



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 106398780 A

(43) 申请公布日 2017.02.15

(21) 申请号 201510451657.4

(22) 申请日 2015.07.28

(71) 申请人 北京特一生物化工有限公司

地址 102606 北京市大兴区采育镇经济开发区政中路三号

(72) 发明人 颜二旺 张维 孙家伟

(74) 专利代理机构 北京元本知识产权代理事务所 11308

代理人 秦力军

(51) Int. Cl.

C10L 1/02(2006.01)

C11C 3/12(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种低凝生物柴油及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种低凝生物柴油及其制备方法，所述生物柴油的成分为乙酰丙醇，在金属-固体酸催化剂的催化下，使乙酰丙酸与氢气发生氢化反应制得所述乙酰丙醇。所述乙酰丙酸与氢气的摩尔比为1:1-20，所述金属-固体酸催化剂与乙酰丙酸的重量配比为0.1-2:100，所述氢化反应的反应温度为40-100℃，绝对压力为0.1-1MPa，反应时间为5-100min。本发明方法乙酰丙酸的转化率高，可达85-99%；乙酰丙醇的收率高，可达61-76%；副产物少；制备的乙酰丙醇热值为34.6MJ/kg，凝点-70℃以下，闪点93℃，不乳化、不水解，性能优于现有的乙酰丙酸乙酯生物柴油。

1. 一种低凝生物柴油，其特征在于，所述生物柴油的成分为乙酰丙醇，所述乙酰丙醇由乙酰丙酸氢化制得。
2. 根据权利要求 1 所述的生物柴油，其特征在于，所述的乙酰丙酸氢化具体包括：在金属 - 固体酸催化剂的催化下，使乙酰丙酸与氢气发生氢化反应。
3. 根据权利要求 2 所述的生物柴油，其特征在于，所述乙酰丙酸与所述氢气的摩尔比为 1:1-20，所述金属 - 固体酸催化剂与所述乙酰丙酸的重量配比为 0.1-2:100。
4. 根据权利要求 2 所述的生物柴油，其特征在于，所述金属 - 固体酸催化剂包括金属氧化物和固体酸，所述金属氧化物和固体酸的重量配比为 1-10:90-99；所述金属氧化物选自氧化钼、氧化钴、氧化锌、氧化铁中的一种或多种，所述固体酸选自 ZSM-5、X 型、Y 型、 ZrO_2 、 Al_2O_3/SiO_2 、磷钨酸、硅钨酸中的一种或多种。
5. 根据权利要求 2 所述的生物柴油，其特征在于，所述氢化反应的反应温度为 40-100℃，绝对压力为 0.1-1MPa，反应时间为 5-100min。
6. 一种低凝生物柴油的制备方法，其特征在于，包括：
通过将乙酰丙酸进行氢化反应，得到乙酰丙醇；
将由乙酰丙酸进行氢化反应所得到的乙酰丙醇作为生物柴油。
7. 根据权利要求 6 所述的方法，其特征在于，所述的乙酰丙酸氢化具体为：在金属 - 固体酸催化剂的催化下，使乙酰丙酸与氢气发生氢化反应。
8. 根据权利要求 7 所述的方法，其特征在于，所述乙酰丙酸与所述氢气的摩尔比为 1:1-20，所述金属 - 固体酸催化剂与所述乙酰丙酸的重量配比为 0.1-2:100。
9. 根据权利要求 7 所述的方法，其特征在于，所述金属 - 固体酸催化剂包括金属氧化物和固体酸，所述金属氧化物和固体酸的重量配比为 1-10:90-99；所述金属氧化物选自氧化钼、氧化钴、氧化锌、氧化铁中的一种或多种，所述固体酸选自 ZSM-5、X 型、Y 型、 ZrO_2 、 Al_2O_3/SiO_2 、磷钨酸、硅钨酸中的一种或多种。
10. 根据权利要求 7 所述的方法，其特征在于，所述氢化反应的反应温度为 40-100℃，绝对压力为 0.1-1MPa，反应时间为 5-100min。

