



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103275814 B

(45) 授权公告日 2015.02.18

(21) 申请号 201310224904.8

(22) 申请日 2013.06.07

(73) 专利权人 华东理工大学

地址 200237 上海市徐汇区梅陇路 130 号

(72) 发明人 辛忠 顾嘉辉

(74) 专利代理机构 上海顺华专利代理有限责任公司 31203

代理人 程意意

(51) Int. Cl.

C11C 3/10(2006.01)

C11B 3/10(2006.01)

C10L 1/02(2006.01)

(56) 对比文件

CN 102199494 A, 2011.09.28, 权利要求 1-8, 说明书第 28 段.

CN 103025880 A, 2013.04.03, 全文.

CN 101255347 A, 2008.09.03, 全文.

CN 100375781 C, 2008.03.19, 全文.

CN 101381721 A, 2009.03.11, 全文.

CN 101619329 A, 2010.01.06, 全文.

CN 101531732 A, 2009.09.16, 全文.

霍书浩等. 高吸水性树脂. 《生物高分子材料及应用》. 化学工业出版社, 2011, 第 172-176 页.

马聪. 基于非均相催化玉米油基生物柴油的制备工艺研究. 《中国优秀硕士学位论文全文数据库(电子期刊)》. 2011, (第 7 期), 正文第 10、11、45、46 页.

陈志锋等. 固定化脂肪酶催化高酸废油脂酯交换生产生物柴油. 《催化学报》. 2006, 第 27 卷(第 2 期), 第 146-150 页.

姜绍通等. 高吸水树脂固定化脂肪酶的研究. 《合肥工业大学学报(自然科学版)》. 2006, 第 29 卷(第 12 期), 第 1617-1619 页.

查春鸿等. 氢氧化钠/聚丙烯酸钠固体碱的合成及其催化酯交换反应性能. 《北京化工大学学报(自然科学版)》. 2011, 第 38 卷(第 1 期), 第 55 页摘要及左栏最后 1 段至右栏第 2 段.

审查员 白盼

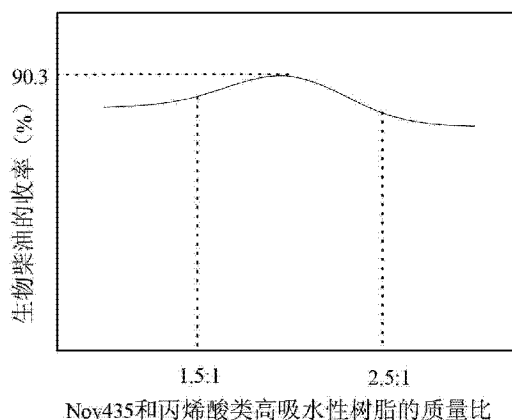
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种由高酸值废油制备无甘油副产的生物柴油的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种由高酸值废油制备无甘油副产的生物柴油的方法, 包括: 将酸值为 10 ~ 200mgKOH/g 的废油与碳酸酯类酯交换试剂按摩尔比为 1:2 ~ 1:30 配比, 添加复合催化剂, 其添加量为废油质量比的 1% ~ 40%, 复合催化剂中固定化酶和高吸水性树脂质量比为 1:1 ~ 3:1, 于反应温度 20 ~ 100℃下反应 6 ~ 48h; 过滤除去催化剂并蒸馏除去过量的酯交换试剂, 制得生物柴油. 本发明的制备方法采用了复合催化剂, 该催化剂具有很好的重复利用性和高效的催化活性, 得到的生物柴油颜色较浅, 无副产甘油, 无需水洗, 无废液产生, 解决了生物柴油传统制备工艺中出现的大量原料油预处理成本高、环境负担等问题.



