



Y1748242

Sort number: X793

Unit code: 10389

Secret:

Student number: (S)1074601

Master Thesis of Fujian Agriculture and Forestry University

Study on Preparation of Biodiesel and Cationic Sizing Agent from Tall Oil

Academic disciplines: Engineering Courses

Stair Subject: Forestry Engineering

Specialty: Chemical Processing Engineering of Forest Products

Research field: Wood Extract Chemistry and Engineering

Postgraduate: Lin Yan-ping

Supervisor: Prof. Chen Xue-rong

Submitted time: April, 2010



独创性声明

本人声明，所呈交的学位（毕业）论文，是本人在指导教师的指导下独立完成的研究成果，并且是自己撰写的。尽我所知，除了文中作了标注和致谢中已作了答谢的地方外，论文中不包含其他人发表或撰写过的研究成果。与我一同对本研究做出贡献的同志，都在论文中作了明确的说明并表示了谢意，如被查有侵犯他人知识产权的行为，由本人承担应有的责任。

学位（毕业）论文作者亲笔签名:  日期: 2010.6.17

论文使用授权的说明

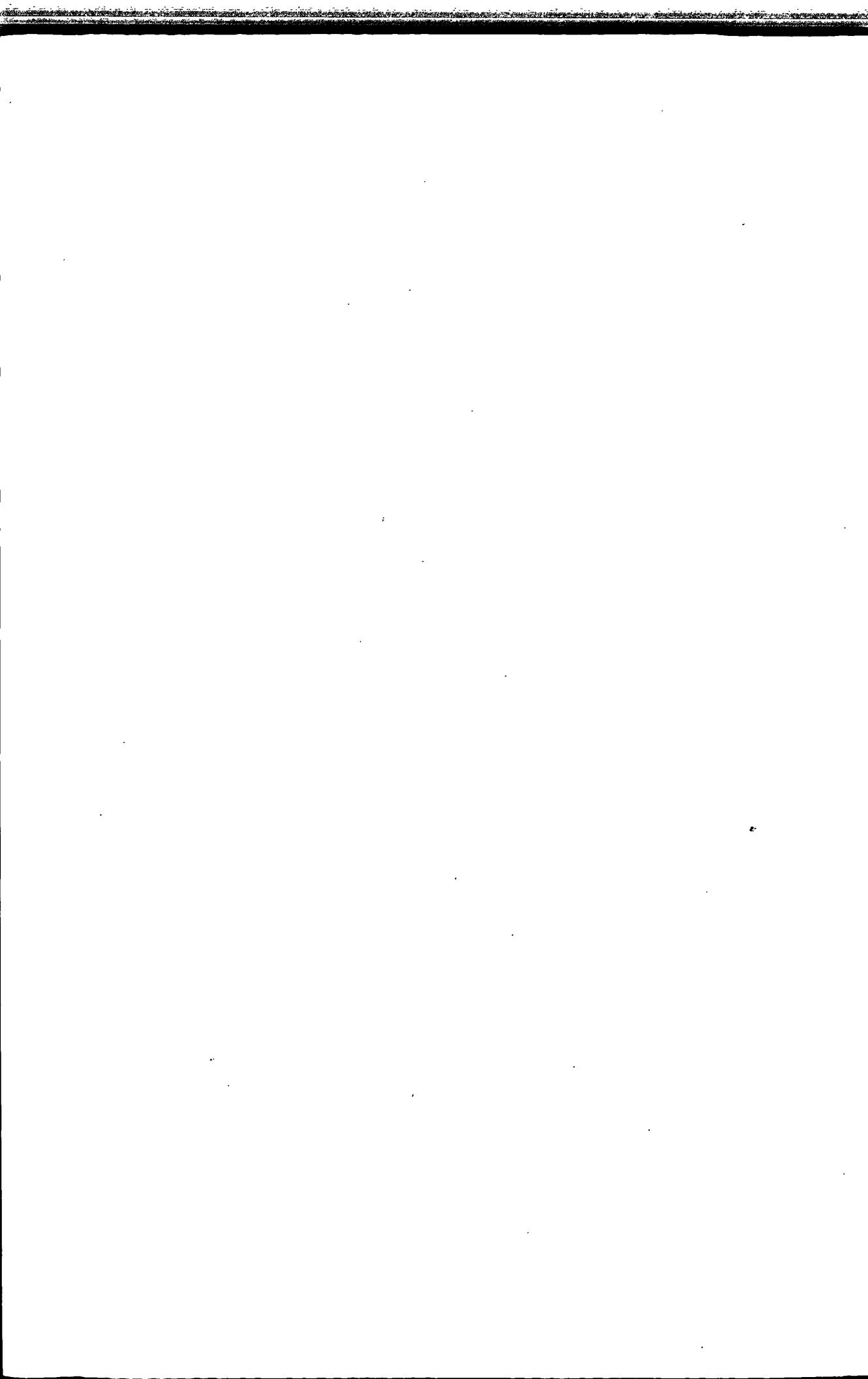
本人完全了解福建农林大学有关保留、使用学位（毕业）论文的规定，即学校有权送交论文的复印件，允许论文被查阅和借阅，学校可以公布论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。

保密，在 年后解密可适用本授权书.

不保密，本论文属于不保密.

学位（毕业）论文作者亲笔签名:  日期: 2010.6.17

指导教师亲笔签名:  日期: 2010.6.18

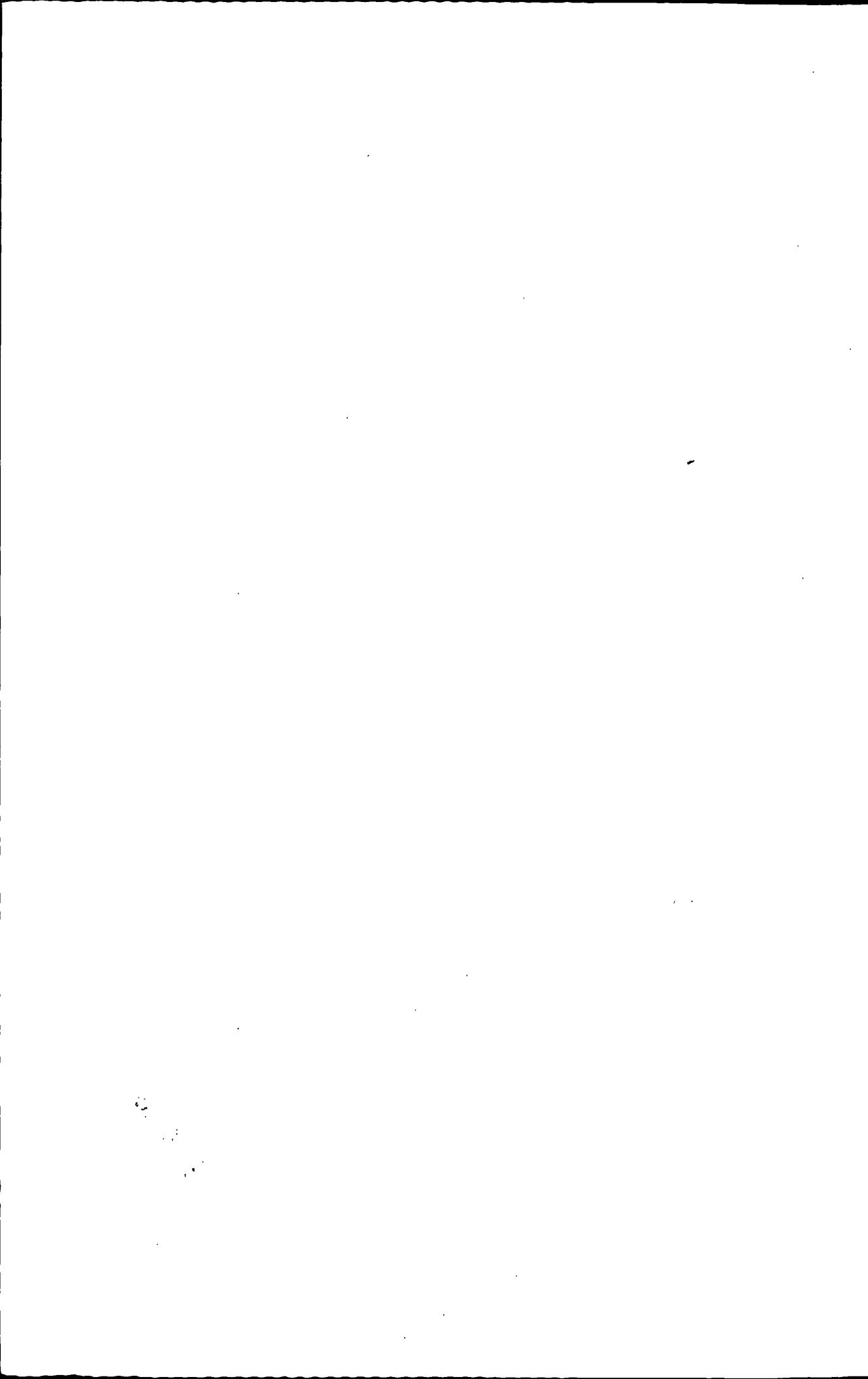


目录

| | |
|-------------------------|-----|
| 摘要 | I |
| ABSTRACT | III |
| 第一章 绪论 | 1 |
| 1.1 实用价值和理论意义 | 1 |
| 1.2 塔尔油的研究现状 | 2 |
| 1.2.1 塔尔油脂肪酸的研究应用 | 5 |
| 1.2.2 塔尔油松香酸的研究应用 | 5 |
| 1.2.3 塔尔油沥青的研究应用 | 5 |
| 1.2.4 蒸馏塔尔油与头子油的研究应用 | 5 |
| 1.3 生物柴油的研究现状 | 5 |
| 1.3.1 生物柴油制备现状 | 6 |
| 1.3.2 塔尔油制备生物柴油现状 | 6 |
| 1.3.3 生物柴油制备方法的优缺点 | 9 |
| 1.4 阳离子施胶剂研究现状 | 11 |
| 1.4.1 阳离子乳化剂乳化法 | 12 |
| 1.4.2 自身阳离子化法 | 12 |
| 1.4.3 转型法 | 13 |
| 1.5 研究目的和拟解决关键问题 | 14 |
| 1.5.1 研究目标及内容 | 14 |
| 1.5.2 拟解决关键问题 | 15 |
| 第二章 粗塔尔油制备生物柴油 | 16 |
| 2.1 引言 | 16 |
| 2.2 实验部分 | 16 |
| 2.2.1 实验材料 | 16 |
| 2.2.2 实验设备及分析仪器 | 16 |
| 2.2.3 制备工艺 | 17 |
| 2.2.4 样品分析 | 17 |
| 2.2.5 产物品质指标分析 | 17 |
| 2.3 结果与讨论 | 17 |
| 2.3.1 催化剂的筛选 | 18 |
| 2.3.2 最佳工艺条件的优化 | 18 |
| 2.3.3 因素效应曲线分析 | 19 |

| | |
|-------------------------------------|-----------|
| 2.3.4 反应时间对酯化转化率的影响 | 20 |
| 2.3.5 催化剂用量对酯化转化率的影响 | 21 |
| 2.3.6 产物理化性能 | 21 |
| 2.4 小结 | 22 |
| 第三章 塔尔油脂肪酸制备生物柴油 | 23 |
| 3.1 引言 | 23 |
| 3.2 实验部分 | 24 |
| 3.2.1 实验原料 | 24 |
| 3.2.2 实验设备及分析仪器 | 24 |
| 3.2.3 塔尔油脂肪酸的制备 | 24 |
| 3.2.4 催化剂预处理 | 25 |
| 3.2.5 酯化与精制 | 25 |
| 3.2.6 样品分析 | 25 |
| 3.2.7 产物品质指标分析 | 25 |
| 3.2.8 产物气相色谱分析 | 25 |
| 3.3 结果与讨论 | 26 |
| 3.3.1 固体酸催化剂的筛选 | 26 |
| 3.3.2 超声波辐射的影响 | 27 |
| 3.3.3 醇油摩尔比的影响 | 27 |
| 3.3.4 脱水剂的影响 | 28 |
| 3.3.5 催化剂用量的影响 | 29 |
| 3.3.6 酯化反应动力学模型 | 30 |
| 3.3.7 产物理化性能 | 36 |
| 3.3.8 产物成分分析 | 37 |
| 3.4 小结 | 38 |
| 第四章 阳离子造纸施胶剂的制备、应用及其表征 | 39 |
| 4.1 引言 | 39 |
| 4.2 实验部分 | 40 |
| 4.2.1 实验原料 | 40 |
| 4.2.2 实验设备与分析仪器 | 40 |
| 4.2.3 乳化剂的制备 | 41 |
| 4.2.4 施胶剂的制备 | 42 |
| 4.2.5 施胶剂的应用与表征 | 43 |
| 4.3 结果与讨论 | 44 |
| 4.3.1 乳化剂类型的影响 | 44 |
| 4.3.2 乳化剂复配比例的影响 | 45 |

| | |
|-----------------------------|-----------|
| 4.3.3 阴离子施胶剂类型的优选 | 45 |
| 4.3.4 施胶剂用量的影响 | 46 |
| 4.3.5 转型方式的影响 | 47 |
| 4.3.6 PAC 用量对施胶剂性能的影响 | 47 |
| 4.3.7 增效剂对施胶剂性能的影响 | 48 |
| 4.3.8 手抄片表面接触角分析 | 50 |
| 4.3.9 施胶剂粒径分析 | 52 |
| 4.3.10 施胶剂红外特征分析 | 53 |
| 4.4 小结 | 55 |
| 第五章 结论 | 56 |
| 参考文献 | 58 |
| 攻读硕士学位期间学术成果 | 62 |
| 致 谢 | 63 |



摘要

塔尔油作为松木碱法制浆黑液的回收物，包含脂肪酸、松香酸和甾醇等高实用价值成分。它在全球范围内产量巨大，价格相对低廉，是一种极具应用潜力高性价比的化工原料。随着我国造纸行业高速发展与松木制浆广泛应用，塔尔油产量与日俱增。目前，我国对塔尔油的利用不够重视，缺乏对其进行深入的利用研究，除少量作为分馏制备脂肪酸、浮油松香等产品的原料外，大部分作为低端原材料出口，导致我国塔尔油资源的严重浪费。

为实现塔尔油的综合利用、进一步提升其经济附加值，本研究对塔尔油进行系列改性，制备环境友好型的生物柴油，并对其进行品质检测和成分分析；进一步将制备生物柴油后剩余的高沸物通过强化、乳化、阳离子化制备适用于中/碱性施胶的阳离子分散施胶剂，并对其进行应用与表征，分析其内在机理。

本研究主要结论有：

(1) 以粗塔尔油为原料通过酸催化制备生物柴油。其中，浓硫酸催化效果最佳，产物得率可达 46.5%；通过 $L_9(3^4)$ 正交实验和单因素分析，优化出最佳工艺：催化剂用量 3.0%，反应时间 120min、温度 65℃，甲醇用量 75%；产物品质虽略低于欧美生物柴油标准，但完全可作为 0#柴油使用；

(2) 以粗塔尔油预分离的塔尔油脂肪酸 (TOFA) 为原料，固体酸为催化剂，通过超声波辐射辅助强化获得高品质生物柴油。其中，NKC-9 型强酸性阳离子交换树脂的催化性能最佳，超声波辐射的强化辅助可有效提高 TOFA 转化率，缩短反应时间；经单因素分析得到最佳工艺条件：反应温度 65℃、反应时间 1h、甲醇与 TOFA 摩尔比 10: 1、脱水剂用量为 TOFA 的 6%、NKC-9 用量为 TOFA 的 40%，实现 TOFA 转化率 90%；产物品质检测与气相色谱分析结果表明：产物品质符合欧美生物柴油标准，成分以油酸甲酯和亚油酸甲酯为主，可作为优质生物柴油使用；在假设的动力学模型与实验数据的基础上利用 MATLAB 软件计算，得到超声波辐射强化固体酸催化酯化的相关动力学参数，其模型拟合图形与实验数据高度吻合，计算所得参数很好地解释了实验所呈现的规律及内在机理；

(3) 利用制备生物柴油后剩余的塔尔油高沸物 (TORA)，成功制备塔尔油分散施胶剂。乳化剂为高、低分子二元表面活性剂复配体系，复配比例为 5: 3，

施胶环境 pH 为 5, 胶料用量为纸浆用量的 2%, 纸张 Cobb 值可达 $10.00\text{g}/\text{m}^2$, 抗张指数达 $12.261\text{N} \cdot \text{m}/\text{g}$;

(4) 以聚合氯化铝 (PAC) 为阳离子化转型试剂, 纳米纤维素 (NCC)、聚乙烯醇 (PVA)、羧甲基纤维素钠 (CMC) 作为增效剂, 制备的系列阳离子施胶剂 (NCC-CTS、PVA-CTS 和 CMC-CTS), 能用于中性施胶环境; 其中 CMC-CTS 型阳离子施胶剂的施胶性能最佳, Cobb 值为 $12.67 \text{ g}/\text{m}^2$ 。施胶剂 Zeta 电位检测表明, 塔尔油分散施胶剂经转型后成功实现阳离子化; 激光粒径检测和红外光谱分析发现, 转型后施胶剂粒径增大, 光谱图中出现新的吸收振动峰和部分吸收振动峰的低频红移, 表明 PVA 和 CMC 与 PAC 溶液、施胶剂颗粒发生化学键合, 而非简单物理混合, 而 NCC 只是起到稳定的作用; 纸张表面接触角分析表明, 阳离子施胶剂对纸浆的内施胶可有效降低纸张表面富含羟基的高能状态, 从表面能量角度解释了纸张的施胶机理。

关键词: 塔尔油 生物柴油 动力学模型 阳离子施胶剂 中/碱性施胶

Abstract

As a byproduct of coniferous wood recovered in the Kraft pulping, Tall oil is a mixture of several chemical components of great economic value, mainly fatty acids, resin acids and sterols. For its large volume of output worldwide, Tall oil is relatively cheap and it is a chemical raw material of high cost performance, with a promising application prospective. With the rapid development of paper industry in China and the wide application of Kraft pulping, the output is increasing as times goes by. But, little importance is attached to Tall oil resource domestic, and thorough research on its application is lacking. Except for those fractionated to produce fatty acids and resin acids, most of them are exported as low-end raw material, which is a waste of the resource.

To have its high additional economic value applied comprehensively, Tall oil is modified and processed to produce environment-friendly biodiesel, of which the quality is tested and the components are analyzed. The residue from processing was strengthened, emulsified and cationized to get cationic sizing agent suitable for neutral / alkaline sizing, which is then applied and characterized, and its inner function mechanism is analyzed.

The conclusions are as followed:

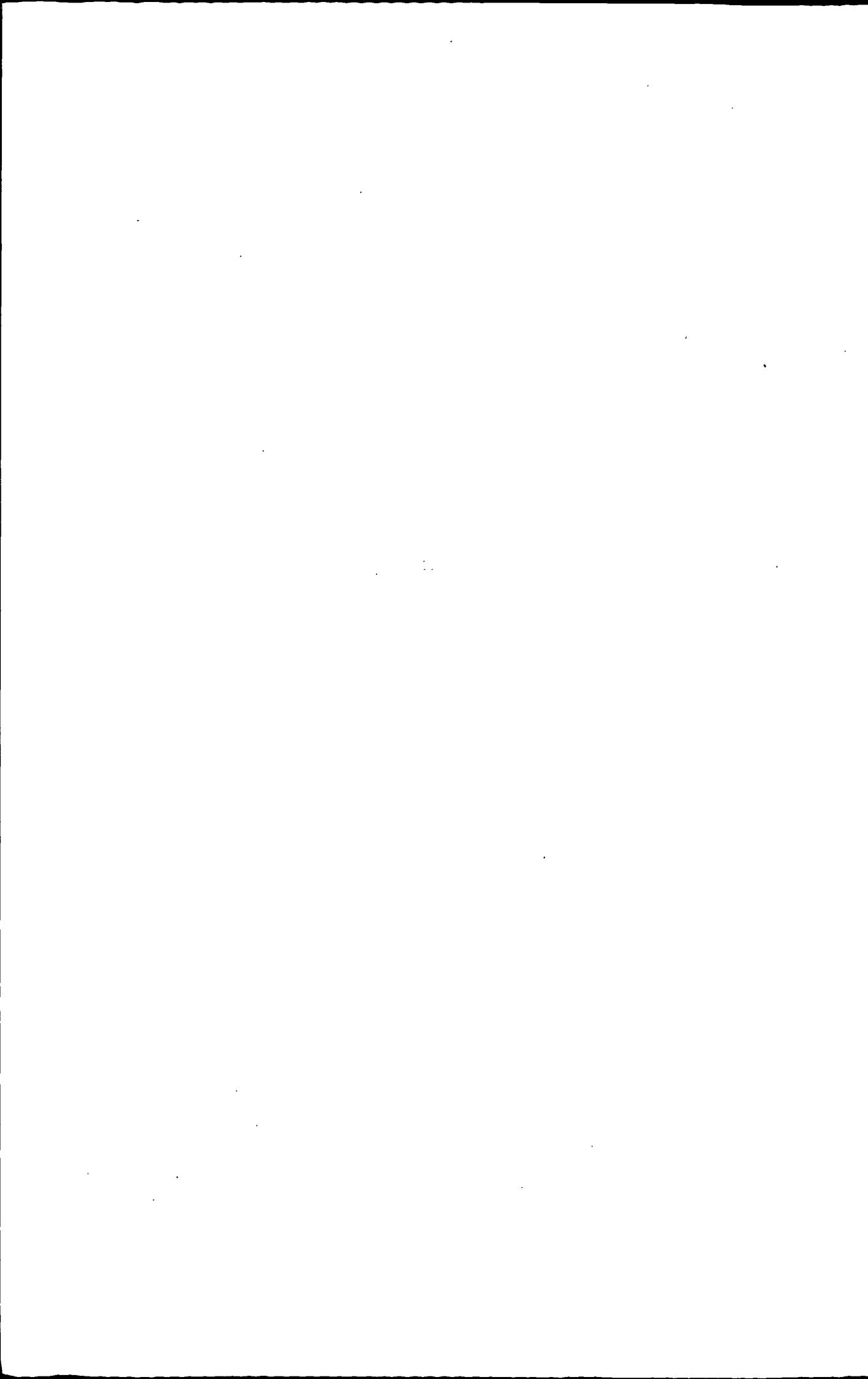
- (1) Biodiesel is obtained from crude tall oil (CTO) with acid-catalyzed. Sulfuric acid is the best catalyst, with a biodiesel yield of 46.5%; the optimal conditions are obtained by $L_9 (3^4)$ orthogonal and single factor analysis with 3.0% catalyst, 120min, 65°C, 75 % methanol; the properties of biodiesel from CTO fail to meet standards, but it can be used as the 0[#] diesel oil;
- (2) Fractioned from CTO, Tall oil fatty acid (TOFA) is used as raw material to prepare biodiesel with catalysis of solid acid catalyst and assistance of ultrasonic irradiate. NKC-9-type strong acid cation-exchange resin is the best solid acid catalyst for the esterification of TOFA. The assistance of ultrasonic irradiation can improve the conversion of TOFA and reduce the reaction time; the single process factor are

analyzed, the result indicates that a maximum TOFA conversion rate of 90% is obtained under the optimal conditions of 65°C, 1 h, 10:1 molar ratio of methanol to TOFA, 6% of dehydrating agent concentration and 40% of catalyst concentration; according to the product quality testing and gas chromatography analysis, the product quality meet standards, composition of product mainly are methyl oleate and methyl linoleate, those indicate the product can be used as a high-quality biodiesel; the kinetic model parameters are calculated by MATLAB software, The kinetic model can add the missing link in ultrasonic assisted esterification reactions and the obtained values of the rate constants suitably explained the effect of the various operating parameters.

- (3) The tall oil sizing agent prepared from TORA is the high boiling point material after separating the TOFA from CTO. Emulsifier is the complex system of polymeric and low-molecular surfactants. The Cobb value and tensile index separately are 10.00g / m² and 12.261N.m / g under the conditions of the 5:3 of complex ratio, sizing environment pH 5, 2% of sizing agent amount base on the dry pulp;
- (4) A series of cationic sizing agent(NCC-CTS, PVA-CTS and CMC-CTS) are prepared from tall oil sizing agent with synergist (NCC, PVA, CMC) and cationic reagent (PAC) , which can achieve the paper sizing in the neutral condition. CMC-CTS is the best cationic sizing agent, Cobb value of 12.67 g/m². Zeta potential analysis showed that tall oil sizing agent can be transformed to cationic sizing agent use of cationic reagent; the particle size and chemical functional group are analyzed ,using laser particle size analyzer and FTIR and the results showed that the cationic transformation process to lead to the increases of particle size and chemical bonding occurs between the sizing agent particles、 synergist(PVA&CMC) and cationic reagent(PAC),NCC just stabilize the emulsion; the analysis of surface contact angle of handsheet showed that the

paper sizing with cationic sizing agent can reduces the surface free energy of paper , which explains the sizing mechanism.