一种低凝生物柴油及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种低凝生物柴油及其制备方法，属于合成生物柴油领域。

背景技术

[0002] 随着日益严重的全球性能源短缺及环境恶化等问题，控制汽车尾气排放，保护人类赖以生存的自然环境成为目前人类急需解决的问题。从环境保护和资源战略的角度出发，世界各国的能源研究人员都在积极探索发展替代燃料和可再生能源，生物柴油就是其中之一，其以油料作物、野生油料植物和工程微藻等水生植物油脂以及动物油脂、餐饮垃圾油等为原料油通过酯交换工艺制成，是一种可再生能源，润滑性、安全性、燃烧性能好，可生物降解，使用后硫化物排放量大大减少，具有良好的安全性及经济价值。

[0003] 尽管生物柴油作为一个新型的能源工业，可以带来许多方面的经济及社会效益，然而却也存在着许多问题。如目前生产生物柴油的主要作物原料为各类油脂，其生产成本高，限制了生物柴油的广泛应用；又如生物柴油的高粘度限制了其在低温下的利用率，高倾点影响了其低温启动性，甘油皂容易堵塞输油管道及喷油嘴，其所含有的微量甲醇与甘油会使与之接触的橡胶零件如橡胶膜、密封圈、燃油管等逐渐降解；此外，生物柴油制备过程中还存在副产甘油的处理问题，如酯交换反应不完全，容易产生杂质造成发动机工作不正常及废气排放不良，生物柴油中的脂肪酯甲酯易受到氧化而改变燃料性质，从而导致燃烧生成的胶质或油渣阻塞。

[0004] 公开号为 CN1818024A 的中国发明专利公开了一种利用农业、林业废弃物制取生物柴油的工艺方法，将废弃物自然干燥后粉碎至 120 目，然后加入溶剂、助剂及催化剂进行搅拌，再与水煤浆混合后于 250–400℃，10–28MPa 下反应 30–120 分钟，经蒸馏工序，制得生物柴油。尽管其采用农林废弃物作为原料，在一定程度上解决了成本高昂等缺陷，然而其仍然需要以煤炭作为原料，不利于资源节约以及生物柴油的可再生生产。

[0005] 目前，国内外对乙酰丙酸乙酯生物柴油的研究较多，其热值为 24.3MJ/kg，凝点 -70℃，只能作为氧合添加剂，加入量约 20%。乙酰丙酸酯的加入有效降低了柴油燃料的硫排放、提高其润滑性，没有脂肪酸甲酯生物柴油低温流动性差和成胶性的缺点。

发明内容

[0006] 本发明的目的是针对现有技术存在的问题提供一种低凝生物柴油，所述生物柴油的成分为乙酰丙醇，由乙酰丙酸氢化制得，乙酰丙醇热值为 34.6MJ/kg，凝点 -70℃ 以下，闪点 93℃，不乳化、不水解，性能优于现有的乙酰丙酸乙酯生物柴油。

