



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101885986 B

(45) 授权公告日 2015.07.15

(21) 申请号 201010228232.4

比较.《华东理工大学学报(自然科学版)》.2005,
第31卷(第4期),第476-479页.

(22) 申请日 2010.07.16

审查员 武若冰

(73) 专利权人 华东理工大学

地址 200237 上海市徐汇区梅陇路130号

(72) 发明人 张素平 李其义 颜涌捷 万磊

许庆利

(74) 专利代理机构 上海顺华专利代理有限责任
公司 31203

代理人 陈淑章

(51) Int. Cl.

C10G 69/04(2006.01)

(56) 对比文件

CN 101720349 A, 2010.06.02, 说明书第3-5
页.

郭晓亚,等人.生物质油精制中催化剂的应
用及进展.《太阳能学报》.2003, 第24卷(第2
期), 第206页.

郭晓亚,等人.生物质油精制前后燃烧性能

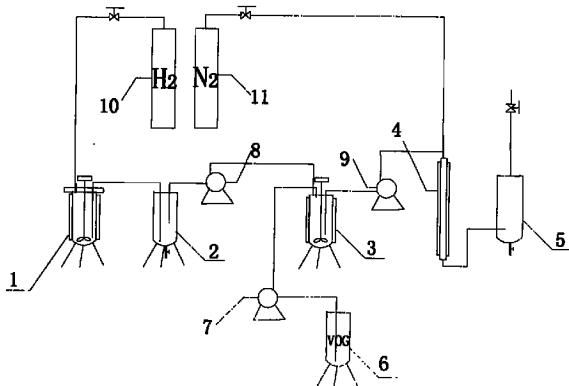
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种生物油的精制方法

(57) 摘要

本发明涉及一种生物油的精制方法。所说的
精制方法包括:(1) 将粗品生物油于140℃~
300℃催化氢化10分钟至120分钟,得混合物,
分离所得混合物得油相产物;(2) 将由步骤(1)
所得的油相产物与石蜡油混合,于200℃~550℃催
化裂化后得精制生物油;其中:在催化氢化中所用
催化剂Pd/ γ -Al₂O₃或Pd/C。本发明具有主要优
点是:较好地解决了催化裂解催化剂的结焦问题
和提高了精制过程中油品的产率。



1. 一种生物油的精制方法,其特征在于,所说的精制方法包括如下步骤:

(1) 将粗品生物油于 140℃~300℃催化氢化 10 分钟至 120 分钟,得混合物,分离所得混合物得油相产物;

(2) 将由步骤(1)所得的油相产物与石蜡油混合,于 200℃~550℃催化裂化后得精制生物油;

其中:在催化氢化中所用催化剂 Pd/ γ -Al₂O₃或 Pd/C。

2. 如权利要求 1 所述的精制方法,其特征在于,步骤(1)中催化氢化的温度为 180℃~250℃。

3. 如权利要求 1 所述的精制方法,其特征在于,步骤(2)中油相产物与石蜡油的重量比为 1 : (5~50)。

4. 如权利要求 1~3 中任意一项所述的精制方法,其特征在于,其中以催化氢化催化剂总重量为计算基准,Pd 的含量 0.1wt%~0.5wt%。

5. 如权利要求 4 所述的精制方法,其特征在于,其中催化氢化催化剂的用量为粗品生物油重量的 2wt%~30wt%。

6. 如权利要求 5 所述的精制方法,其特征在于,所述精制方法的主要步骤是:

将粗品生物油、催化剂和有机溶剂置于催化氢化反应器(1)中,由氢气储罐(10)向催化氢化反应器(1)通入氢气,使催化氢化反应器(1)中氢气的压力为 2MPa~8MPa,加热至 140℃~300℃,并在此状态下保持 10 分钟至 120 分钟,得到油水混合物,该油水混合物在油水分离器(2)中进行分离,水相产物从油水分离器(2)底部除去,油相产物通过计量泵(8)打入原料混合器(3),与通过计量泵(7)由石蜡油储液罐(6)泵入原料混合器(3)的石蜡油混合和预热,经预热后的油相产物与石蜡油混合物由计量泵(9)泵入催化裂解反应器(4),在 200℃~550℃和有载气存在条件下,进行催化裂化反应,其中油相产物和石蜡油混合物进料速度与催化裂解催化剂的质量比值为 1h⁻¹~8h⁻¹,油相产物与石蜡油混合物的流量控制为 150 克 / 小时~250 克 / 小时,载气的气体流速控制为 30 毫升 / 分钟~50 毫升 / 分钟,催化裂解产物进入产品收集器(5),由产品收集器(5)的底部收集精制生物油。

