

## 油脂化工

## 废弃油脂甘油酯化降酸过程中的甘油聚合研究

宿颜彬,夏凡,解庆龙,卢美贞,梁晓江,李肖华,聂勇,计建炳

(浙江工业大学 化工学院,浙江省生物燃料利用技术研究重点实验室,杭州 310014)

**摘要:**基于甘油酯化降酸的优势和降酸过程甘油聚合的问题,开展了废弃油脂甘油酯化降酸过程中甘油聚合的研究。考察了反应温度、甘油用量、催化剂种类、催化剂用量对甘油聚合的影响,并分析了聚甘油的聚合度。结果表明:反应温度越高、甘油与脂肪酸摩尔比越大,降酸速率越快,甘油聚合率越高,在反应温度 220 °C、甘油与脂肪酸摩尔比 1:1 时甘油聚合率约为 33.8%;聚甘油主要为二聚甘油;甘油酯化过程引入锌基催化剂,不仅提高降酸速率,缩短反应时间,还能降低反应温度、减少甘油的聚合,从而提高副产物甘油的回收率;与催化剂  $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$  相比,催化剂  $\text{ZnO}$  效果最好,在  $\text{ZnO}$  用量 0.3%、反应温度 180 °C、甘油与脂肪酸摩尔比 1:1 时甘油聚合率可降至约 13%。研究结果将有助于进一步优化甘油酯化降酸工艺,为甘油酯化耦合碱催化酯交换法制备生物柴油技术的设计提供参考。

**关键词:**甘油酯化;生物柴油;甘油聚合;锌基催化剂

中图分类号:TQ644;TQ645

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2018)09-0053-05

**Glycerol polymerization in the process of waste oil glycerol esterification**SU Yanbin, XIA Fan, XIE Qinglong, LU Meizhen, LIANG Xiaojiang,  
LI Xiaohua, NIE Yong, JI Jianbing(Zhejiang Province Key Lab of Biofuel, College of Chemical Engineering, Zhejiang University  
of Technology, Hangzhou 310014, China)

**Abstract:** Based on the advantages of glycerol esterification in acid reduction and the problems of glycerol polymerization existing in the glycerol esterification process, the glycerol polymerization during glycerol esterification in acid reduction of waste oil was examined. The effects of temperature, glycerol dosage, catalyst type and catalyst dosage on glycerol polymerization were investigated and the polymerization degree of polyglycerol was determined. The results showed that higher glycerol polymerization rate and acid reduction rate were observed at higher temperature and higher molar ratio of glycerol to fatty acid. Under the conditions of reaction temperature 220 °C and molar ratio of glycerol to fatty acid 1:1, the polymerization rate of glycerol was about 33.8%, and the polyglycerol was mainly composed of diglycerol. The addition of Zinc-based catalysts in the glycerol esterification process could increase the acid reduction rate and reduce the reaction time, reaction temperature and glycerol polymerization, and increase the recovery of glycerol. Compared with  $\text{ZnCl}_2$  and  $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ ,  $\text{ZnO}$  exhibited the best catalytic effect, and the polymerization rate of glycerol reduced to about 13% under the conditions of reaction temperature 180 °C,  $\text{ZnO}$  dosage 0.3% and molar ratio of glycerol to fatty acid 1:1. The results could improve the optimization of glycerol esterification technique and provide guidance for the development of biodiesel production from glycerol esterification coupled with base-catalyzed transesterification.

**Key words:** glycerol esterification; biodiesel; glycerol polymerization; Zinc-based catalyst

收稿日期:2018-01-28;修回日期:2018-06-15

基金项目:国家 863 计划子课题(2014AA022103)

作者简介:宿颜彬(1993),男,硕士研究生,研究方向为生物柴油生产技术(E-mail)2533742354@qq.com。

通信作者:聂勇,教授(E-mail)ny\_zjut@zjut.edu.cn。

我国每年产生废弃食用油约 390 万 t,因来源及提炼过程的不合理性使其再次流入餐桌后对人体产

生严重危害<sup>[1-3]</sup>。因此,对于废弃油脂的回收及合理化再应用一直是人们迫切解决的问题,而废弃油脂制备生物柴油因其良好的发展前景备受关注<sup>[4-5]</sup>。生物柴油是一种以动、植物油或废弃油脂为原料合成的低硫、无毒、可降解的生物燃料<sup>[6]</sup>。目前工业生产生物柴油常以废弃油脂为原料以降低成本,然而废弃油脂多含有大量游离脂肪酸,在生产过程中常因降酸不彻底,未反应的脂肪酸与后续酯交换过程的碱催化剂反应生成皂,导致粗生物柴油和副产物甘油分层困难,降低油品得率,因此原料油降酸是生物柴油生产过程中的重要环节。

