

大豆油酸的连续加压酯化方法及动力学的研究

蒋惠亮,魏玲,张晶,刘学民,倪邦庆

(江南大学 化学与材料工程学院,江苏 无锡 214122)

摘要:脂肪酸甲酯的制备和生产技术多种多样,常用酯交换方法具有醇酸摩尔比大,反应时间长的缺点。在管式固定床的反应器中,采用自制的固体催化剂,油酸甲酯通过直接酯化方法制得,生产工艺简单。油酸与甲醇在加压的条件下,酯化工艺条件经优化得到其最佳反应条件为:反应温度为 100℃,压力 0.35 MPa,反应停留时间 2.5 h,醇酸摩尔比 2:1。在此条件下,经单段反应的转化率可达到 93.10%,与传统酯化方法相比,该工艺具有甲醇用量显著降低,无三废产生,可实现连续化生产等优点。反应时间的缩短也降低了能耗。对油酸甲酯的酯化反应进行动力学研究,依据数据采用最小二乘法线性回归模拟酯化反应的宏观动力学方程,结果表明:油酸酯化反应为准二级反应。

关键词:油酸甲酯;酯化反应;动力学

中图分类号:TQ645

文献标识码:A

文章编号:1000-9841(2009)05-0906-03

Continuous Esterification of Soybean Oleic Acid under Pressure and Its Kinetics

JIANG Hui-liang, WEI Ling, ZHANG Jing, LIU Xue-min, NI Bang-qing

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: There are varieties of technologies for fatty acid methyl ester's preparation, most of which using the method of transesterification, which need more mole ratio of methanol to oleic acid and longer reaction time. The methyl oleate was synthesized continuously in a tubular fixed-bed reactor with catalyst produced by researchers, and the methanol and oleic acid were esterified directly, which makes the process easily. The optimal esterification conditions were temperature 100℃, pressure 0.35 MPa, reactor time 2.5 h, the mole ratio of methanol to oleic acid 2:1. Under such conditions, the conversion reached 93.1% in a single-stage. Compared with the traditional process, this technique significantly reduced the amount of the methanol, shorten the reaction time and reduced energy consumption. The macrokinetic equation for the esterification was established base on the least square method and experiment data. The results showed that the data appear to be fit to the second-order kinetic equation.

Key words: Methyl oleate; Esterification reaction; Kinetics

脂肪酸甲酯的应用广泛,通常作为表面活性剂,洗涤剂,以及其他化学制品的原料,但在纺织、油墨、医药等多种行业中也有广泛的应用。近年来,脂肪酸甲酯做为石油的替代品生物柴油引起广泛关注,生物柴油的生产技术也在不断发展,如超临界法,生物催化法等。脂肪酸甲酯通常采用酯交换反应来制取,一般是在常压下反应,国内采用加压合成脂肪酸甲酯的报道较少。侯智等研究了在加压条件下,粗菜籽油和工业甲醇酯交换合成脂肪酸甲酯,摩尔比为 1:6,用高压反应釜反应。相对于上述酯交换方

法,直接酯化法更适用于酸化油、地沟油等废弃油脂的利用。目前,国内外对直接酯化法合成脂肪酸甲酯的研究较多关注于选用不同的催化剂来增加反应转化率。Vyas 等采用 $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 固体催化剂酯交换合成生物柴油,醇酸摩尔比达到 12:1,转化率为 84%。Liang 等采用氯铝酸离子溶液为催化剂合成脂肪酸甲酯,转化率可达到 98.5%。S. Chongkhong 等采用连续酯化方法生产生物柴油,反应温度略高于甲醇沸点,选取 75℃ 为最佳反应温度,降低了反应时间,使游离脂肪酸的含量由 93% 降低到 1.5%。

