



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102965204 A

(43) 申请公布日 2013. 03. 13

(21) 申请号 201210427126. 8

B01J 27/18(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 10. 31

B01J 31/26(2006. 01)

B01J 27/128(2006. 01)

(71) 申请人 潍坊金信达生物化工有限公司

地址 262737 山东省潍坊市滨海经济技术开
发区

(72) 发明人 唐鹤生 宫述亮 李文章 贾运千

孙立政 张倩倩 孙鹏云 袁芳

(74) 专利代理机构 山东济南齐鲁科技专利事务

所有限公司 37108

代理人 宋永丽

(51) Int. Cl.

C11C 3/10(2006. 01)

C10L 1/02(2006. 01)

B01J 27/055(2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种用粉煤灰固体酸催化剂催化制备生物柴
油的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种用粉煤灰固体酸催化剂催
化制备生物柴油的方法,包括下述步骤:①取大
于 0. 15mm 的粉煤灰颗粒浸渍在酸溶液中,取出后
烘干得到酸化粉煤灰;②将酸化粉煤灰浸渍在金
属盐溶液中,取出后烘干得到含金属盐粉煤灰;
③将含金属盐粉煤灰置入马弗炉内煅烧、活化,停
止加热,使马弗炉自然冷却至室温,得到固体酸
催化剂;④将固体酸催化剂及地沟油投入反应釜
中,再加入短链醇后搅拌,使其发生酯化和酯交换
反应,继续减压蒸去短链醇,分离出催化剂及甘
油,即得到生物柴油。本发明用自制的粉煤灰固体
酸催化剂,以地沟油为主要原料制备生物柴油,使
生物柴油的制备工艺过程简化,催化剂易于分离
回收,无环境污染。

1. 一种用粉煤灰固体酸催化剂催化制备生物柴油的方法,其特征在于:包括下述步骤:

①取大于 0.15mm 的粉煤灰颗粒浸渍在酸溶液中 1-12 小时,取出后在 30℃ -200℃ 下烘干,得到酸化粉煤灰;

②将酸化粉煤灰浸渍在金属盐溶液中 1-12 小时,取出后在 30℃ -200℃ 下烘干,得到含金属盐粉煤灰;

③将含金属盐粉煤灰置入马弗炉内煅烧、活化,马弗炉温度逐渐升至 420℃ -480℃ 时,保持 1.8-2.5 小时,停止加热,使马弗炉自然冷却至室温,得到固体酸催化剂;

④将固体酸催化剂及地沟油投入反应釜中,再加入短链醇后搅拌,加热至 60℃ -120℃,使其发生酯化和酯交换反应,反应 2-10 小时后,继续减压蒸去剩余的短链醇,静置分离催化剂及甘油,即得到生物柴油;所述固体酸催化剂的用量为地沟油总质量的 3-7%,短链醇与地沟油的摩尔比为 3-12:1。

2. 根据权利要求 1 所述的一种用粉煤灰固体酸催化剂催化制备生物柴油的方法,其特征在于:步骤①酸溶液浸渍之前,先将大于 0.15mm 的粉煤灰颗粒浸渍在饱和淀粉或糖类溶液中 1-3 小时,取出后在 50℃ -80℃ 下烘干,再将烘干的粉煤灰浸渍在酸溶液中,所述的糖类溶液的质量分数为 50%。

3. 根据权利要求 1 所述的一种用粉煤灰固体酸催化剂催化制备生物柴油的方法,其特征在于:步骤①中所述的酸溶液的质量分数为 15%-75%,所述的酸溶液是有机酸溶液或无机酸溶液。

4. 根据权利要求 1 所述的一种用粉煤灰固体酸催化剂催化制备生物柴油的方法,其特征在于:步骤②中所述的金属盐溶液是 0.01-0.1mol/L 的金属盐溶液,其金属盐溶液为 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cu^+ 、 Zn^{2+} 、 Ti^{2+} 或 Ti^{4+} 和 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 的金属的盐溶液。

