



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114574235 A

(43) 申请公布日 2022. 06. 03

(21) 申请号 202210251260.0

C10G 67/14 (2006.01)

(22) 申请日 2022.03.15

(66) 本国优先权数据

202210243510.6 2022.03.11 CN

(71) 申请人 福州大学化肥催化剂国家工程研究中心

地址 350000 福建省福州市鼓楼区工业路523号

(72) 发明人 黄宽 江莉龙 曹彦宁 马永德 蔡镇平

(74) 专利代理机构 北京东方芊悦知识产权代理事务所(普通合伙) 11591

专利代理师 彭秀丽

(51) Int. Cl.

C10G 3/00 (2006.01)

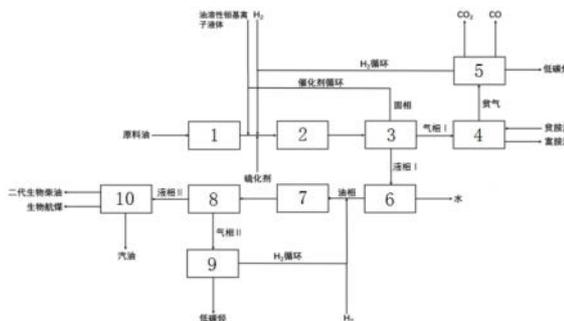
权利要求书3页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

一种基于悬浮床的二代生物柴油制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种基于悬浮床的二代生物柴油制备方法,所述工艺包括以下步骤:1)将原料油除去固体杂质后与油溶性钼基离子液体、硫化剂和H<sub>2</sub>混合后通入悬浮床反应器,以油溶性钼基离子液体为催化剂进行反应,生成产物I;2)将产物I分离出的液相I产物通入油水分离器,分离出油相和水相,油相与H<sub>2</sub>混合后通入临氢异构反应器,在异构化催化剂作用下生成产物II;3)将产物II分离出的液相II产物通入分馏塔,分离出二代生物柴油产品。本发明效解决了传统的固定床工艺中催化剂失活会导致频繁停车的问题,该工艺还具有原料油适应性广、工艺流程简单、设备投资成本低,并且转化率高、生焦率低等特点,具有极大的工业应用前景和推广价值。



1. 一种基于悬浮床的二代生物柴油制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

S1、将原料油通入过滤器(1)中过滤除去固体杂质,然后与油溶性钼基离子液体、硫化剂和 $H_2$ 混合后通入悬浮床反应器(2),进行加氢脱氧反应,生成产物I;

S2、将产物I通入气液固分离器(3),分离出气相I、液相I和固相,其中固相为油溶性钼基离子液体在悬浮床反应器(2)内经原位硫化后形成的纳米级硫化钼颗粒,其循环返回悬浮床反应器,液相I产物通入油水分离器(6),分离出油相和水相,油相与 $H_2$ 混合后通入临氢异构反应器(7),在异构化催化剂作用下进行异构化反应后生成产物II;

S3、将产物II通入气液分离器(8),分离出气相II和液相II,液相II产物通入分馏塔(10),分离出二代生物柴油产品。

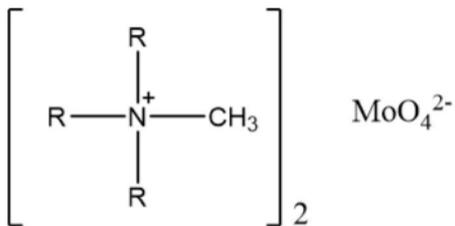
2. 根据权利要求1所述的基于悬浮床的二代生物柴油制备方法,其特征在于,所述步骤S2中分离出的气相I产物通入脱硫吸收塔(4)脱除 $H_2S$ ,然后通入第一变压吸附塔(5)分离出 $H_2$ 、 $CO_2$ 、CO和低碳烃,其中 $H_2$ 循环返回悬浮床反应器(2);

