



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200710020053.X

[45] 授权公告日 2009年7月8日

[11] 授权公告号 CN 100510010C

[22] 申请日 2007.2.9

[21] 申请号 200710020053.X

[73] 专利权人 扬州大学

地址 225009 江苏省扬州市大学南路 88 号

[72] 发明人 袁宇 冯旋 陶义华

[56] 参考文献

US2003229238A1 2003.12.11

审查员 苑伟康

[74] 专利代理机构 扬州苏中专利事务所（普通合伙）

代理人 胡定华

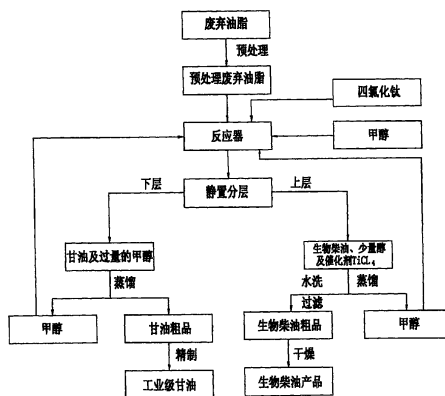
权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 1 页

## [54] 发明名称

四氯化钛催化高酸值废弃油脂制备生物柴油的方法

## [57] 摘要

本发明公开了一种四氯化钛催化高酸值废弃油脂制备生物柴油的方法，主要包括以下步骤：(1) 向废弃油脂中加入重量百分比为 0.5% ~ 1.5% 的活性碳制得预处理废弃油脂；(2) 将预处理废弃油脂和甲醇、四氯化钛加入反应器中，混合均匀后，常压下加热并维持在 65℃ ~ 70℃，搅拌回流反应 3 ~ 8 小时，反应物静置后分为上下两层，上层为含少量甲醇和四氯化钛的高级脂肪酸甲酯液体；(3) 将上层液体在 65℃ ~ 70℃ 条件下常压蒸馏脱除残留的甲醇，剩余物为含有四氯化钛 (TiCl<sub>4</sub>) 的脂肪酸甲酯，用水洗至中性，除去杂质，干燥后即制得生物柴油。本发明生产工艺简单，同时酯化、酯交换，污染较小，反应过程中和后处理过程中基本没有皂化现象的发生，产品收率高、质量好。



1、一种四氯化钛催化高酸值废弃油脂制备生物柴油的方法，其特征是包括以下步骤：

(1) 向废弃油脂中加入废弃油脂重量百分比为0.5%~1.5%的活性碳在常压高温下进行预处理制得预处理废弃油脂；

(2) 将预处理废弃油脂和甲醇、四氯化钛加入反应器中，甲醇的加入量为预处理废弃油脂质量的20%~40%，四氯化钛的加入量为预处理废弃油脂质量的1%~10%，混合均匀后，常压下加热并维持在35℃~70℃，搅拌回流反应3~8小时，反应物静置后分为上下两层，上层为含少量甲醇和四氯化钛的高级脂肪酸甲酯液体；

(3) 将上层液体在65℃~70℃条件下常压蒸馏脱除残留的甲醇，剩余物为含有四氯化钛的高级脂肪酸甲酯，用水洗至中性，过滤除去杂质，干燥后即制得生物柴油。

2、根据权利要求1所述的四氯化钛催化高酸值废弃油脂制备生物柴油的方法，其特征是所述的在常压高温下进行预处理是将废弃油脂在常压下加热并控制在100℃~110℃之间，待废弃油脂内水分蒸发后过滤，制得预处理废弃油脂。

3、根据权利要求1所述的四氯化钛催化高酸值废弃油脂制备生物柴油的方法，其特征是所述的废弃油脂为地沟油或食用油加工下脚料或火锅油。

4、根据权利要求1所述的四氯化钛催化高酸值废弃油脂制备生物柴油的方法，其特征是所述的静置时间为0.3~0.8小时。

## 四氯化钛催化高酸值废弃油脂制备生物柴油的方法

### 技术领域

本发明涉及利用废弃油脂生产生物柴油的方法，属于油脂化学技术领域。

### 背景技术

目前，石油储量不断减少，能源需求持续增长，以及石化燃料燃烧所带来的环境污染日益恶化和温室效应的加剧，使得开发新的、对环境无害的、非石油类的可再生能源成为未来能源发展的必然趋势。

