

海滨锦葵油超临界法制备生物柴油工艺优化

杨庆利^{1,2,3}, 禹山林³, 秦松¹

(1. 中国科学院海洋研究所, 山东 青岛 266071; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049; 3. 国家花生工程技术研究中心, 山东 青岛 266100)

摘要: 以海滨锦葵油为原料, 利用超临界法制备脂肪酸甲酯(生物柴油). 通过单因素实验及正交实验研究了醇/油摩尔比、反应压力、搅拌强度、反应时间、反应温度、水分和酸值等因素对酯交换率的影响. 结果表明, 在实验范围内各影响因素对酯交换率的影响依次为: 反应温度>反应压力>反应时间>搅拌强度>醇/油摩尔比. 海滨锦葵油超临界法制备生物柴油的最佳工艺条件为: 反应温度 300 °C, 反应压力 12 MPa, 反应时间 9 min, 搅拌强度 300 r/min, 醇/油摩尔比 30. 在此条件下, 酯交换反应 3 次, 酯交换率可达 97.62%.

关键词: 海滨锦葵油; 生物柴油; 超临界甲醇; 酯交换率; 正交实验

中图分类号: TQ641

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2008)05-0932-05

1 前言

近年来, 世界石油资源的日趋枯竭和石油燃烧造成的空气污染促使人们寻找新的替代能源. 由植物油脂通过与甲醇酯交换反应而生成的脂肪酸甲酯(生物柴油), 因可作为潜在的柴油能源替代品, 近年来得到越来越多的重视^[1]. 目前, 世界各国都在积极开展生物柴油的生产和研究, 美国主要用大豆、欧洲主要用油菜籽、马来西亚主要用棕榈油生产生物柴油, 大豆、油菜籽和棕榈油成为当前世界生产生物柴油的主要原料. 我国的油脂资源有限, 每年都需要进口大量的油脂. 因此必须开发利用新的能源油料植物来生产生物柴油^[2,3].

海滨锦葵(*Kosteletzkya virginica*)是锦葵科海滨锦葵属多年生宿根耐盐木本油料植物, 自然分布于美国含盐沼泽地带^[4]. 海滨锦葵种子黑色、肾形, 含油率在 17% 以上, 粗蛋白含量在 27.4%~29.6% 之间, 而去壳种子含 32% 的蛋白质和 22% 的脂肪, 油脂含量与重要经济作物大豆不相上下^[5]. 与其他的能源油料植物相比, 由于其较高的耐盐性、可利用盐碱滩涂地、不与粮食作物争地等优点, 可作为生物柴油原料, 具有很大发展潜力.

当前生物柴油的生产方法主要是酯交换法, 包括化学催化法、脂肪酶催化法和超临界法. 化学催化法主要用碱或酸催化甲醇和甘油三酯酯交换生产脂肪酸甲酯, 存在耗能高、甘油回收困难及产生较多废水等问题^[6,7]. 酶法催化合成生物柴油对原料品质没有特别要求, 具有条件温和、副产品分离工艺较为简单、废水少等优点, 但由于其生产成本低、酯交换反应时间长, 在工业上目前还没有大规模推广利用^[8,9]. Ayhan^[10]和 Kusdiana 等^[11]

提出了超临界法制备生物柴油. 该法利用超临界甲醇(239 °C, 8.09 MPa)具有的独特性质, 使植物油和超临界甲醇在无催化剂存在的条件下进行反应. 其主要优点是不需要催化剂、反应速度快、酯交换率高. 但该工艺的相关研究还处于初级阶段, 对各种影响因素与酯交换率的关系还没有进行系统研究.

本工作就海滨锦葵油超临界法制备生物柴油的工艺进行研究, 通过对醇/油摩尔比、反应压力、搅拌强度、反应时间、反应温度、水分和酸值等因素与酯交换率关系的研究, 结合正交实验对工艺条件进行优化, 为海滨锦葵油制备生物柴油的产业化开发提供实验依据.

