

文章编号: 1005—8893 (2003) 04—0020—02

生物柴油及其原料中水分含量的测定

巫淼鑫¹, 邬国英¹, 李 伟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: 通过比较卡尔费休法和烘箱法认为卡尔费休法和烘箱法都适合于植物油中水分含量的测定, 而卡尔费休法适合于生物柴油中水分含量的测定。

关键词: 生物柴油; 植物油; 水分含量; 卡尔费休法; 干燥失重

中图分类号: O 65

文献标识码: A

生物柴油是由可再生的天然油脂原料与甲醇经酯交换反应得到的长链脂肪酸甲酯的混合物, 与石油柴油相比燃烧更为清洁, 本身无毒、能生物降解, 由于碳元素的循环利用较快, 基本无温室效应^[1~3]。制备方法^[4~9]有碱催化法、酸催化法、酶催化法和超临界法, 本文以植物油为原料采用碱催化法制备生物柴油。美、德等国家都已经制定了生物柴油标准^[4], 水分含量是生物柴油及其原料的重要指标。生物柴油中水分会使生物柴油变质^[10], 影响生物柴油使用性能; 另外, 原料中水分含量高会对碱催化剂产生影响, 产生皂裂, 不利于后续分离。本文通过考察常用的卡尔费休法和烘箱法^[11, 12], 选择适合于生物柴油及其原料植物油和甲醇中水分含量的测定方法。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

主要使用试剂: 菜籽油、大豆油和芝麻油购于常州油厂, 棉籽油 (东台康达农工商集团), 花生油 (福建印福油脂工业有限公司), 玉米油 (东海粮油工业有限公司), 无水甲醇、氢氧化钾和苯均为分析纯, 卡尔费休试剂 (上海新中化学科技公司)。主要使用仪器: 烘箱, 电子天平, 搅拌器,

水浴, 共沸蒸馏法水分测定仪 (上海地质仪器厂) 和卡尔费休仪器 (自组装) 等。

1.2 实验步骤

1.2.1 生物柴油的制备

按无水甲醇与植物油 6 : 1 的物质的量比取甲醇, 加入植物油质量 1% 的氢氧化钾, 在水浴中预热至 48 ℃。然后, 加入到事先预热至 48 ℃ 的 300 g 植物油中, 在 48 ℃ 下搅拌反应 1 h。在分液漏斗中静置分层, 分去甘油层后, 用水洗至中性, 干燥后得生物柴油。

1.2.2 水分含量测定方法

卡尔费休法和烘箱法分别参见 GB/T 11133—89 和 GB/T 260—77, 共沸蒸馏法参见文献 [12]。

2 结果与讨论

2.1 原料植物油和甲醇中水分含量的测定

表 1 列出了 6 种植物油用卡尔费休法和烘箱法所测的水分和挥发物的含量。从表可知用卡尔费休法测得的植物油中水分含量与用烘箱法测得的挥发物含量基本一致, 此结果表明植物油中的挥发物基本上是水; 它们的标准偏差 ($D_{\text{R.S}}$) 在 11% 之内, 满足微量分析的要求; 如果需要更高的精密度, 可

* 收稿日期: 2003—06—26

基金项目: 中国石油化工集团总公司资助项目 (102019); 江苏工业学院科技基金资助

作者简介: 巫淼鑫 (1964—), 男, 浙江武义人, 副研究员; 2—我院化学工程系 2003 届毕业生。

以通过增加样品量来实现。因此，植物油中的水分即可以用卡尔费休法，也可以用烘箱法测定。烘箱法分析所需的时间较长，约4~5 h，但此分析条件一般都具备；卡尔费休法只需10 min左右，但需要水分测定仪。另外，用卡尔费休法测定了无水甲醇中水分含量为0.051%，相对标准偏差为2.6%。

表1 植物油中水分测定数据表

植物油名称		菜籽	花生	玉米	棉籽	芝麻	大豆
卡尔费休法	水分含量, %	0.075	0.070	0.064	0.088	0.061	0.093
烘箱法	$D_{r,s}$, %	0.85	1.9	6.8	3.1	10	7.0
挥发物含量, %		0.079	0.093	0.065	0.099	0.062	0.083
	$D_{r,s}$, %	9.3	6.8	11	6.7	0.23	7.2

