



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102703212 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 16

(21) 申请号 201210201734. 7

(22) 申请日 2012. 06. 18

(73) 专利权人 华南理工大学

地址 510640 广东省广州市天河区五山路
381 号

(72) 发明人 付严 郑先伟 常杰

(74) 专利代理机构 广州市华学知识产权代理有
限公司 44245

代理人 宫爱鹏

(51) Int. Cl.

C11B 3/00(2006. 01)

C11B 3/12(2006. 01)

审查员 林倩

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

一种用于生物油各组分离的精制方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于生物油各组分离的精制方法,包括如下步骤:(1)生物油经水洗,得水洗液和水洗残渣;(2)水洗液减压蒸馏得糖类和水相,水洗残渣干燥后用乙酸乙酯萃取,得萃取液和不溶性残渣;(3)萃取液减压蒸馏得酚类,不溶性残渣干燥即可。本发明具有以下优点:采用水洗、减压蒸馏、萃取等简单工艺过程将生物油分成水相、糖类、酚类以及不溶性残渣四个部分,提高生物油的附加值。

1. 一种用于生物油各组分分离的精制方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1)生物油经水洗,所述水洗是生物油与水按质量比 1:(0.5 ~ 1.5)混合,在温度 45 ~ 55℃,搅拌 20 ~ 60 分钟,得水洗液和水洗残渣;

(2)水洗液减压蒸馏得糖类和水相,水洗残渣干燥后用乙酸乙酯萃取,得萃取液和不溶性残渣;所述水洗液减压蒸馏的条件为:压力 20 ~ 50KPa,温度 70 ~ 80℃,时间 40 ~ 60 分钟;

(3)萃取液减压蒸馏得酚类,不溶性残渣干燥即可;所述萃取液减压蒸馏的条件为:压力 10 ~ 30KPa,温度 55 ~ 65℃,时间是 60 ~ 80 分钟。

一种用于生物油各组分分离的精制方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于生物油各组分分离的精制方法。

背景技术

[0002] 本发明涉及一种用于生物油各组分分离的精制方法。生物油由生物质在 400 ~ 700℃ 条件下热解,热解气冷凝得到生物油。工业上生物油主要作为低品质燃油用来烧锅炉。但由于生物油 Ph 值 2 ~ 4 之间,酸性较强,对管道有较强腐蚀性,所以厂家在提供客户生物油燃料时还要赠送特种锅炉。生物油组成成分主要是碳、氢、氧,组成物质有 100 ~ 200 种,由碳链长短不一的酸、醛、酮、醇、醚、酚、酯及其衍生物,以及一些大分子物质如糖类、裂解木质素类衍生物等多种有机化合物和水组成的复杂混合物。静置过程中会发生各种化学反应。目前生物油各组分分离方法有以下几种:(1)使用甘油作为溶剂和传热介质,在 200 ~ 250℃ 温度范围内,常压下对生物油进行蒸馏,从而得到馏分;残留的甘油混合物通过与水混合,析出木质素沉淀;加入水的甘油混合物通过加热到 230℃,回收粗甘油和水,循环使用。此种方法采用温度较高,能耗大。(2)利用分子蒸馏的方法,在冷面温度为 -15 ~ 5℃,热面温度为 20 ~ 90℃ 的条件下,蒸馏生物油,去除冷面馏出物,收集热面残留液。利用分子蒸馏技术,成功的将生物油中的水和酸组分脱除。但是分子蒸馏技术设备投资较大。(3)双溶剂萃取分离生物油多联产的方法首先使用乙醚作为溶剂,在常温、常压下对生物油进行萃取,从而得到乙醚可溶物(ES);剩下的乙醚不溶物(EIS)在常温、常压下通过添加二氯甲烷,得到二氯甲烷可溶物(DCMS)以及二氯甲烷不溶物(DCMIS)。这两种产物再进行低温干燥,可以得到木质素组分。此种方法缺点是木质素价值并不高,生物质热解后产物用来提取木质素,经济效益不高。综合以上生物油分离提质的几种方法,生物油只是提取木质素等附加值不高的产品,或是简单地脱除水和酸组分。本发明提供一种新的方法提取生物油中的的糖类和酚类等高附加值产品。

发明内容

[0003] 本发明的目的在于克服现有技术存在的缺陷,提供一种用于生物油各组分分离的精制方法,采用较低的温度,廉价的设备,简单的工艺,从生物油中提取高附加值产品。

