

酸催化制备生物柴油的研究概况及发展

杨丽特，朱金华，文庆珍

(海军工程大学化学与材料系，湖北武汉430033)

摘要：生物柴油生产过程中的催化剂是一个很关键的问题，目前实际生产中碱催化和酸催化应用较为广泛。相比之下酸催化应用受到了限制，然而酸催化制备生物柴油的优点也是显而易见的。本文简述了在酸催化作用下将高酸值原料油转化为生物柴油的原理，酸催化的主要工艺，重点介绍国外研究者从机理方面对酸催化剂的研究，涉及酯交换和酯化两个方面。对酸催化反应的影响因素以及存在解决的问题也稍加叙述。

生物柴油是一种理想的替代能源，清洁、可再生。生物柴油含硫量极低，燃烧时尾气中二氧化硫将大大降低；生物柴油中氧含量为10%~11%，这使得生物柴油燃烧充分，减少了积碳对管道的堵塞。作为生物柴油原料的动植物油脂具有可再生性，因此是一种经济可持续发展道路。同时使用生物柴油时无需对柴油机的结构进行改动，是能源过渡时期很好的替代能源。

生物柴油产业的瓶颈在于原料问题。为降低成本，目前采用油脚、餐饮业废油脂、废煎炸油等廉价油来生产生物柴油，经估算它的成本仅为精炼油价格的一半，因此具有经济可行性；同时可以帮助解决城市废油脂处理问题，如：油厂下脚料一般为植物油产量的10%，废油脂一

般为食用油消耗量的10%^[1]

