

乙酸甲酯体系酶催化法生产生物柴油的后处理精制工艺

陈 键, 杜 伟, 刘 德 华

(清华大学化工系, 北京 100084)

摘 要: 乙酸甲酯代替甲醇作为酯交换的酰基受体, 可避免甲醇和甘油对酶催化剂的损害. 本工作根据乙酸甲酯体系制备生物柴油的特点, 提出了相应的生物柴油后处理精制工艺, 并根据实验研究给出了可行的操作工艺参数及物料衡算, 所得成品精生物柴油符合 DINE 51606 质量标准. 应用化工模拟软件 Pro/II 模拟计算了粗生物柴油精馏的影响因素. 结果表明, 精馏塔理论板数 7~11 块、塔顶绝对压力 133~1333 Pa、回流比 1.5~3.0 是较优的减压精馏操作范围.

关键词: 酶催化; 生物柴油精制; 乙酸甲酯; 物料衡算; 减压精馏

中图分类号: TQ645.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2007)02-0370-05

1 前 言

传统的酶催化法制备生物柴油是采用一步^[1,2]或分步添加甲醇^[3], 与油脂在酶催化下反应. 由于高浓度甲醇的毒害作用, 酶催化剂可供回用的次数较少^[4,5]. 为延长酶的使用寿命, Du 等^[6,7]提出用乙酸甲酯替代甲醇参与转酯化反应, 可以有效避免甲醇对脂肪酶的毒害作用, 产生的副产物为乙酸甘油酯, 能够与脂肪酸甲酯等产物完全互溶, 从而避免用甲醇时甘油堵塞催化剂孔道的不利影响, 使脂肪酶的稳定性和寿命都得到显著提高.

不论是传统的酶催化工艺, 还是使用溶剂稀释^[8,9]

或替代甲醇^[6,7]的新催化工艺, 目前有关酶催化法生产生物柴油的研究主要还集中于选择合适的酶催化剂和开发新的催化反应过程方面. 对于生物柴油的后处理精制, 即如何从生物柴油原料液中得到真正合格的生物柴油, 研究报道不多.

本工作通过对乙酸甲酯体系酶催化法生产生物柴油后处理精制过程的系统研究, 提出了与之配套的精制工艺参数和物料衡算, 并用化工模拟软件 Pro/II 模拟计算了粗生物柴油精馏的影响因素.

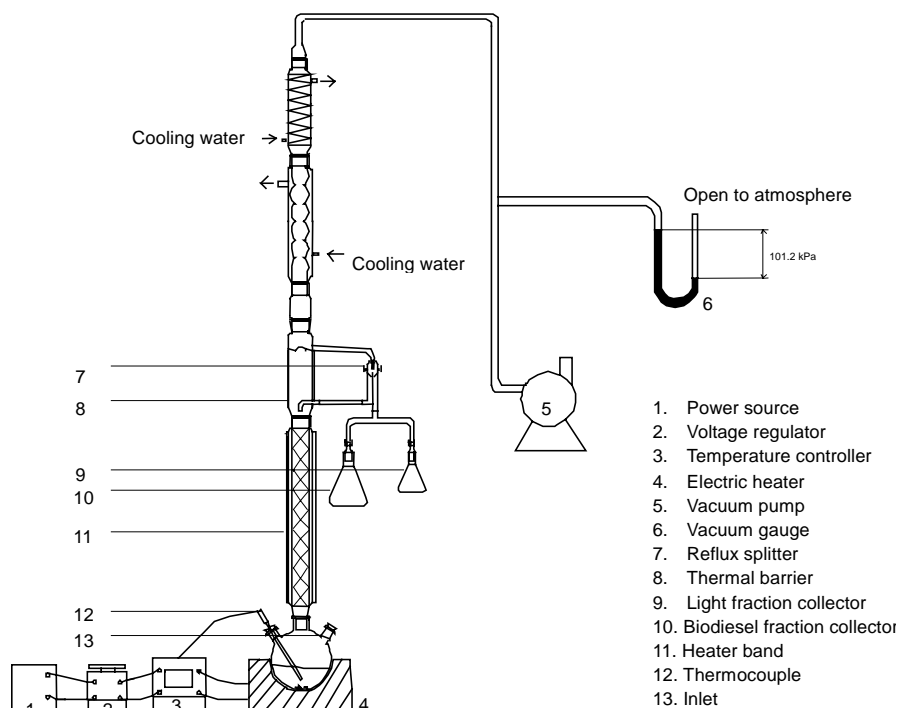


图 1 粗生物柴油减压精馏设备

Fig.1 Vacuum rectification unit of crude biodiesel

收稿日期: 2006-05-25, 修回日期: 2006-08-14

作者简介: 陈键(1978-), 男, 福建省长乐市人, 博士研究生, 从事生物柴油的研究; 刘德华, 通讯联系人, E-mail: dhliu@tsinghua.edu.cn.

