

三油酸甘油酯与甲醇反应 合成生物柴油的热力学分析

李留, 陈盈, 林金清

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 厦门 361021)

摘要: 针对三油酸甘油酯与甲醇的 3 步连续可逆酯交换反应, 采用基团贡献法和其他计算方法估算各组分的焓变、熵变、Gibbs 自由能变和标准平衡常数, 以及在 298.15~428.15 K 时各值随温度的变化情况. 研究表明: 三油酸甘油酯与甲醇的各步反应和总反应的热效应都不大, 第 2, 3 步反应的焓变值随温度变化很小, 第 1 步反应和总反应的焓变随温度升高而增大; 3 步反应和总反应的 Gibbs 自由能变都大于零, 且随温度升高都呈略有增大的趋势; 三步反应和总反应的标准平衡常数都小于 1, 且第 1 步反应平衡常数随温度升高略微增大, 其余两步反应和总反应平衡常数随温度升高都略有减小.

关键词: 生物柴油; 三油酸甘油酯; 甲醇; 酯交换反应; 基团贡献法; 热力学

中图分类号: TQ 645.8

文献标志码: A

随着石油价格的飙升, 生物柴油得到普遍关注和快速发展^[1]. 生物柴油一般是指通过油脂原料(主要成分为甘油三酯或脂肪酸)与短链醇(通常为甲醇或乙醇)反应得到的脂肪酸酯(或乙酯), 是一种可再生的能源. 甘油三酯与醇发生酯交换反应是合成生物柴油的一个主要反应^[2], 其催化动力学和机理^[3-5], 合成工艺^[6-7]及产物的理化性质^[8]和燃烧性能^[9]都已得到广泛的研究, 并实现了规模化工业生产. 然而, 有关该反应热力学分析方面的报道还很少见. 对酯交换反应制备生物柴油的过程进行清晰的热力学计算, 是反应进行的可能性和进行程度的重要判据, 也可为工艺改进和反应操作条件的确定以及过程调控提供理论依据和指导. 由于各种油脂原料的组分都较多, 而三油酸甘油酯是其主要组分, 因此, 热力学计算一般以三油酸甘油酯与甲醇作为其典型反应进行计算和分析. Dossin 等^[2]在对生物柴油的工业化生产模拟计算时, 采用 Benson 法估算出三步酯交换反应的平衡常数约在 0.98~1.02 之间, 但未说明具体的估算过程. 马鸿宾等^[10-11]也采用 Benson 法对该反应体系进行了详细的热力学计算, 也得出三步反应的平衡常数在 0.9~1.0 之间, 但其计算中的一些数据有明显错误. 陈盈^[12]采用元素和化学键贡献法估算沸点, 修正了各个组分的沸点值; 然而, 采用键焓法来估算其气态生成焓, 不如马鸿宾用 Benson 法更接近文献值, 且个别沸点文献值数据也有误, 导致计算得到的平衡常数非常大. 本文在比较文献^[11-12]的基础上, 采用更为可靠的估算方法对酯交换反应的热力学进行计算, 并根据计算结果对生物柴油合成工艺进行分析, 提出可能的改进方向.

1 计算方法

三油酸甘油酯(triolein, 简称 T)与甲醇(methanol, 简称 MeOH)进行酯交换反应生成油酸甲酯(methyl oleate, 简称 E)和甘油(glycerine, 简称 G). 其 3 步连续可逆酯交换反应的各步反应和总反应方程式^[13]为



收稿日期: 2012-10-29

通信作者: 林金清(1963-), 男, 教授, 主要从事离子液体热力学及其应用的研究. E-mail: linlab@hqu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20776057, 21246008); 福建省自然科学基金资助项目(2011J01048)



上述方程式中: D 表示二油酸甘油酯(diolein); M 表示一油酸甘油酯(methyl oleate).

