

(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
2015 年 3 月 12 日 (12.03.2015)



(10) 国际公布号
WO 2015/032237 A1

- (51) 国际专利分类号:
C10L 1/02 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2014/080907
- (22) 国际申请日: 2014 年 6 月 27 日 (27.06.2014)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201310398246.4 2013 年 9 月 4 日 (04.09.2013) CN
- (71) 申请人: 东南大学 (SOUTHEAST UNIVERSITY)
[CN/CN]; 中国江苏省南京市玄武区四牌楼 2 号, Jiangsu 210096 (CN)。
- (72) 发明人: 肖睿 (XIAO, Rui); 中国江苏省南京市玄武区四牌楼 2 号, Jiangsu 210096 (CN)。 张会岩 (ZHANG, Huiyan); 中国江苏省南京市玄武区四牌楼 2 号, Jiangsu 210096 (CN)。 陈星 (CHEN, Xing); 中国江苏省南京市玄武区四牌楼 2 号, Jiangsu 210096 (CN)。 沈德魁 (SHEN, Dekui); 中国江苏省南京市玄武区四牌楼 2 号, Jiangsu 210096 (CN)。
- (74) 代理人: 江苏爱信律师事务所 (JIANGSU AIXIN LAW FIRM); 中国江苏省南京市汉中门大街 1 号金鹰汉中新城 18 层 E 座, Jiangsu 210029 (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, 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)。

[见续页]

(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR PREPARING MIXED ALCOHOL LIQUID FUEL FROM AQUEOUS PHASE BIO-OIL

(54) 发明名称: 一种水相生物油制备混合醇类液体燃料的方法和装置

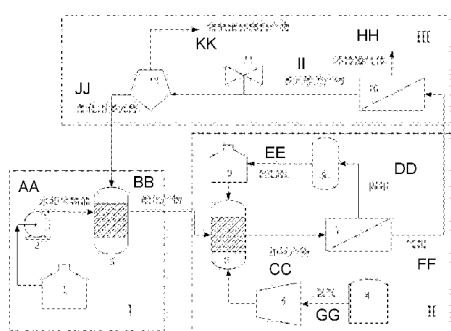


图 1 / Fig. 1

AA Aqueous phase bio-oil
BB Esterification products
CC Hydrogenation products
DD Solid phase
EE Catalyst 2
FF Gas phase
GG Hydrogen
HH Non-condensable gases
II Polyol products
JJ Polyol for esterification
KK Oxygenated liquid fuel products

(57) Abstract: An apparatus for preparing mixed alcohol liquid fuel from aqueous phase bio-oil. The apparatus comprises an esterification system (I) of the aqueous phase bio-oil, a moderate temperature catalytic hydrogenation system (II) and a separation and purification system (III). A method for preparing the mixed alcohol liquid fuel from the aqueous phase bio-oil by using the above-mentioned apparatus. The method comprises the following steps: esterifying aqueous phase bio-oil raw material; performing catalytic hydrogenation on esterification products under moderate temperature; obtaining mixed alcohol liquid fuel after separation and purification. In the method, the aqueous phase bio-oil raw material is firstly esterified to reduce the acidity of the aqueous phase bio-oil, and the stability and the catalytic hydrogenation reactivity of the aqueous phase bio-oil are increased.

(57) 摘要: 一种水相生物油制备混合醇类液体燃料的装置, 该装置包括水相生物油酯化系统 (I)、中温催化加氢系统 (II)、分离与提纯系统 (III)。一种利用上述装置进行水相生物油制备混合醇类液体燃料的方法, 该方法包括如下步骤: 对水相生物油原料进行酯化; 中温条件下对酯化产物催化加氢; 经分离提纯后得到混合醇类液体燃料。该方法先对水相生物油原料进行酯化处理, 降低水相生物油酸度, 提高水相生物油稳定性和催化加氢反应活性。

