(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105695111 A
(43)申请公布日 2016.06.22

(21)申请号 201610136290.1

(22)申请日 2016.03.10

(71)申请人 中国人民解放军第二炮兵工程大学
地址 710025 陕西省西安市灞桥区同心路2号1403分队

(72)发明人 张剑 王煊军 韩启龙 李舒艳 李茸

(51)Int.Cl.
C11C 3/10(2006.01)
C10L 1/02(2006.01)

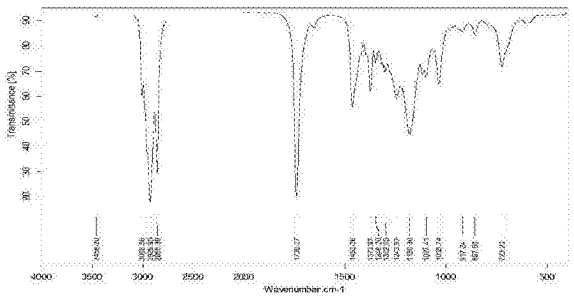
权利要求书1页 说明书5页 附图6页

(54)发明名称

乙酯类花椒籽生物柴油及其制备方法

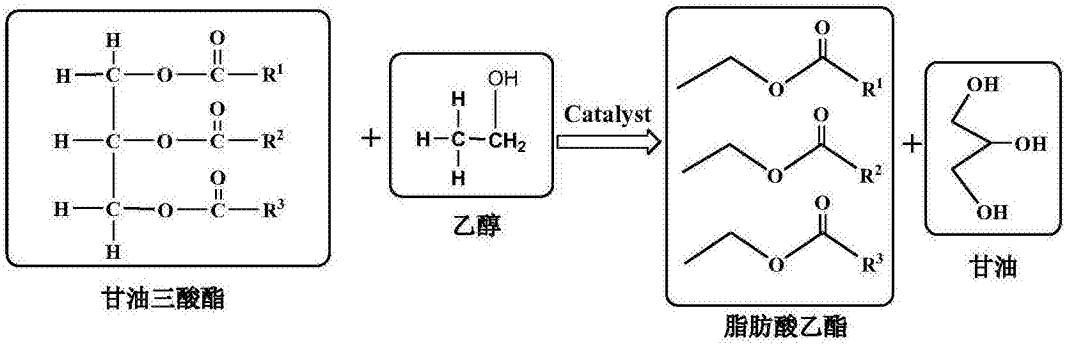
(57)摘要

本发明属于生物柴油技术领域，涉及一种利用高酸值花椒籽制备的乙酯类花椒籽生物柴油及其制备方法。将甲醇改为乙醇，并选择最适用于反应过程的催化剂。制备方法包括：将花椒籽油和乙醇，按比例混合，预热，然后置于反应器中，加入催化剂，在搅拌条件下进行反应；之后将产物转移至分液漏斗中进行静置，待分层后，分离甘油；用稀盐酸洗涤甘油相，测定甘油产率，换算生物柴油的转化率；采用FT-IR和GC-MS对花椒籽油乙酯生物柴油进行结构表征。本发明乙酯生物柴油的转化率达到90％以上，性能明显优于其它不同种类生物柴油，催化效率明显。原料其来源丰富，价格低廉，可再生，具有更好的生物降解能力，而且燃烧后NO_x及CO排放量更低。



CN 105695111 A

1.乙酯类花椒籽生物柴油，其特征在于：乙酯类花椒籽生物柴油的反应式及结构式如下：



2.根据权利要求1所述的乙酯类花椒籽生物柴油，其特征在于：用红外光谱(FT-IR)和气质联用仪(GC-MS)对酯交换反应产物进行结构表征，-C-$(CH_2)_n$-C-中的碳氢伸缩振动特征吸收峰在2926cm^{-1}和2855cm^{-1}两处；-O-CH_3的碳氢键不对称弯曲振动特征吸收峰出现在1348cm^{-1}处；脂肪酸乙酯-CH_2-$COOCH_2CH_3$基团中碳氧键伸缩振动特征吸收峰出现在1243cm^{-1}、1180cm^{-1}两处；O-H基团中弯曲振动特征吸收峰出现在1097cm^{-1}、1035cm^{-1}两处；C＝C-H基团中的碳氢变角振动特征峰出现在917cm^{-1}、857cm^{-1}两处；-CH_2-亚甲基的面摇摆振动吸收峰出现在723cm^{-1}处。

3.根据权利要求2所述的乙酯类花椒籽生物柴油，其特征在于：所述的乙酯类花椒籽生物柴油主要由六种物质组成，其分别为棕榈酸乙酯、硬脂酸乙酯、油酸乙酯、棕榈油酸乙酯、亚油酸乙酯和亚麻酸乙酯等，相对含量依次为11.06％、9.28％、1.92％、34.33％、23.60％和19.81％。

4.根据权利要求3所述的乙酯类花椒籽生物柴油，其特征在于：所述的乙酯类花椒籽生物柴油利用热重差热联用技术(TG-DSC)，得到乙酯类花椒籽生物柴油在空气和高纯氮气气氛、不同升温速率条件下的失重特性、差热变化，生物柴油在空气气氛、不同升温速率下燃烧失重第一段的反应平均活化能为88.23KJ/mol，指前因子为$10^{5.74}$；热解燃烧段第三段的反应平均活化能为173.76KJ/mol，指前因子为$10^{9.92}$；在三个不同升温速率条件下，第三阶段反应的活化能比第一阶段的活化能要高。

5.一种乙酯类花椒籽生物柴油制备方法，其特征在于：以花椒籽油和无水乙醇为原料，加催化剂进行酯交换反应，生成脂肪酸乙酯和甘油，具体包括以下步骤：

步骤1：将花椒籽油和乙醇，以醇油摩尔比3:1～15:1的比例进行混合，在60℃～80℃之间进行预热，然后置于反应器中，加入催化剂在搅拌条件下反应60min～150min；