2 实验

2.1 实验材料

海滨锦葵种子由江苏沿海地区农业科学研究所提供, 用超临界 CO₂ 流体萃取技术萃取得到海滨锦葵油, 油脂含水量 0.1%, 酸值(KOH) 0.5 mg/g; 甲醇为分析纯, 购自上海国药集团化学试剂有限公司; 豆蔻酸甲酯、棕榈酸甲酯、硬脂酸甲酯、油酸甲酯、亚油酸甲酯、亚麻酸甲酯、花生酸甲酯和十七碳酸甲酯均为色谱纯, 购自美国 Sigma 公司.

2.2 实验仪器

日本岛津 GC 2010 型气相色谱仪, 大连自控设备厂 GCF-0.25 小型永磁旋转反应釜.

2.3 实验方法

2.3.1 生物柴油的制备

将 100 g 海滨锦葵油和甲醇加入反应釜中, 打开电源, 在一定的搅拌强度下, 将温度升至规定值, 开始记

收稿日期: 2008-05-08, 修回日期: 2008-07-03

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)基金资助项目(编号: 2007AA10Z189); 国家科技支撑计划资助项目(编号: 2006BAD07A10); 山东省自主创新重大专项基金资助项目(编号: 2006GG1107009)

作者简介: 杨庆利(1977-), 男, 山东省沂水县人, 博士, 研究员, 油脂加工及综合利用专业; 秦松, 通讯联系人, Tel: 0532-87626672, E-mail: rice407@163.com.

时. 反应至规定时间打开反应釜, 回收甲醇, 然后将溶液倒入分液漏斗中静置过夜分层, 取上层溶液经反复洗涤干燥后, 得到黄色澄清透明产品生物柴油.

2.3.2 脂肪酸甲酯测定

采用气相色谱仪进行甲酯测定, 色谱仪配备 GC Solution 工作站, 氢火焰离子化检测器和 HP25 毛细管柱(0.53 mm×15 m), 采用面积归一法分析产品中甲酯的含量, 并计算酯交换率.

色谱条件: 气化室温度 250 °C, 检测室温度 280 °C. 起始柱温 180 °C, 维持 1 min 后, 以 0.8 °C/min 的速率升温至 186 °C, 维持 1 min, 再以 20 °C/min 的速率升到 280 °C. 载气为氮气, 流速 12.5 mL/min, 分流比为 1/25, 进样量 1 μL.

2.3.3 超临界法制备生物柴油的实验设计方法

(1) 单因素实验

以醇/油摩尔比、反应压力、搅拌强度、反应时间、反应温度、水分和酸值等因素作为考察因子, 以酯交换率作为实验指标进行实验设计, 见表 1.

表 1 单因素实验因素和水平

Table 1 Factors and levels of single factor experiments

Factor	Level				
Mole ratio of methanol to oil, A	10	20	30	40	50
Reaction pressure, B (MPa)	6	9	12	15	18
Agitation speed, C (r/min)	100	200	300	400	500
Reaction time, D (min)	3	6	9	12	15
Reaction temperature, E (°C)	180	210	240	270	300
Water content, F (%)	0.1	2	4	6	8
Acid number (KOH), G (mg/g)	0.5	5	10	15	20

(2) 正交实验

在单因素实验的基础上, 选取醇/油摩尔比、反应压力、搅拌强度、反应时间及反应温度为实验因素, 以酯交换率为实验指标, 选用 L16(4⁵)正交实验, 实验因素和水平见表 2.

