

废食用油转化成柴油机替代燃料的试验研究

王延耀^{1,2}, 李里特¹, 小岛孝之³, 尚书旗², 连政国²

(1. 中国农业大学食品学院, 北京 100083; 2 莱阳农学院工程学院, 莱阳 265200; 3 日本国佐贺大学农学部, Saga 840-8502)

摘要: 食用植物油是通过植物生产转化太阳能而形成的一种可再生资源。它不仅可食用, 同时也是石化柴油的替代能源之一。随着人们生活水平的不断提高, 每天将产生大量的废食用油。为解决废食用油的排放所造成环境的污染及能源的浪费问题, 对废食用油制得柴油机的代用燃料进行了试验研究。提出了用废食用油经酯交换反应制成柴油替代燃料的方法和工艺流程, 得到了提高反应产率的最佳工艺参数。研究表明: 在反应温度 70 ℃, 油醇摩尔比为 1:6, 以 NaOH 为催化剂且浓度为 1.0%, 反应时间为 20~30 min 时, 用废食用油经酯交换反应制得脂肪酸甲酯的产出率为 92%。

关键词: 废食用油; 石化柴油; 酯交换; 脂肪酸甲酯; 工艺流程

中图分类号: S216.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2004)01-0274-04

0 引言

随着石油储量的日益减少以及人们对石油燃烧所产生的 CO₂ 等温室气体对环境影响的关注, 开发新的对环境无害的可再生燃料成为当今科学研究的热点。植物油是一种很好的柴油替代燃料。柴油机的发明人 Rudolf Diesel 早在 1911 年就对植物油感兴趣并试用了多种植物油作替代燃料^[1]。但由于价格的原因, 20 世纪 30~40 年代植物油作为柴油机燃料仅用于应急情况。美国的 Idaho 大学在 20 世纪 70 年代就开始用植物油代替燃油的研究工作; 1992 年美国的 Missouri 大学农业工程系的 Leon G. Schumacher 教授对车辆进行了燃烧以植物油为原料生产的柴油替代燃料的道路实验, 成为该研究领域的先驱^[2]。澳大利亚的 Biodiesel International 公司现正在研究开发能够适应各种原料的柴油替代燃料制造装置^[3]。法国作为一个农业国而且是一个柴油消费大国, 一边推行在农田里种植大豆和葵花的农业政策, 一边引进不含二氧化硫的可再生的柴油替代燃料, 仅 1997 年就生产了 22.5 万 t 柴油替代燃料^[4], 并对使用替代燃料的汽车业主进行税收优惠。目前美国柴油替代燃料的价格为 0.515~0.793 美元/L, 而传统的化石燃料为 0.325~0.355 美元/L。即替代燃料价格平均每升比传统柴油要高 0.2 美元^[5]。据统计, 柴油替代燃料制备成本的 75% 是原料成本, 价格高是替代燃料商品化的障碍^[6]。因此寻求廉价原料就成为柴油替代燃料能否实用化的关键。

在开发新的对环境无害的生物质可再生燃料方面, 国内的研究者也作了不少的探索。张新发^[7]等人在农村沼气利用方面, 李定凯^[8]等人在秸秆气化集中供气方面都做了试验研究; 宋安东^[9]等人作了利用酒糟生物质发

酵生产燃料乙醇的试验研究, 胡真^[10]等人作了甲醇燃料在柴油发动机上应用的试验研究, 黄敬党^[11]等人作了生物质气作为点燃式发动机燃料的研究, 都取得了较好的试验结果。李径定^[12]等人将油菜籽油在柴油机上与燃用柴油进行了对比试验, 郑北生^[13]等人将植物油下脚料提炼的燃料甲酯与柴油混合在一起用于发动机台架试验, 王忠^[14]作了低散热直喷式柴油机应用植物油燃料的试验研究, 周林森^[15]利用菜籽油与花生油对半掺合的植物油和柴油进行对比试验。此外, 范航^[16]、邬国英^[17]等, 也先后对植物油转化成柴油的替代燃料做了试验研究, 得出许多有价值的结论。但是, 国内目前还没有对废弃植物油转化成柴油的替代燃料进行过研究。

