

生物柴油制备过程中混合体系的粘度测定及关联

薛奎玲, 陈文, 王为国, 王存文*, 张俊峰

(武汉工程大学绿色化工过程省部共建教育部重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要:在常压下采用NDJ-7旋转式粘度计测定了生物柴油制备过程中相关混合体系在288.15~365.15 K下的粘度, 包括大豆油和生物柴油, 甲醇和甘油, 甲醇、大豆油和生物柴油三个混合体系。结果表明:混合溶液的粘度均随温度升高而减小, 并用最小二乘法分别对三个体系在不同温度下的粘度进行了关联, 关联结果良好, 可以用来计算不同组成和不同温度下这些混合体系的粘度。

关键词:生物柴油; 粘度; 混合物; 最小二乘法

中图分类号:TQ645.1 **文献标识码:**A

0 引言

生物柴油是一种可再生、环境友好的清洁燃料, 对各种油脂进行醇解(即酯交换反应)是目前生物柴油的主要制备方法之一。本实验在此方向上已经做了一系列研究^[1-3]。该方法制备生物柴油过程中主要涉及大豆油, 甲醇, 甘油和生物柴油。在连续管式反应过程中, 由于反应体系的混合状态对生物柴油的产率有着重要影响, 而反应体系(混合体系)的粘度是影响其流动状态的重要参数, 因此测定大豆油和生物柴油; 甲醇和甘油; 甲醇, 大豆油和生物柴油三种混合物系的粘度数据有着重要意义, 可以为生物柴油生产过程中的设计和过程优化提供基础物性数据。但文献显示, 目前的研究者仅仅对生物柴油的粘度进行了测定, C A W Allen, K C Watts 等根据脂肪酸的组成预测了生物柴油的粘度, 并且建立了对数方程式来计算生物柴油的粘度, 计算值和实验值的误差可控制在2.1%以下^[4]。Gerhard Knothe, Kevin R Steidley 测定了生物柴油在低温下的动力粘度, 他们发现脂肪酸链较短, 醇链比较长时的粘度比脂肪酸链较长, 醇链较短时的粘度要小^[5]。Kanit Krisnangkura 建立了一种经验方法预测了各种温度下的生物柴油的粘度, 并且提出了饱和脂肪酸甲酯的动力粘度的热力学模型。在碳原子数范围比较狭窄时, 粘度的自然对数和碳原子数目成线性关系。在碳原子为12到18时, 计算值和实验值

符合得比较好^[6]。杨博伦等采用拓扑方法对生物柴油混合物的粘度进行了预测:这种方法能够反映脂肪酸甲酯的分子结构信息, 比如分子结构大小, 不饱和键及支链的个数^[7]。孙龙江等进行了大豆油生物柴油动力粘度的实验研究^[8]。到目前为止, 对以上三种物系的粘度数据的测定和关联未见有相关报道。本实验采用旋转粘度计测定了大豆油和生物柴油的粘度数据和以上三种体系在288.15~365.15 K下的粘度, 并对其测定结果采用最小二乘法进行了关联。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

电子天平, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司生产, 其精度为0.001 g。NDJ 7 旋转式粘度计, 上海精密科学仪器有限公司生产。电热恒温水浴锅, 上海精密实验设备有限公司生产。循环泵, 上海祁泉泵业有限公司生产。移液枪。

生物柴油:自制。大豆油:湖北中昌公司生产。甲醇:上海振兴化工一厂生产, 分析纯。甘油:国药集团化学试剂公司生产, 分析纯。

1.2 溶液的配制

二元及三元混合溶液的配制采用烧杯称重法配制。在配制过程中首先称取所需量的各种物质, 然后用移液枪精确定量, 用玻璃棒连续搅拌, 使其充分混合。质量分数的误差小于 1×10^{-4} 。

1.3 粘度的测定

测量方法:将液体小心地注入测试容器, 直到

收稿日期:2008-09-04

基金项目:国家自然科学基金(20576105)

