

竹炭基固体酸加压催化高酸值油脂的降酸效果^{* 1}

吴学华^{1,4}, 包桂蓉^{2,4}, 苏有勇^{3,4}, 王 华⁴

(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. 昆明理工大学 现代农业工程学院, 云南 昆明 650500; 4. 昆明理工大学 生物能源工程实验室, 云南 昆明 650093)

摘要: 选取4年生的慈竹和浓硫酸为原料制备竹炭基固体酸催化剂, 考察用该催化剂催化油酸和甲醇酯化反应, 以模拟高酸值油脂的酯化降酸效果, 并研究了醇油比、催化剂用量、反应温度、反应时间及重复利用性等因素对转化率的影响. 通过单因素试验确定甲醇和油酸体积比为1:1, 催化剂用量为2%, 反应温度为120℃, 反应时间为4h的条件下, 其油酸转化率为94.70%, 通过和无催化剂对照试验对比, 油酸转化率提高50%, 催化剂重复使用到第5次时, 油酸转化率仍可达到72.47%.

关键词: 固体酸催化剂; 油酸; 酯化; 催化性能

中图分类号: TQ 624 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-7971(2012)02-0207-03

生物柴油(biodiesel), 又称脂肪酸甲酯, 是以油料作物、野生油料植物和工程微藻等植物油, 以及动物油脂、废食用油等为原料, 通过酯交换工艺制成的脂肪酸酯类燃料. 生物柴油是可以替代普通化石柴油使用的优质环保柴油, 是资源可持续的再生能源, 被称为“绿色柴油”^[1]. 据统计目前中国每年产生废油400~800万t, 包括废食用油(俗称地沟油)、油脂加工企业产生的酸油以及造酒行业产生的酒糟油等^[2]. 以废油为原料制备生物柴油可使生物柴油成本大大降低, 但废油酸败严重且溶有其他杂质, 成分十分复杂, 特别是它的高酸值, 对酯交换法制备生物柴油十分不利, 酯交换法要求原料的酸值必须小于1^[3]. 因此, 利用高酸值油脂进行酯交换制备生物柴油前要降低其酸值, 通常用强酸作为催化剂进行酯化反应降低酸值, 但强酸会腐蚀设备, 产生大量的废液, 且不能重复利用^[4-6]. 2005年《Nature》报道东京理工大学研究人员开发的催化剂, 开辟了固体酸催化剂的新领域. 他们以糖、淀粉或纤维素为原料, 采用先炭化后磺酸化的技术路线制备炭质固体酸催化剂^[7]. 此类催化剂在酯化和水解等过程中得到广泛应用^[8-10], 已经成为实

现环境友好催化工艺的一条重要途径.

本文在前期竹炭基固体酸制备研究的基础上, 以油酸模拟高酸值油脂, 考察用竹炭基固体酸催化油酸酯化反应的降酸效果, 为该催化剂在高酸值油脂原料酯化降酸制备生物柴油中的应用提供理论基础.

1 材料与方法

1.1 试验材料与仪器 油酸: 酸值为197.54 mg/g, 甲醇、95%乙醇、氢氧化钾、石油醚等为分析纯试剂; 99%高纯氮气; 在前期研究中优化反应条件下制备的竹炭基固体酸催化剂; 5 mL 高温高压反应釜(材质 SUS316L, 实验室设计).

1.2 酯化反应 以油酸和甲醇为原料, 竹炭基固体酸为催化剂催化加压酯化反应制备脂肪酸甲酯, 主要考察醇酸比、催化剂用量、反应温度和反应时间等因素对原料转化率的影响. 试验中, 将油酸和甲醇按一定的比例加入高温高压反应釜中, 添加一定量的竹炭基固体酸催化剂, 将反应釜放入设定温度的油浴中进行酯化反应. 反应结束降至室温后, 分离产物和催化剂, 经石油醚萃取、干燥得到油酸

* 收稿日期: 2011-10-24

基金项目: 国家科技支撑计划项目资助(2007BAD32B03).

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

通讯作者: 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.

甲酯产物,测定产物的酸值,进而计算油酸的转化率.

