

文章编号: 1005-8893 (2006) 01-0022-03

生物柴油副产物下层甘油液的组成分析及其分离

巫淼鑫¹, 邬国英¹, 颜飞佳², 张宝玲¹

(1. 江苏工业学院 化学工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 分析了菜籽油和大豆油碱催化酯交换法制备生物柴油副产物下层甘油液的主要成份。下层甘油液中主要含甘油、甲醇和脂肪酸皂以及少量的脂肪酸甲酯和游离碱。探索了分离方法。获得的甲醇和脂肪酸可用于生物柴油生产和其它产品的原料, 获得的甘油含量达到分析纯要求。

关键词: 生物柴油; 副产物; 甘油; 组分分析; 分离

中图分类号: TQ 645.9

文献标识码: A

Component Analysis and Separation of Underlayer Glycerin Solution from Biodiesel Preparation

WU Miao-xin¹, WU Guo-ying¹, YAN Fei-jia², ZHANG Bao-ling¹

(1. Department of Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China)

Abstract: The components of underlayer glycerin solution from biodiesel preparation with rapeseed oil and soybean oil by means of KOH catalysis and transesterification were analyzed. The main constituents are glycerin, methanol and fatty acid soap in the underlayer glycerin solution; the fatty acid methyl esters and KOH are its minor constituents. Then the separation method of the underlayer glycerin solution was explored. The separated methanol and fatty acid can be used as the raw material of biodiesel preparation. The content of separated glycerin meets the requirement of analytical reagent.

Key words: biodiesel; by-product; glycerin; component analysis; separation

随着世界能源结构变化, 为了解决目前面临的石油资源紧缺、环境污染和温室效应 3 大难题以及资源的战略储备和粮油过剩等, 一些发达国家正在积极开发可广泛推广应用、负作用小、污染少的绿色能源, 其中生物柴油倍受重视。生物柴油, 即由植物油油脂的醇解而制成的脂肪酸酯, 作为石油柴油的替代燃料, 在欧美国家已经形成较大生产规模^[1,2]。关于生物柴油的经济可行性^[3~5]、原料选择和生产工艺的优化及其特性、燃烧排放、毒性和

生物降解等的研究在国内外已有许多报道^[3,6~8]。研究认为生物柴油作为石油柴油替代品, 优势明显。然而生物柴油的价格是制约其推广的主要因素。目前工业生产主要采用碱催化酯交换法, 上层为甲酯层, 精制后得生物柴油; 下层为富含甘油的副产物即下层甘油液。如果能充分利用下层甘油液, 能降低成本, 增加生物柴油的竞争力。因此本文对菜籽油和大豆油下层甘油液中主要成份进行分析, 并探索分离方法, 为其利用提供依据。

收稿日期: 2005-10-17

基金项目: 中国石油化工集团总公司资助项目 (102019)

作者简介: 巫淼鑫 (1964-), 男, 浙江武义人, 副研究员, 博士研究生; 2-本院 2005 届应用化学专业学生。

1 实验部分

1.1 主要试剂与材料

菜籽油和大豆油生物柴油副产物下层甘油液, 为本课题组制备生物柴油的副产物; 石油醚、95% 乙醇、盐酸、氢氧化钠、过碘酸钠、乙二醇、甲酸钠和硫酸均为分析纯, 所用水为蒸馏水。

1.2 主要仪器

PHS-2C 型精密酸度计, 上海雷磁仪器厂; 玻璃电极, 上海电光器件厂; 232 型参比电极, 上海精密科学仪器有限公司; 101A-1 型干燥箱, 上海市实验仪器总厂; 美国 Nicolet 460 型傅里叶红外光谱仪。

1.3 分析方法

1.3.1 下层甘油液中甲醇含量测定

称取 2 g 左右下层甘油液 (精确到 0.000 1 g) 于恒重 100 mL 烧杯中, 在 120 °C 烘 1 h, 冷却并称重。按式 (1) 计算得到甲醇含量。平行测定 4 份, 计算平均值和标准偏差, 结果见表 1 和表 2。

$$w(\text{甲醇}) = \frac{(m - m_2 + m_1) \times 10^2}{m} \quad (1)$$

式中: m_2 —烘后烧杯与剩余样质量, g; m_1 —烧杯质量, g; m —样品质量, g。

表 1 菜籽油制备生物柴油下层甘油液主要成份含量

Table 1 Composition of the underlayer glycerin solution from rapeseed oil

成份	甘油	甲醇	脂肪酸皂	酯	游离碱
w/%	45.2	28.6	21.6	0.79	0.97
$D_{r,s}/\%$	0.00	0.24	1.3	3.6	2.1