表 2 正交实验因素和水平

Table 2 Orthogonal experimental factors and levels

Factor	Level			
	1	2	3	4
Mole ratio of methanol to oil, A	10	20	30	40
Reaction pressure, B (MPa)	6	9	12	15
Agitation speed, C (r/min)	100	200	300	400
Reaction time, D (min)	6	9	12	15
Reaction temperature, E (°C)	210	240	270	300

3 结果与讨论

3.1 醇/油摩尔比对酯交换反应的影响

反应压力 12 MPa、搅拌强度 300 r/min、反应时间 9 min、反应温度 240 °C 条件下, 甲醇用量对酯交换反应的影响见图 1. 从图可以看出, 酯交换率随着甲醇浓度

的增加呈上升趋势. 根据化学平衡原理, 采用过量的甲醇可以推动反应朝正反应方向进行, 从而增大甘油三酯的转化率, 提高酯交换率. 但甲醇浓度增加到一定程度时, 对反应所起的推动作用越来越小, 使溶液极性增大, 导致 SN2 型亲核取代反应速度减慢, 使酯交换率增加不明显, 且大大过量的甲醇不仅使甲醇的分离更加困难, 而且也提高了回收甲醇的费用. 所以, 在本实验研究的范围内, 最适宜的醇/油摩尔比为 30.

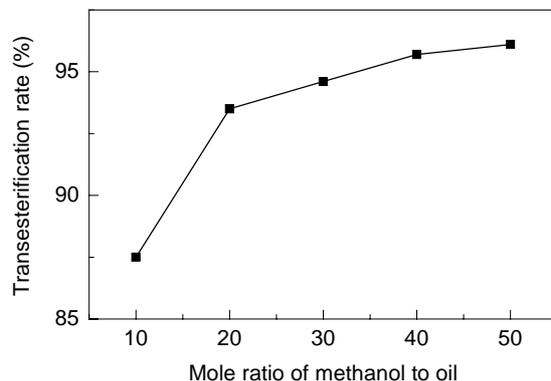


图 1 醇油摩尔比与酯交换率的关系

Fig.1 Relationship between mole ratio of methanol to oil and oil transesterification rate

3.2 超临界压力对酯交换反应的影响

醇/油摩尔比 30、搅拌强度 300 r/min、反应时间 9 min、反应温度 240 °C 条件下, 压力对酯交换反应的影响见图 2. 从图可以看出, 在甲醇未达到超临界状态时, 反应十分缓慢, 酯交换率很低. 随着压力的增大, 油脂的酯交换率逐步提高, 当压力达到 12 MPa 后, 随着压力的增大, 酯交换率增加不明显, 而且反应压力过大, 生物柴油颜色加深, 同时也会增加设备投资、能耗和设备维护费用, 也增加了不安全因素. 因此, 选择反应压力为 12 MPa.

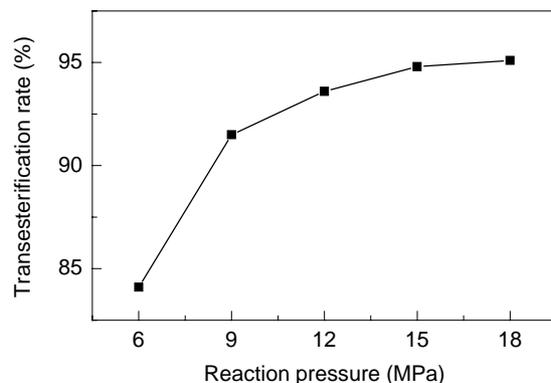


图 2 超临界压力与酯交换率的关系

Fig.2 Relationship between reaction pressure and oil transesterification rate

3.3 搅拌强度对酯交换反应的影响

醇/油摩尔比 30、反应压力 12 MPa、反应时间 9 min、反应温度 240℃ 条件下, 搅拌强度对酯交换反应的影响见图 3. 从图可看出, 酯交换率随着搅拌强度的增加而增加, 当搅拌强度达到 300 r/min 时, 酯交换率为 96.3%, 搅拌强度继续加大, 酯交换率增加不大. 根据酯交换反应的机理, 甲醇首先在 OH⁻ 的作用下发生离解, 生成活性中间体甲氧基, 然后甲氧基进攻羰基中的 C 原子发生亲核取代反应, 将甘油三酸酯中的甘油基取代下来, 从而生成产物脂肪酸甲酯. 由于甲醇与甘油三酸酯互不相溶, 增加搅拌强度可以加强甲氧基由甲醇相向甘油三酸酯相传递的速度, 促进甲氧基对甘油三酸酯的进攻. 但处于超临界状态的甲醇不仅直接参加反应, 还起到一种非液态溶剂的作用, 使甲醇相和油相充分接触. 所以, 在本实验研究的范围内, 最适宜的搅拌强度为 300 r/min.

