

超声波辅助制备米糠生物柴油及其燃料排放特性

林琳¹, 董英¹, 徐自明², 王忠³

(1. 江苏大学食品与生物工程学院, 镇江 212013; 2. 常州市轻工职业技术学院, 常州 213164;
3. 江苏大学汽车与交通工程学院, 镇江 212013)

摘要: 对超声波辅助碱催化米糠油与醇酯交换反应进行了一系列试验研究, 并与传统机械搅拌法比较, 论证其用于制备生物柴油的可行性。结果显示超声波辅助方法可以缩短酯交换反应的时间 15~20 min。超声频率 40 kHz 条件下反应速度较 28 kHz 快, 但是由于产物水洗分离困难而使得产物得率反而有所下降。超声辅助酯交换法还可以减少催化剂的用量, 当催化剂用量为质量分数 0.5% 时可得到最高的转化率和得率。轻型车排放试验结果显示燃用米糠生物柴油可以显著降低 CO 和 HC 排放, 而 NO_x 排放有少量增加。

关键词: 超声; 酯交换; 米糠油; 生物柴油; 排放

中图分类号: TQ028.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2008)-8-0202-04

林琳, 董英, 徐自明, 等. 超声波辅助制备米糠生物柴油及其燃料排放特性[J]. 农业工程学报, 2008, 24(8): 202—205.

Lin Lin, Dong Ying, Xu Ziming, et al. Biodiesel production from rice bran oil by means of ultrasonic energy and emission properties as engine fuel[J]. Transactions of the CSAE, 2008, 24(8): 202—205.(in Chinese with English abstract)

0 引言

生物柴油是由植物油与短链醇进行酯交换反应的产物, 其理化特性接近柴油, 是柴油机理想的替代燃料^[1,2]。作者先前的研究^[3]显示在机械搅拌条件下, 碱催化酯交换法制备米糠生物柴油(RBD)取得了较高的转化率。但油和醇不能互溶, 要进一步提高反应效率, 就必须提高反应物之间的混合效率。低频超声对于部分相溶的体系有着很好的乳化作用, 可增大油和醇两相之间接触面积, 进而提高混合效率^[4-6]。

赵雷等^[7]与 Colucci 等^[8]利用大豆油与甲醇在超声作用下合成脂肪酸甲酯, 均发现在 20 kHz 条件下转化率最高, 反应 10 min, 转化率可以达到 90% 以上。岳鸥等^[9]与阎杰^[10,11]分别以废煎炸油和玉米油为原料, 研究发现采用超声辅助甲酯化与机械搅拌法相比, 反应时间可缩短 50%, 并减少了催化剂用量。但目前的研究都采用植物油与甲醇反应, 而对于其他短链醇用于生物柴油的制备未做报道。且研究只考察了超声对脂肪酸甲酯的转化率的影响, 对产物得率这一重要指标缺乏研究。

本文对超声辅助和机械搅拌两种方法制备 RBD 做了比较, 并对醇的种类、催化剂量、反应时间和超声频率等因素对酯交换反应转化率和得率的影响, 及米糠生物柴油的燃料特性和轻型车排放性能进行了系统的研究。

1 试验材料与方法

1.1 原料与试剂

米糠油(丹阳欣盛粮油公司提供), 酸价 0.9 mg/g; 醇(上海振兴试剂一厂, 分析纯); NaOH、KOH(淄博博山化学试剂厂, 分析纯); 无水硫酸钠、石油醚 30~60℃(宝应沪宝化学试剂厂, 分析纯)。

1.2 仪器与设备

超声波发生装置: 利用超声清洗装置代替(保定爱尔发公司); HP5890 型色谱仪; Horiba MEXA-7200D 气体分析系统。

1.3 米糠生物柴油的制备

试验利用低频超声波辅助(28 kHz 和 40 kHz)制备生物柴油。采用碱催化, 醇油摩尔比 6, 催化剂质量分数分别为 0.5%、0.9%、1.1%。先在干燥的带塞锥形瓶中, 将研磨好的催化剂溶解于醇中, 再将催化剂的醇溶液加入到装有米糠油的锥形瓶中, 将锥形瓶中反应物浸没在超声清洗器中, 25℃ 下进行超声反应。反应结束后将反应物倒入分液漏斗中, 静置分层, 取出上层的脂肪酸酯采用蒸馏水洗涤, 去除醇和催化剂的杂质, 再用无水硫酸钠干燥, 再对产物进行分析。转化率和得率通过下式计算得到:

$$\text{转化率(得率)} = \frac{m_1 / M_{\text{生}}}{3m_2 / M_{\text{米}}}$$

式中 m_1 ——气相测定各种脂肪酸甲酯的绝对质量(或精制后得到的生物柴油质量); m_2 ——原料米糠油质量; $M_{\text{生}}$ ——反应得到各种脂肪酸酯的平均摩尔质量; $M_{\text{米}}$ ——米糠油的平均摩尔质量。

