



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115404126 B

(45) 授权公告日 2024.03.19

(21) 申请号 202211105294.5

(22) 申请日 2022.09.09

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115404126 A

(43) 申请公布日 2022.11.29

(73) 专利权人 华中科技大学
地址 430074 湖北省武汉市洪山区珞喻路
1037号

(72) 发明人 汪一 熊依旻 汪雪棚 邓伟
熊哲 向军 胡松 苏胜 江龙
徐俊

(74) 专利代理机构 华中科技大学专利中心
42201
专利代理师 司宁宁

(51) Int.Cl.
C25B 3/07 (2021.01)
C11B 3/00 (2006.01)
C11B 3/12 (2006.01)
C11B 3/04 (2006.01)
C25B 3/26 (2021.01)

(56) 对比文件

EP 3536823 A1, 2019.09.11
CN 111909736 A, 2020.11.10
CN 109154006 A, 2019.01.04
CN 112899042 A, 2021.06.04
CN 113881506 A, 2022.01.04
US 2016024669 A1, 2016.01.28
US 2016281246 A1, 2016.09.29
WO 2017112557 A1, 2017.06.29
Francisco W. S. Lucas, 等
.Electrochemical Routes for the
Valorization of Biomass-Derived
Feedstocks: From Chemistry to
Application.ACS Energy Lett. .2021,第1205
-1270页.
H. Senboku.Electrochemical Fixation
of Carbon Dioxide: Synthesis of
Carboxylic Acids.Chem. Rec..2021,第2354-
2374页.

审查员 朱晓

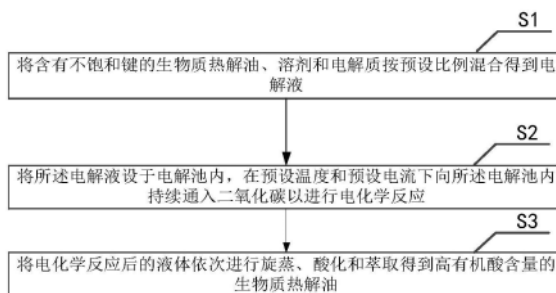
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种利用二氧化碳提高生物质热解油中有
机酸的方法

(57) 摘要

本发明属于生物质能利用相关技术领域,其
公开了一种利用二氧化碳提高生物质热解油中
有机酸的方法,所述方法包括:S1:将含有不饱和
键的生物质热解油、溶剂和电解质按预设比例混
合得到电解液;S2:将所述电解液设于电解池内,
在预设温度和预设电流下向所述电解池内持续
通入二氧化碳以进行电化学反应;S3:将电化
学反应后的液体依次进行旋蒸、酸化和萃取得到
高有机酸含量的生物质热解油。本申请通过将二
氧化碳固定在有机底物的不饱和键上生成有机酸,
显著提高现有的生物质热解油中的有机酸含量。



1. 一种利用二氧化碳提高生物质热解油中有机酸的方法,其特征在于,所述方法包括:
 - S1:将含有不饱和键的生物质热解油、溶剂和电解质按预设比例混合得到电解液;所述生物质热解油、溶剂和电解质的比例为(0.1~2):(96~97.9):2;所述溶剂为N,N-二甲基甲酰胺、乙腈、二甲基亚砷中的一种或多种;所述电解质为四丁基溴化铵、四丁基氯化铵、四丁基碘化铵中的一种或多种;
 - S2:将所述电解液设于电解池内,在预设温度和预设电流下向所述电解池内持续通入二氧化碳以进行电化学反应;其中,预设温度为-20~30℃,预设电流的电流密度范围为1~5 mA/cm²;
 - S3:将电化学反应后的液体依次进行旋蒸、酸化和萃取得到高有机酸含量的生物质热解油。
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述电解池的阳极为易氧化金属,所述电解池的阴极为具有催化位点的金属。
3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述电解池的阳极为镁、铝或锌中的一种或多种,所述电解池的阴极为镍、铂、不锈钢、铜、银、钛或玻碳中的一种或多种。
4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤S3中,旋蒸的具体步骤为在60~80℃下进行减压密闭蒸馏。
5. 根据权利要求1或4所述的方法,其特征在于,步骤S3中,酸化的具体步骤为:
将旋蒸所得固体与浓度范围为0.5~2 M的盐酸以质量比1:(45~65)混合后停留预设时间。
6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤S3中萃取的萃取剂为乙醚或乙酸乙酯,萃取的步骤为将所述萃取剂与酸化后的产物以质量比1:1萃取多次后分液。

