

不同酯基文冠果生物柴油性能的研究

郝一男,王喜明,丁立军*,任志远,张 逍

(内蒙古农业大学材料科学与艺术设计学院,内蒙古 呼和浩特 010018)

摘要:以文冠果种仁油为研究对象,分别与不同酯基醇(甲醇、乙醇)进行酯交换反应制备2种不同酯基的文冠果生物柴油,并测定了0#柴油分别与2种不同酯基生物柴油以一系列不同的混掺体积比(0、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、100%)混合燃料的密度、表面张力、运动黏度,分析了这些柴油的理化性能随着温度及混掺体积比的变化情况。结果表明,甲醇基生物柴油和乙醇基生物柴油的密度随着温度的升高而降低;表面张力总体上随着温度的升高而下降,同一温度下的表面张力会随着体积比的增大而逐渐下降;2种生物柴油的运动黏度均随着体积分数的增大而上升,碳链越长,运动黏度越大。红外光谱分析表明,2种不同酯基生物柴油的官能团基本一致。

关键词:文冠果;生物柴油;密度;表面张力;运动黏度

中图分类号:TQ645

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)11-0140-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.11.030

Properties of xanthoceras sorbifolia bunge biodiesels with different ester groups

HAO Yi-nan, WANG Xi-ming, DING Li-jun*, REN Zhi-yuan, ZHANG Xiao

(College of Material Science and Art Design, Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot 010018, China)

Abstract: Xanthoceras sorbifolia bunge biodiesels with two ester groups are prepared through transesterification of xanthoceras sorbifolia bunge oil with methanol and ethanol respectively and are then separately blended with 0# pure diesel oil at different ratios such as 0, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90% and 100%. The density, surface tension and kinematic viscosity of the blending fuels are investigated. Influences of temperature and blending ratio on the physicochemical properties of blending fuels are studied. Results illustrate that the density of both methanol-based blending biodiesel and ethanol-based blending biodiesels decreases as temperature increases, so does their surface tension. At the same temperature, their surface tension decreases as the volume blending ratio increases. The kinematic viscosity of two categories of blending biodiesels increases with the increase of volume blending ratio. Xanthoceras sorbifolia bunge biodiesels with larger ester groups exhibit higher kinematic viscosity. Detection by Infrared spectra suggests that two categories biodiesels have similar functional groups.

Key words: xanthoceras sorbifolia bunge; biodiesel; density; surface tension; kinematic viscosity

生物柴油可直接替代化石柴油,也可以和化石柴油调合使用,能够改善低硫型柴油的润滑性能,最大限度地减少柴油发动机排放的尾气颗粒物、碳氢化合物、一氧化碳、硫化物等污染物,从而有效地阻止了环境的进一步恶化。目前,制备生物柴油的原料主要有棉籽^[1-2]、海藻^[3]、废弃油脂^[4-5]、麻疯果^[6]、沉香籽^[7]、蓖麻^[8]等。文冠果含油率在50%以上^[9],并且含有很高的不饱和脂肪酸。生物柴油的生产方法较多,主要是以酯交换反应来生产生物柴油,固体碱 K_2CO_3/Al_2O_3 ^[10]、 $MgO-ZrO_2$ ^[11]、碳基固体酸^[12]等各种传统均相催化剂是酯交换反应制备生物柴油的主要催化剂。文冠果是我国特有的木

本油料树种,作为生物柴油原料的发展潜力极大。

在前期的研究基础之上^[13],笔者以NaOH为催化剂,分别用甲醇、乙醇与文冠果种仁油进行酯交换反应制备2种不同酯基的文冠果生物柴油,测定了0#柴油分别与2种生物柴油以不同混掺体积比混合燃料的表面张力、黏度和密度随碳链长度和温度的变化规律。

1 材料与方法

1.1 试验材料

文冠果种仁油,自制;甲醇、乙醇、氢氧化钠等均作为分析纯。JK99C型全自动张力仪,中晨数字技术

收稿日期:2018-02-27;修回日期:2018-09-04

基金项目:生物质材料科学与技术教育部重点实验室(东北林业大学)开放基金项目(SWZCL2016-10);内蒙古科技引导基金(20131506, 201501041, 20140609);内蒙古人才基金;内蒙古自然科学基金(2015MS0224, 2018BS03004)

