

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C11C 3/10 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200510087069.3

[43] 公开日 2007年1月31日

[11] 公开号 CN 1904013A

[22] 申请日 2005.7.26

[21] 申请号 200510087069.3

[71] 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲6号

共同申请人 中国石油化工股份有限公司石油化
工科学研究院

[72] 发明人 王海京 闵恩泽 杜泽学 吴巍
高国强 李蓓

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 徐舒 庞立志

权利要求书1页 说明书4页

[54] 发明名称

一种降低油脂酸值的方法

[57] 摘要

本发明提供一种降低油脂酸值的方法,包括:
将高酸值油脂和 C1 ~ C6 一元醇在固定床反应器中
于温度 170 ~ 280℃、压力 5 ~ 12MPa 的条件下进行
反应,收集酸值降低了的油脂混合物。采用本发明
方法对高酸值原料进行预处理,可有效降低原料的
酸值,使后续酯交换反应容易进行,制备得到的生
物柴油的酸值容易达到 0.8mgKOH/g 油(美国生物
柴油标准)的要求。

1. 一种降低油脂酸值的方法,包括:将油脂和 C1~C6 一元醇在固定床反应器中于温度 170~280℃、压力 5~12Mpa 的条件下进行反应,收集酸值降低了的油脂混合物。
2. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于,所述固定床反应器是管式反应器。
3. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述油脂的酸值为 1~60mgKOH/g。
4. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述一元醇是甲醇或乙醇。
5. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,反应温度为 200~235℃,压力为 6~10Mpa。
6. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,一元醇与油脂的摩尔比为 3~60: 1,液时空速为 0.5~6h⁻¹。
7. 按照权利要求 6 所述的方法,其特征在于,一元醇与油脂的摩尔比为 4~12: 1,液时空速为 0.5~4h⁻¹。

一种降低油脂酸值的方法

技术领域

本发明涉及一种降低油脂酸值的方法。

背景技术

生物柴油可通过油脂与一元醇（一般是低碳醇，如 C1-C6 的一元醇）进行酯交换反应制得。当油脂与甲醇进行酯交换反应时，反应产物中有脂肪酸甲酯即生物柴油，另外还有单甘酯、二甘酯、甘油等副产物。

用高酸值油脂制备生物柴油前一般需对原料进行降低酸值处理，如采用预酯化法，DE3444893 所用方法为：（1）对甲苯磺酸、甲苯磺酸或硫酸为催化剂，常压、50~120℃，将游离脂肪酸与醇进行酯化，对油料进行预酯化处理，（2）反应混合物静置分成含催化剂和水的醇相和油相。（3）把油相中水用萃取方法除去。（4）在碱性催化剂存在下，将萃取后的油相与醇进行酯交换反应。这个工艺步骤多，流程长，物料损失大。

CN1031070C 采用浓硫酸、磷酸或对甲苯磺酸、甲苯磺酸及萘磺酸为催化剂，将油料与醇在 80~160℃ 条件下，在带搅拌的釜式反应器中，进行预酯化反应。反应完成后，加入醇和过量碱，首先中和酸性催化剂和残留游离脂肪酸，剩余碱作为酯交换反应催化剂。

采用上述预酯化过程，遗留的酸催化剂要被碱中和，碱金属催化剂的用量会增加，加工流程较长，设备投资，能耗大幅上升，另外，需把碱性催化剂从产物中除去，有大量废水产生。回收甘油困难。

US2494366 采用过量碱中和游离脂肪酸来降低高酸值油脂中的酸值，并进行甲酯化反应，碱与游离脂肪酸形成的皂在甲酯化后用硫酸反中和放出游离酸，这部分游离酸在酸催化作用下，再进行一次酯化，最终产品经中和，过滤和精馏得到甲酯产品，这个工艺步骤多，流程长，物料损失大，无机废料多。

由现有技术看出：对于酸值较高的油料，如酸值大于 1.0mgKOH/g，一般需要对油料预先进行酯化处理，把其中的游离脂肪酸变为脂肪酸甲酯，这个过程如采用硫酸等作为催化剂，腐蚀严重，会产生大量废酸、废水；如采用固体酸为催化剂，存在催化剂较贵、使用周期较短的问题。如用碱中和游离脂肪酸也有同样问题存在。

发明内容

本发明提供一种无需催化剂并且不产生废水、废渣的降低油脂酸值的方法。

本发明提供的方法是：将高酸值油脂和 C1~C6 一元醇在固定床反应器中进行反应，收集酸值降低了的油脂混合物，其中反应器温度 170~280℃，最好 200~235℃，压力 5~12Mpa，最好 6~10Mpa。