WO 2015/032237 A1

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

一种水相生物油制备混合醇类液体燃料的方法和装置

技术领域

本发明涉及生物质资源利用领域，具体涉及一种水相生物油制备混合醇类液体燃料的方法和装置。

背景技术

生物质能是唯一一种可再生碳源，它能够通过多种技术途径转化成高品位的气体和液体燃料，与现有化石燃料技术具有很大的兼容性。此外，利用生物质能可以实现 CO_2 的零排放，不会带来温室效应问题。大力开发生物质能，有利于减轻化石能源带来的污染，是我国改善能源结构，实现碳减排目标战略的重要组成部分。生物质快速热裂解技术制备液体燃料技术以其独特的优势近年来得到了迅速发展。它能以连续的工艺和工厂化生产方式将生物质转化成易储存、易运输、能量密度高的液体燃料——生物质快速热解油(以下简称“生物油”)。生物质快速热裂解技术已受到国内外的广泛关注。

生物质快速热解制备的生物油一般分为水溶相(称为水相生物油)和水不溶相生物油(称为油相生物油)，其中液体产物中 60% 以上的碳在水相生物油中，因此水相生物油具有较高的应用价值。然而从生物质直接热解获得的水相生物油仍然具有水分含量高、粘度高、热值低的缺点，目前只能在要求较低的锅炉燃油中应用，为了扩大它的应用范围必须对其进行精制处理。水相生物油品质提升工艺主要有物理方法和热化学(催化)法。物理方法有乳化法和分馏精制法，可以在一定程度上以较低成本调整与改善水相生物油特性，实现对水相生物油有机组分的有效分离与应用，但是本质问题仍然没有解决，不能从根本上改变水相生物油含氧量高、热值低以及热稳定性差的缺点。热化学(催化)方法主要有水相生物油催化裂化法以及水相生物油催化加氢法，催化裂化是通过将水相生物油在催化剂作用下裂解以获得轻质油；水相生物油催化加氢的方法可以对水相生物油进行部分脱氧、饱和不饱和键、提升液体产物中混合醇等目标产物比例且碳转化率高，获得高品质生物质基液体燃料以及高价值平台化合物。采用选择性加氢和沸石催化裂解反应耦合的方法，能将水相生物油中不稳定的酸类、醛类、酮类和糖类等化合物转化为混合醇类稳定化合物，提高水相生物油热值，获得高品质的液体燃料与化学品。

对水相生物油物化特性的研究表明，水相生物油的 pH 值较低(2~3 左右)，这是因其含有大量酸性物质，主要是低级羧酸类，如乙酸和甲酸等。酸性对水相生物油的应用极其不

利，不仅会增加储存和运输的成本，而且会腐蚀处理过程（如加氢过程）和燃烧器的主要部件。在水相生物油加氢过程中，羧酸也是催化加氢反应活性最差的组分，需要在高压、过量氢气条件下才能转化。

发明内容

本发明的目的在于提供一种先对水相生物油进行酯化处理，再对酯化产物催化加氢制取混合醇类液体燃料装置，并提供了利用该装置进行混合醇类液体燃料的制备方法，解决现有技术中水相生物油加氢品质提升过程中，水相生物油中羧酸类成分造成的反应活性差，催化加氢工艺条件要求苛刻等问题。

为解决上述问题，本发明采用以下技术方案：

一种水相生物油制备混合醇类液体燃料的装置，它包括水相生物油酯化系统、中温催化加氢系统和分离与提纯系统；所述水相生物油酯化系统包括水相生物油储罐、水相生物油泵和酯化反应器，其中，水相生物油储罐出口与水相生物油泵入口相连，水相生物油泵出口与酯化反应器水相生物油入口相连，酯化反应器出口与中温催化加氢反应器酯化产物入口相连；所述中温催化加氢系统包括氢气储罐、氢气压缩机、中温催化加氢反应器、固液分离装置、催化剂再生装置和催化剂储槽，其中，氢气储罐出口与氢气压缩机入口相连，氢气压缩机出口与中温催化加氢反应器氢气入口相连，中温催化加氢反应器加氢产物出口与固液分离装置入口相连，固液分离装置固相出口与催化剂再生装置入口相连，催化剂再生装置出口与催化剂储槽入口相连，催化剂储槽出口再与中温催化加氢反应器催化剂入口相连，固液分离装置气相出口与气液分离器入口相连；所述分离与提纯系统包括气液分离器、抽样检测点和混合醇分流装置，其中，气液分离器出口与混合醇分流装置入口相连，抽样检测点设置在气液分离器出口和混合醇分流装置入口之间，混合醇分流装置设有回流出口和产物出口，混合醇分流装置回流出口与酯化反应器醇类入口相连。

