

# 地沟油为原料制备的深色生物柴油的氧化法脱色

张海霞 聂开立 王 芳 谭天伟 邓 利\*

(北京化工大学 北京市生物加工过程重点实验室, 北京 100029)

**摘 要:** 使用双氧水氧化法对地沟油为原料制备的深色生物柴油进行脱色。研究了双氧水用量、温度、反应时间等操作条件对深色生物柴油脱色效果的影响,并对脱色前后生物柴油的一些理化性质进行分析。研究表明:深色生物柴油中加入质量为油重 15% 的双氧水(质量分数 30%),温度 90℃,搅拌反应 30 min,脱色率可以达到 82.2%。脱色处理后的生物柴油甲酯含量升高;酸值、水含量略有升高;甘油含量降低;密度、冷滤点、闪点等理化性质无明显变化。双氧水氧化法为一种可行的深色生物柴油脱色方法。

**关键词:** 生物柴油; 双氧水; 氧化; 脱色

**中图分类号:** TQ645.8

## 引 言

随着世界范围的能源短缺,以及人们对环境保护的日益重视,开发和研究生物柴油(脂肪酸短链醇酯)这一绿色环保型燃料,以代替不断枯竭的石油能源已迫在眉睫<sup>[1-3]</sup>。

地沟油以其低廉的价格被越来越多的人认为是生物柴油的理想原料<sup>[4-6]</sup>。食用油经过反复的高温煎炸使用后,油料中的磷脂、蛋白质等开始分解、变性或与其它物质反应生成大量深色物质;同时,油脂本身的脂肪酸及甘油酯部分也会在高温和反复使用时,生成有色物质或潜在呈色物质<sup>[7]</sup>。因此,地沟油大多颜色较深,而由此制备的生物柴油也多呈深褐色。

色泽是生物柴油的性质之一,目前对深色生物柴油脱色研究方面的报导还较少,传统的精馏或蒸馏<sup>[8-9]</sup>提纯生产生物柴油的方法对生物柴油也有一定的脱色作用,但单纯用蒸馏或精馏进行脱色的设备成本和操作费用相对较高,时空产率相对较低。氧化脱色法在动植物油脂<sup>[10]</sup>及泔水油脱色<sup>[11]</sup>中已有应用,本文研究发现双氧水氧化法对以地沟油为

原料制备的深色生物柴油也有显著的脱色效果。这种脱色方法操作简单,脱色速度快,回收效率高,并且经该方法脱色后的生物柴油理化性质与脱色前并无较大差异,为生物柴油脱色提供了一条可行的方案。

## 1 实验部分

### 1.1 原料和仪器

生物柴油是以固定化酶 *Candida* sp. 99-125 为催化剂,经地沟油与甲醇在一定条件下反应<sup>[12-14]</sup>制得;地沟油为上海市餐厨废油,经上海绿铭环保公司前期处理后使用;30% 双氧水(分析纯),北京化学试剂公司。

TU-1901 双光束紫外可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司;85-2A 数显测速恒温磁力搅拌器, JJ-1A 精密定时电动搅拌器,江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司。

### 1.2 双氧水氧化脱色方法

取 100 g 生物柴油置于 250 mL 烧杯中,加入质量分数为油重 5% 至 25% 的双氧水,在电热板不同温度加热并搅拌,然后离心取上相。将上述所得油脂分别加入 1.0 cm 的比色皿中,在 465 nm 进行吸收光谱扫描。脱色率定义为生物柴油脱色前后吸光度之差与脱色前吸光度的比值。

### 1.3 分析方法

甲酯及总甘油含量:采用气相色谱(GC-2010,日本岛津) DB1-ht 毛细管柱(0.25 mm × 30 m, Agilent),高纯氮作载气,二阶程序升温,柱温 100 ~

收稿日期: 2009-05-08

基金项目: 国家自然科学基金(20576013); 国家“863”计划(2006AA020203); 国家“973”计划(2007CB714304)

第一作者: 女, 1983 年生, 硕士生

\* 通讯联系人

E-mail: dengli@mail.buct.edu.cn

300℃, 升温速率 10℃/min; 300~350℃, 升温速率 5℃/min。利用氢火焰离子检测器, 检测器温度 375℃, 汽化室温度 370℃。密度(15℃): GB/T2540; 运动黏度(40℃): GB/T 265; 闪点(闭口杯): GB/T 261; 冷滤点: SH/T 0248; 残碳值: GB/T 17144; 总酸值: GB/T 264; 水含量: SH/T 0246; 铜片腐蚀(50℃, 3h): GB/T 5096; 热值: ASTM D4809。

## 2 结果与讨论

### 2.1 各因素对生物柴油脱色率的影响

#### 2.1.1 双氧水用量

图 1 是生物柴油经过不同用量的双氧水氧化后的脱色率变化。由图 1 知, 当双氧水用量低于生物柴油质量 15% 时, 随着双氧水用量的增加, 脱色率逐渐升高, 当双氧水用量为生物柴油质量的 15% 时, 对生物柴油的脱色率增加到 74.2%; 当用量超过生物柴油质量 15% 后, 随着双氧水用量增加脱色率基本无明显变化。说明当双氧水用量在生物柴油质量 15% 时就可以将地沟油中的有色物质充分氧化。

