

油脂化工

多功能一体化装置区域化制备地沟油生物柴油

薛原, 常伟, 连俊, 蔺华林, 韩生

(上海应用技术大学 化学与环境工程学院, 上海 201418)

摘要:基于酯交换法研制一种多功能一体化的制备装置,用以小地域范围内地沟油的再生利用得到纯净高质量的地沟油生物柴油。结果表明:该装置区域化制备地沟油生物柴油最佳反应条件为反应温度 65 °C、反应时间 120 min、醇油摩尔比 8:1、催化剂用量 0.75%、搅拌速率 250 r/min,此时地沟油生物柴油产率达到最大值 97.3%;地沟油生物柴油的浊点、冷滤点、倾点分别为 6、5 °C 和 4 °C,氧化安定性、闪点、酸值(KOH)、十六烷值、密度、运动黏度分别为 4.8 h、153 °C、0.37 mg/g、59、888.9 g/cm³ 和 4.06 mm²/s,除氧化安定性外,其余各项指标均符合 EN14112 和 ASTM D6751 标准。该实验装置的各个反应装置依次通过管道和动力输送装置一体化连接,多道工序顺序结合得到生物柴油,具有高效便捷、易操作、占地小等优势。

关键词:地沟油;生物柴油;多功能一体化装置;区域化生产

中图分类号:TQ645; TK63

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2018)09-0057-05

Multifunctional integrated reactor for the regional production of swill – cooked dirty oil biodiesel

XUE Yuan, CHANG Wei, LIAN Jun, LIN Hualin, HAN Sheng

(School of Chemical and Environmental Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

Abstract: A multifunctional integrated biodiesel reactor was developed for the regional production of high – quality biodiesel from swill – cooked dirty oil using the transesterification reaction. The results showed that the optimal reaction conditions of the multifunctional integrated biodiesel reactor were obtained as follows: reaction temperature 65 °C, reaction time 120 min, catalyst dosage 0.75%, molar ratio of methanol to oil 8:1 and stirring speed 250 r/min. Under these conditions, the yield of biodiesel was the highest, achieving 97.3%. The cloud point, cold filter plugging point and pour point of the prepared swill – cooked dirty oil biodiesel were 6, 5 °C and 4 °C, respectively. The oxidation stability, flash point, acid value, cetane number, density and kinematic viscosity were 4.8 h, 153 °C, 0.37 mgKOH/g, 59, 888.9 g/cm³ and 4.06 mm²/s, respectively. Except for the oxidation stability, other indexes of the prepared biodiesel satisfied the standards EN14112 and ASTM D6751. The various reaction devices of the experimental reactor were connected in turn via pipelines and power transmission devices, which had the advantages of high efficiency, simplicity, convenient operation and less occupied area.

Key words: swill – cooked dirty oil; biodiesel; multifunctional integrated reactor; regional production

收稿日期:2018-01-26;修回日期:2018-05-31

基金项目:上海市优秀技术带头人计划项目(17XD1424900);上海市领军人计划项目(017)

作者简介:薛原(1990),男,助理实验师,硕士,研究方向为石油化工、绿色能源化工、生物质能源制备和改性(E-mail) sit_xueyuan@163.com。

通信作者:韩生,教授,博士(E-mail) hansheng654321@sina.com。

生物柴油是利用各类动植物油脂、餐饮废油等与醇类酯交换制备的一种绿色清洁燃料,具有优良的燃烧性能、环保特性,良好的安全性、润滑性,以及可再生、易降解、经济适用、硫含量低等优点,是当前石油基燃料的优质替代品^[1-4]。地沟油是潜力巨大的制备生物柴油的原料之一,我国每年有超过 450

万 t 地沟油和 700 万 t 的废弃油脂产生,如何高效、安全地处置这些废弃油脂也一度成为众多学者的困扰^[5-7]。地沟油的生物柴油化既能解决其回流餐桌的现实问题,同时也能降低生物柴油的原料成本,具有来源广、成本低、保障食品安全等优点。

制备生物柴油的方法多种多样,其中酯交换法在实验研究和工业生产中应用最广泛^[6-10]。我国生物柴油产业发展相对较晚,有关其制备工艺及设备的研究还需要进行深入探究^[11]。现有技术中,其制备装置,大部分是厂房式的大型制备体系,占地面积、设备体积及制备规模相对较大,其制造和维护投入较高。此外,地沟油散布较广,运输花费高,不适用于大体量的制备装置。