甘油酯化降酸法能很好地解决上述问题,其原理是利用甘油与脂肪酸在高温下反应,生成的水以水汽形态及时排出,降酸反应更彻底。姜思炜等<sup>[7]</sup>研究了以地沟油为原料的甘油酯化反应,结果表明:在高温无催化剂的条件下,甘油酯化能有效地降低原料油的酸值,且经过酯交换后得到的副产物甘油,经高真空蒸馏纯化可重复使用,效果与新鲜甘油相当;在上述基础上,蔡莉等<sup>[8]</sup>进一步对高温甘油酯化反应动力学进行了研究,结果表明:甘油酯化反应对反应温度有较高的依赖性,温度越高反应速率越快,降酸更彻底。孔蓉等<sup>[9]</sup>研究了酸化油甘油酯化降酸过程,发现单甘酯能明显促进甘油酯化反应的进行。Felizardo<sup>[10]</sup>、Anderson<sup>[11]</sup>等考察了锌基催化剂对高酸值油脂甘油酯化降酸过程的影响,结果表明:催化剂的引入能极大地增加甘油酯化的反应速率,缩短反应时间,Anderson等筛选出的锌基催化剂能将降酸时间缩短至60 min内。然而,上述研究关注点主要集中在原料油降酸,尚未提及高温下甘油酯化降酸过程的甘油聚合问题,而甘油分子在204℃时即开始脱水缩合反应生成聚甘油<sup>[12-13]</sup>,对甘油的回收率产生重要影响。

基于废弃油脂甘油酯化降酸的优势和降酸过程甘油聚合的问题,本文拟开展甘油酯化降酸过程中甘油聚合问题的研究,考察反应过程中的反应温度、甘油用量、催化剂种类、催化剂用量对降酸效果和甘油聚合的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

废弃油脂(宁波杰森绿色能源科技有限公司提供,酸值(KOH)100 mg/g);丙三醇、甲醇、正己烷、乙醚、甲酸、 $ZnCl_2$ 、 $ZnO$ 、 $Zn(Ac)_2$ 、KOH等,均为分析纯;显色剂(碘颗粒),乙腈(色谱级),超纯水。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 甘油酯化反应<sup>[7]</sup>

在配有测温装置、搅拌装置、通 $N_2$ 脱水装置的500 mL三口烧瓶中加入一定量的废弃油脂,搅拌速率500 r/min(在此搅拌速率下可消除传质影响),常压下加热,达到反应温度后加入一定量甘油并开始计时。

#### 1.2.2 无催化剂时反应温度对甘油酯化降酸及甘油聚合的影响

取一定量废弃油脂,甘油与脂肪酸摩尔比1:1,分别在200、210、220、230、240℃下进行甘油酯化反应,常压下反应3 h,反应结束后测定酸值,通过后续酯交换反应后计算甘油聚合率(下同)<sup>[7]</sup>。

#### 1.2.3 无催化剂时甘油用量对甘油聚合的影响

取一定量废弃油脂,甘油与脂肪酸摩尔比分别为1:1、1.1:1、1.2:1、1.3:1、3:1,220℃下进行甘油酯化反应,常压下反应3 h,反应结束后测定酸值,通过后续酯交换反应后计算甘油聚合率。

#### 1.2.4 催化剂对甘油酯化降酸及甘油聚合的影响

取一定量废弃油脂,甘油与脂肪酸摩尔比1:1,分别添加催化剂 $ZnO$ 、 $ZnCl_2$ 、 $Zn(Ac)_2$ ,催化剂用量分别为原料油质量的0.1%、0.2%、0.3%、0.4%及1.0%,常压下分别于180、200、220、240℃进行甘油酯化反应,反应过程中每20 min取样测定酸值,直至酸值(KOH)低于1 mg/g停止反应。通过后续酯交换反应计算甘油聚合率。

#### 1.2.5 聚甘油定性分析

聚甘油定性分析采用液相色谱法,分析条件:流动相为乙腈-水(体积比85:15),流速1 mL/min;检测器为折光指数检测器(RID);色谱柱为XAmide柱;柱温30℃下操作。

