



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108927187 A

(43)申请公布日 2018.12.04

(21)申请号 201810713810.X

(22)申请日 2018.07.03

(71)申请人 安徽圣宝新能源科技有限公司

地址 230000 安徽省合肥市庐阳工业园兴  
庐科技产业园研发楼1楼

(72)发明人 曹大强

(74)专利代理机构 合肥东信智谷知识产权代理  
事务所(普通合伙) 34143

代理人 王学勇

(51)Int.Cl.

*B01J 27/232*(2006.01)

*C10B 53/02*(2006.01)

*C10L 1/02*(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

### (54)发明名称

一种富含木质素秸秆发酵制备液态燃料用  
催化料的方法

### (57)摘要

本发明公开了一种富含木质素秸秆发酵制备液态燃料用催化料的方法,包括以下几个步骤,配置含有碳酸钠的多孔碳化硅颗粒,碳酸钙粉与水混合搅拌,将催化剂料涂抹在热解炉内壁上干燥备用,热解,收集液态产物,既得所制备的生物燃油。将催化剂料制成固化态的催化剂层有利于重复利用催化剂层,在多次实用过后清洗一下即可,将催化剂料紧贴加热的热解炉内壁,有利于通过催化层传热,稻壳粉的热解和催化协助配合,有助于生物质燃油的生成效率。

1. 一种富含木质素秸秆发酵制备液态燃料用催化料的方法,其特征在于:包括以下几个步骤,稻壳预处理后得稻壳粉,配置含有碳酸钠的多孔碳化硅颗粒,碳酸钙粉与水混合搅拌,调制成稠膏,然后将碳化硅颗粒与碳酸钙稠膏按1:3~5的比例混合制成催化剂料,将催化剂料涂抹在热解炉内壁上制成厚度1.0~2.0cm的催化层,干燥。

2. 根据权利要求1所述一种富含木质素秸秆发酵制备液态燃料用催化料的方法,其特征在于:所述稻壳的预处理包括将稻壳按料液比1:3~6的质量比放入盛有浓度为1~4wt%的NaOH溶液中,浸泡10~15h。

3. 根据权利要求2所述一种富含木质素秸秆发酵制备液态燃料用催化料的方法,其特征在于:浸泡后,完成后捞出水稻秸秆,先晾晒2~3天,然后研磨粉碎过1.0~1.5mm的筛网,于烘箱中干燥处理,风选去除灰尘杂质,得稻壳粉。

4. 根据权利要求1所述一种富含木质素秸秆发酵制备液态燃料用催化料的方法,其特征在于:所述配置含有碳酸钠的多孔碳化硅颗粒的方法是将碳酸钠溶于60~70℃的温水中,搅拌制成饱和溶液。

5. 根据权利要求4所述一种富含木质素秸秆发酵制备液态燃料用催化料的方法,其特征在于:搅拌制成饱和溶液后,筛选粒径0.8~1.2cm的多孔碳化硅颗粒。

6. 根据权利要求5所述一种富含木质素秸秆发酵制备液态燃料用催化料的方法,其特征在于:筛选后,加入至碳酸钠饱和溶液中,在离心800~1200r/min的条件下充分吸收饱和溶液,捞出碳化硅颗粒,烘干备用。

## 一种富含木质素秸秆发酵制备液态燃料用催化料的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及新能源的制备与应用技术领域,尤其涉及一种富含木质素秸秆发酵制备液态燃料用催化料的方法。

### 背景技术

[0002] 稻壳的理化特性:稻壳是由外颖、内颖,护颖和小穗轴等几部分组成,外颖顶部之外长有鬃毛状的毛。正稻壳则是由一些粗燥的厚壁细胞组成,其厚度大约24~30微米,稻壳富含纤维素、木质素、二氧化硅,其中脂肪、蛋白质的含量较低,基于稻谷品种、地区、气候等差异,其化学组成会有差异。

[0003] 就生物质炭而言,催化剂的添加有利于生物油产率的提高,生物油主要是由一些分子质量相对较大的有机物组成,是非常复杂的混合物,将生物油中的组分按照化学基团进行分类可分为酸类、酮类、醛类、酚类、酯类、醇类、芳烃类和糖类。

[0004] 本发明主要解决的是稻壳等生物质含量高的秸秆粉,在热解制备生物质燃油时产率不高的问题。

### 发明内容

[0005] 本发明针对现有技术的不足,提供一种富含木质素秸秆发酵制备液态燃料用催化料的方法,主要可以提高稻壳等生物质含量高的秸秆粉热解制备生物质燃油产率。

[0006] 本发明通过以下技术手段实现解决上述技术问题的:

[0007] 一种富含木质素秸秆发酵制备液态燃料用催化料的方法,包括以下几个步骤,稻壳预处理后得稻壳粉,配置含有碳酸钠的多孔碳化硅颗粒,碳酸钙粉与水混合搅拌,调制成稠膏,然后将碳化硅颗粒与碳酸钙稠膏按 1:3~5的比例混合制成催化剂料,将催化剂料涂抹在热解炉内壁上制成厚度 1.0~2.0cm的催化层,干燥。

[0008] 优选的,所述稻壳的预处理包括将稻壳按料液比1:3~6的质量比放入盛有浓度为1~4wt%的NaOH溶液中,浸泡10~15h,完成后捞出水稻秸秆,先晾晒2~3天,然后研磨粉碎过1.0~1.5mm的筛网,于烘箱中干燥处理,风选去除灰尘杂质,得稻壳粉。

