

菜籽油酯交换制备生物柴油的工艺研究

张无敌, 刘士清, 尹芳, 官会林, 李建昌, 高旭红, 毛羽

(云南师范大学省农村能源工程重点实验室, 昆明 650092)

摘要: 为提高生物柴油的转化率和纯度, 以菜籽油为原料, 研究在 KOH 催化剂作用下与甲醇进行酯交换反应制备生物柴油的工艺, 考察了甲醇用量、催化剂用量、反应温度和反应时间等操作条件对酯交换反应的影响。结果表明, 该反应最适宜的工艺条件为: 甲醇用量为菜籽油质量的 20%, 催化剂用量为菜籽油质量的 1.2%, 反应温度为 65℃, 反应时间为 90~120 min; 菜籽油制备的生物柴油品质达到美国 ASTM 和德国 DINE 生物柴油标准, 其生物柴油的转化率为 94.89%。若充分开发中国南方可利用的冬闲田和边际土地约 1000 万 hm^2 种植油菜, 按照此工艺条件加工菜籽油, 则每年可加工生产生物柴油 740 万 t, 具有广阔的发展前景。

关键词: 菜籽油; 酯交换; 生物柴油; 工艺条件

中图分类号: S216.3; S565.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2006)11-0131-04

张无敌, 刘士清, 尹芳, 等. 菜籽油酯交换制备生物柴油的工艺研究[J]. 农业工程学报, 2006, 22(11): 131-134.

Zhang Wudi, Liu Shiqing, Yin Fang, et al. Technology for production of biodiesel through the transesterification reaction of rapeseed oil[J]. Transactions of the CSAE, 2006, 22(11): 131-134. (in Chinese with English abstract)

0 引言

面临石油储量的不断减少, 能源需求的不断增长, 以及化石燃料引起的环境污染问题, 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。20 世纪 70 年代出现石油危机以后^[1], 人们开始研究煤的气化和液化, 然而复杂的技术和巨大的投资, 制约了气化煤和液化煤的广泛使用。而核能由于种种原因, 没有实现大规模应用。生物质能、太阳能和其他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]。生物柴油具有可再生、环保性、可替代现有石化柴油的特点, 引起了世界许多国家的高度重视, 成为最受欢迎的石化柴油替代品^[4]。近年来, 美国、加拿大、巴西、日本、澳大利亚、印度等国已加大生物柴油商业化投资力度, 使生物柴油的投资规模增大, 开工项目增多。根据欧盟的统计, 2001 年世界生物柴油总产量达到 96 万 t, 2002 年为 164 万 t, 2003 年为 300 万 t, 2005 年达到了 600 万 t, 预计 2007 年将达到 1400 万 t^[5]。在采用酯交换法制备生物柴油中, 关键是提高原料的转化率和产品生物柴油的纯度。已有的工艺方法^[6-9]主要通过两次酯交换反应来提高原料的转化率, 此类工艺方法操作烦琐, 能耗较大, 成本较高。对于提高生物柴油的纯度, 已有的工艺主要采用大量的水进行洗涤, 这样会产生大量的废碱液, 不但造成环境污染, 也造成有价值的副产物的损失。若回收利用, 因被大量水稀释必然增加能耗。本文以菜籽油为原料, 用 KOH 作为催化剂与甲醇进行酯交换反应制备生物柴油, 并着重考察酯交换反应的条件

(醇油比、催化剂用量、反应温度、反应时间) 对菜籽油转化率的影响, 同时采用水蒸气带馏的方法, 在较低温度下精制生物柴油, 获得了油菜籽油制备生物柴油的工艺。

1 材料与方法

1.1 材料

菜籽油购买于昆明市粮油市场, 原料的酸值低, 可直接进行酯交换反应制备生物柴油; 辅助原料为无水甲醇和氢氧化钾, 均为分析纯试剂。

1.2 试验装置与工艺

根据专利文献报道的生物柴油制备工艺^[10], 采用自行制作的试验装置, 酯交换反应为加热回流, 反应装置参见图 1; 生物柴油的精制, 采用水蒸气带馏工艺, 制备装置参见图 2。

