



Preparation of biodiesel from corn oil assisted by microwave and reaction kinetics of esterification

Dejin ZHANG^{1,2*}, Yong XIE¹, Mengyu LI¹, Kaibing XU¹, Jingling WU¹, Huanhuan SUN¹, Jiaheng Tong¹

1. School of Chemistry & Chemical Engineering, Suzhou University, Suzhou, Anhui 234000, China

2. Fine Chemical Product Development Research Institute, Suzhou University, Suzhou, Anhui 234000, China

Abstract: Assisted by microwave, biodiesel was synthesized using corn oil and methanol as the raw materials and concentrated sulfuric acid as the catalyst. Effect of time, temperature, volume of catalyst and microwave power on the esterification yield was investigated. The synthetic process parameters were optimized based on single factor experiment, and kinetics of esterification reaction was investigated. The results indicated the optimum process conditions were reaction temperature of 72.0°C, reaction time of 17.5 min, catalyst dosage of 8.5vol% of corn oil and microwave power of 200 W. The esterification yield was 77.6% under these conditions. The order and the activation energy of the esterification reaction were obtained as 1.28 and 1.79 J/mol respectively, and the kinetic model was established as $r=8.214e^{-1.792/RT}C^{1.28}$.

Key words: corn oil; biodiesel; esterification rate; kinetics

微波辅助玉米油基生物柴油制备及酯化反应动力学

张德谨^{1,2*}, 谢永¹, 李梦玉¹, 徐开兵¹, 吴晶玲¹, 孙欢欢¹, 童家横¹

1. 宿州学院化学化工学院, 安徽 宿州 234000

2. 宿州学院精细化工产品开发研究所, 安徽 宿州 234000

摘 要: 以玉米油和甲醇为原料、浓硫酸作催化剂, 微波辅助制备生物柴油, 研究了反应时间、反应温度、催化剂体积及微波功率对玉米油酯化率的影响, 在单因素实验基础上优化制备工艺, 考察了酯化反应的动力学。结果表明, 微波辅助制备玉米油基生物柴油的最佳条件为反应温度 72.0°C、时间 17.5 min、催化剂用量为玉米油体积的 8.5% 和微波功率 200 W, 该条件下酯化率可达 77.6%。酯化反应级数为 1.28, 活化能 $E_a=1.79$ J/mol, 酯化反应的动力学方程为 $r=8.214e^{-1.792/RT}C^{1.28}$ 。

关键词: 玉米油; 生物柴油; 酯化率; 动力学

中图分类号: TQ028.8

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2018)04-0845-06

1 前言

世界经济快速持续发展, 化石能源需求量不断增加, 但能源逐渐枯竭, 面临能源短缺的危机^[1-3]。化石燃料对生存环境造成了严重破坏, 开发新能源替代化石燃料迫在眉睫^[4-6]。

近年来植物油制备生物柴油作为石油燃料的替代物已引起广泛关注^[7-9]。欧美国家以植物油为原料制备

生物柴油, 已建立许多工厂, 并相继制定了生物柴油标准^[10-13]。我国生物柴油开发和研究起步较晚。

玉米为我国的第 1 大粮食作物。以玉米油为原料制备生物柴油能充分利用我国的玉米资源, 对缓解化石能源短缺有重要意义。玉米油中含大量不饱和脂肪酸, 形成脂肪酸甲酯后能极大地改善玉米油基生物柴油在低温条件下的流动性能^[1]。传统的生物柴油制备工艺落后, 反应时间较长, 严重影响生物柴油的生产能力。微波辅

收稿: 2017-10-16, 修回: 2018-01-04, 网络发表: 2018-04-27, Received: 2017-10-16, Revised: 2018-01-04, Published online: 2018-04-27

基金项目: 宿州学院科研平台开放课题资助项目(编号: 2016ykf03, 2016ykf04); 宿州学院重点科研资助项目(编号: 2016ydz03); 宿州学院大学生科研项目(编号: KYLXLKYB17-03)

作者简介: 张德谨(1989-), 男, 安徽省灵璧县人, 硕士研究生, 助教, 化学工程与技术专业, Tel: 15955702150, E-mail: szxyzdj@163.com.

