

苦杏仁油制备生物柴油的工艺条件研究

魏丽萍,赵 忠,马希汉,李科友,马玉花,
郭婵娟,毛巧芝,齐高强

(西北农林科技大学 林学院,教育部西部环境与生态重点实验室,陕西 杨凌 712100)

【摘 要】 【目的】研究用苦杏仁油制取生物柴油的方法和工艺。【方法】采用正交试验,对酯交换法制取苦杏仁生物柴油的工艺条件进行研究,并通过气相色谱法分析生物柴油中脂肪酸甲酯的组成和含量,同时对生物柴油的性能参数进行检测。【结果】以 KOH 为催化剂制取苦杏仁生物柴油的最适宜工艺条件为:醇油比(物质的量之比)为 7 : 1,催化剂用量为 1.2%(质量分数),反应温度 60 ℃,反应时间 60 min,搅拌速度 600 r/min;生物柴油脂肪酸甲酯主要有棕榈酸甲酯、棕榈油酸甲酯、硬脂酸甲酯、油酸甲酯和亚油酸甲酯;所制备的生物柴油主要性能指标达到了国家车用 0[#] 柴油的标准。【结论】苦杏仁油是优良的生物柴油原材料。

【关键词】 苦杏仁;生物柴油;酯交换反应;工艺条件

【中图分类号】 S216.2

【文献标识码】 A

【文章编号】 1671-9387(2009)03-0146-05

Technological condition of converting biodiesel from bitter almond oil

WEI Li-ping, ZHAO Zhong, MA Xi-han, LI Ke-you, MA Yu-hua,
GUO Chan-juan, MAO Qiao-zhi, QI Gao-qiang

(College of Forestry, Key Laboratory of Environment and Ecology in Western China, Ministry of Education,
Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: 【Objective】 The conversion of bitter almond oil to biodiesel was studied, which can enlarge the oil trees resource and provide a theoretical reference for other oil trees to transform to biodiesel. 【Method】 The novel biodiesel from bitter almond oil transesterification with methanol was prepared. Parameters of the process of the biodiesel were investigated by orthogonal experiment. The contents and compositions of the biodiesel were analyzed by gas chromatography. The properties of the biodiesel were measured. 【Result】 The optimum conditions were as follows: catalyst amount (KOH) 1.2%, methanol to oil 7 : 1, reaction temperature 60 ℃, reaction time 60 min, and stirring speed 600 r/min. The main components of biodiesel are methyl palmitate, methyl palmitoleate, methyl stearate, methyl oleate and methyl linoleate. The main performance indexes of the biodiesel as a fuel have reached the standards of 0[#] petroleum diesel in China. 【Conclusion】 The bitter almond oil is a good raw and processed materials for biodiesel.

Key words: bitter almond; biodiesel; transesterification; technological condition

生物柴油是生物质能的一种形式,主要成分是通过动植物油脂转化而来的高级脂肪酸的低碳烷基酯混合物,其理化性质与石化柴油相近,因此可以直

接或与石化柴油以一定比例混合后使用。近年来,由于能源危机的出现,对能够作为石化燃料替代品的生物质能源的开发研究发展迅速^[1]。根据“生物

* [收稿日期] 2008-04-22

[基金项目] 国家林业局“948”引进项目(2004-4-52)

