

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C10G 3/00 (2006.01)



## [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510075750.6

[45] 授权公告日 2007 年 7 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1328353C

[22] 申请日 2005.6.1

[21] 申请号 200510075750.6

[30] 优先权

[32] 2005.2.3 [33] CN [31] 200510010639.9

[73] 专利权人 云南师范大学

地址 650092 云南省昆明市五华区一二一大街 298 号

[72] 发明人 张无敌 苏有勇 刘士清

[56] 参考文献

CN1580218A 2005.2.16

WO03042343A1 1996.12.19

CN1190908A 0199.8.19

CN1073474A 1993.6.23

审查员 王素燕

[74] 专利代理机构 昆明正原专利代理有限责任公司  
代理人 陈 左

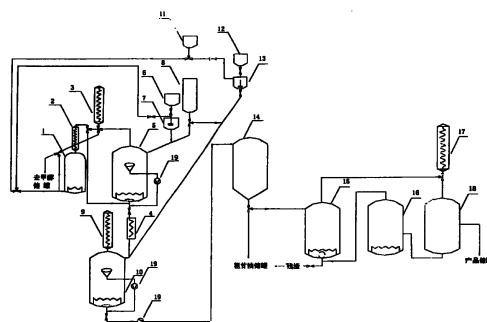
权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图 2 页

[54] 发明名称

一种动、植物油制备生物柴油的工艺

[57] 摘要

一种动、植物油制备生物柴油的工艺，它是脂肪酸、高酸酯或中性动植物油脂为原料制备石化柴油替代燃料，将酯化、连续带水、甲醇精馏和气化有机地结合在一起，达到快速降酸的效果，提高酯化反应的效率；甲醇以气体的形式循环使用，提高了甲醇利用率，几乎没有甲醇的浪费；酯交换步骤，具体过程为：原料采用一次酯交换反应，反应结束，先回收甲醇，可避免甲醇影响产物间的分离再分离所有副产物甘油，设备效率与两次酯交换反应的相比提高一倍以上，转化率都在 90% 以上；通过水蒸汽蒸馏精制生物柴油，可使蒸馏温度降低，减少能耗，热效率提高，同时避免直接加热蒸馏中的局部过热，防止了安全隐患，也防止了温度过高产品发生氧化。



1、一种动、植物油制备生物柴油的工艺，以脂肪酸、高酸值或中性动植物油脂为原料油，包括如下生产步骤：

A. 气相酯化：甲醇气化器（1）产生的 60~70℃ 甲醇蒸气经过精馏柱（2）后按通入量为 6~8 升/分钟·100g 原料油的速度进入到装有原料油和酸性催化剂的酯化反应器（5）中，在反应温度为 95~105℃ 条件下参与酯化反应 30~120 分钟，反应后的甲醇蒸气和反应产生的水蒸汽经冷凝柱（3）冷凝后返回到甲醇气化器（1）中，酸性催化剂用量为原料油重量的 0.2%~1.0%；

B. 酯交换：经酯化反应处理的原料油进入酯交换反应器（10），酯交换反应温度 60~80℃；甲醇用量为原料油中脂肪酸甘油酯重量的 20~25%，碱性催化剂用量为原料油重量的 0.4~1.5%，反应结束后先回收甲醇，再分离甘油，得到的粗生物柴油进入生物柴油精馏反应器（15），粗甘油进入副产物回收工艺处理；

C. 生物柴油精制：将温度为 95~105℃ 的水蒸汽按通入量为 5~6 升/分钟·100g 原料油的速度，从精馏反应器（15）的底部进入，进行水蒸汽蒸馏，生物柴油精馏反应器的液相为 180~280℃，气相为 120~220℃，蒸出的生物柴油随水蒸汽经冷凝柱（17）冷凝后进入生物柴油分离器（18）中进行生物柴油和水的分离，生物柴油从分离器（18）中移走，反应器（15）中的剩余残渣经副产物回收工艺处理后返回到生物柴油制备工艺中。

