

文章编号: 0253-2409(2014)05-0567-06

甘油酯化降酸反应过程研究

孔蓉^{1,2}, 马莹^{2,3}, 姚志龙^{2,4}, 孙培永^{2,4}, 张胜红^{2,4}

(1. 北京化工大学 理学院, 北京 100029;

2. 恩泽生物质精细化工北京市重点实验室, 北京 102617;

3. 北京化工大学 生命科学与技术学院, 北京 100029;

4. 北京石油化工学院 化学工程学院, 北京 102617)

摘要: 研究了酸化油甘油酯化反应降低酸值的反应过程, 考察了温度、甘油与酸化油中游离脂肪酸物质的量比和单甘酯含量对反应的影响, 发现甘油单甘酯能明显促进酯化反应的进行。对二元体系甘油三酯-甘油、油酸-甘油和单甘酯-甘油的液-液相平衡以及甘油-单甘酯-油酸三元体系液-液相平衡的分析结果表明, 甘油单甘酯的存在能够显著提高甘油与脂肪酸的相互溶解。这较好地解释了甘油单甘酯在酸化油酯化反应中的促进作用。

关键词: 酸化油; 甘油; 酯化反应; 甘油单酯; 液-液相平衡

中图分类号: TQ645 **文献标识码:** A

Study of esterification of acid oil with glycerol

KONG Rong^{1,2}, MA Ying^{2,3}, YAO Zhi-long^{2,4}, SUN Pei-yong^{2,4}, ZHANG Sheng-hong^{2,4}

(1. College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Beijing Key Laboratory of Enze Biomass Fine Chemical, Beijing 102617, China;

3. College of Life Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

4. Chemical Engineering College, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

Abstract: The esterification process of acidified oil with glycerol was thoroughly investigated by varying reaction temperature, molar ratio of glycerol to the free fatty acids in oil and the monoglyceride content in starting materials. It is found that monoglyceride can significantly promote the reaction process and lead to a much lower content of fatty acids in the product. This is elucidated by the additional analysis of experimental liquid-liquid equilibrium data for the binary systems of triglycerides-glycerin, oleic acid-glycerol and monoglyceride-glycerol, as well as the ternary phase diagram of glycerol-monoglyceride-oleic acid system. The comparison between the above ternary and binary systems clearly indicates that the appearance of monoglyceride remarkably improves the solubility of both glycerol and fatty acids in its counter phase, which can account for the observed promotion effect of monoglyceride in the esterification process of acidified oil.

Key words: acidified oil; glycerol; esterification reaction; monoglyceride; liquid-liquid phase equilibrium

近年来,生物柴油作为一种生物质能源,具有良好的安全性、润滑性、燃料性、环保性以及可再生性,在生活、生产、军事等领域中广泛应用,是石化柴油的良好替代品。目前,以精制油脂为原料,制备生物柴油的主要方法是酯交换法。以高酸值油脂作为原料,制备生物柴油的主要方法是甲酯化-酯交换两步法^[1,2],其中,甲酯化过程一般采取强酸催化法^[3,4]预处理,再利用碱催化^[5]进行酯交换。甲酯化反应温度通常在甲醇及水的沸点以下,反应生成的水保留在反应体系中,不易分离,不利于反应进行。同时,该反应过程对设备腐蚀严重,污染环境,且伴随催化剂分离再生问题。文献^[6,7]在油脂精炼中,采

用甘油酯化法降酸。

在甘油酯化反应过程中,甘油和脂肪酸先生成单甘酯,随着反应的进行单甘酯浓度增加,甘油浓度降低,单甘酯与脂肪酸反应生成二甘酯,最后生成三甘酯。在酸化油与甘油的两相反应体系中,产物的组成很大程度上会影响反应物之间的溶解度^[6],进而影响体系中反应的进行和转化率,因此,生物柴油反应体系中原料及产品的相互溶解度关系对生产过程中的分离和传质具有重要的意义^[8,9]。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

