

[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 200710159084.3

[43] 公开日 2008 年 6 月 25 日

[11] 公开号 CN 101205473A

[22] 申请日 2007.12.18

[21] 申请号 200710159084.3

[71] 申请人 大连理工大学

地址 116024 辽宁省大连市甘井子区凌工路 2
号

[72] 发明人 郭 峰 修志龙 张代佳

[74] 专利代理机构 大连理工大学专利中心
代理人 侯明远

权利要求书 2 页 说明书 5 页

[54] 发明名称

煅烧硅酸钠催化制备生物柴油

[57] 摘要

煅烧硅酸钠催化制备生物柴油的方法，属于先进能源技术领域。本发明的特征是将硅酸钠煅烧并作为催化剂催化油脂与短链醇反应制备生物柴油。制备煅烧硅酸钠的温度范围为 200 ~ 900℃，煅烧时间为 1h ~ 5h，研磨后催化剂粒度为 50 ~ 120 目；转酯化反应催化剂用量为油重的 1 ~ 5%，醇油摩尔比为 4 ~ 12 : 1，温度为 60 ~ 90℃，搅拌速度 100 ~ 300 转/min，转化率接近 100%。本发明的效果和益处是该催化剂可以高效转化含水 2% 或自由脂肪酸 2.5% (酸值 5mgKOH/g) 以内的油脂，催化剂易回收、可重复利用和再生，该催化剂还能够脱色并吸附甘油，可以较好的改善生物柴油产品的品质。利用煅烧硅酸钠催化制备生物柴油不仅降低生产成本、简化后处理工序，而且生产过程污染排放较少，是一种有潜力的固体碱催化剂，工业应用前景良好。

1. 煅烧硅酸钠催化制备生物柴油，其特征包括以下步骤：

- (A) 将硅酸钠在一定温度下煅烧，研磨制得煅烧硅酸钠，并以此作为催化剂与油脂、短链醇在反应器中混合，在一定醇油摩尔比、温度和搅拌作用下进行转酯化反应，得到粗制生物柴油产品；
- (B) 将步骤 A 所得反应物离心或静置分层，取上相经真空蒸馏得到生物柴油精制品，并回收醇；将下相甘油和催化剂分离，催化剂回收再利用；
- (C) 使用回收催化剂按照步骤 A 中生产生物柴油的方法进行下一批生物柴油的制备；
- (D) 将步骤 C 重复利用活性下降后的催化剂回收，按照下列方法之一再生：
① 用热水或有机溶剂如醇、烷烃等洗涤催化剂，并在一定温度下加热除去水分；
② 加入一定浓度的强碱溶液如 NaOH、甲醇钠充分浸渍，煅烧再生；
③ 加入一定浓度的钠盐溶液如 NaNO₃、Na₂CO₄、NaH₂PO₄、Na₂HPO₄、Na₃PO₄充分浸渍，煅烧再生；
使用再生催化剂按照步骤 A 中生产生物柴油的方法制备生物柴油。

2. 根据权利要求 1 所述的煅烧硅酸钠催化制备生物柴油，其特征在于，步骤 A 中硅酸钠煅烧温度为 200~900℃，煅烧时间为 1h~5h，研磨后催化剂粒度为 50~120 目；所使用催化剂用量是油重的 1~5%；油脂为大豆油、菜籽油、棉籽油、棕榈油、蓖麻油、桐油、玉米油、葵花籽油、鱼油或除酸地沟油，油脂含水量为 0~2%、酸值为 0~5 mgKOH/g；短链醇为甲醇、乙醇、丙醇或丁醇，醇油摩尔比为 4~12:1；转酯化反应温度为温度为 60~90℃，搅拌速度为 100~300 r/min。

