



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105517703 B

(45)授权公告日 2019.10.29

(21)申请号 201480048614.5

(22)申请日 2014.05.08

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105517703 A

(43)申请公布日 2016.04.20

(30)优先权数据
2899/MUM/2013 2013.09.06 IN

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.03.04

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IN2014/000313 2014.05.08

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/033350 EN 2015.03.12

(73)专利权人 信实工业公司
地址 印度马哈拉施特拉邦孟买

(72)发明人 奇丹巴拉姆·曼丹
科什迪拉姆·曼提柯尔
塞博利亚·艾琵加昂卡尔

拉梅什·胡杰德 纳格什·沙玛
卡什·维尔·贾斯拉

(74)专利代理机构 北京三高永信知识产权代理
有限责任公司 11138

代理人 闫小刚

(51)Int.Cl.
B01J 23/24(2006.01)

(56)对比文件
CN 85103891 A,1986.11.12,
EP 2586527 A1,2013.05.01,
WO 2011/069510 A1,2011.06.16,
EP 1880760 A1,2008.01.23,
Rashmi Tiwari等.Hydrotreating and
hydrocracking catalysts for processing of
waste soya-oil and refinery-oil mixtures.
《Catalysis Communications》.2010,第12卷第
559-562页.

审查员 程远梅

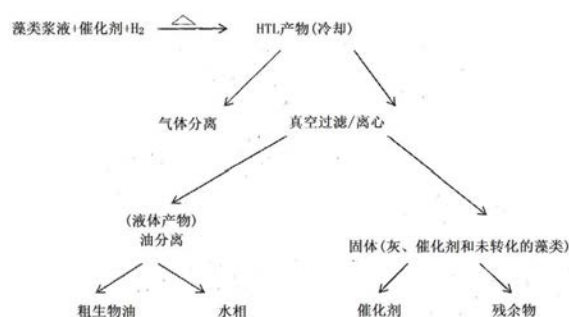
权利要求书4页 说明书17页 附图4页

(54)发明名称

用于将生物质转化成粗生物油的催化剂组合物和催化方法

(57)摘要

本公开提供用于将生物质转化成粗生物油的催化剂组合物。所述组合物包含至少一种金属化合物、至少一种支撑体和至少一种稳定/增溶剂。还公开了用于制备催化剂组合物以及将生物质水热转化成粗生物油的方法。



1. 一种用于制备催化剂的方法,所述方法包括具有制备催化剂组合物的以下步骤:

a. 获得至少一种支撑体,其中所述支撑体选自氧化铝、二氧化硅、氧化锆、氧化铝-二氧化硅和沸石;

b. 通过在20℃至80℃的温度下使至少一种金属或金属化合物和至少一种溶剂混合5分钟至60分钟的时间段而制备至少一种分散体,所述金属化合物包含选自IB族金属、IIB族金属、IVB族金属、VB族金属、VIB族金属、VIIB族金属和VIII族金属的金属;

c. 将六亚甲基亚胺增溶剂添加到所述至少一种分散体中的一种或多种中;

d. 形成所述至少一种分散体的混合物,其中,所述至少一种分散体中的一种或多种中包含所述增溶剂;

e. 通过使所述支撑体和所述混合物混合,对所述支撑体进行浸渍,以获得具有量为0.1至15重量%的至少一种金属、量为30至96重量%的至少一种支撑体和量为4至50重量%的至少一种增溶剂的催化剂组合物;以及

f. 在80℃至150℃的温度下干燥所述催化剂组合物,然后在500℃至700℃的温度下煅烧,并且在400℃至600℃的温度下还原1小时至6小时的时间段,以得到所述催化剂。

2. 根据权利要求1所述的方法,包括在所述添加一种增溶剂之前混合包含至少一种金属或金属化合物的至少两种分散体的步骤。

3. 根据权利要求1所述的方法,包括在所述添加一种增溶剂之后混合包含至少一种金属或金属化合物的至少两种分散体的步骤。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的方法,其中将所述一种增溶剂添加至所述分散体的添加操作是在60℃进行。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中用于制备所述至少一种分散体的溶剂选自极性溶剂和非极性溶剂。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中获得支撑体的步骤包括以下步骤:将至少一种载体,选自磷酸铝、拟薄水铝石、二氧化硅和氧化铝的至少一种粘结剂,选自胶溶剂、pH调节剂和模板导向剂的至少一种试剂以及任选地至少一种液体介质按任何顺序混合以获得料团,从所述料团获得挤出物,干燥所述挤出物并煅烧所述干燥的挤出物,

其中所述胶溶剂为选自磷酸和乙酸的至少一种;

所述pH调节剂为选自硝酸、氢氧化铵和三甲基氢氧化铵的至少一种化合物;

所述模板导向剂为选自普卢兰尼克123和十六烷基三甲基溴化铵的至少一种化合物;

以及

所述液体介质为选自水和乙醇的至少一种。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中所述粘结剂为路道克斯二氧化硅溶液。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述支撑体包含

a) 30至99.999重量%的选自氧化铝、二氧化硅、氧化锆、氧化铝-二氧化硅和沸石的至少一种载体;以及

b) 0.001至70重量%的选自磷酸铝、拟薄水铝石、氧化铝和二氧化硅的至少一种粘结剂。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中所述支撑体包含

a) 30至99.999重量%的选自纳米结构的氧化铝、纳米结构的氧化硅、纳米结构的氧化

锆的至少一种载体;以及

b) 0.001至70重量%的选自磷酸铝、拟薄水铝石、氧化铝和二氧化硅的至少一种粘结剂。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中所述支撑体包含

a) 30至99.999重量%的选自介孔分子筛的至少一种载体;以及

b) 0.001至70重量%的选自磷酸铝、拟薄水铝石、氧化铝和二氧化硅的至少一种粘结剂。

11. 根据权利要求1所述的方法,其中所述金属选自镍(Ni)、钼(Mo)、钴(Co)、铜(Cu)、银(Ag)、锌(Zn)、锆(Zr)、钒(V)、钨(W)、铼(Re)、铂(Pt)、钯(Pd)、钌(Ru)和铑(Rh);并且所述金属化合物包含选自镍(Ni)、钼(Mo)、钴(Co)、锌(Zn)、锆(Zr)、钒(V)、钨(W)、铼(Re)、铂(Pt)、钯(Pd)、钌(Ru)和铑(Rh)的阳离子以及选自氯离子、溴离子、氟离子、碘离子、硫酸根、磷酸根、膦酸根、硝酸根、亚硝酸根、碳酸根、乙酸根、乙酰乙酸根、乙酰丙酮酸根、碳酸氢根、氢氧根和氧离子的阴离子。

12. 一种用于将生物质转化成粗生物油的方法,所述方法包括以下步骤:

a. 制备和/或搜集生物质浆液;其中所述浆液中的所述生物质的浓度在从5至35重量%的范围内;

b. 通过根据权利要求1所述的方法制备所述催化剂;

c. 将所述催化剂按相对于所述生物质在从1至20重量%范围内的量添加到所述浆液中以获得混合物;以及

d. 将所述混合物在从200至350℃范围内的温度和从70至250巴范围内的压力下加热从10至180分钟范围内的时间段,以获得所述粗生物油和含催化剂的残余物。

13. 根据权利要求12所述的方法,其中加热步骤在存在至少一种氢源的情况下进行。

14. 根据权利要求12所述的方法,其中所述生物质选自有机废物、农业残余物、城市垃圾、陆生和水生植物材料以及微生物。

15. 根据权利要求12所述的方法,其中所述生物质为选自由红藻门、绿藻门、褐藻门、金藻门、隐藻门、甲藻门、黄绿藻门、灰胞藻门、轮藻门、棕鞭藻门、原生生物和蓝绿藻(蓝细菌)组成的门的至少一种藻类。

16. 根据权利要求12所述的方法,其中所述生物质为选自螺旋藻、微拟球藻、小球藻、眼虫藻、微胞藻、胶网藻、项圈藻、节球藻、颤藻、水绵、水网藻、轮藻、丽藻、鞘藻和席藻的至少一种藻类。

17. 一种如权利要求1所述的用于制备催化剂的方法的步骤e中制备的催化剂组合物,所述组合物包含:

i. 量为0.1至15重量%的至少一种金属,其中所述金属选自IB族、IIB族金属、IVB族金属、VB族金属、VIB族金属、VIIB族金属和VIII族金属;以及

ii. 量为30至96重量%的至少一种支撑体;

iii. 量为4至50重量%的至少一种增溶剂,其中所述增溶剂为六亚甲基亚胺。

18. 根据权利要求17所述的催化剂组合物,其中所述支撑体选自氧化铝、二氧化硅、氧化锆、氧化铝-二氧化硅和沸石。

19. 根据权利要求17所述的催化剂组合物,其中所述支撑体包含

a) 30至99.999重量%的选自氧化铝、二氧化硅、氧化锆、氧化铝-二氧化硅和沸石的至少一种载体;以及

b) 0.001至70重量%的选自磷酸铝、拟薄水铝石、氧化铝和二氧化硅的至少一种粘结剂。

20. 根据权利要求17所述的催化剂组合物,其中所述支撑体包含

a) 30至99.999重量%的选自纳米结构的氧化铝、纳米结构的氧化硅、纳米结构的氧化锆的至少一种载体;以及

b) 0.001至70重量%的选自磷酸铝、拟薄水铝石、氧化铝和二氧化硅的至少一种粘结剂。

21. 根据权利要求17所述的催化剂组合物,其中所述支撑体包含

a) 30至99.999重量%的选自介孔分子筛的至少一种载体;以及

b) 0.001至70重量%的选自磷酸铝、拟薄水铝石、氧化铝和二氧化硅的至少一种粘结剂。

22. 根据权利要求17所述的催化剂组合物,其中所述金属选自镍(Ni)、钼(Mo)、钴(Co)、铜(Cu)、银(Ag)、锌(Zn)、锆(Zr)、钒(V)、钨(W)、铼(Re)、铂(Pt)、钯(Pd)、钌(Ru)和铑(Rh)。