利用上述装置进行水相生物油制备混合醇类液体燃料的方法，它包括以下步骤：

步骤一、将水相生物油原料进行酯化，使水相生物油原料中的有机酸转化为酯类：将水相生物油储罐中的水相生物油原料通过水相生物油泵压入酯化反应器，水相生物油原料中的有机酸和通入的醇类发生酯化反应，有机酸被转化为酯类，得到酯化水相生物油；步骤二、在中温条件下，对酯化产物催化加氢：氢气储罐中的氢气经氢气压缩机加压，通入中温催化加氢反应器，同时分别加入步骤一得到的酯化水相生物油和催化剂，经过三相催化加氢反应后，生成的固液产物通入固液分离装置；固液分离装置分离出固相产物即催化剂，将催化剂

送入催化剂再生装置，去除催化剂表面积炭，再生后的催化剂被送入催化剂储槽中储存，再被送入中温催化加氢反应器进行循环使用；固液分离装置分离出液相产物在固液分离装置中被加热蒸发而变成气相产物；步骤三、分离提纯得到混合醇类液体燃料：将步骤二生成的气相产物送入气液分离器，经过冷却、分馏、提纯，冷凝后的液相产物即为混合醇类产物，不冷凝气体为反应产生的尾气和部分未反应的氢气；对混合醇类产物在抽样检测点处取样检测合格后，将其通入混合醇分流装置，将一部分混合醇类送入酯化反应器中，作为水相生物油原料酯化处理所需的醇类原料，进行循环利用；剩余的为产品混合醇类液体燃料。

步骤一中，所述酯化反应器工作温度为 150~280 °C，工作压力为 6~10 MPa。

步骤二中，所述中温催化加氢反应器工作温度为 100~240 °C，工作压力为 5~8 MPa；所述三相催化加氢反应在浆态床中反应；所述催化剂为镍基分子筛。

本发明的有益效果：

1. 水相生物油中羧酸类成分造成水相生物油稳定性不高，在催化转化过程中反应活性差，对催化加氢工艺条件要求苛刻，本发明方法先对水相生物油原料进行酯化处理，将水相生物油中羧酸类成分转化为中性的酯类，降低水相生物油酸度，提高水相生物油稳定性和催化加氢反应活性，相比于传统水相生物油催化加氢过程，大大提高了混合醇的收率。同时酯化预处理是降低腐蚀性、提高稳定性、减小粘度的有效手段。

2. 将制取的混合醇类液体燃料产物进行分流，一部分混合醇类回流入酯化反应器，作为酯化水相生物油的原料，实现了原料—产物—原料的循环利用。节约了购买醇类原料的成本，减少物料和能量消耗，减少废弃物排放，实现了绿色、循环工艺。

3. 本发明利用浆态床在中温条件下进行水相生物油催化加氢制取混合醇类液体燃料，与传统固定床水相生物油催化加氢技术相比，“固（催化剂）、液（水相生物油）、气（氢气）”三相在浆态床中“共混共炼”，三相反应的接触面积大且接触时间长，催化加氢的效率将显著提高（即碳转化率高且目标产物产率高），有效降低催化加氢的反应条件，如温度和压力，整个工艺流程的时间将大大缩短。

