



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104450207 A

(43) 申请公布日 2015. 03. 25

(21) 申请号 201410557750. 9

(22) 申请日 2014. 10. 20

(71) 申请人 北京化工大学

地址 100029 北京市朝阳区北三环东路 15
号

(72) 发明人 聂俊 宋国强 马贵平

(74) 专利代理机构 北京思海天达知识产权代理
有限公司 11203

代理人 刘萍

(51) Int. Cl.

C11C 3/04(2006. 01)

C11C 3/10(2006. 01)

C10L 1/02(2006. 01)

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

甘油酯化法降低地沟油或酸化油酸值的改进
工艺

(57) 摘要

本发明涉及甘油酯化法降低地沟油或酸化油酸值的改进工艺。其特征在于包括如下步骤:200-250℃反应温度下,直接将未经脱水处理的地沟油与质量含量大于80%的工业甘油一起,于-0.9到-0.2MPa压力下真空脱除酯化反应水,其中甘油加入量为地沟油游离酸摩尔数的0.5-2.0倍;在此反应条件下,经1至2小时的酯化脱水反应。将酯化脱水反应后的地沟油进行酯交换反应和精馏,得到生物柴油产品。在该工艺条件下,可使地沟油或酸化油的酸值小于0.5mgKOH/g以下。

1. 甘油酯化法降低地沟油或酸化油酸值的改进工艺,其特征在于包括如下步骤:

200-250℃反应温度下,直接将未经脱水和脱胶质处理的地沟油或酸化油与质量含量大于80%的工业甘油一起,于-0.9到-0.2MPa压力下真空脱除酯化反应水,其中甘油加入量为地沟油或酸化油游离酸摩尔数的0.5-2.0倍;在此反应条件下,经1至2小时的酯化脱水反应。

2. 根据权利要求1所述的甘油酯化法降低地沟油或酸化油酸值的改进工艺,其特征在于包括如下步骤:

反应温度为为230℃。

3. 根据权利要求1所述的甘油酯化法降低地沟油或酸化油酸值的改进工艺,其特征在于:

酯化脱水反应反应时间为11.5小时。

4. 根据权利要求1所述的甘油酯化法降低地沟油或酸化油酸值的改进工艺,其特征在于:

降酸处理后的地沟油或酸化油直接与甲醇进行酯交换反应,并经精馏后,得到合格的生物柴油产品。

甘油酯化法降低地沟油或酸化油酸值的改进工艺

技术领域

[0001] 本发明属于生物质能源领域。

背景技术

[0002] 地沟油主要是废弃动物油脂、泔水油、多次反复加热使用及从餐饮企业下水道收集的垃圾油。与食用油相比,地沟油中的重金属、毒素(如丙烯醛、黄曲霉毒素)严重超标,过氧化值远远超过国家标准 0.15%,长期摄入会破坏白血球和消化道黏膜,引起食物中毒,诱发多种疾病,甚至致癌。因此,由地沟油制备生物柴油,是目前解决地沟油危害和资源综合利用的最重要途径。

[0003] 由市场回收得到的地沟油,由于含有较多的脂肪酸,一般酸值都较高,在 80-100mgKOH/g 左右(油酸酸值为 180mgKOH/g),目前由地沟油制备生物柴油的工艺路线主要有:①酸碱两步法,即将酸值为 80-100mgKOH/g 的地沟油,经脱水处理后,在硫酸的催化下,与甲醇或甘油发生酯化和酯交换反应,使酸值降低到 2mgKOH/g 以下,然后再将该降酸反应液在强碱催化下,与甲醇进行酯交换反应,最后经精馏,得到合格的生物柴油产品。该工艺具有腐蚀强、含盐废水排放凉的缺陷,也是目前最普遍使用的工艺;②生物酶催化法,此法是直接将地沟油与甲醇在酯化酶的催化下,发生酯化和酯交换反应,一步得到生物柴油产品。该法具有较好的发展前景,但从目前的中试情况来看,还存在反应时间长、能源消耗大、酯化酶成本过高的缺陷,不能大规模工业化;③超临界法,该法即是在较高温度和强酸催化下,使得地沟油与甲醇在压力反应釜或管式反应器中,进行酯化和酯交换反应,降低地沟油酸值,最后再经强碱催化的酯交换反应,达到生物柴油产品。该法虽然可以降低强酸的用量,但由于未打破反应平衡,酯化和酯交换反应不能进行完全,酸值最低只能达到 10mgKOH/g 左右,不能直接进行下部酯交换反应,另外设备腐蚀严重,没法进行工业化应用。

发明内容

[0004] 如上所述,现有的地沟油降酸技术,不管是工业化技术、中试技术还是实验室研究技术,都存在一些缺陷,如:酸值不能降到 0.5mgKOH/g 以下、需要腐蚀性极强的强酸或高价的酯化酶催化剂、废弃排放物多、生产成本高等缺陷。

[0005] 甘油酯化法降低地沟油或酸化油酸值的改进工艺,其特征在于包括如下步骤:

