

# 响应面法优化吡咯烷酮离子液体 $[H_{NMP}]CH_3SO_3$ 催化菜籽油酯交换制备生物柴油的工艺研究

王昌梅<sup>1</sup>, 韩本勇<sup>1,2</sup>, 黄俊华<sup>1</sup>, 曹开琼<sup>1</sup>, 张无敌<sup>1</sup>, 尹芳<sup>1</sup>, 杨斌<sup>1</sup>, 吴凯<sup>1</sup>

(1. 云南师范大学 能源与环境科学学院, 昆明 650500; 2. 昆明理工大学 生命科学与技术学院, 昆明 650500)

**摘要:**合成了酸性离子液体  $[H_{NMP}]CH_3SO_3$ , 并用于催化菜籽油酯交换制备生物柴油。采用响应面法对离子液体  $[H_{NMP}]CH_3SO_3$  催化菜籽油酯交换制备生物柴油的工艺参数进行优化, 获得的最佳反应条件为: 反应温度 100 °C, 醇油摩尔比 9:1, 催化剂用量 10%, 反应时间 12 h。在最佳条件下, 生物柴油转化率为 84.8%。该离子液体有较好的稳定性, 循环使用 4 次后生物柴油转化率仍可达到 79.6%。

**关键词:**离子液体; 菜籽油; 酯交换; 生物柴油; 响应面法

中图分类号: TE667; TQ426

文献标识码: A

文章编号: 1003-7969(2020)01-0088-04

## Optimization of preparation of biodiesel by transesterification of rapeseed oil catalyzed by pyrrolidone ionic liquid $[H_{NMP}]CH_3SO_3$ using response surface methodology

WANG Changmei<sup>1</sup>, HAN Benyong<sup>1,2</sup>, HUANG Junhua<sup>1</sup>, CAO Kaiqiong<sup>1</sup>, ZHANG Wudi<sup>1</sup>, YIN Fang<sup>1</sup>, YANG Bin<sup>1</sup>, WU Kai<sup>1</sup>

(1. School of Energy and Environment Science, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China; 2. College of Life Science and Technology, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

**Abstract:** The acidic ionic liquid  $[H_{NMP}]CH_3SO_3$  was synthesized and used to catalyze the transesterification of rapeseed oil to prepare biodiesel. The response surface methodology was used to optimize the process parameters of ionic liquid  $[H_{NMP}]CH_3SO_3$  catalyzed transesterification of rapeseed oil to preparing biodiesel. The results showed that the optimal reaction conditions were obtained as follows: reaction temperature 100 °C, molar ratio of methanol to rapeseed oil 9:1, catalyst dosage 10% and reaction time 12 h. Under these conditions, the conversion rate of biodiesel was 84.8%. The ionic liquid had good stability, and the conversion rate of biodiesel could still reach 79.6% when it was recycled for four times.

**Key words:** ionic liquid; rapeseed oil; transesterification; biodiesel; response surface methodology

收稿日期: 2019-04-19; 修回日期: 2019-08-28

基金项目: 云南省国际科技特派员项目(20151A022); 云南省农村能源工程重点实验室基金项目(2017KF03); 云南师范大学大学生科学研究训练项目(ky2017-137, ky2018-142); 云南师范大学2017年和2019年度大学生创新创业训练计划项目联合资助

作者简介: 王昌梅(1975), 女, 讲师, 硕士生导师, 博士, 研究方向为生物质能与环境工程(E-mail) wangcmzf@163.com。

通信作者: 张无敌, 研究员, 博士生导师(E-mail) wootichang@163.com。

生物柴油具有稳定、环保、可再生等优点, 正逐渐成为石化柴油的替代品之一<sup>[1]</sup>。生物柴油是脂肪酸烷基酯(FAME)的混合物, 原料来源广泛, 如动植物油脂、餐厨废油<sup>[2]</sup>以及含油微藻<sup>[3]</sup>。工业生产生物柴油是以无机强碱作为催化剂进行化学转酯化。但当原料含有较高含量的游离脂肪酸, 无机强碱催化剂易与游离脂肪酸发生皂化反应降低生物柴油的收率<sup>[4]</sup>。同时, 该方法还存在能耗大、副产物甘油回收困难、产品纯化工艺复杂、废水处理要求

