

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2014.11.031

苯乙烯型阳离子交换树脂催化废煎炸油的酯化反应*

吕鹏梅¹ 刘莉梅^{1,2} 杨玲梅¹ 袁振宏¹ 陈子博³

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;

3. 中南林业科技大学材料科学与工程学院, 长沙 410004)

摘要:以液体石蜡、邻苯二甲酸二丁酯为混合致孔剂,采用悬浮聚合法制备多孔聚苯乙烯-二乙烯苯,磺化后得到磺酸型阳离子交换树脂。利用 SEM/EDS、BET、IR 等手段对其形貌、磺化程度进行表征,并通过酸值为 63.0 mg/g(以 KOH 计)煎炸油的酯化反应考察催化剂的活性。结果表明:磺酸根基团成功接到 PS 分子链上;在聚合条件为 360 r/min、1.0% 分散剂、1.0% 引发剂、75℃ 保温 4 h、升温至 85℃ 保温 6 h 时,混合致孔剂的最佳添加量为 40.0% 液体石蜡、50.0% 邻苯二甲酸二丁酯;在磺化条件为二氯乙烷 1.0 mL/g、硫酸 5.0 mL/g、70℃ 磺化 1 h 后升温至 80~85℃ 磺化 3 h 时的最佳溶胀时间为 1 h、硫酸体积分数 98%,得到阳离子交换树脂 W2 的最大交换容量为 5.2 mmol/g;在 40.0% 甲醇、10.0% W2、70℃ 搅拌下酯化反应 1.5 h,W2 的破碎率仅 10.0%,FFA 转化率达到 86.8%,优于市售阳离子交换树脂 PC101,且可重复使用 5 次。

关键词:煎炸油 酯化反应 阳离子交换树脂 催化活性 聚苯乙烯-二乙烯苯

中图分类号: TQ325.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2014)11-0201-05

引言

生物柴油(FAME)是一种可替代石化柴油的清洁燃料,与传统的石化柴油相比,生物柴油具有可再生,环境友好,运输和贮藏方便、安全等很多优点^[1-5]。用食用油作为原料生产生物柴油时,成本过高,使其难以推广^[6]。采用廉价、不能食用的原料生产生物柴油,可以大大降低成本^[5]。目前国内主要以价格低廉的高酸值废煎炸油、非食用油为原料,这种废油量大、相对纯净、便于收集且成本较低,是上等的生物柴油生产原料^[7-8]。

针对废煎炸油中的游离脂肪酸,主要采用酸催化法降低其酸值^[8-10]。常用的液体酸催化剂催化效率高,但存在易腐蚀生产设备、反应结束后分离困难等一系列问题^[11]。因此,对用于酯化反应的新型催化剂的研究成为当前的热点^[2]。多孔磺酸型聚苯乙烯阳离子交换树脂(简称 SPS)固体酸,具有催化活性高、与产物分离方便、不腐蚀设备、且可重复利用等特点,是一种环境友好的绿色催化剂。SPS 结构由基本骨架聚苯乙烯-二乙烯苯(简称 PS)及活性基团—SO₃H 组成^[12],其催化活性及稳定性在很大程度上取决于 PS 孔的形成。典型致孔剂有甲苯、异戊醇、液体石蜡、聚苯乙烯等^[13]。使用不同致孔

剂会形成形貌各异及不同程度机械强度的 PS 白球,如异戊醇作为致孔剂时,形成的 PS 白球在磺化反应过程中容易破碎。

为得到机械强度较高的 PS 白球,本文以液体石蜡、邻苯二甲酸二丁酯为混合致孔剂,采用悬浮聚合法制备出大孔 PS,磺化后得到 SPS,并用于催化废煎炸油中的游离脂肪酸合成脂肪酸甲酯。

