

微碱超/近临界法制备无甘油生物柴油 动力学及其性能研究

高艺霞, 闫理宾, 顾嘉辉, 孙树桢, 辛 忠

(华东理工大学 上海市多相结构材料化工重点实验室, 上海 200237)

摘要:对微碱超/近临界条件下, 棕榈油与碳酸二甲酯(DMC)酯交换制备无甘油生物柴油的动力学进行了考察, 并测试了无甘油生物柴油与0号柴油混合燃料的低温流动性能以及燃烧性能。结果表明:该反应在260~300℃的温度范围内呈拟一级反应, 其反应活化能 E_a 为43.0 kJ/mol, 远低于常压碱催化的反应活化能79.1 kJ/mol; 当生物柴油的掺混比例低于5%时, 其对0号柴油的冷滤点、倾点以及基本燃烧特性参数影响不大; 通过低温结晶以及流变性能的测试, 发现生物柴油中的饱和脂肪酸可以与石化柴油中的正构烷烃形成最低共熔物, 从而延缓低温下燃料蜡晶的析出。

关键词:超/近临界法; 无甘油生物柴油; 动力学; 低温流动性; 燃烧性能

中图分类号:TQ517.2; TQ645.8 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2018)06-0066-06

Kinetics of trace KOH catalyzed glycerol-free biodiesel production under super/subcritical and its properties

GAO Yixia, YAN Libin, GU Jiahui, SUN Shuzhen, XIN Zhong

(Shanghai Key Laboratory of Multiphase Materials Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: The transesterification kinetics of glycerol-free biodiesel from palm oil and dimethyl carbonate (DMC) under super/subcritical conditions with trace amount of KOH as catalyst was studied. Then the biodiesel was mixed with 0# diesel to produce the blend fuel, and the low temperature flow properties and combustion performance of the blend fuel were studied. The results showed that a pseudo first-order model was proposed at 260–300 °C and the activation energy (E_a) was 43.0 kJ/mol, which was far lower than that of the alkine catalysis under normal pressure (79.1 kJ/mol). Besides, there was little difference of the cold filter plugging point, pour point and the basical combustion performance parameters of 0# diesel when the biodiesel account for less than 5% in the blend fuel. The low temperature crystallization and rheological properties test showed that the saturated fatty acids in biodiesel and n -alkanes in diesel could form the eutectic mixture, which could hinder the precipitation of fuel wax crystal.

Key words: super/subcritical method; glycerol-free biodiesel; reaction kinetics; low temperature flow property; combustion performance

收稿日期:2017-11-05;修回日期:2018-03-29

基金项目:国家高技术研究发展计划项目(“863”计划, 2009AA05Z404);中国博士后科学基金(2016M601526);吉林燃料乙醇公司资助项目;中央高校基本科研业务费(222201814010, 22A1817025)

作者简介:高艺霞(1981),女,讲师,博士研究生,研究方向为能源化工(E-mail) gaoyixia@ecust.edu.cn。

通信作者:辛 忠,教授,博士生导师(E-mail) xzh@ecust.edu.cn。

作为一种新型的可再生生物质能源,生物柴油对缓解石化能源的日益枯竭具有重要意义^[1]。目前广泛应用的甘油三酯与低碳链醇(甲醇、乙醇等)酯交换工艺会生成大量副产物甘油,而甘油的分离与精制以及其较低的附加值对生物柴油产业均是沉重的负担^[2]。本课题组通过引入新型的酯交换试剂碳酸二甲酯(DMC),深入考察了一种无甘油副产的生物柴油制备工艺^[3-6]。而现有研究表明,

$$-\ln[\text{TG}, t] = kt + c \quad (2)$$

式中: $\ln[\text{TG}, t]$ 为反应时间 t 时的甘油三酯的浓度, c 为常数。其次, 根据不同反应温度下得到的反应速率常数 k , 可以采用 Arrhenius 方程计算该反应的活化能:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3)$$

式中: E_a 为反应活化能, R 为气体常数, k 为油脂与 DMC 反应的速率常数, A 为指前因子, 将上式两边取对数, 可得下式:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T} + \ln A \quad (4)$$

