

文章编号:0254-0096(2019)03-0838-05

# 高酸值油料一步法制备生物柴油研究

王天任, 崔国民, 马 溢, 彭 辉

(上海理工大学新能源科学与工程研究所, 上海 200093)

**摘 要:** 以酸值 123.04 mg KOH/g 的棕榈油脱臭馏出物(PFAD)为原料,在带压反应器中,用浓硫酸为催化剂,采用一步法催化酯化反应制备生物柴油。重点研究反应温度、反应时间、催化剂用量和醇油比等因素对酯化和酯交换反应的影响。结果表明,提高反应温度能促进酯化反应和酯交换反应,使高酸值原料经一次反应直接转化为目的产物——脂肪酸甲酯,从而缩短制备流程,降低成本,强化酯化反应进行,提高脂肪酸甲酯收率。当催化剂用量为 0.5% (质量分数)、醇油物质的量之比 7:1、在 130 ℃ 反应 90 min 后,生物柴油的最高收率达到 88.1%。较之酸碱两步法催化高酸值油料制备生物柴油能显著缩短反应时间、简化工艺流程、降低生产成本。

**关键词:** 生物柴油; 酯化反应; 硫酸; 棕榈油脱臭馏出物

**中图分类号:** TK6

**文献标识码:** A

## 0 引 言

生物柴油在一些国家得到广泛应用,在欧洲主要用菜籽油、大豆油等做原料,在马来西亚、印尼等国家主要使用棕榈油作为原料<sup>[1]</sup>。但是,这些原料与人类的食用油重叠,存在与人争油的问题,原料价格贵使得生物柴油成本较高。因此以价格便宜的非食用油<sup>[2]</sup>、废油<sup>[3]</sup>和油料精炼的副产物<sup>[4]</sup>等为原料制备生物柴油技术在经济上具有显著的优势,但这些原料中通常含有大量游离脂肪酸,因此用常规的碱催化酯化工艺不能获得满意的效果,需使用先用酸做催化剂完成游离脂肪酸的甲酯化,然后再用碱做催化剂的酯交换反应将甘油酯转化为甲酯,即酸碱两步法催化酯化工艺<sup>[5,6]</sup>。在酯化反应过程中,碱性催化剂的活性明显强于酸性催化剂,但碱性催化剂易受到油料中的水分和游离脂肪酸的影响,当水分和游离脂肪酸含量超过 2% 时,催化剂的催化效率急剧降低,并可能产生皂化物<sup>[7]</sup>。酸性催化剂虽然可适用于含有游离脂肪酸和水分的原料,但效率较低。因此对于高酸值原料需要使用酸碱两步法酯化工艺才能获得较高的生物柴油收率。这种方法工艺路线长、耗时多,会产生大量的废水废渣,因此研究适用于高酸值原料的一步法制备生物柴

油技术具有重要意义。

本文选择高酸值的粗棕榈油精炼的副产物——棕榈油脱臭馏出物(palm fatty acid distillate, PFAD)为原料,采用带压反应器,使反应温度不再受甲醇沸点的制约,通过提高反应温度强化了酸催化酯化反应,将高酸值油料直接甲酯化制备生物柴油,重点考察反应温度、催化剂用量等因素对生物柴油收率的影响。

## 1 实 验

### 1.1 主要试剂及原料

棕榈油脱臭馏出物,上海益海嘉里集团有限公司提供;甲醇、无水乙醇、氢氧化钾、浓硫酸、浓盐酸、邻苯二甲酸氢钾、十一酸甲酯、无水碳酸钠、酚酞、碱蓝 6B、甲基红、溴甲酚绿等试剂均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。

分别按照 GB/T 5530—2005《动植物油脂酸值和酸度测定》、GB/T 5534—2008《动植物油脂皂化值的测定》、GB/T 5528—2008《动植物油脂水分及挥发物含量测定》测得棕榈油脱臭馏出物的酸值为 123.04 mg KOH/g、皂化值 165.08 mg KOH/g、水分及挥发物含量为 0.27%。由气相色谱测得 PFAD 的脂

收稿日期: 2016-10-26

基金项目: 上海市科委部分地方院校能力建设计划(16060502600); 国家自然科学基金(51176125)