所述步骤S3中分离出的气相II产物通入第二变压吸附塔(9)分离出 $H_2$ 和低碳烃,其中 $H_2$ 循环返回临氢异构反应器(7)。

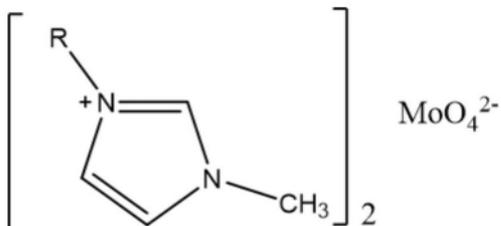
3. 根据权利要求2所述的基于悬浮床的二代生物柴油制备方法,其特征在于,所述步骤S1中原料油为动植物油脂、微生物油脂、餐饮废弃油脂、食用油工业副产物酸化油中的一种;加入的油溶性钼基离子液体为含有长链烷基的季铵钼酸盐、咪唑钼酸盐、吡啶钼酸盐或吡咯钼酸盐中的一种;加入的硫化剂为二硫化碳或二甲基二硫醚中的一种;油溶性钼基离子液体、硫化剂与原料油的质量比为0.5:(0.05~0.50):100。

4. 根据权利要求3所述的基于悬浮床的二代生物柴油制备方法,其特征在于,所述步骤S1中加入的油溶性钼基离子液体的化学结构式如下:

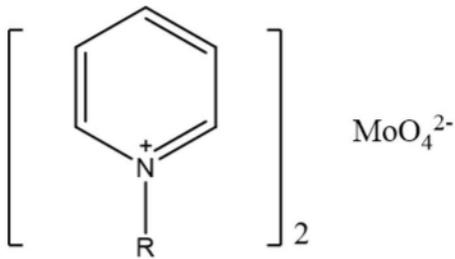
含长链烷基季铵钼酸盐的化学结构式为,



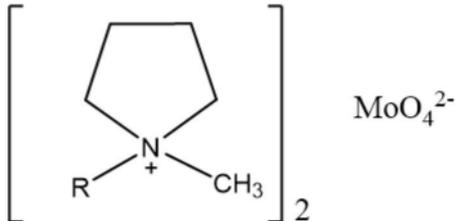
含长链烷基咪唑钼酸盐的化学结构式为,



含长链烷基吡啶钼酸盐的化学结构式为,



含长链烷基吡咯钼酸盐的化学结构式为，



式中R为C<sub>6</sub>~C<sub>18</sub>的直链或支链烷基。

5. 根据权利要求1所述的基于悬浮床的二代生物柴油制备方法，其特征在于，所述步骤S2中，所述临氢异构反应器(7)中装填有以酸性分子筛为载体、金属磷化物为活性相的异构化催化剂。

6. 根据权利要求5所述的基于悬浮床的二代生物柴油制备方法，其特征在于，所述异构化催化剂中的酸性分子筛载体选自丝光沸石、ZSM-5、ZSM-8、SAPO-11、SBA-15、MCM-22和Y型中的一种，活性相选自钴、镍、铁中的一种金属的磷化物，活性相质量浓度为10~30%。

7. 根据权利要求1所述的基于悬浮床的二代生物柴油制备方法，其特征在于，所述步骤S1中，所述过滤器(1)的操作温度为80~150℃，操作压力为0.5~2MPa；所述悬浮床反应器(2)的操作温度为280~380℃，操作压力为4~8MPa，液时空速为0.2~8h<sup>-1</sup>，氢油比为600~1200；

所述步骤S2中，所述气液固分离器(3)的操作温度为25~40℃，操作压力为0.08~0.12MPa；所述油水分离器(6)的操作温度为25~40℃，操作压力为0.08~0.12MPa；所述临氢异构反应器(7)的操作温度为320~400℃，操作压力为2~4MPa，液时空速为0.2~8，氢油比为600~1200；

所述步骤S3中，所述气液分离器(8)的操作温度为25~40℃，操作压力为0.08~0.12MPa；所述分馏塔(10)为筛板式或填料式，塔底温度为260~320℃，操作压力为0.05~0.35MPa。

8. 根据权利要求2所述的基于悬浮床的二代生物柴油制备方法，其特征在于，所述脱硫吸收塔(4)为装填有θ网环填料的单级吸收塔，使用的贫胺液为20~50%质量浓度的甲基二乙醇胺水溶液，吸收操作温度为25~40℃，吸收操作压力为0.1~0.15MPa，气液比为10~100；

所述第一变压吸附塔(5)为装填有分子筛或活性炭的2~4级串联吸附塔，吸附操作温度为25~40℃，操作压力为0.1~0.15MPa，脱附操作温度为40~80℃，操作压力为0.001~0.01MPa；

所述临氢异构反应器(7)的操作温度为320~400℃，操作压力为2~4MPa，液时空速为0.2~8，氢油比为600~1200；

所述第二变压吸附塔(9)为装填有分子筛或活性炭的2级串联吸附塔,吸附操作温度为25~40℃,操作压力为0.1~0.15MPa,脱附操作温度为40~80℃,操作压力为0.001~0.01MPa。