1 实验

1.1 主要试剂和仪器

苯乙烯(CP,天津市大茂化学试剂厂),二乙烯苯(TG,国药集团化学试剂有限公司),明胶,液体石蜡(AR,天津市大茂化学试剂厂),邻苯二甲酸二丁酯(AR,天津市大茂化学试剂厂),过氧化苯甲酰(AR,阿拉丁公司),亚甲基蓝,1,2-二氯乙烷(AR,天津市大茂化学试剂厂),98% 浓硫酸,93% 浓硫酸,丙酮,石油醚(60~90℃)(AR,天津市富宇精细化工有限公司)。

JB90-S 型数显电动搅拌机,上海江仪仪器有限公司;DF-101S 型集热式恒温磁力搅拌水浴锅,巩义市英峪予华仪器厂。

1.2 PS 白球的制备

在 250 mL 三颈瓶上,装上搅拌器和水冷凝管。

收稿日期:2013-11-27 修回日期:2014-01-20

*“十二五”国家科技支撑计划资助项目(2014BAD02B07)

作者简介:吕鹏梅,研究员,博士生导师,主要从事生物柴油固体催化剂及油脂化工研究,E-mail:lvpm@ms.giec.ac.cn

将 1.0% (质量分数) 明胶和去离子水加入到三颈瓶中,在 50℃ 下搅拌至明胶完全溶解,再加入 3 滴质量分数 0.1% 的亚甲基蓝水溶液使水相呈明显蓝色。停止搅拌,将一定量的经 10% NaOH 处理过的单体苯乙烯、二乙烯苯和 1.0% (质量分数) 过氧化苯甲酰、混合致孔剂液体石蜡(x)、邻苯二甲酸二丁酯(y)构成的混合油相(x:y=1:1.25,优化质量比)加入到烧瓶中,开动搅拌器,缓慢提高搅拌速度至 360 r/min,并加热至 75℃ 维持 4 h,再升温至 85℃ 恒温 6 h。反应结束后,倾出上层液体,水洗 3 次再用丙酮洗涤 3 次,抽滤之后以石油醚(60~90℃)为溶剂,在索氏提取器中提取 24 h 以上,置换出聚合物中的致孔剂和有机杂质,形成多孔结构。将产物放在 100℃ 干燥箱中真空干燥 24 h 后,用 20~60 目标准筛过筛。

1.3 PS 白球的磺化

将 10.0 g 白球放入装有搅拌和回流冷凝管的 250 mL 三颈瓶中,加入 10 mL 二氯乙烷溶胀一段时间,加入 50 mL 浓硫酸,开动搅拌慢速转动。升温至 70℃,保温 1 h;30 min 内升温至 80~85℃,保温 3 h;30 min 内升温至 110℃,保温 1 h,蒸出二氯乙烷。冷却至室温,用抽滤棒抽去反应瓶中的浓硫酸,加入 25 mL 70% 硫酸搅拌 10 min,在搅拌下缓慢滴加去离子水稀释,使温度低于 35℃。用去离子水反复洗涤至 pH 值为 7,放置 80℃ 干燥箱中干燥。

1.4 测试与表征

1.4.1 SEM/EDS 表征

样品在 80℃ 干燥箱中真空干燥,喷金后在 JSM27001F 型扫描电镜上观察其表面形貌;通过 EDS 能谱分析阳离子交换树脂中各元素物质的量之比。

1.4.2 BET 的测定

采用全自动独立多站比表面和孔隙度分析仪(SI-MP-10/PoreMaster 33)测定白球 PS 的比表面积、孔体积及平均孔径。

1.4.3 IR 的测定

样品真空干燥后和溴化钾一起研磨,压片之后用 TENSOR27 型红外光谱仪进行扫描,分析阳离子交换树脂固体酸催化剂的结构。

1.4.4 交换容量的测定

称取 1.0 g 左右干树脂(准确到 1 mg),放入 250 mL 锥形瓶中,加入 1.0 mol/L NaCl 溶液 100 mL,摇匀 5 min,放置 2 h,使 H 型树脂中的 H⁺ 被 Na⁺ 交换下来转入溶液中,再用 0.1 mol/L 标准 NaOH 溶液滴定。做 3 次平行实验,计算树脂的交换容量,取平均值,计算式为

$$E = \frac{C_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}}{W} \quad (1)$$

