

Study on the Resource Utilization of Plant Asphalt from the Residual Liquid of Coarse Biodiesel Distillation

Wulian Liu

Fujian Libang Bioenergy Technology Co., Ltd., Fuzhou, Fujian, 350004, China

Abstract

With the rapid development of the biodiesel industry, the production of plant pitch—a distillation residue from crude biodiesel—has been increasing. As a complex organic mixture, plant pitch contains multiple reusable components. However, it is currently predominantly burned as low-quality fuel oil, resulting in extremely low resource utilization rates. This paper reviews the chemical composition characteristics of plant pitch, analyzes the limitations of existing resource utilization technologies, and introduces a novel “one-step” process based on the DYD catalyst. This process efficiently converts plant pitch into biodiesel and biomass fuel oil, offering significant economic and environmental benefits. The study demonstrates that the resource utilization of plant pitch not only reduces environmental pollution but also lowers raw material costs for biodiesel production, providing new insights for the sustainable development of the biodiesel industry.

Keywords

Plant asphalt; Biodiesel; Resource utilization; DYD catalyst; One-step process

粗生物柴油精馏残液植物沥青资源化利用研究

刘五连

福建励帮生物能源科技有限公司, 中国·福建福州 350004

摘要

随着生物柴油产业的快速发展,粗生物柴油精馏残液——植物沥青的产生量不断增加。植物沥青作为一种复杂的有机混合物,含有多种可再利用的成分。然而,目前植物沥青多被当作劣质燃料油烧掉,资源化利用率极低。本文综述了植物沥青的化学组成特性,分析了现有资源化利用技术的不足,并重点介绍了一种基于DYD催化剂的“一步法”新工艺。该工艺能够将植物沥青高效转化为生物柴油和生物质燃料油,具有显著的经济和环境效益。研究表明,植物沥青的资源化利用不仅能够减少环境污染,还能降低生物柴油生产的原料成本,为生物柴油产业的可持续发展提供新的思路。

关键词

植物沥青; 生物柴油; 资源化利用; DYD催化剂; “一步法”工艺

1 引言

生物柴油作为一种可再生的清洁能源,近年来受到广泛关注。然而,生物柴油生产过程中会产生大量的副产品,其中植物沥青是主要的精馏残液之一。植物沥青的主要成分包括脂肪酸、甲酯、胶质和碳化物等,具有较高的热值和复杂的化学结构。传统上,植物沥青多被当作劣质燃料油烧掉,不仅浪费资源,还可能对环境造成污染。因此,如何实现植物沥青的资源化利用,已成为生物柴油产业亟待解决的问题。本文将探讨植物沥青的化学组成特性、现有资源化利用技术及其不足,并介绍一种新的“一步法”工艺,以期植物沥青的高效利用提供参考^[1]。

2 植物沥青资源丰富

2000年我国兴起以地沟油生产生物柴油,先后建成235个生产企业,形成绿色可再生新能源行业。据2021年统计,我国生物柴油产能达到300万吨/年,产量达到200万吨。以地沟油合成粗生物柴油后要经过减压精馏,在精馏工序每100吨粗甲酯只能得到85吨精甲酯,精馏残液高达10~15%,每年产量约35万吨。

尚有油酸行业粗油酸精馏产出油酸残液——油酸沥青,每年产生量约10万吨左右。脂肪酸甲酯加氢生产脂肪酸醇,其精馏工序残液——植物沥青约每年6万吨。初步估计国内植物沥青资源每年不低于50万吨。目前只当劣质重质燃料油烧掉^[2]。

3 对植物沥青化学成份研究

植物沥青以植物油经加工成各种化学品后用导热油加

【作者简介】刘五连(1981-),女,中国福建龙岩人,工程师,从事生物质新能源研究。

热到 280~300℃, 使其中化学品(脂肪酸甲酯、油酸、或脂肪酸醇)在高真空下气化精馏, 残留在蒸馏釜或再沸器底部不被蒸出的残液即为植物沥青。

植物沥青经高温加热灼黑、碳化, 所以外观为黑色粘稠, 含碳化物、胶质。高温加热过程, 油酸、脂肪酸甲酯会产生氢键键合作用; 油酸精馏氢键键合作用更明显, 在残压 10mm 汞柱下, 油酸沸点与相应的甲酯沸点高 30℃. 同时精馏过程都会出现“聚合油”残留在植物沥青中^[3]。

