

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610124888.5

[51] Int. Cl.

C10G 3/00 (2006.01)

C07F 9/10 (2006.01)

C07C 31/22 (2006.01)

[43] 公开日 2007年5月9日

[11] 公开号 CN 1958728A

[22] 申请日 2006.10.30

[21] 申请号 200610124888.5

[71] 申请人 华中科技大学

地址 430074 湖北省武汉市洪山区珞喻路
1037号

[72] 发明人 余龙江 金波 朱敏 樊培

[74] 专利代理机构 华中科技大学专利中心
代理人 曹葆青

权利要求书2页 说明书7页

[54] 发明名称

利用植物油下脚料炼制生物柴油、磷脂和甘油的方法

[57] 摘要

本发明公开了一种利用植物油下脚料炼制生物柴油、磷脂和甘油的方法：原料经萃取分离出磷脂、中性油和皂；中性油经酯交换反应获得生物柴油和甘油；皂再经过酸化和酯化反应生成生物柴油。该方法的反应时间短，工艺简化，生物柴油的转化率高，并且该方法还具有能耗低、产品易于回收、排放物无污染等特点。小批量生产的生物柴油，其性能达到国外生物柴油(DIN V 51.606)及我国的2#柴油标准。综合利用下脚料变废为宝，大大的降低了生物柴油生产成本，本发明具有工业化扩大生产的潜力。

1、一种利用植物油下脚料炼制生物柴油、磷脂和甘油的方法，其步骤包括：

(1) 萃取：在新产生的下脚料中加入饱和食盐水，每100g下脚料加入5~15ml饱和食盐水，混合均匀；然后加入有机溶剂，每100g下脚料加入100~200ml有机溶剂，再混合均匀，离心后分为3层：上层为有机相，中间层为皂，下层为水相，所使用的有机溶剂为正己烷、石油醚或乙醚；

(2) 分离磷脂和中性油：取上层有机相蒸发回收有机溶剂，浓缩物用乙醚溶解，再加入溶液体积1~3倍的丙酮，有浅黄色沉淀析出；然后抽滤，收集滤饼；滤饼于40~60℃条件下真空干燥，得淡黄色磷脂，滤液再蒸发回收丙酮，剩余部分为中性油；

(3) 酯交换反应：收集萃取获得的中性油经蒸发脱水后加入到带回流装置的反应器中，水浴加热至50~60℃，再加入甲醇和碱性催化剂，甲醇与中性油的摩尔比为5.5~6.5:1，碱性催化剂与中性油的质量比为0.5~1.5:100；在60~70℃的温度条件下，将上述成分混合反应1.0~1.5h；下层用酸中和后再离心取轻相或静置取上层溶液，蒸发回收甲醇，剩余部分经水洗、干燥后得生物柴油；下层用酸中和后再离心分离，取上层溶液，经蒸发回收甲醇，剩余部分为粗甘油；所使用的碱性催化剂为氢氧化钠、氢氧化钾、甲醇钠或甲醇钾；

(4) 酯化反应：取步骤(1)中得到的皂相，与40~60%硫酸混合搅拌，皂和硫酸的质量比10:1.5~2.0，加热至90~100℃反应1.0~1.5h，静置后分为两层，上层油相经水洗干燥后得混合脂肪酸；将混合脂肪酸加入到带回流装置的反应器中，水浴加热至50~60℃，再加入甲醇和浓硫酸，甲醇与混合脂肪酸的摩尔比为5~6:1，浓硫酸与混合脂肪酸的质量比为5~6:100；在70~90℃的温度条件下，将上述成分混合反应4~6h；将反应混合物静置或离心分层，取上层酯相，蒸发回收甲醇，剩余部分经水洗、干燥后即得生物柴油；下层水相用CaO中和后离心除去CaSO₄沉淀，水相再循环

使用。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于：所使用原料为菜籽油、大豆油、棉籽油、花生油或玉米油的下脚料。

利用植物油下脚料炼制生物柴油、磷脂和甘油的方法

技术领域

本发明属于生物能源领域，具体涉及一种以植物油下脚料为原料炼制生物柴油并同时获取高附加值副产品磷脂、甘油的方法。

背景技术

随着全球经济的发展,全世界范围内的能源消耗量日益增加。而与之相反,传统能源的储量十分有限。并且,随着人类环境保护意识的增强,迫切要求人们寻找新的替代能源。在这样的环境下,生物燃料技术应运而生。生物柴油作为石油柴油的替代品,具有巨大的潜力和广阔的市场前景。

