



文章栏目：固体废物处理与资源化

DOI 10.12030/j.cjee.201809027

中图分类号 X712

文献标识码 A

刘晓红, 付小琴, 代超. 生物质碳基固体酸催化剂的制备及其对酯化反应的催化性能[J]. 环境工程学报, 2019, 13(10): 2530-2536.

LIU Xiaohong, FU Xiaoqin, DAI Chao. Preparation of magnetic carbonaceous solid acid catalyst from biomass and its catalytic activity in esterification[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(10): 2530-2536.

## 生物质碳基固体酸催化剂的制备及其对酯化反应的催化性能

刘晓红<sup>1,\*</sup>, 付小琴<sup>1,2</sup>, 代超<sup>1</sup>

1. 延安大学化学与化工学院, 延安 716000

2. 延安职业技术学院石油和化学工程系, 延安 716000

第一作者: 刘晓红 (1972—), 女, 博士, 教授。研究方向: 污染控制化学。E-mail: xiaohliu29@126.com

\*通信作者

**摘要** 为了寻找一种以生物质为原料, 能够温和地合成磁性碳基固体酸催化剂的路径, 以生物质柚子果皮为原料合成磁性固体酸催化剂, 并将其用于催化油酸和乙醇的酯化反应中。结果表明: MPC-0.4-SO<sub>3</sub>H 和 MPC-0.8-SO<sub>3</sub>H 在反应温度为 80 ℃、催化剂用量为油酸质量的 7%、油醇比为 1:20、反应时间为 8 h 时, 酯化率可达到 68.0% 和 68.8%, 高于商用催化剂 Amberlyst-15 的酯化率; 2 种催化剂耐水性好, 稳定性高, 重复使用 3 次和 4 次时, 酯化率仍高于或接近 Amberlyst-15。通过分析可知, 2 种固体酸活化能较低, 与 Amberlyst-15 相比, 其催化反应的速率常数更大, 在生物柴油的合成中具有较好的应用前景。

**关键词** 生物质碳基固体酸催化剂; 酯化反应; 催化活性

生物柴油是一类长链脂肪酸单烷基酯, 通过酯交换法或游离脂肪酸酯化法制备, 是典型的“绿色能源”, 具有燃料性能好、原料来源广泛、可再生等优势。通常, 使用均相或非均相催化剂制备生物柴油。传统的均相催化剂包括均相酸催化剂和均相碱催化剂<sup>[1]</sup>, 均相酸催化剂(如硫酸等)腐蚀设备, 后处理中产生大量废水, 对环境造成污染<sup>[2]</sup>, 且均相碱催化剂极易发生皂化反应, 很大程度上限制了其应用<sup>[3]</sup>。因此, 非均相的固体酸催化剂日益受到研究者重视, 目前研究较多的有贵金属氧化物负载催化剂<sup>[4]</sup>、分子筛催化剂<sup>[5]</sup>等, 但这类催化剂成本高, 不易推广, 故制备新型廉价的固体酸催化剂具有重要的现实意义。近年来, 以糖类化合物(纤维素、淀粉和葡萄糖等)为原料制备得到了系列碳基固体酸非均相催化剂。乌日娜等<sup>[6]</sup>利用生物质木粉为原料, 韩东平等<sup>[7]</sup>以竹屑为原料, 制备了碳基固体酸催化剂, 在酯化反应中均具有较高的催化活性。此外, 一些核壳结构(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 核)的材料通过磺化后得到一种磁性的固体酸催化剂, 在反应混合物中更容易分离, 但其制备工艺中引入的昂贵或毒性试剂阻碍了这类催化剂的大规模生产。因此, 以生物质为材料, 合成一种低成本、绿色高效的碳基磁性固体酸催化剂仍具有挑战性。本研究以废弃的柚子果皮为原料

收稿日期: 2018-09-05; 录用日期: 2019-04-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21377107); 延安市污染控制科技创新团队项目(2018CXTD-01); 延安大学 2018 年校级大学生创新创业训练计划项目(D2018023)

制备磁性固体酸催化剂, 对其进行了 FT-IR、XRD 和热重表征分析, 并以油酸和乙醇的酯化反应为模型, 分别研究了制备固体酸的催化活性、耐水性、可再生性以及酯化反应的动力学特性, 期望以生物质为材料, 找到一种能够温和地合成磁性碳基固体酸催化剂的路径。

