

桐油转化生物柴油的研究

赵伟^{1a}, 刘拉平^{1b}, 杨健^{1a}, 马养民², 周乐^{1c}

(1 西北农林科技大学 a 生命科学学院, b 食品科学与工程学院, c 理学院, 陕西 杨凌 712100;

2 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

[摘要] 为了考察桐油制备生物柴油的可行性,分析了桐油的脂肪酸成分,研究了桐油转化生物柴油的工艺条件,并测定了桐油生物柴油的主要性能指标。结果表明,桐油的平均相对分子质量为 927.32,其主要成分为含有 18 个碳的不饱和脂肪酸,其中 α -桐酸是其脂肪酸的主要成分(75.033%)。酯交换法制备桐油生物柴油的最佳工艺条件为:甲醇与桐油的摩尔比 6:1,催化剂用量为桐油质量的 1.0%,反应温度 30℃,反应时间 20 min,平均转化率为 82.8%。在此最佳条件下制备的桐油生物柴油的主要性能指标,除运动粘度、酸值较高外,基本符合 0# 矿物柴油标准。

[关键词] 桐油;生物柴油;酯交换反应;脂肪酸;油脂

[中图分类号] TQ517.2

[文献标识码] A

[文章编号] 1671-9387(2007)11-0176-05

Preparation of biodiesel oil from Tong oil

ZHAO Wei^{1a}, LIU La-ping^{1b}, YANG Jian^{1a}, MA Yang-min², ZHOU Le^{1c}

(1 a College of Life Sciences, b College of Food Science and Engineering, c College of Sciences, Northwest A & F University, Yangling, Shaanxi 712100, China;

2 School of Chemistry and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an, Shaanxi 710021, China)

Abstract: In order to examine the possibility of preparation of biodiesel oil from Tong oil, the composition of fatty acids in Tong oil was analyzed, the orthogonal test of the transesterification reaction of Tong oil was studied, and the property of biodiesel oil from Tong oil was determined. The results indicated that the average molecule weight of Tong oil was 927.32, and its molecule mainly contains unsaturated fatty acid with 18 carbon atoms, of which α -elaeostearic acid was a dominant composition(75.033%) of total fatty acid. The best conditions for preparation of biodiesel oil from Tong oil by means of transesterification were as follows: reaction temperature was 30℃; the mole ratio of methanol to Tong oil was 6:1; the catalyst dosage was 1.0% of Tong oil weight, and the reaction time was 20 min. Main properties of the biodiesel from Tong oil were comparable with that of No.0 diesel oil except for a higher viscosity and acid value.

Key words: Tong oil; biodiesel; transesterification reaction; fatty acid; lipid

生物柴油(Biodiesel)即脂肪酸甲酯,作为一种矿质柴油的替代品,具有无毒、废气排放量小,尤其是具有可持续利用的优点,因此越来越引起人们的重视。目前,制备生物柴油的方法有化学法、物理法、化学物理法和生物法^[1]。物理法包括直接混合

法和微乳液法,化学法包括裂解法和催化合成法,化学物理法指无催化剂的超临界流体技术法,生物法包括酶催化法和基因工程法。其中最常用的是酸碱催化法、酶催化法、超临界流体技术等^[2]。美国、德国、意大利等国相继成立了专门的生物柴油研究

† 收稿日期: 2006-09-27

[基金项目] 西北农林科技大学重点科研专项基金项目

[作者简介] 赵伟(1980-),男,内蒙古呼和浩特人,在读硕士,主要从事天然产物化学研究。E-mail: zwoorganic@yahoo.com.cn

[通讯作者] 周乐(1965-),男,陕西蒲城人,教授,博士生导师,主要从事天然产物化学研究。E-mail: betterzl@163.com

机构,制定了生物柴油的质量指标,许多国家已有一定规模的生产装置^[3]。我国生物柴油的研究起步较晚,工业化生产研究还不够成熟,所研究的原料油主要有菜籽油、棉籽油、大豆油、餐饮废油等。我国作为世界桐油的主要产地和出口国,桐油年产量占世界总产量的 75 %左右^[4],但目前我国桐油生产仅停留在传统工艺制油和初级桐油产品的出口,对桐油制备生物柴油的研究较少。为了进一步开发桐油的新用途及考察桐油作为生物柴油原料油的可行性,本试验分析了桐油的脂肪酸成分,研究了桐油转化生物柴油的工艺条件,并测定了桐油生物柴油的主要性能指标,现将研究结果报道如下。