CN 103275814 B

1. 一种由高酸值废油制备无甘油副产的生物柴油的方法,包括:

将酸值为 10 ~ 200mgKOH/g 的废油与碳酸酯类酯交换试剂按摩尔比为 1:2 ~ 1:30 配比,添加复合催化剂,其添加量为废油质量比的 1% ~ 40%,复合催化剂中固定化脂肪酶和高吸水性树脂质量比为 1:1 ~ 3:1,于反应温度 20 ~ 100℃下反应 6 ~ 48h;过滤除去催化剂并蒸馏除去过量的酯交换试剂,制得生物柴油。

2. 根据权利要求 1 所述的一种由高酸值废油制备无甘油副产的生物柴油的方法,其特征在于:所述的废油选自经预榨、烹调或者废弃的高酸值大豆油、菜籽油、棕榈油、棉籽油、蓖麻油、葵花籽油、玉米油、橄榄油、核桃油、桐梓油、芝麻油、米糠油、猪油、牛油、鱼油、鸡油中的一种或者几种的混合物。

3. 根据权利要求 2 所述的一种由高酸值废油制备无甘油副产的生物柴油的方法,其特征在于:所述的废油选自经预榨、烹调或者废弃的玉米油、菜籽油、大豆油、棕榈油、棉籽油中的一种或者几种的混合物,其酸值为 60mg ~ 200mgKOH/g。

4. 根据权利要求 1 所述的一种由高酸值废油制备无甘油副产的生物柴油的方法,其特征在于:所述的碳酸酯交换试剂选自碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲丙酯、碳酸二丁酯、碳酸二戊酯中的一种或者几种的混合物。

5. 根据权利要求 4 所述的一种由高酸值废油制备无甘油副产的生物柴油的方法,其特征在于:所述的碳酸酯交换试剂选自碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸二丙酯中的一种或者几种的混合物。

6. 根据权利要求 1 所述的一种由高酸值废油制备无甘油副产的生物柴油的方法,其特征在于:所述的废油与碳酸酯交换试剂的摩尔比为 1:10 ~ 1:20。

7. 根据权利要求 1 所述的一种由高酸值废油制备无甘油副产的生物柴油的方法,其特征在于:所述的复合催化剂添加量为废油质量比的 20% ~ 30%,复合催化剂中固定化酶和高吸水性树脂质量比为 1.5:1 ~ 2.5:1。

8. 根据权利要求 1 或 7 所述的一种由高酸值废油制备无甘油副产的生物柴油的方法,其特征在于:所述的复合催化剂为固定化脂肪酶 Novozyme435 和丙烯酸类高吸水性树脂的混合物。

9. 根据权利要求 1 所述的一种由高酸值废油制备无甘油副产的生物柴油的方法,其特征在于:所述的反应温度为 40 ~ 80℃;反应时间 12 ~ 36h。

一种由高酸值废油制备无甘油副产的生物柴油的方法

技术领域

[0001] 本发明属于生物柴油的制备领域,具体涉及一种由高酸值废油制备无甘油副产的生物柴油的方法。

背景技术

[0002] 由于石油资源日益枯竭,为了减少对石油的依赖,科学家们努力寻找石油的替代燃料,大大地促进了世界各国加快研究柴油替代燃料的开发步伐。生物柴油是指以植物油脂和动物油脂等为原料与短链醇进行酯交换反应而得到的有机脂肪酸酯类燃料,相比于普通的石化燃料,它具有十六烷值高、不含硫和芳烃化合物、可生物降解、无毒可再生、闪点较石化柴油高等优点,受到了各国(尤其是欧美国家)越来越广泛的关注,尤其是进入 20 世纪 90 年代,开发生物柴油替代石化柴油已成为新能源开发的重要途径之一,生物柴油有望成为重要的柴油替代品。

[0003] 目前,工业上生物柴油大都采用均相酸碱催化剂催化油脂与低碳链醇的酯交换反应来制备。反应方程式如下:

[0004]



[0005] 其中:—R 表示 8 至 22 个碳原子的、直链的、单或多不饱和的烷基或烯基;—R' 表示 1 至 5 个碳原子的、直链或支化的烷基,优选甲基或乙基。

