

地沟油加氢制备生物柴油的工艺优化研究

张腾飞¹ 宋殿军^(通讯作者)²

1. 中路通(山东)石油化工有限公司 山东省 青岛市 266041

2. 鹤城建设集团股份有限公司 辽宁省 盘锦市 124010

【摘要】:目的 针对地沟油杂质多与酸值高,建立加氢脱氧制备烃基生物柴油工艺。方法 以餐饮地沟油为原料,预处理降酸后在高压固定床上用硫化 NiMo/Al₂O₃ 催化剂,设催化剂对照,采用单因素加响应面设计考察温度、压力、氢油比与空速,方差分析与多目标优化。结果 最优为 350℃、4.5MPa、氢油比 900、空速 0.8h⁻¹,脱氧率 99,烃收率 93,目标组分占比 87,十六烷值 74,均显著优于对照, p 小于 0.05。结论 本研究建立地沟油加氢工艺优化方法,可稳定制得达标烃基生物柴油,为地沟油资源化与炼厂掺炼提供路径。

【关键词】:地沟油;加氢脱氧;响应面优化;烃基生物柴油

0 引言

地沟油是餐饮与食品加工业产生的含油废弃物,未经规范处理排入环境会引发水体富营养化与恶臭污染,并存在回流餐桌的食品安全隐患;将其资源化转化为车用燃料,有助于污染减量与碳减排,兼具环境与能源替代价值。目前地沟油制备生物柴油以酯交换为主,虽工艺成熟,但受原料中游离脂肪酸、胶质金属与水分含量较高影响,易发生皂化与催化剂失活,反应效率与收率受限,后处理复杂且产品质量波动,不利于装置连续稳定运行。相比之下,加氢脱氧可直接获得与石化柴油兼容性更好的烃类产物,但地沟油杂质多与酸值高会增加催化剂负荷与氢耗、放大工艺窗口的不确定性。鉴于此,本研究以餐饮来源地沟油为对象,先通过简化预处理降低酸值与去除杂质,再在高压固定床中采用硫化 NiMo/Al₂O₃ 催化剂实施加氢脱氧,结合单因素与响应面方法系统考察温度、压力、氢油比与空速对脱氧率、烃收率和目标组分占比的影响,并以十六烷值等关键燃料性质为约束开展多指标协同优化,旨在建立可稳定制得达标烃基生物柴油的工艺路径,服务地沟油规模化资源化与炼厂掺炼应用。

1 材料与方法

1.1 实验材料

餐饮地沟油来源于上海市中心餐饮集中区回收的废弃油脂,经初步过滤去除固体残渣后测定初始性质:酸值为 12.5 mgKOH/g,杂质含量包括 1.8% 游离脂肪酸、2.1% 水分及 0.3% 金属离子。硫化 NiMo/Al₂O₃ 催化剂采用商业标准型号 HTS-3580 (BASF 公司提供),其金属负载量为镍 8%、钼 16%,硫含量 2.5%。对照催化剂选用普通 NiMo/Al₂O₃ 商业催化剂(Clariant 公司),以消除催化剂性能差异对结果的影响;所有催化剂在实验前预硫化处理以确保活性中心稳定。

1.2 实验设备

实验采用 Parr Instruments 5500 高压固定床反应器(美国 Parr Instrument 公司生产),用于在高温高压下执行加氢脱氧反应;反应产物组成通过 Agilent 7890B 气相色谱仪(安捷伦科技公司)分析;酸值测定使用 Metrohm 809 酸值滴定仪(瑞士万通公司),精准评估预处理降酸效果。其他辅助设备包括氢气纯化系统(纯度 99.99%)、催化剂装填辅助工具及反应产物收集容器。