作者简介:郝一男(1983-),男,博士,高级实验师,研究方向为生物质能源, nanyihao83@163.com;丁立军(1978-),男,博士,副教授,研究方向为生物质能源,通讯联系人, dlj78@163.com。

公司生产;SYD-265D-1型石油产品运动粘度测定器,上海昌吉公司生产;BSA224S型密度仪,塞多利斯公司生产;TENSOR27傅里叶红外光谱分析仪,布鲁克公司生产。

1.2 试验方法

1.2.1 2种不同酯基生物柴油的制备

称取50 mL文冠果种仁油置于500 mL三口烧瓶中,加入文冠果种仁油质量的1.5%的NaOH催化剂,加入醇油摩尔比6:1的甲醇或乙醇溶液,装好冷凝管,搅拌,水浴加热至70℃,反应4 h。反应结束后,将分层后的液体倒入分液漏斗,将下层的甘油回收。上层的生物柴油用蒸馏水洗涤3次,向水洗后的油中加入一定量的无水 Na_2SO_4 ,搅拌静置后,得到2种不同酯基生物柴油,分别是甲醇基生物柴油和乙醇基生物柴油。

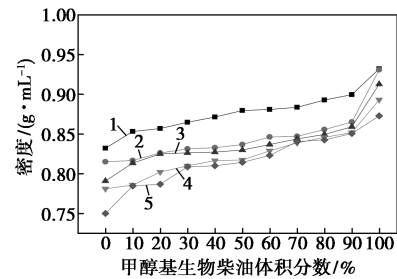
1.2.2 不同混掺体积比生物柴油的性质测定

将0#柴油分别以0%、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、100%的体积分数与2种生物柴油进行混掺。分别利用全自动张力仪、密度仪、石油产品运动粘度测定器,测试不同温度、酯基和混掺体积比的表面张力、密度、运动粘度,得到生物柴油表面张力、密度、运动粘度与醇碳链长度、温度、混掺体积比的变化规律。

2 结果与讨论

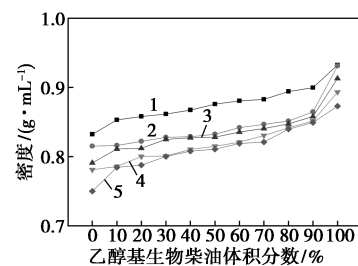
2.1 密度

石油产品的密度的大小直接影响汽车发动机喷射器喷出的燃料的含量^[14]。密度随甲醇基生物柴油、乙醇基生物柴油体积分数及温度的变化曲线分别如图1、图2所示。



1—25℃;2—35℃;3—45℃;4—55℃;5—65℃

图1 密度随甲醇基生物柴油体积分数及温度的变化曲线



1—25℃;2—35℃;3—45℃;4—55℃;5—65℃

图2 密度随乙醇基生物柴油混掺体积比及温度的变化曲线

从图1中可以看出,温度条件一定时,甲醇基生物柴油的密度随着体积分数的增大而升高。当温度为25℃、体积分数为100%时,甲醇基生物柴油的密度最大,为0.9171 g/mL。在体积分数一定时,随着温度的升高,甲醇基生物柴油的密度也随着降低。由图2可以看出,在温度一定时,乙醇基生物柴油的密度随着体积分数的增大而上升。体积分数在0~80%的区间内,乙醇基生物柴油的密度总体也是上升,但上升的幅度不高,反而在体积分数为80%~100%

(上接第139页)

