

生物柴油转化效果测定方法的研究

陈英明^{1,2}, 常杰^{1,4}, 吕鹏梅¹, 付严¹, 王铁军¹, 陆继东², 肖波³

(1.中国科学院广州能源研究所, 广东广州 510640; 2.华中科技大学能源与动力工程学院, 湖北武汉 430074; 3.华中科技大学环境科学与工程学院, 湖北武汉 430074; 4.华南理工大学化工与能源学院 广东广州 510641)

摘要: 生物柴油的生产原料、催化剂、工艺流程等存在多样化特点, 为比较各种方法的优劣, 需要建立一种适宜、通用的测定方法。通过分析国内外相关测定方法, 提出以气相色谱测定反应产物, 十七碳脂肪酸甲酯为标准物质, 内标法计算反应转化率和产率的方法。

关键词: 生物柴油; 脂肪酸甲酯; 转化率; 产率

中图分类号: TQ517.4; TK6 文献标志码: A 文章编号: 1671-5292(2007)02-0030-04

Study on measurement of conversion effect of biodiesel

CHEN Ying-ming^{1,2}, CHANG Jie^{1,4}, LV Peng-mei¹, FU Yan¹, WANG Tie-jun¹, LU Ji-dong², XIAO Bo³

(1.Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Science, Guangzhou 510640, China; 2.Institute of Energy & Power, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 3.School of Environmental Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 4.School of Chemical and Energy Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: It is various in raw materials, catalyst, technological process for the production of biodiesel. In order to compare the different methods, it is necessary to set up a kind of suitable, universal method. On a basis of analyzing the relevant methods both at home and abroad, a method is proposed, in which gas chromatography is used to measure the reaction product, methyl heptadecanoate is used as standard substance, internal standard method is used for calculating the conversion rate and productivity.

Key words: biodiesel; fatty acid methyl ester; conversion; yield

生物柴油是长碳链脂肪酸单酯类物质, 主要是由脂肪酸或脂肪酸甘油酯与甲醇或乙醇等短链醇经过酯化或酯交换反应生成, 其主要成分是14~20碳的脂肪酸甲酯。作为一种绿色可再生的能源, 生物柴油以其可再生、易降解、无污染等特点受到人们的重视。目前生物柴油的生产一般采用以酸、碱、酶为催化剂的化学法, 其中碱催化法转化率高, 反应速度快, 在工业生产中得以成功应用。生物柴油的生产原料来源广泛, 既包括大豆油、菜籽油、花生油等食用油, 又包括麻风树籽油、光皮树油、绿玉树油等植物油, 还包括地沟油、煎炸油、泔水油等餐饮废油和某些菌、藻等微生物所

产生的单细胞油脂^[1-3]。

在生物柴油生产过程中, 生物柴油的转化效果对产品的成本和利润有着重要影响, 转化率和产率是体现生物柴油转化效果好坏的重要指标。由于原料和反应过程的多样性, 不同厂家生产的生物柴油存在着一定的差异, 在测量和分析反应转化率和产率时采用的方法也不尽相同。

本文综合分析各种测定生物柴油转化率和产率的方法, 探讨其中的合理和不足之处, 以期建立一套适合各种原料和生产工艺的测定、分析方法体系, 以利于不同生产者进行比较和分析。

1 生物柴油转化率的测定

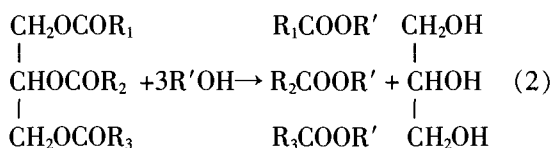
收稿日期: 2006-12-26。

基金项目: 广州市科技计划项目(2004J1-C0101)。

作者简介: 陈英明(1977-), 男, 博士研究生, 主要从事生物质资源及利用研究。E-mail: chen_yingming@126.com

通讯作者: 常杰(1968-), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事生物质合成燃料研究。E-mail: changjie@scut.edu.cn

生物柴油的生产主要是通过酯化反应或酯交换反应进行,反应式如下。



转化率的测定可以以反应物为标准,也可以以产物为标准。生物柴油转化率的测定有以下几种方法。

1.1 以反应物测定转化率

反应物主要是指脂肪酸、脂肪酸甘油酯和短链醇(主要是甲醇),可以用它们含量的减少量来测定生物柴油的转化率。由于油脂中脂肪酸甘油酯的成分不是单一的,特别是酸化油、地沟油等原料油的成分非常复杂,所以不宜以脂肪酸甘油酯的变化量来测定生物柴油的转化率。

