

餐饮废油一步制备炭基固体酸及用于催化油酸合成生物柴油的研究

张琳¹, 张新欣¹, 黎裴源², 黎先发^{1*}

(1.西南科技大学生命科学与工程学院, 四川 绵阳 621010; 2.四川省绵阳中学, 四川 绵阳 621010)

摘要:以餐饮废油为碳源, 浓硫酸为磺化剂, 在管式电阻炉中一步炭化和磺化制备得到一种新的炭基固体酸催化剂, 并对制备的固体酸催化剂进行理化性能表征。将制备的固体酸催化剂用于催化油酸与甲醇酯化反应合成生物柴油。考查了废油炭化温度对固体催化剂活性的影响。结果表明, 在餐饮废油/浓硫酸质量比为 0.25、温度为 220℃、N₂ 流量为 80 cm³/min、时间 30 min 时, 制备的固体酸催化剂活性最高。此外, 考查了酯化反应条件对油酸转化率的影响, 结果表明, 当反应时间为 10 h、反应温度为 80℃、甲醇油酸摩尔比为 10:1、催化剂质量为油酸质量的 10.0% 时, 油酸最大转化率为 95.8%。当催化剂循环利用第 3 次时, 油酸转化率仍达到 69.1%。

关键词: 餐饮废油; 炭基固体酸催化剂; 酯化反应; 生物柴油

中图分类号: O643.32; TE667

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)12-0124-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.12.027

Preparation of carbon-based solid acid catalyst from waste cooking oil and its catalytic application in biodiesel production via esterification of oleic acid

ZHANG Lin¹, ZHANG Xin-xin¹, LI Pei-yuan², LI Xian-fa^{1*}

(1.School of Life Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2.Mianyang High School, Mianyang 621010, China)

Abstract: A new carbon-based solid acid catalyst is prepared through one-step carbonization and sulfonation in a tubular furnace with waste cooking oil as raw materials and H₂SO₄ as sulfonating agent. Physicochemical properties of the obtained catalyst are characterized. The catalyst is employed to catalyze the esterification reaction between oleic acid and methanol to synthesize biodiesel. Influences of carbonization temperature for waste cooking oil on the activity of solid catalyst are investigated. Results indicate that the optimal preparation conditions for catalyst are as follows: the mass ratio of waste cooking oil to sulfuric acid is equal to 1:4, carbonization temperature is at 220℃, N₂ flow rate is 80 cm³·min⁻¹ and carbonization lasts for 30 min. In addition, the effects of esterification conditions on the conversion rate of oleic acid are investigated. It is found that a maximum oleic acid conversion of 95.8% is obtained under the optimal conditions such as reaction time for 10 h, 80℃, methanol to oleic acid molar ratio at 10:1 and 10.0 wt% for catalyst content in oleic acid. The conversion rate oleic acid can still reach 69.1% over the solid acid catalyst that has been used twice.

Key words: waste cooking oil; carbon-based solid acid catalyst; esterification; biodiesel

生物柴油是一种可再生、清洁燃烧的生物燃料。生物柴油可通过植物油(大豆油、花生油、菜籽油、麻风果油)、餐饮废油、动物脂肪等与甲醇(乙醇)通过酯交换反应获得^[1]。反应用催化剂一般采用均相碱催化剂, 如 NaOH、NaOCH₃ 或 CaO^[2]。均相碱催化酯交换合成生物柴油一般采用二段酯交换工艺, 这主要基于原料油中含有不同程度的游离脂肪酸或微量水, 游离脂肪酸直接消耗强碱导致催化剂失活; 微量水可能引起油脂的水解反应及皂化反应

导致产率降低, 催化剂失活, 产物分离困难^[3], 需要反复多次水洗。因此, 对高酸值的原料油如餐饮废油、麻风果油、动物油脂等需要预酯化除去游离脂肪酸。H₂SO₄ 是用于酯化反应的常用均相酸催化剂, 由于 H₂SO₄ 不可重复使用、剧毒性、腐蚀性和反应产生大量污染废水而逐渐被淘汰^[3-6]。固体酸催化剂由于具可重复利用、环境友好、产物分离简单^[7-8]等特点, 避免了均相催化剂的这些问题。

