

Study of Catalyst Applicable for Woody Plant Oil: Nano Solid Superacid Catalyzing the Esterification of Free Fatty Acid*

Xuejun Zhang^{1,2#}, Wenkun Zhang², Bo Li³, Hanmei Ouyang², Rong Zhou¹, Hui Zhong²

¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang

²Guizhou Province Key Laboratory of Fermentation Engineering & Biological Pharmacy, Guizhou University, Guiyang

³Southwest Guizhou Kangda Bioenergy Technology Co., Ltd., Xingyi

Email: #xzhang203@yahoo.com.cn

Received: Mar. 29th, 2012; revised: Apr. 13th, 2012; accepted: Apr. 16th, 2012

Abstract: Generally woody plant oil bears a higher acid value than the oil from herbaceous plant. Basic catalyst will lead to soap reaction in transesterification of oil. Two step method divides the production of biodiesel into the esterification of free fatty acid and the transesterification of oil, which improves resource utilization greatly and broadens sources of oil, contributing to a low cost. Sn is a few metals by which solid superacid can be prepared. The present paper used nanocrystal of SnO₂ doped with Sb as carrier to superficially sulfate on it. Nano-catalyst SO₄²⁻@Sb-SnO₂ calcined at 330°C for 3 h is a solid superacid with a strong acidity, Hammett function H₀ ≥ -14.5, stronger than 100% sulfuric acid (-11.9) near to 1000 times. The image of TEM showed the solid superacid is nano size. In esterification of rice bran oil with high acid value, the ratio of esterification of free fatty acid was up to 95% under normal pressure at 70°C, and the acid value of remains of rice bran oil decreased from 58.94 to 3 - 4 mg KOH/g. So the remains of rice bran oil can be directly used for transesterification by homogeneous basic catalyst, thereby the two step method can be practiced and enhance the utilization of rate oil resources.

Keywords: Solid Superacid; Catalyst; High Acid Value; Woody Plant Oil; Biodiesel

适于木本植物油脂的催化剂研究：纳米固体超强酸催化剂对游离脂肪酸的酯化*

张学俊^{1,2#}, 张文坤², 李搏³, 欧阳寒梅², 周蓉¹, 钟辉¹

¹贵州大学化学与化学工程学院, 贵阳

²贵州大学, 贵州省发酵工程与生物制药重点实验室, 贵阳

³黔西南康达生物能源科技有限公司, 兴义

Email: #xzhang203@yahoo.com.cn

收稿日期: 2012年3月29日; 修回日期: 2012年4月13日; 录用日期: 2012年4月16日

摘要: 木本植物油脂与草本相比多为高酸价, 用碱性催化剂进行酯交换时易发生皂化。两步法是先游离脂肪酸酯化, 再进行碱催化生产, 可以提高资源的利用率, 拓展原料的来源, 降低成本。锡是少数几个可制备固体超强酸的金属。本文以掺锡二氧化锡纳米材料为基体, 进行表面硫酸化。在 330°C 煅烧得到催化剂 SO₄²⁻/Sb-SnO₂, 酸性强(H₀ ≥ -14.5), 超过 100%硫酸(-11.9)近 1000 倍, 为固体超强酸。TEM 照片显示为纳米催化剂。将其应用在高酸值米糠油的酯化反应中, 在常压、常温(70°C)下进

*基金项目: 教育部“春晖计划”项目(Z062008); 贵州省科技攻关项目(2000)1163号; 黔科合SY字[2009]3096号; 贵州大学研究生创新基金项目2010011号。

#通讯作者。

行游离脂肪酸的酯化催化反应，对游离酸的酯化率为 95%以上，残余米糠油的酸值由 58.94 mg KOH/g 降到 3~4 mg KOH/g，可用液体碱催化剂继续进行酯交换反应。从而证实该催化剂可用于高酸价木本油脂两步法生成生物柴油，提高资源的利用率。

