

网络出版时间:2012-12-21 17:31

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1390.S.20121221.1731.032.html>

麻风树油丙二醇乙醚酯生物柴油的制备与性能研究

蒋大勇

(武警工程大学 科研部, 陕西 西安 710086)

【摘 要】 【目的】合成一种新型的氧含量高的麻风树源生物柴油,研究其理化性质及对发动机排放性能的影响。【方法】以精制麻风树油、甲醇和丙二醇乙醚为反应原料,以 KOH 为催化剂,制备麻风树油丙二醇乙醚酯,并运用红外光谱(FT-IR)和核磁共振波谱($^1\text{H-NMR}$)分析技术,验证该生物柴油的分子结构。通过 $L_9(3^4)$ 正交试验,优化该生物柴油制备中酯交换反应的试验条件。用国标方法测定该生物柴油的理化性质(包括溶解性、闭杯闪点、凝点、烟点、运动黏度(40℃))。在发动机转速分别为 1 400 和 2 000 r/min 条件下,比较该生物柴油与 0# 柴油、麻风树油甲酯的碳烟排放。【结果】所得麻风树油丙二醇乙醚酯生物柴油的结构式为 $\text{RCOOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 。当甲醇与麻风树油的物质的量比为 10 : 1,催化剂 KOH 用量为原料油质量的 1.2%、反应温度 70℃、反应时间 90 min 时,麻风树油丙二醇乙醚酯生物柴油的产率高达 91.3%。所制备生物柴油的溶解性等各项理化性能良好。在相同载荷条件下,该生物柴油的碳烟排放性能优于 0# 柴油和麻风树油甲酯。【结论】麻风树油丙二醇乙醚酯较传统生物柴油具有更高的氧含量和较低的碳烟排放,可以作为柴油添加剂,也可以代替柴油单独使用。

【关键词】 麻风树油;生物柴油;氧含量;理化性能;排放性能

【中图分类号】 TQ517.2

【文献标志码】 A

【文章编号】 1671-9387(2013)01-0170-07

Preparation and characterization of a novel biodiesel entitled jatropha oil propylene glycol monoethyl ether ester

JIANG Da-yong

(Research Department, Engineering University of Chinese People's Armed Police Force, Xi'an, Shaanxi 710086, China)

Abstract: 【Objective】 A novel biodiesel from jatropha oil with high oxygen content was synthesized in this study and its physicochemical properties and engine emissions performance were analyzed as well. 【Method】 The novel biodiesel named jatropha oil propylene glycol monoethyl ether ester was prepared using refined jatropha oil, methanol and ethylene glycol monomethyl ether as reagents and KOH as catalyst, whose molecular structure was analyzed and validated by FT-IR and $^1\text{H-NMR}$. The optimum synthesis condition was determined by orthogonal test $L_9(3^4)$. The physicochemical properties of formed biodiesel and its blends with 0# diesel, including dissolubility, closed cup flash point, solid point, smoke point and kinematics viscosity (40℃), were tested by the national standard methods. Smoke emissions of 0# diesel, jatropha oil methyl ester and jatropha oil propylene glycol monoethyl ether ester were also measured with engine speeds of 1400 and 2000rpm, respectively. 【Result】 When molar ratio of methanol to jatropha oil was 10 : 1, catalyst amount KOH was 1.2% of feedstock quality, reaction temperature was 70℃, and reaction time was 90 min, the yield of jatropha oil propylene glycol monoethyl ether ester can reach 91.3%. Jatropha oil propylene glycol monoethyl ether ester has good physical and chemical properties, and its engine per-

〔收稿日期〕 2012-05-10

〔基金项目〕 国家自然科学基金面上项目“植物油醚基酯清洁代燃料研究”(50976125)

〔作者简介〕 蒋大勇(1981—),男,山东高密人,讲师,博士,主要从事新型生物物质能研究。E-mail: wanghe717@163.com

formance was better than 0 # diesel and Jatropha oil methyl ester under the same loads. 【Conclusion】 With the higher oxygen content than ordinary biodiesel, Jatropha oil propylene glycol monoethyl ether ester can not only be used as additive in diesel fuel, but also be used alone.