## 1 材料与方 法

1) 试剂与仪器。三氯化铁 ( $\text{FeCl}_3$ )、丙酮 ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ )、乙醇 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )、浓硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )、氯化钠 ( $\text{NaCl}$ )、氢氧化钾 ( $\text{KOH}$ ) 和油酸 ( $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ ) 等试剂均为分析纯。

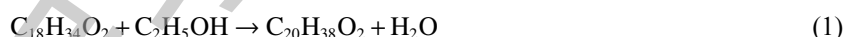
真空干燥箱 (DZF-6021 型, 上海一恒科学仪器有限公司)、傅里叶变换红外光谱仪 (IR-Prestige-21 型, 日本岛津公司)、X 射线粉末衍射仪 (XRD-7000 型, 日本岛津公司) 和同步差热分析仪 (STA449F3 型, 德国耐池公司)。

2) 催化剂的制备和表征。将柚子果皮剪成约  $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$  的碎片, 浸渍于一定浓度 (0.2、0.4、0.6、0.8、 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 的  $\text{FeCl}_3$  溶液中, 于  $80\text{ }^\circ\text{C}$  下恒温处理 7 d, 之后在  $100\text{ }^\circ\text{C}$  下干燥, 获得一种灰黑色的铁基复合材料; 再将其研磨, 过 60 目筛, 在氮气氛围中,  $650\text{ }^\circ\text{C}$  下碳化 3 h; 将得到的黑色材料粉碎, 依次用水、乙醇和丙酮洗涤, 烘干可得磁性多孔碳材料, 表示为 MPC- $x$  ( $x$  表示  $\text{FeCl}_3$  浓度)。

取 1 g 磁性多孔碳材料, 加 10 mL 浓硫酸, 置于聚四氟乙烯反应釜中, 在  $120\text{ }^\circ\text{C}$  下磺化 8 h, 后冷却至室温, 洗至无  $\text{SO}_4^{2-}$  离子, 再于  $60\text{ }^\circ\text{C}$  下干燥, 用磁铁分离, 得到磁性固体酸催化剂 MPC- $x$ - $\text{SO}_3\text{H}$ , 分别对样品进行红外、X 射线衍射和热重分析。

3) 表面酸度测试。用阳离子交换滴定法测定催化剂表面的酸性官能团密度<sup>[8]</sup>。将 0.05 g 样品与 10 mL  $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{NaCl}$  混合搅拌 24 h, 过滤, 用  $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{KOH}$  滴定滤液。酸性密度为消耗  $\text{KOH}$  物质的量与催化剂质量之比。

4) 催化剂的活性评价。根据 GB 5009.229-2016 中的方法<sup>[9]</sup> 测定油酸的酸值, 以油酸和乙醇的酯化反应为模型, 研究制备的固体酸的催化活性, 反应如式 (1) 所示。



将 2 mL 油酸、7 mL 乙醇和 0.125 g 催化剂 (油酸与乙醇的摩尔比为 1:20, 催化剂为油酸质量的 7%) 在  $80\text{ }^\circ\text{C}$  水浴中磁力搅拌反应 8 h, 后抽滤、洗涤, 所得滤液用  $\text{KOH}$  溶液滴定至终点。计算油酸的酸值、酯化率和反应的交叉平率。通过酯化率和反应的交叉平率评价催化剂的催化活性。酯化率  $X$  和反应的交叉平率  $R_{\text{TOF}}$ <sup>[10]</sup> 的计算如式 (2) 和式 (3) 所示。

$$X = (\text{C}_{\text{AV}_0} - \text{C}_{\text{AV}_1}) / \text{C}_{\text{AV}_0} \times 100\% \quad (2)$$

$$R_{\text{TOF}} = M_0 / (tM_{\text{AS}}) \quad (3)$$

式中:  $X$  为酯化率;  $R_{\text{TOF}}$  表示单位时间内每摩尔酸性位点油酸 ( $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ ) 的酯化量,  $\text{min}^{-1}$ ;  $\text{C}_{\text{AV}_0}$  和  $\text{C}_{\text{AV}_1}$  分别为反应前后的酸值,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $t$  为反应时间,  $\text{min}$ ;  $M_0$  为时间  $t$  时产生的油酸乙酯物质的量,  $\text{mol}$ ;  $M_{\text{AS}}$  为酸性位点物质的量,  $\text{mol}$ 。

