

地沟油制备 生物柴油的技术方法

陕西理工学院化学与环境科学学院 李琛

目前，生物柴油的制备技术方法主要有直接混合法、微乳法、热解法和酯交换法。我国地沟油的来源广且分散，具有含固体杂质多、含水分高、酸值高的特点。地沟油制备生物柴油一般要先经过除水、机械除杂、除酸、脱色等预处理，然后利用酯交换法或加氢裂化法制备成生物柴油。

酯交换法制备生物柴油

张勇以废弃地沟油为原料，经预处理后采用两步酯化工艺将其转化为生物柴油，第一步为酸催化预酯化反应，主要是将地沟油中的游离脂肪酸转化为脂肪酸甲酯；第二步为酸催化转酯化反应，进一步将地沟油中的甘油酯转化为甲酯和甘油。通过正交实验得到预酯化反应的最佳条件为：醇油摩尔比10:1、催化剂用量1%、反应温度70℃、反应时间4小时；转酯化反应的最佳条件为：醇油摩尔比20:1、催化剂用量6%、反应温度70℃、反应时间4小时。在最佳反应条件下，甘三酯的酯化率可达86.89%。利用该方法制备的生物柴油在闪点、冷滤点等方面要优于0号柴油，在储运过程中更安全；同时能够在更宽的温度范围内使用。研究同时发现将利用该方法制备的生物柴油与0号柴油按照B20调和后，不仅能够大大降低生物柴油的黏度，使挥发性得到改善，同时使0号柴油的闪点提高，凝点和冷滤点降低，使储运过程更加安全，低温性能得到改善，有利于在更宽的温度范围内使用，可以满足使用要求。

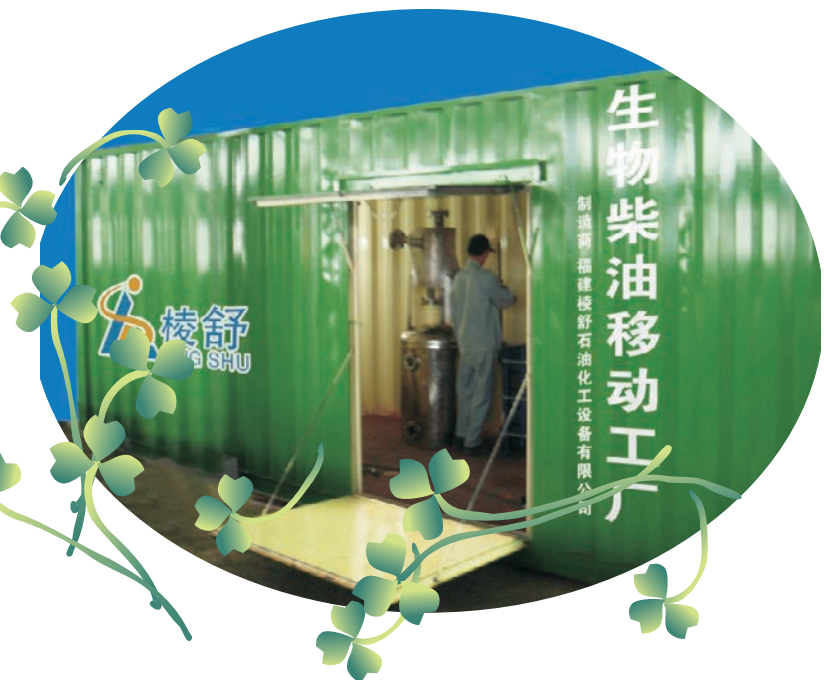


地沟油酸催化法制备生物柴油是利用地沟油与甲醇或乙醇等低碳醇在酸性催化剂条件下进行酯交换反应,生成相应脂肪酸甲酯或乙酯。姚亚光等以酸作为催化剂,首先对地沟油进行除杂、脱胶、脱色、脱水的预处理,在酸催化条件下利用地沟油制备生物柴油,通过对地沟油与甲醇、乙醇酯化反应进行正交实验,实验确定了酸催化地沟油制备生物柴油的最佳反应条件为:甲醇温度为70℃,油醇摩尔比为1:40,催化剂浓度为7%,反应时间为6小时,级差顺序依次是:油醇摩尔比、反应时间、催化剂浓度、温度;乙醇温度为80℃,油醇摩尔比为1:30,催化剂浓度为5%,反应时间为6小时,级差顺序依次是:油醇摩尔比、温度、催化剂浓度、反应时间。通过该方法制备出性质优良的生物柴油。主要优点有:良好的可燃性(十六烷值)、挥发性(馏程及馏出温度)、安全性(闪点),黏度和凝固点温度,对发动机的腐蚀性(酸度和酸值),热值。该实验制备的生物柴油在很多方面具有普通柴油无法比拟的优越特性。

