

文章编号: 0254-0096(2020)04-0257-07

新型花生壳生物炭基催化剂催化酯交换反应

严军华^{1~4}, 王舒笑^{1,2,4}, 袁浩然^{1~4}, 陈 勇^{1~4}, 单 锐^{1~4}

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640; 2. 中国科学院可再生能源重点实验室, 广州 510640;
3. 中国科学院大学, 北京 100049; 4. 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 广州 510640)

摘 要: 以固体废弃物花生壳为原料, 制备一系列固体碱复合催化剂, 并应用于酯交换反应实验。催化剂的表征通过扫描电子显微镜(SEM)、X射线能谱(EDS)、X-射线衍射(XRD)、N₂吸脱附(BET)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)及Hammett指示法进行检测。同时对催化剂的制备条件、催化反应条件及重复利用进行分析。实验结果表明: 催化剂30K/PB-600具有优良的催化剂活性, 在最佳反应条件下(6%的催化剂用量, 7:1的醇油物质质量比和150 min的反应时间)生物柴油的产率可达96.3%; 经过8次循环利用后产率仍大于82%, 催化剂的失活是由于少量K⁺的流失。

关键词: 催化; 生物催化剂; 生物柴油; 固体废弃物; 花生壳

中图分类号: X820.3

文献标志码: A

0 引 言

生物柴油作为一种可再生、无毒的绿色能源受到广泛关注^[1-3]。传统生物柴油制备一般采用均相碱催化法, 使用的碱催化剂主要有 NaOH、KOH、CH₃ONa 等。但均相碱催化剂存在催化剂和产物分离难、易发生皂化反应等问题^[4-5]。针对这些问题, 许多研究者研究利用固体催化剂进行催化, 其主要包括碱土金属氧化物(ZnO、Al₂O₃、MgO、CaO 等)、负载型氧化物(Al₂O₃/SiO₂)、沸石等。但由于固体催化剂的成本较高, 很难实现工业化生产。近年来, 许多学者开始研究以可再生资源(如农林废弃物、动物骨头、蛋壳类等)作为原料制备的固体催化剂, 其可成功应用于酯交换反应^[6]。

生物炭是由农林废弃物热解后的副产物, 生物炭表面含有丰富的孔隙结构及多种多样的表面化学官能团, 可作为载体、催化剂或吸附剂的原材料^[7]。花生壳是一种常见的固体废弃物, 其经热解得到的生物炭是一种优良的催化剂载体。在众多催化活性物质中, 钾盐类具有较高的催化活性^[8]。本文以花生壳生物炭为载体, 负载K₂CO₃制备低成本、高效率复合型催化剂。通过扫描电子显微镜(SEM)、X射线能谱(EDS)、X-射线衍射(XRD)、N₂吸脱附(BET)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)及Hammett指示法等方法对催化剂进行表征, 并通过

酯交换反应检测其催化活性。同时对催化剂的制备条件、催化反应条件及重复利用进行分析。

1 实 验

1.1 实验药品

原料花生壳来产自安徽芜湖; K₂CO₃(99%)、无水乙醇、四氢呋喃(99.8%)、甲醇(99.5%)等药品购买于Sigma-Aldrich 中国大陆公司。

1.2 催化剂的制备

烘干后的花生壳进行粉碎处理得到花生壳粉末, 将其在管式炉中进行氮气气氛下的热解处理(600 ℃停留1 h), 制得花生壳生物炭(PB)。

采用湿式浸渍法制备碳基复合催化剂, 根据K₂CO₃负载量的不同制备多种催化剂, 以负载量为20%、煅烧温度为600 ℃的催化剂制备为例: 称取0.2 g的K₂CO₃溶于100 mL去离子水中, 将0.8 g的PB600加入K₂CO₃溶液中, 磁力搅拌器搅拌3 h, 于烘箱中烘干, 烘干后的样品置于管式炉进行600 ℃的二次煅烧处理, 煅烧产物即为催化剂, 催化剂表示为20K/PB-600。

