

【發明說明書】

【中文發明名稱】 利用均質器及二甘油鈣的生質柴油的製備方法

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種生質柴油的製備方法，特別是指一種利用均質器及二甘油鈣促進轉酯化反應的生質柴油的製備方法。

【先前技術】

【0002】 爲了避免空氣汙染及全球溫室效應現象的持續擴大，以及有效解決消耗性能源日漸缺乏等問題，因此，必須積極尋找並開發替代的再生能源以補足能源的需求，並減緩溫室效應對環境與氣候造成的衝擊，其中，生質柴油(biodiesel)便是一種逐漸受到重視的再生能源。

【0003】 中國油脂2013年第38卷第8期揭示一種利用甘油鈣固體鹼催化大豆油製備生質柴油的方法。該方法包含以下步驟：步驟(a)，將廢棄雞蛋殼用熱水浸泡24小時並進行洗滌，於120℃乾燥，且於乾燥後進行粉碎。將粉碎的雞蛋殼於900℃進行5小時的培燒處理，製得氧化鈣。將氧化鈣與體積比爲1:1的甘油及甲醇混合，形成一混合溶液，接著，對該混合溶液進行加熱至回流並進行2小時的反應。然後，冷卻至室溫。用甲醇洗滌，並於120℃進行24小

第1頁，共10頁(發明說明書)

時乾燥處理，接著，於一預定溫度下進行4小時培燒處理，即可得到二甘油鈣；步驟(b)，將大豆油、甲醇及二甘油鈣置於一反應瓶中，並加熱至回流，且在一預定時間反應後，冷卻至室溫。接著，進行過濾以去除二甘油鈣，並透過減壓蒸餾處理以去除甲醇，然後進行一純化處理以使生質柴油與反應過程中產生的甘油分離。雖該方法可獲得生質柴油，但生產時間長且轉化率低，不符合業者所需。

【0004】有鑑於上述，開發一種生產時間短且轉化率高的生質柴油的製備方法，係為本發明研究改良的重要目標。

【發明內容】

【0005】因此，本發明的目的，即在提供一種生產時間短且轉化率高的利用均質器及二甘油鈣的生質柴油的製備方法。

【0006】於是，本發明生質柴油的製備方法，包含以下步驟：步驟(a)，準備一轉酯化反應設備，包括一反應槽、一設置在該反應槽的均質器及一設置在該反應槽的加熱器；步驟(b)，將油脂、醇類與二甘油鈣 $[\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2]$ 置入該反應槽中，並藉由該均質器施予一攪拌處理且藉由該加熱器施予一加熱處理，以進行一轉酯化反應(transesterification)，而得到一混合物；步驟(c)，將該混合物進行純化處理，即得生質柴油。

【0007】本發明的功效在於：以該二甘油鈣作為觸媒以促進該轉

酯化反應的進行，並利用該均質器，使該油脂、該醇類及該二甘油鈣微小化，以提升該油脂及該醇類與該二甘油鈣的接觸面積，有效地縮短該轉酯化反應的反應時間並提高轉化率，因而可快速並大量製備出生質柴油。

【0008】以下將就本發明內容進行詳細說明。

【0009】於該步驟(a)中，該反應槽並無特別的限制，只要能容納該油脂、該醇類與該二甘油鈣且不與該等成分反應的容器皆可。

【0010】在該油脂、該醇類與該二甘油鈣置入該反應槽中後，再將該均質器設置在該反應槽上進行該攪拌處理。於該步驟(b)中，該均質器用來使該油脂、該醇類及該二甘油鈣微小化，以促進該油脂、該醇類與該二甘油鈣有效地且均勻地彼此接觸。詳細地說，該均質器具有一縫隙，且在該均質器運轉下，該油脂、該醇類與該二甘油鈣通過該縫隙，並在空穴力及剪切力的作用下，使該油脂、該醇類及該二甘油鈣細化或微粒化，而大幅增加該等成分的接觸面積，以使該油脂、該醇類與該二甘油鈣有效地且均勻地彼此接觸。該均質器例如但不限於定轉子均質器。為使本發明生質柴油的製備方法具有較佳的轉化率，較佳地，該均質器的操作轉速範圍為5000 rpm至9000 rpm。更佳地，該均質器的操作轉速範圍為7000 rpm至9000 rpm。

