



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104245653 B

(45)授权公告日 2017.08.25

(21)申请号 201280065289.4

马克·伯格伦 罗伯特·祖布林

(22)申请日 2012.11.08

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司 11240

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104245653 A

代理人 余刚 张英

(43)申请公布日 2014.12.24

(51)Int.Cl.

C07C 45/00(2006.01)

(30)优先权数据

61/558,321 2011.11.10 US

61/577,903 2011.12.20 US

61/614,937 2012.03.23 US

61/643,447 2012.05.07 US

61/667,093 2012.07.02 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.06.27

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/064225 2012.11.08

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/070966 EN 2013.05.16

(73)专利权人 先趋能量公司

地址 美国科罗拉多州

(72)发明人 约翰·亨利 扬·齐格蒙特

(56)对比文件

US 2010/0173982 A1, 2010.07.08,

US 5883266 A, 1999.03.16,

US 3936359, 1976.02.03,

US 5883266 A, 1999.03.16,

US 2484486, 1949.10.11,

US 2008/0091046 A1, 2008.04.17,

US 2010/0137647 A1, 2010.06.03,

US 5118900 A, 1992.06.02,

US 5043520, 1991.08.27,

Homer Adkins, et al..The

hydrogenation of acetoacetic ester and

certain of its derivatives over nickel.《J

Am Chem Soc.》.1930,第52卷第5192-5198页.

审查员 楼兴隆

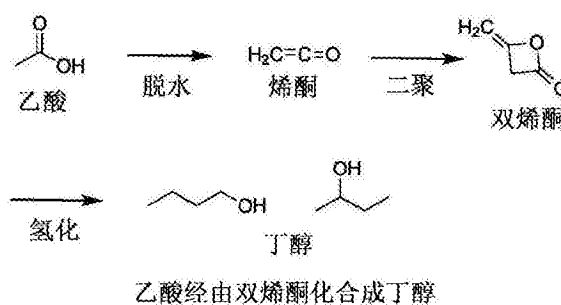
权利要求书2页 说明书44页 附图10页

(54)发明名称

高热燃料和化学品的合成

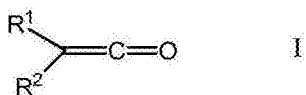
(57)摘要

在一个实施方式中,本申请公开了从合成气和生物质选择性地合成可用作燃料和工业化学品的高级醇和烃的方法。烯酮和烯酮化学连同氢化反应一起用于合成燃料和化学品。在另一个实施方式中,用于形成燃料和化学品的烯酮可以由进而可以由合成气合成的乙酸制备,所述合成气由煤、生物质、天然气等生产。



1. 一种用于制备烷基化合物或烷基化合物的混合物的方法,所述方法包括:

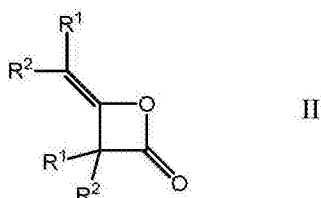
a) 制备式I的烯酮:



其中:

R^1 和 R^2 是H;

b) 使所述烯酮在自加成反应中反应以形成式II的双烯酮;以及



c) 在金属催化剂存在下氢化所述式II的双烯酮以形成所述烷基化合物或所述烷基化合物的混合物,其中,丁醇是产物。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述金属催化剂是过渡金属。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述金属催化剂选自由铜催化剂,镍催化剂,铬催化剂和锌催化剂,或者铜、镍和锌催化剂的混合物组成的组。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中,氢化所述式II的双烯酮形成 β -丁内酯中间体。

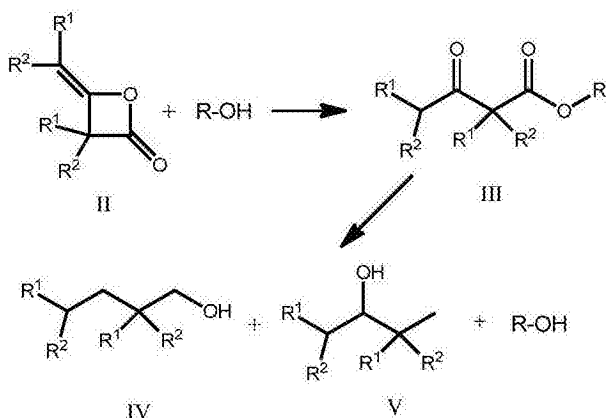
5. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述烷基化合物是选自1-丁醇和2-丁醇或它们的混合物中的 C_4 醇。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述烷基化合物或其混合物被进一步纯化以生产燃料。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述催化剂选自由亚铬酸铜基催化剂、氧化铜氧化锌基催化剂、氧化铝载镍基催化剂和钨基催化剂或它们的混合物组成的组。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中:

a) 所述式II的双烯酮进一步与 R-OH 反应以形成式III的乙酰乙酸酯,其中 R 是 C_{1-6} 烷基;以及



e) 所述式III的乙酰乙酸酯在金属存在下被还原以形成式IV或式V的醇和 R-OH ,或者它们的混合物。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中,步骤e)中的所述金属是过渡金属。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中,所述过渡金属是铜-锌基催化剂。
11. 根据权利要求2所述的方法,进一步包括:
 - a) 将所述式II的双烯酮转化成脱氢乙酸;以及
 - b) 在催化剂存在下还原所述脱氢乙酸以形成包含选自以下各项组成的组中的化合物的组合物:C₇、C₈、C₉、C₁₀、C₁₁、C₁₂、C₁₃和C₁₄烷烃,醇和酮,以及它们的混合物。
12. 根据权利要求11所述的方法,其中,所述组合物包含选自以下各项组成的组中的化合物:2-庚醇、4-庚醇、2,4-庚烷-二醇、庚烷、2-甲基庚烷、3-甲基庚烷、乙基环己烷、3-乙基庚烷、壬烷、壬醇、4-丙基庚烷、4-甲基壬烷、6-甲基十三烷、十一烷、4-壬醇以及它们的混合物。
13. 根据权利要求12所述的方法,其中,所述催化剂是过渡金属催化剂。
14. 根据权利要求13所述的方法,其中,所述方法可以在单个反应器或者两个或更多个反应器中进行。
15. 根据权利要求13所述的方法,其中,所述催化剂选自自由亚铬酸铜钡催化剂、铜基催化剂和锌基催化剂以及它们的混合物组成的组。
16. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述烷基化合物选自自由以下各项组成的组:1-丁醇、2-丁醇、2-戊醇、2-己醇、3-己醇、2-庚醇、4-庚醇、庚烷、3-甲基环己醇、2,6-二甲基-4-庚醇以及它们的混合物。
17. 根据权利要求11所述的方法,进一步包括:
 - a) 将选自包括2-庚醇、4-庚醇、2,4-庚烷-二醇、2,6-庚烷-二醇、2,4,6-庚烷-三醇以及它们的混合物的组中的产物脱水以提供不饱和烃的混合物;以及
 - b) 所述不饱和烃被氢化以形成烃的混合物。
18. 根据权利要求2所述的方法,其中:
 - a) 所述双烯酮被氢化以形成包含丁酸的组合物;
 - b) 所述包含丁酸的组合物被酮化以形成包含4-庚酮的组合物;
 - c) 所述包含4-庚酮的组合物在催化剂存在下被氢化以形成包含4-庚醇及其混合物的组合物;以及可选地
 - d) 所述包含4-庚醇的组合物脱水以形成包含3-庚烯的组合物;以及可选地
 - e) 所述包含3-庚烯的组合物被氢化以形成包含庚烷的组合物。
19. 根据权利要求18所述的方法,其中,所述庚烯进一步用沸石催化剂二聚以形成C₁₄烷基化合物。
20. 根据权利要求18所述的方法,其中,所述包含3-庚烯的组合物通过用沸石催化剂处理进一步异构化成直链和支链庚烯的混合物,并且所述庚烯的混合物被氢化以提供直链和支链庚烷的混合物。
21. 根据权利要求18-20中任一项所述的方法,其中,所有的氢化步骤在单个反应器中或者单个催化剂床中或者单个反应器和单个催化剂床两者中或者催化剂床的混合体中进行。
22. 根据权利要求18所述的方法,其中,反应形成的所述烷基化合物的产物比可以通过在一个或多个反应步骤中调节反应温度而变化。
23. 根据权利要求18所述的方法,其中,所述丁酸通过丙醇的羰基化反应制备。

高热燃料和化学品的合成

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求享有2011年11月10日提交的题名为“Synthesis of Higher Alcohols”的美国临时申请号61/558321、2011年12月20日提交的题名为“Higher Calorific Alcohol and Alkane Fuels and Industrial Chemicals”的美国临时申请号61/577903、2012年3月23日提交的题名为“Synthesis of Hydrocarbon and Oxygenated Fuels and Chemicals”的美国临时申请号61/614,937、2012年5月7日提交的题名为“Selective Syngas Conversion to Butanol”的美国临时申请号61/643447和2012年7月2日提交的题名为“Synthesis of C5and C6Fuels and Chemicals”的美国临时申请号61/667,093的权益，所有这些申请都结合于本文中作为参考。

背景技术

[0003] 石油是交通运输燃料和生产聚合物、塑料、医药、油漆等重要化学品的工业化学品的重要来源。然而，由于经济、环境和政治因素，人们正在找寻除了石油之外的新来源用于生产这些物质。

[0004] 制造工业商品如甲醇的技术是成熟的并且用于由来自甲烷、煤等的合成气生产全球的供应。乙醇通过发酵和由石油生产的乙烯水化而进行生产。由纤维素生产乙醇的技术仍处于开发阶段。人们一直致力于开发由合成气合成乙醇，但仍没有实现令人满意的技术。乙醇作为燃料添加剂以及本身也作为汽车燃料的用途已经日渐增长。乙醇并不具有高燃烧热(30MJ/kg乙醇对45MJ/kg汽油)因而比汽油产生显著较低的行驶里程。对于乙醇的另一个问题是由于其腐蚀性难以通过管道输送乙醇。

[0005] 人们正在尽各种努力寻找经济的发酵工艺方法用于生产也是一种重要燃料替代品和工业化学品的丁醇。然而，这些方法由于每个发酵周期所需时间的经济学，对于这些工艺方法巨量耗水的环境问题和丁醇从发酵混合液中分离的困难连同其对微生物的毒性一起，成为还无法克服的挑战。

[0006] 本发明避免了这些问题，从而成为一种从非石油来源如生物质、煤和天然气合成燃料和化学品的新方法。燃料和化学品，例如，具有四个或更多个碳的醇类和烷烃类的合成生产，为便于与现有汽车和交通运输设施相容的更高能量的燃料提供了潜力。

附图说明

[0007] 图1显示了由乙酸经由双烯酮合成丁醇的典型方法。

[0008] 图2显示了由乙酸经由双烯酮合成高级醇和烃的典型方法。

[0009] 图3显示了由双烯酮经由 β -丁内酯中间体合成丁醇的典型方法。

[0010] 图4显示了由乙酸经由乙酰乙酸酯中间体合成丁醇类的典型方法。

[0011] 图5显示了由合成气合成脱氢乙酸的典型方法。

[0012] 图6显示了由烯酮经由脱氢乙酸合成七碳醇的典型方法。

[0013] 图7显示了由烯酮经由脱氢乙酸合成醇和烃的典型方法。

- [0014] 图8显示了经由通过还原双烯酮而生成的丁酸的酮化合成庚醇和庚烷的典型方法。
- [0015] 图9显示了由乙醇合成2-甲基戊醇的典型方法。
- [0016] 图10显示了由甲基烯酮合成烃的典型方法。
- [0017] 图11显示了由乙醇合成戊醇的典型方法。
- [0018] 图12显示了由乙醇或甲醇合成丁醇-丙醇燃料的典型方法。
- [0019] 图13显示了由甲醇经由还原性羰基化合成高级醇的典型方法。
- [0020] 图14显示了典型的氢化反应器系统。
- [0021] 图15显示了实验室规模合成双烯酮的典型反应器系统。
- [0022] 图16显示了实验室规模合成甲基烯酮二聚体的典型反应器系统。
- [0023] 图17是用于氢化脱氢乙酸的反应器系统的典型描述。
- [0024] 图18是用于烯酮化和氢化反应步骤的反应器系统的典型描述。

具体实施方式

[0025] 在本申请一个实施方式中,提供了一种使用烯酮生成双烯酮,然后通过氢还原而生成醇和烃燃料以及化学原料的工艺方法。在一个方面中,酸如2个碳的乙酸,转化成烯酮,烯酮二聚和还原成具有四个或更多个碳原子的产物,如丁醇、庚醇和其它醇。所产生的醇类包括具有3-9个碳的化合物,如醇类,包括丁醇及其异构体、戊醇及其异构体、己醇及其异构体、庚醇及其异构体等,可以用作所具有的热值更接近汽油的燃料。

[0026] 在另一实施方式中,提供了使用合成气作为原料生产双烯酮然后经由中间体β-丁内酯选择性地氢化成丁醇的工艺方法。烯酮可以由甲醇制备,其可以经过羰基化而生成乙酸并脱水生成烯酮。在另一个方面,本方法提供了双烯酮,然后经由中间体乙酰乙酸酯如甲基乙酰乙酸酯选择性地氢化成丁醇。双烯酮由乙酸通过烯酮二聚很容易生成,烯酮通过乙酸热解产生而乙酸由合成气经由甲醇羰基化进行生产。生产的醇产物如2-丁醇和1-丁醇以及庚醇类,具有的热值比乙醇更接近于汽油。本发明的1-丁醇和2-丁醇产物可以单独或作为混合物使用。

[0027] 本发明还公开了一种用于将烯酮转化成双烯酮、将双烯酮转化成脱氢乙酸(3-乙酰基-2-羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮,“DHAA”)并将DHAA还原成庚醇、庚酮或庚烷以及其它有用的高级醇与烷烃类的工艺方法。双烯酮由乙酸制备,乙酸依次可以通过甲醇羰基化或乙醇氧化进行合成。所产生的醇类,如4-庚醇及其一些异构体和其它产物,例如戊醇及其异构体、己醇及其异构体、丁醇及其异构体、庚烷和其它烷烃类等,其可以用于作为燃料,具有接近汽油且比乙醇和丁醇燃料显著更高的热值。

[0028] 另一个方面,提供了一种使用烯酮、烯酮化和氢化化学将两个碳的乙酸转化成七个碳的产物如庚烷、庚酮和庚醇的工艺方法。合成气转化为乙酸,乙酸经过脱水而生成烯酮并发生二聚而生成双烯酮。双烯酮转换为丁酸,其经过酮化而生成4-庚酮。4-庚酮可以还原成4-庚醇或庚烷以及其它有用的高级醇和烷烃类。所得到的产物,如可用作燃料的4-庚醇和庚烷等,具有接近汽油且比乙醇和丁醇燃料显著更高的热值。在另一个方面中,根据本方法制备的庚醇具有高度选择性,并产生至少60%、65%或80%的庚醇。含四个或更多个碳的醇类和烷烃类的混合物的产品更加适合于通过现有的管道结构输送。

[0029] 本发明还有的另一方面是将乙醇转化成C₅₋₆醇,包括3-戊醇与2-甲基戊醇的工艺方法。在一个实施方式中乙醇经过羰基化而生成丙酸,丙酸经过脱水而生成甲基烯酮,甲基烯酮二聚而生成2-甲基-4-亚乙基-氧杂环丁酮,其经过氢化而生成2-甲基戊醇。在一个实施方式中,乙醇经过羰基化而生成丙酸,丙酸经过酮化而生成3-戊酮,并且3-戊酮经过还原而生成3-戊醇。在输送方法的一个方面中,输送燃料组合物掺混一种汽车燃料。

[0030] 在根据以上的工艺方法制备的每一种产品或产品混合物中,所述产品还可以用作溶剂和工业化学品。此外,这些产品也可以与燃料如汽油、柴油或比如化石燃料或与生物燃料或合成燃料,及其组合进行掺混。

[0031] 定义:

[0032] 除非本文中明确另外指出,使用的术语的含义都是本领域中使用的标准定义。示例性实施方式、方面和变体都在附图和绘图中图示说明,而预想这些实施方式、方面和变体、以及本文所公开的附图和绘图都应当认为是举例说明性的而非限制性的。

[0033] 如本文所用的“烷基”基团是直链的、支链的、环状的、无环的、饱和的或不饱和的、脂族基团或具有碳原子链的醇基团。C₁-C₂₀烷基或C₁-C₂₀链烷醇,例如,都可以包括具有1-20个碳原子的链的烷基基团,并包括,例如,这些基团甲基、乙基、丙基、异丙基、乙烯基、烯丙基、1-丙烯基、异丙烯基、乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基、1,3-丁二烯基、戊-1,3-二烯基、戊-1,4-二烯基、己-1,3-二烯基、己-1,3,5-三烯基,等。例如,烷基团也可以表示为-(CR¹R²)_m-基团,其中R¹和R²独立地是氢或都独立地不存在,例如,m为1-8,并且这种表示法也旨在同时涵盖饱和的和不饱和的烷基团。

[0034] 正如本文使用的“烷基化合物”是包含1-20个碳原子的烷基(C₁-C₂₀烷基),并且包括环状和非环状的烷烃类、烯烃、醇类、酮类、芳烃(例如,苯、甲苯、乙苯等)及其混合物。烷基化合物可以用作化工过程的原料、溶剂或者该烷基化合物可用作燃料或燃料的混合物。这种燃料或燃料的混合物可以进一步与其它燃料或燃料产品组合而形成汽油。烷基化合物的非唯一实例包括丁烷、1-丁醇、2-丁醇、2-戊醇、1-己醇、2-己醇、2-庚醇、4-庚醇、4-庚酮、3-甲基环己醇、2,6-二甲基-4-庚醇及其混合物。本申请的烷基化合物不包括饱和的β-内酯。

[0035] “环基”,如单环基或多环基基团,包括单环的、或线性稠合的、成角度稠合的或桥连的多环烷基或它们的组合。这种环基基团预想包括所述杂环基类似物。环基基团可以是饱和的、部分饱和的或芳族的。

[0036] 链烷醇和醇是具有含羟基的烷基或环状烷基基团的化合物。醇类的实例是甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇(包括1-丁醇、2-丁醇、异丁醇、叔丁醇)、戊醇(及其异构体,包括1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、异戊醇、新戊醇、环戊醇等)和其它高级醇的直链、支链和环状异构体如己醇、环己醇、甲基环己醇、庚醇(包括1-庚醇、2-庚醇、3-庚醇、4-庚醇、异庚醇和其它异构体)、壬醇等。高级醇是具有两个或多个碳的醇。

[0037] “汽油”已知由适于用作火花点火式内燃发动机中的燃料的挥发性烃的复杂混合物组成。通常情况下,汽油在约27℃至约225℃范围内沸腾。汽油可以由单一原组分(blendstock)组成,如来自炼油厂烷基化单元的产物,或它可以包括几种原组分的掺混物。汽油的掺混在本领域中是众所周知的,并且可以包括三至十二个或更多种不同的原组分的组合。掺混过程的优化要考虑到所述原组分和所得汽油二者的多个特性,并可以包括诸如

成本和挥发性、辛烷值、沸点特性和化学组成的不同测定结果的这种特性。尽管烃类通常代表汽油的主要组分,但某些含氧有机化合物可以包括作为汽油组分。在一个方面中,这种含氧有机化合物称之为“氧合物(oxygenate)”或“含氧化合物(oxygenates)”,并是重要的汽油替代品,如乙醇和丁醇。含氧化合物也可用作汽油中的组分,因为它们通常具有高辛烷值,并可以是比高辛烷值烃掺混组分如烷基化物或重整物更经济的汽油辛烷值来源。可以用作汽油掺合剂的含氧化合物包括,但不限于,甲醇、乙醇、叔丁基醇、甲基叔丁基醚、乙基叔丁基醚和甲基叔戊基醚。各种催化剂可以用于本申请中的还原或氢化反应。所用的催化剂可以含有一种或多种过渡金属,例如,钨、钼、铂、铑、镍、铈、镧、铜、锌、铬、镍、铁、钴或它们的组合。催化剂可以含有一种或更多过渡金属与主族元素的组合如例如铂和锡或钨和锡。所述催化剂可以含有促进剂,如氢氧化钡、氢氧化镁等。还原或氢化也可以使用兰尼(雷尼,Raney)型海绵催化剂,如兰尼镍、铜、钴等可选地含有促进剂如铁、钼、铬、钼等进行。

[0038] 还原中所用的催化剂可以具有载体(进行负载,support)或不具有载体。载体催化剂是其中活性金属沉积于载体材料上的催化剂;例如,通过用金属溶液浸泡或润湿载体材料、喷涂或物理混合接着干燥、焙烧和最后如有必要用氢还原而生成活性催化剂进行制备。常用的催化剂载体材料是具有高表面积的多孔固体,如二氧化硅、氧化铝、氧化钛、氧化镁、碳、氧化锆、沸石等。