[作者简介] 魏丽萍(1983—),女,河南濮阳人,在读硕士,主要从事苦杏仁油转化生物柴油研究。

[通信作者] 赵 忠(1958—),男,甘肃宁县人,教授,博士生导师,主要从事半干旱地区植被恢复与重建研究。

E-mail: zhaozh@nwsuaf.edu.cn

质能源的发展不依赖粮食”的原则,寻找油料树种成为当前的研究热点。

杏树在我国分布范围广,东北、华北、西北、西南、华南等地的山区都有大面积的野生杏树生长^[2]。近年来,随着退耕还林工程的开展,西北、华北各省杏树的种植面积不断增加,仁用杏种植面积约为 134 万 hm²,年产苦杏仁 2.0~2.5 万 t^[3]。据马玉花^[4]测定,苦杏仁中脂肪油的质量分数高达 51%,苦杏仁油中含 5 种脂肪酸,其中以亚油酸、油酸为主要组分,其次为棕榈酸、硬脂酸和棕榈油酸,不饱和脂肪酸质量分数在 92%以上。目前,苦杏仁油主要应用于化妆品、仪表油、高级润滑油、高级涂料、医药软膏等方面,但这对苦杏仁油的利用率较低。随着市场对苦杏仁精油(主要成分为苯甲醛)需求量的增加,其产量不断上升,制备过程中脱脂产生的大量脂肪油未得到有效利用。为充分利用这一资源,本试验对苦杏仁油制取生物柴油的方法和工艺进行了研究,以期对苦杏仁油的深度开发利用奠定基础。

1 材料与方法

1.1 材料

苦杏仁油 苦杏仁购自陕西麟游县,采用热轧法制备苦杏仁油,备用。

仪器 F2H 玻璃反应器、R206 旋转蒸发器、SHB-Ⅲ循环水式多用真空泵和 W201BS 恒温水浴锅,均为上海申生科技有限公司产品,DKU-3 型电热恒温油槽为上海精宏试验设备有限公司产品,

2XZ-1 型旋片真空泵为上海精益真空泵厂产品,GC6890 气相色谱仪为安捷伦公司产品,另有 AUY220 电子天平、电热鼓风干燥器和分液漏斗。

试剂 KOH、无水甲醇和丙酮,均为分析纯;十三碳酸甲酯、棕榈油酸甲酯、油酸甲酯、亚油酸甲酯、硬脂酸甲酯、棕榈酸甲酯和亚麻酸甲酯,均为色谱纯。以上试剂购于 Fluke 试剂公司。

1.2 方法

1.2.1 苦杏仁油制备生物柴油的方法及流程 苦杏仁油酸值低^[6],在减压蒸馏除水后可直接与甲醇及 KOH 催化剂混合进行酯交换反应。取定量除水的苦杏仁油于反应器中,在设定反应温度下加入定量催化剂和无水甲醇混合液,在设定搅拌条件下进行酯交换反应一定时间后,再次加入甲醇进行二次酯交换反应(加入量为第一次的 1/2)。反应结束后,静置分层,取上层酯相,经热盐水洗涤 3 次后,在 0.09~0.1 MPa 下减压蒸馏,抽滤除甲醇、水分及盐,得到苦杏仁生物柴油,并测定其转化率。工艺流程如下:

杏仁油→减压蒸馏除水→酯交换反应→静置分层→取上层酯相→水洗→减压蒸馏→去除甲醇、水→过滤→生物柴油。

1.2.2 苦杏仁油制备生物柴油的工艺条件试验设计 采用 L₁₆(4⁵)正交试验设计(表 1),对影响生物柴油甲酯转化率的主要因素:醇油比(物质的量之比)、催化剂用量(占油重的质量分数)、反应温度、反应时间及搅拌速度进行研究。

表 1 苦杏仁油制备生物柴油工艺条件的正交试验因素与水平

Table 1 Factors and levels of theorthogonal experiment-bitter almond oil produced biodiesel process condition					
水平 Level	醇油比 Methanol to oil A	催化剂/% Catalysts B	温度/℃ Temperature C	时间/min Time D	搅拌速度/(r·min ⁻¹) Mixing speed E
1	4 : 1	0.80	50	50	500
2	5 : 1	1.00	55	60	600
3	6 : 1	1.20	60	70	700
4	7 : 1	1.40	65	80	800