。从原料油(甘油三酯)到生物柴油(即脂肪酸甲/乙酯)可通过酯交换或酯化反应来实现，而此2种路径都需要催化剂。因此催化剂在生物柴油的生产中起到了很关键的作用。

1 综述

国家卫生标准规定食用油的酸值应 $<0.3\text{mgKOH}\cdot\text{g}^{-1}$

，而废油脂的酸值要高出十几二十几倍，因此被称为高酸值油，主要为废餐饮油、废煎炸油、植物油的毛料油等。

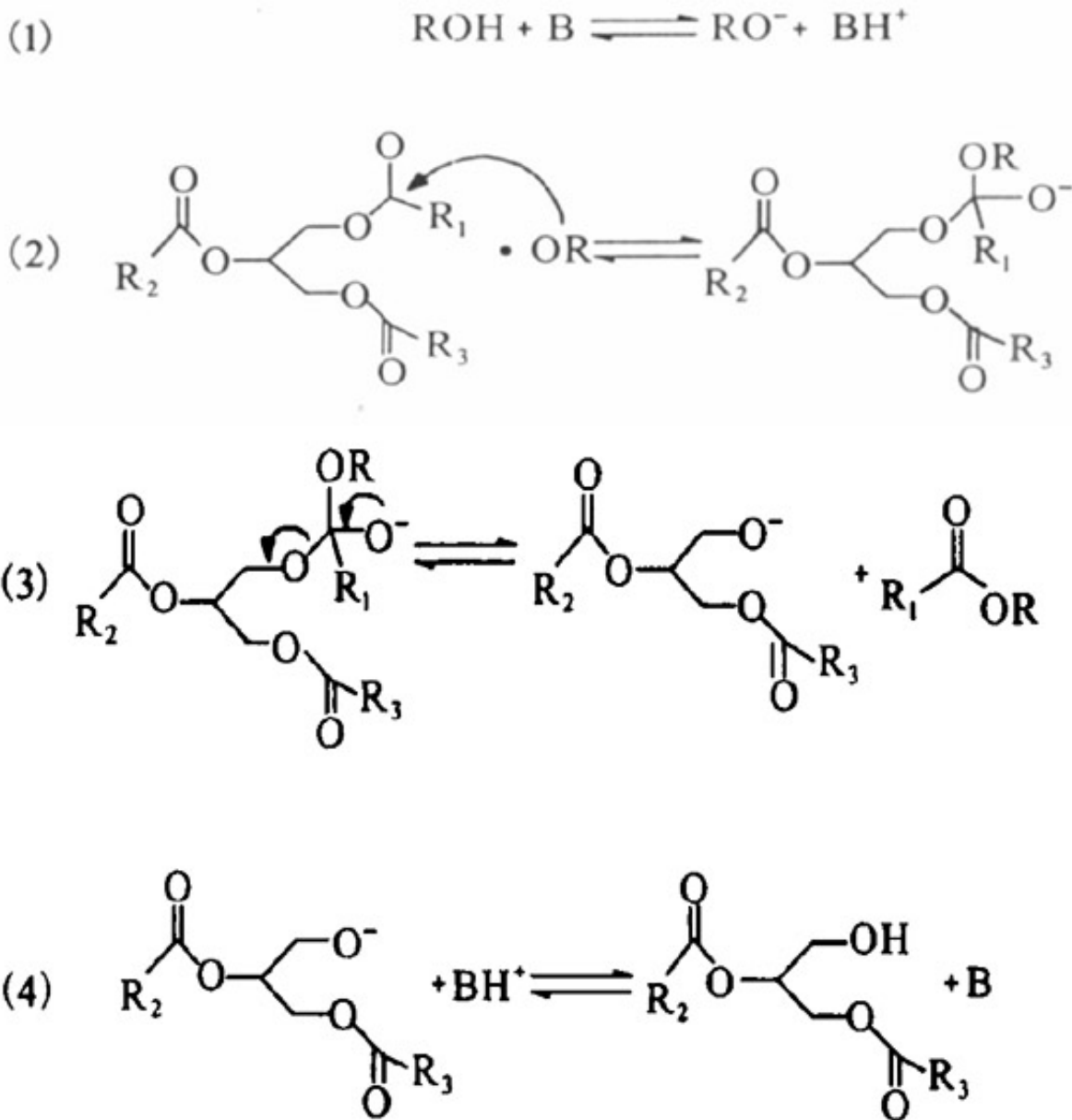
高酸值是由油脂的酸败引起的脂肪酸含量的提高。油脂的酸败主要有氧化酸败和水解酸败2种。油脂水解酸败是由微生物和水共同造成的。废油脂中水分含量(如毛料油皂角中的水分含量大约为50%)比较高且含有丰富的微生物，微生物无法直接吸收利用油脂大分子，其中可分泌胞外脂肪酶的微生物将大分子的油脂分解为小的脂肪酸分子，致使油脂的脂肪酸含量

明显提高。油脂在煎油过程中游

离脂肪酸、环状脂肪酸、极性物质和多聚物也会增多^[2]

。商业酸性油的成分FFA占59.3wt%，甘油三酯占28wt%，甘油双酯占4.4wt%，甘油单酯 $<1\%$ 。

为得到较可观的生物柴油的转化率需要加入催化剂。催化剂的性质很关键，因为它决定了原料油必须遵从的组分限定。而且，反应条件和后处理步骤都会受到所用催化剂性质的影响。目前，生物柴油的制备大都选用碱性催化剂，例如Na和K的甲醇盐和氢氧化物。工业上多采用NaOH和KOH，因为它们具有广泛适用性且价格低廉。然而从化学方面来看，以上这2种类型的催化剂真正起作用的是甲醇基离子。一种情况是甲醇基离子来源于醇盐的离解，一种情况为甲醇和加入的碱性氢氧化物反应生成。一旦形成了甲醇基离子，它将是很强的亲核试剂并且攻击甘油酯分子中的羧基而形成甲基酯。其碱催化机理如下：



B:碱催化剂 R_1, R_2, R_3 :脂肪酸碳链 R:醇的烷基基团

尽管利用均相碱催化剂催化酯交换反应是可行的，但是整个碱催化过程受到很大的限制，在这个过程中很严格的原料油规格便是一个焦点问题，特别是原料油脂中总的游离脂肪酸含量不能超过0.5wt%，否则皂的形成将严重地影响燃料级生物柴油的生产。金属氢氧化物催化剂与游离脂肪酸反应生成了皂，皂的产生又引起了凝胶的形成，粘度的增加以及大大提高了产品分离时的成本^[3]

