

## 支链醇对生物柴油低温性能的影响研究



MENG Zhong-lei

孟中磊, 李翔宇, 蒋剑春\*

(中国林业科学研究院林产化学工业研究所; 国家林业局林产化学工程  
重点开放性实验室, 江苏 南京 210042)

**摘要:** 研究了用大豆油、甲醇和一种支链醇作为原料来制备含有脂肪酸支链醇酯的生物柴油, 其中支链醇为异丙醇、异丁醇和仲丁醇中的一种。特别考察了反应时间、温度、催化剂和异丙醇与甲醇物质的量之比等因素对产物中脂肪酸异丙酯(IPE)含量的影响。用异丙醇和甲醇混合制备生物柴油, 异丙酯的 GC 含量可达 50% 以上, 但发现异丙酯的 GC 含量高于 20% 时, 甘油不易分离。测定了 IPE 不同含量产物的黏度、冷凝点和冷滤点, 发现其黏度比用纯甲酯制得的生物柴油略高, 其冷凝点和冷滤点与之相比降低幅度可达 5~8℃。

**关键词:** 生物柴油; 支链醇; 黏度; 冷凝点; 冷滤点

中图分类号: TQ51

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2008)02-0011-05

## Study on Effect of Branched-chain Alcohol on Low-temperature Properties of Biodiesel

MENG Zhong-lei, LI Xiang-yu, JIANG Jian-chun

(Institute of Chemical Industry of Forest Product, CAF; Key and Open Lab. on  
Forest Chemical Engineering, SFA, Nanjing 210042, China)

**Abstract:** Soybean oil, methanol and branched-chain alcohol were used to produce biodiesel which contains branched-chain esters. The branched-chain alcohol used is one of these alcohols: isopropanol, isobutyl alcohol, sec-butyl alcohol. Isopropanol has the best reaction property among these alcohols. The effects of reaction time, temperature, catalyst dosage, isopropanol and methanol molar ratio on content of isopropyl esters (IPE) were researched. The GC content of IPE could be more than 50% in this experiments. However, when IPE content was over 20%, separation of glycerin from esters was difficult. The properties of the product with different IPE content were mensurated and its viscosity was higer than fatty acid methyl esters, while condensation point (CP) and cold filter plugging point (CFPP) were decreased from 5 to 8℃ compared with FME.

**Key words:** biodiesel; branched-chain alcohol; viscosity; pour point; cold filter plugging point

生物柴油作为一种可再生能源, 在人们对全球环境日益关注的今天, 越来越受到重视<sup>[1]</sup>。生物柴油一般由油脂和醇进行醇解反应来制备, 目前研究最多的是用甲醇来制备的脂肪酸甲酯, 这主要是因为甲醇极性大反应速度较快, 且价格便宜。用甲醇和油脂制备的生物柴油, 其性能接近石化柴油, 环保性能突出, 但是其低温性能不太令人满意, 热值也比石化柴油略低。改善生物柴油低温性能的方法包括冷冻过滤掉一部分饱和脂肪酸甲酯和添加抗凝剂两种, 前者将损失掉 13%~20% 的产物, 而后者虽可以降低冷凝点但对冷滤点的降低不明显<sup>[2-3]</sup>。在脂肪酸酯的长直链上引入支链可以干扰其低温结晶, Lee 等<sup>[4]</sup>研究了脂肪酸异丙酯(IPE)和脂肪酸仲丁酯等脂肪酸支链醇酯的低温结晶性能, 用差示扫描量热法(DSC)分析发现普通大豆油的异丙酯和仲丁酯比相应的甲酯结晶温度分别降低了 7~11℃ 和 12~14℃。Wu 等<sup>[5]</sup>研究了牛油异丙酯、乙酯和甲酯以及它们与 2# 石化柴油混合物(含酯 20%, 质量分数)的低温性能和发动机性能, 发现异丙酯及其混合物的运动黏度都比相应的其它两种酯的略高, 其它方面

收稿日期: 2007-05-31

基金项目: 国家林业局 948 创新项目(2006-4-C05)

