

酶催化地沟油生产的生物柴油的性能研究

王 钰¹ 孙海洋¹ 王 芳² 谭天伟^{2*}

(北京化工大学 1. 生命科学与技术学院; 2. 北京市生物加工过程重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 以地沟油为原料, 固定化假丝酵母脂肪酶为催化剂催化转酯化反应制备生物柴油。并对其组成及物理、化学性能进行了检测, 研究了生物柴油燃烧时的排放特性和动力性, 并进行了经济评价。实验结果表明, 合成的生物柴油纯度达到了 97.8% 以上, 精制后的产品闪点高于 170 °C, 硫的质量分数低于 0.0005%, 十六烷值高达 73.6, 在 0# 柴油中添加了 20% 的生物柴油后, 尾气排放中 CO 降低 28%, 未燃烧的 HC 降低了 36%, NO_x 降低了 24%, 全负荷烟度下降幅度达到 0.2~0.9 Rb, 体现出了生物柴油优良的特性。

关键词: 生物柴油; 地沟油; 性能; 燃烧; 排放

中图分类号: TQ645.8

引 言

近年来, 随着石油储量的日益减少以及人类对石油燃烧所带来的地球环境影响的关注, 开发新的对环境无害的可再生燃油, 利用丰富的生物质资源开发液体燃料, 特别是生物柴油等燃料油已成为热门课题^[1]。而随着生物柴油生产工艺的逐步成熟, 如何对其品质进行控制也成为研究的重点^[2]。

苏有勇等^[3]以大豆油、亚麻油、花生油、棕榈油等不同种植物油作为原料制备生物柴油, 并对其制备工艺和主要品质指标加以对比。徐鸽等^[4]探求了不同植物油的低温性能规律。证明了以不同原料制得的生物柴油品质存在一定的差别。针对我国国情和油料资源特点, 为了在不增加植物油生产压力的基础上实现生物柴油的原料供应和稳定生产, 地沟油、酸化油、泔水油成为不可或缺的重要原料。本文依据文献^[5]的方法, 以地沟油为原料, 通过专一性固定化脂肪酶催化得到生物柴油, 对其化学组成和性能进行了检测, 并在柴油发动机上进行了燃烧实验, 考察了由地沟油转化而来的生物柴油的排放特性、动力性和经济性。

1 实验方法

1.1 生物柴油的制备

采用自制的假丝酵母酶膜为催化剂, 以地沟油为原料与甲醇在一定条件下反应^[5], 制得的粗产品通过蒸馏精制, 以此为生物质柴油原料, 研究和制定油品的性能及标准。

1.2 组成、物化及燃烧性能检测方法

对组成的测试均使用气相色谱-质谱连用仪(美国安捷伦); 对其他物理、化学性质的检测采用石油检测的标准方法。其中, 密度(15 °C): GB/T 2540; 黏度(40 °C): ASTM D445; 闪点(闭口杯): ASTM D93; 冷滤点: IP 309; 硫(S)含量: SH/T 0253—92; 残碳值: ASTM D4530; 十六烷值: GB/T 386—91; 总酸值: GB/T 7304; 硫酸盐灰份: GB/T 2433; 水含量: SH/T 0246—92; 铜片腐蚀(50 °C, 3 h): ASTM D130; 磷(P)含量: 等离子体发射光谱法; 热值: ASTM D4809; 排放测试: GB17691—2001; 全负荷烟度: GB/T3847—93。

2 结果与讨论

2.1 组成及性能检测

以德国生物柴油标准^[6]作为参照依据, 进行产品的质量监测。表 1 所示为本文研制生产的生物柴油的主要检测结果。

由于生物柴油的有效成分是脂肪酸甲酯, 产品中的杂质和残留物会对生物柴油的性质及燃烧性能

收稿日期: 2006-10-11

基金项目: 国家自然科学基金(20176002); 国家“十五”科技攻关项目(2004BA411B05)

第一作者: 女, 1982年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: twtan@mail.buct.edu.cn