[0006] 200-250℃ 反应温度下,直接将未经脱水和脱胶质处理的地沟油或酸化油与质量含量大于 80% 的工业甘油一起,于 -0.9 到 -0.2MPa 压力下真空脱除酯化反应水,其中甘油加入量为地沟油或酸化油游离酸摩尔数的 0.5-2.0 倍;在此反应条件下,经 1 至 2 小时的酯化脱水反应。

[0007] 进一步,反应温度为 230℃。

[0008] 进一步,酯化脱水反应反应时间为 11.5 小时。

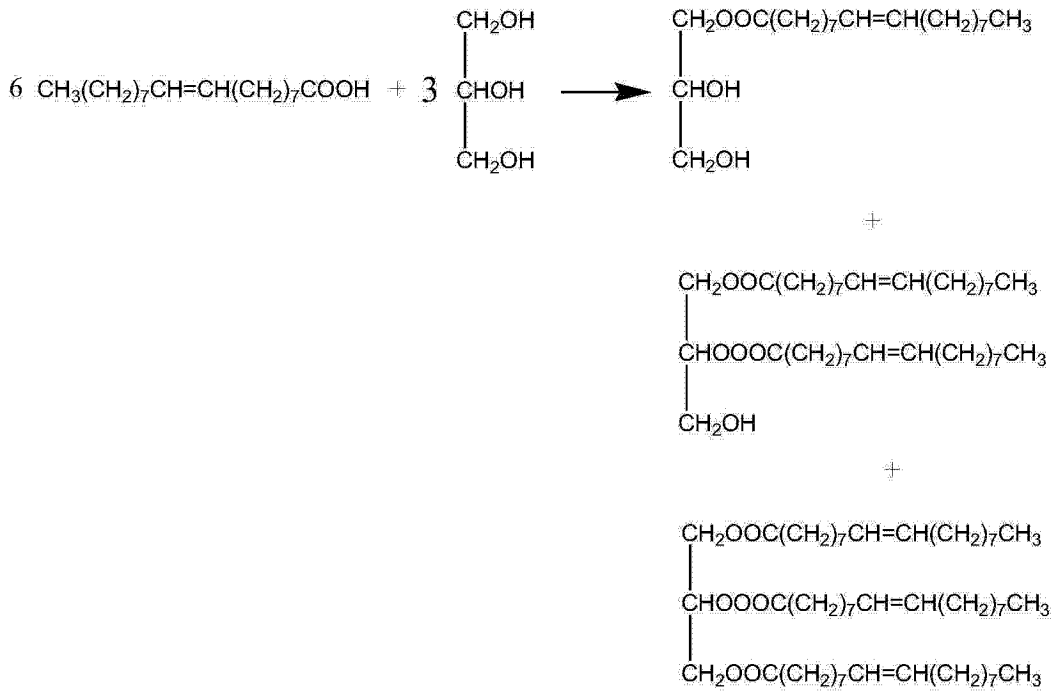
[0009] 然后,可直接将此经降酸反应后的地沟油或酸化油进行后续的酯交换反应和精馏,得到合格的生物柴油产品。该法具有安全、高效、环保、节能、无腐蚀的优点,并可进行连