作者简介: 孟中磊(1980-), 男, 河南平顶山人, 硕士生, 主要从事生物柴油制备利用的研究; E-mail: mengzhonglei2008@163.com

\* 通讯作者: 蒋剑春, 研究员, 博士生导师, 主要从事生物质能源利用的研究。

IPE 都有较好的性能。Wang 等<sup>[6]</sup>研究了 IPE 的合成以及作为发动机燃料的应用,他们用异丙醇的钠盐和钾盐来催化合成大豆油和黄油异丙酯,催化剂用量为油脂质量的 1%,异丙醇与油脂的物质的量之比为 20:1;IPE 在发动机上燃烧后排放的 CH 化合物降低了 50%,CO 降低了 10%~20%,烟尘降低了 40%。目前,国内用支链醇和动植物油脂来合成生物柴油的研究报道还比较少。作者研究了在传统的甲醇和油脂合成生物柴油中加入一些支链醇,使产物中含有一部分带支链的脂肪酸酯,并考察了其冷凝点、冷滤点和运动黏度。

## 1 实验部分

### 1.1 原料及主要仪器

原料:食用级商品大豆油,购自苏果超市;甲醇、异丙醇和异丁醇为分析纯,上海化学试剂有限公司;仲丁醇为化学纯,国药集团化学试剂有限公司;KOH 分析纯,上海九亿化学试剂有限公司。

仪器:美国安捷伦气相色谱质谱仪:Aglient Technologies 6890N;石化柴油冷凝点、冷滤点和运动黏度测定仪型号分别为:SYP2007-11、SYP1008-V 和 SYP1003-IA,上海神开石油化工仪器有限公司。

### 1.2 合成工艺

取一定量的大豆油、甲醇、一种支链醇和催化剂加入 500 mL 三口烧瓶,加热到 40~80℃,反应 0.5 h 左右,减压蒸出未反应的醇,冷却至室温,静止分层,下层为粗甘油,上层为生物柴油。

### 1.3 产物分析测定

生物柴油成分分析采用气相色谱与质谱联用(GC-MS),色谱分析条件:HP-5MS 毛细管色谱柱(0.25 mm×30 m×0.25 μm),气化室温度 250℃,柱温采用程序升温(初温 80℃,保持 2 min,升温速率 10℃/min,终温 250℃,保持 15 min)。

产物生物柴油的冷凝点、冷滤点和运动黏度,分别依据中国石化柴油标准 GB/T 510、SH/T 0248 和 GB/T 265 进行测定。

## 2 结果与讨论

在研究过程中,主要考虑了反应时间、反应温度、催化剂用量、甲醇与支链醇(主要为异丙醇)物质的量之比和醇与大豆油物质的量之比(醇油比)等因素对产物产率和产物中脂肪酸支链醇酯含量的影响。并比较了不同产物的黏度、冷凝点和冷滤点。

### 2.1 大豆油生物柴油主要成分分析

2.1.1 大豆油脂肪酸甲酯 按照文献<sup>[7]</sup>,用甲醇和大豆油制得脂肪酸甲酯,并用 GC-MS 分析其组成,结果如表 1。

表 1 大豆油脂肪酸甲酯组成  
Table 1 Soyate methyl esters constituents

编号 No.	脂肪酸甲酯组成 constituent of fatty acid esters	GC 含量/% GC contents	$M_r$
1	棕榈酸甲酯 methyl palmitate(C16:0)	13.465	270
2	硬脂酸甲酯 methyl stearate(C18:0)	6.971	298
3	油酸甲酯 methyl oleate(C18:1)	26.207	296
4	亚油酸甲酯 methyl linoleate(C18:2)	49.885	294
5	亚麻酸甲酯 methyl linolenate(C18:3)	0.901	292
6	花生酸甲酯 methyl eicosanoate(C20:0)	0.642	326
7	山嵛酸甲酯 methyl behenate(C22:0)	0.626	354
8	其他 others	1.302	

