

文章编号: 1001-1498(2009)03-0325-05

# 油茶籽残饼油制备生物柴油研究及工艺优化

王亚萍<sup>1</sup>, 聂小安<sup>2</sup>, 姚小华<sup>1</sup>, 常侠<sup>2</sup>

(1. 中国林业科学研究院亚热带林业研究所, 浙江 富阳 311400; 2. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 国家林业局林产化学工程重点开放性实验室, 江苏 南京 210042)

**摘要:**研究了油茶籽残饼油制备生物柴油碱催化酯交换反应动力学过程,探索了反应动力学因素醇油物质的量比、催化剂用量、反应温度和反应时间对生物柴油得率的影响。正交试验结果表明,油茶籽残饼油酯交换反应的理想条件为:反应温度 70 ℃,醇油物质的量比为 6:1,催化剂用量为油质量的 0.6%,反应时间 90 min;此条件下生物柴油得率为 94.43%。经权威机构检测,所制得生物柴油主要性能指标完全符合国家标准 GB/T 20828—2007,具有广阔的应用前景。

**关键词:**油茶;残饼油;生物柴油;酯交换反应

中图分类号: S794.4 文献标识码: A

## The Preparation and Optimization Technique of Biodiesel Produced from Residual Oil of *Camellia oleifera* Seeds

WANG Ya-ping<sup>1</sup>, NIE Xiao-an<sup>2</sup>, YAO Xiao-hua<sup>1</sup>, CHANG Xia<sup>2</sup>

(1. Research Institute of Subtropical Forestry, CAF, Fuyang 311400, Zhejiang, China;

2. Research Institute of Chemical Processing and Utilization of Forest Products, CAF, Nanjing 210042, Jiangsu, China)

**Abstract:** In this paper, the transesterification reaction kinetics of camellia remnants oil to produce biodiesel using KOH as catalyst was studied, the factors of reaction kinetics, amount of substance methanol to camellia oil, concentration of catalyst, reaction time and temperature were explored. The results of orthogonal analysis indicated that the optimal conditions for the transesterification were reaction temperature 70 ℃, the amount of substance methanol to camellia oil 6:1, concentration of catalyst (KOH) 0.6% and reaction time 90 min. Under these conditions, the yield of biodiesel could reach 94.43%. By the authority test, the quality indices of the biodiesel had reached state standard GB/T 20828—2007 Biodiesel blend stock (BD100) for diesel engine fuels, and it had abroad prospect.

**Key words:** *Camellia oleifera*; residual oil; biodiesel; transesterification

20世纪70年代以来的能源危机,以及石化燃料燃烧引发的一系列环境问题,正严重威胁着人类的生存,阻碍了社会的可持续发展。近年来,随着石油消耗量的增加及国际政治的影响,石油价格持续上涨,对全球经济和人们生活带来了极大的冲击,同

时也推动了世界生物柴油产业的发展。新能源和可再生能源的开发利用已成为现实能源系统中不可缺少的重要组成部分,是可持续发展的重要保证<sup>[1-2]</sup>。以生物质能源替代石油来生产燃料与化工产品,因地制宜地利用植物油作代用燃料油,是原料路线的

收稿日期: 2008-08-01

基金项目: 浙江省科技厅重大项目“能源植物种质资源与高能植物品种选育及中试”(2005C12003)子专题“非木质高生物量能源植物种质资源评价、育种与定向培育技术”;浙江省重大科技攻关项目“油茶、油桐、乌桕三种木本油料能源树种新品种选育及中试”(2006C12016)

