



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105331386 B

(45)授权公告日 2017.01.18

(21)申请号 201510758635.2

审查员 袁凡

(22)申请日 2015.11.10

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105331386 A

(43)申请公布日 2016.02.17

(73)专利权人 西南林业大学

地址 650224 云南省昆明市白龙寺300号

(72)发明人 郑志锋 黄元波 郑云武 杨晓琴

王霏 刘灿 徐高峰

(74)专利代理机构 昆明知道专利事务所(特殊

普通合伙合伙企业) 53116

代理人 谢乔良 王远同

(51)Int.Cl.

C10G 1/06(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

### (54)发明名称

一种木质生物质热解气气相重整制备芳烃化合物的方法

### (57)摘要

本发明公开了一种木质生物质热解气气相重整制备芳烃化合物的方法,包括木质生物质的预处理、木质生物质热解、木质生物质热解气气相催化重整等步骤,具体包括将粉碎过筛的原料木质生物质先经过碳酸铵、氯化氨、氨水等氨盐预处理、干燥后,装入预先放有催化剂的反应装置中,于氮气或惰性气氛下升温至450~650℃热解,通入供氢溶剂蒸汽,于450~650℃下进行催化重整反应5~60min,经预处理的木质生物质经热解后产生的热解气直接经过催化剂床层进行催化制备芳烃化合物。热解后分别收集固体、液体和气体,经冷凝获得富含芳烃化合物的液体产物。本发明可解决催化剂结炭问题,延长催化剂活性,提高催化剂寿命。

1. 一种木质生物质热解气气相重整制备芳烃化合物的方法,其特征包括原料预处理、热解反应步骤,具体包括:

A、预处理:将粉碎过筛的原料木质生物质用氨盐水溶液进行预处理,再经干燥备用;

B、热解反应:将经预处理后的原料装入预先放有催化剂的反应装置中,于氮气气氛下升温至450~650℃热解,通入供氢溶剂蒸汽,于450~650℃下进行催化重整反应5~60min,经预处理的木质生物质经热解后产生的热解气直接经过催化剂床层进行催化制备芳烃化合物,所述的催化剂为孔径2~6nm、负载双金属的改性ZSM-5催化剂;热解后分别收集固体、液体和气体,经冷凝获得富含芳烃化合物的液体产物。

2. 根据权利要求1所述的木质生物质热解气气相重整制备芳烃化合物的方法,其特征在于所述的木质生物质为木材、竹材、秸秆中的一种或几种。

3. 根据权利要求1所述的木质生物质热解气气相重整制备芳烃化合物的方法,其特征在于B步骤中木质生物质原料和催化剂的质量比为1:2~1:5。

4. 根据权利要求1所述的木质生物质热解气气相重整制备芳烃化合物的方法,其特征在于所述的改性ZSM-5催化剂中负载的金属为Co、Mo、Ni、Pd、Pt、Ga、La、Zn、Re、Fe、Cu中的二种。

5. 根据权利要求1所述的木质生物质热解气气相重整制备芳烃化合物的方法,其特征在于所述的改性ZSM-5催化剂为Co-Mo-ZSM-5、Ni-Pd-ZSM-5、Pt-Cu-ZSM-5、Ga-La-ZSM-5、Zn-Fe-ZSM-5或Mo-Re-ZSM-5。

6. 根据权利要求1所述的木质生物质热解气气相重整制备芳烃化合物的方法,其特征在于ZSM-5催化剂的金属负载量为0.5~5%。

7. 根据权利要求1所述的木质生物质热解气气相重整制备芳烃化合物的方法,其特征在于B步骤中所述升温的升温速率为50~220℃/min。

8. 根据权利要求1所述的木质生物质热解气气相重整制备芳烃化合物的方法,其特征在于B步骤中所述的供氢溶剂为甲醇、乙醇、丙醇、丙二醇、丙三醇及其混合物中的一种或几种。

