



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102417824 A

(43) 申请公布日 2012. 04. 18

(21) 申请号 201110295091. 2

(22) 申请日 2011. 09. 27

(71) 申请人 中国科学院长春应用化学研究所  
地址 吉林省长春市人民大街 5625 号

(72) 发明人 赵凤玉 何丽敏 吴超勇 程海洋  
于彦存

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 魏晓波 逯长明

(51) Int. Cl.

C10G 3/00 (2006. 01)

B01J 23/46 (2006. 01)

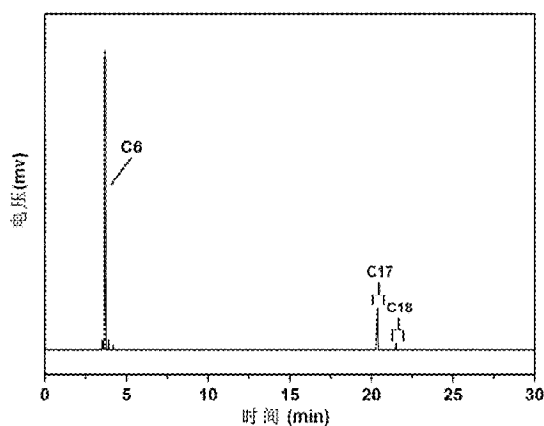
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种烃类燃料的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种烃类燃料的制备方法,包括以下步骤:在氢气存在下,将油脂和负载型钨基催化剂溶于有机溶剂中,使油脂在密闭的反应容器中进行加氢脱氧反应,得到烃类燃料,所述负载型钨基催化剂以  $TiO_2$  作为催化剂载体。与现有技术相比,由于本发明采用的以  $TiO_2$  作为催化剂载体的负载型钨基催化剂的催化活性高,在钨和载体  $TiO_2$  的协同作用下,降低了油脂的加氢脱氧反应的反应温度,在比较温和的条件下即实现了油脂的加氢脱氧反应,促进了中间产物醇的转化,进而提高了烃类燃料的产率。实验结果表明,本发明提供的制备方法的反应温度为  $200 \sim 250^\circ C$ ,烃类燃料产率大于 90%。



1. 一种烃类燃料的制备方法,包括以下步骤:

在氢气存在下,将油脂和负载型钨基催化剂溶于有机溶剂中,使油脂在密闭的反应容器中进行加氢脱氧反应,得到烃类燃料,所述负载型钨基催化剂以  $\text{TiO}_2$  作为催化剂载体。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述负载型钨基催化剂与油脂的质量比为 (5 ~ 15) : 100。

3. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述加氢脱氧反应的反应温度为 200 ~ 350℃。

4. 根据权利要求 3 所述的制备方法,其特征在于,所述加氢脱氧反应的反应温度为 200 ~ 250℃。

5. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,氢气压力为 2MPa ~ 10MPa。

6. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述加氢脱氧反应的反应时间为 1 ~ 17h。

7. 根据权利要求 5 所述的制备方法,其特征在于,所述反应时间为 4 ~ 10h。

8. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述负载型钨基催化剂按照如下方法制备:

将煅烧处理后的  $\text{TiO}_2$  载体浸渍到钨源催化剂前驱体的水溶液中,干燥后煅烧,得到负载型钨基催化剂。

9. 根据权利要求 8 所述的制备方法,其特征在于,所述钨源催化剂前驱体为氯化钨或乙酰丙酮钨。

10. 根据权利要求 8 所述的制备方法,其特征在于,所述煅烧温度为 300℃。

## 一种烃类燃料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及可再生能源制备技术领域,更具体地说,涉及一种烃类燃料的制备方法。

### 背景技术

[0002] 随着工业技术的快速发展,能源消耗急剧增长,能源安全和环境污染问题日益突出,相关监测机构认为,按目前的使用和开采速度,石油能源可能在 50 年内消耗殆尽。同时,伴随着石油能源的消耗,环境问题日益突出,例如,由汽车尾气等的过度排放所造成的空气污染是全球气候变暖、冰川融化、酸雨、气候多变及现代人类许多重大疾病的主要原因,因此,寻求可替代的绿色的可再生能源成为人类亟待解决的重大问题。

