

# 强碱催化大豆油酯交换制备生物柴油

曾红舟,蒋惠亮,郭宏珍

(江南大学 化学与材料工程学院,无锡 214122)

**摘要** 研究大豆油在 NaOH 催化作用下与甲醇经过酯交换反应制备生物柴油的过程,考察了催化剂量、醇油摩尔比、反应温度、搅拌速度和不同级别甲醇对反应的影响,采用气相色谱(氢火焰)内标法分析产品中脂肪酸甲酯的含量。结果表明,该反应的最适宜工艺条件为:催化剂用量 1.0% (相对于油脂质量)、醇油摩尔比 6 : 1、反应温度 65℃、搅拌速度 400 r/min。大豆油在最优工艺条件下,经过酯交换反应得到的甲酯含量达到了 98%~99%。

**关键词** 生物柴油;脂肪酸甲酯;大豆油;酯交换反应

**中图分类号** TQ223.16<sup>+</sup>2 **文献标识码** A **文章编号** 1000-9841(2007)04-0583-05

## ALKALI-CATALYZED TRANSESTERIFICATION OF SOYBEAN OIL FOR PRODUCTION OF BIODIESEL

ZENG Hong-zhou,JIANG Hui-liang,GUO Hong-zhen

(School of Chemistry and Materials,Southern Yangtze University,Wuxi 214122)

**Abstract** Studies were carried out on transesterification of soybean oil with methanol catalyzed by NaOH for the production of biodiesel. The effects of catalyst concentration ,the ratio of methanol to oil ,the reaction temperature ,rate of mixing and methanol grade on transesterification of Soybean oil were researched. The fatty acid methyl esters content in the reaction mixture was quantified by GC method. The results indicated that the optimal conditions for the transesterification of soybean oil were catalyst concentration 1.0%,the ratio of methanol to oil 6 : 1,the reaction temperature 65℃,rate of mixing 400r/min . The yield of methyl esters from Soybean oil under the optimal condition was 98%~99%.

**Key words** Biodiesel;Fatty acid methyl esters (ME);Soybean oil;Transesterification

近 20 年来,由植物油制备生物柴油作为石油燃料的替代物,越来越受到世界各国的重视<sup>[1~3]</sup>。目前,欧洲的生物柴油工厂已达数十家<sup>[4]</sup>,年产量已经达到 300 万吨,并成立了生物柴油委员会。奥地利、法国、意大利、美国和德国等相继建立了生物柴油标准<sup>[5]</sup>。

我国对生物柴油的开发和研究起步较晚<sup>[6,7]</sup>,但随着石油价格不断上涨、石油资源逐渐枯竭,我国能源安全形势日益严峻,包括生物柴油在内的可再生能源的开发、利用已受到各级政府的高度重视<sup>[8]</sup>。

生物柴油的制备方法可有酯交换法、酯化法、酶催化法和超临界法<sup>[9]</sup>。在上述方法中,酶催化法和

收稿日期:2006-12-01

作者简介:曾红舟(1980-),男,硕士研究生,从事生物柴油的制备研究。Tel:13665157071,E-mail:hongzhouzeng@126.com

通讯作者:蒋惠亮,副教授,硕士生导师。Tel:13357912879,E-mail:hljiang@sytu.edu.cn

超临界法固然有其优点,但由于酶的价格较高和超临界法需要很高的压力和温度,对设备要求高等原因,两者真正应用于工业化的并不多见。事实上,油脂的醇解反应并不十分困难,采用常规的碱性催化剂在常压或较低压力下进行醇解反应从经济上是合理可行的。这一方法最主要的缺点是对油脂的酸值要求较高。因此,对于高酸值油脂,需要预酯化来降低原料油脂的酸值。本文对煎炸大豆油在催化剂作用下与甲醇经转酯反应合成生物柴油的工艺条件进行了初步研究。