1.2.3 苦杏仁油制备生物柴油最适工艺条件的验证试验 对正交试验得出的苦杏仁油制备生物柴油的最适宜工艺条件进一步验证,结果以生物柴油甲酯转化率为衡量标准。

1.2.4 气相色谱法测定生物柴油中脂肪酸甲酯的组成及其转化率 (1)气相色谱条件。DB-WAX 毛细管色谱柱(0.32 m×0.25 mm×0.25 mm)。分流比 30 : 1,氮气流速 0.9 mL/min。程序升温:150 ℃保持 0.5 min;以 25 ℃/min 升温至 190 ℃,190 ℃保持 1 min;以 4 ℃/min 升温至 225 ℃,225 ℃保持

1 min;以 2 ℃/min 升温至 240 ℃,240 ℃保持 3 min。

(2)测定方法。采用内标法。称取生物柴油样品 0.15~0.17 g 于 5 mL 容量瓶,用丙酮定容,混匀;与内标物(十三碳酸甲酯)各取 50 μL,混匀后取混合样品 1 μL 进样。采用气相色谱法测定生物柴油甲酯含量,计算甲酯转化率。设完全反应甲酯含量的理论值为 100%,计算公式如下:

甲酯转化率/%=
$$\frac{\text{样品中的甲酯含量}}{\text{完全反应甲酯含量的理论值}} \times 100\%$$

100%^[6];

甲酯含量/%= $\frac{\text{气相色谱测定量}(\text{ng})}{\text{进样样品量}(\text{ng})}\times 100\%$ 。

1.2.5 苦杏仁油制备的生物柴油的理化性质检测

苦杏仁油制备的生物柴油经 220 ℃左右的高温减压蒸馏纯化,得到甲酯转化率为 100%的生物柴油,委托陕西省石油产品质量监督检验二站对其主要理化性质进行检测。

表 2 苦杏仁油制备生物柴油工艺条件的正交试验结果及直观分析

Table 2 Results and intuitionistic analysis of orthogonal experiments-bitter almond oil produced biodiesel process condition

因素 Factors	醇油比 Methanol to oil A	催化剂用量/% Catalysts B	温度/℃ Temperature C	时间/min Time D	搅拌速度/(r·min ⁻¹) Mixing speed E	甲酯转化率/%	
						结果 1 Result 1	结果 2 Result 2
1	1	1	1	1	1	80.1	81.6
2	1	2	2	2	2	83.7	85.7
3	1	3	3	3	3	91.2	90.8
4	1	4	4	4	4	89.3	90.8
5	2	1	2	3	4	85.0	86.6
6	2	2	1	4	3	86.0	87.2
7	2	3	4	1	2	92.6	93.5
8	2	4	3	2	1	95.5	95.1
9	3	1	3	4	2	90.2	90.4
10	3	2	4	3	1	86.8	87.1
11	3	3	1	2	4	94.4	93.8
12	3	4	2	1	3	93.4	92.5
13	4	1	4	2	3	90.3	91.0
14	4	2	3	1	4	91.2	90.0
15	4	3	2	4	1	93.1	94.2
16	4	4	1	3	2	92.5	93.6
K1	86.7	86.9	88.7	89.4	89.2		
K2	90.2	87.2	89.3	91.2	90.3		
K3	91.1	93.0	91.8	89.2	90.3		
K4	92.0	92.8	90.2	90.2	90.1		
R	5.3	6.1	3.1	2.0	1.1		

表 3 苦杏仁油制备生物柴油工艺条件的正交试验方差分析结果

Table 3 Analysis of variance deviation-bitter almond oil produced biodiesel process condition

方差来源 Variance sources	离差平方和 Squariance	自由度 Freedom	均方 Mean square	F 值 F value	显著性 Significance
A	130.89	3	43.63	72.41	* *
B	273.05	3	91.02	151.07	* *
C	44.93	3	14.98	24.86	* *
D	19.81	3	6.60	10.96	* *
E	6.74	3	2.25	3.73	*
误差 Error	9.64	16	0.60		
总和 Total	485.06	31			

注: * 表示差异显著, $F_{0.05}(3,16)=3.24$; * * 表示差异极显著, $F_{0.01}(3,16)=5.29$ 。
Note: * indicate significant differences, $F_{0.05}(3,16)=3.24$; * * indicate extremely significant difference, $F_{0.01}(3,16)=5.29$ 。

