

文章编号: 1673—9620 (2008) 01—0022—04

影响大豆油生物柴油中总甘油含量因素的研究^{*}

巫淼鑫^{1,2}, 邬国英¹, 林西平¹, 宋莎莎¹, 王俊德²

(1 江苏工业学院 化学化工学院, 江苏 常州 213164; 2 南京理工大学 化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 以大豆油和甲醇为原料在 KOH 催化下制备生物柴油。研究认为随反应温度、反应时间、醇/油物质的量比和催化剂用量增加, 生物柴油中总甘油含量减少; 随水分和游离脂肪酸含量增加, 生物柴油中总甘油含量先增加较慢后增加较快。从生物柴油中总甘油含量考虑, 将最佳反应温度、反应时间、醇/油物质的量比和催化剂用量分别选择在 50 ℃、60 min、6:1 和植物油质量的 1.2%。

关键词: 生物柴油; 甲酯; 大豆油; 甘油

中图分类号: O 623.43; TQ 645.8

文献标识码: A

Study of Factors Affecting Total Glycerin Content in Methyl Esters of Soybean Oil

WU Miao-xin^{1,2}, WU Guo-ying¹, LIN Xi-ping¹, SONG Sha-sha¹, WANG Jun-de²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China; 2. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: Methyl esters (biodiesel) were produced by transesterification of soybean oil with methanol in the presence of catalyst (KOH). It has been found that total glycerin in the biodiesel decreases as reaction temperature, reaction time, molar ratio of methanol to oil and catalyst concentration increase; total glycerin increases as water and oil acid are added. The optimum conditions were obtained for the transesterification on the basis of total glycerin: reaction temperature 50 ℃, reaction time 60 min, usage amount of KOH 1.2% of soybean oil and molar ratio of methanol to oil 6:1.

Key words: biodiesel; methyl esters; soybean oil; glycerin

转酯即酯交换和醇解, 是目前制备生物柴油最常用的方法^[1~11]。采用的动植物油主要有大豆油、菜籽油、棕榈油、椰籽油、棉籽油、花生油、葵花籽油、牛油以及废食用油等, 其中前两者在国外已经较大规模工业化。醇主要采用含 1 个羟基的伯醇

和仲醇, 含 1~8 个碳原子, 如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇和戊醇等, 通常使用甲醇和乙醇。由于甲醇具有价格便宜, 与甘油三酯的反应迅速, 催化剂易溶于其中等优点被广泛使用。

酯交换反应能被碱、酸或酶催化。研究认为醇

^{*} 收稿日期: 2007—05—17

基金项目: 中国石化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, 主要从事化学分析和仪器分析以及生物柴油制备方面研究。

/油物质的量比、催化剂用量、反应时间、反应温度以及原料中水分和游离脂肪酸的含量是转酯反应的主要影响因素^[1,2]。生物柴油中总甘油含量是生物柴油的重要指标之一。美国和德国生物柴油标准中总甘油含量分别限定在 0.24%和 0.25%^[1,2]。在酯交换过程中动植物油（即甘油三酯）首先与甲醇反应生成脂肪酸甲酯和甘油二酯；然后甘油二酯与甲醇反应生成脂肪酸甲酯和甘油一酯；最后甘油一酯与甲醇反应生成脂肪酸甲酯和甘油。因此，在生物柴油中会残留一定量的甘油一酯、甘油二酯和甘油三酯以及游离甘油，这些物质对生物柴油中的总甘油含量都有贡献。当游离甘油过高时在储存和使用中将分层从而引起问题；而总甘油过高时可能导致喷射器污染以及喷油嘴、活塞和阀门积碳。本文以大豆油和甲醇为原料、以 KOH 为催化剂研究了制备条件等对生物柴油中总甘油含量的影响，目前未见此方面的专门研究报导。在本文合成的生物柴油中，与结合甘油相比游离甘油含量较少，因此生物柴油中的总甘油含量基本反映了其中结合甘油的含量。在生物柴油中结合甘油含量越多，相应生物柴油中脂肪酸甲酯的含量越少。因此可以通过测定生物柴油中总甘油含量来确定生物柴油的制备条件。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

