



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101899334 A

(43) 申请公布日 2010.12.01

(21) 申请号 201010231018.4

(22) 申请日 2010.07.14

(71) 申请人 青岛大学

地址 266071 山东省青岛市宁夏路 308 号青
岛大学机电学院

(72) 发明人 王翠苹 聂兆光 胡艳芳 吕翠盈

(74) 专利代理机构 青岛高晓专利事务所 37104
代理人 张世功

(51) Int. Cl.

C10L 1/04 (2006.01)

C10G 57/00 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种生物质热裂解油精制方法

(57) 摘要

本发明属于生物质能源转化技术领域,涉及一种生物质热裂解油精制方法,先按生物油原液:异辛醇=5:1的体积比混合并加入2-10粒沸石,保持0.02Mpa低真空,在80℃水浴下减压蒸馏到无水分馏出得少水生物油,在磁力搅拌下加入等体积的乙酰氯反应至无气泡冒出时得无水生物油;再按无水生物油的量计算乙酸的生成量,并按乙酸:乙醇=1:2.8的摩尔比加入乙醇,按催化剂:无水生物油=1:35的质量比混合,再加2-10粒沸石搅拌,80℃下加热回流,酯化得酯化生物油;然后按无水硫酸镁:酯化生物油=1:5的质量比加入无水硫酸镁进行脱水和调酸,减压抽滤除去固体得精制生物油;其工艺路线简单,脱水效果好,产品得率高。

1. 一种生物质热裂解油精制方法,包括减压蒸水、乙酰氯除水、催化酯化和除水调酸四个工艺步骤,其特征在于减压蒸水:按生物油原液:异辛醇=5:1的体积比混合并加入2-10粒沸石,利用真空泵抽气保持0.02Mpa的低真空,在80℃水浴下减压蒸馏30-60分钟到无水分馏出,使80%以上水分及少量低沸点组分蒸出后得少水生物油;乙酰氯除水:将减压蒸水之后的少水生物油在磁力搅拌条件下缓慢加入同等体积的乙酰氯,用水吸收挥发出去的HCl并回收利用,直至无气泡冒出时实现完全除水得无水生物油;催化酯化:按乙酰氯除水后的无水生物油的加入量计算乙酸的生成量,并按乙酸:乙醇=1:2.8的摩尔比加入乙醇,活性炭固载对甲苯磺酸作催化剂,按催化剂:无水生物油=1:35的质量比混合,再加入2-10粒沸石,用磁力搅拌器搅拌,在80℃下加热回流2小时,酯化率达80%以上,制得酯化生物油;除水调酸:再按无水硫酸镁:酯化生物油=1:5的质量比加入无水硫酸镁进行脱水,抽滤除去生成的七水硫酸镁的化合物,在抽滤后的生物油液体中加入五分之一体积的三乙胺并充分搅拌;乙酸、残留的氯化氢和三乙胺反应生成季铵盐,生物油液体溶有季铵盐形成pH中性缓冲溶液,季铵盐作为表面活性剂,使生物油与柴油的均匀混溶,将pH调至6.27~7.00后,酸与三乙胺生成季铵盐结晶析出,或溶于液体中,减压抽滤除去固体即得精制品生物油。

