

文章编号: 1673 - 9620 (2008) 02 - 0006 - 03

助溶剂法管道反应连续制备生物柴油*

张静雅, 邬国英, 林西平, 周 玲, 王佳铭

(江苏工业学院 江苏省精细石油化工重点实验室, 江苏 常州 213164)

摘要: 在菜籽油和甲醇以 KOH 为催化剂的酯交换反应中, 加入助溶剂形成均相, 在管道反应器内进行连续反应生成生物柴油。通过三相图的绘制, 选择了甲基叔丁基醚作为助溶剂并确定了其加入量; 考察了醇油物质的量比、催化剂用量、反应温度和反应停留时间对反应的影响。通过正交实验方法得出最佳工艺条件为醇油物质的量比为 27 : 1, 助溶剂和油的体积比为 1.6 : 1, 催化剂用量 0.5%, 反应温度 65℃, 反应停留时间 1 h, 在此反应条件下粗菜籽油的转化率可达到 98.4%。

关键词: 生物柴油; 助溶剂; 连续化

中图分类号: TQ 645 **文献标识码:** A

Continuous Preparation of Biodiesel in a Tubular Reactor with Co - Solvent

ZHANG Jing - ya, WU Guo - ying, LIN Xi - ping, ZHOU Ling, WANG Jia - ming

(Jiangsu Key Laboratory of Fine Petrochemical Technology, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Biodiesel was continuously manufactured through transesterification of rape oil with methanol using KOH as a catalyst and MTBE as a co - solvent, in which the reaction took place in a homogeneous phase. Based on the oil, methanol and co - solvent ternary phase diagram, the selection and addition dosage of co - solvent was discussed. The influences of molar ratio of methanol to oil, amount of KOH, reaction temperature and residence time on reaction were measured. By an orthogonal experimental method, the optimum conditions were observed as follows: molar ratio of methanol to oil 27 : 1, amount of KOH 1.0%, reaction temperature 65℃ and reaction time 1 h. The conversion of rape oil was 98.4% under these conditions.

Key words: biodiesel; co - solvent; continuous preparation

随着环境保护和石油资源枯竭两大难题越来越被关注, 生物柴油作为柴油燃料的可再生替代品, 越来越受到人们的重视^[1~4]。传统的碱催化酯交换反应因为甘油三酯和甲醇不能互溶, 反应初期混合物成两相, 因此反应受到传质限制; 加入助溶剂则

可形成富油单相, 整个反应在单相系统中进行, 可提高传质和反应速率^[5~7]。因此, 可以在管道反应器实现酯交换反应的连续化。

1 实验部分

* 收稿日期: 2008 - 03 - 04

基金项目: 江苏省成果转化基金资助项目 (BA2006025)

作者简介: 张静雅 (1984 -), 女, 江苏张家港人, 硕士生; 通讯联系人: 邬国英。

1.1 原料、试剂和仪器

粗菜籽油 (江苏东台康达油脂公司, 酸值为 3.2 mg KOH/g), 甲醇 (工业级, 99%), 甲基叔丁基醚 (南京炼油厂, 纯度 95%), 氢氧化钾, 己二酸二乙酯 (气相色谱内标样、化学纯、中国医药集团上海化学试剂公司)。

主要仪器: 管道反应器 (自装), SZB-1 双柱塞微量计量泵, 1102 型色谱仪 (上海仪器分析总厂)。

1.2 分析方法

甲酯含量检测采用气相色谱法^[8], 用 1102 型色谱仪测定, 氢火焰离子检测器; 采用内标标准曲线法进行定量分析, 内标物为己二酸二乙酯, N2000 色谱工作站进行数据处理。

1.3 实验装置与方法

实验装置连续化管道反应器由 102 型色谱改装, 管道反应器长 3 m, $\phi 3 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ 。将粗菜籽油、溶有 KOH 的甲醇、MTBE (甲基叔丁基醚) 按照一定的比例加入原料储备瓶中, 用磁力搅拌将上述溶液搅拌成均相。管道反应器预先加热至所需的反应温度。用双柱塞泵进料, 设定流量连续进料, 反应计时, 反应器出口处将连续出料, 将得到的料液先蒸出溶剂甲醇和 MTBE, 釜液静置分层, 上层即为粗生物柴油, 下层为甘油, 蒸出的溶剂可循环使用。