[0039] 本发明的方法可以包括、由以下组成或者基本上由以下组成:本文中所述方法的基本要素和限制,以及本文中所述的或另外适用于合成有机化学的任何附加或可选成分、组分或限制。

[0040] “合成气”或“合成气体(syngas)”是不同含量的一氧化碳和氢的混合物。合成气可以通过这些物质,例如甲烷、液态烃、煤、生物质等部分氧化而制备。

[0041] “生物质”是从活的或近期活的生物体获得的材料。

[0042] 乙酸可以通过将发酵或将合成气转化成甲醇接着通过其羰基化而生产的乙醇的氧化而制成。合成气可大批量地从生物质、煤、天然气等获得。

[0043] 在一个实施方式中,本发明中所用的乙酸是由合成气制成。合成气可以由煤、天然气或类似的化石燃料制成。在另一实施方式中,本发明所用的乙酸由从可再生资源,如来自玉米芯、柳枝稷、木屑、可回收材料如农业废弃物、填埋材料、工业废弃物、市政固体废物、污水等的生物质制成的合成气而合成。

[0044] 烯酮可以通过文献中所述的各种方法,例如乙酸脱水、丙酮或乙酸酐等热解合成。在一个实施方式中烯酮是由丙酮合成。在另一实施方式中烯酮是从乙酸合成。在一个实施方式中,所产生的烯酮经过二聚而生成双烯酮,其能够在还原步骤中直接使用或存储直至进行还原。

[0045] 在各个实施方式中,提供了从烯酮和双烯酮制备醇类的方法。烯酮经过二聚化而生成双烯酮,其经过还原而生成醇类和碳化合物如烃,这可以用作工业用燃料和化学品。在另一实施方式中,双烯酮经过氢化而生成四个碳的醇。在一个实施方式中,氢化的产物是2-丁醇和1-丁醇的混合物。在另一实施方式中,双烯酮还原的氢化产物是包括丁醇、戊醇、己醇、庚醇的异构体以及高级和低级醇的醇的混合物。这些产品可以直接或纯化后用作燃料。

[0046] 在本发明的产品中所见的产物如丁酸(见以下表5a)具有比醇和烃更低的热值,但高度适用于通过烯酮化和氢化反应转化成七碳庚醇和庚烷以及其它高能量燃料和有用化

学品。

[0047] 在其它实施方式中,提供了由烯酮和双烯酮经由 β -丁内酯(BBL)制备醇的方法。烯酮经过二聚而生成双烯酮,双烯酮经过氢化而生成BBL,其经过氢化而生成丁醇。在一个实施方式中,双烯酮经过氢化而生成BBL,其经过氢化而生成丁酸或丁醇、丁酸及其酯的混合物。在一个实施方式中,双烯酮经过氢化而生成包括三个碳的高级醇和高级醇的混合物。在本实施方式的一个变体中,双烯酮经过氢化而生成高级醇和烷烃的混合物。在另一实施方式中,双烯酮与醇反应而生成乙酰乙酸酯,其经过氢化而生成丁醇。在一个实施方式中,双烯酮转化成乙酰乙酸甲酯并还原而生成丁醇类产品如2-丁醇和1-丁醇连同甲醇一起的混合物。在一个实施方式中双烯酮通过丁醇和双烯酮的反应而转化成乙酰乙酸丁酯并还原而生成丁醇类产品如2-丁醇和1-丁醇的混合物。在一个实施方式中双烯酮转化成乙酰乙酸甲酯并原位还原而生成丁醇类产品如2-丁醇、1-丁醇和甲醇的混合物。

[0048] 在一个实施方式中,双烯酮通过丁醇和双烯酮的反应转化成乙酰乙酸丁酯并原位还原而生成丁醇类产品如2-丁醇和1-丁醇的混合物。BBL可以通过双烯酮还原,通过氧化和丙烯羰基化或通过乙醛与烯酮反应进行制备。在一个实施方式中双烯酮还原成BBL并随后还原成丁酸用兰尼镍进行。

[0049] 在一个实施方式中,双烯酮还原成BBL随后还原成丁醇采用购自Johnson Matthey称为CZ29/2T催化剂的铜锌催化剂进行。在一个实施方式中双烯酮还原成BBL随后还原成丁醇用镍/氧化铝催化剂进行。在一个实施方式中,双烯酮的还原在催化剂存在下于50-350°C的温度下进行。在一个实施方式中,双烯酮的还原用购自Johnson Matthey称为CZ29/2T催化剂的铜锌催化剂进行。双烯酮还原所需的氢压力可以为10-1600psi。在一个实施方式中,双烯酮的还原在200-500psi的压力范围内进行。

[0050] 在一个实施方式中BBL还原成丁醇用购自Johnson Matthey称为CZ29/2T催化剂的铜锌催化剂进行。在另一个方面中,BBL还原成丁醇用镍/氧化铝催化剂进行。在另一个方面中,BBL的还原在50-350°C的温度下在催化剂存在下进行。BBL还原的氢压力可以为10-1600psi。在一个实施方式中BBL的还原在200-500psi或更优选300-500psi的压力范围内进行。

[0051] 在一个实施方式中,所产生的烯酮经过二聚而生成双烯酮,其能够原位转化成脱氢乙酸(DHAA)并氢化而生成高级醇和烃。在一个变体中,使用铜基(copper based)催化剂如亚铬酸铜基催化剂,甲醇用作氢源。在另一个方面中,双烯酮在一个单独的工艺步骤中转化为DHAA,其随后还原而生成庚醇产物,其可以纯化成燃料级组成。在另一方面中,由双烯酮原料合成的醇混合物产品经过脱水而获得不饱和烃的混合物,后者进而氢化而生成烃混合物。在另一个方面中,DHAA在催化剂存在下经过氢化而生成醇和烃的混合物。在上述的一个方面中,所述燃料组合物是酮类、醇类和烷烃类的混合物。在上述的一种变体中,酮类、醇类和烷烃类的相对比率可以通过改变氢化和/或脱水反应的温度而进行调节。在上述的另一个方面中,4-庚酮还原、4-庚醇脱水和还原而生成庚烷,都在相同的催化剂床上进行。

[0052] 在另一实施方式中,从还原DHAA合成的醇混合物产品直接在单一的工艺过程步骤中转化成烃。在一个实施方式中,DHAA还原采用亚铬酸铜钼促催化剂(Cr_2CuO_4 、 CuO 、 BaO 、石墨、 CrO_3 、 Cr_2O_3)进行。在另一个方面,还原反应可以通过铜锌催化剂进行。后者的实例是购自Johnson Matthey称为CZ29/2T催化剂的催化剂。在另一个方面中,DHAA的氢化可以在2%

的氧化铝载钨催化剂上进行。在另一个方面中,DHAA的还原在50-350℃的温度下并在催化剂存在下进行。DHAA还原所需的氢压力可以为10-1600psi。在一个实施方式中,DHAA的还原在200-500psi的压力范围内进行。在另一个方面中,DHAA的还原在300psi的氢压力下于300℃下;或在200℃于300psi氢压力下进行。在另一实施方式中,DHAA可以氢化成4-庚酮,4-庚酮和4-庚醇的混合物或氢化成4-庚醇。在一个实施方式中,醇使用 γ -氧化铝、ZSM-5或类似试剂脱水而获得不饱和烃的混合物而生成的不饱和烃产物,进而氢化而生产烃混合物。

[0053] 在另一实施方式中,提供了制备醇、酮和烷烃的方法。烯酮经过二聚而生成双烯酮,双烯酮经过氢化而生成丁酸。丁酸经过酮化而生成4-庚酮,其经过还原而生成4-庚醇,4-庚醇可以进一步转化成庚烷,庚烷可以单独或作为化合物的混合物用作燃料、溶剂和化学品工业。在另一个方面,烯酮化提供了4-庚酮至少85%、95%、98%或99%的转化率。在另一个方面中,含4-庚酮的组合物的氢化提供了含丁醇和4-庚醇的混合物。在上述的一个方面中,4-庚酮的氢化提供的组合物富含4-庚醇。在另一个方面中,这种氢化催化剂,如4-庚酮的氢化,包含过渡金属或两种或多种过渡金属的混合物。在另一个方面中,所述催化剂是亚铬酸铜钨促催化剂或铜和锌基催化剂。在上述的一个方面中,含4-庚酮、4-庚醇、3-庚烯或其异构体和庚烷或其混合物的混合物,可以用作燃料,或进一步与汽油掺混而形成混合燃料混合物。在上面的方法一个方面中,形成的直链和支链庚烷由以下组成:1-庚烯、2-庚烯、3-庚烯、3-甲基-3-己烯、3-甲基-2-己烯、3-甲基-1-己烯、3-甲基-4-己烯及它们的混合物。在另一个方面中,沸石是ZSM-5催化剂。在该方法的另一个方面中,催化剂是氧化铝载镍催化剂。在上述方法的另一个方面中,还原或氢化、脱水、氢化和异构化的步骤在单个反应器中或反应容器中使用相同的催化剂和催化剂床、或催化剂的混合物并使用相同的催化剂床而进行。

[0054] 在另一实施方式中,丁酸经过酮化而生成含有4-庚酮和一些未反应的丁酸的产品,其经过氢化而生成4-庚醇和丁醇。这种产品可以直接或纯化后为有用的化学制品之后用作燃料、溶剂或有用的工业化学品。在另一个方面中,双烯酮经过还原而生成丁酸,丁酸转化成4-庚酮。4-庚酮经过还原而生成4-庚醇。4-庚醇则可以进行脱水和还原而生成庚烷。在另一个方面中,在同一反应器中使用催化剂和氢,4-庚酮氢化成4-庚醇,脱水而生成庚烯,以及庚烯经过还原而生成庚烷。

[0055] 在另一实施方式中,丁酸由 β -丁内酯合成,而 β -丁内酯从其它原料,如丙烯、乙醛和烯酮等进行合成。在一个实施方式中,丁酸由正丙醇羰基化而合成。在另一实施方式中,丁酸由正丙醇羰基化合成而正丙醇由乙醇羰基化和丙酸产物随后还原而获得。在上述的一个方面中,烷基化合物进一步进行纯化而生产具有比乙醇更高的热值的燃料。

[0056] 在一个实施方式中,4-庚酮氢化成4-庚醇,4-庚醇转化为庚烷而所形成的庚烷异构化而生成支链烃的混合物。在这个实施方式的一个变体中,富含支链烃的产品用作燃料。在另一实施方式中,在4-庚酮还原/脱水/氢化而生成庚烷中所用的催化剂是氧化铜/锌催化剂。

[0057] 在一个实施方式中,醇脱水而产生不饱和烃的混合物,其进而经过氢化而生成烃的混合物。在另一实施方式中,醇使用生成不饱和烃产物的 γ -氧化铝、ZSM-5或类似试剂进行脱水而得到不饱和烃的混合物,其由此经过氢化而生成支链烃产物的混合物。在另一实施方式中,醇脱水和还原而生成的产品含有直链饱和烃,经过在沸石催化剂上异构化而产

生支链烃的混合物。在另一实施方式中,庚醇经过脱水和还原而生成含有直链烃如庚烷的产物,其在沸石催化剂如ZSM-5上反应而获得C₁₄烃的混合物。在一个实施方式中,4-庚酮的还原采用亚铬酸铜钡促催化剂(62%-64%Cr₂CuO₄、22%-24%CuO、6%BaO、0-4%石墨、1%CrO₃、1%Cr₂O₃)进行。在另一个方面中,4-庚酮的还原可以通过铜锌催化剂进行。后者的实例是购自Johnson Matthey称为CZ29/2T催化剂的催化剂。4-庚酮还原所需的压力可以为10-1600psi。在另一个方面中,4-庚酮还原在200-500psi的压力范围内进行。在另一个方面中,4-庚酮还原是在50-350℃的温度下于催化剂存在下进行。在一个方面中,该反应在175-350℃的温度下进行。在一个实施方式中,4-庚酮的还原使用压力300psi的氢在300℃下或300psi在200℃下进行。

[0058] 在一个实施方式中,丁酸在固体催化剂上反应而生成4-庚酮。在一个变体中,丁酸在 γ -氧化铝上反应而生成4-庚酮。在另一个变体中,固体载体由金属氧化物进行掺杂。这种变体的实例是掺杂氧化镧的 γ -氧化铝催化剂。在其它实施方式中,丁酸在氧化铈、氧化镁、水滑石、沸石等上反应而生成4-庚酮。

[0059] 在一个实施方式中,4-庚酮可以通过氢化-脱水步骤的工艺过程在双功能Pt/Nb₂O₅催化剂上转化成直链庚烷。在另一实施方式中,4-庚醇可以使用 γ -氧化铝催化剂脱水成庚烯,庚烯可以在钨催化剂的存在下还原而生成烃。在一个实施方式中,支链烃可以通过4-庚醇在沸石催化剂上脱水-异构化而获得。在另一实施方式中,4-庚酮可以在Amberlyst催化剂存在下发生低聚而生成C₁₄不饱和化合物的混合物,其转化为柴油燃料和喷气燃料。在上述方法的一个方面中,所述沸石是ZSM-5催化剂。在另一方面中,上述方法提供了直链和支链烃的混合物。

[0060] 在一个实施方式中,4-庚醇通过合成烯酮、二聚烯酮生成双烯酮并氢化双烯酮生成丁酸而制备。丁酸通过氧化铈-氧化钨催化剂酮化而生成4-庚酮,4-庚酮再还原成庚醇。在另一实施方式中,以上所形成的4-庚醇可以进行脱水而生成烃燃料。

[0061] 在各种实施方式中,提供了制备C₅和C₆醇和其它产品如烷烃和酮的方法。在一个实施方式中,乙醇经过羰基化而生成丙酸,丙酸经过脱水而生成甲基烯酮。甲基烯酮经过二聚和氢化而生成醇产物。在一个方面中,乙醇通过使用烯酮和氢化化学转化成2-甲基戊醇。乙醇经过羰基化而生成丙酸,丙酸可以脱水而生成甲基烯酮,其二聚而生成甲基烯酮二聚体。甲基烯酮的二聚体经过氢化而生成2-甲基戊醇。在另一方面中,所述醇产物2-甲基戊醇经过脱水而产生不饱和烃的混合物,其进而进行氢化而生产烃的混合物。

[0062] 在一个实施方式中,乙醇经过羰基化而生成丙酸,丙酸经过酮化而生成3-戊酮。3-戊酮经过氢化而生成3-戊醇。在一个方面中,所述工艺过程中所用的乙醇是由合成气通过甲醇羰基化和所得乙酸氢化生成乙醇而进行生产。在另一实施方式中,所述工艺过程中使用的乙醇由糖、淀粉或生物质的发酵制成。乙醇也可以由纤维素原料或由石油原料生产。

[0063] 氢化反应所需的压力可以为10-1600psi。在一个方面中,还原在200-500psi的压力范围内进行。在另一方面中,还原在50-350℃的温度在催化剂存在下进行。在另一方面中,氢化使用压力300psi下的氢和300℃或在300psi下和200℃而进行。在另一实施方式中,2-甲基戊醇可以通过 γ -氧化铝催化剂脱水成2-甲基戊烯,其在氢化催化剂存在下还原而生成烃。

[0064] 在一个实施方式中,用作汽油组分的支链烃可以通过2-甲基戊醇在沸石催化剂上

脱水的步骤而获得。在一个实施方式中,合成燃料的方法包括乙醇羰基化生成丙酸,丙酸经过脱水而生成甲基烯酮,甲基烯酮二聚而生成双烯酮类似物的步骤。双烯酮类似物进一步二聚而生成四烯酮加成物,四烯酮加成物还原而生成C₁₁和C₁₂醇,所述醇可以进行脱水而生成燃料。在上述工艺方法的一个方面中,甲基烯酮由丙酸制备。在另一方面中,丙酸通过乙醇羰基化而制备。在上述方法的一个方面中,乙醇可以通过发酵工艺方法,或通过乙酸氢化而获得。在另一方面中,用于(E)和(Z)-4-亚乙基-3-甲基氧杂环丁烷-2-酮氢化的催化剂是过渡金属,或两种或多种过渡金属的混合物。在另一方面中,所述催化剂是铜和锌基催化剂或亚铬酸铜钨促进催化剂。在上述方法的另一方面中,所述方法提供了C₆₋₇酮、醇、烷烃及其混合物。在另一方面中,所述酮、醇和烷烃的比率可以通过调节氢化反应的温度而改变。

[0065] 在一个变体中,提供了制备燃料的方法,包括羰基化乙醇生成丙酸,丙酸氢化生成丙醇并进料至羰基化乙醇的反应混合物而生成丙酸和丁酸的混合物,所述混合物经过还原而生成丙醇和丁醇燃料混合物的步骤。在另一方面中,乙醇用一氧化碳和氢同系化(容许, homologate)而生成丙醇,丙醇用一氧化碳和氢同系化而生成丁醇,通过将第一步骤的丙醇产物进料返回至所述乙醇同系化混合物中而产生用作燃料的丙醇和丁醇的产物混合物。在另一实施方式中丁醇可以通过甲醇至乙醇至丙醇至丁醇的还原性羰基化级联而获得。

[0066] 在一个变体中,所述化合物可以通过图1、图2、图3、图4、图5、图6、图7、图8、图9、图10、图11、图12或图13中所概述的步骤进行合成。

[0067] 实验

[0068] 以下方法步骤可用于制备本申请的化合物。在制备这些化合物中所用的起始原料和试剂商购自商业供应商如Sigma Aldrich, Alfa Aesar等,或通过本领域普通技术人员公知的方法进行制备,以下这些方法步骤描述于这些文献中,如Fieser and Fieser's Reagents for Organic Synthesis, vols.1-17, John Wiley and Sons, New York, N.Y., 1991; Rodd's Chemistry of Carbon Compounds, vols.1-5和增刊(supps.), Elsevier Science Publishers, 1989; Organic Reactions, vols.1-40, John Wiley and Sons, New York, N.Y., 1991; March J.: Advanced Organic Chemistry, 4th ed., John Wiley and Sons, New York, N.Y.; 以及Larock: Comprehensive Organic Transformations, VCH Publishers, New York, 1989。标准有机化学反应可以通过使用许多不同试剂,例如,文献Larock: Comprehensive Organic Transformations, VCH Publishers, New York, 1989中描述的那些而实现。

[0069] 样品在配备尺寸30m×250μ×1.4μ的JW1DB624柱的Agilent 68905973GCMS系统上进行分析。所述方法跑柱流量为1mL/min,炉温在前2min为40℃,随后以温度变速10℃/min升至240℃,并保持10min。所述溶剂延迟设定为5分钟。化合物的化学识别通过在GCMS上对照NIST2011库的质谱定性分析,以及通过对照商业标准品的保留时间对比进行确认。具有挥发性醇的样品的分析在Gowmac GC系统上使用Hayesep Q柱并以He和氮作载气进行。柱温为180℃,探测器温度为150℃,注射器温度为150℃,样品阀温度为105℃,检测器电流107mA且注射量为1μL。气体样品在Varian Micro-GC仪上进行分析。此外,一些产品混合物因为存在低级醇而通过将其溶解于二氯甲烷中,加入过量的二异丙基乙基胺(DIEA)、二甲基氨基吡啶(DMAP)和乙酰氯或乙酸酐将所述醇混合物衍生化而进行分析。在将所述反应混合物静置30min后,通过GCMS进行分析。低分子量醇分析的实验如下进行:所述反应的液体产物(30

μL) 溶解于1mL二氯甲烷中,用10μL注射器增量加入DIEA,直到介质呈碱性,加入2mg DMAP,接着加入乙酰氯。将所述溶液静置约半小时,直至醇酯化成其乙酰衍生物。所得的混合物在GCMS上进行分析而给出含有乙酸乙酯、乙酸异丙基酯、乙酸丁酯和乙酸仲丁酯的混合物。这些值代表样品中乙基、异丙基、丁基醇类的大致百分比。

[0070] 以下一些表显示了所示混合物热值的理论估算值。分析所使用的热值发表于NIST网站可获得的文献中,网址为www.nist.gov。对于像2-庚醇和4-庚醇的这些没有现成热值可供使用的分子的热值(异构体的燃烧热量),在计算中使用了比如1-庚醇异构体的热值。GCMS NIST谱库匹配的质量都列在表的最后一列中。用于氢化反应的装置使用可获自诸如Swagelok, Omega engineering等公司的标准管道和部件和仪器仪表自制而成。玻璃器皿商购或自作而成。

[0071] 双烯酮按照工业规模由乙酸脱水成烯酮而生产。其可以从不同的其它原料包括乙酸酐、丙酮、乙酰卤等进行合成。烯酮通过热降解丙酮并在低温下二聚成双烯酮而产生。DHAA以商业规模由双烯酮生产并进行市售。