一种利用二氧化碳提高生物质热解油中有机酸的方法

技术领域

[0001] 本发明属于生物质能利用相关技术领域,更具体地,涉及一种利用二氧化碳提高生物质热解油中有机酸的方法。

背景技术

[0002] 生物质热解油是由生物质通过快速热解得到的产物,产率高达80%,能量密度可提高近10倍,是唯一含碳的可替代石油的液体可再生资源。因此,是连通生物质资源与石油工业之间的“桥梁”。以生物质热解油为原料,发展科替代石油基的燃料及化学品,可大幅缓解目前石油短缺的局面,但生物质热解油特有的物理化学特性(成分复杂、含水量高、含氧量高、热值大、酸值高、粘度大),导致其受热易结焦、腐蚀性强、难以直接利用。因此,生物油必须进行精致提质以提高其燃料性质或提炼高附加值化学品。目前,对于生物质热解油提质主要借鉴于石油炼制方法,但由于石油与生物质热解油自身固有的物化特性具有显著差别,相比于石油中大于95%的烃类组分,生物油中则富含酮、醛、酚、酸、糖等含氧组分,这些组分反应活性高,尤其是有机酸,在现有的生物油提质技术中易聚合、难分离,使得现有技术难以低成本市场化推广。

发明内容

[0003] 针对现有技术的以上缺陷或改进需求,本发明提供了一种利用二氧化碳提高生物质热解油中有机酸的方法,通过将二氧化碳固定在有机底物的不饱和键上生成有机酸,显著提高现有的生物质热解油中的有机酸含量。

[0004] 为实现上述目的,按照本发明的一个方面,提供了一种利用二氧化碳提高生物质热解油中有机酸的方法,所述方法包括:S1:将含有不饱和键的生物质热解油、溶剂和电解质按预设比例混合得到电解液;S2:将所述电解液设于电解池内,在预设温度和预设电流下向所述电解池内持续通入二氧化碳以进行电化学反应;S3:将电化学反应后的液体依次进行旋蒸、酸化和萃取得到高有机酸含量的生物质热解油。

[0005] 优选地,步骤S1中所述生物质热解油、溶剂和电解质的比例为(0.1~2):(96~97.9):2。

[0006] 优选地,所述溶剂为非质子性溶剂;进一步优选为N,N-二甲基甲酰胺、乙腈、二甲基亚砷中的一种或多种。

[0007] 优选地,所述电解质为含四烷基铵离子的导电盐;进一步优选为四丁基溴化铵、四丁基氯化铵、四丁基碘化铵中的一种或多种。

[0008] 优选地,所述电解池的阳极为易氧化金属,所述电解池的阴极为具有催化位点的金属。

[0009] 优选地,所述电解池的阳极为镁、铝或锌中的一种或多种,所述电解池的阴极为镍、铂、不锈钢、铜、银、钛或玻碳中的一种或多种。

[0010] 优选地,步骤S2中,预设温度为-20~30℃,预设电流的电流密度范围为1~5mA/

cm²。

[0011] 优选地,步骤S3中,旋蒸的具体步骤为在60~80℃下进行减压密闭蒸馏。

[0012] 优选地,步骤S3中,酸化的具体步骤为:将旋蒸所得固体与浓度范围为0.5~2M的盐酸以质量比1:(45~65)混合后停留预设时间。

[0013] 优选地,步骤S3中萃取的萃取剂为乙醚或乙酸乙酯,萃取的步骤为将所述萃取剂与酸化后的产物以质量比1:1萃取多次后分液。

[0014] 总体而言,通过本发明所构思的以上技术方案与现有技术相比,本发明提供的利用二氧化碳提高生物质热解油中有机酸的方法主要具有以下有益效果:

[0015] 1.本申请充分利用生物质热解油中含氧组分作为活性官能团,通过电化学法利用电子活化二氧化碳或有机底物官能团,将二氧化碳固定在有机底物的不饱和键上,以低成本高效转化生物质热解油制备作为医药等化学有机物中间体的高价值有机酸,不仅提升生物质热解油的提质效率,扩大生物质热解油的应用范围,同时利用生物质热解油有效固定二氧化碳,助力实现双碳目标。

