

文章编号: 1005—8893 (2005) 02—0009—04

菜籽油制备生物柴油放大实验研究^{*}

李为民, 邬国英, 徐 鸽, 巫森鑫, 林西平

(江苏工业学院 化学工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 在 20 L 的反应器中研究了菜籽油与甲醇在催化剂 KOH 存在下通过酯交换反应制备生物柴油。根据实验得到, 菜籽油酯交换反应 55 ℃、醇油物质的量比 6:1, 催化剂用量可以降低到油重的 0.8%, 反应 70 min, 生物柴油含量 99% 以上, 生物柴油的总收率达到 92.65%; 所制备的生物柴油低温流动性能好, 闪点高达 155 ℃, 其它主要性能指标符合 0 # 柴油标准。

关键词: 生物柴油; 脂肪酸甲酯; 菜籽油; 酯交换反应

中图分类号: TQ 645

文献标识码: A

生物柴油 (BDF) 可作为石油燃料的替代品, 具有可再生、易生物降解、无毒、含硫量低和废气中有害物质排放量小等优点。今后重点要解决生物柴油成本高, 提高其经济可行性。我国菜籽油产量世界第一, 应该利用该优势, 从能源战略的角度出发, 积极发展生物柴油工业, 使资源得到充分合理的利用。

目前, 生物柴油的生产工艺研究重点在酯交换反应^[1~3], 即植物油和/或动物油与醇进行酯交换生成脂肪酸酯即生物柴油。但研究大多在 250 mL 左右的实验室小反应器中进行^[4~6], 由于放大效应等影响, 实验结果指导工业装置设计有一定的误差, 本研究在 20 L 的玻璃反应器中以 KOH 为催化剂考察菜籽油酯交换反应工艺, 为生物柴油的中试放大装置提供实验基础。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

主要试剂: “宁优一号”双低菜籽油毛油 (江苏东台市康达农工商 (集团) 有限公司), 皂化值为 172.99 mg/g, 酸值为 1.63 mg/g, 相对平均分子质量为 982.14; 甲醇 (工业品); KOH (分析

纯, 上海医药 (集团) 上海化学试剂公司)。

实验装置: 20 L 精细化工反应分离装置 (姜堰市环球仪器厂)。

实验仪器: 1102 气相色谱仪 (上海分析仪器厂)。

1.2 实验过程

放大反应在 20 L 的三口玻璃烧瓶中进行, 原料配比及工艺条件根据小试实验经验^[4~6]确定。菜籽油与甲醇加热到所需温度, 倒入配制好的甲醇钾溶液, 反应开始, 70 min 后停止搅拌, 沉降数小时, 放出下层甘油相。上层生物柴油用水洗涤至 pH 为中性。放出水相后, 将生物柴油抽入 10 L 的三口烧瓶中再在 80 ℃下真空脱水 0.5 h 时, 100 ℃下用活性碳或活性白土搅拌 0.5 h 脱色, 趁热用布氏漏斗抽滤。气相色谱法^[4,5]分析生物柴油、甲醇含量, 过碘酸钠法分析甘油含量。

2 结果与讨论

2.1 放大反应工艺条件

放大实验共反应了 4 釜。表 1 给出了各次反应的反应条件、投料量, 由小试实验得出的最优反应

^{*} 收稿日期: 2005—05—06

基金项目: 江苏省高新技术研究 (农业) 项目 (DG2005325)

作者简介: 李为民 (1962—), 男, 浙江湖州人, 博士生, 副教授, 从事化学工程与工艺的科研与教学工作。

时间为 60 min, 放大实验中考虑到其它因素, 将时间延长为 70 min; 由表 1 中数据可以看到, ZS1 的催化剂量是 1%, 在 60 °C 下酯交换反应很快进行, 1 min 时反应体系中甲酯含量就达到 81.8%, 10 min 后体系中甲酯含量就达到 89.1%; 而同样的反应温度下, 将催化剂量减为 0.8%, 1 min 时体系中甲酯含量就达到 67.2%, 10 min 后体系中甲酯含量也达到 86.9%。由此可以知道, 催化剂用量从 0.8% 增加到 1.0%, 酯交换反应加快了, 但加快的是它的初始反应速度, 10 min 后体系中甲酯含量已经基本相同, 即在酯交换反应后期, 增加催化剂量对反应的影响已经不是太大了。同时催化剂 KOH 量的增加, 会增加发生皂化反应的可能, 生成的皂化物还会增加甘油沉降的难度。因此催化剂量可以为 0.8%。

