

150种

生物柴油

配方与制作

李东光 主编



化学工业出版社

150种

生物柴油

配方与制作



化学工业出版社

· 北 京 ·

生物柴油的主要成分是脂肪酸，主要来源于植物及动物性油脂。它是典型的洁净能源。本书收集 150 种生物柴油产品的 300 余个配方及制作方法。

本书可供从事农副产品加工、生物柴油应用、精细化工行业人员使用。

图书在版编目 (CIP) 数据

150 种生物柴油配方与制作/李东光主编. —北京:
化学工业出版社, 2012.3
ISBN 978-7-122-12793-8

I. 150… II. 李… III. ①生物能源-无污染燃料-柴油-配方②生物能源-无污染燃料-柴油-生产工艺
IV. TE626.24

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 231294 号

责任编辑: 徐 蔓

装帧设计: 关 飞

责任校对: 战河红

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

850mm×1168mm 1/32 印张 7½ 字数 194 千字

2012 年 2 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888(传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 36.00 元

版权所有 违者必究

■ 前 言

生物柴油是清洁的可再生能源，它是以大豆和油菜籽等油料作物、油棕和黄连木等油料林木果实、工程微藻等油料水生植物以及动物油脂、废餐饮油等为原料制成的液体燃料，是优质的石油柴油代用品。生物柴油是典型“绿色能源”，大力发展生物柴油对经济可持续发展、推进能源替代、减轻环境压力、控制城市大气污染具有重要的战略意义。

目前，世界各国，尤其是发达国家，都在致力于开发高效、无污染的生物质能利用技术。欧洲已成为全球生化柴油的主要生产地。美国、意大利、法国已相继建成生物柴油生产装置数十座。

生物柴油在中国是一个新兴的行业，表现出新兴行业在产业化初期所共有的许多市场特征。许多企业被绿色能源和支农产业双重“概念”凸现的商机所吸引，纷纷进入该行业，有人以“雨后春笋”形容生物柴油目前的状态。截至 2007 年，中国有大小生物柴油生产厂 2000 多家，随着生物柴油的需求量在不断增加，到 2011 年，中国生物柴油的需求量达到 2000 万吨/年以上，产能差距很大。需求与产量的反差，将会是形成产品供不应求的局面。当人们更多地了解生物柴油优良的性能，接受的程度会更大，市场需求也会不断提高。强大的市场需求与有限的生产能力，使购买者的议价能力降低。同时，也对生物柴油生产企业提出了更高的要求：应加大对技术创新的投入，不断提高油品的质量，以保持生物柴油良好的品质形象。

发展生物柴油，我国有十分丰富的原料资源。我国幅员辽阔，地域跨度大，水热资源分布各异，能源植物资源种类丰富多样，主要的科有大戟科、樟科、桃金娘科、夹竹桃科、菊科、豆科、山茱

莫科、大风子科和萝藦科等。目前我国生物柴油的开发利用还处于发展初期，要从总体上降低生物柴油成本，使其在我国能源结构转变中发挥更大的作用。

为配合新型燃料的开发利用，我们收集资料编写了这本《150种生物柴油配方与制作》，介绍了一些生物柴油的配方与制作方法。旨在为从事这方面研究、生产的工作人员提供一些参考资料。

本书由李东光主编，参加编写工作的还有翟怀凤、李桂芝、吴宪民、吴慧芳、邢胜利、蒋永波、李嘉等。由于编者水平有限，书中疏漏之处在所难免，请读者指正。作者联系方式为 ldguang@163.com。

编者

2011年9月1日

目 录

纳米催化剂生物柴油	1
碱金属盐催化生物柴油	2
介孔氧化钙催化剂生物柴油	4
混合油料生物柴油	5
高收率生物柴油	6
超临界工艺生物柴油	7
无排放工艺生物柴油	9
离子交换生产生物柴油	10
无废水工艺生物柴油	12
无排放制取工艺生物柴油	13
低碱催化剂生物柴油	14
十二烷基硫酸钠-氢氧化钠催化生物柴油	15
微通道反应器生产生物柴油	16
0号柴油替代生物柴油	17
脂肪酶催化生物柴油 (1)	18
脂肪酶催化生物柴油 (2)	20
亚临界相甲醇工艺生物柴油	22
两步法合成生物柴油	23
欧李油生物柴油	25
油料籽生物柴油	27
萘类添加生物柴油	28
微波法生产生物柴油	29
泛原料油脂生物柴油	30
醇回流工艺生物柴油	32