具体地说，按本发明提供的方法可以采用管式反应器，油脂和醇可单独提供给反应器，或将它们予混合后提供给反应器，在提供给反应器之前，可用预热器将物料预热，也可直接进入反应器，这样，反应器既起到预热器的作用，也起到反应器的作用。如采用预热器，可将油脂和醇分别预热或混合后，一起预热。

所述的油脂包括植物油脂，还包括各种动物油脂，另外还包括来自微生物、藻类等物质中的油料；甚至还包括煎炸油、变质的废油等。植物油脂如大豆油、菜籽油、花生油、向日葵籽油、棕榈油、椰子油以及来自于其它各种农作物和野生植物的果、茎、叶、枝干和根部的含有脂肪基的物质（包括造纸过程中产生的木浆浮油）。动物油脂如猪油、牛油、羊油、鱼油等。原料油的酸值可在很大的范围内变化，如 1~60mgKOH/g。不皂化物也可在 1~6g/100g 油范围内变化。

所述的一元醇是指 C1~C6 的一元脂肪醇，可以是饱和醇或不饱和醇。如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、烯丙醇、正丁醇及其异构体、戊醇及其异构体等。可使用单独的醇或它们的混合物。优选甲醇或乙醇。

本发明提供的方法升高反应温度，反应转化率会提高，因为从动力学角度而言，温度升高有利于反应进行，但随着温度升高，反应产物颜色越深，越容易产生焦质，同时，也会导致甘油分解，因此，反应器温

度为 170~280℃, 最好 200~235℃。

较高压力对反应有利, 但压力太高, 使装置的投资和操作费用提高较多, 所以, 压力为 5~12Mpa, 最好 6~10Mpa。

液时空速可在很大范围内变化, 较高液时空速可使设备生产能力增加, 但液时空速过高, 反应效果变差, 所以, 液时空速一般为 0.5~6h⁻¹, 最好为 0.5~4h⁻¹时, 反应结果较好。

本发明方法中一元醇与油脂的摩尔比可在很大范围内变化, 甲醇与油的摩尔比过高会使物料在反应器中停留时间缩短。也使装置能耗和操作费用增加, 使设备的利用率下降。所以, 一元醇与油脂的摩尔比为 3~60: 1, 最好为 4~12: 1。

采用本发明方法, 降低酸值的反应可在较大的空速或较缓和的条件下进行, 使物料不容易发生变质, 对物料处理能力增加, 加工成本下降。对于高酸值原料进行预处理, 可有效降低原料的酸值, 使后续酯交换反应后, 得到的生物柴油的酸值容易达到 0.8mgKOH/g 油(美国生物柴油标准)的要求, 无须进行后续降酸值处理。

具体实施方式

下面通过实例进一步说明本发明, 但本发明并不限于此。

实施例 1

将酸值 28mgKOH/g 的植物毛油以液时空速 4.6h⁻¹、醇油摩尔比 5 提供到管式反应器中, 反应器中温度 280℃, 压力 10Mpa, 反应粗产物经分离得到的酯相酸值 4.9mgKOH/g。

实施例 2

将酸值 28mgKOH/g 的植物毛油以液时空速 1.2h⁻¹、醇油摩尔比 5 提供到管式反应器中, 反应器中温度 235℃, 压力 8Mpa, 反应粗产物经分离得到的酯相酸值 4.0mgKOH/g。

实施例 3

将酸值 28mgKOH/g 的植物毛油以液时空速 1.2h⁻¹、醇油摩尔比 12 提供到管式反应器中, 反应器中温度 220~225℃, 压力 8.5Mpa, 反应粗产物经分离得到的酯相酸值 5.1mgKOH/g。

实施例 4

将酸值 28mgKOH/g 的植物毛油以液时空速 0.6h^{-1} ，醇油摩尔比 10 提供到管式反应器中，反应器中温度 $210\sim 215^\circ\text{C}$ ，压力 9Mpa，反应粗产物经分离得到的酯相酸值 3.2mgKOH/g。

实施例 5

将酸值 52mgKOH/g 的植物毛油以液时空速 0.6h^{-1} ，醇油摩尔比 12 提供到管式反应器中，反应器中温度 $215\sim 220^\circ\text{C}$ ，压力 10Mpa，反应粗产物经分离得到的酯相酸值 5.9mgKOH/g。

实施例 6

将实施例 2 中酸值 4mgKOH/g 的酯相以液时空速 1.2h^{-1} ，醇原料摩尔比 5 提供到管式反应器中，反应器中温度 $270\sim 280^\circ\text{C}$ ，压力 $8\sim 9\text{Mpa}$ ，反应粗产物经分离得到脂肪酸甲酯酸值 0.8mgKOH/g。