3. 根据权利要求 1 所述的煅烧硅酸钠催化制备生物柴油，其特征在于，步骤 B 生物柴油与甘油、催化剂的分离条件为 3000 r/min 离心或静置 6~12h。
4. 根据权利要求 1 所述的煅烧硅酸钠催化制备生物柴油，其特征在于，步骤 C 回收的催化剂可直接作为下一批转酯化反应的催化剂使用，催化剂重复利用 5 次以上。
5. 根据权利要求 1 所述的煅烧硅酸钠催化制备生物柴油，其特征在于，步骤 D 中①所用热水温度为 60~90℃，醇为丁醇、戊醇或己醇，烷烃为正己烷、庚烷或辛烷；②所用 NaOH 或甲醇钠溶液浓度为 0.2~1.5mol/L，在 80~150℃ 干燥，300~900℃焙烧 1~5h 活化再生；③所用 NaNO₃ 或 Na₂CO₃ 溶液浓度为 0.2~1.5mol/L，80~150℃干燥，300~900℃焙烧 1~3h 活化再生。

煅烧硅酸钠催化制备生物柴油

技术领域

本发明属于环境友好新能源生产技术领域，涉及到新型固体碱催化剂煅烧硅酸钠的制备，特别涉及到煅烧硅酸钠催化制备生物柴油的方法。

背景技术

随着全球石油储量的逐渐减少、能源需求的逐年增长和环境污染的加剧，环境友好的替代能源的开发迎来了前所未有的机遇和挑战。生物燃料正以每年15%的速度增长，将会在未来几十年内发挥更大的作用，目前包括我国、欧洲和美国等对相关燃料法的通过将会加快其发展。与石油柴油物理化学性质相似的生物柴油是近年来生物燃料开发的热点和重点之一。因为它是以动、植物油脂等可再生资源作为原料经酯化或转酯化反应而制成，具有不含硫和芳烃，闪点高，十六烷值高，可生物降解，原材料广泛、可再生，可与石化柴油完全混合等优点。生物柴油已引起各国的高度重视，美国甚至把发展生物柴油的意义提高到战略高度。

目前生物柴油主要用化学法生产，采用植物油与甲醇或乙醇在酸性或碱性催化剂和60℃～250℃下进行酯化反应，生成相应的脂肪酸甲酯或乙酯生物柴油。酸法制备生物柴油能够耐受含有较高自由脂肪酸和水的原料，但也有催化速率低、对设备腐蚀严重和酸催化剂分离回收困难等缺点；碱法生产生物柴油，虽然反应条件温和，催化速率高，并对设备无腐蚀，却因为发生皂化反应和催化剂的钝化，而不能催化含有较高自由脂肪酸和水的原料生产生物柴油（生物

柴油的制备方法及其副产品的回收利用方法, CN 1935945A)。另外, 生物酶法合成生物柴油技术也在研究和完善中, 虽然在工业化上有应用的实例, 但脂肪酶用量大且易中毒失活, 反应速率慢, 需有机溶剂、成本高等缺点是限制其广泛运用的现实问题, 如中国专利CN 1557913A所使用有机介质位鼠丁醇、1, 4-二氧六烷和短链脂肪酸酯等用量大, 一次性投入却不能回收, 导致生产成本提高, 不适合工业大批量生产生物柴油。能够高效催化且不存在产物分离问题的超临界或亚临界制备生物柴油工艺也具有自身缺点, 如专利CN 1594504A所使用的超临界工艺, 虽然具有反应效率高、无污染排放、后处理简单等优点, 但反应需要高温(300~400°C)、高压(8~25MPa), 不仅对仪器设备要求高, 还存在较大的安全隐患, 在应用中受到较大的限制。为了解决上面存在的问题, 价格便宜、活性高、可回收和重复利用、分离工艺简便的固体催化剂, 尤其是固体碱成为热点研究方向。目前看来, 此类催化剂还需要进一步完善和改进, 如稀土金属氧化物(CN 1928018A)作为固体碱催化剂, 反应结束后不需要中和洗涤, 工业废水少, 但需要极高的搅拌速度, 增加了能量的消耗; 文章[X. Liu et al, Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst, Fuel, 2007]中固体碱CaO能够对油脂中的水有一定耐受度, 但在水含量达到2. 03%时, 酯交换转化率不到80%, 并没有从根本上解决油脂含水量对催化剂的影响。

发明内容

本发明的目的是提供煅烧硅酸钠催化制备生物柴油的方法, 煅烧制备的固体硅酸钠可催化动植物油脂与短链醇的转酯化反应制备生物柴油, 该方法反应条件温和, 在保持了碱催化剂催化高效率的同时, 解决了液体碱催化剂回收难、