随着人们生活水平的不断提高, 我国各种食用油消费量不断增加。据中国食用油信息网介绍, 我国 2000 年食用油的消费总量约为 1 200 万 t, 在消费的食用植物油中大约有 10% 在使用后被废弃, 产生了 120 万 t 的废食用油^[18]。人们在日常生活中排出的废食用油不但污染了环境, 而且也是能源的一种极大浪费。如果将废食用油转化成为柴油的代用燃料, 来代替化石柴油, 这将不但减轻废弃物对环境的直接污染, 节约能源, 而且还将大大减少大气中产生温室效应的气体的浓度, 对生态环境的改善, 具有积极的意义。

本研究是在日本国佐贺大学农业设施工学实验室中以植物油为原料制造柴油替代燃料装置的基础上, 进行了改进, 设计出了废食用油转化成替代燃料的工艺流程和试验装置, 对废食用油通过酯交换反应制得柴油替代燃料的最佳反应条件及产率随反应时间的变化规律进行了有益的探索。

1 转化机理与工艺流程

1.1 转化机理

酯交换技术作为油脂改性的一种方法早已为人们所熟知^[19]。用废食用油制造柴油替代燃料, 可以采用通常的脂肪酸甲酯的生产方法。经预处理的油脂与甲醇一起, 加入少量 NaOH 作催化剂, 在温度 50~70 ℃、常压

收稿日期: 2003-06-18 修订日期: 2003-11-28

作者简介: 王延耀 (1957-), 男, 教授, 在读博士, 北京市清华东路 17 号 中国农业大学食品学院, 100083; 山东莱阳 莱阳农学院工程学院, 265200。Email: CAU-WYY@sina.com.cn

通讯作者: 李里特, 教授, 博士生导师, 北京市清华东路 17 号 中国农业大学食品学院, 100083

下进行酯交换反应, 即生成脂肪酸甲酯。其反应机理如图 1 所示。

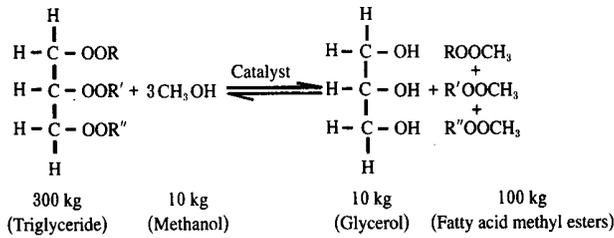


图 1 酯交换反应过程

Fig 1 Chemistry of transesterification process

1.2 工艺流程

利用废食用油制造柴油替代燃料的工艺流程如图 2 所示。它由 8 部分组成。即: 前处理部分、脱水脱臭部分、催化剂制备部分、酯交换反应部分、液-液分离部分、精制处理部分、固-液分离部分和中和处理部分。

