



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112920861 A

(43) 申请公布日 2021.06.08

(21) 申请号 202110080896.9

(22) 申请日 2021.01.21

(71) 申请人 东南大学

地址 210000 江苏省南京市江宁区东南大学路2号

(72) 发明人 张会岩 赵勃 周敬皓 肖睿

(74) 专利代理机构 北京德崇智捷知识产权代理有限公司 11467

代理人 王斌

(51) Int. Cl.

C10L 1/02 (2006.01)

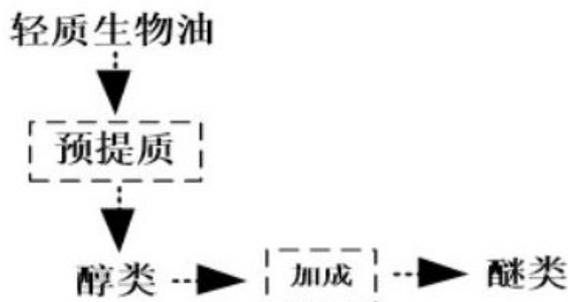
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种轻质生物油制备燃料的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种轻质生物油制备燃料的方法,其特征在于,步骤为:步骤一:将轻质生物油变成醇类物质;步骤二:将变成的醇类物质变成醚类物质。所述步骤二,将变成的醇类物质变成醚类物质的方法是:在变成的醇类物质中,加入含有双键的液态烯烃,通过加成反应生成高品质的醚类物质。本发明将生物油通过加成反应生成高品质的醚类物质,作为含氧添加剂使用。本方法不仅可以提高轻质生物油中各组分的分子量,改善其燃烧性能,从而提高它的利用价值;而且能很好地解决由于轻质生物油成分复杂直接催化提质带来的效率较低、产物选择性差的问题。



1. 一种轻质生物油制备燃料的方法,其特征在于,步骤为:
步骤一:将轻质生物油变成醇类物质;
步骤二:将变成的醇类物质变成醚类物质。
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述步骤二,将变成的醇类物质变成醚类物质的方法是:在变成的醇类物质中,加入含有双键的液态烯烃,通过加成反应生成高品质的醚类物质。
3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于:所述加成反应的反应温度为50~100 °C,加成反应所用的催化剂为树脂类催化剂。
4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于:树脂类催化剂选用Amberlyst-15。
5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述步骤二中的液态烯烃类添加剂为辛烯和异丁烯。
6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述步骤一,通过催化加氢反应的方法将轻质生物油变成醇类物质。
7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,所述催化加氢反应的反应温度是100~160 °C,氢气初压是3~7 MPa,反应时间是3~6 h。
8. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于:所述催化加氢反应所用的催化剂是雷尼镍。
9. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于:雷尼镍的制备方法是:以镍铝合金粉为原料,通过20~30%浓度的NaOH溶液进行洗涤脱铝获得。
10. 根据权利要求1-9任一所述的方法,其特征在于:步骤一中的轻质生物油为采用松木原料制备;采用松木原料制备轻质生物油的方法是:通过模板法聚合成炭除去热解油中的大分子物质,再蒸馏分离出所需的轻质生物油;热解温度为500 °C,N₂流速为0.3 L/min,保温时间为1.5 h;模板法制炭的温度为150 °C。

一种轻质生物油制备燃料的方法

技术领域

[0001] 本发明属于生物油催化提质领域,具体涉及一种轻质生物油改性提质制备高品质醚类燃料的方法。

背景技术

[0002] 生物油是指在隔绝空气的条件下将生物质进行裂解获得的一种不透明的、呈深红褐色或者棕黑色,具有特殊的刺激性气味的液体。它具有原料来源广、可再生、便于储存和运输等特点,是一种潜在的化工和液体燃料来源。虽然生物油具有很大的潜在价值,但目前仍然存在稳定性差,酸性强,粘性高,氧含量高且能量密度低等诸多缺点,因此只能在锅炉等产热和发电设备进行初级应用,要想实现更高的利用价值,必须对其进行催化提质。

