

醋酸改性电石渣催化酯交换特性研究^{*}

刘梦琪¹ 牛胜利^{1,2} 路春美^{1,2} 李 辉¹ 霍梦佳¹

(1. 山东大学能源与动力工程学院, 济南 250061; 2. 山东大学燃煤污染物减排国家工程实验室, 济南 250061)

摘要:以醋酸为改性介质,从醇油摩尔比、催化剂质量分数、酯交换温度及时间等因素出发,并辅以热重分析仪、X射线衍射仪、N₂吸附仪和哈米特指示剂等催化剂表征手段,通过酯交换实验系统研究改性电石渣催化酯交换的特性。酯交换原料油(花生油)脂肪酸中的碳原子长度主要为16~18碳;醋酸改性后,电石渣主要成分为(CH₃COO)₂Ca·0.5H₂O,经800℃煅烧活化处理后转变为CaO,比表面积为19.07 m²/g、比孔容积为0.081 4 cm³/g,且能够表现出比未改性电石渣煅烧产物更强的催化酯交换性能。在醇油摩尔比15、催化剂质量分数4%、酯交换温度59℃、酯交换时间2 h的工况下,醋酸改性电石渣催化酯交换能取得甘油收率为96.79%,且重复使用5次时,甘油收率仍能达到92.90%。

关键词:酯交换 钙基异相碱催化剂 电石渣 醋酸改性

中图分类号: TK6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2014)08-0184-06

引言

酯交换是生物柴油制备的常用方法^[1-2],通常是甘油三酸酯和甲醇在酸、碱等催化剂作用下,生成脂肪酸甲酯(即生物柴油)和副产物甘油。其中,异相碱催化剂具备易与产物分离、可再生等优势^[3-5],成为酯交换反应首选的催化剂。氧化钙是近年来异相碱酯交换催化剂研究的热点,但是它比表面积小、活性位数量少、活性差,酯交换所需催化剂量大、时间长^[6-7]。为改善氧化钙的催化性能,Watkins^[8]和Tang^[9]等制备了基于氧化钙的负载型催化剂,但也增加了催化剂的制备成本。

工业废弃物电石渣是生产乙炔的副产物,主要成分是钙的氢氧化物和碳酸盐,目前尚未得到合理有效的利用,以室外堆放、自然沉降处理为主,不仅占用大量土地、污染环境,而且浪费钙基资源。电石渣富含钙基物质,同时有硅、铝、铁、镁等杂质成分,使得其煅烧后具有比普通石灰石更发达的微观孔隙结构特征。已有的研究表明,电石渣不仅可以作为燃煤电厂SO₂、CO₂脱除的吸收剂^[10-11],而且经煅烧活化后的电石渣具备催化酯交换性能^[12],拓宽了钙基催化剂原料的选择范围。另一方面,周飞^[13]等研究得出,醋酸改性对于无机钙盐煅烧产物的微观结构具有积极作用。在此基础上,若能将醋酸改性应

用于以电石渣为原料的酯交换催化剂的制备,则有望丰富含钙工业废弃物催化酯交换制备生物柴油的基础理论。

本文以山东某乙炔气体厂的电石渣为酯交换催化剂原料,从醇油摩尔比、催化剂质量分数、酯交换温度与时间等出发,并借助热分析、X射线衍射、N₂吸附和碱性强度测定等催化剂表征手段,研究醋酸改性电石渣的催化酯交换特性。

1 实验部分

1.1 醋酸改性电石渣的处理

实验使用催化剂为经过活化处理的醋酸改性电石渣(Carbide slag modified by acetic acid, CSA)。其中电石渣取样于济南某气体厂,经天瑞WDX-200型X射线荧光光谱仪(X ray fluorescence, XRF)成分分析,结果如表1所示。电石渣组成以钙基物质为主,氧化钙含量(59.20%)与普通石灰石接近,同时有SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、MgO等成分。