2.2 反应动力学的建立

反应动力学的考察条件为^[6]: 首先固定酯油摩尔比为 20:1, KOH 添加量为 0.1% (以棕榈油质量计), 然后考察在反应温度分别为 260、280、300 °C 时, FAMEs 的收率随反应时间的变化, 结果如图 1 所示。由图 1 可知, 不同反应温度下, FAMEs 收率随反应时间的变化可以用 Origin 软件里的 Boltzmann 方程很好地拟合 ($R > 0.997$), FAMEs 的收率呈现一个先平缓增长, 然后迅速提高直至稳定的过程, 当反应温度从 260 °C 升高至 280 °C, FAMEs 的收率增加, 但是当反应温度升高至 300 °C 时, 由于高温会导致生物柴油中的不饱和脂肪酸的降解, 故反应一段时间后 FAMEs 的收率降低^[6]。

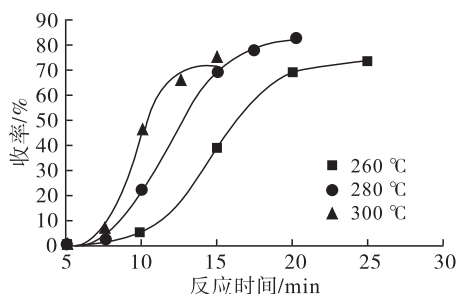


图 1 260 ~ 300 °C 范围内 FAMEs 收率随时间的变化

将 $\{-\ln[\text{TG}, t]\}$ 和反应时间 t 进行线性拟合, 拟合曲线见图 2。由图 2 可知, $\{-\ln[\text{TG}, t]\}$ 与反应时间 t 的线性相关度较高, 满足拟一级反应速率方程。由表 1 所示, 反应速率常数随着反应温度升高而增大, 说明升高反应温度能够显著提高 DMC 和油脂的反应速率。此外, 通过将各反应温度下釜内反应条件与 DMC 的临界温度和临界压力 (274.9 °C 和 4.6 MPa) 进行对比 (表 1) 发现, 由于采用恒温自生压方法, 在反应温度为 260 °C 时, 反应温度和反应压力均低于超临界状态, 当反应温度为 280 °C 时, 反应温度达到了临界温度, 但是反应压力只有 3.5 MPa, 低于临界压力, 所以只是近临界状态, 而只有

当反应温度为 300 °C 时, 反应温度和反应压力才同时达到了超临界状态。

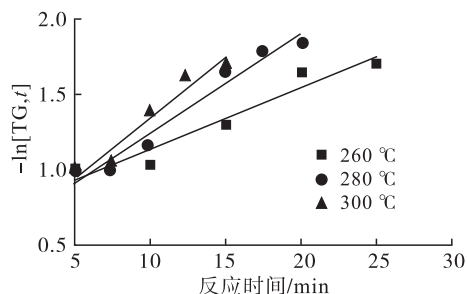


图 2 $\{-\ln[\text{TG}, t]\}$ 和反应时间 t 在不同反应温度下的拟合曲线

表 1 不同反应温度下的反应速率常数

温度/°C	P/MPa	k/min^{-1}	R
260	0.7	0.040 6	0.969
280	3.5	0.066 6	0.984
300	5.4	0.079 6	0.976

以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图, 通过拟合 Arrhenius 方程 (图 3) 得到 DMC 与棕榈油酯交换反应的活化能 E_a 为 43.0 kJ/mol, 指前因子 A 为 $6.92 \times 10^2 \text{ min}^{-1}$ 。该活化能远远低于 DMC 与棕榈油在常压碱催化下的活化能 (79.1 kJ/mol)^[3], 说明微碱超/近临界法条件下, DMC 与棕榈油反应的活化能大大降低, 更容易反应。

