

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C10G 3/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610040959.3

[43] 公开日 2007 年 2 月 7 日

[11] 公开号 CN 1908121A

[22] 申请日 2006.8.14

[21] 申请号 200610040959.3

[71] 申请人 江南大学

地址 214036 江苏省无锡市惠河路 170 号

[72] 发明人 王兴国 刘元法 金青哲

[74] 专利代理机构 无锡市大为专利商标事务所
代理人 时旭丹

权利要求书 1 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

高酸价植物油用对甲基苯磺酸催化制备生物柴油的方法

[57] 摘要

高酸价植物油用对甲基苯磺酸催化制备生物柴油的方法,属于生物柴油技术领域。本发明以酸值为 5-200mgKOH/g 的高酸价植物油为原料,采用对甲基苯磺酸作为催化剂,以高酸价植物油和甲醇进行酯交换反应制备生物柴油,通过温度、时间、催化剂加量和醇油比的单因素试验,及催化剂加量、醇油比和时间的正交试验,最终确定反应条件为温度 60℃-75℃,催化剂加量为原料高酸价植物油质量的 0.5%-3%,醇油质量比为 1:1-1:3,反应时间为 2-4h,当酸值为 5-100mgKOH/g 的高酸价植物油为原料时,薄膜蒸发处理后,再经过碱催化处理,将生成物中的甘油三酯进行酯交换的补充处理。本发明生物柴油产品得率大于 94.10%,纯度大于 91.79%,酸价小于 3mgKOH/g。

1. 一种生物柴油的制备方法，其特征是以酸价在 5-200 mgKOH/g 的高酸价植物油为原料，采用对甲基苯磺酸作为催化剂，以高酸价植物油和甲醇进行酯交换反应得到生物柴油初品；反应条件为温度 60-75℃，催化剂对甲基苯磺酸的加量为原料高酸价植物油质量的 0.5%-3%，醇油质量比为 1:1-1:3，反应时间为 2-4 h；初品再进行薄膜蒸发处理，薄膜蒸发条件为真空度小于 10Pa，温度为 150-200℃；当高酸价植物油原料的酸价为 100-200 mgKOH/g 时，薄膜蒸发处理后，即得到生物柴油纯品；

或当高酸价植物油原料的酸价为 5-100 mgKOH/g 时，薄膜蒸发处理后，再经过碱催化处理，将生成物中的甘油三酯进行酯交换，碱催化处理条件为加入高酸价植物油原料质量 0.5%-3% 的 NaOH 或甲醇钠作催化剂，加入高酸价植物油原料质量 0.3 倍的甲醇，在 65-80℃ 温度下，反应 3h，然后脱水、脱甲醇，得到生物柴油纯品。

2. 根据权利要求 1 所述的生物柴油的制备方法，其特征是酯交换反应条件为温度 75℃，催化剂对甲基苯磺酸的加量为原料高酸价植物油质量的 2%，醇油质量比为 1:1，反应时间为 2h。

高酸价植物油用对甲基苯磺酸催化制备生物柴油的方法

技术领域

高酸价植物油用对甲基苯磺酸催化制备生物柴油的方法，属于生物柴油技术领域。

背景技术

生物柴油是利用植物油、回收的动植物油转化获得的可再生的柴油替代燃料。ASTM (American Society for Testing and Materials) D6751 将生物柴油定义为“长碳链脂肪酸酯，酯键两端分别连接一分子醇和一分子长碳链脂肪酸，原油或者精炼植物油含有三个酯键，不能称之为生物柴油，生物柴油可以是甲酯、乙酯、异丙酯或者其它”。

各类动植物油脂本身不宜直接作为替代燃料，这是因为油脂分子量约为石油柴油的 4 倍，粘度约为石油柴油的 11-17 倍。油脂直接用作燃料时，存在着粘度大、喷射效果差、燃烧不完全、易积炭及排放性能不理想等诸多缺点。

油脂分子多为碳原子数 14-20 的直链脂肪酸甘油酯，油脂与脂肪醇酯交换形成生物柴油后，产物平均相对分子量降至油脂分子量的 1/3 左右，接近于由 15 个烃链组成的石油柴油的平均相对分子量，具有与石油柴油相近的理化性能。

