

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2019.04.005

响应面法优化超声波辅助猪油酯交换反应制备生物柴油的研究

李 剑¹, 蔡思怡², 邹华生³

(1. 广西宏业环保节能工程有限公司, 广西南宁 530021; 2. 广西红十字会救护训练中心, 广西南宁 530021; 3. 华南理工大学 化学与化工学院, 广东广州 510640)

摘要: 以猪油和甲醇为原料, KOH 为催化剂, 采用单因素法确定醇油摩尔比、超声波功率、催化剂用量、反应温度等因素对猪油酯交换反应的脂肪酸甲酯产率的影响。单因素实验结果显示各因素的最佳值分别为醇油摩尔比 6 : 1, 超声波功率为 120 W, 催化剂用量为 0.8%, 反应温度为 60 ℃。采用响应面分析法优化超声强化 KOH 均相碱催化酯交换条件, 结果显示最优条件为: 醇油摩尔比为 5.8 : 1, 超声功率为 135.91 W, 反应温度为 52.78 ℃, 催化剂用量为 0.86%, 在该条件下甲酯最大的理论转化率为 99.53%。

关键词: 猪油; 酯交换反应; 超声波; 生物柴油

中图分类号: TS224 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2019)04-0024-06

Study on preparation of biodiesel by ultrasound-assisted transesterification of lard

LI Jian¹, CAI Si-yi², ZOU Hua-sheng³

(1. Guangxi Hongye Environmental Protection and Energy Saving Engineering Co., Ltd, Nanning Guangxi 530021; 2. Red Cross Rescue Training Center of Guangxi, Nanning Guangxi 530021; 3. College of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou Guangdong 510640)

Abstract: The effects of molar ratio of methanol to oil, ultrasonic power, catalyst dosage and reaction temperature on the yield of fatty acid methyl ester in transesterification reaction of lard are studied by single factor method with lard and methanol as raw material, KOH as catalyst. The results show that the optimum value for all the factors are methanol/oil molar ratio 6 : 1, ultrasonic power 120 W, catalyst dosage 0.8% (based on oil) and reaction temperature 60 ℃. Response surface methodology is applied to optimize homogeneous KOH-catalyzed transesterification. The results show that the optimal condition are methanol to oil ratio of 5.8 : 1, ultrasonic power of 135.91 W, reaction temperature of 52.78 ℃, catalyst dosage of 0.86%, in which theoretical conversion achieve 99.53%.

Key words: lard; transesterification reaction; ultrasonic; biodiesel

随着全球性能源紧缺日益严重和人们环保意识的提高, 开发一种可持续的绿色能源成为全球共识和急需解决的时代课题。生物柴油就是一种可再生的绿色生物质燃料, 对缓解能源危机和保护环境有重要的意义。在这样的环境下, 研究和开发新能源技术成为各国研究者的热点和重心。

生物柴油是由动植物油脂与短链醇(甲醇或乙醇)经酯交换反应而得, 其主要成分是脂肪酸甲(乙)酯。与石化柴油相比, 生物柴油可再生, 可生物降解、无毒, 燃烧产生的尾气中含有更少的一氧化碳、二氧化硫、碳氢化合物和固体小颗粒等^[1-5]。制备生物柴油研究较多的有酸催化和碱催化酯交换反应。吴梅、林炎平等^[6-10]研究了酸催化酯交换反应制备生物柴油, 但是存在反应时间长、醇

收稿日期: 2019-02-28

作者简介: 李剑, 1985 年出生, 男, 硕士, 工程师。

油比高和反应不彻底等缺点。Alberto P C 和 Amruta U B 等^[11-13]分别研究了超声辅助负载型碱催化酯交换反应制备生物柴油,反应速度较酸催化快,反应产物和催化剂容易分离,但是转化率相对均相催化低,且醇油比较高。本文以废弃的猪油为原料,通过超声辅助均相碱催化猪油酯交换反应制备生物柴油工艺研究,采用响应面法分析确定生物柴油制备的最佳工艺。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

猪油:从市场采购,酸值为 13.82 mgKOH/g,预酯化后 AV=1.26 mgKOH/g,摩尔质量 M=865.4 g/mol;甲醇:分析纯,天津市化学试剂一厂;氢氧化钾:分析纯,天津市福晨化学试剂厂;硫酸铜:分析纯,广州化学试剂厂;丙三醇:分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;超声波清洗器:KH-300ZDE,昆山禾创超声仪器有限公司;电子分析天平:FA1604N,上海精密科学仪器有限公司;紫外可见分光光度计:S53/54,上海棱光技术有限公司。

