

文章编号:1671-6833(2008)04-0051-03

## 微波法由棉籽油制备生物柴油

周彩荣, 石晓华, 程春燕

(郑州大学 化工学院, 河南 郑州 450001)

**摘 要:** 本实验在传统酯交换法的基础上, 采用微波法由植物油制备生物柴油, 并进行了工艺条件的优化. 新工艺缩短了反应时间, 提高了生物柴油的产率. 采用棉籽油为原料时, 酯交换反应的最佳工艺条件是: 醇油摩尔比 6:1, 反应温度 60 ℃, 反应时间 60 min, 催化剂用量为 1% (wt). 微波法由棉籽油制备生物柴油的最佳工艺条件: 醇油摩尔比 6:1, 催化剂用量 1% (wt), 微波加热时间 8 min, 微波加热功率 360 W.

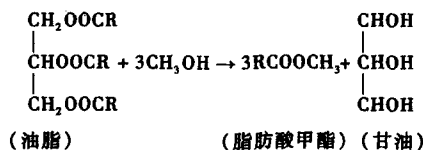
**关键词:** 生物柴油; 酯交换; 无机碱; 微波

**中图分类号:** TQ 914.1 **文献标识码:** A

### 0 前言

近年来, 随着全球能源紧缺与油价的不断攀升以及环保法规的日益严格, 在各国政府的强力支持下, 全球生物柴油产业发展迅猛<sup>[1]</sup>. 中国生物柴油的研究与开发虽起步较晚, 但发展速度很快, 一部分科研成果已达到国际先进水平. 目前, 生物柴油制备方法主要有直接混合法<sup>[2]</sup>、微乳化法、高温裂解法和酯交换法. 前两种方法属于物理方法, 虽简单易行, 能降低动植物油的黏度, 但十六烷值不高. 高温裂解法过程简单, 没有污染物产生, 缺点是在高温下进行, 需用催化剂, 裂解设备昂贵, 反应程度难控制, 且高温裂解法主要产品是生物汽油, 生物柴油产量不高. 工业上生产生物柴油的主要方法是酯交换法<sup>[3]</sup>. 酯交换反应的方程式如下:

转酯化反应:



笔者以植物油(棉籽油)为原料, 通过正交实验考察醇油摩尔比、反应时间、反应温度、催化剂用量对生物柴油产率的影响; 在上述实验的基础上, 采用微波加热进行酯交换反应, 考察反应时间和加热功率对生物柴油产率的影响. 目前, 微波辅

助法制备生物柴油在国内外文献中还未见报道.

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器与试剂

棉籽油(市售), 甲醇(郑州化肥厂, 99%), 市售微波炉经改制成微波实验装置.

#### 1.2 预酯化实验步骤<sup>[4]</sup>

在装有搅拌器、温度计、冷凝管的 250 mL 三口烧瓶中, 加入一定量的植物油. 采用恒温水浴锅作为加热温控装置, 加热至 70 ℃, 在电磁搅拌作用下加入一定比例的催化剂浓硫酸和甲醇进行预酯化反应 1 h, 硫酸的加入量为油重的 1%, 甲醇与油的摩尔比为 6:1. 在预酯化反应完成后, 静置, 分层, 取下层液用蒸馏水进行水洗至中性, 然后减压蒸馏分离出过量的甲醇和残余的水. 若植物油的酸值小于 3 mgKOH/g, 含水量小于 0.6%, 能够符合进行酯化反应的要求, 则可以直接进行酯交换反应.

