

NaHSO₄催化椰子油皂脚油酯化降酸工艺优化

李惠文, 杨铃梅, 苗长林^{*}, 吕鹏梅, 王忠铭, 袁振宏

(中国科学院广州能源研究所, 中国科学院可再生能源重点实验室,
广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 广州 510640)

摘要:以椰子油皂脚油为原料的生物柴油酯化效率与催化剂和结合反应装置的操作方法有关。以硫酸氢钠为催化剂结合设计的反应装置,对高酸值椰子油皂脚油进行预酯化反应研究。通过单因子试验探讨适用于反应装置的反应条件,并讨论不同的操作方式对反应速率和反应进程的影响。结果表明:最佳条件为:反应温度 105 ℃,甲醇通入流速为 0.825 mL/min,催化剂用量为 5.0%,反应 2 h 下转化率>95%。催化剂重复使用 9 次后转化率 78.15%;改变操作方法,0.1 MPa 条件下反应,采用通入甲醇 1.32 mL/min 反应 30 min,后常压条件下通入甲醇量 0.825 mL/min,反应 30 min,椰子油皂脚油酸值由 106 变为 1.2 mg/g,转化率 98.9%,并可缩短酯化时间 1 h,油脂成品满足酯交换工序要求。精制的生物柴油成品所测试的技术指标符合德国现行生物柴油标准(DIN V 51606)。

关键词:催化剂;生物质;燃料;椰油皂脚;反应装置;酯化;降酸

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2020.05.030

中图分类号: S271

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2020)-05-0255-06

李惠文, 杨铃梅, 苗长林, 吕鹏梅, 王忠铭, 袁振宏. NaHSO₄催化椰子油皂脚油酯化降酸工艺优化[J]. 农业工程学报, 2020, 36(5): 255-260. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2020.05.030 http://www.tcsae.org

Li Huiwen, Yang Lingmei, Miao Changlin, Lü Pengmei, Wang Zhongming, Yuan Zhenhong. Optimization of sodium bisulfate catalyzed esterification of soapstock of coconut oil to deacidification[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2020, 36(5): 255-260. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2020.05.030 http://www.tcsae.org

0 引言

能源短缺和环境污染是目前人类社会所面临的两大挑战,而生物柴油的应用和推广正是现阶段解决能源替代、缓解环境污染的较佳手段之一^[1-2]。生物柴油产业发展趋势是降低生物柴油生产装置的投资和生产成本。设计新型反应装置和提高反应效率可降低生产装置的投资。而生产成本主要体现在原料成本^[3-4]。以废油脂为原料生产生物柴油,不仅可以废物资源化,降低生物柴油的生产成本,而且能有效地抑制废油脂回流餐饮业。炼油油脚是废油脂的一个很大来源。油脚一般含水 45%~50%,磷脂 20%~25%,中性油 25%~35%,还含有少量蛋白质、糖及其降解产物,有的还含有色素、金属皂及黏液物等杂质。其中总脂肪酸含量高达 40%~60%。长期以来,油脚没有得到很好的利用,大多数油脚被用来生产劣质肥皂,质量极差的建材脱模剂或低档涂料的粗脂肪酸。部分油脚被用来生产饲料级磷脂或低档的食品级粗磷脂,有些技术落后的地区油脚被当作肥

料,甚至当作废物丢弃^[5]。国内外在废弃油脂利用上已经展开了研究^[6]。废油脂生产生物柴油的关键一环是原料的预处理^[7]。

目前,工业合成生物柴油工艺一般以 NaOH 或 KOH 等均相碱为转酯化催化剂,要求原料油脂酸值为 2~4 mg/g^[8]。一般油脂精炼下脚料酸值远超过该值,所以需要进行预酯化降低酸值,传统预酯化以 H₂SO₄、HCl、H₃PO₄ 等均相强酸为催化剂^[9-10]。这种方法会出现设备腐蚀问题,而且不能回收的催化剂在处理过程中易污染环境^[11]。为了完善该催化工艺,科研者将注意力转到了具有催化剂易回收再利用、制备工艺简单、环保等诸多优点的固体酸催化剂,如碳基固体酸^[12-13]、负载型固体酸^[14]、金属氧化物固体酸^[15]等。但多数固体酸存在成本昂贵、制备工艺烦琐等缺点。

硫酸氢钠是一种廉价易得的无机酸式盐,性质稳定,试验已证明其对酯化反应具有优良的催化性能,且反应活性高、副反应少、催化剂易分离等^[16]。陈丹云等^[17]以硫酸氢钠为催化剂,正丁酸与异戊醇为原料合成了丁酸异戊酯。在最佳合成条件下,转化率达 96.84%。

