

高酸值油料活塞流反应器制备 生物柴油试验研究

吕鹏梅, 李连华, 刘伟伟, 袁振宏

(中国科学院广州能源研究所, 广东 广州 510640)

摘要:建立了一套 200 t/a 的生物柴油中试系统,包括固定床反应器、活塞流反应器、蒸馏系统和自动控制系统 4 个部分,对菜籽油、桐油、地沟油制备生物柴油进行了试验评价。活塞流反应器的最佳工艺条件为:催化剂加载量为 1.2%,反应停留时间 17 min,反应温度 65℃,醇油摩尔比为 6:1。以菜籽油为原料,反应后甲酯质量分数可达到 96.33%;在固定床反应器中应用一种阳离子交换树脂作为酯化反应催化剂,以桐油为原料,测试的固定床最佳反应条件为:反应温度 65℃,醇油摩尔比 6:1,停留时间 88 min,酸值从 7.0 mg/g 降到 0.8 mg/g;同样,以酸值高达 114.0 mg/g 的地沟油为原料,经中试系统生产的生物柴油也能完全达到中国柴油 0# 标准。

关键词:生物柴油;酸化油;活塞流反应器;菜籽油;桐油;地沟油

中图分类号:TE667

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2007)09-0052-04

Biodiesel production from highly acidified oil through solid acid catalyst and plug flow reactor

LU Peng-mei, LI Lian-hua, LIU Wei-wei, YUAN Zhen-hong

(Guangzhou Institute of Energy Conversion, CAS, Guangzhou 510640, China)

Abstract: A 200 t/a pilot scale biodiesel production system is established to test the different feedstock oil. This pilot system includes four main parts: fixed bed reactor, plug flow reactor, biodiesel refining system and automatic control system. The tested oil include: rapeseed oil, Chinese wood oil, trap grease oil. Meanwhile the optimum operating conditions for a plug flow reactor are investigated in this paper. They are found to be as follows: the catalyst dosage is 1.2 wt%, the retention time, about 17 min; the bed temperature, 65℃, the methanol/oil molar ratio is 6:1; the content of methyl ester is 96.33wt%. A kind of an ion exchange resin filled in the fixed bed reactor is used as the esterification catalyst for the pretreating of highly acidified oil. The optimal reaction conditions are obtained as follow: molar ratio of methanol to oil is about 6:1, the temperature of the fixed bed, 65℃, and the retention time, about 88 min. The acid value of the oil can be reduced from 7.0 mg/g to 0.8 mg/g. Also a kind of trap grease with the acid value being 114.0 mg/g could be equally converted to a good biodiesel product through this system. Generally, the refined biodiesel product generated through this system could meet China 0# biodiesel standard.

Key words: biodiesel; acidified oil; plug flow reactor; rapeseed oil; Chinese wood oil; trap grease oil

决定生物柴油发展前景的关键因素是原料的供应,对于我国,生物柴油的制备原料主要为各种餐饮废油、地沟油、酸化油及油脚等。据估计,我国每年产生废食用油约 300 万 t。其中,至少约 200 万 t 可用于转化制备生物柴油^[1]。因此由于废动、植物油均含有大量的脂肪酸,我国在生物柴油制备过程中,需要先在酸性催化剂作用下进行酯化预处理,然后在碱性催化剂下进行转酯化处理,即二步法制备生物柴油。

目前,我国生物柴油技术已进入产业示范阶段,

全国已有一些民营生物柴油生产企业,生产能力约 19 万 t/a。主要包括:福建卓越新能源公司生产能力 5 万 t/a,四川古杉油脂化学公司 3 万 t/a,福建源华卓越公司 4 万 t/a 等。但是,生物柴油销售尚未进入公共加油站系统,主要作为工业燃油销售。

我国生物柴油生产原料主要为餐饮废油或榨油^[2-4],产品质量较差,并且不能保证原料的稳定供应;生物柴油生产基本上采用传统的化学法,即油脂和甲醇在碱性催化剂条件下经酯交换或醇解-酯化反应生成脂肪酸甲酯,存在转化率较低、能耗和成本