植物油中固醇、蜡质、糖分、蛋白、磷脂以及机械杂质都会留在植物沥青中。

植物油加工成粗脂肪酸甲酯, 以及植物油水解成油酸, 工艺过程使用酸碱, 最终转化成芒硝或皂角, 也都会留在植物沥青中^[4]。由此认为: “植物沥青成分复杂, 是资源化再利用的难题”。

对酸值 AV=14.10mgKOH/g 生物柴油植物沥青; 与酸值 AV=50mgKOH/g 油酸植物沥青为原料进行以下试验:

试验一:

取生物柴油植物沥青样品 300g, 置于 500ml 单口圆底烧瓶中, 配上蒸馏头与温度计; 并配上玻璃直型冷凝器, 接收用 500ml 烧杯, 电炉加热, 高温常压蒸出。



取得蒸出物 238.8 克, 占样品生物柴油植物沥青 79.6%, 从而得悉样品生物柴油植物沥青中高温碳化物、机械杂质占 20.4%。

经对蒸出物成份分析得知: 油脂占 36.2%; 油酸 2.79%; 甲酯 40.17%。

油酸植物沥青也同样进行高温常压裂化蒸馏。其蒸出物占样品 80~81%。

试验二:

取生物柴油植物沥青样品进行皂化值测定, 其总皂化值达到 171.9mgKOH/g; 油酸植物沥青样品总皂化值达到 174.6mgKOH/g。

纯没酸(十八碳酸)其皂化值为 190~205mgKOH/g。假设生物柴油植物沥青皂化值以十八碳酸粗略折算, 其含

量为:

油酸植物沥青皂化值以十八碳酸折算, 其含量为:

试验三:

植物沥青物性测定:

序号	技术指标名称	计算单位	测定结果	备注
1	运动粘度 50℃	Mm ² /s	30~40	
2	倾点	℃	35~40	
3	灰分	%	0.6	
4	密度	Kg/m ³	920	
5	热值	大卡 / 公斤	9550	
6	金属镍含量	ppm	1200	

植物沥青化学成分判定:

经对植物沥青高温蒸馏, 并对蒸出物成分鉴定; 皂化值测定; 以及物性测定, 初步推测得生物柴油与油酸植物沥青化学组分如下:

可转化成生物柴油组分	不可转化成生物柴油组分	备注
1、残留在植物沥青中高碳甲酯及脂肪酸三甘酯	1、胶质、碳化物	
2、游离脂肪酸	2、树脂酸	
3、聚合成甲酯、二聚油酸	3、芒硝	
4、磷脂、脂肪酸皂	4、机械杂质	
小计: 80~82%	小计: 18~20%	

4 国内研究“植物沥青”资源化利用的发明专利

4.1 CN101016466A 《一种用植物沥青制取生物柴油的方法》发明专利

植物沥青→甲酯化(仅油酸酯化)→水洗→真空脱水→粗甲酯→减压精馏→甲酯

该法仅利用植物沥青中游离脂肪酸, 产率低。

4.2 CN104232324.A 《一种用植物沥青制取生物柴油的工艺方法》发明专利

甲醇 浓硫酸 水(逆流洗涤)
植物沥青酯化反应器(仅油酸酯化)→沉淀分离器→粗甲酯→减压精馏→生物柴油

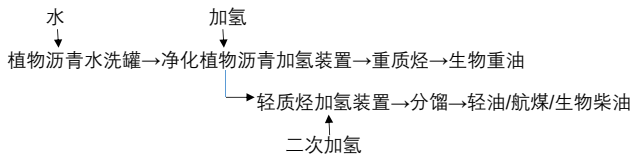
该法仅利用植物沥青中游离脂肪酸, 产率低。

4.3 CN203820745.U 《一种生产生物柴油下脚料植物沥青再处理装置》实用新型专利

甲醇钠 甲醇
植物沥青再处理反应罐(仅油脂酯交换)→粗甲酯→减压精馏→生物柴油
甘油水

该法仅使用植物沥青中脂肪酸三甘酯, 产率不高。

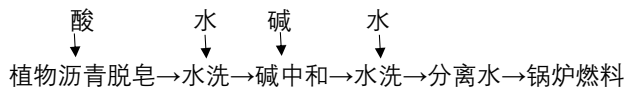
4.4 CN112552947.A《一种植物沥青加氢生产生物柴油的加工方法》发明专利



