

餐饮废油生物柴油中甘油和硫含量的同步优化

陈仁义^{1,2}, 李法社^{1,3}, 刘明², 向军², 隋猛¹

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093; 2. 瀚蓝绿电固废处理(佛山)有限公司, 广东 佛山 528200;
3. 冶金节能减排教育部工程研究中心, 昆明 650093)

摘要:为提高餐饮废油生物柴油的品质,降低其甘油和硫含量,分析了离心、静置、水洗-旋蒸3种方法的脱甘油效果,以及氧化、吸附(活性炭作吸附剂)2种方法的脱硫效果,并对甘油和硫含量进行同步优化研究。结果表明:在3种脱甘油方法中,水洗-旋蒸的脱甘油效果最好;氧化脱硫在将硫化物脱除的同时会导致生物柴油的损失,并降低生物柴油的氧化稳定性,与静置和超声氧化脱硫相比,搅拌氧化脱硫的效果较好,脱硫率和生物柴油损失率分别为28.5%和2.0%;在活性炭用量为2%时,脱硫率较高,为23.8%;水洗-旋蒸可以有效地对生物柴油中甘油和硫同时脱除,脱除后的硫、甘油单酯、游离甘油、总甘油含量分别为9.31 mg/kg、0.182%、0.008%、0.054%,脱除率分别达到11.9%、64.3%、78.9%和68.4%,符合GB 25199—2017附录C中BD100生物柴油标准要求。因此,实际生产中可以采用水洗-旋蒸的方法对生物柴油中的甘油和硫进行同步脱除。

关键词:生物柴油;甘油含量;硫含量;水洗-旋蒸

中图分类号:TQ645;TK6

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2024)04-0072-05

Simultaneous optimization of glycerol and sulfur content in biodiesel prepared from waste cooking oil

CHEN Renyi^{1,2}, LI Fashe^{1,3}, LIU Ming², XIANG Jun², SUI Meng¹

(1. School of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. Grandblue Lvdian Electric Solid Waste Treatment (Foshan) Co., Ltd., Foshan 528200, Guangdong, China; 3. Engineering Research Center of Metallurgical Energy Conservation and Emission Reduction, Ministry of Education, Kunming 650093, China)

Abstract: In order to improve the quality of biodiesel prepared from waste cooking oil and reduce its glycerol and sulfur content, the deglycerol effects of centrifugation, standing, water washing - rotary evaporation, as well as the desulfurization effects of oxidation and adsorption (using activated carbon as adsorbent) were analyzed, and the glycerol and sulfur content were synchronously optimized. The results showed that among the three methods of glycerol removal, water washing - rotary evaporation had the best effect. Oxidative desulfurization could lead to the loss of biodiesel while removing sulfides, and reduce the oxidation stability of biodiesel. Compared with standing and ultrasonic oxidation desulfurization, stirring oxidation desulfurization had a better effect, and the desulfurization rate and biodiesel loss rate were 28.5% and 2.0%, respectively. When the amount of activated carbon was 2%, the desulfurization rate was relatively high, reaching 23.8%. Water washing - rotary evaporation could effectively remove both glycerol and sulfur simultaneously. The contents of sulfur, monoglyceride, free glycerol, total glycerol in the removed biodiesel were 9.31 mg/kg, 0.182%, 0.008% and 0.054%, respectively, and

收稿日期:2022-12-14;修回日期:2023-10-23

基金项目:国家自然科学基金项目(52166013)

作者简介:陈仁义(1988),女,硕士,研究方向为生物质能(E-mail)1641503694@qq.com。

通信作者:李法社,教授,博士(E-mail)331268400@qq.com。

the removal rates were 11.9%, 64.3%, 78.9% and 68.4%, respectively, which met the requirements of BD100 biodiesel standard in GB 25199 - 2017 appendix C. Therefore, in actual production, the water washing - rotary evaporation

method can be used to simultaneously remove glycerol and sulfur from biodiesel.

