

## 二氧化硅负载磷钨酸催化合成生物柴油

苗长林, 吕鹏梅, 罗文, 杨玲梅, 李惠文, 王忠铭

(中国科学院广州能源研究所, 中国科学院可再生能源重点实验室, 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 广州 510640)

**摘要:**以正硅酸乙酯为硅源, 采用溶胶-凝胶法制备二氧化硅负载磷钨酸催化剂, 并对其进行红外光谱、XRD 表征。再以菜籽油和甲醇为原料, 以自制固体酸为催化剂, 合成生物柴油。通过单因素实验和正交实验确定最佳反应条件。结果表明: 二氧化硅负载磷钨酸催化合成生物柴油的最佳条件为磷钨酸负载量 40%、醇油摩尔比 6:1、催化剂用量为菜籽油质量的 10%、反应时间 2.5 h、反应温度 68 °C, 在此条件下生物柴油转化率可达 96.0%。

**关键词:**生物柴油; 固体酸; 磷钨酸; 催化

中图分类号: TE667; TQ426

文献标识码: A

文章编号: 1003-7969(2020)04-0056-05

### Synthesis of biodiesel catalyzed by phosphotungstic acid supported on silica

MIAO Changlin, LÜ Pengmei, LUO Wen, YANG Lingmei,

LI Huiwen, WANG Zhongming

(Guangdong Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Key Laboratory of Renewable Energy, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** With tetraethoxysilane as silicon resource, phosphotungstic acid supported on silica was prepared by sol-gel method, and it was characterized by infrared spectrum and XRD. The biodiesel was synthesized by esterification of methanol and rapeseed oil using the self-made solid acid as catalyst. The optimal reaction conditions were determined by single factor experiment and orthogonal experiment. The results showed that the optimal synthesis conditions of biodiesel catalyzed by phosphotungstic acid supported on silica were obtained as follows: phosphotungstic acid loading amount 40%, molar ratio of methanol to rapeseed oil 6:1, dosage of catalyst 10%, reaction time 2.5 h and reaction temperature 68 °C. Under these conditions, the conversion rate of biodiesel was 96.0%.

**Key words:** biodiesel; solid acid; phosphotungstic acid; catalysis

由于全球性日益严重的石油等传统矿产能源枯竭与燃烧矿产燃料产生的环境恶化, 迫使人们开发可替代石化柴油燃料, 以保护人类赖以生存的自然环境。生物柴油是一种优质的石化柴油代用品, 属环境友好型绿色燃料, 其基本不含硫和芳烃, 可被生

物降解、无毒、对环境无害, 是一种可以替代石化柴油的清洁燃料<sup>[1-2]</sup>。

目前, 生物柴油的生产方法主要有化学法、生物酶法、超临界甲醇法等<sup>[3-5]</sup>, 而其中固体催化剂因具有易与产品分离, 便于连续重复利用等特点而在生物柴油生产中得到广泛应用<sup>[6-8]</sup>。磷钨酸是通过氧原子配位桥联组成的一类含氧多元酸, 具有酸性强、低温活性高、选择性好、对环境腐蚀性小等优点, 被广泛应用于各种催化反应中<sup>[9]</sup>。但纯磷钨酸比表面积较小, 易溶于极性溶剂, 因此存在催化剂易流失、回收困难等缺点, 使得其在催化应用方面受到限制<sup>[10-11]</sup>。

收稿日期: 2019-03-28; 修回日期: 2019-12-19

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFD0601003); 国家自然科学基金项目(51606201)

作者简介: 苗长林(1983), 男, 副研究员, 博士, 主要从事生物质生化转化研究工作(E-mail) miaocl@ms.giec.ac.cn。

通信作者: 李惠文, 高级工程师(E-mail) huiwl@ms.giec.ac.cn。

本文以二氧化硅为载体,将磷钨酸负载固定化,使用红外光谱、XRD 对其进行表征,并将二氧化硅负载磷钨酸催化剂用于催化合成生物柴油,分析磷钨酸负载量、醇油摩尔比、反应时间、反应温度及催化剂用量对生物柴油转化率的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

食用菜籽油,益海嘉里集团;甲醇,分析纯,天津市北联精细化工品有限公司;磷钨酸( $H_3PW_{12}O_{40}$ )、正硅酸乙酯(TEOS),分析纯,天津市光复精细化工研究所;乙醇、盐酸,分析纯,天津大茂化学试剂有限公司;棕榈酸甲酯、十七烷酸甲酯、硬脂酸甲酯、油酸甲酯、亚油酸甲酯、亚麻酸甲酯,色谱纯, Sigma 公司。其他试剂均为分析纯。