【0011】於該步驟(b)中，該加熱器用來對該反應槽進行加熱，以

促使容置於該反應槽內的油脂、醇類與二甘油鈣進行該轉酯化反應。該加熱器例如但不限於微波式加熱器或恆溫水槽等。該轉酯化反應設備還包括一設置在該反應槽的冷凝器。該冷凝器用來冷凝在該加熱處理過程中揮發的醇類以減少該醇類的流失，且具有一供水進入的進水口與一供該水排出的出水口。

【0012】於該步驟(b)中，該油脂可單獨使用一種或混合多種使用，且該油脂例如但不限於動物油、植物油或廢食用油等。基於提高廢食用油的再利用價值、解決廢食用油處理的問題以滿足資源永續利用的環保需求，並減少生產成本，在本實施例中，該油脂為廢食用油。該醇類可單獨使用一種或混合多種使用，且該醇類例如但不限於甲醇(CH_3OH)、乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、丙醇($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$)或丁醇($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$)等。於本實施例中，該醇類為甲醇。為使本發明生質柴油的製備方法具有較佳的轉化率，較佳地，該醇類與該油脂的莫耳比例範圍為4:1至8:1。更佳地，該醇類與該油脂的莫耳比例範圍為6:1至8:1。

【0013】於該步驟(b)中，為使本發明生質柴油的製備方法具有較佳的轉化率，且為使在該轉酯化反應的過程中減少因皂化反應產生的微膠狀物的量，較佳地，以該油脂的使用量為100重量份計，該二甘油鈣的使用量範圍為0.5重量份至2.5重量份。更佳地，以該油脂的使用量為100重量份計，該二甘油鈣的使用量範圍為1重量份

至2.5重量份。除透過該均質器使該二甘油鈣有效地分散於該醇類與該油脂中，並增加該二甘油鈣與該醇類及該油脂的接觸面積外，為使該二甘油鈣與該醇類及該油脂的接觸更佳有效益，該二甘油鈣在與該醇類及該油脂混合前先進行一研磨處理，以使該二甘油鈣細微化。

【0014】為使本發明生質柴油的製備方法具有較佳的轉化率，較佳地，於該步驟(b)中，該轉酯化反應的反應時間範圍為30分鐘至90分鐘。更佳地，於該步驟(b)中，該轉酯化反應的反應時間範圍為45分鐘至90分鐘。為使本發明生質柴油的製備方法具有較佳的轉化率，較佳地，於該步驟(b)中，該轉酯化反應的反應溫度範圍為50℃至70℃。更佳地，於該步驟(b)中，該轉酯化反應的反應溫度範圍為65℃至70℃。

【0015】於該步驟(c)中，由於該混合物實質上包含了未反應的物質(為未反應的油脂及未反應的醇類)、二甘油鈣、生質柴油，及甘油($C_3H_8O_3$)，因此，需將該混合物進行該純化處理，以獲得該生質柴油。該分離純化處理可採用一般所知的純化處理方式，例如透過一離心機來進行。於本實施例中，該純化處理是利用一離心機來進行。為使本發明生質柴油的製備方法具有較佳的純化效益，該離心機的操作轉速範圍為5000rpm以上，且該離心機的離心操作時間範圍為10分鐘以上。