Key words: biodiesel; glycerol content; sulfur content; water wash - rotary evaporation

生物柴油作为最重要的生物质液体燃料,是世界范围内主要产业化运作的生物质能之一,全球生物柴油产量从2004年的189万t增长到2020年的4320万t,年均复合增长率达到20%以上,目前主要应用在交通运输领域^[1-4]。相较于石化柴油,生物柴油的突出优势在于可再生与环境友好,它不仅完全可以完全替代普通柴油,而且可在不占用土地、不与人争粮的情况下,通过植物或废弃物的碳汇形成闭环,进而实现碳排放“零增长”^[5-7]。

目前,我国企业多以酸化油、地沟油、废弃煎炸油等作为原料,通过酸碱催化酯交换法生产生物柴油^[8-9]。这些废弃油脂原料中常含有硫化物,导致以其为原料制备的生物柴油硫含量超过了国家标准要求^[10-11]。苗长林等^[12]采用真空精馏法脱除生物柴油中的硫化物,并对硫化物附着形态进行分析,结果表明,生物柴油中硫化物主要为硫醇、硫醚、硫胺素、苯并噻吩、二苯并噻吩等,两步精馏切割法能将达标的生物柴油与其他馏分分离开来,可有效降低生物柴油的硫含量,脱硫率最高达97%,生物柴油得率达85%以上。李惠文等^[13]采用活性炭、阴离子交换树脂、活性白土3种吸附剂对地沟油生物柴油进行脱硫试验,结果表明,活性炭脱硫效果较好。苗长林等^[14]以离子液体为萃取剂和催化剂,对生物柴油进行萃取氧化脱硫,结果显示,在特定条件下脱硫率可达94%以上。另外,由于甘油沸点低于脂肪酸甲酯,导致精制生物柴油中仍含有少量甘油,许多学者^[15-17]对生物柴油中甘油的分离工艺、影响因素和测定方法进行了研究,为生物柴油制备工艺提供了技术指导。

目前,硫含量、甘油含量超标已经影响了生物柴油的应用,引起了生物柴油生产企业的关注,但目前针对生物柴油中甘油和硫的同步脱除工艺还鲜有报道。本研究将以餐饮废油为原料制备的生物柴油作为考察对象,研究了静置、离心、水洗-旋蒸的脱甘油效果和氧化、吸附的脱硫效果,并对餐饮废油生物柴油中硫和甘油的同步脱除进行研究,以为餐饮废油生物柴油品质提升提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

餐饮废油生物柴油,采用酸碱两步工艺制成,由瀚蓝绿电固废处理(佛山)有限公司提供;双氧水

(质量分数4%)、活性炭,安耐吉化学。

SK5200HP超声波清洗器,上海科导超声仪器有限公司;RE-52AA旋转蒸发器,上海亚荣生化仪器厂;Sigma 3K-15台式高速冷冻离心机,上海楚柏实验室设备有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 脱甘油生物柴油的制备

分别采用静置、离心和水洗-旋蒸的方法脱除餐饮废油生物柴油中甘油。静置法:取150 mL餐饮废油生物柴油于300 mL烧杯中,密封后在室温避光下静置5 d,倾出上层生物柴油。离心法:取50 mL餐饮废油生物柴油,在3500 r/min下离心30 min,倾出上层生物柴油。水洗-旋蒸法:取50 mL餐饮废油生物柴油,在常温下用30 mL去离子水水洗1次,然后在90℃、30.4 kPa下旋蒸处理1 h,即得脱甘油生物柴油。

1.2.2 脱硫生物柴油的制备

分别采用氧化法和吸附法脱除餐饮废油生物柴油中的硫。氧化法:分别取3份50 mL餐饮废油生物柴油于150 mL烧瓶中,按料液比0.1:1加入活性炭(催化剂),按双氧水与生物柴油体积比1:10加入双氧水,于65℃下分别静置10 min、搅拌5 min、超声(50 Hz)10 min,过滤得到3组脱硫生物柴油。吸附法:取一定量的餐饮废油生物柴油,加入一定量的活性炭,在60℃下吸附处理1 h,过滤得到脱硫生物柴油。

1.2.3 基本指标测定

外观,肉眼观测;密度,参照ISO 12185:1996(2001)测定;运动黏度,参照GB/T 265-1988测定;硫含量,参照SH/T 0689-2000测定;残炭,参照GB/T 17144-2021测定;铜片腐蚀,参照GB/T 5096-2017测定;十六烷值,参照GB/T 386-2021测定;酸值,参照GB/T 264-1983测定;游离甘油、甘油单酯和总甘油含量,参照SH/T 0796-2007测定;脂肪酸甲酯含量,参照NB/SH/T 0831-2010测定;氧化稳定性,参照BS EN 14112:2003采用Rancimat法测定。