Keywords: tall oil; biodiesel; Kinetics model; cationic sizing agent; neutral-alkaline sizing



第一章 绪论

塔尔油(Tall Oil, 又称妥尔油、木浆浮油) 是一种棕黑色、粘稠、具有异味的半固状物质, 是松木碱法制浆的副产品。以松木为原料的碱法制浆过程中, 松木中的油脂和树脂成分因制浆碱液的作用, 皂化溶解于制浆黑液中, 同时中性油也被抽出溶于皂液; 黑液浓缩到一定浓度时, 硫酸盐皂浮于黑液表面, 将其分离并用酸中和, 产物即为塔尔油。

1.1 实用价值和理论意义

全球范围内, 每年的塔尔油产量巨大, 可达200万吨^[1]。近年来, 为满足高质量纸张市场需求, 我国以松木为原料的制浆造纸工业飞速发展, 除了原有的南平、青州、佳木斯、吉林等造纸公司外, 在广东、广西、福建、四川、云南、贵州等省区陆续建立了许多大、中型以松木为原料的制浆造纸厂, 塔尔油产量不断增加^[2]。同时, 我国是一个松香生产大国, 松香产量占世界松香产量的1/3^[3,4]。在巨大的松香产量面前, 人们忽视了塔尔油资源, 缺乏对其进行深入的利用研究, 除少量作为分馏制备脂肪酸、浮油松香等产品的原料外, 大部分作为低端原材料出口或用于简单地燃烧, 导致我国塔尔油资源的严重浪费与环境的污染。

因此, 为了实现塔尔油的高效、综合、高价值利用, 本研究对塔尔油进行一系列改性, 制备生物柴油和阳离子施胶剂。生物柴油作为高效、安全、环保的可再生能源, 是现有石化能源的有效替代品, 具有广阔应用前景。但是, 目前生物柴油仍无法替代现有石化能源作为市场主要燃料, 最大制约因素是其较高的市场价格, 而原料价格占了生物柴油总价格的60-80%^[5]。全球范围内已实现工业化生产的生物柴油, 原料多为价格昂贵的精制植物油, 如精制大豆油和菜籽油, 具体价格^[6-8]如图1-1所示。若能以价格较为廉价的塔尔油为原料, 则可有效地降低生物柴油成本; 同时, 塔尔油本身或制备生物柴油后剩余的物质均含有大量松香酸, 利用这些原料制备适用于中/碱性造纸施胶的阳离子分散胶, 即符合目前国际造纸由酸性向中/碱性转变的发展趋势, 又能有效替代价格相对昂贵的松香, 保护我国松香资源, 减低施胶剂成本。

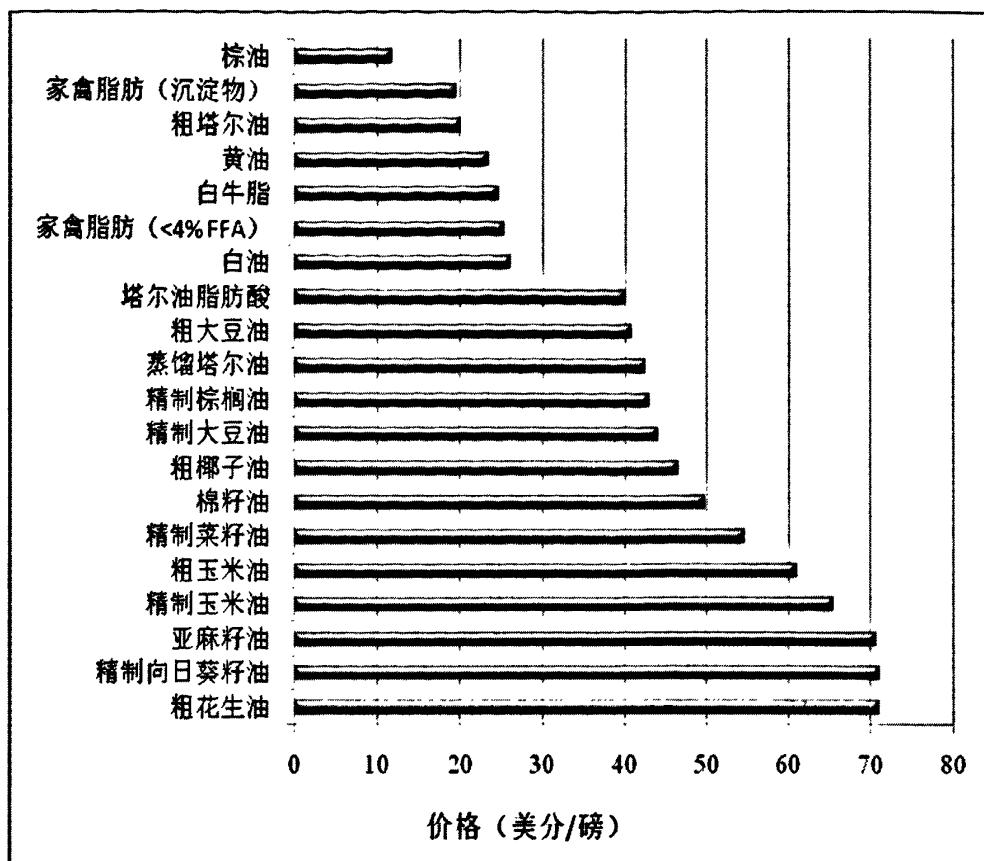


图 1-1 生物柴油潜在原料价格

Fig.1-1 Prices of potential biodiesel feedstocks

从实用价值方面，本研究即能实现塔尔油的高经济附加值利用，又能有效地降低生物柴油和造纸内施胶剂的成本，提高两者的市场竞争力。理论意义方面，塔尔油制备生物柴油在国外处于起步阶段，其工艺条件和理论研究方面仍有不足，而国内未见关于此方面的研究报道；阳离子施胶剂在国外虽然已广泛用于造纸生产，工艺成熟、质量稳定，但国内的阳离子施胶剂仍处于研究阶段，还没有完全普及，具有很大的研究空间，且直接以塔尔油为原料制备阳离子施胶剂，未见国内报道。

1.2 塔尔油的研究现状

塔尔油主要成分为脂肪酸，松香酸和不皂化物，各成分含量因材种、产地、采伐季节、存放时间、蒸煮条件及硫酸盐皂分离工艺等不同而存在差异。北美地区粗塔尔油的成分组成^[9]如图1-2所示。

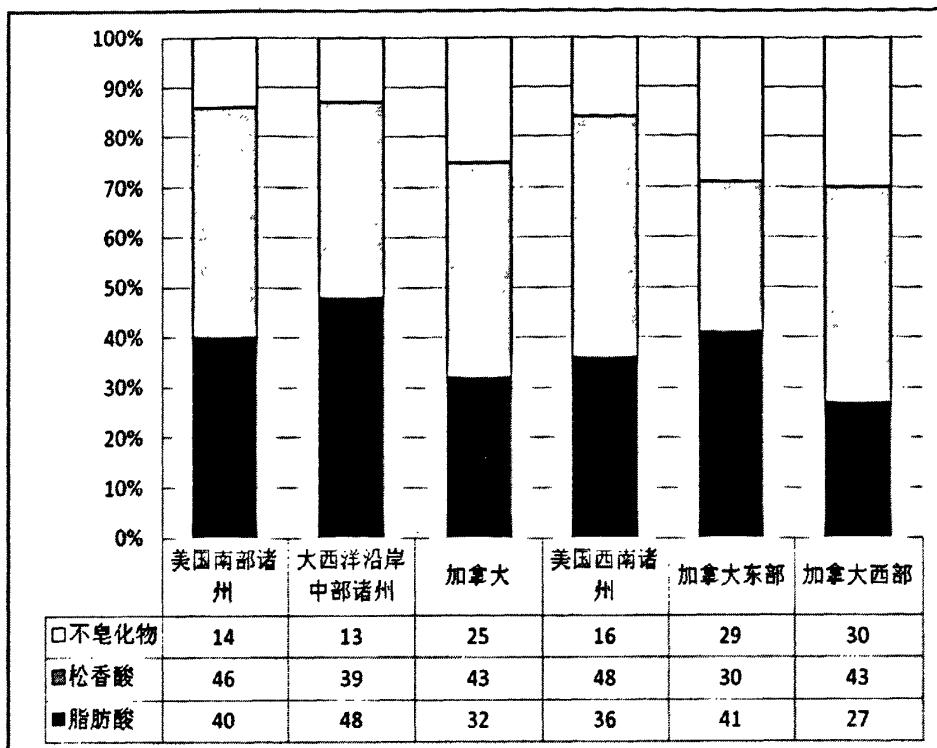


图1-2 粗塔尔油组分的地区差异

Fig.1-2 Geographical variation of crude tall oil composition

由于我国在气候、松木属种、分离工艺等与国外不同，导致我国塔尔油在成分上与国外存在差异，主要产区南平、青州、佳木斯等地的塔尔油成分如表1-1所示。福建南平、青州两个以马尾松原木为原料的造纸厂，所回收的塔尔油成分上基本相同^[10]。

表1-1 我国主要产区粗塔尔油组分

Tab.1-1 Composition variation of crude tall oil

| 原料产地 | 脂肪酸 | 松香酸 | 中性物 | 水 | 机械杂质 |
|------|-------|-------|-------|-----|------|
| 南平 | 20-30 | 50-60 | 7-14 | 1-5 | <0.2 |
| 青州 | 20-30 | 50-60 | 7-12 | 1-5 | <0.2 |
| 吉林 | 38.4 | 39.6 | 21.7 | 1.3 | <0.1 |
| 佳木斯 | 35.27 | 47.81 | 16.92 | 5.4 | <1 |
| 上海 | 39.4 | 37.4 | 16.2 | 2.5 | 3.5 |

粗塔尔油通过蒸馏分离，可依次得到五种不同沸点的产物^[11,12]：

(1) 头子油 (Tall Oil Heads): 多种中性低沸点物质的混合物，约占 5-15%；主要成分为树脂醇（特别是海松醇）、类固醇、甾醇（特别是 β -谷甾醇）、脂肪醇、二萜、倍半萜和

树脂醛;

(2) 塔尔油脂肪酸 (Tall Oil Fatty Acid): 由 C16-C18 链长的直链脂肪酸构成, 约占 25-35%; 主要为油酸、亚油酸等不饱和脂肪酸和少量饱和的棕榈酸、硬脂酸;

(3) 蒸馏塔尔油 (Distilled Tall Oil): 包含部分沸点较高的脂肪酸和较低沸点的松香酸, 约占 5-15%;

(4) 塔尔油松香酸 (Tall Oil Resin Acid): 主要为枞酸, 枞酸衍生物和海松酸等三环二萜类化合物, 约占 25-35%;

(5) 塔尔油沥青 (Tall Oil Pitch): 颜色较深的高质物, 约占 15-25%。

塔尔油主要成分的化学结构如图 1-3 所示:

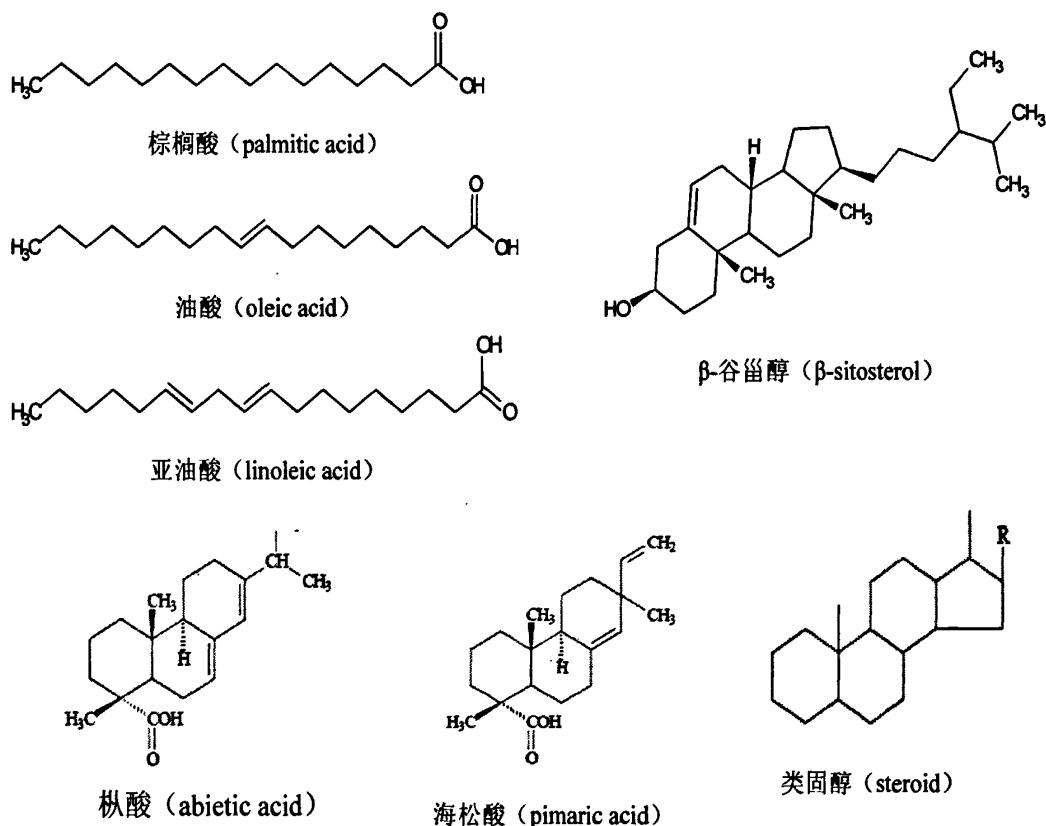


图 1-3 粗塔尔油主要成分

Tab.1-3 Crude tall oil composition

目前, 直接将塔尔油作为原材料的利用较少, 其利用量约占粗塔尔油总量的 10%。芬兰 Oulu 大学的 Anna Koski^[11]将粗塔尔油改性作为木材防水保护剂, Anna Hyvonen^[12]等人则是将粗塔尔油改性作为木材防腐剂。绝大多数粗塔尔油则通过多级分离, 制备塔尔油脂

肪酸、塔尔油松香酸、塔尔油沥青、蒸馏塔尔油和头子油等化工原料，然后再将这些原料制成其他产品。

1.2.1 塔尔油脂肪酸的研究应用

塔尔油脂肪酸主要用于制备醇酸树脂^[13]，目前，欧洲约46%的塔尔油脂肪酸和美国约20%的塔尔油脂肪酸是用于制造醇酸树脂，芬兰的Pirita Uschanov等人^[14]在醇酸树脂进一步研究，将塔尔油脂肪酸制备的醇酸树脂与醇酸丙烯酸树脂共聚物进行合成，并分析其产物性质；我国的胡波年^[15]也曾利用塔尔油制备出优质醇酸树脂作为工业底漆；而塔尔油脂肪酸经热二聚化或催化二聚化反应可合成二聚酸，再与二元胺作用合成聚酰胺树脂，可用作高速胶版印刷油墨，或作为制鞋、包装方面的热合粘结剂；在欧美国家，塔尔油脂肪酸还常被用于生产液体肥皂和其他洗涤剂，欧洲每年用于肥皂、洗涤剂方面的塔尔油脂肪酸占总塔尔油脂肪酸量的11%，美国约10%。

1.2.2 塔尔油松香酸的研究应用

塔尔油松香酸性质类似于脂松香和木松香，具体应用方面与脂松香和木松香基本相同。美国松香衍生物增粘剂中90%以上是用塔尔油松香酸为原料^[16]，年产量达5万吨；欧洲在胶粘剂领域使用塔尔油松香酸为原料的比例也达到80%以上^[17]。

1.2.3 塔尔油沥青的研究应用

塔尔油沥青主要用作粘合剂、沥青乳化剂、印刷油墨和油漆等，但为改善其使用性能，一般都经各种方法处理后再使用，如塔尔油沥青经马来酸酐改性，改善其酸值后可用来制取醇酸型涂料树脂，该树脂可用来生产搪瓷和金属保护漆；塔尔油沥青马来酸酐加成物也可用来制备其他类型涂料树脂，如环氧树脂和聚氨酯；芬兰的M Korhonen和A Kellomäki^[18]还研究塔尔油沥青与普通沥青在不同混合条件下的性能。

1.2.4 蒸馏塔尔油与头子油的研究应用

蒸馏塔尔油的主要组成是高沸点脂肪酸和低沸点松香酸，可用于制造醇酸树脂、廉价的墙面涂料、堵漏剂、铸造业中的型芯黏合剂、合成橡胶乳液的稳定剂、乳化剂和油田油井中的防腐蚀剂等；头子油含有较多的中性物，其应用范围相对较小，可用于矿石的浮选，也可与蒸馏塔尔油混合，作为生产油井抗腐蚀剂、阳离子浮选收集剂和沥青乳化剂等。

1.3 生物柴油的研究现状

生物柴油是泛指可供柴油机使用的清洁的、原料可再生的液体燃料。目前，大多数生物柴油是以大豆、花生和油菜籽等油料作物，麻风果、油棕、乌桕和黄连木等油料林木果

实和工程微藻等油料水生植物的油脂或动物油脂，餐饮废油等为原料，在催化剂参与下，经酯化或酯交换反应，制备的一系列脂肪酸低碳烷基酯。

石化柴油分子是由 15 个左右的碳链组成，动、植物油脂的分子一般由 14-18 个碳链组成，与石化柴油分子的碳数接近。理论上分析，生物柴油可作为石化柴油的替代品。生物柴油不含或含少量的芳香族化合物、硫化物等有害成分，可有效减低有害气体的排放；其含氧量高于普通石化柴油，能更加完全地燃烧。因此，生物柴油具有明显优于传统石化柴油的特点^[19]：

(1) 原料来源广泛、可再生 生物柴油的能量主要是动、植物体内对太阳能光合作用的化学能储存，其供应量永不会枯竭；

(2) 环保低毒，生物降解性高 原料不含或含少量的芳香族化合物、硫化物等有害成分，燃烧时可减少约 30%（有催化剂时 70%）的二氧化硫和硫化物排放，相比于石化柴油可减低 90%的空气毒性；

(3) 闪点高，安全性能好 由于生物柴油的闪点一般在 100℃以上，在运输、储存和使用过程中，不像石化燃料那样易燃易爆，不属于危险品；

(4) 十六烷值高，燃烧效率高 十六烷值是衡量柴油点火性能、影响柴油燃烧特性的参数。生物柴油的十六烷值一般高于 45，燃烧均匀、热功率高，燃烧性能优于普通柴油；

(5) 润滑性能优良，燃机使用寿命长 生物柴油的含硫量极低，对内燃机的腐蚀性很小，且润滑性优良，可减低发动机的机械磨损；

(6) 可与石化柴油调和，燃机使用无须改造。

1.3.1 生物柴油制备现状

生物柴油的制备主要分为两大类：物理法和化学法。物理法又分为直接混合法和微乳化法。直接混合法是指动、植物油脂直接与石化柴油混合；微乳化法是将油脂制成微乳液。化学法包含了酯化法、酯交换法和高温热裂解法；根据催化剂的不同，又可以分为酸催化法、碱催化法、生物酶催化法和超临界甲醇法等；化学法为目前工业化生产生物柴油的主要方法。

1.3.2 塔尔油制备生物柴油现状

由于塔尔油含有大量游离脂肪酸和松香酸，有别于植物油、种子油和动物油脂等含有甘油三酯的传统原料，若利用 NaOH、KOH 等强碱作为催化剂，将导致不利于生物柴油制备的皂化反应，因此碱催化法不适用于塔尔油制备生物柴油。现有的制备方法主要有酸催化法、生物酶催化法、超临界甲醇法和加氢法。

1.3.2.1 酸催化法

塔尔油脂肪酸与低碳醇的酯化反应属吸热可逆反应，在常温常压下，游离脂肪酸和低碳醇在无催化剂存在条件下，反应需较长平衡稳定时间（约 10h）^[20]。催化剂的添加可加速甲醇对原料上羧基的亲核加成，提高酯化反应效率^[21]，有效地缩短平衡时间。目前研究使用的酸性催化剂包括硫酸、盐酸、氯化锌、对甲苯磺酸、甲基磺酸、酰基卤和离子交换树脂等。具体制备工艺则因原料不同而存在差异。

1) 粗塔尔油为原料

直接以粗塔尔油为原料，与甲醇等低碳醇反应制备生物柴油，需将得到的生物柴油与粗塔尔油其他成分进行分离，常用分离方式为减压蒸馏，高真空度为其成功分离的关键。根据生物柴油潜在原料价格对比情况（图 1-1）所示，粗塔尔油、塔尔油脂肪酸和蒸馏塔尔油的价格分别为 20.00 美分/磅、40.00 美分/磅和 42.50 美分/磅，均低于生物柴油工业制备使用的精制大豆油（44.07 美分/磅）和精制菜籽油（54.57 美分/磅），粗塔尔油的价格最低。因此，利用低价的粗塔尔油为原料，可有效减低原料成本，提高生物柴油市场竞争力。

Setsuo S 等人^[22,23]以 120℃-150℃的甲磺酸为催化剂，在高压反应釜内将粗塔尔油与甲醇在 140℃下混合反应，所用分离设备为高真空度（0.01-10mmHg）的液膜蒸发器。Siddharth G. C. 等人^[24]和 Marda S^[25]分别以浓硫酸、乙酰氯为催化剂，直接将粗塔尔油与甲醇进行催化酯化，再将极性溶剂（水）和有机溶剂（乙酸乙酯）加入到反应物中，使得到的脂肪酸甲酯与未反应甲醇分离；溶于有机溶剂的生物柴油，则通过约 2mmHg 真空度的减压蒸馏获得。Demirbas A.^[26] 将盐酸作为酯化催化剂，生物柴油与塔尔油其他成分的分离，通过混合物与 5%NaOH 的反应实现。

2) 塔尔油脂肪酸为原料

塔尔油脂肪酸与甲醇，在酸性催化剂存在的条件下酯化，再经甲醇回收、水洗、干燥等处理获得生物柴油。Altiparmak D 等人^[27]使用 H₂SO₄为催化剂，制备符合欧洲 EN 14214 和 EN 590 标准的生物柴油；将产物与石化柴油按不同比例调和，可用于柴油内燃机。在高速运行下，内燃机的扭转力和输出功率分别提高 6.1% 和 5.9%，CO 和 NO_x 排放量相应地降低 38.9% 和 30%。Kurzin A. V. 等人^[28]研究了塔尔油脂肪酸，分别与甲醇、乙醇和异丙醇的催化酯化，所用的催化剂包含硫酸、对甲苯磺酸、氯化锌和离子交换树脂，产物除运动粘度偏高外，其他指标均符合欧洲 EN 14214 标准。

1.3.2.2 生物酶催化法

生物酶催化剂主要是指脂肪酶，包括细胞内脂肪酶和细胞外脂肪酶^[19]。脂肪酶来源广泛，选择性强、功能专一，在非水相中能催化水解、酯化等多种反应，且反应条件温和，这些优点使脂肪酶成为生物柴油生产的适宜催化剂。

Setsuo S 等人^[22,23]以 20-60℃的固定化脂肪酶 Novozym® CaLB 为催化剂，将粗塔尔油分别与甲醇、乙醇反应，所用的分离设备为高真空气度 (0.01-10mmHg) 的液膜蒸发器。相比于甲醇必须过量的酸法催化酯化反应，脂肪酶催化过程要求低的甲醇用量，因为过量甲醇会使得脂肪酶中毒失活，所以 Setsuo S 等人使用脂肪酶进行催化酯化时，粗塔尔油与甲醇的质量比为 10: 1，远低于酸催化时的 10: 7.5。使用脂肪酶催化需注意的另一个问题，是脂肪酸酯化过程中水分的产生。因为水分容易造成脂肪酶的失活，现有的克服方式包括固定化脂肪酶和多级反应^[29]的使用。Setsuo S 等人的研究便是利用固定化脂肪酶的方法减少水分的影响。