## 一种基于悬浮床的二代生物柴油制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及石油化工技术领域,具体涉及一种基于悬浮床的二代生物柴油制备方法。

### 背景技术

[0002] 随着人类文明的进步和现代工业的发展,世界各国对能源的需求量也在与日剧增。长期以来,以煤、石油和天然气为代表的化石燃料在世界能源消费结构中占据着主导地位。然而,化石燃料的燃烧会带来全球气候变暖、酸雨、雾霾等一系列环境问题,并且化石燃料是一种不可再生能源,其储量正在随着全球人口的快速增长而日益枯竭。因此,发展新型、清洁的可再生能源已迫在眉睫。生物柴油是指以动植物油脂、微生物油脂、餐饮废弃油脂、食用油工业副产物酸化油等为原料,经过一系列化学处理制成的可作为石化柴油替代品的生物燃料。生物柴油的能量从本质上来说是来源于绿色植物的光合作用,其生产和消费过程不增加大气中的碳总量,是一种真正清洁的可再生能源。生物柴油是应对全球气候变化、环境污染和能源短缺问题的最有潜力的发展方向之一。

[0003] 生物柴油的发展历经了两个阶段:第一代生物柴油和第二代生物柴油。第一代生物柴油是原料油脂与甲醇进行酯交换反应制得的脂肪酸甲酯,技术相对比较成熟,已在全球范围内实现规模化生产。相比于传统的石化柴油,第一代生物柴油具有绿色环保、十六烷值高、可再生等优点,但仍存在着低温流动性不好、含氧量高、稳定性差、热值低等缺点。因此,第一代生物柴油并不能完全替代石化柴油,只能作为添加剂与石化柴油混合使用,添加量一般不超过5%。第二代生物柴油是原料油脂进行加氢脱氧反应制得的与传统石化柴油组成类似的烃类混合物,相比于第一代生物柴油,第二代生物柴油除具有绿色环保、十六烷值高、可再生等优点外,还具有流动性好、含氧量低、稳定性高、热值高等特点,可与石化柴油无比例限制地混合使用。

[0004] 传统的二代生物柴油生产采用固定床工艺,所用的加氢脱氧催化剂一般以具有特殊d轨道电子构型的过渡金属(如Pt、Pd、Mo、Ni、Co、Cu等)及其化合物为活性相,比表面积大且具有一定酸位点的 $Al_2O_3$ 、ZSM-5、SBA-15、MCM-41、SAPO-11等为载体。然而,生产二代生物柴油的原料油中不可避免地含有一定量的脂肪酸,油脂加氢脱氧反应也会产生脂肪酸中间体并生成大量的水,而加氢脱氧反应又在高温条件下进行,这严重影响了加氢脱氧催化剂的稳定性,造成催化剂床层易粉化失活。因此,传统的二代生物柴油生产工艺需要频繁停车更换催化剂,无法长周期稳定运行,难以大规模工业化推广应用。

### 发明内容

[0005] 针对现有技术的不足,本发明提供了一种基于悬浮床的二代生物柴油制备方法,效解决了传统的固定床工艺中催化剂失活会导致频繁停车的问题,该工艺还具有原料油适用性广、工艺流程简单、设备投资成本低,并且转化率高、生焦率低等特点,具有极大的工业应用前景和推广价值。

[0006] 本发明采用如下技术方案：

[0007] 一种基于悬浮床的二代生物柴油制备方法，包括如下步骤：

[0008] S1、将原料油通入过滤器中过滤除去固体杂质，然后与油溶性钼基离子液体、硫化剂和 $H_2$ 混合后通入悬浮床反应器，进行加氢脱氧反应，生成产物I；

[0009] S2、将产物I通入气液固分离器，分离出气相I、液相I和固相，其中固相为油溶性钼基离子液体在悬浮床反应器内经原位硫化后形成的纳米级硫化钼颗粒，其循环返回悬浮床反应器，液相I产物通入油水分离器，分离出油相和水相，油相与 $H_2$ 混合后通入临氢异构反应器，在异构化催化剂作用下进行异构化反应后生成产物II；