付严等以地沟油为原料,研究了地沟油和甲醇在三段式反应器中固定化脂肪酶上合成生物柴油。对地沟油的酸值、皂化值以及水含量进行了检测。考察了进料流速、溶剂、水含量对反应的影响。在40℃,正己烷作溶剂,添加水含量为地沟油质量的20%,每一段反应器中添加的甲醇与地沟油的摩尔比为1:1时,生物柴油产率为94%。

陈英明等将地沟油通过过滤、脱胶、脱色、脱水等预处理后,与甲醇、正己烷、水等按一定比例通过搅拌器混合均匀,用蠕动泵输送到填充片状固定化酶的反应器顶部,滴入反应器内,恒温循环水浴。将三支反应器串联起来形成一个三级反应系统,每一级反应器进料的油醇摩尔比均为1:1,每级反应的产物及时去除副产物甘油。将反应产物通过水洗、蒸馏等除去甲醇、水和正己烷,得到粗制生物柴油。以该方法制备的生物柴油,采用GC-2010型气相色谱仪和QP2010型质谱联用仪对该生物柴油作定性分析,运用GC-MS方法确定生物柴油中脂肪酸甲酯、游离脂肪酸和甘油酯类的位置,由此确定GC色谱图中各种成分及其含量,并通过面积法和内标法测定生物柴油的转化率和产率,最终得到地沟油酶法制得的生物柴油转化率达到93.53%、产率为77.45%。

李为民等以地沟油为原料制备生物柴油,先通过预酯化把地沟油酸值降低到 2 ± 1 mg KOH/g,再进行酯交换制备生物柴油,通过正交试验得到地沟油预酯化反应的最佳条件是:浓硫酸用量为2%、甲醇用量为16%、反应



温度75℃、反应时间4小时;地沟油酯交换反应的最优工艺条件是:甲醇20%、KOH用量1%、反应温度65℃、反应时间2小时,且制备所得的生物柴油达到国家生物柴油标准要求。

张爱华等利用多元醇的预酯化技术对地沟油进行处理,以碱性离子液体1-甲基-3-丁基咪唑氢氧化物为催化剂制备生物柴油。考察了离子液体的用量、醇与油物质的量比、反应温度和反应时间对酯交换反应的影响。结果显示,以地沟油制备生物柴油的工艺条件为:醇与油物质的量比为8:1、反应温度70℃、反应时间110分钟、催化剂用量为原料油质量的3.0%。在此条件下,脂肪酸甲酯转化率为95.7%。实验考察了甘油加入量、反应温度、反应时间对预酯化反应的影响,同时考察了催化剂用量、醇油摩尔比、反应温度、反应时间对酯交换反应的影响。通过正交试验确定了地沟油预酯化—酯交换反应制备生物柴油的最佳反应条件。陈安等根据地沟油酸值高的特点,采用固酸、固碱两步非均相催化法开发生物柴油。此法避免了均相酸法耐酸设备价格高、反应时间长、酯化率低、有废水等缺点;克服了均相碱催化酯交换反应对高酸值地沟油易皂化、得率低、产生大量废水等弊病;同时,也弥补了两步均相法产生大量废水、影响环境的不足。通过试验确定了该方法的最佳实验条件为:反应时间2.5小时,醇油摩尔比10:1,固碱催化剂为油重的2.0%,助溶剂四氢呋喃为3%,反应温度71℃。此时酯化率在96%以上。

地沟油超临界法生产生物柴油

超临界酯交换反应即无催化的酯交换反应。当甲醇

处于超临界状态时,促使醇和油成为均相,改善了传质效果,反应速率大大提高,反应时间短,甲酯转化率高,无需催化剂,但反应需在高温、高压下进行,对设备要求高,能耗大。Demirbas在无催化剂的条件下,容积为10 毫升的圆柱体高压容器中利用超临界甲醇制备生物柴油,并通过单因素试验,对影响试验的各参数进行了优化,在试验设定的条件下,甲酯的转化率高达99.6%。作者并将试验结果同与碱催化制备生物柴油相比较,发现超临界甲醇法可省去原料预处理和节省操作费用。陈生杰等以酸化油、乙醇为原料,在超临界条件下制备生物柴油。采用响应面设计和分析方法对工艺条件进行了优化,得到了最佳工艺条件,在此最佳条件下的生物柴油产率可达89.7%。为了完善超临界酯交换制备生物柴油的方法,克服其缺点,有催化剂或助溶剂存在的超临界酯交换成为一个新的探索领域。

