



(12) 实用新型专利

(10) 授权公告号 CN 203329699 U

(45) 授权公告日 2013. 12. 11

(21) 申请号 201320359823. 4

(22) 申请日 2013. 06. 21

(73) 专利权人 中国科学院西双版纳热带植物园
地址 666303 云南省西双版纳傣族自治州勐
腊县勐仑镇

(72) 发明人 罗嘉 张帆 方真 李兴康

(74) 专利代理机构 昆明协立知识产权代理事务
所(普通合伙) 53108

代理人 陈伟

(51) Int. Cl.

B01J 3/00(2006. 01)

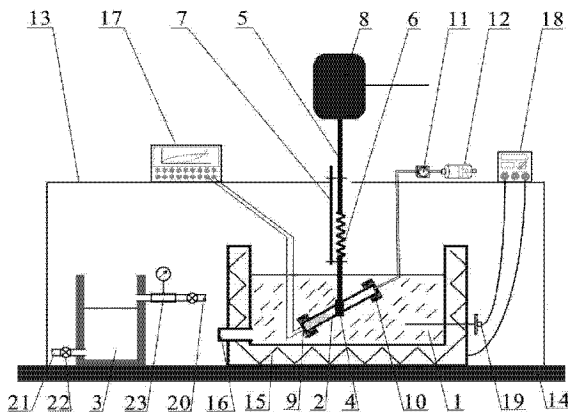
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 实用新型名称

用于生物质水解液化的小型反应装置

(57) 摘要

本实用新型公开了一种用于生物质水解液化的小型反应装置。该装置包括熔融金属池、反应管、冷却罐、气体收集管、多通道显示器、伸缩装置、电机、温度控制仪和旋转试验台,所述熔融金属池和冷却罐固定于所述旋转试验台上,所述反应管两端分别通过温度压力复合传感器和气体螺帽与多通道显示器和气体收集管相连;反应管通过伸缩装置与所述电机连接;所述熔融金属池池壁面上设置有电炉,温度控制仪用于控制熔融金属池内温度。本实用新型采用熔融金属加热、流动冷却并实时监测温度压力参数以提高反应物料的反应效率。该装置安全可靠,操作简单,适用于生物质水解液化等反应的研究。



1. 一种用于生物质水解液化的小型反应装置,包括熔融金属池、反应管、冷却罐、气体收集管、多通道显示器、伸缩装置、电机、温度控制仪和旋转试验台,所述熔融金属池和冷却罐固定于所述旋转试验台上,其特征在于:所述反应管的一端安装有温度压力复合传感器,另一端设置有气体螺帽,所述温度压力复合传感器与所述多通道显示器电性相连,所述气体螺帽通过气体阀门与所述气体收集管连通;所述反应管通过伸缩装置与所述电机连接;所述熔融金属池池壁面上设置有电炉;所述温度控制仪通过热电偶与所述熔融金属池相连。

2. 根据权利要求1所述的用于生物质水解液化的小型反应装置,其特征在于:所述伸缩装置由夹持器、伸缩弹簧、支撑杆和升降杆组成,所述夹持器的一端固定于所述反应管的中部位置,另一端与所述伸缩弹簧、支撑杆依次连接,所述升降杆的一端固定于所述夹持器上,另一端与所述支撑杆动连接;所述支撑杆套接于所述电机的转轴上。

3. 根据权利要求1所述的用于生物质水解液化的小型反应装置,其特征在于:所述熔融金属池的底侧池壁上设置有排液口。

4. 根据权利要求1所述的用于生物质水解液化的小型反应装置,其特征在于:所述冷却罐一侧罐壁面端部设置有进液管,进液管上分别安装有质量流量控制仪和截止阀;另一侧罐壁面底端设置有排液管,排液管上安装有截止阀。

5. 根据权利要求1-4任一项所述的用于生物质水解液化的小型反应装置,其特征在于:在所述试验台上方设置有安全罩。

用于生物质水解液化的小型反应装置

技术领域

[0001] 本实用新型属于高温高压化工设备技术领域,具体地讲,涉及一种能够实现快速升温冷却、反应物料充分混合及反应过程可监测的,适用于生物质水解液化的小型反应装置。

