

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

酯交换制生物柴油的 CaO 固体碱催化剂

蔡 钊 张彬彬 林 静 张国玉 方维平 杨乐夫*

(厦门大学化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005)

摘要: 用不同的前驱物合成了三种 CaO 催化剂, 并以 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、程序升温脱附(TPD)等方法加以表征. 这些 CaO 被用作大豆油(SBO)经酯交换制取脂肪酸甲酯(FAME), 即生物柴油的催化剂, 由方解石制备的氧化钙(Cal(N))表现了最好的 SBO 酯交换活性. 检测发现 CaO 的酯交换活性与它们的碱性强度密切相关, 当暴露于 CO₂ 气氛下, 显著降低了 CaO 的酯交换催化活性(Raman 光谱测试显示当置 CaO 于常温空气中, 其表面形成的 CaCO₃ 和 Ca(OH)₂ 将阻止 CaO 继续参与 SBO 的酯交换反应). CO₂ 的毒化颇受制于 CaO 前驱体种类, Cal(N)比来自文石的 CaO(即 Ara(N))有更好的抗 CO₂ 毒化能力; 这些受损的 CaO 催化活性可部分复原. 提出了 CaO 催化剂受 CO₂ 毒化及其再生的机理, 同时讨论了 SBO 酯交换活性相到底是 CaO 固体表面, 抑或溶解了的 CaO 的问题.

关键词: CaO; 碳酸钙; 多相催化剂; 固体碱; Raman 光谱; 酯交换; 生物柴油

中图分类号: O643

CaO as a Solid Base Catalyst for Transesterification of Soybean Oil

CAI Fan ZHANG Bin-Bin LIN Jing ZHANG Guo-Yu FANG Wei-Ping YANG Le-Fu*

(Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

Abstract: Three different calcium oxide catalysts were synthesized from different precursors and characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and temperature-programmed desorption (TPD). They were used as catalysts in the transesterification of soybean oil (SBO) for the production of fatty acid methyl esters (FAME), namely biodiesel. Calcium oxide from calcite (Cal(N)) showed the highest activity towards the transesterification of SBO. The transesterification activity of CaO was found to be highly related to the basicity of the catalysts. The catalytic activity of CaO greatly decreased when CaO was exposed to CO₂. (Raman spectroscopic studies demonstrated that the formation of CaCO₃ and Ca(OH)₂ on the surface of CaO when CaO was exposed to room air prevented CaO from participating in the transesterification of SBO). The degree of poisoning was highly dependent on the type of precursors with Cal(N) more resistant to CO₂ poisoning than CaO from aragonite (Ara(N)). Deactivated CaO catalysts could be partially regenerated. A mechanism was proposed to explain the poisoning and regenerating processes. Furthermore, whether the solid phase of CaO or dissolved CaO was the active species in the transesterification of SBO was also investigated.

Key Words: Calcium oxide; Calcium carbonate; Heterogeneous catalyst; Solid base; Raman spectrum; Transesterification; Biodiesel

能源成了经济快速发展的制约因素, 而且随着石油基柴油供应的日益紧张, 突显了以动植物油脂

为原料的生物柴油的重要性. 动植物油脂是脂肪酸甘油酯, 含碳数约 50 个, 黏度过大, 不宜直接用作

Received: February 28, 2008; Revised: July 9, 2008; Published on Web: September 3, 2008.

* Corresponding author. Email: lfyang@xmu.edu.cn; Tel: +86592-2185944.

教育部生物质能源重大项目(教技司(2007)29 号文)和固体表面物理化学国家重点实验室资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

机动车燃料,通常利用与低碳醇的酯交换转化成脂肪酸甲酯(FAME)或脂肪酸乙酯,即生物柴油.生物柴油是无毒的清洁燃料,可再生、能生物降解且环境友好,有好的发展前途,许多文献已经对生物柴油的重要性、催化剂及其制备工艺等作了详尽的论述^[1,2].

