

Ce 掺杂固体酸催化制取生物柴油的工艺优化及脂肪酸甲酯含量的测定

丁立军^{1,4}, 陈 静¹, 李国银^{2*}, 连海飞², 郝一男³

(1. 内蒙古农业大学理学院, 内蒙古 呼和浩特 010018; 2. 内蒙古自治区农牧业质量与检测研究所, 内蒙古 呼和浩特 010031; 3. 内蒙古农业大学材料科学与艺术设计学院, 内蒙古 呼和浩特 010018; 4. 农业生态安全与绿色发展自治区高等学校重点实验室, 内蒙古 呼和浩特 010018)

摘要:为优化 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-杭锦 2}^\#$ 土 (SZCe-HJ) 催化大豆油制取生物柴油的工艺, 基于中心复合 (Central Composite Design, CCD) 试验设计方法, 以反应温度 (X_1)、醇油摩尔比 (X_2)、催化剂质量分数 (X_3)、反应时间 (X_4) 为自变量及生物柴油产率 (Y) 为响应值进行优化试验。将试验数据拟合建立了数学模型, 该模型能够较准确地预测 SZCe-HJ 催化大豆油制取生物柴油的产率。结果表明, 在反应温度为 178℃、醇油摩尔比为 30:1、催化剂质量分数为 3.06%、反应时间为 6 h 优化工艺条件下, 生物柴油平均产率最高为 62.92%。经气相色谱定量分析, 生物柴油中脂肪酸甲酯质量分数达到 95.18%, 符合使用标准。

关键词:生物柴油; 固体酸; 制取工艺; 响应曲面法

中图分类号: TQ645

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)05-0140-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.05.028

Optimization of biodiesel preparation process catalyzed by Ce-doped solid acid and determination of fatty acid methyl ester

DING Li-jun^{1,4}, CHEN Jing¹, LI Guo-yin^{2*}, LIAN Hai-fei², HAO Yi-nan³

(1. College of Science, Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot 010018, China; 2. Inner Mongolia Autonomous Institute of Agriculture and Animal Husbandry Quality and Testing, Hohhot 010031, China; 3. College of Material Science and Art Design, Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot 010018, China; 4. Key Laboratory of Agricultural Ecological Security and Green Development at Universities of Inner Mongolia Autonomous, Hohhot 010018, China)

Abstract: In order to optimize the process that producing biodiesel from soybean oil catalyzed by SZCe-HJ, a series of experiments are carried out, based on Central Composite Design method, through taking reaction temperature (X_1), alcohol oil molar ratio (X_2), catalyst dosage (X_3) and reaction time (X_4) as independent variables, and the biodiesel yield (Y) as a response value. A mathematical model is established by fitting the experimental data with Design Expert software. The model can accurately predict the conversion rate of soybean oil to biodiesel over SZCe-HJ catalyst. Results show that the yield of biodiesel is up to 62.92% under the optimal reaction conditions that temperature is 178℃, the molar ratio of methanol to oil is 30:1, catalyst dosage is 3.06%, and reaction performs for 6 h. It is shown through gas chromatography quantitative analysis that the content of fatty acid methyl ester in biodiesel produced reaches 95.18%, which is in line with the standard.

Key words: biodiesel; solid acid; preparation process; response surface methodology

据报道^[1], 到 2030 年 CO_2 排放量预计将增加 35%。联合国各成员国达成共识, 要在 2050—2100 年之间实现全球“碳中和”。而生物质能是唯一的零碳能源。生物柴油 (BD) 作为生物质能中的一种, 以其优越的环保性能受到了各国的重视^[2]。

液体酸催化存在产生酸性废水、不易分离、腐蚀设备等问题^[3-4], 因此固体酸催化剂成为新的研究热点, 其中 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸最受关注, 如酯交换反应^[5]、酯化反应^[6]等, 尤其是以矿物为载

体并掺杂稀土固体酸催化剂愈来愈受到关注^[7-13]。但在生物柴油制备工艺方面, 以常压低温 (100℃ 以下) 的工艺为主^[14-15], 然而非均相催化反应存在酯交换反应不彻底、产物中脂肪酸甲酯含量不足等问题。因此诸多学者探索了常压高温甚至高压高温的制备工艺^[16-17]。脂肪酸甲酯质量分数是衡量生物柴油品质的重要指标之一, 若生物柴油中的甲酯质量分数低于 95%, 会影响生物柴油的燃烧、存储性能^[18]。

收稿日期: 2022-12-29; 修回日期: 2023-03-06

基金项目: 内蒙古自治区高等学校科学研究项目 (NJZY22508); 内蒙古科技厅成果转化项目 (2019CG018)

