東南大學

# 博士学位论文

## 生物柴油生产及其副产物粗甘油选择性氧化利用的非均相催化技术

专 业 名 称：应用化学

研究生姓名：肖 洋

导 师 姓 名：肖国民

Arvind Varma

本论文获中国863计划项目（2009AA03Z222）和美国杰出教授基金（60425210）资助。

万方数据

# HETEROGENEOUS CATALYSIS FOR BIODIESEL PRODUCTION AND UTILIZATION OF ITS BYPRODUCT CRUDE GLYCEROL BY SELECTIVE OXIDATION

Y2782296

A Dissertation Submitted to

Southeast University

For the Degree of Doctor of Engineering

BY

XIAO Yang

Supervised by

Prof. XIAO Guomin

and

Prof. VARMA Arvind

School of Chemistry and Chemical Engineering

Southeast University

Nov. 2014

万方数据

# 东南大学博士论文独创性声明

本人声明所呈交的博士论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得东南大学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

论文作者签名：[signature] 日期：2014年11月18日

# 东南大学博士论文使用授权声明

东南大学有权保留本人所送交博士论文的复印件和电子文档，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。本人电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。除在保密期内的保密论文外，允许论文被查阅和借阅，可以公布（包括刊登）论文的全部或部分内容。论文的公布（包括刊登）授权东南大学教务处办理。

论文作者签名：[signature] 导师签名：[signature]

日期：2014年11月18日 日期：2014年11月18日

万方数据

# 摘　要

“生物质能源”是太阳能以化学能形式贮存在生物质中的能量，它直接或间接来源于太阳能。由于生物质的碳源来自于大气中的二氧化碳，生物质能源的开发符合当今社会低碳经济的主旋律，是理想的环境友好型石油替代能源。作为一种重要的生物质能源，生物柴油是指以各种油脂为原料与低级醇（如甲醇、乙醇）经酯化反应或酯交换反应及一系列后处理过程而制成的长链脂肪酸甲（乙）酯混合物。发展生物柴油产业在我国具有巨大的潜力，在保障石油安全、保护生态环境、促进农业和制造业发展以及提高国民收入等方面都发挥着重要的作用。

本论文以生物柴油及其副产甘油非均相催化利用等工艺的过程开发作为目的，以制备、表征、测试催化剂等实验技术和动力学建模、反应器建模和密度泛函理论等理论研究相结合的方法，系统地进行了如下几方面的研究：

①采用微型固定床反应器研究基于固体碱催化的酯交换反应制备生物柴油工艺，在排除液-液、液-固内扩散和液-固外扩散三个传质因素影响的情况下，获得酯交换反应的本征动力学数据并建立相应的数学模型，揭示了发生在固体催化剂表面的酯交换反应机理。研究表明：Eley–Rideal 吸附模型可以较好地描述微型反应器内部的动力学情况，甘油三酯与甲醇的第一步酯交换作用是速率控制步骤。该本征动力学模型为固定床固体碱催化制备生物柴油的工业化奠定理论和模型基础。

②开发具有良好机械强度的成型催化剂，设计中试固定床反应器及其自动化装置，在该装置中评价成型催化剂的各项性能，并对该中试固定床反应器进行考虑本征动力学与传质因素的宏观数学建模。研究表明，所制备的成型催化剂对于植物油酯交换制备生物柴油具有较长的寿命与催化活性；所建立的宏观动力学、反应器模型可以较好地描绘反应器内部的传质与反应偶联现象，模型计算数据与实验所得数据吻合良好；所搭建的中试生物柴油装置对进一步放大该工艺技术具有一定的指导意义。

③开发出适用于各种生物柴油副产粗甘油精制的通用分离方法，以来自生物柴油工厂的两种粗甘油为研究对象，从实验探索出发，以过程建模为研究手段，在实验精制生物柴油副产甘油的基础上，对该多级分离过程进行数学建模，建模结果可以较好地描述实验现象，所开发的通用粗甘油精制流程具有一定的工业应用价值。

④采用实验与理论计算相结合的研究手段，在实验中设计、合成、表征并测试若干 Pt-Bi 双金属催化剂，在排除内外扩散的条件下，测定了反应的本征动力学数据；在理论计算中优化了 Pt-Bi 双金属催化剂的结构、计算了各个基元表面反应



万方数据

的势垒并获得了微观动力学模型与参数；最后通过化学吸附和催化基元反应的分子转换频率(Turnover of frequency)将实验和理论各自获得的动力学联系起来。研究表明，双金属催化剂催化生物柴油副产甘油选择性氧化制备 1, 3-二羟基丙酮的原因为：金属 Pt 表面的 Bi 金属阻碍了甘油端位羟基的氧化，而由于 Bi 的位阻效应与电子效应，该 Pt-Bi 双金属催化剂却可以定向地催化甘油转化为 1,3-二羟基丙酮；通过理论计算建立的微观动力学模型与实验动力学数据的反应趋势吻合良好。本章所采用的理论计算与实验相结合的催化研究方法，对其他催化领域中催化剂设计、机理研究和微观动力学模型的建立均具有一定的借鉴意义。

关键词：

生物柴油，酯交换反应，非均相催化，本征动力学，宏观动力学，粗甘油精制，双金属催化剂，催化助剂 Bi，密度泛函理论



万方数据

# Abstract

"Biomass energy" refers to the solar energy stored within biomass in the form of chemical energy, which is from solar energy, directly or indirectly. Since the carbon source in biomass comes from the $CO_2$ in the atmosphere, the development of biomass energy, which is one of an deal environmentally friendly alternative energy sources, satisfies the theme of low-carbon economy at present. As an important aspect of biomass, biodiesel is produced by esterification or transesterification between triglycerides and short chain alcohols, typically methanol or ethanol, catalyzed by acidic, alkaline or enzymatic catalysts. It is of importance to develop biodiesel industry in China in terms of petroleum security, environment protection and agriculture development promotion and as well as improveing people's income.

In this dissertation, several works were done systematically, as follows, based on process development of heterogeneous catalytic production of biodiesel and its by-product glycerol utilization, using the appoach of both experimental techniques (catalyst preparation, characterization and testing) and theoretical techniques (catalytic kinetics modleing, reactor modeling and density functional theory).

①Kinetics of the transesterification reaction catalyzed by solid base in a fixed-bed reactor was studied in this paper. The transesterification reaction between palm oil and methanol was catalyzed by KF/Ca–Mg–Al hydrotalcite solid base, which made it a complicated liquid–liquid–solid heterogeneous reaction. Isopropyl ether was used to obtain a homogeneous reactant system, and then liquid–liquid mass-transfer limitations were eliminated. Experimental results showed that, when the feed rate was faster than 0.3 mL/min, liquid–solid external diffusion mass-transfer limitations were negligible and, when the diameter of the catalyst particle was not larger than 0.18 mm, liquid–solid internal diffusion mass-transfer limitations could be neglected as well. Then, intrinsic reaction rates of this transesterification under different space velocities, temperatures, and concentrations were measured in a fixed-bed integral reactor. An intrinsic kinetic model was developed on the basis of the Eley–Rideal mechanism according to the experimental data, which indicated a new mechanism of the transesterification reaction catalyzed by solid base. The transesterification reaction occurred between methanol adsorbed on solid base active sites and glyceride from the liquid phase. The surface reaction of triglyceride with adsorbed methanol was assumed to be rate-determining. The model calculation agreed



万方数据

well with experimental data. Regression of experimental data indicated that the transesterification reaction was an endothermic reaction and the activation energy was 111.6 kJ/mol.

②A 500 h endurance test of continuous catalytic transesterification to biodiesel was conducted in a bench-scale fixed-bed reactor. A designed cylinder shape of KF/Ca–Mg–Al hydrotalcite catalyst was stable through the test with high catalytic activity and mechanical strength, converting palm oil to biodiesel with a conversion of more than 95%. Conditions effects on transesterification under relative high pressure (1.0 MPa) were investigated and a one-dimensional heterogeneous model of a fixed-bed reactor was developed to describe the reaction-mass transfer behaviors of continuous catalytic transesterification in a bench-scale fixed-bed reactor. With the given reactor size, optimum conditions were proposed as a LHSV (liquid hourly space velocity) of 0.76–0.25 $h^{-1}$, molar ratio of methanol-to-oil of 9.16–13.7, and temperature of 338–347 K.

③It is important to utilize crude glycerol, the main byproduct of biodiesel production, to manufacture high value-added chemicals. Since crude glycerol typically contains less than 65 wt % glycerol, purification is the first step for its utilization. Owing to the wide variety of triglycerides, alcohols, catalysts, and separation processes used in biodiesel production, crude glycerol composition varies widely, leading to different crude glycerol purifications. In the present work, we develop a universal procedure for crude glycerol purification, including as key steps initial microfiltration of the crude glycerol, saponification, acidification, phase separation, and biphasic extraction of upper- and lower-layer products. The procedure was utilized to purify crude glycerol samples from two biodiesel production companies, experimentally upgrading both samples to >94 wt % purity. On an Aspen Plus software platform, the purification procedure was simulated using a process model based on two submodels to obtain a good match with the experiments. The developed procedure is suitable for the purification of crude glycerol obtained from different biodiesel production technologies.

④It is important to utilize glycerol, the main by-product of biodiesel production, to manufacture high value-added chemicals. 1,3-dihydroxyacetonen (DHA) is one of such chemicals that is obtained from selective oxidation of glycerol. In this present work, performances of five different catalysts (Pt-Bi/AC, Pt-Bi/ZSM-5, Pt/MCM-41, Bi-Pt/MCM-41 and Pt/Bi-MCM-41) were investigated in terms of glycerol selective oxidation to DHA. Kinetic behaviors show that bimetallic Pt-Bi catalyst loaded on an



万方数据

ordered mesoporous support exhibits high activity for this specific reaction. Using a periodic slab-model density-functional approach, reaction barriers of such glycerol dehydrogenation elementary steps were calculated. Bi's promoter effects, including electronic repulsion and steric hindrance, were found for DHA formation mechanism. A micro-kinetic model was developed based on DFT results and it matches experimental kinetics well. As a result, both theoretical and experimental aspects show that the Bi species on Pt suface, working as an active site blocker, is necessary and efficient to convert glycerol to DHA selectively.

**Keywords:**

Biodiesel transesterification reaction, heterogeneous catalysis, intrinsic dynamics, macroeconomic dynamics, crude glycerin refining, bimetallic catalysts, catalytic additives Bi, density functional theory



万方数据

# 目录

**摘　　要**.....**I**

**Abstract**.....**III**

**第一章 绪　　论**.....**1**

1.1 生物柴油及其制备方法.....1

1.2 生物柴油工业生产技术简介.....3

1.3 生物柴油副产甘油精制方法.....6

1.4 生物柴油副产甘油的利用途径.....8

1.5 有序介孔分子筛在选择性催化氧化领域的应用.....11

1.6 密度泛函理论在非均相催化机理领域的应用.....14

1.7 本论文的主要内容.....18

参考文献.....19

**第二章 微型固定床反应器中固体碱催化植物油制备生物柴油 26**

2.1 引言.....26

2.2 实验材料和仪器设备.....28

2.3 动力学实验方法.....31

2.4 动力学实验结果与讨论.....33

2.5 本征动力学建模和机理讨论.....37

2.6 本章小结.....42



万方数据

符号含义.....43

参考文献.....44

**第三章 中试固定床反应器中固体碱催化植物油制备生物柴油 46**

3.1 引言.....46

3.2 实验材料和仪器设备.....46

3.3 中试固定床反应系统简介.....48

3.4 中试固定床反应系统实验方法.....55

3.5 中试固定床反应系统实验结果与讨论.....56

3.6 中试固定床反应系统建模.....64

3.7 中试固定床反应系统建模结果.....67

3.8 本章小结.....71

符号含义.....72

参考文献.....73

**第四章 生物柴油副产物粗甘油的精制：实验和模拟研究.....75**

4.1 引言.....75

4.2 实验材料和仪器设备.....75

4.3 粗甘油精制实验方法.....77

4.4 粗甘油精制实验结果与讨论.....79

4.5 粗甘油精制过程建模.....85



万方数据

4.6 本章小结.....90

符号含义.....90

参考文献.....90

**第五章 双金属催化剂催化生物柴油副产甘油选择性氧化制备1，3-二羟基丙酮的实验和理论研究.....93**

5.1 引言.....93

5.2 实验材料和仪器设备.....94

5.3 实验方法.....96

5.4 理论研究方法.....102

5.5 实验与理论研究的结果与讨论.....108

5.6 本章小结.....125

符号含义.....125

参考文献.....126

**第六章 结论与展望.....129**

6.1 结论.....129

6.2 展望.....130

**附 录.....131**

**攻读博士期间发表的学术论文.....135**

**致 谢.....137**



万方数据

# 第一章 绪 论

## 1.1 生物柴油及其制备方法

1.1 生物柴油及其制备方法

“生物质能源”是太阳能以化学能形式贮存在生物质中的能量，它直接或间接来源于太阳能。由于生物质的碳源来自于大气中的二氧化碳，生物质能源的开发符合当今社会低碳经济的主旋律，是理想的环境友好型石油替代能源。随着生活水平的提高和环保意识的增强，人们逐渐认识到石油作为燃料所造成空气污染的严重性。为了解决能源和环境问题，世界各国都在积极研发生物质能源。作为一种重要的生物质能源，生物柴油是指以各种油脂为原料与低级醇（如甲醇、乙醇）经酯化反应或酯交换反应及一系列后处理过程而制成的长链脂肪酸甲（乙）酯混合物。生物柴油性能与石化柴油相似，可直接在现有的发动机系统内燃烧，不需要对发动机做重大的改变，在硫含量、闪点、生物降解性、芳香烃含量、十六烷值等参数方面均优于石化柴油，可与石化柴油以任意比例混合，制成的混合燃料具有良好的燃烧特性及可再生性、环境友好等优点，故生物柴油已经在西方国家得到了广泛的应用，美国和欧洲各国都已有了工业化的生产厂。发展生物柴油产业在我国也具有巨大的潜力，在保障石油安全、保护生态环境、促进农业和制造业发展以及提高国民收入等方面都发挥着重要的作用[1-3]。

生物柴油的制备方法有直接混合法、微乳液法、高温裂解法和酯交换法，其中酯交换法是目前世界上主要的生物柴油生产方法，它是通过酯交换作用将高黏度的油脂转化成低黏度的脂肪酸酯，使油脂的分子量约降至原来的 1/3，黏度降低 8 倍，使其与石化柴油具有相同的黏度和流动性，同时也提高了燃料的挥发度，并能与石化柴油以任意比例互溶。在众多的生物柴油酯交换制备方法中，因酶催化法需要解决酶固定化和价格昂贵的问题、超临界法所需要反应条件极为苛刻，不在本文讨论之列。本文以下所提及的生物柴油生产方法，如无特殊说明，均指排除酶催化法和超临界法的酯交换法。根据不同的分类标准，酯交换法又可以分为不同的子类：如根据所用催化剂的种类，可分为酸催化法、碱催化法；根据所用催化剂的相态，可分为均相催化法和非均相催化法；根据操作连续性，可分为连续法、半间歇法和间歇法；根据过程强化手段，可分为反应精馏法、膜反应器法和超声辅助法等。下面主要根据所用催化剂相态的分类方法来介绍酯交换反应[4,5]。

1.1.1 均相催化酯交换法

均相催化酯交换反应过程一般使用盐酸、浓硫酸、苯磺酸和磷酸等液体酸或



万方数据

甲醇钾、甲醇钠、氢氧化钠和氢氧化钾溶液等液体碱作为催化剂。除了发生酯交换反应外，油脂中的游离脂肪酸还将在酸性催化剂的作用下发生酯化反应，故酯交换反应常常是和酯化反应同时发生的。Crabbe 等[6]的研究表明，在甲醇与棕榈油的摩尔比 40：1、反应温度 95℃、5%（占油脂质量的百分数，下同）$H_2SO_4$ 催化的条件下，反应 9 h 后生物柴油收率可达 97%。Obibuzor 等[7]以果皮中回收的油脂为原料（游离脂肪酸含量较高），在醇油摩尔比 35：1、反应温度 68℃的条件下，反应 12h 生物柴油的收率约为 97%。而 Zhang 等[8]对游离脂肪酸含量较高的植物油进行预处理后，在醇油摩尔比 24：1、反应温度 60℃、2%$H_2SO_4$ 催化的条件下，反应 80min 生物柴油的收率即可达到 98%以上。黄庆德等[9]在以 NaOH 为催化剂、甲醇与油摩尔比为 4.5-7.5：1、反应温度为 60-80℃条件下，经两步连续反应，生产出总甘油和游离甘油量分别低于 0.25%和 0.20%的生物柴油。Liu 等[10]使用乙醇钙作为催化剂催化大豆油制备生物柴油，在醇油摩尔比 12：1、反应温度 65℃、催化剂用量 3%的条件下，反应 1.5 h，生物柴油的收率可达 95%以上。

虽然均相催化法具有催化活性高的优点，但该法不可避免的带来中和、水洗、设备腐蚀、产生大量废水且催化剂与产物难以分离等诸多问题，虽然一直是生物柴油工业生产的主要方法，但也是全球学术界和工业界试图取代的工艺[11]。

1.1.2 非均相催化酯交换法

非均相催化法是指以固体酸或固体碱为催化剂的酯交换反应制备生物柴油的方法。固体酸为具有接受电子对能力的固体，而固体碱为具有给出电子对能力的固体。Almeida 等[12]使用 $TiO_2/SO_4^{2-}$作为固体酸催化剂催化大豆油和菜籽油制备生物柴油，在 120℃下反应 60min ，生物柴油的收率可达到 40%。Lopez 等[13]研究了阳离子交换树脂 Amberlyst-15、高氟化离子交换树脂 NR50、硫酸锆、钨酸锆等固体酸催化剂催化甘油三乙酸酯和甲醇的酯交换反应，以此作为植物油与甲醇酯交换反应的模型，各种催化剂活性次序由高到低为 Amberlyst-15>硫酸锆>高氟化离子交换树脂 NR50>钨酸锆，当醇油摩尔比 6：1、催化剂用量为 2%、反应温度 60℃、反应时间 8h 时，乙酸甲酯的收率分别为：Amberlyst-15 作催化剂时为 79%、高氟化离子交换树脂 NR50 作催化剂时为 33%、硫酸锆作催化剂时为 57%。Marchett 等[14]使用固体离子交换树脂制备生物柴油，其最终转化率可达 90%以上。Furuta 等[15]使用 ZrO 和矾土作为固体酸催化剂催化大豆油制备生物柴油，在常温常压的条件下即可达到生物柴油收率 90%以上。Silva 等[16]使用新型的固体酸 $H_3PW_{12}O_{40}$ 作为催化剂，在室温下反应 4 h，生物柴油的收率高于 90%。Kim 等[17]制备了 Na/NaOH/ γ -$Al_2O_3$ 固体碱，用以催化油脂的酯交换反应制备生物柴油，在添加正己烷作共溶剂、醇油摩尔比 9:1 的条件下，生物柴油的收率为 94%。Suppes 等[18]制备了一系列负载钾、铯的 NaX 八面沸石和 ETS-10 沸石，并在其



万方数据

上负载 NaOx 和重氮化钠制成固体碱，将这些催化剂用于大豆油和甲醇的酯交换反应，生物柴油的收率都可高于 90%。Sun 等[19]使用 $KF/Eu_2O_3$ 固体碱催化菜籽油制备生物柴油，得到较好的效果：在醇油摩尔比 12：1、反应温度 65℃、催化剂用量 3%的条件下，反应 1 h，生物柴油的收率可达 92.5%。Xie 等[20]使用镁铝水滑石焙烧后的层状复合金属氧化物作为催化剂催化油脂酯交换反应制备生物柴油，在醇油摩尔比 15：1、反应温度 65℃、催化剂用量 7.5%的条件下，反应 9 h，生物柴油转化率可达 67%。

非均相催化法具有不易失活的优点，能适用于范围较广的油脂，且造价低廉、处理过程简便，是目前国内外生物柴油领域的研究热点，大有取代工业均相催化法制备生物柴油的趋势。

## 1.2 生物柴油工业生产技术简介

最早的酯交换工业反应过程都是在带冷却回流的间歇釜式反应器中进行的：先将碱催化剂溶解于甲醇，再加入到油脂中在搅拌条件下升温反应。醇油摩尔比范围为 4：1-20：1，最常用的是 6：1。操作温度范围为 25-85℃，最常用的温度为 65℃。最常用的催化剂为 NaOH 和 KOH，使用量一般为油脂质量的 0.3%-1.5%。为了使油相、催化剂和甲醇相能够充分接触，反应起始阶段一般要求三者充分混合。反应后期则相反，通过液-液分层可以使甘油从酯、油相中分离出来，促进反应进行彻底。

除间歇法外，连续法也是常用的方法。连续式反应器主要采用连续搅拌釜式反应器（CSTR）。在工业应用上，一般万吨级以上的生物柴油厂采用连续碱催化工艺，这对生产成本的降低、工业规范化生产有着非常重要的作用。常规的工艺是将多个连续搅拌釜式反应器组合为一个系列来代替间歇式反应器，并在每一级反应器后把甘油相分出，同时补充甲醇和催化剂，继续进入下一级反应器，直到反应完全。当前世界上的工业化生物柴油技术很多，大多数是以均相酸碱作为催化剂的，比如德国的 Connemann 工艺、Cimbria Sket 工艺、Lurgi 工艺、Henkel 工艺、加拿大的 BIOX 工艺、美国的 Greenline 工艺、印度的 Desmet Ballestra 工艺、马来西亚的 Oiltek 工艺等[2]。下面主要介绍两种非均相催化制备生物柴油的工艺。

### 1.2.1 Esterfip-H 工艺[21]

Esterfip-H 工艺由法国石油研究院开发，采用尖晶石型的混合金属氧化物固体碱化剂，在较高的温度下分两段进行酯交换反应。该工艺中，植物和甲醇经过第一级固定床反应器后，部分闪蒸甲醇，并进行甘油沉降和分离，上层的粗酯和补充的甲醇一起进入第二级固定床反应器，然后再闪蒸甲醇、进行甘油沉降和分离，对上层粗甲酯进行减压蒸馏得到收率接近 100%、纯度超过 99%的生物柴油



万方数据

成品。Esterfip-H 工艺是第一套采用固体碱催化剂生产生物柴油的工艺。与以 NaOH 或甲醇钠为催化剂的均相酯交换法相比，该工艺废水排放量大大减少，生物柴油和副产甘油的纯度均很高。

Esterfip-H 工艺的流程简图见图 1-1。

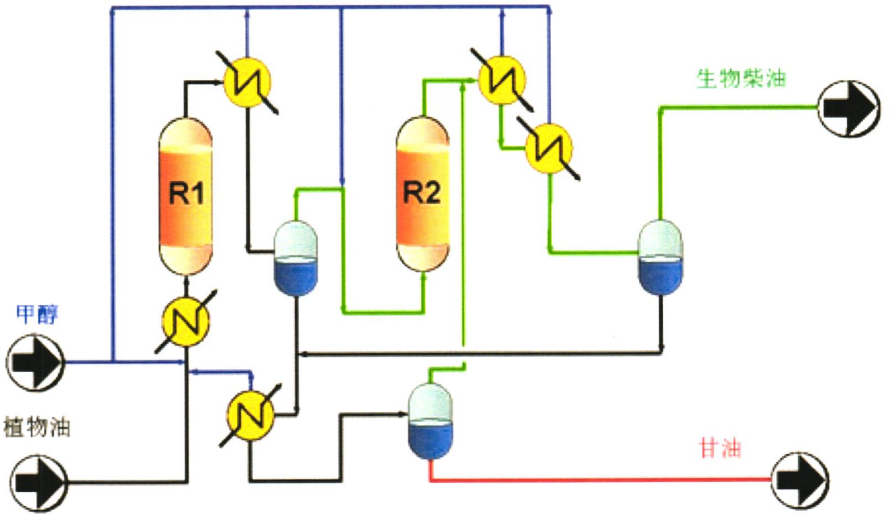



图 1-1　Esterfip-H 工艺流程简图

Figure 1-1 Esterfip-H process flowsheet

1.2.2 Ensel 工艺[22]

美国 Benefuel 公司与位于印度新德里的南方化学印度公司于 2008 年 3 月初签署协议，由南方化学印度公司生产专有的固体酸催化剂，供 Benefuel 公司在世界各地的生物柴油生产装置使用。由 Benefuel 公司与印度国家化学实验室联合开发的专利，固体酸催化剂基于铁锌双金属氰化物（DMC）的络合物，它可以使绝大多数的植物油、动物脂肪或餐饮废油直接转化为生物柴油。与其它固体酸催化剂不同，DMC 甚至同时对甘油三酯的酯交换和游离脂肪酸的酯化反应均具有较高的催化活性。DMC 对原料油中水的存在也不敏感，对于含量高达 20% 的原料油，生物柴油仍可维持较高的收率。该工艺中，生物柴油与副产甘油可在一个固定床反应器中连续产生。与常规的均相催化剂相比，该工艺无需大量后处理步骤将催化剂从产物生物柴油中洗掉。这意味着该工艺为无水操作，不仅有利于环境保护，还可以降低工业成本。

总体来说，工业化的生物柴油工艺主要采用连续搅拌釜式反应器中均相酸、碱催化酯交换法制备生物柴油的技术，尽管已经工业化的固定床催化酯交换反应制备生物柴油技术只有 Esterfip-H 工艺、Ensel 工艺两例，但是这类新兴的非均相催化法制备生物柴油技术具有较大的工业应用潜力。



万方数据

1.2.3 固定床反应器制备生物柴油进展

尽管已经工业化的固定床催化酯交换反应制备生物柴油技术只有 Esterfip-H 工艺、Ensel 工艺两例，但国内外学者正在针对采用固定床反应器制备生物柴油的技术展开广泛而深入的研究。江苏工业学院开发的固定床处理高酸值地沟油工艺，在夹套式固定床反应器中装入 25 g 粒径为 10～40 目的 NBT-1 催化剂，反应器床层内径 1 cm、床层高度 60 cm。用恒流泵将甲醇和预酯化油泵入反应器，经过混合段后流入床层，用超级恒温水浴锅送入恒温热水以维持反应所需的温度。反应物最后收集到接收器中，蒸去未反应的甲醇后，测定酸值，控制反应液的酸值在 2 mg KOH/g 以下。广州能源研究所建立了一套 200 t/a 的生物柴油中试系统，包括固定床反应器、活塞流反应器、蒸馏系统和自动控制系统等四个部分，对以菜籽油、桐油、地沟油为原料制备生物柴油的过程进行了试验评价。活塞流反应器的最佳工艺条件为：醇油摩尔比 6：1、催化剂用量 1.2%、反应温度 65℃、停留时间 17 min，得到生物柴油的收率可达 96.33%；在固定床反应器中采用一种阳离子交换树脂作为催化剂，以桐油为原料，测试得固定床反应器最佳条件为：醇油摩尔比 6：1，停留时间 88 min，酸值从 7.0 mg KOH/g 降至 0.8 mg KOH/g；同样，以酸值高达 114.0 mg KOH/g 的地沟油为原料，经中试系统生产的生物柴油完全符合中国柴油 0#标准。经过一年多的研制，这套工艺装置容易实现连续化、规模化生产以及对生产过程进行自动化控制，并可通过改善固定床反应器中的传热和传质，有效利用过程的能量，降低生产成本和节约能源消耗。浙江大学开发出固定床反应器中树脂催化油脂制备生物柴油的工艺。物料用计量泵控制一定流量从反应器的进料口泵入，自下而上经过强酸性阳离子交换树脂发生催化反应，产物从出料口引出。待产物酸值稳定后，从相应的取样口取样 10～15 mL，蒸去乙醇及水分，测定其酸值。反应温度用插入床层中的温度计来测定，热量由流经固定床反应器中外套管的循环热水来提供，温度由数控超级恒温槽控制。华南理工大学采用固定化脂肪酶，在三级固定床反应器中将酸化油合成生物柴油，研究各相关因素对反应的影响，探讨适宜的生产工艺，对产品生物柴油的理化性质进行测定和分析比较。假丝酵母脂肪酶通过吸附法固定在无纺布上。自制玻璃材质的固定床反应器，外部为可通水的夹套，内径为 15 mm，高度为 200 mm。酶催化的生物柴油反应在固定床反应器中进行。将油、甲醇、溶剂、水等原料混合均匀后泵送到反应器顶部，滴入反应器内。将三支反应器串联起来形成一个三级反应系统，每一级反应器的进料中醇油摩尔比均为 1：1，每一级反应的产物及时分离出副产物甘油。北京化工大学采用实验室设计制作的不锈钢固定床反应器（内径 18 cm，高 1 m），填充层片状固定化酶，40℃恒温水浴，采用分级流加甲醇的方式，每三支固定床反应柱作为一级反应，每级反应加入等物质的量的甲醇，并在每一级反应结束后采用分离器在线分离副产物甘油。



万方数据

总之，开发具有完全自主知识产权的生物柴油技术在国际竞争日益激烈的今天尤为重要。固定床固体碱催化酯交换反应制备生物柴油技术是一个十分有潜力的工艺，但这套工艺的连续化操作、规模化生产、降低成本、节约能耗以及生产过程的自动化控制等领域，仍需进一步深入研究。

### 1.3 生物柴油副产甘油精制方法

在过去的十年中，生物柴油的产量显著增加，随之增加的还有副产甘油的产量。一般来说，每生产 10 kg 生物柴油，大约会有 1 kg 副产粗甘油产生。 据估计，到 2016 年全球生物柴油市场将达到 370 亿加仑，这意味着每年将产生超过 40 亿加仑的粗甘油，从而导致甘油产能过剩。粗甘油的潜在销售可能对生物柴油的总价格产生影响，并降低生物柴油产业的运营成本。虽然纯甘油可以在许多工业部门中使用，例如在食品、化妆品、纺织行业、制药、纤维素等行业，人们可以用它生产硝化纤维素以及用作家畜饲料，但相比之下，粗甘油的直接利用则由于其中各类杂质而较为困难。当前世界上主要的生物柴油生产商，均通过车间内的适当装置以过滤、化学转化、过滤以及真空蒸馏等过程精制粗甘油，从而获得工业级（> 97% wt）甚至高纯（> 99.7% wt）甘油。然而，存在的问题是此类精制装置的投资、运行费用以及精制甘油的运输费用往往高于甘油的价格，使其难以为工业界所接受。因此，为了解决制约生物柴发展的高成本问题，必须为粗甘油的利用找到新的出路。

由于生物柴油生产过程中所采用的原料、催化剂、过程工艺等因素不尽相同，其副产甘油的组成往往有很大区别。表 1-1 列出了具有代表性的三种粗甘油组成。粗甘油中主要污染物包括废催化剂、残余甲醇、无机盐、重金属、甘油酯、游离脂肪酸和肥皂。



万方数据

表 1-1 具有代表性的三种粗甘油组成[23]

Table 1-1 Three representative crude glycerol compositions

| 样品编号 | CG1 | CG2 | CG3 |
|---|---|---|---|
| 甘油 (wt %) | 63.0 | 22.9 | 57.1 |
| 甲醇 (wt %) | 6.2 | 10.9 | 11.3 |
| 水 (wt %) | 28.7 | 18.2 | 1.0 |
| 皂 (wt %) | BDL[a] | 26.2 | 31.4 |
| 脂肪酸甲酯 (wt %) | BDL | 21.3 | 0.5 |
| 甘油酯 (wt %) | BDL | 1.2 | 0.4 |
| 游离脂肪酸 (wt %) | BDL | 1.0 | BDL |
| 灰分 (wt %) | 2.7 | 3.0 | 5.7 |
| 总计[b] (wt %) | 99.4 | 102.9 | 103.6 |

*[a]BDL: 可检测范围以下*

*[b]无机盐在皂和灰分中被计入两次*

从表 1.1 中可以看出，尽管三个粗甘油样品中各种成分的含量相差很多，但其实际上每个样品所含的杂质种类却相同，分别为甲醇（或乙醇）、水、皂、脂肪酸甲酯（即生物柴油）、甘油酯（包括单甘油酸酯、二甘油酸酯和三甘油酸酯）、游离脂肪酸和灰分。其中甲醇来自于未反应的原料，水来自于工艺过程中的酯化反应， 皂则是碱性催化剂和油脂反应生成，脂肪酸甲酯源于酯交换产物分层不彻底，甘油酯是酯交换反应不完全的产品，游离脂肪酸为油脂中夹带的成分。由于粗甘油的组成差异很大，不同生物柴油技术采用了不同的粗甘油精制流程。Ismail 等[24]开发了一种采用中和、过滤和离子交换树脂吸附的粗甘油分离方法。Ooi 等[25]依次采用酸化、过滤、中和、溶剂萃取和真空蒸馏的步骤从粗甘油得到了平均纯度为 51.4% （质量百分数，下同）的提纯甘油。Hajek 等[26]通过皂化、过滤、蒸发以及相分离等操作获得纯度 86%的精制甘油。Kongjao 等进行了实验室规模的粗甘油精制，将其反复多次进行酸化、相分离、中和和乙醇萃取等过程处理，最终可以得到 93.3%的精制甘油。Manosak 等[27]通过酸化、极性溶剂萃取和活性炭吸附等步骤，在最优条件下可以获得纯度为 95.7%的精制甘油。在某些条件下，为了获得高纯度的甘油，需要采用离子交换树脂除去微量的盐分[28,29]。此外，一般来说，为了满足大多生产或应用需要（纯度>99.5%），甘油成品前的最后一个处理步骤均为高温（150-200℃）真空蒸馏，而这无疑将带来大量的设备费用和操作费用的增长[30]。

总之，为了对副产物粗甘油进行有效的利用从而降低生物柴油的生产成本，首先需要对粗甘油进行精制，而粗甘油的组成往往差异很大，这导致了各种粗甘



万方数据

油精制方法大相径庭。针对某种特定的粗甘油开发出行之有效的精制方案经常需要耗费一定的时间、物力和人力。如果可以成功开发出一种适用于各种粗甘油精制的通用处理方法则可以解决这一问题。

## 1.4 生物柴油副产甘油的利用途径

尽管甘油可以在食品、化妆品、制药等行业得到广泛应用，但这些应用的附加值是比较低的，如果通过催化反应对甘油的官能团进行选择性的转化，则可获得高附加值的产品，其价格往往远远高于甘油的价格，有的甚至高达甘油价格的百余倍。以下仅就甘油的催化转化利用做简要介绍。

### 1.4.1 甘油制氢

氢气是下一代的可再生燃料，是不可或缺的未来能源之一，可为世界提供长远的能源安全。2010 年美国能源部计划花费 12 亿美元研究和开发氢能作为汽车燃料。Wood 等[31]在 2002 年报道，来自美国威斯康星大学的化学工程师已经开发出一种基于铂的催化重整工艺，反应在中等温度和压力下进行，氢来自于葡萄糖和甘油，并可以避免蒸汽形成，副产二氧化碳。Hirai 等[32]采用过渡金属催化剂进行了甘油的气相蒸汽重整研究，即采用浸渍法以 $Y_2O_3$, $ZrO_2$, $CeO_2$, $LaO_3$, $SiO_2$, MgO 和 $Al_2O_3$ 作为载体制备的催化剂装入固定床中，研究结果表明甘油转化的最优催化剂为 3%Ru/ $Y_2O_3$，此时反应器内发生如下化学反应：

甘油蒸汽重整反应： $C_3H_8O_3 \xrightarrow{H_2O} 3CO_2+4H_2$ （1.1）

水煤气反应： $CO+H_2O \longrightarrow CO_2+H_2$ （1.2）

总反应： $C_3H_8O_3+3H_2O \longrightarrow 3CO_2+7H_2$ （1.3）

甲烷化反应： $CO+3H_2 \longrightarrow CH_4+H_2O$ （1.4）

Huber 等[33]采用以 Sn 为助剂的雷尼镍催化剂进行了基于生物质基的水相氧化烃重整研究，反应温度约 500 K，产生 $H_2$ 和 $CO_2$ 的反应涉及吸附在催化剂表面的各个组分的 C-C 键、C-H 和/或 O-H 键断裂。VIII 族元素通常可以使上述化学键容易断裂，例如 Pd、Rh 和 Pt，其中 Pt 基催化剂还可以使乙二醇和山梨醇等多元醇产氢。另外一个由甘油制氢的方法是通过热解和甘油蒸汽气化。Valliyappan 等[34]采用铬镍铁合金作为催化剂，详细考察了固定床反应器中甘油制氢的反应，结果表明在 800℃下热解反应中，以水蒸汽作为载气，可以大幅度增加产氢量。

### 1.4.2 丙二醇



万方数据

丙二醇是1, 2-丙二醇和1, 3-丙二醇的统称，由甘油生产丙二醇的工艺由来已久，但长期以来一直仅限于发酵法，发酵法存在反应时间过长、菌种生长不易控制和菌种对环境要求苛刻等缺点， 而化学催化法对甘油进行选择性氢解则可以定向的生成1, 2-丙二醇或1, 3-丙二醇。以下仅对甘油的化学催化法制备丙二醇做简要介绍。

1, 2-丙二醇是立体中心位于中间碳原子上的三碳二元醇。丙二醇在2005年在美国的年销额超过10亿美元，主要用于制备聚酯、增塑剂、表面活性剂，还可用作防霉剂、防腐剂、防冻剂、催熟剂和保湿剂等。Perosa等[35]采用雷尼镍将甘油选择性催化转化为1, 2-丙二醇反应发生在$H_2$分压为10 atm的高压釜中，在150℃下进行20 h，转化率达到12%，选择性为93%。 Dasari等[36]在流动反应器中进行了相似的研究，但采用的催化剂为亚铬酸铜，最佳反应温度为300℃，可以获得 1, 2-丙二醇的收率为73%。

1, 3-丙二醇要用于对苯二甲酸缩聚生产聚对苯二甲酸丙二醇酯(即PTT)，它具有很好的弹性、染色性和柔软性，兼有PET(聚对苯二甲酸乙二酯)的高性能和PBT(聚对苯二甲酸丁二酯)的易加工性，具有很广泛的应用前景。它还可以配制成复合材料、粘合剂、层压材料、粉末和UV-固化涂料、模塑制品和防冻剂等。Qin等[37]采用$Pt/WO_3/ZrO_2$催化剂在固定床对甘油进行氢解反应，在110-140℃、氢气分压2-5 MPa主要得到的产物为1, 3-丙二醇和正丙醇，在最佳条件下1, 3-丙二醇的收率可达32.0%。Nakagawa等[38]进一步指出，为了对甘油进行选择性氢解生产1, 3-丙二醇而不是1, 2-丙二醇，需要应用双金属催化剂，其中两个较理想的组合为Pt-W和Ir-Re，其中贵金属催化剂的功能是对氢分子进行活化，而另一种金属的作用机理尚不明确。

1.4.3 1, 3-二羟基丙酮 (DHA)

1, 3-二羟基丙酮也简称为二羟基丙酮，英文名为1, 3-dihydroxyaeetone，故英文缩写为DHA，熔点为75~80℃，常温下为白色粉末状结晶，易吸潮，需要低温保存，是一种重要的化工原料，用途十分广泛，还可以用作医药中间体和食品添加剂。该产品在欧美国家已经大量产业化生产，但在国内几乎没有工业化的生产厂家。1, 3-二羟基丙酮是本文针对生物柴油副产甘油利用的主要产品，这里较为详细的介绍其用途和生产方法。

1, 3-二羟基丙酮具有生物可降解性，可以食用且对人体和环境无毒害，是一种多功能添加剂，可用于化妆品、医药和食品行业。1, 3-二羟基丙酮用作化妆品原料，能阻止皮肤水分的过度蒸发，起到保湿、防晒和防紫外线辐射的作用，DHA中的酮官能团还可与皮肤角蛋白的氨基酸和氨基基团起反应形成褐色聚合物，故可以用作仿晒剂，在喜欢黝黑肤色的欧美白种人国家得到广泛应用。DHA用作保健食品，能够提高机体代谢率和脂肪酸氧化，可潜在地有效燃烧脂肪而降



万方数据

低体脂和延缓体重增长，减少相关疾病的发病率，使血糖利用率增加并节省肌糖元。在制革工业中，DHA 可作为皮革制品的保护剂。另外，以 DHA 为主要成分的保鲜剂可用于果蔬、水产品、肉制品的防腐保鲜。DHA 分子中含有两个羟基和一个酮基，化学性质活泼，能广泛参与氧化、还原、聚合、缩合、酯化等反应，可用于制备咪唑、呋喃、仲醇、糖、内酯等化合物。

DHA 可以由微生物发酵法和非均相催化法制备。目前 DHA 的工业生产方法是利用微生物分批发酵法，即采用醋酸杆菌、氧化葡萄糖酸杆菌、粗壮假丝酵母和粗糙脉孢菌等菌种，通过脱氢酶选择性的氧化甘油分子生成 DHA。虽然该微生物工艺已经工业化，但仍有明显弊端，每个分批发酵过程都经历接种、生长繁殖、菌体衰老进过程，微生物所处的环境是不断变化的，杂菌的污染可能使操作终止，底物和产物在菌体周围大量累积而导致与非均相催化领域的催化剂中毒类似的现象，导致发酵周期大幅度延长（300～400 小时），产率也随之下降。

经过非均相催化法选择性氧化甘油制备 DHA 是可能取代发酵法的工艺。甘油的非均相催化氧化是一个众多平行反应和串联反应组成的复杂反应网络。采用非均相催化法制备 DHA 的关键有两点，一是如何将氧化的位置控制在仲位羟基、而不是伯位羟基；二是如何控制生成的 DHA 不被进一步氧化成深度氧化产物。由于采用单一贵金属如 Pd、Pt、Au 作为催化剂氧化甘油时，通常得到端位氧化产物，中间位氧化产物小于 5%，故而在很长一段时间内，非均相催化氧化甘油制备 DHA 的研究停滞不前。直至 1993 年，日本学者 Kimura 等[39,40]报道在 Pt 催化剂的基础上添加 20%的 Bi 作为催化助剂，以活性炭作为载体，形成 Bi-Pt/C 催化剂，该反应可以发生在间歇反应器或者连续操作的固定床反应器内，最终获得甘油氧化制备 DHA 的选择性提高到 80%，DHA 收率约为 30%，他们同时通过动力学测试和催化剂表征结果指出，Bi 之所以能够大幅度提高 DHA 的选择性，在于 Bi 在 Pt 表面形成了阻滞层，阻碍了端位羟基的氧化速率。Carcia 等[41]、Brandner 等[42]和 Hu 等[43,44]分别在各自的论文中对 Pt-Bi 双金属催化剂的制备条件、反应条件以及动力学和反应机理做了详细的研究和探究。一般性的结论为，浸渍法制备的 Pt-Bi 催化剂可以选择性的将甘油仲位羟基氧化得到约 30～50%的收率，酸性反应条件下，温度压力条件温和，即低温（30～80℃）、常压（～1atm）。关于上述双金属催化剂 Bi-Pt 的作用机理，目前存在一定的争议，除了前面提到的 Bi 阻滞层假设（即 Bi 空间位阻效应）外，另有 Pt-Bi-OH 氧化活性位假设[45,46]以及 $PtBi_2$ 假设。几种假设均建立在各自的理论或实验结果基础上，均能自圆其说，言之凿凿，但又彼此存在一定的矛盾。除了双金属 Bi-Pt 催化剂外，Clause 等[47]和谢艳丽[48]发现，Au 在一定程度上也可以催化甘油生产 DHA，他们所采用的催化剂分别为 Au-Pt/C 和 Au-Bi-Pt/C 催化剂，DHA 相应的选择性分别为 36%和 68%。是一类新型的、有待进一步研究的甘油选择性制备 DHA 催化剂。



万方数据

总之，甘油催化氧化法制备 DHA 是一条经济、绿色的工艺路线，双金属 Bi-Pt 充分显示了其优越的性能，但该反应的机理尚存在争议，需要进行更进一步的、更通用性的研究，成功阐释双金属催化剂催化转化甘油制备 DHA 的机理不但有利于开发生物柴油副产甘油的应用途径、增加生物柴油的竞争力，还对筛选、设计催化剂具有一定的指导意义。

1.4.4 其他利用

除了上述提及的甘油分解制氢、甘油选择性氢解制备丙二醇和甘油选择性氧化制备 1,3-二羟基丙酮，通过催化转化，还可以将甘油转化为多元醇、多元酯、以及琥珀酸等化学品。

## 1.5 有序介孔分子筛在选择性催化氧化领域的应用

1.5.1 有序介孔分子筛简介

多孔物质在非均相催化领域一直扮演重要角色，从早期使用的无定型硅酸钠到今年陆续发现的各类沸石分子筛，多孔物质由于具有优异的吸附和酸、碱性能，以及稳定的化学结构和优良的机械强度使其在非均相催化领域得到了广泛的应用。最早的天然沸石于 1756 年被发现，最早的人工沸石于 20 世纪 40 年代通过模仿天然沸石的水热条件被合成出来。20 世纪下半叶以来，科学家系统研究了以沸石为主体的多孔材料，涵盖其孔道维数、孔道尺寸、孔道走向和孔壁组成等特征，其中孔道尺寸常常是一个划分沸石类别的重要参数，根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的定义，孔道的尺寸小于 2 nm 的物质称为微孔(micropore)，具有规则的微孔孔道结构的物质称为微孔化合物(microporous compounds)或分子筛(molecular sieve)；孔道尺寸范围在 2～50 nm 之间的物质称为介孔(mesopore)，具有有序介孔结构的物质称为介孔材料 (mesoporous materials)；而孔道尺寸范围大于 50 nm 的物质属于大孔(macro porous)材料范围，有时也将小于 0.7nm 的微孔称为超微孔，大于 1000 nm 的孔称为宏孔。上述所谓孔道尺寸通常指的是孔直径或者孔宽。一般地，可以认为分子筛和微孔沸石具有同样的含义；但由于分子筛可以指一类具有特殊吸附性能而可以“过滤”分子的多孔物质，分子筛的概念除了涵盖微孔沸石，有时也包括孔道尺寸略大的介孔物质，微孔和介孔物质均属于纳米材料领域范畴。截止到 2014 年 7 月，根据国际沸石学会统计和认证，微孔化合物的结构类型共有 216 种，相比于 2003 年的 145 种、1996 年的 98 种，近年来新的沸石结构仍然被不断的发现[49]。