5) 催化油酸与乙醇酯化反应的动力学研究。假定油酸和乙醇酯化反应符合准一级动力学模型且最终转化率  $C_f$  为 100%, 活化能  $E_a$  通过阿累尼乌斯公式计算, 反应的速率系数  $k$  值<sup>[11]</sup> 通过式 (4) 计算。

$$C_t = C_f(1 - e^{-kt}) \quad (4)$$

式中:  $C_t$ 、 $C_f$  分别为  $t$  时刻和反应完全时油酸的酯化率;  $k$  为速率常数,  $\text{min}^{-1}$ ;  $t$  为反应时间,  $\text{min}$ 。

6) 催化剂的耐水性和可再生性测试。根据催化剂在催化油酸与乙醇 4 次重复反应的酯化率高 低来评价它的稳定性 (反应条件与前面相同)。每一次反应后, 将催化剂抽滤分离, 用水和丙酮依

次洗涤 3~4 次,干燥后再用于下一次酯化反应,重复 4 次。对制备催化剂掺入一定量纯水后再进行反应,测试其耐水性。

## 2 结果与讨论

图 1 为 MPC- $x$ -SO<sub>3</sub>H 系列固体酸的催化活性比较结果。可以看出, MPC- $x$ -SO<sub>3</sub>H 系列固体酸中  $x$  的浓度为 0、0.2、0.4、0.6、0.8 mol·L<sup>-1</sup>, 其在 1.4 节条件反应的酯化率分别为 19.0%、35.2%、68.0%、34.9%、68.8% 和 43.4%。其中, MPC-0.4-SO<sub>3</sub>H 和 MPC-0.8-SO<sub>3</sub>H 酯化率较大,这说明其催化活性高,后续实验可进一步测试 2 种材料。

### 2.1 催化剂的表征

由图 2 看出, 3 360、3 400 cm<sup>-1</sup> 是 O—H 键的伸缩振动峰<sup>[7]</sup>, 1 685~2 397 cm<sup>-1</sup> 处的伸缩振动峰表明有羧基存在<sup>[8]</sup>; 1 114、1 292 cm<sup>-1</sup> 是—SO<sub>3</sub>H 的特征吸收峰<sup>[9]</sup>, 585 cm<sup>-1</sup> 和 702 cm<sup>-1</sup> 是—OH 与—SO<sub>3</sub>H 官能团之间氢键的弯曲振动峰<sup>[12]</sup>。图 3 显示, 2 种样品在  $2\theta = 36.8^\circ$ 、 $43.2^\circ$ 、 $57.5^\circ$ 、 $62.5^\circ$  处出现衍射峰, 这表明在裂解过程中形成了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 晶体; 另外, 在  $2\theta = 20^\circ \sim 28^\circ$  出现了碳的衍射峰, 这说明制备的材料由碳和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 构成<sup>[8]</sup>。图 4 表明, MPCs-0.4-SO<sub>3</sub>H 和 MPCs-0.8-SO<sub>3</sub>H 分别在 26~450 °C、450~782 °C 和 26~430 °C、430~782 °C 出现 2 个主要的质量损失, 且均在后阶段损失速率加快, 这可能是由于 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C 复合材料中碳相开始分解和磺酸基不稳定引起的<sup>[8]</sup>。MPCs-0.8-SO<sub>3</sub>H 的热稳定性更高, 在低于 450 °C 时, 2 种固体酸的热损失相对较小。

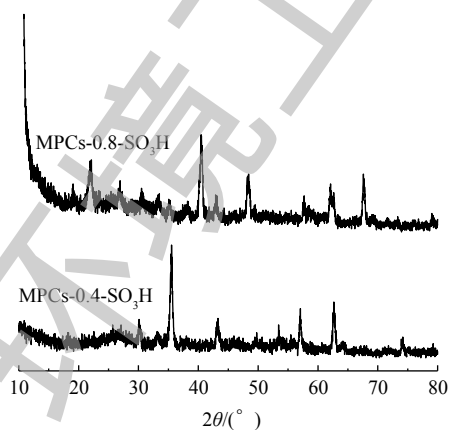


图 3 MPCs-0.4-SO<sub>3</sub>H 和 MPCs-0.8-SO<sub>3</sub>H 的 XRD 图谱  
Fig. 3 XRD patterns of MPCs-0.4-SO<sub>3</sub>H and MPCs-0.8-SO<sub>3</sub>H

