

文章编号: 1005—8893 (2003) 04—0017—03

制备生物柴油的副产物甘油分离与精制工艺的研究

邬国英¹, 林西平¹, 巫淼鑫¹, 胡 飞²

(1. 江苏工业学院 江苏省精细石油化工重点实验室, 江苏 常州 213016)

摘要: 研究了菜籽油与甲醇酯交换反应的副产物甘油的分离与精制工艺, 以及酯交换反应条件对甘油分离工艺的影响。研究表明: 生成物静止分层后, 反应下层液可采用甲醇为稀释剂 (加入量为其质量的 16.7%), 中和后的 pH 值以 5.0~6.0 为宜。在离心温度 $\leq 20^{\circ}\text{C}$, 离心机转速 $\geq 2\,000\text{ r/min}$, 离心时间为 7.5~10 min 时, 分离得到的粗甘油经减压蒸馏, 取 164~204 $^{\circ}\text{C}$ 馏分, 其甘油纯度大于 98%, 甘油的总收率为 78%。

关键词: 精制工艺; 甘油; 甲醇; 蒸馏

中图分类号: TQ 223.16; TQ 028.1 文献标识码: A

生物柴油即脂肪酸甲酯, 是一种可再生、环保型燃料, 是典型的绿色能源。近年来, 世界上特别是欧美各国政府都在大力推进生物柴油产业的发展。我国也在积极开展生物柴油研制, 但至今没有一家实现产业化^[1]。其瓶颈问题是产品价格与石化柴油相比, 缺乏竞争力。所以有关人士正在积极开展降低生产成本的研究工作, 如寻找廉价的原料、优化工艺、提高产物综合利用等。

我国甘油一直处于供不应求的状况, 尤其是高纯度 (99.5%) 的甘油几乎全部依靠进口^[2]。因此, 在开发生物柴油的同时, 联产高纯度天然甘油有重要意义。本工作通过提高生物柴油的副产物甘油的收率和纯度, 提高附加值, 以降低生产成本。

1 油脂醇解副产甘油反应条件的优化

油脂醇解生成甘油的反应通式:



菜籽油甲醇解反应同时生成甲酯 (生物柴油) 和甘油, 所以在优化生物柴油合成工艺时应兼顾副产物甘油的回收利用。本实验采用正交实验^[3]的

方法, 考察 4 个因素: 甲醇和菜籽油的物质的量比、催化剂用量、反应温度和反应时间对粗生物柴油收率的影响, 同时考察了对粗甘油收率的影响, 实验结果及因素分析见表 1。

表 1 菜籽油甲醇解反应的正交实验结果与分析

序号	A 反应 温度/ $^{\circ}\text{C}$	B 反应 时间/min	C 醇油比	D 催化 剂量, %	粗甘油 收率, %	粗 BDF 收率, %
	温度/ $^{\circ}\text{C}$	时间/min	醇油比	剂量, %	收率, %	收率, %
1	40 (1)	50 (1)	5:1 (1)	0.8 (1)	61.48	91.5
2	40 (1)	60 (2)	6:1 (2)	1.0 (2)	69.33	97.3
3	40 (1)	70 (3)	7:1 (3)	1.4 (3)	65.25	89.4
4	50 (2)	50 (1)	6:1 (2)	1.4 (3)	70.21	92.9
5	50 (2)	60 (2)	7:1 (3)	0.8 (1)	66.56	91.6
6	50 (2)	70 (3)	5:1 (1)	1.0 (2)	64.50	96.9
7	60 (3)	50 (1)	7:1 (3)	1.0 (2)	71.24	95.0
8	60 (3)	60 (2)	5:1 (1)	1.4 (3)	65.90	90.6
9	60 (3)	70 (3)	6:1 (2)	0.8 (1)	64.48	94.3
K_1	196.06	202.93	191.88	192.52		
K_2	201.27	201.79	204.02	205.07		
K_3	201.62	194.23	203.05	201.36		
R	5.56	8.70	12.17	12.55		
最优化	A_3	B_1	C_2	D_2		

说明: BDF 指生物柴油;

粗甘油收率 (%) = $\frac{\text{反应下层液量} \times w(\text{反应下层液甘油})}{\text{甘油理论生成量}} \times 100\%$

由表 1 甘油收率的极差分析可见, 4 个因数对粗甘油收率的影响次序为: 催化剂用量 > 醇油比 > 反应时间 > 反应温度, 合成甘油最佳反应条件为:

* 收稿日期: 2003—08—23

基金项目: 中国石油化工集团公司资助项目 (102019)

作者简介: 邬国英 (1942—), 女, 上海人, 教授; 2—本院化学工程系 2003 届毕业生。

醇油物质的量比为 6:1, 催化剂用量为 1.0%, 反应温度 60℃, 反应时间为 50 min。这与合成生物柴油的最佳反应条件基本相同^[4], 只是当反应时间大于 50 min 后甘油收率有下降趋势, 所以兼顾生物柴油和甘油收率推荐的反应时间为 50 ~ 60 min, 其它条件同上。

