

地沟油制备生物柴油的研究现状

李琛

(陕西理工学院化学与环境科学学院,陕西 汉中 723001)

摘 要 简要介绍了我国地沟油的现状,综述了国内外利用地沟油制备生物柴油的主要技术方法及其进展情况,并展望了地沟油生产生物柴油的发展前景。

关键词 地沟油 生物柴油 资源化

中图分类号 :TS 529.4

文献标识码 :A

文章编号 :1671-1602 (2010) 13-0025-05

Research Status of Producing Biodiesel from Waste Oils

LI Chen

(College of Chemistry and Environmental Science, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723001, China.)

Abstract: The status of waste oil in our country was outlined. The main technical methods and progress of producing biodiesel from waste oils were summarized, and the prospect of producing biodiesel from waste oil was put forward.

Key words: waste oils; biodiesel; resource

1 引言

地沟油是指宾馆、饭店附近的地沟里,污水上方的灰白色油腻漂浮物,捞取收集后经过简单加工,油呈黑褐色,不透明,有强烈的酸腐恶臭气味。随着第三产业的迅速发展,我国的餐饮业规模日益扩大,餐饮废水中排出的地沟油日益增多,不仅堵塞管网、严重污染城市环境,甚至孳生出了地沟油的非法回收提炼,有毒

“地沟油”回流市场用于食品加工等现象,由于地沟油与地下水泥壁、地下生活污水、废旧铁桶、果蔬腐败物、生活垃圾(粪便)、多种细菌毒素、寄生虫及虫卵等接触,所受污染严重,同时由于在聚集过程中会逐渐发生水解、氧化、缩合、聚合、酸度增高、色泽变深等一系列变化,伴随这些变化会随之产生游离脂肪酸、脂肪酸的二聚体和多聚体、过氧化物、多环芳烃类物质、低分子分解产物等对人体有毒有害的物质。当人食用掺兑地沟油的食用油时,最初会出现头晕、恶心、呕吐、腹泻等中毒症状,长期食用轻者会使人体营养缺乏、重者内脏严重受损甚至致癌。

生物柴油一般是指直接或间

接来源于生物产品,其特性与石化柴油相近,可以作为柴油机燃料的物质,包括动植物油裂化的产物或动植物油与短链醇经酯交换反应得到的脂肪酸酯等。目前世界各国所使用的生物柴油主要是指将动植物油与甲醇经酯交换反应后得到的脂肪酸甲酯。生物柴油原料主要为大豆油、菜籽油等植物油,由于植物油价格昂贵,使得生物柴油的成本远高于石化柴油,限制了生物柴油工业的长期发展。因此,利用地沟油制备生物柴油,不仅推进了废食用油脂资源的合理化利用,同时防止了废食用油脂再次进入食物链,促进了生物柴油的发展,具有较高的经济效益、环境效益与社会效益。

收稿日期 2010-04-01

作者简介 李琛(1980-),男,河南周口人,硕士,讲师,主要从事环境工程及污染防治方面的研究。E-mail leecheen_317@126.com。

本文在介绍我国地沟油产生及应用的基础上,重点介绍了酯交换法、超临界法、加氢裂解法制备生物柴油的发展现状,并对地沟油制备生物柴油的发展趋势与方向进行了展望。

2 我国地沟油现状

全国粮油标准化委员会油料和油脂工作组组长,武汉工业学院食品科学与工程学院教授何东平称,中国人一年的动、植物油消费总量大约是 2250 万 t,目前我国每年返回餐桌的地沟油有 200~300 万 t^[1]。地沟油产量约为动、植物油消费总量的 20%~30%,总量相当可观。而这些地沟油经常得不到适当的处理而污染环境,甚至被不法商贩进行简单的加工后重新流入餐桌,直接威胁到人们的食品安全。以地沟油为原料生产生物柴油,可使地沟油变成一种有用的工业资源,打开了地沟油回收再利用的“瓶颈”,从而切断其重新流入食用领域的途径,有效保障人们身体健康,同时,也将使城市环境大为改善。