步骤2：待反应结束后，将产物转移至分液漏斗中进行静置，待溶液完全分层后，将产物中的甘油进行分离；

步骤3：用稀盐酸洗涤下层甘油相，利用甘油铜分光光度法测定甘油产率，进而换算出生物柴油的转化率；

步骤4：采用GC-MS对乙酯类花椒籽生物柴油进行结构表征，得到总离子流色谱图和对应组成的质谱图。

6.根据权利要求5所述的乙酯类花椒籽生物柴油制备方法，其特征在于：所述的催化剂为乙醇钠，乙醇钠的浓度为0.5％～2.5％。

乙酯类花椒籽生物柴油及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于生物柴油技术领域，涉及一种利用高酸值花椒籽油制备的乙酯类花椒籽生物柴油及其制备方法。

背景技术

[0002] 目前，作为花椒果皮生产中的主要副产物的花椒籽，一直未得到充分利用，通常被当作燃料焚烧或直接撒入田中作为肥料，甚至被当作废物丢弃。基于“不与人争粮，不与粮争地”的原则，花椒籽作为一种新的油脂资源，开发成为生物柴油原料的潜力很大，但至今只有少量中国学者对花椒籽油与甲醇制备生物柴油进行了部分研究，如所公开的文献：[1]黄文捷.花椒籽油制备生物柴油的工艺研究.陕西：西北农林科技大学，2008；[2]吴占华，花椒籽油生物柴油制备工艺及排放特性试验研究.山东：山东农业大学，2011；[3]杨芳霞，花椒籽油和水冬瓜籽油制备生物柴油的研究.陕西：西北农林大学，2011。

[0003] 上述文献中所报道的花椒籽油甲酯生物柴油制备中所用甲醇有毒，对人体有一定伤害；此外，甲醇的沸点低，制备过程中温度不容易控制；甲醇与花椒籽油的互溶性不好，直接影响反应进程和效率；而且甲醇主要是由不可再生的煤或天然气转化得到，属于不可再生资源。至目前为止，以花椒籽油和乙醇为原料制备乙酯生物柴油还未有公开报道。

[0004] 与甲醇相比，乙醇具有无毒、可再生性、挥发与腐蚀性相对较小，不依赖于石化资源的优点；与甲酯生物柴油相比，乙酯生物柴油具有更好的生物降解能力，而且燃烧后NO_x及CO排放量较低。因为乙醇的生产原料主要是含糖量较高的农作物(如甘蔗、玉米和小麦等)通过发酵和糖分转化加工而成的。从整个生命周期考虑，生物乙醇完全可再生，而甲醇则主要是由不可再生的煤或天然气转化得到，属于不可再生资源。因此，生物乙醇与花椒籽油制备的乙酯生物柴油是真正意义上的可再生能源，用乙醇和多种其它原料制备乙酯生物柴油的研究在国内外已有相关研究，但是用高酸值花椒籽油制备的乙酯类花椒籽生物柴油及其制备方法尚未见报道。

[0005] 此外，在制备方法上，催化剂的选择是决定反应速率的重要的问题，常用的催化剂包括碱、酸和生物酶。生物柴油制备时所用酸性催化剂通常为硫酸，碱性催化剂为氢氧化钠、氢氧化钾等。硫酸、氢氧化钠等催化剂用于较长碳链的醇与植物油酯交换反应时催化活性 较低，酶对工艺条件的要求较为严格，而且价格较贵，生产成本相对来说比较高。均相碱催化酯交换反应的反应速率是酸催化酯交换反应速率的4000倍，且碱催化比酸催化酯交换的反应温度低，反应时间短，对设备的腐蚀性小。由于乙醇中$CH_3CH_2O^-$亲核能力相对较弱，采用常见的酸碱催化剂(如氢氧化钾、氢氧化钠、硫酸等)进行酯交换反应合成乙酯生物柴油产率较低。例如，陈金思等以棉籽油和乙醇为原料，KOH为催化剂，通过酯交换法制备棉籽油乙酯生物柴油，在醇油摩尔比14:1，催化剂用量1.25％，反应温度78℃，反应时间1.5h的最佳反应条件下，棉籽油转化率为56％。王长伟等采用活性炭负载四氯化锡做催化剂，在醇油比为6:1，催化剂用量1.2％，反应温度89℃，反应时间8h，酯交换反应转化率为81％。

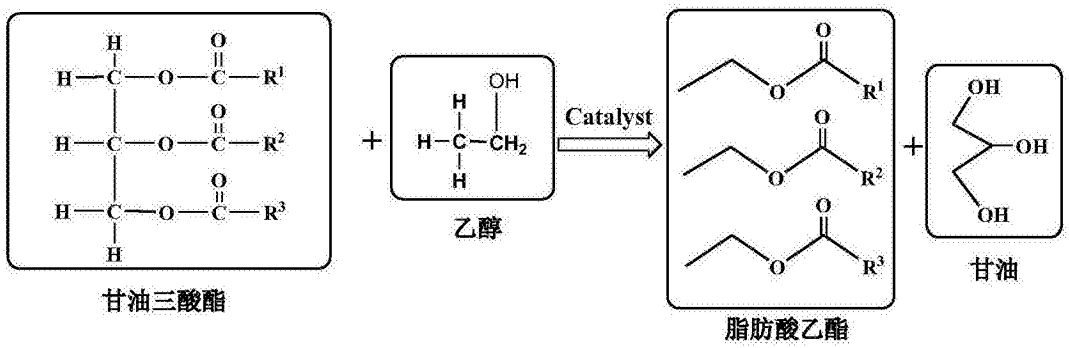
发明内容

[0006] 针对上述现有技术状况，本发明的目的在于，结合陕西省林木资源特点，提供一种高酸值花椒籽油和乙醇为原料制备的乙酯类花椒籽生物柴油，并提出该生物柴油的制备方法，以增加生物柴油种类，并解决目前乙酯类生物柴油制备反应产率过低的问题。