2 实验

2.1 生物柴油的后处理精制设备

乙酸甲酯体系的生物柴油原料液经过简单蒸馏和 2 次减压精馏才能制得精生物柴油. 简单蒸馏使用的设备示意图略. 减压精馏使用自制设备, 如图 1 所示. 精馏塔中装填 $\phi 3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 不锈钢压延板 θ 环填料, 装填高度 60 cm, 整个精馏塔相当于 9 块理论板.

2.2 分析方法

2.2.1 水分和甘油的测定

水分含量的测定采用 Carl Fisher 水分测定仪^[10]. 甘油的测定采用高效液相色谱仪, Aminex® resin-based 色谱柱, 柱温 65℃, 流动相为 0.005 mol/L H₂SO₄, RID-10A 检测器, 样品中甘油浓度为 0.01%~0.1%(ω).

2.2.2 游离脂肪酸的测定

根据酸价算出料液中游离脂肪酸(Free Fatty Acid, FFA)含量(以油酸计):

$$\text{FFA}(\%, \omega) = \frac{0.282 \text{ 酸价}}{56.17} \times 100\%.$$

其中油脂及生物柴油的酸价测定方法为: 按照估计待测液酸价的大小, 称取适量待测液于锥形瓶中, 加入 25 mL 无水乙醇, 摇匀再加入 3~5 滴酚酞指示剂, 用氢氧化钾标准溶液滴定后按公式算出酸价^[11]:

$$\text{酸价} = 56.17VN/m \quad (\text{mg/g, KOH/样品}),$$

式中, V 与 N 为滴定消耗的氢氧化钾标准溶液体积(mL)和浓度(mol/L), m 为称取的待测液质量(g), 56.17 是氢氧化钾的分子量.

2.2.3 气相色谱分析

甲醇和乙酸甲酯含量的测量采用气相色谱仪, HP-5 毛细管柱, 60℃, 15 min, 进样口温度 200℃, FID 检测器温度 220℃, 用乙酸丁酯作内标.

乙酸甘油酯和脂肪酸甲酯含量(g/mL)的测定采用气相色谱仪, CB-FFAP 毛细管柱, 程序升温 150~250℃, 15℃/min, 进样口温度 245℃, FID 检测器温度 250℃, 用十七碳酸甲酯作内标.

$$\text{生物柴油浓度}(\%, \omega) = \frac{\text{待测液脂肪酸甲酯含量}}{\text{待测液密度}} \times 100\%.$$

3 结果与讨论

3.1 乙酸甲酯体系生物柴油的精制工艺条件

为将精制后符合产品标准的生物柴油和未经精制的生物柴油粗品加以区别, 分别将其定义为“精生物柴油”和“粗生物柴油”, 而将转酯化和酯化后的反应液

定义为“生物柴油原料液”.

酶催化法得到的生物柴油原料液中除了脂肪酸甲酯, 还含有乙酸甲酯、水、乙酸、乙酸甘油酯、长链脂肪酸和中高沸点的长链脂肪酸甘油酯. 简单蒸馏或闪蒸可以除去绝大部分的低沸物, 自然沉降或离心可以除去甘油, 而脂肪酸甲酯与乙酸甘油酯、长链脂肪酸及长链脂肪酸甘油酯的极性、溶沸点都较接近, 用萃取、结晶、简单蒸馏的方法都难以分离完全, 需要采用精馏方法才能得到合格的生物柴油.

乙酸甲酯代替甲醇作为酰基受体的反应体系, 其生物柴油原料液的典型组成如表 1 所示, 转酯化反应所用油脂原料是大豆油.

表 1 乙酸甲酯体系生物柴油原料液的组成

Table 1 Composition of raw material in methyl acetate system in biodiesel production ($\%, \omega$)

FAME ¹⁾	Methyl acetate	Acetin	Acetic acid	Others ²⁾
43.6	38.0	6.7	1.0	10.7

Note: 1) Fatty acid methyl ester; 2) Including long-chain free fatty acid and long-chain fatty acid glyceride.