1.3 方法

1.3.1 生物柴油制备的试验方法

1) 酯交换反应

在装有冷凝管的 250 mL 三颈瓶中, 加入原料菜籽油。加热至一定温度后, 在搅拌下加入一定量的催化剂和甲醇, 恒温后开始计时, 反应 120 min 后测定其转化率。反应结束后, 首先进行常压蒸馏, 回收过量的甲醇。然后将混合液进行分离, 分出甘油层。

试验因子安排采用 $L_9(3^4)$ 正交表^[11], 物质和条件因子及水平的设计见表 1。

表 1 正交试验因素和水平的设计

Table 1 Design of factors and levels of orthogonal experiment

因 子	水 平		
	1	2	3
A: 甲醇用量/%	15	20	25
B: 催化剂用量/%	0.8	1.2	1.6
C: 温度/℃	60	65	70

收稿日期: 2006-09-20 修订日期: 2006-11-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(90610034)

作者简介: 张无敌(1965-), 男, 研究员, 主要从事生物质能的研究工作。昆明 云南师范大学省农村能源工程重点实验室, 650092。

Email: wooti@ynnu.edu.cn

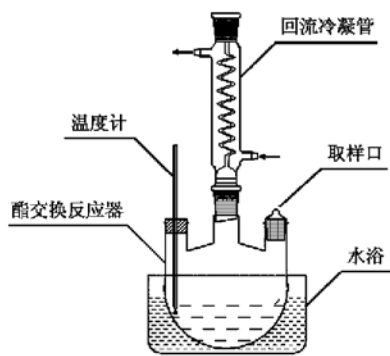


图1 酯交换反应装置

Fig. 1 Equipment for transesterification reaction

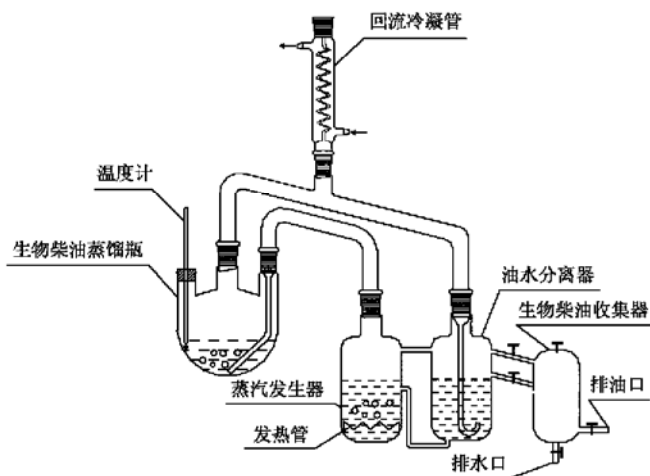


图2 生物柴油精制装置

Fig. 2 Equipment for biodiesel refining

2) 生物柴油精制

本试验采用水蒸气蒸馏法对粗产物生物柴油进行精制, 主要对生物柴油进行纯化和脱色, 提高生物柴油的品质。生物柴油蒸馏瓶内液相温度控制在 180~280℃, 气相温度为 120~220℃, 水蒸气温度为 100℃左右, 水蒸气通入量为 5 L/min。蒸馏出来的生物柴油不断从水蒸气发生器中分离, 冷却后与水分离, 得到精制的生物柴油。

