中国科学: 化学 2017 年 第 47 卷 第 11 期: 1344 ~ 1352
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
论文 彭少逸院士诞辰100周年纪念专刊

磺化活性炭固体酸在藻类乙醇热液化中的应用研究

杨文超[1,2], 李先国[1], 刘施施[1,3], 简慧敏[1], 冯丽娟[1*]

1. 中国海洋大学海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 青岛 266100
2. 国家海洋环境监测中心, 国家海洋局近岸海域生态环境重点实验室, 大连 116023
3. 青岛科技大学化学与分子工程学院, 青岛 266042
*通讯作者, E-mail: fenglj@ouc.edu.cn

收稿日期: 2017-06-25; 接受日期: 2017-09-11; 网络版发表日期: 2017-11-03

摘要 采用浓硫酸磺化法制备磺化活性炭固体酸(AC-SO_3H), 考察了反应温度和活性炭粒度对固体酸总酸量的影响. 结果表明, 反应温度越高、活性炭粒度越小, AC-SO_3H总酸量越大, 最大酸量为0.878 mmol g^{-1}. 将该催化剂分别应用到小球藻和浒苔的乙醇热液化过程, 对其催化性能进行考察. 结果表明: AC-SO_3H的催化活性随其总酸量的增加而提高, 最佳用量均为5%. 在最优催化条件下, 小球藻和浒苔液化的生物油产率分别提高了12.32%和10.33%; 残渣收率分别降低了4.11%和4.49%; 生物油热值分别提高了1.18和2.38 MJ kg^{-1}. AC-SO_3H催化剂的加入促进了液化过程中的酯化和脱羧反应, 并且可能改变了蛋白质的降解路径, 抑制了美拉德反应, 对生物油品质起到了改善作用.

关键词 AC-SO_3H, 生物油, 液化, 小球藻, 浒苔

1 引言

近年来, 藻类直接液化制备生物油技术在生物质转化领域逐渐得到广泛重视. 研究表明, 液化温度和催化剂的选择是决定生物油产率和品质的关键因素[1,2]. 研究者通过引入各种催化剂对藻类液化进行研究, 以期获得较为理想的产品. 液体酸作为催化剂, 已被证实对藻类液化过程有显著的催化效果[3,4]. 其中以硫酸的催化效果为最佳, 但其无法循环利用, 且对设备的腐蚀性和环境污染问题难以避免.

固体酸催化剂作为硫酸的替代品, 被逐渐应用到藻类液化中. Chen等[5]分别将ZrO_2/SO_4^{2-}和HZSM-5应用到杜氏盐藻的水热液化过程, 发现这两种催化剂的结构对于生物油的组成和沸点分布均有较大影响. ZrO_2/SO_4^{2-}主要促进酮基化、脱羧、脱水和氨解反应; HZSM-5主要促进了环二聚、分解、美拉德反应和酮基化过程[6]. Duan等[7]选用Co-Mo/Al_2O_3和Ni/SiO_2-Al_2O_3为催化剂对微绿球藻在惰性气氛下进行水热液化, 发现两者均显著降低生物油的O/C比并明显改变气体组成, 此外Co-Mo/Al_2O_3还明显提高了生物油的流动性. HZSM-5在藻类乙醇热液化或热解过程中能够明显促进芳香化反应, 对所得生物油的水热提质过程具有显著的催化活性[8~10]. Xu等[11]发现Ce改性后HZSM-5上的路易斯酸活性中心能够进一步促进小球藻的液化

引用格式: 杨文超, 李先国, 刘施施, 简慧敏, 冯丽娟. 磺化活性炭固体酸在藻类乙醇热液化中的应用研究. 中国科学: 化学, 2017, 47: 1344–1352
Yang W, Li X, Liu S, Jian H, Feng L. Application of sulfonated activated-carbon solid acid in ethanol thermal liquefaction of algae. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 1344–1352, doi: 10.1360/N032017-00100

© 2017 《中国科学》杂志社

进程, 提高了HZSM-5的催化性能. Ru/C应用到藻类液化过程中能够明显改变产物的极性, 有利于脱氨基、脱羰基等反应的发生, 从而改善生物油品质[12,13]. 总体而言, 应用于藻类液化的固体酸可以弥补液体酸的不足. 而碳基固体酸催化剂由于载体来源丰富、制备过程简单、且载体与活性基团能够以共价键结合, 因此酸密度和稳定性更高, 已经在酯化、水解、烷基化等过程得到广泛应用[14~16], 但目前在藻类液化中的研究还少有报道.

基于此, 本文以活性炭为载体, 采用浓硫酸磺化法制备AC-SO_3H, 并选取微藻小球藻和大型藻浒苔作为液化原料, 考察该催化剂对不同类型藻乙醇热液化过程的影响, 重点探讨其对生物油产率和品质的催化作用机制.