## 1 材料和方法

### 1.1 实验材料

煎炸大豆油(经预酯化处理后酸值 $<1$ ),江苏如皋市双马化工有限公司;甲醇、氢氧化钠、过碘酸钾、碘化钾、浓硫酸、硫代硫酸钠,均为AR,中国医药集团上海试剂公司;可溶性淀粉,浙江菱湖化工试剂厂,CP。

### 1.2 实验仪器

W201 恒温水浴锅,上海申顺生物科技有限公司;R201 旋转蒸发器,上海申顺生物科技有限公司;GSI2-2 电子恒速搅拌器,上海医械专机厂;9790 型气相色谱仪,温岭福利分析仪器有限公司。

### 1.3 实验方法

利用甲醇与大豆油发生酯交换反应,氢氧化钠为催化剂。工艺流程如图1所示。

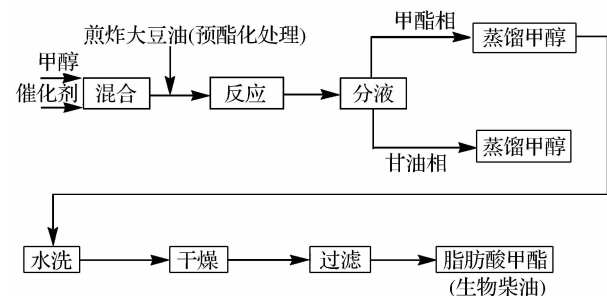


图1 生物柴油制备流程

Fig. 1 Technology on biodiesel production

将大豆油置于500 mL不锈钢反应釜中,加热至一定温度并恒温,加入氢氧化钠-甲醇溶液,开动搅拌,开始反应,间隔一定时间取样,经分层、中和、洗涤后,由气相色谱分析产品中甲酯的含量。待反应完全后,冷却、分层,上层为黄色澄清透明的产品,即生物柴油;下层为反应副产物甘油,对甘油的含量

进行分析,可得出反应进行的程度。

### 1.4 测定方法

#### 1.4.1 甘油含量的测定:过碘酸钾法<sup>[10]</sup>

1.4.2 油脂的转化率以甘油的产率表示:甘油产率=实际甘油产量(g)/理论甘油产量(g) $\times 100\%$

1.4.3 采用气相色谱(氢火焰)内标法分析生物柴油中脂肪酸甲酯的含量,其工作参数为:色谱柱PEG-20M,规格:0.25 mm $\times$ 30 m。采用程序升温进行色谱分析,气化室温300 $^{\circ}\text{C}$ ,柱温初温150 $^{\circ}\text{C}$ ,初温时间1 min,以5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至终温220 $^{\circ}\text{C}$ ,终时5 min,检测器温300 $^{\circ}\text{C}$ ,载气 $\text{N}_2$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 催化剂对反应的影响

在反应温度为65 $^{\circ}\text{C}$ 、醇油摩尔比为6:1、搅拌速度为600 r/min的条件下,催化剂用量在0.5%~1.5%之间变化。图2展示在不同催化剂用量的情况下,脂肪酸甲酯含量随反应时间的变化趋势。在催化剂用量较少的情况下,反应进行不完全。当催化剂用量达到1.0%时,1 h之内,甲酯含量几乎达到了99%,并且反应进行10 min,甲酯含量就达到了86.04%。继续增加催化剂用量,甲酯含量反而会有所减少,这和Dorado等<sup>[11]</sup>人的研究结果相符。当催化剂用量超过1.0%时,在反应过程中发生严重的皂化现象,反应物中有大量凝胶状物析出,产品不易分离,产量大大下降。故催化剂用量最佳值为1.0%。