背景技术

[0002] 在 200-450℃ 的亚 / 超临界条件下经过快速水解液化,可以将结构复杂且难降解的木质纤维生物质原料转化为糖、羟甲基糠醛、有机酸和酚等具有高附加值的化工产品。而实现生物质反应的关键在于提高其转化反应效率,具体为实现反应原料的快速升温转化和产物的快速冷却,并严格控制反应原料在高热条件下的时间,否则将会导致反应原料发生不可逆转的化学结构变化,如木质素缩合会使生物质原料转化难度加大。

[0003] 通常情况下,用于转化生物质原料的反应装置加热速率低于 5℃ /s,则导致原料快速溶解和高效液化不易实现 [Fuel, 2007, 86, 1614-1622];同时反应期望得到的高附加值产物在高温高压条件下往往不稳定,如糖通过二次降解生成糠醛和有机酸,糠醛类化合物聚合生成腐黑物,酚化合物发生聚合,生物柴油的燃料性质发生变化等。在冷却阶段,各中间产物在不完全冷却过程中停留时间过长,甚至还可通过二次反应生成碳颗粒 [The journal of supercritical fluids, 2011, 56, 41-47]。可见,生物质反应过程中加热及产物冷却速率对于转化的重要性不容忽视。

[0004] 现有技术中,生物质在亚 / 超临界条件下的反应往往通过间歇式反应装置完成,如 Parr 型高压釜可以同时承受 <500℃ 的温度和 <35MPa 的压力,以满足生物质液化的需要。然而间歇式反应装置的反应釜体积过大大,并不适合 2-10mL 的微型化学反应。并且高压釜使用电炉加热,升温速率只能达到 5-20℃ /min,不利于生物质的快速转化。为了提高加热速率,人们采取用热流体如沙浴、硝酸盐浴等直接加热来取代电炉加热,如专利 CN202113858U 公开了一种可以用于生物质水解糖化反应的全混流微型反应器,采用沙浴加热,但由于沙浴和硝酸盐浴属于固体加热浴,流动性差,高温条件下膨胀严重、密度轻、传热慢,且不同区域的温度也会存在分布不均一的现象;专利 CN201026447Y、CN202263571U、CN201211473Y 等专门开发了多种类型的微型高温高压反应釜,这些反应釜普遍能够承受 250-450℃ 和 10-30MPa 的条件,但是不具备温度 / 压力监测以及混合搅拌物料的功能,不能够对生物质反应过程实施更精确的控制。

实用新型内容

[0005] 本实用新型的目的在于针对现有技术中的不足,提供一种在高温高压条件下,实现快速升温冷却、反应物料充分混合及反应过程可监测的,适用于反应溶液体积为 2-8mL、温度为 200-450℃、压力 10-30MPa 的化学反应,尤其是木质纤维生物质水解液化的小型反应装置。

[0006] 本实用新型的目的是这样实现的:

[0007] 一种用于生物质水解液化的小型反应装置,包括熔融金属池、反应管、冷却罐、气体收集管、多通道显示器、伸缩装置、电机、温度控制仪和旋转试验台,所述熔融金属池和冷却罐固定于所述旋转试验台上,其特征在于:所述反应管的一端安装有温度压力复合传感器,另一端设置有气体螺帽,所述温度压力复合传感器与所述多通道显示器电性相连,所述气体螺帽通过气体阀门与所述气体收集管连通;所述反应管通过伸缩装置与所述电机连接;所述熔融金属池池壁面上设置有电炉;所述温度控制仪通过热电偶与所述熔融金属池相连。

[0008] 其中,所述伸缩装置由夹持器、伸缩弹簧、支撑杆和升降杆组成,所述夹持器的一端固定于所述反应管的中部位置,另一端与所述伸缩弹簧、支撑杆依次连接,所述升降杆的一端固定于所述夹持器上,另一端与所述支撑杆动连接;所述支撑杆套接于所述电机的转轴上。

