

餐厨废弃油脂制生物柴油的典型指标 在储存期间的变化规律

雷曼云, 杨建斌

(上海中器环保科技有限公司, 上海 201400)

摘要:为提高餐厨废弃油脂制生物柴油的储存稳定性,以餐厨废弃油脂为原料,采用生物酶法制备生物柴油,并向其中添加0.2%的抗氧化剂,测定其在90 d储存过程中酸值、水含量、硫含量及氧化安定性的变化。结果表明:酶法制备的生物柴油各项指标满足GB 25199—2017《B5柴油》中BD100生物柴油S10的技术要求,硫含量最低为2.1 mg/kg;当添加0.2%的抗氧化剂时,生物柴油的氧化安定性由3.6 h提高至12.0 h,储存90 d后,生物柴油的硫含量、酸值、水含量、氧化安定性仍符合国标要求。酶法制备生物柴油工艺易于控制产品的各项指标,且工艺更加绿色环保,通过添加抗氧化剂可提高生物柴油的储存稳定性。

关键词:餐厨废弃油脂;生物柴油;酶法制备;稳定性

中图分类号:X785;TK6

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2023)10-0077-05

Change law of typical indexes of biodiesel made from waste cooked oil during storage

LEI Manyun, YANG Jianbin

(Shanghai Zhongqi Environmental Protection Technology Co., Ltd., Shanghai 201400, China)

Abstract: To improve the storage stability of biodiesel made from waste cooked oil, with waste cooked oil as raw material, biodiesel was produced by enzymatic process and 0.2% of antioxidant was added to it, then the change of acid value, moisture content, sulfur content and oxidation stability of the biodiesel during 90 d storage were determined. The results showed that the indicators of biodiesel prepared by enzymatic method met the technical requirements of BD100 biodiesel S10 in GB 25199-2017 "B5 Diesel fuels", with a minimum sulfur content of 2.1 mg/kg. When 0.2% antioxidant was added, the oxidation stability of biodiesel increased from 3.6 h to 12.0 h. After 90 d of storage, the sulfur content, acid value, moisture content and oxidation stability were in line with national standard requirements. Enzymatic preparation process of biodiesel is easy to control the various indicators of the product, the process is more green and environmental protection, and through the addition of antioxidant the storage stability of biodiesel can be improved.

Key words: waste cooked oil; biodiesel; enzymatic preparation; stability

生物柴油是由可再生的油脂资源(如动植物油

脂、微生物油脂以及餐厨废弃油脂等)经过酯化或酯交换工艺制得的主要成分为长链脂肪酸甲酯的液体燃料,素有“绿色柴油”之称,其性能与普通柴油非常相似,是优质的石化燃料替代品^[1-3]。

通过传统工艺生产的生物柴油硫含量较高,不利于环保,且各指标不易控制,另外,以餐厨废弃油脂为原料制备的生物柴油中一般不饱和脂肪酸甲酯

收稿日期:2022-07-20;修回日期:2023-07-15

基金项目:上海市科研计划项目“餐厨废弃油脂制生物柴油油品稳定性及船用柴油机材料适用性研究”(18DZ1202800)

作者简介:雷曼云(1993),女,硕士,研究方向为油脂工程(E-mail) ManyunLei2021@163.com。

通信作者:杨建斌,工程师(E-mail) biodiesel@163.com。

含量较高,储存稳定性差,储存一段时间后相关指标劣化,不能满足国标要求^[4-5]。为提高生物柴油的储存稳定性,为生物柴油的绿色加工及储存提供参考,本文采用生物酶法制备生物柴油,并向其中添加抗氧化剂,考察并分析了生物柴油产品酸值、水含量、硫含量等典型指标储存期间的变化规律。

1 材料与方法

1.1 实验材料

餐厨废弃油脂〔水杂含量 0% ~ 0.5%, 酸值 (KOH) 30 ~ 60 mg/g, 皂化值 (KOH) \geq 185 mg/g〕, 自制; 甲醇, 工业级, 上海华谊(集团)公司; 氢氧化钾, 工业级, 优利德科技(中国)股份有限公司; 脂肪酶, 食品级, 诺维信(中国)生物技术有限公司; 抗氧化剂, 无锡海泰化学品有限公司。