1. 3. 2. 3 超临界甲醇法

超临界状态是指当物质温度和压力超过其临界点时，呈现出介于气液之间的一种既非气态又非液态的物态，密度较大，与液体相仿，而粘度又较接近于气体。研究表明^[30]，甲醇的超临界状态 ($T_c = 240\text{ }^\circ\text{C}$, $P_c = 8.1\text{ MPa}$) 有利于酯交换反应和酯化反应的进行。相对于酸催化和生物酶催化，超临界甲醇法在反应时间和得率上具有明显优势^[31]，反应时间可由 1-6h 缩短至 240s，所有的脂肪酸可全部转化为脂肪酸甲酯，产品能达到 ASTM D6751-03 标准，不存在催化剂回收和最后阶段的中和问题。另外，不止甲醇，其他的醇，如乙醇，1-丙醇，1-丁醇，甚至 1-辛醇都可以用于生物柴油的制备。

利用超临界甲醇可实现无催化剂制备生物柴油，是因为超临界状态能促进甲醇离子的产生和甲醇的分解，降低甲醇的极性、电绝缘性和介电常数^[32]，使超临界甲醇性质近似于非极性物质，从而实现与非极性原料（甘油三酯）的快速反应。另外，酯化反应过程，若水分含量超过 0.5%，则酯化率将降到 90%以下^[33]，但水分在 $T_c = 270\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $P_c = 10\text{ MPa}$ 时，处于亚临界状态，有利于快速地将甘油三酯水解成游离脂肪酸，从而使混合物快速地分成两相，原本不利的水分存在成为了有利的因素。

目前，很少研究将超临界技术用于塔尔油制备生物柴油。Taylor S. L.^[34]使用含有少量甲醇的超临界二氧化碳作为反应和携带的原料，并用多种酶作为催化剂，提高了酯化反应效率。虽然研究中有脂肪酸甲酯生成，但是研究者的目的是为了进行塔尔油成分分析，而非制备生物柴油。Babcock R. E.^[35]在其研究报告中，以粗塔尔油、塔尔油脂肪酸和鸡脂为原料，与超临界甲醇反应，成功制备出生物柴油，并研究了温度，时间，醇油比等对生物

柴油制备及其得率的影响。同时,对不同原料得到的生物柴油的粘度和浊点进行检测,发现以粗塔尔油为原料的生物柴油粘度偏大,另两种原料的生物柴油粘度接近美国 ASTM D6751 标准。

1.3.2.4 其他方法

酯化反应并非制备生物柴油唯一的化学反应过程,其他有效的方式包括生物油脂的催化氢化和裂化。该技术为加拿大矿产和能源技术中心(CANMET)与加拿大的 Saskatchewan 研究所联合研究推广,且该研究所已成功地利用塔尔油制备出称为 SuperCetane 的产品^[36]。

Liu D.D.等人^[37]将塔尔油进行加氢脱氧处理,产物中的正构烷烃含量为 82%,凝点和冷滤点均高于 25℃;临氢异构之后,其正构烷烃含量由 82%降到 13%,凝点和冷滤点分别降到-12℃和-11℃,而十六烷值仍大于 74。塔尔油经临氢脱氧再临氢异构获得的柴油组分不但具有较高十六烷值,而且具有良好的低温流动性。Wong A.^[38]将塔尔油经过催化氢化,制备石化燃油的辅助燃料。Robert C.^[39]使用三种含 Ni-Mo 类或 Co-Mo 类硫化物: TK-555、C-424 和 C-448 作为催化剂,每种催化剂均考虑了反应温度、反应时间和氢气压力,对产物得率、十六烷指数、氢/碳比和裂化度的影响;同时使用元素分析仪和气相质谱联用仪对产物进行表征,十六烷指数则通过测定产物的沸点分布和密度,间接计算得到。试验结果表明,塔尔油松香酸可以作为制备燃料助剂合适的经济型原料,有较高的液态产品得率,尤其是 350℃和高氢气分压的加氢条件下。

Keskin A.等^[40]将塔尔油松香酸通过与 NiO 和 MnO₂ 反应,得到相应的金属类燃料助剂,并以 8 $\mu\text{mol/l}$ 和 12 $\mu\text{mol/l}$ 的速度添加到含有 60%塔尔油生物柴油和 40%柴油的调和油(TE60)中。检测得出,得到的金属类燃料助剂可降低生物柴油的浊点和粘度。将 TE60 直接用于未改造过的柴油内燃机,进行高速运转,无添加金属类燃料助剂的 TE60 消耗量增加 6.0%,表明金属类燃料助剂的加入有利于降低燃料的用量。同时,金属类燃料助剂的加入也有助于改善生物柴油气体排放,CO 排放量和烟的暗度分别降低了 64.28%和 30.91%,NO_x 的排放量最大可降低 24.36%。Keskin A.等^[41]还制备了含 Mg-Mo 基塔尔油松香酸燃料助剂,同样添加到塔尔油生物柴油调和燃油中。研究表明,该调和燃油对内燃机的运行性能无明显改变,但废气排放情况可得到改善,CO 排放和烟的暗度分别减低了 56.42%和 30.43%,NO_x 和 CO₂ 排放量也相对较低。

1.3.3 生物柴油制备方法的优缺点

通过对现有生物柴油制备方法的优缺点总结分析(如表 1-2 所示),为本研究在制备方法选择方面提供有益指导。根据文献分析,生物柴油现有可行制备方法包含碱催化法、酸

催化法、生物酶催化法、超临界甲醇法和加氢法等。

表 1-2 生物柴油制备方法优缺点

Tab.1-2 Pros and cons of various biodiesel production methods

| 制备方法 | 优点 | 不足 |
|--------|---|--|
| 碱催化法 | <ul style="list-style-type: none"> 已被广泛应用、证实 低温、常压 较短反应时间（甘油三酯为原料） 较少低碳醇用量 | <ul style="list-style-type: none"> 不可用于游离酸含量过多的原料 原料需精制纯化 存在副产物甘油，产物分离困难 催化剂需中和、回收 |
| 酸催化法 | <ul style="list-style-type: none"> 已被广泛应用、证实 低温、常压 较短反应时间（游离脂肪酸为原料） 产物较纯，无副产物 | <ul style="list-style-type: none"> 原料水分影响较大 低碳醇用量较大 较长反应时间（甘油三酯为原料） 催化剂需中和、回收 易腐蚀设备 |
| 生物酶催化法 | <ul style="list-style-type: none"> 低温、常压 游离脂肪酸和甘油三酯均可作为原料 产物较纯，无副产物 较少低碳醇用量 | <ul style="list-style-type: none"> 较长反应时间 生物酶价格昂贵 生物酶容易失活 需用多级处理，过程繁琐 |
| 超临界甲醇法 | <ul style="list-style-type: none"> 游离脂肪酸和甘油三酯均可作为原料 无需催化剂 水分影响不大 产物容易分离 较短反应时间 | <ul style="list-style-type: none"> 需要较高反应温度和反应压力，能耗大 设备昂贵 无助溶剂时低碳醇用量较多 处理量少 |
| 加氢法 | <ul style="list-style-type: none"> 游离脂肪酸和甘油三酯均可作为原料 已被证实可行 | <ul style="list-style-type: none"> 需要较高反应温度和反应压力，能耗大 需经异构化等前处理 催化剂容易中毒失效 多种副产物产生 |

1.4 阳离子施胶剂研究现状

在造纸技术中, 内施胶是指在纸张成型前, 将化学药剂添加到纸浆中, 以赋予纸张耐水性能的过程。其中, 能帮助纸张克服纤维固有润湿性的化学药剂称为内施胶剂。目前, 广泛使用的造纸内施胶剂包括松香系列施胶剂和反应型施胶剂(AKD 和 ASA)。其中, AKD 和 ASA 存在施胶时间长, 乳液稳定性差, 胶料流失造成污染, 纸面打滑, 成本较高等问题, 且两者只适用于纯净的纸浆, 在用废纸回收浆造纸时并不适用, 其施胶度也不像松香系列施胶剂那样容易控制; AKD 与纤维反应较慢, 且易出现堆滑、卷叠及粘搭等问题, ASA 容易水解和沉淀, 需要用阳离子淀粉作为乳液稳定剂。当前我国造纸原料以非木材纤维为主, 松香系列施胶剂仍是我国主要运用的施胶剂, 制备高效的松香系列施胶剂仍是今后的发展方向。

作为性能优良的造纸施胶剂必须具有以下特点^[42]:

- (1) 具有疏水基团, 如碳原子数不少于 16 的脂肪碳链;
- (2) 施胶剂在施胶后能很好地分散到纸浆中, 如以乳液的形式分散;
- (3) 在抄纸过程中, 施胶剂必须始终具有活性结构, 不会因水的剪切或加热等外力干扰失去活性;
- (4) 施胶剂在抄纸过程中必须有效地留着在纤维上, 不随白水流失;
- (5) 纸张干燥时, 施胶剂需以分子形态很好地定向分布在纸张的外表面, 亲水基团朝向纤维, 疏水基团朝向纸张外面;
- (6) 单个施胶剂分子能以共价键或其他的形式, 与纸张纤维形成强的结合。

塔尔油本身含有大量的脂肪酸、松香酸和甾醇等高质物, 这些成分在结构上均含有疏水基团; 将塔尔油进行相应改性、分散后能以乳液形式存在; 塔尔油的松香酸成分含有大量三环二萜类结构, 比较稳定, 环上的羧基具有相当活性; 抄纸时, 利用硫酸铝作为留着剂或直接制备具有阳离子性的施胶剂, 能很好地留着在纤维表面; 干燥时, 留着剂与分散胶形成的水合松香铝与纤维羟基的羟联反应, 能使其获得稳定的内取向; 利用硫酸铝作为留着剂时, 三价水合铝离子能与松香酸和纤维结合形成络合物, 进而有强的结合, 若制备成阳离子施胶剂, 则施胶剂能直接与阴离子性的纤维结合, 形成强的结合。因此, 从理论上分析, 将塔尔油进行系列改性能很好满足上述六个条件, 用作制备造纸内施胶剂的原料。

自从 1807 年伊利 (Illig) 首先将松香胶和明矾一起用于纸张施胶之后, 造纸工业就成为世界上消耗松香最多的部门之一^[43]。使用松香做成的各种纸张施胶剂可防止墨水浸散,

改善强度与平滑度，增加耐磨性，防止过多的吸收润湿水和在印刷时的掉毛。至今为止，松香型施胶剂经历了皂化施胶剂、强化施胶剂、阴离子分散施胶剂和阳离子分散施胶剂等四个阶段。

目前，国际上纸张生产正由酸性向中/碱性转变，阳离子施胶剂通过本身所具有的正电荷，能在抄纸时直接与阴离子性纤维结合，避免或减少硫酸铝的添加，从而实现中/碱性施胶。阳离子分散胶是20世纪80年代中期由美国的一家公司开发的，美国赫克力斯公司、日本荒川化学工业株式会社和奥地利的克瑞姆斯公司相继开发了松香系新型中/碱性施胶剂。具有代表性的产品有2种，一种是美国赫克力斯公司生产的HI-PHASE-35，另一种是以日本荒川化学工业株式会社及奥地利克瑞姆斯公司产品为代表的中性松香酯乳液施胶剂。分散胶的阳离子化途径主要有3种方法：阳离子乳化剂乳化法，自身阳离子化法和转型法。

1.4.1 阳离子乳化剂乳化法

阳离子乳化剂乳化法是指通过阳离子乳化剂对松香进行乳化，使胶乳表面带有正电荷。乳化过程中需添加助乳化剂、稳定剂等，此法关键在于选择好阳离子乳化剂。研究表明单一的阳离子乳化剂很难分散松香，一般要多种乳化剂与助乳剂配合使用。路嫔等^[44]和叶晓春等^[45]通过实验研究复配所得乳化剂，可直接乳化松香成功制备了阳离子分散松香胶。沈静等制备了的阳离子共聚物有机微粒，能够在低分子表面活性剂的基础上对松香及松香/石蜡起到乳化与分散作用，且乳化效果对于低分子表面活性剂的依赖性大大降低。李淑君^[46]等人通过合成复配阳离子型乳化剂，成功地制备出一种新的阳离子型分散松香施胶剂HPCRZ，该乳液具有较强的正电性，乳液的体积平均粒径为0.567μm，在硫酸铝用量为1.0%，无其他助剂，施胶量为1.0%，施胶温度为10℃，pH值分别为6.0和5.0时，Stockigt法测施胶度分别为53s和67s。孙义坤^[47]采用自制的阳离子乳化剂，乳化松香和改性松香制备出阳离子松香中性施胶剂。吴宗华^[48]等人用苯乙烯、丙烯酸酯与甲基丙烯酸二甲胺乙酯或二甲基二烯丙基氯化铵的共聚物作乳化剂，分别制备出叔胺型阳离子分散松香施胶剂(SYM-1)和季铵型阳离子分散松香施胶剂(JYM-1)，并比较了它们的施胶性能。

1.4.2 自身阳离子化法

利用松香羧基或松香的双键与不饱和阳离子小单体共聚，在松香分子上引入阳离子基，得到阳离子施胶剂。松香酸含有不饱和双键，可以和不饱和阳离子单体通过Diels-Alder反应形成阳离子树脂，经高压匀化后制得阳离子化树脂施胶剂。能和松香酸共聚的不饱和单体有二甲基二甲胺基乙基丙烯酸酯、烯丙基三甲基氯化铵、二烯丙基二甲基氯化铵、烯

丁基三甲基氯化铵、3-异丁烯酰氧基-2-羟丙基三甲基氯化铵等。于树明^[49]研制开发的CR87系列的产品(CR872、CR876)是一种全新的自身阳离子型松香乳液施胶剂,不用乳化剂和分散剂,也不需要高速均质、高压喷射等特殊乳化设备。阳离子松香熔化后加80℃热水搅拌下即可自乳化成胶乳型松香施胶剂,尤其是它在45℃环境下也可以热施胶,避免了夏季“施胶障碍”;冬季结冰,自行解冻后搅拌即可使用。粒子直径0.1μm以下,近乎大分子状态,稳定储存1年以上。

1.4.3 转型法

转型法是在阴离子分散松香胶的基础上,用阳离子化试剂将阴离子分散松香胶转型为阳离子分散松香胶。转型法制备的阳离子分散松香胶乳液中含有:阴离子分散松香胶、强阳离子化试剂和稳定剂。通常情况下,以阳离子聚丙烯酰胺、阳离子淀粉、聚酰胺-表氯醇树脂、胺基-表氯醇树脂、亚烷基聚胺-表氯醇树脂、聚芳香胺基-表氯醇树脂等作为阳离子化试剂,并配合添加两性聚丙烯酰胺、两性淀粉、聚合氯化铝等对阴离子分散松香胶进行改性。

如果直接向阴离子乳液中加阳离子化试剂,由于异电相吸作用必使胶粒凝聚,而且阴离子型乳液的负电性强弱,将直接影响到阳离子乳液制备的成败,负电性越强的阴离子乳液越不易转型为阳离子乳液。因此,转型时需要向阴离子乳液中加入稳定剂,稳定剂的选择是否恰当对于阳离子乳液的性能也有重要影响,适当的稳定剂能在阴离子乳胶外形成保护层,使得阳离子化转型后的阳离子型施胶剂能稳定存在。大量研究者^[50-53]用转型法成功制备出阳离子分散松香胶,实现了在近中性条件下施胶和中/碱性施胶,所用稳定剂多为聚丙烯酰胺。李淑君^[54]等人用自制的低分子阳离子树脂代替表氯醇树脂作为阳离子化剂,采用转相法制备性能优良的阳离子分散松香胶CRZ。2003年,美国乔治亚理工学院的Yong Zou, Hsieh等人^[55,56]通过对不同的施胶条件研究发现,聚合氯化铝与松香胶进行预混合处理后用于纸浆施胶处理,能比正向施胶(即先加松香胶再加沉淀剂)和逆向施胶(即先加沉淀剂再加松香胶)得到更佳的施胶效果,纸张的Cobb值(Cobb value)和吸水值(Wicking value)均有明显地降低。通过测定预混合处理后的电荷发现该混合物带有正电荷,且具有不同于纯松香的粒径和峰型,表明预混合处理能得到一种新的松香铝类阳离子施胶剂。Yahya Hamzeh等人^[57]在上述研究的基础上研究表明,聚合氯化铝和松香预混合处理确实能实现中/碱型施胶,而且比传统的施胶处理和逆向施胶处理得到更佳的效果,并优化出了最佳的工艺模型。陈夫山和晏永祥等人^[58-62]研究发现,聚合氯化铝改性后的松香胶粒径发生了较大的变化,改性后的阳离子松香胶具有反对称和对称伸缩振动两个强吸附带,表明

聚合氯化铝与松香发生了反应，能用此法改性制造出阳离子施胶剂。但有些研究者认为，可以把阳离子化剂看作是一种稳定剂，应把转型法归为阳离子乳化剂乳化法。

1.5 研究目的和拟解决关键问题

1.5.1 研究目标及内容

本研究的目标是通过对粗塔尔油进行一系列的化学改性，制备生物柴油和适用于中/碱性施胶的阳离子分散胶，从而实现粗塔尔油的综合、高效和高经济附加值利用。

研究工艺如图 1-4 所示：

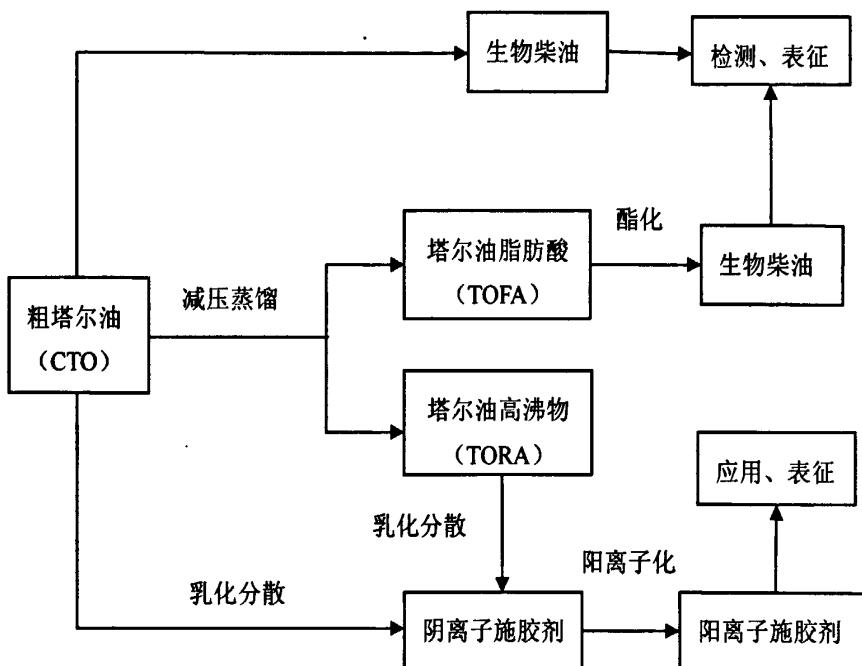


图 1-4 工艺路线图

Fig.1-4 Route map of research

具体研究内容包括：

- (1) 直接以粗塔尔油为原料制备生物柴油，探讨催化剂种类、催化剂用量、甲醇用量、反应时间、反应温度等制备工艺，同时对产品品质性能进行检测、分析；
- (2) 粗塔尔油进行减压蒸馏，分离出低沸点物质（包含头子油、塔尔油脂肪酸和蒸馏塔尔油，统称塔尔油脂肪酸 TOFA），在超声波辐射强化作用下，利用固体酸进行催化酯化制备生物柴油；探讨催化剂类别、醇油比、催化剂用量等制备工艺，同时对产品品质性能进行检测和分析；在实验基础上，建立相应的动力学模型，用于反应机理分析；

- (3) 以粗塔尔油和分离出 TOFA 后的高沸点物质（包含塔尔油松香酸和塔尔油沥青，统称塔尔油高沸物 TORA）为原料，通过强化、乳化、阳离子化等系列改性制备阳离子施胶剂；探讨乳化剂体系、乳化剂配比、施胶剂用量、转型方式等制备工艺，并对产物进行应用和表征，分析其内在机理。

1.5.2 拟解决关键问题

- (1) 以粗塔尔油为原料制备生物柴油过程中，最佳催化剂的筛选及最佳工艺条件的优化；
- (2) 超声波辐射辅助固体酸催化制备生物柴油，探讨各因素对生物柴油制备的影响，建立相应的动力学模型，对反应机理进行分析；
- (3) 乳化剂和分散剂的选择、复配和分散工艺的确定；
- (4) 阳离子化方法与试剂的确定，实现施胶剂阳离子化。

第二章 粗塔尔油制备生物柴油

2.1 引言

利用粗塔尔油制备生物柴油，主要是利用塔尔油组分中的高酸性物质，在催化剂作用下，与低碳醇酯化制备获得脂肪酸烷基酯。反应过程可简化为式（1）：



其中，R-COOH：塔尔油高酸性成分，主要为塔尔油脂肪酸；R-COOCH₃：脂肪酸烷基酯（Biodiesel）

由于塔尔油组分含有脂肪酸和松香酸，易与碱性催化剂发生不利的皂化反应，因此不宜使用碱催化法；生物酶催化法则存在脂肪酶来源、种类选择和催化活性保护困难，催化时间较长，催化剂昂贵等不利因素；而超临界甲醇法也存在设备昂贵，处理量少和制备条件苛刻等不足，故本研究确定酸催化法作为制备方法。原料方面，直接以粗塔尔油为原料可有效减低生物柴油成本，而低碳醇则选用价格较为低廉、碳链短和极性强的甲醇。

2.2 实验部分

2.2.1 实验材料

表 2-1 主要原料、规格及厂家

Tab. 2-1 Main raw materials, specifications and manufacturers

| 原料 | 规格 | 生产厂家 |
|-------|-----|--------------|
| 塔尔油 | 工业级 | 青山纸业股份有限公司 |
| 氯化锌 | 分析纯 | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 氨基磺酸 | 分析纯 | 天津市大茂化学试剂厂 |
| 对甲苯磺酸 | 分析纯 | 天津市福晨化学试剂厂 |
| 人造沸石 | 分析纯 | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 浓硫酸 | 分析纯 | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 甲醇 | 分析纯 | 国药集团化学试剂有限公司 |

2.2.2 实验设备及分析仪器

电热套（常州国华电器有限公司）；电子天平（上海精密科学仪器有限公司）；精密增

力电动搅拌器（金坛市富华仪器有限公司）；旋片式真空泵（上海真空泵厂）；氧弹式热量计（型号 GR3500，长沙仪器厂制造）；箱式电阻炉（型号 SX2-25-12，上海实验电炉厂）

2.2.3 制备工艺

将粗塔尔油、甲醇、人造沸石和催化剂按一定比例混合，放入带有冷凝器、搅拌器和温度计的 500ml 三口烧瓶中，加热到设定温度，开始计时反应，定时取样测定酸值；酯化完成后将未反应的甲醇，用普通蒸馏装置在 65℃-90℃ 间回收；剩余物混合物在 10mmHg 真空度，250℃ 左右进行减压蒸馏，分离得到的低沸点物质即为生物柴油。具体工艺流程如图 2-1 所示。

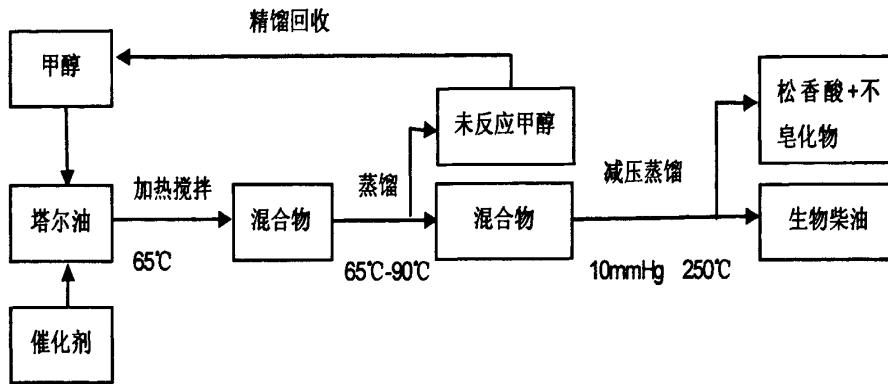


图2-1 工艺流程图

Fig.2-1 Process flow diagram of biodiesel

2.2.4 样品分析

2.2.4.1 转化率测定

$$\text{转化率} (\%) = \frac{\text{反应前混合物酸值} - \text{反应后混合物酸值}}{\text{反应前混合物酸值}} \times 100\%$$

(酸值测定的具体方法参照国家标准 GB5530-85)