9. 根据权利要求8所述的木质生物质热解气气相重整制备芳烃化合物的方法,其特征在于所述丙醇为异丙醇。

10. 根据权利要求1所述的木质生物质热解气气相重整制备芳烃化合物的方法,其特征在于木质生物质和供氢溶剂的质量比为1:1~1:5。

## 一种木质生物质热解气气相重整制备芳烃化合物的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于生物质利用技术领域,具体涉及一种木质生物质热解气气相重整制备芳烃化合物的方法。

### 背景技术

[0002] 芳烃是有机化工的原料之一,广泛应用于塑料、农药、医药、燃料等行业,其产量和生产技术水平是衡量一个国家有机化工发展水平的重要标志。目前,轻芳烃主要来源于石油化工行业,但是煤、石油等化石燃料不但自身储量有限,且使用过程中产生大量的硫氧化物和氮氧化物污染物,严重污染环境,寻求新的可再生能源代替化石能源制备轻芳烃化合物正成为社会普遍关注的焦点。

[0003] 木质生物质作为一种可再生资源,其开发不仅可以减少对化石燃料的依赖,还可以降低对环境的污染,有效促进国民经济的可持续发展,生物质热解是常用的生物质热化学转化技术之一,其产物复杂,利用率不高,产物经冷凝后需要后续进行进一步处理,催化重整技术就是众多后续处理技术之一。

[0004] 为实现生物质高效转化制备轻芳烃化合物,在常规生物质热解制备液体产物之后,产物经冷凝后再进入高压反应器进行精制反应,这类转化方法主要有两方面的缺点:一、生物质热解与精制反应一般采用先热解冷凝生成热解油/生物油,再对热解油/生物油进行精制反应的过程,生物质高温裂解所得的蒸汽先经冷凝装置冷凝获得常温液体油,然后又将液体油加热到指定温度进行精制反应,需要2个步骤,先冷凝后又加热的中间步骤浪费了大量能源;二、催化精制反应需要在高压反应釜中进行,存在高压、催化剂分离回收困难等问题,且催化剂易结焦、积碳,导致催化剂失活,催化效率降低。因此,开发一种能高效解决上述技术问题的方法是非常必要的。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种木质生物质热解气气相重整制备芳烃化合物的方法。

[0006] 本发明的目的由以下方法、步骤实现,包括原料预处理、热解反应步骤,具体包括:

[0007] A、原料预处理:将粉碎过筛的原料木质生物质用氨盐水溶液进行预处理,再经干燥备用;

[0008] B、热解反应:将经预处理后的原料装入预先放有催化剂的反应装置中,于氮气气氛下升温至450~650℃热解,通入供氢溶剂蒸汽,于450~650℃下进行催化重整反应5~60min,经预处理的木质生物质经热解后产生的热解气直接经过催化剂床层进行催化制备芳烃化合物。热解后分别收集固体、液体和气体,经冷凝获得富含芳烃化合物的液体产物。

[0009] 目前进行生物质油催化裂解中运用的催化剂大多为ZSM-5,但催化剂结焦率高、寿命短、再生性能较差,这主要是因为ZSM-5属于小孔分子筛,具有0.54~0.56nm的椭圆形孔结构,大约适合C10以下大小的分子进出孔道,而热解产生的生物油中含有的未裂解完全的大分子会在小孔分子筛催化剂的外表面凝结,形成结炭,导致催化剂失活。

[0010] 本发明通过扩大催化剂ZSM-5的孔径,使C10以上的分子可以自由进出孔道,提高气相重整效率和产率;通过引入甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丙二醇、丙三醇及其混合物中的一种或几种等供氢蒸汽进一步进行催化重整,可解决催化剂结炭问题,延长催化剂活性,提高催化剂寿命。

### 具体实施方式

[0011] 下面结合实施例对本发明作进一步的说明,但不以任何方式对本发明加以限制,基于本发明教导所作的任何变换或替换,均属于本发明的保护范围。

[0012] 本发明所述的木质生物质热解气相重整制备芳烃化合物的方法,包括原料预处理、热解反应步骤,具体包括:

[0013] A、原料预处理:将粉碎过筛的原料木质生物质用氨盐水溶液进行预处理,再经干燥备用;

[0014] B、热解反应:将经预处理后的原料装入预先放有催化剂的反应装置中,于氮气气氛下升温至450~650℃热解,通入供氢溶剂蒸汽,于450~650℃下进行催化重整反应5~60min,经预处理的木质生物质经热解后产生的热解气直接经过催化剂床层进行催化制备芳烃化合物。热解后分别收集固体、液体和气体,经冷凝获得富含芳烃化合物的液体产物。