[0007] 本发明一方面提供一种低凝生物柴油，所述生物柴油的成分为乙酰丙醇，所述乙酰丙醇由乙酰丙酸氢化制得。

[0008] 其中，所述的乙酰丙酸氢化具体包括：在金属 – 固体酸催化剂的催化下，使乙酰丙酸与氢气发生氢化反应，反应方程式如下：

[0009] 其中，所述乙酰丙酸与所述氢气的摩尔比为 1:1–20。

- [0010] 特别是,所述乙酰丙酸与所述氢气的摩尔比优选为 1:6-10。
- [0011] 尤其是,所述金属 - 固体酸催化剂与所述乙酰丙酸的重量配比为 0.1-2:100。
- [0012] 特别是,所述金属 - 固体酸催化剂与所述乙酰丙酸的重量配比优选为 0.8-1.8 : 100。
- [0013] 其中,所述金属 - 固体酸催化剂包括金属氧化物和固体酸。
- [0014] 特别是,所述金属氧化物与固体酸的重量配比为 (1-10) :(90-99)。
- [0015] 尤其是,所述金属氧化物选自氧化钼、氧化钴、氧化锌、氧化铁中的一种或多种。
- [0016] 特别是,所述固体酸选自 ZSM-5、X 型、Y 型、 ZrO_2 、 Al_2O_3/SiO_2 、磷钨酸、硅钨酸中的一种或多种。
- [0017] 尤其是,所述金属 - 稀固体酸催化剂在使用前先用氢气在 200℃下还原 2-10 小时,优选 4-6 小时。
- [0018] 经过还原处理后,使催化剂具有催化活性。
- [0019] 其中,所述金属 - 固体酸催化剂通过浸渍法制备得到,将所述固体酸浸入金属盐溶液中进行浸渍处理,再进行干燥和焙烧处理,制得金属 - 固体酸催化剂。
- [0020] 特别是,所述浸渍处理的时间为 12-24h。
- [0021] 尤其是,所述浸渍处理的时间优选为 15-20h。
- [0022] 特别是,所述干燥处理的温度为 100-150℃,优选为 120℃。
- [0023] 尤其是,所述干燥处理的时间为 8-24h,优选为 12h。
- [0024] 特别是,所述焙烧处理的温度为 300-600℃,优选为 400℃。
- [0025] 尤其是,所述焙烧处理的时间为 2-5h,优选为 3h。
- [0026] 其中,所述氢化反应的反应温度为 40-100℃。
- [0027] 特别是,所述氢化反应的反应温度优选为 60-80℃。
- [0028] 尤其是,所述氢化反应的绝对压力为 0.1-1MPa。
- [0029] 特别是,所述氢化反应的绝对压力优选为 0.2-0.4MPa。
- [0030] 尤其是,所述氢化反应的反应时间为 5-100min。
- [0031] 特别是,所述氢化反应的反应时间优选为 10-20min。
- [0032] 本发明另一方面提供一种低凝生物柴油的制备方法,包括 :
- [0033] 通过将乙酰丙酸进行氢化反应,得到乙酰丙醇 ;
- [0034] 将由乙酰丙酸进行氢化反应所得到的乙酰丙醇作为生物柴油。
- [0035] 其中,所述的乙酰丙酸氢化具体为 : 在金属 - 固体酸催化剂的催化下,使乙酰丙酸与氢气发生氢化反应,反应方程式如下 :
- [0036] 其中,所述乙酰丙酸与所述氢气的摩尔比为 1:1-20。
- [0037] 特别是,所述乙酰丙酸与所述氢气的摩尔比优选为 1:6-10。
- [0038] 尤其是,所述金属 - 固体酸催化剂与所述乙酰丙酸的重量配比为 0.1-2:100。
- [0039] 特别是,所述金属 - 固体酸催化剂与所述乙酰丙酸的重量配比优选为 0.8-1.8 : 100。
- [0040] 其中,所述金属 - 固体酸催化剂包括金属氧化物和固体酸。
- [0041] 特别是,所述金属氧化物与固体酸的重量配比为 (1-10) :(90-99)。
- [0042] 尤其是,所述金属氧化物选自氧化钼、氧化钴、氧化锌、氧化铁中的一种或多种。