关键词：固体超强酸；催化剂；高酸价；木本植物油脂；生物柴油

1. 引言

来自于动物、植物、微生物等的天然脂肪酸甘油三酯和游离脂肪酸都是生物柴油的原料，而其中木本植物油脂多数是非食用的，更适合作为生物柴油的原料。木本油料植物大多生长在丘陵、山区，不占耕地，不与粮争地，不与人争粮。同时，木本植物的含油量也明显地高于一些草本植物，其中种子含油率在 40% 以上的有 150 多种^[1]，且很多植物，如麻风树、光皮树、文冠果、黄连木等是可以规模化种植的，形成原料基地。但是相比之下，木本植物油脂的酸价通常都偏高，如麻风树 7.26，橡胶籽 8.78^[2]，黄连木籽 10.61^[3]，侧柏 12.63，漆树 31.5^[1]mg KOH/g。

当油脂的酸价大于 3 mg KOH/g 时，使用碱催化剂皂化明显，皂化物在反应体系中起到乳化剂的作用，产物甘油与脂肪酸甲酯发生乳化而很难分离，导致反应无法正常进行。而对于酸价更高的，达到 20~160 mg KOH/g 的高酸价油脂，现在仍没有比较理想的生产工艺^[4]，限制了资源的利用率，提高了成本。对这种高酸价油脂制备生物柴油我们采用的是两步法：即酸催化酯化游离脂肪酸，使酸价下降到 3 mg KOH/g 以下；再用碱催化进行酯交换反应。这样做的好处是可以拓展原料来源，降低成本，且游离酸部分的资源也被充分利用。

尽管液体酸催化剂对水分和游离酸含量没有特殊要求，但具腐蚀性，对设备要求高，产物中甲醇和甘油分离困难。采用固体超强酸催化剂，便于分离，可循环使用，既降低成本，简化工艺流程。一直致力于固体超强酸研究的日本学者 Matsushashi 指出^[5]， $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 是最强的固体超强酸，其 Hammett 值小于 -16。同时还指出，金属锡是少数几个可制备固体超强酸的金属元素， $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ 的酸强度至少与 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 相同，催化活性甚至超过 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 。为此，我们研制的掺锑二氧化锡纳米固体超强酸催化剂，其酸性强($\text{H}_0 \approx -14.5$)，对游离酸的酯化率达 95%以上。

此外，掺锑二氧化锡经过灼烧处理后，不溶于强酸或强碱溶液，具有十分稳定的化学和物理性质，从而可以反复、循环使用。

2. 实验

2.1. 纳米 Sb-SnO_2 的制备

根据我们^[6,7]提出的“非水相离子交换沉淀-缩聚法(P-CNAIE)”和“乙酸异戊酯共沸干燥法(AD-IAA)”制得了高分散性的、粒径分布均匀的掺锑氢氧化锡纳米微粉。

准确称量 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 SbCl_3 ，分别定溶于无水乙醇中，密闭待用，前者浓度控制在 17%~20% (wt/v)，后者浓度控制在 3%~6% (wt/v) 之间。根据最佳掺锑量的摩尔分数为 5.28~5.50 mol% Sb^[6]，配成混合溶液。在一密闭的反应烧瓶中预先加入一定量经抽滤脱水过的阴离子交换树脂及适量无水乙醇；在电动搅拌下缓慢滴加配制好的混合溶液；反应过程通过滴加氨水使反应体系 pH 保持在中性，即 $6 < \text{pH} < 8$ 。待混合溶液滴完后再反应 2 h，用 100 目滤网分离树脂，滤液收集于三角瓶中，并加入新鲜离子交换树脂于摇床上振摇交换，重复多次，直至硝酸银检测无 Cl^- 。然后经离心分离收集上层溶液，下层沉淀加入适量乙酸异戊酯，经超声使胶体均匀分散，最后，在红外干燥灯下持续搅拌使其充分干燥即得。

离子交换树脂除了结合氯离子，提供水解所需的氢氧根离子外，还有一重要的功能就是起到类似球磨机作用，在振荡除去氯离子时将生成氢氧化物沉淀“球磨”成粒径均匀的纳米颗粒。

2.2. 纳米固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Sb-SnO}_2$ 的制备

本研究选用“有机溶剂浸渍法”：以 Sb-SnO_2 粉末作为载体，进行硫酸铵的浸渍负载，负载量为每 2 g 纳米材料负载 4 g 至 6 g 硫酸铵(溶于甲醇中)。混和悬浮液在搅拌条件下浸渍 6~10 h 后，于红外灯下不断搅

