



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102936512 A

(43) 申请公布日 2013. 02. 20

(21) 申请号 201210397802. 1

(22) 申请日 2012. 10. 07

(71) 申请人 青岛科技大学

地址 266061 山东省青岛市崂山区松岭路
69 号

(72) 发明人 李露 刘福胜 于世涛 权克静

(51) Int. Cl.

C10G 3/00 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

碱性 MCM-41 催化裂解生物油脂制备液体燃料油的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种生物油脂催化裂解制备液体燃料油的方法,其特征是以碱性 MCM-41 为催化剂,将生物油脂在 380-430℃ 下进行催化裂解反应,裂解溜出物经冷凝收集,得到暗黄色液体产物。生物油脂的裂解率可达 90% 以上,液体燃料油的收率可达 80% 以上,产物的主要成分分布在 $C_{12} \sim C_{17}$ 之间,燃料油的热值与 0 号柴油相当。所用的碱性 MCM-41 催化剂具有良好的使用寿命。

1. 一种以碱性 MCM-41 为催化剂催化裂解生物油脂制备液体燃料油的方法,即将生物油脂和碱性 MCM-41 催化剂按一定比例加入反应釜中,在一定温度下进行催化裂解。将所产生的蒸汽冷凝,得到暗黄色液体产物,催化剂不经任何处理可直接回用。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中碱性 MCM-41 催化剂为自制品,采用水热合成法制得具有 Ba,Ca,Mg 其中一种杂原子的碱性 MCM-41 分子筛,然后采用 KNO_3 溶液浸渍制得的碱性 MCM-41 分子筛,制得强碱性 MCM-41 分子筛催化剂,粒径为 $40 \sim 60 \mu\text{m}$ 。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中碱性 MCM-41 催化剂的用量为 $m_{\text{生物油脂}} : m_{\text{催化剂}} = 60 : 1 \sim 10$ 。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中反应温度为 $380\text{--}430^\circ\text{C}$ 。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述的生物油脂为橡胶籽油、地沟油或者餐饮废弃油脂中的任意一种。

碱性 MCM-41 催化裂解生物油脂制备液体燃料油的方法

技术领域

[0001] 本发明属于生物质能源转化技术领域,主要涉及以碱性 MCM-41 为催化剂催化裂解生物油脂制备液体燃料油的方法。

背景技术

[0002] 生物质是唯一可以直接转化得到液体燃料油的可再生资源。目前利用油脂制备液体燃料油的最成熟方法主要是酯交换法制备生物柴油,已形成比较完备的技术体系。但生物柴油的生产过程中会产生大量的甘油,给后处理带来诸多不便。相比较酯交换法,催化裂解是生物质生产液体燃料油的另一条有效途径,该法省去了甘油的回收操作,后处理步骤简单,减少了许多生产设备。目前用于催化裂解生物油脂的催化剂有碱金属或碱土金属的氧化物或氢氧化物,如氧化钠等(专利 CN200910029495.X),该催化剂不能重复使用,且裂解油分子量分布宽,影响燃料油的品质。微孔分子筛 ZSM-5 是目前生物油脂催化裂解中研究最多的催化剂,受微孔分子筛孔径的限制,裂解得到的产物的分子量分布变窄,但都集中在 C_{10} 以下的低分子量产物上,同时液体产物的产率较低,催化剂结焦率高、寿命短、再生性能较差(Fuel,2001,80:17-26;The Canadian Journal of Chemical Engineering,2000,78:343-354;Energy,2000,25(6):493-513)。为此,Adam 等(Microporous and Mesoporous Materials,2006,96(1-3):93-101)分别采用 Al-MCM-41 和 SBA-15 两种介孔材料为催化剂催化生物油脂裂解,在所得到的热解油中,主要是直链的烃类组分,组成与柴油十分接近,但热解油的收率很低,分别仅为 23.9%和 21.8%。由此可见,催化剂的种类与性能直接影响裂解油的性能。

发明内容

[0003] 为了解决现有催化裂解生物油脂中催化剂重复使用性能差,所得裂解油产率低、油品质量差等问题,本发明提供了一种以碱性 MCM-41 为催化剂催化裂解生物油脂制备液体燃料油的方法,该方法生产的液体燃料油产率高,产物主要为 $C_{12} \sim C_{17}$ 的直链烃类化合物,性能稳定,同时催化剂可以重复使用。

