

碱催化下大豆生物柴油的制备研究

李 红¹, 汪 洋², 李 刚¹

(1. 郑州轻工业学院 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450002; 2. 商丘职业技术学院 机电工程学院, 河南 商丘 476000)

摘 要:以大豆油和甲醇为原料,研究了氢氧化钠催化下大豆油脂脂肪酸甲酯—生物柴油的合成反应。并对影响酯化率的反应物料比、催化剂用量、反应温度、反应时间进行研究,通过正交试验,确定了制备生物柴油的最佳工艺条件:甲醇与大豆油摩尔比 5:1,0.5% 的 NaOH 为催化剂,反应温度 60℃,反应时间 50 min。在优化条件下酯化率高达94.5%。

关键词: 生物柴油;大豆油;甲醇;酯交换;氢氧化钠

中图分类号: TQ645.8

文献标识码: A

文章编号: 1000-9841(2010)06-1052-04

Preparation of the Soybean Biodiesel Catalyzed by Alkali

LI Hong¹, WANG Yang², LI Gang¹

(1. School of Food and Biological Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002; 2. College of Mechanical and Electrical Engineering, Shangqiu Vocational and Technical College, Shangqiu 476000, Henan, China)

Abstract: Synthesis of biodiesel catalyzed by alkali was studied in this study. The optimized process conditions such as catalyst, temperature, reactants and reaction time were determined through orthogonal experiments. The results showed that in the presence of 0.5% NaOH as catalyst, 94.5% of biodiesel were obtained in the reaction of methanol and soybean oil with the molar ratio of 5:1 for 50 min at the temperature of 60℃.

Key words: Biodiesel; Soybean oil; Methanol; Transesterification; NaOH

随着人类对能源需求量的不断增加和环保法规的日益严格,控制汽车尾气的排放,保护人类赖以生存的自然环境成为急需解决的问题^[1]。开发新的、对环境无害的、非石油类的可再生能源是未来能源发展的主体思路。生物质能、太阳能和其它可再生能源将替代石油和煤炭,逐渐成为世界能源的主角^[2-3]。在众多的柴油机代用燃料中,生物柴油以其低排放、可再生、可替代现有石化柴油等优点,备受世界各国青睐,成为最受欢迎的石化柴油替代品^[4-6]。生物柴油是以油料作物、野生油料植物和工程微藻等水生植物油脂,以及动物油脂、餐饮废油等可再生原料通过酯交换工艺制成的甲酯或乙酯燃料^[7]。生物柴油的制备方法主要有物理法^[8]、生物法^[9]和化学法^[10],其中化学法即采用催化剂催化各类油脂和短链醇(甲醇或乙醇),进行酯交换反应,因其具有工艺简单、费用较低、制得的产品性能稳定等优点,研究应用最为广泛。该文以精制大豆油和甲醇为原料,在氢氧化钠催化下,进行了生物柴油制备的工艺研究。

1 材料与方法

1.1 试验材料

金龙鱼大豆油,市售;甲醇、氢氧化钠、95%乙醇、无水乙醇、盐酸、无水硫酸钠均为分析纯。

1.2 主要仪器

BS200S 型电子天平(北京赛多利斯天平有限公司);SHZ-DIII 真空水循环泵(巩义市英峪予华仪器);Zk-82B 型真空干燥箱(无锡太湖石化装备厂);RE-85Z 旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂);85-2 型恒温磁力搅拌器(江苏中大仪器厂);HG101-1B 电热鼓风干燥箱(南京实验仪器厂)。

1.3 试验方法

将一定量的氢氧化钠溶解在一定量的无水甲醇中,制成催化剂甲醇溶液。

在装有冷凝管的 100 mL 三口烧瓶中加入 20 g 大豆油和预先配制好的氢氧化钠甲醇溶液,然后置于一定温度水浴中,在磁力搅拌作用下反应一定时间,取出反应混合物,置于冰水浴中使反应及时结