为使得产品与催化剂容易分离,避免了大量废液的排放,有效防止了环境污染^[18],克服浓硫酸作为预酯化催化剂时所存在缺点,本试验采用硫酸氢钠为催化剂并结合自设计的反应装置,旨在探寻利用油脂下脚料为原料,适合工业化生产的生物柴油的预处理方法,同时耦合自制设备可以增加催化剂的使用次数,以期提高反应效率,降低生产成本。

收稿日期: 2019-08-30 修订日期: 2020-02-17

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFD0601003); 国家自然科学基金项目(51606201)

作者简介: 李惠文,高级工程师,主要从事生物质资源化利用。

Email: huiwl@ms.giec.ac.cn

*通信作者: 苗长林,副研究员,主要从事生物质资源化利用及工程推广方面的研究。Email: miaocl@ms.giec.ac.cn

1 材料与方

1.1 材料

硫酸氢钠、分析纯硫酸、甲醇、氢氧化钾、无水乙醇、无水乙醚等均为分析纯，购于天津大茂化学试剂有限公司；椰子油皂脚：酸值 106 mg/g，来自于温州市中科新能源科技有限公司，主要指标见表 1。

表 1 椰子油皂脚的主要理化指标

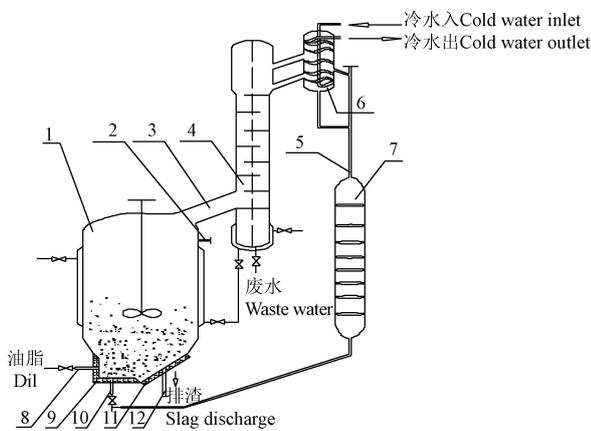
Table 1 Primary chemical-physical indices of coconut oil soapstock

项目 Item	密度 Density/ (g·mL ⁻¹)	黏度 Viscosity/ (mg·g ⁻¹)	酸值 Acid value/ (mg·g ⁻¹)	不皂化物 Unsaponifiable matter/%	冷滤点 Cold filter point/°C	水分 Moisture content/%	机械杂质 Mechanical impurity/%	硫含量 Sulfur content/ (mg·kg ⁻¹)	Na 含量 Na content/ (mg·L ⁻¹)
数值 Value	0.951	47.4	106	1.8	14	2.59	9	114	549.2

1.3 预酯化反应装置及方法

1.3.1 预酯化反应装置

如图 1 所示。反应温度由热探针测定，温度反馈装置控温。



1.酯化床 2.物料出口 3.连接通道 4.筒易精馏器 5.甲醇回流管 6.板式冷井 7.玻璃管 8.物料入口 9.筛网固定槽 10.甲醇回流口 11.正方形开孔 12.排渣口
1.Esterification bed 2.Material export 3.Coupled channel 4.Simple rectifier 5.Methanol reflux tube 6.Plate-type cold well 7.Glass tube 8.Material entry 9.Screen mesh fixing groove 10.Methanol reflux port 11.Square openings 12.Slag discharge port

图 1 椰子油皂脚原料预酯化反应装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of reaction unit for pre-esterification of coconut oil soapstock

1.3.2 椰子油皂脚的预处理

取适量皂脚，加入等质量的水充分搅拌混合均匀。将皂脚水溶液转移至三口烧瓶中，连接滴液漏斗及回流冷凝管，调节水浴锅温度至 85 °C 时，在机械搅拌下缓慢加入硫酸浓度 50% 的硫酸溶液质量分数 10%，酸化 1.5 h。得到的酸化油经过分液漏斗中静置分层，除去下层水相，经热水多次洗涤至中性，真空冷冻干燥后得到椰子油皂脚油。

1.3.3 预酯化方法

在连续酯化降酸耦合甲醇连续回收再利用装置中加入一定量的硫酸氢钠催化剂，将椰子油皂脚油与甲醇按一定比例均匀混合，由物料口泵入酯化床中，加热并搅拌。甲醇直接回流、带压条件下反应时，关闭连接通道。反应一定时间后，将反应混合物泵入静置分离器中静置，分离出油相反应液，取样测试酸值，底部硫酸氢钠颗粒不进行处理继续使用。常压下连续酯化耦合甲醇连续回