[0072] 实验1:双烯酮的合成:反应器系统(图15)安装于工作良好的通风柜内。丙酮蒸气进料流通过将氩气通过填充满丙酮的玻璃起泡器,然后将其传递至长度47cm且内径22mm的竖直中空石英管的顶部而产生。在石英管的下部(距底部5cm)放置于每英寸45个孔、直径20mm且厚度0.1cm的可拆除二氧化硅泡沫整料盘中。所述盘由内置石英玻璃料支撑于反应器内部而所述盘的温度采用置于位于所述玻璃料之下的玻璃袋内的外部热电偶进行测定。石英管放置于圆筒炉中,所述圆筒炉中温度采用PID控制器进行控制。来自石英管的烯酮通过冷凝器用冷水冷却(支承附着于底部接受冷凝液的接收器的刻度量筒),接着通过串联连接并填充丙酮且浸没于干冰/丙酮浴中的3个圆柱形气体捕集阱。在管道的末端安装的第四个玻璃捕集阱填充丙酮,保持室温,出口管放置于通风橱排气孔中。

[0073] 鼓泡器和三个玻璃筒捕集阱每个都装入300mL无水丙酮(99.5%),而这些捕集阱都浸没于温度为-72℃的干冰/丙酮浴中。第四个玻璃捕集阱室温下充入150mL丙酮。所述冷凝器连接至来自独立水/冰浴的循环冷水(8-12℃)。炉子温度设定于620℃,并将氩气以0.7-1.0L/min的流速通过装有丙酮的鼓泡器,从而向石英管反应器递送丙酮蒸气。鼓泡器中的丙酮温度通过水浴维持于约40℃。炉温保持于620-670℃的范围,保持所述反应器中二氧化硅泡沫盘的温度于470-510℃。在4小时将丙酮流蒸气连续通过所述石英反应器之后,所述炉关停从而将氩气流量减少到0.1L/min。当石英管达到室温时,氩气流量停止,所述反应器系统包括浸没于干冰/丙酮浴中的3个玻璃圆筒捕集阱静置过夜。收集来自三个捕集阱的丙酮溶液并在真空下25-30℃的温度范围蒸掉溶剂。将所得的暗红色浓缩物在真空下55-70℃下使用冷指形器(用丙酮/干冰冷却)进行蒸馏而所形成的白色固体熔化到单独的烧瓶中而获得淡黄色液体,称重16.5g,包括75%的双烯酮,16%的乙酸酐和5%的乙酸。所述双烯酮无需进一步纯化就直接用于下一个步骤中。

[0074] 双烯酮还原:

[0075] 实验2:双烯酮还原62小时(间歇式反应器):所述还原反应在由1/2"直径的不锈钢管构成并在底部配备球阀而在顶部配备联管四通的氢化反应器(Swagelok parts)中进行。热电偶(顶臂)、支承压力表和泄压阀的侧臂和球阀连接至所述四通的三个臂上且第四(底部)臂连接至所述不锈钢管顶部。所述管用加热绳缠绕并围绕所述加热绳缠绕绝热材料。反

反应器底部上的球阀连接到浸没于连接至1/16"管的冷水浴中的3"长1/8"管、所述1/16"管支承球阀和针阀而收集所述反应器的液体样品。

[0076] 方法步骤:称取10.5g铜/锌催化剂CZ29/2T (Johnson Matthey) 并装入所述氢化反应器中。将5%氢在氩气中的混合物在180℃的温度下按照0.8L/min通过所述催化剂床约18小时从而还原所述催化剂。停止加热并使催化剂冷却。在手套袋中氩气氛下将催化剂从反应器中移出,并放置于瓷蒸发皿中并将0.7mL双烯酮逐滴加入到催化剂粒料中。所述润湿的催化剂颗粒倾倒回反应器中,将所述反应器密封,从手套袋中取出,并每次用氩气和氢气吹扫3次,然后填充氢至约1100psi的压力。开始加热且催化剂床的温度约209℃。所述氢化继续约62小时之后,反应器冷却,从反应器底部收集液体样品。所述样品的GCMS分析表明,反应中形成了高级醇,包括1-丁醇、2-丁醇、2-戊醇、己醇异构体、甲基环己醇、庚醇异构体等。所形成的高级醇的GCMS定性分析结果列于表1中,还提出了混合物热值的理论估算。除了GCMS中的主要醇峰之外,也观察到指示形成酯、烃和其它含氧碳化合物的峰。

[0077]

化合物	GC保留时间, min	面积%	分子量	Δc 液体 KJ/g	归一化 Wt.	Wt. 分数	Δc 液体 KJ/Kg	能量/化合物	NIST Δc 液体 KJ/mol
2- 丁醇	5.6	6.5	74	35.9	481	7.6	35946	17290000	2660

[0078]

1- 丁醇	6.9	8.2	74	36.1	606.8	9.6	36081	21894000	2670
2- 戊醇	7.5	15.8	88	37.8	1390.4	22.0	37841	52614000	3330
2- 己醇	8.7	2.2	102	39.1	224.4	3.5	39059	8764800	3984
己醇	11	1.37	102	39.1	139.74	2.2	39059	5458080	3984
4- 庚醇	11.2	4.4	116	40.0	510.4	8.1	39974	20402800	4637
2- 庚醇	11.5	4.3	116	40.0	498.8	7.9	39974	19939100	4637
3- 甲基环己醇	12.5	17.7	116	40.0	2053.2	32.5	39974	82074900	4637
2,6- 二甲基-4-庚醇	13.2	2.9	144	41.3	417.6	6.6	41292	17243400	5946
总计					6322.34	100.0	349200	2.46E+08	
					平均能量/kg 燃料			38859.2	

[0079] 表1. 双烯酮62h还原的产物及所述混合物的能量估算值

[0080] 实验3:双烯酮还原1天:将10g铜/锌催化剂粒料CZ29/2T (Johnson Matthey) 装入

不锈钢管、固定床氢化反应器(如上所述)并在180℃下5:95氢:氩流中过夜还原。在18h后,将催化剂冷却到室温温度,并倾倒入氩气下手套袋中的平瓷盘中。向所述催化剂粒料逐滴加入1mg双烯酮将其尽可能均匀润湿。所述反应器重新密封,从手套袋中取出,用氩气吹扫三次,用氢吹扫两次,然后充氢至1100psi。温度升高到67℃并使之静置4小时。气体样品取样进行CO₂和CO分析表明CO为2.55%而CO₂为0.5%。停止加热,所述反应器允许室温下静置过夜。次日早上,恢复加热,温度升高到210℃。所述反应吸收氢从1200psi的压力下降到940psi,因此按需要填充氢,以保持压力于1045-1240psi的范围内。在210℃下加热4.5小时后,通过冰水浴冷却取样口并停止加热从而对液体样品取样。所生成的高级醇的GCMS定性分析如表2中所示,并也提出了混合物热值的理论估算。产物的混合物表明双烯酮完全转化,所形成的高级醇面积占48%,其中1-丁醇和2-丁醇合计占9.4%。

[0081]

化合物	GC保留时	面积%	分子量	Δc 液体 KJ/g	归一化 Wt.	Wt.分数	Δc 液体 KJ/Kg	能量/化合物	NISTΔc 液体 KJ/mol
-----	-------	-----	-----	------------	---------	-------	-------------	--------	------------------

[0082]

	间, min								
2- 丁醇	5.6	5	74	35.9	370	7.6	35946	13300000	2660
1- 丁醇	6.9	4.4	74	36.1	325.6	6.6	36081	11748000	2670
2- 戊醇	7.5	11.9	88	37.8	1047.2	21.4	37841	39627000	3330
2- 己醇	8.7	3.7	102	39.1	377.4	7.7	39059	14740800	3984
己醇	11	0.54	102	39.1	55.08	1.1	39059	2151360	3984
4- 庚醇	11.2	3.14	116	40.0	364.24	7.4	39974	14560180	4637
2- 庚醇	11.5	2.6	116	40.0	301.6	6.2	39974	12056200	4637
3- 甲基环己醇	12.5	12.4	116	40.0	1438.4	29.4	39974	857498800	4637
2,6- 二甲基-4-庚醇	13.2	4.3	144	41.3	619.2	12.6	41292	25567900	5946
总计					4898.72	100.0	349200	191250140	
					平均能量/kg 燃料			39040.8392	

[0083] 表2. 双烯酮4.5h还原混合物的产物及所述混合物的能量估算值。

[0084] 实验4: 双烯酮减少30分钟: 8.44g氧化铜-锌基催化剂Pricat CZ29/2T (Johnson Matthey) 置于所述氢化反应器,并用氩气吹扫三次,接着用5% H₂/氩气流以1L/min吹扫过

夜。所述反应器(催化剂床)的温度在还原期间处于170-210℃范围内。在氩气中的5%氢用0.4L/min温度为160-180℃的纯氢流代替40分钟。停止加热,所述反应器用5%氢流冷却。所述反应器放置于氩气之下的手套袋内并去除催化剂,小心用1mL双烯酮逐滴滴加润湿。用双烯酮润湿的催化剂随后放回反应器中并将反应器密封,从手套袋中取出,并用氩气吹扫三次。氢压力设定为1100psi并开始加热。所述温度因为反应吸氢从室温度迅速上升至约188℃。在温度达到之后停止加热约30分钟,压力处于1180-930psi之间。反应器蒸汽使用冰水浴冷凝成液体,并对GCMS收集和采样。样品的GCMS分析表明,所述反应中生成高级醇,包括1-丁醇、2-丁醇、2-戊醇、己醇、庚醇和甲基环己醇等。所形成的高级醇的GCMS定性分析如表3中所示,还提出了混合物热值的理论估算。除了GCMS中的主要醇峰之外,这些峰也据观察表明生成了酯、烃和其它含氧碳化合物。所形成的高级醇的GCMS定性分析结果列于表3中,并也提出了混合物热值的理论估算。据观察,双烯酮完全转化,44%的高级醇中有9%是1-丁醇和2-丁醇。

[0085]

化合物	GC 保留 时间, min	面 积%	分 子 量	Δc 液 体 KJ/g	归 一 化 Wt.	Wt. 分数	Δc 液体 KJ/Kg	能量/化合 物	NISTΔc 液 体 KJ/mol
2-丁醇	5.6	3.8	74	35.9	281.2	6.4	35946	10108000	2660
1-丁醇	6.9	4.8	74	36.1	355.2	8.1	36081	12816000	2670
2-戊醇	7.5	11.3	88	37.8	994.4	22.5	37841	37629000	3330
2-己醇	8.7	0.93	102	39.1	94.86	2.2	39059	3705120	3984
己醇	11	0.4	102	39.1	40.8	0.9	39059	1593600	3984
4-庚醇	11.3	3.7	116	40.0	429.2	9.7	39974	17156900	4637
2-庚醇	11.5	2.2	116	40.0	255.2	5.8	39974	110201400	4637
3-甲基 环己醇	12.5	16.9	116	40.0	1960.4	44.4	39974	78365300	4637
2,6-二 甲基-4- 庚醇	13.3		144	41.3			41292		5946
总计					44411.26	100.0	349200	171575320	
					平均能量/kg 燃料			38894.8554	

[0086] 表3.双烯酮0.5h还原混合物的产物及所述混合物的能量估算值。

[0087] 实验5:连续流反应器系统中铜-锌催化剂上的双烯酮还原:氢化进行于由1/2"直径的不锈钢管构成并在底部配备球阀且顶部配备1/4"不锈钢联管四通接头的钢管反应器(参见图14)(由Swagelok部件制成,容积16mL)。热电偶连接至四通头顶臂而一个(四通头)侧臂上附带压力计、安全阀和球阀。所述1/4"联管四通头的另一侧臂连接至附连Gilson 307HPLC泵的1/16"管。所述1/16"管进入反应器内并向下延伸直至其正好处于催化剂床上方。联管四通头的底臂附连至1/2"不锈钢管的顶部。第二热电偶安装于中间部分,以测量内部温度。所述管缠绕上加热绳,并围绕加热绳缠绕上绝热材料。第三热电偶置于加热绳之下。所有这三个热电偶连接到数字显示器。反应器底部上的球阀连接至一匝连接至底部具有液体冷凝物排放口且顶部附近具有带出未冷凝气体的排气口的2"长度的1/4"管的1/8"不锈钢管。这匝管和下部分分别用冰水冷却并起到收集液体的捕集阱的作用。排气口的端部具有球阀且所述液体收集端具有针形阀,使之可以缓慢打开而收集液体样品。所述冷凝器的气体出口,包括用于气体取样的端口,连接到使之可以控制反应器压力的背压表,其进而连接至将反应器气体经由管道排放至通风橱的流量计。

[0088] 方法步骤:6.5g CuO-ZnO催化剂(Unicat,LS-402,5×2mm)置于所述反应器中并在顶部覆盖1.0g玻璃珠。所述反应器用氮气接着用5%H₂/氮流以0.4L/min吹扫过夜,反应器温度190-195℃,然后用0.4L/min的纯氢流在195℃下代替5%H₂/氮流进行1小时。所述反应器最初加热至210℃,氢压力设置至多达300psi,氢流量为0.3L/min且HPLC泵打开以0.05mL/min的速率泵入双烯酮(GC:95.1%双烯酮,3.5%乙酸,0.7%乙酸酐)。所述实验以温度梯度210-230℃(反应中部的催化剂温度)进行2.3小时并收集反应混合物的样品进行GS-MS分析(在乙酸甲酯中)。在Gowmac GC上挥发性产物相对于定量标准的GC分析表明样品S3、S5、S8含有约31%-32%的异丙醇和大约4%的乙醇,每种都以体积计。所形成的产物的GCMS定性分析如表4中所示,还有基于所述GCMS色谱图的样品混合物2(S2)的热值估算值如表4a中所示。

[0089]	反应器温度, °C	205	217	224	224	209
	工艺过程时间, min	59	79	99	119	139
	(样品编号)(样品重量, 克)	(S2) (0.33g)	(S4) (0.32g)	(S6) (0.43g)	(S8) (0.40g)	(S10) (0.54g)
	GCMS 面积%					
	2-丁酮	1.3	1.1	1.0	0.8	0.8
	2-丁醇	29.5	26.7	25.1	22.3	20.7
	1-丁醇	42.9	46.2	43.9	39.8	37.2
	2-戊醇	2.1	1.8	1.7	1.8	1.7

[0090]	双烯酮	0.6	0.9	0.7	痕量	0.4
	丁酸异丙酯	2.5	2.6	9.7	5.3	5.7
	4-庚醇	4.4	4.4	3.9	4.7	4.8
	2-庚醇	3.1	3.0	2.6	2.8	2.7
	丁酸仲丁酯	0.9	0.9	1.1	1.4	1.4
	3-甲基环己醇	-	1.3	1.5	1.8	1.7
	丁酸丁酯	2.2	2.6	3.2	4.3	4.4
	1-丁醇 + 2-丁醇	72.4	72.9	69.0	62.1	57.9

[0091] 表4Cu-ZnO双烯酮氢化GCMS分析中所见的产物。

[0092] 这些样品表明超过99%的双烯酮都发生了反应,包含69%-83%的高级醇,其中58%-73%是1-丁醇和2-丁醇。所述产物混合物据观察还含有酯且与所述醇结合的酮占82%-94%的产物。

[0093]

化合物 编号	醇			酮			酯			总计		
	wt%	净能 量 MJ/K G	权重 净能 量 MJ/K G	wt%	净能 量 MJ/K G	权重 净能 量 MJ/K G	wt%	净能 量 MJ/K G	权重 净能 量 MJ/K G	wt%	净能 量 MJ/K G	权重 净能 量 MJ/K G
1	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00
2	0.45%	14.50	0.07	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.45%	14.50	0.00
3	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00
4	0.00%	0.00	0.00	68.91%	35.90	24.74	0.00%		0.00	1.24%	33.90	35.85
5	0.00%		0.00	2.32%	27.80	0.98	0.00%	0.00	0.00	0.00%	0.00	37.80
6	0.00%		0.00	2.50%	39.10	0.98	0.00%	0.00	0.00	0.00%	0.00	39.10
7	0.00%		0.00	12.71%	40.10	5.10	4.17%	33.18	1.34	1.35%	39.10	38.22
8	0.00%		0.00	0.00%		0.00	5.74%	33.60	1.93	0.00%	0.00	33.60
9	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00
10	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00
11	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00
12	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00
13	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00
14	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00
15	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00
16	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00
17	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00
18	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00
19	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00
20	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00
总计	0.45%	14.50	0.07	86.48%	36.66	31.70	9.90%	33.00	3.27	3.19%	36.10	36.18

表 4a Cu-ZnO 双烯酮还原反应样品 2 中的产物及其能量估算值。

[0094] 实验6:双烯酮在连续流反应器系统中镍-氧化铝催化剂上的还原:5.3g NiO-Al₂O₃ 催化剂(Unicat,NH-100,挤出的)置于以上实验5中所述的反应器中并在顶部覆盖1.3g玻璃珠。所述反应器用氮气接着用5% H₂/氮气流以0.4L/min在190℃下吹扫过夜并随后用190-195℃下0.4L/min的纯氢气流代替5% H₂/氮气流吹扫2h。所述反应器首先加热到193℃,氢压力设置为300psi,氢流量为0.3L/min,且HPLC泵打开以0.05mL/min速率泵入双烯酮(GC: 95.1%双烯酮,3.5%乙酸,0.7%乙酸酐)。所述实验在195-240℃的温度梯度(反应器中部的催化剂温度)下运行1.5h,并收集所述反应混合物的样品和通过GC-MS分析(在乙酸甲酯中)进行分析。所生成的产物的GCMS定性分析结果列于表5中以及样品混合物3(S3)热值的理论估算值如表5a中所示。双烯酮100%反应,产物表明41%-51%高级醇,其中35%-43%是1-丁醇和2-丁醇。所述混合物据观察,还含有其它产物,包括丁酸酯,连同高级醇一起的乙酸为约88%。

[0095]

反应器温度, °C	225	232	237	242	213
工艺过程时间, min (样品号)	48 (S1)	58 (S2)	68 (S3)	80 (S4)	93 (S5)
样品重量	0.48g	0.39g	0.32g	0.34g	0.10g
GCMS 面积%					
2-丁醇	2.7	1.7	2.0	2.0	1.3
乙酸	1.7	1.6	1.3	1.1	1.2
1-丁醇	40.2	37.8	37.6	38.3	33.4
2-戊醇	1.9	1.2	1.1	1.0	0.9
丁酸异丙酯	1.2	1.1	1.2	1.3	0.7
丁酸	19.2	22.6	22.5	20.9	25.4
3-羟基丁酸甲酯	1.7	1.9	1.6	1.1	1.1
4-庚醇	3.4	2.8	2.7	2.6	3.0
2-庚醇	2.4	2.0	2.0	1.9	2.0
丁酸丁酯	13.4	15.0	16.4	18.2	19.0
1-丁醇 + 2-丁醇	42.9	39.5	39.6	40.3	34.7

[0096]

化合物编号	酸				醇				醛				酮				总计			
	wt%	净重 MKG	能量 MKG	wt%	净重 MKG	能量 MKG	wt%	净重 MKG	能量 MKG	wt%	净重 MKG	能量 MKG	wt%	净重 MKG	能量 MKG	wt%	净重 MKG	能量 MKG	wt%	净重 MKG
1	0.00%		0.00	0.00%			0.00%			0.00%			0.00%			0.00%	0.00		0.00%	0.00
2	0.00%	14.50	0.13	0.00%			0.00%			0.00%			0.00%			0.00%	0.00		0.00%	14.50
3	0.00%		0.00	0.00%			0.00%			0.00%			0.00%			0.00%	0.00		0.00%	0.00
4	22.53%	24.80	5.59	33.43 %	55.90	12.00	0.00%			0.00%			0.00%			0.00%	33.90	0.12	36.51%	31.45
5	0.00%		0.00	1.10%	37.80	0.42	3.27%	28.40	0.93	0.00%			0.00%			0.00%	0.00		4.37%	30.77
6	0.00%		0.00	2.71%	39.10	1.06	0.81%	30.56	0.25	0.00%			0.00%			0.00%	0.00		3.52%	37.14
7	0.00%		0.00	6.13%	40.10	2.46	1.80%	32.18	0.58	0.00%			0.00%			0.00%	0.00		7.93%	38.50
8	0.00%		0.00	0.00%			26.97%	33.60	9.05	0.00%			0.00%			0.00%	0.00		26.97%	33.60
9	0.00%		0.00	0.00%			0.00%			0.00%			0.00%			0.00%	0.00		0.00%	0.00
10	0.00%		0.00	0.00%			0.00%			0.00%			0.00%			0.00%	0.00		0.00%	0.00
11	0.00%		0.00	0.00%			0.00%			0.00%			0.00%			0.00%	0.00		0.00%	0.00
12	0.00%		0.00	0.00%			0.00%			0.00%			0.00%			0.00%	0.00		0.00%	0.00
13	0.00%		0.00	0.00%			0.00%			0.00%			0.00%			0.00%	0.00		0.00%	0.00
14	0.00%		0.00	0.00%			0.00%			0.00%			0.00%			0.00%	0.00		0.00%	0.00
15	0.00%		0.00	0.00%			0.00%			0.00%			0.00%			0.00%	0.00		0.00%	0.00
16	0.00%		0.00	0.00%			0.00%			0.00%			0.00%			0.00%	0.00		0.00%	0.00
17	0.00%		0.00	0.00%			0.00%			0.00%			0.00%			0.00%	0.00		0.00%	0.00
18	0.00%		0.00	0.00%			0.00%			0.00%			0.00%			0.00%	0.00		0.00%	0.00
19	0.00%		0.00	0.00%			0.00%			0.00%			0.00%			0.00%	0.00		0.00%	0.00
20	0.00%		0.00	0.00%			0.00%			0.00%			0.00%			0.00%	0.00		0.00%	0.00
总计	23.43%	24.40	5.72	45.37 %	36.74	15.93	32.85%	32.93	10.52	0.00%			0.00%			0.00%	33.90	0.12	100.00%	32.59