引用格式: 张德谨, 谢永, 李梦玉, 等. 微波辅助玉米油基生物柴油制备及酯化反应动力学. 过程工程学报, 2018, 18(4): 845-850.

Zhang D J, Xie Y, Li M Y, et al. Preparation of biodiesel from corn oil assisted by microwave and reaction kinetics of esterification (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2018, 18(4): 845-850, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.217363.

助技术具有反应时间短、加热均匀等特点,已引起广泛关注^[14,15].周玉杰等^[16]将氧化钙负载到具有较大比表面积 of 分子筛上,以大豆油为原料,利用微波辅助制备生物柴油,得率达 92.4%.袁红等^[17]以蓖麻油为原料,在微波辅助下,采用响应面法对工艺条件进行优化,得到固体酸 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{C}$ 作用下生物柴油制备的最佳工艺条件.刘作华等^[18]以菜籽油为原料,在离子液体催化下,利用微波辅助制备生物柴油,产率达 84.6%.微波辅助玉米油基制备生物柴油及动力学模型的研究尚较少.本工作研究了微波辅助玉米油基生物柴油的制备工艺及酯化反应动力学,为生物柴油的产业化应用提供一定的理论基础和参考价值.

2 实验

2.1 材料与试剂

玉米胚芽油(食品级,丰益贸易有限公司),氯化钠(分析纯,上海广诺化学科技有限公司),浓硫酸(分析纯,上海苏懿化学试剂有限公司),甲醇(分析纯,上海振兴化工),氢氧化钾(分析纯,国药集团化学试剂有限公司).

2.2 微波辅助玉米油基生物柴油制备装置

微波辅助玉米油基生物柴油制备装置示意图见图 1^[19],微波频率为 2450 MHz,最大输出功率 800 W.

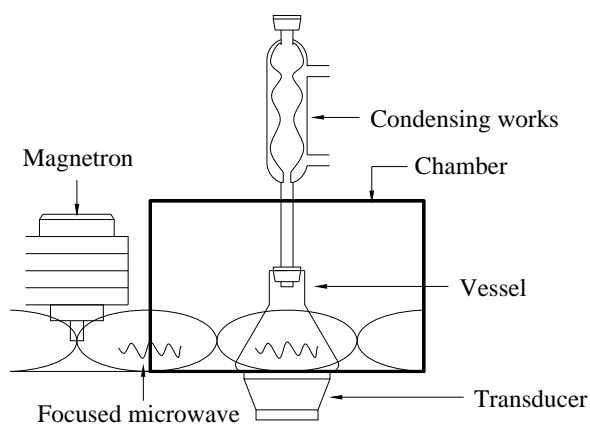


图1 微波辅助玉米油基生物柴油制备装置^[19]

Fig.1 Preparation apparatus of biodiesel from corn oil assisted by microwave^[19]

2.3 实验方法

2.3.1 酸值测定

量取玉米油和生物柴油各 20 mL 分别置于 200 mL 锥形瓶中,滴加 3~4 滴酚酞指示剂,用浓度 0.005 mol/L 的 KOH 溶液滴定,记录消耗的 KOH 体积 V ,根据《油料中油的游离脂肪酸含量测定法》(GB/T14489.3-93)分别计算酸值(mg/g):

$$S=56.1CV/x, \quad (1)$$

其中, C 为 KOH 标准溶液的浓度(mol/mL), x 为样品的质量(g).

2.3.2 酯化率的计算

根据反应前后玉米油的酸值 S_1 及生物柴油的酸值 S_2 可计算酯化率 Y ^[20]:

$$Y=(S_1-S_2)/S_1 \times 100\%. \quad (2)$$

2.3.3 单因素实验

量取 20 mL 玉米油和 50 mL 甲醇置于烧瓶中,固定其它条件,分别改变催化剂浓硫酸用量、反应温度、微波功率和反应时间,研究单因素对酯化率的影响.