式中 E——干树脂交换容量,mmol/g

C_{NaOH} ——NaOH 标准溶液的浓度,mol/L

V_{NaOH} ——滴定用去的 NaOH 标准溶液的体积,mL

W——干树脂的质量,g

1.4.5 酯化反应测定催化活性

经实验验证,自制 SPS 在条件为 60~110℃ (常压),催化剂用量 5%~20% (质量分数),甲醇用量大于 20% (质量分数),反应 1 h 以上可用于各种含有游离脂肪酸的油脂的酯化反应。

在 250 mL 三颈瓶里加入酸值 63.0 mg/g (以 KOH 计)废煎炸油(具体实验操作见文献[14]),在甲醇用量 40.0%,催化剂用量 10.0%,70℃ 常压下进行酯化反应,酸值和煎炸油中 FFA 的转化率的计算式为

$$A_v = \frac{56.1 C_{\text{KOH}} V_{\text{KOH}}}{m_{\text{Oil}}} \quad (2)$$

$$C_{\text{on}} = \frac{A_{v_1} - A_{v_2}}{A_{v_1}} \times 100\% \quad (3)$$

式中 A_v ——煎炸油的酸值,mg/g

A_{v_1} ——煎炸油反应前的酸值,mg/g

A_{v_2} ——煎炸油反应后的酸值,mg/g

C_{KOH} ——KOH 溶液的浓度,mol/L

V_{KOH} ——KOH 溶液的体积,mL

m_{Oil} ——煎炸油的质量,g

C_{on} ——FFA 的转化率

2 结果与讨论

2.1 酯化反应中 SPS 的催化机理

酯化反应中的原料为废煎炸油中的游离脂肪酸(FFA),其羧基结构式为—COOH,即酮基与羟基相连。由于电负性的差异,电子偏向氧,使得酮基中氧带负电,碳带正电,所以氢离子倾向与氧结合形成碳正离子,氢离子的正电荷转移至氧,见图 1。形成碳正离子后,CH₃OH 中的氧亲核进攻,碳上正电荷转移至连接在氧上的氢原子上^[15]。由于在碳正离子过程中产生偕二醇(一个碳原子上连 2 个—OH),因此脱水形成酮基,此时整体带正电,脱去氢离子形成中性分子——脂肪酸甲酯(FAME),酯化反应完成。

2.2 产物的红外光谱分析

为确定聚苯乙烯在磺化前后官能团的变化,选取了白球 PS 及磺化后的阳离子交换树脂 SPS 做了红外分析。

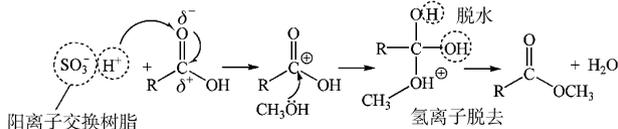


图 1 酯化反应中 SPS 的催化机理

Fig. 1 Mechanism of the esterification reaction catalyzed by SPS

从图 2 可以看出,磺化之后,聚苯乙烯在 1028.01 cm^{-1} 处的吸收峰分裂为 1035.73 cm^{-1} 与 1006.80 cm^{-1} 附近的双重峰,这是由于苯环 C—H 面内弯曲振动受 S=O 对称伸缩振动的影响而产生的。SPS 的苯环 C—H 在 1637.49 cm^{-1} 处的吸收峰增强,并衍变成一个宽的强吸收谱带。波数 1163.02 cm^{-1} 为 S=O 的反对称伸缩振动峰,在 675.05 cm^{-1} 处有较强吸收带的 C—S 的伸缩振动,这是磺酸根与苯环相接较为显著的特征峰, 3431.21 cm^{-1} 为 SPS 对位上磺酸根基团上的 O—H 峰^[16]。上述几处特征峰表明磺酸根基团已成功地接到 PS 分子链上。