。醇和催化剂必须是严格的无水的(总的水含量一定是在0.1wt%~0.3wt%或是更少)，原因是原料油中水的存在会使脂肪酸酯水解成脂肪酸甲酯，由此皂也生成了。为了满足这种苛刻的原料油规格，必须使用高的精炼油，这种油的价格占了最终成本的60%~75%。其它较廉价的甘油三酯的来源(如黄色油脂等)可用来抵消使用精炼油生产生物柴油所付出的高成本，但却需要另外的处理加工步骤。

酸催化

在工业化生物柴油

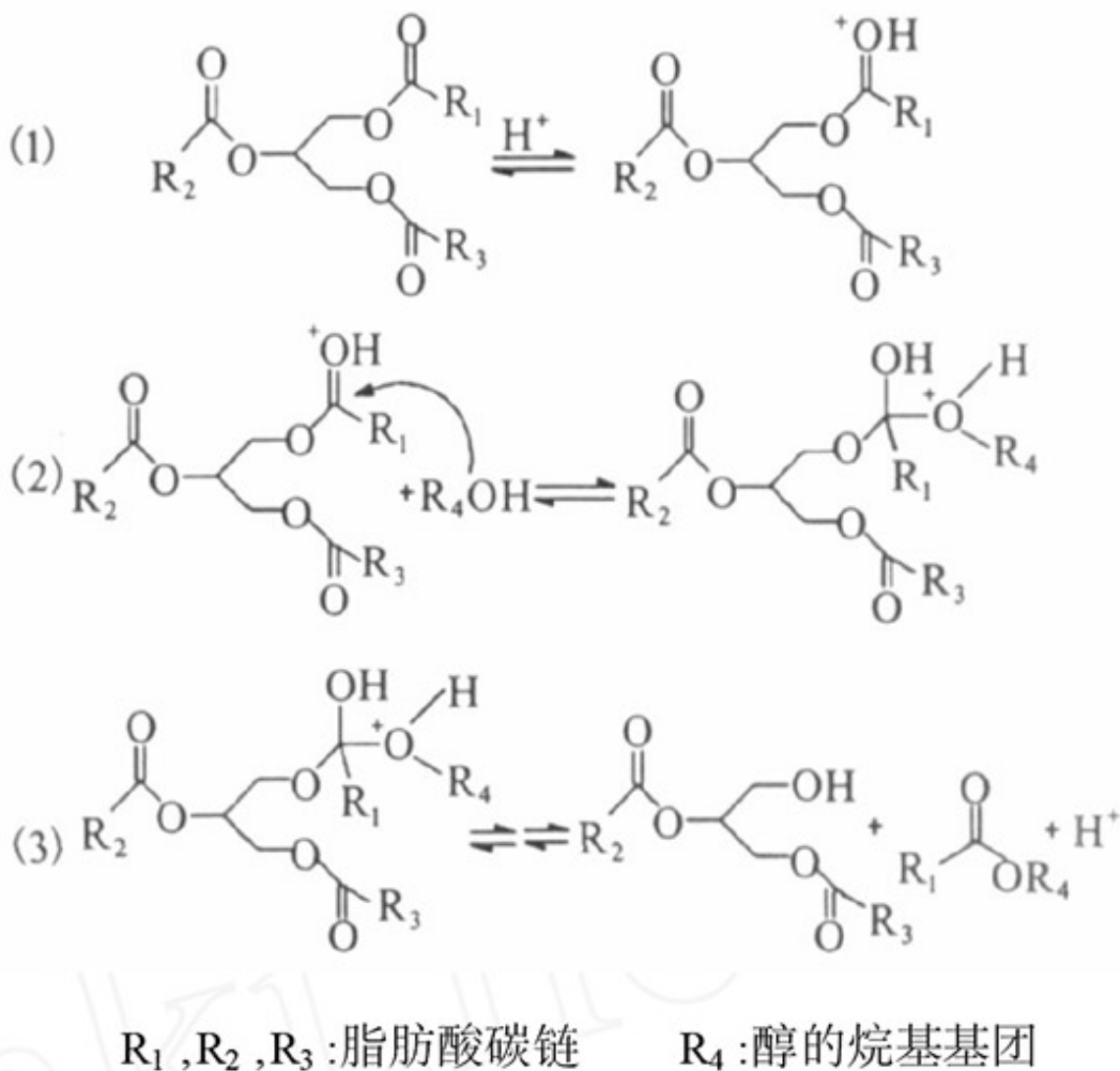
装置中没有碱催化应用广泛，原因是

均相酸催化较均相碱催化速度慢大约4000倍^[4]