[0009] 其中,所述熔融金属池的底侧池壁上设置有排液口。

[0010] 其中,所述冷却罐一侧罐壁面端部设置有进液管,进液管上分别安装有质量流量控制仪和截止阀;另一侧罐壁面底端设置有排液管,排液管上安装有截止阀。

[0011] 为了防止冷、热流体溅射伤害操作人员,可在所述试验台上方设置有安全罩。

[0012] 与现有技术相比,本实用新型具有如下优点:

[0013] 1、本实用新型采用熔融金属液加热,池内温度均一,控制精确。反应管升温快,可以达到 $10^{\circ}\text{C}/\text{s}$,达到指定温度后的温度波动小于 $\pm 2^{\circ}\text{C}$,以满足生物质完全水解液化所需的加热速率;使用流动的冰水/液氮作为冷却剂,通过质量流量控制仪调节控制冷却剂流速,使反应管在几十秒到数分钟内完全冷却。

[0014] 2、本实用新型反应装置的反应管一端安装的温度压力复合传感器,可以实现反应过程的温度压力监测,特别是防止压力超过反应管承压上限;另一端安装气体螺帽并与气体收集管连接,可以实现反应结束后泄压和气体产物收集作用。

[0015] 3、反应装置采用电机驱动支撑杆运动,带动反应管摇振,保证物料在反应过程中混合均匀,避免了现有技术中微小型反应釜/管静置带来的反应低效。

附图说明

[0016] 图 1 为本实用新型用于生物质水解液化反应的小型反应装置的整体结构示意图;

[0017] 图 2 为本实用新型反应管在熔融金属池中加热的温度时间曲线。

[0018] 图中:1- 熔融金属池,2- 反应管,3- 冷却罐,4- 夹持器,5- 支撑杆,6- 伸缩弹簧,7- 升降杆,8- 电机,9- 温度压力复合传感器,10- 气体螺帽,11- 气体阀门,12- 气体收集管,13- 安全罩,14- 旋转试验台,15- 电炉,16- 排液口,17- 多通道显示器,18- 温度控制仪,19- 热电偶,20- 进液管,21- 排液管,22- 截止阀,23- 质量流量控制仪。

具体实施方式

[0019] 下面结合附图和实施例对本实用新型作进一步的说明,但不以任何方式对本实用新型加以限制,基于本实用新型教导所作的任何变换,均落入本实用新型的保护范围。

[0020] 实施例 1

[0021] 如图 1 所示,本实用新型用于生物质水解液化的小型反应装置,包括熔融金属池

1、反应管 2、冷却罐 3、气体收集管 12、多通道显示仪 17、伸缩装置、电机 8、温度控制仪 18 和旋转试验台 14,所述熔融金属池 1 和冷却罐 3 固定于所述旋转试验台 14 上。

[0022] 在所述反应管 2 的一端安装有温度压力复合传感器,另一端设置有气体螺帽,所述温度压力复合传感器与所述多通道显示仪电性相连,实现反应过程的压力温度监测,所述气体螺帽通过气体阀门与所述气体收集管连通,实现反应结束后气体产物的收集和反应管的泄压;所述反应管通过伸缩装置与所述电机连接,伸缩装置由夹持器 4、伸缩弹簧 6、支撑杆 5 和升降杆 7 组成,所述夹持器 4 的一端固定于所述反应管 2 的中部位置,另一端与所述伸缩弹簧 6、支撑杆 5 依次连接,所述升降杆 7 的一端固定于所述夹持器 4 上,另一端与所述支撑杆 5 动连接,所述支撑杆 5 套接于所述电机 8 的转轴上,通过电机 8 转动带动反应管 2 在熔融金属池 1 内转动,促进熔融金属池 1 内液体流动及温度均匀分布,从而实现反应管 2 内反应原料加热、混合均匀;反应管 2 的体积为 5-20mL,用 SUS316 不锈钢制成,长度 50-300mm,能够同时承受 200-450°C 的反应温度和 30MPa 以内的压力。