2、根据权利要求 1 所述的制备工艺，其特征在于：所述酸性催化剂为硫酸，该催化剂配制成 2% 的甲醇溶液使用。

3、根据权利要求 1 所述的制备工艺，其特征在于：所述精馏柱回流比为 2.0~2.5。

4、根据权利要求 1 所述的制备工艺，其特征在于：所述碱性催化剂为氢氧化钾或氢氧化钠。

5、根据权利要求 1 所述的制备工艺，其特征在于：所述原料油为油酸、餐饮业废油、小桐子油、菜籽油、大豆油、亚麻油、花生油或棕榈油。

6、根据权利要求 1 所述的制备工艺，其特征在于：所述副产物回收处理是将来自酯交换反应过程产生的粗甘油在中和反应器（20）中，在 pH=3.5~4.5，温度 65~75℃ 条件下回流 30 分钟，进行酸化处理；然后在酸化油分离器（21）中进行酸化油和甘油层的分离，酸化油返回气相酯化反应器中进行酯化处理，再进行水蒸汽蒸馏精制得到生物柴油；甘油层在碱处理反应器（22）中进行碱性处理，加氢氧化钾至 pH=8 左右，然后在蒸发浓缩反应器（23）中进行浓缩处理，在过滤器（24）中进行过滤得到粗甘油和粗硫酸钾，用于洗涤硫酸钾的甲醇在甲醇回收反应器（25）中进行回收。

## 一种动、植物油制备生物柴油的工艺

**技术领域** 本发明涉及一种动、植物油制备生物柴油的工艺。

**背景技术** 已有的生物柴油制备方法，多采用酯交换法，即油脂在碱性催化剂（一般有氢氧化钾、氢氧化钠、甲醇钠、乙醇钠等）存在下与甲醇或乙醇发生酯交换反应（又称醇解反应），生成脂肪酸甲酯或脂肪酸乙酯，即生物柴油和副产物甘油。

酯交换法制备生物柴油中要求原料的酸值必须小于 1.0，若为高酸值原料要进行降酸处理，方法有碱炼法和酸催化酯化法。碱炼法降酸会造成原料的损失和排放废物污染环境，已有的酸催化酯化法为间歇式多次酯化，操作麻烦、耗时、效率低。

在采用酯交换法制备生物柴油中，关键是：1、提高原料的转化率；2、提高产品生物柴油的纯度。已有的工艺方法主要通过两次酯交换反应来提高原料的转化率：首先在第一个酯交换反应器中，反应一定时间后转入到第一个甘油分离器中分离出甘油，将酯层转入到第二个酯交换反应器中，补加新的甲醇和催化剂氢氧化钾进行二次酯交换反应，再进入第二个甘油分离器中分离出甘油，此类工艺方法操作烦琐，能耗较大，成本较高。

已有的工艺主要采用大量的水进行洗涤来提高生物柴油的纯度，这样会产生大量的废碱液。这些碱液中含有甘油、皂和催化剂，如果不对这些碱液进行恰当的处理就排放，不但造成环境污染，也造成有价值的副产物的损失。若回收，因被大量水稀释必然增加能耗。

**发明内容** 针对上述现有技术存在的不足，本发明提出一种动、植物油制备生物柴油的工艺，它是以脂肪酸、高酸值或中性动植物油脂为原料制备石化柴油替代燃料，本发明提出的工艺有如下生产步骤：

(1). 气相酯化：甲醇气化器 1 产生的 60~70℃ 甲醇蒸气经过精馏柱 2 后按通入量为 6~8 升/分钟·100g 原料油的速度进入到装有原料油和酸性催化剂的酯化反应器 5 中，在反应温度为 95~105℃ 条件下参与酯化反应 30~120 分钟，反应后的甲醇蒸气和反应产生的水蒸汽经冷凝柱 3 冷凝后返回到甲醇气化器 1 中，酸性催化剂用量为原料油重量的 0.2%~1.0%；

(2). 酯交换：经酯化反应处理的原料油进入酯交换反应器 10，酯交换反应温度 60~80℃；甲醇用量为原料油中脂肪酸甘油酯重量的 20~25%，碱性催化剂用量为原料油重量的 0.4~1.5%，反应结束后先回收甲醇，再分离甘油，得到的粗生物柴油进入生物柴油精馏反应器 15，粗甘油进入副产物回收工艺处理；

(3). 生物柴油精制：将温度为 95~105℃ 的水蒸汽按通入量为 5~6 升/分钟·100g 原料

油的速度，从精馏反应器 15 的底部进入，进行水蒸汽蒸馏，生物柴油精馏反应器的液相为 180~280℃，气相为 120~220℃，蒸出的生物柴油随水蒸汽经冷凝柱 17 冷凝后进入生物柴油分离器 18 中进行生物柴油和水的分离，生物柴油从分离器 18 中移走，反应器 15 中的剩余残渣经副产物回收工艺处理后返回到生物柴油制备工艺中。