，所需醇的用量大，催化剂用量较碱催化高出十几倍。尽管酸催化反应速度特别慢，但它对于摆脱原料中游离脂肪酸含量的限制是非常有利的，并且可以省掉预处理步骤，节省了大量的原料油。当利用废弃煎炸油作原料时，酸催化工

艺的这些优势就表现得特别突出。

酸催化只需控制加入酸的量, 就可以避免副反应的发生。酸催化时, 所需要的甲醇量比碱催化时大很多, 且反应温度需在70 以上才能有较高的产率, 此时已经超过了甲醇的沸点, 而使整个反应在气相中进行, 反应速率会有所下降, 所以需要高压反应装置。而在工业中, 高压反应很容易实现, 因此实际应用时酸催化会有更好的效果。催化机理如下:



均相酸催化甘油三酯酯交换反应机理为: (1)酸性催化剂进攻, 羰基的质子化; (2)乙醇的亲核进攻, 形成一个四面体的中间体; (3)质子迁移和中间体的断裂。该过程被重复2次。

大量的实验结果表明, 起始反应相的混溶程度在酸催化中的影响大于对碱催化的影响。加入四氢呋喃(THF)作为共溶剂可以减小传质阻力, 解决混溶问题, 此时酯解速率显著提高^[5-6]。

2国外研究现状

由于酸催化的酯交换反应速率比较低以及一些可能的不希望出现的副反应的发生, 使得对这方面的研究减少。在这里将详细讨论国外酸催化制备生物柴油的机理以及对其进行的一些探索性研究, 主要对象是对酯交换反应和酯化反应分别起作用的催化剂。尽管这些催化剂暂时并未专门用于生物柴油的生产制备, 但是通过对反应机理的影响, 我们可以受到某种启示, 以期通过适当的调整而适用于生物柴油的生产。

2.1 酯交换反应

在利用固体酸催化剂催化甘油三酯的酯交换反应中, Mittrlbach对比了一系列的层状硅铝酸盐和硫酸对菜籽油的酯交换反应的活性, 实验条件为醇油比30:1, 催化剂用量5wt%。在所试验的催化剂中, 硫酸的活性是最高的, 而固体催化剂的活性随反应条件的变化而变化, 其中活性最强的是被硫酸浸泡活化的。例如, 硫酸浸泡活化过的蒙脱土KSF, 在220 °C和52MPa下反应24h, 转化率可达100%。然而催化剂的再生利用受硫酸盐沥滤的影响, 因此为保持该层活性为一定值, 可在每次反应结束后用硫酸再浸泡。由于硫酸的沥滤, 也有可能某些均相催化剂正在取代硫酸。

制备其它具有高活性的固体酸催化剂用于催化酯交换反应的尝试也有所报道。特别是Kaita根据金属与磷酸的摩尔比不同会对催化剂的活性产生影响的事实, 将金属与磷酸的摩尔比在1:3~1:0.01间变化, 制备了磷酸铝催化剂, 并用于催化橄榄油和甲醇的反应。通过这种方法制得的催化剂耐用, 耐热性能好, 对甲酯具有很好的反应活性, 对甲酯的敏感性也较好。然而使用这些催化剂仍然需要很高的反应温度(200 °C)和较高的醇油摩尔比(60:1), 只有这样才比较有效。在一个相关的研究中, Waghoo报道水合氧化锡催化乙酸乙酯和几种醇的酯交换反应得到大的酯分子。在170~210 °C的温度范围内试验了线性的和芳香醇, 所有的这些反应都只是对酯交换反应具有选择性。尤其在涉及n-丁基醇、n-辛基醇和苄基醇时, 这种催化剂表现出了很理想的反应活性。