最近，可再生的清洁能源——生物柴油受到了人们的广泛关注。生物柴油是指以油料作物、野生油料植物和工程微藻等水生植物油脂以及动物油脂、餐饮废油等为原料油通过酯交换工艺制成的高级脂肪酸甲酯或乙酯，可代替柴油作为燃料。生物柴油因其环境污染物质释放量少、对环境污染小、使用安全、使用范围广以及可进行生物降解而应运而生，成为当今国际新能源开发的热点。它具有高十六烷值、无硫和无芳香烃化合物的优越特性，可被生物降解，无毒，对环境无害，且闪点较石化柴油高，更有利于安全运输和储存。使用生物柴油时无需对现有柴油机进行结构改进，因此生物柴油正受到前所未有的关注。

生物柴油的研究和应用对于应对石油危机、提高燃料安全、为石油资源枯竭后燃料品种的过渡等具有重要意义。目前在欧洲、美国、亚洲的一些国家和地区已开始建立商品化的生物柴油生产基地，并把生物柴油作为代用燃料广泛使用。生物柴油使用最多的是欧洲，份额已占到成品油市场的5%。欧盟为了履行“京都议定书”中减轻地球温室效应的承诺，大力发展生物柴油；对生物柴油采取差别税收刺激、菜籽油原料生产补贴等措施，提高了生物柴油对石油柴油价格上的竞争力。2003年，

欧盟共生产出  $270 \times 10^4$  吨生物柴油。

美国为了扩大大豆的销售和保护环境,十多年来一直致力于使用大豆油为原料发展生物柴油产业。2002年,美国参议院提出包括生物柴油在内的能源减税计划,生物柴油享受与乙醇燃料同样的减税政策;要求所有军队机构和联邦政府车队、州政府车队以及一些城市公交车使用生物柴油。因此,生物柴油是一种前景非常广阔的环境友好型产品。开发和研究这一绿色环保型燃料,以替代将枯竭的石油能源已迫在眉睫,它是开发新能源的有效途径之一。

我国“十一五发展纲要”已明确提出发展各种石油替代品,并将发展生物液体燃料确定为新兴产业发展方向,加快我国生物柴油的研发和应用是新时期赋予我们千载难逢的发展机遇。发展生物柴油产业在我国具有巨大的潜力,在保障石油安全、保护生态环境、促进农业和制造业发展、提高农民收入等方面都具有相当重要的作用。

但是,目前我国食用油缺口仍然很大,仅2003年上半年就进口170万吨,仍然是食用油进口大国,植物油直接用于生产生物柴油从经济角度考虑显然是行不通的。因此,在我国开发生物柴油只能考虑采用没有精炼价值的毛油、酸化油及餐饮业回收的废弃油脂。据资料显示,北京市内的饭馆一天就可以产生废油脂20吨(年产7000多吨);南京市现有饮食、食品加工和屠宰企业1万多家,每天排放数百吨污水,其中一年产生近5000吨废油脂。由于每年产生这么多的废油无法利用,不仅造成了巨大的污染,而且近几年不断出现一些“毒油”事件。因此有效地利用废弃油脂生产生物柴油,也可以避免废弃油脂再次进入食用油市场危害人们的身体健康,是一件利国利民的事情。

目前生物柴油主要是用化学法生产,即用动物和植物油脂和过量的甲醇或乙醇等低碳醇在酸性或者碱性催化剂催化下进行转酯化反应,生成相应的脂肪酸甲酯或乙酯,再经洗涤干燥即得生物柴油。过量的甲醇