大豆油(金龙鱼,酸值 0.12 mg KOH/g),油酸

(天津福晨化学试剂厂, AR), 单甘酯(阿拉丁, 含量 >50%), 甘油(北京化工厂, AR), 酸化油(酸值为 96.9 mg KOH/g)高碘酸钠(阿拉丁, 分析纯), 乙二醇(北京化工厂, AR), 甲酸钠(北京化工厂, AR), 正庚烷(阿拉丁, GR), 1,2,4-丁三醇(阿拉丁, GR), 吡啶(北京化工厂, AR), N-甲基-N 三甲基硅烷基乙酰胺(MSTFA, 阿拉丁, AR)

气相色谱仪(美国 Agilent Technologies 7890A), 恒温水浴(郑州长城科工贸有限公司, HWCL-3), 循环水式多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司, SHB-III)

1.2 相平衡实验

分别将甘油与甘油三酯、甘油与油酸、甘油与单甘酯(二元相系)、甘油、单甘酯及油酸(三元相系)以一定比例加入圆底烧瓶中, 控制适当温度, 搅拌 2 h 后, 静置 12 h 以上, 使之达到相平衡, 分别测定上下层中各组分的含量。

1.3 甘油酯化实验

分别将一定比例的酸化油和甘油加入三口烧瓶, 连接真空装置, 控制适当的体系温度、体系压力、反应时间, 剧烈搅拌下减压蒸馏反应。反应结束后, 将混合物静置冷却, 取少量产物测定酸值, 计算转化

率、分析组成。

1.4 分析方法

产物酸值按 GB/T5530—2005 热乙醇分析方法进行分析测定。常量甘油含量按 GB/T13216—2008 中高碘酸钠氧化法进行测定。微量甘油含量采用气相色谱分析, 以 1,2,4-丁三醇作为内标物, 样品经硅烷化后正庚烷稀释测定。

气相色谱分析条件为, 采用装有 Ultra-Alloy-HT1 不锈钢毛细柱(10 m×0.53 mm×0.15 μm, Frontier Laboratories Ltd)的气相色谱仪, 7683B 自动进样器, 冷柱头柱上进样, 程序升温, 氢火焰离子化检测器。控制检测器温度 380 °C, 氢气流量 30 mL/min, 空气流量 350 mL/min, 氦气流量 20 mL/min; 柱箱初始温度为 50 °C, 以 10 °C/min 升到 330 °C 保持 5 min, 再以 6 °C/min 的升温速率升到 380 °C, 保持 15 min, 进样体积 1 μL。

2 结果与讨论

2.1 甘油三酯-甘油/油酸-甘油/单甘酯-甘油二元系液-液相平衡

在大气压下, 甘油三酯-甘油体系、油酸-甘油体系、单甘酯-甘油体系温度-组成结果见表 1, 相图见图 1。

表 1 甘油三酯-甘油/油酸-甘油/单甘酯-甘油二元体系液液相平衡数据

Table 1 Experimental liquid - liquid equilibrium data for the binary systems of triglycerides-glycerol oleic acid-glycerol and monoglyceride-glycerol between 295.65 and 403.15 K

Temp. T/K	Triglycerides-glycerol w/%		Oleic acid-glycerol w/%		Monoglyceride-glycerol w/%	
	X ₁	X ₄	X ₂	X ₄	X ₃	X ₄
295.65	0.039	99.953	0.272	99.857	emulsification	
303.15	0.041	99.712	0.325	99.841		
313.15	0.045	99.543	0.331	99.809		
323.15	0.051	99.226	0.460	99.791		
333.15	0.055	99.152	0.503	99.784	3.565	99.872
343.15	0.085	98.919	0.614	99.752	3.630	99.073
353.15	0.102	98.865	0.736	99.723	3.840	98.986
363.15	0.139	98.713	1.378	99.708	4.026	98.618
373.15	0.159	98.703	1.415	99.699	4.260	98.436
383.15	0.252	98.681	1.539	99.659	5.041	97.568
393.15	0.338	98.639	1.855	99.651	5.999	95.645
403.15	0.444	98.543	1.898	99.583	6.570	94.849

X₁: glycerol% in triglycerides phase; X₂: glycerol% in oleic acid phase; X₃: glycerol% in monoglyceride phase; X₄: glycerol% in glycerol phase

