(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103215068 B
(45)授权公告日 2015.06.03

(21)申请号 201310163449.5

(22)申请日 2013.05.07

(73)专利权人 武汉凯迪工程技术研究总院有限公司
地址 430223 湖北省武汉市东湖新技术开发区江夏大道特1号凯迪大厦

(72)发明人 汪大闪 宋德臣 刘倩倩 郑申棵 詹晓东 金家琪 张岩丰

(74)专利代理机构 武汉开元知识产权代理有限公司 42104
代理人 刘志菊

(51)Int.Cl.
C10G 55/06(2006.01)

(56)对比文件
CN 102712850 A,2012.10.03,
CN 101558135 A,2009.10.14,
CN 101885986 A,2010.11.17,
Paul T.Williams等.The influence of catalyst type on the upgraded biomass pyrolysis oils.《Journal of Analytical and Applied Pyrolysis》.1995,
陈宏伟.生物油的相分离与提质.《硕士学位论文》.2013,
王予等.生物质快速热解与生物油精制研究进展.《生物质化学工程》.2011,

审查员 王亭亭

权利要求书1页 说明书8页

(54)发明名称

一种生物质热解油的改性方法

(57)摘要

本发明提供一种生物质热解油的改性方法，具体包括以下步骤：第一步破乳分层除水：向生物质热解油中加入无机盐离子和有机破乳剂，其中无机盐与生物质热解油的质量比为1:2000～1:800，有机破乳剂与生物质热解油的质量比为1:4000～1:1000，充分混合后静置，取上层生物质热解油；第二步对生物质热解油进行催化裂化改性：采用改性催化剂：1）改性催化剂：在500℃～800℃条件下，100%水蒸汽对沸石分子筛负载白土催化剂老化处理2～8h；2）取老化后的催化剂装入反应器内，将生物质热解油注入到装有催化剂的反应器中，剂油比为1:3～16；在质量空速6～15h^{-1}、反应温度380℃～700℃、反应压力0.1Mpa～0.8Mpa的条件下进行生物质热解油催化裂化改性。

CN 103215068 B

1. 一种生物质热解油的改性方法，

第一步破乳分层除水：向生物质热解油中加入无机盐离子和有机破乳剂，其中无机盐与生物质热解油的质量比为 1：2000 ～ 1：800，有机破乳剂与生物质热解油的质量比为 1：4000 ～ 1：1000，经震荡或者搅拌，充分混合后静置，待下层水溶液变得澄清且油水界面清晰时，分出上层生物质热解油和下层水溶液，取上层生物质热解油；破乳分层除水所用的无机盐为含有离子 Ca^{2+}、Na^{+}、K^{+}、Al^{3+}、Fe^{2+}、NH_4^{+}之一和 Cl^{-}、SO_4^{2-}、NO_3^{-}之一组成的无机盐；破乳分层除水所用的有机破乳剂为聚氧丙烯醚、聚氧乙烯醚、丙二醇、正丙醇中的一种；

第二步对生物质热解油进行催化裂化改性：催化裂化反应采用常规催化裂化反应器，催化裂化反应的改性催化剂采用沸石分子筛负载白土制备的改性催化剂：

1) 改性催化剂：在 500℃～ 800℃条件下，100％水蒸汽对沸石分子筛负载白土催化剂老化处理 2 ～ 8h；

2) 取一定量老化后的催化剂装入反应器内，用柱塞泵将生物质热解油注入到装有催化剂的反应器中，剂油比为 1：3 ～ 16；在质量空速 6 ～ $15h^{-1}$、反应温度 380℃～ 700℃、反应压力 0.1Mpa ～ 0.8Mpa 的条件下进行生物质热解油催化裂化改性。

