

废大豆油制备生物柴油工艺路线及研究

范碧英^{1,2}, 王昌梅¹, 陈玉保^{1*}, 张无敌¹, 杨林³, 张成¹, 孙培培¹, 周晓庆¹, 柳静¹, 尹芳¹, 赵兴玲¹, 许玲¹, 刘士清¹ (1. 云南师范大学能源与环境科学学院, 云南昆明 650500; 2. 同济大学现代农业科学与工程研究院, 上海 200092; 3. 云南省玉溪市环境监测站, 云南玉溪 653100)

摘要 [目的] 为降低生产成本, 寻找新的生物柴油生产工艺。[方法] 以废大豆油为原料, 先用脂肪酶水解大豆油, 使其酸值达到 (160 ± 5) mgKOH/g 油; 然后以大豆油脂肪酸为原料, 硫酸为催化剂, 采用两步酯化法制备生物柴油。研究两步酯化法过程中浓硫酸用量、甲醇用量及流速对酯化率的影响。[结果] 试验得出, 第 1 步酯化甲醇的质量分数为 80%, 浓硫酸的质量百分数为 0.7%, 反应温度为 (338 ± 2) K; 第 2 步循环酯化通入甲醇的流速为 1.1 ml/min, 反应温度为 (375 ± 5) K, 大豆油脂肪酸甲酯化的转化率达到最高, 为 99.52%。[结论] 研究可为制备生物柴油使用新的原料和途径提供科学的理论依据。

关键词 大豆油; 酯化反应; 生物柴油

中图分类号 S565.1 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2013)02-00811-03

The Processing Route and Experiment Study of Preparation of Bio-diesel with Waste Soybean Oil

FAN Bi-ying et al (Department of Energy and Environmental Science, Yunnan Normal University, Kunming, Yunnan 650500)

Abstract [Objective] To reduce production cost and seek for new bio-diesel production technique. [Method] With waste soybean oil as raw material, lipase was used to hydrolyzed soybean oil, which made acid value reached (160 ± 5) mgKOH/g; then, with soybean oil fatty acid as raw material, sulphuric acid as activator, bio-diesel was prepared by two-steps esterification method. [Result] The results showed that, in the first step, the mass fraction of methanol esterification is 80%, the mass percentage of strong sulfuric acid is 0.7%, reaction temperature (338 ± 2) K; in the second step, the flow rate through the methanol is 1.1 ml/min and the response temperature of (335 ± 5) K, the highest conversion rate of soybean oil fatty acid methyl ester is 99.52%. [Conclusion] The study can provide scientific theoretical basis for using new raw material and pathway in preparation of bio-diesel.

Key words Soybean oil; Esterification; Bio-diesel

随着经济的快速发展, 以石化能源为基础的经济增长受到石化资源短缺和石化能源过量消耗且污染环境的双重制约。而生物柴油与传统石化燃料相比, 具有低硫化物、低粉尘和低有机污染物排放的优点, 是一种易降解、可再生的绿色和可再生能源^[1-3]。生物柴油与 0# 石油柴油相似, 而排放性能大大优于石化柴油^[4]。因此, 大力发展生物柴油对缓解能源紧缺, 推动国民经济快速、可持续发展, 减轻环境压力具有重要的战略意义^[5-6]。

生物柴油生产的途径主要有化学合成法、生物催化法、超临界流体法和工程微藻法。超临界流体法和工程微藻法仍处于试验研究阶段。化学合成法是把生物油脂和低碳醇在酸性或碱性催化剂作用下进行酯化或酯交换反应生成相应的脂肪酸低碳烷基酯, 再经分离甘油、水洗、干燥等适当处理后而获得生物柴油。生物催化法是指油脂和低碳醇在脂肪酶催化作用下进行酯化和酯交换反应, 制备生物柴油。脂肪酶作为一种生物催化剂, 具有较高的催化效率和经济性^[7-9]。化学合成法虽然转化率高、反应速度快、后续分离成本低, 但催化剂成本高、醇必须过量、能耗高、色泽深^[10]。生物催化法由于所需条件温和、醇用量小、无污染物排放等