按醋酸和电石渣(钙基物质为准)3:1的摩尔量配置,将两者混合后置于磁力搅拌器中搅拌1 h,然后在105℃的干燥箱中干燥制得CSA,并研磨筛分至0.125 mm粒径。CSA热力学特性研究在瑞士Mettler Toledo公司TGA/SDTA 851e型热分析天平上进行。样品的质量(10±0.1) mg;质量分辨率

收稿日期: 2013-10-06 修回日期: 2013-12-02
^{*} 国家自然科学基金资助项目(51206098)和山东省优秀中青年科学家科研奖励基金资助项目(BS2012NJ005)
作者简介: 刘梦琪, 博士生, 主要从事酯交换催化剂研究, E-mail: lmqsdu@163.com
通讯作者: 牛胜利, 讲师, 主要从事生物质能开发与利用研究, E-mail: nsl@sdu.edu.cn

0.1 μg; 氮气(纯度 99.99%) 流量 50 mL/min; 升温速率 20℃/min; 升温区间 45 ~ 900℃。通过记录样品在加热过程中的失重曲线(TG)和失重速率曲线

(DTG), 确定 CSA 合适的煅烧活化温度, 以使其中的醋酸盐全部转变为氧化物, 最终得到实验所需的酯交换催化剂。

表 1 电石渣 XRF 成分分析
Tab.1 XRF for carbide slide

成分	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	烧失量	其他
质量分数/%	59.20	3.80	2.03	0.37	0.36	0.24	0.01	33.79	0.20

1.2 催化剂表征

在德国 Bruker 的 Advanced D8 型 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD) 仪上分析催化剂物相成分。以 Cu 靶为辐射线源(λ = 0.15 nm), 管电压 40 kV, 管电流 100 mA, 步长 0.1, 扫描速率 4(°)/min, 扫描范围为 10° ~ 90°。

采用美国 Micromeritics Instrument Corporation 的 ASAP2020 型 N₂ 吸附仪测定催化剂微观孔隙结构参数。催化剂首先在 300℃ 下真空脱附处理 5 h, 然后以 N₂ 为吸附质, 在 -196℃ 下等温测试。利用 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 方程计算比表面积; 通过 Barrett-Joyner-Halenda(BJH) 模型分析比孔容及孔径分布。

哈密特指示剂用来测量催化剂的碱性强度。量取配制哈密特指示剂的甲醇溶液 2 mL 倒入盛有 0.1 g 样品的试管中震荡片刻, 静置 2 h 以确保吸附平衡, 并记录固体催化剂的颜色变化情况。哈密特指示剂为: 酚酞(H₊ = 9.8)、2,4-二硝基苯胺(H₊ = 15.0) 和 4-硝基苯胺(H₊ = 18.4)。

1.3 花生油成分及理化指标

酯交换反应原料油(花生油)成分通过日本岛津的 GC-2010 型气相色谱仪 Shimadzu 分析。升温程序: 初始温度 80℃, 保持 1 min, 以 10℃/min 升至 260℃, 恒温 15 min; 进样量: 1 μL; 载气: N₂, 纯度 99.99%, 流速 1.4 mL/min。结果如表 2 所示, 1 ~ 7 号为饱和脂肪酸, 质量分数为 22.66%, 8 ~ 11 号为一元不饱和脂肪酸, 12 ~ 13 号为多元不饱和脂肪酸, 其中 16 ~ 18 碳脂肪酸质量分数为 98.68%, 适合作为石化燃料的优良替代品^[14]。花生油的摩尔质量^[15]为

$$M_{oil} = 1\,000M_{KOH} \frac{3}{S_v - A_v} \tag{1}$$

式中 S_v——油的皂化值
A_v——油的酸值

依据 GB/T 5530—2005 测出 S_v(均以 KOH 计) 为 190.39 mg/g, 依据 GB/T 5534—2008 测出 A_v(均以 KOH 计) 为 0.44 mg/g, 代入式(1) 计算得花生油的摩尔质量为 886.10 g/mol。

