

# 循环气相酯化—酯交换—水蒸汽蒸馏法制备生物柴油的研究

苏有勇<sup>1</sup>, 张无敌<sup>2</sup>, 戈振扬<sup>1</sup>, 施卫省<sup>1</sup>

(1 昆明理工大学 现代农业工程学院, 云南 昆明 650224)

2 云南师范大学 省农村能源工程重点实验室, 云南 昆明 650092)

**摘要:** 循环气相酯化—酯交换—水蒸汽蒸馏技术是以动、植物油为原料制备生物柴油的新工艺。该工艺将连续带水、甲醇精馏和气化有机地结合在一起, 达到快速降酸的效果, 提高酯化反应的效率; 水蒸汽蒸馏技术实现生物柴油与未反应原料的有效分离, 不需要二次酯交换反应就获得了高纯度的生物柴油。与传统技术相比, 整个工艺合理, 具有环境友好性, 设备通用、易操作, 适用于高酸值的动、植物油和中性油脂制备生物柴油。制备过程的可连续性为产业化生产自动化控制奠定了较好的基础。

**关键词:** 循环气相酯化; 酯交换; 水蒸汽蒸馏; 生物柴油

**中图分类号:** TK6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2006)05-0087-05

## A Study of Application of Circulating Gas-Phase Esterification- Transesterification-Water Vapour Distillation in Producing Biodiesel

SU You-yong<sup>1</sup>, ZHANG Wu-di<sup>2</sup>, GE Zhen-yang<sup>1</sup>, SHI Wei-sheng<sup>1</sup>

(1 Faculty of Modern Agricultural Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650224, China)

2 Provincial Key Lab of Rural Energy Engineering, Yunnan Normal University, Kunming 650092, China)

**Abstract** A new technique is explored in producing biodiesel with fat or vegetable oil. Continuous removing water, rectifying and gasifying methanol are combined together organically in circulating gas-phase esterification, thus the acid value is declined quickly and the efficiency is increased greatly. Biodiesel and material is separated effectively through water vapour distillation, and the high pure degree biodiesel is acquired without double transesterification. Compared with conventional techniques, circulating gas-phase esterification-transesterification-water vapour distillation is reasonable, environmentally-friendly and compatible. Moreover, it is easily operated, fit for producing biodiesel with fat or vegetable oil of high acid value and fat or vegetable oil. Continuity of preparing process builds a foundation for auto production.

**Key words** circulating gas-phase esterification; transesterification; water vapour distillation; biodiesel

### 0 引言

随着世界石油资源日趋枯竭以及由化石燃料引发的环境问题, 开发新的、对环境无害的、非石油类的可再生能源是未来能源发展的主体思路。20 世纪 70 年代出现石油危机以后<sup>[1]</sup>, 人们开始研究煤的气化和液化, 然而复杂的技术和巨大的投资, 制约了煤气化和液化的广泛使用。而核能由于种种原因, 没有实现大规模应用, 生物质能、太阳能和其他可再生能源将逐渐成为世界能源的主角<sup>[2,3]</sup>。生物柴油具有可再生、环保性、可替

收稿日期: 2006-01-12

第一作者简介: 苏有勇 (1969~), 男, 工学硕士, 讲师。主要研究方向: 生物质能开发与利用。

E-mail: youyongst@gmail.com

代现有石化柴油的特点,引起了世界许多国家的高度重视,成为最受欢迎的石化柴油替代品<sup>[4]</sup>.生物柴油的生产方法很多,如热解法、微乳化法、稀释法和酯交换法<sup>[5]</sup>,应用最多、工艺最成熟的是酯交换法.这些传统工艺存在三废排放量大、污染环境的缺陷.针对以上不足,本实验采用“循环气相酯化—酯交换—水蒸汽蒸馏”法,以泔水油、小桐子油和菜籽油三种具有代表性的油脂进行制备生物柴油的研究.

## 1 实验部分

### 1.1 技术路线

“循环气相酯化—酯交换—水蒸汽蒸馏”制备生物柴油的工艺路线如图 1.该工艺主要包括三部分:循环气相酯化工艺、酯交换工艺和生物柴油水蒸汽蒸馏精制工艺.