### 2.2 醇油摩尔比对反应的影响

醇油摩尔比是影响反应进行的重要因素之一。在反应温度为65 $^{\circ}\text{C}$ 、催化剂用量为1.0%、搅拌速度为600 r/min的条件下,改变醇油摩尔比。图3给出了醇油摩尔比分别为4:1、6:1、9:1和12:1时,脂肪酸甲酯含量随反应时间变化的趋势,因为醇油摩尔比为3:1时,反应发生明显的皂化,所以醇油摩尔比最低选为4:1。醇油摩尔比为6:1时,1 h之内,甲酯含量几乎达到了99%,达到相同甲酯的含量,醇油摩尔比为12:1时只需40 min左右。实验发现,反应速度随着醇油摩尔比的增加而加快,但甲醇的大大过量不仅使甘油的分离更加困难,而且增加了甲醇的回收费用和反应过程中甲醇的挥发。因此,以醇油摩尔比为6:1为宜。

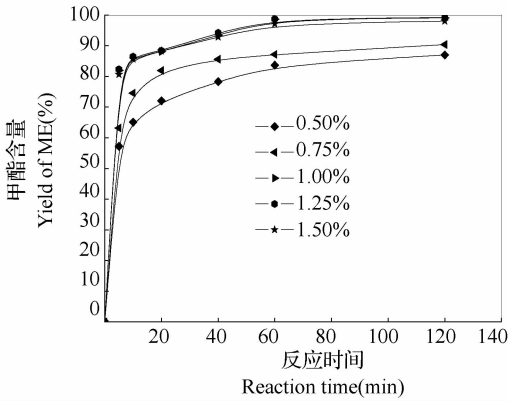


图2 氢氧化钠用量对大豆油甲醇解的影响(醇油摩尔比6:1,反应温度65℃,搅拌速度400 r/min)

Fig. 2 Influence of NaOH concentration on transesterification of Soybean oil (MeOH/oil molar ratio 6 : 1, temperature 65℃, rate of stirring 400r/min)

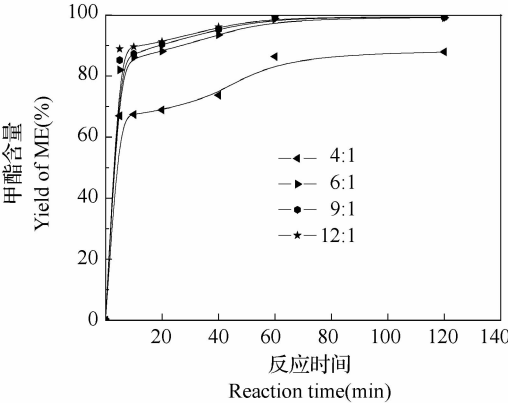


图3 醇油摩尔比对大豆油甲醇解的影响(氢氧化钠用量1.0%,反应温度65℃,搅拌速度400 r/min)

Fig. 3 Influence of MeOH/oil molar ratio on transesterification of Soybean oil (NaOH 1.0%, temperature, 65℃, rate of mixing 400 r/min)

2.3 反应温度对反应的影响

在催化剂用量为1.0%、醇油摩尔比为6:1、搅拌速度为600 r/min的条件下,研究了不同温度对反应的影响。图4是在不同温度的条件下,脂肪酸甲酯含量随反应时间变化的趋势图。它表明反应温度对大豆油的酯交换有一定的影响作用,这和 Encinar 等<sup>[12]</sup>人的研究结果一致。因为反应温度在高于65℃的情况下,加速了甘油酯与碱催化剂的皂化作用<sup>[11]</sup>,因此应尽量避免反应在65℃(甲醇沸点)以上进行。且温度超过65℃,对能耗和生产设备的要求均须提高,故反应温度以65℃为宜。

2.4 搅拌速度对反应的影响

在最适宜的反应条件下,考察了搅拌速度对大

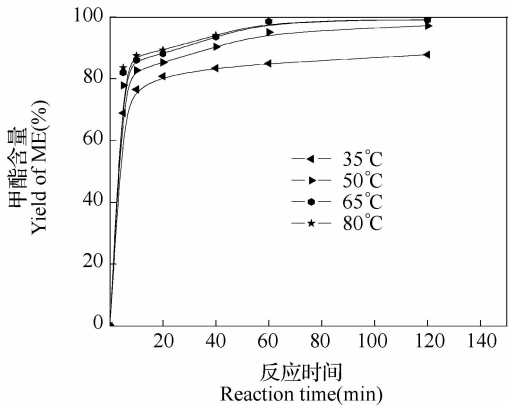


图4 反应温度对大豆油甲醇解的影响(氢氧化钠用量1.0%,醇油摩尔比6:1,搅拌速度400 r/min)

