

# (12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织  
国际局

(43) 国际公布日  
2022 年 2 月 3 日 (03.02.2022)



(10) 国际公布号  
**WO 2022/021909 A1**

(51) 国际专利分类号:  
*C10G 32/02* (2006.01) *B01J 19/08* (2006.01)  
*C10G 45/00* (2006.01) *B01D 61/00* (2006.01)  
*C10L 1/02* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/083454

(22) 国际申请日: 2021 年 3 月 27 日 (27.03.2021)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:  
202010745400.0 2020 年 7 月 29 日 (29.07.2020) CN  
202010745427.X 2020 年 7 月 29 日 (29.07.2020) CN

(71) 申请人: 华中科技大学(HUAZHONG UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国湖北省武汉市洪山区珞喻路 1037 号, Hubei 430074 (CN)。

(72) 发明人: 汪一(WANG, Yi); 中国湖北省武汉市洪山区珞喻路 1037 号, Hubei 430074 (CN)。 邓

伟(DENG, Wei); 中国湖北省武汉市洪山区珞喻路 1037 号, Hubei 430074 (CN)。 熊哲(XIONG, Zhe); 中国湖北省武汉市洪山区珞喻路 1037 号, Hubei 430074 (CN)。 汪雪棚(WANG, Xuepeng); 中国湖北省武汉市洪山区珞喻路 1037 号, Hubei 430074 (CN)。 邓增通(DENG, Zengtong); 中国湖北省武汉市洪山区珞喻路 1037 号, Hubei 430074 (CN)。 陈元静(CHEN, Yuanjing); 中国湖北省武汉市洪山区珞喻路 1037 号, Hubei 430074 (CN)。 向军(XIANG, Jun); 中国湖北省武汉市洪山区珞喻路 1037 号, Hubei 430074 (CN)。 胡松(HU, Song); 中国湖北省武汉市洪山区珞喻路 1037 号, Hubei 430074 (CN)。 苏胜(SU, Sheng); 中国湖北省武汉市洪山区珞喻路 1037 号, Hubei 430074 (CN)。 江龙(JIANG, Long); 中国湖北省武汉市洪山区珞喻路 1037 号, Hubei 430074 (CN)。 徐俊(XU, Jun); 中国湖北省武汉市洪山区珞喻路 1037 号, Hubei 430074 (CN)。 韩亨

(54) Title: BIO-OIL ELECTROCHEMICAL UPGRADING METHOD AND BIO-OIL ELECTROCHEMICAL HYDROGENATION UPGRADING DEVICE

(54) 发明名称: 一种生物油电化学提质方法及生物油电化学加氢提质装置

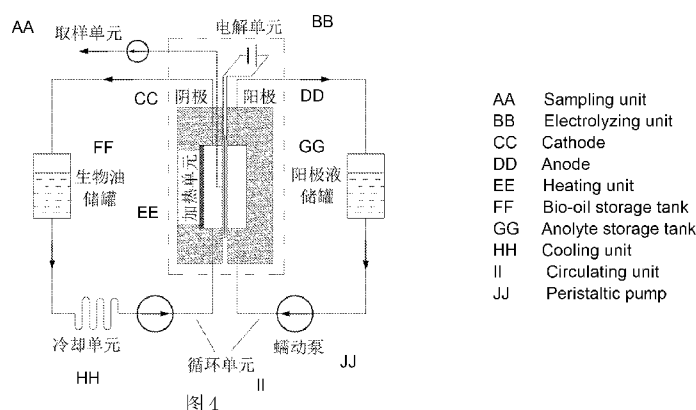


图 4

(57) Abstract: The present invention relates to the field of biomass energy utilization. Disclosed are a bio-oil electrochemical upgrading method and a bio-oil electrochemical hydrogenation upgrading device. The bio-oil electrochemical upgrading method comprises the following steps: (a) mixing bio-oil, an organic solvent, and a supporting electrolyte to obtain a catholyte; (b) preparing an acid solution as an anolyte; (c) constructing an electrochemical reactor by using the catholyte and the anolyte, and separating the catholyte from the anolyte by means of one or two ion exchange membranes, thus forming a current loop; and (d) introducing a protective gas into one side of the catholyte, and then introducing current by means of a working electrode and an anode electrode to perform electrochemical reaction, thereby implementing the electrochemical upgrading of the bio-oil. According to the present invention, the problem that carbon deposition is easily formed when the bio-oil is upgraded by a thermochemical method can be effectively solved, the bio-oil is subjected to electrochemical upgrading under mild conditions, and the content of bio-oleic acid, the content of aromatic components and the content of heavy components can be reduced by upgrading, so that the bio-oil is suitable for transportation and storage.

达 (HAN, Hengda); 中国湖北省武汉市洪山区  
珞喻路1037号, Hubei 430074 (CN)。

(74) 代理人: 华中科技大学专利中心 (HUAZHONG UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PATENT AGENCY CENTER); 中国湖北省武汉市洪山区珞喻路1037号华中科技大学东一楼340室, Hubei 430074 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 本发明属于生物质能利用领域, 公开了一种生物油电化学提质方法及生物油电化学加氢提质装置, 其中生物油电化学提质方法包括以下步骤: (a) 将生物油、有机溶剂和支持电解质混合得到阴极液; (b) 准备酸溶液作为阳极液; (c) 采用阴极液和阳极液组建电化学反应器, 阴极液与阳极液之间通过1或2个离子交换膜相隔, 并能够形成电流回路; (d) 在阴极液一侧通入保护性气体后, 通过工作电极和阳极电极通入电流以进行电化学反应, 由此即可实现生物油电化学提质。本发明能够有效解决热化学方法提质生物油易形成积碳的问题, 在温和条件下对生物油进行电化学提质, 提质可降低生物油酸含量、芳香组分含量和重质组分含量, 使得生物油适合于运输和储存。

## 一种生物油电化学提质方法及生物油电化学加氢提质装置

### 【技术领域】

本发明属于生物质能利用领域，更具体地，涉及一种生物油电化学提质方法及生物油电化学加氢提质装置。

### 【背景技术】

生物油是生物质的热解产物，是唯一以液体形式存在的含碳可再生能源。与生物质相比，生物油能量密度高，通常可达生物质能量密度的 10 倍。将生物质转化为生物油是一种有前景的生物质能低成本利用方式。然而，生物油目前仍未有成熟的可工业化的应用或处理技术。导致生物油的难处理、难应用的根本原因是其特有的物理化学特性。生物油成分复杂、酸值高、粘度大、具有腐蚀性，导致其难以进行大规模的运输和储存。生物油含氧量高、重质组分多（分子量高）、热值低，导致难以直接应用于燃烧设备。因此，生物油必须经过精制提质以提高燃料性质或提炼高附加值化学品。目前对生物油的提质方法主要是基于热化学的加氢脱氧、催化裂解、水蒸气重整等传统方法，处理过程需要在高温或高压环境下进行。然而，生物油热稳定性差，受热易结焦形成积碳，造成反应器堵塞或催化剂失活，降低提质效率，甚至导致反应难以进行。

鉴于上述情况，研发一种温和条件(如常温常压)下的生物油提质方法将具有重要应用价值。

与此同时，虽然利用生物质快速热解生产生物油、燃料气、生物炭等已成为生物质资源利用的有效途径，然而生物油由于其高粘度、高水分、高含氧量、腐蚀性和化学不稳定性等特性，直接应用受到限制。因此，在将生物油用于生产液体燃料之前应对其进行加氢提质。传统加氢提质过程均在高温下进行，然而，生物油受热易聚合，在高温下因其热不稳定性而聚合形成焦炭，堵塞催化剂活性位和反应器，影响提质过程的稳定性和寿命。鉴于上述情况，设计一种基于电化学的温和条件下的生物油加氢提质装置也非常必要。

