

文章编号: 1005-8893(2003)01-0007-04

菜籽油油脚制备生物柴油^{*}

李为民¹, 章文峰², 邬国英¹

(1. 江苏工业学院 精细化工重点实验室, 江苏 常州 213016; 2 常州化工设计院, 江苏 常州 213003)

摘要: 以油脚为原料制取生物柴油及副产品甘油, 分离菜籽油油脚中的菜籽油条件: 溶剂/油脚(质量分数)为2, 室温下萃取分离, 搅拌时间30 min, 分离出菜籽油量为12.5%, 皂化值为161.4; 通过正交实验得到菜籽油与甲醇醇解制取生物柴油的最佳工艺条件: 甲醇/油为6, 反应温度40℃, 催化剂用量1%, 脂肪酸甲酯的得率87.4%; 以油脚为原料制备的生物柴油, 其主要性能指标冷滤点为-11℃, 大大低于0[#]柴油的4℃的指标(优级品), 其他性能指标与0[#]柴油接近, 与其它柴油组分的调和性也很好。

关键词: 油脚; 菜籽油; 脂肪酸甲酯; 生物柴油; 醇解

中图分类号: TE 667

文献标识码: A

生物柴油具有可再生、易生物降解、无毒、含硫量低和废气中有害物质排放量小等优点, 属环境友好型燃料。其生产方法主要分为物理方法和化学方法2大类, 物理方法主要有掺和法和微乳法, 化学方法主要为酯交换法^[1, 2]。酯交换法(即醇解法)是由动、植物油和醇在催化剂作用下进行反应, 生成脂肪酸酯(即生物柴油)和甘油。得到的生物柴油与石油柴油性质接近, 与石油柴油混合使用比单独使用效果更好, 完全可以达到与石油柴油近乎一致的燃烧特性。酯交换法生产工艺简单、成本低、易控制, 受到国内外学者的普遍关注。目前世界各国大多数研究人员均采用此法生产生物柴油, 但由于用植物油制备生物柴油其原料成本很高, 产品不具有竞争力, 因此本研究采用价格低廉的油脚来制备生物柴油。油脚是油脂加工的副产品, 其主要成分是磷脂、中性油、水分及其他类脂物质。油脚的综合利用主要有以下几个方面: 利用油脚料提取浓缩磷脂和精制磷脂, 利用油脚料制作肥皂或直接掺入饼粕中作饲料。油脚中尚有20%左右的中性油脂可制取脂肪酸甲酯即生物柴油及甘油, 这无疑为油脚料的综合利用提供了一条有利途

径。近年来, 对油脚综合利用的研究有了进展^[3, 4], 而综合利用油脂厂的各种植物油脚, 如棉油脚、菜油脚、大豆油脚、葵花籽油脚以及动物油脂的下脚等, 进行深加工提取制备生物柴油与甘油是植物油脚综合利用的一条途径, 具有很好经济效益和社会效益。

1 实验过程

1.1 主要试剂和仪器

菜籽油油脚(江苏东台康达公司, 中性油脂含量15.9%); 甲醇(上海振兴试剂一厂, 分析纯, 用4Å分子筛干燥); 其他溶剂: 分析纯; 碱性催化剂: 自制。

1.2 工艺过程

以菜籽油油脚料为原料制备生物柴油的反应过程及后处理和精油为原料制备生物柴油过程相似, 其不同之处在于油脚先要进行预处理得到中性油脂后, 再用甲醇进行酯交换。本研究的实验过程如下: ①菜籽油油脚料用溶剂萃取, 分离出的菜籽油

* 收稿日期: 2002-12-29

基金项目: 中国石油化工股份公司基金资助(102019)

作者简介: 李为民(1962-), 男, 浙江湖州人, 副教授, 主要从事化学工程与工艺方面的研究。

用于制备生物柴油, 溶剂循环使用; ②取适量的菜籽油及甲醇置于 500 mL 四口烧瓶中, 用水浴加热恒温; ③将计量好的碱性催化剂快速倒入 500 mL 四口烧瓶中进行反应, 反应结束后, 将产品倒入分液漏斗, 使之分层; ④上层油相经加酸中和、洗涤等处理后, 分离得到透明淡黄色生物柴油产品; ⑤下层水相滴加酸进行中和处理, 直至溶液呈中性或偏酸性过滤。滤液经过处理后, 蒸馏可得到甘油。

2 试验结果与讨论

2.1 油脚预处理^[5]