由表 2 和表 3 可以看出,影响酯交换反应的因素大小顺序为:B>A>C>D>E,其中醇油比、催化剂用量、反应温度、反应时间的影响极显著,搅拌速度的影响显著。最适宜组合为 A₄B₃C₃D₂E₂,即醇油比为 7 : 1,催化剂用量 1.2%,反应温度 60 ℃,

2 结果与分析

2.1 苦杏仁油制备生物柴油工艺条件的正交试验结果

按照正交试验设计,对影响苦杏仁生物柴油制备的主要因素进行试验,并进行了极差分析和方差分析,结果见表 2 和表 3。

反应时间 60 min,搅拌速度 600 r/min。
2.2 各因素对苦杏仁油制备生物柴油甲酯转化率的影响

在正交试验结果的基础上,对影响生物柴油甲酯转化率的各因素进行了单因素分析,结果见图 1。

2.2.1 醇油比 醇油比越高,甲醇的量越多,随着甲醇量的增加,酯交换反应程度也相应增加。从图 1 中醇油比对甲酯转化率的影响趋势可以看出,醇油比从 4 : 1 增加到 5 : 1,生物柴油甲酯转化率增加幅度最大;以后随着醇油比的提高,生物柴油甲酯

转化率增加幅度逐渐减小。酯交换反应为可逆反应,过量的甲醇推动酯交换反应朝着正方向进行,但随着甲醇量的增加,反应接近平衡时,这种推动作用会越来越小。由正交试验结果得出最优醇油比为 7 : 1。

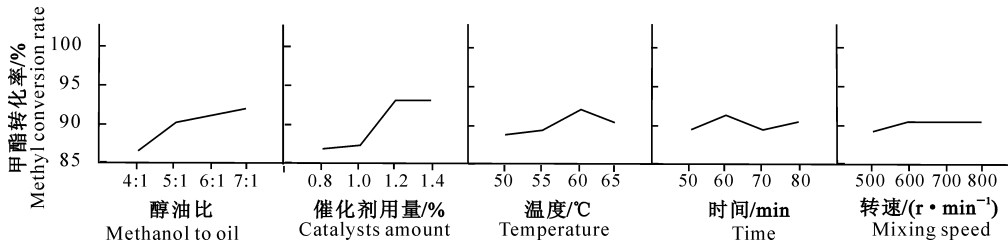


图 1 苦杏仁油制备生物柴油甲酯转化率随各影响因素的变化

Fig. 1 Changing trend chart of bitter almond oil produced biodiesel methyl conversion with each factor

2.2.2 催化剂用量 催化剂可促进酯交换反应的进行,但催化剂达到一定量时,反应达到平衡,反应程度不再增加,且随着催化剂用量的增加,还会引起副反应(如皂化反应)的发生,从而影响酯交换反应的程度。图 1 中催化剂用量对甲酯转化率的影响趋势显示,催化剂用量超过 1.2% 时,生物柴油的甲酯转化率反而下降。

宜工艺条件,在此工艺下制备的生物柴油产品经气相色谱检测,平均甲酯转化率为 98.38%。

2.4 苦杏仁油制备的生物柴油的脂肪酸甲酯组成

图 2 为在最适宜工艺条件下,由苦杏仁油制备的生物柴油的气相色谱图。由图 2 可以看出,该生物柴油的主要成分有棕榈酸甲酯、棕榈油酸甲酯、硬脂酸甲酯、油酸甲酯和亚油酸甲酯,其中棕榈油酸甲酯含量最少,油酸甲酯含量最多,油酸甲酯与亚油酸甲酯的含量占甲酯总量的 90% 以上。