[0007] 现将本发明构思及技术解决方案叙述如下：

[0008] 本发明的基本构思是，将现有技术中采用不可再生的煤或天然气转化得到的甲醇原料改为具有无毒、可再生性、挥发与腐蚀性相对较小，不依赖于石化资源的乙醇原料，并且在制备过程中选择最适用于反应过程的催化剂以解决目前乙酯类生物柴油制备反应产率过低的问题。

[0009] 本发明所提供的乙酯类花椒籽生物柴油，其特征在于：乙酯类花椒籽生物柴油的反应过程及结构式如下：

[0010] 

[0011] 本发明以乙醇钠作为催化剂，花椒籽油和无水乙醇为原料制备花椒籽油乙酯生物柴油，酯交换反应的产率可以达到90％以上，通过红外光谱(FT-IR)和气质联用仪(GC-MS)对酯交换反应产物进行了结构表征，附图1是花椒籽油乙酯生物柴油的红外光谱图。由图1可知，2926cm^{-1}和2855cm^{-1}处的两个吸收峰应为-C-$(CH_2)_n$-C-中的碳氢伸缩振动特征峰；1348cm^{-1}处的吸收峰属于-O-CH_3的碳氢键不对称弯曲振动特征吸收峰；1243cm^{-1}、1180cm^{-1}处的两个吸收峰属于脂肪酸乙酯-CH_2-COOCH_2CH_3基团中碳氧键伸缩振动特征吸收峰；1097cm^{-1}、1035cm^{-1}处的两个吸收峰属于O-H基团中弯曲振动特征峰，917cm^{-1}、857cm^{-1}处的吸收峰属于C＝C-H基团中的碳氢变角振动特征峰，723cm^{-1}处为-CH_2-亚甲基的面摇摆振动吸收峰。表1列举了不同特征吸收峰的解析结果。图2是通过GC-MS分析得到的花椒籽油乙酯生物柴油总离子流色谱图，图3～图14分别为花椒籽油乙酯生物柴油主要组成的质谱图及其对应标准谱库质谱图。由图可知，花椒籽油乙酯生物柴油主要由六种物质组成，其分别为棕榈酸乙酯、硬脂酸乙酯、油酸乙酯、棕榈油酸乙酯、亚油酸乙酯和亚麻酸乙酯等，相对含量依次为11.06％、9.28％、1.92％、34.33％、23.60％和19.81％，不同保留时间对应物质及相对含量情况如表2所示。

[0012] 表1花椒籽油乙酯生物柴油的红外光谱解析

[0013]

波数/cm^{-1}	特征峰
3458	O-H 基团中的氧氢伸缩振动
3008	C=C-H 基团中的碳氢键伸缩振动
2926、2855	-C-$(CH_2)_n$-C-中的碳氢伸缩振动
1739	酯基中的羰基伸缩振动
1463、1373	-CH_2-亚甲基的反对称弯曲振动和对称弯曲振动
1302	C=C-H 基团中的碳氢变形振动
1243、1180、1171	-CH_2-$COOCH_3$ 基团中碳氧键伸缩振动
1097	O-H 基团中弯曲振动特征峰
1035	O-H 基团中弯曲振动特征峰
917	C=C-H 基团中的碳氢变角振动
857	C=C-H 基团中的碳氢变角振动

[0014] 表2花椒籽油乙酯生物柴油的组成

[0015]

序号	保留时间/min	化合物	分子式	相对含量/%
1	6.432	棕榈酸乙酯	$C_{18}H_{36}O_2$	11.06
2	6.729	棕榈油酸乙酯	$C_{18}H_{34}O_2$	9.28
3	8.847	硬脂酸乙酯	$C_{20}H_{40}O_2$	1.92
4	9.196 9.270	油酸乙酯	$C_{20}H_{38}O_2$	34.33
5	9.842	亚油酸乙酯	$C_{20}H_{36}O_2$	23.60
6	10.786	亚麻酸乙酯	$C_{20}H_{34}O_2$	19.81

[0016] 利用热重差热联用技术(TG-DSC),得到花椒籽油乙酯生物柴油在空气和高纯氮气气氛、不同升温速率条件下的失重特性、差热变化。分析结果表明,花椒籽油乙酯生物柴油易于燃烧,其燃烧过程可分为三段:易燃组分燃烧段、过渡段和热解燃烧段。反应随着升温速率的增大向高温段移动,燃烧速率相应加快,燃烧时间缩短。在相同的燃烧终温下,升温速率越低,燃烧失重越多,燃烧越充分,热解残留物也相应地越少。热动力学研究结果表明:生物柴油在空气气氛、不同升温速率下燃烧失重段(第一段)的反应平均活化能为88.23KJ/mol,指前因子为$10^{5.74}$;热解燃烧段(第三段)的反应平均活化能为173.76KJ/mol, 指前因子为$10^{9.92}$;从活化能角度来看,在三个不同升温速率条件下,第三阶段反应的活化能比第一阶段的活化能要高,这些结论可以作为定义本发明所制备的生物柴油的理化特性。

[0017] 本发明乙酯类花椒籽生物柴油制备方法,其特征在于:以花椒籽油和无水乙醇为原料、乙醇钠为催化剂进行酯交换反应,生成脂肪酸乙酯和甘油,具体包括以下步骤:

[0018] 步骤1:将花椒籽油和乙醇,以醇油摩尔比3:1～15:1的比例进行混合,在60℃～80℃之间进行预热,然后置于反应器中,加入催化剂乙醇钠,催化剂的浓度为0.5%～2.5%之间,在搅拌条件下反应60min～150min;

[0019] 步骤2:待反应结束后,将产物转移至分液漏斗中进行静置,待溶液完全分层后,将产物中的甘油进行分离;

[0020] 步骤3:用稀盐酸洗涤下层甘油相,利用甘油铜分光光度法测定甘油产率,进而换算出生物柴油的转化率;