表 5a Ni-氧化铝双烯酮还原混合物样品 3 的产物及其能量估算值。

[0097] 实验7: 双烯酮在连续流反应器系统中Cu-Zn和镍-氧化铝催化剂上的还原: 首先5.1g CuO-ZnO催化剂(Unicat,LS-402,5×2mm)和接着1.97g NiO-Al₂O₃催化剂(Unicat,NH-100,挤出的)置于以上实验5中所述的反应器中并在反应器中于顶部覆盖1.4g玻璃珠。所述

反应器用氮气接着用5% H_2 /氮气流以0.4L/min在230-240℃的反应器温度下吹扫过夜并随后在210℃下用0.4L/min的纯氢气流代替5% H_2 /氮气流吹扫2h。所述反应器首先加热到212℃,氢压力设置为300psi,氢流量为0.3L/min,且HPLC泵打开以0.05mL/min速率泵入双烯酮(GC:91.6%双烯酮,2.9%乙酸,3.9%乙酸酐)。所述实验在190-220℃的温度梯度(反应器中部的催化剂温度)下运行1.7h,并收集所述反应混合物的样品和通过GC-MS分析(在乙酸甲酯中)进行分析。所生成的产物的GCMS定性分析结果列于表6中以及样品混合物5(S5)热值的理论估算值如表6a中所示。双烯酮100%反应,样品表明91%-96%的产物包括高级醇、丁酸酯和乙酸,高级醇处于34%-77%的范围内,其中33%-77%是1-丁醇和2-丁醇。

[0098]

反应器温度, °C	197	194	190	189	195
工艺过程时间, min (样品编号)	60 (S1)	70 (S2)	80 (S3)	90 (S4)	101 (S5)
样品重量	0.31g	0.36g	0.30g	0.24g	0.34g
GCMS 面积%					
2-丁醇	11.5	1.7	1.3	1.5	1.0
乙酸	9.4	0.9	0.7	0.7	0.8
1-丁醇	65.8	56.5	49.0	42.4	32.3
2-戊醇	-	-	0.3	-	-
丁酸甲酯	-	1.0	1.1	1.0	1.0
丁酸乙酯	-	0.7	0.9	1.1	1.4
丁酸异丙酯	-	0.7	0.9	1.1	1.4
丁酸	4.7	11.5	13.9	14.3	17.1
3-羟基丁酸甲酯	4.0	1.7	2.0	2.1	2.1
4-庚醇	-	0.7	0.6	0.5	0.5
丁酸丁酯	-	20.1	23.3	28.3	33.3
1-丁醇 + 2-丁醇	77.3	58.2	50.3	43.9	33.3

[0099] 表6随时间取样的Cu-ZnO+Ni-氧化铝双烯酮还原样品的GCMS中所见的产物。

[0100]

化合物编号	A			B			C			总计		
	wt%	净重 M/K G	权重 M/KG	wt%	净重 M/K G	权重 M/KG	wt%	净重 M/K G	权重 M/KG	wt%	净重 M/K G	权重 M/KG
1	0.02%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.02%		0.00
2	0.46%	14.50	0.07	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.46%	14.50	0.07
3	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00
4	15.29%	24.80	3.79	25.11%	35.90	9.01	0.00%		0.00	40.41%	31.70	12.81
5	0.00%		0.00	0.00%	0.00	0.00	3.47%	28.40	0.99	3.47%	28.40	0.99
6	0.00%		0.00	2.58%	39.18	1.01	1.70%	30.56	0.52	4.27%	35.71	1.53
7	0.00%		0.00	0.64%	40.10	0.26	1.81%	32.18	0.58	2.46%	34.25	0.84
8	0.00%		0.00	0.00%		0.00	48.93%	33.60	16.44	48.93%	33.60	16.44
9	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00
10	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00
11	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00
12	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00
13	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00
14	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00
15	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00
16	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00
17	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00
18	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00
19	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00
20	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00
总计	15.75%	24.50	3.86	28.33%	56.29	10.28	55.92%	33.14	18.53	100.00%	32.67	32.87

表 6a Cu-ZnO+Ni-氧化铝双烯酮还原混合物样品 5 中的产物及其能量
估算值。

[0101] 实验8:间歇式反应器中Cu-Cr催化剂氢化β-丁内酯(BBL):还原反应在由1/2"直径不锈钢管构成的底部配备球阀且顶部配备联管四通的氢化反应器中进行。热电偶、支承压力表和泄压阀的侧臂和球阀连接至所述联管四通的三个臂而所述第三臂连接至不锈钢管

的顶部。所述管缠绕上加热绳,围绕加热绳缠绕上绝缘材料。反应器底部上的球阀连接到浸没于冷水浴中3"长度的1/8"管,其又连接至带有球阀和针阀从所述反应器收集液体样品的1/16"管。方法步骤:将15.3g钼促亚铬酸铜催化剂(Stream Chemicals, (62%-64%Cr₂CuO₄、22%-24%CuO、6%BaO)置于氢化反应器中用氮气接着用5%H₂/氮气流以0.2L/min在180℃的反应器温度下吹扫过夜。用0.2L/min的纯氢气流代替5%H₂/氮气流吹扫2h。氢气流用氮气流代替并将所述反应器冷却至室温,并在连续氮气流下将0.50mL BBL注入到催化剂床中。所述反应器用氢冲洗3次并随后充氢至600psi的压力。开始加热并使催化剂床温度维持于180-190℃,氢压力为500-700psi持续3h。反应器冷却到室温,用氮气冲洗,并除去催化剂和用2mL乙酸甲酯洗涤。洗涤液经过过滤并直接通过GC-MS进行GC-MS分析。使用CuO/ZnO、Ni/氧化铝和Ru/氧化铝催化剂进行类似的实验。所得到的结果总结于表7中。

[0102]

催化剂	条件	GC/MS: 峰面积% ¹			
		1- 丁醇	2- 丁醇	Σ 丁醇	Σ 丁酸酯 ²⁾
亚铬酸铜	180-190℃, 500-700psi, 3h	47.1	2.6	49.7	17.4
35% CuO-65% ZnO	180-190℃, 600-700psi, 3h	37.4	20.7	58.1	8.8
50% NiO/氧化铝	180-200℃, 600-760psi, 5h	33.2	16.7	49.9	14.4
2% Ru/氧化铝	180-195℃, 500-640psi, 4h	4.7	5.0	9.7	21.2

[0103] ¹与溶剂组分(乙酸乙酯和乙酸)相关的峰除外。

[0104] ²丁酸酯包括丁酸及其酯,3-羟基丁酸和1,3-丁二醇的酯。

[0105] 表7BBL氢化的GCMS分析的产物

[0106] 连续流反应器实验BBL:

[0107] 实验9:用Ni-氧化铝催化剂氢化BBL:连续流反应器的设置:所述还原反应在由1/2"直径的不锈钢管构成并在底部配备球阀且在顶部配备1/4"联管四通的钢管式反应器(由Swagelok parts制造)中进行。热电偶连接至所述联管四通的顶臂,而所述(联管四通)侧臂之一支承压力表、泄压阀和球阀。所述1/4"联管四通的另一个侧臂连接至1/16"管,其连接至Gilson 307HPLC泵。所述1/16"管伸入反应器内并向下延伸直至其正好达到催化剂床上方。所述联管四通的底臂连接至所述1/2"不锈钢管的顶部。所述管用加热绳缠绕并围绕所述加热绳缠绕绝热材料。另一热电偶置于所述加热绳之下。两个热电偶都连接至数字显示器。反应器底部上的球阀连接到一匝1/8"不锈钢管,其连接至底部具有液体冷凝物的排出口和顶部附近进行未冷凝气体的排气口的2"长1/4英寸管。所述成匝管和下部分都用冰水冷却并起到收集液体的捕集阱之用。排气口的端部有球阀且所述液体收集端有针阀,如此以使其可以缓慢打开而收集液体样品。方法步骤:将7.0g NiO/氧化铝催化剂(Unicat, 50% NiO/Al₂O₃)置于反应器中并在顶部覆盖0.9g玻璃珠。所述反应器用氮气接着用5%H₂/氮气流在反应器温度180℃下以0.3L/min吹扫过夜,然后用0.3L/min纯氢流代替5%H₂/氮气吹扫持续1h。所述反应器最初加热至260℃,氢压力设置为至多达300psi,氢流量为0.40L/min, HPLC泵打开且以0.04mL/min的速率泵送BBL。所述实验在260-170℃的温度梯度下进行6h并收集和通过GC-MS分析(在乙酸甲酯中)分析所述反应混合物的样品。所得到的结果总结于表8中。

[0108]

样品号	S2	S3	S4	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S15	S16	S17
反应器温度, °C	260	259	259	254	251	257	253	242	196	180	180	185	187	174
工艺过程时间, min	60	75	100	140	165	190	205	220	230	245	255	305	325	355
样品 wt. 克	.13g	.21g	.31g	.24g	.41g	.40g	.27g	.24g	.17g	.22g	.10g	.20g	.65g	.85g
GCMS 面积%	77.7	85.1	81.7	87.8	69.4	5.7	8.8	9.4	9.0	13.4	21.2	2.3	0.4	1.2
乙酸														
1-丁醇	-	-	-	-	19.1	74.4	86.8	87.3	88.0	83.7	74.3	40.5	13.9	4.7
丁酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	44.1	80.0	90.7
丁酸丁酯	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10.5	3.7	1.9
BBL	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[0109] 表8Ni-氧化铝BBL氢化随时间取样的GCMS分析中的产物

[0110] 实验10: 约250°C下用Ni-氧化铝催化剂氢化BBL: 将9.5g NiO/氧化铝催化剂(Unicat, 50%NiO/Al₂O₃)置于以上实验中所述的反应器中并在顶部覆盖1.2g玻璃珠。所述反应器用氮气接着用5%H₂/氮气流以0.3L/min在反应器温度180°C下吹扫过夜, 然后用0.3L/min纯氢气流代替5%H₂/氮气流吹扫持续1小时。所述反应器最初加热至250°C, 氢压力设定为至多达400psi, 而氢流量为0.40L/min, HPLC泵打开且将BBL以0.03-0.04mL/min的速率泵入。所述实验在250-180°C的温度梯度下进行6.7h并收集和通过GC-MS分析(在乙酸甲酯中)分析所述反应混合物的样品。所得到的结果总结于表9中。

[0111]

反应器温度, °C	254	256	225	228	227	227	225	252	254	180
工艺过程时间, min	165	195	220	245	265	285	305	330	350	400
BBL 流量, ml/min	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
样品号	S3	S4	S5	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S15
样品 wt. 克	.24g	.35g	.17g	.15g	.44g	.45g	.35g	.73g	.74g	.14g
GCMS 面积%										
乙酸	35.7	31.6	26.0	14.8	1.5	0.9	-	0.9	0.2	-
1-丁醇	16.5	25.1	43.8	66.4	66.6	61.9	57.2	33.8	30.6	26.6
2-丁醇	30.9	29.9	20.5	11.6	1.6	0.9	0.9	0.4	0.5	-
Σ丁醇	47.4	55.0	64.3	78.0	68.2	62.8	58.1	34.2	31.1	26.6
丁酸	-	-	-	-	-	7.7	17.5	47.6	49.1	54.3
丁酸丁酯	-	痕量	痕量	-	20.9	22.3	19.8	13.7	14.7	13.8
BBL	1.6	痕量	痕量	-	-	-	-	-	-	

[0112] 表9BBL的Ni-氧化铝氢化产物随时间在GCMS中所见的产物。

[0113] 实验11:BBL用Ni-氧化铝催化剂氢化随温度的变化:将7.25g NiO/氧化铝催化剂(Unicat,50%NiO/Al₂O₃)置于所述反应器中并在顶部覆盖2.5g玻璃珠。所述反应器用氮气接着用5%H₂/氮气流以0.3L/min在180℃的反应器温度下吹扫过夜,然后用0.3L/min的纯氢流代替5%H₂/氮气吹扫1h。所述反应器最初加热到220℃,氢压力至多达300psi,氢流量为0.40L/min,HPLC泵打开并将BBL以0.05mL/min的速率泵入。所述实验在从220至200°至240℃的温度梯度下进行6.5h并收集和通过GC-MS分析(在乙酸甲酯中)来分析所述反应混合物的样品。所得到的结果总结于表10中。

[0114]	反应器温度, °C	221	224	224	224	199	201	201	233	247	232	224	239
	工艺过程时间, min	112	127	147	182	222	247	287	327	340	352	368	389
	样品编号	S2	S3	S4	S5	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14
	样品 wt. 克	.03	.32g	.43g	1.01g	.58g	.83g	1.56g	1.77g	1.05g	.43g	.55g	
	GCMS 面积%												
	1-丁醇	56.6	69.0	70.9	49.1	26.5	13.4	6.9	3.3	2.6	3.5	3.7	2.5
	2-丁醇	10.6	3.1	1.4	-	0.5	-	-	-	-	-	-	-
	Σ丁醇	67.2	72.1	72.3	49.1	27.0	13.4	6.9	3.3	2.6	3.5	3.7	2.5
	丁酸	-	-	-	30.1	61.4	78.7	77.6	93.8	94.2	91.4	91.0	92.7
	丁酸丁酯	-	13.8	17.4	15.1	8.5	4.7	2.3	1.3	1.5	2.6	3.4	2.6
	BBL	4.3	1.9	0.6	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-

[0115] 表10.BBL Ni-氧化铝氢化在GCMS分析中随时间所见的产物。

[0116] %-GCMS面积%;与所述溶剂组分相关的峰,乙酸乙酯除外。

[0117] 乙酰乙酸甲酯(MAA)还原实验:

[0118] 实验12:铜-锌催化剂氢化MAA:连续流反应器设置:所述还原反应在由用于固定催化剂的1"直径不锈钢管反应器室构成的氢化反应器(由Swagelok配件制成,使用所需联管节、端口连接器、按照所需的减压器和阀门)中进行。所述反应器管包裹于加热带中并在加热带上缠绕绝热材料。五个热电偶沿着反应器催化剂床的长度固定于反应器上,监测催化剂床温度。这些热电偶连接到数字显示器。反应器的顶部连接到所述联管节的T型联管一侧臂,而其又连接至连接于Waters HPLC泵的1/16"管。所述泵的吸入端浸没于盛装于50mL量筒内的MAA中。反应器顶部的所述T-型联管节的另一臂连接至压力传感器、氢供给和压差计以调节压力和流速。所述反应器的底端连接至通过1/4"不锈钢管循环冰水进行冷却的液体冷凝器。所述冷凝器在其底部具有打开而收集液体样品的球阀。所述冷凝器的气体出口连接至使之可以控制反应器压力的背压计,所述背压计又进而连接至经由管道向通风橱排出反应器气体的流量计。方法步骤:95g获自Unicat的铜/氧化锌催化剂(LS-402)装入所述反应器中并在约500mL/min的5%氢95%氮气流下于180-190℃的温度下还原过夜。次日早上,所述氮/氢混合物用氢代替并使还原再持续2小时。氢流速设定为约500mL/min并且所述催化剂床温度对于反应器上、中和底部分别设置为200、261和251℃。将50mL MAA(购自Alfa Aesar)倾倒入所述HPLC泵储液池中,所述泵清除气泡并开始以0.7mL/min将液流送至反应器催化剂床上。液体样品在约30分钟过去之后进行取样并每隔约10min进行取样。所述样品的GCMS(表1)表明2-丁醇和1-丁醇为主产物。样品在Gowmac GC系统上对低沸溶剂进行分析

分别表明乙醇、丙酮、异丙醇、1-丙醇、2-丁醇和1-丁醇之比为7.7:0.6:18.9:0.7:45.1:26.9。

[0119] 所获得的结果总结于表11中。MAA转化100%。84%-91%的产物包括高级醇和少量的丁酸甲酯,82%-89%是高级醇,其中71%-79%是1-丁醇和2-丁醇。

[0120]

	样品编号		
	S3	S4	S5
时间(min)	80	90	110
反应温度°C			
T1	67	70	67
T2	119	120	116
T3	183	185	176
T4	272	270	265
T5	262	265	265
GCMS 面积%			
2-丁醇面积	51.5	42.7	46.8
1-丁醇面积	27.7	28.4	30.2
丁酸甲酯	2.0	2.4	2.5
3-己醇	1.8	2.4	1.8
4-庚醇	1.9	2.0	2.0
2-庚醇	1.2	1.4	1.3
辛醇异构体	1.4	1.4	1.2
4-辛醇	1.6	1.8	1.7
3-辛醇	1.5	1.7	1.7

[0121] 表11:Cu-ZnO氢化MAA从GCMS分析观察到的产物

[0122] 实验13:随着温度变化用铜-锌催化剂氢化MAA:向以上实验中所用并加热至193-218°C范围内的还原催化剂床经由所述HPLC泵以0.7mL加入MAA。液体样品在泵开始18min之后收集并在GCMS上分析这些样品。在初始的液体输入后升高反应器温度,并通过加热带降低加热进行控制。所述反应器的顶部冷却至约115°C,而所述底部区域温度具有约245°C。GCMS定性分析所得到的结果总结于表12中。100%的MAA发生了反应。84%-89%的产物包括高级醇和甲基丁酸,其中79%-86%为高级醇且74%-80%是1-丁醇和2-丁醇。

[0123]

	样品编号				
	S3	S7	S9	S12	S14
时间(min)	35	60	80	184	232
反应温度°C					
T1	63	61	61	63	71
T2	116	107	108	112	128
T3	179	159	155	167	183
T4	254	229	230	233	223
T5	254	249	249	248	226
GCMS 面积%					
2-丁醇	50.6	46.5	47.5	46.1	43.5
1-丁醇	29.4	30.1	28.1	29.8	30.8
丁酸甲酯	3.2	4.7	5.6	4.8	5.2
3-己醇	1.2	0.9	0.5	0.6	0.6
4-庚醇	0.9	0.9	0.7	0.7	0.9
2-庚醇	0.6	0.6	0.4	0.4	0.6
辛醇异构体	1.0	0.9	0.7	0.8	0.9
4-辛醇	1.2	1.0	0.8	0.8	0.9
3-辛醇	1.0	0.9	0.5	0.4	0.6

[0124] 表12: 低于250°C的MAA Cu-ZnO氢化在GCMS分析的产物中随时间所见的产物。

[0125] 实验14: 随着温度在200°C附近变化用铜-锌催化剂氢化MAA。11.9g CuO-ZnO催化剂(Unicat, LS-402, 5×2mm)置于所述反应器中并在顶部覆盖1.9g玻璃珠。所述反应器用氮气接着用0.4L/min的5%H₂/氮气流在150°C反应器温度下吹洗过夜并随后用0.4L/min的纯氢气流在200°C下代替5%H₂/氮气流吹扫2小时。所述反应器最初加热到204°C, 氢压力设置至多达300psi, 氢流量为0.4L/min且HPLC泵打开以0.1mL/min的速率泵入MAA (Alfa-Aesar, 99%)。所述实验以190-200°C的温度梯度进行3.2h而所述反应混合物的样品收集用于GS-MS分析。所形成的高级醇的GCMS定性分析结果显示于表13中并将样品混合物8 (S8) 的热值的理论估算值显示于表13a中。MAA 100%进行反应。所示产物81%-89%是高级醇、酮和丁酸酯。64%-71%是高级醇, 其中51%-60%是1-丁醇和2-丁醇。

[0126]