油脂(如大豆油 SBO)与低碳醇的酯交换过程多以 NaOH 等液体苛性碱为催化剂^[3],使得产物与催化剂的分离和清洗颇感困难,且加大了费用;液体硫酸也可以用作酯交换催化剂,可惜其速度比碱催化反应慢许多^[4];还能够采取酶催化法,它可在温和条件下促成酯交换反应,固载化的酶催化剂经再生后仍可用,但不存在有机溶剂时,酶催化剂将快速失活^[5].若用固体碱催化剂替代 NaOH,不仅能循环回收,还可实现低成本的清洁生产,因而成为研究热点.阴离子交换树脂可以用作酯交换固体碱催化剂^[6],树脂的交联度、再生方式等都影响着它们的催化性能,只是这方面的研究相对较少.负载型碱金属氧化物,或碱金属的盐都是想象中的固体碱催化剂^[7-9],例如 $K_2O/ -Al_2O_3$ 、 $Na/NaOH/ -Al_2O_3$ 或 $K_2CO_3/ -Al_2O_3$ 有强的碱度和不错的酯交换活性,但缺乏失活、流失和再使用的实验数据;进一步研究得知, $K_2O/ -Al_2O_3$ 在酯交换反应中起主要作用的是溶解在反应物里的液相成分,无法重复使用,失去作为固相碱催化剂的优点^[10].通过离子交换法把 Na 等碱金属离子引入 X 型八面沸石的笼中,得到碱强度大的 Na_2O/NaX 催化剂,它们的植物油脂酯交换活性比其母体沸石有了成倍的提高,且在相关反应介质中的溶解度也减小了,从而有了反复再生使用的可能^[11].含 Mg 的水滑石是另一类重要的固体碱催化剂,它们在合成生物柴油方面的应用被寄予厚望^[12-15];通过预处理条件,如活化温度的变化、Mg/Al 摩尔比等组成因素的控制,可调节水滑石的表面性质,改变其碱强度.在 $[Mg_{(1-x)}Al_x(OH)_2]^{x+}(CO_3)_{x/2}^{2-}$ 的水滑石中,当 $0.25 < x < 0.55$ 时, Mg^{2+} 含量的增加,层间的电荷密度和表面碱强度都随之增加,酯交换能力增强^[14].我们也讨论过水滑石结构和碱强度的关系^[16];还因为三价 Al^{3+} 进入 MgO 的晶格,导致丰富的表面缺陷、较大的比表面积和孔容;另外,热稳定性好,容易以热处理法活化再生,所有这些都是水滑石用于生物柴油生产时的优势.最近 CaO 固体碱促进酯交换的研究相当活跃,它的活性高,有重复使用的潜力^[17-19].Kouzu 等^[17]提出 CaO 先溶解在酯交换的产物甘油中生成二甘油钙,并以后者作为活性相主导着后续

的酯交换反应;CaO 碱催化剂的缺点是表面积小(约 $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)和缺陷少,影响了其酯交换活性,Reddy 等^[19]合成了 20 nm 粒径、比表面约 $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的纳米 CaO,催化活性明显提高,甚至可以在常温下进行油脂的酯交换.但是,对于这样的细末粉料,尚没有讨论如何在工程上加以实现.鉴于负载型碱金属催化剂均易溶解于油脂酯交换介质中而无法重复使用的现象^[10],有理由担心碱土金属固体碱催化剂也会遇到类似的困难,所以,应该重点关注 CaO 催化剂在该反应介质中的溶解情况(已确定 SrO、BaO 在同等的条件下有很好的溶解度而被排除在固体碱催化剂之外),这方面的研究却还少^[20,21].Granados 等^[20]从讨论 CaO 在酯交换中的特点出发,得到 CaO 固体表面在本反应中发挥了部分作用的结论,没有给出进一步减少 CaO 流失、增长使用寿命的措施;Albuquerque 等^[21]则选择了 SBA-15、MCM-41 等含硅中孔分子筛,期待这些具有较大孔道的载体能够起到稳定 CaO 的作用.CaO 固体碱催化剂的活性组分到底是固相的 CaO,还是溶解了的甲醇钙或甘油钙?空气中的 CO_2 明显毒化了固体碱催化剂,但它的影响究竟是怎样产生的,能否加以防范?这些成了 CaO 固体碱酯交换催化剂走向实用的关键,也是本文欲解决的要点.

1 实验部分

1.1 试剂与催化剂

食用级大豆油(SBO)买自超市,泉州福海粮油工业有限公司出品,用 KOH 标定的酸值为每克大豆油消耗 KOH 小于 0.1 mg,以氯化钙对大豆油进行处理,使油脂水分含量低于 0.5%.分析纯 CaO 和方解石 $CaCO_3$ 由国药集团化学试剂有限公司提供;文石 $CaCO_3$ 来源于市面上的珍珠粉.分析纯的甲醇和正丁烷都购自国药集团化学试剂有限公司.

把粉状的氧化钙放于石英管中,通入氮气焙烧至 1073 K 并维持 2 h,所得到的 CaO 称为 CaO(N);将预粉碎的方解石碳酸钙和文石碳酸钙作同样的焙烧处理,得到的 CaO 催化剂分别记为 Cal(N)和 Ara(N);这些进行了活化处理的 CaO 都置于充氮气的干燥器中备用.

1.2 催化剂的表征

经活化处理过的 CaO(N),以及 Cal(N)、Ara(N)的前驱体方解石碳酸钙和文石碳酸钙的多晶衍射图谱由 XRD 测定.所用的多晶粉末衍射仪是荷兰

Panalytic 分析仪器公司的产品, 以铜靶的 K ($\lambda = 0.154$ nm) 射线为 X 光源, 收集 2θ 在 $10^\circ \sim 70^\circ$ 的衍射线, 步进幅度 0.04° ; 扫描速度 $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$.

扫描电子显微测试 SEM 图象是在 Philips 公司的 XL30-ESEM 上获得的.

以自制的 CO_2 程序升温脱附装置 (CO_2 -TPD) 表征各种 CaO 催化剂的碱性强弱. 取 100 mg 样品在 Ar 气氛中于 1073 K 下预处理 1 h (升温速率 $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, 流速 $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), 然后降至 373 K, 通入 CO_2 持续 30 min ($30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), 冷至室温, 再通 CO_2 30 min, 接着按 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 升到 1073 K 进行 CO_2 -TPD. 用瑞士 BALZERS 公司的 QMS200 四极质谱仪记录脱附的 CO_2 ($m/z=44$) 信号.