由脂肪酸甲酯组成及其 GC 含量可计算出大豆油的平均相对分子质量( $M_r$ ),其计算式如下:

$$M_r = 3 \times \sum (M_i \times C_i) - 6$$

式中: $M_i$ —第  $i$  种脂肪酸甲酯的  $M_r$ ;  $C_i$ —第  $i$  种脂肪酸甲酯在总的甲酯中的 GC 含量。

用上式可求得所用大豆油的  $M_r$  约为 872.5。

**2.1.2 异丙醇和甲醇混合制得的生物柴油成分分析** 用异丙醇和甲醇混合制生物柴油,制得的产物 IPE GC 含量可达 50% 以上。表 2 给出了 IPE GC 含量为 45.6% 的产物的各主要甲酯和 IPE 的组成以及 GC 含量。从表 2 中数据可以看出产物中每种脂肪酸所对应的甲酯和 IPE 的比值近似相等,对 IPE 的 GC 含量为 19.7%、25.5%、39.6% 和 50.3% 等样品的分析也发现有相同的结果。

表 2 大豆油生物柴油中主要甲酯和 IPE 组成对比

Table 2 Constituents of methyl and isopropyl esters in soyate biodiesel

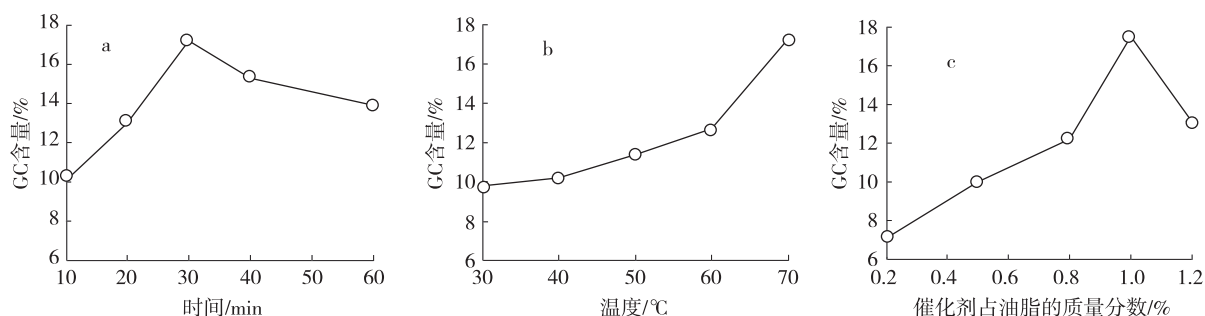
脂肪酸甲酯 methyl esters		脂肪酸异丙酯 isopropyl esters	
组成 constituents	GC 含量 contents/%	组成 constituents	GC 含量 contents/%
棕榈酸甲酯 methyl palmitate	5.474	棕榈酸异丙酯 isopropyl palmitate	5.165
硬脂酸甲酯 methyl stearate	2.434	硬脂酸异丙酯 isopropyl stearate	2.242
油酸甲酯 methyl oleate	14.758	油酸异丙酯 isopropyl oleate	14.077
亚油酸甲酯 methyl linoleate	24.663	亚油酸异丙酯 isopropyl linoleate	24.120
总量 total	47.329		45.609

## 2.2 异丙醇和甲醇混合制生物柴油的影响因素分析

**2.2.1 反应时间的影响** 在考察时间因素对产物的影响时,取大豆油 100 g,甲醇与大豆油的物质的量之比为 6.5:1,异丙醇与甲醇的物质的量之比为 1.2:1,催化剂 KOH 占油质量的 1%,反应温度控制在 70~80℃。从图 1(a)可看出,IPE 在总产物中的含量随着反应时间的增加而增加,在 30 min 左右时达到最大,而后减小。

**2.2.2 反应温度的影响** 考察温度对产物的影响时,反应时间为 30 min,除温度外其他条件同 2.1.1 节。从图 1(b)可看出,IPE 的 GC 含量随着反应温度的增加而增加,由于所用的醇为甲醇和异丙醇的混合物,其反应温度控制在 80℃ 以下。

