



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108277036 B

(45)授权公告日 2020.02.28

(21)申请号 201711419138.5

C10G 1/08(2006.01)

(22)申请日 2017.12.25

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 108277036 A

CN 102127462 A, 2011.07.20,  
景元琢等. 生物质固化成型技术研究进展与  
展望.《中国工程科学》.2011,第72-76页.

(43)申请公布日 2018.07.13

审查员 吴成

(73)专利权人 北京三聚环保新材料股份有限公  
司

地址 100044 北京市海淀区西直门北大街  
甲43号金运大厦A座9层

(72)发明人 林科 李林 郭立新

(74)专利代理机构 北京三聚阳光知识产权代理  
有限公司 11250

代理人 李静

(51)Int.Cl.

C10G 1/06(2006.01)

权利要求书2页 说明书15页

(54)发明名称

一种生物质的多级液化工艺

(57)摘要

本发明涉及生物能源领域,具体涉及一种生物质的多级液化工艺,其浆液的配制步骤为,将植物油渣依次进行干燥、初粉碎、压缩和二次粉碎,而后与第一催化剂混合得到混合物,将上述混合物加入至油品中研磨制浆即得植物油渣浓度为50-65wt%的浆液。本发明首创性的将植物油渣进行了先压缩后二次粉碎的处理工艺,通过将生物质进行压缩处理,使松散的植物油渣先后经历重新排位、机械变形等阶段,使得植物油渣的体积大幅度降低,由此可减少植物油渣的孔隙率,增大其密度和比重,使之有利于分散在油品中,并可提高其在油品中的含量,增加反应物料的浓度,提高了泵在单位时间内对生物质的输送量,保证了泵的平稳运转和输送。

1. 一种生物质的多级液化工艺,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 配制含有第一催化剂和生物质的浆液,向所述浆液中通入氢气以发生一级加氢反应,控制反应压力为15~25MPa、反应温度为250~350℃,得到一级加氢产物;

所述生物质为植物油渣,所述浆液的配制步骤为,将植物油渣依次进行干燥、初粉碎、压缩和二次粉碎,而后与所述第一催化剂混合得到混合物,将所述混合物加入至油品中研磨制浆,得到植物油渣浓度为50~65wt%的所述浆液;

(2) 向所述一级加氢产物中加入第二催化剂并通入氢气以发生二级加氢反应,控制反应压力为15~25MPa、反应温度为380~480℃,得到二级加氢产物,所述二级加氢产物经分离后收集油相,得到生物油;

所述浆液的配制步骤中,将所述植物油渣进行压缩的压力为3~5MPa、温度为40~60℃;

所述浆液的配制步骤中,

所述植物油渣的干燥温度为80~110℃、时间为2~6h,所述植物油渣干燥后的含水率低于2wt%;初粉碎后的中位粒径为100~300μm;经二次粉碎后的中位粒径为30~50μm,经二次粉碎后植物油渣的堆密度为1500~1600kg/m<sup>3</sup>;

步骤(1)中向所述浆液中通入氢气的具体方法为:

向所述浆液中注入高压氢气,并控制所述高压氢气与所述浆液的体积比为(600~1000):1,从而形成一级反应原料;

将所述一级反应原料送入第一浆态床反应器内以发生一级加氢反应,同时向所述第一浆态床反应器内注入高压冷氢,控制所述第一浆态床反应器内的总气速为0.02~0.2m/s;

其中,所述高压氢气和高压冷氢的压力均为15~27MPa,所述高压冷氢的温度为50~135℃;

步骤(2)中通入氢气的方法为:

将所述一级加氢产物与所述第二催化剂的混合物升温至380~480℃,而后将所述混合物送入至第二浆态床反应器内并通入高压高温氢气以发生二级加氢反应,同时向所述第二浆态床反应器内注入高压冷氢,并控制所述第二浆态床反应器内的总气速为0.06~0.1m/s,且所述高压高温氢气与所述一级加氢产物的体积比为(1000~1500):1;

其中,所述高压高温氢气和高压冷氢的压力均为15~27MPa,所述高压高温氢气的温度为430~480℃,所述高压冷氢的温度为50~135℃。

2. 根据权利要求1所述的生物质的多级液化工艺,其特征在于,所述浆液的配制步骤中,所述油品为废弃动植物油脂、废矿物油、矿物油或馏分油中的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述的生物质的多级液化工艺,其特征在于,

在所述浆液中,所述第一催化剂的含量为0.1~10wt%;所述第一催化剂的粒径为5μm~500μm;

所述第二催化剂的投加量为所述一级加氢产物质量的0.5~2wt%,所述第二催化剂的粒径为5μm~500μm;

在将所述第二催化剂加入至所述一级加氢产物中之前,还包括将所述第二催化剂配制成催化剂油浆的步骤,具体为:

将所述第二催化剂与溶剂油按质量比为(1~2):10的比例混合即制得所述催化剂油浆;所述溶剂油为废弃动植物油脂、废矿物油、矿物油、馏分油或本工艺制得的生物油中的

一种或几种。

4. 根据权利要求1所述的生物质的多级液化工艺,其特征在於,步骤(1)中向所述浆液中通入氢气的具体方法中:

控制所述第一浆态床反应器内的总气速为0.05~0.08m/s。

5. 根据权利要求4所述的生物质的多级液化工艺,其特征在於,步骤(1)中,将所述高压氢气分两次注入至所述浆液中,具体为:

在向所述浆液中第一次注入高压中温氢气后,并将所述浆液换热升温至250~350℃,而后再向所述浆液中第二次注入高压高温氢气;

其中,所述高压中温氢气的温度为230~350℃,所述第二次注入的高压高温氢气的温度为360~510℃。

6. 根据权利要求5所述的生物质的多级液化工艺,其特征在於,所述第一催化剂在所述第一浆态床反应器内的存量控制在所述第一浆态床反应器内液相质量的5~30wt%,所述第二催化剂在所述第二浆态床反应器内的存量控制在所述第二浆态床反应器内液相质量的5~30wt%。

7. 根据权利要求1-6任一项所述的生物质的多级液化工艺,其特征在於,所述一级加氢反应的时间为30~60min,所述二级加氢反应的时间为30~90min。

8. 根据权利要求1-6任一项所述的生物质的多级液化工艺,其特征在於,还包括在压力为7~23MPa、温度为250~460℃的条件下对所述二级加氢产物进行加氢重整的步骤。

9. 根据权利要求1-6任一项所述的生物质的多级液化工艺,其特征在於,所述第一催化剂为经硫化处理的负载有第一活性组分的生物质炭,所述第一活性组分为氧化铁、羟基氧化铁或氢氧化铁中的一种或多种;所述第二催化剂为经硫化处理的负载有第二活性组分的生物质炭,所述第二活性组分为Mo、Mn、W、Fe、Co、Ni或Pd的氧化物中的一种或多种;

或第一催化剂为经硫化处理的无定型羟基氧化铁,所述第二催化剂为经硫化处理的负载有第三活性组分的无定型氧化铝,所述第三活性组分选自元素周期表第VIB、VIIB或VIII族金属的氧化物中的一种或多种。

