



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1900224 B

(45) 授权公告日 2010.05.12

(21) 申请号 200610087537.1

(22) 申请日 2006.06.14

(66) 本国优先权数据

200510075302.6 2005.06.15 CN

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号

(72) 发明人 王海京 杜泽学 闵恩泽 江雨生

吴巍 胡见波 高国强 李蓓

阳国军

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 徐舒 庞立志

(51) Int. Cl.

C10G 3/00(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1743416 A, 2006.03.08, 实施例, 图 1.

CN 1710026 A, 2005.12.21, 说明书第 2 页第

5- 第 3 页第 5 行, 说明书第 3 页 21-22 行, 说明书第 4 页倒数第 3 行, 图 1.

US 2005075509 A1, 2005.04.07, 实施例 1-12.

CN 1580190 A, 2005.02.16, 实施例 1-3.

CN 1594504 A, 2005.03.16, 实施例 1-5.

审查员 尹俊峰

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种生物柴油的制备方法

(57) 摘要

一种生物柴油的制备方法,按顺序包括以下步骤:(A)将油脂和C₁-C₆-元醇进行酯交换反应,得到反应粗产物;(B)使反应粗产物中的混合酯相和甘油相分离;(C)从混合酯相和甘油相分别闪蒸出一元醇;(D)对混合酯相和甘油相分别进行减压精馏,得到高纯度脂肪酸单酯和甘油。本发明方法对原料适应性强,工艺切换方便,即使以酸值很高的未精炼油为原料,也不需对原料进行预处理,可直接进行加工。原料中可成为生物柴油的成份基本上全部被利用,反应转化率可达100%,经减压精馏塔精馏,塔顶脂肪酸单酯纯度可达99.9%。本工艺基本无三废排放,是一个环境友好的绿色工艺。

1. 一种生物柴油的制备方法,按顺序包括以下步骤:
 - (A) 将油脂和 C_1-C_6 一元醇进行酯交换反应,得到反应粗产物;
 - (B) 使反应粗产物中的混合酯相和甘油相分离;
 - (C) 从混合酯相和甘油相分别闪蒸出一元醇;
 - (D) 对混合酯相和甘油相分别进行减压精馏,得到高纯度脂肪酸单酯和甘油。
2. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于还包括步骤 (E):用分子精馏拔出 (D) 釜底中的单甘酯和二甘酯,根据需要循环使用。
3. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所说的油脂是动物油或植物油,酸值范围是 0-70mgKOH/g。
4. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所说的一元醇是甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇和丁醇。
5. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 (A) 的反应温度为 250-350℃,压力为 6-12Mpa,醇 / 油摩尔比为 3-60 : 1。
6. 按照权利要求 5 所述的方法,其特征在于,步骤 (A) 的反应温度为 270-320℃,压力为 7-11Mpa,醇 / 油摩尔比为 4-12 : 1。
7. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,在步骤 (A) 中,还选择性地加入碱性化合物,碱性化合物是选自周期表 I A、II A 族金属元素的氢氧化物、氧化物、醇化物、碳酸盐或碳酸氢盐。
8. 按照权利要求 7 所述的方法,其特征在于,碱性化合物用量为油脂重量的 0.005-2 重%。
9. 按照权利要求 7 或 8 所述的方法,其特征在于,碱性化合物是 NaOH、CsOH、 $Ca(OH)_2$ 、KOH、 Na_2O 、 K_2O 、 Na_2CO_3 或 K_2CO_3 ,碱性化合物用量为油脂重量的 0.005-0.5 重%。
10. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,在步骤 (B) 中通过纤维束分离器将混合酯相和甘油相分离。
11. 按照权利要求 10 所述的方法,其特征在于,分离条件是温度 20-200℃,压力 0.1-0.5MPa,空速 0.1-20h⁻¹。
12. 按照权利要求 10 所述的方法,其特征在于,分离条件是温度 60-100℃,压力 0.1-0.3MPa,空速 1-4h⁻¹。
13. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,在步骤 (C) 中,闪蒸压力为 0.05-0.5MPa。
14. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,在步骤 (D) 中,混合酯相的减压精馏塔塔釜压力小于 0.1MPa,回流比 1-10 : 1,塔釜温度为 120-300℃。
15. 按照权利要求 14 所述的方法,其特征在于,在步骤 (D) 中,混合酯相的减压精馏塔塔釜压力小于 0.01MPa,回流比 1-10 : 1,塔釜温度为 170-280℃。