[0015] 所述的木质生物质为木材、竹材、秸秆中的一种。

[0016] A步骤中所述的粉碎过筛是粉碎过40~60目筛,约0.25~0.42mm,。

[0017] B步骤中原料和催化剂的质量比为1:2~1:5。

[0018] 所述的催化剂为孔径2~6nm的ZSM-5催化剂。

[0019] 所述的孔径2~6nm、负载双金属的改性ZSM-5催化剂中负载的金属为Co、Mo、Ni、Pd、Pt、Ga、La、Zn、Re、Fe、Cu中的二种,负载双金属的ZSM-5催化剂具体为:Co-Mo-ZSM-5、Ni-Pd-ZSM-5、Pt-Cu-ZSM-5、Ga-La-ZSM-5、Zn-Fe-ZSM-5、Mo-Re-ZSM-5。

[0020] 所述的孔径2~6nm负载双金属的ZSM-5催化剂的扩孔和负载方法包括以下步骤:

[0021] 1)制备孔径2~6nm的ZSM-5催化剂:

[0022] 将5g的催化剂ZSM-5和50ml的NaOH碱溶液(摩尔浓度为0.3mol/L)混合,在70℃下反应约2h,反应结束后过滤、洗涤至中性,将催化剂置于110℃下干燥10h,干燥结束后取出与50ml的NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>溶液(摩尔浓度为1mol/L)在80℃下进行离子交换反应约1.5h,共进行3次离子交换反应,每次1.5h,然后将过滤得到的ZSM-5催化剂置于110℃下烘干10h,再置于550℃下焙烧10h,制得孔径为2~6nm的ZSM-5。

[0023] 2)制备负载双金属的ZSM-5催化剂:

[0024] 将分别ZSM-5放入硝酸盐溶液(浓度为5%,硝酸盐为Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Mo(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>和/或NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub>溶液中,在搅拌条件下浸渍3h。浸渍完成后进行过滤,将催化剂置于110℃下烘干12h,随后再在550℃焙烧4h。制得负载量为1~5%的负载双金属的ZSM-5催化剂,具体为:Co-Mo-ZSM-5、Ni-Pd-ZSM-5、Pt-Cu-ZSM-5、Ga-La-ZSM-5、Zn-Fe-ZSM-5、Mo-Re-ZSM-5。

[0025] B步骤中所述的升温速率为50~220℃/min。

[0026] B步骤中所述的供氢溶剂为甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丙二醇、丙三醇及其混合物中的一种或几种。

[0027] 木质生物质和供氢溶剂的质量体积比为 1:1~1:5。

[0028] 下面以具体实施案例对本发明做进一步说明：

[0029] 实施例1

[0030] A、预处理：将1g木粉(松木)浸泡在50ml质量分数为5%的碳酸铵溶液中，浸泡时间为5h，用蒸馏水洗至中性，在50℃下烘干备用。

[0031] B、反应：将经预处理后的木粉原料(松木)装入预先放有2g催化剂Co-Mo-ZSM-5(负载量Co为0.5%、Mo为1%)的反应装置中，于氮气气氛下以50℃/min的升温速率升温至450℃热解，通入1g供氢溶剂甲醇蒸汽，于450℃下进行催化重整反应5min，经预处理的木质生物质经热解后产生的热解气直接经过催化剂床层进行催化制备芳烃化合物。热解后分别收集固体、液体和气体，经冷凝获得富含芳烃化合物的液体产物，产物得率13.46%，其中苯1.14%、甲苯1.03%、二甲苯3.87%、萘5.32%、蒽2.1%。

[0032] 实施例2

[0033] A、预处理：将1g竹粉(毛竹)浸泡在50ml质量分数为20%的氯化氨溶液中，浸泡时间为6h，用蒸馏水洗至中性，在50℃下烘干备用。

[0034] B、反应：将经预处理后的竹粉原料(毛竹)装入预先放有5g催化剂Ni-Pd-ZSM-5(负载量Ni为5%、Pd为5%)的反应装置中，于氮气气氛下以220℃/min的升温速率升温至650℃热解，通入5g供氢溶剂乙醇蒸汽，于650℃下进行催化重整反应60min，经预处理的木质生物质经热解后产生的热解气直接经过催化剂床层进行催化制备芳烃化合物。热解后分别收集固体、液体和气体，经冷凝获得富含芳烃化合物的液体产物，产物得率16.51%，其中苯0.08%、甲苯3.69%、二甲苯6.95%、萘2.73%、蒽3.06%。