## 一种生物质的多级液化工艺

### 技术领域

[0001] 本发明涉及生物能源领域,具体涉及一种生物质的多级液化工艺。

### 背景技术

[0002] 广义上的生物质是指一切直接或间接利用绿色植物光合作用形成的有机物质,包括植物、动物、微生物及其排泄与代谢物,狭义上的生物质包括棕榈油渣、大豆油渣、花生油渣、皂角油渣、亚麻油渣等各种植物油渣和植物秸秆。生物质具有可再生性、低污染性和广泛分布性,因此,从能源安全和环境保护出发,生物质的开发利用已成为当前发展可再生能源的战略重点。

[0003] 生物质液化技术是生物质资源利用中的重要组成部分,生物质的液化机理如下:生物质首先裂解成低聚体,然后再经脱水、脱羟基、脱氢、脱氧和脱羧基而形成小分子化合物,小分子化合物接着通过缩合、环化、聚合等反应而生成新的化合物。目前生物质液化技术主要可分为间接液化和直接液化两大类,其中,生物质直接液化技术是指在溶剂或催化剂的作用下,采用水解、超临界液化或通入氢气、惰性气体等,在适当的温度、压力下将生物质直接从固体液化成液体。生物质直接液化技术主要有热解液化、催化液化和加压加氢液化等,尤其以加压加氢液化产品收率高、品质好,其一般包括固体物料的干燥、粉碎、制浆、升温、加压、反应、分离等复杂工序。例如,中国专利文献CN103540414A公开了一种棕榈油渣和酸化油炼制生物柴油的方法,其首先将棕榈油渣和酸化油预热为液体,而后用高温油泵将液态的棕榈油渣和酸化油送入到电热炉中加热,在200℃以内完成水分蒸发,在220-380℃之间蒸发出油蒸汽,油蒸汽经过裂解催化剂管道,催化后转变成18碳以下短链脂肪酸,然后短链脂肪酸酯化,最后将酯化后的短链脂肪酸转化为生物柴油。

[0004] 上述工艺实现了由植物油渣向生物油的转换。但上述技术中,一方面,由棕榈油渣和酸化油形成的浆料需要由泵输送至裂解催化剂管道中,而多数植物油渣因具有丰富的孔隙率造成其比重较低,使之较难溶于溶剂油中,造成浆液中植物油渣的浓度较低,从而导致泵在单位时间内对植物油渣的输送量有限,造成上述工艺的生产效率较低、工业成本较高、能耗较大;另一方面,具有孔隙率的植物油渣易漂浮于溶剂油表面,加之作为浆料溶剂的酸化油粘度较大,使得上述浆料不易流动,易造成输送管道的堵塞从而难以实现泵的平稳运输。现有技术虽然尝试在浆液中加入分散剂来提高植物油渣在浆液中的浓度及分散性,但分散剂的加入往往会影响到制得的生物油的品质。

[0005] 为此,如何对现有的生物质的裂解催化工艺进行改进以增加浆液中植物油渣的浓度、提高单位时间内泵对植物油渣的输送量、实现泵的平稳运输、降低能耗这对于本领域技术人员而言依旧是一个亟待解决的技术难题。

### 发明内容

[0006] 因此,本发明要解决的技术问题在于克服现有的生物质裂解催化工艺中,泵对生物质的输送量少且运输不平稳、能耗高的缺陷,进而提供一种生物质的多级液化工艺。

[0007] 为此,本发明解决上述问题所采用的技术方案如下:

[0008] 一种生物质的多级液化工艺,包括如下步骤:

[0009] (1) 配制含有第一催化剂和生物质的浆液,向所述浆液中通入氢气以发生一级加氢反应,控制反应压力为15~25MPa、反应温度为250~350℃,得到一级加氢产物;

[0010] 所述生物质为植物油渣,所述浆液的配制步骤为,将植物油渣依次进行干燥、初粉碎、压缩和二次粉碎,而后与所述第一催化剂混合得到混合物,将所述混合物加入至油品中研磨制浆,得到植物油渣浓度为30~60wt%的所述浆液;

[0011] 本发明中的植物油渣可以是棕榈油渣、大豆油渣、花生油渣、皂角油渣、亚麻油渣、蓖麻油渣、菜子油渣或橄榄油渣中的一种或多种等;

[0012] (2) 向所述一级加氢产物中加入第二催化剂并通入氢气以发生二级加氢反应,控制反应压力为15~25MPa、反应温度为380~480℃,得到二级加氢产物,所述二级加氢产物经分离后收集油相,得到生物油。

[0013] 所述浆液的配制步骤中,将所述植物油渣进行压缩的压力为3~5MPa、温度为40~60℃。

[0014] 所述植物油渣的干燥温度为80~110℃、时间为2~6h,所述植物油渣干燥后的含水率低于2wt%;初粉碎后的中位粒径为100~300μm;经二次粉碎后的中位粒径为30~50μm,经二次粉碎后植物油渣的堆密度为1500~1600kg/m<sup>3</sup>。

[0015] 在所述浆液中,所述浆液的粘度为300~700mPa·s (50℃)。

[0016] 所述浆液的配制步骤中,所述油品为废弃动植物油脂、废矿物油、矿物油或馏分油中的一种或多种。

[0017] 进一步地,所述废弃动植物油脂为地沟油、泔水油或酸败油中的一种或多种;

[0018] 所述废矿物油为废润滑油或废机油中的一种或两种;

[0019] 所述矿物油为重油、渣油、葱油或洗油中的一种或多种。

[0020] 所述研磨制浆为搅拌制浆、分散制浆、乳化制浆、剪切制浆或均质制浆。

[0021] 在所述浆液中,所述第一催化剂的含量为0.1~10wt%,优选为2wt%;所述第一催化剂的粒径为5μm~500μm;

[0022] 所述第二催化剂的投加量为所述一级加氢产物质量的0.5~2wt%,所述第二催化剂的粒径为5μm~500μm;

[0023] 在将所述第二催化剂加入至所述一级加氢产物中之前,还包括将所述第二催化剂配制成催化剂油浆的步骤,具体为:

[0024] 将所述第二催化剂与溶剂油按质量比为(1~2):10的比例混合即制得所述催化剂油浆;所述溶剂油为废弃动植物油脂、废矿物油、矿物油、馏分油或本工艺制得的生物油中的一种或几种。

[0025] 步骤(1)中向所述浆液中通入氢气的具体方法为:

[0026] 向所述浆液中注入高压氢气,并控制所述高压氢气与所述浆液的体积比为(600~1000):1,从而形成一级反应原料;

[0027] 将所述一级反应原料送入第一浆态床反应器内以发生一级加氢反应,同时向所述第一浆态床反应器内注入高压冷氢,控制所述第一浆态床反应器内的总气速为0.02~0.2m/s,优选为0.05~0.08m/s;

[0028] 其中,所述高压氢气和高压冷氢的压力均为15~27MPa,所述高压冷氢的温度为50~135℃;

[0029] 步骤(2)中通入氢气的方法为:

[0030] 将所述一级加氢产物与所述第二催化剂的混合物升温至380~480℃,优选为430℃,而后将所述混合物送入至第二浆态床反应器内并通入高压高温氢气以发生二级加氢反应,同时向所述第二浆态床反应器内注入高压冷氢,并控制所述第二浆态床反应器内的总气速为0.06~0.1m/s,且所述高压高温氢气与所述一级加氢产物的体积比为(1000~1500):1;

[0031] 其中,所述高压高温氢气和高压冷氢的压力均为15~27MPa,所述高压高温氢气的温度为430~480℃,所述高压冷氢的温度为50~135℃。

[0032] 步骤(1)中,将所述高压氢气分两次注入至所述浆液中,具体为:

[0033] 在向所述浆液中第一次注入高压中温氢气后,并将所述浆液换热升温至250~350℃,而后再向所述浆液中第二次注入高压高温氢气;

[0034] 其中,所述高压中温氢气的温度为230~350℃,所述第二次注入的高压高温氢气的温度为360~510℃。

[0035] 所述第一催化剂在所述第一浆态床反应器内的存量控制在所述第一浆态床反应器内液相质量的5~30wt%,所述第二催化剂在所述第二浆态床反应器内的存量控制在所述第二浆态床反应器内液相质量的5~30wt%。

[0036] 所述一级加氢反应的时间为30~60min,所述二级加氢反应的时间为30~90min。

[0037] 还包括在压力为7~23MPa、温度为250~460℃的条件下对所述二级加氢产物进行加氢重整的步骤。

[0038] 所述第一催化剂为经硫化处理的负载有第一活性组分的生物质炭,所述第一活性组分为氧化铁、羟基氧化铁或氢氧化铁中的一种或多种,以第一活性组分和生物质炭的总质量计,第一活性组分的含量为10~50wt%;所述第二催化剂为经硫化处理的负载有第二活性组分的生物质炭,所述第二活性组分为Mo、Mn、W、Fe、Co、Ni或Pd的氧化物中的一种或多种,以第二活性组分和生物质炭的总质量计,活性组分的含量为1~5wt%;

[0039] 所述负载有第一活性组分的生物质炭的制备方法包括:

[0040] (1) 取生物质炭为第一生物质炭载体;

[0041] (2) 将第一活性组分负载于所述第一生物质炭载体上,制得所述第一催化剂。

[0042] 将第一活性组分负载于所述第一生物质炭载体上的具体方法为:

[0043] 将所述第一生物质炭载体、所述第一活性组分水溶液混合配制成悬浮液,加入沉淀剂将第一活性组分沉淀于第一生物质炭载体上,经洗涤、干燥制得所述第一催化剂;其中,所述沉淀剂为氨水或碱金属的碳酸盐、碳酸氢盐、氢氧化物中至少一种的水溶液,沉淀过程温度控制为30℃~90℃,pH值为7~9。

[0044] 所述负载有第二活性组分的生物质炭的制备方法包括:

[0045] S1、生物质炭经酸化或碱化处理后,制得第二生物质炭载体;

[0046] S2、将第二活性组分和所述第二生物质炭载体混合研磨,制得第二催化剂。

[0047] 所述将第二活性组分和所述第二生物质炭载体混合研磨步骤为:将所述第二活性组分和所述第二生物质炭载体经振动研磨和/或平面研磨和/或球磨得到粒径为5μm~500μ

m的第二催化剂。

[0048] 所述酸化处理的酸性介质中 $H^+$ 的物质的量浓度为 $0.5\text{mol/L}\sim 5\text{mol/L}$ ;所述生物质炭与所述酸性介质体积比为 $1:5\sim 1:15$ ,酸化温度为 $30\sim 80^\circ\text{C}$ ,酸化时间为 $1\text{h}\sim 10\text{h}$ ;所述碱化处理的碱性介质中 $OH^-$ 的物质的量浓度为 $0.5\text{mol/L}\sim 5\text{mol/L}$ ;所述生物质炭与所述碱性介质体积比为 $1:5\sim 1:15$ ,碱化温度为 $30^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$ ,碱化时间为 $1\text{h}\sim 10\text{h}$ 。

[0049] 或第一催化剂为经硫化处理的无定型羟基氧化铁,所述第二催化剂为经硫化处理的负载有第三活性组分的无定型氧化铝,所述第三活性组分选自元素周期表第VIB、VIIB或VIII族金属的氧化物中的一种或多种。

[0050] 本发明的上述技术方案具有如下优点:

[0051] 1、本发明提供的生物质的多级液化工艺,浆液的配制步骤为,将植物油渣依次进行干燥、初粉碎、压缩和二次粉碎,而后与第一催化剂混合得到混合物,将上述混合物加入至油品中研磨制浆即得植物油渣浓度为 $50\sim 65\text{wt}\%$ 的浆液,本发明首创性的将植物油渣进行了先压缩后二次粉碎的处理工艺,通过将生物质进行压缩处理,使松散的植物油渣先后经历坍塌、闭合等重新排位、机械变形的阶段,使得植物油渣的体积大幅度降低,由此可减少植物油渣的孔隙率,增大其密度和比重,使之有利于分散在油品中,并可提高其在油品中的含量,增加反应物料的浓度,本发明植物油渣在浆液中的含量可高达 $50\sim 65\text{wt}\%$ ,同时由于浆液中生物质浓度的增加也必然会提高泵在单位时间内对生物质的输送量,从而提高整个生物质液化工艺的效率、降低了工业成本和能耗;此外,植物油渣比重的增加还有利于生物质在浆液中的悬浮与分散,由此可降低生物质浆液的粘度,实现了生物质成浆后的浆液在管道中的顺利流动,避免了管道的堵塞,实现了泵的平稳运转与输送,同时也使得现有技术中不能作为生物质液化溶剂的高粘度废油,例如废机油、地沟油、酸败油等,也能够得到利用。本发明通过配制含有第一催化剂和生物质的浆液,再向上述浆液中通入氢气以发生一级加氢反应,控制反应压力为 $15\sim 25\text{MPa}$ 、反应温度为 $250\sim 350^\circ\text{C}$ ,得到一级加氢产物;然后向上述一级加氢产物中加入第二催化剂并通入氢气以发生二次加氢反应,控制反应压力为 $15\sim 25\text{MPa}$ 、反应温度为 $380\sim 480^\circ\text{C}$ ,得到二级加氢产物,上述二级加氢产物经分离后收集油相,得到生物油;本发明的工艺在临氢及第一催化剂、第二催化剂的作用下,使得生物质发生裂化加氢反应,从而实现由生物质向生物油的转化,在本发明工艺中,生物质转化率可高达 $96\sim 99\%$ 。

[0052] 2、本发明提供的生物质的多级液化工艺,通过将压缩温度控制在 $40\sim 60^\circ\text{C}$ ,再此温度下对植物油渣进行压缩可显著增强植物油渣的流变性,降低生物质浆液的粘度,经测试,本发明工艺中由植物油渣和油品形成的浆液的粘度为 $300\sim 700\text{mPa}\cdot\text{s}$  ( $50^\circ\text{C}$ ),由此实现了植物油渣成浆后的浆液在管道中的顺利流动,避免了管道的堵塞,实现了泵的平稳运转与输送。

[0053] 3、本发明提供的生物质的多级液化工艺,通过采用至少两个浆态床反应器,先将反应原料依次送入上述反应器中以发生加氢反应,同时再向这些反应器内注入冷氢,如此在两个反应器内可以依靠气体、液体、固体各物料的不同比重并配合反应后轻质油品的产量所引起的比重差变化,实现各相态流速的差异性控制,使得生物质原料在反应器内由下至上发生水解、裂化、加氢反应,在此过程中即便比重大的生物质和催化剂固体颗粒随着气体和轻质油品上升,但在上部的冷氢作用下又回返至底部再次参与反应,根据反应器上、

中、下部的物料密度适当调整进入反应器的浆液中的氢气含量及冷氢注入量,从而实现未转化的生物质在反应器内部的循环以及催化剂的平衡排出,由此可确保水解、裂化、加氢等反应的充分进行,从而有利于提高生物质转化率和生物油收率。