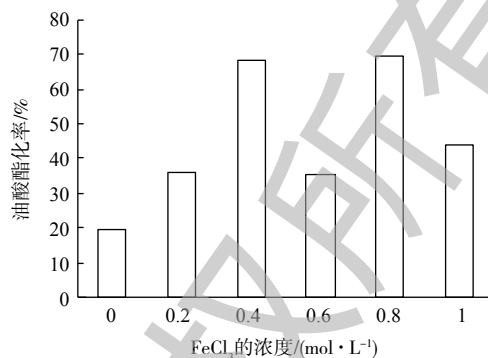


图 1 MPC- $x$ -SO<sub>3</sub>H 系列固体酸的催化活性比较

Fig. 1 Comparison of catalytic activities among serial MPC- $x$ -SO<sub>3</sub>H solids acids

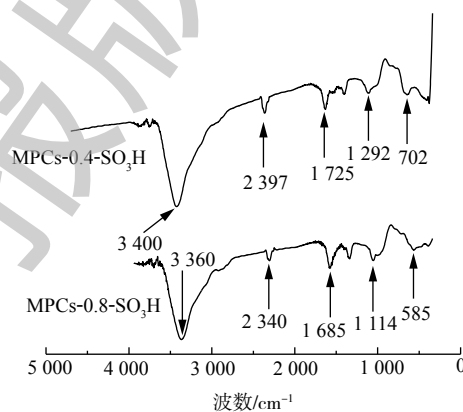


图 2 MPCs-0.4-SO<sub>3</sub>H 和 MPCs-0.8-SO<sub>3</sub>H 的红外光谱

Fig. 2 FT-IR spectra of MPCs-0.4-SO<sub>3</sub>H and MPCs-0.8-SO<sub>3</sub>H

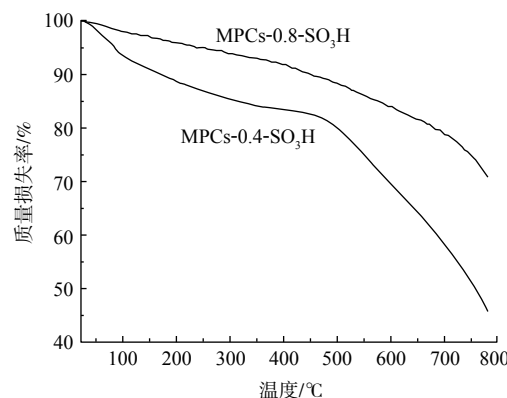


图 4 MPCs-0.4-SO<sub>3</sub>H 和 MPCs-0.8-SO<sub>3</sub>H 的热重曲线

Fig. 4 TGA curves of MPCs-0.4-SO<sub>3</sub>H and MPCs-0.8-SO<sub>3</sub>H

## 2.2 催化性能研究

由表 1 可见, 尽管商用固体酸催化剂 Amberlyst-15 的酸位点密度大于所制备催化剂 MPC-0.4-SO<sub>3</sub>H 和 MPC-0.8-SO<sub>3</sub>H, 但 MPC-0.4-SO<sub>3</sub>H、MPC-0.8-SO<sub>3</sub>H 的起始速率和  $R_{TOF}$  值均明显高于商用 Amberlyst-15 的值, 这与刘瑞林<sup>[8]</sup>的研究结果类似。这说明 Amberlyst-15 固体酸表面除磺酸基团外, 可能有较多羧基<sup>[8]</sup>。由图 5 可知, 1~8 h 内, 固体酸 MPC-0.4-SO<sub>3</sub>H 和 MPC-0.8-SO<sub>3</sub>H 催化油酸与乙醇酯化反应的酯化率呈现随时间增加而升高的趋势, 但二者的酯化率相差不大, 且 2 种固体酸的酯化率在 6 h 后变化渐缓, 到 8 h 时达到最大值, 这说明此时碳材料上的磺酸基团达到饱和<sup>[9]</sup>。

