



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510049144.7

[45] 授权公告日 2007 年 9 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 100335594C

[22] 申请日 2005.2.24

[74] 专利代理机构 杭州九洲专利事务所有限公司

[21] 申请号 200510049144.7

代理人 陈继亮

[73] 专利权人 浙江工业大学

地址 310014 浙江省杭州市下城区朝晖六区

[72] 发明人 计建炳 王建黎 徐之超 俞云良  
李永超

[56] 参考文献

CN1279663A 2001.1.10

CN1556174A 2004.12.22

CN1580190A 2005.2.16

CN1385564A 2002.12.18

审查员 张建国

权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54] 发明名称

一种制备生物柴油的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种制备生物柴油的方法，包括如下步骤：原料油经蒸馏脱水，使含水量降低到 0.06% 以下；脱水后的原料油与甲醇和催化剂的混合物一起进入超声酯交换反应器反应，保持甲醇和原料油的摩尔比为 3 : 1 ~ 20 : 1，催化剂质量百分率为 0.1 ~ 1%，反应温度控制在 20 ~ 64°C，超声波频率为 18000 ~ 4000000Hz，功率控制在 30 ~ 1000W；反应结束后，酯交换产物进入甲醇蒸馏器，蒸出的甲醇回流入反应器循环使用，甘油相与生物柴油相分离，分离出的生物柴油相再经中和、水洗、连续蒸馏除去催化剂、皂化物、水分和甲醇，然后进一步净化得到高纯度的生物柴油产品。本发明有益的效果：采用本发明所述的生产工艺，可以制备高纯度的生物柴油产品，而且工艺简单、能耗低、转化率高、生产成本低，适于商业化生产。

1、一种制备生物柴油的方法，其特征在于，包括如下步骤：原料油经蒸馏脱水，使含水量降低到 0.06%以下；脱水后的原料油与甲醇和催化剂的混合物一起进入超声酯交换反应器反应，保持甲醇和原料油的摩尔比为 3:1~20:1，催化剂质量百分率为 0.1~1%，反应温度控制在 20~64℃，超声波频率为 18000~4000000Hz，功率控制在 30~1000W；反应结束后，酯交换产物进入甲醇蒸馏器，蒸出的甲醇回流入反应器循环使用，蒸甲醇后的反应产物进入分离器，使甘油相与生物柴油相分离，分离出的生物柴油相再经中和、水洗、连续蒸馏除去催化剂、皂化物、水分和甲醇，然后进一步净化得到高纯度，即>99.6 wt .%，的生物柴油产品；甘油相经净化得到所需纯度的甘油副产品。

2、根据权利要求 1 所述的制备生物柴油的方法，其特征在于，其原料油可以是天然动植物油脂，也可以是植物油下脚料或废弃食用油脂，还可以是其混合物。

3、根据权利要求 2 所述的制备生物柴油的方法，其特征是，对于植物油下脚料或废弃食用油脂，脱水采用连续闪蒸脱水工艺，温度 100-150℃，使原料油的含水量控制在 0.06%以下。

4、根据权利要求 1 或 2 或 3 所述的制备生物柴油的方法，其特征是，对于油脂的碱催化酯交换体系，利用超声波空化在液体中产生的局部高温、高压、冲击波及射流等极端效应强化酯交换反应，超声波频率 18000~4000000Hz，功率 30~1000W，反应 10~30 分钟即达到平衡，油脂酯交换转化率高达 99%。

5、根据权利要求 1 或 2 或 3 所述的制备生物柴油的方法，其特征是，依据原料油中游离脂肪酸含量的高低而采用不同类型的催化剂，游离脂肪酸含量低时采用碱性催化剂 NaOH、KOH、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>，游离脂肪酸含量高时采用酸性催化剂硫酸、盐酸、磷酸、有机酸、超强固体酸、强酸型离子交换树脂。

6、根据权利要求 4 所述的制备生物柴油的方法，其特征是，依据原料油中游离脂肪酸含量的高低而采用不同类型的催化剂，游离脂肪酸含量低时采用碱性催化剂 NaOH、KOH、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>，游离脂肪酸含量高时采用酸性催化剂硫酸、盐酸、磷酸、有机酸、超强固体酸、强酸型离子交换树脂。