[0016] 2.通过利用电子还原克服二氧化碳的高热力学稳定性,无需使用强还原性化学品,在电解池中利用电子活化二氧化碳或有机底物活性官能团,通过易氧化阳极所产生的金属阳离子与阴极形成的羧酸根阴离子配位,将二氧化碳固定在有机底物的不饱和键上,从而制备高价值羧酸。此方法具有能量和原子的利用效率高、反应装置简单、产物易于分离等显著优势,将实现工业化生产成为可能。

[0017] 3.本发明充分利用生物质热解油中富含不饱和键(羰基、碳碳双键、大π键等)的自身物化特性,区别于以往单纯借鉴石油炼制的提质方法,开发专属于生物质热解油的反应条件温和、转化效率高、运行稳定且成本低廉的新型提质技术。

附图说明

[0018] 图1是本申请实施例二氧化碳提高生物质热解油中有机酸的方法的步骤图;

[0019] 图2是按照本发明所有实施例所构建的利用生物质热解油固定二氧化碳提质后,通过气相色谱质谱联用仪检测得到的生物质热解油内有机酸含量的峰强变化图。

具体实施方式

[0020] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图及实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。此外,下面所描述的本发明各个实施方式中所涉及到的技术特征只要彼此之间未构成冲突就可以相互组合。

[0021] 本发明提供了一种二氧化碳提高生物质热解油中有机酸的方法,通过常压下将二氧化碳通入电解池,利用具有催化位点的金属作为阴极,易氧化金属作为阳极,低温下恒电流电化学提质生物质热解油,从而制备高价值有机酸。以充分利用生物质热解油自身的物化特性出发,开发新型高效低成本转化生物质热解油的提质方法,从而提升生物质热解油的提质效率,扩大生物质热解油的应用范围,同时利用生物质热解油固定二氧化碳,助力实现双碳目标,具体步骤如下步骤S1~S3。

[0022] S1:将含有不饱和键的生物质热解油、溶剂和电解质按预设比例混合得到电解液。

[0023] 生物质热解油包括但不限于木质纤维素类生物质、固体废弃物、塑料等生物质在热解后直接冷凝可产生(羰基、碳碳双键等)不饱和键的热解油。优选地,生物质热解油是由木质纤维素类生物质在500℃-700℃,不低于50℃/s的升温速率下热解后直接冷凝所得,木质纤维素类生物质热解过程中会产生更多羰基、大π键等不饱和键,利于活化断键,从而固定二氧化碳。

[0024] 所述生物质热解油、溶剂和电解质的比例为(0.1~2):(96~97.9):2,进而使得生物质热解油占电解液的质量比为0.1%~2%,底物浓度过低将降低有机酸产率,底物浓度过高将增加传质的困难性,从而促进其余副反应的发生,降低有机酸产率。

[0025] 所述溶剂为非质子性溶剂;进一步优选为N,N-二甲基甲酰胺、乙腈、二甲基亚砜中的一种或多种。若采用质子性溶剂将降低二氧化碳的溶解,同时电离出的质子将促进竞争反应中二氧化碳自身的还原反应,从而降低有机酸产率。

[0026] 所述电解质为含四烷基铵离子的导电盐;进一步优选为四丁基溴化铵、四丁基氯化铵、四丁基碘化铵中的一种或多种。

[0027] S2:将所述电解液设于电解池内,在预设温度和预设电流下向所述电解池内持续通入二氧化碳以进行电化学反应。

[0028] 电解池为一室型电解池,所述电解池的阳极为易氧化金属,所述电解池的阴极为具有催化位点的金属。进一步优选的方案中所述电解池的阳极为镁、铝或锌中的一种或多种,用于抑制有机底物之间的氧化聚合反应,同时稳定阴极所产生的羧酸阴离子,所述电解池的阴极为镍、铂、不锈钢、铜、银、钛或玻碳中的一种或多种,具有促进二氧化碳吸附活化特性的金属。