2 结果与讨论

2.1 餐饮废油生物柴油的理化指标

餐饮废油生物柴油的理化指标如表1所示。

表1 餐饮废油生物柴油的理化指标

项目	餐饮废油生物柴油	GB 25199—2017 BD100 生物柴油
外观	黄色透明	
密度(20℃)/(kg/m ³)	874.9	820~900
运动黏度(40℃)/(mm ² /s)	4.318	1.9~6.0
硫含量/(mg/kg)	10.57	≤10(S10)
残炭/%	0.01	≤0.050
铜片腐蚀(50℃,3h)(级)	1a	1
十六烷值	56.5	≥51(S10)
酸值(KOH)/(mg/g)	0.27	≤0.50
游离甘油含量/%	0.038	≤0.020
甘油单酯含量/%	0.510	≤0.80
总甘油含量/%	0.171	≤0.240
脂肪酸甲酯含量/%	98	≥96.5

由表1可见,餐饮废油生物柴油的游离甘油含量和硫含量不符合国标要求,其他指标均在国标要求范围内。

2.2 餐饮废油生物柴油中甘油的脱除

2.2.1 静置对生物柴油中甘油含量的影响

按1.2.1方法考察静置对餐饮废油生物柴油中甘油的脱除效果,结果如图1所示。

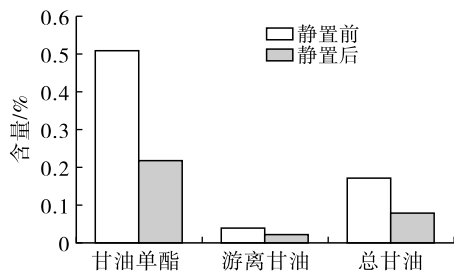


图1 静置对生物柴油中甘油含量的影响

甘油在生物柴油中并不能完全溶解,在静置过程中,密度较大的甘油单酯、游离甘油等会下沉到底部,使上层生物柴油中甘油单酯、游离甘油含量减少。从图1可以看出:餐饮废油生物柴油中游离甘油含量从静置前的0.038%下降至0.022%,脱除率达到42.1%;总甘油含量由静置前的0.171%下降至0.079%,脱除率达到53.8%;甘油单酯含量由静置前的0.510%下降至0.218%,脱除率达到57.3%。上述结果说明利用静置对餐饮废油生物柴油中甘油进行脱除的策略是有效的。

2.2.2 离心对生物柴油中甘油含量的影响

按1.2.1方法考察离心对餐饮废油生物柴油中甘油的脱除效果,结果如图2所示。

从图2可以看出,离心分离后餐饮废油生物柴油中甘油单酯、游离甘油和总甘油含量分别从

0.510%、0.038%、0.171%下降至0.198%、0.021%和0.075%,脱除率分别为61.2%、44.7%和56.1%。上述结果说明离心可以实现对生物柴油中甘油的部分脱除,提升生物柴油成品的品质。

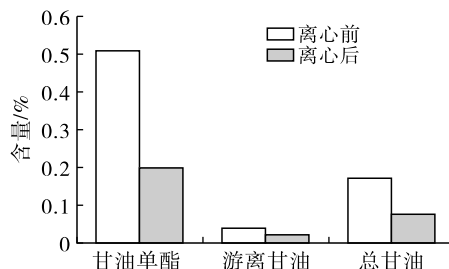


图2 离心对生物柴油中甘油含量的影响

2.2.3 水洗-旋蒸对生物柴油中甘油含量的影响

按1.2.1方法考察水洗-旋蒸对餐饮废油生物柴油中甘油的脱除效果,结果如图3所示。

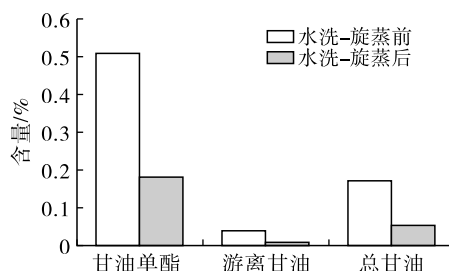


图3 水洗-旋蒸对生物柴油中甘油含量的影响

甘油在生物柴油中的溶解度很低,但游离甘油和水是任意比例互溶的,因此采用水洗的方法可以脱除生物柴油中的甘油。由图3可以看出,水洗-旋蒸后餐饮废油生物柴油中甘油单酯、游离甘油和总甘油含量分别从0.510%、0.038%、0.171%下降至0.182%、0.008%和0.054%,脱除率分别达64.3%、78.9%和68.4%。上述结果说明水洗-旋蒸可有效脱除生物柴油中的甘油。同时,与静置法和离心法相比,水洗-旋蒸法脱甘油效果更好。

