

生物油酯化-加氢提质制备醇酯类燃料

常佳敏^{1,2}, 徐莹², 马隆龙^{1,2*}, 王铁军², 张琦², 陈冠益¹

(1.天津大学环境学院/内燃机燃烧学国家重点实验室, 天津 300072;

2.中国科学院广州能源研究所, 中国科学院可再生能源实验室, 广州 510640)

摘要: 作为清洁可再生的化石燃料取代燃料, 生物油的酸性及不稳定性是阻碍其规模化应用的主要障碍之一。该文基于生物油高酮、醛及酸类含量, 研究了生物油轻质组分分步酯化加氢 (SHE, separated esterification and hydrogenation)、一步酯化加氢 (OEH, one step esterification-hydrogenation) 及一步酯化加氢后二次加氢 (OEH plus, one step esterification-hydrogenation plus second hydrogenation process) 的提质过程, 考察了钼改性雷尼镍催化剂 (Mo-RN, Mo-Raney Ni) 及 Ru/C 催化剂催化生物油制备醇酯类燃料的重复使用性能, 并研究了酯化-加氢反应过程及反应路径。结果表明, 生物油经不同酯化-加氢方法处理后, 饱和醇酯含量均显著提高, 生物油品质得到改善。其中以 OEH plus 提质处理后的生物油产物中, 饱和醇、酯含量最高, 分别达 74.21% 和 9.96%。此外, 提质后的生物油 pH 值及酸量下降最为显著, 生物油的 pH 值由反应前的 3.67 提高到 5.88, 酸量由 111.52 mg/g 降至 11.75 mg/g。Mo-RN 及 Ru/C 催化剂在酯化-加氢路径下的重复使用性能良好, 催化活性均无明显降低。试验证明利用酯化-加氢提质生物油为生物油精制制备含氧燃料提供有效途径。

关键词: 油脂; 燃料; 加氢; 一步/分步酯化加氢; 饱和醇酯

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2016.05.038

中图分类号: TK63

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2016)-05-0263-05

常佳敏, 徐莹, 马隆龙, 王铁军, 张琦, 陈冠益. 生物油酯化-加氢提质制备醇酯类燃料[J]. 农业工程学报, 2016, 32(5): 263-267. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2016.05.038 http://www.tcsae.org
Chang Jiamin, Xu Ying, Ma Longlong, Wang Tiejun, Zhang Qi, Chen Guanyi. Esterification-hydrogenation of bio-oil to generate alcohol & ester fuels[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2016, 32(5): 263-267. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2016.05.038 http://www.tcsae.org

0 引言

生物质作为唯一可再生化石取代能源^[1-2], 可通过热解、气化、液化等^[3]多种方式转化为燃料、化学品。其中热解生物油因其相对较高的能量密度、低成本等优点, 引起研究者们广泛关注。然而, 尽管生物油有望成为二代能源的重要载体, 其高含氧量、高黏度、低 pH 值以及强度腐蚀性等^[4]缺点限制了其实际应用。

理论上, 基于适当催化剂、氢气气氛下对生物油进行加氢脱氧 (hydrodeoxygenation)^[5] 提质是一种制取稳定且含氧量低的液体燃料的有效途径^[6-7]。然而, 不论直接或分段式加氢脱氧反应均面临着结焦、设备复杂及高昂的氢气成本等问题^[8-9]。相比之下, 以期在较少氢气消耗的前提下得到稳定可燃的含氧燃料 (饱和醇、酯等) 对于生物油的利用是一种可行的精制途径。但是, 生物油中的大量有机酸在温度较低的加氢过程中很难转化, 鉴于此, 利用小分子醇类酯化处理生物油成为了热点^[10-11]。酯

化反应并不能完全解决生物油由于酮、醛、酚类化合物的存在所引起的生物油的不稳定性。基于此, 一步酯化/加氢方法因其产物油较高的稳定性、较低的酸性同时具有较为明显的加氢效果等优势引起诸多学者的关注。Yang Tang 等^[12-13]选取酸醛类物质模拟生物油一步酯化/加氢过程, 旨在筛选适宜的双功能催化剂体系。为深入了解酯化/加氢过程中的反应路径, Wen Chen 等^[14]研究分步酯化-加氢过程, 并得到 100% 的高转化率。上述研究均表明针对生物油模化合物而言, 酯化-加氢提质是一种有效的加氢途径。但是, 对生物油真实体系不同酯化-加氢路径的研究鲜有报道。

