

炭基固体酸催化多花桐籽油酯化反应的研究*

吴学华^{1,2}, 张帆³, 方真³, 杨成源³, 包桂蓉², 王华²

(1. 昆明理工大学 理学院, 云南 昆明 650500; 2. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093;
3. 中国科学院 西双版纳热带植物园, 云南 昆明 650223)

摘要: 通过先碳化、再磺化的简单工艺制备炭基固体酸, 采用多种分析手段对其成分和结构进行表征. 首次以高产量和高含油率的膏桐新品种—多花膏桐的籽油为油脂原料, 考察炭基固体酸在其酯化试验中的催化效果. 单因素试验结果表明, 炭基固体酸可显著提高酯化反应效率; 在反应温度 100 ℃、反应时间 60 min、醇油摩尔比 12:1 和催化剂用量 7% 的反应条件下, 多花桐籽油酯化率可达到 90.02%, 其酸值由 17.13 mg/g 降为 1.71 mg/g. 炭基固体酸循环使用 6 次, 多花桐籽油的酯化率无下降, 表明其具有良好的催化活性、稳定性和工业应用前景.

关键词: 桐籽油; 炭基固体酸; 酯化; 催化反应

中图分类号: TQ 624 **文献标志码:** A **文章编号:** 0258-7971(2015) 01-0111-06

目前制约生物柴油产业发展的主要因素是原料成本, 占总成本的 70% 以上, 开发、种植高产量和高含油率的非食用植物油制备生物柴油成为国内外研究热点^[1-3]. 小桐子树(*Jatropha curcas* L.) 也称麻疯树、膏桐和亮桐等, 隶属于大戟科麻疯树属落叶灌木或小乔木, 其根系发达, 抗旱能力强, 具有生长快速, 高产和种子含油率高等特点. 小桐子生物柴油(20%) 和石化柴油(80%) 掺混后不需预热处理, 可直接作为柴油机燃料^[4], 是未来替代石化柴油的植物品种.

中国科学院西双版纳热带植物园从国内外收集膏桐种源 80 份, 以高产量和含油率高为标准首先筛选出 6 个品种^[5], 后期进行多年大规模种植后筛选出麻疯树属新品种多花膏桐(*Jatropha curcas* var. *multiflora*, 云林园植新登第 20110036 号), 是我国首次育成并通过省级注册登记的桐膏新品种. 多花膏桐开花数目多, 雌、雄花比例比较高, 可多次开花, 种子产量比较高. 通过多试点的造林试验表明: 多花膏桐二、三和四年生试验林每公顷干种子产量分别为 964.3, 2 000.6 kg 和 2 858.7 kg, 种子含

油率高达 40%~42%, 而普通品种仅仅在 349.5~559.5 kg 之间, 产油率也仅为 30%~40%. 四年生试验林多花膏桐种子产量达到普通品种产量的 5 倍^[6], 而且试验林还未达到盛产期, 产量还有增加空间, 是可广泛推广种植的优良生物柴油植物品种.

碱催化工艺的酯交换反应要求油脂的酸值最好不超过 2 mg/g^[7]. 桐籽油中含有大量游离脂肪酸, 酸值较高, 因此在碱性催化剂下进行转酯化反应之前, 需要进行脱酸处理. 固体酸催化剂催化过程绿色环保, 产品易于分离, 且可以重复使用, 开发新型固体催化剂已经成为生物柴油研究的新兴方向. 杨颖等^[8]以偏酤酸为原料, 经过煅烧制备 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 固体酸; Nalan O 等^[9]采用 Amberlyst-15 等多种离子交换树脂催化废油中脂肪酸的酯化反应. 这些固体酸催化剂可有效解决均相催化剂所存在的问题, 并且转化率高达 90% 以上, 然而其使用成本偏高和催化反应时间较长的缺点限制了其大规模的工业化应用.

以竹粉为炭源制备的新型炭基固体酸在油酸

* 收稿日期: 2014-06-03

基金项目: 国家自然科学基金(C161002); 云南省自然科学基金(KKSY201252021).