1.3 催化剂表征

催化剂的比表面积和孔结构的测定在OMNISORP 100CX(Coulter Co. USA)吸附仪上进行。使用X射线

收稿日期: 2017-10-06

基金项目: 国家自然科学基金(51776211; 51608507); 广东省基金(2015A030310327); 广州市产学研协同创新重大专项(2016201604030077)

通信作者: 袁浩然(1981—), 男, 博士、研究员, 主要从事固体废弃物利用方面的研究。yuanhr@ms.giec.ac.cn

PB 的主要结构为碳,衍射宽峰($2\theta = 10^\circ \sim 30^\circ$)和较弱的衍射宽峰($2\theta = 40^\circ \sim 50^\circ$)属于无定形碳的衍射峰,在 $2\theta = 26.5^\circ$ 处的高峰为石墨的衍射峰^[13]。负载 K_2CO_3 后,催化剂中出现 2 个新峰,分别为 Al—O—K($2\theta = 32.2^\circ$ 、 32.7° 、 40.0°)和 K_2CO_3 ($2\theta = 13.0^\circ$ 、 25.0° 、 41.5°)。

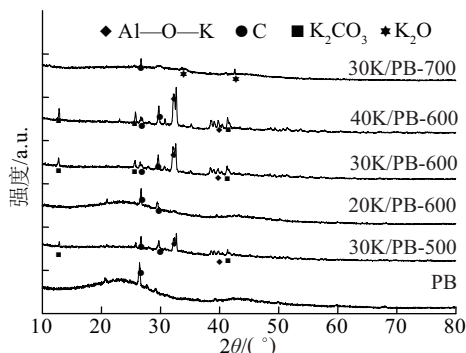


图3 催化剂XRD谱图

Fig. 3 XRD patterns catalysts

由分析可知,随着 K_2CO_3 负载量的增加,Al—O—K和 K_2CO_3 的峰高逐渐增大。温度也是影响催化剂表面组成的重要因素,温度由 500°C 升至 600°C 时,Al—O—K和 K_2CO_3 的峰高逐渐增大,但当温度升高到 700°C 时,Al—O—K和 K_2CO_3 的峰消失,而在

$2\theta = 32.5^\circ$ 、 42.6° 处出现新峰,这两处为 K_2O 峰,这表明过高的温度($>600^\circ\text{C}$)会影响催化剂表面晶型的构成。同时 K_2CO_3 在 700°C 时发生分解反应,生成新的物质 K_2O 。这使催化剂的碱度降低,催化活性减弱。Al—O—K的特征峰消失的原因可能是过高的温度不利于 Al_2O_3 与K形成Al—O—K。

2.1.4 BET及碱度分

表2所示为PB及催化剂的比表面积、孔体积和平均孔径。生物炭的比表面积、孔体积和平均孔径分别为 $44.18\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $36.46\text{ mm}^3/\text{g}$ 和 51.2 nm 。当碳负载上活性物质制备成催化剂后,其孔结构数据出现了明显的下降,造成孔结构下降的原因可能是因为活性物质 K_2CO_3 在催化剂表面形成覆盖层,掩盖了表面孔洞的暴露。随着活性物质负载量的增加,催化剂的比表面积、孔体积和平均孔径均逐渐减少(从 $44.18\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $36.46\text{ mm}^3/\text{g}$ 和 51.21 nm 减小到 $10.41\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $8.29\text{ mm}^3/\text{g}$ 和 25.64 nm)。同时,煅烧温度也是一个重要的影响因素,随着温度的增加(500°C 到 600°C),催化剂的孔结构数据出现上升趋势,当煅烧温度再次升高到 700°C 时,比表面积、孔体积和平均孔径分别从 $13.84\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $10.15\text{ mm}^3/\text{g}$ 和 27.85 nm 减少到 $11.94\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $9.35\text{ mm}^3/\text{g}$ 和 24.95 nm ,这种现象可能是由于过高的温度引起了烧结现象^[14]。