2.2.4.2 产物得率测定

$$\text{得率} (\%) = \frac{\text{减压蒸馏产物质量}}{\text{粗塔尔油质量}} \times 100\%$$

2.2.5 产物品质指标分析

由于中国目前仍未建立统一的生物柴油标准，酯化产物检测采用的标准参照石油产品相关国家标准（具体见表 2-3）。

2.3 结果与讨论

2.3.1 催化剂的筛选

在确定酸催化法的前提下, 进行多种酸性催化剂的筛选。所筛选的酸性催化剂包含无机酸(浓硫酸)、路易斯酸(氯化锌)、磺酸(对甲苯磺酸和氨基磺酸)等高酸性物质。其中, 浓硫酸为传统的酸性催化剂, 具有原料适应性广、价格便宜和催化效率高的特点; 路易斯酸是指能接受外来电子对的分子、离子或原子团, 氯化锌溶于甲醇时, 能通过接受电子对表现出强酸催化作用; 磺酸溶于溶剂能作为强酸性化合物, 主要源于强水溶性的强酸性磺酸基团。

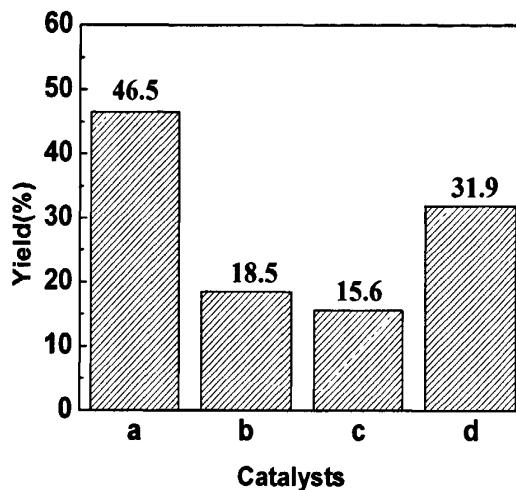


图2-2 不同催化剂的生物柴油得率

Fig.2-2 Yield of biodiesel on different catalysts

a: 浓硫酸; b: 氯化锌; c: 氨基磺酸; d: 对甲苯磺酸

(反应条件: 100g 塔尔油; 75g 甲醇; 2.4g 催化剂; 120min; 65°C)

图2-2为不同催化剂的生物柴油得率。由图2-2可知, 浓硫酸的催化效果明显优于其他催化剂, 得率可达46.5%, 对甲苯磺酸的催化效果次之, 氨基磺酸和氯化锌的催化能力较差。与Kurzin A.V.等人的研究结果相似^[28]。因此, 综合分析, 选用浓硫酸作为酯化催化剂。

2.3.2 最佳工艺条件的优化

采用 $L_9(3^4)$ 正交设计, 从反应时间、反应温度、催化剂用量和甲醇用量四个方面对粗塔尔油制备生物柴油的最佳工艺条件进行优化。正交表设计及结果见表2-2。由极差分析R值可得, 影响因素强弱为催化剂用量>反应时间>反应温度>甲醇用量, 催化剂用量影响最为显著, 反应时间和反应温度影响相当, 甲醇用量对得率的影响最小。

表 2-2 正交试验结果与分析
Tab.2-2 Orthogonal test result and analysis

| 试验号 | 因素 | | | 得率 (%) |
|-----|----------|--------|-----------|--------------|
| | 时间 (min) | 温度 (℃) | 催化剂用量 (%) | |
| 1 | 1 (60) | 1 (60) | 1 (1.2) | 1 (55) 12.00 |
| 2 | 1 (60) | 2 (65) | 2 (1.8) | 2 (75) 40.07 |
| 3 | 1 (60) | 3 (70) | 3 (2.4) | 3 (95) 58.70 |
| 4 | 2 (90) | 1 (60) | 2 (1.8) | 3 (95) 29.90 |
| 5 | 2 (90) | 2 (65) | 3 (2.4) | 1 (55) 48.60 |
| 6 | 2 (90) | 3 (70) | 1 (1.2) | 2 (75) 42.77 |
| 7 | 3 (120) | 1 (60) | 3 (2.4) | 2 (75) 58.23 |
| 8 | 3 (120) | 2 (65) | 1 (1.2) | 3 (95) 54.34 |
| 9 | 3 (120) | 3 (70) | 2 (1.8) | 1 (55) 44.03 |
| k1 | 36.923 | 33.377 | 36.370 | 34.877 |
| k2 | 40.423 | 47.670 | 38.000 | 47.023 |
| k3 | 52.200 | 48.500 | 55.177 | 47.647 |
| R | 15.277 | 15.123 | 18.807 | 12.770 |

2.3.3 因素效应曲线分析

由图 2-3 中各个因素的效应曲线可得, 1) 当反应温度由 60℃ 提高到 65℃ 时, 得率也随之提高; 进一步升高至 70℃, 其得率无明显提高, 且在常压下反应温度不可能进一步提高。因此, 温度选定为 65℃, 即保持甲醇沸腾状态, 对反应有利。2) 甲醇用量对得率的影响类似于反应温度, 理论上, 提高甲醇用量可使得反应朝酯化方向进行, 但当用量达原料的 95% 时, 其得率与 75% 时相近, 结合甲醇成本、能源消耗等经济成本考虑, 甲醇用量选定为 75%。3) 反应时间和催化剂用量对得率的影响趋势相似, 即随着反应时间和催化剂用量提高, 得率也随之提高, 符合酯化反应理论。但在选定范围内, 两者仍未达最佳, 且由极差分析可知, 催化剂用量和反应时间对得率的影响较大。因此, 需对这两个因素进行具体分析。

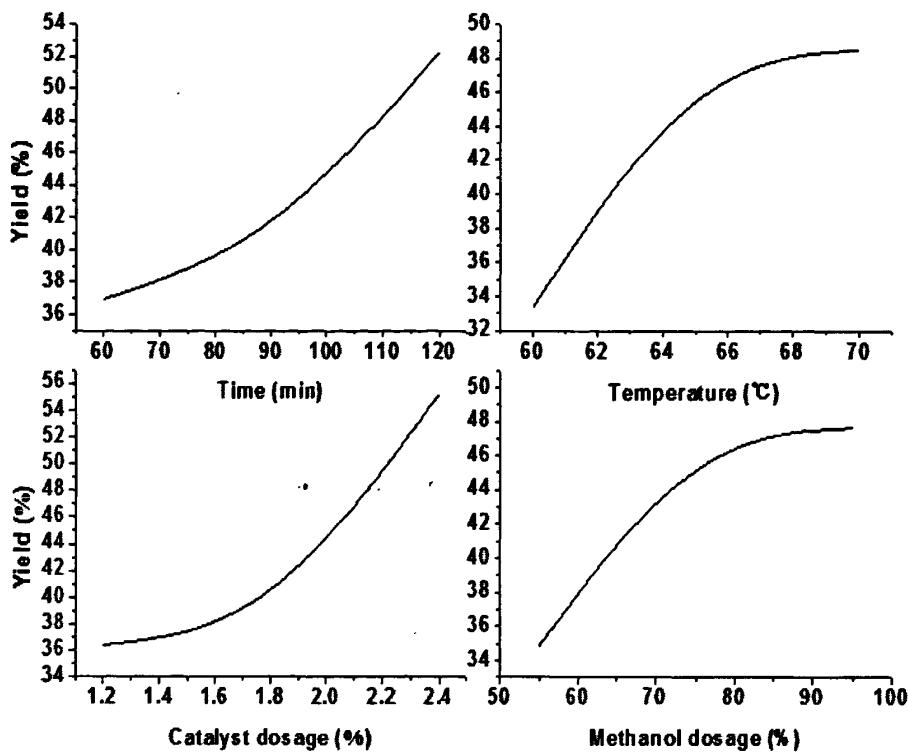


图2-3 因素效应曲线

Fig. 2-3 Factor effective curve

2.3.4 反应时间对酯化转化率的影响

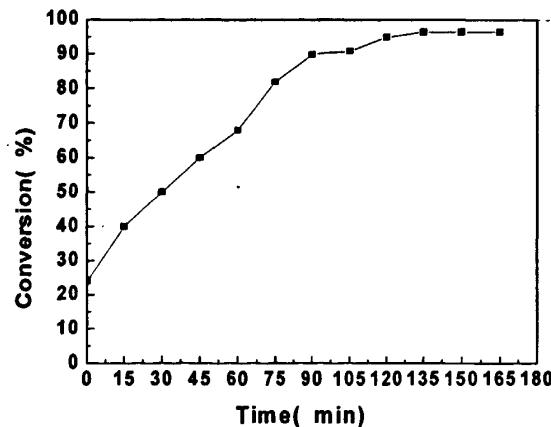


图2-4 反应时间对酯化转化率的影响

Fig. 2-4 Effect of reaction time to esterification conversion

(反应条件: 100g 塔尔油; 75g 甲醇; 2.4g 催化剂; 65°C)

由图 2-4 可知, 在开始的 30min 内, 其转化率低于 50%; 当时间延长至 120min 时, 生物柴油转化率可达 96%, 且随着时间的进一步加长至 165min, 转化率无明显提高, 反应已

达平衡稳定状态。因此, 120min 的反应时间已经可实现最佳的酯化转化。

2.3.5 催化剂用量对酯化转化率的影响

由图 2-5 可知, 反应前 75min, 催化剂用量对转化率影响较大, 随着催化剂用量的提高, 转化率随之提高。反应至 120min, 催化剂用量为 1.8% 时, 转化率基本稳定在 90%; 2.4% 和 3.0% 催化剂用量, 转化率均提高至 96%, 催化剂用量影响减弱。从转化率角度, 2.4% 便可满足反应需求, 但 3.0% 的催化剂用量, 反应时间 45min, 转化率便可达 85%, 能有效缩短反应时间。故综合考虑, 催化剂用量选择 3.0%。

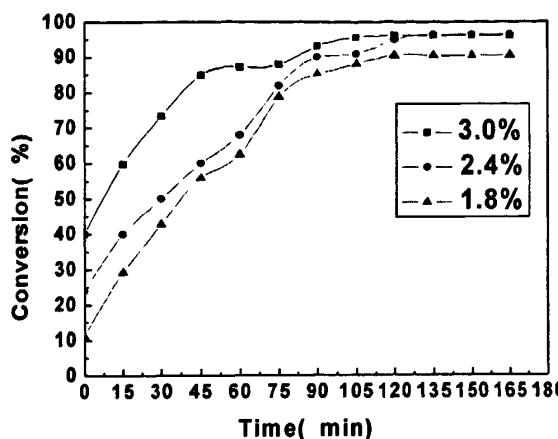


图2-5 催化剂用量对酯化转化率的影响

Fig. 2-5 Effect of catalyst dosage to esterification conversion

(反应条件: 100g塔尔油; 75g甲醇; 65℃)

综上所述, 利用浓硫酸酯化粗塔尔油, 制备生物柴油的最佳工艺条件为: 催化剂用量 3.0%, 反应时间 120min, 反应温度 65℃, 甲醇用量 75%。

2.3.6 产物理化性能

由于我国生物柴油行业起步较晚, 生物柴油的相关国家标准虽已拟定, 但仍未进入实质性的应用阶段。故产物品质方面, 根据相关的石化燃油标准进行检测, 并与欧美生物柴油和 0# 柴油的指标进行对比。具体品质指标如表 2-3 所示。

从检测结果可知, 利用粗塔尔油制备的生物柴油, 运动粘度较大, 闪点较低, 并不能很好地符合美国和欧洲生物柴油的指标。可能是由于粗塔尔油含有松香酸和甾醇等难以与甲醇反应的高质物, 这些非燃料成分在减压蒸馏分离过程中混入生物柴油中, 造成了产物运动粘度过大; 同时, 产物中可能含有头子油和未反应塔尔油脂肪酸等低沸点物质, 使得闪点不能满足标准, 未反应塔尔油脂肪酸的不饱和双键在储存过程中容易氧化, 这些不利

因素从整体上降低了产物的品质，但是产物完全可作为0#柴油使用。将产物进行二次减压蒸馏或水蒸气蒸馏等纯化处理，进一步提高产物品质，密度和运动粘度将分别降低至0.850 g/cm³和6.0 mm²/s，产物颜色由褐色变为浅黄色；另一可行方式是将粗塔尔油进行预分离，制备低分子量的塔尔油脂肪酸，再利用其制备生物柴油，下阶段研究将按此思路进行。

表2-3 生物柴油的品质指标及比较

Tab. 2-3 Properties of biodiesel compared with international standards

| 品质指标 | 密度 (g/cm ³ , 15°C) | 运动粘度 (mm ² /s, 40°C) | 灰分 (%) | 闪点 (°C) | 热值 (kJ/g) |
|-----------------|----------------------------------|------------------------------------|-----------|-------------|--------------|
| 检测标准 | GB/T 1884-2000 | GB/T 265-88 | GB 508-85 | GB/T 261-83 | GB/T 384-81 |
| 样品 | 0.900 | 8.0 | 0.01 | 90 | 44.24 |
| 美国 ASTM 6751-03 | 0.875-0.90 | 1.9-6.0 | <0.02 | >130 | — |
| 欧洲 | 0.86-0.90 | 3.5-5.0 | <0.02 | >120 | — |
| EN 14214 | | | | | |
| 0#柴油 | 0.820-0.860 (20°C) | 3.0-8.0 (20°C) | <0.01 | >55 | 43.39 |

2.4 小结

- (1) 以粗塔尔油为原料，可有效降低生物柴油的制备成本，提高其市场竞争力和实现塔尔油的高经济附加值利用；
- (2) 浓硫酸的酯化催化效果优于对甲苯磺酸、氨基磺酸和氯化锌，产物得率可达46.5%，可作为粗塔尔油制备生物柴油的催化剂使用；
- (3) 工艺条件的优化分析表明：各因素对得率的影响效应强弱依次为催化剂用量>反应时间>反应温度>甲醇用量；最佳工艺条件为催化剂用量3.0%，反应时间120min、温度65°C，甲醇用量75%；
- (4) 产物品质检测分析结果表明：产物符合中国0#柴油的相关标准，可作为其替代品使用；但在运动粘度、闪点等品质指标方面不能很好地达到美国、欧洲生物柴油标准，可通过纯化处理提高品质。

第三章 塔尔油脂肪酸制备生物柴油

3.1 引言

为了消除粗塔尔油中非燃料成分对产物品质的影响，从根本上提高产物品质。对粗塔尔油进行预减压分离，得到低沸点的塔尔油脂肪酸（TOFA），利用其作为原料制备生物柴油。

浓硫酸的催化效率快、转化率高，但是作为均相催化剂，浓硫酸难以与产物分离，需经过中和、洗涤、干燥、蒸馏等后续处理除去，将产生大量的工业废水环境污染。同时，浓硫酸容易腐蚀设备，反应过程中会因其强氧化性、脱水性、磺化性等引起不必要的副反应。固体酸易与产物分离，可简化生产工艺，且多次使用失效后通过再生处理能实现重复利用；同时，固体酸的酸部位处于骨架内部，消除了酸与反应设备的接触，避免了酸对设备的腐蚀。以固体酸替代浓硫酸，将其作为酸催化剂，有着良好的应用效果。

固体酸包含有离子交换树脂等树脂固载酸和硅胶、氧化铝或沸石等无机固体酸。从催化性能方面，离子交换树脂反应活性位处于树脂孔隙中，影响了活性位与反应物的接触；但是，离子交换树脂在反应溶剂中，聚合物骨架结构会发生溶胀，又有利于反应物与催化活性部位接近，其反应微环境类似于假均相反应体系。因此，离子交换树脂的催化性能介于低分子无机酸均相体系与无机固体酸体系之间，故选用强酸性阳离子交换树脂作为催化剂。

由于采用离子交换树脂作为固体催化剂，导致整个反应体系由液-液均相体系转变为固-液非均相体系。利用超声波辐射空化作用，可有效提高酯化反应速度和生物柴油得率。具体探讨超声波辐射辅助下，固体酸催化塔尔油脂肪酸酯化制备生物柴油的工艺条件，并建立相应动力学模型用于分析其反应机理。

3.2 实验部分

3.2.1 实验原料

表 3-1 主要原料、规格及厂家

Fig.3-1 Main raw materials, specifications and manufacturers

| 原料 | 规格 | 生产厂家 |
|--------------------|-----------|--------------|
| 大孔强酸性苯乙烯阳离子交换树脂 | NKC-9 型 | 南开大学化工厂 |
| 强酸性阳离子交换树脂 | SXC-9 型 | 安徽三星树脂科技有限公司 |
| 强酸性阳离子交换树脂 | 催化剂树脂 2 号 | 安徽三星树脂科技有限公司 |
| 无水 CaCl_2 | 分析纯 | 国药集团化学试剂有限公司 |
| NaHCO_3 | 分析纯 | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 甲醇 | 分析纯 | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 95%乙醇 | 分析纯 | 国药集团化学试剂有限公司 |

3.2.2 实验设备及分析仪器

超声波发生器 (DSA50-GL₂-2.0L 型, 功率: 50W, 频率: 40KHz); 真空干燥器 (DZF-6020 型, 上海慧泰仪器制造有限公司); 调温恒温电热套 (常州国华电器有限公司); 电子天平 (上海精密科学仪器有限公司); 精密增力电动搅拌器 (金坛市富华仪器有限公司); 旋片式真空泵 (上海真空泵厂)

气相色谱仪 (型号 6820GC1180A, 美国安捷伦科技有限公司); 氧弹式热量计 (型号 GR3500, 长沙仪器厂制造); 箱式电阻炉 (型号 SX2-25-12, 上海实验电炉厂)

3.2.3 塔尔油脂肪酸的制备

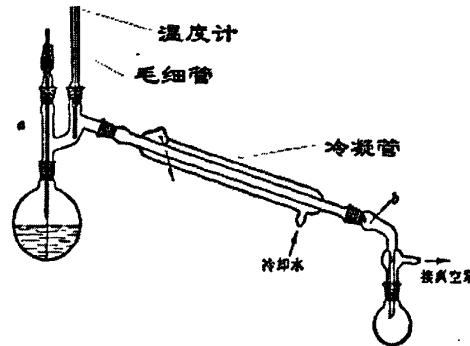


图3-1 减压蒸馏装置

Fig.3-1 Equipment for vacuum distillation

将粗塔尔油和人造沸石放入减压蒸馏设备中（如图 3-1 所示），加热到 250℃-260℃间，在 10mmHg 真空度下进行减压蒸馏，得到低沸点物质（包含头子油、塔尔油脂肪酸、蒸馏塔尔油，统称塔尔油脂肪酸 TOFA）；剩余的组分为塔尔油高沸物（TORA），作为制备阳离子施胶剂的原料。

3.2.4 催化剂预处理

取一定量强酸性阳离子交换树脂用去离子水反复清洗，然后用 4-5% 盐酸浸泡酸化 2h，去离子水冲洗至出水 pH 值为 6-7；再用 4-5%NaOH 浸泡树脂 2h，去离子水冲洗至出水 pH 值为 8-9；再次重复上述酸化过程，过滤、烘干，将树脂放入干燥器中备用。

3.2.5 酯化与精制

将设定量的阳离子交换树脂放入 TOFA 与甲醇的混合液中，全部转入带有搅拌器和回流设备的三口烧瓶，将整套装置置于超声波发生器中，开启超声与加热，温度控制在 65℃，使体系内始终保持沸腾回流状态。待反应完成后，将阳离子交换树脂从混合液中分离，剩余混合液移入分液漏斗静置，收集油状液得到棕色粗生物柴油。

粗生物柴油利用饱和 NaHCO₃ 溶液水洗直至 pH 为 7，以除去剩余酸和杂质，通过真空度 10mmHg 的减压蒸馏设备在 190℃下蒸馏，得浅黄色精制生物柴油。

3.2.6 样品分析

在酯化过程中，每个设定时间点取两个平行样，测定混合液酸值。TOFA 转化率按式（2）计算。

$$\text{转化率} (\%) = \frac{S_0 - S_t}{S_0} \times 100\% \quad (2)$$

S₀ 为反应开始的混合液酸值；S_t 为反应至设定时间的混合液酸值

3.2.7 产物品质指标分析

由于中国目前仍未建立统一的生物柴油标准，酯化产物检测采用的标准参照石油产品相关的国家标准（具体见表 3-6）。产物密度、运动粘度、灰分和酸值等按照相应国家标准进行检测。

3.2.8 产物气相色谱分析

采用 SE-54 玻璃毛细管柱(0.25mm×250mm×60m)，FID 检测器，FID22000 Windows（中文）色谱工作站；使用程序二阶升温：柱温初温 80℃，保留 0 min，以 5℃/min 升至 140℃，维持 12min，然后再以 2.5℃/ min 升至 240℃，维持 10min。进样口和检测器温度分别为 260℃、280℃。

3.3 结果与讨论

3.3.1 固体酸催化剂的筛选

表 3-2 阳离子交换树脂性能参数

Tab.3-2 Characteristics of cation-exchang resins

| | NKC-9 | 催化剂 2 号 | SXC-9 |
|-----------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 外观 | 驼褐色球状颗粒 | 金黄色球状颗粒 | 驼褐色球状颗粒 |
| 骨架结构 | Styrene-DVB | Styrene-DVB | Styrene-DVB |
| 功能基 | -SO ₃ H | -SO ₃ H | -SO ₃ H |
| 出厂形式 | H型 | Na型 | H型 |
| 交换容量 ≥ | 4.7 (干, mmol/g) | 2.35 (mmol/g) | 4.7 (干, mmol/g) |
| 含水量 % | ≤10 | 39.0-42.0 | ≤10 |
| 湿视比重 g/ml | 0.70-0.80 | 0.80-0.88 | 0.65-0.75 |
| 湿真比重 g/ml | 1.20-1.30 | 1.25-1.35 | — |
| 粒度 mm | 0.40-1.25 | 0.315-1.25 | 0.40-1.25 |

在确定以强酸性阳离子交换树脂为固体催化剂的基础上, 对不同型号和厂家的交换树脂催化性能 (如图 3-2) 进行比较, 筛选最佳的强酸性阳离子交换树脂。

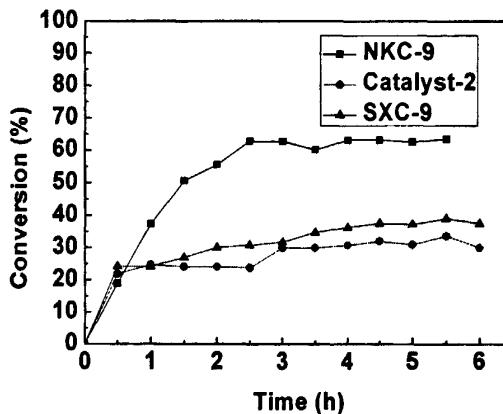


图3-2 催化剂类型对转化率的影响

Fig.3-2 Effect of catalyst style on the rate of esterification reaction

(超声波辐射; 醇油摩尔比: 7.5: 1; 温度: 65°C; 催化剂用量: 30%)

由图 3-2 可得, NKC-9 的催化效果最佳, SXC-9 高于催化剂树脂 2 号。根据三种催化剂的性能比较 (表 3-2), 催化剂树脂 2 号可能是由于较高的含水量和低的交换容量导致催

化能力的不足^[63]；而 NKC-9 和 SXC-9 属于相同类型的催化剂，其差异可能是由于厂家生产工艺差别产生的。因此，选定 NKC-9 作为甲醇与 TOFA 反应的酸性固体催化剂。

3.3.2 超声波辐射的影响

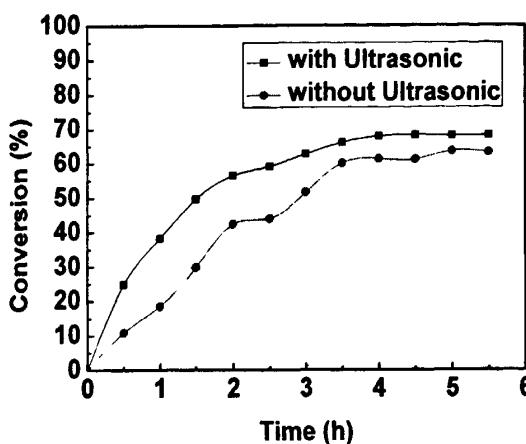


图3-3 超声波辐射对转化率的影响

Fig.3-3 Effect of the presence of ultrasonic on the rate of esterification reaction