作者简介: 丁立军 (1978-), 男, 博士, 副教授, 主要从事生物质能源方面的研究, dlj78@163.com; 李国银 (1977-), 男, 硕士, 副研究员, 主要从事农产品质量安全研究, 通讯联系人, nmg1977lgy@163.com。

基于上述分析,以活化后的杭锦 2[#]土为载体,引入 Ce 改性制备 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{CeO}_2$ -杭锦 2[#]土 (SZCe-HJ) 固体酸催化剂用于催化制备生物柴油,采用 CCD 设计试验对生物柴油的制备工艺进行优化,并通过气相色谱对生物柴油进行定性和定量分析。

1 实验材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

原料与试剂:杭锦 2[#]土由内蒙古杭锦旗恒益建工有限责任公司提供,过 160 目筛备用;大豆油,秦皇岛金海食品工业有限公司生产; $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$,上海麦克林生产;无水硫酸钠,天津福晨生产;甲醇、氨水、硫酸铜,天津登科生产;硫酸(95%~98%),国药生产; $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,阿拉丁生产;以上试剂均为 AR。

标准品:软脂酸甲酯、硬脂酸甲酯、油酸甲酯、亚油酸甲酯、亚麻酸甲酯(均为正己烷溶液),坛墨质检科技股份有限公司生产。

仪器:电子天平(RSA2245-CW),北京赛多利斯生产;旋转蒸发仪(RE-52-86A),上海亚荣生产;循环水泵(SHB-III),郑州长城科工贸生产;对位聚苯酚(PPL)水热合成反应釜(50 mL),西安仪创生产;均相反应器(KLJX-XX),烟台科立生产;可编程式电阻炉(SX-2.5-10TP)、真空干燥箱(DZF-6210),上海一恒生产;超声波(SK1200H),上海科导生产;GC 6890N 气相色谱仪,安捷伦生产。

1.2 固体酸催化剂的制备与表征

1.2.1 SZCe-HJ 固体酸催化剂的制备

将杭锦 2[#]土与 H_2SO_4 (3 mol/L)按 1:5(g:mL)加入烧瓶中,95℃搅拌下回流、活化 4 h,水洗至 pH 为 5~6,干燥,粉碎,制得活性白土备用。

根据课题组获得的制备催化剂的工艺制备 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{CeO}_2$ -杭锦 2[#]土 (SZCe-HJ) 催化剂:将锆盐($c = 0.5 \text{ mol/L}$)、Ce 溶液(掺杂质量分数为 6.17%)与活性白土按 5:1(mL:g)混合,室温搅拌 1 h,滴加 NH_3 溶液调 pH = 9.2,得到 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 、 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 沉淀,继续搅拌 1 h,陈化 24 h,反复水洗至无 Cl^- ,干燥、粉碎,350℃预焙烧 3 h,获得复合载体,备用。

将复合载体与 1.57 mol/L 硫酸按 1:5(g:mL)混合浸渍,搅拌 4 h,陈化 24 h,抽滤、干燥、344℃下焙烧 3 h,即得 SZCe-HJ 催化剂。

1.2.2 SZCe-HJ 固体酸催化剂的表征

XRD 表征:利用日本 Rigaku 公司生产的 D/max-2500/PC 型 X 射线衍射仪分析样品的晶相结构,射线源为 $\text{Cu-K}\alpha$,管电压为 45 kV,管电流为 200 mA,扫描范围 5~90°,扫描速度为 30°/min。

FT-IR 表征:利用美国 PerkinElmer 公司生产的 Spectrum 65 型傅里叶变换红外光谱仪对样品进行 FT-IR 表征,扫描范围为 4 000~600 cm^{-1} 。

1.3 生物柴油的制备方法及优化试验设计

1.3.1 生物柴油的制备、精制及产率计算

采用 SZCe-HJ 催化剂催化大豆油与甲醇进行酯交换反应,将原料及催化剂按照一定的比例加入水热反应釜中,置于均相反应器中,加热到一定温度后计时。反应结束后,将产物冷却、过滤、回收甲醇,静置分层,上层为粗生物柴油,下层为粗甘油,分出下层甘油,称重,利用甘油铜比色法计算生物柴油产率:

$$y = m_{\text{生物柴油}}/m_{\text{理论产量}} = (m_{\text{甘油}}/m_{\text{理论甘油产量}}) \times 100\% \quad (1)$$

1.3.2 生物柴油制备工艺的优化试验

通过单因素实验考察反应温度(X_1)、醇油摩尔比(X_2)、催化剂质量分数(X_3)、反应时间(X_4)对生物柴油产率 $Y(\%)$ 的影响,并根据实验结果,采用 CCD 设计法对制备工艺进行优化,单因素试验设计和 CCD 优化设计分别如表 1 和表 2 所示。