由表 1 及图 1 可知, 随着温度升高, 在甘油三酯-甘油体系中, 甘油三酯相溶解的甘油含量从 0.039% 升高至 0.444%, 甘油相溶解的甘油三酯含量从 0.047% 升高至 1.457%。在油酸-甘油体系

中, 油酸相溶解的甘油含量从 0.272% 升高至 1.898%, 甘油相溶解的油酸含量从 0.143% 升高至 0.417%。甘油与甘油三酯、油酸的相溶性均随着温度升高而增强, 但溶解度仍保持在很小的范围内。

甘油三酯甘油与甘油三酯、甘油与油酸不能达到较好的互溶效果。由表1及图1可知,随着温度升高,甘油相溶解的单甘酯含量从3.565%升高至6.570%,单甘酯相溶解的甘油含量从0.128%升高至5.151%,甘油在单甘酯相中的溶解度与油酸及甘油三酯相相比,提高了近10倍。单甘酯与甘油的

相互溶解度增加,相容性明显增强,并且溶解度明显大于甘油三酯-甘油体系及油酸-甘油体系。这可能是由于单甘酯结构上带有亲水两个羟基,与甘油的羟基相互吸引^[10~12],促进彼此互溶,因此,互溶效果优于甘油-甘油三酯及甘油-油酸体系。

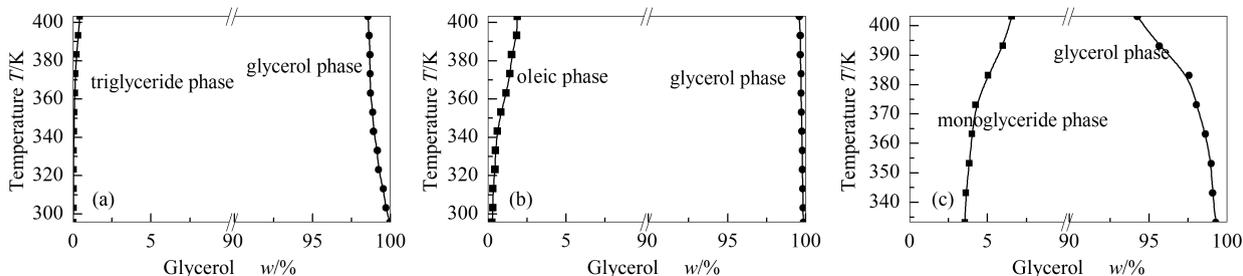


图1 甘油三酯-甘油(a)/油酸-甘油(b)/单甘酯-甘油(c)二元体系液液平衡相图(295.65~403.15 K)

Figure 1 Liquid-liquid equilibriums for the binary systems of (a) triglycerides-glycerin, (b) oleic acid-glycerol and (c) monoglyceride-glycerol from 295.65 to 403.15 K

2.2 甘油-单甘酯-油酸体系液-液相平衡

据见表2, 363.15 K 时甘油-单甘酯-油酸体系三元

363.15 K 时,甘油-单甘酯-油酸体系连接线数

平衡相图见图2。

表2 甘油-单甘酯-油酸三元体系连接线组成数据(363.15 K)

Table 2 Compositions of the points on the tie lines in the ternary diagram for glycerol-monoglyceride-oleic acid system at 363.15 K

Oil phase			Glycerol phase		
X_1	X_2	X_3	X_1	X_2	X_3
1.673	20.135	78.192	99.321	0.436	0.243
3.037	30.839	66.124	99.083	0.547	0.370
3.136	37.737	59.127	98.923	0.667	0.410
3.193	42.075	54.732	98.818	0.749	0.433
3.467	50.168	46.365	98.654	0.881	0.465
3.887	62.595	33.518	98.121	1.397	0.482
4.005	70.693	25.302	97.555	1.953	0.492
4.942	75.752	19.306	97.401	2.067	0.532

