



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105498741 B

(45)授权公告日 2018.02.27

(21)申请号 201510681381.9

C10G 1/00(2006.01)

(22)申请日 2015.10.20

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105498741 A

CN 101768052 A,2010.07.07,

CN 102335606 A,2012.02.01,

CN 101824330 1,2010.09.08,

(43)申请公布日 2016.04.20

US 2014/0121419 A1,2014.05.01,

(73)专利权人 北京禾生新源科技有限公司

CN 103055933 A,2013.04.24,

地址 100193 北京市海淀区东北旺北京中

Qiang Lu et.al.“Catalytic Upgrading

关村软件园孵化器1号楼B座3层1305

of Biomass Fast Pyrolysis Vapors Using

(72)发明人 殷辉

Ordered Mesoporous ZrO₂, TiO₂ and SiO₂”.

(74)专利代理机构 北京易正达专利代理有限公司

司 11518

《Energy Procedia》.2014,第61卷第1937-1941

页.

代理人 路远

审查员 孙圣楠

(51)Int.Cl.

B01J 21/14(2006.01)

C10B 53/02(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

裂化木质素的纳米复合催化剂及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种裂化木质素的纳米复合催化剂及其制备该催化剂的方法,通过该方法制备出来的裂化木质素的纳米复合催化剂能够减少生物质在热裂解过程中的炭和焦油的生成量,提高生物油有效组分的收率;同时改善生物油的加工路线,降低生物油加工难度,只需要通过一步反应直接获得高品质生物油产品。催化剂制备完成后,在流化床中对该催化剂进行催化热解实验,并与不含催化剂的纯热解实验进行对比。结果表明,木质素催化热裂解所制得的生物油产率高达67.3wt%,热解残炭量降至11.2%,生物燃气量为21.5%;而不含催化剂的纯热解所制得的生物油产率仅31.7%,热解残炭量高达54.6%,生物燃气量为13.7%。

1. 一种裂化木质素的纳米复合催化剂的制备方法,其特征在于,依次包括如下步骤:

S1,用去离子水将称量好的水玻璃进行稀释,制备硅酸凝胶溶液;

S2,将硫酸镁水溶液加入到硅酸凝胶溶液中,在搅拌釜上搅拌,搅拌至硫酸镁分子被吸附在硅酸凝胶核的表面为止,得到两者的混合溶液;

S3,在S2中得到的混合溶液中加入氨水,使硫酸镁以氢氧化镁的形态沉淀,生成的氢氧化镁会附着在多孔的二氧化硅表面,形成乳浊液;

S4,将S3中得到的乳浊液搅拌16-24h,放入晶化釜中,晶化釜置于烘箱内,溶液在晶化釜中晶化12-16h,可形成二氧化硅-氧化镁共结晶物前驱液;

S5,将氧化锆溶于氢氟酸中,得到饱和氟化锆溶液,将配置好的氟化锆溶液加入到S4中得到的前驱液中,搅拌16-24h,得到新的混合溶液;

S6,往S5中得到的混合溶液中添加氨水,使氟化锆将以氢氧化锆的形式沉淀,对该混合液进行搅拌6-8h,搅拌完后将该混合液放入到晶化釜中,再将晶化釜置于烘箱内于180℃温度下连续烘焙24-48h;

S7,将S6中晶化釜中混合液取出,将预先称量好的白土载体放入到混合液中,搅拌6h后再将混合液进行超声波振荡12h,然后将振荡后的混合液放入晶化釜中,并向晶化釜提前加入氨水,最后晶化釜于200℃下连续晶化24h,得到负载型催化剂乳浊液;

S8,将S7中晶化釜中得到的乳浊液进行过滤,反复用去离子水进行清洗,直至溶液显中性,然后将溶液通过给料泵送入喷雾干燥机进行干燥成型,得到白土负载的二氧化硅-氧化镁-二氧化锆的共结晶物的球形颗粒。

裂化木质素的纳米复合催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种催化剂,尤其涉及一种裂化木质素的纳米复合催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 在现有技术中,鉴于化石能源的日益枯竭,以及化石能源燃烧所带来的污染问题,可再生能源在后化石时代中所占的能源消费比例越来越重。生物质是后化石时代“有机碳”的唯一来源,是唯一一种可以通过有效的转化方式转变为液体燃料的可再生能源,而我国原油大量依赖进口,因此大力发展生物质制备液体燃料技术具有着十分重要的科学意义和战略意义。