### 【发明内容】

针对现有技术的以上缺陷或改进需求，本发明的目的在于提供一种生物油电化学提质方法及生物油电化学加氢提质装置，其中就生物油电化学提质方法而言，通过对提质方法所采用的电化学处理、以及电化学处理所采用的具体参数、条件等进行改进，与现有技术相比能够有效解决传统热化学方法提质生物油易形成积碳的问题，本发明能够在温和条件(如常温常压)下对生物油进行电化学提质，提质可降低生物油酸含量、芳香组分含量和重质组分含量，使得生物油适合于运输和储存，同时在提质过程中避免积碳的产生；而对生物油电化学加氢提质装置来说，通过对装置各组件的结构及它们的设置方式等进行改进，与现有技术相比，能够实现在恒定温度下的生物油电化学加氢提质，并可进一步通过阴极室的结构设计，同时实现电极表面生物油的在线取样。

为实现上述目的，按照本发明的一个方面，提供了一种生物油电化学提质方法，其特征在于，包括以下步骤：

(a) 将生物油、有机溶剂和支持电解质三者混合，混合得到的液体作为阴极液备用；其中，所述支持电解质用以提高电导率；

(b) 准备浓度为 0.2 -1.0 mol/L 的酸溶液作为阳极液备用；

(c) 采用所述阴极液和所述阳极液组建电化学反应器，向所述阴极液中插入工作电极，所述阳极液中插入阳极电极，所述阴极液与所述阳极液之间通过 1 个或 2 个离子交换膜相隔，并能够形成电流回路；

(d) 在所述阴极液一侧通入保护性气体后，通过所述工作电极和所述阳极电极通入电流以进行电化学反应；所述电化学反应是在 50-200mA 电流条件下反应 2-8h，由此即可实现生物油电化学提质。

作为本发明的进一步优选，所述步骤 (a) 中，所述生物油是由农林废弃物生物物质在不低于 500℃ 的高温下热解后经过冷凝直接得到的；

优选的，所述农林废弃物生物物质为稻壳、秸秆、食用菌基质、林木枝桠或树皮。

作为本发明的进一步优选，所述步骤 (a) 中，所述有机溶剂为醇类溶剂，优选为甲醇、乙醇、正丙醇或异丙醇的一种或多种；所述阴极液中生物油组分与醇

类溶剂组分的质量比满足 9:1-4:1。

作为本发明的进一步优选，所述步骤(a)中，所述支持电解质为氯化锂(LiCl)、四丁基六氟磷酸盐 ( $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ) 或四丁基四氟硼酸盐 ( $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ )，所述支持电解质在所述阴极液中的浓度为 0.1-0.2mol/L。

作为本发明的进一步优选，所述步骤(b)中，所述酸为硫酸、盐酸、高氯酸或磷酸。

作为本发明的进一步优选，所述步骤(c)中，所述电化学反应器是基于 H 型电解池，所述阴极液和所述阳极液分别位于该 H 型电解池的两侧，中间通过阳离子交换膜隔开。

作为本发明的进一步优选，所述步骤(c)中，所述电化学反应器是基于单膜双室电解池或双膜三室电解池；

当基于单膜双室电解池时，所述阴极液和所述阳极液分别位于该单膜双室电解池的两侧，中间由阳离子交换膜相隔；

当基于双膜三室电解池时，所述阴极液和所述阳极液分别位于该双膜三室电解池的两侧，通过中间室相连；所述阴极液通过阴离子交换膜与所述中间室相隔，所述阳极液通过阳离子交换膜与所述中间室相隔。

作为本发明的进一步优选，所述步骤(c)中，所述阳极电极为铂电极、钌电极、钼电极、或镍电极；

所述工作电极为金属材料电极或金属材料修饰电极；其中，所述金属材料电极选自镍电极、钌电极、钼电极、铂电极、铜电极、金电极、不锈钢电极；所述金属材料修饰电极是利用金属材料处理基底材料得到的，所述基底材料选自碳纤维布、活性炭布、玻璃碳纤维纸、碳纸、石墨片、泡沫镍，所述金属材料为铁、镍、钌、钼、或铂元素的盐，优选为  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ 、 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  或  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 。

作为本发明的进一步优选，所述金属材料修饰电极是通过浸渍法、电镀法或水热法处理得到的。

作为本发明的进一步优选，所述步骤(d)中，所述保护性气体为氮气或惰性

气体；优选的，所述惰性气体为氩气或氦气。

按照本发明的另一方面，提供了一种生物油电化学加氢提质装置，其特征在于，包括电解单元、循环单元和加热单元，其中，

所述电解单元包括阳极室（1）和阴极室（6），所述阳极室（1）和所述阴极室（6）位于由耐酸材料构成的相对密封的空间内，两者通过质子交换膜（3）相间隔；其中，所述阳极室（1）用于容纳阳极液，所述阴极室（6）用于容纳生物油；所述电解单元能够通过阳极电极（2）和阴极电极向所述阳极室（1）和所述阴极室（6）提供直流电，使所述阴极室（6）内的生物油进行电化学加氢处理，实现对生物油的提质；

所述阳极室（1）和所述阴极室（6）的下部均开设有电解液进口（9），上部均开设有电解液出口（10）；所述循环单元位于所述电解单元的外部，包括生物油循环单元和阳极液循环单元；其中，所述阴极室（6）的电解液进口（9）与电解液出口（10）通过生物油循环单元相连，能够形成封闭的循环回路；所述阳极室（1）的电解液进口（9）与电解液出口（10）通过阳极液循环单元相连，能够形成循环回路；

所述加热单元用于对所述阴极室（6）内的生物油进行加热，使这些生物油能够在预先设定的温度条件下进行电化学加氢处理。

作为本发明的进一步优选，所述加热单元由阴极室加热电阻丝、热电偶、温控器和直流电源组成，其中，所述阴极室加热电阻丝敷设于所述阴极室（6）的背面，用于与所述直流电源相连，并且，用于与该直流电源连接的接头预留在所述阴极室（6）的外部；所述热电偶用于对所述阴极室（6）内的生物油的温度进行检测，所述温控器用于根据所述热电偶检测得到的温度控制所述直流电源输出功率来改变所述阴极室加热电阻丝功率达到控制所述阴极室电解液温度的目的。

作为本发明的进一步优选，所述电化学加氢处理是在催化剂条件下进行的，所述阴极电极为导电环（5），所述导电环（5）通过催化电极（4）与所述质子交换膜（3）相连；优选的，所述催化电极（4）为以活性炭布或碳纸为基底的、且经所述催化剂修饰的电极，所述催化剂为 Ru、Pt、Pd、Ni、或 Fe 元素的盐，优

选为  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ 、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 、 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  或  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ；

所述阳极电极为网状金属电极。

作为本发明的进一步优选，所述电化学加氢处理是在催化剂条件下进行的，所述阴极电极为导电环（5），所述导电环（5）直接与所述质子交换膜（3）相连，所述质子交换膜（3）靠近阴极室（6）的一面还涂覆有所述催化剂涂层膜，所述催化剂为 Ru、Pt、Pd、Ni、或 Fe 元素的盐，优选为  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ 、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 、 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  或  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ；

所述阳极电极为网状金属电极。

作为本发明的进一步优选，所述生物油循环单元包括位于管道上的蠕动泵和生物油储罐，所述阳极液循环单元包括位于管道上的蠕动泵和阳极液储罐；

所述生物油循环单元还与冷却单元相连，所述冷却单元能够对所述生物油循环单元内的生物油进行冷却处理。

作为本发明的进一步优选，所述生物油电化学加氢提质装置还包括取样单元，所述取样单元包括毛细取样管（11）和蠕动泵，该毛细取样管（11）与所述阴极室（6）内部相连，用于在蠕动泵作用下对所述阴极室（6）内的生物油进行取样。

作为本发明的进一步优选，所述取样单元还与紫外荧光光谱分析仪和气相色谱质谱仪相连，所述紫外荧光光谱分析仪和所述气相色谱质谱仪用于对所述取样单元取样得到的生物油进行分析。