高<sup>[5]</sup>、造成设备腐蚀和乳化等问题。固体酸、碱催化剂的使用虽然对酯交换反应有一定的改进,但需要大量有机溶剂,甘油分离困难,存在催化剂再生后容易失活等不足<sup>[6]</sup>。脂肪酶是一种环境友好的生物催化剂,但甲醇和副产物甘油会导致脂肪酶部分失活,另外,酶催化过程稳定性较差,且成本较高,不适于工业化生产<sup>[7]</sup>。因此,研制一种环保、高效、新型的催化合成生物柴油的催化剂显得尤为重要。

离子液体是一类特殊液体熔融盐,具有高反应活性、不挥发性、稳定性好、溶解性和酸性可调等特性,这些特性兼有均相催化效率高、多相催化易分离的优点,使其在催化反应中既便于产物分离又有利于催化剂回收<sup>[8-9]</sup>。采用离子液体催化制备生物柴油能避免环境污染、生产设备腐蚀等问题,因此具有很好的产业化前景<sup>[10-11]</sup>。本文以吡咯烷酮离子液体 $[H_{NMP}]CH_3SO_3$ 作催化剂催化菜籽油酯交换制备生物柴油,并采用响应面法对制备工艺进行了优化。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

菜籽油(酸价(KOH) 1.26 mg/g,皂化值(KOH)194.90 mg/g),超市购买。

1-甲基-2-吡咯烷酮、乙酸乙酯、 $CH_3OH$ 、 $H_2SO_4$ 、KOH、 $KIO_4$ 、 $Na_2S_2O_3$ 、KI、95%乙醇、甲醇,分析纯。去离子水,实验室制备。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 吡咯烷酮离子液体的制备

参照文献<sup>[12-13]</sup>的方法一步合成。在圆底烧瓶中加入0.2 mol 1-甲基-2-吡咯烷酮,80℃磁力搅拌下,缓慢滴加等摩尔量的98%浓硫酸,反应12 h。产物用乙酸乙酯洗涤3次,旋转真空干燥,得淡黄色透明黏稠液体,即为吡咯烷酮离子液体 $[H_{NMP}]CH_3SO_3$ 。

#### 1.2.2 吡咯烷酮离子液体催化制备生物柴油

按一定比例称取离子液体催化剂、菜籽油和甲醇,放入圆底三口烧瓶中,然后置于装有冷凝回流器的恒温磁力搅拌器中,设定温度和时间进行酯交换反应,反应结束后迅速转移至分液漏斗中进行分离。上层为甲酯,下层为离子液体、副产物甘油和未反应的甲醇混合物。上层产物经热水洗涤3次后,置于105℃烘箱干燥2 h,冷却后进行甘油含量测定。下层混合物先进行常压蒸馏除去甲醇,再减压蒸馏去除甘油,然后用乙醚洗涤3次去除酯,所得的离子液体用于重复催化试验。

由于甘油的转换率等于生物柴油的转化率,因

此测定原料和产物的甘油值进而计算得到生物柴油转化率。参照文献<sup>[14-15]</sup>中的方法,采用皂化-高碘酸氧化法<sup>[16]</sup>测定甘油含量,按照下式计算生物柴油转化率。

$$\text{生物柴油转化率} = (\text{原料甘油值} - \text{生物柴油甘油值}) / \text{原料甘油值} \times 100\%$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 吡咯烷酮离子液体催化制备生物柴油响应面试验

在离子液体 $[H_{NMP}]CH_3SO_3$ 为催化剂的条件下,以催化剂用量、醇油摩尔比、反应温度和反应时间为自变量,以生物柴油转化率为响应值,进行响应面中心组合试验设计。在预试验的基础上确定各因素的水平,利用 Design Expert 8.0.6 设计四因素三水平共29个点的响应面优化试验。响应面试验因素水平如表1所示,响应面试验设计及结果如表2所示。每组试验重复3次,结果取平均值。

表1 响应面试验因素水平

水平	A 反应温度/℃	B 醇油摩尔比	C 催化剂用量/%	D 反应时间/h
-1	90	6:1	8	9
0	100	9:1	10	12
1	110	12:1	12	15