反应器温度, °C	188	189	189	190	194	194
工艺过程时间, min (样品编号)	65 (S4)	86 (S6)	105 (S8)	125 (S10)	145 (S12)	165 (S14)
样品重量, 克	0.73	0.90	0.72	0.91	0.54	0.71
GCMS 面积%						
2-丁酮	2.6	2.4	2.2	2.4	2.5	2.6

[0127]

2-丁醇	32.9	30.7	29.0	29.6	30.5	34.4
1-丁醇	26.1	23.4	22.9	22.4	22.6	25.4
2-戊酮	1.7	1.3	1.2	1.1	1.5	1.3
2-戊醇	3.8	3.9	3.8	3.7	3.7	4.0
丁酸甲酯	3.1	2.5	2.3	2.8	2.8	3.5
丁酸乙酯	4.7	5.3	5.4	5.3	5.3	4.6
丁酸异丙酯	1.2	1.0	1.0	1.0	1.0	-
4-庚酮	1.0	1.0	1.1	1.0	1.0	-
4-庚醇	4.3	4.4	4.4	4.3	4.2	3.6
2-庚醇	2.7	3.0	3.1	2.8	2.7	2.4
丁酸仲丁酯	1.7	1.6	1.7	1.8	1.7	1.9
3-甲基环己醇	1.4	1.3	1.5	1.2	1.2	1.1
丁酸丁酯	1.6	1.6	1.7	1.7	1.7	1.6
1-丁醇 + 2-丁醇	59.0	54.1	51.9	52.0	53.1	59.8

[0128] 表13. 低于200℃的Cu-ZnO氢化MAA产物样品在GCMS中所见的产物。

[0129]

化合物编号	酸 wt%	净能量 MJ/KG	权重净 能量 MJ/KG	醇 wt%	净能量 MJ/KG	权重净 能量 MJ/KG	酮 wt%	净能量 MJ/KG	权重净 能量 MJ/KG	醛 wt%	净能量 MJ/KG	权重净 能量 MJ/KG	总计 wt%	净能量 MJ/KG
1	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%	0.00
2	1.29%	14.50	0.19	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	1.29%	14.50
3	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%	0.00
4	1.19%	24.80	0.30	51.67%	35.90	18.55	0.00%		0.00	3.07%	33.90	1.04	55.94	31.45
5	0.00%		0.00	4.40%	1.66	1.66	3.13%	28.40	0.89	0.00%	0.00	0.00	4.37%	30.77
6	0.00%		0.00	10.63%	39.10	4.16	1.38%	30.56	0.42	0.00%		0.00	3.52%	37.14
7	0.00%		0.00	13.75%	40.10	5.51	1.62%	32.18	0.52	1.60%	39.10	0.63	7.93%	38.30
8	0.00%		0.00	0.00%		0.00	6.26%	33.60	2.10	0.00%		0.00	26.97%	33.60
9	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%	0.00
10	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%	0.00
11	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%	0.00
12	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%	0.00
13	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%	0.00
14	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%	0.00
15	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%	0.00
16	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%	0.00
17	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%	0.00
18	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%	0.00
19	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%	0.00
20	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%		0.00	0.00%	0.00
总计	23.43 %	24.40	5.72	43.37%	36.74	15.93	32.85 %	32.93	10.82	0.36%	33.90	0.12	100.00%	32.59

[0130] 表13a. 低于200℃的CuO-ZnO乙酰乙酸甲酯的反应混合物的反应样品8中的产物及其能量估算值。

[0131] 脱氢乙酸 (DHAA) 的还原:

[0132] 实验15: 在二噁烷溶剂中利用钨-氧化铝催化剂氢化DHAA: 间歇式反应器系统装置: 所述还原反应在由1/2"直径的不锈钢管构成并在底部配备球阀且在顶部配备四通的氢化反应器 (Swagelok parts) 中进行。附连顶臂的热电偶、支承压力表和泄压阀以及球阀的侧臂附连至所述联管四通的三个臂而底臂附连至所述不锈钢管的顶部。所述管用加热绳缠绕并围绕所述加热绳缠绕绝热材料。反应器底部上的球阀连接到提供用于冷却和收集可以经由连接至针阀的球阀进行收集的液体样品的1/8"不锈钢管。

[0133] 0.41g DHAA溶解于1.5mL热二噁烷 (99.8%) 中而所得到的均质溶液立即用移液管均匀地分布于整个4.62g 2%钨-氧化铝催化剂颗粒 (Alfa-Aesar) 中。将所得到的湿催化剂保留于空气中30分钟, 然后倾入反应器中。所述反应器密封并且每次用氩气和氢吹扫3次,

随后填充氢至1010psi的压力。开始加热并将催化剂床的温度维持于约200℃ (180–207℃) 持续2.5h。在0.5小时后,所述反应器中的压力下降到720psi,并重新充入氢至1080psi,而氢化结束时其为920psi。所述反应器冷却并从所述反应器底部收集液体样品,通过GC/MS进行分析。所述分析表明生成了以下表1中所述的化合物。这些表显示了使用由国家标准与技术研究所(National Institute of Standards and Technology)网站nist.gov的现有文献发表的热值的产物分析。对于如2-庚醇和4-庚醇的这些分子没有现成可用的热值,在计算中使用了如1-庚醇异构体的热值的异构体燃烧热。所述GCMS峰通过安捷伦(agilent) GCMS软件匹配于MS谱的NIST 2011库。匹配质量都列于所述表的最后一列中。由实验所选产物生产的燃料的平均能量处于所述表的最后一行。所形成的高级醇的GCMS定性分析结果列于表14中,并也提出了混合物热值的理论估算。DHAA 100%进行了反应。所观察的产物33%是高级醇和一些酮。生成了18%的高级醇,其中16%是庚醇。

[0134]

化合物	GC 保留 时间, min	GC 面 积%	分子量	Δc 液体 KJ/g	归 一 化 Wt.	Wt. 分 数	Δc 液体 KJ/Kg	能量/化合物	NISTAc 液 体 KJ/mol	库 匹 配 质量
1-丁醇	7	0.9	74	36.1	66.6	1.8	36081	66.06367	2670	90
2-戊酮	7.2	2.7	86	36.0	232.2	6.4	36035	230.0352	3099	
2-戊醇	0	0	88	37.8	0	0.0	37841	0	3330	78
4-庚酮	10.9	11.6	114	35.3	1322.4	36.4	35333	1284.566	4028	78
4-庚醇	11.3	12.6	116	40.0	1461.6	40.2	39974	1606.263	4637	78
2-庚醇	11.5	3.7	116	40.0	429.2	11.8	39974	471.6803	4637	
3- 甲 基 环己醇	12.6	1.1	114	38.3	125.4	3.4	38263	131.9129	4362	83
总计					3637.4	100.0	263502	3790.521		
平均能量/kg 燃料										37.90521

[0135] 表14:在180–207℃下Ru催化剂的DHAA还原混合物中的产物及其能量估算值。

[0136] 实验16:用Ru-氧化铝催化剂氢化DHAA:在不锈钢插入物中置入3.20g 2%Ru-氧化铝催化剂(Afa-Aesar)和0.51g DHAA并将所述插入物置于所述反应器内。所述反应器经过密封并且每次用氩气和氢气吹扫3次,并随后充氢至1100psi的压力。开始加热并将催化剂床的温度保持于200–220℃持续3.3小时。观察到由于氢消耗而出现压力降低从而在氢化结束时其为900psi。将所述反应器冷却,用氩气吹扫,移出插入物并用5mL乙酸甲酯冲洗催化剂。所得的洗涤液进行过滤,并通过GC/MS进行分析。所生成产物的GCMS定性分析如表15中所示并也提出了混合物热值的理论估算。100%DHAA发生了反应。41%是高级醇和酮的混合物,其中27.7%是高级醇而其23.4%是庚醇。

[0137]

化合物	GC 保留 时间, min	GC 面 积%	分子量	Δc 液体 KJ/g	归 一 化 Wt.	Wt. 分 数	Δc 液体 KJ/Kg	能量/化合物	NISTAc 液 体 KJ/mol	库 匹 配 质量
1-丁醇	7	0	74	36.1	0	1.8	36081	0	2670	90
2-戊酮	7.2	2.3	86	36.0	197.8	6.4	36035	157.629	3099	
2-戊醇	7.5	4.3	88	37.8	378.4	0.0	37841	316.6659	3330	78
4-庚酮	10.8	10.8	114	35.3	1231.2	36.4	4042	962.0594	4028	78
4-庚醇	11.2	17.7	116	40.0	2053.2	40.2	39974	1815.094	4637	78
2-庚醇	11.4	5.7	116	40.0	661.2	11.8	39974	584.5217	4637	
3- 甲 基 环己醇	12.5	0	114	38.3	0	3.4	38263	0	4362	83
总计					4521.8	100.0	232210	3853.97		
平均能量/kg 燃料										38.3597

[0138] 表15在200–220℃下Ru-氧化铝DHAA还原3.3h的混合物样品中的产物及其能量估算。

[0139] 实验17:二噁烷中铜-锌催化剂上的DHAA氢化:8.5g铜锌催化剂片载入到所述钢管氢化反应器中。随着所述催化剂在175℃下加热,5%氢/95%氩气的流以0.5L/min穿过所述催化剂。在还原进行约18小时过夜后,所述反应器冷却并将所述催化剂室温倾倒入手套袋中氩气氛下的陶瓷皿中。600mg DHAA悬浮于1.2mL二噁烷中,并用热枪加热。所述热的二噁烷立即加入到所述催化剂珠粒中以润湿这些珠粒,所述DHAA随着所述催化剂冷却而开始从溶液中析出。所述催化剂珠粒倒回所述氢化反应器中,而将其密封后从手套袋中取出。所述反应器随后用氩气三次、氢气两次吹扫,然后充至1000psi。所述反应器加热而所述温度上升到210℃。随着氢通过反应被吸收并重新充入氢从而使压力在900-1220psi之间变化。在2.5小时后,置入冰浴并冷却液体采样管,关闭加热并收集液体样品。样品的GCMS分别指示出按照14.2:71.4:12.6:1.5比率的4-庚酮、4-庚醇、2-庚醇和1-丁醇的峰。作为次要产物观察到了其它产物如2,6-二甲基-4-庚醇、正庚烷和2,6-二甲基庚烷。

[0140] 所有DHAA起始原料都被消耗。所生成的高级醇的GCMS定性分析结果列于表16中并也示出了混合物热值的理论估算。27%的产物包括高级醇、酮和烷烃产物。23%是高级醇,其中21%是庚醇。

[0141]

化合物	GC 保留 时	GC 面 积%	分 子 量	Δc 液 体 KJ/g	归一 化 Wt.	Wt. 分数	Δc 液体 KJ/Kg	能 量 / 化 合 物	NIST Δc 液 体 KJ/mol	库 匹 配 质量
-----	---------------	---------------	-------------	---------------------------	----------------	-----------	------------------------	----------------	----------------------------------	-------------

[0142]

	间, min									
2-丁醇	5.6	0	74	35.9	0	0.0	35946	0	2660	83%
庚烷	6.5	0.4	100	48.2	40		48170	0	4817	91
1-丁醇	6.9	0.5	74	36.1	37	1.3	36081	45.300305	2670	90
戊醇	7.5	0	88	37.8	0	0.0	37841	0	3330	78
己醇	8.7	0	102	39.1	0	0.0	39059	0	3984	90
2,6-二甲基-庚烷	9.2	0.4	128	47.9	51.2		47852	0	6125	80
4-庚酮	10.9	3.6	102	39.0	367.2	12.5	39000	485.94503	4028	78
4-庚醇	11.3	18	116	40.0	2088	70.9	39974	2832.2362	4637	78
2-庚醇	11.5	3.3	116	40.0	382.8	13.0	39974	519.2433	4637	
庚醇异构体 (甲基环己醇)	12.5	0	114	38.3	0	0.0	38263	0	4362	83
2,6-二甲基-4-庚醇	13.2	0.5	144	41.3	72	2.4	41292	100.88225	5946	74
2-乙基-1-庚醇	13.9	0.6	130	40.7	78	2.6	40723	107.78419	5294	
总计					2947	100.0	443451	3983.6071		
							平均能量/kg 燃料			39.83607

[0143] 表16.Cu-ZnO DHAA还原混合物中的产物及其能量估算。

[0144] 实验18:Cu-Cr上3h氢化DHAA:称取13g含有约62%-64%Cr₂CuO₄、22%-24%CuO、6%BaO、0-4%石墨、1%CrO₃的亚铬酸铜钡促催化剂并加入到如上所述的氢化反应器。所述反应器密封并在155-180℃的温度范围内将5%氢/95%氮气的混合物通过所述催化剂约18小时。所述氮/氢气体混合物用氢气流代替而在180℃下继续还原另一小时。关闭加热并使系统冷却至室温。0.5g DHAA悬浮于1.5mL甲醇和1.5mL异丙醇中并用热枪温和加热直至形成澄清溶液。所述溶液迅速地加入到催化剂床并将所述反应器密封。所述反应器用氢加压至1100psi并加热。温度上升到271℃,而压力上升到1170psi。降低加热而使温度下降到224

℃。在约一个半小时内氢气压力下降到970psi,并重新充压制1140psi。在运行3小时后,所述取样管冷却,取出样品,并关闭加热。样品的GCMS指示生成的4-庚醇和正庚烷是主要产品,面积%之比分别为18.8:16.7。其它醇如2-丁醇、1-丁醇、2-戊醇等和烷烃如3-甲基庚烷、2,6-二甲基庚烷等观察到含量较少。所有起始原料均被消耗。所生成的高级醇的GCMS定性分析结果列于表17中并也示出了混合物热值的理论估算。DHAA 100%进行了反应。产物混合物63%据观察含有高级醇和烷烃。32%是高级醇,其中17%是庚醇。

[0145]

化 合 物	GC 保 留 时 间 , min	GC 面 积%	分 子 量	Δc 液 体 KJ/g	归 一 化 Wt.	Wt. 分 数	Δc 液体 KJ/Kg	能 量 / 化 合 物	NISTΔc 液 体 KJ/mol	库 匹 配 质 量
2- 丁 醇	5.6	1	74	35.9	74	1.0	35946	36.85436	2660	83%
庚烷	6.5	18.8	100	48.2	1880	26.0	48170	1254.705	4817	91
1- 丁 醇	6.9	1.7	74	36.1	125.8	1.7	36081	62.88794	2670	90
戊醇	7.5	1.2	88	37.8	105.6	1.5	37841	55.36466	3330	78
3- 甲 基 庚 烷	8	3.2	114	48.0	364.8	5.1	47965	242.4296	5468	94
2,6- 二 甲 基-庚 烷	9.2	5	128	47.9	640	8.9	47852	424.31	6125	80
4- 甲 基-2- 戊醇	8.7	5.9	102	39.1	601.8	8.3	39059	325.6706	3984	78
4- 庚 醇	11.3	16.7	116	40.0	1937.2	26.8	39974	1072.904	4637	78
2- 庚 醇	11.5	0	116	40.0	0	0.0	39974	0	4637	
戊 二	12.4	0			0	0.0		0		91

[0146]

醇										
3- 甲 基-4- 庚醇	12.7	1.9	130	40.7	247	3.4	40723	139.3621	5294	72
3- 甲 基-4- 庚醇	12.78	1.6	130	40.7	208	2.9	40723	117.3576	5294	83
2,6- 二 甲 基-癸 烷	13.7	4	170	47.6	680	9.4	47565	448.1268	8086	74
2,6,8- 三 甲 基-4- 壬醇	17	1.9	186	42.7	353.4	4.9	42742	209.2801	7950	
总计					7217.6	100.0	544614	4389.253		
							平均能量/kg 燃料			43.89253

[0147] 表17Cu-Cr催化剂混合物上的DHAA还原及其能量估算

[0148] 连续流反应。所用的反应系统(如图17中所示)由设计用于熔化任何固体DHAA的上部液体储槽构成。它是由不锈钢制成,并在顶部配有压力传感器,管道连接至氢气瓶而施加压力和控制液体流量而在底部的管道用于向下面反应器室流入液体。所述储液槽浸没于配备加热油、加热所述热浴的装置和监测温度的热电偶的热浴中。储液槽底部管道是连接至另一通向所述配有4个沿其长度的热电偶和压力传感器的钢管反应器的0.02"ID管道。所述反应器的顶部连接至从所述储液槽输送液体和从所述具有质量控制器和热电偶的氢供给管线输送氢气的共用管道。所述反应器的底部连接至在压力下排出、收集和分析的冷凝液体的冷却冷凝器。未冷凝的气体和蒸气通过配备用于维持反应器系统压力的背压调节器的管排出冷凝器。

[0149] 实验19:亚铬酸铜催化剂上氢化DHAA:所述氢化反应器充有297g亚铬酸铜氢氧化钡催化剂并在195℃下用5%氢/95%氮还原过夜。所述还原通过用氢代替所述氢/氮混合物继续再进行两个小时而确保适当还原。将反应器加热到反应器中间部分约350℃并开启氢和DHAA流。以下表18描述所述反应的某些温度、压力和流速。七个样品采集称重151g。总DHAA进料为297g。反应参数和GCMS中所见产物分别显示于表18和19中。DHAA 100%氢化。产物53%据观察含有高级醇、烷烃和酮。30%是烃,9%是高级醇,其中6%是庚醇。收集样品并通过GCMS进行分析。下表20描述了GCMS定性分析中所见的化合物,并给出了所述反应的产物样品的热值估算。

[0150]

时间	反应器 压力, psi	He 压 力, psi	DHAA 流速, mL/min	H2 流 速, L/min	DHAA 温 度, °C	顶部温 度, °C	中部温 度, °C	底部温 度, °C
1:23	297	309	8	18	164	459	350	304
1:34	302	310	4	14	161	167	357	415
1:45	276	292	6	6	156	311	299	411
对于氢气瓶开关停止运行								
2:00	307	320	6	17	150	217	334	324
2:10	311	323	5.6	17.6	146	214	278	297
2:20	311	323	5.1	16.6	144	227	234	238
2:30	312	322	4.8	17	139	237	256	258

[0151] 表18DHAA Cu-Cr催化剂连续流还原反应中的反应条件。

[0152] 所采集样品的热值为S2-41.5MJ/kg、S3-9.8MJ/KG、S5-33.9MJ/KG、S6-32.6MJ/KG。

[0153]

化合物	保留时间,min	GCMS面积%
庚烷	6.51	16.46%
2-戊酮	7.15	2.18%
2-甲基庚烷	7.88	2.20%
壬烷	10.59	4.45%
4-庚酮	10.86	6.13%
4-庚醇	11.23	6.06%
4-甲基壬烷	11.78	4.91%
4-壬酮	14.46	2.14%
4-壬醇	14.76	2.90%
4-甲基十一烷	15.18	2.84%
2,6,10-三甲基十五烷	16.04	2.42%

[0154] 52.7%的样品如此处所示。

[0155] 表19DHAA Cu-Cr催化剂连续流还原实验2样品编号2的GCMS样品中所见的产物。

[0159]

时间	反应器 压力, psi	He 压 力, psi	DHAA 流速, mL/min	H2 流 速, L/min	DHAA 温 度, °C	顶部温 度, °C	中部温 度, °C	底部温 度, °C
1:51	305	311	3.1	12.2	138	200	247	219
2:03	304	311	3.6	18.2	142	195	236	220
2:14	303.6	308	3.0	20	142	201	262	314
2:24	301	306	3.0	20.8	141	213	243	373
2:37	302	307	3.0	20.8	141	213	243	373
2:48	299	292	3.0	17.4	138	261	385	356
2:58	300	306	3.1	17.2	141.9	241	332	351
3:09	297	303	3.1	16.4	140.9	259	369	353
替换氢气瓶								
3:22	303.9	309	3.4	16.1	143	306	356	281
3:35	305	310	3.3	16.5	144	147	202	265
3:47	92	309	-7	16.9	146	221	267	368

[0160] 表21.Cu-Zn操作4氢化DHAA的反应参数

[0161]

化合物	保留时间,min	GCMS面积%
庚烷	6.51	3.87%
1-丁醇	6.92	4.72%
2-戊酮	7.18	6.48%
2-戊醇	7.51	7.25%
4-庚酮	10.89	16.14%
2-庚酮	11.28	18.29%
4-丙基庚烷	11.47	10.82%
4-壬酮	14.47	3.40%
4-壬醇	14.72	2.10%

[0162] 此处显示了73.1%的样品。

[0163]

效 应	原			杂质			铜			MnSC			银			总计		
	wt% g	wt% g	wt% g	wt% g	wt% g	wt% g	wt% g	wt% g	wt% g	wt% g	wt% g	wt% g	wt% g	wt% g	wt% g	wt% g	wt% g	
1																		
2																		
3																		
4	4.60%	36.59	1.61															
5																		
6	0.800%	39.1	0.31															
7	1.75%	41.3	0.72															
8	1.30%	46.7	0.51															
9																		
10																		
11																		
12																		
13																		
14																		
15																		
16																		
17																		
18																		
19																		
20																		
21	8.41%	38.1	3.17	34.5	47.8	16.7	17.53	34.30	7.29	23.91	38.17	9.99	32.76	38.54	3.71	1.06%	34.82	
22																		

