



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103710155 A

(43) 申请公布日 2014. 04. 09

(21) 申请号 201310685021. 7

(22) 申请日 2013. 12. 13

(71) 申请人 中国林业科学研究院林产化学工业
研究所

地址 210042 江苏省南京市玄武区锁金五村
16 号

(72) 发明人 蒋剑春 刘朋 冯国东 应浩
许彬 陈水根

(74) 专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限
公司 32200

代理人 唐循文

(51) Int. Cl.

C11C 3/04 (2006. 01)

C10L 1/02 (2006. 01)

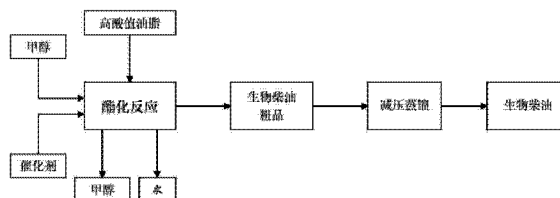
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种高酸值油脂高温酯化反应制备生物柴油
的方法

(57) 摘要

一种高酸值油脂高温酯化反应制备生物柴油的方法,属于生物柴油制备技术领域。该方法包括以下步骤:(1)酯化反应,向酯化反应器加入高酸值油脂和催化剂,由滴加装置向酯化反应器中滴加甲醇进行酯化反应,同时,冷凝装置冷却未反应的甲醇和反应生成的水分,待反应结束后,蒸馏脱除甲醇和水分,得到生物柴油粗品。(2)蒸馏处理,将所得生物柴油粗品进行减压蒸馏,收集馏分,即生物柴油成品。本发明实现了常压高温条件下高酸值油脂一步酯化反应,且酯化过程与甲醇、水的冷却脱除同时进行制备生物柴油,具有工艺简单、生产周期短,成本低、能耗少等优点,易于工业化的生产,能显著提高单位时间内生物柴油的产量和单釜生产量。



1. 一种高酸值油脂高温酯化反应制备生物柴油的方法,其特征在于步骤为:

(1)酯化反应:向酯化反应器依次加入高酸值油脂和催化剂,催化剂的用量为高酸值油脂质量的 0.05%~0.20%,开启搅拌和加热装置,升温至 105℃~130℃,待温度恒定后,通过滴加装置向酯化反应器中滴加甲醇进行酯化反应,同时,冷凝装置冷却未反应的甲醇和反应生成的水分,甲醇的用量为高酸值油脂质量的 10.0%~200.0%,控制甲醇滴加速率,使整个滴加过程在 1 h~8h 内完成;滴加完成后继续反应 10 min~20 min,最后蒸馏脱除未反应甲醇和生成的水分,得到生物柴油粗品;

(2)蒸馏处理:将步骤(1)所制生物柴油粗品进行减压蒸馏,真空度为 -0.1 MPa,收集温度为 210℃~250℃内的馏分,即生物柴油成品。

2. 根据权利要求 1 所述一种高酸值油脂高温酯化反应制备生物柴油的方法,其特征在于:所述高酸值油脂的酸值为 10 mgKOH/g~240 mgKOH/g。

3. 根据权利要求 1 所述一种高酸值油脂高温酯化反应制备生物柴油的方法,其特征在于:所述高酸值油脂为长碳链饱和脂肪酸、长碳链不饱和脂肪酸、酸化油、地沟油、泔水油、废油脂裂解油和动植物油下脚料中的一种或多种。

4. 根据权利要求 1 所述一种高酸值油脂高温酯化反应制备生物柴油的方法,其特征在于:所述催化剂为浓硫酸、对甲苯磺酸、氨基磺酸、固体酸催化剂和酸性离子液体中的一种或多种。

5. 根据权利要求 1 所述一种高酸值油脂高温酯化反应制备生物柴油的方法,其特征在于:所述滴加装置为蠕动泵或化工离心泵中的一种或多种。

6. 根据权利要求 1 所述一种高酸值油脂高温酯化反应制备生物柴油的方法,其特征在于:步骤(1)所述甲醇滴加过程中,甲醇管道为插到反应液面以下。

7. 根据权利要求 3 所述一种高酸值油脂高温酯化反应制备生物柴油的方法,其特征在于:所述长碳链饱和脂肪酸为月桂酸、棕榈酸和硬脂酸中一种或多种。

8. 根据权利要求 3 所述一种高酸值油脂高温酯化反应制备生物柴油的方法,其特征在于:所述长碳链不饱和脂肪酸为油酸、亚油酸和蓖麻油酸中一种或多种。

一种高酸值油脂高温酯化反应制备生物柴油的方法

[0001]