X_1 : glycerol % ; X_2 : monoglyceride % ; X_3 : oleic acid %

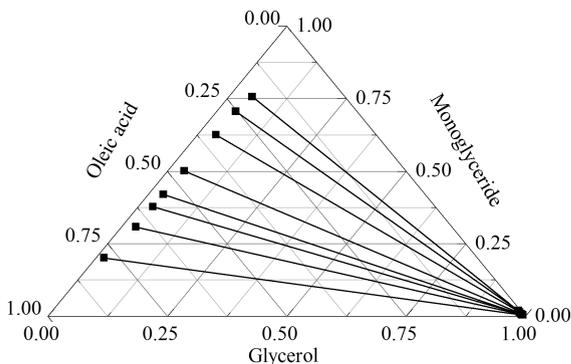


图2 甘油-单甘酯-油酸体系三元相图(363.15 K)

Figure 2 Ternary diagram for

glycerol-monoglyceride-oleic acid system at 363.15 K

由表2及图2可知,随着单甘酯浓度的增大,油相中溶解的甘油含量明显提高。由表1油酸-甘油体系可以看出,在363.15 K 时,甘油在油酸相中的含量仅为1.378%,由于单甘酯的加入,增加了甘油在油相中的溶解度,最高含量提高至4.942%,即单甘酯能够增加甘油与油酸的互溶。因此,在甘油酯化反应中单甘酯能够增强甘油与脂肪酸的传质,能够明显提高反应速率,促进甘酯化反应进行。

2.3 反应温度对酯化反应的影响

在甘油与脂肪酸物质的量比为1:1,体系压力为50 kPa 的条件下,考察反应温度对酯化反应的影响,产物中单甘酯含量及酸值的变化见图3。

由图3可知,在酯化反应过程中,单甘酯浓度先增大后减小,反应产物酸值先迅速下降,之后趋于平缓。这是由于在反应起始阶段,脂肪酸与甘油反应生成大量单甘酯,使反应体系中单甘酯浓度明显提高;如图2所示,单甘酯能够提高甘油与脂肪酸传质,因此,反应产物酸值迅速下降,反应转化率明显提高;随着反应继续进行,体系中甘油浓度逐渐降

低,进而反应转化为脂肪酸与单甘酯反应,生成二甘酯,随后生成三甘酯,体系中的单甘酯逐渐减少,其增强甘油与脂肪酸传质的作用也随之减弱,同时体系中三甘酯逐渐增多,由图1可知,三甘酯与甘油的相互之间溶解度极小,体系中甘油与脂肪酸有效碰撞次数降低,导致反应产物酸值下降趋势也趋于平缓。

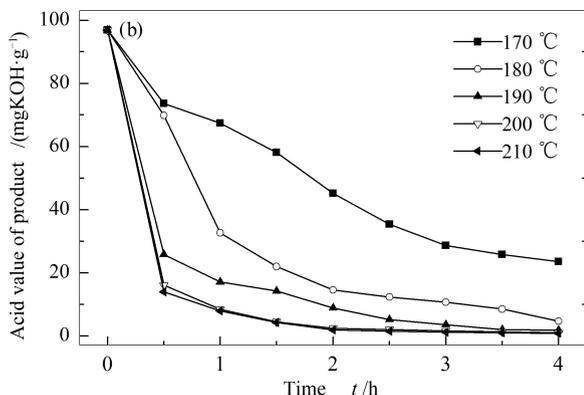
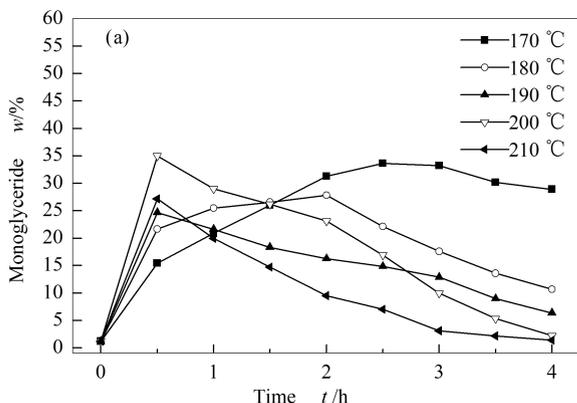


图3 反应温度对酯化反应的单甘酯含量(a)及产物酸值(b)的影响

Figure 3 Temperature dependences of the monoglyceride content (a) and the acid value (b) in the reaction products

