

[环保·安全]

DOI:10.3969/j.issn.1005-2895.2014.05.025

利用微波设备改进生物柴油生产工艺

陈榆中^{1,2}, 崔政伟^{1,2*}, 周奇雨^{1,2}

(1. 江南大学 机械工程学院, 江苏 无锡 214122;

2. 江南大学 江苏省食品先进制造装备技术重点实验室, 江苏 无锡 214122)

摘要:用大豆油和甲醇为原料, K_2O/Al_2O_3 为催化剂, 考察了微波辅助条件下醇油摩尔比、催化剂用量、反应时间、反应温度和微波功率对生物柴油转化率的影响。通过正交试验分析, 得出了制备生物柴油的最适条件: 甲醇与大豆油摩尔比 13:1, 催化剂质量分数 3.5%, 反应温度为 70 °C, 反应时间 20 min, 微波输出功率 4.5 W/g, 大豆油的平均转化率可达到 94% 以上。并比较了利用微波辅助设备制备生物柴油与传统工艺制备生物柴油的优势: 达到 90% 以上的转化率前者仅需要 30 min, 而后者需要 150 min。

关键词:生物柴油; 微波辅助; 传统工艺; 正交试验

中图分类号: TK63

文献标志码: A

文章编号: 1005-2895(2014)05-0106-04

Improvement of Biodiesel Production Process by Microwave Equipment

CHEN Yuzhong^{1,2}, CUI Zhengwei^{1,2}, ZHOU Qiyu^{1,2}

(1. School of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China;

2. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Food Manufacturing Equipment and Technology, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

Abstract: With the soybean oil and methanol as raw materials, K_2O/Al_2O_3 as catalyst to examine the effects of alcohol mole ratio, catalyst dosage, reaction time, reaction temperature and microwave power on the recovery rate of biodiesel under the condition of microwave assisted. Through the orthogonal experiment analysis, obtained the optimum conditions of biodiesel preparation: methanol and soybean oil mole ratio was 13:1, catalyst mass fraction was 3.5%, reaction temperature was 70 °C, reaction time was 20 min, microwave output power was 4.5 W/g, under this condition the recovery rate of biodiesel could reach more than 94%. Compared the microwave auxiliary equipment with the traditional process preparation of biodiesel: reaching 90% recovery rate, the former only needed 30 mins, while the latter took 150 mins.

Key words: biodiesel; microwave assisted; traditional process; orthogonal test

目前, 传统能源正面临两方面严峻考验: 一方面煤、石油、天然气等不可再生能源的耗尽只是一个时间问题; 另一方面, 在化石燃料的生产和消费过程中, 给地球的生态环境带来了严重的污染, 大量的硫氧化物、氮氧化物不仅污染了大气, 而且污染了河流和土壤(它们和空气中的水结合会形成酸雨), 直接危害了人体健康^[1]。生物柴油是一种由动、植物油脂通过转酯反应制取的环境友好型能源, 作为化石柴油的替代品已经成为人们研究开发的热点。生物柴油不仅能满足化石柴油所需要的燃烧与动力性能, 而且还拥有化石柴油所没有的特点——环境友好: 生物可降解性、低空

气毒性、含硫低等, 生物柴油的生产与利用已经是必然的趋势^[2-10]。

将微波引入制备生物柴油反应中最大的优势就是加快了反应速率, 可以将反应时间从数小时降低到数分钟, 还可以抑制副反应、提高转化率。有学者认为这是由于微波加热对两种相溶的液体体系有着很好的乳化作用, 同时使加热体系产生局部的高温高压, 这使得反应速率加快, 从而大大降低反应时间; 也有的研究者认为这主要是由于极性分子对微波能选择性吸收, 改变了反应体系的热力学性质、分子碰撞和活化能, 从而加快了反应速率^[11-13]。本文采用最常见的食用大豆

收稿日期: 2014-03-31; 修回日期: 2014-06-28

作者简介: 陈榆中(1988), 男, 江苏无锡人, 硕士研究生, 主要研究方向为食品机械。E-mail: wscyz1988@sina.com

油、甲醇为原料,以自制的 K_2O/Al_2O_3 为固体催化剂,考察了在微波辅助条件下温度、催化剂用量、醇油摩尔比、反应时间、微波功率密度对生物柴油转化率的影响,并与传统水浴加热条件下制备生物柴油进行比较,初步确定利用微波辅助设备生产生物柴油的工艺条件,为后期生物柴油的工业化大规模生产提供理论支撑。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1) 试剂

大豆油,福临门一级大豆油;无水甲醇,分析纯;NaOH,分析纯; K_2O/Al_2O_3 固体催化剂,自制^[14-15]。

2) 仪器

85-1 磁力搅拌器,金坛市医疗仪器厂;微波反应装置(带红外线温控);RE-52 旋转蒸发仪,上海亚荣生化仪器厂;HH-601 超级恒温水浴锅,金坛市荣华仪器制造有限公司;真空泵,奉化市飞马电机厂;DZG-6050 型真空干燥箱,上海森信试验仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 K_2O/Al_2O_3 催化剂的制备