炭基固体酸催化剂如浓硫酸磺化的炭纳米

收稿日期: 2018-03-30; 修回日期: 2018-10-09

基金项目: 四川省科技厅重点研发项目(18zs2118); 西南科技大学博士基金(14zx7155); 龙山学术人才科研支持计划(17LZX548); 西南科技大学生命科学拔尖创新人才基地班创新实践项目(SMJDB004)

作者简介: 张琳(1996-), 女, 本科生, 研究方向为生物质清洁能源, 1319523407@qq.com; 黎先发(1969-), 男, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为生物炭材料、生物质清洁能源, 通讯联系人, lixianfa@swust.edu.cn。

管^[9]、介孔碳^[4,10-11]、蔗糖、葡萄糖^[12]等不完全碳化的炭具化学性质的惰性、机械稳定性、结构的多样性以及表面疏水性,是一种理想的酯化反应的固体酸催化剂^[13]。目前,炭基固体酸催化剂的制备一般是利用生物质炭化获得生物炭或先炭化再活化获得活性炭,生物炭或活性炭再被浓硫酸磺化制备固体酸^[14-15],其制备工艺相对较复杂、成本高^[16-17]。

笔者以餐饮废油为原料经一步炭化和磺化制备炭基固体酸催化剂,并结合 SEM、FT-IR、N₂ 吸附脱附、Boehm 法滴定及元素分析等表征手段研究其催化酯化反应机理。以油酸降酸率为考查指标,优化催化剂的制备工艺条件,并探讨酯化反应温度、甲醇油酸摩尔比、催化剂添加量、酯化反应时间对油酸降酸值效率的影响,考查了制备的固体酸催化剂稳定性。

1 实验部分

1.1 材料

餐饮废油收集于西南科技大学食堂下水道,经过滤、离心分离并干燥脱水后用于制备固体酸。浓硫酸、油酸、甲醇、95%乙醇、氢氧化钾、酚酞、硫酸钠、盐酸、氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠,均为 AR 级,成都科龙试剂公司生产。

1.2 催化剂制备

餐饮废油与浓硫酸按质量比 1:4 混合于瓷舟中,搅拌均匀。混合物在高温管式反应炉中经程序升温至设定温度,在 N₂ 气氛下(80 cm³/min)加热 30 min 得到固体酸催化剂。反应结束后将其取出研磨,用蒸馏水彻底洗涤至接近中性为止,将洗涤好的样品于 100℃ 下烘至恒重,经研磨后储存于干燥器中备用。

1.3 催化剂表征

油酸酸值按照国标 GB/T 5530—2005 中所述的方法进行测定^[18];催化剂表面形貌通过 ULTRA 55 场发射扫描电子显微镜(德国,蔡司)得到;利用 Nicolet 5700 傅里叶变换红外吸收光谱仪(美国)对催化剂官能团进行分析;利用 Vario EL CUBE 元素分析仪(德国)对催化剂进行元素分析;催化剂表面酸性含氧官能团质量摩尔浓度用 Boehm 滴定法测定^[19-20];制备的固体催化剂表面积、孔体积与孔径用 Autosorb-1MP 自动吸附仪(美国康塔公司生产)进行 N₂ 吸附脱附等温数据表征。

1.4 酯化反应及产物分析

准确称取油酸于圆底烧瓶内,加入一定量的固

体酸催化剂和甲醇溶液,搅拌回流一定时间。反应结束后离心除去固体酸催化剂,将液体反应物转移至分液漏斗,分层。将下层油相转移至旋转蒸发器中蒸去残余甲醇,得到酯化油,测其酸值并按文献^[21]中所述的方法计算酯化率。

1.5 催化剂稳定性与重复利用

固体催化剂的可再利用性在反应条件为甲醇油酸摩尔比 10:1、催化剂质量分数为 10%、80℃ 及 10 h 下进行,反应完成后的固体催化剂通过离心进行回收。回收的催化剂用乙醇充分洗涤后在相同条件下重复反应,测定油酸酯化率。

2 结果与讨论

2.1 固体酸催化剂的表征

2.1.1 催化剂形貌分析

炭化温度为 180~240℃、放大倍数为 2 万倍的催化剂扫描电镜如图 1 所示。由图 1 可以看出,餐饮废油在炭化温度为 220℃ 下得到的催化剂与较低温度下(180、200℃)得到的催化剂相比,孔结构更为丰富,孔径较小且分布均一。孔结构越小,比表面积及总孔体积越大,附着的酸性位点越多,催化剂的催化性能越好。