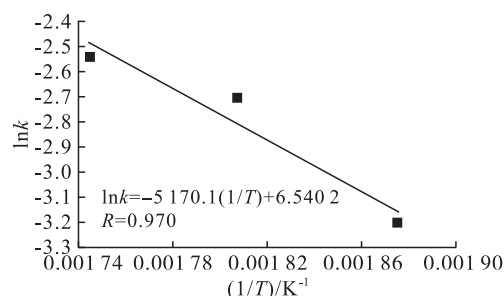


图 3 $\ln k$ 随 $1/T$ 的变化曲线

2.3 混合燃料的低温流动性

2.3.1 混合燃料的冷滤点和倾点

混合燃料的冷滤点和倾点如表 2 所示。由表 2 可知, 0 号柴油的冷滤点为 -4 °C, 由于棕榈油生物柴油的冷滤点远高于生物柴油, 造成添加少量生物柴油的 B2、B5 的冷滤点有略微升高, 分别为 -2、-1 °C, 但是随着生物柴油添加量的提高, B20 的冷滤点相比 0 号柴油反而降低了 1 °C, 原因可能是因为生物柴油中大量饱和的直链脂肪酸酯与 0 号柴油中的正构烷烃由于结构相似, 能够产生相互作用, 产生了最低共熔物^[11-12], 而最低共熔物的大量生成又会降低混合燃料的冷滤点。与此同时, 通过对比所测得的倾点可知, 0 号柴油、B2 和 B5 的倾点均为

-24℃,而B20的倾点为-12℃,升高比较明显。综合考虑冷滤点和倾点,得到少量生物柴油的添加(<5%)对0号柴油的冷滤点和倾点影响不大。

表2 B2、B5和B20生物柴油与0号柴油的

项目	冷滤点、倾点			
	℃			
冷滤点	0号柴油	B2	B5	B20
倾点	-4	-2	-1	-5
	-24	-24	-24	-12

2.3.2 混合燃料的低温结晶行为

采用DSC方法测试柴油的低温结晶性能,通过DSC图谱的解析可以充分研究柴油在降温过程中的相转变过程^[13-14]。混合燃料的DSC曲线见图4。

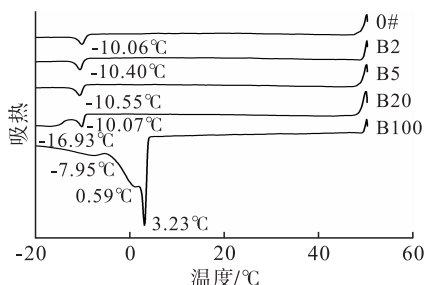


图4 B2、B5、B20和B100生物柴油与0号柴油的DSC曲线

由图4可知,0号柴油在-10.06℃时出现结晶峰,此时说明有蜡晶析出,形成了相转变^[10],而B2、B5调和油的结晶峰温度持续降低。当生物柴油含量为20%时,则出现2个结晶峰-10.07℃和-16.93℃,但是其最高结晶温度和0号柴油相差不大,说明该生物柴油添加量(20%)对0号柴油的低温结晶性能影响较小。而B100的DSC曲线上存在3个结晶峰,这是由于生物柴油的多种脂肪酸组分形成了不同的结晶温度,其中在-7.95℃时产生了最低的结晶峰温度。

2.3.3 混合燃料的低温流变性能

有文献^[10]指出,温度降低会改变油品的黏度,油品将由牛顿型流体转化为非牛顿型流体,即油品在低温下析出蜡晶,从而发生了相转变。而采用流变仪能够考察混合燃料的低温流变特性。温度变化

对燃料剪切应力和黏度的影响分别见图5、图6。

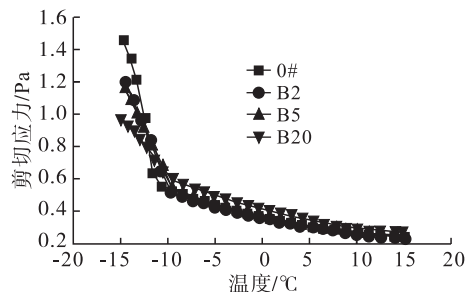


图5 温度变化对燃料剪切应力的影响

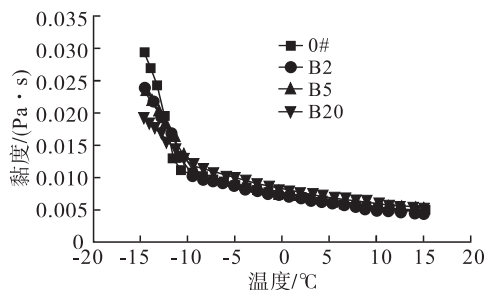


图6 温度变化对燃料黏度的影响

由图5和图6可知,温度降低后,4种燃料油的剪切应力和黏度不断提高,并在-10℃左右出现转折点,此温度下混合燃料产生了相转变。当温度低于-10℃时,随着温度的降低,油品的剪切应力增大,黏度迅速上升,生成大量的蜡晶。从图中还可以看出,在低于转折温度之后,0号柴油剪切应力和黏度升高最快,也说明其低温流动性越差。因此,实验表明,棕榈油基生物柴油对于混合燃料的低温流变性能具有一定改进作用。