2.2.3 反应温度 温度影响反应物的活性,因而随着温度的升高,反应速度加快,反应程度增加。温度继续升高超过甲醇的沸点,不仅影响甲醇在混合溶液中的溶解度,而且温度越高越有利于可逆反应的进行,阻碍正方向反应^[7]。图 1 中温度影响趋势显示,当温度超过 60 °C 时,生物柴油甲酯转化率下降,因此最佳反应温度为 60 °C。

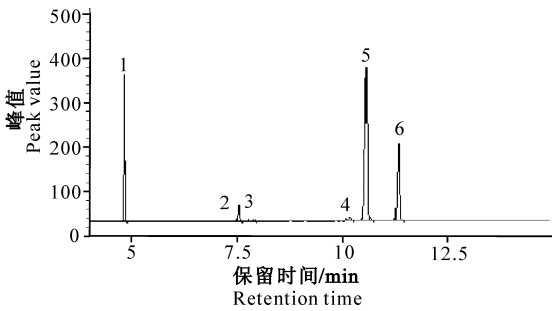


图 2 苦杏仁油制备的生物柴油的气相色谱

1. 十三碳酸甲酯(内标物);2. 棕榈酸甲酯;3. 棕榈油酸甲酯;
4. 硬脂酸甲酯;5. 油酸甲酯;6. 亚油酸甲酯

Fig. 2 Gas chromatogram of bitter almond oil produced biodiesel

1. Internal standard;2. Methyl palmitate;3. Methyl palmitoleate;
4. Methyl stearate;5. Methyl oleate;6. Methyl linoleate

2.2.4 反应时间 由图 1 可以看出,起初随着反应时间的增加,生物柴油甲酯转化率升高;但当反应时间超过 60 min 时,生物柴油甲酯转化率反而有下降趋势。原因是反应初始阶段,反应未达到平衡,随着时间的延长反应程度增加;反应达到平衡后,继续延长,反而会使逆向反应增加,从而导致酯交换反应程度降低^[8]。

2.5 苦杏仁油制备的生物柴油的理化性质

由苦杏仁油制备的生物柴油的检测方法及其主要质量指标见表 4。十六烷值是衡量生物柴油点火性能及燃烧特性的参数;闪点是衡量生物柴油在储存、运输和使用过程中安全程度的重要指标;铜片腐蚀性和硫含量的大小主要影响发动机的寿命,而且硫燃烧后形成的 SO₂、SO₃ 等硫氧化物,不仅会严重

2.2.5 搅拌速度 搅拌速度影响反应物的混合程度,搅拌速度越快,反应物接触机会越多,反应越充分。由图 1 中搅拌速度对甲酯转化率的影响趋势可以看出,随着搅拌速度的增加,生物柴油甲酯转化率的增加幅度逐渐减小,试验结果表明,搅拌速度以 600 r/min 为佳。

2.3 苦杏仁油制备生物柴油适宜工艺条件的验证

由正交试验确定出苦杏仁油制备生物柴油的适

腐蚀高温区的零部件,而且还会与气缸壁上的润滑油起反应,加速漆膜和积炭的形成,同时,硫和硫化物还存在使油品发生恶臭、着色、造成环境污染等危害^[9];燃料黏度过大,使用时表现为喷射效果不好,雾化质量不高,油在燃烧室内分布不均匀,导致燃烧

不完全,耗油量增加,碳烟排放增多;水分是引起油品水解、微生物污染导致生物柴油储存性能下降的主要因素之一;生物柴油具有的双键不稳定性,使其比石化柴油更容易氧化,因此使用的生物柴油应具有很好的氧化安定性。

表 4 苦杏仁油制备的生物柴油的主要性能指标
Table 4 Main properties of bitter almond oil produced biodiesel