我国地沟油资源丰富,但成分复杂,来源不稳定,需要建立合理的回收方法及制度;完善相关的检测方法,加大政策扶持力度;加强环保节约的舆论宣传;加强科研部门与企业的合作,走产业化、规模化发展的路子。面临石油资源的日益短缺,我国的广大学者就地沟油制备生物柴油、地沟油制备生物柴油的深加工、地沟油制备生物柴油的副产品的深加

工等方面做了大量的工作。

3 地沟油制备生物柴油的方法

目前,生物柴油的制备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^[2]。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。

3.1 酯交换法制备生物柴油

张勇^[3]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,主要是进一步将地沟油中的甘三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 1.0%、反应温度 70℃、反应时间 4 h;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 h。在最佳反应条件下,甘三酯的酯化率可达到 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# 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# 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# 柴油的闪点提高,凝点和冷滤点

降低,使储运过程更加安全,使低温性能得到改善,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,生成相应的脂肪酸甲酯或乙酯。姚亚光^[4]等人以酸作为催化剂,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,确定了酸催化地沟油制备生物柴油的最佳反应条件。对于甲醇,温度为 70℃,油醇摩尔比为 1:40,催化剂质量分数为 7%,反应时间为 6 h,级差顺序依次是:油醇摩尔比、反应时间、催化剂质量分数、温度;对于乙醇,温度为 80℃,油醇摩尔比为 1:30,催化剂质量分数为 5%,反应时间为 6 h,级差顺序依次是:油醇摩尔比、温度、催化剂质量分数、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)、良好的蒸发性(馏程及馏出温度)、黏度和冷凝点温度、良好的安全性(闪点)、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^[5]。

付严^[6]等人利用地沟油为原料,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 °C, 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^[7]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的生物柴油的转化率达到 93.53%、产率为 77.45%。

李为民^[8]等以地沟油为原料制备生物柴油, 首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 °C、反应时间 4 h 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 °C、反应时间 2 h, 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^[9]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 °C、反应时间 110 min、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%。实验考查了甘油加入量, 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^[10]等人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, 也克服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 h, 醇油摩尔比 10 : 1, 固碱催化剂为油质量的 2.0%, 助溶剂四氢呋喃为 3%, 反应温度 71 °C。此时酯化率在 96% 以上。

3.2 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^[11]在无催化剂的条件下, 在容积为 10 mL 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%。并将试验结果同碱催化制备生物柴油相比较, 发现超临界甲醇法可省掉原料预处理和节省操作费用。陈生杰^[12]等人以酸化油、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。

3.3 地沟油加氢裂化(第二代生物柴油技术)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 °C)。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。Bezergian-ni^[13]等人首次

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(LHSV),生产天数(DOS)等因素对各组分的转化率和生物燃料总产量的影响。试验结果表明,加氢裂化温度增加和液时空速(LHSV)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(LHSV)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(LHSV)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 °C 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^[14]等人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,将地沟油预精制成为制备生物柴油的原料油。釜氏反应预酯化条件:反应温度 70 °C,反应时间 8 h,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 °C,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^[15]等人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进行了研究,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,其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。生物柴油黏度随着搅拌时间的延长,其黏度保持不变。王钰^[16]等使用气相色谱-质谱连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,对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,并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、对发动机动力性能的影响、对发动机经济性能的影响

及生物柴油的烟度进行了试验,实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 °C,硫的质量分数低于 0.0005%,十六烷值高达 73.6;在 0# 柴油中添加了 20%的生物柴油后,尾气排放中 CO 降低了 28%,未燃烧的 HC 降低了 36%,NO_x 降低了 24%。全负荷烟度下降幅度达到 0.2~0.9 Rb。

4 前景展望

综上所述,地沟油制备生物柴油不仅实现了废物的综合利用,同时提供了一种安全,高效,可再生,环境友好的能源,为转移餐桌安全隐患作出了贡献,为地沟油找到了一个经济,安全的归宿。同时,地沟油由于成分复杂,导致了工艺的复杂性和不确定性,因此,对地沟油进行预精制,制备出符合地沟油产业化制备生物柴油的油料是必不可少的。此外,新型反应器和过程强化技术以及新工艺的开发也将是地沟油制备生物柴油的未来研究方向。因此,利用地沟油制备生物柴油具有良好的经济效益、社会效益和环境效益。