附图说明

图 1 是本发明水相生物油制备混合醇类液体燃料装置示意图。

水相生物油酯化系统 I、中温催化加氢系统 II、分离与提纯系统 III；水相生物油储罐 1、水相生物油泵 2、酯化反应器 3、氢气储罐 4、氢气压缩机 5、中温催化加氢反应器 6、固液分离装置 7、催化剂再生装置 8、催化剂储槽 9、气液分离器 10、抽样检测点 11 和混合醇分

流装置 12。

具体实施方式

下面结合附图和实施例对本发明做更进一步的解释。

一种水相生物油制备混合醇类液体燃料的装置，如图 1 所示，包括：水相生物油酯化系统 I，用于对水相生物油原料进行酯化处理，降低水相生物油酸度，提高水相生物油稳定性；中温催化加氢系统 II，用于接收氢气和水相生物油酯化系统 I 的酯化产物，在催化剂作用下经过催化加氢反应，生成加氢气相产物；分离与提纯系统 III，用于接收中温催化加氢系统 II 的加氢气相产物，分离提纯获得混合醇类液体燃料，并将部分混合醇类送入水相生物油酯化系统 I，进行循环利用。

所述水相生物油酯化系统 I 包括水相生物油储罐 1、水相生物油泵 2 和酯化反应器 3，其中，水相生物油储罐 1 出口与水相生物油泵 2 入口相连，水相生物油泵 2 出口与酯化反应器 3 水相生物油入口相连，酯化反应器 3 出口与中温催化加氢反应器 6 酯化产物入口相连。

所述中温催化加氢系统 II 包括氢气储罐 4、氢气压缩机 5、中温催化加氢反应器 6、固液分离装置 7、催化剂再生装置 8 和催化剂储槽 9，其中，氢气储罐 4 出口与氢气压缩机 5 入口相连，氢气压缩机 5 出口与中温催化加氢反应器 6 氢气入口相连，中温催化加氢反应器 6 加氢产物出口与固液分离装置 7 入口相连，固液分离装置 7 固相出口与催化剂再生装置 8 入口相连，催化剂再生装置 8 出口与催化剂储槽 9 入口相连，催化剂储槽 9 出口再与中温催化加氢反应器 6 催化剂入口相连，固液分离装置 7 气相出口与气液分离器 10 入口相连。

所述分离与提纯系统 III 包括气液分离器 10、抽样检测点 11 和混合醇分流装置 12，其中，气液分离器 10 出口与混合醇分流装置 12 入口相连，抽样检测点 11 设置在气液分离器 10 出口和混合醇分流装置 12 入口之间，混合醇分流装置 12 设有回流出口和产物出口，其中回流出口与酯化反应器 3 醇类入口相连。

利用上述装置，进行水相生物油制备混合醇类液体燃料的方法，包括如下步骤：

步骤一、将水相生物油原料进行酯化，使水相生物油原料中的有机酸转化为酯类：

将水相生物油储罐 1 中的水相生物油原料通过水相生物油泵 2 压入酯化反应器 3，水相生物油原料中的有机酸和通入的醇类发生酯化反应，有机酸被转化为酯类，水相生物油酸度降低，稳定性提高，其中酯化反应器 3 工作温度为 150~280 °C，工作压力为 6~10 MPa；

步骤二、在中温条件下，对酯化产物催化加氢：

氢气储罐 4 中的氢气经氢气压缩机 5 加压，通入中温催化加氢反应器 6，同时分别加入

步骤一酯化处理后的水相生物油和镍基分子筛催化剂，在浆态床中经过三相催化加氢反应后，生成的固液产物通入固液分离装置 7，其中，中温催化加氢反应器 6 工作温度为 100~240 °C，工作压力为 5~8 MPa；固液分离装置 7 分离出固相产物即催化剂，将催化剂送入催化剂再生装置 8，去除催化剂表面积炭，再生后的催化剂被送入催化剂储槽 9 中储存，再被送入中温催化加氢反应器 6 进行循环使用；固液分离装置 7 分离出液相产物在固液分离装置 7 中被加热蒸发而变成气相产物；