也有人对大孔树脂-15做过相应的研究, 然而为避免催化剂降解而选择比较温和的反应条件。据报道, 当反应在大气压中进行, 甲醇与油脂的摩尔比为1:6时, 在相对较低的温度下(60 °C), 葵花油的转化率只有0.7%。

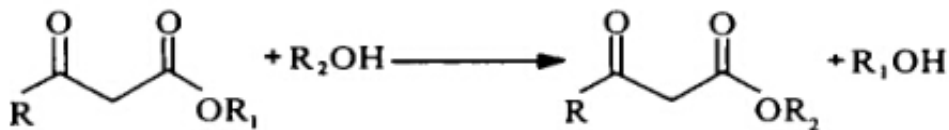
在一个相关的研究课题中, 有人建议将布朗斯台德固体酸用于羧酸酯生

产信息素母体和其

它天然产物的酯交换反应, 其中用到

过的催化剂有大孔树脂-15、天然高岭土、B₂O₃/ZrO₂、SnO₂和沸石。尽管羧酸酯与简单酯相比在酯交换反应中表现了较高的活性, 但在适当的反应条件下1种对羧

酸酯的酯交换具有活性的催化剂也可以在其它类型酯的酯交换反应中有效。羧酸酯的酯交换反应如下:



2.2酯化反应

由于固体催化剂催化羧酸的酯化反应对于利用低廉的油脂原料(游离脂肪酸的含量较高)来制备生物柴油是非常重要的, 因此, 期望这种固体催化剂能够同时催化酯交换和酯化反应, 因为酯化和酯交换都拥有相同的分子轨道。

目前, 脂肪酸和醇的酯化反应考虑到商业原因一般是由液体催化剂, 如硫酸、氢氟酸和p-甲苯磺酸来催化的。在一些文献中也记载了很多利用多相酸催化剂来催化的酯化反应, 例如, 大孔树脂-15和高氟化离子交换树脂都起到了较好的反应结果。一般而言, 使用有机树脂时, 催化性能对其膨胀性能有很大的依赖性。树脂的膨胀性能是比较关键的, 因为它控制着反应本体到达酸性点位, 因此影响到了总体反应速率。一旦膨胀, 树脂微孔常常会变大孔, 这也意味着有着很长碳氢键的大分子链将不存在扩散限制而很容易地到达酸性电位。然而, 大部分的离子交换树脂在140 °C以上便不稳定, 这阻止了它们应用到需高温的反应中。在这类反应中, 无机酸催化剂更适合些。

在用于酯生产的不同种类的无机固体中, 沸石是最常用的。沸石的很多特点使得它在有机合成中可作为很好的催化剂, 例如, 可以拥有不同的晶体结构、核大小、Si/Al比和质子交换水平。在沸石中, 可通过调节酸性来适合反应要求。若酸度太小, 在选定的条件下, 反应不能以比较合理的速度进行; 若酸度太大, 可能会发生结焦失活或是不太理想的副产物生成, 从而要求额外的、昂贵的分离程序。然而, 对于酯化反应, 最佳酸度尚未定论。另外, 根据底物的尺寸和极性, 可选择具有不同的核结构和表面疏水性的沸石。对酯化反应, 选择对个别反应比较适合的催化剂取决于极性以及酸和醇试剂的混溶性。

然而在使用沸石催化时, 由于它们的微孔性质使得传质过程受到阻碍, 这将成为一个焦点问题。一般而言, 大分子的沸石催化反应发生在沸石催化剂的外表面。对于大的羧酸分子的酯化反应, 沸石可以起到催化作用, 但是催化的反应速度相当慢。因此, 只有大孔沸石可以被成功地应用到脂肪酸的酯化反应中, 但是即使在那些较成功的例子中, 仍然由于反应温度很高而产生了大量的副产物。总体而言, 沸石对脂肪酸酯化反应的催化活性随着Si/Al比值的增大而增加, 表明反应速度受酸中心强度和表面疏水性的影响。得出结论, 孔径大小、通道系统的维数以及沸石框架中的铝含量对酯化反应中沸石催化酸性产生很强的影响。