通信作者: 崔国民(1969—), 男, 博士、教授, 主要从事强化传热方面的研究。cgm1226@163.com

肪酸组成(如无特殊说明,本文百分数均为质量分数)为月桂酸 0.7%,肉豆蔻酸 1.6%,棕榈酸 47.0%,硬脂酸 3.8%,油酸 34.7%,亚油酸 12.2%;游离脂肪酸含量 61.5%。

## 1.2 主要仪器设备

电子天平,梅特勒-托利多(上海)仪器有限公司;RCT basic 集热式磁力搅拌器,IKA 广州仪科实验室技术有限公司;DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌水浴锅,上海予申仪器有限公司;100 mL 带有聚四氟乙烯衬里的水热合成釜,郑州博科仪器设备有限公司;岛津 GC-2014C 气相色谱,日本岛津有限公司。

## 1.3 生物柴油制备

甲酯化反应在带有聚四氟乙烯衬里的不锈钢密闭反应器(水热合成釜)中进行。首先,将催化剂硫酸配置成浓度为 4 mol/L 的甲醇溶液,以便于准确控制其加入反应器的量。分别量取 20 g 的棕榈油脱臭馏出物、一定量的甲醇、硫酸甲醇溶液加入到反应釜中,用氩气置换釜中的空气后盖紧釜盖,将反应釜放入指定温度的油浴中,5 min 后开始计时,以 800 r/min 的转速磁力搅拌至反应结束。冷却后,将反应产物转移至分液漏斗中静置 1 h,其上层液体为甲醇-硫酸等的混合物,下层液体为粗生物柴油。

反应过程中同时存在游离脂肪酸的酯化反应和脂肪酸甘油酯的酯交换反应。用酯化率来表征原料中游离脂肪酸的转化率;用脂肪酸甲酯(fatty acid methyl ester, FAME)的质量收率来表征目的产品生物柴油的收率。

取 3 g 粗生物柴油溶于 30 mL 无水乙醇中,按照 GB/T 5530—2005 方法,用 0.05 mol/L 的 KOH 乙醇标准溶液滴定其酸值,然后按式(1)计算出 PFAD 的酯化率  $E$ 。每组实验设置一个平行组,取 2 次实验的平均值。

$$E = \frac{\text{反应前原料酸值} - \text{反应后原料酸值}}{\text{反应前原料酸值}} \times 100\% \quad (1)$$

产物中 FAME 的含量由岛津 CG-2014C 型气相色谱测定。色谱装有 FAMEWAX (30.00 m×0.25 mm×0.25 mm) 石英毛细管柱,FID 检测器;检测器温度 280 ℃,进样器温度 250 ℃,进样量为 1 mL;氦气做载气,内标物为十一酸甲酯。采用程序升温:初温

150 ℃,恒温 1 min 后以 5 ℃/min 速率升温至 280 ℃,保持 25 min。

取 0.4 g 粗生物柴油、0.07 g 十一酸甲酯与 8.0 mL 无水乙醇配置成待测溶液进行色谱分析,得出其中脂肪酸甲酯的含量(质量百分数),然后按式(2)计算生物柴油质量收率  $Y$ 。

$$Y = \frac{\text{粗生物柴油产品质量} \times \text{FAME含量}}{\text{PFAD投料量}} \times 100\% \quad (2)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应时间对 PFAD 酯化反应的影响

PFAD 由 61.5% 的游离脂肪酸(free fatty acid, FFA)和 35% 的甘油酯(单酯、双酯和三酯)以及少量的固醇类物质组成。为了使 FFA 和各种甘油酯充分的转化为 FAME。首先考察了催化剂  $\text{H}_2\text{SO}_4$  用量为 1.0%,醇油物质的量之比为 7:1,反应温度为 100 ℃时,PFAD 酯化率及生物柴油收率随反应时间变化情况,结果如图 1 所示。