1 材料与方法

1.1 材 料

1.1.1 仪 器 Thermo Trace GC 气相色谱仪, FID 检测器。

1.1.2 试 剂 甲醇、KOH、乙醚、乙醇、碘化钾、氯仿、冰乙酸、硫代硫酸钠、淀粉等,均为分析纯。

1.1.3 原 料 桐油于 2005-10 购自陕西安康粮油店,具有正常的桐油气味,无焦糊、酸败及其他异味。

1.2 方 法

1.2.1 桐油理化性质的测定 桐油密度利用密度计测定,皂化值、酸值、过氧化值分别按照 GB 9104.2 - 88、GB/ T 5009. 37 - 2003 和 GB/ T 5009. 37 - 2003 中规定的方法测定。桐油平均相对分子质量 M_r 按下式计算:

$$M_r = (3 \times 56 \times 1\,000) / (\text{皂化值} - \text{酸值})。$$

1.2.2 脂肪酸成分分析 (1)脂肪酸的甲酯化。吸

取 0.2 mL 桐油于 10 mL 容量瓶中,加入 2 mL 石油醚-苯的混合溶液($V_{\text{石油醚}}/V_{\text{苯}} = 1\ 1$),摇动,待桐油溶解后,加入 4 mL 0.4 mol/L KOH/CH₃OH 溶液,振摇至澄清,在室温下静置 10 min。然后逐滴加入蒸馏水,使有机相上升至颈部,加 2~3 滴甲醇使其澄清,取上层液直接进行 GC 分析,采用面积归一化法计算各脂肪酸的相对含量。

(2)色谱分析。DB-WAX 柱,规格为 30 m ×0.25 mm ×0.25 μm,升温程序:自 100 开始,以 8 /min 升温至 180 ,保持 2 min;再以 16 /min 升温至 250 ,保持 10 min;进样口和检测器温度分别为 240 和 250 。载气为高纯 N₂,流速 1.0 mL/min;空气流速 350 mL/min;H₂ 流速 35 mL/min;辅助气 N₂ 流速 30 mL/min。

1.2.3 桐油转化生物柴油的正交试验设计 桐油转化生物柴油采用碱催化下的酯交换反应。根据酯交换反应的特点,选择反应温度(A)、反应时间(B)、甲醇与桐油摩尔比(C)和催化剂用量(D)4 个主要影响因素,采用四因素四水平,即 L₁₆ (4⁴) 正交表^[5]进行正交试验,每处理设 3 个重复。以甲醇作为酯交换剂,每试验用桐油 100 mL,催化剂用量以催化剂与桐油质量比表示;反应温度即反应体系的温度;反应时间从加入 KOH 的甲醇溶液开始计时;桐油的摩尔比换算成体积比进行量取,各因素的水平设定如表 1 所示^[6-8]。反应结束后,反应液通过静置和分液,上层液即为生物柴油,下层液主要是甘油;上层液经酸洗、水洗、过滤后、减压蒸馏称质量,再根据下式计算生物柴油的转化率:

$$\text{转化率} / \% = \text{生物柴油质量} / \text{桐油质量} \times 100 \%。$$

表 1 桐油转化生物柴油的 L₁₆ (4⁴) 正交试验设计

Table 1 Factors and levels of L₁₆ (4⁴) orthogonal test for the transformation of Tong oil into biodiesel oil

水平 Level	因素 Factors			
	反应温度(A)/ Reaction temperature	反应时间(B)/ min Reaction time	甲醇与桐油摩尔比(C) Mole ratio of methanol to Tong oil	催化剂用量(D)/ % Catalyst dosage
1	30	20	4 1	1.0
2	40	30	6 1	1.5
3	50	40	8 1	2.0
4	60	50	10 1	2.5

1.2.4 生物柴油主要性能指标的测定^[9] 为了了解和评价桐油生物柴油作为机动车燃油的基本性能,本研究委托陕西省石油产品质量监督二站对 1.2.3 中最佳工艺条件下制备的桐油生物柴油的馏程、十六烷值、凝点、运动黏度、腐蚀性实验(铜片)、含水量、闪点、灰分、冷滤点等进行了测定^[10],并与

0# 柴油标准进行了分析比较。

2 结果与分析

2.1 桐油的理化性质及其脂肪酸组成

根据 1.2.1 的方法测得桐油的密度为 0.937 5 g/mL,酸值为 4.323 mg/g,皂化值为 185.810 0

mg/g,过氧化值为 1.200 g/kg,平均相对分子质量为 927.32。由表 2 可见,桐油的主要化学成分为 α -桐酸,其相对含量最高,为 75.033%,其次是亚油酸和油酸,分别为 8.327%和 5.666%;8 种碳数为 16~22 的脂肪酸占总脂肪酸的 97%,其中不饱和脂肪酸含量占总脂肪酸含量的 94%。