1.3 实验方法

预处理降酸采用中和法:称取 100 g 地沟油样本,加入 10% 氢氧化钠溶液调节 pH 至 8.0,搅拌反应 1 小时以中和游离脂肪酸,随后离心分离皂化物,再用蒸馏水洗涤三次去除残留碱,最终酸值降至 2 mgKOH/g 以下;处理后油样真空干燥以去除水分。实验设计包括样本分类:设置不同工艺参数实验组(温度 320-380℃、压力 2-6 MPa、氢油比 600-1200、空速 0.5-1.2 h⁻¹),以硫化 NiMo/Al₂O₃ 催化剂为主;另设对照催化剂组,使用相同参数执行相同加氢反应以评估性能差异。催化剂活化在反应器中进行:装填 50 g 催化剂后,通入氢气纯化气体,以 100 mL/min 流量在 400℃ 还原 2 小时。加氢反应系统操作条件:固定反应器直径 20 mm、装填容量 50 mL,氢气纯度为 99.99%,总反应时长 8 小时;反应开始后产物经冷凝收集在接收器中,每隔 1 小时取样分析脱氧率与烃收率,每个条件重复三次以确保数据可靠性,样本处理全程在氮气氛围下避免氧化降解。

1.4 统计学方法

实验设计采用 Design-Expert 12.0 软件实施响应面方法,构建中心复合设计包含 29 个实验点,覆盖温度、压力、氢油比与空速变量;数据拟合使用二次多项式模型,通过方差分析



(ANOVA) 评估各因素对响应指标脱氧率、烃收率与目标组分占比的显著性，设置 $p < 0.05$ 为统计显著水平；多目标优化整合十六烷值等约束，以最大化脱氧率和烃收率为目标，通过求解预测方程获取最优参数组合，结果以简洁柱状图和表格形式呈现优化趋势与验证数据。

2 结果与分析

2.1 预处理降酸效果分析

地沟油中高浓度的游离脂肪酸是制约加氢脱氧工艺效率的

表1 地沟油预处理前后主要性质变化

指标	原始油样 (均值 $\pm$ 标准差)	预处理后油样 (均值 $\pm$ 标准差)
酸值 (mg KOH/g)	12.5 $\pm$ 0.8	1.8 $\pm$ 0.3
游离脂肪酸 (%)	1.8 $\pm$ 0.2	<0.1
水分 (%)	2.1 $\pm$ 0.4	0.05 $\pm$ 0.01
金属离子 (mg/kg)	320 $\pm$ 45	18 $\pm$ 5

酸值由 12.5 mg KOH/g 显著降至 1.8 mg KOH/g，降幅达 85.6% 且标准差小于 0.3，证明预处理工艺稳定性良好。游离脂肪酸近乎完全消除（残留量 <0.1%），从源头上避免后续加氢反应中脂肪酸对催化剂的毒害作用。水分含量降至 0.05% 以下，远低于加氢工艺要求的 0.1% 阈值，可有效抑制水解副反应及催化剂骨架水热失活。金属离子中钠、钙、镁含量分别降低 94% 以上，说明洗涤流程可高效清除皂化反应引入的金属残留物。值得注意的是，预处理过程中微量甘油酯水解导致酸值略微波动（1.6~2.1 mg KOH/g），但所有样本酸值均低于 2.0 mg KOH/g 的加氢原料门槛，满足催化剂运行要求。

此效果的实现主要依赖于酸碱中和反应对游离脂肪酸的选择性脱除。当氢氧化钠添加量为理论计算值的 105% 时，可充分转化游离脂肪酸且避免过量碱引发油脂皂化，而三次水洗操作可清除 99.2% 的水溶性钠皂（经原子吸收光谱验证）。此外，真空干燥将水分从洗涤后的 0.8% 进一步降至 0.05%，降低到低于加氢催化剂允许的限值 0.1%。综合而言，预处理工艺系统地解决了地沟油高酸值、高杂质的问题，为后续加氢脱氧反应提供了低腐蚀性、低毒性的合格原料，直接支撑了反应器连续 8 小时运行的稳定性，且未观察到床层压降异常或催化剂结焦现象。

2.2 单因素实验对加氢性能的影响

单因素实验系统考察了温度、压力、氢油比及空速对加氢脱氧性能的影响规律。固定其他参数为中间水平（温度 350℃、压力 4.5MPa、氢油比 900、空速 0.8h^{-1} ），逐一调整目标变量以明确各因素独立作用机制。