一种生物质热裂解油精制方法

技术领域：

[0001] 本发明属于生物质能源转化技术领域，涉及一种生物质热裂解油精制方法，将生物质油经除水催化调酸后改性精制成可规模化应用的燃料油。

背景技术：

[0002] 生物质能源是仅次于煤炭、石油、天然气的第四大能源，在整个能源系统中占有重要地位。生物质能源不仅是最安全、最稳定的能源，而且通过一系列转换技术，可以生产出不同品种的能源，如生物质固化和炭化可以生产优质固体燃料，生物质气化可以生产气体燃料，生物质液化可以获得液体燃料等等。生物质热解液化可将低品质、低热值的生物质能转化为高品质、高热值、易于运输储存的液体燃料，经改性提质后可作为石油产品的替代燃料。就目前的技术现状看，影响生物质热解液化产物的主要因素有：热解终温、升温速率、气相滞留时间、生物质材料特性的影响、压力及催化剂、气相生物油的冷凝速率等。生物质热裂解制取的生物油属于化学热力学的非平衡产物，因此具有不稳定性，液体组分即使在常温存放中也会发生系列聚合或缩合反应。生物油是含氧量极高的复杂的有机成分的混合物，其化合物种类有数百种之多，几乎包括了诸如醚、酯、醛、酮、酚、有机酸、醇等所有种类的含氧有机物。在所有生物油中，苯酚、萘、蒽和一些酸的含量相对较多。因此，生物油与矿物燃油的物理化学性质差别很大，它的高含水量、高含氧量、高粘度、低热值以及高酸价等性质大大阻碍了其作为碳氢燃料的广泛使用，尤其是高含氧量导致生物油接触到空气很容易粘结硬化。在现有技术中已有多种方法对生物油进行精制以提高其品质，满足生物油作为燃料油的要求，生物油精制技术的核心是除去其中的氧，提高 H/C 比率，使其有足够的发热量，并具有适宜的黏度和 pH。

[0003] 在现有技术中，按生物质快速裂解的反应过程，将提高生物油品质的精制方法归纳为三类：第一类是在快速裂解反应前进行原料的脱水和脱碱金属处理；第二类是在快速裂解反应过程中使生物油蒸汽不经冷凝直接改质，对其进行催化裂解或加氢；第三类是在快速裂解反应完成后采用对收集到的生物油进行催化加氢、催化裂解、催化酯化、乳化、添加溶剂或添加抗氧化剂等其中一种或几种手段结合的改质方法；而其中最为棘手的问题是生物油中水分和酸性的去除，在现有技术中缺少成熟而高效的工艺方法；由于生物油的热敏性，工业上不能通过常压蒸馏的方法脱水；而由于水分与油互溶性好，且密度相近，也无法用离心分离方法达到完全脱水的目的。目前，生物油的品质、稳定性、存贮和应用还无法与传统矿物燃油相比，而现有的生物油改性工艺不成熟，成本高，除水不完全（极少能除至 5% 以下），热值达不到标准，除酸工艺不完善，生物油中残余酸会对设备腐蚀大，限制了生物油的有效利用。因此，建立一套节能、高效、完善的生物油改性工艺具有实际意义。

发明内容：

[0004] 本发明的目的在于克服现有技术存在的缺点，寻求设计一种对生物油进行精制，提高其物理化学品质，使其能作为燃料用的汽油等共用的工艺方法，该方法环保性好，操作

简单,制备工艺安全可靠,能有效除去生物油中的水分和酸性物质。

[0005] 为了实现上述目的,解决现有生物油改性技术工艺中存在的除水和调酸不彻底、工艺复杂、运行或助剂成本高等缺点,本发明涉及的生物质热裂解油催化酯化并脱水调酸精制的方法包括减压蒸水、乙酰氯除水、催化酯化和除水调酸四个工艺步骤:

[0006] 减压蒸水:为延缓高温下油的老化,按生物油原液:异辛醇=5:1的体积比混合并加入2-10粒沸石,利用真空泵抽气保持0.02Mpa的低真空,在80℃水浴下减压蒸馏30-60分钟,直到无水分馏出,使80%以上水分及少量低沸点组分蒸出后得少水生物油,因蒸出的低沸点组分量少且含氧量高,而不必进行再分离和回收;

[0007] 乙酰氯除水:乙酰氯和水常温下反应可除去水分,并产生大量乙酸用于催化酯化反应,为更多酯生成(提高热值)奠定了基础;将减压蒸水之后的少水生物油在磁力搅拌条件下缓慢加入同等体积的乙酰氯(乙酰氯和水1:1体积比反应,为彻底除水保持乙酰氯稍微过量),用水吸收挥发出去的HCl并回收利用,直至无气泡冒出时实现完全除水得无水生物油;