表2 PB和30K/PB-600催化剂的物化性能数据表

Table 2 Physical and chemical properties of PB and K/PB catalysts

样品	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	孔体积/ $\text{mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	平均孔径/ nm	碱度/ $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	产率/%
PB	44.18	36.46	51.21	2.1	10.5
20K/PB-600	18.94	13.53	30.88	9.3	92.7
30K/PB-600	13.84	10.15	27.85	12.1	96.3
40K/PB-600	10.41	8.29	25.64	11.6	96.2
30K/PB-500	6.79	7.84	26.24	11.1	94.6
30K/PB-700	11.94	9.35	24.95	10.4	93.5

表2同时也列出了催化剂碱强度的变化规律。花生壳生物炭的总碱度相对较低,为 2.1 mmol/g ,然而形成的催化剂碱度出现了大幅度的增加,30K/PB-600催化剂的碱度最大为 12.1 mmol/g 。同时,煅烧温度也对催化剂的碱度产生了影响,在一定范围内温度的增加有利于催化剂碱度的提升,当温度过高时则产生相反的作用,因为过高的温度会造成催化剂的烧结现象,破坏催化剂的表面结构特性。碱度一定程度上影响了催化剂的活性,在一定范围内,催化剂的活性与碱度成正比^[15]。根据XRD的表征结果,催化剂的碱度主要来自于催化剂

表面的 K_2CO_3 以及少量Al—O—K键^[12]。

2.2 催化剂制备条件分析

为了研究催化剂的制备条件对催化活性的影响,利用一系列K/PB催化剂对 K_2CO_3 负载量和活化温度2个影响因素分别进行分析。如表2所示,选择催化剂 K_2CO_3 负载量依次为 $0\% \sim 40\%$ 进行分析。花生壳生物炭PB对酯交换反应催化效率极低(产率 10.5%),当 K_2CO_3 负载量从 0% 增加到 30% 时,生物柴油产率显著提高,产率从 10.5% 上升到 96.3% 。但当 K_2CO_3 负载量大于 30% 时,生物柴油的产率有所降低,这可能是由于

大量的活性物质聚集在催化剂的表面,阻碍了活性物质的分散。催化剂 30K/PB-600 的催化性能高是因为其较强的碱性,其总碱度可达到 12.1 mmol/g。因此,30% K_2CO_3 的负载量可作为催化剂制备的最优 K_2CO_3 负载量。

为了研究催化剂煅烧温度对催化性能的影响,将负载为 30% K_2CO_3 的生物炭分别在 500、600、700 $^{\circ}C$ 进行煅烧。如表 2 所示,当煅烧温度从 500 $^{\circ}C$ 升至 600 $^{\circ}C$,生物柴油产率从 94.6% 提高到 96.3%,但温度升至 700 $^{\circ}C$ 时,生物柴油产率有所下降(96.3%~93.5%)。通过以上分析可知,总碱度和比表面积的下落是导致催化活性下降的主要原因,同时过高的温度影响催化剂的结构(见图 3)。因此,温度为 600 $^{\circ}C$ 为催化剂制备的最佳温度。

综上所述,催化剂 30K/PB-600 是酯交换反应的最优催化剂,其催化性能最高。

2.3 酯交换反应条件分析

2.3.1 催化剂用量

催化剂用量对生物柴油产率的影响如图 4a 所示,当催化剂用量(质量分数)从 1% 增加到 9%,生物柴油产率逐渐上升,3 种催化剂 30K/PB-500、30K/PB-600 和 40K/PB-600 催化剂用量分别为 7%、6%、6% 时,生物柴油的产率达到最高。但当催化剂用量超过最优值时,生物柴油产率略有下降,这主要是因为体系中催化剂量过多时导致传质阻力增大,降低反应产率。