1.3 转化率的测定 以原料油酸的转化率作为试验考察指标,转化率可由原料反应前后的酸值变化得到.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比(mg/g),酸值的测定参照 GB/T5530—1998.其中转化率计算公式为:

$$\eta = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100.$$

式中, η :转化率,%; A_0 :原料初始酸值,mg/g,本试验中原料油酸的酸值为197.54 mg/g; A :酯化反应进行一段时间后所取样品的酸值,mg/g.

2 竹炭基固体酸催化剂对油酸酯化反应的催化降酸作用

2.1 醇酸体积比的影响 在反应温度120 ℃,反应时间为4 h,催化剂用量为原料总质量2%的条件下,醇酸体积比对转化率的影响如图1所示.从图中可以看出醇酸体积比为1:1时油酸转化率最高,达到94.70%,产物的酸值可由197.54 mg/g降为10.47 mg/g.

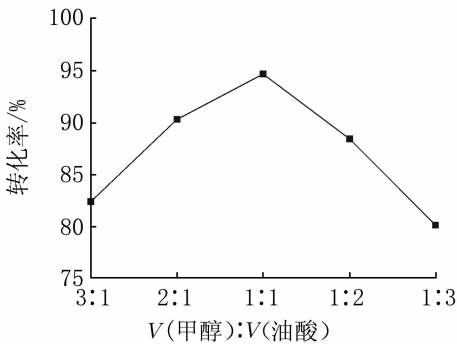


图1 醇酸体积比对转化率的影响

Fig.1 Effect of volume ratio of methanol to oleic acid on the percent conversion

2.2 反应温度的影响 在醇酸体积比为1:1,催化剂用量为2%,反应时间4 h的条件下,反应温度对转化率的影响如图2所示.油酸转化率出现随着反应温度的增加而增加的趋势,催化剂在120 ℃时油酸转化率为94.70%,在160 ℃时油酸转化率达到最高,为96.44%.但是从转化效率和能源角度考虑,反应温度为120 ℃为最优反应温度条件.

2.3 反应时间的影响 在醇酸体积比为1:1,催化剂用量为2%,反应温度为120 ℃的条件下,反应时间对转化率的影响如图3所示.油酸转化率出现随反应时间的增加先增加后减小的变化趋势,在反应时间为4 h时转化率最高,达到94.70%,产物的酸值为10.47 mg/g;酯化时间为6 h时油酸转化率仅为92.32%,产物的酸值为15.17 mg/g.可见反应时间为4 h可达到最优降酸效果.

2.4 催化剂用量的影响 在醇酸体积比为1:1,反应温度为120 ℃,反应时间4 h的条件下,炭基固体酸催化剂用量对油酸转化率的影响见图4所示.从图中可以看出,炭基固体酸催化剂对油酸酯化反应具有明显的促进作用.