借助热力学方法, 由范特霍夫方程对反应的平衡常数进行计算, 即

$$K_f^\ominus(T) = \exp\left(\frac{-\Delta_r G_m^\ominus(T)}{RT}\right). \quad (5)$$

通过式(5)可计算各步反应及总反应的平衡常数, 但需先计算各步反应的 Gibbs 自由能变化量, 其计算式为

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(T) - T\Delta_r S_m^\ominus(T). \quad (6)$$

式(6)中: $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus(T)$ 可由各物质的生成焓和标准熵计算得到. 其计算式分别为

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \sum v_B \Delta_f H_m^\ominus(B, T), \quad (7)$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(T) = \sum v_B S_m^\ominus(B, T). \quad (8)$$

目前, 文献中仅可查到 298.15 K 下甲醇、甘油和油酸甲酯的气态和液态生成焓, 以及甲醇的气液态标准熵. 然而, 合成生物柴油是一个液相反应, 需要先估算出各物质的气态生成焓和蒸发焓, 气态标准熵和蒸发焓, 然后才能计算出液态时的数据, 即有

$$\Delta_f H_m^\ominus(l) = \Delta_f H_m^\ominus(g) - \Delta_v H_m^\ominus, \quad (9)$$

$$S_m^\ominus(l) = S_m^\ominus(g) - \Delta_v S_m^\ominus. \quad (10)$$

为此, 可以借助各种估算方法对计算所需的各物质在液态条件下的生成焓和标准熵进行估算.

1) 物质液态生成焓的估算. 首先, 用各种方法估算出各物质在 298.15 K 下的气态生成焓, 并用已有的文献数据与估算结果比较. 其次, 选取与文献值吻合最好的那种估算方法所得的数据, 作为除上述 3 种物质外的其他物质的气态生成焓, 而上述 3 种物质的生成焓则采用文献的数据. 最后, 借用 Kolská 基团贡献法估算出各物质在 298.15 K 时的蒸发焓, 从而计算出各物质在 298.15 K 时的液态生成焓.

2) 标准熵的估算. 由 Benson 基团贡献法估算出各物质的气态标准熵, 再利用式(11)计算各物质在 298.15 K 时的蒸发焓, 即可以估算出各物质在 298.15 K 时的液态标准熵. 即

$$\Delta_v S_m^\ominus = A \lg T_b + B. \quad (11)$$

式(11)中: T_b 为正常沸点; A 和 B 为常数, 其取值来自文献[14].

由式(11)估算蒸发焓时, 还需要知道各组分的正常沸点, 而文献上也只有甲醇、甘油和油酸甲酯的正常沸点数据. 因此, 必须借助估算方法进行估算, 再用已有的 3 个文献数据对估算结果进行比较, 最后选取与文献值吻合最好的估算方法所得的数据.

通过所得的 298.15 K 的 $\Delta_f H_m^\ominus(l)$ 和 $S_m^\ominus(l)$, 计算各反应的 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$, 而任意温度下的 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 则由吉布斯-亥姆霍兹方程计算, 即

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{T} \right)}{\partial T} \right]_p = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{T^2}. \quad (12)$$

式(12)中: $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 与 T 的关系, 可由基尔霍夫定律式求得, 即

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \int \left[\sum_{298.15}^T v_B C_{p,m}(B) \right] dT + \Delta_r H_m^\ominus(298.15). \quad (13)$$

由式(13)可知: 必须有各物质的 C_p 与温度 T 的关系式, 这也必须从估算方法得到. 如此, 有了任意温度下的 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$, 可以通过范特霍夫公式计算出任意温度下的标准平衡常数 K_f^\ominus .

2 热力学基础数据的估算和选取

2.1 298.15 K 时气态生成焓及蒸发焓和液态生成焓

文献[11-12]分别用 Benson 法和键焓法估算气态生成焓, 其结果及文献[15]的值如表 1 所示. 从表 1 可知: 键焓法对油酸甲酯、甘油和甲醇 3 种物质气态生成焓的估算值与文献[15]值偏差较大.

因此,文中采用 Benson 法估算结果,再用 Kolská 基团贡献法^[16]估算各组分的蒸发焓,最后可得其液态生成焓,结果如表 2 所示.