2 粗甘油分离的条件试验

2.1 操作步骤

甲醇解反应结束后的生成物料放置在分液漏斗中, 利用甘油微溶于甲酯和菜籽油 (也微溶于甲酯和甲醇混合液)^[5] 以及它们之间的比重差, 经静置沉降, 很快分成两层: 反应上层液和反应下层液。反应上层液主要含生物柴油, 反应下层液主要含甘油。反应下层液的主要组分列在表 2。

表 2 反应下层液主要组分的组成

序号	1	2	3	分析方法
反应下层液重/g	684.7	639.4	1 375.0	
w (BDF), %	/	2.53	2.34	气相色谱法
w (甘油), %	42.35	43.49	44.17	GB/T13216.6-91

粗甘油分离: 反应下层液先用稀释剂稀释, 再进行中和至适宜的 pH 值。中和后的反应下层液进行离心分离, 使粗甘油和其中的甲酯、盐、皂分层。离心后分为 3 层: 上层主要是生物柴油和其中溶解的少量甘油, 下层是皂、盐和少量甘油, 中层是甘油和甲醇。甘油主要集中在中层。将中层进行常压蒸馏, 蒸出甲醇, 可得粗甘油。反应下层液粗甘油分离流程示意图见图 1。

反应下层液 → 稀释 → 中和 → 离心分离 →
蒸甲醇 → 粗甘油

图 1 粗甘油分离流程示意图

2.2 稀释剂的选择

试验结果示在表 3。

表 3 稀释剂对粗甘油回收的影响

稀释剂	水洗液	甲醇
反应下层液量/g	9.4	8.7
w (反应下层液中甘油), %	39.88	38.27
离心后中层质量/g	4.7	3.8
w (离心后中层甘油), %	43.94	60.34
粗甘油回收率, %	55.80	68.86

说明: 分离条件为稀释反应下层液的 pH 值为 5.0~6.0, 离心温度 < 20℃, 离心转速为 2 000 r/min, 离心时间为 10 min。

稀释剂的加入是为了降低粗甘油的粘度, 提高甘油的分离效果。稀释剂分别取甲醇和上层生物柴油

的水洗液, 稀释剂用量为反应下层液总质量的 16.7%, 由表 3 可见, 用甲醇作为稀释剂比水洗液的粗甘油回收率高。另外, 甲醇易于回收, 但在操作过程中易挥发, 对人体有害。

2.3 pH 值的影响

未经中和的反应下层液 pH 值为 13~14, 呈棕黑色, 粘度较大, 主要含有甘油、甲醇、碱以及少量溶解的生物柴油和未反应的菜籽油。用质量分数约 0.49% 的硫酸中和, 控制反应下层液的 pH 值分别为 8.0、7.0、6.0、5.0、4.0, 考察反应下层液的 pH 值对粗甘油回收率的影响, 结果见表 4。

表 4 pH 值对粗甘油回收率的影响

试验序号	1	2	3	4	5
反应下层液的 pH 值	8.0	7.0	6.0	5.0	4.0
反应下层液取样量/g	9.3	7.6	8.7	9.7	11.0
w (反应下层液中甘油), %	38.27	40.63	38.27	40.63	35.19
上层质量/g	/	1.5	2.1	2.2	2.6
w (上层甘油), %	/	6.67	8.10	10.61	11.97
中层质量/g	6.4	4.4	3.8	4.8	4.85
w (中层甘油), %	34.19	46.17	60.34	55.07	52.75
下层质量/g	3.6	2.3	2.6	3.0	3.4
w (下层甘油), %	29.88	21.76	17.56	19.45	19.89
上层粗甘油残留率, %	/	8.10	5.11	5.92	7.41
中层粗甘油回收率, %	61.48	65.79	68.86	68.00	65.93
下层粗甘油残留率, %	30.22	16.21	13.72	14.82	16.10

说明:

$$\begin{aligned} \text{上层粗甘油残留率} &= \frac{\text{上层质量} \times w(\text{上层甘油})}{\text{反应下层液质量} \times w(\text{反应下层液中甘油})}; \\ \text{下层粗甘油残留率} &= \frac{\text{下层质量} \times w(\text{下层甘油})}{\text{反应下层液质量} \times w(\text{反应下层液中甘油})}; \\ \text{中层粗甘油回收率} &= \frac{\text{中层质量} \times w(\text{中层甘油})}{\text{反应下层液质量} \times w(\text{反应下层液中甘油})}. \end{aligned}$$

因为在碱性条件下, 反应下层液所含的油脂、游离脂肪酸与碱皂化^[6], 使甘油与甲酯、油脂皂化物呈胶状体, 分离困难。所以, 碱性条件下, 无法用离心或沉降使反应下层液中的甘油与生物柴油、油脂、碱分层。只有在反应下层液中碱与酸中和成盐, 即在酸性或中性条件下, 反应下层液才容易离心分层。由表 4 可见, 反应下层液的 pH 值控制在 5~6 时, 离心后中层甘油含量较高, 溶液颜色变浅, 粘度变小, 而且粗甘油的回收率最高, 甘油残留率最低。因此, 反应下层液中和后的 pH 值控制在 5.0~6.0 较合宜。

