

菜籽油碱催化法制备生物柴油的工艺参数

黄彩霞^{1,2}, 刘荣厚^{1*}

(1. 上海交通大学农业与生物学院生物质能工程研究中心, 上海 200240;

2. 华南热带农业大学环境与植物保护学院, 儋州 571737)

摘要:以碱催化剂为媒介的转酯化反应制备生物柴油方法因其转化率高而倍受重视。该文以菜籽油为原料, 在小型试验装置上, 采用均相碱催化法, 研究了菜籽油在碱性催化剂 NaOH 的作用下与甲醇经酯交换反应制备生物柴油的工艺条件。考察了醇油摩尔比(4:1~8:1)、催化剂用量(0.5%~2%)、反应温度(30~60℃)和反应时间(30~150 min)等工艺参数对酯交换反应的影响, 对生物柴油的组成成分进行了气相色谱/质谱联用(GC-MS)分析。结果表明, 在醇油摩尔比 6:1, 催化剂用量为油质量的 1%, 反应温度为 50~60℃, 反应时间为 60 min 时, 酯交换反应转化率最高可达到 96.7%。该生物柴油主要由油酸甲酯、芥子酸甲酯、9,12-十八碳二烯酸甲酯、11-二十碳烯酸甲酯、亚麻酸甲酯等脂肪酸甲酯组成, 其中油酸甲酯含量最高, 相对质量分数高达 50.30%。

关键词:生物柴油, 转化率, 催化剂, 菜籽油, 酯交换, 气相色谱/质谱

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2009.12.041

中图分类号: TS261.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2009)-12-0234-06

黄彩霞, 刘荣厚. 菜籽油碱催化法制备生物柴油的工艺参数[J]. 农业工程学报, 2009, 25(12): 234—239.

Huang Caixia, Liu Ronghou. Process parameters of biodiesel production through alkaline catalyzed transesterification of rapeseed oil[J]. Transactions of the CSAE, 2009, 25(12): 234—239. (in Chinese with English abstract)

0 引言

生物柴油是用动植物油脂或长链脂肪酸与甲醇等低碳醇在催化剂的作用下转酯化反应生成的脂肪酸甲酯, 是一种可再生的替代能源。由于它具有与柴油相似的物理性质, 因此被认为是替代柴油的最好代用燃料之一。使用生物柴油可以减少 CO₂、SO_x、NO_x 和不完全燃烧碳氢化合物的排放, 而且生物柴油生物降解能力强, 因此, 生物柴油凭借这些优点在国内外引起了广泛的重视^[1-5]。

生物柴油的生产方法有酸催化法、碱催化法、超临界法和生物转酯化法等方法^[6-8]。其中, 碱催化法反应条件温和, 反应时间短, 转化率高。在实际应用中, 一般选用氢氧化物作为催化剂。如 Rashid U 等比较了 KOH、NaOH、CH₃ONa、CH₃OK 4 种催化剂的催化活性。他们发现 KOH 的催化活性最高^[9]。Wen-Tien Tsai 等以废弃食用油为原料, 温度为 60℃、NaOH 为催化剂、合适的醇油比条件下也得到了近 100% 的脂肪酸甲酯产率^[10]。

本试验以菜籽油为原料, 采用均相碱催化法, 研究了菜籽油在碱性催化剂 NaOH 的作用下与甲醇经酯交换反应制备生物柴油的工艺条件, 重点考察了醇油摩尔比、催化剂用量、反应温度和反应时间对酯交换转化率的影响。

采用气相色谱/质谱(GC-MS)法分析了菜籽油生物柴油的组成成分和含量。得出了菜籽油碱催化法制备生物柴油的较优工艺参数, 检测出生物柴油 21 种主要成分。本研究将为生物柴油的发展提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

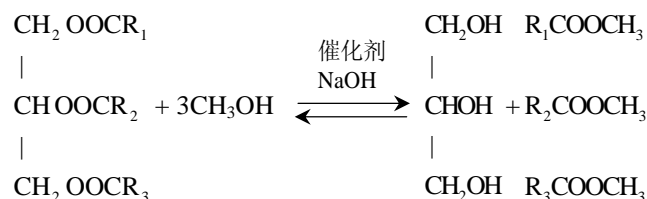
市售丰原菜籽油; 氢氧化钠、甲醇、乙醇、氢氧化钾、高碘酸钾、硫酸、碘化钾、可溶性淀粉、硫代硫酸钠、无水硫酸钠均为分析纯。