表 1 生物柴油物性检测结果

Table 1 Analysis of biodiesel

项目名称	分析数据	单位
密度(15℃)	0.8886	g/cm ³
黏度(40℃)	4.641	mm ² /s
闪点(闭口杯)	>170	℃
冷滤点	1	℃
S 含量	0.0005%	质量分数
残碳值	<0.05%	质量分数
十六烷值	73.6	
硫酸盐灰份	5%	质量分数
水含量	<0.0005	质量分数
铜片腐蚀(50℃,3h)	1a	级
总酸值	0.05%	mgKOH/g
甲醇含量	0.01%	质量分数
甲酯含量	>97.8%	质量分数
单二三甘酯含量	未检出	质量分数
游离甘油含量	未检出	质量分数
总甘油含量	未检出	质量分数
P 含量	0.00037%	质量分数
热值 P	37.82	kJ/g

产生负面影响,甚至会影响到环境问题和发动机操作。如:不饱和的脂肪酸甲酯的存在会降低熔点、十六烷值^[7];单甘酯、双甘酯会造成积碳、结晶、增加黏度^[8];三甘酯堵塞部件;硫、磷超标会对发动机产生影响并污染环境^[9];水和不溶物易引起酸化、腐蚀等^[10];甘油易于吸水,会导致喷嘴积碳堵塞^[11];冷滤点会影响贮存稳定性等等。因此,必须严格控制生物柴油产品中某些组分的含量。

由以上数据与各个标准比较可知,本文以地沟油为原料,酶法催化生产的生物柴油在组分组成、物性参数等各个方面已基本满足并优于各项标准的规定,十六烷值远远高于国家标准值 45。鉴于其优良的性质,能够在一定程度上避免污染环境、堵塞部件、燃烧成灰、结晶、腐蚀等不良现象,且避免了对发动机操作产生不良影响。

2.2 燃烧测试

2.2.1 生物柴油发动机的排放特性

环境问题是生物柴油特性检验过程中最重要的性能之一。向 0 # 柴油中添加 20% 生物柴油后,使用车用柴油机对柴油排气污染物进行检测,即柴油在全负荷工况下 CO、HC(碳氢化合物)、NO_x 的排放浓度。结果如表

2 所示。

表 2 生物柴油的排放特性检验结果

Table 2 Exhaust emissions of biodiesel

检验项目	0# 柴油/ (g/(kW·h))	20% 生物柴油/ (g/(kW·h))	与原机 对比
CO	2.98	2.15	-28%
HC	0.84	0.54	-36%
NO _x	5.68	4.34	-24%

加入 20% 的生物柴油后,可以使柴油机的 CO 排放量有所降低;并确定出了同一转速下的最佳扭矩值,即转速 2200 r/min 时的最佳负荷应在 130 N·m 左右,3000 r/min 时的最佳负荷应在 80 N·m 左右;随着转速的增加,CO 的排放量也有所增加。柴油机的 HC 排放量大幅度降低;且转速的变化对 HC 的排放量影响不大。在一定转速下,无论使用何种燃料,随负荷的增加,NO_x 排放量均随之增加。小负荷时,燃料对 NO_x 排放量的影响较小,大负荷时,燃料对 NO_x 排放量的影响较大。

向 0 # 柴油中添加 20% 生物柴油后,CO 排放量、HC 排放量、NO_x 的排放浓度均有大幅度改善,能在较大范围降低发动机燃烧对环境的危害。由此证明生物柴油的确能在较大范围降低发动机燃烧对环境的危害。据报道生物柴油对 NO_x 排放的影响有正、有负^[12-13],这主要是受到了其原料组成的影响。在此以此类地沟油生产得到的生物柴油的确能够显著降低 NO_x 的排放量。

2.2.2 生物柴油对发动机动力性能的影响

将添加了 20% 生物柴油的 0 # 柴油用于柴油发动机中,并将其动力性与原 0 # 柴油的动力性进行了对比。如图 1 所示。

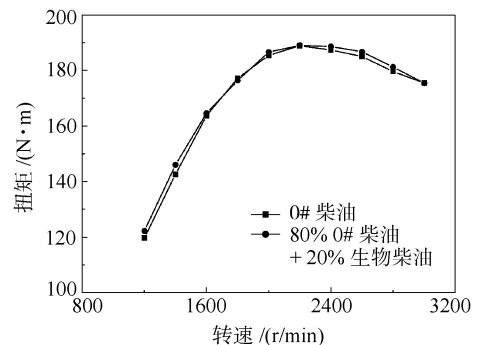


图 1 不同燃料的外特性扭矩

Fig. 1 The torsion values of the different fuels

因为生物柴油的低热值不高于普通 0# 柴油, 因此燃用生物柴油后柴油机的输出功率局部有所降低。此数据证明: 燃用生物柴油后, 实验柴油机的动力性增降幅度为 $-0.45\% \sim 2.33\%$, 满足了发动机的动力性要求。