因此,为了加快绿色生物柴油的推广及应用,本研究在现有生物柴油制备装置及工艺的基础上,自主研发了一种小型多功能一体化生物柴油制备装置,用于小区域范围内地沟油的再生利用,采用酯交换方法制备地沟油生物柴油(BWCO),并探究了不同反应参数对生物柴油产率的影响,以及所得生物柴油产品的理化性质。

1 材料与方法

1.1 实验材料

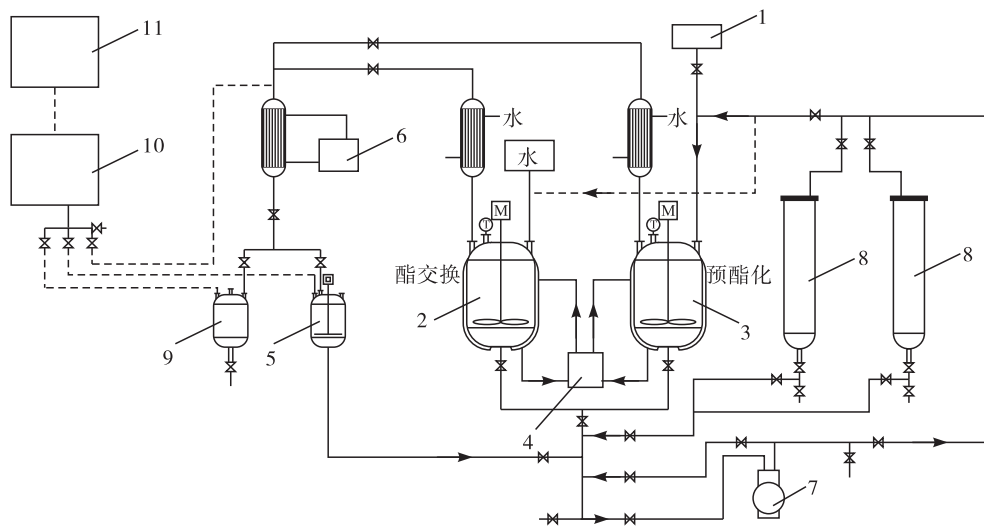
地沟油(废弃油脂),购自上海奉贤海湾农贸市场,精制提炼;无水甲醇、氢氧化钠等,均为分析纯。

SYP1022-2 型多功能低温试验器,SYD-265B 运动黏度测定器,ZD-3A 自动电位滴定仪,SYD-1884 石油产品密度试验器,SYP1002Z-II 自动闪点试验器,Rancimat 743 氧化安定性测定仪,Shimadzu GC-2014C 气相色谱仪,QP2010 SE 型气相色谱-质谱联用仪(岛津仪器)。

1.2 实验方法

1.2.1 生物柴油制备装置

图 1 为实验室自制多功能一体化生物柴油制备装置^[12]。主要包括前处理装置、反应装置、甲醇回收装置、分离水洗装置及脱水装置,各个反应装置依次通过管道和动力输送装置一体化连接,多道工序顺序结合得到纯净生物柴油。该装置适用于不同酸值的地沟油,同时满足一步酯化法和两步预酯化及酯交换法制备生物柴油所需条件;当原料油酸值较低时,则采用一步酯化法制备生物柴油,可以两组反应同时展开,而且不影响最终结果。



注:1. 砂芯过滤器;2. 反应釜一;3. 反应釜二;4. 高温循环油浴锅;5. 甲醇回收罐;6. 冷却液循环泵;7. 连接输液泵;8. 圆筒形分离釜;9. 水接收罐;10. 真空泵;11. 仪表控制盘。

图 1 生物柴油制备装置工艺图

1.2.2 地沟油生物柴油(BWCO)的制备

本实验所用地沟油酸值(KOH)较低(0.98 mg/g),只需采用一步酯交换反应即可得到 BWCO。取预定量的地沟油、甲醇和氢氧化钠于反应釜中,高温油浴锅硅油导热,40~50℃ 搅拌 15~20 min 后,调节反应温度,搅拌反应一段时间;反应过程中反应釜上方冷凝器通水冷凝,冷却液循环泵打开,甲醇回收罐在反应过程中回收甲醇;反应结束,反应液通过送料泵