23. 根据权利要求17所述的催化剂组合物,其中所述支撑体为挤出物、球体、粒料和粉末的形式。

24. 根据权利要求23所述的催化剂组合物,其中所述挤出物具有从4至6mm范围内的长度、从1至2mm范围内的直径和从25至1000m²/g范围内的表面积;并且所述球体和粒料具有从3至10mm范围内的直径。

25. 根据权利要求19所述的催化剂组合物,其中所述粘结剂为路道克斯二氧化硅溶液。

26. 一种如权利要求1所述的用于制备催化剂的方法的步骤f中制备的催化剂,其特征在于:

i. 从0.05至3.5mmol/g氨范围内的总酸强度;以及

ii. 从1至20nm范围内的孔隙宽度。

27. 根据权利要求26所述的催化剂,其中所述支撑体选自氧化铝、二氧化硅、氧化锆、氧化铝-二氧化硅和沸石。

28. 根据权利要求26所述的催化剂,其中所述支撑体包含

a) 30至99.999重量%的选自氧化铝、二氧化硅、氧化锆、氧化铝-二氧化硅和沸石的至少一种载体;以及

b) 0.001至70重量%的选自磷酸铝、拟薄水铝石、氧化铝和二氧化硅的至少一种粘结剂。

29. 根据权利要求26所述的催化剂,其中所述支撑体包含

a) 30至99.999重量%的选自纳米结构的氧化铝、纳米结构的氧化硅、纳米结构的氧化锆的至少一种载体;以及

b) 0.001至70重量%的选自磷酸铝、拟薄水铝石、氧化铝和二氧化硅的至少一种粘结剂。

30. 根据权利要求26所述的催化剂,其中所述支撑体包含

a) 30至99.999重量%的选自介孔分子筛的至少一种载体;以及

b) 0.001至70重量%的选自磷酸铝、拟薄水铝石、氧化铝和二氧化硅的至少一种粘结剂。

31. 根据权利要求26所述的催化剂,其中所述金属选自镍(Ni)、钼(Mo)、钴(Co)、铜(Cu)、银(Ag)、锌(Zn)、锆(Zr)、钒(V)、钨(W)、铼(Re)、铂(Pt)、钯(Pd)、钌(Ru)和铑(Rh)。

32. 根据权利要求26所述的催化剂,其中所述支撑体为挤出物、球体、粒料和粉末的形式。

33. 根据权利要求32所述的催化剂,其中所述挤出物具有从4至6mm范围内的长度、从1至2mm范围内的直径和从25至1000m²/g范围内的表面积;并且所述球体和粒料具有从3至10mm范围内的直径。

34. 根据权利要求28所述的催化剂,其中所述粘结剂为路道克斯二氧化硅溶液。

用于将生物质转化成粗生物油的催化剂组合物和催化方法

技术领域

[0001] 本公开涉及用于将生物质转化成粗生物油的催化剂组合物。本公开还涉及在存在催化剂的情况下将生物质转化成粗生物油的方法。

背景技术

[0002] 定义：

[0003] 生物质：

[0004] 在本公开背景下的术语生物质意指诸如有机废物、城市垃圾、木材、农作物或农业废物、城市废物等材料，它们可用作燃料或能量来源。

[0005] 粗生物油：

[0006] 在本公开背景下的术语粗生物油意指来源于生物质并可用作石油燃料的替代品的油或生物燃料。

[0007] 生物质(一种可再生能源)可经由燃烧直接用于产生热量，或在转化后间接用于产生各种形式的生物燃料。生物燃料来源于生物质并旨在提供石油燃料的替代品。将生物质转化成生物燃料可通过不同的方法实现，这些方法大致分为热、化学和生物化学方法。

[0008] 诸如石油、天然气和煤的化石燃料通常通过从埋在地下的生物质的热化学转化(TCC)过程而形成。

[0009] TCC是生物质在受热且通常加压的贫氧密闭环境中的化学重整过程，其中长链有机化合物断裂成短链烃，诸如合成气或油。TCC是包括气化(包括费-托法)、直接液化、水热液化和热解的广义术语。

[0010] 热解是干燥的生物质直接产生合成气和/或油的加热过程。气化和热解均需要干燥的生物质作为原料，并且该过程在高于600℃的环境中进行。

[0011] 水热液化是将高水分废弃生物质转化成高能量“粗生物油”的过程，该粗生物油可用于直接燃烧或精炼以用于运输级燃料。

[0012] HTL(也称为水热解)是将复杂的有机质诸如生物废弃物或生物质还原成粗油和其他化学品的过程。

[0013] 在涉及对生物质介质施加热和压力的水热液化(HTL)技术中，脂质和其他有机组分可在生物质处于湿润条件下转化。在HTL期间，使高水分生物质接受高温(250–400℃)高压(高达225巴)以便将化学基础单元分解和重整成粗生物油。生物质的HTL仅得到粗生物油，需要进一步处理/精炼以得到粗油成品。水热过程将来自湿生物质的生物大分子分解，并促进杂原子的去除。

[0014] 下文讨论一些公开了将生物质转化成粗生物油的代表性专利文献。

[0015] CA1201080提及了在一个步骤中将生物质直接转化成烃的方法，该方法包括：在存在催化剂体系的情况下使分散在水中的生物质的固体颗粒在足以获得烃的条件下液化和脱氧，催化剂体系包含含有细分和分散的金属颗粒的结晶硅酸铝沸石。

[0016] US20110287503提出了一种从藻类生物质产生烃油的方法。将藻类生物质在足以

产生部分脱氧的基于脂质的油的反应条件下氢解。通过在存在氢解催化剂的情况下在氢氛围中在升高的温度和压力下液化藻类生物质而使藻类生物质氢解,以产生包含部分脱氧的基于脂质的油的有机相、水相和固相。将水相和固相从部分脱氧的基于脂质的油中去除。然后将部分脱氧的基于脂质的油用加氢处理催化剂基本上脱氧,以产生烃油。根据US20110287503中所公开的方法的油收率为约40%。

[0017] US20120094879提出了在水热处理条件下将基于生物质的进料加工成产生烃液体产物和固体部分。水热处理可在存在非均相催化剂颗粒的情况下进行,该催化剂颗粒可任选地包含催化剂金属或金属盐。存在非均相催化剂可改变从水热处理产生的烃产物的性质。根据US20120094879中所公开的方法的油收率为约43%。

[0018] US20120055077提出了从湿生物质产生升级生物油的方法,该方法涉及在第一温度(200至400℃)和第一压力(0.1至25MPa)下加热湿生物质从10至200分钟范围内的时间段以形成粗生物油,然后将粗生物油和水在第二温度和第二压力下加热至少30分钟的时间段以形成升级生物油,其中第二温度大于第一温度并且为至少300℃。

[0019] 根据US20120055077中提出的工序,使生物质接受两次加热,即,在第一温度和第一压力下加热,然后在第二温度和第二压力下加热。第一加热低于超临界条件,而第二加热高于超临界条件。

[0020] 所提出的方法具有某些缺点,例如低收率;并且不节能,因为它们需要多次加热生物质。

[0021] 因此,需要用于将生物质水热转化成粗生物油的节能、省时和高收率方法,该方法能够再生催化剂并有效地利用再生的催化剂。

[0022] 目标:

[0023] 本文中的至少一个实施方案所满足的、本公开的一些目标如下:

[0024] 本公开的一个目标是提供用于将生物质转化成粗生物油的催化剂组合物。

[0025] 本公开的另一个目标是提供用于将生物质转化成粗生物油的可再生和可循环利用的催化剂组合物。

[0026] 本公开的又一个目标是提供在用于将生物质转化成粗生物油时表现出与新催化剂组合物类似的催化性能的可重复使用的催化剂组合物。

[0027] 本公开的再一个目标是提供用于制备适于将生物质转化成粗生物油的催化剂组合物的简单、节能和经济方法。

[0028] 本公开的再一个目标是提供在存在催化剂组合物的情况下将生物质转化成粗生物油的方法。

[0029] 本公开的再一个目标是提供在存在催化剂组合物的情况下将生物质转化成粗生物油的简单、节能、省时和高收率方法。

[0030] 本公开的再一个目标是提供能够产生与用于精炼方法的原油相容的粗生物油的方法。

[0031] 本公开的再一个目标是提供能够产生含有高碳含量的粗生物油的方法。

[0032] 本公开的其他目标和优点通过以下描述将更加显而易见,这些描述无意限制本公开的范围。

发明内容：

[0033] 根据本公开的一个方面，提供了一种用于将生物质转化成粗生物油的催化剂组合物；所述组合物包含：

[0034] i. 量为0.1至15重量%的至少一种金属，其中金属选自Ib族、IIb族金属、IVb族金属、Vb族金属、VIb族金属、VIIb族金属、VIII族金属和贵金属；

[0035] ii. 量为30至96重量%的至少一种支撑体；以及

[0036] iii. 量为4至50重量%的至少一种增溶剂，所述增溶剂选自氨溶液、哌啶、吡咯烷、吗啉、哌嗪水合物、2-甲基环己胺、环己胺和六亚甲基亚胺。

[0037] 支撑体可选自氧化铝、二氧化硅、氧化锆、氧化铝-二氧化硅、沸石和分子筛。

[0038] 支撑体可包含a) 30至100重量%的选自氧化铝、二氧化硅、氧化锆、氧化铝-二氧化硅、沸石和分子筛的至少一种载体；b) 0.001至70重量%的选自磷酸铝、拟薄水铝石、氧化铝、二氧化硅和路道克斯(Ludox)二氧化硅溶液的至少一种粘结剂。

[0039] 支撑体还可以包含a) 30至100重量%的选自纳米结构的氧化铝、纳米结构的氧化硅、纳米结构的氧化锆、纳米结构的氧化铈、纳米结构的氧化钛、纳米结构的氧化钽的至少一种载体；b) 0.001至70重量%的选自磷酸铝、拟薄水铝石、氧化铝、二氧化硅和路道克斯二氧化硅溶液的至少一种粘结剂。