Fig. 4 Influence of temperature on transesterification of Soybean oil (NaOH 1.0%, MeOH/oil molar ratio 6 : 1, rate of mixing 400 r/min)

豆油转酯化反应的影响,结果如图5。

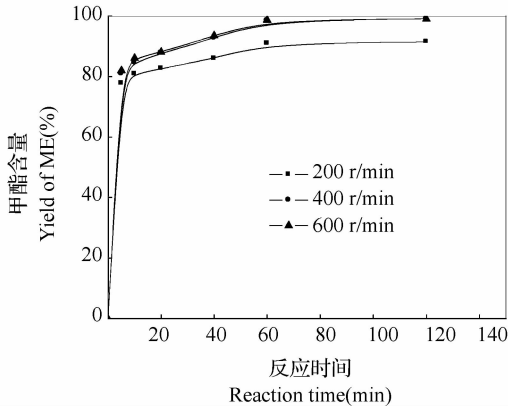


图5 搅拌速度对大豆油甲醇解的影响(氢氧化钠用量1.0%,反应温度65℃,醇油摩尔比6:1)

Fig. 5 Influence of mixing on transesterification of Soybean oil (NaOH 1.0%, temperature 65℃, MeOH/oil 6 : 1)

从图5可知,在相同的反应工艺条件下,搅拌速度大于400 r/min时,甲酯含量增加不明显,即当搅拌速度从400 r/min增加至600 r/min时,产品中甲酯含量略有提高。从理论上分析,反应物中植物油和甲醇形成的是非均相反应体系。根据 Misek's 方程<sup>[13]</sup>

$$d_0=16.3(H/D)^{0.46}[(\sigma e^{0.087D}/(n^2d^2P_c))]$$

式中: $d_0$ —反应物中 NaOH 液滴的直径  
 $P_c$ —连续相密度  
 $n$ —搅拌速度  
 $\sigma$ —液体表面张力  
 $d$ —搅拌桨直径

D,H—反应器的直径和高

对于一定的反应器和反应体系,当其它参数都不变的情况下 Misk's 方程可简化成:

$$d_0 = kn^{-2}$$

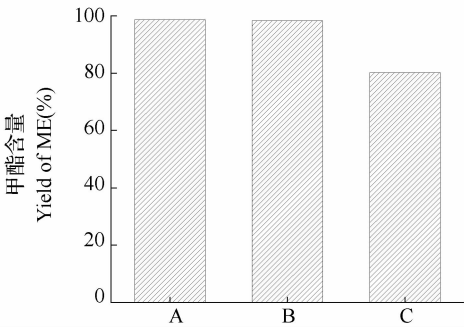
式中:k—常数,n—搅拌速度

由上式可知,NaOH—CH<sub>3</sub>OH 液滴的直径 d<sub>0</sub> 与搅拌速度 n 的平方成反比,即搅拌速度对反应的影响是非常大的。因为搅拌越快,d<sub>0</sub> 越小,非均相体系的相接触面积就越大,反应就越易进行,反应效果好。但因为上述方程仅适合于反应刚开始时,当 NaOH—CH<sub>3</sub>OH 液滴形成并达稳定后,影响酯交换反应的主要因素就不是搅拌速度,而是反应时间,此时,只要反应达到一定的时间,即可获得很好的效果。结果表明,搅拌速度达到一定值之后,继续提高搅拌速度对反应速度并没有太大的影响,相反增加了动力费用。在搅拌速度为 400 r/min 和 600 r/min 的条件下,1 h 之内,脂肪酸甲酯的含量几乎达到了同样的 99%<sup>[14]</sup>。所以,搅拌速度以 400 r/min 为佳。