1.2 试验仪器和设备

HJ-4A 型恒温磁力搅拌器; 90-2 型定时恒温磁力搅拌器; HH 数显三用恒温水箱; Hettich 离心机; R 系列旋转蒸发仪; 分液漏斗; 碘量瓶; 美国 Perkin Elmer 公司 AutoSystem XL GC/TurboMass MS。

1.3 试验原理

利用菜籽油原料中所含的甘油三酸酯与一定量低碳醇(甲醇), 在催化剂氢氧化钠和一定的反应条件下, 进行转酯化反应, 生成相应的脂肪酸甲酯和甘油。其化学反应方程式表示如下:



1.4 试验方法

1.4.1 菜籽油平均分子量的测定

平均分子量的测定是原料分析中的一个重要指标。

收稿日期: 2008-01-17 修订日期: 2009-06-25

基金项目: 上海市重大科技攻关项目(08DZ1900405)

作者简介: 黄彩霞(1982—), 女, 湖北随州市人。上海市闵行区东川路 800 号 上海交通大学农业与生物学院生物质能工程研究中心, 200240

*通信作者: 刘荣厚(1960—)男, 辽宁人, 教授, 博士, 博士生导师, 中国农业工程学会会员(E041200022S), 主要从事可再生能源与环境工程的研究与教学工作。上海市闵行区东川路 800 号 上海交通大学农业与生物学院生物质能工程研究中心, 200240。Email: liurhou@sjtu.edu.cn

目前通用的测定方法是通过测定原料的酸值 (AV) 和皂化值 (SV) 后计算得出。该方法操作简单、成本低、准确度高, 本试验采用此法测定原料的平均分子量。原料酸值的测定参照 GB5530-1985, 测定结果为 0.12 mg/g (KOH), 皂化值的测定参照 GB5534-1985, 测定结果为 180.77 mg/g (KOH)。通过计算公式 $M=56.1 \times 1\,000 \times 3 / (SV-AV)$ 得出原料的平均分子量为 931.6。本文在计算中取 930^[11]。

1.4.2 原料的基本理化性质分析

本试验对菜籽油的基本理化性质分析主要参照动植

物油脂的相关国标进行分析测定。原料的密度 (采用婆美氏轻表测定)、酸值、皂化值、不皂化物 (GB5535-1985)、含水率 (GB5528-1985)、杂质 (GB5529-1985)、甘油质量分数^[12]、脂肪酸甘油酯和平均分子量等分析结果见表 1。从表 1 可知, 原料的酸值很低, 小于 1 mg/g, 说明原料中的游离脂肪酸含量低, 则催化剂 NaOH 与游离脂肪酸发生中和反应而消耗的含量少。原料含水率高会引起皂化反应, 同时会产生凝胶现象, 使甘油难于分离, 本试验原料含水率为 0.04%, 小于 0.06%^[13-15]。由此可见, 该试验所用原料非常适合酯交换制备生物柴油。

表 1 原料的理化性质指标

Table 1 Physical and chemical properties of rapeseed oil

密度/ (g · mL ⁻¹)(25℃)	酸值/ (mg · g ⁻¹)(KOH)	皂化值/ (mg · g ⁻¹)(KOH)	不皂化物/%	甘油质量分数/%	含水率/%	杂质/%	脂肪酸甘油酯/%	平均分子量/%
0.912	0.12	180.77	1.81	9.7	0.04	无	98.13	931.6

注: a)脂肪酸甘油酯含量的计算式为: 脂肪酸甘油酯% = $\frac{M \times \text{甘油质量分数}\%}{92.09}$ (M 为原料的平均分子量)。