表 1 制备生物柴油的因素及水平

因素	水平						
	1	2	3	4	5	6	7
反应温度/℃	120	140	160	180	200	220	240
催化剂质量分数/%	1	2	3	4	5		
醇油摩尔比	5:1	10:1	15:1	20:1	25:1	30:1	
反应时间/h	4	5	6	7	8		

表 2 CCD 实验设计因素水平及编码

水平编码	因素			
	反应温度 $X_1/^\circ\text{C}$	醇油摩尔比 X_2	催化剂质量分数 $X_3/\%$	反应时间 X_4/h
-1	170	20:1	2.5	5
0	180	25:1	3.0	6
1	190	30:1	3.5	7

1.4 脂肪酸甲酯含量的测定

采用气相色谱法对生物柴油中脂肪酸甲酯含量进行测定。

气相色谱条件: Agilent DB-23 毛细管色谱柱 (60 m×0.25 mm×0.25 μm); 进样量为 1.0 μL; 进样口温度为 240℃; 载气为高纯 N₂, 柱流量为 1.0 mL/min; 分流比为 20:1; 柱温箱采用柱升温程序: 初始温度为 100℃, 保持 1 min, 以 10℃/min 升到 180℃, 保持 10 min, 以 3℃/min 升到 220℃, 保持 6 min; 检测器为 FID, 温度 240℃; 氢气流速为 30 mL/min, 空气流速为 300 mL/min。

定性分析: 称取一定量的软脂酸甲酯、硬脂酸甲酯、油酸甲酯、亚麻酸甲酯、亚油酸甲酯正己烷标准溶液, 配成混合标准液, 并与生物柴油样品在上述色谱条件下进行气相色谱分析, 确定生物柴油的组成。

定量分析: 在上述气相色谱条件下, 测定各个标准样品的标准曲线; 取一定量的生物柴油并逐级稀释后对其进行定量检测。

2 SZCe-HJ 催化剂表征分析

2.1 红外光谱分析 (FT-IR)

SZCe-HJ 催化剂的 FT-IR 谱图如图 1 所示。SO₄²⁻/M_xO_y 型催化剂在 1 200~1 280 cm⁻¹、1 130~1 150 cm⁻¹ 和 1 040~1 080 cm⁻¹ 处有 3 个红外特征峰^[19]。由图 1 可知, 1 087、1 042、1 230 cm⁻¹ 属于 S=O 键的伸缩振动峰均在此范围内, 说明该催化剂均属于固体超强酸。

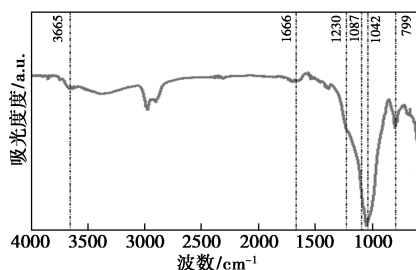


图 1 SZCe-HJ 的 FT-IR 谱图

2.2 X 射线多晶衍射分析 (XRD)

SZCe-HJ 的 XRD 表征结果如图 2 所示。与标准卡片 PDF#50-1089 对比, 在 2θ 为 30.24、34.84、50.25、59.86° 存在四方晶相 ZrO₂, 而四方晶相的 ZrO₂ 是产生超强酸性的必要条件^[20]。由图 2 中可以看出, 引入 Ce 后 ZrO₂ 存在的主要是四方晶相, 峰窄而尖, 四方晶相趋于完善; 而且 ZrO₂ 衍射峰强度减弱, 通过 XRD 局部放大图还可看出, 引入 Ce 后催化剂中的四方晶相 ZrO₂ 衍射峰角度发生偏移, 这是因为 $r[\text{Ce}^{4+}(0.097 \text{ nm})] > r[\text{Zr}^{4+}(0.084 \text{ nm})]$ ^[21], 当 Ce⁴⁺ 部分取代 Zr⁴⁺ 时导致 ZrO₂ 晶格膨胀, 从而导