[0023] 所述熔融金属池 1 内的流体为低熔点合金,可以是金属锡(熔点 232°C,适用温度 240-450°C)、锡铋合金(熔点 138°C,适用温度 140-260°C) 或者其它低熔点合金(适用温度 >55°C),在熔融金属池 1 池壁面上设置有电炉 15,用于加热金属流体;所述温度控制仪 18 通过热电偶 19 与所述熔融金属池 1 相连,当金属液体达到指定温度后,控制温度波动,以满足生物质完全水解液化所需的加热速率;在所述熔融金属池 1 的底侧池壁上设置有排液口 16。如图 2 所示为锡浴加热 6mL SUS316 不锈钢反应管 2 的温度时间曲线, S 为反应管 2 投入锡浴炉的时间点。

[0024] 所述冷却罐 3 一侧罐壁面端部设置有进液管 20,进液管 20 上分别安装有质量流量控制仪 23 和截止阀 22;另一侧罐壁面底端设置有排液管 21,排液管 21 上安装有截止阀 22。冷却罐 3 用于将反应管 2 浸入到冷却罐 3 中,来实现反应管 2 在反应结束后的冷却。冷却罐 3 中的冷却流体采用循环流动设计,可以是冰水(0°C)/冰盐水(-22-0°C)的混合流体,或者采用温度更低的干冰(-57°C)/醇、液氮(-196°C),调节质量流量控制仪 23 控制冷却流体的流速,以达到所需的冷却速率。

[0025] 同时,为了防止冷、热流体溅射伤害操作人员,可在所述试验台 14 上方设置有安全罩 13。

[0026] 本实用新型的工作原理和工作过程:

[0027] 反应前,将反应管 2 的温度压力复合传感器 9 的一端紧固密封,将样品装入反应管,上紧密封气体螺帽 10,用夹持器 4 夹持固定反应管 2 中部位置,移动升降杆 7 将反应管 2 推入预热到指定温度的熔融金属池 1 中的锡浴中,反应开始计时。反应管 2 的升温速率可以参见说明书附图 2。开动电机 8,调节电机功率,支撑杆 5 带动反应管 2 作水平摇摆运动。

[0028] 反应结束,移动升降杆 7,将反应管 2 向上拉动移出熔融金属池 1,转动旋转试验台 14,使固定在旋转试验台 14 另一侧的冷却罐 3 对准反应管 2,移动升降杆 7 将反应管 2 推入冷却罐 3。冷却剂从进液管 20 流入冷却罐 3,对反应管 2 实施骤冷,然后从排液口 21 流出。

[0029] 反应管 2 完全冷却后,将反应管 2 提出冷却罐 3,缓慢开启气体阀门 11,让反应管 2 内产生的气体压力通过气体螺帽 10 和气体阀门 11 泻出并流入气体收集管 12。当气体收集管 12 中的推杆不再移动时,关闭气体阀门 11,取出反应管 2,开气体螺帽 10,取出固液产物。

[0030] 应用实施例 1 甘油在 280-320 °C 快速水热降解产生乳酸

[0031] 所用 SUS 316 不锈钢反应管的长度和体积分别为 6-12mm 和 4-10mL。反应前紧固密封反应管的温度热电偶一端,向反应管加入 1-3mL 0.1-0.5M 的甘油水溶液以及一定量的强碱性液体或者固体催化剂(如氢氧化钠、煅烧硅酸钠),上紧密封气体螺帽一端。通过气体阀门和气体螺帽向反应管通入高纯氮气,排除反应管内的空气。将反应管投入预热至 280-320°C 的锡浴炉中,加热摇振 20-90min,反应结束后,提出反应管,置于冰水中冷却。反应管完全冷却后,缓慢开启气体阀门,泻出管内压力,开螺帽,倾出固液产物,用水洗涤反应管内壁,使产物收集完全。用滤纸滤出固体催化剂,所得液体产物配成一定体积的水溶液,用高效液相色谱检测,预期甘油转化率 80-100 wt %,乳酸收率 60-90 wt %。