步骤三、分离提纯得到混合醇类液体燃料：

将步骤二生成的气相产物送入气液分离器 10，经过冷却、分馏、提纯，冷凝后的液相产物即为混合醇类产物，不冷凝气体为反应产生的尾气和部分未反应的氢气；对混合醇类产物在抽样检测点 11 处取样检测合格后，将其通入混合醇分流装置 12，将一部分混合醇类送入酯化反应器 3 中，作为水相生物油原料酯化处理所需的醇类原料，进行循环利用；剩余的混合醇类即为产品混合醇类液体燃料。

实施例采用的水相生物油原料来自山东某公司，其含有的组分百分比如下：醇类占 3%、酯类占 3%、醚类占 4%、酮类占 16%、酚类占 12%、酸类占 38%、醛类占 11%、其他组分占 13%。

实施例 1

利用图 1 所示装置进行水相生物油制备混合醇类液体燃料的方法，包括如下步骤：

步骤一、将水相生物油原料进行酯化，使水相生物油原料中的有机酸转化为酯类：

将水相生物油储罐 1 中 40 g 水相生物油原料通过水相生物油泵 2 压入酯化反应器 3，首先没有制备得到混合醇的情况下采用甲醇和水相生物油按质量比为 3:1 进料混合，保持反应温度为 240 °C，压力为 8 MPa，水相生物油中的有机酸和醇类发生酯化反应，反应完全，有机酸被转化为酯类，水相生物油酸度降低，稳定性有所提高。

步骤二、利用浆态床在中温条件下，对酯化产物催化加氢：

氢气储罐 4 中的 60 mL 氢气经氢气压缩机 5 加压，通入中温催化加氢反应器 6，同时分别加入步骤一酯化处理后的水相生物油和 2 g 镍基分子筛催化剂 Ni-HZSM-5，保持反应温度为 140 °C，压力为 6 MPa，反应完全；经过三相催化加氢反应后，生成的固液产物即加氢产物通入固液分离装置 7，其中，三相指固相：催化剂，液相：酯化水相生物油，气相：氢气；固液分离装置（挥发器）12 分离出固相产物即催化剂；然后将催化剂送入催化剂再生装置 8，去除催化剂表面积炭，再生后的催化剂被送入催化剂储槽 8 中储存，最后再被送入

中温催化加氢反应器 6，进行循环使用，液相产物在固液分离装置（挥发器）12 中被加热蒸发而变成气相产物。

步骤三、分离提纯得到混合醇类液体燃料：

将步骤二生成的气相产物送入气液分离器 10，经过冷却、分馏、提纯，冷凝后的液相产物即为混合醇类产物，不冷凝气体为反应产生的尾气和部分未反应的氢气；对混合醇类产物在抽样检测点 11 处取样检测合格后，将其通入混合醇分流装置 12，将一部分混合醇类送入酯化反应器 3 中，作为酯化处理水相生物油所需的醇类原料，进行循环利用，剩余的产品作为混合醇类液体燃料。

本实例中采用以上方法对水相生物油原料进行酯化加氢，情况如下：醇类占 3%、酯类占 3%、醚类占 4%、酮类占 16%、酚类占 12%、酸类占 38%、醛类占 11%、其他组分占 13%；经酯化后醇类占 64%、酯类占 21%、醚类占 3%、酮类占 4%、酚类占 6%、酸类占 2%；再经过催化加氢后醇类占 82%、酯类占 16%、醚类占 2%，实现了酸类化合物的全部转化。

实施例 2

本实施例与实施例 1 的不同点在于，步骤一反应温度为 150 °C，压力为 6 MPa；步骤二反应温度为 100 °C，压力为 5 MPa。

本实例中采用以上方法对水相生物油原料进行酯化加氢，情况如下：水相生物油原料中各组分的质量分数如下：醇类占 3%、酯类占 3%、醚类占 4%、酮类占 16%、酚类占 12%、酸类占 38%、醛类占 11%、其他组分占 13%；经酯化后醇类占 47%、酯类占 18%、醚类占 3%、酮类占 8%、酚类占 7%、醛类占 5%、酸类占 12%；再经过催化加氢后醇类占 62%、酯类占 14%、醚类占 3%，酮类占 4%、酚类占 5%、醛类占 5%、酸类占 7%。