1.4.3 碱催化酯交换反应与粗油的精制

将一定量的菜籽油置于装有冷凝管的平底烧瓶中, 水浴加热至一定温度后, 在磁力搅拌下加入一定量的甲醇/氢氧化钠混合溶液, 开始计时。反应一定时间后将烧瓶置于冰水混合物中使之冷却, 再将反应产物倒入分液漏斗中静置 4 h 分层。取上层溶液蒸馏回收甲醇, 然后用一定体积、一定温度的蒸馏水洗油层至中性, 经旋转蒸发仪初步去除大量水分。然后用无水硫酸钠进一步干燥, 离心取上层油脂得到黄色澄清透明得的产品, 即生物柴油。

1.4.4 酯交换反应的原料转化率测定

甘油是酯交换反应的主要副产物。由于甘油的产率等于原料的转化率, 故原料的转化率通过测定原料和产物中的总甘油含量来确定。甘油含量具体测定方法见参考文献^[12]。

原料转化率 (%) =

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

1.4.5 生物柴油产品成分分析

菜籽油生物柴油产品中的主要组成成分及含量采用气相色谱/质谱法。

气相色谱条件: 色谱柱为 DB-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 载气为高纯氮气 (99.999%), 流速为 1 mL/min, 接口温度为 260℃; 升温程序: 初始温度 60℃, 保持 3 min, 以 10℃/min 升温速度升至 280℃, 保持 25 min; 进样量为 0.5 μL, 进样温度为 280℃, 分流比为 100:1。扫描方式为全扫描, 扫描范围为 30~500 u, 离子源温度为 200℃, 电离方式为电子轰击 (EI+) 模式, 能量为 70 eV, 溶剂延迟 3 min, 光电倍增管 (PMT) 电压为 440 V。

2 结果与分析

2.1 醇油摩尔比对酯交换转化率的影响

酯交换反应的化学计量是 3 mol 甲醇与 1 mol 甘油三

酸酯反应生成 3 mol 的脂肪酸甲酯和 1 mol 的甘油。该反应是可逆反应, 根据化学平衡移动原理, 采用过量的甲醇可以推动反应平衡向正反应方向移动, 从而提高酯交换反应的转化率, 但是甲醇过多, 不仅对正反应的促进作用有限, 而且会导致成本的增加^[11,13]。本试验催化剂 NaOH 用量为油质量 1%, 在 60℃ 温度下反应 1 h。酯交换过程中醇油摩尔比对转化率的影响如图 1 所示。

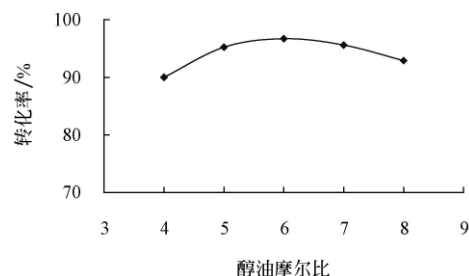


图 1 酯交换过程中醇油摩尔比对转化率的影响

Fig.1 Effects of mole ratio of methanol to rapeseed oil on conversion rate in the process of transesterification

从图 1 可看出, 当醇油摩尔比从 4:1 增加到 6:1, 酯交换反应的转化率从 89.99% 增大到 96.7%。当醇油摩尔比大于 6:1 时, 酯交换反应的转化率逐渐减小, 因此醇油摩尔比 6:1 时酯交换反应转化率最大。这主要是因为醇油摩尔比小于 6:1 时, 反应体系中甲醇浓度低, 分子间的碰撞不激烈, 反应不够充分, 表现为酯交换转化率不高。当醇油摩尔比为 6:1 时, 它对酯交换反应转化率的影响已经达到最大, 并且, 甘油也同时在反应容器中存在。继续加大甲醇用量, 使醇油摩尔比大于 6:1, 这时甲醇的增加对正反应的推动作用不再增大, 过多的甲醇反而增加了反应体系的极性, 产生乳化现象, 从而使酯交换转化率降低^[16]。甲醇用量过多不但浪费原料, 甲醇回收量增大, 动力消耗增加, 而且导致甲酯与甘油分层困难。从投资成本和反应原料的利用效率考虑, 醇油摩尔比选用 6:1 较为合适。这与 Boocock D G B^[17]、