收稿日期:2007-05-23

资助项目:中国科学院知识创新工程方向项目(KGCXZ-YW-306);广东省 2006 年粤港关键领域重点突破项目招标中标项目(200649851301)

作者简介:吕鹏梅(1973-),女,博士,研究室主任,副研究员,主要从事化学法、酶法生产生物柴油新工艺和生物质能源利用的研究,

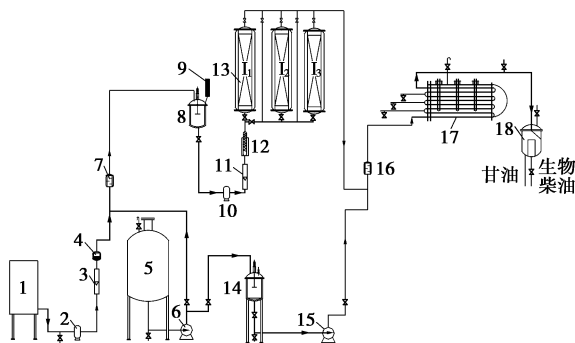
020-87057760,lvpm@ms.giec.ac.cn。

高、环境污染等问题。我国尚未出台国家生物柴油质量标准,也无行业标准^[5],因此,针对我国的生物柴油原料现状,笔者提出固定床和活塞流反应器2步反应连续制备生物柴油工艺方案,并对不同的原料油(如菜籽油、桐油和地沟油)生产的生物柴油进行了试验评价。

1 工艺流程

1.1 实验流程

生物柴油中试系统工艺如图1所示。



1—原料罐油;2—油泵;3、11—流量计;4—过滤器;5—甲醇罐;
6—甲醇泵;7—混合器;8—搅拌釜反应器;9—甲醇回流器;
10—油泵;12—预热器;13—固定床反应器;14—KOH—甲醇罐;
15—泵;16—混合器;17—活塞流反应器;18—甘油分离罐

图1 中试系统工艺流程图

整个反应系统包括4个部分:

(1)固定床反应系统,用于高酸值油料的预处理。固定床反应器内填充固体酸催化剂,以将原料油的酸值降低到一个较低的水平,如1 mg/g[每克原料中和反应所需要的KOH质量(mg),下同],使其达

到进行下一步酯交换反应的条件。

(2)活塞流反应器系统,用于甘酯和甲醇的酯交换反应。活塞流反应器是一种高效的化工反应装置,又称管式反应器或平推流反应器,与传统釜式反应器相比,它具有更大的长径比($L/D > 50$)。其特点是沿着物料的流动方向,物料的温度、浓度不断变化,而垂直于物料流动方向的任何截面上,物料的所有参数如温度、浓度、压力、流速都相同。因此,反应器中没有返混现象,反应速度较快,过程连续稳定,容易实现自动控制,非常适合于均相反应过程。

(3)生物柴油精制系统。包括甘油分离、粗甲酯水洗及蒸馏过程。

(4)自动控制系统。用于控制各个反应器的温度,主要用于蒸馏系统塔釜、塔体的温度控制。

1.2 分析方法

试验采用日本岛津GC-2010气相色谱,2010色谱工作站,对生物柴油脂肪酸甲酯成分进行分析,以确定酯交换反应的进行程度。色谱分析条件如下:采用DB-1HT 30 m × 0.250 mm × 0.10 μm 高温毛细管柱,FID检测器,分流进样,分流比为50:1;载气为N₂;柱前压为100 kPa;H₂流量为45 mL/min;空气流量为400 mL/min;进样口温度为370℃;检测器温度为375℃。柱温采用程序升温,初始温度150℃,按升温速率为10℃/min将温度升高到205℃;然后以2℃/min的升温速率将温度升到215℃;再以10℃/min的升温速率将温度升到360℃。

另外,通过水分测定仪、低温运动黏度测试仪、热值测定仪、残碳测试仪、冷滤点和冷凝点测试仪、硫含量测试仪、闭口闪点测试仪、铜片腐蚀测试仪等,

(上接第51页)