1.2 分析方法

甘油与硫酸铜溶液在碱性溶液中反应生成蓝色溶液,该溶液在 630 nm 波长处有一最大吸收峰,通过测定甘油在该波长处的光吸收度,对甘油进行定量分析。准确配置 3.500、4.000、4.500、5.000、5.500、6.000、7.000、7.500 g/L 的一系列甘油标准溶液。取 8 支试管,分别加入上述标准溶液 10 mL,然后加入 4.9 mL 0.05 g/mL KOH 溶液、1 mL 0.05 g/mL CuSO₄ 溶液,超声 5 min,过滤,在 630 nm 波长处测其吸光度,制作标准曲线,详见图 1,得到回归方程 $y=14.26x-2.181$ 。取适量酯交换反应后经过容量瓶定容的粗甘油加入 4.9 mL 0.05 g/L KOH 溶液和 1 mL 0.05 g/mL CuSO₄ 溶液,90 W 超声 5 min,测定吸光度,代入回归方程得出甘油浓度 y 。酯交换反应甲酯转化率 ϕ 计算公式为:

$$\phi = \frac{\text{粗甘油定容体积} \times \text{甘油浓度}}{\text{甘油理论产量}} \times 100\%$$

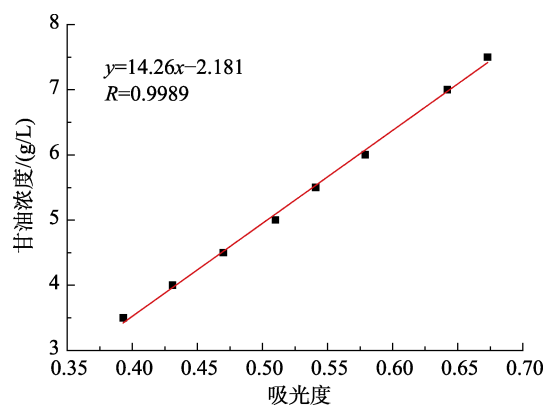


图 1 甘油吸光度标准曲线

1.3 实验方法

称取 100 g 猪油于三颈烧瓶中,置于超声发生器中水浴加热至指定的温度,然后加入配制好的预先加热到同样温度的 KOH-甲醇溶液,开启超声电源在指定的超声功率下超声辐射反应混合物,在一定的时间间隔取样分析。将反应产物置于分液漏斗,自然分层后将粗甘油从下端分离,转移到 1000 mL 的容量瓶,定容至 1000 mL,采用分光光度法分析甘油浓度。

2 结果与讨论

2.1 单因素实验结果

2.1.1 醇油摩尔比对甲酯转化率的影响

在超声功率为 150 W、反应温度为 60 ℃、催化剂用量为油重的 1% 的条件下,通过改变甲醇用量来考察醇油摩尔比对酯交换反应甲酯转化率的影响,实验结果如图 2 所示。

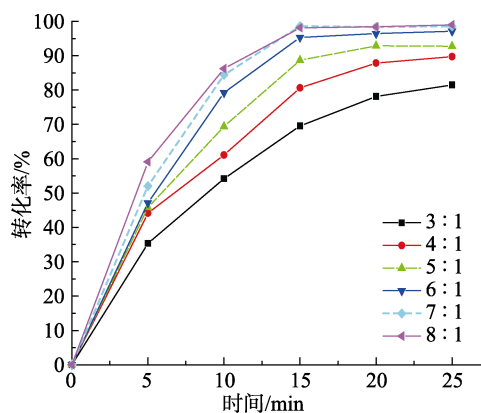


图 2 醇油摩尔比对甲酯转化率的影响

图 2 给出了醇油摩尔比分别为 3 : 1、4 : 1、5 : 1、6 : 1、7 : 1 和 8 : 1 时,脂肪酸甲酯转化

率随反应时间变化的趋势,从图中可看出脂肪酸甲酯转化率和酯交换反应速率都随着醇油摩尔比的增加而增大,但是醇油摩尔比从 6:1 增加到 8:1 的过程中,脂肪酸甲酯转化率的变化不明显。虽然酯交换反应是可逆反应,增加醇油摩尔比可以提高甲酯的转化率,但是醇油摩尔比并不是越高越好,过高的醇油摩尔比对脂肪酸甲酯转化率的增大作用不明显,反而增加了成本和甲醇回收的难度。