生物柴油具有环境友好的特点,不含芳香烃且含硫量很低,和石油柴油相比,大大减少了主要污染物的排放,废气排放指标符合严格的欧洲III号标准;更为重要的是生物柴油具有可再生性,其资源不会枯竭,并且还具有良好的润滑性能、燃烧充分、运输与使用安全等性能。

目前生物柴油的主要生产方法是化学酯交换法。酯交换法(即醇解法)是利用甲醇等醇类物质与天然植物油或动物脂肪中主要成分甘油三酯发生酯交换反应,利用甲氧基取代长链脂肪酸上的甘油基,将甘油三酯断裂为脂肪酸甲酯,从而减短碳链长度,降低油料的粘度,改善油料的流动性和汽化性能,达到作为燃料使用的要求。但是目前生物柴油的主要问题是成本较高,产品与石化柴油相比尚不具有竞争力。生物柴油制备成本的75%是原料成本,因此采用廉价原料并提高转化率从而降低成本是生物柴油实用化的关键。下脚料是油脂生产过程中的副产品,我国每年下脚料总量在100万吨以上,长期以来,下脚料资源没有得到充分利用,部分下脚料用来生产劣质肥皂和质量较差的粗脂肪酸,甚至废弃,这无疑造成了环境污染和自然资源的极大浪费。所以,采用价格低廉的下脚料为原料来制备生物柴油是降低生产成本的一条有效途径,如果能通过炼制进行综合利用,同时获得

高附加值的磷脂、甘油等副产品则可进一步增加生物柴油的市场竞争力。

发明内容

本发明的目的在于提供一种利用植物油下脚料炼制生物柴油、磷脂和甘油的方法，该方法的反应时间短，工艺简化，生物柴油的转化率高，并且还具有能耗低、产品易于回收和排放物无污染等特点。

本发明提供一种利用植物油下脚料炼制生物柴油、磷脂和甘油的方法，其步骤包括：

(1) 萃取：在新产生的下脚料中加入饱和食盐水，每100g下脚料加入5~15ml饱和食盐水，混合均匀；然后加入有机溶剂，每100g下脚料加入100~200ml有机溶剂，再混合均匀，离心后分为3层：上层为有机相，中间层为皂，下层为水相，所使用的有机溶剂为正己烷、石油醚或乙醚；

(2) 分离磷脂和中性油：取上层有机相蒸发回收有机溶剂，浓缩物用乙醚溶解，再加入溶液体积1~3倍的丙酮，有浅黄色沉淀析出；然后抽滤，收集滤饼；滤饼于40~60℃条件下真空干燥，得淡黄色磷脂，滤液再蒸发回收丙酮，剩余部分为中性油；

(3) 酯交换反应：收集萃取获得的中性油经蒸发脱水后加入到带回流装置的反应器中，水浴加热至50~60℃，再加入甲醇和碱性催化剂，甲醇与中性油的摩尔比为5.5~6.5:1，碱性催化剂与中性油的质量比为0.5~1.5:100；在60~70℃的温度条件下，将上述成分混合反应1.0~1.5h；下层用酸中和后再离心取轻相或静置取上层溶液，蒸发回收甲醇，剩余部分经水洗、干燥后即得生物柴油；下层用酸中和后再离心分离，取上层溶液，经蒸发回收甲醇，剩余部分为粗甘油；所使用的碱性催化剂为氢氧化钠、氢氧化钾、甲醇钠或甲醇钾；

(4) 酯化反应：取步骤(1)中得到的皂相，与40~60%硫酸混合搅拌，皂和硫酸的质量比10:1.5~2.0，加热至90~100℃反应1.0~1.5h，静置后分为两层，上层油相经水洗干燥后得混合脂肪酸；将混合脂肪酸加入到带回流装置的反应器中，水浴加热至50~60℃，再加入甲醇和浓硫酸，甲醇