[0003] 以包括大豆油、玉米油,菜籽油,米糠油、动物油脂或废餐饮油等在内的油脂为原料生产的生物柴油,通常称作脂肪酸甲酯 (FAMES) 或是脂肪酸乙酯 (FAEEs),其可以直接作为燃料,也可以与甲醇、乙醇等混合使用,是石油燃料的一种良好的替代油品。但是,该生物柴油的含氧量和粘度均较高,长期使用会造成汽车引擎损坏等问题,限制了该生物柴油的使用领域。将油脂进行改性可以改变制备的生物燃料的相关性能,使生物燃料满足更多领域的使用要求,对新能源的开发具有重大的指导意义。

[0004] 目前,油脂改性主要包括以下方法:(1) 高温下对油脂进行裂解反应制备燃料。(2) 高温高压下对油脂进行脱氧反应制备烃类燃料。由于上述裂解反应法存在反应温度过高的缺点,因此,以脱氧反应法对油脂进行改性是当今制备生物燃料的主要方法。例如,现有技术中报道了一种油脂改性的方法,该方法以 Pd 为催化剂的主要活性组分,以油脂为原料,在 350 ~ 600°C 下进行加氢脱氧反应得到烃类燃料。与裂解反应法相比,该方法尽管在一定程度上降低了反应温度,但是反应仍需要在 350 ~ 600°C 的高温下进行,因此,反应温度过高,增加了成本。本发明人考虑,提供一种烃类燃料的制备方法,该方法以油脂为原料制备得到烃类燃料,制备温度较低。

### 发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明要解决的技术问题在于提供一种烃类燃料的制备方法,该方法以油脂为原料制备得到烃类燃料,制备温度较低。

[0006] 为了解决以上技术问题,本发明提供一种烃类燃料的制备方法,包括以下步骤:

[0007] 在氢气存在下,将油脂和负载型钨基催化剂溶于有机溶剂中,使油脂在密闭的反应容器中进行加氢脱氧反应,得到烃类燃料,所述负载型钨基催化剂以  $\text{TiO}_2$  作为催化剂载体。

[0008] 优选的,所述负载型钨基催化剂与油脂的质量比为 (5 ~ 15) : 100。

[0009] 优选的,所述加氢脱氧反应的反应温度为 200 ~ 350°C。

[0010] 优选的,所述加氢脱氧反应的反应温度为 200 ~ 250°C。

[0011] 优选的,氢气压力为 3MPa ~ 10MPa。

- [0012] 优选的,所述加氢脱氧反应的反应时间为 1 ~ 17h。
- [0013] 优选的,所述反应时间为 4 ~ 10h。
- [0014] 优选的,所述负载型钨基催化剂按照如下方法制备:
- [0015] 将煅烧处理后的  $\text{TiO}_2$  载体浸渍到钨源催化剂前驱体的水溶液中,干燥后煅烧,得到负载型钨基催化剂。
- [0016] 优选的,所述钨源催化剂前驱体为氯化钨或乙酰丙酮钨。
- [0017] 优选的,所述煅烧温度为  $300^\circ\text{C}$ 。
- [0018] 本发明提供一种烃类燃料的制备方法,包括以下步骤:在氢气存在下,将油脂和负载型钨基催化剂溶于有机溶剂中,使油脂在密闭的反应容器中进行加氢脱氧反应,得到烃类燃料,所述负载型钨基催化剂以  $\text{TiO}_2$  作为催化剂载体。与现有技术相比,由于本发明采用的以  $\text{TiO}_2$  作为催化剂载体的负载型钨基催化剂的催化活性高,在钨和载体  $\text{TiO}_2$  的协同作用下,降低了油脂的加氢脱氧反应的反应温度,在比较温和的条件下即实现了油脂的加氢脱氧反应,促进了中间产物醇的转化,进而提高了烃类燃料的产率。实验结果表明,本发明提供的制备方法的反应温度为  $200 \sim 250^\circ\text{C}$ ,烃类燃料产率大于 90%。

#### 附图说明

- [0019] 图 1 为本发明实施例 2 制备的液体产物的气相色谱图;
- [0020] 图 2 为本发明实施例 7 制备的液体产物的气相色谱图;
- [0021] 图 3 为本发明实施例 8 制备的液体产物的气相色谱图。

