

文章编号: 1005—8893 (2002) 03—0008—04

植物油制备生物柴油^{*}

邬国英¹, 巫森鑫¹, 林西平¹, 张有春², 刘 勇²

(1. 江苏石油化工学院 化学工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 报道了植物油在 KOH 为催化剂的作用下通过甲醇酯交换反应生成脂肪酸甲酯即生物柴油的试验研究。考察了反应条件如原料油、醇油比、催化剂用量、反应温度、反应时间等的变化对转化率和产品纯度的影响。采用气相色谱法测定反应体系中脂肪酸甲酯的含量。应用正交实验的方法找出精棉籽油酯交换反应的最佳反应条件为: 反应温度 45 ℃, 醇油物质的量比 6:1, 催化剂用量 1.1%, 反应时间 60 min。在此反应条件下原料油转化率可达 98.33%, 粗产品得率可达 99.83%。实验放大所得的生物柴油主要质量指标已达到 ASTM 生物柴油质量标准。

关键词: 生物柴油; 酯交换反应; 植物油甲酯; 正交实验

中图分类号: TE 667

文献标识码: A

生物柴油即脂肪酸甲酯是一种含氧清洁燃料。由于石油资源的枯竭和环保法规加强, 世界各国积极开展对生物柴油的研制和生产, 据统计^[1] 生物柴油已成为美国增长最快一种替代石油柴油燃料。由于生物柴油以动植物油脂为原料, 所以是一种可再生的、可降解的绿色生物燃料。

近年来, 世界各国根据本国国情, 选取合适的天然植物油脂资源来积极发展和生产生物柴油^[2,3], 如美国选用豆油, 德国等一些欧洲国家选用菜子油。尽管我国在这方面起步较晚, 但是从总的发展趋势来看, 积极发展和生产生物柴油是必然的趋势^[4]。我国是一个农业大国, 农业资源急待开发新的市场。用植物油脂来生产生物柴油是最大的销售市场, 这样既调整农作物经济结构, 同时又提高了农民的经济收入。此项技术的研究开发是利国利民的, 具有现实意义。

本文介绍用豆油、菜子油、棉籽油和毛油制得生物柴油的研究。

1 实验部分

1.1 原 料

棉籽油(精油、毛油)、豆油、菜子油均由东台康达农工商集团提供, 无水甲醇(分析纯甲醇用 4A 分子筛干燥), 其他试剂均为分析纯。

1.2 分析方法

1.2.1 原料油的平均分子量

各种原料油的平均分子量可由皂化值(SV)和酸值(AV)计算得到, 皂化值的测定参照 GB9104.2—88, 酸值测定参照 GB9104.3—88, 平均分子量的计算式为:

$$M = \frac{56.1 \times 1000 \times 3}{SV - AV}$$

1.2.2 原料的分析

原料油的皂化值、酸值、碘值(参照 GB9104.1—88)和分子量等质量分析结果见表 1。

1.2.3 产品分析

采用气相色谱法检测出不同原料植物油甲酯的含量。1102 型色谱仪, CDMA 色谱工作站, 氢火焰离子检测器; 2 m×3 mm 的不锈钢填充柱, OV—17 固定相; 载气为干燥的高纯氮气, 燃气为高

* 收稿日期: 2002—07—22

作者简介: 邬国英(1942—), 女, 上海人, 教授, 主要从事专业教学、科研工作和石油化工产品及工艺的开发与研究, 新型化工材料的研制等; 2—本院 2002 年毕业生。

纯氢气, 用压缩空气作助燃气; 色谱工作参数设定值: 炉温 250 ℃, 检测器温度 320 ℃, 进样器温度 300 ℃, 灵敏度 8, 衰减 (ATT) 0, 进样量为 0.1 μL。内标物为十一酸甲酯, 用内标法定量棉籽油甲酯含量。色谱图见图 1。

表 1 原料油的质量指标

原料	皂化值		酸值	碘值	分子量	
	测量	理论 ^[5]			测量	理论 ^[5]
棉籽油 _精	198.6	194	0.40	111.2	847.3	867.5
棉籽油 _粗	196.5	194	1.14	114.5	856.5	867.5
菜子油	183.1	175	1.24	106.0	919.2	961.7
碱炼菜子油	182.5	175	1.70	108.0	922.2	961.7
大豆油	188.7	192	1.24	123.3	891.9	876.5