表 2 花生油成分分析

Tab.2 Component analysis for peanut oil

序号	分子式	成分	质量分数/%
1	C14:0	豆蔻酸	0.63
2	C16:0	棕榈酸	19.46
3	C17:0	十七烷酸	0.07
4	C18:0	硬脂酸	2.10
5	C20:0	花生酸	0.18
6	C22:0	山嵛酸	0.13
7	C24:0	木焦油酸	0.09
8	C17:1	十七烷一烯酸	0.08
9	C18:1	油酸	16.41
10	C20:1	花生一烯酸	0.29
11	C16:1	棕榈一烯酸	0.58
12	C18:2	亚油酸	59.91
13	C18:3	亚麻酸	0.07

1.4 酯交换实验系统

酯交换实验系统如图 1 所示, 主要包括: 恒温水浴槽(江苏金坛中大仪器厂 420 型, 控温区间: 室温 ~ 100℃, 控温精度: 0.1℃); 数显增速搅拌器(江苏金坛中大仪器厂 JJ-1 型, 转速范围: 0 ~ 3 000 r/min, 控制精度: 1 r/min); 酯交换反应器; 温度计(测量区间: 0 ~ 100℃, 精度: 0.1℃)。详细介绍可见文献[10]。

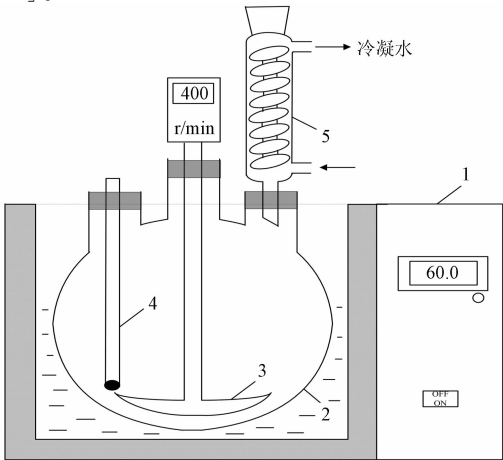


图 1 酯交换实验系统

Fig.1 Schematic diagram of transesterification experimental system

1. 恒温水浴锅 2. 三口烧瓶 3. 搅拌器 4. 温度计 5. 蛇形冷凝管

待温度升至设定值后,将事先称量的花生油和催化剂置于酯交换反应器中搅拌 5 min,接着按照一定的醇油摩尔比加入甲醇,且保持转速为 400 r/min。反应结束后,在真空泵(黄岩真空泵厂 XZ-1 型)作用下,实现固体催化剂与液体酯交换产物的分离。进一步静置后,将液体酯交换产物分为上层粗生物柴油和下层粗甘油,并由此以甘油收率(Glycerol yield,GY)作为醋酸改性电石渣催化酯交换性能的评价指标^[16-17],即

$$Y_{\text{glycerol}} = \frac{m_{\text{crude glycerol}} \alpha}{\frac{m_{\text{oil}}}{M_{\text{oil}}} M_{\text{glycerol}}} \times 100\%$$

(2)

式中 $m_{\text{crude glycerol}}$ ——粗甘油质量
 α ——粗甘油中的甘油质量分数
 m_{oil} ——原料花生油的质量
 M_{glycerol} ——甘油的摩尔质量

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

电石渣(Carbide slag, CS)、醋酸钙(Calcium acetate, CA)和 CSA 的 TG 及 DTG 曲线如图 2 所示。CS 热解过程分为 2 个阶段,第 1 阶段为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分解析出 H_2O ;第 2 阶段为碳酸钙分解析出 CO_2 。而 CA 和 CSA 热解过程则与 CS 不同,表现为 3 个阶段,第 1 阶段为水分的析出;第 2 阶段为醋酸钙分解析出有机气体丙酮^[18],CA 和 CSA 失重率皆在 446℃ 达到峰值,分别为 -0.282 0、-0.315 2 s⁻¹,从图中也可以看出 CSA 的失重较 CA 剧烈;第 3 阶段