Eco 半自动滴定仪、Metrohm 831 库仑法卡氏水分测定仪、893 专业型 Rancimat 生物柴油氧化安定性测定仪, 瑞士万通中国有限公司; SYD0689 型紫外荧光油品硫试验器, 上海昌吉地质仪器有限公司; 反应釜、薄膜蒸发系统、蒸馏塔, 自主研发。

1.2 实验方法

1.2.1 生物柴油的生物酶法制备

制备原理: 以脂肪酶为催化剂, 催化脂肪酸甘油酯水解生成脂肪酸, 脂肪酸和甲醇反应生成脂肪酸甲酯。

主要工艺:

(1) 将预处理过的原料油通过真空泵转入生物酶反应器中, 搅拌并加热到 40 ℃。

(2) 加入催化剂脂肪酶和过量甲醇, 控制反应温度 38 ~ 40 ℃, 反应时间 24 ~ 30 h。

(3) 反应后静置沉降 10 ~ 12 h, 沉降结束分离出下层液(稀甘油)。

(4) 将生物酶法反应后的上层液搅拌并加热到 60 ℃, 加入甲醇碱溶液, 中和未反应的脂肪酸, 生成脂肪酸皂。

(5) 使用生物酶法反应产生的下层液(稀甘油)洗涤 0.5 ~ 1 h。

(6) 将反应后的物料转入沉降罐, 分离沉降 4 ~ 6 h, 分离粗甘油(含甲醇)和粗脂肪酸甲酯(含甲醇)。

(7) 通过薄膜脱醇系统, 去除粗甘油、稀甘油中残留的甲醇, 将甲醇汽化冷凝后回收作为生物酶法反应原料循环使用。

(8) 粗脂肪酸甲酯进入蒸馏工序, 采用高真空连续精馏, 根据沸点不同, 将生物轻油(低沸物)、生物柴油、生物重油(沥青)分别切分, 得到高收率、高质量的精制甲酯, 生物柴油蒸馏工艺流程如图 1 所示。