作者简介: 吴学华(1978-), 女, 辽宁人, 讲师, 博士生, 主要从事生物质能方面的研究.

通信作者: 王华(1965-), 男, 湖北人, 教授, 博士生导师, 主要从事新能源技术方面的研究. E-mail: wanghua65@163.com.

酯化试验中取得良好催化效果^[10-11],本文在前期研究的基础上,采用多种分析手段对炭基固体酸的成分和结构进行表征.首次以多花桐籽油为油脂原料,考察炭基固体酸在其酯化试验中的催化效果,并对炭基固体酸使用寿命进行研究.

1 材料与方法

1.1 试验材料 多花桐籽油(中国科学院西双版纳热带植物园提供);竹粉;浓硫酸(天津市标准科技有限公司)、甲醇(天津市化学试剂三厂)、无水乙醇(天津市化学试剂三厂)、氢氧化钾(天津市风船化学试剂科技有限公司)、甲苯(云南滇滇药业有限公司)为分析纯试剂;酚酞指示剂(天津市化学试剂研究所),99%高纯氮气(昆明梅塞尔气体产品有限公司).

1.2 试验仪器 YFK40×400/12Q-G 管式电炉(上海意丰电炉有限公司);SZCL-4B 磁力搅拌器(德国 IKA 公司);高温高压反应釜(上海岩征实验仪器有限公司);德国 SIGMA 3-30K 离心机.

1.3 试验方法

1.3.1 炭基固体酸的制备 根据前期研究获得的最佳炭基固体酸的制备条件,选取粒度约 150 μm 的竹粉装入管式炉,密封后通入高纯氮气,在 650 °C 碳化 6 h 制备竹炭.竹炭与 98% 的浓硫酸混合后,置入三口磨口烧瓶内,在 160 °C 磺化 12 h.反应结束后用去离子水洗至中性,过滤分离出黑色固体即为炭基固体酸^[14].

1.3.2 催化剂的表征 元素成分变化在德国 MI-CRO CHNOS 元素分析仪上测定;XRD 在日本理学 D/Max 2200 型 X 射线衍射仪上测定;热稳定性分析在瑞典 TGA/SDTA 851 OSTAR 型热重-差热分析仪上测定;NH₃-TPD 分析在美国 TPR-TPD win v 1.50 仪器上测定.

1.3.3 酯化反应 将多花桐籽油和甲醇按一定的比例加入高温高压反应釜内,添加一定量的炭基固体酸催化剂,反应釜密封后打开进气阀,充入 1.0 MPa 高纯氮气,反应釜按照设定的反应温度和反应时间进行酯化反应.反应结束后水浴冷却至室温,打开出气阀卸压后收集产物.产物采用离心的方法分离,最上层无色透明液体为甲醇,可重复使用;中间淡黄色液体为酯化后的多花桐籽油,最下层黑色固体为竹炭基固体酸.

1.3.4 酯化率的测定 以多花桐籽油的酯化率作

为试验考察指标,酯化率可由反应前、后多花桐籽油的酸值变化计算得到.所谓酸值是指中和 1 g 油脂中的游离脂肪酸所需氢氧化钾质量(mg/g),酸值的测定参照 GB/T5530—2005.酯化率计算公式为:

$$\eta = \frac{S_0 - S}{S_0} \times 100 ,$$

式中, η :酯化率,%; S_0 :多花桐籽油的初始酸值; S :酯化反应后多花桐籽油的酸值.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征 表 1 为炭基固体酸制备和循环使用过程中元素成分变化.从炭基固体酸制备过程来看,碳化过程是竹粉降解、脱水、脱羧、脱烷基形成载体的过程,磺化过程是负载磺酸基团的过程.和竹粉原料相比,炭基固体酸中碳元素和硫元素的质量分数明显增加,氧元素的质量分数急剧下降.炭基固体酸催化剂中硫质量分数为 6.15%,由元素分析结果计算该炭基固体酸的磺酸基团密度可以达到 1.92 mmol/g,高于以 D-葡萄糖^[13]、糖^[13]、淀粉^[14]和木质素^[13]等木质纤维素为原料制备的炭基固体酸酸量,但低于以沥青为原料制备的炭基固体酸的磺酸酸量^[14].可见在本试验优化条件下制备的炭基固体酸负载有较多的磺酸基团,因此具有较高的催化活性.