生物柴油和石油柴油的性能比较见表 1。

表 1 生物柴油和石油柴油的性能比较

性质	生物柴油	石油柴油
夏季产品冷滤点(°C)	-10	0
冬季产品冷滤点(°C)	-20	-20
密度(g/ml, 20°C)	0.88	0.83
闭口闪点(°C)	>100	60
运动粘度(mm ² /s, 40°C)	4~6	2~4
十六烷值	≥ 56	≥49
热值(MJ/kg)	32	35
燃烧功效(柴油=100%) (%)	104	100
硫含量(W, %)	<0.001	<0.2
氧含量(V, %)	10	0
水危害等级	1	2
三星期后的生物分解率 (%)	98	70

生物柴油作为柴油机燃料有诸多优点，如良好的环保性能和储运性能、优良的润滑性能、较好的发动机低温启动性能以及良好的燃烧性能等，这些优点使它作为富有潜力的代用燃料受到越来越多的关注。

在美国、欧洲、亚洲的一些国家和地区已开始建立商品化生物柴油生产基地，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%，2003 年，欧洲国家生物柴油产量超过 176 万吨，预计到 2010 年，欧洲国家的生物柴油产量将达到 830 万吨。

到目前为止，国外已开发出了多种制备生物柴油的生产工艺，最主要的是酯交换法。酯交换也称醇解，属于化学法生产，是用另一种醇置换甘油酯中的醇，得到游离脂肪酸酯。但是由于酯化生成脂肪酸甲酯的工艺过程复杂，并且催化剂难于再生利用，目前，已经有人开始研究生物酶法合成生物柴油，即用动物油脂和低碳醇通过脂肪酶进行转酯化反应，制备相应的脂肪酸甲酯及乙酯。酶法虽然具有条件温和、醇用量小、无污染排放的优点；但还存在转化率低、酶的使用寿命短、难于回收的副产物甘油对固定化酶有毒性等缺点。美国科学家开发的“工程微藻”（即通过基因工程技术建构的微藻）技术也为生物柴油生产开辟了一条新途径。

目前，国内外制备生物柴油的最常用方法是化学法，即酯交换法。对酯交换法而言，酯基转移反应所用的催化剂是关键技术。传统的酯化反应催化剂中，使用最广泛的催化剂有酸、碱以及分子筛，但各种催化剂各有其优缺点。使用氢氧化钠作催化剂时，酯交换反应温和、反应时间短；碱催化酯交换作用类似皂化反应是不可逆的，产率超过 90%，可在室温下进行。但碱作催化剂对原料的要求较高，一般需用精炼油来合成生物柴油。若用煎炸油作为原料，由于其游离脂肪酸的含量较高，容易引起皂化反应，造成反应体系乳化，分离困难，降低反应产率。

相反，采用浓硫酸作催化剂对原料的要求较低，不会引起皂化反应，但是其缺点是反应需要较高的温度以及较长的时间，由氧化作用导致的副反应多、产品色泽深、强烈腐蚀反应设备及残液污染环境；并且酸催化酯交换反应是可逆的，耗能多、收率低。利用多相催化剂作用于酯基转移反应将会提高生物柴油的收率。

发明内容

本发明目的是提供一种高酸价植物油用对甲基苯磺酸催化制备生物柴油的方法，采用固体酸催化技术催化高酸价植物油的酯交换反应，并对催化剂的加量、脂肪酸与甲醇的配比、温度、时间等制约反应产率的因素进行系统的研究，以确定最佳的合成工艺路线。

本发明的技术方案：以酸价在 140-200 mgKOH/g 的高酸价植物油为原料，

用对甲基苯磺酸作为催化剂，以高酸价植物油和甲醇进行酯交换反应得到生物柴油初品；反应条件为：温度 60–75℃，催化剂对甲基苯磺酸的加量为原料高酸价植物油质量的 0.5%–3%，醇油质量比为 1:1–1:3，反应时间为 2–4 h；初品再进行薄膜蒸发处理，薄膜蒸发条件为：真空度小于 10Pa，温度为 150–200℃，当高酸价植物油原料的酸价为 100–200 mgKOH/g 时，薄膜蒸发处理后，即得到生物柴油纯品；

或当高酸价植物油原料的酸价为 5–100 mgKOH/g 时，薄膜蒸发处理后，再经过碱催化处理，将生成物中的甘油三酯进行酯交换，碱催化处理条件为加入高酸价植物油原料质量 0.5%–3% 的 NaOH 或甲醇钠作催化剂，加入高酸价植物油原料质量 0.3 倍的甲醇，在 65–80℃ 温度下，反应 3h，然后脱水、脱甲醇，得到生物柴油纯品。

