

FREMANGSMÅTE FOR FREMSTILLING AV BIODIESEL VED SUR TRANSFORESTRING SAMT ANVENDELSE AV EN SULFONSYRE SOM KATALYSATOR VED FREMSTILLING AV BIODIESEL

5 Den foreliggende oppfinnelsen vedrører fremstillingen av biodiesel ved bruk av en alifatisk organisk sulfonsyre som katalysator for en transforestringsreaksjon av planteoljer til biodiesel der det ikke opptrer noen sidereaksjoner.

10 Biodiesel eller fettsyreakylester, spesielt fettsyremetylester, brukes i økende grad som alternativ for konvensjonell dieseldrivstoff. Den har etablert seg som et regenerativt og CO₂-nøytralt første generasjons drivstoff.

15 Fremstillingen skjer nesten utelukkende ved transforestring av planteoljer, så som for eksempel palmeoljer, rapsolje, soyaolje eller solsikkeolje (fettsyreglyserider), med metanol til fettsyremetyl- eller etylestere ved katalyse av baser så som NaOH, KOH; natrium- eller kaliummetylat.

20 Ulempene ved alkalisk transforestring er imidlertid for det første at det oppstår store mengder av salter, siden de katalytiske mengdene av base (1–5 vekt-%) må nøytraliseres med uorganiske syrer for de avhendes. Glyserinfasen er som biprodukt ladet med disse saltene og må renses, for eksempel ved destillering. Vann og/eller frie fettsyrer fjernes med stor innsats før transforestringen, da dette fører til dannelse av såper som er forstyrrende i prosessen. Katalysatoren går tapt på grunn av nøytraliseringen og kan ikke tilbakeføres. Også
25 fremstillingen av etylestere (f.eks. med bioetanol) lykkes dårligere etter den alkaliske transforestringen.

I mindre omfang fremstilles biodiesel også gjennom sur transforestring, men inntil nå brukte man til dette i praksis kun uorganiske sterke syrer som
30 mineralsyrer. Ved dette kan problemene ved alkalisk transforestring delvis unngås, men samtidig har transforestring med uorganiske mineralsyrer følgende prosessulempen: Svovelsyre virker ikke bare syrekatalytisk, men også sulfonerende og dehydratiserende ved de nødvendige høyere temperaturene, slik at fettsyrene blir delvis sulfonert og forkokser gjennom dehydratisering ved
35 høyere temperaturer.

På grunn av korrosjonstendensen trenger saltsyre krevende materialer i bearbeidingsanlegget, og utover dette er sidereaksjonen som danner klormetan av metanolen, stor.

- 5 Ytterligere syrer som fosforsyre, salpetersyre er utelukket for sikkerhets- og miljøgrunner.

10 WO 2008/092207 omtaler estervegetabilske fettsyrer av riskli, som kan fremstilles ved transforestring av riskli med lave alkylalkoholer, som for eksempel metanol eller etanol, under innvirkning av sulfonsyrer, som for eksempel metansulfonsyre. Disse estere kan anvendes i biodiesel.

15 DE 199 08 978 vedrører en kontinuerlig fremgangsmåte ved hjelp av hvilken det foretas samtidig forestringen av frie fettsyrer og transforestringen av triglyserider med metanol til metylestere ved normaltrykk og temperaturer på 50 °C til 89 °C. Der omtales det ulike alkyl-, aryl- eller alkylarylsulfonsyrer som katalysatorer. Disse esterene kan likeså anvendes som biodiesel.

20 AN 2008-619256 (CR 2007-0104040) omtaler en fremgangsmåte for fremstilling av biodiesel der oljer omsettes med alkoholer i nærvær av alkylsulfonsyrer med 5 til 25 karbonatomer.

25 AN 2009-M81923 (CN 101 503 628) omtaler en fremgangsmåte for fremstilling av biodiesel ved transforestringsreaksjon av en vegetabilsk olje med metanol under innvirkning av et sjeldent jordartmetallsalt av trifluormetansulfonsyre ved en temperatur på 40 til 100 °C.

30 Formål med den foreliggende oppfinnelsen var dermed å finne en ny fremgangsmåte for fremstilling av biodiesel, som ikke lenger har de nevnte ulempene til kjent teknikk og spesielt er i det vesentlige fri for sidereaksjoner.

35 På overraskende vis ble det nå funnet at nevnte ulemper med mineralsyrer ved sur transforestring kan unngås fullstendig, samtidig som ulempene med en alkalisk transforestring ikke lenger opptrer, når det anvendes en organisk sulfonsyre som sur katalysator.

Gjenstand for oppfinnelsen er dermed en fremgangsmåte for fremstilling av biodiesel (fettsyrealkylester) ved sur transforestring av en naturlig olje med en alkanol, der alkanolen er metanol og/eller etanol og der metansulfonsyre brukes som katalysator, karakterisert ved at den naturlige oljen, alkanolen og metansulfonsyren oppvarmes i en lukket autoklav til en temperatur mellom 100 og 130 °C.