作者简介:薛奎玲(1981-), 女, 湖北随州人, 硕士研究生, 研究方向:生物质能源。

指导老师:王存文, 教授, 博士, 博士研究生导师。研究方向:绿色及新能源化工。* 通信联系人

液面达到锥形面下部边缘,将转筒浸入液体直到完全浸没为止,再将测试器放在仪器托架上并将转筒悬挂于仪器连轴器上。然后,启动电动机,转筒从开始晃动直到对准中心为止,为加速对准中心可将测视器在托架上向前后、左右微量移动,当指针稳定后读数。如果读数小于 10 格,应当调换直径大一号的转筒。将转筒的因子乘以刻度的读数,便可得到用 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 表示的粘度值。

2 结果与讨论

2.1 仪器可靠性验证

为了验证仪器和实验方法的可靠性,测定了它们在 298.15 K 和常压下的粘度,与文献值进行比较,其结果如表 1 所示。表 1 的数据表明,甲醇和甘油的实验值与文献值符合得很好,即本实验所用仪器和实验方法是可靠的。

表 1 常压下甲醇和甘油在 293.15 K 下的粘度

Table 1 The viscosities of the methanol and glycerol at 293.15 K and normal pressure

	实验值 ($\text{mPa} \cdot \text{s}$)	文献值 ^[9] ($\text{mPa} \cdot \text{s}$)
甲醇	0.580 0	0.594 5
甘油	1 480	1 499

2.2 大豆油和生物柴油混合物粘度的测定和关联

实验测定了大豆油和生物柴油混合物不同配比不同温度下的粘度,结果如图 1 及图 2 所示。

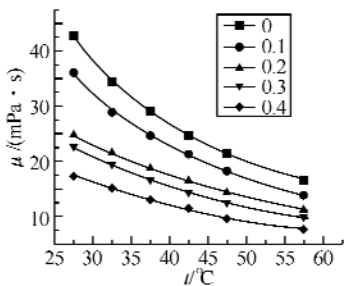


图 1 大豆油和生物柴油混合溶液粘度和温度的关系

Fig. 1 The relationship between the viscosity of soybean oil-biodiesel binary system and temperature

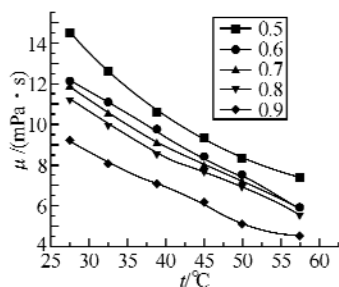


图 2 大豆油和生物柴油混合溶液粘度和温度的关系

Fig. 2 The relationship between the viscosity of soybean oil-biodiesel binary system and temperature

图 1、2 中 0 到 1 是指生物柴油的质量分数,混合液的粘度与组成之间一般无线性关系,有时还出现极大值,极小值或既有极大值又有极小值(S 曲线)。组成的影响与构成混合液的有机基团结构有关,其缔合情况常起很大作用^[10]。从图 1 及图 2 可知,随着温度的升高,混合物的粘度呈下降趋势;相同温度下,随着生物柴油组分的增加,混合液体的粘度呈下降趋势,同一组分时,为工程计算方便,对粘度与温度进行数据关联。混合溶液的粘度随温度的变化关系用 Andrade 公式进行关联:

$$\ln \eta_{\text{mix}} = -A + B/T$$

计算结果列于表 2 中,可以看出各组成关联的相关系数 R^2 接近于 1,即 Andrade 公式适用于本混合溶液粘度的关联。

表 2 大豆油和生物柴油混合溶液粘度和温度的拟合结果
Table 2 The fitting results of the viscosity of soybean oil-biodiesel binary system and temperature

X1(生物柴油质量分数)	A	$B \times 10^3$	R^2
0	6.546 9	3.099 2	0.994 9
0.1	6.334 5	2.975 8	0.998 5
0.2	5.531 4	2.632 2	0.998 3
0.3	5.738 3	2.664 6	0.995 3
0.4	5.399 2	2.476 8	0.998 2
0.5	5.577 3	2.480 8	0.997 8
0.6	5.246 2	2.401 7	0.993 7
0.7	5.611 1	2.444 0	0.996 1
0.8	5.700 1	2.454 3	0.997 7
0.9	5.742 4	2.400 3	0.998 2
1	5.258 4	2.191 3	0.997 6