表 1 炭基固体酸制备和循环使用过程中元素成分变化表

Tab.1 Changes of compositions in synthesis and recycling of the carbon-based solid acid

物质名称	N	C	H	S	O
竹粉	1.05	46.46	5.65	0.10	40.87
炭基固体酸	0.84	66.22	1.56	6.15	21.21
循环使用 6 次后的炭基固体酸	0.34	72.38	1.41	5.62	20.25
循环使用 8 次后的炭基固体酸	0.34	73.79	1.61	4.18	20.07

图 1(a) 为炭基固体酸的 SEM 形貌,可以看出表面弯曲褶皱较多,孔隙度增加;在炭基固体的 XRD 谱图(图 1(b))中, $2\theta = 10^\circ \sim 30^\circ$ 出现一大而宽的强衍射峰,代表的是碳的 002 面衍射峰.在 $2\theta = 40^\circ \sim 50^\circ$ 处有一个不明显的弱峰,代表碳 004 面

衍射峰,表明炭基固体酸催化剂具有芳香族炭结构,乱层石墨结构,层间距较大,不定形程度大,表面原子活性强^[14]。

图1(c)为炭基固体酸的TG-DSC谱图。TG曲线分为3部分:50~200℃,炭基固体酸质量减少5%,质量减少速度缓慢失重,是由于炭基固体酸水分蒸发或吸附的气体的析出引起的;第2阶段200~300℃,炭基固体酸质量变化速率很大,质量下降明显,降低了15%,说明炭基固体酸在这一阶段发生了磺酸基团脱落现象,炭基固体酸耐热温度达到200℃,热稳定性较高,因此炭基固体酸可应用于中、高温反应。第3阶段($\geq 300^\circ\text{C}$):在这一阶段,炭基固体酸质量缓慢降低10%,说明磺酸基团脱落过程基本结束。

图1(d)为炭基固体催化剂的 NH_3 -TPD谱图。在100~180℃和230~350℃分别出现2个吸附峰,低温对应的是弱酸酸位,高温对应强酸酸位,但都为质子酸,弱酸和强酸与炭基物质的孔隙度和负载磺酸基团的位置有关^[14]。

2.2 多花桐籽油酯化反应试验 以多花桐籽油和甲醇为原料,炭基固酸为催化剂催化酯化反应,降低多花桐籽油酸值。采用单因素方法考察反应温度、反应时间、醇油比和催化剂用量对酯化反应的影响。

2.2.1 反应温度的影响 在反应时间60 min,醇油摩尔比为12:1,炭基固体酸用量为7%的条件下,反应温度对酯化率的影响见图2。多花桐籽油的初始酸值为17.13 mg/g,在60℃酯化后,酸值降为6.44 mg/g,酯化率为62.40%。随着反应温度的提高,酯化率明显提高,在100℃时酯化率即可达到90.02%,多花桐籽油酸值降为1.71 mg/g,达到下一步用碱催化制备生物柴油的油脂酸值条件。再提高温度到120℃,虽然酯化率可提高为93.23%,酸值降为1.16 mg/g,但由于在120℃下多花桐籽油颜色由淡黄色变为褐色,在后期生物柴油制备中需进行脱色处理,增加了生产环节,所以酯化反应温度确定为100℃较宜。