#### 1.2.6 聚甘油聚合度的分析

聚合度分析参照QB 1226—1991羟基值测定法。将样品溶解在吡啶溶液中,采用乙酸酐酯化样品中的羟基,然后用蒸馏水水解过量的乙酸酐,以酚酞为指示剂,再用KOH标液滴定酯化和水解过程中产生的乙酸,根据滴定空白和样品所消耗标液的体积差计算羟基值,最后根据聚甘油的理论相对分子质量与羟基值对照表,计算聚甘油样品的聚合度。

#### 1.2.7 酸值的测定

酸值的测定参照GB/T 5530—2005。

#### 1.2.8 甘油酯及脂肪酸甲酯的定性分析<sup>[8]</sup>

甘油酯和脂肪酸甲酯通过薄层色谱进行定性分析。展开剂为正己烷-乙醚-甲酸(体积比45:25:1),显色剂为碘,获得的斑点与标准物进行对比。

### 1.2.9 甘油的分析

甘油含量采用液相色谱法分析。分析条件:流动相为乙腈-水(体积比9:1),流速0.8 mL/min;检测器为折光指数检测器(RID);色谱柱为XAmide柱;柱温35℃下操作。

### 1.2.10 甘油聚合率计算

甘油聚合率的计算是根据甘油酯化耦合碱催化酯交换两步法制备生物柴油全过程的甘油物料衡算获得,计算方法为聚合的甘油总量与甘油酯化-酯交换过程中总甘油量的比值。其中总甘油量包含甘油酯化过程中加入新鲜甘油的量 $M_1$ 以及原料中甘油酯理论生成的甘油量 $M_2$ ;聚合的甘油总量可由总的甘油量与反应后甘油总量的差值获得。反应后甘油总量包括两部分:酯交换后甘油相中甘油量 $M_3$ 以及甘油酯化过程中水汽带出的甘油量 $M_4$ 。即:总的甘油量( $M_1 + M_2$ )与反应后甘油总量( $M_3 + M_4$ )之差即为聚合的甘油总量,聚合的甘油总量与总的甘油量之比得甘油聚合率 $\lambda$ ,如下式所示:

$$\lambda = \frac{M_1 + M_2 - M_3 - M_4}{M_1 + M_2}$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚甘油分析

图1为副产物甘油相的液相色谱图。从图1可以看出,甘油相中除大量甘油(5.8 min)外,主要是二聚甘油(7.2 min,通过与二聚甘油标样的谱图对比)。对甘油相进一步真空蒸馏脱除甘油后,重相甘油沥青按1.2.6方法进行聚合度分析,结果表明甘油沥青的聚合度为2.1。通过上述分析,说明甘油酯化过程甘油的聚合主要以二聚甘油反应为主。

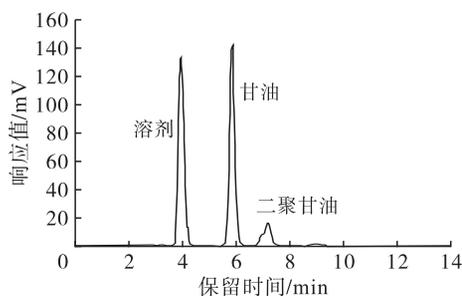


图1 甘油相液相色谱图

### 2.2 无催化剂时反应温度对甘油酯化降酸及甘油聚合的影响

在甘油与脂肪酸摩尔比1:1、反应时间3 h条件下,无催化剂时反应温度对原料油降酸和甘油聚合率的影响见图2。

从图2可以看出,反应温度越高,原料油酸值得越低,反应温度在220℃及以上温度下反应3 h

后酸值(KOH)均低于1 mg/g。原因是反应温度越高,反应速率常数越大,反应越彻底<sup>[14]</sup>。此外,反应温度越高,单甘酯的生成速率越快,而单甘酯能明显促进酯化反应的进行<sup>[9]</sup>,进一步加速降酸速率。然而,在高温的条件下,甘油分子相互间会进行脱水缩合反应生成聚甘油<sup>[12]</sup>。

由图2还可看出,甘油聚合率随反应温度的升高而增加,240℃下甘油聚合率达到38%。其原因是甘油聚合是一个氢和羟基断键脱水缩合的反应,反应温度越高,甘油分子的热运动越剧烈,甘油分子间的有效碰撞概率增加。在无催化剂的条件下,考虑甘油酯化降酸的目的,选择反应温度220℃时较为适宜,甘油聚合率约为33.8%,酸值(KOH)可降至1 mg/g以下。

