

二步法催化高酸值大豆油制备生物柴油

郭宏珍, 蒋惠亮, 曾红舟

(江南大学化学与材料工程学院, 无锡 214122)

摘要 采用两步法催化高酸值大豆油制备生物柴油。第一步在固定床反应器中, 以 002CR 型阳离子交换树脂为催化剂, 高酸值大豆油中游离脂肪酸和甲醇酯化生成脂肪酸甲酯 (生物柴油); 然后用氢氧化钾催化油中的甘油三酯和甲醇进行酯交换。结果表明, 最佳酯化条件为: 醇酸摩尔比 2 : 1, 反应温度 60℃, 进料速度 3 mL/min。该条件下大豆油酸值可降至 1 mgKOH/g 以下。酯交换条件为: 催化剂用量 1.5%, 醇油摩尔比 6 : 1, 反应温度 65℃。产品技术指标达到我国 0# 柴油 (GB252-1994 优级品) 的要求。

关键词 生物柴油; 高酸值大豆油; 酯化; 酯交换

中图分类号 TQ223.12⁺1 **文献标识码** A **文章编号** 1000-9841(2007)04-0603-04

PREPARATION OF BIODIESEL FROM SOYBEAN OIL WITH HIGH ACID VALUE BY TWO — STEP CATALYZED PROCESS

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

(School of Chemical and Material Engineering, Southern Yangtze University, Wuxi 214122)

Abstract Two — step catalyzed process was adopted to prepare biodiesel from Soybean oil with high acid value. Free fatty acid of Soybean oil with high acid value was esterified with methanol catalyzed by cationic exchange resin 002CR which filled in a packed reactor in the first step, and then triglyceride (TG) of soybean oil was transesterified with methanol catalyzed by potassium hydroxide. Results showed that the optimal esterification conditions were: the ratio of methanol to fatty acid was 2 : 1, reaction temperature was 60 °C, dosage of reactant was 3 mL/min. Under this condition, the acid value of soybean oil was under 1 mgKOH/g. Transesterification was performed at 1.5 % of potassium hydroxide, 65 °C of reaction temperature, 60 min of reaction time, and 6 : 1 of mole ratio of methanol to TG, and the quality of the product reached the standard of GB252 — 1994.

Key words Biodiesel; Soybean oil with high acid value; Esterification; Transesterification

由于石化柴油燃烧所产生的环境污染问题日益严重以及石化柴油供应量的不确定性造成的石化柴

油价格的不断上涨, 使得生物柴油近年来得到世界各国的普遍关注。以天然油脂为原料生产生物柴油

成本较高,因此,人们把目光转向了以价格低廉的废弃油为原料^[1~10]。

废油的酸值波动常常需要根据酸值选取脂肪酸甲酯的生产工艺,主要有4种工艺供选择:醇解法、两步法、分离法和酯化法。两步法适于废油的酸值范围为10~120 mgKOH/g。第一步是酯化反应,大多利用酸性催化剂催化游离脂肪酸和甲醇反应生成脂肪酸甲酯;第二步是醇解反应,一般使用碱性催化剂催化醇解将甘油酯转化为甲酯。两步法的优点是能够将游离脂肪酸转化为生物柴油,全面有效地利用资源^[11]。

本文以高酸值大豆油为原料,采用两步法制备生物柴油,并对其性能与我国的生物柴油标准进行了比较。

1 材料和方法

1.1 实验材料

高酸值大豆油(已除去杂质及水分,检测酸值为13.41mgKOH/g),江苏如皋市双马化工有限公司;002CR型阳离子交换树脂,江苏苏青水处理集团有限公司;不锈钢筛网(50目),江苏省无锡市天隆筛网有限公司;甲醇、氢氧化钾、过碘酸钾、碘化钾、浓硫酸、硫代硫酸钠,无水乙醇,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。

