

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C10G 1/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810156000.5

[43] 公开日 2009 年 3 月 11 日

[11] 公开号 CN 101381611A

[22] 申请日 2008.10.15

[21] 申请号 200810156000.5

[71] 申请人 中国林业科学研究院林产化学工业研究所

地址 210042 江苏省南京市锁金五村 16 号

[72] 发明人 蒋剑春 徐俊明 陈洁 孙云娟
孙康

[74] 专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限公司

代理人 陆志斌

权利要求书 1 页 说明书 9 页

[54] 发明名称

生物质裂解油酯化醚化提质改性为改质生物油的方法

0.5 ~ 1.0%，热值 25.0 ~ 35.0 kJ/g，粘度 135 ~ 150 mm²/s。

[57] 摘要

本发明公开了一种生物质裂解油酯化醚化提质改性为改质生物油的方法，包括以下步骤：第一步，按质量比 $m_{\text{生物质裂解油}} : m_{\text{苄基氯}} : m_{\text{碱性溶液}} : m_{\text{低碳醇}} = 100 : 80 \sim 100 : 40 \sim 80 : 10 \sim 20$ 的比例，将生物质裂解油、低碳醇、苄基氯以及碱性溶液加入到反应釜中，在 90 ~ 110℃ 下加热至全回流状态反应 5 ~ 8h。第二步，全回流反应结束之后降温，冷凝分层，下层为澄清透明水溶液；分离上层的黑色油相，在 80℃、10Kpa 的条件下蒸馏，除去油相中的低碳醇和水，在 130 ~ 150℃、10Kpa 的条件下蒸馏，回收未反应的苄基氯后，得到产物黑色粘稠液体，按照 $m_{\text{产物}} : m_{\text{乙醇}} = 3 : 1$ 的比例稀释溶解，得改质生物油，pH 5 ~ 7，密度 1.0 ~ 1.1 g/cm³，含水量

1. 一种生物质裂解油酯化醚化提质改性为改质生物油的方法，其特征在于包括以下步骤：

第一步，按质量比 $m_{\text{生物质裂解油}}:m_{\text{苄基氯}}:m_{\text{碱性溶液}}:m_{\text{低碳醇}} = 100:80 \sim 100:40 \sim 80:10 \sim 20$ 的比例，将生物质裂解油、低碳醇、苄基氯以及碱性溶液或悬浊液加入到反应釜中，所述的碱性溶液或悬浊液为碱金属或碱土金属氢氧化物水溶液或悬浊液，加热至全回流状态反应 $5 \sim 8 \text{ h}$ ；

第二步，全回流反应结束之后降温，冷凝分层，分离上层的黑色油相，在 $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 10 Kpa 的条件下减压蒸馏，除去油相中的低碳醇和水，在 $130 \sim 150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 10 Kpa 下的条件下减压蒸馏，回收未反应的苄基氯后，得到产物黑色粘稠液体，按照 $m_{\text{产物}}:m_{\text{乙醇}} = 3:1$ 的比例稀释溶解，得改质生物油。

2. 如权利要求 1 所述生物质裂解油酯化醚化提质改性为改质生物油的方法，其特征在于所述的生物质裂解油含水量为 $20 \sim 30 \text{ \% wt}$ 。

3. 如权利要求 1 所述生物质裂解油酯化醚化提质改性为改质生物油的方法，其特征在于所用碱金属或碱土金属氢氧化物水溶液或悬浊液为 $50 \text{ \% wt}$ 的氢氧化钠、氢氧化钾中的任意一种，或是相当于质量浓度 $50 \text{ \%}$ 的氢氧化钙的悬浊液。

4. 如权利要求 1 所述生物质裂解油酯化醚化提质改性为改质生物油的方法，其特征在于所述的低碳醇为甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇中的任意一种。