2.4 混合燃料的燃烧性能

分别在升温速率为20、40℃/min条件下对混合燃料进行热重分析,其不同升温速率下的TG和DTG曲线,分别如图7和图8所示。

有文章^[15-16]指出,分别将油品在燃烧曲线上失重率达到10%和98%时的对应温度分别定义为着火温度和燃尽温度。因此,根据热失重的TG和DTG曲线得出5种油品的基本燃烧特性参数,结果见表3。

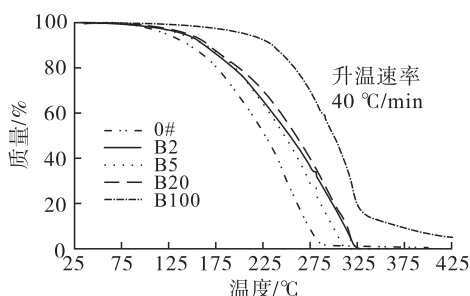
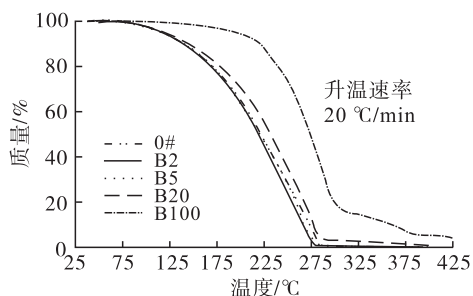


图7 不同升温速率下B2、B5、B20和B100生物柴油与0号柴油的TG曲线

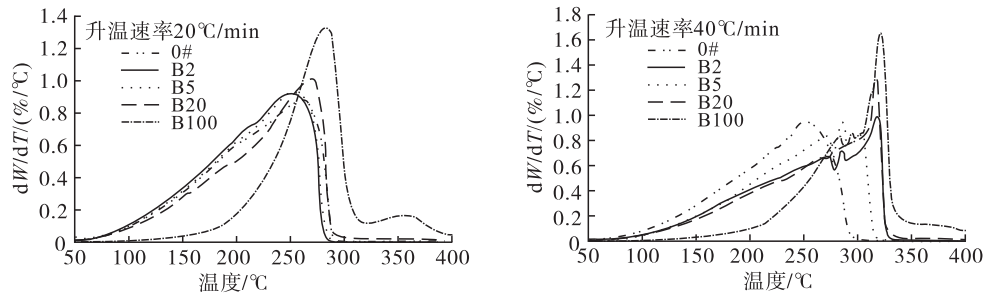


图8 不同升温速率下 B2、B5、B20 和 B100 生物柴油与 0 号柴油的 DTG 曲线

表3 不同升温速率下 B2、B5、B20 和 B100 生物柴油与 0 号柴油的基本燃烧特性参数

测试样品	升温速率/ (°C/min)	着火温度/ °C	最大燃烧速率 对应的温度/°C	燃尽 温度/°C
0 号	20	140	261	283
	40	147	250	287
B2	20	140	249	276
	40	163	284/317	322
B5	20	141	253	279
	40	165	271/284/304	309
B20	20	145	269	342
	40	168	316	319
B100	20	219	283	474
	40	236	320	492

从表3可以看出,对于着火温度、燃烧速率最大时的温度、燃尽温度,同一样品随着升温速率的提升,其特征温度在整体上呈升高趋势,因为随着升温速率的提高,样品的传热能力有限,使得样品需要在较高的温度范围内着火燃烧。

在同一升温速率条件下,着火温度随着棕榈油基生物柴油含量的增加而逐渐升高,这在较高升温速率(40 °C/min)时较为明显,说明生物柴油的加入会限制0号柴油的燃烧,而在较低升温速率(20 °C/min)下,当生物柴油的含量小于5%时,混合燃料的着火温度相比于0号柴油差别不大。混合燃料的燃尽温度随着棕榈油基生物柴油的含量增加整体呈上升趋势,燃尽温度越低,说明混合燃料燃尽越快。与着火温度规律相似,在20 °C/min的升温速率下,当生物柴油含量低于5%时,调和油的燃尽温度与0号柴油相近。综上所述,为了减少生物柴油的添加对混合燃料燃烧性能的影响,其添加量应小于5%。