优点成为近年研究热点, 国内外已有很多人研究^[11-14]。但是, 生物催化法存在一定的局限性^[15-16]。现有试验证明^[17], 在反应过程中必须分批加入醇且应及时除去反应生成的甘油, 否则醇对酶有一定毒性, 且产生的甘油很容易堵塞颗粒状固定化脂肪酶的孔径, 使固定化脂肪酶寿命大大降低。

因此, 考虑到生产成本的降低, 笔者寻找新的生物柴油生产工艺。基于各催化剂的优缺点和发展趋势, 采用脂肪酶将各种动植物油脂水解生成脂肪酸, 使其酸值升高, 然后采用两步酯化法合成生物柴油。首先, 可快速缩短反应时间, 提高原料得率和产品品质, 延长催化剂使用寿命, 降低设备投资和运行费用, 可同比降低 30% 左右的生产成本。其次, 避免因低碳醇问题而导致脂肪酶失活, 并且可以最大限度地有效利用和发挥脂肪酶的催化作用。再次, 是先将油脂全部水解为脂肪酸, 在后续的两步酯化合成生物柴油时, 得率可以显著地提高。最后, 避免酯交换制备生物柴油时对酸值的严格要求, 从而为制备生物柴油找到了新的解决原料短缺的方法和途径。

1 材料与方法

1.1 材料 供试原料为废大豆油。该研究两步酯化法所需主要化学试剂及仪器情况分别见表 1 和表 2。此外, 还需剪刀、滤纸、乳胶管、移液管(1 ml)、锥形瓶(250 ml)、分液漏斗、滴定管、玻璃棒、烧杯、滴管、普通漏斗等。

1.2 试验装置 第 1 步酯化反应即冷凝回流酯化反应的试验装置参见图 1, 第 2 步循环酯化反应即甲醇连续流加酯化反应的试验装置参见图 2。

基金项目 云南省应用基础研究面上项目(2010CD050); 云南省预算内投资计划(20102127 和 20111342); 云南省工信委 2011 年度可再生能源发展专项资金项目(2011292); 云南省教育厅科学研究基金重点项目(2011Z028)。

作者简介 范碧英(1989-), 女, 湖南邵阳人, 硕士研究生, 研究方向: 生物质能源, E-mail: biyingfan@yahoo.cn。* 通讯作者, 副教授, 博士, 硕士生导师, 从事生物质能源研究, E-mail: c20072007@163.com。

收稿日期 2012-11-13

表1 甲醇冷凝回流酯化反应所需试剂

试剂	规格	产地
甲醇	分析纯	西陇化工股份有限公司
乙醚	分析纯	津市风船化学试剂科技有限公司
浓硫酸	分析纯	重庆川东化工集团有限公司化学试剂厂
邻苯二甲酸氢钾	分析纯	城都化学试剂厂

表2 甲醇连续流加酯化反应所需仪器

仪器	规格	产地
蠕动泵	BT100-1F	保定兰格恒流泵有限公司
电子分析天平	FA2004	上海上平仪器公司
电子可调电炉	220V·AC 2 000 W	北京市永光明医疗仪器厂
搅拌调温电热套	DHT 型	山东甄城光明仪器有限公司
电热恒温干燥箱	202 型	上海潍坊医药集团股份有限公司医疗器