1.3.2 分析测定项目

1) 原料理化指标分析

由于中国尚未建立生物柴油方面的国家标准, 分析方法主要参照油脂动、植物油和柴油的相关国标对原料进行分析测定, 品质指标及分析方法见表 2。

2) 生物柴油品质指标分析

对生物柴油进行分析测定的主要品质指标及分析方法见表 3。

3) 酯化反应中原料的酸值测定

按照国标 GB/T 14489.3—1993 进行测定。

4) 酯交换反应的原料转化率测定

利用皂化—高碘酸氧化法测定产物中的甘油含量, 由于甘油产率等于原料的转化率, 采用下式计算得到原料和产品中的甘油含量

$$\text{甘油}(\%) = \frac{(V_0 - V) \times C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times 92.02}{m_{\text{样}} \times 4000} \times 100\%$$

式中 V_0 ——空白滴定消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL; V ——试样滴定消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL; $C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度, mol/L; $m_{\text{样}}$ ——分析试样的质量, g。

利用下式计算原料的转化率

$$\text{转化率}(\%) = \frac{\text{原料油中理论甘油含量} - \text{生物柴油中甘油含量}}{\text{原料油中理论甘油含量}} \times 100\%$$

表2 原料的品质指标及分析方法

Table 2 Quality indexes of raw material and analytical methods

品质指标	分析方法
皂化值/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}(\text{KOH})$	GB5534—1985
水分/%	GB 5528—1985
密度/ $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}(20^\circ\text{C})$	GB5526—1985
脂肪酸甘油酯含量/%	a
相对分子量	b
酸值/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}(\text{KOH})$	GB/T 14489.3—1993
杂质/%	GB5529—1985
甘油含量/%	皂化—高碘酸氧化法
不皂化物含量/%	GB 5535—1985

注: a 脂肪酸甘油酯的含量计算式为: 脂肪酸甘油酯% = 100% - 游离脂肪酸% - 不皂化物%。

b 相对分子量的计算式为:

$$M = \frac{M_{\text{脂肪酸甘油酯}} \times M_{\text{游离脂肪酸}}}{M_{\text{游离脂肪酸}} \times \text{脂肪酸甘油酯}\% + M_{\text{脂肪酸甘油酯}} \times \text{游离脂肪酸}\%}$$

$$\text{其中 } M_{\text{脂肪酸甘油酯}} = \frac{3 \times 56.1 \times 1000 \times \text{脂肪酸甘油酯}\%}{\text{皂化值} - \text{酸值}}$$

$M_{\text{游离脂肪酸}}$ 以油酸的相对分子量计。

表3 生物柴油的主要品质指标及分析方法

Table 3 Main quality indexes of biodiesel and analytical methods

品质指标	分析方法
密度/ $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}(20^\circ\text{C})$	GB5526—1985
馏程(95%)/℃	GB/T 255—1977
燃点/℃	GB261—1977
杂质含量/%	GB 5529—1985
水分含量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	GB 5528—1985
中和值/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}(\text{KOH}/\text{油})$	GB/T 14489.3—1993
游离甘油含量/%	高碘酸氧化法
碘值	GB5532—1985
粘度/ $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}(40^\circ\text{C})$	GB/T 265—1988
闪点(开口杯)/℃	GB261—1977
硫含量/%	GB380—1977
灰分含量/%	GB 508—1965
铜腐蚀(铜片 50℃, 3 h)	GB378—1964
甲酯含量/%	GB/T 14489.3—1993 和 GB5534—1985
总甘油含量/%	皂化—高碘酸氧化法
热值/ $\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$	GB384—1981

5) 副产物中甘油含量测定按文献[12]提供的方法

6) 生物柴油中脂肪酸甲酯的组成及含量测定

产品中脂肪酸甲酯的组成及含量分析采用气相色谱法。分析仪器为 HP4890D 型气相色谱仪和 HP3365 CHEMSTATION 色谱工作站, 色谱柱为 3 m 长的

SE-52 毛细管柱, 检测器为氢火焰离子化检测器 (FID), 载气为干燥的高纯氮气, 燃气为高纯氢气, 用压缩空气作助燃气。色谱工作参数设定值: 进样器温度 220℃, 检测器温度 275℃, 柱温采用程序升温: 初始温度 150℃, 保持 1 min, 升温速率 20℃/min, 升至 225℃, 保持 5 min, 升温速率 5℃/min, 终温 250℃, 保持时间 2 min。试样配成 0.08 g/mL 的三氯甲烷溶液, 进样量为 0.8 μ L。