[0003] 目前,生物油的提质方法很多,主要有加氢脱氧、催化裂解等,这些方法一般都在高温下进行,因此催化剂容易结焦失活,且制得的产物主要为烃类燃料,因此反应过程中氢耗和能耗都较高,而制取的烃类燃料在燃烧过程中也会带来诸多问题。与传统烃类燃料相比,含氧燃料在燃烧过程中,由于能够提供额外的氧,不仅会使得燃料燃烧更充分,而且能减少有害物质排放,是一种良好的烃类燃料替代品。

[0004] 生物油作为一种含氧量很高的物质,含氧量达到了40wt%~50wt%。其中生物油中的轻质组分,俗称轻质生物油,含有酸类、酮类、醛类等多种含氧化合物,很适合用于制备含氧燃料。虽然轻质生物油是一种良好的制备含氧燃料的原料,但是由于轻质油中组分十分复杂,如果直接进行催化提质制备含氧燃料不仅效率很低,而且产物的选择性也很差。因此,提高轻质生物油的转化效率和产物的选择性,制备更高品质的含氧燃料在轻质生物油提质中显得尤为重要。

发明内容

[0005] 发明目的:为了克服现有技术中的不足,本发明提供的轻质生物油改性提质制备高品质醚类燃料的方法,与轻质生物油催化提质的传统方法相比,该方法分两步进行,先对轻质生物油进行预提质,再对预提质油进行加成反应醚类物质,这样解决因直接利用轻质生物油为原料而造成的轻质生物油转化率低,目标产物分散、选择性差的问题,而且该方法生产的物质主要是醚类,因此相较于醇类物质而言,燃烧性能更好。

[0006] 技术方案:

一种轻质生物油制备燃料的方法,其特征在于,步骤为:

步骤一:将轻质生物油变成醇类物质;

步骤二:将变成的醇类物质变成醚类物质。

[0007] 将变成的醇类物质变成醚类物质的方法是:在变成的醇类物质中,加入含有双键的液态烯烃,通过加成反应生成高品质的醚类物质。

[0008] 所述加成反应的反应温度为50~100 °C,加成反应所用的催化剂为树脂类催化剂。

[0009] 树脂类催化剂选用Amberlyst-15。

[0010] 所述步骤二中的液态烯烃类添加剂为辛烯和异丁烯。

[0011] 所述步骤一,通过催化加氢反应的方法将轻质生物油变成醇类物质。

[0012] 所述催化加氢反应的反应温度是100~160℃,氢气初压是3~7 MPa,反应时间是3~6h。

[0013] 所述催化加氢反应所用的催化剂是雷尼镍。以镍铝合金粉为原料,通过20~30%浓度的NaOH溶液进行洗涤脱铝获得。这样处理是为了降低镍铝合金粉铝的含量,同时起到造孔,增大催化剂比表面积,提高其催化活性的作用。

[0014] 本发明制备方法具有以下两大优势:

原料优势:轻质生物油中含有酸类、酮类、醛类等多种含氧化合物,这使得它的含氧量很高,且醛类和酮类中含有不饱和的碳氧双键,很适合作为制备醚类燃料的原料。

[0015] 醚类本身的优势:1.相比于烃类燃料而言,由于醚类中含有氧,若作为添加剂加入汽柴油中,可以使得燃料燃烧更加充分,减少炭烟的排放;2.相对于醇类而言:醚类分子量更高,必然热值更高,而且作为含氧添加剂,能让汽油获得更高的辛烷值,能降低柴油的凝固点,从而使得汽柴油的应用范围更广。

[0016] 本发明与现有方法相比具有以下有益效果:

1.本发明所提供的方法是制备醚类含氧燃料,与传统的制备烃类燃料的方式相比,不仅降低了氢耗,而且所制得的醚类燃料在燃烧过程中碳烟排放量更低,从而更加环保。

[0017] 2.本发明所提供的方法反应条件更为温和,与传统的催化加氢、催化裂化等方法相比,催化剂不容易结焦,从而使用时间更长,降低了成本。

[0018] 3.本发明所提供的方法分两步进行,在制备醚类物质前先把轻质油预提质成了醇类物质,这样可以改善直接利用轻质油而带来的转化率低、目标产物选择性差的问题。

[0019] 4.本发明所提供的方法中由于是采用醇和烯烃加成的方法生成醚类物质,与传统的醇类直接缩合产生醚类的方法,操作更为简单,产物选择性也更强,只需改变加入液态烃的链长就可获得不同分子量的醚类产物。

[0020] 5.生物油中分为大分子成分和小分子成分,大分子成分称为重质组分,该部分物质受热易聚合,而小分子物质相对不易聚合,因此本发明通过加热蒸馏的方式,可以将大分子和小分子物质分开,而获得的小分子物质即被称为轻质生物油。可以根据生物油中不同组分的性质实现其的梯级利用。

附图说明

[0021] 图1 为本发明实施例1的方法流程图;

图2为本发明实施例2的方法流程图;

图3为本发明实施例3的方法流程图。

具体实施方式

[0022] 下面将对照附图和具体实施例对本发明作出进一步地详细阐述,所述实施例只用于解释本发明,并非用于限定本发明的范围。

[0023] 实施例1

本发明生物油制备燃料的方法,如图1所示,具体步骤如下:

步骤一:对轻质生物油进行预提质,变成醇类物质。具体可采用如下操作:

将轻质生物油置于催化提质系统中,进行加氢催化处理,反应压力为6 MPa,反应温度为140 °C,反应时间为4 h,催化剂为Raney Ni。该步骤中,轻质生物油与催化剂的质量比为20:1。

[0024] 反应结束后,对系统降温处理,降至常温后,将反应物取出过滤,获取富含醇类的预提质生物油。

[0025] 步骤二:将变成的醇类物质变成醚类物质。具体可采用如下操作:

将预提质油再次置于催化提质系统中,同时加入异丁烯以及催化剂Amberlyst-15,进行加成反应。反应温度为100 °C,反应时间为3 h。预提质油与异丁烯的比例为1:1。

[0026] 反应结束后,冷却,过滤,得到醚类含氧添加剂。

[0027] 实施例2

本发明生物油制备燃料的方法,见图2所示,具体步骤如下:

步骤一:采用松木原料,通过热解的方式,制备轻质生物油。

[0028] 步骤二:将收集到的轻质生物油置于催化提质系统中,进行加氢催化处理,反应压力为7 MPa,反应温度为120 °C,反应时间为6 h,催化剂为Raney Ni。轻质生物油与催化剂的质量比为15:1。反应结束后,对系统降温处理,降至常温后,将反应物取出过滤,获取富含醇类的预提质生物油。

[0029] 步骤三:将预提质油再次置于催化提质系统中,同时加入辛烯以及催化剂Amberlyst-15,进行加成反应。反应温度为80°C,反应时间为3h,且预提质油与辛烯的按照质量比1:1反应结束后,冷却,过滤,得到醚类含氧添加剂。

[0030] 实施例3

本发明生物油制备燃料的方法,见图3所示,具体步骤如下:

步骤一:采用松木原料制备轻质生物油,步骤如下:

松木原料在鼓风干燥箱里温度为105°C的条件下干燥12 h,将干燥好的松木在立式炉中进行热解,热解温度为450~550°C,在本实例中,热解温度采用500°C,N₂流速为0.45 L/min,保温时间为1.5 h。热解过程中产生的生物油由装置先经图3中喷淋系统脱除重质组分后,轻质生物油经过冷凝系统收集,收集结束后再通过尾气处理系统进行净化。