1.2 主要仪器与测试方法

密度测定仪、机械杂质测定仪、KD-R3041 荧光测硫仪、OPTIMA 8000DV 电感耦合等离子发射光谱仪、哈希水分分析仪、Agilent 7890A 气相色谱仪、闭口闪点测试仪、KD-R3033 全自动十六烷值测定仪。

原料检测及生物柴油产品理化性质检验方法参照德国生物柴油标准 DIN V51606 标准及方法。

收反应时，打开连接通道。甲醇由物料口连续通入，回收提纯甲醇经甲醇回流管、玻璃管由甲醇回流口回到酯化床。如此循环，直至原料油达到转酯化反应使用要求。

1.4 测定方法

1.4.1 酸值

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^[19]；根据下式计算酸值：

$$\text{酸值} = \frac{V_{\text{KOH}} \times C_{\text{KOH}} \times 56.1}{M_{\text{油}}} \quad (1)$$

式中 V_{KOH} 为滴定消耗 KOH 标准溶液的体积，mL； C_{KOH} 为 KOH 标准溶液浓度，mol/L； $M_{\text{油}}$ 为分析试样的质量，g。

1.4.2 转化率

酯化反应中转化率的测定。利用下式计算椰子油皂脚油的转化率，%，即：

$$\text{转化率}(\%) = \frac{AV_0 - AV}{AV_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中 AV_0 为反应前原料酸值，mg/g； AV 为反应后原料酸值，mg/g。

2 结果与分析

2.1 硫酸氢钠催化酯化反应试验装置影响

2.1.1 甲醇通入量对酯化反应的影响

甲醇通入流量决定了醇油摩尔比是影响酸值和转化率的重要因素。往酯化床加入椰子油皂脚油 50 g，加入硫酸氢钠为原料油质量的 10%，100 °C 下反应 2 h，考察不同甲醇通入量对酸值和转化率的影响见图 2。

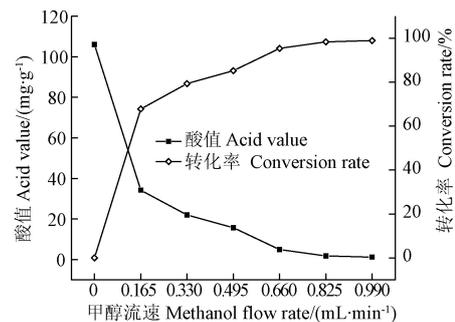


图 2 甲醇通入量对酯化反应的影响
Fig.2 Effect of methanol inflow on esterification

从图2可见,随着甲醇通入量的增加,原料油酸值不断下降,反应转化率呈上升趋势。在0~0.66 mL/min区间酸值下降速度较快。当甲醇量由0.825升到0.99 mL/min时酸值下降,转化率提高幅度变缓慢。可见在0.825 mL/min的甲醇量通入条件下,皂脚油由酸值106变为3.8 mg/g,转化率达到96.4%。继续增加通入的甲醇量,虽然酸值有所下降,但是变化已经很小。当通入的甲醇量为0.825 mL/min时达到反应所需的甲醇浓度,同时能及时携带出反应生成的水,反应能达到最佳状态。继续增加通入甲醇的量将增加甲醇蒸发时热量的损失,导致温度下降,同时增加甲醇提纯的能量消耗。考虑甲醇后续的回收负荷。能耗及经济成本的因素,在此将甲醇通入量选为0.825 mL/min较为合适,这样既可使反应获得较高的转化率,又不致于过量甲醇在循环时增加不必要的能量消耗。

2.2.2 催化剂加入量对酯化反应的影响

在椰子油皂脚油50 g,甲醇通入量为0.825 mL/min,反应温度100℃,反应时间2 h的条件下,考察催化剂用量对酸值、转化率的影响。结果如图3所示。

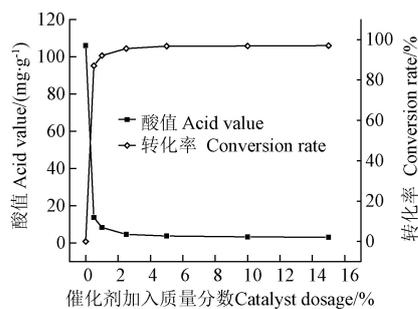


图3 催化剂加入量对酯化反应的影响
Fig.3 Effect of catalyst dosage on esterification

由图3可以知,硫酸氢钠有很好的催化酯化效果,在加入质量分数(下同)0.5%的量时,椰子油皂脚油由酸值106变为13.7 mg/g,转化率达到87.1%。随着硫酸氢钠用量的增多,当质量分数(下同)由0.5%上升到5%时,酸值下降迅速,转化率提高快。5%的添加量时,转化率为96.8%。由5%增加到15%时酸值变化很小。转化率仅增加了0.2%。可见,当硫酸氢钠用量增加到5%时已能够提供的足够的催化剂活性位点,继续增加催化剂的用量,转化率变化极小,催化效果不再明显提高。考虑生产成本因素,选取转化率最佳时催化剂使用量质量分数较少的5%。