#### 具体实施方式

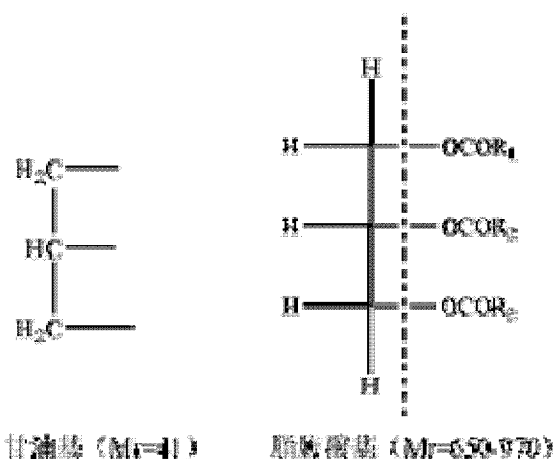
[0022] 下面对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0023] 本发明公开了一种烃类燃料的制备方法,包括以下步骤:

[0024] 在氢气存在下,将油脂和负载型钨基催化剂溶于有机溶剂中,使油脂在密闭的反应容器中进行加氢脱氧反应,得到烃类燃料,所述负载型钨基催化剂以  $\text{TiO}_2$  作为催化剂载体。

[0025] 在本发明中,所述油脂为植物油和 / 或动物油,更优选的,选自以下成分中的一种或几种:菜籽油、米糠油、玉米油、大豆油、向日葵油、大麻子油、橄榄油、椰子油、花生油、芥子油、棉子油、牛脂、猪油、鲸油和鱼油。上述油脂的主要组成为混脂肪酸甘三酯,另外还有极少量的甘三酯成分,如各种脂溶性纤维素 (VA, VD, VE 和 VK),色素类物质 (叶绿素,类胡萝卜素等),甾醇,动植物蜡及极少量的饱和烃和不饱和烃。从结构来看,甘三酯可以认为是由一个甘油分子与三个脂肪酸分子缩合而成,生成三分子水和一个甘三酯分子,其结构如以下结构式所示,其中  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  分别表示脂肪酸烃基。

[0026]



[0027] 该负载型钌基催化剂以 Ru 为活性组分,同时,催化剂载体选取本身具有可还原性的  $TiO_2$ ,该  $TiO_2$  在氧化还原反应中有其独特的性质,因此,Ru 和  $TiO_2$  相互作用提高了催化剂的活性,在以油脂为原料制备烃类燃料的过程中显示出优异的特性。具体原理为, $TiO_2$  由于存在氧空穴位,从而在和 Ru 组分相互作用时易于活化氢分子,裂解得到氢原子, $Ti^{3+}$  和  $Ti^{4+}$  不断的相互转化,同时  $Ru^{3+}$  和  $Ru^0$  也不断转化,促使了油脂的加氢脱氧反应可以在较低的活化能下发生。

[0028] 与现有技术相比,由于本发明采用以  $TiO_2$  作为催化剂载体的负载型钌基催化剂,该催化剂的催化活性较高,在钌和载体  $TiO_2$  的协同作用下,降低了油脂的加氢脱氧反应的反应温度,在比较温和的条件下即实现了油脂的加氢脱氧反应,促进了中间产物醇的转化,进而提高了烃类燃料的产率。并且,该负载型钌基催化剂还使油脂在较低的氢气压力下实现加氢脱氧反应,降低了反应能耗和成本。

[0029] 本发明采用的负载型钌基催化剂优选按照浸渍法制备,更优选按照如下方法制备:将煅烧处理的  $TiO_2$  载体浸渍到钌源催化剂前驱体的水溶液中,干燥后煅烧,得到负载型钌基催化剂。所述钌源催化剂前驱体优选为氯化钌或乙酰丙酮钌;所述干燥温度优选为  $50 \sim 80^\circ C$ ,更优选为  $50 \sim 70^\circ C$ ,更优选为  $60^\circ C$ ;所述煅烧温度优选为  $300^\circ C$ ,更优选在马弗炉中进行。在负载型钌基催化剂的制备中,煅烧温度具有重要的意义,煅烧温度过低,会有 Cl 和有机物等的残留,堵塞催化剂孔道并毒化催化剂活性组分;煅烧温度过高,获得的钌活性粒子会部分烧结或是颗粒长大,催化剂活性降低。上述负载型钌基催化剂的制备方法操作简便,对设备要求简单,催化剂制备可重复性高,易于工业化生产。