作为本发明的进一步优选，所述耐酸材料为聚四氟乙烯，所述阳极室（1）和所述阴极室（6）分别设置在 2 块带凹槽的实心聚四氟乙烯块的凹槽内，通过这 2 块聚四氟乙烯块的拼接配合密封垫片（7）形成相对密封的空间；优选的，所述密封垫片（7）为聚四氟乙烯密封垫片。

作为本发明的进一步优选，所述电解液进口（9）分别位于所述阳极室（1）和所述阴极室（6）的底部，所述电解液出口（10）分别位于所述阳极室（1）和所述阴极室（6）的侧面顶端。

作为本发明的进一步优选，在所述阳极室（1）和所述阴极室（6）的底部均设置有迷宫式扰流结构。

通过本发明所构思的生物油电化学提质方法，与现有技术相比，能够取得以下有益效果：

(1) 本发明方法与现有生物油提质技术相比，最大的优势在于本发明针对的对象是生物油全组分，不需要预先将生物油进行分离，流程简单，同时最大程度保持了生物油中的碳质组分，便于提质后的进一步加工利用。

(2) 本发明通过在电能作用下，生物油组分分子内 C-O 化学键的断裂、苯环加氢以及酸醇酯化反应的原位耦合，实现了温和条件下初步提质生物油的目的，使得生物油酸含量降低、芳香组分含量降低、重质组分含量降低，以便其更加适于运输和储存。本发明采用有机溶剂能够有效溶解生物油样品，降低其粘度，以便使生物油样品适于电解池中；同时，本发明优选采用醇类溶剂作为有机溶剂，这是因为醇类是生物油的主要组分之一，加入生物油后降低其粘度，但不会对其组分造成过多影响，便于生物油提质后直接利用。

(3) 本发明反应条件温和，整个电化学处理过程是在常温（如 20~25℃，当然也可以是在 20~60℃ 的其他温度下）、常压（即，一个标准大气压）下进行的，工艺操作简单，反应过程无结焦积碳，反应启停迅速、可精准控制反应条件，可实现间断或连续反应。本发明方法优先在 20~60℃ 条件下进行，以适合于生物油电化学提质，从而能够避免温度低于 20℃ 时生物油中组分的反应性较低、提质效率低，以及温度高于 60℃ 时析氢等副反应开始活跃、降低了提质效率等负面影响（当然，过高的温度也会导致醇类组分或溶剂蒸发，导致生物油流动性变差，影响反应进程）。

生物油具有粘度大、导电率低、对支持电解质溶解度低的特点，导致不适用于电化学方法处理。本发明采用有机溶剂（尤其是醇类溶剂），一方面能够有效溶解生物油样品，降低其粘度，以便使生物油样品适于电解池中。另一方面，配合使用在这些有机溶剂中有较高溶解度的支持电解质，以优选使支持电解质在阴极液中的浓度达到 0.1-0.2mol/L，可以克服支持电解质在生物油中溶解度低、生物油导电率低的缺点，提高生物油导电率。此外，本发明优选采用醇类溶剂作为有机溶剂，醇类溶剂的种类尤其可根据生物油中所含醇类组分确定，选择添加生物



油中本身含有的醇类溶剂，可以最大程度上减少对生物油本身组分的影响，便于提质后生物油进一步利用。以有机溶剂为醇类溶剂为例，本发明中的生物油与醇类溶剂比例优选为 9:1-4:1，非常适合于生物油电化学提质，能够避免生物油/醇类溶剂比过低时，醇类溶剂过多，醇类溶剂挥发导致生物油中有机组分流失，影响提质效果；以及生物油/醇类溶剂比过高时，生物油流动性不足，不利于电化学提质，同时，过高的生物油浓度，导致电极表面吸附态反应物质位点饱和，反应效率低等负面影响。

生物油中的芳香族组分在电化学处理过程中容易在阳极发生氧化反应而聚合，在电极表面产生积碳。本发明采用离子交换膜的形式，确保生物油只在阴极一侧参与反应。一方面可以避免生物油在阳极聚合积碳，另一方面可有效去除生物油中的酸，降低生物油腐蚀性。采用三室双膜的形式，还可以将生物油中的酸分离，经过收集后，酸可作为本方法的副产品。

本发明中的电流范围 50-200mA，是适合于生物油电化学提质的电流区间。电流与反应速率直接相关，进而影响提质效率。电流低于 50mA，电极表面参与反应的电子、质子以及吸附态反应物数量不足，生物油提质效率不高；电流高于 200mA，电极表面吸附态反应物质位点饱和，电流继续增加也不会带来提质反应强度的增加，反而导致析氢等副反应强度增加，降低了生物油提质效率，因此，本发明采用在 50-200mA 电流条件下进行电化学反应。

而本发明中的生物油电化学加氢提质装置，与现有技术相比，亦能够取得以下有益效果：

1) 本发明提供的利用电化学进行生物油加氢提质的装置结构简单并且易于操作，仅需将生物油和质子性溶剂分别从液体储罐注入循环单元，开启蠕动泵并接通阳极电极和阴极电极（阴极电极尤其可以是催化电极），便可实现对生物油的加氢提质。本发明中利用电化学加氢提质生物油的装置，其中的阳极室是阳极液（质子性溶剂）的流通腔室，阴极室是阴极液（生物油）的流通腔室，能够利用电化学方法加氢提质生物油。本发明尤其可采用催化电极，例如，以活性炭布或碳纸为基底的催化剂修饰电极，通过将催化剂负载于比表面积大、孔隙率高的碳

基基底上，增加催化剂与阴极液的接触面积和停留时间，从而提高反应效率。

2) 同时，本发明在阴极室通流凹槽的背部植入电阻丝，能够对阴极液进行加热，实现在恒定温度下生物油电化学加氢。对于不同的生物油原料，可通过优化的温度参数提高加氢效率和目标产物选择性。也就是说，本发明通过设置加热单元，能够实现对阴极液的加热，使阴极液能够在最合适的温度范围内进行反应。另外，本发明尤其可设置冷却单元，配合加热单元共同使用；该冷却单元可以为阴极液蠕动泵进口前管道上的冷却盘管和水浴冷却装置组成，能够避免由于通电发热导致阴极液温度不断升高，从而保证反应温度恒定不变。该冷却单元可以和加热单元协同作用，扩大温度调控的精度和范围。

3) 此外，本发明还可以利用取样单元，尤其可在无限接近催化电极表面处设置取样端口，实现对阴极液的在线取样，通过蠕动泵输送至分析仪器可实现对阴极液反应的原位检测，从而精确监测反应进程和加氢程度。本发明中的取样单元可由毛细取样管、蠕动泵组成，取样端口接近催化电极表面，实现对阴极液的在线取样，通过蠕动泵输送收集，送至分析仪器可实现对阴极液反应的原位检测。

4) 本发明阳/阴极室腔室底部有迷宫式扰流结构，能够使得阳/阴极液在反应腔室内产生局部回流，改善液体在腔室内的均匀性，延长液体在电极表面的反应时间。同时，阳/阴极液均采用下进上出的方式，也是为了保证液体在腔室内的均匀流动。

### 【附图说明】

图 1 是本发明实施例 1 提质后的生物油中乙酸含量随时间变化趋势图（由气相色谱-质谱联用仪 GC-MS 检测）。

图 2 是本发明实施例 1 提质后的生物油中芳香组分含量随时间变化趋势图（由紫外荧光光谱仪检测）。

图 3 是本发明实施例 1 提质前后生物油分子质量分布变化对比图（由傅里叶变换离子回旋共振质谱仪 FT-ICR MS 检测）。

图 4 是本发明提供的生物油电化学提质装置的系统图。

图 5 是本发明中电解单元的结构示意图。

图 6 是本发明中阳/阴极室腔室底部迷宫式扰流结构示意图。

图 7 是本发明实施例 8 中生物油代表性化合物在不同反应温度条件下的加氢产率。

图 5 中各附图标记的含义如下：1—阳极室，2—阳极电极，3—质子交换膜，4—催化电极，5—导电环，6—阴极室，7—密封垫片，8—紧固螺栓，9—电解液进口，10—电解液出口，11—毛细取样管，12—热电偶插孔，13—电阻丝。