[0040] 或者，支撑体可以包含a) 30至100重量%的选自介孔硅酸铝、介孔硅质岩、介孔分子筛的至少一种载体；b) 0.001至70重量%的选自磷酸铝、拟薄水铝石、氧化铝、二氧化硅和路道克斯二氧化硅溶液的至少一种粘结剂。

[0041] 支撑体可以为挤出物、球体、粒料和粉末的形式。

[0042] 挤出物可具有从4至6mm范围内的长度、从1至2mm范围内的直径和从25至1000m²/g范围内的表面积；并且球体和粒料具有从3至10mm范围内的直径。

[0043] 金属可选自镍(Ni)、钼(Mo)、钴(Co)、铜(Cu)、银(Ag)、锌(Zn)、锆(Zr)、钒(V)、钨(W)、铼(Re)、铂(Pt)、钯(Pd)、钌(Ru)和铑(Rh)。

[0044] 在一个实施方案中，本公开的催化剂组合物的特征可在于：

[0045] i. 从0.05至3.5mmol/g氨范围内的总酸强度；以及

[0046] ii. 从1至20nm范围内的孔隙宽度。

[0047] 根据本公开的另一方面，提供了用于制备催化剂组合物的方法，该催化剂组合物具有量为0.1至15重量%的至少一种金属、量为30至96重量%的至少一种支撑体和量为4至50重量%的至少一种增溶剂，所述方法包括以下步骤：

[0048] a. 获得至少一种支撑体；

[0049] b. 制备包含至少一种金属或金属化合物的至少一种分散体，所述金属化合物包含选自Ib族金属、IIb族金属、IVb族金属、Vb族金属、VIb族金属、VIIb族金属、VIII族金属和贵金属的金属；

[0050] c. 将至少一种增溶剂添加到所述至少一种分散体中的一种或多种中；

[0051] d. 获得所述至少一种分散体的混合物，其中所述至少一种分散体中的所述一种或多种包含所述至少一种增溶剂；

[0052] e. 将所述混合物浸渍在所述支撑体中以获得金属浸渍的支撑体；以及

[0053] f. 干燥所述金属浸渍的支撑体，然后煅烧和还原以得到所述催化剂组合物。

[0054] 本公开的方法可包括在添加至少一种增溶剂之前混合包含至少一种金属或金属化合物的至少两种分散体的步骤。

[0055] 分散体可通过混合至少一种金属或金属化合物,选自氨溶液、哌啶、吡咯烷、吗啉、哌嗪水合物、2-甲基环己胺、环己胺和六亚甲基亚胺的至少一种增溶剂以及选自极性溶剂和非极性溶剂的至少一种溶剂而制备。

[0056] 在一个实施方案中,获得支撑体的步骤包括以下步骤:将至少一种支撑体,选自磷酸铝、拟薄水铝石、二氧化硅、氧化铝和路道克斯二氧化硅溶液的至少一种粘结剂,选自胶溶剂、pH调节剂和模板导向剂的至少一种试剂以及任选地至少一种液体介质按任何顺序混合以获得料团,从所述料团获得挤出物,干燥所述挤出物并煅烧所述干燥的挤出物,

[0057] 其中胶溶剂为选自磷酸和乙酸的至少一种;

[0058] pH调节剂为选自硝酸、氢氧化铵和三甲基氢氧化铵的至少一种化合物;

[0059] 模板导向剂为选自普卢兰尼克123 (pluronic 123) 和十六烷基三甲基溴化铵的至少一种化合物;以及

[0060] 液体介质为选自水和乙醇的至少一种。

[0061] 根据本公开的又一个方面,提供了用于将生物质转化成粗生物油的方法,所述方法包括以下步骤:

[0062] b. 制备和/或搜集生物质浆液;其中浆液中的生物质浓度在从5至35重量%的范围内;

[0063] c. 通过本公开的方法制备催化剂组合物;

[0064] d. 将所述催化剂组合物按相对于生物质在从1至20重量%范围内的量添加到所述浆液中获得混合物;以及

[0065] e. 将混合物在从200至350℃范围内的温度和从70至250巴范围内的压力下加热从10至180分钟范围内的时间段,以获得粗生物油和含催化剂的残余物。

[0066] 所述方法的加热步骤可在存在至少一种氢源的情况下进行。

[0067] 生物质可选自有机废物、农业残余物、城市垃圾、陆生和水生植物材料以及微生物。

[0068] 生物质可以为选自由红藻门(Rhodophyta)、绿藻门(Chlorophyta)、褐藻门(Phaeophyta)、金藻门(Chrysophyta)、隐藻门(Cryptophyta)、甲藻门(Dinophyta)、黄绿藻门(Tribophyta)、灰胞藻门(Glaucophyta)、轮藻门(Charophyta)、棕鞭藻门(Ochromyxa)、原生生物(Protista)和蓝绿藻(蓝细菌(cyanobacteria))组成的门的至少一种藻类,并且具体地讲可以为螺旋藻(Spirulina)、微拟球藻(Nannochloropsis)、小球藻(Chlorella)、眼虫藻(Euglena)、微胞藻(Microcystis)、胶网藻(Dictyosphaerium)、项圈藻(Anabaena)、节球藻(Nodularia)、颤藻(Oscillatoria)、水绵(Spirogyra)、水网藻(hydrodictyon)、轮藻(Chara)、丽藻(Nitella)、鞘藻(Oedogonium)和席藻(Phormidium)。

附图说明:

[0069] 图1示出了CoMo/Al₂O₃催化剂的XRD;

[0070] 图2示出了NiMo/Al₂O₃催化剂的XRD;

[0071] 图3示出了CoMo/ZrO₂催化剂的XRD;

[0072] 图4示出了粗生物油的GCMS色谱图;以及

[0073] 图5示出了用于制备粗生物油的方法。

具体实施方式:

[0074] 考虑到与用于将生物质转化成粗生物油的已知水热液化方法相关的缺点,诸如耗时、耗能和低收率,本公开的发明人关注于改进水热液化方法。本公开的发明人发现,诸如藻类的生物质的水热转化可在存在催化剂组合物的情况下有效地进行。还发现的是,特定的催化剂组合物在产生高品质粗生物油中发挥着关键作用。尤其是发现了,在催化剂组合物的合成中使用诸如氨溶液、哌啶、吡咯烷、吗啉、哌嗪水合物、2-甲基环己胺、环己胺和六亚甲基亚胺的强碱对金属盐提供增溶效果,并导致形成金属复合物,从而导致支撑体中增强的金属浸渍。这继而有助于使催化剂组合物在诸如金属氧化物支撑体的支撑体上稳定。本发明人令人惊讶地发现,该催化剂体系有效地进行催化反应并从生物质产生粗生物油。

[0075] 因此,本公开提供用于将生物质转化成粗生物油的催化剂组合物。该组合物主要包含量为0.1至15重量%的至少一种金属,量为30至96重量%的至少一种支撑体,和量为4至50重量%的至少一种增溶剂。

[0076] 催化剂组合物中存在的支撑体选自氧化铝、二氧化硅、氧化锆、氧化铝-二氧化硅、沸石和分子筛。

[0077] 催化剂组合物中存在的支撑体在一个实施方案中包含a) 30至100重量%的选自氧化铝、二氧化硅、氧化锆、氧化铝-二氧化硅、沸石和分子筛的至少一种支撑体;b) 0.001至70重量%的至少一种粘结剂。

[0078] 催化剂组合物中存在的支撑体在另一个实施方案中包含a) 30至100重量%的选自纳米结构的氧化铝、纳米结构的氧化硅、纳米结构的氧化锆、纳米结构的氧化铈、纳米结构的氧化钛、纳米结构的氧化钽的至少一种载体;b) 0.001至70重量%的至少一种粘结剂。

[0079] 催化剂组合物中存在的支撑体在又一个实施方案中包含a) 30至100重量%的选自介孔硅酸铝、介孔硅质岩、介孔分子筛的至少一种载体;b) 0.001至70重量%的至少一种粘结剂。

[0080] 可用于本发明的目的的粘结剂的实例包括氧化铝、磷酸铝、拟薄水铝石、二氧化硅和路道克斯二氧化硅溶液。

[0081] 这里应注意的是,虽然在支撑体的制备过程中,支撑体用胶溶剂制备,但胶溶剂由于煅烧而不会留在支撑体中。因此,胶溶剂也不存在于催化剂组合物中。

[0082] 在一个示例性实施方案中,用于本公开的催化剂组合物的支撑体为挤出物、球体或粒料的形式。挤出物的长度在从4至6mm的范围内,挤出物的直径在从1至2mm的范围内,并且表面积在从25至1000m²/g的范围内。球体和粒料的直径分别在从3至10mm的范围内。

[0083] 催化剂组合物中的金属包括但不限于Ib族金属、IIb族金属、IVb族金属、Vb族金属、VIb族金属、VIIb族金属、VIII族金属和贵金属。尤其是,金属选自镍(Ni)、钼(Mo)、钴(Co)、铜(Cu)、银(Ag)、锌(Zn)、锆(Zr)、钒(V)、钨(W)、铼(Re)、铂(Pt)、钯(Pd)、钌(Ru)和铑(Rh)。

[0084] 可用于引入金属的金属化合物包含包括但不限于镍(Ni)、钼(Mo)、钴(Co)、铜(Cu)、银(Ag)、锌(Zn)、锆(Zr)、钒(V)、钨(W)、铼(Re)、铂(Pt)、钯(Pd)、钌(Ru)和铑(Rh)的阳

离子以及包括但不限于氯离子、溴离子、氟离子、碘离子、硫酸根、磷酸根、膦酸根、硝酸根、亚硝酸根、碳酸根、乙酸根、乙酰乙酸根、乙酰丙酮酸根、碳酸氢根、氢氧根和氧阴离子的阴离子。