根据 Box-Behnken 原理用响应面优化实验设计,以酯化率为响应值,利用 Design-Expert 软件优化实验结果,确定微波辅助制备玉米油基生物柴油的最佳工艺.

3 结果与讨论

3.1 单因素实验

3.1.1 反应时间对酯化率的影响

浓硫酸量为玉米油体积的 7.5%、反应温度 70℃ 和微波功率 300 W 条件下,反应时间对酯化率的影响如图 2 所示.由图可知,随反应时间增加,玉米油酯化率先升高后降低,16 min 时最大.酯化反应为可逆反应,随反应时间延长,脂肪酸甲酯浓度增大,逆反应加剧,最佳反应时间为 16 min.

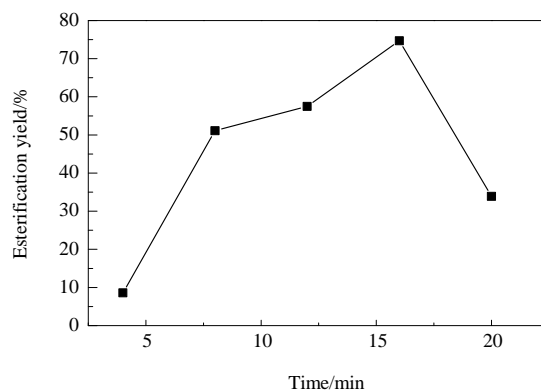


图2 反应时间对酯化率的影响

Fig.2 Effect of reaction time on esterification yield

3.1.2 反应温度对酯化率的影响

浓硫酸量为玉米油体积的 7.5%、反应时间 12 min、微波功率 300 W 条件下反应温度对酯化率的影响如图 3 所示.由图可知,随反应温度升高,玉米油酯化率先升高后降低,70℃ 时最大.随反应温度升高,酯化反应速率增大,生物柴油产率提高,反应温度进一步提高,副

反应加剧,酯化率下降;较高温度下甲醇挥发较快,会导致酯化率下降,最佳反应温度为 70℃.

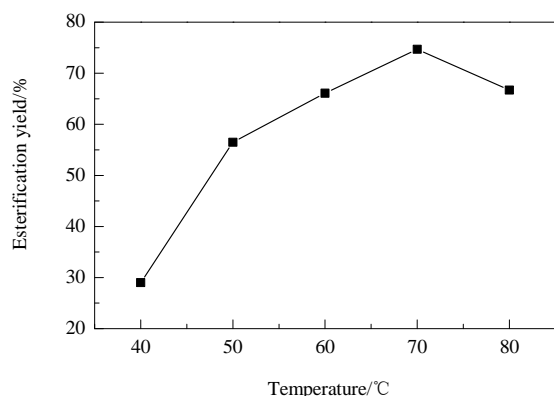


图3 反应温度对酯化率的影响

Fig.3 Effect of reaction temperature on esterification yield

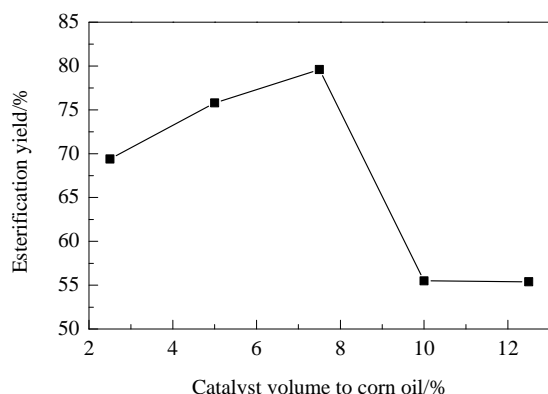


图4 催化剂用量对酯化率的影响

Fig.4 Effect of catalyst volume on the esterification yield

3.1.3 催化剂用量对酯化率的影响

反应时间 12 min、微波功率 300 W、反应温度 70℃ 的条件下催化剂浓硫酸用量对酯化率的影响如图 4 所示. 由图可知,随催化剂用量增加,玉米油的酯化率先升高后降低,浓硫酸为玉米油体积的 7.5% 时酯化率最大. 随硫酸用量增大,氧化性增强,导致副反应发生,最佳催化剂用量为玉米油体积的 7.5%.