图1 甲醇冷凝回流酯化反应装置

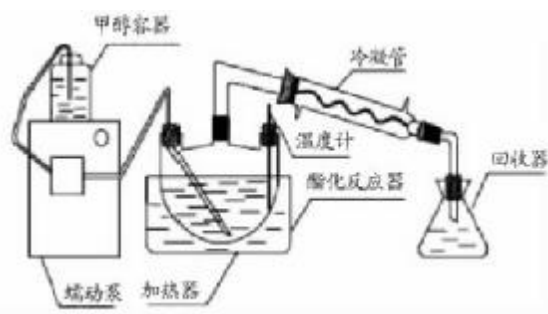


图2 甲醇连续流加酯化反应装置

1.3 方法 根据多种脂肪酸原料试验结果,试验采用“冷凝回流酯化-甲醇连续流加酯化”的两步酯化法制备生物柴油。

第1步冷凝回流酯化法。在甲醇冷凝回流酯化反应装置(图1)中按一定比例加入脂肪酸、甲醇和催化剂(浓 H_2SO_4),在加热搅拌条件下进行酯化反应,每30 min测定反应体系的酸值,判断反应的进程,直至反应趋向动态平衡。

第2步甲醇连续流加酯化法。当第1步回流酯化反应达到动态平衡时,升温排除多余的甲醇和水分,进入甲醇连续流加酯化反应,此时改用甲醇连续流加酯化反应装置(图2),使用蠕动泵继续连续流加甲醇液体,并不断地排除多余的甲醇和水分,促进酯化反应最大限度地正向反应方向进行,直至反应体系的酸值基本不再增加。反应结束,所得生

物柴油为棕黑色液体,需精馏提纯。

1.3.1 试验原理。 $RCOOH + CH_3OH \xrightleftharpoons[\text{加热}]{\text{浓硫酸}} RCOOCH_3 + H_2O$ 。式中, $RCOOH$ 为脂肪酶将各种动植物油脂水解生成的脂肪酸。

1.3.2 分析测定。

1.3.2.1 酯化反应中原料酸值的测定。采用《动植物油脂酸值和酸度测定》(GB/T 5530-2005)测定酸值;根据下式计算酸值:

$$\text{酸值} = \frac{V_{KOH} \times C_{KOH} \times 56.1}{m_{\text{油}}}$$

式中, V_{KOH} ,滴定消耗KOH标准溶液的体积(ml); C_{KOH} ,KOH标准溶液浓度(mol/L); $m_{\text{油}}$,分析试样的质量(g)。

1.3.2.2 酯化反应中酯化率的测定。利用下式计算大豆油脂脂肪酸的酯化率(%),即:

$$\text{酯化率} = \frac{\text{起始酸值} - \text{取样酸值}}{\text{起始酸值}} \times 100\%$$

2 结果与分析

2.1 冷凝回流酯化法甲醇用量对反应的影响 在第1步冷凝回流酯化法中,酯化反应中测甲醇用量对酯化反应的影响情况见图3,试验条件如下:甲醇用量分别为60%、80%、100%,硫酸用量为0.7%,反应温度(338 ± 2)K。

由图3可见,随着反应的进行,酸值不断降低,表明大豆油脂脂肪酸酯化反应程度的不断加深。因甲醇用量(甲醇占原料的质量百分数)不同,反应效果也不同。甲醇用量为60%的酸值降低情况与80%、100%的酸值降低情况有一定的差距,但甲醇用量为80%的酸值变化情况与甲醇用量为100%的酸值变化情况基本接近。因此,从原料利用率和成本的角度考虑,选择80%的甲醇用量作为最佳值。

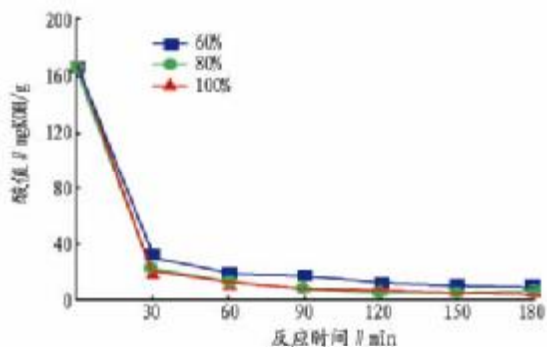


图3 甲醇用量对反应酸值的影响

2.2 冷凝回流酯化法硫酸用量对反应的影响 在第1步冷凝回流酯化法中,硫酸用量对酯化反应的影响情况见图4所示,试验条件如下:硫酸用量分别为0.5%、0.7%、0.9%,甲醇用量为80%,反应温度为(338 ± 2)K。