作者简介: 王亚萍(1978—),女,陕西临潼人,助理研究员,硕士,主要从事经济林产品加工与利用研究。

重大调整,也是目前国际上开发新能源的大趋势<sup>[3]</sup>。

我国能源植物资源丰富多样,现有经济林 2 140 多万  $\text{hm}^2$ ,拥有丰富的油料植物资源,产油植物有 400 余种<sup>[4]</sup>。油茶 (*Camellia oleifera* Abel) 是我国特有的木本油料树种,已有 2 000 多年的栽培历史,主要分布于亚热带地区的 14 个省区的 1 100 多个县市。油茶耐贫瘠,可在山区广泛种植。长期以来,油茶籽油(也称山茶油)主要被作为食用油<sup>[5]</sup>,由于茶油中含有大量的不饱和脂肪酸,其凝固点较低,也非常有利于转化为生物柴油<sup>[6]</sup>。经机器压榨后的茶籽饼中一般含有 7%~9% 的残油<sup>[7]</sup>,目前这些残油常被企业用溶剂浸提法提取,在目前的技术水平下,浸提法生产的山茶油食用后对人体存在安全隐患,溶剂残留问题已为广大消费者重视。茶籽饼残油作为食用价值相对较低,将其用于生产生物柴油将是一条极好的利用途径,对缓解我国能源紧缺具有重要的现实意义和战略意义。随着目前国家对油茶发展的重视,油茶基地建设和低改工作进展迅速,油茶总产量将呈上升趋势,油茶饼和浸提油的产量也将增加,这将为生物柴油的生产提供良好的原料来源。

张党权<sup>[6]</sup>、罗艳<sup>[9]</sup>等提出,作为我国南方大面积栽培的油料植物,油茶树本身具有很强的适应性和抗性,将其作为生物能源树种具有很大的潜力,以缓解石油资源短缺造成的能源压力。查国军等<sup>[8]</sup>作过茶籽油制备生物柴油的研究,但以同属的茶油为原料制备生物柴油的研究目前尚未见报道。本研究以油茶籽残饼浸提油为原料,考察了茶油酯交换反应的适宜条件,并对该生物柴油的性能予以评价,旨在对茶油在生物柴油方面的应用提供理论基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

供试茶油为油茶籽残饼浸提油,由浙南茶油公司生产;甲醇、氢氧化钾等化学试剂均为分析纯。

### 1.2 酯交换反应步骤

在带有电动搅拌器、冷凝管、电子控温仪的三口烧瓶中,加入 500 g 左右茶油,开动搅拌器,在搅拌状态下加入含催化剂的甲醇溶液,加热到设定温度,反应 1~3 h,回收过量的甲醇;反应产物冷却到 40

以下,倒入分液漏斗中进行静置分离,收集上层油相,经除甲醇、除水后进行减压蒸馏,得透明淡黄色生物柴油。

### 1.3 茶油原料理化指标测定方法

油茶籽残饼浸提油中脂肪酸成分测定采用气相

色谱-质谱联用法。色谱条件:仪器:Agilent 5975B GC-MS(安捷伦公司,美国),石英毛细管柱:HP-5MS(30 m  $\times$  0.32 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ )(安捷伦公司,美国),载气为氦气,流速为 1  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。程序升温从 100 (保留 1 min)开始以 5  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 220  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ,保留 10 min。电离源为 EI,电力能量 70 eV,离子源温度 230  $^{\circ}\text{C}$ ,四极杆温度为 150  $^{\circ}\text{C}$ 。

酸值的测定参照国家标准植物油脂检验酸价测定法 GB/T 5530—2005。碘值的测定参照国家标准植物油碘价测定法 GB/T 5532—1995。水分测定采用卡尔·费休水分测定法。

### 1.4 生物柴油品质指标分析

生物柴油的品质指标及检测方法参照 GB/T 20828—2007 柴油机燃料调合用生物柴油 (BD100) 中的方法。

## 2 结果与分析

### 2.1 茶油原料的理化指标及脂肪酸组成

经测定得出,原料油的酸值为 0.75  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,皂化值为 2.04  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,不皂化物 9.2  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,碘值为 0.844 3  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,密度为 904  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,含水量为 0.71  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。茶油中脂肪酸组成及含量见表 1。