[0029] 预设温度为-20~30℃,电解温度越低,二氧化碳溶解在非质子性溶剂中的溶解率越高,但温度过低将降低生物质热解油的电化学反应速率,同时增加运行成本。预设电流的电流密度范围为1~5mA/cm²,电流密度过低将导致反应无法正常进行,反之将大幅增加副反应,从而降低有机酸的产率,反应在常压下进行。

[0030] S3:将电化学反应后的液体依次进行旋蒸、酸化和萃取得到高有机酸含量的生物质热解油。

[0031] 其中,旋蒸的具体步骤为在60~80℃下进行减压密闭蒸馏,由于非质子性溶剂大多为高沸点溶剂,温度过低将无法旋蒸除尽,温度过高将导致生物质热解油发生聚合反应。

[0032] 酸化的具体步骤为:将旋蒸所得固体与浓度范围为0.5~2M的盐酸以质量比1:(45~65)混合后进行3~5h,酸化浓度过高将增加实验过程的危险性同时增加成本,过低将无法成功酸化羧酸盐产物,盐酸与旋蒸后固体的质量比在优选范围内以保证酸化过程的高效和低成本。

[0033] 萃取的萃取剂为乙醚或乙酸乙酯,萃取的步骤为将所述萃取剂与酸化后的产物以质量比1:1萃取多次后分液。

[0034] 实施例1

[0035] (a) 采用10g磨碎的稻谷粉末,在700℃下以200℃/s升温速率快速热解制得生物质热解油,将收集得到的生物质热解油取0.34g,N,N-二甲基甲酰胺取33.18g,四丁基溴化铵取0.56g混合制备电解液,将电解液放入以镍为阴极,镁为阳极的一室型电解池内;

[0036] (b) 常压下向一室型电解池持续通入二氧化碳,在-20℃下以1mA/cm²进行恒电流

电解;

[0037] (c) 将电化学反应后所得液体于80℃旋蒸除去溶剂,取0.36g旋蒸所得固体与22.4g 2M盐酸在常温下酸化5h,最终取22.4g乙酸乙酯萃取,分液后取有机相保存,并以相同质量萃取剂重复萃取三次,分液后有机相混合保存。

[0038] 实施例2

[0039] (a) 采用10g磨碎的汽车废弃物粉末,在600℃下以150℃/s升温速率快速热解制得生物质热解油,将收集得到的生物质热解油取0.034g,乙腈取33.18g,四丁基氯化铵取0.56g混合制备电解液,将电解液放入以铂为阴极,铝为阳极的一室型电解池内;

[0040] (b) 常压下向一室型电解池持续通入二氧化碳,在0℃下以3mA/cm²进行恒电流电解;

[0041] (c) 将电化学反应后所得液体于60℃旋蒸除去溶剂,取0.5g旋蒸所得固体与22.4g 1M盐酸在常温下酸化3h,最终取22.4g乙醚萃取,分液后取有机相保存,并以相同质量萃取剂重复萃取三次,分液后有机相混合保存。

[0042] 实施例3

[0043] (a) 采用10g磨碎的塑料粉末,在500℃下以100℃/s升温速率快速热解制得生物质热解油,将收集得到的生物质热解油取0.68g,二甲基亚砷取33.18g,四丁基碘化铵取0.56g混合制备电解液,将电解液放入以不锈钢为阴极,锌为阳极的一室型电解池内;

[0044] (b) 常压下向一室型电解池持续通入二氧化碳,在30℃下以5mA/cm²进行恒电流电解;

[0045] (c) 将电化学反应后所得液体于70℃旋蒸除去溶剂,取0.45g旋蒸所得固体与22.4g 0.5M盐酸在常温下酸化5h,最终取22.4g乙酸乙酯萃取,分液后取有机相保存,并以相同质量萃取剂重复萃取三次,分液后有机相混合保存。

[0046] 实施例4

[0047] (a) 采用10g磨碎的稻杆粉末,将收集得到的生物质热解油取0.34g,N,N-二甲基甲酰胺取33.18g,四丁基溴化铵取0.56g混合制备电解液,将电解液放入以铜为阴极,镁为阳极的一室型电解池内;

[0048] (b) 常压下向一室型电解池持续通入二氧化碳,在-10℃下以2mA/cm²进行恒电流电解;

