

油脂化工

生物柴油酯基结构的优化及其对低温流动性能影响

王文超^{1,2}, 李法社^{1,2}, 李 瑛¹, 倪梓皓^{1,2}

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093; 2. 昆明理工大学 冶金节能减排教育部工程研究中心, 昆明 650093)

摘要:在自行设计的反应装置中,采用吡啶硫酸氢盐离子液体为催化剂,以硬脂酸和异戊醇为原料,对硬脂酸异戊酯的制备及其低温流动性能进行了研究。结果表明:最佳反应条件为醇酸摩尔比7:1、反应时间30 min、催化剂用量7%、反应温度90℃,在此反应条件下转化率为98.34%;硬脂酸异戊酯的凝点为9℃,冷滤点为13℃,运动黏度为3.55 mm²/s,与硬脂酸甲酯相比,凝点下降了22℃,冷滤点下降了20℃,运动黏度降低了40.44%。故采用异戊醇代替甲醇可有效降低生物柴油的凝点和冷滤点,改善生物柴油的低温流动性能。

关键词:生物柴油;硬脂酸异戊酯;离子液体;催化制备;低温流动性

中图分类号:TQ203;TK6

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2018)12-0105-05

Optimization of ester structure of biodiesel and its influence on low temperature fluidity

WANG Wenchao^{1,2}, LI Fashe^{1,2}, LI Ying¹, NI Zihao^{1,2}

(1. School of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. Metallurgical Energy Conservation Engineering Research Center of the Ministry of Education, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: In the self-designed reaction device, isoamyl stearate was produced by stearic acid and isoamyl alcohol using pyridine bisulfate ionic liquid as catalyst, and the low-temperature fluidity was studied. The results showed that the optimal reaction conditions were obtained as follows: molar ratio of isoamyl alcohol to stearic acid 7:1, reaction time 30 min, catalyst dosage 7% and reaction temperature 90℃. Under these conditions, the conversion rate was 98.34%. The freezing point, cold filter point and the kinematic viscosity of isoamyl stearate were 9, 13℃ and 3.55 mm²/s, respectively. Compared with methyl stearate, the freezing point decreased by 22℃, the cold filter point decreased by 20℃, and the kinematic viscosity decreased by 40.44%. Therefore, using isoamyl alcohol instead methanol could effectively reduce the freezing point and cold filter point and improve the low-temperature fluidity of biodiesel.

Key words: biodiesel; isoamyl stearate; ionic liquid; catalytic preparation; low-temperature fluidity

收稿日期:2018-03-27;修回日期:2018-08-01

基金项目:国家自然科学基金项目(51766007);NSFC 云南联合基金项目(U1602272);云南省自然科学基金项目(2015FB128);云南省自然科学基金项目(2018FB092);省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室自设项目(CNMRCUTS1704)

作者简介:王文超(1994),男,在读硕士,研究方向为生物柴油的制备及分析(E-mail)861881751@qq.com。

通信作者:李法社,副教授(E-mail)asan97@qq.com。

生物柴油是一种清洁燃料,可以从植物油或者动物脂肪等可再生资源中获得,具有环保和可再生等优点,是近几年世界能源领域的一个新兴产业,受到世界各国的重视^[1-5]。但生物柴油中含有大量的饱和脂肪酸甲酯,例如棕榈油生物柴油饱和脂肪酸甲酯的含量高达46%^[6-7],导致生物柴油的低温流动性较差,在应用、运输和储存中带来了较多的问题^[8-11]。目前,国内外提出了不少改善低温流动性的方法。赵佳平等^[12]通过向生物柴油中添加裂解

燃油,提高了生物柴油的低温流动性能,但是工艺流程复杂且裂解产率较低;苏明华等^[13]在生物柴油的制备过程添加了乙醇,其低温流动性能有显著改善,同时也增加了生物柴油的运动黏度;Soriano等^[14]用臭氧对生物柴油进行氧化来提高低温流动特性,却提高了生物柴油的闪点温度;Pérez等^[15]将生物柴油进行冬化处理,生物柴油的凝点和冷滤点大大降低,但在冬化过程中会使生物柴油产生损失。

生物柴油中的酯基以甲基为主,本文采用含有支链的长链醇进行酯交换反应,改变生物柴油酯基结构,利用空间结构的差异变化改善低温流动性能;以硬脂酸和异戊酯为原料,对硬脂酸异戊酯的制备方法及其低温流动性进行研究,为生物柴油工业制备以及低温流动性能指标优化提供理论和数据支持。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 原料与试剂