[0085] 用于本公开的催化剂组合物的增溶剂选自氨溶液、哌啶、吡咯烷、吗啉、哌嗪水合物、2-甲基环己胺、环己胺和六亚甲基亚胺。优选地，增溶剂为六亚甲基亚胺。

[0086] 本公开的催化剂组合物的主要特征在于以下方面：

[0087] 从0.05至3.5mmol/g氨范围内的总酸强度；以及

[0088] 从1至20nm范围内的孔隙宽度。

[0089] 另外，用于催化剂组合物的支撑体具有从25至1000m²/g范围内的表面积。

[0090] 本公开还提供可在室温下进行的制备催化剂组合物的简单方法。

[0091] 该方法涉及以下步骤：

[0092] 在第一步中，获得支撑体。

[0093] 单独地，制备包含至少一种金属或金属化合物和至少一种溶剂的至少一种分散体。

[0094] 在下一步中，将至少一种增溶剂添加到所述至少一种分散体的一种或多种中。然后制备所述至少一种分散体的混合物，其中所述至少一种分散体中的所述一种或多种包含所述至少一种增溶剂。

[0095] 在另一个实施方案中，在添加至少一种增溶剂之前执行混合包含至少一种金属或金属化合物的至少两种分散体的步骤，即，将各自包含至少一种金属或金属化合物的至少两种分散体混合以得到团块/复合物并向该团块中添加至少一种增溶剂以得到混合物。

[0096] 在另一个示例性实施方案中，通过在水中添加钼酸铵而制备钼的水分散体。由于其性质，钼保持不溶于水。为了溶解钼，向分散体中添加六亚甲基亚胺(HMI)以得到钼溶于水的分散体。单独地，制备镍溶于水的分散体，并与钼溶于水的分散体混合。存在于钼分散体中的HMI还使钼和钴的复合物稳定。

[0097] 在下一步中，将所得的混合物浸入支撑体中以得到金属浸渍的支撑体，然后干燥、煅烧和还原以得到催化剂组合物。

[0098] 在本公开的背景中，术语“分散体”意指溶于或不溶于溶剂中的金属或金属化合物。不是所有的金属化合物都能溶于溶剂，但它们可以通过添加增溶剂而增溶。因此，就不能溶于溶剂的金属化合物而言，在添加增溶剂之前，获得含有金属化合物和溶剂的悬浮液。在添加增溶剂之后，将悬浮液转化成分散体，在分散体中，金属化合物分散在溶剂中。

[0099] 根据本公开，用于制备至少一种分散体的溶剂选自极性溶剂和非极性溶剂。

[0100] 在一个示例性实施方案中，至少一种分散体通过混合至少一种金属或金属化合物，选自氨溶液、哌啶、吡咯烷、吗啉、哌嗪水合物、2-甲基环己胺、环己胺和六亚甲基亚胺的至少一种增溶剂以及选自极性溶剂和非极性溶剂的至少一种溶剂而制备。

[0101] 在另一个示例性实施方案中，单独制备第一金属分散体(例如，Co的)和第二金属分散体(例如，Ni的)并混合在一起以得到混合物。向该混合物中加入增溶剂。增溶剂(HMI)还充当使钴和镍的复合物稳定的稳定剂。

[0102] 在本公开的一个实施方案中，分散体中的金属或金属化合物是不同的。

[0103] 根据本公开，制备金属分散体的步骤在20至80℃的温度下进行约5至60分钟的时间。

间段。

[0104] 另外,金属浸渍载体的干燥在80至150℃的温度下进行,而煅烧在500至700℃的温度下在存在空气的情况下进行,并且还原在400至600℃的温度下在存在氢的情况下进行约1至6小时的时间段。

[0105] 根据一个实施方案,本公开的催化剂组合物为双金属催化剂组合物。

[0106] 增溶剂用于增溶至少一种金属化合物,并且还使金属复合物稳定(例如,双金属复合物)。

[0107] 可用于本公开目的的金属选自镍(Ni)、钼(Mo)、钴(Co)、铜(Cu)、银(Ag)、锌(Zn)、锆(Zr)、钒(V)、钨(W)、铼(Re)、铂(Pt)、钯(Pd)、钌(Ru)、铑(Rh)及其组合。

[0108] 或者,将金属化合物用于制备催化剂组合物。提供所述金属的金属化合物包含选自镍(Ni)、钼(Mo)、钴(Co)、铜(Cu)、银(Ag)、锌(Zn)、锆(Zr)、钒(V)、钨(W)、铼(Re)、铂(Pt)、钯(Pd)、钌(Ru)和铑(Rh)的阳离子以及选自氯离子、溴离子、氟离子、碘离子、硫酸根、磷酸根、膦酸根、硝酸根、亚硝酸根、碳酸根、乙酸根、乙酰乙酸根、乙酰丙酮酸根、碳酸氢根、氢氧根和氧阴离子的阴离子。

[0109] 用于制备催化剂组合物的增溶剂选自氨溶液、哌啶、吡咯烷、吗啉、哌嗪水合物、2-甲基环己胺、环己胺和六亚甲基亚胺,优选六亚甲基亚胺。

[0110] 根据本公开,制备支撑体的步骤包括混合至少一种载体、至少一种粘结剂、至少一种试剂以及任选地至少一种液体介质以获得料团的步骤。将料团挤出以得到挤出物,然后干燥和煅烧。在一个实施方案中,挤出物的干燥在室温下进行10至180分钟的时间段,然后在80至130℃下进行2至8小时的时间段。通常,挤出物的煅烧在500至700℃在存在空气的情况下进行。

[0111] 可用于制备支撑体的试剂包括但不限于胶溶剂,诸如磷酸和乙酸;pH调节剂,诸如硝酸、氢氧化铵和三甲基氢氧化铵;以及模板导向剂,诸如普卢兰尼克123和十六烷基三甲基溴化铵。

[0112] 可用于制备支撑体的液体介质包括但不限于水和乙醇。

[0113] 用于制备催化剂组合物的支撑体选自氧化铝、二氧化硅、氧化锆、氧化铝-二氧化硅、沸石和分子筛。

[0114] 或者,用于制备催化剂组合物的支撑体包含a) 30至100重量%的选自氧化铝、二氧化硅、氧化锆、氧化铝-二氧化硅、沸石和分子筛的至少一种支撑体;以及b) 0.001至70重量%的至少一种粘结剂。

[0115] 在另一个实施方案中,用于制备催化剂组合物的支撑体包含a) 30至100重量%的选自纳米结构的氧化铝、纳米结构的氧化硅、纳米结构的氧化锆、纳米结构的氧化铈、纳米结构的氧化钛、纳米结构的氧化钽的至少一种载体;以及b) 0.001至70重量%的至少一种粘结剂。

[0116] 在又一个实施方案中,用于制备催化剂组合物的支撑体包含a) 30至100重量%的选自介孔硅酸铝、介孔硅质岩、介孔分子筛的至少一种载体;以及b) 0.001至70重量%的至少一种粘结剂。

[0117] 用于制备催化剂组合物的粘结剂为选自磷酸铝、拟薄水铝石、氧化铝、二氧化硅和路道克斯二氧化硅溶液的至少一种。

[0118] 本公开还提供使用本公开的催化剂组合物将生物质转化成粗生物油的方法。该方法涉及以下步骤：

[0119] 在第一步中，使用本领域已知的方法制备生物质浆液。浆液中的生物质浓度在从5至35重量%的范围内。所用的生物质包括但不限于有机废物、农业残余物、城市垃圾、陆生和水生植物材料以及微生物。可以使用的生物质为含有高和低脂质的物种中的至少一种。具体地讲，生物质可以为选自由红藻门、绿藻门（诸如小球藻、胶网藻、水绵、水网藻和鞘藻）、褐藻门、金藻门、隐藻门、甲藻门、黄绿藻门、灰胞藻门、轮藻门（诸如轮藻和丽藻）、棕鞭藻门（诸如微拟球藻）、原生生物（诸如眼虫藻）和蓝绿藻（诸如螺旋藻、微胞藻、项圈藻、节球藻、颤藻、席藻）等组成的门的藻类。

[0120] 在下一步中，将本公开的催化剂组合物添加到浆液中以获得混合物。所用的催化剂组合物的量相对于生物质在1至20重量%的范围内。然后将所得的混合物在从200至400℃范围内的温度和从70至250巴范围内的压力下加热从10至180分钟范围内的时间段，以获得粗生物油和含催化剂组合物的残余物。或者，将所得的混合物在存在氢源诸如氢和/或甲烷的情况下加热。

[0121] 本公开的方法还涉及包括但不限于搅拌、冷却、洗涤、分离和浓缩的步骤。

[0122] 据发现，根据本公开的方法的粗生物油的收率在45%至80%的范围内。另外，据发现，通过本公开的方法获得的粗生物油的碳含量在74至80%的范围内。在分析后还发现的是，粗生物油含有游离脂肪酸、含氮杂环化合物、单环芳族化合物、双环芳族化合物、多环芳族化合物、不饱和脂族化合物、饱和脂族化合物、脂族和芳族氨基化合物、脂族和芳族酰胺化合物。

[0123] 本公开根据以下实施例进一步描述，这些实施例仅出于举例说明的目的而示出，而不应被解释为限制本公开的范围。

[0124] 实施例1：

[0125] 催化剂组合物的制备

[0126] 通过在30℃下将乙酸钴(0.863g)溶于水(10ml) 10分钟制备溶液A。单独地，通过在60℃和300rpm下将钼酸铵(10.41g)和六亚甲基亚胺(7g)溶于水(70ml) 30分钟而制备溶液B。

[0127] 然后将溶液A和B在30℃下混合在一起。向其中加入氧化铝粉(10g)，混合2小时得到混合物。除去混合物中的液体，将剩余的团块在室温下干燥2小时。将该团块在120℃下进一步干燥10小时，并在600℃下煅烧6小时。使所得的煅烧团块接受在存在氢的情况下在500℃进行的4小时还原，得到催化剂(CoMo/Al₂O₃)。

