



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104278059 A

(43) 申请公布日 2015.01.14

(21) 申请号 201410459097.2

(22) 申请日 2011.01.07

(30) 优先权数据

61/295,476 2010.01.15 US

(62) 分案原申请数据

201180005222.7 2011.01.07

(71) 申请人 希乐克公司

地址 美国马萨诸塞州

(72) 发明人 M·梅多夫

(74) 专利代理机构 北京市铸成律师事务所

11313

代理人 孟锐

(51) Int. Cl.

C12P 7/02(2006.01)

C12P 7/10(2006.01)

C12P 7/16(2006.01)

C10G 1/00(2006.01)

C10G 1/08(2006.01)

C10G 31/06(2006.01)

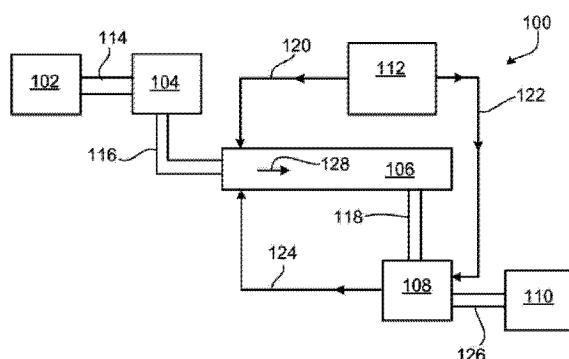
权利要求书1页 说明书14页 附图2页

(54) 发明名称

冷却和加工材料

(57) 摘要

公开了用于冷却和加工材料的系统和方法。



1. 一种方法，包括：

利用微生物和 / 或酶将冷却的生物质材料转化为产物，其中生物质材料的冷却和转化中的至少一项使用移动式加工单元进行。

2. 权利要求 1 所述的方法，还包括研磨或粉碎所述生物质材料。
3. 权利要求 2 所述的方法，其中研磨或粉碎在冷却所述生物质材料之前进行。
4. 权利要求 1 所述的方法，其中处理还包括辐照所述生物质材料。

5. 权利要求 1 所述的方法，其中所述冷却的生物质材料的堆密度小于约 0.8g/cm^3 。

6. 权利要求 2 所述的方法，其中粉碎在冷冻研磨装置或冷冻碾磨装置中进行。

7. 权利要求 1 所述的方法，其中所述产物包含醇。

8. 权利要求 7 所述的方法，其中所述产物包含乙醇和 / 或丁醇。

9. 权利要求 1 所述的方法，其中所述生物质材料包含纤维素或木质纤维素材料。

10. 权利要求 1 所述的方法，其中所述生物质材料包含纤维素并且转化所述冷却的材料包括利用酶以糖化所述纤维素。

11. 权利要求 10 所述的方法，其中所述方法还包括发酵糖化的产物以产生醇。

12. 权利要求 1 所述的方法，其中冷却包括将所述材料冷却至低于所述材料的脆点的温度。

13. 权利要求 1 所述的方法，其中冷却和 / 或转化当所述材料在运输途中时进行。

14. 权利要求 13 所述的方法，其中所述材料通过大船、驳船、火车或货车运输。

15. 权利要求 1 所述的方法，其中所述移动式加工单元可通过大船、驳船、火车或货车运输。

16. 一种方法，包括：

通过冷却材料的方式处理含烃材料；和

通过进一步加工所述冷却的含烃材料将所述冷却的材料转化为产物；

其中使用移动式加工单元进行处理和 / 或转化。

17. 权利要求 16 所述的方法，其中所述含烃材料选自焦油砂、油砂、油页岩、原油、沥青、煤和液化天然气。

18. 权利要求 16 所述的方法，其中处理还包括辐照所述起始材料。

19. 权利要求 18 所述的方法，其中冷却在辐照之前进行。

20. 权利要求 16 所述的方法，其中处理包括使所述起始材料温度周期变化。

21. 权利要求 16 所述的方法，其中处理和 / 或转化当所述材料在运输途中时进行。

冷却和加工材料

[0001] 本申请为国际申请号为 PCT/US2011/020583, 国际申请日为 2011 年 1 月 7 日, 发明名称为“冷却和加工材料”的 PCT 申请于 2012 年 7 月 3 日进入中国国家阶段后申请号为 201180005222.7 的中国国家阶段专利申请的分案申请。