Spesielt foretrukket er anvendelsen av alkoholer med et vanninnhold på opptil 5 vekt-% vann i alkoholen (5 % g/g). Overraskende fører nærværet av vann i transforestringen ikke til lavere biodieselutbytte.

I fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen forestres og transforestres en naturlig olje under syrebetingelser. Med naturlige oljer forstås her vegetabilske oljer som rapsolje, soyaolje, palmeolje eller andre planteoljer, men også brukte matoljer, f.eks. fra næringsmiddelproduksjon, og animalske fetter. Kjemisk sett dreier det seg ved disse naturlige oljene om fettsyreglyserider. Foretrukket anvendes det vegetabilske oljer i fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen. Spesielt foretrukket er ved dette oljer som rapsolje og soyaolje. Spesielt foretrukket er oljer fra brukte fetter og spillfetter samt animalske oljer som naturlig inneholder en høy andel frie fettsyrer.

I fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen brukes metansulfonsyre. Vanligvis brukes metansulfonsyre med et metansulfonsyreinnhold større enn 98 vekt-%. Men metansulfonsyre som azeotrop-destillat med et metansulfonsyreinnhold på ca. 70 vekt-% er også mulig.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen gjennomføres slik at den naturlige oljen, for eksempel rapsolje eller soyaolje, og alkanolen, for eksempel metanol eller etanol, og den alifatiske sulfonsyren med nevnte formel påfylles, autoklaven lukkes og oppvarmes til en temperatur mellom 100 og 130 grader Celsius, spesielt foretrukket mellom 110 og 125 grader Celsius. Ved oppvarmingen etableres et forhøyet trykk i autoklaven, vanligvis i området fra 1,5 til 4,5 bar. Reaksjonsløsningen røres deretter ved denne temperaturen i en tidsperiode på ca. 80 til 120 minutter. Så destilleres den overskytende alkanolen bort, reaksjonsløsningens faser separeres, og biodieselfasen vaskes med vann. Deretter fjernes restvannet, for eksempel ved destillering (stripping), fra

biodieselfasen. Vanligvis oppnås med fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen biodiesel med en utbytte på mer enn 90 %.

5 I motsetning til de kjente fremgangsmåtene i teknikkens stand oppstår etter fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen ingen uønskede store mengder salter slik de oppstår f.eks. ved alkalisk transforestring, og dessuten kan de uønskede sidereaksjonene slik de kan observeres ved sur transforestring med mineralsyrer i teknikkens stand (for eksempel delvis sulfonering av fettsyrene ved bruk av svovelsyrer; klormetandannelse ved saltsyre), unngås. I fremgangsmåten ifølge
10 oppfinnelsen kan dessuten planteoljer med høyere vanninnhold og andeler frie fettsyrer brukes. Uønsket såpedannelse unngås takket være den sure transforestringen. Dannelse av akrolein av glyserol er ikke observert under prosessbetingelsene. Likeså kan reaksjonsblandingens vanninnhold være inntil 5 % uten at det oppstår en nedgang i utbytte, hvor det er likegyldig om vannet
15 introduseres med oljen, med katalysatorsyren eller med alkanolene.

De følgende eksemplene skal forklare oppfinnelsen, men uten at de begrenser dens omfang.

20 **Eksempler**

Eksempel 1:

25 **Fremstilling av biodiesel (fettsyremetylester) av rapsolje med metansulfonsyre 99 % som katalysator**

30 En 1,3 L emalje-autoklav ble påfylt med 600 g rapsolje, 130,4 g metanol og 12,1 g metansulfonsyre (99 %). Autoklaven ble lukket og oppvarmet til 110 °C. Ved dette etablerte seg et trykk på 3,6 bar. Deretter ble det rørt i 100 minutter ved 110 °C. Overskytende metanol ble destillert bort, fasene separert og biodieselfasen 2* vasket med 100 ml vann. Restvann fjernes kort stripping, og det ble igjen 599 g biodiesel med en omsetningsgrad på 96,6 % (HPLC; vekt-%), noe som tilsvarer en utbytte på 96 % av teorien.

Eksempel 2:**Fremstilling av biodiesel (fettsyremetylester) av soyaolje med metansulfonsyre 99 % som katalysator**

5

En 1,3 L emalje-autoklav ble påfylt med 600 g soyaolje, 130,4 g metanol og 12,1 g metansulfonsyre (99 %). Autoklaven ble lukket og oppvarmet til 120 °C. Ved dette etablerte seg et trykk på 4,2 bar. Deretter ble det rørt i 120 minutter ved 120 °C. Overskytende metanol ble destillert bort, fasene separert og biodieselfasen 2* vasket med 100 ml vann. Restvann fjernes ved kort stripping, og det ble igjen 595 g biodiesel med en omsetningsgrad på 93,6 % (HPLC; vekt-%), noe som tilsvarer en utbytte på 92 % av teorien.