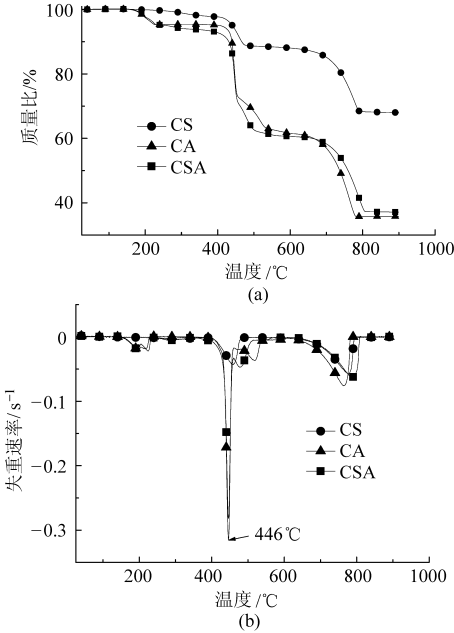


图 2 CS、CA 和 CSA 的 TG 和 DTG 曲线
Fig. 2 TG and DTG curves for CS, CA and CSA
(a) TG 曲线 (b) DTG 曲线

为碳酸钙分解析出 CO_2 , CA 和 CSA 最终质量比分别可以达到 35.76% 和 37.20%,其中 CA 的质量比与理论值相符。同时,和分析纯 CA 相比,醋酸改性电石渣后形成的 CSA 各阶段较为滞后,使各个阶段的分解更为充分。

从图 3 可以得知,经醋酸改性所得 CSA 的主要成分是醋酸钙水合物(Calcium acetate hydrate, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$)。为使 CSA 活化,根据图 2 中的 TG-DTG 曲线,确定 CSA 的煅烧温度为 800℃,由此得到用于催化酯交换的催化剂 CSA-800,根据图 3 的 XRD 图谱分析,CSA-800 中钙基物质以钙的氧化物形式(lime, CaO)存在。

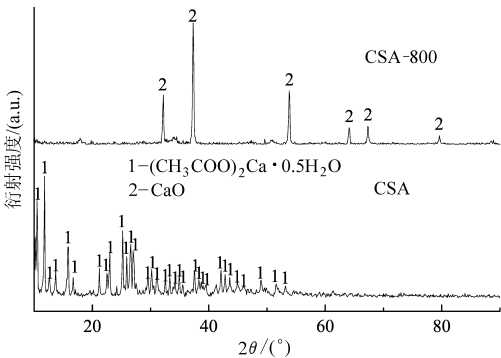


图 3 CSA 和 CSA-800 的 XRD 谱图
Fig. 3 XRD spectrograms for CSA and CSA-800

表 3 给出了 CS 和 CSA 经过相同活化处理后的比表面积、比孔容和平均孔径。从中可以看出,醋酸改性不仅会细化 CS 的孔径,而且提高比表面积和比孔容。CSA-800 的比表面积为 19.07 m²/g,是 CS-800 的 1.61 倍。图 4 为 CS-800 和 CSA-800 的孔径分布曲线。CSA-800 的孔径分布曲线峰顶位置比 CS-800 更靠近大孔径,并且在 1~170 nm 孔径范围内孔容积都大于 CS-800。此外,哈密特

表 3 孔隙结构参数对比

Tab. 3 Parameters of pore structure

样品	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	比孔容积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔 径/nm	甘油收 率/%
CS-800	11.82	0.048 0	16.1	71.80
CSA-800	19.07	0.081 4	13.5	96.79

