

磺化活性炭球在废油脂制生物柴油中催化性能的研究

侯佳玲, 惠岚峰, 刘鹏涛

(天津市制浆造纸重点实验室, 天津科技大学, 天津 300457)

摘要:采用间乙基苯酚和甲醛为原料制备介孔结构的炭微球, 并对其进行磺化处理, 得到了表面富含磺酸基的磺化炭微球。通过扫描电子显微镜、红外光谱以及 N_2 吸附-脱附对其结构及性能进行了表征, 并考察了反应条件对其催化废油脂酯交换反应性能的影响。实验结果表明: 当催化剂用量为废油脂质量的 3%, 醇油摩尔比为 15:1, 反应时间为 12 h, 反应温度为 135℃ 时, 废油脂转化率为 100%, 且收率可达 95.97%。

关键词:磺化炭微球; 生物柴油; 酯交换; 废油脂

中图分类号: TQ644.12

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)01-0118-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.01.028

Catalytic performance of sulfonated activated carbon microspheres for preparation of biodiesel fuel from waste oil

HOU Jia-ling, HUI Lan-feng, LIU Peng-tao

(Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Carbon microspheres are prepared by using 3-ethylphenol and formaldehyde as raw materials. The sulfonated carbon microspheres with sulfonic acid ($-SO_3H$) groups on their surfaces are also obtained. The structure and properties of the catalyst are characterized by scanning electron microscopy, infrared spectroscopy and N_2 adsorption-desorption. The effects of reaction conditions on the transesterification of waste oil are investigated. The results show that the conversion of waste oil is 100% and the yield is 95.97%, when the catalyst dosage is 3% of the waste oil, the molar ratio of alcohol to oil is 15:1, the reaction time is 12 hours and the reaction temperature is 135℃.

Key words: sulfonated carbon microspheres; biodiesel; transesterification; waste oil

废油脂是家庭和餐饮业烹炸食物后的废弃食用油, 这类油脂黏度大, 酸值高, 严重污染环境。以废油脂为原料通过酯交换制成生物柴油既能减少污染又能实现废物利用。生物柴油由于具有良好的燃烧性、可再生性及清洁性等特点, 是代替石化柴油的典型“绿色能源”。

生物柴油常用的制备方法是化学法中的酸催化或碱催化, 碱催化虽然催化效率高, 但对游离脂肪酸和水的含量控制要求较高, 否则容易造成皂化反应, 降低催化剂的活性。酸催化虽然可适用于高酸值的废油生产生物柴油, 但酸性催化剂会造成环境污染, 腐蚀设备等问题。采用固体酸多相催化剂可有效避免上述缺点, 但此类催化剂存在比表面积小, 制备成本高, 催化活性较低, 稳定性差等缺点^[1]。因此, 研究高效低廉的新型酸催化剂迫在眉睫。

目前, 以糖类化合物或生物质及芳香族化合物为原料, 经不完全炭化、磺化制备的一种含磺酸基的新型的高效固体酸引起人们广泛关注。司展等^[2]

以纤维素基为原料, 经过碳化再磺化制备了碳基固体酸催化剂, 并用其催化棕榈酸和甲醇的酯化反应, 催化效果显著。娄文勇^[3]以纤维素为原料, 采用不完全炭化和磺化制备出含磺酸基的固体酸催化剂, 并用于油酸与甲醇的酯化反应中, 并且催化活性高于铈酸、Amberlyst-15 和硫酸化氧化锆。

介孔材料作为一种新型高效的吸附剂, 具有稳定性强, 比表面积大, 选择性吸附能力强等优点。Morales 等^[4]研究表明, 由于介孔结构属性使芳烃磺酸 SBA-15 介孔 SiO_2 在果糖制 5-乙氧基甲基糠醛中有较高的催化活性。Melero 等^[5]研究证实磺酸基介孔 SiO_2 催化剂在催化牛油酯交换中表现出较高的活性。但是, 在反应过程中原料中的杂质与磺酸基相互作用导致催化剂表面积炭, 降低了比表面积, 这是因为磺酸基的上载率低, 两者结合不紧密。若在介孔炭上负载上糖类, 不仅使同为碳元素的 2 种物质结合更加紧密, 而且具有催化废油脂制生物柴油的能力。由此本课题组以淀粉和蔗糖混合物为载

体,使其附着在炭球表面,对其进行磺化,并研究了不同反应条件对酯交换反应的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