微孔分子筛由于具有空旷的化学结构和巨大的比表面积，适于作为催化剂或催化剂载体，并已经大量应用于石油炼制与加工产业、煤化工产业以及精细化工产业，例如烃类的裂解、烷基化、加氢裂解、异构化和加氢重整等，但微孔物质



万方数据

的小孔径(<2 nm)不利于较大分子的吸附和扩散，严重限制了它在反应分子较大体系里的应用[50,51]。

传统的微孔沸石分子筛的合成过程中通常采用单一溶剂化的分子或者离子作为模板剂，长期以来一直没有成功的合成具有规整结构的介孔材料。直到1992年，美国Mobil公司的Kresge等[52]创造性地利用一个具有有序组织的阳离子型季铵盐表面活性剂作为模板，首次成功地合成了高比表面积、孔结构规整、孔道尺寸可以调节的有序介孔材料M41S系列，包括具有六方相结构的MCM-41、立方相结构的MCM-48和层状结构的MCM-50等，其孔径范围为1.6～10 nm，该项工作同20世纪70年代ZSM-5的成功合成具有同样重要的影响，都堪称分子筛发展历史上的里程碑。合成M41S系列材料的核心方法是溶胶-凝胶法，即采用表面活性剂形成的超分子结构为模板，通过溶胶-凝胶过程，在无机物与有机物之间的界面引导作用下，自组装成孔径在2～50 nm、孔径分布狭窄、孔道结构规整的介孔材料。关于M41S系列的合成机理，主要有液晶模板机理和协同作用机理两种，这两种机理均由M41S系列的发现者Kresge等提出，虽然此后世界各地的科学家又陆续提出如广义液晶模板机理[53]、硅酸盐片迭机理[54]、电荷密度匹配机理[55]等，但上述机理在一定程度上均可以看作是最初的液晶模板机理和协同作用机理的修正和完善。

有序介孔材料的性能介于无定型多孔材料（例如无定型硅酸盐）和具有晶体结构的多孔材料（例如沸石分子筛）之间，它在一定程度上继承了晶体多孔材料的优点，又同时具有无定型多孔材料孔径较大、有利于吸附大分子的特点，此外介孔材料还具有其他多孔材料所不具备的下列优异性能：孔道结构高度有序、孔径分布单一、孔径尺寸可调控、孔壁组成多样化、可以经过改性获得较好的热稳定性和水热稳定性、高比表面积、高孔隙率、颗粒外形规整等[50]。

基于微孔材料的钛硅分子筛在烃类的氧化反应中展示出良好的催化效果，但由于微孔材料孔径较小的限制，钛硅分子筛只适合小分子的氧化还原反应。有序介孔分子筛通常具有比微孔分子筛更大的比表面积，相对较大的孔径以及规整的孔结构，因此有利于较大分子的吸附和扩散，可以作为比微孔分子筛适用范围更广的择形催化，为重油、渣油的择形催化裂化利用提供了可能。有序介孔材料作为酸碱催化剂可以显著改善催化剂表面的结焦积碳问题，提高反应物和产物的扩散速率、降低催化剂失活速率。尤其值得注意的是，由于介孔材料孔道分布较窄、孔壁组成多样化，采用在介孔材料骨架中掺杂具有氧化还原能力的过渡金属制备改性介孔材料，或者在介孔材料表面负载贵金属和氧化物制备负载型介孔材料，从而获得具有较强氧化还原能力的介孔材料催化剂。

因此，如果希望介孔分子筛表现出较强的氧化还原能力，金属的作用是必不可少的，而金属的引入可以通过掺杂改性和负载两种方法，两者的不同在于，前



万方数据

者一般是指将金属以取代的形式引入分子筛骨架内部，从而能从根本上改变分子筛的化学结构；而后者通常是指将介孔分子筛作为催化剂载体，在其上通过各种方法将金属颗粒负载在载体表面。

1.5.2 掺杂改性有序介孔分子筛

与微孔材料类似，介孔材料的孔壁组成最初也限于 Al 和 Si 两种元素，随着人们对介孔材料认识程度的加深，高硅铝比甚至全硅介孔分子筛被合成出来，与此同时，孔壁的化学组成也不再限于 Al 和 Si 两种元素，从介孔碳材料的出现至今，以硅为基本骨架结构的介孔材料的孔壁组成已经涵盖了元素周期表上的大部分元素，如 Ti、Fe、Bi、V、Zr、Mn、Sn、Cr、Mo、Ga、B、Nb、W 和 Ge 等。将金属材料引入介孔材料骨架的结构中，显著地改善了介孔材料的催化性能。与微孔分子筛的掺杂改性一样，人们研究最早的介孔分子筛掺杂改性是钛硅介孔分子筛。Igarashi 等[56]系统研究了 Ti 掺杂改性的介孔分子筛 MCM-41 和 MCM-48，并考察了各类所制备的催化剂对环烯烃氧化反应的催化活性，结果表明在温度为 343 K 反应时间为 6 h 的条件下 Ti-MCM-48 使反应的转化率达到 98%。Yuan 等[57]制备了 Ti 改性的 MCM-41 催化剂并考察其在环氧化反应中的催化效果，在最佳条件下，环己烯的氧化反应转化率可以达到 70%，催化剂在经过一定的再生处理后，仍然可展示出较高的催化活性。除了 Ti 金属以外，为数众多的各类金属都被考虑添加到介孔分子筛材料中进行改性，其趋势已经超过了对传统微孔分子筛的改性研究，这其中很多种掺杂改性催化剂都在氧化反应中展示出较高的活性。Yao 等[58]制备了 Ce 掺杂改性的 MCM-41 催化剂，该催化剂在液相氧化环己烷的反应中具有大于 90%的转化率，其中生产环己醇的选择性大于 80%。Chen 等[59]采用金属 W 对 MCM-41 进行了改性，使之成为可以在水相 $H_2O_2$ 作为氧化剂的吻合条件下将环戊烯开环氧化为戊二醛的高效催化剂。上述谈及的金属均为过渡性金属，而 Qian 等[60]利用非过渡性的长周期元素 Bi 对 MCM-41 进行掺杂改性，所得到的 Bi-MCM-41 催化剂可以高效的氧化环己烷。

1.5.3 负载型有序介孔分子筛

由于介孔分子筛具有比较大的比表面积和孔道直径，如作为催化剂载体，可以以较高的分散度负载贵金属或其氧化物等活性组分，有利于负载型催化剂显示出优良的催化性能。Junges 等[61]将 Pt 负载于 MCM-41 介孔材料上制备得到可以在低温条件下氧化 CO 的负载型介孔分子筛催化剂，100℃时的 CO 转化率接近 100%。Xia 等[62]在氟离子的存在下将 Pt 负载于 MCM-41 上得到具有疏水性质的负载型介孔分子筛催化剂，该催化剂仍具有较大的比表面积和孔直径，在苯、甲苯、乙苯和异丙苯的催化氧化燃烧过程中活性很高，转化率均可以达到 90%以上。Yan 等[63]采用传统的分子自组装方法合成了 MCM-41，并将 Pt 均匀的分散在 MCM-41 表面，TEM 和 XRD 表征表明，MCM-41 的高度规整性在负载前后没有



万方数据

改变，该介孔分子筛催化剂可以高效率的催化甲苯的氧化反应。Ruiz 等[64]制备了 Pd-MCM-41 催化剂并考察了该介孔分子筛催化剂在甲烷催化燃烧反应中的活性，结果表明该催化剂在 1273 K 的高温下仍具有较好热稳定性，甲烷的催化燃烧转化率通常可以大于 90%。He 等[65]系统研究了负载于不同微孔、介孔分子筛上的 Pd 催化剂对苯和甲苯氧化反应的催化活性，结果表明介孔分子筛催化剂的活性略小于微孔分子筛催化剂（Pd/Beta > Pd/ZSM-5 > Pd/SBA-15 > Pd/MCM-48 > Pd/MCM-41），其中的 Pd/SBA-15 介孔分子筛催化剂同 Pd/ZSM-5 微孔分子筛催化剂一样，具有较长的催化剂寿命，在 72 h 内没有表现出失活效应。

综上所述，以 MCM-41、MCM-48 为代表的介孔分子筛催化剂，不但继承了微孔分子筛孔道规整、比表面积大等优点，还具有孔道尺寸较大、孔道直径分布均一等特性，通过金属掺杂和负载改性，介孔分子筛在各类氧化反应中展示出较高的催化活性。

### 1.6 密度泛函理论在非均相催化机理领域的应用[66-68]

如今距 1910 年德国巴斯夫公司将世界上第一个催化工艺——哈柏法合成氨实现工业化已经超过了一个世纪，纵观过去的 20 世纪，催化产业的发展不仅改变了化学化工的研究领域，也同时改变了整个世界。从由合成氨制造化学肥料解决人类的粮食问题，到一战中大量军需橡胶的生产，从 30～40 年代的石油化工的萌芽，到结束二战的强大又罪恶的原子弹研制，从 60～70 年代的宇宙飞船上天，到 80～90 年代的能源危机，催化涉及或涵盖了人类粮食、战争武器、汽车能源、航天科技等衣食住行的各方各面，但人们对于催化概念的认识却依旧沿袭 100 年前科学家对合成氨的认识过程：实践指导理论，即合成氨研究开发和工业化和后来大多数其他催化过程一样，主要依赖的是以实验为主的经验主义，虽然也有很多催化理论的提出，但由于认识局限、实验条件有限等原因，长期以来一直没有成为指导催化过程开发的主要方法。一个世纪后的今天，人类可以骄傲地说，在实验条件大力发展、标准手段日益先进以及计算机运算速度大幅提高的今天，合成氨的催化机理已经基本上确定。问题是，在当前社会能源危机日益严重、环境污染逐渐恶化的情形下，催化过程的开发似乎显得尤为重要，但是除了合成氨，另有 CO 的氧化过程可能成为第二个可以被完全阐释机理的催化反应外，其他的众多催化反应的机理均不是十分明确。依据合成氨和 CO 氧化的先例，除了传统的实验开发研究和理论研究两个手段外，计算催化成为衔接理论与实践的桥梁[69-72]。

计算催化是计算化学中的一个分支，泛指通过计算的方法解释催化反应机理、获得催化反应热力学、动力学等数据以及催化反应路径，并进一步通过催化剂设计或改性来控制催化反应的程度来获得所需的产物的一门学科。一般地，计算催



万方数据

化可以根据所用的方法分为分子力学方法、蒙特卡洛方法、分子动力学方法和量子力学方法等，几种方法各有优劣：基于分子的计算方法常常因忽略了过多的细节而得到谬误，而考虑了一切的第一性原理从头算法却因为消耗太多的计算时间而变得不现实。长期以来，科学家一直为不同计算方法的取舍而徘徊，而 2013 年的诺贝尔化学奖却为这个问题提供了一个可能十分优秀的解决方案。2013 年的诺贝尔化学奖授予 Martin Karplus、Michael Levitt 和 Arieh Warshel 三位科学家，以表彰他们在“发展复杂化学体系多尺度模型”中的杰出贡献，三位科学家将牛顿经典力学方法与量子力学的方法相结合用于计算蛋白质大分子的性质，利用量子力学计算蛋白质分子的特殊官能团，利用经典力学计算蛋白质分子的其他部分，获得的结果可以很好的反应蛋白质分子的性质。在 2013 年诺贝尔化学奖的颁奖致辞中还特别提到，多尺度模型除了在蛋白质分子计算中的应用外，还广泛用于非均相催化中[73-75]。过去的 100 多年间，在几个与催化相关的诺贝尔化学奖中，这一年的诺贝尔化学奖不同于 1909 年首次提出催化作用机理的诺贝尔化学奖，不同于 1932 年研究表面化学和吸附理论的诺贝尔化学奖，不同于 1956 年研究气相反应动力学的诺贝尔化学奖，也不同于 1998 年提出密度泛函理论和为第一个量子化学商用软件 Gaussian 做出杰出贡献的诺贝尔化学奖，2013 年的诺贝尔化学奖宣告了计算化学在大分子性质预测中的成功，是计算化学实践的胜利，将具有重大的里程碑意义。如 Karplus 博士、Michael 博士和 Warshel 博士所指出的那样，将量子化学计算应用到特殊的官能团计算上，可以在计算时间消耗不大的情况下获得足够好的结果并与实验吻合[76-78]。

1.6.1 微观动力学（本征动力学）

一般的流固相催化反应过程可以由以下七个步骤组成[79-81]：

①反应物自流体主体扩散至催化剂外表面（外扩散）；

②反应物自催化剂外表面扩散至催化剂内表面（内扩散）；

③内表面上的反应物被吸附在催化剂活性位点上（吸附）；

④吸附在催化剂活性位点上的反应物发生反应（表面催化反应）

⑤产物从催化剂活性位点上脱附至催化剂内表面（脱附）；

⑥产物自催化剂内表面扩散至催化剂外表面（内扩散）；

⑦产物自催化剂外表面扩散至流体主体（外扩散）。

上述七个步骤中，①②⑥⑦属于传质过程，即反应工程领域通常所说的内、外扩散；包含③④⑤三个步骤的动力学统称为本征动力学，一般可以通过实验手段获得；考虑所有七个步骤的动力学所得到的宏观动力学，是反应器设计与优化的基础[82]。尽管有时传质、吸附或者脱附也可能成为影响宏观动力学的重要因素，但毫无疑问的是，涵盖吸附、表面催化反应和脱附的本征动力学在整个催化过程中具有决定性作用。长期以来，人们一直着手从两个方向研究催化领域，一



万方数据

是从实验的角度设计、筛选、评价并开发催化剂，从实验角度获得的描述吸附-表面催化-脱附过程的动力学称为本征动力学（Intrinsic kinetics）[83]；二是从理论的角度解释催化作用机理，从原子或分子层次设计催化剂，从理论的角度获得的动力学称为微观动力学（micro-kinetics）。

早在催化应用于工业生产伊始，人们就意识到催化具有表面吸附-表面反应的特征。从20世纪20年代开始，人们一直采用实验测定的手段获得本征动力学，甚至在一段时间内，动力学几乎成为催化的代名词。1922年，Langmuir和他的同事们提出了著名的Langmuir-Hinshelwood机制，标志着表面催化反应这个催化子学科的诞生，时至今日Langmuir-Hinshelwood假设仍被大量应用用催化反应的研究领域。此后的半个世纪，活性中心理论、多位点催化理论、活性基团理论、中间化合物理论、变性理论、基团理论、过渡态理论等假说被相继提出，分别用于解释吸附、脱附或表面催化的反应。但这些理论均包含某些过于理想化的假设，只能在一定范围内描述催化现象，未能涉及吸附-表面催化-脱附三个相辅相成的过程的本质[84]。直到70年代末、80年代初，随着量子化学、固体物理和计算机科学的发展，早在50年代被提出的催化电子理论重新引起了科学家的重视，人们将吸附、脱附和表面催化性质与构成催化剂元素的电子（主要是价电子）行为和电子能级联系起来，逐渐发展出基于化学键变化的微观催化理论，并根据催化剂表面元素的电子结构和吸附分子的，量子化学性质从理论上预测微观动力学[77]。

### 1.6.2 密度泛函理论[72,85]

密度泛函理论（Density functional theory）是一种基于第一性原理（First Principle）的量子力学从头算法（Ab initio），是目前为止唯一可以成功处理计算物理、计算化学和计算材料学等诸多学科内较大分子体系的计算方法，广泛应用于生物活性分子、固体物理、非均相催化和高分子科学等领域[86,87]。根据伟大的经典物理学家牛顿的后自然学（Metaphysics，旧由日本学者据《易经》译为“形而上学”）理论，第一推动力创造了世界，是一切力的源头，因此从量子力学基本原理出发，不采用任何经验公式、仅利用几个常数（光速、普朗克常数、电子电量、电子质量和所涉及的各元素的同位素质量）求解薛定谔方程的方法，称作第一性原理；具体到算法实施角度，第一性原理的实现往往需要引入非相对论近似、绝热近似和轨道近似等假设，引入这些数学、物理假设处理的第一性原理又被称为从头算法。尽管如此，从头算所消耗的时间仍然是十分巨大的，可以认为计算量与体系电子数目的4～7次方成正比，所以从头算至今为止仍被限制在小分子领域内应用。与此形成对比的是，密度泛函理论采用电子基态密度计算基态波函数，从而计算系统基态的各类性质，即系统基态的各类性质是电子基态密度的函数的函数——泛函。密度泛函理论的计算量仅与电子数目的3次方成正比，



万方数据

大大降低计算时间，又由于考虑了电子交换能，得到的结果往往与从头算所得结果具有同样的准确性，因此近三十年来得到了长足的发展。需要指出的是，密度泛函理论所采用的泛函可能包含一些经验参数，因此从严格意义上说，密度泛函理论不属于纯粹的第一性原理，但仍常常被划分在第一性原理或者从头算的范畴内。

1.6.3 周期性平板超原胞模型[88]

数学模型是对实际问题的抽象，而一个学科应用数学的程度往往代表了该学科的成熟程度。对于表面催化的数学描述，长期以来存在两种不同的模型：团簇模型(Cluster model)和平板模型(Slab model)[88,89]。

团簇模型源自于化学家，它采用由若干（通常几个至几十个）原子组成的团簇代表催化剂，通过反应物在该团簇附近的吸附、反应来描述表面催化反应[90]。团簇模型是十分符合众多出身于实验的催化科学家的思维的，这是由于从催化剂的 TEM 表征结果来看，催化剂活性组分就是以众多类似于“孤岛”的团簇的形式分布在催化剂载体上的[91-93]。尽管团簇模型便于研究低覆盖度的表面催化体系，并且可以同时采用混合密度泛函和平面波两种不同的方法描述体系的性质，但团簇模型仍具有以下几个局限[72]：

①团簇的几何结构不易确定；

②团簇边缘的原子存在 “悬空”的问题，无法形成价键；

③处于团簇边缘的吸附物性质由于团簇价键缺失而存在不准确的问题。

平板模型源自于物理学家[72,94,95]，它的核心思想是考虑周期性边界条件（Periodic boundary condition），利用有限的二维空间的重复性结构结合第三维的真空层间隔，得到可以描述三维周期性体系的周期性平板超原胞（Super unit cell）模型。为了消除相邻超原胞之间的相互作用，真空层一般需要大于 10 Å。平板模型唯一具有的确定是，如果原胞的尺寸过小，吸附分子在原胞内部所受的作用力可能受到附近原胞的影响。由于周期性边界条件的存在，平板模型具有如下优点[85,96,97]：

①平板的结构可以根据所选取的晶面（如 111 面，100 面等）简单确定[98]；

②平板边缘的原子不存在“悬空”问题；

③即使处于平板边缘的吸附分子也可以准确描述其性质[99]。

1.6.4 VASP 软件包简介

众多的量子化学计算软件可以实施密度泛函理论的计算，如 Gaussian、Materials Studio、SIESTA、VASP、CPMD 和 ABINIT 等，对于基于密度泛函理论的周期性平板超原胞模型，VASP 是国际上应用较广的软件，本文采用的密度泛函理论计算均由 VASP 完成。



万方数据

VASP 是 Vienna Ab-initio Simulation Package，即维也纳从头算模拟软件包的简称，是采用平面波赝势（或缀加投影波）方法进行从头计算原子、分子性质的模拟软件包。VASP 基于有限温度下的局部密度近似，以自由能作为电子气密度的泛函，在每个分子动力学时间不长内精确求解电子气的瞬时基态。VASP 采用周期性边界条件处理原子、分子、团簇、纳米线(或纳米管)、薄膜、晶体、准晶和无定性材料，以及表面体系和固体，便于计算材料的结构参数(如键长,键角,晶格常数，原子位置等)、构型、电子结构(包括能级、电荷密度分布、能带、电子态密度)。与其他的量子化学计算软件相比，在计算表面催化领域，VASP 具有如下优势[100]：

①在完善的赝势库的基础上，采用了缀加投影波(PAW)或超软赝势，大幅度减少平面波的数目，尤其对过渡金属和第一长周期元素(如碳元素和氧元素)，可以将平面波数目由 100 减至 50；

②在实空间中计算势的非局域部分并保持正交化的数目较少，因此计算量仅与体系价电子数目的三次方成正比，远小于常规从头算法与电子数 4～7 次方成正比的计算量；价电子数目小于 4000 时，即相当于计算含有 400 个 Pt 原子的超原胞时，上述比例关系均有效；

③在电子的自洽迭代计算中，采用了非常有效的算法，例如 RMM-DISS 和 blocked Davidson，收敛效果好，计算效率高[69,101]。

④能自动确定体系的对称性并由此进行计算；

⑤支持所有计算机平台(串行计算机、并行计算机、矢量计算机、超级标量计算机等)。

### 1.7 本论文的主要内容

本论文的主要目的研究生物柴油催化制备过程中的工程与科学问题，在不同的尺度下分别进行了以下几方面研究：

①在微型固定床反应器中对 KF/Ca-Mg-Al 水滑石固体碱催化剂对催化制备生物柴油的工艺条件进行了考察，并建立了基于平推流假设和 Eley–Rideal 吸附机理的本征动力学模型，该模型可以较好地描述该微型反应器中的动力学行为；

②搭建了自动化控制的中试规模生物柴油装置，对成型催化剂进行了 500 h 的寿命评价实验，催化剂的活性保持在 95%以上，并建立了考虑传质与反应因素的宏观动力学模型，该模型可以较好地描述该中试反应器中的动力学行为；

③开发了一种低能耗的通用粗甘油精制工艺，使其可以广泛应用于各种来源的生物柴油副产粗甘油，并建立了精制过程的数学模型，该模型可以准确地描述粗甘油的精制流程；



万方数据

④制备了多种铂-铋双金属催化剂，用以将甘油进行选择性氧化制备 1,3-二羟基丙酮，收率接近 50%，利用密度泛函理论对该反应的热力学和动力学行为进行了理论计算，从理论上解释了催化助剂铋的作用，并建立了仅依赖于理论的微观动力学模型，该模型与实验所得的本征动力学数据吻合良好。

## 参考文献

[1] 黄凤洪, 黄庆德. 生物柴油制造技术 [M]. 武汉: 化学工业出版社, 2009.
[2] 闵恩泽, 张利雄. 生物柴油产业链的开拓——生物柴油炼油化工厂 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2006.
[3] 吴谋成. 生物柴油 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
[4] Vyas AP, Verma JL, Subrahmanyam N. A review on FAME production processes [J]. Fuel. Jan 2010;89(1):1-9.
[5] Murugesan A, Umarani C, Subramanian R, Nedunchezhian N. Bio-diesel as an alternative fuel for diesel engines-A review [J]. Renew Sust Energ Rev. Apr 2009;13(3):653-662.
[6] Crabbe E, Nolasco-Hipolito C, Kobayashi G, Sonomoto K, Ishizaki A. Biodiesel production from crude palm oil and evaluation of butanol extraction and fuel properties [J]. Process Biochem. Sep 2001;37(1):65-71.
[7] Obibuzor JU, Abigor RD, Okiy DA. Recovery of oil via acid-catalyzed transesterification [J]. J Am Oil Chem Soc. Jan 2003;80(1):77-80.
[8] Zhang JJ, Jiang LF. Acid-catalyzed esterification of Zanthoxylum bungeanum seed oil with high free fatty acids for biodiesel production [J]. Bioresource Technol. Dec 2008;99(18):8995-8998.
[9] 黄庆德, 黄凤洪, 郭萍梅. 生物柴油生产技术及其开发意义 [J]. 粮食与油脂. 2002(09):8-10.
[10] Liu XJ, Piao XL, Wang YJ, Zhu SF. Calcium ethoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel [J]. Energ Fuel. Mar-Apr 2008;22(2):1313-1317.
[11] Aransiola EF, Ojumu TV, Oyekola OO, Madzimbamuto TF, Ikhu-Omoregbe DIO. A review of current technology for biodiesel production: State of the art [J]. Biomass Bioenerg. Feb 2014;61:276-297.
[12] de Almeida RM, Noda LK, Goncalves NS, Meneghetti SMP, Meneghetti MR. Transesterification reaction of vegetable oils, using superacid sulfated TiO2-base catalysts [J]. Appl Catal a-Gen. Sep 1 2008;347(1):100-105.
[13] Lopez DE, Goodwin JG, Bruce DA, Lotero E. Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts [J]. Appl Catal a-Gen. Nov 9 2005;295(2):97-105.
[14] Marchetti JM, Errazu AF. Biodiesel production from acid oils and ethanol using a solid basic resin as catalyst [J]. Biomass Bioenerg. Mar 2010;34(3):272-277.
[15] Furuta S, Matsuhashi H, Arata K. Biodiesel fuel production with solid



万方数据

superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure [J]. Catal Commun. Dec 2004;5(12):721-723.
[16] Silva VWD, Laier LO, da Silva MJ. Novel H3PW12O40: Catalysed Esterification Reactions of Fatty Acids at Room Temperature for Biodiesel Production [J]. Catal Lett. Apr 2010;135(3-4):207-211.
[17] Kim HJ, Kang BS, Kim MJ, et al. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst [J]. Catal Today. Sep 1 2004;93-95:315-320.
[18] Suppes GJ, Dasari MA, Doskocil EJ, Mankidy PJ, Goff MJ. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts [J]. Appl Catal a-Gen. Jan 20 2004;257(2):213-223.
[19] Sun H, Hu K, Lou H, Zheng XM. Biodiesel production from transesterification of rapeseed oil using KF/Eu2O3 as a catalyst [J]. Energ Fuel. Jul-Aug 2008;22(4):2756-2760.
[20] Xie WL, Peng H, Chen LG. Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst [J]. Appl Catal a-Gen. Jan 20 2006;300(1):67-74.
[21] Bloch M, Bournay L, Casanave D, et al. Fatty acid esters in Europe: Market trends and technological perspectives [J]. Oil Gas Sci Technol. Jul-Aug 2008;63(4):405-417.
[22] Srinivas D, Satyarthi JK. Challenges and opportunities in biofuels production [J]. Indian J Chem A. Jan-Feb 2012;51(1-2):174-185.
[23] Hu SJ, Luo XL, Wan CX, Li YB. Characterization of Crude Glycerol from Biodiesel Plants [J]. J Agr Food Chem. Jun 13 2012;60(23):5915-5921.
[24] Ismail, Yarmo, Jahim, Salimon. purification of crude glycerol from transesterification RBD palm oil over homogeneous and heterogeneous catalysts for biolubricant preparation [J]. Journal of Applied Sciences. 2010;10(21).
[25] Ooi TL, Yong KC, Dzulkefly K, Wan Yunus WMZ, Hazimah AH. Crude glycerine recovery from glycerol residue waste from a palm kernel oil methyl ester plant [J]. JOURNAL OF OIL PALM RESEARCH. 2001;13(2):16-22.
[26] Hajek M, Skopal F. Treatment of glycerol phase formed by biodiesel production [J]. Bioresource Technol. 2010;101:3242-3245.
[27] Manosak R, Limpattayanate S, Hunsom M. Sequential-refining of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant via a combined process of chemical and adsorption [J]. Fuel Process Technol. Jan 2011;92(1):92-99.
[28] Carmona M, Valverde JL, Perez A, Warchol J, Rodriguez JF. Purification of glycerol/water solutions from biodiesel synthesis by ion exchange: sodium removal Part I [J]. J Chem Technol Biot. May 2009;84(5):738-744.
[29] Carmona M, Lech A, de Lucas A, Perez A, Rodriguez JF. Purification of glycerol/water solutions from biodiesel synthesis by ion exchange: sodium and chloride removal. Part II [J]. J Chem Technol Biot. Aug 2009;84(8):1130-1135.
[30] YONG KC, OOI TL, DZULKEFLY K, WAN YUNUS WMZ, HAZIMAH AH. Refining of crude glycerine recovered from glycerol residue by simple vacuum distillation [J]. Journal of Oil Palm Research. 2001.



万方数据

[31] Wood A. Novel reforming process converts Biomass molecules to hydrogen [J]. Chem Week. Aug-Sep 2002;164(34):30-30.
[32] Hirai T, Ikenaga N, Miyake T, Suzuki T. Production of hydrogen by steam reforming of glycerin on ruthenium catalyst [J]. Energ Fuel. Jul-Aug 2005;19(4):1761-1762.
[33] Huber GW, Shabaker JW, Dumesic JA. Raney Ni-Sn catalyst for H-2 production from biomass-derived hydrocarbons [J]. Science. Jun 27 2003;300(5628):2075-2077.
[34] Valliyappan T, Bakhshi NN, Dalai AK. Pyrolysis of glycerol for the production of hydrogen or syn gas [J]. Bioresource Technol. Jul 2008;99(10):4476-4483.
[35] Perosa A, Tundo P. Selective hydrogenolysis of glycerol with Raney nickel [J]. Ind Eng Chem Res. Nov 9 2005;44(23):8535-8537.
[36] Dasari MA, Kiatsimkul PP, Sutterlin WR, Suppes GJ. Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol [J]. Appl Catal a-Gen. Mar 18 2005;281(1-2):225-231.
[37] Qin LZ, Song MJ, Chen CL. Aqueous-phase deoxygenation of glycerol to 1,3-propanediol over Pt/WO3/ZrO2 catalysts in a fixed-bed reactor [J]. Green Chem. Aug 2010;12(8):1466-1472.
[38] Nakagawa Y, Tamura M, Tomishige K. Catalytic materials for the hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol [J]. J Mater Chem A. 2014;2(19):6688-6702.
[39] Kimura H. Selective Oxidation of Glycerol on a Platinum-Bismuth Catalyst by Using a Fixed-Bed Reactor [J]. Appl Catal a-Gen. Nov 15 1993;105(2):147-158.
[40] Kimura H, Tsuto K, Wakisaka T, Kazumi Y, Inaya Y. Selective Oxidation of Glycerol on a Platinum Bismuth Catalyst [J]. Appl Catal a-Gen. Mar 26 1993;96(2):217-228.
[41] Garcia R, Besson M, Gallezot P. Chemoselective Catalytic-Oxidation of Glycerol with Air on Platinum Metals [J]. Appl Catal a-Gen. Jun 22 1995;127(1-2):165-176.
[42] Brandner A, Lehnert K, Bienholz A, Lucas M, Claus P. Production of Biomass-Derived Chemicals and Energy: Chemocatalytic Conversions of Glycerol [J]. Top Catal. Apr 2009;52(3):278-287.
[43] Hu WB, Knight D, Lowry B, Varma A. Selective Oxidation of Glycerol to Dihydroxyacetone over Pt-Bi/C Catalyst: Optimization of Catalyst and Reaction Conditions [J]. Ind Eng Chem Res. Nov 3 2010;49(21):10876-10882.
[44] Hu WB, Lowry B, Varma A. Kinetic study of glycerol oxidation network over Pt-Bi/C catalyst [J]. Appl Catal B-Environ. Jul 21 2011;106(1-2):123-132.
[45] Fordham P, Besson M, Gallezot P. Catalytic oxidation with air of tartronic acid to mesoxalic acid on bismuth-promoted platinum [J]. Catal Lett. 1997;46(3-4):195-199.
[46] Besson M, Gallezot P. Selective oxidation of alcohols and aldehydes on metal catalysts [J]. Catal Today. Mar 31 2000;57(1-2):127-141.
[47] Demirel S, Lehnert K, Lucas M, Claus P. Use of renewables for the production of chemicals: Glycerol oxidation over carbon supported gold catalysts [J]. Appl Catal



万方数据

B-Environ. Jan 31 2007;70(1-4):637-643.
[48] 谢艳丽. 甘油的选择性催化氧化及其产物分离的研究 [D]. 浙江 杭州: 浙江大学 理学院, 2006.
[49] Taguchi A, Schuth F. Ordered mesoporous materials in catalysis [J]. Micropor Mesopor Mat. Jan 3 2005;77(1):1-45.
[50] Perego C, Millini R. Porous materials in catalysis: challenges for mesoporous materials [J]. Chem Soc Rev. 2013;42(9):3956-3976.
[51] Karlsson A, Stocker M, Schmidt R. Composites of micro- and mesoporous materials: simultaneous syntheses of MFI/MCM-41 like phases by a mixed template approach [J]. Micropor Mesopor Mat. Feb 1999;27(2-3):181-192.
[52] Kresge CT, Leonowicz ME, Roth WJ, Vartuli JC, Beck JS. Ordered Mesoporous Molecular-Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism [J]. Nature. Oct 22 1992;359(6397):710-712.
[53] Beck JS, Vartuli JC, Roth WJ, et al. A New Family of Mesoporous Molecular-Sieves Prepared with Liquid-Crystal Templates [J]. J Am Chem Soc. Dec 30 1992;114(27):10834-10843.
[54] Inagaki S, Fukushima Y, Kuroda K. Synthesis of Highly Ordered Mesoporous Materials from a Layered Polysilicate [J]. J Chem Soc Chem Comm. Apr 21 1993(8):680-682.
[55] Monnier A, Schuth F, Huo Q, et al. Cooperative Formation of Inorganic-Organic Interfaces in the Synthesis of Silicate Mesostructures [J]. Science. Sep 3 1993;261(5126):1299-1303.
[56] Igarashi N, Hashimoto K, Tatsumi T. Catalytical studies on trimethylsilylated Ti-MCM-41 and Ti-MCM-48 materials [J]. Micropor Mesopor Mat. Aug 23 2007;104(1-3):269-280.
[57] Yuan QC, Hagen A, Roessner F. An investigation into the Ti-grafting structure on MCM-41 and epoxidation catalysis [J]. Appl Catal a-Gen. Apr 18 2006;303(1):81-87.
[58] Yao WH, Chen YJ, Min L, et al. Liquid oxidation of cyclohexane to cyclohexanol over cerium-doped MCM-41 [J]. J Mol Catal a-Chem. Mar 1 2006;246(1-2):162-166.
[59] Chen H, Dai WL, Deng JF, Fan KN. Novel heterogeneous W-doped MCM-41 catalyst for highly selective oxidation of cyclopentene to glutaraldehyde by aqueous H2O2 [J]. Catal Lett. Jul 2002;81(1-2):131-136.
[60] Qian G, Ji D, Lu GM, Zhao R, Qi YX, Suo JS. Bismuth-containing MCM-41: synthesis, characterization, and catalytic behavior in liquid-phase oxidation of cyclohexane [J]. J Catal. Jun 10 2005;232(2):378-385.
[61] Junges U, Jacobs W, Voigtmartin I, Krutzsch B, Schuth F. Mcm-41 as a Support for Small Platinum Particles - a Catalyst for Low-Temperature Carbon-Monoxide Oxidation [J]. J Chem Soc Chem Comm. Nov 21 1995(22):2283-2284.
[62] Xia QH, Hidajat K, Kawi S. Adsorption and catalytic combustion of aromatics on platinum-supported MCM-41 materials [J]. Catal Today. Jul 1 2001;68(1-3):255-262.
[63] Yan FW, Zhang SF, Guo CY, Li FB, Yan F, Yuan GQ. Total oxidation of



万方数据

toluene over Pt-MCM-41 synthesized in a one-step process [J]. Catal Commun. Jul 25 2009;10(13):1689-1692.
[64] Ruiz JAC, Fraga MA, Pastore HO. Methane combustion over pd supported on MCM-41 [J]. Appl Catal B-Environ. Oct 30 2007;76(1-2):115-122.
[65] Chiang H, Bhan A. Catalytic consequences of hydroxyl group location on the kinetics of n-hexane hydroisomerization over acidic zeolites [J]. J Catal. Oct 6 2011;283(1):98-107.
[66] Campbell CT, Arnadottir L, Sellers JRV. Kinetic Prefactors of Reactions on Solid Surfaces [J]. Z Phys Chem. Nov 2013;227(9-11):1435-1454.
[67] Yu L, Pan XL, Cao XM, Hu P, Bao XH. Oxygen reduction reaction mechanism on nitrogen-doped graphene: A density functional theory study [J]. J Catal. Aug 15 2011;282(1):183-190.
[68] Hafner J. Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond [J]. J Comput Chem. Oct 2008;29(13):2044-2078.
[69] Norskov JK, Bligaard T, Logadottir A, et al. Universality in heterogeneous catalysis [J]. J Catal. Jul 25 2002;209(2):275-278.
[70] Norskov JK. Catalysis from first principles [J]. Stud Surf Sci Catal. 1999;122:3-10.
[71] Norskov JK. Theory of Adsorption and Adsorbate-Induced Reconstruction [J]. Surf Sci. Jan 1 1994;299(1-3):690-705.
[72] Kresse G, Hafner J. Ab-Initio Molecular-Dynamics Simulation of the Liquid-Metal Amorphous-Semiconductor Transition in Germanium [J]. Phys Rev B. May 15 1994;49(20):14251-14269.
[73] Bell AT, Head-Gordon M. Quantum Mechanical Modeling of Catalytic Processes [J]. Annu Rev Chem Biomol. 2011;2:453-477.
[74] Alam MK, Ahmed F, Miura R, et al. Surface reduction processes of cerium oxide surfaces by H(2) using ultra accelerated quantum chemical molecular dynamic study [J]. Catal Today. Apr 30 2011;164(1):9-15.
[75] Zope BN, Hibbitts DD, Neurock M, Davis RJ. Reactivity of the Gold/Water Interface During Selective Oxidation Catalysis [J]. Science. Oct 1 2010;330(6000):74-78.
[76] Salciccioli M, Stamatakis M, Caratzoulas S, Vlachos DG. A review of multiscale modeling of metal-catalyzed reactions: Mechanism development for complexity and emergent behavior [J]. Chem Eng Sci. Oct 1 2011;66(19):4319-4355.
[77] van Rensburg WJ, Grove C, Steynberg JP, Stark KB, Huyser JJ, Steynberg PJ. A DFT study toward the mechanism of chromium-catalyzed ethylene trimerization [J]. Organometallics. Mar 15 2004;23(6):1207-1222.
[78] Moskaleva LV, Chen ZX, Aleksandrov HA, Mohammed AB, Sun Q, Rosch N. Ethylene Conversion to Ethylidyne over Pd(111): Revisiting the Mechanism with First-Principles Calculations [J]. J Phys Chem C. Feb 12 2009;113(6):2512-2520.
[79] 朱炳辰. 化学反应工程 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
[80] 朱炳辰. 化学反应工程 [M]2005.
[81] 朱开宏, 袁渭康. 化学反应工程分析 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2002.
[82] 郭汉贤. 应用化工动力学 [M]2003.



万方数据

[83] Kresse G, Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method [J]. Phys Rev B. Jan 15 1999;59(3):1758-1775.
[84] Honkala K, Hellman A, Remediakis IN, et al. Ammonia synthesis from first-principles calculations [J]. Science. Jan 28 2005;307(5709):555-558.
[85] Norskov JK, Scheffler M, Toulhoat H. Density functional theory in surface science and heterogeneous catalysis [J]. Mrs Bull. Sep 2006;31(9):669-674.
[86] Chang CR, Zhao ZJ, Kohler K, Genest A, Li J, Rosch N. Theoretical study on the leaching of palladium in a CO atmosphere [J]. Catal Sci Technol. Nov 2012;2(11):2238-2248.
[87] Yuan J, Zhou DW, Peng P, Hou DZ. First-Principles Calculation of Dehydrogenating Properties of LiNH(2)-X (X=Mg, Al, Ti, Nb) Systems [J]. Acta Chim Sinica. Jul 28 2011;69(14):1715-1720.
[88] Blochl PE. Projector Augmented-Wave Method [J]. Phys Rev B. Dec 15 1994;50(24):17953-17979.
[89] Monkhorst HJ, Pack JD. Special Points for Brillouin-Zone Integrations [J]. Phys Rev B. 1976;13(12):5188-5192.
[90] Perdew JP, Chevary JA, Vosko SH, et al. Atoms, Molecules, Solids, and Surfaces - Applications of the Generalized Gradient Approximation for Exchange and Correlation [J]. Phys Rev B. Sep 15 1992;46(11):6671-6687.
[91] Vojvodic A, Calle-Vallejo F, Guo W, et al. On the behavior of Bronsted-Evans-Polanyi relations for transition metal oxides [J]. J Chem Phys. Jun 28 2011;134(24).
[92] Petrova GP, Vayssilov GN, Galabov B. Enhanced reactivity of carbonyl compounds on MgO surface: A computational study [J]. J Mol Catal a-Chem. Jun 1 2011;342-43:67-73.
[93] Papai I, Hamza A, Pihko PM, Wierenga RK. Stereoelectronic Requirements for Optimal Hydrogen-Bond-Catalyzed Enolization [J]. Chem-Eur J. Mar 2011;17(10):2859-2866.
[94] Kresse G, Furthmuller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set [J]. Comp Mater Sci. Jul 1996;6(1):15-50.
[95] Mills G, Jonsson H, Schenter GK. Reversible Work Transition-State Theory - Application to Dissociative Adsorption of Hydrogen [J]. Surf Sci. Feb 10 1995;324(2-3):305-337.
[96] Hafner J. Materials simulations using VASP - a quantum perspective to materials science [J]. Comput Phys Commun. Jul 2007;177(1-2):6-13.
[97] Wolff H, Schilling H, Lerch M, Dronskowski R. A density-functional and molecular-dynamics study on the physical properties of yttrium-doped tantalum oxynitride [J]. J Solid State Chem. Aug 2006;179(8):2265-2270.
[98] Methfessel M, Paxton AT. High-Precision Sampling for Brillouin-Zone Integration in Metals [J]. Phys Rev B. Aug 15 1989;40(6):3616-3621.
[99] Hellman A, Baerends EJ, Biczysko M, et al. Predicting catalysis: Understanding ammonia synthesis from first-principles calculations [J]. J Phys Chem B. Sep 14 2006;110(36):17719-17735.



万方数据

[100] Olson DH, Kokotailo GT, Lawton SL, Meier WM. Crystal-Structure and Structure-Related Properties of ZSM-5 [J]. J Phys Chem-Us. 1981;85(15):2238-2243.
[101] Bligaard T, Honkala K, Logadottir A, Norskov JK, Dahl S, Jacobsen CJH. On the compensation effect in heterogeneous catalysis [J]. J Phys Chem B. Sep 4 2003;107(35):9325-9331.