本文基于上述研究, 对松木锯末快速热解生物油的轻质组分分别进行 3 种不同酯化/加氢反应途径的研究, 并在 Mo 改性雷尼镍及 Ru/C 催化剂作用下以期得到高饱和醇酯含量的生物油燃料, 并尝试解释其提制过程的反应路径与可能发生的化学反应。

1 试验部分

1.1 试验原料

试验所用生物油原料为松木锯末在 580~600 °C 温度下快速热解并收集 100 °C 以下的轻质组分, 以下简称生物油。5% Ru/C 催化剂购置于上海阿拉丁试剂有限公司。Mo-RN 催化剂购置于大连通用化工有限公司。甲醇 (≥99.5%, 分析纯) 购置于天津市富宇精细化工有限公司。

收稿日期: 2015-10-18 修订日期: 2015-11-24

基金项目: 广东省科技计划项目 (2014A010106019), 中国科学院广州能源研究所所长创新基金项目 (Y307r91001)

作者简介: 常佳敏, 女, 河北邯郸, 主要从事生物油加氢方面研究。天津 天津大学环境科学与工程学院。Email: changjiamin123@126.com

*通信作者: 马隆龙, 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事生物质高效利用方面研究。天津 天津大学环境学院/内燃机燃烧学国家重点实验室, 300072。Email: mall@ms.giec.ac.cn

1.2 试验装置及步骤

1.2.1 分步酯化加氢

将 12 g 生物油及 12 g 甲醇加入 50 mL 反应釜 (反应装置图如图 1 所示), 用 H_2 置换釜内空气后, 设定釜内反应初压为 3 MPa、反应温度为 240 °C, 以釜内温度达到反应设定温度后开始计时, 设定反应时间为 4 h。反应结束后冷却至室温, 收集液相产物 (ES) 进行 GC-MS 表征。

随后将 12 g 上述产物 (ES) 及催化剂 (Mo-RN 或 Ru/C) 放入 50 mL 高压反应釜, 用 H_2 置换釜内空气后, 设定釜内反应初压为 3 MPa、反应温度为 200 °C, 反应时间为 4 h。反应结束后冷却至室温, 收集液相产物 (SEH-Ni/SEH-Ru) 进行 GC-MS 表征。

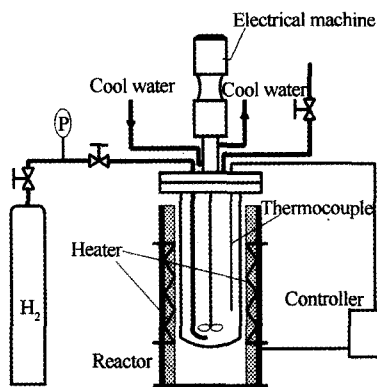


图 1 半连续式浆态床反应器流程图

Fig.1 Flow diagram of semi-continuous slurry reactor

1.2.2 一步法酯化加氢

将 12 g 生物油、12 g 甲醇及催化剂 (Mo-RN 或 Ru/C) 加入 50 mL 反应釜, 用 H_2 置换釜内空气后, 设定釜内反应初压为 3 MPa、反应温度为 200 °C, 设定反应时间为 4 h。反应结束后冷却至室温, 收集液相产物 (OEH-Ni/OEH-Ru) 进行 GC-MS 表征。

1.2.3 一步法酯化加氢后二次加氢

将 12 g OEH-Ni 提质后的生物油及催化剂 (Ru/C) 放入 50 mL 高压反应釜。用 H_2 置换釜内空气后, 设定釜内反应初压为 3 MPa、反应温度为 120 °C, 设定反应时间为 4 h。反应结束后冷却至室温, 收集液相产物 (OEH plus)

进行 GC-MS 表征。

1.2.4 催化剂重复使用试验

将上述反应后催化剂取出并用甲醇洗涤数次, 烘干后用于催化剂二次使用。试验步骤与上述 OEH-Ni 及 OEH plus 反应相同, 该过程下文记作 OEH-Ni*, OEH plus*。

1.3 产物分析

生物油含水量测试采用卡式滴定法 (915KF Ti-Touch, Metrohm); 酸值 (TAN) 采用基酸滴定法测定 (916 Ti-Touch, Metrohm); 气相和液相产物分别有安捷伦 6890 气象色谱 (GC) 及 GC-MS200-SERIES, 色谱柱: HP-INNO Wax Polyethylene Glycol 30.00 m×250 μm×0.25 μm (19091N-133 型号)。所得结果与仪器自带的软件参照标准库进行匹配分析, 得到的结果中每种物质的浓度与其峰面积有线性关系, 可用于半定量分析, 本文的含量均指产物 GC-MS 峰面积含量。