表 1 茶油的脂肪酸组成

脂肪酸	含量 / ( $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )
棕榈酸 (C16:0)	77.312
硬脂酸 (C18:0)	18.634
油酸 (C18:1)	816.778
亚油酸 (C18:2)	79.582
亚麻酸 (C18:3)	2.262
花生酸 (C20:0)	5.432

### 2.2 催化剂用量对酯交换反应的影响

通常情况下,生物柴油酯交换反应的主要影响因素为催化剂的用量。试验在温度为 60  $^{\circ}\text{C}$ ,醇油物质的量比为 6:1,反应时间为 60 min 的情况下,采用 KOH 作为催化剂,研究了不同催化剂用量对生物柴油得率的影响,结果见图 1。

催化剂用量对茶油酯交换反应有明显的影 响,开始时随催化剂浓度的增大,生物柴油的得率呈增加趋势。在 KOH 浓度为 0.2% 时,生物柴油得率仅为 73.53%;随后迅速上升,在浓度为 0.6% 时达最高值 89.37%,随后又迅速下降,到 0.8% 时降至 79.96%,但仍高于浓度为 0.2% 时的生物柴油得率。由此可见,在茶油酯交换的过程中,催化剂 KOH 首先与原料中的游离脂肪酸发生中和反应,若

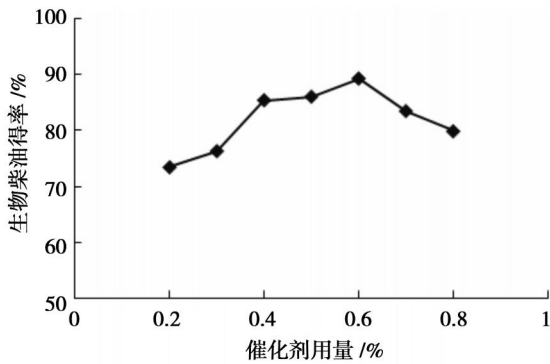


图 1 催化剂的加入量对生物柴油得率的影响

加入的量过少,易被游离脂肪酸中和而起不到催化作用,使得酯交换反应转化率较低;随催化剂加入量的增加,催化效果增强,生物柴油得率明显提高。然而并不是催化剂的用量越多越好,因为 KOH 在加速酯交换反应的同时,过多的碱也会引起副反应(皂化反应)的发生<sup>[10]</sup>,产生一定量的脂肪酸皂,由于脂肪酸皂具有表面活性剂的功能,它的存在使反应物的粘度加大甚至会形成凝胶,给随后的产物分离造成了困难,故而影响了脂肪酸甲酯的得率。因此,在本试验所选的水平中,茶油酯交换反应中催化剂的最适用量为原料油质量的 0.6%。

### 2.3 醇油物质比对酯交换反应的影响

酯交换反应的化学计量式是:三甘油酯 + 3 ROH → 3 RCOOR + 甘油。由于酯交换反应是一个可逆反应,增加甲醇的用量有利于反应向正反应方向进行,所以酯交换反应的甲醇用量越多,茶油反应越完全。但从图 2 中可以看出,醇油物质的量比为 6:1 时的生物柴油得率明显高于 4:1 时的得率,但此后生物柴油得率的增加速度开始趋于缓慢。这可能是由于过多的甲醇用量使反应物中油的浓度下降,导致总的醇解反应速率下降。所以,在本试验研究的范围内,综合经济因素考虑,茶油酯交换反应最适宜的醇油物质的量比为 6:1。