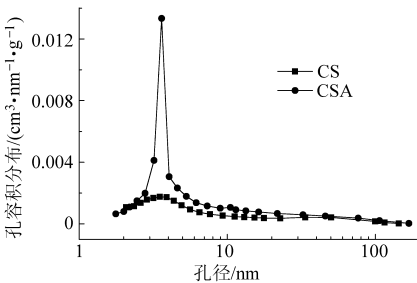


图 4 CS-800 和 CSA-800 的孔径分布
Fig. 4 Pore size distributions for CS-800 and CSA-800

指示剂的测定结果表明,CSA - 800 的碱性强度为 $9.8 < H_- < 15.0$, 是典型的碱催化剂。在反应工况 (醇油摩尔比 15、催化剂质量分数 4%、酯交换温度 59°C 、酯交换时间 2 h) 相同的条件下,CSA - 800 催化酯交换的效率 (96.79%) 高于 CS - 800 (71.80%), 说明较优的比表面积、比孔容和平均孔径等能够强化催化剂的性能。

2.2 醋酸改性电石渣的催化酯交换特性

2.2.1 醇油摩尔比对甘油收率的影响

图 5 是反应条件为催化剂质量分数 4%、酯交换温度 62°C 、酯交换时间 3 h,CSA - 800 作为催化剂时,醇油摩尔比对甘油收率的影响规律。当醇油摩尔比为 6 时,产物中检测不到甘油。随着醇油摩尔比增加,甘油收率呈现先增大后减少的趋势,这是因为在一定范围内增加醇量,能够促使反应的正向进行,从而提高甘油收率,分别从醇油摩尔比为 9 和 12 的 71.14% 和 85.82% 提高到醇油摩尔比为 15 的 93.85%, 并在此时达到本实验工况下的峰值;但过大的醇油摩尔比会造成原料油的过分稀释,不利于反应的正向进行,所以在醇油摩尔比为 18 时又降低至 85.03%。

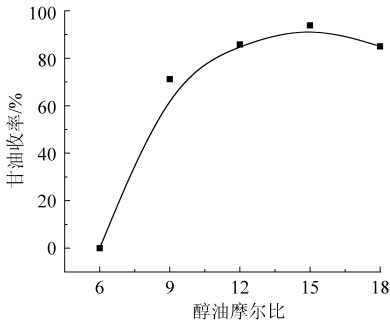


图 5 醇油摩尔比对甘油收率的影响

Fig.5 Influence of molar ratio of methanol to oil

2.2.2 催化剂质量分数对甘油收率的影响

图 6 中描述了反应条件为醇油摩尔比 15、酯交换温度 62°C 、酯交换时间 3 h 时,催化剂质量分数对甘油收率的影响规律。在催化剂质量分数 10% 范围内,随着催化剂质量分数的增加,甘油收率呈现先

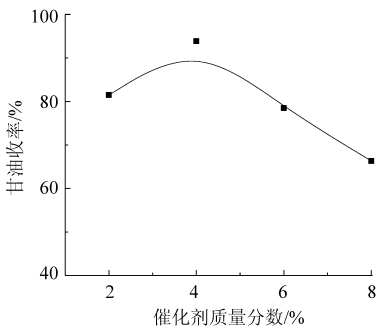


图 6 催化剂质量分数对甘油收率的影响

Fig.6 Influence of catalyst mass concentration

升高后降低的趋势,且峰值出现在 4%。催化剂质量分数低于 4% 时,由于活性位过少,在限定的酯交换时间等条件下,催化作用较差;催化剂量过多时,反而会强化副反应皂化作用的强度 (原料油酸值 (以 KOH 计) 为 0.44 mg/g),引起甘油收率的下降。

2.2.3 酯交换温度对甘油收率的影响

当醇油摩尔比为 15、催化剂质量分数为 4% 以及酯交换时间为 3 h 时,在 $56 \sim 65^{\circ}\text{C}$ 的范围内,酯交换温度对甘油收率的影响见图 7。随着酯交换温度的升高,甘油收率先增大,并且在 59°C 时取得最大值 94.80%, 62°C 时依然能维持在 93.85%, 此后逐渐降低,在 65°C 时仅为 77.84%。温度低,酯交换反应活性低,提高温度能够强化酯交换进程,但是甲醇分解的程度随酯交换温度的升高而增大^[19], 而且在甲醇沸点附近时,催化反应的热质传递作用减弱,反而影响甘油收率的提高。