8 h 时的酯化率表现为 MPC-0.8-SO<sub>3</sub>H (68.8%)≈MPC-0.4-SO<sub>3</sub>H(68.0%)>Amberlyst-15>空白, 即 2 种固体酸的最大酯化率比较接近, 催化活性接近, 且催化性能远高于商用催化剂 Amberlyst-15。张文娟<sup>[13]</sup>用煤基、木粉基和椰壳基活性炭制备的固体酸催化剂的磺酸基密度分别为 0.64、0.53 和 0.06 mmol·g<sup>-1</sup>, 其在催化油酸与乙醇的酯化反应中, 酯化率分别为 69.70%、29.10% 和 9.30%; 将煤基活性炭制备的固体酸催化剂与 Amberlyst-15 进行比较, 前者酯化率为 58.31%, 高于 Amberlyst-15 的酯化率 40.21%。李鹏<sup>[14]</sup>以玉米芯为原料制备碳基固体酸催化剂催化木糖脱水制备糠醛的产率为 33.7%。由此可见, 本研究制备的磁性固体酸催化剂催化性能较好。

刘晓燕<sup>[15]</sup>认为, AC-SO<sub>3</sub>H 在催化短链脂肪酸的酯化反应中的活性与 Amberlyst-15 相当, AC-SO<sub>3</sub>H 的酸性密度较低, 但随着碳链的增加, AC-SO<sub>3</sub>H 的催化优势更加明显。这是因为长链脂肪酸更易接触到 AC-SO<sub>3</sub>H 孔径内部的磺酸基团, 提高了其催化活性。有研究<sup>[16]</sup>表明, 催化长链脂肪酸的酯化反应时, 影响催化活性的因素除了酸性密度外还有催化剂的比表面积和孔径, 大孔径材料有利于大分子扩散, 使催化活性增加。还有研究<sup>[17]</sup>表明, 强疏水作用增大了催化剂表面的反应分子浓度, 因此, 固体酸表面的疏水特性有助于催化活性的提高。

## 2.3 生物碳质固体酸催化油酸与乙醇酯化反应的动力学分析

由表 2 和图 6 可知, 随着温度的升高, 制备的 2 种固体酸催化剂与 Amberlyst-15 的速率常数  $k$  均增大, 但在各个温度点, 2 种 MPC-x-SO<sub>3</sub>H 固体酸催化剂的速率常数均高于商用催化剂 Amberlyst-15 的值, 这说明制备的 2 种磁性固体酸的催化反应更快。2 种 MPC-x-SO<sub>3</sub>H 固体酸活化能  $E_a$  为 21~32 kJ·mol<sup>-1</sup>, 低于 Amberlyst-15 的  $E_a$  值, 也低于研究报道的阳离子交换树脂 NKC-9<sup>[18]</sup>、硫酸氢钠<sup>[19]</sup>等催化剂的活化能, 具有一定的实际应用潜力。

表 1 3 种固体酸酯化油酸与乙醇的催化活性

Table 1 Catalytic activity of three solid acid catalysts for esterification of oleic acid with ethanol

催化剂	酸位点密度 <sup>1)</sup> (mmol·g <sup>-1</sup> )	起始速率 <sup>2)</sup> (10 <sup>-2</sup> mmol·(g·min) <sup>-1</sup> )	转化率/ %	$R_{TOF}$ / (10 <sup>-3</sup> min <sup>-1</sup> )
MPC-0.4-SO <sub>3</sub> H	1.602	0.121	68.0	45.30
MPC-0.8-SO <sub>3</sub> H	1.584	0.123	68.8	45.83