进入右侧分离釜,静置 6~8 h,出现明显分层,下层甘油从下口分离;反应釜中通入 1.5~2 倍于产物油体积的水,将上层产物油加入反应釜中,搅拌 25~30 min,油水混合物通过送料泵输送至右侧分离釜,静置分层分离得到上层油体,重复水洗多次,直至 BWCO 达中性;开启真空泵,反应釜温度升至 80~100℃,搅拌,脱水 1~1.5 h,即可得到生物柴油产物。

1.2.3 生物柴油成分分析

依据欧洲标准 EN14103 分析所得 BWCO 的组分。采用 QP2010 SE 型气相色谱-质谱联用仪分析 BWCO 组成^[5, 13]。以月桂酸甲酯作为内标物,正己烷作为溶剂,利用 Shimadzu GC-2014C 气相色谱仪检测酯交换反应 BWCO 产率,色谱条件为^[14]: Rtx-65 MS 型石英毛细管色谱柱(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm);进样口温度 250 °C;FID 检测器温度 280 °C;程序升温,从 80 °C 开始,以 5 °C/min 的速度升至 250 °C,保留 3 min;进样量 0.1 μL,高纯 N₂ 作载气,流量 1.0 mL/min。生物柴油产率计算公式如下:

$$\text{生物柴油产率} = (m_1 \times A_2) / (m_2 \times A_1) \times 100\%$$

式中: m_1 和 m_2 分别表示内标物和生物柴油的质量, A_1 和 A_2 分别是内标物和生物柴油得到的总脂肪酸甲酯的峰面积。

1.2.4 生物柴油性质分析

所得生物柴油的浊点、冷滤点、倾点、氧化安定性、闪点、酸值、十六烷值、密度、运动黏度和硫含量分别依据 ASTM D2500、ASTM D6371、ASTM D97、EN 14112、ASTM D93、ASTM D664、ASTM D613、ASTM D1298、ASTM D445 和 ASTM D5453 标准进行测试,并与 EN14214 和 ASTM D6751 等欧美标准进行比较分析。

2 结果与讨论

2.1 反应温度和反应时间对 BWCO 产率的影响

在醇油摩尔比 8:1、催化剂用量 0.75%、搅拌速率 250 r/min 条件下,探究不同反应时间和反应温度对 BWCO 产率的影响,结果见图 2。

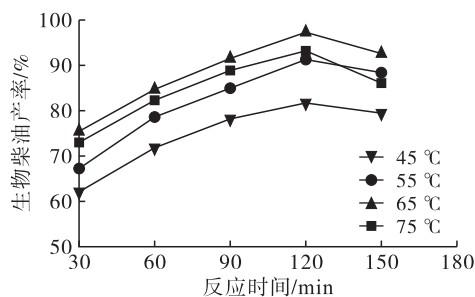


图 2 反应温度和反应时间对 BWCO 产率的影响

由图 2 可知,相同温度下,BWCO 产率随着反应时间的延长(30 ~ 120 min)而增加,反应时间为 120 min 产率最高,反应时间进一步延长,产率基本不变或略微下降。当反应时间一定,BWCO 产率随反应温度升高表现出先增加后降低的趋向。在反应时间 120 min、反应温度 65 °C 时,BWCO 产率最高。反应温度超过 65 °C,BWCO 产率显著降低。其可能原因是:反应温度过低,无法满足酯交换反应所需能量;

甲醇沸点为 64.7 °C,反应温度过高时,又会造成甲醇的大量挥发,且生成大量甲醇泡沫,抑制酯交换反应在三相界面传质过程,进而使产率大幅降低。因此,利用地沟油制备生物柴油的最佳反应温度和反应时间分别为 65 °C 和 120 min,此时 BWCO 产率为 97.3%。

2.2 醇油摩尔比对 BWCO 产率的影响

在催化剂用量 0.75%、搅拌速率 250 r/min、反应温度 65 °C、反应时间 120 min 条件下,探究不同醇油摩尔比对 BWCO 产率的影响,结果见图 3。