- [9] Shen Hai-bo, Yong Xiao-yu, Chen Yi-lu, *et al.* Enhanced bioelectricity generation by improving pyocyanin production and membrane permeability through sophorolipid addition in *Pseudomonas aeruginosa*-inoculated microbial fuel cells [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 167(3): 490-494.
- [10] Bond Daniel R Bond, Golmes Dawn E, Tender Leonard M, *et al.* Electrode-reducing microorganisms that harvest energy from marine sediments [J]. *Science*, 2002, 295(5554): 483.
- [11] 高崇洋, 吴唯民, 赵艳辉, 等. 微生物燃料电池阳极微生物群落对乳酸-丙酸-乳酸底物转换的响应特征 [J]. *微生物学报*, 2015, 55(11): 1495-1504.
- [12] 王鑫, 冯玉杰, 曲有鹏, 等. 温度对啤酒废水微生物燃料电池产电性能的影响 [J]. *环境科学*, 2008, 29(11): 3128-3132.
- [13] 王荣昌, 周欣逸, 姚佳斌, 等. 硝酸盐浓度对微生物燃料电池阳

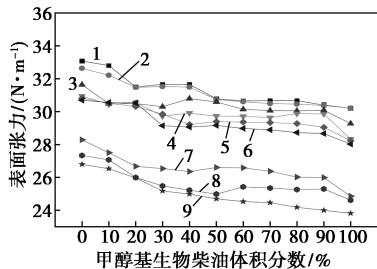
极产电性能的影响 [J]. *环境科学学报*, 2016, 36(5): 1608-1614.

- [14] 叶晔捷, 宋天顺, 徐源, 等. 微生物燃料电池产电的影响因素 [J]. *过程工程学报*, 2009, 9(3): 526-530.
- [15] He Zhen, Huang Yue-long, Manohar Aswin K, *et al.* Effect of electrolyte pH on the rate of the anodic and cathodic reactions in an air-cathode microbial fuel cell [J]. *Bioelectrochemistry*, 2008, 74(1): 78-82.
- [16] Raghavulu Sapireddy-veer, Mohan S-venkata, Goud Ratnam-kanniah, *et al.* Effect of anodic pH microenvironment on microbial fuel cell (MFC) performance in concurrence with aerated and ferricyanide catholytes [J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(2): 371-375.
- [17] 赵煜, 薄晓, 马彦, 王俊文, 等. 不同温度下微生物燃料电池的运行特性 [J]. *化工进展*, 2014, 33(3): 629-633. ■

的区间内,乙醇基生物柴油密度上升的幅度较大。当体积分数不变的条件下,乙醇基的密度也是随着温度的上升而下降。由图 1 和图 2 对比可得,在其他条件一定时,乙醇基生物柴油的密度低于甲醇基生物柴油的密度,表明碳链越长,文冠果生物柴油的酯基结构分子间排列越松散^[15]。

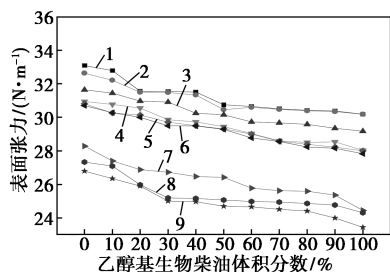
2.2 表面张力

甲醇基生物柴油和乙醇基生物柴油表面张力随体积分数及温度的变化曲线分别如图 3 和图 4 所示。由图 3、图 4 可以看出,甲醇基生物柴油和乙醇基生物柴油的表面张力随着温度的上升而下降,这和液体的表面张力随温度的升高而下降的变化规律相一致。当乙醇基生物柴油温度为 100℃、体积分数为 100% 时,表面张力最小,为 23.446 N/m。在相同条件下,乙醇基生物柴油的表面张力要低于甲醇基生物柴油。这是因为 0# 柴油主要是碳原子数为 10~22 的混合物,而文冠果生物柴油主要是碳原子数为 17~23 的脂肪酸甲酯,质量分数为 95.93%^[16],依据 Traube 规则,碳氢链越长,其降低表面张力的能力越强,脂肪酸甲酯的加入,降低了 0# 柴油的表面张力。



1—20℃; 2—30℃; 3—40℃; 4—50℃; 5—60℃; 6—70℃; 7—80℃; 8—90℃; 9—100℃

图 3 表面张力随甲醇基生物柴油混掺体积比及温度的变化曲线



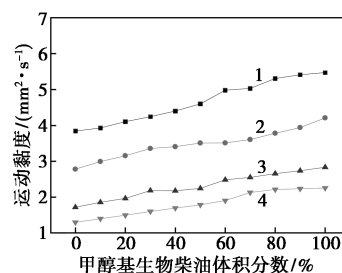
1—20℃; 2—30℃; 3—40℃; 4—50℃; 5—60℃; 6—70℃; 7—80℃; 8—90℃; 9—100℃