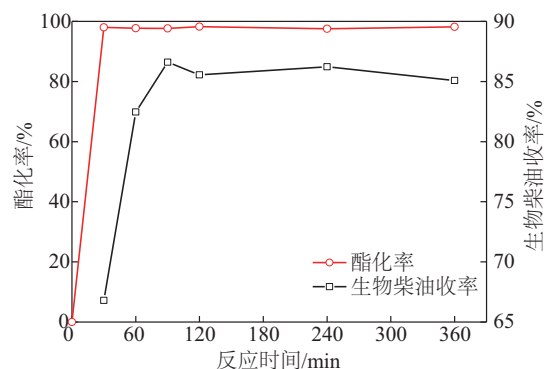


图1 酯化率和生物柴油收率随反应时间变化

Fig. 1 Esterification rate and biodiesel yield change with reaction time

由图 1 可见,反应 30 min 后 PFAD 的酯化率就迅速提升到 98.0%,即酸值由初始的 123.04 mg KOH/g 降至 2.47 mg KOH/g;此后,酯化率基本不再变化,而生物柴油的收率却继续增加,表明这时游离脂肪酸已经基本全部转化为 FAME,而 PFAD 中的甘油酯仍在继续转化为 FAME;说明脂肪酸的甲酯化过程是快反应,甘油酯的酯交换过程是慢反应。反应时间为 90 min 时,生物柴油收率最高,为 86.6%。再延长反应时间,生物柴油的收率反而略有下降,产品颜色逐渐加深。从实验现象看这是生物柴油长时间处在有  $\text{H}_2\text{SO}_4$  存在的高温环境下,发

生氧化、脱水、聚合等反应,转化为副产物所致。可见在该实验条件下,反应时间控制在约 90 min 为宜。

## 2.2 醇油比对 PFAD 酯化反应的影响

酯交换是可逆反应,增加甲醇投料量有利于甲酯的生成,但过多的甲醇又会产生稀释作用,降低催化剂和 PFAD 的浓度,并导致生物柴油收率降低,因此存在适宜的醇油比。在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  加入量为 1.5%、反应温度为 100  $^{\circ}\text{C}$ 、反应时间为 90 min 时测得醇油比对生物柴油收率的影响如图 2 所示。

由图 2 可见,将醇油摩尔比  $n(\text{甲醇})/n(\text{PFAD})$  从 2:1 提升至 7:1 时,生物柴油收率显著提高并在醇油比 7:1 处达到峰值。继续增大醇油比尽管会促进反应正向进行,但同时过多的甲醇对催化剂和 PFAD 产生稀释作用,生物柴油收率反而下降。过高的醇油比还会增加精炼粗生物柴油、回收甲醇所需的费用、提高生产成本。所以醇油物质的量之比约为 7:1 为佳。

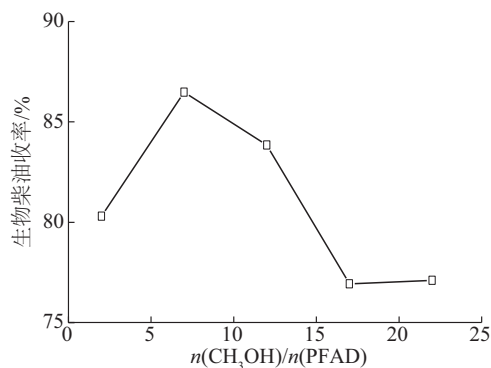


图2 醇油比对生物柴油收率的影响

Fig. 2 Biodiesel yield changes with the molar ratio of methanol to PFAD

## 2.3 反应温度对 PFAD 酯化反应的影响

根据化学动力学原理,升高温度会增加活化分子数量,加快酯交换反应速率。但受甲醇正常沸点 64.5  $^{\circ}\text{C}$  的限制,尽管存在沸点升高等因素,常压下的甲酯化反应温度也不能超过 75  $^{\circ}\text{C}$ 。为此采用密闭的带压反应器,使最高反应温度达到 145  $^{\circ}\text{C}$ ,强化甲酯化反应。图 3 和图 4 分别是醇油物质的量之比为 7:1、催化剂用量为 0.5%、1.0% 和 1.5% 这 3 种情况,在不同温度下反应 90 min 后的 PFAD 酯化率与

生物柴油产品收率的情况。

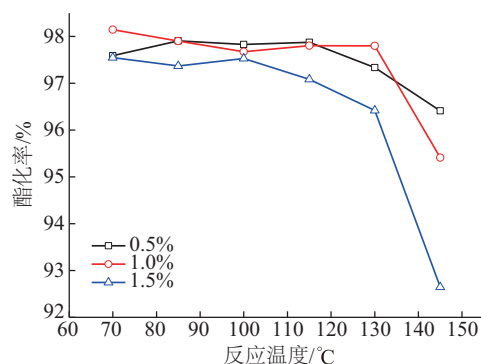


图3 不同催化剂用量时反应温度对酯化率的影响

Fig. 3 Esterification rate changes with reaction temperature for different catalyst dosage