[0032] 应用实施例 2 木质素在 160-220 °C 的双氧水快速氧化

[0033] 所用 SUS 316 不锈钢反应管的长度和体积分别为 6-12mm 和 4-10mL。反应前将反应管的熔体温度压力复合式传感器一端紧固密封,向反应管依次加入 0.1-0.3g 木质素、1.0-3.0mL 含 2-10mmolH₂O₂ 的水溶液,加或者不加催化剂(如 Fe 盐),上紧密封气体螺帽一端。将反应管投入到预先加热至 160-220°C 的锡铋合金浴炉(Sn42Bi58,熔点 138°C)中,加热摇振 3-20 min,反应结束后,提出反应管,置于冰盐水/干冰罐中冷却。反应管完全冷却后,缓慢开启气体阀门,泻出管内压力。开螺帽,倾出固液产物,用水冲洗反应管内壁,使产物收集完全。用滤纸滤出残渣,所得液体产物配成一定体积的水溶液,用高效液相色谱检测,主要为甲酸、乙酸和乙二酸等小分子的有机酸产物,收率预期为 5-40 wt %。

[0034] 应用实施例 3 木质素在 250 °C 快速溶剂热降解

[0035] 取 SUS 316 不锈钢反应管一根,外径、壁厚和长度分别为 12mm、2mm 和 100 mm,反应管内体积 6 mL。反应前,将反应管的温度传感器(热电偶)一端紧固密封,向反应管依次加入 0.3g 木质素、0.3g Ni 或者 Ni/SiAl 催化剂、2.0 mL 无水甲醇、1.0 mL 甲酸、1.0 mL 水,上紧密封另一端。将反应管投入到预先加热至 250°C 的锡浴炉中,加热摇振 60 min,反应结束后,提出反应管,置于冰水中冷却。反应管完全冷却后,缓慢开启螺帽放气,然后用无水丙酮洗涤收集固液产物,固液分离,用无水丙酮洗涤固体残渣 3-4 次。滤液和洗涤液合并,用无水 MgSO₄ 干燥除水,减压旋蒸除净溶剂丙酮,然后计算降解油的收率,并用气相色谱与质谱联用分析油的组成。剩余的滤渣在通风橱中风干后再在 70°C 彻底干燥,称重计算转化率。木质素转化率 82-90 wt %,降解油收率 18-60 wt %,降解油主要由一些带甲氧基和酚羟基的酚类产物构成。