### 【具体实施方式】

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。

本发明中生物油电化学提质的方法，可以包括如下步骤：

(a) 首先向醇类溶剂中加入支持电解质，再将生物油与醇类溶剂混合，混合液体作为阴极液备用；支持电解质的加入可以提高生物油的导电性；

(b) 准备浓度为 0.2 mol/L-1.0 mol/L 的酸溶液作为阳极液备用（酸溶液为质子性溶剂，能在溶液中解离出质子氢，质子氢透过阳离子交换膜进入阴极液吸附于阴极表面，为生物油加氢提供氢源）；

(c) 电化学反应器的组装：准备 H 型电解池，中间用阳离子交换膜隔开，将阴极液和阳极液分别装入 H 型电解池的两侧，在阴极液中插入工作电极，在阳极液中插入铂片电极，电极用恒电流仪连接；

(d) 在阴极液一侧通入氮气或惰性气体后，打开电源，在 50-200mA 电流条件下，反应 2-8h，实现生物油电化学提质。

另外，在步骤 (a) 中，支持电解质在阴极液中的浓度为 0.1-0.2mol/L，生物油与醇类溶剂按 9:1-4:1 的质量比混合，从而提高阴极液的导电率，降低阴极液粘度，提高生物油提质效率。

H 型电解池可以为单膜电解池或双膜电解池。当采用单膜电解池时，阴极液和阳极液分别装入 H 型电解池的两侧，中间用阳离子交换膜隔开；采用双膜三室

电解池时，在阴极液一侧采用阴离子交换膜，在阳极液一侧采用阳离子交换膜。阳离子交换膜、阴离子交换膜均可直接采用现有技术中的已知功能材料，例如，阳离子交换膜可以采用 Nafion-1035、Nafion-115 或 Nafion-117 膜等（以阳离子交换膜为例，阳离子交换膜允许阳极液中的质子氢通过进入阴极液，同时有效的将阳极液和阴极液隔离开）。

以下为具体实施例：

### 实施例 1

本实施例具体包括以下步骤：

(a) 首先向甲醇中加入 0.1 mol/L LiCl 支持电解质，再将生物油与甲醇按 4:1 的质量比混合，混合液体作为阴极液备用；

(b) 配置浓度为 0.5 mol/L 的稀硫酸溶液作为阳极液备用；

(c) 电化学反应器的组装：准备 H 型电解池，中间用 Nafion-117 阳离子交换膜隔开，将阴极液和阳极液分别装入 H 型电解池的两侧，在阴极液中插入铂片电极，在阳极液中插入铂片电极，电极用恒电流仪连接；

(d) 在阴极液一侧通入氮气 15min 后，打开电源，定电流 50mA，反应温度 20℃，反应时间 8h，实现生物油提质。提质过程中生物油中乙酸含量随时间的变化、芳香组分含量随时间的变化以及提质前后分子质量变化分别见图 1、图 2 和图 3。

图 1 是生物油电化学提质反应过程中乙酸含量随时间变化趋势图（取样间隔 2h），随着反应的进行，乙酸含量逐步降低，8h 后乙酸含量降低 54.5%。

图 2 是生物油电化学提质反应过程中芳香组分含量随时间变化趋势图（取样间隔 2h），随着反应的进行，芳香组分含量逐步降低，8h 后芳香组分含量降低 67.9%。

图 3 是生物油在提质前和经过 8h 提质后的分子质量变化，可见对于每段分子质量分布区间，其丰度均下降，说明经过提质后的生物油分子质量降低，重质组分含量降低。

### 实施例 2

本实施例所采用的阳极液稀硫酸的浓度为 0.2 mol/L，其余条件与实施例 1 相同。经过 8h 提质后生物油乙酸含量降低 26.7%，芳香组分含量降低 34.1%，生物油分子质量降低。

### 实施例 3

本实施例具体包括以下步骤：

(a) 首先向甲醇中加入 0.1 mol/L  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  支持电解质，再将生物油与甲醇按 6:1 的质量比混合，混合液体作为阴极液备用；

(b) 配置浓度为 0.5 mol/L 的稀硫酸溶液作为阳极液备用；

(c) 电化学反应器的组装：准备 H 型电解池，中间用 Nafion-117 阳离子交换膜隔开，将阴极液和阳极液分别装入 H 型电解池的两侧，在阴极液中插入碳基钉电极，在阳极液中插入铂片电极，电极用恒电流仪连接；碳基钉电极采用电镀法制备（电镀法的具体过程，可直接参考相关现有技术）。

(d) 在阴极液一侧通入氮气 15min 后，打开电源，定电流 100mA，反应温度 40℃，反应时间 2h，实现生物油提质，生物油乙酸含量降低 18.3%，芳香组分含量降低 46.0%，生物油分子质量降低。

### 实施例 4

本实施例具体包括以下步骤：

(a) 首先向甲醇中加入 0.1 mol/L LiCl 支持电解质，再将生物油与甲醇按 9:1 的质量比混合，混合液体作为阴极液备用；

(b) 配置浓度为 0.5 mol/L 的稀盐酸溶液作为阳极液备用；

(c) 电化学反应器的组装：准备 H 型电解池，中间用 Nafion-117 阳离子交换膜隔开，将阴极液和阳极液分别装入 H 型电解池的两侧，在阴极液中插入 Ni-Fe 修饰的泡沫镍电极，在阳极液中插入铂片电极，电极用恒电流仪连接；Ni-Fe 修饰的泡沫镍电极采用浸渍法制备（浸渍法的具体过程，可直接参考相关现有技术）。

(d) 在阴极液一侧通入氮气 15min 后，打开电源，定电流 200mA，反应温度 60℃，反应时间 2h，实现生物油提质，生物油乙酸含量降低 37.5%，芳香组分含量降低 65.7%，生物油分子质量降低。

## 实施例 5

本实施例具体包括以下步骤：

(a) 首先向甲醇中加入 0.1 mol/L LiCl 支持电解质，再将生物油与甲醇按 9:1 的质量比混合，混合液体作为阴极液备用；

(b) 配置浓度为 0.5 mol/L 的稀盐酸溶液作为阳极液备用；

(c) 电化学反应器的组装：准备双膜三室电解池，阳极液一侧 Nafion-117 阳离子交换膜，阴极液采用阴离子交换膜，中间腔室装入去离子水，将阴极液和阳极液分别装入 H 型电解池的两侧，在阴极液中插入镍电极，在阳极液中插入铂片电极，电极用恒电流仪连接。

(d) 在阴极液一侧通入氮气 15min 后，打开电源，定电流 200mA，反应温度 40℃，反应时间 6h，实现生物油提质，生物油乙酸含量降低 43.2%，芳香组分含量降低 66.3%，生物油分子质量降低。生物油中的酸性物质分离到中间腔室。

## 实施例 6

本实施例具体包括以下步骤：

(a) 首先向甲醇中加入 0.2 mol/L LiCl 支持电解质，再将生物油与甲醇按 4:1 的质量比混合，混合液体作为阴极液备用；

(b) 配置浓度为 1.0 mol/L 的稀硫酸溶液作为阳极液备用；

(c) 电化学反应器的组装：准备 H 型电解池，中间用 Nafion-117 阳离子交换膜隔开，将阴极液和阳极液分别装入 H 型电解池的两侧，在阴极液中插入铂片电极，在阳极液中插入铂片电极，电极用恒电流仪连接；

(d) 在阴极液一侧通入氮气 15min 后，打开电源，定电流 50mA，反应温度 20℃，反应时间 8h，实现生物油提质，生物油乙酸含量降低 71.7%，芳香组分含量降低 63.4%，生物油分子质量降低。