2.1.2 超声功率对甲酯转化率的影响

在醇油摩尔比 6:1、催化剂用量为油重的 1%、反应温度为 60℃、反应时间为 15 min 的条件下,通过改变超声功率(30~210 W)来考察不同超声功率对酯交换反应甲酯转化率的影响,实验结果如图 3 所示。

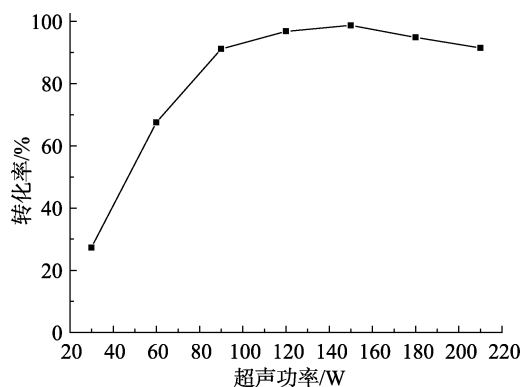


图 3 超声功率对甲酯转化率的影响

图 3 的结果表明,随着超声功率的增大,甲酯转化率先增大后缓慢减小。从图中可看出,当超声功率小于 60 W 时,甲酯的转化率较低,特别是超声功率为 30 W 时,甲酯的转化率只有 27.34%,这是由于超声功率较小时,超声场中产生的微射流效应不足以使醇油两相混合乳化,醇油两相间存在较清晰的界面,酯交换反应只能在界面处发生,反应进行得较缓慢。当超声功率增加到 90 W 时,超声波的空化作用加强,可以加速传质过程和乳化的形成,产生更小的液滴^[14],此时醇油两相可以达到充分的混合,转化率达到了 91.14%。当超声功率增加到 120 W 时,甲酯转化率达 96.83%,而当超声功率由 120 W 增加到 150 W 时,甲酯的转化率基本维持不变,但是当功率大于 150 W 时,甲酯的转化率则出现微小的下降趋

势。这可能是由于随着超声功率的增加,空化作用的增强,从而导致反应体系中产生大量的气泡^[15],促使大量的甲醇汽化,表现为反应体系中甲醇的有效含量减少,致使反应平衡向反应物方向移动,因此甲酯的转化率减少。由此可见,超声波的功率并不是越大越好。

2.1.3 催化剂用量对甲酯转化率的影响

在超声功率为 150 W、反应温度为 60℃、醇油摩尔比为 6:1、反应时间为 15 min 的条件下,通过改变催化剂用量(油重的 0.5%~2.5%)来考察其对甲酯转化率的影响,实验结果如图 4 所示。

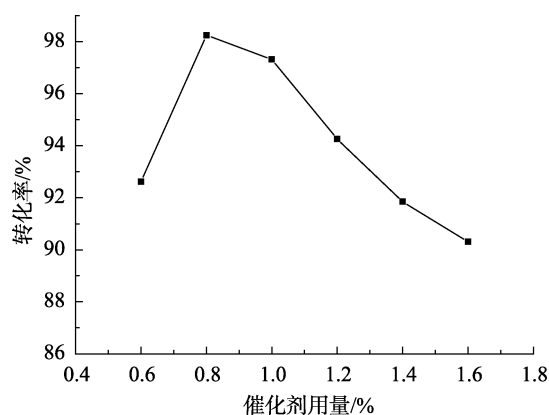


图 4 催化剂用量对甲酯转化率的影响

图 4 的实验结果显示甲酯转化率随着催化剂用量的增加先升高后降低,当催化剂用量从 0.6% 增加到 0.8% 的过程中,甲酯转化率随催化剂用量的增加而增加,催化剂用量超过 1% 后,甲酯的转化率则呈现下降趋势。当催化剂用量为 0.8% 时,甲酯的转化率最高,达到 98.25%。可能是由于增加催化剂用量会增加副反应,从而使甲酯的转化率降低,同时增加催化剂用量还会增加后续水洗阶段的用水量。

2.1.4 反应温度对甲酯转化率的影响

在超声功率为 150 W、催化剂用量为 1%、醇油摩尔比为 6:1、反应时间为 15 min 的条件下,通过改变反应温度(45~70℃)来考察其对甲酯转化率的影响,实验结果如图 5 所示。

