酶法制备生物柴油介绍

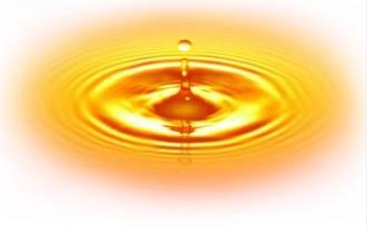
7.9.2019

Rethink Tomorrow

novozymes

酶法制备生物柴油

原料来源



废弃动植物油脂

餐厨废油

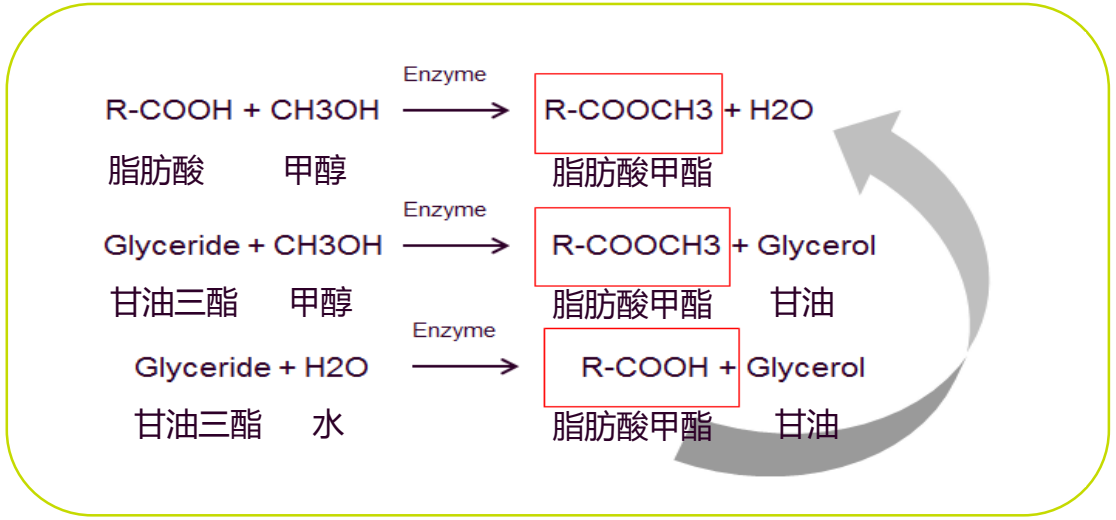
酸化油/脱臭馏出物

脂肪酸

底物广泛性：

- 可催化任意脂肪酸含量的底物。

反应机理



两种反应同时进行：

- 酯化反应：脂肪酸和甲醇直接反应，生成脂肪酸甲酯。
- 转酯化反应：甘油酯与甲醇和水发生醇解和水解反应，再生成脂肪酸甲酯。

novozymes

酶制剂介绍

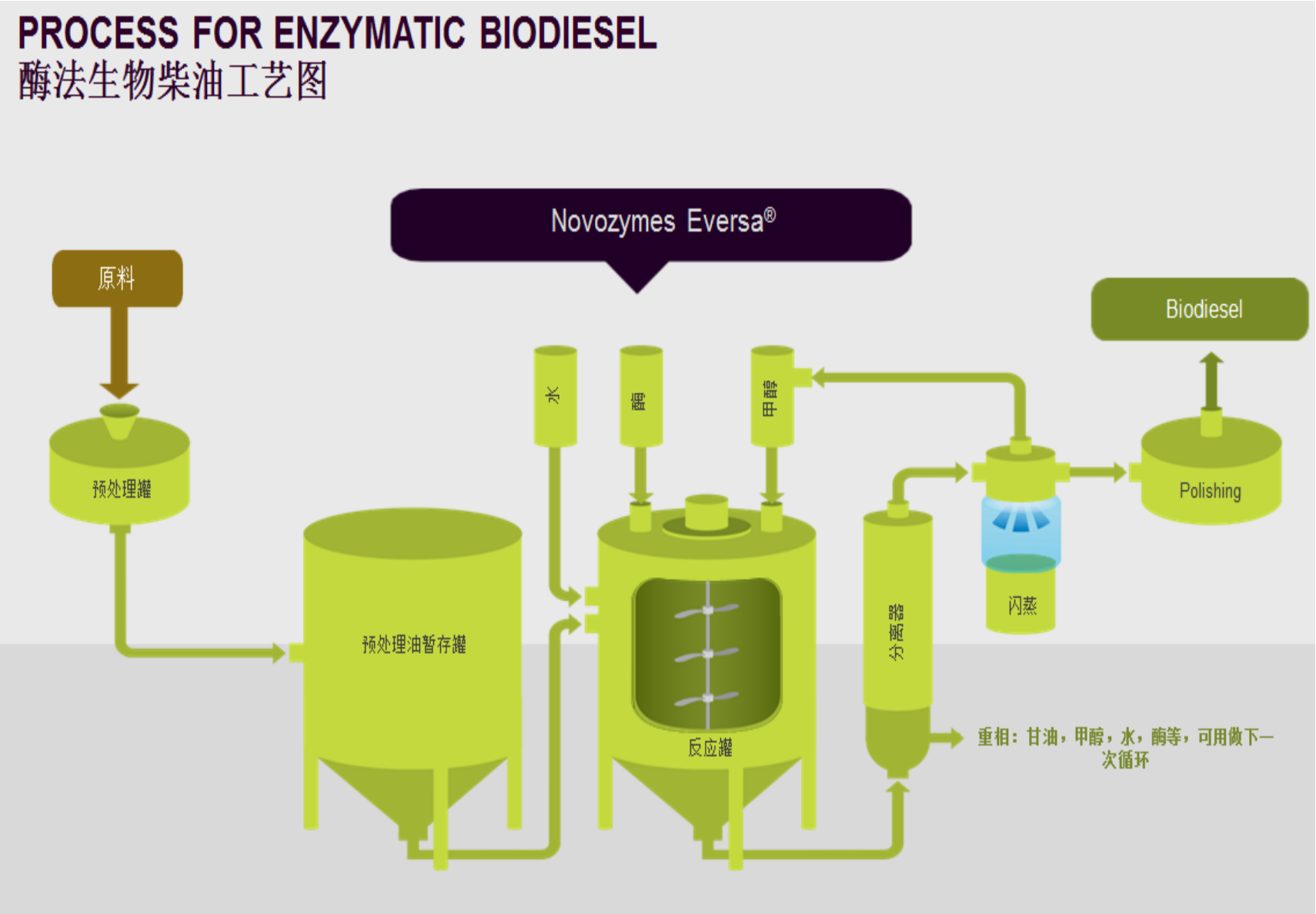
Eversa Transform 2.0 是液体酶，专门开发用于生物柴油领域。该酶在水中有很好的稳定性，并且在水油界面才能体现出生物活性。酶反应体系需要的水可包括游离水、甲醇中的水或另外添加的水。

由于酶的亲水性，反应体系中添加的水与油会形成油水界面，酶反应就在油水界面进行。所以，酶反应的速率取决于油水两项的混合速率，以及酶在油水界面的有效浓度。乳化层是关系到酶反应是否发生的非常重要的因素。

表1. Eversa Transfrom 2.0 的性状

酶的类型	脂肪酶
酶催化反应	酯化、转酯化
酶活力	100 LCLU-SL/g
颜色	琥珀色
物理形态	液体
反应温度	40 ± 2℃
最适PH	5.0-5.6
储存条件	0-10℃

novozymes®



酶法制备生物柴油分三步：

1. **预处理**。针对杂质含量，磷脂含量较高的底物需要先进行预处理。
2. **液体酶促反应**。Eversa Transform 酶需要在油水界面上反应，所以需要加入一定量的水，然后连续泵入甲醇或批次添加进行反应。反应时间20-24hr。酸值可降至6mg/g 左右。
3. **One pot 反应**。诺维信对传统工艺的改良，可将酸价从6mg/g降到小于0.5mg/g，分层快，甲酯损失少。