致 ZrO₂ 衍射峰偏移, 进一步证明了 Ce 与 ZrO₂ 固体的形成^[22]。

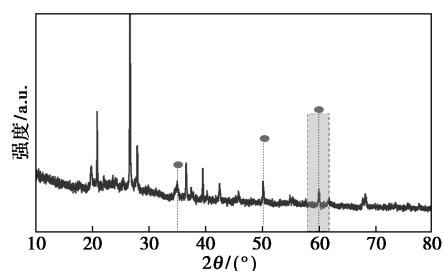


图 2 SZCe-HJ 的 XRD 谱图

3 实验结果与分析

3.1 单因素试验结果与分析

单因素实验结果如表 3 所示。

表 3 单因素试验结果

项目	影响因素不同水平的生物柴油产率						
反应温度/℃	120	140	160	180	200	220	240
生物柴油产率/%	11.64	26.57	30.92	36.87	33.52	26.22	17.25
标准差	1.29	0.42	1.01	0.66	1.26	0.43	0.54
醇油摩尔比	5:1	10:1	15:1	20:1	25:1	30:1	35:1
生物柴油产率/%	2.60	16.66	36.87	41.96	57.86	48.18	38.37
标准差	1.58	1.07	0.66	0.55	0.80	0.77	0.64
催化质量分数/%	1	2	3	4	5		
生物柴油产率/%	33.75	42.97	51.67	46.24	32.10		
标准差	1.68	0.68	0.78	1.64	1.01		
反应时间/h	4	5	6	7	8		
生物柴油产率/%	31.99	34.66	57.86	43.03	35.27		
标准差	1.78	1.44	0.80	1.50	0.77		

从表 3 中可以看出, 反应温度为 180℃ 时, 生物柴油平均产率最大。这是因为伴随温度的升高, 原料间的互溶性增加, 活化分子数目增多, 有效碰撞次数多, 反应加快; 此外, 醇解反应是吸热的可逆反应, 过高的反应温度会使分子因异常剧烈的碰撞而引发副反应, 得到的生物柴油颜色加深、偏黑, 产率降低; 当 SZCe-HJ 质量分数为 3% 时, 生物柴油平均产率最大。因为催化剂质量分数增加, 催化活性位点也随之增加, 产率也随之增大; 但催化剂质量分数过大时, 会使反应体系变黏稠, 增大传质阻力, 从而降低产率; 当醇油比为 25:1 时, 生物柴油平均产率最大。因为反应温度远大于甲醇沸点, 若醇油摩尔比较小时, 参与反应的实际甲醇浓度较小, 产率较低; 但醇油比过大时, 会屏蔽催化剂活性位点, 产率降低; 反

应6 h时,生物柴油平均产率最大。因为反应时间短时,反应尚未进入平衡态;时间过长,会造成产物吸附在催化剂表面,使催化部分活性位点失活,从而降低生物柴油的产率。

3.2 CCD 试验结果与分析

3.2.1 模型方程的建立与显著性分析

CCD 优化试验方案以及试验结果如表4所示,其方差及误差统计分析结果分别如表5、表6和图3。

表4 CCD 实验设计及结果

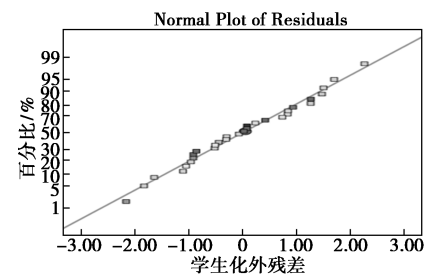
序号	反应温度 $X_1/^\circ\text{C}$	醇油摩尔比 X_2	催化剂质量分数 $X_3/\%$	反应时间 X_4/h	生物柴油产率 $Y/\%$
1	170	30	2.5	5	37.33
2	180	25	3.0	4	34.47
3	190	20	3.5	7	33.42
4	190	30	2.5	5	35.46
5	180	25	4.0	6	48.23
6	180	25	3.0	6	60.36
7	190	30	3.5	5	36.49
8	170	30	2.5	7	54.16
9	180	25	3.0	6	59.88
10	160	25	3.0	6	37.85
11	190	20	2.5	7	31.75
12	200	25	3.0	6	25.45
13	190	20	3.5	5	39.67
14	190	30	2.5	7	49.51
15	170	20	3.5	7	42.53
16	180	25	3.0	6	59.90
17	180	35	3.0	6	57.85
18	180	25	3.0	6	60.38
19	180	25	3.0	6	60.68
20	180	25	3.0	6	60.25
21	170	30	3.5	5	39.79
22	170	20	2.5	7	40.58
23	170	20	2.5	5	44.89
24	170	20	3.5	5	47.67
25	190	20	2.5	5	39.56
26	180	25	2.0	6	45.56
27	170	30	3.5	7	56.18
28	180	25	3.0	8	44.71
29	180	15	3.0	6	48.05
30	190	30	3.5	7	50.05