1.1.1 以脂肪酸测定转化率

在以酸和醇进行酯化反应的体系中,脂肪酸的减少率等价于脂肪酸甲酯的转化率。邓利在以固定化假丝酵母脂肪酶为催化剂,油酸和甲醇酯化反应生成生物柴油的反应中,采用下述方法测定转化率:反应结束时在体系中加入酶抑制剂,然后滴加酸碱指示剂,计算出反应体系内油酸减少的量,通过反应前后油酸的减少率来反映生物柴油的转化率^[9]。即

转化率=(反应前油酸的量-反应后油酸的量)/反应前油酸的量×100%

马传国以甲醇钠和 HCl 为催化剂,研究了泔水油与甲醇反应生成脂肪酸甲酯的过程,转化率以反应体系的酸值变化来衡量^[9]。即

转化率=(原料酸值-酯化产物酸值)/原料酸值×100%

1.1.2 以甲醇测定转化率

目前常用的甲醇测定方法有气相色谱法和比色法^{[6],[7]}。方芳在分析了气相色谱法和比色的特点后,提出了利用紫外可见分光光度法测量甲醇含量的方法^[8],用甲醇的变化率来表示转化率。即转化率=(原料中甲醇量-产物中甲醇量)/原料中甲醇量×100%

1.2 以产物测定转化率

1.2.1 以甘油测定转化率

传统的甘油含量测定方法有物理法、化学法、酶法及色谱法^{[9]-[11]}。雷猛采用碘酸钾法测定酯交换反应生成的甘油量,通过计算酯化率衡量反应程度^[12]。刘伟伟在以橡胶籽为原料,采用高温气相酯化-酯交换法制取生物柴油的反应中^{[13],[14]},利用皂化-水解法测定产物中的甘油含量。用甘油产率来表示橡胶籽油转化率,即

转化率=(橡胶籽油理论甘油含量-生物柴油中甘油含量)/橡胶籽油理论甘油含量×100%

1.2.2 以甲酯测定转化率

甲酯含量主要通过气相色谱(GC)、高效液相色谱(HPLC)和凝胶渗透色谱(GPC)进行测定,参考的标准主要有 GB/T 17377-1998 (动植物油脂脂肪酸甲酯的气相色谱分析)和 prEN 14103:2001 (Fat and oil derivatives-Fatty Acid Methyl Ester (FAME) Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents)等。

色谱结果的分析方法主要包括面积法、内标法和外标法。

(1) 面积法计算转化率

在一般情况下,峰面积比可以代表质量百分比,因此通过测定相应峰面积占所有峰面积总和的百分数来计算给定组分*i*的含量,用甲酯的质量百分比来表示生物柴油的转化率,即

$$\text{转化率} = A_i / (\sum A) \times 100\%$$

式中 A_i ——组分*i*的峰面积;

$\sum A$ ——各峰面积的总和。

聂开立在酶法合成生物柴油的反应中,利用峰面积归一法计算甲酯的转化率^[15],即

甲酯转化率=脂肪酸甲酯的峰面积/(三甘油酯峰面积+二甘油酯峰面积+单甘油酯峰面积+脂肪酸峰面积+甲酯峰面积)×100%

(2) 内标法计算转化率

利用内标法可以测定产物中甲酯的质量。鲁明波先用碱法将原料油完全甲酯化,然后用酶法催化合成生物柴油,分别测定2种方法的产物中脂肪酸甲酯的含量,用以计算酶法合成生物柴油的转化率^[16],即

转化率=(固定化脂肪酶处理获得的样品中脂肪酸甲酯含量/油脂完全酯化后脂肪酸甲酯含

量) $\times 100\%$

(3) 外标法计算转化率

通过色谱测定脂肪酸三甘酯(TG)、脂肪酸二甘酯(DG)、脂肪酸单甘酯(MG)、脂肪酸甲酯(FAME)、甘油、游离脂肪酸(FFA)等成分,建立峰面积与其含量之间的标准曲线,然后通过标准曲线确定各种成分的具体含量。Dube, Salis 等用 HPLC 测定校准曲线和各种成分的量^{[17],[18]},转化率的计算公式为

$$X = [M_{oil}(t=0) - M_{oil}(t=t)] / M_{oil}(t=0)$$

式中 X ——转化率;

$M_{oil}(t=0)$ ——反应物油脂量(主要为 TG, DG, MG);

t ——反应时间;

$M_{oil}(t=t)$ ——产物中剩余的 TG 的量。

Zheng, S 利用 GPC 测定产物^[19],采用的计算方法为

$$X = [N_{FAME}(t=t)] / 3N_{oil}(t=0)$$

$N_{oil}(t=0) = N_{TG}(t=0) + 2/3N_{DG}(t=0) + 1/3N_{MG}(t=0) + 1/3N_{FFA}(t=0)$;