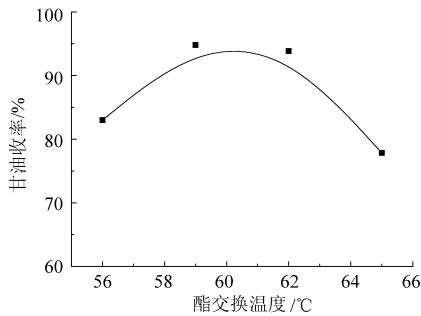


图 7 酯交换温度对甘油收率的影响

Fig.7 Influence of reaction temperature

2.2.4 酯交换时间对甘油收率的影响

当醇油摩尔比为 15、CSA - 800 质量分数为 4%、酯交换温度为 59°C 时,酯交换时间对甘油收率的影响规律如图 8 所示。酯交换时间为 1 h 时没有甘油生成,随着酯交换时间的延长,甘油收率呈现增加的趋势,且在 2 h 达到最大值 96.79%, 此后甘油收率有所降低,但并不明显,在 3 h 时其值为 93.85%。若进一步延长酯交换时间至 4 h,则收率降幅较大,低至 73.68%, 这可能是由于酯交换反应在 2 h 附近达到平衡时,延长酯交换时间不仅对于深化进程无益,反而会由于碱催化剂与自由脂肪酸

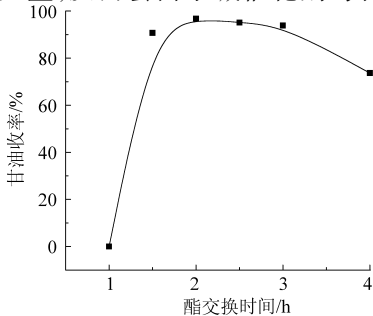


图 8 酯交换时间对甘油收率的影响

Fig.8 Influence of reaction time

作用生成水所导致的水解作用增强,造成催化效果削弱。

因此,CSA-800 用于酯交换催化剂制备生物柴油的较优反应条件是:醇油摩尔比 15、催化剂质量分数 4%、酯交换温度 59℃、酯交换时间 2 h。

2.3 催化剂的重复使用性能

从图 9 可以看出,在上述较优的酯交换反应条件下,与 CA-800(分析纯醋酸钙 800℃煅烧后所得催化剂)相比,CSA-800 在酯交换反应中具备较好的重复使用性能。在重复使用过程中,由真空抽滤所得到的已经使用过的催化剂,不经过任何处理直接应用于催化下一次酯交换反应。第 1 次使用时,甘油收率高达 96.79%,随着使用次数增加到 3,甘

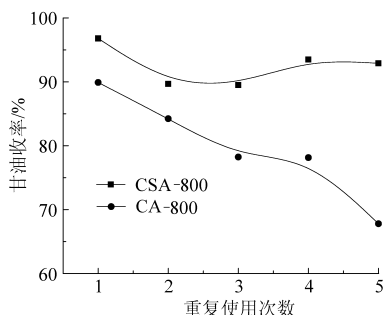


图 9 CA-800 和 CSA-800 催化剂的重复使用性能

Fig. 9 Reused property of CA-800 and CSA-800 as transesterification catalyst

油收率仅下降 7.5%,并且在第 4 次以及第 5 次(92.90%)时,甘油收率有所回升,这可能由于已经使用过的催化剂表面形成了甘油钙化合物,它正是钙基催化剂在催化酯交换过程中所形成的活性体^[20]。

3 结论

(1)酯交换原料油中 16~18 碳脂肪酸质量分数为 98.68%,适合作为石化柴油的优良替代品。醋酸改性后的电石渣经过 800℃煅烧活化后,以 CaO 的形态作为催化剂参与酯交换反应,是一种具有代表性的钙基异相碱催化剂,其比表面积和比孔容分别达到 19.07 m²/g 和 0.081 4 cm³/g,碱性强度为 9.8 < H₊ < 15.0。