万方数据

# 第二章　微型固定床反应器中固体碱催化植物油制备生物柴油

## 2.1 引言

固定床反应器是指流体通过静止不动的固体催化剂（或固体反应物、惰性固体填料）所形成的床层而进行反应的装置。固定床反应器主要应用于气-固相催化体系，也可用于液-固催化及气-液-固催化（此类固定床常被称为滴流床，亦译作涓流床，两者均来自英语 Trickle bed reactor）等其它体系。固定床反应器的主要优点是床层内流体的流动接近活塞流形式，可用较少量的催化剂和较小的反应器容积获得较大的生产能力，又由于停留时间可以严格控制，当主反应伴有串联副反应时，可以通过控制停留时间获得对主反应较高的选择性。此外，固定床反应器结构简单、操作简便、催化剂机械磨损小，这也是它得到广泛应用的重要原因。固定床反应器在化学工业上占有十分重要的地位，很多基本的化工反应过程都是在固定床反应器中进行的，如催化重整、正构烷烃异构化、丁烯氧化脱氢制丁二烯、苯氧化制顺酐、萘（邻二甲苯）氧化制苯酐、苯加氢制环己烷和乙苯脱氢制苯乙烯等。

反应动力学研究反应物浓度、压力、温度以及催化剂等各因素对反应速率的影响，还研究反应进行时历经的步骤，即反应机理。通过对反应动力学的研究，可以指导化学反应过程的放大、控制条件以提高反应的速率，从而实现反应过程的工业化。反应动力学传统意义上讲属于物理化学的研究范畴，但为了满足工程实践的需要，化学工程师在这方面也进行了大量的研究工作。一般来说，化学家对于反应动力学着重研究的是反应机理，力图根据基元反应速率的理论计算来预测整个反应的动力学规律；化学工程师则主要通过实验测定，研究工业反应器操作范围内反应速率与反应条件之间的定量关系，以满足反应过程开发和反应器设计的需要。

油脂的酯交换反应是一个复杂的过程，反应速率受多种理化因素影响。油脂通常是上百种物质的混合物，而不同的油脂、甚至同类油脂的组成又不尽相同。常规的工业酯交换反应至少是液-液非均相反应过程，如果采用固体催化剂，则成为液-液-固非均相反应过程，因此实际反应速率是由本征反应速率和传质速率决定的。关于制备生物柴油的酯交换催化反应的动力学研究，可以按催化剂相态分为两类：均相催化反应动力学和非均相催化反应动力学。

均相催化反应动力学研究开展得较早也较深入。概括来说，可以将油脂与甲



万方数据

醇的酯交换反应机理解释为：三个由油脂分子逐步与甲醇进行酯交换的串联反应，而忽略油脂分子经一步反应直接生成脂肪酸甲酯和甘油的并联反应。采用拟均相二级可逆反应动力学模型拟合动力学速率的实验数据，获得了反应活化能、指前因子等参数的值，所用模型的计算值可以较好地反映实验数据[1-4]。周慧等[5]在醇油摩尔比为 6：1、使用 1.3% 的 KOH 作为催化剂的条件下，在 64℃下反应 20 min，生物柴油的收率达 98%以上，在优化反应条件的基础上，研究了反应的动力学特征：反应遵循拟二级反应规律，在 32℃和 51℃时的反应速率常数分别为 0.6627 L/(min•mol)和 0.9474 L/(min•mol)，反应的活化能约为 15.46 kJ/mol。张静雅等[34]在添加甲基叔丁基醚为共溶剂的条件下研究酯交换反应的动力学，结果表明反应在 30 min 后基本达到平衡，收率最高为 99.4%，反应基本遵循一级反应规律，反应活化能为 52.17 kJ/mol。

相对于均相催化反应动力学而言，非均相催化反应动力学的研究较少[6-9]。尹芳华等[10]在间歇釜式反应器中研究了以菜籽油为原料、采用钙基负载型固体碱作催化剂的酯交换反应动力学，结果表明，反应分为三个阶段：引发段的 0.5 级反应、增长段的二级反应、平衡段的零级反应，反应的活化能约为 50-100 kJ/mol。郭宏珍[11]在固定床反应器中研究了阳离子交换树脂催化下油酸与醇酯化反应的动力学，用拟均相二级可逆反应模型对反应速率数据进行了拟合，得到了不同温度下的反应速率常数，由此得到的反应活化能约为 60.7kJ/mol。肖弥彰等[12]研究了间歇釜式反应器中废油与甲醇经过双金属氰基络合物催化同时发生酯化与酯交换反应的动力学，反应在开始阶段接近二级反应，而后转为一级反应和零级反应，反应的活化能为 10.6 kJ/mol。马利等[13]以潲水油为原料，探讨了间歇釜式反应器中酯化-酯交换两步法制备生物柴油的反应动力学，以活性炭负载硫酸铁为负载型催化剂，测定不同反应温度、不同甲醇/脂肪酸摩尔比条件下潲水油中游离脂肪酸的转化率，以此确定酯化反应的动力学控制步骤及动力学方程中的待定参数，从而建立了在实验温度范围内酯化反应的动力学方程，并根据碱催化酯交换反应机理，在简化的动力学模型基础上，推导出了潲水油中甘油三酯与甲醇发生酯交换反应的宏观动力学方程；结果表明，酯化反应和酯交换反应的动力学方程在实验条件范围内都能较好地描述各自的反应过程。总之，非均相催化反应动力学的研究中，大多数学者考虑的是在间歇釜式反应器中油脂与甲醇在催化剂作用下酯交换反应的宏观动力学，而固定床固体碱催化酯交换反应的本征动力学研究则尚未见诸报道。

本章采用微型的固定床反应器研究基于固体碱催化的酯交换反应制备生物柴油工艺，在排除液-液、液-固内扩散和液-固外扩散三个传质因素影响的情况下，获得酯交换反应的本征动力学数据并建立相应的数学模型，为固定床固体碱催化制备生物柴油的工业化奠定理论和模型基础。



万方数据

## 2.2 实验材料和仪器设备

### 2.2.1 实验所需材料

本章实验所需的材料及其规格和生产厂家见表 2-1。

表 2-1 实验所需试剂

Table 2-1 Reagents in the experiments

| 试　剂 | 规　格 | 生产厂家 |
|---|---|---|
| 硝酸镁 | 分析纯 | 成都市科龙化工试剂厂 |
| 硝酸铝 | 分析纯 | 成都市科龙化工试剂厂 |
| 氢氧化钠 | 分析纯 | 南京化学试剂有限公司 |
| 碳酸钠 | 分析纯 | 南京市宁试化学试剂有限公司 |
| 氟化钾 | 分析纯 | 成都市科龙化工试剂厂 |
| 甲醇 | 分析纯 | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 棕榈油 | 食用级 | 市购 |
| 乙酸甲酯 | 分析纯 | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 正己烷 | 分析纯 | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 正庚烷 | 分析纯 | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 乙醚 | 分析纯 | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 异丙醚 | 分析纯 | 上海凌峰化学试剂有限公司 |
| 石油醚 | 分析纯 | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 四氢呋喃 | 分析纯 | 国药集团化学试剂有限公司 |

### 2.2.2 实验所需仪器

本实验所需的仪器及其生产厂家和数量见表 2-2。



万方数据

表 2-2 实验所需仪器

Table 2-2 Equipments in the experiments

| 仪器 | 生产厂家 | 数量 |
|---|---|---|
| 无级恒速搅拌器 | 巩义市英峪予华仪器厂 | 1 台 |
| 马弗炉 | 上海浦东荣丰科学仪器有限公司 | 1 台 |
| 离心机 | 江苏响水县医疗器械厂 | 1 台 |
| 加热套 | 温州市成海电器有限公司 | 2 套 |
| 旋转蒸发仪 | 天津玻璃仪器厂 | 1 台 |
| 循环水式真空泵 | 巩义市英峪予华仪器厂 | 1 台 |
| 气相色谱仪 | 上海欧华精密仪器厂 | 1 台 |
| 电热恒温鼓风干燥箱 | 上海精宏实验设备有限公司 | 1 台 |
| 固定床积分反应器装置 | 天津市鹏翔科技有限公司 | 1 套 |

2.2.3 固定床积分反应器装置

反应器作为非均相催化动力学研究装置的核心部分，常采用不同的类型[14,15]。反应器按照流体流动形式，可以分为简单流动反应器和循环流动反应器；按照催化剂运动状态，可以分为固定床反应器和流动床反应器；按照反应速率的大小（或催化剂装填量），可以分为积分反应器和微分反应器；按照进出料的操作形式，可以分为间歇反应器、半间歇（半连续）反应器和连续反应器。本章所采用的是连续流动的微型的固定床积分反应器，又被称为理想置换反应器。该类反应器一般垂直放置，流体自反应器上端进入、下端排除，管径一般为 10～20 mm，管径与催化剂粒径之比通常大于 10（最好大于 20）、以避免由动量传递、热量传递和质量传递所导致反应器径向出现沟流（壁效应）、温度梯度和浓度梯度，从而使数据处理趋于复杂化[16,17]。此外，由于对非等温情况下数据处理的困难，动力学研究一般都采用等温条件下采集的数据。为了解决等温问题，可以采用外置恒温油浴、填充导热优良的惰性填充物和多段控温的方法。经测定，本实验装置的恒温段大于 10 cm，且每次实验前均需重新测定恒温段长度和位置后装填催化剂，以确保所有的实验均在恒温条件下进行。

微分反应器和积分反应器在设备层次上没有本质区别，两者的主要区别在操作条件，即前者催化剂装填量较少（一般认为床层高度需要小于 2 mm）、相应的转化率比较低（通常要求小于 10%，甚至小于 5%）；而后者的催化剂装填量较多、转化率较高[18]。固定床中非均相催化反应的“整体效果”，可以看作发生在一个个“无限薄”的催化剂床层上的多个“子催化反应”的累加，而实施所谓的“整体效果”的反应器即积分反应器，实施所谓众多“子催化反应”的反应器即微分反应器。显然，微/积分反应器是指对催化剂床层的微/积分，而不是对反应



万方数据

时间（或停留时间）的微/积分。这两种反应器各具优缺点。积分反应器由于催化剂装填多、反应转化率较高，需要对所获得的数据进行比较的数学处理才可以获得反应速率，且当绝热温升较大时，整个床层的控温较难，但它更接近工业反应器情况，反应随着反应条件的变化比较直观，一直乐于为研究者所采用。微分反应器由于催化剂装填量很少、反应转化率很低，床层热效应可以忽略，反应器温度易于控制，其数据可认为是在等温、恒浓的条件下获得，若不计入误差，反应物进出口浓度变化与停留时间的比值即为反应速率，这为确定反应模型的基本形式带来了很大的便利，但微分反应器仍存在床层装填不规整、分析精度要求高等缺点，对于复杂反应体系难以实现。

固定床积分反应器装置是本文中测定反应速率的重要仪器，其实物图见图2-1。

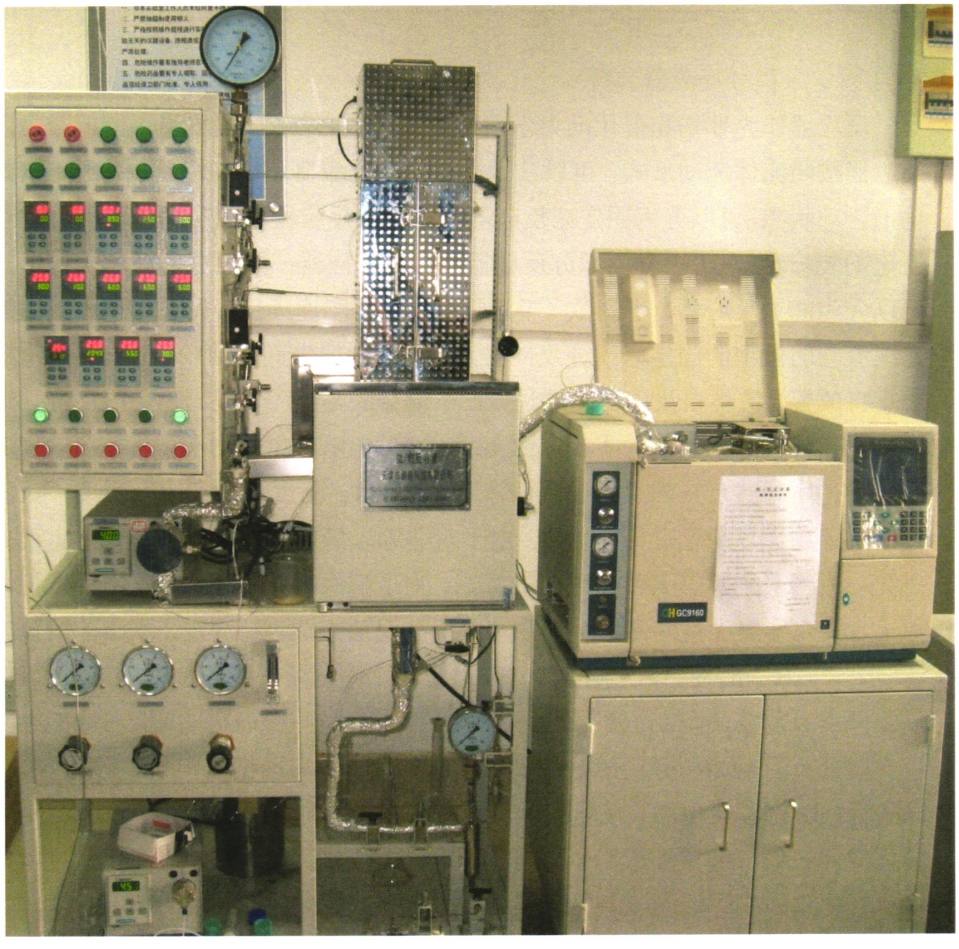



图 2-1 固定床积分反应器装置实物图

Figure 2-1 Integeral fixed-bed reactor setup



万方数据

## 2.3 动力学实验方法

2.3.1 棕榈油酸值和皂化值的测定

棕榈油是一种由多种甘油三酯组成的混合物，虽然具有比较相似的化学性质，但是其相对分子质量通常需要针对特定的原料进行测量得出，以便计量其在化学反应中物质的量的变化，以下采用中国国家标准测定棕榈油的酸值和皂化值，然后计算得出相对分子质量。

①棕榈油酸值的测定

棕榈油酸值的测定依据国家标准 GB/T 5530-2005。

称 2.5 g（精确到 0.001 g）棕榈油于锥形瓶中，加入中性乙醚：乙醇=2：1（体积比）的混合溶剂 500 mL，震荡锥形瓶使棕榈油完全溶解，再加入 4～6 滴 1%酚酞，用 0.01 mol/L 的 KOH 溶液滴定至微红，记录 KOH 溶液的体积用量；重复两次上述实验。

②棕榈油皂化值的测定

棕榈油皂化值的测定依据国家标准 GB/T 5534-2008。

称 2.5 g（精确到 0.001g）棕榈油于锥形瓶中，加入 0.5mol/L 的 KOH 乙醇溶液 50 mL，煮沸回流 30 min，停止加热，再加入 10 滴 1%酚酞，趁热用 0.5 mol/L 的盐酸滴定至红色消失，记录盐酸的体积用量；重复一次上述实验；同时做无棕榈油的空白实验，记录盐酸的体积用量。

2.3.2 KF/Ca-Mg-Al 水滑石固体碱催化剂的制备[19]

采用双滴共沉淀法制备 $Mg_6Al_2(OH)_{14}(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 水滑石(Hydrotalcite, HT)：将 $Ca(NO_3)2 \cdot 4H_2O$、$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 配成 A 溶液，总阳离子的摩尔浓度为 1 mol/L；　将 NaOH 和 $Na_2CO_3$ 配成 B 溶液，NaOH 和 $Na_2CO_3$ 的浓度分别为 0.4 mol/L 和 0.1 mol/L。强烈搅拌下，将 A 溶液和 B 溶液滴入一定量的水中，保证 pH 值在 9～10 之间，得到的胶状沉淀恒温 338 K 晶化；48 h 后，抽滤、水洗至 pH 接近 7，将沉淀物在 373～398℃下干燥过夜并在 723 K 下煅烧 5 小时制成 Ca-Mg-Al 复合氧化物。最后将焙烧后的粉末与 $KF \cdot 2H_2O$ 按照质量 1:1 的比例混合，同时滴加一些水，该浆料在 338 K 的干燥过夜，制备成 KF/Ca-Mg-Al 水滑石固体碱催化剂。而后将上述催化剂研磨，按粒径筛分为 20～40 目、40～60 目、60～80 目、80～100 目、100～120 目、120 目以上等各级，并置于干燥箱中备用。

2.3.3 液-液传质阻力影响的排除

在多个小试管中加入少量甲醇和棕榈油，再向每个小试管中分别滴加乙酸甲酯、正己烷、正庚烷、环己烷、乙醚、异丙醚、石油醚、四氢呋喃等溶剂，同时震荡试管，观察记录试管内液相分层情况，以确定最佳的共溶剂。



万方数据

相图的测定采用浊点法：在小试管中准确称量 1～3 g 棕榈油，再用移液管准确加入一定体积的甲醇（精确到 0.01 mL），配制成醇油摩尔比 0.5～30：1 的混合液，试管在 30℃水浴中保温。在磁力搅拌下用移液管准确加入一定体积的共溶剂（精确到 0.05 mL），直到混合液呈均相且 2 h 内不出现浑浊，记录共溶剂体积用量。绘制棕榈油-甲醇-共溶剂三元相图。

2.3.4 积分固定床反应器操作条件

反应管内径 12 mm，长度 50 mm，恒温区长度 10 mm。自下向上依次装填岩棉 30 mm、石英砂 60～80 mm、催化剂 1～5 g、石英砂 30～50 mm、岩棉 30 mm。其他实验条件设定：

①催化剂装填。准确称量一定质量的催化剂，均匀紧密地装填于反应管中上部，通过控制装填高度使装填密度ρ约为 0.88 g/cm$^3$。

②溶液的配制。根据棕榈油-甲醇-共溶剂三元相图，在 500 mL 容量瓶中配制指定醇油摩尔比的均相溶液。

③进料前的准备。将反应炉按照程序升温升至指定反应温度，气化器与阀箱温度设为与反应温度相同的温度，进料罐保温、管线保温均设置为 30℃；调节计量泵到指定流量。

④进料以及取样分析。待固定床积分反应器装置的各项温度达到指定值时，开始按指定流量进料；在固定床积分反应器装置的各项温度重新稳定且出料组成不再改变时取样并进气相色谱分析。

2.3.5 液-固外扩散传质阻力影响的排除

固定床积分反应器装置中，反应温度 60℃，装填催化剂的粒径在 120 目以上，醇油的摩尔比为 30：1，保持装填的催化剂质量和进料速度之比不变，测定如下条件的反应转化率：

1 g（精确到 0.001 g，下同）催化剂，0.3 mL/min；

2 g 催化剂，0.6 mL/min；

3 g 催化剂，0.9 mL/min；

4 g 催化剂，1.2 mL/min；

5 g 催化剂，1.5 mL/min。

2.3.6 液-固内扩散传质阻力影响的排除[20]

固定床积分反应器装置中，反应温度 60℃，装填 3 g 催化剂，醇油的摩尔比为 30：1，进料速度为 0.9 mL/min 保持不变，测定催化剂粒径为 20～40 目、40～60 目、60～80 目、80～100 目、120 目以上的反应转化率。

2.3.7 本征反应速率的测定

①不同空速下反应速率的测定

固定床积分反应器装置中，反应温度 60℃，装填 3 g 催化剂，醇油的摩尔比



万方数据

为 12：1，催化剂粒径 60～80 目，测定进料速度为 0.9 mL/min、1.5 mL/min、1.8 mL/min、2.1 mL/min、3.0 mL/min、5.0 mL/min 的反应转化率。

②不同温度下反应速率的测定

固定床积分反应器装置中，装填 3 g 催化剂，醇油的摩尔比为 12：1，催化剂粒径 60～80 目，进料速度 0.9 mL/min，测定反应温度为 40℃、45 ℃、50℃、55℃、60℃的反应转化率。

③不同浓度下反应速率的测定

固定床积分反应器装置中，反应温度 60℃，装填 3 g 催化剂，催化剂粒径 60～80 目，进料速度 0.9 mL/min，测定醇油的摩尔比为 6：1、12：1、18：1、30：1 的反应转化率。

2.3.8 气相色谱分析

生物柴油的产率分析通过气相色谱完成。该气相色谱配备 DB-5Ht 毛细管柱 (15 m×0.25 mm×0.25 mm) 与氢火焰离子监测器(FID)，以氮气作为载气，载气流速 2 mL/min，分流比 50:1，柱箱温度从 323 K 由程序升温逐渐升到 653 K，进样器和检测器温度分别为 523 K 和 633 K。

## 2.4 动力学实验结果与讨论

2.4.1 棕榈油酸值和皂化值测定结果

①棕榈油酸值测定实验结果见表 2-3。

表 2-3 棕榈油酸值测定实验结果

Table 2-3 Results of palm oil acid value determination

| 棕榈油质量（g） | 0.01 mol/L　KOH 溶液的体积用量（mL） |
|---|---|
| 2.501 | 1.65 |
| 2.498 | 1.65 |
| 2.503 | 1.70 |

其中，酸值的计算式为

$$A_V = V_{KOH} \cdot C_{KOH} \cdot \frac{M_0}{W_0} \qquad (2-1)$$

计算结果的平均值为：$A_V$=0.3726 mg KOH/g 油。

②棕榈油皂化值测定实验结果见表 2-2。



万方数据

表 2-4 棕榈油皂化值测定实验结果

Table 2-4 Results of palm oil saponification value determination

| 棕榈油质量（g） | 0.5 mol/L 盐酸的体积用量（mL） |
|---|---|
| 2.520 | 27.35 |
| 2.530 | 27.75 |
| 空白实验 | 45.40 |

其中，皂化值的计算式为

$$S_V = (V_{HCl-2} - V_{HCl-1}) \cdot C_{HCl} \cdot \frac{M_0}{W_0} \quad (2-2)$$

计算结果的平均值为：$S_V$=198.2992 mg KOH/g油。

③棕榈油平均相对分子质量的计算

棕榈油平均相对分子质量的计算参照国家标准 GB /15680-2009。

棕榈油平均相对分子质量 M 的计算式为

$$M = \frac{3\times1000M_0}{(S_V - A_V)} \quad (2-3)$$

计算结果为 M=850.3149 g/mol。

2.4.2 液-液传质阻力影响排除的实验结果[2,21,22]

本反应体系的一个复杂之处在于，由于反应物中的甲醇和棕榈油的极性相差很大，二者呈现液-液分层现象，为了获得排除传质因素影响的本征动力学数据，需要选择极性适中的共溶剂，使其既能够溶解极性较大的甲醇，又可以溶解极性较小的棕榈油，从而达到液相主体为均一相的目的。

①共溶剂的选择。液-液传质阻力是指分散相棕榈油在连续相甲醇中的传递过程中的阻力，这可以通过选择适当的共溶剂使体系形成均相予以排除。共溶剂需要具备共溶性良好、不参与酯交换反应、便于回收及使用安全等特点[23,24]。根据这些特点，对乙酸甲酯、正己烷、正庚烷、环己烷、乙醚、异丙醚、石油醚、四氢呋喃等溶剂进行筛选，发现乙酸甲酯、异丙醚在室温下均可以很好地使不同比例的甲醇与棕榈油混合物形成均相，沸点较低且便于回收，毒性较小。但乙酸甲酯作为酯类的一种，可能因发生酯交换反应而影响原体系的反应性，因此选择共溶效果好、低毒性的惰性物质异丙醚作为共溶剂。异丙醚的部分物性数据如下：分子量：102.17 g/mol；密度：0.724 g/cm$^3$；沸点：68.7 ℃；毒性：微毒，$LD_{50}$=8470 mg/kg。

②三元相图的测定。三元相图的测定实验结果见表 2-5。



万方数据

表 2-5 三元相图的测定实验结果

Table 2-5 Results of ternary phase diagram determination

| 棕榈油质量(g) | 实际醇油摩尔比 | 甲醇体积（mL） | 异丙醚体积（mL） |
|---|---|---|---|
| 1.005 | 156.86 | 7.50 | 5.80 |
| 3.003 | 29.96 | 4.28 | 4.30 |
| 3.003 | 24.15 | 3.45 | 4.10 |
| 3.008 | 18.03 | 2.58 | 3.20 |
| 3.032 | 15.04 | 2.17 | 2.95 |
| 3.014 | 11.99 | 1.72 | 2.50 |
| 3.023 | 9.04 | 1.30 | 2.00 |
| 3.022 | 5.91 | 0.85 | 1.40 |
| 3.004 | 3.15 | 0.45 | 0.70 |
| 3.003 | 1.05 | 0.15 | 0.15 |

将上述相平衡数据进行拟合，绘制棕榈油-甲醇-异丙醚三元相图，见图 2-2。

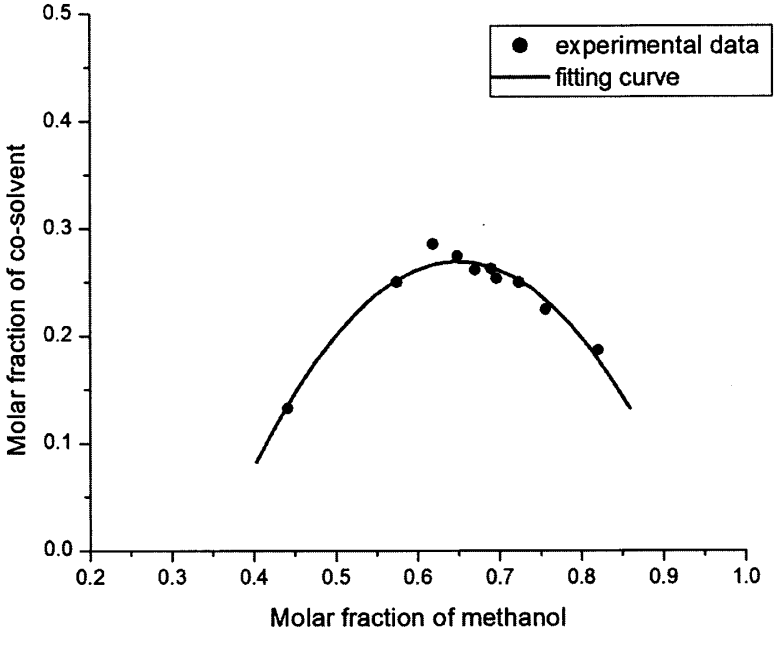



图 2-2 棕榈油-甲醇-异丙醚三元相图

Figure 2-2 Ternary phase diagram of palm oil-methanol-isopropyl ether



万方数据

图 2-2 中曲线内部所包含的部分为非均相的液-液共存区，而曲线外部则为均相区[23]。为了确保液-液相际传质阻力的排除，动力学实验中反应物组成应该保证在曲线以外的均相区域。由于反应体系中甲醇与油的摩尔比至少为 3：1，因此主要关注甲醇摩尔分数较高部分的相图。通过棕榈油-甲醇-异丙醚三元相图可以计算 30℃时指定棕榈油质量、醇油比时混溶所需要的最少异丙醚量。在以下的实验中，为确保体系的均相，配制溶液时取异丙醚为最少用量的 1.5 倍。

2.4.3 液-固外扩散传质阻力影响的排除[25]

液-固外扩散传质阻力是指反应物从流体主体向固体催化剂颗粒外表面的传递过程中的阻力，这可以通过增加流速的方法予以排除。实验设计依据如下原理：在排除外扩散传质阻力的区域里，转化率与流体流过催化剂床层的空速线性相关。

固定床积分反应器装置中，反应温度 60℃，装填催化剂的粒径在 120 目以上，醇油的摩尔比为 30：1，保持装填的催化剂质量和进料速度之比不变，实验结果如图 F1-1。

由图 F1-1 可知，在空速相同的情况下，0.3～1.5 mL/min 的进料速度都可以使转化率达到 98%左右，外扩散传质阻力对总体反应速率的影响很小，可认为在此范围内（进料速度大于 0.3 mL/min）排除了液-固外扩散传质阻力对总体反应速率的影响。

2.4.4 液-固内扩散传质阻力影响的排除

液-固内扩散传质阻力是指反应物自催化剂颗粒外表面向催化剂颗粒内表面的传递过程中的阻力，这可以通过减小催化剂粒径的方法予以排除。实验设计依据如下原理：在排除内扩散传质阻力的区域里，转化率与催化剂粒径无关。

固定床积分反应器装置中，反应温度 60 ℃，醇油的摩尔比为 30：1，装填 3 g 催化剂，进料速度 0.9 mL/min 不变，不同催化剂粒径下实验结果如图 F1-2。

由图 F1-2 可知，当催化剂粒径为 20～40 目时，内扩散严重，转化率明显下降；当催化剂的粒径小于或等于 60～80 目（0.180 mm～0.250 mm）时才可以排除内扩散传质阻力对总体反应速率的影响。动力学实验中所使用的均为平均粒径小于 120 目的催化剂，可以充分保证内扩散影响的排除。

2.4.5 本征反应速率实验

①空速对反应转化率的影响

固定床积分反应器装置中，反应温度 60 ℃，装填 3 g 催化剂，醇油的摩尔比为 12：1，催化剂粒径小于 120 目，不同接触时间下的反应转化率见图 F1-3。

由图 F1-3 可知，随着接触时间的延长，反应的转化率逐渐增加。接触时间小于 2 min 时，转化率随接触时间的延长迅速增加；当接触时间达到 3 min 左右时，转化率的增加变得缓慢，即展示出反应速率逐渐减小的趋势。这意味着如果考虑速率方程的幂律模型，反应级数为正数。



万方数据

②温度对反应转化率的影响

装填 3 g 催化剂，醇油的摩尔比为 12：1，催化剂粒径小于 120 目，进料速度为 0.9 mL/min，不同温度下的反应转化率见图 F1-4。

由图 F1-4 可知，随着温度的升高，转化率显著升高。这符合范特霍夫规则：温度每升高 10℃，反应速率大约变为原来的 2～4 倍。

## 2.5 本征动力学建模和机理讨论

### 2.5.1 本征动力学数据的数学处理

动力学研究首先需要解决的是反应速率的定义问题。反应速率的定义为反应体系中单位时间、单位反应区域内的反应量，其中的“反应区域”可以是反应物系体积、催化剂质量或体积、相界面面积等[14]。

$$\text{反应速率}=\frac{\text{反应量}}{\text{时间}\cdot\text{区域}} \tag{2-4}$$

反应速率的单位通常可以表明反应速率的定义。如 $kmol\cdot m^{-3}\cdot h^{-1}$、$mol\cdot gcat^{-1}\cdot s^{-1}$、$kg\cdot m^{-2}\cdot min^{-1}$ 分别表示反应速率的定义为每立方米每小时反应的物质的量、每克催化剂每秒反应的物质的量和每平方米催化剂表面每分钟反应的物质的质量。本章所采用的化学反应速率定义为：每克催化剂上每分钟接触时间所转化的棕榈油的物质的量，其单位为 $mol\cdot g^{-1}\cdot min^{-1}$。因此该体系的反应速率为棕榈油在单位催化剂质量上的流率变化（即棕榈油单位接触时间的转化率变化）：

$$r=-\frac{dF_p}{dW}=-\frac{dF_{p0}(1-x)}{dW}=F_{p0}\frac{dx}{dW}=\frac{dx}{d\left(W/F_{p0}\right)} \tag{2-5}$$

为了由实验中的转化率数据计算反应速率，先将图 F1-3 中接触时间对反应转化率影响的实验数据进行三次样条 B 函数拟合，拟合结果与原实验数据的比较见图 2-3。



万方数据

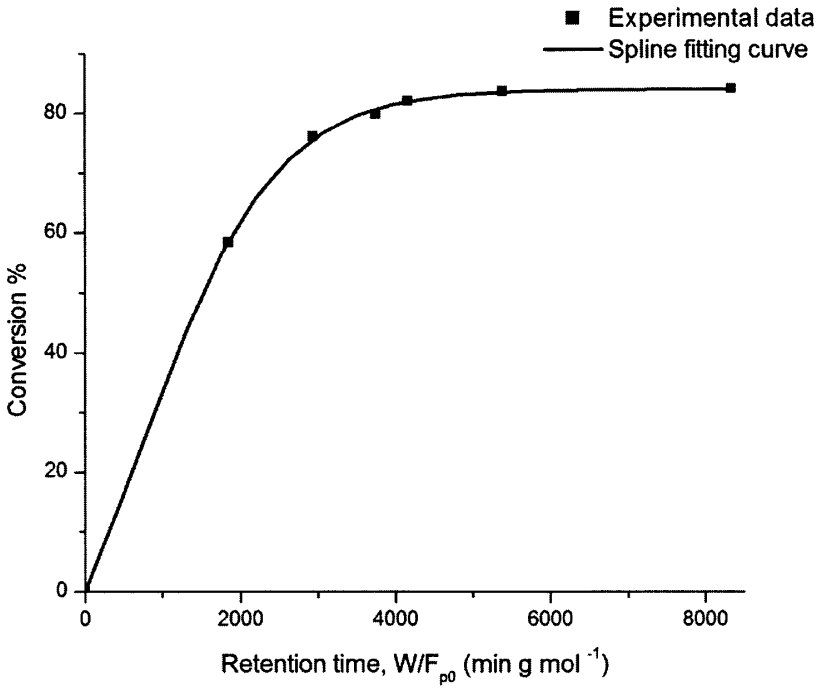



图 2-3 接触时间对反应转化率影响与拟合结果的比较

Figure 2-3 Comparison of experimental data and fitting results for conversion v.s. retention time

由图 2-3 可知，采用三次样条 B 函数拟合接触时间对反应转化率影响数据，可以得到较好的效果：数据的数值与趋势均可用拟合结果表示。

再利用数值微分法计算拟合数据曲线在各个实验点处的导数，即反应速率。反应速率的计算结果见表 2-6。



万方数据

表 2-6 本征动力学数据及反应速率计算结果

Table 2-6 Intrinsic kinetics data and calculated reation rates

(T: 333 K, $c_{p0}$: 0.3983 mol/L, m: 12, W: 3 g)

| V (mL/min) | - | 5 | 3 | 2.1 | 1.8 | 1.5 | 0.9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $F_{p0}$ ($\times10^{-3}$ mol•min$^{-1}$) | - | 1.9915 | 1.1949 | 0.8364 | 0.7169 | 0.5975 | 0.3585 |
| $W/F_{p0}$ ($\times10^{3}$ min•g•mol$^{-1}$) | - | 1.5064 | 2.5107 | 3.5867 | 4.1845 | 5.0213 | 8.3689 |
| x | 0 | 0.5716 | 0.7696 | 0.8294 | 0.8591 | 0.8661 | 0.8843 |
| $dx/d(W/F_{p0})$ ($\times10^{-3}$ mol•min$^{-1}$•g$^{-1}$) | 0.5185 | 0.2485 | 0.1274 | 0.0417 | 0.0069 | 0.0068 | 0.0063 |

2.5.2 酯交换反应 Langmuir-Hinshelwood 吸附模型建立

关于 KF/Ca-Mg-Al 水滑石催化剂的酯交换反应动力学模型，文献中有拟均相二级可逆反应模型和 Eley–Rideal 吸附模型两种：前者不考虑具体的表面反应细节，采用幂律模型对参数进行回归得到方程形式；后者假设只有含羟基的“小分子”——甲醇和甘油——被吸附于催化剂表面，而甘油三酯、甘油二酯和甘油单酯等“大分子”物质不在催化剂表面发生吸附，通过热力学估算吸附平衡常数和动力学参数回归的方法获得方程形式。上述两种模型在一定程度上均可以反映出酯交换反应的动力学行为。为了与这两种模型进行比较并进一步揭示反应机理，下面考虑酯交换反应的 Langmuir-Hinshelwood 吸附模型[18]。

该酯交换反应的化学计量方程为：

$$Oil + 3Methanol \longrightarrow 3FAME + Glycerol \qquad (2-6)$$

记 Oil 为组分 A，Methanol 为组分 B，FAME（脂肪酸甲酯，即生物柴油）为组分 C，Glycerol 为组分 D，另记甘油三酯、甘油二酯分别为 E、F，则反应的化学计量方程可以表示为：

$$A + 3B \longrightarrow 3C + D \qquad (2-7)$$

考虑吸附、表面反应和脱附的 Langmuir-Hinshelwood 吸附模型由以下基元步骤组成

$$A + \sigma \underset{k_1^-}{\overset{k_1^+}{\rightleftharpoons}} A\sigma \qquad (2-8)$$

$$B + \sigma \underset{k_2^-}{\overset{k_2^+}{\rightleftharpoons}} B\sigma \qquad (2-9)$$

$$A\sigma + B\sigma \xrightarrow{k_3} C\sigma + E\sigma \qquad (2-10)$$



万方数据

$$E\sigma+B\sigma \underset{k_4^-}{\overset{k_4^+}{\rightleftharpoons}} C\sigma+F\sigma \tag{2-11}$$

$$F\sigma+B\sigma \underset{k_5^-}{\overset{k_5^+}{\rightleftharpoons}} C\sigma+D\sigma \tag{2-12}$$

$$C\sigma \underset{k_6^-}{\overset{k_6^+}{\rightleftharpoons}} C+\sigma \tag{2-13}$$

$$D\sigma \underset{k_7^-}{\overset{k_7^+}{\rightleftharpoons}} D+\sigma \tag{2-14}$$

上述(2-8)～(2-14)步依次为甘油三酯的吸附、甲醇的吸附、催化剂表面上第一步酯交换反应、催化剂表面上第二步酯交换反应、催化剂表面上第三步酯交换反应、脂肪酸甲酯的脱附和甘油的脱附。由于假定(2-10)为速率控制步骤，可认为其他的步骤均达到拟平衡状态，记每个反应（或吸附、脱附）的平衡常数为：

$$K_n=\frac{k_n^+}{k_n^-}, n=1,2,3,4,5,6,7 \tag{2-15}$$

由(2-8)、(2-9)、(2-11)～(2-14)可以依次得到：

$$r_1=k_1^+C_A\theta_*-k_1^-\theta_A=0 \tag{2-16}$$

$$r_2=k_2^+C_B\theta_*-k_2^-\theta_B=0 \tag{2-17}$$

$$r_4=k_4^+\theta_E\theta_B-k_4^-\theta_C\theta_F=0 \tag{2-18}$$

$$r_5=k_5^+\theta_F\theta_B-k_5^-\theta_C\theta_D=0 \tag{2-19}$$

$$r_6=k_6^+\theta_C-k_6^-C_C\theta_*=0 \tag{2-20}$$

$$r_7=k_7^+\theta_D-k_7^-C_D\theta_*=0 \tag{2-21}$$

再考虑所有物质的覆盖度与空白覆盖度和为1：

$$\theta_A+\theta_B+\theta_C+\theta_D+\theta_E+\theta_F+\theta_*=1 \tag{2-22}$$

得到总体反应速率为

$r=r_3=k_3^+K_1K_2\left(C_AC_B-\frac{1}{K_1K_2^3K_3K_4K_5K_6^3K_7}\frac{C_C{}^3C_D}{C_B{}^2}\right)\theta_*{}^2$，其中

$$\theta_*=\frac{1}{K_1C_A+K_2C_B+\frac{C_C}{K_6}+\frac{C_D}{K_7}+\frac{C_C^2C_D}{K_2^2K_4K_5K_6^2K_7C_B^2}+\frac{C_CC_D}{K_2K_5K_6K_7C_B}+1} \tag{2-23}$$



万方数据

在(2－23)中括号内的部分为体系趋于平衡的程度，反应初始阶段该项数值较小、反应速率较大，反应进行中该项数值逐渐减小、速率亦逐渐减小，直至反应接近平衡、反应速率趋于零。值得指出的是，无论反应进度如何，催化剂表面空白覆盖度$\theta_*$均对反应速率有较大影响。本课题组之前开发的Eley–Rideal形式如下[2626]：

$$r = k_3^+ K_2 \left( C_A C_B - \frac{1}{K_2^3 K_3 K_4 K_5 K_7} \frac{C_C^{\ 3} C_D}{C_B^{\ 2}} \right) \theta_*, \quad \text{其中} \ \theta_* = \frac{1}{K_2 C_B + K_7 C_D + 1} \qquad (2-24)$$

根据式(2－23)对方程进行数值积分等数学处理可以得到接触时间与转化率的关系，将上述Langmuir-Hinshelwood模型以及之前本课题组开发的得到Eley–Rideal模型和实验数据的对比关系绘制成图2-4。

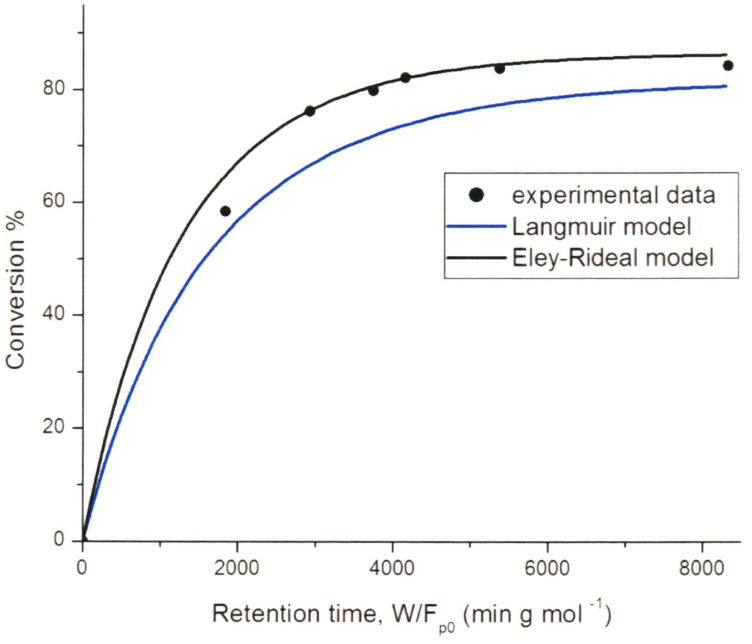



图2-4　Langmuir-Hinshelwood模型与Eley-Rideal模型和实验数据比较

Figure 2-4 Comparison of Langmuir-Hinshelwood and Eley-Rideal model with experimental data

由图2-4可以看出，与本课题组之前开发的Eley-Rideal模型相比，Langmuir-Hinshelwood模型与实验数据的差异略大，转化率预测的误差大概在10%



万方数据

左右，因此仅从与实验吻合的角度，Eley–Rideal 模型优于 Langmuir-Hinshelwood 模型，但仍有待于进一步分析。

本章所提及的 Eley–Rideal 模型与 Langmuir-Hinshelwood 模型，即 (2－24) 和 (2－23) 两个模型在方程的形式上十分相似，均依次由以下三部分的乘积组成：速率常数项、平衡常数项和空白覆盖度，其中速率常数项包括了在速率控制步骤的速率常数和达到速率控制步骤之前的平衡常数；平衡常数项涵盖了所有基元步骤的平衡常数；空白覆盖度则是反应速率的推动力，即总体反应速率均与空白覆盖度正相关。而 Eley-Rideal 模型与 Langmuir-Hinshelwood 模型的差别如下：

①Eley-Rideal 模型假设只有甘油和甲醇可以吸附在催化剂表面并发生相应的，而认为甘油三脂、甘油二酯、甘油单酯和脂肪酸甲酯等较大的分子不在催化剂表面进行吸附；Langmuir-Hinshelwood 模型则假设甘油、甲醇、甘油三脂、甘油二酯、甘油单酯和脂肪酸甲酯等所有参与反应的物质均在催化剂表面进行吸附。这一项区别是两个模型的本质区别，决定了其他的不同之处；

②速率常数项部分，Eley-Rideal 模型较 Langmuir-Hinshelwood 模型缺少了 $K_1$，即 Eley–Rideal 模型忽略甘油三酯的吸附因素；

③平衡常数项部分，Eley–Rideal 模型较 Langmuir-Hinshelwood 模型缺少了 $K_1K_6^3$，即 Eley-Rideal 模型忽略甘油三酯的吸附和脂肪酸甲酯的脱附因素；

④空白覆盖度项部分，Eley–Rideal 模型仅考虑了两种物质的吸附，而 Langmuir-Hinshelwood 模型考虑了六种物质的吸附，空白覆盖度的表达形式十分不同；

⑤空白覆盖度项部分的另一个不同是，Eley-Rideal 模型中总体速率常数与空白覆盖度的一次方成正比，而 Langmuir-Hinshelwood 模型中总体速率却与空白覆盖度的二次方成正比。

总之，Langmuir-Hinshelwood 模型中总体速率与空白覆盖度的二次方成正比，空白覆盖度又恒小于 1，而 Langmuir-Hinshelwood 模型的空白覆盖度由于考虑了更多的物质而数值较低，因此 Langmuir-Hinshelwood 模型预测的速率比 Eley-Rideal 模型要小，这也从另一个角度说明，对于本章涉及的生物柴油酯交换体系来说，Eley-Rideal 是优于 Langmuir-Hinshelwood 的动力学模型。

## 2.6 本章小结

本章采用微型的固定床反应器研究基于固体碱催化的酯交换反应制备生物柴油工艺，在排除液-液、液-固内扩散和液-固外扩散三个传质因素影响的情况下，



万方数据

获得酯交换反应的本征动力学数据并建立相应的数学模型，揭示了发生在固体催化剂表面的酯交换反应机理，研究表明：Eley–Rideal 吸附模型可以较好地描述微型反应器内部的动力学情况，甘油三酯与甲醇的第一步酯交换作用是速率控制步骤。该本征动力学模型为固定床固体碱催化制备生物柴油的工业化奠定理论和模型基础。

## 符号含义

$A_V$：棕榈油的酸值，mg KOH/g油；

$S_V$：棕榈油的皂化值，mg KOH/g油

$V_{KOH}$：KOH溶液的体积用量，mL；

$C_{KOH}$：KOH溶液的浓度，0.01mol/L；

$M_0$：KOH的相对分子质量， 56.1 g/mol；

$W_0$：棕榈油的质量，g。

$W$：催化剂装填量，g。

$F_{p0}$：棕榈油进料速率，$mol \cdot min^{-1}$

$V_{HCl-1}$：皂化实验盐酸的体积用量，mL；

$V_{HCl-2}$：空白实验盐酸的体积用量，mL；

$C_{HCl}$：盐酸的浓度，0.5mol/L；

$\sigma$：催化剂表面的活性位，无量纲；

$\theta_X$：X 物种在催化剂表面的覆盖度，其中$\theta_*$表示催化剂表面空白覆盖度，无量纲；

$r_n$：第n个基元反应（或吸附、脱附）的反应速率，$mol \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$；

$r$：包含所有基元反应的总体反应速率，$mol \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$；

$k_n^+$：第n个反应（或吸附、脱附）的正方向速率常数，$L^2 \cdot mol^{-1} \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$；

$k_n^-$：第n个反应（或吸附、脱附）的逆方向速率常数，$L^2 \cdot mol^{-1} \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$；



万方数据

# 参考文献

[1] Noureddini H, Zhu D. Kinetics of transesterification of soybean oil [J]. J Am Oil Chem Soc. Nov 1997;74(11):1457-1463.
[2] Liu XJ, Piao XL, Wang YJ, Zhu SF. Calcium ethoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel [J]. Energ Fuel. Mar-Apr 2008;22(2):1313-1317.
[3] Stamenkovic OS, Todorovic ZB, Lazic ML, Veljkovic VB, Skala DU. Kinetics of sunflower oil methanolysis at low temperatures [J]. Bioresource Technol. Mar 2008;99(5):1131-1140.
[4] Huang K, Xu QL, Zhang SP, Ren ZW, Yan YJ. Multi-Step Controlled Kinetics of the Transesterification of Crude Soybean Oil with Methanol by Mg(OCH3)(2) [J]. Chem Eng Technol. Oct 2009;32(10):1595-1604.
[5] 周慧, 鲁厚芳, 唐盛伟, 梁斌. 麻疯树油制备生物柴油的酯交换工艺研究 [J]. 应用化工. 2006;35(04):284-287.
[6] Dossin TF, Reyniers MF, Berger RJ, Marin GB. Simulation of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification for fine-chemical and biodiesel industrial production [J]. Appl Catal B-Environ. Sep 11 2006;67(1-2):136-148.
[7] Dossin TF, Reyniers MF, Marin GB. Kinetics of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification [J]. Appl Catal B-Environ. Jan 10 2006;62(1-2):35-45.
[8] Singh UK, Vannice MA. Kinetics of liquid-phase hydrogenation reactions over supported metal catalysts - a review [J]. Appl Catal a-Gen. May 14 2001;213(1):1-24.
[9] Singh UK, Vannice MA. Kinetics of liquid-phase hydrogenation reactions over supported metal catalyst - a review (vol 213, pg 1, 2001) [J]. Appl Catal a-Gen. Dec 8 2003;255(2):361-361.
[10] 尹芳华, 李为民, 姚超, 郭登峰. 钙基负载型固体碱催化菜籽油酯交换反应动力学 [J]. 粮油加工. 2008(11):55-59.
[11] 郭宏珍. 连续反应精馏法合成脂肪酸甲酯 [D] [硕士]. 无锡: 江南大学化学工程系, 2007.
[12] 肖弥彰, 李惠文, 吕鹏梅, et al. 双金属络合物催化废油制生物柴油的动力学 [J]. 太阳能学报. 2009;30(6):833-836.
[13] 马利, 洪建兵, 甘孟瑜, 岳恩, 潘登. 酯化-酯交换两步法制备生物柴油的动力学 [J]. 化工学报. 2008;59(3):708-712.
[14] 陈甘棠. 化学反应工程 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
[15] 朱炳辰. 化学反应工程 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
[16] Levenspiel O. Chemical Reaction Engineering [J]. Ind. Eng. Chem. Res. 1999;38:4140-4143.
[17] Santacesaria E. Fundamental chemical kinetics: the first step to reaction modelling and reaction engineering [J]. Catal Today. Sep 1999;52(2-3):113-123.
[18] 郭汉贤. 应用化工动力学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.



