

绿色液体燃料—大豆生物柴油的制备研究^{*}

赵贵兴^{1,2}

(1. 哈尔滨商业大学, 哈尔滨 150076; 2. 黑龙江省农业科学院大豆研究所, 哈尔滨 150086)

摘要 大豆生物柴油是一种对环境友好的、可再生的生物质燃料,大豆生物柴油的应用可以减少人类对矿物燃料的依赖,而且可以大大减少对环境的污染。试验分别利用精制大豆油和煎炸废油成功制得符合国内外现有质量标准的大豆生物柴油。

关键词 大豆生物柴油; 酯交换反应; 制备

中图分类号 S 565.1 **文献标识码** A **文章编号** 1000-9841(2005)02-0202-04

0 前言

生物柴油主要是通过可再生资源(例如:植物油等)进行醇解而制得的脂肪酸酯。其主要优点是:生物可降解、可再生资源、无毒、废气排放量小等,属环境友好型燃料。

现在我们在很大程度上依赖矿物燃料作为主要的能源,但是矿物燃料屈指可数,尤其是石油和天然气资源。随着石油等矿物资源储量的日益减少,以及人类对矿物燃料燃烧所带来的大气环境质量变差等全球环境问题的关注。

目前,欧洲和北美主要以植物油为原料制备生物柴油,而日本则通过回收废食用油来制备生物柴油。欧洲已建立了数家生物柴油工厂,还成立了生物柴油委员会。奥地利、法国、意大利、美国和德国等相继建立了生物柴油标准,这表明了又一个新兴工业的形成。我国对生物柴油的开发和研究起步较晚,而随着世界范围的能源短缺以及人们对环境保护的日益重视,在我国开发和研究生物柴油这一绿色环保型燃料,具有重大的意义。

生物柴油的制备方法主要有:直接使用和混合、微乳法、热解、酯交换。同其它方法相比,酯交换法生产生物柴油具有工艺简单、费用较低、制得的产品性质稳定等优点。本文对精制大豆油和煎炸废油在催化剂作用下与甲醇经转酯反应合成生

物柴油的工艺条件及生物柴油与0#柴油的调和性质进行了初步的研究。

1 材料与方法

1.1 实验材料

精制大豆油:食用级,购自粮油商店,煎炸废油,取自餐饮业炸过食物的废油。

甲醇、氢氧化钾、高碘酸钾、碘化钾、浓硫酸、硫代硫酸钠、重铬酸钾均为AR(分析纯),可溶性淀粉:CP。

1.2 实验仪器

多头磁力加热搅拌器:HJ-6型,常州国华电器有限公司;毛细管粘度计 $\Phi=0.8\text{mm}$,上海亚太技术玻璃公司;超级恒温槽:上海市实验仪器总厂。

1.3 实验方法

本实验利用甲醇与植物油发生酯交换反应,氢氧化钾为催化剂。工艺流程如图1所示。



图1 生物柴油制备流程

Fig. 1 Technology on biodiesel production

将一定量的催化剂溶解在甲醇中,然后与植物油混合反应,反应一段时间后将混合液转移至分液

* 收稿日期:2004-09-22

课题来源:黑龙江省科技攻关项目。

作者简介:赵贵兴(1978-),男,硕士研究生,研究方向大豆加工及品质分析研究。

漏斗中静置分层(静置时间一般大于 8h)。下层为反应副产物甘油,对甘油的数量进行分析,可得出反应进行的程度;上层为制得的产品生物柴油,对生物柴油的性质,如密度、粘度、闪点进行分析,并与国外现有的生物柴油品质标准进行比较。同时也与我国 0# 柴油(GB252—94 优级品)的主要性能指标相接近(除闪点外)。

生物柴油的密度采用密度计直接进行测定,测定在室温下进行,对每次试验的产品均进行测定;闪点采用开口杯法测定;运动粘度利用平氏粘度计测定,将制得的生物柴油混合在一起,然后进行测定。甘油的测定采用粗甘油纯度的高碘酸钾法测定。