2.2.3 反应温度对酯化反应的影响

椰子油皂脚油50 g,甲醇通入量为0.825 mL/min,硫酸氢钠加入量5%,反应时间2 h,反应温度采用65、75、85、95、105、115℃,考察反应温度对酸值、转化率的影响。结果如图4所示。

由图4可以知,反应2 h后,在65升到115℃的温度段中,反应结束酸值呈现降低、升高、降低状态。65℃时转化率91.89%,85℃时转化率87.5%,105℃时98.3%。115℃时转化率与105℃时变化较少且略有下降,这主要

是由于甲醇浓度和含水率变化引起的。在65℃甲醇能达到反应的较高浓度,随着温度的升高,在75~95℃区间,甲醇挥发加大同时产生的水没有排出,降低了反应的甲醇浓度。当温度≥100℃时反应产生的水蒸汽较容易的排出,转化率较高。而反应温度太高时如在115℃时,由于部分甲醇来不及反应就蒸发进入耦合回流装置而反而降低了转化率。所以选取转化率高的最佳反应温度105℃。

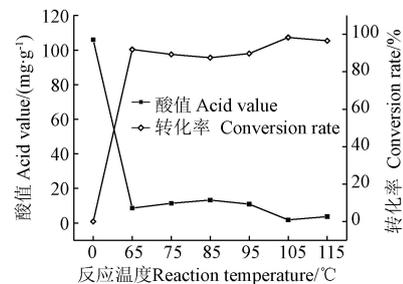


图4 反应温度对酯化反应的影响
Fig.4 Effect of reaction temperature on esterification

2.2.4 催化剂的重复使用

催化剂的重复使用不仅可以降低生产成本,还能减少失效催化剂后处理对环境的污染。因此,考察验证催化剂的使用寿命很有必要。在优化条件50 g油脂,甲醇通入量0.825 mL/min,反应时间2 h,温度为105℃的条件下考察催化剂的使用次数。油脂酸值、转化率随硫酸氢钠循环使用次数的变化情况如图5所示。

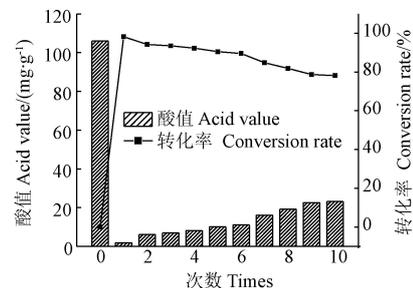


图5 催化剂重复使用对转化率的影响
Fig.5 Effect of catalyst reuse on esterification

硫酸氢钠为颗粒固体,反应完成后成液体状沉淀在底层(见图6),从而使分离催化剂变得容易。从图5数据表明,经多次使用后硫酸氢钠活性有所下降,但总体稳定性较好,催化剂活性缓慢下降。重复使用9次后油脂酸值由106变为23.16 mg/g,转化率78.15%,催化剂第1次使用转化率为98.2%,每重复1次转化率下降平均<5%。可以推断,硫酸氢钠催化酯化反应具有较高的活性,转化率随催化剂循环使用次数的增加略有下降的主要原因是每次离心沉淀回收时,转移硫酸氢钠液体时都会有一些损失。

2.2 不同操作方法对反应过程的影响

硫酸氢钠初始加入为结晶颗粒状见图6a,反应结束后,带压直接回流操作因反应产生的水没分离出,当回收甲醇后,游离水沉淀到油脂底部将溶解催化剂见图6b,从而影响催化剂分离和重复使用。

因此,结合自制装置采用2种不同的操作方法,在带压条件下,采用50 g油,醇油摩尔比3:1、6:1、9:1,5%催化剂,反应温度105℃,甲醇直接回流反应60 min。另一种是先带压条件下,50 g油,反应温度105℃,通入甲醇量为0.66 mL/min(30 min后,相当于醇油摩尔比3:1),1.32 mL/min(30 min后,相当于醇油摩尔比6:1)各反应30 min后转为常压耦合甲醇回收提纯,同时通入甲醇量变为0.825 mL/min,反应30 min。考察不同操作方法对反应速率和进程的影响,结果如图6所示。

