



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200710008686.9

[45] 授权公告日 2009 年 9 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 100545240C

[22] 申请日 2007.3.9

[21] 申请号 200710008686.9

[73] 专利权人 厦门大学

地址 361005 福建省厦门市思明南路 422
号

[72] 发明人 张彬彬 杨乐夫 蔡俊修 张国玉
林 静 蔡 钊

[56] 参考文献

WO2006/134845A1 2006.12.21

CN1842586A 2006.10.4

CN1580190A 2005.2.16

CN1900223A 2007.1.24

非均相固体碱催化剂 (CaO 体系) 用于生
物柴油的制备. 姜利寒等. 工业催化, 第 14 卷
第 5 期. 2006

固体碱催化剂在油脂酯交换反应中应用.

杨振强等. 粮食与油脂, 第 7 期. 2006

审查员 范 丽

[74] 专利代理机构 厦门南强之路专利事务所

代理人 陈永秀 马应森

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称

一种利用固体酸和固体碱两步催化法生产生
物柴油的方法

[57] 摘要

一种利用固体酸和固体碱两步催化法生产生物
柴油的方法, 涉及一种生物柴油的生产工艺。将油
脂原料, 醇和固体酸催化剂按质量比 100 : 10 ~ 50
: 0.5 ~ 4 预混合后加入反应器内搅拌, 温度为 50 ~
200°C; 将反应后得到的混合物滤除固体酸, 并分离
出水; 将分离出水的滤液加低碳醇和固体碱催化剂
按质量比 100 : 10 ~ 50 : 0.5 ~ 4 预混合后加入反应
器中, 搅拌反应 1 ~ 8h, 温度为 40 ~ 100°C; 将反应
产物滤除固体碱, 分出甘油, 蒸出甲醇或乙醇, 即
得到生物柴油产品。适用于各种高酸值油脂, 转化
率高, 反应条件温和、工艺简化。催化剂, 甲醇,
乙醇和甘油可回收使用。既降低了生产成本, 又消
除了生产过程中的污染环节。

1. 一种利用固体酸和固体碱两步催化法生产生物柴油的方法，其特征在于其步骤如下：

1) 将酸性油脂原料、醇和固体酸催化剂按质量比 100 : 10~50 : 0.5~4 预混合后加入反应器内搅拌反应 2~10h 得混合物，反应温度控制在 50~200℃；

2) 将步骤 1 反应后得到的混合物过滤，分离出固体酸和液体物料，再从液体物料中分离出水得滤液；

3) 将分离出水的滤液加低碳醇和固体碱催化剂预混合后加入反应器中，搅拌反应 1~8h，反应温度控制在 40~100℃；按质量比分离出水的滤液：低碳醇：固体碱催化剂=100 : 10~50 : 0.5~4，所述的低碳醇为甲醇或乙醇；

4) 将反应产物过滤分离出固体碱，将滤液分离出甘油和脂层，再将脂层蒸馏分出低碳醇，即得到生物柴油产品。

2. 如权利要求 1 所述的一种利用固体酸和固体碱两步催化法生产生物柴油的方法，其特征在于在步骤 1) 中，所述的酸性油脂原料选自植物油、动物油、废弃食用油、地沟油中的至少一种。

3. 如权利要求 1 所述的一种利用固体酸和固体碱两步催化法生产生物柴油的方法，其特征在于在步骤 1) 中，所述的醇为甲醇、乙醇或甘油。

4. 如权利要求 1 所述的一种利用固体酸和固体碱两步催化法生产生物柴油的方法，其特征在于在步骤 1) 中，所述的固体酸催化剂为氧化锆基固体酸。

5. 如权利要求 1 所述的一种利用固体酸和固体碱两步催化法生产生物柴油的方法，其特征在于在步骤 3) 中，所述的预混合为搅拌混合或乳化混合。

6. 如权利要求 1 所述的一种利用固体酸和固体碱两步催化法生产生物柴油的方法，其特征在于在步骤 3) 中，所述的固体碱催化剂为 CaO 或碱金属氧化物和 CaO 的混合物。