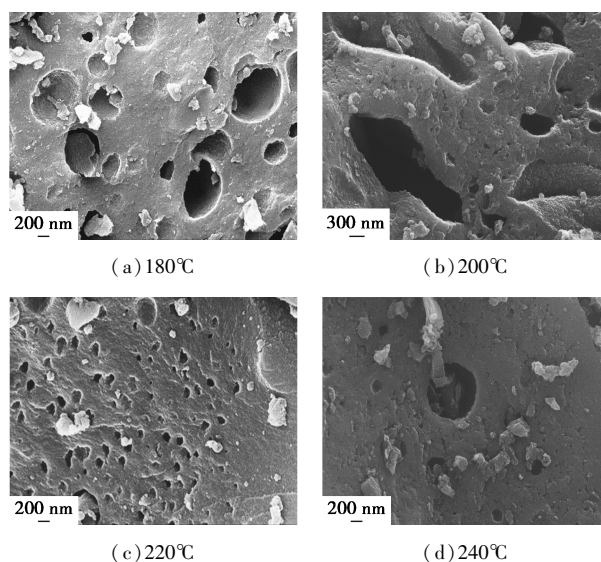


图 1 废油在 180~240℃ 炭化的催化剂扫描电镜图

2.1.2 FT-IR 分析

对 220℃ 炭化的催化剂进行 FT-IR 分析,结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出,固体催化剂在 3 442 cm⁻¹ 处的吸收峰是吸附的微量水引起的 O—H 伸缩振动;1 037、1 120 cm⁻¹ 和 1 251 cm⁻¹ 处为磺酸基的特征峰,说明—SO₃H 已经成功地接入催化剂中;1 392 cm⁻¹ 处为餐饮废油炭化得到的芳环烃的

特征峰;1 637 cm^{-1} 处是羧基中 $\text{C}=\text{O}$ 的红外吸收峰,主要存在酮、羧酸、酯特征官能团^[22-24]。

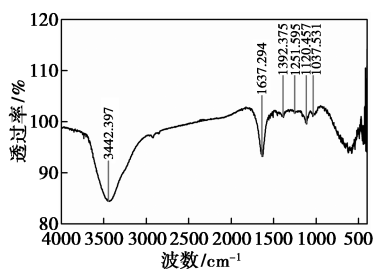


图 2 催化剂的红外光谱图

2.1.3 催化剂元素分析

餐饮废油在 220℃炭化的催化剂的元素分析结果如表 1 所示。由表 1 可以看出,固体酸中 C 的质量分数最高,并且由于磺化后磺酸基团的引入,S 的质量分数较高,转化成 $\text{—SO}_3\text{H}$ 酸密度约为 2.24 mmol/g 。

表 1 固体酸催化剂元素分析

元素	C	H	N	S	O
质量分数/%	66.525	5.264	0.076	3.582	24.553

2.1.4 Boehm 滴定结果

固体酸催化剂的 Boehm 滴定结果如表 2 所示。由表 2 可以看出,固体酸催化剂主要由磺酸基、羧基 2 种酸性官能基团组成,内酯和酚羟基的质量摩尔浓度较少。

表 2 固体酸催化剂的 Boehm 滴定结果

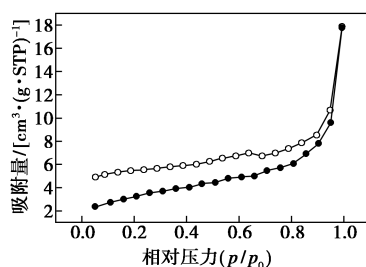
含氧官能团的质量摩尔浓度/ $(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$			总酸密度/ $(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$
羧基和磺酸基	内酯基	酚羟基	
3.32	0.19	0.05	3.56

2.1.5 催化剂表面积及孔结构分析

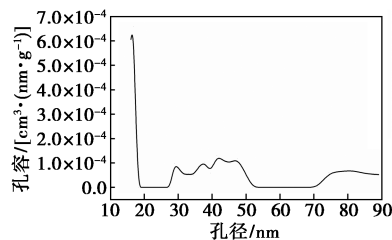
催化剂的 N_2 吸附-解吸等温曲线及孔径分布如图 3 所示。由图 3(a)可以看出,催化剂的 N_2 脱附分支滞后于吸附分支,表明催化剂存在介孔和大孔结构,比表面积为 11.08 m^2/g 。由图 3(b)可以看出,催化剂孔体积主要存在于 20 nm 左右的介孔。