[0054] 4、本发明提供的生物质的多级液化工艺,通过将高压氢气分三次注入至浆液中,即在对浆液升温前后各注入一次高压氢气,然后在一级加氢产物与第二催化剂的混合物进入第二浆态床反应器前再注入一次高压氢气,第一次高压氢气的注入可增大换热器内浆液的扰动,从而避免生物质和催化剂的沉积。分三次注入高压氢气,可以实现气体速度对各种液体、固体、催化剂的速度供给,并依靠混合物的相态、密度差异实现反应器内上升、停留的差异,同时可以根据反应器内各层间的密度差,通过反应器外壁的氢气注入入口补充调整气量,保证水解、裂化、加氢反应的充分进行。

[0055] 5、本发明提供的生物质的多级液化工艺,第一催化剂和第二催化剂均经过了硫化处理,硫化处理后的催化剂有较好的加氢性能,能够进一步避免生焦,使得液化反应更充分。

### 具体实施方式

[0056] 下面将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。此外,下面所描述的本发明不同实施方式中所涉及的技术特征只要彼此之间未构成冲突就可以相互结合。

[0057] 实施例1

[0058] 一种生物质的多级液化工艺,包括如下步骤:

[0059] 生物质的预处理

[0060] 将棕榈油渣送入干燥机中在80℃下干燥6h至含水量低于2wt%,然后送入超微粉碎机进行初粉碎,初粉碎后的中位粒径为100μm,而后将初粉碎后的棕榈油渣送入压条机中在40℃的温度、5MPa的压力下进行压缩挤压成型,之后进行二次粉碎处理,经二次粉碎后的中位粒径为30μm,经二次粉碎后的棕榈油渣的堆密度为1600kg/m<sup>3</sup>,备用。

[0061] 第一催化剂的制备

[0062] (1) 取生物质炭为第一生物质炭载体;

[0063] (2) 将氧化铁负载于上述第一生物质炭载体上,硫化处理,制得第一催化剂。

[0064] 将氧化铁负载于上述第一生物质炭载体上的具体方法为:

[0065] 将第一生物质炭载体、氧化铁的水溶液混合配制成悬浮液,加入作为沉淀剂的碳酸钠和氨水的水溶液,将氧化铁沉淀于第一生物质炭载体上,经洗涤、干燥、硫化处理制得第一催化剂,沉淀过程的温度为90℃,pH值为7,以氧化铁和第一生物质炭载体的总质量计,氧化铁的含量为50wt%;第一催化剂的粒径为5-400μm。

[0066] 第二催化剂的制备

[0067] S1、生物质炭经酸化处理后,制得第二生物质炭载体,所述酸化处理的酸性介质中H<sup>+</sup>的物质的量浓度为5mol/L,生物质炭与酸性介质体积比为1:5,酸化温度为80℃,酸化时间为1h;



[0068] S2、将Mo氧化物、W氧化物和第二生物质炭载体混合,将上述混合物振动研磨至粒径为5-300 $\mu\text{m}$ ,硫化处理,制得第二催化剂;以Mo氧化物、W氧化物和第二生物质炭载体的总质量计,Mo氧化物和W氧化物的总含量为1wt%。

#### [0069] 生物质浆液的配制

[0070] 将预处理得到的生物质和第一催化剂混合得到混合物,将上述混合物加入至地沟油中搅拌制浆,形成浆液,经检测,该浆液中棕榈油渣的总含量为65wt%,该浆液的粘度为300 $\text{mPa}\cdot\text{s}$  (50 $^{\circ}\text{C}$ ),在上述浆液中,第一催化剂的含量为10wt%。

#### [0071] 液化反应:

[0072] (1) 向生物质浆液中通入氢气以发生一级加氢反应,控制反应压力为25MPa、反应温度为250 $^{\circ}\text{C}$ ,得到一级加氢产物;

[0073] (2) 向所述一级加氢产物中加入第二催化剂并通入氢气以发生二级加氢反应,控制反应压力为15MPa、反应温度为480 $^{\circ}\text{C}$ ,得到二级加氢产物,所述二级加氢产物经分离后收集油相,得到生物油;

[0074] 其中,第二催化剂的投加量为所述一级加氢产物质量的0.5wt%;

[0075] 步骤(1)中,通入氢气的具体方法为:向浆液中注入高压氢气,并控制高压氢气与浆液的体积比为600:1,从而形成一级反应原料;将一级反应原料送入第一浆态床反应器内以发生一级加氢反应,同时向第一浆态床反应器内注入高压冷氢,控制第一浆态床反应器内的总气速为0.2 $\text{m/s}$ ;其中,高压氢气和高压冷氢的压力均为27MPa,高压冷氢的温度为50 $^{\circ}\text{C}$ ;

[0076] 步骤(2)中,通入氢气的具体方法为:将一级加氢产物与第二催化剂的混合物升温至480 $^{\circ}\text{C}$ ,而后将所述混合物送入至第二浆态床反应器内并通入高压高温氢气以发生二级加氢反应,同时向所述第二浆态床反应器内注入高压冷氢,并控制所述第二浆态床反应器内的总气速为0.06 $\text{m/s}$ ,且高压高温氢气与所述一级加氢产物的体积比为1500:1;其中,所述高压高温氢气和高压冷氢的压力均为15MPa,所述高压高温氢气的温度为480 $^{\circ}\text{C}$ ,所述高压冷氢的温度为50 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0077] 所述高压冷氢经由第一浆态床反应器和第二浆态床反应器侧壁上的3个注入口注入。第一催化剂在第一浆态床反应器内的存量占第一浆态床反应器内液相质量的5wt%,第二催化剂在第二浆态床反应器内的存量占第二浆态床反应器内液相质量的30wt%;一级加氢反应的时间为30min,二级加氢反应的时间为90min。

#### [0078] 实施例2

[0079] 一种生物物质的多级液化工艺,包括如下步骤:

#### [0080] 生物物质的预处理

[0081] 将亚麻油渣和花生油渣送入干燥机中在110 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥2h至含水量低于2wt%,然后送入超微粉碎机进行初粉碎,初粉碎后的中位粒径为300 $\mu\text{m}$ ,而后将初粉碎后的亚麻油渣和花生油渣送入压条机中在60 $^{\circ}\text{C}$ 的温度、3MPa的压力下进行压缩挤压成型,之后进行二次粉碎,经二次粉碎后的中位粒径为50 $\mu\text{m}$ ,经二次粉碎后的亚麻油渣和花生油渣的堆密度为1500 $\text{kg}/\text{m}^3$ ,备用。

#### [0082] 第一催化剂的制备

[0083] (1) 取生物质炭为第一生物质炭载体;

[0084] (2) 将羟基氧化铁负载于上述第一生物质炭载体上,硫化处理,制得第一催化剂。

[0085] 将羟基氧化铁负载于上述第一生物质炭载体上的具体方法为:

[0086] 将第一生物质炭载体、羟基氧化铁的水溶液混合配制成悬浮液,加入作为沉淀剂的碳酸氢钠和氢氧化钾的水溶液,将羟基氧化铁沉淀于第一生物质炭载体上,经洗涤、干燥、硫化处理制得第一催化剂,沉淀过程的温度为 $30^{\circ}\text{C}$ ,pH值为9,以羟基氧化铁和第一生物质炭载体的总质量计,羟基氧化铁的含量为10wt%;第一催化剂的粒径为 $100\text{--}500\mu\text{m}$ 。