在图 4 中,垂直虚线位于 75  $^{\circ}\text{C}$  处,左边为敞开体系常用温度区间,右边为封闭体系常用温度区间。在敞开体系中,通常使用酸碱两步法催化高酸值油料制备生物柴油,先用酸作催化剂将原料中的脂肪酸转化为生物柴油,经分离后再用碱催化进行酯交换反应<sup>[8]</sup>。通过提高催化剂使用量,使游离脂肪酸在预酯化过程中彻底地转化为脂肪酸甲酯,催化剂用量一般为 2%<sup>[9]</sup>。而在封闭体系中,随着反应温度的升高粗生物柴油相中的脂肪酸甲酯含量大幅提高,说明升高温度能显著促进酸催化酯交换反应,提高甲酯化产物的收率。由图 3 可见,从 70  $^{\circ}\text{C}$  到 130  $^{\circ}\text{C}$ ,酯化率基本稳定在 96% 到 98% 之间,但高催化剂用量时呈现出下降趋势;当反应温度超过 130  $^{\circ}\text{C}$  后,酯化率开始显著下降,硫酸浓度越高,下降的越显著。表明浓硫酸在催化甲酯化反应的同时,也会引起副反应,其用量不宜太多。在图 4 中,催化剂用量为 1.0% 和 1.5% 时,反应温度在 100  $^{\circ}\text{C}$  生物柴油收率分别达到 85.6% 和 86.5% 的峰值。而当催化剂用量降为 0.5% 时,体系中脂肪酸甲酯含量增加的相对比较迟缓,但在 130  $^{\circ}\text{C}$  达到了 88.1% 更高的峰值。对比实验表明,用该 PFAD 作原料,经酸碱两步法获得最高生物柴油收率为 86.8% (醇油物质的量之比 7:1、2% 浓硫酸、70  $^{\circ}\text{C}$  反应预酯化反应 1 h,再用 KOH 做催化剂,反应 2 h<sup>[8]</sup>)。相比之下,一步法工艺和传统两步法工艺产品收率相近,但一步法工艺路线短、省时、费用低、有明显优势。

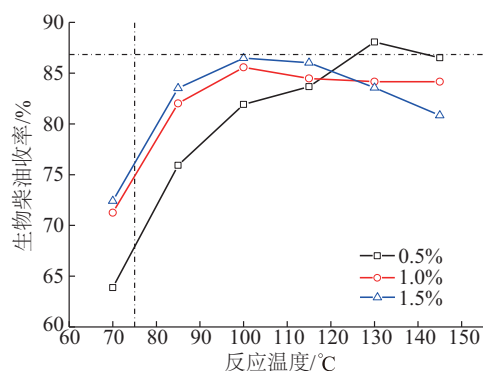


图4 反应温度对生物柴油收率的影响

Fig. 4 Biodiesel yield changes with reaction temperature for different catalyst dosage

升高温度会使反应釜内的压力增大。图5为不同温度下釜中的实测压力,与相同温度下甲醇的饱和蒸汽压(理论压力)相近。100℃时釜内压力为0.3 MPa,130℃时约为0.8 MPa,属于中低压反应,工业上比较容易实现。

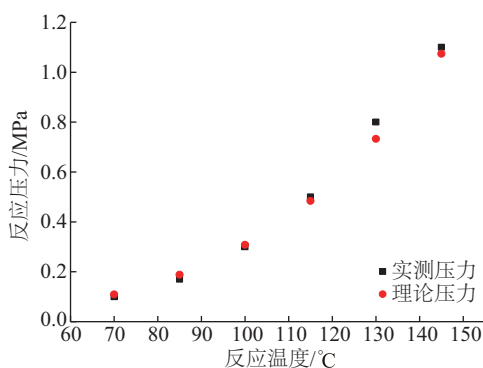


图5 反应温度对反应压强的影响

Fig. 5 Reaction pressure changes with reaction temperature

### 3 结 论

1)通过提高反应温度可强化硫酸对高酸值原料酯交换反应的催化作用,能将酸碱两步法工艺缩短为酸催化一步法工艺,把高酸值原料直接转化为生物柴油。在醇油物质的量之比7:1、催化剂浓硫酸添加量为0.5%时,130℃反应90 min后生物柴油收率就能达到88.1%。该方法能显著缩短反应时间,简化工艺过程,降低成本。