1102 气相色谱仪（上海分析仪器厂，带氢火焰检测器）。美国 Nicolet 460 型傅里叶红外光谱仪。D-8401W 型多功能电动搅拌器（天津市华兴科学仪器厂），HHS21-5 型电热恒温水浴锅（上海医疗器械五厂）。

大豆油购于常州油厂，油酸、无水甲醇和氢氧化钾为分析纯，所用水为去离子水。

1.2 分析方法

大豆油中脂肪酸的分布采用气相色谱法测定，测定方法参见文献 [13]。酸值、碘值、皂化值和磷含量分别依据 GB 5530-85、GB 9104.1-88、GB 9104.2-88 和 GB 5537-85 进行。红外光谱采用液膜法绘制，绘制前在红外灯下烘 60 min（约 110℃）。生物柴油中总甘油含量采用乙酰丙酮分光光度法测定。

1.3 酯交换制备生物柴油的步骤

以一定的醇/油物质的量比量取无水甲醇，然后加入一定量的催化剂（KOH，以大豆油的质量为基准），在水浴中预热至所需温度，然后加到已预热至所需温度的大豆油中，在此温度下搅拌反应一定时间。将反应液倒入分液漏斗中静置数小时，待分层后，分去下层甘油层，用水洗至中性，即得大豆油生物柴油（SME）。按总甘油测定方法测定生物柴油的总甘油含量。改变反应条件等，研究影响生物柴油中总甘油含量的因素。

2 结果与讨论

2.1 大豆油的重要指标和红外光谱

经气相色谱分析可知所用大豆油主要由棕榈酸（占 11.0%）、硬脂酸（占 3.8%）、油酸（占 25.0%）、亚油酸（占 54.1%）和亚麻酸（占 5.4%）的甘油酯组成，此外还含有少量的其它脂肪酸。大豆油的皂化值、酸值、碘值和磷含量及其相对标准偏差（RSD）列于表 1 中。图 1 给出了大豆油及其生物柴油的红外光谱。图 1 中曲线 A 为大豆油的红外光谱图，曲线 B 和 C 是以 KOH 为催化剂制得的大豆油生物柴油的红外光谱图。图 1 曲线 C 中谱带 3 和 4 是甲氧基中甲基的弯曲振动产生的，它们的出现以及谱带 1、2 和 5 的谱带位置以及谱带个数的变化说明大豆油通过酯交换反应生成了脂肪酸甲酯。曲线 B 是总甘油含量较多时的生物柴油，在 3521 cm⁻¹处存在一个较宽的谱带，是甘油一酯和甘油二酯中羟基伸缩振动产生的。

表 1 大豆油的重要指标

Table 1 Important specifications of soybean oil

指标名称	测定结果	相对标准偏差/%
皂化值 (KOH) / (mg · g ⁻¹)	194.7	0.51
酸值 (KOH) / (mg · g ⁻¹)	0.065	0.35
碘值 (I ₂) (g · g ⁻¹)	1.249	0.28
磷含量/ (μg · g ⁻¹)	4.0	2.5

2.2 影响大豆油甲酯中甘油含量因素研究

2.2.1 反应温度和时间的影响

图 2 给出了反应温度和反应时间与生物柴油中总甘油含量的关系。从图 2 可知，生物柴油中总甘油含量随反应温度升高和反应时间增加而减少。当反应时间较长时如 60 min，在室温下制得的生物柴油中的总甘油含量也能满足标准所规定的指标。

当反应时间为 60 min, 反应温度达到 50 ℃后, 生物柴油中的总甘油含量达到最低, 并小于标准所规定的指标值^[12] 的一半。因此将反应时间和反应温度分别选定为 60 min 和 50 ℃。