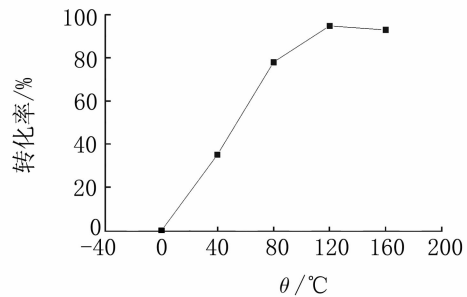


图2 反应温度对转化率的影响

Fig.2 Effect of reaction temperature on the percent conversion

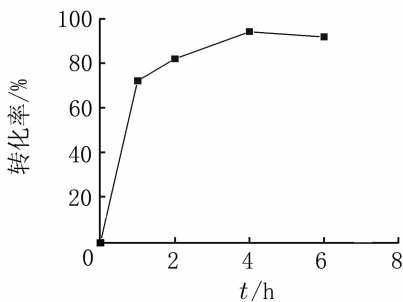


图3 反应时间对转化率的影响

Fig.3 Effect of reaction time on the percent conversion

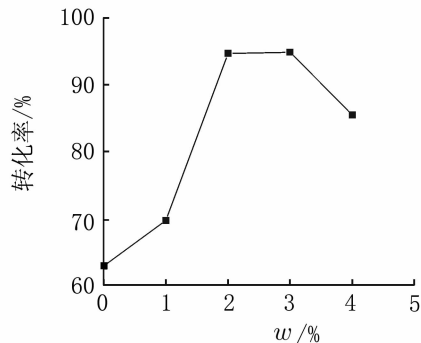


图4 催化剂用量对转化率的影响

Fig.4 Effect of catalyst content on the percent conversion

当催化剂用量为0,即在对照试验中,油酸的转化率仅为62.86%,产物的酸值降为73.37 mg/g,降酸效果较差;当添加催化剂质量为2%,油酸转化率达到94.70%,产物的酸值降为10.47 mg/g;催化剂使用量达到3%时,产物降酸效果最好,产物的酸值可降为10.19 mg/g,油酸转化率达到94.84%,此后随着催化剂质量的增加转化率出现下降趋势,从能源角度确定最优催化剂用量为原料总质量的2%。

综合上述结论,通过单因素试验确定甲醇和油酸体积比为1:1,催化剂用量为原料总质量2%,反应温度为120℃,反应时间为4h的条件为竹炭基固体酸催化油酸酯化反应的最优条件。

2.5 催化剂的重复利用性 竹炭基固体酸催化剂使用次数重复试验在优化的酯化反应条件下进行,待反应完毕后,抽滤、回收催化剂,用甲醇冲洗滤纸和器壁上残留催化剂,待催化剂蒸干后将催化剂直接投入下次使用。油酸转化率与炭基固体酸催化剂使用次数的关系如图5所示。

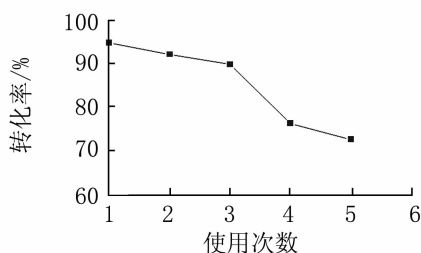


图5 催化剂重复使用次数对转化率的影响

Fig.5 Effect of recycling of the catalyst on the percent conversion

竹炭基固体酸催化剂首次使用时效果最好,产物酸值由最初197.54 mg/g降为10.47 mg/g,油酸转化率达到94.70%;随着使用次数的增加,油酸的转化效果降低。使用前3次催化降酸效果没有明显变化,使用5次时,虽然油酸转化率降为72.47%,但仍然比对照试验62.82%的油酸转化率高,说明该催化剂具有较好的重复使用性能。

3 结论

(1)以竹子作为碳源,利用碳化—磺化简单工

艺合成新型竹炭基固体酸催化剂,以油酸为原料进行酯化降酸的最佳工艺条件为:反应温度120℃,反应时间4h,醇酸体积比为1:1,催化剂用量为2%。在该条件下,竹炭基固体酸催化剂催化油酸的转化率可达到94.70%,是对照组油酸转化率的1.5倍。该催化剂重复使用5次后原料的转化率仍达到72.47%,表明其具有很好的稳定性。

(2)竹炭基固体酸催化剂催化高酸值油酸降酸效果好,原料转化率高,反应条件温和、反应过程简单,克服了传统液体酸催化剂的缺点,具有良好的稳定性,且通过简单的过滤即可回收重复利用,具有很好的开发应用前景。

参考文献:

- [1] 李昌珠,张良波,欧日明,等. 生物柴油发展战略研究[J]. 湖南林业科技,2005,32(6):6-8.
- [2] 朱俊. 生物柴油产业近况[J]. 化学工业,2011,29(7):22-24.
- [3] 苏有勇,吴楨芬,杨晓京,等. 高酸值生物柴油原料降酸的研究[J]. 中国油脂,2003,32(11):52-54.
- [4] 毛东森,卢冠忠,陈庆龄,等. 固体酸代替液体酸催化剂的环境友好新工艺[J]. 石油化工,2001,30(2):152-156.
- [5] 成战胜,行春丽,田京城,等. 固体超强酸催化剂的研究进展[J]. 应用化工,2004,33(6):5-8.
- [6] 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.
- [7] TODA M, TAKAGAKI A, OKAMURA M. Green chemistry - biodiesel made with sugar - catalyst[J]. Nature, 2005,438(10):178-179.
- [8] SCRAGG A H, MORRISON J, SHALES S W. The use of a fuel containing *Chlorella vulgaris* in a diesel engine[J]. Enzyme Microb Technol,2003,33(7):884-889.
- [9] ZHANG Y, DUBE M A, MCLEAN D, et al. Biodiesel production from waste cooking oil: Economic assessment and sensitivity analysis[J]. Bioresource Technol,2003,90(3):229-240.
- [10] SUGANUMA S, NAKAJIMA K, KITANO M, et al. Hydrolysis of cellulose by amorphous carbon bearing SO_3H , COOH , and OH groups[J]. American Chemical Society,2008,130(38):12787-12793.