表 1 298.15 K 时各组分的的气态生成焓

Tab. 1 Enthalpy of formation in gaseous state for each component at 298.15 K $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

数据来源	三油酸甘油酯	二油酸甘油酯	一油酸甘油酯	油酸甲酯	甘油	甲醇
Benson 法 ^[11]	-1 856.71	-1 429.02	-1 001.33	-628.44	-573.64	-200.75
键焓法 ^[12]	-1 345.80	-1 077.00	-808.20	-484.60	-539.40	-215.80
文献[15]值	—	—	—	-649.90	-582.80	-201.50

表 2 298.15 K 时各组分的蒸发焓和液态生成焓

Tab. 2 Enthalpies of vaporization and formation in liquid state for each component at 298.15 K $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

参数	数据来源	三油酸甘油酯	二油酸甘油酯	一油酸甘油酯	油酸甲酯	甘油	甲醇
$\Delta_v H_m^\ominus$	Kolská 法 ^[16]	291.282	222.266	155.942	94.591	89.490	27.196
	文献[15]值	—	—	—	84.600	85.800	37.600
$\Delta_f H_m^\ominus(l)$	Benson 法 ^[11]	-2 147.990	-1 651.290	-1 157.270	-713.040	-659.440	-238.350
	键焓法 ^[12]	-1 637.080	-1 299.270	-964.142	-569.200	-625.200	-253.400
	文献[15]值	—	—	—	-734.500	-668.520	-239.100

2.2 各组分沸点及 298.15 K 时液态标准熵

文献[11-12]都采用 Joback 法估算组分的沸点,结果和文献[15]的值如表 3 所示.从表 3 可知:甘油和甲醇的估算值与文献值较接近,但油酸甲酯的误差很大,可能该法不适用于酯类化合物的估算.

基于此,文中又分别采用 Constantinou-Gani 基团贡献法(简称 C-G 法)^[16]、元素和化学键贡献法^[17](简称 E-C 法)进行估算,结果也如表 3 所示.从表 3 可知:E-C 法比 C-G 法更好,其估算值与文献值更为接近,特别是油酸甲酯的估算值,比 Joback 法好很多.文中除甲醇、甘油和油酸甲酯的沸点直接用文献值外,其余 3 种酯类均选取 E-C 法的估算结果.

表 3 各组分的正常沸点值

Tab. 3 Normal boiling points for each component K

数据来源	三油酸甘油酯	二油酸甘油酯	一油酸甘油酯	油酸甲酯	甘油	甲醇
E-C 法	1 023.804	886.345	719.560	615.060	510.17	312.590
C-G 法	822.493	757.921	667.227	598.784	500.098	288.577
Joback 法	1 690.260	1 308.220	926.180	696.500	544.140	314.460
文献[15]值	—	—	—	622.150 ^①	563.150	337.850

① 数据引自文献[18]

将沸点值代入式(7),酯类参数 A 和 B 分别取 166.657 和 -328.381^[14],甲醇和甘油的参数 A 和 B 分别取 390.203 和 -873.372,由此可计算得到各物质的蒸发焓;然后,采用 Benson 法估算出各物质的气态标准熵;最后可得到其液态标准熵,如表 4 所示.

表 4 298.15 K 时各组分气、液态标准熵及蒸发焓值

Tab. 4 Entropy of vaporization, the standard entropies in gaseous and liquid state for each component at 298.15 K $\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$

参数	数据来源	三油酸甘油酯	二油酸甘油酯	一油酸甘油酯	油酸甲酯	甘油	甲醇
$S_m^\ominus(g)$	Benson 法	2 555.220	1 839.080	1 122.940	955.980	406.800	239.840
	文献[16]值	—	—	—	—	—	239.880
$\Delta_v S_m^\ominus$	T_b 取 E-C 法	173.292	162.578	147.768	136.411	183.231	100.219
	T_b 取文献值	—	—	—	137.240	199.947	113.288
$S_m^\ominus(l)$	T_b 取 E-C 法	2 381.930	1 676.224	975.173	819.570	223.569	139.661
	T_b 取文献值	—	—	—	818.741	206.826	126.592
	文献[15]值	—	—	—	—	204.470	127.240

2.3 热容的估算

采用 Ruzicka-Domalski 法^[16]估算液态条件下各组分的热容,并求得液态条件下反应前后的热容差($\Delta_r C_p$)与温度(T)的关系,如表 5 所示.

表5 酯交换反应热容差与温度的关系式

Tab. 5 Relationship between heat capacity and temperature in transesterification reaction

反应	第1步	第2步	第3步	总反应
$\Delta_r C_p / J \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$	$10.246 - 0.152T + 5.91 \times 10^{-4} T^2$	$-8 \times 10^{-4} T$	$2 \times 10^{-4} T$	$10.246 - 0.152T + 5.91 \times 10^{-4} T^2$

3 298.15 K 时反应的热力学计算

将上述各物质液态时的生成焓和标准熵代入式(7), (8), 可计算得到 298.15 K 时各步反应的焓变和熵变. 然后代入式(6), 就可得到各反应的 Gibbs 自由能变. 最后, 通过计算可得到平衡常数 K_p^\ominus . 在 298.15 K 时各步酯交换反应的热力学计算结果与文献[11-12]的数据比较, 如表 6 所示.