2)游离脂肪酸的甲酯化过程是快反应,相比之下,原料中甘油酯的酯交换过程是慢反应。

3)反应温度和催化剂用量是影响浓硫酸催化棕榈油脱臭馏出物制备生物柴油过程的主要因

素。适当提高反应温度可有效强化酯化反应,但过高的温度和催化剂用量会使副反应增加、生物柴油收率降低。综合考虑各种因素,适宜的反应条件为:催化剂  $\text{H}_2\text{SO}_4$  用量0.5%~1.0%,醇油物质的量之比7:1、在100~130℃,反应90 min。

### 【参考文献】

- [1] Lokman I M, Rashid U, Taufiq-Yap Y H, et al. Methyl ester production from palm fatty acid distillate using sulfonated glucose-derived acid catalyst [J]. Renewable Energy, 2015, 81: 347—354.
- [2] 朱丽苹, 战风涛, 吕志凤, 等. 高酸值油脂制备生物柴油的初步研究 [J]. 山东化工, 2008, 37(5): 9—11.
- [2] Zhu Liping, Zhan Fengtao, Lyu Zhifeng, et al. The study of biodiesel preparation from high acid value oil [J]. Shandong Chemical Industry, 2008, 37(5): 9—11.
- [3] Talebian-Kiakalaieh A, Amin N A S, Mazaheri H. A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil [J]. Applied Energy, 2013, 104(2): 683—710.
- [4] Cheryl- Low Y L, Theam K L, Lee H V. Alginate-derived solid acid catalyst for esterification of low-cost palm fatty acid distillate [J]. Energy Conversion and Management, 2015, 106(18): 932—940.
- [5] Veljković V B, Banković- Ilić I B, Stamenković O S. Purification of crude biodiesel obtained by heterogeneously-catalyzed transesterification [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, 49(9): 500—516.
- [6] Chai Ming, Tu Qingshi, Lu Mingming, et al. Esterification pretreatment of free fatty acid in biodiesel production, from laboratory to industry [J]. Fuel Processing Technology, 2014, 125(3): 106—113.
- [7] Lam M K, Lee K T, Mohamed A R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review [J]. Biotechnology Advances, 2010, 28(4): 500—518.
- [8] 刘博轩. 植物油脱臭馏出物制备生物柴油的实验研究 [D]. 上海: 上海理工大学, 2015.
- [8] Liu Boxuan. Research of biodiesel production from vegetable oil deodorizer distillate [D]. Shanghai: University of Shanghai for Science & Technology, 2015.

- [9] Chongkhong S, Tongurai C, Chetpattananondh P, et al. Biodiesel production by esterification of palm fatty acid distillate [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2007, 31 (8) : 563—568.

## DIRECTLY CONVERT PALM FATTY ACID DISTILLATE TO BIODIESEL IN ESTERIFICATION PROCESS

Wang Tianren, Cui Guomin, Ma Yi, Peng Hui

(*School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China*)

**Abstract:** The palm fatty acid distillate (PFAD) with the high acid value of 123.04 mg KOH/g was converted directly into biodiesel in a pressurized reactor using sulfuric acid as catalyst. The main factors affecting the yield of biodiesel such as the molar ratio of methanol to PFAD, reaction time, reaction temperature and catalyst dosage are studied. The results showed that the yield of biodiesel increased notably in the enhanced acid catalyzed esterification process by raising the reaction temperature. And the marked advantage for this process is to convert PFAD into biodiesel in one-step reaction in less time at low cost compare with the traditional two-step method. The highest biodiesel yield was 88.1% obtained at the optimum conditions: catalyst sulfuric acid loading of 0.5% wt, molar ratio of methanol to PFAD is 7:1, react at 130 °C for 90 min.

**Keywords:** biodiesel; esterification; sulfuric acid; palm fatty acid distillate