温度效应（320~380℃）如表 2 所示。温度低于 340℃ 时脱氧率仅 $85.6 \pm 1.2\%$ ，升温至 350℃ 后脱氧率显著提升至 $93.1 \pm 0.8\%$ ，主要由于高温促进 C-O 键断裂及 CO/CO₂ 脱附。

核心因素。本实验采用中和法对原始餐饮地沟油进行预处理：向 100 g 油样中滴加质量分数 10% 的氢氧化钠溶液，调节 pH 至 8.0 并持续机械搅拌 60 min，使脂肪酸转化为皂化物；随后通过离心分离（4000 r/min，15 min）移除固态皂化物，再以蒸馏水洗涤油相三次（每次水油体积比 1:2），最终在 60℃ 下真空干燥 4 h 以脱除残留水分。预处理前后关键性质对比如表 1 所示。

但温度高于 360℃ 时烃收率从 $93.4 \pm 1.0\%$ 降至 $89.7 \pm 0.9\%$ ，归因于裂解副反应加剧导致 C1-C4 小分子烃占比上升。十六烷值在 350℃ 达峰值 72.5 ± 0.7 ，证实适度高温有助于形成直链烷烃。

表2 温度对加氢产物的影响

温度 (℃)	脱氧率 (%)	烃收率 (%)	十六烷值
320	85.6 $\pm$ 1.2	88.3 $\pm$ 1.1	68.2 $\pm$ 0.8
340	91.2 $\pm$ 0.9	91.5 $\pm$ 1.0	71.3 $\pm$ 0.6
350	93.1 $\pm$ 0.8	93.4 $\pm$ 1.0	72.5 $\pm$ 0.7
360	94.8 $\pm$ 0.7	91.2 $\pm$ 0.9	70.8 $\pm$ 0.9
380	96.0 $\pm$ 0.5	89.7 $\pm$ 0.9	67.3 $\pm$ 1.1

压力影响（2~6MPa）呈现阈值特征（表 3）。压力提升至 4.5MPa 时脱氧率提高至 $93.7 \pm 0.8\%$ ，源于高压增强氢气在油相溶解度和催化剂表面覆盖。氢油比达 900 后脱氧率维持在 93% 以上，继续增加到 1200 时烃收率未显著上升（ $94.2 \pm 0.7\%$ vs. $93.8 \pm 0.8\%$ ），显示氢气流速超过反应需求后存在利用率饱和现象。

空速调控（ $0.5 \sim 1.2\text{h}^{-1}$ ）显示传质约束作用（表 4）。空速低于 0.8h^{-1} 时烃收率达 $93.5 \pm 0.9\%$ ，空速增至 1.2h^{-1} 后因反应接触时间不足，脱氧率显著降至 $87.3 \pm 1.1\%$ 。目标组分（C15-C18 烷烃）占比随空速上升持续下降（ $83.6 \pm 0.8\% \rightarrow 78.1 \pm 1.2\%$ ），证实较低空速利于完成深度脱氧。

综合分析可知：温度与压力主导反应动力学平衡，氢油比影响氢供给效率，空速决定反应充分性。四因素协同作用于脱氧转化路径及产物分布，需通过多参数协同优化实现性能突破。

2.3 响应面优化结果与方差分析

基于中心复合设计开展的 29 组实验数据，通过 Design-Expert 12.0 软件构建脱氧率、烃收率与目标组分占比的二次多项式回归模型。模型拟合度检验显示（表 5），脱氧率（ $R^2 = 0.974$ ）、烃收率（ $R^2 = 0.961$ ）与目标组分占比（ $R^2 = 0.952$ ）



的校正决定系数均大于 0.95，表明模型可解释 94% 以上的响应变量变异，预测值与实测值残差分布符合正态性检验 ($p>0.05$)，验证了模型可靠性。

方差分析 (ANOVA) 结果 (表 6) 揭示各因素的显著性作用：温度对脱氧率的 F 值最大 ($F=86.32$, $p<0.0001$)，表明其为主导影响因素；压力与氢油比对烃收率的交互作用显著 ($F=24.15$, $p=0.0003$)；空速与温度的负向交互效应 ($F=18.07$, $p=0.0012$) 表明高温下空速增加会加剧反应不完全性。模型失拟项均不显著 ($p>0.05$)，证实无未控变量干扰。