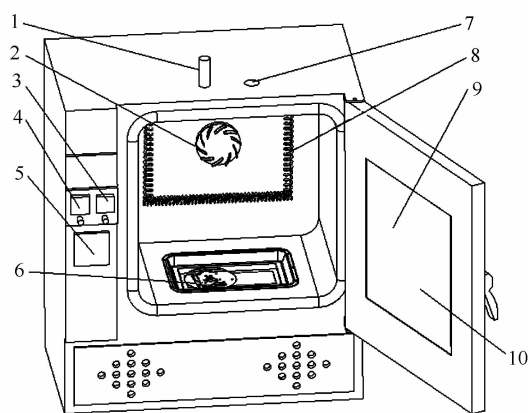
先将 Al_2O_3 在 550 °C 下活化 4 h,然后浸渍在 KNO_3 水溶液中,其中 KNO_3 占 Al_2O_3 的质量分数为 35%;利用抽真空抽滤后,将温度控制为 110 °C 烘干 12 h,再在马弗炉中焙烧 5 h,焙烧温度为 500 °C;过筛尺寸为 $\varnothing 200\text{ mm} \times 50\text{ mm}$,孔径为 180 μm (80 目),制得浸渍量为 35% 的 K_2O/Al_2O_3 催化剂。

1.2.2 微波加热 K_2O/Al_2O_3 固体催化制备生物柴油

将大豆油和甲醇按照一定的醇油比放入 3 口烧瓶中,并放入催化剂;再将 3 口烧瓶安装在图 1 所示的微波反应器中,搅拌速率为 30 r/min,在 65 °C 左右反应一段时间。反应完成后利用真空吸滤,将吸滤后的混合液体移入到分液漏斗中,静置至液体分层。待完全分层后,溶液分为两层:上层呈橙黄色的透明液体是生物柴油层,下层呈棕褐色的是甘油层;在常压下利用旋转蒸发仪将生物柴油中的甲醇和少量水蒸出,油浴温度为 110 °C,当液体的质量不再减少时,说明分离完成,取出生物柴油即可。

1.2.3 生物柴油转化率的测定

生物柴油的工业生产主要是通过酯化反应进行,由生物柴油的化学反应方程式可知,参加反应的甘油三酸酯的分子量与反应后制取的生物柴油的分子量只相差 3 个氢原子的分子量,由于二者的分子量都非常大,所以可以近似认为反应制取的生物柴油的质量等于参加反应的甘油三酸酯的质量^[16-17]。因此得出的



1—红外测温仪;2—风扇;3,4,5—微波、温度控制器;6—微波输入系统;7—搅拌器入口;8—加热器;9—窥镜;10—箱门

图 1 微波辅助设备

Figure 1 Microwave auxiliary equipment made by ourselves

生物柴油转化率 γ 计算公式为

$$\gamma = \frac{\text{生物柴油实际质量}}{\text{生物柴油理论质量}} \times 100\% \\ = \frac{\text{生物柴油实际质量}}{\text{加入大豆油质量}} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 微波加热 K_2O/Al_2O_3 固体催化制备生物柴油的优化

本文主要研究微波加热对生物柴油制备的影响,所以该反应的单因素实验就不再赘述了,直接进行正交试验优化,见表 1 和表 2,以生物柴油的转化率作为评价指标,同时进行极差分析,其中 k_1, k_2, k_3, k_4 为各水平对应的平均值, R 为极差,结果见表 3。

由表 3 中极差分析可得:利用微波辅助制备生物柴油的影响因素依次为: $C > D > A > B > E$ 。因此,可得出制备生物柴油的最佳工艺条件为 $A_3B_2C_4D_3E_1$,即:反应温度 70 °C,反应时间 20 min,醇油摩尔比 13:1,催化剂用量 3.5%,微波功率密度为 4.5 W/g。在此优化条件下进行反应,生物柴油转化率可以达到 94% 以上。

表 1 影响因素及水平表

Table 1 Influence of factors and levels

水平	因素				
	反应温度 A/°C	反应时间 B/min	醇油摩尔比 C	催化剂 用量 D/%	微波功率 密度 E/ (W · g ⁻¹)
1	60	15	10:1	3.1	4.5
2	65	20	11:1	3.3	5.0
3	70	25	12:1	3.5	5.5
4	75	30	13:1	3.7	6.0

表2 $L_{16}(4^5)$ 正交表
Table 2 Orthogonal list $L_{16}(4^5)$

实验号	因素					转化率/ %
	反应 温度 A	反应 时间 B	醇油摩 尔比 C	催化剂 用量 D	微波功率 密度 E	
1	1	1	1	1	1	67.03
2	1	2	2	2	2	85.15
3	1	3	3	3	3	91.53
4	1	4	4	4	4	93.87
5	2	1	4	3	4	88.87
6	2	2	1	4	3	87.86
7	2	3	2	1	2	90.09
8	2	4	3	2	1	91.03
9	3	1	3	4	2	91.92
10	3	2	4	3	1	94.33
11	3	3	1	2	4	87.63
12	3	4	2	1	3	89.53
13	4	1	4	2	3	90.67
14	4	2	3	1	4	91.07
15	4	3	2	4	1	93.96
16	4	4	1	3	2	90.84