表2 响应面试验设计及结果

试验号	A	B	C	D	转化率/%
1	0	0	-1	-1	72.52
2	-1	-1	0	0	69.17
3	1	1	0	0	78.39
4	0	0	0	0	81.30
5	0	0	0	0	82.50
6	0	-1	0	1	77.98
7	0	1	-1	0	72.31
8	-1	1	0	0	61.99
9	0	-1	1	0	72.26
10	0	1	1	0	73.11
11	-1	0	1	0	70.44
12	0	0	1	-1	75.63
13	1	-1	0	0	77.17
14	0	0	0	0	84.84
15	0	0	0	0	83.29
16	0	-1	-1	0	73.80
17	0	-1	0	-1	71.07
18	-1	0	-1	0	67.64
19	0	0	-1	1	76.76
20	1	0	-1	0	79.36
21	0	1	0	-1	75.91
22	1	0	0	1	79.55
23	0	1	0	1	70.37

续表 2

试验号	A	B	C	D	转化率/%
24	0	0	0	0	83.02
25	1	0	1	0	79.12
26	0	0	1	1	74.70
27	-1	0	0	1	69.47
28	-1	0	0	-1	66.87
29	1	0	0	-1	78.59

采用 Design - Expert 8.0.6 软件对数据进行拟合, 获得多元二次方程:

$$\text{转化率} = 82.99 + 5.55A - 0.78B + 0.24C + 0.69D + 2.10AB - 0.76AC - 0.41AD + 0.59BC - 3.11BD - 1.29CD - 5.28A^2 - 5.81B^2 - 4.04C^2 - 3.83D^2$$

对回归方程进行方差分析, 结果见表 3。

表 3 方差分析

变量	平方和	自由度	均方	F	P
模型	844.87	14	60.35	49.42	<0.000 1 **
A	369.63	1	369.63	302.69	<0.000 1 **
B	7.32	1	7.32	5.99	0.028 2 *
C	0.69	1	0.69	0.56	0.465 8
D	5.66	1	5.66	4.63	0.049 3 *
AB	17.64	1	17.64	14.44	0.001 9 **
AC	2.31	1	2.31	1.89	0.190 6
AD	0.67	1	0.67	0.55	0.470 3
BC	1.37	1	1.37	1.12	0.307 6
BD	38.75	1	38.75	31.73	<0.000 1 **
CD	6.68	1	6.68	5.47	0.034 7 *
A <sup>2</sup>	181.00	1	181.00	148.22	<0.000 1 **
B <sup>2</sup>	219.05	1	219.05	179.38	<0.000 1 **
C <sup>2</sup>	106.20	1	106.20	86.96	<0.000 1 **
D <sup>2</sup>	94.90	1	94.90	77.71	<0.000 1 **
残差	17.10	14	1.22		
失拟项	10.49	10	1.05	0.63	0.745 3
纯误差	6.61	4	1.65		
总和	861.97	28			

注: \*\* 表示极显著 ( $P < 0.01$ ), \* 表示显著 ( $P < 0.05$ )。

由表 3 可以看出: 所得模型的  $P$  值小于 0.000 1, 极显著; 而失拟项  $P$  值为 0.745 3, 不显著, 表明回归模型可靠。模型的决定系数 ( $R^2$ ) 为 0.980 2, 调整决定系数 ( $R^2_{Adj}$ ) 为 0.960 3, 说明该模型拟合程度好, 预测值与真实值之间具有高度的相关性。变异系数 ( $CV$ ) 为 1.47%, 说明模型的输出数据精度高, 误差小, 能很好地预测酯交换反应过程中生物柴油转化率的变化。

根据回归方程, 得出生物柴油转化率最高时的工艺条件为: 反应温度 100 °C, 醇油摩尔比 9:1, 催化剂用量 10%, 反应时间 12 h。在最佳条件下, 生物