[0003] 生物质热裂解是当前最有效的生物质制备液体燃料(生物油)的技术,但是生物质热裂解制油过程目前还存在一些亟待解决的难题,一方面生物质热裂解过程会产生大量焦炭,这会降低生物油产率;另一方面热裂解所生产的生物油中存在大量高含氧的焦油组分,使得生物油难以直接应用。这两种劣势所产生的主要原因需要从生物质的构成上来分析,生物质一般由纤维素(41wt%)、半纤维素(28wt%)和木质素(27wt%)三种高分子聚合物组成,这三种高聚物占据了生物质总质量的96%。上述生物质热解过程中所产生的两种不利结果正是由于木质素热裂解行为所带来的,而纤维素和半纤维素在热裂解过程只产生少量焦油和焦炭,因此需要通过一种有效的方式来避免木质素在生物质热裂解过程中所带来的影响,从而消除热裂解过程中所产生的两种不利条件。

[0004] 关于如何降低生物质热解油中焦油含量,增加生物油的可利用性,已有研究人员从不同技术路线出发,均有效提高了生物质热解油的品质。美国KIOR公司专利CN 104602813和美国环球油品公司(UOP)专利CN 103502395中提到用催化剂对生物油进行二次加工,其中,KIOR采用基于ZSM-5的生物质热催化转化催化剂,能在生产过程中有效降低生物油中的氧含量和焦炭产率;而UOP的专利中则提到采用“两步法”进行生物油的脱氧工作,第一步先采用裂解催化剂进行生物油的初步脱氧,第二步采用深度加氢技术进行进一步脱氧。尽管KIOR和UOP的专利均能部分解决生物质热裂解过程中的两大弊端,但是这两种方法均没有从源头上解决上述问题,都是对生物质热裂解产生的生物油进行二次加工,而且UOP的脱氧除焦过程还会消耗大量氢气,大大增加了生物油的生产成本。目前尚未检索到有任何专利能有效从源头上解决生物质热裂解加工所带来的两大弊端,因此需要采取一些手段从木质素的热裂解行为出发,改变木质素的热裂解路径,进而从源头上解决上述两大弊端,使生物油产能最大化。

发明内容

[0005] 针对上述现有技术中的缺点和不足,本发明的目的在于提供一种能催化热裂解木质素的纳米复合催化剂及其制备方法,以减少生物质在热裂解过程中的炭和焦油的生成量,提高生物油有效组分的收率;同时改善生物油的加工路线,降低生物油加工难度,只需

要通过一步反应直接获得高品质生物油产品。

[0006] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的：

[0007] 一种裂化木质素的纳米复合催化剂，以白土为载体，在白土载体上负载有二氧化硅-氧化镁共结晶物，在二氧化硅-氧化镁共结晶物上负载有二氧化锆，所述二氧化硅-氧化镁共结晶物占载体质量的10-15%，二氧化锆占载体质量的0.5-1%。

[0008] 优选地，所述白土载体的比表面积为200-400m²/g，粒径为95-200目，水分低于12%。

[0009] 优选地，所述白土载体的粒径为100-140目。

[0010] 一种裂化木质素的纳米复合催化剂的制备方法，依次包括如下步骤：

[0011] S1, 用去离子水将称量好的水玻璃进行稀释，制备硅酸凝胶溶液；

[0012] S2, 将硫酸镁水溶液加入到硅酸凝胶溶液中，在搅拌釜上搅拌，搅拌至硫酸镁分子被吸附在硅酸凝胶核的表面为止，得到两者的混合溶液；

[0013] S3, 在S2中得到的混合溶液中加入氨水，使硫酸镁以氢氧化镁的形态沉淀，生成的氢氧化镁会附着在多孔的二氧化硅表面，形成乳浊液；

[0014] S4, 将S3中得到的乳浊液搅拌16-24h，放入晶化釜中，晶化釜置于烘箱内，溶液在晶化釜中晶化12-16h，可形成二氧化硅-氧化镁共结晶物前驱液；

[0015] S5, 将氧化锆溶于氢氟酸中，得到饱和氟化锆溶液，将配置好的氟化锆溶液加入到S4中得到的前驱液中，搅拌16-24h，得到新的混合溶液；

[0016] S6, 往S5中得到的混合溶液中添加氨水，使氟化锆将以氢氧化锆的形式沉淀，对该混合液进行搅拌6-8h，搅拌完后将该混合液放入到晶化釜中，再将晶化釜置于烘箱内于180℃温度下连续烘焙24-48h；