表6 298.15 K 时各步酯交换反应的热力学数据比较

Tab. 6 Comparison of thermodynamic data in each step of transesterification at 298.15 K

反应	$\Delta_r H_m^\ominus(T) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$			$\Delta_r S_m^\ominus(T) / J \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$		
	计算结果	文献[11]值	文献[12]值	计算结果	文献[11]值	文献[12]值
第1步	1.306	1.306	-157.580	-14.205	-11.520	-19.950
第2步	-1.386	-1.386	-160.280	-9.551	-720.680	22.730
第3步	-6.648	-6.648	-199.780	-79.202	-88.040	-81.490
总反应	-6.728	—	—	-102.958	—	—

反应	$\Delta_r G_m^\ominus(T) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$			K_p^\ominus		
	计算结果	文献[11]值	文献[12]值	计算结果	文献[11]值	文献[12]值
第1步	5.541	4.744	-151.640	0.107	0.998	$\sim 10^{26}$
第2步	1.462	213.920	-167.050	0.554	0.917	$\sim 10^{29}$
第3步	16.966	19.660	-175.480	1.062×10^{-5}	0.992	$\sim 10^{30}$
总反应	23.969	—	—	6.289×10^{-5}	—	—

由表 6 可知: 除第 1 步酯交换反应是轻微吸热反应外, 其余两步酯交换反应和总反应都是轻微的放热反应. 这与文献[11]的计算结果相符, 也与实际反应热效应不大的现象相符. 文献[12]的计算结果是 3 步反应都有较大的放热, 应有误; 而文献[11]认为第 1 步反应为放热反应, 另外两步为吸热反应, 也是错误的. 所有反应的 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 都大于零, 但数值都较小. 说明在标准态下, 各步反应和总反应不能自发进行, 这与各反应熵变都小于零、都是熵减过程有关. 因此, 根据热力学第二定律可知, 要使酯交换自发进行, 必须增大反应物的浓度, 这与实际反应时甲醇与甘油三酯的最佳摩尔比必须在 12:1~15:1 相符. 当然, 生成物油酸甲酯因与甲醇不互溶而被排除反应体系之外自成一相, 实际上起到了减少生成物浓度的作用, 也十分有利于反应向正方向进行. 但若所用的催化剂使油酸甲酯在反应体系中的溶解度增大, 则对生成生物柴油反而不利.

由表 6 还可以看出: 文献[11]中第 1 步和第 3 步反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 与本文基本接近, 但其 K_p^\ominus 的值却接近 1, 显然计算有误; 而第 2 步反应的 $\Delta_r S_m^\ominus$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的数值与前述两步反应的值相差很多, 但 K_p^\ominus 也接近 1, 也显然有误. 文献[12]计算的 3 步酯交换的反应的 K_p^\ominus 都很大, 在 $10^{26} \sim 10^{30}$ 之间, 这与该文采用键焓法估算的气态生成焓偏差较大有关, 与实际反应也不符; 而其第 2 步反应的熵变大于零, 与本文及文献[11]的规律不一致. 这与该文错误地将非标准态下的三甘油酯和甲酯的沸点当做标准态下的沸点有关. 上述两文献都未计算总反应的平衡常数, 不便比较.

4 热力学数据与温度的关系

4.1 反应焓变与温度的关系

反应焓变随温度变化的计算结果, 如图 1 所示. 从图 1 可以看出: 第 2, 3 步反应的焓变值随温度变化很小, 而第 1 步和总反应的焓变随温度升高而增大, 与文献[11]的规律一致.

4.2 Gibbs 自由能变与温度的关系

各反应的 Gibbs 自由能变随温度变化的计算结果, 如图 2 所示. 从图 2 可以看出: 各反应和总反应

的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 在计算的温度范围内都大于零. 第1,2步反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 随温度升高而增大的幅度较小, 而第3步和总反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 随温度升高而增大的幅度稍大一些, 与文献[11]的规律一致.