表 2 大豆油制备生物柴油下层甘油液主要成份

Table 2 Composition of the underlayer glycerin solution from soybean oil

成份	甘油	甲醇	脂肪酸皂	酯	游离碱
w/%	46.8	31.5	17.9	0.11	1.40
$D_{r,s}/\%$	0.00	0.26	0.56	13	2.9

1.3.2 下层甘油液中酯和脂肪酸皂含量测定

称取约 3 g 下层甘油液 (精确到 0.000 1 g) 于分液漏斗中, 加 20 mL 95% 乙醇和 20 mL 水摇匀。加 20 mL 石油醚, 充分振荡, 静置分层。分出的下层液再用 20 mL 石油醚萃取 2 次, 合并石油醚层于恒重烧杯中, 在红外灯下蒸去石油醚, 120 °C 烘至恒重, 冷却后称重。按式 (2) 计算得到酯含量。分出的下层液用于后续脂肪酸皂的测

定。

$$w(\text{酯}) = \frac{(m_2 - m_1) \times 10^2}{m} \quad (2)$$

式中: m_2 —烘干后酯和烧杯质量, g; m_1 —烧杯质量, g; m —样品质量, g。

测定酯后的下层液, 用 1+1 盐酸溶液酸化至 $\text{pH} \leq 2$, 摇匀。加 20 mL 石油醚, 充分振荡后静置分层, 分出的下层液再用 20 mL 石油醚萃取两次, 合并上层液于恒重烧杯中, 在红外灯下蒸去石油醚, 在 120 °C 烘至恒重, 冷却后称重。按式 (3) 计算得到脂肪酸皂 (以脂肪酸计) 含量。平行测定 2 份, 计算平均值和标准偏差, 结果见表 1 和表 2。

$$w(\text{脂肪酸皂}) = \frac{(m_2 - m_1) \times 10^2}{m} \quad (3)$$

式中: m_2 —烘干后剩余物和烧杯总质量, g; m_1 —烧杯质量, g; m —样品质量, g。

1.3.3 下层甘油液中甘油和游离碱含量测定

下层甘油液中甘油含量测定采用过碘酸钠法, 具体步骤参见文献 [9]。下层甘油液中游离碱 (以 KOH 计) 含量采用酸碱滴定法测定, 以酚酞作指示剂, 用 0.1 mol/L 盐酸标准溶液滴定。

1.4 下层甘油液主要成份分离

称取 100 g 下层甘油液于 250 mL 圆底烧瓶中, 用油浴加热蒸馏。温度控制在 100~120 °C, 蒸馏到无馏出物为止。得馏出物 A, 称重。趁热将剩余物倒入分液漏斗中, 烧瓶用少量蒸馏水洗 3 次, 合并洗液于分液漏斗中, 摇匀。用浓盐酸酸化至 $\text{pH} \leq 2$, 加石油醚, 充分振荡后静置分层。上层液蒸馏回收石油醚后剩余物在 120 °C 烘干。得不挥发物 B, 称重。将下层水溶液放入三口烧瓶, 用氢氧化钠溶液中和至 $\text{pH} = 6$ 左右。先进行常压蒸馏, 直到烧瓶内温度达到 130 °C 无馏出物为止。然后进行减压蒸馏, 到烧瓶内温度达到 130 °C 无馏出物为止, 馏出物基本为水。升温继续进行减压蒸馏, 在约 1.1 MPa 下收集 162~164 °C 馏分, 得无色粘稠液体 C, 称重。对 A、B 和 C 进行红外光谱分析, 鉴定成份, 并计算回收率。

2 结果与讨论

2.1 下层甘油液主要成份分析

表 1 和表 2 分别列出了菜籽油和大豆油制备生物柴油所得下层甘油的主要成份及其分析的相对标

准偏差。在下层甘油中只有甲醇易挥发,因此采用质量法测定,此法方便实用。甘油含量采用过碘酸钠法,并比较了除甲醇和不除甲醇的分析结果,两者是一致的,因此可采用不除甲醇直接测定。甘油液中酯和脂肪酸皂采用萃取法测定。从图 1 曲线 A 的红外光谱可知首先萃出的是酯类化合物,对谱图分析可知主要是脂肪酸甲酯。从图 1 曲线 B 的红外光谱分析可知,酸化后萃出的主要是脂肪酸。从表 1 和 2 可知下层甘油液中主要是甘油、甲醇和脂肪酸皂,另外含少量的酯和游离碱。其中甘油是由植物油与甲醇酯交换所产生,甲醇和游离碱分别是过量的反应物和残余的催化剂。脂肪酸皂是由植物油及其所含脂肪酸与碱催化剂反应产生的。少量的脂肪酸甲酯是在分离过程中带入的。