参考文献:

- [1]食品产业网.教授称我国每年 300 万吨地沟油返回餐桌[EB/OL].http://foodqs.cn/news/gnspzs01/2010318845984.htm,2010-3-18.
- [2]王乐,刘尧刚,陈凤飞,等.地沟油的污染及变质情况研究[J].武汉工业学院学报,2007,26(4):1-4.
- [3]张勇.利用地沟油制备生物柴油[J].中国油脂,2008,33(11):48-50.

广东盛方化工有限公司 诚聘英才

※※ 制革工程师 ※※

——工作职责——

- 1、皮革化工市场开发与维护；
- 2、皮革化工产品推广应用试验。

——应聘条件——

- 1、大专以上学历,制革类相关专业；
- 2、八年以上制革或皮革化工企业相关工作经验；
- 3、丰富的制革应用技术服务工作经验,熟悉水场及涂饰技术；
- 4、具有较强的沟通、组织、协调及管理能力和；
- 5、具有良好的团队合作精神,能适应出差、驻厂工作。

——公司待遇——

- 1、工资 面议；
- 2、福利 享受公司各种津贴及社保等福利待遇；
- 3、公司提供食宿。

※※ 皮革技术员 ※※

——工作职责——

- 1、皮革化工市场开发与维护；
- 2、皮革化工产品推广应用试验。

——应聘条件——

- 1、大专以上学历,轻化工程(皮革方向)等专业,欢迎应届毕业生；
- 2、制革专业知识扎实；
- 3、具有良好的团队合作精神和团队精神,踏实苦干,能适应出差、驻厂工作。

——公司待遇——

- 1、工资 面议；
- 2、福利 享受公司各种津贴及社保等福利待遇；
- 3、公司提供食宿。



联系方式：

- 1、电话 0750-6802287,13686925211；
- 2、传真 0750-6802287；
- 3、联系人 蒋小姐；
- 4、电子邮箱 jfj2389688@163.com

[4]姚亚光,纪威,符太军,等.酸催化地沟油与醇类酯化反应研究[J].粮食与油脂,2005,10:20-22.

[5]张传龙,纪威,姚亚光,等.基于甲醇与乙醇的地沟油脂交换生产的试验研究[J].粮油加工与食品机械,2005,8:52-57.

[6]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(自然科学版),2007,46(增刊):84-85.

[7]陈英明,吕鹏梅,陆继东,等.地沟油酶法制生物柴油的 GC-MS 测定 [J].化学与生物工程,2007,24(10):72-74.

[8]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.

[9]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.

[10]陈安,余明,徐焱,等.利用地沟油开发生物柴油——固酸、固碱两步非均相催化[J].中国油脂,2007,32(5):40-43.

[11]Ayhan Demirbas.Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification[J].Energy Conversion and Management, 2009,50(4):923-927

[12]陈生杰,韩秀丽,马晓建.利用酸化油在超临界乙醇中制备生物柴油[J].粮油加工,2009(5):63-66.

[13]Kalogianni,A.Hydrocracking of used cooking oil for biofuels production[J].Bioresource Technology, 2009,100(17):3927-3932.

[14]王凡玉,林西平,郭国英.地沟油制备

生物柴油的预精制[J].粮食与食品工业,2008,15(3):6-9.

[15]洪瑶,陈文伟,高荫榆,等.地沟油生物柴油流变学特性研究 [J]. 广东化工.2010,2:30-31.

[16]王钰,孙海洋,王芳,等.酶催化地沟油生产的生物柴油的性能研究[J].北京化工大学学报,2007,34(增刊II):111-113.

更

正

2010年11期《在青山绿水间与自然和谐共荣》一文中,第31页倒数第二段倒数第三行“灯塔”应为“塔山”,特此更正。