1.1.1 活性炭球的制备

将间乙基苯酚、甲醛、三乙胺及去离子水加入500 mL三口烧瓶中混合均匀,然后加入聚乙烯醇和三聚氰胺并于98℃下匀速搅拌6 h后降至室温,用去离子水反复洗涤过滤,干燥后得到炭球。将得到的炭球放入活化炉中,在通N₂情况下先对其进行炭化,之后再通入过热的水蒸气进行活化,待自然冷却至室温,即得活性炭球。

1.1.2 磺化炭微球的制备

称取10 g炭微球在200℃下活化2 h,将饱和的蔗糖和淀粉混合液100 g和活化好的炭微球在通入N₂的情况下加热至95℃并搅拌12 h,上层液体过滤后得到的炭微球在95℃真空下干燥2 h;在400℃并通入N₂的条件下加热2 h;在装有电动搅拌机、回流冷凝管的250 mL三颈烧瓶中依次加入炭微球和100 mL的浓H₂SO₄(质量分数为98%),将其放入智能恒温加热套中,在通入N₂的环境下加热至150℃,调整好搅拌器的转速,反应15 h后用80℃的去离子水洗涤炭微球至pH=6;自然晾干即为磺化

炭微球催化剂。

1.2 催化剂的表征

利用康塔NOVA1200e型吸附仪和麦克公司ASAP2020型脱附仪进行N₂吸附-脱附分析。在-196℃(液氮)条件下进行测试,得到N₂吸附曲线,由Brunauer-Emmett-Teller(BET)法计算比表面积,用BJH方法计算孔分布。

利用JSM-6700F型场发射扫描电子显微镜进行形貌表征。

采用KBr压片技术,利用Nicolet 6700型傅里叶变换红外光谱仪进行红外分析。

1.3 磺化炭微球催化活性的评价

将油脂和甲醇按一定的比例放入反应釜中,将反应釜置于油浴锅里,加热至一定温度并搅拌反应一定的时间后冷却至室温,将反应产物放入三颈烧瓶并通入循环水式真空泵中抽出多余的甲醇,之后放入分液漏斗静置分层,上层浅黄色透明产品即为生物柴油,用GC9890B(高温)气相色谱进行分析。以甘油三酯的转化率和脂肪酸甲酯的产率为酯交换评价指标。其计算式分别为:

$$C = (1 - C_t/C_i) \times 100\% \quad (1)$$

式中:C为甘油三酯的转化率;t为反应时间;C_i为起初甘油三酯的质量分数;C_t为反应t h后甘油三酯的质量分数。

(上接第117页)

结果表明:当氧化高银质量分数为0.3%时,膜表面形成网状孔结构且孔径增大;水通量可达161.48 L/(m²·h⁻¹),截留率为88.5%;接触角最小,膜表面亲水性最强;并且具有抗菌性。因此,氧化高银的最佳质量分数为0.3%。

参考文献

- [1] Khorshidi B, Thundat T, Fleck B A, et al. A novel approach toward fabrication of high performance thin film composite polyamide membranes[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 1-9.
- [2] Elimelech M, Phillip W A. The future of seawater desalination; Energy, technology, and the environment [J]. Science, 2011, 333: 712-717.
- [3] Zheng Xiang, Zhang Zhenxing, uDawei Y, et al. Verview of membrane technology applications for industrial wastewater treatment in China to increase water supply [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2015, 105: 1-10.
- [4] 康为清, 时历杰, 张大义, 等. 水处理中膜分离技术的应用[J]. 无机盐工业, 2014, 46(5): 6-9.
- [5] Zhu Yuzhang, Wang Dong, Jiang Lei. Recent progress in developing advanced membranes for emulsified oil/water separation [J]. NPG Asia Materials, 2014, e101(6): 1-11.
- [6] 侯立安, 刘晓芳. 纳滤水处理应用研究现状与发展前景[J]. 膜科学与技术, 2010, 30(4): 1-6.
- [7] Cadotte J E. Interfacially synthesized reverse osmosis membrane; US, 4277344 [P]. 1981-07-07.
- [8] 樊晋琼. 二氧化钛/聚酰胺反渗透复合膜的制备与表征[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2012.
- [9] Zhu Xiaoying, Bai Renbi. Membrane surfaces immobilized with ionic or reduced silver and their anti-biofouling performances [J]. Journal of Membrane Science, 2010, 363: 278-286.
- [10] 刘波涛, 李巧玲, 李春艳, 等. 纳米氧化高银的制备及抗菌性能[J]. 化工新型材料, 2012, 40(3): 44-46.
- [11] Mahdie Safarpour, Alireza Khataee, Vahid Vatanpour. Thin film nanocomposite reverse osmosis membrane modified by reduced graphene oxide/TiO₂ with improved desalination performance [J]. Journal of Membrane Science, 2015, 489: 43-54.
- [12] Xia Shengji, Yao Lijuan, Zhao Yu, et al. Preparation of graphene oxide modified polyamide thin film composite membranes with improved hydrophilicity for natural organic matter removal [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 280: 720-727.
- [13] 张晨. 高通量反渗透复合膜制备研究[D]. 天津: 天津大学, 2009.
- [14] 刘方, 李巧玲. 氧化高银醋酸纤维素膜的制备及性能[J]. 现代化工, 2016(1): 140-142. ■

