

劣质食用油碱催化酯交换制备生物柴油初探

何平伟, 邓放明

(湖南农业大学食品科学技术学院, 湖南长沙 410128)

摘要: 以市售的劣质食用油为原料、KOH 为催化剂酯交换反应制备生物柴油, 研究了反应条件温度、时间、醇油物质的量之比和 KOH 的用量对生物柴油得率的影响。结果表明: 随着温度的增加, 生物柴油得率先增加后降低, 反应温度为 65℃ 时, 得率最高, 达 92.6%; 反应 1.5 h 后, 生物柴油得率达 89.2%, 继续延长反应时间, 得率增加缓慢; 醇油物质的量之比对得率的增加影响较小, 过大还会降低得率; KOH 用量为 0.8%, 生物柴油得率最高, 可达 92.9%, 继续增加 KOH 用量, 得率降低。通过单因素实验和正交实验分析, 得出了制备生物柴油的最佳条件: 反应温度 65℃、反应时间 2 h、醇油物质的量之比为 6:1、KOH 用量为 0.8%。

关键词: 劣质食用油; 酯交换; 生物柴油

文章编号: 1673-9078(2012)6-684-687

Preliminary Study on Biodiesel Production via KOH Catalyzed Transesterification of Inferior Edible Oil

HE Ping-wei, DENG Fang-ming

(College of Food Science and Technology, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China)

Abstract: KOH catalyzed transesterification of inferior cooking oil was investigated for biodiesel production. The results showed that biodiesel production yield was increased at first and then decreased with increasing the reaction temperature, which reached the maximum value 92.6% at 65℃. The biodiesel yield can reach 89.2% when reaction time was of 1.5h. Further increasing the reaction time above 1.5 h led to only slightly increase in the biodiesel yield. Ratio of methanol to oil has a slight effect on biodiesel production and the optimal KOH dosage was 0.8%, with which 92.9% of biodiesel yield can be obtained.

Key words: inferior oil; ester exchange; biodiesel

能源是人类社会持续发展所必需的物质基础, 化石性能源做出了不可磨灭的贡献。但是人类社会对能源需求量的持续增加与化石能源的不可再生性之间的矛盾越来越趋于严重, 这就需要人们开发利用新型的可替代能源来缓解这一局面。生物柴油的主要成分是脂肪酸甲酯, 是以动植物油脂以及食用废油等生物质为原料制成的可再生清洁能源, 研究利用该类资源的利用有助于解决目前所面临的能源困境。

市售劣质食用油价格低廉, 油品质较差, 可能含有地沟油成分, 长期食用对人体危害很大, 将其开发为生物柴油有助于提高其利用价值, 避免其流向餐桌而伤害人体。植物油的主要成分是不饱和性脂肪酸甘油酯, 但是植物油粘度比较大, 直接用作内燃机系统的燃料时, 其流动性和喷射性能均不理想, 需采用物理或化学方法进行改造, 如与柴油混合、乳化、高温分解、裂化和酯化等, 其中以酯交换方法的甘油副产

品有极高的商业价值, 从而具有很大的优势。

本文以劣质食用油为原料, 以 KOH 做催化剂, 采用酯交换法来制备生物柴油^[1], 通过单因素试验研究了反应过程各因素变化对反应结果的影响; 并通过正交试验探讨了酯交换过程中各反应因素、反应条件对柴油得率的影响。优化制备工艺, 为劣质食用油的合理利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 原料

劣质食用油是从农贸市场购买的最廉价的食用油; 鲁花花生油购自华润超市, 生产日期为 2012 年 1 月; 过期油为家用厨甘香调和油, 生产日期为 2010 年 1 月, 平时于冰箱保存; 实验中所用的甲醇、KOH、乙醚、乙醇均为分析纯。

1.2 仪器

DF-101S 型集热式磁力搅拌器, 巩义予华仪器有限公司; AL104 电子天平, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司。

收稿日期: 2012-05-02

作者简介: 何平伟 (1991-), 男, 本科在读

通讯作者: 邓放明, 教授, 博士生导师

1.3 酸值的测定

按照《食品卫生检验技术手册》^[2]食用植物油卫生标准的分析方法中酸价的测定方法进行。具体步骤为：样品用中性乙醚-乙醇混合溶液溶解后，加入酚酞指示剂，以 0.0451 mol/L 的标准 KOH 溶液滴定至刚出现微红色，且 0.5 min 内不褪色为终点。