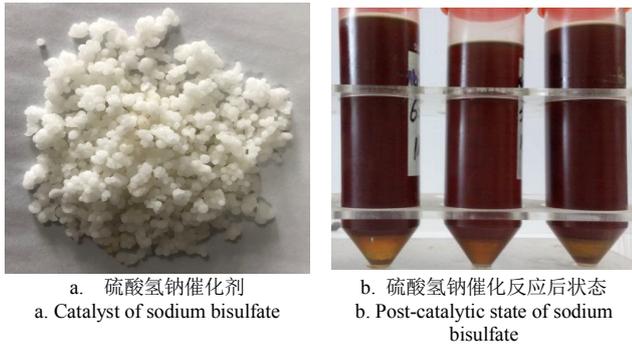


图6 带压回流-常压耦合甲醇回收反应后状态

Fig.6 State of methanol reflux under pressure-atmospheric pressure coupling methanol recovery

由图7a可知,不同的操作方式中,常压回流反应速度较快,酸值下降迅速、转化率提高快,15 min基本达到反应平衡。在15~60 min阶段反应进程变化小,30 min达到反应平衡。30 min时,3:1醇油摩尔比的酸值由106变为15.48 mg/g,转化率85.4%。6:1醇油摩尔比的酸值由106变为7.37 mg/g,转化率93.05%。9:1醇油摩尔比的酸值由106变为3.03 mg/g,转化率97.14%。60 min时,3:1醇油摩尔比的酸值由106变为10.16 mg/g,转化率90.42%。6:1醇油摩尔比的酸值由106变为5.11 mg/g,转化率95.2%。9:1醇油摩尔比的酸值由106变为2.25 mg/g,转化率97.88%。可见,刚开始带压甲醇直接回流可使反应快速进行,增加甲醇量可促进正反应进程,提高转化率。达到平衡后延长反应时间对反应进程影响不大。达到平衡由于生成的水没有排出阻止了正反应进行。

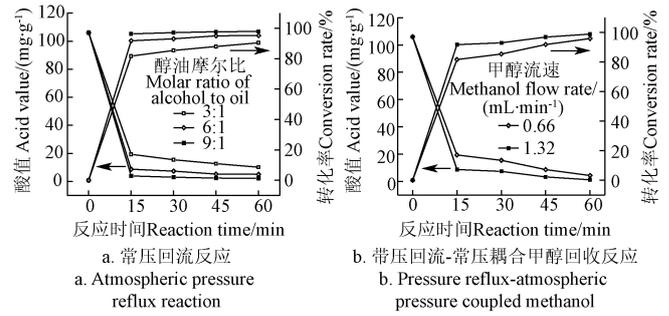


图7 不同操作方法对反应进程的影响

Fig.7 Effect of different operational approach on reaction process

另一种先带压直接回流反应30 min转为常压耦合甲醇回收循环反应30 min,反应平衡被打破。60 min时,通入甲醇量为0.66 mL/min反应30 min,后通入甲醇量为0.825 mL/min,反应30 min,酸值由106变为4.34 mg/g,转化率95.9%;通入甲醇量为1.32 mL/min反应30 min,后通入甲醇量为0.825 mL/min,反应30 min,酸值由106变为1.2 mg/g,转化率98.9%;可见,采用此操作方式一方面刚开始可得到快速的反应,达到酸值要求时,时间缩短一半。另一方面可促进反应进程继续向正方向移动,使油脂最终酸值满足酯交换工序的要求^[19]。

椰油皂脚油原料酯化反应过程中会产生大量水,这会导致生成的脂肪酸甲酯的水解,同时降低甲醇、催化剂浓度,从而降低酯化反应效率。Demirbas^[20]发现,原料油中水含量多少直接影响预酯化后的酸值。王海京等^[19]在研究影响水含量是影响产物酸值的关键因素,随着水含量增加,产物酸值明显升高。采用带压甲醇直接回流耦合常压甲醇分离再循环操作,可结合2种操作方式的优点。反应开始有高的反应速度(带压条件下,保持高的甲醇浓度),反应平衡后及时分离反应生成的水(常压条件有利于水的分离),促进平衡的正方向移动,从而提高转化率。