NewClassic 电子天平,上海梅特勒-托利多仪器有限公司;RE-52 型旋转蒸发仪,上海亚荣生化仪器厂;DF-101S 型恒温磁力搅拌器,上海智诚实验设备公司;DZF-6020 型真空干燥箱,上海一恒科技有限公司;GC-2010 气相色谱仪,配备岛津 GCsolution 色谱工作站、FID 检测器和 RTX WAX 毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm,最高使用温度 330 °C),日本岛津公司;FTS-40 傅里叶红外光谱仪, Bio-Rad 公司;X'Pert-ProMPD 型 X 射线衍射仪,荷兰帕纳科公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 二氧化硅负载磷钨酸催化剂的制备

准确称取磷钨酸 2.0 g,溶解在装有 5 mL 蒸馏水的 100 mL 烧杯中,剧烈机械搅拌下加入一定量正硅酸乙酯,并加入 10 mL 乙醇,搅拌使其互溶,缓慢滴加 1 mol/L 盐酸 5 mL 进行酸化,然后静置浸渍吸附 5 h,形成透明溶胶。将溶胶放入烘箱,于 120 °C 下烘干 10 h。将样品研细,得淡黄色或白色粉末,即为固载型磷钨酸催化剂,标记为 HPW/SiO<sub>2</sub>,待用<sup>[11]</sup>。

#### 1.2.2 二氧化硅负载磷钨酸催化剂结构表征

##### 1.2.2.1 红外光谱表征

将试样与 KBr 混合压片,用傅里叶红外光谱仪进行红外扫描。测试条件:KBr 为参比,扫描范围 4 000 ~ 400 cm<sup>-1</sup>,分辨率 4 cm<sup>-1</sup>,扫描次数 32 次。

##### 1.2.2.2 XRD 表征

用 X 射线衍射仪对所制备的固载型磷钨酸催化剂进行表征。测试条件:CuKα 辐射,管电流 25 mA,工作电压 35 kV,扫描范围 5° ~ 60°。

##### 1.2.3 生物柴油的合成

将一定比例的甲醇与菜籽油置于带有温度计和冷凝管的 100 mL 三口烧瓶中,预热到需要的反应温

度后,加入制备的催化剂,恒温油浴加热,磁力搅拌反应至设定时间后,停止加热与搅拌,卸下回流冷凝管,安装蒸馏装置,回收甲醇,然后抽滤回收催化剂,并把滤液倒入分液漏斗,用少量去离子水冲洗烧瓶内壁,洗涤液并入分液漏斗,振荡洗涤,静置待分层,分出水层。重复洗涤,放出下层废液,上层进行减压蒸馏后,获得生物柴油产品<sup>[12]</sup>。

#### 1.2.4 产物分析

用气相色谱仪测定生物柴油产品中脂肪酸甲酯的含量,并计算生物柴油的转化率<sup>[13]</sup>。气相色谱条件:载气为 He,流速 1.0 mL/min;H<sub>2</sub> 流速 40 mL/min;空气流速 30 mL/min;进样口温度 280 °C;检测器温度 300 °C;程序升温为起始温度 170 °C,保持 1 min,以 12 °C/min 升温至 250 °C,保持 2 min;分流进样,分流比 20:1;进样量 0.1 μL。

生物柴油转化率按下式计算<sup>[14]</sup>。

$$\text{转化率} = \frac{\sum C \times V}{M \times 1\,000} \times 100\%$$

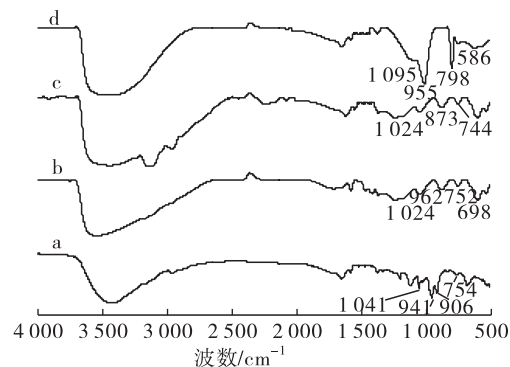
式中:C 为标准物的质量浓度,mg/mL;V 为进样体积 0.1 μL;M 为生物柴油的质量,mg。