10

Eksempel 3:**Fremstilling av biodiesel (fettsyremetylester) av soyaolje med metansulfonsyre 70 % (azeotrop) som katalysator**

15

En 1,3 L emalje-autoklav ble påfylt med 600 g soyaolje, 130,4 g metanol og 17,1 g metansulfonsyre (70 %). Autoklaven ble lukket og oppvarmet til 120 °C. Ved dette etablerte seg et trykk på 4,2 bar. Deretter ble det rørt i 240 minutter ved 120 °C. Overskytende metanol ble destillert bort, fasene separert og biodieselfasen 2* vasket med 100 ml vann. Restvann fjernes ved kort stripping, og det ble igjen 590 g biodiesel med en omsetningsgrad på 96,9 % (HPLC; vekt-%), noe som tilsvarer en utbytte på 94 % av teorien.

20

25

Eksempel 4:**Fremstilling av biodiesel (fettsyreetylester) av rapsolje med metansulfonsyre 99 % som katalysator og etanol**

30

En 1,3 L emalje-autoklav ble påfylt med 600 g rapsolje, 187,5 g etanol og 12,1 g metansulfonsyre (99 %). Autoklaven ble lukket og oppvarmet til 110 °C. Ved dette etablerte seg et trykk på 1,6 bar. Deretter ble det rørt i 100 minutter ved

110 °C. Overskytende etanol ble destillert bort, fasene separert og biodieselfasen 2* vasket med 100 ml vann. Restvann fjernes ved kort stripping, og det ble igjen 615 g biodiesel med en omsetningsgrad på 97,6 % (HPLC; vekt-%), noe som tilsvarer en utbytte på 95 % av teorien.

5

Eksempel 5:

Fremstilling av biodiesel (fettsyremetylester) av rapsolje med 10 % fri fettsyre med metansulfonsyre 99 % som katalysator

10

En 1,3 L emalje-autoklav ble påfylt med 540 g rapsolje, 60 g oljesyre, 141,9 g metanol og 10,9 g metansulfonsyre (99 %). Autoklaven ble lukket og oppvarmet til 120 °C. Ved dette etablerte seg et trykk på 3,8 bar. Deretter ble det rørt i 100 minutter ved 120 °C. Overskytende metanol ble destillert bort, fasene separert og biodieselfasen 2* vasket med 100 ml vann. Restvann fjernes ved kort stripping, og det ble igjen 600,7 g biodiesel med en omsetningsgrad på 96,8 % (HPLC; vekt-%), noe som tilsvarer en utbytte på 97 % av teorien.

15

Eksempel 6 (sammenligningseksempel):

20

Fremstilling av biodiesel (fettsyremetylester) av soyaolje med perfluorbutansulfonsyre som katalysator

En 0,3 L emalje-autoklav ble påfylt med 140 g soyaolje, 30,5 g metanol og 2,8 g perfluorbutansulfonsyre. Autoklaven ble lukket og oppvarmet til 120 °C. Ved dette etablerte seg et trykk på 4,0 bar. Det røres i 360 minutter ved 120 °C. Overskytende metanol ble destillert bort, fasene separert og biodieselfasen 2* vasket med 30 ml vann. Restvann fjernes ved kort stripping, og det ble igjen 94,5 g biodiesel med en omsetningsgrad på 93,6 % (HPLC; vekt-%), noe som tilsvarer en utbytte på 88,5 % av teorien.

25

30

Patentkrav

- 5 **1.** Fremgangsmåte for fremstilling av biodiesel (fettsyrealkylester) ved sur transforestring av en naturlig olje med en alkanol, der alkanolen er metanol og/eller etanol, der metansulfonsyre brukes som katalysator, **karakterisert ved at** den naturlige oljen, alkanolen og metansulfonsyren oppvarmes i en lukket autoklav til en temperatur mellom 100 og 130 °C.
- 10 **2.** Fremgangsmåte ifølge krav 1, **karakterisert ved at** metansulfonsyren har et innhold større enn 98 vekt-% eller er et metansulfonsyre-azeotrop-destillat med et innhold på mer enn 70 vekt-%.
- 15 **3.** Fremgangsmåte ifølge et av kravene 1 eller 2, **karakterisert ved at** den naturlige oljen er en planteolje.
- 20 **4.** Fremgangsmåte ifølge krav 3, **karakterisert ved at** planteoljen er soyaolje eller rapsolje.
- 25 **5.** Fremgangsmåte ifølge et av kravene 1 eller 2, **karakterisert ved at** den naturlige oljen er et dyrefett eller et brukt fett.
- 6.** Fremgangsmåte ifølge et av de foregående kravene, **karakterisert ved at** metanolen og etanolen inneholder opptil 5 vekt-% vann.
- 7.** Fremgangsmåte ifølge et av kravene 1 til 5, **karakterisert ved at** reaksjonsblandingens vanninnhold kan være opptil 5 %, hvor det er likegyldig om vannet introduseres med oljen, med katalysatorsyren eller med alkanolene.