动物油生物柴油	34
OWM 燃料配套生物柴油	35
低耗油生物柴油	36
CXLs 介质生物柴油	37
低酸催化生物柴油	38
固体碱催化生物柴油	39
金属硝酸盐催化生物柴油	40
固定床工艺生物柴油	41
氧化钡催化生物柴油	43
黑脂肪酸生物柴油	44
高品质生物柴油	46
碳酸钠法生物柴油	48
精制剂生物柴油工艺	50
大豆片生物柴油	51
超声波法生物柴油	52
MCM-41 分子筛生物柴油工艺	53
生物酶生物柴油	55
改性生物柴油	56
杏仁油生物柴油	57
变速、变温、变压工艺生物柴油	58
文冠果油生物柴油	60
硫酸锆催化生物柴油	62
混合醇生产生物柴油	63
甲醇镁催化生物柴油	65
复配强碱催化生物柴油	66
阳离子酸性树脂生物柴油工艺	67
氯化亚砷催化生物柴油	70
氟化钾催化生物柴油	71
生物柴油基燃料油	72
生物醇基柴油	74

生物合成柴油 (1)	75
生物合成柴油 (2)	76
生物合成柴油 (3)	79
生物质乳化柴油	80
生物助溶柴油乙醇混合燃料	82
柴油机用生物柴油	83
车用低碳生物柴油	84
车用高效生物柴油	86
从废油脂中制备 - 10 号生物柴油	88
粗脂肪酸生物柴油	90
地沟油生物柴油 (1)	91
地沟油生物柴油 (2)	92
动物油生物柴油	93
动植物油生物柴油 (1)	94
动植物油生物柴油 (2)	97
动植物油生物柴油 (3)	98
动植物油生物柴油 (4)	99
动植物油生物柴油 (5)	100
动植物油生物柴油 (6)	102
动植物油生物柴油 (7)	103
动植物油生物柴油 (8)	104
动植物油生物柴油 (9)	106
多元组合生物柴油	107
废油脂生物柴油 (1)	109
废油脂生物柴油 (2)	110
复合生物柴油	111
高酸值废弃油脂制备生物柴油	114
高酸值油脂生产生物柴油	117
高酸值油脂生物柴油	118
高酸值油脂制备生物柴油	119

固体酸碱两步催化生产生物柴油	121
固体酸碱两步法制备生物柴油	121
硅酸盐催化制备生物柴油	123
含酸油脂制备生物柴油	125
含有界面活性剂的生物柴油	126
河泥生物柴油	127
环保生物柴油	128
基于石化柴油和粗生物柴油的燃料油	130
苦楝籽油制备生物柴油	132
快速生产生物柴油	134
利用餐饮废油生产生物柴油	135
利用动植物废油生产生物柴油	136
利用废油生产生物柴油	138
利用钙镁锌盐类促进生物柴油分层	139
利用高酸值废植物油制备生物柴油	140
利用高酸值废弃动植物油脂制备生物柴油	141
利用高酸值油脂生产生物柴油	143
利用固体碱制备生物柴油	144
利用固体酸和固体碱两步催化法生产生物柴油	147
利用海滨锦葵籽仁油生产生物柴油	149
利用回收地沟油制备生物柴油	150
利用碱蓬籽仁油生产生物柴油	150
利用文冠果籽油制备生物柴油	151
利用植物油废脚油生产生物柴油	153
利用植物油调配生物柴油	154
利用植物油下脚料炼制生物柴油	155
路易斯酸催化一步法生产生物柴油	158
纳米微乳化再生生物环保柴油	159
清洁生物柴油	161
燃烧性能好的生物柴油	163