**2.2.3 催化剂用量的影响** 考察催化剂 KOH 对产物的影响时,反应时间为 30 min,除催化剂外其他条件同 2.1.1 节。从图 1(c)可看出,IPE GC 含量随着催化剂用量的增加而增加,其用量为 1% 附近时最高,随着催化剂用量继续增加产物中 IPE GC 含量反而有所降低。这可能是由于催化剂用量的增大产物中皂增加,也就造成反应结束后静止分层过程中会损失一部分 IPE(因为 IPE 本身为一种非离子表面活性剂),另一方面也给甘油的分离造成困难。



a. 时间 time; b. 温度 temperature; c. 催化剂用量 catalyst dosage

图 1 不同反应条件对 IPE GC 含量的影响

Fig.1 Effects of reaction conditions on IPE GC content

**2.2.4 异丙醇与甲醇物质的量之比对产物的影响** 考察异丙醇与甲醇之比对产物影响时,由于它们要与大豆油进行反应,醇与大豆油之比对产物也有重要影响,所以需要先固定一种醇的用量。先固定甲醇与大豆油的物质的量之比为 6:1,反应时间 30 min,其他条件同 2.1.1 节;再固定异丙醇与大豆油的物质的量之比为 12:1,反应时间为 60 min,其他条件同 2.1.1 节,结果见表 3。从表 3 可看出,IPE GC 含量随异丙醇与甲醇的物质的量之比增大而增大。随着异丙醇和甲醇物质的量之比的增加 IPE GC 含量可达 50% 以上,但发现 IPE GC 含量高于 20% 时,甘油不易分离。实验发现,随着异丙醇与甲醇物质的

量之比的增大,催化剂 KOH 需要较长时间才可完全溶解,反应时间也要增加。可见由于空间位阻,异丙醇的反应活性不如甲醇。

作为对比以异丙醇与大豆油的物质的量之比为 6:1,在不加入甲醇的情况下,按上述工艺条件反应,结果发现产物明显发生了皂化。产物放置较长一段时间后分层,上层有较少油层,取上层用 GC-MS 分析,发现其脂肪酸 IPE GC 含量为 53.1%,脂肪酸 GC 含量为 23.8%,单甘酯 GC 含量为 19.8%。按文献[6]用异丙醇钠(用金属钠和异丙醇制得)做催化剂,用异丙醇和大豆油来合成大豆油异丙酯,其中催化剂(以金属钠计)占油质量的 1%,异丙醇与大豆油物质的量

之比为 20:1,反应时间 10 h,产物 IPE GC 含量为 91.3%,脂肪酸 GC 含量为 2.8%,单甘酯未检测出,产率为 78%(按大豆油质量计)。可见,用异丙醇与甲醇混合来制备含有 IPE 的生物柴油,要比分别制备脂肪酸甲酯和 IPE 再将两者混合来制备含有 IPE 的生物柴油更有优势。

**2.2.5 各因素影响比较** 用部分析因实验设计(见表 4),考察了各个因素影响的大小,所用的统计分析软件为 STATISTICA 6,催化剂为 KOH,油脂为大豆油。对实验结果进行分析,发现在实验考察的范围内对产物中 IPE GC 含量影响的主要因素为:催化剂、 $n(\text{异丙醇}):n(\text{大豆油})$ 、 $n(\text{甲醇}):n(\text{大豆油})$ 以及温度。从 Pareto 图可以看出,各因素对产物中 IPE GC 含量影响大小为:催化剂 >  $n(\text{异丙醇}):n(\text{大豆油})$  > 温度 >  $n(\text{甲醇}):n(\text{大豆油})$  > 时间,其中甲醇与大豆油的物质的量之比和反应时间与产物中 IPE GC 含量是负相关的。这是因为甲醇与大豆油的物质的量之比减小其实就等于增大了异丙醇与甲醇之比,这与 2.2.4 节结论一致;而反应时间的负相关性表明, IPE 的生成可能不是先有甲醇与油脂反应生成脂肪酸甲酯而后异丙醇再与脂肪酸甲酯反应生成 IPE 的(有用脂肪酸甲酯和异丙醇反应制 IPE 的报道<sup>[8]</sup>)。