## 2 结果与讨论

### 2.1 二氧化硅负载磷钨酸催化剂结构表征

#### 2.1.1 红外光谱表征

磷钨酸和二氧化硅负载磷钨酸的红外光谱图见图 1。



注:a.  $H_3PW_{12}O_{40}$ ; b. 50% HPW/SiO<sub>2</sub>; c. 40% HPW/SiO<sub>2</sub>; d. 30% HPW/SiO<sub>2</sub>。下同。

图 1 磷钨酸和二氧化硅负载磷钨酸的红外光谱图

由图 1 可知,在 1 100 ~ 730 cm<sup>-1</sup>内出现的 4 个吸收峰是磷钨酸 Keggin 结构的特征峰,其中 1 041 cm<sup>-1</sup>和 941 cm<sup>-1</sup>归属于 W—O<sub>d</sub>键及 P—O<sub>a</sub>键的反对称伸缩振动,906 cm<sup>-1</sup>归属于 W—O<sub>b</sub>—W 键共角八面体间反对称伸缩振动,754 cm<sup>-1</sup>归属于 W—O<sub>c</sub>—W 键的共边八面体间反对称伸缩振动。与磷钨酸相比,负载量为 30% 的 HPW/SiO<sub>2</sub> 峰位发生微

小的位移,这主要是位于  $1\ 041\ \text{cm}^{-1}$  和  $906\ \text{cm}^{-1}$  的吸收峰与  $\text{SiO}_2$  位于  $1\ 095\ \text{cm}^{-1}$  强而宽的  $\text{Si-O-Si}$  反对称伸缩振动峰及  $955\ \text{cm}^{-1}$  处  $\text{Si-OH}$  的弯曲振动峰叠加,而被  $\text{SiO}_2$  的特征吸收峰所掩盖。负载量为 50% 的 HPW/ $\text{SiO}_2$  峰与磷钨酸相似。以上表明二氧化硅负载磷钨酸催化剂仍保持完整的 Keggin 结构,且吸收峰强度随磷钨酸负载量增加而增强。通过分析红外光谱图可知其符合理论结构特征,得到的红外光谱特征值也与文献值<sup>[9-11]</sup>比较吻合。

### 2.1.2 XRD 表征

磷钨酸和二氧化硅负载磷钨酸的 XRD 图见图 2。

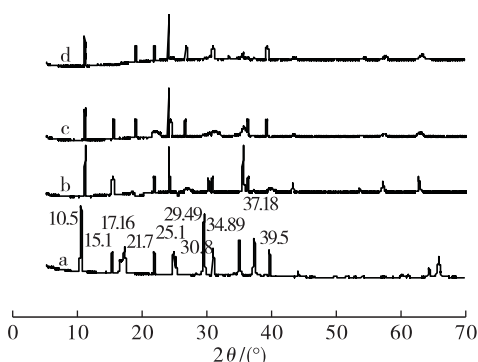


图 2 磷钨酸和二氧化硅负载磷钨酸的 XRD 图

由图 2 可知,磷钨酸的主要特征衍射峰位于  $10.5^\circ$ 、 $15.1^\circ$ 、 $17.16^\circ$ 、 $21.7^\circ$ 、 $25.1^\circ$ 、 $29.49^\circ$ 、 $30.8^\circ$ 、 $34.89^\circ$ 、 $37.18^\circ$  和  $39.5^\circ$  (JCPDS File no. 76-1815), 且表现出强度较大的尖锐衍射峰。而固载型磷钨酸在  $24^\circ$  出现一个较为明显的宽峰,这是  $\text{SiO}_2$  的特征衍射峰,磷钨酸负载量为 30% 的 HPW/ $\text{SiO}_2$  没有出现明显的磷钨酸特征峰,磷钨酸负载量为 40% 的 HPW/ $\text{SiO}_2$  的 XRD 图具有与磷钨酸相似特征吸收峰,催化剂保持了磷钨酸的特征结构,但衍射峰比较平滑,表明磷钨酸高度分散于  $\text{SiO}_2$  载体表面,并没有出现聚合现象。而当磷钨酸负载量为 50% 时,出现强度较大的磷钨酸特征尖锐衍射峰, $\text{SiO}_2$  的特征衍射峰明显减弱,这可能是磷钨酸在  $\text{SiO}_2$  载体表面的多层分散造成的,表明当磷钨酸负载量高于 50% 时,已不能均匀地分散在  $\text{SiO}_2$  表面,催化剂表面开始出现磷钨酸晶体<sup>[9-11]</sup>。