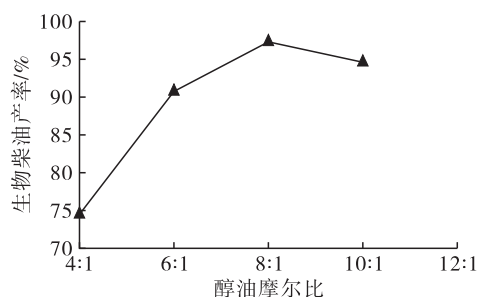


图 3 醇油摩尔比对 BWCO 产率的影响

理论上 1 mol 甘油三酯充分酯交换得到 3 mol 脂肪酸甲酯与 1 mol 甘油需要消耗 3 mol 甲醇。但实际反应消耗的甲醇要高于理论值,其原因在于甲醇沸点较低、易挥发和易溶于酯交换反应的产物油中。此外,酯交换制备生物柴油是一个相平衡反应,过量的甲醇能够促使反应向着生成生物柴油的方向进行,达到提升产物产率的目的。因此,实际醇油摩尔比高于 3:1。

由图 3 可知,BWCO 产率随着醇油摩尔比的增加表现为先增后减的趋势。当醇油摩尔比为 8:1 时,BWCO 产率高达 97.3%。醇油摩尔比进一步增加至 10:1,BWCO 产率反而降至 94.6%。其原因在于地沟油和甲醇二者具有较高的互溶性,适当的增大甲醇用量可以使反应物和催化剂之间充分接触,从而加速反应,促进 BWCO 生成;当醇油摩尔比超过 8:1 时,过量的甲醇会降低催化剂的浓度、溶解甘油三酯分子并阻碍其进入活性位点,同时由于甘油分子在甲醇中溶解度较高,会干扰 BWCO 和甘油相的分离,进而降低 BWCO 产率。因此,反应的最佳醇油摩尔比为 8:1。

2.3 催化剂用量对 BWCO 产率的影响

在醇油摩尔比 8:1、反应温度 65 °C、搅拌速率 250 r/min、反应时间 120 min 条件下,探究不同催化剂(NaOH)用量对 BWCO 产率的影响,结果见图 4。

由图 4 可知,催化剂用量由 0.5% 增加至 0.75%,BWCO 产率由 78.9% 增加至 97.3%,此时

BWCO 产率最高。当催化剂用量增加至 1.25% , BWCO 产率反而降至 91.4% 。其原因在于,催化剂浓度较低会降低反应速率,进而延长反应时间;而催化剂过量往往又会导致催化剂与产物之间出现凝胶现象,使反应过程传质阻力变大,最终使 BWCO 产率降低。因此,最佳催化剂用量为 0.75% 。

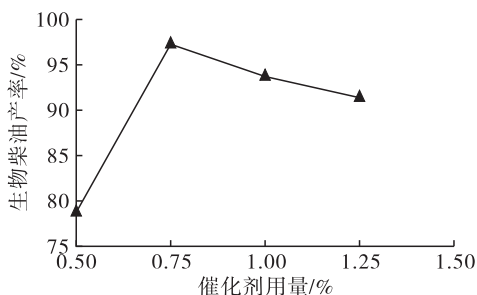


图4 催化剂用量对 BWCO 产率的影响

2.4 搅拌速率对 BWCO 产率的影响

在反应温度 65 °C、醇油摩尔比 8:1、催化剂用量 0.75%、反应时间 120 min 条件下,考察不同搅拌速率对 BWCO 产率的影响,结果见图 5。

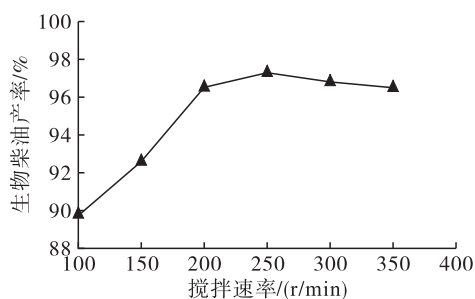


图5 搅拌速率对 BWCO 产率的影响

由图 5 可知,搅拌速率较低时,由于地沟油、甲醇和催化剂等局部混合不均匀,接触不充分,而且各部分温度存在差异,传质反应的进行受到阻碍,导致产率很低。随着搅拌速率的增加,BWCO 产率显著提高。当搅拌速率达到 250 r/min,BWCO 产率达到最大并趋于稳定,搅拌速率的进一步增加并没有对 BWCO 产率产生太大影响。因此,最佳搅拌速率为 250 r/min。

综上,基于本实验装置的酯交换反应的最优反应条件为:反应温度 65 °C,醇油摩尔比 8:1,催化剂用量 0.75%,反应时间 120 min,搅拌速率 250 r/min。在最优反应条件下 BWCO 产率最高为 97.3%。

