

# 大豆油酯交换法制备生物柴油及气相色谱分析

李翠芹<sup>①</sup> 朱莎娜 黄勋

(贵州大学化学与化工学院 贵阳市贵工路 1 号 550003)

**摘要** 为获得最佳条件,在单因素试验的基础上,采用正交试验法对大豆油碱催化酯交换法制各生物柴油的工艺参数进行了优化试验,结果表明,制取生物柴油的最佳工艺参数是:醇油摩尔比 6:1,催化剂用量为油量的 0.8%,反应温度为 45℃,反应时间 60min,并且在最优工艺参数下进行了验证试验,得到生物柴油的转化率为 97.05%。气相色谱分析结果表明,脂肪酸甲酯含量很高。

**关键词** 生物柴油;酯交换反应;大豆油;正交试验;气相色谱分析

中图分类号:O657.7<sup>+</sup>1 文献标识码:A 文章编号:1004-8138(2011)06-2995-04

## 1 引言

由于石油价格不断上涨,石油资源逐渐枯竭,全世界都面临着能源短缺的危机,同时随着人们生活水平的提高和环境保护意识的增强,人们逐渐认识到石油作为燃料所造成空气污染的严重性,特别是光化学烟雾、酸雨的频繁出现对人体健康造成了极大的危害,以及 CO<sub>2</sub> 产生的温室效应对生态平衡的严重破坏。因此,国际石油组织认为,开发一种新的能源来替代石油燃料已迫在眉睫。大量研究表明,生物柴油具有与柴油相似的理化性质,因此被认为是柴油的最好代用品之一,因此,生物柴油的研究成为国内外学者的研究热点<sup>[1]</sup>。

生物柴油是通过可再生资源(如植物油等)进行醇解而制得的脂肪酸酯。其主要优点是可生物降解,可再生资源,无毒、废气排放量小等,属环境友好型燃料<sup>[2]</sup>。

生物柴油的制备方法主要有:直接混合法、生物酶法、高温热裂解法、酯交换法、工程微藻法、超临界法等<sup>[3,4]</sup>。同其他方法相比,酯交换法生产生物柴油具有工艺简单、费用较低,制得的产品性质稳定等优点,因此成为研究的重点。酯交换法生产生物柴油常用甲醇或乙醇等低碳醇作为酯交换剂,用氢氧化钠和氢氧化钾等碱性物质作为催化剂,将高黏度的植物油或动物油脂转化成低黏度的脂肪酸酯,即采用植物或动物油脂与甲醇等低碳醇,在酸性或碱性催化剂作用下进行酯交换反应,反应在常温常压下进行。

本文对精制大豆油在碱性催化剂作用下与甲醇经转酯反应合成生物柴油的工艺条件进行了研究,并对制得的生物柴油进行气相色谱分析。

## 2 实验部分

### 2.1 实验材料和试剂

市售大豆油,食品级,购自食品超市。

乙醇,甲醇,醋酸,氢氧化钠,氢氧化钾,盐酸、邻苯二甲酸氢钾、酚酞指示剂等,均为分析纯。实

① 联系人,手机:(0)13638519972; E-mail: licuiqin2345@163.com

作者简介:李翠芹(1977—),女,辽宁省朝阳市人,讲师,硕士,主要从事环境工程研究工作。

收稿日期:2011-02-12;接受日期:2011-03-21

验用水为蒸馏水。

## 2.2 实验仪器

GU-420 电热恒温水槽(上海齐欣科学仪器有限公司);JB300-D 型强力电动搅拌机(上海标本模型厂);pHS-3C 型精密 pH 计(上海雷磁仪器厂);ZK-82 型真空干燥箱(上海市实验仪器总厂);GC-16A 气相色谱仪(日本岛津公司)。

## 2.3 实验方法

### 2.3.1 实验工艺流程

实验采用甲醇与大豆油发生酯交换反应,氢氧化钠为催化剂,制备好的粗生物柴油用醋酸洗液洗涤。实验工艺流程见图 1。

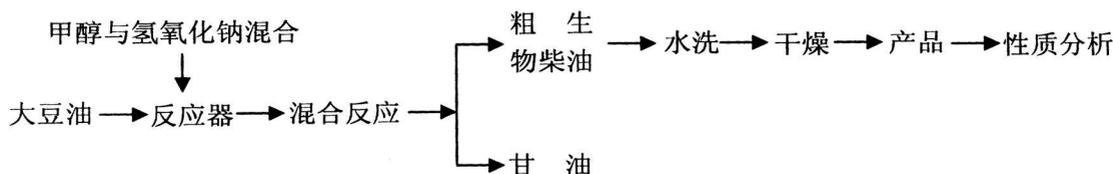


图 1 制备生物柴油工艺流程<sup>[5]</sup>

### 2.3.2 实验步骤

将 200g 的大豆油置于 500mL 三口烧瓶中,水浴加热至实验设定温度后,立即加入预先配制好的氢氧化钠的甲醇溶液,开动搅拌器,开始计时。在 10—15min 之内滴加完催化剂。加完催化剂反应 40min,停止搅拌。倒入分液漏斗内静置 2h 分层,取上层液,用 3% 醋酸洗液洗涤 2h。再倒入分液漏斗内静置 2h 进行分液。分液后的上层液在电炉上进行干燥,温度控制在 110℃ 左右。至油闻不到酸味,pH 值在 7.0 左右,停止加热,即得生物柴油。