## 2.2 单因素实验

### 2.2.1 磷钨酸负载量对生物柴油转化率的影响

菜籽油 20 mL,在醇油摩尔比 6:1、反应温度  $65^\circ\text{C}$ 、反应时间 2 h 的条件下,分别加入菜籽油质量 10% 不同磷钨酸负载量的催化剂,考察磷钨酸负载量对生物柴油转化率的影响,结果如图 3 所示。

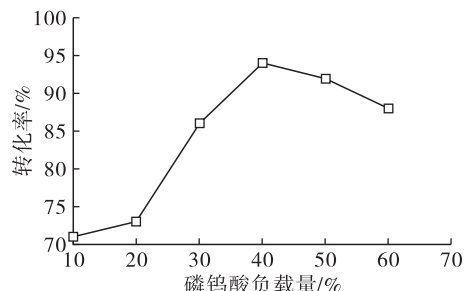


图 3 磷钨酸负载量对生物柴油转化率的影响

由图 3 可知:当磷钨酸负载量太低时,形成的有效催化活性中心较少,催化活性低,生物柴油转化率较低;而随着磷钨酸负载量增加,转化率逐渐升高,当磷钨酸负载量为 40% 时转化率最高,继续增加磷钨酸的负载量,转化率反而降低。这可能是由于磷钨酸负载量过高时,过多的磷钨酸得不到有效分散而聚结,并且过多的磷钨酸还有可能阻塞载体孔道,使得催化剂的比表面积和孔体积大大降低,催化剂催化活性位不能与反应物有效接触,降低了有效催化活性位数量,导致催化活性下降。因此,本研究选择磷钨酸负载量为 40%。

### 2.2.2 醇油摩尔比对生物柴油转化率的影响

菜籽油 20 mL,在催化剂用量 10% (以菜籽油质量计)、反应温度  $65^\circ\text{C}$ 、反应时间 2 h 的条件下,考察醇油摩尔比对生物柴油转化率的影响,结果如图 4 所示。

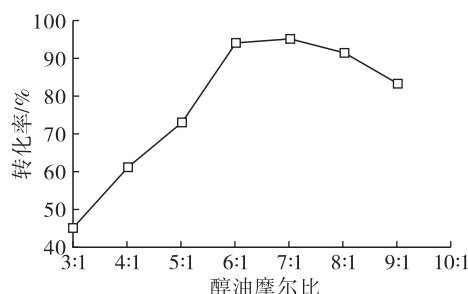


图 4 醇油摩尔比对生物柴油转化率的影响

由图 4 可知,当醇油摩尔比为 3:1~7:1 时,随着醇油摩尔比的增加,生物柴油转化率呈上升趋势。而醇油摩尔比增加到 8:1 后,由于甲醇的稀释作用使得转化率降低。同时可以看出,在醇油摩尔比为 7:1 时,转化率达到最高,为 95.3%,醇油摩尔比为 6:1 时,转化率也达到 94.09%。综合考虑甲醇后续的回收负荷、能耗及经济成本等因素,选择醇油摩尔比 6:1 为宜。

### 2.2.3 催化剂用量对生物柴油转化率的影响

菜籽油 20 mL,在醇油摩尔比 6:1、反应时间 2 h、反应温度  $65^\circ\text{C}$  条件下,考察催化剂用量对生物柴油转化率的影响,结果如图 5 所示。

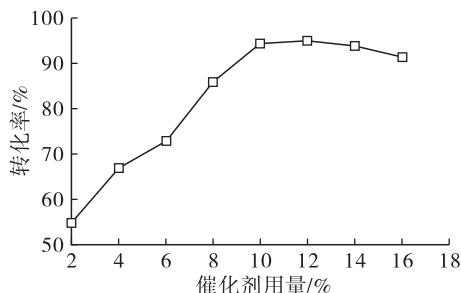


图5 催化剂用量对生物柴油转化率的影响

由图5可知,生物柴油转化率随着催化剂用量的增加呈现先迅速增加后趋于平缓的趋势。当催化剂用量较少时,催化剂与底物接触不够充分,反应不能充分进行。随着催化剂用量的增加,催化剂与底物接触概率增加,催化效率显著提高。当催化剂用量超过10%,催化效果不再明显提高。综合考虑,催化剂用量10%时为最佳。