## 一种制备生物柴油的方法

### 技术领域

本发明涉及一种提高生物柴油生产效率、降低生产成本的技术，特别涉及以天然动植物油脂（牛油、猪油、大豆油、油菜籽油、花生油、葵花子油、蓖麻油、米糠油等）、植物油下脚料（碱炼皂脚、水化油脚等）、废弃油脂（煎炸油、泔水油、酸化油等）为原料生产可以替代石油柴油产品的制备生物柴油的方法。

### 背景技术

近年来，随着矿物能源的日益枯竭和人类对燃料能源需求量的急剧攀升，世界各国都在加快开发新型可替代燃料能源。生物能源，包括燃料酒精、生物制氢和生物柴油，以其良好的可再生性得到了人们的关注。尤其是生物柴油，它的燃烧性能丝毫不逊于石油柴油，而且可以直接用于柴油机等石油柴油领域，被认为是石油柴油的替代品。生物柴油具有以下优点：无毒可生物降解，十六烷值高，硫化物、一氧化碳排放量少，而且它排放的碳来自大气，与石油柴油相比，可以减少二氧化碳的排放量。因此，生物柴油是一种可更新的环保燃料能源。

生物柴油的工业化生产及应用在国外已经有十多年的历史，生产技术已相当成熟，生产规模也在不断扩大。世界各国为了应对 21 世纪即将出现的能源危机，都先后进入了生物柴油领域，并加大对生物柴油技术开发和工业生产的投入，制定有利于生物柴油产业健康发展的农业政策和税收政策，使全世界生物柴油的生产量迅速增加。欧盟推广生物燃料的目标是：生物燃料市场占有率达到 2010 年达 5.75%，2020 年达 20%；美国能源政策法确定 2010 年美国非石油燃料的占有率达到 30%，这无疑会给生物柴油产业带来广阔的发展前景。当前，又有泰国、韩国、保加利亚、菲律宾以及印度等国家建成了自己的生物柴油工厂。

我国生物柴油生产尚处于初级开发阶段，现已有福建卓越、四川古杉和海南正和三家公司分别建成产能超过 10,000 吨/年的小型生物柴油工厂，但由于技术和成本方面的原因，还未能迅速的加以推广。目前国内关于生物柴油制备的专利申请存在反应时间长、反应转化率不高、能耗高、生产成本高等不足，无法在商业化生产中广泛使用。

### 发明内容

本发明的目的在于针对已有技术方案的不足，采用超声波强化技术，提供一种适于商业化生产、能降低生产成本，同时可以减轻环境污染的以废弃油脂为原料制备生物柴油的方法。

本发明通过以下技术方案来完成上述目的。这种制备生物柴油的方法，包括如下步骤：原料油经蒸馏脱水，使含水量降低到 0.06%以下；脱水后的原料油与甲醇和催化剂的混合物一起进入超声酯交换反应器反应，保持甲醇和原料油的摩尔比为 3:1~20:1，催化剂质量百分率为 0.1~1%，反应温度控制在 20~64°C，超声波频率为 18000~4000000Hz，功率控制在 30~1000W；反应结束后，酯交换产物进入甲醇蒸馏器，蒸出的甲醇回流入反应器循环使用，蒸甲醇后的反应产物进入分离器，使甘油相与生物柴油相分离，分离出的生物柴油相再经中和、水洗、连续蒸馏除去催化剂、皂化物、水分和甲醇，然后进一步净化得到高纯度，即>99.6 wt .%，的生物柴油产品；甘油相经净化得到所需纯度的甘油副产品。