由此提出的生物柴油后处理精制工艺如图 2 所示. 首先简单蒸馏脱除大部分乙酸甲酯和乙酸, 冷凝后直接回用; 然后在减压状态下将残余低沸点溶剂蒸出后送入第 1 减压精馏塔, 在此实现乙酸甘油酯和脂肪酸甲酯及其他脂肪酸甘油酯的分离; 除去乙酸甘油酯的第 1 精馏塔釜液送入第 2 减压精馏塔继续蒸出成品生物柴油, 残余塔釜液主要含未反应的脂肪酸甘油酯和脂肪酸, 送回酶反应器继续反应. 而由第 1 精馏塔冷凝的乙酸甘油酯通过甲醇的转酯化反应生成甘油与乙酸甲酯, 蒸除乙酸甲酯和过量的甲醇后就得到副产品粗甘油, 乙酸甲酯和甲醇通过吸附蒸馏^[12]进行分离, 得到的高纯乙酸甲酯可直接送回酶反应器作原料. 表 2 是实验总结的乙酸甲酯体系的生物柴油后处理精制工艺条件和收率.

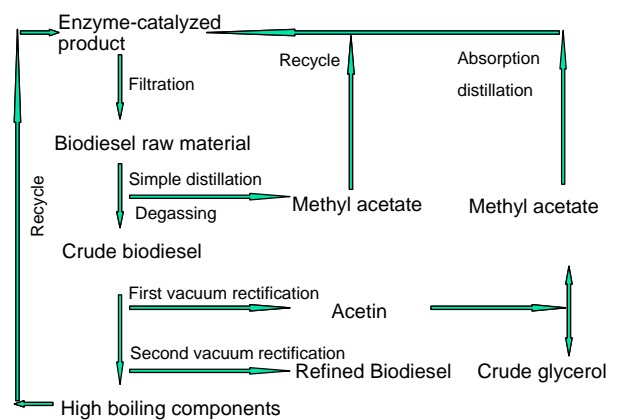


图 2 乙酸甲酯体系酶催化法精制生物柴油生产流程
Fig.2 Biodiesel refining process of methyl acetate system catalyzed by enzyme

表2 乙酸甲酯体系的后处理精制工艺条件

Table 2 Biodiesel refining process parameters of methyl acetate system

Procedure	Product	Operation conditions	Product purity (%)	Yield (%)
Simple distillation	Methyl acetate	$T_b^{1)}=58\sim 140\text{ }^\circ\text{C}$, $p_t^{2)}=101.3\text{ kPa}$	99.4	95.7
Degassing	Methyl acetate and acetic acid	$T_b=150\text{ }^\circ\text{C}$, $p_t=133\text{ Pa}$, vacuum degassing: 2 h	Products were hard to be condensed in lab's conditions	
First vacuum rectification	Acetin	$T_b=180\text{ }^\circ\text{C}$, $T_t^{3)}=(125\pm 3)\text{ }^\circ\text{C}$, $p_t=133\text{ Pa}$, reflux ratio: 2	98.5	97.0
Second vacuum rectification	Refined biodiesel	$T_b=245\text{ }^\circ\text{C}$, $T_t=(170\pm 10)\text{ }^\circ\text{C}$, $p_t=133\text{ Pa}$, reflux ratio: 2	>99.5	98.7
Methanolysis of acetin	Methyl acetate	Mass ratio of acetin to methanol: 1.15, mass ratio of acetin to NaOH: 100, reaction: 2 h, $40\text{ }^\circ\text{C}$, 101.3 kPa , agitation	40.9	94.6
	Glycerol		25.7	95.5
Absorption distillation	High purity methyl acetate	$T_b=58\sim 140\text{ }^\circ\text{C}$, $p_t=101.3\text{ kPa}$, azeotropic vapor inlet speed to the absorption unit: 4 m/s	>99.7	98.1
	Crude glycerol	Bottom discharge of azeotropic distillation tower	88.1	99.0

Note: 1) T_b is the temperature at the bottom of distillation/rectification tower; 2) p_t is the pressure at the top of distillation/rectification tower; 3) T_t is the temperature at the top of distillation/rectification tower.