2. 根据权利要求 1 所述的生物质热解油的改性方法，其特征在于：第二步的步骤 1) 采用沸石分子筛负载白土制备的改性催化剂是 REY/ 白土、REUSY/ 白土、LREHY/ 白土、ZSM-5/ 白土中的一种；成型催化剂经 1mol/L 的 NH_4NO_3溶液离子交换后，150℃～ 300℃焙烧 2 ～ 4 小时，得到脱氧选择性强的改性催化剂。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的生物质热解油的改性方法，其特征在于：破乳分层除水所用的无机盐为含有离子 Na^{+}、NH_4^{+}之一和 Cl^{-}、SO_4^{2-}之一组成的无机盐。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的生物质热解油的改性方法，其特征在于：第一步无机盐与生物质热解油的质量比为 1：1500 ～ 1：1000，有机破乳剂与生物质热解油的质量比为 1：2000 ～ 1：1300。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的生物质热解油的改性方法，其特征在于：第二步的步骤 1) 改性催化剂老化处理前，催化剂经 1mol/L 的 NH_4NO_3溶液离子交换后，再在 150℃～ 300℃焙烧 2 ～ 4 小时，得到脱氧选择性强的改性催化剂。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的生物质热解油的改性方法，其特征在于：第一步破乳分层除水时，经震荡或者搅拌时间为 3 ～ 60 分钟，充分混合后静置 20±5 分钟。

一种生物质热解油的改性方法

技术领域

[0001] 本发明提供一种生物质热解油的改性方法。具体地讲是将生物质热解油经过脱水后直接催化裂化生产燃料油的技术。

背景技术

[0002] 以石油、煤炭、天然气为主的化石能源日益枯竭。生物质能源是仅次于石油、煤炭、天然气的第四大能源，具有来源广泛、安全、可再生循环、零二氧化碳排放的优点。生物质来源主要包括农作物、树木、其他植物及秸秆等，生物质经过一系列的转换技术可以生产出不同类型能源燃料，如生物质碳化可以生产优质的固体燃料、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。生物质直接转化为液体燃料技术可将低品质、低热值的生物质能转化为高品质、高热值、易于储存和运输的液体燃料。生物质经热解液化获得的生物质热解油经过改性精制后可直接作为石化燃料的替代产品。

[0003] 生物质热解技术是在无氧条件下将生物质快速加热至高温，利用热能切断生物质大分子的化学键使之转变为低分子物质的过程。该技术自上个世纪 80 年代至今发展迅速，已经开发出多种生物质热解技术工艺。如美国佐治亚理工学院的夹带流反应器(entrained flow reactor)和太阳能研究所(SERI)的漩涡反应器(vortex reactor) 、加拿大 DynaMotive Energy Systems 的流化床反应器(fluidized bed reactor)和 ENSYN 的循环流化床反应器(upflow circulatingfluidized bed reactor)、荷兰 Twente 大学和 BTG 的旋转锥反应器(rotating cone reactor)等。其中荷兰 BTG 和加拿大 DynaMotive Energy Systems 已分别建成了日处理 30t 棕榈壳和 100t 木屑的热解液化工业示范装置，生物质热解油产油率均在 60 %(质量百分含量)以上。但是生物质的 3 种主要组分纤维素、半纤维素和木质素，在热裂解过程中受热裂解不完全同步，热解过程也未达到热力学平衡，产物组成非常复杂。其中水是生物质热解油中含量最多的单种组分，一般情况下生物质热解油的含水量达 30% ～ 40%(质量百分含量)，主要来源于原料中的水分和热裂解过程生物质发生缩聚反应所生成的水分。其次生物质热解油包含成百上千种有机化合物，如酸、醇、醚、酯、醛、酮、酚等，导致生物质热解油含氧量高、酸值高、粘度高、热值低，而且其物理化学性质非常不稳定。含氧量高导致生物质热解油随着存储时间变长粘度增加；含有的酚类物质随温度升高容易氧化，导致热解油结块硬化；生物质热解油的酸值高，在存储和使用过程中极易腐蚀设备。因此生物质热解油不能直接作为燃料广泛使用，需要经过改性精制，提高生物质热解油品质，满足液体燃料的质量要求。

[0004] CN1376766 介绍了一种直接加氢改性精制生物质热解油的方法，具体方法是在 350℃以上、10MPa 的条件下用 CoMo 加氢催化剂，直接加氢脱除生物质热解油中的氧，得到改性热解油。虽然加氢是脱氧最有效的方法，但是生物质热解油中含氧量达 40% 以上，完全脱除需消耗大量的氢气，而且加氢条件苛刻，设备工艺复杂，成本昂贵，工业生产中不具有可行性。