或乙醇在生产过程中可循环使用，生产设备与一般制油设备相同，生产过程中可产生 10%左右的副产品甘油。酸催化对于原料要求不高，适合催化高酸值废油生产生物柴油。但是使用硫酸作为催化剂，其催化效率低（副反应多、反应时间一般超过 10 小时），催化剂用量较大并且所得产品颜色深，同时需要使用耐酸腐蚀的反应设备，提高了生产成本。传统的碱催化方法（使用 NaOH, 或  $\text{CH}_3\text{Na}$  等）具有效率高、对设备要求低的优点，但是这种工艺对原料要求较高，游离脂肪酸和水含量较高的废弃油脂不能直接使用这种工艺。酸碱两步法可以解决这一问题，但是其工艺太复杂，必然会大大提高生物柴油的生产成本。中国专利 CN1743417 公开了一种用固体硫酸铁和氢氧化钾作为催化剂两步法生产生物柴油，总得率达到了 93.0%，但是硫酸铁几乎不溶与油和醇，若想增大催化剂的接触面积，必须采用较细的粉末，这样就给分离催化剂带来了麻烦，离心也很难将催化剂完全去除，第二步加入氢氧化钾催化反应时，会有氢氧化铁沉淀产生，降低了催化效率，也给后处理增加了困难。中国专利 CN1760335 公开了一种高酸值油脂同时酯化酯交换制备生物柴油的方法，但是反应所需的温度一般要达到  $180^\circ\text{C}$ ，压力一般要达到 6MPa，条件较苛刻，所用的甲醇的量较大，其催化剂醋酸锌、醋酸铅、醋酸镉价格较昂贵，而且对环境不友好。综上所述，从高酸值废弃油脂制备生物柴油的方法在降低成本、环境保护等方面仍有很大的开发空间。

### 发明内容

本发明的目的是要提供一种利用低成本的废弃油脂制备生物柴油的方法，本方法在缓和的条件下，同时酯化、酯交换，就可以达到较高的收率，具有生产成本低、产率高、能耗低、环境污染小、适于大规模工业化生产等特点。

本发明的四氯化钛催化高酸值废弃油脂制备生物柴油的方法，其特

征是包括以下步骤:

(1) 向废弃油脂中加入重量百分比为 0.5%~1.5%的活性炭在常压高温下进行预处理制得预处理废弃油脂;

(2) 将预处理废弃油脂和甲醇、四氯化钛加入反应器中, 甲醇的加入量为预处理废弃油脂质量的 20%~40%, 四氯化钛的加入量为预处理废弃油脂质量的 1%~10%, 混合均匀后, 常压下加热并维持在 35℃~70℃, 搅拌回流反应 3~8 小时, 反应物静置后分为上下两层, 上层为含少量甲醇和四氯化钛的高级脂肪酸甲酯液体;

(3) 将上层液体在 65℃~70℃条件下常压蒸馏脱除残留的甲醇, 剩余物为含有四氯化钛 ( $\text{TiCl}_4$ ) 的脂肪酸甲酯, 用水洗至中性, 过滤除去杂质, 干燥后即制得生物柴油。

反应物静置后分为上下两层。下层液体是甘油和过量的甲醇, 在 65℃~70℃条件下常压蒸馏回收甲醇再利用。余下物质为甘油, 经过处理即可得到精制的甘油, 它是一种用途很广的化工原料, 广泛用于医药、食品、日用化学、纺织、造纸、油漆等行业。生物柴油的收率可以达到 95%以上; 甲醇的回收率可以达到 90%以上, 甘油的回收率可以达到 85%以上。

所述的在常压高温下进行预处理是将废弃油脂在常压下加热并控制在 100℃~110℃之间, 待废弃油脂内水分蒸发后过滤, 制得预处理废弃油脂。

所述的废弃油脂包括地沟油、食用油加工下脚料、火锅油。

所述的静置时间为 0.3~0.8 小时。

本发明是采用四氯化钛作为催化剂, 在常压下同时催化游离脂肪酸的酯化反应和脂肪酸三甘油酯的转酯化反应, 反应过程中和后处理过程中都基本没有皂化现象的发生, 而且工艺简单, 反应条件温和, 产品收率高, 生物柴油产品的质量高, 后处理简单。

本发明的原料可以是废弃的油脂，如地沟油、食用油加工下脚料、火锅油等。废弃油脂是含有杂质的高酸值油脂，含游离脂肪酸、蛋白聚合物和分解物、水分等杂质，这对于制备生物柴油会产生非常大的影响，必须对废弃油脂进行预处理。也可以是任何的脂肪酸三甘油酯，包括动、植物油脂，如大豆油、菜籽油、花生油、棉籽油、棕榈油、蓖麻油等，可以直接作为原料油制备生物柴油。