【實施方式】

【0016】 本發明將就以下實施例來作進一步說明，但應瞭解的是，該實施例僅為例示說明之用，而不應被解釋為本發明實施之限制。

【0017】 製備例1 二甘油鈣

【0018】 提供一製備該二甘油鈣的反應設備，且該反應設備包含一反應槽、一用來加熱該反應槽的恆溫水槽、一設置在該反應槽的均質器，及一設置在該反應槽的冷凝器。將9克的氧化鈣、132克的甲醇及30克的甘油置入該反應槽中。將該反應槽置於溫度設定在60℃的恆溫水槽中。利用該均質器(廠牌：SHIN KWANG MACHINERY；型號：HM0025)，對該氧化鈣、甲醇及甘油進行一攪拌處理，並於該溫度下進行反應，其中，該均質器的操作轉速為7000rpm，該反應時間為90分鐘。接著觀察溶液顏色，當該顏色轉變成淡黃色，即表示反應完成。然後，將該淡黃色溶液置於一離心機(廠牌：HERMLE；型號：Z200A)進行一純化處理，其中，該離心機的操作轉速為4000rpm，且該離心機的離心操作時間為5分鐘。接著倒出上層溶液，並取出下層沉澱物。然後，使用甲醇洗滌該沉澱物共2次，並置於一真空乾燥機中進行8小時的乾燥處理。

【0019】 實施例1 生質柴油

【0020】提供一製備該生質柴油的轉酯化反應設備，且該轉酯化反應設備包含一反應槽、一設置在該反應槽的均質器(廠牌：SHIN KWANG MACHINERY；型號：HM0025)，及一設置在該反應槽的恆溫槽及冷凝器。將1克的製備例1的二甘油鈣、14.33克的甲醇及100克的廢棄食用油(平均分子量為893.34，皂化價為188.395，為大豆油(廠牌：統一)經油炸土魷魚後的廢棄油)置入該反應槽中，其中，該甲醇與該廢棄食用油的莫耳比例為4:1。將該反應槽置於溫度設定在65℃的恆溫水槽中。利用該均質器，對該二甘油鈣、該甲醇及該廢棄食用油進行一攪拌處理，並於該溫度下進行反應，形成一混合物，其中，該均質器的操作轉速為7000rpm，該轉酯化反應的反應時間為30分鐘。接著將該混合物置於一離心機(廠牌：HERMLE；型號：Z200A)中進行一純化處理，獲得四層分層物且該四層分層物由下而上依序分別為甘油、二甘油鈣、含生質柴油的粗產物及未反應的物質。

【0021】實施例2至21及比較例1至21

【0022】實施例2至21及比較例1至21是以與實施例1相同的步驟來製備生質柴油，不同的地方如表1及表2所示。

【0023】評價項目

【0024】轉化率(單位：%)：使用氣相層析儀(型號：Perkin Elmer GC Clarus 600)分析實施例1至21及比較例1至21的含生質柴油的

粗產物中的生質柴油含量，並透過公式(1)計算出轉化率。將0.5克的含生質柴油的粗產物、0.05克月桂酸甲酯標準品及10毫升的正己烷混合，形成一待測品。將1 μ L的待測品注射至該氣相層析儀中進行分析。該氣相層析儀的設定條件：注射口溫度為280 $^{\circ}$ C，氮氣流速為45 mL/min，空氣流速為450 mL/min，分流比(split ratio)為1:20，火焰離子化偵測器的溫度為300 $^{\circ}$ C，升溫程序為於210 $^{\circ}$ C維持4分鐘，接著以4 $^{\circ}$ C/min的速率，將溫度上升至240 $^{\circ}$ C並維持8分鐘。該公式(1)為轉化率=[(生質柴油的積分面積/月桂酸甲酯的積分面積) \times 月桂酸甲酯的重量] \times 100%/含生質柴油的粗產物的重量。

【0025】 油脂平均分子量：利用公式(2)計算出。該公式(2)為 $(3 \times 56.1 \times 1000) / \text{皂化價}$ ，其中，該56.1為氫氧化鉀的分子量。

