

酯化及转酯化法制备生物柴油过程中催化剂的研究进展

黄世丰, 陈国, 方柏山

(华侨大学工业生物技术福建省高校重点实验室, 福建泉州362021)

摘要: 酯化及转酯化法是目前研究最多、最具优势的生物柴油制备方法, 根据原料特性选择合适的催化剂是该法成功的重要保证。在简述生物柴油制备原理的基础上, 重点综述了目前研究较多的各种酸催化剂、碱催化剂、脂肪酶催化剂、离子液体及无催化剂过程的优缺点, 并对生物柴油催化剂的发展方向进行了展望。

随着化石能源的逐渐枯竭, 石油价格节节攀升, 寻找一种可再生的绿色能源成为当务之急。在能源替代品的研究中, 生物质能、太阳能、风能等可再生能源以其各自独特的优势将逐步成为世界能源发展的新方向。生物柴油与石化柴油相比, 以其不含硫和芳烃、十六烷值高、可生物降解、对环境危害小等优势, 达到美国“清洁空气法”所规定的健康影响检测要

求, 且其闪点高, 储存、使

用、运输都非常安全, 所以成为最受欢迎的石油替代能

源之一^[1]

。制备生物柴油的方法主要有直

接混合法、乳化法、高温分解法、裂解法和酯交换法^[2]

。酯交换法因反应条件温和、工艺简单、产出的生物柴油与矿物柴油相近, 十六烷值高达50以上, 从而成为最常用的生物柴油制备方法。本文作者在阐述酯化及转酯化法制备生物柴油的基本原理的基础上, 对各种不同的催化剂在生物柴油制备过程中的应用进行较详细的综述。

1 酯化及转酯化法制备生物柴油

酯化及转酯化反应是制备生物柴油最常用的方法, 其基本原理是通过将脂肪酸和脂肪酸甘油酯分别与甲醇等短碳链醇进行酯化和转酯化反应来制备脂肪酸单酯, 如图1所示^[3-5]

。各种天然植物油、动物脂肪以及食品工业的废油均可作为酯交换生产生物柴油的原料, 可用于酯交换的醇包括甲醇、乙醇、丙醇、丁醇和戊醇等, 其中最常用的是甲醇。

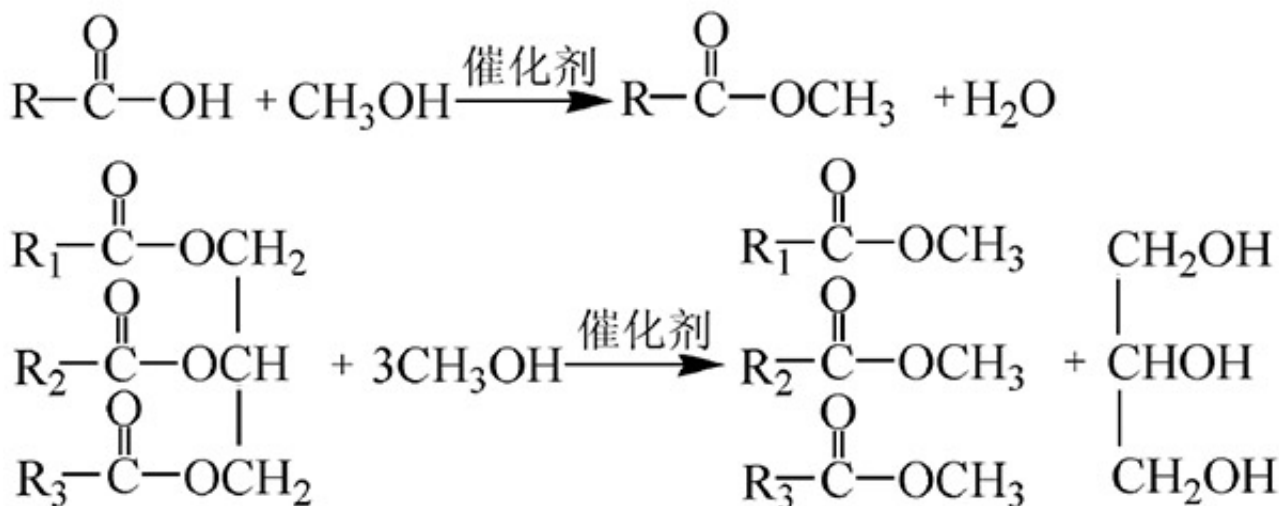


图 1 酯化及转酯化反应方程式

一般的动植物油中, 均含有脂肪酸和脂肪酸甘油酯, 因此在生物柴油制备过程中, 图1所示的2个反应均会发生。在生物柴油制备过程中, 传统的催化剂主要有游离酸和游离碱, 考虑到这2种催化剂容易引起废液污染、易发生皂化反应及本身的过程不够环境友好, 目前更多的研究者致力于固体催化剂、酶催化剂、无催化剂的超临界和离子液体工艺过程的开发。

2 生物柴油制备过程中的催化剂

2.1 酸催化

2.1.1 游离酸催化剂

游离酸催化主要采用硫酸、磷酸和盐酸等无机酸。Zheng等^[6]