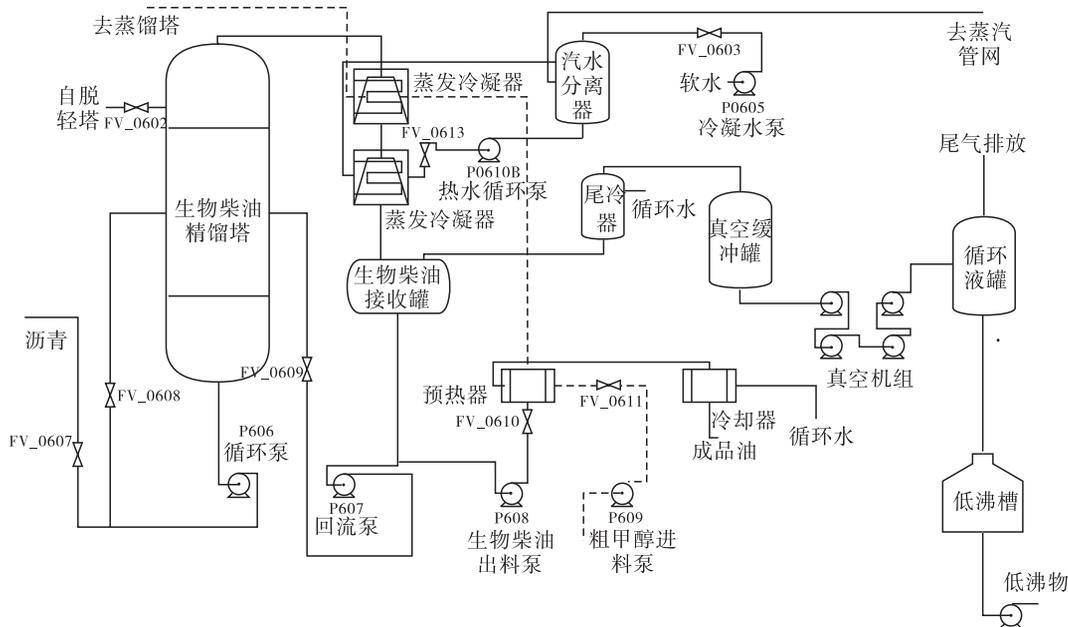


图 1 生物柴油蒸馏工艺流程

1.2.2 生物柴油抗氧化剂的添加

将 0.2% 的抗氧化剂加入生物柴油中, 再将其泵入调和罐, 并向调和罐内预先充入氮气防止生物柴油氧化; 调和完毕后, 通过精滤去除可能由于温

度、原料油特性等原因而析出的微量脂肪酸甲酯结晶, 得到添加了抗氧化剂的生物柴油。

1.2.3 生物柴油的储存

按照油库油品储存要求, 模拟油罐储存条件, 将

未添加抗氧化剂和添加0.2%抗氧化剂的生物柴油分别在实验室温度 $[(25 \pm 5)^\circ\text{C}]$ 及环境温度 $(25 \sim 40^\circ\text{C})$ 下储存90 d,定期取样检测,测定硫含量、酸值、水含量及氧化安定性。

1.2.4 指标测定

酸值的测定参照 GB/T 7304—2014《石油产品酸值的测定 电位滴定法》;水含量的测定参照 SH/T 0246—1992《轻质石油产品中水含量测定法(电量法)》;硫含量的测定参照 SH/T 0689—2000《轻质烃及发动机燃料和其他油品的总硫含量测定法(紫外荧光法)》;氧化安定性的测定参照 NB/SH/T 0825—2010《脂肪酸甲酯氧化安定性的测定 加速氧化法》。其他指标送至第三方检测机构 SGS 进行测定。

2 结果与讨论

2.1 生物柴油组分分析

为掌握餐厨废弃油脂制生物柴油的脂肪酸甲酯组分构成,本研究对多批次餐厨废弃油脂制生物柴油的主要脂肪酸甲酯组分进行了分析。结果发现,不同批次的餐厨废弃油脂制备的生物柴油组分基本稳定,主要由棕榈酸甲酯、硬脂酸甲酯、油酸甲酯和亚油酸甲酯四类脂肪酸甲酯组成,总量占生物柴油中脂肪酸甲酯含量的90%以上,其中,油酸甲酯和亚油酸甲酯两者之和占生物柴油中脂肪酸甲酯含量的50%~60%。另外发现,生物柴油中不饱和脂肪酸甲酯含量高于饱和脂肪酸甲酯含量,这是因为酯化反应的主要原料中不饱和脂肪酸含量较高。不饱和脂肪酸甲酯极易发生降解或者氧化,从而导致生物柴油中的水含量增加,氧化安定性下降^[6-7]。

2.2 生物柴油质量指标分析

抽取15批次本研究工艺生产制备的BD100生物柴油,其质量指标检测结果如表1所示。由表1可看出,所有批次BD100生物柴油产品均满足GB 25199—2017《B5柴油》附录C表C.1 BD100生物柴油S10的技术要求。生物酶法工艺制备的生物柴油硫含量最低为2.1 mg/kg,最高为7.5 mg/kg,远低于10 mg/kg的国标限值。传统化学法制备生物柴油工艺过程中采用硫酸作为催化剂,在反应过程中硫酸根离子进入生物柴油,使生物柴油的硫含量增大。以脂肪酶作为催化剂制备生物柴油,可避免此问题,更易于控制生物柴油的硫含量。硫含量的降低可减少含酸废水的排放,减轻环保压力,因此本文采用的酶法制备生物柴油工艺可实现生物柴油的绿色催化制备。

表1 制备的15批次BD100生物柴油指标检测结果

检测项目	检测结果	GB 25199—2017	
		指标限值	检测方法
密度(20℃)/(kg/m ³)	873.7~877.2	820~900	GB/T 13377
运动黏度(40℃)/(mm ² /s)	3.725~4.350	1.9~6.0	GB/T 265
闪点(闭口)/℃	170~186	≥130	GB/T 261
冷滤点/℃	0~7	报告	SH/T 0248
硫含量/(mg/kg)	2.1~7.5	≤10	SH/T 0689
残炭(质量分数)/%	<0.05	≤0.050	SH/T 17144
硫酸盐灰分(质量分数)/%	<0.005	≤0.020	GB/T 2433
水含量/(mg/kg)	67~224	≤500	SH/T 0246
机械杂质	无	无	GB/T 511
铜片腐蚀(50℃,3h)/(级)	1a	1	GB/T 5096
十六烷值	53.2~56.9	≥51	GB/T 386
酸值(KOH)/(mg/g)	0.18~0.47	≤0.50	GB/T 7304
游离甘油含量(质量分数)/%	0.005~0.014	≤0.020	SH/T 0769
总甘油含量(质量分数)/%	0.005~0.011	≤0.240	SH/T 0796
单甘酯含量(质量分数)/%	0.005~0.022	≤0.80	SH/T 0796
一价金属(Na+K)含量/(mg/kg)	<2	≤5	EN 14538
二价金属(Ca+Mg)含量/(mg/kg)	<2	≤5	EN 14538
脂肪酸甲酯含量(质量分数)/%	96.7~99.5	≥96.5	NB/SH/T 0831
磷含量/(mg/kg)	<4	≤10.0	EN 14107