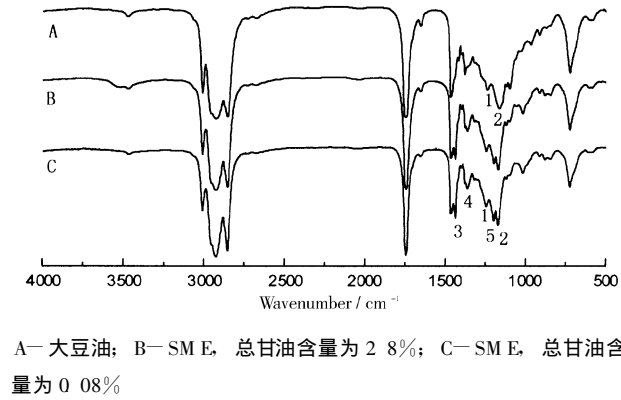


图 1 大豆油及其生物柴油的红外光谱

Fig 1 Infrared spectra of soybean oil and SME

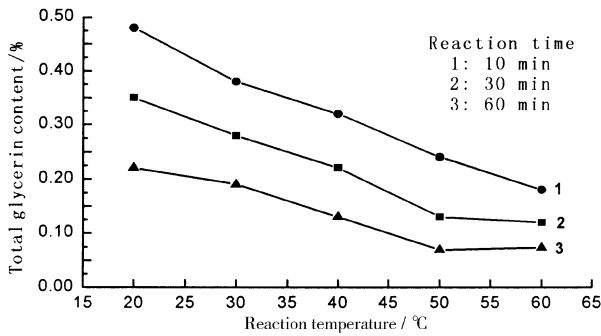


图 2 反应温度对生物柴油中总甘油含量的影响

Fig 2 Effect of reaction temperature on total glycerol content in biodiesel

2.2.2 催化剂用量的影响

图 3 给出了催化剂用量和反应温度与生物柴油中总甘油含量的关系。从图 3 可知, 生物柴油中总

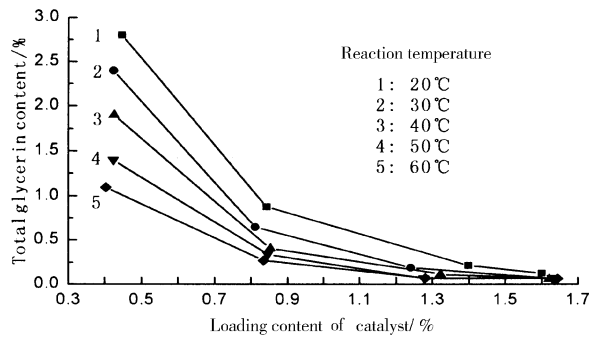


图 3 催化剂用量对生物柴油中总甘油含量的影响

Fig 3 Effect of catalyst concentration on total glycerol content in biodiesel

甘油含量随催化剂用量增加和反应温度升高而减

少。当反应温度高于 40 ℃, 催化剂用量大于 1.2% 时, 生物柴油中的总甘油含量小于标准所规定的指标值^[12] 的一半。因此将催化剂用量和反应温度选在 1.2% 和 50 ℃。

2.2.3 醇/油物质的量比的影响

图 4 给出了醇/油物质的量比与生物柴油中总甘油含量的关系。从图 4 可知, 当醇/油物质的量比达到 6:1 后, 生物柴油中的总甘油含量基本稳定, 约为 0.08%。因此将醇/油物质的量比定为 6:1。

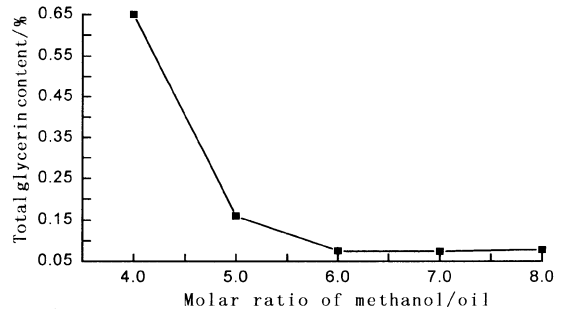


图 4 醇/油比对生物柴油中总甘油含量的影响

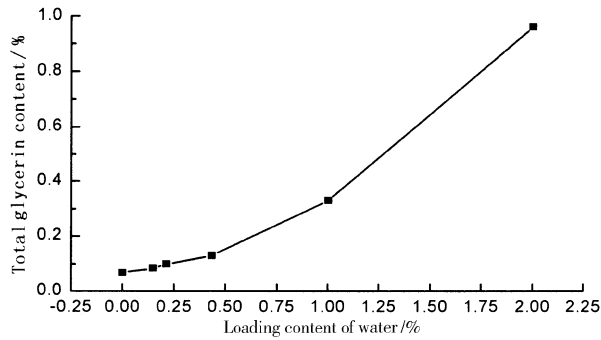
Fig 4 Effect of molar ratio of methanol/oil on total glycerol content in biodiesel