[0005] CN101381611 介绍了一种酯化醚化改性生物质热解油的方法，具体方法是向未经

除水的生物质热解油中加入低碳醇，在90℃～110℃条件下酯化或醚化反应5～8小时，再经过80℃～130℃减压蒸馏除去水分。该专利描述的生物质热解油含水量20%～30%，大量水的存在无疑会加大酯化反应的难度；酯化反应温度和蒸馏温度都高于80℃，而生物质热解油在高于80℃时，老化速度明显加快，会析出大量固体颗粒，稳定性变差。

[0006] CN101899334A介绍了一种对生物质热解油先除水，再进行酯化反应，达到生物质热解油除水除酸改性的目的。具体方法是向生物质热解油中加入异辛醇与水形成共沸物，在0.02Mpa、80℃水浴减压蒸馏分出大部分水分，再向脱水后的生物质热解油中加入乙酰氯，通过乙酰氯的水解除去剩余水分；完全除水后的生物质热解油与乙醇进行酯化反应，酯化反应生成的少量水经加入的无水硫酸镁脱除，最终达到生物质热解油的脱水除酸的效果。乙酰氯和生物质热解油中的水发生反应达到除水目的，脱水的同时也消耗了乙酰氯，无疑大大增加成本；酯化反应后加入无水硫酸镁继续脱水，需要重新分离硫酸镁，增加工艺难度同时必然增加了生物质热解油改性过程中的损耗。

[0007] 现有生物质热解油改性精制的方法大致如下：第一，通过精馏，包含减压精馏、反应精馏、萃取精馏除去生物质热解油中的水分；第二，脱水后的生物质热解油经过催化酯化降低酸度和粘度；第三，对生物质热解油直接加氢改性。在这些工艺过程中，加热精馏时极易使生物质热解油粘度变大甚至结块变质。同时由于生物质热解油含有较多低沸点组分，精馏过程将造成这些低沸点组分和一些有机共沸物的损耗。而催化加氢的设备一般较复杂，成本高，在生产过程中容易发生反应器堵塞和催化剂失活。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于开发一种高效的生物质热解油改性方法，提高改性后生物质热解油的物理化学品质，以克服现有技术的不足。

[0009] 本发明的技术方案：本发明的生物质热解油的改性方法具体包括以下步骤：

[0010] 第一步破乳分层除水：向生物质热解油中加入无机盐离子和有机破乳剂，其中无机盐与生物质热解油的质量比为1:2000～1:800，有机破乳剂与生物质热解油的质量比为1:4000～1:1000，经震荡或者搅拌，充分混合后静置，待下层水溶液变得澄清且油水界面清晰时，分出上层生物质热解油和下层水溶液，取上层生物质热解油；

[0011] 第二步对生物质热解油进行催化裂化改性：催化裂化反应采用常规催化裂化反应器，催化裂化反应的改性催化剂采用沸石分子筛负载白土制备的改性催化剂：

[0012] 1)改性催化剂：在500℃～800℃条件下，100%水蒸汽对沸石分子筛负载白土催化剂老化处理2～8h；

[0013] 2)取一定量老化后的催化剂装入反应器内，用柱塞泵将生物质热解油注入到装有催化剂的反应器中，剂油比为1:3～16；在质量空速6～15h^{-1}、反应温度380℃～700℃、反应压力0.1Mpa～0.8Mpa的条件下进行生物质热解油催化裂化改性。

[0014] 所述的第二步的步骤1)采用沸石分子筛负载白土制备的改性催化剂包含REY/白土、REUSY/白土、高硅REUSY/白土、LREHY/白土、ZSM-5/白土；成型催化剂经1mol/L的NH_4NO_3溶液离子交换后，150℃～300℃焙烧2～4小时，得到脱氧选择性强的改性催化剂。