#### 1.3 酯交换反应<sup>[5-6]</sup>

在装有搅拌器、温度计、冷凝管的 250 mL 三口烧瓶中加入 20 g 预酯化后的植物油. 采用恒温水浴锅作为加热温控装置, 加热至一定温度后, 在电磁搅拌作用下加入一定比例的催化剂和甲醇进行反应; 在转酯化反应完成后, 静置、分层, 分离除去下层甘油相; 对上层初级产品先水洗至中性, 然后在 90 ℃ 进行减压蒸馏, 蒸出过量的甲醇和残余

收稿日期: 2008-07-31; 修订日期: 2008-08-20

作者简介: 周彩荣 (1958-), 女, 江苏沐阳人, 郑州大学教授, 博士, 主要从事精细有机合成的研究及工程基础数据研究, E-mail: zhoucairong @ zzu. edu. cn

的水分,得到的产品即为生物柴油纯品.称量,计算产率.

2 实验结果与讨论

2.1 酯交换反应条件优化

棉籽油的酸值为 1.9 mgKOH/g,含水量为 0.6%,能够符合进行酯化反应的要求,因此可以直接进行酯交换反应.本实验采用正交试验法对棉籽油酯交换反应条件进行优化,确定影响酯交换反应的主要因素为醇油摩尔比、反应温度、反应时间、催化剂用量,采用  $L_9(3^4)$  正交实验设计<sup>[7]</sup>,

各因素选取的 3 个水平如表 1 所示,实验结果见表 2.

表 1 正交实验因素水平表  
Tab.1 Factors and levels

序号	A	B	C	D
	醇油 摩尔比	反应温度 /℃	反应时间 /min	催化剂用量 /%
1	5:1	50	30	1.0
2	6:1	60	60	1.2
3	8:1	70	90	2.0

表 2 正交实验结果

Tab.2 Result of the experimentation

序号	反应条件				生物柴油 产率/%
	醇油比(A)	反应温度(B)	反应时间(C)	催化剂用量/%	
1	A <sub>1</sub>	B <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	D <sub>1</sub>	91.90
2	A <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>	92.94
3	A <sub>1</sub>	B <sub>3</sub>	C <sub>3</sub>	D <sub>3</sub>	86.45
4	A <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	90.91
5	A <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	D <sub>1</sub>	97.55
6	A <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>	C <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	89.02
7	A <sub>3</sub>	B <sub>1</sub>	C <sub>3</sub>	D <sub>2</sub>	95.19
8	A <sub>3</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	D <sub>3</sub>	89.08
9	A <sub>3</sub>	B <sub>3</sub>	C <sub>2</sub>	D <sub>1</sub>	97.01
I 级位和	271.39	278.00	270.00	286.46	
II 级位和	277.48	279.57	280.86	277.15	
III 级位和	281.28	272.48	279.19	266.44	
极差	9.89	7.09	10.86	20.02	

由表 2 可知,影响反应的因素依次为:催化剂用量>反应时间>醇油摩尔比>反应温度;其优化条件位 A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>D<sub>1</sub>,即醇油摩尔比 6:1,反应温度 60℃,反应时间 60 min,催化剂用量 1% (wt).

2.2 微波法由棉籽油制备生物柴油

按照实验要求搭建好微波实验装置,在装有搅拌器、温度计、冷凝管的 250 ml 三口烧瓶中加入棉籽油和一定比例的催化剂及甲醇,设定微波炉的加热时间和加热功率,然后进行转酯化反应.产物分离纯化和上述相同.

2.2.1 结果与讨论

图 1 是不同的微波加热时间对生物柴油产率的影响曲线.反应条件是:醇油摩尔比 6:1,催化剂用量 1%,微波加热功率 540 W,搅拌速度 300 r/min.由图 1 可知,随着微波加热时间的延长,生物柴油的产率基本呈上升趋势.当微波加热时间达到 8 min 时,已经得到较高的产率.继续延长微波加热时间,生物柴油产率反而降低.因此,

微波加热时间选择为 8 min.

2.2.2 微波加热功率对生物柴油产率的影响

图 2 是不同的微波加热功率对生物柴油产率的影响曲线.反应条件是:醇油摩尔比 6:1,催化剂用量 1%,微波加热时间 8 min,搅拌速度 300 r/min.由图 2 可知,随着微波加热时间的延长,生物柴油的产率先增大后减少.当微波加热功率为 360 W 时,生物柴油产率达到最大值,继续增大微波加热功率,产率反而降低因此,微波加热功率为 360 W.