1.4 酯交换反应

称取适量劣质食用油于三口烧瓶中，按一定比例加入所需的甲醇和KOH，在一定温度、磁力搅拌作用下反应一段时间，反应结束后，移走加热装置，让反应停止、冷却；然后在90℃条件下蒸馏除去多余的甲醇，冷却，装入梨形分液漏斗，静置一晚，分层，下层为甘油，上层为生物柴油，分离可得透明淡黄色的生物柴油，其得率计算公式如下：

生物柴油的得率=生物柴油的质量/劣质食用油的质量×100%

2 结果与讨论

2.1 油脂酸值的比较

经分析，劣质食用油、过期油和鲁花花生油的酸值分别为0.21 mg KOH/g、1.09 mg KOH/g、和0.89 mg KOH/g。劣质食用油的酸值比较小，与地沟油酸值119 mg KOH/g^[1]、63.00 mg KOH/g^[3]相差很大，比鲁花花生油的酸值还小，由于其酸值较小，故不需预酯化^[4]，可直接进行酯交换反应条件影响的研究。

2.2 酯交换反应原理

酯交换反应是一种甘油三酸酯与醇在催化剂存在条件下转化为甘油一酸酯的化学反应^[5]，即甘油三酸酯通过反应转化为甘油二酸酯，接着甘油二酸酯再转化为甘油一酸酯，整个酯交换反应可用以下反应式表示：



食用油的主要成分是长链的脂肪酸甘油酯，通过酯交换反应将其转化为脂肪酸甲酯，为生物柴油的主要成分，酯交换反应条件温度、时间、催化剂用量和醇油物质的量之比对其得率有较大的影响。

2.3 单因素实验对反应结果的影响

2.3.1 反应温度对生物柴油得率的影响

确定醇油物质的量之比为7:1、KOH用量为1.0%，反应时间3 h，反应温度依次为50℃、55℃、60℃、65℃、70℃、75℃，生物柴油得率见图1。

由图1可以看到，温度由50℃升高到65℃时，生物柴油得率逐渐增加，由84.7%增加到了92.6%，这与文献报道^[6]一致，即升高温度，反应速率增加；但继续

升高温度，生物柴油的得率有所降低，可能是由于温度过高，甲醇气化加剧，降低了液相体系中甲醇的浓度，对生物柴油的生成不利，可以看出，65℃是较佳的反应温度。

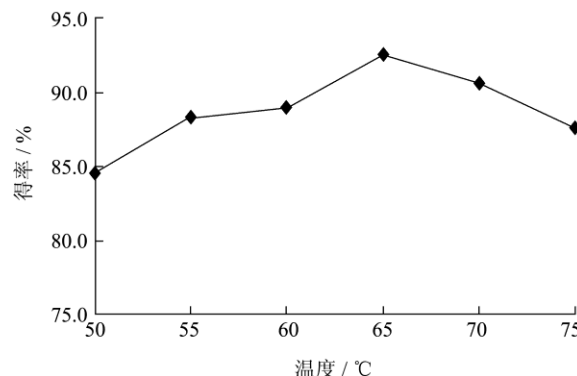


图1 酯交换反应温度对生物柴油得率的影响

Fig.1 Effect of temperature on yield of biodiesel production via transesterification

2.3.2 反应时间对生物柴油得率的影响

确定醇油的物质的量之比为7:1、KOH用量为1.0%，反应温度65℃，反应时间依次为1.5 h、2 h、2.5 h、3 h、3.5 h、4 h，生物柴油得率见图2。