2.3 生物柴油储存稳定性

生物柴油的稳定性是指其在热、冷环境下抵制氧化、聚合、微生物作用和水分影响的能力^[6]。生物柴油的基本理化性质对生物柴油的质量具有明显影响,例如水分和游离脂肪酸超标会严重影响生物柴油的氧化安定性,使其更容易氧化^[7-8]。按照油库油品储存要求,模拟油罐储存条件,未添加抗氧化剂的生物柴油在环境温度 $(25 \sim 40^\circ\text{C})$ 储存90 d后,其典型指标检测结果见表2。

由表2可看出,储存90 d后,生物柴油的关键指标出现不同程度的劣化现象,氧化安定性明显缩短,由3.6 h减至1.8 h,分析主要有以下3方面原因:①生物柴油脂肪酸甲酯分子中含有大量的油酸

甲酯和亚油酸甲酯等不饱和脂肪酸甲酯,存在大量双键,多个双键共轭具有协同作用,使之更容易氧化降解;②生物柴油中含有的微量铁、铜等金属离子,会加快生物柴油氧化产生过氧化物,影响生物柴油的稳定性;③生物柴油中存在水分,会引起生物柴油的缓慢水解,水分也会引起金属容器的锈蚀和微生物的滋生繁衍,反过来进一步强化生物柴油的降解变质。