【0026】 表1

實施例	二甘油鈣(克)	醇類	油脂	醇類與油脂的莫耳比例	轉酯化反應的反應溫度($^{\circ}$ C)	轉酯化反應的反應時間(min)	均質器轉速(rpm)	轉化率(%)
		甲醇(克)	廢棄食用油(克)					
1	1	14.33	100	4:1	65	30	7000	38.72
2		17.91		5:1				43.72
3		21.49		6:1				51.49
4		25.07		7:1				54.07
5		28.66		8:1				46.66
6	0.5	25.07	100	7:1	65	30	7000	32.06
7	1.5							55.48
8	2							59.46
9	2.5							58.08
10	2	25.07	100	7:1	65	30	5000	40.04
11							6000	56.68
12							8000	60.32
13							9000	63.84

14	2	25.07	100	7:1	50	30	7000	38.4
15					55			43.3
16					60			57.18
17					70			59.5
18	2	25.07	100	7:1	65	7000	45	65.83
19							60	73.45
20							75	75.03
21							90	77.24

【0027】表2

比較例	氧化鈣(克)	醇類	油脂	醇類與油脂的莫耳比例	轉酯化反應的反應溫度(°C)	轉酯化反應的反應時間(min)	均質器轉速(rpm)	轉化率(%)
		甲醇(克)	廢棄食用油(克)					
1	1	14.33	100	4:1	65	30	7000	21.87
2		17.91		5:1				24.5
3		21.49		6:1				25.51
4		25.07		7:1				33.72
5		28.66		8:1				24.86
6	0.5	25.07	100	7:1	65	30	7000	18.07
7	1.5							30.1
8	2							28.41
9	2.5							25.82
10	2	25.07	100	7:1	65	30	5000	19.81
11							6000	25.57
12							8000	33.51
13							9000	38.58
14	2	25.07	100	7:1	50	30	7000	16.86
15					55			18.08
16					60			25.21
17					70			28.09
18	2	25.07	100	7:1	65	7000	45	31.73
19							60	40.79
20							75	46.56
21							90	52.17

【0028】綜上所述，以該二甘油鈣作為觸媒以促進該轉酯化反應的進行，並利用該均質器，使該油脂、該醇類及該二甘油鈣微小化，以提升該油脂及該醇類與該二甘油鈣的接觸面積，有效地縮短該轉酯化反應的反應時間並提高轉化率，因而可快速並大量製備出生質柴油，故確實能達成本發明的目的。

【0029】惟以上所述者，僅為本發明的實施例而已，當不能以此

第9頁，共10頁(發明說明書)

限定本發明實施的範圍，凡是依本發明申請專利範圍及專利說明書內容所作的簡單的等效變化與修飾，皆仍屬本發明專利涵蓋的範圍內。

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種利用均質器及二甘油鈣的生質柴油的製備方法，包含以下步驟：

步驟(a)，準備一轉酯化反應設備，包括一反應槽、一設置在該反應槽的均質器及一設置在該反應槽的加熱器；

步驟(b)，將油脂、醇類與二甘油鈣置入該反應槽中，並藉由該均質器施予一攪拌處理且藉由該加熱器施予一加熱處理，以進行一轉酯化反應，而得到一混合物，其中，該醇類與該油脂的莫耳比例範圍為4:1至8:1，以該油脂的使用量為100重量份計，該二甘油鈣的使用量範圍為0.5重量份至2.5重量份，該均質器的操作轉速範圍為5000 rpm至9000 rpm，該轉酯化反應的反應時間範圍為30分鐘至90分鐘及反應溫度範圍為50℃至70℃；

步驟(c)，將該混合物進行分離純化處理，即得生質柴油。

【第2項】 如請求項1所述的利用均質器及二甘油鈣的生質柴油的製備方法，其中，該油脂選自於廢食用油。

【第3項】 如請求項1所述的利用均質器及二甘油鈣的生質柴油的製備方法，其中，該醇類選自甲醇、乙醇、丙醇、丁醇，或上述任意組合。

【第4項】 如請求項1所述的利用均質器及二甘油鈣的生質柴油的製備方法，其中，該分離純化處理是利用一離心機進行。

【第5項】 如請求項4所述的利用均質器及二甘油鈣的生質柴油的製

備方法，其中，該離心機的操作轉速範圍為5000rpm以上，且該離心機的離心操作時間範圍為10分鐘以上。