不能重复利用和再生的问题，并极大地减少了催化剂回收时对环境的污染。

实现本发明方法的步骤如下：

- (A) 将硅酸钠在煅烧炉内于 200~900℃ 煅烧 1h~5h，研磨粒度为 50~120 目，制得固体碱催化剂煅烧硅酸钠。将油脂、煅烧硅酸钠盐和甲醇加入到反应器中搅拌混合，催化剂添加量为油重的 1~5%，醇油摩尔比为 4~12:1，反应温度为 60~90℃，搅拌速度为 100~300 r/min，反应 30~120min，静置分层，上层即得到粗制生物柴油，下层为粗甘油和固体碱催化剂；
- (B) 将粗制生物柴油回收醇，然后经过真空精馏得到生物柴油精制品；将下相甘油和催化剂分离，回收备用；
- (C) 重复利用所回收催化剂，按照步骤 A，B 所述方法进行下一批反应制备生物柴油；
- (D) 将步骤 C 重复利用若干次的催化剂回收并再生后，可继续按照步骤 A，B 制备生物柴油。

在步骤 A 中，所用油脂为大豆油、菜籽油、棉籽油、棕榈油、蓖麻油、桐油、玉米油、葵花籽油、鱼油、除酸地沟油中的一种或两种；所述短链醇为甲醇、乙醇、丙醇、或丁醇。

本发明的效果和益处是采用固体碱催化剂煅烧硅酸钠催化油脂与短链醇转酯化反应生产生物柴油，并且可以高效转化含水 2%、自由脂肪酸 2.5%（酸值 5 mgKOH/g）的油脂。步骤 A 中所制备的催化剂可以重复利用，并且能够使用去离子水或有机溶剂如醇、烷烃等洗涤，一定浓度的强碱溶液如 NaOH、甲醇钠溶液或钠盐溶液如 NaNO_3 、 NaH_2PO_4 、 Na_2HPo_4 、 Na_3PO_4 等三种方法之一实现催化剂的再生。本发明所采用固体碱催化剂价格低廉，制备工艺简单，反应结束后易分离、

能重复使用和再生，生产过程污染排放少，后处理工序简便。此外，该催化剂能够脱色并吸附游离甘油，较好地改善了生物柴油产品的品质。所以，煅烧硅酸钠是一种有潜力的固体碱催化剂，工业应用前景良好。

具体实施方式

以下结合技术方案详细叙述本发明的具体实施方式。

实施例一

取一定量硅酸钠原料，首先 200℃下加热除去结晶水，在马弗炉中 500℃下煅烧 5h，降到室温后，研磨过 100 目筛，即得到固体碱催化剂——煅烧硅酸钠。

实施例二

向反应器中加入大豆油 30g，甲醇 10mL，煅烧硅酸钠 0.9g，于 60℃，250r/min 搅拌反应 60min，用气相色谱（GC）法测定生物柴油产品，转化率为 98%。将上层产物回收甲醇后经真空蒸馏得到生物柴油精制品反应总得率为 95%。

实施例三

向反应器中加入大豆油 30g，并加入 0.6g 水（油重 2.0%），充分搅拌混匀，然后加入 10mL 甲醇和 0.9g 煅烧硅酸钠，于 60℃，250r/min 搅拌反应 60min，用气相色谱（GC）法测定生物柴油产品，转化率为 94.7%。

实施例四

向反应器中加入大豆油 30g，甲醇 10mL，煅烧硅酸钠 0.9g，于 60℃，250r/min 搅拌反应 60min，离心分层后，下相固体碱催化剂回收再利用，进行下一批转酯反应，催化剂重复使用 5 次，所得到的生物柴油的转化率为 94%。

实施例五

称取重复使用 10 次的硅酸钠 3.0g，用 20mL 1mol/L NaNO₃溶解，于 105℃

自然干燥，700℃煅烧5h得到再生催化剂，取0.9g再生煅烧硅酸钠和10ml甲醇与30g大豆油在反应器中搅拌混匀，于60℃，250r/min搅拌反应60min，GC测定生物柴油产品，转化率为92.4%。