[0128] 实施例1A

[0129] 除了使用8g氨溶液(25%)代替六亚甲基亚胺(7g)外，重复实施例1的方法。

[0130] 实施例1B

[0131] 除了使用8g环己胺代替六亚甲基亚胺(7g)外，重复实施例1的方法。

[0132] 实施例1C

[0133] 除了使用8g氨溶液(25%)代替六亚甲基亚胺(7g)并使用氧化锆粉代替氧化铝挤出物外，重复实施例1的方法。

[0134] 实施例1D

[0135] 除了使用8g环己胺代替六亚甲基亚胺(7g)并使用氧化锆粉代替氧化铝挤出物外,重复实施例1的方法。

[0136] 实施例1E

[0137] 除了使用氧化锆粉代替氧化铝挤出物外,重复实施例1的方法。

[0138] 实施例2:

[0139] 催化剂组合物的制备

[0140] 通过在30℃下将硝酸镍(1.011g)溶于水(10ml) 10分钟制备溶液A。单独地,通过在60℃和300rpm下将钼酸铵(10.41g)和六亚甲基亚胺(7g)溶于水(70ml) 30分钟而制备溶液B。

[0141] 然后将溶液A和B在30℃下混合在一起。向其中加入氧化铝粉(10g),混合2小时得到混合物。除去混合物中的液体,将剩余的团块在室温下干燥2小时。将该团块在120℃下进一步干燥10小时,然后在600℃下煅烧6小时。使所得的煅烧团块接受在存在氢的情况下在500℃进行的4小时还原,得到催化剂(NiMo/Al₂O₃)。

[0142] 实施例2A

[0143] 除了使用7g氨溶液(25%)代替六亚甲基亚胺(7g)外,重复实施例2的方法。

[0144] 实施例2B

[0145] 除了使用7g环己胺代替六亚甲基亚胺(7g)外,重复实施例2的方法。

[0146] 实施例3:

[0147] 催化剂组合物的制备

[0148] 通过在30℃和300rpm下将氯化铑(0.381g)和六亚甲基亚胺(7g)溶于水(100ml) 30分钟而制备溶液A。向其中加入氧化锆粉(10g),在30℃下混合2小时得到混合物。除去混合物中的液体,将剩余的团块在室温下干燥2小时。将该团块在120℃下进一步干燥10小时,然后在600℃下煅烧6小时。使所得的煅烧团块接受在存在氢的情况下在500℃进行的4小时还原,得到催化剂(Rh/氧化锆)。

[0149] 实施例4A:

[0150] 使用海洋微藻微拟球藻进行催化水热液化

[0151] 将21g的微拟球藻(以20%的水浆液的形式)装入HTHP反应器(容量:300ml)。将10重量%的本公开的粉化CoMo/Al₂O₃催化剂(1.897g,相对于无灰无水的藻类)加入反应器中。然后关闭反应器。使用120巴的氮气检漏。释放氮气压力,灌入所需量的氢气(35巴),然后在500rpm搅拌速度下加热到反应温度(350℃)。在达到温度后,将反应器保持在相同的条件下30分钟。然后通过冷水设施进行冷却,并收集气体进行气体分析。打开反应器,将产物收集在烧杯中。分离油相、水相和固相,并单独测量。使用巴克纳(Buckner)烧瓶对混合物过滤。将所得的粉末用二氯甲烷和水洗涤,然后干燥。通过溶剂萃取法分离液体(油相和水相)。

[0152] 实施例4B:

[0153] 使用小球藻进行催化水热液化

[0154] 将21g的小球藻(以20%的水浆液的形式)装入HTHP反应器(容量:300ml)。将10重量%的本公开的粉化CoMo/Al₂O₃催化剂(1.897g,相对于无灰无水的藻类)加入反应器中。然后关闭反应器。使用120巴的氮气检漏。释放氮气压力,灌入所需量的氢气(35巴),然后在500rpm搅拌速度下加热到反应温度(350℃)。在达到温度后,将反应器保持在相同的条件下

30分钟。然后通过冷水设施进行冷却,并收集气体进行气体分析。打开反应器,将产物收集在烧杯中。分离油相、水相和固相,并单独测量。使用巴克纳烧瓶对混合物过滤。将所得的粉末用二氯甲烷和水洗涤,然后干燥。通过溶剂萃取法分离液体(油相和水相)。

[0155] 实施例5

[0156] 使用10重量%的在实施例2中所得的粉化NiMo/Al₂O₃催化剂重复实施例4A和4B的方法。

[0157] 实施例6

[0158] 使用10重量%的在实施例3中所得的粉化Rh/ZrO₂催化剂重复实施例4A和4B的方法。

[0159] 实施例7:

[0160] 使用淡水微藻螺旋藻进行催化水热液化

[0161] 将23g的螺旋藻(以20%的水浆液的形式)装入反应器(HTHP反应器,容量:300ml)。将10重量%的本公开的粉化CoMo/Al₂O₃催化剂(1.897g,相对于无灰无水的藻类)加入反应器中。然后关闭反应器。使用120巴的氮气检漏。释放氮气压力,灌入所需量的氢气(35巴),然后在500rpm搅拌速度下加热到反应温度(350℃)。在达到温度后,将反应器保持在相同的条件下30分钟。然后通过冷水设施进行冷却,并收集气体进行气体分析。打开反应器,将产物收集在烧杯中。分离油相、水相和固相,并单独测量。使用巴克纳烧瓶对混合物过滤。将粉末用二氯甲烷和水洗涤,然后干燥。通过重力法分离液体(油相和水相)。

[0162] 实施例8

[0163] 使用10重量%的在实施例2中所得的粉化NiMo/Al₂O₃重复实施例7的方法。

[0164] 实施例9

[0165] 使用10重量%的在实施例3中所得的粉化Rh/ZrO₂重复实施例7的方法。

[0166] 传统方法(无催化剂/采用商业催化剂)相比于本公开的催化剂的HTL油收率%的对比结果在表1中提供:

[0167] HTL油的收率(%)如下计算:油品重量×100/HTL浆液中无水无灰藻类的重量。

[0168] 表1

[0169]

催化剂	粗生物油收率%		
	微拟球藻	螺旋藻	小球藻
无催化剂	58	46	-
CoMo/ Al ₂ O ₃ (商业)	68	48	-
NiMo/ Al ₂ O ₃ (商业)	65	48	-
本发明的(CoMo/Al ₂ O ₃ +六亚甲基亚胺)实施例 1	73	57	59
本发明的(NiMo/Al ₂ O ₃ +六亚甲基亚胺)实施例 2	69	55	56
本发明的(Rh/ZrO ₂ +六亚甲基亚胺)实施例 3	71	55	45
本发明的(CoMo/ZrO ₂ +六亚甲基亚胺)实施例 1E	71	61	-
本发明的(CoMo/Al ₂ O ₃ +25%氨溶液)实施例 1A	63	51	49
本发明的(CoMo/Al ₂ O ₃ +环己胺)实施例 1B	60	50	50
本发明的(NiMo/Al ₂ O ₃ +25%氨溶液)实施例 2A	60	51	48
本发明的(NiMo/Al ₂ O ₃ +环己胺)实施例 2B	61	52	49
本发明的(CoMo/ZrO ₂ +25%氨溶液)实施例 1C	63	-	-
本发明的(CoMo/ZrO ₂ +环己胺)实施例 1D	61	-	-

[0170] 从这些结果中,显而易见的是,通过利用含增溶剂的催化剂的本公开方法得到的HTL油收率%为48至73%。而使用商业催化剂(其不含增溶剂)得到的HTL油收率%在从48至68%的范围内。

[0171] 尤其发现,当将包含六亚甲基亚胺作为增溶剂的催化剂用于液化高脂质微拟球藻时,HTL油收率%为69至73%。因此,当将六亚甲基亚胺用作增溶剂时,本公开的方法提供比通过利用商业催化剂的方法所得的粗生物油收率更高的粗生物油收率。

[0172] 以下实施例示出了根据本公开的方法来制备使用挤出支撑体的挤出形式的催化剂组合物,该催化剂组合物可以循环利用和再生:

[0173] 实施例-10:支撑体的制备

[0174] 实施例10

[0175] A:氧化铝支撑体制备(10g批量)

[0176] 获取拟薄水铝石(4.0g)和氧化铝(7.0g)。向其中混入6ml正磷酸稀溶液,得到磷酸铝凝胶。将该凝胶在研钵-研杵中混合并固定成可挤出的料团。

[0177] B:氧化铝支撑体制备(10g批量)

[0178] 获取拟薄水铝石(4.0g)和氧化铝(7.0g)。向其中混入7ml乙酸稀溶液得到醋酸铝凝胶。将该凝胶在研钵-研杵中混合并固定成可挤出的料团。

[0179] C:氧化锆支撑体制备(10g批量)

[0180] 混合氢氧化锆粉末(14.0g)和拟薄水铝石氧化铝(4.0g)。在混合的同时添加正磷酸稀溶液(6ml),以制备磷酸锆凝胶。将该凝胶在研钵-研杵中混合并固定成可挤出的料团。

[0181] D:氧化锆支撑体制备(10g批量)

[0182] 混合氢氧化锆粉末(14.0g)和拟薄水铝石氧化铝(4.0g)。在混合的同时添加乙酸

稀溶液 (7ml), 以制备乙酸锆凝胶。将该凝胶在研钵-研杵中混合并固定成可挤出的料团。

[0183] E: 沸石支撑体制备 (10g 批量)

[0184] 为制备沸石挤出物, 将拟薄水铝石氧化铝 (4.0g) 和正磷酸稀溶液 (6ml) 与沸石粉末 (7.0g) 和羟丙基甲基纤维素 (HPMC, 0.1g) 的混合物在研钵-研杵中充分混合, 并固定成可挤出的料团。

[0185] 在制备上述料团后, 将料团通过挤出机/成粒机并得到线材状挤出物。然后在室温下干燥2小时, 再在120℃下干燥6小时。最后, 在540-600℃在存在空气的情况下在空气流中煅烧6小时。

[0186] 实施例11

[0187] A]

[0188] 催化剂组合物的制备

[0189] 通过在30℃下将乙酸钴 (0.863g) 溶于水 (10ml) 10分钟制备分散体A。单独地, 通过在60℃和300rpm下将钼酸铵 (10.41g) 和六亚甲基亚胺 (7g) 溶于水 (70ml) 30分钟而制备分散体B。