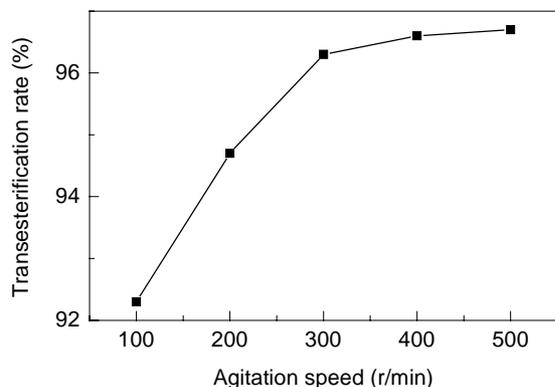


图3 搅拌强度与酯交换率的关系

Fig.3 Relationship between agitation speed and oil transesterification rate

3.4 反应时间对酯交换反应的影响

醇/油摩尔比 30、反应压力 12 MPa、搅拌强度 300 r/min、反应温度 240℃ 条件下, 反应时间对酯交换反应

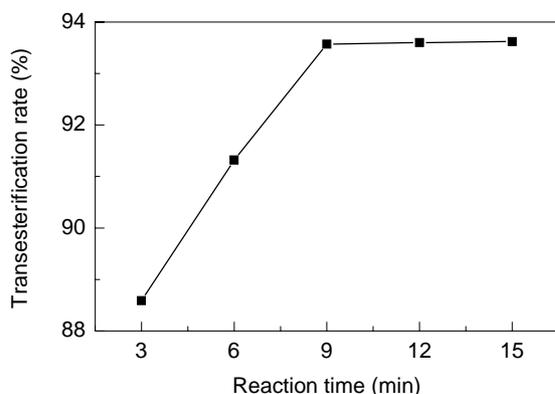


图4 反应时间与酯交换率的关系

Fig.4 Relationship between reaction time and oil transesterification rate

的影响见图 4. 从图可以看出, 随着反应时间的延长, 酯交换率明显上升, 当反应时间达到 9 min 后, 酯交换已进行得相当充分, 酯交换率随反应时间的延长增加不明显. 说明在本实验条件下, 酯交换反应迅速, 在短时间内就达到平衡, 这是超临界法制备生物柴油的优点之一. 本实验选择反应时间为 9 min.

3.5 温度对酯交换反应的影响

醇/油摩尔比 30、反应压力 12 MPa、搅拌强度 300 r/min、反应时间 9 min 条件下, 反应温度对酯交换反应的影响见图 5.

从图 5 可以看出, 酯交换率随着温度的升高而升高. 随温度升高反应物活性增大, 反应速度加快, 酯交换率升高. 而温度达到 240℃ 时, 甲醇达到超临界点, 酯交换率有明显提高. 温度继续升高, 酯交换率增加不明显. 温度过高增加了设备耗能和设备制造成本, 同时增加了不安全因素, 因此取最佳温度为 300℃.

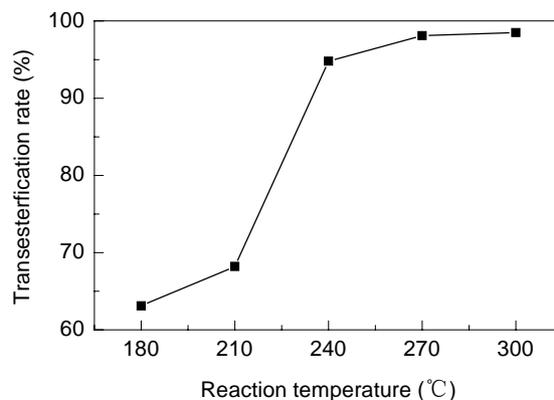


图5 反应温度与酯交换率的关系

Fig.5 Relationship between reaction temperature and oil transesterification rate

3.6 水分对酯交换反应的影响

油脂含水量是影响碱催化法制备生物柴油的重要因素. 因此传统碱催化法一般要求油脂含水量低于 0.5%. 本研究在醇油摩尔比 30、反应压力 12 MPa、搅拌强度 300 r/min、反应时间 9 min、反应温度 240℃ 条件下, 考察了油脂水分含量对酯交换反应的影响, 结果见图 6.