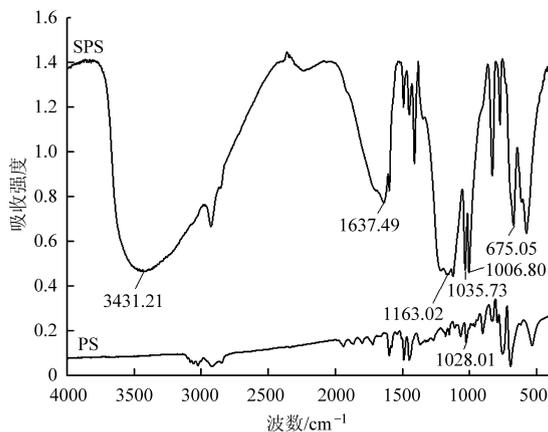


图 2 PS 及 SPS 的 IR 图

Fig. 2 IR spectre of PS and SPS

2.3 致孔剂用量的影响

保持液体石蜡和邻苯二甲酸二丁酯的质量比 (1:1.25) 不变,改变混合致孔剂的质量,当液体石蜡与单体苯乙烯的质量比分别为 1:2、1:1.25、1:1.33 时合成 3 批 PS 白球,分别记为 S1、S2、S3,磺化后的样品记为 R1、R2、R3,考察致孔剂用量对阳离子交换树脂的影响。

阳离子交换树脂作为固体酸催化剂,评判其优劣的标准分为两个方面:一是机械稳定性(即重复使用性),二是催化活性。交联度一定时,孔体积随致孔剂用量减少而减小,机械稳定性随之增强,对应的催化剂用于酯化反应时破碎率也随之减小。从 SEM 图中(图 3)可以发现,致孔剂用量最大的 S1 表面有毛刺、不光滑,磺化后的 R1 虽然交换容量比较大,酯化反应中 FFA 转化率高至 85.0%,但反应之

后完全破碎(表 1)。随着致孔剂用量减少,树脂表面变光滑,虽然机械强度增强,但磺化后所得相应催化剂的交换容量也减小。从催化剂机械强度和催化活性综合判断,混合致孔剂的最佳添加量为液体石蜡 40.0%、邻苯二甲酸二丁酯 50.0%。

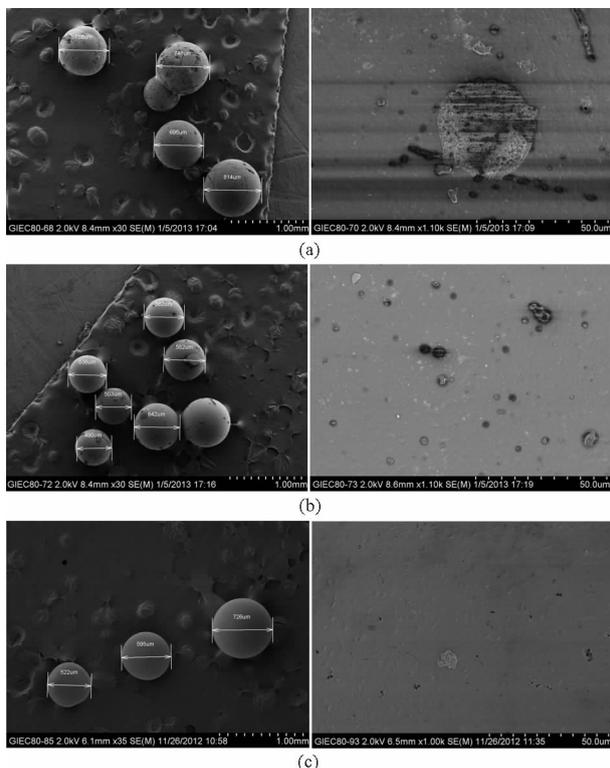


图 3 PS 白球的 SEM 图

Fig. 3 SEM photos of the PS white balls

- (a) S1, 液体石蜡 50.0%、邻苯二甲酸二丁酯 62.5%
 (b) S2, 液体石蜡 40.0%、邻苯二甲酸二丁酯 50.0%
 (c) S3, 液体石蜡 30.0%、邻苯二甲酸二丁酯 37.5%

