

[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 200710092718.8

[51] Int. Cl.

C10G 3/00 (2006.01)

C11C 3/04 (2006.01)

C11C 3/10 (2006.01)

[43] 公开日 2008年2月6日

[11] 公开号 CN 101117588A

[22] 申请日 2007.9.19

[21] 申请号 200710092718.8

[71] 申请人 重庆大学

地址 400044 重庆市沙坪坝区沙坪坝正街174号

[72] 发明人 马利 甘孟瑜 潘登 洪建兵

[74] 专利代理机构 重庆大学专利中心

代理人 郭吉安

权利要求书1页 说明书3页

[54] 发明名称

高酸值油脂制备生物柴油的方法

[57] 摘要

一种以高酸值油脂为原料制备生物柴油的方法。本方法采用酯化-酯交换两步法制备生物柴油，包括以下步骤：(1)酯化反应：以活性炭负载硫酸为催化剂，催化高酸值油脂与甲醇进行酯化反应，使原料油酸值降至1mgKOH/g以下；(2)酯交换反应：以酯化反应所得油脂为原料，KOH为催化剂，催化油脂与甲醇发生酯交换反应制备生物柴油。本发明采用的酯化反应催化剂具有良好的催化活性，且具有价格低廉，制备简单，环境友好，能重复利用等优点，适合工业化生产。

1、一种高酸值油脂制备生物柴油的方法，其特征在于步骤如下：

1) 催化剂制备：将干燥恒重的颗粒状活性炭（2-6 目）浸入到浓度范围为 40%~98%的硫酸溶液中，静置 24 小时，抽滤，用蒸馏水洗 2-3 次，将洗好的活性炭置于烘箱中，烘干至恒重，制得活性炭负载硫酸催化剂，催化剂组成为：

活性炭：43.5%~74.9%（质量） 硫酸：25.1%~56.5%（质量）；

2) 酯化反应：向反应器中加入一定量的高酸值原料油、甲醇及活性炭负载硫酸催化剂，其中甲醇与原料油的醇油摩尔比范围为 6:1~14:1，催化剂用量为油重的 2.5%~3.5%，水浴温度范围为 80℃~95℃，加热回流反应 0.5~3 小时。反应结束，常压蒸馏回收甲醇后，将液体反应物倒出，剩下的活性炭负载硫酸催化剂回收重复利用；

3) 酯交换反应：将倒出的液体混合物置于另一反应器中，添加适量的甲醇和 KOH 催化剂，其中醇油摩尔比范围为 3:1~9:1，KOH 用量为油重的 0.5%~1.2%，水浴温度范围为 40℃~70℃，冷凝回流，强烈搅拌反应 0.5~1 小时；

4) 产品提纯：反应结束后，静置分层，上层为甲醇和生物柴油混合物，下层为甘油、氢氧化钾、皂及甲醇混合物。上层液体经常压蒸馏回收甲醇后，用 65℃~95℃热水洗涤 2~3 次，再经减压蒸馏可得到精制生物柴油。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其特征是步骤 2) 中所述的高酸值原料油可为高酸值菜籽油或湄水油或桐油。

高酸值油脂制备生物柴油的方法

技术领域

本发明涉及一种制备生物柴油的方法，特别是涉及一种用高酸值油脂制备生物柴油的方法。

背景技术

随着石化能源的日益枯竭和人们环保意识的提高，世界各国加快了柴油替代燃料的开发步伐，生物柴油以其优越的环保性能受到了广泛的关注。目前，工业生产生物柴油主要采用化学法，包括酸催化法和碱催化法，即以酸或碱为催化剂，催化低碳链醇与甘油三酯进行酯交换反应制备生物柴油。酸催化法的缺点是反应过程中常产生大量的酸化废水，造成后处理困难，成本过高；而碱催化法对原料油要求严格，规定其含水量 $<0.06\%$ ，酸值 $<1\text{mgKOH/g}$ 。原因在于游离脂肪酸和碱容易发生皂化反应，导致产率降低，产物无法分离。另外，含水量过高会引起酯的水解，造成催化剂活性减弱。

目前，制约生物柴油全面推广的主要因素是原料成本。据统计，原料成本占整个生物柴油制备成本的75%左右。因此降低原料成本是实现生物柴油产业化、实用化的关键。餐饮废油由于廉价易得而成为制备生物柴油的理想原料之一。但由于其脂肪酸含量较高，不能直接进行酯交换反应，因此需对其进行降酸值处理。

中国专利 CN1840612A 公开了一种两步法催化含酸油脂制备生物柴油的方法，总产率达98%。其工艺步骤为：酸催化—酸沉淀—碱催化。此方法采用酸沉淀法以避免酸水排放，但也因此导致催化剂无法回收利用，工艺变的更为复杂。

中国专利 CN100999681 公开了一种以含酸油脂为原料制备生物柴油的方法，总产率达93.06%以上。但酯化反应时间过长，能耗较大。

发明内容

本发明的目的是提供一种采用廉价原料制备生物柴油的技术，其成本低、工艺简单、环境友好。

本发明的技术方案是以高酸值油脂为原料，采用酯化-酯交换两步法制备生

物柴油，具体步骤如下：

1) 催化剂制备：将干燥恒重的颗粒状活性炭（2-6 目）浸入到浓度范围为 40%~98%的硫酸溶液中，静置 24 小时，抽滤，用蒸馏水洗 2-3 次，将洗好的活性炭置于烘箱中，烘干至恒重，制得活性炭负载硫酸催化剂，催化剂组成为：活性炭 43.5%~74.9%（质量），硫酸 25.1%~56.5%（质量）；