上述实施例中所采用的生物油，例如可以是稻壳、秸秆、食用菌基质、林木枝桠或树皮等农林废弃物生物质在 500℃ 高温下热解后经过冷凝直接得到的（当然，热解温度也可以采用高于 500℃ 的高温）。

上述实施例所处的环境温度为 20~60℃（当然，温度也可以是其他温度，只

要温度对反应体系的影响仍然使反应体系满足电化学反应所要求的溶液体系即可），气压为常压。

### 实施例 7

如图 4 所示，本发明实施例提出了一种电化学加氢提质生物油的装置，该装置包括电解单元、循环单元、加热单元、冷却单元和取样单元。

电解单元包括阳极室、阳极电极、质子交换膜、催化电极、导电环、阴极室。其中，阳极室和阴极室为带有方形凹槽的实心聚四氟乙烯块，凹槽即为阳/阴极液通流腔室，阳/阴极液进口位于凹槽底部，出口位于凹槽侧面顶端，阳极室和阴极室的进出口分别位于腔室的两侧，以便连接外部管道时阴阳极腔室进出口接口不发生干涉。腔室底部可设有迷宫式扰流结构（如图 6 所示），能够使得阳/阴极液在反应腔室内产生局部回流，改善液体在腔室内的均匀性，延长液体在电极表面的反应时间。

阳极电极为网状金属电极，如铂网电极、铜网电极。采用网状电极在导电的同时保证阳极液与质子交换膜充分接触，从而能够将吸附氢通过交换膜输送至阴极室。本实例中采用铂网作为阳极电极。

催化电极为以活性炭布或碳纸为基底的催化剂修饰电极。本实例中通过在活性炭布上负载钌催化剂。首先将一块活性炭布浸泡在  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$  溶液中，使活性炭布孔饱和。在活性炭布毛孔被溶液浸透后，用无尘纸吸除多余的溶液。然后在室温下先后通过自然蒸发和真空的方式对活性炭布进行干燥。最后，浸渍的活性炭布在 3.0MPa 和 200℃ 的反应釜中用  $\text{H}_2$  还原，即可得到本实施例中所使用的催化电极。

本实施例中的质子交换膜型号为 Nafion-117。

本实施例中的导电环为铂片导电环（导电环还可以是铜等其他金属材料，能够起到将催化电极与电源负极相连通的作用）。

阳极电极紧贴质子交换膜，并与直流电源正极相连。催化电极位于质子交换膜和导电环中间，并通过导电环与直流电源负极相连。阳极电极与阳极室之间、导电环与阴极室之间均设有一圈聚四氟乙烯垫片。上述组件依次连接并通过螺栓

和密封垫片实现固定和组装密封，最终组成电解单元。

将蠕动泵、生物油/阳极液储罐通过连接管道与阳/阴极室的进出口相连，组成循环单元（如图 4 所示）。分别向生物油储罐和阳极液储罐中注入生物油样品和阳极液。本实施例中所使用的生物油由稻壳在 500℃ 条件下热解得到，通过甲醇和二氯甲烷进行溶解和稀释后作为生物油样品。本实施例中所使用的阳极液为 1mol/L 稀硫酸溶液。

开启蠕动泵，同时向生物油储罐中通入氮气，以便排除阴极室及其循环管路中的空气。同时将冷却盘管至于恒温水浴冷却容器中。15min 后开启直流电源，通过流速为 40mL/min 的蠕动泵在系统中循环，恒温水浴使反应温度保持在 40℃，达到等温反应条件。采用恒电流方式开始提质测试。生物油样品在 2.5-3.0V 的电压范围内，以 60mA 的恒定电流反应 6 小时。通过气相色谱质谱仪对产物进行分析发现生物油中酮类、酚类和呋喃类组分含量降低，而醇类组分含量升高。可见生物油中不饱和组分经过加氢转化为相应的饱和组分。其中代表性化合物加氢产物及产率如表 1 所示。

| 序号 | 初始化合物 | 加氢产物 | 产率%  |
|----|-------|------|------|
| 1  | 羟基丙酮  | 丙二醇  | 88.3 |
| 2  | 环戊烯酮  | 环戊醇  | 79.4 |
| 3  | 苯酚    | 环己醇  | 89.9 |
| 4  | 糠醛    | 糠醇   | 88.8 |

上述实施例 7 中，取样单元为可选结构（也就是说，不需要使用取样功能时，可不设置取样单元）。

另外，若加热单元开启，则需要开启冷却单元配合使用。若加热单元不启用，随着反应进行，生物油温度升高，可以根据需要适时启动冷却单元维持温度恒定。

### 实施例 8

区别于实施例 7，本实施例中使用加热单元控制反应温度。加热单元由阴极室加热电阻丝、热电偶、温控器和直流电源组成。电阻丝敷设于阴极室背面（即，凹槽背面设置电阻丝）。阴极室顶部有毛细取样管和热电偶插孔，热电偶插入阴极室预留的插孔。通过控制阴极室反应温度，分别在 30℃、40℃、50℃、60℃、



70℃温度条件下，进行恒定电流加氢提质生物油样品。生物油代表性化合物在不同反应温度条件下的加氢产率如图7所示。

### 实施例9

区别于实施例7，本实施例中使用取样单元实现对生物油样品加氢提质过程的在线监测。取样单元由毛细取样管、蠕动泵组成。取样端口接近催化电极表面，实现对阴极液的在线取样，通过蠕动泵输送收集，然后送至分析仪器，如气相色谱质谱仪、紫外荧光光谱分析仪，可实现对反应产物的原位检测。运行时，通过调整蠕动泵流速实现定时样品采集，采集的样品立即加入甲醇稀释到适配于分析仪器的浓度，然后先后送入紫外荧光光谱分析仪和气相色谱质谱仪进行分析。通过实时的监测，对生物油加氢提质的程度进行评估，并通过电位或、温度或反应时间调节对过程进行调控。

### 实施例10

区别于实施例7，阴极催化剂直接涂覆在质子交换膜靠近阴极室的一面上（阳极侧不涂），制成催化剂涂层膜。同时取消催化电极，使导电环直接紧贴交换膜构成新的阴极。将  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$  溶液与 5%Nafion 溶液混合涂覆在质子交换膜上，形成方形催化剂涂层。省去活性炭布的优点是可以降低阴极导电环和催化剂之间的电阻，一定程度上提高反应的法拉第效率。

上述实施例7—10中，各组件所采用的具体原材料也可用现有技术中已知的具有相同功能材料替换，例如质子交换膜就可以采用其他现有技术已知的质子交换膜。

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。

## 权 利 要 求

1、一种生物油电化学提质方法，其特征在于，包括以下步骤：

(a) 将生物油、有机溶剂和支持电解质三者混合，混合得到的液体作为阴极液备用；其中，所述支持电解质用以提高电导率；

(b) 准备浓度为 0.2 -1.0 mol/L 的酸溶液作为阳极液备用；

(c) 采用所述阴极液和所述阳极液组建电化学反应器，向所述阴极液中插入工作电极，所述阳极液中插入阳极电极，所述阴极液与所述阳极液之间通过 1 个或 2 个离子交换膜相隔，并能够形成电流回路；

(d) 在所述阴极液一侧通入保护性气体后，通过所述工作电极和所述阳极电极通入电流以进行电化学反应；所述电化学反应是在 50-200mA 电流条件下反应 2-8h，由此即可实现生物油电化学提质。

2、如权利要求 1 所述生物油电化学提质方法，其特征在于，所述步骤 (a) 中，所述生物油是由农林废弃物生物质在不低于 500℃ 的高温下热解后经过冷凝直接得到的；

优选的，所述农林废弃物生物质为稻壳、秸秆、食用菌基质、林木枝桠或树皮。

3、如权利要求 1 所述生物油电化学提质方法，其特征在于，所述步骤 (a) 中，所述有机溶剂为醇类溶剂，优选为甲醇、乙醇、正丙醇或异丙醇的一种或多种；所述阴极液中生物油组分与醇类溶剂组分的质量比满足 9:1-4:1。