$$Y = (FAME_t / FAME_{tap}) \times 100\% \quad (2)$$

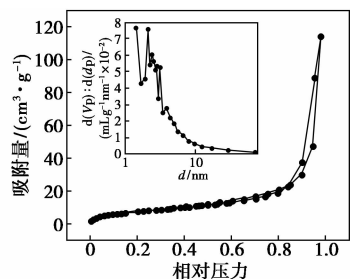
式中: Y 为脂肪酸甲酯的产率; $FAME_t$ 为反应 t h 后脂肪酸甲酯的产率; $FAME_{tap}$ 为理论计算的脂肪酸甲酯含量。

2 结果与讨论

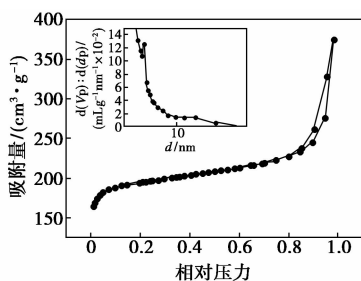
2.1 催化剂的表征

2.1.1 N_2 吸附-脱附分析

炭微球 N_2 吸附-脱附曲线如图 1 所示。



(a) 磺化后



(b) 磺化前

图 1 炭微球 N_2 吸附-脱附等温线

从图 1 可以看出,磺化后与磺化前炭微球氮气吸脱附等温曲线都属于 IV 型的等温吸附曲线,说明样品具有介孔的特征。图 1(a) 中在低压区向 y 轴靠近,说明有少量的微孔,在中压区趋于平缓,说明样品中大孔体积很小,且回滞环不明显,说明孔径分布均匀。图 1(b) 中吸脱附曲线有明显 H_3 型滞后环,表明是狭缝状不均匀的介孔结构,且磺化后的吸附量明显高于磺化前,表明磺化后表面积增大。相应孔结构参数如表 1 所示。炭微球经磺化后比表面积由 $176.241 \text{ m}^2/\text{g}$ 增加到 $764.001 \text{ m}^2/\text{g}$,孔容积由 $3.809 \text{ cm}^3/\text{g}$ 增加到 $14.761 \text{ cm}^3/\text{g}$,平均孔径由 2.742 nm 增至 8.252 nm 。磺化后比表面积和孔容积都增加,说明在原有的微孔结构上扩宽了其孔隙,介孔结构在原介孔孔道上也扩展。

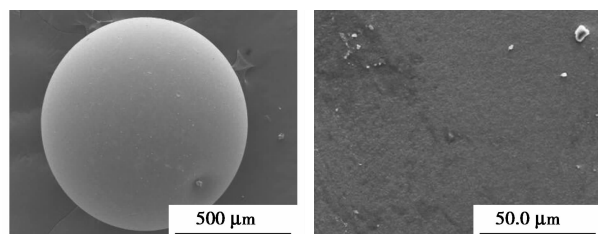
2.1.2 扫描电子显微镜

磺化炭材料表面结构的扫描电镜图如图 2 所示。从图 2 可以看出,活性炭微球磺化前表面光滑,磺化后炭微球的表面出现不规则狭缝状的网络孔隙

结构,与氮气吸附-脱附结果相吻合。但炭球表面仍然平整,无坍塌现象,表明磺酸基的引入对炭球骨架影响较小,再次证明炭球在原有微孔的基础上扩展成介孔孔隙。这些孔隙提高了活性分子和炭微球的接触面积,提高了催化活性。