Key words: jatropha oil; biodiesel; oxygen content; physical and chemical properties; emission

麻风树作为用以大规模生产生物柴油的一种主要原料,在国际上被称为“生物柴油树”,因其具有适应区域广、种植成本低、含油量高、不占耕地等优势,近几年在我国的四川、贵州、云南、福建等地得以大规模种植。由麻风树油制备的生物柴油,理化性质良好,可以单独使用或与常规柴油混配使用,具有很高的实用价值,越来越受到各国的重视^[1-6]。

传统的麻风树生物柴油在经过酯交换法处理后,分子内仅含 1 个酯基团,即 2 个氧原子,因而氧含量不高,对柴油机排放性能的改善效果不明显。有研究表明,醚基团具有优异的着火性能,同时可以改善并提高酯基团的着火性能,即十六烷值^[7]。十六烷值的提高也具有进一步降低碳烟排放的功能,因而通过在生物柴油分子中引入醚基团来提高麻风树源柴油的氧含量,研制一类高含氧、低排放的新型生物柴油,这对军事等特定领域具有十分重要的意义。

本研究以资源丰富的丙二醇乙醚为醇化剂,借助在传统麻风树生物柴油分子中引入 1 个醚基团,使分子中同时含有酯基团和醚基团,以改善麻风树源生物柴油的着火性能和碳烟排放性能,旨在为其在生产实践中的推广应用奠定基础。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与药品

主要仪器: EQUINOX55 型傅里叶变换红外分光光度计(频率为 $4\,000.31\sim399.26\text{ cm}^{-1}$, 盐片材料 KBr), 由日本岛津公司生产。INOVA 型超导核磁共振仪(溶剂 CDCl_3 , 内标 TMS, 观测频率 400 MHz), 由美国 VARIAN 公司生产。

主要药品: 麻风树油(一级品), 四川绵阳新川松公司生产; 甲醇(分析纯), 天津天力公司生产; 丙二醇乙醚(分析纯), 江苏怡达公司生产; 氢氧化钾(化学纯), 西安嘉里化工公司生产。

一般对于麻风树油中的游离脂肪酸和水分含量都有要求, 其中水分含量不大于原油质量的 0.01%, 游离脂肪酸含量不大于原油质量的 0.05%。因为过量游离脂肪酸和水分会分别与碱性催化剂发生皂化反应和水解反应, 从而阻碍酯交换反应的进行。如果麻风树油中的游离脂肪酸和水分含量过高, 必须对其进行精制处理, 包括萃取脱酸和吸附脱水。通过红外光谱(FT-IR)分析可知, 本试验所用的麻风树油没有羟基伸缩振动吸收峰(图 1), 说明其中的游离脂肪酸和水分含量极低, 可直接用于合成反应。