2　实验部分

2.1　藻类物化性质分析

工业分析中水分、灰分、挥发分分别参照国标GB/T 6435-2006、GB/T 6438-2007、GB 212-91测定. 固定碳含量$W_{固定碳}$(wt%)根据公式计算:

$$W_{固定碳}=100-(W_{水分}+W_{灰分}+W_{挥发分})$$

利用德国Netzsch公司的STA409PC同步热分析仪对藻粉进行热重分析(TG-DTG). 在程序升温控制条件下, 将样品以10℃ min^{-1}的升温速率从室温加热到900℃. 以高纯氮气为载气, 流量为40 mL min^{-1}, 样品质量约为10 mg.

2.2　催化剂的制备与表征

将购买的木炭基活性炭粉碎、筛分, 蒸馏水反复洗涤, 烘干. 预处理后的活性炭与浓硫酸反应(每1 g活性炭加入20 mL浓硫酸), 反应过程通氮气作保护气, 反应温度100~200℃, 反应时间16 h. 得到的磺化产物用80℃的蒸馏水洗涤3次, 200℃水热反应3 h, 再用蒸馏水洗涤至无SO_4^{2-}存在, 干燥4 h得到催化剂样品.

利用反滴定法测定催化剂的总酸量. 取0.04 g催化剂样品, 与20 mL标准氢氧化钠溶液反应1 h, 离心分离得到液体, 再用标准盐酸溶液滴定剩余的标准氢氧化钠溶液. 固体酸总酸量的计算公式为: c_{H^+}(mmol g^{-1})=($c_{NaOH}\times V_{NaOH}-c_{HCl}\times V_{HCl}$)/$m$.

利用德国Bruker公司D8-Advance型X射线衍射(XRD)仪, 对催化剂进行XRD分析. 测试条件: 阳极靶为Cu靶, 衍射波长1.5406 Å, 工作电压40 kV, 电流40 mA, NaI闪烁计数器, 步长0.05°, 扫描速度3° min^{-1}, 扫描范围2θ=10°~70°.

利用德国Bruker公司TENSOR型红外光谱仪, 对催化剂进行分析. 波数扫描范围4000~400 cm^{-1}, 分辨率4 cm^{-1}.

2.3　藻类乙醇热液化过程

藻类乙醇热液化及产物分离流程如图1所示. 取10 g藻粉和适量催化剂与100 mL工业乙醇装入高压釜, 将反应釜密封, 用N_2排净釜内的空气, 打开加热开关, 设定搅拌速率为300 r min^{-1}, 开始液化反应. 反应釜升到设定反应温度后, 保持20 min后停止加热. 待反应釜自然冷却至室温, 打开排气阀排除气体产物. 开启反应釜, 将釜内的固液混合物收集到烧杯中, 并用95%的工业乙醇洗涤釜体2~3次. 混合料浆进行抽滤, 滤液在60℃下减压蒸馏除去溶剂, 得到的产物定义为生物油, 抽滤得到的固体残渣在105℃下烘干至恒重.

根据下列公式计算生物油产率和残渣收率:

$$生物油产率(wt\%)=\frac{W_{bio\text{-}oil}}{W_{feed}}\times 100\%$$

$$残渣收率(wt\%)=\frac{W_{residue}}{W_{feed}}\times 100\%$$

2.4　生物油分析

生物油的热值测定采用南京多助科技发展有限公司生产的ZR-3R燃烧热实验装置, 仪器温差分辨率为0.001℃, 温度分辨率为0.01℃.

采用美国Agilent公司生产的7890GC/5975MS分析

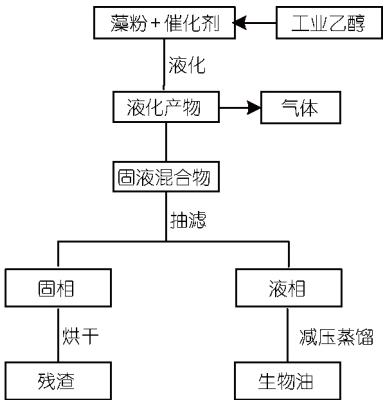


图 1　热液化及产物分离流程图

仪(色谱柱HP-5, 30 m×0.25 mm×0.25 μm)分析生物油成分, 测试条件: 甲醇为溶剂, 高纯氦气为载气, 流量为1.5 mL min^{-1}; 不分流进样, 进样口温度280℃; 色谱柱初温70℃, 保持3 min, 10℃ min^{-1}升温至300℃, 保持8 min; 根据NIST质谱库确认物质结构.

3 结果与讨论

3.1 藻类原料分析

小球藻和浒苔的工业分析结果(表1)表明, 浒苔的灰分含量明显高于小球藻, 挥发分含量两者基本相当. 热重分析结果如图2所示, 由TG-DTG曲线可知, 随着温度的升高, 小球藻样品失重主要分为3个阶段. 第1阶段是从室温至150℃, 失重约8%, 主要是水分的析出. 第2阶段为150~550℃, 失重率高达60%, 这是由于小球藻中的主要成分为蛋白质和油脂, 能够在此温度范围内大量分解, 这也是藻类液化温度选择200~300℃的主要原因. 随着温度的继续升高, TG和DTG曲线出现平台. 此后, 小球藻中少量的灰分又导致其在800~900℃出现少量失重现象[17].

