

基于酸催化的餐饮业废弃油脂与醇类酯化反应试验研究

姚亚光 纪威 符太军 张传龙 周庆辉

(中国农业大学 工学院,北京 100083)

摘要 为确定酸催化餐饮业废弃油脂(地沟油)与醇类酯化反应的最佳反应条件,以浓 H_2SO_4 为催化剂对其酯化反应进行了正交试验。结果表明:与甲醇的最佳反应条件为温度 $70^\circ C$,油醇摩尔比 1:40,浓 H_2SO_4 质量分数 7%,反应时间 6 h;级差分析表明影响产率的因素依次为:油醇摩尔比 > 反应时间 > 浓 H_2SO_4 质量分数 > 反应温度。与乙醇的最佳反应条件为温度 $80^\circ C$,油醇摩尔比 1:30,浓 H_2SO_4 质量分数 5%,反应时间 6 h;影响产率的因素依次为:油醇摩尔比 > 反应温度 > 浓 H_2SO_4 质量分数 > 反应时间。浓 H_2SO_4 作催化剂时甲醇和乙醇均可作为反应醇。考虑到甲醇具有很强的极性和活性,且价格较乙醇便宜,在实际生产中可选用甲醇作为反应物。

关键词 地沟油;生物柴油;酯交换;正交试验

中图分类号 TE667

文章编号 1007-4333(2006)03-0113-04

文献标识码 A

Experiment of transesterification between waste oils and methanol or ethanol based on acid catalyzing

Yao Yaguang, Ji Wei, Fu Taijun, Zhang Chuanlong, Zhou Qinghui

(College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract In order to determine the best reaction condition for transesterification reactions of acid catalyzing waste oil and alcoholic compounds, the orthogonal tests of waste oil with methanol and waste oil with ethanol catalysed by concentrated H_2SO_4 were carried out. The best condition for methanol is temperature of $70^\circ C$, the proportion of methanol and waste oil of 1:40, the dosage of catalyst of 7% and the reaction time of 6 hours and the influencing parameters are the proportion of methanol and waste oil, the dosage of catalyst, the time of reaction, and temperature in sequence. For ethanol, they are temperature of $80^\circ C$, the proportion of methanol and waste oil of 1:30, the dosage of catalyst of 5%, the reaction time of 6 hours, and their influencing parameters are the proportion of methanol and waste oil, temperature, the dosage of catalyst and the time of reaction in sequence. When concentrated H_2SO_4 is used as catalyst, both methanol and ethanol can be applied as reaction alcoholic compounds. Methanol will be chose as the reactant in the production for its strong polarity, activity and low price.

Key words waste oil; bio-diesel; transesterification; orthogonal test

目前,美国、法国等发达国家生产生物柴油的原料主要是大豆油或菜籽油,但生产出的生物柴油价格很高,为 0.515~0.793 美元/L,而石化柴油仅为 0.325~0.355 美元/L。由于原料成本约占生物柴油总成本的 75%^[1],寻求廉价原料是柴油替代燃料能否实用化的关键。餐饮业废弃油脂(地沟油)价格低廉,以其制取生物柴油可节省能源、减轻其对环境

的污染。

碱催化是工业合成生物柴油常用的方法。植物油在碱性溶液酯交换过程中几乎没有甘二酯或甘一酯存在^[2],比相同条件下使用酸性催化剂迅速^[3],目前商业上使用的催化剂以碱性为主。李积华等采用碱法催化地沟油,转化率可达 90%^[4];王延耀^[5]等用废油脂以碱做催化剂进行酯交换反应,转化率

收稿日期:2005-09-06

基金项目:清华大学汽车安全与节能国家重点实验室开放基金(KF2005-001)

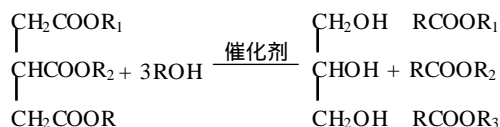
作者简介:姚亚光,硕士研究生;纪威,教授,博士生导师,主要从事内燃机及其代用燃料的研究,E-mail:jjiwei21st@163.com

达到 92.6%。但是,地沟油中含有较多的水和游离脂肪酸,直接用碱作催化剂会发生皂化反应,致使酯交换不能继续进行,因此采用碱法催化时需要对地沟油或废油脂进行繁琐的预处理,工艺流程复杂,成本较高。据文献报道,地沟油的主要成分为甘油三酯,当甘油三酯中的水和游离脂肪酸量较多时,更适合用酸性催化剂^[6-9]。本研究就酸催化条件下地沟油与甲醇和乙醇的酯化反应进行正交试验,将各因素对反应产率的影响进行分析对比,以期确定酸催化条件下地沟油适合反应的醇类及最佳反应条件。