[0035] 实施例3

[0036] A、预处理：将1g秸秆粉(稻秆)浸泡在50ml质量分数为15%的氨水中，浸泡时间为4h，用蒸馏水洗至中性，在50℃下烘干备用。

[0037] B、反应：将经预处理后的秸秆原料(稻秆)装入预先放有3g催化剂Pt-Cu-ZSM-5(负载量Pt为0.9%、Cu为3%)的反应装置中，于氮气气氛下以80℃/min的升温速率升温至550℃热解，通入2g供氢溶剂丙醇蒸汽，于550℃下进行催化重整反应15min，经预处理的木质生物质经热解后产生的热解气直接经过催化剂床层进行催化制备芳烃化合物。热解后分别收集固体、液体和气体，经冷凝获得富含芳烃化合物的液体产物，产物得率13.8%，其中苯0.45%、甲苯1.62%、二甲苯7.54%、萘2.16%、蒽2.03%。

[0038] 实施例4

[0039] A、预处理：将1g木粉(杨木)浸泡在50ml质量分数为15%的氨水中，浸泡时间为4h，用蒸馏水洗至中性，在50℃下烘干备用。

[0040] B、反应：将经预处理后的木粉原料(杨木)装入预先放有4g催化剂Ga-La-ZSM-5(负载量Ga为1.8%、La为4.1%)的反应装置中，于氮气气氛下以100℃/min的升温速率升温至500℃热解，通入3g供氢溶剂异丙醇蒸汽，于500℃下进行催化重整反应20min，经预处理的木质生物质经热解后产生的热解气直接经过催化剂床层进行催化制备芳烃化合物。热解后分别收集固体、液体和气体，经冷凝获得富含芳烃化合物的液体产物，产物得率17.83%，其中苯2.63%、甲苯1.57%、二甲苯7.25%、萘5.33%、蒽1.05%。

[0041] 实施例5

[0042] A、预处理：将1g木粉(榆木)浸泡在50ml质量分数为15%的氨水中，浸泡时间为4h，用蒸馏水洗至中性，在50℃下烘干备用。

[0043] B、反应：将经预处理后的木粉原料(榆木)装入预先放有5g催化剂Zn-Fe-ZSM-5(负载量Zn为3.5%、Fe为4%)的反应装置中，于氮气气氛下以120℃/min的升温速率升温至650℃热解，通入4g供氢溶剂丙二醇蒸汽，于650℃下进行催化重整反应25min，经预处理的木质生物质经热解后产生的热解气直接经过催化剂床层进行催化制备芳烃化合物。热解后分别收集固体、液体和气体，经冷凝获得富含芳烃化合物的液体产物，产物得率22.49%，其中苯0.87%、甲苯6.07%、二甲苯6.92%、萘4.69%、蒽3.94%。

[0044] 实施例6

[0045] A、预处理：将0.5g木粉(桦木)和0.5g竹粉(毛竹)浸泡在50ml质量分数为15%的氨水中，浸泡时间为4h，用蒸馏水洗至中性，在50℃下烘干备用。

[0046] B、反应：将经预处理后的0.5g木粉(桦木)和0.5g竹粉(毛竹)装入预先放有1g催化剂Mo-Re-ZSM-5(负载量Mo为5%、Re为4%)的反应装置中，于氮气气氛下以140℃/min的升温速率升温至550℃热解，通入5g供氢溶剂丙三醇蒸汽，于550℃下进行催化重整反应30min，经预处理的木质生物质经热解后产生的热解气直接经过催化剂床层进行催化制备芳烃化合物。热解后分别收集固体、液体和气体，经冷凝获得富含芳烃化合物的液体产物，产物得率22.14%，其中苯0.43%、甲苯4.83%、二甲苯9.25%、萘5.67%、蒽1.96%。

[0047] 实施例7

[0048] A、预处理：将0.5g木粉(枫木)和0.5g竹粉(毛竹)浸泡在50ml质量分数为15%的氨水中，浸泡时间为4h，用蒸馏水洗至中性，在50℃下烘干备用。

[0049] B、反应：将经预处理后的木粉原料(枫木)装入预先放有4g催化剂Mo-Re-ZSM-5(负载量Mo为3%、Re为4%)的反应装置中，于氮气气氛下以160℃/min的升温速率升温至550℃热解，通入3g供氢溶剂甲醇和乙醇蒸汽(甲醇与乙醇质量比为1:1)，于550℃下进行催化重整反应30min，经预处理的木质生物质经热解后产生的热解气直接经过催化剂床层进行催化制备芳烃化合物。热解后分别收集固体、液体和气体，经冷凝获得富含芳烃化合物的液体产物，产物得率21.63%，其中苯2.19%、甲苯4.08%、二甲苯8.85%、萘2.35%、蒽4.16%。