技术领域

[0002] 本发明属于生物新能源技术领域,具体涉及一种通过高酸值油脂高温酯化反应制备生物柴油的方法。

[0003]

背景技术

[0004] 近年来由于石油资源日益枯竭和化石燃料使用产生的全球生态环境变化问题,具有可再生的、绿色环保等优点的生物能源的开发日益受到人们的高度重视。生物能源中的一个重要产品是生物柴油,生物柴油即高酸值油脂甲酯,是一种清洁的可再生能源,其主要以长碳链脂肪酸、酸化油、地沟油等高酸值油脂为原料与甲醇或者乙醇等其他低碳醇,经酯化反应而合成的一种可替代石油柴油的液体燃料,具有可再生、污染小、易降解、完全燃烧等优点,是属环境友好型和资源节约型的生物新能源。

[0005] 目前生物柴油的发展和推广主要问题在于成本太高和原料不足。据统计,生物柴油制备成本的 60% 是原料成本,有关资料显示,中国每年产生皂角酸化油 250 万吨,大中城市餐饮业地沟油达 500 万吨,都普遍存在大于 100 mgKOH/g 的酸值,还有通过植物油脂水解技术制备的脂肪酸,这些都可以通过酯化反应制备生物柴油,具有很好的经济价值,这些资源的合理利用,即有效缓解生物柴油制备原料不足问题,又有利于环境保护。因此,如何通过改进酯化反应而达到简化生产工艺、缩短生产周期是突破生物柴油成本瓶颈的关键所在。

[0006] 目前生物柴油制备技术不太成熟,存在许多缺陷,有些工艺苛刻或设备要求太高,无法实现工业化大量生产,例如,中国专利 CN1654601 公开“一种制备生物柴油的方法”,它是在超声酯化反应器里进行,且要求原料油含水量在 0.07% 下。有的酯化反应制备生物柴油酯化率低、分多步酯化反应进行,周期过长、工艺复杂、生产成本低,如中国专利 CN101624534A 公开“一种生物柴油生产中甲醇酯化的方法”,其整个甲醇酯化过程分为三次酯化反应、三次脱水和甲醇,且甲醇酯化转化率低。有些酯化反应制备生物柴油中,酸性催化剂添加量过多,由于酸具有腐蚀性,存在造成产品色泽加深、设备腐蚀等潜在缺陷,如中国专利 CN101508904A 公开“生物柴油的生产方法”,其生产以加热脱水处理的生物油为原料,在浓硫酸为催化剂与甲醇进行酯化反应,其整个酯化反应分为两次酯化,最长用时 14.5 h,且浓硫酸添加量为甲醇质量的 3%。

[0007]

发明内容

[0008] 解决的技术问题:本发明的目的是解决上述制备技术的缺陷,提供一种高酸值油脂高温酯化反应制备生物柴油的方法。

[0009] 技术方案:一种高酸值油脂高温酯化反应制备生物柴油的方法,制备步骤如下:

(1)酯化反应:向酯化反应器依次加入高酸值油脂和催化剂,催化剂的用量为高酸值油脂质量的 0.05%~0.20%,开启搅拌和加热装置,升温至 105℃~130℃,待温度恒定后,通过滴加装置向酯化反应器中滴加甲醇进行酯化反应,同时,冷凝装置冷却未反应的甲醇和反应生成的水分,甲醇的用量为高酸值油脂质量的 10.0%~200.0%,控制甲醇滴加速率,使整个滴加过程在 1 h~8h 内完成;滴加完成后继续反应 10 min~20 min,最后蒸馏脱除未反应甲醇和生成的水分,得到生物柴油粗品。

[0010] (2)蒸馏处理:将步骤(1)所制生物柴油粗品进行减压蒸馏,真空度为 -0.1 MPa,收集温度为 210℃~250℃内的馏分,即生物柴油成品。

[0011] 所述高酸值油脂的酸值为 10 mgKOH/g~240 mgKOH/g。

[0012] 所述高酸值油脂为长碳链饱和脂肪酸、长碳链不饱和脂肪酸、酸化油、地沟油、泔水油、废油脂裂解油和动植物油下脚料中的一种或多种。

[0013] 所述催化剂为浓硫酸、对甲苯磺酸、氨基磺酸、固体酸催化剂、酸性离子液体中的一种或多种。

[0014] 所述滴加装置为蠕动泵或化工离心泵中的一种或多种。

[0015] 步骤(1)所述甲醇滴加过程中,甲醇管道为插到反应液面以下。

[0016] 所述长碳链饱和脂肪酸为月桂酸、棕榈酸和硬脂酸中一种或多种。

[0017] 所述长碳链不饱和脂肪酸为油酸、亚油酸和蓖麻油酸中一种或多种。

[0018] 有益效果:提供一种高酸值油脂高温酯化反应制备生物柴油的方法,有效克服了现有制备技术存在的缺陷,开辟了高酸值油脂酯化反应制备生物柴油的新工艺。本发明具有以下显著优点:

(1)本发明实现了常压高温条件下高酸值油脂一步酯化反应,且酯化过程与甲醇、水的冷却脱除同时进行制备生物柴油,酯化反应 1~8 h 内完成,酯化率达到 99.15%,该方法即有效提高了酯化率,又显著简化工艺、缩短生产周期,突出提高了单位时间内生物柴油的产量。

[0019] (2)本发明实现了常压高温条件下将反应原料甲醇通过连续的滴加到酯化反应器中进行酯化反应制备生物柴油,所以,有效节省酯化反应器空间,显著提高酯化反应器一次酯化能力,突出提高了工业化生产中生物柴油的单釜生产量。

(3)本发明实现了保证酯化率高于 98.5%的前提下催化剂的减量添加,即有效避免了传统酯化反应中大量酸性催化剂的添加容易造成产品色泽加深、腐蚀设备等潜在缺陷,又显著降低生产原料成本。

[0020] (4)本发明实现了生物柴油的生产工艺安全,操作简单,宜于工业化大量生产,且能耗小,无三废污染,完全符合当前化工产品绿色环保的要求和节能减排需求。

[0021]

附图说明

[0022] 图 1 为本发明的生产工艺流程图;

图 2 为生物柴油制备的酯化反应中酯化率随时间的变化趋势曲线图。

[0023] 以棕榈酸(酸值 178.8 mgKOH/g)为原料、浓硫酸为催化剂,且浓硫酸的用量为棕榈酸质量的 0.10%;图中曲线 1 为采用本发明方法的具体实施例 1 时的酯化率随时间的变

化趋势曲线图,图中曲线 2 为采用传统酯化反应在 $68\pm 2^{\circ}\text{C}$ 温度下回流反应时的酯化率随时间的变化趋势曲线图。通过对比两条曲线,可以明显看出采用本发明酯化方法在反应 60 min 时,酯化率为 96.04%,反应 120 min 后,酯化率达到 99.15%,远优于采用传统酯化反应。

[0024]

具体实施方式

[0025] 下面的实施例是对本发明的进一步阐述,但本发明不限于此。

[0026] 实施例 1

(1) 酯化反应:向酯化反应器依次加入棕榈酸(酸值 178.8 mgKOH/g)和催化剂浓硫酸,浓硫酸用量为棕榈酸质量的 0.10%,开启搅拌和加热装置,升温至 125°C ,待温度恒定后,通过蠕动泵向酯化反应器中缓慢滴加甲醇进行酯化反应,同时,冷凝装置冷却未反应的甲醇和反应生成的水分,甲醇用量为棕榈酸质量的 90.0%,控制甲醇滴加速率,使整个滴加过程在 2.0 h 内完成;滴加完成后继续反应 10 min,酯化率为 99.15%,最后蒸馏脱除未反应甲醇和生成的水分,得到生物柴油粗品。

[0027] (2) 蒸馏处理:将步骤(1)所制生物柴油粗品进行减压蒸馏,真空度为 -0.1 MPa ,收集温度为 $210^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ 内的馏分,即生物柴油成品。

[0028] 实施例 2

(1) 酯化反应:向酯化反应器依次加入油酸(酸值 195.0 mgKOH/g)和催化剂对甲苯磺酸,对甲苯磺酸的用量为油酸质量的 0.15%,开启搅拌和加热装置,升温至 130°C ,待温度恒定后,通过滴加装置向酯化反应器中缓慢滴加甲醇进行酯化反应,同时,冷凝装置冷却未反应的甲醇和反应生成的水分,甲醇用量为油酸质量的 75.0%,控制甲醇滴加速率,使整个滴加过程在 4.0 h 内完成;滴加完成继续反应 15 min,酯化率为 98.96%,最后蒸馏脱除未反应甲醇和生成的水分,得到生物柴油粗品。

[0029] (2) 蒸馏处理:将步骤(1)所制生物柴油粗品进行减压蒸馏,真空度为 -0.1 MPa ,收集温度为 $210^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ 内的馏分,即生物柴油成品。

[0030] 实施例 3

(1) 酯化反应:向酯化反应器依次加入酸化油(酸值 80.0 mgKOH/g)和催化剂浓硫酸,浓硫酸用量为酸化油质量的 0.18%,开启搅拌和加热装置,升温至 110°C ,待温度恒定后,通过滴加装置向酯化反应器中缓慢滴加甲醇进行酯化反应,同时,冷凝装置冷却未反应的甲醇和反应生成的水分,甲醇用量为酸化油质量的 60.0%,控制甲醇滴加速率,使整个滴加过程在 2.5 h 内完成;滴加完成继续反应 10 min,酯化率为 98.54%,最后蒸馏脱除未反应甲醇和生成的水分,得到生物柴油粗品。