3.1.4 微波功率对酯化率的影响

浓硫酸量为玉米油体积的 7.5%、反应温度 70℃ 和反应时间 12 min 条件下微波功率对酯化率的影响如图 5 所示. 由图可知,随微波功率提高,玉米油酯化率先升高后降低,300 W 时最大. 随微波功率提高,加热速率变快,高温导致脂肪酸甲酯和甲醇挥发严重,最佳微波功率为 300 W.

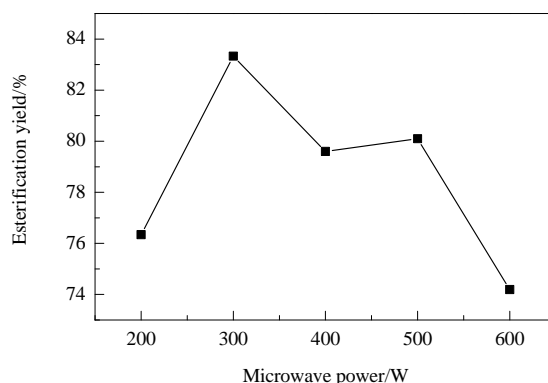


图5 微波功率对酯化率的影响

Fig.5 Effect of microwave power on esterification yield

表 1 响应面法因素与水平

Table 1 Factors and levels of response surface method

Factor	Temperature, A/°C	Time, B/min	Catalyst volume to corn oil, C/%	Microwave power, D/W
-1	60	12	5	200
0	70	16	7.5	300
1	80	20	10	400

3.2 响应面实验结果与分析

3.2.1 响应面实验设计与结果

采用四因素三水平响应面法优化微波辅助玉米油基生物柴油制备工艺,酯化率为响应值,因素与水平见表 1,实验设计与结果见表 2,方差分析见表 3. 由表 3 可知模型项 $P < 0.0001$,表明模型项极显著,具有统计意义,失拟项 $P > 0.05$,表明无失拟因素^[19]. $R^2 = 0.9194$,表明模型可用于预测微波辅助制备玉米油基生物柴油的酯化率,模型表达式为

$$Y = 74.95 - 1.08A - 0.18B - 3.01C - 6.23D + 5.87AB - 2.15AC - 2.37AD + 5.68BC - 12.53BD - 6.76CD - 6.65A^2 - 22.53B^2 - 8.19C^2 - 6.39D^2.$$

3.2.2 响应曲面分析

微波功率、温度、催化剂用量及时间的交互作用对酯化率的影响见图 6. 各响应曲面在所选的范围内均有最高点,表明酯化率在该范围内有最大值;响应曲面的形状越陡峭,表明该因素对酯化率的影响越显著^[19]. 微波功率对酯化率的影响较显著,与方差分析结果吻合. 等高线均为椭圆形,表明 AB, AC, AD, BC, BD 和 CD 等因素间均有交互作用.

3.3 响应面优化与验证

用 Design-Expert 软件优化实验结果,得到微波辅助制备玉米油基生物柴油的最佳工艺条件为反应温度 72.0℃、时间 17.5 min、催化剂浓硫酸用量为玉米油体

积的 8.5%和微波功率 200 W, 优化工艺条件下所制玉米酯化率为 79.17%, 与理论预测值的相对误差约为 2.00%, 油的酯化率可达 77.6%. 进行 3 次平行实验, 玉米油的表明优化结果可靠.

