

研究论文

# 酯化-酯交换两步法制备生物柴油的动力学

马 利, 洪建兵, 甘孟瑜, 岳 恩, 潘 登

(重庆大学化学化工学院, 重庆 400044)

**摘要:** 以泔水油 (WCO) 为原料, 探讨了酯化-酯交换两步法制备生物柴油的反应动力学。以活性炭负载硫酸铁  $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{AC}]$  为负载型催化剂, 通过测定不同反应温度、不同甲醇/脂肪酸 (FFA) 摩尔比条件下 WCO 中游离脂肪酸的转化率, 以此确定酯化反应的动力学控制步骤及动力学方程中的待定参数, 从而建立了在实验温度范围内酯化反应的动力学方程, 并根据碱催化酯交换反应机理, 在简化的动力学模型基础上, 推导出了 WCO 中甘油三酯 (TG) 与甲醇发生酯交换反应的宏观动力学方程。结果表明, 酯化反应和酯交换反应的动力学方程在实验条件范围内都能较好地描述各自的反应过程。

**关键词:** 生物柴油; 动力学; 酯化; 酯交换; 负载型催化剂

中图分类号: TQ 645.8

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2008) 03-0708-05

## Kinetics of esterification and transesterification for biodiesel production in two-step process

MA Li, HONG Jianbing, GAN Mengyu, YUE En, PAN Deng

(School of Chemistry & Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

**Abstract:** The kinetics of esterification and transesterification for biodiesel production in two-step process from waste cooking oil (WCO) was discussed. Using activated carbon loaded with ferric sulfate  $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{AC}]$  as a supported catalyst, the controlling step of esterification kinetics and parameters in the kinetic equation were determined by measuring the conversion rate of free fatty acid (FFA) in WCO under the conditions of different reaction temperatures and different methanol/FFA molar ratios, the esterification kinetic equation was established within the range of experimental temperatures. The macrokinetic equation of triglycerides (TG) transesterification was obtained based on the transesterification mechanism in the existence of alkaline catalyst and the simplified kinetic model of transesterification. The result showed that the kinetic equations of esterification and transesterification can describe their reaction processes very well respectively within the range of the experimental condition.

**Key words:** biodiesel; kinetics; esterification; transesterification; supported catalyst

### 引 言

近年来, 随着世界范围内生物质能源研发的蓬勃兴起, 将回收的泔水油 (WCO) 转化成生物柴

油成为研究的热点之一<sup>[1]</sup>。泔水油的主要成分为脂肪酸 (FFA) 和甘油三酯 (TG), 因此将其转化为生物柴油的通行方法是先采用浓硫酸作为催化剂, 将 WCO 中的 FFA 酯化后, 再通过碱催化 WCO

2007-09-03 收到初稿, 2007-10-11 收到修改稿。

联系人及第一作者: 马利 (1958—), 男, 博士研究生, 副教授。

Received date: 2007-09-03.

Corresponding author: MA Li, PhD candidate. E-mail: Mlsys607@126.com

中的 TG 发生酯交换反应，以此来制备生物柴油<sup>[2-5]</sup>。浓硫酸对酯化反应的催化活性较高，但存在对设备腐蚀严重、易产生副反应、对环境污染大等缺点。目前，国内外许多学者都在探索采用固体酸替代浓硫酸作为酯化反应催化剂，且已有诸多成果<sup>[6-9]</sup>，然而关于固体催化剂催化 FFA 酯化反应的动力学研究未见报道，为此本文用自制的活性炭负载硫酸铁 [Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/AC] 作为催化剂，研究其催化 FFA 酯化的反应动力学，以此建立动力学方程，并根据碱催化酯交换反应机理，在简化的动力学模型基础上<sup>[10]</sup>，推导出 TG 与甲醇发生酯交换反应的宏观动力学方程。

## 1 实验原料和方法

### 1.1 实验原料

WCO (脂肪酸含量为 20.03%)；颗粒活性炭 (AC)；甲醇、硫酸铁、氢氧化钾均为化学纯。

### 1.2 实验方法

1.2.1 酯化反应 按设定比例将 WCO、甲醇和负载型催化剂 Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/AC 加入烧瓶，接冷凝管加热至预定温度，使甲醇与 WCO 中的 FFA 进行反应，并定时取样测定酯化率。