为了验证超声波辐射对反应的影响，在相同的醇油摩尔比（甲醇和 TOFA 摩尔比为 10:1）、催化剂用量（NKC-9 用量为 TOFA 的 30%）和反应温度（65℃）条件下，测定超声波辐射存在和无超声波辐射的条件下，TOFA 转化率随时间变化的情况（如图 3-3）。由图 3-3 可清楚得出，在每个时间点上超声波辐射均能提高 TOFA 转化率，且在 4h 便能将得率提高到 68%，高于无超声波辐射 6h 才能达到的 63%。超声波辐射对反应速率的提高，主要是源于超声波在反应物介质中的空化作用。超声波在反应液中的辐射，导致了空化泡的形成、振荡、生长、收缩至崩溃，这一过程是集中声场能量并迅速释放的过程。空化泡崩溃时，在极短时间内和在空化泡周围的极小空间内，产生 5000K 以上的高温和大约 $5 \times 10^7 \text{ Pa}$ 的高压，温度变化率高达 10^5 K/s ，并伴生强烈的冲击波和时速高达 400km 的射流^[64]，此具有高温高压的局部可以看作一个“微反应器”。这个具有高温高压的“微反应器”，加速了甲醇和 TOFA 的酯化作用。具体是加速酸性催化剂与 TOFA 的接触，使得 TOFA 羧酸的羧基更容易质子化，确保羧基碳原子带有更多的正电荷，甲醇更加容易地发生亲核加成，继而质子转移，消除水，再消除质子，形成脂肪酸甲酯。从宏观角度，超声波辐射有效地提高了酯化反应速率，缩短反应时间。

3.3.3 醇油摩尔比的影响

水作为反应副产物稀释了甲醇浓度，使得生成物酯的产量大大降低，并使反应速率急

剧降低, 从而延长了反应时间。因此体系中需保持较高的醇浓度, 确保酯化反应朝正方向进行。图 3-4 讨论了在超声波辐射条件下, 不同的甲醇和 TOFA 摩尔比 (3: 1、5: 1、7.5: 1 和 10: 1), 对 TOFA 转化率随时间变化的影响 (NKC-9 用量为 TOFA 的 30%, 反应温度为 65°C)。由图 3-4 可得, 在反应的前 1h 内, 甲醇和 TOFA 的摩尔比对转化率的影响不大, 因为反应前期甲醇相对于 TOFA 都是过量存在, 体系都具有较高的甲醇浓度。当反应随着时间的延续, 醇油比的影响逐渐明显, 7.5: 1 和 10: 1 的比例能明显地使得率提高。可能是醇油摩尔比较低时, 随着时间延长, 水分量和甲醇挥发量增多, 体系中的醇浓度下降, 同时也降低了空化泡的密集度, 从而降低了反应速率和空化强度, 影响了生物柴油的生成; 醇油摩尔比提高到 7.5: 1 时, 甲醇用量能始终满足反应需求, 水分量和甲醇挥发量增多的削弱作用不足以影响生物柴油生成; 摩尔比进一步提高至 10: 1 时, 得率提高效果和时间效益不明显, 故 7.5: 1 的醇油比为最佳醇油比。

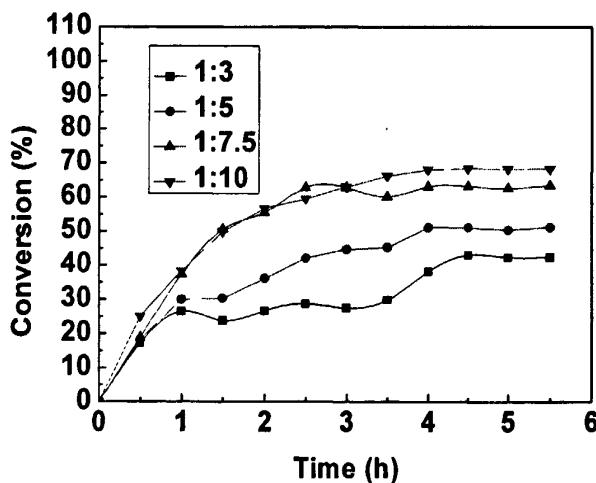


图3-4 油醇摩尔比对转化率的影响

Fig.3-4 Effect of molar ratio on the rate of esterification reaction

3.3.4 脱水剂的影响

根据酯化反应的通式, 1mol 脂肪酸和 1mol 醇反应将生成 1mol 脂肪酸酯和 1mol 水, 副产物水的产生将稀释反应物醇的浓度, 降低酯化反应速率, 从而影响 TOFA 的转化率和延长反应时间。因此, 探讨了在相同工艺条件下 (超声辐射; NKC-9 用量为 TOFA 的 30%; 甲醇和 TOFA 摩尔比为 10: 1; 65°C), 脱水剂对 TOFA 转化率的影响 (如图 3-5)。选定无水 CaCl_2 作为脱水剂, 由图 3-5 可知, 随着无水 CaCl_2 的加入, 生物柴油在 0.5h 便达到 50% 的转化率, 高于无脱水剂时的 25% 转化率, 且能明显地缩短反应平衡稳定时间, 2h 便能使

得反应稳定，而无脱水剂情况下需 4h 才能使得率稳定。随着脱水剂用量的提高，生物柴油转化率也随之提高。当无水 CaCl_2 达 TOFA 的 6%，转化率可升至 80%；进一步提高到 TOFA 的 9%，脱水剂对转化率和反应时间的影响并不明显。

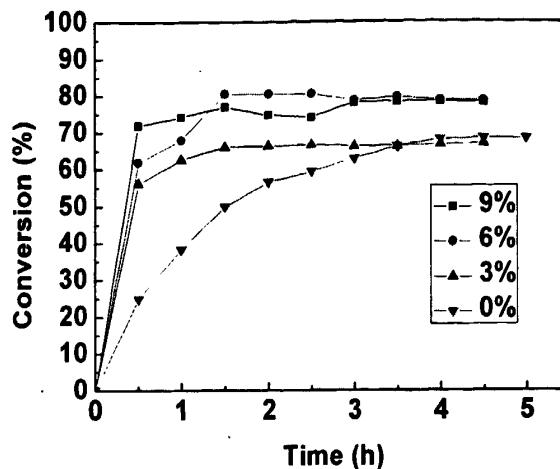


图3-5 脱水剂用量对转化率的影响

Fig.3-5 Effect of dehydrating agent concentration on the rate of esterification reaction

3.3.5 催化剂用量的影响

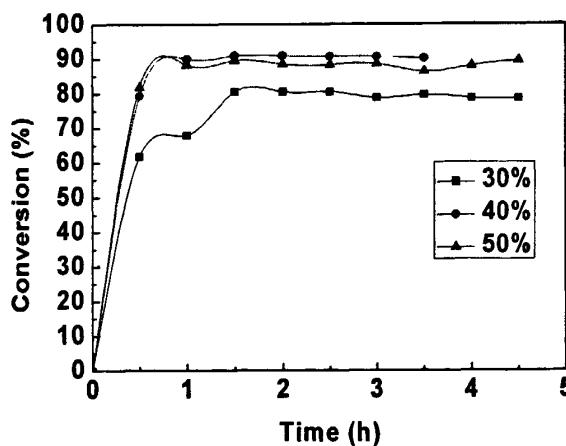


图3-6 催化剂用量对转化率的影响

Fig.3-6 Effect of catalyst concentration on the rate of esterification reaction

确定超声辐射强化、甲醇和 TOFA 摩尔比为 10: 1、反应温度 65℃ 和无水 CaCl_2 用量为 TOFA 6% 的前提下，考虑了不同 NKC-9 用量对 TOFA 转化率随时间变化的影响（如图 3-6）。由图 3-6 可知，当 NKC-9 用量为 TOFA 的 40% 时，生物柴油转化率在 0.5h 便能高于 80%，且 1h 后能稳定在 90% 左右，可能是由于增大了阳离子交换树脂的比表面积及其功能

基上吸附的 H^+ 容量, 从而促进甲醇的亲核加成, 缩短反应时间和提高得率。进一步提高 NKC-9 用量至 TOFA 的 50%, 对产物的得率并无影响, 反而出现了小幅度的下降, 可能是由于树脂本身的含水影响了酯化反应的进行, 此时含水量增多的影响略高于提高 H^+ 容量对反应的影响。

3.3.6 酯化反应动力学模型

在超声波辐射辅助下, 利用阳离子交换树脂催化 TOFA 与甲醇进行酯化反应的动力学数据并未见报道。因此, 在假设的动力学模型和实验数据基础上计算得到了相应的动力学参数。由酯化原理可知, 正向酯化方向, 由于甲醇过量的存在, 导致正向反应速率主要取决于 TOFA 浓度; 反向水解方向, 脂肪酸甲酯在甲醇中的溶解度远低于产生的水, 且两者等摩尔产生, 因此反向水解速率由脂肪酸甲酯的浓度确定。因此, 整个反应的速率可由式(3)表示。

$$(-r) = \left(\frac{-d(TOFA)}{dt} \right) = k_1 \times (TOFA) - k_2 \times (E) \quad (3)$$

其中, $(-r)$ 为酯化反应速率, $(TOFA)$ 为 TOFA 的浓度, (E) 为脂肪酸甲酯的浓度, k_1 为正向反应速率, k_2 为反向反应速率。

结合式(2) TOFA 转化率的计算, 可将式(3)转化为以 TOFA 转化率表示的反应速率方程(4)。

$$\left(\frac{dX}{dt} \right) = k_1 \times (1-X) - k_2 \times X \quad (4)$$

X 表示 TOFA 的转化率

不同工艺条件下的动力学参数通过 MATLAB 软件进行拟合计算(主要是利用 B 样条插值函数和 lsqnonlin 非线性拟合函数)。

3.3.6.1 超声波辐射的动力学模型

表 3-3 超声波辐射影响的反应动力学参数

Tab.3-3 Kinetic parameters for reactions at the presence of ultrasonic

| | k_1 | k_2 | $K(k_1/k_2)$ | 方差 |
|--------|-----------------|-----------------|--------------|-------|
| 超声波辐射 | 0.52 ± 0.06 | 0.22 ± 0.06 | 2.36 | 0.012 |
| 无超声波辐射 | 0.31 ± 0.14 | 0.15 ± 0.19 | 2.00 | 0.100 |

表 3-3 为通过 MATLAB 计算得到, 超声波辐射影响的反应动力学参数 k_1 、 k_2 和 K , 其中, K 为反应平衡常数。可通过 K 值变化规律看出, 超声波辐射可使得 K 值由 2.00 提高到 2.36, 即提高酯化反应速率, 与实验呈现规律吻合。

图 3-7 为相同工艺条件下 (NKC-9 用量为 TOFA 的 30%; 甲醇和 TOFA 摩尔比为 10: 1; 65℃), 超声波辐射对 TOFA 转化率影响的实验与 B 样条插值拟合图。由图 3-7 可得, 通过拟合得到的曲线可实现与实验数据的高度吻合。而图 3-7-1 和图 3-7-2 分别为无超声波辐射和有超声波辐射, 实验所得反应速率与动力学模型拟合反应速率的对比图。对比图 3-7-1 和图 3-7-2 发现, 无超声波辐射时, 利用动力学模型算出的速率曲线与实验所得数据的微分值吻合度较差, 而存在超声波辐射时, 吻合度较好, 可能是超声波辐射能使得脂肪酸甲酯与反应物在每个时间点均能快速地分离, 从而符合假设的动力学模型。反应初始速率方面, 超声波辐射可使得反应初始速率由 0.3 提高到 0.5, 表明超声波辐射可提高反应初始速率, 很好地解释了实验数据所呈现的规律。

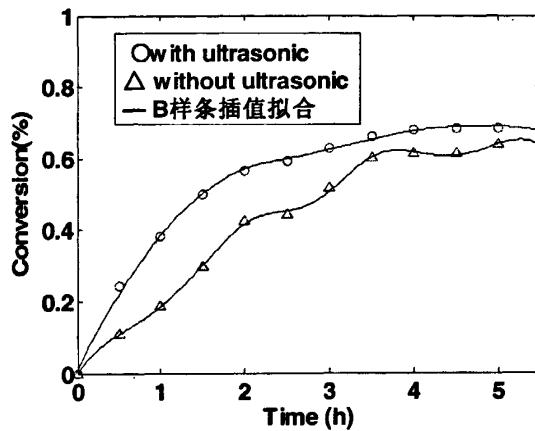


图3-7 超声波辐射对转化率影响的实验数据与拟合图

Fig.3-7 Fitting of experimental data with estimated data
(sample set at the presence of ultrasonic)

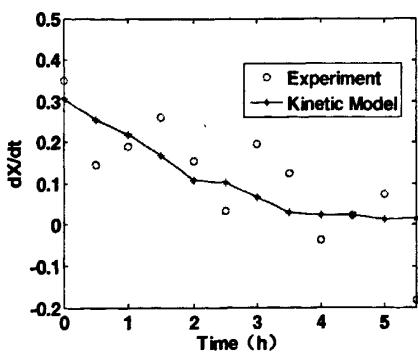


图3-7-1 无超声波的反应速率实验与动力学拟合

Fig.3-7-1 Fitting of experimental data with estimated data of reaction rate without ultrasonic

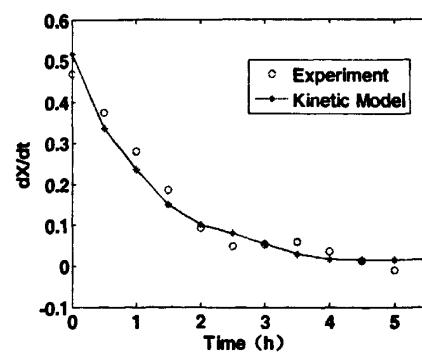


图3-7-2 超声波的反应速率实验与动力学拟合

Fig.3-7-2 Fitting of experimental data with estimated data of reaction rate with ultrasonic

3.3.6.2 不同醇油摩尔比的动力学模型

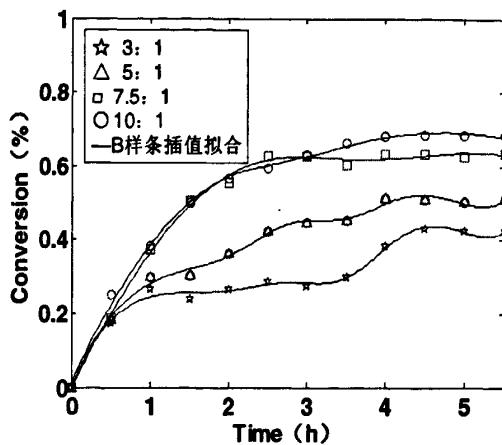


图3-8 不同醇油摩尔比的转化率实验数据与拟合图

Fig.3-8 Fitting of experimental data with estimated data
(sample set at varying molar ratios)

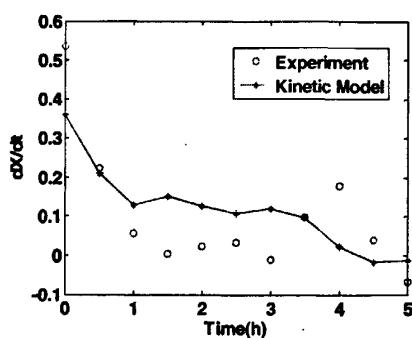


图3-8-1 醇油比 3 的反应速率实验与动力学拟合

Fig.3-8-1 Fitting of experimental data with estimated
data of reaction rate at molar ratios 3

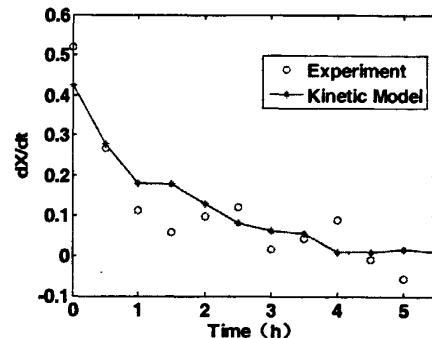


图3-8-2 醇油比 5 的反应速率实验与动力学拟合

Fig.3-8-2 Fitting of experimental data with estimated
data of reaction rate at molar ratios 5

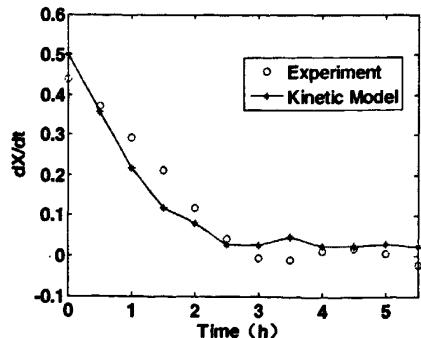


图3-8-3 醇油比 7.5 的反应速率实验与动力学拟合

Fig.3-8-3 Fitting of experimental data with estimated
data of reaction rate at molar ratios 7.5

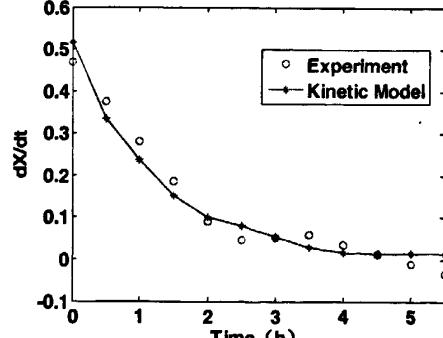


图3-8-4 醇油比 10 的反应速率实验与动力学拟合

Fig.3-8-4 Fitting of experimental data with estimated
data of reaction rate at molar ratios 10

图 3-8 为相同工艺条件下 (超声波辐射; NKC-9 用量为 TOFA 的 30%; 反应温度 65 °C), 不同醇油摩尔比时 TOFA 转化率的实验数据与 B 样条插值拟合图。由图 3-8 可得, 通过拟合得到的曲线可实现与实验数据的高度吻合。图 3-8-1~图 3-8-4 为不同醇油摩尔比, 实验所得反应速率与动力学模型拟合反应速率的对比图。由图 3-8-1 和图 3-8-2 发现, 醇油摩尔比 3: 1 和 5: 1 的动力学模型算出的速率曲线与实验所得数据的微分值吻合度较差, 可能是甲醇用量较低时, 甲醇在体系中存在量的变化对反应速率变化量的影响明显, 从而使之不符方程 (4) 提出的动力学方程; 随着醇油摩尔比提高至 7.5: 1 和 10: 1 时, 吻合度较好, 表明此时体系中甲醇量变化对反应速率变化量影响不大, 能始终保持稳定的反应速率变化。对比图 3-8-1~图 3-8-4, 发现醇油摩尔比提高可使得初始反应速率由 0.36 提高到 0.5, 7.5: 1 和 10: 1 两者的初始反应速率相近, 表明 7.5: 1 的摩尔比已经能满足反应需求, 与实验数据呈现的规律相符。

表 3-4 不同醇油摩尔比的反应动力学参数

Tab.3-4 Kinetic parameters for reactions at different molar ratios

| CH ₃ OH: TOFA | k1 | k2 | K(k1/k2) | 方差 |
|--------------------------|-----------|-----------|----------|-------|
| 3: 1 | 0.36±0.21 | 0.52±0.49 | 0.69 | 0.015 |
| 5: 1 | 0.42±0.15 | 0.39±0.24 | 1.10 | 0.075 |
| 7.5: 1 | 0.50±0.09 | 0.25±0.09 | 1.97 | 0.027 |
| 10: 1 | 0.52±0.06 | 0.22±0.06 | 2.36 | 0.013 |

表 3-4 为通过 MATLAB 计算得到, 不同醇油摩尔比的反应动力学参数 k1、k2 和 K, 其中, K 为反应平衡常数。通过 K 值变化规律得出, 醇油摩尔比为 3: 1 时, 反向水解速率高于正向酯化速率, K 值只为 0.69, 实验数据上此时的生物柴油得率极低, 即使时间延长至 5.5h, TOFA 的转化率也不超过 40%; 随着摩尔比提高到 10: 1, K 值提高至 2.36, 表明甲醇用量的增加有利于整体反应速率的提高, 符合酯化反应原理。

3.3.6.3 不同脱水剂用量的动力学模型

图 3-9 为相同工艺条件下 (超声波辐射; NKC-9 用量为 TOFA 的 30%; 甲醇和 TOFA 摩尔比为 10: 1; 反应温度 65 °C), 不同脱水剂用量时 TOFA 转化率的实验数据与 B 样条插值拟合图。由图 3-9 可得, 通过拟合得到的曲线可实现与实验数据吻合。图 3-9-1~图 3-9-4 为不同脱水剂用量, 实验所得反应速率与动力学模型拟合反应速率的对比图。通过对比发现, 随着脱水剂用量由 0 提高到 9%, 反应的初始速率由 0.53 提高到 3, 反应平衡时

间由4h缩短至0.5h。

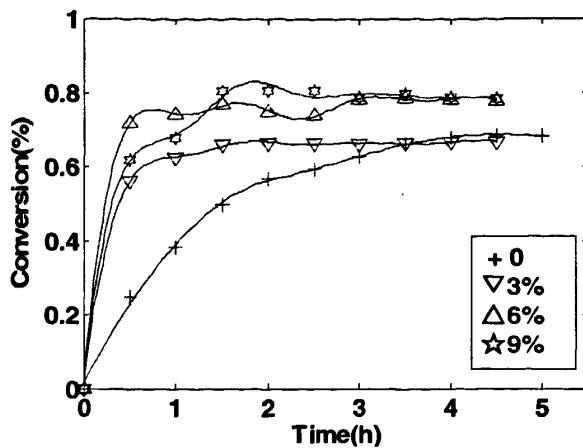


图3-9 不同脱水剂用量的转化率实验数据与拟合图

Fig.3-9 Fitting of experimental data with estimated data (sample set at varying dehydrating agent concentration)

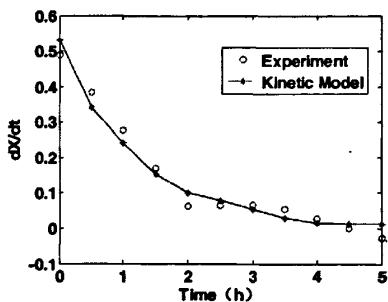


图3-9-1 无脱水剂的反应速率实验与动力学拟合

Fig.3-9-1 Fitting of experimental data with estimated data of reaction rate without dehydrating agent

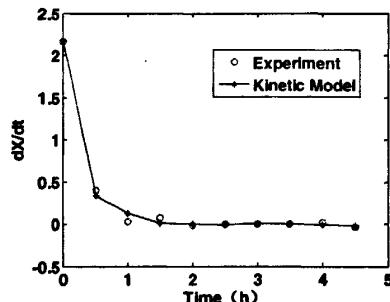


图3-9-2 3%脱水剂的反应速率实验与动力学拟合

Fig.3-9-2 Fitting of experimental data with estimated data of reaction rate at 3%dehydrating agent

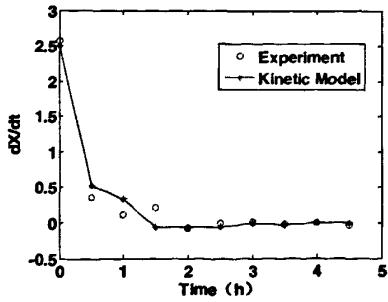


图3-9-3 6%脱水剂的反应速率实验与动力学拟合

Fig.3-9-3 Fitting of experimental data with estimated data of reaction rate at 6%dehydrating agent

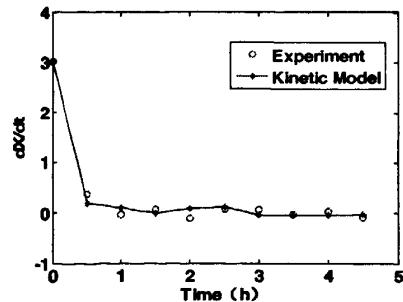


图3-9-4 9%脱水剂的反应速率实验与动力学拟合

Fig.3-9-4 Fitting of experimental data with estimated data of reaction rate at 9%dehydrating agent

表3-5为通过MATLAB计算得到,不同脱水剂用量的反应动力学参数k1、k2和K,

其中, K 为反应平衡常数。通过 K 值变化规律得出, 脱水剂用量为 6%时, K 值为 3.65, 大于 0、3%和 9%脱水剂用量的 K 值, 表明脱水剂 6%用量能使得反应具有最佳反应速率。但是, 无脱水剂时的 K 值 2.33 大于 3%时的 1.97, 与实验所呈现规律不符, 表明根据拟合方程 (4) 建立的动力学模型在此方面并非十分准确, 有待改进。

表 3-5 不同脱水剂用量的反应动力学参数

Tab.3-5 Kinetic parameters for reactions at different dehydrating agents concentration

| 脱水剂用量 | k1 | k2 | K(k1/k2) | 方差 |
|-------|-----------|-----------|----------|-------|
| 0 | 0.53±0.06 | 0.22±0.06 | 2.33 | 0.009 |
| 3% | 2.17±0.11 | 1.10±0.08 | 1.97 | 0.018 |
| 6% | 2.50±0.32 | 0.68±0.17 | 3.65 | 0.160 |
| 9% | 3.02±0.27 | 0.90±0.15 | 3.35 | 0.110 |