4.3 反应平衡常数与温度的关系

各反应的平衡常数随温度变化的计算结果, 如图3所示. 图3中: $K_{f,i}^\ominus$, $K_{f,\text{tot}}^\ominus$ 分别为单步反应和总反应的标准平衡常数. 从图3可以看出: 第1步反应的平衡常数随温度的升高略有提高, 其余两步和总反应平衡常数随温度升高略有减少. 这与第1步酯交换反应为吸热反应, 其余两步和总反应为放热反应有关. 反应温度在 298.15~428.15 K 时, 3步反应的标准平衡常数分别为 $0.1 \sim 0.2$, $0.4 \sim 0.6$ 和 $4 \times 10^{-4} \sim 10 \times 10^{-4}$, 总反应的标准平衡常数为 $3 \times 10^{-5} \sim 7 \times 10^{-5}$. 3步反应和总反应的标准平衡常数都小于1, 说明反应平衡主要由第3步反应决定. 文献[11]中3步反应的 K^\ominus 都不随温度变化, 应有误.

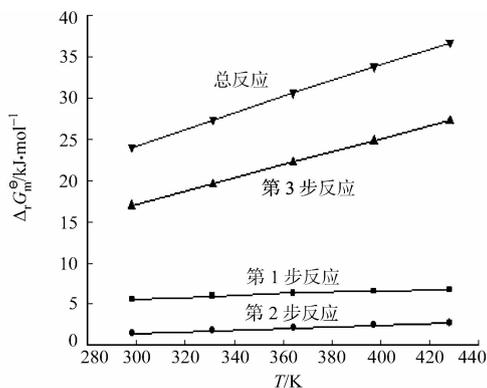


图2 Gibbs自由能变随温度的变化关系

Fig. 2 Relationship between changes of Gibbs free energy and temperature variation

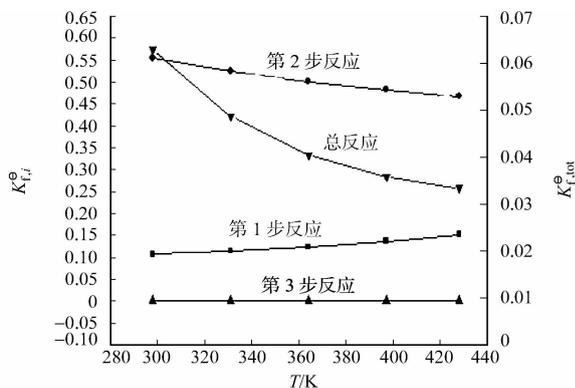


图3 标准平衡常数随温度的变化关系

Fig. 3 Relationship between changes of standard equilibrium constant and temperature variation

5 结论

对三油酸甘油酯与甲醇酯交换反应体系各组分的热力学数据的估算方法进行改进, 进一步核实了部分组分的文献数据. 通过对3步酯交换反应及总反应重新进行了热力学计算, 得出以下3点结论.

1) 3步酯交换反应和总反应的热效应都不大, 除第1步是轻微的吸热反应外, 其余两步反应和总反应都是轻微的放热反应. 第2,3步反应的焓变值随温度变化很小, 第1步和总反应的焓变随温度升高而增大.

2) 3步反应和总反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 都大于零, 说明在标准态下都不能自发进行. 但由于其数值都较小, 可通过增大醇油比, 即增大甲醇反应物的浓度, 或减少生成物在反应体系中的浓度(如将产物排到另一相)的方法来使反应向正方向进行. 所使用的催化剂对油酸甲酯的溶解度越小, 对生成生物柴油越有利. $\Delta_r G_m^\ominus$ 随温度升高都呈略有增大的趋势.

3) 反应温度为 298.15~428.15 K 时, 3步反应和总反应的标准平衡常数分别为 $0.1 \sim 0.2$, $0.4 \sim 0.6$ 和 $4 \times 10^{-4} \sim 10 \times 10^{-4}$, $3 \times 10^{-5} \sim 7 \times 10^{-5}$. 说明总反应平衡是由第3步反应平衡决定的, 第1步反应平衡常数随温度升高略微增大, 其余两步和总反应平衡常数随温度升高都略有减小.