植物沥青杂质多,仅水洗难以净化。二次加氢难度更大。

该工艺难以工业化。

4.5 CN101381610A《将植物沥青变为优质锅炉燃料的方法》发明专利



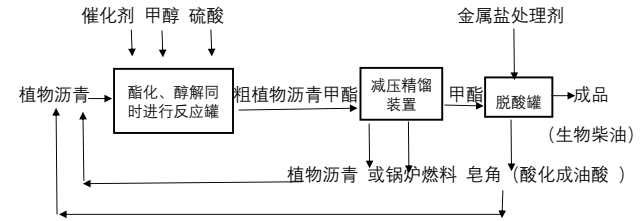
该法经酸洗脱皂,水洗除盐,植物沥青粘度下降,可作生物质锅炉燃料油。但此法资源仍然没有得到很好利用,经济附加值不高。

据调研,目前国内外尚未将植物沥青为原料开拓其资源化利用先例。

5 以植物沥青为原料

采用 D Y D 催化剂作用下实现甲醇与油酸酯化;油脂酯交换;聚合态二聚酸解聚酯化;磷脂、脂肪酸皂水解酯化同时进行的“一步法”新工艺

5.1 植物沥青用“一步法”甲酯化工艺流程



酯化、醇解配方: 植物沥青 100
 甲醇 10
 D Y D 催化剂 2

注: D Y D 催化剂: 由固体酸与固体碱复配而成; 固体酸是多组元 SO_4^{2-}/M_xO_y 型、 SO_4^{2-}/TiO_2-SnO_2 ; 固体碱是含量 98.5% MgO 。固体酸与固体碱质量比 1: 2 混合成白色粉末。

5.2 植物沥青为原料“一步法”生产生物柴油生产实例见下表。

批号	生产配方			反应条件		成品得率		
	植物沥青 kg	甲醇 kg	催化剂 kg	时间 /h	温度 / $^{\circ}C$	生物柴油 kg	生物燃料油 kg	累计
1	1000	150	20	8	75~105	550	180	730
2	1000	150	25	10	75~110	620	160	780
3	1000	170	30	13	75~100	630	100	730

6 研究结论

本研究提出基于 D Y D 催化剂 (固体酸与固体碱按 1:2 复配) 的“一步法”工艺, 实现甲醇与油酸酯化、油脂酯交换、聚合态二聚酸解聚酯化、磷脂及脂肪酸皂水解酯化的同步进行, 突破传统技术仅利用单一组分的局限, 成为国内外唯一能高效转化植物沥青 80%~82% 可利用组分的资源化技术, 填补行业空白。当前地沟油原料供应紧张且价格居高不下, 该工艺可充分利用植物沥青中的有效组分, 有效降低生物柴油生产的原料依赖与采购成本。同时还能减少环境污染。实现经济与环境效益双赢, 产出的生物柴油及生物质燃料油 (热值 9550 大卡 / 公斤) 具备良好市场应用价值; 同时避免植物沥青焚烧带来的环境污染, 达成“变废为宝”的资源循环利用。

该工艺反应条件温和 (温度 75~110 $^{\circ}C$ 、常压为主),

所用设备为化工行业常规装置, D Y D 催化剂配方明确、易制备, 副产物可进一步回收, 流程简洁且成本可控, 适配规模化推广。该研究破解了生物柴油及油酸产业的精馏残液处置难题, 延伸生物质产业链条, 提升行业整体资源利用率, 为生物柴油产业可持续发展提供新路径, 对推动我国可再生能源产业升级、降低化石能源依赖具有重要现实价值。

参考文献

- [1] 刘启征. 生物柴油-裂解蜡温再生沥青及其混合料性能研究 [D]. 重庆:重庆交通大学,2023.
- [2] 李永翔,米世忠,李军.微波敏感型沥青再生剂再生性能及机理 [J].建筑材料学报.2021,(1).
- [3] 肖庆一,赵鹏,孙博伟,等.废植物油再生沥青结合料性能研究[J].重庆交通大学学报(自然科学版).2021,(6).
- [4] 雷俊安,郑南翔,许新权,等.温拌沥青高温流变性能研究[J].建筑材料学报.2020,(4).