[0006] 该工艺不仅催化剂分离困难,而且反应结束后催化剂需要经过水洗失活处理,有大量的废酸、碱液排放,污染环境,更重要的是该工艺主要用精制油脂作为原料油,占用大量的耕地面积,将宝贵的食用油用于生产生物柴油显然不符合中国的国情。

[0007] 但是,每年我国在油脂生产企业和餐饮行业都会产生大量高酸值的废油,如将其作为生物柴油的原料,将很好的切断地沟油的贸易根源,节约了资源,保护了人们的健康,降低了生物柴油成本。

[0008] 而对于高酸值废油的生物柴油制备工艺,工业上主要应用先以均相酸预酯化降低油脂的酸值,然后加入均相碱进行酯交换反应的两步法工艺,为了摒除均相酸碱对环境的危害,专利 CN1382762A、CN101067091A 采用环境友好的固体酸、固体碱代替均相酸碱实现了高酸值油脂生物柴油的制备,随着生物技术的发展,固定化酶催化剂由于其反应条件温和、反应活性高等优点在生物柴油领域得到了广泛的研究,专利 CN101020836A、CN101927144A 就用固定化酶 Lipozyme TL、3A 分子筛复合催化剂、固定化酶 Candida sp. 99-125 实现了高酸值油脂生物柴油的一步法制备工艺。但是由于大部分生物柴油工艺以甲醇为酯交换试剂,不可避免的将会产生大量价格低廉的副产物甘油,而且甲醇会使酶催化剂中毒,种种原因,抑制了生物柴油产业的发展,故开发其他的酯交换试剂进行油脂的

酯交换反应同时联产甘油的下游产品,成为解决甘油过剩所引起的极大技术和经济负担的有效方法。

[0009] 在新型酯交换试剂的开发上,申请人先前申请的专利 CN101608131A、CN102199493、CN102199494 中开发了短链脂肪酸酯(如乙酸乙酯、乙酸甲酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、草酸二甲酯、草酸二乙酯、丙二酸二甲酯等)在固体碱、固定化酶催化剂作用下和精制油脂酯交换反应制备生物柴油的无甘油副产工艺,代替甘油生成的副产物短链脂肪酸甘油酯无需除去就可以作为生物柴油的一部分使用,在催化剂的筛选中尤其以固定化酶催化剂的适用范围广、应用前景大,因为新型的酯交换试剂对酶催化剂没有毒性,且酶催化剂具有很好的重复利用性,而我们也迫切需要将 these 成果应用于高酸值油脂体系中。

[0010] 但由于高酸值油脂中的游离脂酸会和碳酸酯类新型酯交换试剂反应生成一定量的水(由碳酸分解而来),而水存在会不可逆的抑制固定化酶催化剂的活性,通过筛选出一些吸水性材料与固定化酶组成复合催化剂,将酶催化剂应用于高酸值油脂和新型酯交换试剂制备生物柴油具有很大的意义,在酶催化甲醇和高酸值油脂反应的研究中,已有文献报道利用添加一定量的分子筛、硅胶来除去甲醇和游离脂肪酸酯化反应后生成的水分,这些吸水剂吸水能力有限,每次反应过后还需要回收分子筛进行高温除水,否则下一批次的催化活性会大大下降,而本身对固定化酶和分子筛的分离就比较困难,这在工业上是十分不利的。

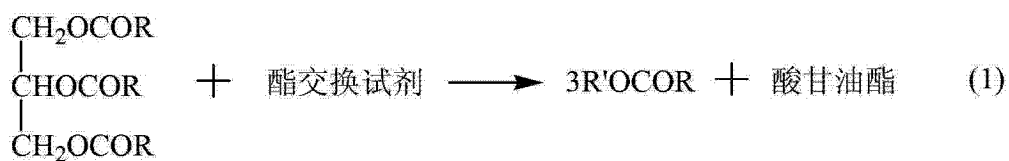
[0011] 高吸水性树脂(SAP, super absorbent resin)是一种无毒、无害的新型高分子材料,它能够快速吸收自身质量几百甚至几千倍的水分,由于其强大的吸水能力,反应过后无需和固定化酶分离即可应用于下一批次的实验,并且能够保持高效的催化活性,这样减少了大量对吸水剂回收除水的工作,无论对于釜式或是固定床式反应器都具有很好的实用性。

