

DOI:10.3969/j.issn.1000-1298.2010.10.021

## 文冠果种仁油与棉籽油制备生物柴油对比实验\*

王璐<sup>1,2</sup> 陶玲<sup>1</sup> 赵福生<sup>3</sup> 吴玉龙<sup>1</sup> 李春<sup>4</sup> 陈曾<sup>1,5</sup>

(1. 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084; 2. 农一师农业技术推广中心, 阿克苏 843000;

3. 中国石油新疆油田公司, 克拉玛依 834000; 4. 北京理工大学生命科学与技术学院, 北京 100081;

5. 石河子大学食品学院, 石河子 832003)

**【摘要】** 通过酯交换实验制备了以新疆产的文冠果种仁油和棉籽油为原料的两种生物柴油。采用气相色谱方法对其脂肪酸甲酯组分进行了分析;考察了两种生物柴油的部分理化性质,并与0号柴油和国外生物柴油的标准进行对比。重点分析了生物柴油中脂肪酸甲酯组分分布对其理化性能的影响。实验结果表明,文冠果种仁油无需进行脱酸预处理,而各项理化指标均达到要求,更适合制备生物柴油。

**关键词:** 生物柴油 文冠果种仁油 棉籽油 酯交换

**中图分类号:** S216.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2010)10-0103-04

## Study on Biodiesel Prepared from Xanthoceras Sorblfolia Bunge Seed Oil and Cottonseed Oil

Wang Lu<sup>1,2</sup> Tao Ling<sup>1</sup> Zhao Fusheng<sup>3</sup> Wu Yulong<sup>1</sup> Li Chun<sup>4</sup> Chen Zeng<sup>1,5</sup>

(1. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China

2. Agriculture Technology and Population Center, Nongyishi, Akesu 843000, China

3. Xinjiang Oil Field, CNPC, Karamai 834000, China

4. School of Life Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

5. Food College, Shihezi University, Shihezi 832003, China)

### Abstract

The biodiesel was synthesized via transesterification from xanthoceras sorblfolia bunge seed oil and cottonseed oil produced in Xinjiang. Fatty acid methyl ester from biodiesel was analyzed by GC/MS technique. Their fuel properties were also tested and compared with the standards of diesel fuel and biodiesel produced in Europe and America. The influence of the structure and content of esters on fuel properties were analyzed. The results showed that xanthoceras sorblfolia bunge seed oil was better than cottonseed oil as resources.

**Key words** Biodiesel, Xanthoceras sorblfolia bunge seed oil, Cottonseed oil, Transesterification

### 引言

发展生物柴油产业关键在于资源的供应,尤其是廉价的原料。我国发展生物柴油的原料资源优势和特点是利用木本和草本油料植物<sup>[1-2]</sup>。作为木本油料资源的文冠果树对土壤的适应性很强,耐瘠薄、耐盐碱,在撂荒地、沙荒地和岩石裸露地上都能生

长,而且其抗寒、抗旱性强<sup>[3-5]</sup>。新疆地区是典型的温带大陆性干旱气候,干旱少雨,且耕种土地面积广阔,在新疆地区大规模种植文冠果树不仅具有温室气体减排、荒山绿化、水土保持和防风固沙等诸多生态功能,而且文冠果种仁油还可以作为生产生物柴油的原料<sup>[6]</sup>,是新疆地区发展生物柴油的最佳木本油料树种。而作为草本油料资源的棉花在新疆的种

收稿日期: 2009-12-04 修回日期: 2010-01-18

\* 国家“973”重点基础研究发展计划资助项目(2006CB705809)

作者简介: 王璐,硕士生,农一师实验师,主要从事燃料和燃料技术开发研究,E-mail: wanglu0118@126.com

通讯作者: 吴玉龙,副教授,主要从事资源化工利用研究,E-mail: wylong@souhu.com

植面积、总产均居全国之首,年产皮棉占全国总产的30%左右,副产物棉籽340余万吨,脱壳后棉籽仁含油脂35%左右。棉花在种植过程中大量农药的使用和转基因棉花品种的大面积生产推广,使棉籽油在食用过程中存在较大潜在风险。因此用棉籽油为原料具有很大优势。总之,文冠果种仁油和棉籽油都是新疆地区适合用来作为生物柴油的原料。