实施例 3

本实施例与实施例 1 的不同点在于，步骤一反应温度为 280 °C，压力为 10 MPa；步骤二反应温度为 240 °C，压力为 8 MPa。

本实例中采用以上方法对水相生物油原料进行酯化加氢，情况如下：水相生物油原料中各组分的质量分数如下：醇类占 3%、酯类占 3%、醚类占 4%、酮类占 16%、酚类占 12%、酸类占 38%、醛类占 11%、其他组分占 13%；经酯化后醇类占 71%、酯类占 17%、醚类占 2%、酮类占 3%、酚类占 6%、酸类占 1%；再经过催化加氢后醇类占 86%、酯类占 13%、醚类占 1%，实现了酸类化合物的全部转化。

以上所述仅为本发明的较佳实施方式，本发明的保护范围并不以上述实施方式为限，但凡本领域普通技术人员根据本发明所揭示内容所作的等效修饰或变化，皆应纳入权利要求书中记载的保护范围内。

权利要求书

1、一种水相生物油制备混合醇类液体燃料的装置，其特征在于，它包括水相生物油酯化系统（I）、中温催化加氢系统（II）和分离与提纯系统（III）；

所述水相生物油酯化系统（I）包括水相生物油储罐（1）、水相生物油泵（2）和酯化反应器（3），其中，水相生物油储罐（1）出口与水相生物油泵（2）入口相连，水相生物油泵（2）出口与酯化反应器（3）水相生物油入口相连，酯化反应器（3）出口与中温催化加氢反应器（6）酯化产物入口相连；

所述中温催化加氢系统（II）包括氢气储罐（4）、氢气压缩机（5）、中温催化加氢反应器（6）、固液分离装置（7）、催化剂再生装置（8）和催化剂储槽（9），其中，氢气储罐（4）出口与氢气压缩机（5）入口相连，氢气压缩机（5）出口与中温催化加氢反应器（6）氢气入口相连，中温催化加氢反应器（6）加氢产物出口与固液分离装置（7）入口相连，固液分离装置（7）固相出口与催化剂再生装置（8）入口相连，催化剂再生装置（8）出口与催化剂储槽（9）入口相连，催化剂储槽（9）出口再与中温催化加氢反应器（6）催化剂入口相连，固液分离装置（7）气相出口与气液分离器（10）入口相连；

所述分离与提纯系统（III）包括气液分离器（10）、抽样检测点（11）和混合醇分流装置（12），其中，气液分离器（10）出口与混合醇分流装置（12）入口相连，抽样检测点（11）设置在气液分离器（10）出口和混合醇分流装置（12）入口之间，混合醇分流装置（12）设有回流出口和产物出口，混合醇分流装置（12）回流出口与酯化反应器（3）醇类入口相连。

2、利用权利要求 1 所述的装置进行水相生物油制备混合醇类液体燃料的方法，其特征在于，它包括以下步骤：

步骤一、将水相生物油原料进行酯化，使水相生物油原料中的有机酸转化为酯类：

将水相生物油储罐（1）中的水相生物油原料通过水相生物油泵（2）压入酯化反应器（3），水相生物油原料中的有机酸和通入的醇类发生酯化反应，有机酸被转化为酯类，得到酯化水相生物油；

步骤二、在中温条件下，对酯化产物催化加氢：

氢气储罐（4）中的氢气经氢气压缩机（5）加压，通入中温催化加氢反应器（6），同时分别加入步骤一得到的酯化水相生物油和催化剂，经过三相催化加氢反应后，生成的固液产物通入固液分离装置（7）；固液分离装置（7）分离出固相产物即催化剂，将催化剂送入催

化剂再生装置（8），去除催化剂表面积炭，再生后的催化剂被送入催化剂储槽（9）中储存，再被送入中温催化加氢反应器（6）进行循环使用；固液分离装置（7）分离出液相产物在固液分离装置（7）中被加热蒸发而变成气相产物；