所述酸性催化剂为硫酸，该催化剂配制成 2% 的甲醇溶液使用；精馏柱回流比为 2.0~2.5；碱性催化剂为氢氧化钾或氢氧化钠；原料油为油酸、餐饮业废油、小桐子油、菜籽油、大豆油、亚麻油、花生油或棕榈油；副产物回收处理工艺是将来自酯交换反应过程产生的粗甘油在中和反应器 20 中，在 pH=3.5~4.5，温度 65~75℃ 条件下回流 30 分钟，进行酸化处理；然后在酸化油分离器 21 中进行酸化油和甘油层的分离，酸化油返回气相酯化反应器中进行酯化处理，再进行水蒸汽蒸馏精制得到生物柴油；甘油层在碱处理反应器 22 中进行碱性处理，加氢氧化钾至 pH=8 左右，然后在蒸发浓缩反应器 23 中进行浓缩处理，在过滤器 24 中进行过滤得到粗甘油和粗硫酸钾，用于洗涤硫酸钾的甲醇在甲醇回收反应器 25 中进行回收。

本发明的优点和积极效果在于：

第一、将酯化、连续带水、甲醇精馏和气化有机地结合在一起，达到快速降酸的效果，提高酯化反应的效率；甲醇以气体的形式循环使用，提高了甲醇利用率，几乎没有甲醇的浪费；同时含水甲醇在精馏设备中气化，水份留于酯化主体系外的辅助气化器内，提高了设备的利用率，降低设备投资，避免了除水的复杂操作和设备增加，缩短了反应时间。

第二、酯交换步骤，具体过程为：原料采用一次酯交换反应，反应结束，先回收甲醇，可避免甲醇影响产物间的分离（因生成产物生物柴油和甘油皆溶于甲醇）；再分离所有副产物甘油，设备效率与两次酯交换反应的相比提高一倍以上，转化率都在 90% 以上。特别是小桐子油的转化率可达 96.67%。由此可见，在本发明工艺方法中，若进行第二次酯交换反应提高的转化率不到 10%，能耗却增加一倍。

第三、通过水蒸汽蒸馏精制生物柴油，可使蒸馏温度降低，减少能耗，热效率提高，同时避免直接加热蒸馏中的局部过热，防止了不安全隐患，也防止了温度过高产品发生氧化。

第四、本发明制备过程实现了生物柴油与未反应原料及相关杂物的有效分离，与未采用本方法精制的生物柴油制备方法相比，获得了高纯度的生物柴油；主产品生物柴油生产中副产物为甘油和硫酸钾，这些产生的有用副产物回收与生物柴油生产工艺有机结合，提高了生产效率；通过综合处理，可贴补生物柴油的生产成本，降低总生产成本，获得或提高总体经济效益，达到或趋近石化柴油的成本。

第五、本发明实现了生产生物柴油与廉价的植物油料果实取油后的废渣处理工艺相结

合，依据不同原料进行不同的利用，实现工业无“三废”，具有环境友好性。

第六、粗生物柴油不用进行水洗，降低甘油回收的能耗。

第七、所采用设备具有通用性，降低设备投资成本。

第八、本发明中的酯交换反应与现有工艺只能处理酸值不超过 1.0 的原料油有较大区别，本发明在酯交换反应中对原料的酸值要求可放宽到 5.0，这样就缩短了降酸时间，提高了效率。

#### 附图说明

图 1 为本发明提出的制备生物柴油生产工艺流程图示意图。

图 2 为本发明的副产物回收工艺流程示意图。

图 1 中：1—甲醇气化器，2—精馏柱，3、9、17—冷凝柱，4—换热器，5—酯化反应器，6—硫酸储罐，7、13—混合罐，8—原料油储罐，10—酯交换反应器，11—甲醇储罐，12—氢氧化钾，14—甘油分离器，15—生物柴油精馏反应器，16—水蒸汽发生器，18—生物柴油分离器，19—离心泵。

本发明提出的制备生产工艺，以脂肪酸为原料的工艺过程为“气相酯化→水蒸汽蒸馏”；以酸值大于 5.0 的高酸值动植物油为原料的工艺过程为“气相酯化→酯交换→水蒸汽蒸馏”；以酸值小于 5.0 的低酸值或中性动植物油为原料的工艺过程为“酯交换→水蒸汽蒸馏”。

下面结合附图对本发明作详细说明。

#### 1. 气相酯化

在图 1 中，由甲醇气化器 1 产生的甲醇蒸气通过精馏柱 2(保证循环使用的甲醇不含水)后进入到装有原料油和酸性催化剂硫酸的酯化反应器 5 中参与酯化反应，采用泵 19 进行强制搅拌，反应后剩余的甲醇蒸气和反应产生的水（以蒸汽形式）从反应器 5 中出来，经冷凝柱 3 冷凝后返回到气化器 1 中，实现甲醇蒸气的循环利用和将反应产生的水连续带出，达到连续快速酯化和降酸的目的。