万方数据

[19] Gao LJ, Xu B, Xiao GM, Lv JH. Transesterification of palm oil with methanol to biodiesel over a KF/hydrotalcite solid catalyst [J]. Energ Fuel. Sep-Oct 2008;22(5):3531-3535.
[20] Perego C, Millini R. Porous materials in catalysis: challenges for mesoporous materials [J]. Chem Soc Rev. 2013;42(9):3956-3976.
[21] Li X, Lu GZ, Guo Y, et al. A novel solid superbase of Eu2O3/Al2O3 and its catalytic performance for the transesterification of soybean oil to biodiesel [J]. Catal Commun. Dec 2007;8(12):1969-1972.
[22] Liu XJ, Piao XL, Wang YJ, Zhu SL. Liquid-liquid equilibrium for systems of (fatty acid ethyl esters plus ethanol plus soybean oil and fatty acid ethyl esters plus ethanol plus glycerol) [J]. J Chem Eng Data. Feb 2008;53(2):359-362.
[23] Maeda K, Kuramochi H, Fujimoto T, et al. Phase equilibrium of biodiesel compounds for the triolein plus palmitic acid plus methanol system with dimethyl ether as cosolvent [J]. J Chem Eng Data. Apr 2008;53(4):973-977.
[24] Guan GQ, Sakurai N, Kusakabe K. Synthesis of biodiesel from sunflower oil at room temperature in the presence of various cosolvents [J]. Chem Eng J. Feb 1 2009;146(2):302-306.
[25] Perego C, Peratello S. Experimental methods in catalytic kinetics [J]. Catal Today. Sep 14 1999;52(2-3):133-145.
[26] Xiao Y, Gao LJ, Xiao GM, Lv JH. Kinetics of the Transesterification Reaction Catalyzed by Solid Base in a Fixed-Bed Reactor [J]. Energ Fuel. Nov 2010;24:5829-5833.



万方数据

# 第三章　中试固定床反应器中固体碱催化植物油制备生物柴油

## 3.1 引言

化工过程放大(scale-up of chemical processes)一直是化学工程与技术领域的重点与难点。化学工业领域在我国存在大批小试结果不能迅速产业化的瓶颈现象，这也是我国与欧美诸发达国家的主要差距之一，究其原因，对以化学反应为特征的过程来说，认识放大规律和利用化工放大技术来实现规模生产是其关键。由于化工过程中存在复杂的非线性偶联关系，化工过程放大的几何相似性与物理相似性常常难以同时满足。故一般的化工过程放大需要经历如下阶段：实验室研究阶段、小量试制阶段、中试概念设计阶段、中试阶段（着重解决概念设计中遇到的问题）、编制工艺软件包、工程设计阶段和工业装置建设和生产阶段。具体到固定床反应器的过程放大，实验室中的化学家的主要任务是制备、筛选出优良的催化剂，并通过实验确定最适宜的反应条件，如反应温度、压力、浓度和接触时间等参数；在此基础上化学工程师的任务是通过实验、计算模拟以及其他一切手段在较短的时间内用较少的投资进行催化剂规模的放大——即反应器规模的放大，并找出影响过程放大的因素；最后进行工业反应器的设计[1,2]。

本章在第二章所开发的本征动力学模型的基础上[3]，开发具有良好机械强度的成型催化剂，设计中试固定床反应器及其自动化装置，在该装置中评价成型催化剂的各项性能，最后对该中试固定床反应器进行考虑本征动力学与传质因素的宏观数学建模。

## 3.2 实验材料和仪器设备

### 3.2.1 实验所需材料

本章实验所需的材料及其规格和生产厂家见表 3-1。



万方数据

表 3-1 实验所需试剂

Table 3-1 Reagents in the experiments

| 试　剂 | 规　格 | 生产厂家 |
|---|---|---|
| 硝酸镁 | 分析纯 | 成都市科龙化工试剂厂 |
| 硝酸铝 | 分析纯 | 成都市科龙化工试剂厂 |
| 氢氧化钠 | 分析纯 | 南京化学试剂有限公司 |
| 碳酸钠 | 分析纯 | 南京市宁试化学试剂有限公司 |
| 氟化钾 | 分析纯 | 成都市科龙化工试剂厂 |
| 甲醇 | 分析纯 | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 棕榈油 | 食用级 | 市购 |
| 异丙醚 | 分析纯 | 上海凌峰化学试剂有限公司 |

3.2.2 实验所需仪器

本实验所需的仪器及其生产厂家和数量见表 3-2。

表 3-2 实验所需仪器

Table 3-2 Equipments in the experiments

| 仪器 | 生产厂家 | 数量 |
|---|---|---|
| 无级恒速搅拌器 | 巩义市英峪予华仪器厂 | 1 台 |
| 马弗炉 | 上海浦东荣丰科学仪器有限公司 | 1 台 |
| 离心机 | 江苏响水县医疗器械厂 | 1 台 |
| 加热套 | 温州市成海电器有限公司 | 2 套 |
| 旋转蒸发仪 | 天津玻璃仪器厂 | 1 台 |
| 循环水式真空泵 | 巩义市英峪予华仪器厂 | 1 台 |
| 气相色谱仪 | 上海欧华精密仪器厂 | 1 台 |
| 双螺杆挤条机 | 如皋市华宇机械厂 | 1 台 |
| 电热恒温鼓风干燥箱 | 上海精宏实验设备有限公司 | 1 台 |
| 中试固定床反应系统 | 自制 | 1 套 |
| 低温氮气吸附仪 | Micromeritics | 1 台 |
| 智能颗粒强度试验机 | 上海标卓科学仪器有限公司 | 1 台 |



万方数据

## 3.3 中试固定床反应系统简介

为了评价筛选催化剂和为反应器的工业放大提供必要的模型数据，需要专门设计合适的实验反应器用以研究反应过程。该中试固定床反应系统为自行设计，以油脂最大流量 9.99 mL/min 计，装填催化剂约 1 kg，所设计的系统需要包含进出料储罐、预热器、泵送装置、换热装置、混合装置、管线以及固定床反应器。

3.3.1 中试固定床反应系统流程

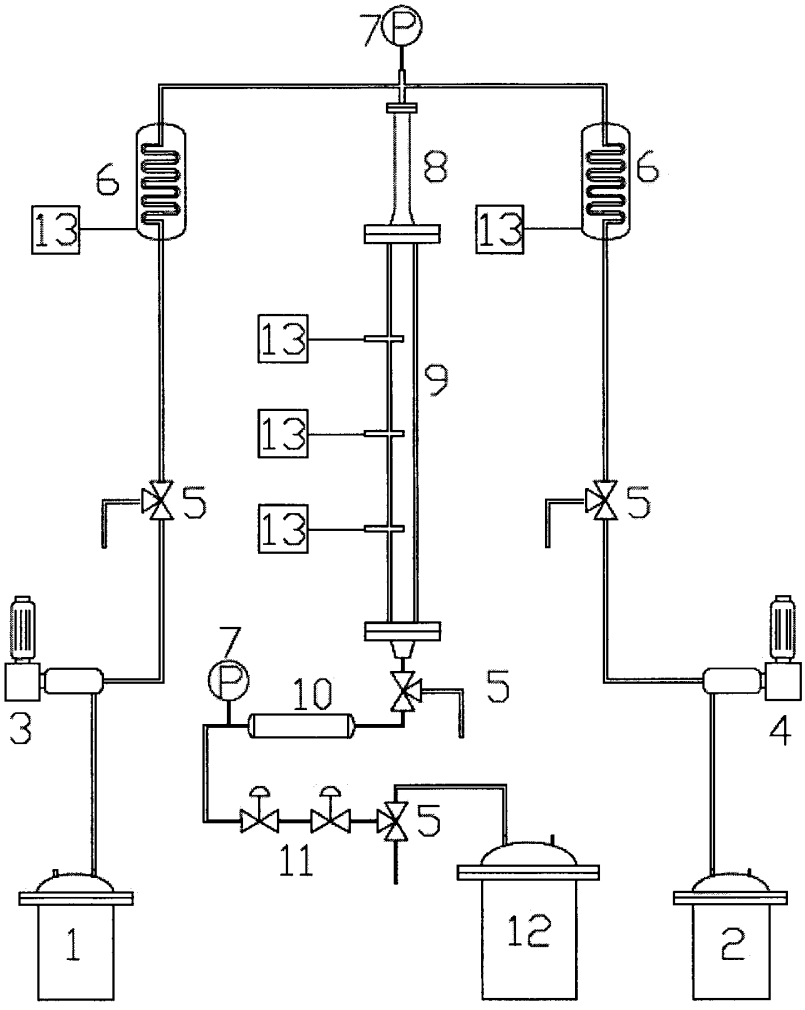



图 3-1 中试固定床装置示意图

Figure 3-1 A bench-scale reactor system

1:油罐 2: 甲醇罐 3: 油泵 4: 甲醇泵 5:三向阀 6: 预热器 7: 压力表 8: 静态混合器 9: 固定床反应器 10: 冷凝器 11: 背压阀 12: 产品罐 13: 接 PLC 控制装置



万方数据

中试固定床反应系统流程见图 3-1。其中各部分的功能如下：

①液路 1：在储罐中保持装填一定量的植物油，植物油经过滤器过滤后，进入到微量泵进口，泵出口液体经三通阀后到预热器加热至指定温度；

②液路 2：在储罐中保持装填一定量的甲醇，甲醇经过滤器过滤后，进入到微量泵进口，泵出口液体经三通阀后到预热器加热至指定温度；

③混合器：两股液路经过特殊设计的静态混合器充分混合后，进入反应器；

④反应器：用加热圈加热，侧壁开三个孔测温；

⑤过滤器：反应器出口处加一个过滤孔径为 5 $\mu m$ 的过滤器，防止带出固体物质；

⑥换热器：自反应器出来的混合物到换热器冷却；

⑦产品储罐：最后设置中间储罐和产品储罐；

⑧取样口：反应器后的过滤器之后接一个三通阀用以取样去气相色谱分析，在冷却器、中间储罐之后各设置一个三通阀用以取样，末端的产品储罐底部开口，后接截止阀与调节阀用以取样。

3.3.2 中试固定床反应系统过程模拟

化工过程模拟是对实际化工过程在计算机上的再现，是化工过程设计、化工过程优化的必需阶段。Aspen plus 软件自美国麻省理工学院开发并商业化以来，一直在化工过程模拟领域独占鳌头，其完备的物性数据库与单元操作模型、先进的序贯算法和联立方程并重的计算方法和程序高度的开放性使其数十年来在经久不衰，近年来该公司陆续兼并了一些同行企业，形成一家以 Aspen plus 稳态模拟和 Aspen hysys 动态模拟为主打，兼顾过程控制、实时在线优化等特色的化工模拟软件公司，其软件兼具工业应用和学术价值。本章所涉及中试反应过程的物料衡算、能量衡算、管径的选择以及流体流过管道的压降计算均通过通用流程模拟软件 Aspen plus 进行模拟计算。

①组分

用三油酸甘油酯（triolein，$C_{57}H_{104}O_6$）代替棕榈油作为原料，用油酸甲酯（methyl-oleate，$C_{19}H_{36}O_2$）代替生物柴油作为产物。上述两种物质以及甲醇、甘油的各种物性数据均来自 Aspen plus 数据库或其相应的估算。

②热力学模型

由于该反应体系的非均相性，选用 NRTL（非随机两相液体）模型，并用文献中的三元液液平衡数据对模型参数进行回归。

Andreatta 等[4]报道了三元体系油酸甲酯、甘油、甲醇的液-液、气-液-液平衡数据，具体数据见表 3-3。由于反应在低温（65℃以下）、低压（一个大气压）下进行，在研究的初步阶段，气相可以采用理想气体状态方程，液相可以采用 NRTL



万方数据

活度系数模型。选择适当的相平衡数据经回归分析可以得到模型的参数。热力学参数回归结果见表 3-4。回归结果表明，所用模型可以较好地复现文献中相平衡数据（回归结果与实验数据误差小于 10%），油酸甲酯-甲醇-甘油三元相图见图 3-2。

表 3-3 油酸甲酯-甲醇-甘油三元相平衡数据

Table 3-3 Ternary phase equilibrium data for FAME-methanol-glycerol

| 温度 | $X_1$ | $X_1$ | $X_1$ | $X_2$ | $X_2$ | $X_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ℃ | $C_{19}H_{36}O_2$ | $CH_4O$ | $C_3H_8O_3$ | $C_{19}H_{36}O_2$ | $CH_4O$ | $C_3H_8O_3$ |
| 60 | 0.002 | 0.142 | 0.856 | 0.958 | 0.035 | 0.007 |
| 60 | 0.010 | 0.203 | 0.787 | 0.944 | 0.054 | 0.002 |
| 60 | 0.007 | 0.386 | 0.607 | 0.86 | 0.133 | 0.007 |
| 60 | 0.006 | 0.447 | 0.547 | 0.812 | 0.181 | 0.007 |
| 60 | 0.008 | 0.617 | 0.375 | 0.669 | 0.319 | 0.012 |
| 60 | 0.002 | 0.701 | 0.297 | 0.606 | 0.374 | 0.02 |
| 60 | 0.004 | 0.789 | 0.207 | 0.481 | 0.502 | 0.017 |
| 60 | 0.006 | 0.836 | 0.158 | 0.41 | 0.573 | 0.017 |
| 60 | 0.01 | 0.871 | 0.119 | 0.361 | 0.618 | 0.021 |

表 3-4 热力学参数回归结果

Table 3-4 Thermodynamics regression results

| Parameter | Component i | Component j | Value (SI units) |
|---|---|---|---|
| NRTL/2 | $C_{19}H_{36}O_2$ | $C_{19}H_{36}O_2$ | -1153.4 |
| NRTL/2 | $CH_4O$ | $CH_4O$ | 1712.1 |
| NRTL/2 | $C_{19}H_{36}O_2$ | $C_{19}H_{36}O_2$ | 1700.9 |
| NRTL/2 | $C_3H_8O_3$ | $C_3H_8O_3$ | 1386.2 |
| NRTL/2 | $CH_4O$ | $CH_4O$ | 250.66 |
| NRTL/2 | $C_3H_8O_3$ | $C_3H_8O_3$ | -1522.2 |



万方数据

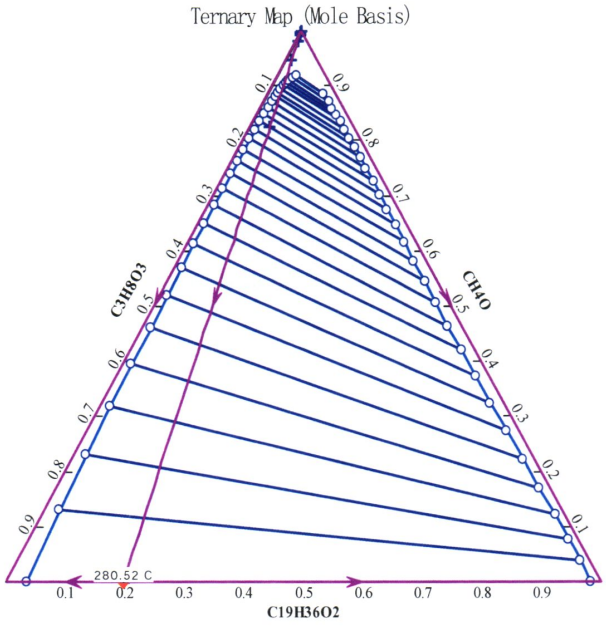



图 3-2 油酸甲酯-甲醇-甘油三元相图

Figure 3-2 Ternary phase daigram for FAME-methanol-glycerol

③模拟主要参数

油和甲醇的初始温度为 25℃，压力为 0.1MPa，油进料速率 7mL/min，醇油摩尔比为 12：1，两股原料液经过泵升压至 0.5 MPa，经换热器加热至 65℃，经混合器混合，在反应器中进行酯交换反应，油的转化率为 0.9，反应后的混合物经过冷却器冷却至 25℃。体系所用的管道均按无缝钢管计，每段长度为 1m，外径 6mm，粗糙度 0.2mm。

④ Aspen plus 流程模拟图

根据上述流程和过程参数形成的 Aspen plus 流程模拟图见图 3-3。

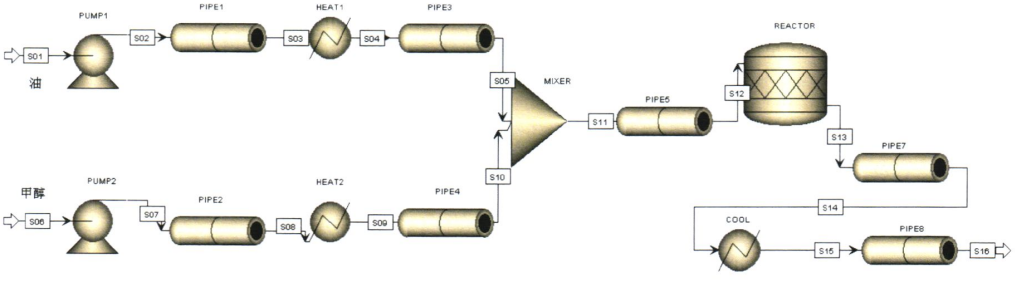



图 3-3 工艺流程模拟图

Figure 3-3 Process simulation flowsheet



万方数据

⑤流程模拟结果

HEAT1 功率 6.6 W，HEAT2 功率 6.1 W，REACTOR 功率-36 W，COOL 功率-14.8 W；体系所用的 7 个管道压降均较小，其中压降最大的是 PIPE1，为 0.0002 MPa。各流股的模拟结果见表 3-5。

表 3-5 各流股的模拟结果

Table 3-5 Results of streams in the flowsheet

| | S01 | S06 | S05 | S10 | S12 | S13 | S16 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 摩尔流量 mol/min | | | | | | | |
| $C_{19}H_{36}O_2$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.019 | 0.019 |
| $CH_4O$ | 0 | 0.0861 | 0 | 0.0861 | 0.0861 | 0.066 | 0.0665 |
| $C_3H_8O_3$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.006 | 0.006 |
| $C_{57}H_{104}O$ | 0.007 | 0 | 0.0071 | 0 | 0.007 | 0.000 | 0.000 |
| 摩尔分率 | | | | | | | |
| $C_{19}H_{36}O_2$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.207 | 0.207 |
| $CH_4O$ | 0 | 1 | 0 | 1 | 0.923 | 0.715 | 0.715 |
| $C_3H_8O_3$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.069 | 0.069 |
| $C_{57}H_{104}O_6$ | 1 | 0 | 1 | 0 | 0.076 | 0.007 | 0.007 |
| 总流量 L/min | 0.007 | 0.003 | 0.007 | 0.003 | 0.015 | 0.011 | 0.011 |
| 温度℃ | 25 | 25 | 65 | 65 | 65 | 65 | 25 |
| 压力 MPa | 0.1 | 0.1 | 0.499 | 0.499 | 0.499 | 0.5 | 0.499 |
| 液相分率 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 密度 kg/cum | 907.6 | 792.9 | 894.8 | 743.4 | 578.3 | 795.2 | 824.9 |
| 分子量 | 885.4 | 32.0 | 885.4 | 32.04 | 97.6 | 97.6 | 97.6 |

3.3.3 中试固定床反应装置的 PLC 控制系统

可编程逻辑控制器（Programmable Logic Controller，简称 PLC）是一种具有微处理机的数字电子设备，用于自动化控制的数字逻辑控制器，可以将控制指令随时加载到内存中储存与执行。可编程控制器由内部 CPU，指令及资料内存、输入输出单元、电源模组、数字模拟等单元模块所组成，用户可以根据自己的需要自行编辑相应的用户程序来满足不同的自动化生产要求。

该中试固定床反应装置中共有五处控温点：植物油预热器、甲醇预热器和固定床反应器上的三个控温点。上述五个控温点均接入 PLC 装置，并根据实际运行情况整定控制参数，使控温达到高效快速且波动误差小于 1%。由于该装置需



万方数据

要进行连续运转（大于 1000 h），另在 PLC 中编写高温报警、自动切断电源等智能程序，PLC 上位机界面见图 3-4。

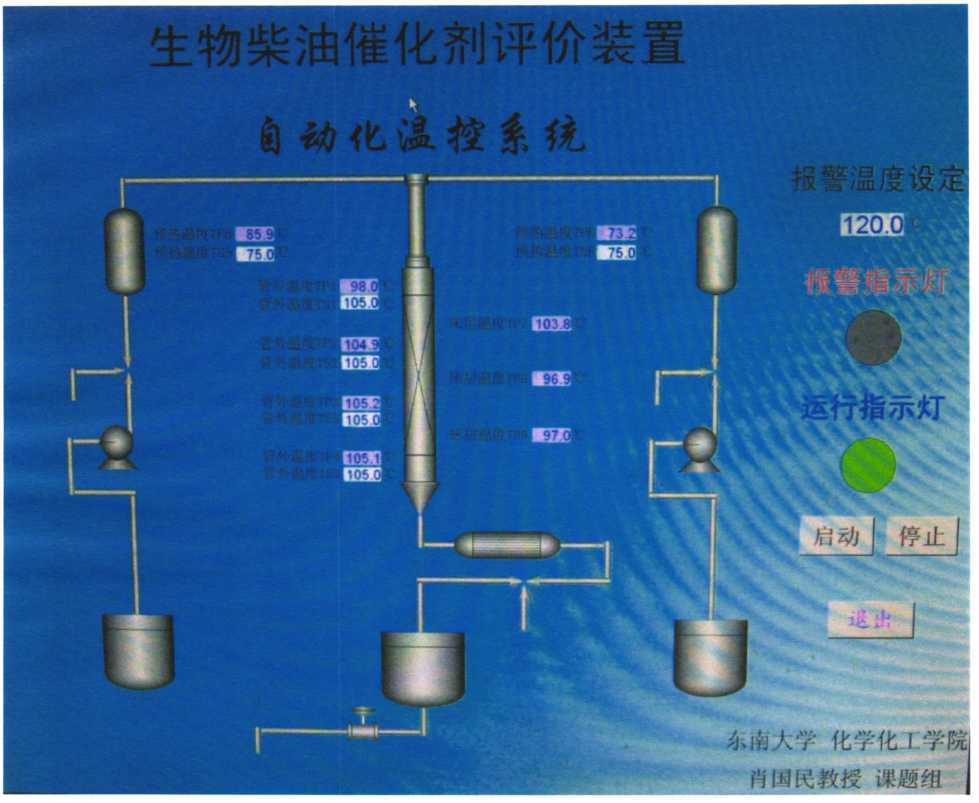



图 3-4 PLC 上位机界面

Figure 3-4 Principal computer display

3.3.4 中试固定床反应装置三维布局图与实物图

根据 3.3.3 节进行的过程模拟与设计，绘制中试固定床反应装置三维布局图，见图 3-5，关于各种设备的具体设计图见附录。该中试固定床反应装置搭建完成的实物图见图 3-6。



万方数据

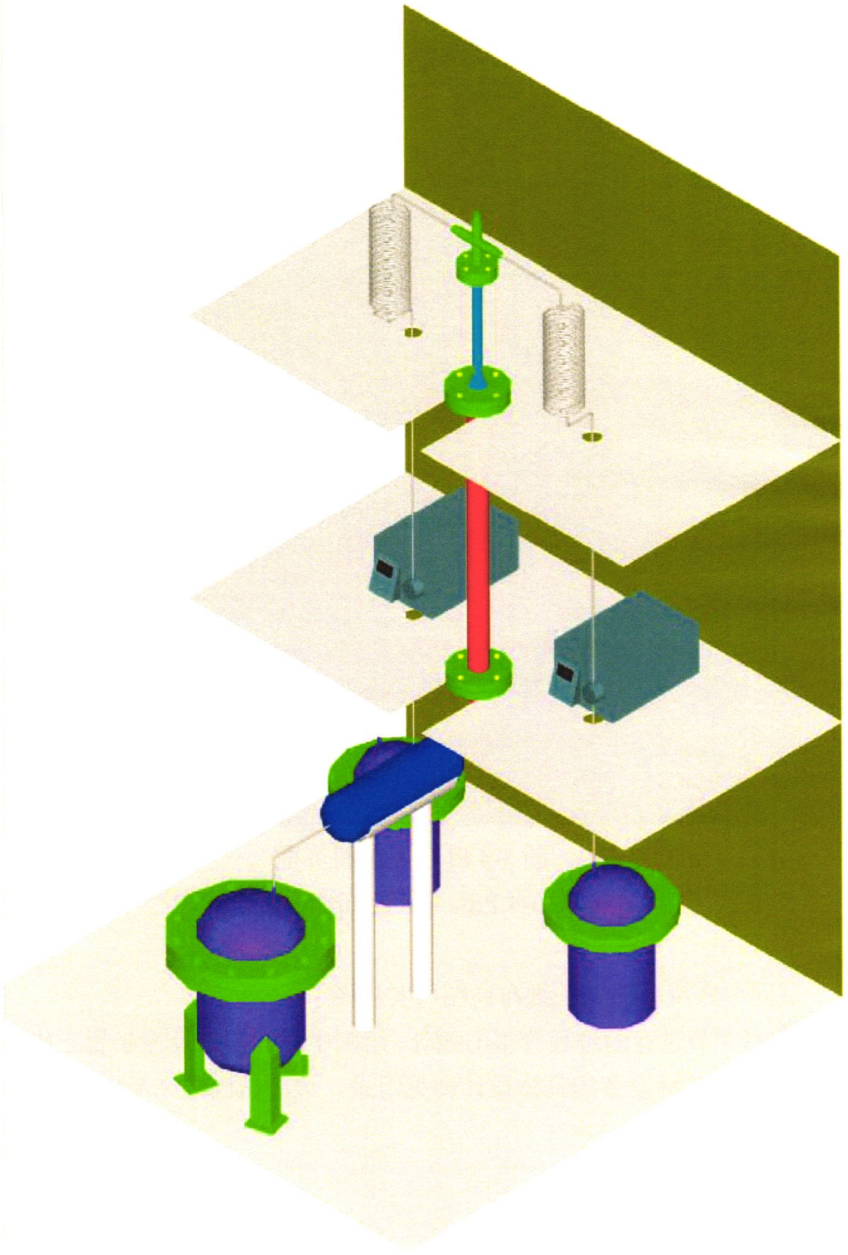


图 3-5 中试固定床反应装置三维布局图

Figure 3-5 Imaginary daigram for the bench-scale reactor system



万方数据



图 3-6 中试固定床反应装置实物图

Figure 3-6 Real daigram for the bench-scale reactor system

## 3.4 中试固定床反应系统实验方法

### 3.4.1 KF/Ca-Mg-Al 水滑石成型催化剂的制备[5]



万方数据

将按照 2.3.2 节制备所得的 KF/Ca-Mg-Al 水滑石粉末研磨后以 120 目的筛子过滤，再将所得的粉体加入一定的蒸馏水搅拌混合均匀，然后将呈糊状的粉体与蒸馏水混合物投入双螺杆挤条机以不同的压力挤出并切割成长度为 1～2 mm 的催化剂颗粒。成型催化剂在使用前尚需进行 627 K 的高温焙烧。

3.4.2 成型催化剂机械强度测试

在智能颗粒强度试验机测试催化剂颗粒的压碎强度，以单位长度的最大承受力单位，即 N/mm 表征催化剂强度，每种催化剂测试 50 次，并取平均值。

3.4.3 成型催化剂低温氮气吸附测试

采用 Micromeritics ASAP 2020 装置在 77 K 的低温下测试催化剂颗粒吸附/脱附等温线。实验前首先在 623 K 下真空脱气 5 h。催化剂颗粒的比表面积、孔容和孔径等数据通过 BET 方程和 t–plot 得到。

3.4.4 气相色谱分析

生物柴油的产率分析通过气相色谱完成。该气相色谱配备 DB-5Ht 毛细管柱 (15 m×0.25 mm×0.25 mm) 与氢火焰离子监测器(FID)，以氮气作为载气，载气流速 2 mL/min，分流比 50:1，柱箱温度从 323 K 由程序升温逐渐升到 653 K，进样器和检测器温度分别为 523 K 和 633 K。

3.4.5 中试固定床反应系统操作条件

在固定床反应器的中心位置装填 500 g～1000 g 成型催化剂，甲醇的进料流速控制在 3～30 ml/min，植物油的进料流速控制在 0.5～10 ml/min，反应器的温度控制在 298 K～347 K，预热器与反应器压力相同，液时空速（liquid hourly space velocity, LHSV）控制在 0.25～2.55 $h^{-1}$，甲醇和植物油的摩尔比控制在 4～23。

3.4.6 500 h 催化剂寿命评价实验

在 3.4.4 中筛选出的最优条件下对成型催化剂进行寿命评价，装置每天连续 24 h 不间断运转用 PLC 和人工双重监控的形式确保运行安全性，每 4 h 取样一次进气相色谱分析生物柴油收率。

## 3.5 中试固定床反应系统实验结果与讨论

3.5.1 KF/Ca-Mg-Al 水滑石成型催化剂制备实验结果

对一种工业非均相催化剂来说，必须具备以下几方面的优良性能：

①催化活性好；

②选择性高；

③活性稳定，即催化剂寿命长；

④适宜的理化性能，如比表面积、孔容、孔径等；



万方数据

⑤必要的机械强度，包含压碎强度和磨损强度两方面；
⑥适宜的形状（粒径或粒径分布）。

上述各项催化剂使用性能都与催化剂的成型方法有不同程度的关系。例如，根据反应动力学理论，可以确定反应的最佳孔结构。对于缓慢进行的反应，细孔结构较为有利，孔的最小限度是由反应物和反应产物扩散的可能性决定的；对于快速反应来说，则需要较大的孔结构，最佳孔结构接近于反应分子的平均自由程。催化剂生产所需的原料种类繁多，制备过程复杂。实验室研究初步取得具有良好活性和选择性的催化剂，在化工过程放大中却经常发现催化剂容易破碎、活性组分脱落等现象，从而造成反应装置阻力增大、传热情况恶化以及催化剂的流失。这时必须停车检查，改进催化剂的配方和成型工艺，直至得到适合工业反应要求的催化剂为止。需要指出的是，对于固定床反应器这类连续操作的装置来说，一旦停车就意味着重大的经济损失。在工业操作中，因催化剂强度不达标而造成装置停车的例子是屡见不鲜的[6]。

因此，在固定床催化剂反应过程中，为了使催化剂充分发挥效率，应使催化剂在反应床层中的颗粒形状、大小、装填等情况处于最佳状态，才能使催化剂的效率因子在实际工业应用过程中达到最大值，从而大大提高催化剂的使用效果。

催化剂成型的常用助剂有两种，一类助剂是粘合剂，如水、沥青、水泥和水玻璃等；另一类助剂是润滑剂，如水、润滑油、甘油和滑石粉等。本节实验中采用水既作为粘合剂又作为润滑剂[7]。实验中发现，当催化剂的粉体粒径大于 120 目时，无论如何调节水粉比，挤出的成型催化剂的机械强度都较弱；只有当催化剂的粉体粒径小于 120 目时，成型催化剂的机械强度才较高。不同水粉比（质量比，下同）对机械强度的影响见图 3-7。



万方数据

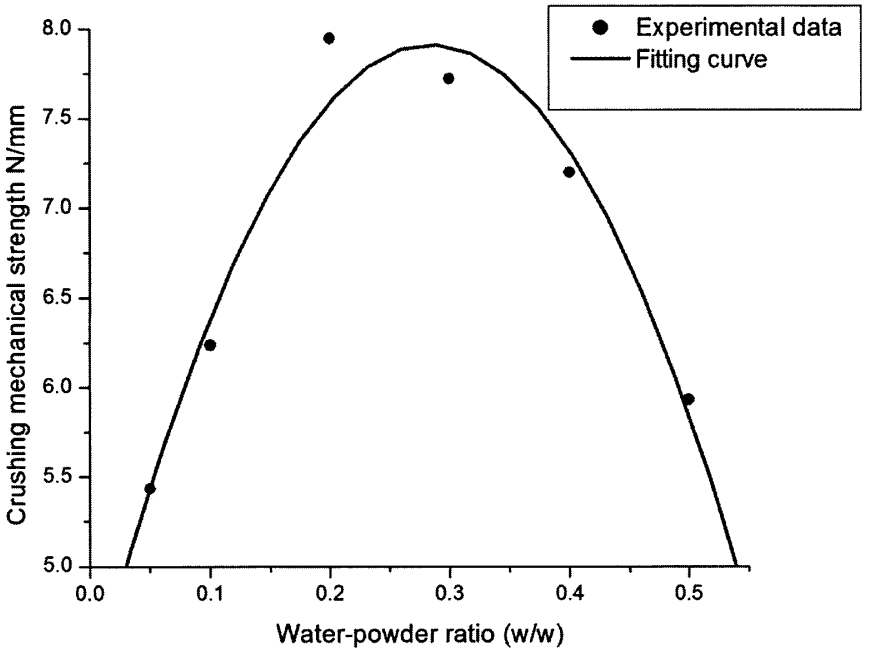



图 3-7 水粉比对成型催化剂机械强度的影响

Figure 3-7 Mass ratio of water and catalyts powder effects on mechanical strength

从图 3-7 可以看出，当水粉比在 0.2 左右时，催化剂具有最高的机械强度。当水粉比过低时，成型催化剂由于水分过少而易皲裂；当水粉比过高时，催化剂的成型效果较差。挤出压力也是影响成型催化剂强度的重要指标。不同挤出压力对对机械强度的影响见图 3-8。



万方数据

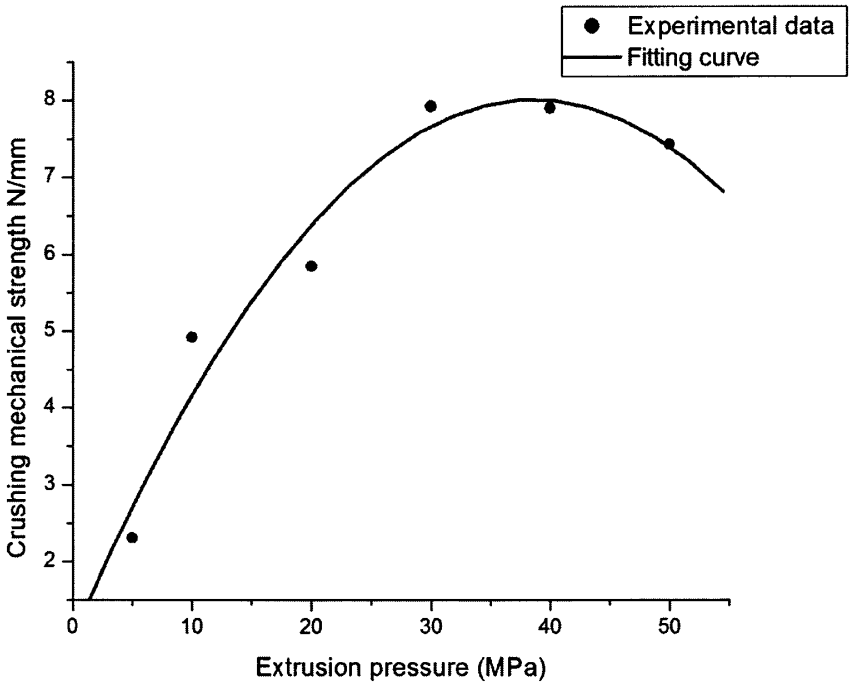



图 3-8 挤出压力对成型催化剂机械强度的影响

Figure 3-8 Extrusion pressure effects on mechanical strength

从图 3-8 可以看出，当挤出压力小于 30 MPa 时，成型催化剂的机械强度几乎与挤出压力成正比，当当挤出压力大于 30 MPa 时，虽然成型催化剂的机械强度仍然很高，但已经开始呈现下降趋势，因此，最佳的挤出压力选择 30 MPa。

3.5.2 成型催化剂低温氮气吸附测试结果

反应器及由 BET 测得的成型催化剂的理化特性数据见表 3-6。



万方数据

表 3-6 反应器与成型催化剂的理化特性

Table 3-6 Properties of the reactor and shaped catalyst

| 参数 | 量纲 | 数值 |
|---|---|---|
| 固定床直径, $d_t$ | m | $40\times10^{-3}$ |
| 催化剂床层高度, L | m | $600\times10^{-3}$ |
| 固定床空隙度, ε | - | 0.5192 |
| 催化剂当量直径, $d_p$ | m | $1.2\times10^{-3}$ |
| 催化剂总的比表面积, a | $m^2\cdot m^{-3}$ | $3.65\times10^{6}$ |
| 催化剂的外比表面积, $S_e$ | $m^2\cdot m^{-3}$ | $5.00\times10^{3}$ |
| 催化剂比体积$V_g$ | $m^3\cdot kg^{-3}$ | $3.09\times10^{-5}$ |
| 催化剂孔隙度, θ | - | 0.0713 |
| 催化剂曲折因子, δ | - | 4.1 |
| 固定床堆积密度, $\rho_b$ | $kg\cdot m^{-3}$ | 1109.0 |
| 催化剂颗粒密度, $\rho_p$ | $kg\cdot m^{-3}$ | 2306.4 |
| 催化剂骨架密度, $\rho_t$ | $kg\cdot m^{-3}$ | 2483.5 |

### 3.5.3 中试固定床反应系统操作条件实验结果

LHSV 对生物柴油产率的影响见图 3-9。



万方数据

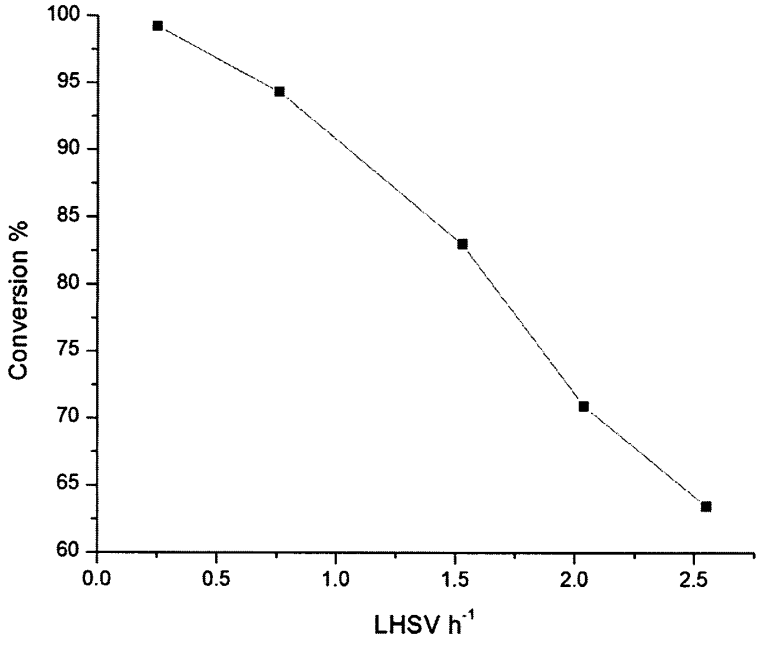



图 3-9 LHSV 对生物柴油产率的影响

Figure 3-9 LHSV effects on biodiesel yield

由图 3-9 可以看出，随着液时空速的增加，生物柴油的产率几乎呈线性递减的趋势，由于该中试固定床反应系统采用了规整的成型催化剂，需要保留足够的停留时间，即液固接触时间，才可以使酯交换反应的转化率维持在较高的水平上。

甲醇和植物油的摩尔比对生物柴油产率的影响见图 3-10。



万方数据

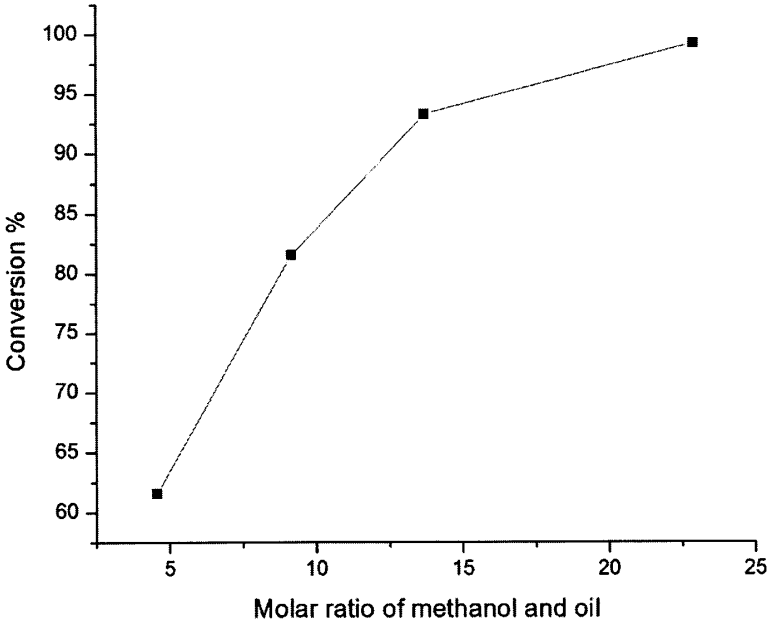



图 3-10 甲醇和植物油的摩尔比对生物柴油产率的影响

Figure 3-10 Molar ratio of methanol and oil effects on biodiesel yield

由图 3-10 可以看出，甲醇和植物油的摩尔比小于 12 时，该参数对生物柴油的收率影响较大；当甲醇和植物油的摩尔比大于 12 时，该参数对生物柴油的收率影响变缓，这是由于酯交换反应在反应进行的后期属于热力学控制范围，反应的转化率主要受化学平衡制约，提高甲醇和植物油的摩尔比可以促进反应向正方向移动，但当反应进度已经进行到化学平衡的极限时，过高的甲醇和植物油摩尔比又是不必要的。

反应温度对生物柴油产率的影响见图 3-11。



万方数据

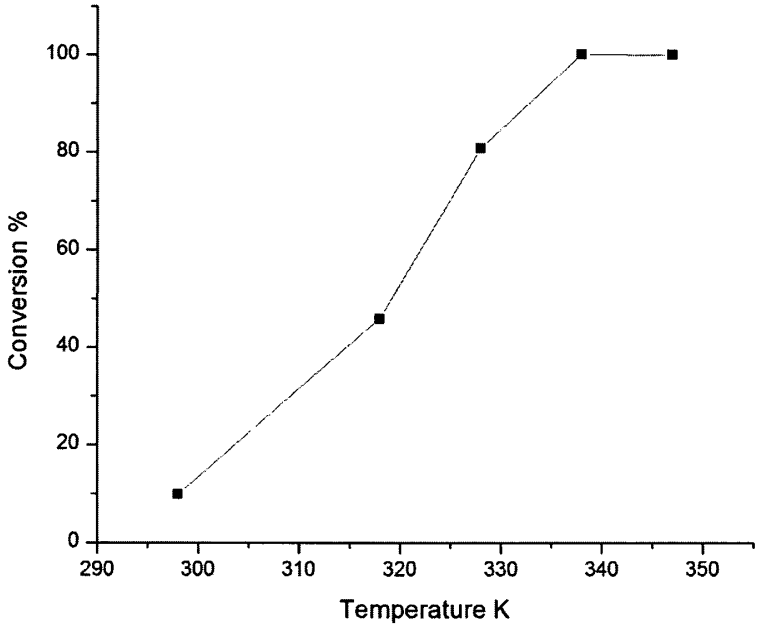



图 3-11 反应温度对生物柴油产率的影响

Figure 3-11 Temperature effects on biodiesel yield

由图 3-11 可以看出，随着反应温度的升高，转化率逐渐上升，但当反应温度达到 340 K 时，反应的转化率稍有下降，这可能是温度过高、甲醇气化从而降低了液固反应的速率所导致。为了消除甲醇气化所增加的气液传质阻力，反应中需要维持一定的压力保持体系（主要是低沸物甲醇）处于泡点温度以下。

3.5.4 500 h 催化剂寿命评价实验结果

在液时空速为 0.25 $h^{-1}$，温度为 347 K，甲醇和植物油摩尔比为 13.7，固定床反应器维持一定的压力（5 atmg～10 atmg）保证甲醇不气化，催化剂寿命评价实验结果见图 3-12。