用浓硫酸做催化剂,研究了质量分数为6% (相对于原油)的游离脂肪酸 (FFAS) 废弃地沟油的转酯化反应。油、甲醇、浓硫酸摩尔比为1 245 3.8,在70 °C下反应4h,转化率高达99%。游离酸较易催化酯化反应,但催化转酯化反应比碱催化慢得多,且醇用量较大。原料油中的游离脂肪酸在碱性条件下易起皂化反应,肥皂、甲醇和油形成稳定的乳化液,会导致生成的脂肪酸甲酯与甘油相困难。故当原油中游离脂肪酸和水含量较高时,酸催化更合适。当原油酸值较高时,通常采用两步法,第一步先用酸催化酯化反应,待酸值降到一定程度后,干燥除水,再进行第二步的碱催化转酯化反应。游离酸催化剂在生产中会造成生物柴油分离困难,并产生酸性废水,因此目前更倾向于采用固体酸催化剂^[7]。

2.1.2 固体酸催化剂

针对均相酸易产生难处理的酸性废液、产物难分离的缺点,研究者开发了一系列的固体酸催化剂来解决这个问题。常用的固体酸催化剂主要有酸性氧化物、硅酸盐和磺化无定形碳等。

(1) 金属氧化物

通常为高温下煅烧金属酸性氧化物而得。Furuta等^[5]研究了WZA (钨酸氧化锆-氧化铝)、SZA (硫酸化氧化锆)、STO (硫酸化氧化锡) 3种固体酸催化剂的制备,并比较了3种催化剂催化大豆油和甲醇发生酯化和转酯化反应的性能。结果显示WZA的效果最好,在300 °C下,催化剂质量分数为4%,醇油摩尔比为40 1,反应20h,产率可达90%以上,并在100h内具催化能力。经GC-MS分析检测,除甘油外,还检测到甘油一酯和甘油二酯。WZA不仅具有转酯化作用,还具有高的酯化能力,200 °C下,用WZA催化甲醇和n-辛酸发生酯化反应,20h内反应完全。

(2) 硅酸盐

硅酸盐是较常用的固体酸催化剂,但催化活性并不强。

Anton等^[8]比较了3种硅酸盐催化剂,即H-ZSM-5、Y和Beta,结果显示仅有1%~4%的转化率。其原因一方面是由于硅酸盐的酸性本身较弱;另一方面硅酸盐颗粒小孔内有较多亲水性基团,致使有机分子不能接近孔内的催化活性部位,仅有表面的催化活性基团参与反应。研究表明可通过调节SiO₂/Al₂O₃的比例改善孔内的疏水特性,从而改善催化效果。Mbaraka等^[9]

通过连接有机磺

酸基团和疏水基团来增强酸性和

疏水特性,制备了有机无机酸杂合催化剂SBA-15-SO₃H,

以含水1200mg/L的原油为原料,85 °C下催化2h,转化率可达74%。

(3) 磺化无定形碳

通过煅烧葡萄糖、淀粉或芳香族化合物 (如萘等) 等形成无定形碳组织,再接上磺酸基团制备而得。煅烧后形成的芳香环无定形碳具有较大的比表面积,且呈现较强的疏水特性,磺化后具有酸性的活性中心,使其成为良好的固体酸催化剂。此催化剂不溶于水、甲醇、油脂等。Masakazu等^[10]

在400 °C下煅烧葡萄糖或果糖,制得无定形碳棕黑粉末,150 °C下与浓硫酸反应接上磺酸基团制得催化剂。用此催化剂催化摩尔比为10 1的乙醇-

油酸,80 °C下反应4~10h,转化率接近100%,反应速率约为浓硫酸催化剂的一半,高于其它固体酸催化剂。

Michikazu等^[11]

在200~300 °C下煅烧萘,接上硫酸根。得

到的无定形碳组织化学组成为CH_{0.35}O_{0.35}S_{0.14}

,含碳量为55%。通过热重分析 (TGA) 和程序升温吸附 (TPD),发现在250 °C下,催化剂稳定,磺酸基团不会脱落。通过比较铌酸 (Nb₂O₅·nH₂O)

和该催化剂催化乙醇和乙酸反应的能力,结果为磺化无定形碳催化剂的催化效果更好,反应速率接近浓硫酸催化剂。多次使用,催化剂的化学组成没有改变。

此外,有学者还报道了一些其它固体酸催化剂。如Edgar等[7]就报道了多种固体酸催化剂。包括高岭石KSF、琥珀酸-15、 B_2O_3/ZrO_2 、磺化 SnO_2 、硅酸盐和 β -酮。其中高岭石KSF活性效果最好,在催化剂质量分数为5%,乙醇和菜籽油摩尔比为30:1,温度200℃,反应4h,转化率可以达到100%。

为解决原油中游离脂肪酸和水对固体酸催化活性的影响,Serio等^[12]