[0190] 然后将分散体A和B在30℃下混合在一起。向其中加入实施例10A的氧化铝支撑体 (10g), 混合2小时得到混合物。除去混合物中的液体, 将剩余的团块在室温下干燥2小时。将该团块在120℃下进一步干燥10小时, 然后在存在空气的情况下在600℃煅烧6小时。使所得的煅烧团块接受在存在氢的情况下在500℃进行的4小时还原, 得到催化剂 ($\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$)。

[0191] B]

[0192] 除了使用8g氨溶液 (25%) 代替六亚甲基亚胺 (7g) 外, 重复实施例11A的方法。

[0193] C]

[0194] 除了使用8g环己胺代替六亚甲基亚胺 (7g) 外, 重复实施例11A的方法。

[0195] 实施例12

[0196] A]

[0197] 除了使用8g氨溶液 (25%) 代替六亚甲基亚胺 (7g) 并使用实施例10C的氧化锆支撑体代替氧化铝支撑体外, 重复实施例11A的方法。

[0198] B]

[0199] 除了使用8g环己胺代替六亚甲基亚胺 (7g) 并使用实施例10C的氧化锆支撑体代替氧化铝支撑体外, 重复实施例11A的方法。

[0200] C]

[0201] 除了使用10D的氧化锆支撑体代替氧化铝支撑体外, 重复实施例11A的方法。

[0202] D] 除了使用实施例10E的沸石支撑体代替氧化铝支撑体外, 重复实施例11A的方法。

[0203] 实施例13:

[0204] A] 催化剂组合物的制备

[0205] 通过在30℃下将硝酸镍 (1.011g) 溶于水 (10ml) 10分钟制备分散体A。单独地, 通过在60℃和300rpm下将钼酸铵 (10.41g) 和六亚甲基亚胺 (7g) 溶于水 (70ml) 30分钟而制备分散体B。

[0206] 然后将分散体A和B在30℃下混合在一起。向其中加入实施例10A的氧化铝支撑体

(10g),混合2小时得到混合物。除去混合物中的液体,将剩余的团块在室温下干燥2小时。将该团块在120℃下进一步干燥10小时,然后在存在空气的情况下在600℃煅烧6小时。使所得的煅烧团块接受在存在氢的情况下在500℃进行的4小时还原,得到催化剂(NiMo/Al₂O₃)。

[0207] B]

[0208] 除了使用7g氨溶液(25%)代替六亚甲基亚胺(7g)外,重复实施例13A的方法。

[0209] C]

[0210] 除了使用7g环己胺代替六亚甲基亚胺(7g)外,重复实施例13A的方法。

[0211] 实施例14:

[0212] 催化剂组合物的制备

[0213] 通过在30℃和300rpm下将氯化锆(0.381g)和六亚甲基亚胺(7g)溶于水(100ml)30分钟而制备分散体A。向其中加入在10C中所得的氧化锆支撑体(10g),在30℃下混合2小时得到混合物。除去混合物中的液体,将剩余的团块在室温下干燥2小时。将该团块在120℃下进一步干燥10小时,然后在存在空气的情况下在600℃煅烧6小时。使所得的煅烧团块接受在存在氢的情况下在500℃进行的4小时还原,得到催化剂(Rh/氧化锆)。

[0214] 实施例15:

[0215] 使用海洋微藻微拟球藻进行催化水热液化

[0216] 将21g的微拟球藻(以20%的水浆液的形式)装入HTHP反应器(容量:300ml)。将10重量%的在本公开实施例11A中所得的挤出CoMo/Al₂O₃催化剂(1.897g,相对于无灰无水的藻类)加入反应器中。然后关闭反应器。使用120巴的氮气检漏。释放氮气压力,灌入所需量的氢气(35巴),然后在500rpm搅拌速度下加热到反应温度(350℃)。在达到温度后,将反应器保持在相同的条件下30分钟。然后通过冷水设施进行冷却,并收集气体进行气体分析。打开反应器,将产物收集在烧杯中。分离油相、水相和固相,并单独测量。使用巴克纳烧瓶对混合物过滤。将粉末用二氯甲烷和水洗涤,然后干燥。通过溶剂萃取法分离液体(油相和水相)。

[0217] 实施例16

[0218] 使用10重量%的在实施例13A中所得的挤出NiMo/Al₂O₃催化剂重复实施例15的方法。

[0219] 实施例17

[0220] 使用10重量%的在实施例14中所得的挤出Rh/ZrO₂催化剂重复实施例15的方法。

[0221] 实施例18:

[0222] 使用淡水微藻螺旋藻进行催化水热液化

[0223] 将23g的螺旋藻(以20%的水浆液的形式)装入反应器(HTHP反应器,容量:300ml)。将10重量%的在本公开实施例11A中所得的挤出CoMo/Al₂O₃催化剂(1.897g,相对于无灰无水的藻类)加入反应器中。然后关闭反应器。使用120巴的氮气检漏。释放氮气压力,灌入所需量的氢气(35巴),然后在500rpm搅拌速度下加热到反应温度(350℃)。在达到温度后,将反应器保持在相同的条件下30分钟。然后通过冷水设施进行冷却,并收集气体进行气体分析。打开反应器,将产物收集在烧杯中。分离油相、水相和固相,并单独测量。使用巴克纳烧瓶对混合物过滤。将粉末用二氯甲烷和水洗涤,然后干燥。通过重力法分离液体(油相和水相)。

[0224] 实施例19

[0225] 使用10重量%的在实施例13A中所得的挤出NiMo/Al₂O₃重复实施例18的方法。

[0226] 实施例20

[0227] 使用10重量%的在实施例14中所得的挤出Rh/ZrO₂重复实施例18的方法。

[0228] 实施例21

[0229] 催化剂的回收

[0230] 使实施例15中所得的固体残余物接受过筛以分离催化剂。然后使所得的催化剂在600℃下接受煅烧,然后在存在氢的情况下在500℃接受还原,得到可立即用于循环利用的催化剂。

[0231] 实施例22

[0232] 除了使用在实施例16中所得的固体残余物外,重复实施例21的方法。

[0233] 实施例23

[0234] 催化剂的循环利用

[0235] 将根据实施例21回收的催化剂用于微藻的水热液化。重复实施例15的方法。

[0236] 粗生物油收率%的对比结果在表2中提供。

[0237] 表2:

[0238]

运行	粗生物油收率(%)			
	藻类, 微拟球藻		藻类, 螺旋藻	
	在实施例 11 中 所得的 CoMo/ Al ₂ O ₃	在实施例 13 中所得的 NiMo/ Al ₂ O ₃	在实施例 11 中 所得的 CoMo/ Al ₂ O ₃	在实施例 13 中所得的 NiMo/ Al ₂ O ₃
催化剂- 1(新)	70	68	57	55
第 1 次再生	69	68	57	56
第 2 次再生	70	67	58	57
第 3 次再生	68	69	56	55
第 4 次再生	69	68	56	56
第 5 次再生	70	68	57	55

[0239] 新的和回收的催化剂的对比性质在表3中提供。

[0240] 表3

[0241]

序列号	催化剂名称	XRD(结晶性)	BET, m ² /g	孔体积 (cc/g)	孔径(Å)	NH ₃ -TPD (mmol/g)	TGA(高达 900 °C 时的重量损失%)
1	催化剂-1(新), 根据实施例 11A 制备	准晶	176	0.496	98	0.842	7.20
3	催化剂-2(再生), 根据实施例 21 制备	准晶	170	0.479	101	0.813	9.55
4	催化剂-3(新), 根据实施例 13A 制备	准晶	181	0.503	96	0.812	11.42
6	催化剂-4(再生), 根据实施例 22 制备	准晶	165	0.455	100	0.805	9.28

[0242] 粗生物油的收率(%)如下计算: 油品重量×100/无水无灰藻类的重量。

[0243] 从这些结果中, 显而易见的是, 通过使用本公开的再生催化剂得到的粗生物油收率%类似于新催化剂。

[0244] 以下实施例示出了使用本公开的纳米结构的支撑体制备催化剂组合物。

[0245] 纳米结构的支撑体的制备:

[0246] 实施例24:

[0247] 通过将8g普卢兰尼克-123(聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷)溶于75g乙醇而制备溶液A。

[0248] 单独地, 通过将16g异丙醇铝(Al(O₂Pr)₃)溶于10ml 60%硝酸和70g乙醇的混合物而制备溶液B。

[0249] 将溶液B在搅拌下加到溶液A中。在室温下继续搅拌4小时。将所得的溶液保持在60 °C的烘箱中72小时, 以蒸发乙醇和结晶。将最终的粉化纳米结构的氧化铝在110 °C下进一步干燥6小时。通过在空气流下在540 °C煅烧6小时除去普卢兰尼克-123而获得纳米结构的材料。

[0250] 将该煅烧后的材料用作支撑体以通过如实施例11-14所述的方法制备催化剂组合物。

[0251] 实施例25:

[0252] 按照实施例24中所述的相同方法原位合成了纳米结构的氧化铝的单或多金属催化剂。将所需量的金属盐(诸如乙酸钴或乙酸镍)与钼酸铵等在制备溶液B的过程中加入。在载入金属后, 将样品在空气中在540 °C煅烧, 然后在500 °C下在H₂中还原。

[0253] 实施例26:

[0254] 对于纳米结构的氧化锆的制备, 通过将7.5g十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)溶于25g蒸馏水而制备溶液A。另外, 将0.5g三甲基氢氧化铵(TMAOH)加入, 并搅拌30分钟。通过将53g 1-丁醇与33g 80%的丁醇锆(iv)溶液混合而制备溶液B。在剧烈搅拌下将溶液B逐滴加入溶液A中得到凝胶。将凝胶的pH调节到10.5-11。将凝胶在室温下搅拌2小时, 然后转移到

500ml圆底烧瓶中,在90℃下回流48小时得到纳米结构的氧化锆,通过过滤而收集并用蒸馏水洗涤。将纳米结构的氧化锆的固体粉末在110℃下干燥6小时,然后在空气流下在600℃煅烧6小时。