Usta N^[18]、Meher L C^[19]等人的研究结果相符合。

2.2 NaOH 用量对酯交换转化率的影响

在温度 60℃、醇油摩尔比 6:1、反应时间 1 h 的条件下, 酯交换过程中 NaOH 用量对转化率的影响见图 2。由图 2 可见, 当催化剂 NaOH 用量为油质量的 0.5% 到 1.0% 时, 酯交换反应的转化率有所提高, 在 1.0% 时达到最大。当催化剂 NaOH 用量继续增大时, 酯交换反应的转化率下降幅度很大, 当 NaOH 用量为 1.5% 以上时, 发生严重的皂化现象, 难以分层。因为 NaOH 是强碱, 其含量过多会导致副反应发生, 造成酯交换转化率的下降。酯交换反应完成后需要去除催化剂 NaOH, 这一过程产生工业废水, 增加生物柴油成本^[13,20]。从本试验数据来看, 催化剂 NaOH 用量为油质量的 1% 为好。这与 Stavaracheet C 等人的研究相符合, 他们在室温下对 1 种植物油进行转酯化反应, 比较了在机械搅拌和超声波辅助条件下的酯交换反应。室温下反应 10 min, 发现 NaOH 用量为油质量 1% 的情况下, 酯交换转化率最高。1 800 r/min 的机械搅拌下酯交换转化率为 91%, 28 kHz 超声波的条件下酯交换转化率为 95%^[21]。

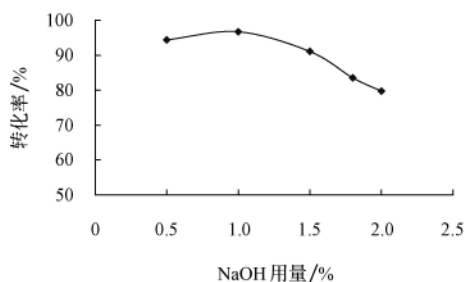


图 2 酯交换过程中 NaOH 用量对转化率的影响
Fig.2 Effects of NaOH dosage on conversion rate in the process of transesterification

2.3 反应温度对酯交换转化率的影响

在醇油摩尔比 6:1, 催化剂 NaOH 用量为油质量的 1%, 反应时间 1 h 的条件下, 做出 5 组试验, 研究了酯交换转化率随反应温度的变化情况。酯交换过程中反应温度对转化率的影响结果见图 3。从图 3 中可以看出, 在 30~60℃ 时, 酯交换反应转化率随着温度的升高而升高, 其中反应温度从常温 30℃ 到 40℃ 时, 酯交换反应的转化率增加幅度很大, 从 40~60℃, 酯交换反应转化率增加幅度平缓。当反应温度超过 60℃ 时, 酯交换反应的转化率开始下降。这是由于随着温度的升高, 反应物的活性增大, 反应速度加快, 酯交换反应转化率相应的升高。而当反应温度为 70℃ 时, 超过了甲醇的气化点, 加速了皂化反应, 从而导致了酯交换反应转化率的下降^[22]。从以上的分析中可知, 温度低会使反应减慢, 酯交换反应转化率降低; 温度过高会使甲醇挥发, 同样会使酯交换反应转化率降低。本试验的最佳温度是 60℃, 在此时转化率可达到最大, 温度从 50℃ 增大到 60℃ 时, 酯交换反应转化率从 95.8% 增大到 96.7%, 转化率仅仅增加了 0.9 个百分点。因此在实际的操作过程中, 可以选取较低反应温度, 不仅不会对反应速度造成太大的影响, 而且可以

减少能量消耗。因此, 应选取温度为 50~60℃。

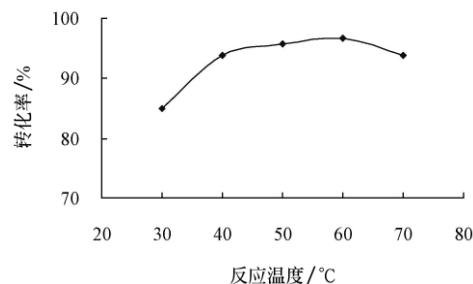


图 3 酯交换过程中反应温度对转化率的影响
Fig.3 Effects of reaction temperature on conversion rate in the process of transesterification