表 4 各主要影响因素的  $2^{5-2}$  析因设计

Table 4  $2^{5-2}$  Factorial design of the main factors

序号 No.	催化剂用量/g catalyst dose	时间/min time	温度/°C temp.	$n(\text{甲醇}):n(\text{大豆油})$ $n(\text{methanol}):n(\text{oil})$	$n(\text{异丙醇}):n(\text{大豆油})$ $n(\text{isopropanol}):n(\text{oil})$	IPE GC 含量/% IPE GC content
1	0.20	20	40.0	6:1	6:1	2.9
2	1.00	20	40.0	3:1	3:1	7.2
3	0.20	60	40.0	3:1	6:1	4.9
4	1.00	60	40.0	6:1	3:1	4.3
5	0.20	20	80.0	6:1	3:1	3.2
6	1.00	20	80.0	3:1	6:1	12.9
7	0.20	60	80.0	3:1	3:1	3.0
8	1.00	60	80.0	6:1	6:1	11.3

### 2.3 产物的黏度、凝固点和冷滤点分析

**2.3.1 IPE GC 含量对产物黏度的影响** 实验测定了不同 IPE GC 含量的产物,在 40 °C 下的运动黏度(见图 2)。结果发现随着 IPE GC 含量的增加,产物黏度也增加,当 GC 含量大于 20% 时,其黏度大于  $5.0 \text{ mm}^2/\text{s}$ ,已经超过了欧洲国家生物柴油标准(如德国 DIN V 51606,规定 40 °C 下的运动黏度为  $3.5 \sim 5.0 \text{ mm}^2/\text{s}$ )<sup>[9]</sup>。例如, IPE GC 含量为 45.6% 的产物,测得其 40 °C 下的运动黏度为  $11.2 \text{ mm}^2/\text{s}$ ,这主要是产物中含有将近 4% 的单甘酯(主要是  $\beta$ -亚油酸单甘酯)和 0.6% 的甘油。

**2.3.2 IPE GC 含量对产物凝固点和冷滤点的影响** 实验测定了不同 IPE GC 含量的产物的凝固点和

冷滤点(见图3)。大豆油甲酯的冷凝点和冷滤点分别为 $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。研究发现产物的冷凝点和冷滤点随着 IPE GC 含量的增加而降低,降低幅度 $5\sim 8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,考虑到反应效率和分离的难易,以及成本问题,IPE GC 含量不大于 $20\%$ 为宜。IPE GC 含量为 $20\%$ 的大豆油生物柴油产物的冷凝点和冷滤点分别为 $-8$ 和 $-6.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。IPE GC 含量为 $45.6\%$ 的大豆油生物柴油产物的冷凝点和冷滤点分别为 $-11$ 和 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

#### 2.4 异丙醇、异丁醇和仲丁醇与甲醇混合制生物柴油比较

在混合醇制生物柴油中,以支链醇、甲醇和大豆油的物质的量之比为 $6:6:1$ ,催化 KOH 的质量为油质量的 $1\%$ ,温度控制在 $70\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,反应时间 $30\text{ min}$ 的工艺条件用异丙醇、异丁醇和仲丁醇反应,比较其反应性能。用 GC-MS 分析,发现脂肪酸异丙酯、脂肪酸异丁酯和脂肪酸仲丁酯 GC 含量分别为 $12.1\%$ 、 $5.3\%$ 和 $4.2\%$ ,可见反应活性异丙醇 $>$ 异丁醇 $>$ 仲丁醇。对上述含有脂肪酸异丁酯和脂肪酸仲丁酯的两个样品的黏度和低温流动性能进行了测定,其 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的运动黏度分别为 $4.5$ 和 $4.6\text{ mm}^2/\text{s}$ ,其冷凝点分别为 $-5$ 和 $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,冷滤点都为 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