步骤三、分离提纯得到混合醇类液体燃料：

将步骤二生成的气相产物送入气液分离器（10），经过冷却、分馏、提纯，冷凝后的液相产物即为混合醇类产物，不冷凝气体为反应产生的尾气和部分未反应的氢气；对混合醇类产物在抽样检测点（11）处取样检测合格后，将其通入混合醇分流装置（12），将一部分混合醇类送入酯化反应器（3）中，作为水相生物油原料酯化处理所需的醇类原料，进行循环利用；剩余的为产品混合醇类液体燃料。

3、根据权利要求 2 所述水相生物油制备混合醇类燃料的方法，其特征在于，步骤一中，所述酯化反应器（3）工作温度为 150~280 °C，工作压力为 6~10 MPa。

4、根据权利要求 2 所述水相生物油制备混合醇类燃料的方法，其特征在于，步骤二中，所述中温催化加氢反应器（6）工作温度为 100~240 °C，工作压力为 5~8 MPa。

5、根据权利要求 2 或 4 所述水相生物油制备混合醇类燃料的方法，其特征在于，步骤二中，所述三相催化加氢反应在浆态床中反应。

6、根据权利要求 5 所述水相生物油制备混合醇类燃料的方法，其特征在于，步骤二中，所述催化剂为镍基分子筛。

附 图

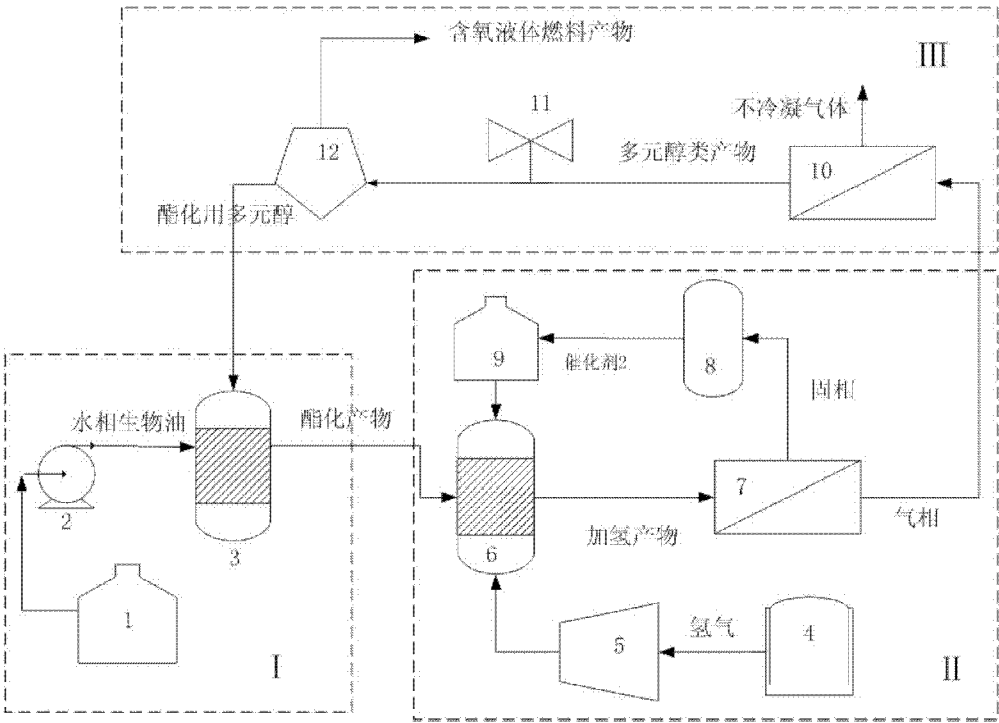


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2014/080907

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10L 1/02 (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)

C10L 1/-

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)

CNKI, VEN, CNABS: bio oil, catalyst, alcohol, ester, esterif+, hydrogenation, separat+, carboxylic acid