### 1.2 材料与方法

#### 1.2.1 材料

原料:泔水油取自昆明市的餐馆饭店下水管道,呈半凝固态,棕褐色,有酸臭味;小桐子油采集于云南省元谋县的小桐子种子,采用溶剂法提取;菜籽油购买于昆明市粮油市场.原料的理化指标见表 1.其他辅助原料均为分析纯试剂.

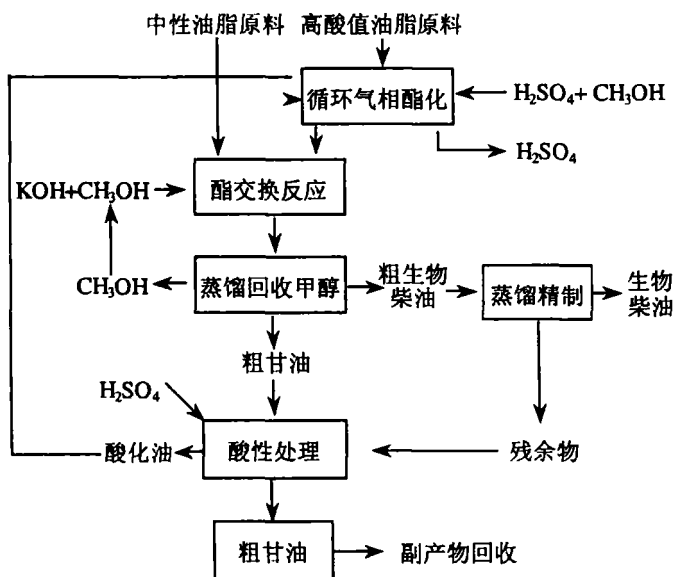


图 1 循环气相酯化-酯交换-水蒸汽蒸馏法生产生物柴油的技术路线  
Fig. 1 Technological route of gas-phase esterification-transesterification-water vapour distillation in producing biodiesel

表 1 原料的理化指标

Tab 1 Basic quality trait of raw materials

分析项目	密度 (20℃) /g·cm <sup>-3</sup>	皂化值 /mg KOH·g <sup>-1</sup>	酸值 /mg KOH·g <sup>-1</sup>	不皂化物 /%	脂肪甘油酯 /%	相对分子 子量	甘油含量 /%	水分 /%	杂质 /%
泔水油	0.88	194.3	163.0	2.82	15.24	323.5	1.89	3.7	4.2
小桐子油	0.9093	183.6	19.0	1.20	89.98	759.5	9.08	0.07	无
菜籽油	0.9115	192.7	0.4	2.51	97.29	869.8	10.05	0.05	无

实验装置:按实验要求自行设计制作,主要包括:循环气相酯化装置、酯交换装置和生物柴油蒸馏装置.

### 1.2.2 实验方法

在实验中根据原料的酸值选择工艺过程,即对酸值大于 5.0 的原料采用“循环气相酯化→酯交换→水蒸汽蒸馏”工艺过程,酸值小于 5.0 的原料采用“酯交换→水蒸汽蒸馏”工艺过程.根据表 1 中的原料分析结果,泔水油和小桐子油采用“循环气相酯化→酯交换→水蒸汽蒸馏”工艺过程,菜籽油采用“酯交换→水蒸汽蒸馏”工艺过程.

### 1.2.3 分析方法

由于我国尚未建立生物柴油方面的国家标准,对原料和产品的相关指标分析主要参照油脂动、植物油和柴油方面的相关国标.