表 22. DUA Cu-Zn 正原实验操作 4 样品编号 8 的 GCMS 样品中所见的产物

[0164] 实验21:铜锌催化剂上以低DHAA流速氢化DHAA:所述反应器充入580g铜锌催化剂并在195℃下用5%氢95%氮还原过夜。所述还原通过用氢代替所述氢/氮的混合物继续进行另外两个小时从而确保适当还原。将反应器加热到反应器中间部分约300℃并开启氢和DHAA流。以下表24描述了所述反应的某些温度、压力和流速。301g DHAA发生反应。反应中收集了6个液体样品,总计收集了117g产物。收集样品并通过GCMS进行分析。反应参数和GCMS中所见的产物分别显示于表24和25以及以下曲线图1中。以下表26描述了GCMS定量分析中所见的化合物并给出了所述反应的产物样品的热值估算。DHAA 100%转化。75%产物包括烃和2%的4-壬醇。曲线图1显示了随着时间和温度所生成产物的混合物的组成变化。

[0165]

时间	反应器 压力, psi	He 压 力, psi	DHAA 流速, mL/min	H2 流 速, L/min	DHAA 温 度, °C	顶部温 度, °C	中部温 度, °C	底部温 度, °C
1:40	300	308	2.3	21.3	151	216	298	309
1:50	304	311	1.8	19.8	150	218	354	383
2:00	306	311	1.9	20.8	150	219	360	361
2:10	306	311	1.2	21.6	148	216	336	379
2:20	308	314	2.0	22.1	147	220	276	327
2:30	306	311	1.6	20.2	147	233	329	311
2:40	302	306	2.1	19.3	146	224	416	309
2:50	303	308	1.9	20.0	144	219	434	304
3:00	299	306	2.2	27.6	145	189	400	315
3:10	302	308	2.1	27.9	145	139	283	342
3:20	300	308	2.6	23.1	144	167	311	349
3:30	298	303	1.9	22.4	144	210	294	301
3:40	299	303	1.8	19.8	145	249	334	267
3:50	299	301	1.4	20.6	145	254	347	287
4:00	299	304	1.2	20.6	145	218	311	295

[0166] 表24DHAA Cu-ZnO氢化实验操作11随着DHAA流量变化的反应条件。

[0167]

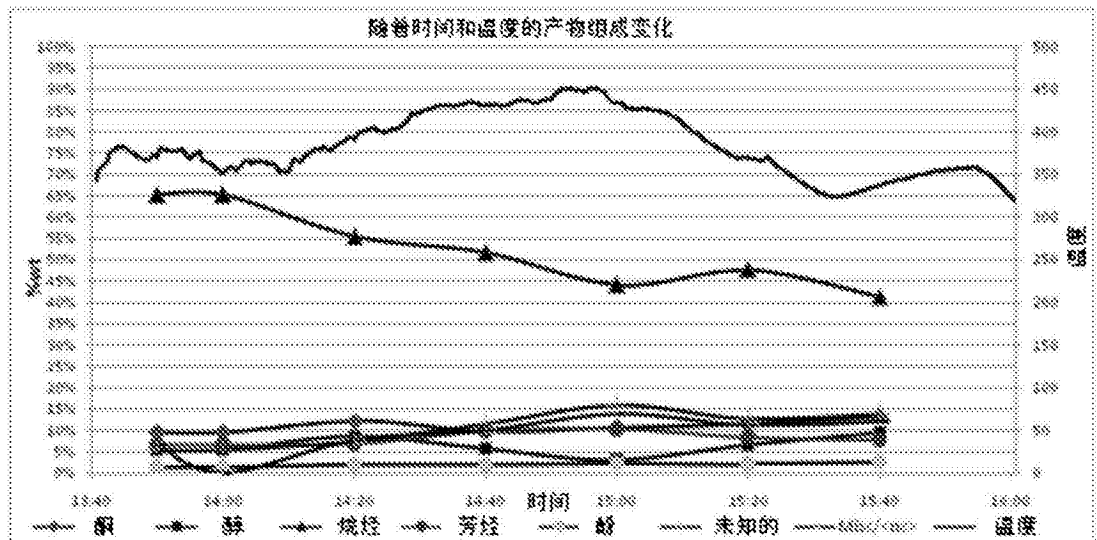
化合物编号	醇			羧酸			酰胺			酮			MISC			总计		
	wt%	净能量 MJ/KG G	权重净能量 MJ/KG G	wt%	净能量 MJ/KG G	权重净能量 MJ/KG G	wt%	净能量 MJ/KG G	权重净能量 MJ/KG G	wt%	净能量 MJ/KG G	权重净能量 MJ/KG G	wt%	净能量 MJ/KG G	权重净能量 MJ/KG G	wt%	净能量 MJ/KG G	权重净能量 MJ/KG G
1																		
2																		
3																		
4																		
5	0.24%	37.80	0.09										0.25%	28.84	0.07	0.25%	28.84	0.07
6													1.47%	38.78	0.57	1.71%	38.64	0.66
7													0.33%	27.94	0.09	0.62%	34.54	0.21
8																40.68%	47.81	19.45
9	2.52%	41.50	0.96										1.23%	38.52	0.47	18.57%	46.99	8.72
10													1.03%	45.30	0.46	19.09%	45.61	8.21
11																12.60%	45.92	5.79
12																2.17%	42.53	0.92
13																3.19%	46.67	1.49
14																1.13%	47.50	0.54
15																		
16																		
17																		
18																		
19																		
20																		
总计	2.56%	40.97	1.05	80.55%	47.91	38.49	9.89%	42.25	4.18	2.70%	39.68	1.07	4.30%	38.81	1.67	100.00%	46.56	46.56

[0169]

3-乙基庚烷	10.03	3.25%
壬烷	10.57	7.51%
4-丙基庚烷	11.46	3.12%
4-甲基壬烷	11.77	3.47%
6-甲基十三烷	13.34	2.82%
十一烷	14.17	2.60%
4-壬烷	14.74	2.30%

[0170] 表25.DHAA还原实验操作11样品编号1的GCMS样品中所见的产物

[0171]



[0172] 曲线图1操作11DHAA氢化中产物组成随时间和温度的变化。

[0173] 丁酸烯酮化和氢化：

[0174] 实验22:连续流反应器中 γ -氧化铝上丁酸酮化:所述烯酮化反应在由1/2"直径的不锈钢管构成并在底部配备球阀且顶部配备1/4"不锈钢联管四通接头的钢管反应器(由Swagelok部件制成)中进行。热电偶连接至四通头顶臂而一个(四通头)侧臂上附带压力计、安全阀和球阀。所述1/4"联管四通头的另一侧臂连接至附连Gilson 307HPLC泵的1/16"管。所述1/16"管进入反应器内并向下延伸直至其正好处于催化剂床上方。联管四通头的底臂附连至1/2"不锈钢管的顶部。所述管缠绕上加热绳并围绕所述加热绳缠绕上绝热材料。另一热电偶安装于所述加热绳之下。两个热电偶都连接至数字显示器。反应器底部的球阀连接至一匝连接至底部具有液体冷凝物排放口且顶部附近具有带出未冷凝气体的排气口的2"长度的1/4"管的1/8"不锈钢管。这匝管和下部分分别用冰水冷却并起到收集液体的捕集阱的作用。排气口的端部具有球阀且所述液体收集端具有针形阀,使之可以缓慢打开从而收集液体样品。

[0175] 4.1g γ -氧化铝载入到所述反应器中从而进行3种不同操作而进行所述烯酮化。

[0176] 操作a) 所述反应器加热到350℃。所述HPLC泵打开而将丁酸以0.25mL/min的速率泵入。在所述反应已经进行15分钟之后,吸出液体样品。样品的GCMS表明已形成6.5%的4-庚酮,剩余80%的丁酸通过GCMS表明约7.5%的转化率。

[0177] 操作b) 本实验随着丁酸的流量从0.25mL/min降至0.1mL/min,温度升高至420-460

℃而进行。GCMS样品表明49%的庚酮和40%的丁酸,这指示约55%的转化率。

[0178] 操作c) 本实验以0.05mL/min的流速进行,温度范围为410-460℃。收集所述反应的样品。所述产物的GCMS分析表明生成了72.5%的4-庚酮而剩余5.4%的丁酸,这指示约93%的转化率。

[0179] 结果总结于下表26中:

[0180]

实验编号	反应温度℃	丁酸流量 mL/min	4-庚酮面 积%	丁酸面积%	转化率
操作 a	350	0.25	6.5	80	7.5
操作 b	420-460	0.10	49	40	55
操作 c	410-460	0.05	72.5	5.4	93

[0181] 表27:随着流量的变化庚酮产物相对于丁酸起始原料的GCMS分析。

[0182] 4-庚酮还原成4-庚醇:

[0183] 实验23:连续流反应器中铜-锌催化剂上将4-庚酮还原成4-庚醇:所述还原反应在氢化反应器(图14)(所需的联管节、端口连接器,按需使用减压器和阀门,由Swagelok部件制成)中进行,所述反应器由直径1/2"的不锈钢管式反应器构成,缠绕于加热带和绝热材料中并在底部配备球阀且在顶部配备联管四通头。热电偶6连接到所述联管四通头的顶臂。侧臂之一连接至压力计5、泄压阀和球阀从而向所述反应器进料氢。为了控制氢的流量,所述球阀经由通过另外的柔性管连接至压力计和氢气瓶的长度5英尺细0.005" id管3进行连接。用于向Gilson 307HPLC泵液体进料的1/16"管从反应物储存池进料。所述1/16"管进入反应器中并向下延伸直到其正好处于所述催化剂床之上。四通头联管节的底臂附连至所述1/2"不锈钢反应器管的顶部。所述管缠绕上加热带,并围绕绝热带缠绕上绝热材料。另一个热电偶置于加热带之下。两个热电偶都连接至数字显示器。反应器底部的球阀连接至一匝连接至底部具有液体冷凝物排放口而顶部附近具有带出未冷凝气体的排气口的短长度1/4"管的1/8"不锈钢管7。这匝管和下部分分别用冰水冷却并起到收集液体的捕集阱的作用。显露出所述捕集阱顶部的排气口端部具有控制反应器压力和维持通过所述反应器的所需氢流量的背压阀,其在所述反应之前要对不同压力下的流量进行校准。所述显露出所述捕集阱底部的液体收集管口具有针形阀,使之可以缓慢打开从而收集液体样品。

[0184] 方法步骤:所述反应器管填充约13g锌铜氧化物催化剂(Unicat MTS401)而所述催化剂在180℃的温度下以0.2L/min的95:5N₂/氢流还原过夜。所述N₂/氢混合物用氢管道代替而还原继续进行另一小时而随后停止。所述反应器压力设定至300psi氢,温度175℃。氢流量为400mL/min而所述HPLC泵启动,以0.2mL/min的速率泵入4-庚酮。反应以此流量持续约90分钟,随之采样并通过GCMS分析,表明庚醇83.7%而庚酮剩余9.2%(通过GCMS约90%的转化率)。随着温度、反应器压力和氢流量分别为180-190℃,300psi和400cc/min,4-庚酮流量降低至0.15mL/min。低流量下GCMS表明4-庚醇为77.8%而庚酮为5.3%,这是通过GC约93%的转化率。总计22g 4-庚酮泵送通过所述反应器而收集到20g液体产物混合物。

[0185] 实验24:较大规模的反应器装置上由丁酸合成烃:构建由两个串联连接的钢管、反应器1(R1)和反应器2(R2)构成的反应系统(如图18所示)制备庚烷、4-庚醇、4-庚酮。第一反应器R1,装有酮化丁酸的催化剂,并将所得含庚酮的产物输送至含有还原4-庚酮而生成4-

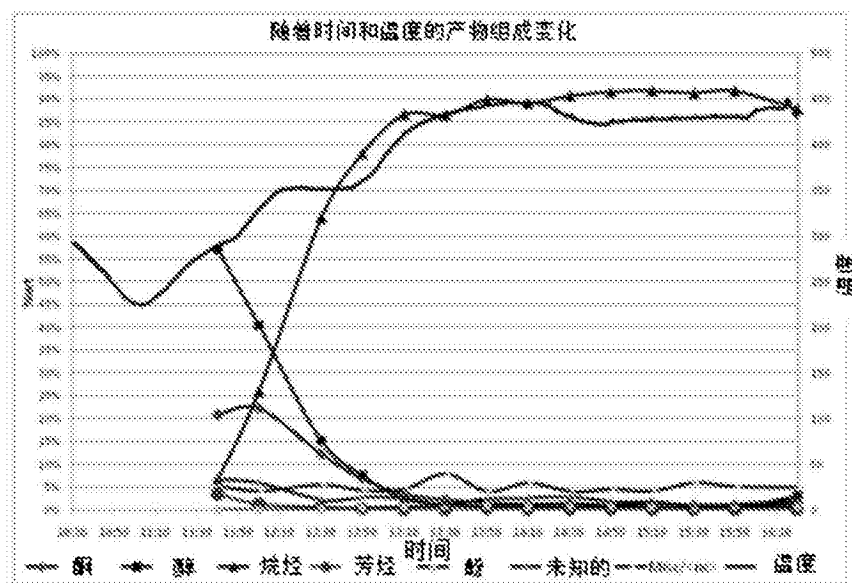
庚醇、庚烷等的催化剂的第二反应器R2。R1由长度12英寸而直径1"的ASA管标40管制成,在其侧面上具有对连同压力传感器(5)一起测量催化剂床温度的热电偶(6,7,8,9)的连接。所述管的顶部连接至将丁酸进料至所述催化剂床上的1/8"管。所述1/8"管经由1/16"管(3)连接至带压盛装丁酸的钢瓶,使用压差传感器(4)以不同速率递送丁酸。所述管R1的底部经由1/4"管连接至R2,这个R2是长度12英寸而直径1.5英寸的ASA管标40管,在其侧面上具有对连同压力传感器(13)一起测量催化剂床温度的热电偶(14,15,16,17,18,19)的连接。具有0.09"孔口(10)的氢管线连接至在所述顶部进入R2中的流量控制器(11)。R2的底部连接至冷凝反应器液体产物并将所述气态产物输送出而到达排气口的捕集阱。所述捕集阱通过循环冷液体进行冷却并在底部含有出口而串联连接到球阀和针阀,如此而使液体样品可以慢慢抽出。来自捕集阱的气体出口连接至背压阀(21),而使反应器压力可以按需设定于300psi或其它压力。气体流量计(22)加入背压控制阀(21)的向下液流。反应器R1填充80g γ -氧化铝而R2填充570g铜锌氧化物催化剂(MTS-401Unicat)。R2中的催化剂床加热到180℃并用5%氢的氮气流通过所述催化剂长达约16小时而将其还原。纯氢通过另外一小时而进行还原。

[0186] 反应随着丁酸以1mL/min进料到R1中而进行并在发生烯酮化之后R1的输出连同以流速4SLPM的氢一起进料通过R2。反应器压力为约300psi并升高温度。提取所述反应的样品并通过GCMS进行分析。

[0187] 五个实验进行时通常每次操作样品都超过25。因此,采集不只125个样品。例如,操作3的数据绘制于下图2中表示样品的产物组成随温度的变化而实验随着时间的推移而进行。表28显示了图4对在x轴上以约15:14采集的样品30进行数据点更深入分析的实例。GCMS定性分析显示了在样品30中发现并连同其百分比一起列出的重要化合物。起始原料100%转化。产物混合物表明烃超过95%,其中72.5%是庚烷和次要酮产物。表29列出了不同操作的样品的实验热值。

[0188] 表30显示了对于相同的样品30基于GCMS定性分析的理论能量计算。该表显示了样品中的化合物类别如醇(如1-丁醇,4-庚醇等),酮(如4-庚酮),烷烃(如庚烷,壬烷等)的分布。

[0189]



[0190] 曲线图2操作3丁酸烯酮化-氢化在一定时间内随温度变化的产物分布。

[0191]	GC 保留 时间	化合物	面积%
	6.50	庚烷	72.5%
	7.90	4-甲基庚烷	1.3%
	8.03	3-甲基庚烷	4.8%
	8.56	辛烯	0.54%
	9.41	乙酰丙酮	0.54%
	10.03	3-乙基庚烷	1.1%
	10.56	壬烷	1.8%
	11.46	4-丙基庚烷	4.0%
	13.13	2,4-庚烷二酮	0.54%
	13.33	十三烷, 6-甲基-	9.9%

[0192] 表28. 丁酸烯酮化-氢化反应的操作3样品30中产物的GCMS数据。

[0193]

实验操 作编 号 和 样 品 编 号	前三 的 温 度 平 均 值 °C	样 品 重 量, 克	醇 面 积%	烷 烃 面 积%	酮 面 积%	芳 烃 面 积%	估 算 热 值 KJ/Kg	实 验 热 值 KJ/Kg
BR01 S05	222g	4.1g	28.54	4.55	24.4	-	32,330	26,484
BR 01 S09	281	8.8g	45.87	24.23	15.8	1.14	37,330	35,766
BR02 S17	305	4.1g	40.22	31.44	18.4	-	38,400	36,196
BR 02 S23	317	1.3g	14.82	63.48	12.4	4.01	41,590	40,524
BR03	251	9.4g	57.00	7.56	17.2	8.18	36,710	35,494

[0194]

S07								
BR 04 S05	184	8.3g	28.97	4.55	26.34	33.88	37,870	30,580
BR04 S07	244	20.9g	54.59	3.99	30.4	-	36,420	34,052
BR 05 S07	155	3.50g	7.79	8.73	68.9	-	36,850	37,100
BR05 S13	254	9.40g	24.49	6.41	56.8	0.67	35,930	30,108
BR 05 S15	308	10.1g	18.33	22.43	51.7	-	37,650	35,977

[0195] 表29: 丁酸烯酮化-氢化反应实验的样品热值、组成和理论值

13.所述烧瓶14连接到将其连接至具有放置于通风橱排气口中的出口管的真空泵17的空鼓泡器16。所述炉温度设定为650℃而所述反应器中的二氧化硅泡沫盘6的温度保持于550-580℃。所述滴液漏斗装入100mL丙酸酐而真空泵打开,以保持反应器系统中约80mbar的压力。第一杜瓦冷凝器10和杜瓦瓶12充满液氮,然后以约0.8mL/min的速率向浸渍于180-200℃下加热的油浴中的烧瓶2中加入酸酐。该过程持续2小时,并将产物收集于烧瓶11中。在该过程停止之后,阻断所述第一杜瓦冷凝器10和回流冷凝器8之间的连接(通过夹住连接管)且第二杜瓦冷凝器13和杜瓦瓶15充满液氮。拆除杜瓦瓶12并将附连杜瓦冷凝器10的圆底烧瓶11缓慢升温至室温温度,从而将所收集的部分甲基烯酮蒸馏至所述第二杜瓦冷凝器13和圆底烧瓶14中。1小时后,阻断烧瓶11和杜瓦冷凝器13之间的连接,并用氮气填充的气囊保护,放置过夜。所述起泡器16填充50mL含几滴三乙胺的丙酮。拆除所述第二杜瓦瓶15并将附连杜瓦冷凝器13的圆底烧瓶14缓慢升温至室温。1小时后,拆除烧瓶14,用氮气填充的气球保护并放置过夜。在烧瓶11中获得10g黄色液体,包括:10.4%甲基烯酮二聚体、51.4%甲基烯酮三聚体、5.0%丙酸和7.4%丙酸酐(混合物A)。在烧瓶14中获得4g黄色液体,包括:8.6%甲基烯酮二聚体、69.5%甲基烯酮三聚体和7.9%丙酸酐(混合物B)。所述起泡器16中的丙酮溶液表明存在三乙胺和仅痕量的甲基烯酮二聚物和丙酸酐。