与混合脂肪酸的摩尔比为 5~6: 1, 浓硫酸与混合脂肪酸的质量比为 5~6: 100; 在 70~90°C 的温度条件下, 将上述成分混合反应 4~6h; 将反应混合物静置或离心分层, 取上层酯相, 蒸发回收甲醇, 剩余部分经水洗、干燥后即得生物柴油; 下层水相用 CaO 中和后离心除去 CaSO₄ 沉淀, 水相再循环使用。

本发明所使用原料可以为菜籽油、大豆油、棉籽油、花生油或玉米油的下脚料。

本发明方法以植物油的油脚和/或皂脚混合物等下脚料为原料炼制, 生产生物柴油, 并同时分离获得高附加值产品磷脂和甘油, 变废为宝, 大大降低了生物柴油生产成本, 产生极大的经济效益和社会效益。具体而言, 本发明具有以下优点:

1、采用合理的工艺流程, 大大缩短了反应时间, 提高了转化率。

酸和碱是目前普遍使用的生产生物柴油的催化剂, 其中碱催化法最为普遍, 其特点是催化甘油三酯酯交换反应时间快, 但对反应物的纯度要求较高, 易受水分和游离脂肪酸的影响。酸催化的特点时既能催化甘油三酯酯交换反应, 又能催化游离脂肪酸酯化反应, 但催化甘油三酯酯交换反应时间比碱催化时间要长很多且转化率低。目前研究报告显示利用高酸值原料(如酸化油、餐饮业费油脂)生产生物柴油一般都采取两步催化法, 其处理过程复杂, 转化率低, 生产过程中会产生较多酸碱废水; 或者直接使用酸一步催化, 由于酸同时催化酯交换和酯化反应时间太长(12-26 小时), 工业化生产价值不大。

本发明通过对下脚料进行合理处理, 然后采用酯交换和酯化反应分开进行的方式反应生产生物柴油。既发挥了碱催化甘油三酯酯交换反应时间快的特点, 又发挥了酸催化游离脂肪酸酯化反应时间快的特点, 大大缩短了反应时间, 提高了转化率, 对工业化生产来说具有很大意义。

2、在生产生物柴油的同时获得了高附加值副产品磷脂和甘油, 从而进一步降低了生产成本。

3、生产工艺简单,排放物无污染:步骤(3)水洗得到的碱性废水与步骤(4)水洗得到的酸性废水按比例混合,中和到中性,再经过滤后可循环使用多次。步骤(4)中离心分离后的下层水相用CaO中和后离心除去CaSO₄沉淀,水相再循环使用。

4、产品品质好:生产的生物柴油性能达到国外生物柴油(DIN V 51.606)及我国的2#柴油标准。与使用石油柴油相比,其单位热值在所有的替代能源中是最高的,且可适于现有的柴油发动机使用,同时可明显降低未燃尽烃、一氧化碳和颗粒物含量。

具体实施方式

本发明所使用的植物油下脚料特指植物油的油脚和皂脚的混合物。

下面举例对本发明作进一步详细的说明。

实施例 1

将400g新鲜大豆油下脚料(油脚、皂脚混合物)与40ml饱和食盐水充分混合,搅拌10分钟。加入800ml正己烷充分混合后再搅拌20分钟,离心后分为3层:上层是有机相,中间层是皂,下层是水相。取上层有机相旋转蒸发,回收有机溶剂,浓缩物用乙醚溶解,再加入适量同体积丙酮,立刻有浅黄色沉淀析出。减压抽滤,收集滤饼。滤饼于50℃条件下真空干燥,得淡黄色磷脂12.8g。滤液再旋转蒸发,回收丙酮,剩余部分为中性油。合并多次萃取获得的中性油取100g经脱水处理后加入到带回流装置的500ml三口烧瓶中,水浴加热至60℃,再将甲醇21.36g和氢氧化钠1g的混合物加入,在65℃的温度条件下,将上述成分混合反应1h。将反应混合物置于分液漏斗中,静置分层,取上层酯相,旋转蒸发回收甲醇,剩余部分经水洗、干燥后得生物柴油92.8g。下层用硫酸中和,再离心分离取上层溶液,经旋转蒸发回收甲醇后得粗甘油9.8g。取上步骤中得到的皂相,与72g50%硫酸混合搅拌,加热至100℃反应1h,静置后分为两层,上层油相经水洗干燥后加入到带回流装置的三口烧瓶中,水浴加热至50℃,再将甲醇33.82g和98%浓硫酸2.85g的混合物加入,浓硫酸作为酸性催化剂,在80℃的温度条件下,将上述成分混合反应6h。将反应混合物置于分液漏斗