SO_4/ZrO_2

被应用在酸催化反应中, 强酸性使

得该催化剂在反应中表现出很强的活性, 但 SO_4/ZrO_2

由于水解导致硫酸盐沥滤而失活。硫酸盐以 H_2SO_4 和 HSO_4^-

的形式沥出, 等同于均相酸催化剂

, 干扰了多相催化剂活性的测定。为了克服 SO_4/ZrO_2

对水的敏感性并提高它的整体特

性, 已经开始探索新的制备方法。如Yadav和Murkute^[13]公

布了用较高的硫酸盐填料来制备 SO_4/ZrO_2

, 防止由水解导致的硫酸盐的沥出, 即利用氯磺酸母体溶解在一种有机溶剂中, 而不是传统的硫酸浸渍而制得。此法制得的 SO_4/ZrO_2

对酯化反应的催化活性比传统法制得的要高, 并且无硫酸盐沥出。另外, 该催化剂在后续实验中很好地保留了活性。

东京理工大学的研究人员开发出一种新型的环境友好型固体酸催化剂, 具有比其他固体酸催化剂高8倍以上的活性

, 用于生产生物柴油。这种催化剂由磺化焦糖制成, 既便宜又可以回收, 并且在高达180 的温度下仍保持工作。该

研究小组首先将糖、淀粉或纤维素部分碳化, 该反应产生多环芳碳薄片, 然后用硫酸将其磺化以产生用羟基、羧基和

磺基浸渍的无定形碳薄片, 最终得到的黑色粉末可以制成硬质小球或薄片。这对于大规模柴油生产是一种有用的性能

。

另有一固体酸催化剂(NaY), 在150 下, 反应24h后甲酯的转化率只有33%。ETS-10催化剂在室温下反应24h甲酯的

转化率为32%, 这是仅有的一个在室温下进行的研究。

3酸催化制备工艺

在常压和甲醇的沸点下进行酸催化酯交换实验, 反应时间进行60h以上仍不能得到很高的转化率。所以在进行酸催化的过程中, 必须通过高压或者在70~80 与气相的甲醇中进行反应。

3.1全酯化法

先将高酸值油脂全部转化为游离脂肪酸, 然后在酸的催化作用下与甲醇进行酯化反应。油脂通过水解可全部转化为游离脂肪酸, 然后再酸催化发生酯化反应。水解反应后的水利用冻干技术除去, 在工业化生产中利用下降膜蒸发器效率更高些[14]。酯化过程中产生的水如不及时除去, 将会对整个反应起到阻碍作用。除水之后的第二步酯化反应可将未反应的FFA的含量降至0.2%。

3.2 “现场转酯反应”^[15]

将含有植物油的原料直接与酸化了的醇接触, 即在转酯反应的同时进行萃取操作, 醇既作为萃取剂, 又作为酯化反应物。葵花籽油与酸化甲醇现场转酯生成脂肪酸甲酯, 产率比传统的反应(预先将油萃取出来)要高得多。

4酸催化的影响因素

前面已有所叙述, 酸催化所需的温度比较高, 同时需要高压条件, 醇油比也相应的比碱催化大的多。因此酸催化反应的影响因素主要有醇油摩尔比、反应温度和催化剂的用量。

4.1醇油摩尔比的影响

酸催化的酯交换反应在醇的浓度较大的情况下才会有较高的转化率和较快的反应速率。为了确定最佳醇油比, Canakci和VanGerpen研究了在大豆油由硫酸催化的酯交换反应中, 反应物的摩尔比对反应速率和生成物产率产生的影响。设计了3.3 1~30 1范围内5种不同的摩尔比, 结果表明随着摩尔比的增加, 酯的生成量也在增多; 由醇油比3.3 1时77%的生成率到6 1时的87.8%以及最后在30 1时达到峰值98.4%。