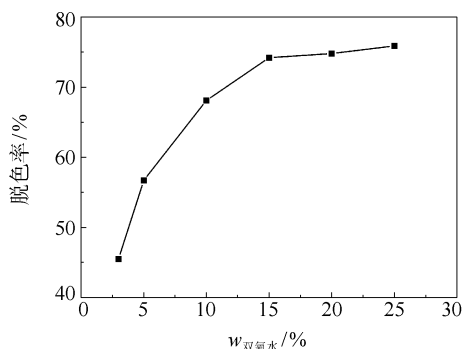


图 1 双氧水用量对脱色率的影响

Fig. 1 Effect of hydrogen peroxide content on bleaching efficiency

#### 2.1.2 温度

图 2 为温度对脱色率的影响。从图 2 可以看出当反应温度低于 80℃ 时, 脱色率一直低于 50%; 而温度达到 80℃ 后, 双氧水氧化作用急剧增强, 脱色率急剧升高, 达到 78.2%; 反应温度为 90℃ 时, 脱色率最高, 可达 81.1%; 温度超过 100℃ 后, 脱色率反而会随着温度的升高而略有降低, 这是由于生物柴油中的一些聚合物杂质在温度较高时再次被氧化为有色物质<sup>[4]</sup>。

#### 2.1.3 时间

图 3 为时间对脱色率的影响。当反应时间短于

25 min 时, 脱色率一直随时间变化呈上升趋势, 这时双氧水正在逐渐将有色物质氧化, 脱色率最高可达 82.2%; 当反应时间超过 25 min 后, 有色物质基本被氧化完全, 所以脱色率随时间的延长变化不大。

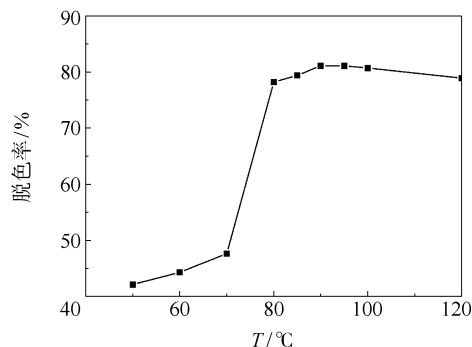


图 2 反应温度对脱色率的影响

Fig. 2 Effect of temperature on bleaching efficiency

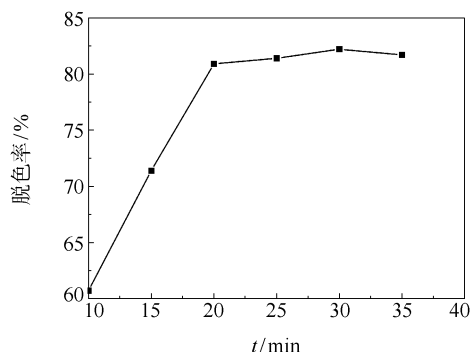


图 3 反应时间对脱色率的影响

Fig. 3 Effect of time on bleaching efficiency

综上所述, 双氧水脱色的最佳条件为: 加入质量为油重 15% 的双氧水(浓度 30%), 温度 90℃, 搅拌反应 30 min。脱色率可以达到 82.2%。地沟油呈深褐色是由于其中的不饱和羰基化合物、多环芳香烃类、醌类、杂环以及氮化合物等。深色地沟油中的显色或助色成分多为酚、烷基酚、芳香胺、酮和醇类的衍生物。双氧水的脱色机理是把这些显色或助色成分进一步氧化为酸类等无色成分, 或阻止助色基团与潜在呈色基团结合实现脱色效果。

### 2.2 脱色前后生物柴油理化性质分析

图 4 为脱色前后生物柴油成分分析, 表 1 为脱色前后生物柴油的理化性质比较。GC 分析表明, 与脱色前相比, 脱色后的生物柴油甲酯成分并没有变化, 甲酯含量还略有升高, 可能是由于双氧水在脱色氧化离心后不仅除去了色素类物质, 还除去了部分甘油类杂质, 使甲酯含量升高; 脱色并没有影响到

甲酯的密度、运动黏度(40℃)、闪点、热值和冷滤点;水含量和酸值与比脱色前含量增加,由于反应中双氧水分解后产生水造成体系水含量上升,双氧水在氧化过程中会把一些甘油类物质氧化成酸,造成酸值升高;甘油含量降低,可能是一部分被双氧水氧化,另一部分在反应后离心中被再次分离。