[0030] 利用上述方法制备的负载型钌基催化剂,钌活性组分在载体  $TiO_2$  表面高分散,均匀分布, $TiO_2$  为锐钛矿型;另外,该催化剂负载量很低,一方面可以减少贵金属的使用,降低成本,另一面可以实现活性组分在载体上的高度分散,便用于高活性和负载化,易于产物分离且可重复利用。

[0031] 另外,本发明采用的有机溶剂优选为正己烷、正庚烷、正辛烷、十二烷或十六烷,其中以植物油为原料制备烃类燃料时采用的溶剂优选为正己烷。

[0032] 在上述制备过程中,所述负载型钌基催化剂与油脂的质量比优选为  $(5 \sim 15) : 100$ ,更优选为  $(8 \sim 15) : 100$ ,最优选为  $(10 \sim 15) : 100$ 。另外,所述油脂与氢气发生了加氢脱氧反应,该加氢脱氧反应的反应温度与现有技术相比有较大幅度的降低,该加氢脱氧反应的反应温度优选为  $200 \sim 350^\circ C$ ,更优选为  $200 \sim 250^\circ C$ ,更优选为  $230 \sim$

240℃;该氢气压力优选为 2MPa ~ 10MPa,更优选为 3MPa ~ 5MPa,更优选为 4MPa ~ 5MPa;所述加氢脱氧反应的反应时间优选为 1 ~ 17h,更优选为 4 ~ 10h。

[0033] 综上所述,本发明采用了负载型钨基催化剂,在温和的条件下实现了油脂加氢脱氧制备烃类燃料。本发明提供的烃类燃料的制备方法具有反应速率快、产物产率高和选择性好的特点,符合节约型、低成本、可持续的理念,制备的烃类燃料属于清洁的可再生能源和典型的“绿色能源”的范畴。

[0034] 为了进一步说明本发明的技术方案,下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点,而不是对本发明权利要求的限制。

[0035] 本发明实施例和比较例中采用的化学试剂均为市购。

[0036] 实施例 1

[0037] 将氯化钨置于水中,搅拌一定时间使得氯化钨充分分散,得到氯化钨水溶液;

[0038] 将经煅烧预处理后的  $\text{TiO}_2$  载体浸渍到所述氯化钨水溶液中,在室温下充分浸渍,过夜,然后在 60℃ 下干燥,最后在马弗炉中以 300℃ 煅烧,得负载型钨基催化剂。

[0039] 实施例 2

[0040] 向 50ml 反应釜中加入硬脂酸乙酯和实施例 1 制备的负载型钨基催化剂,该负载型钨基催化剂的用量为原料的 10%,用正己烷溶解后,向所述反应釜中打入 3.0MPa 氢气,反应温度 200℃,反应 17h 后冷却至室温得到液体产物,烃类燃料的产率大于 95%。

[0041] 对本实施例制备的液体产物进行气相色谱分析,结果如图 1 所示,从图中可以看出,该液体产物主要是 C17 和 C18 的烃类化合物,没有硬脂酸乙酯的峰,从而证明反应较完全。

[0042] 实施例 3

[0043] 向 100ml 反应釜中加入硬脂酸乙酯和实施例 1 制备的负载型钨基催化剂,该负载型钨基催化剂的用量为原料的 10%,用正己烷溶解后,向所述反应釜中打入 3.0MPa 氢气,反应温度 230℃,反应 6h 后冷却至室温得到液体产物,烃类燃料的产率大于 95%。

[0044] 实施例 4

[0045] 向 250ml 反应釜体积中加入硬脂酸乙酯和和实施例 1 制备的负载型钨基催化剂,该负载型钨基催化剂的用量为原料的 15%,用正己烷溶解后,向所述反应釜中打入 5.0MPa 氢气,反应温度 240℃,反应 10h 后冷却至室温得到液体产物,烃类燃料的产率大于 95%。

[0046] 实施例 5

[0047] 向 500ml 反应釜中加入硬脂酸乙酯和实施例 1 制备的负载型钨基催化剂,该负载型钨基催化剂的用量为原料的 15%,用正己烷溶解后,向所述反应釜中打入 5.0MPa 氢气,反应温度 220℃,反应 17h 后冷却至室温得到液体产物,烃类燃料的产率大于 95%。

[0048] 实施例 6

[0049] 向 1000ml 反应釜中加入硬脂酸乙酯和实施例 1 制备的负载型钨基催化剂,该负载型钨基催化剂的用量为原料的 15%,用正己烷溶解后,向所述反应釜中打入 5.0MPa 氢气,反应温度 240℃,反应 16h 后冷却至室温得到液体产物,烃类燃料的产率大于 95%。