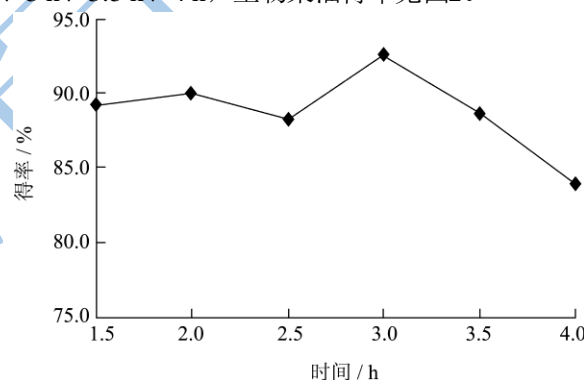


图2 酯交换反应时间对生物柴油得率的影响

Fig.2 Effect of time on yield of biodiesel production via transesterification

由图2中可以看到，在反应1.5 h后，生物柴油得率为89.2%，延长反应时间到3 h时，生物柴油得率变化较小，由89.2%增加到92.6%，但时间继续增加，得率却降低了，由92.6%降到了84.0%，降低幅度较大，这可能是由于酯交换反应是可逆的，在前1.5 h内，反应物量比较充分，生成物生物柴油的量比较少，反应主要向正方向进行，但随着时间的延长，反应物的消耗，生产物的增加，逆反应速率也在慢慢增加，在1.5 h到3 h内，逆反应的速率已不能忽视，故得率增加缓慢，在3 h后，随着反应物浓度进一步减少，生成物增加，逆反应已超过正反应，为主要反应，生物柴油的量开始减少，故从得率和成本上考虑，不是时间越长越有利于生物柴油的生成。

2.3.3 醇油物质的量之比对生物柴油得率的影响

确定KOH用量为1.0%，反应温度65℃时，反应时间2h，改变醇油物质的量之比依次为4:1、5:1、6:1、7:1、8:1、9:1，生物柴油得率见图3。

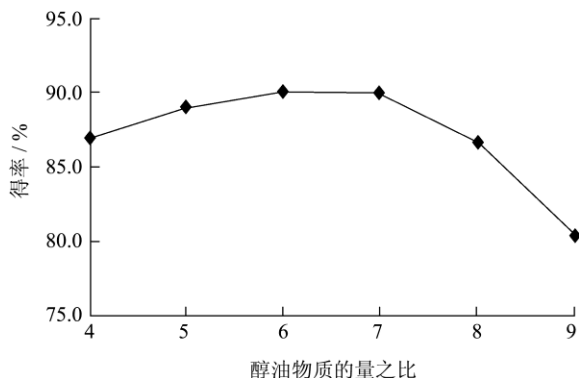


图3 酯交换反应过程中醇油物质的量之比对生物柴油得率的影响

Fig.3 Effect of proportion of methanol and inferior edible oil on yield of biodiesel via transesterification

由图3可以看到，在醇油物质的量之比小于6时，增加醇油比，得率有稍微的增加，由87.0%增加到了90.0%，这可能是因为增加反应物甲醇，促进了酯交换可逆反应向生成生物柴油的方向进行，但促进作用较小；继续增大醇油比时，生物柴油的得率有较大的降低，降到了80.4%，这可能是由于甲醇相对于油大大过量时，稀释了油及催化剂的浓度，对生物柴油的生成反应不利，可以看到，相比于其他反应条件，醇油物质的量之比对生物柴油得率的增加影响较小。

2.3.4 KOH用量对生物柴油得率的影响

确定醇油物质的量之比为7:1，反应温度65℃，反应时间2h，改变催化剂KOH的用量（相对于油的质量百分数）依次为0.8%、1.0%、1.2%、1.4%、1.6%、1.8%，生物柴油得率如图4。

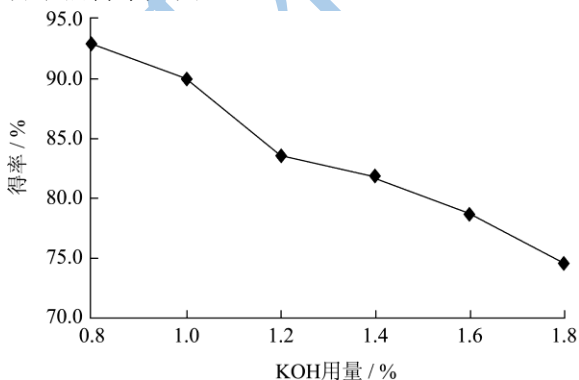


图4 酯交换反应过程中催化剂KOH的用量对生物柴油得率的影响

Fig.4 Effect of the amount of catalytic agent potassium hydroxide on yield of biodiesel production via transesterification

由图4可以看到，当KOH用量为0.8%时，生物柴油的得率达到了92.9%，当增加KOH用量时，生物柴油得

率是逐渐减小的，降低幅度较大，可能是由于游离脂肪酸与多余的碱发生皂化反应产生乳化现象，同时减弱了催化剂的活性，因而得率降低^[7]。

2.4 正交试验设计和影响柴油得率的分析

确定劣质食用油碱催化酯交换制备生物柴油反应的影响因素主要有反应温度、反应时间、醇油比及KOH用量。对每种影响因素各取三个水平，分别是：反应温度为60℃、65℃、70℃；反应时间为：1.5h、2h、2.5h；醇油比：5:1、6:1、7:1；KOH用量为0.8%、1.0%、1.2%；不考虑因素间交互作用，选择L₉(3⁴)表，对结果进行直观分析，结果如表1所示。