参考文献:

- [2] DOSSIN T F, REYNIERS M F, BERGER R J, et al. Simulation of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification for fine-chemical and biodiesel industrial production[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 67(1/2): 136-148.
- [3] 靳福全, 牛宇岚, 商云岩, 等. $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 催化蓖麻油酯交换制备生物柴油动力学[J]. 石油化工高等学校学报, 2010, 23(4): 38-43.
- [4] 苏有勇, 王华, 吴桢芬, 等. 棕榈油酯交换制备生物柴油的反应动力学[J]. 化学工程, 2010, 38(11): 39-42.
- [5] 李翔宇, 蒋剑春, 李科, 等. 酯交换法制备生物柴油反应机理和影响因素分析[J]. 太阳能学报, 2011, 32(5): 741-745.
- [6] 孙亚飞, 林金清, 左霜, 等. 功能化季铵盐离子液体在制备生物柴油中的应用[J]. 华侨大学学报: 自然科学版, 2011, 32(6): 657-662.
- [7] 张谡, 付玉杰, 王黎丽, 等. 微波辐射酸催化喜树种子油制备生物柴油工艺[J]. 化学工程, 2009, 37(1): 66-69.
- [8] 刘伟伟, 张无敌. 生物柴油的理化性质及质量标准[J]. 能源工程, 2006(1): 27-31.
- [9] 程国丽, 杨云峰, 王标兵, 等. 蓖麻油生物柴油组成及其燃烧性能[J]. 农业工程学报, 2008, 24(7): 171-174.
- [10] 马鸿宾. 固体碱催化合成生物柴油的基础研究[D]. 天津: 天津大学, 2008: 72-86.
- [11] 马鸿宾, 李淑芬, 王渤洋, 等. 三油酸甘油酯与甲醇酯交换反应热力学分析[J]. 化学工程, 2010, 38(5): 55-58.
- [12] 陈盈. 季铵盐离子液体催化酯交换反应合成生物柴油的工艺及热力学研究[D]. 厦门: 华侨大学, 2010: 28-39.
- [13] FREEDMAN B, BUTTERFIELD R O, PRYDE E H. Transesterification kinetics of soybean oil[J]. J Am Oil Chem, 1986, 63(10): 1375-1380.
- [14] 赵国良, 靳长德. 有机物热力学数据的估算[M]. 北京: 高等教育出版社, 1983: 155.
- [15] 马沛生. 有机化合物实验物性数据手册: 含碳、氢、氧、卤部分[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 169-557.
- [16] 波林 B E. 气液物性估算手册[M]. 赵红玲, 等译. 5 版. 北京: 化学工业出版社, 2006: 29-183.
- [17] 夏力, 李忠杰, 项曙光. 估算有机物正常沸点的元素和化学键贡献法[J]. 化工进展, 2007, 26(1): 138-145.
- [18] GRABOSKI M S, MCCORMICK R L. Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines[J]. Prog Energy Combust Sci, 1998, 24(2): 125-164.

Thermodynamic Analysis of Triolein and Methanol Synthesis of Biodiesel

LI Liu, CHEN Ying, LIN Jin-qing

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: Estimation methods were used to estimate the formation enthalpy and entropy of each component, and combined with existing literature datum, the equilibrium thermodynamic analysis of triolein and methanol transesterification reaction to the synthesis of biodiesel was performed. The results show that: the thermal effects of each step of triolein with methanol transesterification reactions and the overall reaction are all not significant. The first step shows a slight endothermic reaction, while the other two steps and the overall reaction show slight exothermic reactions. There are no significant changes of enthalpy values in the second and the third step reactions as the temperature changes, while in the first and overall reactions the values increase as temperature increasing. The changes of Gibbs energy of three steps and overall reactions are all positive, which indicate that reactions can not occur spontaneously under standard state. The changes of Gibbs energy of three steps and overall reaction increase when temperature increasing. From 298.15 to 428.15 K, the equilibrium constants of three steps and the overall reaction are all less than 1, which are 0.1 to 0.2, 0.4 to 0.6 and 4×10^{-4} to 10×10^{-4} for each step, 3×10^{-5} to 7×10^{-5} for overall reaction, respectively. The equilibrium constant of the first step slightly increases as temperature increasing, while the other two steps and overall reaction slightly decrease, which demonstrate that in order to make the reaction spontaneous, the concentration of the methanol should be increased, or the concentration of the product in the reaction system should be reduced.

Keywords: biodiesel; triolein; methanol; transesterification; group-contribution method; thermodynamics