3.2 产品的质量分析

目前我国还未颁布生物柴油的质量标准, 本研究的生物柴油产品质量按德国生物柴油标准 DINE 51606^[13] 考核. 酶催化法的乙酸甲酯体系最主要的指标是生物柴油中脂肪酸甲酯含量、游离脂肪酸含量、乙酸甲酯含量和乙酸甘油酯含量. 生物柴油原料液、粗生物柴油和精生物柴油中上述物质的含量及与 DINE 51606 的比较见表 3. 没有精馏处理的粗生物柴油不能达到 DINE 51606 质量要求, 而精馏所得精生物柴油上述指标完全符合甚至优于 DINE 51606 要求, 其他指标经中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院检测也都符合要求, 可作为优质的柴油直接在发动机上使用.

表3 所得生物柴油产品主要指标与 DINE 51606 的比较

Table 3 Comparison of main quality indexes of biodiesel products with DINE 51606

	DINE 51606	Biodiesel raw material	Crude biodiesel	Refined biodiesel
FAME	>97.6	43.6	80.3	>99.5
FFA	<0.4	0.52	1.0	<0.4
Methyl acetate	NA ¹⁾	38.0	NA	NA
Mthanol	<0.3	NA	NA	NA
Acetin	NA	6.7	NA	NA
Glyceride	<1.6	10.2	18.7	<0.1

Note: 1) Not available.

3.3 精制工艺的物料衡算

乙酸甲酯体系制取生物柴油, 在如表 2 所列的工艺条件下操作的总物料衡算如图 3 所示.

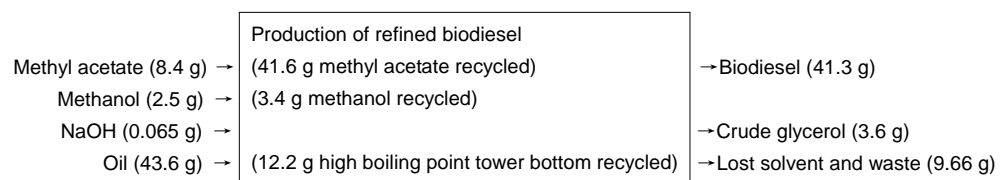


图3 乙酸甲酯体系生产生物柴油的总物料衡算

Fig.3 General material balance of biodiesel refining process of methyl acetate system catalyzed by enzyme

3.4 粗生物柴油减压精馏的模拟计算

生物柴油原料液经第 1 减压精馏塔除去乙酸甘油酯后得到粗生物柴油, 粗生物柴油经第 2 减压精馏塔得到精生物柴油是生物柴油后处理精制工艺的核心. 影响脂肪酸甲酯精馏分离效果的操作工艺因素主要有精馏塔理论板数、回流比、塔顶绝对压力和塔釜温度. 本研究应用化工模拟计算软件 Pro/II 分析了上述因素对脂肪酸甲酯精馏收率的影响. 进料的粗生物柴油组合作了统一简化, 如表 4 所示. 其中用油酸甲酯来代表实际料液中的脂肪酸甲酯, 用油酸来代表实际料液中的脂肪酸, 用三油酸甘油酯来代表实际料液中的脂肪酸甘油酯等高沸物. 这个简化和 Zhang 等^[14]的方法一样, 并被认为是合理的. 模拟计算中按照生物柴油标准的规定对馏出

物组成作了设定. 生物柴油的精馏收率和塔釜温度随精馏塔理论板数、塔顶绝对压力和回流比的变化见图 4~6.

从图 4 可以看到, 精馏塔理论板数超过 7 块以后, 生物柴油的精馏收率都在 96% 以上, 而且精馏收率的变化不再如 7 块以前那么明显. 从图 5 可以看到, 塔顶绝对压力在 1333 Pa 以内, 对生物柴油的精馏收率的影响不太显著, 但塔顶绝对压力大于 2666 Pa 后, 精馏收率已小于 96%. 从图 6 可以看到, 回流比小于 1 时, 生物

表4 Pro/II 模拟计算所用的粗生物柴油精馏的进料组成

Table 4 Inlet composition of crude biodiesel rectification assumed for Pro/II simulation (% , ω)

Methyl oleate	Oleic acid	Olein
80	1	19

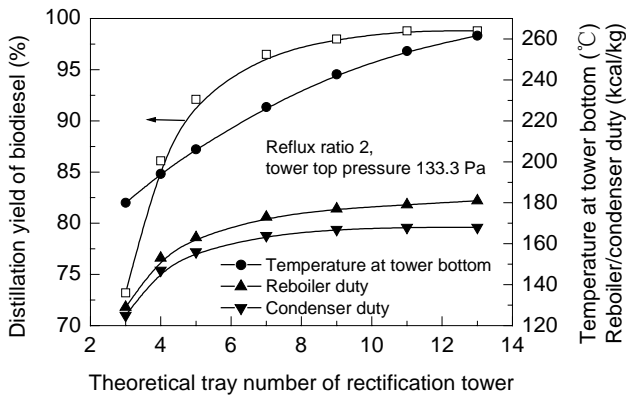


图 4 生物柴油精馏结果与理论板数的关系
Fig.4 Simulation results of biodiesel rectification vs. theoretical tray number