吡啶、溴丁烷,分析纯;超纯水,自制;酚酞溶液,自制;硬脂酸、硬脂酸甲酯、异戊醇、石油醚、乙酸乙酯、无水乙醇、95%乙醇、氢氧化钾、浓硫酸等均为分析纯。

1.1.2 仪器与设备

AL204 电子天平, 524G 恒温磁力搅拌器,

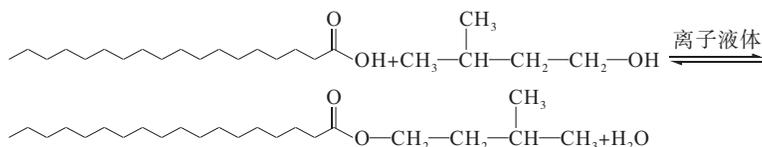


图1 制备硬脂酸异戊酯的反应方程式

将一定比例的硬脂酸与异戊醇放入装有温度计、搅拌器和冷凝回流装置的三口烧瓶中,并加入一定比例的催化剂。把三口烧瓶放置水浴锅内搅拌加热,升温到设定的温度后进行回流反应。反应结束后,反应产物用超纯水多次洗涤,然后将产物放入旋转蒸发器中进行减压蒸馏,蒸馏出未反应的异戊醇进行回收,把反应产物放进真空干燥箱内,90℃恒温干燥3h,得到的纯净干燥的反应产物为硬脂酸异戊酯。

$$\text{转化率} = \frac{AV_0 - AV}{AV_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: AV_0 为反应前原料的酸值(KOH), mg/g; AV 为反应后产物的酸值(KOH), mg/g。

1.2.3 红外光谱表征

采用红外光谱仪对硬脂酸异戊酯的结构进行表征。

SK5200HP 超声波清洗器, R-205 增强型旋转蒸发器, SYD-265 石油产品运动黏度测定仪, 101-A-1 型电热鼓风恒温干燥箱, SYP1022-III 石油产品倾点、浊点、凝点、冷滤点试验器, SYP2007-II 馏分燃料冷滤点吸滤器, 873 生物柴油氧化稳定性测定仪, ALPHA 近红外光谱仪(Bruker)。

1.2 试验方法

1.2.1 离子液体的制备

将吡啶和溴丁烷按照摩尔比 1:1.2 加入三口烧瓶中,持续氮气保护,室温磁力搅拌 24 h 左右,直到无色液体转化成白色固体。分液得到白色固体,将白色固体溶于无水乙醇中,加入活性炭于 35℃ 搅拌 30 min 过滤,然后将滤液于 95℃ 下减压旋蒸除去无水乙醇,最后用乙酸乙酯和石油醚各洗涤 3 次,80℃ 真空干燥 6 h,获得离子液体中间体。

将离子液体中间体置于三口烧瓶中,逐滴加入等物质的量的浓硫酸,室温下磁力搅拌,反应 6 h 得到黏稠的淡黄色或红棕色液体。将该液体分别用乙酸乙酯和石油醚洗涤 3 次,80℃ 真空干燥 6 h,冷却到室温得到淡黄色或橙黄色黏稠液体,即为吡啶硫酸氢盐离子液体。

1.2.2 硬脂酸异戊酯的制备

硬脂酸异戊酯由硬脂酸和异戊醇在离子液体催化剂的催化下生成,反应式如图 1 所示。

仪器检测参数:分辨率 4 cm^{-1} ,扫描次数 10 次,扫描范围 100~4 500 cm^{-1} 。采用 OPUS 软件进行数据分析。

1.2.4 低温流动性能测定

低温流动性能指标采用凝点、冷滤点和运动黏度来表征。凝点的测定采用 GB/T 510—1983 方法,冷滤点的测定采用 SH/T 0248—2006 方法,运动黏度的测定采用 GB/T 265—1988 方法。