注: 1) 酸碱滴定计算所得; 2) 反应条件: 80 °C, 0.125 g 催化剂酯化 2 mL 油酸与 11 mL 乙醇, 反应 8 h。

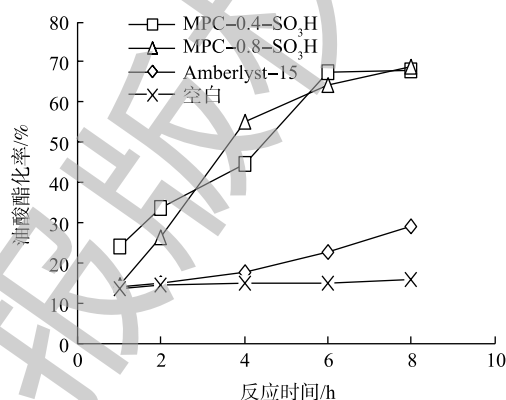


图 5 MPC-0.4-SO<sub>3</sub>H 和 MPC-0.8-SO<sub>3</sub>H 的催化活性比较

Fig. 5 Comparison of catalytic activity of MPC-0.4-SO<sub>3</sub>H and MPC-0.8-SO<sub>3</sub>H

表2 油酸与乙醇酯化反应的动力学参数  
Table 2 Kinetic parameters for esterification of oleic acid with ethanol

催化剂	$E_a/(kJ \cdot mol^{-1})$	$R^2$	$k/(10^{-3} \text{ min}^{-1})$			
			323 K	333 K	343 K	353 K
MPC-0.4-SO <sub>3</sub> H	31.65	0.971	0.87	1.04	1.63	2.28
MPC-0.8-SO <sub>3</sub> H	21.17	0.702	1.19	1.31	1.33	2.52
Amberlyst-15	11.65	0.976	0.36	0.39	0.45	0.52

#### 2.4 催化剂的耐水性

废弃食用油都包含一定的水分，因此，当其用于合成生物柴油时，催化剂的耐水性测试尤为重要。由图7可知，随着含水量的增加，油酸与乙醇酯化反应的酯化率均降低。但当含水量为5%时，催化剂MPCs-0.4-SO<sub>3</sub>H和MPCs-0.8-SO<sub>3</sub>H的酯化率分别为30.5%和38.6%，仍然高于Amberlyst-15的酯化率(29%)，这表明MPCs-0.4-SO<sub>3</sub>H和MPCs-0.8-SO<sub>3</sub>H催化剂均具有较好的耐水性。水分的存在可降低固体酸的催化活性，这可能是由于磺酸基团被水分子包裹而使酸性密度降低。此外，水分子的存在也增大了固体酸表面的极性，抑制了长链脂肪酸分子的接近<sup>[8]</sup>。

#### 2.5 催化剂的可重复性分析

催化剂的可重复使用是衡量催化剂性能优劣的一个重要指标。由图8可知，在经过重复使用后，2种催化剂的酯化率均降低，MPC-0.4-SO<sub>3</sub>H第2次的酯化率从68%减小到62.2%，减小幅度并不大；但之后酯化率迅速减小，从第3次的38.3%降至第4次的16.4%，分别比68%减小了43.7%和75.9%。但尽管如此，第3次的酯化率仍高于商用Amberlyst-15的酯化率，说明该催化剂至少可以重复使用3次。4次使用MPC-0.8-SO<sub>3</sub>H的酯化率分别从68.8%减小到46.8%、32.8%和29%，分别降低了32.0%、52.3%和57.8%。其中，前3次变化较显著，但重复使用第4次的酯化率仍与Amberlyst-15相同，说明该催化剂至少可以重复使用4次。磺酸基团的流失以及反应中的炭化产物沉积，覆盖了部分催化剂的活性位点，降低了活性中心的总数，这直接导致重复使用时催化剂催化性能降低<sup>[20]</sup>。以上结果表明，2种催化剂均有较强的磺酸基团键合力和较高的热稳定性。

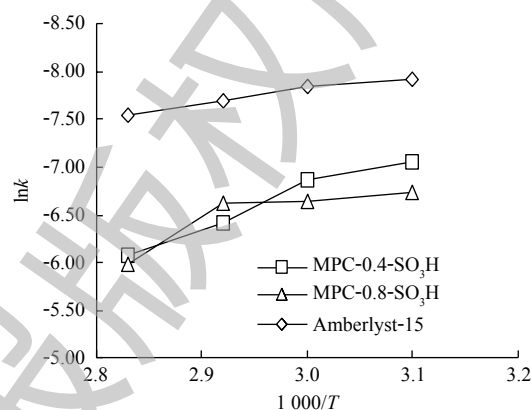


图6 MPC-0.4-SO<sub>3</sub>H和MPC-0.8-SO<sub>3</sub>H催化酯化反应的阿累尼乌斯曲线

Fig. 6 Arrhenius curves in esterification of MPC-0.4-SO<sub>3</sub>H and MPC-0.8-SO<sub>3</sub>H