以脂肪酸为原料得到的粗产品分离催化剂硫酸后直接进入生物柴油的精馏工艺，以酸值大于 5.0 的高酸值动植物油为原料得到的粗产品分离催化剂硫酸后进入酯交换工艺。工艺条件如下：

- ①反应温度：酯化反应器为 95~105℃；甲醇蒸气发生器为 60~70℃。
- ②甲醇精馏柱回流比：2.0~2.5。
- ③甲醇蒸气通入量：6~8 升/分钟·100g 原料油。
- ④酸性催化剂硫酸用量为原料油重量的 0.2%~1.0%，硫酸先配制成 2%的甲醇溶液，根据酸值不同来确定硫酸所占原料油的比例。

⑤反应时间：30~120 分钟，不同酸值的原料所需反应时间不同，通过测定反应过程中酸值的降低情况确定反应时间。

## 2. 酯交换

在图 1 所示的酯交换反应器 10 中进行，反应结束后先通过反应器 10 回收甲醇，再在甘油分离器 14 中分离甘油，得到的粗生物柴油进入生物柴油的精馏工艺，粗甘油进入副产物回收工艺。工艺条件如下：

①酯交换反应温度：60~80℃。

②酯交换次数：一次。

③反应时间：60~120 分钟，原料中的中性油脂含量不同所需反应时间不同。

④甲醇用量为原料油中脂肪酸甘油酯重量的 20~25%。

⑤碱性催化剂用量为原料油重量的 0.4~1.5%。

冷凝柱 4 装在酯化反应器 5 和酯交换反应器 10 之间。

## 3. 生物柴油精制

在图 1 所示的反应器 15~18 中进行，水蒸汽发生器 16 中产生的水蒸汽从精馏反应器 15 的底部进入，进行水蒸汽蒸馏，蒸出的生物柴油随水蒸汽经冷凝柱 17 冷凝后进入生物柴油分离器 18 中，在 18 中进行生物柴油和水的分离，水从底部返回反应器 16 中，生物柴油从反应器 18 中移走，反应器 15 中的剩余残渣经副产物回收工艺返回到生物柴油制备工艺中。工艺条件如下：

①温度：生物柴油反应器液相为 180~280℃，气相为 120~220℃；水蒸汽发生器为 95~105℃。

②水蒸汽通入量：5~6 升/分钟·100g 原料油，当原料油用量改变时作相应的调整。

## 4. 副产物回收

如图 2 所示，来自生物柴油制备中酯交换反应过程产生的粗甘油在中和反应器 20 中进行酸化处理，在 pH=3.5~4.5，温度 65~75℃条件下回流 30 分钟，然后在酸化油分离器 21 中进行酸化油和甘油层的分离，酸化油返回气相酯化反应器中进行酯化处理，再进行水蒸汽蒸馏精制得到生物柴油。粗甘油贮槽 27 中的甘油层由泵送至碱处理反应器 22 中进行碱性处理，加氢氧化钾溶液至 pH=8 左右，然后在蒸发浓缩反应器 23 中进行浓缩处理，在过滤器 24 中进行过滤得到粗甘油和粗硫酸钾，用于洗涤硫酸钾的甲醇经冷凝管 26 冷凝后在甲醇回收反应器 25 中进行回收。

## 具体实施方式

## 实施例1 油酸生产生物柴油

### 1. 工艺参数

#### ①气相酯化

反应温度：酯化反应器为  $100\pm 5^{\circ}\text{C}$ ；甲醇蒸气发生器为  $65^{\circ}\text{C}$ 。甲醇蒸气通入量：7 升/分钟。甲醇精馏柱回流比：2.5。反应时间：60 分钟。

②生物柴油精制 温度：生物柴油蒸馏釜液相为  $180\sim 200^{\circ}\text{C}$ ，气相为  $145\sim 155^{\circ}\text{C}$ ；水蒸汽发生器为  $100\pm 5^{\circ}\text{C}$ 。水蒸汽通入量：5 升/分钟。

### 2. 生产消耗与输出

生物柴油制备过程中，原料的投入与产物输出的结果如下：

投入：分析纯油酸 100g，甲醇 100g，98%硫酸 1.0g

产出：生物柴油 98.86g（油酸甲酯含量为 99.64%），残渣 0.98g，回收甲醇 79g，回收硫酸 0.95g。

## 实施例2 泔水油生产生物柴油

1. 原料基本情况：原料泔水油的基本情况见表 1。

### 2. 工艺参数

#### ①气相酯化

反应温度：酯化反应器为  $100\pm 5^{\circ}\text{C}$ ；甲醇蒸气发生器为  $65^{\circ}\text{C}$ 。甲醇蒸气通入量：6.5 升/分钟。甲醇精馏柱回流比：2.5。反应时间：120 分钟。