表 2 响应面实验设计与结果
Table 2 Design and results of response surface method

Number	Temperature, A/℃	Time, B/min	Catalyst volume to corn oil, C/%	Microwave power, D/W	Esterication yield/%
1	80	16	5	300	75.6
2	80	12	7.5	300	23.9
3	70	12	5	300	51.1
4	70	20	5	300	27.0
5	70	16	7.5	300	75.8
6	80	16	7.5	300	76.3
7	70	20	10	300	40.0
8	70	20	7.5	400	25.9
9	80	16	10	300	59.7
10	60	12	7.5	300	58.6
11	80	16	7.5	400	42.2
12	80	20	7.5	300	51.3
13	70	20	7.5	200	64.2
14	70	16	5	200	58.3
15	60	16	10	300	50.9
16	70	12	7.5	400	54.9
17	70	16	7.5	300	64.6
18	70	12	10	300	41.4
19	70	16	7.5	300	83.5
20	60	16	7.5	200	68.2
21	70	16	7.5	300	66.2
22	70	16	10	200	63.8
23	70	16	10	400	55.5
24	70	16	5	400	77.1
25	60	16	5	300	58.3
26	60	20	7.5	300	62.5
27	70	16	7.5	300	83.7
28	70	12	7.5	200	43.2
29	60	16	7.5	400	43.6

表 3 方差分析结果
Table 3 Analysis results of variance

Source of variation	Sum of squares	Degree of freedom	Mean square	F value	P value
Model	5134.35	14	366.74	2.17	<0.0001
A	13.93	1	13.93	0.082	0.7785
B	0.38	1	0.38	2.266E-3	0.9627
C	108.81	1	108.81	0.64	0.4362
D	465.22	1	465.22	2.75	0.1197
AB	137.69	1	137.69	0.81	0.3825
AC	18.57	1	18.57	0.11	0.7455
AD	22.46	1	22.46	0.13	0.7211
BC	128.87	1	128.87	0.76	0.3977
BD	627.55	1	627.55	3.71	0.0748
CD	183.03	1	183.03	1.08	0.3161
A ²	287.17	1	287.17	1.70	0.2138
B ²	3291.49	1	3291.49	19.44	0.0006
C ²	434.84	1	434.84	2.57	0.1314
D ²	264.44	1	264.44	1.56	0.2319
Lack of fit	2055.44	10	2055.44	2.61	0.1843

3.4 玉米油基生物柴油制备动力学

玉米油基脂肪酸与甲醇反应速率方程为

$$r = k_c C_A^m C_B^n, \tag{3}$$

其中, r 为酯化反应速率[mol/(L·h)], k_c 为反应速率常数 [L/(mol·h)], C_A 和 C_B 分别为玉米油基脂肪酸浓度和甲醇浓度(mol/L), m 和 n 分别为脂肪酸与甲醇的反应级数.

甲醇在酯化反应中过量, 可认为玉米油基生物柴油制备过程的反应速率与甲醇浓度无关^[21], 得

$$r = k C_A^m. \tag{4}$$

可得:

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_{A0}(1-x)}{dt} = k C_A^m, \tag{5}$$