生物质裂解油酯化醚化提质改性为改质生物油的方法

技术领域

本发明属于生物质能源转化技术领域，主要涉及生物质热解液化油提质改性制备燃料油的新方法。

背景技术

以石油、煤炭为主的一次能源正日益枯竭，而生物质能源是利用可再生或循环的有机物质，包括农作物、树木和其他植物及其残体等为原料，进行生物基产品、生物燃料和生物能源生产的产业。生物质裂解油是生物质直接热解液化所得到的液体产物，相比较其他的能量利用方式，生物质裂解油能量密度高，运输方便。而且这种热解油含硫和氮很少，能够大大降低排放气中 SO_x 、 NO_x 的含量，减少了对大气的污染；另一方面，因其来自于生物质，在能量利用过程中 CO_2 净排放量为零。然而，生物质热解的过程并未达到热力学平衡，所以生物质裂解油的物理化学性质不稳定，主要表现为生物油的粘度随储存时间和温度逐渐增加。另外生物油热值低、pH 值低、固体杂质含量高。

因此，需要将生物质裂解油通过各种物理、化学方法，改善生物油的各方面性能，来制备高品位燃料油。现阶段生物油的精制方法主要包括催化加氢、催化裂解、添加溶剂及乳化。然而，催化加氢设备一般都较复杂，成本较高，在操作中还容易发生反应器堵塞和催化剂失活；催化裂解普遍收率较低，而且目前仍未找到选择性好、转化率高、结焦率低的催化剂；添加甲醇和乙醇等溶剂可以减小生物油的粘度，还减小了油的酸性，增加生物油的挥发分和热值，是常用的生物油稳定方法，但是单纯添加溶剂不能有效的改善生物油的含氧量、含水量、热值以及燃烧性能；乳化方法无需过多的化学转化操作，但乳化的成本和乳化需要的能量投入较大；此外，作为汽车用油，乳化油对发动机的腐蚀比较严重。因此，上述技术目前都没有被广泛采用。

从生物油组成结构来看，酚类、羧酸是影响生物油性能的主要两大类化合物。其中酚类化合物中的酚羟基不但易被氧化，而且会在羧酸的催化下，与热解油中

的醛类发生缩合反应,造成生物油储存时的粘度随时间的延长而增加,影响生物油的储存稳定性。而羧酸类化合物的存在使得生物油显较强的酸性,储存和使用时易腐蚀设备;此外,羧酸、酚类化合物能够与水形成氢键,使得生物油中的水分分离不能通过常规方法得以实现。而其他含氧化合物如醇、醚、酮等,性质稳定,也不会对生物油的燃烧性能产生较大的影响。

发明内容

为了解决现有技术中存在的生物质裂解油物理化学性质不稳定、热值低、工艺复杂的缺点,本发明提供了一种生物质裂解油酯化醚化提质改性为改质生物油的方法,工艺简单,生产的改质生物油热值高,物理化学性质稳定。

本发明的技术方案为:一种生物质裂解油酯化醚化提质改性为改质生物油的方法,包括以下步骤:

第一步,按质量比 $m_{\text{生物质裂解油}}:m_{\text{苄基氯}}:m_{\text{碱性溶液}}:m_{\text{低碳醇}} = 100:80 \sim 100:40 \sim 80:10 \sim 20$ 的比例,将生物质裂解油、低碳醇、苄基氯以及碱性溶液加入到反应釜中,所述的碱性溶液为碱金属或碱土金属氢氧化物水溶液或悬浊液,在 $90 \sim 110^{\circ}\text{C}$ 下加热至全回流状态反应 $5 \sim 8\text{ h}$;所述的生物质裂解油含水量为 $20 \sim 30\% \text{ wt}$ 。所用碱溶液为碱金属或碱土金属氢氧化物水溶液为 $50\% \text{ wt}$ 的氢氧化钠、氢氧化钾中的任意一种,或者是相当于质量浓度 50% 的氢氧化钙的悬浊液,优选氢氧化钾水溶液。所述的低碳醇为甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇中的任意一种,优选无水乙醇。

第二步,全回流反应结束之后降温,冷凝分层,下层为澄清透明溶液;分离上层的黑色油相,在 80°C 、 10 Kpa 的条件下蒸馏,除去油相中的低碳醇和水,在 $130 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、 10 Kpa 的条件下蒸馏,回收未反应的苄基氯后,得到产物黑色粘稠液体,按照 $m_{\text{产物}}:m_{\text{乙醇}} = 3:1$ 的比例稀释溶解,得改质生物油。