表 4 菜籽油的理化特性指标

Table 6 Basic chemical and physical properties of rapeseed oil

分析项目	密度 /g · mL ⁻¹ (20℃)	皂化值 /mg · g ⁻¹ (KOH)	酸值 /mg · g ⁻¹ (KOH)	不皂化物 /%	脂肪甘油酯 /%	相对 分子量	甘油含量 /%	含水率 /%	杂质 /%
原料	0.9115	192.7	0.4	2.51	97.29	869.8	10.05	0.05	无

2.2 酯交换反应条件的优化结果

以菜籽油的转化率为考察指标的试验结果和统计分析见表 5。从表 5 中的试验结果和数据分析可以得出, 菜籽油的 F_A 、 F_B 、 F_C 值均小于 $F_{0.10}(2, 2) = 9.00$, 表明: 物质甲醇用量 A 、催化剂用量 B 和条件温度 C 的水平变化对这 3 种原料油的转化率均无显著影响。反应时间对油酯转化率的试验结果参见图 3, 从图 3 中可以看出, 反应 60 min 后, 菜籽油转化率达到 89.76%, 反应 90 min 后, 转化率为 93.02%, 反应 120 min 的转化率为 94.89%。权衡反应后处理的难易程度, 以及转化率的大小, 得出酯交换反应的最佳反应条件: 甲醇用量为菜籽油质量的 20%, 催化剂用量菜籽油质量的 1.2% 左右, 反应温度为 65℃ 左右, 反应时间为 120 min。

表 5 试验结果和数据分析

Table 5 Results of orthogonal experiment and data analysis

试验号	A	B	C	空白列	Y	Y ²
1	1	1	1	1	89.27	7969.13
2	1	2	2	2	91.06	8291.92
3	1	3	3	3	90.25	8145.06
4	2	1	2	3	91.48	8368.59
5	2	2	3	1	93.64	8768.45
6	2	3	1	2	92.15	8491.62
7	3	1	3	2	93.02	8652.72
8	3	2	1	3	92.15	8491.62
9	3	3	2	1	93.89	8815.33
K ₁	270.58	273.77	273.57	276.80	826.91	75994.46
K ₂	277.27	276.85	276.43	276.23		
K ₃	279.06	276.29	276.91	273.88		
R(极差)	8.48	2.52	3.34	2.92		
U	75988.89	75977.37	75977.75	75977.17	75975.57	
Q	13.32	1.79	2.17	1.60		
F 值	8.34	1.12	1.36			

注: Y 为转化率; Y² 为转化率的平方。

2.3 生物柴油的主要品质指标分析结果

菜籽油制备得到的生物柴油的品质指标的测定结果见表 6。

从表 6 中可看出, 以菜籽油为原料, 采用“酯交换—水蒸气蒸馏”工艺制备得到的生物柴油, 品质指标基本

2 结果与讨论

2.1 原料菜籽油的理化指标分析测定结果

市售菜籽油的理化指标测定结果见表 4, 菜籽油密度较高, 不适宜直接作为柴油使用; 酸值较低, 可直接进行酯交换制备生物柴油; 脂肪酸含量较高, 是制备生物柴油的理想原料。

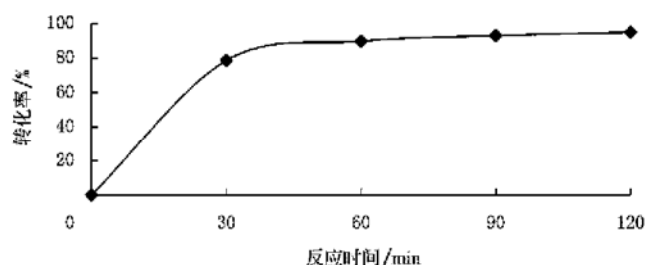


图 3 酯交换过程中转化率随时间的变化

Fig. 3 Effects of reaction time on conversion rate in the process of transesterification