[0021] 步骤4采用GC-MS对花椒籽油乙酯生物柴油进行结构表征,得到总离子流色谱图和对应组成的质谱图。

[0022] 本发明制备花椒籽油乙酯生物柴油所采用的方法,也适用于食用油,如菜籽油、大

豆油、花生油、棉籽油、棕榈油，一些野生植物油及不能食用的副产油料上，如麻疯树油、黄连木油、文冠果油、光皮树油、烟籽油、各种餐饮废油和地沟油。

[0023] 本发明的有益效果在于，该乙醇钠催化剂能有效促进酯交换反应的进行，使乙酯生物柴油的转化率达到90％以上，并且该种生物柴油满足国内和国际生物柴油标准要求，部分性能明显优于其它不同种类生物柴油。与目前常用的催化剂相比，乙醇钠的催化效率明显改善，有效提高了花椒籽油乙酯生物柴油的转化率。该类生物柴油所使用的花椒籽油来源比较广泛，作为花椒生产中的副产品，其来源丰富，价格低廉，是极具开发潜力的新型油脂资源；生物乙醇完全可再生，生物乙醇与花椒籽油制备的乙酯生物柴油是真正意义上的可再生能源，与甲酯生物柴油相比，乙酯生物柴油具有更好的生物降解能力，而且燃烧后NO_x及CO排放量更低。

[0024] 附图表说明

[0025] 图1花椒籽油乙酯生物柴油的红外谱图

[0026] 图2:两种催化剂转化率的统计对比图

[0027] 图3:乙酯类花椒籽生物柴油的总离子流色谱图

[0028] 图4:样品保留时间为6.432min时的质谱图

[0029] 图5:标准谱库保留时间为6.432min时的质谱图

[0030] 图6:样品保留时间为6.729min时的质谱图

[0031] 图7:标准谱库保留时间为6.729min时的质谱图

[0032] 图8:保留时间为8.847min时的样品质谱图

[0033] 图9:保留时间为8.847min时的标准谱库质谱图

[0034] 图10:保留时间为9.196min时的样品质谱图

[0035] 图11:保留时间为9.196min时的标准谱库质谱图

[0036] 图12:保留时间为9.270min时的样品质谱图

[0037] 图13:保留时间为9.270min时的标准谱库质谱图

[0038] 图14:保留时间为9.842min时的样品质谱图

[0039] 图15:保留时间为9.842min时的标准谱库质谱图

[0040] 图16:保留时间为10.786min时的样品质谱图

[0041] 图17:保留时间为10.786min时的标准谱库质谱图

[0042] 表1花椒籽油乙酯生物柴油的红外光谱解析

[0043] 表2花椒籽油乙酯生物柴油的组成

[0044] 表3不同原料生物柴油的理化性能

具体实施方式

[0045] 实施例1 KOH催化制备花椒籽油乙酯生物柴油

[0046] (1)将100g预处理过的花椒籽油置于圆底烧瓶中，预热至75℃。

[0047] (2)以醇油摩尔比12:1量取乙醇，催化剂KOH浓度1.5％，将其与乙醇混合均匀后移至盛有花椒籽油的圆底烧瓶中，在搅拌条件下反应120min。

[0048] (3)待反应结束后，将产物转移至分液漏斗中进行静置，待溶液完全分层后，用稀盐酸洗涤下层甘油相，测定甘油产率，通过甘油产率计算花椒籽油乙酯生物柴油的转化率。

花椒籽油乙酯生物柴油转化率为75%左右。

[0049] 对比例1 采用与实施例1相同的原料进行酯交换反应，酯交换反应催化剂为CH_3CH_2ONa。

[0050] (1)将100g预处理过的花椒籽油置于圆底烧瓶中，预热至75℃。

[0051] (2)催化剂CH_3CH_2ONa用量为油重的1.5%，以醇油摩尔比为12:1，反应120min。

[0052] (3)待反应结束后，将产物转移至分液漏斗中进行静置，待溶液完全分层后，用稀盐酸洗涤下层甘油相，用分光光度法测定生物柴油转化率，花椒籽油乙酯生物柴油理论转化率可以达到95%。

[0053] 结果表明：在催化剂浓度相同的条件下，使用CH_3CH_2ONa作催化剂制备花椒籽油乙酯生物柴油时的催化效率明显优于KOH，如图1所示，表明CH_3CH_2ONa更适合作为花椒籽油乙酯生物柴油合成催化剂；合成产物中花椒籽油乙酯生物柴油主要由棕榈酸乙酯、棕榈油酸乙酯、硬脂酸乙酯、油酸乙酯、亚油酸乙酯和亚麻酸乙酯等6种脂肪酸乙酯组成；花椒籽油乙酯生物柴油的理化性能符合现有国家标准，所测各理化性能指标如表3所示。

[0054] 表3不同原料生物柴油的理化性能

[0055]

项目	单位	花椒籽油	菜籽油	大豆油	地沟油	中国标准
密度（20℃）	kg/m^3	880.9	893	880~885	880~888	820~900
铜片腐蚀（50℃）	级	1a	1a	1a	1	1
运动粘度（40℃）	mm^2/s	4.516	4.8	3.9~4.6	4.9	1.9～6.0
闪点（闭口）	℃	165	158	141~178	146~156	>130
十六烷值	-	56.5	55	45~56	51~53	>49

[0056] 花椒籽油乙酯生物柴油制备中之所以选择醇钠做为催化剂，是因其碱性比常用的KOH、NaOH等更强，反应活性更高，并且和原料中的羧其化合物反应时不会生成水而影响反应的产率。

[0057] 通过对比可以看出，采用本发明制备花椒籽油乙酯生物柴油，在酯交换反应条件相当的反应条件下，生物柴油的转化率明显提高。并且，本发明在酯交换反应中的醇油摩尔比明显降低，降低了生物柴油的生产成本。另外，本发明中酯交换反应催化剂的用量并非越多越好，其最佳用量应为油脂重量的1%～2%，采用本发明进行花椒籽油乙酯生物柴油制备的反应温度最好控制在70℃～80℃，反应时间为100min～150min，醇油摩尔比控制在9:1～15:1之间即可。