[0015] 所述的破乳分层除水所用的无机盐为含有离子Ca^{2+}、Na^+、K^+、Al^{3+}、Fe^{2+}、NH_4^+、Cl^-、SO_4^{2-}、NO_3^-的无机盐。

[0016] 所述的破乳分层除水所用的有机破乳剂为聚氧丙烯醚、聚氧乙烯醚、丙二醇、正丙醇中的一种。

[0017] 优选地，所述的破乳分层除水所用的无机盐为含有离子 Na^+、NH_4^+、Cl^-、SO_4^{2-}的无机盐。

[0018] 优选地，第一步无机盐与生物质热解油的质量比为 1 :1500 ～ 1 :1000，有机破乳剂与生物质热解油的质量比为 1 :2000 ～ 1 :1300。

[0019] 优选地，所述的第二步的步骤 1）改性催化剂老化处理前，催化剂经 1mol/L 的 NH_4NO_3溶液离子交换后，再在 150℃～ 300℃焙烧 2 ～ 4 小时，得到脱氧选择性强的改性催化剂。

[0020] 优选地，所述的第一步破乳分层除水时，经震荡或者搅拌时间为 3 ～ 60 分钟，充分混合后静置 20±5 分钟。

[0021] 本发明的方法具有以下优点 :

[0022] 1. 由于采用了破乳剂与无机盐进行破乳分层除水，可在常温下进行油水分离，达到生物质热解油除水效果。破乳剂可以加速油水分离 ;无机盐破坏乳状液双电层，内向水析出速率加快，同时改变了乳化剂的亲水亲油平衡，增加油水分离效果 ;在常温下进行油水分离，可以避免生物质热解油老化。

[0023] 2. 经本发明方法破乳除水，油水分离可脱除原生物质热解油中大部分水，得含水量不超过 8%（质量比）的上层生物质热解油。少量水的存在可以降低热解油的粘度，保持生物质热解油良好流动性，使催化裂化反应进料容易。

[0024] 3. 本发明方法催化裂化反应时间极短，可在生物质热解油老化前对其进行裂化生成稳定的短链烃类和裂化气。

[0025] 4. 对催化裂化催化剂进行改性，特别是离子交换处理，增加了催化剂酸性，提高催化剂脱氧选择性，对生物质热解油脱氧更有效。

[0026] 5. 对催化裂化催化剂进行改性，催化剂具有高活性及高脱氧选择性，可以将生物质热解油中的氧以 H_2O、CO 或 CO_2形式除去，而不需要消耗还原性气体。

[0027] 6. 该工艺简单，设备低廉，成本低，容易实现大规模工业化连续生产。

具体实施方式

[0028] 下面以具体实施例来阐述本发明的技术方案 :

[0029] 实施例中，生物质热解油水分采用 GB11146 卡尔费休水分滴定法测定 ;热解油酸度采用 GB/T264-1991 石油产品酸值测定法测定 ;热解油粘度采用毛细管运动粘度计测定 ;热解油低位热值采用 GB/T18856 水煤浆发热量测定方法测定 ;热解油中的 C、H、O 采用元素分析仪测定。

[0030] 实施例 1

[0031] 取 1000g 生物质热解油置于 1500ml 的三口烧瓶中，在搅拌的过程中缓慢加入 0.5g 氯化钠和 0.25g 聚氧丙烯醚。继续搅拌 5 分钟，生物质热解油与加入的破乳剂充分混合后，将混合液转入分液漏斗中静置 20 分钟。此时下层水溶液变的清澈且水油界面清晰，分出上层生物质热解油Ⅰ和下层水溶液。

[0032] 将成型的高硅 REUSY/ 白土催化剂放入 80℃、1mol/L 的 NH_4NO_3溶液中浸泡 6 小时，

浸泡后的催化剂经干燥后在150℃的条件下焙烧3小时。焙烧过的催化剂再经600℃、100%水蒸汽老化3小时。称取200g该催化剂装入固定流化床内，在质量空速6h^{-1}、剂油比为8、反应温度450℃、反应压力0.2Mpa的条件下进行催化裂化反应。对裂化产物分析结果如表1。

[0033] 表1生物质热解油Ⅰ催化裂化改性结果(P=1atm，T=28℃)