### 2.3.3 生物柴油的产品成分分析<sup>[6]</sup>。

大豆油生物柴油产品中的主要组成成分及含量采用气相色谱仪分析。

#### 2.3.3.1 气相色谱分析条件

GC-16A 气相色谱仪;不锈钢填充柱(3mm×2m);FID 检测器,气化室温度均为 250℃,柱升温程序:以 160℃ 开始,保持 2min,以 1.5℃·min<sup>-1</sup> 升至 215℃,保持 10min;载气为高纯氮气,19.0mL·min<sup>-1</sup>;氢气:40mL·min<sup>-1</sup>;空气:400mL·min<sup>-1</sup>;进样量 1μL,用面积归一化法进行定量分析。

#### 2.3.3.2 气相色谱测定的结果

主要成分分析结果见图 2,相对含量见表 1。

由图 2 可以看出,生物柴油样品的气相色谱图基线平直,没有其他杂峰,色谱峰分离良好,这说明生物柴油中混脂肪酸甲酯的含量很高;各个组分的峰形良好,没有脱尾及肩峰,生物柴油中亚油酸甲酯含量最高,可达 52.6%。

表 1 生物柴油组分表

峰序	组分名	保留时间 (min)	峰高 (μV)	峰面积 (μV·s)	峰面积 (%)	含量 (%)
1	棕榈酸甲酯	5.234	6647	27195	12.7	12.7
2	脂酸甲酯	7.554	1493	7360	3.44	3.44
3	油酸甲酯	7.822	10500	55835	26.1	26.1
4	亚油酸甲酯	8.414	22247	112537	52.6	52.6
5	亚麻酸甲酯	9.241	2040	11041	5.16	5.16
—	总计	—	42927	213968	100	100

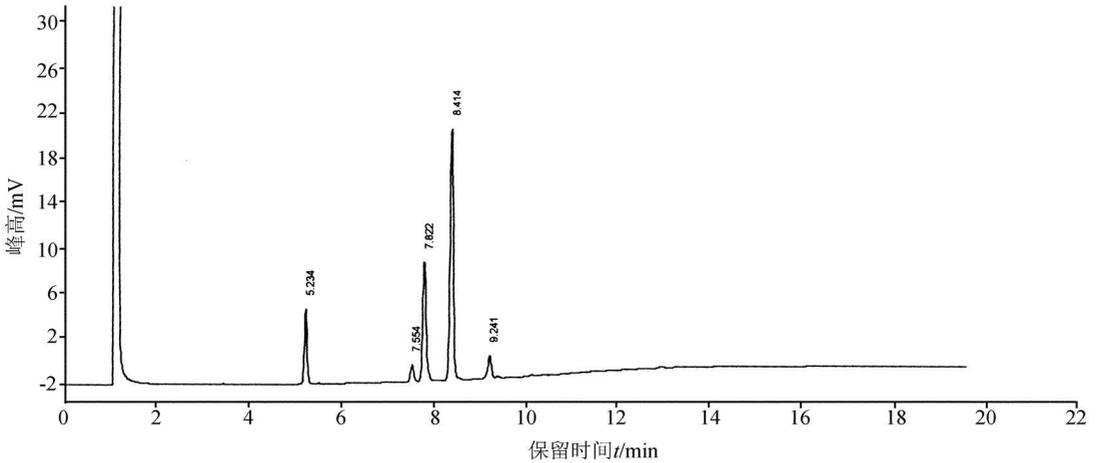


图 2 生物柴油气相色谱图

### 3 实验结果与讨论

#### 3.1 最佳酯交换反应条件的确定

在这个酯交换反应中,影响转化率的因素有很多,有醇油摩尔比,反应时间,反应温度,催化剂用量(催化剂占大豆油的质量百分比),搅拌强度等。需要综合考虑各个因素对转化率的影响,反映成本和能耗等。在搅拌强度及反应时间一定的条件下,确定由醇油摩尔比,反应温度,催化剂用量这 3 个因素确定最佳的反应条件。3 个因素的取值范围通过多次单因素试验及参考文献[2]取得。确定 3 个因素的取值范围后用 3 因素 3 水平正交实验优化本实验的实验条件。