2.2 生物柴油中水分含量的测定

表2列出了以6种植物油为原料按生物柴油制备步骤所得生物柴油中的水分含量和挥发物含量，相对标准偏差在10%之内。从表可知用烘箱法所测的挥发物含量明显比用卡尔费休法所测的水分含量要高，即生物柴油中除水分外还有其它可挥发物如甲醇和短链脂肪酸甲酯，需要进一步证实。因此采用卡尔费休法测定生物柴油中的水分含量更合适。另外，用共沸蒸馏法测定了生物柴油中水分含量，由于生物柴油中水分含量低，容易粘在收集装置的壁上难于准确读数，因此此法不太适用于生物柴油中水分的测定。

表2 生物柴油中水分测定数据表

生物柴油		菜籽	花生	玉米	棉籽	芝麻	大豆
卡尔费休法	水分含量, %	0.096	0.087	0.083	0.088	0.086	0.091
烘箱法	$D_{r,s}$, %	0.59	10	0.69	5.3	3.1	2.5
挥发物含量, %		0.120	0.093	0.210	0.180	0.250	0.150
	$D_{r,s}$, %	2.4	6.8	0.34	5.6	6.9	4.3

3 结 论

用卡尔费休法测得植物油中的水分含量和用烘箱法测得植物油中的挥发物含量基本一致，由此可知植物油中的挥发物基本为水，卡尔费休法和烘箱法都适合于植物油中水分含量的测定。用烘箱法测

得生物柴油中的挥发物含量比用卡尔费休法测得的水分含量高，可能是由于生物柴油中存在非水挥发物如甲醇和短链脂肪酸甲酯所致，需要进一步证实；通过比较认为卡尔费休法更适合于生物柴油中水分含量的测定。

参考文献:

[1] Schumacher L G, Borgelt S C, Fosseen D, et al. Heavy-duty Engine Exhaust Emission Tests Using Methyl Ester Soybean Oil/diesel Fuel Blends [J]. Bioresource Technology, 1996, 57 (1): 31-36.

[2] Peterson C L, Hustrulid T. Carbon Cycle for Rapeseed Oil Biodiesel Fuels [J]. Biomass and Bioenergy, 1998, 14 (2): 91-101.

[3] 王林, 王维强. 减少环境污染的生物柴油 [J]. 世界科学, 1995, (6): 48.

[4] 忻耀年, Sondermann B, Emersleben B. 生物柴油的生产与应用 [J]. 中国油脂, 2001, 26 (5): 72-77.

[5] 邹国英, 林西平, 巫淼鑫, 等. 棉籽油甲酯化联产生物柴油和甘油 [J]. 中国油脂, 2003, 28 (4): 70-73.

[6] Alcantara R, Amores J, Canoira L, et al. Catalytic Production of Biodiesel from Soy-bean Oil, Used Frying Oil and Tallow [J]. Biomass and Bioenergy, 2000, 18 (6): 515-527.

[7] Saka S, Kusdiana D. Biodiesel Fuel from Rapeseed Oil as Prepared in Supercritical Methanol [J]. Fuel, 2001, 80 (2): 225-231.

[8] Iso M, Chen B, Eguchi M, et al. Production of Biodiesel Fuel from Triglyceride and Alcohol Using Immobilized Lipase [J]. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2001, 16 (1): 53-58.

[9] 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.

[10] Mittelbach M. Diesel Fuel Derived from Vegetable Oils. VI: Specifications and Quality Control of Biodiesel [J]. Bioresource Technology, 1996, 57 (6): 7-11.

[11] 邓明韬, 王宝珠. 水分测定法 [M]. 北京: 中国石油出版社, 1992: 45-52.

[12] 程玉明, 方家乐. 油品分析 [M]. 北京: 中国石化出版社, 1998: 396-399.

Determination of Water Content in Biodiesel Fuels and their Raw Materials

WU Miao-xin¹, WU Guo-ying¹, LI Wei²

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

Abstract: It was proved that the water content in plant oils could be determined by Karl Fischer water titration, and the loss on drying and the water content in biodiesel fuels could be determined by Karl Fischer water titration.

Key words: biodiesel; plant oil; water content; Karl Fischer watertitration; loss on drying