表5 试验结果方差分析

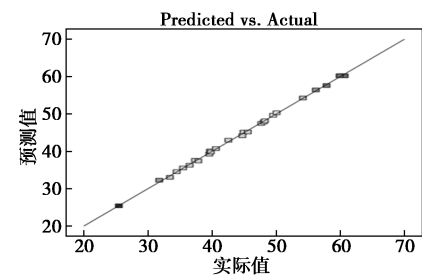
来源	平方和	自由度	均方	F 值	p 值	显著性
模型	2990.34	14	213.60	1293.58	<0.0001	显著
X_1	216.12	1	216.12	2959.30	<0.0001	
X_2	142.59	1	142.59	1062.61	<0.0001	
X_3	13.35	1	13.35	1326.75	<0.0001	
X_4	139.20	1	139.20	1992.45	<0.0001	
X_1X_2	14.677	1	14.67	625.40	<0.0001	
X_1X_3	2.15	1	2.15	185.86	0.0026	
X_1X_4	6.53	1	6.53	117.98	<0.0001	
X_2X_3	0.0132	1	0.0132	695.72	0.7810	
X_2X_4	444.58	1	444.58	975.59	<0.0001	
X_3X_4	0.0025	1	0.0025	0.0151	0.9037	
X_1^2	1423.13	1	1154.188	13508.244	<0.0001	
X_2^2	96.75	1	96.75	585.94	<0.0001	
X_3^2	315.56	1	315.56	1911.11	<0.0001	
X_4^2	746.85	1	746.85	4523.08	<0.0001	
残差	2.48	15	0.1651			
失拟	2.00	10	0.2004	2.12	0.2107	不显著
误差	0.4729	5	0.0946			
综合	2992.81	29				

表6 误差统计分析

统计项目	数值	统计项目	数值
标准差	0.4063	R^2	0.9992
均值	46.09	调整后的 R^2	0.9984
C. V/%	0.8817	预测 R^2	0.9959
		精密密度	121.1635



(a) 残差的正态概率分布



(b) 预测值与实际值分布图

图3 残差的正态概率分布及预测值与实际值分布图

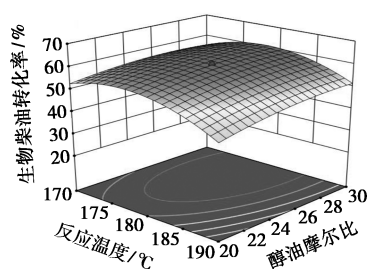
通过 Design expert 11 对表 4 的实验结果进行拟合,得到以反应温度(X_1)、醇油摩尔比(X_2)、催化剂质量分数(X_3)、反应时间(X_4)为自变量,生物柴油产率(Y)为响应值的二次多项式回归方程:

$$Y = -2473.121 + 25.755X_1 - 5.494X_2 + 96.519X_3 + 50.242X_4 + 0.019X_1X_2 - 0.073X_1X_3 - 0.064X_1X_4 - 0.012X_2X_3 + 1.054X_2X_4 - 0.025X_3X_4 - 0.072X_1^2 - 0.075X_2^2 - 13.568X_3^2 - 5.218X_4^2$$

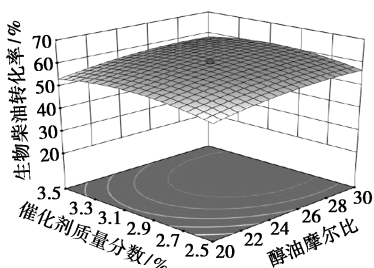
由方差及显著性分析可知:模型 $p < 0.0001$ 为极显著水平,失拟项 $p = 0.2107 > 0.05$ 为不显著,变异系数(C.V) $0.88\% < 10\%$ 。从图 3 可知,残差的正态概率分布在一条直线上,且残差与预测值分布无规律,几乎在一条直线上,拟合的回归方程符合以上检验原则,说明模型具有很好的准确度;对生物柴油产率影响方面:一次项中 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 影响均为极显著,交互作用 X_1X_2 、 X_1X_4 、 X_2X_4 影响极显著, X_1X_3 影响显著。由表 5 中的 F 值可以确定,各自变量对生物柴油产率的影响次序为:反应温度>反应时间>催化剂质量分数>醇油摩尔比。

3.2.2 因素交互影响作用分析

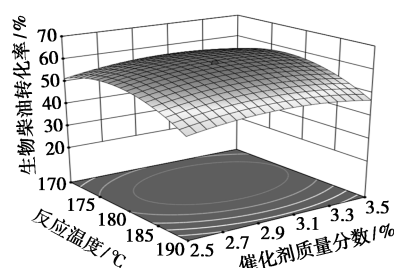
优化试验的响应曲面图如图 4 所示。由图 4(a)、图 4(c)、图 4(d)中可以看出,随着反应温度的变化,生物柴油产率在 175~180℃ 之间存在极值;由图 4(b)、图 4(c)、图 4(f)中可以看出,催化剂质量分数为 3% 左右时,生物柴油产率最高;由图 4(d)、图 4(e)、图 4(f)可以看出,随着反应时间的增加,当反应时间达到 6 h 时,反应基本达到平衡。由响应曲面和等高线图可以看出, X_1X_2 、 X_1X_3 、 X_1X_4 、 X_2X_4 的等高线呈马鞍形,响应曲面陡峭,交互作用