novozymes®

1. 原料预处理

预处理步骤

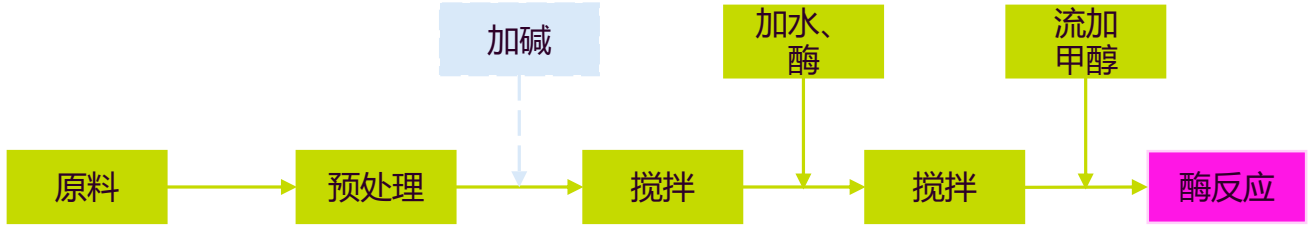
- 静置，使水和其他的杂质沉淀
- 5微米滤网过滤
- 加热到70℃，水洗
- 加微量碱，调PH（原料偏酸时）

表2. 预处理后指标

指标	预处理后	备注
含皂量	推荐50-500ppm	＜1500ppm
磷脂含量	高含量磷脂会影响分层	小于100ppm
含水量	-	＜0.7%
PH	5.0-5.6	-

novozymes

2. 液体酶促反应—工艺介绍



操作步骤：

1. 对原料进行预处理，过滤除杂，水洗除磷脂和无机酸。
2. 测原料PH，如PH在5.0-5.6之间，则不需加碱（如PH偏低，需加微量碱液）。
3. 依次添加水、酶至油样中，搅拌均匀，
4. 用计量泵添加甲醇，前4h流加10%，后18h流加13%，搅拌，40℃温度下反应24h。
5. 定时取样，离心后检测酸价及甘油酯含量。
6. 反应结束，静置沉降，将重相排掉。

表3. 酶法制备粗甲酯工艺参数

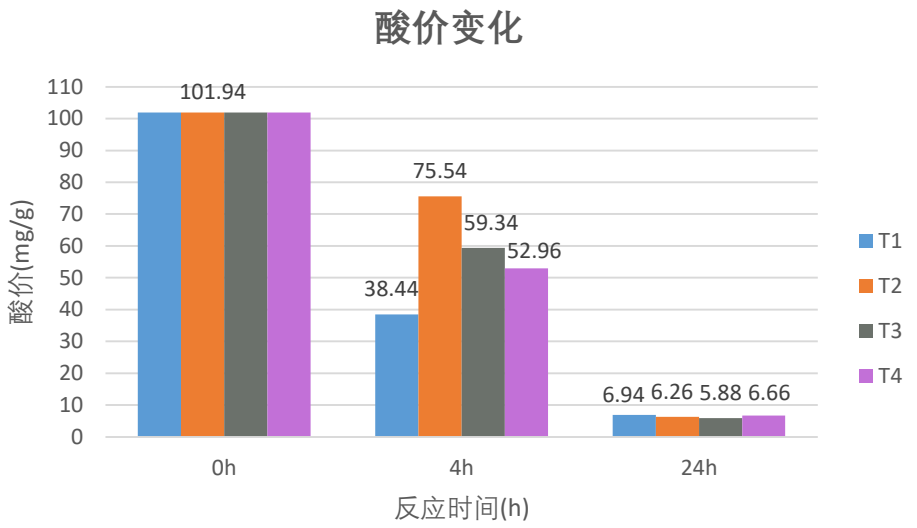
项目	参数
氢氧化钠调PH	PH 5.0-5.6
加水量	共计2%
酶加量	0.2%
甲醇加量	23%
甲醇添加方式	流加
反应温度	40℃
反应时间	24h
搅拌速度	350rpm/min

