

# 地沟油制备生物柴油研究进展

舒陈华

(陕西理工学院 化学与环境科学学院, 陕西 汉中 723001)

**[摘要]** 利用地沟油制备生物柴油, 既可以实现地沟油的资源化利用, 又可以大大降低生物柴油的生产成本。综述了以地沟油为原料, 酯交换法制备生物柴油的原理及工艺, 并对各种工艺进行了比较。

**[关键词]** 地沟油; 生物柴油; 酯交换反应  
**[中图分类号]** TQ **[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1007-1865(2010)10-0064-02

## Research Progress on Preparation of Biodiesel from Waste Oils

Shu Chenhua

(School of Chemical &amp; Environmental Science, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723001, China)

**Abstract:** The preparation of biodiesel from waste oils could not only achieve reclamation of waste oils, but also greatly reduce the production cost of biodiesel. The principle and technics of producing biodiesel was reviewed through transesterification reaction using waste oils as raw materials. A variety of technics were compared.

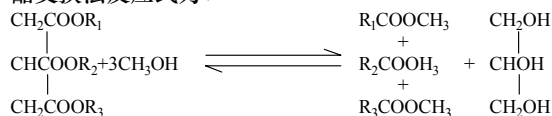
**Keywords:** waste oils; biodiesel; transesterification

地沟油是从餐饮业的地沟隔油池中捞取, 经过简单的加热、脱水、去渣、沉淀等工艺提取的油脂, 又称潲水油。据统计, 国内城市每年餐饮业产生的地沟油高达 500 万 t<sup>[1]</sup>。地沟油的酸价、羰基价远远超出国家规定的食用油卫生指标; 地沟油中的大量游离脂肪酸, 经高度氧化产生黄曲霉毒素; 地沟油中的大量有机物在高温条件下分解产生苯、芘、萘、蒽及硝酸盐和亚硝酸盐等有毒有害物质; 地沟油在回收加工过程中, 易受到砷、铅等重金属污染。地沟油中的有毒有害物质会引起头痛、头晕、失眠、乏力、消化不良、肝区不适、剧烈腹绞痛、贫血等症状, 导致人体体重减轻和儿童发育障碍, 严重者还可能出现中毒性肝病, 诱发胃癌、肾癌及乳腺、卵巢、小肠等部位癌肿, 长期食用对人体健康造成极大危害<sup>[2]</sup>。

生物柴油, 即脂肪酸甲酯, 是一种含氧清洁燃料, 由菜籽油、大豆油、回收烹饪油、动物油等可再生油脂与醇类(甲醇、乙醇)经酯化反应制得。生物柴油作为优质的矿物柴油代用品, 是典型的“绿色能源”, 其可生物降解、无毒、可燃烧完全, 是一种环境友好型燃料。大力发展生物柴油对经济可持续发展, 推进能源替代, 舒缓环境压力, 控制大气污染具有极为重要的战略意义<sup>[3-9]</sup>。以地沟油为原料制备生物柴油, 既可以实现地沟油的资源化利用, 减缓地沟油对环境和人体健康的危害; 又可以大大降低生物柴油的生产成本, 促进生物柴油工业的发展。

### 1 酯交换法制备生物柴油的原理

酯交换法是利用甲醇或乙醇等短链醇与动植物脂肪中的甘油三酸酯发生酯交换反应, 将甘油三酸酯断裂为长链脂肪酸甲酯或乙酯, 从而缩短碳链的长度, 降低油料的粘度, 改善油料的流动性和汽化性能, 生产出粘度与矿物柴油接近的生物柴油。酯交换法反应式为:



其中  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  为  $\text{C}_{7-17}$  的烷基或烯基。当地沟油酸值较高, 采用碱催化法时需经预酯化降低酸值后再进行酯交换制备生物柴油。影响酯交换反应的影响因素有: 甲醇与油脂的摩尔比, 反应时间, 反应温度, 催化剂用量。在具体的实验过程中由于反应选用的工艺不同、催化剂不同, 则醇油比、反应时间、催化剂用量也大不相同。化学催化法酯交换反应温度一般控制在  $65\sim 70\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[10]</sup>。