用乙酸镁、乙酸钙等为催化剂催化大豆油(加入油酸使其FFAS质量分数为7.4%),其在游离脂肪酸存在的条件下依然具有高酯化和转酯化能力。在大豆油250.0g、甲醇114.0g、催化剂1.0g,温度210~220℃的优化条件下反应5h,产品收率可达96%。据报道,法国石油研究院研制开发的锌和铝的氧化物同样具有耐游离脂肪酸和水的能力。

转化率和催化剂的酸区是成正比的。Sreepasanth等^[13]通过实验证明了Fe-Zn的氰化混合物(L-酸)在游离脂肪酸和水存在的情况下催化废弃食用油。在443K,催化剂质量分数3%,醇油摩尔比15:1下反应8h,转化率高达98%,连续使用10批次,转化率依然可以达到92.7%,且在单批和固定床操作条件下都具有高稳定性和可回收能力。此催化剂上不饱和的 Zn^{2+} 在酯化和转酯化反应上充当酸性区,故该催化剂具有大量的酸区。

在固体酸催化反应中,起始快速反应后就会陷入一个比较慢的反应周期,生成的甘油附着在催化剂上,使其催化能力下降。Guerreiro等^[14]

用聚乙烯醇(PVA)做为包裹催化剂的膜取得了很好的效果,可能是因为反应生成的甘油和聚乙烯醇起反应。利用固体酸做催化剂可有效催化一些酸值较高的原油,一种好的固体酸催化剂必须同时具备酯化和转酯化能力。用固体酸做催化剂时,原料中水含量高则催化活性明显下降,反应慢、周期长、需醇量大都是需要解决的关键问题。

2.2碱催化

2.2.1游离碱催化剂

均相碱催化具有反应速率快、转化率高等优点^[15]

,是目前生物柴油生产最常用的催化剂。均相碱主要采用NaOH、KOH、各种碳酸盐、钠和钾的醇盐及有机碱等。法国石油研究院开发的Esterfip-H工艺即是用氢氧化钠或甲醇钠作均相催化剂。

Alcantara等^[16]

以甲醇钠催化动物油脂、大豆油和废弃食用油制备生物柴油,在60℃下,甲醇与油摩尔比为7.5:1,加入质量分数为1%的甲醇钠,3种油脂基本转化完全,产品符合A

STM标准。邬国英等^[17]

对氢氧化钾催化棉籽油和甲醇制取生物柴油的酯交换反应进行了研究。棉籽油酯交换反应在醇油摩尔比6:1,KOH质量分数1.1%,45℃下反应1h,酯交换转化率可达98.33%,制得的棉籽油甲酯生物柴油主要性能指标符合ASTM制定的生物柴油标准。游离脂肪酸会与碱发生皂化反应,过量的水则使皂化反应更易进行。某些情况下形成的脂肪酸钠、甲醇和油形成稳定的乳化液,将导致脂肪酸甲酯与甘油的相分离困难。而且用均相碱催化剂生产会产生大量碱性废液,对环境造成较严重的污染^[18],因此有必要开发固体碱催化剂取代均相碱催化转酯化反应。

2.2.2固体碱催化剂

碱土金属是制备固

体碱催化剂的理想体系,既有相当的碱度

,又不溶解于甲醇体系。王广欣等^[19]

在500℃下煅烧碱式碳酸镁制得MgO为载体,以 $Ca(Ac)_2$

溶液浸渍MgO载体,浸渍后在80℃下干燥10h,并升至700℃煅烧12h,得到负载型钙镁催化剂CaO/MgO。该催化剂具有良好的反应活性,甲醇和菜籽油摩尔比12:1,常压65℃下反应1.5h,甘油收率大于80%。与未负载的氧化钙催化剂相比,反应活性有显著提高,催化剂的沉降性得到改善。且其比普通的均相碱催化剂有更强的抗酸性和抗水性,可在酸值2mgKOH/g或水含量2%条件下操作。

在固体催化剂的制备过程中,高温煅烧有利于载体与活性组分发生相互作用而形成新的晶形,即活性中心。但当温度过高时,会导致活性组分烧结,比表面积下降,而降低催化活性。孟鑫等^[20]比较了不同温度下制备KF/CaO固体碱催化剂催化大豆油和甲醇反应的活性。结果表明,在873℃以下,随温度升高催化剂活性增加,但超过此温度后,活性反而下降。在873℃下煅烧制得的催化剂质量分数为3%,醇油摩尔比为12:1,反应温度为60~65℃,反应1h,收率可达90%。Takahiro等^[21]用氧化铝-碱金属($K_2CO_3-Al_2O_3$)

作为固体碱催化剂催化甘油三酯和甲醇反应。以THF为溶剂, 催化剂用量0.05g, 醇油摩尔比25:1 (甘油三酯含量为1.0mmol, 甲醇含量为24.8mmol), 在60℃下反应1h, 生物柴油和甘油的收率分别为94%和89%。且此催化剂还具有高甘油化效果, 催化甘油三酯和甘油在150℃下反应, 以1,4-二氧杂环乙烷为溶剂, 5h可得甘油一酯、甘油二酯的收率为71%。