表 2 桐脂脂肪酸的气相色谱分析结果

Table 2 GC analysis of fatty acids in Tong oil

峰号 Peak number	保留时间/min Retention time	化合物名称 Compound	相对分子质量 Molecular weight	分子式(甲酯) Molecular formula	相对含量/% Relative content
1	5.833	软脂酸 Hexadecanoic acid	270	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	2.345
2	7.767	硬脂酸 Octadecanoic acid	298	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	1.830
3	8.000	油酸 Octadecenoic acid	296	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	5.666
4	8.467	亚油酸 Octadecadienoic acid	294	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	8.327
5	9.933	α -亚麻酸 α -octadecatrienoic acid	295	C ₁₉ H ₃₅ O ₂	1.233
6	11.217	花生二烯酸 Eicosadienoic acid	322	C ₂₁ H ₃₈ O ₂	1.640
7	11.483	α -桐酸 α -elaeostearic acid	295	C ₁₉ H ₃₅ O ₂	75.033
8	11.633	山嵛酸 Docosanoic acid	354	C ₂₃ H ₄₆ O ₂	1.629

2.2 桐油转化生物柴油最佳工艺的研究

从表 3 R 值可以看出,在桐油转化生物柴油的 4 种影响因素中,催化剂用量对转化率的影响最大,其次是反应温度和甲醇与桐油摩尔比,反应时间的影响最小。表 4 表明,反应温度、反应时间及催化剂

用量对桐油转化生物柴油转化率的影响极显著,甲醇与桐油摩尔比对酯交换反应影响显著。从表 3 可以看出,桐油转化生物柴油的最佳工艺条件为 $A_1B_1C_2D_1$,即甲醇与桐油摩尔比 6:1,催化剂用量为 1.0%,反应温度 30℃,反应时间 20 min。

表 3 桐油转化生物柴油的 $L_{16}(4^4)$ 正交试验结果

Table 3 Results of orthogonal test for the transformation of Tong oil into biodiesel oil

试验号 Test No.	反应温度 (A)/ Reaction temperature	反应时间 (B)/ min Reaction time	甲醇与桐油 摩尔比(C) Mole ratio of methanol to Tung oil	催化剂用 量(D)/ % Catalyst dosage	转化率/ % Yield			
					重复 1 Repeat 1	重复 2 Repeat 2	重复 3 Repeat 3	平均 Average
1	1	1	4	3	91.61	90.46	88.12	90.06
2	2	1	1	1	89.70	89.93	87.94	89.19
3	3	1	3	4	82.40	84.85	79.15	82.13
4	4	1	2	2	86.39	87.03	84.80	86.07
5	1	2	3	2	90.66	91.82	87.72	90.07
6	2	2	2	4	80.69	83.29	82.28	82.09
7	3	2	4	1	89.15	89.89	90.30	89.78
8	4	2	1	3	78.67	78.72	77.46	78.28
9	1	3	1	4	80.55	76.28	83.38	80.07
10	2	3	4	2	87.58	86.89	86.54	87.00
11	3	3	2	3	80.87	81.08	78.22	80.06
12	4	3	3	1	86.52	88.86	87.78	87.72
13	1	4	2	1	90.34	90.05	88.79	89.73
14	2	4	3	3	85.06	85.33	86.20	85.53
15	3	4	1	2	90.12	86.93	84.42	87.16
16	4	4	4	4	60.15	60.58	62.41	61.05
K_1	1 044.78	1 028.18	926.30	1 036.90				
K_2	1 022.23	1 008.12	1 025.73	1 034.06				
K_3	986.01	991.93	1 011.83	994.80				
K_4	938.90	963.69	978.06	926.16				
R	105.88	64.49	99.43	110.74				

利用该工艺条件进行了 4 次平行试验,结果表明,桐油转化生物柴油的平均转化率为 82.8%,相对标准偏差为 0.59,说明最佳工艺条件具有良好的重现性。

2.3 桐油转化生物柴油的性能

2.3.1 密度 从表 5 可以看出,本研究制备的生物柴油的密度略高于 0# 柴油,这可能是由于在蒸馏过程中低碳数的脂肪酸甲酯被蒸出所致。

2.3.2 酸值 表 5 表明,本研究制备生物柴油的

酸值大于 0[#] 柴油,这可能是由于水洗不够完全,这 会腐蚀喷油嘴,引起过滤器堵塞并在喷口形成沉积。

表 4 桐油转化生物柴油正交试验的方差分析结果

Table 4 Variance analysis of orthogonal test for the transformation of Tong oil into biodiesel oil				
方差来源 Source	离差平方和 SS	自由度 DF	方差 MS	F
A	534.33	3	178.11	14.45
B	185.60	3	61.87	5.02
C	152.39	3	50.80	4.12
D	1 132.61	3	377.54	30.62
误差 Error	431.53	32	12.33	