7. 如权利要求 6 所述的一种利用固体酸和固体碱两步催化法生产生物柴油的方法，其特征在于所述的混合物中碱金属氧化物含量小于全部混合物的 10%。

一种利用固体酸和固体碱两步催化法生产生物柴油的方法

技术领域

本发明涉及一种生物柴油的生产工艺。

背景技术

目前，工业生产生物柴油主要采用酯交换法(即醇解法)。酯交换法是由动物油、植物油和低碳醇在催化剂作用下进行反应，生成脂肪酸甲酯(即生物柴油)和甘油。酯交换法生产工艺简单、成本低、易控制，受到国内外的普遍关注。该反应可用酸、碱或酶作为催化剂，其中酸性催化剂常用的是硫酸、磷酸或盐酸，碱性催化剂包括 NaOH、KOH、各种碳酸盐以及钠和钾的醇盐，酶催化剂一般是指脂肪酶。

目前，国内普遍以废植物油为原料，酸价比较高，故通过“液体酸催化一步法”或“液体酸碱催化两步法”生产生物柴油。其中“两步法”具有对原料适应性强、反应速度快、转化率高以及产品品质好的优点，较“一步法”具有明显的优势。然而，“两步法”也存在很多问题亟待解决。目前“两步法”合成生物柴油的工艺中，多采用浓硫酸酯化脱酸，将原料酸值降低。然后用 NaOH 或 KOH 进行催化酯交换。存在的问题是：液体浓硫酸催化剂对生产设备腐蚀严重；酯交换反应步骤中容易发生皂化使产物难以分离，产生大量废水对环境造成严重污染。

发明内容

本发明的目的旨在提供一种利用固体酸和固体碱两步催化法生产生物柴油的方法。其固体酸、固体碱催化剂在反应完成后易于分离，并可重复使用，既降低了生产成本，又消除了污染环节。

本发明的具体步骤如下：

- 1) 将酸性油脂原料、醇和固体酸催化剂按质量比 100 : (10~50) : (0.5~4) 预混合后加入反应器内搅拌反应 2~10h 得混合物，反应温度控制在 50~200℃；
- 2) 将步骤 1 反应后得到的混合物过滤，分离出固体酸和液体物料，再从液体物料中分离出水得滤液；
- 3) 将分离出水的滤液加低碳醇和固体碱催化剂预混合后加入反应器中，搅拌反应 1~8h，反应温度控制在 40~100℃；按质量比分离出水的滤液：低碳醇：固体碱催化剂=100 :

(10~50) : (0.5~4);

4) 将反应产物过滤分离出固体碱，将滤液分离出甘油和酯层，再将酯层蒸馏分出低碳醇，即得到生物柴油产品。

在步骤1)中，所述的酸性油脂原料主要选自植物油、动物油、废弃食用油、地沟油等中的至少一种。所述的醇为甲醇、乙醇或甘油。所述的固体酸催化剂为氧化锆基固体酸；

在步骤3)中，所述的预混合可以是搅拌混合或乳化混合。所述的固体碱催化剂为CaO或含有碱金属氧化物的CaO。所述的含有碱金属氧化物的CaO中碱金属氧化物含量应小于全部含有碱金属氧化物的CaO的10%。所述的低碳醇为甲醇或乙醇。

本发明利用固体酸和固体碱两步催化法生产生物柴油，能适用于各种高酸值油脂，转化率高，反应条件温和，能耗低，固体酸催化剂和固体碱催化剂在反应后经过过滤和简单的处理后可反复使用。甲醇、乙醇和甘油回收后也可反复使用。在提高反应效率的同时，可以简化原有生产工艺，既降低了生产成本，又消除了生产过程中的污染环节，具有显著的经济、社会、环境效益，应用前景广阔。

具体实施方式：

下面通过实施例对本发明作进一步说明。

实施例1：以酸价为22mgKOH/g的地沟油为原料生产生物柴油

(1) 固体酸催化酯化：将100g地沟油和18g甘油加入搅拌反应器中搅拌预混合5min，然后加入4.0g固体酸催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ，常压下搅拌反应，反应温度控制在180℃；反应10h后停止。

(2) 分离出固体酸催化剂：将反应后得到的混合物过滤去掉固体酸催化剂，分出未反应的甘油和水。测得油脂的酸价为1.2mgKOH/g。固体酸催化剂经回收处理后可循环使用。