一种生物柴油的制备方法

发明领域

[0001] 本发明涉及由油脂和 C_1-C_6 一元醇反应制备脂肪酸单酯（即生物柴油）的工艺方法。

背景技术

[0002] 生物柴油可通过油脂与 C_1-C_6 一元醇进行酯交换反应制得，反应产物中有脂肪酸单酯，还有单甘酯、二甘酯、甘油，以及未反应的醇和油脂（即甘油三酯）。现有技术中，生物柴油的制备方法可分为酸催化法、碱催化法、酶催化法和超临界法。

[0003] CN1473907A 采用植物油精炼的下脚料及食用回收油为原料，催化剂由硫酸、盐酸、对甲苯磺酸、十二烷基苯磺酸、萘磺酸等无机和有机酸复配而成，经酸化除杂、连续脱水、酯化、分层、减压蒸馏等工序进行生产，连续真空脱水的压力为 0.08 ~ 0.09Mpa，温度 60 ~ 95℃，脱水至水含量 0.2% 以下，酯化步骤催化剂加入量 1 ~ 3%，酯化温度 60 ~ 80℃，反应时间 6 小时。反应后产物先中和除去催化剂，然后，分层除去少量水，去水后产物经减压蒸馏得到生物柴油。

[0004] 酸催化与碱催化相比存在的问题是反应速度慢，会有大量废酸产生，污染环境。

[0005] DE3444893 公开了一种方法，用酸催化剂，常压，50 ~ 120℃，将游离脂肪酸与醇进行酯化，对油料进行预酯化处理，然后在碱金属催化剂下进行酯交换反应，但遗留的酸催化剂要被碱中和，碱金属催化剂的量会增加。采用预酯化，使加工流程变长，设备投资，能耗大幅上升，另外，需把碱性催化剂从产物中除去，有大量废水产生。回收甘油困难。

[0006] CN1472280A 公开了一种方法，以脂肪酸酯作为酰基受体，在生物酶的存在下，催化生物进行转酯反应生产生物柴油。采用酶催化剂存在不足是：反应时间长、效率较低，酶较贵，且在高纯度甲醇中易失活。

[0007] CN1111591C 公开了一种油脂和一元醇反应制备脂肪酸酯的方法，该方法包括将甲醇同油脂反应来获得脂肪酸酯，在 280℃，12MPa 条件下，脂肪酸甲酯生成率为 60%，从该专利看出：脂肪酸甲酯生成率较低，而且没有公开对反应粗产物中单甘酯、二甘酯、甘油三酯如何处理。

发明内容

[0008] 本发明提供一种制备生物柴油的工艺方法，该方法可得到高纯度脂肪酸单酯，也可副产较高纯度单甘酯，作为添加剂使用。

[0009] 本发明提供的生物柴油的制备方法，按顺序包括以下步骤：

[0010] (A) 将油脂和 C_1-C_6 一元醇进行酯交换反应，得到反应粗产物；

[0011] (B) 使反应粗产物中的混合酯相和甘油相分离；

[0012] (C) 从混合酯相和甘油相分别蒸出一元醇；

[0013] (D) 对混合酯相和甘油相分别进行减压精馏，得到高纯度脂肪酸单酯和甘油。

[0014] 本发明提供的方法中，还可以包含步骤 (E)：用分子精馏拔出 (D) 釜底中的单甘酯

和二甘酯,其中单甘酯可作为添加剂使用,二甘酯可循环再用。经分子精馏后,原料中可生成脂肪酸单酯的部分都得到充分利用。

[0015] 在步骤(A)中,油脂和醇可单独提供给反应器,或将它们预混合后提供给反应器,在提供给反应器之前,可用预热器将物料预热,也可直接进入反应器,这样,反应器既起到预热器的作用,也起到反应器的作用。如采用预热器,可将油脂和醇分别预热或混合后一起预热。