产物以液相为主, 液体收率

$$Y_{\text{yield}} = \text{液体产物质量} / \text{反应物总质量} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 分步酯化加氢

分步酯化加氢反应前后的生物油成分如表 1 所示。由表 1 可知, 生物油原油中酸含量高达 39.41%, 通过对生物油进行酯化处理, 酸含量降至 12.40%; 相应地, 酯类含量由 5.64% 提高至 37.46%。酯化后, 酮醛类化合物的含量由 17.20% 和 4.36% 降低到 5.27% 和 0.15%, 由此可见生物油中的酮、醛类物质的较活泼, 即使在未添加催化剂的酯化过程中也有近 70% 和 96% 的转化率。醇类物质含量相应由 4.32% 增加至 12.27%。在酯化过程中, 生物油中的醚和酚类物质没有发生显著的变化。

对酯化产物进行加氢反应, 2 种催化剂的使用在一定程度上均提高了生物油中饱和醇的含量, 由酯化油中的醇含量为 12.27% 分别提高到 43.06% 和 56.61%。与此同时, 在 2 种催化剂的作用下, 酚类和酯类化合物的含量有所降低, 这说明在 Mo-RN 和 Ru/C 催化剂可以促进这 2 类物质的加氢反应。与 Ru/C 相比, Mo-RN 在加氢酮类、酚类化合物表现出了稍许优势, 特别是在加氢过程中, Mo-RN 可以进一步促进酸类化合物的转化。

表 1 分步酯化加氢-液相产物分布

Table 1 Liquid product distributions of SEH process

产物油 Oil	收率 Yield	醇 Alcohol	酯 Ester	酸 Acid	酮 Ketone	酚 Phenol	醛 Aldehyde	醚 Ether	烃 Hydrocarbon	其他 Others
Raw-oil	-	4.32	5.64	39.41	17.20	18.99	4.36	7.20	1.53	1.35
ES	92.37	12.27	37.46	12.40	5.27	17.17	0.15	6.82	5.55	2.91
SEH-Ru	95.19	43.06	16.62	11.32	5.96	10.25	-	7.23	4.05	1.00
SEH-Ni	91.25	56.61	15.70	9.24	1.53	8.48	1.00	2.47	2.93	2.04

注: 所有组分含量误差范围均在组分含量±5%以内。ES: 12 g 生物油, 12 g 甲醇, 反应温度 240 °C, 反应初压 3 MPa, 反应时间为 4 h。ES+Ni /ES+Ru: 1 g Mo-RN/0.5 g Ru/C, 12 g 酯化油, 反应温度 200 °C, 反应初压 3 MPa, 反应时间 4 h。

Note: Content of all components were kept in error range within ±5%. ES: 12 g of raw bio-oil, 12 g of methanol, temperature of 240 °C, H_2 pressure of 3 MPa, and batch reaction time of 4 h. ES+Ni /ES+Ru: 1g of Mo-RN / 0.5 g Ru/C, 12g of esterificated-oil, temperature of 200 °C, H_2 pressure of 3 MPa, and batch reaction time of 4 h.

2.2 一步酯化加氢

鉴于分步的酯化加氢反应结果, 单独的酯化方法并不能将生物油中的酸完全转化为酯, 而在催化剂存在的

情况下, 酸含量会进一步降低, 因此, 将考察了在催化剂存在下进行一步酯化/加氢反应的研究。从表 2 可以看出, 一步酯化/加氢反应的液相产物收率均可达 94%

以上。Ru/C 及 Mo-RN 催化过程中, 超过 70%的酸类物质与甲醇作用转化为酯, 鉴于酯含量的增加并不显著, 这可能是由于生成的酯在催化剂的作用下进一步加氢生成醇。由产物分布情况可知, 相比较 Mo-RN 催化剂来说, Ru/C 催化剂表现出较强的促进酸类物质酯化并进一步转化为醇的催化性能, 与 Mo-RN 催化产物中酸(11.43%)和酯含量(17.15%)相比, OEH-Ru 产物中的酸和酯的含量分别为 8.12%和 8.01%。但是, Mo-RN