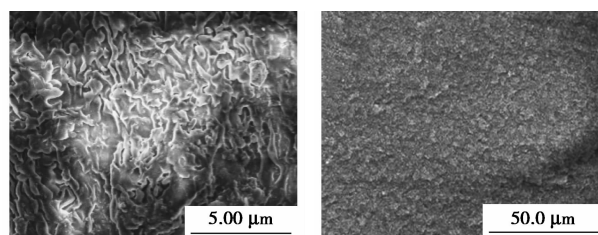
表 1 N_2 吸附/脱附数据

| 样品 | BET 比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) | 总孔容积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) | 平均孔径/ nm |
|-----|---|--|-------------|
| 磺化前 | 176.241 | 3.809 | 2.742 |
| 磺化后 | 764.001 | 14.761 | 8.252 |



(a) ($\times 100$)

(b) ($\times 1000$)-磺化前



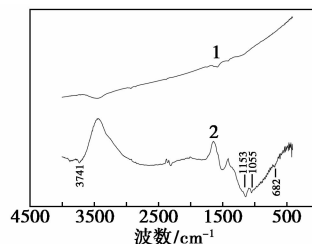
(c) ($\times 8000$)

(d) ($\times 1000$)-磺化后

图 2 磺化炭微球的 SEM

2.1.3 红外表征

磺化前后炭微球的红外光谱图如图 3 所示。由图 3 可以看出,未磺化的炭微球在红外光谱上几乎没有吸收峰,磺化后在 3741 cm^{-1} 处出现—OH 的伸缩振动吸收峰,在 1153 cm^{-1} 及 1055 cm^{-1} 处为磺酸基团中 $\text{S}=\text{O}$ 的不对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收峰,同时,在 682 cm^{-1} 处的吸收峰也说明了磺酸基团上 $\text{S}=\text{O}$ 的伸缩振动,这些吸收峰充分说明磺酸基被引入到炭微球表面上。表明具有催化性



1—未磺化;2—磺化后

图 3 炭微球的红外光谱图

能,将其应用于酯交换中。

2.2 酯交换反应

以廉价的废油脂为原料,不仅降低了生物柴油的成本,还有效防止地沟油重新流回餐桌危害人们的健康。目前,有关固体酸催化剂的报道日益增多,用于废油脂制生物柴油的却较少。因此,笔者考察了磺化炭微球对催化废油脂制生物柴油反应性能的影响。

2.2.1 反应温度对酯交换转化率和收率的影响

反应温度是反应进行的主要影响因素,高温有利于提高反应速率,但较高的温度会使催化剂活性失活;若在低温下进行反应,会使反应速率降低。因此,在反应时间为 12 h, $n(\text{甲醇}):n(\text{废油脂}) = 30:1$, 催化剂质量为废油脂质量的 6.5% 的条件下进行酯交换反应,考察不同反应温度对酯交换转化率和收率的影响,结果如图 4 所示。

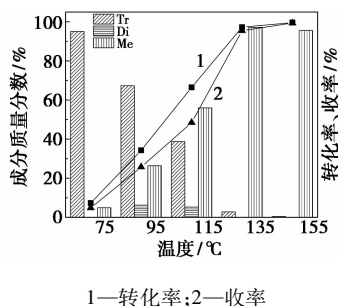


图 4 反应温度对酯交换的影响

由图 4 可知,随着反应的温度的升高,甘油三酯的转化率和脂肪酸甲酯(FAME)的收率有明显提高。在 75℃ 时,反应的转化率和收率最低分别为 7.27% 和 4.83%;继续升高反应温度,转化率和收率迅速增高。这是由于油脂与甲醇的酯交换反应为吸热反应,随着温度的升高,反应速率加快^[6],活化分子数量增多,有利于正反应的进行。当反应温度大于 135℃ 时,转化率和收率没有明显上升,表明反应达到了平衡状态。从能量消耗角度考虑,最佳反应温度为 135℃。

2.2.2 醇油摩尔比对酯交换转化率和收率的影响

理论上,1 mol 甘油三酯和 3 mol 甲醇反应生成 1 mol 甘油和 3 mol 甲酯。但要得到较高的转化率和收率,酸催化酯交换反应的醇浓度必须过量,所以醇油摩尔比的范围在大于 3:1 的条件下进行考察。因此,在反应时间为 12 h, 反应温度为 135℃, 催化剂质量为废油脂质量的 6.5% 的反应条件下进行废油脂与甲醇酯交换反应,考察 $n(\text{甲醇}):n(\text{废油脂})$ 对酯交换转化率和收率的影响,结果如图 5 所示。

