



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108913172 B

(45)授权公告日 2020.08.28

(21)申请号 201810674489.9

(22)申请日 2018.06.27

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 108913172 A

(43)申请公布日 2018.11.30

(73)专利权人 江苏大学  
地址 212013 江苏省镇江市京口区学府路  
301号

(72)发明人 胡亚敏 王爽 商昊 曹斌 袁川  
王谦

(51)Int.Cl.  
C10B 49/02(2006.01)  
C10B 49/16(2006.01)  
C10B 53/02(2006.01)  
C10G 1/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 105505429 A,2016.04.20,  
CN 101460594 A,2009.06.17,  
CN 103468284 A,2013.12.25,  
CN 102899063 A,2013.01.30,  
CN 104087350 A,2014.10.08,  
CN 104031671 A,2014.09.10,  
JP 2011111511 A,2011.06.09,  
WO 2013184317 A1,2013.12.12,  
US 2011230688 A1,2011.09.22,  
王爽等.不同工况下条浒苔的快速热裂解制  
取生物油试验研究.《热能动力工程》.2013,第28  
卷(第2期),

审查员 查抒言

权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54)发明名称

一种海藻热解制油系统及其方法

(57)摘要

本发明提供了一种海藻热解制油系统及其方法,包括热解装置、油气分离器、储油装置、气体净化装置、气化装置、旋风分离装置和水热装置;热解装置的上端与油气分离器连接,油气分离器上端通过气体净化装置与气化装置连接,油气分离器下端与储油装置连接;热解装置的下端与气化装置连接;气化装置通过旋风分离器与水热装置连接。热解装置热解产生的不凝气可作为气化反应的气化剂,热解产生的半焦作为气化原料;气化产生的还原性气体参与水热反应可提高水热液化过程产油效率。本发明不仅有效利用了海藻热解过程中的副产物,且提高了水热液化的生物油的油品及产率,同时系统能源利用效率高。

1. 一种海藻热解制油系统,其特征在于,包括热解装置(3)、油气分离器(5)、储油装置(6)、气体净化装置(4)、气化装置(7)、旋风分离装置(9)和水热装置(10);

所述热解装置(3)的上端与油气分离器(5)连接,油气分离器(5)上端通过气体净化装置(4)与气化装置(7)连接,油气分离器(5)下端与储油装置(6)连接;所述热解装置(3)的下端与气化装置(7)连接;所述气化装置(7)通过旋风分离器(9)与水热装置(10)连接。

2. 根据权利要求1所述的海藻热解制油系统,其特征在于,还包括储料仓(1)和给料装置(2);所述给料装置(2)的一端与储料仓(1)连接,另一端与热解装置(3)连接。

3. 根据权利要求1所述的海藻热解制油系统,其特征在于,还包括换热器(8),所述换热器(8)与气化装置(7)的下端连接。

4. 根据权利要求1所述的海藻热解制油系统,其特征在于,所述旋风分离器(9)的下端还与气化装置(7)连接。

5. 一种根据权利要求1所述海藻热解制油系统的制油方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤S1、将干燥的海藻颗粒送入热解装置(3)中;

步骤S2、海藻颗粒在所述热解装置(3)中进行热解反应,产生粗生物油、半焦和不凝气,粗生物油和不凝气经油气分离器(5)分离后,粗生物油存储于储油装置(6),不凝气经气体净化装置(4)后,通入气化装置(7)作为部分气化剂,热解装置(3)中的半焦通入气化装置(7)作为气化反应原料;

步骤S3、所述步骤S2中的半焦和净化后的不凝气在气化装置(7)中进行气化,气化装置(7)的下端连接换热器(8),气化产生的还原性气体经旋风分离装置(9)进入水热装置(10)为水热反应提供还原性气体氛围;

步骤S4、将未经干燥的海藻放进水热装置(10)中发生水热反应,产生生物油。

6. 根据权利要求5所述的海藻热解制油系统的制油方法,其特征在于,所述步骤S1中的海藻粒径为0.18~0.45mm。

7. 根据权利要求5所述的海藻热解制油系统的制油方法,其特征在于,所述步骤S2的热解装置(3)采用微波加热的方式,热解条件为:热解温度控制在500~550℃,常压,惰性气体氛围。

8. 根据权利要求5所述的海藻热解制油系统的制油方法,其特征在于,所述步骤S3中气化的条件为:气化温度为750~900℃,气化气部分采用热解不凝气,并通入氧气补足气化气,常压。