发明内容

[0012] 本发明的目的在于提供一种由高酸值废油制备无甘油副产的生物柴油的方法。

[0013] 本发明采用的合成技术路线为:

[0014]



[0015] 其中,—R 表示 8 至 22 个碳原子的、直链的、单或多不饱和的烷基或烯基;—R' 表示 1 至 5 个碳原子的、直链或支化的烷基;副产物酸甘油酯为碳酸甘油酯,可以直接作为生物柴油使用。

[0016] 本发明的发明目的主要通过以下技术方案实现:

[0017] 本发明提供一种由高酸值废油制备无甘油副产的生物柴油的方法,包括:

[0018] 将酸值为 10~200mgKOH/g 的废油与碳酸酯类酯交换试剂按摩尔比为 1:2~1:30 配比,添加复合催化剂,其添加量为废油质量比的 1%~40%,复合催化剂中固定化酶和高吸

水性树脂质量比为 1:1 ~ 3:1,于反应温度 20 ~ 100℃下反应 6 ~ 48h ;过滤除去催化剂并蒸馏除去过量的酯交换试剂,制得生物柴油。

[0019] 所述的废油选自经预榨、烹调或者废弃的高酸值大豆油、菜籽油、棕榈油、棉籽油、蓖麻油、葵花籽油、玉米油、橄榄油、核桃油、桐梓油、芝麻油、米糠油、猪油、牛油、鱼油、鸡油中的一种或者几种的混合物。

[0020] 优选的废油选自经预榨、烹调或者废弃的玉米油、菜籽油、大豆油、棕榈油、棉籽油中的一种或者几种的混合物,其酸值为 60mg ~ 200mgKOH/g。

[0021] 所述的碳酸酯交换试剂选自碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲丙酯、碳酸二丁酯、碳酸二戊酯中的一种或者几种的混合物。

[0022] 优选的碳酸酯交换试剂选自碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸二丙酯中的一种或者几种的混合物。

[0023] 所述的废油与碳酸酯交换试剂的摩尔比为 1:10 ~ 1:20。

[0024] 所述的复合催化剂添加量为废油质量比的 20% ~ 30%,复合催化剂中固定化酶和高吸水性树脂质量比为 1.5:1 ~ 2.5:1。

[0025] 优选的复合催化剂为固定化脂肪酶 Novozyme435 和丙烯酸类高吸水性树脂(以下简称丙烯酸类 SAP,由烟台万华聚氨酯股份有限公司提供,公开号 :CN102516578A)的混合物。

[0026] 所述的反应温度为 40 ~ 80℃ ;反应时间 12 ~ 36h。

[0027] 通过研究,当固定化酶和高吸水性树脂的质量比在 1:1 ~ 3:1 变化时,生物柴油的收率会出现先变大后变小的趋势变化,即存在一个最优配比,优化得出固定化酶和高吸水性树脂的最优配比在 1.5:1 ~ 2.5:1 之间(如图 1 所示)。

[0028] 有益效果 :

[0029] 本发明采用的复合催化剂首次解决了在单独使用 Novozyme435 脂肪酶或者 Novozyme435 脂肪酶添加普通吸水剂如分子筛、硅胶后催化高酸值废油和碳酸酯类新型酯交换试剂反应制备生物柴油时重复利用性很差的缺点,通过 Novozyme435 脂肪酶和高吸水性树脂混合组成复合催化剂,把 Novozyme435 脂肪酶的催化应用范围从低酸值、低含水量的精制油扩大至高酸值的废油,反应后过滤所得的催化剂无需处理即可用于下一批次的反应,催化剂具有很好的重复利用性和高效的催化活性,得到的生物柴油颜色较浅,无副产甘油,无需水洗,无废液产生,解决了生物柴油传统制备工艺中出现的大量原料油预处理成本高、环境负担等问题。