续化生产。在该工艺条件下,可使地沟油或酸化油的酸值小于 0.5mgKOH/g 以下。

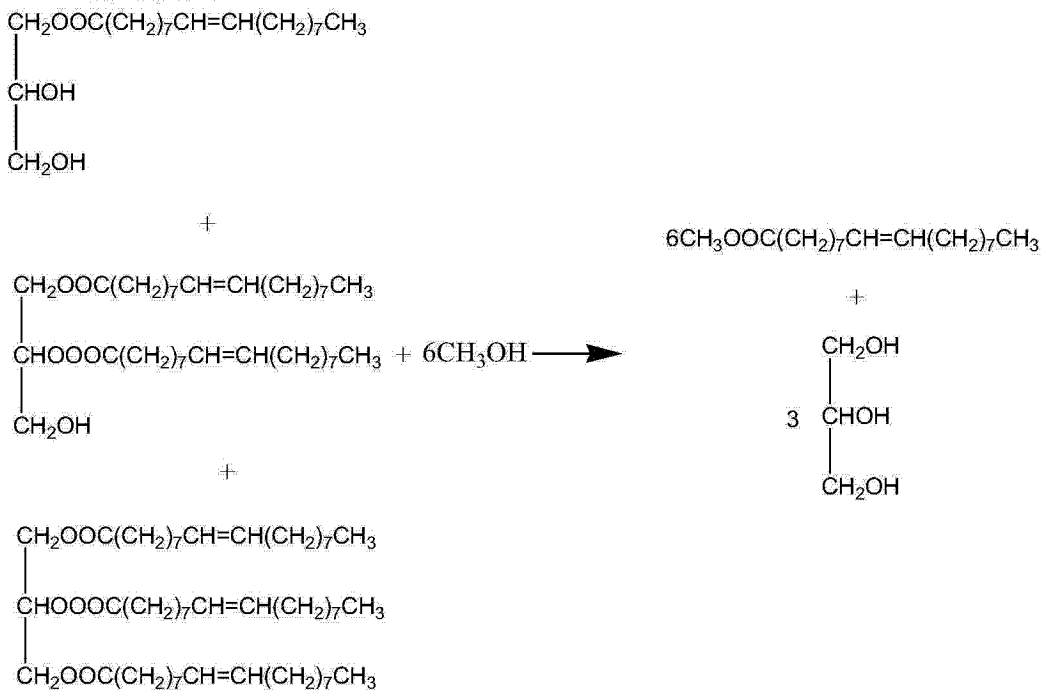
[0010] 反应原理

[0011] (1) 降酸反应

[0012]



(2) 酯交换反应



具体实施方式

[0013] 实施例一：

[0014] 在装有蒸馏装置和减压系统的四口反应瓶中,加入酸值为 20mgKOH/g 的未经脱水处理的地沟油 300g,加入质量含量为 80%的工业甘油 18g,密闭反应系统,抽真空

至 -0.6MPa ，于 230°C 反应温度下，真空脱除酯化反应水，经 2 小时的酯化脱水反应，可使地沟油酸值降低到 0.3mgKOH/g 。降酸后的地沟油，可直接进行后续的酯交换反应和精馏，得到生物柴油产品，废弃排放物极少。

[0015] 实施例二：

[0016] 在装有蒸馏装置和减压系统的四口反应瓶中，加入酸值为 20mgKOH/g 的未经脱水处理的地沟油 300g ，加入质量含量为 80% 的工业甘油 18g ，密闭反应系统，抽真空至 -0.6MPa ，于 230°C 反应温度下，真空脱除酯化反应水，经 1 小时的酯化脱水反应，可使地沟油酸值降低到 1.2mgKOH/g 。降酸后的地沟油，可直接进行后续的酯交换反应和精馏，得到生物柴油产品，废弃排放物极少。

[0017] 实施例三：

[0018] 在装有蒸馏装置和减压系统的四口反应瓶中，加入酸值为 20mgKOH/g 的未经脱水处理的地沟油 300g ，加入质量含量为 80% 的工业甘油 24g ，密闭反应系统，抽真空至 -0.6MPa ，于 230°C 反应温度下，真空脱除酯化反应水，经 1 小时的酯化脱水反应，可使地沟油酸值降低到 0.5mgKOH/g 。降酸后的地沟油，可直接进行后续的酯交换反应和精馏，得到生物柴油产品，废弃排放物极少。

[0019] 实施例四：

[0020] 在装有蒸馏装置和减压系统的四口反应瓶中，加入酸值为 60mgKOH/g 的未经脱水处理的地沟油 300g ，加入质量含量为 80% 的工业甘油 24g ，密闭反应系统，抽真空至 -0.6MPa ，于 230°C 反应温度下，真空脱除酯化反应水，经 2 小时的酯化脱水反应，可使地沟油酸值降低到 0.4mgKOH/g 。降酸后的地沟油，可直接进行后续的酯交换反应和精馏提纯，得到生物柴油产品，废弃排放物极少。

[0021] 实施例五：

[0022] 在装有蒸馏装置和减压系统的四口反应瓶中，加入酸值为 80mgKOH/g 的未经脱水处理的地沟油 300g ，加入质量含量为 80% 的工业甘油 30g ，密闭反应系统，抽真空至 -0.6MPa ，于 230°C 反应温度下，真空脱除酯化反应水，经 2 小时的酯化脱水反应，可使地沟油酸值降低到 0.4mgKOH/g 。降酸后的地沟油，可直接进行后续的酯交换反应和精馏提纯，得到生物柴油产品，废弃排放物极少。

[0023] 实施例六：

[0024] 在装有蒸馏装置和减压系统的四口反应瓶中，加入酸值为 100mgKOH/g 的未经脱水处理的地沟油 300g ，加入质量含量为 80% 的工业甘油 36g ，密闭反应系统，抽真空至 -0.6MPa ，于 230°C 反应温度下，真空脱除酯化反应水，经 2 小时的酯化脱水反应，可使地沟油酸值降低到 0.5mgKOH/g 。降酸后的地沟油，可直接进行后续的酯交换反应和精馏提纯，得到生物柴油产品，废弃排放物极少。

[0025] 实施例七：

[0026] 在装有蒸馏装置和减压系统的四口反应瓶中，加入酸值为 160mgKOH/g 的未经脱水处理的地沟油 300g ，加入质量含量为 80% 的工业甘油 50g ，密闭反应系统，抽真空至 -0.6MPa ，于 230°C 反应温度下，真空脱除酯化反应水，经 2 小时的酯化脱水反应，可使地沟油酸值降低到 0.7mgKOH/g 。降酸后的地沟油，可直接进行后续的酯交换反应和精馏提纯，得到生物柴油产品，废弃排放物极少。