拌干燥，干燥后样品在 330℃ 焙烧 2~3 h 活化。

2.3. 纳米固体 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Sb-SnO}_2$ 酸性强度的测定

采用吸附指示剂的方法对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Sb-SnO}_2$ 的相对酸强度进行了测定。约 0.5 g 浸渍有 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的 Sb-SnO_2 纳米粉在 330℃ 煅烧 3 h，然后趁热放入真空玻璃干燥器，然后抽真空 2 h，使纳米粉表面脱气，待冷却到室温后，用注射器使干燥器中吸入含有 5% 指示剂的环己烷溶液 20~30 mL，再将玻璃干燥器放到 60℃ 恒温水浴中，待指示剂挥发并与纳米粉体接触逐渐显色。

2.4. $\text{SO}_4^{2-}/\text{Sb-SnO}_2$ 催化游离脂肪酸的酯化反应

在这里，我们选择含游离脂肪酸高的米糠油进行了游离脂肪酸的酯化催化反应。一般未精炼的米糠油约含有 25% 的游离酸，我们选用的米糠油酸价为 58.9 mg KOH/g。先将 400 mL 甲醇加入到反应烧瓶预热至沸腾，然后将 50 mL 米糠油缓慢滴入反应液中，并加入适量的催化剂于 70℃ 恒温反应，反应自催化剂投入时开始计时，控制适当反应时间，待时间到达后停止加热和搅拌，取出混合物，静置分层。上层液为生物柴油，回收甲醇后，对上层黄色清亮油溶液进行称量和色谱分析。最后测量上下层液酸值，以其作为酯化率的表征。

3. 结果与分析

3.1. 超强酸制备

尽管高价金属都具有一定的酸性，但是这种酸性比较弱，必须进行表面强酸化，才能制备超强酸性的催化剂。通常在金属氧化物表面载上 F^- 和 SO_4^{2-} 阴离子，对固体表面金属氧化物性质进行调变，使酸性增强。我们采用了过硫酸铵和硫酸铵对表面金属原子进行调变。

日本学者 Matsushashi 等人在制备固体超强酸时提出三步法^[7]：1) 制备不定形的金属氧化胶体为前体物；2) 浸泡在硫酸或硫酸铵溶液中对胶体进行硫酸离子处理；3) 在高温下对硫酸离子处理过粉体材料进行焙烧。而我们用液相法制备掺锡二氧化锡本身就具有晶体结构，这就大大降低了焙烧的温度。

经过灼烧后硫酸根与掺锡二氧化锡表面的原子

牢固的结合在一起，并具超强酸性质。不同类型的超强酸需要不同焙烧温度，通过热重-差热分析，以掺锡二氧化锡为载体，研究了焙烧温度对硫酸根在固体纳米材料表面的行为。图 1 表明，未经负载的游离态 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 在 400℃ 易挥发损失了近一半，在 440℃ 时则以损失殆尽。而图中的 2 至 7 是载有硫酸铵的掺锡二氧化锡的差热失重图，在 300℃~400℃ 之间为表面没有与 Sb-SnO_2 纳米粒子直接接触的游离 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的分解，类似于纯 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的图形，见图 2；但在 400℃~510℃ 之间，由于这部分 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和载体