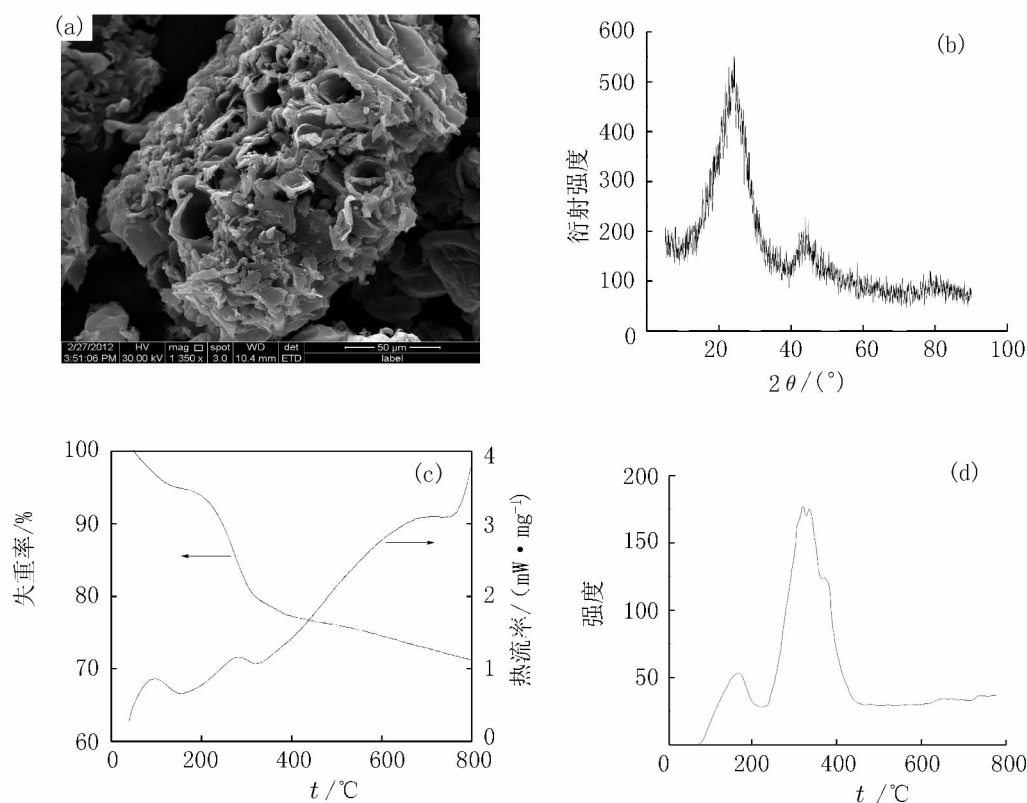


图1 (a):炭基固体酸的SEM形貌;(b):炭基固体酸的XRD谱图;(c):炭基固体酸的TG-DSC谱图;(d):炭基固体酸的 NH_3 -TPD谱图

Fig.1 (a): SEM images of carbon-based solid acid; (b): XRD of carbon-based solid acid; (c): TG-DSC of carbon-based solid acid; (d): NH_3 -TPD of carbon-based solid acid

2.2.2 反应时间的影响 在反应温度为 100 ℃, 醇油摩尔比为 12 : 1, 炭基固体酸用量为 7% 的条件下, 反应时间对酯化率的影响如图 3。多花桐籽油反应 20 min, 酸值降为 2.49 mg/g, 酯化率为 85.48%; 反应时间为 60 min 时, 多花桐籽油酸值降为 1.71 mg/g; 再提高反应时间到 80 min, 酯化率变化不明显, 因此较优的反应时间为 60 min。

2.2.3 醇油摩尔比的影响 在反应温度 100 ℃, 反应时间 60 min, 炭基固体酸用量 7% 的条件下, 醇油摩尔比对酯化率的影响如图 4。多花桐籽油酯化率随醇油摩尔比的增加而提高, 由于在产物分离过程中过量的甲醇可简单回收重新使用, 因此醇油摩尔比可取为 12 : 1。