[0034]

	收率	理化性质				元素分析(%)		
	wt%	水含量 wt%	酸度 mgKOH/100ml	运动粘度 mm^2/s	低位热值 MJ/kg	C	H	O
热解原油	—	32.3	6965	16.5	12.3	47.03	6.78	44.92
脱水热解油	—	23.4	6820	37.7	13.5	52.67	5.50	40.11
改性后产物	75.5	—	370	16.9	20.6	60.65	6.97	30.75

[0035] 实施例2

[0036] 取1000g生物质热解油置于1500ml的三口烧瓶中，在搅拌的过程中缓慢加入1g硫酸钠和1g丙二醇。继续搅拌5分钟，生物质热解油与加入的破乳剂充分混合后，将混合液转入分液漏斗中静置20分钟。此时下层水溶液变的清澈且水油界面清晰，分出上层生物质热解油Ⅱ和下层水溶液。

[0037] 将成型的REY/白土催化剂放入80℃、1mol/L的NH_4NO_3溶液中浸泡6小时，浸泡后的催化剂经干燥后在300℃的条件下焙烧4小时。焙烧过的催化剂再经800℃、100%水蒸汽老化5小时。称取200g该催化剂装入固定流化床内，以质量空速10h^{-1}、剂油比为8、反应温度550℃、反应压力0.3Mpa的条件下进行催化裂化反应。对产物分析结果如表2。

[0038] 表2生物质热解油Ⅱ催化裂化改性结果(P=1atm，T=28℃)

[0039]

	收率	理化性质				元素分析(%)		
	wt%	水含量 wt%	酸度 mgKOH/100ml	运动粘度 mm^2/s	低位热值 MJ/kg	C	H	O
热解原油	—	32.3	6965	16.5	12.3	47.03	6.78	44.92
脱水热解油	—	7.5	6621	152.8	21.5	60.59	5.22	31.59
改性后产物	90.7	—	352	17.4	30.7	70.82	8.64	19.89

[0040] 实施例3

[0041] 取1000g生物质热解油置于1500ml的三口烧瓶中，在搅拌的过程中缓慢加入0.6g氯化钠和0.3g聚氧丙烯醚。继续搅拌5分钟，生物质热解油与加入的破乳剂充分混合后，

将混合液转入分液漏斗中静置 20 分钟。此时下层水溶液变的清澈且水油界面清晰，分出上层生物质热解油III和下层水溶液。

[0042] 将成型的高硅 REUSY/ 白土催化剂放入 80℃、1mol/L 的 NH_4NO_3溶液中浸泡 6 小时，浸泡后的催化剂经干燥后在 150℃的条件下焙烧 3 小时。焙烧过的催化剂再经 600℃、100% 水蒸汽老化 3 小时。称取 200g 该催化剂装入固定流化床内，在质量空速 $6h^{-1}$、剂油比为 8、反应温度 450℃、反应压力 0.2Mpa 的条件下进行催化裂化反应。对裂化产物分析结果如表 3。

[0043] 表 3 生物质热解油III催化裂化改性结果（P=1atm，T=28℃）

[0044]

	收率	理化性质				元素分析（%）		
	wt%	水含量 wt%	酸度 mgKOH/100ml	运动粘度 mm^2/s	低位热值 MJ/kg	C	H	O
热解原油	—	32.3	6965	16.5	12.3	47.03	6.78	44.92
脱水热解油	—	18.4	6753	107.5	17.6	59.77	5.66	33.13
改性后产物	86.5	—	374	15.7	25.3	65.05	7.97	23.35

[0045] 实施例 4

[0046] 取 1000g 生物质热解油置于 1500ml 的三口烧瓶中，在震荡的过程中缓慢加入 0.5g 硫酸铵和 0.5g 聚氧乙烯醚。继续震荡 8 分钟，生物质热解油与加入的破乳剂充分混合后，将混合液转入分液漏斗中静置 20 分钟。此时下层水溶液变的清澈且水油界面清晰，分出上层生物质热解油IV和下层水溶液。