在 Renishaw UV VIS Raman 1000 系统完成室温下的共焦 Raman 谱测试, 该系统配备了 CCD 检测器和 Leica DMLM 显微镜; 使用氩离子激光器, 波长 514.5 nm, 试样表面的辐射强度控制在 1.5 mW 以下, 以免遭受辐射损伤.

1.3 酯交换反应

在 250 mL 玻璃三颈瓶中进行酯交换催化反应, 装上回流冷凝器, 另一个瓶颈安置了液滴漏斗引入反应物. 约 1 g 经上述方法处理的 CaO 催化剂在氮气的保护下移入预装了 80 mL 大豆油的三颈瓶中, CaO 催化剂约为大豆油质量的 1.5%, 开启磁力搅拌器 ($800 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) 并加热至 338 K. 由液滴漏斗加进 20 mL 分析纯甲醇, 使醇油摩尔比维持在 6:1 的水平, 酯交换过程一直在氮气 ($80 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 保护下进行.

反应 5、10、30 min 后, 以及往后每 30 min 用移液管取出反应产物进行 SBO 转化率和 FAME 产量的分析. 反应产物经离心分离分出上层的 FAME, 过滤并水洗剩余部分得到可再次使用的 CaO 催化剂. SBO 和 FAME 的分析以气相色谱仪 (GC-950, 上海海欣色谱有限公司) 上的 FID 检测器完成, 配套了长 30 m, 内径 0.43 mm 的 OV-01 毛细色谱柱, 氮气为载气, 分流比 10:1, 柱箱温度 220°C , 注射口和检测器都设为 300°C .

2 结果与讨论

2.1 CaO 催化剂及其前驱体的特征

图 1 是经活化处理过的 CaO(N), 以及 Cal(N)、Ara(N) 的前驱体方解石碳酸钙和文石碳酸钙的多晶衍射图谱. 这时的 CaO(N) 表现出纯 CaO 的标准特征 (JCPDS77-2376), 表面碳酸化形成的 CaCO_3 已

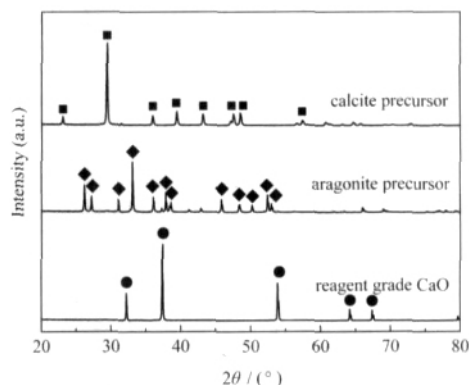


图 1 CaO(N), 方解石碳酸钙和文石碳酸钙的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of CaO(N), calcite and aragonite

完全分解, 因吸潮导致的水解产物特征则不够明显. 前驱物方解石碳酸钙和文石碳酸钙有着不相同的衍射图谱, 分别归属于 JCPDS86-174 和 JCPDS76-606; 碳酸钙焙烧得到的 Cal(N) 和 Ara(N) 的 XRD 图谱与 CaO(N) 的相同 (未给出), 说明虽前驱体不同, 焙烧后得到了衍射图相同的 CaO; 已经有研究证实 CaO 很容易碳酸化和吸潮水解, 然而得到的不是结晶态的产物, 因而不能被 XRD 检出^[20].

图 2 的 SEM 图显示 Cal(N) 和 CaO(N) 具有大致相同的显微图象, 它们都是散乱的粒状细粒, 尺度均约为 500 nm (图 2(a) 和图 2(b)). 文石碳酸钙则不一样, 在没焙烧活化前, 它呈现为平板状层式结构 (图 2(c)), 灼烧活化成 Ara(N) 后层状构造坍塌, 转变为杂乱的颗粒, 粒径比 Cal(N) 和 CaO(N) 大得多 (图 2(d)). 这些说明虽然 Cal(N)、CaO(N) 和 Ara(N) 的成分都是 CaO, XRD 图谱也相接近, 但颗粒大小和形貌上已经有了差别.

常采用 Hammatt 指示剂表示法, 根据酸值函数 (H-) 的大小比较各种 CaO 的碱性强弱^[17], 它的好处是较简便, 但指示剂颜色的变化只能给出碱度 [H-] 值大小的范围. CO_2 程序脱附氧化物碱性强弱表征法包含了更多的内容, 也常被采用^[22-24]. 图 3 是这些 CaO 催化剂的 CO_2 -TPD 图谱, Cal(N) 和 Ara(N) 的 CO_2 脱附温度分别是 1095 和 950 K, 而 CaO(N) 的主脱附峰在 865 K, 脱附温度从高到低的顺序为 Cal(N) > Ara(N) > CaO(N), 也就是它们的碱性从强到弱的次序^[20]. 图 3 中未经焙烧活化处理的方解石碳酸钙的分解温度为 1019 K, 不同于 Cal(N) 表面脱附 CO_2 的 1095 K, 可见这两者经历的并不是相同的过程.