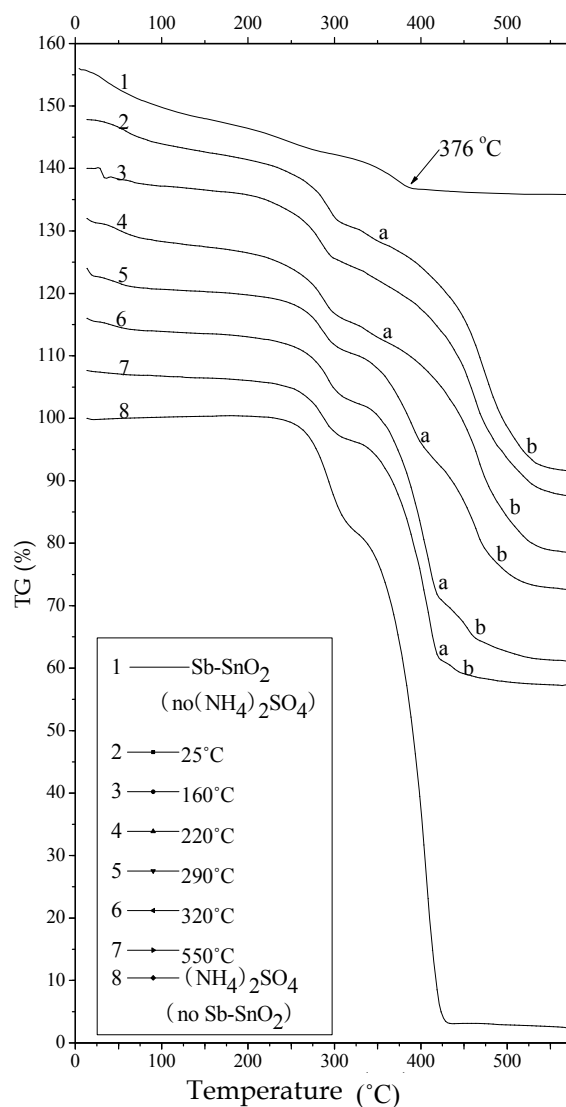


Figure 1. Thermogravimetric curves of Sb-SnO_2 , $\text{Sb-SnO}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Of $\text{Sb-SnO}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Sb-SnO_2 has been pretreated at different temperature

图 1. Sb-SnO_2 , Sb-SnO_2 浸渍有 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，和纯 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的差热失重图，其中浸渍有 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的 Sb-SnO_2 预先在不同温度条件灼烧 3 h

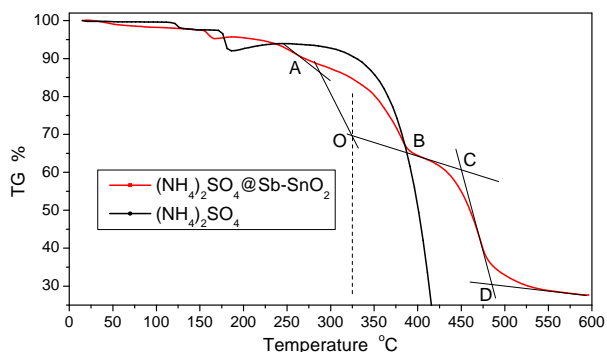


Figure 2. TG-DTA patterns of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4@\text{Sb-SnO}_2$
图 2. 纯 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4@\text{Sb-SnO}_2$ 的 TG-DTA 图

Sb-SnO_2 表面的羟基发生牢固键合作用，必须赋予更高的能量才能使这部分 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 分解挥发，见图 1 中的线段 a 到 b，所以这一部分 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 与 Sb-SnO_2 纳米粒子表面原子发生了强相互作用，它们的存在调控了表面金属原子的性质，赋予了强酸的性质。

根据图 2，我们认为从 325°C 开始，浸渍在纳米微粒表面的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 中的 SO_4^{2-} 就与微粒表面羟基发生了热熔合作用，通过热失水，使纳米材料表面硫酸化(sulfated)，而显示出超强酸性。选择固体超强酸制备的焙烧温度为 330°C，在保证结合态过硫酸根在掺锑二氧化锡晶化时与之生成稳定的化学键的同时，又不至发生分解丢失，保证了表面催化活性中心的数量。然而文献上^[5]报道的活化温度都在 500°C 以上，这显然不适合掺锑二氧化锡纳米固体超强酸的制备。

过硫酸铵也可作为强酸化负载剂，并表现出很高的催化活性，但是研究中发现，过硫酸铵在干燥时分解，显示出极强的酸性，未经灼烧的掺锑二氧化锡化学性质不稳定(灼烧后具有耐强酸和强碱性)，在强酸性条件下会溶解，失去了其晶体结构，导致酯化率仅为 10%~20%。这说明，酸性的固体并不具有好的酯化催化性能，只有负载在能发生强相互作用的某些金属载体上，结合载体本身的电子传递作用和助催化作用，方显示出超强的酸性。透射电镜照片及电子衍射图显示(如图 3)，经过硫酸铵处理得到的固体超强酸催化剂为纳米级的晶体。

