



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 105132003 B

(45)授权公告日 2017. 04. 12

(21)申请号 201510535922.7

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2015.08.27

C10G 1/00(2006.01)

C10G 1/08(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105132003 A

审查员 张帆

(43)申请公布日 2015.12.09

(73)专利权人 中国科学院青岛生物能源与过程
研究所

地址 266101 山东省青岛市崂山区松岭路
189号

专利权人 波音(中国)投资有限公司

(72)发明人 牟新东 王喜成 徐国强 刘强
刘晓然 李慧

(74)专利代理机构 北京金信知识产权代理有限
公司 11225

代理人 朱梅 张皓

权利要求书3页 说明书6页

(54)发明名称

一种生物基航空燃料的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种从生物质资源经过氢解、缩合、脱氧反应制备航空燃料的方法,在该方法中,通过将富含羟基的生物质资源及其衍生物通过加氢、氢解可以得到二元醇产品和单醇产品,然后单醇产品可以在高效缩合催化剂下缩合得到高碳链支链醇,然后进一步加氢脱氧可以得到富含支链烷烃的烃类混合物,通过合理的调控缩合过程,可以得到高度支链的沸程在航空燃料范围内的产品。

1. 一种生物基航空燃料的制备方法,包括以下步骤:

1) 在0.5-12MPa氢气气氛下,将生物质原料或生物质衍生原料、多功能催化剂a和反应溶剂加入氢解反应器中,使原料加氢裂化生成单醇、碳支链为2到6的二元醇及其它多元醇产品混合物,反应温度160-260℃,反应时间为1-5小时,并通过减压精馏精制反应器将单醇和二元醇产物分别从产物混合物中分离出来,其它多元醇产品返回本步骤的氢解反应器中进一步进行氢解反应,所述反应溶剂选自水、甲醇和乙醇的混合物,水、甲醇和乙醇的重量比例为1:0.5-0.8:0.2-0.5;

2) 将步骤1)中分离出的二元醇产物、多功能催化剂b和反应溶剂加入另一氢解反应器中进一步氢解,以便二元醇产物反应成为单醇,其中所述另一氢解反应器中氢气压力为0.5-12MPa,反应温度80-215℃,反应时间为1-5小时;

3) 将步骤1)和2)中得到的单醇合并,与多功能催化剂c、选自邻菲罗啉和氢氧化钠的助催化剂和反应溶剂一起加入缩合反应釜中进行缩合制备碳数为9到20个碳原子,支链数为2到6的支链高元单醇产物,其中反应温度80-220℃,反应时间2-48小时;和

4) 在0.5-12MPa氢气气氛下,在加氢脱氧反应器中将步骤3)中得到的高元醇与多功能加氢催化剂d在反应溶剂中接触进行加氢脱氧,反应温度150-350℃,反应接触时间1-20小时,制备9到20个碳原子的碳支链为2到6的支链烷烃,得到的物料流经过精馏塔分离得到沸程在航空燃料范围内的烷烃产物。

2. 根据权利要求1所述的生物基航空燃料的制备方法,其中所述步骤1)中所述氢气气氛为4-6MPa,反应温度为180-220℃,反应时间为2-3小时;所述步骤2)中所述氢气压力为4-8MPa,反应温度为120-180℃,反应时间为2-3小时;所述步骤3)中所述反应温度为160-200℃,反应时间为10-30小时;所述步骤4)中所述氢气气氛为5-8MPa,反应温度为200-300℃,反应接触时间2-8小时。

3. 根据权利要求1所述的生物基航空燃料的制备方法,其中所述制备方法进一步包括以下步骤:

1a) 在进行步骤1)之前对生物质原料或生物质衍生原料进行预处理的步骤,在所述预处理步骤中,对生物质原料或生物质衍生原料进行洗涤、脱色、通过离子交换法脱除对后续步骤中使用的催化剂有毒有害的物质工艺。