表5 响应面模型拟合优度检验

响应指标	R ²	调整 R ²	预测 R ²	信噪比
脱氧率	0.974	0.968	0.952	32.41
烃收率	0.961	0.954	0.937	28.17
目标组分占比	0.952	0.942	0.921	25.83

表6 脱氧率方差分析关键结果 (部分)

因子	平方和	自由度	F 值	p 值
温度	218.76	1	86.32	<0.0001
压力	47.85	1	18.89	0.0011
氢油比	36.21	1	14.29	0.0028
空速	52.17	1	20.59	0.0007
温度 × 压力	31.04	1	12.25	0.0043
温度 × 空速	45.78	1	18.07	0.0012
残差	22.53	14	—	—

多目标优化以最大化脱氧率与烃收率为核心，设置十六

烷值 ≥ 70 为约束条件。模型求解得到最优工艺窗口：温度 350℃、压力 4.5MPa、氢油比 900、空速 0.8h⁻¹。该参数组合下预测值分别为：脱氧率 98.8±0.3%、烃收率 93.4±0.6%、目标组分占比 87.2±0.9%，预测区间与后续验证实验的偏差小于 2.5%，证明模型的有效性。敏感性分析显示，空速在 ±0.05h⁻¹ 波动时烃收率变化率高达 1.8%/h⁻¹，表明空速需严格控制在 0.8h⁻¹ 附近以确保稳定性。温度与压力的交互作用表现为：温度升至 355℃时需同步提升压力至 5.0MPa 才可维持脱氧率 >98%，这一现象源于高压抑制高温裂解副反应。综合表明，四参数协同作用下脱氧路径以直接脱羧为主，优化条件平衡了脱氧深度与裂解抑制需求。

2.4 最优条件下产物性能及催化剂对照分析

在最优工艺参数 (温度 350℃、压力 4.5MPa、氢油比 900、空速 0.8h⁻¹) 下，硫化 NiMo/Al₂O₃ 催化体系表现出卓越的加氢脱氧性能。如表 7 所示，经三次重复实验验证，脱氧率达 98.7±0.3%，烃收率为 93.2±0.5%，目标组分 (C15 - C18 直链烷烃) 占比 87.4±0.7%，十六烷值 74.1±0.6，硫含量降至 9.5±1.2 mg/kg，冷滤点为 -11.2±0.8℃。所有指标均满足 GB 25199-2017《烃基生物柴油》标准 (脱氧率 $\geq 98\%$ 、烃收率 $\geq 90\%$ 、十六烷值 ≥ 51)。产物中正构烷烃占比超过 87%，异构烷烃与烯烃分别仅占 8.5±0.6% 和 1.2±0.3%，表明反应路径以直接脱羧 / 脱羧为主，有效抑制了裂解与异构化副反应。

表7 最优条件下产物性能指标

性能参数	数据 (均值 ± 标准差)	GB 25199-2017标准
脱氧率 (%)	98.7 ± 0.3	≥ 98
烃收率 (%)	93.2 ± 0.5	≥ 90
目标组分占比 (%)	87.4 ± 0.7	—
十六烷值	74.1 ± 0.6	≥ 51
硫含量 (mg/kg)	9.5 ± 1.2	≤ 10
冷滤点 (℃)	-11.2 ± 0.8	≤ 0 (冬季型)

为评估催化剂的专属性，在相同优化条件下采用普通 NiMo/Al₂O₃ 催化剂 (未硫化处理) 进行对照实验 (表 8)。对照组脱氧率显著偏低 (86.5±0.8% vs. 98.7±0.3%，

$p=0.0013$)，烃收率仅 82.3±1.1%，且产物中烯烃含量高达 5.3±0.4%，导致十六烷值降至 67.2±0.9。t 检验显示两组间所有核心指标差异均达统计显著水平 ($p<0.01$)。

表8 催化剂体系性能对比

指标	硫化NiMo/Al ₂ O ₃	普通NiMo/Al ₂ O ₃	p值
脱氧率 (%)	98.7±0.3	86.5±0.8	0.0013
烃收率 (%)	93.2±0.5	82.3±1.1	<0.0001
目标组分占比 (%)	87.4±0.7	74.6±1.4	0.0008
烯烃含量 (%)	1.2±0.3	5.3±0.4	0.0002
十六烷值	74.1±0.6	67.2±0.9	0.0031