9. 根据权利要求5所述的海藻热解制油系统的制油方法,其特征在于,所述步骤S3中气化装置(7)气化产生的高温固体残渣进入与气化装置(7)连接的换热器(8);经所述旋风分离器(9)分离的焦炭再次进入气化反应装置(7)中继续气化。

10. 根据权利要求5所述的海藻热解制油系统的制油方法,其特征在于,所述步骤S4水热反应的条件为:溶剂采用无水乙醇与去离子水以1:1混合的混合液,添加以1:1混合的 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ 作为催化剂,海藻与溶剂的投料比为1:8~1:12,海藻与催化剂的投料比为10:1,水热反应温度控制在280~350℃,反应时间30~60min。

## 一种海藻热解制油系统及其方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于生物制油技术领域,尤其是涉及一种海藻热解制油系统及其方法。

### 背景技术

[0002] 生物质快速热解生产生物油是一项有潜力的技术,缓解了我国能源危机,所以其受到了广泛的关注和研究。申请号为CN200810236728.9,CN201310278609.0,CN201410307991.8及CN201520755851.7的专利公开了生物质热解产油的装置及方法。但这些专利主要针对提高生物油的产率及品质,没有系统利用生物质热解过程中的副产物半焦及不凝气。同时这些热解生物油装置主要针对陆生生物质,如稻壳,秸秆等。其实海藻是生物质的的重要组成部分,但关于海藻热解油的装置却较少。几乎没有关于海藻快速热解制取生物油过程中副产物半焦及不凝气的综合利用的装置。

[0003] 本发明提供一种海藻热解制油系统及其方法,不仅有效利用了海藻热解过程中的副产物,且提高了水热液化的生物油的油品及产率,同时系统能源利用效率高。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的是针对上述问题提供一种海藻热解制油系统及其方法,将海藻热解生物油过程中产生的半焦直接通入气化炉,作为气化原料。海藻热解生物油过程中产生的不凝气以二氧化碳和水蒸气为主。同时由于海藻生物质中N和S元素含量较高,故需对不凝气进行脱硫脱硝处理。将脱硫脱硝后的不凝气作为气化剂通入气化装置。半焦-不凝气气化反应得到的主要组分为 $H_2$ ,CO和 $CH_4$ 等还原性气体。生物质水热过程中引入还原性气氛不仅可以提高生物质的转化率及粗燃料油产率,还可以提高液体油的热值。本发明开创性的提出海藻热解炉,半焦-不凝气气化炉与水热反应釜一体化装置,不仅有效利用了海藻热解过程中的副产物,且提高了水热液化的生物油的油品及产率,同时系统能源利用效率高。

[0005] 本发明的技术方案是:一种海藻热解制油系统,包括热解装置、油气分离器、储油装置、气体净化装置、气化装置、旋风分离装置和水热装置;

[0006] 所述热解装置的上端与油气分离器连接,油气分离器上端通过气体净化装置与气化装置连接,油气分离器下端与储油装置连接;所述热解装置的下端与气化装置连接;所述气化装置通过旋风分离器与水热装置连接。

[0007] 上述方案中,还包括储料仓和给料装置;

[0008] 所述给料装置的一端与储料仓连接,另一端与热解装置连接。

[0009] 上述方案中,还包括换热器,所述换热器与气化装置的下端连接。

[0010] 上述方案中,所述旋风分离器的下端还与气化装置连接。

[0011] 一种根据所述海藻热解制油系统的制油方法,包括以下步骤:

[0012] 步骤S1、将干燥的海藻颗粒送入热解装置中;

[0013] 步骤S2、海藻颗粒在所述热解装置中进行热解反应,产生粗生物油、半焦和不凝气,粗生物油和不凝气经油气分离器分离后,粗生物油存储于储油装置,不凝气经气体净化

装置后,通入气化装置作为部分气化剂,热解装置中的半焦通入气化装置作为气化反应原料;

[0014] 步骤S3、所述步骤S2中的半焦和净化后的不凝气在气化装置中进行气化,气化产生的还原性气体经旋风分离装置进入水热装置为水热反应提供还原性气体氛围;