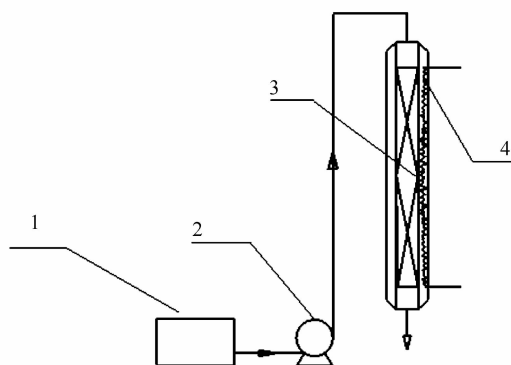
1.2 实验仪器

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;酯化反应装置,自制。

1.3 实验方法

将阳离子交换树脂经处理后,装入不锈钢丝网捆扎包裹,然后装填于圆柱型玻璃管(直径20 mm,高度1 000 mm)反应器中,外壁用电热丝加热,见图1。将高酸值大豆油与甲醇混匀在三颈圆底烧瓶中预热到一定温度,用恒流泵打入反应器(反应器也预热到相同温度),使反应液以一定流速自上端流入反应器,从下端流出,待系统稳定,记录此时间作为反应时间。控制反应温度,并测定反应后产物酸值。

所得油脂产品再按比例与甲醇和氢氧化钾混和装入三颈烧瓶进行酯交换反应,经预定的反应时间后,取出烧瓶并降温中止反应,产物转入分液漏斗分



1. 预热器;2. 恒流泵;3. 反应器;4. 恒温夹套

1. Preheater; 2. Constant flow pump; 3. Reactor;

4. Constant temperature jacket

图1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of esterification

液,油层主要是脂肪酸甲酯与少量的皂,水层为过量的甲醇、皂、甘油以及氢氧化钾,油层用少量热水洗涤并离心除去皂后,即可得到生物柴油产品。

1.4 分析计算方法

1.4.1 酸值的测定:按GB 5530—1985《植物油脂检验酸值测定法》测定;甘油含量的测定:过碘酸钾法^[12];生物柴油产品检验依据:参照我国0#柴油(GB252—1994 优级品)的主要性能指标。

1.4.2 油脂的转化率以甘油的产率表示:

$$\text{甘油产率} = \frac{\text{实际甘油产量(g)}}{\text{理论甘油产量(g)}} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 酯化反应的单因素试验研究

2.1.1 进料速度的影响 醇酸摩尔比2:1(酸指油中的脂肪酸,下同),反应温度60℃条件下,考察不同原料进料速度对酯化反应的影响,结果见图2。

反应体系酸值随进料速度的减小而减小,进料速度越小,反应物在反应器中停留的时间越长,这有利于反应向平衡方向移动。当进料速度小于3 mL/min时,原料酸值可降至1 mgKOH/g以下。用碱法做酯交换的油脂酸值一般要求低于1 mgKOH/g,此时的酸值完全满足酯交换反应的需求。

2.1.2 反应温度的影响 醇酸摩尔比2:1,进料速度3 mL/min条件下,考察不同反应温度对酯化反应的影响,结果见图3。反应温度对反应后产物酸值可分为两部分,当反应温度由30℃上升到