2 实验结果与讨论

2.1 助溶剂加入量的确定

碱催化酯交换反应时, 粗菜籽油和甲醇不能完全互溶, 而加入助溶剂则能改变它们的互溶性, 使三者能形成均相^[9]。在室温下, 分别测定了粗菜籽油-甲醇在 THF (四氢呋喃) 或 MTBE (甲基叔丁基醚) 存在下, 绘制三元体系常温常压下相图, 结果如图 1、图 2 所示^[10,11]。

从两个三元相图中可以看出, 都存在一根相平衡线, 相平衡线上方是一个均相区, 在该区内三者可形成均相, 相平衡线下方是分层区, 在该区内三者不能很好的互溶。在甲醇-油的一定组成范围内, THF 和 MTBE 都是甲醇和油混合物的良好共溶剂。

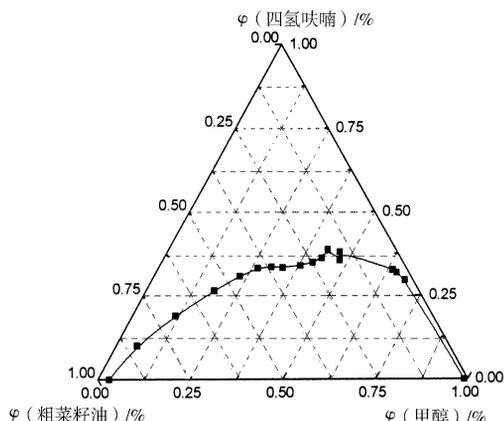


图 1 粗菜籽油 - 甲醇 - THF 三元相图

Fig 1 The ternary phase diagram of rape oil - CH₃OH - THF

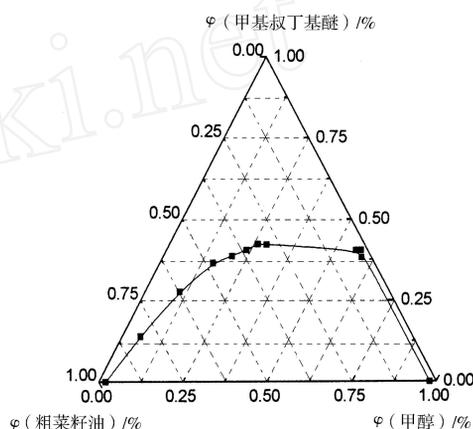


图 2 粗菜籽油 - 甲醇 - MTBE 三元相图

Fig 2 The ternary phase diagram of rape oil - CH₃OH - MTBE

在相同温度下, 从图 1、图 2 中发现, 含 THF 系统的溶解度曲线最高点比对应的含 MTBE 系统曲线的最高点略低。含 THF 系统溶度曲线最高点含 39% THF, 含 MTBE 系统曲线最高点含 47% MTBE。这表明使同样配比的甲醇-油二元二相混合物混溶成均相三元体系所需助溶剂 THF 比 MTBE 少。考虑甲基叔丁基醚由炼厂生产, 廉价易得, 实验中选用甲基叔丁基醚作为惰性助溶剂。

这样, 当醇油物质的量比为一定值时, 就可以根据图 2 的三元相图曲线求反应时使醇和油互溶所需的 MTBE 的量。

2.2 助溶剂管道反应连续制备生物柴油

传统釜式碱催化酯交换制备生物柴油的主要影响因素有醇油物质的量比、反应温度、催化剂用量和反应时间^[12]。因此, 为得出助溶剂法管道反应器制备生物柴油的最优工艺条件, 主要考查的因素有醇油物质的量比、反应温度、催化剂用量和反应

停留时间。运用正交实验对这4个因素进行考查,制定了4因素3水平实验表,通过分析产品中的生物柴油含量来确定转化率,正交实验结果见表1。

表1 正交实验结果与极差分析

Table 1 Factors and levels of orthogonal experiments

序号	反应温度	醇油物质的	碱用量	反应停留	转化率
	/	量比	/ %	时间/h	/ %
1	55	22 1	0.3	1	75.45
2	55	27 1	0.5	2	87.24
3	55	32 1	0.7	3	83.77
4	60	22 1	0.5	3	81.28
5	60	27 1	0.7	1	90.79
6	60	32 1	0.3	2	84.76
7	65	22 1	0.7	2	81.51
8	65	27 1	0.3	3	87.88
9	65	32 1	0.5	1	94.48
K_1	246.5	238.2	248.1	260.7	
K_2	256.8	265.9	263.0	253.5	
K_3	263.9	263.0	256.1	252.9	
k_1	82.15	79.41	82.70	86.91	
k_2	85.61	88.64	87.67	84.50	
k_3	87.96	87.67	83.36	84.31	
R	5.81	9.23	4.97	2.60	