3.2. 酯化

在温度 70°C，50 mL 米糠油，催化剂用量为 1 g，反应时间 6 h 的条件下进行了醇油用量反应，并分别

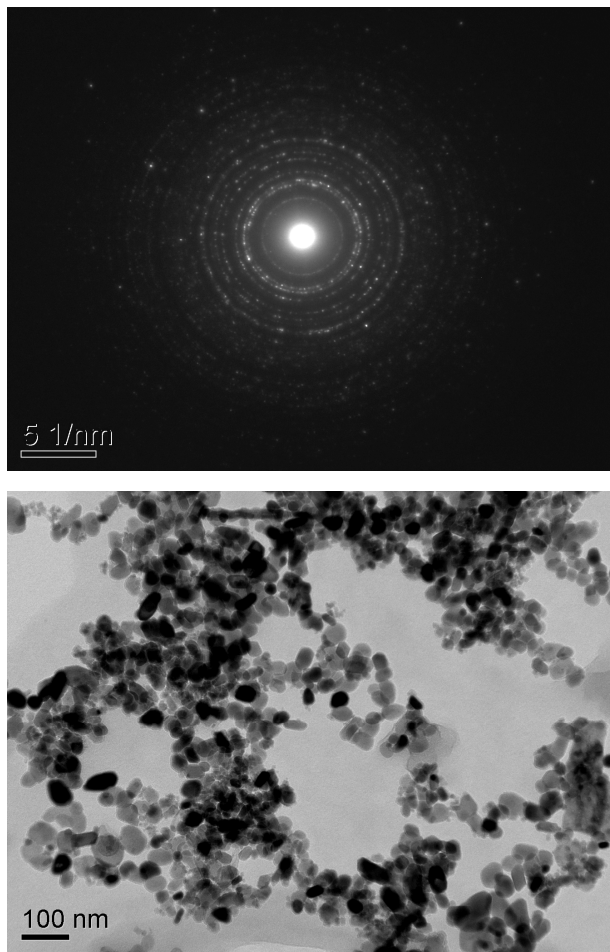


Figure 3. TEM (JEM-2010 (HT), JEOL, Japan) image of solid superacid, $\text{SO}_4^{2-}@\text{Sb-SnO}_2$ and an electron diffraction pattern
图 3. 固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}@\text{Sb-SnO}_2$ 透射电镜照片和电子衍射花样 (JEM-2010(HT)日本电子)

测定上层液和下层液酸值(见图 4)以表征酯交换过程中醇油摩尔比对转化率的影响。

由图 4 和 5 综合可见，随着甲醇浓度的增加，下层反应液酸值和上层油脂酸值下降明显，当醇油比为 1:8~1:10 之间时，上反应液酸值下降至最低并保持基本平稳，酯化反应为可逆反应，根据质量作用定律，可以采用过量的甲醇来推动反应平衡向正反应方向移动，从而提高酯化率。我们认为，增加甲醇的量可提高酯化率，是由于具有一定极性的游离脂肪酸比油脂更容易溶解在甲醇中，提高了和甲醇反应的机率。因此，醇油比应控制在 1:7~1:10 之间。

对反应时间的研究表明，在温度 70°C，催化剂用量为 1 g，醇油摩尔比 8:1 的条件下进行反应，并分别测定上层液和下层液酸值变化，如图 6，图 7 所示。反应的初始阶段，正反应速率大，酸值下降迅速，但

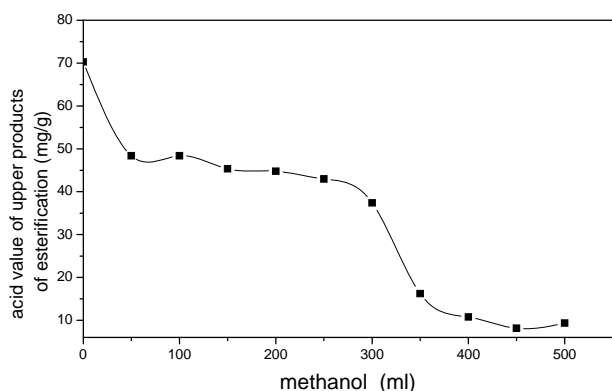


Figure 4. The acid value of upper reactant at various ratio of methyl alcohol to oil (50 mL)