2.5 不同级别甲醇对反应的影响

图 6 所示为分别采用分析纯甲醇和工业甲醇为原料进行的酯交换反应。由图 6 可知,以分析纯甲醇为原料,反应所得生物柴油中脂肪酸甲酯含量最高,直接使用工业甲醇(未经脱水处理)所得产品中脂肪酸甲酯含量明显下降,这可能是因为反应体系中含水量增大使原料油(甘油酯)发生部分水解,从

而降低了产品中甲酯的浓度,而工业甲醇经脱水处理后,与分析纯甲醇相比所得产品中甲酯含量变化不大,这有利于工业化生产。



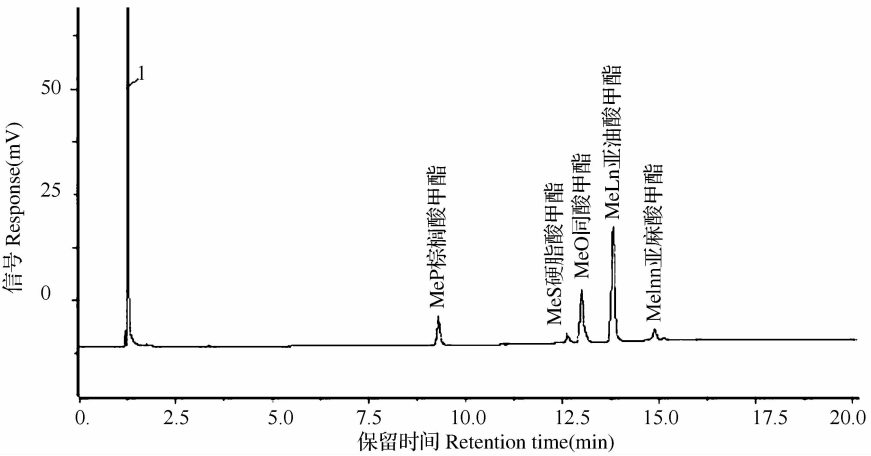
A—分析纯甲醇,B—工业甲醇(经脱水处理),C—工业甲醇  
A—analytical grade methanol,B—industrial grade methanol(remove water),C—industrial grade methanol

图 6 甲醇级别对大豆油甲醇解的影响(氢氧化钠用量 1.0%,反应温度 65 ℃,醇油摩尔比 6 : 1,反应时间 1h,搅拌速度 400 r/min)

Fig. 6 Influence of methanol grade on transesterification of Soybean oil (NaOH 1.0%,temperature 65 ℃,MeOH /oil 6 : 1, reaction time 1 h,rate of mixing 400 r/min)

2.6 产品生物柴油的分析

图 7 为大豆油甲酯的气相色谱图。由图可知,棕榈酸甲酯、硬脂酸甲酯、油酸甲酯、亚油酸甲酯和亚麻酸甲酯的保留时间分别为:9.316 min、12.662 min、13.028 min、13.841 min 和 14.920 min。



1 为溶剂乙醚,MeP:棕榈酸甲酯,MeS:硬脂酸甲酯,MeO:油酸甲酯,MeLn:亚油酸甲酯,MeLnn:亚麻酸甲酯  
1; solvent aether ,MeP;methyl palmitate,MeS;methyl stearate,MeO;methyl oleate ,MeLn;methyl linoleate,MeLnn; methyl linolenate

图 7 大豆油甲酯的气相色谱图  
Fig. 7 GC chromatogram of Soybean oil methyl esters

### 3 结论

3.1 酯交换法制备生物柴油,反应在常温、常压下就可以很好的进行,大豆油在 NaOH 催化作用下制备生物柴油的适宜合成工艺条件为:甲醇和大豆油的摩尔比为 6:1;反应温度为 65℃;搅拌速度为 400 r/min;催化剂用量为 1.0%;反应在 1 h 内完成。