2.2 酯交换催化活性

将刚焙烧活化处理的或已活化过并放置于充氮

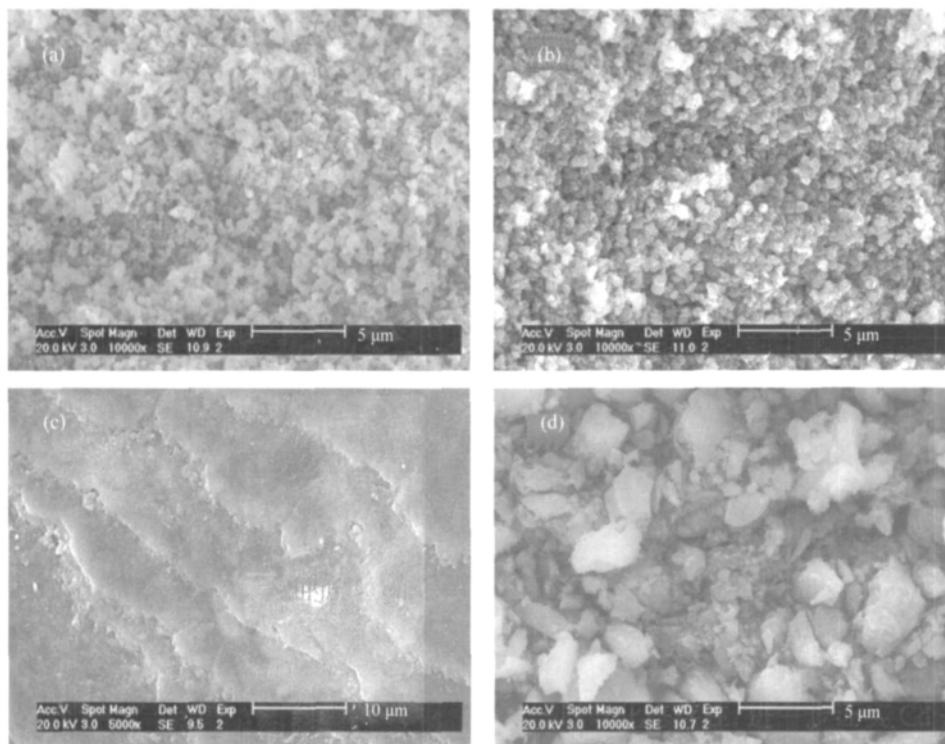


图2 CaO 固体碱催化剂的 SEM 图谱

Fig.2 SEM images of precursors and catalysts

(a) Cal(N), (b) CaO(N), (c) aragonite precursor, (d) Ara(N)

气干燥器中的 CaO 催化剂在氮气保护下移入三颈瓶, 进行酯交换反应, 所得的结果列于图 4. CaO(N) 反应 60 min 后大豆油的转化率是 88.8%, 90 min 后达到 100%; Cal(N) 的酯交换活性最高, 只要反应 30 min 大豆油已完全转化为 FAME, Ara(N) 的酯交换活性居中, 反应 60 min 也能够让大豆油完全转化. CaO 催化剂这样的酯交换活性由高到低的次序恰好与图 3 所示的碱性从强到弱的顺序相同.

脂肪酸甘油酯(例如 SBO)与甲醇的酯交换反应的实质是先活化甘油酯中的羰基 C=O, 把电子

更多地拉向氧一边, 使碳较多地带正电, 有利于来自甲醇的 CH_3O^- 的亲核进攻生成 FAME^[26]. 原来我们认为较强的电荷-偶极诱导作用有利于上述羰基的活化, 因而离子半径小的碱金属如 Li^+ 或碱土金属离子如 Ca^{2+} 应该具有更好的酯交换催化活性, 并根据这个设想研发了 $\text{Li}_2\text{O}/\text{CaO}$ 固体碱催化剂^[26]. 后来发现活化羰基的能力与氧化物碱性的强弱更直接相关, 而不是与电荷-偶极诱导作用, 所以, 碱性强度大的 CaO 催化剂, 如 Cal(N) 就表现了突出的酯交换催化活性, 虽然前一个催化剂, 即 $\text{Li}_2\text{O}/$

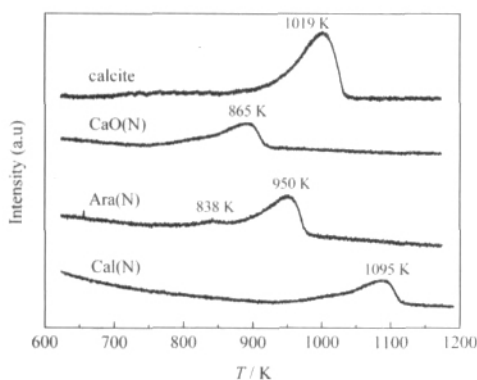


图3 不同 CaO 催化剂和方解石 CaCO_3 的 CO_2 -TPD
Fig.3 CO_2 -TPD profiles of different calcium oxides
and the decomposition profile of calcite