#### 2.2.4 反应时间对生物柴油转化率的影响

菜籽油20 mL,在醇油摩尔比6:1、催化剂用量10%、反应温度65℃条件下,考察反应时间对生物柴油转化率的影响,结果如图6所示。

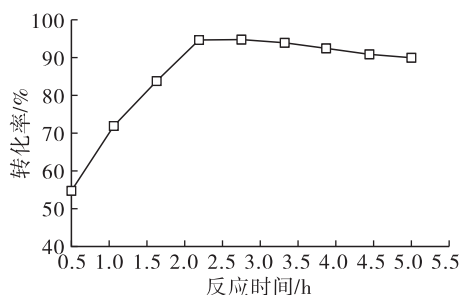


图6 反应时间对生物柴油转化率的影响

由图6可知,在反应前期,转化速率较快,在反应时间2 h时,转化率达到94.8%,继续延长反应时间,转化率变化不大。考虑到实际工艺需要,反应时间定为2 h。

#### 2.2.5 反应温度对生物柴油转化率的影响

菜籽油20 mL,在醇油摩尔比6:1、催化剂用量10%、反应时间2 h条件下,考察反应温度对生物柴油转化率的影响,结果如图7所示。

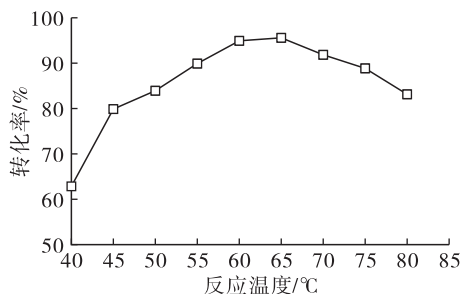


图7 反应温度对生物柴油转化率的影响

由图7可知:在反应温度为40℃时,转化率仅

有63%;随着反应温度的升高,转化率逐渐升高,在65℃时转化率达到95.64%。有研究表明在反应温度为(65±5)℃可获得较好的转化率,反应温度继续升高,会导致甲醇挥发和产品颜色变化,影响转化效果<sup>[13-14]</sup>。酯交换存在一个最佳反应温度,即温度选取在沸点附近,比沸点稍高,这不仅不影响反应速度,还能避免因醇类挥发而导致产率降低,降低能耗。对于甲醇,其沸点为64.5℃,结合本实验结果,在65℃可取得较好的转化效果。

#### 2.3 正交实验

为了优化生物柴油合成条件,根据单因素实验,选择生物柴油转化率为指标,固定磷酸负载量为40%,以醇油摩尔比(A)、催化剂用量(B)、反应温度(C)、反应时间(D)作为考察因子,进行L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>)正交实验,正交实验设计及结果如表1所示。

表1 正交实验设计及结果

实验号	A	B/%	C/°C	D/h	转化率/%
1	5:1	9	62	1.5	75.5
2	5:1	10	65	2.0	83.2
3	5:1	11	68	2.5	88.5
4	6:1	9	65	2.5	93.0
5	6:1	10	68	1.5	94.7
6	6:1	11	62	2.0	87.3
7	7:1	9	68	2.0	91.4
8	7:1	10	62	2.5	85.0
9	7:1	11	65	1.5	81.5
k <sub>1</sub>	82.4	86.6	82.6	83.9	
k <sub>2</sub>	91.7	87.6	85.9	87.3	
k <sub>3</sub>	85.9	85.8	91.5	88.8	
R	9.3	1.8	8.9	4.9	

从表1可以看出:醇油摩尔比对生物柴油转化率影响最大,其次是反应温度,再次是反应时间,催化剂用量影响最小;优化工艺条件为A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C<sub>3</sub>D<sub>3</sub>,即醇油摩尔比6:1、催化剂用量10%、反应时间2.5 h、反应温度68℃。在最优工艺条件下,进行5次验证实验,生物柴油转化率分别为95.7%、96.6%、96.5%、95.1%和96.3%,平均转化率为96.0%。实验结果表明,该工艺条件可靠性较高而且重现性好。

#### 2.4 催化剂重复使用次数对生物柴油转化率的影响

按1.2.3方法,催化剂经抽滤分离后不做任何处理,直接进行下一次的合成反应。在最优工艺条件下,研究了催化剂重复使用次数对生物柴油转化率的影响,结果见图8。

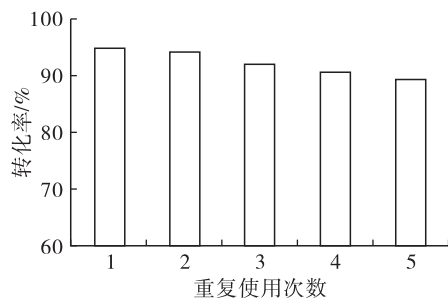


图8 催化剂重复使用次数对生物柴油转化率的影响

由图8可知,经多次使用后催化剂活性有所下降,但总体稳定性较好,仍有较高的活性,经5次重复使用,生物柴油转化率仍在85%以上。转化率随催化剂循环使用次数的增加略有下降的主要原因可能是每次抽滤回收时,催化剂都会有一些损失;同时在整个反应过程中会产生副产物——甘油,甘油易吸附在催化剂表面,吸附的甘油也可能限制底物与催化剂活性中心的接触,进而造成转化率降低。