3 结 论

(1)以棉籽油为原料,用强碱作催化剂,与甲醇进行酯交换反应,通过采用正交试验法考察了催化剂用量、反应时间、醇油摩尔比、反应温度等因素对酯化反应的影响,优化出了制备生物柴油最佳的工艺条件.

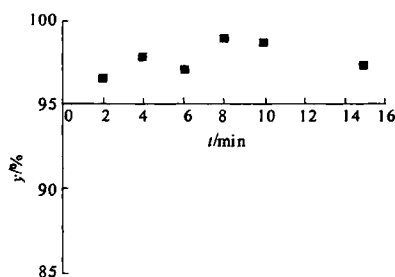


图1 微波加热时间对生物柴油产率的影响  
Fig.1 Influence of microwave heating time on the yield of biodiesel

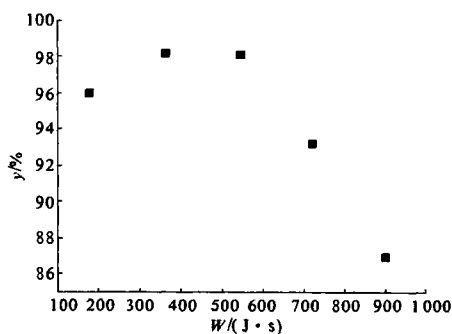


图2 微波加热功率对生物柴油产率的影响  
Fig.2 Influence of microwave heating power on the yield of biodiesel

(2)改进上述制备方法,采用微波辅助法由棉籽油制备生物柴油,其反应时间由一般酯化反应的 60 min 缩短到 8 min,并且使生物柴油的产率由原来的 97% 左右提高到 99% 左右.由此可见,微波辅助制备生物柴油,不仅大大缩短了反应时间,而且提高了生物柴油的产率.

#### 参考文献:

- [1] 李 薇.从生物柴油原料看生物燃料的发展[J].日用化学品科学.2007,30(6):9-11.
- [2] 魏红明,赵 华.生物柴油制备方法及应用现状[J].当代化工.2006,35(4):246-248.
- [3] 陈正中,郭 瑾,吴启才,等.生物柴油的研究现状[J].化工中间体.2007,10:10-12.
- [4] 刘颖颖,鲁厚芳,梁 斌,等.生物柴油制备中原料麻疯树籽油预酯化条件的研究[J].中国油脂.2007,32(7):43-45.
- [5] 朱丽苹,吕志凤,王 英,等.两步法试制生物柴油的研究[J].粮油加工.2007,12:72-73.
- [6] CHONGHONG S, TONGURAL C, CHETPATTANANONDH P, et al. Bunyak. Biodiesel Production by esterification of palm fatty acid distillate[J]. Biomass and Bioenergy. 2007,31:563-568.
- [7] 孙培勤,刘大壮.实验设计数据处理与计算机模拟[M].河南科学技术出版社.2001,7:80-84.

### Biodiesel Production from the Cottonseed Oil by Microwave - Assisted Method

ZHOU Cai - rong, SHI Xiao - hua, CHENG Chun - yan

(College of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Henan Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** The condition of biodiesel production by vegetable oil based on traditional transesterification was investigated by microwave - assisted method in this paper. The new technology can not only reduce the reaction time, but raise production rate of biodiesel. With cottonseed oil, the optimum reaction conditions for general transesterification were obtained; including molar ratio of methanol to oil of 6:1, reaction temperature of 60 ℃, reaction time of 60 min, amount of catalyst of 1% (wt). Through microwave - assisted method, the optimum reaction conditions obtained for the transesterification were set at methanol: oil (molar ratio) = 6:1, amount of catalyst 1% (wt), microwave heating time 8min, microwave heating power 360 J/s.

**Key words:** biodiesel; transesterification; inorganic base; microwave