2.2.4 水分和游离酸的影响

图 5 和图 6 分别给出了添加水和油酸的量与生物柴油中总甘油含量的关系。从图 5 和图 6 可知, 随着添加水或油酸量的增加生物柴油中总甘油含量不断上升而且增加速度加快。当原料油中含 0.75% 水或 1.5% 油酸时, 仍能制得总甘油含量小于 0.25% 的生物柴油, 但生物柴油的产率显著下降。这是由于水和油酸的存在使生物柴油制备体系中的皂化物增加所致。因此为了获得总甘油含量较小的生物柴油和提高生物柴油产率, 应选择水分和游离酸较小的植物油, 必要时需精制植物油。

3 结 论

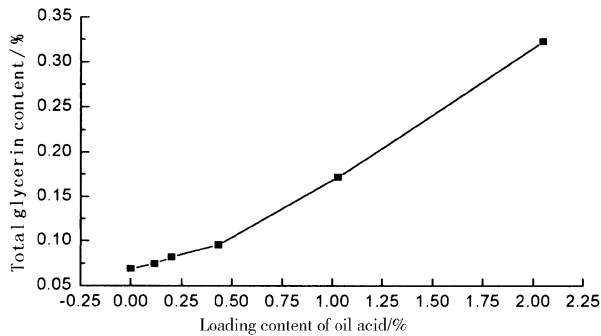
①随着反应温度、反应时间、催化剂 (KOH) 用量和醇/油物质的量比的增加, 所得生物柴油中总甘油含量减少。②当水分和游离酸增加时, 所得生物柴油中总甘油含量先增加较慢后增加较快。③根据生物柴油中总甘油含量将最佳制备条件选择在醇/油物质的量比 6:1, 反应温度 50 ℃, 反应时间 60 min 和催化剂用量为植物油的 1.2% 左右。原料油中的水分和游离酸含量不能太高。



醇/油物质的量比为 6 : 1, 反应时间: 60 min, 催化剂: 1.2% KOH, 反应温度: 50 °C

图 5 水对生物柴油中总甘油含量的影响

Fig 5 Effect of water on total glycerin content in biodiesel



醇/油物质的量比为 6 : 1, 反应时间: 60 min, 催化剂: 1.2% KOH, 反应温度: 50 °C

图 6 油酸对生物柴油中总甘油含量的影响

Fig 6 Effect of oil acid on total glycerin content in biodiesel

参考文献:

[1] Srivastava A, Prasad R. Triglycerides — based diesel fuels

[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2000, 4 (2): 111—133

[2] Ma F, Hanna M A. Biodiesel production: a review [J]. Bioresource Technology, 1999, 70 (1): 1—15

[3] 黄庆德, 黄凤洪, 郭萍梅. 生物柴油生产技术及其开发意义 [J]. 粮食与油脂, 2002, (9): 8—10

[4] 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

[5] 忻耀年, Sondermann B, Emersleben B. 生物柴油的生产与应用 [J]. 中国油脂, 2001, 26 (8): 72—77

[6] Alcantara R, Amores J, Canóia 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] Antolin G, Tinaut F V, Briceno Y, et al. Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification [J]. Biomass Technology, 2002, 83 (2): 111—114

[8] 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, 2001, 27 (1): 70—72

[9] Shimada Yuji, Watanabe Yomi, Sugihara Akio, et al. Enzymatic alcoholysis for biodiesel fuel production and application of the reaction to oil processing [J]. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2002, 17 (3—5): 133—142

[10] Meher L C, Vidya Sagar D, Naik S N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification — a review [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2006, 10 (3): 248—268

[11] 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

[12] 黄忠水, 纪威, 李淑艳 等. 国外生物柴油的应用 [J]. 节能与环保, 2003, (1): 38—41

[13] 巫森鑫, 邬国英, 韩瑛 等. 6 种食用植物油及其生物柴油中脂肪酸成分的比较研究 [J]. 中国油脂, 2003, 28 (12): 65—67