生物柴油收率最高, 达 85.5%。焙烧温度继续升高, 生物柴油收率有所下降。

2.3 不同固体超强酸催化剂的催化活性

制备了 La_2O_3 含量不同的多种 $S_2O_8^{2-}/Fe_2O_3-ZrO_2-La_2O_3$ 固体超强酸, 将不同原料配比的催化剂, 在催化剂用量为 2%, 醇油摩尔比 12:1, 220°C 反应 8 h 的相同条件下催化制备生物柴油, 比较不同催化剂的催化活性, 实验结果如表 1。结果表明当 Fe、Zr、La 摩尔比为 1:0.42:0.075 时, $S_2O_8^{2-}/Fe_2O_3-ZrO_2-La_2O_3$ 催化活性最高, 继续增加催化剂中 La_2O_3 的含量, 生物柴油的产率则有所降低, 这和 FT-IR 表征结果基本一致, 适量 La_2O_3 的引入可以提高催化剂的活性, ZrO_2 的协同作用使催化活性增强。

(上接第 44 页)

参考文献

- [1] Oswald H R, Reller A. Synthesis and real structure of inorganic materials[J]. Pure & Appl Chem, 1989, 61(8): 1323 - 1326.
- [2] Chuev V P, Lyagin L A, Tvanov E Y. Mechanochemical synthesis of phenylazol[J]. Dold Akad Nank SSSR, 1989, 307: 1429 - 1431.
- [3] 周益明, 忻新泉. 低热固相合成化学[J]. 无机化学学报, 1999, 15(3): 273 - 292.
- [4] 金春飞, 景苏, 忻新泉. 低热固态化学与材料合成[J]. 无机化学学报, 2002, 18(9): 859 - 870.
- [5] 杨新平, 宋之刚, 唐宁, 等. 邻甲酰基苯氧基乙酸硫脲席夫碱与铅配合物的合成与结构[J]. 兰州大学学报: 自然科学版, 1998, 34(4): 106 - 108.
- [6] 刘小琴, 王建琳, 乐芝凤, 等. N-2,4-二羟基苯甲醛氨基葡萄糖席夫碱配合物对 O_2^- 和 DNA 的作用[J]. 华中师范大学学报: 自然科学版, 1997, 31(3): 304 - 306.
- [7] 全贞兰, 陈慎豪, 华兰, 等. 席夫碱在铜表面上的自组装膜 SEM 和 XPS 研究[J]. 科学通报, 2001, 46(19): 1618 - 1619.
- [8] 仇敏, 刘国生, 姚小泉, 等. 手性铜(II)席夫碱催化苯乙烯不对称环丙烷化反应[J]. 催化学报, 2001, 22(1): 77 - 80.
- [9] 李三华, 刘蒲, 王岚. 壳聚糖席夫碱催化碘代苯与丙烯酸生成肉桂酸[J]. 应用化学, 2005, 22(5): 227 - 229.
- [10] Costa P R R, Castro R N, Farias F M C, et al. On the enantioselective formal synthesis of (+)-vallesamidine, an aspidosperma alkaloid[J]. Tetrahedron Asymmetry, 1993(4): 1499 - 1500.
- [11] 王少敏, 高建平, 于九泉, 等. 小分子视黄基席夫碱盐的合成及其微波吸收性能[J]. 南昌大学学报: 理科版, 2000, 24(1): 4 - 7.
- [12] 李锦州, 安郁美, 于文锦, 等. 新席夫碱萃取剂 2EN 的合成及其在反相纸色谱中的研究[J]. 化学试剂, 1996, 18(6): 327 - 329.
- [13] Cevasco G, Thea S. Mechanism of alkaline hydrolysis of some HO- π -COOAr acyl derivatives[J]. The Journal of Organic Chemistry, 1999, 64: 5422 - 5426.
- [14] Kaupp G, Schmeyers J, Naimi-Jamal M R, et al. Reactive milling with the Simoloyer environmentally benign quantitative reactions without solvents and wastes[J]. Chemical Engineering Science, 2002, 57: 763 - 765. ■

表1 不同组分配比固体酸催化剂的催化活性比较

催化剂	$n(\text{Fe}):n(\text{Zr}):n(\text{La})$	产率/%
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$	1:0:0	77.4
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$	1:0:0.038	78.6
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$	1:0:0.075	79.5
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$	1:0.42:0	73.1
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{La}_2\text{O}_3(\text{I})$	1:0.42:0.038	78.2
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{La}_2\text{O}_3(\text{II})$	1:0.42:0.075	85.5
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{La}_2\text{O}_3(\text{III})$	1:0.42:0.15	81.7