[0008] 催化酯化:按乙酰氯除水后的无水生物油的加入量计算乙酸的生成量,并按乙酸:乙醇=1:2.8的摩尔比加入乙醇,活性炭固载对甲苯磺酸作催化剂,按催化剂:无水生物油=1:35的质量比混合,再加2-10粒沸石,用磁力搅拌器搅拌,在80℃下加热回流2小时,酯化率达80%以上,制得酯化生物油;

[0009] 除水调酸:按无水硫酸镁:酯化生物油=1:5的质量比加入无水硫酸镁进行脱水,抽滤除去生成的七水硫酸镁的化合物,在抽滤后的生物油液体中加入五分之一体积的三乙胺并充分搅拌;乙酸、残留的氯化氢和三乙胺反应生成季铵盐,生物油液体溶有少许季铵盐可形成pH接近中性的缓冲溶液,且季铵盐可作为一种表面活性剂,将生物油与柴油的均匀混溶,将pH调至6.27~7.00后,酸与三乙胺生成大量季铵盐结晶析出,或一小部分溶于液体中,减压抽滤除去固体即得精制品生物油。

[0010] 本发明与已有技术相比具有如下优点:一是减压蒸水结合乙酰氯除水,彻底除去了生物油中的水分,并因生成的乙酸为提高酯化率和产品油热值奠定了基础;二是催化酯化所采用的活性炭为生物质热解固体产物焦炭进一步活化而得,比表面积高,中孔型微观结构,适于做催化反应的载体,并使得生物质资源得以综合利用;三是酯化反应产生的水与生物油容易分离,采用无水硫酸镁再次完全除水效果更佳;四是采用三乙胺等有机碱进行酯化并对除水后的生物油进行调酸处理,不仅使得改性油的pH值提高至6~7,改性油的腐蚀性明显降低,反应生成的季铵盐具有表面活性剂的特点,利于改性后生物油与石化油的混溶;五是提质改性后生物油的黏度、酸价、热值及含水率均达到直接利用的燃油指标,宜与石化油品混溶使用,成为清洁能源型的石化油替代燃料。

附图说明:

[0011] 图1为本发明的精制工艺流程结构原理示意图。

[0012] 图2为本发明实施前生物质油的红外吸收光谱图。

[0013] 图3为本发明实施后制得精制生物油的红外吸收光谱图。

具体实施方式:

[0014] 下面通过实施例并结合附图进一步说明。

[0015] 本实施例所用生物质热裂解油是以锯末、玉米秸秆、棉花秸原料,在自行开发的固定床炉和机械流化沉降炉热解系统中进行热解气化、快速冷凝收集所得到的液体生物油产品;炉内热解温度 $500 \pm 10^\circ\text{C}$;入炉锯末为预热干燥到含水率 10wt% 以下时,液体生物油质量得率为 54wt%,水分含量为液体油的 30% 左右;入炉锯末不经干燥含水率在 15wt% 左右时,液体生物油质量得率为 56wt%,水分含量为液体油的 50% 左右;而秸秆粉末原料的得油率仅为 44wt% 左右,低于锯末原料;生物油的基本物性分析如表 1 所示:

[0016] 表 1 生物油的物性分析

[0017]

项 目	密度 $/\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$	黏度 $\times 10^6 / \text{Pa} \cdot \text{s}$ (20°C)	pH 值(与水 1:1 体积混合)	热值 $/\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
结 果	1.088	3.992	2.01	15~17

[0018] 本实施例以上述制得的生物油为原料按下列过程精制可燃用的生物油:

[0019] 减压蒸水:为延缓高温下油的老化,按生物油原液:异辛醇 = 5 : 1 的体积比混合并加入 2-10 粒沸石,利用真空泵抽气保持 0.02Mpa 的低真空,在 80°C 水浴下减压蒸馏 30-60 分钟,直到无水分馏出,使 80% 以上水分及少量低沸点组分蒸出后得少水生物油,因蒸出的低沸点组分量少且含氧量高,而不必进行再分离和回收;

[0020] 乙酰氯除水:乙酰氯和水常温下反应可除去水分,并产生大量乙酸用于催化酯化反应,为更多酯生成(提高热值)奠定了基础;将减压蒸水之后的少水生物油在磁力搅拌条件下缓慢加入同等体积的乙酰氯(乙酰氯和水 1 : 1 体积比反应,为彻底除水保持乙酰氯稍微过量),用水吸收挥发出去的 HCl 并回收利用,直至无气泡冒出时实现完全除水得无水生物油;