酯交换反应的优化反应条件为：温度 75℃，催化剂对甲基苯磺酸的加量为原料高酸价植物油质量的 2%，醇油质量比为 1:1，反应时间为 2h。

本发明的有益效果：由于高酸价植物油用硫酸催化效果差，反应时间长，且对设备要求高，反应时产生大量废水，利用对甲基苯磺酸催化剂主要催化脂肪酸酯化，而部分催化甘油三酯酯化的特征，建立了高酸价植物油制备生物柴油的方法。

本发明所选用合成生物柴油的原料为高酸价植物油。高酸价植物油的回收利用，解决了生物柴油的原料问题，降低了生物柴油的成本，使废物资源化，对改善生态环境有积极的意义。

本发明首次采用对甲基苯磺酸固体催化剂催化反应，具有催化性能突出，催化剂易于从产物中分离，不会造成酸性废水污染，对环境污染小，为环保型催化剂之一。

2001 年我国原油的 40% 靠进口，这对石油安全是个严重的挑战，而且柴油的供需平衡问题将是我国未来较长时间内石油市场发展的焦点问题之一。大力发展生物柴油可以部分缓解我国柴油供应紧张的状况，并有助于部分替代进口产品，节约外汇，将对国家能源安全做出重大贡献。此外，种植油料作物，发展生物柴油，对调整我国农业产业结构、提高农民收入也有积极意义。

生物柴油价格的 70%–80% 在于原料的成本，利用高酸价植物油大大降低了生物柴油的成本。对于生物柴油价格的计算，考虑到消费端，如尾气排放低、一旦发生漏油事故对环境不会造成恶劣影响、可以减少发动机的大修次数等因素，再结合生产端以一种系统的观点来考虑其综合价格，则生物柴油比石油柴油价格低廉。高酸价植物油合成生物柴油的工业化发展有利于生物柴油在我国的发展和应用。

具体实施方式

实施例 1 温度对反应的影响

称取 40g 左右高酸价植物油样品，在催化剂对甲基苯磺酸 5%，醇油质量比为 1: 2，反应时间为 3h 的条件下反应。考察温度对反应的影响，如表 2:

表 2 温度对反应的影响

温度 °C	得率 %
50	0
60	76.00
75	91.44
80	91.22

50℃不反应，60℃反应缓慢，75℃以上反应迅速。这是由于随着温度的升高，反应物的活性增大，反应速度加快，从而导致酯化率的升高，但是由于反应系统中甲醇过量，酯交换反应存在一个最佳反应温度，温度低会使反应减慢，酯化率降低，温度过高会使甲醇挥发加快，降低液相中的甲醇体积浓度，同样会导致酯化率的降低。因此在实际的操作过程中，可以选取 75℃温度冷凝回流，不仅不会对反应速度造成太大的影响，而且可有效的减少能量消耗。

实施例 2 催化剂加量对反应的影响

在醇油质量比 1: 2，温度 80℃下反应 3h，考察不同量的催化剂对甲基苯磺酸（0.5%，2%，3%，5%）对反应得率的影响。如表 3:

表 3 催化剂加量对反应的影响

催化剂加量 (%)	得率 (%)
0.5	92.40
2	94.08
3	92.52
5	91.36

从上表可以看出催化剂用量对反应得率和粘度影响不是很明显，取催化剂用量为原料油的 0.5%–3%均可以。

实施例 3 醇油比对反应的影响

在催化剂加量为 3%，温度 75℃下反应 3h，考察不同的醇油质量比（1: 0.5，1:1，1:2，1:3）对反应得率的影响。如表 4:

表 4 醇油比对反应的影响

醇油比 (w/w)	得率 (%)
1:0.5	66.54
1 : 1	93.10
1 : 2	89.60
1 : 3	87.86

从上表可见,随着甲醇浓度的变化,酯化率也相应的有所增加,其中当甲醇与油质量比为 1:1 时,酯化率的增加幅度最大,综合考虑到经济因素,采用过量甲醇不仅对于酯化率的提高作用很小,而且还会导致成本的增加。因此在实际应用过程中,应当取甲醇与酸化油质量比在 1:1 至 1:3 为最佳。