2.2 餐饮废油炭化-磺化温度对催化剂活性的影响

催化剂制备温度对油酸转化率的影响如图 4 所示。由图 4 可以看出,随着炭化温度的升高,催化剂活性越高,油酸降酸值效率越高。在 220℃处,催化剂降油酸酸值率达到最大值;进一步升高温度至 240℃,固体酸催化剂降油酸酸值率显著下降。因此,催化剂的最佳制备温度确定为 220℃并用于后续酯化反应。



(a) N_2 吸附解吸等温曲线



(b) 孔径分布

图 3 固体酸催化剂 N_2 吸附解吸等温曲线及孔径分布

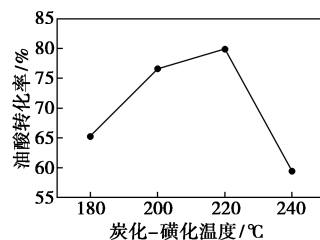


图 4 催化剂制备温度对油酸转化率的影响

反应条件: 甲醇/油酸摩尔比为 9:1, 催化剂质量分数为 5%, 反应温度为 70℃, 反应时间为 6 h。

2.3 酯化反应条件对生物柴油产率的影响

2.3.1 反应温度

反应温度对油酸转化率的影响如图 5 所示。由图 5 可以看出,反应温度(水浴锅内温度,下同)升高,油酸转化率随之升高;但当温度升至 90℃时,油酸转化率反而下降。原因是更高的温度导致甲醇急剧沸腾,沸腾的甲醇来不及快速冷凝,导致实际参与酯化反应的甲醇量降低,从而使油酸转化率降低。

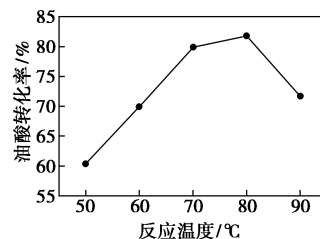


图 5 反应温度对油酸转化率的影响

反应条件: 甲醇/油酸摩尔比为 9:1, 催化剂质量分数为 5%, 反应时间为 6 h。

因此,最佳的反应温度为 80℃ 并用于随后的油酸酯化反应。

2.3.2 甲醇油酸摩尔比

甲醇/油酸摩尔比对油酸转化率的影响如图 6 所示。由图 6 可以看出,油酸转化率随甲醇与油酸摩尔比的升高而升高。当甲醇与油酸摩尔比提高至 10:1 时,油酸转化率升高至 83.1%;当醇油摩尔比进一步提高至 15:1 时,油酸转化率下降,原因是多相反应体系中固体酸催化剂酸位点被过量的甲醇稀释,进而降低了分子间的碰撞频率^[25]。因此,最合适的甲醇/油酸摩尔比为 10:1 并用于随后的反应。

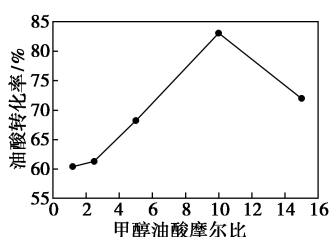


图 6 甲醇/油酸摩尔比对油酸转化率的影响

反应条件:催化剂质量分数为 5%,反应温度为 80℃,反应时间为 6 h。

2.3.3 催化剂质量分数

催化剂质量分数对生物柴油产率的影响如图 7 所示。由图 7 可以看出,催化剂质量分数由 2% 增加到 10%,油酸转化率提高到 87.2%。这主要是因为催化剂质量分数越大,参与反应的活性位数量越多,油酸转化率越高^[26];但当质量分数进一步提高至 12% 时,油酸转化率下降到 78.1%。原因是过量的固体催化剂使得反应体系的黏度增加,导致油酸、甲醇和催化剂之间的传质阻力增加^[27]。因此,最适的催化剂质量分数为 10% 并用于随后的酯化反应。

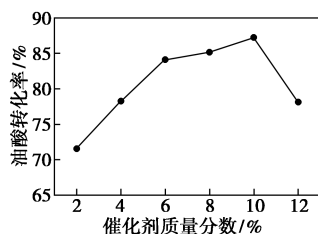


图 7 催化剂质量分数对生物柴油产率的影响

反应条件:甲醇/油酸摩尔比为 10:1,反应温度为 80℃,反应时间为 6 h。

2.3.4 反应时间

反应时间对油酸转化率的影响如图 8 所示。由图 8 可以看出,当反应时间为 2 h,油酸转化率为

76.8%,延长反应时间油酸转化率随之增加;当反应时间为 10 h 时,油酸转化率达到最高(95.8%);但进一步延长反应时间至 12 h 时,油酸转化率有轻微下降。