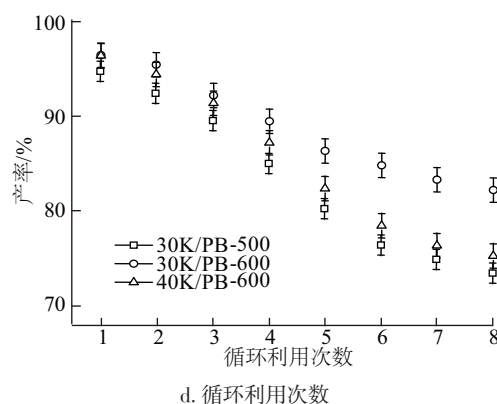
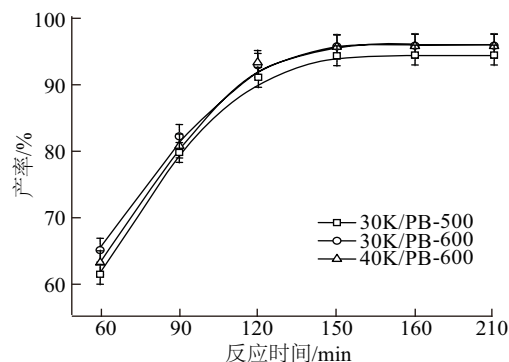
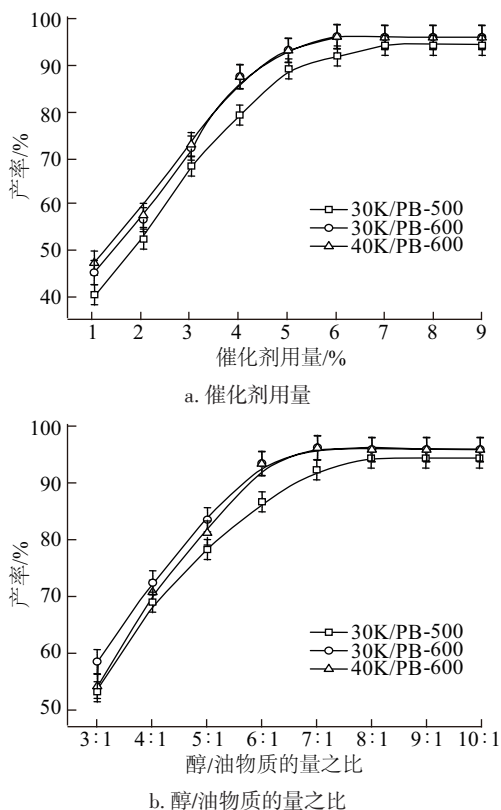


图 4 反应条件和催化剂的可重复性使用

Fig. 4 Reaction conditions and reuse

2.3.2 醇油物质的量之比

醇/油物质的量之比对生物柴油产率的影响如图 4b 所示,当醇/油物质的量之比从 3:1 增加到 7:1,生物柴油产率显著提高,30K/PB-500、30K/PB-600 和 40K/PB-600 这 3 种催化剂分别在醇/油物质的量之比为 8:1、7:1、7:1 时达到催化生物柴油的最高产率。但当醇/油物质的量之比大于 8:1 时,产率略有下降,这可能是由于过多的醇稀释了生物柴油的浓度,也使得生物柴油难以从产物中分离出来,导致产率的降低^[16]。

2.3.3 反应时间的影响

图 4c 显示了反应时间对生物柴油产率的影响,随着反应时间从 60 min 增加到 150 min 时,生物柴油产率显著升高。催化剂 30K/PB-500、30K/PB-600 和 40K/PB-600 均在反应时间为 150 min 时达到最高产率,产率分别为 94.6%、96.3%、96.2%。但当反应时间大于 150 min 时,生物柴油产率并未提高,这主要是因为过长的反应时间促进了逆反应的进行,降低了生物柴油产率。

2.4 催化剂重复利用分析

为了检测催化剂的稳定性,本文对 30K/PB-500、30K/PB-600、40K/PB-600 这 3 种催化剂进行重复利用实验。在各种催化剂进行酯交换反应的最优反应条件下,