1 酸催化地沟油与甲醇、乙醇酯化反应的正交试验

1) 反应原理。工业生产中生物柴油的制备常采用化学法,即动植物油脂(主要成分为甘油三酯)和甲

醇或乙醇等低碳醇在酸性(或碱性)催化剂条件下进行酯交换反应,生成相应的脂肪酸甲酯或乙酯^[10]:



2) 试验材料及设备。

材料:地沟油,购于呼和浩特市内蒙古启发煤矿机械有限责任公司。无水甲醇、无水乙醇、质量分数为 98% 的浓硫酸,分析纯,北京化工厂生产。

主要设备:超级恒温器,DK-S22 型恒温水浴锅;搅拌机,D25-2F 型电动搅拌机调速器。

正交试验:影响酯交换反应的工艺条件主要为反应温度、油醇摩尔比、催化剂种类及用量、反应时间等(表 1 和 2)。

表 1 酸催化条件下地沟油与甲醇制备生物柴油正交试验表

Table 1 Orthogonal test of bio-diesel preparation from waste oil and methanol catalyzed by acid

样品号	因素				生物柴油产率 / %
	反应温度 / °C	油醇摩尔比	硫酸质量分数 / %	反应时间 / h	
	A	B	C	D	
1	60	1 20	3	2	78.0
2	60	1 30	5	4	81.0
3	60	1 40	7	6	89.5
4	70	1 20	5	6	83.5
5	70	1 30	7	2	85.0
6	70	1 40	3	4	84.0
7	80	1 20	7	4	80.5
8	80	1 30	3	6	84.0
9	80	1 40	5	2	82.0
\bar{K}_{1j}	82.8	80.7	82.0	81.7	
\bar{K}_{2j}	84.2	83.3	82.2	81.8	$\bar{y} = 83.1$
\bar{K}_{3j}	82.2	85.2	85.0	85.7	
R_j	2.0	4.5	3.0	4.0	

表 2 酸催化条件下地沟油与乙醇制备生物柴油正交试验表

Table 2 Orthogonal test of bio-diesel preparation from waste oil and ethanol catalyzed by acid

样品号	因素				生物柴油产率 / %
	反应温度 / °C	油醇摩尔比	硫酸质量分数 / %	反应时间 / h	
	A	B	C	D	
1	60	1 20	3	2	70.0
2	60	1 30	5	4	88.0
3	60	1 40	7	6	81.0
4	70	1 20	5	6	73.0
5	70	1 30	7	2	87.0
6	70	1 40	3	4	78.0
7	80	1 20	7	4	77.0
8	80	1 30	3	6	92.0
9	80	1 40	5	2	86.0
\bar{K}_{1j}	79.7	73.3	80.0	81.0	
\bar{K}_{2j}	79.3	89.0	82.3	81.0	$\bar{y} = 81.3$
\bar{K}_{3j}	85.0	81.7	81.7	82.0	
R_j	5.7	15.7	2.3	1.0	

注: $\bar{K}_{ij} = \frac{1}{s} K_{ij}$, 其中: K_{ij} 为第 j 列上水平号为 i (A ~ D) 的各试验结果之和, s 为第 j 列上水平号 i 出现的次数; $R_j = \max(\bar{K}_{ij}) - \min(\bar{K}_{ij})$ 。下表同。

2 影响生物柴油产率各因素分析

2.1 反应温度对产率的影响

温度对产率的影响较小(图1),60~80 范围内产率基本保持在80%以上。温度升高可使反应物活性增加,反应速度加快;但当温度超过醇类沸点时,反应系统中大量的醇挥发至气相中,使得液相中醇含量减少;但由于反应系统中醇过量,因此温度变化对产率影响不大。本试验中,无论甲醇还是乙醇,酸催化条件下酯交换反应存在一个最佳的反应温度,即当反应温度比沸点稍高时,既不影响反应速度,又能避免因醇类挥发而导致的产率降低,并减少能量消耗。甲醇的沸点为64.5,乙醇78,因此本试验中最佳反应温度甲醇取70,乙醇取80。