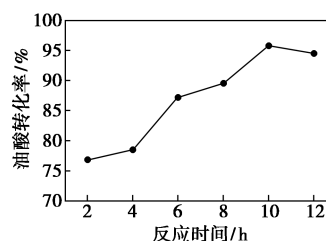


图 8 反应时间对油酸转化率的影响

反应条件:甲醇/油酸摩尔比为 10:1,催化剂质量分数为 10%,反应温度为 80℃。

2.4 催化剂重复利用性能的考察

使用后的催化剂经过滤、乙醇洗涤、干燥后,再次以相同条件(反应温度为 80℃、醇/油酸摩尔比 10:1、催化剂质量分数为 10%、反应时间为 10 h)进行催化酯化,结果如图 9 所示。由图 9 可以看出,随着催化剂重复利用次数的增加,催化活性逐渐降低。催化剂第 3 次重复利用,油酸转化率开始呈明显下降,说明催化剂的活性基团有明显流失。原因是固体酸催化剂的表面积较小,活性位点与载体的结合不够牢固,在反复利用过程中造成脱落或流失。

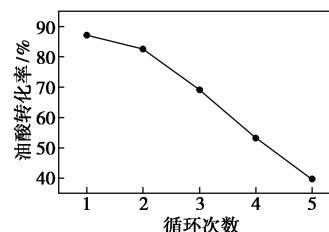


图 9 固体酸催化剂重复使用情况

反应条件:甲醇/油酸摩尔比为 10:1,催化剂质量分数为 10%(第 1 次),反应温度为 80℃,反应时间为 10 h。

3 结论

(1) 优化后炭基固体酸催化剂制备条件为:浓硫酸与餐饮废油质量比为 4:1、炭化温度为 220℃、 N_2 流量为 80 cm^3/min 、反应时间为 30 min。

(2) 将最优条件下制备的固体酸催化剂用于催化油酸和甲醇的酯化反应。在催化剂质量占油酸质量 10%、甲醇油酸摩尔比为 10:1、反应温度为 80℃、反应时间为 10 h 的最佳反应条件下,油酸转化率达 95.8%。