2.2.4 催化剂用量的影响 在反应温度 100 ℃, 反应时间 60 min, 醇油摩尔比为 12 : 1 的条件下, 炭基固体酸用量对酯化率的影响如图 5。多花桐籽油酯化率随催化剂用量的增加而提高。当催化剂用量为 0 (对照试验), 多花桐籽油酯化率仅为 26.85%, 酸值为 12.53 mg/g, 酯化效果较差; 当催化剂用量为 3% 时, 多花桐桐籽油酯化率提高到 88.79%, 酸值为 1.92 mg/g; 当催化剂用量为 7%

时, 多花桐桐籽油酯化效果最好, 酸值为 1.71 mg/g。由于油脂酸值越低, 越有益于酯交换反应制备生物柴油, 所以炭基固体酸用量确定为 7%。

2.3 催化剂的重复利用性 循环试验在优化后的酯化反应条件下进行, 循环使用次数对酯化率的影响见图 6。炭基固体酸循环使用前 6 次时, 多花桐籽油的酯化效率还略有提高 (90.02%、92.59%、97.01%、96.28%、95.38% 和 92.18%), 炭基固体酸催化剂的催化效果随使用次数增加出现先增加后降低的试验结果已有相关报道^[17-18]; 炭基固体酸催化活性的变化可以解释如下: 炭基固体酸由于较强氢键的作用, 处于一个封闭的干燥状态, 在溶剂作用下发生逐渐溶胀过程, 其活性变化十分复杂^[19]。疏水性油脂类物质对炭基固体酸的溶胀效果较缓慢, 这导致催化剂需要几个使用周期才能发挥最大效率^[19]。炭基固体酸在第 7 次及第 8 次循环使用时, 桐籽油的酯化率降为 63.07% 和 39.73%。表 1 中测量循环使用 6 次和 8 次后的炭基固体酸中 S 元素含量由 6.15% 降为 5.62% 和 4.18%, 可见酯化率下降与硫元素流失有关。