在菜籽油油脚中加入溶剂, 萃取出油脚中所含的中性油脂。对萃取出的混合物进行减压蒸馏, 蒸出溶剂, 溶剂能循环使用, 中性油脂用于生物柴油制备。主要考察萃取温度、溶剂比、搅拌时间等, 优化目标为萃取出的中性油脂量。油脚原料必须为新鲜原料, 因为油脚中含有约 70% 的水分, 油脚容易氧化发酵等。

2.1.1 温度的影响

在不同温度下用溶剂萃取分离油脚中的菜籽油, 取 100 g 油脚, 溶剂 : 油脚 = 2 : 1, 搅拌 30 min, 分离出溶剂, 得菜籽油结果见表 1。

表 1 温度的影响

溶剂萃取温度/℃	20	30	40	50	60
分离出的菜籽油量/g	12.5	12.4	12.3	12.5	12.6

由表 1 结果可知, 温度对油脚中油脂的回收在 20~60℃ 之间影响不大, 因此, 可以在室温下进行溶剂萃取分离油脂的操作。

2.1.2 溶剂用量的影响

取油脚 100 g, 室温下搅拌 30 min, 考察溶剂用量的影响, 结果见表 2。

表 2 溶剂用量的影响

溶剂用量/mL	150	200	300	400
分离出的菜籽油量/g	12.1	12.5	12.6	12.6

由表 2 可知, 溶剂用量从 200 mL 增加到 400 mL, 分离出的菜籽油并没有增加多少, 因此, 取溶剂 : 油脚 = 2 : 1。

2.1.3 搅拌时间的影响

取油脚 100 g, 溶剂量 200 mL, 室温下考察搅拌时间的影响, 结果见表 3。

由表 3 可知, 搅拌时间大于 30 min 后, 对分离出的菜籽油量并没有多大影响, 因此取搅拌时间

为 30 min。

表 3 搅拌时间的影响

搅拌时间/min	15	30	60	120
分离出的菜籽油量/g	12.0	12.5	12.6	12.5

综上所述, 油脚分离中性油脂预处理条件为: 溶剂 : 油脚 = 2 : 1, 萃取分离温度室温, 搅拌时间 30 min。分离出的中性油脂经分析皂化值为 161.4, 经过脱水处理后可以作为原料用于醇解反应制备生物柴油。

2.2 制备生物柴油工艺研究

根据植物油、大豆油为原料制备生物柴油的经验^[6~8], 考虑从菜籽油油脚分离出的油脂的皂化值较低这一情况, 设计适宜的实验条件进行正交实验。考察在 3 因素 (醇油比、反应温度、催化剂) 3 水平上进行, 考察指标为反应产物中甲酯的质量含量见表 4, 其他条件为: 中性油脂重 100 g, 皂化值为 161.4, 反应时间 45 min。

表 4 $L_9(3^3)$ 正交试验结果与数据分析

项目	A	B	C	脂肪酸甲酯
	反应温度/℃	催化剂量/g	醇油物质的量比	含量, %
1	25	0.5	5:1	75.1
2	40	0.5	6:1	82.8
3	55	0.5	7:1	77.9
4	25	1.0	6:1	82.3
5	40	1.0	7:1	80.9
6	55	1.0	5:1	82.5
7	25	1.5	7:1	81.0
8	40	1.5	5:1	80.1
9	55	1.5	6:1	83.5
优化	40	1.0	6:1	87.4
M_1	235.8	238.4	237.7	
M_2	245.7	243.8	248.6	
M_3	244.6	243.9	239.8	
R_j	9.9	5.5	10.9	

2.2.1 酯交换反应影响因素

醇油物质的量比是影响酯交换转化率的主要因素之一, 理论上每摩尔甘油三酯需 3 mol 醇进行反应生成 3 mol 脂肪酸酯和 1 mol 甘油。如果醇/油的数值过大会严重影响甘油的分离, 增加分离费用。

在酯交换反应过程中, 催化剂加入量不足, 则反应时间较长或转化率不高; 催化剂加入量过多, 过多的碱性中心会引起皂化反应, 导致产品乳化不易分离, 后处理复杂, 同时影响产率和转化率; 温度对酯交换反应的转化率影响较大, 温度低转化率低, 同时酯交换的速度也低, 反应时间延长; 不同的油脂进行酯交换反应的难易程度不太相同, 不过反应时间对其的影响不是很大。