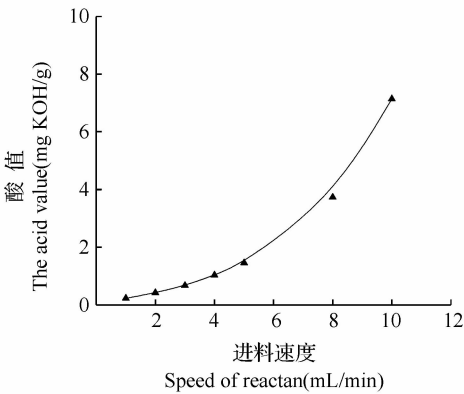


图 2 进料速度对酯化反应的影响

Fig. 2 Effect of speed of reactant on esterification

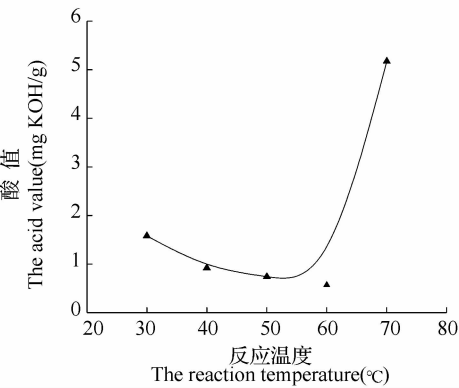


图 3 反应温度对酯化反应的影响

Fig. 3 Effect of reaction temperature on esterification

60℃时,产物酸值逐渐减小;而再继续增加温度,产物酸值却有所增大。这是因为温度达到甲醇沸点后,甲醇气化损失增大,酯化率下降。

2.1.3 醇酸摩尔比的影响 反应温度 60℃,进料速度 3 mL/min 条件下,考察不同醇酸摩尔比对酯化反应的影响(见图 4)。醇酸摩尔比对酯化反应有一定的影响,随着醇酸摩尔比的增加反应后产物的酸值逐渐减小,当醇酸摩尔比等于 2 : 1 时,产物酸值已降至 1 mgKOH /g 以下,继续增加醇酸摩尔比产物酸值下降的趋势已经不太明显。因此,选择醇酸摩尔比为 2 : 1 较好。

以最佳反应条件做验证试验,结果最终产品的酸值始终小于 1 mgKOH/g,说明所得到的最佳反应条件有效。

2.2 酯交换工艺技术参数优化试验研究

取酯化后的产品 40 g,加入 KOH 做催化剂,进行酯交换反应,即得生物柴油。以反应温度、醇油摩尔比、反应时间、催化剂用量为变量设计正交试验,对酯交换反应条件进行优化,各因素水平见表 1,结

果见表 2。

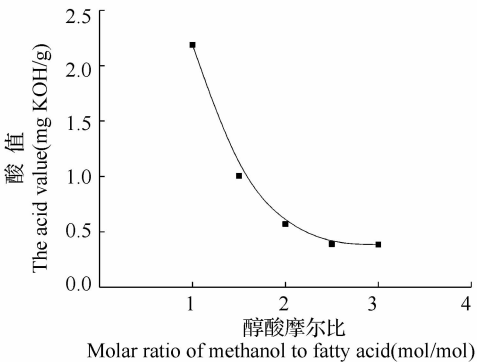


图 4 醇酸摩尔比对酯化反应的影响

Fig. 4 Effect of molar ratio of methanol to fatty acid on esterification

表 1 正交试验设计

Table 1 Design of orthogonal experiment

水平 Level	反应温度 Reaction temperature (°C)A	醇油比 The mole ratio of methanol to TG (mol/mol)B	反应时间 Reaction time (min)C	催化剂用量 Catalyst(%)D
1	45	4	30	1
2	55	5	60	1.5
3	65	6	90	2

表 2 正交试验结果

Table 2 Results of orthogonal experiment

实验编号 Number	A	B	C	D	收率 Yield(%)
1	1	1	3	2	83.65
2	1	2	1	1	73.02
3	1	3	2	3	96.45
4	2	1	2	1	78.11
5	2	2	3	3	96.27
6	2	3	1	2	95.26
7	3	1	1	3	86.39
8	3	2	2	2	96.59
9	3	3	3	1	88.16
k ₁	253.12	248.15	254.67	239.29	
k ₂	269.64	265.88	271.15	275.5	
k ₃	271.14	279.87	268.08	279.11	
R	18.02	13.99	16.48	39.82	

注: k₁ = 水平 1 三次酯化率之和; k₂ = 水平 2 三次酯化率之和; k₃ = 水平 3 三次酯化率之和; 极差 R = k₁、k₂、k₃ 中的最大数 - 最小数。

Note: k₁, k₂, k₃ stands for sum of esterification of level 1, 2, 3, respectively; R stands for range of k₁, k₂, k₃, respectively