3 结论

对260~300 °C温度范围DMC和棕榈油的微碱超/近临界酯交换反应动力学进行了考察,发现其呈拟一级反应,并计算得到了反应的活化能。同时,对不同配比的生物柴油/0号柴油混合燃料的低温流动性能和燃烧特性进行了研究,发现在0号柴油中

加入少量生物柴油能够显著提升0号柴油的低温流动性能。而当生物柴油的体积分数不高于5%时,相比于0号柴油,混合燃料的基本燃烧特性参数相差不大,从而为在石化柴油中添加无甘油副产物柴油提供了实验依据和应用前景。但本文采用的自生压式间歇反应器存在不足,其通过反应温度的升高控制釜内的反应压力,从而实现反应条件的超临界化,首先过高的温度会增加能耗,也会造成生物柴油的热降解,其次间歇反应釜制备生物柴油处理量小,不适合大批量生产。今后将尝试采用连续化管式超临界装置进行生物柴油的制备,而微碱催化剂可以固定在管式反应器床层中,并通过加热装置和高压泵对反应温度和反应压力准确控制,从而提高超临界生物柴油的生产效率。

参考文献:

- [1] BAHARAK S, ABDUL A A R, HAMIDREZA A. A comprehensive review on properties of edible and non-edible vegetable oil-based biodiesel: composition, specifications and prediction models [J]. *Renew Sust Energ Rev*, 2016, 63: 62-92.
- [2] ZAHRA G, AHMAD Z A, LEE K T. Dealing with the surplus of glycerol production from biodiesel industry through catalytic upgrading to polyglycerols and other value-added products [J]. *Renew Sust Energ Rev*, 2014, 39(6): 327-341.
- [3] ZHANG L P, SHENG B Y, XIN Z, et al. Kinetics of transesterification of palm oil and dimethyl carbonate for biodiesel production at the catalysis of heterogeneous base catalyst [J]. *Bioresour Technol*, 2010, 101(21): 8144-8150.
- [4] ZHANG L P, SUN S Z, XIN Z, et al. Synthesis and component confirmation of biodiesel from palm oil and dimethyl carbonate catalyzed by immobilized-lipase in solvent-free system [J]. *Fuel*, 2010, 89(12): 3960-3965.
- [5] GU J H, XIN Z, MENG X, et al. Studies on biodiesel production from DDGS-extracted corn oil at the catalysis of Novozym 435/super absorbent polymer [J]. *Fuel*, 2015, 146: 33-40.

(下转第107页)

系列脂肪酸,普遍存在于植物油中,具有降低血清总胆固醇功效。但是合理恰当地摄入亚油酸量才具有良好的降低胆固醇水平作用^[15]。

3 结论

(1)不同品种巴旦木采收过程中,其种仁粗脂肪含量的变化过程总体是一个不断积累上升的过程,在不同的采收期粗脂肪含量除了纸皮7月25日和8月1日采摘的差异不大,其他采收期含量差异显著($p < 0.05$)。在整个采收过程中,浓帕烈粗脂肪积累最多,浓帕烈粗脂肪含量与其他3个品种采收前期差异较大,采摘末期差异不大。结果表明,采收期对粗脂肪含量有较大影响,种仁越成熟越有利于其粗脂肪的积累。

(2)不同采收期的4个品种巴旦木种仁油共检测出棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸4种脂肪酸,这4种脂肪酸含量差异较大。饱和脂肪酸由棕榈酸和硬脂酸组成,其含量均在10%以下,且饱和脂肪酸随着采收的持续总体均呈下降趋势。不饱和脂肪酸的含量为90.4%~93.2%,油酸含量(58.9%~77.6%)均为最高,在采收期内油酸随着采收的持续总体均呈上升趋势。亚油酸含量(15.2%~31.7%)较多,在采收期内总体呈波浪下降趋势(除纸皮巴旦木)。巴旦木种仁油脂肪酸组成简单且高度集中,表明巴旦木是一种极具开发价值的高品质油料作物。

参考文献:

[1] 兰彦平,吐拉克孜,郭文英,等. 巴旦杏的研究现状及开发利用前景[J]. 林业科学研究,2004,17(5):674-679.