柴油转化率的预测值为 82.9%。通过最佳条件下 3 次验证试验, 生物柴油转化率平均值为 84.8%, 与预测值误差小于 5%, 因此该方法所获得的试验结果是可靠的。敖红伟等<sup>[17]</sup> 制备的杂多酸离子液体 [TEA - PS]<sub>1.5</sub>H<sub>1.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> 催化棉籽油制备生物柴油的转化率达到 95.3%。杨子飞等<sup>[18]</sup> 合成的离子液体 [HSO<sub>3</sub> - pmim]<sup>+</sup> [HSO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> 催化麻疯树油制备生物柴油的转化率达到 90.3%。周映晴等<sup>[15]</sup> 研究离子液体 [Hnmp]HSO<sub>4</sub> 催化菜籽油制备生物柴油的转化率为 85.4%, 本文合成的离子液体催化效率与之相当。

## 2.2 吡咯烷酮离子液体的重复使用性

在最佳条件下, 进行 4 次离子液体重复使用试验, 生物柴油转化率分别为 84.9%、83.7%、82.1%、79.6%, 转化率没有明显下降。说明该离子液体具有较好的重复使用性。

## 3 结论

采用响应面优化离子液体 [H<sub>NMP</sub>]CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> 催化菜籽油酯交换制备生物柴油, 通过数学回归模型得到的最佳工艺条件为: 反应温度 100 °C, 醇油摩尔比 9:1, 催化剂用量 10%, 反应时间 12 h。在最佳工艺条件下, 生物柴油转化率预测值为 82.9%, 实测值为 84.8%, 误差小于 5%, 模型可靠。离子液体 [H<sub>NMP</sub>]CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> 重复使用 4 次后, 催化菜籽油酯交换的生物柴油转化率没有明显下降, 说明该离子液体具有较好的重复使用性, 值得进一步研究。

## 参考文献:

- [1] AVHAD M R, MARCHETTI J M. Innovation in solid heterogeneous catalysis for the generation of economically viable and ecofriendly biodiesel: a review [J]. Catal Rev, 2016, 58(2): 157 - 208.
- [2] DE DIEGO T, MANJON A, LOZANO P, et al. A recyclable enzymatic biodiesel production process in ionic liquids [J]. Bioresour Technol, 2011, 102(10): 6336 - 6339.
- [3] SUGANYA T, VARMAN M, MASJUKI H H, et al. Macroalgae and microalgae as a potential source for commercial applications along with biofuels production: a biorefinery approach [J]. Renew Sust Energy Rev, 2016, 55: 909 - 941.
- [4] LEUNG D Y C, WU X, LEUNG M K H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification [J]. Appl Energy, 2010, 87(4): 1083 - 1095.
- [5] DU W, LI W, SUN T, et al. Perspectives for biotechnological production of biodiesel and impacts [J]. Appl Microbiol Biotechnol, 2008, 79(3): 331 - 337.

(下转第 125 页)