[0050] 实施例8

[0051] A、预处理：将1g竹粉(龙竹)浸泡在50ml质量分数为15%的氨水中，浸泡时间为4h，用蒸馏水洗至中性，在50℃下烘干备用。

[0052] B、反应：将经预处理后的竹粉原料(龙竹)装入预先放有3g催化剂Ga-La-ZSM-5(负载量Ga为2%、La为4%)的反应装置中，于氮气气氛下以180℃/min的升温速率升温至550℃热解，通入3g供氢溶剂甲醇和乙醇蒸汽(丙醇与丙二醇质量比为1:2)，于550℃下进行催化重整反应30min，经预处理的木质生物质经热解后产生的热解气直接经过催化剂床层进行催化制备芳烃化合物。热解后分别收集固体、液体和气体，经冷凝获得富含芳烃化合物的液体产物，产物得率21.24%，其中苯1.89%、甲苯4.55%、二甲苯7.65%、萘6.14%、蒽1.01%。

[0053] 实施例9

[0054] A、预处理：将1g秸秆粉(麦秆)浸泡在50ml质量分数为15%的氨水中，浸泡时间为4h，用蒸馏水洗至中性，在50℃下烘干备用。

[0055] B、反应：将经预处理后的秸秆原料(麦秆)装入预先放有3g催化剂Co-Mo-ZSM-5(负

载量Co为3%、Mo为3%)的反应装置中,于氮气气氛下以200°C/min的升温速率升温至550°C热解,通入3g供氢溶剂甲醇和乙醇蒸汽(异丙醇与丙三醇质量比为2:1),于550°C下进行催化重整反应30min,经预处理的木质生物质经热解后产生的热解气直接经过催化剂床层进行催化制备芳烃化合物。热解后分别收集固体、液体和气体,经冷凝获得富含芳烃化合物的液体产物,产物得率19.7%,其中苯2.18%、甲苯2.63%、二甲苯8.06%、萘4.38%、蒽2.45%。

[0056] 实施例10

[0057] A、预处理:将1g秸秆粉(玉米秆)浸泡在50ml质量分数为15%的氨水中,浸泡时间为4h,用蒸馏水洗至中性,,在50°C下烘干备用。

[0058] B、反应:将经预处理后的秸秆原料(玉米秆)装入预先放有3g催化剂Ni-Pd-ZSM-5(负载量Ni为3%、Pd为3%)的反应装置中,于氮气气氛下以220°C/min的升温速率升温至550°C热解,通入3g供氢溶剂甲醇和乙醇蒸汽(甲醇与乙醇、异丙醇质量比为1:1:1),于550°C下进行催化重整反应30min,经预处理的木质生物质经热解后产生的热解气直接经过催化剂床层进行催化制备芳烃化合物。热解后分别收集固体、液体和气体,经冷凝获得富含芳烃化合物的液体产物,产物得率19.05%,其中苯2.10%、甲苯2.19%、二甲苯7.55%、萘4.06%、蒽3.15%。

[0059] 实施例11

[0060] A、预处理:将0.5g秸秆粉(烟秆)t和0.5g木粉(枫木)浸泡在50ml质量分数为15%的氨水中,浸泡时间为4h,用蒸馏水洗至中性,,在50°C下烘干备用。

[0061] B、反应:将经预处理后的0.5g秸秆粉(烟秆)t和0.5g木粉(枫木)装入预先放有3g催化剂Pt-Cu-ZSM-5(负载量Pt为0.5%、Cu为5%)的反应装置中,于氮气气氛下以200°C/min的升温速率升温至550°C热解,通入1g供氢溶剂甲醇和乙醇蒸汽(甲醇与乙醇、异丙醇质量比为1:1:1),于550°C下进行催化重整反应30min,经预处理的木质生物质经热解后产生的热解气直接经过催化剂床层进行催化制备芳烃化合物。热解后分别收集固体、液体和气体,经冷凝获得富含芳烃化合物的液体产物,产物得率16.88%,其中苯0.17%、甲苯1.63%、二甲苯5.77%、萘6.31%、蒽3.0%。