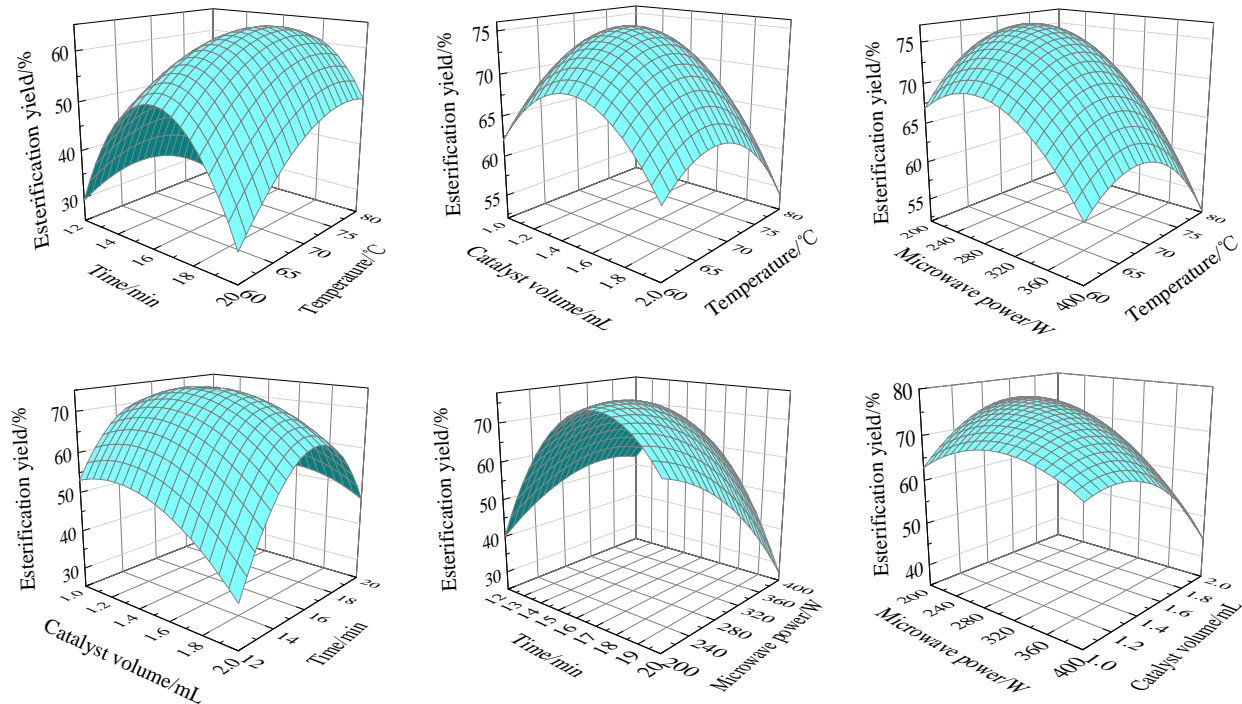


图 6 各因素间交互作用的响应面曲线
Fig.6 Response surface curves of interaction among various factors

表 4 不同反应温度下的动力学参数
Table 4 Parameters of kinetics at different temperatures

Parameter	Temperature/°C				
	40	50	60	70	80
Reaction rate constant, $k/[L^{0.28}/(mol^{0.28}\cdot h)]$	4.135	4.234	4.297	4.378	4.463
Reaction order, m	1.274	1.362	1.216	1.235	1.325

其中, C_{A0} 为玉米油中脂肪酸初始浓度(mol/L), y 为酯化反应的转化率, t 为反应时间(min).

整理可得:

$$\ln \frac{dy}{dt} = \ln k + m \ln C_{A0}(1 - y). \tag{6}$$

用式(6)拟合不同温度下的实验数据, 可得玉米油基生物柴油制备过程的酯化反应速率常数及反应级数, 结果见表 4.

整理阿伦尼乌斯方程可得:

$$\ln k = -E_a / RT + \ln A, \tag{7}$$

其中, E_a 为活化能(J/mol), R 为摩尔气体常数, T 为温度, A 为指前因子(min^{-1}).

用式(7)拟合不同温度下的动力学参数, 结果见图 7.

由图 7 及表 4 可知, 微波辅助玉米油基生物柴油制备过程的活化能 $E_a=1.792 \text{ J/mol}$, 指前因子 $A=8.214 \text{ min}^{-1}$, 反应级数 $m=1.28$. 微波辅助玉米油基生物柴油制备过程的动力学模型为

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^m = 8.214e^{-1.792/RT}C^{1.28}. \tag{8}$$