[0255] 将该煅烧后的材料用作催化剂支撑体以通过如实施例11-14所述的方法制备催化剂组合物。

[0256] 实施例27:

[0257] 按照实施例26中所述的相同方法原位合成了纳米结构的氧化锆的单或多金属催化剂。作为溶液C制备金属盐(诸如乙酸钴或乙酸镍)与钼酸铵等,并在将溶液B加入溶液A后加入。载入金属后,将样品在空气中在540℃煅烧,然后在500℃下在H₂中还原。

[0258] 将实施例24-27中合成的催化剂用于根据实施例4中针对藻类物种微拟球藻以及实施例7中针对藻类物种螺旋藻所述的工序将生物质转化成粗生物油。结果在表4中示出。

[0259] 表4:使用各种催化剂组合物从不同藻类物种得到的CBO收率

[0260]

催化剂名称	藻类物种	CBO 收率, %
无催化剂	螺旋藻	48
CoMo/ γ 氧化铝	螺旋藻	57
CoMo/纳米结构的氧化铝(实施例 24)	螺旋藻	56
原位 CoMo/纳米结构的氧化铝(实施例 25)	螺旋藻	60
CoMo/纳米结构的氧化锆(实施例 26)	螺旋藻	59
原位 CoMo/纳米结构的氧化锆(实施例 27)	螺旋藻	62
无催化剂	微拟球藻	58
CoMo/ γ 氧化铝	微拟球藻	68
CoMo/纳米结构的氧化铝(实施例 24)	微拟球藻	67
原位 CoMo/纳米结构的氧化铝(实施例 25)	微拟球藻	70
CoMo/纳米结构的氧化锆(实施例 26)	微拟球藻	65
原位 CoMo/纳米结构的氧化锆(实施例 27)	微拟球藻	68
CoMo/纳米结构的氧化锆(实施例 26)	微拟球藻*	75

[0261] *浆液浓度-35%

[0262] 以下实施例示出了使用本公开的介孔沸石支撑体制备催化剂组合物。

[0263] 实施例28:

[0264] 对于介孔沸石的制备,使用6g十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)在450g蒸馏水中制备溶液A。另外,添加28.5ml氢氧化铵(NH₄OH)并搅拌30分钟。在以上溶液中,添加8g沸石粉末,在室温下搅拌20分钟,然后在120-180℃下水热处理10-24小时。将该溶液冷却、过滤并洗涤,得到粉末形式的最终介孔沸石。将粉末在110℃下干燥6小时,然后在空气流下在600℃煅烧6小时。将该煅烧后的材料用作如实施例11-14所述的方法制备的催化剂组合物。

[0265] 将实施例28中合成的催化剂用于根据实施例4中针对藻类物种微拟球藻以及实施例7中针对藻类物种螺旋藻所述的工序将生物质转化成粗生物油。结果在表5中示出。

[0266] 表5:使用各种催化剂组合物的CBO收率

[0267]

藻类	催化剂	CBO收率, %
微拟球藻	无催化剂	57
微拟球藻	净介孔沸石	61
微拟球藻	CoMo/介孔沸石 (实施例28)	71
螺旋藻	无催化剂	46
螺旋藻	净介孔沸石	50
螺旋藻	CoMo/介孔沸石 (实施例28)	61

[0268] 技术进步和经济重要性:

[0269] -本公开提供用于在室温下制备具有更佳催化活性的催化剂的方法。该催化剂主要包含增溶剂,尤其是六亚甲基亚胺(HMI),其表现出对催化剂金属盐更佳的增溶效果并导致形成金属复合物,继而有助于使催化剂金属在金属氧化物支撑体上稳定。

[0270] -本公开还提供用于将生物质转化具体地讲水热转化成粗生物油的简单高收率方法。

[0271] -本公开的方法涉及仅在预定的温度和压力条件下将生物质加热一次,因此方法省时而节能。

[0272] -本公开的转化方法可在亚临界温度和压力条件下进行以得到更高收率的粗生物油。

[0273] 在本说明书全文中,词语“包含”或变型形式诸如“包括”或“含有”将被理解为意在包含所述的要素、整数或步骤,或要素、整数或步骤的群组,但不排除任何其他要素、整数或步骤,或要素、整数或步骤的群组。

[0274] 使用表述“至少”或“至少一种(个)”是表示使用一种(个)或多种(个)要素或成分或量,因为这种使用可以在本公开的实施方案中实现一个或多个期望的目标或结果。

[0275] 已包括在本说明书中的对文献、动作、材料、装置、制品等的任何论述仅仅是出于提供本公开的背景的目的。它不应被视为承认任何或所有这些内容构成现有技术基础的一部分或为本公开相关领域中的常用一般性知识,这是因为它存在于本申请的优先权日之前的任何地方。

[0276] 针对各种物理参数、尺寸或量所提及的数值仅为近似值,并且设想到高于/低于指派给这些参数、尺寸或量的数值的值落在本公开的范围,除非本说明书中有特定相反的陈述。

[0277] 虽然本文已经着重强调了优选的实施方案的具体特征,但是将理解的是,可以添加许多附加的特征,并且在不偏离本公开的原理的情况下,可以对优选的实施方案作出许多改变。对本领域的技术人员而言,通过本文的公开内容,对本公开的优选方案进行的这些和其他修改将是显而易见的,为此,应当清楚地理解,以上所述事项仅应被解释为是对本公开的说明,而非限制。