正交试验因素和水平设计表如表 2 所示,表中 A 代表醇油摩尔比、B 代表催化剂用量(%)、C 代表温度(°C)。

表 2 正交试验因素和水平设计表<sup>[7]</sup>

水平	因素		
	A	B (%)	C (°C)
1	4 : 1	0.8	45
2	5 : 1	1.0	55
3	6 : 1	1.2	65

实验结果及数据处理见表 3。

从表 3 正交直观分析的极差  $R$  可知,影响脂肪酸甲酯含量的因素依次为:醇油投料摩尔比 > 反应温度 > 催化剂用量。就得到生物柴油的产量而言,其优化条件可选为  $A_3B_1C_1$ ,在此条件下再进行优化实验,得到脂肪酸甲酯含量为 97.05%,无皂化现象,产物中没有凝胶状物析出,生物柴油与甘油分离容易。

#### 3.2 生物柴油黏度及密度的变化

植物油或动物油制生物柴油就是利用一些反应将原油的长碳链打断变成碳链相对较短的油脂。这些短碳链的油脂不但密度变小,而且黏度大大下降,并有可燃性,环保,无任何污染物产生。本实验制得生物柴油比原油的密度下降了  $0.028\text{g/mL}$ ,这个效果不是很明显,但终究还是符合下降的趋势。而黏度由原料油的  $41.81\text{mPa}\cdot\text{s}$  下降到  $4.468\text{mPa}\cdot\text{s}$ ,下降了几乎 10 倍,这个效果很显著。并且所测的值也与有关标准相接近,具体结果见表 4。

表 3 正交试验数据处理表

试验号	A 醇油摩尔比	B 催化剂用量 (%)	C 温度 (°C)	生物柴油产量 (g)	转化率 $r_i$ (%)
1	1	1	1	190.0	93.87
2	2	2	1	193.7	96.18
3	3	3	1	194.2	96.62
4	1	2	2	183.1	91.09
5	2	3	2	183.3	91.15
6	3	1	2	196.3	97.18
7	1	3	3	182.5	90.80
8	2	1	3	185.8	92.25
9	3	2	3	189.2	93.52
$K_1$	275.76	283.30	286.67		
$K_2$	279.58	280.79	279.42		
$K_3$	287.32	278.57	276.57		
R	11.56	4.73	10.10		

表 4 原油、生物柴油的黏度、密度对比表

油的种类	密度( $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	黏度( $\text{mPa} \cdot \text{s}$ )
原大豆油	0.891	41.81
生物柴油	0.863	4.468
美国标准(D100)	—	1.0—6.0
德国标准(DIN V 51606)	0.875—0.901	3.5—5.0
国内 0 号柴油标准	0.8581	3.0

## 4 结论

本文以氢氧化钠作为催化剂,催化大豆油和甲醇制备生物柴油,对醇油摩尔比,催化剂用量和反应温度 3 个影响反应产率的因素进行探讨,最后得到最佳的反应条件为:醇油摩尔比为 6:1,催化剂用量 0.8%,温度 45°C,在此条件下,生物柴油的产率达到 97.05%。对得到的生物柴油进行气相色谱分析,表明生物柴油中脂肪酸甲酯的含量很高,其中亚油酸甲酯含量最高,可达 52.6%。

## 参考文献

- [1] 绍平,姜绍通,赵妍嫣. 菜籽油脱臭馏出物中生物柴油的分子蒸馏分离工艺研究[J]. 农业工程学报, 2005, 21(12): 171—174.
- [2] 赵贵兴,陈霞,刘丽君等. 大豆油制备生物柴油的研究[J]. 农产品加工·学刊, 2008, 142(7): 150—153.
- [3] 胡建修,刘志平,郭丽等. 生物柴油的制备方法及其发展前景[J]. 化工中间体, 2007, (12): 25—28.
- [4] 刘荣厚,曹卫星,黄彩霞. 菜籽油碱催化酯交换法制备生物柴油工艺参数的优化[J]. 农业工程学报, 2010, 26(6): 245—250.
- [5] 马俊林,郭俊宝,徐广辉等. 大豆油制备生物柴油的工艺探索[J]. 可再生能源, 2006, 126: 35—37.
- [6] 王瑞芬. 现代色谱分析法的应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006.
- [7] 阙兴利,贺勇. 概率论与数理统计[M]. 武汉: 华中科技大学出版社, 2004.

# Gas Chromatographic Analysis and Production of Biodiesel by Soybean Oil with Transesterification Method

LI Cui-Qin ZHU Sha-Na HUANG Xun

(School of Chemistry and Chemical Engineering of Guizhou University, Guiyang 550003, P.R. China)

**Abstract** In order to get the optimal conditions, based on single factor test, orthogonal test was applied to optimize the technical parameters of production of various biodiesel by soybean oil with transesterification method. The optimal parameters were obtained as follows: molar ratio of methanol to soybean oil of 6:1, catalyst dosage of 0.8% oil dosage, reaction temperature of 45°C and reaction time of 60min, respectively. Under the optimal conditions, verification tests showed that the conversion rate of soybean oil reached 97.05%. GC analysis showed that the content of fatty acid methyl ester in biodiesel was high.

**Key words** Biodiesel; Transesterification; Soybean Oil; Orthogonal Test; Gas Chromatographic Analysis