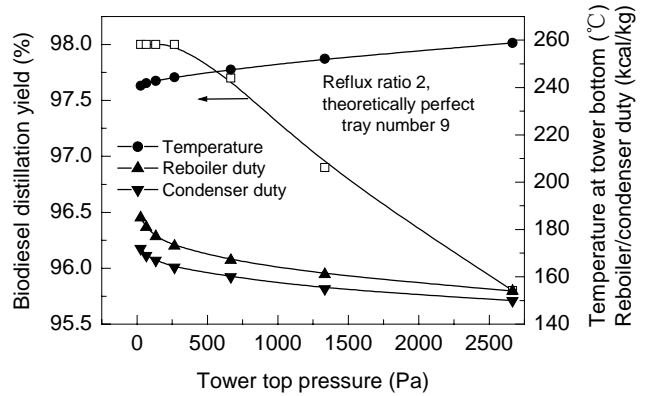


图 5 生物柴油精馏结果与塔顶绝对压力的关系
Fig.5 Simulation results of biodiesel rectification vs. tower top temperature

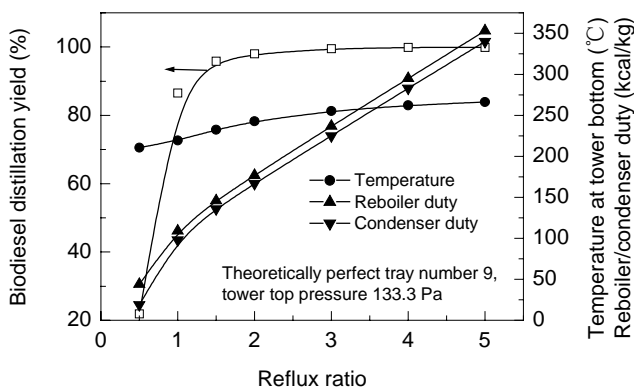


图 6 生物柴油精馏结果与回流比的关系
Fig.6 Simulation results of biodiesel rectification vs. reflux ratio

柴油的精馏收率都很低；而当回流比大于 1.5 以后，精馏收率的变化就不大了。

综合图 4~6 可知，合适的粗生物柴油减压精馏制取精生物柴油的操作参数是：精馏塔理论板数 7~11 块，塔顶绝对压力 133~1333 Pa，回流比 1.5~3.0。在此范围内操作，能获得较高的生物柴油精馏收率，并且塔釜温度都在 300℃ 以内，不会对热敏性的脂肪酸甲酯和脂肪酸甘油酯产生过多不良影响。取操作范围的中间值精馏塔 9 块理论板、塔顶绝对压力 533 Pa、回流比 2 进行计算，生物柴油的精馏得率 97.7%，塔釜温度 246.6℃，可见是较好的操作条件，操作弹性也大。通过实际减压精馏实验总结的操作条件也在模拟计算得出的合适操作范围内。

减压蒸馏可以看成是减压精馏的一种特例，即精馏塔理论板数为 2(1 个全冷器，1 个再沸器)，回流比为 0(可能有少量内回流，忽略不计)。从图 6 可看出，精馏塔理论板数为 9、塔顶绝对压力为 133.3 Pa、回流比为 0.5 时，生物柴油的精馏收率已很低。对减压蒸馏模拟计算的结果表明，只在减压蒸馏条件下操作，无论塔顶绝对

压力和塔釜温度怎么变化，都很难得到合格的生物柴油。这也进一步验证了本研究工作的实验结论：要想利用沸点差从酶催化法得到的粗生物柴油中一步提取精生物柴油，必须要用减压精馏。

4 结论

针对乙酸甲酯体系酶催化制备生物柴油的特点，在分析生物柴油原料液组成的基础上，提出了相应的后处理精制工艺。根据实验结果，给出了与之配套的具体工艺操作参数和物料衡算，所得最终产品精生物柴油符合 DINE 51606 的质量标准。对于粗生物柴油的减压精馏应用 Pro/II 进行了模拟计算。计算结果表明，精馏塔理论板数 7~11 块、塔顶绝对压力 133~1333 Pa、回流比 1.5~3.0 是较优的减压精馏操作范围，能够满足塔釜温度在 300℃ 以内得到较高生物柴油精馏收率的要求。计算结果与实际减压精馏实验研究结果符合较好。模拟计算还表明，要从粗生物柴油中提纯获得精生物柴油，必须用减压精馏。