4. 根据权利要求1所述的生物基航空燃料的制备方法,其中所述水、甲醇和乙醇的重量比例为1:0.5:0.5。

5. 根据权利要求1所述的生物基航空燃料的制备方法,其中所述步骤1)中所述生物质原料或生物质衍生原料包括选自秸秆、木屑、糖浆、纸浆、纤维素、半纤维素、葡萄糖、果糖、木糖、阿拉伯糖、山梨醇、甘露醇、木糖醇、阿拉伯糖醇和甘油中的一种或多种组分。

6. 根据权利要求1所述的生物基航空燃料的制备方法,其中所述步骤1)中所述多功能催化剂a包含选自VIII族单质金属、IB族单质金属、VIB族单质金属、VIIIB族单质金属及以上所述各族金属的硫化物负载于沸石、二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、活性炭以及选自VIII族金属的氧化物、IB族金属的氧化物、VIB族金属的氧化物、VIIIB族金属的氧化物组分组成的催化剂。

7. 根据权利要求6所述的生物基航空燃料的制备方法,其中所述步骤1)中所述多功能催化剂a为选自将Ru、Ni、Cu、Co、Mo、Re、W中的一种或两种负载于ZnO、ZrO₂、氧化铝、沸石和/

或活性炭上制备而成的催化剂。

8. 根据权利要求6所述的生物基航空燃料的制备方法,其中所述步骤1)中所述多功能催化剂a为Ni-ZnO负载型催化剂、Ni-Cu/ZrO₂负载型催化剂、Ni-Cu/ZnO负载型催化剂或Ni-W/Al₂O₃负载型催化剂。

9. 根据权利要求1所述的生物基航空燃料的制备方法,其中所述步骤2)中所述多功能催化剂b为选自Pt、Rh、Ru、Ir、W、Re、Mo负载于ZrO₂、氧化铝、沸石、氧化铝、活性炭制备而成的催化剂,所述步骤2)中使用的反应溶剂为选自水、二氧六环、甲醇、乙醇、丙醇溶剂。

10. 根据权利要求9所述的生物基航空燃料的制备方法,其中所述步骤2)中所述多功能催化剂b为Rh-Mo/ZrO₂负载型催化剂、Rh-Re/Al₂O₃负载型催化剂或Ru-W/Al₂O₃负载型催化剂,所述步骤2)中使用的反应溶剂为水、甲醇和乙醇中的一种或多种。

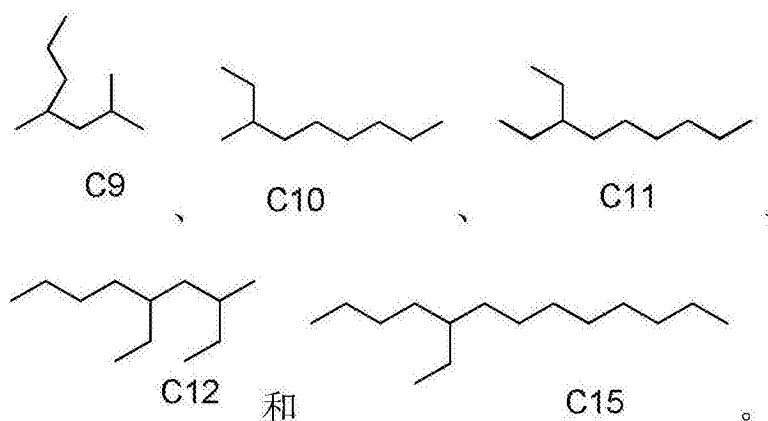
11. 根据权利要求1所述的生物基航空燃料的制备方法,其中所述步骤3)中所述多功能催化剂c为选自Pd、Pt、Rh、Ru、Ir一种或者两种负载于活性炭制备的催化剂;所述步骤3)中使用的反应溶剂为选自甲醇、乙醇、环己烷、正己烷中的一种或多种。