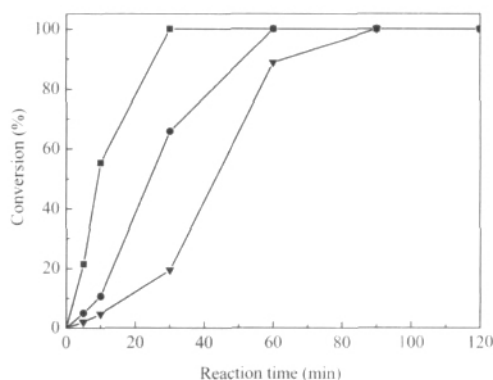


图4 各种 CaO 促进大豆油制 FAME 的转化率
Fig.4 Conversion of SBO to FAME by several CaO
catalysts

Cal(N) (■), Ara(N) (●), CaO(N) (▼), 338 K, $n(\text{CH}_3\text{OH})/n(\text{SBO})=6:1$

CaO 也表现出不差的酯交换活性, 只是相比之下还不如 CaO. 而且, 正如预料, 碱性更强的 SrO、BaO 具有更好的酯交换活性, 但它们均溶解于油脂和低碳醇组成的反应介质中, 无法作为多相催化剂使用, 倒是仅部分溶解的 CaO 有望成为更有现实意义的酯交换固体碱催化剂^[20].

为什么相同的 CaO 组分, 只因前驱体不同, 就表现出各异的酯交换性能? 我们在实验过程中还注意到, 若先将 CaO 放置在甲醇或甘油的溶液中, 然后把部分溶解了 CaO 的溶液及其未溶的 CaO 移入三颈瓶, 启动同上的酯交换反应, 发现能更快地呈现反应产物的甘油层, 等同于反应的诱导期缩短了. 由此引发了另一个问题: 究竟酯交换活性相是固体的 CaO 还是溶解了的 CaO, 即 CaO 所促进的 SBO 酯交换过程到底是固相反应抑或均相反应? 另外, CaO 对空气中的 CO₂ 极为敏感, 它的毒化机制何在, 能否找到预防的办法, 这些都成了 CaO 固体碱催化剂走向实用的门槛.

为了说明上述问题, 又安排了以下实验: 把 1 g 的 Cal(N) 和 Ara(N) 分别置于玻璃管中, 常温下通入 V(N₂):V(CO₂)=9:1 的混合气(10 mL·min⁻¹), 让这

些 CaO 催化剂经历不同时间的毒化, 然后在 N₂ 的保护下移入酯交换反应器, 所得的酯交换催化活性如图 5 所示. Cal(N) 经混合气毒化 10 min 后, 酯交换催化活性显著下降了, 反应 30 min 时的 SBO 的转化率从未毒化前的 100% 降至 23.8%; 不过, 经 90 min 反应后, 仍可使 SBO 完全转化; 即使毒化 6 h, 酯交换活性也不会消失, 这时经 120 min 反应后, SBO 的转化率尚有 88.3%(图 5a). 毒化后 Ara(N) 的失活速度却快得多, 只要与混合气体接触 1 h, 它的酯交换活性基本上丧失殆尽(图 5b). 这里再次表现了相同化学成分的 CaO 催化剂, 由于前驱体不同, 碱性强弱不等, 酯交换活性和抗 CO₂ 毒化的能力均不一样.

2.3 CaO 固体碱催化剂的酯交换活性实质

Granados 等^[20]已经观察到 CaO 催化剂很容易被空气中的水分和 CO₂ 毒害, 而且 CO₂ 毒害形成的碳酸盐表面层对酯交换活性的影响更占据主导地位, 而要形成体相的、结晶状的碳酸盐, 与 CO₂ 的作用时间就要长得多, Granados 所用的 CaO 实质上是来自方解石 CaCO₃, 相当于本文的 Cal(N). 但是, 同样受到 CO₂ 的毒化, 不同来源的 CaO 所受的伤害程度不相等, 这与它们均部分溶解于 SBO 酯交换

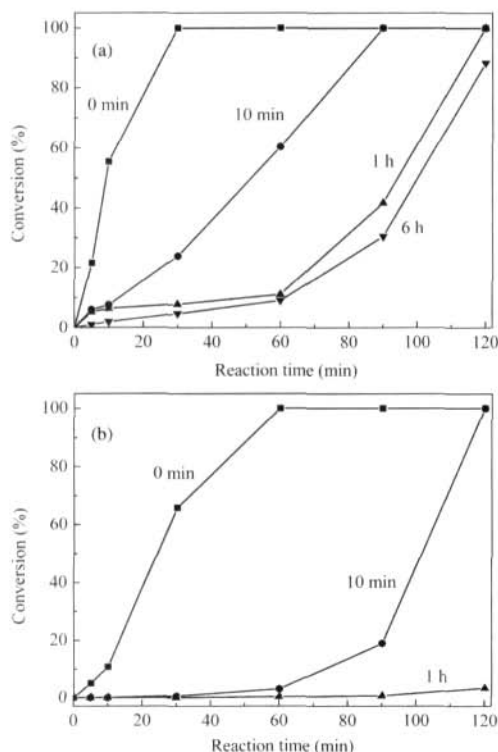


图 5 Cal(N) (a) 和 Ara(N) (b) 经混合气体毒化不同时间后的 SBO 酯交换活性

Fig.5 Conversions of SBO to FAME by poisoning Cal(N) (a) and Ara(N) (b) in mixed gas for different times
Mixed gas is V(N₂):V(CO₂)=9:1.