#### ②酯交换

反应温度： $65^{\circ}\text{C}$ 。酯交换次数：一次。反应时间：60 分钟

#### ③生物柴油精制

温度：生物柴油蒸馏釜液相为  $180\sim 250^{\circ}\text{C}$ ，气相为  $120\sim 200^{\circ}\text{C}$ ；水蒸汽发生器为  $100\pm 5^{\circ}\text{C}$ 。水蒸汽通入量：5 升/分钟。

#### ④副产物回收

甘油和硫酸钾回收主要参考甜水中的甘油回收技术。

### 3. 生产消耗与输出

生物柴油制备过程中，原料的投入与产物输出的结果如下：

投入：除水和杂质后的泔水油 100g，甲醇 103.5g(100g 用于气相酯化反应，3.5g 用于酯交换反应)，98%硫酸 1.2g(0.4g 用于气相酯化反应，0.8g 用于副产物回收)，氢氧化钾 0.7g(0.4g 用于酯交换反应，0.3g 用于副产物回收)

产出：生物柴油 93.57g，粗甘油 1.60g（甘油含量为 81.24%），硫酸钾 1.8g，残渣 6.0g，回收甲醇 85g。

#### 4. 产品的主要品质指标

采用本发明的工艺技术制备得到的泔水油生物柴油的主要品质指标见表 2。

#### 实施例 3 小桐子油生产生物柴油

1. 原料基本情况：原料小桐子油的基本情况见表 1。

#### 2. 工艺参数

##### ①气相酯化

反应温度：酯化反应器为  $100 \pm 5^\circ\text{C}$ ；甲醇蒸气发生器为  $65^\circ\text{C}$ 。甲醇蒸气通入量：6 升/分钟。  
甲醇精馏柱回流比：2.0~2.5。反应时间：60 分钟。

##### ②酯交换

反应温度： $65^\circ\text{C}$ 。酯交换次数：一次。反应时间：120 分钟。

##### ③生物柴油精制

温度：生物柴油蒸馏釜液相为  $180 \sim 250^\circ\text{C}$ ，气相为  $120 \sim 200^\circ\text{C}$ ；水蒸汽发生器为  $100 \pm 5^\circ\text{C}$ 。  
水蒸汽通入量：5 升/分钟。

##### ④副产物回收

甘油和硫酸钾回收主要参考甜水中的甘油回收技术。

#### 3. 生产消耗与输出

生物柴油制备过程中，原料的投入与产物输出的结果如下：

投入：小桐子油 100g，甲醇 120g(100g 用于气相酯化反应，20g 用于酯交换反应)，98%硫酸 1.05g(0.2g 用于气相酯化反应，0.85g 用于副产物回收)，氢氧化钾 1.2g(1.0g 用于酯交换反应，0.2g 用于副产物回收)。

产出：生物柴油 96.28g，粗甘油 9.42g（甘油含量为 79.10%），硫酸钾 1.7g，残渣 2.6g（脂肪酸甘油酯含量为 33.34%），回收甲醇 107g。

#### 4. 产品的主要品质指标

采用本发明的工艺技术制备得到的小桐子油生物柴油的主要品质指标见表 2。

#### 实施例 4 菜籽油生产生物柴油

1. 原料基本情况：原料菜籽油的基本情况见表 1。

#### 2. 工艺参数

##### ①酯交换



反应温度：75℃。酯交换次数：一次。反应时间：120分钟。

### ②生物柴油精制

温度：生物柴油蒸馏釜液相为180~250℃，气相为120~200℃；水蒸汽发生器为100±5℃。

水蒸汽通入量：5.5升/分钟。

### ③副产物回收

甘油和硫酸钾回收主要参考甜水中的甘油回收技术。

#### 3. 生产消耗与输出

生物柴油制备过程中，原料的投入与产物输出的结果如下：

投入：菜籽油 100g，甲醇 25g，氢氧化钾 1.2g(1.0g 用于酯交换反应，0.2g 用于副产物回收)，98%硫酸 1.0g(用于副产物回收)，

产出：生物柴油 95.98g，粗甘油 9.95g（甘油含量为 80.25%），硫酸钾 1.7g，残渣 2.78g（脂肪酸甘油酯含量为 74.29%），回收甲醇 13.2g。