从图 6 可以看出, 水分含量对超临界法制备生物柴油几乎没有影响, 当油脂含水量从 0.1% 增加到 8% (ω) 时, 酯交换率仅从 93.95% 降低到 93.51%. 这是因为油脂在 200℃ 以上可以迅速发生水解, 而水在该条件下又可充当酸性催化剂, 所以可使油脂的水解、酯交换反应和酯化反应同时进行. 因此一定的含水量对超临界法制备生物柴油不会产生明显影响^[10].

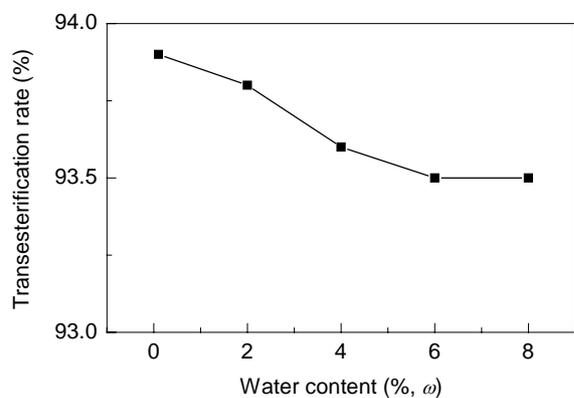


图 6 水分含量与酯交换率的关系
Fig.6 Relationship between water content and oil transesterification rate

率快^[11]. 因此, 酸值对超临界法制备生物柴油不会产生明显影响.

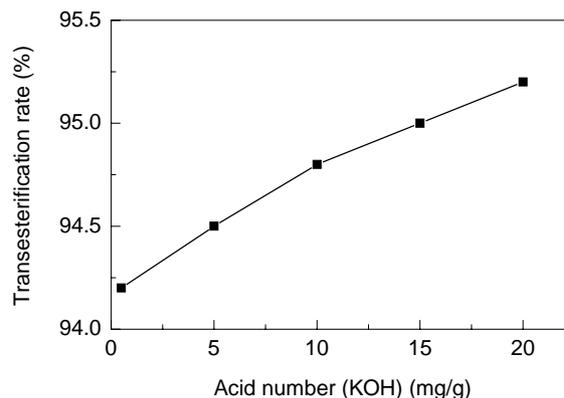


图 7 酸值与酯交换率的关系
Fig.7 Relationship between acid number and oil transesterification rate

3.7 酸值对酯交换反应的影响

酸值也是影响碱催化法制备生物柴油的重要因素. 传统碱催化法一般要求油脂酸值(KOH)低于 1 mg/g. 本研究在醇/油摩尔比 30、反应压力 12 MPa、搅拌强度 300 r/min、反应时间 9 min、反应温度 240 °C 条件下, 考察了油脂不同酸值对酯交换反应的影响, 结果见图 7.

从图 7 可以看出, 酸值对超临界法制备生物柴油几乎没有影响, 而且酯交换率随着酸值增加而呈上升趋势, 当油脂酸值从 0.5 mg/g 增加到 20 mg/g 时, 酯交换率则从 94.21% 提高到 95.27%. 这一方面是由于游离脂肪酸比油脂更易溶解于甲醇中, 另一方面则因为甲醇和游离脂肪酸在该条件下可以电离出部分 H⁺, 因而酯化反应可以更加有效地进行. 另外, 游离脂肪酸在 240 °C 下具有更高的酯化活性, 而且酯化速率比酯交换反应速