浒苔的TG-DTG曲线也可分为3个阶段. 第1阶段是从室温至200℃, 失重约10%, 主要是水分的析出和表面杂质的挥发. 第2阶段200~450℃, 是浒苔中主要成分多糖和蛋白质大量热分解导致. 该阶段的失重率为45%, 明显低于小球藻在第二阶段的失重率, 这与浒苔液化所得生物油产率比小球藻低的结果相一致. 与小球藻不同的是, 随着温度的继续升高, TG曲线没有出现平台, 而是一直呈现下降趋势, 可见浒苔的成分特别是灰分的组成更为复杂. 总体而言, 小球藻和浒苔的热重分析曲线与其工业分析结果一致.

3.2 固体酸AC-SO_3H的表征结果

反应温度和活性炭粒度对固体酸酸量的影响结果见表2. 磺化过程的反应温度较粒度对固体酸总酸量有更显著的影响. 反应温度越高, 固体酸的总酸量越大. 可见反应温度决定了载体上接枝的酸性基团的数量. 载体的颗粒粒度对固体酸总酸量的影响不大, 总体而言, 载体越细, 负载上的酸性基团相对越多, 更有利于提高其催化活性.

AC-SO_3H的红外分析(FT-IR)谱图如图3所示. 可以看出, 3464.27 cm^{-1}是O–H伸缩振动峰, 1598.04 cm^{-1}是–COO–伸缩振动峰, 1400.82 cm^{-1}是–SO_3H上的S=O=S伸缩振动峰[14]. 根据特征峰位置, 可以确定催化剂中含–COOH、–SO_3H、–OH等含氧官能团, 由此可以推测–COOH、–SO_3H、–OH等酸性基团成功负载到了活性炭上.

AC-SO_3H的XRD谱图如图4所示. 结果表明, 在2θ=15°~30°处有一个宽衍射峰, 对应为碳的002面的衍

表 1 浒苔(*E. prolifera*)和小球藻(*C. vulgaris*)的工业分析结果

	Moisture (%)	Ash (%)	Volatile (%)	Fixed carbon (%)
E. prolifera	5.90	21.30	69.70	3.10
C. vulgaris	8.25	6.57	74.81	10.37

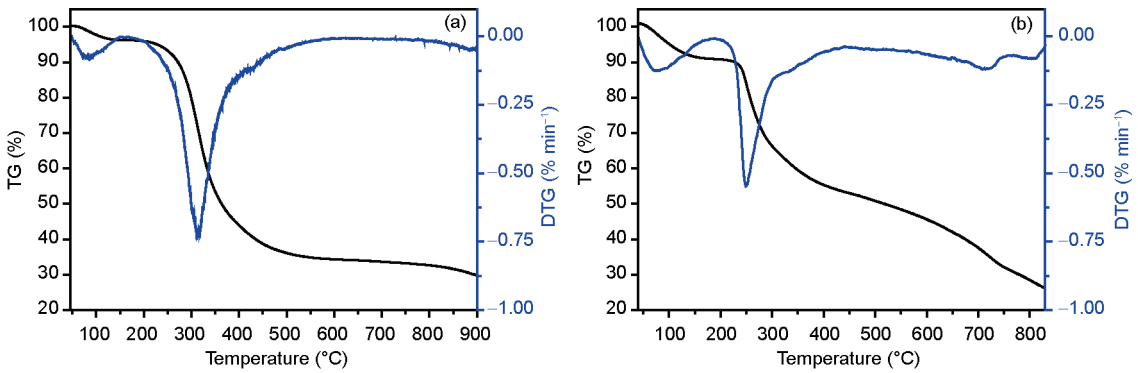


图 2 小球藻(a)和浒苔(b)的TG-DTG曲线(网络版彩图)

表 2　不同制备条件下AC-SO_3H的总酸量

Reaction temperature (℃)	Particle size of AC (mm)	Total acid amount (mmol g^{-1})
100	0.150–0.180	0.051
150	0.150–0.180	0.273
200	0.150–0.180	0.878
200	0.180–0.250	0.836
200	0.250–0.425	0.783
200	0.425–0.850	0.817