2.5 生物柴油的成分分析

表 1 为最优条件下所得 BWCO 的组分分析。

脂肪酸甲酯		脂肪酸甲酯		%
含量	含量	含量	含量	
肉豆蔻酸甲酯	0.81	油酸甲酯	36.44	
棕榈油酸甲酯	1.00	硬脂酸甲酯	7.52	
棕榈酸甲酯	17.44	饱和脂肪酸甲酯	25.77	
亚油酸甲酯	35.97	不饱和脂肪酸甲酯	73.41	

由表 1 可知,BWCO 脂肪酸甲酯组成主要有两大类:饱和脂肪酸甲酯和不饱和脂肪酸甲酯,含量分别为 25.77% 和 73.41%。BWCO 脂肪酸甲酯的碳数主要集中在 14~18 范围,其中油酸甲酯、亚油酸甲酯、棕榈酸甲酯和硬脂酸甲酯含量分别为 36.44%、35.97%、17.44% 和 7.52%。

2.6 生物柴油的性质

表 2 为最优条件下所得 BWCO 的各项理化性能。

表2 BWCO 的理化性能

项目	地沟油生物柴油	ASTM D6751	EN14112
浊点/°C	6	报告	-
冷滤点/°C	5	-	-
倾点/°C	4	-	-
氧化安定性(110 °C)/h	4.8	≥3.0	≥6.0
闪点/°C	153	≥93	≥101
酸值(KOH)/(mg/g)	0.37	≤0.5	≤0.5
十六烷值	59	≥47	≥51
密度(15 °C)/(g/cm ³)	888.9	870~890	860~900
运动黏度(40 °C)/(mm ² /s)	4.06	1.9~6.0	3.5~5.0
硫含量/(mg/kg)	1.5	≤15	≤10

浊点、冷滤点和倾点是衡量生物柴油低温流动性能的关键指标,亦是制约其推广与应用的关键因素之一。无论国标还是欧美标准都未对生物柴油的浊点、冷滤点和倾点进行明确规定。由表 1 可知,本实验所得 BWCO 的浊点、冷滤点和倾点分别为 6、5 °C 和 4 °C。闪点是燃油蒸气在空气中可以被点燃的最低温度或安全运输的最高温度。BWCO 的闪点

(153 °C) 远远高于 ASTM D6751 和 EN14112 规定的最低值(93 °C 和 101 °C)。十六烷值表示油品本身的可燃性,可以很好地反映油品的冷启动性能,BWCO 的十六烷值为 59。根据 EN14112 标准方法,利用诱导期表征油品的抗氧化能力(即氧化安定性),油品的氧化安定性与诱导期时间成正比。BWCO 的诱导期为 4.8 h,高于 ASTM D6751 的最低

限定值(3 h)。此外,酸值、密度、运动黏度等同样是衡量生物柴油的重要性能指标,结果显示其都满足 ASTM D6751 和 EN14112 的标准要求。

3 结论

(1)一种多功能一体化生物柴油制备装置用于实验室或小区域内酸值较低的地沟油制备生物柴油,各个反应装置依次通过管道和动力输送装置一体化连接,多道工序顺序结合得到纯净生物柴油,具有高效便捷、易操作、占地小等优势,但对硫含量较高的原料油无明显处理效果。

(2)基于本实验装置制备地沟油生物柴油的最优反应条件为:反应温度 65 °C、醇油摩尔比 8:1、催化剂用量 0.75%、反应时间 120 min、搅拌速率 250 r/min,此时地沟油生物柴油产率高达 97.3%。

(3)所得地沟油生物柴油的各项性能指标(除氧化安定性 4.8 h 外)同时满足欧洲标准 EN14112 和美国标准 ASTM D6751 的标准要求。

参考文献:

[1] LEE A F, BENNETT J A, MANAYIL J C, et al. Heterogeneous catalysis for sustainable biodiesel production via esterification and transesterification [J]. Chem Soc Rev, 2014, 43(22):7887-7916.

[2] EJIGU A, ASFAW A, ASFAW N, et al. *Moringa stenopetala* seed oil as a potential feedstock for biodiesel production in Ethiopia[J]. Green Chem, 2010, 12(2):316-320.