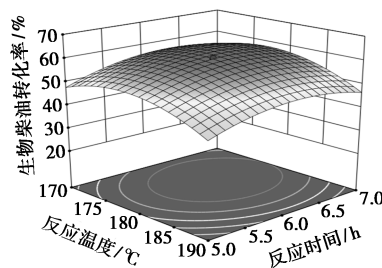
(a) 反应温度与醇油摩尔比的交互影响



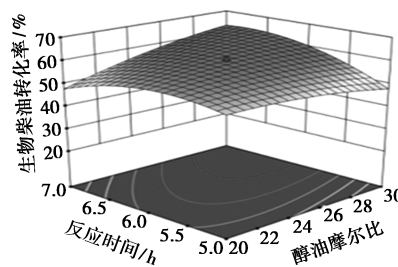
(b) 催化剂质量分数与醇油摩尔比的交互影响



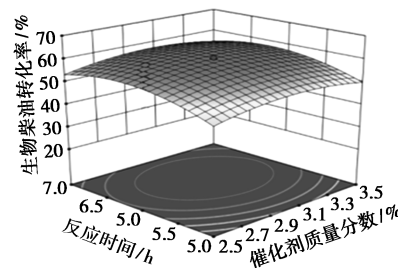
(c) 反应温度与催化剂质量分数的交互影响



(d) 反应温度与反应时间的交互影响



(e) 反应时间与醇油摩尔比的交互影响



(f) 反应时间与催化剂质量分数的交互影响

图 4 各因素影响生物柴油产率的响应曲面

显著; X_2X_3 、 X_3X_4 等高线接近圆形,响应曲面平缓,结合方差分析,交互作用不显著。

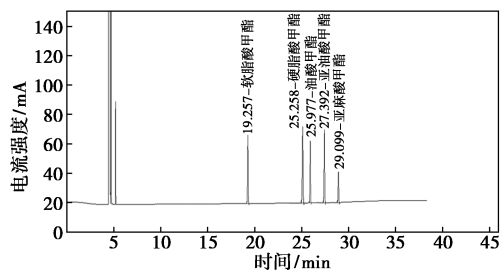
3.3 生物柴油制备最佳工艺条件的确定

利用 Design expert 11 软件结合模型,同时考虑操作的便利,得出 SZCe-HJ 催化制取生物柴油的最佳工艺条件:催化剂质量分数为 3.06%、反应温度为 178℃、反应时间为 6.75 h、醇油摩尔比为 30:1,在此条件下,生物柴油的最大理论产率为 63.89%,实际产率为 62.92%。实际值与预测值之间的相对偏差为 -1.51%,其绝对值小于 5%,验证了数学回归模型的合理性。

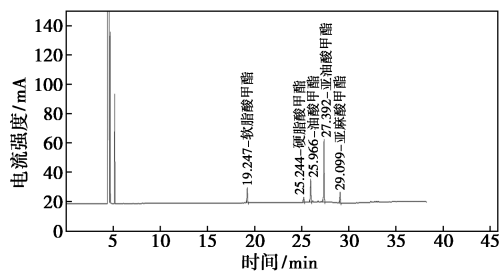
3.4 脂肪酸甲酯含量的测定

3.4.1 生物柴油组成的确定

各个脂肪酸甲酯标准液与生物柴油的气相色谱图如图5所示。由图5中可以看出,5种脂肪酸甲酯分离明显。经对比可知,生物柴油主要由软脂酸甲酯、硬脂酸甲酯、油酸甲酯、亚油酸甲酯、亚麻酸甲酯组成。



(a) 标准液的气相色谱



(b) 生物柴油的气相色谱图

图5 标准液和生物柴油的气相色谱图

3.4.2 脂肪酸甲酯标准曲线的建立及生物柴油中质量分数的测定

将软脂酸甲酯、硬脂酸甲酯、油酸甲酯、亚油酸甲酯、亚麻酸甲酯5种脂肪酸甲酯的正己烷溶液分别配成25、50、75、100、125 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 5个不同质量浓度的系列标准溶液。以峰面积为纵坐标,标准品质量浓度为横坐标,得到了各脂肪酸甲酯的标准工作曲线,试验结果如表7所示。在相同的色谱条件下,重复进样4次,测定了由SZCe-HJ催化大豆油制取的生物柴油中脂肪酸甲酯的质量分数,结果如表8所示。

表7 脂肪酸甲酯的标准工作曲线

标准样品	线性回归方程	相关系数 r^2
软脂酸甲酯	$y = 2.1545x - 0.3590$	0.9997
硬脂酸甲酯	$y = 2.1841x - 0.7229$	0.9997
油酸甲酯	$y = 2.2258x - 4.0904$	0.9978
亚油酸甲酯	$y = 2.1529x - 4.8115$	0.9941
亚麻酸甲酯	$y = 1.0085x - 1.1610$	0.9946