表 1 中试反应条件及结果

Table 1 The scale-up reaction conditions and results

Item	ZS1	ZS2	ZS3	ZS4
Reaction temperature/ °C	60	45	55	60
<i>n</i> (methanol): <i>n</i> (rapeseed oil)	6:1			
Catalyst (on oil base) / %	1.0	0.8	0.8	0.8
Rapeseed oil/ kg	3.60	3.63	7.30	7.10
Methanol/ kg	0.70	0.71	1.43	1.39
Catalyst (KOH) / kg	0.036	0.029	0.058	0.057
Conversion at 1 min/ %	81.8	64.6	66.8	67.2
Conversion at 10 min/ %	89.1	78.0	81.9	86.9
Conversion at 70 min/ %	95.0	/	99.6	99.8

由放大实验表 1 中生物柴油含量可以知道, ZS3、ZS4 的反应温度由 55 °C 提高到 60 °C, 10 min 时, 生物柴油含量即脂肪酸甲酯含量分别为 81.9% 和 86.9%, 最终脂肪酸甲酯含量为 99.6% 和 99.8%, 基本相同, 即反应温度由 55 °C 提高到 60 °C, 对最终生物柴油含量没有很大的影响, 就此而言, 在 70 min 的反应时间下, 反应温度可以控制在 55~60 °C 左右为宜。

2.2 反应产物处理与物料衡算

以菜籽油毛油为原料时, 粗生物柴油产品水洗之后的颜色仍较深, 主要是菜籽壳中的色素造成的, 且含有水分, 因此需要进一步精制。生物柴油的精制方法采取以下两种: 一是脱水后再脱色, 二是减压蒸馏。方法 1 是指先在真空条件下把油加热到 70~80 °C, 然后在 100 °C 左右恒温 1 h, 接着用活性白土 (3% 油重) 或活性炭 (2% 油重) 作为脱色剂脱色, 在 100 °C 左右搅拌 0.5 min 后趁热过滤。方法 2 是减压蒸馏 (—0.098 MPa 左右)。本

实验中 ZS1、ZS3、ZS4 采用方法 1, ZS2 采用方法 2。结果表明, 减压蒸馏之后的生物柴油色度较脱色处理稍好, 其它性能与脱色法相近, 但考虑到减压蒸馏的能量消耗高, 而且减压蒸馏得到的生物柴油不能保证是全组分, 损失较大, 故认为脱色处理是首选方法。活性炭作为吸附剂能够选择吸附叶绿素、微量皂, 但含油率高、价格昂贵, 活性白土是合适的脱色剂。

表 2 给出了甘油沉降条件、水洗条件及预处理结果与产品的物料衡算。

由表 2 中数据可以看到, 甘油的沉降是反应产物处理的关键工序。由于受到反应装置的限制, 所用沉降容器是圆底容器而不是锥形漏斗, 要达到较好的沉降分离效果比较困难。在实验中, 影响沉降效果的因素主要是沉降温度与沉降时间。除了 ZS1, 其余 3 釜的沉降时间均过夜, 达到 17~19 h。ZS2 50 °C 下沉降 5 h, 关掉加热设备, 在室温下继续沉降 12 h (32 °C 左右); ZS3 50 °C 沉降 5 h, 关掉加热设备, 在室温下继续沉降 12 h (22 °C 左右); 而 ZS4 在 19 h 内一直保持在 30 °C 下沉降。由表中数据可以看到, ZS2 的沉降效果很差, 粗甘油相中的 BDF 含量很高为 21.6%; 而 ZS3 沉降效果较好, BDF 含量为 3.2%; ZS4 沉降效果次之, BDF 含量为 9.9%。因此不能长时间在 30 °C 以上沉降, 因为在比较高的温度下沉降, 会增加生物柴油在粗甘油相中的溶解度。