(3) 催化剂可以重复利用多次,第 2 次重复利

用油酸转化率达到 82.5%。催化剂第 5 次重复利用,油酸转化率下降至 39.7%。

参考文献

- [1] Zhang Q Y, Wei F F, Zhang Y T, *et al.* Biodiesel production by catalytic esterification of oleic acid over copper(II)—alginate complexes[J]. *Journal of Oleo Science*, 2017, 66(5): 491–497.
- [2] Pan Y, Alam M A, Wang Z M, *et al.* Enhanced esterification of oleic acid and methanol by deep eutectic solvent assisted Amberlyst heterogeneous catalyst[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 220: 543–548.
- [3] Hykkerud A, Marchetti J M. Esterification of oleic acid with ethanol in the presence of Amberlyst 15[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2016, 95: 340–343.
- [4] Wang L T, Dong X Q, Jiang H X, *et al.* Phosphorylated ordered mesoporous carbon as a novel solid acid catalyst for the esterification of oleic acid[J]. *Catalysis Communications*, 2014, 56: 164–167.
- [5] Wang C W, Gui X, Yun Z. Esterification of lauric and oleic acids with methanol over oxidized and sulfonated activated carbon catalyst[J]. *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*, 2014, 113: 211–223.
- [6] Wang Z P, Yu S T. Synthesis of high-stability acidic Ce^{3+} (La^{3+} or Sm^{3+}) $\sim \beta$ -Al-MCM-41 and the catalytic performance for the esterification of oleic acid[J]. *Catalysis Communications*, 2016, 84: 108–111.
- [7] Zhou Y, Niu S L, Li J. Activity of the carbon-based heterogeneous acid catalyst derived from bamboo in esterification of oleic acid with ethanol[J]. *Energy Conversion and Management*, 2016, 114: 188–196.
- [8] Wu L P, Hu X, Wang S, *et al.* Acid-treatment of bio-oil in methanol; The distinct catalytic behaviours of a mineral acid catalyst and a solid acid catalyst[J]. *Fuel*, 2018, 212: 412–421.
- [9] Shankar A A, Pentapati P R, Prasad R K. Biodiesel synthesis from cottonseed oil using homogeneous alkali catalyst and using heterogeneous multi walled carbon nanotubes; Characterization and blending studies[J]. *Egyptian Journal of Petroleum*, 2017, 26: 125–133.
- [10] Pang J L, Zhou G W, Liu R R, *et al.* Esterification of oleic acid with methanol by immobilized lipase on wrinkled silica nanoparticles with highly ordered, radially oriented mesochannels[J]. *Materials Science and Engineering*, 2016, 59: 35–42.
- [11] Wu M B, Wang Y, Wang D, *et al.* SO_3H -modified petroleum coke derived porous carbon as an efficient solid acid catalyst for esterification of oleic acid[J]. *Journal of Porous Materials*, 2016, 23: 263–271.
- [12] Fraile J M, Garcia-borjeje E, Roldan L. Deactivation of sulfonated hydrothermal carbons in the presence of alcohols; Evidences for sulfonic esters formation[J]. *Journal of Catalysis*, 2012, 289(5): 73–79.
- [13] Gao Z H, Tang S K, Cui X L, *et al.* Efficient mesoporous carbon-based solid catalyst for the esterification of oleic acid[J]. *Fuel*, 2015, 140: 669–676.
- [14] Liu T T, Li Z L, Li W, *et al.* Preparation and characterization of biomass carbon-based solid acid catalyst for the esterification of oleic acid with methanol[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 133: 618–621.
- [15] Dawodu F A, Ayodele O, Xin J, *et al.* Effective conversion of non-edible oil with high free fatty acid into biodiesel by sulphonated carbon catalyst[J]. *Applied Energy*, 2014, 114(s1): 819–826.
- [16] Gopinath S, Sahaya murphin kumar P, Yasar arafath K A, *et al.* Efficient mesoporous $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-KIT-6}$ solid acid catalyst for green diesel production from esterification of oleic acid[J]. *Fuel*, 2017, 203: 488–500.
- [17] Rafiee E, Mirzazami F. Temperature regulated Bronsted acidic ionic liquid-catalyze esterification of oleic acid for biodiesel application[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2017, 1130: 296–302.
- [18] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 动植物油脂酸值和酸度测定: GB/T 5530—2005[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005—11—11.
- [19] Boehm H P. Surface oxides on carbon and their analysis; A critical assessment[J]. *Carbon*, 2006, (1): 17–22.
- [20] Ford adib A B, Bandosz T J. Analysis of the relationship between H_2S removal capacity and surface properties of unimpregnated activated carbons[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(4): 686–692.
- [21] 王伟涛, 卢萍, 马养民, 等. 固体酸催化高酸值花椒籽油酯化降解反应[J]. *化工进展*, 2017, 36(7): 2504–2510.
- [22] Ezebor F, Khairuddean M, Abdullah A Z, *et al.* Esterification of oily-FFA and transesterification of high FFA waste oils using novel palm trunk and bagasse-derived catalysts[J]. *Energy Convers Manage*, 2014, 88(11): 43–50.
- [23] Ezebor F, Khairuddean M, Abdullah A Z, *et al.* Oil palm trunk and sugarcane bagasse derived heterogeneous acid catalysts for production of fatty acid methyl esters[J]. *Energy*, 2014, 70: 493–503.
- [24] Jiang Y, Li X, Cao Q, *et al.* Acid functionalized, highly dispersed carbonaceous spheres; An effective solid acid for hydrolysis of polysaccharides[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2011, 13(46): 3–9.
- [25] Ezebor F, Khairuddean M, Abdullah A Z, *et al.* Oil palm trunk and sugarcane bagasse derived heterogeneous acid catalysts for production of fatty acid methyl esters[J]. *Energy*, 2014, 70: 493–503.
- [26] 卢萍, 炭基固体酸催化花椒籽油制备生物柴油的研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2016.
- [27] Santos E M, De carvalho teixeira A P, Da silva F G, *et al.* New heterogeneous catalyst for the esterification of fatty acid produced by surface aromatization/sulfonation of oilseed cake[J]. *Fuel*, 2015, 150(40): 8–14. ■