

废动植物油制备生物柴油

刘超锋¹，林茹²

(1. 郑州轻工业学院材料与化学工程学院; 2. 平原大学化学与环境工程学院)

【摘要】比较了制备生物柴油的4种方法的优点和缺点。重点总结了所采用的固体催化剂、液体催化剂、液固催化剂工艺。对无触媒工艺也进行了介绍，包括生物催化法和临界法。

用动植物油酯化制备生物柴油可解决燃油的短缺问题。生物柴油可直接燃烧，还可作为柴油燃烧的添加剂。它具有高十六烷值，可降解，闪点较高，不含致癌有害物。可用作生物柴油的原料的分子结构是直链脂肪酸三甘油酯。废油，也叫高酸值油，包括经多次煎、炸食物后的废油以及下水道油，即地沟油或泔水油。废油与醇类酯交和酯化生产生物柴油，其方法有微乳化法、催化法与临界法等。微乳化法须使用价格高的乳化剂，设备投资大；化学法用酸碱催化，有酸碱废物排放；超临界法不用催化剂，但高温高压生产条件对设备要求相当苛刻；脂肪酶对脂肪醇酯化，条件温和，但酶易受醇毒性失活，价格昂贵。围绕上述问题，国内外专利和国外研究论文已有大量报道。

1 微乳化法

废油加热融化，和矿物柴油、甲醇、氨水、乙二醇、乙二胺、三乙醇胺和丁醇或异戊醇混合（CN180755A）即得油包水型微乳液生物柴油。

2 化学催化法

酯基转移将高黏度的动植物油脂中的脂肪酸甘油三酯直接同低分子醇酯交转化成脂肪酸单酯。

2.1 固体催化剂

固体酸碱对空气中的水、二氧化碳有很强的敏感性，要考虑防止催化剂中毒的措施。

2.1.1 固体酸催化

泔水油（CN1743417A）、甲醇和硫酸铁，在70~95℃下搅拌反应2~6h；分离出硫酸铁；加KOH，在65~95℃下搅拌反应0.5~2h；静置或离心分层，上层真空蒸馏回收甲醇，再用水洗涤，离心分离得粗品；真空蒸馏得精制生物柴油。其酯化率可达97%。

催化剂FeCl₃

溶于甲醇或乙醇后，和废油（CN1861752A）一起加入，在60~90℃下搅拌反应2~6h；用甲醇或乙醇洗涤2~4次；静置分层，下层油相加入KOH或NaOH，在60~80℃下搅拌反应0.5~2h；洗涤2~4次；静置分层，经真空蒸馏回收甲醇或乙醇，热水洗涤，真空蒸馏即得生物柴油。

2.1.2 固体碱催化

高酸值废油（CN1687314A）用98%的浓H₂SO₄除杂1h，在60~100℃下NaOH的作用下与甲醇反应脱酸，在60~90℃下真空脱水；用活性白土在90~120℃的真空下脱色0.5~1h；在50~65℃下用甲醇和NaOH酯化、酯交、醇解0.5~1h；在50~65℃下分相即生成生物柴油。酸败油脂、煎炸油或泔水油（CN1648208A），加入由十二烷基硫酸钠与NaOH混合制得的催化剂与甲醇或乙醇酯交20~60min，经分离、蒸馏和过滤得生物柴油。

2.1.3 固体酸/固体碱催化

油脚或地沟油（CN1810932A）、甲醇、D72固体超强酸、水滑石固体碱或ZnO、SnO催化剂混匀后，维持150~300℃，反应4~6h；蒸出甲醇，静置，上层得粗品；用含10%NaCO₃的饱和食盐水中和；在真空666.61PA下收集130~190℃的馏分得生物柴油。

2.2液体催化剂

2.2.1液体酸催化

以 H_2SO_4

为催化剂，废油和甲醇制备生物柴油，反应温度控制在 $70 \sim 80$ ，当搅拌速度为 $400r/min$ 时脂肪酸甲酯的产量可达 $(9.9 \pm 1)\%$ 。高酸值废油（CN1412278A）脱水，在 $40 \sim 85$ 下用甲醇和硫酸为催化剂酯化、酯交 $1.5 \sim 6h$ ， $40 \sim 80$ 下分相 $0.3 \sim 1h$ ，在 $60 \sim 100$ 下用活性白土脱色 $0.3 \sim 1h$ ，即生成脂肪酸甲酯，其收率可达 95% 。