中，静置分层，取上层酯相，旋转蒸发回收甲醇，剩余部分经水洗、干燥后即得生物柴油 48.32g。下层水相用 CaO 中和后离心除去 CaSO_4 沉淀，水相再循环使用。

实施例 2

将 400g 新鲜菜籽油下脚料（油脚、皂脚混合物）与 20ml 饱和食盐水充分混合，搅拌 20 分钟。加入 400ml 石油醚充分混合后再搅拌 30 分钟，离心后分为 3 层：上层是有机相，中间层是皂，下层是水相。取上层有机相旋转蒸发，回收有机溶剂，浓缩物用乙醚溶解，再加入两倍体积冷丙酮（4℃），立刻有浅黄色沉淀析出。减压抽滤，收集滤饼。滤饼于 40℃ 条件下真空干燥，得淡黄色磷脂 8.62g。滤液再旋转蒸发，回收丙酮，剩余部分为中性油。合并多次萃取获得的中性油取 100g 经脱水处理后加入到带回流装置的 500ml 三口烧瓶中，水浴加热至 50℃，再将甲醇 19.58g 和氢氧化钾 0.5g 的混合物加入，在 60℃ 的温度条件下，将上述成分混合反应 1.5h。将反应混合物离心分层，取上层酯相，旋转蒸发回收甲醇，剩余部分经水洗、干燥后得生物柴油 91.6g。下层用硫酸中和，再离心取轻相，经旋转蒸发回收甲醇后得粗甘油 10.7g。取上步骤中得到的皂相，与 86.4g40%硫酸混合搅拌，加热至 90℃ 反应 1.5h，静置后分为两层，上层油相经水洗干燥后加入到带回流装置的三口烧瓶中，水浴加热至 50℃，再将甲醇 40.58g 和 98% 浓硫酸 3.42g 的混合物加入，浓硫酸作为酸性催化剂，在 90℃ 的温度条件下，将上述成分混合反应 4h。将反应混合物离心分层，取上层酯相，旋转蒸发回收甲醇，剩余部分经水洗、干燥后即得生物柴油 49.18g。下层水相用 CaO 中和后离心除去 CaSO_4 沉淀，水相再循环使用。

实施例 3

将 400g 新鲜棉籽下脚料（油脚、皂脚混合物）与 60ml 饱和食盐水充分混合，搅拌 10 分钟。加入 400ml 乙醚充分混合后再搅拌 30 分钟，离心后分为 3 层：上层是有机相，中间层是皂，下层是水相。取上层有机相旋转蒸发，回收有机溶剂，浓缩物用乙醚溶解，再加入三倍体积丙酮，立刻有浅黄色沉淀析出。减压抽滤，收集滤饼。滤饼于 60℃ 条件下真空干燥，

得淡黄色磷脂 11.46g。滤液再旋转蒸发，回收丙酮，剩余部分为中性油。合并多次萃取获得的中性油取 100g 经脱水处理后加入到带回流装置的 500ml 三口烧瓶中，水浴加热至 60℃，再将甲醇 23.14g 和甲醇钠 1.5g 的混合物加入，在 70℃ 的温度条件下，将上述成分混合反应 1h。将反应混合物置于分液漏斗中，静置分层，取上层酯相，旋转蒸发回收甲醇，剩余部分经水洗、干燥后得生物柴油 93.4g。下层用磷酸中和，再离心分离取上层溶液，经旋转蒸发回收甲醇后得粗甘油 11.2g。取上步骤中得到的皂相，与 57.6g60%硫酸混合搅拌，加热至 100℃ 反应 1.5h，静置后分为两层，上层油相经水洗干燥后加入到带回流装置的三口烧瓶中，水浴加热至 60℃，再将甲醇 33.82g 和 98%浓硫酸 2.85g 的混合物加入，浓硫酸作为酸性催化剂，在 85℃ 的温度条件下，将上述成分混合反应 5h。将反应混合物置于分液漏斗中，静置分层，取上层酯相，旋转蒸发回收甲醇，剩余部分经水洗、干燥后即得生物柴油 48.24g。下层水相用 CaO 中和后离心除去 CaSO₄ 沉淀，水相再循环使用。