2.2.3 生物柴油对发动机经济性的影响 同样因为生物柴油的低热值低于普通 0# 柴油, 而生物柴油的密度又大于普通柴油的密度, 因此生物柴油的油耗率将明显略高于普通柴油的油耗率。具体情况如图 2 所示。

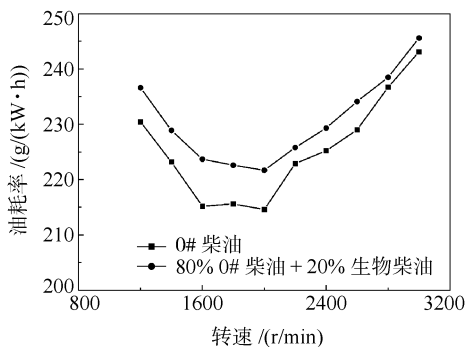


图 2 不同燃料的油耗率

Fig.2 Consumption of the different fuels

由于生物柴油的经济性能指标还应综合考虑其生产成本。此数据证明燃用生物柴油后, 实验柴油机燃油耗增加了 $0.99\% \sim 4.59\%$, 但实际上生物柴油的综合经济性能要优于普通柴油。

2.2.4 生物柴油的烟度 对添加了 20% 生物柴油的 0# 柴油的烟度进行了考察, 结果如图所 3 示。燃用生物柴油后, 实验柴油机的全负荷烟度下降幅度达到 $0.2 \sim 0.9$ Rb, 有明显的降烟效果。

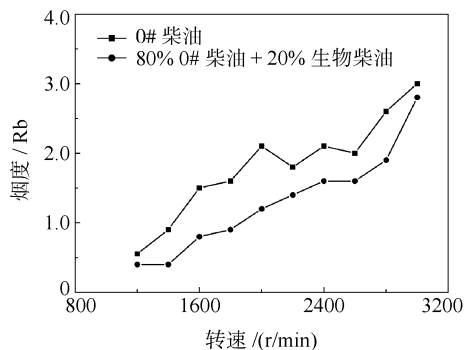


图 3 不同燃料的烟度

Fig.3 Smoke numbers of the different fuels

3 结论

(1) 合成的生物柴油纯度达到了 97.8% 以上,

精制后的产品闪点高于 $170\text{ }^{\circ}\text{C}$, 硫的质量分数低于 0.0005%, 十六烷值高达 73.6;

(2) 在 0# 柴油中添加了 20% 的生物柴油后, 尾气排放中 CO 降低了 28%, 未燃烧的 HC 降低了 36%, NO_x 降低了 24%。全负荷烟度下降幅度达到 $0.2 \sim 0.9$ Rb。

(3) 冷滤点作为评价生物柴油低温流动性能指标之一, 为 $1\text{ }^{\circ}\text{C}$, 尚未达到标准要求。还需通过进一步研究调整生物柴油质量, 改善品质。