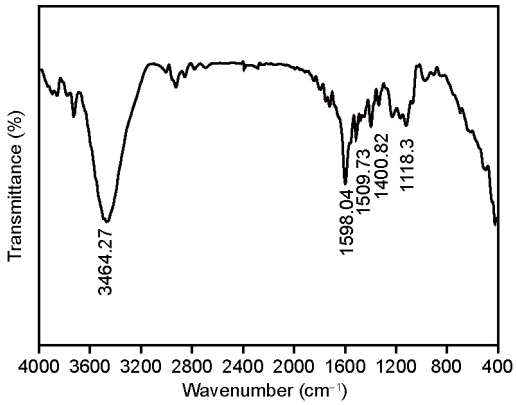


图 3　AC-SO_3H的FT-IR谱图

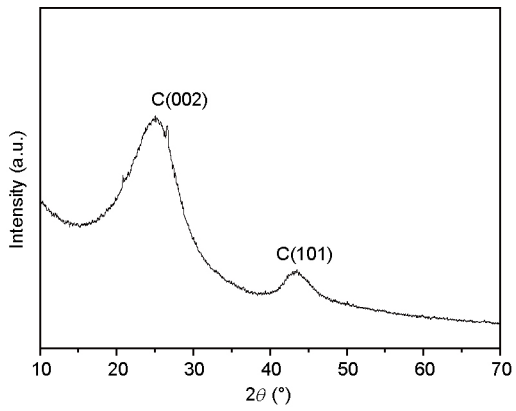


图 4　固体酸AC-SO_3H的XRD谱图

射峰; 在2θ=40°~50°处有相对较弱的一个宽衍射峰, 对应为α轴活性炭结构的碳101面的衍射峰, 说明催化剂处于无定型结构, 这与载体活性炭的XRD谱图一致, 说明磺化反应并没有改变碳材料的微观结构[18].

3.3　AC-SO_3H制备条件对藻类乙醇热液化过程的影响

由于AC-SO_3H的反应温度对其总酸量有显著影响, 因此本文比较了不同反应温度制备的固体酸AC-SO_3H在藻类液化中的催化活性(图5). 由图可见, 随着催化剂制备温度的升高, 小球藻和浒苔液化生物油产率都呈现增大趋势, 并均高于无催化剂时的生物油产率. 残渣收率与生物油产率变化趋势相反. 其中, 当催化剂制备温度从100℃提高到150℃, 生物油产率和残渣收率的变化趋势不大; 而当制备温度从150℃提高到200℃时, 生物油产率和残渣收率均有明显变化. 可见, 100和150℃下制备的AC-SO_3H催化活性不明显, 而制备温度在200℃时, 磺化反应进行的相对充分, 活性炭上负载了较多的酸性位, 这也与固体酸总酸量的测定结果呈现规律一致. 可见酸量越大, 催化活性越显著. 随着制备温度的进一步增加, 催化剂的催化活性可能还会有所提升, 但结合浓硫酸的分解温度和制备成本, 本文将最佳制备温度定为200℃.

此外, 制备固体酸AC-SO_3H的反应温度对生物油的热值影响不大, 小球藻的乙醇热液化过程的生物油热值均在30 MJ kg^{-1}左右, 浒苔的乙醇热液化过程生物油热值均在25 MJ kg^{-1}左右. 可见, 生物油热值主要受液化温度的影响, 催化剂的总酸量对其影响不明显.

除了催化剂的反应温度外, 本文还考察了载体粒度对固体酸AC-SO_3H在藻类液化中催化活性的影响, 如图6所示. 随着活性炭粒度越来越小, 比表面积可能越大, 其负载的酸性位也越多, 因此生物油产率逐渐有所提高, 残渣收率缓慢降低. 总体上看, 小球藻和浒苔液化的生物油产率、残渣收率和生物油热值受载体颗粒粒度的影响不明显, 主要受反应温度控制. 这也与固体酸总酸量随粒度的变化趋势相一致, 进一步证明固体酸AC-SO_3H的总酸量决定了其在藻类液化过程中的催化活性.

3.4　催化剂用量对藻类乙醇热液化过程的影响

选择粒度为0.150~0.180 mm的活性炭为载体, 200℃反应制得的固体酸AC-SO_3H, 分别在260和220℃对小球藻和浒苔进行乙醇热液化, 考察催化剂含量对

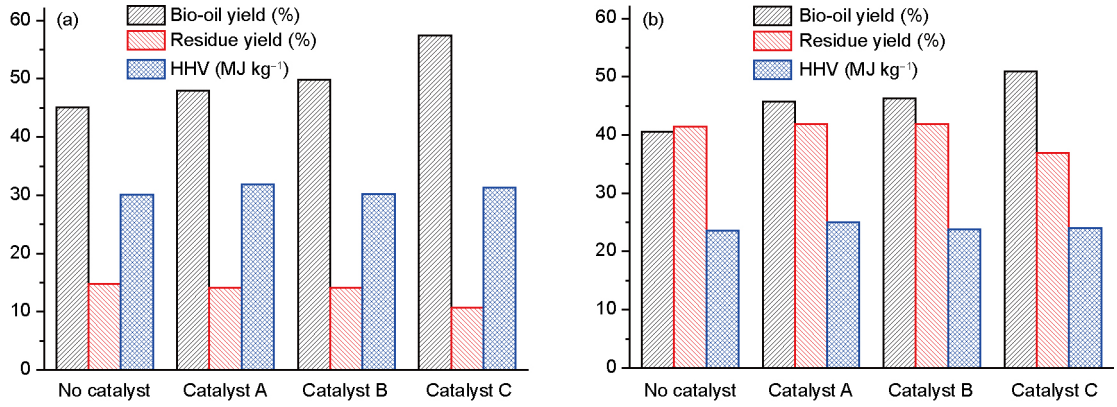


图 5 小球藻(a)和浒苔(b)分别在260和220℃下液化所得生物油产率、热值及残渣收率随催化剂反应温度的变化(catalyst A: 100℃; catalyst B: 150℃; catalyst C: 200℃) (网络版彩图)