文献

报道的固体碱

催化剂种类还有很多, 如铯

硅酸盐、水滑石(阴离子黏土)、碳酸钙岩石、EST-10

($\text{Na}_{21.9}\text{K}_{7.5}\text{Ti}_{16.5}\text{Si}_{77.5}\text{O}_{208}$)、Li/CaO和Na/NaOH/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[22]

等均有较强的催化作用, 但是它们价格较高, 制备不易, 故使用较少。硅酸盐具四面体结构, 可接上更多阳离子使其有更多的碱区, 从而增加催化活性, 但此类催化剂受游离脂肪酸影响较大, 游离脂肪酸超过25%可使催化剂丧失活性。Galen^[23]比较了EST-10、氧化钠/硅酸盐及叠氮化钠/硅酸盐的催化能力, 由于叠氮化钠/硅酸盐比氧化钠/硅酸盐有更多的阳离子, 因而表现出更高的催化效率。

尽管EST-10的碱性不如叠氮化钠/硅酸盐, 但其结构含一个12环的结构, 因而有很大的比表面积, 从而增强其催化能力。Xie等^[24-25]

用KOH附着在硅酸钠[m(Si)/m(Al)=1.23]上制成固体碱催化剂(含有10%的KOH)催化甲醇与大豆油发生转酯化反应, 醇油摩尔比为

10:1, 催化剂质量分数为3%,

在120℃下反应8h, 转化率可达85.6%。他们又将 KNO_3 引入 Al_2O_3

制备成固体碱催化剂, 高温煅烧使 KNO_3 转变为 K_2

O, 由此形成Al—O—K基团(活跃的碱区)是其具高催化活性的主要原因。

KNO_3 含量对催化效果有较大影响, 结果表明, 原料中 KNO_3

质量分数为35%, 在500℃下煅烧5h制得的催化剂效果最好。此催化剂质量分数为6.5%, 醇油摩尔比为15:1, 80℃下反应7h, 转化率可达87%。

Jaturong等^[26]比较了 ZrO_2 、 ZnO 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 、 KNO_3/KL 和 $\text{KNO}_3/\text{ZrO}_2$

等固体碱催化剂催化棕榈油和椰子油

与甲醇进行酯化反应, 催化活性依次为 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2 > \text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2 > \text{ZnO} > \text{KNO}_3/\text{ZrO}_2 > \text{KNO}_3/\text{KL} > \text{ZrO}_2$ 。 ZrO_2

尽管同时具有酸性和碱性, 但其单独使用却没有很好的催化效果。

当用 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$

时, 醇油比为6:1, 仅用1

%催化剂, 200℃下反应1h即可获得90%以上的脂肪

酸甲酯。Liu等^[27]

比较了多种碱土金属氧化物的催化效果, 催化活性 $\text{BaO} > \text{SrO} > \text{CaO} > \text{MgO}$ 。CaO和MgO的催化活性都不高, 且MgO易引发皂化反应。据Peterson报道, CaO/MgO的催化效果比单独使用CaO好, BaO由于其毒性和可溶于甲醇而不被采用。

而用SrO做固体碱催化剂, 在催化剂质量分数为3%, 甲醇与大豆油摩尔比为12:1, 65℃下反应30min, 转化率高达

95%。比较SrO和均相碱NaOH、KOH、 NaOCH_3 和 KOCH_3

的催化活性, 均相碱催化剂质量分数为1%, SrO质量分数为3%, 其它条件相同, 实验结果表明, SrO的催化活性最高, 依次为 $\text{SrO} > \text{NaOH} > \text{KOH} > \text{NaOCH}_3 > \text{KOCH}_3$ 。

碱催化剂一般用来催化转酯化反应, 对原料的要求较高, 要求原料中水和游离脂肪酸的含量很低。否则, 水和游离脂肪酸会促使皂化反应发生, 生成的乳化物会导致催化剂的损失、失活和反应难度的增加。与均相碱催化剂相比, 固体碱要求更高的醇油比, 反应速度相对慢, 但是可以通过改善体系的传质过程使催化效率得以提高。

2.3 固体酸碱催化剂

还有一些催化剂, 其结构上可能同时含有 OH^- 或者 H^+

, 具有酸区和碱区, 可同时进行酸催化和碱催化, 是一类比较特殊的催化剂。

2.3.1 水滑石和类水滑石

水滑石特殊的层状结构使其具有酸性、碱性和稳

定性。李为民等^[28]用共沉淀法制备水滑石 $[Mg_4Al_2(OH)_{12}(NO_3)_2 \cdot 4H_2O]$, 焙烧后可得到Mg-Al复合氧化物。用此催化剂制备生物柴油, 甲醇与菜籽油摩尔比为6:1, 催化剂质量分数为2%, 65℃下反应3h, 转化率可以达到95.7%, 且无皂化现象, 产物易分离。

得到的生物柴油除碘值较高外, 其它性能符合0#柴

油标准。Xie等^[29]在甲醇与大豆油摩尔比为15:1, 催化剂(Mg-Al水滑石)质量分数为7.5%的条件下反应9h也得到较高含量的脂肪酸甲酯。水滑石和类水滑石类材料可用作催化剂或者载体, 并且可以通过改变其化学组成和活化条件来调整它的酸碱性。但这种