图 4 表面张力随乙醇基生物柴油混掺体积比及温度的变化曲线

2.3 运动黏度

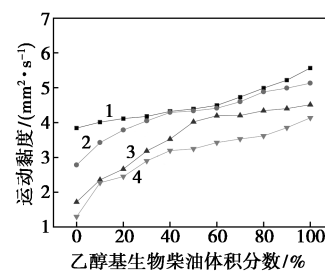
运动黏度随甲醇基生物柴油、乙醇基生物柴油

体积分数及温度的变化曲线分别如图 5、图 6 所示。



1—30℃; 2—50℃; 3—70℃; 4—90℃

图 5 运动黏度随甲醇基生物柴油体积分数及温度的变化曲线



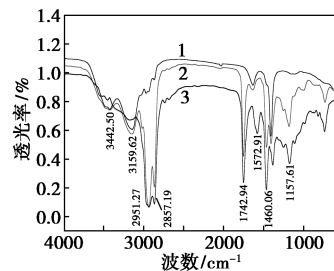
1—30℃; 2—50℃; 3—70℃; 4—90℃

图 6 运动黏度随乙醇基生物柴油体积分数及温度的变化曲线

从图 5 和图 6 可以看出,当乙醇基生物柴油温度为 30℃、体积分数为 100% 时,运动黏度最大,为 5.567 mm²/s,高于该条件下甲醇基生物柴油的运动黏度为 5.473 mm²/s;2 种生物柴油的运动黏度都随着体积分数的增大而增大,乙醇基生物柴油的运动黏度要高于相同条件下甲醇基生物柴油的运动黏度,2 种生物柴油的运动黏度均随温度的升高而降低。根据国家标准,运动黏度在 3.0~8.0 mm²/s 范围内为达标产品^[17],所以 2 种生物柴油都符合国家标准。

2.4 FT-IR 分析

2 种不同酯基文冠果生物柴油的红外光谱如图 7 所示。



1—0# 柴油; 2—50% 甲醇基生物柴油; 3—50% 乙醇基生物柴油

图 7 0# 柴油与不同酯基生物柴油的 FT-IR 谱图

由图7可以看出,2种不同酯基生物柴油的官能团基本一致。在 $1\ 300\sim 1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 区域内的不对称伸缩振动峰是 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$,称为酯基带。在 $1\ 460.06\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰属于甲氧基 $-\text{OCH}_3$ 中的碳氢键不对称弯曲振动吸收,在 $1\ 157.61\ \text{cm}^{-1}$ 为 $-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$ 基团的对称伸缩振动,而0#柴油没有该吸收峰,所以确定2种生物柴油为脂肪酸酯。在 $1\ 742.94\ \text{cm}^{-1}$ 处有明显的酯键的伸缩振动吸收峰, $2\ 951.27\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2\ 857.19\ \text{cm}^{-1}$ 为 $\text{C}-\text{H}$ 键的伸缩振动吸收峰,这些特征吸收峰表明,2种不同酯基文冠果生物柴油所含的主要官能团的吸收峰归属如表1所示。

表1 2种生物柴油的FT-IR吸收峰归属

波数/ cm^{-1}	吸收峰归属	存在基团
3150~3500	$-\text{OH}$ 的伸缩振动	$-\text{OH}$
2951.27	$-\text{CH}_2-$ 伸缩振动	$-\text{C}-(\text{CH}_2)-\text{C}-$
2857.19	$-\text{CH}_2-$ 伸缩振动	$-\text{C}-(\text{CH}_2)-\text{C}-$
1742.94	$-\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰	酯基
1572.91	$-\text{OCH}_3$ 中的碳氢键不对称弯曲振动	$-\text{CH}_3$
1460.06	$-\text{OCH}_3$ 中的碳氢键不对称弯曲振动	$-\text{CH}_3$
1157.61	$-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$ 基团的对称伸缩振动	$-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$