4、如权利要求 1 所述生物油电化学提质方法，其特征在于，所述步骤 (a) 中，所述支持电解质为氯化锂 (LiCl)、四丁基六氟磷酸盐 ( $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ) 或四丁基四氟硼酸盐 ( $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ )，所述支持电解质在所述阴极液中的浓度为 0.1-0.2mol/L。

5、如权利要求 1 所述生物油电化学提质方法，其特征在于，所述步骤 (b) 中，所述酸为硫酸、盐酸、高氯酸或磷酸。

6、如权利要求 1 所述生物油电化学提质方法，其特征在于，所述步骤 (c)

中，所述电化学反应器是基于 H 型电解池，所述阴极液和所述阳极液分别位于该 H 型电解池的两侧，中间通过阳离子交换膜隔开。

7、如权利要求 1 所述生物油电化学提质方法，其特征在于，所述步骤（c）中，所述电化学反应器是基于单膜双室电解池或双膜三室电解池；

当基于单膜双室电解池时，所述阴极液和所述阳极液分别位于该单膜双室电解池的两侧，中间由阳离子交换膜相隔；

当基于双膜三室电解池时，所述阴极液和所述阳极液分别位于该双膜三室电解池的两侧，通过中间室相连；所述阴极液通过阴离子交换膜与所述中间室相隔，所述阳极液通过阳离子交换膜与所述中间室相隔。

8、如权利要求 1 所述生物油电化学提质方法，其特征在于，所述步骤（c）中，所述阳极电极为铂电极、钌电极、钨电极、或镍电极；

所述工作电极为金属材料电极或金属材料修饰电极；其中，所述金属材料电极选自镍电极、钌电极、钨电极、铂电极、铜电极、金电极、不锈钢电极；所述金属材料修饰电极是利用金属材料处理基底材料得到的，所述基底材料选自碳纤维布、活性炭布、玻璃碳纤维纸、碳纸、石墨片、泡沫镍，所述金属材料为铁、镍、钌、钨、或铂元素的盐，优选为  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ 、 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  或  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 。

9、如权利要求 8 所述生物油电化学提质方法，其特征在于，所述金属材料修饰电极是通过浸渍法、电镀法或水热法处理得到的。

10、如权利要求 1 所述生物油电化学提质方法，其特征在于，所述步骤（d）中，所述保护性气体为氮气或惰性气体；优选的，所述惰性气体为氩气或氦气。

11、一种生物油电化学加氢提质装置，其特征在于，包括电解单元、循环单元和加热单元，其中，

所述电解单元包括阳极室（1）和阴极室（6），所述阳极室（1）和所述阴极室（6）位于由耐酸材料构成的相对密封的空间内，两者通过质子交换膜（3）相间隔；其中，所述阳极室（1）用于容纳阳极液，所述阴极室（6）用于容纳生物油；所述电解单元能够通过阳极电极（2）和阴极电极向所述阳极室（1）和所述

阴极室（6）提供直流电，使所述阴极室（6）内的生物油进行电化学加氢处理，实现对生物油的提质；

所述阳极室（1）和所述阴极室（6）的下部均开设有电解液进口（9），上部均开设有电解液出口（10）；所述循环单元位于所述电解单元的外部，包括生物油循环单元和阳极液循环单元；其中，所述阴极室（6）的电解液进口（9）与电解液出口（10）通过生物油循环单元相连，能够形成封闭的循环回路；所述阳极室（1）的电解液进口（9）与电解液出口（10）通过阳极液循环单元相连，能够形成循环回路；

所述加热单元用于对所述阴极室（6）内的生物油进行加热，使这些生物油能够在预先设定的温度条件下进行电化学加氢处理。

12、如权利要求 11 所述生物油电化学加氢提质装置，其特征在于，所述加热单元由阴极室加热电阻丝、热电偶、温控器和直流电源组成，其中，所述阴极室加热电阻丝敷设于所述阴极室（6）的背面，用于与所述直流电源相连，并且，用于与该直流电源连接的接头预留在所述阴极室（6）的外部；所述热电偶用于对所述阴极室（6）内的生物油的温度进行检测，所述温控器用于根据所述热电偶检测得到的温度控制所述直流电源输出功率来改变所述阴极室加热电阻丝功率达到控制所述阴极室电解液温度的目的。

13、如权利要求 11 所述生物油电化学加氢提质装置，其特征在于，所述电化学加氢处理是在催化剂条件下进行的，所述阴极电极为导电环（5），所述导电环（5）通过催化电极（4）与所述质子交换膜（3）相连；优选的，所述催化电极（4）为以活性炭布或碳纸为基底的、且经所述催化剂修饰的电极，所述催化剂为 Ru、Pt、Pd、Ni、或 Fe 元素的盐，优选为  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ 、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 、 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  或  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ；

所述阳极电极为网状金属电极。

14、如权利要求 11 所述生物油电化学加氢提质装置，其特征在于，所述电化学加氢处理是在催化剂条件下进行的，所述阴极电极为导电环（5），所述导电环（5）直接与所述质子交换膜（3）相连，所述质子交换膜（3）靠近阴极室（6）

的一面还涂覆有所述催化剂涂层膜，所述催化剂为 Ru、Pt、Pd、Ni、或 Fe 元素的盐，优选为  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ 、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 、 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  或  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ；

所述阳极电极为网状金属电极。

15、如权利要求 11 所述生物油电化学加氢提质装置，其特征在于，所述生物油循环单元包括位于管道上的蠕动泵和生物油储罐，所述阳极液循环单元包括位于管道上的蠕动泵和阳极液储罐；

所述生物油循环单元还与冷却单元相连，所述冷却单元能够对所述生物油循环单元内的生物油进行冷却处理。

16、如权利要求 11 所述生物油电化学加氢提质装置，其特征在于，所述生物油电化学加氢提质装置还包括取样单元，所述取样单元包括毛细取样管（11）和蠕动泵，该毛细取样管（11）与所述阴极室（6）内部相连，用于在蠕动泵作用下对所述阴极室（6）内的生物油进行取样。

17、如权利要求 16 所述生物油电化学加氢提质装置，其特征在于，所述取样单元还与紫外荧光光谱分析仪和气相色谱质谱仪相连，所述紫外荧光光谱分析仪和所述气相色谱质谱仪用于对所述取样单元取样得到的生物油进行分析。

18、如权利要求 11 所述生物油电化学加氢提质装置，其特征在于，所述耐酸材料为聚四氟乙烯，所述阳极室（1）和所述阴极室（6）分别设置在 2 块带凹槽的实心聚四氟乙烯块的凹槽内，通过这 2 块聚四氟乙烯块的拼接配合密封垫片（7）形成相对密封的空间；优选的，所述密封垫片（7）为聚四氟乙烯密封垫片。

19、如权利要求 11 所述生物油电化学加氢提质装置，其特征在于，所述电解液进口（9）分别位于所述阳极室（1）和所述阴极室（6）的底部，所述电解液出口（10）分别位于所述阳极室（1）和所述阴极室（6）的侧面顶端。