指标名称 Names	单位 Units	指标值(等级) Indexes	中国车用 0# 柴油的质量标准 The qualities of Chinese vehicle diesel	检测方法 Detection methods
十六烷值指数 Cetane index		48	≥46	GB/T11139—1989
闪点(闭口)Flash point(closed-cup)	℃	171	≥55	GB/T261—1991
铜片腐蚀(50 ℃,3 h)Copper strip corrosion	级	1a	≤1	GB/T5096—1991
硫含量 Sulfur content	%(m/m)	0.001	≤0.05	GB/T380—1988
运动黏度(20 ℃)Kinematic viscosity	mm ² /s	7.976	3.0~8.0	GB/T265—1988
水分 Water	%(V/V)	0	≤痕迹 ≤trace	GB/T260—1988
氧化安定性(总不溶物) Oxidation stability(Total insoluble)	mg/dL	0.7	≤2.5	SH/T0175—2004

由表 4 可知,由苦杏仁油转化的生物柴油的主要性能指标均能达到国家车用 0# 柴油的质量标准,具有点火性能好、安全性能高、腐蚀性小、稳定性强等优点。与其他植物油转化的生物柴油性质相比,苦杏仁油转化的生物柴油闪点较高,含硫量低,十六烷值较花椒籽油^[10]、麻疯树油^[11]制备的生物柴油高。因此,以植物油为原料制备生物柴油,苦杏仁油具有优良的品质。

3 结 论

1)苦杏仁油制备生物柴油的最适宜工艺条件为:醇油比(物质的量之比)7:1,催化剂用量(质量分数)1.2%,反应温度 60 ℃,反应时间 60 min,搅拌速度 600 r/min。此条件下的生物柴油甲酯转化率为 98.38%。

2)影响酯交换反应的各因素的大小顺序为:催化剂>醇油比>温度>时间> 搅拌速度,其中醇油比、催化剂、温度和时间的影响极显著,搅拌速度影响显著。

3)苦杏仁油制备的生物柴油的主要成分有油酸甲酯、亚油酸甲酯、棕榈酸甲酯、棕榈油酸甲酯和硬脂酸甲酯,其中油酸甲酯含量最多,油酸甲酯与亚油酸甲酯的含量占甲酯总量的 90%以上。

4)本试验制备的生物柴油主要性能指标均能达到国家车用 0# 柴油的质量标准,具有点火性能好、安全性能高、腐蚀性小、稳定性强等优点,苦杏仁油作为制备生物柴油的原料具有优良品质。

[参考文献]

[1] 周良虹,黄亚晶.国外生物柴油产业与应用现状[J].可再生能源,2005(4):61-66.
Zhou L H, Huang Y J. Status of industry and utilization in overseas countries [J]. Renewable Energy, 2005(4): 61-66. (in Chinese)

[2] 魏安智,杨途熙,撒文清,等.仁用杏无公害高产优质栽培技术[M].北京:中国农业出版社,2003:7-8.
Wei A Z, Yang T X, Sa W Q, et al. High yield and quality and free pollution-almond used apricot cultivation technology [M]. Beijing: China Agriculture Press, 2003: 7-8. (in Chinese)

[3] 侯智霞,翟明普,蔡秀芝,等.我国仁用杏生产现状分析[J].北方园艺,2008(2):39-41.
Hou Z X, Zhai M P, Cai X Z, et al. Almond-apricot present production situation in China [J]. North Horticulture, 2008(2): 39-41. (in Chinese)

[4] 马玉花.苦杏仁精油提取及其杀虫活性研究[D].陕西杨凌:西北农林科技大学,2007.
Ma Y H. Extraction and application of bitter almond oil in insecticide [D]. Yangling, Shaanxi: Northwest A&F University, 2007. (in Chinese)

[5] 马玉花,赵忠,马希汉,等.杏仁油的理化性质及脂肪酸组成的试验研究[J].中国粮油学报,2008(1):83-85.
Ma Y H, Zhao Z, Ma X H, et al. Studies on almond fatty oil acids composition and physical and chemical nature [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2008(1): 83-85. (in Chinese)

[6] Xu G Z, Zhang B L, Liu S Y, et al. Study on immobilized lipase catalyzed transesterification reaction of tung oil [J]. Agricultural Sciences in China, 2006, 5(11): 859-864.