图 4. 不同醇油(油脂 50 mL)比对反应液上层的油脂酸值影响

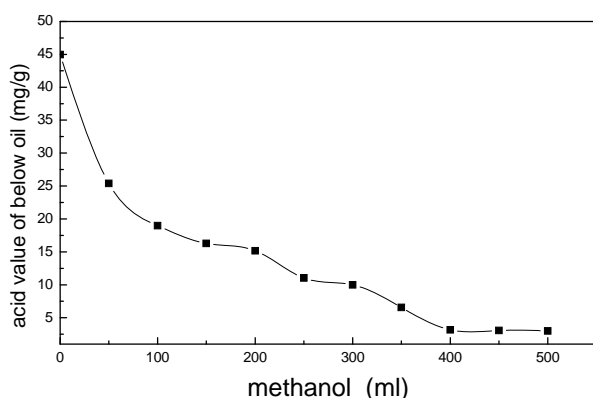


Figure 5. The acid value of below reactant at various ratio of methyl alcohol to oil (50 mL)

图 5. 不同醇油(油脂 50 mL)比对反应液下层的油脂酸值影响

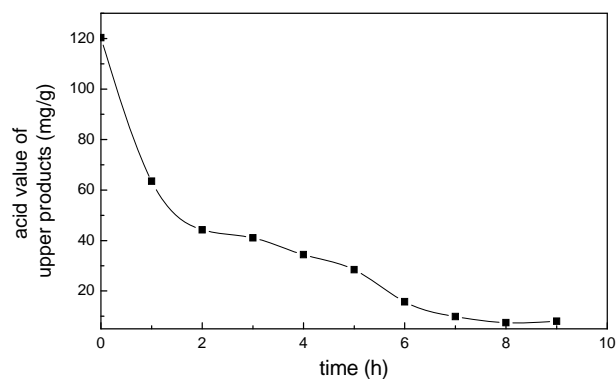


Figure 6. Effects of reaction time on the acid value of up reactant

图 6. 反应时间对反应液上层的油脂酸值影响

当反应达到 6 h 时以后，已基本达到反应平衡，反应酸值再无明显变化。因此，反应时间应控制在 5~8 h 之间为宜。

催化剂用量对酯化率的影响。在温度 70℃，反应时间为 6 h，醇油摩尔比 8:1 的条件下进行反应。催化

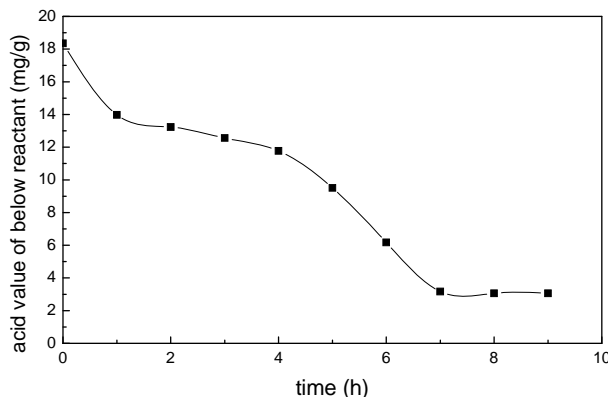


Figure 7. Effects of reaction time on the acid value of up reactant

图 7. 反应时间对反应液下层的油脂酸值影响

剂的存在对反应液酸值的影响非常明显(见图 8 和图 9)，当催化剂的用量等于油重的 0.8%~1.2%时酸值下降效果较好。

最后选定最佳工艺为：醇油比为 8:1，催化剂添加量为油重的 1.2%，反应时间为 6 h，反应温度为 70℃，上层液酸值从 120.36 mg/g 降至 6.08 mg/g，酯化率可达 94.95%。下层液同时经甲醇萃取和催化剂反应，酸值降到~3 mg/g 左右，基本上达到固体碱催化剂的应用环境要求。

3.3. 酸强度

指示剂吸附显色实验表明，当指示剂与纳米粉体接触时，它们发生了结构改变，由无色碱式结构变成黄色共轭酸式结构。发生颜色改变的有：对硝基甲苯(p-nitrotoluene, pKa or H₀ = -11.4)，邻硝基甲苯(m-nitrotoluene, -12.0)，邻硝基氯苯(m-nitrochlorobenzene, -13.2)，和 2,4-二硝基甲苯(2,4-dinitrotoluene, -13.8)。