对3种催化剂进行8次重复利用实验。如图4d所示,8次重复利用实验后,催化剂30K/PB-600、30K/PB-500和40K/PB-600的反应产率分别从96.3%、94.6%和96.2%减少为82.1%、73.5%和75.2%。催化剂30K/PB-600的产率下降速度相对于30K/PB-500和40K/PB-600更缓慢,其生物柴油产率也高于这2种催化剂。因此,催化剂30K/PB-600在重复利用实验中的催化活性及稳定性高于30K/PB-500和40K/PB-600这2种催化剂。

在进行催化剂重复利用实验的同时,对每次反应完成后的生物柴油进行ICP测试以检测其中的K⁺含量。如图5所示,催化剂30K/PB-500、30K/PB-600、40K/PB-600中在第1次使用后,生物柴油中的K⁺含量分别为289、215、251 mg/L,第1次酯交换反应后K⁺的流失量最大,当催化剂重复利用5后,K⁺含量降低到50 mg/L以下,催化剂重复利用8次后,3种催化剂的K⁺含量都低于5 mg/L。催化剂30K/PB-600中的K⁺流失量低于30K/PB-500和40K/PB-600这2种催化剂,保证了其更好的催化稳定性。

为了更加了解催化剂重复利用过程中的物理化学性质的变化,对使用后的催化剂30K/PB-600进行EDS、BET及碱度的测定。表3所示为催化剂30K/PB-600使用前后的元素含量的变化。催化剂经过8次循环利用后,K元素含量明显下降,这是由于K⁺在反应过程中的流失造成的(见图5)。表4为催化剂30K/PB-600使用前后的比表面积、孔体积、平均孔径及碱度数据。催化

剂使用8次后,其比表面积、孔体积和平均孔径均有所增大(由13.84、10.15、27.85 nm增大到18.36、11.25、30.21 nm)。这是由于活性物质在反应中的流失,部分负载前的孔结构再次出现造成的。另外,催化剂的碱度在使用后大幅减小,从12.1 mmol/g减小到7.5 mmol/g,碱度的降低也是催化剂活性下降的主要原因。

表3 催化剂30K/PB-600使用前后EDS分析

Table 3 EDS analysis of surface of fresh and recovered 30K/PB-600 catalyst	
催化剂使用情况	元素含量/%
	[C] [O] [K] [Si] [Al] 其他
未使用	55.23 26.59 15.62 1.51 0.97 0.08
使用8次	63.62 23.37 10.10 1.08 1.52 0.31

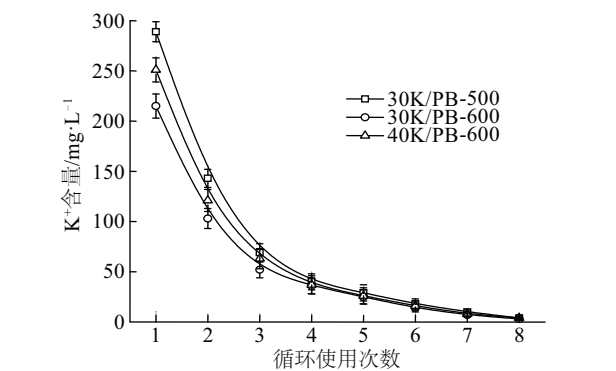


图5 K⁺含量图

Fig. 5 Leaching content of K⁺ ions

表4 催化剂30K/PB-600使用前后物化性能数据表

Table 4 Physical and chemical properties of fresh or recovered 30K/PB-600 catalyst					
催化剂使用情况	比表面积/m ² ·g ⁻¹	孔体积/mm ² ·g ⁻¹	平均孔径/nm	碱度/mmol·g ⁻¹	产率/%
未使用	13.84	10.15	27.85	12.1	96.3
使用8次	18.36	11.25	30.21	7.5	82.1