收稿日期:2009-04-15

基金项目:“十一五”国家科技支撑计划资助项目(2007BAE52B01-2)。

作者简介:蒋惠亮(1951-),男,副教授,博士,研究方向为油脂化工和精细化学品的合成。

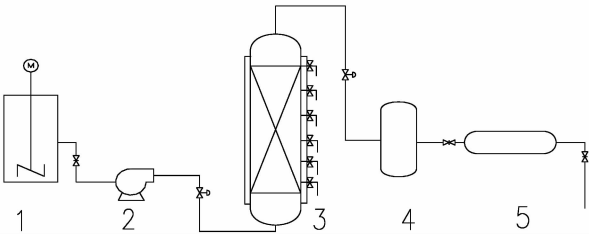
通讯作者:魏玲。E-mail:wxaiwl@163.com。

采用自制的固体催化剂,在加压的条件下连续生产脂肪酸甲酯,同时采用闪蒸进行了后续分离,回收甲醇,降低了甲醇的使用量和环境污染,也缩短了反应时间,设备简单,操作方便。作者利用 Matlab 软件采用最小二乘法线性回归模拟出油酸甲酯的宏观动力学方程。

1 材料与方法

1.1 原料与仪器

油酸、甲醇,为工业级,催化剂自制。
计量泵,杭州之江石化装备有限公司;反应器,自制见图 1。



1. 进料混合罐,2. 计量泵,3. 反应器,4. 闪蒸罐,5. 冷凝器
1. Mixed feed tank,2. Metering Pump,3. Reactor,
4. Flash tank,5. Condenser

图 1 自制反应设备流程图

Fig. 1 Flow chart of self-response equipment

1.2 方法

将自制的催化剂通过水洗后达到 pH 为中性,烘干,装入圆柱型的管道反应器中,外壁用电加热套加热。将油酸和甲醇按一定摩尔比例配制混匀,用计量泵打入反应器内,使反应液由下端打入上端流出,调节计量泵物料输入流量,等反应器内温度上升,系统稳定后,开始计时,以计量泵的流量调节控制物料在反应器的停留时间。

1.3 分析条件

色谱条件:DB- WAX 柱,30 m×0.25 mm×0.25 μm;进样器温度 250℃;柱温采用程序升温,初始温度 180℃,保持 1 min,升温速率 5℃·min⁻¹,终温 250℃,保持时间 2 min。

质谱条件:离子源温度 200℃,传输线温度 250℃,扫描速度 625 u·s⁻¹;载气:氮气;酸值的测定:按 GB9104. 3- 88 进行;皂化值的测定:按 GB9104. 2- 88 进行;脂肪酸酯化的转化率为:α = (皂化值 - 酸值)/皂化值×100%

2 结果与讨论

2.1 反应温度的影响

固定计量泵的流量为 1.8 L·h⁻¹,停留时间为 2.5 h,醇酸的摩尔比 2:1,调节反应器的柱温,研究不同温度对油酸酯化的影响。系统温度压力稳定后,反应 1h 后开始取样。

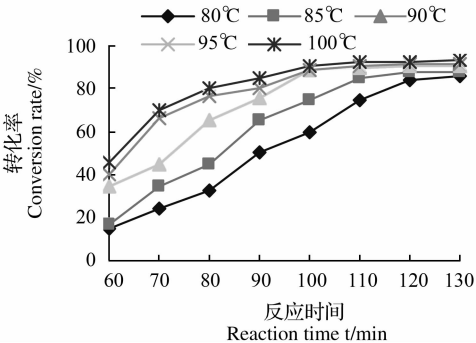


图 2 反应温度对油酸转化率的影响

Fig. 2 Effect of reaction temperature on conversion of oleic acid

由图 2 可知,随着温度的升高,转化率逐渐增加,但是随着反应时间的增加,温度对反应转化率的影响趋于减小。酯化反应为吸热反应,因此反应温度增大既能增加反应速率,也有助于反应向正方向移动。但是,温度太高,管式反应器的压力增大,对设备要求严格,所以 100℃ 为最佳反应温度。

2.2 醇酸摩尔比的影响

固定计量泵的流量为 1.8 L·h⁻¹,停留时间为 2.5 h,反应温度为 100℃,压力维持在 0.35 Mpa,改变甲醇与油酸的摩尔比,考察其对油酸转化率的影响,结果见图 3。