2 结果与讨论

2.1 单因素试验

2.1.1 醇酸摩尔比对酯化反应的影响

在反应温度为 80℃、反应时间为 30 min、催化剂用量为 8% 的条件下,研究了醇酸摩尔比对酯化反应转化率的影响,结果如图 2 所示。

由图 2 可知,初始阶段转化率随醇酸摩尔比的增大而增大。当醇酸摩尔比达到 5:1 时,转化率达

到最高。继续增大醇酸摩尔比,转化率略有下降趋势。主要原因是此反应是可逆反应,初始阶段增加醇酸摩尔比相当于增加反应物的浓度,致使反应向正反应方向进行,转化率不断升高。但是此反应理论上的醇酸摩尔比是1:1,当醇酸摩尔比为5:1时,异戊醇已经大大过量,继续增加异戊醇的量,一定程度上降低了硬脂酸的浓度,转化率有下降趋势。因此,最佳的醇酸摩尔比为5:1。

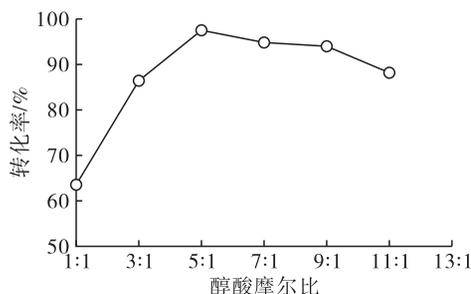


图2 醇酸摩尔比对转化率的影响

2.1.2 反应时间对酯化反应的影响

在醇酸摩尔比为5:1、催化剂用量为6%、反应温度为80℃的条件下,研究了反应时间对酯化反应转化率的影响,结果如图3所示。

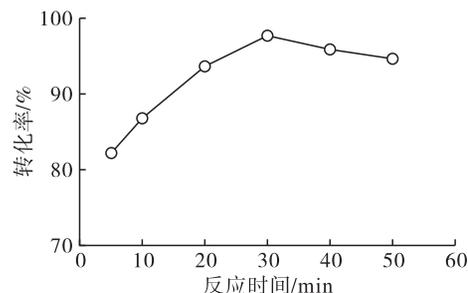


图3 反应时间对转化率的影响

由图3可知,初始阶段转化率随反应时间的延长逐渐增大。当反应时间为30 min时,转化率最大,继续延长反应时间,转化率呈现降低的趋势。这是因为在反应的初始阶段,延长反应时间有利于反应向正反应方向进行,转化率不断增加。而到达30 min后反应已经基本结束,继续延长反应时间可能会出现副反应。所以,最佳反应时间为30 min。

2.1.3 催化剂用量对酯化反应的影响

在反应时间为30 min、反应温度为80℃、醇酸摩尔比为5:1条件下,研究了催化剂用量对酯化反应转化率的影响,结果如图4所示。

由图4可知,初始阶段酯化反应转化率随催化剂用量的增加逐渐增加。当催化剂用量达到6%时,转化率最大。继续增加催化剂用量,转化率有降低的趋势。这主要是因为,在催化剂用量为6%时,反应已经完全。继续增大催化剂用量,已不能使酯

化反应进一步向正反应方向进行,且后续的催化剂处理回收比较困难,会产生大量的废水,既浪费水又污染环境。因此,最佳催化剂用量为6%。

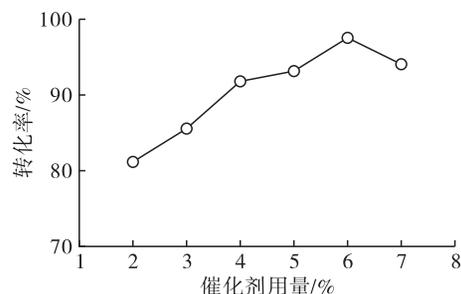


图4 催化剂用量对转化率的影响

2.1.4 反应温度对酯化反应的影响

在反应时间为30 min、醇酸摩尔比为5:1、催化剂用量为6%条件下,研究了反应温度对酯化反应转化率的影响,结果如图5所示。

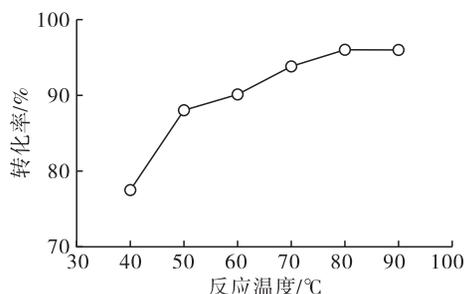


图5 反应温度对转化率的影响

由图5可知,初始阶段随着反应温度的逐渐升高转化率也逐渐增大。当反应温度为80℃时,转化率达到最大。继续升高反应温度,转化率基本不变。主要原因是反应起始温度较低,反应速率较慢,适当升高温度可使反应速率加快,转化率有明显的上升。当反应温度超过80℃时越来越接近异戊醇的沸点,异戊醇会大量挥发,减小了反应过程中异戊醇的浓度,使反应速率降低,转化率下降。因此,最佳反应温度为80℃。