本发明使用的醇类是低分子量的一元醇，特别优选甲醇和乙醇，以四氯化钛为均相催化剂，甲醇、催化剂的加入量不是固定的，需要根据实际所用的废弃油脂的成分的变化而变化。

本发明与其它制备生物柴油的方法相比，具有以下优点：

1、本发明采用路易斯酸催化剂在常压下同时催化游离脂肪酸的酯化反应和脂肪酸三甘油酯的酯交换反应，生产工艺简单，污染较小，反应过程中和后处理过程中基本没有皂化现象的发生，产品收率高、质量好。

2、催化剂四氯化钛为液体，且溶于醇，反应过程中与油溶解性较好，对废弃油脂的催化效果好。催化剂四氯化钛是路易斯酸，腐蚀性较小。而且四氯化钛遇水立即水解产生沉淀，所以后处理时，通过加入水洗涤几乎可以除去所有的钛。所得的生物柴油产品基本不含金属离子钛。

3、本发明原料来源广泛，生产工艺简单，反应条件温和，能耗低，产品收率高，后处理简单，而且反应过程及后处理中基本无皂化物生成。使工业化的实现更加可能，具有很高的工业价值。

4、本发明中使用的过量的的小分子醇可以在反应结束时纯化回收循环利用，分离出来的粗甘油通过精制可以得到工业级甘油用于其他的工业生产（如纺织、造纸、油漆等行业）。

5、本发明解决了废弃油脂因没有得到充分、有效的利用而对环境

造成的污染问题，避免了废弃油脂再次进入食用油市场危害人们的身体健康，为废弃油脂的回收再利用提供了一条新的途径。

#### 附图说明

图 1 为本发明的工艺流程图；

#### 具体实施方式

对废弃油脂（地沟油、食用油加工下脚料、火锅油）进行预处理，向废弃油脂中加入废弃油脂的质量的 1% 的活性炭，然后将油脂在常压下加热并控制在 105℃ 左右，直到没有水蒸气气泡冒出为止，然后过滤，就可以得到预处理的纯净油脂—预处理废弃油脂，可以作为原料油进入制备生物柴油的生产阶段。

#### 实施例一：

将预处理后的废弃火锅油 100 克、甲醇 42 克（油醇摩尔比 1：12）加入反应器中，同时加入四氯化钛 2 克（油脂重量的 2%），混合均匀后，常压下加热并维持在 65℃~70℃，搅拌回流反应 6h。反应物静置 0.5h 后分为两层，上层为含少量甲醇和四氯化钛的高级脂肪酸甲酯液体，下层为甘油、四氯化钛和过量甲醇。上层液体在 65℃-70℃ 条件下常压蒸馏脱除残留的甲醇并回收循环利用，剩余物就是含有四氯化钛的高级脂肪酸甲酯，少量水洗至中性，过滤除去杂质，干燥后即可得到生物柴油产品。收率为 90.5%。

#### 实施例二：

将预处理后的废弃火锅油 100 克、甲醇 42 克（油醇摩尔比 1：12）加入反应器中，同时加入四氯化钛 5 克（油脂重量的 5%），混合均匀后，常压下加热并维持在 65℃~70℃，搅拌回流反应 5h。反应物静置 0.5h 后分为两层，上层为含少量甲醇和四氯化钛的高级脂肪酸甲酯液体，下层为甘油、四氯化钛和过量甲醇。上层液体在 65℃-70℃ 条件下常压蒸馏脱除残留的甲醇并回收循环利用，剩余物就是含有四氯化钛的高级脂



肪酸甲酯，少量水洗至中性，过滤除去杂质，干燥后即可得到生物柴油产品。收率为 92.3%。

#### 实施例三：

将预处理后的废弃火锅油 100 克、甲醇 42 克（油醇摩尔比 1: 12）加入反应器中，同时加入四氯化钛 10 克（油脂重量的 10%），混合均匀后，常压下加热并维持在 65℃~70℃，搅拌回流反应 4h。反应物静置 0.5h 后分为两层，上层为含少量甲醇和四氯化钛的高级脂肪酸甲酯液体，下层为甘油、四氯化钛和过量甲醇。上层液体在 65℃-70℃条件下常压蒸馏脱除残留的甲醇并回收循环利用，剩余物就是含有四氯化钛的高级脂肪酸甲酯，少量水洗至中性，过滤除去杂质，干燥后即可得到生物柴油产品。收率为 94.5%。