[0021] 催化酯化:按乙酰氯除水后的无水生物油的加入量计算乙酸的生成量,并按乙酸:乙醇 = 1 : 2.8 的摩尔比加入乙醇,活性炭固载对甲苯磺酸作催化剂,按催化剂:无水生物油 = 1 : 35 的质量比混合,再加 2-10 粒沸石,用磁力搅拌器搅拌,在 80°C 下加热回流 2 小时,酯化率达 80% 以上,制得酯化生物油;

[0022] 除水调酸:按无水硫酸镁:酯化生物油 = 1 : 5 的质量比加入无水硫酸镁进行脱水,抽滤除去生成的七水硫酸镁的化合物,在抽滤后的生物油液体中加入五分之一体积的三乙胺并充分搅拌;乙酸、残留的氯化氢和三乙胺反应生成季铵盐,生物油液体溶有少许季铵盐可形成 pH 接近中性的缓冲溶液,且季铵盐可作为一种表面活性剂,将生物油与柴油的均匀混溶,将 pH 调至 6.27 ~ 7.00 后,酸与三乙胺生成大量季铵盐结晶析出,或一小部分溶于液体中,减压抽滤除去固体即得精制品生物油。

[0023] 实施例 1:

[0024] 先对含水率为 30wt% 左右的锯末原料生物油做红外光谱分析,在 1000cm^{-1} 附近有较强的吸收峰是醚类中的 C-O-C 的对称伸缩振动;在 1300cm^{-1} 附近有较强吸收峰为 C-O 键的伸缩振动;在 1400cm^{-1} 附近有个较弱的吸收峰是烷烃中 $-\text{CH}_3$ 的特征吸收峰; 1600cm^{-1} 附近有吸收峰是芳环中 C=C 的吸收峰,是苯环的骨架振动;在 1700cm^{-1} 附近有一个很强的吸

收峰是 $C=O$ 的伸缩振动,是红外中最易辨认的吸收峰;在 3000cm^{-1} 附近有几个较弱的吸收峰是苯环中 $C-H$ 及 $-CH_3$, $-CH_2$ 中 $C-H$ 的伸缩振动吸收峰;在 3400cm^{-1} 附近有很强的吸收峰是形成氢键而缔合的 $-OH$ 伸缩振动;上述分析可得出,原料生物油品中含有大分子的烷 ($n > 4$),含有醚类物质,羧酸和醇类物质;含有芳环物质,可能含有酮、酯类物质和烯烃。

[0025] 本实施例的减压蒸水是取 80mL 慢速油倒入蒸馏瓶,加入 1/5 体积的异辛醇(可延缓高温下油的老化)和 2-5 粒沸石,利用真空泵的抽气保持 0.02Mpa 的低真空,在 80°C 水浴下减压蒸馏,直到基本无馏分流出,该工艺在一小时内即可完成,并可将绝大部分水(约 80%)及低沸点组分蒸出,因蒸出的低沸点组分很少,且含氧量很高,所以不必进行再分离和回收;乙酰氯除水是量取一定体积(约 20mL)减压蒸水之后的生物油,边用磁子搅拌边缓慢滴入同等体积的乙酰氯(乙酰氯和水 1:1 反应,此时为彻底除水保持乙酰氯稍微过量),用水吸收挥发出去的 HCl 并回收利用,直至无气泡冒出时结束;催化酯化是在上述用乙酰氯除水之后的油(约 35mL)中加入 56.7mL 的乙醇,加入 1.2g 活性炭固载对甲苯磺酸作催化剂,再加几粒沸石,用磁力搅拌器在 80°C 下加热回流 2 小时,酯化率可达 80%以上;脱水调酸是取 25mL 酯化完的油,加入 5g 无水硫酸镁搅拌足够时间进行脱水,尔后抽滤。在抽滤后的液体中,加入约五分之一体积的三乙胺,充分搅拌,将 pH 调至 6.27 ~ 7.00。酸与三乙胺生成大量季铵盐,大多结晶析出,一小部分溶于液体中,减压抽滤除去固体即可得成品精制生物油。