制备生物柴油的文献报道较多,但是将文冠果种仁油和棉籽油原料及酯交换后的生物柴油理化性质对比尚未见文献报道。本文针对新疆地区优势资源,对以文冠果种仁油和棉籽油为生物柴油原料的优缺点进行对比。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

棉籽油和文冠果籽(购于新疆);无水甲醇、氢氧化钾、氯化钠、无水硫酸钠、乙醚、浓盐酸、石油醚、无水乙醇、冰乙酸、硫代硫酸钠、碘化钾均为分析纯。

DSQ 气相色谱-质谱仪(美国 Thermo Electron Corporation 公司);TB-85 型数显恒温水浴(江苏海门其林医药设备厂);SHZ-D III 型循环水式真空泵(巩义市英峪予华仪器厂);RE-52C 型旋转蒸发器(巩义市予华仪器有限责任公司)。

### 1.2 酯交换反应

在装有搅拌器、温度计、冷凝管的三口烧瓶中,加入 50 g 原料油和一定比例的甲醇。加热至一定温度后,在搅拌下加入催化剂,开始计时。反应完毕后,将反应混合物倒入分液漏斗中进行分离,取上层甲酯溶液,滴加酸溶液至中性。用适量的温水进行洗涤至中性,然后加入无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  进行干燥,过滤后得到浅黄色、澄清透明的生物柴油产品,进行理化性能测定。

### 1.3 分析方法

生物柴油的脂肪酸甲酯成分采用 DSQ 气相色谱-质谱仪;色谱柱 VF-5MS(30 m × 0.25 mm × 0.25  $\mu\text{m}$ );载气为高纯氮,流速 1 mL/min;进样量 2  $\mu\text{L}$ ;分流比 20:1;电离方式 EI;电子能量 70 eV;源温 250 $^{\circ}\text{C}$ ;扫描速率 1 000 amu/S;扫描范围 35 ~ 650 amu;气化温度 300 $^{\circ}\text{C}$ ;GC-MS 接口温度 250 $^{\circ}\text{C}$ ;GC 程序升温:初始温度 50 $^{\circ}\text{C}$ ,恒温 2 min,以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 300 $^{\circ}\text{C}$ 。

### 1.4 原料油及生物柴油理化特性测定

文冠果种仁油和棉籽毛油的酸值、皂化值和密度分别依据国家标准 GB/T5530—2005、GB/T5534—2008和 GB/T5526—85 进行测定。

生物柴油的理化性能测定:闪点 GB/T 261—

2008;酸值 GB/T 258—1977;硫含量 GB/T 17040—2008;色度 GB/T 6540—1986;水分 GB/T 260—1977;密度 GB/T 2540—81;运动粘度:利用粘度计测其运动粘度。实验装置如图 1 所示。

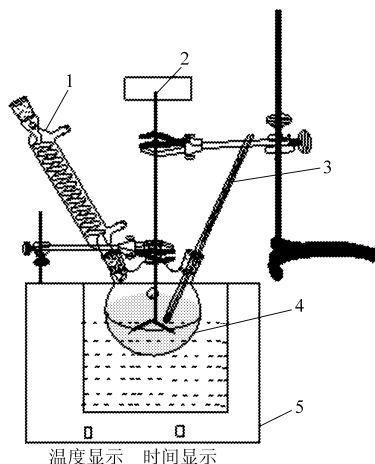


图 1 实验装置原理图

Fig. 1 Experimental installing figure

1. 冷凝管 2. 搅拌装置 3. 温度计 4. 三口烧瓶 5. 恒温水浴锅

## 2 结果与讨论

### 2.1 理化性质测定结果及分析

由表 1 可知,文冠果种仁油和棉籽油相对密度都比较小,含水率均较小(低于 0.03%)。文冠果种仁油酸值(以每克中 KOH 质量表示)为 0.61 mg/g,低于棉籽油的 2.24 mg/g,主要是文冠果油脂中所含的游离脂肪酸较棉籽油低。研究结果<sup>[7-10]</sup>表明用植物油制备生物柴油,在无水 and 低酸值下(小于 1 mg/g)才能顺利反应,棉籽油的酸值为 2.24 mg/g 需经过脱酸处理,而文冠果种仁油的酸值仅为 0.61 mg/g,可直接进行酯交换反应。从这个意义上说,与棉籽油相比,文冠果种仁油是一种更好的生物柴油原料。