#### 4. 产品的主要品质指标

采用本发明的工艺技术制备得到的菜籽油生物柴油的主要品质指标见表 2。

### 实施例 5 大豆油生产生物柴油

1. 原料基本情况：原料大豆油的基本情况见表 1。

#### 2. 工艺参数

##### ①酯交换

反应温度：60℃。酯交换次数：一次。反应时间：90分钟。

##### ②生物柴油精制

温度：生物柴油蒸馏釜液相为180~250℃，气相为120~200℃；水蒸汽发生器为100±5℃。

水蒸汽通入量：5.5升/分钟。

##### ③副产物回收

甘油和硫酸钾回收主要参考甜水中的甘油回收技术。

#### 3. 生产消耗与输出

生物柴油制备过程中，原料的投入与产物输出的结果如下：

投入：大豆油 100g，甲醇 20g，氢氧化钾 1.5g(1.2g 用于酯交换反应，0.3g 用于副产物回收)，98%硫酸 1.1g(用于副产物回收)，

产出：生物柴油 96.79g，粗甘油 9.67g（甘油含量为 80.07%），硫酸钾 1.7g，残渣 2.6g（脂肪酸甘油酯含量为 67.78%），回收甲醇 7.75g。

#### 4. 产品的主要品质指标

采用本发明的工艺技术制备得到的大豆油生物柴油的主要品质指标见表2。

##### 实施例6 亚麻油生产生物柴油

1. 原料基本情况：原料亚麻油的基本情况见表1。

##### 2. 工艺参数

###### ①酯交换

反应温度：65℃。酯交换次数：一次。反应时间：90分钟。

###### ②生物柴油精制

温度：生物柴油蒸馏釜液相为180~250℃，气相为120~200℃；水蒸汽发生器为100±5℃。

水蒸汽通入量：5.5升/分钟。

###### ③副产物回收

甘油和硫酸钾回收主要参考甜水中的甘油回收技术。

##### 3. 生产消耗与输出

生物柴油制备过程中，原料的投入与产物输出的结果如下：

投入：亚麻油 100g，甲醇 20g，氢氧化钾 1.1g(1.0g 用于酯交换反应，0.1g 用于副产物回收)，98%硫酸 0.95g(用于副产物回收)，

产出：生物柴油 96.66g，粗甘油 9.67g（甘油含量为 80.02%），硫酸钾 1.4g，残渣 2.83g（脂肪酸甘油酯含量为 71.99%），回收甲醇 6.8g。

#### 4. 产品的主要品质指标

采用本发明的工艺技术制备得到的亚麻油生物柴油的主要品质指标见表2。

##### 实施例7 花生油生产生物柴油

1. 原料基本情况：原料油棕榈油的基本情况见表1。

##### 2. 工艺参数

###### ①酯交换

反应温度：60℃。

酯交换次数：一次

反应时间：90分钟

###### ②生物柴油精制

温度：生物柴油蒸馏釜液相为180~250℃，气相为120~200℃；水蒸汽发生器为100±5℃。

水蒸汽通入量：5.5 升/分钟。

### ③副产物回收

甘油和硫酸钠回收主要参考甜水中的甘油回收技术。

### 3. 生产消耗与输出

生物柴油制备过程中，原料的投入与产物输出的结果如下：

投入：花生油 100g，甲醇 20g，氢氧化钠 1.2g(1.0g 用于酯交换反应，0.2g 用于副产物回收)，98%硫酸 1.0g(用于副产物回收)，

产出：生物柴油 95.41g，粗甘油 9.50g（甘油含量为 82.07%），硫酸钠 1.5g，残渣 2.93g（脂肪酸甘油酯含量为 59.50%），回收甲醇 7.45g。

### 4. 产品的主要品质指标

采用本发明的工艺技术制备得到的花生油生物柴油的主要品质指标见表 2。

## 实施例 8 棕榈油生产生物柴油

1. 原料基本情况：原料油棕榈油的基本情况见表 1。

### 2. 工艺参数

#### ①酯交换

反应温度：70℃。

酯交换次数：一次

反应时间：90 分钟

#### ②生物柴油精制

温度：生物柴油蒸馏釜液相为 180~250℃，气相为 120~200℃；水蒸汽发生器为 100±5℃。水蒸汽通入量：5.5 升/分钟。

③副产物回收 甘油和硫酸钠回收主要参考甜水中的甘油回收技术。

### 3. 生产消耗与输出

生物柴油制备过程中，原料的投入与产物输出的结果如下：

投入：棕榈油 100g，甲醇 20g，氢氧化钠 1.3g(1.0g 用于酯交换反应，0.3g 用于副产物回收)，98%硫酸 1.1g(用于副产物回收)，产出：生物柴油 95.10g，粗甘油 10.67g（甘油含量为 80.25%），硫酸钠 1.7g，残渣 4.5g（脂肪酸甘油酯含量为 76.62%），回收甲醇 7.3g。