[0087] 第二催化剂的制备

[0088] S1、生物质炭经酸化处理后,制得第二生物质炭载体,所述酸化处理的酸性介质中 $\text{H}^+$ 的物质的量浓度为 $0.5\text{mol/L}$ ,生物质炭与酸性介质体积比为1:15,酸化温度为 $30^{\circ}\text{C}$ ,酸化时间为10h;

[0089] S2、将Fe氧化物、Co氧化物和第二生物质炭载体混合,将上述混合物平面研磨至粒径为 $400\text{--}500\mu\text{m}$ ,硫化处理,制得第二催化剂;以Fe氧化物、Co氧化物和第二生物质炭载体的总质量计,Fe氧化物和Co氧化物的总含量为5wt%。

[0090] 生物质浆液的配制

[0091] 将预处理得到的生物质和第一催化剂混合得到混合物,将上述混合物加入至废润滑油和废机油的混合油中分散制浆,形成浆液,经检测,该浆液中亚麻油渣和花生油渣的总含量为50wt%,该浆液的粘度为 $700\text{mPa}\cdot\text{s}$  ( $50^{\circ}\text{C}$ ),在上述浆液中,第一催化剂的含量为0.1wt%。

[0092] 液化反应:

[0093] (1) 向生物质浆液中通入氢气以发生一级加氢反应,反应压力为15MPa、反应温度为 $350^{\circ}\text{C}$ ,得到一级加氢产物;

[0094] (2) 将第二催化剂与废润滑油和废机油按质量比为2:10的比例混合制得催化剂油浆,向所述一级加氢产物中加入该催化剂油浆并通入氢气以发生二级加氢反应,控制反应压力为25MPa、反应温度为 $380^{\circ}\text{C}$ ,得到二级加氢产物,将二级加氢产物在压力为7MPa、温度为 $460^{\circ}\text{C}$ 的条件下进行加氢重整收集油相,得到生物油;

[0095] 其中,第二催化剂的投加量为所述一级加氢产物质量的2wt%;

[0096] 步骤(1)中,通入氢气的具体方法为:向所述浆液中注入高压氢气,并控制高压氢气与浆液的体积比为1000:1,从而形成一级反应原料;将所述一级反应原料送入第一浆态床反应器内以发生一级加氢反应,同时向所述第一浆态床反应器内注入高压冷氢,控制第一浆态床反应器内的总气速为 $0.02\text{m/s}$ ;其中,高压氢气和高压冷氢的压力均为15MPa,所述高压冷氢的温度为 $135^{\circ}\text{C}$ ;

[0097] 步骤(2)中,通入氢气的具体方法为:将一级加氢产物与第二催化剂的混合物升温至 $380^{\circ}\text{C}$ ,而后再将该混合物送入至第二浆态床反应器内并通入高压高温氢气以发生二级加氢反应,同时向第二浆态床反应器内注入高压冷氢,并控制第二浆态床反应器内的总气速为 $0.1\text{m/s}$ ,且高压高温氢气与一级加氢产物的体积比为1000:1;其中,所述高压高温氢气和高压冷氢的压力均为27MPa,所述高压高温氢气的温度为 $430^{\circ}\text{C}$ ,所述高压冷氢的温度为 $135^{\circ}\text{C}$ 。

[0098] 所述高压冷氢经由第一浆态床反应器和第二浆态床反应器侧壁上的5个注入口注入。第一催化剂在第一浆态床反应器内的存量占第一浆态床反应器内液相质量的30wt%,

第二催化剂在第二浆态床反应器内的存量占第二浆态床反应器内液相质量的5wt%；一级加氢反应的时间为60min，二级加氢反应的时间为30min。

[0099] 实施例3

[0100] 一种生物质的多级液化工艺,包括如下步骤:

[0101] 生物质的预处理

[0102] 将皂角油渣和菜子油渣送入干燥机中在100℃下干燥3h至含水量低于2wt%，然后送入超微粉碎机进行初粉碎，初粉碎后的中位粒径为200μm，而后将初粉碎后的皂角油渣和菜子油渣送入压块机中在50℃的温度、4MPa的压力下进行压缩挤压成型，之后进行二次粉碎，经二次粉碎后的中位粒径为40μm，经二次粉碎后的皂角油渣和菜子油渣的堆密度为1560kg/m<sup>3</sup>，备用。

[0103] 第一催化剂的制备

[0104] (1) 取生物质炭为第一生物质炭载体；

[0105] (2) 将氢氧化铁和氧化铁负载于上述第一生物质炭载体上，硫化处理，制得第一催化剂。

[0106] 将氢氧化铁和氧化铁负载于上述第一生物质炭载体上的具体方法为：

[0107] 将第一生物质炭载体，氢氧化铁和氧化铁的水溶液混合配制成悬浮液，加入作为沉淀剂的氨水和氢氧化钾的水溶液，将氢氧化铁和氧化铁沉淀于第一生物质炭载体上，经洗涤、干燥、硫化处理制得第一催化剂，沉淀过程的温度为60℃，pH值为8，以氢氧化铁、氧化铁和第一生物质炭载体的总质量计，氢氧化铁和氧化铁的总含量为30wt%；第一催化剂的粒径为5-500μm。

[0108] 第二催化剂的制备

[0109] S1、生物质炭经酸化处理后，制得第二生物质炭载体，所述酸化处理的酸性介质中H<sup>+</sup>的物质的量浓度为3mol/L，生物质炭与酸性介质体积比为1:10，酸化温度为50℃，酸化时间为6h；

[0110] S2、将Pd氧化物、Ni氧化物和第二生物质炭载体混合，将上述混合物经过振动研磨和球磨至粒径为100-400μm，硫化处理，制得第二催化剂；以Pd氧化物、Ni氧化物和第二生物质炭载体的总质量计，Pd氧化物和Ni氧化物的总含量为5wt%。

[0111] 生物质浆液的配制

[0112] 将预处理得到的生物质和第一催化剂混合得到混合物，将上述混合物加入至重油和洗油的混合油中乳化制浆，形成浆液，经检测，该浆液中皂角油渣和菜子油渣的总含量为60wt%，该浆液的粘度为520mPa·s (50℃)，在上述浆液中，第一催化剂的含量为2wt%。

[0113] 液化反应：

[0114] (1) 向生物质浆液中通入氢气以发生一级加氢反应，反应压力为20MPa、反应温度为300℃，得到一级加氢产物；

[0115] (2) 向所述一级加氢产物中加入第二催化剂并通入氢气以发生二级加氢反应，反应压力为20MPa、反应温度为420℃，得到二级加氢产物，将二级加氢产物在压力为23MPa、温度为250℃的条件下进行加氢重整收集油相，得到生物油；其中，第二催化剂的投加量为所述一级加氢产物质量的1wt%；

[0116] 步骤(1)中，通入氢气的具体方法为：向所述浆液中注入高压氢气，并控制高压氢

气与浆液的体积比为700:1,从而形成一级反应原料;将一级反应原料送入第一浆态床反应器内以发生一级加氢反应,同时向第一浆态床反应器内注入高压冷氢,控制第一浆态床反应器内的总气速为0.1m/s;其中,高压氢气和高压冷氢的压力均为22MPa,所述高压冷氢的温度为95℃;