[0009] 优选的,所述配置含有碳酸钠的多孔碳化硅颗粒的方法是将碳酸钠溶于60~70℃的温水中,搅拌制成饱和溶液,然后筛选粒径0.8~1.2cm的多孔碳化硅颗粒,加入至碳酸钠饱和溶液中,在离心800~1200r/min的条件下充分吸收饱和溶液,捞出碳化硅颗粒,烘干备用。

[0010] 就生物质炭而言,催化剂的添加有利于生物油产率的提高,生物油主要是由一些分子质量相对较大的有机物组成,是非常复杂的混合物,将生物油中的组分按照化学基团进行分类可分为酸类、酮类、醛类、酚类、酯类、醇类、芳烃类和糖类。

[0011] 催化剂 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 和 $\text{CaCO}_3$ 的添加对生物油组分分布产生影响的原因在于, $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 和 $\text{CaCO}_3$ 作为典型的离子化合物,在稻壳的催化热解中以离子的形式进入生物质结构中,会与纤维素、半纤维素、木质素相互作用,改变反应历程,促进分子的断裂和分解。

[0012] 由于半纤维素含有丰富的支链结构,热稳定性较差, $\text{Na}^+$ 和 $\text{Ca}^{2+}$ 会作用于支链结构使半纤维素在热解过程中更易发生解聚、脱水、重整以及环的断裂等反应而形成更多的小分子化合物, $\text{Na}^+$ 会作用于木质素结构中 $\beta$ -O-4、4-O-5、 $\beta$ - $\beta$ 和 $\beta$ -5等化学键,使其发生断裂、脱水、质子化等连续过程,从而形成更多的酚类化合物, $\text{Ca}^{2+}$ 会攻击木质素结构中低能量的O- $\text{CH}_3$ 和O-R中的氧原子,促进多环芳烃的催化裂化及脱羰基反应的发生,使得酮类化合物含量增加。

[0013] 本发明的优点在于:通过添加两种催化剂,在催化剂的作用下提高了稻壳热解生成小分子可燃性油产率,大大提高了稻壳热解作为能源方面的应用,其中碳酸钠是通过与多孔性质的碳化硅先混合吸附,使易于流失的碳酸钠储存在碳化硅的细孔中,然后将吸附有碳酸钠的碳化硅颗粒与稠膏状的碳酸钙混合成催化剂料,涂抹于热解炉内壁上,碳酸钙的干燥凝固性质,使催化剂料形成催化剂层,碳酸钙的耐高温性质正好可以防止自身被加热成熔融状态。

[0014] 将催化剂料制成固化态的催化剂层有利于重复利用催化剂层,在多次实用过后清洗一下即可,将催化剂料紧贴加热的热解炉内壁,有利于通过催化层传热,稻壳粉的热解和催化协助配合,有助于生物质燃油的生成效率。

### 具体实施方式

[0015] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合本发明实施例,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0016] 实施例1:

[0017] 一种富含木质素秸秆发酵制备液态燃料用催化料的方法,包括以下几个步骤,稻壳预处理后得稻壳粉,配置含有碳酸钠的多孔碳化硅颗粒,碳酸钙粉与水混合搅拌,调制成稠膏,然后将碳化硅颗粒与碳酸钙稠膏按 1:3~5的比例混合制成催化剂料,将催化剂料涂抹在热解炉内壁上制成厚度 1.0~2.0cm的催化层,干燥备用,将稻壳粉加入至涂有催化剂料的热解炉中,热解,完成后收集液态产物,将液态产物经过过滤纯化,既得所制备的生物燃油。

[0018] 所述稻壳的预处理包括将稻壳按料液比1:3~6的质量比放入盛有浓度为1~4wt%的NaOH溶液中,浸泡10~15h,完成后捞出水稻秸秆,先晾晒 2~3天,然后研磨粉碎过1.0~1.5mm的筛网,于烘箱中干燥处理,风选去除灰尘杂质,得稻壳粉。

[0019] 所述配置含有碳酸钠的多孔碳化硅颗粒的方法是将碳酸钠溶于 60~70℃的温水中,搅拌制成饱和溶液,然后筛选粒径0.8~1.2cm的多孔碳化硅颗粒,加入至碳酸钠饱和溶液中,在离心800~1200r/min的条件下充分吸收饱和溶液,捞出碳化硅颗粒,烘干备用;

[0020] 所述热解的条件为现在热解炉中填充氮气,然后加入稻壳粉,从室温中以 $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速度升温至 $550^\circ\text{C}$ ,保持恒温10~15min,完成后收集裂解后的生物油。

[0021] 添加催化剂有利于提高稻壳生物油的产率, $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的催化效果优于 $\text{CaCO}_3$ ,有效提高稻壳热解产油量由50%左右提高至最高的60%左右。

[0022] 需要说明的是,在本文中,如若存在第一和第二等之类的关系术语仅仅用来将一

个实体或者操作与另一个实体或操作区分开来,而不一定要求或者暗示这些实体或操作之间存在任何这种实际的关系或者顺序。而且,术语“包括”、“包含”或者其任何其他变体意在涵盖非排他性的包含,从而使得包括一系列要素的过程、方法、物品或者设备不仅包括那些要素,而且还包括没有明确列出的其他要素,或者是还包括为这种过程、方法、物品或者设备所固有的要素。在没有更多限制的情况下,由语句“包括一个……”限定的要素,并不排除在包括所述要素的过程、方法、物品或者设备中还存在另外的相同要素。

[0023] 以上实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的精神和范围。