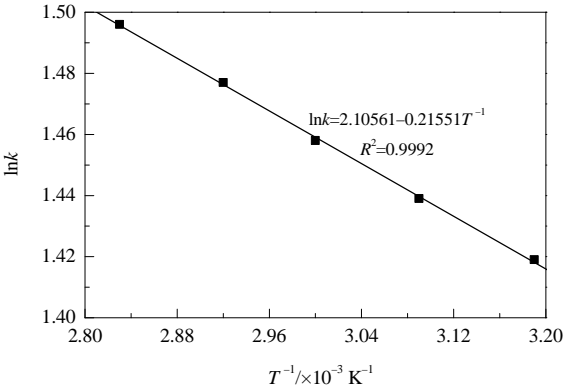


图 7 动力学参数拟合结果
Fig.7 Fitting result of kinetic parameters

4 结 论

以玉米油为原料, 微波辅助制备生物柴油, 采用响应曲面法优化单因素实验结果, 确定最佳工艺条件, 建立了酯化反应的动力学模型, 得到如下结论:

(1) 微波辅助玉米油基生物柴油的最佳工艺条件为反应温度 $72.0\text{ }^{\circ}\text{C}$, 时间 17.5 min , 催化剂浓硫酸用量为

玉米油体积的 8.5% 和微波功率 200 W, 该条件下所制玉米油的酯化率可达 77.6%。

(2) 酯化反应级数为 1.28, 活化能 $E_a=1.792 \text{ J/mol}$, 酯化反应动力学模型为 $r=8.214e^{-1.792/RT}C^{1.28}$ 。