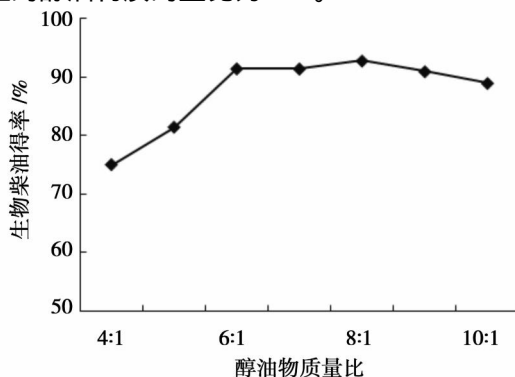


图 2 醇油物质的量比对生物柴油得率的影响

### 2.4 反应温度对酯交换反应的影响

反应温度对茶油酯交换反应的生物柴油得率影响如图 3 所示,在反应温度为 50 时生物柴油得率为 83.03%,60 时稍有下降,70 时达最大值 88.93%,此后随反应温度的上升,生物柴油得率呈下降趋势,当反应温度为 90 时,生物柴油得率下降至 80%。由此可知,酯化反应的正反应是吸热反应,生物柴油得率会随着温度的升高而增大。当温度达到 70 时,茶油酯交换反应基本在短时间内维持平衡,再增大反应温度对生物柴油的得率没有多大提高,所以本试验选取最佳反应温度为 70 。

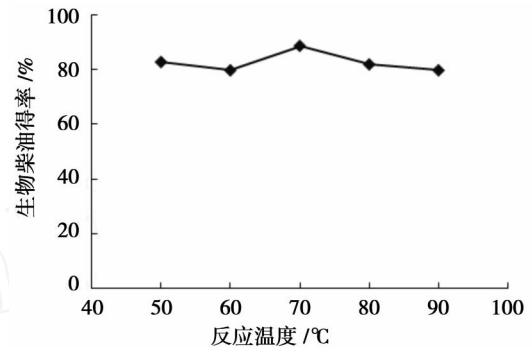


图 3 反应温度对生物柴油得率的影响

### 2.5 反应时间对酯交换反应的影响

由图 4 可以看出,在开始阶段,随着反应时间的延长,生物柴油得率明显提高,到 90 min 时达到最大值,但当反应时间超过 90 min,生物柴油得率有所下降,随后变化趋势较为平缓,有少许下降,但不明显。由此说明茶油在 90 min 内基本完成了酯交换过程,再增加反应时间,其得率没有明显变化,而且随着反应时间的延长,发生副反应的可能性也会增大,使脂肪酸甲酯的逆反应程度增加,降低生物柴油的得率。所以结合节约时间和降低生产生物柴油的成本考虑,在本试验所选水平中,茶油酯交换反应的最佳时间为 90 min。

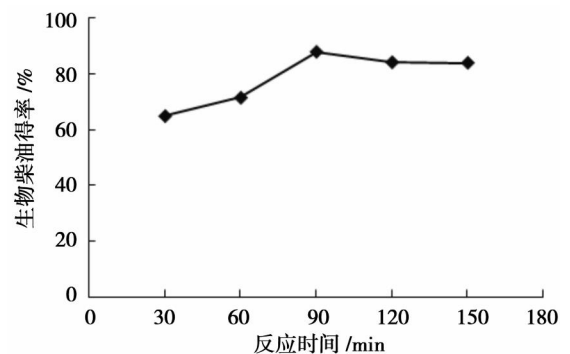


图 4 反应时间对生物柴油得率的影响

## 2.6 酯交换反应正交试验

为了进一步研究茶油酯交换反应的最佳工艺条件,采用了正交试验设计。以反应时间、反应温度、醇油物质的量比和催化剂用量为因素进行了四因素三水平正交试验,各主要因素的取值范围分别为:反

应温度 50~70,反应时间 60~120 min,醇油物质的量比 6:1~10:1,催化剂用量 0.2%~0.6%,确定酯交换反应的最佳工艺条件,以生物柴油得率作为考察指标。正交试验的方案及数据分析如下表 2。