[0026] 本实施例各阶段得到液体生物油的物性如表 2 所示:

[0027] 表 2 各阶段油的物理性质

[0028]

样品	密度 $/\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$	黏度 $\times 10^6 / \text{Pa} \cdot \text{s}$ (20°C)	pH 值(与水 1:1 体积混 合)	热值 $/\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
原油	1.088	3.992	2.04	15~17
减压蒸水后的 油	1.067	61.742 以上	2.14	28
酯化后的油	0.946	5.330	0.22	27
成品油	1.021	8.844	6.27	29 以上

[0029] 实施例 2:

[0030] 本实施例取含水率 50%左右的秸秆原料生物油,成分更加复杂,含有大量的有机羧酸(如甲酸和乙酸),使生物油的 pH 更低(1 ~ 3);其减压蒸水是取 80mL 慢速油倒入蒸馏瓶,加入 1/5 体积的异辛醇(可延缓高温下油的老化)和几粒沸石,利用真空泵的抽气保持 0.02Mpa 的低真空,在 80°C 水浴下减压蒸馏,直到基本无馏分流出,该工艺在一小时内即可完成,并可将绝大部分水(约 80%)及低沸点组分蒸出,因蒸出的低沸点组分很少,且含氧量很高,所以不必进行再分离和回收;其乙酰氯除水是量取约 20mL 减压蒸水之后的生物油,边用磁子搅拌边缓慢滴入同等体积的乙酰氯(乙酰氯和水 1:1 反应,此时为彻底除水保持乙酰氯稍微过量),用水吸收挥发出去的 HCl 并回收利用,直至无气泡冒出时结束;其反洗是对于加入过量的乙酰氯,因乙酰氯的存在并不利于接下来的酯化反应的进行。本实

验设计按照步骤 2 后油与乙醇体积比 1 : 0.5 加入乙醇。乙醇的加入达到了除去过量乙酰氯的目的 ;其催化酯化是在上述除水和反洗之后的油约 35mL 中加入 56.7mL 的乙醇,加入 1.2g 活性炭固载对甲苯磺酸作催化剂,再加几粒沸石,用磁力搅拌器搅拌在 80℃ 下加热回流 2 小时,酯化率在 80% 左右 ;其除水调酸是取 25mL 酯化完的油,加入无水硅胶与污水硫酸镁共 6g,搅拌足够时间进行脱水,然后抽滤并在抽滤后的液体中加入约一倍体积的吡啶,充分搅拌,将 pH 调至 5 ~ 6 ;酸与吡啶生成大量盐结晶析出,一小部分溶于液体中,减压抽滤除去固体即可得成品精制生物油。

[0031] 本实施例各阶段得到液体生物油的物性如表 3 所示 :

[0032] 表 3 各阶段油的物理性质

[0033]

样品	密度 /g · ml ⁻¹	黏度 × 10 ⁶ /Pa · s (20℃)	pH 值 (与水 1:1 体积混 合)	热值 /MJ · kg ⁻¹
原油	1.034	3.102	2.45	8.8
减压蒸水后的 油	1.01	61.73	2.1	18
酯化后的油	1.02	18.59	0.2	24.4
成品油	1.03	12.73	5.7	25.2