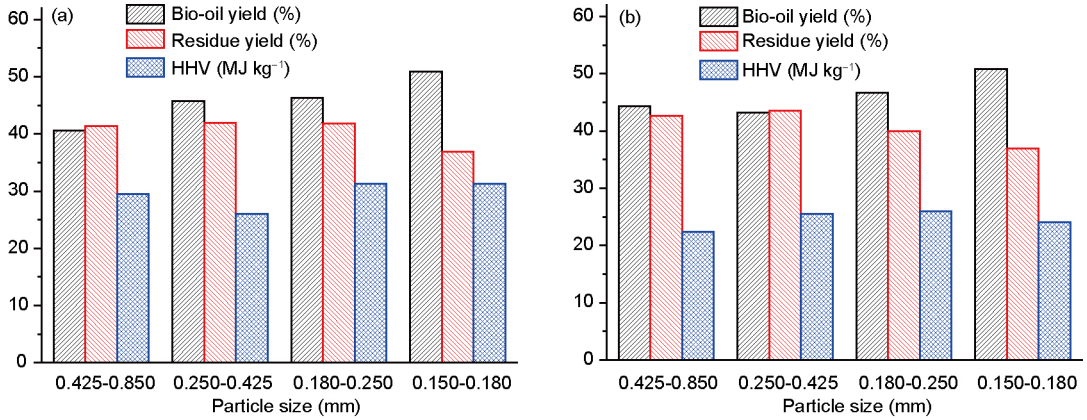


图 6 小球藻(a)和浒苔(b)分别在260和220℃下液化所得生物油产率、热值及残渣收率随活性炭粒度的变化(网络版彩图)

液化过程的影响(图7). 由图可知, 催化剂含量从0增加到5%时, 催化剂对小球藻和浒苔生物油产率的提高和残渣收率的降低幅度逐渐增大. 当催化剂含量为5%时, 小球藻和浒苔的生物油产率分别比无催化剂条件下提高12.32%和10.33%; 残渣收率分别降低4.11%和4.49%; 热值变化随催化剂的用量变化不显著, 分别较无催化剂条件下提高1.18和2.38 MJ kg^{-1}. 由此可见, 固体酸用量对其在藻类液化过程中的催化活性有一定的影响. 当催化剂含量继续增加到10%时, 生物油产率反而下降, 这可能是由于酸性位过多容易导致大分子团聚结焦.

3.5 液化温度对AC-SO_3H催化藻类乙醇热液化过程的影响

选取载体粒度为0.150~0.180 mm, 反应温度为200℃时制备的固体酸AC-SO_3H作催化剂, 分别考察不同液化温度下, 小球藻和浒苔液化生物油产率、残渣收率和生物油热值的变化趋势(图8). 温度升高, 小球藻液化所得生物油产率提高, 残渣收率显著下降. 当液化温度低于240℃时, 小球藻液化反应进行得不彻底, 导致残渣收率较高. 随着反应温度的进一步升高, 有利于有机大分子加速水解转化成有机酸与溶剂乙醇互溶, 在固体酸催化剂的作用下, 使反应进行得更彻底, 提高了生物油产率和热值. 在260℃时, 生物油产率达到57.45%, 残渣收率为10.67%, 生物油热值为30.31 MJ kg^{-1}.

与小球藻结果相比, 浒苔液化所得生物油热值变化趋势与其基本一致, 但是生物油产率和残渣收率变化则有所不同. 随着液化温度升高, 浒苔液化所得生物油产率呈现先增大后减小的趋势, 残渣收率变化趋势与生物油产率正好相反. 最佳液化温度为220℃, 生物油产率达到50.87%, 残渣收率为36.89%. 浒苔生物