同时,反应体系温度越高,生成单甘酯速率越高,高温使单甘酯含量迅速达到峰值,随后单甘酯迅速转化为二甘酯、三甘酯,单位时间内的转化率提高^[12];此外,酯化反应为吸热反应^[13],提高温度也有利于平衡向正向进行。当反应温度为170℃时,反应体系中单甘酯含量持续升高后缓慢降低,这可能是由于单甘酯与脂肪酸反应活化能较高,在低温下很难进行,甘油与脂肪酸反应基本达到平衡,因此,产物酸值下降幅度小,反应转化率低。当反应温

度为210℃时,单甘酯峰值低于200℃,这是因为甘油发生聚合反应的温度是204℃^[14],温度过高,甘油聚合反应降低体系中甘油浓度,进而降低体系中单甘酯浓度,使单甘酯峰值降低;但高温可以促进单甘酯与脂肪酸反应,因此,反应产物酸值持续降低。

2.4 甘油与脂肪酸物质的量比对酯化反应的影响

反应温度为180℃、体系压力为50 kPa的条件下,考察甘油与脂肪酸物质的量比对酯化反应的影响,产物中单甘酯含量及酸值的变化见图4。

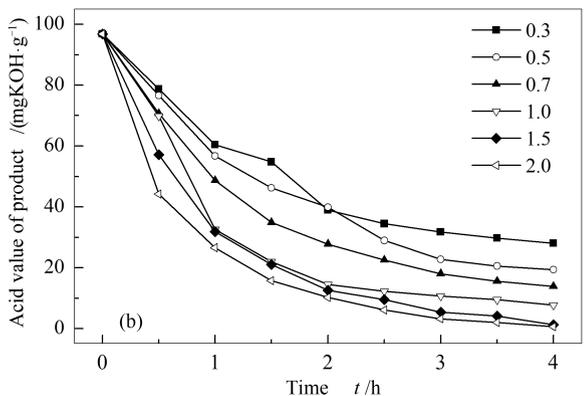
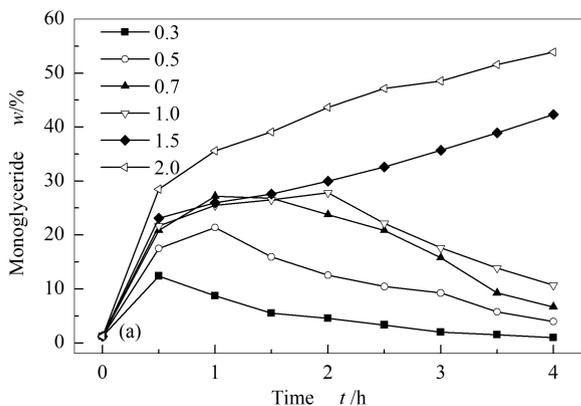


图4 甘油与脂肪酸物质的量比对酯化反应单甘酯含量(a)及产物酸值(b)的影响

Figure 4 Dependence of the monoglyceride content (a) and the acid value (b) in the reaction products on the molar ratio of glycerol to fatty acids

由图4(a)可知,当甘油与脂肪酸物质的量比较小时,反应体系中单甘酯含量先增大后减小,其含量

迅速达到最大值,随后反应逐渐转化为单甘酯与脂肪酸的反应,消耗体系中单甘酯,反应转化率继续升

高,但已渐渐趋于平缓;当甘油过量时,体系中单甘酯含量持续升高,如图2所示,甘油与脂肪酸的相互溶解度也持续升高,甘油与脂肪酸在单位时间内有效碰撞次数提高,反应产物酸值以较高速率持续降低。同时,提高反应物浓度,即提高甘油的用量,能够推动反应向正向进行,反应产物酸值降低^[15]。

2.5 单甘酯含量对酯化反应的影响

为研究单甘酯初始含量对酯化反应的影响,通过调配酸化油、脂肪酸、单甘酯及甘油三酯含量,模拟相同酸值条件(96.9 mg KOH/g)下不同单甘酯含量的酯化反应,原料组成见表3。