附图说明

[0030] 图 1 为 Novozyme435 脂肪酶和丙烯酸类高吸水性树脂的最佳配比研究。

具体实施方式

[0031] 下面结合实施例和附图对本发明进行详细描述。但下列实施例不应看作对本发明范围的限制。

[0032] 本实施例所用复合催化剂为固定化脂肪酶 Novozyme435 和丙烯酸类高吸水性树脂的混合物 ;其中,丙烯酸类高吸水性树脂由烟台万华聚氨酯股份有限公司提供 ;固定化

脂肪酶 Novozyme435 由丹麦诺维信公司提供(北京高瑞森科技有限公司代理)。

[0033] 实施例 1

[0034] 将 5g 玉米高酸值废油(酸值为 67mgKOH/g)、8.2g 的碳酸二甲酯、1.5gNovozym435/丙烯酸类高吸水性树脂复合催化剂(质量比 2:1)加入具塞三角烧瓶中,在 60℃的恒温水浴摇床中反应 24h 后,过滤分离回收催化剂,滤液经旋蒸除去过量的碳酸二甲酯,静置无甘油分层的出现,通过气相色谱分析未检测到游离甘油,生物柴油的收率达 90.1%。

[0035] 实施例 2

[0036] 将 5g 玉米高酸值废油(酸值为 67mgKOH/g)、8.2g 的碳酸二甲酯、实例 1 中回收的复合催化剂加入具塞三角烧瓶中,在 60℃的恒温水浴摇床中反应 24h 后,过滤分离回收催化剂,滤液经旋蒸除去过量的碳酸二甲酯,静置无甘油分层的出现,通过气相色谱分析未检测到游离甘油,生物柴油的收率达 90.3%。

[0037] 按照实例 1 和 2 的方法,复合催化剂使用 20 次以上,生物柴油的收率保持在 90%左右,具有良好的稳定性和重复利用性。

[0038] 对比例 1

[0039] 对比例 1 和实施例 1 过程一样,单独使用 1gNovozym435 作为催化剂,通过气相色谱分析生物柴油的收率达 89.5%,说明首次反应两种催化剂的催化活性相差不大。

[0040] 对比例 2

[0041] 对比例 2 和实施例 2 过程一样,将对比例 1 中回收的 Novozym435 进行第二批次的反应,经气相色谱分析生物柴油的收率为 50.1%。

[0042] 按照实例 1 和 2 的方法,Novozym435 使用 5 次以上,生物柴油的收率就剩余 5%不到,说明将 Novozym435 单独作为催化剂其重复利用性很差,体现了复合催化剂的优越性。

[0043] 实施例 3

[0044] 将 5g 玉米高酸值浸出毛油(酸值为 160mgKOH/g)、8.2g 的碳酸二甲酯、1.5g 的 Novozym435/丙烯酸类高吸水性树脂复合催化剂(质量比 2:1)加入具塞三角烧瓶中,在 60℃的恒温水浴摇床中反应 12h 后,过滤分离回收催化剂,滤液经旋蒸除去过量的碳酸二甲酯,静置无甘油分层的出现,通过气相色谱分析未检测到游离甘油,生物柴油的收率达 86.2%。

[0045] 实施例 4

[0046] 将 5g 饭店色拉油煎炸废油(酸值为 117mgKOH/g)、8.2g 的碳酸二甲酯、1.5g 的 Novozym435/丙烯酸类高吸水性树脂复合催化剂(质量比 2:1)加入具塞三角烧瓶中,在 60℃的恒温水浴摇床中反应 24h 后,过滤分离回收催化剂,滤液经旋蒸除去过量的碳酸二甲酯,静置无甘油分层的出现,通过气相色谱分析未检测到游离甘油,生物柴油的收率达 93.5%。