达到美国的 ASTM 和德国的 DINE 生物柴油标准, 并与中国的 0# 柴油品质指标接近^[13]。得到的粗产品经水蒸气蒸馏可得到淡黄色的产品, 产品纯度可达 98.85%。

表 6 菜籽油生物柴油的主要品质指标

Table 6 Main quality indexes of biodiesel from rapeseed oil

品质指标	菜籽油 生物柴油	美国 ASTM 标准	德国 DINE 标准	0# 柴油 标准
密度(15℃) /g · cm ⁻³	0.8764	0.87~0.90	0.875~0.90	0.7850 (实测值)
运动粘度(40℃) /mm ² · s ⁻¹	4.0	1.9~6.0	3.5~5.0	2.7 (实测值)
馏程(95%)/℃	< 292	< 360	< 360	< 365
闪点(开口杯)/℃	156	> 100	> 110	50(实测值)
燃点(开口杯)/℃	186	—	—	58(实测值)
硫/%	< 0.01	< 0.05	< 0.01	> 0.2
总杂质/mg · kg ⁻¹	无	—	< 20	无
灰分/mg · kg ⁻¹	无	< 500	< 300	< 25
水分/mg · kg ⁻¹	200	< 500	< 300	痕迹
铜片腐蚀(50℃, 3 h)	合格	< 3	1	合格
中和值/mg · g ⁻¹ (KOH/油)	0.2	< 0.8	< 0.5	—
甲醇/%	0.21	—	< 0.3	—
脂肪酸甲酯/%	98.55	—	—	—
总甘油/%	0.08	< 0.24	< 0.25	—
碘值	107.6	—	< 115	—
热值/kJ · g ⁻¹	38.61	—	—	43.39

限于试验条件, 没有对所制取的生物柴油重要品质指标之一的十六烷值进行测定。但为了解生物柴油的成

分进行了气相色谱分析,菜籽油制备得到的生物柴油中脂肪酸甲酯的含量的气相色谱分析结果见表 7。从表 7 中可以看出,以十六碳和十八碳为主的脂肪酸甲酯含量达 89.30%,与国际上相关文献报道的生物柴油的成分相近^[3,4]。

表 7 菜籽油生物柴油中脂肪酸甲酯的含量
Table 7 Contents of fatty acid methyl esters
in biodiesel from rapeseed oil

甲酯	饱和脂肪酸甲酯					不饱和脂肪酸甲酯			其它
	C14	C16	C18	C20	C22	C18	C20	C22	
含量/%	0.53	16.49	3.75	0.66	0.49	69.06	2.20	3.29	3.23

3 结 论

通过对菜籽油制备生物柴油的工艺过程的试验研究,可以得到如下结论:

1) 菜籽油的酯交换工艺的最佳操作条件: 甲醇用量为原料菜籽油质量的 20%, 催化剂用量为原料菜籽油质量的 1.2%, 反应温度为 65℃, 反应时间为 90~120 min。

2) 菜籽油生物柴油的转化率为 94.89%, 得到占原料质量 9.95% 的粗甘油(甘油含量为 78.88%) 和 1.70% 的粗硫酸钾, 以及 2.78% 的棕色液态残余物(其中含脂肪酸甘油酯 77.06%)。

3) 采用“酯交换—水蒸气蒸馏”工艺制备得到的生物柴油, 品质指标基本达到美国的 ASTM 和德国 DINE 生物柴油标准, 与中国 0# 柴油接近, 可作为内燃机的代用燃料直接使用。