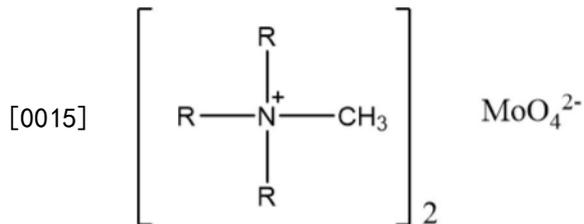
[0010] S3、将产物II通入气液分离器，分离出气相II和液相II，液相II产物通入分馏塔，分离出二代生物柴油产品。

[0011] 所述步骤S2中分离出的气相I产物通入脱硫吸收塔脱除 $H_2S$ ，然后通入第一变压吸附塔分离出 $H_2$ 、 $CO_2$ 、 $CO$ 和低碳烃，其中 $H_2$ 循环返回悬浮床反应器；所述步骤S3中分离出的气相II产物通入第二变压吸附塔分离出 $H_2$ 和低碳烃，其中 $H_2$ 循环返回临氢异构反应器。

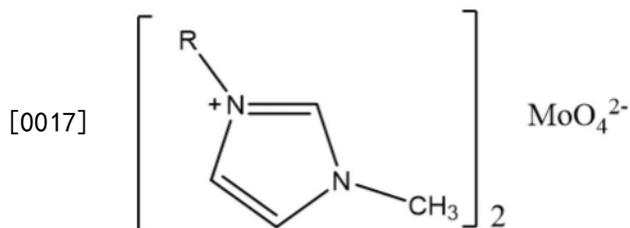
[0012] 所述步骤S1中原料油为动植物油脂、微生物油脂、餐饮废弃油脂、食用油工业副产物酸化油中的一种；加入的油溶性钼基离子液体为含有长链烷基的季铵钼酸盐、咪唑钼酸盐、吡啶钼酸盐或吡咯钼酸盐中的一种；加入的硫化剂为二硫化碳或二甲基二硫醚中的一种；油溶性钼基离子液体、硫化剂与原料油的质量比为0.5: (0.05~0.50) :100。

[0013] 所述步骤S1中加入的油溶性钼基离子液体的化学结构式如下：

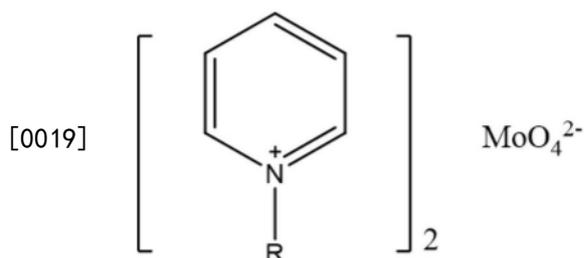
[0014] 含长链烷基季铵钼酸盐的化学结构式为，



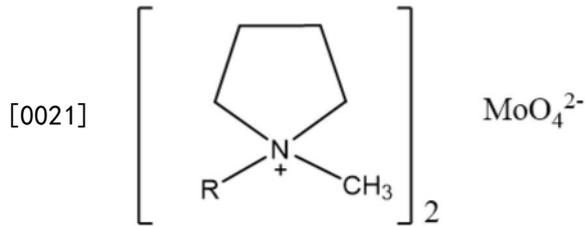
[0016] 含长链烷基咪唑钼酸盐的化学结构式为，



[0018] 含长链烷基吡啶钼酸盐的化学结构式为，



[0020] 含长链烷基吡咯钼酸盐的化学结构式为，



[0022] 式中R为C<sub>6</sub>~C<sub>18</sub>的直链或支链烷基。

[0023] 所述步骤S2中,所述临氢异构反应器中装填有以酸性分子筛为载体、金属磷化物为活性相的异构化催化剂。

[0024] 优选地,所述异构化催化剂中的酸性分子筛载体选自丝光沸石、ZSM-5、ZSM-8、SAPO-11、SBA-15、MCM-22和Y型中的一种,活性相选自钴、镍、铁中的一种金属的磷化物,活性相质量浓度为10~30%。

[0025] 所述步骤S1中,所述过滤器的操作温度为80~150℃,操作压力为0.5~2MPa;所述悬浮床反应器的操作温度为280~380℃,操作压力为4~8MPa,液时空速为0.2~8h<sup>-1</sup>,氢油比为600~1200;

[0026] 所述步骤S2中,所述气液固分离器的操作温度为25~40℃,操作压力为0.08~0.12MPa;所述油水分离器的操作温度为25~40℃,操作压力为0.08~0.12MPa;所述临氢异构反应器的操作温度为320~400℃,操作压力为2~4MPa,液时空速为0.2~8,氢油比为600~1200;