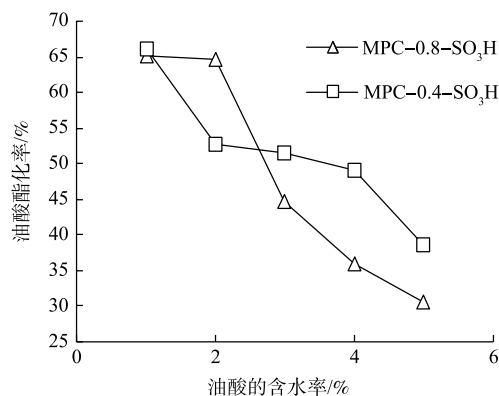


图7 MPC-0.4-SO<sub>3</sub>H和MPC-0.8-SO<sub>3</sub>H的耐水性曲线

Fig. 7 Water resistance curves of MPC-0.4-SO<sub>3</sub>H and MPC-0.8-SO<sub>3</sub>H

### 3 结论

1) MPC-0.4-SO<sub>3</sub>H 和 MPC-0.8-SO<sub>3</sub>H 由碳和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 构成, 结构中存在 C=O、O—H 和—SO<sub>3</sub>H 等基团, 2 种固体酸在低于 450 °C 时的热损失较小。

2) 当温度为 80 °C, 催化剂为油酸质量的 7%, 油醇比为 1:20, 反应 8 h 时, 制备的 MPCs-0.4-SO<sub>3</sub>H 和 MPCs-0.8-SO<sub>3</sub>H 的酯化率分别达到 68.0% 和 68.8%, 远高于商用 Amberlyst-15 的酯化率。

3) 2 种固体酸的活化能较低, 与 Amberlyst-15 相比, 催化反应的速率常数更大, MPCs-0.4-SO<sub>3</sub>H 和 MPCs-0.8-SO<sub>3</sub>H 分别重复使用 3 次和 4 次, 酯化率仍高于或接近 Amberlyst-15, 且均具有良好的耐水性。因此, 这种磁性固体酸催化剂有望在生物柴油合成中应用。

### 参 考 文 献

- [1] SU F, GUO Y H. Advancements in solid acid catalysts for biodiesel production[J]. *Green Chemistry*, 2014, 16(6): 2934-2957.
- [2] SAKA S, KUSDIANA D. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol[J]. *Fuel*, 2001, 80(2): 225-231.
- [3] 高荫榆, 陈文伟, 阮榕生, 等. 生物柴油研究进展[J]. *可再生能源*, 2004, 37(3): 6-10.
- [4] FURUTA S, MATSUHASHI H, ARATA K. Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure[J]. *Catalysis Communications*, 2004, 5(12): 721-723.
- [5] MACHADO M D S, PEREZ-PARIENTE J, SASTRE E, et al. Selective synthesis of glycerol monolaurate with zeolitic molecular sieves[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2000, 203(2): 321-328.
- [6] 乌日娜, 王同华, 修志龙, 等. 生物质炭基固体酸催化剂的制备[J]. *催化学报*, 2009, 30(12): 1203-1208.
- [7] 韩东平. 生物质基固体磺酸的制备及催化高酸值油制备生物柴油的研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2010.
- [8] 刘瑞林. 生物质基多孔碳材料的制备及在吸附、分离与催化中的应用研究[D]. 西安: 陕西师范大学, 2015.
- [9] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准食品中酸价的测定: GB 5009.229-2016[S]. 北京, 2016.
- [10] 汪小红. 炭基固体酸催化剂对生物柴油合成的催化基础研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2010.
- [11] WANG H W, COVARRUBIAS J, PROCK H, et al. Acid-functionalized magnetic nanoparticle as heterogeneous catalysts for biodiesel synthesis[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(46): 26020-26028.
- [12] MA L L, HAN Y, SUN K A, et al. Kinetic and thermodynamic studies of the esterification of acidified oil catalyzed by sulfonated cation exchange resin[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2015, 24(4): 456-462.
- [13] 张文娟. 炭基固体酸催化剂的制备及其对酯化反应的应用研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2012.