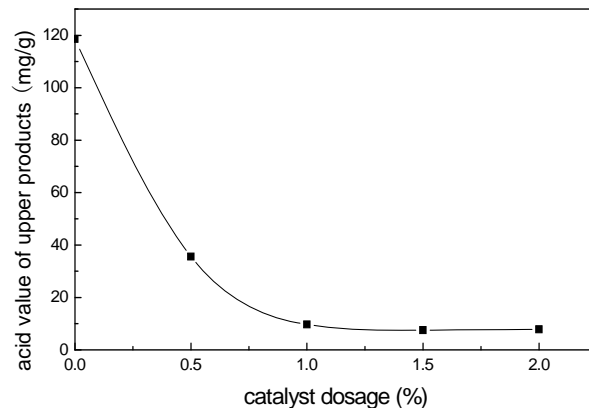


Figure 8. Effects of catalyst usage on the acid value of up reactant

图 8. 催化剂用量对反应液上层的油脂酸值影响

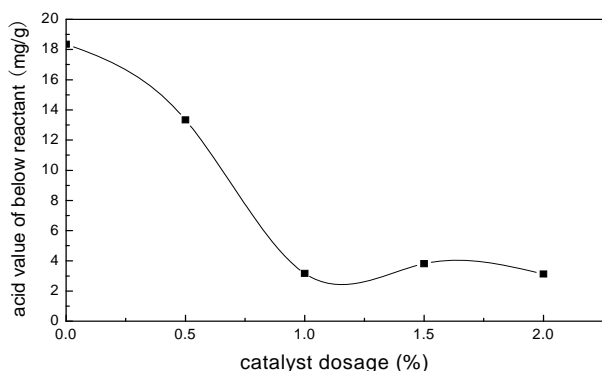


Figure 9. Variation of acid value of below reactant with catalyst usage

图 9. 催化剂用量对反应液下层的油脂酸值影响

而 2,4-二硝基氟苯(2,4-dinitrofluorobenzene, -14.5)有较浅的黄色显示。说明所获得的固体催化剂具有超强酸的性质, $H_0 \approx -14.5$ 。比 100%硫酸的酸强度强了近 1000 倍。

3.4. 色谱分析

图 10 为米糠油色谱吸收图, 油相用乙腈稀释, 反相 C18 色谱柱。图的峰形较宽, 是由于米糠油脂中的杂质成分所致, 如甾醇、磷脂、脂肪烃、游离脂肪酸、色素、脂溶性维生素等, 且由于油脂分子量大, 极性小, 故出峰位置较晚。

图 11 为 205 nm 波长检测的上层产物经乙腈稀释后的色谱吸收图, 与图 12 米糠油碱液法制备的生物柴油色谱图基本一致, 图中的组分 1、2、3、4、5 和 6 是 C16~C20 之间的脂肪酸甲酯, 为油酸甲酯、亚油酸甲酯和亚麻酸甲酯等物质, 根据 Harrington^[8]的研究, 作为柴油替代品的理想物质应当有如下分子结构: 1) 拥有较长的碳直链; 2) 含有一定的氧元素, 最好是酯类、醚类、醇类化合物; 3) 分子结构尽可能没有或只有很少的碳支链; 4) 分子中不含有芳香烃结构。

4. 结论

研究表明, 经过在 330℃焙烧得到硫酸化掺铈二氧化锡, 具有超强酸性, H_0 值达到 -14.5 , 接近 100%硫酸酸强度的 1000 倍。酯化实验证实, 催化剂酯化效率高, 上层产物的酸值下降到 6.1 mg/g, 下层反应残余反应液酸值降低到 3 mg/g 左右, 酯化率达到 95%。该催化剂对游离脂肪酸的酯化作用说明, 高酸价的木本油脂可用这种催化剂实现生物柴油的两步