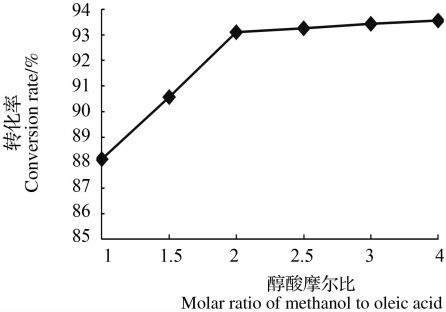


图 3 醇酸摩尔比对油酸转化率的影响

Fig. 3 Effect of molar ratio of methanol to oleic acid on conversion of oleic acid

由图 3 看出,油酸的转化率随着醇酸摩尔比增大而增大。摩尔比从 2:1 之后转化率上升不明显,

甲醇在反应中是过量的,增大反应物摩尔比有利于向正反应方向移动,但过量的甲醇不仅使甲醇的分离困难,而且也提高了回收甲醇的费用。综合考虑成本因素,最适宜的醇酸摩尔比为 2:1。

2.3 反应时间的影响

固定醇酸摩尔比为 2:1,反应温度为 100℃,压力维持在 0.35 Mpa,改变计量泵的进料流量,研究在反应器内的不同的反应时间,相对应的停留时间分别为 1,1.5,2.5,3 h。

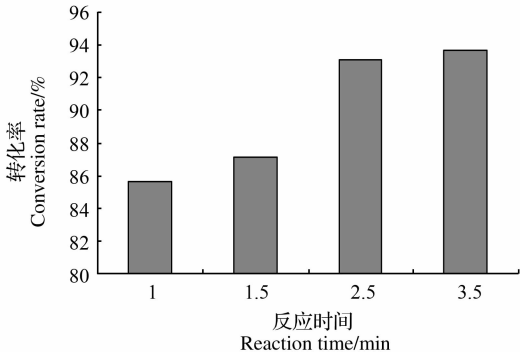


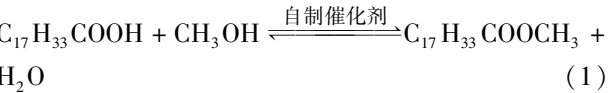
图 4 反应时间对油酸转化率的影响

Fig.4 Effect of reaction time on conversion of oleic acid

从图 4 可知,随着反应时间的增加,反应转化率明显增加,但时间超过 2.5 h 以后,转化率随反应时间的增加而提高的幅度逐渐减小,转化率并没有很大的提高。单纯增加反应时间对反应影响不大,反应过程中产生水,及时地从反应器上端排走对反应有利,故选取反应时间为 2.5 h 为最佳反应时间。

2.4 反应速率方程的建立

油酸与甲醇反应生成油酸甲酯的化学反应方程式如下式(1):



脂肪酸与醇的反应为可逆反应,设动力学方程为:

$$-r_A = -dC_A/dt = kC_A^m AC^n B \tag{2}$$

对其两边取对数, $\ln(-r_A) = \ln k + m \ln C_A + n \ln C_B$ (3)

在最佳反应条件(反应温度 100℃,醇酸摩尔比 2:1,计量泵进口流量为 1.8 L·h⁻¹),反应稳定后,从反应器一侧的取样口取样,得到油酸摩尔浓度 C_A 对反应时间 t 的关系图,结果如图 5。

拟合出油酸的摩尔浓度与时间的关系曲线,得到式(4):

$$C_A = -9 \times 10^{-5} t^3 + 0.0049 t^2 - 0.0916 t + 1.0885 \tag{4}$$

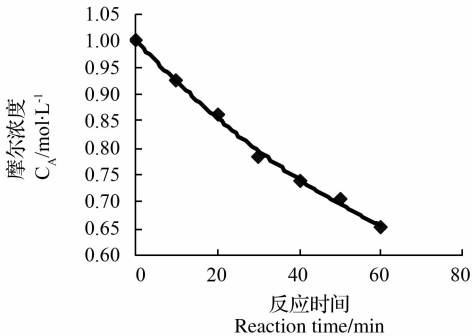


图 5 100℃时油酸的摩尔浓度 C_A 与反应时间 t 的关系

Fig.5 Relationship between molality of oleic acid and reaction time

2.5 反应动力学参数的确立

利用 matlab 软件,基于数据,应用最小二乘法线性回归拟合出宏观反应动力学模型中的参数,得到加压条件下连续反应油酸甲酯的宏观动力学方程,如式(5):

$$-dC_A/dt = 7.0 \times 10^{-3} C_A^{1.7289} C_B^{0.2752} \tag{5}$$

式(1)~(5)中,C_A、C_B为油酸和甲醇的摩尔浓度, mol·L⁻¹; k 为该反应的速率常数, L·mol⁻¹·min⁻¹; m、n 为反应级数; r_A 为油酸的反应速率, mol·L⁻¹·min⁻¹。