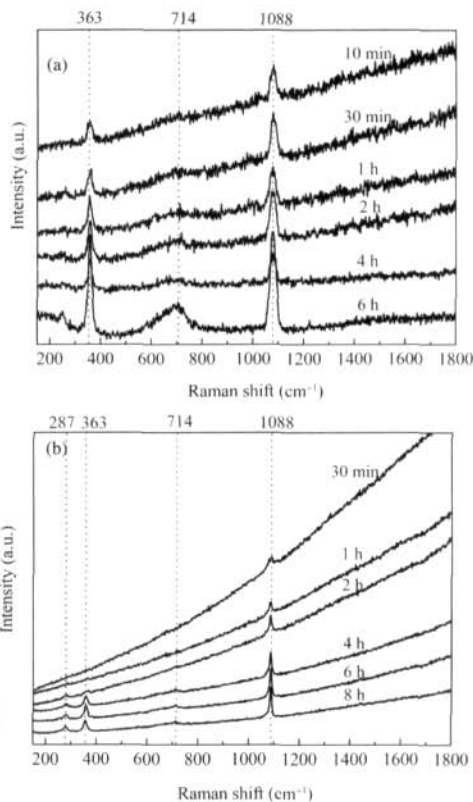


图 6 Cal(N) (a) 和 Ara(N) (b) 在空气中暴露不同时间后的 Raman 光谱

Fig.6 Raman spectra of Cal(N) (a) and Ara(N) (b) after contacting with room air for different times

反应介质有关. 为了阐明这两者的关系, 测量经上述混合气处理不同时间样品的共焦 Raman 光谱(图 6). 图 6(a)是被毒害的 Cal(N)的 Raman 谱, 只要与混合气接触 10 min, 表征表面碳酸盐的 1088 和 714 cm^{-1} 谱峰^[27]已经相当明显, 363 cm^{-1} 则是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的特征峰, 说明 CaO 很容易与 CO_2 和微量的 H_2O 作用, 恶化了它的酯交换性能, 这与文献[20] 中的 IR 测试结果十分接近. 图 6(b)的 Ara(N) Raman 谱与 Cal(N) 相似, 同样受 CO_2 和少量 H_2O 的毒害, 值得注意的是 Ara(N)谱图上还出现 287 cm^{-1} 的方解石碳酸钙特征峰, 这在 Guedes 及其合作者^[28]对粉煤灰的 Raman 光谱研究中已得到证实.

Cal(N)和 Ara(N)这种酯交换活性的差异可以用图 7 的模型来解释. Ara(N)与 CO_2 作用后形成了由 287 cm^{-1} 谱峰所表示的密实方解石碳酸钙表层, 它阻挡了体相具有良好酯交换活性的 CaO, 在 SBO 和甲醇所组成的反应介质之冲刷和溶解下的继续暴露, 导致 Ara(N)酯交换能力明显下降, 表现出 Ara(N)催化剂脆弱的抗 CO_2 毒化性能; Cal(N)也受 CO_2 的毒化形成表面碳酸盐, 但松散的表层能够溶解在上述的反应介质中, 使新鲜的 CaO 重新袒露出来, 确保酯交换活性较快得到恢复.

上述模型还得到以下试验的支持: 将图 5 中经含 CO_2 混合气处理 10 min 的 Cal(N)和 Ara(N)催化剂, 用 20 mL 甲醇和 6 mL 甘油在 60 回流 60 min, 滤去固体 CaO 后, 测液相中的 Ca^{2+} 含量(所用仪器是 Thermo Electron 公司的全谱直读等离子体发射光谱仪 Thermo Electron IRIS Intrepid II XSP), 结果列于表 1. 从表 1 看出, Cal(N)在甲醇中的溶解度与文献[29]相近, 当用量为 1.48 g 和 0.74 g 时, 其溶解量

表 1 不同用量 Cal(N)、Ara(N)经 CO_2 毒化后在甲醇 (及甘油)中的溶解量

Table 1 Solubility of different quantities of Cal(N), Ara(N) in CH_3OH (/glycerol) after poisoning with CO_2

	Cal(N)		Ara(N)	
	0.74 g	1.48 g	0.74 g	1.48 g
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	0.44	0.42		
$\text{CH}_3\text{OH}/\text{glycerol}(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	4.1	3.9	0.66	0.18

恒定于 0.42 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; 它们在甲醇和甘油混合液中的溶解度则大了许多, 却也基本相等. Ara(N)的溶解量小得多, 符合图 7 模型的估计; 但经 CO_2 毒化后 Ara(N)在甲醇与甘油中的溶解已不很简单, 即 0.74 g Ara(N)的溶解量几乎是 1.48 g Ara(N)在同样条件下的近 4 倍的溶解量, 这样的差异有待继续研究.