12. 根据权利要求11所述的生物基航空燃料的制备方法,其中所述步骤3)中所述多功能催化剂c为Pd、Ir负载于活性炭上制备的催化剂。

13. 根据权利要求1所述的生物基航空燃料的制备方法,其中所述步骤4)中所述多功能催化剂d为选自Pt、Ru、Ni、Mo、Re、W中的一种或两种负载于氧化铝、二氧化硅-氧化铝、沸石制备而成的催化剂;所述步骤4)中使用的反应溶剂可以为选自甲醇、环己烷、正己烷中的一种或多种;所述步骤4)中所述支链烷烃为包含具有9到15个碳原子,碳链为2到3的支链烷烃。

14. 根据权利要求13所述的生物基航空燃料的制备方法,其中所述步骤4)中所述多功能催化剂d为Pt-Mo负载于二氧化硅-氧化铝上而成的催化剂。

15. 根据权利要求13所述的生物基航空燃料的制备方法,其中所述步骤4)中所述支链烷烃为选自以下化合物中的支链烷烃:



16. 根据权利要求1所述的生物基航空燃料的制备方法,其中所述方法包括:

步骤1): 将含糖量浓度在20wt%生物质原料糖化液500ml泵入氢解反应器,同时在氢解反应器中加入防止糖液原料过度裂解的甲醇和乙醇作为溶剂,溶剂甲醇、乙醇加入量为糖液中水用量的0.5倍,然后加入以共沉淀-凝胶法制备并在500℃氢气中还原活化的Ni-Cu-ZnO催化剂5g,在180℃、6MPa氢气气氛的反应条件下反应2h,即得到氢解液体,氢解液体经过减压精馏分别分离出低沸点的二元醇和单醇产品,其中的高沸点的醇返回氢解反应器;

步骤2):将步骤1)中得到的二元醇调整为50%的水溶液泵入另一氢解反应器,并加入以浸渍法制备的Rh/SiO₂催化剂10g,在120℃、8MPa氢气气氛的反应条件下反应12h,经减压精馏即可制得单醇,未反应的原料返回氢解反应器继续转化;获得的单醇产物按照重量比分别含有5%甲醇、30%乙醇、42%丙醇、10%丁醇、2%戊醇、3%己醇、8%异丙醇;

步骤3):将步骤2)中得到的单醇产物加入缩合反应器中,在以浸渍法制备的Ir/C催化剂5g和助催化剂邻菲罗啉0.3g与氢氧化钠0.8g的存在下,在180℃的反应条件下反应16h,制得高元支链醇,物料流经过减压精馏分离,将碳原子数小于9的低缩合产品返回缩合反应器进一步进行反应;

步骤4):将步骤3)中得到的碳原子数为9以上的高元支链醇产品加入脱氧加氢反应器,反应器中填充以浸渍法制备的Pt/Al₂O₃催化剂10ml,在280℃,6MPa氢气气氛的反应条件下反应,控制进样空速在0.5L/h,产物经过减压精馏分离,按照重量百分比,C9产物含量为10%,C10产物含量为25%,C11产物含量为18%,C12产物含量为20%,C15产物含量为20%,余量为碳原子数在C15以上的产物。

一种生物基航空燃料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备航空燃料的方法,属于绿色化工技术和生物能源技术领域,具体地涉及一种从生物质资源经过氢解、缩合、脱氧反应制备航空燃料的方法。

背景技术

[0002] 通常,航空燃料是矿物油品通过蒸馏分离出沸点在航空燃料范围内的产品。随着石化资源的不断枯竭和对燃料需求的不断增长,液体燃料的短缺将是困扰人类可持续发展的突出性问题,积极寻找化石燃料的替代品已成为世界各国关注的焦点。生物质资源,是地球上唯一可以转化为液体燃料的可再生资源。作为一种人类利用了上千年的资源,近几年来引起了人们的广泛关注。以玉米以及农林废弃物为原料生产生物乙醇,以及近几年使用小桐子油、棕榈油等生产的生物柴油和生物航空煤油,已经开始试用于不同的交通工具上,生物燃料已经成为世界燃料市场的重要一环,发展前景广阔。