[0002] 相关申请

[0003] 本申请要求 2010 年 1 月 15 日提交的 U.S. 临时申请序列 No. 61/295,476 的优先权。该临时申请的全部公开内容通过引用并入本文。

[0004] 背景

[0005] 生物质、特别是生物质废弃物可丰富获得。可有用的是由生物质获得材料和燃料例如乙醇。

[0006] 还可有用的是更有效地加工含石油的材料以获得燃料和其它产物。

[0007] 概述

[0008] 本文公开的方法利用材料的冷却和加工, 单独或与一种或多种其它加工技术联合, 以改变结构并且由此促进材料的进一步加工。例如, 在生物质的情况下, 利用冷却来降低生物质的抗降解性以促进生物质加工成产物例如燃料。本文公开的方法的一个或多个步骤可在例如由火车、大船、驳船、油罐车 (tanker truck) 等的运输途中进行, 和 / 或所述方法的两个或更多个步骤可在不同场所进行。在一些实施方式中, 用于进行所述方法的一个或多个步骤的设备是可移动的, 例如以允许加工设备从一个生产场地移动到另一个生产场地, 这取决于原料和 / 或其它资源的可用性。例如, 该方法可包括一种或多种如 U.S. 序列 No. 12/374,549 中所述的便携式加工系统, 其全部公开内容通过引用并入本文。

[0009] 通过冷却生物质或其它材料, 可提高生物质或其它材料各组分 (例如, 半纤维素和 / 或木质素和 / 或蛋白质和 / 或果胶和 / 或无机物) 的脆性, 从而显著提高用于改变该材料的加工技术的有效性。通过提高材料的脆性, 可由于各种加工步骤而使材料破裂 (例如, 可使纤维的边缘破裂) 或断裂。破裂可例如是微破裂。

[0010] 此外, 材料冷却可具有由材料各组分差异的膨胀和 / 或收缩速率引起的其它效果。例如, 某些组分 (例如存在有水的木质素) 相比于与其相关的其它组分 (例如半纤维素、纤维素) 可按较快的速率或者以不同的量收缩或膨胀。其结果是, 可使主题材料变弱, 促进其各组分的改性、重组和 / 或分离 (例如, 相分离、分层、界面断裂、断裂或破裂如微破裂)。这些加工 (其可独立于其它加工技术或者结合其它加工技术进行) 还可提高产物的产率, 所述产物例如由半纤维素或纤维素获得的乙醇和 / 或丁醇。冷却降低材料的抗降解性, 促进材料的纤维素组分转化成糖溶液 (通过酶糖化纤维素)。不希望受理论束缚, 认为材料的破裂可使酶在破裂位置渗入材料, 从而加速糖化。然后可使糖化材料转化为产物, 例如发酵为乙醇和 / 或丁醇。

[0011] 当将冷却与其它加工技术例如辐射和 / 或氧化结合时, 可较小程度地使用所述其它技术获得等效结果。例如, 当冷却与辐射一起使用时, 能够以较低的剂量使用辐射来提供相同的抗降解性降低程度。其它加工技术可包括例如研磨、碾磨、搅拌、磨蚀、短切、剪切、水刀切割、气刀切割、蒸汽刀切割、一个或多个辐射加工步骤 (例如暴露于带电粒子例如电子

和 / 或离子)、一个或多个超声处理加工步骤、一个或多个化学加工步骤(例如使用试剂如酸、碱、氧化剂、还原剂和 / 或溶剂)和 / 或一个或多个热加工步骤(例如在氧化剂和 / 或其它试剂存在下和 / 或在减压环境中热解)。这些其它加工技术如果使用时则可在冷却之前、期间或之后进行。

[0012] 在用于使材料改变和 / 或转化成其它材料的各种加工技术期间,材料中可产生明显量的热。为避免燃烧或以其它方式引发不希望的材料热变,可使用本文公开的冷却方法来散逸或抵消过量的热。可根据材料加工期间产生的热量改变冷却程度(例如,从材料除去的热量)。还可调节冷却程度以调节生物质材料的某些性能例如其脆性,从而提高某些随后加工步骤的效率。例如,本文公开的方法可增强半纤维素、纤维素和木质素的粉碎(communution)以及这些组分的分离。