表1 生物柴油制备的正交实验结果

Table 1 Results of orthogonal experiment in biodiesel production

试验号	反应温度/℃	反应时间/h	醇油比	KOH用量/%	生物柴油得率/%
1	1(60)	1(1.5)	1(5)	0.8	88.9
2	1	2(2)	2(6)	1.0	88.6
3	1	3(2.5)	3(7)	1.2	79.7
4	2(65)	1	2	1.2	85.4
5	2	2	3	0.8	90.7
6	2	3	1	1.0	85.6
7	3(70)	1	3	1.0	83.9
8	3	2	1	1.2	81.2
9	3	3	2	0.8	85.8
k1	85.733	86.067	85.233	88.467	
k2	87.233	86.833	86.600	86.033	
k3	83.633	83.700	84.767	82.100	
R	3.600	3.133	1.833	6.367	

由表1极差分析可知，影响因素的作用大小依次是：KOH用量>反应温度>反应时间>醇油物质的量之比，这与前面分析的醇油物质的量之比对得率影响较小、增加KOH用量，生物柴油得率降低幅度较大是相符的。由表1还可以看出，最佳工艺条件是：反应温度65℃、反应时间2h、醇油物质的量之比6、KOH用量0.8%，这也与前面的分析相符合。

表2 正交试验的交互作用表

Table 2 Interaction table of the orthogonal experiment

反应时间/h	反应温度/℃		
	60	65	70
1.5	88.90	85.40	83.90
2	88.60	90.70	81.20
2.5	79.70	85.60	85.90

由正交试验的交互作用表（如表2所示）可知，反应时间与反应温度有交互作用，由于在此交互作用不作为探讨主要影响因素，因此不再在正交试验中进行

探讨。

3 结论

3.1 以市售劣质食用油为原料,以KOH为催化剂,酯交换反应制备生物柴油。市售劣质食用油的酸值为0.21 mg KOH/g,不需进行预酯化,可直接进行酯交换反应制备生物柴油。

3.2 讨论了劣质食用油酯交换反应制备生物柴油时酯交换反应温度、时间、醇油物质的量之比和KOH用量对生物柴油的得率的影响,得到如下结果:(1)升高温度,反应速率增加,生物柴油的得率增加,但温度过高,甲醇气化加剧,降低了液相体系中甲醇的浓度,得率会降低,较佳的反应温度为65℃;(2)反应1.5 h时,生物柴油的得率已能达到较高(89.2%),继续延长反应时间,对得率的增加影响很小,时间大于3 h,逆反应负面影响不容忽视;(3)在温度、时间、醇油物质的量之比和KOH用量这几个反应条件中,醇油物质的量之比对得率的影响最小,而且太大(大于7)会稀释催化剂和油的浓度,导致得率降低;(4)KOH用量不宜太大,当KOH用量为0.8%时,得率达到92.9%,增加KOH

用量,易发生皂化副反应,得率逐渐降低,降低较大。(5)根据最正交试验结果,可知劣质食用油碱催化酯交换制备生物柴油最佳工艺条件为:反应温度:65℃、反应时间:2 h、醇油比:6:1、KOH用量:0.8%。

参考文献

- [1] 张婷,雷忠利,李昌珠,等.地沟油制备生物柴油预酯化的动力学研究[J].农业机械,2012,2:68-71
- [2] 王叔淳.食品卫生检验技术手册[M].北京:化学工业出版社,2002
- [3] 赵华,李会鹏.甲醇钠催化地沟油制备生物柴油研究[J].化工科技,2011,19(6):19-22
- [4] 张勇.利用地沟油制备生物柴油[J].中国油脂,2008,33(11):48-50
- [5] 李翔宇,蒋剑春,李科,等.酯交换法制备生物柴油反应机理和影响因素分析[J].太阳能学报,2011,32(5):741-745
- [6] 侯凯丽,李会鹏.KOH/SBA-15催化大豆油酯交换反应制备生物柴油[J].石油炼制与化工,2011,42(8):43-46
- [7] 宋吉彬,银建中,张礼鸣,等.碱催化法制备生物柴油工艺研究[J].化工装备技术,2007,28(4):24-26