[0003] 目前,以生物质为原料制备燃料主要有两大类路线,一类是利用油脂资源,经过加氢脱氧、异构等过程得到符合燃料标准的烷烃;另一类是采用合成气路线经过费托合成制备特定范围的烷烃。

[0004] 油脂资源非常丰富,具有复合液体燃料的碳骨架。植物油,如玉米、油菜籽、油菜籽、大豆、藻油;动物脂肪,如牛脂,鱼油和地沟油。这些甘油酯及脂肪酸资源成为制备可再生燃料的一大类别。在CN 101952392A中环球油品公司公开了一种脂肪酸、脂肪酸酯经过加氢、脱羧基、脱羰基、加氢异构化以及选择性裂化制备航空燃料。在US 4300009中美孚石油公司公开了一种结晶铝硅酸盐沸石在将植物油、藻油转化为烃如汽油的用途。在CN 102027097A中环球油品公司公开了一种以植物和动物油为原料生产具有沸点在航空燃料范围内的烃产物流的方法,该方法包括通过在包含具有氢化、脱氧、异构化和选择性加氢裂化功能的多功能催化剂或一组催化剂的单反应器中,使原料氢化、脱氧、异构化和选择性加氢裂化处理可再生原料,生产具有9-16个碳原子和高异/正比率的链烷烃。

[0005] 在US 4992605中公开了通过加氢处理植物油来制备柴油沸程范围内烃产物的方法。在CN 103320153 A中天津南开大学蓖麻工程科技有限公司公开了一种蓖麻基生物航空燃料的制备方法,该方法以蓖麻油为原料,通过加氢脱氧反应获得正构烷烃,再通过加氢异构反应生成异链烷烃,分馏馏分得到最终产品。

[0006] 费托合成是以合成气(一氧化碳和氢气的混合气体)为原料在催化剂和适当条件下合成以液态的烃或碳氢化合物的工艺过程。合成气可以从生物质或者化石资源经过裂化、热解、重整等过程制得。在CN102124085A中沙索技术有限公司公开了一种费托法制备航空燃料的方法,该燃料以其本身作为燃料或者作为航空燃料混合物的一种组分使用,其燃料的异链烷烃与正链烷烃的质量比为3以上。

[0007] 然而,无论是从油脂资源出发还是通过费托合成,其合成的原料都是直链烷烃,都需要经过进一步异构化或者经过调和才能满足航空燃料的需求。

发明内容

[0008] 针对上述现有技术存在的问题,本发明提供了一种生物基航空燃料的制备方法,在该方法中,通过将富含羟基的生物质资源及其衍生物通过加氢、氢解可以得到二元醇产品和单醇产品,然后单醇产品可以在高效缩合催化剂下缩合得到高碳链支链醇,然后进一步加氢脱氧可以得到富含支链烷烃的烃类混合物,通过合理的调控缩合过程,可以得到高度支链的沸程在航空燃料范围内的产品。

[0009] 具体地,本发明的所述制备方法为一种从可再生原料制备可用作航空燃料的烷烃的方法,包括以下步骤:

[0010] 1) 在0.5-12MPa,优选4-6MPa氢气气氛下,将生物质原料或生物质衍生原料、多功能催化剂a和反应溶剂加入氢解反应器中,使原料加氢裂化生成单醇、碳支链为2到6的二元醇及其它多元醇产品混合物,反应温度160-260℃,优选180-220℃,反应时间为1-5小时,优选2-3小时,并通过减压精馏精制反应器将单醇和二元醇产物分别从产物混合物中分离出来,其它多元醇产品返回本步骤的氢解反应器中进一步进行氢解反应;