[0016] 所说的油脂是动物油或植物油,优选大豆油、菜籽油、棉籽油、椰子油、棕榈油等植物油,酸值也可在大的范围内变化,例如,可以是 0-70mgKOH/g。

[0017] 所说的 C1-C6 一元醇,可以是单一的脂肪醇,也可以是一种或多种脂肪醇的混合物,优选甲醇和乙醇。

[0018] 对于步骤(A)的酯交换反应,温度升高,反应转化率提高,因为从动力学角度而言,温度升高有利于反应进行,但温度过高时,反应产物颜色发黑,会有焦质产生。因此,温度保持在 250-350℃,最好 270-320℃为宜。压力越高对反应越有利,但压力太高,使装置的投资和操作费用提高较多,所以,压力应在 6-12Mpa,最好 7-11Mpa 为宜。液时空速为 0.1~20h⁻¹。整个物系或油脂和醇中的一种物料可以处于超临界状态,也可以不处于超临界状态。为提高油脂的转化率,可适当提高醇/油摩尔比,但提高醇/油的摩尔比使物料在反应器中停留时间缩短,转化率下降。也使装置能耗和操作费用增加,使设备的利用率下降。所以,较好的醇/油摩尔比为 3-60:1,优选的醇/油摩尔比为 4-12:1。

[0019] 在步骤(A)中,还可以选择性地加入碱性化合物,例如选自周期表 IA、IIA 族金属元素的氢氧化物、氧化物、醇化物、碳酸盐或碳酸氢盐等,优选 NaOH、CsOH、Ca(OH)₂、KOH、Na₂O、K₂O、Na₂CO₃、K₂CO₃ 等,碱性化合物用量可以为油脂重量的 0.005-2 重%,优选 0.005-0.5 重%。

[0020] 在步骤(B)中,分离从(A)步骤得到反应粗产物中的混合酯相和甘油相,可以沉降分离或通过纤维束分离器分离,优选通过纤维束分离器分离。所说的纤维分离器由分离筒和接收罐组成,分离筒中安装有不锈钢丝组成的纤维束,产物混合物先流过分离筒,再进入接收罐分层,实现混合物的分离。分离条件是温度 20-200℃,优选 60-100℃,压力大于一个大气压或常压均可,例如 0.1-0.5MPa,优选 0.1-0.3MPa,空速 0.1-20h⁻¹,优选 1-10h⁻¹。对于乳化严重的反应粗产物,要达到很好的分相效果,采用沉降法一般需放置过夜,而采用纤维束分离器,可在很短时间内完成,从而大幅提高分离速度和生产效率。

[0021] 在步骤(C)中,从(B)步骤得到的轻相(混合酯相)和重相(甘油相)分别通过闪蒸,蒸出一元醇,闪蒸可在大于一个大气压、常压或真空的条件下进行,例如压力可以为 0.05-0.5MPa。

[0022] 在步骤(D)中,从步骤(C)得到的无醇轻相(混合酯相)进减压精馏塔,塔釜压力小于 0.1MPa,优选小于 0.01MPa,更优选小于 0.001MPa。回流比 1-10:1,塔釜温度为 120-300℃,优选 170-280℃,更优选 190-280℃,通过减压精馏,可得到高纯度脂肪酸单酯。

[0023] 从步骤(C)得到的无醇重相(甘油相)也可进减压精馏塔,塔顶得到甘油馏分。

[0024] 在步骤(E)中,从步骤(D)得到的混合酯相的釜残液进分子精馏装置,在小于 5Pa,优选小于 3pa,更优选小于 1pa 压力下,加热面温度 170-220℃,优选 180-200℃条件下,可得较高纯度的单甘酯,加热面温度 200-290℃,优选 200-250℃条件下,可得到较高纯度的二

甘酯。其中单甘酯可作为添加剂使用,二甘酯可作为原料重新循环至反应器入口,而重质残渣可作为燃料。分子精馏装置可含有一级或连续多级(即一组或连续多组),通过一级分子精馏可得到单甘酯含量较高的轻馏分,重馏分可进入第二级分子精馏,蒸出二甘酯,它可循环至反应器入口进行二次反应,如果不需要得到纯度较高的单甘酯,可用一级分子精馏,直接蒸出单甘酯和二甘酯,将它们循环至反应器入口,进行二次反应。