20、如权利要求 11 所述生物油电化学加氢提质装置，其特征在于，在所述阳极室（1）和所述阴极室（6）的底部均设置有迷宫式扰流结构。

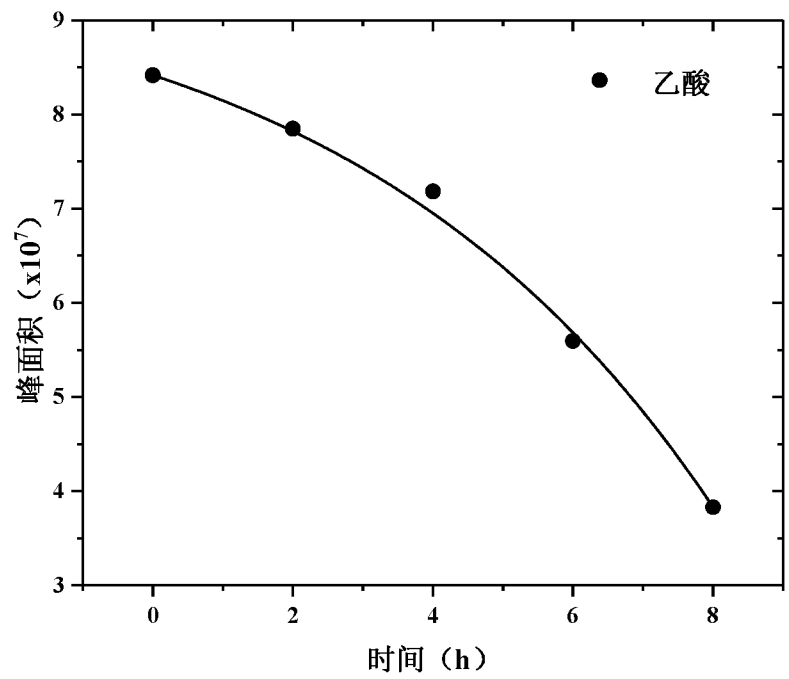


图 1

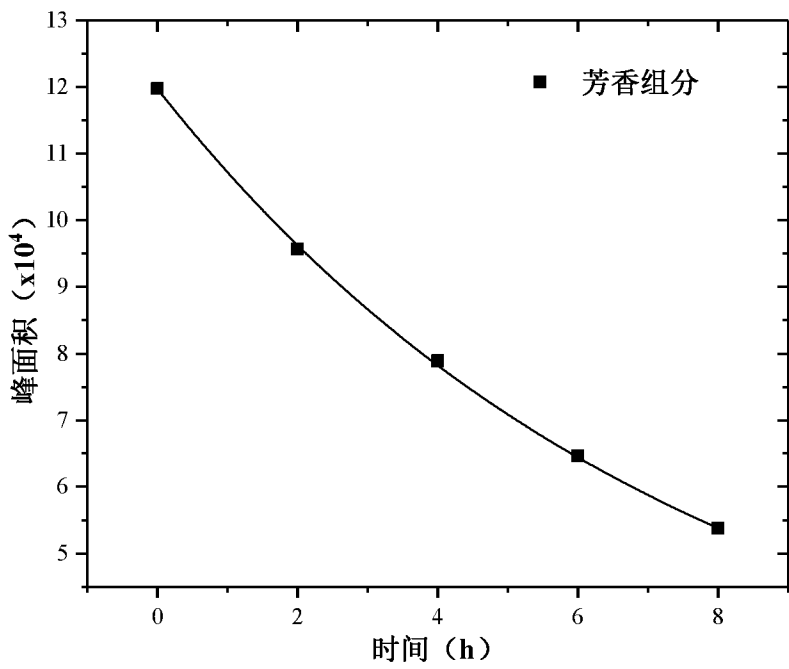


图 2

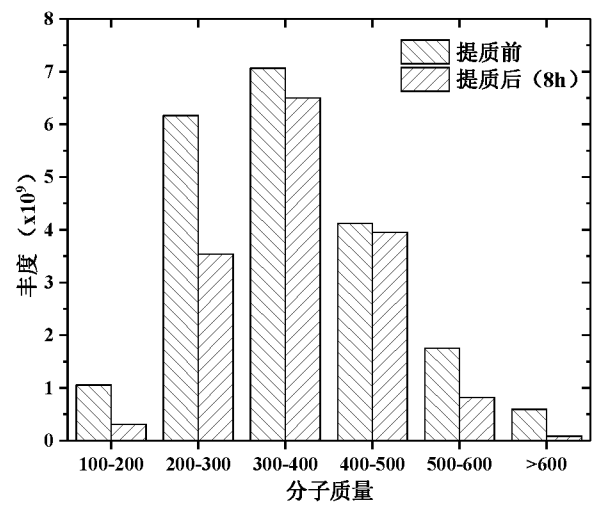


图 3

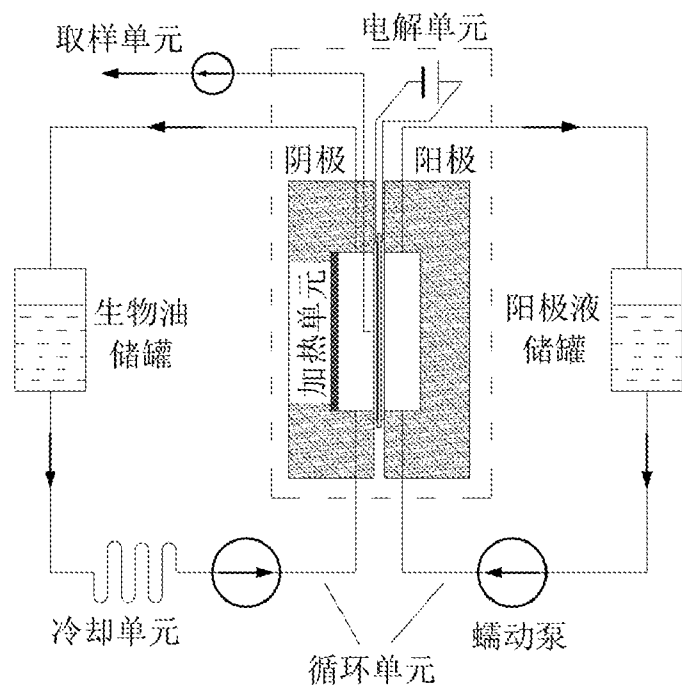


图 4

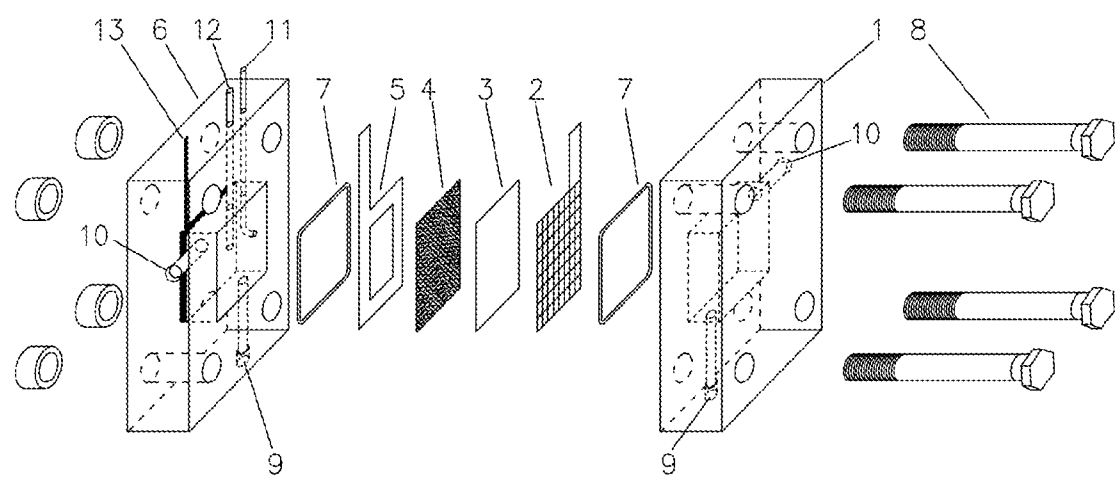


图 5

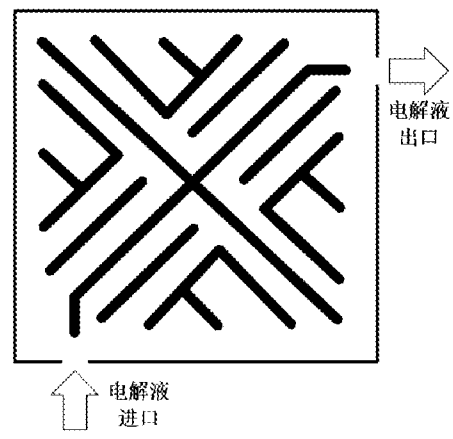


图 6

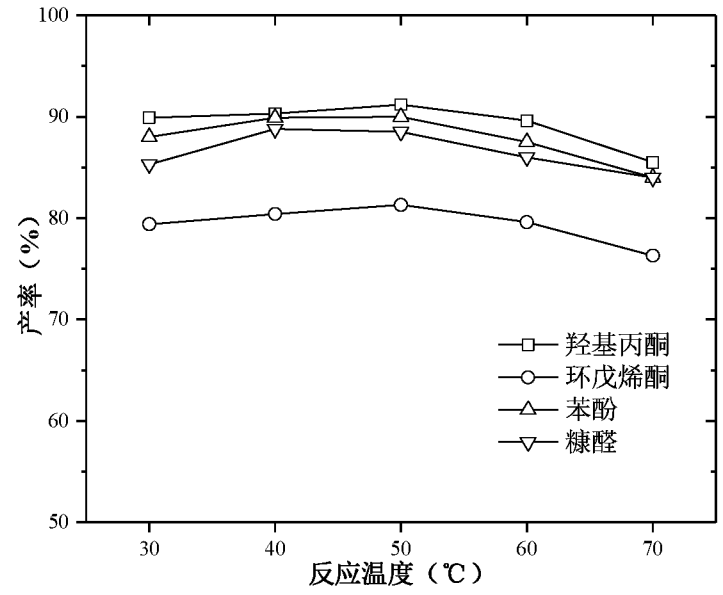


图 7



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/083454

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C10G 32/02(2006.01)i; C10G 45/00(2006.01)i; C10L 1/02(2006.01)i; B01J 19/08(2006.01)i; B01D 61/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C10G; C10L; B01J; B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, DWPI, SIPOABS, CNKI, ACS: 生物油, 生物质油, 溶剂, 电解质, 酸, 加氢, 改质, 电化学, 阳极, 阴极, bio-oil, solvent, electrolyte, acid, hydrogenat+, upgrad+, electrocatalyt+, anode, cathode.

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | Chun Ho Lam et al. "Minireview on Bio-Oil Upgrading via Electrocatalytic Hydrogenation: Connecting Biofuel Production with Renewable Power"<br>《Energy & Fuels》, Vol. 34, No. 7, 15 June 2020 (2020-06-15),<br>page 7916, section 2, page 7920, section 2.2, page 7922, section 2.4, page 7923, section 3,<br>page 7921, figure 5 | 1-20                  |
| PX        | CN 111909736 A (HUAZHONG UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 10<br>November 2020 (2020-11-10)                                                                                                                                                                                                                                   | 1-10                  |
| PX        | CN 111871350 A (HUAZHONG UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 03<br>November 2020 (2020-11-03)                                                                                                                                                                                                                                   | 11-20                 |
| A         | CN 108660477 A (HUANENG CLEAN ENERGY RESEARCH INSTITUTE) 16 October<br>2018 (2018-10-16)<br>entire document                                                                                                                                                                                                                       | 1-20                  |
| A         | WO 2013134220 A1 (UNIV MICHIGAN STATE et al.) 12 September 2013 (2013-09-12)<br>entire document                                                                                                                                                                                                                                   | 1-20                  |
| A         | CN 103497843 A (NORTHEAST AGRICULTURAL UNIVERSITY) 08 January 2014<br>(2014-01-08)<br>entire document                                                                                                                                                                                                                             | 1-20                  |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 June 2021

Date of mailing of the international search report

25 June 2021

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/  
CN)  
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing  
100088  
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/CN2021/083454**

| Patent document<br>cited in search report |            |    | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s) |            |    | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|------------|----|--------------------------------------|-------------------------|------------|----|--------------------------------------|
| CN                                        | 111909736  | A  | 10 November 2020                     | None                    |            |    |                                      |
| CN                                        | 111871350  | A  | 03 November 2020                     | None                    |            |    |                                      |
| CN                                        | 108660477  | A  | 16 October 2018                      | None                    |            |    |                                      |
| WO                                        | 2013134220 | A1 | 12 September 2013                    | US                      | 2015008139 | A1 | 08 January 2015                      |
| CN                                        | 103497843  | A  | 08 January 2014                      | CN                      | 103497843  | B  | 08 April 2015                        |

## 国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/083454

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                              |                              |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|
| <b>A. 主题的分类</b><br>C10G 32/02(2006.01)i; C10G 45/00(2006.01)i; C10L 1/02(2006.01)i; B01J 19/08(2006.01)i; B01D 61/00(2006.01)i<br>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                              |                              |