层状催化剂制备难度较高, 重复性较差, 对游离酸及空气中的CO₂、水分都很敏感, 容易中毒^[19]。

2.3.2 离子交换树脂

阳离子树脂和阴离子树脂均可用作制备生物柴油的催化剂。Naomi等^[30]研究表明, 阴离子交换树脂对甲醇的吸附能力更强, 阴离子交换树脂的催化能力要高于阳离子交换树脂, 但阴离子交换树脂必须具有S(OH⁻)才具有活性。以阴离子交换树脂为催化剂, 反应一段时间后, 树脂容易失活, 通过3步还原法可部分回收活性。

2.4 脂肪酶催化

脂肪酶是一类可以催化甘油三酯合成和分解的酶的总称, 可同时催化酯化和酯交换反应, 常用的脂肪酶主要有动物脂肪酶和微生物脂肪酶。能产脂肪酶的微生物^[31]主要有酵母(如Candida rugosa, Candida cylindracea)、根霉(如Rhizopus oryzae, Rhizopus japonicus)和曲霉(Aspergillus niger)。按催化特异性不同分为3类: 第1类酶对甘油酯上的酰基的位置无选择性, 可水解甘油三酯上的所有酰基, 得到脂肪酸和甘油; 第2类水解甘油三酯中的1位和3位酰基, 得到脂肪酸、甘油二酯(1,2-甘油二酯和2,3-甘油二酯)和单甘酯(2-单甘酯); 第3类对脂肪酸的种类和链长有特异性。

Linko等^[32]比较了Candida rugosa, Chromobacterium viscosum, Pseudomans fluorescens和Rhizomucor miehei转酯化菜籽油的能力。在温度为45~50℃, 酶质量分数为3.3%, 2-乙烷-1-丁醇和菜籽油的摩尔比为3:1, 加入3%的水, 反应24h, 转化率分别为98%、96%、96%、45%。

游离酶反应中易结块, 难回收重复利用, 因此更多研究者进行了固定化酶和固定化产脂肪酶微生物的研究。谭天伟等^[33]

以不同大孔树脂吸附Candida99-125脂肪酶。结果表明用非极性树脂NKA在正庚烷介质下固定化效率可达98.98%, 与用磷酸盐缓冲液作介质相比, 固定化酶的水解能力和表观酶活分别提高了4.07倍和3.43倍。在pH值为7.4, 体系水质量分数为15%, 温度为40℃, 给酶量1.92:1(初始酶粉与树脂的质量比), 并采用3次流加甲醇的情况下, 单批转化率可达97.3%, 连续使用19批次后转化率仍可达到70.2%。Shweta等^[34]用固定化Pseudomonas cepacia脂肪酶在50℃催化麻风树油和乙醇反应, 水质量分数为5%, 酶质量分数为4.5%, 反应8h, 产物收率高达98%, 连续使用4次, 酶活性没有下降。此外, 清华大学的徐圆圆等^[35]将Lipozyme TLIM(1,3位专一性)固定在硅胶上转酯化大豆油制备生物柴油也取得了很好的效果。在优化条件下(醇油摩尔比为4:1, 反应温度40℃, 硅胶负载脂肪酶质量分数为60%), 以正己烷为溶剂, 反应5h后产物脂肪酸甲酯得率可达92%。实验表明, 加入有机溶剂(如正己烷)或分批加入甲醇可减少对酶的毒性, 提高酶活性。

不同的酰基载体对酶催化反应有不同的影响。Du等^[36]

分别用甲醇和乙酸甲酯作为酰基载体, 用Novozym435催化大豆油。用甲醇时, 醇油比为1:1时, 酶活性严重降低; 而用乙酸甲酯时, 醇油比为12:1, 反应温度40℃, Novozym435质量分数30%, 采用3次流加甲醇, 反应14h, 转化率达92%, 连续使用100批次, 酶的活性几乎没有下降。

甘油吸附在固定化载体表面会严重影响酶的活性, 常用丙酮除去甘油, 用正己烷洗涤除去酶表面的底物油脂及产物脂肪酸甲酯, 再用水洗涤固定化酶并将水减压蒸馏除去, 以提高酶的稳定性^[37]。

脂肪酶在水相中能催化油脂和其它酯类的水解反应, 而在有机介质中也能催化水解反应的逆反应——酯化反应和酯交换反应。实验表明在反胶束下酶的活性稳定, 因其更接近酶的天然环境。故将表面活性剂溶解于有机溶剂, 增溶一定量的水, 三相浓度不同, 形成“油包水”的反胶束微粒, 此颗粒对酶的活性有重要的影响, 改变其特性可以改变酶的活力。如加入乙醇作为助表面活性剂, 可以提高酶的活性。反胶束组成灵活, 热力学稳定, 传质阻力小, 产物易于