参 考 文 献

- [1] 朱建良, 张冠杰. 国内外生物柴油研究生产现状及发展趋势[J]. 化工时刊, 2004, 18(1): 23-27.
- [2] CONCEICUA M M, CANDEIA R A, DANTAS H J. Rheological behavior of castor oil biodiesel[J]. Energy & Fuels, 2005, 19: 2185-2188.
- [3] 苏有勇, 张无敌, 刘士清, 等. 植物油制备生物柴油的研究[J]. 可再生能源, 2005(6): 13-15.
- [4] 徐鸽, 巫森鑫, 邬国英. 生物柴油低温流动性能研究[J]. 江苏工业学院学报, 2004, 16(4): 14-16.
- [5] 邓利, 谭天伟, 王芳. 脂肪酶催化合成生物柴油的研究[J]. 生物工程学报, 2003, 19(1): 97-101.
- [6] 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, 2005: 199-216.
- [7] 郭登峰, 盛梅, 罗士平. 气相色谱法测定生物柴油中多种脂肪酸甲酯[J]. 中国油脂, 2004, 29(4): 44-46.
- [8] 徐学兵. 油脂化学[M]. 北京: 中国商业出版社, 1993: 10-15.
- [9] 巫森鑫, 邬国英, 王俊德, 等. 磷钼蓝分光光度法测定生物柴油中微量磷[J]. 江苏工业学院学报, 2004, 16(2): 23-25.
- [10] 巫森鑫, 邬国英, 李伟. 生物柴油及其原料中水分含量的测定[J]. 江苏工业学院学报, 2003, 15(4): 21-22.
- [11] 郭萍梅, 黄庆德. 生物柴油中游离甘油和总甘油测定方法研究[J]. 粮食与油脂, 2003(8): 41-42.
- [12] USTA N, CONKUR E S, NAS S. Combustion of biodiesel fuel produced from hazelnut soapstock/waste sunflower oil mixture in a Diesel engine[J]. Energy Conversion and Management, 2005, 46: 741-755.
- [13] KEGL B, HRIBEMIK A. Experimental analysis of injection characteristics using biodiesel fuel[J]. Energy & Fuels 2006, 20: 2239-2248.

(下转第 117 页)

- [3] BRETON L, LIVIERO C. Cosmetic compositions containing cinnamic acid or its derivatives for assisting skin peeling: FR, 2778560-A1[P]. 1999-11-19.
- [4] 吕世光. 塑料助剂手册[M]. 北京:北京轻工业出版社,1986.
- [5] He Xiangling, Chen Biqiang, Tan Tianwei. Enzymatic synthesis of 2-ethylhexyl esters of fatty acids by immobilized lipase from candida sp. 99-125[J]. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2002, 18: 333-339.
- [6] 陈必强,叶华,谭天伟. 固定化假丝酵母脂肪酶合成棕榈酸异辛酯[J]. 化工学报,2004,55(3):422-425.
- [7] 谭天伟,陈必强. 固定化脂肪酶催化合成脂肪酸低碳醇酯: 中国, 1456674A[P]. 2003-11-19.
- [8] 咸漠,康亦兼,杨丽,等. 脂肪酶催化反应的研究进展[J]. 青岛化工学院学报, 2000,21(3):189-191.

Synthesis of iso-octyl palmitate in an immobilized lipase reactor

ZHANG YueDong CHEN BiQiang TAN TianWei

(College of Life Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Iso-octyl palmitate (IOP) has been synthesized from palmitic acid and 2-ethyl hexanol in a packed-bed reactor with immobilized lipase *Candida* sp. 99-125 as the catalyst. The effects of varying the dosage of immobilized lipase, the concentration of raw materials, the velocity of reactant flow, and the diameter to height ratio of the packed bed on the reaction were investigated. Under optimum conditions, the maximum esterification extent reached 97%. The stability of the immobilized lipase was found to be excellent, with the extent of esterification remaining above 93% when the material was reused in 31 batch cycles.

Key words: immobilized lipase reactor; iso-octyl palmitate(IOP); synthesis

(上接第 113 页)

Performance of biodiesel made from ditch oil

WANG Yu¹ SUN HaiYang¹ WANG Fang² TAN TianWei²

(1.College of Life Science and Technology;2.Beijing Key Laboratory of Bioprocess Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Biodiesel has been produced from ditch oil by catalysis with immobilized lipase and its composition and performance tested. The purity of the product reached 97.8%. The Flash Point was above 170 °C, the Sulfur Content was below 0.0005% and the maximum Cetane Number was 73.6. The emission characteristics, output power and fuel economy of a diesel engine were studied. A 20% biodiesel-diesel blend, gave reductions of 28% and 36% in exhaust carbon monoxide and unburned hydrocarbons, respectively, compared with pure diesel. The amount of oxides of nitrogen decreased by 24%, while the smoke emission decreased by 0.2 to 0.9 Rb depending on the operating conditions. The data confirm the high quality of the biodiesel produced.

Key words: biodiesel; ditch oil; quality; burn; emission