由图 5 可知,当温度从 45℃ 增加到 60℃ 的过程中,甲酯的转化率随温度的升高而升高,甲酯的转化率由 93.85% 增加到 98.67%,但当温度从 60℃ 升高到 70℃ 时,甲酯的转化率反而有所降低,甲酯转化率从 98.67% 下降到 88.23%。同

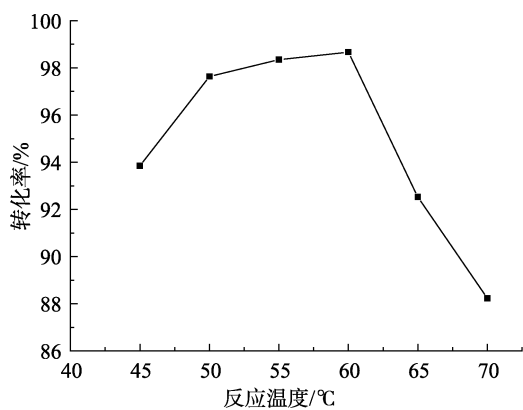


图 5 反应温度对甲酯转化率的影响

时从图中还可以看出，当温度上升到 50 时，再增加温度对甲酯的转化率的增加贡献不明显。这是因为当反应温度到达 45 时，在超声的空化作用下，醇油两相的传质得到了强化，形成充分混合的微乳液，反应速率较快，从而降低温度对酯交换反应的影响，温度的升高只能在较小的程度上加速反应。而在超声波的作用下，混合体系内会产生大量的气泡，当温度高于甲醇的沸点时反而加速了甲醇的蒸发，降低了反应体系中甲醇的有效浓度，导致反应平衡向反应物方向移动，从而使脂肪酸甲酯的转化率下降。

2.2 响应面分析试验设计及结果

2.2.1 中心组合试验设计

从单因素的实验结果可知，以 KOH 为催化剂，在超声强化猪油酯交换反应制备生物柴油的过程中，超声反应 15 min 后甲酯转化率的变化很小，基本达到平衡，因此本实验将反应时间固定为 15 min，选取醇油摩尔比(A)、超声功率(B)、反应温度(C)、催化剂用量(D)这四个影响甲酯转化率的因素进行实验，根据中心组合设计原理，采用 4 因素 5 水平的响应面分析法研究各因素对甲酯转化率的影响以及各因素之间的相互关系。试验因素及水平见表 1。

表 1 因素-水平表

因素	水平				
变量	-2	-1	0	1	2
醇油摩尔比	3	4	5	6	7
超声功率/W	90	110	130	150	170
反应温度/°C	45	50	55	60	65
催化剂用量/%	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4

2.2.2 实验结果及数据的拟合

中心组合试验设计的实验结果见表 2。

表 2 中心组合设计试验的结果

试验编号	醇油摩尔比	超声功率/W	反应温度/°C	催化剂用量/%	甲酯转化率/%
1	4	110	50	0.8	97.97
2	6	110	50	0.8	98.68
3	4	150	50	0.8	98.92
4	6	150	50	0.8	99.31
5	4	110	60	0.8	97.57
6	6	110	60	0.8	97.40
7	4	150	60	0.8	98.84
8	6	150	60	0.8	99.32
9	4	110	50	1.2	95.89
10	6	110	50	1.2	96.60
11	4	150	50	1.2	97.93
12	6	150	50	1.2	98.51
13	4	110	60	1.2	95.59
14	6	110	60	1.2	96.22
15	4	150	60	1.2	96.46
16	6	150	60	1.2	97.75
17	3	130	55	1	96.86
18	7	130	55	1	99.44
19	5	90	55	1	94.66
20	5	170	55	1	99.07
21	5	130	45	1	98.50
22	5	130	65	1	98.79
23	5	130	55	0.6	97.32
24	5	130	55	1.4	93.89
25	5	130	55	1	99.32
26	5	130	55	1	98.80
27	5	130	55	1	98.30
28	5	130	55	1	98.46
29	5	130	55	1	98.99
30	5	130	55	1	99.39

将表 2 所得的实验结果用软件 Design-Expert 7.0 进行多元回归拟合，得到一个关于甲酯转化率(Y)与变量醇油摩尔比(A)、超声功率(B)、反应温度(C)、催化剂用量(D)之间的二次多元回归模型，该数学模型如下：

$$Y = 60.82 + 0.81A + 0.29B + 0.028C + 31.64D + 0.003AB - 0.002AC + 0.56AD + 3.75 \times 10^{-5}BC + 0.025BD - 0.073CD - 0.12A^2 - 0.001B^2 + 0.0001C^2 - 18.91D^2$$