目前, 国际上生产生物柴油的原料排位为大豆油、菜籽油、向日葵油、棕榈油、亚麻油、椰子油、蓖麻油、小桐子油、大麻油、牛脂、藻类和餐饮废油。从中国的实际出发, 利用菜籽油生产生物柴油具有较好的发展前景。据估计, 中国南方可利用的冬闲田和边际土地约 1000 万 hm^2 , 非常适宜种植油菜, 是生物柴油生产的稳定原料来源。按目前油菜籽的产量 2250 kg/hm^2 计, 每年可

生产 2250 万 t 的油菜籽, 若油菜籽出油率按 35% 计, 菜籽油转化为生物柴油的转化率按 94% 计, 则年可加工生产生物柴油 740 万 t。

[参 考 文 献]

- [1] Korbitz W. Biodiesel production in Europe and North America: an encouraging prospect[J]. *Renewable Energy*, 1999, 16: 1078–1083.
- [2] 王一平, 翟 怡, 张金利, 等. 生物柴油制备方法研究进展[J]. *化工进展*, 2003, 22(1): 8–12.
- [3] Scragg A H, Morrison J, Shales S W. The use of a fuel containing *Chlorella vulgaris* in a diesel engine[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2003, 33: 884–889.
- [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] 张无敌, 尹 芳, 李建昌, 等. 生物柴油的开发利用现状分析[J]. *中国建设信息阳光能源*, 2006, (2): 59–61.
- [6] Fangrui Ma, Milford A Hanna. Biodiesel production: a review[J]. *Bioresource Technology*, 1999, 70: 1–15.
- [7] Anjana Srivastava, Ram Prasad. Triglycerides-based diesel fuels[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2000, 4: 111–133.
- [8] Gerhard Knothe, Andrew C Matheaus, Thomas W Ryan. Cetane numbers of branched and straight-chain fatty esters determined in an ignition quality tester[J]. *Fuel*, 2003, 82: 971–975.
- [9] 王一平, 翟 怡, 张金利, 等. 生物柴油制备方法研究进展[J]. *化工进展*, 2003, 22(1): 8–12.
- [10] 张无敌, 苏有勇, 刘士清, 一种动、植物油制备生物柴油的工艺[P]. 发明专利, 申请号: ZL200510075750.6.
- [11] 汪荣鑫. 数理统计[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 2000.
- [12] 刘伟伟, 苏有勇, 张无敌, 等. 生物柴油中甘油含量测定方法的研究[J]. *可再生能源*, 2005, (3): 14–16, 20.
- [13] 刘伟伟, 张无敌. 生物柴油的理化性质及质量标准[J]. *能源工程*, 2006, (1): 27–31.

Technology for production of biodiesel through the transesterification reaction of rapeseed oil

Zhang Wudi, Liu Shiqing, Yin Fang, Guan Huilin, Li Jianchang, Gao Xuhong, Mao Yu

(Provincial Key Laboratory of Rural Energy Engineering, Yunnan Normal University, Kunming 650092, China)

Abstract: In order to raise the conversion rate and purity of biodiesel, the technology for production of biodiesel by using rapeseed oil was studied through the transesterification reaction of fatty acid and methanol with catalyst of KOH. The technological parameters including the amount of methanol, the amount of catalyst, temperature and reaction time were investigated. The experimental results show that the optimum conditions for the transesterification reaction are 20% methanol and 1.2% catalyst (KOH) of rapeseed oil material, 90~120 min of reaction time and 65℃ of temperature. The quality criteria of the biodiesel produced from rapeseed oil meet the same standards to ASTM of US and DINE of Germany, and the conversion rate of rapeseed oil to biodiesel reaches 94.89%. If about 10 million hectares of wasteland and marginal land in South China in winter are exploited to plant rape, and the rapeseed oil is processed according the above-mentioned optimum conditions for producing biodiesel, the yield of biodiesel is going to be 7.4 million tons with a broad development prospect.

Key words: rapeseed oil; transesterification; biodiesel; technological condition