表 1 致孔剂用量对催化剂活性的影响

Tab. 1 Effect of amount of the porogen on the catalyst activity

样品	破碎率/%	交换容量/(mmol·g ⁻¹)	FFA 转化率/%
R1	100.0	5.1 ± 0.07	85.0 ± 0.08
R2	10.0	4.7 ± 0.05	78.2 ± 0.07
R3	3.0	3.3 ± 0.08	45.5 ± 0.10

2.4 溶胀时间及硫酸浓度的影响

PS 白球在进行磺化之前必须进行充分溶胀才能达到深度磺化。固定白球磺化条件同 1.3 节,硫酸质量分数为 98%,分别溶胀 0.5 h、1.0 h、1.5 h 后磺化的样品记为 W1、W2、W3,硫酸质量分数为 93%,溶胀 1.0 h 后磺化的样品记为 W4,考察溶胀时间及硫酸浓度对阳离子交换树脂催化活性的影响。

从表 2 可知,样品 W1 作为催化剂时,FFA 的转化率只有 59.2%,溶胀时间延长至 1.0 h,所得催化剂 W2 交换容量为 5.2 mmol/g,用于酯化反应,FFA

转化率达到 86.8%，继续延长溶胀时间，转化率基本保持不变。因此，必须使溶胀时间达到 1.0 h 以上，才能使 PS 白球充分溶胀。而硫酸质量分数为 93% 时，所得到的催化剂 W4 交换容量只有 1.0 mmol/g，用于酯化反应，煎炸油中 FFA 的转化率仅为 15.5%，催化剂几乎没有活性，验证了表 3 中 W2 树脂磺化程度高于 W4 的推论。因此 PS 白球磺化的最佳条件为溶胀 1.0 h 后，采用 98% 硫酸进行磺化。

表 2 溶胀时间及硫酸浓度对催化剂的影响

Tab.2 Effect of swelling time and sulfuric acid concentration on catalyst's activity

样品	溶胀时间/h	硫酸质量分数/%	交换容量/(mmol·g ⁻¹)	FFA 转化率/%
W1	0.5	98	3.7 ± 0.02	59.2 ± 0.03
W2	1.0	98	5.2 ± 0.05	86.8 ± 0.07
W3	1.5	98	5.4 ± 0.06	87.1 ± 0.06
W4	1.0	93	1.0 ± 0.09	15.5 ± 0.10
PC101			4.3 ± 0.08	76.2 ± 0.07

2.5 W2 与阳离子交换树脂 PC101 的比较

EDS 能谱分析通常只能测试样品表面的元素组成，但其表面的元素组成可以推断其整体的磺化程度。从表 3 可以得知，W2 的 O、S 原子物质的量之比为 3.3，大于国产阳离子交换树脂 PC101 中的 O、S 物质的量之比 3.0，可以推断 W2 的磺化程度深于 PC101，即 W2 的催化活性高于 PC101。

表 3 催化剂的 EDS 元素分析

Tab.3 EDS elemental analysis of catalyst %

样品	C		O		S	
	质量分数	原子物质的量百分比	质量分数	原子物质的量百分比	质量分数	原子物质的量百分比
W2	53.21	65.17	28.90	26.58	17.68	8.11
W4	53.72	67.57	22.42	21.17	23.63	11.13
PC101	54.48	66.60	27.30	25.05	18.14	8.31