实施例 4

将 400g 新鲜花生油下脚料（油脚、皂脚混合物）与 40ml 饱和食盐水充分混合，搅拌 10 分钟。加入 400ml 正己烷充分混合后再搅拌 30 分钟，离心后分为 3 层：上层是有机相，中间层是皂，下层是水相。取上层有机相旋转蒸发，回收有机溶剂，浓缩物用乙醚溶解，再加入三倍体积冷丙酮（4℃），立刻有浅黄色沉淀析出。减压抽滤，收集滤饼。滤饼于 50℃ 条件下真空干燥，得淡黄色磷脂 9.57g。滤液再旋转蒸发，回收丙酮，剩余部分为中性油。合并多次萃取获得的中性油取 100g 经脱水处理后加入到带回流装置的 500ml 三口烧瓶中，水浴加热至 60℃，再将甲醇 21.36g 和甲醇钾 1.5g 的混合物加入，在 65℃ 的温度条件下，将上述成分混合反应 1h。将反应混合物置于分液漏斗中，静置分层，取上层酯相，旋转蒸发回收甲醇，剩余部分经水洗、干燥后得生物柴油 90.5g。下层用硫酸中和，再离心分离取上层溶液，经旋转蒸发回收甲醇后得粗甘油 10.9g。取上步骤中得到的皂相，与 80g50%硫酸混合搅拌，浓硫酸作为酸性催化剂，加热至 100℃ 反应

1h, 静置后分为两层, 上层油相经水洗干燥后加入到带回流装置的三口烧瓶中, 水浴加热至 50℃, 再将甲醇 33.82g 和 98%浓硫酸 2.85g 的混合物加入, 在 90℃的温度条件下, 将上述成分混合反应 4h。将反应混合物置于分液漏斗中, 静置分层, 取上层酯相, 旋转蒸发回收甲醇, 剩余部分经水洗、干燥后即得生物柴油 47.63g。下层水相用 CaO 中和后离心除去 CaSO₄ 沉淀, 水相再循环使用。

实施例 5

将 400g 新鲜玉米油下脚料 (油脚、皂脚混合物) 与 40ml 饱和食盐水充分混合, 搅拌 10 分钟。加入 400ml 石油醚充分混合后再搅拌 30 分钟, 离心后分为 3 层: 上层是有机相, 中间层是皂, 下层是水相。取上层有机相旋转蒸发, 回收有机溶剂, 浓缩物用乙醚溶解, 再加入三倍体积冷丙酮 (4℃), 立刻有浅黄色沉淀析出。减压抽滤, 收集滤饼。滤饼于 50℃条件下真空干燥, 得淡黄色磷脂 10.28g。滤液再旋转蒸发, 回收丙酮, 剩余部分为中性油。合并多次萃取获得的中性油取 100g 经脱水处理后加入到带回流装置的三口烧瓶中, 水浴加热至 60℃, 再将甲醇 21.36g 和氢氧化钾 1g 的混合物加入, 在 65℃的温度条件下, 将上述成分混合反应 1h。将反应混合物置于分液漏斗中, 静置分层, 取上层酯相, 旋转蒸发回收甲醇, 剩余部分经水洗、干燥后得生物柴油 91.7g。下层用磷酸中和, 再离心分离取上层溶液, 经旋转蒸发回收甲醇后得粗甘油 10.2g。取上步骤中得到的皂相, 与 72g 50%硫酸混合搅拌, 加热至 100℃反应 1h, 静置后分为两层, 上层油相经水洗干燥后加入到带回流装置的三口烧瓶中, 水浴加热至 60℃, 再将甲醇 33.82g 和 98%浓硫酸 2.85g 的混合物加入, 浓硫酸作为酸性催化剂, 在 70℃的温度条件下, 将上述成分混合反应 6h。将反应混合物置于分液漏斗中, 静置分层, 取上层酯相, 旋转蒸发回收甲醇, 剩余部分经水洗、干燥后即得生物柴油 46.86g。下层水相用 CaO 中和后离心除去 CaSO₄ 沉淀, 水相再循环使用。

根据以上实施例, 所产生物柴油经检测其性能达到国外生物柴油 (DIN V 51.606) 及我国的 2# 柴油标准。具有工业化扩大生产的潜力。