滴水油生物柴油 (1)	164
滴水油生物柴油 (2)	165
滴水油生物柴油 (3)	166
水冬瓜油生物柴油	168
松香生物柴油	169
酸化油为原料制备生物柴油	171
天然油脂生物柴油	173
微乳化生物柴油	175
乌桕油制备生物柴油	176
无副产甘油的生物柴油	178
新型固体碱催化制备生物柴油	180
盐生植物生物柴油	182
氧化锆固体碱催化剂制备生物柴油	184
以地沟油为原料连续生产生物柴油	185
以对甲苯磺酸甲醛缩合物为催化剂合成生物柴油	186
以苯磺酸甲缩醛为催化剂制备生物柴油	187
以碳基固体酸为催化剂制备生物柴油	188
以盐生植物为原料制备生物柴油	189
用蓖麻油制备生物柴油	191
用地沟油制取生物柴油	192
用动植物油脂制备生物柴油	193
用固体碱催化剂制备生物柴油	195
用花椒籽制成生物柴油	196
用灰绿藜制备生物柴油	197
用水冬瓜油制备生物柴油	198
用文冠果种仁油制备生物柴油	199
用无患子植物种籽生产生物柴油	200
用于合成生物柴油的催化剂及生物柴油	202
用元宝枫籽制备生物柴油	204
用植物种籽、果实生产生物柴油	206

由黄连木籽油生产生物柴油	208
由植物油生产生物柴油	210
支化生物柴油	211
植物干馏制取生物柴油	213
植物油生产生物柴油	214
植物油生物柴油 (1)	215
植物油生物柴油 (2)	216
棕榈油生物柴油 (1)	217
棕榈油生物柴油 (2)	219
主要参考文献	222

纳米催化剂生物柴油

● **特性** 本品采用纳米固体酸或碱催化剂催化动植物油脂酯交换反应，生物柴油转化率达到 96% 以上，得率达 99% 以上；纳米固体酸或碱催化剂反复使用 3~100 次后生物柴油转化率仍在 96% 左右，得到的产品不需要中和洗涤等后处理，无废水排放，大幅度减轻了环境污染。

● **用途与用法** 本品可以作为石化柴油的替代品。

● **配方（质量份）**

原 料		1 号	2 号	3 号	4 号
动植物油	冷轧菜籽毛油	200	—	—	—
	脱胶大豆油	—	200	—	—
	废弃食用油（酸值 24mgKOH/g）	—	—	200	—
	猪油	—	—	—	200
低碳醇	甲醇	60	60	60	60
纳米固体酸或碱催化剂	纳米级水滑石 $[\text{MgAl}(\text{O})/\text{MgFe}_2\text{O}_4]$	5	—	—	—
	$\text{K}^+/\text{纳米 Al}_2\text{O}_3$	—	5	—	—
	纳米固体超强酸 $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$	—	—	5	—
	纳米 $\text{K}^+/\text{活性炭}$	—	—	—	5

● **制作方法** 将动植物油和低碳醇加入容器中，置于电加热恒温套中，搅拌均匀，再加入纳米固体酸或碱催化剂，加热搅拌反应 0.1~10h，反应罐的压力为常压至 25MP，温度控制在 40~100℃，反应后离心分离出粗甲酯和甘油相，将粗甲酯和甘油相分别蒸馏出低碳醇，即得到中性的生物柴油和甘油。

● **注意事项** 本品各组分质量份配比范围如下。

纳米固体酸或碱催化剂：动植物油 = (1~20) : 100；低碳醇：动植物油 = (3.5~40) : 1（摩尔比）。

纳米固体酸或碱催化剂是采用真空冷凝法、机械球磨法、溶胶-凝胶法、原位生成法、化学沉淀法、水热合成法等纳米材料制备方法制备而成。离心分离后可回收再重复循环使用。

纳粹固体酸催化剂包括：纳米级的氧化物及复合氧化物 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 等；纳米固体超强酸： ZrSO_4 、 $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SO}_4^{2-}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 等；纳米级稀土固体超强酸： $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{Ce}^{4+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{La}^{3+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ti-La-O}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ 等。其中，特别是 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 表现出极好的催化活性。

纳米固体碱催化剂包括：纳米级的无机化学品 ZnO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、纳米级水滑石 $[\text{MgAl}(\text{O})/\text{MgFe}_2\text{O}_4]$ 及类水滑石；纳米级复合物 Mg-Al 、 MgO-NaOH 、 MgO-Na 等；纳米级稀土氧化物 La_2O_3 、 Y_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Ce_2O_3 ；载体或负载物（金属氧化物）为纳米微粒的负载型纳米固体碱，如在纳米级 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 等载体上浸渍 K_2CO_3 或 KHCO_3 、 NaOH 、 KOH 等，或者将上述纳米微粒的金属氧化物负载在各种载体上。其中，特别是纳米级水滑石 $[\text{MgAl}(\text{O})/\text{MgFe}_2\text{O}_4]$ 、 $\text{K}^+/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 K^+/SiO_2 、 $\text{K}^+/\text{活性炭}$ 表现出极好的催化活性。