[0031] (2) 蒸馏处理:将步骤(1)所制生物柴油粗品进行减压蒸馏,真空度为 -0.1 MPa ,收集温度为 $210^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ 内的馏分,即生物柴油成品。

[0032] 实施例 4

(1) 酯化反应:向酯化反应器依次加入棕榈酸(酸值 178.8 mgKOH/g)和催化剂氨基磺酸,氨基磺酸的用量为棕榈酸质量的 0.20%,开启搅拌和加热装置,升温至 130°C ,待温度恒定后,通过蠕动泵向酯化反应器中缓慢滴加甲醇进行酯化反应,同时,冷凝装置冷却未反应

的甲醇和反应生成的水分,甲醇的用量为棕榈酸质量的 45.0%,控制甲醇滴加速率,使整个滴加过程在 3.0 h 内完成;滴加完成后继续反应 10 min,酯化率为 99.08%,最后蒸馏脱除未反应甲醇和生成的水分,得到生物柴油粗品。

[0033] (2) 蒸馏处理:将步骤(1)所制生物柴油粗品进行减压蒸馏,真空度为 -0.1 MPa ,收集温度为 $210^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 内的馏分,即生物柴油成品。

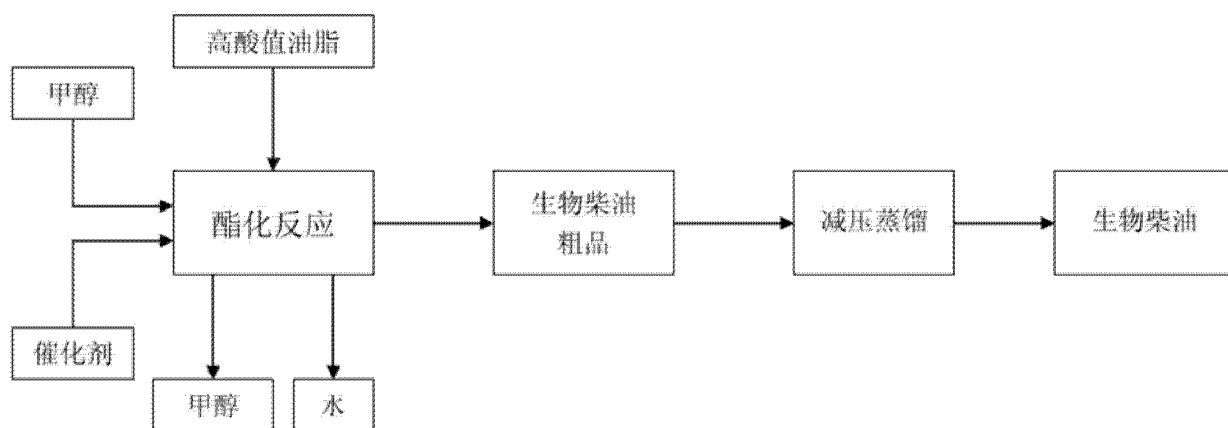


图 1

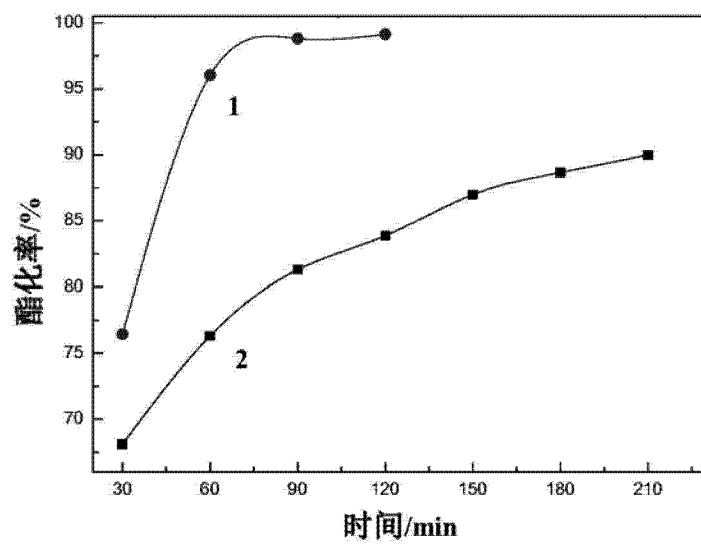


图 2