2.2 正交试验

在单因素试验基础上,以转化率(Y)为指标,进行了反应时间、反应温度、催化剂用量、醇酸摩尔比的四因素三水平正交试验。正交试验因素与水平见表1,正交试验结果与分析见表2。

由表2可知,影响反应的4个因素的主次顺序B>D>C>A,醇酸摩尔比是影响该反应的主要因素,其次是反应时间和催化剂用量,最后是反应温度。最佳组合为B₃D₂C₃A₃,即醇酸摩尔比为7:1、反应时间为30 min、催化剂用量为7%、反应温度为90℃。在最佳条件下进行验证试验,得到转化率为98.34%,大于正交试验中的97.09%。

表1 正交试验因素与水平

水平	A 反应温度/°C	B 醇酸摩尔比	C 催化剂用量/%	D 反应时间/min
1	70	3:1	5	20
2	80	5:1	6	30
3	90	7:1	7	40

表2 正交试验结果与分析

实验号	A	B	C	D	Y/%
1	1	1	1	1	87.11
2	1	2	2	2	92.54
3	1	3	3	3	97.09
4	2	1	2	3	89.76
5	2	2	3	1	91.86
6	2	3	1	2	96.71
7	3	1	3	2	92.86
8	3	2	1	3	94.75
9	3	3	2	1	91.33
k_1	92.25	89.91	92.86	90.10	
k_2	92.78	93.05	91.21	94.04	
k_3	92.98	95.04	93.94	93.87	
R	0.73	5.13	2.73	3.94	

2.3 硬脂酸异戊酯的结构表征及低温流动性

2.3.1 硬脂酸异戊酯的结构表征

硬脂酸异戊酯的红外光谱如图6所示。

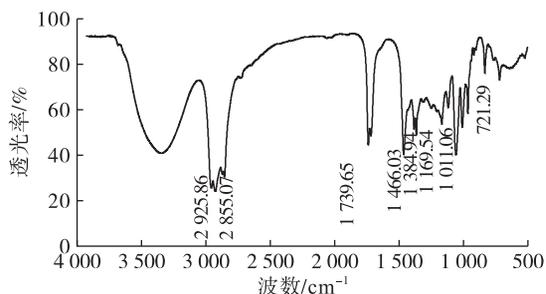


图6 硬脂酸异戊酯的红外光谱图

由图6可知,2 925.86、2 855.07 cm^{-1} 处的吸收峰分别为 $-\text{CH}_2-$ 的不对称和对称伸缩振动;1 739.65 cm^{-1} 处的吸收峰为酯中碳氧双键的特征吸收峰,说明产物中含有酯键,醇和硬脂酸发生了酯化反应;1 466.03 cm^{-1} 处的吸收峰是亚甲基弯曲振动和甲基不对称弯曲振动吸收峰;1 384.94 cm^{-1} 的吸收峰是 $\text{C}-\text{H}$ 键弯曲振动的吸收峰;1 169.54 cm^{-1} 处的吸收峰为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的不对称伸缩振动特征吸收,1 011.06 cm^{-1} 处的吸收峰为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的对称伸缩振动特征吸收;721.29 cm^{-1} 处的吸收峰为 $-(\text{CH}_2)_n-$ 的摇摆振动吸收峰。由此红外光谱图可判断产物为硬脂酸异戊酯。

2.3.2 硬脂酸异戊酯的低温流动性

GB 25199—2017 规定,生物柴油的运动黏度

40 $^{\circ}\text{C}$ 下为1.9~6.0 $\text{mm}^2/\text{s}^{[16]}$;0#柴油的凝点、冷滤点分别不高于0 $^{\circ}\text{C}$ 和4 $^{\circ}\text{C}$ 。对硬脂酸异戊酯的凝点、冷滤点、运动黏度进行测定,结果见表3。

表3 硬脂酸甲酯与硬脂酸异戊酯低温流动性能的比较

样品	凝点/ $^{\circ}\text{C}$	冷滤点/ $^{\circ}\text{C}$	运动黏度/ (mm^2/s)
硬脂酸甲酯	31	33	5.96
硬脂酸异戊酯	9	13	3.55