万方数据

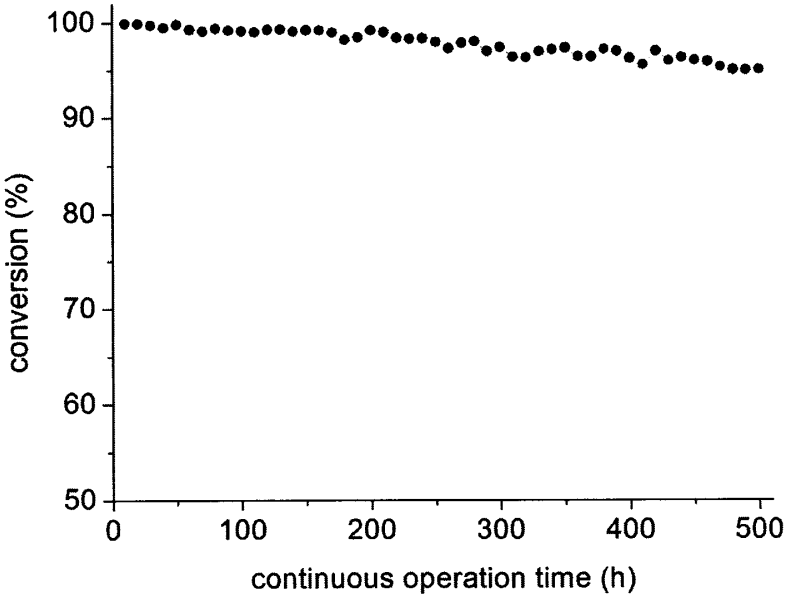



图 3-12 500 h 催化剂寿命评价实验结果

Figure 3-12 Catalyst lifetime testing

从图 3-12 可以看出，连续运行了 500 h 的成型催化剂仍然保持较高的催化活性，酯交换的转化率大于 95%，且成型催化剂的机械强度良好，没有发生催化剂粉碎造成床层压降升高或者流体带出催化剂粉末等现象。

## 3.6 中试固定床反应系统建模

### 3.6.1 模型假设

为了建立涵盖本征动力学和传质因素的宏观动力学模型以及相应的反应器模型，藉此描述工业反应器的真实情况，对数学模型的建立，设定如下假设[8]：

①流体在中试固定床反应系统中的流动为平推流形式 ($dt/dp > 10, L/dp > 100$)；

②中试固定床反应系统处于稳定状态，即在一定时间范围内，温度、压力和各组分浓度不随时间变化；

③中试固定床反应系统处于恒温、恒压操作状态；

④体系中各个混合物的密度和粘度可以用 NIST 数据库中各纯组分密度和粘度数据以权重模型加以估算，并由此估算混合物其他相关物性参数。

### 3.6.2 宏观动力学模型的建立[9]

为了解释 KF/Ca-Mg-Al 水滑石催化剂催化酯交换反应的机理，本课题组之前



万方数据

开发了 Eley–Rideal 机理模型和拟均相二级模型，本论文第二章又开发了 Langmuir-Hinshelwood 模型。上述三种模型均为本征动力学模型，即排除内液-液相际传质、液-固内扩散和液-固外扩散影响的动力学，且在一定范围内均可以较好的描述植物油和甲醇在 KF/Ca-Mg-Al 水滑石催化剂上的酯交换动力学行为。其中，Eley–Rideal 机理模型模型在与实验数据的吻合程度上优于其他两个模型。该模型认为酯交换反应发生在吸附于固体碱催化剂表面的甲醇与液相主体中植物油之间，并且假设发生在催化剂表面的第一步酯交换反应为速率控制步骤，最终得到以下动力学方程形式：

$$r=k_3^{+}K_2\left(C_AC_B-\frac{1}{K_2^3K_3K_4K_5K_7}\frac{C_C{}^3C_D}{C_B{}^2}\right)\theta_*，\text{其中}\theta_*=\frac{1}{K_2C_B+K_7C_D+1} \tag{3-1}$$

将上述方程的某些参数进行合并，得到

$$r=\frac{k\left(C_AC_B-\frac{1}{K}\frac{C_C{}^3C_D}{C_B{}^2}\right)}{K_2C_B+K_7C_D+1} \tag{3-2}$$

在方程(3-1)、(3-2)中，由于已经排除了内扩散、外扩散的传质作用对本征动力学的影响，方程中的各物质浓度既是流体主体中的浓度，也是催化剂内表面的浓度和催化剂外表面的浓度。如在方程(3-2)的基础上，计入外扩散传质因素对动力学的影响，则需将该方程中的浓度替换为催化剂外表面的各物质浓度，即

$$r_e=\frac{k\left(C_{As}C_{Bs}-\frac{1}{K}\frac{C_{Cs}{}^3C_{Ds}}{C_{Bs}{}^2}\right)}{K_2C_{Bs}+K_7C_{Ds}+1} \tag{3-3}$$

其中，$r_e$ 表示计入外扩散传质因素的动力学速率，$C_{As}$,$C_{Bs}$,$C_{Cs}$和$C_{As}$ 分别为 A、B、C、D 四种组分在催化剂外表面的浓度。另将外扩散有效因子定义为计入外扩散传质因素的动力学速率与本征动力学速率的比值，即

$$\eta_e=\frac{r_e}{r} \tag{3-4}$$

该外扩散因子可以反映出各物质在流体主体和催化剂表面的浓度差对总体反应速率的影响。

若在方程(3-3)的基础上计入内扩散传质因素对总体反应速率的影响，方程(3-3)可以进一步修正为：

$$r_{ei}=\eta_ir_e=\eta_i\frac{k\left(C_{As}C_{Bs}-\frac{1}{K}\frac{C_{Cs}{}^3C_{Ds}}{C_{Bs}{}^2}\right)}{K_2C_{Bs}+K_7C_{Ds}+1} \tag{3-5}$$

其中 $r_{ei}$ 表示同时计入外扩散和内扩散传质因素的动力学速率，$\eta_i$ 为内扩散有效因



万方数据

子。内扩散有效因子与著名的齐勒模数(Thiele modulus)存在以下理论关系：

$$\eta_i = \frac{1}{\Phi}\left[\frac{1}{\tanh(3\Phi)} - \frac{1}{3\Phi}\right] \tag{3-6}$$

而在式(3-6)中的齐勒模数$\Phi$是催化剂尺寸、考虑外扩散因素的反应速率、反应物在流体主体中的浓度和有效扩散因子的函数：

$$\Phi = \frac{V_p}{S_p}\sqrt{\frac{r_e}{C_A D_{eff}}} \tag{3-7}$$

式(3-7)中的有效扩散因子可以采用 Wike-Chang 方程[9]来估算：

$$D_{eff} = \frac{D_{AB}}{\delta}\theta \tag{3-8}$$

方程(3-8)中$\delta$和$\theta$分别为催化剂的曲折因子和催化剂的孔隙率，$D_{AB}$为 A、B 两组份之间的扩散系数，可以用以下理论公式计算[8]：

$$D_{AB} = \frac{1.17\times10^{-13}\left(\xi_B M_B\right)^{0.5} T}{V_A^{0.6} 100\mu_l} \tag{3-9}$$

当采用第二章所用的异丙醚作为溶剂时，关联因子(3-9)中关联因子$\xi_B$取为 1.0 [10]，该方程中其他变量均为可知的物性参数。根据稳态假设，即在催化剂与流体主体的界面不存在物质的积累、传质速率等于反应速率，并考虑酯交换反应的化学计量关系，可以得到如下方程：

$$\eta_i \rho_b r_e = k_{LSA} S_e\left(C_A - C_{AS}\right) = k_{LSB} S_e\left(C_B - C_{BS}\right) = k_{LSC} S_e\left(C_C - C_{CS}\right) = k_{LSD} S_e\left(C_D - C_{DS}\right) \tag{3-10}$$

方程(3-10)中各项依次为计入内扩散和外扩散影响的总体反应速率、植物油的传质速率、甲醇的传质速率、脂肪酸甲酯的传质速率和甘油的传质速率，而四个传质速率的推动力均为各物质处于催化剂外表面和内表面的浓度差。$S_e$为催化剂外比表面积，$k_{LSA}, k_{LSB}, k_{LSC}, k_{LSD}$分别为四种物质的传质系数，采用以下方程估算：

$$k_{LS} d_p D^{-1} = 2 + 0.31 D^{5/3}\left(\frac{\rho_s - \rho_l}{\mu_1}\right)^{1/3} \tag{3-11}$$

至此，考虑内扩散和外扩散对总体反应速率影响的宏观动力学模型已经建立完成，用数值方法联立求解(3-3)～(3-11)即可以得到反应速率的数值解。

3.6.3 中试反应器模型的建立

由于反应器直径与成型催化剂颗粒当量直径之比大于 10，反应器中催化剂



万方数据

床层装填高度与成型催化剂颗粒当量直径之比大于 100，该中试反应器可以采用一维非均相固定床反应器模型[11]。对于该固定床反应器，首先需要计算装填的空隙度：

$$\varepsilon = 0.38 + 0.073\left[1 + \frac{\left(\frac{d_t}{d_p} - 2\right)^2}{\left(\frac{d_t}{d_p}\right)^2}\right] \tag{3-12}$$

在计算出固定床反应器的空隙度后，用以下方程计算床层的压降：

$$\frac{\Delta p}{L} = \frac{150(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3}\frac{\mu_l u_l}{d_S^2} + \frac{1.75\rho_l u_l^2}{d_S}\frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \tag{3-13}$$

考虑一维非均相固定床反应器的微分模型：

$$-u\frac{dC_A}{dL} = k_{LSA}S_e\left(C_A - C_{AS}\right) \tag{3-14}$$

将(3-13)进行简化：

$$\frac{dx}{dL} = \frac{\eta_l r_e \rho_b}{u_l C_{A0}} \tag{3-15}$$

方程(3-14)的边界条件为 $L=0, x=0$，即反应器入口处转化率为 0。应用 3.6.2 节的宏观动力学模型求解(3-14)的常微分方程数值解，可以获得包含各个反应参数对整体反应效果影响的中试反应器数学模型。

## 3.7 中试固定床反应系统建模结果

### 3.7.1 外扩散与内扩散对宏观动力学的影响

在温度为 338 K 的条件下，由方程(3-9)和(3-11)计算得到的各组分扩散系数和传质系数列于表 3-7。

表 3-7 各组分扩散系数和液-固传质系数

Table 3-7 Diffusion coefficients and mass transfer coefficients

| components | oil | methanol | biodiesel | glycerol |
|---|---|---|---|---|
| $D\ \left(m^2\cdot s^{-1}\right)$ | $2.26\times10^{-10}$ | $3.00\times10^{-10}$ | $2.12\times10^{-10}$ | $3.33\times10^{-10}$ |
| $k_{LS}\ \left(m\cdot s^{-1}\right)$ | $3.77\times10^{-7}$ | $5.00\times10^{-7}$ | $3.53\times10^{-7}$ | $5.54\times10^{-7}$ |

由表3-7可以看出，植物油的扩散系数 $D$ 和液-固传质系数 $k_{LS}$ 均小于甲醇对应值，



万方数据

这意味着植物油从流体主体至催化剂外表面之间的阻力可能成为该传质-反应耦合过程的主要控制步骤。

由上述数学模型以及方程(3-4)计算的外扩散有效因子、(3-6)～(3-9)计算的内扩散有效因子分别为$\eta_e$=0.94～0.99 和$\eta_i$=0.04～0.08。由于反应器内采用了异丙醚作为共溶剂并在高压(1.0 MPag)下操作，298 K～348 K 的温度之间，反应器内始终可以保持液-固两相操作，而不是气-液-液-固四相操作，或者液-液-固三相操作。这样的传质强化作用大大的促进了反应速率的增加，而这也可能是外扩散有效因子较高的原因[12]。因此外扩散作用对总体反应速率的影响很小，可以忽略不计。

从表 3-6 中可以看出，该体系采用的高机械强度的成型催化剂具有较低的比表面积以及相应低孔隙率(θ=0.0713)，这必然导致了较低的孔容积和较低的有效扩散系数，从而阻碍的反应物自催化剂外表面至催化剂内表面的扩散。正如数学模型的计算结果显示，较低的内扩散有效因子意味着总体的反应速率是受孔间内扩散作用限制的，也正是这个原因，实际的实验中才需要较低的 LHSV 、较长的接触时间才能够获得令人满意的酯交换反应转化率。这一点也在图 3-9 中得到表述。

3.7.2 LHSV 对宏观动力学的影响

在反应器模型中由方程(3-11)计算得到的固定床空隙率为 0.5192，藉此由方程(3-12)计算得到的床层压降为 152.44 Pa，与床层的操作压力 10 MPag 相比可谓微不足道，可以忽略不计[13,14]。这也说明 3.6.1 节中模型假设③的合理。

LHSV 对宏观动力学的影响见图 3-13。



万方数据

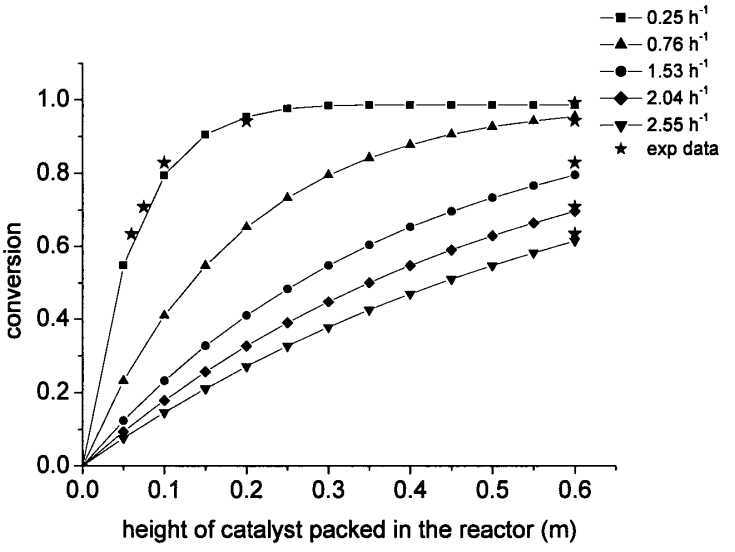



图 3-13 LHSV 对宏观动力学的影响

Figure 3-13 LHSV effects on macro-kinetics

从图 3-13 可以看出，由宏观动力学模型计算得到的反应转化率与实验测定的转化率在 LHSV 介于 0.25～2.55 $h^{-1}$ 的范围内时，可以较好的吻合；同时也表明：如需要得到高于 90%的酯交换反应转化率，LHSV 需要低于 0.25～0.76 $h^{-1}$，即流体与催化剂的接触时间为 1.3～4.0 h。这是由于较小的内扩散因子导致了较低的反应速率，只有较长的接触时间才可以充分保证反应物在催化剂孔内的扩散。另外，LHSV 的实验与模拟还表明另一个该体系中的重要问题。由于反应器的长度固定，且只有出口处设有取样口，无法准确获得酯交换反应沿着床层高度的分布的实验数据，但该数据可以通过控制流体流速和催化剂装填量的比值（即 LHSV）来获得。但图 3-13 中的实验数据是在确定的催化剂装填量、变化的流体流速值的情况下测得的。从图 3-13 中左侧的曲线可以看出，如果将在出口处测得的转化率数据转化为同一曲线上，仍可较好的吻合，这说明只要 LHSV 一致，即接触时间一致，酯交换反应的转化率总是一致的，并进一步说明：方程(3-16)所示的微分反应器模型和数值积分方法对该中试反应体系是行之有效的，通过控制 LHSV 并在反应器出口处测定反应转化率的方法也是合理的。

### 3.7.3 甲醇和植物油摩尔比对宏观动力学的影响

甲醇和植物油摩尔比对宏观动力学的影响见图 3-14。



万方数据

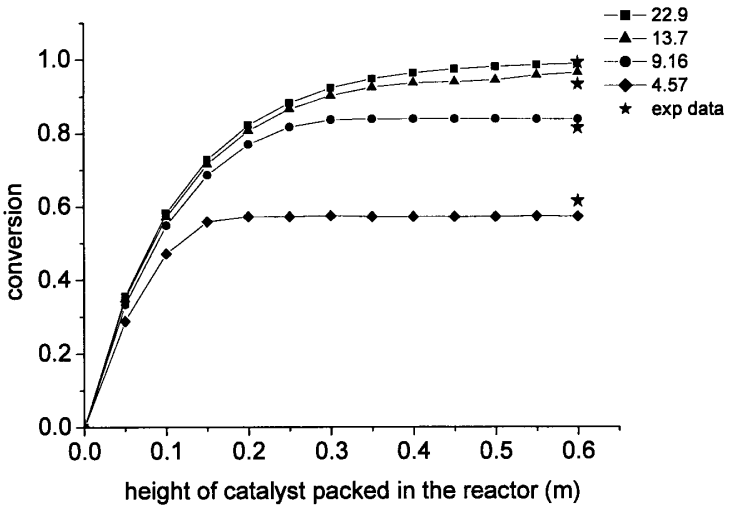



图 3-14 甲醇和植物油摩尔比对宏观动力学的影响

Figure 3-14 Molar ratio of methanol and oil effects on macro-kinetics

图 3-14 表明，当甲醇和植物油的摩尔比高于 13.7 时，酯交换反应的转化率接近 100%。这意味着高于 13.7 的甲醇和植物油的摩尔比是不必要的。但当甲醇和植物油的摩尔比低于 9.16 时，酯交换的转化率只能达到 80%左右；低于 4.57 时，酯交换的转化率只能达到 60%左右。这是由于酯交换反应是一个平衡常数较小的化学反应，甲醇和植物油的化学计量数为 3:1，为了促进平衡沿着正方向移动，常采用较高的醇和植物油的摩尔比。

3.7.4 温度对宏观动力学的影响

温度对宏观动力学的影响见图 3-15。



万方数据

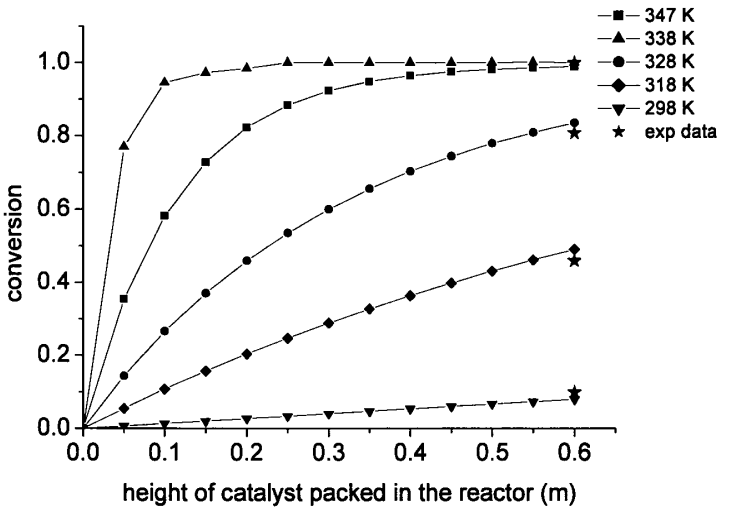



图 3-15 温度对宏观动力学的影响

Figure 3-15 Tempersture effects on macro-kinetics

由图 3-15 可以看出，温度对于该反应的宏观动力学的影响是十分显著的。当温度高于 338 K 时，酯交换反应的转化率沿着催化剂床层迅速增至 95%，但当温度低于 328 K 时，酯交换的转化率却难以令人满意。温度的变化会改变整体体系的各种纯组分或混合物的密度、粘度、扩散系数、有效扩散系数和传质系数，还会改变酯交换反应的速率常数、热力学平衡常数和各个物质在催化剂表面的吸附常数和脱附常数。上述与温度相关的所有因素均已经计入 3.6 节所建立的反应器宏观模型中，结果表明，综合以上因素的情况下，温度是对反应转化率最为敏感的参数。 需要指出的是，温度作为最敏感的影响因素这一事实，不仅发生在本章所开发的宏观动力学模型中，也发生于第二章所开发的本征动力学模型中，两者的区别是，后者仅考虑了表面反应和吸附、脱附等单纯因素的影响，而前者则综合考虑了有可能影响总体反应速率的各种传质、反应因素。

## 3.8 本章小结

反应器的设计会不断遇到完善程度的问题，这个问题不能作一般化的解答。用实验室获得的动力学数据对工业规模反应器进行数学模拟，所得的结果将具有指导生物柴油工业生产过程放大设计的意义。本章在第二章所开发的本征动力学模型的基础上[3]，开发具有良好机械强度的成型催化剂，设计中试固定床反应器及其自动化装置，在该装置中评价成型催化剂的各项性能，最后对该中试固定床



万方数据

反应器进行考虑本征动力学与传质因素的宏观数学建模。结论表明，本章所用之成型催化剂对于植物油酯交换制备生物柴油具有较长的寿命与催化活性；所开发的宏观动力学、反应器模型可以较好地描绘反应器内部的传质与反应偶联现象，模型计算数据与实验所得数据吻合良好；所搭建的中试生物柴油装置对进一步放大该工艺技术具有一定的指导意义。

## 符号含义

$d_t$：固定床反应器内直径，m；

$L$：催化剂床层高度，m；

ε：固定床空隙度，无量纲；

$d_p$：催化剂当量直径，m；

a：催化剂总的比表面积，$m^2 \cdot m^{-3}$；

$S_e$：催化剂的外比表面积，$m^2 \cdot m^{-3}$；

$D_{AB}$：组分A、B间的扩散系数，$m^2 \cdot s^{-1}$；

$D_{eff}$：有效扩散系数，$m^2 \cdot s^{-1}$；

$k_{LS}$：液固传质系数，$m^2 \cdot s^{-1}$；

$\mu_l$：液体粘度，$Pa \cdot s$；

$\Delta p$：床层压降，$Pa$；

$V_g$：催化剂比体积，$m^3 \cdot kg^{-3}$

θ：催化剂孔隙度，无量纲；

δ：催化剂曲折因子，无量纲；

$\rho_b$：固定床堆积密度，$kg \cdot m^{-3}$；

$\rho_p$：催化剂颗粒密度，$kg \cdot m^{-3}$；

$\rho_t$：催化剂骨架密度，$kg \cdot m^{-3}$；

$\xi_B$：关联因子，无量纲；

$r$：反应速率，$kmol \cdot kg^{-1} \cdot h^{-1}$；

$\eta_e$：外扩散有效因子，无量纲；



万方数据

$\eta_i$：内扩散有效因子，无量纲；

$\Phi$：齐勒模数(Thiele modulus)，无量纲；

$k^+_i$：反应步骤i的正反应速率，kmol• $kg^{-1}$•$h^{-1}$；

$k^-_i$：反应步骤i的逆反应速率，kmol• $kg^{-1}$•$h^{-1}$；

$C_i$：组分i的浓度，kmol•$m^{-3}$；

$K_i$：反应步骤i的化学平衡常数，无量纲；

## 参考文献

[1] 朱炳辰. 化学反应工程 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2005.
[2] 朱开宏, 袁渭康. 化学反应工程分析 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2002.
[3] Xiao Y, Gao LJ, Xiao GM, Lv JH. Kinetics of the Transesterification Reaction Catalyzed by Solid Base in a Fixed-Bed Reactor [J]. Energ Fuel. Nov 2010;24:5829-5833.
[4] Andreatta AE, Casas LM, Hegel P, Bottini SB, Brignole EA. Phase equilibria in ternary mixtures of methyl oleate, glycerol, and methanol [J]. Ind Eng Chem Res. Aug 6 2008;47(15):5157-5164.
[5] Gao LJ, Teng GY, Lv JH, Xiao GM. Biodiesel Synthesis Catalyzed by the KF/Ca-Mg-Al Hydrotalcite Base Catalyst [J]. Energ Fuel. Jan 2010;24:646-651.
[6] 朱洪法. 催化剂载体制备及应用技术 [M]: 石油工业出版社, 2001.
[7] 朱洪法. 催化剂成型 [M]: 石油工业出版社,1988.
[8] Froment GF, Rijksuniversiteit Gent B. Chemical Reactor Analysis and Design [M]1979.
[9] Perego C, Peratello S. Experimental methods in catalytic kinetics [J]. Catal Today. Sep 14 1999;52(2-3):133-145.
[10] Chiang AS, Dixon AG, Ma YH. The Determination of Zeolite Crystal Diffusivity by Gas-Chromatography .2. Experimental [J]. Chem Eng Sci. 1984;39(10):1461-1468.
[11] N SG. Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis [M]. Cambridge: M IT Press, 1970.
[12] Romero R, Pena R, Martinez SL, Ramos MJ, Martinez A, Natividad R. Transesterification of Castor Oil: Effect of Catalyst and Co-Solvent [J]. Ind Eng Chem Res. Feb 4 2009;48(3):1186-1189.
[13] Vu KB, Phan TDN, 김선옥 • 신은우†. Biodiesel Production with Zinc Aluminate Catalysts in a High-Pressure-Fixed-Bed-Reactor [J]. Korean Chem. Eng. Res. 2008;46(1):189-193.



万方数据

[14] Skala D, Glisic S, Lukic I. Biodiesel synthesis at high pressure and temperature: Analysis of energy consumption on industrial scale [J]. Bioresource Technol. Dec 2009;100(24):6347-6354.



万方数据

# 第四章 生物柴油副产物粗甘油的精制：实验和模拟研究

## 4.1 引言

尽管生产生物柴油的方法有很多，但每种方法均会副产含有一定杂质的粗甘油[1]。一般来说，生产粗甘油的产量大约相当于生物柴油产量的 10%[2,3]。近年来生物柴油产业的发展更导致了粗甘油的产能过剩。在众多的粗甘油利用方法中，将甘油利用催化的方法转化为高附加值的化学产品一直是研究与开发的热点[4,5]，但粗甘油中所含的各种杂质会导致催化剂的失活从而大大降低了粗甘油的利用价值[6]。因此，在催化利用粗甘油前，需要对其进行必要的精制[7]。生物柴油的生产方法多种多样，所产生的粗甘油自然也不尽相同，这使得各种粗甘油的提纯方法也大相径庭。为此，本章以来自生物柴油工厂的两种粗甘油为研究对象，从实验探索出发，以过程建模为研究手段，试图开发适用于各种生物柴油副产粗甘油精制的通用分离方法，并对该多级分离过程进行数学建模。

## 4.2 实验材料和仪器设备

### 4.2.1 实验所需材料

本章实验所需的材料及其规格和生产厂家见表 4-1。



万方数据

表 4-1 实验所需试剂

Table 4-1 Reagents in the experiments

| 试　剂 | 规　格 | 生产厂家 |
|---|---|---|
| 粗甘油样品 CG4 | 工业级 | Community Fuels |
| 粗甘油样品 CG5 | 工业级 | Indiana Biodiesel |
| 盐酸(37 wt%) | ACS 级 | Mallinckrodt Chemicals |
| 氢氧化钠 | ACS 级 | Mallinckrodt Chemicals |
| 石油醚(35-65℃) | 工业级 | Mallinckrodt Chemicals |
| 无水乙醇 | ACS 级 | Municipal Supplies |
| 吡啶 | 试剂级 | Sigma-Aldrich |
| 正庚烷 | 试剂级 | Sigma-Aldrich |
| N-甲基-N-(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺 (MSTFA) | 试剂级 | Sigma-Aldrich |
| 甘油标样 | 试剂级 | Sigma-Aldrich |
| 油酸单酯标样 | 试剂级 | Sigma-Aldrich |
| 油酸二酯标样 | 试剂级 | Sigma-Aldrich |
| 油酸三酯标样 | 试剂级 | Sigma-Aldrich |
| 丁三醇内标样 | 试剂级 | Sigma-Aldrich |
| 甘油三癸酸酯内标样 | 试剂级 | Sigma-Aldrich |
| 高纯氦气 | 99.999% | Indiana Oxygen |
| 高纯氢气 | 99.999% | Indiana Oxygen |
| 空气 | 99.999% | Indiana Oxygen |

4.2.2 实验所需仪器

本实验所需的仪器及其生产厂家和数量见表 4-2。

表 4-2 实验所需仪器

Table 4-2 Equipments in the experiments

| 仪器 | 生产厂家 | 数量 |
|---|---|---|
| 气相色谱 GC5890 | Agilent | 1 台 |
| 旋转蒸发仪 | BUCHI | 1 台 |



万方数据

## 4.3 粗甘油精制实验方法

4.3.1 粗甘油的预处理

由于来自各个生物柴油工厂的粗甘油品质不同、组成各异，某些粗甘油甚至可能含有固体杂质，需要在开展各种精制步骤之前对粗甘油进行预处理。预处理依次采用以下两个步骤：

①将原料用孔径为0.45 μm的过滤板进行真空过滤（本章以下均简称为“过滤”），除去固体杂质；

②将上述过滤后的原料在 323 K～363 K 下真空蒸发 2 h，除去轻组分。

4.3.2 样品组成分析

本章中，各个样品（包括粗甘油原料，粗甘油中间采样和精制甘油产品）的组成分析均采用以下方法。

甘油、脂肪酸甲酯、单甘油酯、二甘油酯和三甘油脂的含量测定均采用气相色谱 GC5890 分析。该色谱配备 FID 检测器、生物柴油专用金属色谱柱(Select Biodiesel for glycerides ultiMetal Column (15 m, 0.32 mm, 0.10 μm) )和长度为 1 m 的保留柱（retention gap）。气相色谱采用高纯氦气作为载气，载气流速3.0 mL/min，分流比为 100:1，每个样品均加入 100 μL 的 N-甲基-N-(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺 (MSTFA)作为衍生化试剂。柱箱采用如下的程序控温：起始温度 50 ℃，保持 1 min; 以 15 ℃/min 的速度升至 180℃，保持 0 min；以 7 ℃/min 的速度升至 230℃，保持 0 min；以 30 ℃/min 的速度升至 380℃，保持 10 min。其他关于气相色谱的分析甘油系统的信息可以在美国材料和试验协会标准 ASTM D 6584-10 中找到。

皂和游离脂肪酸的含量测定采用酸碱滴定法，其依据标准为 AOCS Recommended Practice Cc 17-95, ASTM D4662-08 and AOCS Official Method Ca 5a-40。

4.3.3 粗甘油精制工艺条件考察

①皂化：将经过预处理的粗甘油原料用 1 mol/L NaOH 溶液进行皂化处理，调整该皂化液的 pH 范围在 8～14 之间，分析不同 pH 下皂化液的组成；

②酸化：将皂化液加入 1 mol/L 盐酸溶液，调整该酸化液的 pH 范围在 1～6 之间，用气相色谱分析不同 pH 下酸化液的组成；

③分相：将②得到的酸化液在 363 K 下真空蒸发 2 h，剩余液冷却至室温后置于分液漏斗中，在室温下放置过夜，待分层彻底后用气相色谱分别用析上、下两层的组成；



万方数据

④石油醚萃取：将③得到的下层液用一定量的石油醚萃取，而后将溶液置于分液漏斗中，在室温下放置过夜，待分层彻底后：用气相色谱分别分析下层的组成，上层液在 323 K～333 K 下真空蒸发 2 h 回收石油醚；

⑤乙醇萃取：将石油醚萃取液下层液用少量 1 mol/L NaOH 中和、过滤，并在 363 K 下真空蒸发后，冷却至室温，用一定量的无水乙醇萃取，最后经过过滤、313 K～363 K 下真空蒸发后得到最终精制甘油，用气相色谱分析精制甘油的组成。

4.3.4 通用粗甘油精制流程开发

在 4.3.3 的工艺参数考察的基础上，开发一种通用粗甘油精制流程，使之可以适用于各种来源的粗甘油精制，该通用精制流程图见图 4-1。

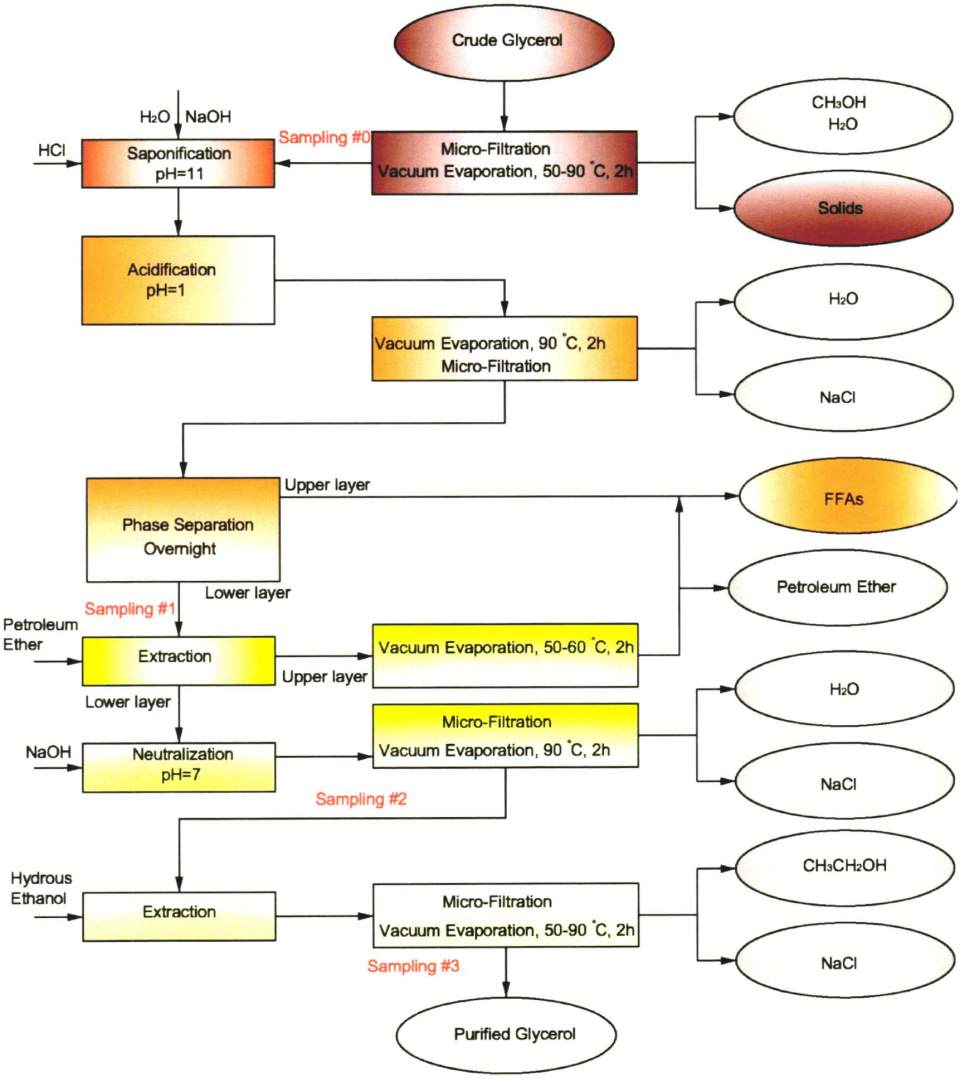



图 4-1 通用粗甘油精制流程图[8]

Figure 4-1 The universal procedure of crude glycerol purification



万方数据

按照图 4-1 所述的工艺步骤，分别用实验的方法精制来自美国加利福尼亚州 Community Fuels 公司的粗甘油样品 CG4 和来自美国印第安纳州 Indiana Biodiesel 公司的粗甘油样品 CG5；同时用模拟的方法精制上述 CG4 和 CG5 两个样品；为了进一步验证流程的通用性，用模拟的方法精制另外三个来自参考文献的粗甘油 CG1、CG2 和 CG3 样品。精制过程中按照图 4-1 中所示的四个取样点，分别在预处理后、分相后、中和（含过滤和真空蒸发）后和最终产品等四个位置取样进入气相色谱分析，依次标记为 Sample #1，Sample #2，Sample #3 和 Sample #4。

## 4.4 粗甘油精制实验结果与讨论

### 4.4.1 粗甘油组成分析

为了系统地研究粗甘油的精制过程，首先需要对粗甘油的组成有比较深入的了解。表 4-3 列出了三种典型的粗甘油组成。

表 4-3 三种典型的粗甘油组成 (wt %) [9]

Table 4-3 Three representative compositions of crude glycerol (wt %)

| | CG1 | CG2 | CG3 |
|---|---|---|---|
| Glycerol | 63.0 | 22.9 | 57.1 |
| Methanol | 6.2 | 10.9 | 11.3 |
| Water | 28.7 | 18.2 | 1.0 |
| Soap | BDL[a] | 26.2 | 31.4 |
| FAMEs | BDL | 21.3 | 0.5 |
| Glycerides | BDL | 1.2 | 0.4 |
| FFAs | BDL | 1.0 | BDL |
| Ash | 2.7 | 3.0 | 5.7 |
| Total[b] | 99.4 | 102.9 | 103.6 |

*a: 检测范围以下，下同*

*b: 无机盐在皂和灰分中重复计入*

从表 4-3 可以看出，尽管三种甘油样品的组成殊异，但其所含的杂质种类却是相同的：除了甘油以外，均含有甲醇、水、皂、脂肪酸甲酯、甘油酯、游离脂肪酸和灰分。在粗甘油各种成分分析中，甘油的含量变化很大，从 22.9%到 63.0%不等；甲醇的含量一般较低，均低于 10%；水含量的差异也比较大，在 CG3 中仅为 1%，而在 CG1 中却为 28.7%；皂在 CG1 中几乎不存在，而在 CG3 中则高达 31.4%；甘油酯的含量一般较低，低于 2%；脂肪酸的含量也低于 2%，而灰分的含量一般在 2%～5%。

由于甲醇和水等轻组分是比较容易去除的，故在后续的样品组成分析中没有考虑轻组分的含量。用 4.3.2 所述的分析方法实验分析 CG4 和 CG5 粗甘油样品，



万方数据

并与来自参考文献的三个样品 CG1、CG2 和 CG3 进行比较。五种粗甘油原料的成分组成见表 4-4。

表 4-4 归一化的粗甘油样品组成 (wt %)

Table 4-4 Normalized compositions of crude glycerol (wt %)

| | CG1 | CG2 | CG3 | CG4 | CG5 |
|---|---|---|---|---|---|
| Glycerol | 100.0 | 31.5 | 63.9 | 74.5 | 53.2 |
| Soap | 0.0 | 36.1 | 35.1 | 19.8 | 32.4 |
| FAMEs | 0.0 | 29.3 | 0.6 | 4.6 | 4.9 |
| Glycerides | 0.0 | 1.7 | 0.4 | 0.5 | 4.3 |
| FFAs | 0.0 | 1.4 | 0.0 | 0.0 | 3.6 |
| Total[c] | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 99.4 | 98.4 |

*c: CG1～CG3 的组成在排除轻组分后规整为 100%；CG4～CG5 的组成不包含盐分和灰分。*

从表 4-4 可以看出，除去灰分和轻组分之后，CG1 得到了纯净的甘油。然而，在 CG2～CG5 等四个粗甘油样品中，粗甘油中的各种组分含量仍旧差异很大。其中，脂肪酸甲酯的含量在 CG3～CG5 三个样品中含量低于 5%，但在 CG2 中却高达 29.3%，而脂肪酸甲酯作为一种植物油和甘油的共溶剂，将会很大程度改变图 3-1 中的相分离步骤结果；游离脂肪酸和甘油酯的含量均在 5%以下，可能是由于游离脂肪酸与甘油酯均为非极性物质和甘油为极性物质。

4.4.2 工艺条件对粗甘油精制结果的影响

在粗甘油的样品中，除去水、甲醇等轻组分与灰分等固体组分后，杂质还有以下四种：皂、脂肪酸甲酯、游离脂肪酸和甘油酯（包括单甘油酯、二甘油脂和三甘油脂），下面讨论如何分别转化或移除上述四种杂质。

①pH 对皂化的影响

皂即脂肪酸盐。该皂化步骤的实质是将脂肪酸甲酯、游离脂肪酸和甘油酯在 NaOH 的作用下进行皂化，转化为脂肪酸盐和其他物质：其中脂肪酸甲酯转化为脂肪酸盐和甲醇，游离脂肪酸转化为脂肪酸盐和水，甘油酯转化为脂肪酸盐和甘油。不同 pH 对皂化程度影响是不同的，pH 在 8～14 时对皂化转化率的影响见图 4-2。



万方数据

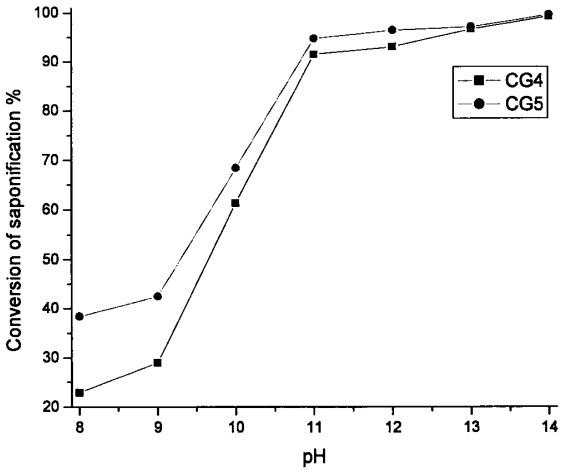



图 4-2 pH 对皂化转化率的影响

Figure 4-2 pH effects on saponification

由图 4-2 可以看出，随着 pH 的升高、碱性的增强，皂化的转化率逐渐升高，当 pH<11 时，pH 对皂化转化率影响很大；当 pH=11 时，皂化转化率已经接近 95%，当 pH>11 时，皂化转化率仅缓慢增加。这意味着，为了保证皂化进行完全，足够高的碱性是必要的，但一般来说 pH=11 已经可以满足皂化要求[10]。

②pH 对酸化的影响

在进行皂化过程中，皂化液中的主要成分为皂和甘油，进行酸化的目的是将皂转化为游离脂肪酸。pH 在 1～6 时对酸化转化率的影响见图 4-3。



万方数据

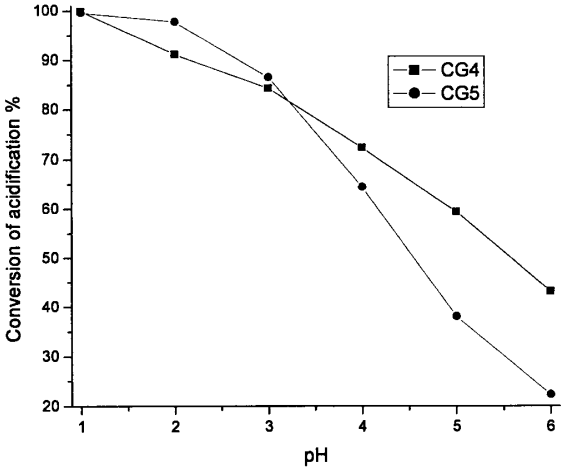



图 4-3 pH 对酸化转化率的影响

Figure 4-3 pH effects on acidification

由图 4-3 可以看出，随着 pH 的降低、酸性的增强，皂化转化率近乎线性增加。当 pH<2 时，pH 对酸化转化率影响很大；当 pH=2 时，CG4 酸化转化率为 90%左右，CG5 的酸化转化率大于 95%；当 pH=1 时，CG4 和 CG5 的酸化转化率均大于 99%。故最终取酸化 pH=1[11]。

③石油醚用量影响

酸化、分层处理后的下层液中主要含有两种杂质，即无机盐和游离脂肪酸，其中无机盐来自中和成盐或者原粗甘油自带，游离脂肪酸源于上层分层液的残留。这一步骤采用石油醚萃取除去游离脂肪酸。由于石油醚与脂肪酸均为非极性物质，而甘油和无机盐为极性物质，根据相似相容原理，石油醚可以从甘油中萃取出游离脂肪酸。不同石油醚用量对萃余液的影响见图 4-4。



万方数据

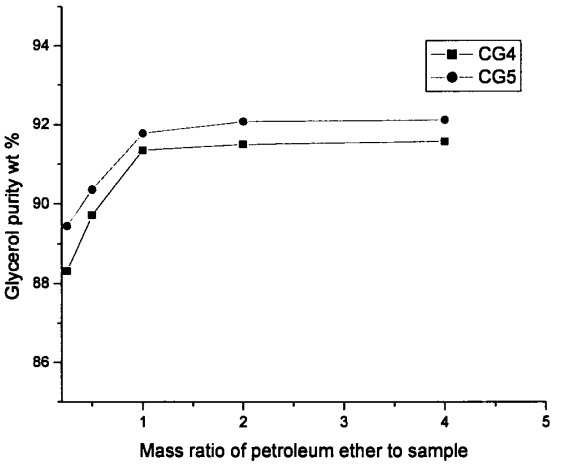



图 4-4 石油醚用量对粗甘油纯度的影响

Figure 4-4 Petroleum ether amount on glycerol purity

由图 4-4 可以看出，石油醚用量对该步骤中粗甘油的纯度影响很小，当使用等质量的石油醚萃取粗甘油时，已经可以达到较好的效果[12]，为了保证去除残存的游离脂肪酸，后续实验中采用的石油醚用量为粗甘油质量的两倍。

④乙醇用量影响

经过石油醚萃取、中和、过滤以及真空蒸发后的溶液呈无色透明，甘油含量可以大于 90%，其中含有一定量的无机盐。由于无机盐在两种溶剂混合物中的溶解度常常小于其在任意一种溶液中的溶解度，这里采用加入无水乙醇的方式使无机盐析出，这也相当于用无水乙醇从无机盐和甘油的混合物中萃取出甘油。而后萃取液经过过滤、真空蒸发得到最终的精制甘油产品。无水乙醇用量对精制甘油产品的影响见图 4-5。