由图4可见,随着反应的进行,酸值不断降低,表明大豆油脂脂肪酸酯化反应程度的不断加深。因硫酸用量(硫酸占原料的质量百分数)不同,反应效果也不同。甲醇用量为0.5%的酸值降低情况与0.7%、0.9%的酸值降低情况有一定的差距,但甲醇用量为0.7%的酸值变化情况与甲醇用量为0.9%的酸值变化情况基本接近。因此,可选择0.7%的硫酸用量

作为最佳值。

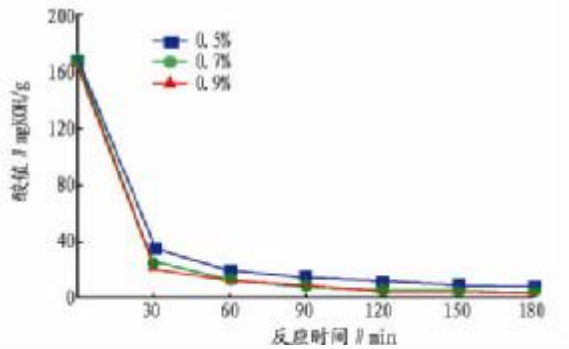


图 4 硫酸用量对反应的影响

2.3 甲醇连续流加酯化法甲醇流速对反应的影响 在第 2 步甲醇连续流加酯化法中,甲醇流速对酯化反应的影响情况见图 5,试验条件如下:甲醇流速分别为 0.5、0.8、1.1 ml/min,第 1 步产物为 100 g,浓硫酸用量为 0.7%,反应温度为 (338 ± 2) K。

由图 5 可知,第 2 步循环酯化同样是随着反应的进行,酸值不断降低,这表明大豆油脂酸的酯化反应进行程度不断加深。因甲醇流速的不同,反应效果也有所不同。甲醇流速为 1.1 ml/min 的酸值降低情况明显优于甲醇流速为 0.5 ml/min,但与 0.8 ml/min 的酸值降低情况并无显著性差异,并且在 (375 ± 5) K 的条件下甲醇连续流加酯化经历 90 min 后,最终反应酸值已达到 0.76 mgKOH/g 油以下。因此,选择 0.8 ml/min 甲醇流量作为甲醇连续流加酯化的最佳值。

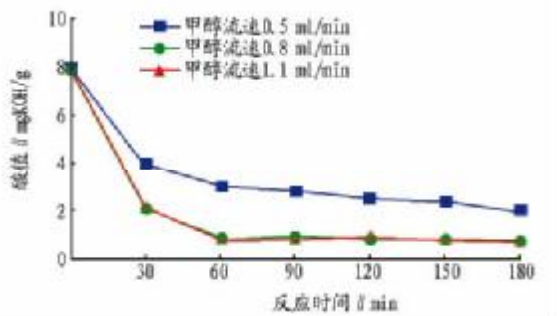


图 5 甲醇流速对反应酸值的影响

2.4 脂肪酸酯化率 在上述优化条件下进行优化验证试验,确定第 1 步酯化反应进行 90 min,第 2 步循环酯化反应进行 90 min,结果如图 6 所示。

由图 6 可知,第 1 步反应进行 90 min 结束时,酯化率已经达到 94.15%,第 2 步反应完成 60 min 时,酯化率达到了 99.45%,再进行 30 min,酯化率仅增加 0.7%,表明反应基本已经达到平衡,并且此时的酯化率达到 94.15%。