由表 2 可见, 催化剂用量对反应结果的影响最大, 其次是反应温度, 然后是反应时间, 醇油摩尔比

影响最小。最佳的反应条件为 A3B3C2D3,即反应温度 65℃,醇酸摩尔比 6 : 1,反应时间 60 min,催化剂用量 1.5%。以最佳反应条件做验证试验,结果脂肪酸甲酯的产率始终在 96%以上。

2.3 性能比较

产品经检测,生物柴油的收率达 96%以上,产品技术指标与我国 O# 柴油要求的技术指标比较接近,其测定的技术指标见表 3。

表 3 生物柴油的性能指标
Table 3 The qualification of biodiesel

性能指标 Qualification index	自制生物柴油 Biodiesel	O# 柴油 O# diesel oil
密度(15℃,kg/cm ³)	880. 2	858. 1
运动黏度(40℃,mm/s)	4. 67	3. 30
硫质量分数(%)	0. 000	0. 026
闪点(℃)	156	72
十六烷值	51	50
凝点(℃)	—2	0
色度	10	16

3 小结

- 3.1 高酸值大豆油酯化反应的最佳条件为:醇酸摩尔比 2 : 1,反应温度 60℃,进料速度 3 mL/min。结果最终产品的酸值始终小于 1 mgKOH/g。
- 3.2 酯交换法制备脂肪酸甲酯,反应在常温、常压下就可以很好的进行,大豆油在 KOH 催化作用下制备脂肪酸甲酯的最适宜合成工艺条件为:醇油摩尔比为 6 : 1,反应温度为 65℃,反应时间 60 min,催化剂用量为 1.5%,收率大于 96%。
- 3.3 试验所得到的生物柴油的各项技术指标与我

国 0# 柴油(GB252—1994 优级品)的主要性能指标相接近。

3.4 以两步法生产生物柴油工艺简单,污染小,设备投资小,具有良好的工业化前景。

参 考 文 献

[1] 郭萍梅,黄凤洪,黄庆德. 酸值废弃油脂转化生物柴油的技术研究[J]. 中国油脂,2006,31(7):66—69.

[2] Ramadhas AS, Jayaraj S, Muraleedharan C. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil [J]. Fuel,2005,84:335—340.

[3] 宋庭礼. 用高酸值废动植物油生产生物柴油的方法[P]. 中国,CN1412278A. 2003.

[4] 黄庆德,黄凤洪,夏伏建,等. 利用高酸值动植物油脂生产生物柴油的方法[P]. 中国,CN1556174A. 2004.

[5] Franz J,Palatine IL,William M,Woodridge IL. Method of making alkyl esters using pressure [P]. US,US:6768015. 2004.

[6] Foglia,Thomas A,Nelson,et al. Production of biodiesel,lubricants and fuel and lubricant additives[P]. US,US:5713965. 1998.

[7] Burghard G,Geoffrey H. Enzymatic preparation of regioselective fatty acid esters of ascorbic acid[P]. US,US:6150543. 2000.

[8] Higashi, Tomoyoshi (Oita,JP), Narumi, et al. Catalyst for use in producing lower fatty acid ester,process for producing the catalyst,and process for producing lower fatty acid ester using the catalyst[P]. US,US:6624325. 2003.

[9] 郭萍梅,黄凤洪,黄庆德. 四氯化锡对高酸值油脂酯化催化作用的实验研究[J]. 中国油脂,2004,29(12):68—70.

[10] 岳鹏,王兴国,金青哲,等. 固体酸性催化剂催化生物柴油合成反应性能的比较[J]. 中国油脂,2006,31(7):63—65.

[11] 阮榕生,白松,林向阳,等. 废油特性对生物柴油制备工艺和质量的影响[J]. 中国油脂,2006,31(4):65—68.

[12] 李秋良. 肥皂和甘油生产分析[M]. 北京:轻工业出版社,1985:132—134.