[0011] 2) 将步骤1)中分离出的二元醇产物、多功能催化剂b和反应溶剂加入另一氢解反应器中进一步氢解,以便二元醇产物反应成为单醇,其中所述另一氢解反应器中氢气压力为0.5-12MPa,优选4-8MPa,反应温度80-215℃,优选120-180℃,反应时间为1-5小时,优选2-3小时;

[0012] 3) 将步骤1)和2)中得到的单醇合并,与多功能催化剂c、助催化剂和反应溶剂一起加入缩合反应釜中进行缩合制备碳数为9到20个碳原子,支链数为2到6的支链高元单醇产物,其中反应温度80-220℃,优选160-200℃,反应时间2-48小时,优选10-30小时;和

[0013] 4) 在0.5-12MPa,优选5-8MPa氢气气氛下,在加氢脱氧反应器中将步骤3)中得到的高元醇与多功能加氢催化剂d在反应溶剂中接触进行加氢脱氧,反应温度150-350℃,优选200-300℃,反应接触时间1-20小时,优选2-8小时,制备9到20个碳原子的碳支链为2到6的支链烷烃,得到的物料流经过精馏塔分离得到沸程在航空燃料范围内的烷烃产物。

[0014] 优选地,根据本发明的所述制备方法进一步包括以下步骤:

[0015] 1a) 在进行步骤1)之前对生物质原料或生物质衍生原料进行预处理的步骤,在所述预处理步骤中,对生物质原料或生物质衍生原料进行如洗涤、脱色、通过离子交换法脱除对后续步骤中使用的催化剂有毒有害的物质等工艺。

[0016] 优选地,步骤1)中使用的反应溶剂可以为选自水、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、乙醛、丙醛和丙酮中的一种或多种,优选水、甲醇和乙醇的混合物作为反应溶剂,水、甲醇和乙醇的重量比例为1:0.5-0.8:0.2-0.5,优选为1:0.5:0.5。

[0017] 根据本发明的所述制备方法中,步骤1)中所述生物质原料或生物质衍生原料包括选自秸秆、木屑、糖浆、纸浆、纤维素、半纤维素、葡萄糖、果糖、木糖、阿拉伯糖、山梨醇、甘露醇、木糖醇、阿拉伯糖醇和甘油中的一种或多种组分。

[0018] 在步骤1)中所述多功能催化剂a包含选自VIII族单质金属、IB族单质金属、VIB族单质金属、VIIIB族单质金属及以上所述各族金属的硫化物负载于沸石、二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、活性炭以及选自VIII族金属的氧化物、IB族金属的氧化物、VIB族金属的氧化物、VIIIB族金属的氧化物组分组成的催化剂。

[0019] 优选地,步骤1)中所述多功能催化剂a为选自将Ru、Ni、Cu、Co、Mo、Re、W中的一种或两种负载于ZnO、ZrO₂、氧化铝、沸石和/或活性炭上制备而成的催化剂,优选为Ni-ZnO负载型催化剂、Ni-Cu/ZrO₂负载型催化剂、Ni-Cu/ZnO负载型催化剂或Ni-W/Al₂O₃负载型催化剂。

[0020] 优选地,步骤2)中所述多功能催化剂b为选自Pt、Rh、Ru、Ir、W、Re、Mo负载于ZrO₂、氧化铝、沸石、氧化铝、活性炭制备而成的催化剂,优选为Rh-Mo/ZrO₂负载型催化剂、Rh-Re/Al₂O₃负载型催化剂或Ru-W/Al₂O₃负载型催化剂。

[0021] 优选地,步骤2)中使用的反应溶剂可以为选自水、二氧六环、甲醇、乙醇、丙醇溶剂,优选为水、甲醇和乙醇中的一种或多种。

[0022] 优选地,步骤3)中所述多功能催化剂c为选自Pd、Pt、Rh、Ru、Ir一种或者两种负载于活性炭制备的催化剂,优选为Pd、Ir负载于活性炭上制备的催化剂。