本试验首先采用精制大豆油进行小试,然后使用食堂的煎炸废油来试制生物柴油,并进行放大试验。

2 结果及分析

影响反应的因素有反应温度、反应物配比、催化剂的用量、以及反应时间、混合均匀程度等。本

试验在室温下进行,搅拌器开至速率最大(转速约 1600r/min),使混合均匀,利用正交试验考察反应物配比、催化剂的用量和反应时间对反应的影响。

2.1 精制大豆油制备生物柴油

选用 $L_9(4^3)$ 正交表进行试验,影响因素的各水平如表 1 所列。以甘油的产量来表明反应进行的程度,同时进行极差分析,结果如表 1。

在所选的试验影响因素各水平下,酯交换反应都能够很好的进行,静置后混合液都有明显的分层,甘油的产量在 20.0g—22.6g 之间,植物油的主要成分是甘油三酸酯,通常含有 10% 左右的甘油,本试验的甘油产出约占植物油量的 11.0%—12.4%,说明酯交换反应基本完全,植物油中的主要成分甘油三酸酯经过酯交换反应,基本上已转化成脂肪酸甲酯。

由极差分析可得:(1)催化剂的用量对酯交换反应的进行影响较大,随着催化剂用量的增加,甘油产量增多,但当催化剂用量超过一定量时,甘油的产量降低。这与植物油中含有一定量的游离脂肪酸有关,当催化剂的用量较少时,催化剂被游离的脂肪酸中和掉了,因而没有起到催化剂的作用,

表 1 精制大豆油制备生物柴油影响因子分析

Table 1 Effect factors analysis on producing biodiesel from neat soybean oil

试验号 Experimental number	醇·油 Methanol:Oil/ mL·mL ⁻¹	催化剂 Catalyst/g	反应时间 Reaction time/min	甘油量 Glycerol content/g	试验号 Experimental number	醇·油 Methanol:Oil/ mL·mL ⁻¹	催化剂 Catalyst/g	反应时间 Reaction time/min	甘油量 Glycerol content/g
1	50·200	1.8	20	20.3	9	30·200	2.4	25	20.1
2	50·200	2.1	25	22.4	极差分析				T
3	50·200	2.4	30	22.2	K _{1j}	65·4	62.3	64.0	
4	40·200	1.8	25	21.5	K _{2j}	65·4	66.9	64.0	192.8
5	40·200	2.1	30	22.6	K _{3j}	62·0	63.6	64.8	
6	40·200	2.4	20	21.3	MAX	65·4	66.9	64.8	
7	30·200	1.8	30	20.0	MIN	62·0	62.3	64.0	
8	30·200	2.1	20	21.9	R	3·4	4.6	0.8	

适当增加催化剂的用量,其催化作用开始明显有利于催化作用的进行。然而,当催化剂过量时,会增加反应液中乳胶状物质的生成,使反应物粘度加大甚至最终形成凝胶,从而使甘油的分离更加困难。因此,在本试验所选水平中,认为催化剂的用量为 2.1g/200mL 精制大豆油时,最有利于酯交换反应的进行。(2)反应物比对甘油的产出也有较大的影响,从理论上讲,甲醇用量越多,植物油反应越完全,生成的甘油也就越多,但当甲醇过量时,其用量的增多只能推动平衡很小的移动,只会使甘油有少量的

增加。考虑到甲醇回收及甘油净化等方面的因素,甲醇用量不可能无限量地增加。在本试验所选水平下,认为当反应物配比为 40mL 甲醇/200mL 精制大豆油时,即可以得到接近于最多量的甘油产出,再增大甲醇用量,几乎不能带来更多的甘油产出。(3)反应时间对甘油的产出影响较小,反应从 20min 增加到 30min,甘油只有很少量的增加,可以认为酯交换反应进行的很快,在 20min 左右已经基本完成。