- [8] 曹文明, 曹虹晖, 薛斌, 等. 氧化三酰甘油聚合物的细胞毒性研究[J]. 食品科技, 2012(9): 171-174.
- [9] 杨春英, 刘学铭, 陈智毅, 等. 食用植物油流变学特性研究[J]. 中国粮油学报, 2013, 28(8): 24-27.
- [10] KULMYRZAE A, MCCLEMENTS D J. High frequency dynamic shear rheology of honey[J]. J Food Eng, 2000, 45(4): 219-224.
- [11] CAMARA V C, LAUX D. High frequency shear ultrasonic properties of water/sorbitol solutions [J]. Ultrasonics, 2010, 50(1): 6-8.
- [12] LAUX D, VALENTE M, FERRANDIS J Y, et al. Shear viscosity investigation on mango juice with high frequency longitudinal ultrasonic waves and rotational viscosimetry [J]. Food Biophys, 2013, 8(4): 233-239.
- [13] SHAH V. Effect of viscosity on ultrasound wave reflection from a solid/liquid interface [J]. Ultrasonics, 1996, 34(8): 817-824.
- [14] SHAH V V, BALASUBRAMANIAM K. Measuring newtonian viscosity from the phase of reflected ultrasonic shear wave [J]. Ultrasonics, 2000, 38(9): 921-927.
- [15] LAUX D, GIBERT O, FERRNDIS J Y, et al. Ultrasonic evaluation of coconut water shear viscosity [J]. J Food Eng, 2014, 126: 62-64.
- [16] CAMARA V C, LAUX D. Moisture content in honey de-termination with a shear ultrasonic reflectometer [J]. J Food Eng, 2010, 96(1): 93-96.
- [17] SAGGIN R, COUPLAND J N. Oil viscosity measurement by ultrasonic refectance [J]. J Am Oil Chem Soc, 2001, 78(5): 509-511.
- [18] VOIGT T. The application of an ultrasonic shearwaves reflection method for nondestructive testing of cement-based materials at eraly ages [D]. Sachsen, Germany: Universitat Leipzig, 2004.
- [19] DIXON S, LANYON B. Phase change measurement of ultrasonic shear waves On reflection from a curing epoxy system [J]. J Phys Appl Phys, 2015, 38(22): 4115-4125.
- [20] SANTOS J C O, SANTOS I M G, SOUZA A G. Effect of heating and cooling on rheological parameters of edible vegetable oil [J]. J Food Eng, 2005, 67(4): 401-405.
- [21] GELLER D P, GOODRUM J W. Rheology of vegetable oil analogs and triglycerides [J]. J Am Oil Chem Soc, 2000, 77(2): 111-114.
- [22] ERHAN S Z, ASADAUSKAS S, ADHVARYU A. Correlation of viscosities of vegetable oil blends with selected esters and hydrocarbons [J]. J Am Oil Chem Soc, 2002, 79(11): 1157-1161.
- (上接第90页)
- [6] GAMBA M, LAPIS A A M, DUPINT J. Supported ionic liquid enzymatic catalysis for the production of biodiesel [J]. Adv Synth Catal, 2008, 350(1): 160-164.
- [7] DE PAOLA M G, RICCA E, CALABRO V, et al. Factor analysis of transesterification reaction of waste oil for biodiesel production [J]. Bioresour Technol, 2009, 100(21): 5126-5131.
- [8] COLE A C, JENSEN J L, NTAI I, et al. Novel Brønsted acidic ionic liquids and their use as dual solvent catalysts [J]. J Am Oil Chem Soc, 2002, 124(21): 5962-5965.
- [9] 苗长林, 凡佩, 吕鹏梅, 等. 磺酸型离子液体合成及催化制备生物柴油工艺研究 [J]. 太阳能学报, 2018, 39(6): 1681-1687.
- [10] WU Q, WAN H L, LI H S, et al. Bifunctional temperature-sensitive amphiphilic acidic ionic liquids for preparation of biodiesel [J]. Catal Today, 2013, 200(1): 74-79.
- [11] 张萍波, 蒋平平, 范明明. 离子液体催化制备生物柴油的研究进展 [J]. 化工进展, 2010, 29(10): 1863-1867.
- [12] 刘欢, 吕欢欢, 赵婷婷, 等. 磺酸型离子液体制备与催化合成乙酰丙酸乙酯研究 [J]. 农业机械报, 2018, 49(11): 289-297.
- [13] 隋猛, 李法社, 吴学华, 等. 阴离子功能化生物柴油离子液体抗氧化剂 [X][C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO] 的制备 [J]. 燃料化学学报, 2019, 47(1): 66-73.
- [14] 纪俊敏, 杨国龙, 毕艳兰, 等. 离子液体 ([BMIM]BF<sub>4</sub>) 催化大豆油酯交换制备脂肪酸甲酯 [J]. 中国粮油学报, 2010, 25(10): 65-69.
- [15] 周映晴, 韩本勇, 张无敌, 等. 离子液体 [Hnmp]HSO<sub>4</sub> 催化菜籽油制备生物柴油 [J]. 云南师范大学学报(自然科学版), 2014, 34(3): 33-36.
- [16] 刘伟伟, 苏有勇, 张无敌, 等. 生物柴油中甘油含量测定方法的研究 [J]. 可再生能源, 2005(3): 14-16, 20.
- [17] 敖红伟, 王淑波, 冯树波. 杂多酸离子液体催化棉籽油制备生物柴油研究 [J]. 中国油脂, 2018, 43(1): 52-55.
- [18] 杨子飞, 曹阳, 李进. Brønsted 酸性离子液体催化麻疯树油制备生物柴油 [J]. 精细石油化工, 2019, 36(2): 14-18.