2.5 与其他炭基催化剂的对比分析

制备的30K/PB-600催化剂与其他已见报道的以碳

材料为原料制备的固体碱和固体酸催化剂进行对比分

析,对比结果列于表5。本文中制备的催化剂与其他碳

表5 催化剂30K/PB-600与其他碳材料催化剂比较表

Table 5 Comparison of the 30K/PB-600 catalyst with other reported solid base carbon (C) catalyst						
催化剂	载体	反应条件			产率/%	参考文献
		催化剂用量/%	反应温度/℃	反应时间/min	醇/油物质的量之比	
CH ₃ COOK/C	活性炭	2.5	65.0	150	9	93.21 [17]
K ₂ CO ₃ /C	动物骨头生物炭	8.0	65.0	90	9	96.40 [18]
KOH/C	Palm 壳生物炭	30.3	64.1	60	24	97.72 [5]
鸡骨头生物炭	—	4.0	65.0	20*	18	96.22 [16]
H ₂ SO ₄ /C	谷壳生物炭	5.0	110.0	180	20	87.57 [19]
H ₂ SO ₄ /C	核桃壳生物炭	10	60.0	360	6	97.00 [20]
K ₂ CO ₃ /C	花生壳生物炭	6.0	65.0	150	7	96.30 本文

材料制备的固体酸碱催化剂相比醇/油物质的量之比较小,所用的原料甲醇更少,而催化剂活性基本一致。

3 结 论

1)本文成功制备了花生壳生物炭基催化剂并应用于酯交换反应。实验表明:在反应条件为催化剂用量 6%、醇油物质的量之比 7:1、反应时间 150 min 时,催化剂 30K/PB-600 表现出最佳催化活性,生物柴油产率最高可达 96.3%。

2)催化剂的表征表明:催化剂的活性主要取决于催化剂的碱度,而催化剂的碱度主要来自于催化剂表面的 K_2CO_3 和少量 $Al-O-K$ 键。

3)催化剂的可重复试验表明:催化剂经过 8 次重复利用后,仍保持较高的催化活性。因此,花生壳生物炭可作为一种载体制备廉价、高效的生物柴油复合催化剂。

[参考文献]