在相关研究中, Crabbe也确定了醇油摩尔比在3 1~23 1范围内变化对产率的影响, 且根据外推法得出当醇油比为35 1和45 1时甲酯的酯交换反应可完全^[17]

。但是仍然没有确定一个最佳的醇油摩尔比, 能够既保证很高的酯生产率又使分离效率较好。

4.2温度的影响

在酸催化

合成生物柴油时，温度

起了很重要的作用。例如：在大豆油与丁醇的

醇解反应中，酸催化剂 H_2SO_4

占油重的1wt%，从77~117℃选择了5种不同的温度来考察温度对酸催化的影响。结果表明，温度的升高对反应速率有显著的影响，TG接近完全转化时在117℃时只需3h，而相比之下77℃时需要反应20h。温度较高时，相分离度降低并且速率常数也增大，即高温改善了混溶度，使得反应时间大大降低。

4.3催化剂用量的影响

酸催化时的反应速率会随着催化剂用量增加而增加。在反应混合物中催化剂的含量为1wt%~5wt%时，酯的产量从72.7%提高到95.0%。

5存在的问题

(1)酸催化低廉原料油反应生成的生物柴油将产生相当数量的水，水的存在对生物柴油的生产及油品质量都有负面影响。如何将水从体系中及时除去是一个技术问题，目前应用的有冻干技术和工业中的下降膜蒸发器。

(2)酸催化制得的生物柴油中的残留酸会对柴油机的金属部分有一定的腐蚀作用，所以建议在反应后处理阶段，采用降压升温的方法将甲酯蒸出最佳；或反应仪器选择使用不锈钢材料。

参考文献：

[1]王永红.餐饮废油制取生物柴油的研究[D].天津：天津大学，2004，5.

[2]毕艳兰.油脂化学[M].北京：化学工业出版社，2005.

[3]Hass, M.J.The interplay between feedstock quality and esterification technology in biodiesel production[J].Lip Technol, 2004, 16 : 7-11.

[3]Shweta Shah, Shweta Sharma, and M.N.Gupta.Biodiesel Preparation by Lipase-Catalyzed Transesterification of Jatropha Oil[J].Energy & Fuels, 2004, 18 : 154-159.

[4]Srivastava, A. ; Prasad, R.Triglycerides-based diesel fuels[J].Renewable Sustainable Energy Rev. , 2000, 4 : 111-133.

[5]Boocock, D.G.B. ; Konar, S.K. ; Mao, V. ; Sidi, H.Fast onepase oil-rich process for the preparation of vegetable oil methyl esters[J].Biomass Bioenergy , 1996, 11 : 43-50.

[6]Boocock, D.G.V, Single-phase process for production of fatty acid methyl esters from mixtures of triglycerides and fatty acids[J].US 6642399, 2003-11-4.

[9]孟鑫, 辛忠 KF/CaO.催化剂催化大豆油脂交换反应制备生物柴油[J].石油化工, 2005, (34) : 81-85.

[10]宋庭礼, 朱向平.用高酸值动植物油生产生物柴油的方法[P].CN 1412278A, 2003.

[11]林华超.一种生物柴油的生产方法[P].CN1374370A, 2002.

[12]Edgar Lotero, Yijun Liu, Dora E.Lopez, Kaewta Suwannakarn, David A.Bruce, and James G.Good-win, Jr.Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis[J].Ind.Eng.Chem.Res, 2005, 44 : 5359.

[13]Yadav, G.D. ; Murkute, A.D.Preparation of a novel catalyst UDCaT-5 : enhancement in activity of acid-treated zirconia-effect of treatment with chlorosulfonic acid vis-a'-vis sulfuricacid[J].J.Catal, 2004, 224 : 218-223.

[14]Michael J.Haas , Improving the economics of biodiesel production through the use of low value lipids as feed-stocks : vegetable oil soapstock[J].Fuel Processing Technology , 2005 , 86 : 1090.

[15]李昌珠 , 蒋丽娟 , 程树棋.生物柴油——绿色能源[M].北京：化学工业出版社 , 2005.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/102039.html>