3 结论与讨论

在固定床反应器中,采用自制的催化剂,工业油酸和甲酯加压后连续酯化,最佳的反应条件为:反应温度 100℃,醇酸摩尔比 2:1,反应时间 2.5 h。在此条件下工业油酸的转化率可达到 93.10%。研究的连续加压酯化方法大大减少了醇酸摩尔比,反应时间短,无三废产生,如能运用到工业生产中能带来较好的经济和社会效益。

拟合得到的宏观动力学模型式(5)可知该反应为 2.0041 级反应,符合拟二级动力学的反应机理。可见加压连续酯化反应与酯交换反应合成脂肪酸甲酯反应相近,都为拟二级反应。此反应的宏观动力学方程为:

$$-dC_A/dt = 7.0 \times 10^{-3} C_A^{1.7289} C_B^{0.2752}。$$

参考文献

[1] 刘双青,陈燕,吴金平. 生物柴油的研究进展[J]. 现代农业科技,2008(8):200-204. (Liu S Q, Chen Y, Wu J P. Biodiesel research progress[J]. Modern Agricultural Science and Technology, 2008(8):200-204.) (下转第 912 页)

异黄酮甙元具有较强抗氧化能力,可以抑制自由基所致的脂质过氧化发生,保护膜系统免受损伤,抑制自发或 H₂O₂ 诱导的红细胞溶血,减轻肝线粒体肿胀程度。这对开发以大豆为原料的功能食品或新药材有一定的指导意义。

参考文献

[1] 周建芹. 大豆异黄酮提取工艺优化及其活性研究[J]. 大豆科学,2007,26(2):276-279. (Zhou J Q. Optimization of extraction technology of soybean isoflavones and its physiological activity analysis[J]. Soybean Science,2007,26(2):276-279.)

[2] Wang H J, Murphy P A. Isoflavone contents in commercial soybean foods[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1994, 42 (8):1666-1673.

[3] Vedavanam K, Srijayanta S, O'Reilly J, et al. Antioxidant action and potential antidiabetic properties of an isoflavonoid- containing soybean phytochemical extract (SPE) [J]. Phytotherapy Research, 1999, 13(7):601-608.

[4] Kerry N, Abbey M. The isoflavone genistein inhibits copper and peroxyl radical mediated low density lipoprotein oxidation in vitro

[J]. Atherosclerosis, 1998, 140(2):341-347.

[5] 全吉淑, 沈明花, 柳明洙, 等. 大豆异黄酮苷元的提取及其抗血浆脂蛋白氧化作用[J]. 食品科技, 2008, 33(1):126-128. (Quan J S, Shen M H, Liu M Z, et al. Isolation of soy isoflavone aglycones and inhibition on oxidation of plasma lipoproteins[J]. Food Science and Technology, 2008, 33(1):126-128.)

[6] 杨建雄, 杨晨, 邱娟, 等. 连翘叶黄酮的体外抗氧化作用[J]. 天然产物研究与开发, 2007, 19:97-100. (Yang J X, Yang C, QIU J, et al. In vitro antioxidant properties of *Forsythia suspense* leave flavonoids[J]. Natural Product Research and Development, 2007, 19:97-100.)

[7] 唐瑛. 藤茶总黄酮的体外抗氧化作用研究[J]. 中国药师, 2006, 9(8):716-718. (Tang Y. Antioxidative effect of total flavonoids from *Ampelopsis Grossedentata* (AGTF) *in vitro*[J]. China Pharmacist, 2006, 9(8):716-718.)