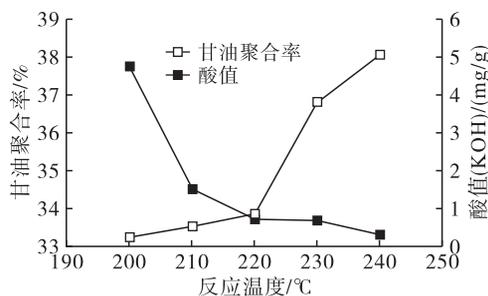


图2 无催化剂时反应温度对甘油酯化降酸和甘油聚合的影响

### 2.3 无催化剂时甘油用量对甘油聚合的影响

在反应温度220℃、反应时间3 h条件下,无催化剂时甘油用量对甘油聚合率的影响见图3。

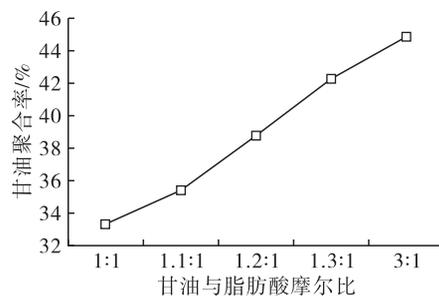


图3 无催化剂时甘油用量对甘油聚合的影响

从图3可以看出,随甘油用量增加,甘油聚合率随之增加,原因是随甘油用量的增加,体系中甘油浓度增大,单位时间内甘油分子间的有效碰撞次数增加,提高了甘油分子间聚合的概率。从甘油聚合率方面考虑,选择甘油与脂肪酸摩尔比为1:1较为适宜,此时甘油聚合率约为33.8%。

### 2.4 催化剂对甘油酯化降酸及甘油聚合的影响

#### 2.4.1 催化剂对甘油酯化降酸的影响

在反应温度220℃、甘油与脂肪酸摩尔比1:1、催化剂用量为原料油质量的0.3%条件下,ZnO、

ZnCl<sub>2</sub> 和 Zn(Ac)<sub>2</sub> 3 种催化剂对甘油酯化降酸的影响见图 4。

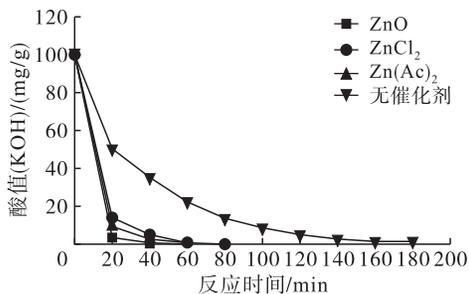


图 4 催化剂对甘油酯化降酸的影响

从图 4 可以看出,不加催化剂时,降酸过程缓慢,酸值(KOH)从 100 mg/g 降至 1 mg/g 需要 3 h;而锌类催化剂的引入,对甘油酯化降酸有明显促进作用,3 种催化剂均能有效加快反应速度,缩短反应时间。3 种催化剂中 ZnO 的效果最为显著,降酸速度最快,反应 60 min 后即可将原料油酸值(KOH)降至 0.23 mg/g。

#### 2.4.2 催化剂用量对甘油聚合的影响

在反应温度 220 °C、甘油与脂肪酸摩尔比 1:1 条件下,ZnO、ZnCl<sub>2</sub> 和 Zn(Ac)<sub>2</sub> 3 种催化剂用量对甘油聚合的影响见图 5。

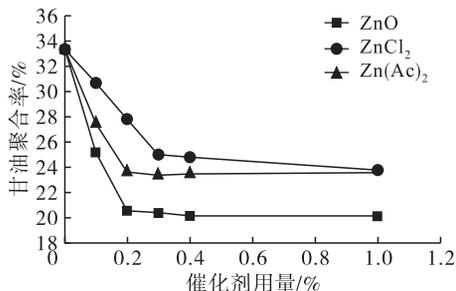


图 5 催化剂用量对甘油聚合的影响

从图 5 可以看出,3 种催化剂均可降低甘油聚合率,且随催化剂用量增加,甘油聚合率明显降低。这是因为催化剂的引入,加快了甘油酯化降酸的反应速度,缩短了反应时间,相应地甘油分子间的接触时间缩短,甘油聚合量随之降低。从图 5 还可看出,3 种催化剂中 ZnO 的效果最好,当 ZnO 用量为油质量的 0.3% 时,甘油聚合率降至 20% 左右,与不加催化剂相比显著地降低了甘油聚合率。考虑催化效果和成本,选取 ZnO 作为甘油酯化催化剂,催化剂用量为油质量的 0.3% 作进一步优化。