| <b>B. 检索领域</b><br>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)<br>C10G; C10L; B01J; B01D<br>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献<br>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))<br>CNABS, DWPI, SIPOABS, CNKI, ACS: 生物油, 生物质油, 溶剂, 电解质, 酸, 加氢, 改质, 电化学, 阳极, 阴极, bio-oil, solvent, electrolyte, acid, hydrogenat+, upgrad+, electrocatalyt+, anode, cathode.                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                              |                              |
| <b>C. 相关文件</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                              |                              |
| 类 型*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 引用文件, 必要时, 指明相关段落                                                                                                                                                                                                                                            | 相关的权利要求                      |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | Chun Ho Lam 等. "Minireview on Bio-Oil Upgrading via Electrocatalytic Hydrogenation: Connecting Biofuel Production with Renewable Power"<br>《Energy & Fuels》, 第34卷, 第7期, 2020年 6月 15日 (2020 - 06 - 15),<br>7916页第2节, 7920页第2.2节, 7922页2.4节, 7923页第3节, 7921页图5 | 1-20                         |
| PX                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | CN 111909736 A (华中科技大学) 2020年 11月 10日 (2020 - 11 - 10)                                                                                                                                                                                                       | 1-10                         |
| PX                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | CN 111871350 A (华中科技大学) 2020年 11月 3日 (2020 - 11 - 03)                                                                                                                                                                                                        | 11-20                        |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | CN 108660477 A (中国华能集团清洁能源技术研究院有限公司) 2018年 10月 16日<br>(2018 - 10 - 16)<br>全文                                                                                                                                                                                 | 1-20                         |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | WO 2013134220 A1 (UNIV MICHIGAN STATE 等) 2013年 9月 12日 (2013 - 09 - 12)<br>全文                                                                                                                                                                                 | 1-20                         |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | CN 103497843 A (东北农业大学) 2014年 1月 8日 (2014 - 01 - 08)<br>全文                                                                                                                                                                                                   | 1-20                         |
| <input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                              |                              |
| * 引用文件的具体类型:<br>"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件<br>"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利<br>"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)<br>"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件<br>"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件<br>"T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件<br>"X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性<br>"Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性<br>"&" 同族专利的文件 |                                                                                                                                                                                                                                                              |                              |
| 国际检索实际完成的日期                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                              | 国际检索报告邮寄日期                   |
| 2021年 6月 17日                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                              | 2021年 6月 25日                 |
| ISA/CN的名称和邮寄地址                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                              | 受权官员                         |
| 中国国家知识产权局(ISA/CN)<br>中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088<br>传真号 (86-10)62019451                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                              | 扈智静<br>电话号码 (86-010)62084762 |

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/083454

| 检索报告引用的专利文件 |            |    | 公布日<br>(年/月/日) | 同族专利             | 公布日<br>(年/月/日) |
|-------------|------------|----|----------------|------------------|----------------|
| CN          | 111909736  | A  | 2020年 11月 10日  | 无                |                |
| CN          | 111871350  | A  | 2020年 11月 3日   | 无                |                |
| CN          | 108660477  | A  | 2018年 10月 16日  | 无                |                |
| WO          | 2013134220 | A1 | 2013年 9月 12日   | US 2015008139 A1 | 2015年 1月 8日    |
| CN          | 103497843  | A  | 2014年 1月 8日    | CN 103497843 B   | 2015年 4月 8日    |