[0013] 所述冷却和加工方法还可用于处理其它类型的材料例如含烃材料(如含石油的材料)。可使用本文公开的方法冷却和加工各种类型含石油的材料(包括例如重质和轻质原油、天然气、油砂、油页岩、焦油砂、沥青、煤和 / 或各种烃共混物)以促进材料各组分的提取、裂化、粉碎、分离和精制,以及调节精制,转化和纯化加工例如裂化、重整(催化和非催化)、蒸馏和催化转化期间的温度。

[0014] 如本文所使用的,“低温”材料是处于 200K 以下(例如,170K 以下、150K 以下、130K 以下、120K 以下、110K 以下、100K 以下、90K 以下、80K 以下、70K 以下、60K 以下、50K 以下、40K 以下、30K 以下)温度的材料。因此,例如,“低温液体”是具有 200K 以下温度的液体。

[0015] 如下面将进一步详细讨论的,各种材料可用于冷却,包括例如液氮、二氧化碳和冰。

[0016] 本文公开的方法可制备具有如下长径比的材料颗粒(例如纤维):5:1 以上(例如 6:1 以上、8:1 以上、10:1 以上、12:1 以上或 15:1 以上、20:1 以上)。

[0017] 本文公开的方法还可制备最大尺寸例如直径小于如下的颗粒:例如 2000nm、1000、750、500、250、100、50、25、20、10、5 或甚至 1nm。

[0018] 本文公开的方法可制备具有降低的堆密度的材料。例如,使用本文公开的方法制备的材料的堆密度可以为 0.8g/cm³ 以下(例如 0.6、0.5、0.4、0.3、0.2 以下,如 0.1g/cm³)。

[0019] 本文公开的方法可制备具有相对薄的横截面的材料,这是由于冷却材料以提高其脆性和使用任何一种或多种本文公开的技术加工该材料的组合作用。一般而言,具有薄横截面的材料比具有较厚横截面的材料可更有效地得到冷却;其结果是,可降低用于材料加工的费用(例如能量消耗,例如,特别是加工技术中能量消耗的费用)。

[0020] 在一方面,本发明的特征在于包括如下的方法:利用微生物和 / 或酶将冷却的生物质材料转化为产物,其中生物质材料的冷却和转化中的至少一项使用移动式加工单元进行。

[0021] 一些实施方式包括一个或多个以下特征。可以通过研磨或粉碎生物质材料(例如在冷却之前、期间或之后)处理过生物质材料。可以辐照生物质材料,例如在冷却之前、期间或之后。可在冷冻研磨装置或冷冻碾磨装置中进行粉碎。产物可以是例如醇,例如乙醇和 / 或丁醇。生物质材料可以是或包括纤维素或木质纤维素材料。

[0022] 在某些情况下,生物质材料包括纤维素并且转化冷却的材料包括利用酶来糖化纤维素。在此类情况下,该方法还可包括发酵糖化的产物以产生醇。

[0023] 本发明的特征还在于其中原料包括含烃材料的类似方法。例如，在一方面，本发明的特征在于包括利用微生物和 / 或酶将冷却的含烃材料转化为产物的方法，其中材料的冷却和转化中的至少一项使用移动式加工单元进行。。

[0024] 本发明的特征还在于通过本文所述任何方法形成的产物。

[0025] 除非特别定义，本文使用的所有技术和科学术语都与本发明所属技术领域技术人员所通常理解的含义相同。尽管与本文描述的那些相似或等效的方法和材料可以用于本发明的实践或检验中，但下面描述了合适的方法和材料。本文中提到的所有出版物、专利申请、专利以及其它参考文献以其全文引为参考。在有冲突的情况下，以本说明书、包括定义为准。此外，材料、方法和实施例仅仅是说明性的，而不是限制性的。

[0026] 本申请通过引用将下面申请每一个的全部内容并入本文：U.S. 序列 No. 12/374,549、12/417,699、12/417,707、12/417,720、12/417,723、12/417,731、12/417,786、12/417,840、12/417,880、12/417,900、12/417,904、12/429,045、12/486,436 和 12/502,629，以及 U.S. 临时申请 No. 61/151.695。