实施例 4 反应时间对反应的影响

在催化剂加量为 3%, 温度 75℃, 醇油质量比为 1:2 的条件下考察不同时间 (1.5h, 2h, 2.5h, 3h) 对反应得率的影响。如表 5:

表 5 反应时间对反应的影响

时间 (h)	得率 (%)
1.5	87.50
2	93.80
2.5	91.76
3	92.58

由表可见, 在开始阶段, 随着反应时间的延长, 产率上升很快, 但反应时间超过 2h 后, 产率逐渐趋于一个稳定值并稍有下降。从表中可以看出, 在反应开始后 2h 内就已经基本完成了酯交换过程, 但是当反应时间超过 2.5h 后, 反应平衡已经达到, 继续增加反应时间不能促进化学平衡向右进行, 反而会因脂肪酸甲酯的增加, 导致副反应等的进行, 从而使反应酯化率下降。而且会使得产物燃料的性质下降, 因此应当避免副反应的发生。反应时间应当控制在 2h 到 3h 以内。

实施例 5 正交实验优化酯交换反应条件

在单因素实验基础上, 以生物柴油的得率为指标, 进行正交试验, 寻求最佳的工艺条件。正交实验考虑催化剂加量、醇油比和反应时间三因素, 固定反应温度为 75℃。每次称取 40g 酸化油样进行实验。

根据单因素实验结果, 选定催化剂用量、醇油比和反应时间三个因素为自变量, 各选三个水平, 以反应产率为响应值, 进行响应面分析。

因素: A - 催化剂加量, 0.5% - 3%;

B - 醇加量, 1:0.5 - 1:2;

C - 反应时间: 2h - 4h;

指标: Y - 得率

表 6 因素和水平表

	A	B	C
水平 1	0.5	1:0.5	2
水平 2	2	1:1	3
水平 3	3	1:2	4

转化后的实验方案及实验结果如表 7 所示。

表 7 正交实验结果表

实验号	X ₁	X ₂	X ₃	Y ₁
1	1	1	3	75.00
2	1	2	1	93.88
3	1	3	2	84.23
4	2	1	2	92.12
5	2	2	3	93.78
6	2	3	1	92.12
7	3	1	1	85.00
8	3	2	2	94.10
9	3	3	3	89.90

得率的极差分析见下表：

表 8 得率极差分析

	k1	253.11	252.12	271
得率	k2	278.02	281.76	270.45
	k3	269.0	266.25	258.68
	R	6.56	14.76	11.77

由正交实验结果得出：

影响得率的因素，按极差的大小决定因素的主次顺序为 B>C>A，即得到影响得率的因素依次为：醇油比>时间>催化剂加量，可以得到优化水平组合为：A₂B₂C₁

综合考虑，选择催化剂对甲基苯磺酸的加量为原料油的 2%，醇油质量比为 1：1，反应温度 75℃，反应时间 2h 为生产工艺条件。

实施例 6 验证试验

根据正交试验结果选择催化剂对甲基苯磺酸的加量为原料油的 2%，醇油质量比为 1：1，反应温度 75℃，反应时间 2h 为生产工艺条件，此条件下得到生物柴油的得率是 94.10%，粘度是 14.35mPa. s。

用薄层层析法测量其纯度，采用体积比为 80:20:2 的正己烷、乙醚、醋酸的混合溶剂为展开剂。展开完毕显色后的薄板在光束(5)0.2×0.2mm，参比波长 700nm、样品吸收波长 550nm 的条件下进行扫描。

产品纯度=
$$\frac{M_{ME}}{M_{ME} + M_1 + M_2 + \dots}$$

式中：M_{ME} 甲酯的质量百分含量

M₁、M₂、M₃… 所得产品中各组分的质量百分含量

得到各斑点面积为：2762，25，159，25，38，代入公式：

$$\text{产品纯度} = \frac{2762}{2762 + 25 + 159 + 25 + 38} = 0.9179$$

即产品纯度为：91.79%。

实施例 7

酸值 5-100mgKOH/g 的高酸价植物油为原料时，薄膜蒸发处理后，再经过碱催化处理，将生成物中的甘油三酯进行酯交换，碱催化处理条件为加入高酸价植物油原料质量 0.5%-3% 的 NaOH 或甲醇钠作催化剂，催化剂的用量根据原料油酸值的高低进行调节，加入高酸价植物油原料质量 0.3 倍的甲醇，在 65-80℃ 温度下，反应 3h，然后脱水、脱甲醇，得到生物柴油纯品。