(2)较大的醇油摩尔比可以促使酯交换正向进行,但同时也稀释了反应物的浓度;CSA-800 量过少催化活性差,量过多则易导致皂化反应;提高酯交换温度可以使反应速率增大,但温度越高醇解越剧烈,接近 64.5℃时,反应体系中甲醇的减少会导致甘油收率下降;CSA-800 作为催化剂时酯交换反应存在平衡时间,超过这个时间会发生水解反应。

(3)CSA-800 用于酯交换催化剂制备生物柴油的最佳反应条件是:醇油摩尔比 15、催化剂质量分数 4%、酯交换温度 59℃、酯交换时间 2 h。重复使用 5 次时,其甘油收率仍能达到 92.90%。

参 考 文 献

- Meher L C, Vidya Sagar D, Naik S N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification-a review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2006, 10(3): 248-268.
- 曹宁,王勇,杜畅,等. 酯交换反应釜高压水热状态与微藻生物柴油实验[J]. 农业机械学报, 2013, 44(2): 125-127.
Cao Ning, Wang Yong, Du Chang, et al. Transesterification reactor high-pressure hydrothermal state and microalgae biodiesel experiment [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013, 44(2): 125-127. (in Chinese)
- 蒋波,张晓东,孙立,等. 微波促进非均相催化生物柴油制备的研究进展[J]. 农业机械学报, 2010, 41(增刊): 149-152.
Jiang Bo, Zhang Xiaodong, Sun Li, et al. Advances in synthesis of biodiesel catalysts by heterogeneous catalyst promoted by microwave[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2010, 41(Supp.): 149-152. (in Chinese)
- Vujicic D, Comic D, Zarubica A, et al. Kinetics of biodiesel synthesis from sunflower oil over CaO heterogeneous catalyst[J]. Fuel, 2010, 89(8): 2054-2061.
- Zabeti M, Wan Daud W M A, Aroua M K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review[J]. Fuel Processing Technology, 2009, 90(6): 770-777.
- Kawashima A, Matsubara K, Honda K. Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(2): 696-700.
- 王广欣,颜姝丽,周重文,等. 用于生物柴油的钙镁催化剂的制备及其活性评价[J]. 中国油脂, 2005, 30(10): 66-69.
Wang Guangxin, Yan Shuli, Zhou Chongwen, et al. Preparation and activity measurement of CaO/MgO catalyst for biodiesel fuel production[J]. China Oils and Fats, 2005, 30(10): 66-69. (in Chinese)
- Watkins R S, Lee A F, Wilson K. Li-CaO catalysed tri-glyceride transesterification for biodiesel applications[J]. Green Chemistry, 2004, 6(7): 335-340.
- Tang S, Wang L, Zhang Y, et al. Study on preparation of Ca/Al/Fe₃O₄ magnetic composite solid catalyst and its application in biodiesel transesterification[J]. Fuel Processing Technology, 2012, 95: 84-89.
- Li Y, Sun R, Liu C, et al. CO₂ capture by carbide slag from chlor-alkali plant in calcination/carbonation cycles[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2012, 9: 117-123.
- Sun Z, Wang S, Zhou Q, et al. Experimental study on desulfurization efficiency and gas-liquid mass transfer in a new liquid-

screen desulfurization system[J]. *Applied Energy*, 2010, 87(5): 1505 – 1512.

12 Niu S, Liu M, Lu C, et al. Thermogravimetric analysis of carbide slag-A potential transesterification catalyst validation[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014, 115(1): 73 – 79.