## 2 结果与讨论

### 2.1 循环气相酯化条件优化

#### 2.1.1 循环气相酯化反应中甲醇蒸气通入量

在气相酯化反应中,甲醇蒸气通入的速度直接影响酯化反应速度及反应进程.为了加快酯化反应速度

和反应进程, 在酯化反应中要求甲醇过量. 如果甲醇蒸气通入速度过慢, 一方面降低了酯化反应器内的甲醇浓度, 另一方面不能及时将产生的水带出, 将影响酯化反应的进行; 相反, 如果甲醇蒸气通入速度过快, 虽然能增加反应器内的甲醇浓度, 但大量的甲醇蒸气会使反应温度下降, 反应产生的水不能及时汽化, 也不利于反应的进行. 实验中, 通过调节甲醇气化和酯化反应器的温度使酯化反应器中油和甲醇蒸气达到一个合适的比例, 通过实验摸索, 该实验中的甲醇蒸气通入量为 6 L/min

2.1.2 循环气相酯化反应中催化剂最佳用量

在进行气相酯化时, 选择硫酸作为催化剂. 从图 2(a)中可以看出, 当硫酸用量为油质量的 0.2% 时, 降酸速度较慢; 当硫酸用量为油质量的 0.5% 时, 降酸速度非常快, 120min 时可将酸值降到 2.5 而将硫酸用量分别增大到 0.8%、1.0% 时降酸效果与硫酸用量为 0.5% 时差别不大. 从图 2(b)中可以看出, 当硫酸用量为油质量的 0.1% 时, 降酸速度较慢, 但 120min 后也能使小桐子油酸值降到 1 以下; 当硫酸用量为油质量的 0.2% 时, 降酸速度非常快, 约 60min 即可将酸值降到 1 以下, 而将硫酸用量分别增大到 0.5%、0.8% 时降酸效果与硫酸用量为 0.2% 时差别不大. 经综合分析, 认为选择硫酸用量分别为泔水油质量的 0.5% 和小桐子油质量的 0.2% 较为合适.

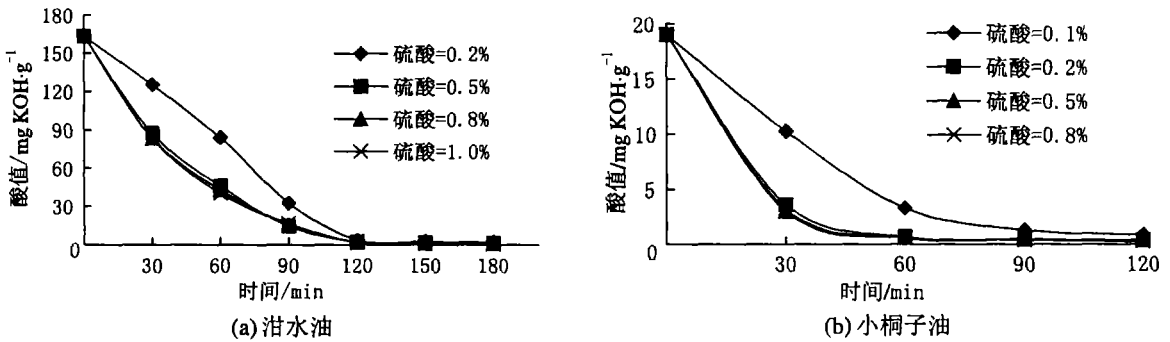


图2 气相酯化过程中酸值随硫酸用量的变化曲线

Fig.2 Acid value vs dosage of vitriol in gas-phase esterification

2.1.3 反应温度

选择反应温度为 (100 ± 5) °C. 在此温度下行酯化反应, 一方面反应速度快; 另一方面反应产生的水可以很快汽化并及时被甲醇蒸气带出.

2.1.4 反应时间

从图 2中可以看出, 原料的酸值对反应时间影响较大, 原料酸值越高, 反应时间越长. 具体的反应时间可根据测定原料在反应过程中的酸值变化情况来确定.