[0027] 所述步骤S3中,所述气液分离器的操作温度为25~40℃,操作压力为0.08~0.12MPa;所述分馏塔为筛板式或填料式,塔底温度为260~320℃,操作压力为0.05~0.35MPa。

[0028] 所述脱硫吸收塔为装填有θ网环填料的单级吸收塔,使用的贫胺液为20~50%质量浓度的甲基二乙醇胺水溶液,吸收操作温度为25~40℃,吸收操作压力为0.1~0.15MPa,气液比为10~100;

[0029] 所述第一变压吸附塔为装填有分子筛或活性炭的2~4级串联吸附塔,吸附操作温度为25~40℃,操作压力为0.1~0.15MPa,脱附操作温度为40~80℃,操作压力为0.001~0.01MPa;

[0030] 所述临氢异构反应器的操作温度为320~400℃,操作压力为2~4MPa,液时空速为0.2~8,氢油比为600~1200;

[0031] 所述第二变压吸附塔为装填有分子筛或活性炭的2级串联吸附塔,吸附操作温度为25~40℃,操作压力为0.1~0.15MPa,脱附操作温度为40~80℃,操作压力为0.001~0.01MPa。

[0032] 本发明技术方案,具有如下优点:

[0033] A. 本发明提供的基于悬浮床的二代生物柴油生产工艺,以高效且易合成、低成本的油溶性钼基离子液体为悬浮床加氢脱氧催化剂,它可直接高度分散在原料油中,经原位硫化后形成纳米级的硫化钼颗粒,活性位点暴露程度高,与反应物的接触效率大。在悬浮床工艺中,流体带动一定粒度的催化剂自下而上运动,形成气、液、固三相床层,悬浮于液相中的催化剂会随着反应产物一起从反应器顶部流出,这样就可以排出部分失活催化剂,同时补充部分新鲜催化剂,维持系统长周期稳定运行。

[0034] B. 本发明提供的基于悬浮床的二代生物柴油制备方法, 生产工艺稳定可靠、原料适应性强, 工艺流程简单, 设备投资成本低, 并且转化率高、生焦率低。另外, 生产过程中催化剂无需频繁停车更换, 可长周期稳定运行, 易于工业化实施, 具有极大的工业应用前景和推广价值。

[0035] C. 本发明生产液相产品中除二代生物柴油外, 还有生物航煤(生物航空煤油) 和汽油, 液相产品中的二代生物柴油收率可高达85%以上。

### 附图说明

[0036] 为了更清楚地说明本发明具体实施方式, 下面将对具体实施方式中所需要使用的附图作简单地介绍, 显而易见地, 下面描述中的附图是本发明的一些实施方式, 对于本领域普通技术人员来讲, 在不付出创造性劳动的前提下, 还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0037] 图1为本发明基于悬浮床的二代生物柴油生产工艺流程图示意图。

[0038] 图中标识如下:

[0039] 1-过滤器; 2-悬浮床反应器; 3-气液固分离器; 4-脱硫吸收塔; 5-第一变压吸附塔; 6-油水分离器; 7-临氢异构反应器; 8-气液分离器; 9-第二变压吸附塔; 10-分馏塔。

### 具体实施方式

[0040] 下面将结合附图对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述, 显然, 所描述的实施例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做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。

[0041] 实施例1:

[0042] 如图1所示, 本实施例提供了一种基于悬浮床的二代生物柴油制备方法, 包括如下步骤:

[0043] S1、将动植物油脂通入过滤器1中, 在温度100℃, 操作压力1.0MPa下过滤除去固体杂质, 然后与季铵钼酸盐、二硫化碳、 $H_2$ 混合后通入悬浮床反应器2, 进行加氢反应, 生成产物I。其中, 季铵钼酸盐、二硫化碳与动植物油脂的质量比为0.5:0.3:100; 过滤器1的操作温度为120℃, 操作压力为1MPa; 悬浮床反应器2的操作温度为350℃, 操作压力为6.0MPa, 液时空速为 $4h^{-1}$ , 氢油比为1000。