[0025] 按照本发明提供的方法,反应转化率可达 100%,经减压精馏塔精馏,塔顶脂肪酸单酯纯度可达 99.9%。本工艺基本无三废排放,是一个环境友好的绿色工艺,对环境保护有利。

[0026] 本发明也可副产较高纯度单甘酯,作为添加剂使用。

[0027] 另外,本发明即使以酸值很高的未精炼油为原料,也不需对原料进行预处理,可直接进行加工。可用于以各种毛油为原料的工艺过程,如以大豆油、菜籽油、棉籽油、椰子油和棕榈油的毛油为原料。这样,省去工序繁杂的预处理,使能耗、设备投资下降。各种油料的毛油中含有沸点较高的有机物质,不易与单甘酯、二甘酯、甘油三酯分离,使用本发明方法,毛油中可成为脂肪酸甲酯的成份可得到最大限度的利用。

具体实施方式

[0028] 下面通过实施例进一步说明本发明,但本发明并不限于此。

[0029] 实施例中“产物收率”定义如下:

[0030] 产物收率 = (产物重量 / 油料重量) × 100%

[0031] 实施例 1

[0032] 将甘油三酯含量为 68m%,酸值 60mgKOH/g 的变质油料和甲醇分别以 600 克 / 小时和 93 克 / 小时的速率提供到预热器中,预热器温度 200℃,将预热后的物料连续不断地提供到管式反应器中,反应器中温度 270-280℃,压力 8-8.5Mpa,反应转化率 100%,流出反应器粗产物流速 693 克 / 小时,经减压后,进入纤维束分离器,在温度 40℃,液时空速 10h⁻¹条件下,连续分出混合酯相和甘油相,将混合酯相和甘油相进入各自闪蒸塔,分别连续闪蒸出甲醇,将蒸出甲醇后的混合酯相以 600 克 / 小时速度进入减压精馏塔,在真空度 7mmHg,塔釜 289℃,回流比 1 : 1 的条件下,塔顶蒸出脂肪酸甲酯 498 克 / 小时,纯度可达 99.5 ~ 99.9%,釜残液进入分子精馏装置,在残压 2-3pa,加热面 200℃下,轻馏分出料 55.2 克 / 小时,可得单甘酯含量较高的馏分,将剩余高沸点物料又进行分子精馏,在残压 1pa,加热面 250℃下,轻馏分出料 33 克 / 小时。这部分料可作为原料循环至反应器进料口,进行二次反应。产物收率可达 97.7%。二甘酯回收率可达 93%。原料中可成为脂肪酸甲酯的成份基本上全部被利用。

[0033] 实施例 2

[0034] 将甘油三酯含量为 85m%,酸值 26mgKOH/g 的变质油料和甲醇分别以 600 克 / 小时和 200 克 / 小时的速率提供到预热器中,加入 NaOH 的量为 0.01% (以油量为基准),预热器温度 200℃,将预热后的物料连续不断地提供到管式反应器中,反应器中温度 260℃,压力 8.5Mpa,反应转化率 100%,流出反应器粗产物流速 800 克 / 小时,经减压后,进入纤维束分离器,在温度 160℃,液时空速 10h⁻¹条件下,连续分出混合酯相和甘油相,将混合酯相和甘油相进入各自闪蒸塔,分别连续闪蒸出甲醇,将蒸出甲醇后的混合酯相以 600 克 / 小时速

度进入减压精馏塔,在真空度 8mmHg,塔釜 280℃,回流比 1 : 1 的条件下,塔顶蒸出脂肪酸甲酯 535 克 / 小时,纯度可达 99.5 ~ 99.9%,釜残液进入分子精馏装置,在残压 1pa,加热面 250℃下,轻馏分出料 51.8 克 / 小时。这部分料可作为原料循环至反应器进料口,进行二次反应。产物收率可达 97.8%。原料中可成为脂肪酸甲酯的成份基本上全部被利用。