### 2 酯交换法制备生物柴油的工艺

采用酯交换法生产生物柴油的技术关键之一是反应所用

的催化剂的选择。根据所用催化剂的不同, 可分为化学催化法和酶催化法。化学催化法中又分为碱催化法、酸催化法、两步法和多相固体催化。

#### 2.1 化学催化法

##### 2.1.1 碱催化法

碱催化法即在碱催化下, 短碳链醇(甲醇或乙醇)将地沟油甘油三酯中的甘油取代下来, 使一个甘油三酯分子变成三个短链脂肪酸甲酯。目前商业上使用的催化剂以碱性为主, 原料油在碱性溶液酯交换过程中几乎没有甘油二酯或甘油一酯存在, 比相同条件下使用酸性催化剂迅速<sup>[11]</sup>。文献报道的碱催化剂有: 氢氧化钠、氢氧化钾等。李积华等<sup>[12]</sup>以 NaOH 为催化剂, 制得流动性良好的生物柴油, 在最佳工艺条件下转化率可达 90%; 张爱华等<sup>[13]</sup>以碱性离子液体 1-甲基-3-丁基咪唑氢氧化物为催化剂, 在最佳反应条件下转化率可达 95.7%。

碱催化法适用于酸值较低的原料油(一般以不高于  $2\text{ mgKOH/g}$  为宜), 当原料油酸值较高时所含游离脂肪酸将与碱发生皂化反应而影响产率, 因此制备前必须先除去游离脂肪酸, 使原料油酸值降至  $2\text{ mgKOH/g}$  以下。特别是废弃食用油, 由于油脂酸败等因素, 其游离酸浓度一般都较高。如张爱华等<sup>[13]</sup>经干法脱胶和多元醇预酯化技术对地沟油进行处理, 使酸值降至  $0.5\text{ mgKOH/g}$  以下。李积华等<sup>[12]</sup>经离心除杂、中温脱胶、中温碱炼等方法进行预处理, 酸值降为  $0.47\text{ mgKOH/g}$ 。

##### 2.1.2 酸催化法

地沟油中含有较多的水和游离脂肪酸, 直接用碱作催化剂会发生皂化反应, 致使酯交换不能继续进行, 因此采用碱法催化时需要地对地沟油进行繁琐的预处理, 工艺流程复杂, 成本较高。而采用酸催化法可以省掉去除游离脂肪酸的工艺环节, 因而在工艺上比碱催化法更为简单可行。

常用的酸催化剂有浓硫酸、磷酸、甲基磺酸等。目前, 以浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  作催化剂的均相催化法被广泛用于高酸值油脂制备生物柴油的工艺中。如符太军等<sup>[10]</sup>以浓硫酸为催化剂, 酯交换法制得的生物柴油性质良好, 基本符合现有的生物柴油质量标准, 在较理想的反应条件下产率在 85% 以上。孔永平等<sup>[14]</sup>以  $\text{H}_2\text{SO}_4$  为催化剂, 在较佳反应条件下, 生物柴油得率高达 90%。

考虑到浓硫酸会引起油脂氧化脱水、缩合等副反应, 钟鸣等<sup>[15]</sup>以磷酸为催化剂, 通过酯交换反应制备生物柴油, 在最佳反应条件下, 生物柴油的收率可达 85% 以上。李易安等<sup>[16]</sup>以甲基磺酸催化高酸值的地沟油与甲醇酯化反应, 利用醇水共沸不断将反应生成的水带出, 能达到快速降酸的效果, 在实验条件下, 地沟油酸值由  $125\text{ mg/g}$  降至  $3\text{ mg/g}$ 。

##### 2.1.3 两步法

两步法即先用低碳链醇在酸催化剂的作用下把脂肪酸转

[收稿日期] 2010-06-24

[基金项目] 陕西理工学院专项科研基金项目(SLGQD0607)

[作者简介] 舒陈华(1979-), 男, 江西宜春人, 硕士, 讲师, 研究方向为水污染控制及资源化利用。

化为脂肪酸甲酯,再通过低炭链醇在碱催化剂下将地沟油中的脂肪酸甘油酯的甘油基取代下来,形成短链脂肪酸甲酯和甘油。

李为民等<sup>[17]</sup>采用两步法制备生物柴油,以硫酸为催化剂对地沟油进行预酯化,酸值降至 $2\pm 1$  mgKOH/g后,再进行酯交换反应,在最佳反应条件下,制得的生物柴油达到国家生物柴油标准;张勇<sup>[18]</sup>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,在最佳反应条件下,甘三酯的酯化率可达到86.89%。