3.8 正交实验结果及分析

由表 3 极差分析可得, 醇/油摩尔比、反应压力、搅拌强度、反应时间及反应温度五因素极差分别为 0.77, 4.21, 3.08, 3.53, 6.67. 因此, 在所选定的实验范围内, 五因素影响顺序为 E>B>D>C>A. 选取最佳水平组合的原则是: 主要因素选取最好的水平, 其余因素可综合工艺成本等具体条件来选取. 根据以上实验结果及考虑各种工艺因素, 得出海滨锦葵油超临界法制备生物柴油的最佳工艺条件为: 醇/油摩尔比 30, 反应压力 12 MPa, 搅拌强度 300 r/min, 反应时间 9 min, 反应温度 300 °C. 在此条件下, 酯交换反应 3 次, 酯交换率可达 97.62%.

表 3 正交实验结果

Table 3 The results of orthogonal experiments

No.	Mole ratio of methanol to oil, A	Reaction pressure, B (MPa)	Agitation speed, C (r/min)	Reaction time, D (min)	Reaction temperature, E (°C)	Transesterification rate (%)
1	1	1	1	1	1	83.38
2	1	2	2	2	2	94.67
3	1	3	3	3	3	95.74
4	1	4	4	4	4	98.22
5	2	1	2	3	4	91.61
6	2	2	1	4	3	91.43
7	2	3	4	1	2	93.39
8	2	4	3	2	1	92.80
9	3	1	3	4	2	93.33
10	3	2	4	3	1	85.68
11	3	3	1	2	4	97.20
12	3	4	2	1	3	96.12
13	4	1	4	2	3	93.87
14	4	2	3	1	4	93.83
15	4	3	2	4	1	92.33
16	4	4	1	3	2	91.39
K ₁	372.01	361.83	363.40	366.72	354.19	
K ₂	369.23	365.61	374.73	378.54	372.78	
K ₃	372.33	378.66	375.70	364.42	377.16	
K ₄	371.42	378.53	371.16	375.31	380.86	
k ₁	93.00	90.46	90.85	91.68	88.55	
k ₂	92.31	91.40	93.68	94.64	93.20	
k ₃	93.08	94.67	93.93	91.11	94.29	
k ₄	92.86	94.63	92.79	93.83	95.22	
R	0.77	4.21	3.08	3.53	6.67	

3.9 超临界法制备生物柴油合成机理

超临界法制备生物柴油的合成机理比较复杂, Kusdiana 等^[12]提出了一种超临界甲醇和甘油三酯进行酯交换反应的机理, 假设在高压下醇分子直接轰击甘油三酯的羰基, 并且在超临界状态下, 由于高温高压, 氢键被显著削弱, 使甲醇可作为自由单体存在, 最终酯交换反应通过甲醇盐的转移来完成. 通过相似的途径, 甘油二酯转化生成脂肪酸甲酯和甘油一酯, 甘油一酯进一步反应生成脂肪酸甲酯和甘油. 并且他们通过计算认为甘油三酯的酯交换反应为一级反应, 且反应温度低于超临界温度, 即使是接近, 反应速率也是很低的, 但在超临界状态下反应速率会加快. 本研究反应温度低于超临界温度(210℃)时, 酯交换率较低, 只有 68.15%, 当反应温度达到超临界状态(240℃)时, 酯交换率明显提高, 达到 95.07%.

4 结论

利用超临界法制备生物柴油具有不使用催化剂、不受原料油脂水分和游离脂肪酸影响、反应时间短、反应过程绿色无污染的优点. 通过正交实验分析可知, 在实验范围内各因素对超临界条件下海滨锦葵油制备生物柴油的影响依次为: 反应温度>反应压力>反应时间>搅拌强度>醇/油摩尔比. 海滨锦葵油超临界法制备生物柴油的最佳工艺条件为: 醇/油摩尔比 30, 反应压力 12 MPa, 搅拌强度 300 r/min, 反应时间 9 min, 反应温度 300℃. 在此条件下, 酯交换反应 3 次, 酯交换率可达 97.62%.