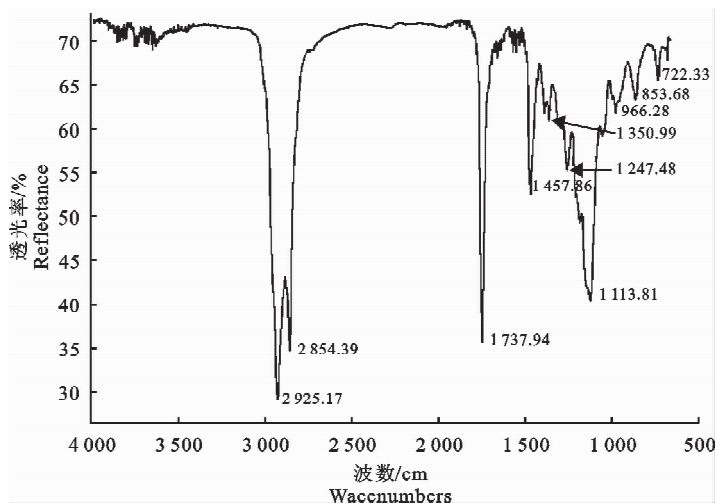


图 1 试验用麻风树油的红外光谱图

Fig. 1 Infrared absorption spectrum of raw oil

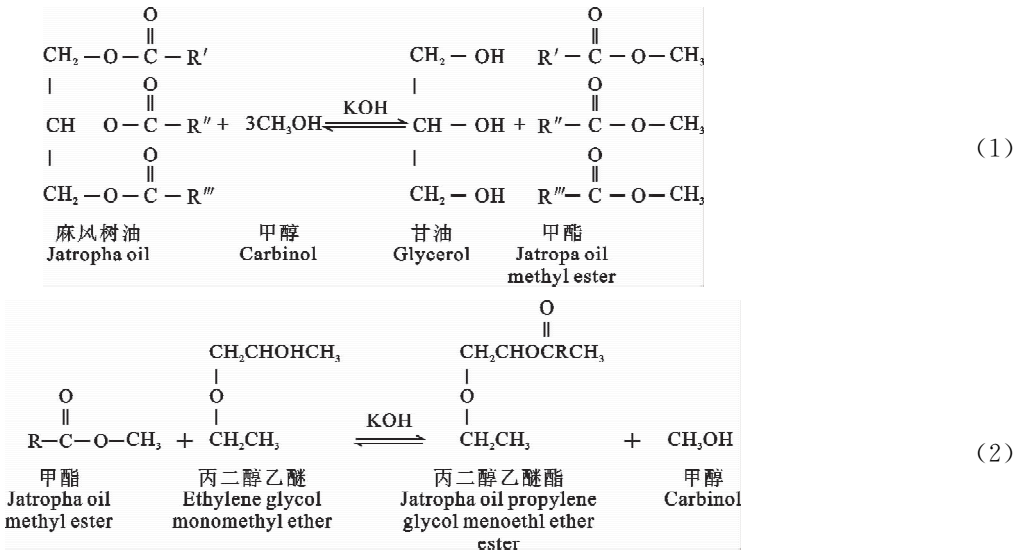
1.2 反应原理

为降低麻风树油的黏度, 提高其流动性, 先用甲

醇将麻风树油甘三酯中的甘油取代下来, 使 1 个甘三酯分子变成 3 个长链脂肪酸甲酯, 以降低其分子

质量,利于后续酯交换反应的完成^[8]。从反应方程式(1)可以看出,甲醇与麻风树油(以下简称醇油)物质的量比理论上是 3 : 1,但在实际生产过程中为了加快反应速度,通常添加过量的甲醇。确定了反应中醇油物质的量比之后,向容器中依次加入一定量

的催化剂 KOH,预热搅拌,直到 KOH 完全溶解为止。这个过程必须在单独的容器中进行,之后加入甲酯,将其与丙二醇乙醚反应生成麻风树油丙二醇乙醚酯,具体过程见反应方程式(2)。

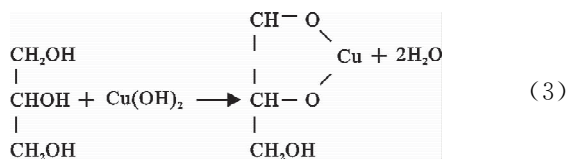


和核磁共振波谱($^1\text{H-NMR}$)对其进行结构验证^[9-10]。

1.3.2 生产条件优化 通过 $L_9(3^4)$ 正交试验优化生物柴油的最佳反应条件。其中以反应产率为考察指标,以醇油物质的量比(A)、催化剂 KOH 用量(B)、反应温度(C)和反应时间(D)为考察因素^[11-15]。各因素分别设置 3 个水平:因素 A 为 6:1,8:1,10:1;因素 B 为 0.8%,1.0%,1.2%(质量分数);因素 C 为 50,60,70℃;因素 D 为 30,60,90 min。

1.4 测定项目与方法

1.4.1 生物柴油产率 甘油作为副产物,可以在预处理和正式反应阶段间接衡量反应的程度。其原理是在强碱性溶液($\text{pH}=12\sim13$)中,甘油与氢氧化铜反应生成绛蓝色的溶液^[16],具体过程见反应方程式(3)。



反应方程式(3)生成的蓝色溶液在波长为 630 nm 有 1 处最大吸收峰,故根据朗伯-比尔定律,用下式可计算溶液吸光度:

$$A = \lg \frac{1}{T} = abC. \quad (4)$$

式中: A 为吸光度, T 为透光率, a 为吸光系数, b 为吸收液厚度, C 为溶液的质量浓度。

配制一系列不同质量浓度(C)的甘油铜标准溶液,在 630 nm 处分别测出各质量溶液的吸光度(A),绘制标准曲线,结果如图 3 所示。

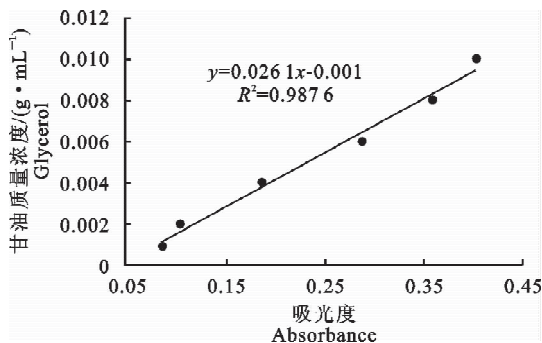


图 3 甘油铜标准溶液的吸光度曲线

Fig. 3 Absorbance curve of glycerol copper standard solution

以反应方程式(1)所得粗产物与 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 进行反应,测定反应溶液的 A 值,由标准曲线换算出溶液中甘油的含量,再按照公式(5)计算甲酯产率。

由于在反应方程式(2)中甲酯与丙二醇乙醚并不生成甘油,因此可以认为甲酯产率即为生物柴油的产率。

$$\eta = \frac{m_1}{m_2} = \frac{m_3}{m_4}. \quad (5)$$

式中: m_1 为生物柴油实际产量; m_2 为生物柴油理论产量; m_3 为甘油实际产量; m_4 为甘油理论产量。

1.4.2 生物柴油理化性能 作为柴油的添加剂或替代品,生物柴油还应满足普通柴油的各项使用标准,因此将该生物柴油的体积分数分别设为 0,10%,20%,30%,40%和 100%,在 0 和 25℃下观察其与 0# 柴油的互溶性,并分别测定其凝点、闭杯闪点、烟点、运动黏度(40℃)等理化指标。碳烟排放是衡量发动机有害排放物总量的主要指标,本研究以消光系数来衡量碳烟排放情况。在相同发动机载荷下(扭矩分别为 10,25,40,55,70 N/m),选取 0# 柴油、麻风树油甲酯和麻风树油丙二醇乙醚酯 3 种燃料,比较其在发动机高转速(2 000 r/min)和低转速(1 400 r/min)2 种条件下三者的消光系数^[17-20],以此间接反映碳烟排放量的大小。

2 结果与分析

2.1 麻风树油丙二醇乙醚酯的结构分析

由反应原理可推知,合成产物麻风树油丙二醇乙醚酯的结构为 $\text{RCOOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 。FT-IR 和超导核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)分析结果见表 1 和表 2。由表 1 和表 2 可知,产物的化学结构即为上述假定结构式。

2.2 麻风树油丙二醇乙醚酯生物柴油生产工艺的优化

麻风树油丙二醇乙醚酯生物柴油的生产工艺优化结果见表 3。由表 3 可知,在生物柴油制备过程中影响酯交换反应的主要因素是醇油物质的量比和催化剂 KOH 用量,反应温度和反应时间是次要因素,其影响大小顺序为 $A > B > C > D$ 。最优试验条件为 $A_3B_3C_3D_3$,即醇油物质的量比为 10:1,催化剂 KOH 用量为 1.2%(质量分数),反应温度为 70℃,反应时间为 90 min。按照筛选出的最优条件进行试验,得酯交换反应后的甲酯产率为 91.3%。

2.3 麻风树油丙二醇乙醚酯生物柴油的性能分析

由表 4 可知,在 0 和 25℃下无论以何种比例混合,麻风树油丙二醇乙醚酯与 0# 柴油均能互溶。其他理化性能均表现良好,可以作为柴油添加剂,也可以代替柴油单独进行使用。

表 1 麻风树油丙二醇乙醚酯粗产物的红外光谱分析

Table 1 FT-IR data of raw product jatropha oil propylene glycol monoethyl ether ester			
吸收波数/cm ⁻¹ Frequency	基团归属 Group attribution	振动类型 Vibration type	吸收强度 Strength
2 924.52	—CHB _{3B} , —CHB _{2B}	伸缩振动 νB _{asB}	弱 Weak
2 853.79	—CHB _{3B} , —CHB _{2B}	对称伸缩振动 νB _{sB}	强 Strong
1 743.96	C=O	剪式振动 ν	弱 Weak
1 462.60	—CHB _{2B}	弯曲振动 δ	弱 Weak
1 378.26	—CHB _{3B}	反对称伸缩振动 δ	中等 Middle
1 166.77	C—O—C	对称伸缩振动 νB _{asB}	中等 Middle
1 119.05	C—O—C	平面摇摆振动 νB _{sB}	弱 Weak
722.31	(CH ₂) _n (n>4)		弱 Weak