1.2.2 酯交换反应 将已酯化脱除 FFA 的油脂再按比例与甲醇和氢氧化钾混合加入三颈烧瓶，加热至预定温度并强烈搅拌，同时接冷凝管，使甲醇与油脂中的 TG 进行反应，并定时取样测定酯交换率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 酯化反应的动力学

2.1.1 动力学模型的建立 FFA 与甲醇的酯化反应方程式为



实验采用 Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/AC 作为催化剂。根据文献 [11] 对酯化反应机理的论述，甲醇和 FFA 分子先吸附在催化剂表面，然后，活化态的分子发生反应，产物再脱附。本文假设反应过程如下 (A 为 FFA，B 为甲醇，C 为脂肪酸甲酯，D 为水，δ 为催化剂的活性中心)



假设式 (3) 为控制步骤，其他步骤均达到平衡，根据 Langmuir 吸附等温式，可得到反应速率表达式为

$$r = \frac{k_3 k_A k_B c_A c_B - k_{-3} k_C k_D c_C c_D}{(1 + k_A c_A + k_B c_B + k_C c_C + k_D c_D)^2} \quad (6)$$

其中

$$c_A = c_{A0}(1 - X), c_B = c_{A0}(W - X), \\ c_C = c_{A0}X, c_D = c_{A0}X \quad (7)$$

由于多孔型固体催化剂<sup>[11-12]</sup>对小分子吸附性能较好，因此

$$1 + k_A c_A + k_B c_B + k_C c_C + k_D c_D \gg 1 \quad (8)$$

将式 (7) 和式 (8) 代入式 (6) 得到

$$r = \frac{k_+(1 - X)(W - X) - k_- X^2}{(u + W + vX)^2} \quad (9)$$

其中

$$k_+ = k_3 k_A / k_B \quad (10)$$

$$k_- = k_{-3} k_C k_D / k_B^2 \quad (11)$$

$$u = k_A / k_B \quad (12)$$

$$v = (k_C + k_D - k_A - k_B) / k_B \quad (13)$$

根据 Arrhenius 方程，k<sub>+</sub> 和 k<sub>-</sub> 可表示为温度的函数

$$k_+ = k_0^+ \exp\left(-\frac{E_{a+}}{8.314T}\right) \quad (14)$$

$$k_- = k_0^- \exp\left(-\frac{E_{a-}}{8.314T}\right) \quad (15)$$

2.1.2 动力学模型检验 在催化剂 Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/AC 用量为 3.5%，Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 负载量为 26.8%，反应温度为 95℃，反应时间为 3 h 的条件下，测定不同甲醇/FFA 摩尔比时转化率 (X) 与反应时间的关系，结果见图 1。

对图 1 的各曲线进行拟合，并计算这些曲线在

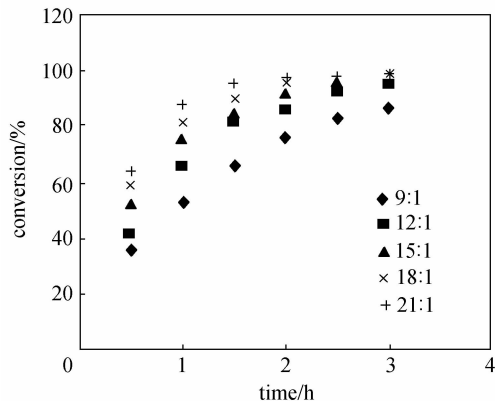


图 1 反应时间与甲醇/FFA 摩尔比对 FFA 转化率的影响  
Fig. 1 Effect of reaction temperature and methanol/FFA molar ratio on conversion of FFA

时间为零时的斜率，得到反应的初始速率。反应初始速率与甲醇/FFA 摩尔比之间关系见表 1。

表 1 不同甲醇/FFA 摩尔比时反应的初始速率

Table 1 Initial reaction rate at different methanol/FFA molar ratio

W	$r_0 / \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$
9	0.5823
12	0.6615
15	0.7724
18	0.8212
21	0.9005

将反应初始时  $X=0$  代入式 (9) 得到

$$r_0 = k_+ \frac{W}{(u+W)^2} \quad (16)$$

由式 (16) 推导得到

$$\sqrt{\frac{W}{r_0}} = \sqrt{\frac{1}{k_+}}(W+u) \quad (17)$$

由式 (17) 可知  $\sqrt{\frac{W}{r_0}}$  与  $W$  呈线性关系，这与图 2 的结果是一致的，验证了式 (3) 为动力学控制步骤的正确性。通过计算得到反应温度  $T=368.15\text{K}$  时， $u=44.82$ ， $k_+=183.1 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