3 结论

冷凝回流酯化在 (338 ± 2) K 反应温度下,酯化率随着甲醇用量和硫酸用量的增加而增加,酯化率在的甲醇用量 100% 和

0.7% 的硫酸用量时达到最大,酯化率为 94.15%。

甲醇连续流加酯化在 (375 ± 5) K 的反应温度下,酯化率随甲醇流速的增大而增加,酯化率在 0.8 ml/min 的甲醇流速时达到最大,酯化率达到 99.52%。

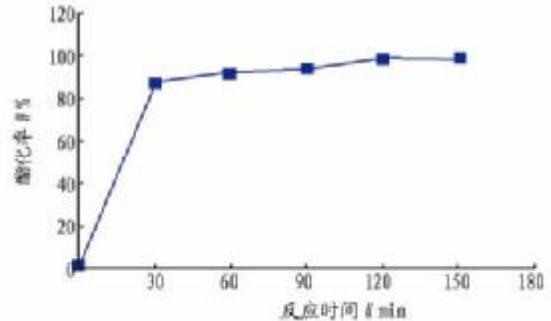


图 6 两步酯化反应中酯化率随时间的变化

参考文献

- [1] 滕秀,牟英,杨天奎,等.生物柴油研究进展[J].生物工程学报,2010,26(7):892-902.
- [2] 董黎明,袁和平.集约利用土地[J].中国土地科学,2000(5):6-8.
- [3] 王运强,李莉,王建中.生物柴油制备技术研究进展[J].安徽农业科学,2010,38(24):13300-13303.
- [4] CASELL J M. Trans it compet it inverness in polycentric metropolitan regions[J]. Transportation Research Part Apolicy and Practice,2007,41(1):19-40.
- [5] 何芳,吴正训.国内外城市土地集约利用研究总数与分析[J].国土经济,2002(3):35-37.
- [6] BLUME H P. Towards sustainable land use [J]. Geoderma,2000,96(1/2):155-157.
- [7] WEI Z, XU C, LI B. Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production [J]. Bioresource Technology,2009,100(11):2883-2885.
- [8] 吕丹,杜伟,刘德华.游离脂肪酶 NS81006 催化含酸油脂制备生物柴油的应用研究[J].高效化学工程学报,2010,24(1):82-86.
- [9] TAMALAMPUDI S, TALUKDER M R, HAMA S, et al. Enzymatic production of biodiesel from Jatropha oil: A comparative study of immobilized-whole cell and commercial lipases as a biocatalyst [J]. Biochemical Engineering Journal,2008,39(1):185-189.
- [10] KULKARNI M G, DALAI A K. Waste cooking oils an economical source for biodiesel: A review [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2006,45(9):2901-2913.
- [11] ROYON D, DAZ M, ELLENRIEDER G, et al. Enzymatic production of biodiesel from cotton seed oil using tbutanol as a solvent [J]. Bioresource Technology,2007,98(3):648-653.
- [12] CHAI F, CAO F H, ZHAI F Y, et al. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using a heteropolyacid solid catalyst [J]. Advanced Synthesis & Catalysis,2007,349(7):1057-1065.
- [13] XIE W L, HUANG X M, LI H T. Soybean oil methyl esters preparation using NaX zeolites loaded with KOH as a heterogeneous catalyst [J]. Bioresource Technology,2007,98:936-939.
- [14] 王昶,黄晓明,贾青竹,等.生物柴油开发与应用[J].化学工业与工程,2008,25(6):548-553.
- [15] 苏有勇.循环气相酯化-酯交换-水蒸汽蒸馏法制备生物柴油的研究[D].昆明:云南师范大学,2005.
- [16] 刘伟伟.高酸值油料制备生物柴油几种方法的比较研究[D].昆明:云南师范大学,2006.
- [17] WANG C M, ZHANG W D, ZHOU X Q, et al. Preparing fatty acid by hydrolysing waste oil from restaurants under normal pressure [J]. Advanced Materials Research,2011,322:296-301.