万方数据

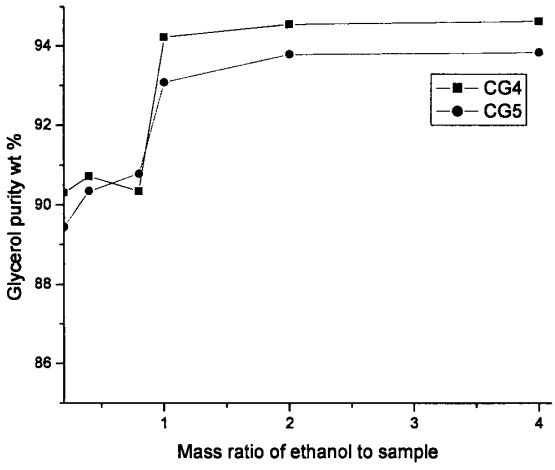



图 4-5 乙醇用量对粗甘油纯度的影响

Figure 4-5 Enthanol amount on glycerol purity

由图 4-5 可以看出，只有当乙醇与甘油样品的质量比达到或高于 1:1 时，精制甘油的纯度才基本恒定；而乙醇与甘油样品的质量比低于 1:1 时，精制甘油的纯度则有所降低，这可能是由乙醇的用量过少、无机盐溶解度虽然降低，但尚未低于此温度下的溶解量所致。该步骤内容将在 4.5 节的建模部分作更详细的讨论。

4.4.3 通用粗甘油精制流程结果

将图 4-1 中所示的通用粗甘油精制流程用于粗甘油样品 CG4 和 CG5，得到精制的甘油样品 PG4 和 PG5，该两种精制甘油的组成分析见表 4-5。

表 4-5 精制甘油 PG4 和 PG5 的化学组成(wt %)

Table 4-5 Compositions of purified glycerol PG4 and PG5

| | PG4 | PG5 |
|---|---|---|
| Glycerol | 95.6 | 94.4 |
| Soap | BDL | BDL |
| FAMEs | 0.3 | 1.8 |
| Glycerides | 0.1 | 0.1 |
| FFAs | 0.1 | 0.2 |
| Total[d] | 96.1 | 96.5 |

*d: 盐分和灰分组成没有计入*



万方数据

从表 4-5 可以看出，经过图 4-1 中所示的通用粗甘油精制流程的提纯，原粗甘油样品的纯度均提高至 94%左右，而脂肪酸甲酯、游离脂肪酸和甘油酯的含量均较低，这意味着其余 6%的杂质主要为盐类等物质。

## 4.5 粗甘油精制过程建模

长久以来，除了实验的方法之外，过程建模一直是研究反应和/或分离体系的强有力工具，它可以提供设备设计、流程核算和过程放大的诸多信息，例如物料平衡、热量平衡、设备尺寸和经济分析等。Aspen Plus 是广泛使用的流程模拟软件，其数据库拥有 6000 种纯组分和 40000 多组二元交互参数的物性数据，对于数据库内尚未包含的组分或者交互参数可以采用估算或回归等方式获得。Aspen plus 还拥有包括立方形状态方程（如 RK，SRK，PB，Ideal 等）、活度系数模型（Wilson, NRTL, UNIQUAC 等）和专用模型（CHAO-SEA, AMINES 等）等众多类型的热力学模型可供选用。Aspen Plus 多种多样的单元操作模型涵盖了混合、分流、分离、换热、塔器、反应和变压等几乎所有的化工过程。另外，Aspen plus 还有几种过程分析工具，如优化工具、灵敏度分析工具和设计规定工具等，可以方便的对多种特定工况进行优化、分析和设计。Aspen plus 所采用的序贯算法较之另一广泛使用的流程模拟算法——联立方程算法，拥有更高的计算效率，而对于序贯算法不十分适用的多股流股循环流程，Aspen plus 又采用了撕裂流处理。总之，Aspen plus 作为化工过程模拟的领先者，近 30 年来一直在该领域内一枝独秀并不断更新，已经广泛应用于全球化工行业的科研和生产，应用案例数以百万计。本节拟应用 Aspen plus 流程模拟软件对粗甘油的精制流程进行模拟，该过程模拟有两个目的：一是验证实验结果与模型数据是否吻合，为工业放大奠定模型基础；二是验证该粗甘油精制模型的通用性。

粗甘油精制流程中脂肪酸甲酯、甘油酯和游离脂肪酸均为复杂的混合物，在模拟过程中需要采用某些纯组分进行替代。在 Aspen plus 数据库中存在油酸甲酯、($C_{19}H_{36}O_2$), 油酸($C_{18}H_{34}O_2$)、油酸单甘油脂($C_{21}H_{40}O_4$)、油酸二甘油脂($C_{39}H_{72}O_5$)和油酸三甘油脂($C_{57}H_{104}O_6$)，在本模拟中依次用上述几种物质代替真实体系中的脂肪酸甲酯、游离脂肪酸、甘油单酯、甘油二酯和甘油三酯[13,14]。其他的组分，如甘油、水、氯化钠和乙醇等，均为 Aspen plus 常见纯物质。由于电解质的存在，选用 ELECNRTL 活度系数模型作为热力学模型。在 Aspen plus 中应用以上模型参数，可以模拟该粗甘油精制流程中除了相分离和盐类析出之外的所有操作，而为了描述相分离和盐类析出，需要在 Aspen plus 修正、添加另外两个子模型。

### 4.5.1 相平衡子模型

粗甘油精制体系中的各种物质，按照物质的极性可以分为非极性物质和极性



万方数据

物质两类：前者包括甘油酯、游离脂肪酸和脂肪酸甲酯，后者包括甘油、乙醇、水和氯化钠等[15]。一般来说，极性物质与非极性物质是不互溶的，这正是图 4-1 中相分离的原理，即酸化后的溶液中游离脂肪酸和甘油分层。该分层现象是经过实验验证的、客观存在的。遗憾的是，Aspen plus 中由于缺少上述几种物质的二元交互参数而无法描述该分层现象。因此，为了准确描述粗甘油精制体系中脂肪酸和甘油的分层现象，需要对该体系的二元交互参数进行回归。

活度系数模型经常是描述液体之间强非理想作用的必选。相对于理想体系（比如烃类）而言，非理想体系由于电负性强的基团（如 O、F 原子）存在，其液体性质常常不能够采用理想方法来描述，究其深层原因，是由于人类对于氢键或类氢键等介于化学键和范德华力的作用理解不足，这一点无论在量子化学上或者工业化学中均很难解决。从本质上来说，活度系数模型仍然是一种拟合性模型，即根据实验获得的相平衡数据，在某种活性系数方程的形式下对模型参数进行回归（即拟合）。常用的活度系数模型有 Wilson、UNIQUAC、UNIFAC 和 NRTL 等，其中 Wilson 适用于描述单液相的气液体系，而不能用于双液相体系，UNIQUAC、UNIFAC 等两种基团贡献法模型在模拟的初始阶段可以提供很好的初值猜想，而 NRTL 非理想随机两相流模型可以适用于双液相模型，又由于该体系涉及电解质物质，故选用引入了电解平衡的 NRTL 模型，即 ELECNRTL 模型。

甘油酯-游离脂肪酸、脂肪酸甲酯-甘油和甘油-游离脂肪酸等三对二元体系的交互参数采用文献中的相平衡数据进行回归[15,16]。回归结果见表 4-6，根据回归结果绘制的脂肪酸甲酯-游离脂肪酸-甘油三元相图见图 4-6。

表 4-6. NRTL 粗甘油体系中二元交互参数回归结果

Table 4-6 Regressed results of binary interaction coefficients in crude glycerol system

| Component i | Glycerides | FAMEs | Glycerol |
|---|---|---|---|
| Component j | FFAs | Glycerol | FFAs |
| $b_{ij}$ (/K) | 2176 | 1694 | 1231 |
| $b_{ji}$ (/K) | 1946 | 2432 | 1789 |
| c (-) | 0.3 | 0.3 | 0.2 |



万方数据

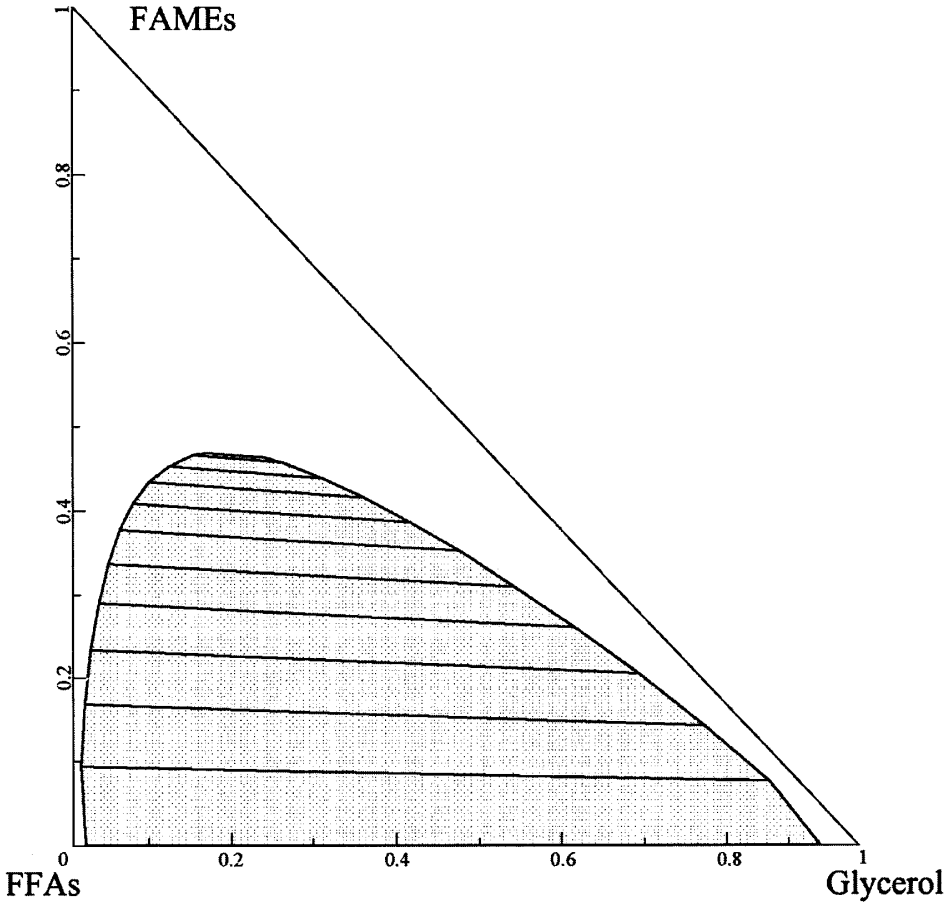



图 4-6 甘油酯-游离脂肪酸-甘油三元相图
Figure 4-6 Ternary phase diagram of triglycerides-FFAs-glycerol

由表 4-6 可以看出参数 c 的取值：对于甘油酯-游离脂肪酸、脂肪酸甲酯-甘油两个二元体系来说，c=0.3，这表明甘油酯-游离脂肪酸、脂肪酸甲酯-甘油两个体系均在一定程度上是互溶的；而对于甘油-游离脂肪体系酸来说，c=0.2，这表明甘油-游离脂肪酸体系是基本不互溶的。与之类似的是，在图 4-6 中，游离脂肪酸和甘油的不互溶区域为甘油含量的 2%～94%左右，随着脂肪酸甲酯含量的增加，上述非互溶范围逐渐减小，当脂肪酸甲酯的含量达到 48%左右时，非互溶区消失，也充分表明了脂肪酸甲酯的共溶剂效应[17]，以及在图 4-1 通用粗甘油精制流程中的相分离操作之前，进行皂化步骤以除去脂肪酸甲酯的必要性。需要注意的是，除了脂肪酸甲酯之外，甲醇、乙醇和其他轻组分也在一定程度上表现出类似脂肪酸甲酯的共溶剂作用，因此在进行精制步骤前，可以采用真空蒸发的手段除去轻组分，以最大程度的使脂肪酸和甘油进行分层，从而提高最终精制甘油的纯度。



万方数据

4.5.2 氯化钠溶解度子模型

在图 4-1 所示的粗甘油精制流程中，相分离之后各步骤的主要意义是除去甘油中含有的盐分，这里采用文献中的盐类热力学性质和溶解度计算模型来预测氯化钠在乙醇和甘油混合物中的溶解度，这里对该模型的唯一修正是用 NRTL 活度系数模型替代了原模型所用的 UNIQUAC 活度系数模型来计算体系中各物质的活度系数。在该修正的模型中，盐类的平衡常数可以通过以下两个方程计算得到：

$$K_{salt} = exp\left(\frac{u^0_{salt(s)} - u^0_{salt(l)}}{RT}\right) = \frac{\gamma_+\gamma_- x^2_{salt}}{4} \tag{4-1}$$

$$K_{salt} = exp\left[\frac{\Delta H_m}{R}\left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta C_{pm}}{R}\left(\frac{T_m}{T} - 1 + \ln\frac{T}{T_m}\right)\right] \tag{4-2}$$

(4−1)中的$\gamma_+$和$\gamma_-$为 $Na^+$和 $Cl^-$在在甘油和乙醇混合物中的活度系数，由 NRTL 活度系数模型计算得出，(4−2)中关于氯化钠的热力学物性参数由 JANAF 数据库得到[18]。于是，联立求解(4−1)和(4−2)两个方程可以解出氯化钠的摩尔分数$x_{salt}$，从而得到氯化钠的溶解度[19]。

一般的，在 298.15 K～323.15 K 的温度范围内，氯化钠的溶解度为每 100 g 水中溶解 35～37 g 氯化钠；每 100 g 甘油中溶解 7～8 g 氯化钠；每 100 g 甲醇中溶解 0.1～0.2 g 氯化钠；每 100 g 乙醇中溶解 0.06～0.07 g 氯化钠[20]。此外，甲醇和乙醇等短链醇与甘油是完全互溶的。因此，可以考虑用短链醇从氯化钠中萃取甘油。另外，实验中发现的一个十分有趣的现象是，氯化钠在乙醇-甘油混合物中的溶解度既低于氯化钠在甘油中的溶解度，也低于氯化钠在乙醇中的溶解度，而不是介于两者之间。这一特性与共沸物的沸点低于形成共沸物的任意组分沸点的特性极为相似。例如，苯的沸点 80℃，乙醇的沸点为 78℃，水的沸点为 100℃，而三者形成的共沸物沸点却为 65℃。与描述共沸物沸点性质类似，活度系数模型不但可以描述气-液相平衡性质，以预测共沸性质；也可以描述液-固相平衡性质，以预测溶解性质。故采用 NRTL 活度系数模型预测氯化钠在乙醇-甘油混合物中的溶解度。根据上述模型计算出的甘油溶解度与文献数据的比较见图 4-7。



万方数据

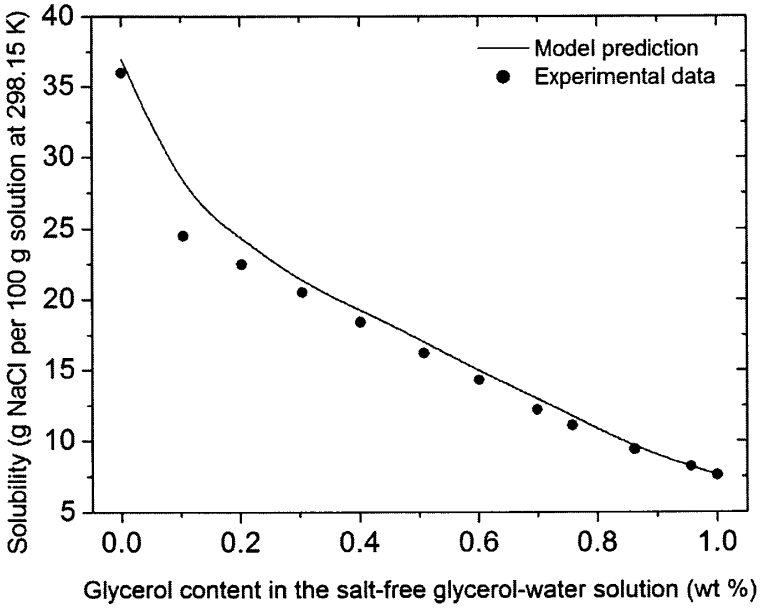



图 4-7 氯化钠溶解度的模型数据与文献数据的比较

Figure 4-7 Comparison of calculated solubility with literature data

从图 4-7 中可以看出，总体来说模型数据与文献数据较吻合，尤其是在甘油含量大于 30%的范围内，这表明氯化钠溶解度子模型可以较准确的描述氯化钠在乙醇-甘油混合物中的溶解度[20]。

4.5.3 粗甘油通用精制流程的 Aspen Plus 模拟

在 Aspen plus 修正、添加 4.5.1 中的相平衡子模型和 4.5.2 氯化钠溶解度子模型后，皂化、酸化和中和反应步骤采用 Rgibbs 模拟，相分离和溶剂萃取步骤采用 Decanter 模拟，真空蒸发步骤采用 Flash2 模拟。基于上述 Aspen plus 模型模拟 CG2～CG5 等四个粗甘油样品的精制，得到相应精制样品 PG2～PG5 的化学组成列于表 4-7 中。

表 4-7 精制样品 PG2～PG5 的化学组成

Table 4-7 Compositions of purified glycerol PG2～PG5

| | PG2-simu | PG3-simu | PG4-simu | PG4-exp | PG5-simu | PG5-exp |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Sample #0 | 31.5% | 63.9% | 74.5% | 74.5% | 53.2% | 53.2% |
| Sample #1 | 89.9% | 88.7% | 90.7% | 89.2% | 90.4% | 88.4% |
| Sample #2 | 91.3% | 92.1% | 92.9% | 92.4% | 91.2% | 90.7% |
| Sample #3 | 93.3% | 93.9% | 94.3% | 95.6% | 93.0% | 94.4% |

从表 4-7 中可以看出，对于实验样品 CG4 和 CG5，模型结果和实验结果都



万方数据

可以获得94%左右甘油纯度，且整个精制流程中模型数据与实验数据吻合较好。对于文献中的样品CG2和CG3，同样得到了94%左右的甘油纯度，这表明图4-1所示的粗甘油精制流程一个成功的通用精制流程，适用于来源不同的粗甘油样品。

## 4.6 本章小结

本章在前两章分别对酯交换制备生物柴油的的小试和中试进行研究与建模的基础上，致力于开发适用于各种生物柴油副产粗甘油精制的通用分离方法，以来自生物柴油工厂的两种粗甘油为研究对象，从实验探索出发，以过程建模为研究手段，在实验精制生物柴油副产甘油的基础上，对该多级分离过程进行数学建模，建模结果可以较好地描述实验现象，所开发的通用粗甘油精制流程具有一定的工业应用价值。

## 符号含义

$K_{salt}$：盐类的平衡常数，无量纲；

$u^0_{salt(S)}$：固相中盐类的标准化学势，J • mol$^{-1}$；

$u^0_{salt(1)}$：液相中盐类的标准化学势，J • mol$^{-1}$；

$R$：气体常数，J • mol$^{-1}$ • K$^{-1}$；

$T$：系统温度，K；

$T_m$：盐类的熔点，K；

$\Delta H_m$：盐类的熔化焓，J • mol$^{-1}$；

$\Delta C_{pm}$：盐类的恒压比热容，J • mol$^{-1}$ • K$^{-1}$；

$x_{salt}$：盐类的摩尔分数，无量纲；

## 参考文献

[1] Di Serio M, Tesser R, Pengmei L, Santacesaria E. Heterogeneous catalysts for biodiesel production [J]. Energ Fuel. Jan-Feb 2008;22(1):207-217.

[2] Ayoub M, Abdullah AZ. Critical review on the current scenario and significance



万方数据

of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry [J]. Renew Sust Energ Rev. Jun 2012;16(5):2671-2686.
[3] Vyas AP, Verma JL, Subrahmanyam N. A review on FAME production processes [J]. Fuel. Jan 2010;89(1):1-9.
[4] Hu WB, Knight D, Lowry B, Varma A. Selective Oxidation of Glycerol to Dihydroxyacetone over Pt-Bi/C Catalyst: Optimization of Catalyst and Reaction Conditions [J]. Ind Eng Chem Res. Nov 3 2010;49(21):10876-10882.
[5] Worz N, Brandner A, Claus P. Platinum-Bismuth-Catalyzed Oxidation of Glycerol: Kinetics and the Origin of Selective Deactivation [J]. J Phys Chem C. Jan 21 2010;114(2):1164-1172.
[6] Yang FX, Hanna MA, Sun RC. Value-added uses for crude glycerol-a byproduct of biodiesel production [J]. Biotechnol Biofuels. Mar 14 2012;5.
[7] Ooi TL, Yong KC, Dzulkefly K, Wan Yunus WMZ, Hazimah AH. Crude glycerine recovery from glycerol residue waste from a palm kernel oil methyl ester plant [J]. JOURNAL OF OIL PALM RESEARCH. 2001;13(2):16-22.
[8] Xiao Y, Xiao GM, Varma A. A Universal Procedure for Crude Glycerol Purification from Different Feedstocks in Biodiesel Production: Experimental and Simulation Study [J]. Ind Eng Chem Res. Oct 2 2013;52(39):14291-14296.
[9] Hu SJ, Luo XL, Wan CX, Li YB. Characterization of Crude Glycerol from Biodiesel Plants [J]. J Agr Food Chem. Jun 13 2012;60(23):5915-5921.
[10] Hajek M, Skopal F. Treatment of glycerol phase formed by biodiesel production [J]. Bioresource Technology. 2010;101:3242-3245.
[11] Kongjao S, Damronglerd S, Hunsom M. Purification of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant [J]. Korean J Chem Eng. May 2010;27(3):944-949.
[12] Manosak R, Limpattayanate S, Hunsom M. Sequential-refining of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant via a combined process of chemical and adsorption [J]. Fuel Process Technol. Jan 2011;92(1):92-99.
[13] Zhang Y, Dube MA, McLean DD, Kates M. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment [J]. Bioresource Technology. Aug 2003;89(1):1-16.
[14] Chang AF, Liu YA. Integrated Process Modeling and Product Design of Biodiesel Manufacturing [J]. Ind Eng Chem Res. Feb 3 2010;49(3):1197-1213.
[15] Marrone L, Pasco L, Moscatelli D, Gelosa S. Liquid-Liquid Phase Equlibrium in Glycerol-Methanol-Fatty Acids Systems [J]. Chemical Engineering Transactions. 2007;11.
[16] Batista E, Monnerat S, Kato K, Stragevitch L, Meirelles AJA. Liquid-liquid equilibrium for systems of canola oil, oleic acid, and short-chain alcohols [J]. J Chem Eng Data. Nov-Dec 1999;44(6):1360-1364.
[17] Carmona M, Valverde JL, Perez A, Warchol J, Rodriguez JF. Purification of glycerol/water solutions from biodiesel synthesis by ion exchange: sodium removal Part I [J]. J Chem Technol Biot. May 2009;84(5):738-744.
[18] Chase MW, Davies CA, Downey JR, Frurip DJ, McDonald RA, Syverud AN. JANAF Thermochemical Tables, Third Edition [J]. J. Phys. Chem. Ref. Data.



万方数据

1985;14(Suppl. 1).
[19] Carr AR, Townsend RE, Badger WL. Vapor pressures of glycerol-water and glycerol-water-sodium chloride systems [J]. Ind Eng Chem. 1925;17:643-646.
[20] Pinho SP, Macedo EA. Solubility of NaCl, NaBr, and KCI in water, methanol, ethanol, and their mixed solvents [J]. J Chem Eng Data. Jan-Feb 2005;50(1):29-32.



万方数据

# 第五章 双金属催化剂催化生物柴油副产甘油选择性氧化制备 1，3-二羟基丙酮的实验和理论研究

## 5.1 引言

由于生物柴油的生产会副产大量甘油，甘油的利用成为直接影响生物柴油产业链经济可行性的关键[1-3]。甘油的高附加值利用途径包括用作动物饲料、化妆品、制药试剂和诸如丙二醇、1, 3-二羟基丙酮和琥珀酸等化学中间体。其中，1, 3-二羟基丙酮是一种重要的化学物质，可应用于皮肤仿晒剂和制药与有机合成领域的化学中间体，具很高的经济价值。当前的 1, 3-二羟基丙酮工业生产方法依旧以发酵法为主[4]，这是由于与一般的非均相催化法相比，发酵法展示出很高的 1, 3-二羟基丙酮收率。铂作为一种高效的过渡金属催化剂，对于甘油的催化氧化的结果通常是端位氧化产物——甘油醛和甘油酸，然而在金属铂中添加一定量的金属铋制成双金属催化剂，却可以以很高的效率选择性催化氧化甘油生成 1, 3-二羟基丙酮[5,6]。可是，至今为止，关于金属铋在甘油选择性氧化中的作用却一直缺乏理论依据，众说纷纭、莫衷一是[7-11]。

反应机理通常是非均相催化的核心内容，对优化活性组分在催化剂载体上的分布、获得微观动力学模型、宏观动力学模型、筛选有效活性组分和设计领域均有重要影响[12,13]。密度泛函理论(Density functional theory, DFT) 是一种研究多电子体系电子结构的量子力学方法，近年来在物理和化学上都有广泛的应用，特别是用来研究分子和凝聚态的性质，是凝聚态物理和计算化学领域最常用的方法之一[14]。密度泛函理论采用周期性边界条件处理晶体结构，可以高效、迅速地在原子层次上获得非均相催化剂的结构，从而计算催化剂表面发生的化学反应并得到涵盖吸附、表面反应和脱附过程的微观动力学模型[13,15]。本章采用实验与理论计算相结合的研究手段，在实验中设计、合成、表征并测试若干双金属催化剂，在排除内外扩散的条件下，测定了反应的本征动力学数据；在理论计算中优化了双金属催化剂的结构、计算了各个基元表面反应的势垒并获得了微观动力学模型与参数；最后通过化学吸附和催化基元反应的分子转换频率(Turnover of frequency)将实验和理论各自获得的动力学联系起来，揭示双金属催化剂催化生物柴油副产甘油选择性氧化制备 1, 3-二羟基丙酮的本质。



万方数据

## 5.2 实验材料和仪器设备

### 5.2.1 实验所需材料

本章实验所需的材料及其规格和生产厂家见表 5-1。

表 5-1 实验所需试剂

Table 5-1 Reagents in experiments

| 试　剂 | 规　格 | 生产厂家 |
|---|---|---|
| 氯酸铂水合物 | 金属>99.9% | Sigma Aldrich |
| 氯化铋 | 99.999% | Sigma Aldrich |
| ZSM-5 | 99.999% | Sigma Aldrich |
| 溴代十六烷基吡啶 | 99.99% | Sigma Aldrich |
| 甘油 | 99.99% | Alfa Aesar |
| 硼氢化钠 | 4.4 M in NaOH | Alfa Aesar |
| 四甲基氢氧化铵 | 25% wt 水溶液 | Alfa Aesar |
| 溴化十六烷基三甲铵 | 99.99% | Alfa Aesar |
| 活性炭(20-40 目) | - | Alfa Aesar |
| 硅酸四乙酯 | 99.99% | Alfa Aesar |
| 盐酸(37 wt%) | ACS 级 | Mallinckrodt Chemicals |
| 氢氧化钠 | ACS 级 | Mallinckrodt Chemicals |
| 高纯氧气 | 99.92% | Indiana Oxygen |
| 高纯氦气 | 99.999% | Indiana Oxygen |
| 高纯氢气 | 99.999% | Indiana Oxygen |
| 空气 | 99.999% | Indiana Oxygen |
| 金属分散度标样 | | Alfa Aesar |

### 5.2.2 实验所需仪器与设备

本实验所需的仪器及其生产厂见表 5-2。



万方数据

表 5-2 实验所需仪器

Table 5-2 Equipments in the experiments

| 仪器 | 生产厂家 | 数量 |
|---|---|---|
| 气相色谱 GC5890 | Agilent | 1 台 |
| 旋转蒸发仪 | BUCHI | 1 台 |
| 低温物理吸附仪 ASAP 2000 | Micromeritics | 1 台 |
| 化学吸附仪 | 自制 | 1 台 |
| 透射电子显微镜 | FEI-Tecnai | 1 台 |
| 水热釜 model 4748 | Parr Instrument | 1 台 |
| 釜式反应器 model 4561 | Parr Instrument | 1 套 |
| 超声仪 | | |
| 干燥箱 | | |
| 马弗炉 | | |

5.2.3 理论计算所需软件与设备

本章所进行的理论计算在 VASP 5.3 软件上完成，该软件全称 Vienna Ab-initio Simulation Package。 VASP 是维也纳大学 Hafner 课题组开发的进行电子结构计算和量子力学-分子动力学模拟软件包，是目前材料模拟和计算物质科学研究中流行的商用软件之一。

VASP 的运行需要大量的计算机机时。本章的计算任务由普度大学计算机集群(Purdue's Community Clusters)下属的两套大型超级计算机 Carter 和 Conte 完成。Carter 和 Conter 的配置见表 5-3。



万方数据

表 5-3 超级计算机 Carter 和 Conte 的配置

Table 5-3 Configuration of super-computer Carter and Conte

| 名称 | Carter | Conte |
|---|---|---|
| 单节点处理器数目 | 16 | 16 |
| 单节点内存 | 32～256 GB | 64 GB |
| 无限带宽(Infiniband)速度 | 56 Gbps | 40 Gbps |
| 专用节点/处理器数目 | 56/896 | 4/64 |
| 专用节点最长运行时间 | 720 h | 336 h |
| 备用节点/处理器数目 | 618/9888 | 547/8752 |
| 备用节点最长运行时间 | 4 h | 4 h |
| 处理器生产商 | 惠普 | 惠普 |
| 处理器型号 | Xeon-E5 | Xeon-E5 |

表 5-3 中的专用节点的含义为仅本课题组内成员可以使用，考虑到课题组其他成员使用情况与并行效率，一般并行不超过 8 节点/128 处理器，每次可以长达 336 h/720 h 时间连续运行。普度大学计算机集群的一个优势特点是，每一个超级计算机均有大量的备用节点（standby nodes）。尽管备用节点的最长运行时间为 4 h，且节点资源需要和全校所有师生共享，但其并行数目是没有限制的，这使一些需要大量节点并行运算的任务的实现成为可能，例如采用 NEB 方法计算非均相催化的过渡态时，可以利用 50 节点/400 处理器同时计算位于初态和末态之间的 10 个镜像(image)。

## 5.3 实验方法

### 5.3.1 催化剂制备

本章实验中共制备以下五种催化剂，每种催化剂的符号与含义如下。

Pt-Bi/AC：Pt、Bi 双金属负载于活性炭上所形成的催化剂；

Pt-Bi/ZSM-5：Pt、Bi 双金属负载于 ZSM-5 上所形成的催化剂；

Pt-Bi/MCM-41：Pt、Bi 双金属负载于 MCM-41 上所形成的催化剂；

Pt/MCM-41：Pt 金属负载于 MCM-41 上所形成的催化剂；

Pt/Bi-MCM-41：Pt 金属负载于 Bi 掺杂改性的 MCM-41 上所形成的催化剂。

①Pt-Bi/AC 制备

将 10 g 左右的活性炭在超声仪中进行预处理：常温脱气 5 min，在 60℃下超声 90 min。按金属 Pt 的质量为实际活性炭质量的 3%准确计量称取氯铂酸水合



万方数据

物(以化学式 $H_2PtCl_6·6H_2O$ 计)，并将其溶解于预先配制好的 1.2 M HCl 溶液中，然后在强力的搅拌下，将溶解有金属 Pt 前驱体的溶液用滴液管逐滴滴加入活性炭溶液中，之后继续常温搅拌 8 h。在将倾泻出液体后，用 NaOH 颗粒将活性炭溶液的 pH 调整为 10.5。按照 $NaBH_4$:Pt=10:1 的计量称取 4.4 M $NaBH_4$ 溶液，在强力搅拌下，将该 $NaBH_4$ 溶液用滴液管逐滴滴加入活性炭溶液中并持续搅拌 30 min，之后倾泻出多余液体。按照 Bi 金属质量为活性炭质量的 0.6%准确计量称取氯化铋(以化学式 $BiCl_3$ 计)，并将其溶解于预先配制好的 1.2 M HCl 溶液中。由于 $BiCl_3$ 在非酸性溶液中极不稳定，在滴加 $BiCl_3$ 前先将上述活性炭溶液用 1.2 M HCl 的 pH 调整为 1.5，然后将溶解有金属 Bi 前驱体的溶液用滴液管逐滴滴加入上述活性炭溶液中，之后仍然继续常温搅拌 8 h。金属 Bi 的还原方案与金属 Pt 的还原方案类似。按照 $NaBH_4$:Bi=10:1 的计量称取 4.4 M $NaBH_4$ 溶液，在强力搅拌下，将该 $NaBH_4$ 溶液用滴液管逐滴滴加入活性炭溶液中并持续搅拌 30 min。最后将过滤后的活性炭置于 100℃的干燥箱中干燥待用。

②Pt-Bi/ZSM-5 制备

Pt-Bi/ZSM-5 催化剂的制备与上述 Pt-Bi/AC 类似，唯一的不同是所用载体为 ZSM-5，而不是活性炭。

③Pt-Bi/MCM-41 制备[16,17]

与前两种催化剂类似，Pt-Bi/MCM-41 催化剂采用相似的方法合成，其全硅载体 MCM-41 在耐酸水热釜(Parr Parr Large Capacity Acid Digestion Vessel，Model 4748)中以水热法合成用，水热釜内衬聚四氟乙烯衬里，最大容积为 150mL。合成 MCM-41 所用硅源为硅酸四乙酯(TEOS)，模板剂为溴化十六烷基三甲铵(CTAB)，投料摩尔比为 CTAB: Si: $H_2O$=0.2:1:70。将计量后的 CTAB 溶解于 80℃的水中，而后将计量的 TEOS 液体用滴液管逐滴滴加入 CTAB 溶液中，并用 1M NaOH 溶液调整 pH=10.5，并持续保温 80℃、搅拌 80 min。将该溶胶-凝胶液转移至水热釜中。将密封的水热釜置于 110℃恒温干燥箱中 48 h。冷却后，将上述溶液真空过滤后用蒸馏水洗涤数次并置于干燥箱中干燥 4 h。将干燥后的固体在置于马弗炉中，在空气氛围中、550℃下焙烧 6 h，以移除模板剂 CTAB。

Pt-Bi 双金属的负载过程，与前面所提及的两种双金属催化剂 Pt-Bi/AC 和 Pt-Bi/ZSM-5 的制备类似，此不赘叙。

④Pt/MCM-41 制备

该催化剂中 MCM-41 载体的制备与③Pt-Bi/MCM-41 中载体的制备相同，Pt 金属的负载与①Pt-Bi/AC 中 Pt 金属负载过程相同，但没有负载第二种金属 Bi。

⑤Pt/Bi-MCM-41 制备[18]

该催化剂中 Bi-MCM-41 表示 Bi 掺杂的 MCM-41 载体，其合成方法与 MCM-41 类似，硅源仍为硅酸四乙酯，但所用模板剂不同，为溴代十六烷基吡啶



万方数据

(CPBr)，且合成环境为酸性而非碱性，各物质投料摩尔比为：CPBr:TEOS:HCl:$H_2O$:Bi=0.33:1:7.5:68:0.07。其他的合成工艺均与③Pt-Bi/MCM-41催化剂中载体合成过程相同，后处理工艺也相同。合成Bi-MCM-41载体后，Pt金属的负载过程也与①Pt-Bi/AC催化剂中Pt负载相似，但不再重复负载Bi金属。

5.3.2 催化剂表征

①物理吸附

催化剂的物理吸附性质，包括BET比表面积、孔径分布、平均孔容积和平均孔径等，通过Micromeritics ASAP 2000 物理吸附仪测定。实验中采用氮气作为吸附剂。测定前，先将样品在280℃脱气6 h，而后按照ASAP 2000标准程序测定各样品的等温吸附和脱附曲线，最后确定各项物理吸附性质。

②化学吸附

金属分散度通过自制的化学吸附仪测定。化学吸附仪流程图见图5-1。化学吸附的原理是，通过在室温下准确、定量测定金属（如Pt）对氢气分子的解离吸附量来确定金属在催化剂表面的分散度，从而获得在催化反应中起催化作用的表面金属原子数目，并进一步确定催化反应的转换频率(Turnover of frequency, TOF)。在本章所获得的两种不同来源的动力学数据中——实验测定与理论计算，化学吸附是连接两者的桥梁，特在此详尽介绍化学吸附仪。如图5-1所示，该化学吸附仪的主体测量设备为热导检测器，采用氮气作为载气，氢气作为检测气体。实验前，将称量好的催化剂装填进管式反应器中，催化剂床层上下都填充耐高温岩棉，之后进行系统检漏测试。待确定系统无漏气之后，将催化剂在氧气氛围中加热至450℃预处理2 h，烧掉可能吸附在催化剂表面的有机物；随后通入氮气吹扫10 min，确保氧气完全排出体系；然后通入20%的氢气在450℃还原2 h；将反应器冷却至室温(20℃)后，通入纯氧气30 min，确保氧气的化学吸附发生完全，使催化剂表面吸氧达到饱和；最后，仍在室温下，通过旋转六通阀，以脉冲形式单次进样100 $\mu$L 氢气对反应器内的氧化态催化剂进行滴定，直到滴定饱和。

上述过程中催化剂表面发生的反应有两个，分别是金属吸氧和氧化态金属吸氢：（下列化学反应式以金属Pt为例）

$$Pt+\frac{1}{2}O_2=Pt\text{-}O\ ;\quad Pt\text{-}O+\frac{3}{2}H_2=Pt\text{-}H+H_2O$$

与上述方法不同的另一种方法是，不进行氧气的化学吸附处理，而直接进行氢气化学吸附，此时发生的化学反应仅为金属吸氢反应：

$$Pt+\frac{1}{2}H_2=Pt\text{-}H$$

与金属直接吸氢相比本实验中采用的氢气-氧气滴定法测定金属的分散度的优势是：对于同种金属催化剂的测定，氧气-氢气滴定法的氢气用量是直接氢气



万方数据

法的三倍，这对于催化剂用量较少的测定实验来说，可以大幅度的提高结果的准确性。

此外，该装置所用的质量控制器均经过校正，金属分散度的测定也经过商用金属分散度标样（Pt 的分散度为 31.5±0.5%）校正。

最后，根据反应器中的催化剂装填量、金属的负载量和化学吸附中氢气的消耗量可以计算出金属的分散度。



万方数据

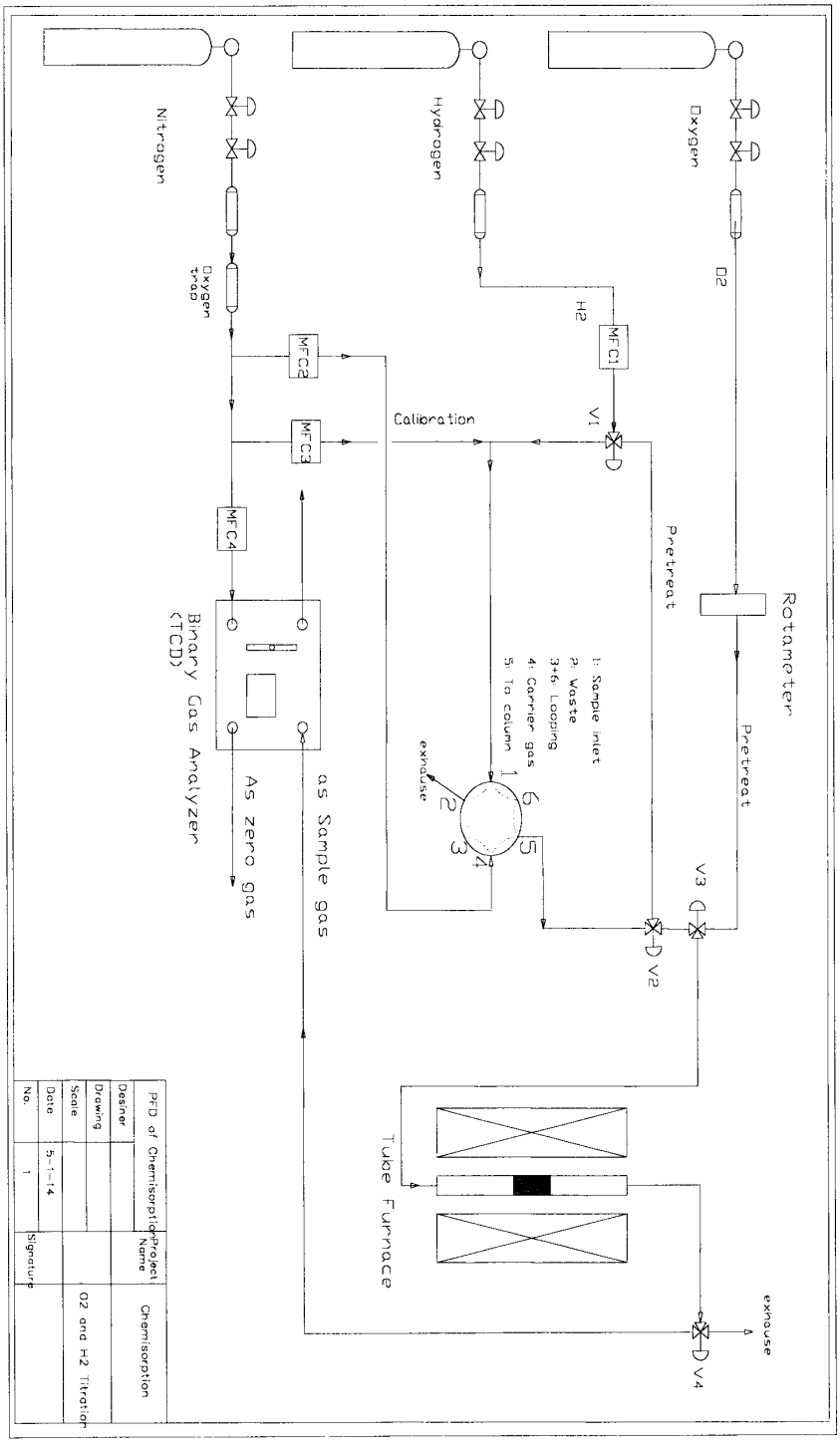



图 5-1 化学吸附仪流程图

Figure 5-1 Chemisorption flowsheet



万方数据

③透射电子显微镜

催化剂的表面形态特征通过 FEI-Tecnai 透射电子显微镜(TEM)来检测，该 TEM 采用六硼化镧($LaB_6$)作为阴极电子枪材料，所用电压为 200 kV。待检测的样品事先研磨至颗粒直径小于 120 目，然后使之悬浮或溶解于蒸馏水中，经过超声处理后，将液体取样滴加至涂有碳膜的 200 目铜丝网上，最后在空气中干燥备用。

5.3.3 催化剂评价

催化剂评价实验在 300 mL 高压釜式反应器中进行，其流程图见图 5-2。

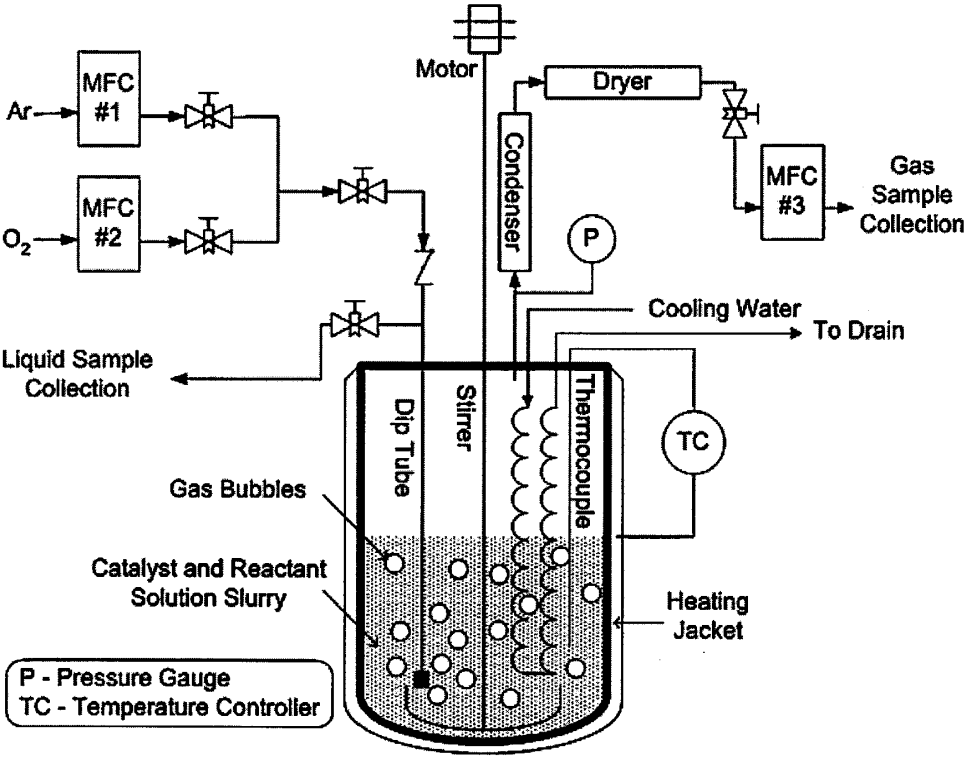



图 5-2 催化剂评价装置流程图[19]

Figure 5-2 Catalyst testing setup

反应前取 5 g 催化剂与 175 mL 1 M 的甘油水溶液置于釜式反应器 (model 4561 series, Instrument Company)中。将反应器安装固定好后，打开搅拌，调整转速为 650 rpm，首先用惰性气体氩气置换反应器内残余空气 10 min，而后打开反应器加热套，打开冷凝水，使体系控温良好，直至反应器内的温度升至指定温度并稳定后，关闭氩气阀门，打开氧气阀门，开始进行反应。氩气与氧气的流率均为 400 cc/min，两股气流均通过浸没于反应器内液面下的进气管进入反应器，进气管尾部安装有直径为 10 μm 的多孔过滤套，该过滤套有两个作用：均匀分布