为进一步验证这一推论，将 W2 与 PC101 分别用于催化酸值为 63.0 mg/g 煎炸油进行酯化反应，反应过程中分别取样测煎炸油中 FFA 的转化率。结果表明(图 4)，在反应的前 1.5 h，反应速率急剧上升，随后逐渐降低，3.0 h 后煎炸油中 FFA 的转化率达到最大值。W2 为催化剂时 FFA 转化率为 95.7%，高于 PC101 为催化剂时的转化率。总的来说，自制阳离子交换树脂 W2 对于高酸值油脂的酯化反应的催化活性优于国产阳离子交换树脂 PC101。

2.6 催化剂的重复使用性

根据图 4，每批次反应时间定为 1.5 h。将回收

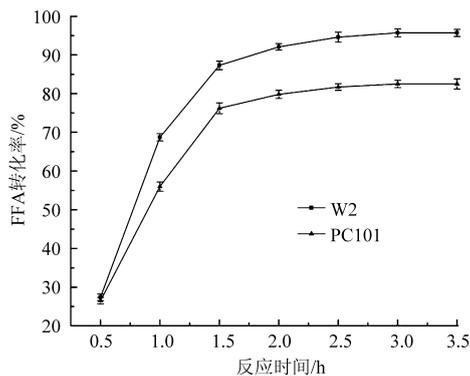


图 4 FFA 转化率随时间的变化

Fig.4 Changes of conversion rate with time

的阳离子树脂催化剂 W2 直接用于下批次合成反应，测试催化剂的重复使用性，结果见图 5。

从图 5 中可以看到，当催化剂 W2 使用 5 次之后，催化活性下降很小，FFA 转化率在反应 1.5 h 后仍保持在 80% 以上，而连续使用 6 次时，转化率明显降低。究其原因一方面是由于回收催化剂损失造成的，另一方面可能是由于多次使用的催化剂被污染，导致催化活性降低。采用硫酸或盐酸等对回收的催化剂进行活性再生处理，树脂的活性可得到恢复。

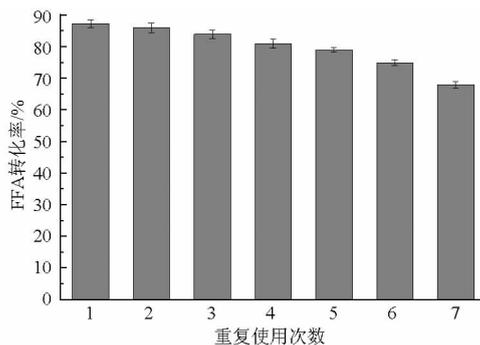


图 5 阳离子交换树脂的重复使用效果

Fig.5 Reuse effect of cation exchange resin

3 结论

(1) 采用悬浮聚合法制备出 PS 白球，再经浓硫酸磺化得到了苯乙烯型阳离子交换树脂固体酸催化剂 SPS。通过 IR 表征，证明酯化反应中起催化作用的磺酸根基团已成功接到 PS 分子链上。

(2) 通过 SEM/EDS、BET、交换容量的测定以及煎炸油中 FFA 的酯化反应等方法对催化剂进行表征，结果表明：在转速 360 r/min、分散剂 1.0%、引发剂用量 1.0%、混合致孔剂液体石蜡 40.0%、邻苯二甲酸二丁酯 50.0%、75℃ 保温 4 h、升温至 85℃ 保温 6 h 的条件下制备出的 PS 白球在 1.0 mL/g 二氯乙烷中溶胀 1.0 h 以上、98% 浓硫酸为磺酸试剂、70℃ 磺化 1 h 后升温至 80~85℃ 磺化 3 h，得到阳离子交

换树脂 W2 的交换容量为 5.2 mmol/g。

(3) W2 用于酸值为 63.0 mg/g 煎炸油的酯化反应中, 在甲醇用量 40%、催化剂用量 10.0%、70℃ 条件下反应 1.5 h 后, 该催化剂的破碎率仅 10.0%,

煎炸油中 FFA 转化率达到 86.8%, 优于市售阳离子交换树脂 PC101。继续延长反应时间, W2 的催化活性仍优于 PC101, W2 重复使用 5 次, 催化活性下降很小。