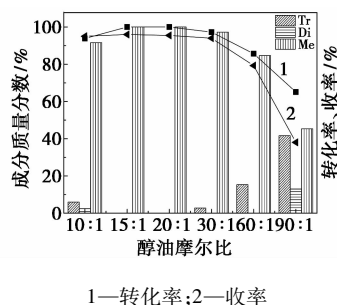


图 5 醇油摩尔比对酯交换反应的影响

由图 5 可知,随着醇油摩尔比的增加,脂肪酸甘油酯转化率和生物柴油收率显著降低,当 $n(\text{甲醇}):n(\text{废油脂})$ 为 15:1 时,转化率和收率最高,分别达到 100% 和 95.97%;当醇油摩尔比继续增大时,转化率和收率呈现下降趋势。这是因为酯交换反应是可逆反应,甲醇量的增加使废油脂浓度降低,平衡向逆反应进行,降低了正反应速率;过量醇也会稀释催化剂的活性位点,降低催化活性。同时过量的醇增大了后期与副产物甘油分离的困难。因此,最适宜的醇油摩尔比为 15:1。

2.2.3 反应时间对酯交换转化率和收率的影响

在反应温度为 135℃, $n(\text{甲醇}):n(\text{废油脂}) = 30:1$, 催化剂质量为废油脂质量的 6.5% 的条件下进行废油脂与甲醇酯交换反应,考察不同反应时间对酯交换转化率和收率的影响,结果如图 6 所示。

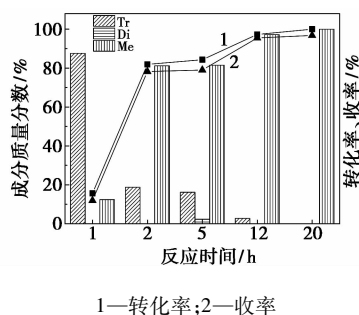
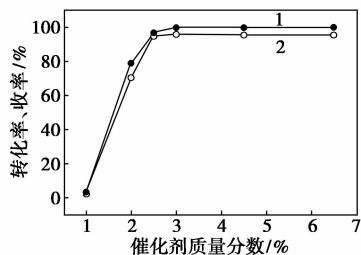


图 6 反应时间对酯交换的影响

由图 6 可知,甘油三酯的转化率和脂肪酸甲酯的收率随反应时间的增加先升高后趋于稳定。这是由于反应时间较短时,酯交换反应尚未反应完全,所以转化率和收率较低;随着反应时间的增加,甘油三酯的转化率在逐渐上升,产物组分中二酯质量分数随反应时间延长逐渐下降。当反应时间 12 h 时,甘油三酯的转化率和甲酯收率分别达到 97.26% 和 95.48%,随着反应时间继续延长,转化率和收率无明显增加,反应趋于平衡,导致甲酯产率不再上升。从经济和生产效率等方面考虑,最佳反应时间为 12 h。

2.2.4 催化剂质量分数对酯交换反应的影响

在反应时间为 12 h, 反应温度为 135℃, 醇油摩尔比为 15:1 的反应条件下进行废油脂与甲醇酯交换反应, 考察催化剂质量分数对酯交换转化率和收率的影响, 结果如图 7 所示。



1—转化率; 2—收率

图 7 催化剂质量分数对酯交换反应的影响

由图 7 可知, 甘油三酯转化率和脂肪酸甲酯收率随催化剂质量分数增加而增加, 当催化剂质量分数为 1% 时, 转化率相当低, 这是因为催化剂质量分数较小时, 催化剂的活性中心少导致转化率和收率不高; 同时因为每个炭球表面含磺酸基团数量不大一样, 在称取一定质量的催化剂时, 含磺酸基团较少的炭球居多。当催化剂质量分数为 3% 时, 转化率和收率几乎达到了最高, 这是因为催化活性数目达到了酯交换所需的要求; 继续增加催化剂质量分数, 转化率和收率影响不明显, 且过量的催化剂还会导致后期分离处理等问题。因此, 最佳催化剂质量为废油脂质量的 3%。