催化剂表现出较强的酚类和酮类化合物的加氢催化性能^[15-16], 在 Mo-RN 催化剂作用下, 酮、酚类物质含量分别由生物油中的 17.20%和 18.99%转化为 1.56%和 6.60%, 优于 Ru/C 的催化加氢 C=O 双键的活性。然而对于醛类物质, 2 种催化剂均具有较强的催化加氢性能, 实现 80%的醛类物质转化率。经 Ru/C 和 Mo-RN 催化剂提质后生物油饱和醇酯含量分别由生物油中的 9.96%提高至 58.31%和 71.95%。

表 2 一步酯化加氢液相产物分布

Table 2 Composition of one-step ES/hydrogenation oil

油 Oil	收率 Yield	醇 Alcohol	酯 Ester	酸 Acid	酮 Ketone	酚 Pheno	醛 Aldehyde	醚 Ether	烃 Hydrocarbon	其他 Others
Raw-oil	-	4.32	5.64	39.41	17.20	18.99	4.36	7.20	-	1.35
OEH-Ru	96.14	50.30	8.01	8.12	11.01	17.25	1.25	3.81	-	0.25
OEH-Ni	94.44	54.80	17.15	11.43	1.56	6.60	1.06	3.14	2.04	2.23

注: 所有组分含量误差范围均在组分含量±5%以内。反应条件: ES/Ni, ES/Ru: 1 g MO-RN/0.5 g Ru/C, 12 g 生物油, 12 g 甲醇, 反应温度 200 °C, 反应初压 3 MPa, 反应时间 4 h。

Note: content of all components were kept in error range within ±5%. Reaction conditions: ES/Ni, ES/Ru: 1 g of Mo-RN / 0.5 g Ru/C, 12 g of raw bio-oil, 12 g of methanol, temperature of 200°C, H₂ pressure of 3 MPa, and batch reaction time of 4 h.

与 SEH 过程相比, Ru/C 催化剂提质后的 OEH 油中, 酯和酸含量均有相应的降低, 这表明 Ru/C 催化剂作用下的一步酯化加氢过程能更好的促进酸类物质的转化。对于酮、酚类物质来说, Ru/C 和 Mo-RN 表现出不同的变化趋势, 特别是在 OEH 过程中, Mo-RN 更易于将酮、酚类化合物加氢生成醇。与 SEH 过程中的酮酚类物质含量相比, Ru/C 作用下的 OEH 改质油中酮、酚类化合物的转化效果较差。由此可见, OEH 过程可以简化 SEH 的复杂步骤, 而且在酸、酯类物质转化上更具优势, 同时, Ru/C 催化剂与 Mo-RN 催化剂在催化酯化-加氢方面, 对不同种类的物质表现出了不同的加氢优势。

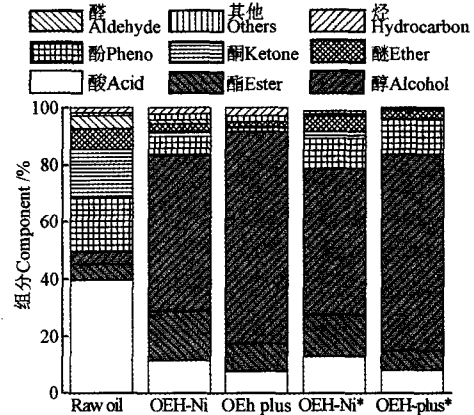
2.3 一步酯化加氢后二次加氢及催化剂二次使用

在 SEH 和 OEH 酯化-加氢过程探讨的基础上可知 Mo-RN 催化剂对生物油中不稳定的酮醛类化合物有更好的稳定作用, Ru/C 催化剂在转化酸酯类化合物效果更为显著。为更好的提高改质油的稳定性, 该部分内容以酮酚类含量相对较低的 OEH-Ni 为生物油提质的第 1 步, 对 OEH-Ni 油进行二次加氢研究, 二次加氢产物分布见图 2。

经二次加氢后, 生物油外观颜色变浅且澄清。由图 2 所示, 二次加氢过程中液相产物收率达 98.99%。酯、酚类物质含量明显降低, 分别由 OEH-Ni 产物中的 17.15%、6.60%降至 9.99%及 1.35%。液相产物颜色有棕褐色明显变浅可能是由于苯酚及其他含有显色官能团共轭碳碳双键的物质加氢饱和所致^[17]。从产物分布来看, 醛酮醚类物质含量均有所降低。相应地, 醇含量则显著增加。经二次加氢反应后, 可得到 84.20%醇酯含量的生物油。试验证明利用一步酯化加氢提质及二次加氢相结合的加氢方法对生物油进行提质, 制取高饱和醇酯含量的含氧燃料是生物油提质的有效途径。