参 考 文 献

- Atadashi I M, Aroua M K, Abdul Aziz A R, et al. The effects of catalysts in biodiesel production: a review [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2013, 19(1): 14 - 26.
- 李玉柱, 于海业, 牛序堂, 等. 葵花籽生物柴油超临界甲醇法制备试验与优化 [J]. *农业机械学报*, 2008, 39(5): 74 - 76, 85.
Li Yuzhu, Yu Haiye, Niu Xutang, et al. Experiment and optimization on preparation of biodiesel from sunflower seed oil by supercritical methanol method [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2008, 39(5): 74 - 76, 85. (in Chinese)
- 董英, 林琳, 徐向明. 米糠油生物柴油-水乳化油的稳定性及燃料性能 [J]. *农业机械学报*, 2008, 39(3): 32 - 36.
Dong Ying, Lin Lin, Xu Xiangming. Stability and fuel properties of rice bran oil biodiesel-water emulsion fuel [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2008, 39(3): 32 - 36. (in Chinese)
- 董英, 林琳, 徐斌. 柴油-米糠油生物柴油-甲、乙醇混合燃料特性实验 [J]. *农业机械学报*, 2007, 38(11): 26 - 30, 35.
Dong Ying, Lin Lin, Xu Bin. Experimental study on fuel properties of diesel-rice bran oil biodiesel-ethanol blend [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2007, 38(11): 26 - 30, 35. (in Chinese)
- 董英, 林琳, 徐向明. 米糠油制备生物柴油的工艺优化和燃料特性 [J]. *农业机械学报*, 2007, 38(10): 80 - 83, 90.
Dong Ying, Lin Lin, Xu Xiangming. Optimum technology preparation of biodiesel from rice bran oil and fuel properties [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2007, 38(10): 80 - 83, 90. (in Chinese)
- Silitonga A S, Masjuki H H, Mahlia T M I, et al. Overview properties of biodiesel diesel blends from edible and non-edible feedstock [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, 22: 346 - 360.
- 许英武, 谢晓敏, 黄震, 等. 废煎炸油制生物柴油全生命周期分析 [J]. *农业机械学报*, 2010, 41(2): 99 - 103.
Xu Yingwu, Xie Xiaomin, Huang Zhen, et al. Life cycle assessment of biodiesel made of residual frying oil [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2010, 41(2): 99 - 103. (in Chinese)
- Zheng S, Kates M, Dube M A, et al. Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil [J]. *Biomass & Bioenergy*, 2006, 30(3): 267 - 272.
- Gabriel Morales, Bautista L F, Melero J A, et al. Low-grade oils and fats: effect of several impurities on biodiesel production over sulfonic acid heterogeneous catalysts [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(20): 9571 - 9578.
- Zhang Y, Dubé M A, McLean D D, et al. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment [J]. *Bioresource Technology*, 2003, 89(1): 1 - 16.
- 姜绍通, 张轶, 苏家玉. 锆改性固体酸催化合成脂肪酸甲酯工艺 [J]. *农业机械学报*, 2008, 39(9): 73 - 78.
Jiang Shaotong, Zhang Yi, Su Jiayu. Preparation process of FAME with Zr-modified solid acid catalysis [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2008, 39(9): 73 - 78. (in Chinese)
- Struck M, Widdecke H. Surface functionalization of polymer networks: sulfonation of the internal surface of macroporous styrene-divinylbenzene copolymers [J]. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1996, 235(1): 131 - 148.
- Lima C T, Luz F M, Coutinho B. The influence of the diluent system on the porous structure formation of copolymers based on 2-vinylpyridine and divinylbenzene. Diluent system; II-*n*-heptane/toluene [J]. *Polymer*, 2001, 42(11): 4931 - 4938.
- GB/T 5530—2005 动植物油脂、酸值和酸度测定 [S]. 2005.
- Li Ji, Fu Yujie, Qu Xuejin, et al. Biodiesel production from yellow horn (*Xanthoceras sorbifolia Bunge*) seed oil using ion exchange resin as heterogeneous catalyst [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 108: 112 - 118.
- 李谷, 席世平, 黄月娥, 等. 磺化聚苯乙烯 (SPS) 及其离聚物的光谱特性 [J]. *光谱学与光谱分析*, 1999, 19(3): 289 - 292.
Li Gu, Xi Shiping, Huang Yuee, et al. FTIR and fluorescence emission spectra of sulfonated PS and its ionomers [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 1999, 19(3): 289 - 292. (in Chinese)