[0027] 由说明书、附图和权利要求，本发明的其它特征和优点将变得明显。

[0028] 附图简述

[0029] 图 1 是显示生物质加工系统的示意图。

[0030] 图 2 是显示生物质加工系统的示意图。

[0031] 图 3 是显示碾磨单元的示意图。

[0032] 详述

[0033] 在某些情况下，本文所述的方法用于将纤维素或木质纤维素原料转化为合宜且浓缩的形式，其可容易地例如在制造设施（例如适于制造乙醇的车间）中运输和利用。在此类情况下，该方法包括原料的糖化，以及将原料从偏远场所例如生产或储存原料的场所运输到制造设施。在某些情况下，糖化可在运输期间部分或完全地发生。为了促进糖化，该方法还包括在糖化之前或期间，通过冷却材料降低原料的抗降解性，如下文详细地描述。

[0034] 在一些实施方案中，冷却在第一场所或运输期间（例如，在轨道车辆或货车中或在驳船或大船上）发生，并且糖化和 / 或其它进一步加工（例如发酵）在一个或多个其它场所中发生。在某些情况下，由于运输材料时的冷环境条件例如低于冰点的环境温度，材料的冷却在运输途中发生。

[0035] 在一些实施方案中，用于冷却和 / 或进一步加工步骤的设备是移动式并且从一个制造场地运输到另一个制造场地，例如基于原料的可用性。

[0036] 这些系统中的一些排除或至少降低将通常具有低堆密度的起始材料例如生物质运输到固定的大规模生产设施的需要。这也降低将通过移动式设施生产的所需产物长距离运输到其终端用户或配送设施的需要。

[0037] 移动式加工

[0038] 移动式设施可用于进行本文所述的一种或多种方法。运输生产设施或设施部件（而不是生物质起始材料）是特别有用的且经济的，考虑到用于生产能量的很多原料（例如，生物乙醇、汽油、氢、天然气）或其它所需产物可能是季节性的或仅定期可用。因此，生产设施仅需要在原料或其它生物质可用于加工的区域内操作。加工结束后，设施或设施的某些部件可行进至具有可用于转化为所需产物的原料或其它生物质的另一个区域。

[0039] 设施或其部件可通过水、空气、陆地或其任何组合运输。例如，生产设施或其部件可在小船、驳船、大船或其它海上船舶上运输。此类设施特别可用于由水生生物质例如藻类（例如，马尾藻属）或水生植物生产乙醇、丁醇或其它产物。这些设施还可用于在水体上行进至具有适用于生产所需产物的生物质的不同区域（例如，在河或海洋上行进并停靠具有适用于加工的生物质的区域）。移动式设施或其部件还可在陆地上运输。例如，该设施可用汽车、货车、拖拉机拖车和轨道车辆运输。此外，具有可移动设施的陆地车辆可行进至具有适用于生产所需产物的生物质的区域。最后，该设施可通过空中运输。该设施可用飞机、直升机和小型飞船运输。设施的空运允许利用通常离所用的生产设施太远的生物质。该设施可在飞机上，或者该设施或部件可从飞机降落或由飞机递送。通常，方便地调节移动式设施的大小并组织以提供设施和 / 或其单个部件的简单运输。在陆地运输的情况下，运输车辆通常能够行进由汽车、货车、拖拉机拖车所用的道路和公路。

[0040] 在海运的情况下，设施或部分通常由小船或驳船（其通过小船而移动）携带。在空运的情况下，调整设施或部件的大小以装入飞机（例如，货机）或直升机中。

[0041] 移动式设施或由移动式部件构成的设施可包括可用于生产所需产物（例如，乙醇或丁醇）的任何或所有以下装置：用于预加工生物质的设备（例如，具有冷却和 / 或其它处理例如辐照）、碾磨机、蒸煮器、冷却容器、保持容器、发酵器、蒸馏器、柱、管道转移容器和混合容器。在某些实施方案中，生产设施的不同级有效地连接在一起以使用户可容易地将材料从生产工艺的一个阶段转移至另一个。设施还可包括在生产工艺中所需的任何试剂，包括酵母或其它微生物（包括遗传工程微生物）、酶（例如，淀粉酶和纤维素酶）、酸（例如，硫酸、盐酸）、碱（例如，氢氧化钠）、化学试剂、水、盐、分子筛和柱。在某些实施方案中，当生产乙醇时，设施包括变性剂例如汽油或其它用于变性乙醇的醇类。设施可包括有助于容易使用设施的合宜地贮藏在设施中的所有必需设备和试剂。