- [2] 郭春会,梅立新,张檀,等. 扁桃的园艺技术[M]. 北京: 中国标准出版社,2001:1-8.
- [3] 李庆典,李颖,易晓华. 新疆巴旦杏28个品种种仁油脂含量及脂肪酸组成[J]. 山地农业生物学报,2004,23(4):326-329.
- [4] 李疆,胡芳名,李文胜,等. 扁桃的栽培及研究概况[J]. 果树学报,2002,19(5):346-350.
- [5] 王建友,毛金梅,韩宏伟,等. 南疆巴旦木测土配方施肥效果试验初报[J]. 经济林研究,2011,29(1):120-123.
- [6] 杨波,车玉红,郭春苗,等. 扁桃生理落果期不同组织激素浓度的动态变化及其对落果的影响[J]. 西北植物学报,2015,35(1):118-124.
- [7] 马艳,徐锡增,马荣才. 34个普通扁桃种仁营养成分分析[J]. 南京林业大学学报(自然科学版),2003,27(4):55-58.
- [8] 赵婷,岳琳,李勇. 巴旦木仁油中脂肪酸成分分析[J]. 中国油脂,2009,34(2):78-79.
- [9] 李述刚,陆健康,王萍,等. 新疆南疆扁桃仁中蛋白质与脂类营养分析[J]. 中国油脂,2015,40(2):30-32.
- [10] 中国营养学会. 中国居民膳食指南[M]. 拉萨:西藏人民出版社,2010:31,49.
- [11] 张飞,柏云爱,鲁海龙. 饱和脂肪酸与健康研究进展[J]. 中国油脂,2012,37(4):29-32.
- [12] 唐传核,徐建祥,彭志英. 脂肪酸营养与功能的最新研究[J]. 中国油脂,2000,25(6):20-23.
- [13] 高疆生,陈毓荃. 南疆巴旦杏与油料作物油脂及高级脂肪酸比较[J]. 西北农业学报,2001,10(2):36-38.
- [14] 阮征,吴谋成,胡筱波,等. 多不饱和脂肪酸的研究进展[J]. 中国油脂,2003,28(2):55-59.
- [15] 黄凤洪,黄庆德,刘昌盛. 脂肪酸的营养与平衡[J]. 食品科学,2004,25(z1):262-265.

(上接第70页)

[6] 高艺霞,闫理宾,辛忠. 微碱强化超临界法制备生物柴油组分分析及工艺过程[J]. 化工学报,2013,64(2):683-688.

[7] JONATHAN F S C, CARLOS A G F. Methods for improving the cold flow properties of biodiesel with high saturated fatty acids content: a review [J]. Renew Sust Energ Rev, 2017, 72(1): 774-790.

[8] ADEEL A, ARTHUR G. Challenges and opportunities of enhancing cold flow properties of biodiesel via heterogeneous catalysis [J]. Fuel, 2016, 173: 189-208.

[9] VERMA P, SHARMA M P, DWIVEDI G. Evaluation and enhancement of cold flow properties of palm oil and its biodiesel [J]. Energy Rep, 2016, 2: 8-13.

[10] BRUNA L P, ENIKEYLA A S, FABRICIA R, et al. Thermal and rheological properties of soapberry *Sapindus saponaria* L. (Sapindaceae) oil biodiesel and its blends with petrodiesel [J]. Fuel, 2017, 199: 627-640.

- [11] CHEN X, HU J M, CHEN L, et al. Study on cold flow properties of typical materials biodiesel and its blends [J]. Adv Mater Res, 2013, 781-784: 2383-2388.
- [12] CAMILLA D M N, LILIAN C C D C, LUCIANA I M, et al. Determination of cloud point in binary and ternary mixtures containing determination of cloud point in binary and ternary mixtures containing and *n*-hexadecane [J]. Fuel, 2016, 180: 442-447.
- [13] RAMALHO E F S M, FILHO J R C, SOUZA A G. Low temperature behavior of poultry fat biodiesel: diesel blends [J]. Fuel, 2012, 93: 601-605.
- [14] SILVA M C D, SILVA L M, SANTOS N A, et al. Study of ethylic babassu biodiesel properties at low temperatures [J]. J Therm Anal Calorim, 2011, 106(2):363-367.
- [15] 喻秋梅,庞亚军,陈宏国. 煤燃烧试验中着火点确定方法的探讨[J]. 华北电力技术,2001(7):9-10.
- [16] 孙平,张锐,梅德清,等. 乙醇柴油的热重分析及其排放特性研究[J]. 可再生能源,2011,29(6):129-133.