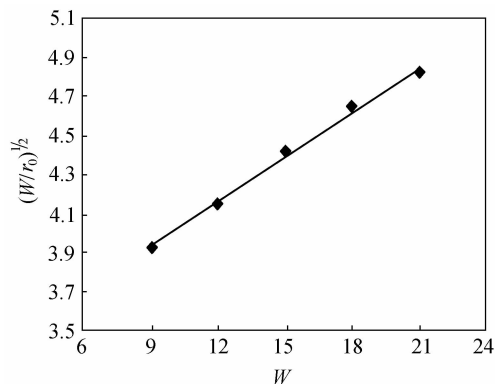


图 2 反应初始速率与甲醇/FFA 摩尔比的关系  
Fig. 2 Relationship of initial reaction rate and methanol/FFA molar ratio

2.1.3 动力学方程中各参数的确定 在催化剂  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{AC}$  用量为 3.5%， $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  负载量为 26.8%，甲醇/FFA 摩尔比为 18:1，反应时间为 3 h 条件下，测定不同反应温度下酯化率与时间的关系，结果见图 3。

根据不同温度下酯化率与反应时间的关系 (图 3 中的实验点)，利用 Matlab 软件计算得到各温度下的  $u$ 、 $v$ 、 $k_+$ 、 $k_-$ 、 $E_{a+}$ 、 $E_{a-}$ 、 $k_+^0$  及  $k_-^0$ ，结果见表 2~表 4。

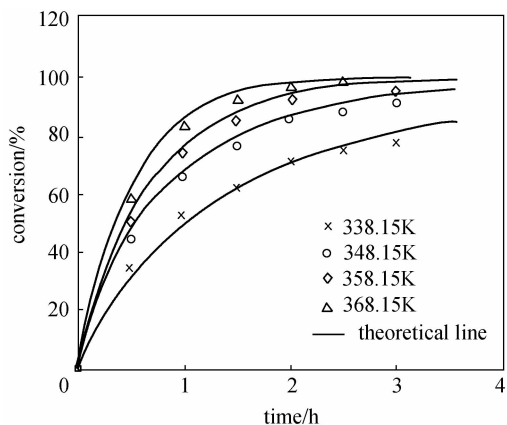


图 3 反应时间与反应温度对 FFA 转化率的影响

Fig. 3 Effect of reaction time and reaction temperature on conversion of FFA ( $W=18$ )

表 2 不同温度下的  $u$ 、 $v$  值

Table 2 Value of  $u$  and  $v$  at different temperatures

$T/\text{K}$	$u$	$v$
338.15	44.26	40.19
348.15	44.06	18.16
358.15	44.57	4.404
368.15	44.65	-9.991

表 3 FFA 酯化反应速率常数与温度的关系

Table 3 Rate constants of reaction at different temperatures for esterification of FFA

$T/\text{K}$	$k_+ / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	$k_- / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$
338.15	106.7	28.75
348.15	129.1	29.48
358.15	154.4	30.82
368.15	183.0	32.49

表 4 FFA 酯化反应活化能及指前因子

Table 4 Activation energy and frequency factors for esterification of FFA

$k_+^0$ $/\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	$k_-^0$ $/\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	$E_{a+}$ $/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	$E_{a-}$ $/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
$7.847 \times 10^4$	128.8	$1.859 \times 10^4$	$4.239 \times 10^3$

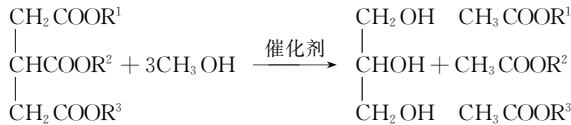
由表可见，在反应温度为 368.15 K 时， $u=44.65$ ， $k_+=183.0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ，这与 2.1.2 的计算结果是一致的。表 2 中， $u$  值随温度变化很小，说明在实验温度范围内催化剂表面上 A 的吸附能力与 B 的吸附能力的比值为定值，为方便计算， $u$  取均值 44.38。