表 2 正交试验和数据分析表  $L_9(3^4)$

试验序号	反应温度 /	反应时间 /min	醇油物质的量比	催化剂用量 /%	生物柴油得率 /%
1	50	60	6:1	0.2	71.56
2	50	90	8:1	0.4	83.03
3	50	120	10:1	0.6	85.01
4	60	60	8:1	0.6	92.77
5	60	90	10:1	0.2	65.21
6	60	120	6:1	0.4	88.93
7	70	60	10:1	0.4	79.98
8	70	90	6:1	0.6	94.43
9	70	120	8:1	0.2	75.00
$K_1$	239.59	233.90	253.26	211.78	
$K_2$	236.51	241.02	240.40	251.94	$T = 735.92$
$K_3$	247.75	248.94	230.20	260.14	
$k_1$	79.87	81.99	84.42	70.59	
$k_2$	78.84	80.34	84.15	83.98	$y = 81.77$
$k_3$	82.58	82.98	76.73	90.74	
$R$	2.99	2.64	7.69	20.15	
最佳水平	70	120	6:1	0.6	

由表 2 可见,在所选择的各个因素水平下,茶油的酯交换反应都能够很好地进行,反应混合液静置后都有明显的分层,上层清液为脂肪酸甲酯层,即生物柴油粗品,下层是粗甘油层。经高温减压蒸馏后的生物柴油得率在 71%~95%。

对试验的 4 个影响因素进行极差分析比较,可以看出(表 2),试验所研究的 4 个影响因素中,催化剂用量的极差最大,即其对生物柴油得率的影响最大,因此在选择最佳工艺条件时,应首先考虑催化剂用量的选取水平,其次是醇油物质的量比,然后是反应温度,影响最小的是反应时间。

试验中考察的指标是生物柴油的得率,因此,确定最佳工艺条件时,应考虑在保证生物柴油得率的前提下,也要兼顾实际生产的成本。本试验结合两者考虑,可以确定茶油酯交换反应的理想条件为:醇油物质的量比为 6:1,催化剂(KOH)加入量为原料油质量的 0.6%,反应温度 70,反应时间 90 min;在此条件下,茶油酯交换反应后生物柴油的得率可达 94.43%。

## 2.7 生物柴油性能评价

将优化后最适反应条件下制备的生物柴油收集起来,对其密度、粘度、闪点、冷滤点、硫含量、酸值等指标进行了测定,检测结果见表 3。

表 3 检测结果与标准值的比较

测定指标	本试验	GB/T 20828—2007	美国 ASTM 标准	德国标准 DNV 51606
密度 (20) / $(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	876	820~900	870~900	876~900
运动粘度 (40) / $(\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	4.6	1.9~6.0	1.9~6.0	3.5~5.0
闪点 (闭口) /	134	130	100	110
冷滤点 /	-7	—	—	夏天 0 春秋 -10 冬天 -20
硫含量 (质量分数) /%	0.0075	0.05	0.0015	0.01
10% 蒸余物残炭 (质量分数) /%	0.12	0.3	0.1	0.3
硫酸盐灰分 (质量分数) /%	0.006	0.020	0.020	0.030
水含量 (质量分数) /%	<0.01	0.05	0.05	0.03
机械杂质	无	无	无	0.002
铜片腐蚀 (50, 3 h) 级	1	1	3	1
十六烷值	57.5	49	45	49
酸值 (KOH) / $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	0.22	0.80	0.8	0.5
90% 回收温度 /	342	360	—	355

从测试结果可见,以油茶籽残饼油为原料,采用酯交换法制备的生物柴油,其各项品质指标均符合 GB/T 20828—2007 柴油机燃料调合用生物柴油 (BD100) 标准的规定。得到的生物柴油粗产品经减压蒸馏可得到淡黄色澄清的生物柴油产品,产品纯度达 90% 以上。各项测试指标均符合德国 1997 年制定的标准 DNV 51606<sup>[11]</sup>。除硫含量和 10% 蒸余物残炭两项指标较高外,其余指标均符合美国 ASTM 标准<sup>[12]</sup>。可见,茶油酯交换制备生物柴油,无需改变柴油发动机,可以作为柴油的替代品。生物柴油最优于柴油的性能是硫含量较低,现行的标准对柴油中硫含量的要求越来越严格,这使得现有的矿物柴油的生产要求越来越高,若将生物柴油和矿物柴油调和使用,就能够很好地解决硫含量过高问题。