2.4 反应时间对酯交换转化率的影响

在醇油摩尔比 6:1, 催化剂 NaOH 用量为油质量的 1%, 反应温度 60℃ 的条件下, 酯交换过程中反应时间对转化率的影响见图 4。本试验所采用的催化剂 NaOH 是 1 种均相催化剂, 反应传质速率快。从图 4 中可看出, 酯交换反应 30 min 时, 转化率就已经达到 95.7%, 反应时间为 60 min 时, 酯交换反应转化率稍微有所增高, 其中酯交换反应在 60 min 时基本上达到平衡稳定状态, 反应转化率为 96.7%。继续延长反应时间, 逆反应速率开始增加并超过正反应速率, 酯交换转化率有所降低。由此可知, 在本试验中酯交换反应并不是时间越长越好, 而是在 60 min 为佳。

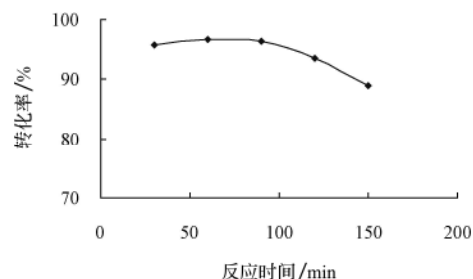


图 4 酯交换过程中反应时间对转化率的影响
Fig.4 Effects of reaction time on conversion rate in the process of transesterification

2.5 生物柴油脂肪酸甲酯的 GC-MS 联用分析结果

根据单因素结果, 选择了醇油摩尔比为 6:1, NaOH 用量为油质量的 1%, 反应温度为 60℃, 反应时间为 60 min 的条件下制取的生物柴油为样品进行精制。产品清澈透明, 浅黄色, 采用 GC-MS 联用色谱分析法进行定性和定量分析。生物柴油成分色谱图见图 5。质谱鉴定采用 NIST98 (National standards and technology, Gaithersburg, MD, USA) 和 WILEY7.0 (Wiley&Sons, New York, NY, USA) 谱库并联检索, 用气相色谱峰面积归一化法定量计算出各化学组分在生物柴油中的含量, 结果如表 2 所示。从表 2 可看出, 本试验菜籽油生物柴油主要组成成分为油酸甲酯、芥子酸甲酯、9,12-十八碳二烯酸甲酯、11-二十碳烯酸甲酯、亚麻酸甲酯。在鉴定出的脂肪酸甲酯中油酸甲酯含量最高, 占 50.3%, 其次为芥子酸甲酯,

占 30.71%。脂肪酸甲酯共占 99.57%，其中饱和脂肪酸甲酯占 2.6%，不饱和脂肪酸甲酯占 96.96%。不饱和脂肪酸中单烯酸甲酯占 84.93%，二烯酸甲酯占 9.13%，三烯酸甲酯占 2.5%。由此可知，菜籽油生物柴油中不饱和脂肪酸甲酯含量非常多。这与巫淼鑫等人的研究结果相似，

他们分别对菜籽油、花生油、玉米油、棉子油、芝麻油、大豆油的生物柴油组成成分进行了研究，分析发现菜籽油生物柴油的油酸甲酯含量最高，其次为芥子酸甲酯。其中 6 种油成分中，菜籽油生物柴油的不饱和脂肪酸含量最多^[23]。