2.3 甲醇和甘油混合物粘度的测定和关联

甲醇是生物柴油制备的基本原料,为提高原料油的转化率,甲醇大大过量,甘油是生物柴油制备过程中的副产物,此混合体系粘度的测定有助于后续分离工序的设计。实验测定了甲醇和甘油混合物不同配比、不同温度下的粘度,结果如图 3 和图 4 所示。

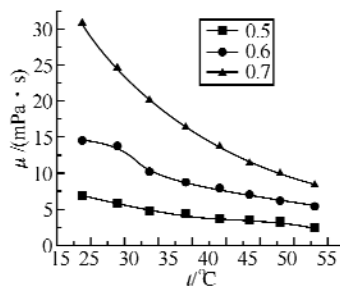


图 3 甲醇和甘油混合溶液粘度和温度的关系

Fig. 3 The relationship between the viscosity of methanol-glycerol binary system and temperature

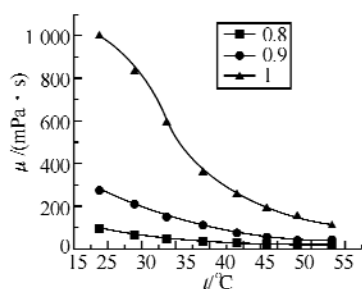


图 4 甲醇和甘油混合溶液粘度和温度的关系

Fig. 4 The relationship between the viscosity of methanol-glycrol binary system and temperature

图中 0.5 至 1 分别是甘油的质量分数,由图 3 及图 4 可知,随着甘油浓度的增加,混合物粘度随之增加,这是由于甘油的粘度在常温下远远大于甲醇的粘度.同时,同一浓度的混合物,随着温度的升高,混合物的粘度也随之下降.混合溶液的粘度随温度的变化关系用 Andrade 公式进行关联:

$$\ln \eta_{\text{mix}} = -A + B/T$$

计算结果列在表 3 中,可以看出各组成关联

的相关系数 R^2 接近于 1,即 Andrade 公式适用于本混合溶液粘度的关联.

表 3 甲醇和甘油混合溶液粘度和温度的关系

Table 3 The fitting results of the viscosity of methanol-glycrol binary system and temperature

X1(甘油质量分数)	A	B * 10 ³	R ²
0.5	8.013	2.896	0.977 1
0.6	7.249	2.899	0.989 1
0.7	9.269	3.701	0.999 0
0.8	12.132	4.851	0.990 7
0.9	15.413	6.156	0.994 9
1	15.199	6.489	0.993 6

2.4 甲醇、大豆油和生物柴油三元混合物粘度的测定及关联

在生物柴油的制备过程中,甲醇过量,此三元混合物粘度的测定对反应过程中流型的判定有一定的指导意义,同时,也对反应机理的研究提供一定的理论指导.实验测定了一定甲醇浓度下大豆油和生物柴油混合物的粘度,结果如表 4 所示.

表 4 甲醇、大豆油和生物柴油混合物粘度随温度变化数据

Table 4 The relationship between the viscosity of methanol-soybean oil-biodiesel ternary system and temperature

X1(生物柴油质量分数)	19 °C	24 °C	29 °C	34 °C	39 °C	43.5 °C	48 °C	53 °C
$\mu/(\text{mPa} \cdot \text{s})$								
甲醇质量分数:0.1								
0	40.3	32.0	26.5	22.0	19.0	16.8	14.8	13.3
0.2	26.3	22.0	18.8	16.0	14.0	12.5	11.2	10.2
0.4	16.6	14.3	12.3	10.8	9.4	8.5	7.9	7.2
0.6	11.4	9.7	8.4	7.6	7.1	6.5	6	5.9
0.8	8.3	7.3	6.6	6.0	5.5	4.9	4.5	4.1
1	6.4	5.5	4.8	4.3	4.1	3.9	3.6	3.3
甲醇质量分数:0.2								
0	29.5	23.5	21.0	19.3	16.5	14.5	12.5	11.5
0.2	19.2	15.8	13.1	11.0	7.5	6.6	5.0	4.4
0.4	8.8	7.4	6.7	6.2	6.6	6.7	6.0	5.5
0.6	8.4	7.4	6.4	5.8	5.4	4.8	4.5	4.2
0.8	5.7	5.0	4.3	3.9	3.6	3.3	3.1	3.0
1	5.2	4.5	4.0	3.6	3.2	2.9	2.7	2.5

由表 4 可知,在一定甲醇浓度下,随着生物柴油浓度的增加,混合物的粘度随之减小.其变化趋势与生物柴油和大豆油二元混合物的趋势相同,同样用 Andrade 公式进行关联,关联结果如表 5 所示.