2.3 餐饮废油生物柴油中硫的脱除

2.3.1 生物柴油的氧化脱硫

按1.2.2方法考察静置、搅拌、超声对生物柴油氧化脱硫效果以及生物柴油损失率的影响,结果如图4所示。

从图4可以看出,采用氧化法脱硫,在静置、搅拌和超声条件下,餐饮废油生物柴油中的硫含量分别从10.57 mg/kg下降至8.77、7.56 mg/kg和7.87 mg/kg,脱硫率分别为17.0%、28.5%和25.5%,与静置相比,搅拌和超声分别将脱硫率提高了11.5个百分点和8.5个百分点。但是在超声条件下生物柴油的损失率达到了15.0%,远高于静置和搅拌(二者生物柴油损失率均为2.0%)。因此,采用氧化法在搅

拌条件下可以获得更高的生物柴油脱硫率和更低的生物柴油损失率。

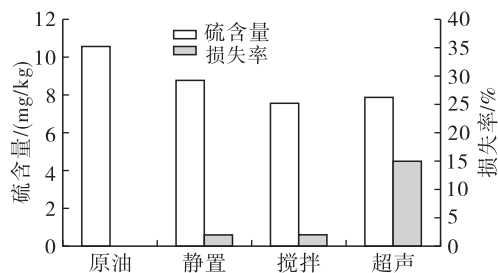


图4 静置、搅拌、超声对生物柴油中硫含量和生物柴油损失率的影响

氧化脱硫过程中不可避免地将生物柴油氧化,造成生物柴油的损失以及氧化稳定性下降。考察了氧化脱硫过程中静置、搅拌、超声对生物柴油氧化稳定性的影响,结果如图5所示。

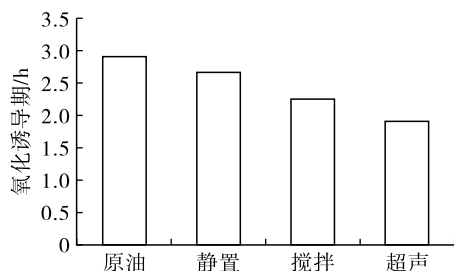


图5 静置、搅拌、超声对生物柴油氧化稳定性的影响

由图5可以看出,静置、搅拌、超声条件下的氧化脱硫均会降低生物柴油的氧化诱导期,使生物柴油的氧化诱导期分别由2.91 h下降至2.67、2.26、1.91 h,分别下降了8.2%、22.3%和34.4%。

2.3.2 生物柴油的吸附脱硫

按1.2.2方法考察活性炭用量对餐饮废油生物柴油的脱硫效果,结果如图6所示。

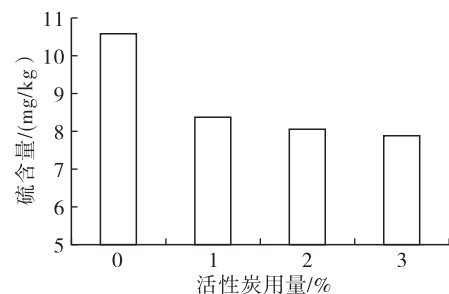


图6 活性炭用量对生物柴油中硫含量的影响

从图6可以看出,生物柴油的硫含量随着活性炭用量的增加而下降,在活性炭用量分别为1%、2%和3%时,生物柴油的硫含量分别由未采用活性炭吸附的10.57 mg/kg下降至8.36、8.05、7.88 mg/kg,脱硫率分别为20.9%、23.8%、25.4%。综合考虑成本和脱硫效率等因素,采用2%的活性炭