2) 酯化反应：向反应器中加入一定量的高酸值原料油、甲醇及活性炭负载硫酸催化剂，其中甲醇与原料油的醇油摩尔比范围为 6:1~14:1，催化剂用量为油重的 2.5%~3.5%，水浴温度范围为 80℃~95℃，加热回流反应 0.5~3 小时，反应结束，常压蒸馏回收甲醇后，将液体反应物倒出，剩下的活性炭负载硫酸催化剂回收重复利用；

3) 酯交换反应：将倒出的液体混合物置于另一反应器中，添加适量的甲醇和 KOH 催化剂，其中醇油摩尔比为 3:1~9:1，KOH 用量为油重的 0.5%~1.2%，水浴温度范围为 40℃~70℃，冷凝回流，强烈搅拌反应 0.5~1 小时；

4) 产品提纯：反应结束后，静置分层，上层为甲醇和生物柴油混合物，下层为甘油、氢氧化钾、皂及甲醇混合物，上层液体经常压蒸馏回收甲醇后，用 65℃~95℃热水洗涤 2~3 次，再经减压蒸馏可得到精制生物柴油。

本发明的优点在于：催化剂制备简单，具有良好的催化活性，且能实现重复使用；工艺简单且过程无废酸水排放，既经济又环保。

具体实施方式

实施例一

向 250ml 三口瓶中加入 35ml 高酸值菜籽油（酸值 40.06mgKOH/g），12.9ml 甲醇，2.46g 活性炭负载硫酸催化剂，硫酸负载率为 40.3%。加热回流，水浴温度控制在 95℃，反应 2 小时，体系酸值降至 0.65 mgKOH/g，酯化率为 98.37%。常压蒸馏回收甲醇，回收催化剂。将所得油脂倒入 250ml 三口瓶中，预热至 60℃，加入 0.55gKOH，8.9ml 甲醇，强烈搅拌反应 50min，静止分层。上层为生物柴油和甲醇，下层为甘油、甲醇、少量皂及氢氧化钾。用 65℃的热水洗涤上层至洗液呈中性，再经减压蒸馏除去水分即可得到精制生物柴油产品，反应总产率达 95.28%。

实施例二

向 250ml 三口瓶中加入 35ml 高酸值菜籽油（酸值 40.06mgKOH/g），6.5ml 甲醇，1.05g 活性炭负载硫酸催化剂，硫酸负载率为 56.5%。加热回流，水浴温度控制在 80℃，反应 0.5 小时，体系酸值降至 1.01 mgKOH/g，酯化率为 97.47%。常压蒸馏回收甲醇，回收催化剂。将所得油脂倒入 250ml 三口瓶中，预热至 40℃，加入 0.27gKOH，6.5ml 甲醇，强烈搅拌反应 40min，静止分层。上层为生物柴油和甲醇，下层为甘油、甲醇、少量皂及氢氧化钾。用 95℃的热水洗涤上层至洗液呈中性，再经减压蒸馏除去水分即可得到精制生物柴油产品，反应总产率达 88.51%。

实施例三

向 250ml 三口瓶中加入 35ml 高酸值湍水油（酸值 39.97mgKOH/g），12.9ml 甲醇，称取 2.46g 经一次使用而未作任何处理的活性炭负载硫酸催化剂（烘干），硫酸原始负载率为 40.3%。加热回流，水浴温度控制在 95℃，反应 1 小时，体系酸值降至 0.88 mgKOH/g，酯化率为 97.8%。常压蒸馏回收甲醇，回收催化剂。将所得油脂倒入 250ml 三口瓶中，预热至 60℃，加入 0.55gKOH，8.9ml 甲醇，强烈搅拌反应 50min，静止分层。上层为生物柴油和甲醇，下层为甘油、甲醇、少量皂及氢氧化钾。用 85℃的热水洗涤上层至洗液呈中性，再经减压蒸馏除去水分即可得到精制生物柴油产品，反应总产率达 94.98%。

实施例四

向 250ml 三口瓶中加入 35ml 桐油（酸值 9.5mgKOH/g），8.9ml 甲醇，1.78g 活性炭负载硫酸催化剂，硫酸负载率为 25.1%。加热回流，水浴温度控制在 90℃，反应 3 小时。体系酸值降至 0.78 mgKOH/g，酯化率为 98.05%。常压蒸馏回收甲醇，回收催化剂。将所得油脂倒入 250ml 三口瓶中，预热至 70℃，加入 0.55gKOH，11.2ml 甲醇，强烈搅拌反应 1 小时，静止分层。上层为生物柴油和甲醇，下层为甘油、甲醇、少量皂及氢氧化钾。用 65℃的热水洗涤上层至洗液呈中性，再经减压蒸馏除去水分即可得到精制生物柴油产品，反应总产率达 94.92%。