表 1 棉籽油和文冠果种仁油理化性质

Tab. 1 Results of chemical and physical properties analysis of raw materials

| 项目                                      | 棉籽油   | 文冠果种仁油 |
|---|-------|--------|
| 密度/ $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$       | 0.88  | 0.82   |
| 含水率/%                                   | 0.030 | 0.028  |
| 酸值/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$       | 2.24  | 0.61   |
| 皂化值/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$      | 194.6 | 208.0  |
| 过氧化值/ $\text{g}\cdot(100\text{g})^{-1}$ | 0.08  | 0.17   |
| 平均分子量                                   | 873   | 810    |

### 2.2 两种生物柴油主要脂肪酸含量分析

以文冠果种仁油和棉籽油为原料,醇油物质的量比 6:1,以 1.1% KOH 为催化剂,反应温度为

50℃,反应时间 40 min,其产率分别为 91.31% 和 95.57%。图 2 是文冠果种仁油的脂肪酸气相-质谱图,棉籽油类似。两种生物柴油脂肪酸质量分数如表 2 所示。

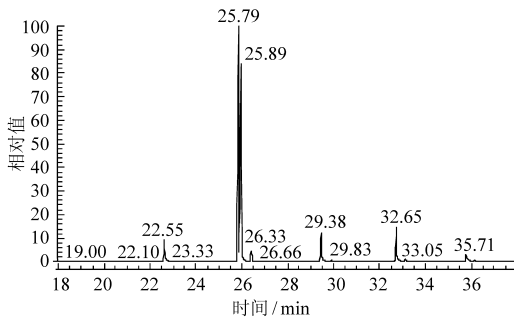


图 2 文冠果种仁油脂肪酸气相色谱图

Fig. 2 GC chromatogram of fatty acid in xanthoceras sorbifolia bunge seed oil

表 2 文冠果种仁油生物柴油和棉籽油生物柴油的样品分析结果

Tab. 2 Comparison of relative content of each fatty acid methyl ester component of biodiesel samples and cottonseed oil samples %

| 成分                | 文冠果种仁油<br>生物柴油 | 棉籽油<br>生物柴油 |
|-------------------|----------------|-------------|
| 十四酸(14:0)         |                | 0.35        |
| 11-十六烯酸(11c-16:1) |                | 0.61        |
| 9-十六烯酸(9c-16:1)   |                | 0.21        |
| 棕榈酸(16:0)         | 5.59           | 21.79       |
| 亚油酸(18:2)         | 42.27          | 43.04       |
| 油酸(18:1)          | 34.10          | 24.12       |
| 硬脂酸(18:0)         | 2.02           | 1.47        |
| 8-十八碳二烯酸(8c-18:2) |                | 8.22        |
| 11-二十烯酸(20:1)     | 6.43           |             |
| 二十酸(20:0)         | 0.19           | 0.20        |
| 13-二十二烯酸(22:1)    | 7.13           |             |
| 二十二烷酸(22:0)       | 0.34           |             |
| 15-二十四烯酸(24:1)    | 1.81           |             |
| 二十四烷酸(24:0)       | 0.13           |             |

注:组分名称后字符  $m:n$  表示该脂肪酸甲酯中,脂肪酸碳链数为  $m$ ,不饱和键为  $n$ 。

从表 2 可以看出,棉籽油生物柴油主要含有 5 种脂肪酸,含量最高的是亚油酸,其质量分数为 43.04%,其次是油酸和棕榈酸分别为 24.12% 和 21.79%,不饱和脂肪酸占 76.20%;文冠果种仁油生物柴油的脂肪酸成分为:亚油酸、油酸、13-二十二烯酸、11-二十烯酸、棕榈酸、硬脂酸、15-二十四烯酸、二十二烷酸,其中含量最高的是亚油酸(42.27%),其次是油酸(34.10%)、棕榈酸