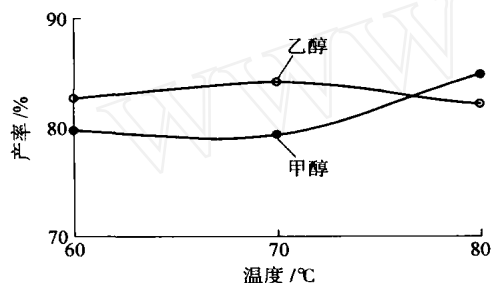


图1 温度对生物柴油产率的影响

Fig. 1 Effect of temperature on output of biodiesel

2.2 油醇摩尔比对产率的影响

图2示出油醇摩尔比对甲醇和乙醇酯化产率的影响。对于甲醇,当地沟油与甲醇摩尔比为1:40时,产率增幅最大。从曲线趋势看,随着甲醇浓度的增加,产率还有上升的空间,但甲醇的用量不可能无限增大。对于乙醇,当地沟油与乙醇摩尔比达到1:30时,产率增幅最大。一般采用稍过量的醇以推动平衡向正反应方向移动,但过量的醇不仅对正反应的促进作用有限,而且会导致成本的增加,还给生物

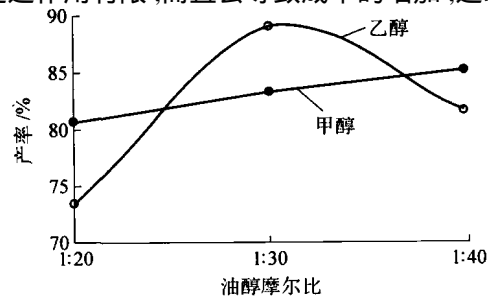


图2 油醇摩尔比对生物柴油产率的影响

Fig. 2 Effect of proportion of methanol and waste oils on output of biodiesel

柴油产品与副产品甘油的分离增加了困难^[6]。因此,在实际应用中,需要确定比较理想的醇使用量,以保证具有较高的产率而又不至于造成浪费,同时还要考虑减少后处理工艺的成本。因此对于甲醇,油醇摩尔比选取1:40;对于乙醇油醇摩尔比1:30。

2.3 浓 H₂SO₄ 质量分数对产率的影响

浓 H₂SO₄ 质量分数对甲醇和乙醇酯化产率的影响见图3。对甲醇,当浓 H₂SO₄ 质量分数达到7%时产率最高,为85%。对乙醇,浓 H₂SO₄ 质量分数为5%时,产率最高,为82.3%;浓 H₂SO₄ 质量分数>5%时,产率略有下降。根据酯交换反应机理^[11],在酸催化的酯化反应中,醇起着亲核剂的作用,H⁺接在羟基的氧上,这样就使羟基碳更易于遭受亲核进攻。当醇的离解未达到饱和时,增加浓 H₂SO₄ 质量分数会使产率继续升高。可见,催化剂对产率的影响除取决于其种类外,其用量的影响也很大。对于不同的醇类,催化剂质量分数对其离解程度有着很大影响。本试验中,浓 H₂SO₄ 质量分数,与甲醇反应时选取7%,与乙醇反应时5%。

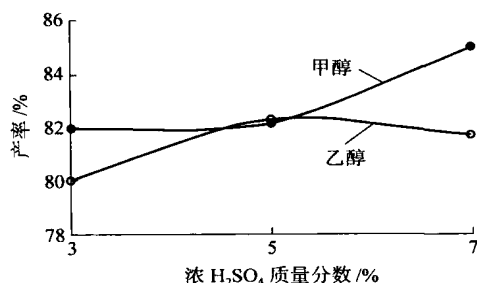


图3 浓 H₂SO₄ 质量分数对生物柴油产率的影响

Fig. 3 Effect of H₂SO₄ dosage on output of biodiesel

2.4 反应时间对产率的影响

随着反应时间的增加,无论甲醇还是乙醇生物柴油产率逐渐增大(图4)。与甲醇反应时间为6h时产率达85.7%,与乙醇反应的产率为82%。在4

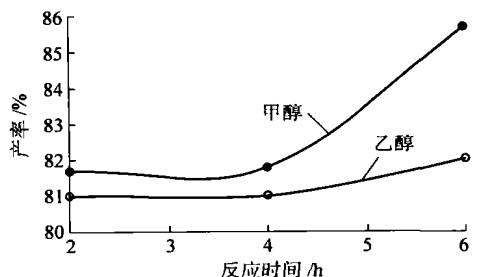


图4 反应时间对生物柴油产率的影响

Fig. 4 Effect of time to output of biodiesel

~6 h内,与甲醇反应的产率增幅为4个百分点;而乙醇只增加了1个百分点。其原因如下:当反应还处于初始阶段时,反应尚未达到平衡,增加反应时间可以使反应达到平衡,产率随之增加;当反应达到平衡后,单纯增加反应时间对醇的酯化产率的增加影响很小。从节约能源的角度考虑,无论甲醇还是乙醇,均可选取反应时间为6 h。