7. 如权利要求 6 所述的精制方法,其特征在于,其中所说的有机溶剂是四氢萘,其与粗品生物油的质量比为 1 : (1~5)。

8. 如权利要求 6 所述的精制方法,其特征在于,其中所用石蜡油的沸点高于或等于 340℃。

9. 如权利要求 6 所述的精制方法,其特征在于,其中所说的载气是氮气。

一种生物油的精制方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种生物油的精制方法。

[0002] 背景技术

[0003] 随着人类对环境问题的日益重视,开发洁净可再生能源已成为紧迫的课题。生物质作为唯一能转化为液体燃料的可再生能源,扩大和优化其利用已成为全世界的共识。

[0004] 由生物质快速裂解获得生物油的技术自上世纪 80 年代提出以来,得到了迅速的发展。(任铮伟、徐清等,“流化床生物质快速裂解制液体燃料”,太阳能学报,2003;23(4):462-467)。

[0005] 然而,由于现有生物油(粗品)具有热不稳定的特点,导致其储存困难和应用范围受到限制。因此,生物油(粗品)的精制成为一个亟待解决课题。

[0006] Elliott 等提出了一种两步加氢的生物油(粗品)的精制方法(D. C. Elliott, E. G. Baker, D. Beckman. Technoeconomic assessment of direct biomass liquefaction to transportation fuels. BIOMASS. 1990;22(1-4):251-269)。该精制方法的主要缺陷是:副产物较多及产率较低(液体产品的产率约为 35%);Williams 等揭示了一种在线催化裂解的生物油(粗品)的精制方法(Paul T. Williams and Patrick A. Horne. Characterisation of oils from the fluidised bed pyrolysis of biomass with zeolite catalyst upgrading. Biomass and Bioenergy. 1994(7):223-236),其存在的主要不足是:产物中含有较多芳(香)烃组分、且催化裂解所用的催化剂易结焦(导致催化剂使用周期缩短)。

[0007] 鉴于此,克服现有生物油(粗品)精制方法中存在的缺陷,就成为本发明需要解决的技术问题。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于,提供一种生物油(粗品)的精制方法,克服现有技术中存在的缺陷。

[0009] 本发明所述的生物油(粗品)的精制方法,其包括如下步骤:

[0010] (1) 将粗品生物油于 140℃~300℃催化氢化 10 分钟至 120 分钟,得混合物,分离所得混合物得油相产物;

[0011] (2) 将由步骤(1)所得的油相产物与石油馏分(如石蜡油等)混合,于 200℃~550℃催化裂化后得目标物(精制生物油);

[0012] 其中:在催化氢化中所用催化剂 Pd/γ-Al₂O₃ 或 Pd/C(以所说催化剂总重量为计算基准, Pd 的含量优选为 0.1wt%~0.5wt%);

[0013] 在所说催化裂化中所用催化剂是现有石油精制工艺中催化裂化时所用的催化剂(即包含 CHZ 系列催化剂和 LANK-98 催化剂的混合物,其活化温度为 485℃~525℃。如:由 CHZ-4 催化剂或 CHZ-5 催化剂与 LANK-98 催化剂组成的混合物,其活化温度为 485℃~525℃)。

[0014] 在本发明一个优选的技术方案中,步骤(1)中催化氢化的温度为180℃~250℃; [0015] 在本发明另一个优选的技术方案中,步骤(1)中催化剂(Pd/ γ -Al₂O₃或Pd/C)的用量为粗品生物油重量的2wt%~30wt%;

[0016] 在本发明另又一个优选的技术方案中,步骤(2)中油相产物与石油馏分的重量比为1:(5~50)。

[0017] 本发明所用的粗品生物油是由木屑(来自于木材加工厂)在500℃,以氮气做载气的条件下快速裂解得到液体产物,具体实验过程参见任铮伟、徐清等,“流化床生物质快速裂解制液体燃料”,太阳能学报,2003,23(4):462~467。所用石蜡油的沸点高于或等于340℃,密度为0.835~0.855(Lot. No. 20100105),由上海金山石化股份有限公司提供。