由此可见,利用精制大豆油制备生物柴油,反应在室温下进行,当反应物配比为 40mL 甲醇/200mL

精制大豆油、催化剂的用量为 2.1g/200mL 精制大豆油时,混合均匀,酯交换反应在 20min 内即可很好的完成。

2.2 煎炸废油制备生物柴油

利用精制大豆油可以制得性质良好的生物柴油,但是其成本太高,不利于推广应用,因此考虑利用炸过的大豆油—煎炸废油来进行生物柴油的试

制。本试验的煎炸废油取自餐饮业炸过食物的大豆油。

考虑到大豆油在高温下会被一定程度的氧化、分解,故可能含有较多数量的脂肪酸,因此,试验在精制大豆油试验的基础上,加入数量稍多的催化剂和甲醇,进行正交试验,选用正交表 $L_4(3^2)$ 。试验结果及极差分析如表 2。

表 2 煎炸废油制备生物柴油影响因子分析
Table 2 Effect factors analysis on producing biodiesel from Fried oil

试验号 Experimental number	醇·油 Methanol, Oil/ mL · mL ⁻¹	催化剂 Catalyst/g	反应时间 Reaction time/min	甘油量 Glycerol content/g	试验号 Experimental number	醇·油 Methanol, Oil/ mL · mL ⁻¹	催化剂 Catalyst/g	反应时间 Reaction time/min	甘油量 Glycerol content/g
1	40,200	2.1	20	19.2	极差分析				
2	40,200	2.4	25	20.7	Kg	39.9	41.5	37.3	80.3
3	50,200	2.1	25	22.3	Kg	40.4	38.8	43.0	
4	50,200	2.4	20	18.1	R	0.5	2.7	5.7	T

利用煎炸废油在室温下进行试验,在所选的各水平条件下,酯交换反应都能够很好的进行,甘油产出在 18.1—22.3g/(200mL 煎炸废油)之间。同精制大豆油制得生物柴油从外观上比较,煎炸油制得的产品颜色较深。

由极差分析可得,在精制大豆油制备生物柴油最佳条件的基础上,甲醇用量增多,仅使甘油产量少量增加;催化剂用量加大,甘油产量减少,这与精制大豆油试验结果一致,说明精制大豆油经过高温煎炸后,甘油三酸酯的基本结构未发生变化。在试验所选的水平下,反应时间对甘油的产出影响较大,反应在 25min 左右基本到达终点。煎炸废油的酯交换反应比精制大豆油需要较长的时间,可能是煎炸废

油中混有食物残渣等杂质不利于反应的进行。
由正交试验可得,煎炸废油制备生物柴油较理想的反应条件为:醇油比为 40mL 甲醇/200mL 煎炸废油,2.1g 催化剂/200mL 煎炸废油,反应时间为 25min,在室温下可以很好的进行。

在正交试验所得的理想反应条件的基础上,取 10.0L 煎炸废油进行放大试验。反应制得甘油 1152.2g,相当于 23.0g 甘油/200mL 煎炸废油,比小试结果稍好。说明对小试的放大试验是成功的,为以后的工业化生产提供了基础。

2.3 制得生物柴油与国外生物柴油质量标准比较
对制得的生物柴油的基本性质,如密度、粘度、闪点进行测定,结果及比较见表 3。

表 3 生物柴油的性质测定及比较
Table 3 Quality examined and comparison on biodiesel

	密度 Density /g · cm ⁻³	粘度 Viscosity/mm ² · s ⁻¹ /40.0℃	闪点 Flashpoint/℃
低硫柴油 Low sulphur biodiesel	0.8495	2.98	67
精制大豆油 Neat soybean oil	0.913(18℃)	~50	~305
美国标准(D100)American specification	—	1.0~6.0	≥100
德国标准(DIN V 51606)Germany specification	0.875~0.9010 (15℃)	3.5~5.0	≥110
精制油制生物柴油 Biodiesel from neat oil	0.890~0.884 (18℃)	6.0	178
煎炸油制生物柴油 Biodiesel from fried oil	0.875~0.878 (23℃)	6.4	180
国内标准 0# 柴油 Internal specification 0# diesel	0.8581	3.0	72