2.4 正交实验进行工艺优化的结果

设计正交实验选择 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$ (II) 催化制备生物柴油的最佳工艺。在预实验基础上,将催化剂用量、醇油摩尔比、反应温度、反应时间作为影响酯交换反应的4个因素,每个因素的3个不同的状态作为水平,正交实验选 $L_9(3^4)$ 表,考察指标是生物柴油产率。结果显示,反应温度对生物柴油产率影响显著,而醇油摩尔比和反应时间对生物柴油的产率影响次之。正交实验选择的优化制备生物柴油的工艺条件为:催化剂用量2.0%,醇油摩尔比12:1,反应温度220℃,反应时间10h。此时产物精制处理后生物柴油产率为90.3%。

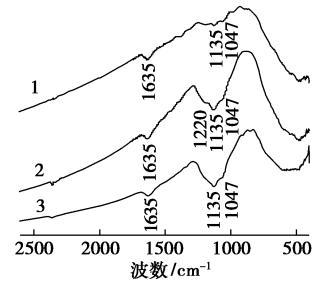
2.5 催化剂的重复使用性能

在优化的反应条件下进行反应,待反应完毕后,用无灰滤纸抽滤回收 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$ 催化剂,用甲醇冲洗滤纸和器壁上残留催化剂,待甲醇蒸干后将催化剂直接投入下次使用,考察催化剂重复使用性能。催化剂重复使用5次(反应50h)后,仍保持了83%的生物柴油产率,表明催化剂可重复使用。但该固体酸如果要使用在固定床反应器中,其使用寿命还需要进一步考察。

2.6 催化剂的结构表征

固体超强酸 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$ 的 XRD 谱图没有出现明显的晶体衍射峰,说明主要以无定型形式存在,这样使得催化剂粒度细化,表现出较好的催化活性。图1为 La_2O_3 含量由多至少制备得到的3种固体超强酸 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$ 的 FT-IR 谱图,谱线1在1220、1135、1047 cm^{-1} 处有较明显的固体超强酸特征吸收峰,谱线1的固体超强酸特征峰已不明显,一般认为金属氧化物与 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的结合方式有螯合双配位和桥式双配位2种,1200 cm^{-1} 以上的是以螯合状双配位的反对称伸缩振动特征吸收峰,也是表面过硫酸根最高振动吸收峰位

置^[11]。谱线2在1222 cm^{-1} 处的吸收比谱线1和3的吸收强一些,表明其酸性比谱线1和3要强,这说明 La_2O_3 的引入要适量,引入的太少则不能使其酸性增加,而引入过多可能是由于过量的 La_2O_3 会覆盖活性位,使得酸性下降。



$n(\text{Fe}):n(\text{Zr}):n(\text{La}):1-1:0.4:0.15;2-1:0.42:0.075;$
 $3-1:0.42:0.038$

图1 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$ 的 FT-IR 图

2.7 产物定性分析

利用气相色谱-质谱联用仪对产品进行定性分析,结果显示主要成分为十六酸甲酯、亚油酸甲酯、油酸甲酯、十八三烯酸甲酯、十八酸甲酯、二十烯酸甲酯、二十酸甲酯。以上组分均为 $\text{C}_{16} \sim \text{C}_{20}$ 脂肪酸甲酯,表明此法所制得生物柴油纯度较高。同时对甲酯产物的几个性质进行了测试,基本满足相关指标,具有良好的流动性和较低的腐蚀性。

3 结语

制备了固体超强酸 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$, 其 $n(\text{Fe}):n(\text{Zr}):n(\text{La})$ 为 1:0.42:0.075 时在制备生物柴油具有较高催化活性。其优化工艺为:催化剂用量为原料油质量的2%,醇油摩尔比为12:1,反应温度为220℃,反应时间10h,生物柴油的产率为90.3%,催化剂经重复时间达50h,所得生物柴油产率仍在83%以上。该催化剂虽初始活性较好,但是失活比较快,错系超强酸催化剂还需要进一步研究以提高催化剂寿命。

参考文献

- [1] 韩德奇,袁旦,等.生物柴油的现状与发展前景[J].石油化工技术经济,2002(4):4-10.
- [2] 王仰东,孙桂芳,刘国文.废油脂制备生物柴油的清洁生产工艺[J].化工环保,2007,27(2):177-179.
- [3] 大久保健,汪习生.充分利用多种原料资源发展中国生物柴油事业[C]//2006年中国生物柴油行业发展与技术交流会论文集.北京:中国化工信息中心,2006:79-88. ■