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 103436305 A (SOUTHEAST UNIVERSITY), 11 December 2013 (11.12.2013), claims 1-6	1-6
A	CN 102653691 A (SOUTHEAST UNIVERSITY), 05 September 2012 (05.09.2012), description, paragraphs [0008]-[0012], and figure 1	1-6
A	CN 202543163 U (SOUTHEAST UNIVERSITY), 21 November 2012 (21.11.2012), claims 1-4, and figure 1	1-6
A	CN 102925293 A (SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY), 13 February 2013 (13.02.2013), the whole document	1-6
A	CN 101643666 A (UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA), 10 February 2010 (10.02.2010), the whole document	1-6
A	WO 2012000033 A1 (IGNITE ENERGY RESOURCES LTD. et al.), 05 January 2012 (05.01.2012), the whole document	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 22 September 2014 (22.09.2014)	Date of mailing of the international search report 09 October 2014 (09.10.2014)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer HU, Xiuwen Telephone No.: (86-10) 62085015

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2014/080907

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 103436305 A	11 December 2013	None	
CN 102653691 A	05 September 2012	CN 102653691 B	01 January 2014
		WO 2013127215 A1	06 September 2013
CN 202543163 U	21 November 2012	None	
CN 102925293 A	13 February 2013	None	
CN 101643666 A	10 February 2010	CN 101643666 B	06 March 2013
WO 2012000033 A1	05 January 2012	UY 33477 A	30 December 2011
		CA 2803633 A1	05 January 2012
		AR 082072 A1	07 November 2012
		AU 2011274308 A1	24 January 2013
		EP 2588566 A1	08 May 2013
		US 2013205652 A1	15 August 2013

A. 主题的分类		
C10L 1/02 (2006.01) i		
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. 检索领域		
检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号)		
C10L 1/-		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
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))		
CNKI, VEN, CNABS: 生物油, 催化, 加氢, 醇, 酯, 分离, 羧酸, bio oil, catalyst, alcohol, ester, esterif+, hydrogenation, separat+, carboxylic acid		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 103436305 A (东南大学) 2013年 12月 11日 (2013 - 12 - 11) 权利要求1-6	1-6
A	CN 102653691 A (东南大学) 2012年 9月 05日 (2012 - 09 - 05) 说明书第[0008]-[0012]段, 图1	1-6
A	CN 202543163 U (东南大学) 2012年 11月 21日 (2012 - 11 - 21) 权利要求1-4, 图1	1-6
A	CN 102925293 A (上海交通大学) 2013年 2月 13日 (2013 - 02 - 13) 全文	1-6
A	CN 101643666 A (中国科学技术大学) 2010年 2月 10日 (2010 - 02 - 10) 全文	1-6
A	WO 2012000033 A1 (IGNITE ENERGY RESOURCES LTD等) 2012年 1月 05日 (2012 - 01 - 05) 全文	1-6
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “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) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “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 “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 “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 “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 “&” 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
2014年 9月 22日		2014年 10月 09日
ISA/CN的名称和邮寄地址		授权官员
中华人民共和国国家知识产权局 (ISA/CN) 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 中国		胡修文
传真号 (86-10)62019451		电话号码 (86-10)62085015

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2014/080907

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	103436305	A	2013年 12月 11日	无	
CN	102653691	A	2012年 9月 05日	CN	102653691 B 2014年 1月 01日
				WO	2013127215 A1 2013年 9月 06日
CN	202543163	U	2012年 11月 21日	无	
CN	102925293	A	2013年 2月 13日	无	
CN	101643666	A	2010年 2月 10日	CN	101643666 B 2013年 3月 06日
WO	2012000033	A1	2012年 1月 05日	UY	33477 A 2011年 12月 30日
				CA	2803633 A1 2012年 1月 05日
				AR	082072 A1 2012年 11月 07日
				AU	2011274308 A1 2013年 1月 24日
				EP	2588566 A1 2013年 5月 08日
				US	2013205652 A1 2013年 8月 15日