[0004] 本发明的目的通过以下技术方案实现:

[0005] 一种用于生物油各组分分离的精制方法,包括如下步骤:

[0006] (1)生物油经水洗,得水洗液和水洗残渣;

[0007] (2)水洗液减压蒸馏得糖类和水相,水洗残渣干燥后用乙酸乙酯萃取,得萃取液和不溶性残渣;

[0008] (3)萃取液减压蒸馏得酚类,不溶性残渣干燥即可。

[0009] 优选地,步骤(1)所述水洗是生物油与水按质量比 1:(0.5 ~ 1.5)混合,在温度 45 ~ 55℃,搅拌 20 ~ 60 分钟。

[0010] 优选地,步骤(2)所述水洗液减压蒸馏的条件为:压力 20 ~ 50KPa,温度 70 ~

80℃,时间 40 ~ 60 分钟。

[0011] 优选地,步骤(3)所述萃取液减压蒸馏的条件为:压力 10 ~ 30KPa,温度 55 ~ 65℃,时间是 60 ~ 80 分钟。

[0012] 本发明糖类得率是 30% 左右,糖类产物中左旋葡萄糖占 13% 左右。酚类的产率是 30% 左右,不溶性残渣为 8% 左右,剩下的 32% 水相。其中糖类中含有少量的酚类衍生物;酚类产物主要是愈创木酚、甲基愈创木酚;不溶性残渣元素分析显示含有 60% 以上的 C,含有 10% 以下的 H;水相中水含量占大部分(80% 以上),含有少量的酸、醛、酮。乙酸乙酯馏出液含有少量糠醛和愈创木酚。

[0013] 本发明利用生物油的特点,先用水洗,生物油中的糖类溶解在水中,在适当的温度压力下提取出来。生物油中的酚类不溶于水,但溶解于乙酸乙酯中,可通过减压蒸馏的方法提取出来。生物油中少量的酸、醛、酮溶解在水中,与其它组分分离。水洗后的不溶性残渣,碳含量高,可作为固体燃料使用。乙酸乙酯馏出液中所含的糠醛和愈创木酚可进一步提取出来。

[0014] 本发明相对于现有技术具有如下优点:现有工艺只是除去酸和水分或者提取木质素,属于生物油的初级分离,而本发明通过几个步骤可以直接提取几种高价值的精细化学品,而且回收率高。

具体实施方式

[0015] 下面结合具体实施例对本发明作进一步具体详细描述,但本发明的实施方式不限于此,对于未特别注明的工艺参数,可参经常规技术进行。

[0016] 实施例 1

[0017] 取生物油 50.13g,取蒸馏水 50.27g,在温度 50℃,混合搅拌 30 分钟;得水洗液质量 66.83g 和水洗残渣 33.57g,水洗液进行减压蒸馏,压力 35KPa,温度 75℃,时间 50 分钟,得到糖类 14.88g,其中 13% 为左旋葡萄糖。水洗残渣 33.57g 放在真空干燥箱中干燥,干燥后的质量为 27.26g;向干燥后的残渣中加入 200g 的乙酸乙酯萃取,得萃取液和不溶性残渣,萃取液减压蒸馏,压力 15KPa,温度 60℃,时间是 60 分钟,过滤分离,得酚类质量 14.84g,酚类混合物中愈创木酚占 8.93%,过滤后的不溶性残渣干燥质量 3.91g;轻组分主要存在于水洗液流出液,乙酸乙酯流出液中,其总质量为 16.5g。

[0018] 表 1 酚类各主要组分物质含量

[0019]

组成	愈创木酚	4-甲基愈创木酚	4-乙基愈创木酚	2, 6-二甲基酚	3-烯丙基-6-甲氧基酚	香兰素	4-羟基-5-甲氧基肉桂醛
含量 (%)	8.93	12.40	4.71	7.83	6.98	6.75	10.42

[0020] 表 2 水洗液馏出液组成

[0021]	组成	水	1-羟基 -2-丙酮	乙酸	丙酸	2(5H) -咪喃	愈创 木酚	4-甲基愈 创木酚
	含量 (%)	80	7.32	3.90	1.92	0.96	1.47	0.99

[0022] 表 3 乙酸乙酯馏出液溶质主要组成

[0023]	组成	糠醛	愈创木酚	4-甲基愈 创木酚	2,6-二甲 氧基苯酚	3-烯丙基-2- 甲氧基酚
	含量(%)	18.38	15.34	12.79	4.32	4.76