地沟油加氢裂化制备生物柴油

基于炼油厂加氢过程的生物柴油合成路线所形成的第二代生物柴油,其十六烷值在84~99之间(第一代生物柴油十六烷值大约为50),硫含量接近0,倾点也较低(可低至-30℃)。因此,第二代生物柴油是高品质超清洁柴油,成为许多国家开发生物燃料的新宠。Bezergianni等首次报道了以食用废油为原料采用加氢裂化工艺生产生物柴油。综合考虑了加氢裂化温度、液时空速、生产天数等因素对各组分的转化率和生物燃料的总产量的影响。试验结果表明,加氢裂化温度增加和液时空速降低有利于各组分转化率和总产量的提高;加氢裂化温度升高,会使杂原子(硫、氮、氧)的脱除速度增快,尤其是氧原子;可以通过调节试验时的加氢裂化温度和液时空速来控制产物中生物柴油和汽油的产量,适度的反应堆温度和液时空速能使产物全是生物柴油。作者还通过单因素试验分别讨论了各影响因素对试验各组分转化率和总产率的影响。在生物柴油的选择试验中,生物柴油的产率在350~390℃的反应堆温度内都大于90%。加氢裂化制备生物柴油工艺可以将生物油脂或生物油脂与石油馏分油的混合物为原料,在加氢催化剂的作用下通过加氢精制或加氢裂化的方式制备产品,从而将生物柴油的生产过程与炼油生产过程紧密结合起来,将大大降低生产成本。

同时,大量学者也对地沟油制备生物柴油的周边实验技术进行了研究,王凡玉等对地沟油制备生物柴油的预精制进行了研究,以固体酸为催化剂,采用釜式反应与固定床反应相结合的方式,将地沟油预精制成制备生物柴油的原料油。釜氏反应预酯化条件:反应温度70℃,反应时间8小时,催化剂用量5%;再通过固定床反应器进一步酯化,酯化条件:反应温度70℃,油重时空速0.2 h⁻¹,甲醇重时空速0.2~0.3 h⁻¹。采用釜式反应与固定床反应相结合的方式。釜式反应采用廉价的固体酸来脱除原料油的胶质、水分等杂质,并将酸值降到10 mg KOH/g以下,克服了传统液体酸腐蚀设备的问题,环保性较高,固定床反应将酸值进一步降低到2 mg KOH/g以下,满足了制备生物柴油用原料油的要求。该方法较好地解决了固体酸催化剂使用寿命短、难以规模化制备生物柴油的难题,适用于一般的废餐饮油以及高酸值、高胶质地沟油原料的预精制,具有一定的应用价值。洪瑶等利用实验方法研究了生物柴油的黏度这一主要性能指标的影响因素,考察了生物柴油浓度、搅拌时间、温度变化对地沟油制备生物柴油黏度的影响,得出地沟油生物柴油的黏度随着浓度的增大而增加,随着温度的升高而降低。生物柴油为牛顿流体。生物柴油的黏度几乎不受高速搅拌作用产生的剪切力影响,在剪切力作用下能保持很好的稳定性。生物柴油随着搅拌时间的延长,其黏度保持不变。王钰等使用气相色谱—质谱联用仪对利用假丝酵母酶膜为催化剂,以地沟油为原料与甲醇在一定条件下反应,制得的粗产品通过蒸馏精制所得的生物柴油的成分进行了测定,采用石油检测的标准方法对该生物柴油的其他物理化学指标进行了测定,并利用燃烧试验对该生物柴油发动机的排放特性、动力性能、经济性能的影响以及生物柴油的烟度进行了试验,试验得出合成的生物柴油纯度达到了97.8%以上,精制后的产品闪点高于170℃,硫的质量分数低于0.000 5%,十六烷值高达73.6;在0号柴油中添加了20%的生物柴油后,尾气排放中一氧化碳降低了28%,未燃烧的碳氢化合物降低了36%,氮氧化物降低了24%。全负荷烟度下降幅度达到0.2~0.9 Rb。