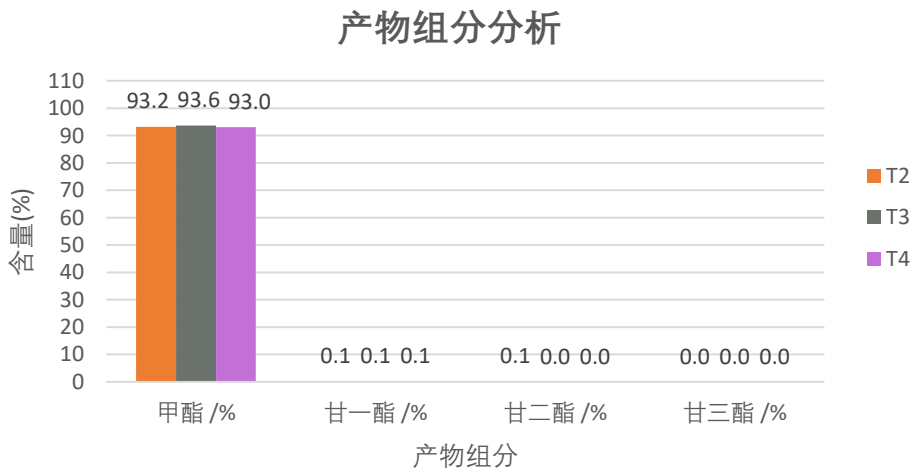
novozymes

2. 液体酶促反应—试验数据

表4. 酶法制备粗甲酯数据

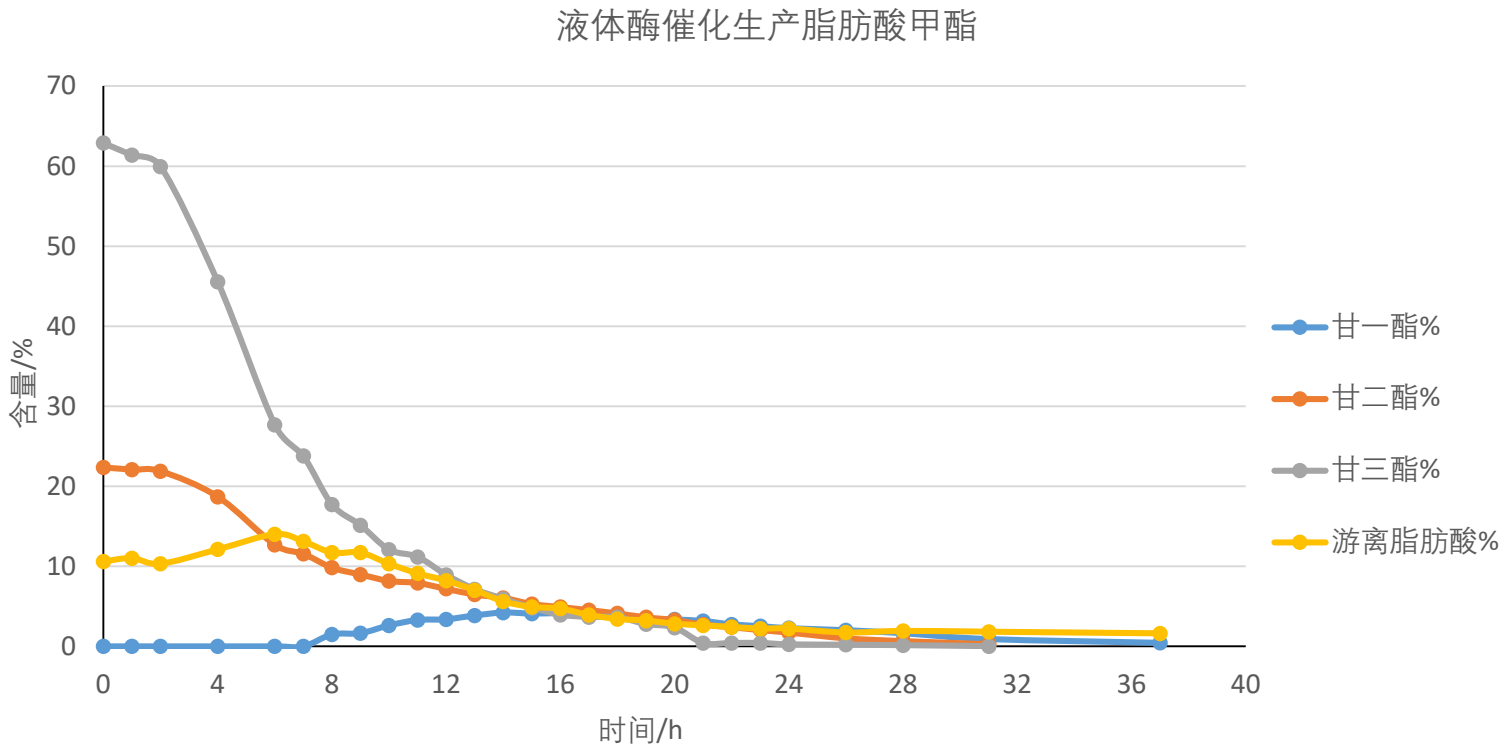
项目	原料	T1	T2	T3	T4
油种	酸化油	处理酸化油	处理酸化油	处理酸化油	处理酸化油
预处理	-	PH 2，水洗	PH 4	PH 4	PH 4.5
NaOH/ppm	-	1000	0	50	0
水/%	-	2	2	2	2
酶/%	-	0.3	0.3	0.3	0.3
甲醇/%	-	25	25	25	25
温度	-	40	40	40	40
调节PH					
PH	6.93	5.0	4.0	4.5	4.6
含皂量/ppm	150000	7750	668	1278	2644