废油（CN1374370A）经浓 H_2SO_4

催化酯化后，蒸出甲酯；馏出物冷却到 0 ，过滤即得生物柴油。泔水油、地沟油（CN1888019A）除杂后过滤，在 98% 硫酸催化下酯化，脱

色，热盐水水洗后，过滤，加入二氯丙烷或辛

醇即得生物柴油。以浓 H_2SO_4

作催化剂，注入异丙醇，使肉联厂下脚油（CN1876764A）中的大部分甘油酯和少量脂肪酸与异丙醇反应，分离产生的甘油和水；在中温中压下以浓 H_2SO_4 为催化剂，注入过量的异丙醇，可转为生物柴油。

地沟油（CN1865400A）除杂，加入植酸、硫酸与甲醇混合，加热至 $40 \sim 60$ ，常温常压下搅拌 $4 \sim 8h$ ，硫酸与甲醇混合物连续滴加，静置 $2 \sim 4h$ ，用 $8 \sim 12\%$ 的盐水搅拌 $5 \sim 15min$ ，静置 $15 \sim 30min$ ，洗出催化剂，脱水，负压蒸馏，收集在 $180 \sim 250$ 的馏出物即为生物柴油，酯化率达到 96% 。

酸值在 $10 \sim 150$ （KOH）/（mg/g）的动植物油脂（CN1556174A），与甘油在强酸催化下酯化，用蒸馏蒸出水分，与甲醇混合在强碱下转酯，脱除甘油，再水洗得水洗粗酯，冬化脱除高熔点物质得生物柴油。硫酸作催化剂，对高酸值油下脚料（CN1760336A）酯化 $3 \sim 5h$ ，在酯化结束前补加烷基苯磺酸、十二烷基硫酸钠、烷基羧酸的复合物中的至少一种为促进剂，沉降、水洗分离，得粗酯，在绝压 $66.66 \sim 533.29PA$ 下真空蒸馏得生物柴油。

酯化、连续带水、甲醇精馏和气化有机结合，可提高效率。甲醇蒸气经精馏后进入装有废油（CN1724613A）和 2% 硫酸的甲醇溶液为催化剂的反应器中，在 $95 \sim 105$ 下酯化 $30 \sim 120min$ ，温度 $60 \sim 80$ 回收甲醇，分离甘油，粗油进入精馏反应器，通入 $95 \sim 105$ 的水蒸气，液相为 $180 \sim 280$ ，气相为 $120 \sim 220$ ，蒸出生物柴油冷凝分离，转化率在 90% 以上。

油脚（CN1821349A）与甲醇和四氢呋喃，在 $60 \sim 70$ 下以 98% 的浓硫酸为催化剂酯交 $2.5 \sim 3.5h$ ，分层分离甘油相，油层脱水，得生物柴油。该反应缩短为 $3h$ 左右。高酸值泔水油（CN1775913A）和甲醇、乙醇等，以浓硫酸、浓磷酸等为催化剂，在 $65 \sim 70$ 下酯交 $5 \sim 7h$ 制备出生物柴油，其转化率高达 98.5% 。废油（CN1775913A）和小分子醇类加入酸催化剂，在常压下发生酯交换反应，反应温度 $65 \sim 70$ ，反应时间 $5 \sim 7h$ ，即生产出生物柴油。此工艺所得生物柴油的转化率达 98.5% ，反应后的副产物甘油经处理后其纯度可达到 93% 。

餐饮废油（CN1743416A）用有机酸或硫酸、硼酸或盐酸等为催化剂，甲醇或乙醇送入反应器，反应后出料分离，分离物减压蒸馏；馏分用 $NaCO_3$

、 $NaCl 10\% \sim 25\%$ 的溶液中和、水洗和脱硫，得生物柴油。该工艺实现了连续酯化酯交换，便于DCS实施。在 $-0.08 \sim -0.95MPa$ 、 $60 \sim 130$ 下回收油（CN1473907A）脱水后与甲醇，硫酸、磷酸或盐酸与磺酸同系物为催化剂，反应温度控制 $60 \sim 80$ ，产生的水不断地从甲醇回收塔底除去，塔顶的甲醇回酯化反应器，再反应，反应结束后，先回收甲醇；减压蒸馏，分离出生物柴油。此法酯化反应 $6h$ 即可结束，酸值可降至 1 （KOH）/（mg/g）以下，脂肪酸转化率高达 93% 。