[8] 李俊丽, 王运强, 向长萍. 南瓜水溶性多糖的体外抗氧化作用[J]. 华中农业大学学报, 2007, 26(2):256-259. (Li J L, Wang Y Q, Xiang C P. The anti-oxidative effect of pumpkin polysaccharide *in vitro* [J]. Journal of Huazhong Agricultural University, 2007, 26(2):256-259.)

(上接第 908 页)

[2] 张哲, 魏海国. 生物柴油生产技术进展[J]. 石油规划设计, 2009, 20(1):23-26. (Zhan Z, Wei H G. Biodiesel's progress of production technology [J]. Petroleum Planning & Engineering, 2009, 20(1):23-26.)

[3] 韩毅, 邓宇. 脂肪酸甲酯的制备现状及新技术[J]. 皮革化工, 2007, 24(2):26-31. (Han Y, Deng Y. Present situation and new technologies of biodiesel [J]. Leather Chemicals, 2007, 26(2):26-31.)

[4] 侯智, 郑丹星, 武向红, 等. 加压催化合成生物柴油的酯交换反应动力学[J]. 石油化工, 2008, 37(6):569-572. (Hou Z, Zheng D X, WU X H, et al. Kinetics of catalytic transesterification of rapeseed oil with methanol in batch reactor [J]. Petrochemical Technology, 2008, 37(6):569-572.)

[5] Matteo G, Rinaldo P, Nicoletta R, et al. Titanium silica catalysts for the production of fully epoxidised fatty acid methyl esters[J]. Catalysis Letter, 2008, 122:53-56.

[6] Chen Y M, Xiao B, Chang J, et al. Synthesis of biodiesel from waste cooking oil using immobilized lipase in fixed bed reactor[J]. Energy Conversion and Management, 2009, 50:668-673.

[7] A P Vyas A P, N Subrahmanyam N, Payal A Patel P A. Production of biodiesel through transesterification of Jatropha oil using KNO₃/Al₂O₃ solid catalyst[J]. Fuel, 2009, 88:625-628.

[8] Liang X Z, Gong G Z, Wu H H, et al. Highly efficient procedure for the synthesis of biodiesel from soybean oil using chloroalunate ionic liquid as catalyst[J]. Fuel, 2009, 88:613-616.

[9] Chongkhong S, Tongurai C, Chetpattananondh P. Continuous esterification for biodiesel production from palm fatty acid distillate using economical process[J]. Renewable Energy, 2009, 34:1059-1063.

[10] 斯沃恩 D. 贝雷油脂化学与工艺学[M]. 秦洪万, 主译. 第4版, 北京:中国轻工业出版社, 1989:120. (Qin H W, Fr. Bailey's industrial oil & fat products [M]. Beijing: China Light Industry Press, 1989:120.)

[11] Lilja J, Aumo J, Salmi T, et al. Kinetics of esterification of propanoic acid with methanol over a fibrous polymer-supported sulphonic acid catalyst[J]. Applied Catalysis A, 2002, 228:253-267.

[12] 邬国英, 林西平, 巫鑫鑫, 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. (Wu G Y, Lin X Q, WU M X, et al. Kinetics of cottonseed oil transesterification in a batch reactor [J]. Journal of Chemical English of Chinese Universities, 2003, 17(3):314-318.)

[13] 刘群, 肖国民, 高李璟. 硫酸催化合成三醋酸甘油酯的反应动力学[J]. 过程工程学报, 2009, 9(1):43-46. (Liu Q, Xiao G M, Gao L J. Kinetic study on synthesis of glycerol triacetate catalyzed by zirconium-loaded sulfuric acid [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2009, 9(1):43-46)

[14] 杨呈祥, 毛建华, 乔志道. 固体超强酸 S₂O²⁻⁸/TiO₂-Al₂O₃ 催化合成乙酸戊酯的动力学研究[J]. 应用化工, 2007, 35(9):673-676. (Yang C Y, Mao J H, Qiao Z D. Reserch on the kinetics of the synthesis of amyl acetate with the catalyst of S₂O²⁻⁸/TiO₂-Al₂O₃ [J]. Applied Chemical Industry, 2007, 35(9):673-676.)