3.3.6.4 不同催化剂用量的动力学模型

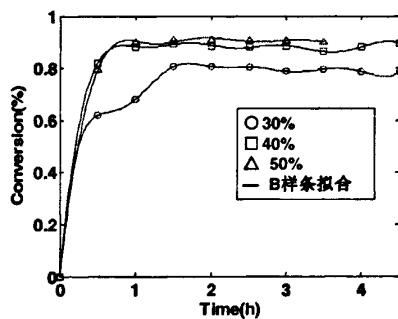


图3-10 不同催化剂用量的转化率实验数据与拟合

Fig.3-10 Fitting of experimental data with estimated data (sample set at varying catalyst concentration)

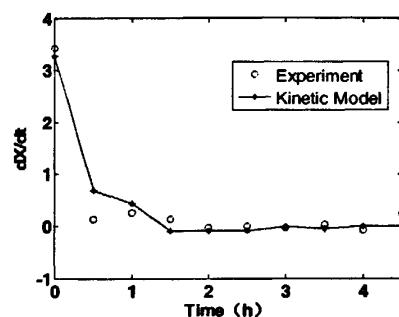


图3-10-1 30%催化剂的反应速率实验与动力学拟合

Fig.3-10-1 Fitting of experimental data with estimated data of reaction rate at 30% catalyst

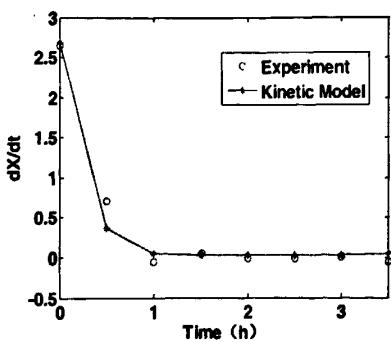


图3-10-2 40%催化剂的反应速率实验与动力学拟合

Fig.3-10-2 Fitting of experimental data with estimated data of reaction rate at 40% catalyst

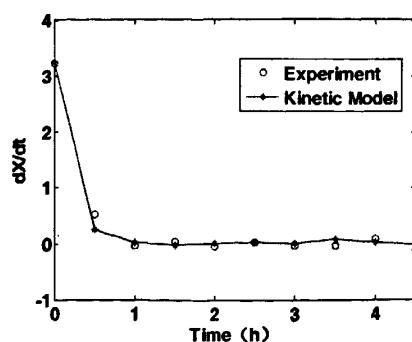


图3-10-3 50%催化剂的反应速率实验与动力学拟合

Fig.3-10-3 Fitting of experimental data with estimated data of reaction rate at 50% catalyst

图 3-10 为相同工艺条件下(超声波辐射; 无水 CaCl_2 用量为 TOFA 的 6%; 甲醇和 TOFA 摩尔比为 10: 1; 反应温度 65℃), 不同催化剂用量时 TOFA 转化率的实验数据与 B 样条插值拟合图。由图 3-10 可得, 通过拟合得到的曲线可实现与实验数据的高度吻合。图 3-10-1~图 3-10-3 为不同催化剂用量, 实验所得反应速率与动力学模型拟合反应速率的对比图。由三图对比发现, 动力学模型算出的速率曲线与实验所得数据的微分值吻合度较高; 但是, 40%的催化剂用量在初始速率方面并不优于 30%和 50%, 说明反应初始阶段催化剂用量的影响并不明显, 40%的催化剂用量影响效果优于 30%, 随着时间延长而体现。

表 3-6 不同催化剂用量的反应动力学参数

Tab.3-6 Kinetic parameters for reactions at different catalyst concentration

| 催化剂用量 | k1 | k2 | K(k1/k2) | 方差 |
|-------|-----------|-----------|----------|-------|
| 30% | 3.27±0.55 | 0.90±0.30 | 3.63 | 0.490 |
| 40% | 2.69±0.38 | 0.24±0.17 | 11.18 | 0.150 |
| 50% | 3.25±0.28 | 0.41±0.11 | 7.96 | 0.100 |

表 3-6 为通过 MATLAB 计算得到, 不同催化剂用量的反应动力学参数 k_1 、 k_2 和 K , 其中, K 为反应平衡常数。通过 K 值变化规律得出, NKC-9 用量 40%时, K 值高达 11.18, 远高于 30%时的 3.63 和 50%时的 7.96。40%的催化剂用量能达较高反应速率, 从反应速率影响的角度补充了上文关于催化剂用量对 TOFA 转化率影响的解释。

3.3.6.5 动力学模型综合分析

通过对不同工艺参数条件下, MATLAB 计算的反应动力学参数进行分析, 根据 K 值呈现的变化规律发现: 不同催化剂用量条件下的整体 K 值最大, 大于其他参数的 K 值, 表明催化剂用量对 TOFA 转化率的影响最大。同理分析, 脱水剂用量影响次之, 超声波辐射影响第三, 醇油摩尔比影响强度最低。当超声波辐射, 6%脱水剂用量、甲醇与 TOFA 摩尔比 10: 1 和 40%NKC-9 用量时, K 值可达 11.18, 即体系具有最大反应平衡常数, 此时, 体系反应速度最快、TOFA 转化率最高。

3.3.7 产物理化性能

将得到的精制生物柴油进行品质检测(结果见表 3-7), 数据表明精制生物柴油品质指标符合美国和欧盟生物柴油的相关标准, 可作为生物柴油使用。

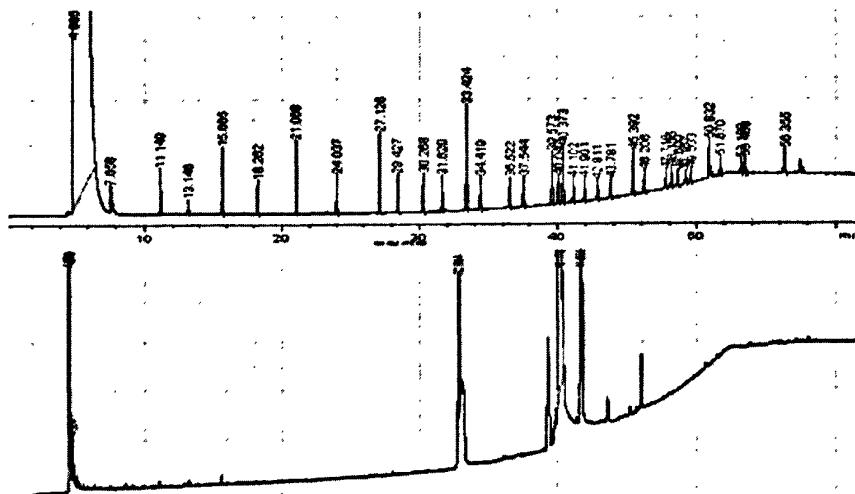
表 3-7 精制生物柴油的品质指标及比较

Tab.3-7 Properties of purified biodiesel compared with international standards

| 品质指标 | 密度 (g/cm ³ , 15℃) | 运动粘度 (mm ² /s, 40℃) | 灰分 (%) | 闪点 (℃) | 酸值 (mgKOH/g) | 热值 (kJ/g) |
|-----------------|---------------------------------|-----------------------------------|--------------|----------------|-----------------|----------------|
| 检测标准 | GB/T 1884-2000 | GB/T 265-88 | GB 508-85 | GB/T 261-83 | GB/T 264-83 | GB/T 384-81 |
| 样品 | 0.886 | 5.0 | 0.012 | 170 | 0.4 | 44.29 |
| ASTM 6751-03 | 0.875-0.90 | 1.9-6.0 | <0.02 | >130 | <0.8 | — |
| EN 14214 | 0.86-0.90 | 3.5-5.0 | <0.02 | >120 | <0.5 | — |
| 0#柴油 (20℃) | 0.820-0.860 (20℃) | 3.0-8.0 (20℃) | <0.01 | >55 | — | 43.39 |

3.3.8 产物成分分析

将脂肪酸甲酯标样与产物进行气相色谱法分析, 得到气相色谱图 3-11, 上部分为脂肪酸甲酯标样的气相色谱图, 下部分为产物的气相色谱图。



肪酸甲酯，与其他原料制备的生物柴油成分以十六碳和十八碳脂肪酸甲酯为主的情况下相近。产物作为多种脂肪酸甲酯的混合物，完全可替代石化燃料作为燃油使用。

3.4 小结

- (1) 以强酸性阳离子交换树脂作为酯化反应的非均相酸催化剂，可避免均相无机酸对设备的腐蚀、环境的污染和强氧化性、脱水性、碘化性等副反应，简化了生产工艺；
- (2) 超声波辐射的辅助强化，能有效提高 TOFA 转化率，缩短反应时间；最佳工艺条件为反应温度 65℃、反应时间 1h、甲醇与 TOFA 摩尔比 10: 1、脱水剂用量为 TOFA 的 6%、NKC-9 用量为 TOFA 的 40%，TOFA 转化率达 90%；产物成分以油酸甲酯和亚油酸甲酯为主；产品品质指标达到美国、欧洲生物柴油标准和中国 0#柴油标准；
- (3) 建立了超声波辐射条件下，强酸性阳离子交换树脂对 TOFA 的催化酯化动力学模型，其整体反应速率简化为以 TOFA 转化率 (X) 对时间 t 的偏微分方程 $(\frac{dX}{dt}) = k_1 \times (1 - X) - k_2 \times X$ 表示；利用 MATLAB 软件计算各因素条件下的反应速率参数 k_1 、 k_2 和 K ，很好地解释实验呈现的规律，利用其绘制的反应速率曲线可与实验数据高度吻合拟合；该动力学模型补充了酯化反应在超声波辐射下的动力学参数。

第四章 阳离子造纸施胶剂的制备、应用及其表征

4.1 引言

目前，国际上纸张生产正由酸性向中/碱性转变，中/碱性施胶较于传统酸性施胶具有突出的特点：改善纸张纤维间的结合，减少酸性物质对纤维的降解和设备腐蚀，提高纸张的保存期和耐久性；使用廉价的 CaCO_3 作为填料，降低生产成本；避免了矾土的加入，减低了造纸行业对环境的污染。当前国际上使用最多的中/碱性施胶剂为反应型施胶剂，主要为烷基烯酮二聚体（AKD）和烯基琥珀酸酐（ASA），但这两种施胶剂存在价格昂贵、熟化速度慢、纸面滑动性大、施胶效果不稳定等问题，短期内难以在我国普遍应用，而松香类施胶剂在我国造纸行业中具有主导地位。故此，研究高效、环保及其能适应中/碱性施胶的阳离子施胶剂具有巨大的经济和环境效益。

因此，以较为廉价的塔尔油为原料，通过强化、乳化、阳离子化等一系列化学改性，制备阳离子塔尔油施胶剂。同时，将得到的阳离子施胶剂进行表征及抄纸应用，探讨其内在作用机理。

4.2 实验部分

4.2.1 实验原料

表 4-1 主要原料、规格及厂家

Tab.4-1 Main raw materials, specifications and manufacturers

| 原料 | 规格 | 生产厂家 |
|--|-----|------------------|
| 壬基酚聚氧乙烯(10)醚 (OP-10) | 化学纯 | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 月桂醇聚氧乙烯醚 (平平加; O-20) | 化学纯 | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) | 分析纯 | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 失水山梨醇单油酸酯 (Span-80) | 化学纯 | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 丙烯酰胺 (Am) | 分析纯 | 天津市大茂化学试剂厂 |
| 苯乙烯 (St) | 分析纯 | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 丙烯酸正丁酯 (BA) | 分析纯 | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 过硫酸铵 | 分析纯 | 广东汕头市西陇化工厂 |
| 五氧化二磷 | 分析纯 | 天津市化学试剂六厂 |
| 对苯二酚 | 分析纯 | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 亚硫酸氢钠 | 分析纯 | 中国医药(集团)上海化学试剂公司 |
| 顺丁烯二酸酐(马来酸酐) | 分析纯 | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 苯 | 分析纯 | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 聚合氯化铝 (PAC) | 分析纯 | 天津市大茂化学试剂厂 |
| 纳米纤维素 (NCC) | — | 实验室自制 |
| 聚乙烯醇 (PVA) | 分析纯 | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 羧甲基纤维素钠 (CMC) | 分析纯 | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 硫酸铝 (Al ₂ (SO ₄) ₃) | 分析纯 | 上海美兴化工有限公司 |

4.2.2 实验设备与分析仪器

精密增力电动搅拌器 (JJ-1型, 常州国华电器公司); 智能多点磁力搅拌器 (ZNCL-D

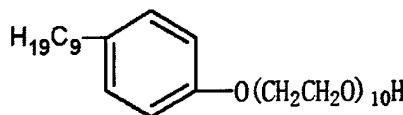
型, 河南爱博特科技发展有限公司)

傅里叶红外光谱仪(FT-IR) (Nicolet380 型, 美国热电公司); 静滴接触角/界面张力测量仪 (JC2000A 型, 上海中晨数字技术设备有限公司); 激光粒度分布仪 (BT-9300H 型, 丹东市百特仪器有限公司); 微电泳仪 (JS94H 型, 上海中晨数字技术有限公司)。

4.2.3 乳化剂的制备

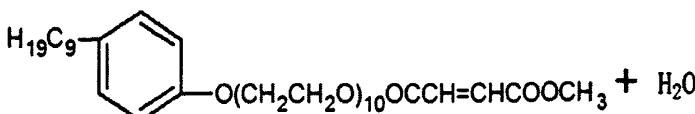
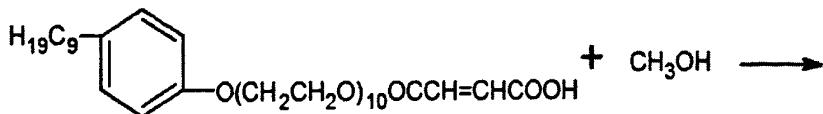
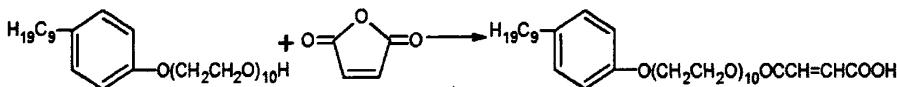
4.2.3.1 低分子乳化剂 (OP-10 马来酸酯磺酸盐, LE) 的制备

1) OP-10 纯化: 将 OP-10 和 20%-30% 的苯放入 1000ml 三口烧瓶中升温, 当温度超过 70℃时, 苯水共沸物蒸馏出; 当温度上升至 130℃时进行减压蒸馏, 脱除残余苯, 直至无蒸出物时恢复常压, 得到 OP-10 纯化物。



壬基酚聚氧乙烯 (10) 醚 (OP-10)

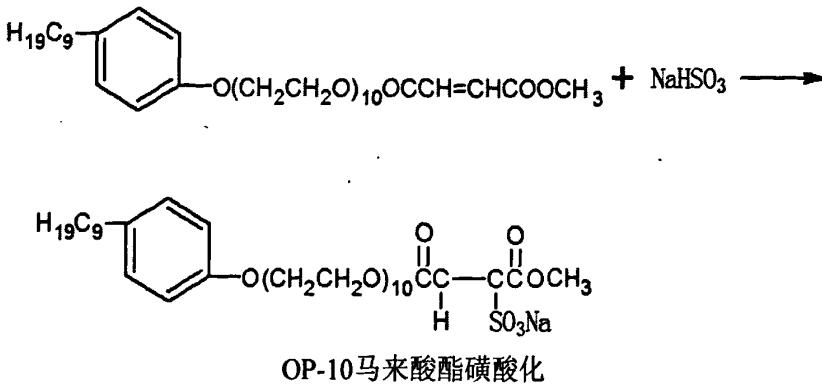
2) OP-10 马来酸酯化: 将 OP-10 纯化物加入带有冷凝和搅拌装置的三口烧瓶, 同时加入作为催化剂的对甲苯磺酸和等摩尔马来酸酐, 加热至 60℃使马来酸酐完全熔化, 升温至 75℃进行恒温反应 2h。调温到 65℃后, 加入过量甲醇, 恒温反应 2h 后, 得到 OP-10 马来酸酯化物。



OP-10 马来酸酯化

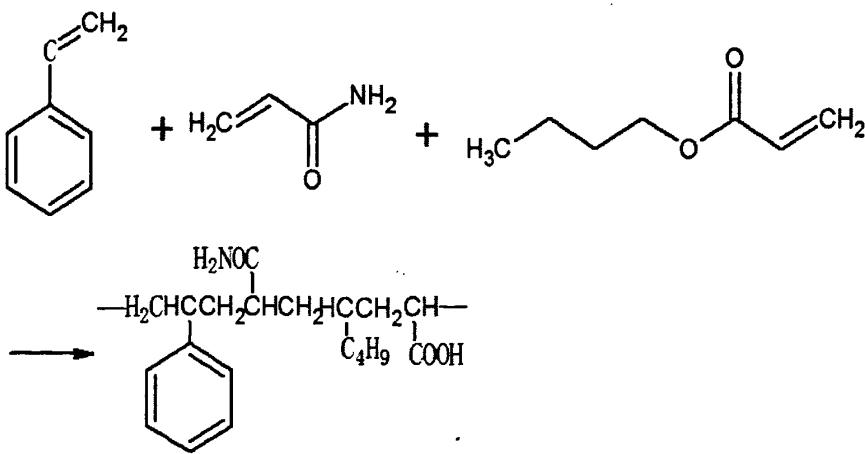
3) OP-10 马来酸酯磺酸化: 向 OP-10 马来酸酯中加入 40% 亚硫酸氢钠水溶液, 在 90℃反

应2小时，尽量将体系中的水分除去，得到OP-10马来酸酯磺酸盐，即低分子乳化剂(LE)。



4.2.3.2 高分子乳化剂(苯乙烯-丙烯酸酯类乳化剂, HE)的制备

在装有搅拌器，氮气导气管和回流装置的三口烧瓶中，加入一定量的自制磷酸单酯表面活性剂和水，在机械搅拌下形成乳胶；升温至60℃，加入单体量0.6%的亚硫酸氢钠。将苯乙烯、丙烯酸正丁酯和丙烯酰胺按设定比例加入体系中，以单体量1.0%的过硫酸铵水溶液作为引发剂，氮气保护下升温至85-90℃反应约4小时。反应结束后冷却至40℃，得到微乳状苯乙烯-丙烯酸酯类乳化剂，即高分子乳化剂(HE)。



苯乙烯-丙烯酸酯类乳化剂合成

4.2.4 施胶剂的制备

4.2.4.1 马来酸酐强化

塔尔油TO(或塔尔油高沸物TORA)加入反应釜中，升温直至完全熔融，按设定量缓慢加入马来酸酐，体系放热继续升温保持在180℃反应约2h，趁热放料，得到强化塔尔油STO(或强化塔尔油高沸物STORA)。

4.2.4.2 高温转相法制备分散施胶剂

称取设定量原料置于带有搅拌装置的三口烧瓶中，加热至原料熔融，低速搅拌状态下滴加设定量乳化剂，此时乳液类型为 W/O 型。缓慢加入预热的去离子水，当体系出现转相趋势时，把转速提高至 1100r/min，并迅速加入剩余量的水（沸水），原料完全乳化分散后，迅速冷却出料，即可得分散施胶剂。

4.2.4.3 转型法制备阳离子施胶剂

在反应温度为 40-50℃、搅拌速度为 1800r/min 和混合时间为 30min 的条件下，将分散施胶剂与聚合氯化铝溶液按设定比例，在液态下进行反应，转型得到阳离子施胶剂。

4.2.5 施胶剂的应用与表征

4.2.5.1 抄片

将打浆度为 45°SR 的蔗渣化学浆配成 2%的浓度，解离搅拌 2min，加入施胶剂，继续解离搅拌 1min，然后根据需要加入设定量的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液，解离搅拌 1min，均匀后稀释、抄片；手抄片定量为 60g/m²。

4.2.5.2 施胶剂 Zeta 电位及粒径检测

将制备的施胶剂，按要求进行相应稀释，使用微电泳仪进行施胶剂 Zeta 电位测定，使用激光粒度分布仪进行施胶剂粒度检测。

4.2.5.3 施胶剂的傅里叶红外光谱检测

取少量施胶剂与 KBr 压片，进行红外光谱分析，并进行归一化处理，红外光谱仪分辨率为 4cm⁻¹，扫描范围 4000-400cm⁻¹，扫描次数 32 次。

4.2.5.4 纸张性能检测

将手抄片按国标(GB-T1540-2002)规定的方法测定 Cobb 值，国标(GB-T12914-2008)规定的方法测定抗张指数。

4.2.5.5 手抄片的表面接触角测定

将得到的手抄片利用静滴接触角/界面张力测量仪，按照相应规定测定水滴与纸张表面的接触角。

4.3 结果与讨论

4.3.1 乳化剂类型的影响

表 4-2 乳化剂类型的影响

Tab.4-2 Effect of emulsifier style

| 乳化剂类型 | 类型 | 乳化剂用量 | 乳化结果 |
|-----------------|-----|-------|------|
| OP-10 | 非离子 | 8% | 不能乳化 |
| OP-10 纯化物 | 非离子 | 8% | 不能乳化 |
| OP-10 马来酸酯化物 | 阴离子 | 8% | 不能乳化 |
| LE | 阴离子 | 8% | 不能乳化 |
| HE | — | 8% | 不能乳化 |
| OP-10 + Span-80 | 非离子 | 8% | 不能乳化 |
| OP-10 + O-20 | 非离子 | 8% | 不能乳化 |
| LE + Span-80 | 阴离子 | 8% | 不能乳化 |
| LE + O-20 | 阴离子 | 8% | 不能乳化 |
| LE + HE | 阴离子 | 8% | 顺利乳化 |
| CTAB | 阳离子 | 8% | 不能乳化 |
| LE + HE + CTAB | — | 8% | 不能乳化 |

在制备分散施胶剂过程中，乳化剂起到至关重要的作用，表 4-2 为不同乳化剂类型对施胶剂制备的影响。由于原料中含有大量的枞酸、海松酸等通过萜烯氧化聚合的化合物，具有特殊的三环二萜结构。因此，根据乳化原理，以结构相似的 OP-10 作为乳化剂主体，通过纯化、酯化、磺化等系列改性，制备不同结构的乳化剂。由表 4-1 所示，单一的乳化剂并不能对粗塔尔油进行乳化分散；OP-10 与 Span-80、OP-10 与 O-20、LE 与 O-20、LE 与 Span-80、LE 与 HE 等多种二元表面活性剂复配体系中，只有 LE 与 HE 二元复配体系能顺利地乳化粗塔尔油。可能是苯乙烯-丙烯酸酯类高分子乳化剂具有强的保护胶体性、优良成膜性和粘附性，在低分子乳化剂强的界面张力和发泡性基础上，能改善分散施胶剂的机械稳定性和硬水稀释稳定性^[65]，进而实现对塔尔油的乳化分散。

由于本研究的最终目的，是制备适用于中/碱性施胶的阳离子分散胶。故在乳化剂的优选上，考虑以十六烷基三甲基溴化铵（CTAB）作为阳离子乳化剂，使用阳离子乳化剂乳化法制备。实验表明，CTAB 并不能作为塔尔油的阳离子乳化剂，LE、HE 与 CTAB 三元复配表面活性剂体系同样无法成功乳化塔尔油，可能是由于塔尔油内的松香酸具有特殊的三环二萜结构，分子空间体积较大，单一的 CTAB 及其与高、低分子二元复配体系构成的三元复配体系在结构上与其存在较大的差异，而且松香酸分子具有极强的极性，颗粒容易聚合而形成聚集体。因此，考虑先通过 LE 与 HE 二元复配体系制备阴离子塔尔油施胶

剂，再通过转型法制备阳离子施胶剂。

4.3.2 乳化剂复配比例的影响

图 4-1 为确定乳化剂用量为粗塔尔油质量 8% 的基础上，不同高、低分子乳化剂复配对施胶剂性能的影响（施胶剂用量为纸浆干重的 2%，硫酸铝用量为施胶剂 2 倍）。