表 2 麻风树油丙二醇乙醚酯粗产物的超导核磁共振氢谱分析

Table 2 ¹ H-NMR data of raw product jatropha oil propylene glycol monoethyl ether ester			
化学位移/ppm Chemical shift	质子峰分裂(重数) Proton peak splitting	峰面积数 Peak area	对应质子数 Proton number
4.227	3	1.56	2
3.593	3	1.54	2
3.393	1	2.14	3

表 3 麻风树油丙二醇乙醚酯生物柴油生产工艺优化的 L₉ (3⁴) 正交试验结果

Table 3 Result of the orthogonal test L ₉ (3 ⁴) for production process optimization of jatropha oil propylene glycol monoethyl ether ester					
试验编号 Code	A 醇油物质的量比 Ratio	B 催化剂用量/% Catalyst	C 反应温度/℃ Temperature	D 反应时间/min Time	甲酯产率/% Productivity
1	6:1(1)	0.8(1)	50(1)	30(1)	76.2
2	6:1(1)	1.0(2)	60(2)	60(2)	79.2
3	6:1(1)	1.2(3)	70(3)	90(3)	85.5
4	8:1(2)	0.8(1)	60(2)	90(3)	86.7
5	8:1(2)	1.0(2)	70(3)	30(1)	82.0
6	8:1(2)	1.2(3)	50(1)	60(2)	84.0
7	10:1(3)	0.8(1)	70(3)	60(2)	89.3
8	10:1(3)	1.0(2)	50(1)	90(3)	81.3
9	10:1(3)	1.2(3)	60(2)	30(1)	89.2
K ₁	240.9	252.2	241.5	247.4	
K ₂	252.7	242.5	255.1	252.5	
K ₃	259.8	258.7	256.8	253.5	
R _i	18.9	16.2	15.3	6.1	

表 4 麻风树油丙二醇乙醚酯生物柴油的理化性能

Table 4 Physicochemical properties of jatropha oil propylene glycol monoethyl ether ester						
体积分数/% Percentage by volume	溶解性 Solubility		凝点/℃ Solid point	闭杯闪点/℃ Closed cup flsah point	烟点/mm Smoke point	运动黏度(40℃)/ (mm ² ·s ⁻¹) Kinematic viscosity(40℃)
	0℃	25℃				
0	溶解 Dissolve	溶解 Dissolve	—11	57	15	2.77
10	溶解 Dissolve	溶解 Dissolve	—10	91	18	3.20
20	溶解 Dissolve	溶解 Dissolve	—9	165.4	23	3.30
30	溶解 Dissolve	溶解 Dissolve	—8	195.3	30	3.62
40	溶解 Dissolve	溶解 Dissolve	—7	224.2	35	3.99
100	溶解 Dissolve	溶解 Dissolve	—4	>290	>50	5.80

图 4 是在发动机转速分别为 1 400 和 2 000 r/min条件下,所制备生物柴油的碳烟排放特性。由

图 4 可见,在相同转速条件下,3 种燃料的碳烟排放量均随着发动机扭矩的增大而增加,这说明随着载

荷的增加,燃料在发动机内出现缺氧燃烧,从而碳烟排放量增大。其中麻风树油丙二醇乙醚酯的碳烟排放量较 0# 柴油大幅下降,其排放效果甚至远优于麻风树油甲酯。这说明该生物柴油的燃烧更加充分,从而降低了碳烟的排放。由于该生物柴油的氧含量高于传统生物柴油,而碳烟的排放主要在扩散燃烧中生成,生物柴油的加入使得预混燃烧量增加,

扩散燃烧量减少。此外该生物柴油作为含氧燃料(氧含量达 10% 以上),其分子中不含芳香烃,碳氢质量比(C/H)远小于饱和烷烃,因此其自供氧能力可以解决局部缺氧的问题,特别是在燃料浓度高的区域,减少了燃料的缺氧燃烧,使燃料能够燃烧完全,从而降低了碳烟的排放量。