[0117] 步骤(2)中,通入氢气的具体方法为:将一级加氢产物与第二催化剂的混合物升温至420℃,而后将该混合物送入至第二浆态床反应器内并通入高压高温氢气以发生二级加氢反应,同时向第二浆态床反应器内注入高压冷氢,并控制第二浆态床反应器内的总气速为0.08m/s,且高压高温氢气与一级加氢产物的体积比为1200:1;其中,所述高压高温氢气和高压冷氢的压力均为25MPa,所述高压高温氢气的温度为450℃,所述高压冷氢的温度为85℃。

[0118] 所述高压冷氢经由第一浆态床反应器和第二浆态床反应器侧壁上的4个注入口注入。第一催化剂在第一浆态床反应器内的存量占第一浆态床反应器内液相质量的10wt%,第二催化剂在第二浆态床反应器内的存量占第二浆态床反应器内液相质量的20wt%;一级加氢反应的时间为40min,二级加氢反应的时间为45min。

[0119] 实施例4

[0120] 一种生物质的多级液化工艺,包括如下步骤:

[0121] 生物质的预处理

[0122] 将橄榄油渣送入干燥机中在85℃下干燥4.5h至含水量低于2wt%,然后送入超微粉碎机进行初粉碎处理,初粉碎后的中位粒径为150μm,而后将初粉碎后的橄榄油渣送入压条机中在45℃的温度、3.5MPa的压力下进行压缩挤压成型,之后进行二次粉碎处理,经二次粉碎后的中位粒径为35μm,经二次粉碎后的堆密度为1535kg/m<sup>3</sup>,备用。

[0123] 生物质浆液的配制

[0124] 将预处理得到的生物质与作为第一催化剂的经硫化处理的无定型羟基氧化铁(其粒径为50-500μm)混合,得到混合物,将上述混合物加入至酸败油中剪切制浆,形成浆液,经检测,该浆液中橄榄油渣的总含量为62wt%,该浆液的粘度为600mPa·s(50℃),在上述浆液中,无定型羟基氧化铁的含量为2wt%。

[0125] 液化反应:

[0126] (1)向生物质浆液中通入氢气以发生一级加氢反应,反应压力为16MPa、反应温度为320℃,得到一级加氢产物;

[0127] (2)将作为第二催化剂的负载有W氧化物和Ni氧化物的无定型氧化铝与酸败油按质量比为2:10的比例混合制得催化剂油浆,向所述一级加氢产物中加入该催化剂油浆并通入氢气以发生二级加氢反应,反应压力为16MPa、反应温度为430℃,得到二级加氢产物,所述二级加氢产物经分离后收集油相,得到生物油;

[0128] 其中,作为第二催化剂负载有W氧化物和Ni氧化物的无定型氧化铝的投加量为所述一级加氢产物质量的0.5wt%,所投加的第二催化剂的粒径为50-400μm;

[0129] 步骤(1)中,通入氢气的具体方法为:将高压氢气分两次注入至浆液中,具体为:在向浆液中第一次注入高压中温氢气后,并将浆液换热升温至250℃,而后再向浆液中第二次注入高压高温氢气;其中,高压中温氢气的温度为350℃,高压高温氢气的温度为360℃;通入的高压中温氢气 and 高压高温氢气的总体积与浆液的体积比为800:1,从而形成一级反应

原料;将所述一级反应原料送入第一浆态床反应器内以发生一级加氢反应,同时向所述第一浆态床反应器内注入高压冷氢,控制第一浆态床反应器内的总气速为0.05m/s;其中,高压氢气和高压冷氢的压力均为22MPa,所述高压冷氢的温度为65℃;

[0130] 步骤(2)中,通入氢气的具体方法为:将一级加氢产物与第二催化剂的混合物升温至430℃,而后将该混合物送入至第二浆态床反应器内并通入高压高温氢气以发生二级加氢反应,同时向第二浆态床反应器内注入高压冷氢,并控制第二浆态床反应器内的总气速为0.07m/s,且高压高温氢气与一级加氢产物的体积比为1450:1;其中,所述高压高温氢气和高压冷氢的压力均为25MPa,所述高压高温氢气的温度为470℃,所述高压冷氢的温度为120℃。

[0131] 所述高压冷氢经由第一浆态床反应器和第二浆态床反应器侧壁上的5个注入口注入。第一催化剂在第一浆态床反应器内的存量占第一浆态床反应器内液相质量的10wt%,第二催化剂在第二浆态床反应器内的存量占第二浆态床反应器内液相质量的15wt%;一级加氢反应的时间为50min,二级加氢反应的时间为50min。

[0132] 实施例5

[0133] 一种生物质的多级液化工艺,包括如下步骤:

[0134] 生物质的预处理

[0135] 将蓖麻油渣送入干燥机中在90℃下干燥4h至含水量低于2wt%,然后送入超微粉碎机进行初粉碎,初粉碎后的中位粒径为250μm,而后将初粉碎后的蓖麻油渣送入压块机中在55℃的温度、4.5MPa的压力下进行压缩挤压成型,之后进行二次粉碎处理,经二次粉碎后的中位粒径为45μm,经二次粉碎后的堆密度为1575kg/m<sup>3</sup>,备用。

[0136] 生物质浆液的配制

[0137] 将预处理得到的生物质与作为第一催化剂的经硫化处理的无定型羟基氧化铁(其粒径为5-500μm)混合得到混合物,将上述混合物加入至馏水油和渣油的混合油中均质制浆,形成浆液,经检测,该浆液中蓖麻油渣的总含量为58wt%,该浆液的粘度为430mPa·s(50℃),在上述浆液中,作为第一催化剂的无定型羟基氧化铁的含量为8wt%。

[0138] 液化反应:

[0139] (1)向生物质浆液中通入氢气以发生一级加氢反应,反应压力为17MPa、反应温度为290℃,得到一级加氢产物;

[0140] (2)向所述一级加氢产物中加入负载有Fe氧化物和Co氧化物的无定型氧化铝并通入氢气以发生二级加氢反应,反应压力为16MPa、反应温度为470℃,得到二级加氢产物,将二级加氢产物在压力为10MPa、温度为300℃的条件下进行加氢重整收集油相,得到生物油;

[0141] 其中,作为第二催化剂的负载有Fe氧化物和Co氧化物的无定型氧化铝的投加量为所述一级加氢产物质量的1.5wt%,所投加的第二催化剂的粒径为250-350μm;

[0142] 步骤(1)中,通入氢气的具体方法为:将所述高压氢气分两次注入至浆液中,具体为:在向浆液中第一次注入高压中温氢气后,并将浆液换热升温至290℃,而后再向浆液中第二次注入高压高温氢气;其中,高压中温氢气的温度为230℃,高压高温氢气的温度为510℃;通入的高压中温氢气 and 高压高温氢气的总体积与浆液的体积比为900:1,从而形成一级反应原料;将所述一级反应原料送入第一浆态床反应器内以发生一级加氢反应,同时向所述第一浆态床反应器内注入高压冷氢,控制第一浆态床反应器内的总气速为0.08m/s;其

中,高压氢气和高压冷氢的压力均为20MPa,所述高压冷氢的温度为95℃;