由表3可知,硬脂酸异戊酯的凝点为9 $^{\circ}\text{C}$,冷滤点为13 $^{\circ}\text{C}$,在40 $^{\circ}\text{C}$ 下的运动黏度为3.55 mm^2/s 。而生物柴油主要组分硬脂酸甲酯的凝点为31 $^{\circ}\text{C}$,运动黏度为5.96 mm^2/s ,冷滤点为33 $^{\circ}\text{C}$ 。硬脂酸异戊酯与之相比,凝点下降了22 $^{\circ}\text{C}$,冷滤点下降了20 $^{\circ}\text{C}$,运动黏度降低了40.44%,低温流动性得到了明显改善。

3 结论

通过正交试验得到制备硬脂酸异戊酯的最佳反应条件为:反应温度90 $^{\circ}\text{C}$,反应时间30 min,催化剂用量7%,醇酸摩尔比7:1。在最佳反应条件下,转化率为98.34%。所得到的硬脂酸异戊酯的凝点为9 $^{\circ}\text{C}$,冷滤点为13 $^{\circ}\text{C}$,运动黏度为3.55 mm^2/s ,与硬脂酸甲酯相比,低温流动性有了明显的改善。

通过改变酯基结构,明显改善了生物柴油的低温流动性,进一步证明此方法的可行性,同时,在企业生产中,可以采用此方法或者选取碳链长度更长、含有异链的醇进行反应,可以达到更佳的效果。

参考文献:

- [1] 马志研. 生物柴油低温流动性改进方法研究进展[J]. 当代化工, 2016, 45(5): 961-965.
- [2] 刘金胜, 蔺建民, 张建荣, 等. 生物柴油氧化安定性及氧化反应表现活化能的研究[J]. 石油炼制与化工, 2013, 44(2): 22-23.
- [3] 陈敏, 陈国需, 徐世海. 生物氧化安定性进展[J]. 中国油脂, 2008, 33(2): 44-48.
- [4] 王雪春, 方建华, 闫忠意, 等. 生物柴油氧化降解与动力学分析的研究进展及展望[J]. 节能技术, 2015, 33(1): 38-39.
- [5] 李瑞贞, 刘玉环, 曾稳稳, 等. 生物轻油中酚类提取物对生物柴油氧化安定性的影响[J]. 中国油脂, 2009, 34(8): 49-53.

(下转第113页)

响柴油的其他理化性质。柴油抗磨剂的加剂量根据其抗磨效果不同从 80 $\mu\text{g/g}$ 到 300 $\mu\text{g/g}$, 将合成的酯型抗磨剂选取 100、200 $\mu\text{g/g}$ 和 300 $\mu\text{g/g}$ 加入 0# 基础柴油中, 测定柴油的各项指标, 结果见表 3。

表 3 不同添加量单亚油酸丙二醇酯 0# 柴油的理化性质

项目	指标			
	0 $\mu\text{g/g}$	100 $\mu\text{g/g}$	200 $\mu\text{g/g}$	300 $\mu\text{g/g}$
外观	无色	无色	无色	无色
密度(20℃)/(kg/m^3)	846.2	846.3	846.4	846.5
运动黏度(20℃)/(mm^2/s)	4.556	4.570	4.574	4.579
酸值(KOH)/(mg/g)	0.004 3	0.012 6	0.019 7	0.026 5
凝点/℃	-16	-16	-15	-15

由表 3 可知, 添加抗磨剂单亚油酸丙二醇酯后柴油各项理化性质基本不变, 说明酯型抗磨剂单亚油酸丙二醇酯的加入并未影响柴油的基本理化性质。

3 结论

(1) 采用亚油酸与 1,3-丙二醇为主要原料合成单亚油酸丙二醇酯, 最佳合成工艺条件为: 以甲苯为携水剂, 反应物料酸醇物质的量比 1:1.1, 反应时间 9 h, 反应温度 145℃, 催化剂用量为酸醇总质量的 0.8%。在最佳工艺条件下, 酯化率达到 95.9%。

(2) 通过红外光谱对产物进行了结构分析与表征, 结果显示产物主要为单亚油酸丙二醇酯。由于合成的单亚油酸丙二醇酯含有双键和羟基, 使得抗磨性能优于市售酯型抗磨剂 A 和市售酯型抗磨剂 B, 且合成产物的酸值(KOH)只有 0.80 mg/g , 不会出现由