novozymes

2. 液体酶促反应—国外工厂数据



项目	参数
加水量	共计2%
酶加量	0.2%
甲醇加量	14.8%
甲醇添加方式	流加
反应温度	40℃
反应时间	37h

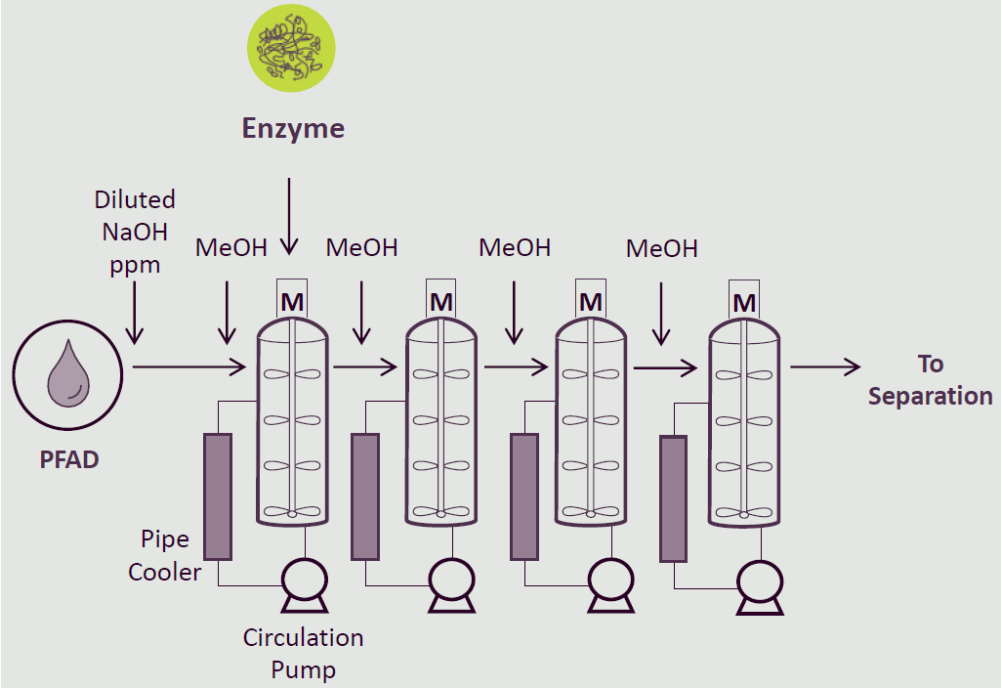
备注：以泔水油为原料，该工厂共反应66批次，以上数据为其中一批次。

液体酶促反应结果

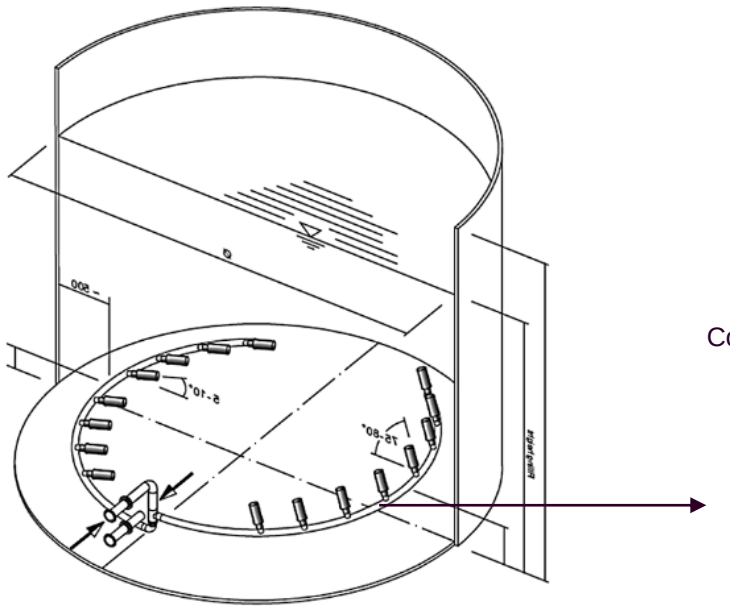
- 总甘油酯含量 < 1%，酯交换反应完全；
- 游离脂肪酸含量 < 2%，酯化反应达到预期目标。