- [1] WANG S X, SHAN R, WANG Y Z, et al. Synthesis of calcium materials in biochar matrix as a highly stable catalyst for biodiesel production[J]. Renewable energy, 2019, 130: 41-49.
- [2] D'SOUZA R, VATS T, CHATTREE A, et al. Graphene supported magnetically separable solid acid catalyst for the single step conversion of waste cooking oil to biodiesel[J]. Renewable energy, 2018, 126: 1064-1073.
- [3] XIE W, WAN F. Immobilization of polyoxometalate based sulfonated ionic liquids on UiO-66-2COOH metal-organic frameworks for biodiesel production via one-pot transesterification-esterification of acidic vegetable oils[J]. Chem Eng J, 2019, 365: 40-50.
- [4] ANUAR M R, ABDULLAH A Z. Ultrasound-assisted biodiesel production from waste cooking oil using hydrotalcite prepared by combustion method as catalyst[J]. Applied catalysis A: general, 2016, 514: 214-223.
- [5] BAROUTIAN S, AROUA M K, RAMAN A A A, et al. Potassium hydroxide catalyst supported on palm shell activated carbon for transesterification of palm oil[J]. Fuel processing technology, 2010, 91: 1378-1385.
- [6] WANG S X, ZHAO C, SHAN R, et al. A novel peat biochar supported catalyst for the transesterification reaction[J]. Energy conversion and management, 2017, 139: 89-96.
- [7] LEE J C, KIM K H N, KWON E E. Biochar as a catalyst[J]. Renewable and sustainable energy reviews, 2017, 77: 70-79.
- [8] SUN G, LI Y, CAI Z Z, et al. K_2CO_3 -loaded hydrotalcite: a promising heterogeneous solid base catalyst for biolubricant base oil production from waste cooking oils[J]. Applied catalysis B: environmental, 2017, 209: 118-127.
- [9] SUBRAMONIA P N, SEENI K P, VETTIVEL S C, et al. Optimization of transesterification of biodiesel using green catalyst derived from Albizia Lebbeck Pods by mixture design[J]. Renewable energy, 2017, 104: 185-196.
- [10] XIE W L, LI H T. Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil[J]. Journal of molecular catalysis A: chemical, 2006, 255: 1-9.
- [11] OBADIAH A, SWAROOPA G A, KUMAR S V, et al. Biodiesel production from palm oil using calcined waste animal bone as catalyst[J]. Bioresource technology, 2012, 116: 512-516.
- [12] LUKIC I, KRSTIC J, JOVANOVIĆ D, et al. Alumina/silica supported K_2CO_3 as a catalyst for biodiesel synthesis from sunflower oil[J]. Bioresource technology, 2009, 100: 4690-4696.
- [13] ZENG D L, LIU S L, GONG W J, et al. Synthesis, characterization and acid catalysis of solid acid from peanut shell[J]. Applied catalysis A: general, 2014, 469: 284-289.
- [14] CHUAH L F, KLEMEŠ J, YUSUP S, et al. A review of cleaner intensification technologies in biodiesel production[J]. Journal of cleaner production, 2017, 146: 181-193.
- [15] NISAR J, RAZAQ R, FAROOQ M, et al. Enhanced biodiesel production from Jatropha oil using calcined waste animal bones as catalyst[J]. Renewable energy, 2017, 101: 111-119.
- [16] SINGH V, SHARMA Y C. Low cost guinea fowl bone derived recyclable heterogeneous catalyst for microwave assisted transesterification of *Annona squamosa* L. seed oil[J]. Energy conversion and management, 2017, 138: 627-637.
- [17] FADHIL A B, AZIZ A M, ALTAMER M H. Potassium acetate supported on activated carbon for transesterification of new non-edible oil, bitter almond oil[J]. Fuel, 2016, 170: 130-140.
- [18] CHEN G Y, SHAN R, SHI J F, et al. Biodiesel production from palm oil using active and stable K

- doped hydroxyapatite catalysts[J]. *Energy conversion and management*, 2015, 98: 463-469.
- [19] LI M, ZHENG Y, CHEN Y X, et al. Biodiesel production from waste cooking oil using a heterogeneous catalyst from pyrolyzed rice husk [J]. *Bioresource technology*, 2014, 154: 345-348.
- [20] KASTNERA J R, MILLERA J, GELLER D P, et al. Catalytic esterification of fatty acids using solid acid catalysts generated from biochar and activated carbon [J]. *Catalysis today*, 2012, 190: 122-132.

NOVEL PEANUT SHELL BIOCHAR SUPPORTED CATALYST FOR TRANSESTERIFICATION REACTION

Yan Junhua^{1,4}, Wang Shuxiao^{1,2,4}, Yuan Haoran^{1,4}, Chen Yong^{1,4}, Shan Rui^{1,4}

(1. *Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;*

2. *CAS Key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou 510640, China;*

3. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;*

4. *Guangdong Provincial Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou 510640, China)*

Abstract: The peanut shell is utilized as the raw material for the preparation of cost-effective and high-efficiency solid base catalysts for the transesterification reaction. The chemical and structural properties of catalysts are examined by scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS), X-ray diffraction (XRD), N₂ adsorption/desorption, Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and the Hammett indicator method. In addition, the effects of catalyst preparation conditions, reaction conditions and the catalyst reusability are studied. The best performance is observed for the resulting 30K/PB-600 catalyst, and over biodiesel yield of 96.3% is achieved at catalyst amount of 6%, methanol/oil molar ratio of 7:1 and reaction time of 150 min. After 8 repeated use, only a slight deactivation is found (above 82% of yield obtained) due to K⁺ ions leached into reaction media.

Keywords: catalysts; biocatalysts; biodiesel; solid wastes; peanut shell