2.3 产品质量

2.3.1 预酯化后产品质量

酯化后产品的质量采用测定预酯化后产品的理化性指标定义,如水分、酸值、密度等。预酯化后的椰子皂脚油质量达到酯交换的指标要求,主要性能指标见表2。

表2 预酯化油主要理化指标

Table 2 Main physical-chemical quality indices of pre-esterification

项目 Item	密度 Density/ (g·mL ⁻¹)	皂化值 Saponification value/(mg·g ⁻¹)	酸值 Acid value/ (mg·g ⁻¹)	不皂化物质量分数 Unsaponifiable matter mass fraction/%	甘油酯质量分数 Glyceride mass fraction/%	水分 Moisture content/%	机械杂质 Impurity/ (mg·kg ⁻¹)	硫含量 Sulfur content/ (mg·kg ⁻¹)	Na金属含量 Na content/ (mg·L ⁻¹)
数值 Value	0.897	172	1.2	0.49	35.4	0.09	无	112.9	484.6

对比椰子皂脚油原料,预酯化处理后油脂质量大幅提高,酸值、水分大幅下降,且酸值达到后续酯交换工序的要求。去除了机械杂质,催化剂中的SO₄²⁻、Na⁺没有迁移到油脂中,检测到油脂中的硫含量、Na⁺含量与预酯化前相比变化不大。

2.3.2 生物柴油产品质量

取一定量预酯化后酸值为1.2 mg/g的椰子皂脚油

原料,按质量分数0.8%加入KOH,醇油摩尔比为6:1,在65℃下反应2 h,反应结束后回收反应中过量的甲醇,静置分离甘油和粗生物柴油产品,所得上层粗生物柴油经水洗、精馏精制。酯交换后精制得到的生物柴油成品的主要性能指标见表3。

由表3可见,所测试的生物柴油产品技术指标与德国现行生物柴油标准(DINE51606)^[21]技术指标比较,

完全达到世界先进的生物柴油质量标准。同时, 相比其他废油脂如地沟油^[22-23]、酸化油^[24-25]、其他皂脚^[26-27]等制

备的生物柴油, 椰子油脱臭物油生物柴油的密度、冷滤点、运动黏度(40 °C)相对较低。

表 3 生物柴油成品主要指标与 DIN V 51606 的比较
Table 3 Comparison of main quality indices of biodiesel products with DIN V 51606

指标 Parameter	密度 Density/ (g·mL ⁻¹)	酸值 Acid value/ (mg·g ⁻¹)	水分 Moisture content/%	硫含量 Sulfur content/ (mg·kg ⁻¹)	冷滤点 Cold filter point/°C	运动粘度 Kinematic viscosity/ (mm ² ·S ⁻¹)	灰分 Ash content/ %	闪点 Flash point/ °C	甘油含量 Glycerin content/%	十六烷值 Cetane number
生物柴油 Biodiesel	0.811 7	0.42	0.021	5	-3	2.7	0.01	118	0.011	50
DINV51606	0.875-0.90	<0.5	<0.03	<100	-	-	<0.03	>110	<0.25	49

3 结 论

1) 以硫酸氢钠为酯化催化剂, 结合自设计的连续酯化降酸耦合甲醇连续回收再利用装置, 对椰子油皂脚油进行预酯化反应。研究表明, 硫酸氢钠中的 SO₄²⁻、Na⁺ 没有迁移到油脂中。单因子优化的反应条件下, 50 g 油脂, 反应温度 105 °C, 甲醇通入量为 0.825 mL/min, 催化剂用量为 5.0%, 反应 2 h 下转化率 98.3%。重复使用 9 次后转化率 78.15%, 转化率平均每次下降 <5%。转化率下降是由于硫酸氢钠的流失而不是活性的损失。

2) 采用带压甲醇直接回流结合甲醇通入耦合甲醇连续回收再利用操作方式可结合两者的优点。带压条件下反应, 采用通入甲醇量 1.32 mL/min 反应 30 min, 后常压条件下通入甲醇量 0.825 mL/min, 反应 30 min, 椰子油皂脚油酸值由 106 变为 1.2 mg/g, 转化率 98.9%, 酯化时间缩短 1 h。经过降酸处理的油脂成品符合酯交换工序要求, 酯交换后, 精制的生物柴油成品所测试的技术指标符合德国现行生物柴油标准 (DIN V 51606)。

[参 考 文 献]