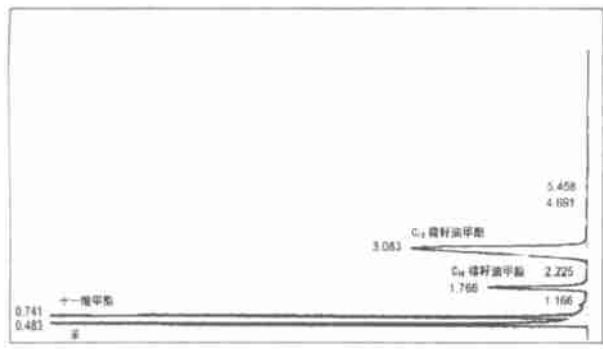


图 1 棉籽油甲酯含量测定的气相色谱分析结果

1.3 酯交换反应

在装有搅拌器, 温度计, 冷凝管的三口烧瓶中, 加入一定比例的原料油和甲醇。加热至一定温度后, 在搅拌下加入催化剂甲醇溶液, 开始计时, 在一定的反应时间间隔, 取样进行色谱分析。反应完毕后, 将反应混合物倒入分液漏斗中进行分离, 取上层甲酯溶液, 滴加酸溶液至中性, 用适量的水进行洗涤, 然后进行干燥、过滤后得到浅黄色、澄清透明的产品生物柴油。

2 结果和讨论

2.1 精棉籽油正交实验

为了探求酯交换反应的最佳反应条件, 本实验采用正交实验的方法^[6], 对精棉籽油酯交换反应的条件进行优化。本正交实验 4 因素为: 甲醇和棉籽油的物质的量比、催化剂用量、反应温度和反应时间, 每个因素设 3 个水平, 正交实验因素和水平设计见表 2。

表 2 正交实验因素和水平的设计

水平	A 醇油	B 催化剂	C 反应温度	D 反应时间
	物质的量比	质量分数	/ ℃	/ min
1	5:1	0.9	30	30
2	6:1	1.0	45	45
3	7:1	1.1	60	60

棉籽油的转化率和甲酯的得率作为考察指标, 正交实验结果和分析见表 3。

表 3 正交实验和数据分表 L⁹ (3⁴)

实验号	A 醇油物	B 催化剂	C 温度	时间	转化率	得率
	质的量比	质量分数	/ ℃	/ min	, %	, %
1 (ME-3)	1	1	1	1	86.59	81.37
2 (ME-4)	1	2	2	2	97.41	91.67
3 (ME-5)	1	3	3	3	94.90	89.63
4 (ME-6)	2	1	2	3	95.70	87.97
5 (ME-7)	2	2	3	1	98.08	83.21
6 (ME-9)	2	3	1	2	95.78	74.15
7 (ME-10)	3	1	3	2	92.90	63.80
8 (ME-11)	3	2	1	3	99.45	64.40
9 (ME-12)	3	3	2	1	96.06	83.70
K ₁ (转)	278.90	276.99	281.82	280.73		
K ₂	291.36	294.94	290.97	286.09		
K ₃	288.41	286.74	285.88	291.85		
R	12.46	17.95	9.15	11.12		
最优化	A ₂	B ₂	C ₂	D ₃		
K ₁ (得)	262.67	233.06	219.92	248.28		
K ₂	245.25	239.28	263.26	229.62		
K ₃	211.90	247.48	236.64	241.92		
R	50.77	14.42	43.34	18.66		
最优化	A ₁	B ₃	C ₂	D ₁		

通过极差分析, 不同的指标所得最优反应条件不同。由转化率所得最佳反应条件为醇油物质的量比 6:1, 催化剂用量为 1%, 反应温度为 45 ℃, 反应时间为 60 min。由得率所得最佳反应条件为醇油物质的量比 5:1, 催化剂用量 1.1%, 反应温度 45 ℃, 反应时间为 30 min。由极差的大小得出 4 个因数对反应转化率的影响依次下降: 催化剂用量 > 醇油比 > 反应时间 > 反应温度; 而由极差大小得出的 4 个因数对反应得率的影响为: 醇油比 > 反应温度 > 反应时间 > 催化剂用量。

2.2 验证实验

分别验证两个最优化反应条件实验 ME-15 和 ME-14, 以及两者结合的最优化条件试验 ME-18, 结果见表 4。

表 4 棉籽油酯交换最优化反应条件验证实验

醇油物质	催化剂	温度	时间	转化率	得率	得率 _精	
的量比	质量分数	/℃	/min	, %	, %	, %	
ME-14	5:1	1.1	45	60	95.91	99.53	87.09
ME-15	6:1	1.0	45	60	98.06	99.43	83.61
ME-18	6:1	1.1	45	60	98.33	99.83	88.20