本发明相比较已有的生物质裂解油改性技术,具有如下优点:

1. 由于引入了高效的相转移催化技术,最大限度的提高了生物油中羧酸和酚羟基的转化率,促进了反应的正向进行,并提高了酯化、醚化反应速率,所得产品具有较好的油溶性,能与甲醇、乙醇、乙酸乙酯互溶。

- 2. 按照溶解性的差异对生物质裂解油中的组份进行了有效的改性和分离，降低了改性油的含水量，含水量下降至 0.5~1%wt，热值提高至 30~31.5MJ/kg。
- 3. 将生物质裂解油中的羧酸、酚转化为酯类、醚等化合物并得到了分离，使得改性油的 pH 值得到了较大的提高，pH 值升高至 5~8，改性油的腐蚀性明显降低。由于酸性降低，两种改性油即轻油和重油中的缩合反应速率大大降低，其储存稳定性明显改善。
- 4. 采用苺基氯为改性剂，在同一反应中同时将酚类和羧酸转化为相应的苯醚、酯类化合物，不仅降低了生物油酸性、提升了生物油的热值和品位，而且通过简单的分相操作，就能够实现了生物油中的水分分离。

具体实施方式

实验用生物质裂解油是以木屑为原料，通过流态化快速热解气化、快速冷凝所得到的液体产品，热解温度 450~550℃，通过旋风分离所得固定碳质量收率 24%wt，液体质量收率 56%wt，不凝性气体质量收率 20%wt。具体制备方法参考 J L Zheng, X F Zhu, Q X Guo. Thermal conversion of rice husks and sawdust to liquid fuel. Waste Manage. 2006, 26 : 1430~1435。改性前已在冰箱中存储 6 个月。主要性能指标见表 1。

表 1 生物油的物性分析

元素分析	C %	39.92
	H %	8.15
	O %	51.07
	N %	0.61
水分/%	33	
pH	2.82	
热值 /MJ/Kg	14.3	
密度 / g/ml	1.16	
粘度 ^a / mm ² /s (30℃)	18.5	

a. 在 30℃测量的粘度值。

一种生物质裂解油酯化醚化提质改性为改质生物油的方法，包括以下步骤：

第一步，按质量比 $m_{\text{生物质裂解油}}:m_{\text{苺基氯}}:m_{\text{碱性溶液}}:m_{\text{低碳醇}}=100:80\sim100:40\sim80:10\sim$

20 的比例, 此比例可以是 $m_{\text{生物质裂解油}}:m_{\text{苄基氯}}:m_{\text{碱性溶液}}:m_{\text{低碳醇}}=100:80:40:10$ 、 $100:100:80:20$ 或者 $100:86:62:16$ 等比值, 将生物质裂解油、低碳醇、苄基氯以及碱性溶液加入到反应釜中, 所述的碱性溶液为碱金属或碱土金属氢氧化物水溶液或悬浊液, 在 $90\sim110^{\circ}\text{C}$ 下加热至全回流状态反应 $5\sim8\text{ h}$, 反应时间可以是 5 h 、 6 h 、 8 h ; 所述的生物质裂解油含水量为 $20\sim30\%\text{ wt}$ 。所用碱溶液为碱金属或碱土金属氢氧化物水溶液为 $50\%\text{ wt}$ 的氢氧化钠、氢氧化钾中的任意一种, 或者是相当于质量浓度 50% 的氢氧化钙的悬浊液, 优选氢氧化钾水溶液。所述的低碳醇为甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇中的任意一种, 优选无水乙醇。

第二步, 全回流反应结束之后降温, 冷凝分层, 下层为澄清透明水溶液; 分离上层的黑色油相, 在 80°C 、 10 Kpa 的条件下蒸馏, 除去油相中的低碳醇和水, 在 $130\sim150^{\circ}\text{C}$ 、 10 Kpa 的条件下蒸馏, 回收未反应的苄基氯后, 得到产物黑色粘稠液体, 按照 $m_{\text{产物}}:m_{\text{乙醇}}=3:1$ 的比例稀释溶解, 得改质生物油。

实施例 1:

将 100 g 生物质裂解油加入带有机械搅拌、冷凝管、温度计的四口烧瓶。滴加质量浓度为 50% 的 KOH 水溶液, 约消耗 40 g 水溶液。所得的混合物均一, 有较好的水溶性, 没有沉淀。之后加入苄基氯 80 g 、 10 g 无水乙醇作为均相溶剂, 在 90°C 反应 5 h 。反应结束后静止分相, 下层为澄清透明 KCl 水溶液; 分离上层的黑色油相, 在 80°C 、 10 Kpa 的条件下减压蒸馏, 直至无馏出物, 以除去油相中残留的乙醇和水, 在 $130\sim150^{\circ}\text{C}$ 、 10 Kpa , 回收未反应的苄基氯后, 得到 61 g 黑色粘稠液体, 按照 $m_{\text{产物}}:m_{\text{乙醇}}=3:1$ 的比例用无水乙醇稀释溶解, 得到改性生物油, pH 值为 5.82 , 密度 1.04 g/cm^3 , 含水量 $0.72\%\text{ wt}$, 热值 31.2 kJ/g , 粘度 $145.2\text{ mm}^2/\text{s}$ 。

实施例 2:

将 100 g 生物质热解油加入带有机械搅拌、冷凝管、温度计的四口烧瓶。滴加质量浓度为 $50\%\text{ KOH}$ 水溶液, 约消耗 80 g 水溶液, 所得混合物均一, 有较好的水溶性, 没有沉淀。之后加入苄基氯 100 g 、 20 g 乙醇作为均相溶剂, 在 110°C 反应 8 h 。反应结束后静止分相, 下层为澄清透明 KCl 水溶液; 分离上层的黑

色油相, 在 80 °C、10 Kpa 的条件下蒸馏, 直至无馏出物, 以除去油相中残留的乙醇和水, 在 130~150 °C、10 Kpa 条件下减压蒸馏, 回收未反应的苄基氯后, 得到 65 g 黑色粘稠液体, 按照 $m_{\text{产物}}:m_{\text{乙醇}} = 3:1$ 的比例用无水乙醇稀释溶解, 得到改性生物油, pH 6.72, 密度 1.05 g/cm³, 含水量 0.83 %wt, 热值 31.5 kJ/g, 粘度 141.7 mm²/s。

实施例 3:

将 100 g 生物质热解油加入带有机械搅拌、冷凝管、温度计的四口烧瓶。滴加质量浓度为 50 % KOH 水溶液, 约消耗 60 g 水溶液, 所得混合物均一, 有较好的水溶性, 没有沉淀。之后加入苄基氯 90 g、15 g 乙醇作为均相溶剂, 在 100 °C 反应 8 h。反应结束后静止分相, 下层为澄清透明 KCl 水溶液; 分离上层的黑色油相, 在 80 °C、10 Kpa 的条件下蒸馏, 直至无馏出物, 以除去油相中残留的乙醇和水, 在 130~150 °C、10 Kpa 下减压蒸馏, 回收未反应的苄基氯后, 得到 63 g 黑色粘稠液体, 按照 $m_{\text{产物}}:m_{\text{乙醇}} = 3:1$ 的比例用无水乙醇稀释溶解, 得到改性生物油, pH 6.52, 密度 1.03 g/cm³, 含水量 0.78 %, 热值 31.1 kJ/g, 粘度 139.7 mm²/s。

实施例 4:

将 100 g 生物质热解油加入带有机械搅拌、冷凝管、温度计的四口烧瓶。滴加质量浓度为 50 % 的 NaOH 水溶液, 约消耗 29.0 g 水溶液。所得的混合物均一, 有较好的水溶性, 没有沉淀。之后加入苄基氯 80 g、10 g 乙醇作为均相溶剂, 在 100 °C 反应 5 h。反应结束后静止分相, 下层为澄清透明 NaCl 水溶液; 分离上层的黑色油相, 在 80 °C、10 Kpa 的条件下减压蒸馏, 直至无馏出物, 以除去油相中残留的乙醇和水, 在 130~150 °C、10 Kpa 下回收未反应的苄基氯后, 得到 59 g 黑色粘稠液体, 按照 $m_{\text{产物}}:m_{\text{乙醇}} = 3:1$ 的比例用无水乙醇稀释溶解, 得到改性生物油, pH 6.82, 密度 1.03 g/cm³, 含水量 0.82 %, 热值 30.6 kJ/g, 粘度 137.4 mm²/s。