2.2 酯交换反应的条件优化

酯交换反应实验根据原料转化率随甲醇用量、催化剂用量和反应温度的增加而呈上升趋势的初步试验结果设计, 见表 2 原料分别为菜籽油、通过循环气相酯化降酸处理的泔水油 (酸值为 2.5) 和小桐子油 (酸值为 0.6), 用量均为 100 g 甲醇用量和催化剂 KOH 用量根据原料中脂肪酸甘油酯的含量确定, 以占原料油的质量百分数表示. 以各原料油的转化率为考察指标的实验结果见表 3 数据的统计分析结果见表 4

表 2 正交实验因素和水平的设计

Tab 2 Design of factor and level of orthogonal experiment

水平	A: 甲醇用量 %			B 催化剂用量 %			C: 温度 /°C		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
泔水油	3	5	8	0.2	0.4	0.6	60	65	70
小桐子油	15	20	25	0.5	1.0	1.5	60	65	70
菜籽油	15	20	25	0.8	1.2	1.6	60	65	70

表 3 正交实验结果  $L_9(3^4)$ Tab 3 Result of orthogonal experiment  $L_9(3^4)$ 

实验号	A	B	C	空白列	转化率 /%		
					泔水油	小桐子油	菜籽油
1	1	1	1	1	93.82	96.92	89.27
2	1	2	2	2	94.03	97.73	91.06
3	1	3	3	3	94.15	98.02	90.25
4	2	1	2	3	93.94	98.13	91.48
5	2	2	3	1	94.86	98.02	93.64
6	2	3	1	2	95.64	98.02	92.15
7	3	1	3	2	95.17	98.35	93.02
8	3	2	1	3	94.86	97.79	92.15
9	3	3	2	1	95.23	97.80	93.89

表 4 正交实验数据的分析表

Tab 4 Analytical result of the orthogonal experiment

原料		K1	K2	K3	R(极差)	U	Q	F 值
泔水油	A	282.00	284.44	285.26	3.26	80601.13	1.92	3.22
	B	282.93	283.75	285.02	2.09	80599.95	0.74	1.24
	C	284.32	283.20	284.18	1.12	80599.46	0.25	0.42
	空白列	283.91	284.84	282.95	1.89	80599.81	0.60	
小桐子油	A	292.67	294.17	293.94	1.27	86197.48	0.44	1.18
	B	293.40	293.54	293.84	0.44	86197.08	0.03	0.09
	C	292.73	293.66	294.39	1.66	86197.51	0.46	1.25
	空白列	292.74	294.10	293.94	1.36	86197.41	0.37	
菜籽油	A	270.58	277.27	279.06	8.48	75988.89	13.32	8.34
	B	273.77	276.85	276.29	2.52	75977.37	1.79	1.12
	C	273.57	276.43	276.91	3.34	75977.75	2.17	1.36
	空白列	276.80	276.23	273.88	2.92	75977.17	1.60	

从表 4 的数据分析可以得出, 泔水油、小桐子油和菜籽油的  $F_A$ 、 $F_B$ 、 $F_C$  值均小于  $F_{0.10}(2, 2) = 9.00$  表明: 甲醇用量 A、催化剂用量 B 和温度 C 的水平变化对这三种原料油的转化率均无显著影响。综合初步试验结果, 权衡反应后处理的难易程度, 以及以上水平范围内转化率和得率的大小, 得出各种原料油的最佳酯交换反应条件, 如表 5。

## 2.3 粗生物柴油精制

生物柴油蒸馏瓶内液相温度控制在 180~280 °C, 气相温度为 120~220 °C, 水蒸汽温度为 100 °C ± 5 °C, 水蒸汽通入量为 5 L/min 蒸馏出来的生物柴油不断从水蒸汽发生器中分离, 冷却后与水分离, 得到精制的生物柴油, 泔水油生物柴油的颜色由棕黑色变为淡黄色, 其余两种原料的生物柴油颜色也变浅。三种原料的粗生物柴

表 6 粗生物柴油精馏试验结果

Tab 6 Result of rectificative trial by raw biodiesel

原料	泔水油	小桐子油	菜籽油
精制前生物柴油纯度 /%	94.68	97.34	94.89
精制后生物柴油纯度 /%	99.38	99.97	99.55

表 5 各种原料油的最佳酯交换反应条件

Tab 5 Optimal condition of transesterification by all kinds of raw material

条件	泔水油	小桐子油	菜籽油
A: 甲醇用量 /%	5	20	20
B: 催化剂用量 /%	0.4	1.0	1.2
C: 温度 /°C	65	60	65

油通过水蒸汽蒸馏精制的结果见表 6 从表中可以看出, 采用水蒸汽蒸馏法精制生物柴油可获得高纯度的产品。

## 2.4 生物柴油的主要品质指标

由泔水油、小桐子油和菜籽油制备的生物柴油品质指标测定结果见表 7, 三种生物柴油的品质指标基本达到美国的 ASTM 生物柴油标准<sup>[5]</sup>, 并与我国的 0# 柴油品质指标接近。