### 3 结论

**3.1** 通过实验研究可知以甲醇和一种支链醇(异丙醇、异丁醇或仲丁醇)混合制备含带有支链脂肪酸酯的生物柴油是可行的,支链醇最好选用异丙醇。用异丙醇、甲醇和大豆油可制得脂肪酸异丙酯(IPE)GC 含量达 $50\%$ 以上的大豆油生物柴油,但 IPE GC 含量高于 $20\%$ 时,产物中甘油不易分离。

**3.2** 各因素对产物中 IPE GC 含量影响大小为:催化剂 $>n$ (异丙醇): $n$ (大豆油) $>$ 温度 $>n$ (甲醇): $n$ (大豆油) $>$ 时间。

**3.3** 含支链脂肪酸酯产物的黏度有所增大,IPE GC 含量 $<20\%$ 时,产物 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 运动黏度 $<5.0\text{ mm}^2/\text{s}$ 。

**3.4** 含支链脂肪酸酯产物的冷凝点和冷滤点比纯甲醇制得的生物柴油低,降低幅度达 $5\sim 8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,IPE GC 含量为 $20\%$ 的大豆油生物柴油产物的冷凝点和冷滤点分别为 $-8$ 和 $-6.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

#### 参考文献:

- [1] 聂小安,蒋剑春,杨凯华,等.我国生物柴油产业化制备技术及其发展趋势[J].生物质化学工程,2006,40(增刊):66-68.
- [2] DUNN R O, SHOCKLEY M W, BAGBY M O. Winterized methyl esters from soybean oil: an alternative diesel fuel with improved low-temperature flow properties[C]//1997 SAE International Spring Fuels and Lubricants Meeting. Dearborn: Society of Automotive Engineers, 1997: 1-12.
- [3] 韩恩山,康红欣,胡建修.生物柴油低温流动性及其降凝剂研究进展[J].粮食与油脂,2006(1):7-9.
- [4] LEE I, HAMMOND E G, JOHNSON L A. Use of branched-chain esters to reduce the crystallization temperature of biodiesel[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1995, 72(10): 1155-1160.
- [5] WU W H, MARMER W N, DUNN R O, et al. Low-temperature property and engine performance evaluation of ethyl and isopropyl esters of tallow and grease[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1998, 75(9): 1173-1178.
- [6] PAUL S W, MUSTAFA E T, JON V G. The production of fatty acid isopropyl esters and their use as a diesel engine fuel[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2005, 82(11): 845-849.
- [7] 马俊林,郭俊宝,徐广辉,等.大豆油制备生物柴油的工艺探索[J].可再生能源,2006(2):35-37.
- [8] 邓淑华,周亮,周立清,等.棕榈酸异丙酯的合成研究[J].化学工业与工程,1999,16(3):184-186.
- [9] 李昌珠,蒋丽娟,程树棋.生物柴油——绿色能源[M].北京:化学工业出版社,2003.

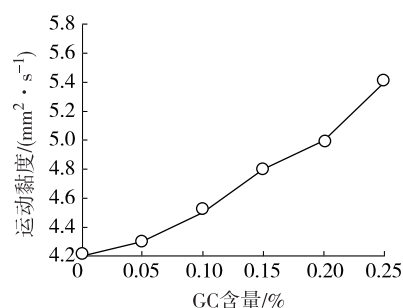


图2 IPE GC 含量对产物运动黏度的影响

Fig.2 Effects of IPE GC content on kinematic viscosity

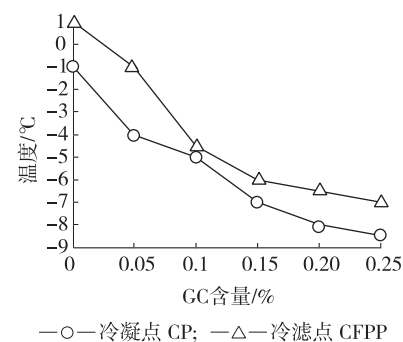


图3 IPE GC 含量对产物冷凝点和冷滤点的影响

Fig.3 Effects of IPE GC content on CP and CFPP