#### 实施例四：

将预处理后的废弃火锅油 100 克、甲醇 42 克（油醇摩尔比 1: 12）加入反应器中，同时加入四氯化钛 1 克（油脂重量的 1%），混合均匀后，常压下加热并维持在 65℃~70℃，搅拌回流反应 8h。反应物静置 0.5h 后分为两层，上层为含少量甲醇和四氯化钛的高级脂肪酸甲酯液体，下层为甘油、四氯化钛和过量甲醇。上层液体在 65℃-70℃条件下常压蒸馏脱除残留的甲醇并回收循环利用，剩余物就是含有四氯化钛的高级脂肪酸甲酯，少量水洗至中性，过滤除去杂质，干燥后即可得到生物柴油产品。收率为 89.2%。

#### 实施例五：

将预处理后的废弃火锅油 100 克、甲醇 30 克（油醇摩尔比 1: 9）加入反应器中，同时加入四氯化钛 2 克（油脂重量的 2%），混合均匀后，常压下加热并维持在 65℃~70℃，搅拌回流反应 6h。反应物静置 0.5h 后分为两层，上层为含少量甲醇和四氯化钛的高级脂肪酸甲酯液体，下层为甘油、四氯化钛和过量甲醇。上层液体在 65℃-70℃条件下常压蒸

馏脱除残留的甲醇并回收循环利用，剩余物就是含有四氯化钛的高级脂肪酸甲酯，少量水洗至中性，过滤除去杂质，干燥后即可得到生物柴油产品。收率为 88.5%。

#### 实施例六：

将预处理后的废弃火锅油 100 克、甲醇 21 克（油醇摩尔比 1：6）加入反应器中，同时加入四氯化钛 5 克（油脂重量的 5%），混合均匀后，常压下加热并维持在 65℃~70℃，搅拌回流反应 8h。反应物静置 0.5h 后分为两层，上层为含少量甲醇和四氯化钛的高级脂肪酸甲酯液体，下层为甘油、四氯化钛和过量甲醇。上层液体在 65℃-70℃ 条件下常压蒸馏脱除残留的甲醇并回收循环利用，剩余物就是含有四氯化钛的高级脂肪酸甲酯，少量水洗至中性，过滤除去杂质，干燥后即可得到生物柴油产品。收率为 87.4%。

#### 实施例七：

将大豆油 100 克、甲醇 42 克（油醇摩尔比 1：12）加入反应器中，同时加入四氯化钛 10 克（油脂重量的 10%），混合均匀后，常压下加热并维持在 65℃~70℃，搅拌回流反应 4h。反应物静置 0.5h 后分为两层，上层为含少量甲醇和四氯化钛的高级脂肪酸甲酯液体，下层为甘油、四氯化钛和过量甲醇。上层液体在 65℃-70℃ 条件下常压蒸馏脱除残留的甲醇并回收循环利用，剩余物就是含有四氯化钛的高级脂肪酸甲酯，少量水洗至中性，过滤除去杂质，干燥后即可得到生物柴油产品。收率为 98.6%。

#### 实施例八：

将大豆油 100 克、甲醇 21 克（油醇摩尔比 1：6）加入反应器中，同时加入四氯化钛 1 克（油脂重量的 1%），混合均匀后，常压下加热并维持在 65℃~70℃，搅拌回流反应 4h。反应物静置 0.5h 后分为两层，上层为含少量甲醇和四氯化钛的高级脂肪酸甲酯液体，下层为甘油、四

氯化钛和过量甲醇。上层液体在 65℃-70℃条件下常压蒸馏脱除残留的甲醇并回收循环利用，剩余物就是含有四氯化钛的高级脂肪酸甲酯，少量水洗至中性，过滤除去杂质，干燥后即可得到生物柴油产品。收率为 92.5%。

采用本发明所制得的生物柴油产品在常温下为淡黄色液体，各项指标经检测，与国内 0 号柴油的标准相当(附表)，完全可以代替石化柴油。即可直接作为汽车及柴油机的燃料，也可与石化柴油按比例混合使用，作为汽车及柴油机的燃料，且无须对发动机进行任何改变。