由表8可知,由SZCe-HJ催化大豆油制取的生

表8 生物柴油中脂肪酸甲酯的质量分数

名称	测定量/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$				平均质量 浓度/ $(\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1})$	相对质 量分数/ %
	1	2	3	4		
软脂酸甲酯	22.63	21.98	24.67	23.83	93.11	11.11
硬脂酸甲酯	8.15	7.82	8.78	8.50	33.25	3.97
油酸甲酯	34.74	34.10	37.77	41.03	147.64	17.63
亚油酸甲酯	95.54	93.52	104.58	116.27	409.91	48.94
亚麻酸甲酯	34.95	34.66	38.68	45.40	153.70	18.35

注:试验测得生物柴油的密度为0.8802 g/mL 。

物柴油中脂肪酸甲酯的质量分数达到95.18%。且含19C的甲酯占84.6%,由此可见,采用SZCe-HJ固体酸催化剂,在该工艺条件下所制得的生物柴油完全满足使用标准。

4 讨论

通过在 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ -抗锦2[#]土中引入Ce元素,制备了SZCe-HJ固体酸催化剂,经表征分析,可以证明SZCe-HJ为超强固体酸。对其催化大豆油制取生物柴油,并采用标准曲线法对产物进行GC定量分析,不仅可以证明该催化剂具有酯交换反应催化活性,而且脂肪酸甲酯质量分数为95.18%,进一步证明了该工艺下酯交换反应进行的比较完全,这为应用抗锦2[#]土制备固体酸催化剂制取生物柴油提供了参考依据。

5 结论

(1)通过对SZCe-HJ催化制取生物柴油的工艺进行优化,利用Design expert 11进行拟合,建立了以反应温度(X_1)、醇油摩尔比(X_2)、催化剂质量分数(X_3)、反应时间(X_4)为自变量,以生物柴油产率(Y)为响应值的二次多项式回归方程。

(2)SZCe-HJ催化制取生物柴油的最适宜工艺参数:催化剂质量分数为3.06%、反应温度为178 $^{\circ}\text{C}$ 、反应时间为6 h、醇油摩尔比30:1,此时生物柴油平均产率最高,为62.92%。各因素对生物柴油产率的影响次序为:反应温度>反应时间>催化剂质量分数>醇油摩尔比。

(3)通过气相色谱定量分析,确定生物柴油中脂肪酸甲酯质量分数达到95.18%,且亚麻酸甲酯相对质量分数为18.35%,因此,该工艺条件下由SZCe-HJ催化制取的生物柴油符合使用标准。