注: $F_{0.01}(3,32) = 4.47$, $F_{0.05}(3,32) = 2.90$ 。
Note: $F_{0.01}(3,32) = 4.47$, $F_{0.05}(3,32) = 2.90$ 。

表 5 桐油转化生物柴油与 0[#] 柴油性能的比较

Table 5 Comparison of the properties of biodiesel oil with that of mineral diesel oil		
性能指标 Parameter	生物柴油 Biodiesel oil	0 [#] 柴油 0 [#] diesel oil
密度(20)/(kg·m ⁻³) Density	902.0	858.1
酸值/ (10 mg/L) Acid value	64.52	≤7
残炭含量/ %(m/ m) Carbon residue	5.2	≤0.3
机械杂质 Mechanical impurities	无 Nonexistence	无 Nonexistence
铜片腐蚀(50 ,3 h) 级 Copper strip corrosion	1a	1
灰分含量/ % Ash content	0.006 8	≤0.01
含水量/ %(V/ V) Water content	0	≤痕迹 Trace
硫含量/ % Sulfur content	0.000 6	≤0.2
运动黏度(20)/(mm ² ·s ⁻¹) Kinematic viscosity	20.32	3.0~2.8
凝点/ Congealing point	- 20	≤0
冷滤点/ Cold filter plugging point	- 2	≤4
闪点(闭口)/ Flash point	158	≥55
十六烷值 Cetane index	41	≥45
馏程	50 %回收温度/	≤300
Distillation tempera-	90 %回收温度/	≤355
ture	95 %回收温度/	≤365

2.3.3 残 炭 油脂在隔绝空气的情况下,加热时会裂解和缩合,生成一种具有光泽鳞片的焦炭状残留物即为残炭,主要由油品中的胶质、沥青质、多环芳烃及灰分形成。表 5 表明,本研究制备的生物柴油残炭含量高于 0[#] 柴油,这可能与桐油中脂肪酸的不饱和度过高有关。

2.3.4 灰分和机械杂质 一般认为,灰分的组成是一些金属元素及其盐类。表 5 表明,本研究制备的生物柴油的机械杂质和灰分含量均低于 0[#] 柴油,确保了生物柴油在发动机中燃烧后的残留较少,保证了发动机的正常运行。

2.3.5 含水量 虽然有试验表明生物柴油中低含量的水可以充当燃烧促进剂,但是水分会降低生物柴油的存储稳定性^[9]。表 5 表明,本研究制备的生物柴油含水量达到 0[#] 柴油指标,保证了其存储的稳定性。

2.3.6 硫含量 低硫燃油对排放控制的主要作用有:直接减少细小颗粒和二氧化硫的排放,确保各类柴油汽车的颗粒物和氮氧化物排放控制的工作效

能。表 5 表明,本研究制备的生物柴油中硫含量达到了国家指标,可减少空气污染。

2.3.7 运动黏度 表 5 表明,本研究制备的生物柴油的运动黏度高于 0[#] 柴油指标,这主要是由于生物柴油中含有较多的不饱和和脂肪酸甲酯所致,为了保证燃油具有较好的雾化性能,应尽量降低生物柴油的黏度,以避免压力过大。

2.3.8 凝点和冷滤点 一般用柴油的凝点和冷滤点来评定低温流动性。凝点是指柴油失去流动性开始凝固时的温度,而冷滤点是指在特定的试验条件下,1 min 内柴油开始不能流过滤器 20 mL 时的最高温度。表 5 表明,本研究制备的生物柴油的凝点和冷滤点达到了 0[#] 柴油指标,表明本产品具有良好的低温启动性,适合于北方寒冷的天气。

2.3.9 闪 点 生物柴油的闪点较矿物柴油高,表明使用生物柴油不易发生火灾。与 0[#] 柴油相比,本研究制备的生物柴油在存储、运输及使用时有良好的安全性。

2.3.10 十六烷值 作为衡量点火性能的主要指

标,十六烷值对柴油机的运转影响较大,内燃机车用柴油必须有合适的十六烷值,否则将引起柴油机的敲缸、机件的加速磨损,甚至损坏连杆轴承。较高的十六烷值能使生物柴油在发动机中运行更流畅,噪音更小。本研究制备的生物柴油的十六烷值接近 0[#] 柴油。