[0042] 在某些实施方案中，该设施生产足够的乙醇、丁醇或其它能源以供应工厂、城镇、村庄和岛屿所需的能量。在某些实施方案中，生产设施每年生产低于 5 百万加仑的乙醇或丁醇。该设施还可任选包括由国际法、联邦、国家法或地方法委托管理的任何设备，包括例如，预防或处理泄露、火灾或其它紧急事件所需的安全设备。

[0043] 生产设施可由各种可运输的部分装配。该设施可包括不可运输的部件。该部件优选设计成容易装配在场地的工作设施。部件可以是预先构成的。部件可以是可互换的并且可提供设施的可量测性。在某些情况下，为了便于携带，部件系统允许设施容易地被装配和拆分。可使用运输方式的任何组合（空运、水运或陆运）将设施的各种部件带至场地。在某些实施方案中，将部件带至具有某些基础设施的场地，该基础设施可包括电力、避难所、地基、下水道、水和天然气管道。随后，所有或一些部件可被拆卸并移至新场地。在某些实施方案中，特定部件和 / 或基础设施可保持在场地以再次任选使用。

[0044] 在一些实施方案中，该设施或其部件意指从一处运输至具有适合生物质的另一处。该设施可完全自给自足，仅需要添加生物质，或该设施可能需要其它材料或公共事业例如水、电力、天然气、汽油和下水道。例如，乙醇、丁醇或由移动式设施产生的其它能量可用于给予发电机动力以给设施供应电力，或乙醇、丁醇或其它能源可被燃烧以提供热来在蒸煮器中分解生物质或来进行蒸馏。乙醇、丁醇或其它能源还可用于给予用于运输设施或其部件的车辆动力。

[0045] 该设施可以是小规模生产设施（例如，生产低于 5 百万加仑、或低于 1 百万加仑）。这些小规模设施可包括用于冷却材料的模块，或可在小型场所或运输途中进行冷却。在某些实施方案中，该设施生产足够的燃料以供应工厂、城镇、村庄和岛屿的需要。在某些实施方案中，该设施每年生产低于 5 百万加仑。

[0046] 在某些情况下，所述工艺在小规模和 / 或移动式生产设施中利用来自局部区域的生物质以局部地生产所需产物。然后优选局部地使用局部生产的产物（例如，乙醇、丁醇、汽油、天然气、氢气和烃）以避免运输生物质和终产物两者的成本。优选地，局部水源用于生产工艺。对于工艺所需的其它试剂可由设施提供或局部地提供。来自生产工艺的废弃物或副产物例如蒸馏谷粒，可局部地用作高营养性家畜饲料或用作肥料。来自工艺的其它废弃物或副产物例如生物分子、碳水化合物、蛋白质和聚合物也可被包装、使用和 / 或销售。

[0047] 基于移动式部件的生产设施和小规模生产设施与大规模生产设施（即，每年生产超过 10-20 百万加仑的乙醇的设施）相辅相成。在某些情况下，本发明设施可排除在某些区域中大规模生产设施的需要。鉴于在各种地理区域的农作物和其它生物质的循环性质，某些系统的移动式性质工作得尤其好。本发明设施还允许由低成本生物质经济地生产乙醇和 / 或其它燃料，其将有助于例如使乙醇成为一种竞争性燃料添加剂。

[0048] 移动式加工的更多细节公开于 U.S 序列 No. 12/374, 549 中，其公开内容通过引用并入上文。

[0049] 冷却

[0050] 本文公开的方法使用冷却技术，例如低温冷却技术，以例如确保材料加工期间不发生不期望的热分解，例如纤维素和 / 或半纤维素的热分解。冷却还可用于调节材料性能并且通过降低材料的抗降解性来促进材料的转化。