2.3 数学模型的方差和显著性分析

对猪油在超声场下酯交换反应数学的模型进行方差分析, 结果见表 3。

表 3 数学模型的方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
模型	57.75	14	4.13	12.54	< 0.000 1
A	3.99	1	3.99	12.11	0.003 4
B	16.57	1	16.57	50.35	< 0.000 1
C	0.69	1	0.69	2.11	0.167 1
D	16.53	1	16.23	50.25	< 0.000 1
AB	0.05	1	0.05	0.14	0.713 0
AC	0.002	1	0.002	0.00	0.945 3
AD	0.20	1	0.20	0.62	0.445 0
BC	0.000 2	1	0.000 2	0.00	0.979 5
BD	0.16	1	0.16	0.47	0.501 6
CD	0.08	1	0.08	0.26	0.620 5
A ²	0.40	1	0.40	1.20	0.289 7
B ²	5.35	1	5.35	16.25	0.001 1
C ²	0.000 3	1	0.000 3	0.00	0.974 6
D ²	15.70	1	15.70	47.70	< 0.000 1
残差	4.94	15	0.33		
失拟项	3.95	10	0.40	2.01	0.229 0
纯误差	0.98	5	0.20		
总和	62.69	29			

注: 决定系数 $R^2=0.9213$, 调整后决定系数 $Adj R^2=0.8478$

从表中的结果可看出, 酯交换反应的数学模型的 $P=0.000 1 < 0.01$, 说明二次多元回归模型极显著; 失拟项的 $P=0.229 0 > 0.05$, 说明失拟项不显著; 决定系数 $R^2=0.921 3$ 较高, 说明模型拟合程度良好, 实验误差小, 有较准确的预测精度^[16]; 模型中醇油摩尔比 (A)、超声功率 (B)、催化剂用量 (D) 这三个因素的一次项的 P 值均小于 0.01, 表明这三个因素对甲酯转化率的线性影响极其显著, 而反应温度 (C) 的一次项的 $P=0.167 1 > 0.01$, 表明反应温度对酯交换反应甲酯的转化率线性影响不显著; 超声功率 (B) 和催化剂用量 (D) 的二次项的 P 值均小于 0.01, 表明这两个因素对酯交换反应转化率的曲面效应极其显著, 而醇油摩尔比 (A) 和反应温度 (C) 的二次项 P 值均大于 0.01, 其对酯交换反应甲酯转化率的曲面效应影响不显著; 交互项的 P 值均大于 0.01, 所以所有

的交互项对甲酯的转化率影响均不显著, 说明各因素之间的交互作用对甲酯的转化率影响较小, 这与任庆功^[17]、徐桂转^[18]等的研究结果相符。

2.4 各因素对甲酯转化率的影响顺序

因为各因素的均方大小可以反映出其对甲酯转化率影响, 从方差分析结果可知, 各因素的方差为: $MS_A=3.99$ 、 $MS_B=16.57$ 、 $MS_C=0.69$ 、 $MS_D=16.23$, 即: $MS_B > MS_D > MS_A > MS_C$, 因此超声波功率 (B) 对甲酯转化率的影响最大, 其余依次是催化剂用量 (D)、醇油摩尔比 (A) 最小的是反应温度 (C)。这是由于超声波独特的物理和化学效应, 使得不相溶的两相混溶乳化, 增加传质速率, 从而提高酯交换反应的速率, 使酯交换反应条件更加温和。

2.5 最佳工艺参数的确定

通过 Design-Expert 7.0 自带的功能对反应参数进行优化, 结果显示最优的工艺条件为醇油摩尔比为 5.8:1, 超声功率为 135.91 W, 反应温度为 52.78 °C, 催化剂用量为 0.86%, 在该条件下甲酯最大的理论转化率为 99.53%。在此条件下重复 4 次实验, 甲酯转化率平均值为 98.67%, 与理论预测值差别为 0.86%, 说明用该模型预测猪油酯交换反应的甲酯转化率是可靠的。

3 结论

(1) 单因素实验结果得出了各因素对脂肪酸甲酯产率的影响趋势, 结果显示各因素的取值宜为醇油摩尔比 6:1, 超声波功率为 120 W, 催化剂用量为 0.8%, 反应温度为 60 °C。