非常相近,在相近操作条件下,产品分布和产品性质非常相近。

3 结语

平衡减活方法是一种很好的催化裂化催化剂实验室污染老化方法,与实际工业生产密切结合,克服了原有方法的不足,处理的催化剂从物化性质参数和ACE反应性能评价可以看出基本与工业平衡剂相同。

参考文献

- [1] Gonzalez F, Pesquera, Benito I, *et al.* Pillared clays: Catalytic evaluation in heavy oil cracking using a microactivity test[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1999, 181: 71 - 76.
- [2] Aaderson J R, Pratt K C. *Introduction to Characterization and Testing of Catalysis*[M]. 北京: 烃加工出版社, 1985: 165 - 335.
- [3] 石油化工科学研究院 208 室. 分子筛裂化催化剂微活性测定[J]. *石油炼制*, 1975(5): 47 - 55.
- [4] Gilbert W R. Catalyst evaluation for atmospheric residue cracking, the effect of catalyst deactivation on selectivity[J]. *ACS Div Pet Chem Date*, 1999, 44(4): 534 - 536.
- [5] Sarrazin P, Boitiaux J P, Berthelin M, *et al.* Catalysts deactivation: Pilot plant ageing tests and correlation with industrial data[J]. *Catalysis Today*, 1991(11): 93 - 101.
- [6] Gerritsen L A. Cyclic deactivation: A novel technique to simulate the deactivation of FCC catalysts in commercial units[J]. *Catalysis Today*, 1991(11): 61 - 72.
- [7] Mitchell B R. Metal contamination of cracking catalysts[J]. *Ind Eng Chem Prod Res*, 1980, 12(19): 209 - 213. ■

对所得生物柴油产品进行理化指标分析。

菜籽油、桐油、地沟油的理化指标测试见表 1。

表 1 不同原料油的理化指标

	菜籽油	桐油	地沟油
密度/ $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ (20℃)	0.91	0.94	0.88
皂化值 ^① / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	192.70	85.55	151.63
酸值/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	0.40	7.12	114.03
甘酯质量分数/%	97.29	95.63	40.98
相对分子质量	869.8	1686.6	443.2
水质量分数/%	0.05	0.10	0.19

注:①皂化值指每克原料完全皂化所需 KOH 质量(mg,下同)。

2 结果与讨论

2.1 菜籽油

活塞流反应器先用于生物柴油的制备,该研究的目的是探讨活塞流用于酯交换反应的最佳工艺条件。活塞流反应器的一个重要工艺参数是物料停留时间,物料停留时间太短时,反应来不及完成;物料停留时间太长时,酯交换反应产生的甲醇和甘油会在管内分层,影响反应液的混合,从而影响反应的顺利进行。

以菜籽油为原料,在醇油摩尔比为 6:1, KOH 加入量为油质量的 1.2%, 反应温度为 65℃ 的情况下,测试了不同的物料停留时间对酯交换反应的影响。随着停留时间从 5 min 增加到 27 min, 酯交换反应产物甲酯质量分数从 80.5% 增加到 91.7%, 然后再降低到 80.9%。在停留时间为 19 min 时, 反应效率达到最高值。这说明, 在一个恰当的停留时间, 管内物料流动保持为湍流状态, 各反应物之间处在一个较好的混合状态, 反应速度较快。确定了活塞流反应器的最佳停留时间, 即可以指导活塞流反应器用于酯交换反应的结构参数设计。

2.2 桐油

2.2.1 停留时间对反应的影响

以一种阳离子交换树脂为固体酸催化剂, 在反应温度 65℃ 下, 醇油摩尔比为 10:1 时, 不同停留时间对酯化反应的影响见图 2。固体酸催化剂的性质如表 2 所示。

如图 2 所示, 当停留时间由 24 min 增至 30 min 时, 酸值的降低比较显著, 由 3.07 mg/g 降至 1.44 mg/g。当继续增加停留时间至 88 min 时, 酸值的降低变得缓慢, 酯化率由 30 min 时的 79.8% 增加至 86.1%, 仅增加了 7.3%, 酯化率随停留时间增大而增大的速度逐渐趋缓。从理论上讲, 当床层停留