式中 $N_{FAME}(t=t)$ ——产物中的脂肪酸甲酯的物质的量;

$N_{oil}(t=0)$ ——反应物中酰基的物质的量;

$N_{TG}(t=0)$ ——反应物中三甘酯的物质的量;

$N_{DG}(t=0)$ ——反应物中二甘酯的物质的量;

$N_{MG}(t=0)$ ——反应物中单甘酯的物质的量;

$N_{FFA}(t=0)$ ——反应物中游离脂肪酸的物质的量。

以酸值的变化率测定转化率主要应用在原料为脂肪酸的酯化反应中,而且催化剂不能用酸和碱,只能用脂肪酶,应用范围十分有限。由于酶法中甲醇通常是分段加入反应器中的,所以不利于测定其变化量,而化学法中甲醇是过量的,反应温度较高,容易挥发,影响计算结果的准确性。甘油容易粘附在固体催化剂表面,同时甘油分离提纯复杂,所以用甘油的变化率来测定转化率也存在一定局限性。通过色谱测定甲酯的变化率来计算转化率是一种精确的方法。用面积法计算转化率时,不同类物质的质量与峰面积比值并不相同,需要测定各种物质的校正因子;如果原料成分复杂(如地沟油),内标法需要测定各种成分与内标的相对

校正因子,外标法需要绘制各种成分标准曲线图,比较繁琐。

2 生物柴油产率的测定

生物柴油产率的定义和测定方法形式多样。张红云以乙二醇乙醚和精制大豆油为原料,采用碱催化酯交换反应合成乙二醇乙醚豆油单酯^[20]。反应结束后,经除杂、水洗、干燥后获得生物柴油,产率计算公式为

$$\text{反应产率} = (\text{生物柴油质量} / \text{精制豆油质量}) \times 100\%$$

薛勇认为,从制备生物柴油的化学反应方程式可知,参加反应的甘油三酸酯的分子量与反应后制取的生物柴油的分子量基本上一样,所不同的只是生物柴油较甘油三酸酯多出 3 个氢原子,二者的分子量都非常大,可以认为反应制取的生物柴油的质量等于参加反应的甘油三酸酯的质量^[21]。因此得出的产率计算公式为

$$\text{产率} = (\text{生物柴油实际质量} / \text{生物柴油理论质量}) \times 100\% = (\text{生物柴油实际质量} / \text{加入甘油三酸酯质量}) \times 100\%$$

有些研究者直接测定产物中的脂肪酸甲酯含量,用收率^[22]、得率^[23]、纯度^[24]等表示。陈志峰用产物甲酯和原料油脂的质量比来表示反应产率^[25],即产率

$$Y_{(ME)} = 100\% \times m_{(ME)} / m_{(oil)}$$

式中 $m_{(ME)}$ ——反应生产的甲酯质量;

$m_{(oil)}$ ——反应前油脂质量。

在用色谱测定甲酯量时,大都采用内标法,但是选择的内标有很大的差异,通常为十一碳甲酯^[26]、十四碳甲酯^[21]、十七碳甲酯^{[23],[25]}、三辛酸甘油酯^[27]、月桂酸^[28]等。

3 结论

对于采用不同原料、不同催化剂、不同工艺流程生产的生物柴油,为了便于比较、判断技术优劣,需要采用恰当的指标,生物柴油转化率和产率的计算应该确定标准方法。首先应该确定生物柴油成分,油脂中脂肪酸甘油酯的组成包括 $C_8 \sim C_{24}$ 脂肪酸,从生物柴油的十六烷值角度考虑,生物柴油的脂肪酸组成主要为 $C_{14} \sim C_{20}$ 的脂肪酸甲酯,其余的脂肪酸甲酯含量很少,可以不予考虑。采用气相色谱仪测定各种成分的结果比较精确。由于内标法不需要待测物所有成分出峰,也不必严格配

置标准物,因此内标法采用是气相色谱定量分析生物柴油的恰当方法。由于样品中不含有十七碳甲酯,且十七碳甲酯能与待测组分分离,而且其色谱图位置与待测组分相近等特点,因此十七碳甲酯成为很多标准的选定内标物。利用内标法测定生物柴油,关键要确定各组分对内标物的相对校正因子。由于待测物中 TG、DG、MG、FFA 等成分复杂且含量少,所以对应的相对校正因子可用三油酸甘油酯、二油酸甘油酯、单油酸甘油酯、油酸的相对校正因子来表示。

参考文献:

- [1] 蒲海燕,贺雅非,刘春芬,等.微生物功能性油脂研究概况[J].粮食与油脂,2003(11):12-14.
- [2] AZAM M M, WAFTS A, NALLAR N M. Prospects and potential of fatty acid methyl esters of some non-traditional seed oils for use as biodiesel in India [J]. **Biomass Bioenergy**, 2005, 29: 293-302.
- [3] ZHANG Y, DUBÉ M A, MCLEAN D D, *et al.* Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis [J]. **Bioresour Technol**, 2003, 90(2): 229-240.
- [4] 邓利,刘柳,董贤,等.固定化假丝酵母 99-125 脂肪酶催化酯化脂肪酸低碳醇酯反应条件的研究[J].现代化工,2002,22(9):30-34.
- [5] 马传国,戴媛,王伟,等.泔水油制备脂肪酸甲酯的研究[J].中国粮油学报,2005,20(6):98-101.
- [6] 国家环保局.空气和废气监测分析方法[M].北京:中国环境科学出版社,1990.
- [7] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法 [M]. 北京:中国环境科学出版社,1995.
- [8] 方芳,曾虹燕.生物柴油中游离甲醇的测定[J].精细化工中间体,2005,35(1):66-67.
- [9] 彭立凤,赵汝琪,谭天伟.微生物脂肪酶的应用[J].食品与发酵工业,2000,26(3):68-73.
- [10] 徐秀丽,成立军,刘伦,等.分光光度法测定甘油合剂中甘油的含量[J].泰山医学院学报,2002,23(3):247-248.
- [11] 申书昌,王文波.气相色谱法测定工业甘油含量[J].齐齐哈尔轻工学院学报,1994,10(4):84-88.
- [12] 雷猛,许世海,魏小平.菜籽油制备生物柴油及其理化性能的研究[J].后勤工程学院学报,2004(4):59-63.
- [13] 刘伟伟,苏有勇,张无敌,等.生物柴油中甘油含量测定方法的研究[J].可再生能源,2005(3):14-20.
- [14] 刘伟伟,苏有勇,张无敌,等.橡胶籽油制备生物柴油的研究[J].中国油脂,2005,30(10):43-46.
- [15] 聂开立,王芳,邓利,等.间歇及连续式固定化酶反应生产生物柴油[J].生物加工过程,2005,3(1):58-62.
- [16] 鲁明波,余龙江,薛勇,等.生物柴油的酶促合成研究[J].中国油脂,2005,30(11):62-64.
- [17] M A DUBÉ, A Y TREMBLAY, T LIU. Biodiesel production using membrane reactor [J]. **Bioresour Technol**, 2006, 98(3): 639-647.
- [18] ANDREA SALIS, MARCELLA PINNA, *et al.* Biodiesel production from triolein and short chain alcohols through biocatalysis [J]. **Journal biotechnology**, 2005, 119(3): 291-299.
- [19] S ZHENG, M KATE. Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil [J]. **Biomass and Bioenergy**, 2006, 30(3): 267-272.
- [20] 张红云,郭和军,郑利,等.新型生物柴油的制备[J].西北农业学报,2006,15(1):139-143.
- [21] 薛勇,余龙江,朱敏.利用植物油生产优质可降解新能源—生物柴油的研究[J].山东农业科学,2004(5):44-47.
- [22] 孟鑫忠. KF/CaO₂ 催化剂催化大豆油酯交换反应制备生物柴油[J].石油化工,2005,34(3):282-286.
- [23] 徐圆圆,杜伟,刘德华.非水相脂肪酶催化大豆油脂合成生物柴油的研究 [J]. 现代化工,2003,23(增刊):167-169.
- [24] YONG WANG, SHIYI OU. Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil [J]. **Journal of molecular catalysis A chemical**, 2006, 252(1): 107-112.
- [25] 陈志峰,吴虹,宗敏华.固定化脂肪酶催化高酸废油脂酯交换生产生物柴油[J].催化学报,2006,27(2):146-150.
- [26] 邬国英,林西平,巫森鑫.棉籽油甲酯化联产生物柴油和甘油[J].中国油脂,2003,28(4):70-73.
- [27] MASARU KAEDA. Biodiesel fuel production from plant oil catalyzed by *Rhizopus oryzae* lipase in a water-containing system. Without an organic solvent [J]. **Journal of bioscience and bioengineering**, 1999, 88(6): 627-631.
- [28] SHWETA SHAH, SHWETA SHARMA, GUPTA M M. Biodiesel preparation by lipase-catalyzed transesterification of *Jatropha oil* [J]. **Energy & Fuel**, 2004, 18(1): 154-159.