### 4. 产品的主要品质指标

采用本发明的工艺技术制备得到的棕榈油生物柴油的主要品质指标见表 2。

表1 各种原料的基本指标

原料	密度 (g/mL, 20℃)	皂化值 (mg KOH/g)	酸值 (mg KOH/g)	不皂化物 (%)	脂肪甘油酯 (%)	理论甘油 含量(%)	相对 分子量
泔水油	0.89	194.3	163.0	2.82	15.24	1.89	323.5
小桐子油	0.9093	183.6	19.0	1.20	89.98	9.08	759.5
菜籽油	0.9115	192.7	0.4	2.51	97.29	10.05	869.8
大豆油	0.9178	198.8	1.6	1.28	97.91	10.47	833.2
亚麻油	0.9149	189.2	0.7	2.52	97.13	10.03	883.0
花生油	0.9172	192.7	0.3	1.25	98.60	10.14	870.7
棕榈油	0.92	197.4	0.7	2.31	97.34	10.55	846.6

表2 生物柴油的主要品质指标

分析项目	产品指标						
	泔水油	小桐油	菜籽油	大豆油	亚麻油	花生油	棕榈油
	生物柴油	生物柴油	生物柴油	生物柴油	生物柴油	生物柴油	生物柴油
密度 (g/cm <sup>3</sup> , 20℃)	0.8775	0.8742	0.8764	0.8800	0.8800	0.8783	0.8754
馏程(95%), °C	290	294	292	295	290	302	296
粘度 (mm <sup>2</sup> /s, 40℃)	4.1	3.6	4.0	4.5	4.4	4.2	4.3
闪点(°C)(开口杯)	152	153	156	156	158	160	152
燃点(°C)(开口杯)	174	176	186	178	184	178	176
中和值(mgKOH/g 油)	0.8	0.5	0.2	0.7	0.6	0.3	0.4
水分 (mg/kg)	240	280	200	170	50	300	200
脂肪酸甲酯(%)	99.38	98.82	98.55	98.94	96.50	98.41	97.30
总甘油含量(%)	0.05	0.08	0.08	0.04	0.24	0.10	0.15
碘值	88.7	88.6	107.6	107.4	125.6	121.1	82.7
杂质(%)	无	无	无	无	无	无	无
硫(%)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
灰分(%)	无	无	无	无	无	无	无
铜腐蚀 (铜片 50℃, 3 小时)	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
热值(KJ/g)	38.15	39.12	38.76	40.83	—	40.22	39.90