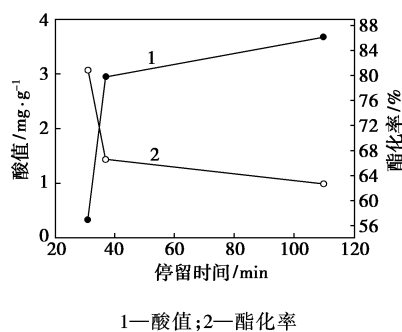


图 2 停留时间对酯化反应的影响

表 2 阳离子交换树脂主要技术指标

功能团	离子型	粒度范围 (≥95%)/mm	孔体积/ $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
SO_3^-	H^+	0.40 ~ 1.25	0.30 ~ 0.36	35 ~ 40
平均粒径/ mm	最高使用 温度/℃	与甲醇接触后的 溶胀率/(干剂)	水质量 分数/%	
20 ~ 50	120	30 ~ 50	干剂 3 ~ 5	

时间足够长时, 酯化反应将达到平衡, 但从技术经济角度考虑, 存在一个最佳的停留时间, 且停留时间的长短与催化剂的活性有很大关系, 催化剂活性高, 所需停留时间短; 催化剂活性低, 所需停留时间长。

2.2.2 反应温度影响

床层温度对固体酸催化酯化反应的影响见图 3。

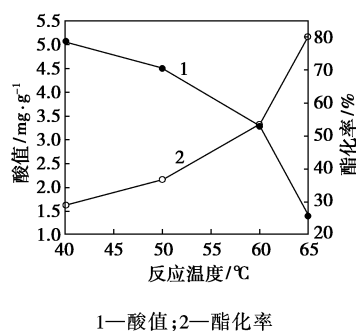


图 3 温度对酯化反应的影响

温度对固体酸催化剂的催化活性具有较大的影响, 在温度为 40℃ 时, 酸值降至 5.05 mg/g, 酯化率仅有 29.07%。随着床层温度的升高, 酯化率逐渐升高, 在 65℃ 时酸值最大可降至 1.40 mg/g, 酯化率可达到 80.34%。这与理论分析的结果是一致的, 即随温度升高, 反应速率加快。但在常压下, 甲醇的沸点为 64.5℃, 因此, 试验进行的最高温度为 65℃。

2.3 地沟油

在反应温度 75℃, 催化剂每级固定床填充量 1.9 kg, 甲醇用量为油质量的 20% 的试验条件下, 将

地沟油于固定床中进行酯化反应预处理。每级固定床的停留时间约为 60 min,总停留时间为 180 min 左右。每级固定床反应后,反应中间物进行 105℃ 脱水处理后再进入下一级固定床。预处理后,地沟油酸值可降至 5 mg/g 以下,然后再加入原料油质量 0.7% 的 KOH 和 15.0% 的甲醇,在 65℃ 下进行酯交换反应。菜籽油、桐油、地沟油等反应产物经甘油分离、蒸馏,制得的生物柴油指标见表 3。

表 3 不同原料油生物柴油性能指标

参数	桐油 生物 柴油	菜籽油 生物 柴油	地沟油	德国生物 柴油标准 (DIN V516006)
密度/ $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ (20℃)	0.873	0.867	0.95	0.875 ~ 0.900 (15℃)
运动黏度/ $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (20℃)	10.58	8.04	9.28	3.50 ~ 5.00 (40℃)
硫质量分数/%	0.015	0.002	0.01	≤ 0.01
闪点/℃	210	185	178	≥ 110
铜片腐蚀级别	—	0	0	1 级
灰分质量分数/%	0.0015	0.0030	0.0100	≤ 0.0300
10% 残炭/%	0.84	0.15	0.16	≤ 0.05
凝点/℃	-1	-2	9	—
冷滤点(CFPP)/℃	1	0	18	0
氧化安定性	0	0	0	—
酸值/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	0.67	0.10	0.76	≤ 0.50
生物柴油得率/%	50	90	80	—