### 3 结论

以磷钨酸和正硅酸乙酯为原料,制备了二氧化硅负载磷钨酸催化剂,并对其进行了红外光谱、XRD表征。结果表明,制备的固体酸催化剂符合其理论结构特点。以制备的固体酸为催化剂、菜籽油和甲醇为原料制备生物柴油,在磷钨酸负载量40%、催化剂用量为菜籽油质量10%、醇油摩尔比6:1、反应时间2.5 h、反应温度68℃条件下,生物柴油转化率可达96.0%,催化剂经5次重复使用,转化率仍在85%以上,具有较好的重复使用性能。磷钨酸负载后,既具有原催化剂固有的诸多优点,又大大提高了比表面积及催化性能,克服了均相酸催化反应的腐蚀和污染等问题,而且易于回收和连续生产,有利于提高产品质量和降低生产成本。

### 参考文献:

[1] MIAO C L, YANG L M, WANG Z M, et al. Lipase immobilization on amino - silane modified superparamagnetic  $Fe_3O_4$  nanoparticles as biocatalyst for biodiesel production [J]. *Fuel*, 2018, 224: 774 - 782.

[2] MIAO C L, FAN P, ZHUANG X S, et al. Synthesis of gly-

erol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate using ionic liquid catalysts [J]. *J Biobased Mater Bio*, 2016, 10 (6): 452 - 457.

[3] 李连华, 吕鹏梅, 刘伟伟, 等. 固体酸连续催化桐油酯化反应研究 [J]. *中国油脂*, 2007, 32(9): 54 - 57.

[4] 苗长林, 李惠文, 吕鹏梅, 等. 超声波辅助离子液体组合物直接制备微藻生物柴油 [J]. *农业工程学报*, 2017, 33 (17): 248 - 254.

[5] 张赟齐, 贾黎明, 陈志钢, 等. “非粮”木本生物柴油新资源开发及生物柴油特性的比较分析 [J]. *中国油脂*, 2016, 41(12): 1 - 8.

[6] 任立国, 姜妞, 高文艺, 等. 鸭蛋壳制备的 CaO 固体碱催化大豆油制备生物柴油 [J]. *中国油脂*, 2016, 41(12): 88 - 91.

[7] 李亚, 余德琴, 蒋云霞, 等. 凹土负载 KF/CaO 复合固体碱催化废油脂合成生物柴油 [J]. *中国油脂*, 2016, 41 (11): 66 - 69.

[8] 李晓红, 杨云峰. Ca - Zn - Al - O 固体碱的制备、表征及其油脂醇解催化活性 [J]. *中国油脂*, 2016, 41(12): 65 - 68.

[9] 李芳浩, 吴兵, 蔡锦旺, 等. 稀土基磷钨酸催化大豆油与甲醇合成生物柴油及其工艺优化 [J]. *中国粮油学报*, 2018, 33(8): 45 - 51.

[10] 王红红, 刘丽君, 龚树文. 新型磷钨酸基固体酸催化油酸酯化合成生物柴油 [J]. *燃料化学学报*, 2017, 45 (3): 303 - 310.

[11] 史高峰, 苗长林, 夏军, 等. 微波辐射正硅酸乙酯负载磷钨酸催化合成柠檬酸三丁酯 [J]. *工程塑料应用*, 2010, 38 (1): 15 - 17.

[12] 苗长林, 凡佩, 吕鹏梅, 等. 磺酸盐型离子液体合成及催化制备生物柴油工艺研究 [J]. *太阳能学报*, 2018, 39 (6): 1861 - 1867.

[13] FAN P, XING S Y, WANG J Y, et al. Sulfonated imidazolium ionic liquid - catalyzed transesterification for biodiesel synthesis [J]. *Fuel*, 2017, 188: 483 - 488.

[14] FAN P, WANG J Y, XING S Y, et al. Synthesis of glycerol - free biodiesel with dimethyl carbonate over sulfonated imidazolium ionic liquid [J]. *Energ Fuel*, 2017, 31 (4): 4090 - 4095.