[0047] 将成型的 REUSY/ 白土催化剂放入 80℃、1mol/L 的 NH_4NO_3溶液中浸泡 6 小时，浸泡后的催化剂经干燥后在 200℃的条件下焙烧 2 小时。焙烧过的催化剂再经 700℃、100% 水蒸汽老化 6 小时。称取 200g 该催化剂装入提升管反应器内，以质量空速 $15h^{-1}$、剂油比为 3、反应温度 550℃、反应压力 0.3Mpa 的条件下进行催化裂化反应。对产物分析结果如表 4。

[0048] 表 4 生物质热解油IV催化裂化改性结果（P=1atm，T=28℃）

[0049]

	收率	理化性质				元素分析（%）		
	wt%	水含量 wt%	酸度 mgKOH/100ml	运动粘度 mm^2/s	低位热值 MJ/kg	C	H	O
热解原油	—	32.3	6965	16.5	12.3	47.03	6.78	44.92
脱水热解油	—	8.3	6794	145.5	19.7	61.78	5.50	31.56
改性后产物	80.7	—	362	14.6	28.2	70.73	7.34	19.63

[0050] 实施例 5

[0051] 取 1000g 生物质热解油置于 1500ml 的三口烧瓶中，在搅拌的过程中缓慢加入 0.5g 硫酸钠和 0.7g 丙二醇。继续搅拌 5 分钟，生物质热解油与加入的破乳剂充分混合后，将混合液转入分液漏斗中静置 20 分钟。此时下层水溶液变的清澈且水油界面清晰，分出上层生物质热解油Ⅴ和下层水溶液。

[0052] 将成型的 REY/ 白土催化剂放入 80℃、1mol/L 的 NH_4NO_3 溶液中浸泡 6 小时，浸泡后的催化剂经干燥后在 300℃的条件下焙烧 4 小时。焙烧过的催化剂再经 800℃、100% 水蒸汽老化 5 小时。称取 200g 该催化剂装入固定流化床内，以质量空速 $10h^{-1}$、剂油比为 8、反应温度 550℃、反应压力 0.3Mpa 的条件下进行催化裂化反应。对产物分析结果如表 5。

[0053] 表 5 生物质热解油Ⅴ催化裂化改性结果（P=1atm，T=28℃）

[0054]

	收率	理化性质				元素分析（%）		
	wt%	水含量 wt%	酸度 mgKOH/100ml	运动粘度 mm^2/s	低位热值 MJ/kg	C	H	O
热解原油	—	32.3	6965	16.5	12.3	47.03	6.78	44.92
脱水热解油	—	8.7	6821	144.7	19.3	61.25	5.53	31.86
改性后产物	82.5	—	362	14.4	28.7	69.73	8.04	20.91

[0055] 实施例 6

[0056] 取 1000g 生物质热解油置于 1500ml 的三口烧瓶中，在搅拌的过程中缓慢加入 1.2g 氯化钙和 0.3g 正丙醇。继续搅拌 5 分钟，生物质热解油与加入的破乳剂充分混合后，将混合液转入分液漏斗中静置 20 分钟。此时下层水溶液变的清澈且水油界面清晰，分出上层生物质热解油Ⅵ和下层水溶液。

[0057] 将成型的 LREHY/ 白土催化剂放入 80℃、1mol/L 的 NH_4NO_3 溶液中浸泡 6 小时，浸泡后的催化剂经干燥后在 200℃的条件下焙烧 2 小时。焙烧过的催化剂再经 500℃、100% 水蒸汽老化 8 小时。称取 200g 该催化剂装入固定流化床内，以质量空速 $15h^{-1}$、剂油比为 12、反

应温度 600℃、反应压力 0.3Mpa 的条件下进行催化裂化反应。对产物分析结果如表 6。

[0058] 表 6 生物质热解油Ⅵ催化裂化改性结果（P=1atm，T=28℃）

[0059]

	收率	理化性质				元素分析（%）		
	wt%	水含量 wt%	酸度 mgKOH/100ml	运动粘度 mm^2/s	低位热值 MJ/kg	C	H	O
热解原油	—	32.3	6965	16.5	12.3	47.03	6.78	44.92
脱水热解油	—	8.1	7017	146.4	20.2	61.57	5.49	31.41
改性后产物	78.6	—	347	13.3	29.5	72.27	7.89	18.49