[0023] 优选地,步骤3)中使用的反应溶剂可以为选自甲醇、乙醇、环己烷、正己烷中的一种或多种。

[0024] 优选地,步骤3)中所述助催化剂为选自邻菲罗啉、氢氧化钠、氢氧化钾磷酸钾、氢氧化四乙胺中的一种或两种,优选为邻菲罗啉和氢氧化钠。

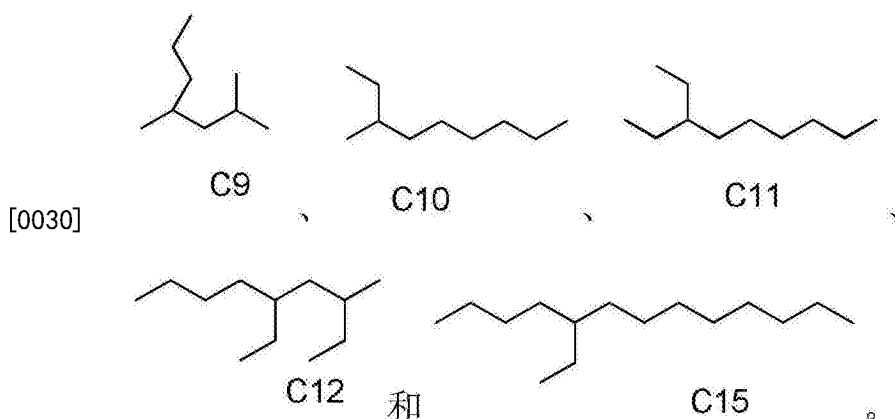
[0025] 优选地,步骤4)中所述多功能催化剂d为选自Pt、Ru、Ni、Mo、Re、W中的一种或两种负载于氧化铝、二氧化硅-氧化铝、沸石制备而成的催化剂,优选为Pt-Mo负载于二氧化硅-氧化铝上。

[0026] 优选地,对于步骤4)中经缩合得到的支链烷烃产物中碳原子小于9或碳支链小于2的烷烃,则将其分离重新进入步骤4)的缩合反应器中反应。

[0027] 优选地,步骤4)中使用的反应溶剂可以为选自甲醇、环己烷、正己烷中的一种或多种。

[0028] 优选地,在步骤4)中所述支链烷烃优选为包含具有9到15个碳原子,碳链为2到3的支链烷烃。

[0029] 进一步优选地,在步骤4)中所述支链烷烃优选为选自以下化合物中的支链烷烃:



[0031] 有益效果

[0032] 1) 本发明中采用缩合的方法实现支链碳骨架的形成,过程易于调控,比传统的加氢异构法具有明显的优势。

[0033] 2) 根据本发明的制备方法得到的支链烷烃具有在分子结构上和石油基喷气燃料相似,硫含量低,闪点高、燃烧后排放量低等特点,且不需要更换发动机和燃油系统,是航空业减少碳排放、实现绿色可持续发展目标的重要途径。

[0034] 3) 应用了本发明的制备航空燃料的工艺相比于其他技术,原料不依赖于石油化工,且取之不尽,用之不竭;只需经过几个串联的催化反应即可得到产品。工艺相比于其他技术,反应条件温和、绿色。

[0035] 4) 本发明的制备方法具有广阔的应用前景,所用的工艺流程简单,投资少、能耗低、产量高、污染小,且工艺控制容易,适合工业化生产。

具体实施方式

[0036] 在根据本发明的所述制备方法的步骤1)的氢解反应器中,氢气压力在0.5-12MPa范围内,优选4-6MPa。如果小于0.5MPa,则反应难以进行;如果大于12MPa,则反应速度过快,同时反应物过度裂解,造成产物中存在过多低级烷烃类的副产物。

[0037] 在根据本发明的所述制备方法的步骤1)的氢解反应器中,反应温度应控制在160-260℃,优选180-220℃,反应时间为1-5小时,优选2-3小时,如果反应温度过低或过高,或者反应时间过长或过短,都不利于醇类反应产物的选择,特别是对单醇和二醇而言。