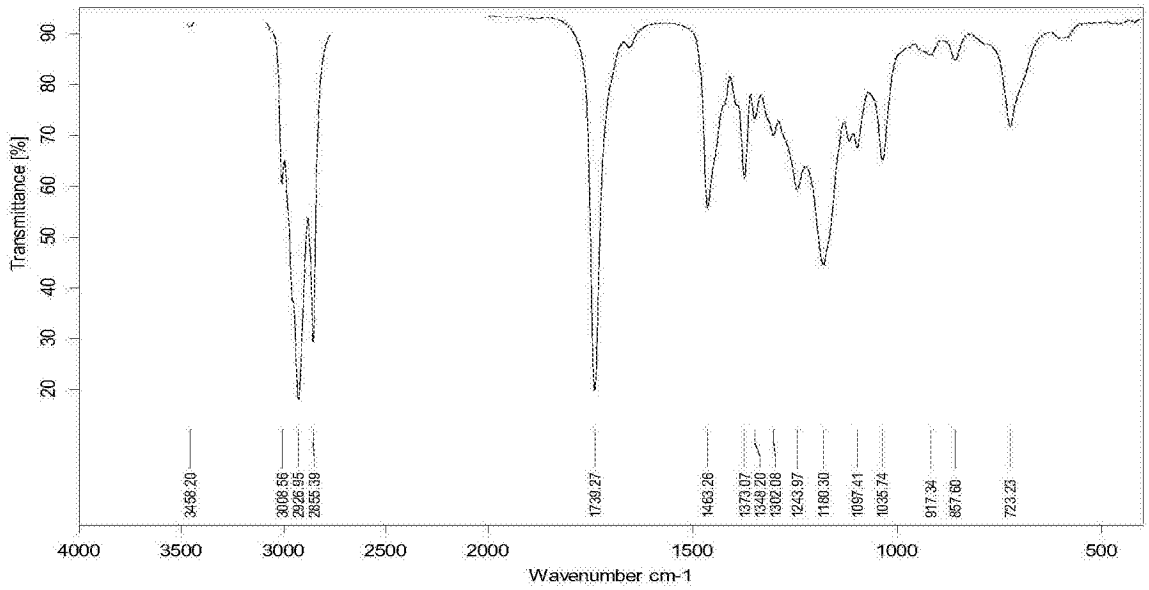

Transmittance [%]
Wavenumber cm-1
3458.20
3088.56
2926.95
2855.39
1739.27
1463.26
1373.07
1348.20
1302.08
1243.97
1180.30
1097.41
1035.74
917.34
857.60
723.23