13 周飞, 牛胜利, 邹鹏, 等. 有机钙作用下褐煤 SO₂、NO 析出及燃烧特性[J]. *燃料化学学报*, 2012, 40(2): 149 – 155. Zhou Fei, Niu Shengli, Zou Peng, et al. Characteristics of the releasing of sulfur dioxide and nitric oxide and combustion by adding the calcium based organic compound to lignite[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2012, 40(2): 149 – 155. (in Chinese)

14 王璐, 陶玲, 赵福生, 等. 文冠果种仁油与棉籽油制备生物柴油对比实验[J]. *农业机械学报*, 2010, 41(10): 103 – 106. Wang Lu, Tao Ling, Zhao Fusheng, et al. Study on biodiesel prepared from xanthoceras sorblfolia bunge seed oil and cottonseed oil [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2010, 41(10): 103 – 106. (in Chinese)

15 Deng X, Fang Z, Liu Y. Ultrasonic transesterification of *Jatropha curcas* L. oil to biodiesel by a two-step process[J]. *Energy Conversion and Management*, 2010, 51(12): 2802 – 2807.

16 邹华生, 李剑, 陈文标. 甘油铜分光光度法和 HPLC 测定生物柴油转化率的比较研究[J]. *中国油脂*, 2011, 36(9): 82 – 84. Zou Huasheng, Li Jian, Chen Wenbiao. Comparison of cupric glycerinate spectrophotometry and HPLC in determination of biodiesel conversion[J]. *China Oils and Fats*, 2011, 36(9): 82 – 84. (in Chinese)

17 牛胜利, 李辉, 路春美, 等. 造纸白泥催化花生油与甲醇酯交换的特性研究[J]. *燃料化学学报*, 2013, 41(7): 856 – 861. Niu Shengli, Li Hui, Lu Chunmei, et al. Catalytic performance of papermaking white clay in the transesterification of peanut oil with methanol [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2013, 41(7): 856 – 861. (in Chinese)

18 Adanez J, Garcia-Labiano F, De Diego L F, et al. Utilization of calcium acetate and calcium magnesium acetate for H₂S removal in coal gas cleaning at high temperatures[J]. *Energy & Fuels*, 1999, 13(2): 440 – 448.

19 尉芹, 马希汉, 毛鸿. 元宝枫油制取生物柴油的工艺优化[J]. *农业机械学报*, 2008, 39(10): 119 – 123. Wei Qin, Ma Xihan, Mao Hong. Technology optimization on making biodiesel from the seed oil of acer truncatum [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2008, 39(10): 119 – 123. (in Chinese)

20 Masato Kouzu, Jyu-suke Hidaka. Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO: a review[J]. *Fuel*, 2012, 93: 1 – 12.

Catalytic Performance of Carbide Slag Modified by Acetic Acid in Transesterification

Liu Mengqi¹ Niu Shengli^{1,2} Lu Chunmei^{1,2} Li Hui¹ Huo Mengjia¹

(1. School of Energy and Power Engineering, Shandong University, Ji'nan 250061, China

2. National Engineering Laboratory for Coal-Burning Pollutants Emission Reduction, Shandong University, Ji'nan 250061, China)

Abstract: The catalytic performance of the carbide slag modified by acetic acid in transesterification was investigated from aspects of molar ratio of methanol to oil, catalyst mass concentration, and reaction temperature and time. Meanwhile, the catalyst was characterized by thermogravimetric analyzer, X-ray diffractometer, N₂ adsorption apparatus and Hammett indicator. The length of carbon atoms in peanut oil fatty acids was mainly for 16 to 18. The main component of the carbide slag modified by acetic acid was (CH₃COO)₂Ca·0.5H₂O. And after calcined at 800℃, the catalyst mainly consisted of calcium oxide, with the surface area of 19.07 m²/g and the pore volume of 0.081 4 cm³/g. The catalytic performance of carbide slag modified by acetic acid was better than that of carbide slag under the same conditions. The 96.79% of glycerol yield could be reached under the preferred condition of 15 molar ratio of methanol to oil, 4% catalyst mass concentration, 59℃ reaction temperature, and 2 h reaction time. After reused five times, the glycerol yield still remained above 92.90% under the preferred conditions.

Key words: Transesterification Calcium-based heterogeneous base catalyst Carbide slag Acetic acid modifying