#### 2.1.4 多相固体催化剂

由于传统的酸碱催化法中,催化剂较难分离,且产生大量废水影响环境,多相固体催化剂催化酯交换过程逐渐受到人们的关注。陈安等<sup>[19]</sup>采用固酸、固碱两部非均相催化法制备生物柴油,总酯化率在96%以上,该方法工艺简单,无废水,污染小,设备投资小,且酯交换阶段产生的副产品甘油易于回收利用。林培喜等<sup>[20]</sup>用泡沫镍负载乙酸钾固体碱催化油脂-醇的酯交换反应合成生物柴油,在最佳条件下,转化率可达94.3%,且泡沫镍简单再生后可重复使用,制备的生物柴油符合我国生物柴油质量标准。牛俊等<sup>[21]</sup>以固体酸催化剂 $\text{KHSO}_4$ 催化地沟酯化及转酯化,在最佳条件下,酯化率及转酯化率分别达到98%和87%。

#### 2.2 酶催化法

酶催化法合成生物柴油是指用脂肪酸和低碳醇通过脂肪酶进行转酯化反应,制备相应的脂肪酸甲酯。酶催化剂能够克服酸碱催化法能耗大,对环境污染严重的问题。酶促合成生物柴油的主要问题是反应系统中甲醇达到一定量后,酶易中毒失活、寿命短等。

陈文伟等<sup>[22]</sup>通过三阶段包衣酶催化地沟油制备生物柴油,即第一步加入油和1/3的甲醇,第二步加入1/3甲醇,第三步加入剩下的1/3甲醇,当反应温度54℃、反应时间9.4×3 h、醇油比3.6:1、包衣酶用量18.7%、水分添加量17.2%时,酯化率为93.68%。付严等<sup>[23]</sup>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,在最佳反应条件下生物柴油的产率达到94%。

### 3 地沟油制备生物柴油工艺的比较

酸催化酯交换法适用于游离脂肪酸和水分含量高的油脂制备生物柴油,但甲醇用量大,设备价格高,反应速度慢,需较高的温度和较长的时间,酯化率低,产生酸性废水,且含环氧酸、共轭酸、羟基丙烯酸时不宜用酸性催化剂。

酸催化酯交换法反应条件温和,在较短的反应时间内可得到较高的转化率,但原料油中游离脂肪酸和水分的含量对反应有明显影响,产生碱性废水。

两步法适于废油的酸值范围在10~120 mgKOH/g,存在与酸催化法和碱催化法相同的缺点,如设备要求耐酸,投资较大;反应后的产物与催化剂分离困难,催化剂不能重复利用且产生大量酸碱废水等。

非均相固体催化剂对地沟油中的游离脂肪酸、甘油酯的酯化反应具有良好的催化活性。与传统的均相催化剂相比具有副反应少,易于从产品中分离,环保性高等优点,但反应速率相对较慢,固体酸催化剂使用寿命短,难以规模化制备生物柴油。

酶催化酯交换法具有反应条件温和,无污染物排放,稳定性高,可重复使用等优点,但酶法制备生物柴油反应过程中低碳醇对酶有一定的毒性、催化剂使用寿命短,从而导致生产成本过高,反应时间太长,反应产率低。

### 4 结语

地沟油制备生物柴油的传统方法是酸催化法和碱催化法。碱催化工艺反应条件温和,反应时间短,是工业合成生物柴油常用的方法。当地沟油中含有较多的水和游离脂肪酸时,采用酸催化法或两步法更适合。在当今提倡绿色革命的大背景下,

多相催化剂以其易于分离,对环境无污染的特点成为近年研究的热点。此外,以酶为催化剂的生物柴油转化技术由于其独特的优势发展迅速,也是目前生物柴油合成研究的一个重要方向。