[0043] 特别是，所述固体酸选自 ZSM-5、X 型、Y 型、 ZrO_2 、 Al_2O_3/SiO_2 、磷钨酸、硅钨酸中的一种或多种。

[0044] 尤其是，所述金属 - 稀固体酸催化剂在使用前先用氢气在 200℃ 下还原 2-10 小时，优选 4-6 小时。

[0045] 经过还原处理后，使催化剂具有催化活性。

[0046] 其中，所述金属 - 固体酸催化剂通过浸渍法制备得到，将所述固体酸浸入金属盐溶液中进行浸渍处理，再进行干燥和焙烧处理，制得金属 - 固体酸催化剂。

[0047] 特别是，所述浸渍处理的时间为 12-24h。

[0048] 尤其是，所述浸渍处理的时间优选为 15-20h。

[0049] 特别是，所述干燥处理的温度为 100-150℃，优选为 120℃。

[0050] 尤其是，所述干燥处理的时间为 8-24h，优选为 12h。

[0051] 特别是，所述焙烧处理的温度为 300-600℃，优选为 400℃。

[0052] 尤其是，所述焙烧处理的时间为 2-5h，优选为 3h。

[0053] 其中，所述氢化反应的反应温度为 40-100℃。

[0054] 特别是，所述氢化反应的反应温度优选为 60-80℃。

[0055] 尤其是，所述氢化反应的绝对压力为 0.1-1MPa。

[0056] 特别是，所述氢化反应的绝对压力优选为 0.2-0.4MPa。

[0057] 尤其是，所述氢化反应的反应时间为 5-100min。

[0058] 特别是，所述氢化反应的反应时间优选为 10-20min。

[0059] 其中，所述低凝生物柴油的制备方法还包括：

[0060] 对乙酰丙酸进行氢化反应后的产物进行过滤处理，过滤掉催化剂，得到滤液；

[0061] 对所述滤液进行蒸馏处理，得到乙酰丙醇。

[0062] 本发明的优点和有益技术效果如下：

[0063] 1、本发明的低凝生物柴油乙酰丙醇热值为 34.6MJ/kg，凝点 -70℃ 以下，闪点 93℃，不乳化、不水解，性能优于现有的乙酰丙酸乙酯生物柴油。

[0064] 2、本发明制备乙酰丙醇的原料乙酰丙酸可通过生物质资源大量制备得到，是清洁、环保、廉价、可再生的生物基原料，不仅可以充分地利用生物质资源，还能够拓展生物能源产品，具有极大的经济价值和社会效益。

[0065] 3、本发明通过特有的工艺条件首次将乙酰丙酸通过氢化反应制得乙酰丙醇，乙酰丙酸的转化率高，可达 85-99%；乙酰丙醇的收率高，可达 61-76%；副产物少。

[0066] 4、本发明的方法制备工艺简单、生产周期短、能量消耗低，有利于工业化大规模生产；特别是采用金属 - 固体酸催化剂催化氢化反应，不仅反应速率快、反应条件温和，转化率、选择性及产品收率高。

具体实施方式

[0067] 下面结合具体实施例进一步阐述本发明，但本发明不限于此，本技术领域的技术人员可以根据本发明的原理进行修改，因此，凡按照本发明的原理进行的各种修改和改变都应当理解为落入本发明的保护范围。

[0068] 实施例 1

[0069] 1、制备催化剂

[0070] 在常温下称取 14.8g 六水合硝酸锌、23.5g 六水合硝酸钴溶解于 100ml 蒸馏水中，搅拌混合均匀，制得混合金属溶液；称取 90g 的 ZSM-5 分子筛，浸入混合金属溶液中，浸渍 20h，得到浸渍混合物；将浸渍混合物于 120℃ 下干燥处理 12h，再于 400℃ 下焙烧处理 3h；对烘干后的产物进行粉碎处理，分别过 20 目和 40 目筛，制得粒度为 20-40 目的金属-固体酸催化剂；所述金属-固体酸催化剂中各氧化物的质量百分含量分别为：氧化锌：4%，氧化钴：6%，ZSM-5：90%。

[0071] 2、制备乙酰丙醇

[0072] 在氢化反应器中加入上述制备的金属-固体酸催化剂，使用前用氢气在 200℃ 下还原 10 小时；将乙酰丙酸预热到 50℃ 后泵送入氢化反应器中，而后升温、同时通入氢气，进行氢化反应，即制得乙酰丙醇；其中，乙酰丙酸与氢气的摩尔比 1:10，金属-固体酸催化剂与乙酰丙酸重量配比为 1.5:100，控制氢化反应的温度为 80℃，绝对压力为 0.2MPa，反应时间为 15min。