1.4 轻型车燃用 RBM 排放试验

采用轻型车尾气排放测试循环(GB18352.2)来评价生物柴油和 0[#] 柴油的排放性能。试验车辆为依维柯 TuRBMdaily30—10。按标准测试循环进行试验, 环境温度 25℃, 车辆静止 8 h 以上, 冷态启动后开始测试循环, 对供油系统未作调整。将测试循环分为 3 个阶段, 分别

收稿日期: 2007-12-03 修订日期: 2008-05-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(50776042); 镇江市农业攻关项目(NY2006018)

作者简介: 林琳, 博士研究生, 从事生物工程研究。江苏镇江市学府路 301 号 江苏大学食品与生物工程学院, 212013。Email: lin780530@126.com

是 0~430 s 城市循环冷态阶段、430~820 s 城市循环热态阶段和 820~1120 s 市郊循环。

2 试验结果与分析

2.1 超声频率的影响

机械搅拌与超声辅助条件下,各种醇与米糠油反应转化率和得率见表 1~4 (机械搅拌酯交换反应时醇油比 6,温度 50℃)。

由表 1~4 中可以看出,米糠油和醇在超声条件下的反应速度远远高于机械搅拌。且当催化剂质量分数为 0.5%时转化率和得率都最高,而在机械搅拌条件下当催化剂质量分数为 0.9%时转化率和得率达到最高,以后继续增加催化剂用量,转化率和得率都会有所下降,因为随着催化剂用量的增加,产生的皂化物也不断增加。而皂化物分子的结构上有一个亲水端和一个厌水端,它垂直于不相溶的油和醇两相界面,从而形成油和醇的乳化油,进而形成胶体,包裹催化剂,使之无法参与反应,阻碍了反应进一步进行,使得转化率降低^[12]。同时,反应过程中产生的胶体物质还会包裹反应产物脂肪酸酯,使之一起残留在甘油层中,使最终产物的分离变的困难,降低了反应产物的得率。因为超声条件下反应的得率较

之机械搅拌有很大提高,所以可以推测在超声条件下反应中生成的皂化物较少。

还可以发现 40kHz 条件下反应时间较 28kHz 短,但是最终产物的得率却较低,通常情况下 28kHz 和 40kHz 产生的空化气泡没有大的区别,因此得率应该也相差不大。这不是混合效率的问题,而是因为产物的分离困难所造成的。因为和 28 kHz 相比,40 kHz 条件下反应形成较多的皂化物,皂化物扮演了相转化催化剂的角色,以及增加超声频率使植物油和醇之间的溶解度增加,这都促使反应速度加快。但是当对产物进行清洗时,一些酯被皂化物微粒所包裹,阻碍了最终产物的分离,使得最终分离产物的得率降低。同时提高超声频率使得植物油、醇、甘油和酯之间的溶解度增加,导致最终产物的分离变得复杂,进而降低产物的得率。

研究表明^[5]继续提高超声频率液体中产生的气穴将减少,为了维持系统内产生的气穴量,就不得不增加超声的功率。在高频条件下,空化气泡的破裂没有足够大的能量使一种液体去撞击另一种液体。醇和油这不相溶的两相的混合效果很差,因此无法形成乳化油,而酯交换反应主要发生在两相的边界处,所以无法提高混合效率。因此只有低频率的超声才能促进酯交换反应的进行。

表 1 甲酯的转化率和得率

Table 1 Conversion rate and yield rate of methylesters

搅拌方式	质量分数 0.5%KOH			质量分数 0.9%KOH			质量分数 1.1%KOH		
	反应时间/min	转化率/%	得率/%	反应时间/min	转化率/%	得率/%	反应时间/min	转化率/%	得率/%
机械搅拌	45	83.2	69.3	15	85.8	75.1	15	83.7	72.4
28 kHz 超声	30	98.4	94.3	15	95.3	91.4	15	88.7	83.5
40 kHz 超声	20	98.6	92.1	15	95.5	87.6	15	90.6	80.4