[0143] 步骤(2)中,通入氢气的具体方法为:将一级加氢产物与第二催化剂的混合物升温至470℃,而后将该混合物送入至第二浆态床反应器内并通入高压高温氢气以发生二级加氢反应,同时向第二浆态床反应器内注入高压冷氢,并控制第二浆态床反应器内的总气速为0.08m/s,且高压高温氢气与一级加氢产物的体积比为1400:1;其中,所述高压高温氢气和高压冷氢的压力均为20MPa,所述高压高温氢气的温度为480℃,所述高压冷氢的温度为125℃。

[0144] 所述高压冷氢经由第一浆态床反应器和第二浆态床反应器侧壁上的5个注入口注入。第一催化剂在第一浆态床反应器内的存量占第一浆态床反应器内液相质量的25wt%,第二催化剂在第二浆态床反应器内的存量占第二浆态床反应器内液相质量的25wt%;一级加氢反应的时间为50min,二级加氢反应的时间为55min。

[0145] 实施例6

[0146] 一种生物质的多级液化工艺,包括如下步骤:

[0147] 生物质的预处理

[0148] 将大豆油渣送入干燥机中在105℃下干燥5h至含水量低于2wt%,然后送入超微粉碎机进行初粉碎及除灰处理,初粉碎后的中位粒径为300μm,而后将初粉碎后的大豆油渣秆送入压条机中在60℃的温度、4.2MPa的压力下进行压缩挤压成型,之后进行二次粉碎处理,经二次粉碎后的中位粒径为50μm,经二次粉碎后的堆密度为1565kg/m<sup>3</sup>,备用。

[0149] 生物质浆液的配制

[0150] 将预处理得到的生物质和作为第一催化剂的经硫化处理的无定型羟基氧化铁(其粒径为170-500μm)混合得到混合物,将上述混合物加入至葱油和馏分油的混合油中搅拌制浆,形成浆液,经检测,该浆液中大豆油渣的含量为55wt%,该浆液的粘度为566mPa·s(50℃),在上述浆液中,作为第一催化剂的无定型羟基氧化铁的含量为7wt%。

[0151] 液化反应:

[0152] (1)向生物质浆液中通入氢气以发生一级加氢反应,反应压力为16MPa、反应温度为350℃,得到一级加氢产物;

[0153] (2)将作为第二催化剂的负载有Fe氧化物和Ni氧化物的无定型氧化铝与葱油按质量比为1.7:10的比例混合制得催化剂油浆,向所述一级加氢产物中加入该催化剂油浆并通入氢气以发生二级加氢反应,反应压力为16MPa、反应温度为410℃,得到二级加氢产物,将二级加氢产物在压力为15MPa、温度为290℃的条件下进行加氢重整收集油相,得到生物油;

[0154] 其中,作为第二催化剂的负载有Fe氧化物和Ni氧化物的无定型氧化铝的投加量为所述一级加氢产物质量的1.0wt%,所投加的第二催化剂的粒径为5-500μm;。

[0155] 步骤(1)中,通入氢气的具体方法为:将所述高压氢气分两次注入至浆液中,具体为:在向浆液中第一次注入高压中温氢气后,并将浆液换热升温至350℃,而后再向浆液中第二次注入高压高温氢气;其中,高压中温氢气的温度为300℃,高压高温氢气的温度为490℃;通入的高压中温氢气和高压高温氢气的总体积与浆液的体积比为800:1,从而形成一级反应原料;将所述一级反应原料送入第一浆态床反应器内以发生一级加氢反应,同时向所述第一浆态床反应器内注入高压冷氢,控制第一浆态床反应器内的总气速为0.06m/s;其中,高压氢气和高压冷氢的压力均为20MPa,所述高压冷氢的温度为85℃;

[0156] 步骤(2)中,通入氢气的具体方法为:将一级加氢产物与第二催化剂的混合物升温至410℃,而后将该混合物送入至第二浆态床反应器内并通入高压高温氢气以发生二级加氢反应,同时向第二浆态床反应器内注入高压冷氢,并控制第二浆态床反应器内的总气速为0.09m/s,且高压高温氢气与一级加氢产物的体积比为1300:1;其中,所述高压高温氢气和高压冷氢的压力均为21MPa,所述高压高温氢气的温度为440℃,所述高压冷氢的温度为120℃。

[0157] 所述高压冷氢经由第一浆态床反应器和第二浆态床反应器侧壁上的5个注入口注入。第一催化剂在第一浆态床反应器内的存量占第一浆态床反应器内液相质量的12wt%,第二催化剂在第二浆态床反应器内的存量占第二浆态床反应器内液相质量的15wt%;一级加氢反应的时间为60min,二级加氢反应的时间为35min。

[0158] 实施例7

[0159] 一种生物质的多级液化工艺,包括如下步骤:

[0160] 生物质的预处理

[0161] 将棕榈油渣和大豆油渣送入干燥机中在95℃下干燥3h至含水量低于2wt%,然后送入超微粉碎机进行初粉碎,初粉碎后的中位粒径为260μm,而后将初粉碎后的棕榈油渣和大豆油渣送入压条机中在48℃的温度、3.8MPa的压力下进行压缩挤压成型,之后进行二次粉碎处理,经二次粉碎后的生物质的中位粒径为30μm,经二次粉碎后的堆密度为1550kg/m<sup>3</sup>,备用。

[0162] 第一催化剂的制备

[0163] (1) 选取生物质炭为第一生物质炭载体;

[0164] (2) 将氧化铁负载于上述第一生物质炭载体上,硫化处理,制得第一催化剂。

[0165] 将氧化铁负载于上述第一生物质炭载体上的具体方法为:

[0166] 将第一生物质炭载体、氧化铁的水溶液混合配制成悬浮液,加入作为沉淀剂的氢氧化钠和氨水的水溶液,将氧化铁沉淀于第一生物质炭载体上,经洗涤、干燥、硫化处理制得第一催化剂,沉淀过程的温度为80℃,pH值为7.5,以氧化铁和第一生物质炭载体的总质量计,氧化铁的含量为50wt%;第一催化剂的粒径为10-450μm。

[0167] 第二催化剂的制备

[0168] S1、生物质炭经碱化处理,制得第二生物质炭载体,所述碱化处理的碱性介质中OH<sup>-</sup>的物质的量浓度为0.5mol/L,生物质炭与碱性介质体积比为1:15,碱化温度为30℃,酸化时间为10h;

[0169] S2、将Pd氧化物、Mo氧化物和第二生物质炭载体混合,将上述混合物经过振动研磨和球磨至粒径为100-500μm,硫化处理,制得第二催化剂;以Pd氧化物、Mo氧化物和第二生物质炭载体的总质量计,Pd氧化物、Mo氧化物的总含量为4wt%。

[0170] 生物质浆液的配制

[0171] 将预处理得到的生物质和第一催化剂混合得到混合物,将上述混合物加入至地沟油中分散制浆,形成浆液,经检测,该浆液中棕榈油渣和大豆油渣的总含量为52wt%,该浆液的粘度为565mPa·s(50℃),在上述浆液中,第一催化剂的含量为0.2wt%。

[0172] 液化反应:

[0173] (1) 向生物质浆液中通入氢气以发生一级加氢反应,反应压力为25MPa、反应温度

为350℃,得到一级加氢产物;

[0174] (2)向所述一级加氢产物中加入第二催化剂并通入氢气以发生二级加氢反应,反应压力为25MPa、反应温度为480℃,得到二级加氢产物,所述二级加氢产物经分离后收集油相,得到生物油;

[0175] 其中,第二催化剂的投加量为所述一级加氢产物质量的0.8wt%;