#### 2.4.3 ZnO 为催化剂时反应温度对甘油聚合的影响

在甘油与脂肪酸摩尔比 1:1、ZnO 用量为原料油质量的 0.3% 条件下,反应温度对甘油聚合的影响见图 6。

从图 6 可以看出,引入 ZnO 催化剂时,甘油聚

合率虽然随反应温度的升高而增加,但与无催化剂时相同反应温度下的甘油聚合率相比要低,并且降低反应温度能够有效减少甘油聚合量,其原因是:ZnO 为酸性催化剂,将其引入甘油酯化反应能够降低反应的活化能,使反应能在更低的温度下进行<sup>[15]</sup>;另一方面,反应温度越高,甘油分子的热运动越剧烈,而且反应温度越高,化学键越容易断裂,加剧了甘油分子间的聚合。当反应温度降至 180 °C 时,甘油聚合率约为 13%,极大地降低了甘油的聚合。

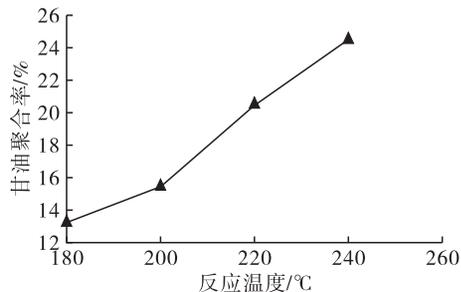


图 6 反应温度对甘油聚合的影响

### 3 结论

采用甘油酯化耦合碱催化酯交换工艺制备生物柴油,对甘油酯化降酸过程中甘油聚合进行了研究,结果表明:

(1) 无催化剂时反应温度越高、甘油与脂肪酸摩尔比越大,酯化降酸速率越快,甘油聚合率越高。反应温度 220 °C、甘油与脂肪酸摩尔比 1:1 时甘油聚合率约为 33.8%。

(2) 在甘油酯化降酸过程中引入 ZnO、ZnCl<sub>2</sub> 和 Zn(Ac)<sub>2</sub> 3 种催化剂,研究催化剂的种类和用量对甘油聚合的影响。实验结果表明:3 种催化剂均可降低甘油聚合率,催化剂用量越多,甘油聚合越少;催化剂用量在 0.3% 以上时,甘油聚合率趋于稳定;3 种催化剂中 ZnO 的甘油聚合率最低。

(3) 以 ZnO 为催化剂,对反应温度进行优化,结果表明:ZnO 能够有效降低甘油酯化温度,使酯化反应可在更低的温度下进行,甘油聚合率也随之降低;反应温度为 180 °C 时甘油聚合率仅约为 13%。

(4) 对聚甘油进行了液相色谱和羟基值分析,结果表明聚甘油主要为二聚甘油。

#### 参考文献:

- [1] 蒋清梅. 地沟油回收提炼生物柴油工艺探讨[J]. 广东化工, 2017, 44(24): 74-75.
- [2] 吴才武, 夏建新. 地沟油的危害及其应对方法[J]. 食品工业, 2014, 35(3): 237-240.
- [3] 宋伟, 杨慧萍, 沈崇钰, 等. 食品中的反式脂肪酸及其危害[J]. 食品科学, 2005, 26(8): 500-504.

(下转第 61 页)

限定值(3 h)。此外,酸值、密度、运动黏度等同样是衡量生物柴油的重要性能指标,结果显示其都满足 ASTM D6751 和 EN14112 的标准要求。

### 3 结论

(1)一种多功能一体化生物柴油制备装置用于实验室或小区域内酸值较低的地沟油制备生物柴油,各个反应装置依次通过管道和动力输送装置一体化连接,多道工序顺序结合得到纯净生物柴油,具有高效便捷、易操作、占地小等优势,但对硫含量较高的原料油无明显处理效果。

(2)基于本实验装置制备地沟油生物柴油的最优反应条件为:反应温度 65 °C、醇油摩尔比 8:1、催化剂用量 0.75%、反应时间 120 min、搅拌速率 250 r/min,此时地沟油生物柴油产率高达 97.3%。

(3)所得地沟油生物柴油的各项性能指标(除氧化安定性 4.8 h 外)同时满足欧洲标准 EN14112 和美国标准 ASTM D6751 的标准要求。

### 参考文献:

[1] LEE A F, BENNETT J A, MANAYIL J C, et al. Heterogeneous catalysis for sustainable biodiesel production via esterification and transesterification [J]. Chem Soc Rev, 2014, 43(22):7887-7916.