[0051] 特别地，本文公开的冷却方法可单独或组合使用以提高材料的脆性，从而使冷却的材料更易于通过一种或多种加工方法改性，所述加工方法例如一个或多个加工步骤（例如研磨、裂化、破碎、压缩、碾磨、搅拌、磨蚀、短切、剪切）、一个或多个辐射加工步骤（例如暴露于带电粒子例如电子和 / 或离子）、一个或多个超声处理加工步骤、一个或多个化学加工步骤（例如使用试剂例如酸、碱、氧化剂、还原剂和 / 或溶剂）和 / 或一个或多个热加工步骤（例如在氧化剂和 / 或其它试剂存在下和 / 或在减压环境中热解）。通过由冷却提高材料的脆性，和改进冷却材料可例如通过粉碎或分离进行加工的效率，可降低加工成本（例如能量有关的加工成本）并且可提高预期产物的产率。

[0052] 此外，当冷却多组分材料时，其不同组分将以不同速率和 / 或以不同量收缩和 / 或膨胀。在某些实施方案中，该过程可导致材料中化学键的断裂。例如，这种冷却行为可在键合组分之间引入应力，从而导致例如键合组分的分层、破裂、剥落、解离和分离的过程。其结果是，组分可进行分离的效率和各种衍生自该材料的预期产物的产率可得到提高或降低或者保持平衡。

[0053] 单独的冷却或其与其它处理例如辐照和 / 或氧化组合可用于控制纤维质材料的官能化，即材料上或内部存在的官能团。材料的官能化可提高溶解性和 / 或可分散性并且可使材料更易于通过酶和 / 或微生物进行转化。

[0054] 材料冷却到的温度取决于许多因素，包括用于改变材料的加工技术和材料性

质。在一些实施方案中,例如将材料冷却到低于木质素的玻璃化转变温度的温度,其为约100°C -170°C,例如约120°C -150°C,如约125°C。当将木质素冷却到低于其玻璃化转变温度时,其由软的可变形材料变为脆的玻璃状材料。脆的玻璃状木质素可更加易于被各种加工改变,所述加工包括上文公开的加工。另外,通过将木质素冷却到低于其玻璃化转变温度,可改变木质素的物理结构。木质素结构的改变可在其中木质素键合到纤维素和 / 或半纤维素的材料中产生内应力。这些内应力可导致分层和因此木质素与纤维素和 / 或半纤维素的分离。在一些实施方案中,将材料冷却到低于材料变脆所处的温度(材料的“脆点”)。这种特定材料脆点可使用商购测试设备进行测量,所述测试设备例如可得自Benz Material Testing Instruments, Providence, Rhode Island的Benz BPT2100脆点测试器。

[0055] 在一些实施方案中,可将材料冷却到低于材料中一种或多种其它组元或组分例如半纤维素的玻璃化转变温度。对上文关于木质素所讨论的那些的类似考虑同样适用于半纤维素。特别地,半纤维素的冷却可使其更脆,从而提高随后加工步骤的效率。冷却还可在生物质结构内引入内应力,这可导致半纤维素与该材料中的其它组分(例如纤维素)分离。

[0056] 可将材料冷却到例如400K以下的温度(例如,380K以下、360K以下、340K以下、320K以下、300K以下、280K以下、260K以下、240K以下、220K以下、200K以下、150K以下、100K以下、80K以下、77K以下、70K以下、50K以下)。在一些实施方案中,可将材料冷却到低于或等于室温的温度(例如,293K)。在某些实施方案中,可将材料冷却到约液氮的温度(例如,77K)以下。将材料冷却到低于液氮温度的温度可通过使用沸点比液氮低的冷却流体(例如液氦)来实现。

[0057] 可控制材料的冷却速率以辅助材料组分的分离。例如,通过将材料迅速冷却,生物质中有关组分的最低能量配置可能来不及形成。换言之,冷却的材料可能处于并不是最小能量状态的能量状态,因此会不稳定并且更易于使用进一步加工步骤加以改变。在某些实施方案中,例如,材料的冷却速率为1K/s以上(例如,2K/s以上、3K/s以上、5K/s以上、7.5K/s以上、10K/s以上、15K/s以上、20K/s以上、30K/s以上、40K/s以上、50K/s以上、75K/s以上、100K/s以上或甚至更大)。