将相应数据代入式 (9) 进行积分计算得到在

各反应温度下反应时间与转化率的理论曲线，结果见图 3（曲线部分）。从图中可以看出，通过积分计算得到的理论曲线与实验点吻合程度较高，进一步验证了动力学模型的正确性。

## 2.2 酯交换反应宏观动力学

2.2.1 宏观动力学模型的建立 TG 与甲醇的酯交换反应方程式为



因此，酯交换反应速度方程可用式（18）表述<sup>[10]</sup>

$$-\frac{dc_G}{dt} = kc_G^\alpha c_B^\beta \quad (18)$$

在甲醇大量过剩的条件下，逆反应可以忽略，且反应过程中可认为甲醇的浓度保持不变，即  $c_B$  为常数，则式（18）可简化为

$$\frac{dX}{dt} = kc_{G_0}(1-X)^\alpha \quad (19)$$

$$\ln\left(\frac{dX}{dt}\right) = \ln k + \ln c_{G_0} + \alpha \ln(1-X) \quad (20)$$

2.2.2 动力学方程中各参数的确定 在催化剂用量为 1% KOH、甲醇/TG 摩尔比 6:1 条件下，研究 TG 与甲醇发生酯交换反应的宏观动力学，酯交换反应温度为 313.15、323.15、333.15、343.15 K。每个实验温度采样 6 次，实验结果见图 4。

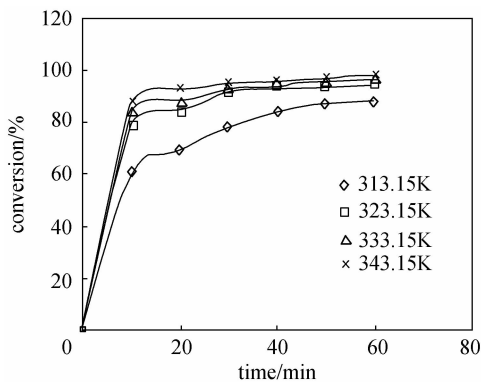


图 4 反应时间与反应温度对 TG 转化率的影响  
Fig. 4 Effect of reaction time and reaction temperature on conversion of TG

利用 Matlab 软件计算得到各温度下酯交换反应的速率常数和反应级数，结果见表 5。

将表 5 中的数据代入式（20），进行积分并计算各反应温度、反应时间条件下的转化率。做转化率实验测定值与计算值的曲线，结果见图 5。由图

表 5 酯交换反应的速率常数和反应级数

Table 5 Rate constants and reaction orders of transesterification reaction

T/K	$k/L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	$\alpha$
313.15	0.2206	2.264
323.15	0.6441	2.275
333.15	0.9701	2.313
343.15	1.2702	2.341

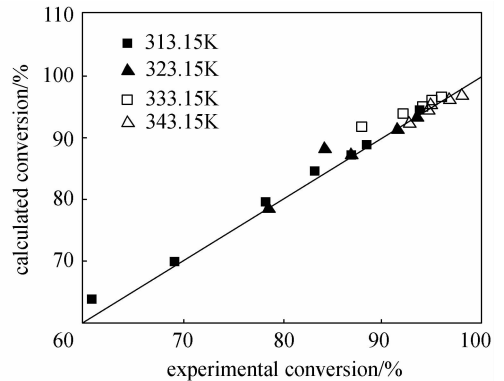


图 5 转化率的实验值与计算值

Fig. 5 Calculated value and experimental value of conversion

5 可知，它们吻合程度较高，验证了宏观动力学模型的正确性。

根据 Arrhenius 方程， $k$  可表示为温度的函数

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{8.314T}\right) \quad (21)$$

两边取对数得

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{8.314T} \quad (22)$$

根据表 5 的数据，将  $\ln k$  对  $1/T$  进行线性回归可得到酯交换反应的活化能  $E_a = 31.09 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，指前因子  $k_0 = 1.958 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。实验结果与棉籽油<sup>[10]</sup>、棕榈油<sup>[13]</sup>的酯交换反应基本一致。

## 3 结论

(1) 以  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{AC}$  为催化剂，研究了 WCO 中 FFA 和甲醇的酯化反应动力学，并建立了动力学方程。该方程在本实验条件范围内能较好地描述酯化反应过程，至于是否能适用于更广的温度条件范围，尚有待进一步验证。

(2) WCO 中 TG 和甲醇的酯交换反应在 313.15、323.15、333.15、343.15 K 时反应速率常数  $k$  分别为 0.2206、0.6441、0.9701、1.2702  $\text{L} \cdot$