万方数据

所进气体、过滤所收集的液体防止带出固体催化剂。反应器的操作压力为30 pisg，操作温度为80℃。反应开始后，每15 min通过液相取样口取样一次，一般反应进行时间为5 h。

5.3.4 产品分析

由于本章实验中所关心的主要产品为 1,3-二羟基丙酮 (DHA)的收率与甘油的转化率，故在本章所进行的催化剂评价实验中仅检测DHA和甘油的组成。检测均通过气相色谱GC5890完成，该色谱配备FID检测器、生物柴油专用金属色谱柱（Select Biodiesel for glycerides ultiMetal Column (15 m, 0.32 mm, 0.10 μm)）和长度为1 m的保留柱（a retention gap)。气相色谱采用高纯氦气作为载气，载气流速3.0 mL/min，分流比为100:1，每个样品中均加入100μL的四甲基氢氧化铵(TMAH)作为衍生化试剂，柱箱采用如下的程序控温：起始温度50℃，保持1 min; 以15℃/min的速度升至180℃，保持0 min; 以7℃/min的速度升至230℃，保持0 min；以30℃/min的速度升至380℃，保持10 min[20]。

## 5.4 理论研究方法

5.4.1 密度泛函理论

基于 Hohenberg-Kohn 定理和 Kohn-Sham 方程的密度泛函理论(Density functional theory, DFT)是一种建立在量子力学体系上的多电子体系第一性原理计算方法。DFT以严格的理论依据证明，多电子体系的电荷密度是最基本的变量，其基态问题可以严格地转化为有效势场中运动的单电子基态问题，这大大降低了多电子体系的自由变量与计算复杂程度，因此自 DFT 诞生以来就一直被用作计算物质电子结构的基本工具。密度泛函理论建立在如下的假设与定理基础上。

①绝热近似

绝热近似又称为Born-Oppenherimer近似。

固体能带理论是凝聚态物理的核心理论，也是计算固体电子结构的理论基础，而固体的电子结构不仅决定了材料的力、热、光、电和磁学性质，更决定了作为固体的非均相催化剂的一切化学性质。能带理论的核心问题是求解多电子薛定谔方程(Schrödinger equation)，但由于该方程同时包含原子核与各个电子的坐标，求解极为困难。因此，尽管薛定谔方程早在1926年就被提出并得到重视，全世界的物理学家和化学家都一致认为，薛定谔方程涵盖了大部分物理学信息与几乎全部的化学信息，但它的求解是十分艰巨的任务。Born与Oppenherimer利用绝热近似理论，针对电子质量比原子核质量低$10^3$个数量这一事实，且电子的运动速度远高于原子核的运动速度，因此可以近似认为原子核是静止不动的，以将电子对原子核的作用看做一个等效的平均势场，这样便将原本耦合的电子-原子核



万方数据

相互作用成功地分解为两个独立的运动方程，从而大幅度降低了求解薛定谔方程的难度。

②有效势场近似

有效势场近似又称为 Hartree-Fock 近似。

根据前面所介绍的绝热近似，薛定谔方程中原子核的坐标与电子的坐标得到分离，但方程中所涉及的多电子坐标耦合问题仍然无法明确写出，数值求解依旧十分困难。鉴于此，Hartree 与 Fock 提出，将多电子体系中每一个电子所受周围其他粒子的作用用一个平均的相互作用的势场来代替，即每个电子均处于一个有效势场中。于是，多电子的薛定谔方程可以被分解为多个单电子的方程，每个单电子的方程均可以通过数值方法独立求解。基于上述假设所建立的简化方程被称为 Hartree-Fock 方程，简称为 H-F 方程。尽管 H-F 方程在固体物理中一直被长期使用，但它忽略了多电子的相关效应，并不是现代单电子近似的严格理论基础。

③密度泛函理论的基本定理

密度泛函论理的基本定理即 Hohenberg-Kohn 定理。

Hohenberg-Kohn 定理的核心思想与结论是，多电子体系中电子密度是决定体系基态物理量的基本变量，该定理可以总结为以下两点：

定理一：对于不计自旋的全同费米子体系，其基态能量是相应电子密度函数的唯一泛函；

定理二：对于电子数恒定的体系，只有当其密度取为严格基态密度时，能量泛函才能取极小值，并代表基态能量。

Hohenberg-Kohn 定理由于考虑了多电子的相关效应，成为现代单电子近似的严格理论基础。

④交换关联泛函

如前所述，Hohenberg-Kohn 定理对 Hartree-Fock 近似进行了改进，考虑了多电子的相关效应，而电子交换关联泛函在实际应用中需要一定的近似来完成

目前使用最广泛的两种泛函形式分别为局部密度近似(Local density approximation)和广梯度近似(Generalized gradient approximation, GGA)。LDA 考虑到体系电子密度变化缓慢，把体系分为众多无限小的区间，每个区间内的电子分布认为是均匀的，故每个区间内的交换关联能可以用电子气的交换关联能替代。LDA 泛函的主要形式有 VMN、CA-PZ 和 PW92 等。尽管 LDA 发展较早，也在固体物理领域得到了广泛应用，但 LDA 也存在一些缺陷，例如会低估晶体的晶格参数、高估内聚能和严重低估非金属的带隙等。

GGA 解决了 LDA 一些缺陷，它在 LDA 的基础上引入了电子数密度梯度参数，并在每个区间内考虑了电子密度对交换能的贡献与相邻区域间不同电子数密度对交换关联能的贡献。GGA 泛函的主要形式有 PBE 和 PW91 等。本章所进行



万方数据

的 DFT 计算均采用 PW91 泛函。需要指出的是，GGA 仍在会在一定范围内高估晶格参数和低估非金属的带隙。

⑤自洽计算

在得到交换关联泛函的具体形式后，便可以通过数值方法求解简化的薛定谔方程，该过程通常由自洽计算完成。首先假定一个初始的波函数和电子密度函数，并据此计算有效势，将计算所得的有效势带入薛定谔方程可以获得体系的波函数与电子密度，此时根据新旧电子密度的差异判断是否收敛：如果小于设定的收敛标准，则认为得到了基态的能量；如果大于设定的收敛标准，则需要用新的电子密度继续进行计算，直到满足收敛标准。

5.4.2 晶体结构优化

物质的理化性质与其微观结构有着必然的内在联系。对于非均相催化剂而言，决定其催化性能优劣的主要因素即其晶体结构，这也是在机理上解释催化作用的基本出发点。当前，人们已经可以通过多种实验技术相结合的方法获得晶体结构的全部或部分信息，这些实验方法包括 X-衍射、中子散射、透射电子显微镜、扫描电子显微镜、扫描隧道显微镜和原子力显微镜等技术。对于单一金属组成的非均相催化剂来说，上述技术已经可以十分成熟地准确分析金属的晶体结构。例如，本章所用的催化剂主要成分为铂，其晶体结构为面心立方，晶格常数为3.92Å。

然而，多于双金属、多金属组成的合金以及金属氧化物来说，实验手段所得到的晶体结构信息往往十分有限。随着基本数值计算方法和计算机硬件条件的不断发展与完善，计算机模拟在物理、化学和材料学领域的研究中发挥了不可替代的作用，逐渐形成一门独立的学科：计算材料学。由于计算机模拟只依赖于基本理论和计算机硬件条件，因此可以独立的解决实验中所无法解决的问题。计算机模拟一方面可以辅助实验确定物质的结构，另一方面还可以先于实验预测物质结构， 对后续实验的开展具有一定的指导意义。

对于本章实验中所采用的 Pt-Bi 双金属催化剂来说，对其进行理论研究的前提就是确定 Pt-Bi 双金属的稳定结构。根据自然界的能量最低原理，在化学组成确定的情况下，晶体通常以能量最低的状态（基态）的形式存在。由于具有相同化学组成的晶体在原子排列方式不同时对应不同的能量，物质的原子坐标和能量便构成了一个势能面。计算机模拟优化的目的就是找到该势能面的最低点。于是，晶体结构的计算机模拟优化问题可以转化为全局优化的数学问题。晶体结构势能面的全局优化问题有两个难点需要解决：准确获得势能面数据和采用有效的算法进行全局优化。这两个难点中，前者可以通过 5.4.1 节所述的 DFT 及其相应的定理和假设解决，后者可以采用遗传算法、粒子群优化或蚁群算法等智能算法来解决。本章所采用的算法为粒子群优化。



万方数据

粒子群优化（Particle Swarm Optimization, PSO），又称微粒群算法，是由 J. Kennedy 和 R. C. Eberhart 等于 1995 年开发的一种演化计算技术，来源于对一个简化社会模型的模拟。其中“群(swarm)”来源于微粒群符合 M. M. Millonas 在开发应用于人工生命的模型时所提出的群体智能的 5 个基本原则。“粒子(particle)”是一个折衷的选择，因为既需要将群体中的成员描述为没有质量、没有体积的，同时也需要描述它的速度和加速状态。PSO 算法最初是为了图形化的模拟鸟群优美而不可预测的运动，通过对动物社会行为的观察，发现在群体中对信息的社会共享可以提供演化的优势，并可以此作为算法开发的基础。通过加入近邻的速度匹配、并考虑了多维搜索和根据距离的加速，形成了 PSO 的最初版本。之后引入了惯性权重 w 来更好的控制开发（exploitation）和探索（exploration），形成了标准版本。PSO 的基本迭代关系如下：

$$v_{i+1} = w \cdot v_i + c_1 \cdot rand\left(p_{besti} - x_i\right) + c_2 \cdot rand\left(g_{besti} - x_i\right) \tag{5-1}$$

$$x_{i+1} = x_i + v_{i+1} \tag{5-2}$$

$x_i, v_i, p_{besti}, g_{besti}$ 分别代表第 i 次迭代时各粒子的位置、速度、个体最优值和全局最优值；rand 表示介于 0～1 之间的随机数；w 为惯性因子，表示粒子维持原来速度的惯性大小；$c_1$ 为自身感知因子，表示粒子对自身经历最佳值的感知能力；$c_2$ 为社会感知因子，表示粒子对全局最佳值的感知能力。

5.4.3 过渡态理论与微观动力学模型

①过渡态理论[21]

与化学反应热力学相比，化学反应的动力学研究难度要大得多。原因主要有以下两方面。其一是动力学的研究需要十分宽广的势能面(Potential energy surface, PES)信息，尤其是包括一些特殊价键的高能量区域，而这些区域以现有的量子化学理论还不足以达到与稳定区域类似的精确度；其二是即使得到了比较准确的 PES，化学反应中所有的自由度均随时间变化，除简单的体系外，直接以量子化学的手段处理几乎是不可能的。为此，只有对化学反应历程中所涉及的一些变化做出必要的假设，形成若干动力学理论并用于实际反应情况，才能得到有意义的结果。常用的动力学理论包括分子动力学理论、碰撞理论和过渡态理论。其中，过渡态理论历史悠久、应用广泛，本章所进行的理论研究均采用过渡态理论完成，现对此做扼要的介绍。

过渡态理论(Transition state theory)起源于 1930 年代，其基本思想是化学反应的速率为一个瓶颈所限制，该瓶颈在 PES 上对应的结构即为反应的过渡态(Transition state)，过渡态与反应物之间的能量差成为反应的势垒(Potential energy barrier)，只有当反应物具有足够高的能量并具有适宜的反应取向(Reaction orientation)才可以“跨越”过渡态而发生反应，反之则无法发生反应。经过七十



万方数据

余年的实践，尽管过渡态理论未必是完美的、最终的动力学理论，但几乎所有化学反应均存在一个能量较高的“过渡态”这一事实已经成为共识。

②微观动力学模型[22]

化学反应动力学可以分为宏观动力学(Macro-kinetics)与微观动力学(Micro-kinetics)，前者由后者与传质、传热因素相结合组成。微观动力学系一系列分子的整体效应(Ensemble effect)，而单一分子的动力学行为则称为动态力学(Dynamics)。微观动力学即单一分子动态力学行为的整体表现形式。微观反应过程包括反应物吸附、表面反应与产物脱附等三个步骤。对于吸附和脱附过程来说，其能量变化为：

$$E_b=E_{ad/slab}-E_{ad}-E_{slab} \tag{5-3}$$

对于表面反应来说，其活化能与反应前后的能量变化分别为：

$$E_a=E_{TS}-E_{IS}\ ;\quad E_r=E_{FS}-E_{IS} \tag{5-4}$$

为了将上述能量值应用于基于过渡态理论的微观动力学模型，需要对能量进行两方面校正：零点能(Zero point energy)校正与熵校正，分别通过以下两个算式完成：

$$E_{ZPE}=\frac{1}{2}R\sum_k\frac{h\nu_k}{k_B} \tag{5-5}$$

$$S=R\sum_k\left(\frac{\frac{h\nu_k}{k_BT}}{\exp\left(\frac{h\nu_k}{k_BT}\right)-1}-\ln\left[1-\exp\left(-\frac{h\nu_k}{k_BT}\right)\right]\right) \tag{5-6}$$

在过渡态理论的基础上，根据经典统计学可以得到化学反应的速率常数表达式：

$$k(T)=\frac{k_BT}{h}\frac{q^{\neq}(T)}{q_R(T)}e^{-\Delta E_a/k_BT} \tag{5-7}$$

该方程中，$k(T)$表示速率常数为温度的函数，其单位通常为$s^{-1}$；$k_B,h$分别为玻尔兹曼常数和普朗克常数，$T$为绝对温度，$q^{\neq}(T),q_R(T)$分别为过渡态和反应物的配分函数，$\Delta E_a$为反应势垒。因此，如果可以由 DFT 计算得到化学反应的势垒、反应物和过渡态的配分函数，即可以从理论上预测化学反应的速率[23]。

5.4.4 VASP 软件

VASP 是维也纳大学 Hafner 小组开发的进行电子结构计算和量子力学-分子动力学模拟的软件包。VASP 软件采用了 5.4.1 节中所述的 DFT 及其定理与假设，



万方数据

可以高效近似求解 Schrödinger 方程得到体系的电子态和能量。VASP 软件采用平面波基组和周期性边界条件，在 5.4.2 节所述的晶体结构优化中具有非凡的优势[24]。VASP 软件还内嵌了过渡态理论工具包(Transition state theory tool)，在 5.4.3 中所述的过渡态搜索与确定过程中也表现出独特的优势。本章理论计算研究中各个催化基元反应过渡态的搜索采用以下两种算法完成：NEB 和 DIMER。

NEB（nudged elastic band，微动弹性带）是一种已知反应物和产物来寻找鞍点(Saddle point)和能量最小反应路径(Reaction pathway)的方法。 具体地，NEB 首先在反应物和产物之间由线性插值方法产生一定数目的镜像(Image)，其数目一般为 5～20 个，每两个镜像之间添加一个“弹性力”，于是由反应物、镜像和产物组成一条两端点固定、中间镜像可以微调的弹性带，通过对每一个镜像进行微调最终优化出各个镜像中能量最高的一个，即鞍点，也即化学反应的过渡态。cNEB(climbing NEB)对传统的 NEB 方法进行了微小的修改，使能量最高的镜像不受弹簧力作用，因此其他的镜像均趋于各自能量的最小值而能量最高的镜像则趋近于鞍点。本章所用 NEB 方法，除了特殊说明外均指该 cNEB 方法。

DIMER 是一种利用鞍点附近两个镜像发生平动和转动的形式来最终确定鞍点的精确位置的方法[25]，其初值点可以距离鞍点很近，也可以距离鞍点较远。DIMER 尤其适用于反应为已知而产物未知，或者机理不甚明了的反应过渡态的搜索。另外，对于 NEB 算法来说，迭代后期消耗的时间远大于迭代初期，这时将计算方法由 NEB 切换为 DIMER 常常是高效的选择。对于本章中各个化学反应过渡态的搜索，均由包含五个镜像的 NEB 算法算起，若过渡态不容易收敛，则切换至 DIMER 算法。

实际操作中，NEB 算法需要较多的超算机节点（一般与镜像数目成正比），但由于弹簧力的存在，计算过程总是沿着收敛的趋势进行，尽管有时收敛速度很慢；DIMER 算法一般需要的节点较少（相当于 NEB 算法中一个镜像所用的节点），但计算过程中平动和转动的交替可能会导致结果的发散。

根据过渡态理论，过渡态不仅仅是化学反应中的一个“过渡形式”，而是具有严谨的数学定义：过渡态是势能面中沿着某一方向上的能量最低点，却是沿着另一条方向的能量最高点——鞍点。对于化学反应来说，鞍点结构的特征就是其分子结构的振动频率存在且仅存在唯一的一个虚频(Imaginary frequency)，这可以认为是过渡态的充分必要条件。因此，无论是由 NEB 抑或是 DIMER 算法找到的过渡态，最终都经过唯一虚频条件的验证，才可以确认该结构为过渡态。

在运用 VASP 软件进行吸附能计算、过渡态搜索、活化能计算前，需要做如下测试并确定 VASP 的相关参数：



万方数据

①晶格常数优化：由于本章所采用的主催化剂为 Pt 金属，而 Pt 的实验晶格常数为 3.92 Å，故在 3.70 Å～4.20 Å 范围内对 Pt 金属主体的晶格常数进行测试、优化；

②截断能优化：在 320 eV～520 eV 内对 Pt 金属主体的截断能进行测试、优化；

③K 点取样优化：在 1× 1 × 1～15 × 15 × 15 之间对 Pt 金属主体的 K 点取样进行测试和优化；在 3× 3 × 1～15 × 15 × 1 之间对 Pt (111)平板模型 K 点取样进行测试和优化[26,27]。

考虑到反应分子的尺寸，Pt (111)平板模型的晶胞尺寸取为 3 × 3，原子层数为五层，其中上两层可以根据吸附分子的吸附情况移动，而下三层固定，藉以模拟金属主体，平板之间的真空层大于 10Å。另外，结构优化与能量计算中考虑了偶极校正(Dipole correction)，费米能展宽取为 0.15 eV，电子自洽迭代的收敛标准为 $10^{-6}$ eV, 而几何优化的收敛标准为 0.02 eV/Å[28,29]。

## 5.5 实验与理论研究的结果与讨论

### 5.5.1 催化剂表征

Pt-Bi/AC 催化剂的各项表征已经在本课题组其他成员的论文中有全面论述[19,30]，此不赘述。

两种介孔催化剂载体 MCM-41 和 Bi-MCM-41 的吸附等温线见图 5-3。

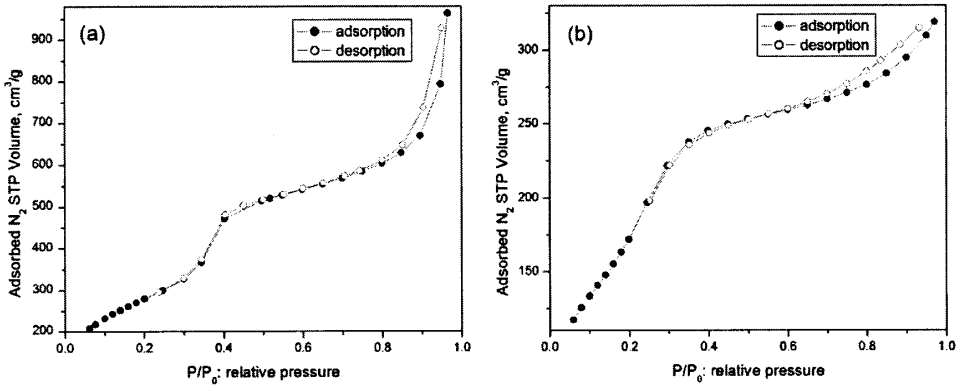



图 5-3 催化剂载体(a)MCM-41 和(b)Bi-MCM-41 的吸附、脱附等温线

Figure 5-3 Adsorption and desorption isotherms for (a) MCM-41 and (b) Bi-MCM-41

从图 5-3 可以看出，两种催化剂载体 MCM-41 和 Bi-MCM-41 的吸附、脱附等温线均具有典型介孔物质特征[31]。由 BET 方法计算得出两种催化剂载体的比表面积和平均孔径，其数据见表 5-4。



万方数据

表 5-4 多孔载体的 BET 数据
Table 5-4 Porous materials' BET data

| 载体名称 | 比表面积 ($m^2/g$) | 平均孔径 (nm) |
|---|---|---|
| AC | 600 | 4.0 |
| ZSM-5 | 362 | 0.4 |
| MCM-41 | 1025 | 1.9 |
| Bi-MCM-41 | 701 | 2.8 |

MCM-41 的比表面积和平均孔径分别为 1025.48 $m^2/g$ 和 1.9 nm；Bi-MCM-41 的比表面积和平均孔径分别为 701.5 $m^2/g$ and 2.8 nm。由此可见，本章所合成的催化剂载体 MCM-41 和 Bi-MCM-41 均具有较大的比表面积与介孔范围内(2～50 nm)的平均孔径[32]。

Pt-Bi/AC, Pt-Bi/ZSM-5, Pt-Bi/MCM-41 和 Pt/Bi-MCM-41 四种催化剂的扫描电镜图见图 5.4。



万方数据

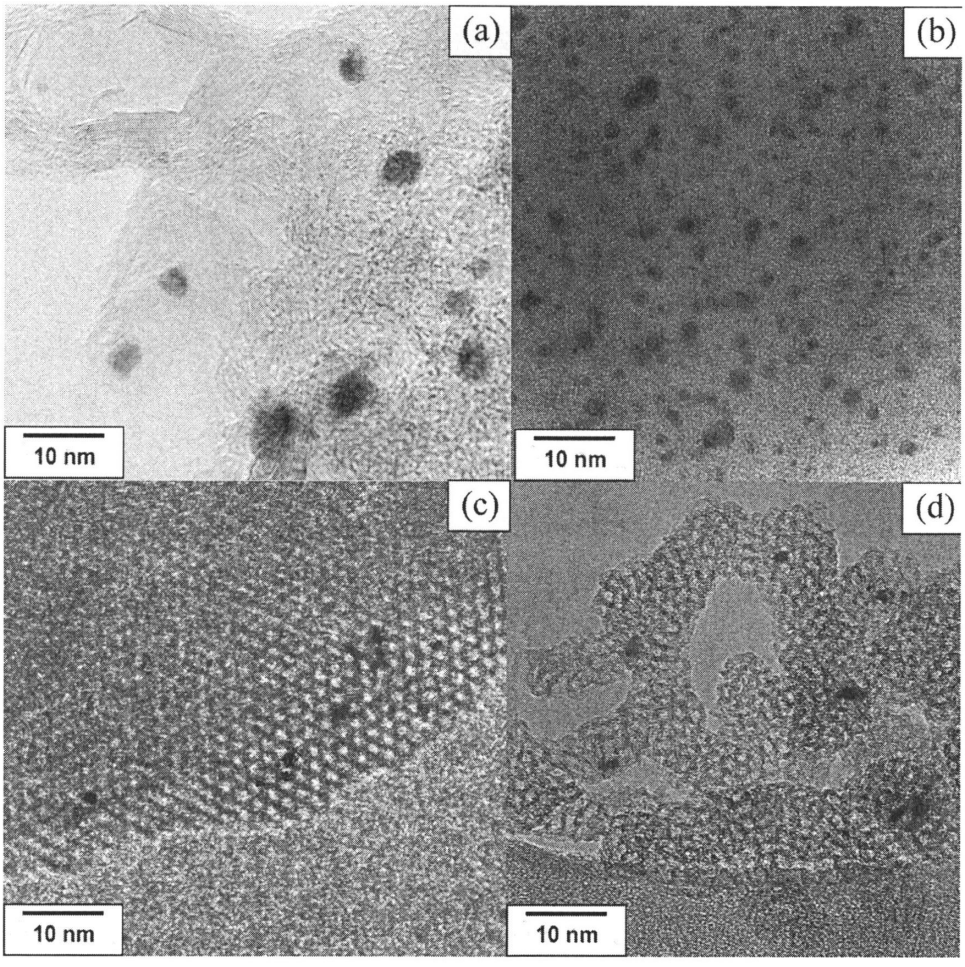



图 5-4 Pt-Bi/AC(a), Pt-Bi/ZSM-5(b), Pt-Bi/MCM-41(c)和 Pt/Bi-MCM-41(d)四种催化剂的扫描电镜图

Figure 5-4 TEM scans for (a) Pt-Bi/AC, (b) Pt-Bi/ZSM-5, (c) Pt-Bi/MCM41 and (d) Pt/Bi-MCM-41

直径在 2～5 nm 的金属颗粒成功地负载于各载体表面，Pt-Bi/MCM-41(中)和 Pt/Bi-MCM41(右)两个载体表面具有规整的孔状结构，其平均孔径在 2 nm 左右，属于介孔范围，这一结论与 BET 所测得的平均孔径范围相吻合。综合 BET 和 TEM 结果可知，本章中实验成功地合成了在规整介孔分子筛表面负载有金属的催化剂。

5.5.2 实验催化动力学

本章所合成的五种催化剂关于 DHA 产率的动力学曲线见图 5-5。



万方数据

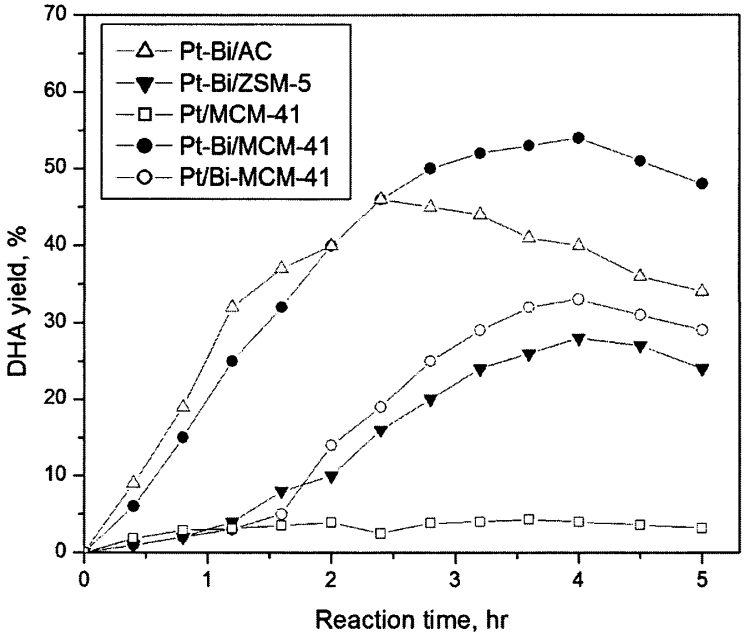



图 5-5 五种催化剂的实验动力学曲线

Figure 5-5 Kinetic behavior of different catalysts for glycerol conversion to DHA

从图 5-5 可以得出以下结论：

①与其他四种催化剂相比，Pt/MCM-41 催化剂对 DHA 的形成催化效果很低，几乎不能将甘油转化为 DHA，故 DHA 的产率只有 4～5%（但此时甘油的转化率依旧很高，主要生成甘油酸），这意味着即使在催化活性很高的金属 Pt 存在的前提下，没有金属 Bi 的存在，甘油不能够被定向的转化为 DHA；

② Pt-Bi/MCM-41 和 Pt-Bi/AC 两种催化剂均可以较高收率的转化甘油生成 DHA，但同样作为 Pt-Bi 双金属催化剂的 Pt-Bi/ZSM-5 催化剂的转化收率却明显偏低。一个可能的原因是催化剂载体的影响。MCM-41 与本实验中所用活性炭同属于介孔材料，其平均孔径在 2 nm 以上，而 ZSM-5 为微孔材料，平均孔径仅为 0.5 nm 左右[33]。反应物甘油的分子直径为 0.5～0.6 nm，尽管与 ZSM-5 的平均孔径十分接近，但甘油很难在 ZSM-5 孔道内畅通的移动，这可能是阻碍甘油在 ZSM-5 上被大量吸附进而降低反应速率的原因[34]。MCM-41 的平均孔径为甘油分子直径的两倍，甘油可以在 MCM-41 和活性炭的介孔范围的孔道内畅通的移动，从而为甘油被吸附在催化剂表面并发生化学反应提供必要的条件；

③Pt-Bi/MCM-41 在实验中优于 Pt-Bi/AC 的可能原因是，MCM-41 具有规整的孔结构，更利于反应物的吸附和产物的脱附。此外，由于 MCM-41 载体由硅



万方数据

元素组成，可以在较高温度下使用，而活性炭一般不能用于温度高于400℃的反应；

④ Bi-MCM-41 是一种可以在液相中氧化环己烷的优异催化剂[35]，金属 Bi 在该反应中有三个作用：金属活性组分、酸性改性和介孔材料孔道改性。然而，如图 5-5 所示，在本实验中 Bi-MCM-41 却不能成功的将甘油定向氧化为 DHA。Pt/Bi-MCM-41 与 Bi-Pt/MCM-41 的主要区别是，前者 Bi 金属位于分子筛骨架内，而后者 Bi 位于催化剂表面，由此看来，只有 Bi 金属在催化剂的表面才可以行之有效的将甘油定向转化为 DHA。

5.5.3 金属铋的作用

如图 5-5 所示，催化剂表面上的 Bi 是将甘油定向转化为 DHA 必要的条件，又考虑到介孔材料(MCM-41 和活性炭)可以有效的吸附甘油使之可以进一步吸附至金属表面，为化学反应的发生提供前提。因此，我们认为，当采用介孔材料作为该反应的催化剂载体时，载体的效应可以忽略。于是本章实验中所采用的双金属负载型催化剂可以简化为仅由两种金属构成的催化剂。本小结所讨论的内容均在这一简化基础上进行。

①双金属晶体结构优化

本课题组之前的实验工作以及文献中的报道均指向一个事实，在 Bi 和 Pt 形成合金的过程中，Bi 总是趋向于表面，以至于几乎全部的 Bi 均位于 Pt 的表面、而没有嵌入 Pt 的金属主体中。为此我们采用原子数目之比 Pt:Bi=3:1 的比例分别用五层的 2×2 晶胞和 3×3 晶胞进行结构优化，利用粒子群算法求得可能的全局最稳定结构。

对于五层的 2×2 晶胞来说，总原子数目为 20 个，其中 Pt 原子 15 个，Bi 原子 5 个，所有的可能结构为大于 10,000 个，利用粒子群算法优化得到的最稳定结构和与之能量接近的其他两个次稳定结构的初始状态依次为：(其中灰色代表 Pt 原子，紫色代表 Bi 原子，下同)



万方数据

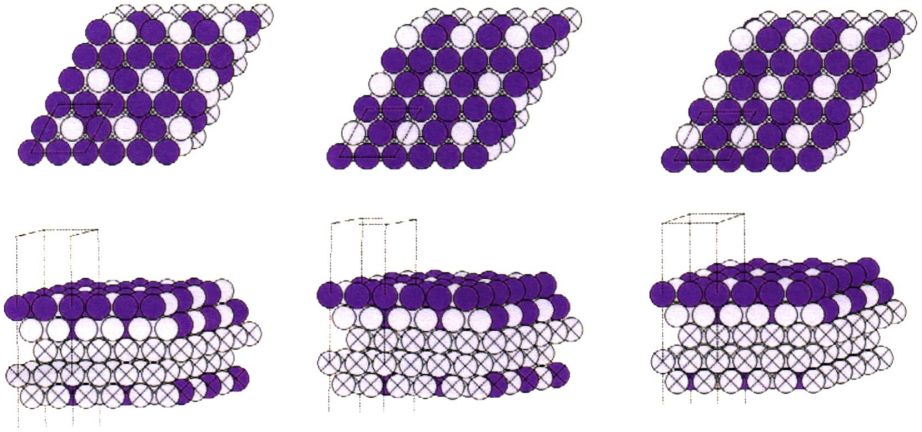


图 5-6 粒子群优化 2×2 晶胞得到最稳定三种结构的初态

Figure 5-6 The most stable initial structures (2×2 unit cell) by PSO

以图 5-6 所示的三种结构作为初态优化得到的三种末态的能量最低，其结构见图 5-7 所示。

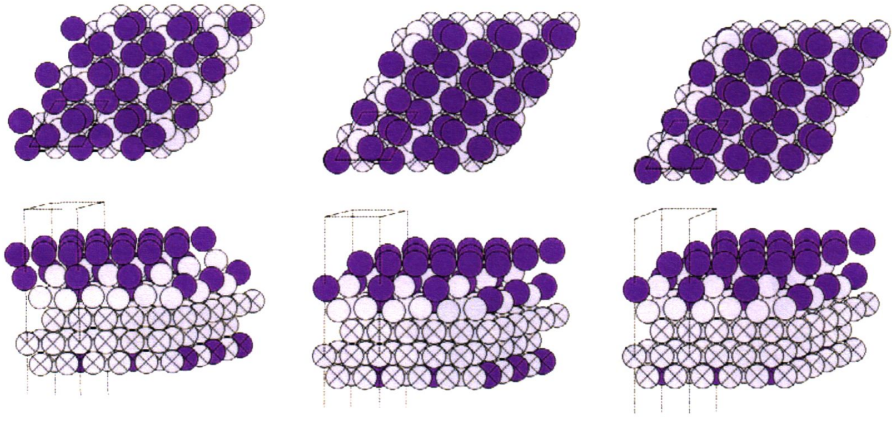


图 5-7 粒子群优化 2×2 晶胞得到最稳定三种结构的末态

Figure 5-7 The most stable final structures (2×2 unit cell) by PSO

结合图 5-6 和图 5-7 可以看出，尽管各个优化的初态均以 Pt 的晶格为基础，但末态所展示出的结构却与初态差别较大，其中最大的不同是：初态中的五层平板在末态中展示为六层，其中表面的一层均为 Bi 原子，而没有 Pt 原子。

对于五层的 3×3 晶胞来说，总原子数目为 45 个，其中 Pt 原子 34 个，Bi 原子 11 个(实际原子数目比为 3.09，近似取为 3)，所有的可能结构为大于



万方数据

10,000,000,000(一百亿)个，利用粒子群算法优化得到的最稳定结构和与之能量接近的其他四个次稳定结构依次为：

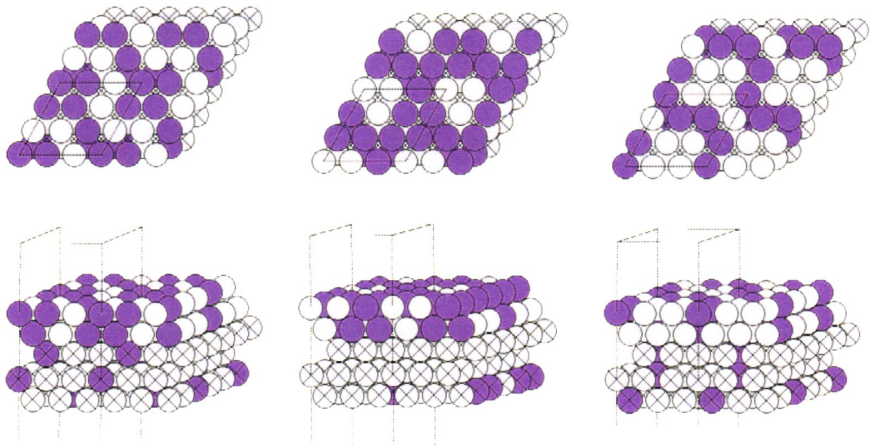


图 5-8 粒子群优化 3×3 晶胞得到最稳定三种结构的初态

Figure 5-8 The most stable initial structures (3×3 unit cell) by PSO

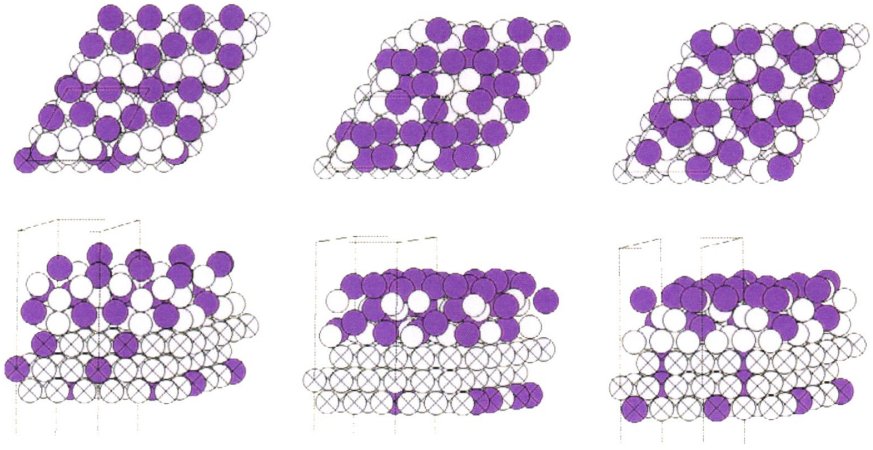


图 5-9 粒子群优化 3×3 晶胞得到最稳定三种结构的末态

Figure 5-9 The most stable final structures (3×3 unit cell) by PSO

结合图 5-8 和图 5-9 可以看出，3×3 晶胞与 2×2 晶胞类似，尽管各个优化的初态均以 Pt 的晶格为基础，但末态所展示出的结构却与初态差别较大，其中最大的不同是：初态中的五层平板在末态中展示为六层，其中表面的一层均为 Bi 原子，而没有 Pt 原子。



万方数据

由 2×2 晶胞和 3×3 晶胞的全局优化结果可以看出，Bi 原子的确是更倾向于 Pt 表面的，位于表面的 Bi 原子数目高达全部 Bi 原子数目的 80%以上。这一点与实验结果是十分吻合的。

为了进一步简化 Pt-Bi 双金属的晶体模型，以利于过渡态的搜索和机理的解释，由于绝大多数 Bi 金属均位于 Pt 金属的表面，这里采用仅有一个 Bi 的吸附原子模型，Pt 晶体仍然采用 3×3 的晶胞。Bi 原子在 Pt(111)表面的吸附位共有四种：fcc (face-centered cubic, 面心立方), hcp (hexagonal close-packed, 六方紧密堆积), top 和 bridge，这四种结构的俯视图和立面图见图 5-10，由 VASP 计算的四种吸附原子模型的能量见表 5-5.

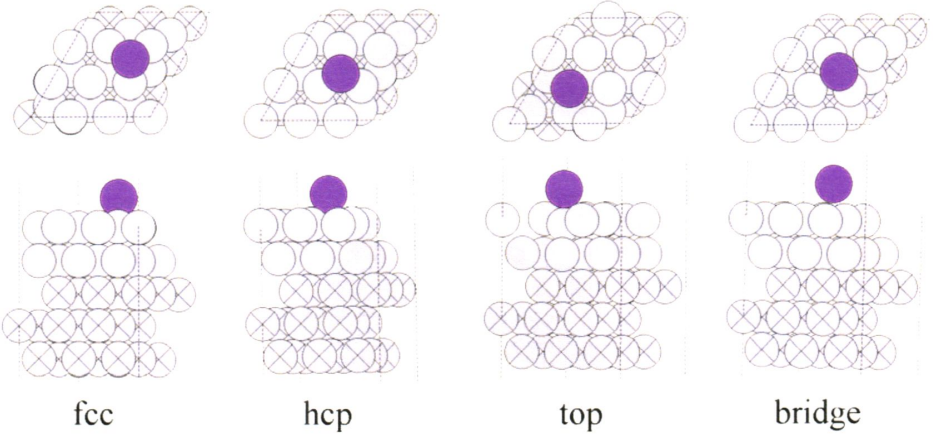



图 5-10 Bi 原子在 Pt(111)表面四种吸附结构

Figure 5-10 Four binding sites of Bi adatom on Pt (111) surface

图 5-10 所示的四种吸附位点中，fcc 和 hcp 同属于中空位(Hollow sites)

表 5-5 VASP 计算的四种吸附原子模型的能量

Table 5-5 Energy of adatom models by VASP calculations

| 吸附位名称 | 能量 eV |
|---|---|
| fcc | -266.46 |
| hcp | -266.42 |
| top | -265.10 |
| bridge | -266.42 |



万方数据

从表 5-5 可以看出，fcc 吸附位的能量是最低的，有一点需要指出的是，bridge 位与 hcp 位的能量一致的原因是，bridge 位是极不稳定的，随着结构优化的进行，bridge 逐渐移动，最后稳定在 hcp 位。因此选用吸附在 Pt 表面 fcc 位的吸附 Bi 原子作为该双金属催化剂的理论晶体模型，该模型的结构见图 5-11。尽管该模型中 Pt 和 Bi 的配比与实验投料及 XPS 表征均存在一定差距，但考虑到实验由于操作原因导致不可避免的物料损失以及表征中分析的误差因素，十分准确的原子配比是十分难以达到的。该单 Bi 吸附原子模型不仅大大地简化了模型形式、节省了计算时间，还可以很好地表达“Bi 原子在 Pt 表面聚集”这一事实[6]。

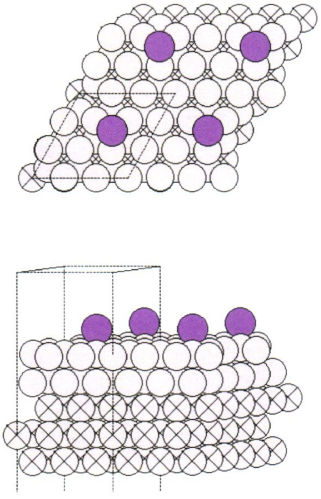


图 5-11 在 Pt 表面的吸附 Bi 原子模型

Figure 5-11 Adatom Bi model on Pt surface

②基元反应势垒：动力学角度

数学模型是对现实问题的简化与反映，存在不断完善的问题，这个议题不可以做出一般性解答。优秀的数学模型可以较好地简化实际问题而使其在不失真的情况下较好的反应实际中所关注的问题。

为了利用密度泛函理论解释金属 Bi 在定向催化转化甘油生产 DHA 过程中的作用，还需要做出如下假设。1)在 Pt-Bi 双金属的作用下甘油的转化只有两条途径：端位被氧化和中间位被氧化，且每个反应均由依次进行的两步脱氢基元反应完成；2) 由于最终产物中几乎检测不到甘油醛，但却可以检测到甘油酸，因此可以认为甘油经由端位氧化生产甘油醛后，很容易被继续氧化成为甘油酸，故从甘油到甘油醛的氧化为生产甘油酸的速率控制步骤；3)虽然甘油醛和 DHA 为同分异构体，但不认为两者间存在异构化反应；4)忽略该体系内的其他产物。



万方数据

在上述假设前提下，根据不同的脱氢顺序，由甘油生成 DHA 的反应路径可能有两条：

甘油——中间位碳脱氢——中间位氧脱氢(GLY_mCH_mOH)

甘油——中间位氧脱氢——中间位碳脱氢(GLY_mOH_mCH)

类似的，由甘油生成甘油醛的反应路径也可能有两条：

甘油——端位碳脱氢——端位氧脱氢(GLY_tCH_tOH)

甘油——端位氧脱氢——端位碳脱氢(GLY_tOH_tCH)

上述四条反应路径中的每一条均包含两个脱氢基元反应，为了比较 Pt 与 Pt-Bi 两种催化剂以揭示 Bi 的作用，需要分别在两种催化剂上计算上述 8 个基元反应，共需要计算以下 16 个基元反应：

Pt 金属表面：

Pt_ mCH, Pt_ mCH_mOH

Pt_ mOH, Pt_ mOH_mCH

Pt _tCH, Pt _tCH_tOH

Pt _tOH, Pt _tOH_tCH

Pt-Bi 金属表面：

Bi _mCH, Pt _mCH_mOH

Bi _mOH, Pt _mOH_mCH

Bi _tCH, Pt _tCH_tOH

Bi _tOH, Pt _tOH_tCH

上述 16 个反应中，Pt _mCH 表示 Pt 表面发生的甘油中间碳原子上的脱氢基元反应, Pt_ mCH_mOH 表示 Pt 表面发生甘油中间碳原子上的脱氢基元反应后，所发生的甘油中间氧原子上的脱氢反应。以 Bi_开头的编号表明所计算的催化剂为 Pt-Bi 双金属催化剂。



万方数据

表 5-6 由 DFT 计算所得的各个基元反应势垒

Table 5-6 Elementary reaction barriers by DFT calculation

| catalysts | products | pathways | step 1 barriers eV | step 2 barriers eV |
|---|---|---|---|---|
| Pt | DHA | Pt_mCH_mOH | 0.75 | 0.79 |
| | | Pt_mOH_mCH | 0.75 | 0.51 |
| | GLA | Pt_tCH_tOH | 0.89 | 0.51 |
| | | Pt_tOH_tCH | 0.62 | 0.45 |
| Bi-Pt | DHA | Bi_mCH_mOH* | 1.00 | - |
| | | Bi_mOH_mCH | 0.76 | 0.35 |
| | GLA | Bi_tCH_tOH | 0.88 | 0.49 |
| | | Bi_tOH_tCH | 0.85 | 0.70 |

** this pathway was supposed to go through _mCH_mOH. It gose, however, through _mCH_tCH pathway, which cannot form DHA or GLA.*

从表 5-6 可以看出，在 Pt 金属表面的四条可能反应路径中，Pt_tOH_tCH 是最易发生的，GLA(甘油醛)是最易得到的产物。而 Pt_tCH_tOH 和 Pt_mOH_mCH 两条反应路径中第一基元步骤的势垒较高，很难发生；Pt_mCH_mOH 反应路径中虽然第一基元步骤的势垒略低，但其第二基元步骤的势垒却很高，也不是易于发生的反应路径。