图1

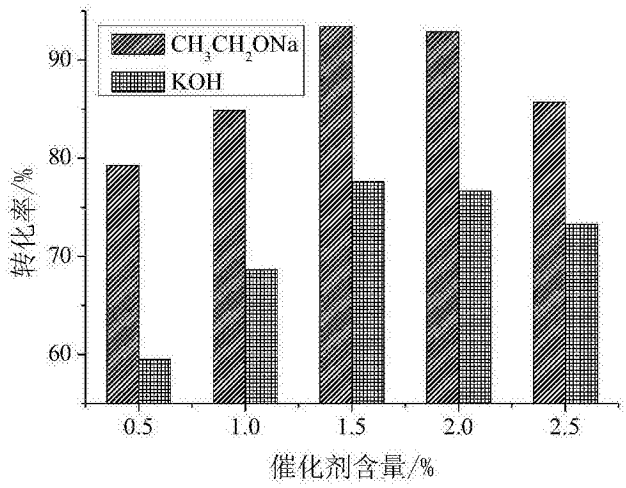

CH3CH2ONa
KOH
转化率/%
催化剂含量/%

图2

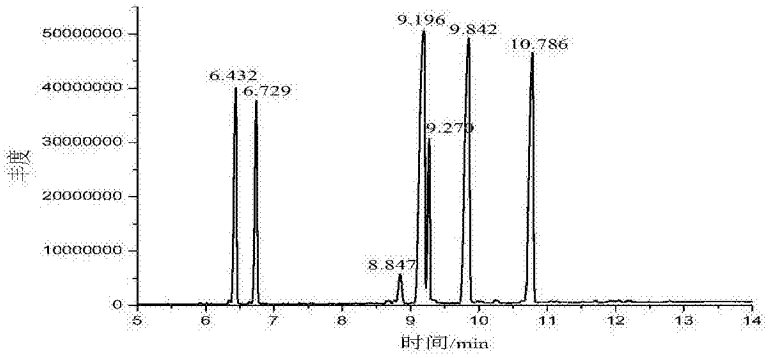

丰度
时间/min
6.432
6.729
8.847
9.196
9.279
9.842
10.786

图3

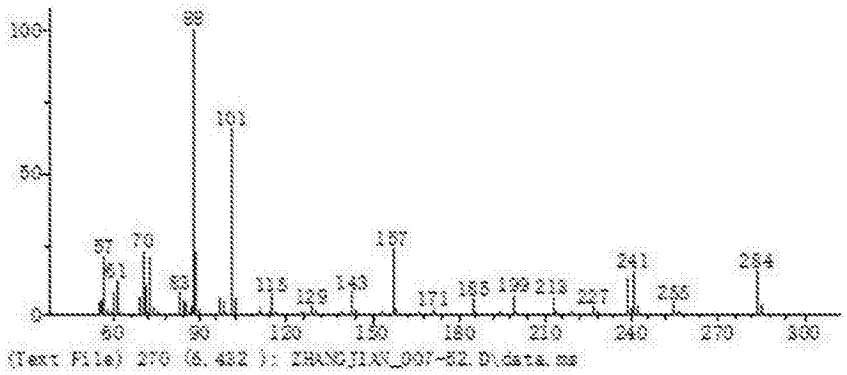

100
50
0
88
101
87
70
157
241
284
60
90
120
150
180
210
240
270
300

图4

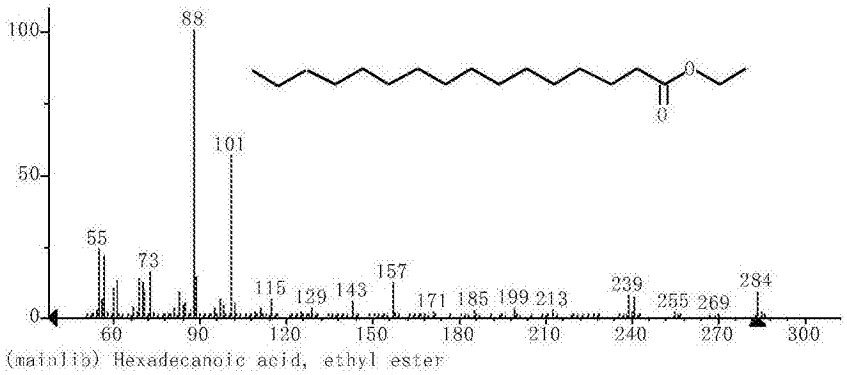

100
50
0
88
101
55
73
157
115
129
143
171
185
199
213
239
255
269
284
60
90
120
150
180
210
240
270
300
(mainlib) Hexadecanoic acid, ethyl ester

图5

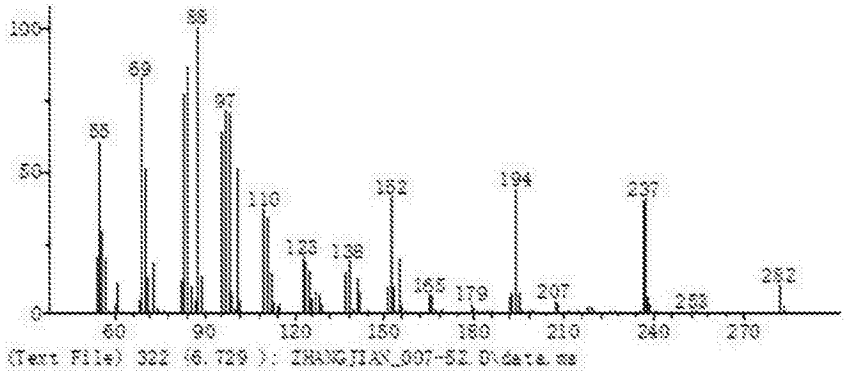

100
50
0
88
69
87
55
110
152
194
237
123
138
165
179
207
223
252
60
90
120
150
180
210
240
270

图6

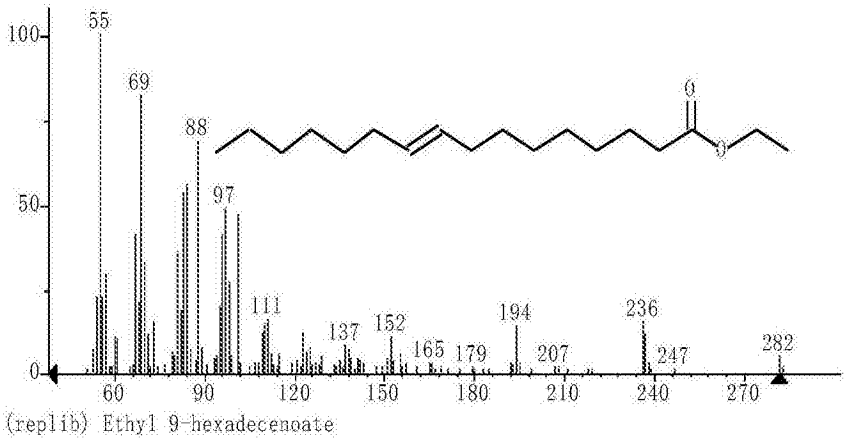

100
50
0
55
69
88
97
111
137
152
165
179
194
207
236
247
282
60
90
120
150
180
210
240
270
O
O
(replib) Ethyl 9-hexadecenoate

图7

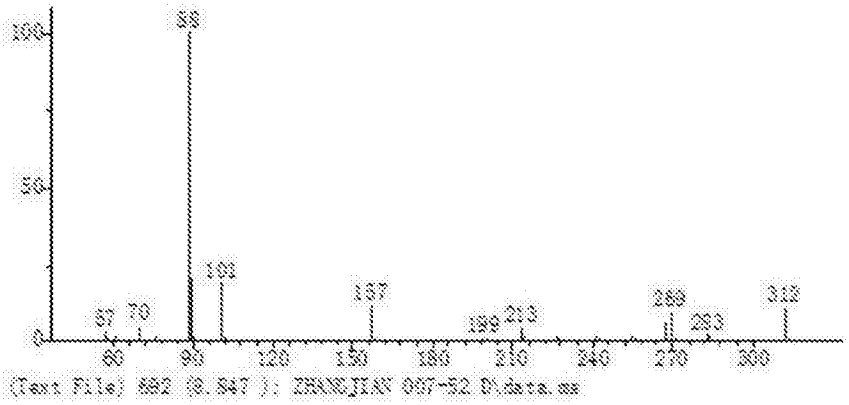

88
101
157
213
269
283
312
(Text File) 882 (8.847): ZHANGJIAN 007-52 D:\data.ms

图8

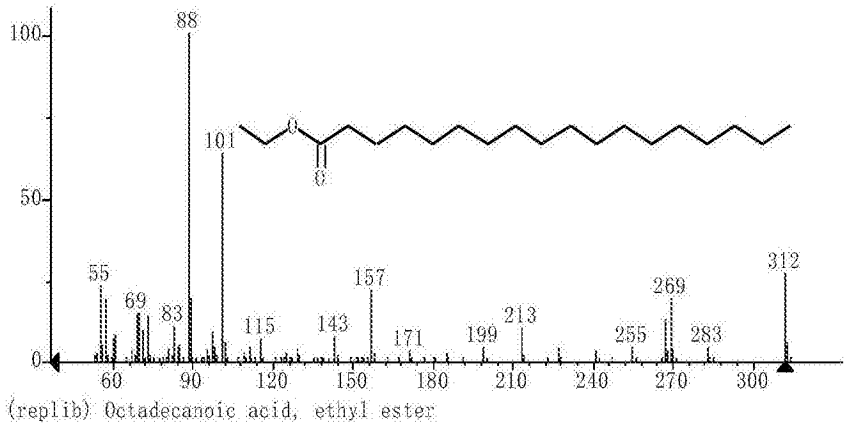

100
50
0
88
101
55
69
83
115
143
157
171
199
213
255
269
283
312
60
90
120
150
180
210
240
270
300
O
O
(replib) Octadecanoic acid, ethyl ester