2 试验设计

2.1 供试材料

本项研究所采用的试验材料(废食用油)购于废食

用油回收站, 其各项理化指标见表 1 所示。

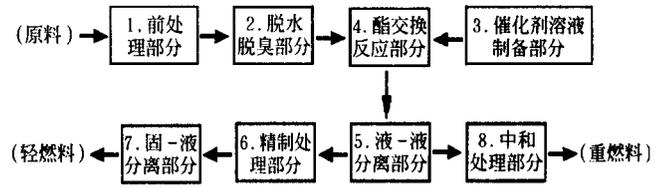


图 2 废食用油生产替代燃料的工艺流程图

Fig 2 Technological flow of producing substitute fuel by waste oil

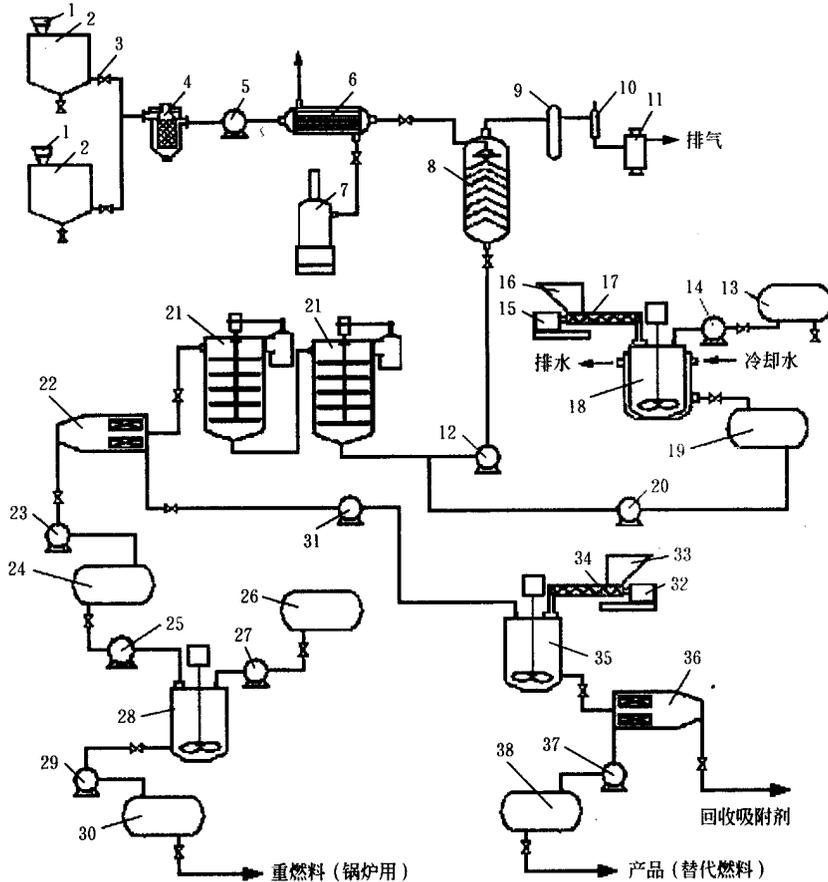
表 1 废食用油的各项指标

Table 1 Performance indexes of waste vegetable oil

项目	含水率 /%	密度 /g · cm ⁻³	酸值 /mg · kg ⁻¹	过氧化值 /meq · kg ⁻¹	羰基价 /meq · kg ⁻¹
废油	0.37	0.96	1.25	3.65	24.14
新油	0.01	0.91	0.05	3.05	7.96

2.2 试验装置

利用废食用油生产柴油替代燃料的试验装置如图 3 所示。



1. 废食用油入口 2 贮存罐 3 闸阀 4 过滤器 5 废食用油计量泵 6 多管热交换器 7 蒸汽锅炉 8 真空脱水脱臭塔 9 冷凝器 10 真空表 11 真空装置 12 废油计量泵 13 甲醇贮存罐 14 甲醇计量泵 15 电机 16 催化剂入口 17 螺旋输送机 18 搅拌机 19 催化剂溶液贮存罐 20 催化剂计量泵 21 搅拌反应塔 22 液-液离心机 23 计量液泵 24 重液罐 25 重液计量泵 26 贮酸罐 27 酸计量泵 28 中和处理搅拌机 29 液泵 30 重燃料贮罐 31 轻液计量泵 32 电机 33 吸附剂入口 34 吸附剂供给装置 35 精制搅拌机 36 固-液离心机 37 液泵 38 精制轻液贮罐

图 3 试验装置示意图

Fig 3 Schematic diagram of the experimental apparatus

2.3 试验步骤

废食用油首先经过前处理部分(1~4),通过在贮存罐2中经120~140 h的静置沉淀后进入滤芯式过滤器4,将油中的杂质除去。脱水脱臭部分(5~12)将除去杂质后的废食用油通过多管热交换器6和真空脱水脱臭塔8将油中的水分和臭气除去。催化剂的制备(13~19)将催化剂(NaOH)和甲醇以一定的比例在搅拌机18中混合均匀后,流入贮存罐19中备用。通过计量泵12、20分别将废食用油和含有催化剂的甲醇溶液按照试验设计要求的油醇摩尔比,将废食用油和甲醇送入搅拌反应塔21进行酯交换反应。为使反应进行的完全彻底,采用了两级反应塔,油、醇先从第一级反应塔的底部进入,随搅拌叶片旋转上升的过程中进行充分混合、反应,再从顶部的出口排出;然后从第二级反应塔的底部进入,反应后,从第二级反应塔的顶部出口排出。酯交换反应物是以脂肪酸甲酯为主要成份的轻液和以甘油为主要成分的重液。将反应物送入液-液离心分离机22中进行分离,得到的重液经过计量泵23计量后送入重液贮存罐24,经计量泵25进入中和处理搅拌机28与来自贮酸罐26的定量酸进行中和反应,得到的重燃料经液泵29送入重燃料贮罐30,可作为锅炉的燃料使用。液-液离心分离机22得到的脂肪酸甲酯经过计量泵31计量后送入精制搅拌机35,与经33、34计量的吸附剂经搅拌后进入固-液离心分离机36进行分离,得到产品(替代燃料)经液泵37进入轻燃料贮罐38。