$\text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ , 反应的活化能  $E_a = 31.09 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 指前因子  $k_0 = 1.958 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

### 符 号 说 明

$c$ ——浓度,  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$E_a, E_{a+}, E_{a-}$ ——反应活化能,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$k$ ——速率常数,  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

$k_A, k_B, k_C, k_D$ ——吸附系数,  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$

$k_0$ ——指前因子,  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

$k_+, k_-$ ——分别为正、逆反应速率常数,  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

$k_+^0, k_-^0$ ——指前因子,  $\text{L}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$

$r$ ——反应速率,  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

$T$ ——反应温度, K

$t$ ——反应时间, min

$W$ ——甲醇/脂肪酸的摩尔比

$X$ ——转化率

$\alpha, \beta$ ——反应级数

$\delta$ ——催化剂的活性中心

### 下角标

A, B, C, D, G——分别表示脂肪酸、甲醇、脂肪酸甲酯、水、甘油三酯

0——初始条件

+, -——正、逆反应

### References

- [1] Mohammad I, Al-Widyan. Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel. *Bioresource Technology*, 2002, **85** (3): 253-256
- [2] Zhang Y, Dube M A, McLean D D, McLean M K. Biodiesel production from waste cooking oil ( I ): Process design and technological assessment. *Bioresource Technology*, 2003, **89** (1): 1-16
- [3] Zhang Y, Dube M A, McLean D D, McLean M K. Biodiesel production from waste cooking oil ( II ): Economic assessment and sensitivity analysis. *Bioresource Technology*, 2003, **90** (3): 229-240
- [4] Tan Tianwei (谭天伟), Wang Fang (王芳), Deng Li (邓立), Xu Jiali (徐家立), Wang Lijuan (王丽娟). Production and application of biodiesel. *Modern Chemical Industry*(现代化工), 2002, **22** (2): 4-6
- [5] Guo Pingmei (郭萍梅), Huang Fenghong (黄凤洪), Huang Qingde (黄庆德). Preparation of biodiesel from waste oil with high acid value. *China Oils and Fats* (中国油脂), 2006, **31** (9): 66-69
- [6] Guo Pingmei (郭萍梅), Huang Fenghong (黄凤洪), Huang Qingde (黄庆德), Wang Jiangwei (王江薇), Liu Changsheng (刘昌盛). Esterification of high acid value oil with stannic chloride catalyst. *China Oils and Fats* (中国油脂), 2004, **29** (12): 68-70
- [7] Liu Pengzhan (刘鹏展), Ou Shiyi (欧仕益), Wang Yong (汪勇). Preparation of biodiesel from waste cooking oil by two-step catalyzed process. *China Oils and Fats* (中国油脂), 2006, **31** (5): 59-61
- [8] Cao Hongyuan (曹宏远), Cao Weiliang (曹维良), Zhang Jingchang (张敬畅). Preparation of biodiesel with soybean oil through solid acid catalyst  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . *Journal of Beijing University of Chemical Technology* (北京化工大学学报), 2005, **32** (6): 61-63
- [9] Kozo Tanabea, Wolfgang F holderich. Industrial application of solid acid base catalyts. *Applied Catalysis A: General*, 1999, **181**: 399-434
- [10] Wu Guoying (郭国英), Lin Xiping (林西平), Wu Miaoxin (巫淼鑫), Wan Lin (王林), Zhou Yajun (周亚军). Kinetics of cottonseed oil transesterification in a batch reactor. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities* (高校化学工程学报), 2003, **17** (3): 314-318
- [11] Zhou Tong (周彤), Li Jun (李军), Chen Yi (陈夷), Gao Haoqi (高浩其). Kinetic study of esterification for synthesis of *N*-tributyl citrate. *Journal of Xiamen University* (厦门大学学报), 2000, **39** (2): 211-216
- [12] Hoeka I, Nijhuis T A, Stankiewicz A I, Moulijn J A. Kinetics of solid acid catalysed etherification of symmetrical primary alcohols: zeolite BEA catalysed etherification of 1-octanol. *Applied Catalysis A: General*, 2004, **266**: 109-116
- [13] Darnokoet D. Kinetics of palmoil transesterification in a batch reactor. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2000, **77** (12): 1263-1267