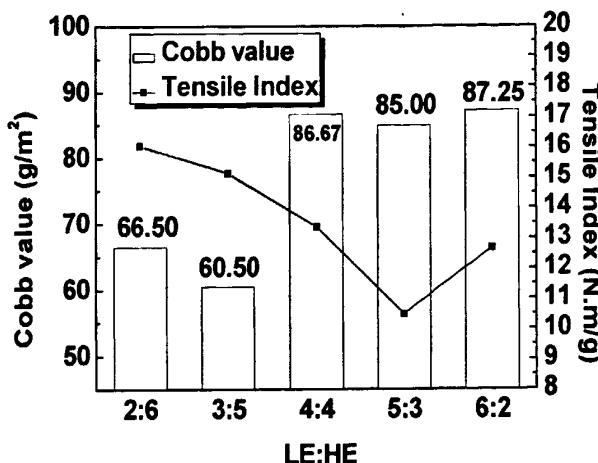


图 4-1 乳化剂配比的影响

Fig. 4-1 Effect of ratio on emulsifies

由图 4-1 可得，当 LE/HE 为 3: 5 时，两者能形成最佳的复配体系，纸样的 Cobb 值为 60.50 g/m²，抗张指数为 15.139 N.m/g（略低于空白纸样的 15.668 N.m/g）。因此，选定 3: 5 为低、高分子乳化剂的复配比例，对粗塔尔油进行乳化制备分散施胶剂。但 Cobb 值为 60.50 g/m² 并不能符合实际运用要求，可能是由于乳化分散后施胶剂颗粒极易碰撞聚集增大，从而造成施胶效果不佳。因此，在低分子和高分子乳化剂复配比例为 3: 5 基础上，添加粗塔尔油用量 1% 的 PVA 溶液作为稳定分散剂。实验表明，PVA 溶液的添加可使得 Cobb 值降低到 31.33 g/m²。

4.3.3 阴离子施胶剂类型的优选

除直接将粗塔尔油 (TO) 作为原料外，同时考虑将强化塔尔油 (STO)、塔尔油高沸物 (TORA) 和强化塔尔油高沸物 (STORA) 作为乳化原料，制备系列分散施胶剂 TOS、STOS、TORAS 和 STORAS。图 4-2 为不同类型分散胶的性能对比图，由图 4-2 可得，STOS 和 STORAS 的施胶性能和抗张性能，优于 TOS 和 TORAS 型施胶剂。因为马来酸酐可通过 Diels-Alder 反应，向体系中引入两个羧基活性官能团，增加施胶剂与硫酸铝结合的活性位，进而促使施胶剂与纸张纤维表面结合，更大程度地降低纸张表面活性。其中，STORAS 型分散胶的性能最佳，Cobb 值达 10.00 g/m²，抗张指数也优于其他类型的施胶剂。可能是由于所用乳化体系属松香类乳化剂，而 STORA 是粗塔尔油经分离除去 TOFA 后的物质，

成分为单一，结构上更接近于松香，更容易被松香型乳化剂乳化分散。综合分析，选择性能最佳的 STORAS 型施胶剂作为制备阳离子施胶剂的转型原料。为了表述方便，将 STORAS 型施胶剂简称为阴离子塔尔油施胶剂（Anionic Tall oil Size，ATS）。

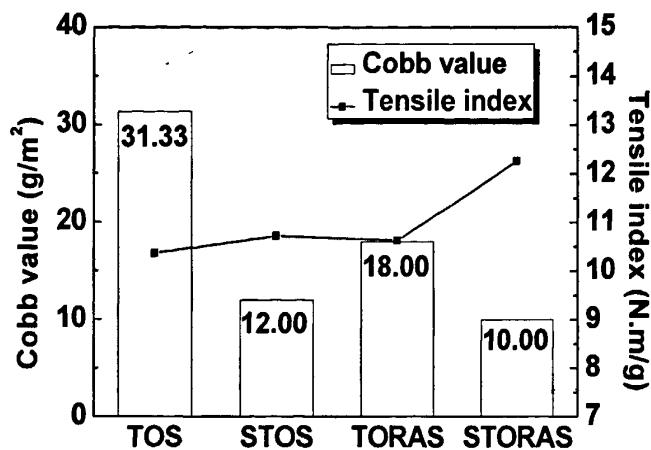


图4-2 不同类型施胶剂的性能
Fig.4-2 Property of different emulsify size

4.3.4 施胶剂用量的影响

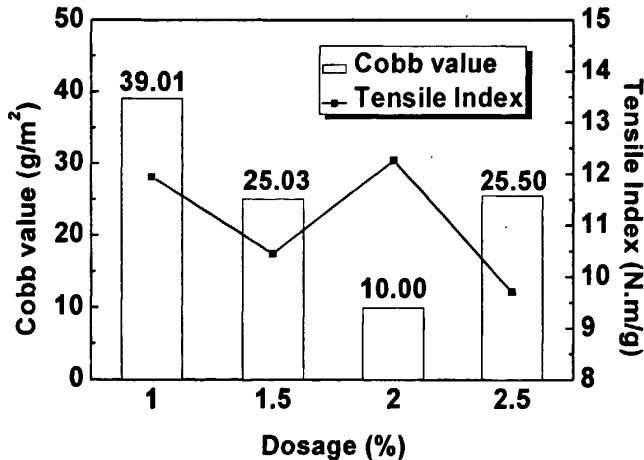


图4-3 施胶剂用量的影响
Fig.4-3 Effect of size dosage on property

图 4-3 为 ATS 用量对纸样性能的影响。固定施胶环境 pH 为 5，硫酸铝量为胶料 2 倍。随胶料加入量从 1% 到 2%，纸张的 Cobb 值逐渐减少，但当胶料量超过 2% 后，反而有上升的趋势。可能是由于施胶剂用量较小即施胶剂用量小于 2% 时，施胶剂在硫酸铝作用下，极易与浆料中的纤维结合，其 Cobb 值随胶料量的增加迅速下降；但当胶料量增大至超过

与纤维的结合极值时，硫酸铝的用量增加影响了胶料与纤维的结合；此外，胶料达2%时，纸张的抗张指数最佳，故选择施胶剂用量为2%。

4.3.5 转型方式的影响

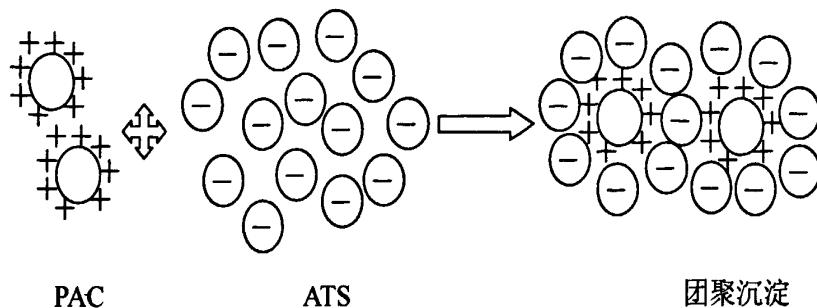


图4-4 PAC溶液添加至 ATS

Fig.4-4 PAC add into ATS

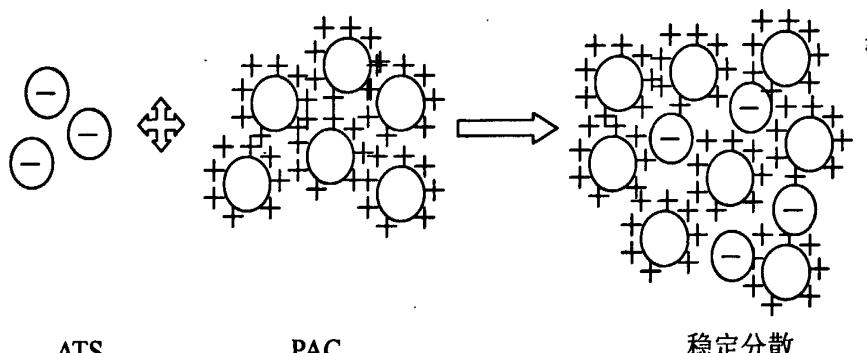


图4-5 ATS添加至PAC溶液

Fig 4-5 ATS add into PAC

阴离子施胶剂的负电荷强弱、阳离子化试剂和稳定剂的选择等，均是转型法制备阳离子施胶剂的关键因素。但是，转型方式的选择很大程度上也决定了能否转型成功。若将阳离子化试剂聚合氯化铝（PAC）溶液直接添加到带有负电荷的塔尔油分散施胶剂中（如图4-4），已乳化分散的颗粒会因正负电荷的相互吸引，迅速吸附到带有强正电荷的PAC颗粒表面上，从而导致乳液的破乳团聚。因此，应将施胶剂缓慢地添加到PAC溶液中（如图4-5），以确保负电荷施胶剂颗粒稳定地分散于PAC颗粒中。

4.3.6 PAC 用量对施胶剂性能的影响

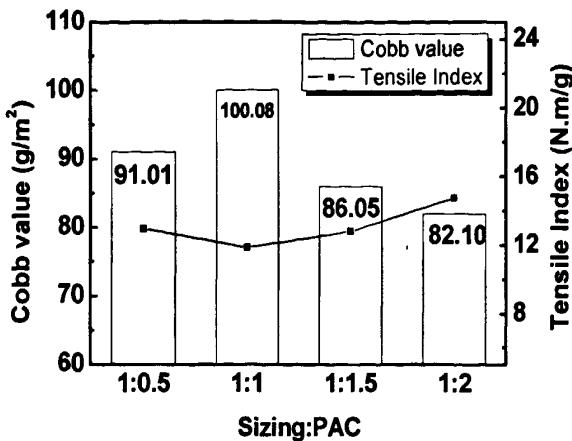


图4-6 不同PAC用量的阳离子施胶剂性能

Fig.4-6 Properties of cationic size at different dosage of PAC

图4-6为利用不同ATS与PAC配比制得的阳离子施胶剂,在无添加硫酸铝和任何增强剂、助留剂的条件下进行中性抄片,检测得到的纸张性能。由图4-6可得,当ATS与PAC配比为1:2时,手抄片抗张指数高于其他配比,Cobb值也达到最低,因此选定施胶剂与PAC的配比1:2为转型比例。但是,不同配比的抄片Cobb值均高于80g/m²,施胶效果不理想,可能是由于异电相吸作用导致胶粒凝聚,影响了施胶剂性能。因此,单独使用PAC转型制备的阳离子施胶剂,通过改变配比无法得到满意的施胶效果,应进一步考虑稳定剂的使用。

4.3.7 增效剂对施胶剂性能的影响

表4-3 施胶剂的性能

Tab.4-3 Properties of emulsify size

| 样品 | 阴离子施胶剂 | | | 空白抄片 |
|---------------------------|--------|---------|---------|--------|
| | ATS | NCC-CTS | PVA-CTS | |
| Zeta电位 (mV) | -3.110 | 3.366 | 2.891 | 2.242 |
| 抗张指数 (N·m/g) | 12.261 | 17.745 | 19.350 | 19.308 |
| Cobb值 (g/m ²) | 10.00 | 33.33 | 15.67 | 12.67 |

注: ATS用量为纸浆干重的2%, 硫酸铝用量为纸浆干重的6%, pH=5; 系列阳离子施胶剂用量为纸浆干重的2%, 增效剂用量为施胶剂的1%, pH=7; 空白抄片 pH=7, 无任何助

剂

以 NCC、PVA 和 CMC 作为转型稳定剂, 在 ATS 乳液添加到 PAC 溶液之前加入, ATS 乳液与 PAC 溶液配比为 1:2, 制备一系列阳离子施胶剂 NCC-CTS、PVA-CTS 和 CMC-CTS。表 4-3 为系列施胶剂的相应性能。

由表 4-3 可知, 通过 PAC 和稳定剂的添加, 阴离子施胶剂能成功地转型为稳定的阳离子施胶剂, 且可实现中/碱性施胶。系列阳离子施胶剂的施胶性能虽略逊于阴离子施胶剂的酸性施胶, 但其抄片的抗张指数优于阴离子施胶剂和空白抄片, 具有增强效果。因此, NCC、PVA 和 CMC 不仅能作为转型稳定剂, 同时具有增强作用, 故称为增效剂。其中, CMC-CTS 的施胶性能最佳, Cobb 值达 12.67 g/m^2 ; PVA-CTS 的增强效果最佳, 抗张指数为 $19.350 \text{ N}\cdot\text{m/g}$, 比空白抄片提高 23.5%; CMC-CTS 的抗张指数为 $19.308 \text{ N}\cdot\text{m/g}$, 增强效果与 PVA-CTS 相近, 故综合分析, CMC-CTS 型阳离子施胶剂的性能最佳。

对阳离子施胶剂的稳定性进行研究发现, 性能最佳的 CMC-CTS 型阳离子施胶剂存放三个月仍无分层现象, 表明所得阳离子施胶剂具有较好的稳定性。

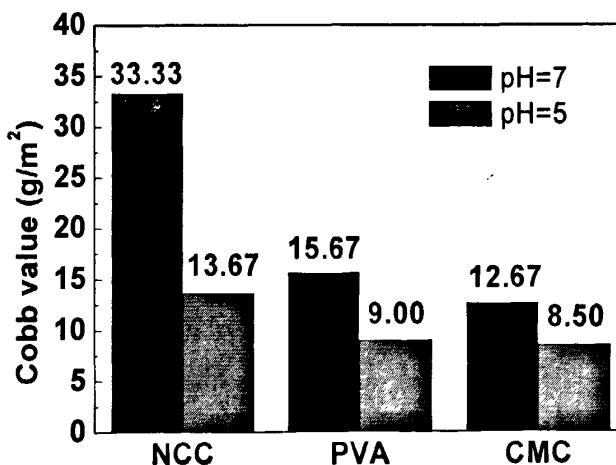


图4-7 增效剂对施胶性能的影响

Fig.4-7 Effect of Cobb value of synergist

若在系列阳离子施胶剂施胶过程中添加硫酸铝, 使其在弱酸性条件下施胶。施胶效果方面如图 4-7 所示, NCC-CTS 的手抄片 Cobb 值由 33.33 g/m^2 降低至 13.67 g/m^2 , 接近 ATS; 而 PVA-CTS 和 CMC-CTS 则降低至 9.00 g/m^2 和 8.50 g/m^2 , 优于 ATS 的 10.00 g/m^2 。Cobb 值变化表明, 硫酸铝的添加有利于提高系列阳离子施胶剂的施胶效果。可能是其消除了水中阴离子杂质的干扰, 且提高了体系中正电荷的含量, 使得施胶剂颗粒更好地留着于纤维表面。

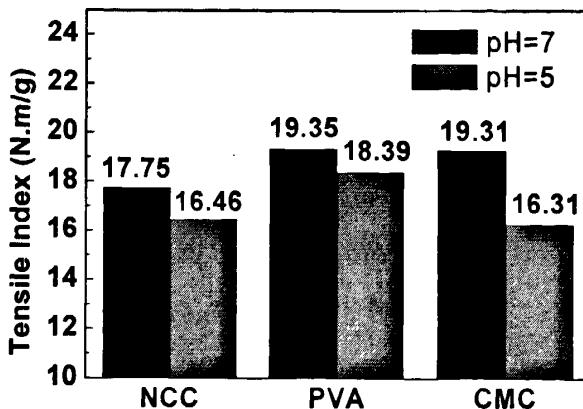


图4-8 增效剂对抗张指数的影响

Fig.4-8 Effect of Cobb value of synergist

增强效果方面如图 4-8 所示, 弱酸条件使得三种阳离子施胶剂施胶的纸张抗张指数均不同程度地降低, 其中, CMC-CTS 的强度下降最明显。可能是在弱酸性条件下, 纸张纤维发生了部分水解, 影响了纸张纤维间的氢键结合或降低了纤维的聚合度, 进而导致了纸张强度的下降。

4.3.8 手抄片表面接触角分析

液体与固体接触, 当两者达到平衡时, 在气、液、固三相交界处, 自固-液界面经过液体内部到气-液界面的夹角称为接触角 θ (如图 4-9 所示)。根据接触角 θ 的大小可用于判断润湿情况。

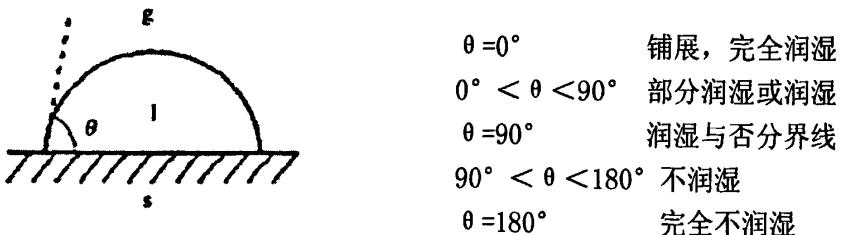


图4-9 固体表面上的液滴

Fig.4-9 A liquid phase on a solid

水状流体之所以能在纸张纤维表面扩散和渗透, 主要是因为水与纤维表面羟基形成氢键结合, 产生相对较高的反应能, 使得水和纸张表面接触角减小^[42]。纸张施胶的目的就是为了改变纸张表面富含羟基的这一高能状态, 降低纸张表面自由能。因此, 通过纸张表面与水滴的表面接触角测量, 可用于判断纸张表面的能量状态, 确定施胶剂的施胶性能。

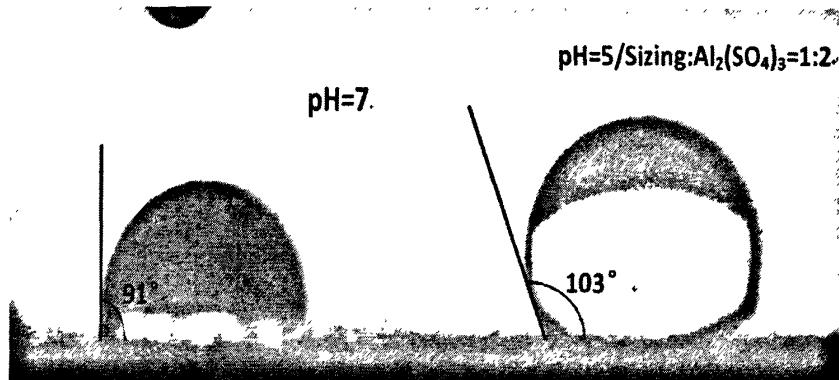


图4-9-1 NCC-CTS的抄片表面接触角

Fig.4-9-1 Surface contact angle of the handsheet sizing with NCC-CTS

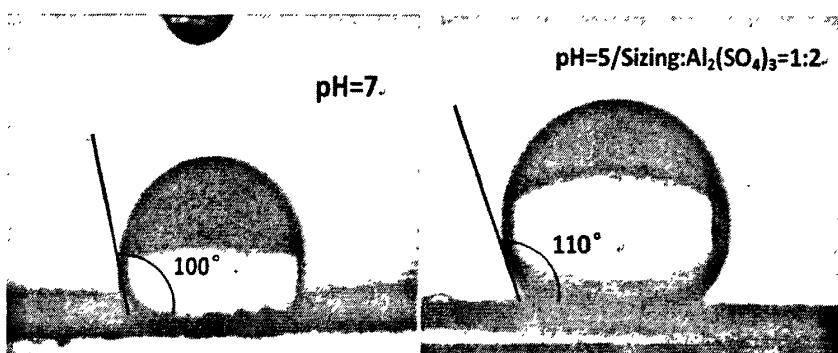


图4-9-2 PVA-CTS的抄片表面接触角

Fig.4-9-2 Surface contact angle of the handsheet sizing with PVA-CTS

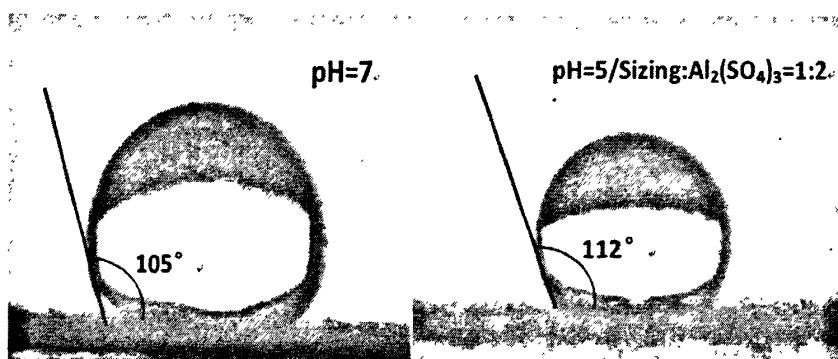


图4-9-3 CMC-CTS的抄片表面接触角

Fig.4-9-3 Surface contact angle of the handsheet sizing with CMC-CTS

图 4-9-1、图 4-9-2、图 4-9-3 分别为三种阳离子施胶剂在不同 pH 值下，手抄片表面与水滴间的接触角。通过各图接触角比较可得，水滴能以球状置于手抄片表面，且纸片表面与水滴的接触角 θ 均大于 90° 即不润湿，表明阳离子施胶剂的施胶有效地减少纸张表面羟

基的数量，降低纸张表面自由能，从而使得纸张表面保持低能状态。直观地反应出得到的系列阳离子施胶剂优良的施胶性能，并充分地验证了图 4-7 中的 Cobb 值数据。

4.3.9 施胶剂粒径分析

鉴于粒径大小对分散施胶剂施胶性能的重要影响，对所得施胶剂的粒径进行分析（如表 4-4）。由表 4-4 可得，得到的系列阳离子施胶剂的粒径均小于 ATS 施胶剂，这与理论分析存在差异。理论上，体系中的阴离子施胶颗粒将与 PAC 发生配位反应，使得颗粒变大，同时体系中的施胶颗粒数量减少^[62]。

表 4-4 施胶剂颗粒的粒度

Tab.4-4 Particle size of tall oil size

| 样品 | 中位径 (D50) | 粒径/um | | | | | | | | | |
|---------|-----------|-------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|
| | | D3 | D6 | D10 | D16 | D25 | D75 | D84 | D90 | D97 | D98 |
| ATS | 2.57 | 0.71 | 0.87 | 1.10 | 1.37 | 1.68 | 4.01 | 5.03 | 6.18 | 9.17 | 10.05 |
| NCC-CTS | 1.42 | 0.40 | 0.48 | 0.56 | 0.64 | 0.75 | 3.59 | 5.29 | 6.59 | 8.73 | 9.23 |
| PVA-CTS | 1.86 | 0.41 | 0.49 | 0.57 | 0.66 | 0.80 | 5.84 | 7.72 | 9.36 | 12.19 | 12.91 |
| CMC-CTS | 1.81 | 0.41 | 0.49 | 0.57 | 0.66 | 0.79 | 5.09 | 6.52 | 7.73 | 9.85 | 10.41 |

注：DX=Y 表示体系中颗粒粒径在 Yum 以下的占 X%，如 D50=2.00um，表明体系中颗粒粒径在 2.00um 以下的占 50%，一般用 D50 表示该体系中的颗粒粒径。

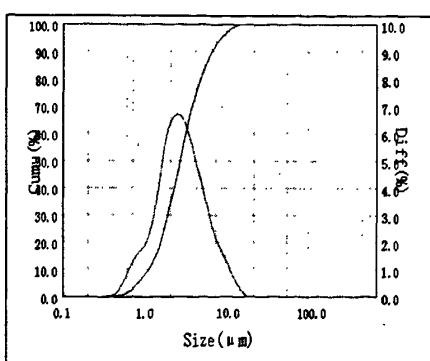


图4-10 ATS的粒径分布

Fig.4-10 The particle size distribution of ATS

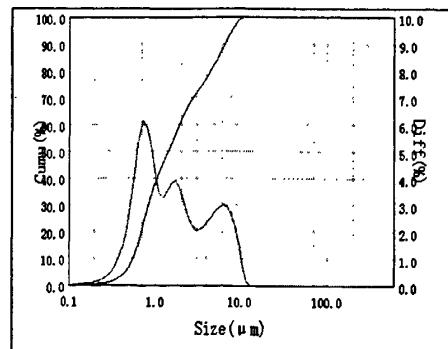


图4-11 NCC-CTS的粒径分布

Fig.4-11 The particle size distribution of NCC-CTS

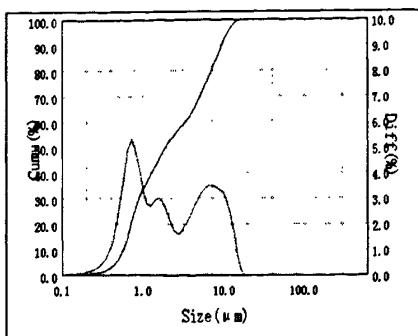


图4-12 PVA-CTS的粒径分布

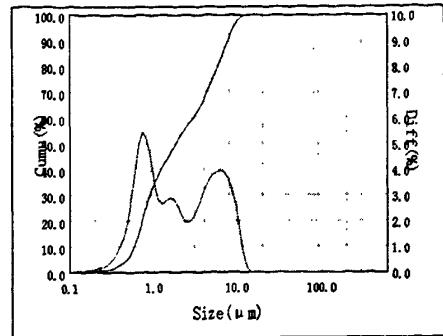
Fig.4-12 The particle size distribution of
PVA-CTS