本发明有益的效果：采用本发明所述的生产工艺，可以制备高纯度的生物柴油产品，而且工艺简单、能耗低、转化率高、生产成本低，适于商业化生产。

### 具体实施方式：

下面结合实施例对本发明作进一步描述，本发明所述的制备生物柴油的方法内容如下：

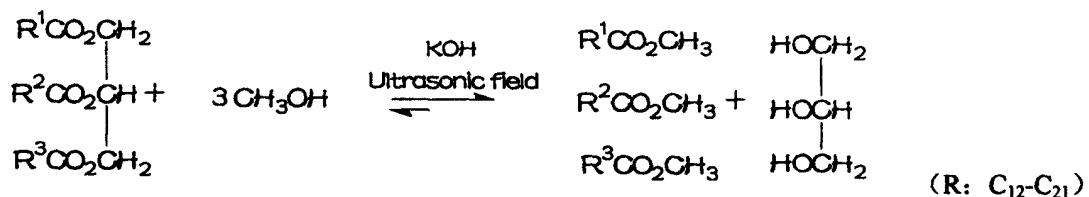
1) 粗原料经机械除杂后进入原料油贮罐，再由泵打入闪蒸器脱水，温度为 100~150°C，时间 30 分钟；脱水后的原料油经换热器进入超声酯交换反应器，加入甲醇和催化剂，保持温度在 20~64°C，开启超声波进行酯交换反应；反应后的酯交换产物进入甲醇蒸馏器，蒸出的甲醇回流入反应器循环使用，蒸甲醇后的反应产物进入连续分离器，使甘油相与生物柴油相分离；分离所得的生物柴油相进入中和器，除去催化剂后进入水洗器，水洗后进入薄膜蒸发器，脱去甲醇和水分，再经分离除杂后由泵送到产品贮罐，分离出的甘油相经脱水、脱甲醇后得到所需纯度的甘油副产品；中和、水洗、蒸发产生的残液经收集后进入蒸馏塔回收甲醇循环使用。

2) 本发明所用的原料油既可以是天然动植物油脂，也可以是植物油下脚料或废弃食用油脂，还可以是其混合物。

3) 本发明依据原料油中游离脂肪酸含量的高低而采用不同类型的催化剂，游离脂肪酸含量低时采用碱性催化剂，如 NaOH、KOH、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 等，游离脂肪酸含量高时采用酸性催化

剂，如硫酸、盐酸、磷酸、有机酸、超强固体酸、强酸型离子交换树脂等。

4) 本发明是利用动植物油脂中的脂肪酸甘油酯，在超声波和催化剂作用下与甲醇进行酯交换反应生成生物柴油，即脂肪酸甲酯，其化学反应方程式如下：



该反应为可逆反应，增加反应物甲醇的用量可以促进反应朝正反应方向发展，6:1 的醇油摩尔比即可获得较快的反应速率和反应转化率。本发明在采用超声场强化条件下，酯交换速率和转化率都有明显的提高，反应 10 分钟，转化率就高达 99%，这可能是由于超声空化效应改变了反应混合物的物化性质，从而增加了反应物的接触面积，提高了反应速率，同时也改变了酯交换反应的平衡转化率。

5) 本发明甲酯净化先采用薄膜蒸发器连续蒸馏，以防止产物受热过度而变质，产品蒸出后经换热器冷却到 30℃以下，以保证产品色泽良好，再进一步纯化，所制得的生物柴油产品的主要质量指标如下：

表 1 生物柴油产品的质量指标

序号	质量指标	指标值	德国 DIN51606:1997
1	十六烷值	≥40	≥49
2	铜片腐蚀	≤3 级	1
3	酸值 mgKOH·g <sup>-1</sup>	≤0.8	≤0.5
4	甘油总量 % (m/m)	≤0.02	≤0.25
5	水分 % (m/m)	≤0.05	≤0.03
6	灰分 % (m/m)	≤0.02	≤0.03

实例一：

表 2 大豆油超声碱催化酯交换转化率对比

(反应条件：醇油摩尔比 6:1，水浴 35℃，催化剂 KOH 1.0wt.%)

序号 条件	反应时间 (分钟)	超声强化		机械搅拌 1000 转/分
		100W	200W	
1	5	83.9	87.8	71.2
2	10	99.1	92.8	72.2
3	15	99.2	95.7	75.2
4	20		96.2	81.2
5	30		98.4	82.1
6	120			94.4