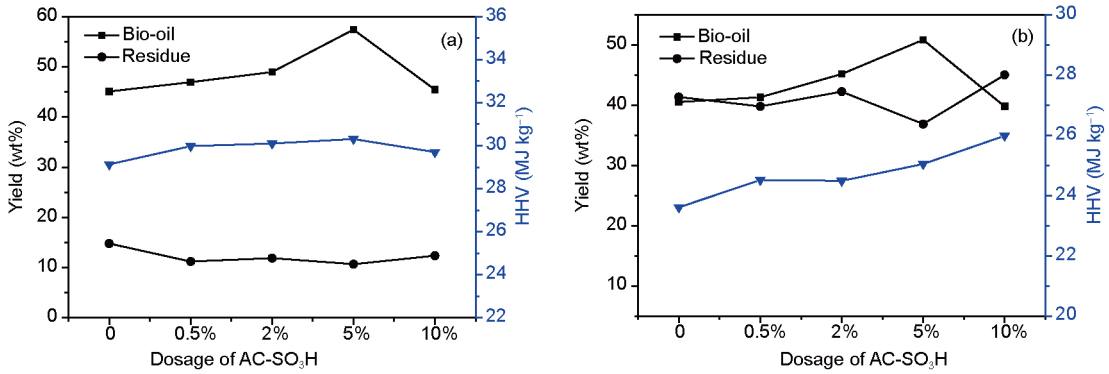


图 7　小球藻(a)和浒苔(b)分别在260和220℃下液化所得生物油产率、热值及残渣收率随催化剂用量的变化(网络版彩图)

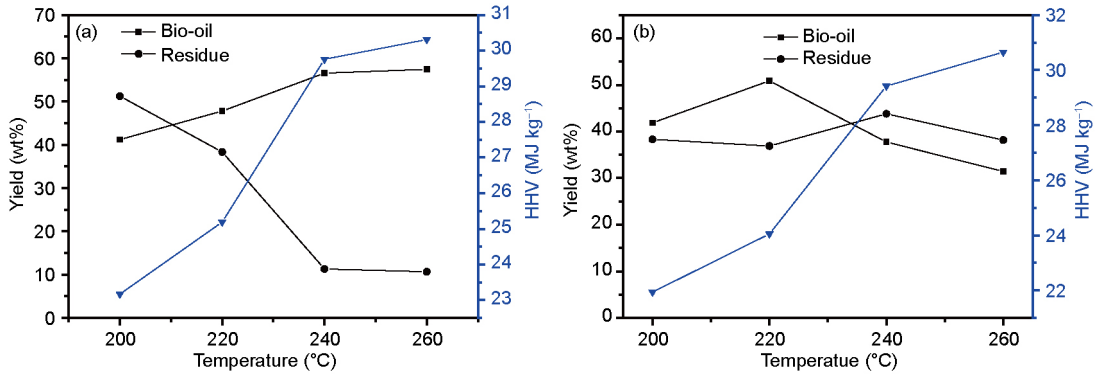


图 8　固体酸AC-SO_3H催化液化小球藻(a)和浒苔(b)所得生物油产率、热值及残渣收率随液化温度的变化(网络版彩图)

油产率和残渣收率的变化与小球藻不同, 这主要是由于其主要成分是多糖和蛋白, 热转化的温度较脂类物质低. 过高的液化温度会造成大分子物质结焦, 不利于生物油的形成. 结合文献可知, 催化剂的加入基本不会影响藻类液化产率随液化温度的变化趋势[2], 液化温度始终是影响藻类液化结果的最关键因素.

3.6　生物油组成分析

通过气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)对生物油的主要成分进行分析, 结果见表3. 由表可知, 小球藻液化所得生物油的主要成分为酯类化合物, 这是小球藻中脂质在液化过程中细胞破壁经过分子水解、酯化等过程形成. 此外, 生物油成分中还含有一些含氮化合物, 这是小球藻中蛋白质分子通过水解、环化、脱水、酰胺化等过程产生. 当固体酸AC-SO_3H存在时, 酯类物质的含量明显增加, 表明固体酸AC-SO_3H能显著促进小球藻液化过程中的酯化反应, 这主要是载体上的–SO_3H起到了酯化脱水的作用. 此外, 十七烷的含量显著提高, 说明固体酸AC-SO_3H还有利于脱羧反应的进行[19]. 同时, 加入固体酸AC-SO_3H所得生物油中含氮类物质含量显著降低, 表明固体酸AC-SO_3H在一定程度上改变了小球藻中蛋白质成分的降解路径, 抑制了美拉德反应的进行(图9).

浒苔液化所得生物油的主要成分见表4. 结果表明, 无催化剂时, 浒苔液化所得生物油的主要成分为单糖类物质, 这主要来自于浒苔中多糖的水解, 此外还含有一定量的酯类和酸类化合物. 与水热液化过程相比, 乙醇作溶剂得到的生物油基本检测不到酮类、醛类等糖类物质的衍生物, 并且加入固体酸AC-SO_3H后6-deoxy-*L*-galactose含量显著降低. 有文献表明, 碳基载体上键合的–OH活性位对于葡聚糖等分子有独特的吸附作用, 从而使其在生物油中的含量显著降低[10,20]. 由于糖类物质的含氧量较高, 因此这一作用有利于提高生物油的品质. 此外, 加入固体酸后酯类化合物Palmitic acid ethyl ester (棕榈酸乙酯)和Oleic acid ethyl ester (油酸乙酯)的含量以及酸类物质Palmitic acid