[0031] 步骤二:将收集到的轻质生物油置于催化提质系统中,进行加氢催化处理,反应压力为3 MPa,反应温度为100 °C,反应时间为3 h,催化剂为Raney Ni。反应结束后,对系统降温处理,降至常温后,将反应物取出过滤,获取富含醇类的预提质生物油。

[0032] 步骤三:将预提质油再次置于催化提质系统中,同时加入辛烯以及催化剂Amberlyst-15,进行加成反应。反应温度为60 °C,反应时间为3 h,且预提质油与辛烯的比例为1:1反应结束后,冷却,过滤,得到醚类含氧添加剂。

[0033] 本发明实施例中使用的催化剂Raney Ni,制备方法如下:在配有磁力搅拌的500 mL三口瓶中配制20%的NaOH水溶液。将镍铝合金粉缓慢加入溶液中,保持溶液温度为50±2 °C,持续搅拌1.5 h后静置。除去上清液后,用蒸馏水洗涤至pH值为8左右,再用乙醇洗涤5次,即得Raney-Ni催化剂。制备好的催化剂在无水乙醇中冷藏密封,保存待用。

[0034] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出:对于本技术领域的普通技术人

员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

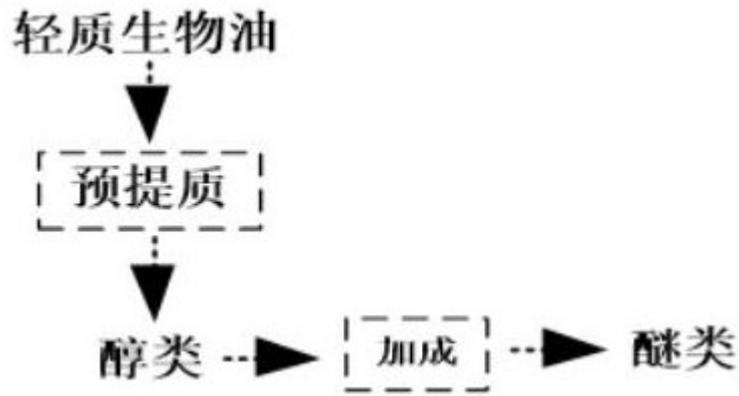


图1

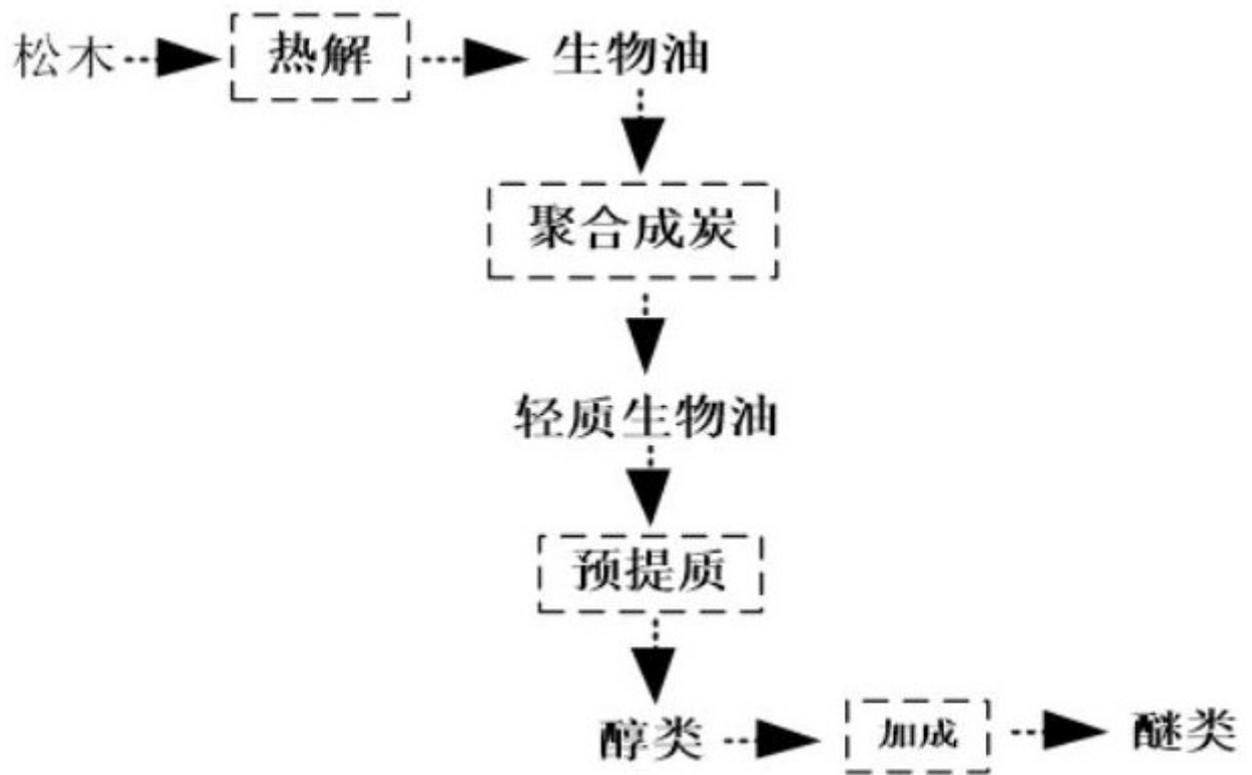


图2

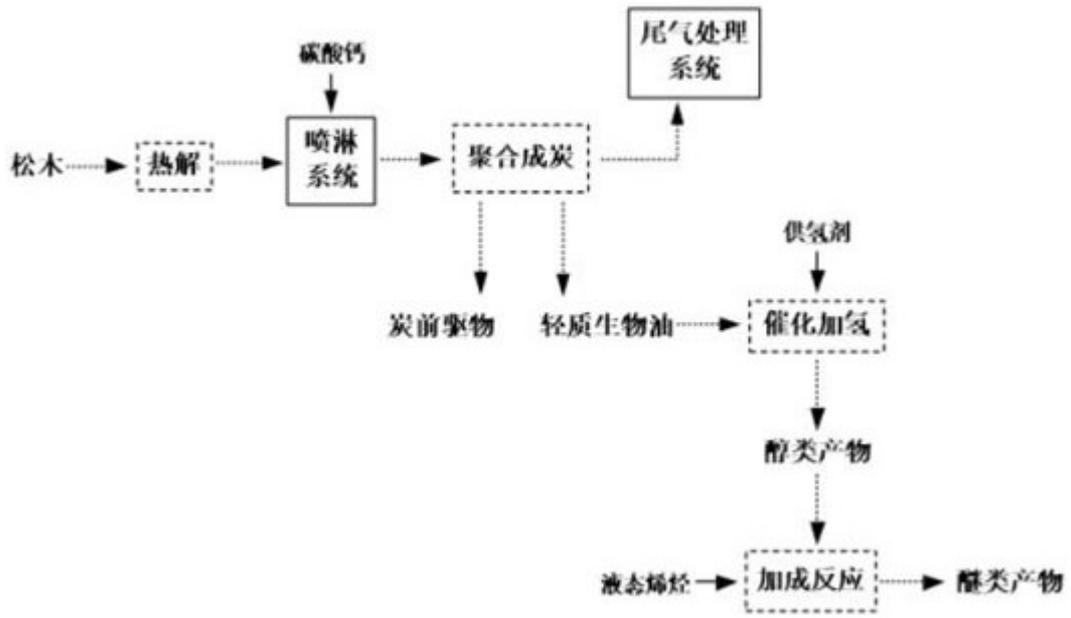


图3