[2] EJIGU A, ASFAW A, ASFAW N, et al. *Moringa stenopetala* seed oil as a potential feedstock for biodiesel production in Ethiopia[J]. Green Chem, 2010, 12(2):316-320.

[3] KNOTHE G. Biodiesel and renewable diesel: a comparison [J]. Prog Energy Combust, 2010, 36(3):364-373.

[4] XUE Y, ZHAO Z C, XU G W, et al. Effect of poly- $\alpha$ -olefin pour point depressant on cold flow properties of waste cooking oil biodiesel blends[J]. Fuel, 2016, 184:110-117.

(上接第 56 页)

[4] HALIM FATIMAH T A, GUO X Y, SU G M, et al. Sustainable microalgae-based palm oil mill effluent treatment process with simultaneous biomass production [J]. Can J Chem Eng, 2016, 94(10):34-43.

[5] 连清林,潘一,杨双春.地沟油制备生物柴油的方法研究进展[J].环境科技,2012,25(6):73-75.

[6] FENG Y, QIU T, YANG J B, et al. Transesterification of palm oil to biodiesel using Brønsted acidic ionic liquid as high-efficient and eco-friendly catalyst[J]. Chin J Chem Eng, 2017, 25(9):1222-1229.

[7] 姜思炜,夏凡,蔡莉,等.废弃油脂甘油酯化降酸及制备生物柴油[J].中国油脂,2016,41(12):92-95.

[8] 蔡莉,解庆龙,吴振宇,等.甘油酯化反应动力学研究[J].中国油脂,2017,42(9):117-120,132.

[9] 孔蓉,马莹,姚志龙,等.甘油酯化降酸反应过程研究

[5] XUE Y, ZHAO W N, MA P, et al. Ternary blends of biodiesel with petro-diesel and diesel from direct coal liquefaction for improving the cold flow properties of waste cooking oil biodiesel[J]. Fuel, 2016, 177:46-52.

[6] TALEBIAN - KIAKALAIEH A, AMIN N A S, MAZAHERI H. A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil [J]. Appl Energy, 2013, 104(2):683-710.

[7] YAAKOB Z, MOHAMMAD M, ALHERBAWI M, et al. Overview of the production of biodiesel from waste cooking oil [J]. Renew Sust Energy Rev, 2013, 18(2):184-193.

[8] MA F, HANNA M A. Biodiesel production: a review [J]. Bioresour Technol, 1999, 70(1):1-15.

[9] ISSARIYAKUL T, DALAI A K. Biodiesel from vegetable oils [J]. Renew Sust Energy Rev, 2014, 31(31):446-471.

[10] LIM S, TEONG L K. Recent trends, opportunities and challenges of biodiesel in Malaysia: an overview [J]. Renew Sust Energy Rev, 2010, 14(3):938-954.

[11] 李永超,王建黎,计建炳,等.生物柴油工业化生产的现状及其经济可行性评估 [J]. 中国油脂, 2005, 30(5):59-64.

[12] 韩生,薛原,马鹏,等.一种多功能一体化生物柴油制备装置:CN 201620148869.5 [P]. 2016-07-27.

[13] LIU H, GUO H S, WANG X J, et al. Mixed and ground KBr-impregnated calcined snail shell and kaolin as solid base catalysts for biodiesel production [J]. Renew Energy, 2016, 93:648-657.

[14] WAN T, YU P, WANG S, et al. Application of sodium aluminate as a heterogeneous base catalyst for biodiesel production from soybean oil [J]. Energ Fuel, 2009, 23(2):S79-S80.

[J]. 燃料化学学报,2014,42(5):567-572.

[10] FELIZARDO P, MACHADO J, VERGUEIRO D, et al. Study on the glycerolysis reaction of high free fatty acid oils for use as biodiesel feedstock [J]. Fuel Process Technol, 2011,92(6):1225-1229.

[11] ANDERSON E, ADDY M, XIE Q L, et al. Glycerol esterification of scum derived free fatty acids for biodiesel production [J]. Bioresour Technol, 2016,200:153-160.

[12] 张金廷,胡培强,施永城.甘油[M].北京:化学工业出版社,2008:66-70.

[13] 王仁浪.碱催化制备中等聚合度聚甘油工艺研究[D].南昌:南昌大学,2013.

[14] 张婷,雷忠利,李昌珠,等.地沟油制备生物柴油预酯化的动力学研究[J].农业机械,2012(6):68-71.

[15] 陈英,周东亮,陈东,等.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.