参考文献

- [1] 孙树祯. 玉米油基无甘油副产的生物柴油的制备及燃烧性能研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2013: 1-2.
Sun S Z. Study on the preparation and combustion performance of biodiesel without glycerol by-product based corn oil [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2013: 1-2.
- [2] 张晓玲, 金春英, 林金清. 对甲苯磺酸季铵盐离子液体催化酯交换反应制备生物柴油 [J]. 高校化学工程学报, 2013, 27(5): 865-871.
Zhang X L, Jin C Y, Lin J Q. Transesterification of glycerol trioleate to biodiesel catalyzed by p-toluenesulfonic acid quaternary ammonium ionic liquids [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2013, 27(5): 865-871.
- [3] 左同梅, 李为民, 赵强, 等. 新型碱性离子液体催化酯交换合成生物柴油 [J]. 燃料化学学报, 2014, 42(2): 200-206.
Zuo T M, Li W M, Zhao Q, et al. Synthesis of biodiesel through catalyzed by a novel transesterification alkaline ionic liquid [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2014, 42(2): 200-206.
- [4] 赖君玲, 王婧, 罗根祥, 等. 磷钼杂多酸催化油酸与醇酯化反应合成脂肪酸酯的研究 [J]. 石油炼制与化工, 2012, 43(12): 14-18.
Lai J L, Wang J, Luo G X, et al. Synthesis of fatty acid esters by esterification of oleic acid and methanol over phosphomolybdenum heteropoly acid [J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2012, 43(12): 14-18.
- [5] Omarr W N N W, Nor A S A. Optimization of heterogeneous biodiesel production from waste cooking palm oil via response surface methodology [J]. Biomass Bioenergy, 2011, 35(3): 1329-1338.
- [6] 倪邦庆, 黄江磊, 范明明, 等. 活性炭负载酸性离子液体催化制备生物柴油 [J]. 化工新型材料, 2014, 42(7): 58-61.
Ni B Q, Huang J L, Fan M M, et al. Preparation of biodiesel with the active carbon supported acidic ionic liquid catalysts [J]. New Chemical Materials, 2014, 42(7): 58-61.
- [7] 李奕怀. 植物油制备生物柴油的研究 [D]. 镇江: 江苏大学, 2011: 3.
Li Y H. Study on preparation of biodiesel by vegetable oil [D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2011: 3.
- [8] Awad S, Paraschiv M, Varuvell E G, et al. Optimization of biodiesel production from animal fat residue in wastewater using response surface methodology [J]. Bioresour. Technol., 2013, 129(2): 315-320.
- [9] 王常文, 崔方方, 宋宇. 生物柴油的研究现状及发展前景 [J]. 中国油脂, 2014, 39(5): 44-48.
Wang C W, Cui F F, Song Y. Research situation and development prospect of biodiesel [J]. China Oils and Fats, 2014, 39(5): 44-48.
- [10] 罗文, 袁振宏, 廖翠萍. 生物柴油标准及质量评价 [J]. 可再生能源, 2006, (4): 33-37.
Luo W, Yuan Z H, Liao C P. Biodiesel standard and quality assessment [J]. Renewable Energy Resources, 2006, (4): 33-37.
- [11] Anuar M R, Abdullah A Z. Challenges in biodiesel industry with regards to feedstock, environmental, social and sustainability issues: a critical review [J]. Renewable Sustainable Energy Rev., 2016, 58: 208-223.
- [12] Corach J, Sorichetti P A, Romano S D. Permittivity of biodiesel-rich blends with fossil diesel fuel: application to biodiesel content estimation [J]. Fuel, 2016, 177: 268-273.
- [13] Jamil F, Al-muhtaseb A H, Al-hajj L, et al. Optimization of oil extraction from waste "date pits" for biodiesel production [J]. Energy Convers. Manage., 2016, 117: 264-272.
- [14] 刘承先. 微波辅助酸性离子液体催化大豆油制备生物柴油 [J]. 中国油脂, 2015, 40(7): 60-63.
Liu C X. Microwave-assisted acidic ionic liquid catalyzed preparation of biodiesel from soybean oil [J]. China Oils and Fats, 2015, 40(7): 60-63.
- [15] Leonelli C, Mason T J. Microwave and ultrasonic processing: now a realistic option for industry [J]. Chem. Eng. Process., 2010, 49(9): 885-900.
- [16] 周玉杰, 张建安, 武海棠, 等. 分子筛微波辐射负载 CaO 催化合成生物柴油 [J]. 化学工程, 2009, 37(7): 59-61.
Zhou Y J, Zhang J A, Wu H T, et al. Synthesis of biodiesel by CaO supported on molecular sieve prepared by microwave [J]. Chemical Engineering (China), 2009, 37(7): 59-61.
- [17] 袁红, 黎洪双, 刘文丽, 等. 响应面法优化微波辅助固体酸催化合成生物柴油 [J]. 可再生能源, 2013, 31(10): 86-91.
Yuan H, Li H S, Liu W L, et al. Optimization of microwave-assisted solid acid catalyzed synthesis of biodiesel by response surface method [J]. Renewable Energy Resources, 2013, 31(10): 86-91.
- [18] 刘作华, 陶长元, 杜军, 等. 微波-离子液体催化菜籽油制备生物柴油的研究 [J]. 压电与声光, 2008, 30(5): 634-637.
Liu Z H, Tao C Y, Du J, et al. Investigation on the catalytic transesterification of rapeseed to prepare biodiesel in microwave-ionic liquid system [J]. Piezoelectrics and Acoustooptics, 2008, 30(5): 634-637.
- [19] 张德谨. 乌饭树叶黄酮的提取、分离及结构鉴定 [D]. 徐州: 中国矿业大学, 2015: 15-16.
Zhang D J. Extraction, separation and structure identification of flavones from vaccinium bracteatum thunb leaves (VBTL) [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2015: 15-16.
- [20] 李法社, 李明, 包桂蓉, 等. 油酸异丁酯的离子液体催化酯化制备与动力学及其低温流动性能 [J]. 过程工程学报, 2013, 13(6): 1041-1046.
Li F S, Li M, Bao G R, et al. Catalytic esterification preparation and kinetics of oleic acid isobutyl ester and its cold flow properties [J]. Chin J. Process Eng., 2013, 13(6): 1041-1046.
- [21] 李一哲, 王华, 包桂蓉, 等. 菜籽油脂肪酸在超临界甲醇中酯化反应工艺条件研究 [J]. 中国油脂, 2014, 39(8): 57-60.
Li Y Z, Wang H, Bao G R, et al. Esterification condition of rapeseed oil fatty acid in supercritical methanol [J]. China Oils and Fats, 2014, 39(8): 57-60.