添加 0.2% 抗氧化剂的 BD100 生物柴油在环境温度 (25 ~ 40 °C) 和实验室温度 [(25 ± 5) °C] 储存

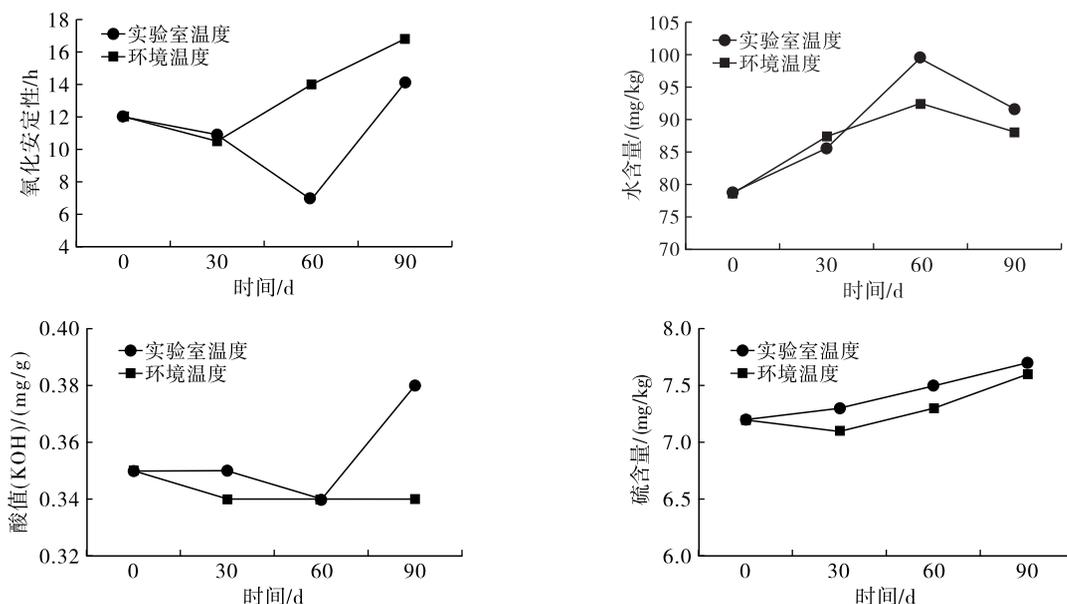


图 2 加抗氧化剂生物柴油在储存期间典型指标的变化规律

由图 2 可以看出,添加 0.2% 的抗氧化剂后,生物柴油的氧化安定性由 3.6 h 提高至 12.0 h,满足 GB 25199—2017《B5 柴油》附录 C 表 C.1 BD100 生物柴油 S10 大于或等于 6.0 h 的要求,氧化安定性的显著提高说明抗氧化剂对提升生物柴油的氧化稳定性具有一定效果。随着储存时间的延长,添加抗氧化剂的生物柴油氧化安定性先降低后升高,其升高的原因有待进一步分析。从图 2 可以看出:随着储存时间的延长,添加抗氧化剂的生物柴油硫含量呈缓慢上升趋势,但整体变化不大;水含量整体呈上升趋势,但吸水不强;环境温度下,酸值先降低,在 30 d 后变化不大。于环境温度储存 90 d 后,添加抗氧化剂的生物柴油硫含量为 7.7 mg/kg,酸值 (KOH) 为 0.34 mg/g,水含量为 88.1 mg/kg,氧化安定性 (110 °C) 为 16.8 h,各指标均符合国标要求。

3 结论

本文以餐厨废弃油脂为原料,采用生物酶法制备生物柴油,所得产品各项指标满足 GB 25199—2017《B5 柴油》附录 C 表 C.1 BD100 生物柴油 S10 的技

90 d 过程中,其典型指标变化见图 2。

表 2 未添加抗氧化剂生物柴油典型指标检测结果

指标	生物柴油		GB 25199—2017
	储存 0 d	储存 90 d	
硫含量/(mg/kg)	7.2	8.6	≤10
酸值(KOH)/(mg/g)	0.35	0.42	≤0.50
水含量/(mg/kg)	78.6	136.2	≤500
氧化安定性(110 °C)/h	3.6	1.8	≥6.0

术要求,且产品中硫含量最低可降至 2.1 mg/kg,有利于环保。通过向其中添加 0.2% 的抗氧化剂可以提高生物柴油的储存稳定性,生物柴油的氧化安定性由 3.6 h 提高至 12.0 h。储存 90 d 后,生物柴油的硫含量、酸值、水含量及氧化安定性均符合国标要求。

参考文献:

- [1] 刘巧云,石昌富,俞建君,等. 高酸值废弃油脂加压制备生物柴油的研究[J]. 中国油脂, 2014, 39(8): 61-63.
- [2] 陈秀,来永斌,邵群. 典型原料生物柴油低温流动性的研究[J]. 石油与天然气化工, 2010, 39(6): 491-493.
- [3] 李长秀,唐忠,杨海鹰. 气相色谱法测定生物柴油样品中脂肪酸甲酯和脂肪酸甘油酯的含量[J]. 分析测试学报, 2005, 24(5): 66-68.
- [4] 李法社,包桂蓉,王华. 生物柴油氧化稳定性的研究进展[J]. 中国油脂, 2009, 34(2): 1-5.
- [5] 董芳,郑东前,张凤泉,等. 生物柴油储存过程中其质量性能的变化[J]. 石油学报: 石油加工, 2011, 27(5): 801-805.