实施例 5:

将 100 g 生物质热解油加入带有机械搅拌、冷凝管、温度计的四口烧瓶。滴加 50 % wt 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬浊液, 约消耗 26.5 g 水溶液。所得混合物均一, 有较好的水溶性, 没有沉淀。之后加入苺基氯 80 g、10 g 乙醇作为均相溶剂, 在 100 °C 反应 5 h。反应结束后静止分相, 下层为澄清透明 CaCl_2 水溶液; 分离上层的黑色油相, 在 80 °C、10 Kpa 的条件下减压蒸馏, 直至无馏出物, 以除去油相中残留的乙醇和水, 在 130 ~ 150 °C、10 Kpa 下减压蒸馏, 回收未反应的苺基氯后, 得到 56 g 黑色粘稠液体, 按照 $m_{\text{产物}}:m_{\text{乙醇}} = 3:1$ 的比例用无水乙醇稀释溶解, 得到改性生物油, pH 6.34, 密度 1.02 g/cm³, 含水量 0.92 %, 热值 28.6 kJ/g, 粘度 135.6 mm²/s。

实施例 6:

将 100 g 生物质热解油加入带有机械搅拌、冷凝管、温度计的四口烧瓶。滴加质量浓度为 50 % KOH 水溶液, 约消耗 40.0 g 水溶液。所得的混合物均一, 有较好的水溶性, 没有沉淀。之后加入苺基氯 80 g、10 g 甲醇作为均相溶剂, 在 90 °C 反应 5 h。反应结束后静止分相, 下层为澄清透明 KCl 水溶液; 分离上层的黑色油相, 在 80 °C、10 Kpa 的条件下蒸馏, 直至无馏出物, 以除去油相中残留的乙醇和水, 在 130 ~ 150 °C、10 Kpa 回收未反应的苺基氯后, 得到 62 g 黑色粘稠液体, 按照 $m_{\text{产物}}:m_{\text{乙醇}} = 3:1$ 的比例用无水乙醇稀释溶解, 得到改性生物油, pH 6.82, 密度 1.03 g/cm³, 含水量 0.82 %, 热值 26.3 kJ/g, 粘度 137.4 mm²/s。

实施例 7:

将 100 g 生物质热解油加入带有机械搅拌、冷凝管、温度计的四口烧瓶。滴加质量浓度为 50 % KOH 水溶液, 约消耗 40.0 g 水溶液。所得的混合物均一, 有较好的水溶性, 没有沉淀。之后加入苺基氯 80 g、10 g 丙醇作为均相溶剂, 在 100 °C 反应 5 h。反应结束后静止分相, 下层为澄清透明 KCl 水溶液; 分离上层的黑色油相, 在 80 °C、10 Kpa 的条件下蒸馏, 直至无馏出物, 以除去油相中残留的乙醇和水, 在 130 ~ 150 °C、10 Kpa 减压蒸馏, 回收未反应的苺基氯后, 得到 64 g 黑色粘稠液体, 按照 $m_{\text{产物}}:m_{\text{乙醇}} = 3:1$ 的比例用无水乙醇稀释溶解, 得到改性生物油, pH 6.42, 密度 1.06 g/cm³, 含水量 0.77 %, 热值 32.3 kJ/g, 粘度

141.6 mm²/s。

实施例 8:

将 100 g 生物质热解油加入带有机械搅拌、冷凝管、温度计的四口烧瓶。滴加质量浓度为 50 % KOH 水溶液，约消耗 40.0 g 水溶液。所的混合物均一，有较好的水溶性，没有沉淀。之后加入苄基氯 80 g、10 g 异丙醇作为均相溶剂，在 100 °C 反应 5 h。反应结束后静止分相，下层为澄清透明 KCl 水溶液；分离上层的黑色油相，在 80 °C、10 Kpa 的条件下减压蒸馏，直至无馏出物，以除去油相中残留的乙醇和水，在 130~150 °C、10 Kpa 回收未反应的苄基氯后，得到 63 g 黑色粘稠液体，按照 $m_{\text{产物}}:m_{\text{乙醇}} = 3:1$ 的比例用无水乙醇稀释溶解，得到改性生物油，pH 6.12，密度 1.05 g/cm³，含水量 0.85 %wt，热值 32.1 kJ/g，粘度 143.6 mm²/s。