### 参考文献

- [1]梁芳慧,尹平河,赵玲,等.地沟油生产无磷洗衣粉的研究[J].广东化工,2005,(9):5-8.
- [2]毛新武,刘敏,尹平河,等.国内潮水油鉴别检测技术的研究现状[J].广东化工,2009,36(9):54-55,99.
- [3]邢英,郝怡佳.生物柴油的生产现状及发展前景[J].广东化工,2006,33(6):6-9.
- [4]Tom B, Tim G, David W. Fuel-cycle greenhouse gas emissions from alternative fuels in Australian heavy vehicles [J]. Atmospheric Environment, 2002, 36: 753-763.
- [5]Sukh sidhu, John Graham, Richard striebich. Semi-volatile and particulate emissions from the combustion of alternative diesel fuels[J]. Chemosphere, 2001, 42: 681-690.
- [6]Charles L. Peterson, Todd Hustrulid. Carbon cycle for rapeseed oil biodiesel fuels[J]. Biomass and bioenergy, 1998, 14(2): 91-101.
- [7]Demirbas A. Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification[J]. Energy Conversion and Management, 2009, 50(4): 923-927.
- [8]Al-ZS, Dowaidar A, Kamal H. Dynamic modeling of biodiesel production from simulated waste cooking oil using immobilized lipase[J]. Biochemical Engineering Journal, 2009, 44(2): 256-262.
- [9]Dizge N, Aydinler C, Imer D y, et al. Biodiesel production from sunflower, soybean, and waste cooking oil by transesterification using lipase immobilized onto a novel microporous polymer[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(6): 1983-1991.
- [10]符太军,纪威,姚亚光,等.地沟油制取生物柴油的试验研究[J].能源技术,2005,26(3):106-108.
- [11]Freedman B, Mounts T L, Pryde E H. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterification vegetable oils[J]. J. Am. Oil Chem. Soc., 1984, 61(10): 1638-1643.
- [12]李积华,刘成梅,阮荣生,等.“地沟油”碱法催化试制生物柴油的研究[J].江西食品工业,2004,(2):30-31.
- [13]张爱华,肖志红,张玉军,等.地沟油预酯化及生物柴油的制备研究[J].粮油加工,2009,(12):94-98.
- [14]孔永平,郑冀鲁.利用地沟油制备生物采用技术的研究[J].化学工程与装备,2008,(4):25-28.
- [15]钟鸣,张秀兰,李玉玲,等.磷酸催化剂地沟油制备生物柴油的研究[J].信阳师范学院学报(自然科学版),2008,21(4):570-572.
- [16]李易安,周钰明.甲基磺酸催化高酸值地沟油酯化反应动力学研究[J].工业催化,2009,17(1):30-33.
- [17]李为民,姚建,杨洪丽.地沟油制备生物柴油[J].粮食与食品工业,2008,15(1):22-24.
- [18]张勇.利用地沟油制备生物柴油[J].中国油脂,2008,33(11):48-50.
- [19]陈安,余明,徐焱,等.利用地沟油开发生物柴油—固酸、固碱两部非均相催化[J].中国油脂,2007,32(5):40-43.
- [20]林培喜,胡智华,揭永文,等.泡沫镍负载乙酸钾催化废油脂制备生物柴油研究[J].天然气化工,2009,(34):27-30.
- [21]牛俊,孙玉梅,薛文,等. $\text{KHSO}_4$ 催化高酸值地沟油酯化及转酯化的研究[J].大连轻工业学院学报,2007,26(3):252-255.
- [22]陈文伟,周晶,高荫榆,等.包衣酶催化地沟油制备生物柴油[J].太阳能学报,2009,30(10):1347-1350.
- [23]付严,常杰,陈英明,等.地沟油固定化脂肪酶生产生物柴油[J].中山大学学报,2007,(49):84-85.

(本文文献格式:舒陈华.地沟油制备生物柴油研究进展[J].广东化工,2010,37(10):64-65)

### 《广东化工》征稿启事

《广东化工》创刊于1974年,是广东省唯一省级化工综合性科技期刊,月刊,每月25日出版,全国发行。刊号为:CN 44-1238/TQ, ISSN 1007-1865。欢迎投稿!

投稿方式:

方式1 在线投稿:登录 [www.gdchem.com](http://www.gdchem.com) 《广东化工》杂志网在线投稿;

方式2 邮箱投稿: [gdcic200@163.com](mailto:gdcic200@163.com); 邮件主题:作者名/单位/文章题目。