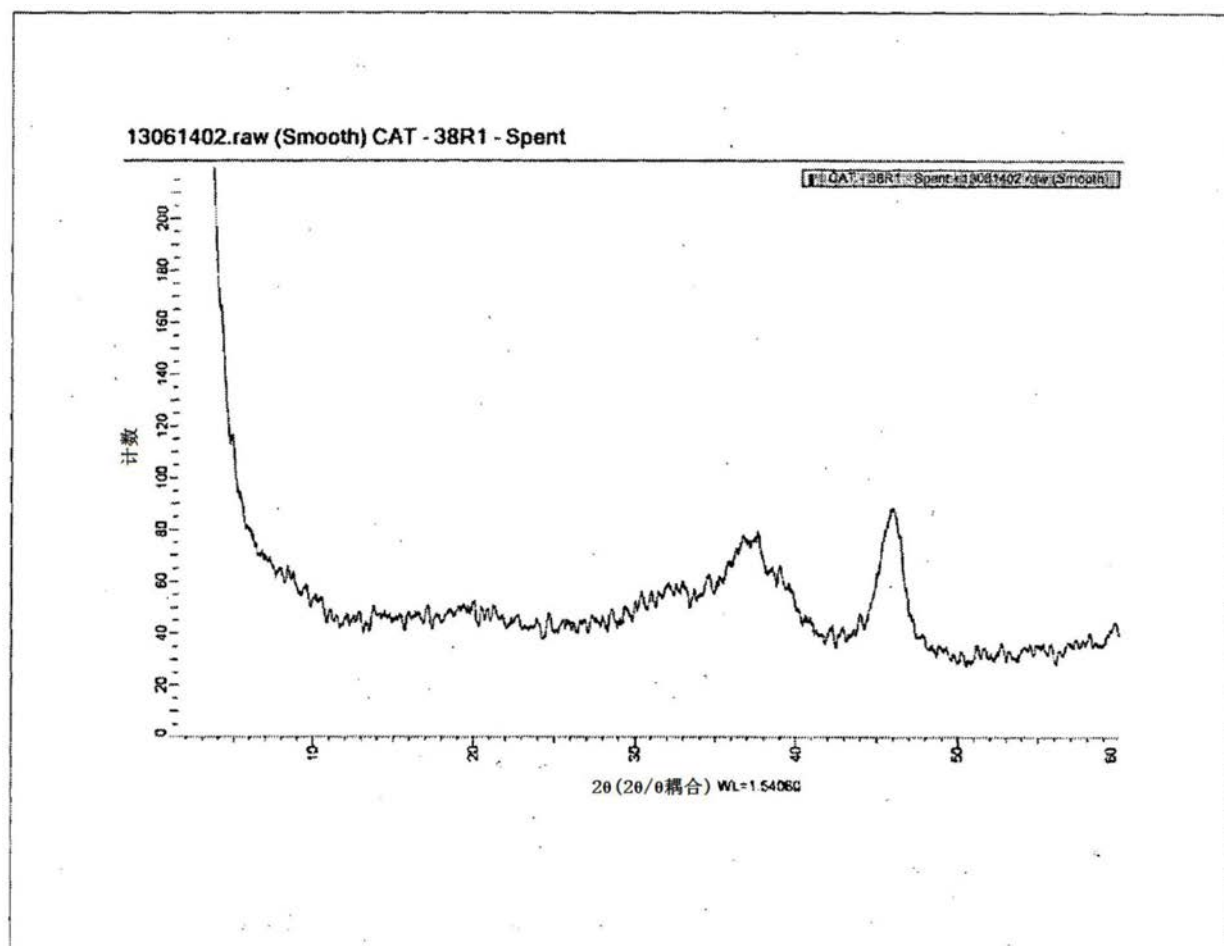


图1

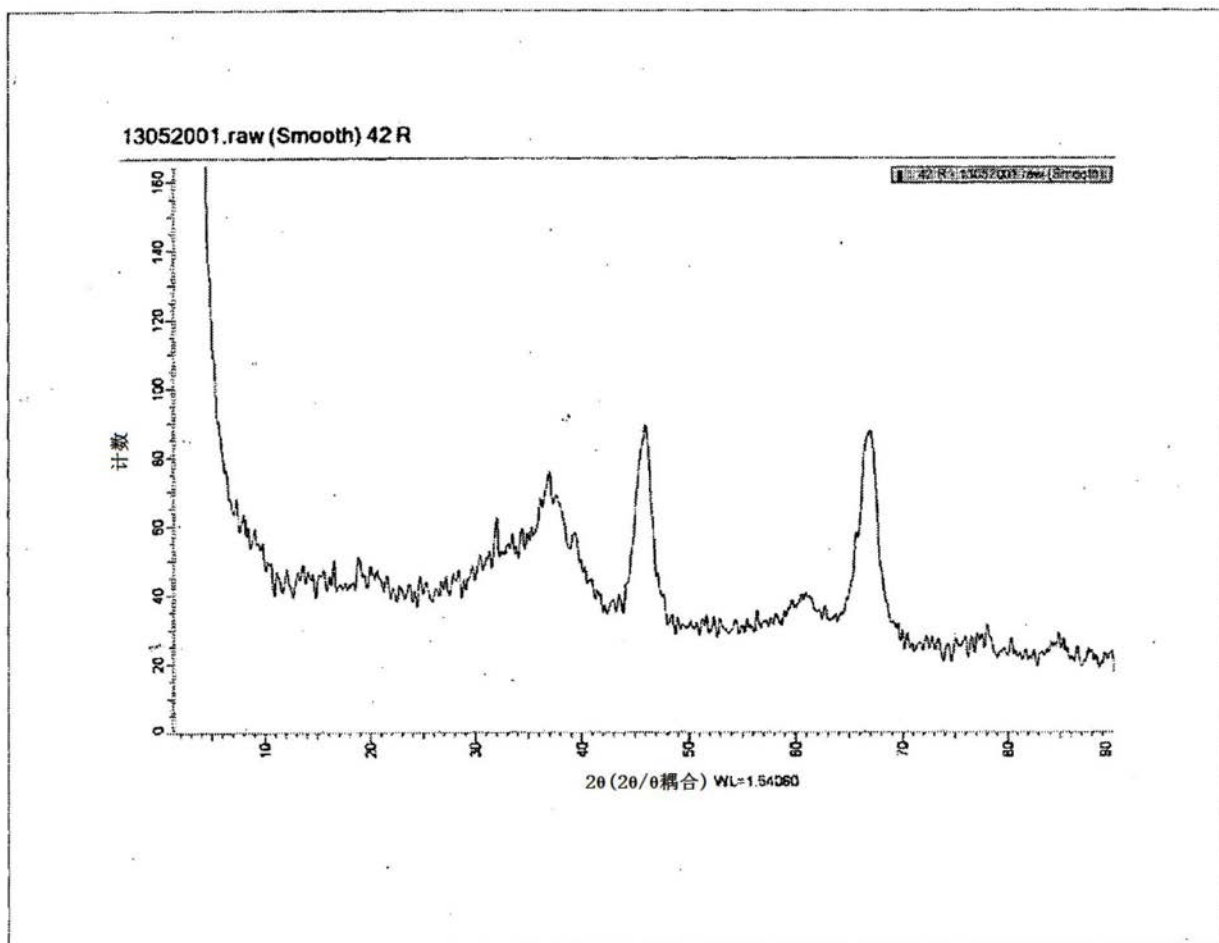


图2

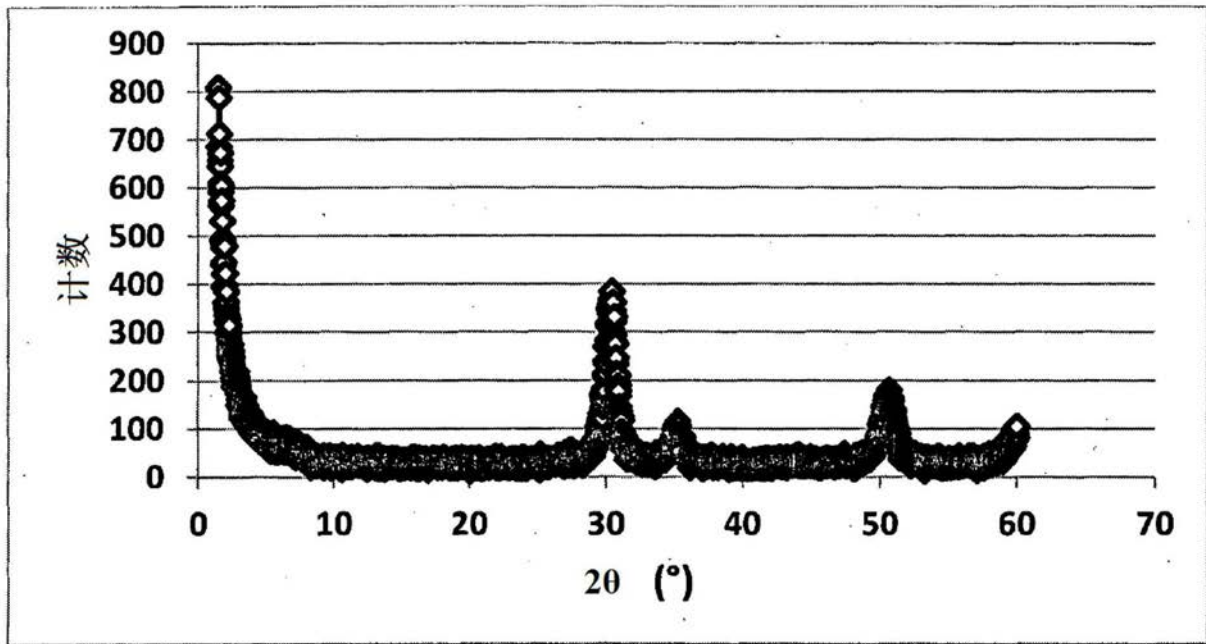


图3

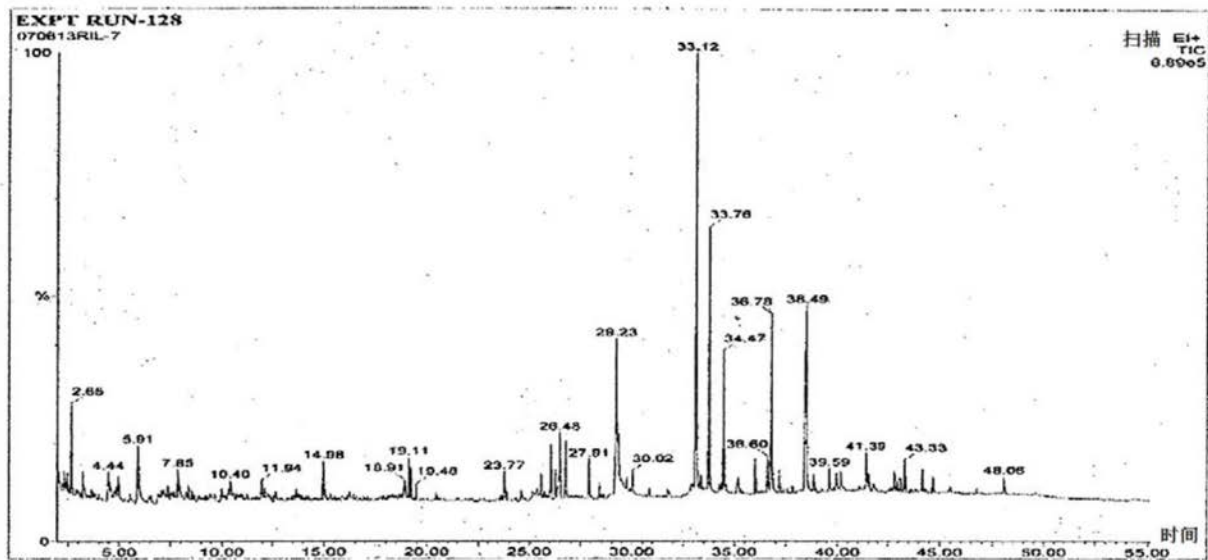


图4

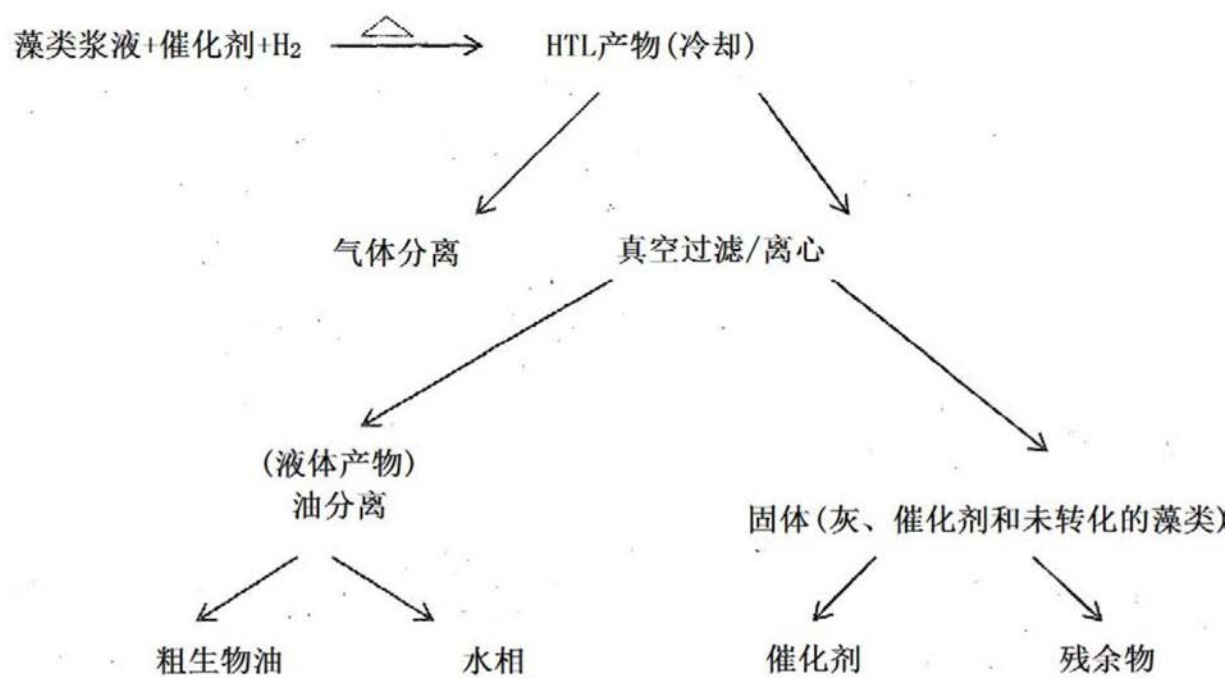


图5