5. 根据权利要求 3 所述的用粉煤灰固体酸催化剂催化制备生物柴油的方法,其特征在于:酸溶液是指硫酸、磷酸、硝酸、高氯酸及苯磺酸中的任一种。

6. 根据权利要求 1 所述的一种用粉煤灰固体酸催化剂催化制备生物柴油的方法,其特征在于:步骤④中所述的短链醇与地沟油的摩尔比为 3-5:1。

7. 根据权利要求 1 所述的一种用粉煤灰固体酸催化剂催化制备生物柴油的方法,其特征在于:步骤④中所述的短链醇为甲醇、乙醇、丙醇或异丙醇中的任一种。

8. 根据权利要求 1 所述的一种用粉煤灰固体酸催化剂催化制备生物柴油的方法,其特征在于:所述的糖类溶液是葡萄糖、蔗糖及能溶解在蒸馏水及酸性水中的糖类物质中的任一种。

9. 根据权利要求 1 所述的一种用粉煤灰固体酸催化剂催化制备生物柴油的方法,其特征在于:包括下述步骤:

①取 0.23 毫米的粉煤灰 10kg,浸渍于质量分数为 50% 的葡萄糖溶液中 3 小时,取出后采用烘箱在 80℃ 下烘干;

②将步骤①浸葡萄糖后烘干的粉煤灰再浸渍在质量分数为 30% 的硫酸溶液中 5 小时,取出后在 70℃ 下烘干,得到酸化粉煤灰;

③将酸化粉煤灰浸渍在 0.08mol/L 的硫酸亚铁溶液中 5 小时,取出后在 150℃ 下烘干,得到含硫酸亚铁的粉煤灰;

④将含硫酸亚铁的粉煤灰置入马弗炉内煅烧、活化,马弗炉温度逐渐升至 450℃后,保持 2 小时,停止加热,自然冷却至室温,得到固体酸催化剂;

⑤将固体酸催化剂、地沟油投入反应釜中,地沟油经过预脱水、脱杂处理,地沟油用量为 100kg,固体酸催化剂为 4kg,再将甲醇 29kg 分 3 次加入反应釜中,搅拌升温至 100℃,使其发生酯化和酯交换反应,反应 3 小时,反应结束后减压蒸去多余的甲醇,静置分离出固体酸催化剂及甘油,最后得到生物柴油。

一种用粉煤灰固体酸催化剂催化制备生物柴油的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及生物柴油,是一种用粉煤灰固体酸催化剂催化制备生物柴油的方法。

背景技术

[0002] 由于生物柴油为再生油,是绿色燃料,所以目前世界各国都在研究制备生物柴油。目前的生物柴油生产方法主要是化学法,催化剂为浓硫酸,其不足是产物与催化剂分离困难,并对反应设备腐蚀严重,其副产物及废液对环境污染较重。为解决上述问题,本领域技术人员提供了以阳离子交换树脂为催化剂制备生物柴油、用金属氧化物的固体酸碱催化剂制备生物柴油等方法,这些方法的不足是:树脂为催化剂的方法反应时间长、温度高,使有机树脂无法承受;金属类为催化剂的方法的不足是:需要使用贵金属,并需将金属氧化物负载在氧化铝、分子筛等载体上,经高温焙烧制成,这种工艺导致柴油价格较高,给使用者增加较高的成本。

[0003] 另有中国专利 CN101130163A 公开了一种负载型粉煤灰固体碱催化剂,用于制备生物柴油。然而,这种催化剂的不足在于:它只适合处理酸值低或中性的油脂,不适合以地沟油等高酸值的油脂为原料制备生物柴油的方法。由于地沟油在收购时已受到较重污染、发生腐败,因而酸值较高,无法使用 CN101130163A 公开的催化剂。而目前我国的地沟油产量较高,不能在工业上得到充分的利用,如果能将大量地沟油用于生产生物柴油,它将大幅改变地沟油的目前使用现状。

发明内容

[0004] 本发明的目的是,提供一种用粉煤灰固体酸催化剂催化制备生物柴油的方法,它用自制的粉煤灰固体酸催化剂,以地沟油为主要原料制备生物柴油,使生物柴油的制备工艺过程简化,催化剂易于分离回收,无环境污染。