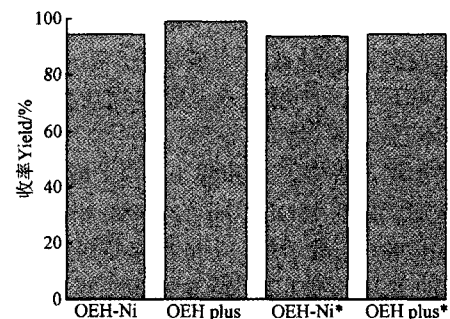
在 OEH plus 过程中研究催化剂重复使用活性, 将使用过 1 次的 Mo-RN 及 Ru/C 催化剂经无水乙醇反复清洗、干燥后, 进行生物油 OEH-plus 反应的 2 次使用试验。与新鲜催化剂相比, 使用过 1 次的催化剂在液相产物收率及饱和醇含量方面略有降低, 液相产物收率均可达 93%

以上, OHE 反应仍可得 68.37%的饱和醇酯含量(见图 2)。与一次使用催化剂相比, 二次使用的催化剂催化 OEH plus 反应产物中饱和醇酯含量由 84.20%降至 75.48%。



a. 催化剂重复使用液相产物分布

a. Liquid composition distribution from reuse of catalyst



b. 液相产物收率

b. Yield of liquid products

注: OEH-Ni* 与 OEH plus*: 为催化剂的重复使用。

Note: OEH-Ni* and OEH plus*: Reusing the catalyst.

图 2 催化剂重复使用液相产物分布及液相产物收率

Fig.2 Liquid composition distribution from reuse of catalyst and yield of liquid products

2.4 生物油特性

生物油原油及不同酯化-加氢提质后的生物油性质如表 3 所示。甲醇与生物油混合后, 由于稀释作用导致其

含水量与酸值由原油中的 34.81%和 111.52 mg/g 降低为 17.40%和 55.76 mg/g。经酯化、加氢后, 由于酯化反应发生引起了生物油中含水量的升高。而在随后的 SEH-Ni 及 SEH-Ru 过程中, 含水量无显著变化。从酸量的结果可以看出产物中的酸类物质明显减少, 由反应前的 55.76 mg/g 降至酯化反应后的 16.11 mg/g, 特别是一步酯化加氢后的二次加氢产物中, 酸值低 11.75 mg/g。即使使用二次催化剂, 该值也有显著的降低, 这与 ES/Ni^{*}、ES/Ni+Ru^{*}生物油产物分布结果相一致。pH 值也有显著的提升, 由生物油中的 3.81 升至 5.88。

表 3 生物油性质参数
Table 3 Property of bio-oils

油 Oil	含水量 Water/%	酸值 Acid value/(mg g ⁻¹)	pH 值 pH value
Raw-oil	34.81±0.03	111.52±0.40	3.67±0.01
CH ₃ OH+oil	17.40±0.12	55.76±0.28	3.81±0.01
ES	20.30±0.28	16.11±0.10	5.30±0.01
SEH-Ni	20.56±0.22	13.16±0.10	5.59±0.01
SEH-Ru	20.12±0.14	13.39±0.10	5.35±0.01
OEH-Ni	24.22±0.08	16.08±0.10	5.31±0.02
OEH-Ru	20.72±0.22	12.83±0.10	5.66±0.02
OEH plus	25.59±0.16	11.75±0.08	5.88±0.02
OEH-Ni [*]	21.61±0.20	16.15±0.12	5.29±0.01
OEH plus [*]	22.15±0.08	11.97±0.08	5.71±0.01

2.5 反应路径探讨

基于 Mo-RN 一步酯化加氢及二次加氢过程的良好提质效果, 对该过程的反应路径进行探讨, 含量较多的 30 种物质含量及反应过程中可能发生的化学反应见表 4 所示。一步酯化加氢反应在甲醇的作用下, 乙酸、丙酸、丁烯酸等与甲醇发生酯化反应生成乙酸甲酯、丙酸甲酯、丁酸甲酯, 由 GCMS 结果可以看出这些酯生成后又进而加氢生成相应醇。此外, 羟基丙酮、2,3-丁二酮等含有酮基官能团的物质则在催化剂作用下加氢生成相应的二醇。同时, 生物油中含量较多的呋喃类物质也发生了加氢反应, 呋喃类代表物质糠醛在 Mo-RN 催化剂作用下加氢生成了环戊醇和四氢糠醇^[18]等物质。酚类物质的加氢主要发生在苯环上, 产物以六元醇类物质为主, 例如环己醇、1,2-环己二醇^[19]等。