放大实验的精生物柴油的得率都比较低, 损耗主要是在如下后处理工序中: ① 水洗时水相中带有部分生物柴油没有回收; ② 粗甘油相中含有生物柴油没有回收; ③ 脱色处理过程, 由于吸附剂会吸附掉生物柴油中的许多杂质, 如蛋白质、胶质、粘质物、游离脂肪酸、色素和有臭物质等, 部分生物柴油残留在吸附剂中; ④ 产品在转移过程中的少量损耗。

从表 2 中可以看出, 精甘油的纯度可以达到 99.4%, 就纯度而言, 达到了药用级。精甘油的收率为 81.9%, 造成较大损耗原因可能有点: ① 粗甘油精制时采用减压蒸馏, 釜残中还有部分甘油没有分离出来; ② 水相中有少量的甘油没有进行回收。

从表 2 中还可以看出, 回收甲醇的纯度可以达到 99.3% 以上, 收率为 85%, 造成损耗原因可能为装置密封性较差, 反应过程中有部分损耗; 回收时, 蒸馏装置冷却盐水温度约 10 °C 左右, 还有少

量甲醇没有冷却下来或进入到甲醇初馏分中而没有计量等。

2.3 生物柴油产品性能

由表 3 中数据可以看到，生物柴油主要性能指标优于 0 #柴油优级品。生物柴油的凝点、冷滤点分别-14 ℃和-6 ℃，比 0 #柴油优级品的指标 0 ℃和 4 ℃要低，因此，它可以调合出低温性能更

好的柴油如-5 #柴油等。本生物柴油的闪点为 155 ℃，比 0 #柴油优级品的>65 ℃要高得多，因此存储、运输等各方面要安全得多。生物柴油产品通过脱水措施达到痕量水平，与 0 #柴油相当。生物柴油的硫含量极低，因此柴油发动机尾气的 SO_x 排放大大下降；芳烃量为 0 而不具有毒性。除碘值较高外，其他主要性能指标均符合 0 #柴油的 GB252-94 标准。

表 2 反应产物处理与物料衡算表
Table 2 Reactant processing and its materiel balance

Item	ZS1		ZS2	ZS3	ZS4
	Part 1	Part 2			
Sedimentation temperature of reactan/ ℃	45		50 (32)	50 (22)	30
Sedimentation time of reactant/ h	4		5 (12)	5 (12)	19
Weight of coarse glycerol/ kg	0.69		0.73	1.44	1.45
Content of BDF at coarse glycerol/ %	/		21.6	3.2	9.9
Volume of water for washing/ L	1	1	1	2	2
Water temperature/ ℃	45	45	56	56	52
Reactant temperature/ ℃	45	45	20	50	41
Washing times		2	1	1	1
Agitation time/ min	5	0	5	5	5
Sedimentation time/ h	0	2.5	4.0	18.0	6.5
Content of glycerol at washing solution/ %	1.07	0.68	/	1.20	1.26
Content of methanol at washing solution/ %	17.1	2.0	/	18.7	19.5
Weight of glycerol/ kg	0.24		0.21	0.56	0.53
Yield of glycerol/ %	71.2		61.8	81.9	79.7
Content of glycerol/ %	98.7		99.4	98.3	98.3
Weight of methanol/ kg	0.29		/	0.55	0.62
Yield of methanol/ %	82.2		/	76.7	85.1
Content of methanol/ %	99.3		/	99.5	99.4
Weight of BDF/ kg	3.23		3.13	6.65	6.55
Yield of BDF/ %	90.10		86.58	91.47	92.65
Content of BDF/ %	95.0		/	99.6	99.8