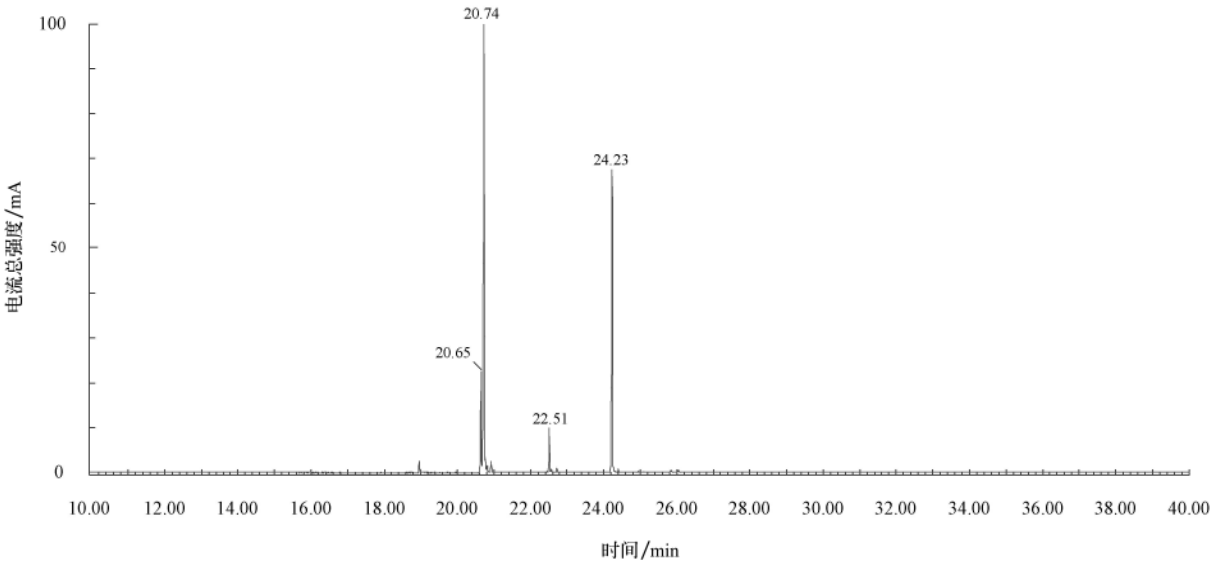


图 5 菜籽油生物柴油成分的总离子流色谱图
Fig.5 Total ion chromatogram of biodiesel from rapeseed oil

表 2 菜籽油生物柴油脂肪酸甲酯成分及相对质量分数

Table 2 Components of biodiesel from rapeseed oil and their relative mass contents

序号	保留时间/min	相对质量分数/%	分子量	分子式	名 称
1	16.799	0.012757	242	C ₁₅ H ₃₀ O ₂ (C15:0)	十四烷酸甲酯
2	18.616	0.006326	268	C ₁₇ H ₃₂ O ₂ (C17:1)	7-十六碳烯酸甲酯
3	18.669	0.009158	268	C ₁₇ H ₃₂ O ₂ (C17:1)	9-十六碳烯酸甲酯
4	18.739	0.033274	268	C ₁₇ H ₃₂ O ₂ (C17:1)	9-十六碳烯酸甲酯
5	18.960	1.006980	270	C ₁₇ H ₃₄ O ₂ (C17:0)	14-甲基-十五酸甲酯
6	19.960	0.006191	284	C ₁₈ H ₃₆ O ₂ (C18:0)	十七酸甲酯
7	20.648	9.012449	294	C ₁₉ H ₃₄ O ₂ (C19:2)	9,12-十八碳二烯酸甲酯
8	20.736	50.299870	296	C ₁₉ H ₃₆ O ₂ (C19:1)	油酸甲酯
9	20.757	1.558367	292	C ₁₉ H ₃₂ O ₂ (C19:3)	亚麻酸甲酯
10	20.819	0.938576	292	C ₁₉ H ₃₂ O ₂ (C19:3)	亚麻酸甲酯
11	20.927	0.865939	298	C ₁₉ H ₃₈ O ₂ (C19:0)	硬脂酸甲酯
12	21.500	0.026743	294	C ₁₉ H ₃₄ O ₂ (C19:2)	9,15-十八碳二烯酸甲酯
13	22.455	0.086314	294	C ₁₉ H ₃₄ O ₂ (C19:2)	9,12-十八碳二烯酸甲酯
14	22.513	3.565497	324	C ₂₁ H ₄₀ O ₂ (C21:1)	11-二十碳烯酸甲酯
15	22.567	0.369751	--	--	--
16	22.725	0.354683	326	C ₂₁ H ₄₂ O ₂ (C21:0)	二十碳烯酸甲酯
17	24.231	30.714460	352	C ₂₃ H ₄₄ O ₂ (C23:1)	芥子酸甲酯
18	24.400	0.338081	354	C ₂₃ H ₄₆ O ₂ (C23:0)	山嵛酸甲酯
19	24.996	0.013162	--	--	--
20	25.177	0.016965	368	C ₂₄ H ₄₈ O ₂ (C24:0)	二十三酸甲酯
21	25.838	0.329908	380	C ₂₅ H ₄₈ O ₂ (C25:1)	15-二十四碳烯酸甲酯