### 3 结论与讨论

通过对油茶籽残饼油碱催化酯交换法制备生物柴油工艺过程的试验研究,可以得出以下结论:

(1) 茶油酯交换反应的最佳条件为:醇油物质的量比为 6:1, 催化剂 (KOH) 加入量为油质量的 0.6%, 反应温度 70℃, 反应时间 90 min; 在此条件下,酯交换反应后生物柴油的得率可达 94.43%。

(2) 在试验所研究的 4 个影响因素的极差分析中,对生物柴油得率的影响大小依次为:催化剂用量 > 醇油物质的量比 > 反应温度 > 反应时间。

(3) 采用油茶籽残饼油为原料,通过酯交换反应制得的生物柴油性质良好,甘油层和生物柴油层分层明显,且上层生物柴油层色泽浅且透明,经权威机构检测符合德国生物柴油标准 DNV 51606,绝大部分指标达到美国的 ASTM 标准,与中国的 0# 柴油接近,可作为内燃机的代用燃料直接使用。

目前我国油茶栽培面积约 367 万  $\text{hm}^2$ <sup>[13]</sup>,年产

油茶籽约 90 万 t,折油达 27 万 t,可产生茶籽饼约 54 万 t。按含 7% 的残油计算,每年生产油茶籽残饼油 3.78 万 t,按照生物柴油得率 90% 计算,可生产生物柴油 3.4 万 t。生物柴油价格以 5 000 元  $\cdot \text{t}^{-1}$  计,每吨生物柴油的利润按 369 元计,每年可产生 1 254.6 万元的利润,具有较高的经济效益,同时在很大程度上也可以替代石化能源,缓解我国能源危机,具有重要的战略意义。

### 参考文献:

- [1] 韩德奇,徐国英. 生物柴油的现状与发展前景 [J]. 国际石油经济, 2002, 10(5): 21 - 24
- [2] 祖元刚. 生物柴油 [M]. 北京: 科学出版社, 2006
- [3] 贾虎森,许亦农. 生物柴油利用概况及其在中国的发展思路 [J]. 植物生态学报, 2006, 30(2): 221 - 230
- [4] 王涛. 中国主要生物质燃料油木本能源植物资源概况与展望 [J]. 科技导报, 2005, 23(5): 12 - 14
- [5] 李秋庭. 前景广阔的保健食用油 [J]. 广西林业科学, 2003, 32(3): 154 - 156
- [6] Zhang Dang-quan, Tan Xiao-feng, Peng Wan-xi, et al. Improved application of *Camellia oleifera* on biomass energy by enlarging its production [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni, 2007, 46(S1): 109 - 110
- [7] 阮海健,李少华. 茶籽油加工现状及开发对策 [J]. 粮油加工与食品机械, 2002(8): 33 - 34
- [8] 查国君,张世敏,张无敌,等. 茶籽油制备生物柴油的研究 [J]. 安徽农学通报, 2007, 13(17): 128 - 129, 200
- [9] 罗艳,刘梅. 开发木本油料植物作为生物柴油原料的研究 [J]. 中国生物工程杂志, 2007, 27(7): 68 - 74
- [10] Ramadhas A S, Jayaraj S, Muraleedharan C. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil [J]. Fuel, 2005, 84(4): 335 - 340
- [11] 刘伟伟,张无敌. 生物柴油的理化性质及质量标准 [J]. 能源工程, 2006(1): 27 - 31
- [12] 黄忠水,纪威,李淑艳,等. 国外生物柴油的应用 [J]. 节能与环保, 2003(1): 38 - 41
- [13] 庄瑞林. 中国油茶 [M]. 第 2 版. 北京: 中国林业出版社, 2008