实施例 9:

所得改质生物油性质和储存稳定性如表 2 和表 3 所示。

表2 改性前后生物油各项性能比较

性质	原生物质裂解油	改性后改质生物油 ^b
pH	2.82	5.72
密度 (g/cm ³)	1.16	1.05
含水量	33.0	0.83
热值 (kJ/g)	14.3	31.7
粘度 (mm ² /s) ^a	14.5	145.6
外观	黑色	黑色

a. 在 30 °C 测量的粘度值。

b. $m(\text{油相}):m(\text{乙醇}) = 3:1$

由表2可以看出经过改性的生物质油的含水量大大降低，pH值得到明显改善，热值也大大提高了。

表3 改性生物油的储存稳定性

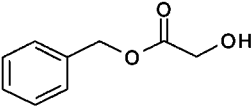
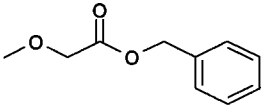
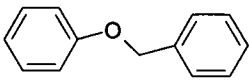
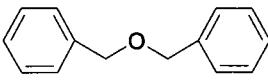
性质	原生物质裂解油 ^a	原生物质裂解油 ^b	改性后改质生物油 ^a	改性后改质生物油 ^b
pH	2.82	2.86	5.72	5.62
密度(g/cm ³)	1.16	1.15	1.05	1.06
含水量	33.0	33.2	0.83	0.81
热值(kJ/g)	14.3	14.2	31.7	31.6
粘度(mm ² /s) ^c	14.5	18.5	145.6	155.6
外观	黑色	黑色	黑色	黑色

- a. 常温储存实验前的原生物质裂解油、改性后改质生物油
 b. 在常温存放3个月后的原生物质裂解油、改性后改质生物油
 c. 在30℃测量的粘度值

由表3的数据可以看出经过改性的生物油具有良好的储存稳定性。

实施例10:

表4 改性后生物油主要成分

保留时间/min	组份结构	含量/%	相似度/%
3.77	PhCH ₂ OH	22.1	98
4.21	PhCH ₂ OCH ₂ CH ₃	12.0	87
4.53	PhCH ₂ OOCH ₃	3.1	98
6.48	PhCH ₂ OOCCCH ₃	16.5	98
8.73	PhCH ₂ OOCCCH ₂ CH ₃	1.6	94
10.81		3.7	72
11.29		1.7	90
16.19		1.1	91
17.97		1.3	83

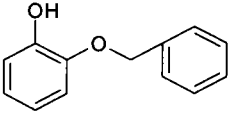
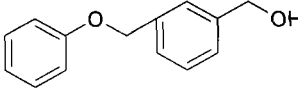
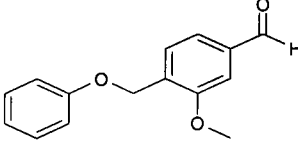
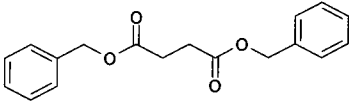
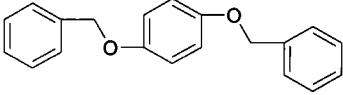
19.56		0.7	90
20.35		1.9	86
27.12		0.8	81
30.98		1.2	72
31.75		2.1	58

表 4 是反应结束后，分离所得油相经气质联用分析所含的主要成分。由表可知，生物油中含有的酚羟基、羧基官能团已经得到了转化，正是由于官能团的转化，降低了改性生物油的含氧量；另外由于水分的降低，改性生物油的热值有明显的增加。此外，在生物油改性反应中，出现了苄醇、二苄醚、乙基苄基醚三种化合物，这是由于苄基氯在氢氧化钾或者氢氧化钠、氢氧化钙的作用下水解产生的。