图9

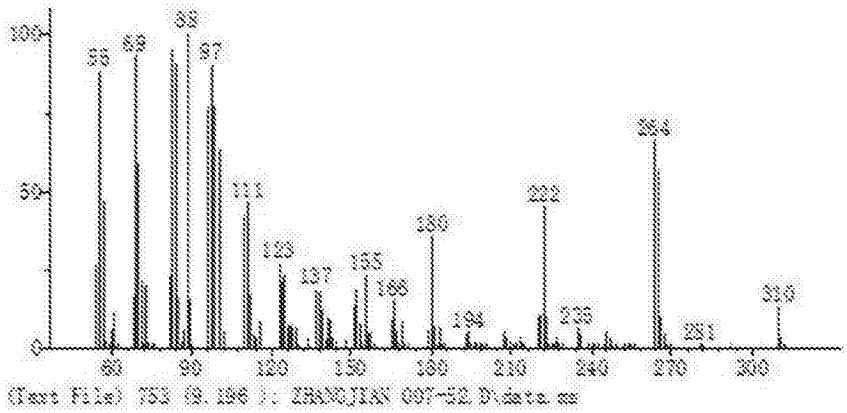

100
50
0
55
69
83
97
111
123
137
155
166
180
194
222
235
264
281
310
60
90
120
150
180
210
240
270
300
(Text File) 753 (9.196): ZHANGJIAN 007-52.D\data.ms

图10

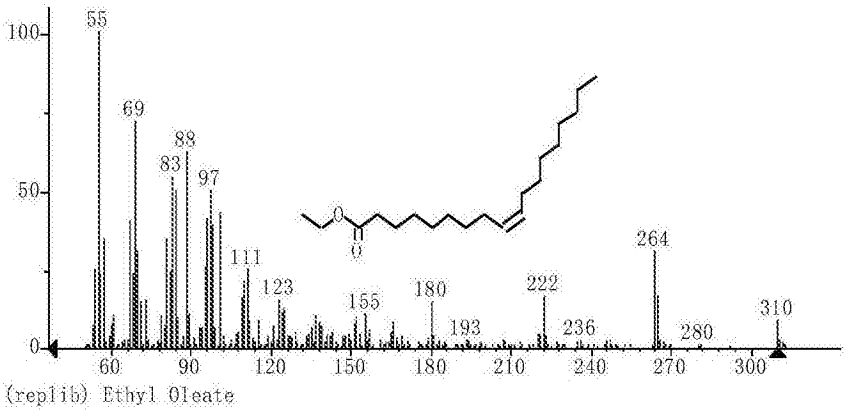

100
50
0
55
69
83
88
97
111
123
155
180
193
222
236
264
280
310
60
90
120
150
180
210
240
270
300
(replib) Ethyl Oleate

图11

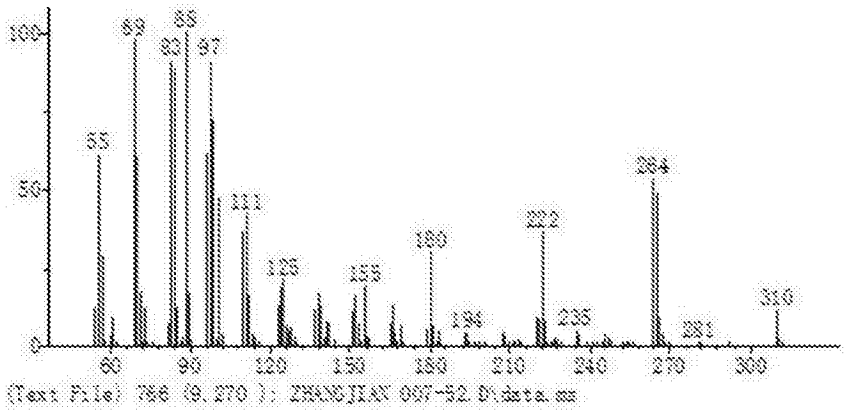

100
50
0
55
69
83
88
97
111
123
155
180
194
222
235
264
281
310
60
90
120
150
180
210
240
270
300
(Text File) 786 (9.270): ZHANGJIAN 007-52.D\data.ms

图12

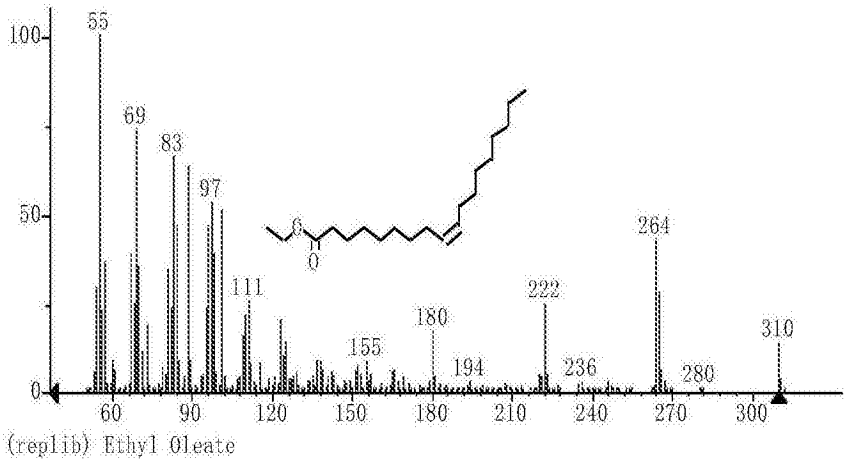

100
50
0
55
69
83
97
111
155
180
194
222
236
264
280
310
60
90
120
150
180
210
240
270
300
O
O
(replib) Ethyl Oleate