[0015] 步骤S4、将未经干燥的海藻放进水热装置中发生水热反应,产生生物油。

[0016] 上述方案中,所述步骤S1中的海藻粒径为0.18~0.45mm。

[0017] 上述方案中,所述步骤S2的热解装置采用微波加热的方式,热解条件为:热解温度控制在500~550℃,常压,惰性气体氛围。

[0018] 上述方案中,所述步骤S3中气化的条件为:气化温度为750~900℃,气化气部分采用热解不凝气,并通入氧气补足气化气,常压。

[0019] 上述方案中,所述步骤S3中气化装置气化产生的高温固体残渣进入气化装置底下的换热器;经所述旋风分离器分离的焦炭从旋风分离器的下端再次进入气化反应装置中继续气化。

[0020] 上述方案中,所述步骤S4水热反应的条件为:溶剂采用无水乙醇与去离子水以1:1混合的混合液,添加以1:1混合的 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ 作为催化剂,海藻与溶剂的投料比为1:8~1:12,海藻与催化剂的投料比为10:1,水热反应温度控制在280~350℃,反应时间30~60min。

[0021] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0022] 1.本发明采用微波热解,不仅升温效率高,热效率高,且加热均匀,可以得到均匀的热解半焦,方便气化流化床的流化。

[0023] 2.本发明高温半焦直接进行气化,充分利用了半焦余热,避免了高温半焦余热回收过程中的热损失,提高了装置系统的热效率,实现了半焦能量与热量的综合利用。

[0024] 3.本发明热解不凝气用来提供气化装置的气化剂,避免了直接排放造成的环境污染及增加环境负担,优化了资源配置,节约成本。

[0025] 4.本发明气化反应的高温固体残渣直接通入换热器,有效利用了残渣中的热量,实现了热量合理有效的利用,减少了资源的浪费。

[0026] 5.本发明气化反应经所述旋风分离器分离的焦炭从旋风分离器的下端再次进入气化反应装置中继续气化,节约原料。

[0027] 6.本发明水热装置中直接通入半焦气化产生的还原性气体,提高了水热液化的产油率,改善了水热液化生物油的油品。另外,海藻生物质含水率高,而水热液化无需采用干燥物料,节约了干燥成本。

[0028] 7.本发明系统结构简单,工艺系统热效率高,容易实现。不仅提高了海藻生物质热解产物的产率及油品,也避免了半焦及高温固体残渣的热量损失、不凝气和半焦的资源浪费和环境污染。最终实现了海藻生物物质的高效清洁利用。

[0029] 8.本发明方法干燥海藻粒径在0.18~0.45mm范围内,因为海藻颗粒过小将导致固体小颗粒碳粉进入生物油,影响生物油质量;而海藻颗粒过大,将影响热解过程中的传热传质:一方面,生物物质较低的热导率导致颗粒内部温度分布不均匀,低温部分经历了炭化过程;另一方面,生物物质颗粒内部的挥发分在释放工程中所受的流动阻力变大,与高温的固体接触时间过长,固体焦炭的催化作用使得挥发分的二次裂解加剧,致使不凝气的产率增加。因此使得生物油产率降低。

## 附图说明

[0030] 图1是本发明一实施方式的海藻微波热解的半焦-不凝气气化与水热制油的一体化装置系统的示意图。

[0031] 图2是本发明实施例1的实验结果图；

[0032] 图3是本发明实施例2的实验结果图；

[0033] 图4是本发明实施例3的实验结果图。

[0034] 图中：1-储料仓，2-给料装置，3-热解装置，4-气体净化装置，5-油气分离器，6-储油装置，7-气化装置，8-换热器，9-旋风分离装置，10-水热装置。

## 具体实施方式

[0035] 下面结合附图和具体实施方式对本发明作进一步详细说明，但本发明的保护范围并不限于此。

[0036] 图1所示为本发明所述海藻热解制油系统的一种实施方式，所述海藻热解制油系统包括储料仓1、给料装置2、热解装置3、油气分离器5、储油装置6、气体净化装置4，气化装置7，换热器8，旋风分离装置9及水热装置10。所述给料装置2的一端与储料仓1连接，另一端与热解装置3连接；所述热解装置3的上端与油气分离器5连接，油气分离器5上端通过气体净化装置4与气化装置7连接，油气分离器5下端与储油装置6连接；所述热解装置3的下端与气化装置7连接；所述气化装置7通过旋风分离装置9与水热装置10连接；所述换热器8与气化装置7的下端连接；所述旋风分离装置9的下端还与气化装置7连接。