[0047] 实施例 5

[0048] 为了考察催化剂在油脂为纯游离脂肪酸时的催化效果,我们将 5g CP 级油酸(酸值 199mgKOH/g)、15.9g 的碳酸二甲酯、1.5g 的 Novozym435/丙烯酸类高吸水性树脂复合催化剂(质量比 2:1)复合催化剂加入具塞三角烧瓶中,在 60℃的恒温水浴摇床中反应 18h 后,过滤分离回收催化剂,滤液经旋蒸除去过量的碳酸二甲酯,通过气相色谱分析得到生物柴油的收率达 78.5%。

[0049] 实施例 6-12

[0050] 实施例 6-12 与实施例 1 过程一样,原料和结果见表 1。

[0051]

表 1

实施例	油脂(g)	酸值 (mgKOH/g)	酯交换试剂 (g)	复合催化剂	Nov435 与 高吸水树脂 质量比	催化剂(g)	反应温度 /°C	反应时间/h	收率/%
6	菜籽油/5	105	碳酸二甲酯 /8.2	Nov435/丙 烯酸类 SAP	1.5:1	1.6	55	18	79.8
7	菜籽油/5	105	碳酸二乙酯 /10.7	Nov435/丙 烯酸类 SAP	1.5:1	1	60	24	66.3
8	大豆油/5	78	碳酸二甲酯 /8.2	Nov435/丙 烯酸类 SAP	2.5:1	1.5	65	18	85.1
9	大豆油/5	78	碳酸甲乙酯 /9.5	Nov435/丙 烯酸类 SAP	2:1	2	65	24	90.5
10	棕榈油/5	151	碳酸二丙酯 /13.3	Nov435/丙 烯酸类 SAP	1.8:1	1.2	75	24	80.3
11	棕榈油/5	151	碳酸二乙酯 /10.7	Nov435/丙 烯酸类 SAP	1.6:1	1.5	50	24	77.5
12	棉籽油/5	178	碳酸二丁酯 /15.8	Nov435/丙 烯酸类 SAP	1.5:1	1	55	30	61.5

[0052] 以上显示和描述了本发明的基本原理、主要特征和本发明的优点。本行业的技术人员应该了解,本发明不受上述实施例的限制,上述实施例和说明书中描述的只是说明本发明的原理,在不脱离本发明精神和范围的前提下本发明还会有各种变化和改进,这些变化和改进都落入要求保护的本发明范围内。本发明要求保护范围由所附的权利要求书及其等同物界定。

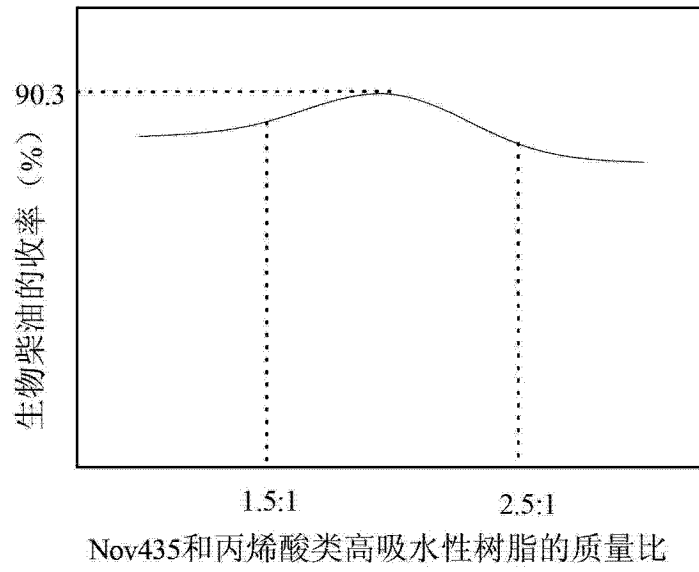


图 1