[3] KNOTHE G. Biodiesel and renewable diesel: a comparison [J]. Prog Energy Combust, 2010, 36(3):364-373.

[4] XUE Y, ZHAO Z C, XU G W, et al. Effect of poly- α -olefin pour point depressant on cold flow properties of waste cooking oil biodiesel blends[J]. Fuel, 2016, 184:110-117.

(上接第 56 页)

[4] HALIM FATIMAH T A, GUO X Y, SU G M, et al. Sustainable microalgae-based palm oil mill effluent treatment process with simultaneous biomass production [J]. Can J Chem Eng, 2016, 94(10):34-43.

[5] 连清林,潘一,杨双春.地沟油制备生物柴油的方法研究进展[J].环境科技,2012,25(6):73-75.

[6] FENG Y, QIU T, YANG J B, et al. Transesterification of palm oil to biodiesel using Brønsted acidic ionic liquid as high-efficient and eco-friendly catalyst [J]. Chin J Chem Eng, 2017, 25(9):1222-1229.

[7] 姜思炜,夏凡,蔡莉,等.废弃油脂甘油酯化降酸及制备生物柴油[J].中国油脂,2016,41(12):92-95.

[8] 蔡莉,解庆龙,吴振宇,等.甘油酯化反应动力学研究[J].中国油脂,2017,42(9):117-120,132.

[9] 孔蓉,马莹,姚志龙,等.甘油酯化降酸反应过程研究

[5] XUE Y, ZHAO W N, MA P, et al. Ternary blends of biodiesel with petro-diesel and diesel from direct coal liquefaction for improving the cold flow properties of waste cooking oil biodiesel [J]. Fuel, 2016, 177:46-52.

[6] TALEBIAN - KIAKALAIEH A, AMIN N A S, MAZAHERI H. A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil [J]. Appl Energy, 2013, 104(2):683-710.

[7] YAAKOB Z, MOHAMMAD M, ALHERBAWI M, et al. Overview of the production of biodiesel from waste cooking oil [J]. Renew Sust Energy Rev, 2013, 18(2):184-193.

[8] MA F, HANNA M A. Biodiesel production: a review [J]. Bioresour Technol, 1999, 70(1):1-15.

[9] ISSARIYAKUL T, DALAI A K. Biodiesel from vegetable oils [J]. Renew Sust Energy Rev, 2014, 31(31):446-471.

[10] LIM S, TEONG L K. Recent trends, opportunities and challenges of biodiesel in Malaysia: an overview [J]. Renew Sust Energy Rev, 2010, 14(3):938-954.

[11] 李永超,王建黎,计建炳,等.生物柴油工业化生产的现状及其经济可行性评估 [J]. 中国油脂, 2005, 30(5):59-64.

[12] 韩生,薛原,马鹏,等.一种多功能一体化生物柴油制备装置:CN 201620148869.5 [P]. 2016-07-27.

[13] LIU H, GUO H S, WANG X J, et al. Mixed and ground KBr-impregnated calcined snail shell and kaolin as solid base catalysts for biodiesel production [J]. Renew Energy, 2016, 93:648-657.

[14] WAN T, YU P, WANG S, et al. Application of sodium aluminate as a heterogeneous base catalyst for biodiesel production from soybean oil [J]. Energ Fuel, 2009, 23(2):S79-S80.

[J]. 燃料化学学报,2014,42(5):567-572.

[10] FELIZARDO P, MACHADO J, VERGUEIRO D, et al. Study on the glycerolysis reaction of high free fatty acid oils for use as biodiesel feedstock [J]. Fuel Process Technol, 2011,92(6):1225-1229.

[11] ANDERSON E, ADDY M, XIE Q L, et al. Glycerol esterification of scum derived free fatty acids for biodiesel production [J]. Bioresour Technol, 2016,200:153-160.

[12] 张金廷,胡培强,施永城.甘油[M].北京:化学工业出版社,2008:66-70.

[13] 王仁浪.碱催化制备中等聚合度聚甘油工艺研究[D].南昌:南昌大学,2013.

[14] 张婷,雷忠利,李昌珠,等.地沟油制备生物柴油预酯化的动力学研究[J].农业机械,2012(6):68-71.

[15] 陈英,周东亮,陈东,等.高酸值生物柴油原料甘油酯化脱酸研究[J].燃料化学学报,2012,40(12):1429-1434.