[0073] 对乙酰丙酸进行氢化反应后的产物进行过滤处理，过滤掉催化剂，得到滤液，对滤液进行蒸馏处理，得到乙酰丙醇，将制得的乙酰丙醇作为生物柴油。

[0074] 氢化反应中乙酰丙酸转化率为 92%，乙酰丙醇的收率为 76%，乙酰丙醇热值为 34.6MJ/kg，凝点 -70℃ 以下，闪点 93℃。

[0075] 实施例 2

[0076] 1、制备催化剂

[0077] 在常温下称取 15.4g 五水合硝酸钼溶解于 100ml 蒸馏水中，搅拌混合均匀，制得混合金属溶液；称取 95g 二氧化锆浸入金属溶液中，浸渍 18h，得到浸渍混合物；将浸渍混合物于 130℃ 下干燥处理 10h，再于 300℃ 下焙烧处理 5h；对烘干后的产物进行粉碎处理，分别过 20 目和 40 目筛，制得粒度为 20-40 目的金属-固体酸催化剂；所述金属-固体酸催化剂中各氧化物的质量百分含量分别为：氧化钼：5%，ZrO₂:95%。

[0078] 2、制备乙酰丙醇

[0079] 将乙酰丙酸预热到 50℃ 后加入到氢化反应器中，再向反应器中加入上述制备的金属-固体酸催化剂，该金属-固体酸催化剂在使用前用氢气需在 200℃ 下还原 10 小时；混合均匀后向其中通入氢气，进行氢化反应，即制得乙酰丙醇；其中，乙酰丙酸与氢气的摩尔比 1:20，金属-固体酸催化剂与乙酰丙酸重量配比为 2:100，控制氢化反应的温度为 40℃，绝对压力为 0.1MPa，反应时间为 30min。

[0080] 对乙酰丙酸进行氢化反应后的产物进行过滤处理，过滤掉催化剂，得到滤液，对滤液进行蒸馏处理，得到乙酰丙醇，将制得的乙酰丙醇作为生物柴油。

[0081] 氢化反应中乙酰丙酸转化率为 85%，乙酰丙醇的收率为 61%，乙酰丙醇热值为 34.6MJ/kg，凝点 -70℃ 以下，闪点 93℃。

[0082] 实施例 3

[0083] 1、制备催化剂

[0084] 在常温下称取 20g 九水合硝酸铁溶解于 100ml 蒸馏水中，搅拌混合均匀，制得混合金属溶液；称取 92g 将磷钨酸分子筛浸入金属溶液中，浸渍 24h，得到浸渍混合物；将浸渍混合物于 150℃ 下干燥处理 8h，再于 450℃ 下焙烧处理 4h；对烘干后的产物进行粉碎处理，

分别过 20 目和 40 目筛,制得粒度为 20-40 目的金属 - 固体酸催化剂;所述金属 - 固体酸催化剂中各氧化物的质量百分含量分别为:氧化铁 :8%, 磷钨酸 :92%。

[0085] 2、制备乙酰丙醇

[0086] 将乙酰丙酸预热到 50℃后加入到氢化反应器中,再向反应器中加入上述制备的金属 - 固体酸催化剂,该金属 - 固体酸催化剂在使用前用氢气需在 200℃下还原 10 小时;混合均匀后向其中通入氢气,进行氢化反应,即制得乙酰丙醇;其中,乙酰丙酸与氢气的摩尔比 1:8,金属 - 固体酸催化剂与乙酰丙酸重量配比为 0.8 :100,控制氢化反应的温度为 100℃,绝对压力为 0.4MPa,反应时间为 10min。