附图说明

[0018] 图1为本发明所述生物油精制方法的流程示意图。

[0019] 其中:1-催化氢化反应器;2-油水分离器;3-原料混合器;4-催化裂解反应器;5-产品收集器;6-石蜡油储液罐;7、8和9-计量泵;10-氢气储气罐;11-氮气储气罐。

具体实施方式

[0020] 下面结合附图(图1)对本发明对本发明内容作进一步说明。

[0021] 本发明所说的生物油(粗品)的精制方法,其包括如下步骤:

[0022] 将粗品生物油、催化剂和有机溶剂[四氢萘、十氢萘、洗油、柴油或脂肪醇等,有机溶剂与粗品生物油的质量比为1:(1~5)]置于催化氢化反应器1中,由氢气储罐10向催化氢化反应器1通入氢气,使催化氢化反应器1中氢气的压力为2MPa~8MPa,加热至140℃~300℃,并在此状态下保持10分钟至120分钟,得到油水混合物,该油水混合物在油水分离器2中进行分离,水相产物从油水分离器2底部除去,油相产物通过计量泵8打入原料混合器3,与通过计量泵7由石蜡油储液罐6泵入原料混合器3的石蜡油(沸点≥340℃,由上海金山石化股份有限公司出品)混合[油相产物与石蜡油的重量比为1:(5~50)]和预热(预热至100℃~120℃),经预热后的油相产物与石蜡油混合物由计量泵9泵入催化裂解反应器4(现有固定床式反应器,其径高比优选为1:8,所装填催化剂为“CHZ-5催化剂与LANK-98催化剂组成的混合物”,在200℃~550℃和有载气(如氮气等)存在条件下,进行催化裂化反应,其中油相产物和石蜡油混合物与催化裂解催化剂(如“CHZ-5催化剂与LANK-98催化剂组成的混合物”)质量比值(WHSV)为1h⁻¹~8h⁻¹(进料速度与催化剂质量的比值),油相产物与石蜡油混合物的流量控制150克/小时~250克/小时为宜,载气(如氮气等)的气体流速宜控制为30毫升/分钟~50毫升/分钟,催化裂解产物进入产品收集器5,由产品收集器5的底部收集目标物(精制生物油)。

[0023] 本发明具有主要优点是:1、生物油精制过程中催化裂解的催化剂的使用周期得以延长(较现有生物油精制中催化裂解催化剂的使用周期延长5%~10%),换而言之,较好地解决了催化裂解催化剂的结焦问题;2、提高了精制过程中油品的产率。

[0024] 下面通过实施例对本发明作进一步阐述,其仅在于更好理解本发明的内容,而非限制本发明的保护范围:

[0025] 在下列实施例中所用的粗品生物油是由木屑(来自于木材加工厂)在500℃,以氮

气做载气的条件下快速裂解得到液体产物,具体实验过程参见任铮伟、徐清等,“流化床生物质快速裂解制液体燃料”,太阳能学报,2003,23(4):462-467。

[0026] 实施例一

[0027] 实验在高压釜中进行,实验过程中首先向催化氢化反应器中加入150ml生物油(粗品)和四氢萘(生物油(粗品)与四氢萘的质量比为2:1)的混合液,再加入(0.5wt%)Pd/C的催化剂,催化剂的加入量为所用生物油(粗品)重量的2wt%。然后通入氢气,使氢气在催化氢化反应器中的压力为6MPa,加热至180°C,并此状态保持40分钟,水和油相混合物,分除水相得油相产物(油相产物中碳含量为81.0wt%,氢量为7.3wt%,氧含量为11.7wt%)。将上述油相产物与石蜡油(沸点≥340°C,由上海金山石化股份有限公司出品)以重量比1:5的比率混合,得混合物,该混合物经预热(预热至100°C~120°C)后进入装填有催化剂[催化剂为:由CHZ-5催化剂与LANK-98催化剂组成的混合物,活化温度为485°C~525°C,(由上海金山石化股份有限公司提供)]的固定床式催化裂解反应器,在以氮气为载气,其气流量为40毫升/分钟;质量空速为8.5h⁻¹及500°C条件进行催化裂化,得目标物(精制生物油),产率为85.35%(空白值*为89.93%)。