收稿日期:2010-07-27

基金项目:郑州轻工业学院 2008 年博士基金资助项目(000420)。

第一作者简介:李 红(1978-),女,博士,副教授,主要从事食品化学方面的研究工作。E-mail: hnzzlihong@163.com。

束。将反应混合物置于分液漏斗中静止分层,上层为生物柴油和甲醇的混合物,下层为甘油和未反应的甘三酯。取上层生物柴油与甲醇的混合物,在 70 ℃ 下蒸去甲醇,蒸馏的残余物经盐酸中和、水洗、无水硫酸钠干燥、过滤后得透明淡黄色的产品即为生物柴油。

2 结果与分析

2.1 单因素试验

2.1.1 催化剂用量对酯化率的影响 取 20 g 大豆油,醇油摩尔比为 6:1,反应温度为 60℃,反应时间为 30 min,催化剂 NaOH 用量分别为大豆油质量的 0.3%、0.4%、0.5%、0.6%、0.7%,考察催化剂用量对酯化率的影响,结果如图 1 所示。

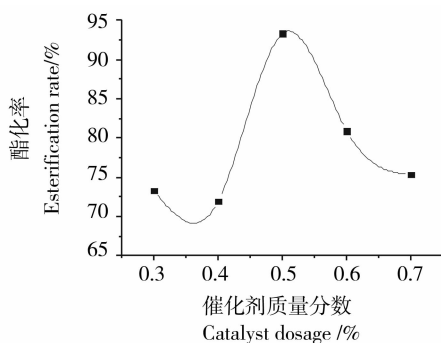


图 1 催化剂用量对酯化率的影响

Fig. 1 The effect of the catalyst dosage on the esterification rate

由图 1 可知,随着碱用量的增加,酯化率逐渐升高;当 NaOH 质量分数为 0.5% 时,酯化率最高;继续增加时,酯化率又有所降低。这主要因为以碱为该反应的催化剂时,碱首先与游离脂肪酸发生中和反应,碱的量太小时,有一部分被游离脂肪酸中和而没有起到催化剂作用,所以适当增加 NaOH 的量有利于催化反应的进行。但催化剂的用量不是越多越好,当 NaOH 大大过量时,会增加反应液中乳胶状物质的生成,使反应物黏度加大形成凝胶,从而使甘油的分离更加困难,导致产品中脂肪酸甲酯含量下降,即生物柴油量下降。因此,催化剂 NaOH 的最佳用量为大豆油质量的 0.5%。

2.1.2 醇油物质的量比对酯化率的影响 酯交换反应是一个可逆反应,一般采用过量的甲醇来推动反应向正反应方向移动,从而提高酯交换反应的转化率。但是过量的甲醇对正反应的促进作用却非常有限,同时还导致成本的增加。图 2 是在大豆油

20 g、温度为 60℃、催化剂用量为的豆油质量的 0.5%、反应时间为 30 min 的情况下,不同的醇油物质的量比对酯化率的影响。

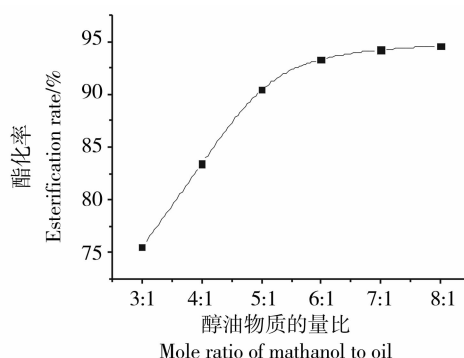


图 2 醇油物质的量比对酯化率的影响

Fig. 2 The effect of the mole ratio of methanol to oil on the esterification rate

从图 2 可以看出,随着甲醇用量的增加,酯化反应向正方向进行,酯化率升高;当醇油物质的量比超过 6:1 时,酯化率增加缓慢,表明此时反应已接近平衡,继续增加甲醇的量,对酯化反应促进作用不大,因此,选择最佳醇油物质的量比为 6:1。

2.1.3 反应时间对酯化率的影响 在大豆油 20 g、醇油物质的量比为 6:1、催化剂的质量分数为豆油的 0.5%,反应温度为 60℃ 条件下,酯化率随反应时间的变化情况如图 3 所示。