[0044] S2、将产物I通入气液固分离器3, 在温度35℃、操作压力0.1MPa条件下分离出气相I、液相I和固相, 其中, 固相为季铵钼酸盐液体在悬浮床反应器2内经原位硫化后形成的纳米级硫化钼颗粒, 其循环返回悬浮床反应器2, 液相I产物通入油水分离器6, 在温度35℃、操作压力0.1MPa下分离出油相和水相, 油相与 $H_2$ 混合后通入临氢异构反应器7, 在以ZSM-5为载体、磷化镍为活性相(活性相质量浓度为20%)的异构化催化剂作用下反应后生成产物II; 分离出的气相I产物通入脱硫吸收塔4, 在温度30℃、吸收操作压力0.12MPa下脱除 $H_2S$ , 然后通入第一变压吸附塔5, 分离出 $H_2$ 、 $CO_2$ 、CO和低碳烃, 其中 $H_2$ 循环返回加氢脱氧反应器2。第一变压吸附塔5的吸附操作温度为35℃, 操作压力为0.12MPa, 脱附操作温度为60℃, 操作压力为0.005MPa; 临氢异构反应器7的操作温度为360℃, 操作压力为3MPa, 液时空速为4, 氢油比为1000。

[0045] S3、将产物II通入气液分离器8, 在温度35℃、操作压力0.1MPa下分离出气相II和

液相Ⅱ,其中,液相Ⅱ产物通入筛板式分馏塔10,在塔底温度280℃、操作压力0.25MPa条件下分离出汽油、生物航煤和二代生物柴油产品;气相Ⅱ产物通入第二变压吸附塔9,分离出H<sub>2</sub>和低碳烃,其中H<sub>2</sub>循环返回临氢异构反应器7。第二变压吸附塔9的吸附操作温度为35℃,操作压力为0.12MPa,脱附操作温度为60℃,操作压力为0.005MPa。

[0046] 通过对生产指标检测,本实施例最终得到的二代生物柴油产品满足国六柴油标准。

[0047] 实施例2:

[0048] 如图1所示,本实施例提供了一种基于悬浮床的二代生物柴油制备方法,包括如下步骤:

[0049] S1、将微生物油脂通入过滤器1中,在温度150℃,操作压力2MPa下过滤除去固体杂质,然后与咪唑钼酸盐、二甲基二硫醚、H<sub>2</sub>混合后通入悬浮床反应器2,进行加氢反应,生成产物I。其中,咪唑钼酸盐、二硫化碳与动植物油脂的质量比为0.5:0.5:100;过滤器1的操作温度为80℃,操作压力为0.5MPa;悬浮床反应器2的操作温度为380℃,操作压力为8MPa,液时空速为8h<sup>-1</sup>,氢油比为1200。

[0050] S2、将产物I通入气液固分离器3,在温度40℃、操作压力0.12MPa条件下分离出气相I、液相I和固相,其中,固相为长链烷基季铵钼酸盐液体在悬浮床反应器2内经原位硫化后形成的纳米级硫化钼颗粒,其循环返回悬浮床反应器2,液相I产物通入油水分离器6,在温度40℃、操作压力0.12MPa下分离出油相和水相,油相与H<sub>2</sub>混合后通入临氢异构反应器7,在以丝光沸石为载体、磷化铁为活性相(活性相质量浓度为30%)的异构化催化剂作用下反应后生成产物Ⅱ;分离出的气相I产物通入脱硫吸收塔4,在温度40℃、吸收操作压力0.15MPa下脱除H<sub>2</sub>S,然后通入第一变压吸附塔5,分离出H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、CO和低碳烃,其中H<sub>2</sub>循环返回加氢脱氧反应器2。第一变压吸附塔5的吸附操作温度为40℃,操作压力为0.15MPa,脱附操作温度为80℃,操作压力为0.01MPa;临氢异构反应器7的操作温度为400℃,操作压力为4MPa,液时空速为8,氢油比为1200。

[0051] S3、将产物Ⅱ通入第二气液分离器8,在温度40℃、操作压力0.12MPa下分离出气相Ⅱ和液相Ⅱ,其中,液相Ⅱ产物通入填料式分馏塔10,在塔底温度320℃、操作压力0.35MPa条件下分离出汽油、生物航煤和二代生物柴油产品;气相Ⅱ产物通入第二变压吸附塔9,分离出H<sub>2</sub>和低碳烃,其中H<sub>2</sub>循环返回临氢异构反应器7。第二变压吸附塔9的吸附操作温度为40℃,操作压力为0.15MPa,脱附操作温度为80℃,操作压力为0.01MPa。

[0052] 通过对生产指标检测,本实施例最终得到的二代生物柴油产品满足国六柴油标准。

[0053] 实施例3:

[0054] 如图1所示,本实施例提供了一种基于悬浮床的二代生物柴油制备方法,包括如下步骤:

[0055] S1、将餐饮废弃油脂通入过滤器1中,在温度80℃,操作压力0.5MPa下过滤除去固体杂质,然后与吡啶钼酸盐、二硫化碳、H<sub>2</sub>混合后通入悬浮床反应器2,进行加氢反应,生成产物I。其中,吡啶钼酸盐、二硫化碳与动植物油脂的质量比为0.5:0.05:100;过滤器1的操作温度为150℃,操作压力为2MPa;悬浮床反应器2的操作温度为280℃,操作压力为4MPa,液时空速为0.2h<sup>-1</sup>,氢油比为600。

[0056] S2、将产物I通入气液固分离器3,在温度25℃、操作压力0.08MPa条件下分离出气相I、液相I和固相,其中,固相为长链烷基季铵钼酸盐液体在悬浮床反应器2内经原位硫化后形成的纳米级硫化钼颗粒,其循环返回悬浮床反应器2,液相I产物通入油水分离器6,在温度25℃、操作压力0.08MPa下分离出油相和水相,油相与H<sub>2</sub>混合后通入临氢异构反应器7,在以SAPO-11为载体、磷化铁为活性相(活性相质量浓度为10%)的异构化催化剂作用下反应后生成产物II;分离出的气相I产物通入脱硫吸收塔4,在温度25℃、吸收操作压力0.1MPa下脱除H<sub>2</sub>S,然后通入第一变压吸附塔5,分离出H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、CO和低碳烃,其中H<sub>2</sub>循环返回加氢脱氧反应器2。第一变压吸附塔5的吸附操作温度为25℃,操作压力为0.1MPa,脱附操作温度为40℃,操作压力为0.001MPa;临氢异构反应器7的操作温度为320℃,操作压力为2MPa,液时空速为0.2,氢油比为600。

[0057] S3、将产物II通入第二气液分离器8,在温度25℃、操作压力0.08MPa下分离出气相II和液相II,其中,液相II产物通入筛板式分馏塔10,在塔底温度260℃、操作压力0.05MPa条件下分离出汽油、生物航煤和二代生物柴油产品;气相II产物通入第二变压吸附塔9,分离出H<sub>2</sub>和低碳烃,其中H<sub>2</sub>循环返回临氢异构反应器7。第二变压吸附塔9的吸附操作温度为25℃,操作压力为0.1MPa,脱附操作温度为40℃,操作压力为0.001MPa。

[0058] 通过对生产指标检测,本实施例最终得到的二代生物柴油产品满足国六柴油标准。

[0059] 实施例4:

[0060] 如图1所示,本实施例提供了一种基于悬浮床的二代生物柴油制备方法,包括如下步骤:

[0061] S1、将食用油工业副产物酸化油通入过滤器1中,在温度120℃,操作压力1MPa下过滤除去固体杂质,然后与吡咯钼酸盐、二甲基二硫醚、H<sub>2</sub>混合后通入悬浮床反应器2,进行加氢反应,生成产物I。其中,吡咯钼酸盐、二硫化碳与动植物油脂的质量比为0.5:0.3:100;过滤器1的操作温度为100℃,操作压力为1.5MPa;悬浮床反应器2的操作温度为350℃,操作压力为5MPa,液时空速为4h<sup>-1</sup>,氢油比为800。

[0062] S2、将产物I通入气液固分离器3,在温度30℃、操作压力0.1MPa条件下分离出气相I、液相I和固相,其中,固相为长链烷基季铵钼酸盐液体在悬浮床反应器2内经原位硫化后形成的纳米级硫化钼颗粒,其循环返回悬浮床反应器2,液相I产物通入油水分离器6,在温度30℃、操作压力0.1MPa下分离出油相和水相,油相与H<sub>2</sub>混合后通入临氢异构反应器7,在以MCM-22为载体、磷化镍为活性相(活性相质量浓度为15%)的异构化催化剂作用下反应后生成产物II;分离出的气相I产物通入脱硫吸收塔4,在温度30℃、吸收操作压力0.1MPa下脱除H<sub>2</sub>S,然后通入第一变压吸附塔5,分离出H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、CO和低碳烃,其中H<sub>2</sub>循环返回加氢脱氧反应器2。第一变压吸附塔5的吸附操作温度为30℃,操作压力为0.1MPa,脱附操作温度为50℃,操作压力为0.005MPa;临氢异构反应器7的操作温度为350℃,操作压力为2MPa,液时空速为4,氢油比为800。