2.4 试验设计

本试验设计分为2步进行。首先通过正交试验寻求利用废食用油通过酯交换反应制作柴油机替代燃料的最佳反应条件;尔后在最佳试验条件下,探求酯交换反应产率随反应时间的变化规律。

2.4.1 试验指标

把经过酯交换反应得到的脂肪酸甲酯的产率作为试验指标值。其计算公式为

$$\text{产量} = \frac{\text{脂肪酸甲酯的产量 (g)}}{\text{加入的废食用油质量 (g)}} \times 100\%$$

2.4.2 试验因素与水平

采用正交试验^[20]的方法,对废食用油酯交换反应的条件进行优化。根据 Peterson 等^[21]的研究,影响酯交换反应产率的主要因素有油、醇的摩尔比,催化剂(NaOH)的浓度(投加量占原料的质量分数)和反应温度等3个因素,每个因素取3个水平。正交试验的因素和水平设计见表2。

表2 试验因素和水平

Table 2 Test factors and levels

水平	油醇摩尔比	催化剂浓度/%	反应温度/
1	1 5	0.9	50
2	1 6	1.0	60
3	1 7	1.1	70

3 结果与分析

3.1 正交试验结果与分析

以酯交换反应的反应产物脂肪酸甲酯的产率作为试验指标,试验结果见表3。

表3 正交试验结果

Table 3 Results of the orthogonal experiment

试验号	因素			脂肪酸甲酯/%
	A 油醇 摩尔比	B 催化剂 浓度/%	C 反应 温度/	
1	1 5	0.9	50	80.26
2	1 5	1.0	68	4.18
3	1 5	1.1	70	86.32
4	1 6	0.9	60	82.53
5	1 6	1.0	70	87.36
6	1 6	1.1	50	88.21
7	1 7	0.9	70	74.86
8	1 7	1.0	50	78.53
9	1 7	1.1	60	70.47
K ₁	250.76	237.65	247.00	
K ₂	258.10	250.07	237.18	
K ₃	223.86	245.00	248.54	
优水平	A ₂	B ₂	C ₃	
R _j	36.24	12.42	11.36	

主次顺序为: A > B > C
最优组合条件为: A₂B₂C₃

通过极差分析得出3个因素对反应产率的影响程度为:油醇摩尔比>催化剂浓度>反应温度。

利用废食用油通过酯交换反应制作柴油机替代燃料的最佳反应条件是油醇摩尔比为1 6、催化剂的投加量占原料的质量分数为1.0%、反应温度为70。

3.2 反应时间对产率的影响

以NaOH为催化剂且浓度为1.0%以及油醇摩尔比为1 6和反应温度为70时,对反应产率随反应时间的变化进行了研究,其结果如图4所示。

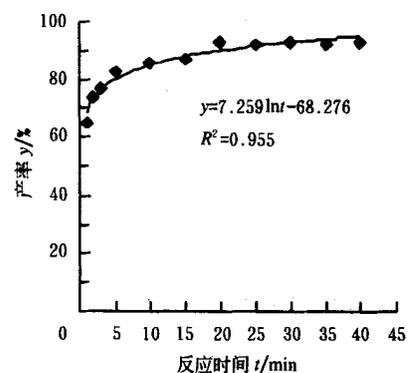


图4 反应时间对产率的影响

Fig. 4 Effects of reaction time on production of methyl ester

从图4中可以看出,在反应时间为25 min以下时,产率随着反应时间的增加而增加,而当反应时间超过25 min后,产率趋于稳定,达90%以上。故在该反应中,反应时间20~30 min为最佳值。

4 结论

1) 利用废食用油通过酯交换反应转化生成柴油替代燃料,既减轻了废食用油的排放对环境的污染,又节

省了能源; 其生成的柴油替代燃料是一种对环境无害的可再生燃料。

2) 试验表明, 在以 NaOH 为催化剂, 催化剂的投加量为 1.0% (质量分数)、油醇摩尔比为 1:6、反应温度为 70℃ 和反应时间为 20~30 min 的条件下, 由废弃食用油转化成柴油机替代燃料的产率可以达到 92%。

[参 考 文 献]