[0004] 本发明的技术方案是这样实现的:按质量比 $m_{\text{生物油脂}} : m_{\text{催化剂}} = 60 : 1 \sim 10$ 的比例,称取生物油脂和碱性 MCM-41 催化剂,将其同时加入到反应釜中,加热反应釜至 380-430℃,进行催化裂解,将所产生的蒸汽冷凝,得到暗黄色液体燃料油。

[0005] 本发明所采用的生物油脂为橡胶籽油、地沟油或者餐饮废弃油脂中的任意一种。

[0006] 本发明所用碱性 MCM-41 催化剂为自制品,具体步骤如下:所使用的原料配比(摩尔比)为:0.05 ~ 0.07BaO(或 MgO,或 CaO) : 1SiO₂ : 0.67Na₂O : 0.2CTMABr : 102H₂O。合成步骤如下:(1)将氯化钡(或氯化镁,或氯化钙)水溶液加入 CTMABr(十六烷基三甲基溴化铵)水溶液中得 A;(2)将 Na₂SiO₃ 和硅溶胶水溶液加入 A 中;(3)在剧烈搅拌下,用 1mol/L HCl 调 pH 为 8.5;(4)常温下搅拌 3h;(5)将混合物移入聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应器中,密封,在烘箱中于 100℃晶化 24h;(6)晶化结束后,将结晶固体产物与母液分离,用

去离子水洗涤至中性；(7) 在 60℃干燥 12h, 得到 Ba-MCM-41 (或 Mg-MCM-41, 或 Ca-MCM-41) 中孔分子筛原粉, 最后, 在马弗炉中 200℃焙烧 2h, 550℃焙烧 6h, 得到 Ba-MCM-41 (或 Mg-MCM-41, 或 Ca-MCM-41) 中孔分子筛成品。分别用摩尔浓度 0.3 ~ 0.5mol/L 的 KNO₃ 溶液浸渍 Ba-MCM-41 (或 Mg-MCM-41, 或 Ca-MCM-41) 中孔分子筛, 搅拌约 50min 后抽滤, 于 70℃干燥 12h, 600℃下焙烧 3h, 制得不同负载量的 K₂O/Ba-MCM-41 (或 K₂O/Mg-MCM-41, 或 K₂O/Ca-MCM-41) 碱性介孔分子筛, 筛分, 控制粒径为 40 ~ 60 μm 的碱性介孔分子筛为催化剂。

[0007] 发明效果

[0008] 1. 采用碱性 MCM-41 介孔分子筛为催化剂, 催化性能稳定, 在催化裂解时能够利用其特有的择形选择性生成分子量分布窄的液体燃料油, 燃料油的主要成分分布在 C₁₂ ~ C₁₇ 之间。生物油脂的裂解率可达 90% 以上, 液体燃料油的收率可达 80% 以上, 液体燃料油的热值与 0 号柴油相当。

[0009] 2. 该碱性 MCM-41 介孔分子筛热稳定性强, 重复使用性能好。

[0010] 3. 所得催化裂解液体燃料油与 0 号柴油能够以任意比例互溶。

具体实施方式

[0011] 以下结合实施例进一步说明, 但并非限制本发明所涉及的范围。

[0012] 实施例 1:

[0013] K₂O/Ba-MCM-41 催化剂的制备: 采用水热合成法制备 n(Si) : n(Ba) = 1 : 0.06 的 Ba-MCM-41 催化剂, 原料配比为: n(BaCl₂) : n(SiO₂) : n(Na₂O) : n(CTAMBr) : n(H₂O) = 0.06 : 1 : 0.67 : 0.2 : 122。合成步骤如下: 按以上各原子配比分别称取一定质量的 CTAMBr、Na₂SiO₃·9H₂O、质量分数 30% 的硅胶、BaCl₂、去离子水; 分别用去离子水溶解 CTAMBr、Na₂SiO₃·9H₂O 和 BaCl₂; 将 BaCl₂ 水溶液加入加入 CTAMBr 水溶液中得 A; 将 Na₂SiO₃ 和硅胶水溶液加入 A 中; 在剧烈搅拌下, 用 1mol/L HCl 调 pH 为 8.5; 常温下搅拌 3h; 将混合物移入聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应器中, 密封, 在烘箱中于 100℃晶化 24h; 晶化结束后, 将结晶固体产物与母液分离, 用去离子水洗涤至中性; 在 60℃干燥 12h, 得到 Ba-MCM-41 中孔分子筛原粉, 最后, 在马弗炉中 200℃焙烧 2h, 550℃焙烧 6h, 得到 Ba-MCM-41 中孔分子筛成品。用摩尔浓度为 0.3mol/L 的 KNO₃ 溶液浸渍 Ba-MCM-41 中孔分子筛, 搅拌约 50min 后抽滤, 于 70℃干燥 12h, 600℃下焙烧 3h, 制得 K₂O/Ba-MCM-41 碱性介孔分子筛, 筛分, 控制粒径为 40 ~ 60 μm 的碱性介孔分子筛为催化剂, 备用。