参考文献

- [1] Andrew, Coffman, Smith. Carbon tracker: Fossil fuel industry's optimistic demand forecasts are product of skewed thinking[J]. *Snl Energy Coal Report*, 2015, 11(42): 18-18.
- [2] Hojjat, Mohammad, Rahmani-Vahid, *et al.* Optimization of process conditions for biodiesel production over CaO-Al₂O₃/ZrO₂ catalyst using response surface methodology[J]. *Chemické Zvesti*, 2017, 71(3): 689-698.
- [3] Lu Li, Bin Yan, Huaxiao Li, *et al.* SO₄²⁻/ZrO₂ as catalyst for upgrading of pyrolysis oil by esterification[J]. *Fuel*, 2018, 226: 190-194.
- [4] 丁立军. 文冠果种仁油制备生物柴油技术的研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2013: 7-8.
- [5] Zhang R, Zhu F, Dong Y, *et al.* Function promotion of SO₄²⁻/Al₂O₃-SnO₂ catalyst for biodiesel production from sewage sludge[J]. *Renewable Energy*, 2020, 147: 275-283.
- [6] Kiss A A, Dimian A C, Rothenberg G. Biodiesel by catalytic reactive distillation powered by metal oxides[J]. *Energy & Fuels*, 2008, 22(1): 598-604.
- [7] Ding L, Hao Y, Chen J, *et al.* Optimization of one-step production of biodiesel by Sulfuric acid/Stannic oxide-Hangjin2 clay catalyzed xanthoceras sorbifolia bunge kernel[J]. *Energy Sources Part A Recovery Utilization and Environmental Effects*, 2021(4): 1-13.
- [8] Mansir N, Yun T Y, Rashid U, *et al.* Investigation of heterogeneous solid acid catalyst performance on low grade feedstocks for biodiesel production: A review[J]. *Energy Conversion and Management*, 2017, 141: 171-182.
- [9] Yang H, Zhou Y, Tong D, *et al.* Catalytic conversion of cellulose to reducing sugars over clay-based solid acid catalyst supported nanosized SO₄²⁻-ZrO₂[J]. *Applied Clay Science*, 2019, 185: 105376.
- [10] 王薇, 李瑞, 严世强, 改性凹凸棒土用于制备生物柴油[J]. *辽宁化工*, 2007, 36(7): 433-435.
- [11] 杜墨池, 贺新, 向刚伟, 等. 稀土改性负载型催化剂研究进展[J]. *辽宁石油化工大学学报*, 2018, 38(5): 35-42.
- [12] Zhang N, Yan H, Li L, *et al.* Use of rare earth elements in single-atom site catalysis: A critical review—Commemorating the 100th anniversary of the birth of Academician Guangxian Xu[J]. *Journal of Rare Earths*, 2021, 39(3): 233-242.
- [13] 陈静, 董立新, 海波, 等. 掺杂稀土的 SO₄²⁻/M_xO_y 型固体酸催化剂在生物柴油制备中的研究进展[J]. *山东工业技术*, 2020, (4): 73-79.
- [14] 陈冠益, 夏晒歌, 李婉晴, 等. 面向碳中和的生物柴油制备及应用研究进展[J]. *太阳能学报*, 2022, 43(9): 343-353.
- [15] 袁铭霞, 李欣, 蔺华林, 等. 非均相催化剂制备生物柴油的研究进展[J]. *现代化工*, 2021, 41(8): 37-41.
- [16] Bokade V V, Yadav G D. Synthesis of bio-diesel and bio-lubricant by transesterification of vegetable oil with lower and higher alcohols over heteropolyacids supported by clay (K-10)[J]. *Process Safety & Environmental Protection*, 2007, 85(5): 372-377.
- [17] 王会刚. 纳米 SO₄²⁻/ZrO₂ 固体酸材料的合成及其催化性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2017.
- [18] 陈云锋, 任轩, 张永琴. 气相色谱内标法测定生物柴油中脂肪酸甲酯及亚麻酸甲酯含量[J]. *中国油脂*, 2013, 38(11): 75-77.
- [19] 方荣谦. SO₄²⁻/ZrO₂ 固体酸催化剂在生物柴油原料脱酸中的应用研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2006.
- [20] Nuchdang S, Rattanaphra D. Effect of La₂O₃ Derived from thai monazite ore chemical processing on the properties of SO₄⁻¹/ZrO₂[J]. *Key Engineering Materials*, 2019, 821: 195-200.
- [21] Wu L, Hao Y, Chen S, *et al.* Effects of rare earth metal doping on Au/ReZrO₂ catalysts for efficient hydrogen generation from formic acid[J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45(12): 5704-5711.
- [22] Wang H, Jiang L, Wang Y, *et al.* Synthesis of borneol from α -pinene catalyzed by a SO₄²⁻/TiO₂-La³⁺ nanometer rare-earth solid superacid[J]. *Inorganic Nano-Metal Chemistry*, 2018, 48(1): 23-30. ■
- [12] Sun Xiaoming, Lu Jia, Wu Jiang, *et al.* Enhancing photocatalytic activity on gas-phase heavy metal oxidation with self-assembled BiOI/BiOCl microflowers[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 546: 32-42.
- [13] Tang Jijun, Zhang Tang, Duan Zhengzhou, *et al.* Synthesis of Bi₂O₃@BiOI@UiO-66 composites with enhanced photocatalytic activity under visible light[J]. *Chemical Physics Letters*, 2021, 768: 138354.
- [14] Xiang Yuhui, Ju Peng, Wang Yi, *et al.* Chemical etching preparation of the Bi₂WO₆/BiOI p-n heterojunction with enhanced photocatalytic antifouling activity under visible light irradiation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 288: 264-275.
- [15] 王晨凯, 张安超, 张新民, 等. 共沉淀法制备 BiOI/BiOCl 复合微球及其光催化脱汞性能[J]. *环境工程学报*, 2022, 16(7): 2208-2219.
- [16] 余关龙, 王世涛, 杨凯, 等. BiOI/BiOBr_{0.9}I_{0.1} 光催化剂的制备及其对 2,4-二氯苯氧乙酸降解性能[J]. *复合材料学报*, 2022, 40(0): 1-11.
- [17] Zhu Yu, Zhu Min, Lv Hua, *et al.* Coating BiOCl@g-C₃N₄ nanocomposite with a metal organic framework: Enhanced visible light photocatalytic activities[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 220, 292: 121641.
- [18] Yosefi L, Haghghi M. Fabrication of nanostructured flowerlike p-BiOI/p-NiO heterostructure and its efficient photocatalytic performance in water treatment under visible-light irradiation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 220: 367-378. ■

(上接第 139 页)