(3) 固体碱催化酯交换：将滤液取出与25g甲醇一同加入另一个搅拌反应器中搅拌混合3min，然后加入2gCaO粉末，常压下搅拌反应，反应温度控制在65℃；反应4h后停止。

(4) 分离出固体碱催化剂和生物柴油：将反应产物过滤去掉固体碱，分出甘油，再将脂层中的甲醇蒸馏出去，即得到生物柴油产品。气相色谱检测转化率达到95%。称量后计算出生物柴油得率为85%。分离出来的甘油和蒸馏出来的甲醇可回收使用。固体碱催化剂回收经处理后也可循环使用。

实施例2：以酸价为40mgKOH/g的大豆油-月桂酸混合油为原料生产生物柴油

(1) 固体酸催化酯化：将100g大豆油-月桂酸混合油和20g甲醇加入搅拌反应器中搅拌预混合5min，然后加入2g固体酸催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 进行搅拌反应，反应温度控制在90℃，

反应 3h 后停止。

(2) 分离出固体酸催化剂：将反应后得到的混合物过滤去掉固体酸催化剂，静置分层后排出水层。测得油脂的酸价为 3.3mgKOH/g。

(3) 固体碱催化酯交换：将滤液取出与 15g 甲醇一同加入另一反应器中搅拌混合 4min，然后加入 3gCaO 粉末继续搅拌反应，反应温度控制在 75℃；反应 5h 后停止。

(4) 分离出固体碱催化剂和生物柴油：将反应产物过滤去掉固体碱，分出甘油层，再将脂层中的甲醇蒸馏出去，即得到生物柴油产品。气相色谱检测生物柴油转化率达到 90%，称量后计算出得率为 78%。

实施例 3：以酸价为 13mgKOH/g 的大豆油 - 油酸混合油为原料生产生物柴油

(1) 固体酸催化酯化：将 100g 大豆油 - 油酸混合油和 30g 甲醇加入搅拌反应器中搅拌预混合 5min，然后加入 3g $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 进行搅拌反应，反应温度控制在 120℃。反应 3h 后停止。

(2) 分离出固体酸催化剂：将反应后得到的混合物过滤去掉固体酸催化剂，静置分层后排出水层。测得油脂的酸价小于 1.0mgKOH/g。

(3) 固体碱催化酯交换：将滤液取出并加入 25g 甲醇，使用乳化机恒定转速 4000r/min 乳化 5min，然后将乳化液迅速转移到反应器中，加入 4gCaO 粉末，常压下搅拌反应，反应温度控制在 60℃；反应 5h 后停止。

(4) 分离出固体碱催化剂和生物柴油：将反应产物过滤去掉固体碱，分出甘油，再将脂层中的甲醇蒸馏出去，即得到生物柴油产品。气相色谱检测转化率达到 96%，称量后计算出得率为 93%。

实施例 4：以酸价为 32mgKOH/g 的废弃食用油为原料生产生物柴油

(1) 固体酸催化酯化：将 100 g 地沟油、28 g 甲醇和 5 g 甲酯混合后使用乳化机恒定转速 5000 r/min 乳化 5min，然后将乳化液迅速转移到反应器中，加入 4 g $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 搅拌反应，反应温度控制在 110℃；反应 4h 后停止。

(2) 分离出固体酸催化剂：将反应后得到的混合物过滤去掉固体酸催化剂，静置分层后排出水层。测得油脂的酸价为 1.7mgKOH/g。

(3) 固体碱催化酯交换：将滤液取出并加入 25g 甲醇和 5g 甲酯，使用乳化机恒定转速 5000r/min 乳化 5min，然后将乳化液迅速转移到反应器中，加入 4g 含 6.3% Na_2O 的 CaO，常压下搅拌反应，反应温度控制在 65℃，反应 3h 后停止。

(4) 分离出固体碱催化剂和生物柴油：将反应产物过滤去掉固体碱，然后分出甘油层再将脂层中的甲醇蒸馏出去，即得到生物柴油产品。气相色谱检测转化率达到 98%，称

后计算出得率为 91%。

实施例 5：以酸价为 12 mgKOH/g 的棕榈油为原料生产生物柴油。

(1) 固体酸催化酯化：将 100 g 棕榈油和 28 g 乙醇加入搅拌反应器中搅拌预混合 5min，然后加入 3 g 固体酸催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 进行搅拌反应，反应温度控制在 120 °C；反应 3h 后停止。