由表 3 可知,由于地沟油含有较多的动物脂肪,所以其制得的生物柴油凝点和冷滤点较高,在实际使用时,需要加入抗凝剂。表 3 中桐油生物柴油得率偏低的原因可能是:桐油主要成分为 3, a-桐酸甘

油酯的不饱和十八碳脂肪酸,易在蒸馏过程中发生氧化、缩合、聚合等反应,导致所得脂肪酸甲酯含量降低。

3 结论

建立了以固定床和活塞流为主体反应器的生物柴油中试系统,对活塞流的应用条件进行测试,并以中试系统为平台,对菜籽油、桐油和地沟油进行了测试评价,得到的结论如下:

(1)常压下,活塞流反应器应用于酯交换反应的最佳停留时间为 19 min 左右。

(2)以阳离子交换树脂为酯化预处理催化剂,对酸值分别为 7.12、114.03 mg/g 的桐油、地沟油进行预处理,其预处理时间分别为 88 min 和 180 min。

(3)由于桐油主要成分为 3, a-桐酸甘油酯的不饱和十八碳脂肪酸,易在蒸馏过程中发生氧化、缩合、聚合等反应,导致生物柴油得率偏低。

(4)以该中试系统生产工艺生产的生物柴油,其主要指标成分满足德国生物柴油标准。

参考文献

- [1] 冀星, 郝小林, 孔林河, 等. 生物柴油技术进展与产业前景[J]. 中国工程科学, 2002, 4(9): 86-93.
- [2] 金青哲, 刘黎明, 王兴国, 等. 我国生物柴油的原料选择及产品方案[J]. 高科技与产业化, 2006(4): 33-36.
- [3] 叶活动, 丁以钿. 利用废动植物油生产生物柴油的工艺: 中国, 02115477.5[P]. 2002-12-04.
- [4] Wang Yong, Ou Shiyi, Liu Pengzhan, et al. Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process[J]. Energy Conversion and Management, 2007, 48(1): 184-188.
- [5] 吕鹏梅, 袁振宏, 廖翠萍, 等. 生物柴油标准分析与制定研究[J]. 现代化工, 2006, 26(12): 8-12, 14. ■

朗盛欧洲青年古典音乐节 2007 年中国巡演”正式开幕

随着“朗盛欧洲青年古典音乐节 2007 年中国巡演”即将拉开帷幕,全球领先的化工企业朗盛集团将世界上最优秀的青年交响乐团带到了中国。这个由德国和中国最具音乐天赋的年轻音乐家组成的交响乐团,将于 8 月 21 日至 29 日,在中国的青岛、南京、无锡、上海、北京和天津等城市举办巡回演出。联邦德国总理安杰拉默克尔已经确定将莅临 8 月 27 日在北京举办的音乐会。这个项目是外交部主办的“德中互动”系列活动的组成部分。

对于此次赞助,贺德满博士表示:“朗盛在中国市场的持续增长巩固了我们的全球业务。我们希望通过此次活动令更多中国人民了解朗盛。同时我们也想告诉大家,在中国,朗盛不仅取得了商业上的成功,还致力于发掘培养青年人才并推动不同文化之间的相互交流”。

74 名抱负远大的年轻音乐家组成了新的“欧洲青年古典音乐节德中青年交响乐团”,其中一半是上海音乐学院挑选出来的优秀大学生,另一半来自德国青年交响乐团,这是数十年来德国最好的一支青年交响乐团,大部分艺术家的年龄不到 25 岁。

此外,古典音乐界的知名人士也前来为巡演助阵:享誉全球的中国指挥大师汤沐海先生将执棒指挥此次巡演。朗盛还邀请到著名的女高音歌唱家黄英女士献上独唱节目。黄英女士在世界各大歌剧院登台演出,享有盛誉。本音乐季,她将庆祝她在纽约大都会歌剧院的首次登台。

“朗盛欧洲青年古典音乐节中国巡演”所演出的曲目不仅包括古典作曲家的作品,还有由年轻的艺术家自行编排创作的曲目。(唐莹)