动植物油为动物油和/或植物油，包括猪油、牛油、羊油、菜籽油、大豆油、芝麻油、花生油、棕榈油、废弃食用油。

低碳醇可以是甲醇、乙醇、丙醇、丁醇中的一种或任意两种的混合，反应蒸馏出的多余低碳醇可回收重复循环使用。

碱金属盐催化生物柴油

● **特性** 本工艺简单易行，酯交换转化速率快，油脂的酯交换率可达 96% 以上，并可实现连续生产，并且能耗较低，适于规模化工业生产。

● **用途与用法** 本工艺制得的生物柴油可作为石化柴油的替代品，其燃烧性能与石化柴油相同。

● 配方 (质量份)

原 料		1 号	2 号	3 号
甲醇		200	300	400
原料油	大豆油	1000	—	—
	菜籽油	—	500	—
	精炼猪油	—	—	2000
催化剂	氢氧化钠-甲醇溶液	100	—	—
	甲醇钠-甲醇溶液	—	50	—
	氢氧化钾-甲醇溶液	—	—	200

● 制作方法

(1) 原料油需经脱水处理,含水量控制在 0.1% 以下;

(2) 将催化剂预先溶解在甲醇中制成溶液;

(3) 原料油 (1) 与甲醇、催化剂溶液 (2) 经计量泵计量,控制原料油流量为 10~10000kg/h 混合,经加压泵升压至 0.2~1MPa 后,进入乳化混合器(可为静态强力乳化混合器或高剪切混合乳化器)使不相溶的甲醇和油脂混合均匀,并分散成 1~10 μ m 的细小液滴;

(4) 将步骤 (3) 中分散后的小液滴反应物料经换热器加热至 60~100℃ 后,进入鼓泡反应分离塔,鼓泡反应分离塔操作压力可为加压、常压或减压,压力范围是 0.05~0.5MPa,使甲醇迅速气化,形成大量的细小气泡,完成酯交换反应;鼓泡反应分离塔操作压力由前一步加压泵压力、换热器加热温度来决定,一般可采用常压,也可以按甲醇的沸点确定;

(5) 步骤 (4) 未反应的过量甲醇蒸气,在鼓泡反应分离塔上部分出,经冷凝器冷却后回收循环利用;鼓泡反应分离塔中酯交换反应与未反应的过量甲醇的分离在同一塔内完成(可简化工艺流程,降低能耗);

(6) 将步骤 (4) 中鼓泡反应分离塔中生成的酯交换产物进入离心分离器,利用脂肪酸甲酯与甘油的密度差使甘油相与生物柴油

相分离；

(7) 分离后的生物柴油相进一步净化（可采用减压精馏的方法）得高纯度的生物柴油产品。

☛ **注意事项** 本品各组分质量份配比范围如下。

甲醇：原料油 = 3 : 1 至 10 : 1（摩尔比）；催化剂：原料油 = (0.1~2) : 100。

原料油可以是植物油脂、动物油脂。植物油脂包括大豆油、菜籽油、棉籽油；动物油脂包括牛油、猪油。

催化剂采用碱金属催化剂，可以是甲醇钠、氢氧化钠、氢氧化钾。

介孔氧化钙催化剂生物柴油

☛ **特性** 本品醇萃取固体碱催化两步法生产生物柴油方法的效果和益处是原料可选用含酸油脂，原料适用性广。不需要酸催化酯化降低酸值，减去了酯化反应设备，没有酸腐蚀现象，降低了设备档次。克服了均相催化有酸碱废水产生的缺点，减少了生产过程对环境的影响，做到清洁开发生物柴油，适于大规模工业化生产。

☛ **用途与用法** 本品主要用作车用燃料。

☛ **配方（质量份）**

原 料	1 号	2 号	原 料	1 号	2 号
含酸废油(酸值 15)	50	—	第二次加入甲醇	14	14
含酸废油(酸值 10)	—	50	固体碱介孔氧化钙	1.5	1.5
第一次加入甲醇	60	50			