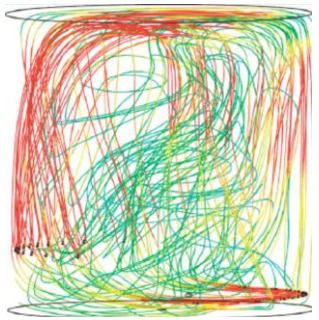
novozymes

2. 液体酶促反应—连续 or 批次

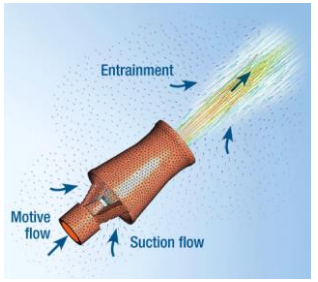


连续反应方式





Computer Simulation of Mixing



Ejector Mixing Nozzle

批次反应方式

novozymes

3. One pot 工艺—工艺介绍

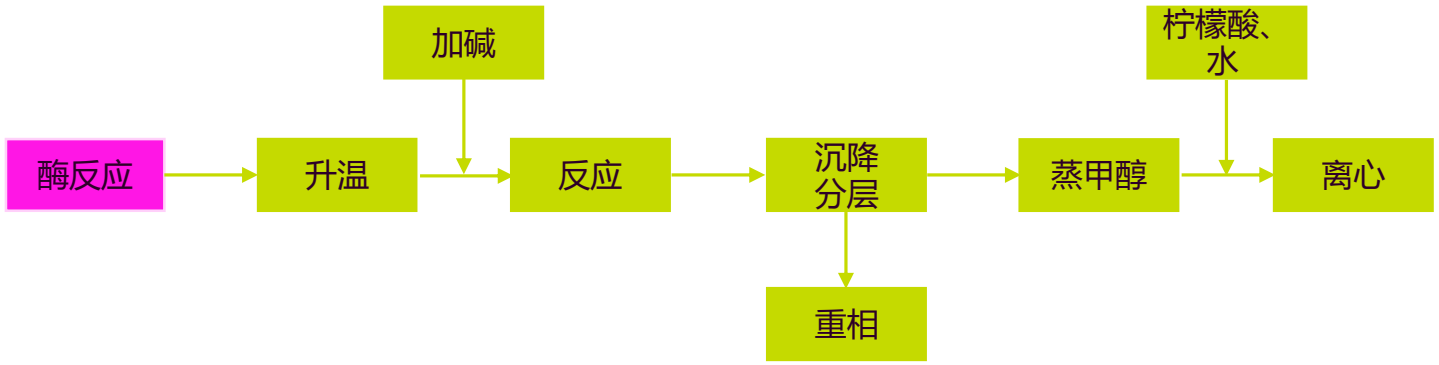


表5. One pot工艺参数

项目	参数
反应温度	60℃
反应时间	30min
搅拌速度	350rpm/min
水加量	5-10%

操作步骤：

1. 液体酶反应结束后，立即升温到60℃。
2. 根据游离脂肪酸含量计算加碱量，加入浓度16%的KOH溶液，搅拌均匀。
3. 60℃温度下，搅拌反应30min，静置分层1h，排出重相。
4. 将轻相升温到70-80℃，蒸发甲醇。
5. 轻相泵入离心机，在线加入柠檬酸和水洗水，进行水洗离心。