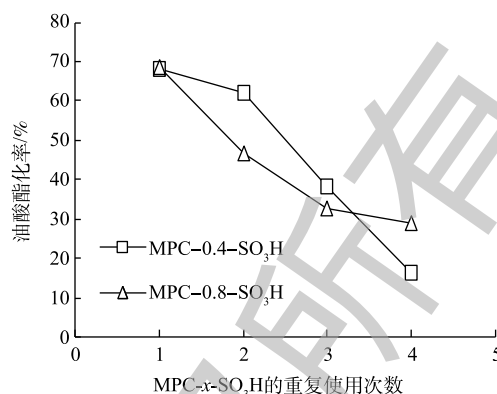


图 8 MPC-0.4-SO<sub>3</sub>H 和 MPC-0.8-SO<sub>3</sub>H 的可重复性分析

Fig. 8 Repeatability analysis of MPC-0.4-SO<sub>3</sub>H and MPC-0.8-SO<sub>3</sub>H

- [14] 李鹏. 玉米芯制备炭基固体酸催化剂及其应用研究[D]. 长春: 吉林大学, 2014.
- [15] 刘晓燕. 重氮盐还原法制备高比表面积炭基固体酸催化剂及其催化性能研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2011.
- [16] MADDIKERI G L, PANDIT A B, GOGATE P R. Intensification approaches for biodiesel synthesis from waste cooking oil: A review[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(45): 14610-14628.
- [17] POONJARERNSILP C, SANO N, TAMON H. Hydrothermally sulfonated single-walled carbon nanohorns for use as solid catalysts in biodiesel production by esterification of palmitic acid[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 147(8): 726-732.
- [18] 刘群, 丁斌, 郝凤岭, 等. 棕榈酸甲酯的合成及其动力学研究[J]. *粮食与油脂*, 2015, 28(7): 26-29.
- [19] 葛文锋. 硫酸氢钠催化合成乙酸乙酯动力学研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2009.
- [20] KARMAKAR A, KARMAKAR S, MUKHERJEE S. Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(19): 7201-7210.

(本文编辑: 金曙光, 曲娜, 郑晓梅)

## Preparation of magnetic carbonaceous solid acid catalyst from biomass and its catalytic activity in esterification

LIU Xiaohong<sup>1,\*</sup>, FU Xiaolin<sup>1,2</sup>, DAI Chao<sup>1</sup>

1. School of Chemistry & Chemical Engineering, Yan'an University, Yan'an 716000, China

2. Department of Petroleum and Chemical Engineering, Yan'an Vocational and Technical College, Yan'an 716000, China

\*Corresponding author, E-mail: xiaohliu29@126.com

**Abstract** In order to find a way for mildly synthesizing magnetic carbonaceous solid acid catalyst from biomass, pomelo peel was used to prepare a new magnetic carbonaceous solid acid catalyst for catalytic esterification reaction of oleic acid and ethanol, which was selected as model for producing biodiesel. The structure characteristics for the prepared catalysts were identified by FT-IR, XRD and TGA. The results showed that when the reaction temperature was 80 °C, the catalyst mass was 7% of oleic acid, the ratio of oil to alcohol was 1:20 and reaction duration was 8 h, the esterification rates of MPC-0.4-SO<sub>3</sub>H and MPC-0.8-SO<sub>3</sub>H reached 68.0% and 68.8%, respectively, which was significantly higher than that of the commercial amberlyst-15. Both catalysts had good water resistance and high stability, the esterification rates of three or four times-reused catalysts were still higher than or close to the value of amberlyst-15. The activation energies of both solid acids were low. From the analysis, it is known that the two catalysts have good water resistance and high stability, compared with amberlyst-15, the rate constants of MPC-0.4-SO<sub>3</sub>H and MPC-0.8-SO<sub>3</sub>H were higher in catalytic reactions, and which presents good application prospects in biodiesel synthesis.

**Keywords** biomass-carbonaceous solid acid catalyst; esterification; catalytic activity