3 结论

(1)温度不变,2种生物柴油的密度随着体积分数的增大而升高。体积分数一定时,温度越高,生物柴油的密度越低。温度、体积分数不变,乙醇基生物柴油的密度低于甲醇基生物柴油的密度,表明碳链越长,文冠果生物柴油的酯基结构分子间排列越松散。

(2)2种生物柴油的表面张力随着温度的上升而下降,在相同温度和体积分数条件下,乙醇基生物柴油的表面张力要低于甲醇基生物柴油。

(3)2种生物柴油的运动黏度均随体积分数的增大而增大,乙醇基生物柴油的运动黏度要高于相同条件下甲醇基生物柴油的运动黏度,2种生物柴油的运动黏度随温度的升高而降低。

(4)通过红外光谱分析可知,2种文冠果生物柴

油的官能团基本一致。

参考文献

- [1] Gui X, Chen S C, Yun Z. Continuous production of biodiesel from cottonseed oil and methanol using a column reactor packed with calcined sodium silicate base catalyst [J]. Chinese J Chem Eng, 2016, (24): 499-505.
- [2] 敖红伟, 王淑波, 冯树波. 杂多酸离子液体催化棉籽油制备生物柴油研究[J]. 中国油脂, 2018, 43(1): 52-55.
- [3] Khan A M, Fatima N, Hussain M S, et al. Biodiesel production from green sea weed *Ulva fasciata* catalyzed by novel waste catalysts from Pakistan Steel Industry [J]. Chinese J Chem Eng, 2016, (24): 1080-1086.
- [4] Ouanji F, Nachid M, Kacimi M, et al. Small scale biodiesel synthesis from waste frying oil and crude methanol in Morocco [J]. Chinese J Chem Eng, 2016, (24): 1178-1185.
- [5] 龚旌. 响应面法优化生物柴油的氧化脱色工艺[J]. 中国油脂, 2017, 42(2): 46-49.
- [6] Ahmed W, Nazarc M F, Ali S D, et al. Detailed investigation of optimized alkali catalyzed transesterification of *Jatropha* oil for biodiesel production [J]. Ener Chem, 2015, (24): 331-336.
- [7] 张爱华, 易智彪, 吴红, 等. 响应面法优化钙基固体碱 KF/CaO 催化沉香籽油制备生物柴油[J]. 林业工程学报, 2016, 1(5): 89-94.
- [8] 靳福全. $\text{La}/\text{CaO}/\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 固体碱催化剂的制备及表征[J]. 中国油脂, 2016, 41(11): 52-56.
- [9] 邓红, 仇农学, 孙俊, 等. 超声波辅助提取文冠果籽油的工艺条件优化[J]. 农业工程学报, 2007, 23(11): 249-254.
- [10] 胡秀英, 马迪, 杨廷海. 固体碱催化剂 $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的制备及其催化餐饮废油制生物柴油的性能[J]. 燃料化学学报, 2014, 42(6): 683-689.
- [11] 王欢欢, 庞丹丹, 郑尧, 等. $\text{MgO}-\text{ZrO}_2$ 固体碱催化废弃动物油制备生物柴油[J]. 环境工程学报, 2016, 10(3): 1484-1491.
- [12] 司展, 蒋剑春, 王奎, 等. 碳基固体酸催化剂加压催化合成生物柴油[J]. 农业工程学报, 2014, 30(1): 169-174.
- [13] 丁立军, 王喜明, 郝一男, 等. 文冠果种仁一步法制取生物柴油的工艺优化[J]. 农业工程学报, 2013, 29(6): 210-216.
- [14] 胡志远, 谭丕强, 楼狄明, 等. 生物柴油-柴油混合燃料的理化特性研究[J]. 内燃机, 2006, (3): 39-42.
- [15] 陈五花, 王业飞, 丁名臣, 等. 不同酯基结构的棕榈油生物柴油的性能研究[J]. 燃料化学学报, 2016, 44(11): 1356-1362.
- [16] 郝一男. 文冠果种仁油的提取及其生物柴油合成的研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2011.
- [17] GB 19147-2016. 国家车用柴油(V)技术要求和试验方法[S]. 北京: 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局和中国国家标准化管理委员会, 2016-12-23. ■