(2) 分离出固体酸催化剂：将反应后得到的混合物过滤去掉固体酸催化剂，静置分层后排出水层。测得油脂的酸价为 2.0 mgKOH/g。

(3) 固体碱催化酯交换：将滤液取出并加入 24 g 乙醇，使用乳化机恒定转速 8000 r/min 乳化 2min，然后将乳化液迅速转移到反应器中，加入 3 g 含 3.3% Li_2O 的 CaO 粉末，常压下搅拌反应，反应温度控制在 75 °C，反应 3h 后停止。

(4) 分离出固体碱催化剂和生物柴油：将反应产物过滤去掉固体碱，分出甘油，再将脂层中的乙醇蒸馏出去，即得到生物柴油产品。气相色谱检测生物柴油转化率达到 97%，称重后计算出得率为 92%。

实施例 6：以酸价为 12 mgKOH/g 的棕榈油为原料生产生物柴油。

(1) 固体酸催化酯化：将 100 g 棕榈油、18 g 甲醇和 5g 甘油混合后使用乳化机恒定转速 4500r/min 乳化 10min，然后将乳化液迅速转移到反应器中，然后加入 3 g 固体酸催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 进行搅拌反应，反应温度控制在 120 °C；反应 7h 后停止。

(2) 分离出固体酸催化剂：将反应后得到的混合物过滤去掉固体酸催化剂，静置分层后排出水层。测得油脂的酸价为小于 1.0 mgKOH/g。

(3) 固体碱催化酯交换：将滤液取出并加入 25 g 甲醇，搅拌混合 3min，然后加入 4 g 含 8.0% K_2O 的 CaO 粉末，常压下继续搅拌反应，反应温度控制在 80 °C，反应 6h 后停止。

(4) 分离出固体碱催化剂和生物柴油：将反应产物过滤去掉固体碱，分出甘油，再将脂层中的乙醇蒸馏出去，即得到生物柴油产品。气相色谱检测生物柴油转化率达到 98.5%，称重后计算出得率为 96%。

实施例 7：以酸价为 57mgKOH/g 的废弃食用油为原料生产生物柴油

(1) 固体酸催化酯化：将 100g 废弃食用油、48g 甲醇和 10g 甲酯混合后使用乳化机恒定转速 5000r/min 乳化 10min，然后将乳化液迅速转移到反应器中，加入 1g $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 搅拌反应，反应温度控制在 70°C；反应 7h 后停止。

(2) 分离出固体酸催化剂：将反应后得到的混合物过滤去掉固体酸催化剂，静置分层后排出水层。测得油脂的酸价为 2.3mgKOH/g。

(3) 固体碱催化酯交换：将滤液取出并加入 27g 甲醇，转移到反应器中，加入 1g 含 1.3%Li₂O 的 CaO，常压下搅拌反应，反应温度控制在 65℃，反应 3h 后停止。

(4) 分离出固体碱催化剂和生物柴油：将反应产物过滤去掉固体碱，然后分出甘油层，再将脂层中的甲醇蒸馏出去，即得到生物柴油产品。气相色谱检测转化率达到 87%，称量后计算出得率为 76%。

实施例 8：以酸价为 2.2mgKOH/g 的大豆油为原料生产生物柴油

(1) 固体酸催化酯化：将 100g 大豆油和 10g 甘油加入搅拌反应器中搅拌预混合 5min，然后加入 0.8g 固体酸催化剂 SO₄²⁻/ZrO₂ 进行搅拌反应，反应温度控制在 150℃，反应 5h 后停止。

(2) 分离出固体酸催化剂：将反应后得到的混合物过滤去掉固体酸催化剂，静置分层后排出水层。测得油脂的酸价为 0.3mgKOH/g。

(3) 固体碱催化酯交换：将滤液取出与 15g 乙醇一同加入另一反应器中搅拌混合 4min，然后加入 1.8gCaO 粉末继续搅拌反应，反应温度控制在 60℃；反应 5h 后停止。

(4) 分离出固体碱催化剂和生物柴油：将反应产物过滤去掉固体碱，分出甘油层，再将脂层中的乙醇蒸馏出去，即得到生物柴油产品。气相色谱检测生物柴油转化率达到 98%，称量后计算出得率为 96%。