图13

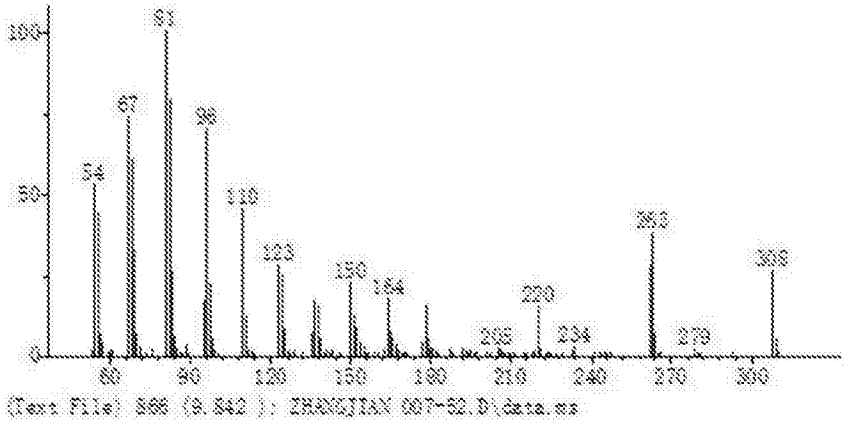

100
50
0
81
67
54
95
110
123
150
164
220
234
263
279
308
60
90
120
150
180
210
240
270
300
(Test File) S66 (9.842): ZHANGJIAN 007-S2.D\data.ms

图14

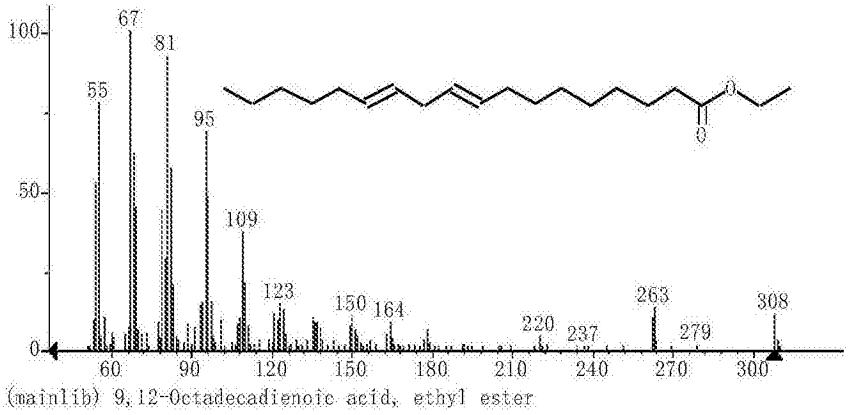

100
50
0
67
81
55
95
109
123
150
164
220
237
263
279
308
60
90
120
150
180
210
240
270
300
O
O
(mainlib) 9,12-Octadecadienoic acid, ethyl ester

图15

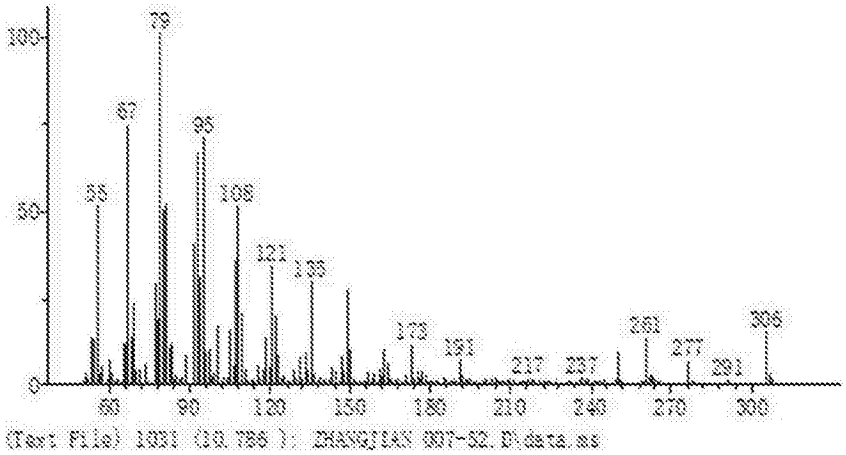

100
50
0
79
67
95
55
108
121
135
173
191
217
237
261
277
291
306
60
90
120
150
180
210
240
270
300

图16

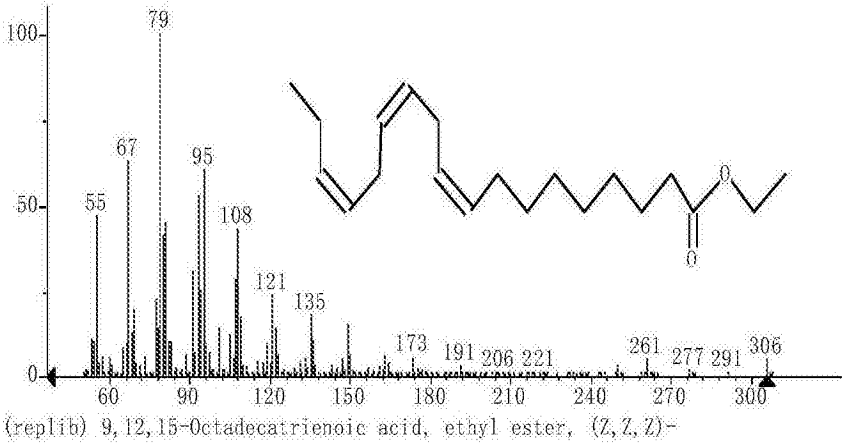

100
50
0
79
67
95
55
108
121
135
173
191
206
221
261
277
291
306
60
90
120
150
180
210
240
270
300
O
O
(replib) 9,12,15-Octadecatrienoic acid, ethyl ester, (Z,Z,Z)-

图17