[0198] 实验26:铜-锌催化剂上氢化甲基烯酮二聚物和三聚物:还原反应在由1/2"直径不锈钢管反应器构成的氢化反应器(图14)(由Swagelok部件制成,所需的联管节、端口连接器、按需使用减压器和阀门)中进行,所述反应器包裹缠绕加热带和绝热材料,底部配备球阀且顶部配备联管四通头。热电偶6附连于所述联管四通头的顶臂。所述侧壁之一连接至压力计5、泄压阀和向所述反应器进料氢的球阀。为了控制氢的流量,所述球阀经由通过另外的柔性管连接至压力计和氢气瓶的5ft长0.005" id细管3进行连接。从反应物储存池用1/16"管将液体进料至Gilson 307HPLC泵。所述1/16"管进入所述反应器中并向下延伸直至其正好处于所述催化剂床之上。所述四通头联管节的底臂附连至所述1/2"不锈钢反应器管的顶部。所述管缠绕加热绳并在所述加热绳上缠上绝热材料。另一热电偶置于加热绳之下。两个热电偶都连接到数字显示器。反应器底部之上的球阀连接至一匝1/8"不锈钢管7,该不锈钢管则连接到其底部具有液体冷凝物排出口而其顶部附近具有载出未冷凝气体的排气口的短长度1/4"管。这匝管及其下部都用冰水冷却并起到收集液体的捕集阱作用。冒出所述捕集阱顶部的排气口末端具有背压阀,用于控制反应器压力和保持通过反应器所需的氢流量,其在反应之前在不同的压力下对流量进行校准。冒出所述捕集阱底部的液体收集排出管具有针形阀而使之可以缓缓打开以收集液体样品。

[0199] 方法步骤:向反应器管填充8.9g氧化铜锌催化剂(Unicat MTS401)且所述催化剂在以0.2L/min的95:5N₂/氢流中于160℃的温度下还原18小时。所述N₂/氢混合物通过氢管线替换而在200℃下以0.4L/min继续还原另一小时。随后将所述反应器压力设定为300psi氢,温度183℃而氢流量为400cc/min。打开HPLC泵,将所述混合物A(来自以上所述甲基烯酮反应)以0.05mL/min的速率泵入反应器中。在30分钟后,氢流量增加至660cc/min而所述反应器温度升高至211℃并采集所述液体样品。反应持续期间采集的产物GCMS分析表明连同3-戊酮(6%)和以较少量存在的其它高级醇一起形成作为所述氢化反应的两种主产物的2-甲基戊醇,3-戊醇,戊酮。所形成的高级醇的GCMS定性分析结果如表31中所示。100%的甲基烯酮二聚体/三聚体混合物被还原。生成43%-50%的高级醇,其中16%-27%是3-戊醇且

19%–28%是2-甲基戊醇。

[0200]

化合物	GCMS 保留时间(min)	GCMS 面积%			
		S1	S3	S5	S8
3-戊酮	7.3	5.7	5.8	6.1	6.4
3-戊醇	7.4	27.0	18.3	16.5	15.6
2-甲基-3-戊醇	8.9	6.5	4.8	4.4	3.9
丙酸丙酯	9.3	4.1	5.8	6.9	6.5
2-甲基-1-戊醇	10.2	12.2	23.1	22.6	19.7
4-甲基-3-庚酮	11.9	2.0	2.3	2.6	2.7
4-甲基-3-庚醇	12.6	2.3	2.2	2.3	2.0
4-甲基-3-庚醇	12.63	1.5	1.9	1.8	1.7
2-甲基-1-戊基丙酸酯	13.9	1.9	2.2	2.8	3.1
3,5-二甲基呋喃酮衍生物	14.0	1.4	2.1	2.1	2.0

[0201]

3,5-二甲基二氢呋喃酮衍生物	14.2	1.4	1.5	1.4	1.4
3,5-二甲基二氢呋喃酮衍生物	14.3		2.2	1.9	2.7
3-羟基-2-甲基戊酸丙酯	16.4	1.3	0.9	1.3	1.6
3-羟基-2-甲基戊酸丙酯	16.6	1.3	1.0	1.3	1.6

[0202] 表31. 甲基烯酮二聚体氢化的样品的GCMS产物分析。

[0203] 实验27: 丙酸3经由烯酮化和还原转化成3-戊醇: 连续流反应器系统(图18)安装于工作良好的步入型通风橱(walk-in-hood)内。在贮液池内放置丙酸292g(300mL)。在所述反应器1(烯酮化步骤)中置入220g γ -氧化铝(床直径1.6"而长13.0"),而在反应器2(还原步骤)中置入570g氧化铜-锌催化剂(床直径1.6"且长12.4")。所述反应器1和2的温度分别设定为400℃和200℃,开始加热,而所述反应器系统用300psi的氢加压。所述反应开始而丙酸的流量为约1.0mL/min。氢流量为4.8SLPM而反应器压力为300psi氢压力。所述烯酮化反应器1最高温度为402℃而在其整个长度内平均温度为360℃。所述氢化反应器2最高温度为233℃且在其整个长度内平均温度为220℃。

[0204] 所述反应的产物在GCMS进行分析表明混合物含65%的3-戊醇,包括具有约72%的醇的其它C4-8醇。其它产品为13%C7-14芳烃和约4%戊酮。所形成的产品GCMS定性分析如表32所示,并也提出了混合物热值的论估算。

[0205]

化合物编号	醇			醚			叔醇			芳烃			总计		
	wt%	净能量 MJ/K G	权重净能量 MJ/K G	wt%	净能量 MJ/K G	权重净能量 MJ/K G	wt%	净能量 MJ/K G	权重净能量 MJ/K G	wt%	净能量 MJ/K G	权重净能量 MJ/K G	wt%	净能量 MJ/K G	权重净能量 MJ/K G
1															
2															
3															
4				2.58%	36.00	0.93							2.99%	32.42	0.93
5	4.23 %	36.00	1.52	64.97%	37.80	24.56							72.08%	34.97	23.18
6				3.78%	39.10	1.48				0.55%	41.90	0.23	6.1%	36.31	2.22
7				0.50%	40.10	0.20				1.20%			1.7%	44.15	0.75
8				1.08%	40.70	0.44		48.20	0.58				2.0%	32.59	0.64
9													1.2%	41.48	0.48
10										3.08%	41.93	1.26	3.0%	41.93	1.26
11										0.70%	42.25	0.30	0.7%	42.25	0.30
12										0.61%	41.54	0.25	1.0%	44.52	0.44
13								47.50	0.18	5.79%	41.05	2.38	5.8%	41.05	2.38
14										2.03%	42.10	0.86	2.0%	42.10	0.86
15															
16															
17															
18															
19															
20															
总计	4.23 %	36.00	1.52	72.91%	38.74	27.61		47.88	0.76	13.86%	41.75	5.76	100%	39.43	36.01

表 32. 丙酸烯醇化-氯化产物的 GC/MS 数据以及所述混合物的热值估算

[0206] 醇羰基化成酸：

[0207] 所述反应系统由以下组成：a) 液相羰基化反应器，b) 碘甲烷-乙酸分离塔，和c) 闪蒸塔。后两个系统用于回收催化剂溶液、碘甲烷和乙酸甲酯并分离产物乙酸。所述羰基化反应器由搅拌的高压釜构成，其中正在反应的液体内容物保持于约1800mL的恒定水平，并定期分析内容物。向这个反应器内进料甲醇、足够的水和来自闪蒸塔的回收催化剂溶液和来自所述乙酸-碘甲烷分离塔的回收乙酸甲酯和碘甲烷。维持所述反应介质的组成，如此而使之存在13%-16%是碘甲烷、4wt%-5wt%乙酸甲酯、19wt%-19.5wt%碘化锂、4wt%-5wt%的水和310-335ppm的铑，组合物其余的是乙酸，随着其生成而被排出。含有一些分压约20psi氢的C0气体连续进料到所述系统中，随着所述混合物搅拌进行气体的充分混合，反应器压力保持于28个大气压，而反应器温度为189-191℃。蒸出反应介质，分离出乙酸从而获

得约14g/mol乙酸/h/L反应介质。参见托伦斯等(Torrence et al)的美国专利4,994,608。

[0208] 甲醇直接转化成乙醇:

[0209] 向高压釜装入0.52g二羰基乙酰丙酮酸铑Rh(CO)₂acac(2mmol)、0.82g水合三氯化钨、0.82g 1,3-双(二苯基膦基)丙烷(2mmol)、2.5mL碘甲烷(40.1mmol)和40mL甲醇。反应器内容物随后加热至140℃,而压力使用具有摩尔比2:1的H₂:CO混合物调节至1,000psig。所述反应在975±25psig下持续2.75h并终止,在此期间消耗3,350psig合成气。所述反应器随后冷却并回收。所回收的液体产物分析表明,生成并存在约27.5%的乙醇、10.1%乙醛、10.2%乙酸乙酯、11.5%乙酸甲酯、2.5%乙酸、0.5%二甲基乙缩醛、1.7%乙醚、11.9%甲醚、17.5%甲醇和2.9%碘甲烷。参见韦格曼等(Wegman et al)的美国专利4,727,200。

[0210] 乙醇羰基化:

[0211] 催化剂、RhCl₃·3H₂O(浓度 $7.63 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)、乙醇(浓度 $0.69 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)、和氢碘酸(浓度 $0.11 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)溶于水中。然后将所述溶液装入所述反应器中,用一氧化碳冲洗并将所述内容物在10min内加热至200℃的温度。所述反应器用2-3个大气压的一氧化碳加压而所述反应物通过开动搅拌器而开始。反应器中的压力使用反应器和气体贮存器之间恒压调节器维持。所述反应的进行遵循观察到贮存池内的压降作为时间的函数。所述液体样品定期取样并也通过GC进行分析。在吸收0.7molCO后,液相的分析表明乙醇完全消耗而形成的丙酸浓度约 $0.7 \times 10^{-2} \text{mol}/\text{cm}^3$,选择性99%。参见文献Dake et al, Journal of Molecular Catalysis, 24(1984) 99-113。

[0212] 虽然本文中提供了许多示例性实施方式、方面和变体,但本领域技术人员将认识这些实施方式、方面和变体的某些修改、置换、添加和组合以及若干子组合。预想随附权利要求应该解释为这些实施方式、方面和变体的所有这样的修改、置换、添加及其组合和某些子组合都包括于其范围内。整个本申请内所引述的所有文献的全部公开内容都结合于本文中作为参考。

[0213] 参考文献:

[0214] 1.Organic Synthesis,Coll.Vol.3,pp 508(1955) .

[0215] 2.Organic Synthesis,Vol.20,pp 26(1940) .Organic Synthesis,Coll.Vol.3, pp 508(1955) .

[0216] 3.Organic Letters,2004,6(3) ,373-376.

[0217] 4.Journal of American Chemical Society,2002,124(7) ,1174-5.

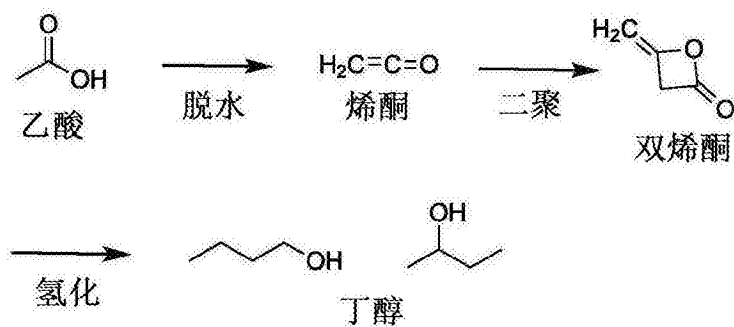
[0218] 5.Journal of American Chemical Society,2010,132(33) ,11412-3.

[0219] 6.The Chemistry of Ketenes,Allenenes and Related Compounds,Part 1,292 John Wiley and Sons,New York(1980) .

[0220] 7.Japan patent,No 47-25065.

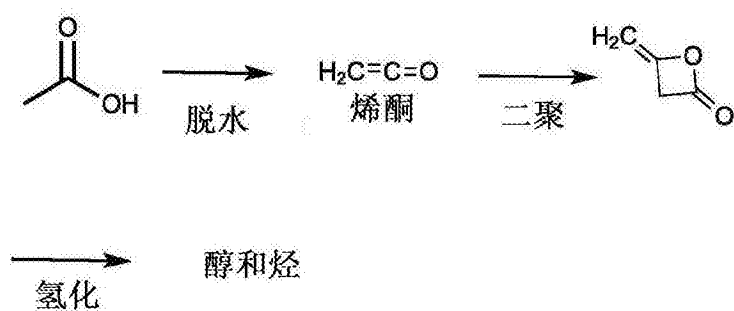
[0221] 8.Journal of Chemical Society,1952,pp 2563-2568,The Preparation and Dimerization of Methylketene,Jenkins,A.D.

[0222] 9.Recent advances in process and catalysis for the production of acetic acid,Appl.Cat.A:General,221,253-265,2001.