[0050] 实施例 7

[0051] 向 100ml 反应釜体积中加入大豆油和实施例 1 制备的负载型钨基催化剂,该负载

型钌基催化剂的用量为原料的 15%，用正己烷溶解后，向所述反应釜中打入 5.0MPa 氢气，反应温度 240℃，反应 17h 后冷却至室温得到液体产物，烃类燃料的产率大于 90%。

[0052] 对本实施例制备的液体产物进行气相色谱分析，结果如图 2 所示，从图中可以看出，该液体产物包括各种不同碳数的烃类化合物，且烃类化合物基本为直链。

[0053] 实施例 8

[0054] 向 100ml 反应釜体积中加入大豆油和实施例 1 制备的负载型钌基催化剂，该负载型钌基催化剂的用量为原料的 15%，用正己烷溶解后，向所述反应釜中打入 5.0MPa 氢气，反应温度 250℃，反应 15h 后冷却至室温得到液体产物，烃类燃料的产率大于 90%。

[0055] 对本实施例制备的液体产物进行气相色谱分析，结果如图 3 所示，从图中可以看出，该液体产物包括各种不同碳数的烃类化合物，由于反应温度高，碳氢链发生部分裂化，得到低碳数的烃类化合物较多。

[0056] 比较例

[0057] 采用与实施例 1 相同的制备方法，分别以商售的 5% Pd/C, 5% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为催化剂，制备得到液体产物。分别对得到的液体产物进行分析，结果显示，比较例制备的烃类燃料的产率均小于 10%。

[0058] 对所公开的实施例的上述说明，使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的，本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下，在其它实施例中实现。因此，本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例，而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。