图4-13 CMC-CTS的粒径分布

Fig.4-13 The particle size distribution of
CMC-CTS

图 4-10 与图 4-11~4-13 比较可知, 阳离子施胶剂的粒径分布一致性明显地比 ATS 差, 三种阳离子施胶剂体系中存在粒径差别较大的颗粒。由表 4-4 可得, 三种施胶剂中的 D3、D6、D10、D16 和 D25 的粒径十分相似, 且均小于 1um, 应该是体系中过量的 PAC 和 NCC、PVA 或 CMC 等微小颗粒, 这些微小颗粒的存在使得体系的整体粒径检测数据下降, 造成了上述与理论相悖的情况; 而 D75 以后的粒径均较大, 且存在差异, 可能是 PAC、NCC、PVA 或 CMC 与施胶剂颗粒配位导致的粒径增大, 也从侧面证实了 PAC、NCC、PVA 或 CMC 与施胶剂颗粒间存在某种反应而结合。

4.3.10 施胶剂红外特征分析

图 4-14 为不同阳离子施胶剂的傅里叶红外光谱图。综合官能团区 ($4000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$) 和指纹区 ($1300\text{-}850\text{ cm}^{-1}$), 在 3424 cm^{-1} 处的强宽吸收峰为 OH 基团的伸缩振动产生的吸收峰^[66], 相比于 ATS 的羟基峰, 三种阳离子施胶剂的 OH 基团的伸缩振动峰明显加宽, 再结合 1100 cm^{-1} 左右处 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 的伸缩振动峰^[67]和 981 cm^{-1} 处 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 面内弯曲振动峰^[68], 表明体系中引入了 PAC 这一羟基多核络合物; 叠加在羟基峰上 2928 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} 为 CH_2 的吸收峰; ATS 中的 1700 cm^{-1} 处为水分子的变角振动吸收峰^[69]。值得注意的是, PAC 的特征峰 1630 cm^{-1} , 随着不同增效剂的加入而出现低频红移, 且施胶剂的 CH_3 不对称变角振动吸收峰 1459 cm^{-1} 也同样产生了红移, PVA-CTS 和 CMC-CTS 则在 1554 cm^{-1} 处出现新的振动吸收峰, 可大胆地假设低频红移和新峰出现影响了施胶剂的性能。

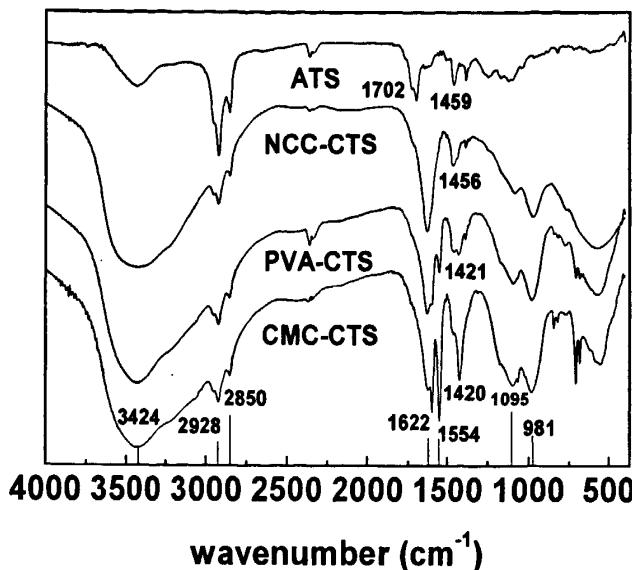


图4-14 阳离子施胶剂的FTIR谱图

Fig.4-14 FTIR spectrum of cationic sizing agent

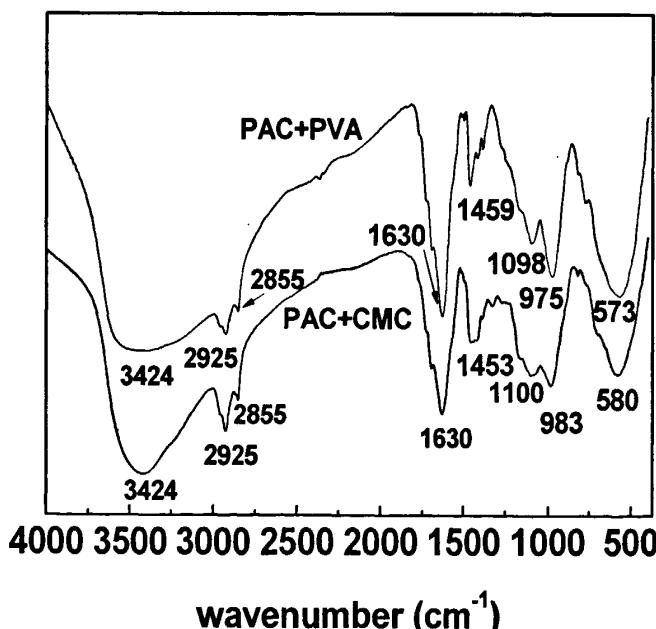


图4-15 混合物的 FTIR 谱图

Fig.4-15 FTIR spectrum of mixture

为了排除 PVA-CTS, CMC-CTS 出现的新峰是 PVA 和 CMC 本身的官能团吸收峰, 将施胶剂、PAC 和 PVA 或 CMC 直接混合 (如图 4-15)。由图 4-15 可知, PVA (或 CMC) 与施胶剂、PAC 直接混合并未产生新峰, 表明 PVA-CTS, CMC-CTS 和 PAC、施胶剂颗粒间不是简单的物理混合, 而是发生了化学结合。由红移频率和新峰的强弱可得, CMC 与两者

的结合能力最强, PVA 其次, NCC 与施胶剂几乎无结合, 可能只是起到稳定剂的作用, 这也很好地解释了增效剂的添加能够提高阳离子施胶剂的施胶性能和增强性能, 且 CMC 的增效效果最佳, PVA 其次, NCC 最低。

4.4 小结

- (1) 高、低分子乳化剂通过复配可形成稳定的二元复配体系, 能对塔尔油进行有效地乳化分散, 得到分散施胶剂; 利用 CTAB 作为单组分阳离子乳化剂或 CTAB 与高、低分子复配均无法实现对原料的乳化分散;
- (2) 高、低分子乳化剂二元复配体系的复配比例为 5: 3 时, 两者可产生较强的协同效应, 实现对塔尔油有效地乳化分散, 施胶剂性能最佳;
- (3) 系列分散施胶剂中, STOS 和 STORAS 型施胶剂的施胶性能较佳, Cobb 值分别为 12.00 g/m² 和 10.00 g/m²; STORAS 型施胶剂的抗张指数 12.261 N.m/g, 优于其他三种施胶剂。综合考虑, STORAS 型施胶剂的性能最佳, 将其作为阳离子化转型的基础原料;
- (4) 在无添加任何增效剂和助剂的条件下, 利用 PAC 溶液可转型得到阳离子施胶剂, 最佳的 ATS 乳液和 PAC 配比为 1: 2; 添加 NCC、PVA 或 CMC 作为转型增效剂, 可获得系列阳离子施胶剂, 并实现纸张的中/碱性施胶。其中, CMC-CTS 型阳离子施胶剂的施胶效果最佳, Cobb 值 12.67 g/m², 添加少量硫酸铝可使 Cobb 值进一步降低到 8.50 g/m²; 增效剂能起到增强作用, 均能提高纸张的抗张强度, 最多能使得抗张指数提高 23.5%;
- (5) 对系列阳离子施胶剂的粒径和红外特征光谱进行分析, 发现 PVA 和 CMC 可与 PAC 溶液、施胶剂颗粒发生化学结合, 使得阴离子施胶剂颗粒的粒径增大, 并产生新的化学键合, 而 NCC 只是起到稳定的作用。其中, CMC 的结合能力最强, PVA 次之, NCC 最弱; 从理论上解释了增效剂对阳离子施胶剂的增效原理。

第五章 结论

本文依托“十一五”国家科技支撑计划项目(No. 2008BADA9B0501)和福建省科技厅科技项目(No. 2008H2002)，对塔尔油制备生物柴油及阳离子施胶剂进行研究。

通过对塔尔油进行系列的改性，制备环境友好型的生物柴油和适用于中/碱性施胶的阳离子分散胶，实现了塔尔油的全面、高效综合利用。

主要结论有：

(1) 以粗塔尔油为原料通过酸催化制备生物柴油。浓硫酸催化效果最佳，产物得率可达46.5%；通过L₉(3⁴)正交实验和单因素分析，优化出最佳工艺：催化剂用量3.0%，反应时间120min、温度65℃，甲醇用量75%；产物品质虽略低于欧美生物柴油标准，但可通过纯化处理提高，完全可作为0#柴油使用；

(2) 将粗塔尔油进行前期分离，得到塔尔油脂肪酸(TOFA)，通过多种强酸性阳离子交换树脂的催化性能对比，确定以NKC-9为固体酸催化剂；同时，以超声波辐射作为强化辅助手段，提高了TOFA转化率，缩短反应时间；经单因素系列分析，最佳工艺条件为反应温度65℃、反应时间1h、甲醇与TOFA摩尔比10:1、脱水剂用量为TOFA的6%、NKC-9用量为TOFA的40%，TOFA转化率达90%；产物经品质分析和成分检测表明，产物符合相关欧美生物柴油标准，可作为生物柴油使用；在实验基础上，建立以TOFA转化率(X)对时间t的偏微分方程($\frac{dX}{dt} = k_1 \times (1 - X) - k_2 \times X$)表示的整体反应速率动力学模型，利用MATLAB软件计算得到各因素条件下的反应速率参数k₁、k₂和K，补充了酯化反应动力学数据库中，关于超声波辐射强化固体酸催化酯化的相关动力学参数；利用模型计算的参数，解释了实验所呈现的规律和内在机理；

(3) 制备生物柴油后剩余的塔尔油高沸物(TORA)制备塔尔油分散施胶剂。适用的乳化剂为高、低分子二元表面活性剂复配体系，优化出最佳复配比为5:3；在此比例下对粗塔尔油(TO)、强化塔尔油(STO)、塔尔油高沸物(TORA)和强化塔尔油高沸物(STORA)进行乳化得到系列施胶剂(TOS、STOS、TORAS和STORAS)，其中，STORAS施胶效果最佳，最佳胶料用量为纸浆用量的2%时，其纸张Cobb值可达10.00g/m²，抗张指数达12.261N.m/g。

(4) 以NCC、PVA、CMC作为增效剂，PAC为阳离子化转型试剂，制备的系列阳离

子施胶剂，能用于 pH=7 的施胶环境；其中 CMC-CTS 型阳离子施胶剂的施胶性能最佳，Cobb 值为 12.67 g/m^2 。施胶剂 Zeta 电位检测表明，塔尔油分散施胶剂经转型后成功实现阳离子化；激光粒径检测和红外光谱分析发现，转型后施胶剂粒径增大，光谱图中出现新的吸收振动峰和部分吸收振动峰的低频红移，表明 PVA 和 CMC 与 PAC 溶液、施胶剂颗粒发生化学键合，而非简单物理混合，而 NCC 只是起到稳定的作用；纸张表面接触角分析表明，阳离子施胶剂对纸浆的内施胶可有效降低纸张表面富含羟基的高能状态，从表面能角度解释了纸张的施胶机理。

参考文献

- [1] DeKing N. Pulp & paper global fact & price book 2003-2004[R]. San Francisco, CA: Paperloop, 2004.
- [2] 程芝. 天然树脂生产工艺学(第二版)[M]. 北京: 中国林业出版社, 1994.
- [3] 曾赣生, 苏群, 朱新传等. 松香应用现状与分析[J]. 江西林业科技, 2003, 5: 34-36.
- [4] 宋湛谦. 21世纪松香松节油产业发展趋势和对策[J]. 林产化工通讯, 2000, 34(1): 16-21.
- [5] Pahl, Greg. Biodiesel: Growing a new energy economy[R].White River Junction, VT: Chelsea Green Company, 2005.
- [6] Kirshner, Mark. Chemical Profile: Tall Oil[R].Chemical Market Reporter, 2005, 10:34.
- [7] De Guzman, Doris. Markets – Oils, Fats& Waxes[R].Chemical Market Reporter, 2006, 6:21.
- [8] Gangidi, Rahul, Michael Popp. Mack Blackwell Final Report: Biodiesel Production From Varying Grades of Beef Tallow and Chicken Fat[M].University of Arkansas,2006.
- [9] Babcock R E, Clacsen E C, Popp M et al. Yield characteristics of biodiesel produced from chicken fat-tall oil blended feedstocks[R]. Fayetteville, AR: Mack-Blackwell Transportation Center, 2008.
- [10] 蔡淑彩. 塔尔油改性制造纸施胶剂的研究[J]. 福建林学院学报, 1988, 8(01): 87-93.
- [11] Anna Koski. Applicability of crude tall oil for wood protection Faculty of Technology [D]. Department of Process and Environmental Engineering, University of Oulu,2008.
- [12] Anna Hyvonen, Mikko Nelo, Petteri Piltonen et al. Using iron catalyst to enhance the drying properties of crude tall oil-based wood preservative[J]. Holz Roh Werkst,2007,65:105-111.
- [13] 刘俊源, 刘洋. 塔尔油制CT醇酸树脂工艺[J]. 中国资源综合利用, 2003, 4: 22-23.
- [14] P Uschanov, N Heiskanen, P Mononen et al. Synthesis and characterization of tall oil fatty acids-based alkyd resins and alkyd-acrylate copolymers[J].Progress in Organic Coatings,2008,63(1): 92-99.
- [15] 胡波年. 利用造纸废液中塔尔油制备工业底漆的研究[J]. 武汉理工大学学报, 2005, 27(3):49-51.
- [16] Spimmer E. Naval Stores Rev.,1992,102(3):13.
- [17] Lofthouse R W. Naval Stores Rev.,1993,103(1):4.
- [18] M Korhonen, A Kellomäki. Miscibilities of polymers in bitumen and tall oil pitch under different mixing conditions [J].Fuel,1996,75(15):1727-1732.
- [19] 吴谋成. 生物柴油[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [20] Diasakou M, A Louloudi, N Papayannakos. Kinetics of the non-catalytic transesterification of soybean oil[J].Fuel,1998,77 (12):1297-1302.
- [21] Jaayaraj S, C Muraleedharan, A S Ramadhas. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil[J].Fuel,2005,84 (4):335-340.
- [22] Setsuo S, Jorge S, Hercules P et al. Process for obtaining fatty acid alkyl esters, rosin acids and sterols from crude tall oil[P].PCT International Application: WO 2004074233,2004-9-2.

- [23] Setsuo S, Jorge S, Hercules P et al. Process for obtaining fatty acid alkyl esters, rosin acids and sterols from crude tall oil[P].US Patent:20060235198,2006-10-19.
- [24] Siddharth C G, Omori S, Marda S et al. Process for making biodiesel from crude tall oil[P].US Patent:20070130820,2007-6-14.
- [25] Marda S. Production of biodiesel from tall oil[D].New York: State University of New York,2006.
- [26] Demirbas A. Production of biodiesel from tall oil[J].Energy Sources, Part A:Recovery, Utilization and Environmental Effects,2008,30(20):1896-1902.
- [27] Altiparmak D, Keskin A, Koca A et al. Alternative fuel properties of tall oil fatty acid methyl ester-diesel fuel blends[J]. Bioresource Technology,2007,98 (2):241-246.
- [28] Kurzin A V, Evdokimov A N, Pavlova O S. Synthesis and characterization of biodiesel fuel based of esters of tall oil fatty acids[J].Russian Journal of Applied Chemistry,2007,80 (5):842-845.
- [29] Shimada Y, Wantanabe Y, Sugihra A et al. Enzymatic alcoholysis for biodiesel fuel production and application of the reaction to oil processing [J].Journal of Molecular Catalysis B:Enzymatic,2002,17:133-142.
- [30] Saka S, Kusdiana D. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol [J].Fuel,2001,80(2):225-231.
- [31] Kusdiana D, Saka S. Methyl esterification of free fatty acids of rapeseed oil as treated in supercritical methanol [J].J. Chem. Eng. Japan, 2001,34(3):383-387.
- [32] Deul R, E U Franck. Dielectric Behaviour of methanol and related polar fluids at high pressures and temperatures[J].Faraday Discussions of the Chemical Society,1978,66:191-198.
- [33] Canakci M, Gerpen V J. Biodiesel production via acid catalysis[J].Transactions of the ASAE,1999,42(5):1203-1210.
- [34] Taylor S L, Kink J W. Fatty and resin acid analysis in tall oil products via supercritical fluid extraction-supercritical fluid reaction using enzymatic catalysis[J].Journal of Chromatographic Science,2001,39(7):269-272.
- [35] Babcock R E, Clausen E C, Popp M et al. Yield characteristics of biodiesel produced from chicken fat-tall oil blended feedstocks[R]. Fayetteville, AR: Mack-Blackwell Transportation Center,2008.
- [36] Archambault É. Towards a Canadian R&D strategy for bioproducts and bioprocesses[R].Science-Metrix,2004.
- [37] Liu D D S, Monnier J, Tourigny G et al. Production of high quality cetane enhancer from depitched tall oil[J].Petroleum Science and Technology,1998,16 (5-6):597-609.
- [38] Wong A. Tall oil-based cetane enhancer for diesel fuel[J].Pulp Paper Can.,1995,96(11):37-40.
- [39] Robert C, Siddharth U, William A J. Conversion of the rosin acid fraction of crude tall oil into fuels and chemicals[J].Energy & Fuels,2001,15 (5):1166-1172.

- [40] Keskin A, Metin G, Altiparmak D. Biodiesel production from tall oil with synthesized Mn and Ni based additives: Effects of the additives on fuel consumption and emissions [J]. Fuel, 2007, 86 (7-8):1139-1143.
- [41] Keskin A, Metin G, Altiparmak D. Influence of tall oil biodiesel with Mg and Mo based fuel additives on diesel engine performance and emission[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(14):6434-6438.
- [42] Martin A H. Paper's resistance to wetting- a review of internal sizing chemical and their effects[J]. BioResources, 2006, 2(1):106-145.
- [43] 任天瑞, 李永红. 松香化学及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [44] 路嫔, 蔡清海. 阳离子型乳化分散松香胶的研制[J]. 纸和造纸, 2003, (01): 61-63.
- [45] 叶晓春, 杨云妹. 阳离子型分散松香胶制备的初步探索[J]. 林产化学与工业, 1994, (4): 57-63.
- [46] 李淑君, 宋湛谦. 阳离子型分散松香施胶剂HPCRZ的研究[J]. 林业科学, 2005, 41(04): 210-214.
- [47] 孙义坤. 阳离子松香中性施胶剂的制备及应用[J]. 中华纸业, 2007, 28(3): 50-53.
- [48] 吴宗华, 陈少平, 翁景铮等. 叔胺型与季铵型阳离子分散松香施胶剂的性能比较[J]. 林产化学与工业, 2007, 27(6): 31-35.
- [49] 于树明. 特效阳离子松香胶乳施胶剂的生产和应用[J]. 造纸化品, 2000, (3): 28-30.
- [50] 朱勇强, 谢来苏. 阳离子松香中性施胶剂的研究[J]. 中国造纸, 1994, (6): 30-33.
- [51] 伍忠萌, 王飞. 阳离子分散松香施胶剂的研究[J]. 南京林业大学学报自然科学版, 1999, 23(5): 43-46.
- [52] 朱勇强, 谢来苏. PAE的合成与阳离子松香乳液CR03颗粒模型的研究[J]. 上海造纸, 1998, 29(3): 107-111.
- [53] 罗金岳, 王飞, 伍忠萌. 丙烯酰胺聚合物对阳离子分散松香施胶剂性能的影响[J]. 林产化学与工业, 1998, 18(3): 58-62.
- [54] 李淑君, 王振洪, 丁来保等. 转型法制备阳离子型分散松香施胶剂[J]. 中国造纸, 2003, 22(10): 5-7.
- [55] Zou Y, Hsieh J S, Wang T S et al. The Mechanism of Premixing Rosin Sizes for Neutral-Alkaline Papermaking[J]. Tappi J., 2004, 3 (9):16.
- [56] Zou Y, Hsieh J S, Wang T S et al. Rosin Sizing under Neutral-Alkaline Papermaking Conditions[J]. Tappi J., 2003, 3 (7):E41.
- [57] Y Hamzeh, M H Ekhatera, M A Hubbe et al. Effects of Process Variables on Poly-Aluminum Chloride (PAC)-Rosin Sizing Performance under Neutral Papermaking Conditions[J]. American Chemical Society, 2008, 47(13), 4302-4307.
- [58] 晏永祥, 陈夫山, 王高升等. PAC改性阳离子松香胶在书写纸上的应用[J]. 造纸化学品, 2006, 18(01): 34-36.
- [59] 晏永祥, 陈夫山, 王高升等. 聚合氯化铝改性阳离子松香胶及其特征[J]. 造纸化学品, 2006, 18(03): 13-16.

- [60] 晏永祥, 陈夫山, 王高升等. PAC改性阳离子松香胶的物理性能及其对施胶的作用[J]. 纸和造纸, 2006, 25(05): 41-43.
- [61] 晏永祥, 陈夫山, 周林杰等. 新型阳离子松香胶在中性文化纸上的应用研究[J]. 中华纸业, 2006, (02): 54-56.
- [62] 陈夫山, 晏永祥, 王高升等. PAC改性阳离子分散松香胶的研究[J]. 中国造纸学报, 2007, 22(02): 43-45.
- [63] Yao-hui FENG, Ben-qiao HE, Yu-he CAO et al. Biodiesel production using cation-exchange resin as heterogeneous catalyst [J]. Bioresource Technology, 2010, 101(5):1518-1521.
- [64] 冯诺. 超声手册[M]. 南京: 南京大学出版社, 1999.
- [65] 常云虹, 孔涛. 高分子化合物作为松香乳化剂的应用及研究进展[J]. 湖北造纸, 2006, (01): 27-29.
- [66] 荆煦瑛, 陈式棟, 么恩云. 红外光谱实用指南[M]. 天津: 天津科学技术出版社, 1992.
- [67] 周凤山, 王世虎. 增效反应中聚合氯化铝红外结构特征的变化[J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(5): 532.
- [68] 章兴华, 周丽芸. 聚合氯化铝铁的红外光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2002, 22(2): 40.
- [69] 李润卿. 有机结构波谱分析[M]. 天津: 天津大学出版社, 2002.

攻读硕士学位期间学术成果

- [1] **林炎平**, 陈学榕等. 超声波辅助固体酸催化塔尔油脂肪酸制备生物柴油[J]. 燃料化学学报 (EI 收录) . (已录用)
- [2] **林炎平**, 陈学榕. 塔尔油制备生物柴油的研究现状[J]. 中国造纸学报. 2010, 25 (3) .
- [3] **林炎平**, 陈学榕等. 塔尔油制备生物柴油的研究[A]. 见: 第三届全国生物质材料科学与技术学术研讨会论文集[C]. 安徽黄山, 2009, 484-487.
- [4] **林炎平**, 陈学榕等. 塔尔油制备阳离子施胶剂的研究[J]. 中华纸业. (审稿中)
- [5] 李剑辉, 陈学榕, 祁建民, **林炎平**. 红麻秆制浆性能研究[J]. 华东纸业, 2010, 41 (1): 25-27.

致 谢

本文是在陈学榕教授悉心指导和亲切关怀下完成的。陈老师平日教学任务繁多，业务繁忙，仍然在百忙之中抽出时间，对我进行细心的专业辅导；陈老师对工作的精益求精，对学术的一丝不苟，对我学习和生活无微不至的关怀爱护，特别是他那一颗平静和谐的为人处世心态，一直在潜移默化地影响着我，坚信这将会给我今后的生活和工作将带来巨大的促进作用。在此，谨向导师致以最崇高的敬意和最衷心的感谢！

在论文完成过程中，黄彪教授多次提出宝贵的意见和建议，在此深表感谢！由衷感谢廖益强老师、黄六莲老师、陈彦老师、郑德勇老师、陈燕丹老师、卢泽湘老师等给予本人试验及论文完成工作上的辅导和帮助；感谢唐兴平老师、魏起华老师、卞丽萍老师、林珊老师和陈孝云老师等给予本人实验的支持和帮助；感谢黎邵华、廖燕华、洪彩娥、黄婷婷、欧文师弟等给予实验上的帮助。借此机会，向所有支持和帮助过本人完成论文的老师及同学表示由衷的感谢！

最后，本人深深地感谢我的家人及好友，是他们的一贯的坚定支持和鼓励使我能够充满信心去完成学业！

林炎平

2010年5月26日