由表看出: 结合正交实验和验证实验, 权衡反应后处理难易, 转化率和得率的大小, 得出酯交换反应的最佳反应条件为 ME-18: 醇油物质的量比 6:1, 催化剂用量 1.1%, 反应温度为 45 ℃, 反应时间为 1 h。该反应的转化率和得率都达到最佳的结果。

2.3 粗棉籽油酯交换反应

为了探求粗棉籽油(毛油)的最佳反应条件, ME-19 完全套用精棉籽油的最优的反应条件实验, 结果见表 5, 由表中的数据可以看出, 转化率和得率都较低, 由表 1 可知粗棉籽油未进行精炼, 其中含有游离酸, 大量的杂质, 所以精棉籽油的反应条件不适用粗棉籽油, 为了得到毛油的最佳反应条件, 我们在精棉籽油的基础上, 分别进行了延长反应时间、加大催化剂用量和提高反应温度的实验, 具体实验数据见表 5。

表 5 粗棉籽油酯交换反应试验数据

实验号	醇油物质 的量比	催化剂 质量分数	温度 / ℃	时间 / min	转化率 /%	得率粗 /%	得率产品 /%
ME-19	6:1	1.1	45	60	75.65	72.20	67.58
ME-21	6:1	1.1	45	80	93.79	77.14	76.12
ME-22	6:1	1.5	45	60	96.69	85.10	71.37
ME-32	6:1	1.1	60	60	94.10	91.50	80.50
ME-23	6:1	1.1	70	60	91.97	92.20	75.15
ME-25	6:1	1.3	70	60	88.65	90.00	80.20
ME-26	6:1	1.3	70	90	95.90	93.00	76.80

从表中数据可以看出: 延长反应时间, 加大催化剂用量和提高反应温度都有利于提高毛油的转化率和得率。结果也表明将 3 者条件提高, 有利于甘油和生物柴油的分离, 提高毛油的转化率。

粗棉籽油和精棉籽油的反应数据对照表见表 6。

表 6 粗棉籽油和精棉籽油反应条件对照表

实验号	醇油物质 的量比	催化剂 质量分数	温度 / ℃	时间 / min	转化率 /%	得率粗 /%	得率精 /%
ME-26 粗	6:1	1.3	70	90	95.90	93.00	76.8
ME-18	6:1	1.1	45	60	98.33	99.83	88.2

虽然粗棉籽(毛)油原料价格比精棉籽油低 400 元/吨, 由于反应温度的提高, 反应时间的延长以及催化剂用量的加大造成反应能耗增大, 带来后处理的难度加大。从表中数据可以看出, 粗棉籽油最终制备生物柴油的得率比精油的约低 12%。从经济角度全面权衡, 毛油并不能降低生物柴油的生产成本。

2.4 棉籽油甲酯生物柴油的质量指标

棉籽油甲酯生物柴油的质量指标和 ASTM 生

物柴油质量标准^[8]对比, 结果见表 7。由表可见, 我们所制的棉籽油甲酯生物柴油的主要质量指标完全符合 ASTM 标准。表中的十六烷值, 含硫量^[9]和含氮量都由南京炼油厂测定。

表 7 棉籽油甲酯生物柴油的主要质量指标

样品	粘度/ 40 ℃/ cts	冷滤点 / ℃	密度/ g/cm ³	含硫量/ μg/g	十六烷值	含氮量/ μg/g
棉籽油甲酯 生物柴油	3.923	-2	0.88	7	46	2
标准 ^[8]	1.9~6.0	/	0.875~ 0.9	<5 000	>40	/

2.5 菜籽油和大豆油合成脂肪酸甲酯实验

我们将棉籽油的最佳反应条件, 应用在菜籽油、大豆油和碱炼菜籽油为原料的酯交换反应中, 做了以下实验, 结果列表 8。

表 8 大豆油和菜籽油合成生物柴油实验数据

实验号	醇油物质 的量比	催化剂 质量分数	温度 / ℃	时间 / min	转化率 /%	得率粗 /%	得率产品 /%
ME-20 豆	6:1	1.1	45	60	98.60	100	86.10
ME-27 菜	6:1	1.1	45	60	82.40	100	88.00
ME-28 碱	6:1	1.1	45	60	83.40	93	83.40

从实验过程中的现象来看, 大豆油和棉籽油的反应现象和棉籽油相同。只不过由于原料油的不同, 制成的生物柴油略有不同, 大豆油甲酯的颜色稍浅一点, 而菜籽油甲酯颜色和棉籽油甲酯相似。