表 3 生物柴油与 0 #柴油主要性能表

Table 3 Comparisons of properties of Biodiesel with No. 0 diesel oil

Property	No. 0 diesel oil	Biodiesel	Test methods
Density 20 ℃/ kg·m ⁻³	858	883	GB/T1884-1885
Viscosity 40 ℃/ mm ² ·s ⁻¹	3.5	4.7	GB/T265
Colour nity	16	12	GB/T6540
Cold filter pour point/ ℃	4	-6	SH/T0248
Pour point/ ℃	0	-14	SH/T0248
Flash point (close cup) / ℃	>65	155	GB/T261
Sulfur content/ %	0.026 0	0.000 7	GB/T380
φ (Water content) / %	Trace	Trace	GB/T260
w (Ash content) / %	0.06	0.03 _{max}	GB/T508
Acidity value/ mg·g ⁻¹	0.6	0.5	GB/T258
w (Aromatics content) / %	33.6	0	NMR
Iodine value/ 10 ⁻² ·g ⁻¹	1.9	102.0	SH/T0234
Centane number	50.0	52.0	GB/T386
Distillation range (90%) / ℃	355	352	ASTM D86-IP123

3 小 结

(1) 菜籽油与甲醇在 20 L 的反应器中进行酯

交换反应制备生物柴油，55~60 ℃、醇油物质的量比为 6:1，催化剂量为油重的 0.8%，反应 70 min，生物柴油含量 99% 以上，生物柴油的总

收率达到 92.65%。

(2) 生物柴油与粗甘油沉降分离的温度宜低于 30℃, 沉降时间 (30℃以下) 约 12 h; 精制后甘油收率达 81.9%, 纯度可达 99.4%。

(3) 甲醇的回收率为 85.1%, 甲醇纯度为 99.3% 以上。

(4) 生物柴油凝点、冷滤点分别 -14℃ 和 -6℃, 优于 0 号柴油指标; 其它主要性能指标符合 0 号柴油标准。

参考文献:

- [1] Ma F, Hanna M A. Biodiesel Production: A Review [J]. Bioresource Technology, 1999, 70 (1): 1—15.
- [2] 盛梅, 李为民, 邬国英. 生物柴油研究进展 [J]. 中国油脂, 2003, 28 (4): 66—70.
- [3] Vicente G, Martinez M, Aracil J. Integrated Biodiesel Production: A Comparison of Different Homogeneous Catalysts Systems [J]. Bioresource Technology, 2004, 92 (3): 297—305.
- [4] 李为民, 章文峰, 邬国英. 菜籽油脚制备生物柴油 [J]. 江苏工业学院学报, 2003, 15 (1): 7—10.
- [5] 邬国英, 巫森鑫, 林西平, 等. 植物油制备生物柴油 [J]. 江苏石油化工学院学报, 2002, 14 (3): 8—11.
- [6] 邬国英, 林西平, 巫森鑫, 等. 棉籽油间歇式酯交换反应动力学研究 [J]. 高校化学工程学报, 2003, 17 (3): 314—318.

Study of Preparation of Biodiesel from Rapeseed Oil at Scale—Up Reactor

LI Wei—min, WU Guo—ying, XU Ge, WU Miao—xin, LIN Xi—ping

(Department of Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China)

Abstract: Biodiesel fuel was produced by transesterification of rapeseed oil with methanol in the presence of catalyst (KOH) at 20 L reactor. Through experiments, the optimum reacting conditions obtained for the transesterification were set at 55℃, mole ratio of methanol to rapeseed oil 6:1, and catalyst dosage 0.8% (on rapeseed oil mass). The contents of fatty acid methyl ester was above 99% when reacted 70 min, the yield of biodiesel fuel (fatty acid methyl ester) was 92.65%. The fluidity of biodiesel fuel at low temperature was much better than that of No. 0 diesel fuel and the flash point was as high as 155℃. Other principal physicochemical properties of the biodiesel fuel were similar to that of No. 0 diesel fuel.

Key words: biodiesel fuel; fatty acid methyl ester; rapeseed oil; transesterification