试验还测定了 20% 甲醇大豆油和生物柴油混合溶液的粘度,从表 4 可知,其粘度已经小于 30 mPa·s,而且随着生物柴油浓度的增大,粘度均在 10 mPa·s 以下.且在测定的过程中,由于仪器本身的限制,误差偏大;同时,甲醇不能和大豆油和生物柴油很好的互溶性,读数也不稳定,所以其关联结果不好.

表 5 10% 甲醇大豆油和生物柴油混合溶液的粘度和温度的关系

Table 5 The fitting results of the viscosity of methanol (10%)-soybean oil-biodiesel ternary system and temperature

X1(生物柴油质量分数)	A	B * 10 ³	R ²
0%	6.965 0	3.099 0	0.993 8
20%	5.887 8	2.665 9	0.996 4
40%	5.315 3	2.366 2	0.994 9
60%	3.966 3	1.852 4	0.973 3
80%	4.615 4	1.964 8	0.997 8
100%	4.236 3	1.764 0	0.977 2

3 结 语

本实验测定了生物柴油制备过程中相关物系的粘度,并对其数据采用最小二乘法依据 Andrade 公式进行了关联,二元混合物及低甲醇浓度的三元混合物的关联结果比较好,可以用来计算不同组成和不同温度下这些混合体系的粘度。但甲醇浓度较高的三元混合物的关联结果稍差,可能是由于当甲醇浓度比较高时,其在常温常压下与大豆油和生物柴油混溶性不高导致的。

参考文献:

- [1] 肖建华,王存文,吴元欣,等.生物柴油的超临界制备工艺研究[J].中国油脂,2005,30(12):57-60.
- [2] 王存文,周俊峰,陈文,等.连续化条件下超临界甲醇法制备生物柴油[J].化工科技,2007,15(5):28-33.
- [3] 陈文,王存文,王为国,等.超临界甲醇法连续制备生物柴油[J].武汉工程大学学报,2007,29(2):1-4.
- [4] Allcna C A W, Watts K C. Predicting the viscosity of biodiesel fuels from their fatty acid ester composition[J]. Fuel, 1999, 78: 1319-1326.
- [5] Knothe G, Steidley K R. Kinematic viscosity of biodiesel components (fatty acid alkyl esters) and related compounds at low temperatures [J]. Fuel, 2007, 86: 2560-2567.
- [6] Krisnangkura K. An empirical approach in predicting biodiesel viscosity at various temperatures[J]. Fuel, 2006, 85: 107-113.
- [7] Shu Qing, Yang Bolun. Predicting the viscosity of biodiesel fuels based on the mixture topological index method[J]. Fuel, 2007, 86: 1849-1854.
- [8] 孙龙江,徐世民,丁辉,等.大豆生物柴油动力粘度试验研究[J].化学工业与工程,2007,24(6):521-524.
- [9] 陈敏恒,丛德滋,方图南,等.化工原理[M].北京:化学工业出版社,1999:375-376.
- [10] 马沛生.化工数据[M].北京:中国石化出版社,2003:305-306.

Determination and correlation of the viscosities of the mixtures about the preparation of the biodiesel

XUE Kui-ling, CHEN Wen, WANG Wei-guo, WANG Cun-wen^{*}, ZHANG Jun-feng

(Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Viscosities of the mixtures about the preparation of the biodiesel were determined between 293.15 and 343.15 K under atmospheric pressure by using NDJ 7 rotary viscometer, the mixtures include soybean oil and biodiesel, methanol and glycerol, methanol, soybean oil and biodiesel. The experimental results showed that the viscosities of the mixtures decreased as the temperature increased. And the relationship between the viscosities of the mixtures and temperature was correlated by Andrade Equation using the least square method. The correlation coefficients are approximate to 1. So it can be used to calculate the viscosity of the mixtures at different temperatures and constitutors.

Key words: biodiesel; viscosity; mixture; least square method

本文编辑:张 瑞