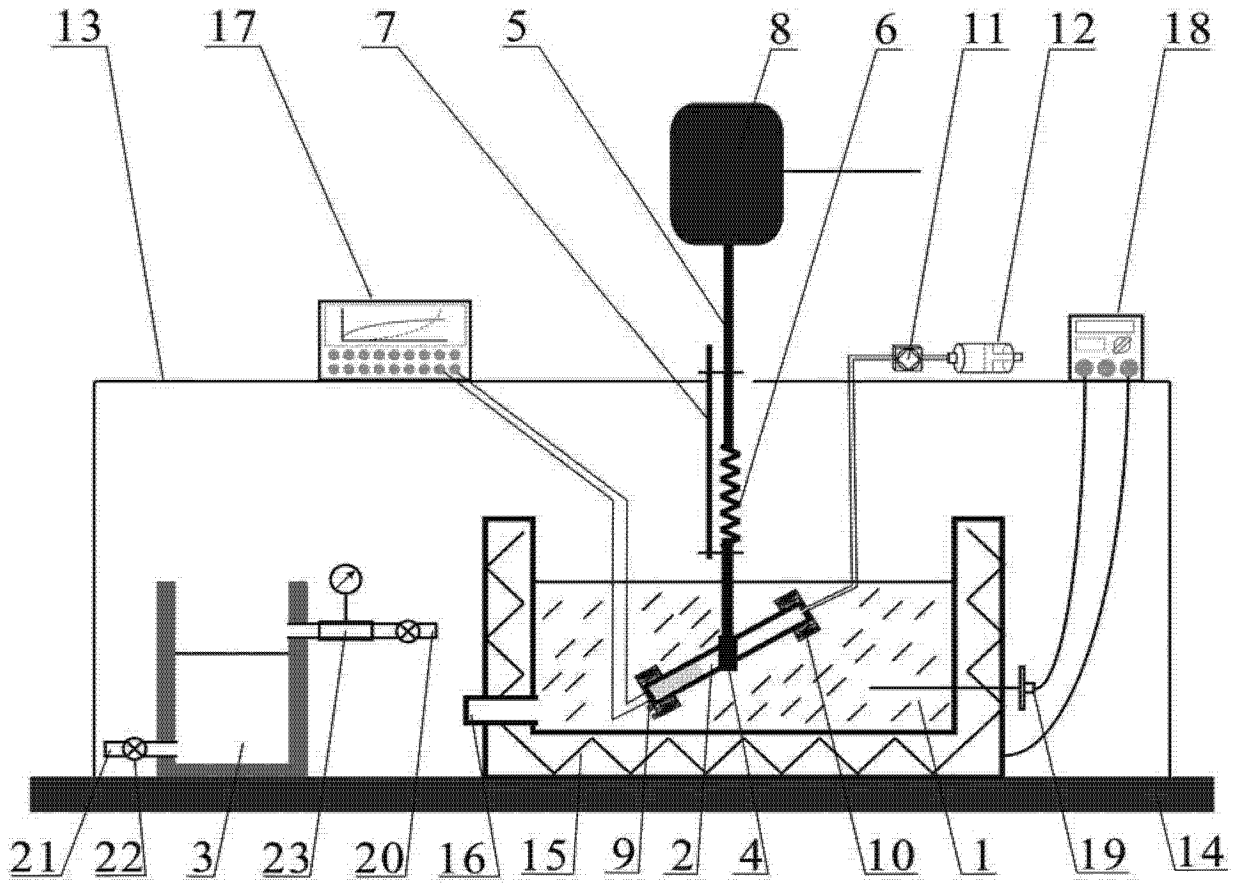


图 1

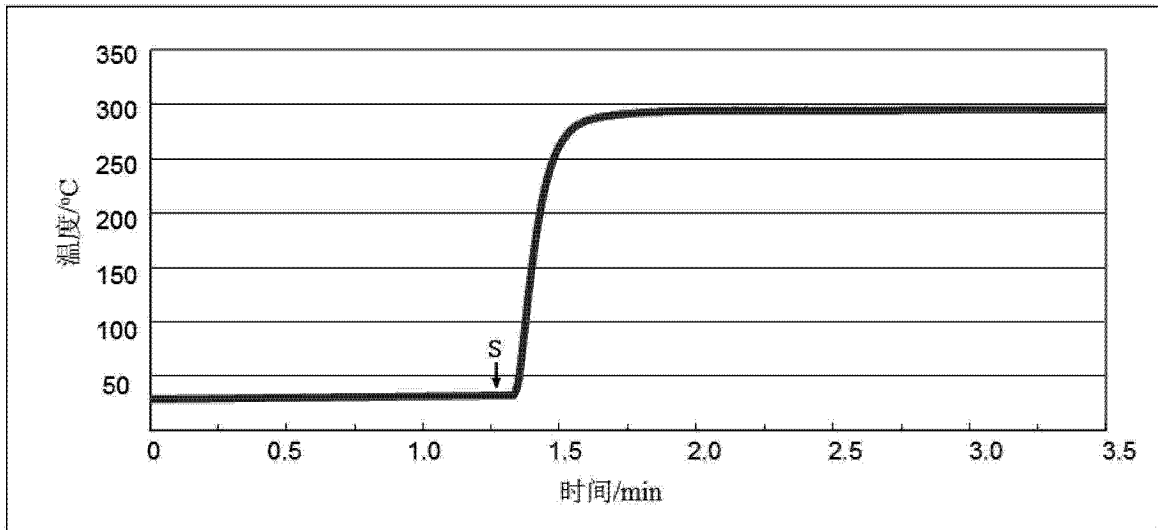


图 2