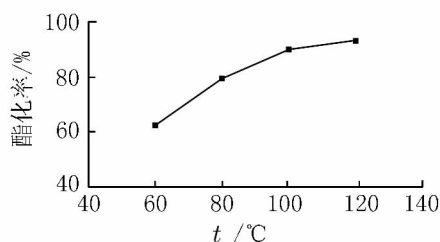


图 2 反应温度对酯化率的影响

Fig.2 Effect of reaction temperature on esterification

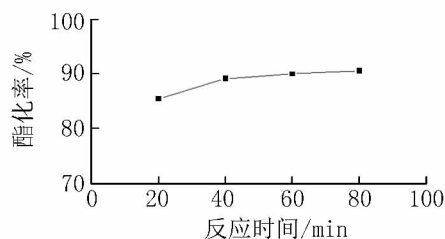


图 3 反应时间对酯化率的影响

Fig.3 Effect of reaction time on esterification

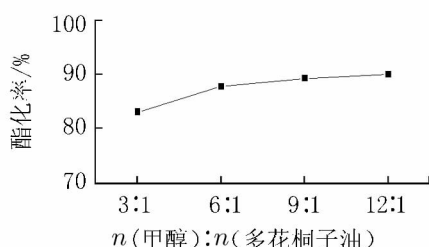


图 4 醇油摩尔比对酯化率的影响

Fig.4 Effect of molar ratio of methanol and oil on esterification

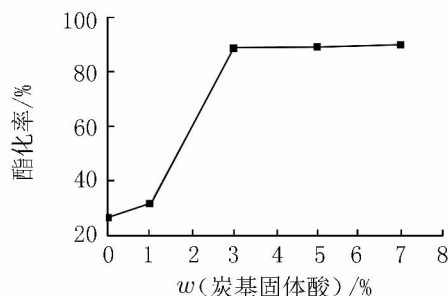


图 5 炭基固体酸用量对酯化率的影响

Fig.5 Effect of carbon-based solid acid content on esterification

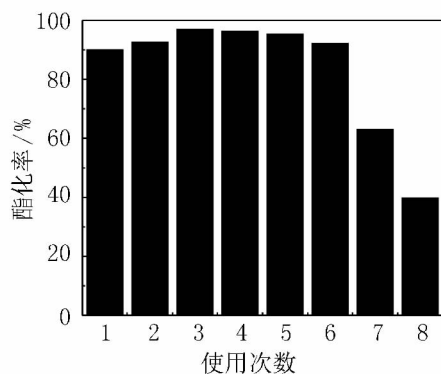


图6 炭基固体酸循环使用次数对酯化率的影响

Fig.6 Effect of catalyst recycle on esterification

3 结论

(1) 以竹子作为碳源,利用碳化、磺化过程合成炭基固体酸,其制备工艺简单,原料价格便宜.多种分析测定表明,炭基固体酸为芳香族炭结构,具有2个质子酸位,耐热温度为200℃.

(2) 首次以多花桐籽油为原料,研究炭基固体酸在其酯化反应中的催化作用.经单因素试验验证,反应温度、反应时间、醇油摩尔比和催化剂用量都对酯化反应有明显影响效果.在反应温度100℃、反应时间60 min、醇油摩尔比12:1、炭基固体酸用量为7%时,多花桐籽油的酯化率可达到90.02%,酸值可降为1.71 mg/g,达到后期直接用碱催化制备生物柴油的酸值要求.炭基固体酸的使用明显提高酯化反应效率,同时炭基固体酸循环使用6次对多花桐籽油的酯化率没有影响,表明具有很好的稳定性.

(3) 炭基固体酸催化酯化反应条件温和,克服了传统液体酸催化剂的缺点,具有良好的稳定性,且通过简单的分离即可回收重复利用.产物分离容易,不会产生酸性废水,对环境污染小,具有很好的工业应用前景.

参考文献

- [1] SHARMA Y C, SINGH B. Development of biodiesel from karanja, a tree found in rural India [J]. Fuel, 2008(8/9): 1740-1742.
- [2] BERCHMANS H J, HIRATA S. Biodiesel production from crude *Jatropha curcas* L. seed oil with a high content of free fatty acids [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(6): 1716-1721.
- [3] SCHINAS P, KARAVALLAKIS G, DAVARIS C, et al.

Pumpkin (*Cucurbita pepo* L.) seed oil as an alternative feedstock for the production of biodiesel in Greece [J]. Biomass and Bioenergy, 2009, 33(1): 44-49.

- [4] 罗福强,王子玉,梁昱,等.作为燃油的小桐子油的物化性质及黏温特性 [J]. 农业工程学报, 2010, 26(5): 227-231.

LUO F Q, WANG Z Y, LIANG Y, et al. Physicochemical properties and viscosity-temperature characteristic of *jatropha curcas* oil as fuel [J]. Transactions of the CSAE, 2010, 26(5): 227-231.

- [5] YANG C Y, DENG X, FANG Z, et al. Selection of high-oil-yield seed sources of *Jatropha curcas* L. for biodiesel production [J]. Biofuels, 2010, 1(5): 705-717.

- [6] YANG C Y, FANG Z, LI B, et al. Breeding of high-oil *Jatropha curcas* L. for biodiesel production [J]. Chinese Journal of Biotechnology, 2010, 26(11): 1514-1525.

- [7] CANAKCI M, GERPEN J V. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids [J]. American Society of Agricultural Engineers, 2001, 44(6): 1429-1436.

- [8] 杨颖,兰刚,李玉峰.麻疯树油制备生物柴油中 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 固体酸研究 [J]. 云南大学学报: 自然科学版, 2007, 29(6): 617-622.

YANG Y, LAN G, LI Y F. Study on sulfated titania in preparing biodiesel with *Jatropha curcas* L. oil [J]. Journal of Yunnan University: Natural Science Edition, 2007, 29(6): 617-622.

- [9] NALAN O, NURAY O, ALPER T N. Esterification of free fatty acids in waste cooking oils (WCO): Role of ion-exchange resins [J]. Fuel, 2008, 87(10/11): 1789-1798.

- [10] 吴学华,包桂蓉,苏有勇,等.竹炭基固体酸催化剂的制备及其催化性能研究 [J]. 化工新型材料, 2012, 40(4): 146-148.