表 3 小球藻液化所得生物油的主要成分

Name of compound	Area (%)	
	No catalyst	With catalyst
1-Ethyl-2,5-pyrrolidinedione ($C_6H_9NO_2$)	1.34	0.95
3-Phenylpropionic acid ethyl ester ($C_{11}H_{14}O_2$)	2.83	1.44
4-Methylindole (C_9H_9N)	2.51	1.88
Heptadecane ($C_{17}H_{36}$)	6.86	11.56
9-Hexadecenoic acid ethyl ester ($C_{18}H_{34}O_2$)	3.88	6.85
Palmitic acid ethyl ester ($C_{18}H_{36}O_2$)	30.12	37.44
cis-octadeca-9,12-dienoic acid ethyl ester ($C_{20}H_{36}O_2$)	7.88	11.93
9-Eicosenoic acid ($C_{20}H_{38}O_2$)	5.53	4.98
Palmitic acid amide ($C_{16}H_{33}NO$)	–	3.89
Linolenic acid ethyl ester ($C_{20}H_{34}O_2$)	–	2.90
Dodecylamide ($C_{12}H_{25}NO$)	5.86	–
Octadecanoic acid ethyl ester ($C_{20}H_{40}O_2$)	1.49	1.99

表 4 浒苔液化所得生物油的主要成分

Name of compound	Area (%)	
	No catalyst	With catalyst
Hexahydro-1,2,4-triazine-3,5-dione ($C_3H_5N_3O_2$)	3.95	6.18
2-Methylpropyl-2-hydroxydecanoate ($C_{14}H_{28}O_3$)	3.15	–
Oleic acid ($C_{18}H_{34}O_2$)	–	7.32
Palmitic acid ($C_{16}H_{32}O_2$)	3.02	15.16
Oleic acid ethyl ester ($C_{20}H_{38}O_2$)	2.46	6.93
Palmitic acid ethyl ester ($C_{18}H_{36}O_2$)	2.52	18.37
Linolenic acid ethyl ester ($C_{20}H_{34}O_2$)	–	3.51
9,12-Octadecadienoic acid ethyl ester ($C_{20}H_{36}O_2$)	–	2.96
6-Deoxy-*D*-Galactose ($C_6H_{12}O_5$)	11.18	13.23
6-Deoxy-*L*-Galactose ($C_6H_{12}O_5$)	45.12	17.64

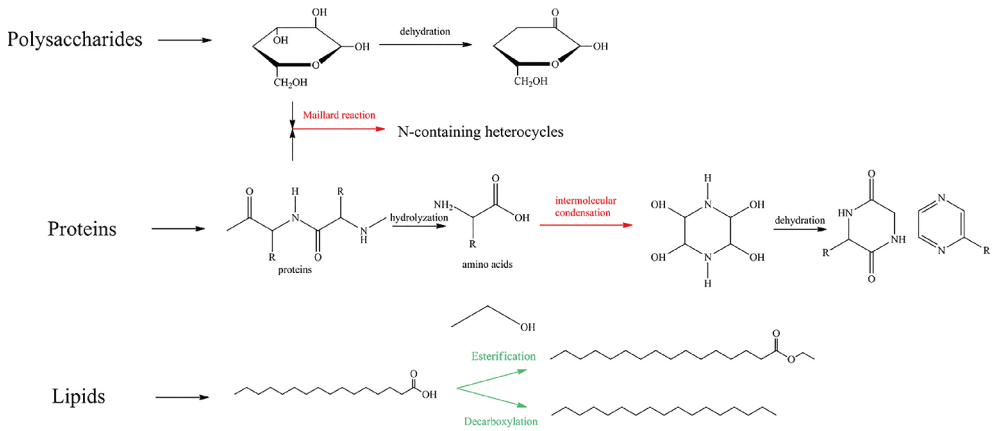


图 9 AC-SO_3H在藻类乙醇热液化中主要促进(绿色)和抑制(红色)的反应(网络版彩图)

(棕榈酸)明显增多, 并且有新的酸类物质Oleic acid (油酸)和酯类物质Linolenic acid ethyl ester (亚麻酸乙酯)、9,12-Octadecadienoic acid ethyl ester (9,12-十八碳二烯酸乙酯)生成, 这进一步证明该催化剂能够显著促进液化过程中的酯化反应, 从而达到脱氧提质的作用. 综合可知, 固体酸AC-SO_3H的加入主要促进了小球藻和浒苔乙醇热液化中的酯化和脱羧过程(图9).

4　结论

采用AC-SO_3H对小球藻和浒苔分别进行乙醇热液化催化研究, 结果发现: AC-SO_3H的酸量与反应温度和载体粒度有关, 所得催化剂的总酸量最大为0.878 mmol g^{-1}; AC-SO_3H能够明显促进藻类乙醇热液化所得生物油产率的提高和残渣收率的降低, 所用固体酸AC-SO_3H催化剂酸量越大, 藻类液化所得生物油产率提高越明显; AC-SO_3H存在下, 小球藻和浒苔最佳液化温度分别为260和220℃. 催化剂最佳用量为5%. AC-SO_3H主要促进了藻类液化中的酯化和脱羧过程, 使液化所得生物油中的酯类和烃类物质含量显著增加, 并抑制了蛋白质和多糖的美拉德反应, 含氮物质减少, 从而改善了生物油品质.