表 2 乙酯的转化率和得率

Table 2 Conversion rate and yield rate of ethylesters

搅拌方式	质量分数 0.5%KOH			质量分数 0.9%KOH			质量分数 1.1%KOH		
	反应时间/min	转化率/%	得率/%	反应时间/min	转化率/%	得率/%	反应时间/min	转化率/%	得率/%
机械搅拌	45	86.4	68.6	15	89.2	71.0	15	85.2	70.3
28 kHz 超声	15	97.6	89.3	15	96.8	82.9	15	91.4	80.8
40 kHz 超声	15	98.7	86.8	15	97.7	77.6	15	93.6	69.5

表 3 正丙醇酯的转化率和得率

Table 3 Conversion rate and yield rate of n-propylesters

搅拌方式	质量分数 0.5%KOH			质量分数 0.9%KOH			质量分数 1.1%KOH		
	反应时间/min	转化率/%	得率/%	反应时间/min	转化率/%	得率/%	反应时间/min	转化率/%	得率/%
机械搅拌	45	86.7	67.4	15	88.5	73.4	15	84.2	72.1
28 kHz 超声	15	98.2	89.0	15	97.1	84.9	15	91.8	78.9
40 kHz 超声	15	98.6	85.5	15	98.2	75.7	15	95.0	73.2

表 4 正丁醇酯的转化率和得率

Table 4 Conversion rate and yield rate of n-butyl esters

搅拌方式	质量分数 0.5%KOH			质量分数 0.9%KOH			质量分数 1.1%KOH		
	反应时间/min	转化率/%	得率/%	反应时间/min	转化率/%	得率/%	反应时间/min	转化率/%	得率/%
机械搅拌	60	86.3	81.2	45	90.1	84.8	45	86.4	82.3
28 kHz 超声	45	96.5	92.3	45	92.6	88.6	45	89.7	85.3
40 kHz 超声	45	97.1	90.4	45	94.2	85.9	45	91.1	83.2

2.2 醇种类及超声频率对反应的影响

由表 2 可知,相同条件下米糠油和乙醇的反应速度较之甲醇反应有所提高,但得率却显著下降。由表 3 可知,米糠油和正丙醇反应得到了类似的结果,相同条件下米糠油和正丙醇反应速度高于和甲醇反应,但得率低于和甲醇反应,而反应速度和得率都和与乙醇反应相差不多。这是由于随着醇的链长增加,油和醇之间的溶解度增加,从而加快了反应速度。研究发现^[4]在植物油中醇的溶解度主要受其组成中脂肪酸的不饱和性和链长的影响,随着醇的碳链增加,其在植物油中的溶解度增加,1 摩尔的植物油可以分别溶解 1.88 摩尔甲醇、2.77 摩尔乙醇、3.92 摩尔正丙醇和 6 摩尔的正丁醇。但是由于反应完成的速度很快,因此反应中的各种物质还未发生分离,使得最终产物的水洗和分离变的复杂,而降低了得率。

由表 4 可知,在超声和机械搅拌两种方法下米糠油与正丁醇进行反应,都取得较高的转化率,但是反应所需时间却显著增加。根据 Freedman 等^[13]人研究发现油与甲醇进行酯交换反应和丁醇反应不同,这是由于甲氧基离子的极性比丁氧基离子大,而且甲醇分子较小,可同时与甘油三酯三个链上的脂肪酸酯反应,而丁醇分子远大于甲醇分子必须依次与 TG、DG、MG 反应最终生成丁酯。因此,丁醇和米糠油的反应速度较慢。使得反应中各种物质的分离比较充分,有利于最终产物的水洗和分离,所以可获得较高的得率。

米糠油和异丙醇、异丁醇等带支链的醇进行反应,结果如表 5。在机械搅拌条件下均未发生酯交换反应,而在超声波条件下异丙醇和异丁醇和米糠油发生少量反应。这是由于支链的存在,原子的空间屏蔽作用阻碍了反应物接近反应中心,相对于直链醇而言反应进行得十分缓慢。而皂化反应和酯交换反应作为相互竞争的反应,皂化反应进行的速度较快,消耗米糠油和催化剂,生成皂化物,而使酯交换反应受到抑制^[14,15]。

表 5 米糠油与带支链醇的反应情况

Table 5 Transesterification of RBM with secondary and tertiary

醇	机械搅拌 (反应 60 min)	超声辅助 (反应 60 min)
异丙醇	未发生反应	少量反应
异丁醇	未发生反应	少量反应
叔丁醇	未发生反应	未发生反应