回收^[38]。

用酶做催化剂可同时催化酯化和转酯化反应,且酶催化对原料的要求不严格,又因其具有环境友好的特征而受到关注;但有待利用基因工程技术进一步提高酶的活性、对甲醇和温度的耐受性及其稳定性,并且需要发展高效易分离的固定化酶技术。

2.5 离子液体

离子液体作为一种新型的环境友好溶剂和液体酸催化剂,具有其它有机、无机溶剂和传统催化剂不具备的优点,可同时拥有液体酸的高密度反应活性位和固体酸的不挥发性,其酸性可超过固体超强酸且可根据需要进行调节,反应后易同产物分离,液体范围宽,热稳定性高,且种类繁多^[39-41]。

吴琴等^[39]研究了5种对水稳定性好、带—SO₃

H官能团的B酸离子液体,并用它们催化棉籽油酯交换反应制备生物柴油。发现催化活性与阳离子中的含氮官能团和碳链长度有关,其中的吡啶丁烷磺酸

硫酸氢盐离子液体的催化活性最好,其活性接近于浓硫酸催化剂。甲醇、棉籽油、吡啶丁烷磺酸硫酸氢盐离子液体摩尔比为12 : 1 : 0.057,加入反应釜中,加热升温至170℃,搅拌反应3h,脂肪酸甲酯含量为81%,反应5h,脂肪酸甲酯含量可达92%。

连续使用6批次,催化活性几乎没有下降。Sung等^[42]

在23种离子液体中用固定化Candida antarctica脂肪酶催化大豆油和甲醇发生转酯化反应。采用[Emim][TfO]离子液体作溶剂时,醇油摩尔比为4 : 1,反应温度50℃,酶质量分数为2%,12h后脂肪酸甲酯收率为80%,是不加溶剂时的8倍,比以t-丁醇为溶剂高15%。表明离子液体是一种具有潜力的反应介质。

离子液体作为溶剂存在的问题

是催化剂容易流失,在多相体系中难回收。Brenno等^[43]

以Sn复合物为催化剂,以BMI·InCl₄为溶剂时,80℃下将10g大豆油加入3mL溶剂,催化剂质量分数为1%,反应4h转化率达83%,到第2批时,催化剂的活性就下降很多。以BMI·PF₆为溶剂时则更明显,第1批转化率为55%,到第2批剩5%,第3批基本不发生反应。Frederique等^[44]

将Sn复合物固定在离子交换树脂上作为催化剂,以BMI·PF₆离子液体作为溶剂时,多批反应同样催化剂活性下降,并且不能回收。

2.6 无催化剂过程

无催化剂法既减少了对催化剂的依赖,同时又有利于下游分离,因此受到了关注。超临界甲醇法就是不使用催化剂,在反应物到达超临界的条件下进行的酯化反应。它可以在较短的时间内高效酯化和转酯化,有利于产物分离和回收,并且无污染。在此超临界反应中,甲醇既是反应介质,又是反应物和“催化剂”。

肖建华等^[45]

研究表明,在甲醇和菜籽油摩尔比为50 : 1,反应温度为320℃,反应压力12~18MPa,反应时间12~15min时,转化率高达98%。制得的生物柴油性质符合德国国家标准,并且与2#柴油性质相近,可以替代矿物柴油。在超临界条件下,加入催化剂将会提高转化率和反应速度^[46-47]。

Demirbas等^[48-49]

用CaO做固体碱催化剂在超临界甲醇下反应,温度525K,3%CaO,甲醇和向日葵油的摩尔比为40 : 1,6min内完全反应。用超临界法生产出来的生物柴油黏性小于用一般制备方法生产的生物柴油,从而减少了雾化,降低了安全隐患。在传统的转酯化反应制取生物柴油的过程中,脂肪酸和水的存在会产生皂化反应,从而降低反应速度,并对下游分离产生影响。在超临界体系中,脂肪酸和水的存在不会影响生物柴油的产率,一定量的脂肪酸和水反而会提高转化率。因为含水的原油在超临界体系下,可同时发生转酯化反应、甘油三酯的水解反应和游离脂肪酸的酯化反应,故超临界条件下对原油要求较低^[50]。

超临界流体反应是均相反应,具有溶解度大、反应物质间接触容易、扩散速度快、无污染和产物易分离等优点,因而是要比一般的化学反应(在甲醇和油两相的相界面反应)快。超临界流体对操作温度和压力很敏感,可通过改变操作条件来改善流体的扩散速率等来提高产率和反应速度^[51-52]。

。但超临界反应要求在高温高压下进行，设备投资和能耗成本较高，且高甲醇用量会增加原料回收成本。降低甲醇用量，与固体催化剂配合使用是一个值得研究的方向。

3展望

酯化及转酯化法制备生物柴油过程中使用的催化剂仍在不断的研究中，各种新的催化剂层出不穷，它们都有着各自的优缺点，且大多处于实验室规模。通过上文对各种不同催化剂较详细的综述，作者认为新型生物柴油催化剂的发展应重点考虑以下问题：