表3 不同单甘酯含量酸化油的组成
Table 3 Composition of acid oil with different contents of monoglyceride

	X_1	X_2	X_3	X_4
a	48.35	1.23	2.67	47.75
b	48.35	10.26	2.67	38.71
c	48.35	18.21	2.67	30.77

X_1 : fatty acid %; X_2 : monoglyceride %; X_3 : diglyceride %; X_4 : triglyceride %

在甘油与脂肪酸物质的量比为1:1、反应温度为180℃、体系压力为50 kPa的条件下,考察不同单甘酯初始浓度对酯化反应的影响,结果见图5。

由图5可知,提高单甘酯初始浓度能够促进酯化反应进行,反应转化率明显提高。证明了单甘酯能够增强甘油与酸化油中脂肪酸互溶,提高两者在反应体系中的传质,进而提高两者在反应体系中的有效碰撞次数,促进反应进行。因此,单甘酯不仅是酯化反应的产物及中间产物,同时也是提高甘油与脂肪酸传质、促进酯化反应正向进行重要中间介质。

参考文献

- [1] KNOTHE G, VAN GERPEN J H. The biodiesel handbook[M]. 2nd ed, Urbana: AOCs Publishing, 2009.
- [2] SHAH K A, PARIKH J K, DHOLAKIYA B Z, MAHERIA K C. Fatty acid methyl ester production from acid oil using silica sulfuric acid: Process optimization and reaction kinetics[J]. Chemical Papers, 2014, 68(4): 472-483.
- [3] THIRUVENGADARAVIB K V, NANDAGOPALA J, BASKARALINGAMB P, SATHYA SELVA BALAB V, SIVANESANB S. Acid-catalyzed esterification of karanja (Pongamia pinnata) oil with high free fatty acids for biodiesel production[J]. Fuel, 2012, 98: 1-4.
- [4] 孙传厚, 宋宝安, 杨松, 尹诗涛. 生物柴油制备新进展[J]. 能源工程, 2007, (3): 27-33.
(SUN Chuan-hou, SONG Bao-an, YANG Song, YIN Shi-tao. Advanced technology of biodiesel preparation[J]. Energy Engineering, 2007, (3): 27-33.)
- [5] 黄一波, 唐惠东, 陈闻起. 酸碱催化剂在生物柴油制备中的应用[J]. 粮油加工, 2009, (11): 66-69.
(HUANG Yi-bo, TANG Hui-dong, CHEN Wen-qi. The application of the acid and alkali catalyst in preparation of biodiesel[J]. Grain and Oil Processing, 2009, (11): 66-69.)
- [6] 何东平, 闫子鹏. 油脂精炼与加工学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012: 64.
(HE Dong-ping, YAN Zi-peng. Oil refining and processing technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012: 64.)
- [7] 陈英, 周东亮, 陈东, 姬彬. 高酸值生物柴油原料甘油酯化脱酸研究[J]. 燃料化学学报, 2012, 40(12): 1429-1434.
(CHEN Ying, ZHOU Dong-liang, CHEN Dong, JI Bin. Deacidification of high-acid biodiesel feedstock by esterification with glycerol[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2012, 40(12): 1429-1434.)

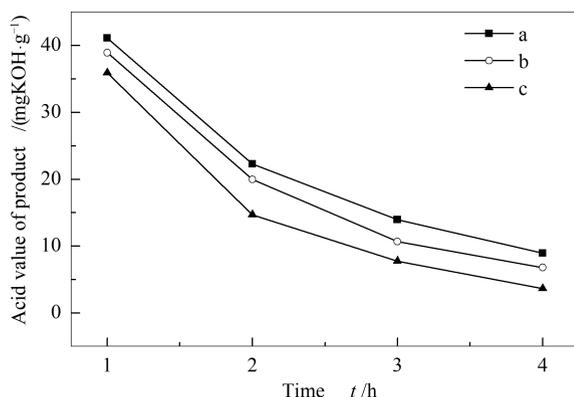


图5 单甘酯初始浓度对酯化反应的影响
Figure 5 Effect of the initial concentration of monoglyceride on the esterification reaction contents of a, b, c was shown in Table 3