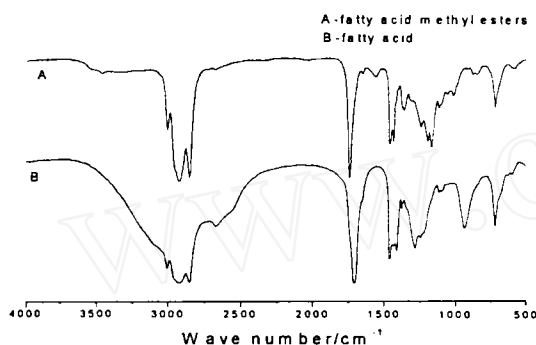


图 1 菜籽油制备生物柴油下层甘油液分出酯和脂肪酸的红外光谱
Fig. 1 IR spectra of fatty acid and its methyl ester from the underlayer glycerin solution of rapeseed oil

2.2 下层甘油液主要成份回收

图 2 是由 1.4 所得 3 种分出物的红外光谱。从

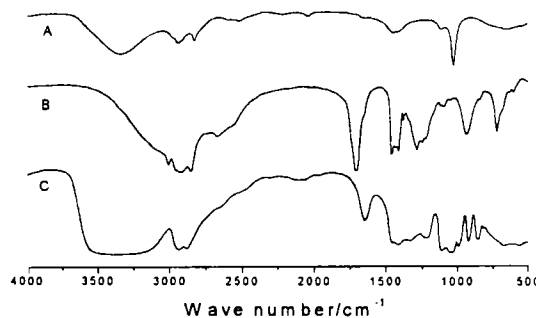


图 2 大豆油制备生物柴油下层甘油液分出物红外光谱
Fig. 2 IR spectra of 3 separated materials from the underlayer glycerin solution of soybean oil

红外光谱可知,分出物 A、B 和 C 分别是甲醇、脂肪酸(含少量甲酯)和甘油。回收的甲醇可以再用于生物柴油的生产;脂肪酸可用于酸催化生产生物柴油或者作为其它产品的原料;从菜籽油和大豆油分离所得甘油的纯度分别为 99.0% 和 99.4%,达

到分析纯要求。甲醇、脂肪酸和甘油的回收率列于表 3 中。因为实验室处理量较少,并且由于粘附等损失,造成回收率较低。

表 3 下层甘油液主要成份回收率 %

Table 3 Recovery rate of main component in the underlayer glycerin solution %			
植物油	甘油	甲醇	脂肪酸及其酯
菜籽油	70.7	82.9	91.3
大豆油	74.3	78.1	90.4

3 结 论

本文用简便的质量法测定了生物柴油制备副产品下层甘油液中的甲醇、脂肪酸皂和酯的含量,经红外光谱得知其中酯主要是脂肪酸甲酯。其中甘油和游离碱的含量分别采用过碘酸钠法和酸碱滴定法测定。分析表明下层甘油液主要由甘油、甲醇和脂肪酸皂组成,另外含少量的脂肪酸甲酯和游离碱。采用常压和减压蒸馏以及萃取等方法将下层甘油液分离成甲醇、甘油和脂肪酸及其甲酯混合物,其中甲醇和脂肪酸及其甲酯混合物能用于生物柴油的制备,所得分析纯甘油也有广泛的用途。

参考文献:

- [1] Korbitz W. Biodiesel Production in Europe and North America, an Encouraging Prospect [J]. Renewable Energy, 1999, 16 (1-4): 1 078-1 083.
- [2] 冀星, 穆小林, 孔林河, 等. 生物柴油技术进展与产业前景 [J]. 中国工程科学, 2002, 4 (9): 86-93.
- [3] Bender M. Economic Feasibility Review for Community-Scale Farmer Cooperatives for Biodiesel [J]. Bioresource Technology, 1999, 70 (1): 81-87.
- [4] Ranases A R, Glaser L K, Price J M, et al. Potential Biodiesel Markets and their Economic Effects on the Agricultural Sector of the United States [J]. Industrial Crops and Products, 1999, 9 (2): 151-162.
- [5] Ahouissoussi Nicolas B C, Wetzstein M E. A Comparative Cost Analysis of Biodiesel, Compressed Natural Gas, Methanol and Diesel for Transit Bus Systems [J]. Resource and Energy Economics, 1998, 20 (1): 1-15.
- [6] Ma F, Hanna M A. Biodiesel Production: a Review [J]. Bioresource Technology, 1999, 70 (1): 1-15.
- [7] 王一平, 翟怡, 张金利, 等. 生物柴油制备方法研究进展 [J]. 化工进展, 2003, 22 (1): 8-12.
- [8] 邹国英, 巫鑫鑫, 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.
- [9] 刘创. 家用洗涤剂 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 221-223.