- (1) 催化剂应对不同酸度、不同含水量的原油具有广泛适应性；
- (2) 催化剂最好具有同时催化酯化和转酯化的能力，使生物柴油的制备能够一步完成；
- (3) 催化过程中无副反应，产物或底物对催化剂的活性影响小；
- (4) 催化在常温常压下进行，并具有较快的反应速率；
- (5) 催化剂应可重复利用，并且催化剂的制备成本应较低。

参考文献

- [1]张包钊，郭凤华.低污染可再生生物柴油的商业化进展[J].能源工程，2002(1)：35-39.
- [2]Shashikant Vilas Ghadge，Hifjur Raheman.Process optimization for biodiesel production from mahua(Madhuca indica)oil using response surface methodology[J].Bioresource Technology，2006，97：379-384.
- [3]Gerpen Jon Van.Biodiesel processing and production[J].Fuel Processing Technology，2006，86：1097-1107.
- [4]Fangrui Ma，Milford A Hanna.Biodiesel production：a review[J].Bioresource Technology，1999，70：1-15.
- [5]Furuta Satoshi，Matsushashi Hiromi，Arata Kazushi.Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure[J].Catalysis Communications，2004(5)：721-723.
- [6]Zheng S，Kates M，Dube M A，et al.Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil[J].Biomass and Bioenergy，2006，30：267-272.
- [7]Edgar Lotero，Yijun Liu，Dora E Lopez，et al.Synthesis of biodiesel via acid catalysts[J].Ind.Eng.Chem.Res.，2005，44(14)：5353-5363.
- [8]Anton A Kiss，Alexandre C.Solid acid catalysts for biodiesel production-towards sustainable energy[J].Adv.Synth.Catal.，2006，348：75-81.
- [9]Mbaraka Isa K，Brent H.Design of multifunctionalized mesoporous silicas for esterification of fatty acid[J].Journal of Catalysis，2005，229：365-373.
- [10]Masakazu Toda，Atsushi Takagaki，Mai Okamura，et al.Biodiesel made with sugar catalyst[J].Green Chemistry，2005，438：178.
- [11]Michikazu Hara，Takemi Yoshida，Atsushi Takagaki，et al.A carbon material as a strong protonic acid[J].Angew.Chem.Int.Ed.，2004，43：2955-2958.
- [12]Serio M Di，Tesser R，Dimiccol M，et al.Synthesis of biodiesel via homogeneous lewis acid catalyst[J].Journal of Molecular Catalysis A：Chemical，2005，239：111-115.
- [13]Sreeprasanth P S，Srivastava R，Srinivas D，et al.Hydrophobic solid acid catalysts for production of biofuels and

lubricants[J].Applied Catalysis A : General , 2006 , 314 : 148-159.

[14]Guerreiro L , Castanheiro J E , Fonseca I M , et al.Transesterification of soybean oil over sulfonic acid functionalized polymeric membranes[J].Catalysis Today , 2006 , 118 : 166-171.

[15]Karel Komers , Radek Stloukal , Jaroslav Machek.Biodiesel fuel from rapeseed oil , methanol , and KOH.Analytical methods in research and production[J].Lipid Sci.Technol. , 2001 , 103 : 359-362.

[16]Alcantara R , Amores J , Canoira L , et al.Catalytic production of biodiesel from soybean oil , used frying oil and tallow[J].Biomass and Bioenergy , 2000 , 18 : 515-527.

[17]邬国英, 林西平, 巫森鑫, 等.棉籽油甲酯化联产生物柴油和甘油[J].中国油脂, 2003, 28(4): 70-73.

[18]Encinar Jose M , Gonzalez Juan F , Rodriguez-Reinares Antonio.Biodiesel from used frying oil.variables affecting the yields and characteristic of the biodiesel[J].Ind.Eng.Chem.Res. , 2005 , 44 : 5491-5499.

[19]王广欣, 颜诛丽, 周重文, 等.用于生物柴油的钙镁催化剂的制备及其活性评价[J].中国油脂, 2005, 30(10): 67-69.

[20]孟鑫, 辛忠.KF/CAO 催化剂催化大豆油酯交换反应制备生物柴油[J].石油化工, 2005, 34(3): 282-285.

[21]Takahiro Ebiura , Tsuneo Echizen , Akio Ishikawa , et al.Selective transesterification of triolein with methanol to methyl oleate and glycerol using alumina loaded with alkali metal salt as a solid-base catalyst[J].Applied Catalysis A : General , 2005 , 283 : 111-116.

[22]Kim Hak-Joo , Kang Bo-Seung , Kim Min-Ju , et al.Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst[J].Catalysis Today , 2004 , 93-95 : 315-320.

[23]Galen J Suppes , Mohanprasad A Dasari , Eric J.Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts[J].Applied Catalysis A : General , 2004 , 257 : 213-223.

[24]Xie Wenlei , Huang Xiaoming , Li Haitao.Soybean oil methyl esters preparation using NaX zeolites loaded with KOH as a heterogeneous catalyst[J].Bioresource Technology , 2007 , 98 : 936-939.