[0037] 所述储料仓1与给料装置2相连接，将干燥、破碎后的海藻送入热解装置3，采用微波加热方式，温度控制在500~550℃，常压，惰性气体氛围，优选的采用氮气。

[0038] 所述热解装置3上端与油气分离器5连接，油气分离器5通过气体净化装置4与气化装置7连接，热解产生的不凝气可作为气化反应的气化剂。

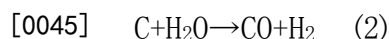
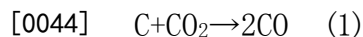
[0039] 所述热解装置3下端与气化装置7连接，热解产生的半焦作为气化原料，通入氧气补足气化气，气化温度控制在750~900℃；气化装置7通过旋风分离装置9与水热装置10连接，水热装置10中直接投入未经干燥的海藻，溶剂采用无水乙醇与去离子水混合液，添加Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaOH作为催化剂，溶剂中的无水乙醇与去离子水以1:1混合，海藻与溶剂的投料比为1:8~1:12(g/ml)。催化剂Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaOH以1:1混合，海藻与催化剂的投料比为10:1，水热反应温度控制在280~350℃，反应时间30~60min。

[0040] 一种根据所述海藻热解制油系统的制油方法，包括以下步骤：

[0041] 步骤S1、将干燥的海藻颗粒送入储料仓1，经由给料装置2送入热解装置3；

[0042] 步骤S2、海藻颗粒在所述热解装置3中进行热解反应，产生粗生物油、半焦和不凝气，粗生物油和不凝气经油气分离器5分离后，粗生物油存储于储油装置6，不凝气经气体净化装置4后，主要以二氧化碳和水蒸汽为主，通入气化装置7作为部分气化剂，热解装置3中的半焦通入气化装置7作为气化反应原料；

[0043] 步骤S3、所述步骤S2中的半焦和净化后的不凝气在气化装置7中进行气化，气化反应如下所示：



[0046]  $\text{CO}+3\text{H}_2\rightarrow\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}$  (3)

[0047]  $\text{CO}+\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{CO}_2+\text{H}_2$  (4)

[0048] 气化产生的高温固体残渣进入气化装置7底下的换热器8,气化产生的还原性燃料气体经旋风分离装置9进入水热装置10为水热反应提供还原性气体氛围,而经旋风分离器9分离的焦炭从旋风分离器9的下端再次进入气化反应装置7中继续气化;

[0049] 步骤S4、将未经干燥的海藻放进水热装置10中发生水热反应,产生生物油。

[0050] 优选的,所述步骤S1中海藻颗粒需进行干燥,海藻粒径在0.18~0.45mm范围内。

[0051] 优选的,所述步骤S2中采用微波加热方式,加热速率快,满足快速热解的要求,热解温度控制在500~550℃,常压,惰性气体氛围。

[0052] 优选的,所述步骤S3中气化温度控制在750~900℃,气化气部分采用热解不凝气,不凝气主体主要组分为 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ ,通入氧气补足气化气,常压。

[0053] 优选的,所述步骤S4中水热装置中直接投入未经干燥的海藻,溶剂采用无水乙醇与去离子水混合液,添加 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ 作为催化剂,溶剂中无水乙醇与去离子水以1:1混合,海藻与溶剂的投料比为1:8~1:12(g/ml),催化剂 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ 以1:1混合,海藻与催化剂的投料比为10:1,水热反应温度控制在280~350℃,反应时间30~60min。

[0054] 实施例1:

[0055] 一种根据所述海藻热解制油系统的制油方法,包括以下步骤:

[0056] 步骤S1、将干燥的海藻颗粒送入储料仓1,经由给料装置2送入热解装置3;

[0057] 步骤S2、海藻颗粒在所述热解装置3中进行热解反应,采用微波加热方式,加热速率快,满足快速热解的要求,在500℃温度下进行热解反应,常压,惰性气体氮气氛围,产生粗生物油、半焦和不凝气,粗生物油和不凝气经油气分离器5分离后,粗生物油存储于储油装置6,不凝气经气体净化装置4后,主要以二氧化碳和水蒸汽为主,通入气化装置7作为部分气化剂,热解装置3中的半焦通入气化装置7作为气化反应原料;