- [1] Thitsartarn W, Kawi S. An active and stable CaO-CeO₂ catalyst for transesterification of oil to biodiesel[J]. Green Chemistry, 2011, 13(12): 3423-3430.
- [2] Liang Sai, Xu Ming, Zhan Tianzhu. Life cycle assessment of biodiesel production in China[J]. Bioresour Technology, 2013, 129(2): 72-77.
- [3] Su Fang, Guo Yihang. Advancements in solid acid catalysts for biodiesel production[J]. Green Chemistry, 2014, 16(6): 2934-2957.
- [4] Huang Guanhua, Chen Feng, Wei Dong, et al. Biodiesel production by micro algal biotechnology[J]. Applied Energy, 2010, 87(1): 38-46.
- [5] Dumont M J, Narine S S. Soapstock and deodorizer distillates from North American vegetable oils: Review on their characterization, extraction and utilization[J]. Food Research International, 2007, 40(8): 957-974.
- [6] 郭萍梅, 黄凤洪, 黄庆德. 高酸值废弃油脂转化生物柴油的技术研究[J]. 中国油脂, 2006, 31(7): 66-69.
Guo Pingmei, Huang Fenghong, Huang Qingde. Preparation of biodiesel from waste oil with high acid value[J]. China Oils and Fats, 2006, 31(7): 66-69. (in Chinese with English abstract)
- [7] 陈英, 周东亮, 陈东, 等. 高酸值生物柴油原料甘油酯化脱酸研究[J]. 燃料化学学报, 2012, 40(12): 1429-1434.
Chen Ying, Zhou Dongliang, Chen Dong, et al. Deacidification of high-acid biodiesel feedstock by

- esterification with glycerol[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2012, 40(12): 1429-1434. (in Chinese with English abstract)
- [8] Adeeb Hayyan, Md. Zahangir Alam, Mohamed E.S.Mirghani et al. Sludge palm oil as a renewable raw material for biodiesel production by two-step processes[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(20): 7804-7811.
- [9] Andrade-tacca C A, Chang C C, Chen Y H, et al. Reduction of FFA in jatropha curcas oil via sequential direct ultrasonic irradiation and dosage of methanol/sulfuric acid catalyst mixture on esterification process[J]. Energy Conversion and Management, 2014, 88: 1078-1085.
- [10] Salamatinia B, Abdullah A Z, Bhatia S. Quality evaluation of biodiesel produced through ultrasound-assisted heterogeneous catalytic system[J]. Fuel Process Technology, 2012, 97: 1-8.
- [11] Hanny J B, Shizuko H. Biodiesel production from crude *Jatropha curcas* L. seed oil with a high content of free fatty acids[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(6): 1716-1721.
- [12] Li Ming, Chen Dengyu, Zhu Xifeng. Preparation of solid acid catalyst from rice husk char and its catalytic performance in esterification[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2013, 34(9): 1674-1682.
- [13] 舒庆, 侯小鹏, 朱丽华, 等. 新型碳基固体酸 SO₄²⁻/Nd₂O₃/C 制备及催化油酸与甲醇酯化反应合成生物柴油研究[J]. 燃料化学学报, 2016, 44(2): 210-216.
Shu Qing, Hou Xiaopeng, Zhu Lihua, et al. Preparation of a novel solid acid catalyst SO₄²⁻/Nd₂O₃/C and study of its performance for the synthesis of biodiesel from esterification reaction of oleic acid and methanol[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2016, 44(2): 210-216. (in Chinese with English abstract)
- [14] Edward Modiba, Christopher Enweremadu, Hilary Rutto. Production of biodiesel from waste vegetable oil using impregnated diatomite as heterogeneous catalyst[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2015, 23(1): 281-289.
- [15] Kiss A A, Dimian A C, Rothenberg G. Solid acid catalysts for biodiesel production-towards sustainable energy[J]. Advanced Synthesis & Catalysis, 2006, 348(1/2): 75-81.
- [16] Chari M A, Syamasundar K. Silicagel supported sodium hydrogen-sulfate as a heterogeneous catalyst for high yield synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004, 221(1/2): 137-139.
- [17] 陈丹云, 敬平, 李杰. 硫酸氢钠催化合成丁酸异戊酯[J]. 化学试剂, 2002, 24(4): 235-236.
Chen Danyun, Wang Jingping, Li Jie. Synthesis of isoamyl butyrate catalyzed by sodium bisulfate[J]. Chemical Reagent, 2002, 24(4): 235-236. (in Chinese with English abstract)
- [18] 苗长林, 李惠文, 吕鹏梅, 等. 超声波辅助离子液体混合物直接制备微藻生物柴油[J]. 农业工程学报, 2017,