(2) 通过中心组合试验设计和数据拟合, 得到回归模型。通过模型优化得到最佳反应参数为: 醇油摩尔比为 5.8:1, 超声功率为 135.91 W, 反应温度为 52.78 °C, 催化剂用量为 0.86%。

(3) 响应面分析试验结果显示醇油摩尔比、超声功率、催化剂用量对脂肪酸甲酯转化率的线性影响极其显著, 反应温度对脂肪酸甲酯转化率影响不显著。各因素对脂肪酸甲酯转化率的影响顺序为: 超声波功率 > 催化剂用量 > 醇油摩尔比 > 反应温度。

参考文献:

- [1] ALOK K T, AKHILESH K, HIJUR R. Biodiesel production from jatropha oil (*Jatropha curcas*) with high free fatty acids: An optimized process [J]. *Biomass & Bioenergy*, 2007, 31: 569-575.
- [2] AYHAN D A. Progress and recent trends in biodiesel fuels [J]. *Energy Convers Manage*, 2009, 50: 14-34.
- [3] DHARMENDRA K, GAJENDRA K, POONAM P. Ultrasonic-assisted transesterification of *Jatropha curcas* oil using solid catalyst, Na/SiO₂[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2010, 17: 839-844.
- [4] BHATTI HN, HANIF MA, QASIM M, et al. Biodiesel production from waste tallow[J]. *Fuel*, 2008, 87: 2961-2966.
- [5] GAO YY, CHEN WW, Lei HW, et al. Optimization of transesterification conditions for the production of fatty acid methyl ester (FAME) from Chinese tallow kernel oil with surfactant coated lipase[J]. *Biomass Bioenergy*, 2009, 33: 277-282.
- [6] 吴梅, 张慧, 姚闽娜, 等. 超声波 - 微波辅助浓硫酸催化油酸制备生物柴油[J]. *中国油脂*, 2017, 42(7): 97-100.
- [7] 林炎平, 陈学榕, 黎邵华, 等. 超声波辅助固体酸催化塔尔油脂肪酸制备生物柴油[J]. *燃料化学学报*, 2011, 39(7): 514-517.
- [8] 张宝华, 许丽瑛, 杞勇, 等. 碳基固体酸在生物柴油制备中的应用[J]. *上海大学学报*, 2019, 25(1): 84-92.
- [9] 陈淑芬, 张春兰, 王安琪, 等. 固体超强酸催化废弃油脂制备生物柴油[J]. *石油化工应用*, 2018, 37(8): 91-94.
- [10] XIN D, ZHEN F, LIU YH. Ultrasonic transesterification of *Jatropha curcas* L. oil to biodiesel by a two-step process[J]. *Energy Conversion and Management*, 2010, 51: 2802-2807.
- [11] ALBERTO P C, FLORENCIO B J, SERGIO C. Ultrasound assisted transesterification of microalgae using synthesized novel catalyst[J]. *Sustainable Environment Research*, 2018, 28: 234-239.
- [12] AMRUTA U B, NILESH L J, DIPAK V P, et al. Efficacy of newly developed nano-crystalline calcium oxide catalyst for biodiesel production[J]. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 2018, 133: 312-319.
- [13] RUBIA R, PEDRO F, SARA M, et al. Highly active Cao catalysts from waste shells of egg, oyster and clam for biodiesel production[J]. *Applied Catalysis A, General*, 2018, 567: 56-64.
- [14] MASON T J. *Practical Sonochemistry*[M]. Singapore: Ellis Horwood Ltd, 1991: 17-19.
- [15] 王建黎, 李永超, 徐之超, 等. 超声波辐射对醇-油不相容体系酯交换反应的影响[J]. *中国油脂*, 2006, 31(4): 61-64.
- [16] UMER R, FAROOQ A, MUHAMMAD A, et al. Application of response surface methodology for optimizing transesterification of *Moringa oleifera* oil: Biodiesel production[J]. *Energy Conversion and Management*, 2011, 52: 3034-3042.
- [17] 任庆功, 阎杰, 丘泰球. 超声强化酯交换制备生物柴油的工艺优化[J]. *农业工程学报*, 2010, 26(4): 269-274.
- [18] 徐桂转, 刘会丽, 张百良. 响应面法优化酶催化酯交换反应研究[J]. *化学工程*, 2007, 35(3): 63-67. 