在 Pt-Bi 金属表面的四条可能反应路径中，Bi_mOH_mCH 是最易发生的，DHA 是最易得到的产物。Bi_mCH_mOH 反应路径中，第一步基元反应势垒很高，且无法形成稳定的 Bi_mCH 产物，其稳定的产物为中间碳和端位碳各自脱一个氢原子，该路径无法发生第二步基元反应，故表 5-6 中没有给出其活化能。Bi_tCH_tOH 与 Bi_tOH_tCH 两条反应路径的第一步基元反应势垒均较高，均不是易于发生的反应。

③电子排斥与空间位阻效应：热力学角度



万方数据

前面由 DFT 计算所得的两种催化剂上各个基元反应势垒从动力学的角度解释了位于 Pt 表面的 Bi 催化剂将甘油定向地氧化为 DHA 的原因。此外，从热力学的角度也可以做出相应解释。Pt 与 Pt-Bi 两种催化剂表面上各自均可能发生经由四条不同反应路径的基元反应，每一条路径均对应一种甘油的吸附初态，有的初态结构十分接近，有的初态结构却大相径庭。根据自然界普遍存在的能量最低原理，我们认为其他所有的能量高的初态均由能量最低的初态经过扩散与分子异构化等过程变换而来。图 5-12 即为吸附态甘油在两种催化剂表面的最稳定结构。

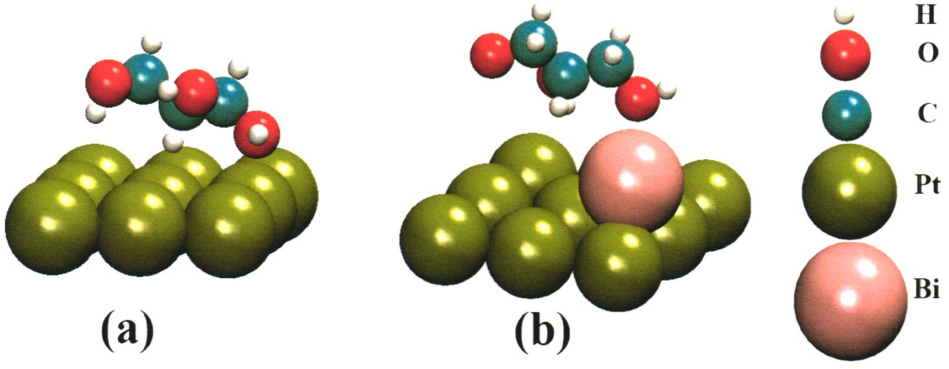



图 5-12 吸附态甘油在两种催化剂表面的最稳定结构(a) Pt 和(b) Pt-Bi

Figure 5-12 The most stable initial states of binding glycerol on (a) Pt and (b) Pt-Bi

由图 5-12 可以看出，甘油以形成端位羟基 O-Pt 的形式吸附于 Pt 表面，O-Pt 键长为 2.35 Å，这可以促进端位羟基内 O-H 键的断裂以及端位碳上 C-H 键的断裂，从而生成端位氧化产物甘油醛，并进一步生成实验中检测到的甘油酸。尽管此吸附态中甘油中间碳的位置也很有利于 C-H 键的端裂，但中间位羟基上的 H 原子由于距离 Pt 表面较远而需要较高的活化能才能发生。这一热力学解释与表 5-6 中 Pt_mCH_mOH 反应路径的动力学数据是吻合的。

与 Pt 形成对比的是，在 Pt-Bi 表面，由于 Bi 原子的空间位阻作用与排电子效应，甘油一般只能以较远的距离吸附于催化剂表面，图 5-12 所示的结构中，仅有甘油分子内中间位的羟基可以与 Pt 形成 H-Pt 键，H-Pt 键键长为 2.63 Å ，这一稳定的结构十分有利于中间碳上羟基中 O-H 键和 C-H 键的断裂，从而形成中间位脱氢产物 DHA，这一热力学解释与表 5-6 中 Bi_mOH_mCH 反应路径的动力学数据是吻合的。

5.5.4 微观动力学模型

当甘油吸附在 Pt-Bi 双金属催化剂表面后，如 5.5.3 节所述，并考虑氧气的分解以及与所脱的氢原子形成水的反应，甘油将发生如图 5-13 所示的两组平行反应。除甘油的吸附步骤(#1)外，第一组反应由以下步骤组成：(#2) 甘油分子中



万方数据

间位羟基脱氢形成中间体 $M_1$，(#3) 中间体 $M_1$ 脱氢形成吸附态的 DHA，(#4) DHA 自催化剂表面脱附至流体主体中。与之类似的是，第二组反应由以下步骤组成：(#9) 甘油分子中间位碳脱氢形成中间体 $M_2$，(#10)中间体 $M_1$ 脱氢形成吸附态的 GLA，(#11) GLA 自催化剂表面脱附至流体主体中。对于上述两组反应，均发生以下步骤：(#5)氧气分子解离吸附，(#6)吸附态氧原子与所脱氢原子结合吸附态 OH，(#7)吸附态氧原子与吸附态 OH 结合吸附态 $H_2O$，(#8) 吸附态 $H_2O$ 自催化剂表面脱附至流体主体中。

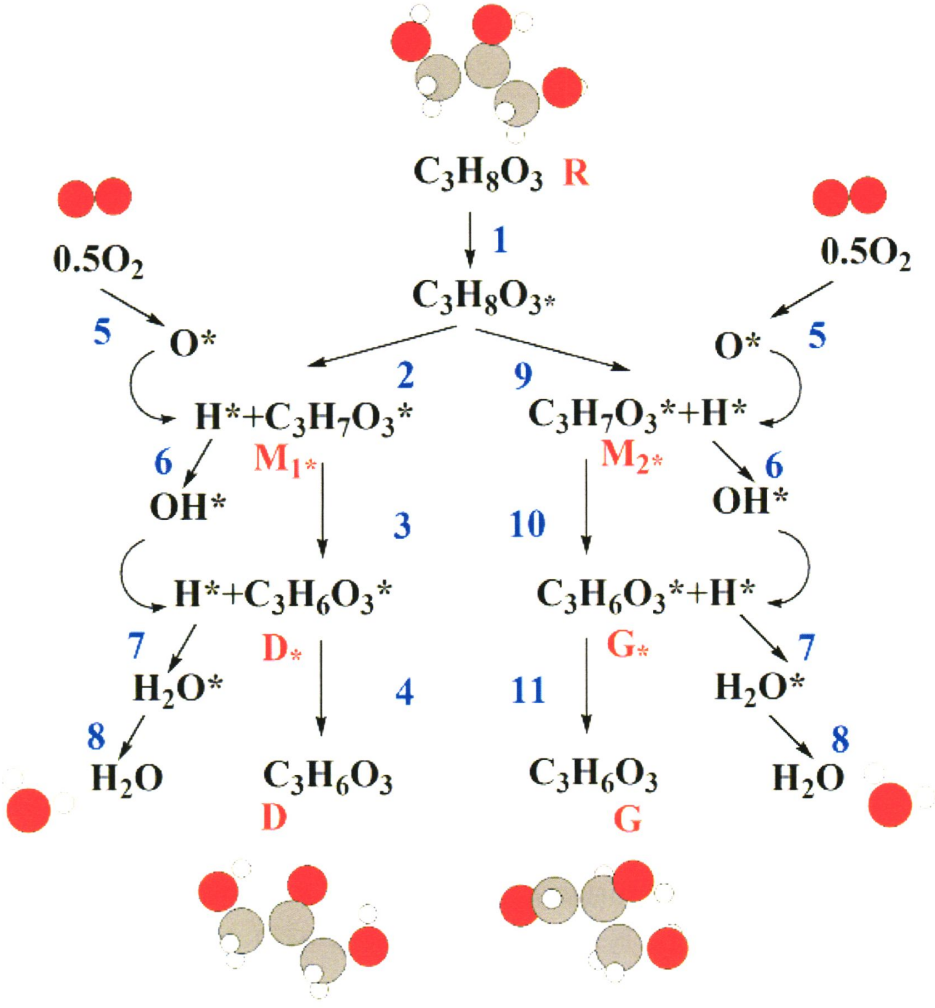



图 5-13 甘油在 Pt-Bi 双金属催化剂表面的反应路径

Figure 5-13 Pathways of glycerol selective oxidation

基于图 5-13 所述反应路径建立如下的微观动力学模型。总体反应可以写为：



万方数据

$$C_3H_8O_3+\frac{1}{2}O_2 \rightarrow C_3H_6O_3+H_2O \quad (5-8)$$

其中， $C_3H_6O_3$ 系指 DHA 或 GLA。图 5-13 所述的各个基元步骤可以写为如下方程：(*符号说明：R: 甘油; D: DHA (1,3-二羟基丙酮); G: GLA (甘油醛); $M_1$: 甘油脱氢后生产DHA 前的中间体; $M_2$: 甘油脱氢后生产GLA 前的中间体; H: h 氢原子; O: 氧原子; OH: 羟基; $H_2O$: 水;*)

$$(1)\ R+* \underset{k_1^-}{\overset{k_1^+}{\rightleftarrows}} R*, \quad r_1 = k_1^+ C_R \theta^* - k_1^- \theta_R \quad (5-9)$$

$$(2)\ R*+* \underset{k_2^-}{\overset{k_2^+}{\rightleftarrows}} M_1*+H*, \quad r_2 = k_2^+ \theta_R \theta^* - k_2^- \theta \quad (5-10)$$

$$(3)\ M_1*+* \underset{k_3^-}{\overset{k_3^+}{\rightleftarrows}} D*+H*, \quad r_3 = k_3^+ \theta_{M_1} \theta^* - k \quad (5-12)$$

$$(4)\ D* \underset{k_4^-}{\overset{k_4^+}{\rightleftarrows}} D+*, \quad r_4 = k_4^+ \theta_D - k_4^- C \quad (5-14)$$

$$(5)\ \frac{1}{2}O_2+* \underset{k_5^-}{\overset{k_5^+}{\rightleftarrows}} O*, \quad r_5 = k_5^+ p_{O_2}^{0.5} \theta^* - k_5^- \theta_O \quad (5-16)$$

$$(9)\ R*+* \underset{k_9^-}{\overset{k_9^+}{\rightleftarrows}} M_2*+H*, \quad r_9 = k_9^+ \theta_R \theta^* - k_9^- \theta_H \quad (5-11)$$

$$(10)\ M_2*+* \underset{k_{10}^-}{\overset{k_{10}^+}{\rightleftarrows}} G*+H*, \quad r_{10} = k_{10}^+ \theta_{M_2} \theta^* - k \quad (5-13)$$

$$(11)\ G* \underset{k_{11}^-}{\overset{k_{11}^+}{\rightleftarrows}} G+*, \quad r_{11} = k_{11}^+ \theta_G - k_{11}^- ( \quad (5-15)$$



万方数据

$$(6)H^* + O^* \underset{k_6^-}{\overset{k_6^+}{\rightleftharpoons}} OH^* + *, \quad r_6 = k_6^+\theta_H\theta_O - k_6^-\theta_{OH}\theta^* \tag{5-17}$$

$$(7)OH^* + H^* \underset{k_7^-}{\overset{k_7^+}{\rightleftharpoons}} H_2O^* + *, \quad r_7 = k_7^+\theta_{OH}\theta_H - k_7^-\theta_{H_2O}\theta^* \tag{5-18}$$

$$(8)H_2O^* \underset{k_8^-}{\overset{k_8^+}{\rightleftharpoons}} H_2O + *, \quad r_8 = k_8^+\theta_{H_2O} - k_8^-C_{H_2O}\theta^* \tag{5-19}$$

定义 $K_i = \dfrac{k_i^+}{k_i^-}(i = 1 \sim 11)$. (5-20)

以前面 DFT 所计算的基元反应势垒为依据基元步骤，将基元步骤#2 和#9 作为 速率控制步骤，其他的吸附、反应和脱附过程均认为达到拟平衡状态。该微观反应模型建立在均匀吸附假设的基础上，吸附质和吸附质之间的作用忽略不计，反应速率与催化剂表面的空白覆盖度成正比，空白覆盖度由求解上述联立方程所确定：

$$\theta^* = \frac{1}{K_1C_R + \frac{C_D}{K_3K_4}\left(\frac{C_{H_2O}}{K_5K_6K_7K_8p_{O_2}^{0.5}}\right)^{0.5} + \frac{C_G}{K_{10}K_{11}}\left(\frac{C_{H_2O}}{K_5K_6K_7K_8p_{O_2}^{0.5}}\right)^{0.5} + \frac{1}{K_4}C_D + \frac{1}{K_{11}}C_G + K_5p_{O_2}^{0.5} + K_5K_6p_{O_2}^{0.5}\left(\frac{C_{H_2O}}{K_5K_6K_7K_8p_{O_2}^{0.5}}\right)^{0.5} + \frac{1}{K_8}C_{H_2O} + \left(\frac{C_{H_2O}}{K_5K_6K_7K_8p_{O_2}^{0.5}}\right)^{0.5} + 1} \tag{5-21}$$



万方数据

于是，基元步骤#2 和#9 的速率表达式为

$$r_9 = k_9^+\theta_R\theta^* - k_9^-\theta_{M_2}\theta_H = \left(k_9^+K_1C_R - k_9^-\frac{C_GC_{H_2O}}{K_{10}K_{11}K_5K_6K_7K_8p_{O_2}^{0.5}}\right)\theta^{*2} = k_9^+K_1\left(C_R - \frac{C_GC_{H_2O}}{K_1K_9K_{10}K_{11}K_5K_6K_7K_8p_{O_2}^{0.5}}\right)\theta^{*2} \quad (5-22)$$

化学反应的能量变化和各物质的吸附能、脱附能均由考虑零点能校正和熵校正的 DFT 所计算的能量确定。化学平衡常数、吸附与脱附平衡常数和速率常数由过渡态理论计算确定。

$$K^\theta = \exp\left(-\frac{\Delta G^\theta}{k_BT}\right),\ k = A_0\exp\left(-\frac{E_a}{k_BT}\right), A_0 = \frac{k_BT}{h} \approx 1\times10^{13}s^{-1} \quad (5-23)$$

以下为模型中所用的其他常数：

反应物体积 $V = 175\times10^{-6}m^3$;反应温度 $T = 343K$；催化剂质量 $m_C = 5\times10^{-3}kg$；金属分散度: $d = 22\%$ (来自化学吸附仪);金属负载量: $1 = 3\%$；Pt 分子量：$M = 195.084\text{kg/kmol}$；阿伏伽德罗常数 $N_A = 6.022\times10^{26}\text{atom}/kmol$；总活性 Pt 的 kmol 数：$N = mdl/M = 1.54\times10^{-7}kmol$；催化剂活性位点 $n = N_Amdl/M = 9.26\times10^{19}$。以反应物甘油、产物 DHA 和产物 GLA 为基准的速率方程可以表达为：

$$V\frac{dC_R}{dt} = N\left(-r_2 - r_9\right), \quad (5-24)$$



万方数据

$$V\frac{dC_D}{dt}=Nr_2, \tag{5-25}$$

$$V\frac{dC_G}{dt}=Nr_9, \tag{5-26}$$

上述方程中的初值条件为：$C_R=1.0kmol/m^3, C_D=0.0kmol/m^3, C_G=0.0kmol/m^3$.

微观动力学数据由数值联立求解上述方程得到，其中除了由化学吸附仪测定的金属分散度之外，其他所有参数均来自理论计算，而没有经过任何实验数据的拟合与回归，因此该微观动力学模型属于纯理论预测模型。该理论预测模型与实验数据的比较如图 5-14。

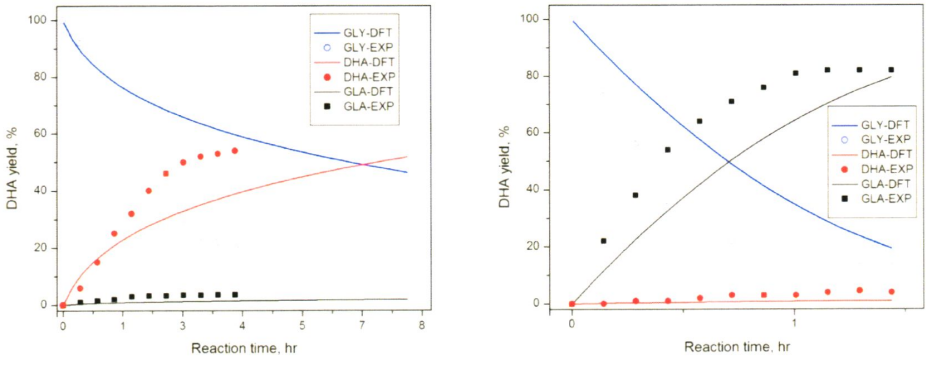



图 5-14. 微观动力学理论预测模型与实验数据的比较

Figure 5-14 Micro-kinetics comparison of theoretical and experimental results

由图 5-14 可以看出，基于 DFT 的理论预测模型可以较好的反映出 Pt 与 Pt-Bi 两种催化剂催化转化甘油所生成产物的倾向：Pt 倾向将甘油转化为甘油醛，而 Pt-Bi 侧重将甘油转化为 DHA。Pt 催化表面发生的化学反应速率可以很好的以理论模型预测，尽管对于 Pt-Bi 双金属催化剂，反应速率预测的准确程度不尽如人意，但仍然可以较好地表现出 GLA 与 DHA 各自的生成趋势。



万方数据

## 5.6 本章小结

本章采用实验与理论计算相结合的研究手段，在实验中设计、合成、表征并测试若干 Pt-Bi 双金属催化剂，在排除内外扩散的条件下，测定了甘油选择性氧化反应的本征动力学数据；在理论计算中优化了 Pt-Bi 双金属催化剂的结构、计算了各个基元表面反应的势垒并获得了微观动力学模型与参数；最后通过化学吸附和催化基元反应的分子转换频率(Turnover of frequency)将实验和理论各自获得的动力学联系起来。研究表明，双金属催化剂催化生物柴油副产甘油选择性氧化制备 1, 3-二羟基丙酮的原因为：金属 Pt 表面的 Bi 金属阻碍了甘油端位羟基的氧化，而由于 Bi 的位阻效应与电子效应，该双金属催化剂却可以定向地催化甘油转化为 1,3-二羟基丙酮；通过理论计算建立的微观动力学模型与实验动力学数据的反应趋势吻合良好。本章所采用的理论计算与实验相结合的催化研究方法，对其他催化领域中催化剂设计、机理研究和微观动力学模型的建立均具有一定的借鉴意义。

## 符号含义

BE：吸附能，eV

$E_{ad}$ ：吸附分子的能量，eV

$E_{slab}$： 催化剂的能量，eV；

$E_{ad/slab}$：吸附有分子的催化剂能量，eV；

$E_a$ ： 指定反应的势垒，eV；

$E_{TS}$ ： 过渡态的能量，eV；

$E_{IS}$ ： 初始状态的能量，eV；

$r_i$ ： 基元反应速率，$s^-$；

$K_i$ ： 基元反应 i 的平衡常数，无量纲；

$C_i$ ： 组分 i 的浓度，$kmol/m^3$；

$k_B$ ： 玻尔兹曼常数，J/K；

$N_A$ ： 阿伏伽德罗常数，1/kmol；

T ： 反应温度，K；

M ： Pt 的相对原子质量，kg/kmol；

l ： Pt 的负载量，无量纲；

V ： 反应物体积，$m^3$；

$m_c$ ： 催化剂质量，kg；

d ： Pt 的金属分散度，无量纲。



万方数据

# 参考文献

[1] Aransiola EF, Ojumu TV, Oyekola OO, Madzimbamuto TF, Ikhu-Omoregbe DIO. A review of current technology for biodiesel production: State of the art [J]. Biomass Bioenerg. Feb 2014;61:276-297.

[2] Ayoub M, Abdullah AZ. Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry [J]. Renew Sust Energ Rev. Jun 2012;16(5):2671-2686.

[3] Yang FX, Hanna MA, Sun RC. Value-added uses for crude glycerol-a byproduct of biodiesel production [J]. Biotechnol Biofuels. Mar 14 2012;5.

[4] Yazdani SS, Gonzalez R. Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry [J]. Curr Opin Biotech. Jun 2007;18(3):213-219.

[5] Kimura H. Selective Oxidation of Glycerol on a Platinum-Bismuth Catalyst by Using a Fixed-Bed Reactor [J]. Appl Catal a-Gen. Nov 15 1993;105(2):147-158.

[6] Kimura H, Tsuto K, Wakisaka T, Kazumi Y, Inaya Y. Selective Oxidation of Glycerol on a Platinum Bismuth Catalyst [J]. Appl Catal a-Gen. Mar 26 1993;96(2):217-228.

[7] Liu B, Greeley J. Decomposition Pathways of Glycerol via C-H, O-H, and C-C Bond Scission on Pt(111): A Density Functional Theory Study [J]. J Phys Chem C. Oct 13 2011;115(40):19702-19709.

[8] Worz N, Brandner A, Claus P. Platinum-Bismuth-Catalyzed Oxidation of Glycerol: Kinetics and the Origin of Selective Deactivation [J]. J Phys Chem C. Jan 21 2010;114(2):1164-1172.

[9] Liang D, Gao J, Wang JH, Chen P, Hou ZY, Zheng XM. Selective oxidation of glycerol in a base-free aqueous solution over different sized Pt catalysts [J]. Catal Commun. Jun 25 2009;10(12):1586-1590.

[10] Carrettin S, McMorn P, Johnston P, Griffin K, Hutchings GJ. Selective oxidation of glycerol to glyceric acid using a gold catalyst in aqueous sodium hydroxide [J]. Chem Commun. 2002(7):696-697.

[11] Carrettin S, McMorn P, Johnston P, Griffin K, Kiely CJ, Hutchings GJ. Oxidation of glycerol using supported Pt, Pd and Au catalysts [J]. Phys Chem Chem Phys. 2003;5(6):1329-1336.

[12] Moskaleva LV, Chen ZX, Aleksandrov HA, Mohammed AB, Sun Q, Rosch N. Ethylene Conversion to Ethylidyne over Pd(111): Revisiting the Mechanism with First-Principles Calculations [J]. J Phys Chem C. Feb 12 2009;113(6):2512-2520.

[13] Jones G, Jakobsen JG, Shim SS, et al. First principles calculations and experimental insight into methane steam reforming over transition metal catalysts [J]. J Catal. Oct 1 2008;259(1):147-160.

[14] Norskov JK, Scheffler M, Toulhoat H. Density functional theory in surface science and heterogeneous catalysis [J]. Mrs Bull. Sep 2006;31(9):669-674.

[15] Honkala K, Hellman A, Remediakis IN, et al. Ammonia synthesis from first-principles calculations [J]. Science. Jan 28 2005;307(5709):555-558.



万方数据

[16] Beck JS, Vartuli JC, Roth WJ, et al. A New Family of Mesoporous Molecular-Sieves Prepared with Liquid-Crystal Templates [J]. J Am Chem Soc. Dec 30 1992;114(27):10834-10843.
[17] Kresge CT, Leonowicz ME, Roth WJ, Vartuli JC, Beck JS. Ordered Mesoporous Molecular-Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism [J]. Nature. Oct 22 1992;359(6397):710-712.
[18] Qian G, Ji D, Lu GM, Zhao R, Qi YX, Suo JS. Bismuth-containing MCM-41: synthesis, characterization, and catalytic behavior in liquid-phase oxidation of cyclohexane [J]. J Catal. Jun 10 2005;232(2):378-385.
[19] Hu WB, Knight D, Lowry B, Varma A. Selective Oxidation of Glycerol to Dihydroxyacetone over Pt-Bi/C Catalyst: Optimization of Catalyst and Reaction Conditions [J]. Ind Eng Chem Res. Nov 3 2010;49(21):10876-10882.
[20] Wang L, Qian J, Hu Z, Zheng Y, Hu W. Online analysis of dihydroxyacetone and glycerol in fermented liquid mixture by methyl derivatization in gas chromatography *The 15th Chinese Chromatographic Academic Conference*2006.
[21] Mills G, Jonsson H, Schenter GK. Reversible Work Transition-State Theory - Application to Dissociative Adsorption of Hydrogen [J]. Surf Sci. Feb 10 1995;324(2-3):305-337.
[22] Medford AJ, Sehested J, Rossmeisl J, et al. Thermochemistry and micro-kinetic analysis of methanol synthesis on ZnO (0001) [J]. J Catal. Jan 2014;309:397-407.
[23] Hellman A, Baerends EJ, Biczysko M, et al. Predicting catalysis: Understanding ammonia synthesis from first-principles calculations [J]. J Phys Chem B. Sep 14 2006;110(36):17719-17735.
[24] Kresse G, Furthmuller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set [J]. Comp Mater Sci. Jul 1996;6(1):15-50.
[25] Henkelman G, Jonsson H. A dimer method for finding saddle points on high dimensional potential surfaces using only first derivatives [J]. J Chem Phys. Oct 15 1999;111(15):7010-7022.
[26] Monkhorst HJ, Pack JD. Special Points for Brillouin-Zone Integrations [J]. Phys Rev B. 1976;13(12):5188-5192.
[27] Methfessel M, Paxton AT. High-Precision Sampling for Brillouin-Zone Integration in Metals [J]. Phys Rev B. Aug 15 1989;40(6):3616-3621.
[28] Perdew JP, Chevary JA, Vosko SH, et al. Atoms, Molecules, Solids, and Surfaces - Applications of the Generalized Gradient Approximation for Exchange and Correlation [J]. Phys Rev B. Sep 15 1992;46(11):6671-6687.
[29] Blochl PE. Projector Augmented-Wave Method [J]. Phys Rev B. Dec 15 1994;50(24):17953-17979.
[30] Hu WB, Lowry B, Varma A. Kinetic study of glycerol oxidation network over Pt-Bi/C catalyst [J]. Appl Catal B-Environ. Jul 21 2011;106(1-2):123-132.
[31] Brunauer S, Deming LS, Deming WE, Teller E. On a theory of the van der Waals adsorption of gases [J]. J Am Chem Soc. Jul-Dec 1940;62:1723-1732.
[32] Chen CY, Li HX, Davis ME. Studies on Mesoporous Materials .1. Synthesis and Characterization of Mcm-41 [J]. Microporous Mater. Dec 1993;2(1):17-26.



万方数据

[33] Olson DH, Kokotailo GT, Lawton SL, Meier WM. Crystal-Structure and Structure-Related Properties of ZSM-5 [J]. J Phys Chem-Us. 1981;85(15):2238-2243.
[34] Huang LM, Guo WP, Deng P, Xue ZY, Li QZ. Investigation of synthesizing MCM-41/ZSM-5 composites [J]. J Phys Chem B. Apr 6 2000;104(13):2817-2823.
[35] Medford AJ, Lausche AC, Abild-Pedersen F, et al. Activity and Selectivity Trends in Synthesis Gas Conversion to Higher Alcohols [J]. Top Catal. Feb 2014;57(1-4):135-142.



万方数据

# 第六章 结论与展望

## 6.1 结论

①采用微型固定床反应器研究基于固体碱催化的酯交换反应制备生物柴油工艺，在排除液-液、液-固内扩散和液-固外扩散三个传质因素影响的情况下，获得酯交换反应的本征动力学数据并建立相应的数学模型，揭示了发生在固体催化剂表面的酯交换反应机理。研究表明：Eley–Rideal 吸附模型可以较好地描述微型反应器内部的动力学情况，甘油三酯与甲醇的第一步酯交换作用是速率控制步骤。该本征动力学模型为固定床固体碱催化制备生物柴油的工业化奠定理论和模型基础。

②开发具有良好机械强度的成型催化剂，设计中试固定床反应器及其自动化装置，在该装置中评价成型催化剂的各项性能，并对该中试固定床反应器进行考虑本征动力学与传质因素的宏观数学建模。研究表明，所制备的成型催化剂对于植物油酯交换制备生物柴油具有较长的寿命与催化活性；所建立的宏观动力学、反应器模型可以较好地描绘反应器内部的传质与反应偶联现象，模型计算数据与实验所得数据吻合良好；所搭建的中试生物柴油装置对进一步放大该工艺技术具有一定的指导意义。

③开发出适用于各种生物柴油副产粗甘油精制的通用分离方法，以来自生物柴油工厂的两种粗甘油为研究对象，从实验探索出发，以过程建模为研究手段，在实验精制生物柴油副产甘油的基础上，对该多级分离过程进行数学建模，建模结果可以较好地描述实验现象，所开发的通用粗甘油精制流程具有一定的工业应用价值。

④采用实验与理论计算相结合的研究手段，在实验中设计、合成、表征并测试若干 Pt-Bi 双金属催化剂，在排除内外扩散的条件下，测定了反应的本征动力学数据；在理论计算中优化了 Pt-Bi 双金属催化剂的结构、计算了各个基元表面反应的势垒并获得了微观动力学模型与参数；最后通过化学吸附和催化基元反应的分子转换频率(Turnover of frequency)将实验和理论各自获得的动力学联系起来。研究表明，双金属催化剂催化生物柴油副产甘油选择性氧化制备 1, 3-二羟基丙酮的原因为：金属 Pt 表面的 Bi 金属阻碍了甘油端位羟基的氧化，而由于 Bi 的位阻效应与电子效应，该Pt-Bi双金属催化剂却可以定向地催化甘油转化为1,3-二羟基丙酮；通过理论计算建立的微观动力学模型与实验动力学数据的反应趋势



万方数据

吻合良好。本章所采用的理论计算与实验相结合的催化研究方法，对其他催化领域中催化剂设计、机理研究和微观动力学模型的建立均具有一定的借鉴意义。

## 6.2 展望

以上百余页报告系本人攻读博士学位期间的成果汇总。然而，学术是永无止境的，几年来对催化过程的研究也只是是我对其初窥门径而已，诸多细节仍有待进一步完善。以我个人观点来看，在以实验和数学建模相结合的手段研究催化之领域，仍有以下关于标准化的两点建议尚有待我等后辈努力研究。

①建立基于实验测试与理论测试相结合的标准催化剂初始筛选流程。前者的难点在于，实践中常常有过多甚至不可知的因素影响实验检测结果，这大大增加结果的不确定性；后者的难度在于，不同数学模型的计算结果不尽相同，模型难以取舍。标准流程的意义在于，明确实验中的非关键影响因素与计算中的模型选择效应，使催化剂的初始筛选通过实验与理论计算两条独立的渠道分别进行。

②建立标准化的宏观动力学研究方法。在筛选出优秀催化剂、获得微观动力学（本征动力学）数据的基础上，传质因素的研究成为重点。然后，针对不同物系、甚至同种物系的不同条件，传递因素的研究方法与模型常常大相径庭。为此，应建立基于单组分、二元组分以及多元组分的热力学和动力学数据库，并在此基础上对传递因素分门别类、取舍有序，最后形成涵盖考虑微观动力学（本征动力学）与传递因素的标准化的宏观动力学研究方法。

此外，反应器开发的标准化方法已经在多年前建立起来，基于上述三种标准化开发方法，可以形成一整套标准化的催化过程开发方案。

筚路蓝缕，以开山林，以启后人。



万方数据

# 附 录

本文第二章所用的进料速度对转化率的影响、催化剂粒径对转化率的影响、接触时间对反应转化率的影响和温度对转化率的影响等数据为本文作者和同一课题组同事高李璟博士共同完成，现摘自两人共同署名的学术论文与高李璟博士的博士论文：

*高李璟. 负载型类水滑石固体碱催化制备生物柴油工艺 [D]. 南京: 东南大学化学化工学院, 2012.*

*Xiao Y, Gao LJ, Xiao GM, Lv JH. Kinetics of the Transesterification Reaction Catalyzed by Solid Base in a Fixed-Bed Reactor [J]. Energ Fuel. Nov 2010;24:5829-5833.*

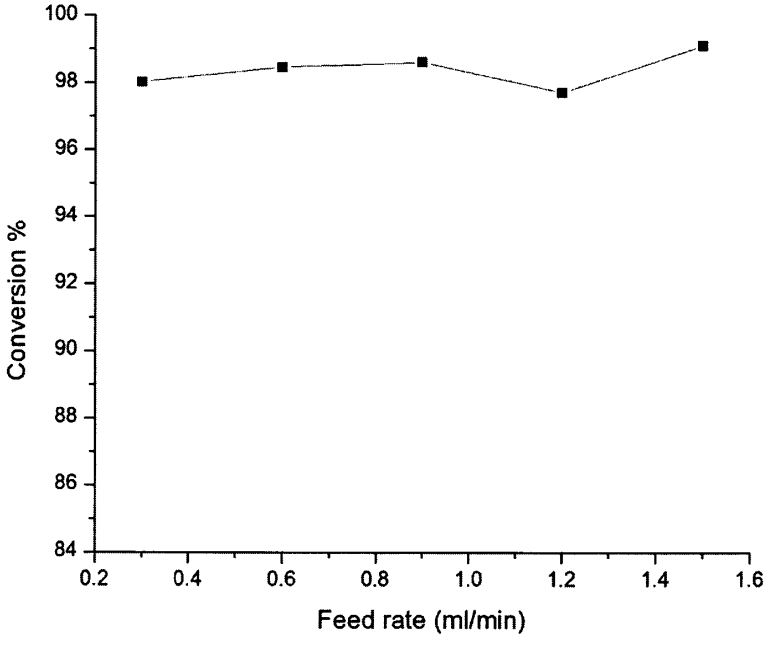



图 F1-1 进料速度对转化率的影响

Figure F1-1 Conversion v.s. feed speed



万方数据

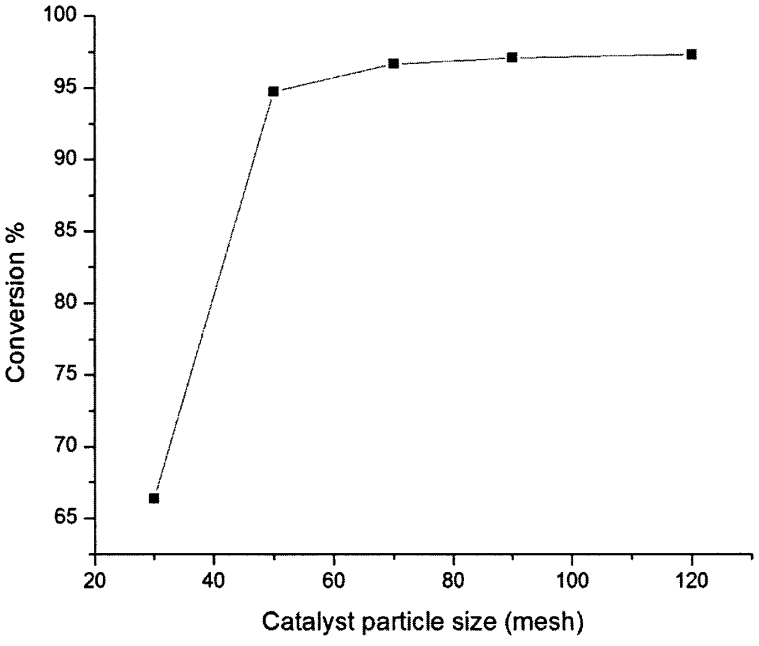



图 F1-2 催化剂粒径对转化率的影响

Figure F1-2 Conversion v.s.catalyst particle diameter



万方数据

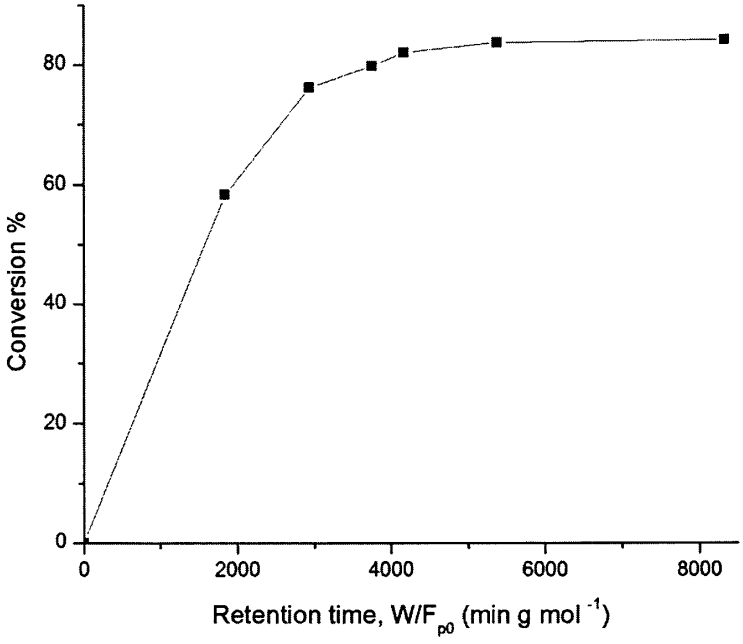



图 F1-3 接触时间对反应转化率的影响

Figure F1-3 Conversion v.s. retention time



万方数据

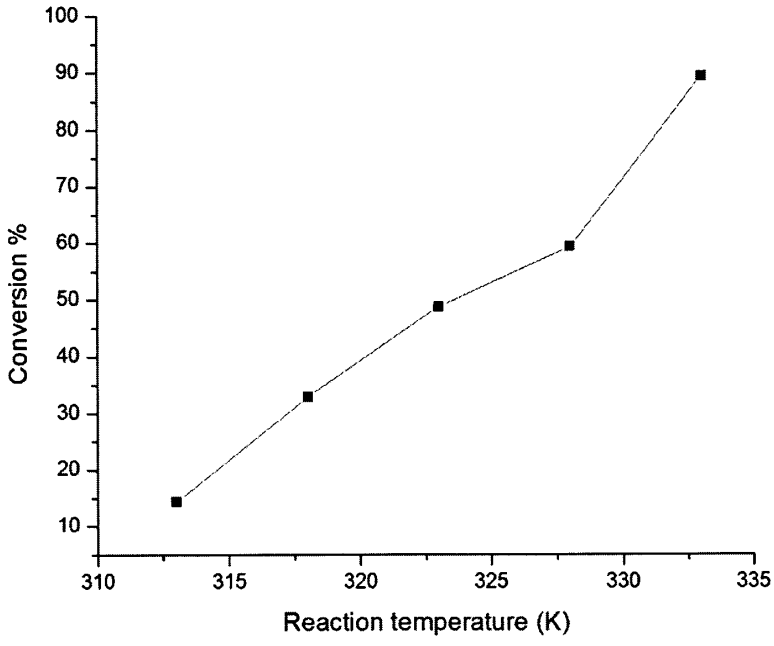



图 F1-4 温度对转化率的影响

Figure F1-4 Conversion v.s. temperature



万方数据

# 攻读博士期间发表的学术论文

**Publications**

- [1] ***Yang Xiao***, Zhijian Zhao, Jeffrey Greeley, Ian Levett, and Arvind Varma, An Experimental and Theoretical Study on Glycerol Selective Oxidation to Dihydroxyacetone via Bimetallic Bismush-Platinum Catalysts, under review. ***AIChE Journal, (IF= 2.493, SCI, top journal in ChE)***
- [2] ***Yang Xiao***, Guomin Xiao and Arvind Varma, A Universal Procedure for Crude Glycerol Purification from Different Feedstocks in Biodiesel Production: Experimental and Simulation Study, ***Industrial & Engineering Chemistry Research***, 2013, 52 (39), pp 14291–14296 **(IF= 2.203, SCI, one of *top journals in ChE*)**
- [3] ***Yang Xiao***, Lijing Gao , Guomin Xiao, Baosong Fu, and Lei Niu, Experimental and Modeling Study of Continuous Catalytic Transesterification to Biodiesel in a Bench-Scale Fixed-Bed Reactor ***Industrial & Engineering Chemistry Research***, 2012, 51 (37), pp 11860–11865**(IF= 2.203, SCI, one of *top journals in ChE*)**
- [4] ***Yang Xiao***, Lijing Gao, Guomin Xiao, Jianhua Lv, Kinetics of the transesterification reaction catalyzed by solid base in a fixed-bed reactor, Energy & Fuels, 2010, 24, 5829-5833 . **(IF= 2.853, SCI)**

**Patents**

- [1] ***Yang Xiao*** and Arvind Varma, Crude Glycerol Purification, **US Patent** 61909560
- [2]肖国民，李浩扬，*肖洋*，高李璟，潘晓梅，板式泡罩催化精馏塔 CN201320395298.1(已授权)
- [3]肖国民，高李璟，徐积武，*肖洋*，具有规整孔道的固体碱整体催化剂及制备方法 CN201010589226.1(已授权)
- [4]肖国民，高李璟，*肖洋*，徐积武，一种连续化生产生物柴油的方法 CN201010589222.3(已授权)
- [5]肖国民，高李璟，徐威，徐积武，*肖洋*，一种碱性催化膜及其制备方法，CN201110350513.1(已授权)
- [6]刘准，肖国民，*肖洋*，曹惠庆，连续化生产电子级丙二醇甲醚醋酸酯的装置 CN201220100447.2(已授权)
- [7]刘准，肖国民，*肖洋*，曹惠庆，电子级丙二醇甲醚连续化生产装置，CN201220100449.1(已授权)
- [8]肖国民，*肖洋*，高李璟，李浩扬，潘晓梅，一种生物柴油的催化精馏生产方法 CN201210108314.4



万方数据

- [9]肖国民，李浩扬，*肖洋*，高李璟，潘晓梅，一种板式泡罩催化精馏塔及生物柴油催化精馏生产方法 CN201310278389.1
- [10]肖国民，徐威，高李璟，姜枫，*肖洋*，一种无需涂层的固体碱陶瓷催化膜及其制备方法 CN201210422740.5
- [11]肖国民，徐威，高李璟，*肖洋*，利用固定床催化膜反应器制备生物柴油的方法 CN201210173424.9
- [12]肖国民，高李璟，徐积武，徐威，*肖洋*，一种酸性催化膜及其制备方法 CN201110349916.4
- [13]刘准，肖国民，*肖洋*，曹惠庆，一种连续化生产电子级丙二醇甲醚醋酸酯的方法 CN201210070468.9
- [14]刘准，肖国民，*肖洋*，曹惠庆，一种连续化生产电子级丙二醇甲醚的方法 CN201210070467.4

***Conferences***

- [1] ***Yang Xiao***, Guomin Xiao, Arvind Varma, A Universal Procedure for Crude Glycerol Purification From Different Feedstocks in Biodiesel Production: Experimental and Simulation Study, 2013 AIChE Annual Meeting, San Francisco, CA, United States, November 3-8, 2013 (Poster presentations)
- [2] ***Yang Xiao***, Guomin Xiao, Arvind Varma, Experimental and Simulation Study of a Universal Procedure for Crude Glycerol Purification From Different Feedstocks in Biodiesel Production, 2013 AIChE Annual Meeting, San Francisco, CA, United States, November 3-8, 2013 (Oral presentations)
- [3] ***Yang Xiao***, Arvind Varma, Experimental and simulation study of crude glycerol purification from different feed stocks in biodiesel production,American Chemical Society, Division of Energy & Fuels (2013), 58(2), 211 (Oral presentations)
- [4] ***Yang Xiao***, Arvind Varma, Crude glycerol purification from different feed stocks in biodiesel production: an experimental and simulation study,246th ACS National Meeting & Exposition, Indianapolis, IN, United States, September 8-12, 2013 (2013), ENFL-408 (Poster presentations)
- [5] ***Yang Xiao***, Haoyang Li, Guomin Xiao, Lijing Gao and Xiaomei Pan, Simulation of the Catalytic Reactive Distillation Process for Biodiesel Production via Transesterification 2012 International conference on renewable energy and environmental materials, Beijing, CN, 2012 5.21-23 (Oral presentations)
- [6] ***Yang Xiao***, Lijing Gao, Guomin Xiao, Jianhua Lv, Kinetics of Transesterification Reaction Catalyzed by Solid Base in Fixed Bed Reactor, International Conference on Chemical and Biological Utilization of Biomass Resources 2010 (ICCUB2010), 2010, Nanjing, China, 22 Oct -26 Oct, 2010. (Oral presentations)



万方数据

# 致 谢

河海不择细流，故能就其深。在此我由衷地感谢所有在我攻读博士学位期间给予我帮助与批评的家人、老师、同学和朋友。

父母生我养我二十年，至谢；不肖子远走他乡、不能膝前尽孝已近十年，至歉。在国内时，未婚妻周一丹同志与我相守，来美国后，她亦与我隔海相望，山有木兮木有枝。东南大学肖国民老师为人忠厚，治具毕张，登崇畯良，对我来说亦师亦父，他投身化学工程实践多年，经验丰富，又推荐我赴美游学，不胜感激。普度大学 Arvind Varma 教授记事者必提其要、纂言者必钩其玄，为当代反应器建模之巨擘，我登其堂而未入其室，于兹两年矣，亦甚幸哉。普度大学 Jeffery Greeley 老师沉浸醲郁，含英咀华，师出名门，深谙计算催化之道，偶得赐教，受益匪浅。

由衷感谢我的师姐东南大学高李璟老师/博士两年间对我实验方面的指导，由衷感谢我的师兄普度大学赵志坚博士(Dr. Zhi-jian Zhao)对我在计算催化领域的指导。另外，也同样感谢东南大学的吕建华博士、符宝嵩博士、王恋博士、牛磊博士、姜枫博士、其他众师兄弟和普度大学高丹妮(Danni Gao)、Gregery Honda 在日常的科研与工作中与我进行的讨论与帮助。

老子曰：大器晚成，大音希声。孔子曰：君子不器。那么，我们年轻人究竟应该成器还是不器呢？原来，《易经》中所述“形而上者谓之道，形而下者谓之器”只是为了不囿于既成：道非道，是名道；器非器，是名器——化而裁之谓之通罢了。



万方数据