用于餐饮废油生物柴油的脱硫更加合理。

2.4 餐饮废油生物柴油中甘油和硫的同步脱除

本文的脱硫试验表明,氧化脱硫能够有效地降低生物柴油中的硫含量,但不可避免地造成生物柴油的损失。利用活性炭的吸附作用可以较为温和地实现脱硫,但活性炭的回收和处理严重阻碍了其在工业上的大规模应用。餐饮废油生物柴油中的硫含量分为有机硫和无机硫,通过水洗-旋蒸可以脱除生物柴油中的无机硫成分,同时水洗-旋蒸也可以有效脱除生物柴油中的甘油。因此,本文采用水洗-旋蒸工艺对餐饮废油生物柴油中硫和甘油的同步脱除展开研究,结果如表2所示。

表2 水洗-旋蒸对生物柴油中甘油和硫含量的影响

项目	水洗-旋蒸前	水洗-旋蒸后
硫含量/(mg/kg)	10.57	9.31
甘油单酯含量/%	0.510	0.182
游离甘油含量/%	0.038	0.008
总甘油含量/%	0.171	0.054

从表2可以看出,经水洗-旋蒸后生物柴油中的硫含量从10.57 mg/kg降至9.31 mg/kg,脱硫率达到11.9%,成品油硫含量小于10 mg/kg,符合GB 25199—2017附录C(BD100生物柴油)要求。水洗-旋蒸后甘油单酯、游离甘油、总甘油含量也符合该标准要求。结果说明水洗-旋蒸可以有效脱除餐饮废油生物柴油中的硫和甘油,使成品油的硫含量、甘油含量均能达到GB 25199—2017附录C要求。

3 结论

(1)对比了离心、静置、水洗-旋蒸对餐饮废油生物柴油中甘油的脱除效果,发现水洗-旋蒸的甘油脱除率最高,甘油单酯、游离甘油、总甘油的脱除率分别达到了64.3%、78.9%和68.4%。

(2)相较于静置和超声,搅拌条件下的氧化脱硫可以获得更高的脱硫率和更低的生物柴油损失率,其脱硫率和生物柴油损失率分别为28.5%和2.0%。另外,氧化脱硫会降低生物柴油的氧化稳定性。采用活性炭吸附法也可以获得较高的脱硫率,在活性炭用量为2%时,脱硫率达到23.8%。

(3)水洗-旋蒸可以实现餐饮废油生物柴油中甘油、硫含量的同步优化。水洗-旋蒸后,生物柴油中硫的脱除率为11.9%,且生物柴油中的硫、甘油单酯、游离甘油、总甘油含量均符合GB 25199—2017附录C(BD100生物柴油)的要求。实际生产中可以采用水洗-旋蒸的方法同步脱除生物柴油中的甘油和硫。

参考文献:

- [1] 2019 年全球及中国生物柴油行业市场现状及竞争格局分析,绿色环保仍是主流方向[EB/OL]. (2020-07-11)[2022-12-14]. <http://www.huaon.com/channel/trend/630478.html>.
- [2] 新能源跟踪之四:生物质油[EB/OL]. (2021-10-10)[2022-12-14]. <http://xueqiu.com/9483764033/199694837>.
- [3] CANAKCI M, ERDIL A, ARCAKLIOGLU E. Performance and exhaust emissions of a biodiesel engine [J]. *Appl Energ*, 2006, 83(6): 594-605.
- [4] 王霜,李法社. 不同氧化程度生物柴油的燃烧特性[J]. *燃烧科学与技术*, 2020, 26(4): 348-353.
- [5] 袁铭霞,李欣,蔺华林,等. 非均相催化剂制备生物柴油的研究进展[J]. *现代化工*, 2021, 41(8): 37-41.
- [6] 杨春华,齐文,张娜. 豆制品废水生物资源化利用研究进展[J]. *河南工业大学学报(自然科学版)*, 2021, 42(5): 131-139.
- [7] 王欣,江国和,吴刚. 船用发动机应用生物柴油排放特性研究进展[J]. *应用化工*, 2022, 51(5): 1389-1395,1402.
- [8] 齐文亮,明平剑,张文平,等. 生物柴油(菜籽油)与柴油的喷雾燃烧特性研究[J]. *哈尔滨工程大学学报*, 2019, 40(8): 1468-1473.
- [9] 左磊,梅德清,张登攀,等. 加氢生物柴油-乙醇-柴油在高压共轨柴油机上的燃烧与排放特性[J]. *西安交通大学学报*, 2020, 54(9): 189-196.
- [10] XIE Q L, CAI L, XIA F, et al. High vacuum distillation for low-sulfur biodiesel production: From laboratory to large scale[J]. *J Clean Prod*, 2019, 223: 379-385.
- [11] MA H, ADDY M M, ANDERSON E, et al. A novel process for low-sulfur biodiesel production from scum waste[J]. *Bioresour Technol*, 2016, 214: 826-835.
- [12] 苗长林,吕鹏梅,庄新姝,等. 粗生物柴油真空精馏脱硫研究[J]. *太阳能学报*, 2022, 43(8): 430-434.
- [13] 李惠文,李志兵,苗长林,等. 废油脂生物柴油的脱硫处理研究[J]. *中国油脂*, 2019, 44(11): 52-55, 96.
- [14] 苗长林,吕鹏梅,庄新姝,等. 地沟油制备生物柴油过程中硫化物迁移及脱除研究[J]. *太阳能学报*, 2022, 43(7): 445-450.
- [15] 巫淼鑫,邬国英,林西平,等. 影响大豆油生物柴油中总甘油含量因素的研究[J]. *江苏工业学院学报*, 2008(1): 22-25.
- [16] 张宏武,王璐,产竹华,等. HPLC 检测生物柴油生产过程中副产物甘油含量的研究[J]. *中国油脂*, 2008, 33(3): 74-77.
- [17] 刘伟伟,苏有勇,张无敌,等. 生物柴油中甘油含量测定方法的研究[J]. *可再生能源*, 2005, 23(3): 14-16, 20.
- [8] HERCHI W, SAKOVHI F, KHALED S, et al. Characterisation of the glycerophospholipid fraction in flaxseed oil using chromatography-mass spectrometry [J]. *Food Chem*, 2011, 129(2): 437-442.
- [9] SONO R, SAKAMOTO S, HAMAGUCHI N, et al. Heat deterioration of phospholipids. II. Isolation and identification of new thermally deteriorated products from soybean lecithin [J]. *J Oleo Sci*, 2002, 51(3): 191-202.
- [10] MARTIN-RUBIO A S, SOPELANA P, IBARGOITIA M L, et al. Prooxidant effect of α -tocopherol on soybean oil. Global monitoring of its oxidation process under accelerated storage conditions by ^1H nuclear magnetic resonance[J]. *Food Chem*, 2018, 245: 312-323.
- [11] 闫芳,荆迎军,蒋悦颖,等. 壳寡糖-赖氨酸美拉德反应产物的优化制备及抗氧化活性[J]. *食品工业*, 2017, 38(11): 87-91.
- [12] 蔡惠钿,谢妍纯,张逸. 乳清蛋白肽美拉德反应产物的优化制备及其抗氧化活性[J]. *食品研究与开发*, 2021, 42(18): 107-115.
- [13] 吴惠玲,王志强,韩春,等. 影响美拉德反应的几种因素研究[J]. *现代食品科技*, 2010, 26(5): 441-444, 440.
- [14] NOOSHKAM M, VARIDI M, BASHASH M. The Maillard reaction products as food-born antioxidant and antibrowning agents in model and real food systems [J]. *Food Chem*, 2019, 275: 644-660.
- [15] KIM J S, LEE Y S. Antioxidant activity of Maillard reaction products derived from aqueous glucose/glycine, diglycine, and triglycine model systems as a function of heating time [J]. *Food Chem*, 2009, 116(1): 227-232.
- [16] SHRESTHA K, GEMECHU F G, DE MEULENAER B. A novel insight on the high oxidative stability of roasted mustard seed oil in relation to phospholipid, Maillard type reaction products, tocopherol and canolol contents [J]. *Food Res Int*, 2013, 54(1): 587-594.
- [17] WU G, HAN S, LI X, et al. Effect of the phenolic extract of *Camellia oleifera* seed cake on the oxidation process of soybean oil by ^1H nuclear magnetic resonance during frying[J/OL]. *LWT - Food Sci Technol*, 2021, 150: 111900[2022-12-09]. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.111900>.
- [18] GUILLÉN M D, RUIZ A. Monitoring the oxidation of unsaturated oils and formation of oxygenated aldehydes by proton NMR [J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2005, 107(1): 36-47.

(上接第 71 页)