2.5 极差分析

试验所研究的4种影响因素中,无论甲醇还是乙醇,油醇摩尔比的极差最大,即对产率的影响最大(图5)。这也验证了酯交换的反应机理:在酸催化酯化反应中,醇起着亲核剂的作用,其浓度对反应过程产生较大影响。因此在设计最佳工艺条件时,首先应选取油醇摩尔比的最佳水平。其次,对甲醇是反应时间的影响,因为甲醇的激活需要一定的时间,然后是浓 H_2SO_4 质量分数,最后是温度;而对乙醇,依次为温度、浓 H_2SO_4 质量分数和反应时间。

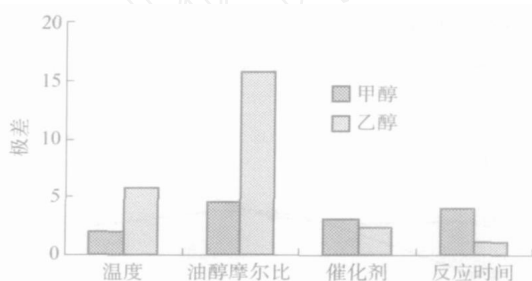


图5 影响产率各因素极差分析

Fig. 5 Effect of various parameters on output of biodiesel

3 结论

1) 酸催化地沟油酯化反应的最佳工艺条件为:对于甲醇,温度 $70^\circ C$,油醇摩尔比1:40,浓 H_2SO_4 质量分数7%,反应时间为6 h;对于乙醇,温度 $80^\circ C$,油醇摩尔比1:30,浓 H_2SO_4 质量分数5%,反应时间6 h。

2) 油醇摩尔比对生物柴油产率的影响最大。影响产率程度的因素依次为:对甲醇,油醇摩尔比>反应时间>浓 H_2SO_4 质量分数>温度;对乙醇,油醇

摩尔比>温度>浓 H_2SO_4 质量分数>反应时间。

3) 酸作催化剂,无论是甲醇还是乙醇其平均产率均在80%以上。综合影响酯交换反应各因素,甲醇的极性和活性强,相应的反应温度较低,反应时间较短,同时考虑甲醇价格相对便宜,可选用甲醇作为反应醇。

参 考 文 献

- [1] 韩德奇,袁旦,王尽涛,等. 生物柴油的现状与发展前景[J]. 石油化工技术经济, 2002, 18(4): 32-37
- [2] 张根旺. 油脂化学[M]. 北京:中国财政经济出版社, 1999
- [3] 范航,张大年,赵一先. 生物柴油的研究与应用[J]. 上海环境科学, 2000, 19(11): 516-518
- [4] 李积华,刘成梅,阮榕生,等. “地沟油”碱法催化试制生物柴油的研究[J]. 江西食品工业, 2004(2): 30-31
- [5] 王延耀. 废食用油的燃料化机理及其燃烧性能的研究[D]. 北京:中国农业大学, 2004
- [6] Freedman B, Mounts T L, Pryde E H. Variables affecting the yield of fatty esters from transesterification vegetable oils[J]. J. Am. Oil Chem. Soc, 1984, 64: 1638-1643
- [7] Peterson C L, Cook J L, Thompson J C, et al. Continuous flow biodiesel production[J]. Applied Engineering in Agriculture, 2002, 18(1): 5-11
- [8] Harvey A P, Mackley M R, Seliger T. Process intensification of biodiesel production using a continuous oscillatory flow reactor[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2003, 78(2~3): 338-341
- [9] Zhang Y, Dube M A, Mclean D D, et al. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment[J]. Bioresource Technology, 2003, 89: 1-16
- [10] 谭天伟. 生物柴油的开发与应用[J]. 现代化工, 2002, 22(2): 4-6
- [11] 陈洁, 金华丽, 李建伟. 油脂化学[M]. 化学工业出版社, 2004. 141-157