(下转第 193 页)

- 17 陈哲, 赵杰文. 基于电子鼻技术的碧螺春茶叶品质等级检测研究[J]. 农机化研究, 2011(11): 133 - 137.
Chen Zhe, Zhao Jiwen. Detection of Biluochun green tea quality grade by using an electronic nose[J]. Journal of Agricultural Mechanization Research, 2011(11): 133 - 137. (in Chinese)
- 18 Chen Q, Zhao J, Chen Z, et al. Discrimination of green tea quality using the electronic nose technique and the human panel test, comparison of linear and nonlinear classification tools [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2011, 159(1): 294 - 300.

Monitoring of Straw Solid-state Fermentation Based on E-nose and Gaussian Process

Mei Congli Shu Dongxin Jiang Hui Huang Wentao Liu Guohai

(School of Electronic and Information Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: The e-nose system and Gaussian process (GP) classifier were used to accurately monitor physical and chemical changes in solid-state fermentation (SSF) of crop straws to replace off-line chemical analysis in laboratory. The SSF experiment cycle is seven days and the gas monitoring data sets were collected by e-nose every 24 hours. In this experiment 20 data sets corresponding to 20 batches of fermentation processes were collected, and ten of which were used for training GP classifier, while the rest for testing the performance of it. Test results show that the e-nose system could effectively monitor SSF process of crop straws and the classification accuracy of GP classifier was higher than that of support vector machine classifier or neural networks classifier. So the e-nose system combined the GP classifier method could be an effective strategy to monitor SSF process of crop straws.

Key words: Straws Solid-state fermentation Monitoring E-nose Gaussian process

(上接第 205 页)

Esterification of Waste Frying Oil Using Styrene Type Cation Exchange Resin Catalyst

Lü Pengmei¹ Liu Limei^{1,2} Yang Lingmei¹ Yuan Zhenhong¹ Chen Zibo³

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

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China 3. Department of Materials

Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China)

Abstract: Porous polystyrene-divinylbenzene was prepared by suspension polymerization, and then sulfonic acid ion exchange resin was obtained by sulfonated porous polystyrene-divinylbenzene. The resin's morphology and degree of sulfonation were characterized with SEM/EDS, BET, IR respectively. Esterification of waste frying oils with acid value of 63.0 mg/g was studied using cation exchange resin as catalyst to investigate its catalytic activity. 40.0% dosage of porogen was preferred when the polymerization conditions were 360 r/min, 1.0% dispersant, 1.0% initiator, 75°C for 4 h and the heat to 85°C for 6 h, while the sulfonation conditions were 1.0 mL/g dichloroethane, 5.0 mL/g sulfuric acid, 70°C sulfonated for 1 h and the heat to 80 ~ 85°C for 3 h, the optimum swelling time was 1 h, and the concentration of sulfuric acid was 98%. The maximum exchange capacity of the cation exchange resin W2 was 5.2 mmol/g in that condition. When the esterification was performed in the condition of 40.0% methanol, 10.0% W2, 70°C stirring for 1.5 h, the crushing rate of W2 was only 10.0% and the conversion rate of FFA reached to 86.8%. W2 is better than commercially available cation exchange resin PC101, and could be reused for 5 times.

Key words: Frying oil Esterification Cation exchange resin Catalytic activity Polystyrene-divinylbenzene