[0014] 将 60g 橡胶籽油和 1g 催化剂 K₂O/Ba-MCM-41 加入带有冷凝管和温度计的反应器中。升温至 420℃并保温反应至无馏分生成。裂解率 94.8%, 液体产物收率 83.5%, 气体产物收率 11.3%。

[0015] 实施例 2:

[0016] 实验条件与步骤同实施例 1, 只是将橡胶籽油改为地沟油, 裂解率 92.3%, 液体产物收率 80.2%, 气体产物收率 12.1%。

[0017] 实施例 3:

[0018] K₂O/Mg-MCM-41 催化剂的制备: 制备条件与步骤同实施例 1, 只是将 BaCl₂ 改成 MgCl₂, 原料配比为 n(MgCl₂) : n(SiO₂) : n(Na₂O) : n(CTAMBr) : n(H₂O) = 0.05 : 1 : 0.67 : 0.2 : 122。

[0019] 实验条件与步骤同实施例 1, 只是将催化剂 $K_2O/Ba-MCM-41$ 改为催化剂 $K_2O/Mg-MCM-41$, 反应温度改为 $430^\circ C$, 裂解率 92.5%, 液体产物收率 82.9%, 气体产物收率 9.6%。

[0020] 实施例 4:

[0021] 实验条件与步骤同实施例 1, 只是将橡胶籽油改为餐饮废弃油、催化剂 $K_2O/Ba-MCM-41$ 改为催化剂 $K_2O/Mg-MCM-41$, 反应温度改为 $430^\circ C$, 裂解率 90.8%, 液体产物收率 80.5%, 气体产物收率 10.3%。

[0022] 实施例 5:

[0023] $K_2O/Ca-MCM-41$ 催化剂的制备: 制备条件与步骤同实施例 1, 只是将 $BaCl_2$ 改成 $CaCl_2$, 原料配比为 $n(CaCl_2) : n(SiO_2) : n(Na_2O) : n(CTAMBr) : n(H_2O) = 0.05 : 1 : 0.67 : 0.2 : 122$ 。

[0024] 实验条件与步骤同实施例 1, 只是将催化剂 $K_2O/Ba-MCM-41$ 改为催化剂 $K_2O/Ca-MCM-41$, 反应温度改为 $410^\circ C$, 裂解率 93.2%, 液体产物收率 81.5%, 气体产物收率 11.7%。

[0025] 实施例 6:

[0026] $K_2O/Ba-MCM-41$ 催化剂的制备: 制备条件与步骤同实施例 1, 只是将摩尔浓度为 0.3mol/L 的 KNO_3 溶液改为摩尔浓度为 0.5mol/L 的 KNO_3 溶液, 制得 $K_2O/Ba-MCM-41(B)$ 。

[0027] 实验条件与步骤同实施例 1, 只是将 1g 催化剂 $K_2O/Ba-MCM-41$ 改为 3g 催化剂 $K_2O/Ba-MCM-41(B)$, 反应温度改为 $390^\circ C$, 裂解率 93.9%, 液体产物收率 82.7%, 气体产物收率 11.2%。

[0028] 实施例 7-15:

[0029] 实验条件与步骤同实施例 1, 只是将催化剂改为实施例 1 中回收的催化剂, 进行九次重复回用实验。催化剂的重复回用结果见表 1。

[0030] 表 1 $K_2O/BaO-MCM-41$ 的重复使用结果

[0031]

| 回用次数 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 裂解率/% | 94.8 | 95.2 | 95.5 | 95.9 | 93.2 | 94.8 | 95.1 | 94.9 | 94.3 |
| 液体产物收率/% | 83.5 | 81.7 | 82.0 | 81.3 | 80.4 | 80.6 | 80.2 | 80.5 | 80.2 |
| 气体产物收率/% | 11.3 | 13.5 | 13.5 | 14.6 | 12.8 | 14.2 | 14.9 | 14.4 | 14.1 |