[0087] 对乙酰丙酸进行氢化反应后的产物进行过滤处理,过滤掉催化剂,得到滤液,对滤液进行蒸馏处理,得到乙酰丙醇,将制得的乙酰丙醇作为生物柴油。

[0088] 氢化反应中乙酰丙酸转化率为 94%,乙酰丙醇的收率为 71%,乙酰丙醇热值为 34.6MJ/kg,凝点 -70℃以下,闪点 93℃。

[0089] 实施例 4

[0090] 1、制备催化剂

[0091] 在常温下称取 15.4g 五水合硝酸钼溶解于 100ml 蒸馏水中,搅拌混合均匀,制得混合肥金属溶液;称取 60g 磷钨酸和 35g 硅钨酸浸入金属溶液中,浸渍 12h,得到浸渍混合物;将浸渍混合物于 130℃下干燥处理 12h,再于 400℃下焙烧处理 3h;对烘干后的产物进行粉碎处理,分别过 20 目和 40 目筛,制得粒度为 20-40 目的金属 - 固体酸催化剂;所述金属 - 固体酸催化剂中各氧化物的质量百分含量分别为:氧化钼 :5%, 磷钨酸 :60%, 硅钨酸 :35%。

[0092] 2、制备乙酰丙醇

[0093] 将乙酰丙酸预热到 50℃后加入到氢化反应器中,再向反应器中加入上述制备的金属 - 固体酸催化剂,该金属 - 固体酸催化剂在使用前用氢气需在 200℃下还原 10 小时;混合均匀后向其中通入氢气,进行氢化反应,即制得乙酰丙醇;其中,乙酰丙酸与氢气的摩尔比 1:1,金属 - 固体酸催化剂与乙酰丙酸重量配比为 0.1 :100,控制氢化反应的温度为 70℃,绝对压力为 1MPa,反应时间为 5min。

[0094] 对乙酰丙酸进行氢化反应后的产物进行过滤处理,过滤掉催化剂,得到滤液,对滤液进行蒸馏处理,得到乙酰丙醇,将制得的乙酰丙醇作为生物柴油。

[0095] 氢化反应中乙酰丙酸转化率为 98%,乙酰丙醇的收率为 63%,乙酰丙醇热值为 34.6MJ/kg,凝点 -70℃以下,闪点 93℃。

[0096] 实施例 5

[0097] 1、制备催化剂

[0098] 在常温下称取 30g 六水合硝酸锌溶解于 100ml 蒸馏水中,搅拌混合均匀,制得混合肥金属溶液;称取 92g 将二氧化硅分子筛浸入混合肥金属溶液中,浸渍 15h,得到浸渍混合物;将浸渍混合物于 110℃下干燥处理 20h,再于 600℃下焙烧处理 2h;对烘干后的产物进行粉碎处理,分别过 20 目和 40 目筛,制得粒度为 20-40 目的金属 - 固体酸催化剂;所述金属 - 固体酸催化剂中各氧化物的质量百分含量分别为:氧化锌 :8%, SiO₂:92%。

[0099] 2、制备乙酰丙醇

[0100] 将乙酰丙酸预热到 50℃后加入到氢化反应器中,再向反应器中加入上述制备的金属 - 固体酸催化剂,该金属 - 固体酸催化剂在使用前用氢气需在 200℃下还原 10 小时;混合

均匀后向其中通入氢气,进行氢化反应,即制得乙酰丙醇;其中,乙酰丙酸与氢气的摩尔比1:6,金属-固体酸催化剂与乙酰丙酸重量配比为1.8:100,控制氢化反应的温度为60℃,绝对压力为0.3MPa,反应时间为100min。

[0101] 对乙酰丙酸进行氢化反应后的产物进行过滤处理,过滤掉催化剂,得到滤液,对滤液进行蒸馏处理,得到乙酰丙醇,将制得的乙酰丙醇作为生物柴油。

[0102] 氢化反应中乙酰丙酸转化率为91%,乙酰丙醇的收率为62%,乙酰丙醇热值为34.6MJ/kg,凝点-70℃以下,闪点93℃。