Institution of Chemical Engineers,2002(80):93-99.

- [9] STEPHENSON T,BRINDLE K,JUDD S,et al. Membrane bioreactors for wastewater treatment[M]. London:IWA Publishing,2000.
- [10] BENTZEN G,SMITH A T,BENNETT D,et al. Controlled dosing of nitrate for prevention of H₂S in a sewer network and the effects of the subsequent treatment processes[J]. Water Sci Technol,1995,31(7):293-302.
- [11] 朱雁伯,王溪蓉,张礼文,等. 排水系统中硫化氢的危害及预防措施[J]. 中国给水排水,2000,16(9):45-47.
- [12] ROBERTS D J,NICA D,ZUO G,et al. Quantifying microbially induced deterioration of concrete:initial studies[J]. Inter Biodeter Biodegr,2002,49:227-234.
- [13] GUIASOLA A,HAAS D D,KELLER J,et al. Methane formation in sewer systems[J]. Water Research,2008(42):1421-1430.
- [14] 陈卫,宋佩娣,郑兴灿,等. 污水系统中导致硫化氢中毒的影响因素与控制措施[J]. 给水排水,2006,32(1):15-19.

The study of characteristics of H₂S spilled out in sewers

ZHOU Xin-yun^{1,2}, NING Ping¹, HUANG Jian-hong^{1,2}, YANG Li-ping², ZHOU Yu^{1,2}

(1. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. South China Institute of Environmental Sciences, MEP, Guangzhou 510655, China)

Abstract: In order to control the odours caused by H₂S produced from anaerobic microorganism in sewers, measurement should be made firstly, and the characteristics of H₂S produced in sewers should be understood. In this paper, the concentration of H₂S in field manhole including dormitory, residential and mess hall was monitored. The results indicated that H₂S spilled from sewers had the characteristic of period, and subjected to quadratic curve estimation and normal distribution approximatively by fitting of Boltzmann function and analyzing of regression analysis. In the same day, with the flow velocity increasing, the concentration of H₂S was higher. Different H₂S concentration was engendered in different sewage. These characteristics could improve the foundation for controlling and administering the odours caused by H₂S in sewers.

Key words: odours; concentration of H₂S; Boltzmann function; regression analysis; P - P chart

* * * * *

(上接第209页)

Carbon - based solid catalyzed esterification reaction of oleic acid and methanol with effects of reducing high - acid value

WU Xue-hua^{1,4}, BAO Gui-rong^{2,4}, SU You-yong^{3,4}, WANG Hua⁴

(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. Laboratory of Bioenergy Engineering, Faculty of Modern Agricultural Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China;

4. Engineering Research Center of Metallurgical Energy Conservation & Emission Reduction, Ministry of Education, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Carbon - based solid acid was synthesized from four - year old bamboo powder and 98% sulphuric acid. Oleic acid acted as raw material to simulate the high - acid value oils in the esterification reaction, using the carbon - based solid acid as catalyst to reduce the acid value of the product. Different reaction conditions and the catalyst performance were evaluated by esterification ratio of oleic acid by the single factor tests. The conversion ratio of oleic acid was 94.70% when the esterification reaction under the following conditions: reaction temperature was 120 °C, reaction time was 4h, volume ratio of methanol to oleic acid was 1:1 and catalyst content was 2% of the total mass of methanol and oleic acid. The conversion ratio maintained 72.47% after repeatedly using of catalyst 5 times, which was still much higher than 62.82%, the conversion ratio of the comparison experiment without catalyst under the same reaction conditions.

Key words: carbon - based solid catalyst; oleic acid; esterification reaction; catalytic performance