- [1] 钱达仁, 陈善辉. 植物油作内燃机燃料译文集[C]. 贵州省农业机械学会编. 1982: 5-29.
- [2] Shay E G. Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities[J]. Biomass and Bioenergy 1993, 4: 227-242.
- [3] Korbitz W. Biodiesel production Europe and North America an encouraging prospect[J]. Renewable Energy, 1999, 16: 1078-1083.
- [4] 谭天伟, 王芳, 邓立, 等. 生物柴油的生产和应用[J]. 现代化工, 2002, 22(2): 4-6.
- [5] Zhang Y. Biodiesel production from waste cooking oil: Process design and technological assessment[J]. Bioresource Technology, 2003, 89: 1-16.
- [6] 韩德奇, 袁旦, 王尽涛, 等. 生物柴油的现状和发展前景[J]. 石油化工技术经济, 2002, 18(4): 32-37.
- [7] 张新发, 张旭光, 戴宏亮. 农村沼气生产使用安全检测系统研究[J]. 农业工程学报, 1998, 13(2): 148-105.
- [8] 李定凯, 孙立, 崔远勃. 秸秆气化集中供气系统技术评价[J]. 农业工程学报, 1999, 1: 164-168.
- [9] 宋安东, 张建威, 吴云汉, 等. 利用酒精生物质发酵生产燃料乙醇的试验研究[J]. 农业工程学报, 2003, 4: 158-162.
- [10] 胡真, 杨庆佛, 李湘萍. M85 甲醇燃料在 EQ6100 发动机上应用的试验研究[J]. 农业工程学报, 1998, 3: 148-152.
- [11] 黄敬党, R. J. Crookes. 生物质作为点燃式发动机燃料的研究[J]. 农业工程学报, 1998, 1: 153-158.
- [12] 李经定, 杜天申, 楚书华, 等. 植物油用作柴油机代用燃料的研究[J]. 内燃机学报, 1994, 3: 236-243.
- [13] 郑北生, 何邦全. 燃料甲酯应用研究初探[J]. 内燃机学报, 1994, 1: 78-82.
- [14] 王忠. 低散热直喷式柴油机应用植物油燃料的研究[J]. 农业工程学报, 1998, 3.
- [15] 周林森. 植物油用作柴油机燃料的试验研究[J]. 农业机械学报, 1997, 2: 24-28.
- [16] 范航, 张大年. 生物柴油试制研究[J]. 化学世界, 2000 (增): 65-66.
- [17] 邬国英, 巫淼鑫, 林西平, 等. 植物油制备生物柴油[J]. 江苏石油化工学院学报, 2002, 3: 8-11.
- [18] 冀星, 郝小林. 我国生物柴油产业发展展望[J]. 可再生能源, 2002, 5: 16-18.
- [19] Gerhard Knothe, Ddunn R O, Bagby M O. Technical aspects of biodiesel standards[J]. NFORM, 1996, 7(8): 827-829.
- [20] 马西文. 正交设计的数学理论[M]. 北京: 人民教育出版社, 1981, 38-58.
- [21] Peterson C L, Reece D L, Cruz R Thompson J. A comparison of ethyl and methyl esters of vegetable oil as diesel fuel substitute[J]. Proc Alternative Energy Conf American Society, 1987, 66: 1732-1738.

Experimental study on transform ing waste vegetable oil into substitute fuel for diesel engine

Wang Yanyao^{1,2}, Li Lite¹, Kojima Takayuki³, Shang Shuqi², Lian Zhengguo²

(1. College of Food Science, China Agricultural University, Beijing 100083, China;

2 Department of Engineering, Laiyang Agricultural College, Shandong 265200, China;

3 Faculty of Agriculture, Saga University, Saga 840-8502, Japan)

Abstract Vegetable oil, which can be produced from various vegetables utilizing the solar energy, is a renewable resource. Besides, it is also a good substitute of diesel. With the improvement of our living standard, waste vegetable oil is discarded largely everyday, and thus it can not only cause environmental pollution but also is a waste of energy resources. For solving these problems, this paper introduced the way and procedures of how to gain the substitute fuel of diesel using waste vegetable oil by transesterification, and the most satisfying technological parameters were obtained, so it holds the preferable value of popularization and application. The results show: 70℃ of temperatures and 1:6 of molar ratio of oil to methanol and 1.0% of concentration of catalyzer (NaOH) and 20~30 minutes of reaction time gave the most successful results in terms of the fatty acids methyl esters, 92% of mixture can be transformed into biodiesel.

Key words waste vegetable oil; petroleum diesel; transesterification; fatty acids methyl esters; technological process