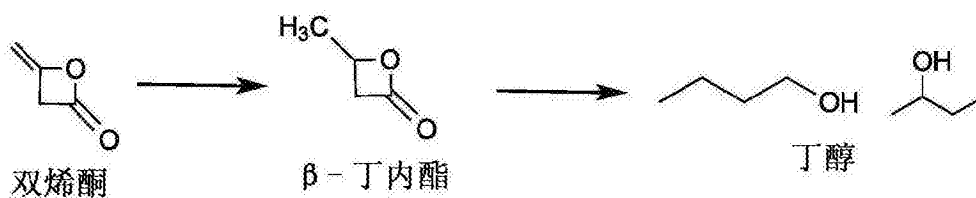
乙酸经由双烯酮化合成丁醇

图1



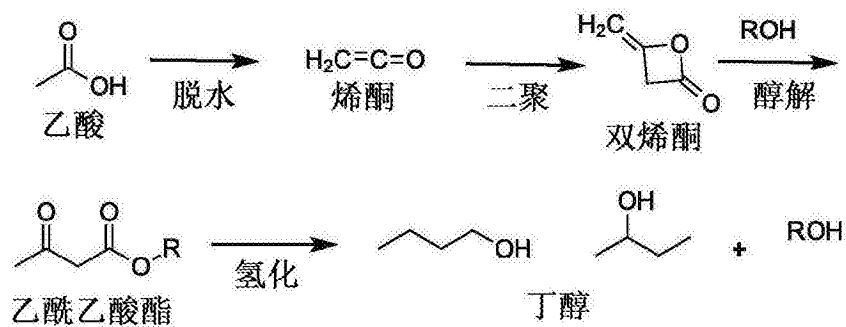
乙酸经由双烯酮合成醇和烃

图2



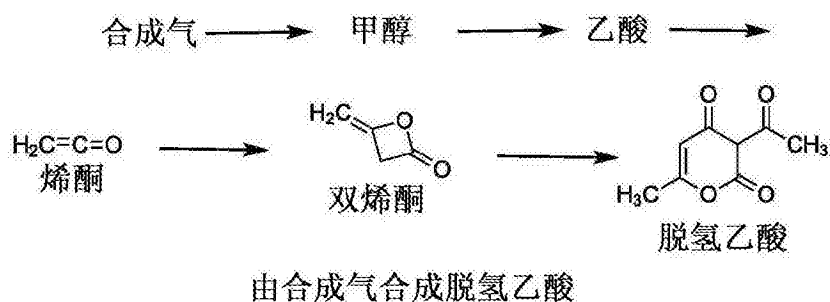
双烯酮经由 β -丁内酯中间体合成丁醇

图3



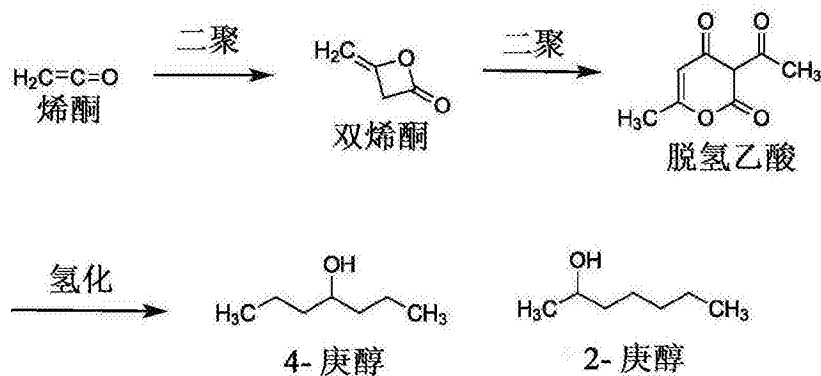
乙酸经由乙酰乙酸酯中间体合成丁醇

图4



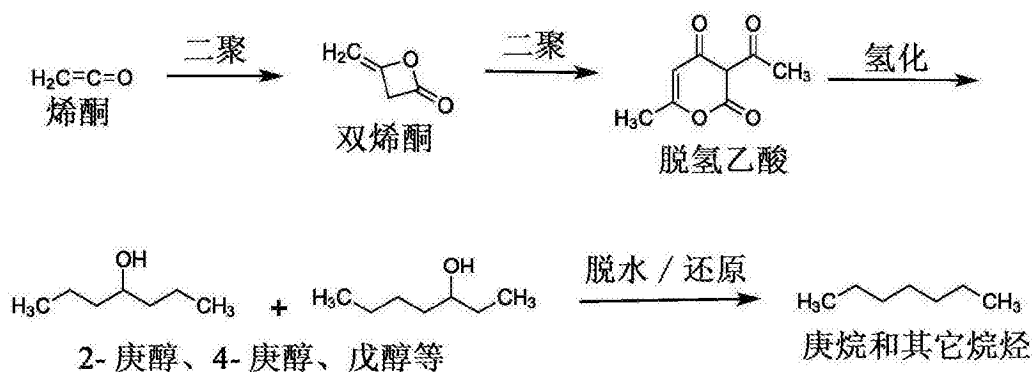
由合成气合成脱氢乙酸

图5



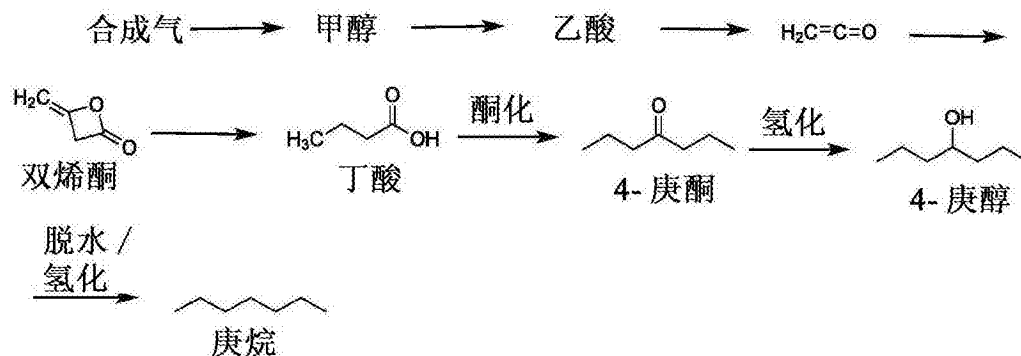
由烯酮经由脱氢乙酸 (DHAA) 合成七碳醇

图6



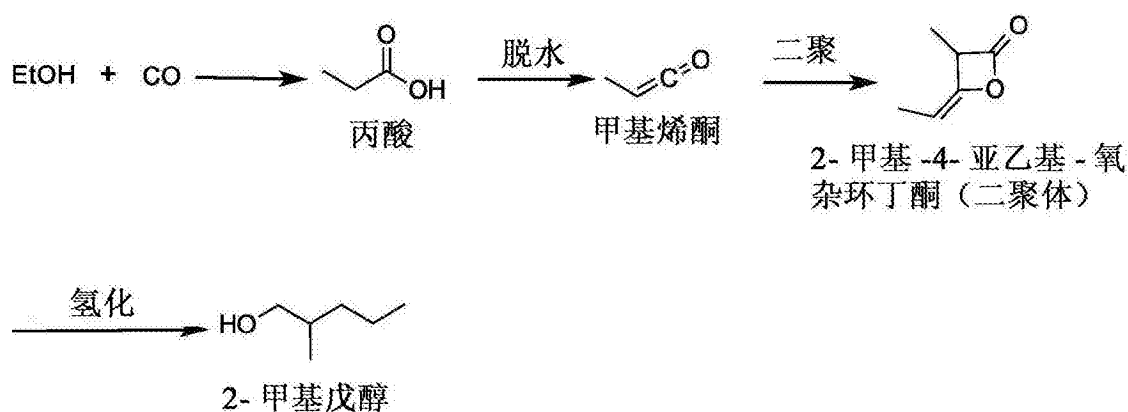
烯酮经由 DHAA 合成烃和醇

图7



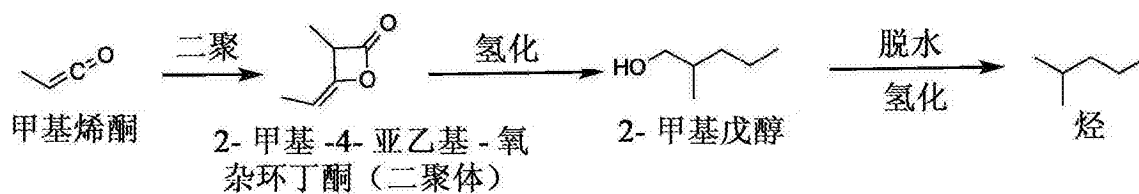
经由通过双烯酮还原生成的丁酸酮化合成庚醇和庚烷

图8



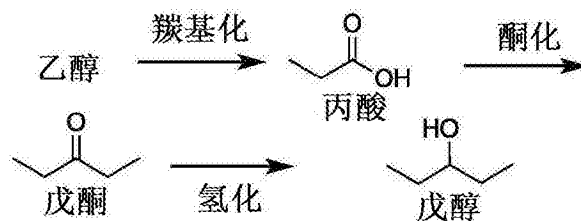
由乙醇合成 2-甲基戊醇

图9



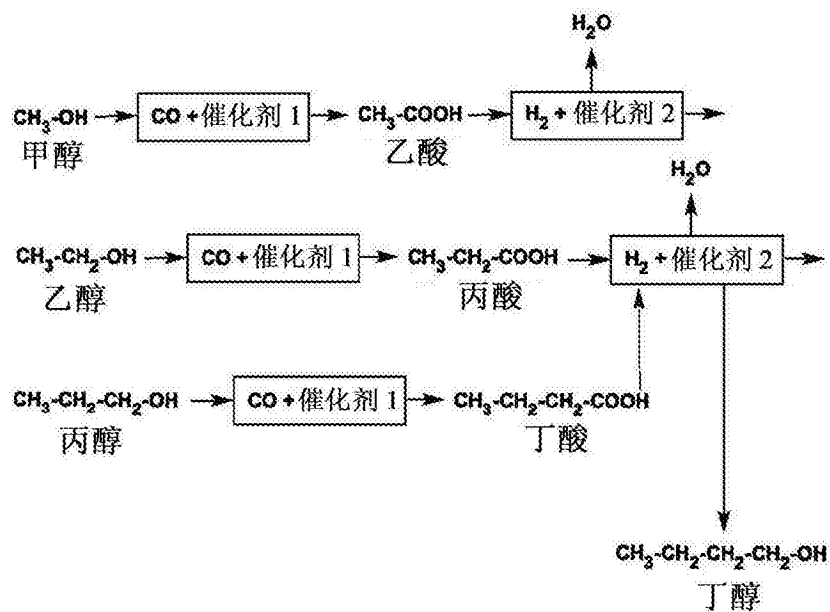
甲基烯酮合成烃

图10



由乙醇合成戊醇

图11



由乙醇或甲醇合成丁醇 - 丙醇燃料

图12

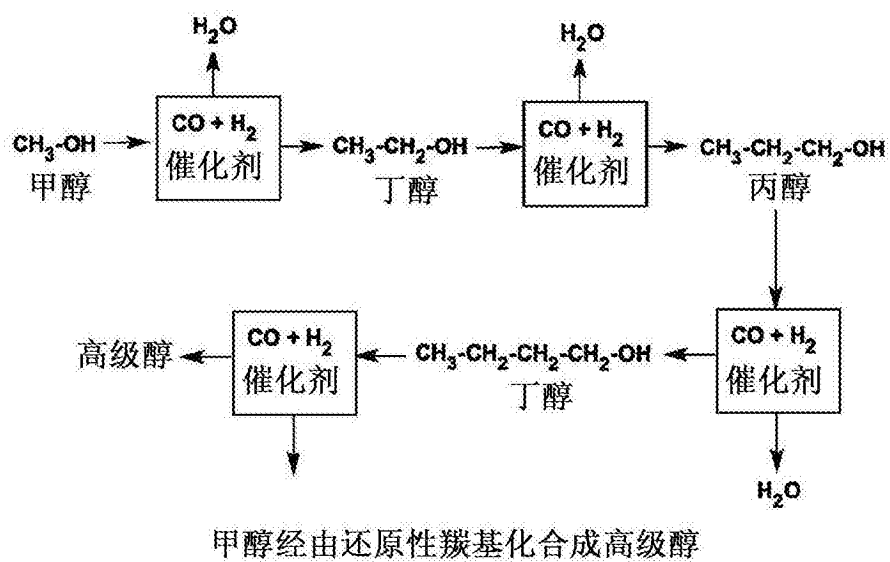


图13

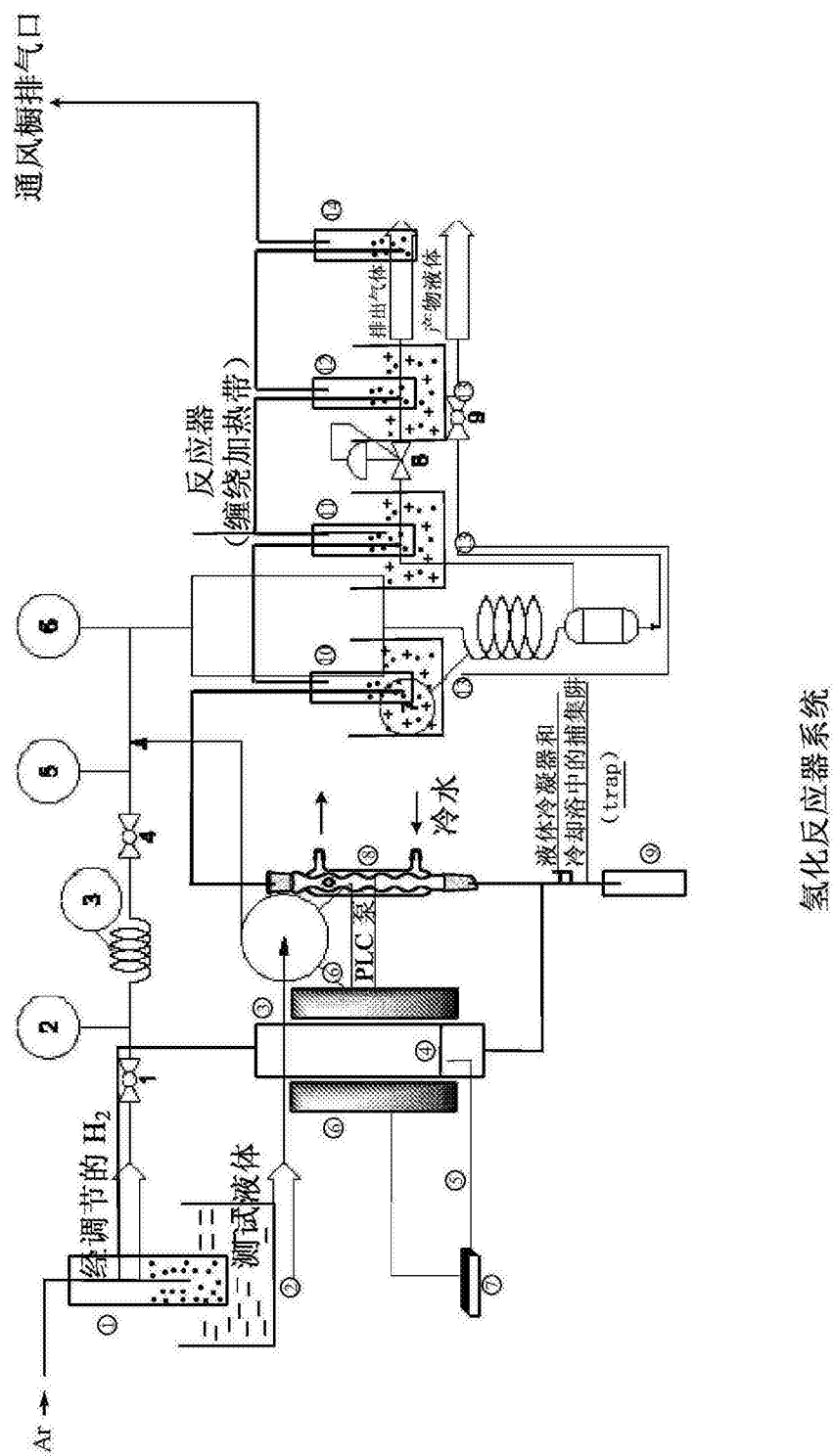


图14

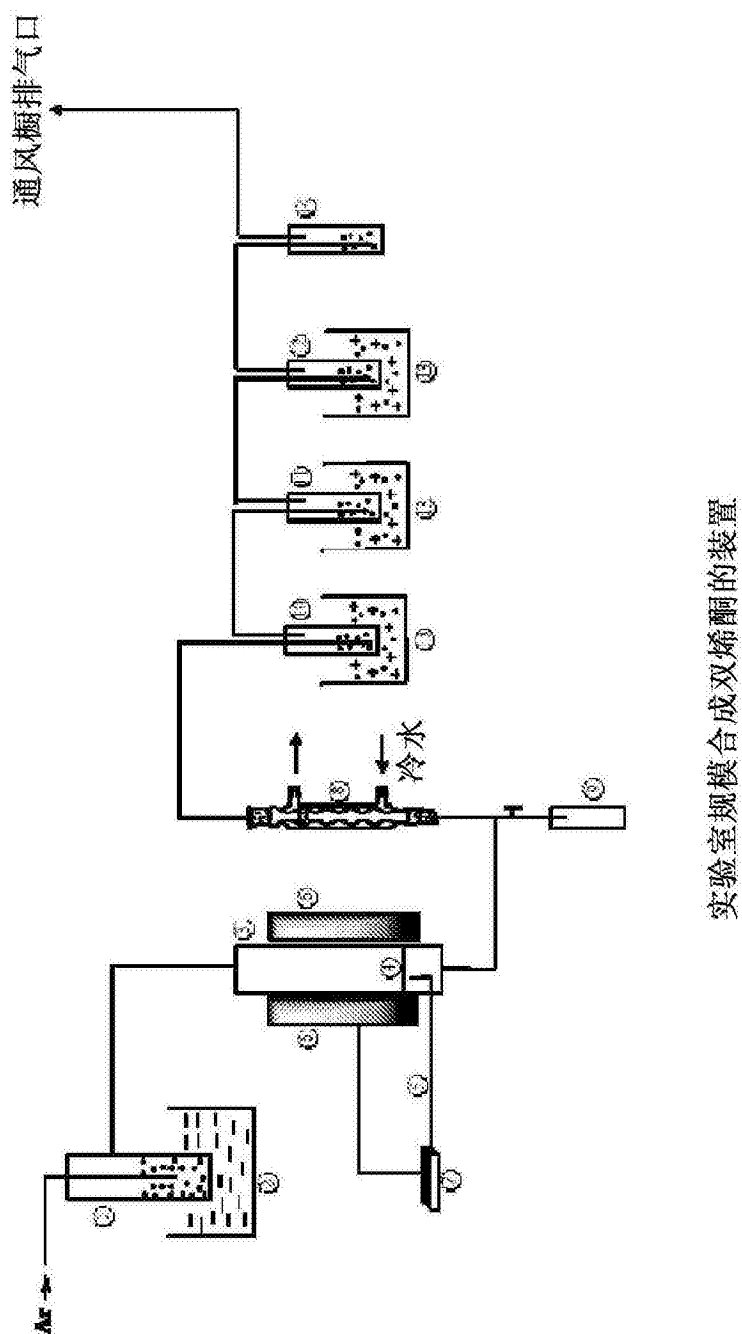


图15

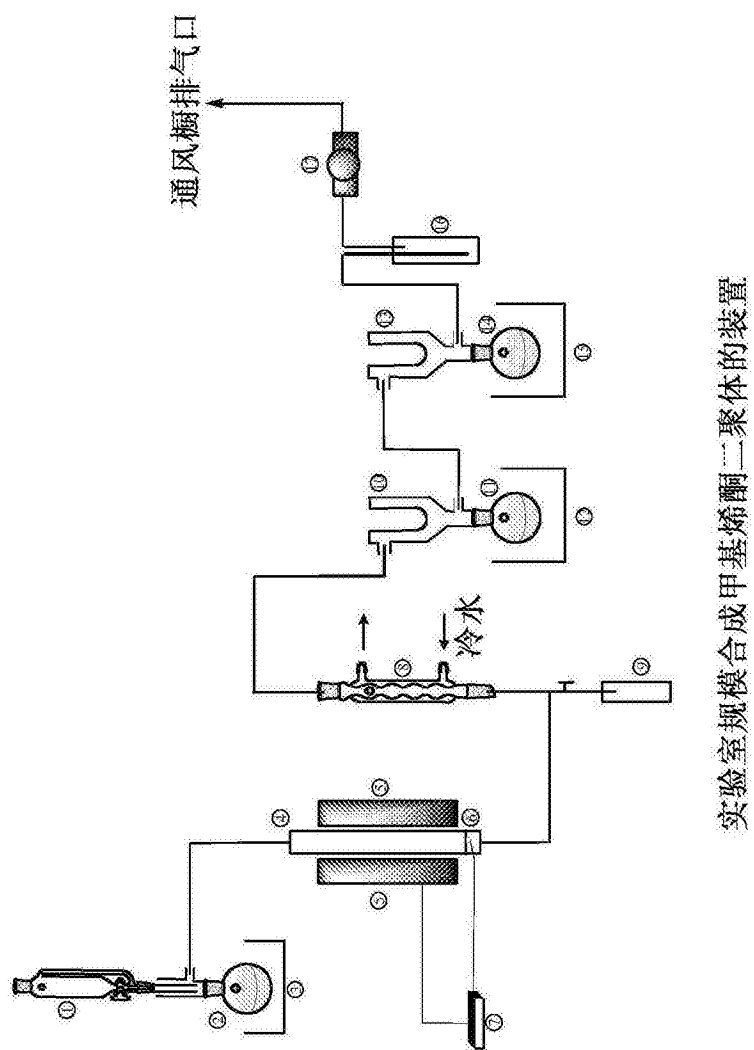
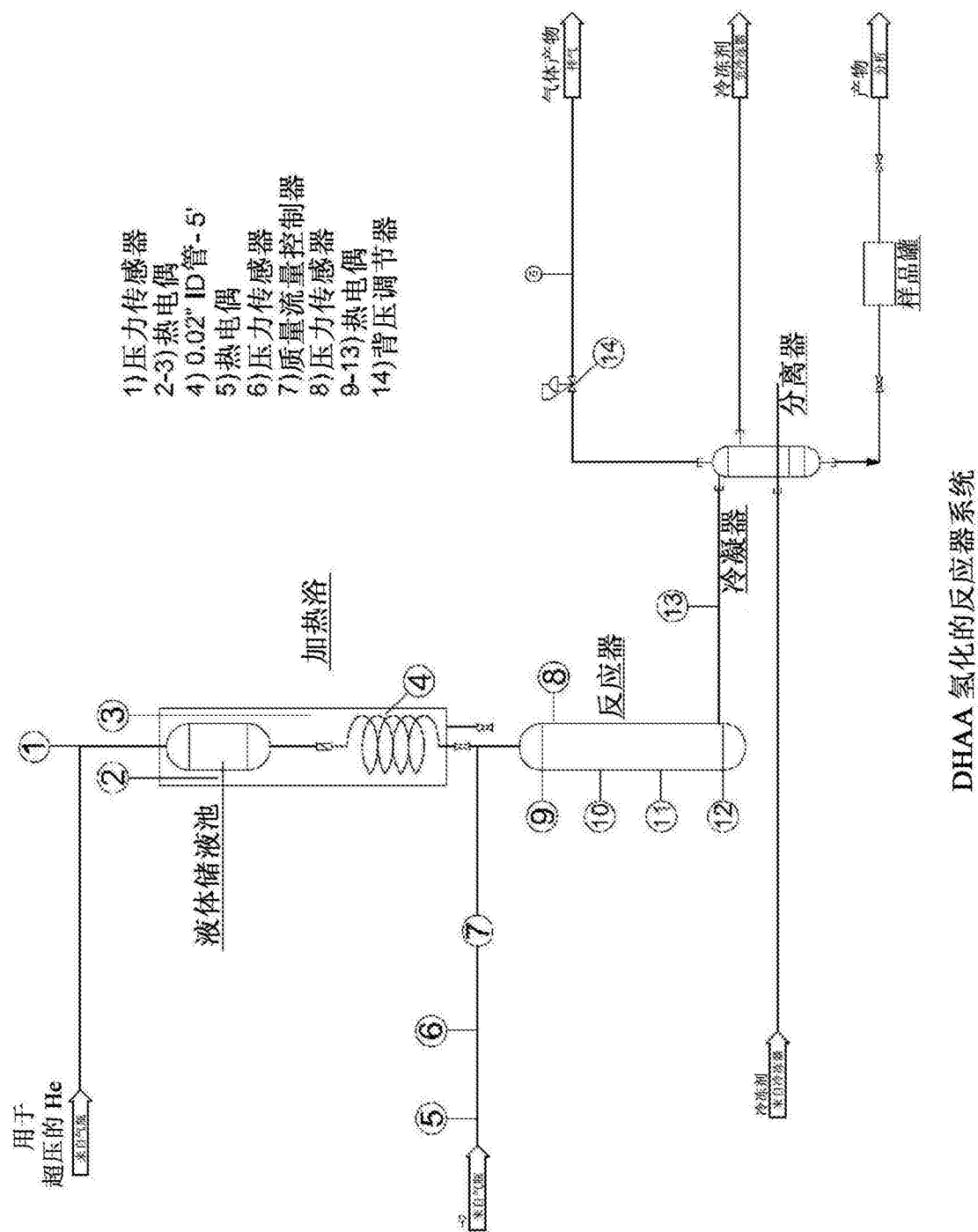
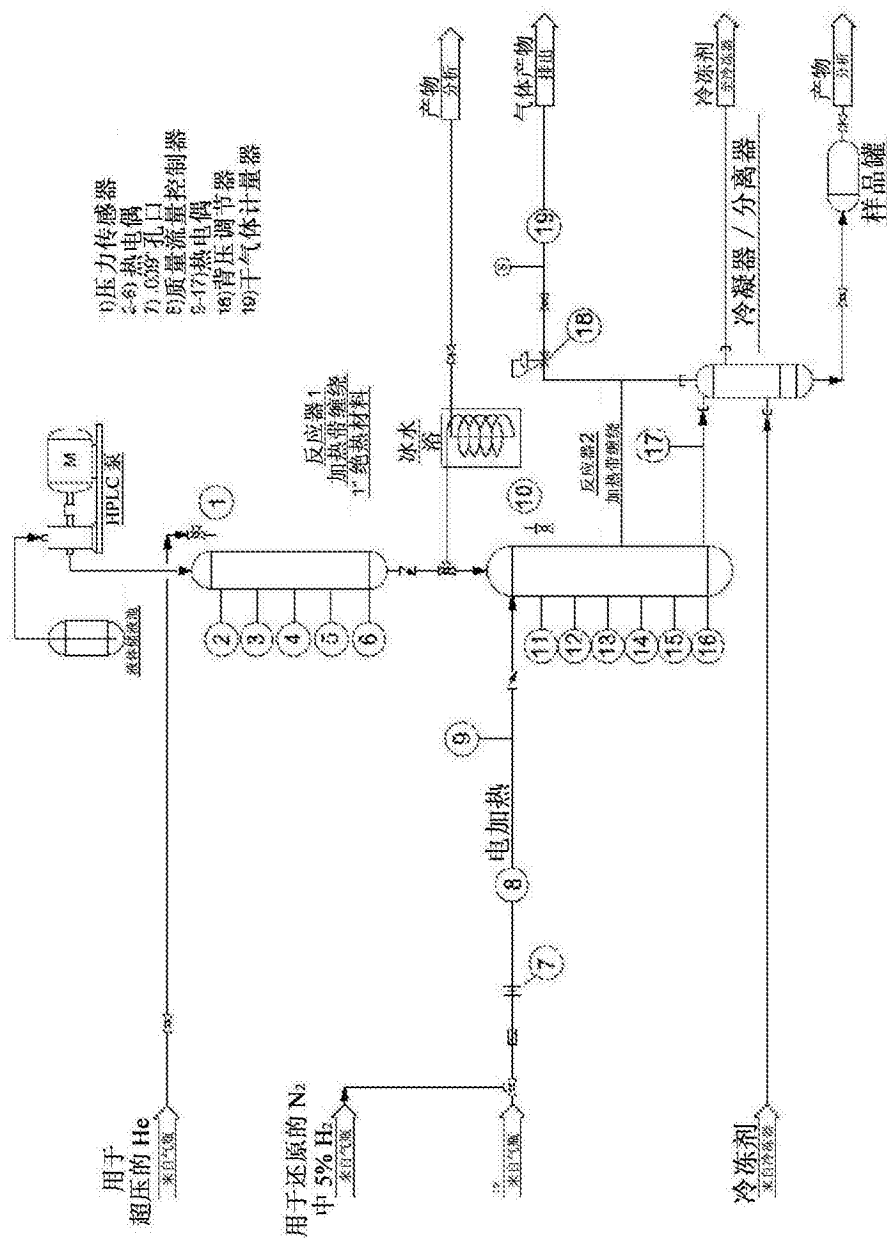


图16



DHAA 氢化的反应器系统

图17



酮化和氢化反应的反应器系统

图18