2.2.2 正交试验结果

从试验结果表 4 的极差 R_j 结果分析, $R_A=9.9$ 、 $R_B=5.5$ 、 $R_C=10.9$ 可以知道主要影响因素为醇油比及反应温度, 催化剂用量为次要影响因素, 即 $C>A>B$ 。

从表 4 的结果可以知道, 醇油比存在最佳值并非越高越好, 因为醇用量增加将使反应物油脂的浓度下降, 导致总的醇解反应速度下降, 取 C_2 为最佳醇/油比; 反应温度对醇解的影响较大, 反应温度低, 反应速度慢, 但当温度达到一定值后, 对反应的影响趋缓, 本油脚提取的中性油的醇解反应最佳反应温度 (A_2) 比菜籽油的醇解反应温度低, 只有 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 其原因有待于进一步探讨; 而催化剂并非是一个主要的影响因素, 当用量大于一定值后, 对结果的影响已经很小了, 取 B_2 为最佳催化剂用量。

综上所述, 决定采用 $A_2B_2C_2$ 作为最佳反应条件, 由于该条件在正交实验中没有出现过, 故对其做放大验证实验, 其反应时间 45 min , 而中性油脂质量为 $1\text{ }000\text{ g}$, 其皂化值为 161.4 , 在 $3\text{ }000\text{ mL}$ 的反应器中作放大实验, 实验结果见表 4 中的优化结果, 其油酸甲酯的含量为 87.4% , 确为优化结果。

2.2.3 生物柴油性能

产品经南京炼油厂检测, 并与 GB252—94 ($0\text{ }^{\#}$ 柴油) 性能比较见表 5。由表 5 中的生物柴油性质可知, 生物柴油硫含量极低, 因此尾气 SO_x 排放大大下降; 冷滤点为 $-11\text{ }^{\circ}\text{C}$, 大大低于 $0\text{ }^{\#}$ 柴油的 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的指标 (优级品), 其他指标与 $0\text{ }^{\#}$ 柴油接近。因此以菜籽油油脚为原料制备的生物柴油可作为柴油的调和组分, 调合出成本低、收益高的优质低凝点柴油供特殊需要, 以产生更大的经济效益。

表 5 生物柴油与 $0\text{ }^{\#}$ 柴油性能比较

性质	$0\text{ }^{\#}$ 柴油	生物柴油	试验方法
$20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 密度/ (kg/L)	0.858 1	0.877 9	GB/T1884~1885
$40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 粘度/ (mm ² /s)	3.0	5.8	GB/T265
色度/ 号	16	12	GB/T6540
冷滤点/ $^{\circ}\text{C}$	2	-11	SH/T0248
闪点 (闭口) / $^{\circ}\text{C}$	72	110	GB/T261
硫含量, %	0.026 0	0.000 7	GB/T380
φ (水分), %	痕量	痕量	GB/T260
w (灰分), %	0.061	max0.030	GB/T508
酸值/ (mgKOH/g)	0.60	0.48	GB/T258
w (芳烃), %	33.6	无	核磁共振法测试
碘值/ (gI/100g)	1.9	110.0	SH/T0234
十六烷值	50	52	GB/T386

3 经济效益分析

表 6 是以菜籽油及菜籽油油脚为原料生产生物柴油的主要经济效益指标表。

表 6 主要经济效益指标 元/t

项目	菜籽油为原料			菜籽油油脚为原料		
	数量	单价	金额	数量	单价	金额
原料	1.02	3 900	3 978	7.85	300	2 355
甲醇	0.109	1 500	163.5	0.118	1 500	177
溶剂	/	/	/	0.1	1 600	160
催化剂	0.01	1 300	13	0.01	1 300	13
硫酸	0.007 4	300	2.3	0.007 4	300	2.3
蒸汽	0.19	70	13.3	1.5	70	105
电	20 度	0.65 元/度	13	100	0.65	65
水	3 m ³	1.8 元/m ³	5.4	15 m ³	1.8	27
维修费			25			25
工资			40			60
管理费			65			70
流动资金			60			50
贷款利息			40			40
固定费用			15.4			13.9
销售费用			4 433.9			3 163.5
生产成本						
生物柴油	1.0	3 600	3 600	1.0	3 600	3 600
甘油	0.11	9 600	1 056	0.11	9 600	1 056
粕	/	/	/	1.17	200	234
销售收入			4 656			4 890
利税			222.1			1 726.5