[0035] 实施例 3

[0036] 未精炼棉籽油(甘油三酯含量为 93m%,酸值 12mgKOH/g)和甲醇分别以 600 克 / 小时和 200 克 / 小时的速率提供到预热器中,预热器温度 200℃,将预热后的物料连续不断地提供到管式反应器中,270-280℃,压力 8-8.5Mpa,反应转化率 100%,流出反应器粗产物流速 800 克 / 小时,经减压后,进入纤维束分离器,在温度 100℃,液时空速 5h^{-1} 条件下,连续分出混合酯相和甘油相。将混合酯相和甘油相进入各自闪蒸塔,分别连续闪蒸出甲醇,将蒸出甲醇后的混合酯相以 600 克 / 小时速度进入减压精馏塔,在真空度 8-10mmHg,塔釜 279℃,回流比 2 : 1 的条件下,塔顶脂肪酸甲酯流速 489 克 / 小时,纯度可达 99.8%,釜残液进入分子精馏装置,在残压 1pa,加热面 250℃下,轻馏分出料 104.9 克 / 小时。这部分料可作为原料循环至反应器进料口,进行二次反应。产物收率可达 99%。原料中可成为脂肪酸甲酯的成份基本上全部被利用。

[0037] 实施例 4

[0038] 精炼大豆油和甲醇分别以 600 克 / 小时和 239 克 / 小时的速率提供到预热器中,加入 KOH 的量为 0.01% (以大豆油量为基准),预热器温度 200℃,将预热后的物料连续不断地提供到管式反应器中,反应器中温度 260℃,压力 9Mpa,反应转化率 100%,流出反应器粗产物流速 839 克 / 小时,经减压后,进入纤维束分离器,在温度 25℃,液时空速 9h^{-1} 条件下,连续分出酯相和甘油相,将酯相和甘油相进入各自闪蒸塔,分别连续闪蒸出甲醇,蒸出甲醇后混合酯相速率 600 克 / 小时。将混合酯相以 600 克 / 小时速度进入减压精馏塔,在真空度 8-10mmHg,塔釜 279℃,回流比 1 : 1 的条件下,塔顶脂肪酸甲酯流速 542 克 / 小时,纯度可达 99.9%,釜残液作为原料循环至反应器进料口,进行二次反应。物料几乎没有损失,原料中可成为脂肪酸甲酯的成份基本上全部被利用。

[0039] 实施例 5

[0040] 将酸值 30mgKOH/g 的变质油料和甲醇分别以 600 克 / 小时和 140 克 / 小时的速率提供到预热器中,加入 NaOH 的量为 0.01% (以油量为基准),预热器温度 200℃,将预热后的物料连续不断地提供到管式反应器中,反应器中温度 267-270℃,压力 7Mpa,液时空速 1.2h^{-1} ,反应转化率 100%,流出反应器粗产物流速 740 克 / 小时,经减压后,静置沉降,分出混合酯相和甘油相,将混合酯相和甘油相进入各自闪蒸塔,分别连续闪蒸出甲醇,将蒸出甲醇后的混合酯相以 600 克 / 小时速度进入减压精馏塔,在真空度 8mmHg,塔釜 251-260℃,回流比 1 : 1 的条件下,塔顶蒸出脂肪酸甲酯 572 克 / 小时,纯度可达 99.9%,釜残液进入分子精馏装置,在残压 1pa,加热面 250℃下,蒸出轻馏分。这部分料可作为原料循环至反应器进料口,进行二次反应。。原料中可成为脂肪酸甲酯的成份几乎全部变成产物。

[0041] 实施例 6

[0042] 精炼植物油和甲醇分别以 600 克 / 小时和 170 克 / 小时的速率提供到预热器中,加入 KOH 的量为 0.01% (以大豆油量为基准),预热器温度 200℃,将预热后的物料连续不断地提供到管式反应器中,反应器中温度 270℃,压力 7Mpa,液时空速 1.2h^{-1} ,反应转

化率 100%，流出反应器粗产物流速 770 克 / 小时，经减压后，静置沉将，分出酯相和甘油相，将酯相和甘油相进入各自闪蒸塔，分别连续闪蒸出甲醇，蒸出甲醇后混合酯相速率 600 克 / 小时。将混合酯相以 600 克 / 小时速度进入减压精馏塔，在真空度 8-10mmHg，塔釜 210--220℃，回流比 1 : 1 的条件下，塔顶脂肪酸甲酯流速 582 克 / 小时，纯度可达 99.5 ~ 99.9%，釜残液作为原料循环至反应器进料口，进行二次反应。物料几乎没有损失，原料中可成为脂肪酸甲酯的成份几乎全部变成产物。