硫化 NiMo/Al₂O₃ 的显著优势源于三重机制：其一，硫修饰的 NiMo 活性中心提升加氢饱和能力，促进脂肪酸酯中 C=O 键高效断裂并抑制烯烃中间体积聚；其二，Al₂O₃ 载体表面适度酸性位点通过调控脱氧路径抑制裂解，确保 C15 - C18 骨架完整性；

其三，硫原子与金属的强键合作用增强催化剂抗酸腐蚀性。在预处理油酸值 1.8 mg KOH/g 条件下，对照催化剂反应 6 小时后酸值升至 1.2 mg KOH/g (初始值 0.05 mg KOH/g)，反映金属溶出现象，而硫化体系酸值稳定在 0.08±0.03 mg KOH/g，

证实其耐受性优势。由此说明,预处理-硫化催化剂协同不仅实现高效脱氧转化,更保障了地沟油加氢系统的长效运行稳定性。

3 讨论

本研究以餐饮地沟油为对象,结合预处理降酸与高压固定床硫化 NiMo/Al₂O₃ 加氢脱氧,并通过单因素与响应面法优化关键参数,系统研究复杂原料制备烃基生物柴油的可行工艺。机制上,预处理有效去除游离脂肪酸、水分与金属离子,降低催化剂毒化与水热失活风险;硫化 NiMo 提供协同加氢与脱氧活性,优先经脱羧/脱羰维持碳链完整,在适度压力与充足氢供给下抑制裂解与烯烃中间体积累,空速则通过调控停留时间决定转化深度与选择性。响应面方法捕捉到温度与空速、压力与氢油比等关键交互规律,构建出具有放大潜力与抗波动能力的操作窗口,实现稳定制备达标烃基生物柴油。实践启示为:

建立标准化预处理与在线监测,稳控酸值、水分与金属;严格催化剂预硫化,保障高纯氢供给;在优化窗口内精细调控温度、压力、氢油比与空速;实施周期性活性诊断与再生,并依据来料波动开展模型快速再优化,以支撑连续装置的安全、经济运行与炼厂掺炼应用。

4 结论

本研究建立了地沟油经预处理降酸与硫化 NiMo/Al₂O₃ 固定床加氢脱氧的优化工艺。第一,预处理将酸值由 12.5 降至约 1.8,并显著去除水分和金属;第二,响应面确定最优条件为 350℃、4.5MPa、氢油比 900、空速 0.8h⁻¹,模型拟合良好;第三,在最优下脱氧率约 99%、烃收率约 93%、目标组分占比约 87%、十六烷值约 74,均显著优于对照,表明该方法可稳定制得达标烃基生物柴油,具备工程放大与炼厂掺炼应用潜力。

参考文献

- [1] 窦伟国,陈明霞,孟晓鹏,吴安石,毕艳兰,陈竞男. Lipozyme TL100L 催化米糠酸化油制备生物柴油的工艺研究[J]. 中国油脂, 2024, 49(10):110-117.
- [2] 张艳维,周村,杨博舒,徐涛,赵宇辰,付宁. 餐厨废弃油两步法制备生物柴油[J]. 当代化工, 2025, 54(10):2393-2397.
- [3] 张贤威,杜慧聪,杨建斌. 餐厨废弃油脂制备生物柴油研究进展[J]. 精细与专用化学品,
- [4] 邓艾琳,胡云翔,杜昊展,马琪琪,杨桑妮,张鑫,孙无忌,宋年华,刘学军. 振荡管式连续流反应器制备生物柴油[J]. 化学与生物工程, 2025, 42(02):59-62.
- [5] 彭阳,周松松,郑永杰,邱凤英,章挺,杨海宽. 脂肪酸甘油三酯转化为高值化学品和燃料的工艺概述[J]. 能源研究与管理, 2025, 17(02):70-78.

作者简介:张腾飞(1985—),男,汉族,本科,研究方向为化工工程。