(5.59%)、二十烯酸(6.43%)、二十二烯酸(7.13%),其他的成分如硬脂酸、二十四烯酸则含量相对较少,不饱和脂肪酸占 97.33%。根据 Kevin<sup>[11]</sup> 的研究,作为燃料替代品的理想物质应当有的分子结构为:拥有较长的碳直链;有一定含量的氧元素,最好是酯类、醚类、醇类化合物;分子结构尽可能没有或只有很少的碳支链;分子中不含有芳香烃结构;含有 16~19 个碳原子比较合适。文冠果种仁油生物柴油和棉籽油生物柴油中脂肪酸甲酯的碳链长度主要为 16~18 碳,与石化柴油接近,适合用作石化燃料的替代品。

### 2.3 生物柴油部分理化性质与组分关系的分析

图 3 为两种生物柴油中脂肪酸甲酯各组分含量的对比图。从图中可以看出,棉籽油生物柴油 16 碳脂肪酸甲酯含量比脂肪酸甲酯多,而文冠果种仁油生物柴油的 18 碳和 20 碳及以上的脂肪酸甲酯含量比棉籽油多;再者棉籽油含有的不饱和脂肪酸成分比文冠果油少,因此由棉籽油制备得到的生物柴油能够长时间保存。

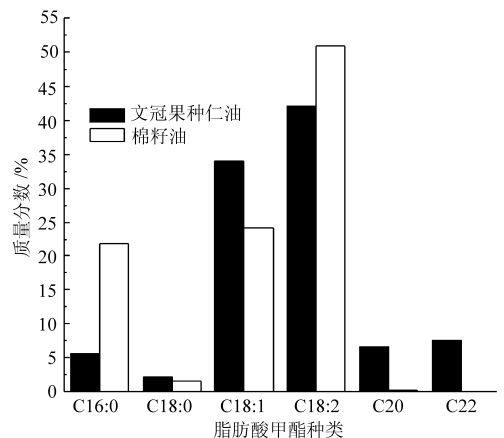


图 3 生物柴油中各种脂肪酸甲酯的相对含量比较

Fig. 3 Comparison of each fatty acid methyl ester component of biodiesel samples

生物柴油的密度、粘度、闪点等理化性质与生物柴油中脂肪酸甲酯的分布密切相关。对制成的生物柴油部分理化性能进行了测定,结果如表 3 所示。生物柴油几乎不含硫,对环境友好,理化性能指标都达到了国家 0 号柴油标准,但两种生物柴油理化性质存在一定的差异。

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。闪点越低,燃料越易燃烧,火灾危险性越大。两种生物柴油的闪点比矿物柴油高(表 3),均在 120℃ 以上,远高于 0 号柴油。可见,制备的两种生物柴油比矿物柴油有更好的安全性,不易发生爆炸。但是甲醇的闪点较低(12.22℃),如果生物柴油后续处理不够充分,高甲醇含量将引起生物

表3 生物柴油样品理化性质结果

Tab.3 Results of chemical and physical properties analysis of biodiesel samples

| 性能指标                                  | 棉籽油生物柴油 | 文冠果种仁油生物柴油 | 欧洲标准(EN14214) | 美国标准        | 0号柴油标准     |
|---------------------------------------|---------|------------|---------------|-------------|------------|
| 密度/ $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$     | 0.875   | 0.851      | 0.875~0.900   | 0.87~0.89   | 0.8~0.9    |
| 运动粘度/ $\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ | 4.0     | 4.81       | 3.5~5.0       | 1.9~6.0     | 3.5~5.0    |
| 硫质量分数/%                               | 0.007   | 0.0016     | $\leq 0.01$   | $\leq 0.05$ | $\leq 0.2$ |
| 闪点/ $^{\circ}\text{C}$                | 164     | 155        | $> 120$       | $\geq 130$  | 72         |
| 含水量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$   | 9.35    | 8.38       | $\leq 300$    | $\leq 500$  | 不大于痕迹      |

柴油闪点的降低。罗文等<sup>[12]</sup>的研究成果表明当甲醇含量达到5%时,其闪点由165 $^{\circ}\text{C}$ 降低到65 $^{\circ}\text{C}$ 。因此,生物柴油制备标准对闪点的限制在一定意义上来说也是用来限制生物柴油中甲醇含量的残留。