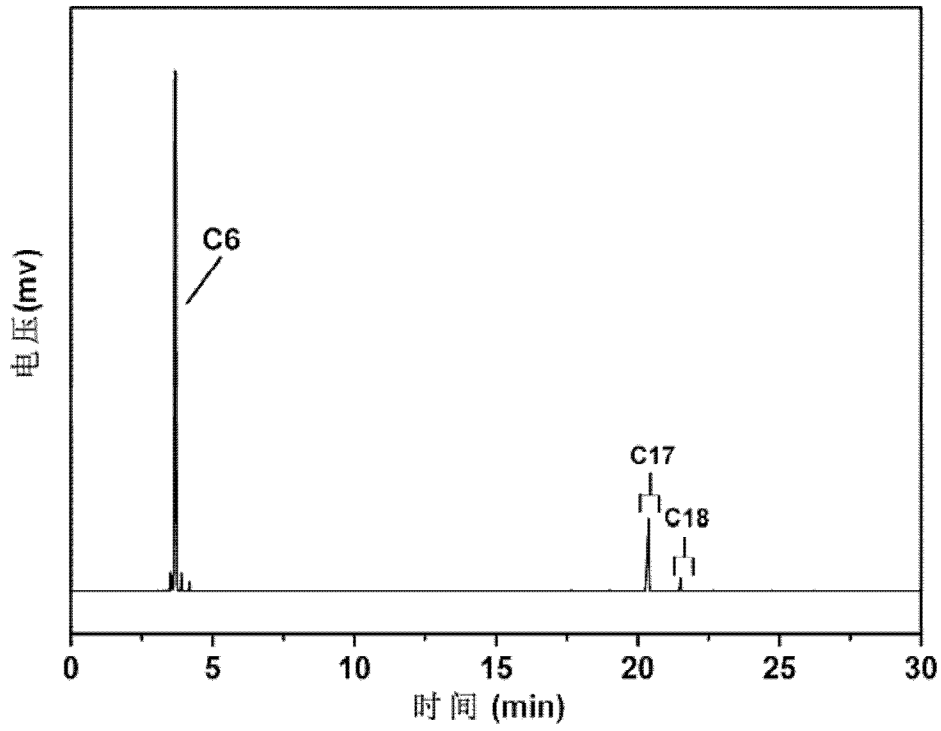


图 1

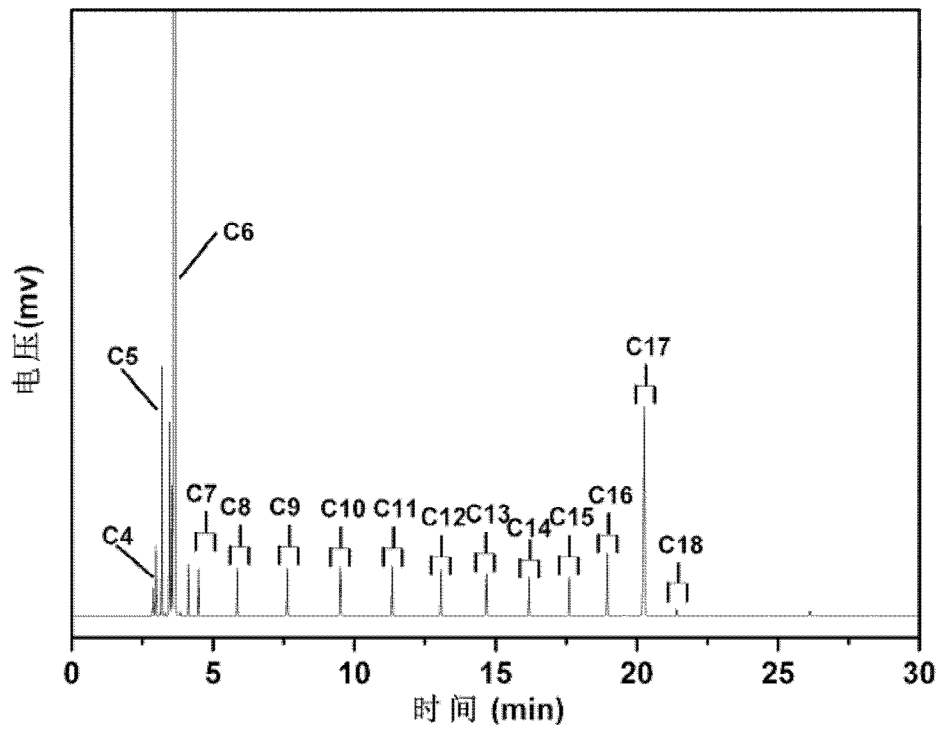


图 2



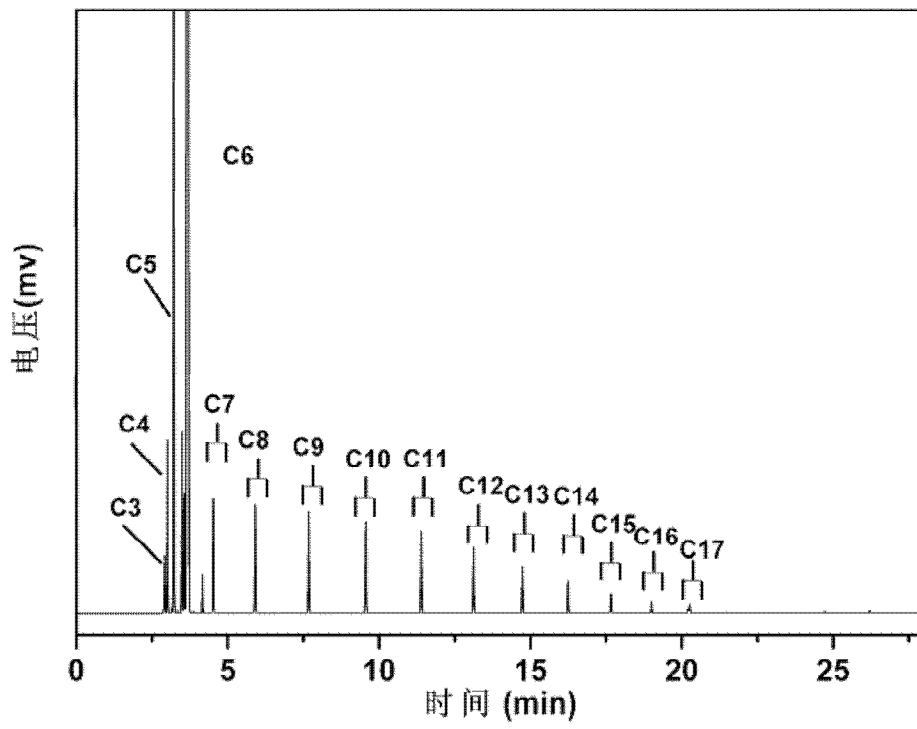


图 3