- determination of 19 anabolic steroids in animal oil using enhanced matrix removal lipid cleanup and ultrahigh performance liquid chromatography - tandem mass spectrometry[J]. *Anal Meth*, 2021, 13:2374 - 2383.
- [5] 时秋娜,刘占芳,朱军,等. 全二维气相色谱 - 质谱法检测动植物油[J]. *中国油脂*,2017,42(6):138 - 142.
- [6] 郭莲仙,梁福睿,赵祖国,等. 基于稳定碳同位素技术的痕量动物油和植物油的区分检验研究[J]. *化学研究与应用*,2014,26(8):1232 - 1236.
- [7] 李安,马红枣,潘立刚,等. 稳定同位素比值质谱法鉴别猪油中掺杂石蜡的研究初探[J]. *中国油脂*,2017,42(3):88 - 90,94.
- [8] 郭鹏程,薛靖虹,陈相柏. 激光拉曼光谱检测灵芝孢子油[J]. *光谱学与光谱分析*,2018,38(4):1129 - 1132.
- [9] 杨扬,殷乐,尹芳华,等. 几种食用油的核磁共振光谱特征与地沟油的快速检测[J]. *中国油脂*,2015,40(7):45 - 50.
- [10] 刘倩莹. 基于拉曼光谱技术的可燃液体快速检测研究[D]. 山东 烟台:烟台大学, 2021.
- [11] 杨思节. 基于拉曼光谱的海水微塑料快速识别方法研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2021.
- [12] 王鹏,徐建良. 基于贝叶斯网络的信息系统风险评估研究[J]. *中国海洋大学学报(自然科学版)*, 2022, 52(5):131 - 138.
- [13] 刘胜道,何保委,赵文春,等. 利用最小二乘支持向量机求解潜艇内外磁场映射模型[J]. *国防科技大学学报*, 2020,42(6):77 - 81.
- [14] 盛文娟,胡正彬,杨宁,等. 基于优化最小二乘支持向量机的温度稳定光纤布拉格光栅传感解调[J]. *激光与光电子学进展*,2022,59(3):94 - 102.
- [15] 邱薇纶,周燕舞,石孟良. 基于数据融合策略植物油光谱模式的识别[J/OL]. *中国油脂*, 2022: 20220510 [2022 - 06 - 05]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1099.TS.20220510.1008.004.html>.
- [16] LIU H S,ZHANG Z W, YANG Y P, et al. Identification terahertz spectra for the dyestuffs based on principal component analysis and Savitzky - Golay filter [J]. *Optik*,2018,172: 668 - 673.
- [17] MARCHAND P, MARMET L. Binomial smoothing filter: a way to avoid some pitfalls of least - squares polynomial smoothing[J]. *Rev Sci Instrum*, 1998, 54(8): 1034 - 1041.
- [18] 张永刚. 超限邻域平均算法在肺部 CT 图像除噪中的应用[J]. *中央民族大学学报(自然科学版)*, 2022, 31(2):47 - 51.
- [19] 郑海明,吴浩,李广杰. 基于频谱校正的傅里叶变换滤波差分吸收光谱监测实验研究[J]. *动力工程学报*, 2014,34(8):628 - 632.
- [20] 何欣龙,王继芬. 牛顿插值多项式 - 导数光谱无损检测车用保险杠[J]. *激光技术*,2020,44(3):333 - 337.
- [21] 侯伟,王继芬,张蕾萍,等. 药品安全视域下安眠镇静类药物光谱模式识别研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2022,59(5):28 - 35.
- [22] 万留杰,甄超,邱宗甲,等. 基于 FFT 滤波高精度光声二次谐波检测技术的研究[J]. *光谱学与光谱分析*,2020, 40(10):2996 - 3001.
- [23] 张胜利,李伟. 基于窗函数与 FFT 算法的信号谐波分析[J]. *工业控制计算机*,2019,32(5):35 - 36,38.
- [24] 赵安新,汤晓君,张钟华,等. 优化 Savitzky - Golay 滤波器的参数及其在傅里叶变换红外气体光谱数据平滑预处理中的应用[J]. *光谱学与光谱分析*,2016,36(5): 1340 - 1344.
-
- (上接第 80 页)
- [6] KESSERWAN F, AHMAD M N, KHALIL M, et al. Hybrid CaO/Al₂O₃ aerogel as heterogeneous catalyst for biodiesel production[J/OL]. *Chem Eng J*, 2020, 385: 123834 [2022 - 07 - 20]. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123834>.
- [7] DAWOOD S, KOYANDE A K, AHMAD M A, et al. Synthesis of biodiesel from non - edible (*Brachychiton populneus*) oil in the presence of nickel oxide nanocatalyst: parametric and optimisation studies[J/OL]. *Chemosphere*, 2021, 278: 130496 [2022 - 07 - 20]. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130469>.
- [8] TEO S H, TAUFIQ - YAP Y H, RASHID U, et al. Hydrothermal effect on synthesis, characterization and catalytic properties of calcium methoxide for biodiesel production from crude *Jatropha curcas* [J]. *Rsc Adv*, 2014, 5(6):4266 - 4276.