[25]Xie Wenlei , Peng Hong , Chen Ligong.Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst[J].Applied Catalysis A : General , 2006 , 300 : 67-74.

[26]Jaturong Jitputti , Bonyarach Kitiyanan , Pramoch Rangsunvigit , et al.Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts[J].Chemical Engineering Journal , 2006 , 116 : 61-66.

[27]Liu Xuejun , He Huayang , Wang Yujun , et al.Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst[J].Catalysis Communications , 2007 (8) : 1107-1111.

[28]李为民, 郑晓林, 徐春明, 等.固体碱法制备生物柴油及其性能[J].化工学报, 2005, 56(4): 711-716.

[29]Xie Wenlei , Peng Hong , Chen Ligong.Calcined Mg-Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil[J].Journal of Molecular Catalysis A , 2006 , 246 : 24-32.

[30]Naomi Shibasaki-Kitakawa , Hiroki Honda , Homare Kuribayashi , et al.Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst[J].Bioresource Technology , 2007 , 98 : 416-421.

[31]汪勇, 欧仕益, 温勇, 等.酶法催化合成生物柴油的研究进展[J].中国油脂, 2006, 31(1): 65-68.

[32]Linko Yu Yen , Lamsa Merja , Wu Xiaoyan , et al.Biodegradable products by lipase biocatalysis[J].Journal of Biotechnology , 1998 , 66 : 41-50.

[33]高阳, 谭天伟, 聂开立, 等.大孔树脂固定化脂肪酶及在微水相中催化合成生物柴油的研究[J].生物工程学报, 2006, 22(1): 115-118.

[34]Shweta Shah, Munishwar N Gupta.Lipase catalyzed preparation of biodiesel from Jatropha oil in a solvent free system[J].Process Biochemistry, 2007, 42: 409-414.

[35]徐圆圆, 杜伟, 刘德华.非水相脂肪酶催化大豆油脂合成生物柴油的研究[J].现代化工, 2003, 23: 167-169.

[36]Du Wei, Xu Yuanyuan, Liu Dehua, et al.Comparative study on lipase-catalyzed transformation of soybean oil for biodiesel production with different acyl acceptors[J].Journal of Molecular catalysis B: Enzymatic, 2004, 30: 152-129.

[37]吴虹, 宗敏华, 娄文勇.无溶剂系统中固定化脂肪酶催化废油脂转酯生产生物柴油[J].催化学报, 2004, 25(11): 903-908.

[38]张晓鸣, 周健, 刘巧瑜, 等.有机相脂肪酶催化合成技术在食品及相关领域的应用[J].食品与生物技术学报, 2006, 25(1): 121-126.

[39]吴芹, 陈和, 韩明汉, 等.高活性离子液体催化棉籽油酯交换制备生物柴油[J].催化学报, 2006, 27(4): 294-296.

[40]吴芹, 陈和, 韩明汉, 等.B 酸离子液体催化棉籽油酯交换制备生物柴油[J].石油化工, 2006, 35(6): 583-586.

[41]吴巍, 闵恩泽.绿色可持续发展石油化工生产技术的新发展[J].化工进展, 2004, 23(3): 231-237.

[42]Ha Sung Ho, Lan Mai Ngoc, Lee Sang Hyun, et al.Lipase-catalyzed biodiesel production from soybean oil in ionic liquids[J].Enzyme and Microbial Technology, 2007, 41: 480-483.

[43]Brenno Amaro, Melquizedeque B Alves, Alexandre A M Lapis, et al.1-n-Butyl-3-methylimidazolium tetrachloroindate(BMI.InCl₄) as a media for the synthesis of biodiesel from vegetable oils[J].Journal of Catalysis, 2007, 249: 154-161.

[44]Frederique R Abreu, Melquizedeque B Alves, Caio C S Macedo, et al.New multi-phase catalytic systems based on tin compounds active for vegetable oil transesterification reaction[J].Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005, 227: 263-267.

[45]肖建华, 王存文, 吴元欣, 等.生物柴油的超临界制备工艺研究[J].中国油脂, 2005, 30(12): 57-60.

[46]Ayhan Demirbas.Biodiesel from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterifications methods[J].Progress in Energy and Combustion Science, 2005, 31: 466-487.

[47]Ayhan Demirbas.Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics[J].Energy Conversion and Management, 2006, 47: 2271-2282.

[48]Ayhan Demirbas.Biodiesel from sunflower oil in supercritical methanol with calcium oxide[J].Energy Conversion and Management, 2007, 48: 937-941.

[49]Ayhan Demirbas.Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey[J].Energy Conversion and Management, 2003, 44: 2093-2109.

[50]Dadan Kusdiana, Shiro Saka.Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment[J].Bioresource Technology, 2004, 91: 289-295.

[51]孙世尧, 贺华阳, 王连鸳, 等.超临界甲醇中制备生物柴油[J].精细化工, 2005, 22(12): 916-919.

[52]郭璇, 贺华阳, 王涛, 等.超临界流体技术制备生物柴油[J].现代化工, 2003, 23: 15-18.

原文地址: <http://www.china-nengyuan.com/tech/102154.html>