[0038] 另外,根据本发明的所述制备方法的步骤1)中使用的反应溶剂可以为选自水、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、乙醛、丙醛和丙酮中的一种或多种,优选水、甲醇和乙醇的混合物作为反应溶剂,水、甲醇和乙醇的重量比例为1:0.5-0.8:0.2-0.5,优选为1:0.5:0.5。当水、甲醇和乙醇的混合物作为反应溶剂时,可以有效地抑制反应物中C-C键的过度裂解,从而防止形成不希望的低级烷烃(例如,甲烷、乙烷等)或者二氧化碳等气体产物。当水、甲醇和乙醇的混合溶剂中三种溶剂的比例在上述范围内时,可以确保氢解反应更温和,对氢解反应起到一定的“缓冲”作用,使产物中单醇和二醇的选择性最大化。

[0039] 同样地,在根据本发明的所述制备方法的步骤2)的氢解反应器中需要适当控制氢气压力为0.5-12MPa,优选4-8MPa,反应温度80-215℃,优选120-180℃,反应时间为1-5小时,优选2-3小时,当反应条件在此范围内时,可以确保产物中单醇的选择性最高,反应副产物最少,可以实现反应效率的最优化。

[0040] 在根据本发明的所述制备方法的步骤3)中,除了多功能催化剂c和反应溶剂的选择外,助催化剂的使用非常重要,所述助催化剂选自邻菲罗啉、氢氧化钠、氢氧化钾磷酸钾、氢氧化四乙胺中的一种或两种,优选为邻菲罗啉和氢氧化钠。在仅采用多功能催化剂c,而不采用助催化剂的情况下,该步骤3)的反应产率很低,另外作为产物的支链高元单醇的支链数难以控制,容易生成大量直链单醇,而无法用于航空燃料。

[0041] 在根据本发明的所述制备方法的步骤1)至4)中使用的催化剂a、b、c、d的成分和制备方法可参照现有技术中已有的公知技术,例如可以采用浸渍法、共沉淀法以及沉积沉淀法制备,然后在氢气气氛中还原活化或者在甲醛、甲酸、甲酸钠、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、水合肼、硼氢化钠、维生素C等具有还原性能的液体介质中进行还原活化,例如可以按照《催化剂制备过程技术》,张继光,中国石化出版社,2004和Ertl, G.; Knözinger, H.; Weitkamp, J., Handbook of heterogeneous catalysis. 1997中公开的通用方法进行。催化剂活性组分的选择以及含量可以根据要求获得的产物进行选择。

[0042] 以下结合具体实施例,对本发明作进一步说明。实施例仅是作为本发明的实施方案的例子列举,并不对本发明构成任何限制,本领域技术人员可以理解在不偏离本发明的实质和构思的范围内的修改均落入本发明的保护范围。

[0043] 实施例1

[0044] 步骤1a):将秸秆破碎,经过预处理后的秸秆经过水洗后进行酶解得到粗糖液,粗糖液的成分主要含有葡萄糖、木糖、阿拉伯糖以及木聚糖、纤维二糖、三糖等可溶性低聚糖及糖的降解物,如糠醛、5-羟甲基糠醛等,使溶液中糖浓度达到10-50wt%,所有可溶解糖经过活性炭脱色,离子交换法脱除对后续步骤中使用的催化剂有毒有害的物质。

[0045] 步骤1):将步骤1a)中得到的含糖量浓度在20wt%生物质原料糖化液500ml泵入氢解反应器,同时在氢解反应器中加入防止糖液原料过度裂解的甲醇和乙醇作为溶剂,溶剂甲醇、乙醇加入量为糖液中水用量的0.5倍,然后加入以共沉淀-凝胶法制备并在500℃氢气中还原活化的Ni-Cu-ZnO催化剂5g(例如可以根据CN102286548公开的方法制备),在180℃、6MPa氢气气氛的反应条件下反应2h,即得到氢解液体,氢解液体经过减压精馏分别分离出低沸点的二元醇和单醇产品,其中的高沸点的醇,如赤藓糖醇、甘油、甘露醇、山梨醇等返回氢解反应器。