酯交换综合性能的对比如表 2 所示, SO_2 -4/ ZrO_2 /MCM-41/CM 催化的酯交换反应时间只有 1 h, 但催化剂是碱催化剂且收率一般^[7]; TSOH/HY-SBA-15 和 Al-MCM-41-ILS 催化的酯交换反应时间也较短, 但其反应温度较高^[8,11]; 炭基固体酸催化的酯交换反应不仅反应温度温和, 反应时间也较短, 但催化剂用量多^[9]; $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 催化的

表 2 酯交换综合性能对比

| 催化剂 | 温度/ ℃ | 时间/ h | 醇油 摩尔比 | 催化剂质 量分数/% | 转化 率/% | 收率/ % |
|---|----------|----------|-----------|---------------|-----------------|----------|
| SO_2 -4/ ZrO_2 / MCM-41/CM ^[7] | 100 | 1 | 10:1 | 5 | — | 92 |
| TSOH/HY-SBA-15 ^[8] | 180 | 7 | 25:1 | 5 | 94.5 | — |
| 炭基固体酸 ^[9] | 130 | 4 | 36:1 | 10 | — | 95.5 |
| $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ^[10] | 65 | 14 | 70:1 | 10 | — | 88.6 |
| Al-MCM-41-ILS ^[11] | 140 | 5 | 36:1 | — | 90 ⁺ | — |
| 磺化炭微球 | 135 | 12 | 15:1 | 3 | 100 | 95.97 |

酯交换反应虽然温度较低, 然而脂肪酸甲酯的收率也较低^[10]。综合性能表明, 磺化炭微球反应条件温和, 催化性能较好, 催化废油脂与甲醇的酯交换反应优势显著。

3 结论

以蔗糖和淀粉为原料合成磺化炭微球, 通过表征表明, 磺化炭微球是一种疏松多孔、表面附着磺酸基的介孔炭材料, 同时将其用于催化废油脂与甲醇的酯交换反应, 在 $n(\text{甲醇}):n(\text{废油脂}) = 15:1$, 反应温度为 135℃, 反应时间为 12 h, 催化剂质量为废油脂质量的 3% 的反应最佳条件下, 甘油三酯转化率和脂肪酸甲酯收率最高, 分别为 100% 和 95.97%。所以, 磺化炭微球是目前一种比较有优势的催化剂。

参考文献

- [1] 于峰, 张琪, 王会刚, 等. 多相催化剂在生物柴油生产中的研究进展[J]. 应用化工, 2013, 42(7): 1296-1299.
- [2] 司展, 蒋剑春, 王奎, 等. 炭基固体酸催化剂加压催化合成生物柴油[J]. 农业工程学报, 2014(1): 169-174.
- [3] 娄文勇, 蔡俊, 段章群, 等. 基于纤维素的固体酸催化剂的制备及其催化高酸值废油脂生产生物柴油[J]. 催化学报, 2011, 32(11): 1755-1761.
- [4] Morales G, Paniagua M, Melero J A, et al. Efficient production of 5-ethoxymethylfurfural from fructose by sulfonic mesostructured silica using DMSO as co-solvent[J]. Catalysis Today, 2016, 305-316.
- [5] Melero J A, Bautista L F, Morales G, et al. Biodiesel production from crude palm oil using sulfonic acid-modified mesostructured catalysts[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 161(3): 323-331.
- [6] 苏有勇, 王华, 吴桢芬, 等. 棕榈油酯交换制备生物柴油的反应动力学[J]. 化学工程, 2010, 38(11): 39-42.
- [7] 陈丽华, 李遵陝, 高李璟, 等. MCM-41 分子筛膜的制备、改性及其在酯交换反应中的应用[J]. 林产化学与工业, 2015, 35(1): 1-8.
- [8] 李娜, 李会鹏. 负载型固体酸催化合成生物柴油[J]. 化学工业与工程, 2012, 29(2): 74-78.
- [9] 倪邦庆, 胡艳娜, 张萍波, 等. 炭基固体酸催化大豆油酯交换制备生物柴油[J]. 化工新型材料, 2014(2): 35-37.
- [10] Talebian-Kiakalaieh A, Amin N A S, Zarei A, et al. Transesterification of waste cooking oil by heteropoly acid (HPA) catalyst: Optimization and kinetic model[J]. Applied Energy, 2013, 102(2): 283-292.
- [11] 倪邦庆, 黄江磊, 张萍波, 等. Al-MCM-41 负载离子液体双酸位催化剂及制备生物柴油[J]. 无机化学学报, 2015, 31(5): 961-967. ■