[0005] 本发明为实现上述目的,通过以下技术方案实现:一种用粉煤灰固体酸催化剂催化制备生物柴油的方法,包括下述步骤:

①取大于 0.15mm 的粉煤灰颗粒浸渍在酸溶液中 1-12 小时,取出后在 30℃-200℃下烘干,得到酸化粉煤灰;

②将酸化粉煤灰浸渍在金属盐溶液中 1-12 小时,取出后在 30℃-200℃下烘干,得到含金属盐粉煤灰;

③将含金属盐粉煤灰置入马弗炉内煅烧、活化,马弗炉温度逐渐升至 420℃-480℃时,保持 1.8-2.5 小时,停止加热,使马弗炉自然冷却至室温,得到固体酸催化剂;

④将固体酸催化剂及地沟油投入反应釜中,再加入短链醇后搅拌,加热至 60℃-120℃,使其发生酯化和酯交换反应,反应 2-10 小时后,继续减压蒸去短链醇,分离出催化剂及甘油,即得到生物柴油;所述固体酸催化剂的用量为地沟油总质量的 3-7%,短链醇与地沟油的摩尔比为 3-12:1。

[0006] 本发明所述的一种用粉煤灰固体酸催化剂催化制备生物柴油的方法优选的方案

是：步骤①进行酸液浸渍之前，先将大于 0.15mm 的粉煤灰颗粒浸渍在饱和淀粉或糖类溶液中 1-3 小时，取出后在 50℃-80℃ 下烘干，再将烘干的粉煤灰浸渍在酸溶液中，糖类溶液的质量分数为 50%。糖类溶液是葡萄糖、蔗糖及能溶解在蒸馏水及酸性水中的糖类物质中的任一种。

[0007] 步骤①中所述的酸溶液的质量分数为 15%-75%；所述的酸溶液是有机酸溶液或无机酸溶液，包括硫酸、磷酸、硝酸、高氯酸及苯磺酸中的任一种。

[0008] 步骤②中所述的金属盐溶液是 0.01-0.1mol/L 的金属盐溶液，其金属盐溶液为含有 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cu^+ 、 Zn^{2+} 、 Ti^{2+} 或 Ti^{4+} 和 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 的任一种金属离子的盐溶液。

[0009] 本发明进一步的优选方案是：步骤④中所述的短链醇与地沟油的摩尔比为 3-5：1。

[0010] 步骤④中所述的短链醇为甲醇、乙醇、丙醇或异丙醇中的任一种。

[0011] 本发明的一种用粉煤灰固体酸催化剂催化制备生物柴油的方法，包括下述步骤：

①取 0.23 毫米的粉煤灰 10kg，浸渍于质量分数为 50% 的葡萄糖溶液中 3 小时，取出后采用烘箱在 80℃ 下烘干；

②将步骤①浸葡萄糖后烘干的粉煤灰再浸渍在质量分数为 30% 的硫酸溶液中 5 小时，取出后在 70℃ 下烘干，得到酸化粉煤灰；

③将酸化粉煤灰浸渍在 0.08mol/L 的硫酸亚铁溶液中 5 小时，取出后在 150℃ 下烘干，得到含硫酸亚铁的粉煤灰；

④将含硫酸亚铁的粉煤灰置入马弗炉内煅烧、活化，马弗炉温度逐渐升至 450℃ 后，保持 2 小时，停止加热，自然冷却至室温，得到固体酸催化剂；

⑤将固体酸催化剂、地沟油投入反应釜中，地沟油经过预脱水、脱杂处理，地沟油用量为 100kg，固体酸催化剂为 4kg，再将甲醇 29kg 分 3 次加入反应釜中，搅拌升温至 100℃，使其发生酯化和酯交换反应，反应 3 小时，反应结束后减压蒸去多余的甲醇，静置分离出固体酸催化剂及甘油，最后得到生物柴油。