2.3 RBD 的燃料特性

RBD 的燃料特性如表 6 所示,其各项燃料特性均达到相关的国际标准,试验显示^[2]燃用 RBD 可保证发动机的燃油经济性及输出功率。

2.4 轻型车试验 CO、HC 和 NO_x 排放量

先前 RBD 和 0[#]柴油在台架稳定工况下的排放特性进行研究,而瞬态运行工况对发动机的排放影响很大,采用瞬态循环来评价生物柴油发动机整车排放特性更有意义。

图 1~3 中比较了 0[#]柴油、0[#]柴油掺混 30%RBD 的混合燃料(30%BD)和 RBD 的 CO、HC 和 NO_x 的排放情况。所得到的结果和台架试验相同,燃用 RBD 和混合燃

料 CO 和 HC 的排放较普通 0[#]柴油有明显改善,而燃用 RBM 生物柴油的 NO_x 排放量有少量增加。

表 6 RBD 生物柴油燃料特性

Table 6 Fuel properties of rice bran oil biodiesel

燃料特性	RBD 生物柴油	生物柴油标准	
		ASTM D 6751-02	DIN V 51606
密度(at 15℃)/kg·m ⁻³	884		875-900
粘度(at 40℃)/mm ² ·s ⁻¹	4.12	1.9-6.0	3.5-5.0
闪点/℃	205	>130	>120
冷滤点/℃	-2		0
硫质量分数/%	0.01	<0.01	<0.01
残留碳质量分数/%	0.23		<0.3
十六烷值	50	>49	>49
水质量分数/%	0.02	<0.03	<0.05
灰分/%	0.01	<0.02	<0.02
铜蚀(3 h, 50℃)	1	1	1
酸价/mg·g ⁻¹	0.45	<0.8	<0.50
甲醇质量分数/%	0.22	<0.3	<0.3
甘油质量分数/%	0.2	<0.24	<0.23
碘价/gIodine/100 g	110		<115
含磷质量比/mg·kg ⁻¹	5	<10	<10
热值/MJ·kg ⁻¹	40		

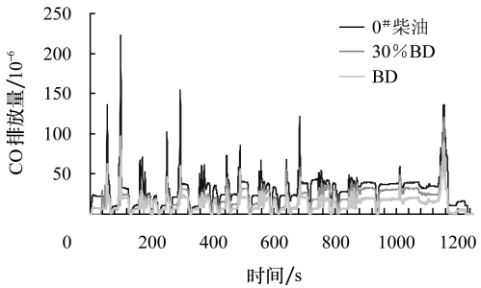


图 1 标准测试循环 (GB18352.2) CO 排放模式
Fig.1 CO emission in standard test cycle

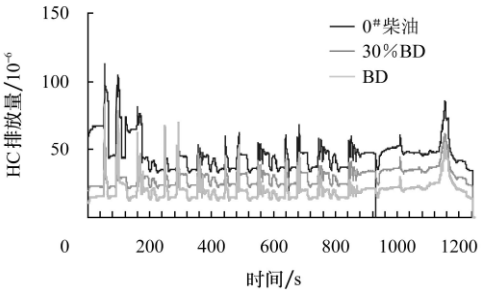


图 2 标准测试循环 (GB18352.2) HC 排放模式
Fig.2 HC emission in standard test cycle

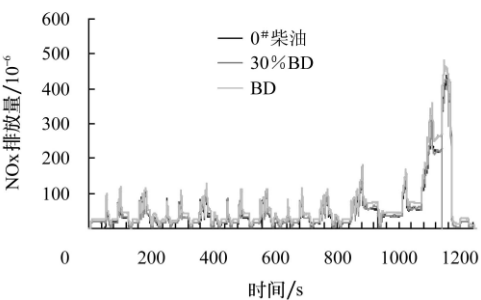


图 3 标准测试循环 (GB18352.2) NO_x 排放模式
Fig.3 NO_x emission in standard test cycle

3 结 论

通过试验可以得到以下主要结论:

1) 与传统的机械搅拌相比, 超声辅助方法可以显著提高酯交换反应的速度。取得相同的转化率和得率所需的反应时间减少 15~20 min。超声频率 40 kHz 条件下反应速度较之 28 kHz 快, 但是由于产物分离困难而使得产物的得率反而低于 28 kHz。

2) 与传统的机械搅拌相比, 超声辅助方法可以节省催化剂量。催化剂质量分数在 0.5% 时, 反应就可得到最高的转化率和得率。

3) 在超声辅助酯交换反应中米糠油与甲醇反应产物脂肪酸酯的得率最高。而与其它醇反应虽然反应速度较之甲醇高一些, 但是由于产物分离复杂, 而使得率降低。因此甲醇最适合用于制备生物柴油。