注：--表示未鉴别出此脂肪酸甲酯的类型。

3 结 论

1) 以菜籽油为原料,考察了在催化剂 NaOH 作用下影响生物柴油制备酯交换转化率的工艺参数。在醇油摩尔比 6:1, 催化剂用量为油质量的 1%, 反应温度为 50~60℃, 反应时间为 60 min 的条件时, 酯交换反应转化率最高可达到 96.7%。

2) 采用 GC-MS 联用技术对精制后的菜籽油生物柴油的脂肪酸甲酯的组成进行了定性和定量分析。菜籽油生物柴油主要组成成分为油酸甲酯、芥子酸甲酯、9,12-十八碳二烯酸甲酯、11-二十碳烯酸甲酯、亚麻酸甲酯。在鉴定出的脂肪酸甲酯中油酸甲酯相对质量分数最高, 占 50.30%, 其次为芥子酸甲酯, 占 30.71%。脂肪酸甲酯共占 99.57%, 其中饱和脂肪酸甲酯占 2.6%, 不饱和脂肪酸甲酯占 96.96%。不饱和脂肪酸中单烯酸甲酯占 84.93%, 二烯酸甲酯占 9.13%, 三烯酸甲酯占 2.5%。

3) 油菜是用地养地的作物, 种植周期短, 不与主要粮食作物争地, 适宜种植范围广, 种子含油率高, 化学组成与柴油很相近, 是一种前景非常广阔的生物柴油原料。

[参 考 文 献]

- [1] 绍平, 姜绍通, 赵妍嫣. 菜籽油脱臭馏出物中生物柴油的分子蒸馏分离工艺研究[J]. 农业工程学报, 2005, 21(12): 171—174.
Shao Ping, Jiang Shaotong, Zhao Yanyan. Separation of biodiesel from rapeseed oil deodorizer distillate by molecular distillation[J]. Transaction of the CSAE, 2005, 21(12): 171—174. (in Chinese with English abstract)
- [2] Narasimharao K, Brown D R, Lee A F. Structure-activity relations in Cs-doped heteropolyacid catalysts for biodiesel production[J]. Journal of catalysis, 2007, 248 (2): 226—234.
- [3] Kelkar M A, Gogate P R, Pandi A B. Intensification of esterification of acids for synthesis of biodiesel using acoustic and hydrodynamic cavitation[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2008, 15 (3): 188—194.
- [4] Shahid E M, Jamal Y. A review of biodiesel as vehicular fuel [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2008, 12(9): 2484—2494.
- [5] Marchetti J M, Miguel V U, Errazu A F. Possible methods for biodiesel production[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2007, 11 (6): 1300—1311.
- [6] Demirbas A. Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats [J]. Energy Conversion and Management, 2008, 49(1): 125—130.
- [7] Fukuda H, Kondo A, Noda H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils[J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2001, 92(5): 405—416.
- [8] 颜培兵, 王效华. 生物柴油催化合成技术研究进展[J]. 农业工程学报, 2007, 23(1): 286—289.
Yan Peibing, Wang Xiaohua. Research progress in catalytic transesterification during biodiesel production[J]. Transaction of the CSAE, 2007, 23(1): 286—289. (in Chinese with English abstract).
- [9] Rashid U, Anwar F. Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil[J]. Fuel, 2008, 87(3): 265—273.
- [10] Wen-Tien Tsai, Chih-Chung Lin, Ching-Wei Yeh. An analysis of biodiesel fuel from waste oil in Taiwan[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2007, 11(5): 838—857.
- [11] 朱华平, 吴宗斌, 陈元雄. 固体超强碱氧化钙催化制备生物柴油及其精制工艺[J]. 催化学报, 2006, 27(5): 391—396.
Zhu Huaping, Wu Zongbin, Chen Yuanxiong. Preparation of biodiesel catalyzed by solid super base of calcium oxide and its refining process[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2006, 27(5): 391—396. (in Chinese with English abstract).
- [12] 刘伟伟, 苏有勇, 张无敌. 生物柴油中甘油含量测定方法的研究[J]. 可再生能源, 2005, 121(3): 17—20.
Liu Weiwei, Su Youyong, Zhang Wudi. A study about analysis of glycerin content in biodiesel[J]. Renewable Energy, 2005, 121(3): 17—20. (in Chinese with English abstract)
- [13] Agarwal A K. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2007, 33 (3) : 233—271.
- [14] Shashikant V G, Hifjur R. Biodiesel production from mahua (Madhuca indica) oil having high free fatty acids[J]. Biomass and Bioenergy, 2005, 28(6): 601—605.
- [15] Ramadhas A S, Jayaraj S, Muraleedharan C. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil[J]. Fuel, 2005, 84(4): 335—340.
- [16] Leung D Y C, Guo Y. Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production[J]. Fuel Process Technology, 2006, 87 (10): 883—890.
- [17] Boocock D G B, Konar S K, Mao V, et al. Fast one-phase oil rich processes for the preparation of vegetable oil methyl esters[J]. Biomass and Bioenergy, 1996, 11(1): 43—50.
- [18] Usta N. Use of tobacco seed oil methyl ester in a turbocharged indirect injection diesel engine[J]. Biomass and Bioenergy, 2005, 28(1): 77—86.
- [19] Meher L C, Vidya S S, Dharmagadda S N N. Optimization of alkali-catalyzed transesterification of Pongamia pinnata oil production of biodiesel[J]. Bioresource Technology, 2006, 97(12): 1392—1397.
- [20] Srivastava A, Prasad R. Triglycerides-based diesel fuels[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2000, 4(2): 111—133.
- [21] Stavarache C, Vinatoru M, Nishimura R, et al. Maeda Fatty acids methyl esters from vegetable oil by means of ultrasonic energy[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2005, 12(5): 367—377.
- [22] Dorado M P, Ballesteros E, Lopez F J, et al. Optimization of alkali-catalyzed transesterification of Brassica carinata oil for biodiesel production[J]. Energy Fuels, 2004, 18(1): 77—83.
- [23] 巫淼鑫, 郭国英, 韩瑛. 6 种食用植物油及其生物柴油中脂肪酸成分的比较研究[J]. 中国油脂, 2003, 28(12): 65—67.
Wu Miaoxin, Wu Guoying, Han Ying. Fatty acid composition of six edible vegetable oils and their biodiesel fuels[J]. China Oils and Fats, 2003, 28(12): 65—67. (in Chinese with English abstract)