附表：本发明所制得生物柴油产品各项指标

序号	技术指标名称	技术要求	检测结果	检测方法
1	十六烷值	≥49	50	GB/Y386
2	密度(20℃) kg/m <sup>3</sup>	0.82-0.90	0.87	GB/T1185
3	运动黏度(20℃) mm <sup>2</sup> /s	1.9-6.0	5.6	GB/265
4	闪点(闭口) ℃	≥130	133	GB/261
5	凝点℃	≥0	0	GB/T510
6	硫含量	≤0.05%	0.02	GB/T380
7	10%蒸余物残 碳	≤0.3%	0.23	GB/T268
8	硫酸盐灰分	≤0.02%	0.02	GB/T508
9	水含量	≤0.05%	0.03	G/T260
10	机械杂质	无	无	GB/T511
11	铜片腐蚀(50℃, 3h)	≤1	1	GB/5096
12	酸 值 mgKOH/g	≤0.80	0.4	GB/T258

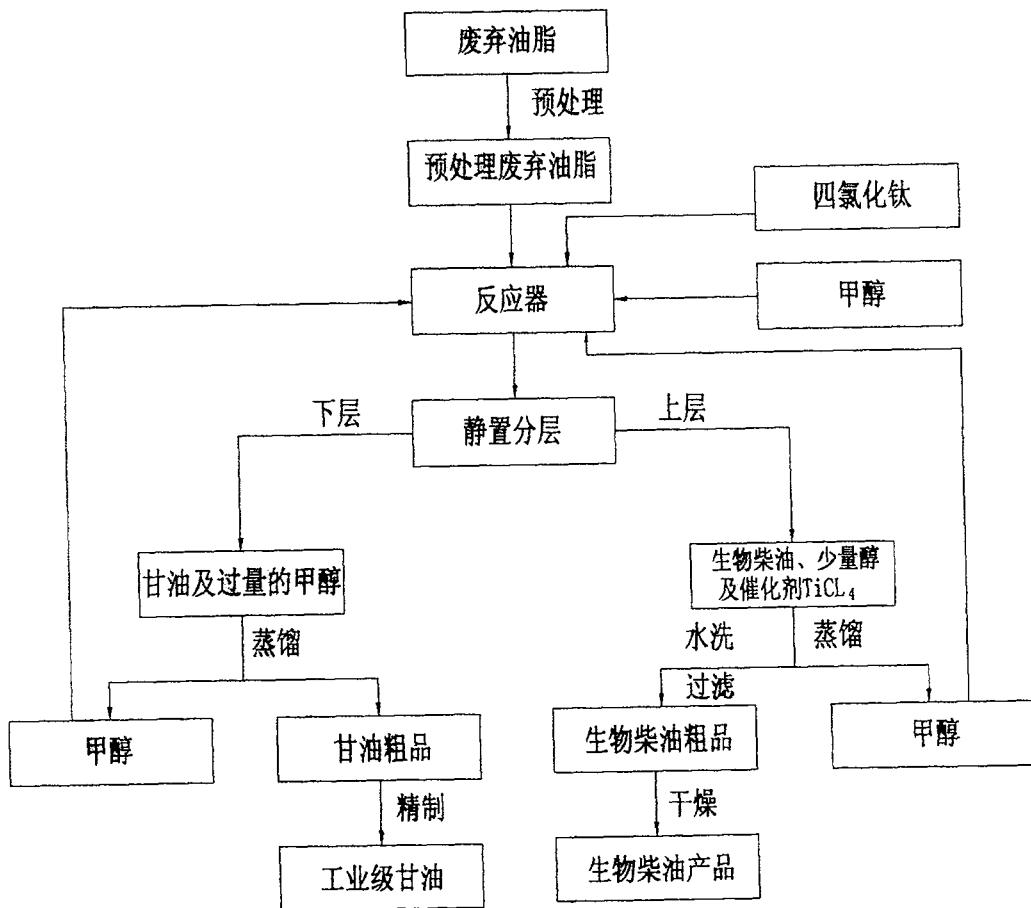


图 1