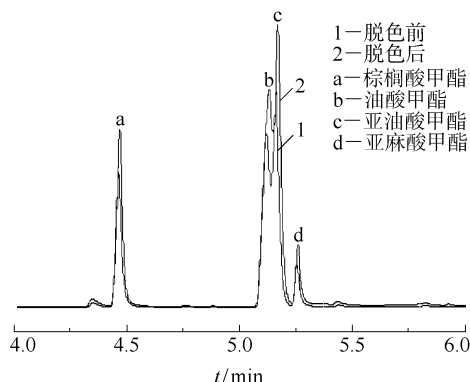


图4 脱色前后生物柴油成分分析

Fig.4 Analysis of bleached and crude biodiesel components

表1 脱色前后生物柴油的理化性质

Table 1 Analysis of properties of bleached and crude biodiesel

项目名称	数据分析		单位
	脱色前	脱色后	
密度(20℃)	0.845	0.845	kg/m <sup>3</sup>
甲酯质量分数	98.2	98.9	%
闪点(闭口)	156	156	℃
总甘油质量分数	0.15	0.09	%
水含量	0.01	0.04	%
酸值	0.45	0.62	mgKOH/g
运动黏度(40℃)	4.47	4.31	mm <sup>2</sup> /s
冷滤点	-2	-2	℃
热值	40 166	40 158	J/g
残碳量	<0.05	<0.05	%
铜片腐蚀(50℃,3h)	1a	1a	级

### 3 结论

深色生物柴油中加入质量分数为油重15%的双氧水90℃搅拌反应30 min,脱色率可以达到82.2%。脱色后的生物柴油色泽浅,黏度低,无刺激性气味,甲酯含量、水含量、酸值略有升高;甘油含量降低;甲酯的密度、运动黏度(40℃)、闪点、热值和冷滤点无明显变化。双氧水氧化法为深色生物柴油脱色提供了一条可行有效的脱色方案。

### 参考文献:

- [1] Morin P, Hamad B, Sapaly G, et al. Transesterification of rapeseed oil with ethanol I. catalysis with homogeneous keggins heteropolyacids[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2007,330(10): 69-76.
- [2] 杨凯华,蒋剑春,聂小安,等. 生物柴油的制备及其副产物粗甘油分离与精制工艺的研究[J]. *生物质化学工程*,2006,40(1):1-4.
- [3] 齐玉堂. 油料成分对油脂色泽的影响[J]. *中国油脂*, 2004,29(2):17-18.
- [4] Demirbas A. Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification[J]. *Energy Conversion and Management*, 2009, 50(4): 923-927.
- [5] Al-Zuhair S, Dowaidar A, Kamal H. Dynamic modeling of biodiesel production from simulated waste cooking oil using immobilized lipase[J]. *Biochemical Engineering Journal*,2009,44(2/3):256-262.
- [6] Dizge N, Aydinler C, Imer D Y, et al. Biodiesel production from sunflower, soybean, and waste cooking oils by transesterification using lipase immobilized onto a novel microporous polymer[J]. *Bioresource Technology*,2009, 100(6):1983-1991.
- [7] Kulkarni M G, Dalai A K. Waste cooking oils-an economical source for biodiesel: a review[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(9):2901-2913.
- [8] 朱宝璋,杨婉真,李忠. 利用精馏塔或蒸馏塔提纯生产生物柴油的方法:中国,1931965A[P]. 2007-03-21.
- [9] 谭天伟,孙海洋,王芳,等. 一种生物柴油的精制方法:中国,101220290A[P]. 2008-07-16.
- [10] Li J H, Wang C, Yang Z Y. Decolorization of biopetroleum and analysis of colored components[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(14):4924-4928.
- [11] 王耀,尹平河,梁芳慧,等. 沸水油氧化-吸附法脱色研究[J]. *中国油脂*,2006,31(7):41-43.
- [12] Nie K L, Xie F, Wang F, et al. Lipase catalyzed methanolysis to produce biodiesel: optimization of the biodiesel production[J]. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2006,43(1/2/3/4): 142-147.
- [13] Lu J K, Nie K L, Xie F, et al. Enzymatic synthesis of fatty acid methyl esters from lard with immobilized *Candida* sp.99-125[J]. *Process Biochemistry*, 2007,42(9): 1367-1370.
- [14] 高静,王芳,谭天伟,等. 固定化脂肪酶催化废油合成生物柴油[J]. *化工学报*,2005,56(9):1727-1730.

## Bleaching of deep color biodiesel made from waste cooking oils by oxidation

ZHANG HaiXia NIE KaiLi WANG Fang TAN TianWei DENG Li

(Beijing Key Laboratory of Bioprocess, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Biodiesel produced from waste cooking oils always had deep color base on physical and chemical characteristic of the feedstock. This article used hydrogen peroxide to bleach the deep color biodiesel. The effects of hydrogen peroxide content, temperature, reaction time were investigated. Result showed the optimal conditions were: 15% hydrogen peroxide based on the oil weight, temperature 90 °C, reaction time 30 min with stirring and the bleaching efficiency can reach to 82.2%. The content of fatty acid methyl esters (FAMES) in the bleached biodiesel was higher than before; the acid value and water content were also a little higher; while the total glycerin decreased; The density, viscosity at 40 °C, carbon residue, flash point, heating power had no remarkable change. Bleaching of deep color biodiesel by oxidation could be utilized as an feasible and effective method.

**Key words:** biodiesel; hydrogen peroxide; oxidation; bleaching