由表 3 可以看出,所制得的生物柴油的基本性质指标,基本符合国内外现有的生物柴油质量标准,而且与常规矿物柴油(低硫柴油)的性质接近。

2.4 生物柴油与 0# 柴油的调和
生物柴油是一种单烷基酯含氧清洁燃料,不含矿物油,能以任何比例与石油柴油调和制成调和生物柴油。目前,国际上惯用的是在柴油中调入 20%

的生物柴油作为燃料使用。本研究对 0# 柴油和生物柴油以不同比例进行调和,考察调和油的性能,以达到改善柴油性能的目的。0# 柴油与生物柴油以不同比例调和后,其性质如表 4。

表 4 0# 柴油与生物柴油调和油的性质
Table 4 The properties of biodiesel and 0# diesel mixture

生物柴油附加值 Biodiesel added/(%(wt)	碳原子数 Coloune number	黏度 Viscosity at 40℃/mm. s ⁻³	冷滤点 Cold filter plugging point/℃	密度 Density at 25℃/kg. m ⁻³
0	17	3.5	2	858.1
20	16	3.9	2	862.0
50	16	4.4	3	867.5
75	15	4.9	-4	872.2
100	15	5.5	-11	877

由表 4 可以看出,0# 柴油的运动粘度和密度均随生物柴油调入比例的增大而增大,其冷滤点则随生物柴油调入比例的增大呈逐渐下降的趋势,这是因为生物柴油的平均分子量和密度比 0# 柴油大,但冷滤点却比 0# 柴油低得多。可见生物柴油与 0# 柴油调和后,除粘度和密度有所增加外,柴油的低温流动性即冷滤点得到明显改善。

3 结论

3.1 利用精制大豆油和煎炸废油,通过酯交换反应可以制得性质良好的生物柴油,所制得产品基本符合国外现有的生物柴油质量标准而且与矿物柴油性质接近。
3.2 酯交换法制备生物柴油,反应在常温、常压下就可以很好的进行,较理想的反应条件为,反应物配比 40mL 甲醇/200mL 原料油、2.1g 催化剂/200mL 原料油,在搅拌混合作用下,精制大豆油反应需要

20min,煎炸废油需要 25min。

参 考 文 献

1 Kai Sipila . Characterization of Biomass—Based Flash Pyrolysis Oils[J]. Biomass and Bioenergy 1998,(14),103—113.
2 Dingneng Wang. Production of Hydrogen from Biomass by Catalytic SteamReforming of Fast Pyrolysis Oils[J]. Energy and Fuels. 1998,(12),19—24.
3 邹国英,林西平,巫森鑫. 棉籽油间歇式酯交换反应动力学研究[J]. 高校化学工程学报,2003,17(3),314—318.
4 盛梅,郭登峰,张大华. 大豆油制备生物柴油的研究[J]. 中国油脂,2002,27(1),70—72.
5 曹国民,黄杰,高广达. 蚕丝固定化脂肪酶的研究[J]. 生物工程学报,1997, 13(1), 88—92.
6 Azbel D S. Chercnuisinoff N P Fluid Mechanics and Unit Operations[M]. Ann Arbor Science Publishers, 1983b,680.
7 Shimada Y, Watanabe Y, Samukawa A, et al. Coverson of vegetable oil to biodiesel using immobilized candida antarctica lipase [J]. J Am Oil Chem Soc, 1999,76,789—793.

STUDY ON SOYBEAN BIODIESEL PRODUCTION—GREEN LIQUID FUEL

Zhao Guixing

(1. Harbin Business University Starbin 150076;2. Soybean Research Institute , Heilongjiang Academy of Agricultural Sciences , Harbin 150086)

Abstract Soybean biodiesel is one kind of friendly, renewable biomass fuel to experiment. The application of soybean biodiesel can lighten the dependence of human being on fossil fuel,and reduce the pollution obviously. Soybean biodiesel which reached the internal and external quality specification was produced from neat soybean oil and waste fried oil in thistest.
Key words Soybean biodiesel; Transesterification; Production