[0017] S7, 将S6中晶化釜中混合液取出，将预先称量好的白土载体放入到混合液中，搅拌6h后再将混合液进行超声波振荡12h，然后将振荡后的混合液放入晶化釜中，并向晶化釜提前加入氨水，最后晶化釜于200℃下连续晶化24h，得到负载型催化剂乳浊液；

[0018] S8, 将S7中晶化釜中得到的乳浊液进行过滤，反应用去离子水进行清洗，直至溶液显中性，然后将溶液通过给料泵送入喷雾干燥机进行干燥成型，得到二氧化硅-氧化镁-二氧化锆的共结晶物的球形颗粒。

[0019] 与现有技术相比，本发明实施例至少具有以下优点：

[0020] 本发明裂化木质素的纳米复合催化剂能够减少生物质在热裂解过程中的炭和焦油的生成量，提高生物油有效组分的收率；同时改善生物油的加工路线，降低生物油加工难度，只需要通过一步反应直接获得高品质生物油产品。

[0021] 催化剂制备完成后，在流化床中对该催化剂进行催化热解实验，并与不含催化剂的纯热解实验进行对比。结果表明，木质素催化热裂解所制得的生物油产率高达67.3wt%，热解残炭量降至11.2%，生物燃气量为21.5%；而不含催化剂的纯热解所制得的生物油产率仅31.7%，热解残炭量高达54.6%，生物燃气量为13.7%

具体实施方式

[0022] 下面结合实施例对本发明作进一步详述，以下实施例只是描述性的，不是限定性的，不能以此限定本发明的保护范围。

[0023] 一种裂化木质素的纳米复合催化剂,以白土为载体,在白土载体上负载有二氧化硅-氧化镁共结晶物,在二氧化硅-氧化镁共结晶物上负载有二氧化锆,所述二氧化硅-氧化镁共结晶物占载体质量的10-15%,二氧化锆占载体质量的0.5-1%。

[0024] 所述白土载体的比表面积为200-400m²/g,粒径为100-140目,水分低于12%。

[0025] 一种裂化木质素的纳米复合催化剂的制备方法,依次包括如下步骤:

[0026] S1,用去离子水将称量好的水玻璃进行稀释,制备硅酸凝胶溶液;

[0027] S2,将硫酸镁水溶液加入到硅酸凝胶溶液中,在搅拌釜上搅拌,搅拌至硫酸镁分子被吸附在硅酸凝胶核的表面为止,得到两者的混合溶液;

[0028] S3,在S2中得到的混合溶液中加入氨水,使硫酸镁以氢氧化镁的形态沉淀,生成的氢氧化镁会附着在多孔的二氧化硅表面,形成乳浊液;

[0029] S4,将S3中得到的乳浊液搅拌16-24h,放入晶化釜中,晶化釜置于烘箱内,溶液在晶化釜中晶化12-16h,可形成二氧化硅-氧化镁共结晶物前驱液;

[0030] S5,将氧化锆溶于氢氟酸中,得到饱和氟化锆溶液,将配置好的氟化锆溶液加入到S4中得到的前驱液中,搅拌16-24h,得到新的混合溶液;

[0031] S6,往S5中得到的混合溶液中添加氨水,使氟化锆将以氢氧化锆的形式沉淀,对该混合液进行搅拌6-8h,搅拌完后将该混合液放入到晶化釜中,再将晶化釜置于烘箱内于180℃温度下连续烘焙24-48h;

[0032] S7,将S6中晶化釜中混合液取出,将预先称量好的白土载体放入到混合液中,搅拌6h后再将混合液进行超声波振荡12h,然后将振荡后的混合液放入晶化釜中,并向晶化釜提前加入氨水,最后晶化釜于200℃下连续晶化24h,得到负载型催化剂乳浊液;

[0033] S8,将S7中晶化釜中得到的乳浊液进行过滤,反复用去离子水进行清洗,直至溶液显中性,然后将溶液通过给料泵送入喷雾干燥机进行干燥成型,得到二氧化硅-氧化镁-二氧化锆的共结晶物的球形颗粒。

[0034] 催化剂制备完成后,在流化床中对该催化剂进行催化热解实验,并与不含催化剂的纯热解实验进行对比。结果表明,木质素催化热裂解所制得的生物油产率高达67.3wt%,热解残炭量降至11.2%,生物燃气量为21.5%;而不含催化剂的纯热解所制得的生物油产率仅31.7%,热解残炭量高达54.6%,生物燃气量为13.7%。

[0035] 以上所述,仅为本发明较佳的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,可轻易想到的变化或替换,都应涵盖在本发明的保护范围之内。因此,本发明的保护范围应该以权利要求书的保护范围为准。