参考文献:

- [1] Anjana S, Ram P. Triglycerides-based Diesel Fuels [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2000, 4(2): 111-133.
- [2] 赵宗保, 华艳艳, 刘波. 中国如何突破生物柴油产业的原料瓶颈 [J]. *中国生物工程杂志*, 2005, 25(11): 1-6.
- [3] 赵宗保. 加快微生物油脂研究为生物柴油产业提供廉价原料 [J]. *中国生物工程杂志*, 2005, 25(2): 8-11.
- [4] Li X G, Gallagher J L. Expression of Foreign Genes, GUS and Hygromycin Resistance in the Halophyte in *Kosteletzkya virginica* Response to Bombardment with the Particle Inflow Gun [J]. *J. Exp. Bot.*, 1996, 47(302): 1437-1447.
- [5] Ruan C J, Qin P, Chen J W, et al. Analysis of Nutritive Compositions in the Seeds of *Kosteletzkya virginica* [J]. *Acta Agronomica Sinica*, 2004, 30(9): 901-905.
- [6] Komers K, Stloukal R, Machek J. Kinetics and Mechanism of the KOH-catalyzed Methanolysis of Rapeseed Oil for Biodiesel Production [J]. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2002, 104(11): 728-737.
- [7] Zhang Y, Dube M A, Mclean D D, et al. Biodiesel Production from Waste Cooking Oil: 1. Process Design and Technological Assessment [J]. *Bioresour. Technol.*, 2003, 89: 1-16.
- [8] Linko Y Y, Tervakangas T, Lämsä M, et al. Production of Trimethylolpropane Esters of Rapeseed Oil Fatty Acids by Immobilized Lipase [J]. *Biotechnol. Tech.*, 1997, 11(12): 889-892.
- [9] Mohamed M S, Uwe T B. Improvement in Lipase-catalyzed Synthesis of Fatty Acid Methyl Esters from Sunflower Oil [J]. *Enzyme Microbiol. Technol.*, 2003, 33(1): 97-103.
- [10] Ayhan D. Biodiesel from Vegetable Oils via Transesterification in Supercritical Methanol [J]. *Energy Convers. Manage.*, 2002, 43(17): 2349-2356.
- [11] Kusdiana D, Saka S. Biodiesel Fuel from Rapeseed Oil as Prepared in Supercritical Methanol [J]. *Fuel*, 2001, 80(20): 225-231.
- [12] Kusdiana D, Saka S. Effects of Water on Biodiesel Fuel Production by Supercritical Methanol Treatment [J]. *Bioresour. Technol.*, 2004, 91: 289-295.

Optimization of Technological Conditions in Synthesis of Biodiesel from *Kosteletzkya virginica* Oil with Supercritical Methanol

YANG Qing-li^{1,2,3}, YU Shan-lin³, QIN Song¹

(1. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao, Shandong 266071, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. Chinese National Peanut Engineering Research Center, Qingdao, Shandong 266100, China)

Abstract: Supercritical methanol transesterification technology was used to produce biodiesel from *Kosteletzkya virginica* oil as raw material. The single factor and orthogonal experiments were adopted to study the effects of molar ratio of methanol to *Kosteletzkya virginica* oil, reaction pressure, agitation speed, reaction time, reaction temperature, water content and acid number on oil transesterification rate. The results indicated that the order of influential factors on the oil transesterification rate within the experimental range was obtained as follows: reaction temperature>reaction pressure>reaction time>agitation speed>molar ratio of methanol to *Kosteletzkya virginica* oil. The optimal technological parameters of oil transesterification from *Kosteletzkya virginica* oil were determined as follows: reaction temperature 300℃, reaction pressure 12 MPa, reaction time 9 min, agitation speed 300 r/min and molar ratio of methanol to *Kosteletzkya virginica* oil 30, and under such conditions, the total oil transesterification rate after transesterification in three times was obtained as 97.62%.

Key words: *Kosteletzkya virginica* oil; biodiesel; supercritical methanol; transesterification rate; orthogonal experiment