☛ **制作方法** 向反应器中加入含酸废油，加入甲醇，60℃下超声搅拌。所得混合物静置分层，上相回收分离出醇和脂肪酸，下相得到低酸值油脂，所得低酸值油脂另加入甲醇、固体碱介孔氧化钙，60℃搅拌反应 5h，将反应产物离心分离固体碱，分出甘油，蒸出甲醇，即得到生物柴油产品。

● **注意事项** 本品各组分质量份配比范围为：含酸废油 49～51、第一次加入醇 50～60、第二次加入醇 13～15、固体碱 1.4～1.6。

所述含酸废油的酸值为 7～20，其特征为因酸值太高，是固体碱不能催化的含酸油脂。

所述醇包括甲醇、乙醇及其混合物等。

所述固体碱包括介孔氧化钙、介孔氧化钙氧化镁混合物。

混合油料生物柴油

● **特性** 本品通过将柴油、溶剂油、汽油、链烷烃、菜籽油、地沟油、酸化油、棕榈油、植物油和动物油混合搅拌，最后成为生物柴油，可做到同步燃烧、同步爆发，大大提高发动机的动力和抗爆性能，无爆震现象发生，保证发动机在冬季易启动，夏季不易产生气阻，充分发挥功率，并且在使用过程中不会腐蚀汽车机件。可不解体清洁、养护发动机，排除机内积炭、延长发动机寿命，同时由于含氧量高，燃烧更充分，比普通柴油燃烧所需的空气（氧气）少得多，无黑烟，尾气排放比普通柴油低 40% 以上，是名副其实的高清洁燃料。

● **用途与用法** 本品主要用作车用燃料。

● **配方（质量份）**

原 料	1 号	2 号	3 号	原 料	1 号	2 号	3 号
柴油	55	30	35	植物油		55	—
汽油	—	15		链烷烃	—	—	15
溶剂油	5	—	—	煤油	—	—	5
酸化油	40	—	—	地沟油和酸化油	—	—	加至 100

● **制作方法** 将原料放入罐中，搅拌均匀，静置 40min 即可成生物柴油。

● **注意事项** 本品各组分质量份配比范围为：柴油 25～65、溶剂油 5～20、汽油 10～25、链烷烃 10～20、煤油 5～15、其余为菜

籽油、地沟油、酸化油、棕榈油、植物油和动物油。

高收率生物柴油

● **特性** 本品选择焦化轻油作为溶剂，二甲基亚砷作为高热值原料，T1201-1 作为高效稳定剂，6 号溶剂油作为密度调节剂，在适量的上述组分的协同作用下，本品的生物柴油收率达 98%，使用动力大，烟度轻、不冒黑烟，仅有微量的青烟，排放物不含铅和硫化物，没有刺激性异味。本品的生物柴油冬夏不凝结，不堵塞油路。本品柴油闪点高（80℃，开杯），因此，使用、运输、贮存过程安定性能高，抗爆震性能强。

● **用途与用法** 本品主要用作车用燃料。

● **配方（质量份）**

原 料	1 号	2 号	3 号	4 号	5 号	6 号
脱胶植物油	40	20	30	25	35	40
脱脂动物油	30	40	30	40	35	25
焦化轻油	30	30	25	30	25	30
二甲基亚砷	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2
T1201-1 高效稳定剂	0.3	0.4	0.3	0.3	0.4	0.3
6 号溶剂油	5	—	4	5	3	3
苯甲醚	0.3	0.2	0.3	0.2	0.3	0.2
抗氧化剂异丁胺	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6

● **制作方法** 将脱胶植物油、脱脂动物油于混合搅拌缸内混合，再将焦化轻油、二甲基亚砷、T1201-1 高效稳定剂、苯甲醚、抗氧化剂异丁胺依次加入混合搅拌缸内，搅拌均匀后，加入 6 号溶剂油搅拌均匀得成品油。

● **注意事项** 本品各组分质量份配比范围为：脱胶植物油 20～40、脱脂动物油 20～40、焦化轻油 20～40、二甲基亚砷 0.1～0.2、T1201-1 高效稳定剂 0.2～0.4、6 号溶剂油 0～6、苯甲醚 0.2～0.3、抗氧化剂异丁胺 1.5～1.7。

6 150 种生物柴油配方与制作