[0058] 步骤S3、所述步骤S2中的半焦和净化后的不凝气在气化装置7中在750℃下进行气化,气化气部分采用热解不凝气,不凝气主体主要组分为 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ ,通入氧气补足气化气,常压,气化产生的高温固体残渣进入气化装置7底下的换热器8,气化产生的还原性燃料气体经旋风分离装置9进入水热装置10为水热反应提供还原性气体氛围,而经旋风分离器9分离的焦炭从旋风分离器9的下端再次进入气化反应装置7中继续气化;

[0059] 步骤S4、将未经干燥的海藻放进水热装置10中发生水热反应,产生生物油。溶剂采用无水乙醇与去离子水混合液,添加 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ 作为催化剂。溶剂中无水乙醇与去离子水以1:1混合,海藻与溶剂的投料比为1:10,催化剂 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ 以1:1混合,海藻与催化剂的投料比为10:1,水热反应温度控制在280~350℃,反应时间45min。

[0060] 本实施例1中热解装置3的产油率为32.5%;气化装置7中还原性气体 $\text{H}_2$ ,CO和 $\text{CH}_4$ 的含量分别为37.01%,30.12%和11.08%;结合图2可见,水热装置10中水热反应釜随着温度的升高,水热产油率先增加后减小,在300℃生物油的产率达到45%。

[0061] 实施例2:

[0062] 一种根据所述海藻热解制油系统的制油方法,包括以下步骤:

[0063] 步骤S1、将干燥的海藻颗粒送入储料仓1,经由给料装置2送入热解装置3;

[0064] 步骤S2、海藻颗粒在所述热解装置3中进行热解反应,采用微波加热方式,加热速

率快,满足快速热解的要求,在525℃温度下进行热解反应,常压,惰性气体氮气氛围,产生粗生物油、半焦和不凝气,粗生物油和不凝气经油气分离器5分离后,粗生物油存储于储油装置6,不凝气经气体净化装置4后,主要以二氧化碳和水蒸汽为主,通入气化装置7作为部分气化剂,热解装置3中的半焦通入气化装置7作为气化反应原料;

[0065] 步骤S3、所述步骤S2中的半焦和净化后的不凝气在气化装置7中在850℃下进行气化,气化气部分采用热解不凝气,不凝气主体主要组分为CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O,通入氧气补足气化气,常压,气化产生的高温固体残渣进入气化装置7底下的换热器8,气化产生的还原性燃料气体经旋风分离装置9进入水热装置10为水热反应提供还原性气体氛围,而经旋风分离器9分离的焦炭从旋风分离器9的下端再次进入气化反应装置7中继续气化;

[0066] 步骤S4、将未经干燥的海藻放进水热装置10中发生水热反应,产生生物油。溶剂采用无水乙醇与去离子水混合液,添加Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaOH作为催化剂。溶剂中无水乙醇与去离子水以1:1混合,海藻与溶剂的投料比为1:10,催化剂Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaOH以1:1混合,海藻与催化剂的投料比为10:1,水热反应温度控制在300℃,反应时间30~60min。

[0067] 本实施例2中热解装置3的产油率为33.0%;气化装置7中还原性气体H<sub>2</sub>,CO和CH<sub>4</sub>的含量分别为38.91%,31.80%和9.26%;结合图3可见,水热装置10中水热反应釜中随着反应时间的增加,生物油产率出现先增加后降低的趋势,在反应时间为45min时,生物油产率为45%。

[0068] 实施例3:

[0069] 一种根据所述海藻热解制油系统的制油方法,包括以下步骤:

[0070] 步骤S1、将干燥的海藻颗粒送入储料仓1,经由给料装置2送入热解装置3;

[0071] 步骤S2、海藻颗粒在所述热解装置3中进行热解反应,采用微波加热方式,加热速率快,满足快速热解的要求,在550℃温度下进行热解反应,常压,惰性气体氮气氛围,产生粗生物油、半焦和不凝气,粗生物油和不凝气经油气分离器5分离后,粗生物油存储于储油装置6,不凝气经气体净化装置4后,主要以二氧化碳和水蒸汽为主,通入气化装置7作为部分气化剂,热解装置3中的半焦通入气化装置7作为气化反应原料;

[0072] 步骤S3、所述步骤S2中的半焦和净化后的不凝气在气化装置7中在900℃下进行气化,气化气部分采用热解不凝气,不凝气主体主要组分为CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O,通入氧气补足气化气,常压,气化产生的高温固体残渣进入气化装置7底下的换热器8,气化产生的还原性燃料气体经旋风分离装置9进入水热装置10为水热反应提供还原性气体氛围,而经旋风分离器9分离的焦炭从旋风分离器9的下端再次进入气化反应装置7中继续气化;