由表可见, 由棉籽油所得的最佳反应条件应用在大豆油、菜籽油、碱炼菜籽油上是可行的, 要得到最高得率仍需要进行最优化试验。

2.6 精棉籽油的放大实验

为了能将实验室的酯交换反应的数据应用于工业化, 我们将实验室的酯交换反应放大 12 倍, 作了两次放大实验 ME-24 和 ME-31。

反应条件: 醇油比 6:1, 催化剂用量 1.1%, 反应温度 60 ℃, 反应时间 60 min, 放大试验结果列表 9。

表 9 放大实验数据

实验 代号	投料量 /g	出料量 /g	损失 /%	得率 /%	原料油初始 质量分数	产品质量 计算	产品质量 实测
ME-24	1583.41	553.31	1.90	90.00	75.79	69.50	67.84
ME-31	1580.61	572.50	0.46	93.40	75.79	71.20	62.27

从 ME-24 和 ME-31 的放大实验数据可以看出, 进行放大得到的结果和小试结果比较吻合。ME-31 是在 ME-24 的实验基础上所做的改进的实验, 在实验的过程中注意了蒸发损失和转移的损失, 这样使得反应前后的损失百分含量由 ME-24 的 1.90% 降低到 ME-31 的 0.46%。关于酯交换

反应中副产物的分离、精制研究工作将发表在《中国油脂》2003 第 3 (或 4) 期上。

表中数据表明将实验室小样的数据进行逐步放大, 是完全可行的。

3 结 论

(1) 精棉籽油制的甲酯的最佳反应条件为醇油物质的量比为 6 : 1, 催化剂用量为 1. 1%, 反应温度为 45 °C, 反应时间为 60 min, 产品的得率达 93. 4 %。

(2) 尽管粗棉籽油的价格每吨比精棉籽油低 400 元/吨, 但是从工艺条件, 转化率, 得率, 后处理的过程来看, 用精棉籽油制备生物柴油较合适。

(3) 制得生物柴油产品的主要质量指标符合 ASTM 生物柴油指标标准, 为进一步的工业放大研究提供了可行性依据。

(4) 精棉籽油制的甲酯的最佳反应条件也适用于豆油、菜子油和毛油。

参考文献:

- [1] “Biodiesel: present and future—1996” Canadian Renewable Fuel Association —— Biodiesel Information Centre. [EB/OL]. <http://www.greenfuels.org/bioindex.html>.
- [2] Srivastava A, Prasad R. Triglycerides Based Diesel Fuel [J]. Renewable Amdustainable Energy Reviews, 2000, 4: 111—133.
- [3] Altin R, Selim C. The Potential of Using Vegetable Oil Fuels as Diesel Engines [J]. Energy Conversion and Management, 2001, 42: 529—538.
- [4] 忻耀年, Sondermann B, Emersleben B. 生物柴油的生产和应用 [J]. 中国油脂, 2001, 26 (5): 72—77.
- [5] 斯沃恩 D, 贝雷. 油脂化学与工艺学 [M]. 秦洪万, 主译. 北京: 北京轻工业出版社, 1989.
- [6] 马西文. 正交设计的数学理论 [M]. 北京: 人民教育出版社, 1981.
- [7] FREEDMAN B, PRYDE E H, MOUNTS T L. Variable Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oil [J]. JAOCS, 1984, 61 (10): 1 638.
- [8] Howell S. Biodiesel Fuel Standard Making Progress [J]. ASTM Standarization News, 1997, April: 16—19.
- [9] 邬国英, 林西平. 燃料油低硫的最新进展 [J]. 江苏石油化工学院学报, 2001, 13 (3): 35—39

Preparation of Biodiesel Oil from Vegetable Oils

Transesterification of Vegetable Oil and Methanol

WU Guo—ying¹, WU Miao—xin¹, LIN Xi—ping¹, ZHANG You—chun², LIU Yong²

(1. Department of Chemical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

Abstract: A research was reported that biodiesel was manufactured by the transesterification of vegetable oils. Vegetable oils were readily transesterified batchwise with an excess of methanol at atmospheric pressure and at a temperature of approximately 45 °C in the presence of KOH as catalyst. Through orthogonal analysis of parameters in a four—factor and three—level test, the optimum conditions were obtained for the transesterification: molar ratio of methanol to oil 6 : 1, usage amount of KOH 1. 1% and reaction temperature 45 °C. Vegetable oil led to a 98. 33 % conversion, and the yield of crude esters was 99. 83% under these conditions. The properties of manufactured biodiesel oil had a quality specification near that of biodiesel oil from ASTM.

Key words: biodiesel; transesterification; methyl ester of vegetable oil; orthogonal test