novozymes

3. One Pot 工艺—试验数据

表6. One pot反应数据

项目	酸价 (mg/g)	含皂 (%)
One pot反应前	5.27	-
One pot反应后	0.08	0.23%
蒸馏后	0.17	-

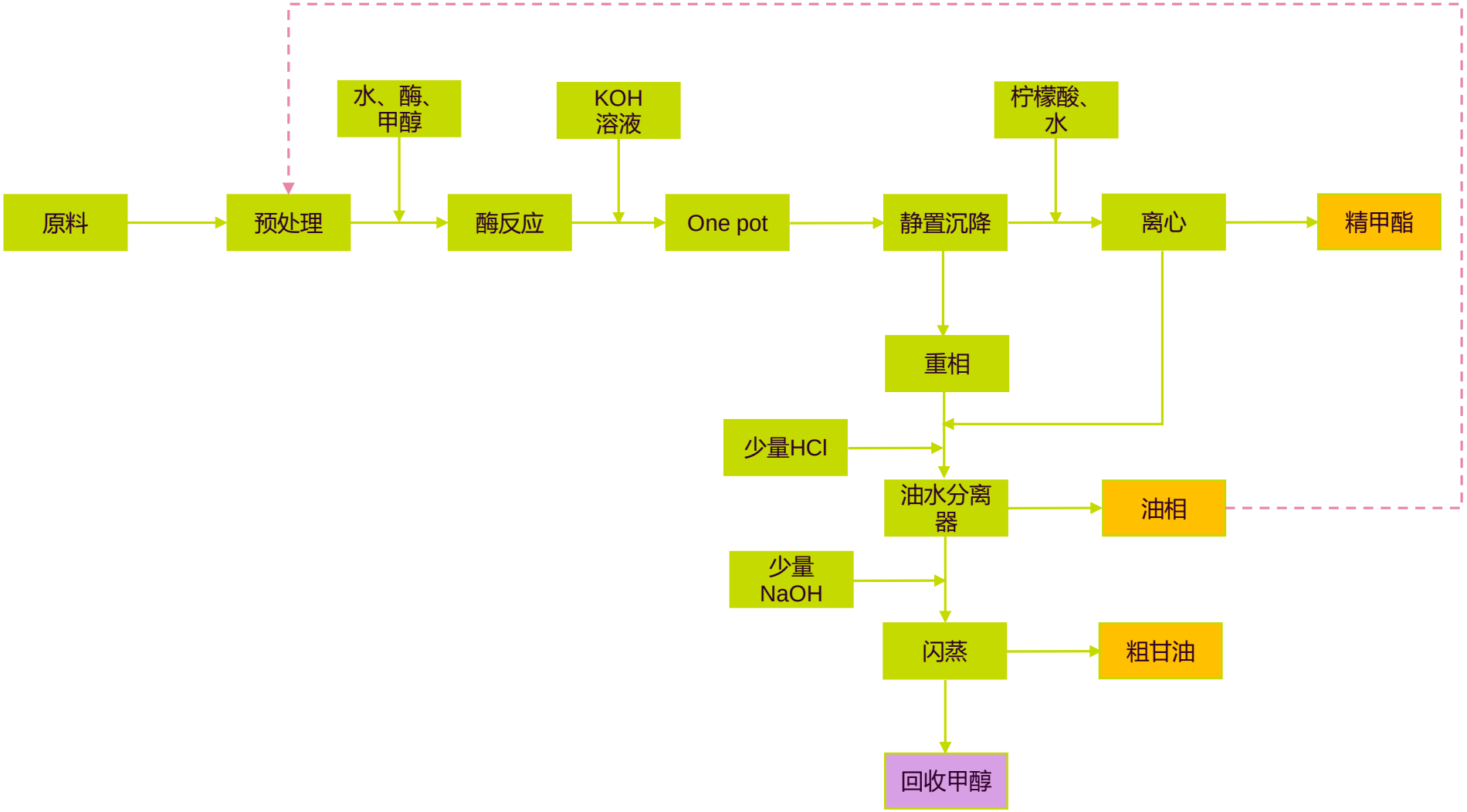
One pot反应后静置沉降

One Pot反应结果

- One Pot 反应后，精甲酯酸价降至0.08mg/g；
- 精甲酯蒸馏后，酸价为0.17mg/g，达到国家标准。

novozymes

酶法催化+One Pot整体工艺流程



novozymes

novozymes®

Rethink Tomorrow