于抗磨剂酸值过高导致的燃料过滤网堵塞问题。

(3) 通过高频往复试验机法对产物抗磨性能测试结果表明, 合成的酯型抗磨剂单亚油酸丙二醇酯添加 200 $\mu\text{g/g}$ 到 0# 加氢裂化基础柴油中, 可使钢球的磨斑直径(空白为 608 μm)降至 388 μm , 抗磨润滑效果显著, 且抗磨剂的加入不改变加氢裂化柴油的密度、酸值、凝点、运动黏度等理化性质。

参考文献:

- [1] 赵闻迪, 胡震, 张志斌, 等. 季戊四醇四油酸酯的合成与抗磨性能分析[J]. 化学研究与应用, 2016, 28(7): 965-966.
- [2] 刘芷君, 丛玉凤, 黄玮, 等. 加氢柴油抗磨剂的研究进展[J]. 当代化工, 2013, 42(12): 1729-1730.
- [3] 郭太勤, 刘双红. 低硫柴油润滑添加剂[J]. 合成润滑材料, 2006, 33(1): 25-28.
- [4] 张小刘, 雷克林, 夏明桂, 等. 单油酸甘油酯复配型柴油抗磨剂的制备及其性能研究[J]. 炼油技术与工程, 2014, 44(1): 61-63.
- [5] 王小三, 金青哲, 王兴国. 油酸单甘酯的二步法合成工艺研究[J]. 中国油脂, 2013, 38(11): 68-70.
- [6] 黄玮, 刘芷君, 丛玉凤, 等. 新型加氢柴油抗磨剂的合成[J]. 现代化工, 2014, 34(7): 94-97.
- [7] 蔺建民, 朱同荣, 闫邱祁鸣. 脂肪酸衍生物低硫柴油抗磨剂的研究[J]. 精细石油化工, 2006, 23(3): 32-36.
- [8] 郑根武, 宁立芹. 浅谈偏苯三酸三辛酯的中和水洗[J]. 山东化工, 2001, 30(4): 20-21.
- [9] CURSARU D, TANASESCU C. Improving of diesel fuel lubricity by fatty acid esters derived from palm oil[J]. Rev Chim, 2012, 63(8): 835-838.
- [10] 柴油晶体析出的规律[J]. 农业工程学报, 2013, 29(15): 223-238.
- [11] 赵佳平, 蒋剑春, 徐俊明, 等. 生物质裂解燃油对生物柴油低温流动性的改进研究[J]. 太阳能学报, 2017, 38(1): 85-90.
- [12] 苏明华, 王继鑫, 李天吉. 使用乙醇改进大豆生物柴油低温流动性的研究[J]. 中国油脂, 2008, 33(7): 59-61.
- [13] SORIANO N, MIGO V, MATSUMURA M. Ozonized vegetable oil as pour point depressant for neat biodiesel[J]. Fuel, 2006, 85: 25-31.
- [14] PÉREZ Á, CASAS A, FERNÁNDEZ C M, et al. Winterization of peanut biodiesel to improve the cold flow properties[J]. Bioresource Technol, 2010, 101: 7375-7380.
- [15] 李法社, 王峥, 包桂荣, 等. 油酸异丙酯的催化制备与动力学分析及其低温流动性[J]. 太阳能学报, 2014, 35(12): 2535-2540.
- [16] 单郑帅, 李法社, 包桂荣, 等. 8 种生物柴油常温氧化稳定性的测定与优化研究[J]. 中国油脂, 2017, 42(10): 106-109.
- [17] 梁志松, 李法社, 包桂蓉, 等. 降凝剂对菜籽油生物柴油低温流动性能的优化与评价[J]. 中国油脂, 2016, 41(9): 69-73.
- [18] 陈五花, 王业飞, 丁明臣, 等. 棕榈油生物柴油低温流动性的改进及其对氧化稳定性的影响[J]. 可再生能源, 2017, 35(5): 639-645.
- [19] DUNN R O. Cold flow properties of soybean oil fatty acid manually eater admixtures[J]. Energy Fuel, 2009, 23(5): 673-677.
- [20] 陈秀, 袁银南, 来永斌, 等. 生物柴油组成与组分结构对其低温流动性的影响[J]. 石油学报(石油加工), 2009, 25(5): 673-678.
- [21] 梅德清, 谭文兵, 袁银楠. 利用热力学相平衡分析生物

(上接第 108 页)