WU X H, BAO G R, SU Y Y, et al. Preparation and catalytic performance of carbon-based solid acid catalyst from bamboo powder [J]. New Chemical Materials, 2012, 40(4): 146-148.

- [11] 吴学华,包桂蓉,苏有勇,等.竹炭基固体酸加压催化高酸值油脂的降酸效果 [J]. 云南大学学报: 自然科学版, 2012, 34(2): 207-209, 217.

WU X H, BAO G R, SU Y Y, et al. Carbon-based solid catalyzed esterification reaction of oleic acid and methanol with effects of reducing high acid value [J]. Journal of Yunnan University: Natural Sciences Edition, 2012, 34(2): 207-209, 217.

- [12] TAKAGAKI A, TODA M, OKAMURA M, et al. Esterifi-

- cation of higher fatty acids by a novel strong solid acid [J]. *Catalysis Today*, 2006, 116 (2) : 157-161.
- [3] ZONG M H, DUAN Z Q, LOU W Y, et al. Preparation of a sugar catalyst and its use for highly efficient production of biodiesel [J]. *Green Chemistry*, 2007 (7) : 434-437.
- [4] LOU W Y, ZONG M H, DUAN Z Q. Efficient production of biodiesel from high free fatty acid-containing waste oils using various carbohydrate-derived solid acid catalysts [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99 (18) : 8 752-8 758.
- [5] GUO F, XIU Z L, LIANG Z X. Synthesis of biodiesel from acidified soybean soapstock using a lignin-derived carbonaceous catalyst [J]. *Applied Energy*, 2012, 98: 47-52.
- [6] SHU Q, GAO J X, NAWAZ Z, et al. Synthesis of biodiesel from waste vegetable oil with large amounts of free fatty acids using a carbon-based solid acid catalyst [J]. *Applied Energy*, 2010, 87: 2 589-2 596.
- [7] MO X H, LOTERO E, LU C Q. A novel sulfonated carbon composite solid acid catalyst for biodiesel synthesis [J]. *Catalysis Letters*, 2008, 123 (1/2) : 1-6.
- [8] SHU Q, ZHANG Q, XU G H, et al. Synthesis of biodiesel from cottonseed oil and methanol using a carbon-based solid acid catalyst [J]. *Fuel Processing Technology*, 2009, 90 (7/8) : 1 002-1 008.
- [9] POPLI R, LUCCAS M H, TSAUR S L. Swelling of latex particles by water-soluble solvents. 1. Experimental results [J]. *Langmuir* 1991, 7 (1) : 69-72.

Catalytic performance of carbon-based solid acid in the esterification of *Jatropha curcas* var. *Mutiflora* seed oil

WU Xue-hua^{1,2}, ZHANG Fan³, FANG Zheng³, YANG Cheng-yuan³, BAO Gui-rong², WANG Hua²

(1. Faculty of Science, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China;

2. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China

3. Xishuangbanna Tropical Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650223, China)

Abstract: The carbon-based solid acid was prepared from bamboo powders by carbonization and sulfonated with 98% sulphuric acid. It was analysed by Elemental Analyzer, SEM, XRD, TG-DSC and TPD. *Jatropha curcas* var. *mutiflora* was a new source of *Jatropha curcas* with high yield and high oil content, and used as raw material in this work. For the first time, the acid value of the *Jatropha* oil was reduced greatly in the esterification with the solid acid. The single factor experiments were used to optimize the variables. The results showed that the catalyst significantly improved the efficiency of esterification of *Jatropha* oil. The acid value of the *Jatropha* oil was reduced from 17.13 to 1.71 mg/g, and the esterification rate was 90.02% under conditions of 100 °C, 60 min, methanol/oil molar ratio 12/1 and 7% catalyst. The catalyst can be cycled 6 times with esterification rate still higher than 92%, which proved it was high-active and stable, and had potential industrial applications.

Key words: *Jatropha* seed oil; carbon-based solid; esterification; catalytic reaction