参考文献：

- [1] Nelson L A, Foglia T A, Marmer W N. Lipase-catalyzed Production of Biodiesel [J]. J. Am. Oil Chem. Soc., 1996, 73(8): 1191-1195.
- [2] Samukawa T, Kaieda M, Matsumoto T, et al. Pretreatment of Immobilized *Candida antarctica* Lipase for Biodiesel Fuel Production from Plant Oil [J]. J. Biosci. Bioeng., 2000, 90(2): 180-183.
- [3] Shimada Y, Watanabe Y, Samukawa T, et al. Conversion of Vegetable Oil to Biodiesel Using Immobilized *Candida antarctica* Lipase [J]. J. Am. Oil Chem. Soc., 1999, 76(7): 789-793.
- [4] Watanabe Y, Shimada Y, Sugihara A, et al. Conversion of Degummed Soybean Oil to Biodiesel Fuel with Immobilized *Candida antarctica* Lipase [J]. J. Mol. Catal. B: Enzym., 2002, 17: 151-155.
- [5] 吴虹, 宗敏华, 姜文勇. 无溶剂系统中固定化脂肪酶催化废油脂转酯生产生物柴油 [J]. 催化学报, 2004, 25(11): 903-908.
- [6] Du W, Xu Y Y, Liu D H. Comparative Study on Lipase-catalyzed Transformation of Soybean Oil for Biodiesel Production with

- Different Acyl Acceptors [J]. *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, 2004, 30: 125–129.
- [7] Xu Y Y, Du W, Liu D H. Study on the Kinetics of Enzymatic Interesterification of Triglycerides for Biodiesel Production with Methyl Acetate as the Acyl Acceptor [J]. *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, 2005, 32: 241–245.
- [8] 王学伟, 常杰, 吕鹏梅, 等. 固定化脂肪酶催化制备生物柴油 [J]. *石油化工*, 2005, 34(9): 855–858.
- [9] Lara P V, Park E Y. Potential Application of Waste Activated Bleaching Earth on the Production of Fatty Acid Alkyl Esters Using *Candida cylindracea* Lipase in Organic Solvent System [J]. *Enzyme Microb. Technol.*, 2004, 34: 270–277.
- [10] 中华人民共和国国家技术监督局. 天然气中水含量的测定卡尔费休-库仑法 [S]. GB-T 18619.1. 2002.
- [11] 中华人民共和国国家技术监督局. 动植物油脂酸价和酸度测定 [S]. GB-T 5530. 1998.
- [12] 陈键, 刘德华, 张婷, 等. 从含醋酸甲酯废液或气中直接制取高纯醋酸甲酯的办法 [P]. 中国发明专利: CN1680267, 2005–10–12.
- [13] 世界一些国家生物柴油标准对比 [R/OL]. <http://www.biodieselinform.com.cn/xwzx/show.asp?id=1075>. 2006–04–22.
- [14] Zhang Y, Dubé M A, McLean D D, et al. Biodiesel Production from Waste Cooking Oil: 1. Process Design and Technological Assessment [J]. *Bioresour. Technol.*, 2003, 89: 1–16.

Purification Process Design and Simulation of Enzyme-catalyzed Biodiesel Production Using Methyl Acetate as Acyl Acceptor

CHEN Jian, DU Wei, LIU De-hua

(*Chemical Engineering Department, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

Abstract: Using methyl acetate as acyl acceptor instead of methanol, enzyme-catalyst was saved from the harm of methanol and glycerol. In this work, biodiesel purification process of methyl acetate reaction system was carried out. Moreover, feasible operation parameters and material balance were also obtained based on the results of purification experiments. The final end-product, refined biodiesel, could meet the strict criterion of DINE 51606. The vacuum rectification of crude biodiesel was analyzed by simulation software Pro/II to assess the influential factors on it. The computing results showed that the preferred operation parameters of the vacuum rectification column would be in the ranges of 9~11 pieces of theoretical trays, 133~1333 Pa at the top of distillation column and 1.5~3.0 of the reflux ratio.

Key words: enzyme catalysis; biodiesel refining; methyl acetate; material balance; vacuum rectification