[0012] 本发明的方法能将地沟油作为原料大量使用，使地沟油目前的使用环境得到大幅改善，解决了现有技术在使用地沟油时，不能较好的产生酯化反应的问题，并使生物柴油的质量完全达到国家 0 号柴油的标准，整个生产工艺过程简化，生产过程无废液排放，不污染环境，对生产设备无腐蚀，由于粉煤灰为工业废料，来源广、成本低，生产工艺又简单，所以用本发明的方法制备的柴油还具有价格低廉的优点等。

[0013] 本发明的方法中使用的地沟油也可用天然植物油、动物油、酸化油及动植物脂肪酸的一种或两种以上的混合物替代。

[0014] 本发明方法中使用的固体酸催化剂由于采用了酸及金属盐活化处理，因此，对酯化反应及酯交换反应都具有较好的催化活性，转化率达 80% 左右。如将粉煤灰在饱和淀粉或糖类溶液中浸渍，还可进一步增加固体酸催化剂的催化活化性能。粉煤灰固体酸催化剂颗粒以非均相形式参与反应，使得后续的催化剂与生物柴油的分离更为简便。分离后的催化剂经洗涤、烘干，可用于下一批次的反应。

具体实施方式

[0015] 本发明的一种用粉煤灰固体酸催化剂催化制备生物柴油的方法，包括下述步骤：

①取大于 0.15mm 的粉煤灰颗粒浸渍在酸溶液中 1-12 小时,取出后在 30℃ -200℃ 下烘干,得到酸化粉煤灰;

②将酸化粉煤灰浸渍在金属盐溶液中 1-12 小时,取出后在 30℃ -200℃ 下烘干,得到含金属盐粉煤灰;

③将含金属盐粉煤灰置入马弗炉内煅烧、活化,马弗炉温度逐渐升至 420℃ -480℃ 时,保持 1.8-2.5 小时,停止加热,使马弗炉自然冷却至室温,得到固体酸催化剂;

④将固体酸催化剂及地沟油投入反应釜中,再加入短链醇后搅拌,加热至 60℃ -120℃,使其发生酯化和酯交换反应,反应 2-10 小时后,继续减压蒸去短链醇,分离出催化剂及甘油,即得到生物柴油;所述固体酸催化剂的用量为地沟油总质量的 3-7%,短链醇与地沟油的摩尔比为 3-12:1。

[0016] 本发明所述的一种用粉煤灰固体酸催化剂催化制备生物柴油的方法优选的方案是:将大于 0.15mm 的粉煤灰颗粒浸渍在饱和淀粉或糖类溶液中 1-3 小时,取出后在 50℃ -80℃ 下烘干,再将烘干的粉煤灰浸渍在酸溶液中。糖类溶液的质量分数为 50%。糖类溶液是葡萄糖、蔗糖及能溶解在蒸馏水及酸性水中的糖类物质中的任一种。

[0017] 步骤①中所述的酸溶液的质量分数为 15%-75%,所述的酸溶液是有机酸溶液或无机酸溶液,包括硫酸、磷酸、硝酸、高氯酸及苯磺酸中的任一种。

[0018] 步骤②中所述的金属盐溶液是 0.01-0.1mol/L 的金属盐溶液,其金属盐溶液为含有 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cu^+ 、 Zn^{2+} 、 Ti^{2+} 或 Ti^{4+} 和 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 的任一种金属离子的盐溶液。

[0019] 本发明进一步的优选方案是:步骤④中所述的短链醇与地沟油的摩尔比为 3-5:1。

步骤④中所述的短链醇为甲醇、乙醇、丙醇或异丙醇中的任一种。

[0020] 本发明方法中步骤①中得到的酸化粉煤灰中的粉煤灰与酸的重量比为 1:0.25-1,步骤②中的含金属盐粉煤灰中的粉煤灰与金属盐的重量比为 1:0.1-0.2,经过饱和淀粉或糖类溶液浸渍后的粉煤灰物料中的粉煤灰与饱和淀粉或糖的重量比为 1:0.25-1。

[0021] 本发明的方法中使用的地沟油也可用天然植物、动物油、酸化油及动植物脂肪酸的一种或两种以上的混合物替代。

[0022] 实施例:用粉煤灰固体酸催化剂催化制备生物柴油的方法可以有下述多个实施例:

1、用粉煤灰固体酸催化剂催化制备生物柴油的方法,包括下述步骤:

①取 0.15 毫米的粉煤灰 10kg,浸渍于质量分数为 15% 的硫酸溶液中 12 小时,取出后在 30℃ 下烘干,得到酸化粉煤灰;

②将酸化粉煤灰浸渍在 0.01mol/L 的氯化钾溶液中 12 小时,取出后在 200℃ 下烘干,得到含氯化钾的粉煤灰;

③将含氯化钾的粉煤灰置入马弗炉内煅烧、活化,马弗炉温度逐渐升至 420℃ 后,保持 2.5 小时,停止加热,自然冷却至室温,得到固体酸催化剂;

④将固体酸催化剂、地沟油投入反应釜中,地沟油经过预脱水、脱杂处理,地沟油用量为 100kg,固体酸催化剂为 3kg,再将甲醇 11kg 分 2 次加入反应釜中,搅拌升温至 120℃,使其发生酯化和酯交换反应,反应 2 小时,反应结束后减压蒸去甲醇,静置分离出固体酸催化

剂及甘油,取上层液得到生物柴油。产率为 79%。

[0023] 2、用粉煤灰固体酸催化剂催化制备生物柴油的方法,包括下述步骤:

①取 0.20 毫米的粉煤灰 10kg,浸渍于质量分数为 75% 的磷酸溶液中 1 小时,取出后在 200℃下烘干,得到酸化粉煤灰;

②将酸化粉煤灰浸渍在 0.1mol/L 的硫酸镁溶液中 1 小时,取出后在 30℃下烘干,得到含硫酸镁的粉煤灰;

③将含硫酸镁的粉煤灰置入马弗炉内煅烧、活化,马弗炉温度逐渐升至 480℃后,保持 1.8 小时,停止加热,自然冷却至室温,得到固体酸催化剂;

④将固体酸催化剂、地沟油投入反应釜中,地沟油经过预脱水、脱杂处理,地沟油用量为 100kg,固体酸催化剂为 7kg,再将丙醇 81kg 分 4 次加入反应釜中,搅拌升温至 60℃,使其发生酯化和酯交换反应,反应 10 小时,反应结束后减压蒸去甲醇,静置分离出固体酸催化剂及甘油,取上层液得到生物柴油。产率为 80%。

[0024] 3、用粉煤灰固体酸催化剂催化制备生物柴油的方法,包括下述步骤:

①取 0.25 毫米的粉煤灰 10kg,浸渍于质量分数为 45% 的苯磺酸溶液中 6 小时,取出后在 115℃下烘干,得到酸化粉煤灰;

②将酸化粉煤灰浸渍在 0.06mol/L 的氯化锌溶液中 6.5 小时,取出后在 120℃下烘干,得到含氯化锌的粉煤灰;

③将含氯化锌的粉煤灰置入马弗炉内煅烧、活化,马弗炉温度逐渐升至 450℃后,保持 2 小时,停止加热,自然冷却至室温,得到固体酸催化剂;

④将固体酸催化剂、地沟油投入反应釜中,地沟油经过预脱水、脱杂处理,地沟油用量为 100kg,固体酸催化剂为 5kg,再将乙醇 26kg 分 3 次加入反应釜中,搅拌升温至 90℃,使其发生酯化和酯交换反应,反应 6 小时,反应结束后减压蒸去甲醇,静置分离出固体酸催化剂及甘油,取上层液得到生物柴油。产率为 82.1%。

[0025] 4、用粉煤灰固体酸催化剂催化制备生物柴油的方法,包括下述步骤:

①取 0.23 毫米的粉煤灰 10kg,浸渍于质量分数为 50% 的葡萄糖溶液中 3 小时,取出后采用烘箱在 80℃下烘干;

②将步骤①浸葡萄糖后烘干的粉煤灰再浸渍在质量分数为 30% 的硫酸溶液中 5 小时,取出后在 70℃下烘干,得到酸化粉煤灰;

③将酸化粉煤灰浸渍在 0.08mol/L 的硫酸亚铁溶液中 5 小时,取出后在 100℃下烘干,得到含硫酸亚铁的粉煤灰;