关于不同的固体碱催化剂所表现出的异同酯交换实质, Alonso 等^[10]用 $\text{K}^+/\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与 CaO 进行对比, 发现前者是以 K^+ 溶解后的液相组分作为主要的活性相, 意味着该碱催化剂虽外表形态是固体, 却得通过液相成分起酯交换作用, 即实质上雷同于传统液体 NaOH 催化剂, 无法重复使用; CaO 碱催化剂则不然, 它的固体相是酯交换反应中的重要角色^[20]. 本文以不同前驱体的 CaO 固体碱催化剂显示, 当具备良好酯交换活性的固体 CaO 被松散的 CaCO_3 覆盖时, 其催化活性是可恢复的; 若 CO_2 毒化所形成的还包括坚实的方解石 CaCO_3 层(例如来自文石的 Ara(N)), 它将阻止固体 CaO 活性组分与反应物的接触, 使酯交换活性下降.

若取不同量的 Cal(N), 再进行同上的 SBO 酯交换反应, 所得结果如图 8 所示. 图中表明, 当 Cal(N)用量为 1.47 g(相当于 SBO 的 2%)时, 反应 30 min 时的酯交换活性已明显好于同一催化剂用量为

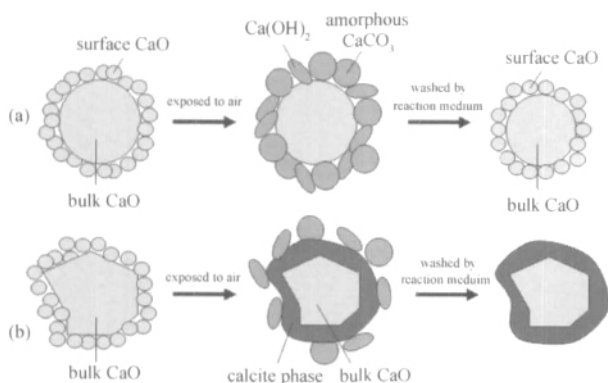


图 7 (a)Cal(N)和(b)Ara(N)受 CO_2 毒化的机制及其酯交换活性差异的机理

Fig.7 Poison mechanisms in air and the actions in the transesterification reaction of (a) Cal(N) and (b) Ara(N)

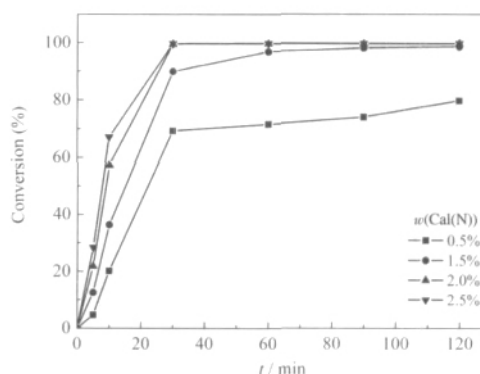


图 8 不同用量 Cal(N)的 SBO 酯交换活性

Fig.8 Transesterification activity of SBO with different quantities of Cal(N)

1.5%(约 1 g)和 0.5%(约 0.34 g)的相应值,而这些催化剂在反应介质中的溶解量却基本恒定(表 1)。这些都说明能否让固体 CaO 重新裸露是酯交换反应保持高效率的关键,即固相反应在 CaO 促进的酯交换过程起重要作用,当然,此时均相的作用也不能被忽略,这在 Liu 等^[30]的文章中已经有过论述。

3 结 论

CaO 是良好的 SBO 酯交换制生物柴油的固体碱催化剂。不同前驱体的 CaO, 酯交换活性不相等, $Cal(N) > Ara(N) > CaO(N)$, 这也正好是它们碱性强弱的顺序。CaO 固体碱催化剂容易受到 CO_2 、 H_2O 的毒害形成表层碳酸盐和氢氧化物, 使酯交换活性明显下降, 所以在使用时应尽量避免接触大气。能否重复使用是固体碱催化剂走向实用的关键因素, 有的固体碱催化剂必须通过它们溶解后的液相组分才表现出酯交换功能, 这样的固体催化剂无法重复使用; CaO 催化剂则不然, 它也部分溶解于 SBO 酯交换反应介质中, 但起主要作用的仍是未溶解的固相 CaO。Ara(N)一旦部分毒化形成了致密层方解石碳酸钙, 它将阻挡新鲜 CaO 继续与反应介质接触, 酯交换活性即迅速下降; Cal(N)与 CO_2 只生成疏松的 $CaCO_3$, 它的溶解致使活性 CaO 重新暴露, 酯交换活性较快得到恢复。CaO 固体碱催化剂的这种特性使它有望成为可替代传统液碱 NaOH 的可重复使用的 SBO 酯交换催化剂。