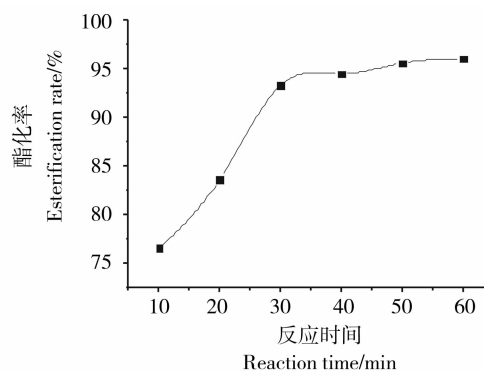


图 3 反应时间对酯化率的影响

Fig. 3 The effect of the reaction time on the esterification rate

从图 3 可知,随着反应的进行,酯转化率明显上升,当反应时间超过 30 min 后,酯化率升高趋势不明显,表明此时反应达到平衡,因此,选择反应时间为 30 min。

2.1.4 反应温度对酯转化率的的影响 在大豆油质量为 20 g、醇油物质的量比为 6:1、催化剂的用量为豆油质量的 0.5%、反应时间为 30 min 的条件下,考

察反应温度对酯化率的影响,如图4所示。

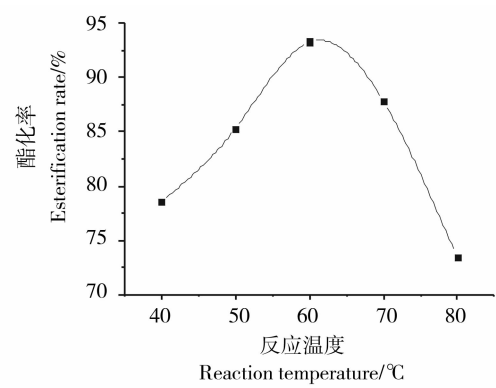


图4 反应温度对酯化率的影响

Fig.4 The effect of the reaction temperature on the esterification rate

由图4可知,酯化率随着反应温度的升高而升高,这是因为随着反应温度的升高,反应物的活性

增加,反应速率加快,从而导致酯化率升高。然而,当温度超高60℃以后,酯化率有所下降,主要是因为反应当温度继续升高时,超过了甲醇的沸点,使反应体系液相中的甲醇挥发至气相,体系中甲醇的浓度降低,导致酯化率下降。因此,60℃为此条件下的最佳反应温度。

2.2 正交试验

通过单因素试验发现,按照甲醇与豆油的物料比为6:1,加入0.5%的NaOH为催化剂,于60℃下反应30 min,豆油醇解反应效果最好,酯化率最高,为93.3%。然而,豆油甲醇解生成生物柴油的反应并不是单一因素决定,而是各因素综合作用的结果,因此,还需对该反应进行正交试验,进一步考察各因素综合作用对豆油甲醇解反应的影响,从而确定最佳反应条件。因素水平的设计见表1,正交试验结果见表2。

表1 合成生物柴油的因素及水平的设计

Table 1 The design of the factors and level of the synthesis of biodiesel

水平 Level	醇油摩尔比 Mole ration A	催化剂用量 Catalyst dosage/t B	反应温度 Reaction temperature/℃ C	反应时间 Reaction time/min D
1	5:1	0.3	40	20
2	6:1	0.5	60	30
3	8:1	0.7	80	50

表2 $L_9(3^4)$ 正交试验设计及结果

Table 2 The design and results of the orthogonal experiments

实验号 No.	醇油摩尔比 Mole ration A	催化剂用量 Catalyst dosage/t B	反应温度 Reaction temperature/℃ C	反应时间 Reaction time/min D	单甘脂含量 Monogly cerides content/%
1	5:1	0.3	40	20	83.8
2	5:1	0.5	60	30	90.4
3	5:1	0.7	80	50	83.6
4	6:1	0.3	60	50	88.6
5	6:1	0.5	80	20	75.5
6	6:1	0.7	40	30	83.1
7	8:1	0.3	80	30	82.9
8	8:1	0.5	60	50	90.2
9	8:1	0.7	40	20	76.5
均值1 Mean1	85.9	85.1	81.1	78.6	
均值2 Mean2	82.4	85.4	89.7	85.5	
均值3 Mean3	83.2	81.1	80.7	87.5	
极差 Range	3.5	4.3	9.0	8.9	
因素主次 Order	C > D > B > A				