[0046] 步骤2):将步骤1)中得到的二元醇调整为50%的水溶液泵入另一氢解反应器,并加入以浸渍法制备的Rh/SiO₂催化剂10g(例如可以根据Wang, X.C.; Wu, F.; Yao, S.X.; Jiang, Y.J.; Guan, J.; Mui, X.D., Ni-Cu/ZnO-catalyzed Hydrogenolysis of Cellulose for the Production of 1,2-Alkanediols in Hot Compressed Water. Chemistry Letters 2012, 41, (5), 476-478中公开的方法制备),在120℃、8MPa氢气气氛的反应条件下反应12h,经减压精馏即可制得单醇,未反应的原料返回氢解反应器继续转化;获得的单醇产物按照重量比分别含有5%甲醇、30%乙醇、42%丙醇、10%丁醇、2%戊醇、3%己醇、8%异丙醇。

[0047] 步骤3):将步骤2)中得到的单醇产物加入缩合反应器中,在以浸渍法制备的Ir/C催化剂5g和助催化剂邻菲罗啉0.3g与氢氧化钠0.8g的存在下,在180℃的反应条件下反应16h,制得高元支链醇。物料流经过减压精馏分离,将碳原子数小于9的低缩合产品返回缩合反应器进一步进行反应。

[0048] 步骤4):将步骤3)中得到的碳原子数为9以上的高元支链醇产品加入脱氧加氢反应器,反应器中填充以浸渍法制备的Pt/Al₂O₃催化剂10ml,在280℃,6MPa氢气气氛的反应条件下反应,控制进样空速在0.5L/h。产品通过气质联用(GC-MS)和标准物GC保留时间对照对产物进行定性分析,减压精馏分离后,按照重量百分比,C₉产物含量为10%,C₁₀产物含量为25%,C₁₁产物含量为18%,C₁₂产物含量为20%,C₁₅产物含量为20%,余量为碳原子数在C₁₅以上的产物。

[0049] 实施例2

[0050] 具体实施过程同实施例1,所不同的是步骤1)中所加的催化剂为Ni-ZrO₂,最终产品经过减压精馏分离后,按照重量百分比,C₉产物含量为5%,C₁₀产物含量为30%,C₁₁产物含量为21%,C₁₂产物含量为16%,C₁₅产物含量为28%,余量为碳数在C₁₅以上的产物。

[0051] 实施例3

[0052] 具体实施过程同实施例1,所不同的是步骤2)中加入的催化剂为Ru/Al₂O₃催化剂,最终产品经过减压精馏分离后,按照重量百分比,C₉产物含量为7%,C₁₀产物含量组成为28%,C₁₁产物含量为15%,C₁₂产物含量为12%,C₁₅产物含量为29%,余量为碳数在C₁₅以上的产物。

[0053] 实施例4

[0054] 具体实施过程同实施例1,所不同的是仅山梨醇为原料,在步骤2的氢解反应器中加入的催化剂选用Ni-Mo/MgO催化剂,最终产品经过减压精馏分离后,按照重量百分比,C9产物含量为8%,C10产物含量为26%,C11产物含量为22%,C12产物含量为17%,C15产物含量为22%,余量为碳数在C15以上的产物。

[0055] 根据本发明的制备方法,实现了聚糖到二元醇、二元醇到单醇,以及单醇进一步缩合的高元醇分子解聚裂化到小分子和小分子重新构建长链分子的过程。在裂解过程中,均采用匹配的催化剂,辅助以适当的催化反应体系,控制过度裂解的发生,实现生物质原料的高效到终端产品支链烷烃的转化。