表 7 各种原料油生物柴油的主要品质指标

Tab 7 Main quality trait of biodiesel from all kinds of materials

品质指标	泔水油生物柴油	小桐子油生物柴油	菜籽油生物柴油	ASTM 标准	0# 柴油标准
密度 (15C) /g·cm <sup>-3</sup>	0.8775	0.8742	0.8764	-	0.7850(实测值)
运动粘度 (40C) /mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	4.1	3.6	4.0	1.9~6.0	2.7(实测值)
馏程 /C	< 290	< 294	< 292	-	< 365
闪点 (开口杯) /C	152	153	156	> 100	50(实测值)
燃点 (开口杯) /C	174	176	186	-	58(实测值)
硫 /%	< 0.01	< 0.01	< 0.01	-	< 0.2
中和值 /mg KOH·g <sup>-1</sup>	0.8	0.5	0.2	< 0.8	-
甲醇 /%	0.25	0.31	0.21	-	-
脂肪酸甲酯 /%	99.38	99.97	99.55	-	-
总甘油 /%	0.05	0.08	0.08	< 0.24	-
热值 /kJ·g <sup>-1</sup>	37.99	38.96	38.61	-	43.39

## 3 结论

通过以泔水油、小桐子油和菜籽油为原料, 采用“循环气相酯化—酯交换—水蒸汽蒸馏”法制备生物柴油的实验研究, 得到以下结论:

(1) “循环气相酯化”工艺将连续带水、甲醇精馏和气化有机地结合在一起, 达到快速降酸的效果。从泔水油和小桐子油的降酸效果来看, 催化剂硫酸的用量和降酸的时间与原料酸值有关, 酸值高, 硫酸用量大和反应时间长。

(2) 从三种原料的粗产品精制可以看出, 水蒸汽蒸馏法实现了生物柴油与未反应原料及杂物的有效分离, 获得了高纯度的生物柴油。产品的品质指标基本达到美国的 ASTM 生物柴油标准, 并与我国的 0# 柴油品质指标接近。

(3) 粗生物柴油不用进行水洗, 实现工业基本无“三废”, 具有环境友好性, 降低了甘油回收的能耗。

(4) 所采用装置具有通用性和生产过程可连续性, 适用于高酸值动植物油脂 (泔水油和小桐子油) 和中性油脂生产生物柴油, 为产业化生产和自动化控制奠定了较好的基础。

## 参考文献:

- [1] K. Bittz W. Biodiesel Production in Europe and North America, an encouraging prospect [J]. Renewable Energy, 1999, (16): 1078-1083.
- [2] 王一平, 翟怡, 张金利, 等. 生物柴油制备方法研究进展 [J]. 化工进展, 2003, 22(1): 8-12.
- [3] Scragg A H, Morrison J, Shales S W. The use of a fuel containing *Chlorella vulgaris* in a diesel engine [J]. Enzyme and Microbial Technology, 2003 (33): 884-889.
- [4] Kalligeros S, Zannikos F, Stournas S, et al. An investigation of using biodiesel/marine diesel blends on the performance of a stationary diesel engine [J]. Biomass and Bioenergy, 2003, (24): 141-149.
- [5] 盛梅, 李为民, 邹国英. 生物柴油研究进展 [J]. 中国油脂, 2003, 28(4): 66-70.
- [6] 汪荣鑫. 数理统计 [M]. 西安: 西安交通大学出版社, 2000.
- [7] 黄忠水, 纪威, 李淑艳, 等. 国外生物柴油的应用 [J]. 节能与环保, 2003, (1): 38-41.