3 结论

单甘酯与甘油两者随温度升高,其相互之间的溶解性明显增强;甘油在单甘酯中的溶解度明显高于在油酸、甘油三酯中的溶解度。在363.15 K,随着单甘酯浓度的增大,油酸中溶解的甘油浓度明显增大,单甘酯能够促进甘油与油酸的互溶。

甘油酯化反应过程特点:在反应过程中,脂肪酸首先与甘油发生反应生成单甘酯,此后脂肪酸与单甘酯反应生成二甘酯、三甘酯,然而后续反应活化能较高,低温时很难进行。但是温度过高,甘油发生聚合反应,不利于甘油酯化反应进行。提高体系甘油浓度,有利于单甘酯生成,促进甘油与脂肪酸反应,提高反应转化率。

在酯化反应中,单甘酯浓度越高,反应转化率越高;通过实验证明单甘酯能够增强甘油与酸化油中的脂肪酸传质,促进反应正向进行,有利于提高酯化反应的效率,为生物柴油的生产过程提供指导。

- [8] NEGI D S, SOBOTKA F, KIMMEL T, WOZNY G, SCHOMAI CKER R. Liquid-liquid phase equilibrium in glycerol-methanol-methyl oleate and glycerol-monoolein-methyl oleate ternary systems[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2006, **45**: 3693-3696.
- [9] MESQUITA F M R, BESSA A M M, DE LIMA D D, DE SANT'ANA H B, DE SANTIAGO-AGUIAR R S. Liquid-liquid equilibria of systems containing cottonseed biodiesel + glycerol + ethanol at 293.15, 313.15 and 333.15 K[J]. *Fluid Phase Equilib*, 2012, **318**: 51-55.
- [10] FOLLEGATTI-ROMEROA L A, OLIVEIRAB M B, BATISTAA F R M, BATISTAA E A C, COUTINHOB J A P, MEIRELLES A J A. Liquid-liquid equilibria for ternary systems containing ethyl esters, ethanol and glycerol at 323.15 and 353.15 K[J]. *Fuel*, 2012, **94**: 386-394.
- [11] 刘书来, 毕艳兰, 杨天奎. 单甘酯合成及其应用[J]. *粮食与油脂*, 2001, (11): 30-31.
(LIU Shu-lai, BI Yan-lan, YANG Tian-kui. Synthesis of monoglycerides and their application[J]. *Journal of Cereals and Oils*, 2001, (11): 30-31.)
- [12] 李红, 司俊玲, 张宇. 相转移剂存在下大豆油脂脂肪酸单甘酯的合成[J]. *中国粮油学报*, 2011, **26**(1): 40-41.
(LI Hong, SI Jun-ling, ZHANG Yu. Synthesis of soy oil fatty acid monoglycerides under phase transfer agent[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2011, **26**(1): 40-41.)
- [13] 张婷, 雷忠利, 李昌珠, 肖志红, 张爱华. 地沟油制备生物柴油预酯化的动力学研究[J]. *农业机械*, 2012, (02): 68-71.
(ZHANG Ting, LEI Zhong-li, LI Chang-zhu, XIAO Zhi-hong, ZHANG Ai-hua. Research of cooking oil biodiesel preparation pre-esterification dynamics[J]. *Agricultural Machinery*, 2012, (02): 68-71.)
- [14] 张金廷, 施永诚. 从粗甘油蒸馏残渣中回收聚合甘油[J]. *日用化学品科学*, 2005, **28**(12): 24-26.
(ZHANG Jin-ting, SHI Yong-cheng. Recycled aggregate glycerin from the crude glycerin distillation residue[J]. *Detergent and Cosmetics*, 2005, **28**(12): 24-26.)
- [15] 马俊林, 徐广辉, 郭军, 郭俊宝, 魏雅洁. 大豆酸化油制备生物柴油的研究[J]. *可再生能源*, 2007, **25**(1): 44-46.
(MA Jun-lin, XU Guang-hui, GUO Jun, GUO Jun-bao, WEI Ya-jie. Study on preparation of biodiesel with soybean oil [J]. *Renewable Energy Resources*, 2007, **25**(1): 44-46.)