表3 计算结果
Table 3 Calculation results %

因素	k_1	k_2	k_3	k_4	R
A	84.395	89.463	90.635	91.635	7.240
B	84.623	89.602	90.802	91.317	6.694
C	83.340	89.377	91.388	92.240	8.900
D	84.430	88.620	91.393	91.903	7.473
E	86.587	89.500	89.897	90.360	3.773

2.2 微波工艺与传统工艺的比较

为了比较微波工艺与传统工艺制备生物柴油,分别在各自最优反应条件下进行实验:①微波工艺数据,微波功率为 4.5 W/g、催化剂用量为 3.5%、反应温度为 70 ℃、醇油比为 13:1。②传统工艺数据,水浴加热、NaOH 催化剂用量为 2.5%、反应温度为 65 ℃、醇油比为 8:1。在此条件进行了试验,结果见图 2。

由图 2 可知,采用微波加热可以显著减少生物柴油的制备时间;当 2 者都反应完全时,生物柴油的转化率都能达到 90% 以上,这说明固体催化剂和微波加热并不能明显提高生物柴油的转化率,但是相比传统工艺最明显的优势在于反应后的生物柴油提纯比较简单,无需萃取、水洗、蒸馏等工艺,这也减少了制备过程中“三废”的产生,同时也节约了生产成本。

因此,本文研究的微波工艺制备生物柴油比传统的水浴加热 NaOH 催化制备更加具有工业应用前景。

3 结语

本文以最常见的大豆油为原料,利用微波设备和 K_2O/Al_2O_3 固体催化剂对生物柴油的生产工艺进行了

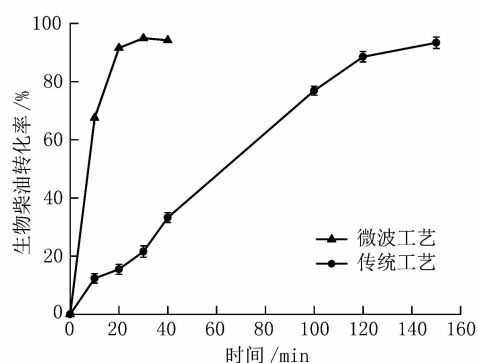


图2 微波工艺与传统工艺制备生物柴油的比较

Figure 2 Microwave technology compared with traditional process of preparing biodiesel

研究,得到了较优的工艺条件:甲醇与大豆油摩尔比为 13:1、催化剂质量分数 3.5%,反应温度为 70 ℃,反应时间 20 min、微波输出功率 4.5 W/g 的优化条件下,生物柴油转化率可达到 94% 以上。并比较了微波加热 K_2O/Al_2O_3 固体催化制备生物柴油和水浴加热 NaOH 催化制备生物柴油,可知前者的优势在于:微波加热可明显缩短酯交换反应的时间,达到 94.33% 的转化率仅需要 20 min,而水浴加热要达到 93.37% 的转化率则需要 150 min; K_2O/Al_2O_3 固体催化剂的应用大大简化了生物柴油提纯的繁琐工艺,明显降低了制备过程中“三废”的产生,为之后的工业应用提供了有效数据。

参考文献:

- [1] 余先纯,孙德林,李湘苏.微波辅助固体酸催化废弃油脂合成生物柴油工艺的优化[J].应用化工,2010,39(3):353-357.
- [2] 李增富,陈登龙,陈顺玉,等.微波辅助催化制备生物柴油的研究[J].福建师范大学学报:自然科学版,2008,24(6):69-73.
- [3] 朱建良,张冠杰.国内外生物柴油研究生产现状及发展趋势[J].化工时刊,2004,18(1):23-27.
- [4] 鲁厚芳,史国强,刘颖颖,等.生物柴油生产及性质研究进展[J].化工进展,2011,30(1):126-136.
- [5] KNOTHE G, SHARP C A, RYAN T W. Exhaust emissions of biodiesel, petrodiesel, neat methyl esters, and alkanes in a new technology engine[J]. Energy Fuel, 2006, 20(1):403-408.
- [6] 陈文,王存文,张圣巅.碱催化酯交换法制取生物柴油的研究[J].化学与生物工程,2007,24(1):38-40.
- [7] 盛梅,郭登峰,张大华.大豆油制备生物柴油的研究[J].中国油脂,2002,27(1):70-72.
- [8] 刘红,杨胜祥.微波辅助制备棉籽油生物柴油的研究[J].安徽农业科学,2010,38(21):11476-11478.
- [9] GUZZATTO R, De MARTINI T L, SAMIOS D. The use of a modified TDSP for biodiesel production from soybean, linseed and waste cooking oil[J]. Fuel Processing Technology, 2011, 92(10):2083-2088.

(下转第 112 页)