④将含硫酸亚铁的粉煤灰置入马弗炉内煅烧、活化,马弗炉温度逐渐升至 450℃后,保持 2 小时,停止加热,自然冷却至室温,得到固体酸催化剂;

⑤将固体酸催化剂、地沟油投入反应釜中,地沟油经过预脱水、脱杂处理,地沟油用量为 100kg,固体酸催化剂为 4kg,再将甲醇 29kg 分 3 次加入反应釜中,搅拌升温至 100℃,使其发生酯化和酯交换反应,反应 3 小时,反应结束后减压蒸去甲醇,静置分离出固体酸催化剂及甘油,取上层液得到生物柴油。产率为 85.1%。

[0026] 5、用粉煤灰固体酸催化剂催化制备生物柴油的方法,包括下述步骤:

①取 0.27-0.3 毫米的粉煤灰 10kg,浸渍于质量分数为 60% 的硫酸溶液中 4 小时,取出后在 100℃下烘干,得到酸化粉煤灰;

②将酸化粉煤灰浸渍在 0.07mol/L 的氯化铁溶液中 7 小时,取出后在 45℃ 下烘干,得到含氯化铁的粉煤灰;

③将含氯化铁的粉煤灰置入马弗炉内煅烧、活化,马弗炉温度逐渐升至 460℃ 后,保持 1.9 小时,停止加热,自然冷却至室温,得到固体酸催化剂;

④将固体酸催化剂、地沟油投入反应釜中,地沟油经过预脱水、脱杂处理,地沟油用量为 100kg,固体酸催化剂为 6kg,再将丙醇 27kg 分 3 次加入反应釜中,搅拌升温至 85℃,使其发生酯化和酯交换反应,反应 6 小时,反应结束后减压蒸去甲醇,静置分离出固体酸催化剂及甘油,取上层液得到生物柴油。产率为 79.7%。

[0027] 6、用粉煤灰固体酸催化剂催化制备生物柴油的方法,包括下述步骤:

①取 0.15 毫米的粉煤灰 10kg,浸渍于质量分数为 15% 的硫酸溶液中 9 小时,取出后在 100℃ 下烘干,得到酸化粉煤灰;

②将酸化粉煤灰浸渍在 0.01mol/L 的硫酸铜溶液中 12 小时,取出后在 200℃ 下烘干,得到含硫酸铜的粉煤灰;

③将含硫酸铜的粉煤灰置入马弗炉内煅烧、活化,马弗炉温度逐渐升至 420℃ 后,保持 2.5 小时,停止加热,自然冷却至室温,得到固体酸催化剂;

④将固体酸催化剂、地沟油投入反应釜中,地沟油经过预脱水、脱杂处理,地沟油用量为 100kg,固体酸催化剂为 3kg,再将甲醇 25kg 分 3 次加入反应釜中,搅拌升温至 120℃,使其发生酯化和酯交换反应,反应 2 小时,反应结束后减压蒸去甲醇,对静置分离出固体酸催化剂及甘油,取上层液得到生物柴油。产率为 79%。

[0028] 本发明方法中步骤①中得到的酸化粉煤灰中的粉煤灰与酸的重量比为 1:0.25-1,步骤②中的含金属盐粉煤灰中的粉煤灰与金属盐的重量比为 1:0.1-0.2,经过饱和淀粉或糖类溶液浸渍后的粉煤灰物料中的粉煤灰与饱和淀粉或糖的重量比为 1:0.25-1。

[0029] 本发明方法中的步骤④也可采用“二步式”工艺替代,即将反应釜改用间歇式反应釜,按上述比例投入地沟油、粉煤灰固体酸催化剂、短链醇,先进行酯化反应,反应温度为 60℃-120℃、反应时间为 2-5 小时,反应完成后分离出固体酸催化剂及反应产生的水,再加入甲醇钠或固体碱催化剂,并补加一定量的短链醇进行酯交换反应,生成甘油和生物柴油产品。所述的固体碱催化剂为碳酸钠、碳酸钾的中性或碱性载体上取得的负载型固体碱催化剂。