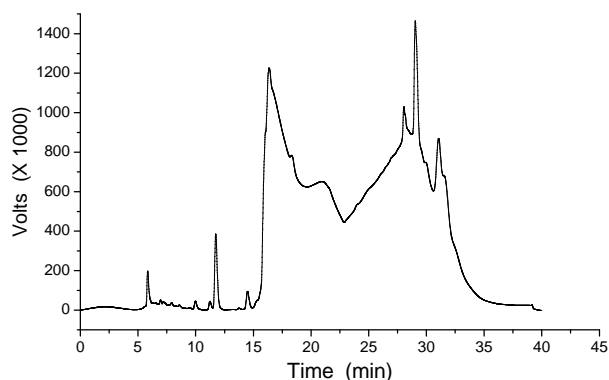


Figure 10. The absorption peaks of the rice bran oil at 205 nm wavelength

图 10. 205 nm 米糠油色谱吸收图

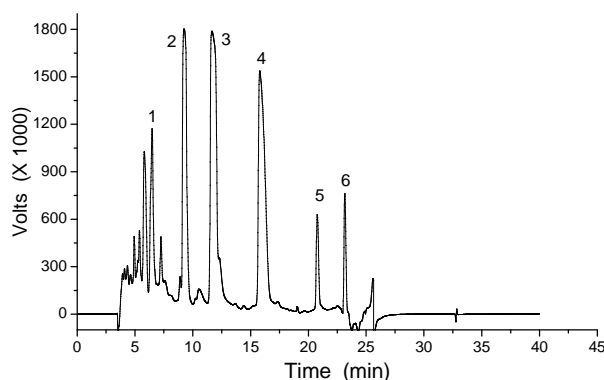


Figure 11. The absorption peaks of the product catalyzed by solid superacid at 205 nm wavelength

图 11. 205 nm 固体超强酸催化反应后上层产物色谱吸收图

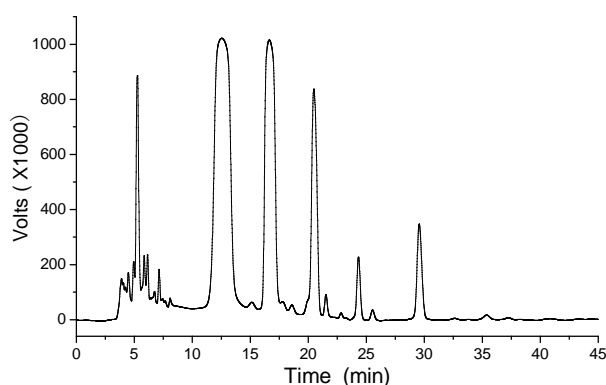


Figure 12. The chromatogram of biodiesel obtained from rice bran oil by homogeneous basic solution at 205 nm wavelength

图 12. 米糠油液体碱性催化剂酯交换制生物柴油在 205 nm 处色谱图

法生产。由于反应采用异相催化, 使残余的低酸价油脂不必经过繁琐脱酸处理, 而可直接进行碱催化酯交换反应。为木本植物油脂制备生物柴油提供了更经济、便捷的生产工艺。

参考文献 (References)

- [1] 马养民, 何荣. 几种木本植物种子油的理化性质及脂肪酸组成分析[J]. 食品工业科技, 2009, 30(10): 147-148.
- [2] 王友东. 固定化重组脂肪酶催化木本植物油脂制备生物柴油[D]. 南京: 南京林业大学, 2010.
- [3] 杜学禹. 固定碱催化木本植物油脂制备生物柴油研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2009.
- [4] 李俊雄. 高酸价油脂制备生物柴油的研究[J]. 生物质化学工程, 2007, 41(6): 25-28.
- [5] H. Matsuhashi, H. Miyazaki and Y. Kawamura. Preparation of a solid superacid of sulfated tin oxide with acidity higher than that of sulfated zirconia and its applications to aldol condensation and benzoylation, *Chemistry of Materials*, 2001, 13(9): 3038-3042.
- [6] X. J. Zhang, H. B. Liang and F. X. Gan. Novel anion exchange method for exact antimony doping control of stannic oxide nanocrystal powder. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89(3): 792.
- [7] F. Yang, X. J. Zhang, X. H. Mao and F. X. Gan. Synthesis and characterization of highly dispersed antimony-doped stannic hydroxide nanoparticles: Effects of the azeotropic solvents to remove water on the properties and microstructures of the nanoparticles. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90(4): 1019.
- [8] K. J. Harrington. Chemical and physical properties of vegetable oil esters and their effect on diesel fuel performance. *Biomass*, 1986, 9(1): 9-17.