由正交试验表 2 可以看出, $A_1B_2C_2D_2$ 酯化率最高, 为 90.4%。通过正交试验表格极差分析可知反应温度对酯化反应影响最大, 然后依次为反应时间、催化剂用量、甲醇与豆油物料比。对酯化率指标进行极差分析得到较优条件为 $A_1B_2C_2D_3$, 即: 按照甲醇与豆油的物料比为 5:1, 加入 0.5% 的 NaOH 为催化剂, 于 60℃ 下反应 50 min, 豆油醇解反应效果最好, 酯化率最高。补做该组试验, 得酯化率为 94.5%, 由此可以确定酯化最佳反应条件为: 醇油的物质的量比为 5:1, 催化剂的用量为大豆油质量的 0.5%, 反应温度控制在 60℃, 反应时间控制在 50 min。

3 结论

通过单因素及正交试验对影响合成大豆油脂脂肪酸甲脂, 即生物柴油的主要因素(如温度、催化剂用量、底物比、反应时间)进行了探讨, 确定了以大豆油为原料制备生物柴油的最佳工艺条件: 甲醇与豆油的摩尔比为 5:1, 0.5% 的 NaOH 为催化剂, 于 60℃ 下反应 50 min, 酯化反应效果最好, 酯化率最高, 为 94.5%。通过酯交换法生产生物柴油, 工艺合理, 成本低, 产品质量与柴油相当, 流动性好, 是大豆油深加工的途径之一, 具有良好的经济效益和社会效益。

参考文献

- [1] Peter J Hall. Energy storage: The route to liberation from the fossil fuel economy [J]. Energy Policy, 2008, 36: 4363-4367.
- [2] 杨艳, 卢滇楠, 李春, 等. 面向 21 世纪的生物能源[J]. 化工进展, 2002, 21(5): 299-302. (Yang Y, Lu D N, Li C, et al. Promising bioenergy in the 21st century [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2002, 21(5): 299-302.)
- [3] 陈冠益; 邓娜; 吕学斌, 等. 中国低碳能源与环境污染控制研究现状 [J]. 中国能源, 2010, 32(4): 9-15. (Chen G Y, Deng N, Lv X B, et al. China's low-carbon energy technologies and environmental pollution controls [J]. Energy of China, 2010, 32(4): 9-15.)
- [4] Kalligeros S, Zannikos F, Stournas S, et al. An investigation of using biodiesel marine diesel blends on the performance of a stationary diesel engine [J]. Biomass and Bioenergy, 2003, 24: 141-149.
- [5] Bozbas K. Biodiesel as an alternative motor fuel production and policies in the European Union [J]. Renewable and Sustainable Energy Review, 2008, 12: 542-552.
- [6] 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. Research progress of biodiesel [J]. Modern Agriculture, 2008(8): 200-204.)
- [7] 李昌珠, 蒋丽娟, 程树棋. 生物柴油—绿色能源 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. (Li C Z, Jiang L J, Cheng S Q. Biodiesel-green energy [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.)
- [8] 王一平, 翟恰, 张金利. 生物柴油制备方法研究进展 [J]. 化工进展, 2003, 22(1): 8-12. (Wang Y P, Zhai Q, Zhang J L. Research progress of biodiesel preparation [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2003, 22(1): 8-12.)
- [9] Yagiz F, Kazan D, NilgunAkin A. Biodiesel production from waste oils by using lipase immobilized on hydrotalcite and zeolites [J]. Chemical Engineering Journal, 2007, 134(1-3): 262-267.
- [10] 姚燕, 沈伯雄, 朱国营, 等. 催化酯交换制备生物柴油的研究进展 [J]. 化工进展, 2009, 28(10): 1738-1741. (Yao Y, Shen B X, Zhu G Y, et al. Research progress of biodiesel preparation by catalytic transesterification [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2009, 28(10): 1738-1741.)