3.2 搅拌速度太慢,反应不完全,但当搅拌速度达到一定值后,继续增加搅拌速度对反应的进行没有明显的作用。

3.3 工业甲醇经简单预处理后,与分析纯甲醇反应效果相近,可降低生产成本。

### 参 考 文 献

- [1] Krawczyk T. Biodiesel—Alternative fuel makes inroads but hurdles remain[J]. INFORM, 1996, 7: 801—829.
- [2] Cvengros J, Cvengrosova Z. Quality control of rapeseed oil methyl esters by determination of acyl conversion [J]. America Oil Chemistry Society, 1994, 71: 1349—1352.
- [3] 赵贵兴. 绿色液体燃料—大豆油生物柴油的制备研究[J]. 大豆科学, 2005, 24(3): 202—205.
- [4] 黄小明, 谢文磊, 彭红. 生物柴油的现状和发展[J]. 精细石油化工, 2005, 1(1): 59—62.
- [5] Martini Schell J. Plant Oils as Fuels: Present state of science and future development [M]. Berlin. Heideberg, New York: Springer—Verlag, 1998, p1—12.
- [6] 邹国英, 林西平, 巫森鑫, 等. 棉籽油间歇式酯交换反应动力学的研究[J]. 高校化学工程学报, 2003, 17(3): 314—318.
- [7] 盛梅, 郭登峰, 张大华. 大豆油制备生物柴油的研究[J]. 中国油脂, 2002, 27(1): 70—72.
- [8] 闵恩泽. 以植物油为原料发展我国生物柴油炼油厂的探讨[J]. 石油学报(石油加工), 2005, 21(3): 25—28.
- [9] 梁斌. 生物柴油的生产技术[J]. 化工进展, 2005, 24(6): 577—585.
- [10] 李秋良. 肥皂和甘油生产分析[M]. 北京: 轻工业出版社, 1985: 132—134.
- [11] Dorado M P, Ballesteros E, Lopez F J, Mittelbach M. Optimization of alkali—catalyzed transesterification of Brassica carinata oil for biodiesel production[J]. Energy and Fuels, 2004, 18(1): 77—83.
- [12] Encinar J M, Gonzalez J F, Sabio E, Ramiro M J. Preparation and properties of biodiesel from Cynara cardunculus L oil[J]. Industrial Engergy Chemistry Resource, 1999, 38: 2927—2931.
- [13] Azbel D S, Cheremisnoff N P. Fluid mechanics and unit operations[M]. Ann Arbor Science Publishers, 1983b, p680.
- [14] Ma F, Clements L D, Hanna M A. The effect of mixing on transesterification of beef tallow[J]. Bioresource Technology, 1999, 69: 289—293.

## 欢迎订阅 2008 年《中国水稻科学》、《水稻科学(英文版)》

《中国水稻科学》(ISSN 1001-7216, CN 33-1146/S)为中国水稻研究所主办的全国性学术期刊,主要报道以水稻为研究对象的未经发表的原始论文。所设栏目包括研究报告、研究简报、研究快报、研究简讯、实验技术、学术专论、文献综述等。读者对象为国内外从事水稻科研、教学、生产和管理的有关人员。同时,还办有姊妹刊《Rice Science》(水稻科学,英文版)(ISSN 1672-6308, CN 33-1317/S)。■

《中国水稻科学》为中文核心期刊、中国科学引文索引数据库核心期刊,也是国内外 20 余种数据库和检索期刊的文献源。■

《中国水稻科学》为双月刊,每期定价 15.00 元(全年 90.00 元),邮发代号 32-94,国外代号 Q6533。读者可在各地邮政局订阅,也可向编辑部订阅。《水稻科学(英文版)》为季刊,每期定价 10.00 元(全年 40.00 元),自办发行,请读者直接向编辑部订阅。■

编辑部通讯地址:杭州市体育场路 359 号中国水稻研究所内,邮政编码 310006。

电话:0571-63370278, E-mail: cjrs@263.net; ricescister@gmail.com。