在二次加氢过程中, 饱和醇 1,2-丙二醇、2,3-丁二醇等的含量增加, 分别由 OEH-Ni 的 4.48%和 6.12%增加至 12.05%和 6.17%。乙酸甲酯、丁酸甲酯等酯类的减少, 由 OEH-Ni 中的 8.76%和 1.26%降至 5.01%和 0.66%, 这说明酮和酯类化合物在二次加氢过程中得到进一步加氢。类似地, 呋喃类化合物也表现出相似的规律。对于酚类物质, OEH-Ni 反应中, 苯酚、苯二酚得到较好的加氢, 而带甲基、甲氧基等官能团较为复杂的酚类加氢效果较差。例如 3-甲基苯酚和 4-甲基苯酚等物质由生物油中的 1.71%和 0.49%、OEH-Ni 中的 1.69%和 0.48%, 到二次加氢后 0.52%和 0.10%, 但是在二次加氢过程中, Ru/C 的作用下使其得到进一步的转化, 表明二次加氢过程对生物油中酚类物质的进一步转化起着良好的作用。

表 4 OEH plus 过程主要物质相对含量
Table 4 Content of typical compounds in OEH plus process

组分 Component	相对含量 Content/%		
	Raw oil	OEH-Ni	OEH plus
乙酸 Acetic acid	30.24	11.43	7.62
甲酸 Formic acid	2.01	-	-
丙酸 Propanoic acid	2.40	-	-
3-丁烯酸 3-Butenoic acid	2.23	-	-
巴豆酸 Crotonic acid	2.48	-	-
戊酸 Pentanoic acid	0.57	-	-
乙酸甲酯 Acetic acid, methyl ester	0.54	8.76	5.01
丁酸甲酯 Butanoic acid, methyl ester	-	1.26	0.66
羟基丙酮 2-Propanone, 1-hydroxyl	10.01	1.10	-
2,3-丁二酮 2,3-Butanedione	2.02	-	-
5-甲基, 2(3H)-呋喃酮 2(3H)-Furanone dihydro-5-methyl	1.07	0.83	0.46
糠醛 Furfural	2.28	-	-
四氢呋喃 Furan, tetrahydro-	-	1.83	1.30
苯酚 Phenol	4.86	-	0.44
4-甲基苯酚 4-methyl, Phenol	1.71	1.69	0.52
3-甲基苯酚 3-methyl, Phenol	0.47	0.45	0.10
2-甲基苯酚 2-methyl, Phenol	-	2.00	-
2-甲氧基苯酚 2-methoxy, Phenol	1.43	0.82	-
2,6-二甲氧基苯酚 2,6-dimethoxy, Phenol	0.33	0.72	-
1,2-苯二酚 1,2-Benzenediol	9.17	-	-
对苯二酚 Hydroquinone	1.16	-	-
乙醇 Ethanol	-	9.62	7.94
1,2-丙二醇 Propylene glycol	--	4.48	12.05
丙醇 1-Propanol	-	2.13	0.94
2,3-丁二醇 2,3-Butanediol	-	6.12	6.17
1,2-环己二醇 1,2-Cyclohexanediol	-	10.76	10.00
1,4-环己二醇 1,4-Cyclohexanediol	-	1.86	1.46
四氢糠醇 Tetrahydrofurfuryl alcohol	2.08	0.33	1.80
环戊醇 Cyclopentanol	-	0.96	0.80
2-甲基环己醇 2-methyl, cyclohexanol	-	-	1.30

3 结论

本文以 Mo 改性 Raney Ni 和 Ru/C 为催化剂, 研究 3 种不同酯化-加氢提质路径, 主要结论如下: 1) Ru/C 和 Mo-RN 催化剂催化 SEH、OEH 和 OEH plus 酯化加氢反应中, 液相产物收率均可达 90%以上。2) 3 种提质过程均一定程度的提升了生物油的品质, 生物油酸性明显降低, 饱和醇酯含量显著提高。3) 与 SEH 相比, ES/Ni (71.95%) 和 ES/Ru (58.31%) 的醇酯收率与 ES+Ni (72.31%) 和 ES+Ru (59.68%) 相差不大。Mo-RN 在 OEH 过程中, 对酮酚类化合物表现出了更好的加氢活性, 而 Ru/C 在 OEH 过程中则显现了较优的酸酯类化学品的转化。虽然一步酯化加氢的饱和醇含量相差不大, 但是, 饱和醇的转化来源有较大差别。以 OEH plus 路径对生物油进行改质, 可以先利用 Mo-RN 催化剂将生物油中的酮、酚类化合物有效的转化为饱和醇, 提高生物油的稳定性, 再利用低温活性较优的 Ru/C 将生物油中的酸和酯转化, 得到了酸量为 11.75 mg/g, pH 值为 5.88, 饱和醇酯含量为 84.20%的生物油含氧燃料。