[0034] 本实施例经过反洗除去了多余的乙酰氯,提高了酯化率,对提高生物油热值的作用比较明显。

[0035] 本实施例所得产品在红外吸收光谱图中的分析可知,703cm⁻¹ 附近有较强的吸收,是 -(CH₂)_n-, n > 4 面内摇摆振动 ;755cm⁻¹ 附近有较弱的吸收,是 C-Cl 的伸缩振动吸收 ;1050cm⁻¹ 附近有中等吸收,是 C-O-C 或 C-O 伸缩振动吸收 ;1432cm⁻¹ 附近有较强的吸收,是 CH₃、CH₂ 变性振动吸收,也可能是苯环的骨架振动吸收 ;1587cm⁻¹ 附近有中等的吸收,是 C=O 伸缩振动吸收 ;1640cm⁻¹ 附近有较弱的吸收,是 C=C 伸缩振动吸收 ;2976cm⁻¹ 附近有中等吸收,是饱和 C-H 的伸缩振动吸收 ;3392cm⁻¹ 附近有很强的吸收,是缔合 -OH 伸缩振动吸收,-NH₂、-NH 的伸缩振动吸收也在此范围 ;精制后的生物油中含有 :烷烃、氯代物 (有氯取代基的化合物)、酯、醚、芳环类、羧酸、醇、胺类。

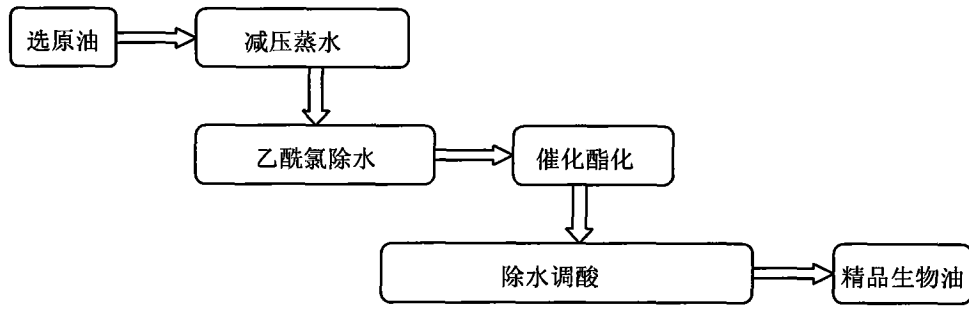


图 1

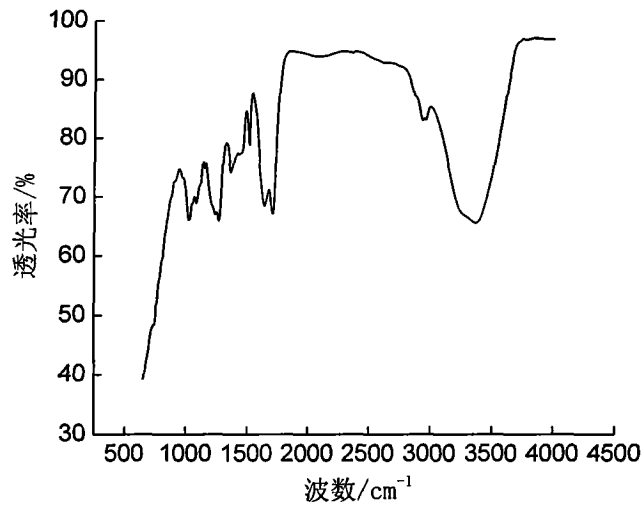


图 2

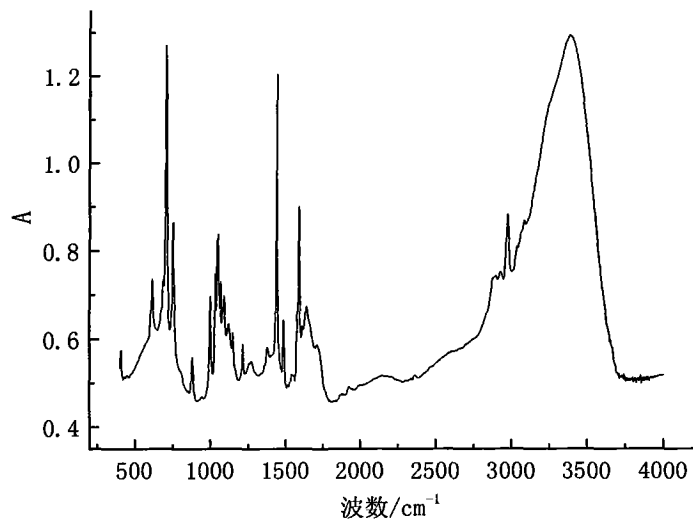


图 3