参考文献

1　Tekin K, Karagöz S. *Res Chem Intermed*, 2013, 39: 485–498
2　Gollakota ARK, Kishore N, Gu S. *Renew Sustain Energ Rev*, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.05.178
3　Yang W, Li X, Liu S, Feng L. *Energ Conv Manage*, 2014, 87: 938–945
4　Ross AB, Biller P, Kubacki ML, Li H, Lea-Langton A, Jones JM. *Fuel*, 2010, 89: 2234–2243
5　Chen Y, Wu Y, Ding R, Zhang P, Liu J, Yang M, Zhang P. *AIChE J*, 2015, 61: 1118–1128
6　Zhang B, Lin Q, Zhang Q, Wu K, Pu W, Yang M, Wu Y. *RSC Adv*, 2017, 7: 8944–8951
7　Duan P, Savage PE. *Ind Eng Chem Res*, 2010, 50: 52–61
8　Zhang J, Chen WT, Zhang P, Luo Z, Zhang Y. *Bioresour Technol*, 2013, 133: 389–397
9　Cheng S, Wei L, Julson J, Kharel PR, Cao Y, Gu Z. *J Anal Appl Pyroly*, 2017, 126: 257–266
10　Anand V, Sunjeev V, Vinu R. *J Anal Appl Pyrol*, 2016, 118: 298–307
11　Xu Y, Zheng X, Yu H, Hu X. *Bioresour Technol*, 2014, 156: 1–5
12　Xu D, Savage PE. *Bioresour Technol*, 2017, 239: 1–6
13　Costanzo W, Hilten R, Jena U, Das KC, Kastner JR. *Algal Res*, 2016, 13: 53–68
14　Nakajima K, Hara M. *ACS Catal*, 2012, 2: 1296–1304
15　Guo F, Fang Z, Xu CC, Smith Jr. RL. *Prog Energ Combust Sci*, 2012, 38: 672–690
16　Thushara D, 潘若飞, 贺晓东, 魏作君. 工业催化, 2014, 22: 676–679
17　Liu HM, Xie XA, Li MF, Sun RC. *J Anal Appl Pyroly*, 2012, 94: 177–183
18　Liu XY, Huang M, Ma HL, Zhang ZQ, Gao JM, Zhu YL, Han XJ, Guo XY. *Molecules*, 2010, 15: 7188–7196
19　Aysu T, Durak H. *J Supercrit Fluid*, 2016, 109: 26–34
20　Santillan-Jimenez E, Pace R, Marques S, Morgan T, McKelphin C, Mobley J, Crocker M. *Fuel*, 2016, 180: 668–678

Application of sulfonated activated-carbon solid acid in ethanol thermal liquefaction of algae

Wenchao Yang[1,2], Xianguo Li[1], Shishi Liu[1,3], Huimin Jian[1], Lijuan Feng[1*]

[1] *Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China*
[2] *National Marine Environmental Monitoring Center, Key Laboratory of Coastal Ecology and Environment of State Oceanic Adiministration, Dalian 116023, China*
[3] *College of Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042, China*
**Corresponding author (email: fenglj@ouc.edu.cn)*

Abstract: Sulfonated activated-carbon solid acid (AC-SO_3H) was synthesized by sulfuric acid sulfonation of activated-carbon. The effects of sulfonation temperature and particle size of activated-carbon on total acid amount of AC-SO_3H was investigated. Results showed that the higher the sulfonation temperature was and the finer the activated-carbon was, the higher the total acid amount of AC-SO_3H was. The maximal total acid amount was 0.878 mmol g^{-1}. The catalytic properties of AC-SO_3H on *Chlorella vulgaris* (*C. vulgaris*) and *Enteromorpha prolifera* (*E. prolifera*) ethanol thermal liquefaction were investigated. Results showed that the catalytic activity was improved along with the increase of total acid amount of AC-SO_3H. The suitable dosage of AC-SO_3H was 5%. Under the optimized catalytic liquefaction condition, bio-oil yield of *C. vulgaris* and *E. prolifera* increased 12.32% and 10.33%, respectively. Residue yield of *C. vulgaris* and *E. prolifera* decreased 4.11% and 4.49%, respectively. Higher heating value of bio-oil slightly increased 1.18 and 2.38 MJ kg^{-1}, respectively. Solid acid AC-SO_3H mainly promotes esterification and decarboxylation, and probably changes the decomposition and conversion pathway of proteins and inhibits Maillard Reaction, which play an important role in improving the quality of bio-oil.

Keywords: AC-SO_3H, bio-oil, liquefaction, *Chlorella vulgaris*, *Enteromorpha prolifera*

doi: 10.1360/N032017-00100