[0028] 通过考察裂解后气体中CO和CO₂的含量发现:在本发明中催化裂解催化剂较现有技术中同样的催化剂的使用周期延长5%。

[0029] 在所述的精制生物油中,以所述的精制生物油的总重量为计算基准,沸点低于200°C的馏分为49.6wt%(空白值*为40.5wt%),沸点为200°C~350°C的馏分为9.5wt%(空白值*为4.4wt%);沸点高于350°C的馏分为40.9wt%(空白值*为55.1wt%)。空白值是为了比较和消除石蜡油对实验结果的影响,同时考察生物油的加入对于实验结果是否有改善作用以及比较对生物油的活性的影响。

[0030] 实施例二

[0031] 实验在高压釜中进行,实验过程中首先向催化氢化反应器中加入150ml生物油(粗品)和四氢萘(生物油(粗品)与四氢萘的质量比为2:1)的混合液,再加入(0.1wt%)Pd/ γ -Al₂O₃的催化剂,催化剂的加入量为所用生物油(粗品)重量的30wt%。然后通入氢气,使氢气在催化氢化反应器中的压力为6MPa,加热至220°C,并此状态保持40分钟,水和油相混合物,分除水相得油相产物(油相产物中碳含量为83.4wt%,氢量为7.7wt%,氧含量为8.9wt%)。将上述油相产物与石蜡油(沸点≥340°C,由上海金山石化股份有限公司出品)以重量比1:50的比率混合,得混合物,该混合物经预热(预热至100°C~120°C)后进入装填有催化剂[催化剂为:由CHZ-5催化剂与LANK-98催化剂组成的混合物,活化温度为485°C~525°C,(由上海金山石化股份有限公司提供)]的固定床式催化裂解反应器,在以氮气为载气,其气流量为40毫升/分钟;质量空速为8.5h⁻¹及525°C条件进行催化裂化,得目标物(精制生物油),产率为92.60%(空白值*为93.97%)。

[0032] 在所述的精制生物油中,以所述的精制生物油的总重量为计算基准,沸点低于200°C的馏分为45.1wt%(空白值*为41.4wt%),沸点为200°C~350°C的馏分为9.6wt%(空白值*为6.9wt%);沸点高于350°C的馏分为45.3wt%(空白值*为51.7wt%)。空白值是为了比较和消除石蜡油对实验结果的影响,同时考察生物油的加入对于实验结果是否有改善作用以及比较对生物油的活性的影响。

[0033] 通过考察裂解后气体中CO和CO₂的含量发现:在本发明中催化裂解催化剂较现有

技术中同样的催化剂的使用周期延长 10%。

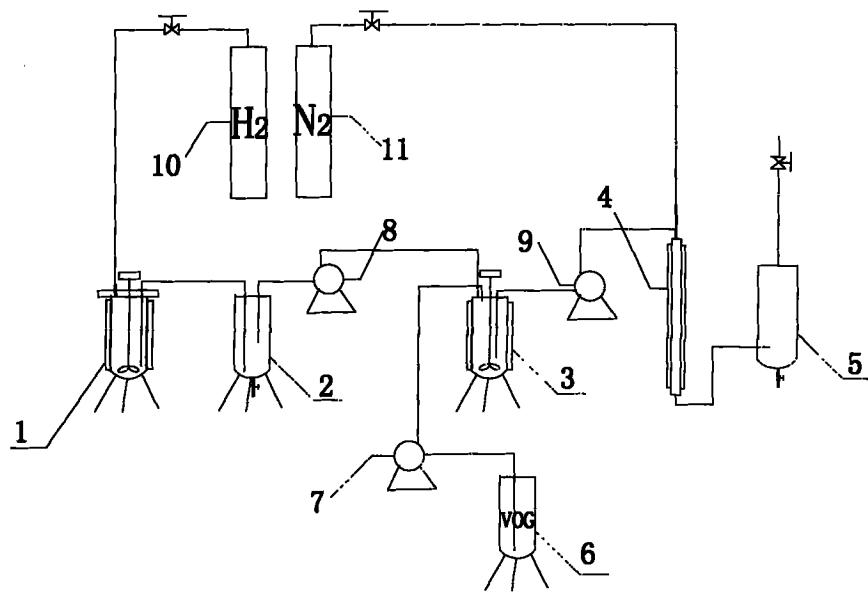


图 1