4) 超声辅助制备得到的 RBD 各项燃料特性与机械搅拌相当, 轻型车燃用 RBD 排放试验结果显示 CO 和 HC 排放显著减少, 而 NO_x 排放量略有增加。

[参 考 文 献]

- [1] Hu Z Y, Fang F, Ben D F, et al. Net energy, CO₂ emission, and life-cycle cost assessment of assava-based ethanol as an alternative automotive fuel in China[J]. *Applied Energy*, 2004, 78(1): 247—256.
- [2] 纪 威, 符太军, 姚亚光, 等. 柴油机燃用乙醇—柴油—生物柴油混合燃料的试验研究[J]. *农业工程学报*, 2007, 23(3): 180—185.
- [3] 董 英, 林 琳, 徐自明, 等. 米糠油制备生物柴油的工艺优化和燃料特性[J]. *农业机械学报*, 2007, 38(10): 80—84.
- [4] Stavarache C, Vinatoru M, Maeda Y, et al. Ultrasonically driven continuous process for vegetable oil transesterification[J]. *Ultrasonics sonochemistry*, 2007, 14 (3): 413—417.
- [5] Carman Stavarache, Vinatoru M, Nishimura R, et al. Fatty acids methyl esters from vegetable oil by means of ultrasonic energy[J]. *Ultrasonics sonochemistry*, 2005, 12 (2): 367—372.
- [6] Ji J B, Wang J L, Li Y C, et al. Preparation of biodiesel with the help of ultrasonic and hydrodynamic cavitation[J]. *Ultrasonics*, 2006, 44 (1): 411—414.
- [7] 赵 雷, 刘国琴, 李 琳, 等. 超声波加速脂肪酸甲酯化的研究[J]. *中国油脂*, 2008, 33(1): 33—36.
- [8] Colucci J A, Borrero E E, Alape F. Biodiesel from an alkaline transesterification reaction of soybean oil using ultrasonic mixing[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2005, 82 (7): 525—530.
- [9] 岳 鹏, 金青哲, 刘元法, 等. 超声波作用下甲醇钠催化废煎炸油合成生物柴油的研究[J]. *中国粮油学报*, 2006, 21(5): 98—101.
- [10] 阎 杰. 超声强化玉米油与甲醇的酯交换反应[J]. *粮油加工*, 2006, 18(7): 54—57.
- [11] 阎 杰. 几种固体催化剂催化油脂与甲醇酯交换反应性能的比较[J]. *粮油加工*, 2005, 17(8): 47—49.
- [12] Mollet H, Grubenmann A. 乳液、悬浮液、固体配合技术与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 55—100.
- [13] Freeman B, Butterfield R O, Pryde E.H. Quantitation in the analysis of transesterified soybean oil by capillary gas chromatography[J]. *JAACS*, 1986, 63 (5): 1370—1375.
- [14] Stavarache C, Vinatoru M, Maeda Y. Aspects of ultrasonically assisted transesterification of various vegetable oils with methanol[J]. *Ultrasonics sonochemistry*, 2007, 14 (6): 380—386.
- [15] Stavarache C, Vinatoru M, Maeda Y. Ultrasonic versus silent methylation of vegetable oils[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2006, 13 (9): 401—407.

Biodiesel production from rice bran oil by means of ultrasonic energy and emission properties as engine fuel

Lin Lin¹, Dong Ying¹, Xu Ziming², Wang Zhong³

(1. School of Food & Biological Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China;

2. Changzhou institute of light industry technology, Changzhou 213164, China;

3. School of Automobile and Traffic Engineering of Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: Transesterification of rice bran oil with alcohol, in presence of base catalyst, was studied with low frequency ultrasound, as well as the discussion of the feasibility of biodiesel preparation with ultrasonic assistant. By using ultrasounds, the reaction time was reduced 15~20 min compared to mechanical stirring. The reaction rate of the 40 kHz ultrasound was faster than that of 28 kHz but lower yield than 28 kHz ultrasound. The quantity of required catalyst can be reduced with ultrasonic assistant. The best yields were obtained when the catalyst was used in 0.5% wt/wt of oil. The differences in the product yield were mainly due to difficulties through washing. Emission tests have shown a marked decreasing in CO, HC, and PM with a slight increasing in NO_x, however.

Key words: ultrasonic; transesterification; rice bran oil; biodiesel; emission