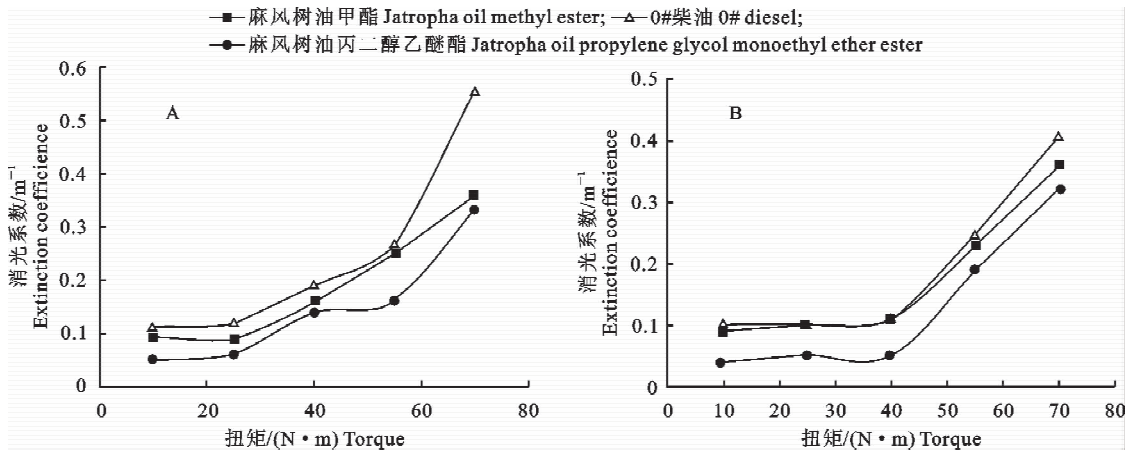


图 4 发动机转速分别为 1 400(A)和 2 000 r/min (B)条件下不同燃料的碳烟排放比较

Fig. 4 Effects of three fuels with two engine speeds: 1 400 (A) and 2 000 r/min (B) on smoke emissions

3 结 论

1) 采用麻风树油、甲醇和丙二醇乙醚为原料,以 KOH 为催化剂,通过碱催化酯交换反应合成了麻风树油丙二醇乙醚酯生物柴油。采用 FT-IR、¹H-NMR 分析技术对该生物柴油的结构进行了验证,确定产物的化学结构为 RCOOCH(CH₃)-CH₂OCH₂CH₃。由于甲醇的分子链较丙二醇乙醚短,更易与麻风树油分子发生反应,使其分子链在第 1 步反应中大部分发生断裂,从而降低运动黏度;在第 2 步反应中,生成的甲酯与丙二醇乙醚反应更加容易,产率也更高,并且不影响后续试验的开展。

2) 麻风树油丙二醇乙醚酯生物柴油的最优合成条件为:醇油物质的量比为 10:1,催化剂 KOH 用量 1.2%(质量分数),反应温度为 70℃,反应时间为 90 min,此条件下甲酯产率为 91.3%。

3) 麻风树油丙二醇乙醚酯生物柴油的理化性能与排放性能良好,既可以作为 0# 柴油的添加剂,也可以作为柴油替代品单独进行使用,虽然其成本高于传统生物柴油,但在军事等特定场合具有较强的推广应用价值。

[参考文献]

[1] 孟凡清,王德民. 生物柴油技术在国内的研究进展 [J]. 精细石

油化工,2007,24(5):30-33.

Meng F Q, Wang D M. Progress in processing technology of biodiese [J]. Speciality Petro Chemical, 2007, 24(5): 30-33. (in Chinese)

[2] 徐向阳. 能源供应安全视角下中印生物质能源利用的比较 [J]. 自然资源学报, 2010, 25(10): 8-11.

Xu X Y. Comparative study biomass utilization in China and India from the perspective of energy supply security [J]. Journal of Natural Resources, 2010, 25(10): 8-11. (in Chinese)

[3] 李昌珠. 生物柴油: 绿色能源 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 54-62.

Li C Z. Green fuels biodiesel [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 54-62. (in Chinese)

[4] 杨 光. 石油供应安全的国际经验及其对中国的启示 [J]. 西亚非洲, 2009(10): 15-21.

Yang G. The international experiences in oil supply security and its implications for China [J]. West Asia and Africa, 2009 (10): 15-21. (in Chinese)

[5] 黄仕钧, 陈 英, 谢 颖, 等. 钙基固体碱催化酯交换反应制备生物柴油研究进展 [J]. 中国油脂, 2010, 35(3): 79-81.