[0063] S3、将产物II通入第二气液分离器8,在温度30℃、操作压力0.1MPa下分离出气相II和液相II,其中,液相II产物通入填料式分馏塔10,在塔底温度300℃、操作压力0.1MPa条件下分离出汽油、生物航煤和二代生物柴油产品;气相II产物通入第二变压吸附塔9,分离出H<sub>2</sub>和低碳烃,其中H<sub>2</sub>循环返回临氢异构反应器7。第二变压吸附塔9的吸附操作温度为30

℃,操作压力为0.1MPa,脱附操作温度为50℃,操作压力为0.005MPa。

[0064] 通过对生产指标检测,本实施例最终得到的二代生物柴油产品满足国六柴油标准。

[0065] 本发明以高效且易合成、低成本的油溶性钼基离子液体为悬浮床加氢脱氧催化剂,它可直接高度分散在原料油中,经原位硫化后形成纳米级的硫化钼颗粒,活性位点暴露程度高,与反应物的接触效率大。在悬浮床工艺中,流体带动一定粒度的催化剂自下而上运动,形成气、液、固三相床层,悬浮于液相中的催化剂会随着反应产物一起从反应器顶部流出,这样就可以排出部分失活催化剂,同时补充部分新鲜催化剂,维持系统长周期稳定运行。

[0066] 本发明生产工艺稳定可靠、原料适应性强,工艺流程简单,设备投资成本低,并且转化率高、生焦率低。另外,生产过程中催化剂无需频繁停车更换,可长周期稳定运行,易于工业化实施,具有极大的工业应用前景和推广价值。

[0067] 本发明未述及之处适用于现有技术。

[0068] 显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例,而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明的保护范围之内。

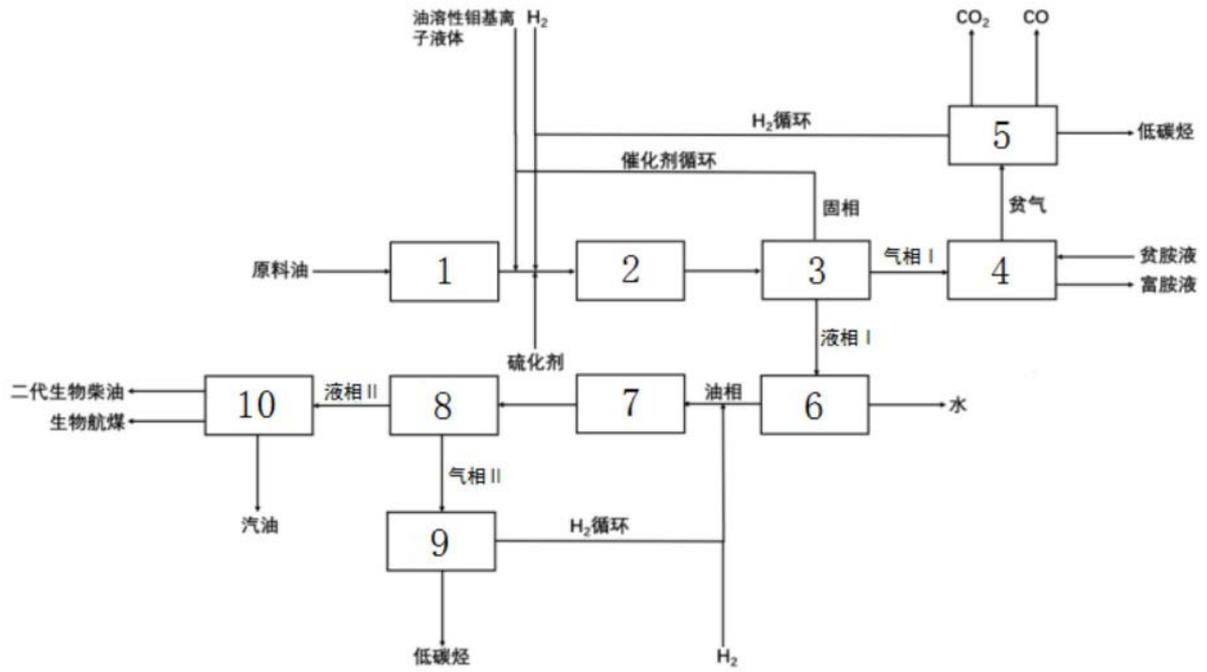


图1