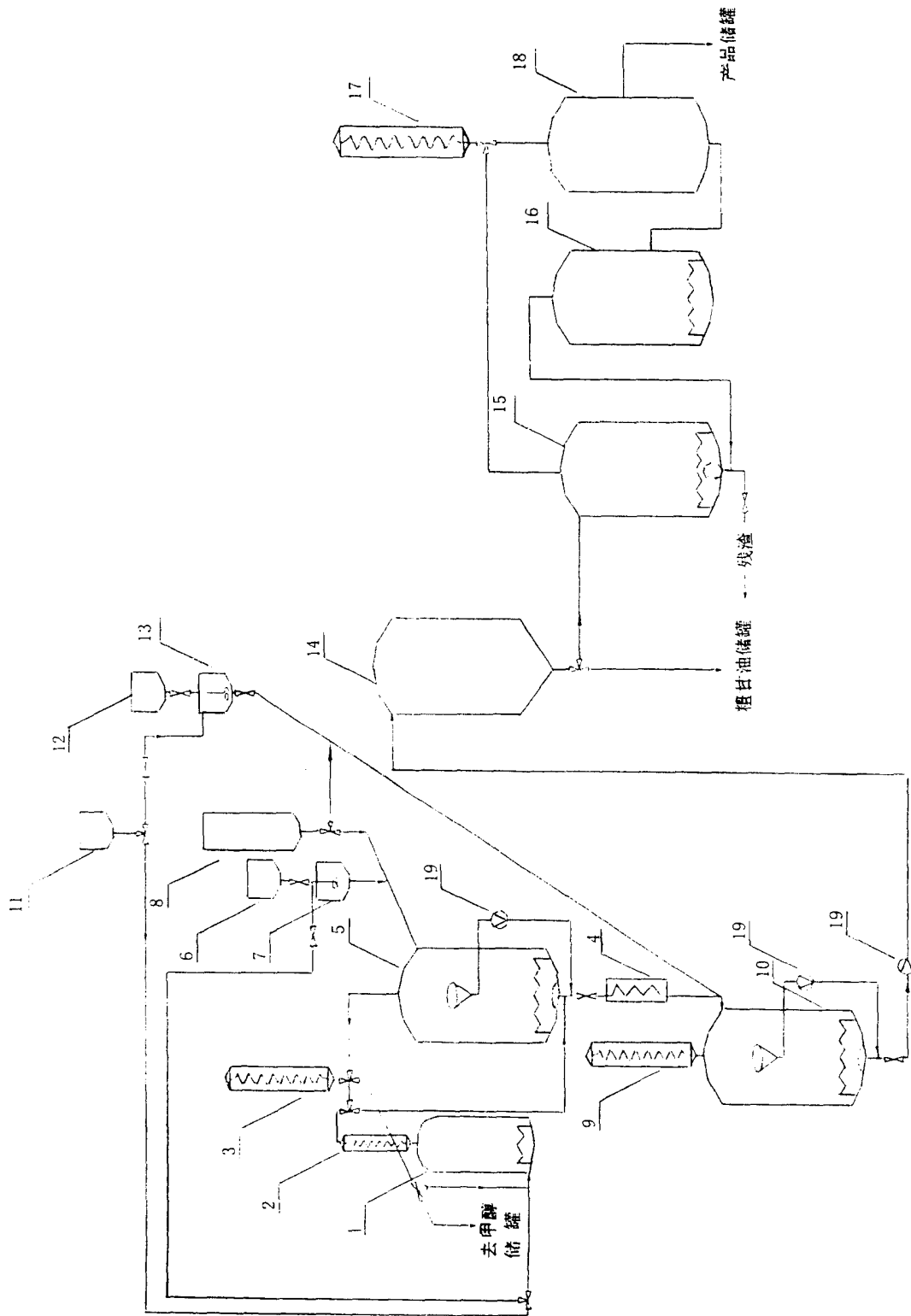


图 1

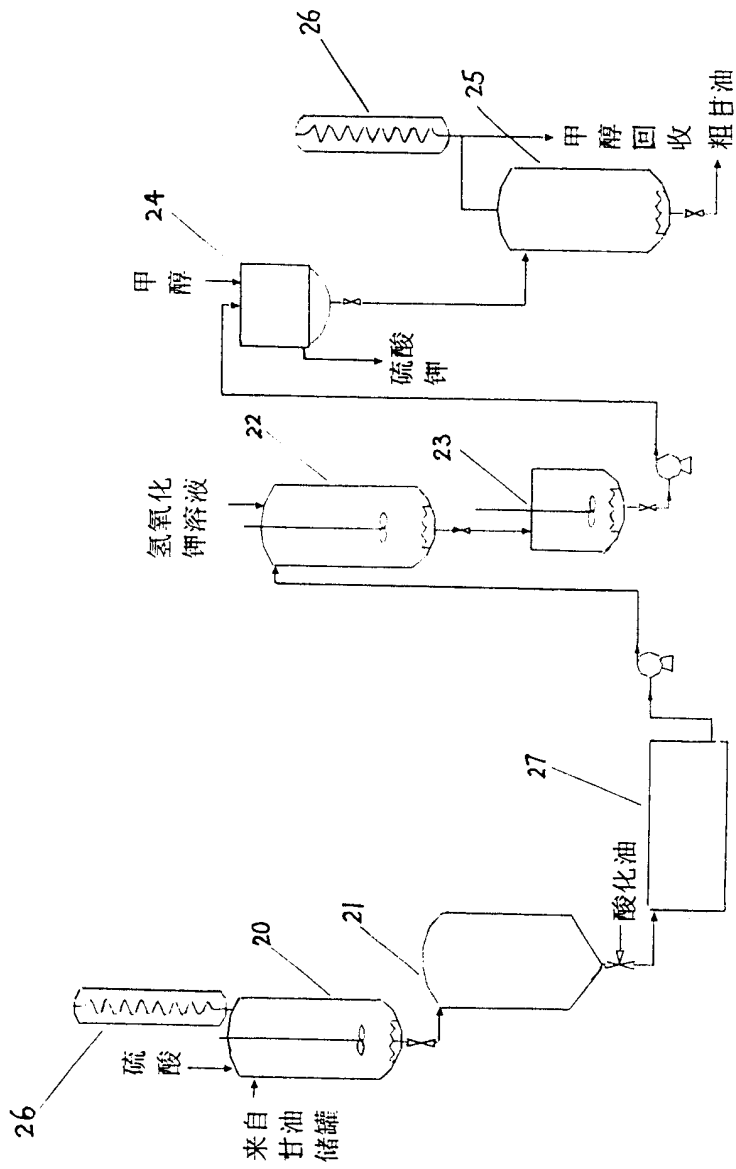


图 2