[0049] (c) 将电化学反应后所得液体于80℃旋蒸除去溶剂,取0.36g旋蒸所得固体与22.4g 2M盐酸在常温下酸化5h,最终取22.4g乙酸乙酯萃取,分液后取有机相保存,并以相同质量萃取剂重复萃取三次,分液后有机相混合保存。

[0050] 实施例5

[0051] (a) 采用10g磨碎的玉米秸秆粉末,在700℃下以200℃/s升温速率快速热解制得生物质热解油,将收集得到的生物质热解油取0.34g,乙腈取33.18g,四丁基溴化铵取0.56g混合制备电解液,将电解液放入以玻碳为阴极,镁为阳极的一室型电解池内;

[0052] (b) 常压下向一室型电解池持续通入二氧化碳,在10℃下以2mA/cm²进行恒电流电解;

[0053] (c) 将电化学反应后所得液体于80℃旋蒸除去溶剂,取0.36g旋蒸所得固体与22.4g 2M盐酸在常温下酸化5h,最终取22.4g乙醚萃取,分液后取有机相保存,并以相同质

量萃取剂重复萃取三次,分液后有机相混合保存。

[0054] 图2是采用本申请方法处理前和按照本申请所有实施例方法处理后所构建的利用生物质热解油固定二氧化碳提质后利用气相色谱质谱联用仪检测的有机酸含量的峰强变化图,可以看出采用本申请中的方法可以显著提升生物质热解油中的有机酸含量。

[0055] 本领域的技术人员容易理解,以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

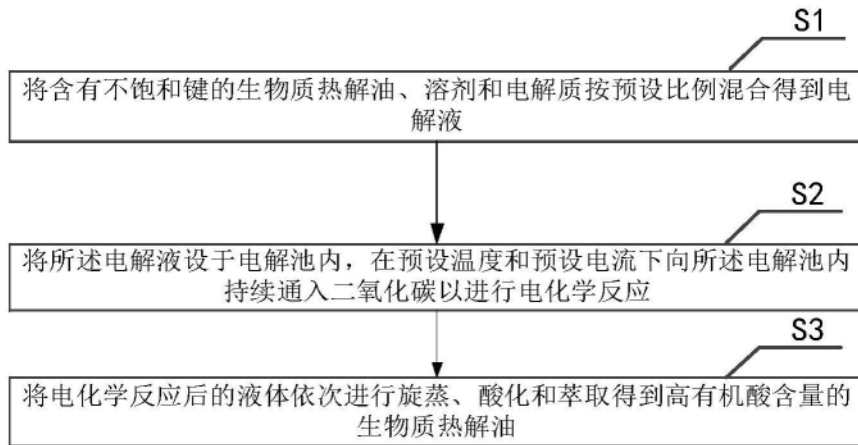


图1

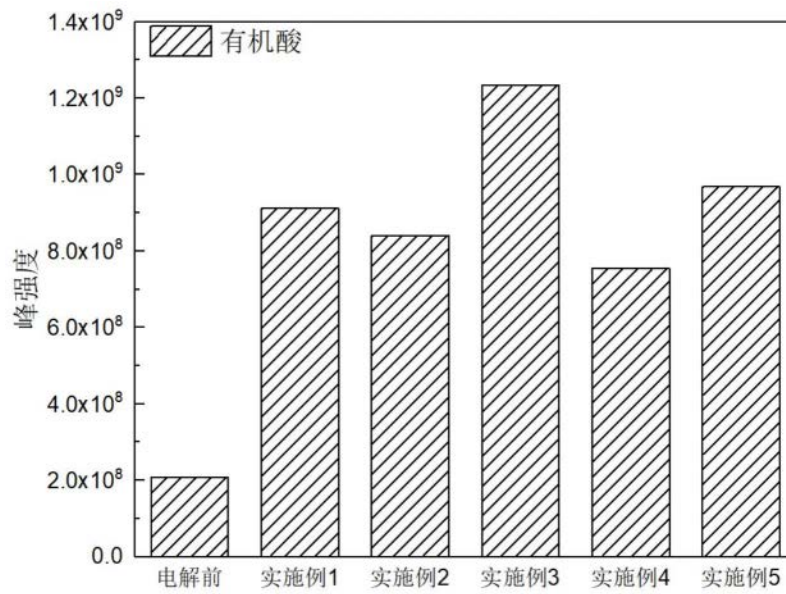


图2