以菜籽油为原料生产的生物柴油由于凝点低、质量好, 可以作为 $0\text{ }^{\#}$ 柴油的添加组分, 价格高于 $0\text{ }^{\#}$ 柴油。由效益预测表, 以菜籽油为原料生产生物柴油税利为 222.1 元/t , 以菜籽油油脚为原料生产生物柴油税利达到 $1\text{ }726.5\text{ 元/t}$, 因此有很大的经济效益, 国外政府给生物柴油生产厂家以补贴或其他优惠政策, 可以肯定我国也会出台类似的政策, 因此, 生物柴油的生产具有很大的经济效益。而生物柴油的使用所产生的社会效应更是无法估算的, 生物能源的开发是解决石油资源短缺问题, 是一项战略性课题, 也是解决石油燃料很难解决的废气排放带来的污染问题, 是一项利国利民的重大举措。

4 结 论

(1) 菜籽油油脚分离出中性油脂的条件为, 溶剂:油脚 = $2:1$, 室温下萃取分离, 搅拌时间 30 min 。分离出的中性油脂量为 12.5% , 皂化值为 161.4 , 经过脱水处理后可以作为原料用于醇解反应制备生物柴油。

(2) 分离出的中性油脂用碱性催化剂通过正交

实验得到制备生物柴油的最佳工艺条件为, 醇油比 6:1, 反应温度 40 °C, 催化剂用量 1%, 反应时间 45 min, 脂肪酸甲酯得率为 87.4%。

(3) 以菜籽油油脚为原料制备的生物柴油, 其主要性能指标冷滤点为 -11 °C, 大大低于 0[#] 柴油的 4 °C 的指标 (优级品), 其他指标与 0[#] 柴油接近, 完全可以作为石油柴油的替代品或调和组分。

参考文献:

- [1] Freedman B, Pryde E H, Mounts T L. Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils [J]. JAOCs, 1984, 61: 1 638—1 643.
- [2] Jose M E, Juan F G, Eduardo S, et al. Preparation and Proper-

ties of Biodiesel from *Cynara Cardunculus* L Oil [J]. Ind Eng Chem Res 1999, 38: 293—297.

- [3] 张怀俊. 利用油皂脚生产脂肪酸甲酯新工艺研究 [J]. 精细石油化工, 1995, 6: 23—27.
- [4] 范航, 张大年, 赵一先. 生物柴油的研究与应用 [J]. 上海环境科学, 2000, 19 (11): 516.
- [5] 戴建平, 孙国强, 王平, 等. 水化油脚再提油技术应用之我见 [J]. 中国油脂, 1998, 23 (3): 60—61.
- [6] Freedman B, Butterfield R O, Pryde E H, et al. Transesterification Kinetics of Soybean Oil [J]. JAOCs, 1986, 63: 1 375—1 380.
- [7] Schwab A W, Bagby M O, Friedman B. Preparation and Properties of Diesel Fuels from Vegetable Oils [J]. Fuel, 1987, 86: 1 372.
- [8] 邬国英, 巫森鑫, 林西平, 等. 植物油制备生物柴油 [J]. 江苏石油化工学院学报 2002, 14 (3): 8—11.

Biodiesel Oil Preparation from Rape Oil Foots

LI Wei—min¹, ZHANG Wen—feng², WU Guo—ying¹

(1. Key Laboratory of Fine Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China; 2. Changzhou Chemical Engineering Institute of Design, Changzhou 213003, China)

Abstract: Biodiesel oil and by—product glycerin could be made from rape oil foots, a solvent was used to separate rape oils from rape oil foots. The weight ratio of solvent to rape oil foots was 2:1. Extraction temperature was room temperature and extraction time 30 minutes. 12.5% rape oils could be gained from rape foot at this conditions and the rape oil's saponification—number was 161.4. A hydrolysis method with alcohol was used to produce biodiesel. Three principal variables, molar of methanol to rape oil, amount of catalyst and reaction temperature, affected the yield of methyl ester (biodiesel) from rape oil foots. The optimum technology factors and notable degree of their effects were: molar ratio of methanol to oil (6:1, effect notable), reaction temperature (40 °C, effect notable), and amount of catalyst (1%). It was showed that fatty acid methyl ester yield was 87.4% at best technology conditions. The biodiesel major properties resembled that of 0[#] diesel oil. Its cold—filter—pour—point was -11 °C. It was much lower than that of 0[#] diesel oil which was about 4 °C.

Key words: rape oil foots; rape oil; fatty acid methyl ester; biodiesel oil; hydrolysis with methanol