[0060] 实施例 7

[0061] 取 1000g 生物质热解油置于 1500ml 的三口烧瓶中，在震荡的过程中缓慢加入 0.8g 氯化钠和 0.4g 聚氧乙烯醚。继续震荡 8 分钟，生物质热解油与加入的破乳剂充分混合后，将混合液转入分液漏斗中静置 20 分钟。此时下层水溶液变的清澈且水油界面清晰，分出上层生物质热解油Ⅶ和下层水溶液。

[0062] 将成型的高硅 REUSY/ 白土催化剂放入 80℃、1mol/L 的 NH_4NO_3 溶液中浸泡 6 小时，浸泡后的催化剂经干燥后在 150℃的条件下焙烧 3 小时。焙烧过的催化剂再经 600℃、100% 水蒸汽老化 3 小时。称取 200g 该催化剂装入提升管反应器内，以质量空速 $12h^{-1}$、剂油比为 16、反应温度 650℃、反应压力 0.5Mpa 的条件下进行催化裂化反应。对产物分析结果如表 7。

[0063] 表 7 生物质热解油Ⅶ催化裂化改性结果（P=1atm，T=28℃）

[0064]

	收率	理化性质				元素分析（%）		
	wt%	水含量 wt%	酸度 mgKOH/100ml	运动粘度 mm^2/s	低位热值 MJ/kg	C	H	O
热解原油	—	32.3	6965	16.5	12.3	47.03	6.78	44.92
脱水热解油	—	15.7	6926	116.4	18.2	59.89	5.22	31.61
改性后产物	74.2	—	309	12.4	32.7	75.55	7.37	15.72

[0065] 实施例 8

[0066] 取 1000g 生物质热解油置于 1500ml 的三口烧瓶中，在震荡的过程中缓慢加入 0.8g 氯化钠和 0.6g 聚氧丙烯醚。继续震荡 8 分钟，生物质热解油与加入的破乳剂充分混合后，将混合液转入分液漏斗中静置 20 分钟。此时下层水溶液变的清澈且水油界面清晰，分出上层生物质热解油Ⅷ和下层水溶液。

[0067] 将成型的 ZSM-5/ 白土催化剂放入 80℃、1mol/L 的 NH_4NO_3 溶液中浸泡 6 小时，浸泡后的催化剂经干燥后在 150℃的条件下焙烧 3 小时。焙烧过的催化剂再经 500℃、100% 水蒸汽老化 2 小时。称取 200g 该催化剂装入固定流化床内，以质量空速 $12h^{-1}$、剂油比为 16、反应温度 650℃、反应压力 0.5Mpa 的条件下进行催化裂化反应。对产物分析结果如表 8。

[0068] 表 8 生物质热解油Ⅷ催化裂化改性结果（P=1atm，T=28℃）

[0069]

	收率	理化性质				元素分析（%）		
	wt%	水含量 wt%	酸度 mgKOH/100ml	运动粘度 mm^2/s	低位热值 MJ/kg	C	H	O
热解原油	—	32.3	6965	16.5	12.3	47.03	6.78	44.92
脱水热解油	—	14.9	6875	126.7	18.6	60.61	5.28	31.60
改性后产物	75.3	—	286	10.8	33.9	81.73	7.41	8.85

[0070] 1、从实施例中可以得出，在本发明所给出的范围内，随着无机盐、有机破乳剂与生物质热解油的质量比增大，生物质热解油的脱水效果更明显。这是因为无机盐质量增加可以破坏油水双电层，提高水相极性，增加油水分离效果；有机破乳剂质量增加可以缩短油水分离时间。

[0071] 2、成型的催化剂由于其酸中心少，分布不均匀导致其脱氧选择性低且容易失活。经 1mol/L 的 NH_4NO_3 溶液离子交换后，明显增加了催化剂酸中心，并且均匀分布于催化剂，因此可以提高催化剂脱氧选择性。