运动粘度是液体在重力作用下流动时内摩擦力的量度,其值为相同温度下的动力粘度与其密度之比。柴油的流动性主要用粘度、凝点和冷滤点来表示。一般来说脂肪酸甲酯化合物运动粘度随着碳链长度的增加而增加,对于具有相同碳数的脂肪酸甲酯,其运动粘度随着双键数量的增加而降低,碳原子数为22的脂肪酸甲酯的粘度远高于碳数为18的脂肪酸甲酯(表4)。由表2可以得出文冠果生物柴油C16~C18的脂肪酸甲酯含量要比棉籽油生物柴油低,且不饱和度高,但C20及C22的脂肪酸甲酯含量高于棉籽油,综合碳链及不饱和度两个因素,其运动粘度高于棉籽油生物柴油。

表4 不同脂肪酸甲酯性质比较

Tab.4 Property comparisons of different fatty acid methyl ester

| 脂肪酸甲酯   | C14:0 | C16:0 | C18:0 | C18:1 | C18:2 | C18:3 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 40 $^{\circ}\text{C}$ 运动粘度<br>/ $\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ | 3.24  | 4.32  | 5.56  | 4.45  | 3.64  | 3.27  |

### 3 结论

(1) 棉籽油生物柴油和文冠果种仁油生物柴油的理化性能和化学组成均表明棉籽油和文冠果种仁油适合作为生物柴油的原料。两种生物柴油几乎不含硫,对环境友好,且理化性质指标基本达到了0号柴油标准和欧洲标准。

(2) 生物柴油的粘度与脂肪酸甲酯组分碳链长度、双键数及相应组分含量有关,碳链的长度的增加引起生物柴油粘度的升高。

### 参 考 文 献

- 1 中国油脂植物编写委员会. 中国油脂植物[M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- 2 谷克仁, 梁少华. 植物油料资源综合利用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2001.
- 3 王涛. 生态能源林未来生物质燃料油原料基地[J]. 绿色中国: 综合版, 2007(3): 30~33.
- 4 牟洪香. 木本能源植物文冠果(*Xanthoceras sorbifolia* Bunge)的调查与研究[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2006.
- 5 于海燕, 牟洪香. 文冠果-理想的生物柴油木本原料[J]. 中国石化, 2007(7): 34~35.
- 6 闵恩泽, 姚志龙. 我国发展生物柴油产业的挑战与对策[J]. 天然气化工, 2008, 28(7): 1~4.  
Min Enze, Yao Zhilong. Challenges and policies for the development of biodiesel industry in China[J]. Natural Gas Industry, 2008, 28(7): 1~4. (in Chinese)
- 7 Ma F, Clements L D, Hanna M A. Biodiesel fuel from animal fat. ancillary studies on transesterification of beef tallow[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1998, 37(9): 3768~3771.
- 8 Ma F, Clements L D, Hanna M A. The effects of catalysts, free fatty acids and water on transesterification of beef tallow [J]. Transactions of the ASAE, 1998, 41(5): 1261~1264.
- 9 刘寿长, 关新新, 韩家显. 脂肪酸酯的均相催化制备的研究[J]. 日用化学工业, 1999(5): 14~17.  
Liu Shouchang, Guan Xinxin, Han Jiaxian. Study on homogeneous catalysis for preparation of fatty acid esters through transesterification[J]. China Surfactant Detergent and Cosmetics, 1999(5): 14~17. (in Chinese)
- 10 Wright H J, Segur J B, Clark H V, et al. A report on ester interchange[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1944, 21(5): 145~148.
- 11 Kevin J H. Chemical and physical properties of vegetable oil esters and their effect on diesel fuel performance[J]. Biomass, 1986, 9(1): 1~17.
- 12 罗文, 袁振宏, 谭天伟, 等. 生物柴油理化性质与组分关系的研究[J]. 太阳能学报, 2008, 29(7): 878~882.  
Luo Wen, Yuan Zhenhong, Tan Tianwei, et al. Study on the relationship between the fuel properties and components of biodiesel[J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2008, 29(7): 878~882. (in Chinese)