地沟油（CN1746264A）过滤除杂脱水，加入活性白土脱色净化，在 $70 \sim 80$ 下与甲醇在硫酸、苯磺酸等酸催化反应 $5 \sim 10h$ ，静止 $1 \sim 3h$ ，在 $65 \sim 70$ 下蒸馏，上层为脂肪酸甲酯。在硫酸或苯磺酸催化下，在 $70 \sim 90$ 下油脚（CN1382762A）与甲醇或乙醇醇解和酯化 $10h$ 以上，分离出非产品部分的多余成分，加入含纯碱 10% 的 $4 \sim 6$ 份饱和食盐水中，加入工业纯碱加热蒸馏，收集气相温度为 $220 \sim 320$ 的馏分，得生物柴油。泔水油（CN1560197A）、甲醇与催化剂甲苯磺酸混合并加热至 $75 \sim 90$ ，再加入 $80 \sim 95$ 、浓度 $3.5\% \sim 4.5\%$ 的 $25 \sim 35$ 份盐水搅拌 $25min$ ，不低于 $6h$ ，静置 $25min$ 放掉；升到 $105 \sim 110$ 搅拌脱水 $1 \sim 2h$ ，在 $105 \sim 125$ 下与活性白土充分搅拌后过滤，再真空蒸除甲醇，得生物柴油。菜籽油或其下脚料（CN1830949A）经除杂脱水，与甲醇、酸催化剂配合，反应温度为 $60 \sim 80$ ，除催化剂，回收甲醇，粗甲酯除杂后连续减压蒸馏，分馏出芥酸甲酯和生物柴油。

2.2.2液体碱催化

废油（CN1670128A）除杂，加入磷酸水溶液和废油脂，加入甲醇和甲醇钠催化剂。反应温度30~60℃，时间40~90min，通过多羟基吸水树脂柱除水得生物柴油。2~3h即可结束，转化率可达95%以上。

2.2.3 酯催化

废油（CN1821351A）在200~240℃下以磷酸除磷脂，120~150℃下，在钛酸正丁酯催化下与正丁醇或正己醇等酯化，在真空度不高于0.1MPa下减压蒸馏2~5h即得生物柴油。地沟油（CN1821348A）加入甲醇、搅拌15min，加入正丁醇、聚乙烯-醋酸乙烯酯、硝酸辛酯、烷基萘，在30~40℃下搅拌5min，再加入乙二醇和高碱值环烷酸钙、搅拌5min即成生物柴油。反应罐进出口设有PLC控制阀。

2.3 液体酸/固体酸催化

废油（CN1810931A）与甲醇、硫酸、盐酸、磷酸、有机酸或固体酸等催化剂混匀后，置于200~1000W的微波发生器中加热回流4~60min后，升温到60~100℃蒸出甲醇，静置12h后中和洗涤，在真空度<666.61PA、130~190℃下连续真空蒸馏，得成品柴油。

2.4 其他

废弃动植物油料（CN1827742A）在190℃、10kg/cm²、1200kg/h下水解3~4h，破坏油料中的蜡质、蛋白质、胶质和磷脂，并使磷脂转化为甘油和脂肪酸，然后用甲醇蒸汽酯化，再醇解即得生物柴油，其转化率在98.5%以上。

超声波（功率2-10kW，频率20-60kHz）产生的作用，加速了甲醇和废油（CN1896183A）酯化（搅拌速度1500-2000r/min，40-64℃，反应时间2h），也可制备生物柴油。

3 生物催化

嗜热丝孢菌、米黑毛霉、南极假丝酵母的固定化脂肪酶和其微生物细胞为催化剂，用3~4级酶反应器连续转酯生产生物柴油。餐饮业废油原料（CN1453332A）加入添有甲醇的第一级反应器中，反应馏出物分离粗甘油，其余产物依次通过各级反应器，重复操作，终产物分离得生物柴油。

4 临界法

还有一种由废油制备生物柴油的超临界工艺（WO2005017075）。废油（CN1594504A）与超临界甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇、正戊醇和正己醇等反应。其反应温度为370~500℃、压力为20~60MPa，时间4-12min。类似的报道还有Ginosardanielm（US6887283）等人的研究。

路易斯酸的催化活性与亚临界甲醇相甲醇与油脂互溶性结合可实现酯化、酯交换。泔水油（CN1760335A）与甲醇加入高压釜，加入路易斯酸，160~220℃，1~8MPa，5~50min，蒸馏分离甲醇，过滤出部分催化剂，水洗，精制得生物柴油。

5 结束语

近年来，用废油制生物柴油的专利越来越多，陆续出现了34项专利，仅2006年就出现了21项专利。我国是食用油消费大国，此领域的国内专利占多数。限于篇幅，不再赘述。但不少工作停留在实验室水平，工业化还有很多工作要做。废油制备生物柴油的效果还需时间检验。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/106485.html>