[参 考 文 献]

- [1] Serrano-Ruiz J C, Dumesic J A. Catalytic routes for the conversion of biomass into liquid hydrocarbon transportation fuels[J]. *Energy Environmental Science*, 2011, 4(1): 83–99.
- [2] Huber George W, Iborra Sara, Corma Avelino. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering[J]. *Chemical Reviews*, 2006, 106(9): 4044–4098.
- [3] 王玉军, 毛贵涛, 骆广生. 木质纤维素快速热裂解及加氢提质制备液体燃料的研究进展[J]. *石油化工*, 2012, 41(4): 377–385.
- [4] Mu W, Ben H, Ragauskas A, et al. Lignin pyrolysis components and upgrading: Technology review[J]. *Bioenergy Research*, 2013, 6(4): 1183–1204.
- [5] 李雁斌, 徐莹, 马隆龙, 等. 生物油加氢精制工艺研究进展[J]. *农业工程学报*, 2014, 30(9): 183–191.
Li Yanbin, Xu Ying, Ma Longlong, et al. Development in hydrotreating process of bio-oil[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering(Transactions of the CSAE)*, 2014, 30(9): 183–191. (in Chinese with English abstract)
- [6] Vispute T P, Huber G W. Production of hydrogen, alkanes and polyols by aqueous phase processing of wood-derived pyrolysis oils[J]. *Green Chemistry*, 2009, 11(9): 1433–1445.
- [7] Furimsky E. Catalytic hydrodeoxygenation[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2000, 199(2): 147–190.
- [8] Gutierrez A, Kaila R K, Honkela M L, et al. Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2009, 147(3): 239–246.
- [9] Xiong Wanming, Fu Yao, Zeng Fanxin. An in situ reduction approach for bio-oil hydro processing[J]. *Fuel Processing Technology*, 2011, 92(8): 1599–1605.
- [10] Zhang Qi, Chang Jie, Wang Tiejun, et al. Upgrading bio-oil over different solid catalysts[J]. *Energy Fuels*, 2006, 20(6): 2717–2720.
- [11] 王琦, 刘倩, 王树荣, 等. 生物油离子交换树脂催化酯化试验研究[J]. *浙江大学学报: 工学版*, 2009(5): 926–930.
Wang Qi, Yao Yan, Wang Shurong. Experimental research on bio-oil catalytic esterification using cation exchange resins[J]. *Journal of Zhejiang University: Engineering Science*, 2009(5): 926–930. (in Chinese with English abstract)
- [12] Tang Yang, Miao Shaojun, Liu Yemo, et al. One-step hydrogenation/esterification activity enhancement over bifunctional mesoporous organic-inorganic hybrid silicas[J]. *Topics in Catalysis*, 2013, 56(18/19/20): 1804–1813.
- [13] Tang Yang, Yu Wanjin, Liu Yemo, et al. One-step hydrogenation-esterification of aldehyde and acid to ester over bifunctional Pt catalysts: A model reaction as novel route for catalytic upgrading of fast pyrolysis bio-oil[J]. *Energy Fuels*, 2008, 22(5): 3484–3488.
- [14] Chen Wen, Luo Zhongyang, Yu Chunjiang, et al. Catalytic transformations of acids, aldehydes, and phenols in bio-oil to alcohols and esters[J]. *Fuel*, 2014, 135: 55–62.
- [15] Schutyser W, Van den Bosch S, Dijkmans J, et al. Selective Nickel-catalyzed conversion of model and lignin-derived phenolic compounds to cyclohexanone-based polymer building blocks[J]. *Chem Sus Chem*, 2015(8): 1805–1818.
- [16] Peng Baoxiang, Yao Yuan, Zhao Chen, et al. Towards quantitative conversion of microalgae oil to diesel-range alkanes with bifunctional catalysts[J]. *Angewandte Chemie*, 2012, 124(9): 2114–2117.
- [17] Rover Marjorie R, Hall Patrick H, Johnston Patrick A, et al. Stabilization of bio-oils using low temperature, low pressure hydrogenation[J]. *Fuel*, 2015, 153: 224–230.
- [18] Yang Yanliang, Du Zhongtian, Huang Yizheng, et al. Conversion of furfural into cyclopentanone over Ni-Cu bimetallic catalyst[J]. *Green Chemistry*, 2013, 15: 1932–1940.
- [19] 张勤生, 李海峰, 王来来. 酚类衍生物催化加氢合成酮和醇的研究进展[J]. *分子催化*, 2014(6): 574–580.
Zhang Qinsheng, Li Haifeng, Wang Lailai. Development in phenols catalytic hydrogenation to generate ketones and alcohol[J]. *Journal of Molecular Atalyst(China)*, 2014 (6): 574–580. (in Chinese with English abstract)