Process parameters of biodiesel production through alkaline catalyzed transesterification of rapeseed oil

Huang Caixia^{1,2}, Liu Ronghou^{1*}

(1. Biomass Energy Engineering Research Centre, School of Agriculture and Biology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;

2. Environment and Plant Protection College, South China University of Tropical Agriculture, Danzhou 571737, China)

Abstract: Biodiesel production by transesterification process employing alkaline catalyst has been paid to a lot of attention due to its high conversion rate. In this work, sodium hydroxide (NaOH) catalyzed transesterification of rapeseed oil with methanol was carried out in a bench scale experimental reactor. The effects of molar ratio of methanol to rapeseed oil (4 : 1-8 : 1), catalyst concentration (0.5%-2%), reaction temperature (30-70°C) and reaction time (30-150 min) on the conversion rate of transesterification were investigated. Composition of biodiesel was determined by using GC/MS analysis. Results showed that the suitable parameters for reactions were as follows: temperature 50-60°C, molar ratio of methanol to rapeseed oil 6 : 1, NaOH concentration 1% and reaction time 60 min with highest conversion rate of transesterification 96.7%. In addition, it was found that biodiesel was mainly consisted of 9-octadecenoic acid (z)-, methyl esters, 13-docosenoic acid (z)-, methyl esters, 9, 12-octadecadienyl acid, methyl esters, 11-eicosenoic acid, methyl esters and 9, 12, 15-octadecatrienoic acid, methyl esters. Among which, the relative content of 9-octadecenoic acid (z)-, methyl esters was the highest one, reaching 50.30%.

Key words: biodiesel, conversion efficiency, catalysts, rapeseed oil, transesterification, GC/MS