2.3.11 馏程 表 5 表明,生物柴油中的各种脂肪酸甲酯结构较为相似,沸点范围较窄,在 325 ~ 350 ,馏程影响燃料的表现和安全性,及发动机的启动和暖化,样品 50 %回收温度超过了国家标准,表明本研究制备的生物柴油中低碳数的脂肪酸甲酯较少。

综合以上研究结果可以看出,本研究制备的生物柴油的主要性能指标大部分达到或接近国家 0[#] 柴油标准,其余指标还可在桐油制备生物柴油的工艺中进一步进行改进。说明桐油可以作为生物柴油的原料,由桐油制备的生物柴油可以作为矿质柴油的替代品或者调和组分。

[参考文献]

- [1] 冀 星,郝小林,孔林河,等. 生物柴油技术研究进展与产业前景[J]. 中国工程科学,2002,4(9):86-93.
- [2] 谭天伟. 生物柴油的开发与应用[J]. 现代化工,2002,22(2):4-6.
- [3] Fangrui M, Milford A, Hanna. Biodiesel production: a review[J]. Bioresource Technology, 1999, 70: 1-15.
- [4] 范 航,张大年. 生物柴油的研究与应用[J]. 上海环境科学, 2000, 19(11): 516-518.
- [5] 邵崇斌. 概率论与数理统计[M]. 北京: 中国林业出版社, 2003.
- [6] Zheng S, Kates M, Dube M A, et al. Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil[J]. Biomass and Bioenergy, 2006, 30: 267-272.
- [7] 盛 梅,郭登峰,张大华. 大豆油制备生物柴油的研究[J]. 中国油脂, 2002, 27(1): 70-72.
- [8] Zullaikah S, Lai C C, Vali S R, et al. A two-step acid-catalyzed process for the production of biodiesel from rice bran oil[J]. Bioresource Technology, 2005, 96: 1889-1896.
- [9] GB 252 - 2000, 中华人民共和国轻柴油标准[S].
- [10] 刘伟伟,张无敌. 生物柴油的理化性质及质量指标[J]. 能源工程, 2006, 1: 27-31.

(上接第 175 页)

- [11] 张 兰,郑永华,汪 峰,等. 热激处理对冷藏蚕豆种子褐变和有关酶活性的影响[J]. 植物生理与分子生物学报, 2003, 29(4): 327-331.
- [12] 吴 敏,陈昆松,张上隆. 桃果实采后成熟过程中脂氧合酶活性变化[J]. 园艺学报, 1999, 26(4): 227-231.
- [13] 吴有梅,刘 愚. 番茄果实成熟过程中钙调素含量变化及其与乙烯生成的关系[J]. 植物生理学报, 1990, 16(3): 245-250.
- [14] Nadeau J A, Zhang X S, Nair H, et al. Temporal and spatial regulation of 1-aminocyclopropane-1-carboxylate oxidase in the pollination-induced senescence of orchid flowers[J]. Plant Physiol, 1993, 103: 31-39.
- [15] Lizada M C C, Yang S F. A simple and sensitive assay for 1-aminocyclopropane-1-carboxylic acid[J]. Analytical Biochemistry, 1979, 100: 140-145.
- [16] 柯德森,王爱国,罗广华. 自由基与乙烯生物合成的关系[J]. 植物生理学通讯, 1995, 31(6): 447-450.
- [17] Wills R B H, Ku V V V, Leshem Y Y. Fumigation with nitric oxide to extend the postharvest life of strawberries[J]. Post-harvest Biology and Technology, 2000, 18(1): 75-79.
- [18] Kacperska A, Kubacka-Zebalska M. Formation of stress ethylene depends both on ACC synthesis and on the activity of free radical-generating system[J]. Physiol Plant, 1989, 77: 231-237.
- [19] Lynch D V, Sridhara S, Thompson J E. Lipoxygenase-generated hydroperoxides account for the nonphysiological features of ethylene formation from 1-aminocyclopropane-1-carboxylic acid by microsomal membranes of carnations[J]. Planta, 1985, 164: 121-125.
- [20] 朱树华,周 杰,束怀瑞. 植物中一氧化氮与园艺产品的成熟和衰老[J]. 植物生理学通讯, 2004, 40(6): 733-740.