[0176] 步骤(1)中,通入氢气的具体方法为:向浆液中注入高压氢气,并控制高压氢气与浆液的体积比为600:1,从而形成一级反应原料;将一级反应原料送入第一浆态床反应器内以发生一级加氢反应,同时向第一浆态床反应器内注入高压冷氢,控制第一浆态床反应器内的总气速为0.2m/s;其中,高压氢气和高压冷氢的压力均为27MPa,高压冷氢的温度为50℃;

[0177] 步骤(2)中,通入氢气的具体方法为:将所述一级加氢产物与所述第二催化剂的混合物升温至480℃,而后将所述混合物送入至第二浆态床反应器内并通入高压高温氢气以发生二级加氢反应,同时向所述第二浆态床反应器内注入高压冷氢,并控制所述第二浆态床反应器内的总气速为0.06m/s,且高压高温氢气与所述一级加氢产物的体积比为1500:1;其中,所述高压高温氢气和高压冷氢的压力均为27MPa,所述高压高温氢气的温度为480℃,所述高压冷氢的温度为50℃。

[0178] 所述高压冷氢经由第一浆态床反应器和第二浆态床反应器侧壁上的3个注入口注入。第一催化剂在第一浆态床反应器内的存量占第一浆态床反应器内液相质量的5wt%,第二催化剂在第二浆态床反应器内的存量占第二浆态床反应器内液相质量的30wt%;一级加氢反应的时间为30min,二级加氢反应的时间为90min。

[0179] 实施例8

[0180] 一种生物物质的多级液化工艺,包括如下步骤:

[0181] 生物物质的预处理

[0182] 将花生油渣送入干燥机中在80℃下干燥2h至含水量低于2wt%,然后送入超微粉碎机进行初粉碎,初粉碎后的中位粒径为160μm,而后将初粉碎后的花生油渣送入压块机中在40℃的温度、3MPa的压力下进行压缩挤压成型,之后进行二次粉碎处理,经二次粉碎后的生物物质的中位粒径为45μm,经二次粉碎后的堆密度为1510kg/m<sup>3</sup>,备用。

[0183] 第一催化剂的制备

[0184] (1)选取生物质炭为第一生物质炭载体;

[0185] (2)将羟基氧化铁负载于上述第一生物质炭载体上,硫化处理,制得第一催化剂。

[0186] 将羟基氧化铁负载于上述第一生物质炭载体上的具体方法为:

[0187] 将第一生物质炭载体、羟基氧化铁的水溶液混合配制成悬浮液,加入作为沉淀剂的氢氧化钠和氨水的水溶液,将羟基氧化铁沉淀于第一生物质炭载体上,经洗涤、干燥、硫化处理制得第一催化剂,沉淀过程的温度为40℃,pH值为8.5,以羟基氧化铁和第一生物质炭载体的总质量计,羟基氧化铁的含量为50wt%;第一催化剂的粒径为110-250μm。

[0188] 第二催化剂的制备

[0189] S1、生物质炭经碱化处理后,制得第二生物质炭载体,所述碱化处理的碱性介质中OH<sup>-</sup>的物质的量浓度为5mol/L,干馏生物质炭与碱性介质体积比为1:5,碱化温度为80℃,酸化时间为1h;



[0190] S2、将Pd氧化物、Mo氧化物和第二生物质炭载体混合,将上述混合物经过振动研磨和球磨至粒径为30-250 $\mu\text{m}$ ,硫化处理,制得第二催化剂;以Pd氧化物、Mo氧化物和第二生物质炭载体的总质量计,Pd氧化物、Mo氧化物的总含量为1.5wt%。

#### [0191] 生物质浆液的配制

[0192] 将预处理得到的生物质和第一催化剂混合得到混合物,将上述混合物加入至地沟油中乳化制浆,形成浆液,经检测,该浆液中花生油渣的总含量为65wt%,该浆液的粘度为690mPa·s (50 $^{\circ}\text{C}$ ),在上述浆液中,第一催化剂的含量为4wt%。

#### [0193] 液化反应:

[0194] (1) 向生物质浆液中通入氢气以发生一级加氢反应,反应压力为25MPa、反应温度为300 $^{\circ}\text{C}$ ,得到一级加氢产物;

[0195] (2) 将第二催化剂与地沟油按质量比为1.5:10的比例混合制得催化剂油浆,向所述一级加氢产物中加入该催化剂油浆并通入氢气以发生二级加氢反应,反应压力为25MPa、反应温度为450 $^{\circ}\text{C}$ ,得到二级加氢产物,所述二级加氢产物经分离后收集油相,得到生物油;

[0196] 其中,第二催化剂的投加量为所述一级加氢产物质量的1.4wt%;

[0197] 步骤(1)中,通入氢气的具体方法为:向浆液中注入高压氢气,并控制高压氢气与浆液的体积比为800:1,从而形成一级反应原料;将一级反应原料送入第一浆态床反应器内以发生一级加氢反应,同时向第一浆态床反应器内注入高压冷氢,控制第一浆态床反应器内的总气速为0.1m/s;其中,高压氢气和高压冷氢的压力均为26MPa,高压冷氢的温度为70 $^{\circ}\text{C}$ ;

[0198] 步骤(2)中,通入氢气的具体方法为:将所述一级加氢产物与所述第二催化剂的混合物升温至450 $^{\circ}\text{C}$ ,而后将所述混合物送入至第二浆态床反应器内并通入高压高温氢气以发生二级加氢反应,同时向所述第二浆态床反应器内注入高压冷氢,并控制所述第二浆态床反应器内的总气速为0.09m/s,且高压高温氢气与所述一级加氢产物的体积比为1100:1;其中,所述高压高温氢气和高压冷氢的压力均为27MPa,所述高压高温氢气的温度为460 $^{\circ}\text{C}$ ,所述高压冷氢的温度为60 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0199] 所述高压冷氢经由第一浆态床反应器和第二浆态床反应器侧壁上的3个注入口注入。第一催化剂在第一浆态床反应器内的存量占第一浆态床反应器内液相质量的23wt%,第二催化剂在第二浆态床反应器内的存量占第二浆态床反应器内液相质量的30wt%;一级加氢反应的时间为50min,二级加氢反应的时间为85min。

#### [0200] 实验例1

[0201] 对采用本发明实施例1-8的方法制备的产物的分布进行对比,如下表1所示。

[0202] 表1实施例1-8产物分布对比

转化结果	生物质转化率%	油相收率%	残渣量 wt%	油相碳含量 wt%	油相氢含量 wt%	油相氧含量 wt%
实施例 1	99.0	76	0.01	85	14	1
实施例 2	98.1	85	0.009	90	9.5	0.5
实施例 3	96.0	81	0.01	85	14.5	0.5
实施例 4	96.5	86	0.007	85.4	14.5	0.1
实施例 5	98.5	75	0.009	87	12.2	0.8
实施例 6	97.0	80	0.007	89	10	1.0
实施例 7	98.2	78	0.009	85.3	14	0.7
实施例 8	97.8	79	0.01	86.8	13	0.2

[0205] 从表1可以看出,采用本发明的液化方法得到的生物质转化率为96-99%,油相收率为75-86%,残渣量不大于0.01wt%,且得到的油相中碳含量为85-90wt%、氢含量为9.5-14.5wt%,氧含量为0.1-1wt%。

[0206] 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创造的保护范围之内。