Esterification-hydrogenation of bio-oil to generate alcohol & ester fuels

Chang Jiamin^{1,2}, Xu Ying², Ma Longlong^{1,2*}, Wang Tiejun², Zhang Qi², Chen Guanyu¹

(1. Faculty of Environmental Science and Engineering & State Key Lab of International Combustion Engine, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou Institute of Energy Conversions, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: As a clean sustainable substitute for fossil fuel, bio-oil has properties of acidity and instability, which affected its large scale application. Based on its high acid, ketone, aldehyde and phenol content, three processes for the bio oil upgrading were investigated: Separated esterification and hydrogenation (SEH), one step esterification-hydrogenation (OEH), and one step esterification-hydrogenation plus second hydrogenation process (OEH plus). The studies were conducted over Mo modified Raney Ni catalyst (Mo-RN) and Ru/C catalyst with the light fraction of sawdust fast pyrolysis oil as feedstock. The catalysts reuse performance and the reaction pathways of the typical components during the bio-oil upgrading process were also studied. For the SEH process, esterification reaction was conducted without catalysts, and the hydrogenation reaction of the produced esterification bio-oil were carried out over Mo-RN and Ru/C respectively. For the OEH process, methanol and the raw bio-oil were reacted over Mo-RN and Ru/C directly. Based on OEH-Ni, second hydrogenation over Ru/C catalyst under mild condition (120°C) was conducted after the OEH-Ni process. Over all, the oil properties were improved significantly through the different upgrading process. Through the separate esterification process, oil acidity decreased substantially, showing the acid content decreased from 39.41% of the raw oil to 12.40% of the ES-oil. Accordingly, the total acid value decreased from 55.76 to 16.11 mg/g. In the following hydrogenation process, esters converted to corresponding alcohols under H₂ atmosphere over Mo-RN and Ru/C catalyst, resulted in an alcohol content of 56.61% and 43.06%, respectively. Mo-RN showed better catalytic performance on the hydrogenation of phenol and ketone compounds. In the one step hydrogenation reaction process, Ru/C showed better performance for acid and ester converting to corresponding alcohols, showing the acid and ester content of 8.12% and 8.01% for OEH-Ru and 11.43% and 17.15% for OEH-Ni process. Mo-RN better improved the ketone and phenol conversion, showing the content of 1.56% and 6.60%. Through the OEH process, saturated alcohol & ester content increased from 9.99% in the raw oil to 58.31% and 71.95% for Ru/C and Mo-RN, respectively. For the one step hydrogenation over Mo-RN catalyst along with its following second hydrogenation process, acid, phenol and ester in OEH-Ni oil got more thoroughly conversion to alcohol compounds, leading to obtaining an OEH plus upgraded oil of 84.20% saturated alcohol and ester content. Meanwhile, through the second hydrogenation, oil properties showed great improvement for the total acid value decreasing from 111.52 to 11.75 mg/g and pH value from 3.67 increased to 5.88. Besides, even in the second use of Mo-RN and Ru/C catalyst, no significant deactivation was observed. The saturated alcohol and ester content was still kept at 68.37% and 75.84% degree for the OEH-Ni* and OEH plus process, respectively. Through esterification hydrogenation process, oil properties showed great improvement in the acidity and stability. This esterification hydrogenation method is proved to be a promising routine for efficient upgrading bio-oil to oxygenated fuel.

Keywords: oils and fats; fuels; hydrogenation; one step/separate esterification hydrogenation; saturate alcohol & ester