- 33(17): 248—254.
- Miao Changlin, Li Huiwen, Lü Pengmei, et al. Preparation of biodiesel from microalgae by direct transesterification under ultrasonic-assisted ionic liquid composite conditions[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2017, 33(17): 248—254. (in Chinese with English abstract)
- [19] 王海京, 杜泽学, 高国强. 影响生物柴油酸值的因素及降酸值方法研究[J]. 中国油脂, 2017, 42(6): 121—124.
- Wang Haijing, Du Zexue, Gao Guoqiang. Influence factors of acid value of biodiesel and method of reducing acid value[J]. China Oils and Fats, 2017, 42(6): 121—124. (in Chinese with English abstract)
- [20] Demirbas A. Progress and recent trends in biodiesel fuels[J]. Energy Conversion and Management, 2009, 50(1): 14—34.
- [21] Lin Lin, Dong Ying, Sumpun Chaitep, et al. Biodiesel production from crude rice bran oil and properties as fuel[J]. Applied Energy, 2009, 86: 681—688.
- [22] 孙财, 李博, 王华, 等. 地沟油生物柴油热裂解特性及动力学机理[J]. 太阳能学报, 2017, 38(8): 2033—2038.
- Sun Cai, Li Bo, Wang Hua, et al. Pyrolysis characteristics and kinetics mechanism of biodiesel from waste oil[J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2017, 38(8): 2033—2038. (in Chinese with English abstract)
- [23] Lü Pengmei, Yuan Zhenhong, Li Lianhua, et al. Biodiesel from different oil using fixed-bed and plug-flow reactors[J]. Renewable Energy, 2010, 35(1): 283—287.
- [24] 陈英明, 常杰, 付严, 等. 酸化油固定床酶法合成生物柴油研究[J]. 燃料化学学报, 2008, 36(2): 236—240.
- Chen Yingming, Chang Jie, Fu Yan, et al. Biodiesel production from acid oil in fixed bed reaction with immobilized lipase[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2008, 36(2): 236—240. (in Chinese with English abstract)
- [25] Yin Xiulian, You Qinghong, Ma Haile, et al. Biodiesel production from soybean oil deodorizer distillate enhanced by counter-current pulsed ultrasound[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2015, 23: 53—58.
- [26] 苏有勇, 戈振扬, 施卫省. 皂脚制备生物柴油的试验研究. 农业工程学报, 2007, 23(2): 183—187.
- Su Youyong, Ge Zhenyang, Shi Weisheng. Experimental study on preparation of biodiesel from by-product of alkali-refining of edible oils[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2007, 23(2): 183—187. (in Chinese with English abstract)
- [27] Michael J. Improving the economics of biodiesel production through the use of low value lipids as feedstocks: vegetable oil soapstock[J]. Fuel Processing Technology, 2005, 86: 1087—1096.

Optimization of sodium bisulfate catalyzed esterification of soapstock of coconut oil to deacidification

Li Huiwen, Yang Lingmei, Miao Changlin^{*}, Lü Pengmei, Wang Zhongming, Yuan Zhenhong

(Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Key Laboratory of Renewable Energy, Chinese Academy of Sciences, Guangdong Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Biodiesel is a fatty acid alkyl ester derived from renewable feedstocks such as plant oils, animal fats or waste oils by transesterification with short-chain alcohols and catalyst. It has attracted attention in the past decades as an alternative and sustainable energy source. The esterification efficiency of biodiesel using soapstock of coconut oil as raw material is related to catalyst and the operation method binding reaction device. Heterogeneous catalyst has the general advantages of easy separation, medium and reusability. In this paper, esterification of biodiesel with soapstock of coconut oil was studied using sodium bisulfate as catalyst on self-designed reaction device. First, the reaction conditions suitable for the device were studied through single factor experiments. Then, the effects of different operation modes on the reaction rate and process were researched. It indicated that proper operation method plays a key role in acid reduction of low grade oil. At the beginning, the results showed that the optimum conditions were as follows: When the reaction temperature was 105 °C, the methanol flow rate was 0.825 mL/min, catalyst dosage was 5.0% and more than 95% esterification rate was obtained after 2 hours. Meanwhile, under this condition esterification rate was 78.15% after 9 times of catalyst reuse. The high stability can be recognized, which strengthen the target that to reduce the cost of produce through the reuse of catalyst. At last, esterification rate was 98.9%, and esterification time was shortened by 1 hour when changed the operation approaches by the amount of methanol was injected at 1.32 mL/min for 30 min under pressure condition, subsequently the amount of methanol was injected at 0.825 mL/min for 30 min under normal pressure condition. We are happy to see that the acid value of the coconut oil soap foot oil reduced from 106 to 1.2 mg/g using this operation method. This means that we have successfully reduced the acid value of high acid value oil and the oil met the requirements of the subsequent ester exchange process. The raw material of low acid oil can be transformed into biodiesel by transesterification and biodiesel was being tested technical indicators met the current German biodiesel standards (DIN V 51606) after transesterification.

Keywords: catalyst; biodiesel; fuels; coconut oil soapstock; device; esterification; deacidification