References

- Min, E. Z.; Du, Z. X.; Hu, J. B. *Sci. Technol. Rev.*, 2005, 23(5): 15 [闵恩泽, 杜泽学, 胡见波. 科技导报, 2005, 23(5): 15]
- Huber, G. W.; Iborra, S.; Corma, A. *Chem. Rev.*, 2006, 106: 4044
- Freedman, B.; Pryde, E. H.; Mounts, T. L. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1984, 61: 1638
- Fukuda, H.; Kondo, A.; Noda, H. *J. Biosci. Bioeng.*, 2001, 92: 405
- Watanabe, Y.; Shimada, Y.; Sugihara, A.; Tominaga, Y. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2001, 78: 703
- Shibasaki-Kitagawa, N.; Honda, H.; Kuribayashi, H.; Toda, T.; Fukumura, T.; Yonemoto, T. *Bioresour. Technol.*, 2007, 98: 416
- Xie, W. L.; Peng, H.; Chen, L. *Appl. Catal. A: General*, 2006, 300: 67
- Kim, H. J.; Kang, B. S.; Kim, M. J.; Park, Y. M.; Kim, D. K.; Lee, J. S.; Lee, K. Y. *Catal. Today*, 2004, 93- 95: 315
- Ebiura, T.; Echizen, T.; Ishikawa, A.; Murai, K.; Baba, T. *Appl. Catal. A: General*, 2005, 283: 111
- Alonso, D. M.; Mariscal, R.; Moreno-Tost, R.; Poves, M. D. Z.; Granados, M. L. *Catal. Commun.*, 2007, 8: 2074
- Suppes, G. J.; Dasari, M. A.; Dockocil, E. J.; Mankidy, P. J.; Goff, M. J. *Appl. Catal. A: General*, 2004, 257: 213
- Liu, Y. J.; Lotero, E.; Goodwin, Jr. J. G.; Mo, X. H. *Appl. Catal. A: General*, 2007, 331: 138
- Xie, W. L.; Peng, H.; Chen, L. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2006, 246(1- 2): 24
- Cantrell, D. G.; Gillie, L. J.; Lee, A. F.; Wilson, K. *Appl. Catal. A: General*, 2005, 287: 183
- Di Serio, M.; Ledda, M.; Cozzolino, M.; Minutillo, G.; Tesser, R.; Santacesaria, E. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, 45(9): 3009
- Zhang, G. Q.; Li, J. W.; Yang, L. F.; Li, F.; Fang, R. Q.; Guo, D. B.; Cai, J. X. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 2006, 22(2): 146 [张国强, 李集伟, 杨乐夫, 李 锋, 方荣谦, 郭德波, 蔡俊修. 物理化学学报, 2006, 22(2): 146]
- Kouzu, M.; Kasuno, T.; Tajika, M.; Yamanaka, S.; Hidaka, J. *Appl. Catal. A: General*, 2008, 334: 357
- Zhu, X. H.; Wu, Z. B.; Chen, Y. X.; Zhang, P.; Duan, S. J.; Liu, X. H.; Mao, Z. Q. *Chin. J. Catal.*, 2006, 27(5): 391 [朱华平, 吴宗武, 陈元雄, 张 萍, 段世杰, 刘晓华, 毛宗强. 催化学报, 2006, 27(5): 391]
- Reddy, C. R. V.; Oshel, R.; Verkade, J. G. *Energy Fuels*, 2006, 20: 1310
- Granados, M. L.; Poves, M. D. Z.; Alonso, D. M.; Mariscal, R.; Galisteo, F. C.; Moreno-Tost, R.; Santamaria, J.; Fierro, J. L. G. *Appl. Catal. B: Environmental*, 2007, 73: 317
- Albuquerque, M. C. G.; Jimenez-Urbistondo, I.; Santamaria-Gonzalez, J.; Merida-Robles, J. M.; Moreno-Tost, R.; Rodriguez-Castellon, E.; Jimenez-Lopez, A.; Azevedo, D. C. S.; Cavalcante, Jr. C. L. *Appl. Catal. A: General*, 2008, 334: 35
- Aramendia, M. A.; Borau, V.; Jimenez, C.; Lafont, F.; Marinas, J. M.; Porras, A.; Urbano, F. J. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 1995, 9: 193
- Aramendia, M. A.; Borau, V.; Jimenez, C.; Marinas, A.; Marinas, J. M.; Ruiz, J. R. R.; Urbano, F. J. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2004, 218: 81
- Flego, C.; Cosentino, G.; Tagliabue, M. *Appl. Catal. A: General*, 2004, 270: 113
- Lotero, E.; Liu, Y.; Lopez, D. E.; Suwannakarn, K.; Bruce, D. A.; Goodwin, Jr. J. G. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, 44: 5353
- Zhang, B. B.; Yang, L. F.; Cai, J. X.; Zhang, G. Y.; Lin, J.; Cai, F. Two-step method using solid acid and base catalyst for biodiesel production. Chinese Patent, CN101045878A. 2007 [张彬彬, 杨乐夫, 蔡俊修, 张国玉, 林 静, 蔡 钊. 一种利用固体酸和固体碱两步催化法生产生物柴油的方法. 中国专利, CN101045878A. 2007]
- Cai, J. X.; Huang, A. M.; Liao, Y. Y.; Wan, H. L. In-situ Raman spectroscopic study of effect of Ca^{2+} doping on $La_2O_3-BaCO_3$ OCM catalyst. In: Yu, N. T.; Li, X. Y. Ed. 14th Intern. Conf. Raman Spectrosc. Hong Kong, John Wiley & Sons, 1994: 526-527
- Guedes, A.; Valentin, B.; Prieto, A. C.; Sanz, A.; Flores, D.; Noronha, F. *Intern. J. Coal Geol.*, 2008, 73: 359
- Gryglewicz, S. *Bioresour. Technol.*, 1999, 70: 249
- Liu, X.; Piao, X.; Wang, Y.; Zhu, S.; He, H. *Fuel*, 2008, 87: 1076