3 粗甘油的提纯

按上述推荐的分离条件将试验放大。稀释并中和后的反应下层液经离心分离, 所得的中层液进行常压蒸馏蒸出甲醇, 接着减压蒸馏取 164~204℃

馏分得精甘油。实验结果列在表 5。

表 5 粗甘油的精制试验结果

试验编号		D1	D3
反应下层液:			
总质量/ g		725	1 489
w (甘油), %		40. 0	38. 3
甘油含量/ g		290. 0	570. 3
离心机		小离心机	大离心机
离心后的中层液:			
质量/ g		489. 1	907. 5
w (甘油), %		52. 4	53. 0
离心后甘油收率, %		88. 4	84. 4
常压蒸馏脱甲醇:			
甲醇质量/ g		215. 4	350. 8
w (甲醇), %		95. 2	94. 7
减压蒸馏	< 164 ℃馏分	质量/ g	16. 0
		w (BDF), %	86. 0
		w (甘油), %	3. 2
	164~204 ℃馏分	质量/ g	231. 0
		w (甘油), %	98. 7
		甘油收率, %	89. 0
	> 204 ℃釜残	质量/ g	30. 0
		w (甘油), %	8. 9
			9. 2
	总收率, %		78. 7

说明: 甘油理论生成量= 反应下层液量× w (甘油)%;
 甘油总收率%= 蒸馏得甘油收率%× 离心后甘油收率%。

由表 5 的数据可见, 在放大试验中, 由反应下层液得到的粗甘油收率由 68. 8 %提高到 88. 4 %。精甘油总收率为 78. 7 %, 纯度达到 98. 7 %。如果改用高效率精馏柱, 甘油纯度可高于 98. 7 %。表中甘油的收率只算了离心后得到的中层粗甘油的收率, 不包括如反应上层液、反应下层液离心得到的上层、下层和< 164 ℃馏分中的少量甘油。

Study on the Recovery and Refining Technology of Glycerol from the By-product of Transesterification of Rapeseed Oil with Methanol

WU Guo-ying¹, LIN Xi-ping¹, WU Miao-xin¹, HU Fei²

(1. Jiangsu Key Laboratory of Fine Petrochemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China)

Abstract: In this paper, the recovery and refining technology of glycerol from the by-product of transesterification of rapeseed oil with methanol was researched. The effect of the reaction conditions and the separation procedure on the yield of glycerol was discussed. After stopping of stirring react mixture, the crude product was separated into two layers. The bottom layer was first diluted with MeOH, whose usage amount of 16. 7% based on the total amount of bottom layer, then was neutralized to pH=5. 0~6. 0 by adding 46% H₂SO₄. Results showed that the yield of glycerol was high under these separation conditions: centrifugal temperature was <20 ℃, centrifugal rotation rate ≥2 000 r/min, centrifugal time 7. 5~10 min. The total yield of glycerol was up to 78% based on the theoretical value and the glycerol purity in the end-product was 98%.
Key words: recovery and refining technology; glycerol; methanol; distillation

4 结 论

- (1) 菜籽油甲醇解副产物甘油的分离精制推荐工艺条件为: 反应下层液加入的稀释剂为甲醇, 其用量为其质量的 16. 7%, 然后用 49 %~50 %的硫酸中和, 将 PH 值调为 5. 0~6. 0, 在适宜的温度 (一般为高于 20 ℃), 离心转速≥2 000 r/min, 时间为 7. 5~10 min 的条件下离心, 分离后粗甘油得率为 88 %。
- (2) 中和后的反应下层液经离心分离得到的粗甘油再经减压蒸馏, 取 164~204 ℃馏分, 其甘油纯度可达 98 %, 甘油总收率达 78 %。
- (3) 菜籽油甲醇解制取生物柴油和甘油的最佳反应条件为: 醇油质量比为 6 :1, 催化剂用量为 1. 0 %, 反应温度 60 ℃, 反应时间为 50~60 min。

参考文献:

- [1] 徐匡迪. “我国生物柴油产业发展座谈会”会议纪要 [Z] . 2001.
- [2] 宋国安. 我国甘油生产亟待开发 [J] . 陕西粮油科技, 1996, 21 (1): 15~18.
- [3] 天津大学化工技术基础实验教研室. “正交试验法”·化工基础实验技术 [M] . 天津: 天津大学出版社, 1989.
- [4] 邹国英, 巫淼鑫, 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.
- [5] 李建和. 醇解连续化反应中甘油分离理论浅析 [J] . 日用化学工业, 1994, 6: 8~11.
- [6] 忻耀年, Sondermann B, Emersleben B. 生物柴油的生产和应用 [J] . 中国油脂, 2001, 26 (5): 72~77.