由表1中极差分析可得:粗菜籽油管道反应器连续化制备生物柴油反应的影响因素由大至小依次为:醇油投料物质的量比、反应温度、催化剂用量、反应停留时间。最佳的反应条件是醇油比27 1,此时MTBE与油的体积比为1.6 1,这样刚好形成均相,反应温度65,反应停留时间1 h,催化剂用量为原料油量的0.5%。

2.3 放大实验

根据正交实验的结果,进行了放大实验。油醇物质的量比为27 1,甲基叔丁基醚与油的体积比为1.6 1,碱含量为0.5%,用磁力搅拌使之形成均相。温度为65,设定流量使反应停留时间为1h,连续反应8h,从第二小时开始收集产品。将所有收集到的产品先蒸出溶剂,然后静置分层,上层得到粗生物柴油,下层得到甘油。对上层粗生物柴油进行色谱分析,得出粗菜籽油的转化率为98.4%,并对其它指标分析,得到的结果见表2。

从上表测得的数据可以看出,助溶剂管道连续化制备的生物柴油的质量基本符合德国DIN 51606的标准。助溶剂法管道连续化制备生物柴油工艺操作简单,易于连续化生产。

3 结论

MTBE助溶剂连续化管道反应器制备生物

柴油可以得到98.4%收率。实验结果看出助溶剂法连续化管道反应器制备生物柴油适宜的工艺条件为:投料醇油物质的量比27 1、反应温度65、反应停留时间1 h、催化剂用量为原料油质量的0.5%,助溶剂MTBE与油的体积比为1.6 1。

助溶剂法管道反应器连续化制备生物柴油的工艺简单可行,生物柴油质量基本达到德国标准,所以为连续化生产提供可靠依据。

表2 实验制备生物柴油的主要性能

Table 2 The primary properties of prepared biodiesel

项目	自制生物柴油	德国标准
总甘油含量/ %	0.17	<0.25
游离甘油含量/ %	0.02	<0.02
凝点/	-22	
粘度(40) / (mm ² /s)	4.84	3.5~5.0
闪点/	201	>110
燃点/	208	
色度	2.00	
中和值/ (mg KOH/g)	0.41	<0.5

参考文献:

- [1] 黄小明, 谢文磊, 彭红. 生物柴油的现状和发展 [J]. 精细石油化工, 2005, (1): 59-62.
- [2] Kondili E M, Kaldellis J K. Biofuel implementation in East Europe: Current status and future prospects [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2007, 11 (9): 2 137-2 151.
- [3] 朱建良, 张冠杰. 国内外生物柴油研究生产现状及发展趋势 [J]. 化工时刊, 2004, 18 (1): 23-27.
- [4] Ayhan Demirbas. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods [J]. Energy and Combustion Science, 2005, 31 (5): 466-487.
- [5] Boocock, David Gavin Brooke. Process for production of fatty acid methyl esters from fatty acid triglycerides [P]. US: 6712867, 2004-05-30.
- [6] 刘世英, 包宗红. 助溶剂在生物柴油酯化反应过程中的促进作用 [J]. 中国油脂, 2007, 32 (6): 38-42.
- [7] 申勇刚, 薛锦峰, 郭丰盛. 利用共溶剂生产生物柴油试验的初探 [J]. 中国油脂, 2007, 32 (4): 55-56.
- [8] 吴苏喜, 官春云. 菜籽生物柴油合成反应程度的气相色谱法判断 [J]. 中国油脂, 2006, 31 (8): 67-69.
- [9] 李玉芹, 曾虹燕. 生物柴油多组分体系溶解度研究 [J]. 应用能源技术, 2006, 1: 1-4.
- [10] 徐桦, 居红芳, 王雯. 水-正己烷-乙醇体系的液液平衡研究 [J]. 化学研究与应用, 2006, 18 (4): 409-412.
- [11] 胡玮, 曹红燕, 李建平. 用 Origin 绘制氯仿-醋酸-水三元液系相图 [J]. 实验技术与管理, 2007, 24 (3): 46-48.
- [12] 王志华, 孙小媛, 孙桂芳, 等. 碱催化法菜籽油制备生物柴油实验研究 [J]. 现代化工, 2006, 26 (2): 124-126.