[0073] 步骤S4、将未经干燥的海藻放进水热装置10中发生水热反应,产生生物油。溶剂采用无水乙醇与去离子水混合液,添加Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaOH作为催化剂。溶剂中无水乙醇与去离子水以1:1混合,海藻与溶剂的投料比为1:8~1:12,催化剂Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaOH以1:1混合,海藻与催化剂的投料比为10:1,水热反应温度控制在300℃,反应时间45min。

[0074] 本实施例3中热解装置3的产油率为30.5%;气化装置7中还原性气体H<sub>2</sub>,CO和CH<sub>4</sub>的含量分别为40.40%,32.20%和9.01%;结合图4可见,水热装置10中水热反应釜中随着液比不断降低,生物油产率也出现逐渐先增加后降低的趋势,在1:10时生物油产率为45%。

[0075] 上文所列出一系列的详细说明仅仅是针对本发明的可行性实施例的具体说明,

它们并非用以限制本发明的保护范围,凡未脱离本发明技艺精神所作的等效实施例或变更均应包含在本发明的保护范围之内。



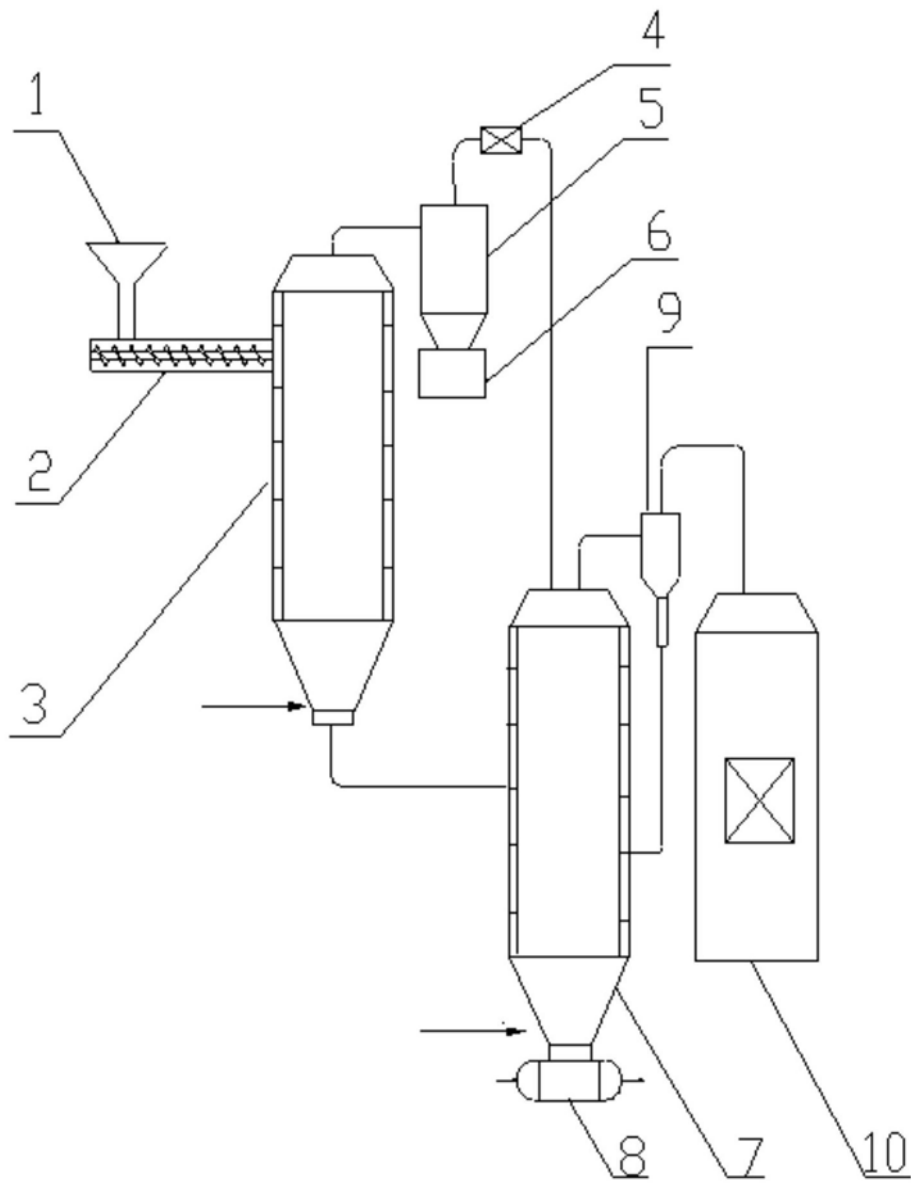


图1

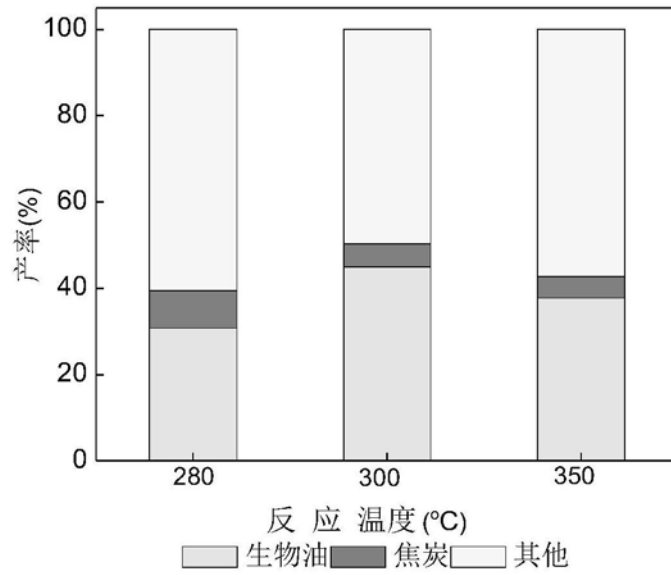


图2

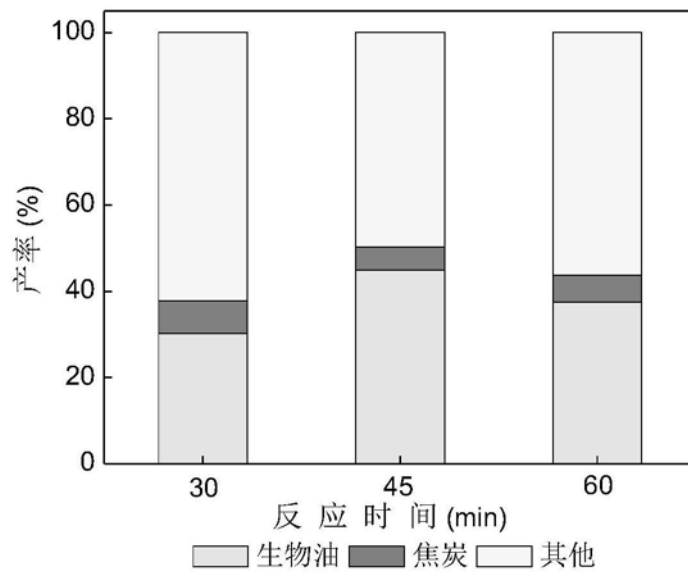


图3

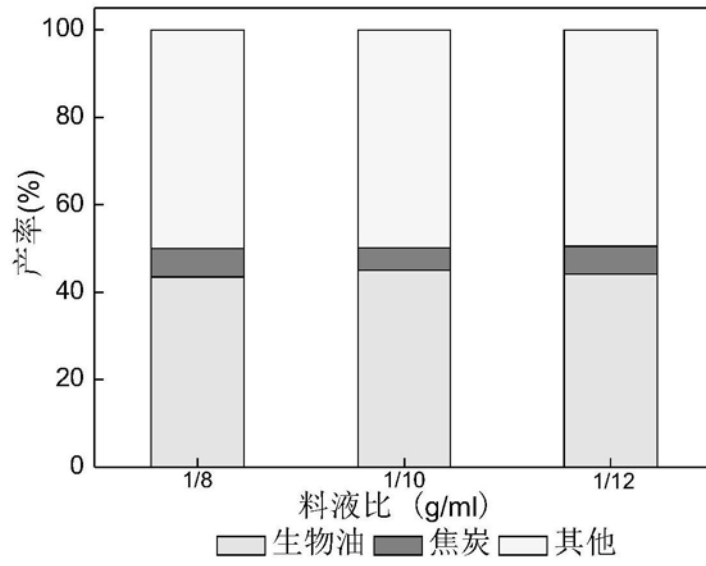


图4