Huang S J, Chen Y, Xie Y, et al. Development of calcium-based solid base catalysts for biodiesel production by transesterification [J]. China Oils and Fats, 2010, 35(3): 79-81. (in Chinese)

[6] 刘知勤, 陈伟文, 阮荣生. 植物油生物柴油的研究进展 [J]. 可再生能源, 2009, 2(3): 8-10.

Liu Z Q, Chen W W, Ruan R S. Recent advancement in the development of biodiesel fuel [J]. Renewable Energy Resources, 2009, 2(3): 8-10. (in Chinese)

[7] Crooles R. New findings on combustion behavior of oxygenated synthetic diesel fuels [J]. Biomass and Bioenergy, 2006, 30: 461-468.

[8] 沈丹平. 植物油料化学及油脂化学 [M]. 北京: 中国商业出版社, 1995: 32-41.
Shen D P. Chemistry of vegetable oil material [M]. Beijing: China Business Press, 1995: 32-41. (in Chinese)

[9] 裘祖文. 核磁共振波谱 [M]. 北京: 科学出版社, 1989: 30-55.
Qiu Z W. NMRS [M]. Beijing: Science Press, 1989: 30-55. (in Chinese)

[10] Davies G, Henrissat B. Structures and mechanisms of glycosyl hydrolyses [M]. Structure, 1995, 3: 853-859.

[11] 谭桂琼, 陈天祥. 交酯化法合成乌柏脂肪酸乙酯 [J]. 贵州工业大学学报: 自然科学版, 2009, 32(6): 12-16.
Tan G Q, Chen T X. Process of making sapium fatty a hthane ester with ester exchange [J]. Journal of Guizhou University of Technology : Natural Science Edition, 2009, 32(6): 12-16. (in Chinese)

[12] 李宇翔, 蒋建春, 李 科, 等. 酯交换法制备生物柴油的机理与影响因素研究 [J]. 太阳能学报, 2011, 35(2): 23-24.
Li Y X, Jiang J C, Li K, et al. Reaction mechanism and impact factors analysis of biodiesel production from transesterification [J]. Acta Energiae Solaris Sinica, 2011, 35(2): 23-24. (in Chinese)

[13] 盛 梅, 邬国英, 徐 鸽. 利用高酸价工业废油制取生物柴油的研究 [J]. 中南林业科技大学学报, 2008, 28(3): 231-236.
Sheng M, Wu G Y, Xu G. Trans-esterification of high acid-value industrial waste oil [J]. Journal of Central South University of Forestry & Technology, 2008, 28(3): 231-236. (in Chinese)

[14] 张红云, 郭和军, 郑 利. 新型生物柴油制备 [J]. 西北农业学报, 2006, 15(1): 139-143.
Zhang H Y, Guo H J, Zheng L. Preparation of biodiesel from refined soybean oil and ethylene glycol monoethyl ether [J]. Acta Agriculturae Boreali-Occidentalis Sinica, 2006, 15(1): 139-143. (in Chinese)

[15] Pugazhivadiv M, Jeyachandran K. Experimental studies of the impact of CETANERTM on diesel combustion and emission [J]. Renewable Energy, 2005, 30: 2189-2202.

[16] Yuan T, Yang P, Wang Y, et al. Heterologous expression of a gene encoding a thermos table beta-galactosidase from *Alicyclobacillus acidocaldarius* [J]. Biotechnol Letter, 2008, 30: 343-348.

[17] Kaplan G, Arslan R, Surmen A. Modeling the effects of oxygenated fuels and split injections on DI diesel engine performance and emission [J]. Energy Sources, 2006, 28: 751-755.

[18] Usta N, Ozturk E, Conkur E. Emission characteristics of a navistar 7.3 L turbo diesel fueled with blends of oxygenates and diesel [J]. Energy Conversion and Management, 2005, 46: 741-755.

[19] Lapuerta M, Armas O, Ballesteros R. Oxygenated fuels for particulate emissions reduction in heavy duty DI diesel engines with common rail fuel injection [J]. Fernandez Fuel, 2005, 84: 773-780.

[20] Cetinkaya M, Karaosmanoglu F. The Effect of oxygenated fuels on emissions from a modern heavy-duty diesel engine [J]. Energy & Fuels, 2007, 19: 645-652.