[0058] 可在使用本文公开的各种加工技术的任意一种或多种加工材料期间使材料维持在选定温度下和 / 或在选定温度范围内。例如,可使材料维持在400K以下的温度(例如,380K以下、360K以下、340K以下、320K以下、300K以下、280K以下、260K以下、240K以下、220K以下、200K以下、150K以下、100K以下、80K以下、77K以下、70K以下、50K以下)。在一些实施方案中,可使材料维持处在或低于室温(例如293K)。在某些实施方案中,可使生物质维持在液氮温度(例如77K)以下。

[0059] 在某些实施方案中,可使材料经受选择用于使木质素与纤维素和 / 或半纤维素之间的缔合(例如,所猜测的共价键)进一步断裂的顺序加热和冷却阶段。材料的快速热循环可在材料内引入内应力,这可导致生物质组分的分离(例如,在没有进一步加工的情况下,或者由进一步的加工步骤引起)。

[0060] 在一些实施方案中,可使用多个不同的冷却阶段,对每个冷却阶段进行配置以将材料冷却到不同温度。例如,在加工的初始阶段,可将材料冷却到选定温度并可进行加工(例如,以机械方式、用辐射暴露、用超声处理和 / 或用各种其它技术)。例如,在每个随后的加工阶段中,因为可使材料颗粒越来越小,可将材料冷却到逐步较低的温度并进行进一

步加工,以继续减少颗粒尺寸和 / 或使材料例如生物质的组分进一步解离(例如,使木质素与纤维素和 / 或半纤维素解离)或者使结构改变。

[0061] 在一些情况下,冷却可通过在寒冷气候中将材料置于屋外或在未加热的建筑或围建物内来进行(例如,在冷却期间的平均环境温度低于0°C、低于-5°C、-10°C或甚至低于-15°C),或可在材料运输途中例如在火车、驳船或大船上时进行。

[0062] 冷却处理的更多细节描述于U.S.序列No.12/502,629中,其公开内容通过引用并入上文。

[0063] 加工系统

[0064] 用于本文所述的方法的加工系统的实例示于图1-3中并且如下所述。在这些系统中,系统的一个或多个部件或作为整体的系统可以是移动的。而且,一个或多个部件可位于远离系统的一个或多个其它部件。

[0065] 图1显示了生物质加工系统100的示意图。系统100包括材料储存单元102、第一材料加工子系统104、冷却管路106、第二材料加工子系统108、经加工材料的储器110和冷却流体供给单元112。在工作期间,将贮存在储存单元102中的材料通过管路114输送到第一材料加工子系统104。

[0066] 子系统104可包括各种不同的加工单元。例如,在一些实施方案中,子系统104可包括一个或多个机械加工单元(例如研磨单元、搅拌单元、碾磨单元、磨蚀单元、短切单元、剪切单元)。在某些实施方案中,子系统104可包括一个或多个辐射加工单元。辐射加工单元可包括带电粒子源(例如,电子束源和 / 或离子源),其中将材料暴露于带电粒子致使材料改变。在一些实施方案中,子系统104可包括一个或多个超声处理单元,其中将材料暴露于超声波以使材料改变。在某些实施方案中,子系统104可包括一个或多个热解单元和 / 或一个或多个化学加工单元。在一些实施方案中,子系统104可包括一个或多个蒸汽爆破加工单元。在一些实施方案中,子系统104可包括这些加工单元的一种或多种组合。

[0067] 一般而言,子系统104可包括任意一个上述加工单元或任意组合的多个上述加工单元。通常对子系统104进行配置以提供材料改变的初始阶段,为进一步的加工步骤做准备。在一些实施方案中,可以根本不存在子系统104,并且可以将材料从储存单元102直接传输到冷却管路106。图2显示了不包括加工子系统104的材料加工系统的实施方案。图2中各部分已在上文关于图1进行了讨论,它们的说明在此不加以重复。

[0068] 再次参考图1,当材料在子系统104中例如通过切割、短切、剪切、切碎(shredding)进行加工后,将该材料通过管路116传输到冷却管路106。冷却流体供给单元112通过管路120将冷却流体(例如,液氮和 / 或冷却的氮气,和 / 或液氦和 / 或冷却的氦气,和 / 或液氩和 / 或冷却的氩气,和 / 或固体CO₂和 / 或液体CO₂,和 / 或液体空气和 / 或冷却的气态空气)供给到冷却管路106。将材料沿箭头128所示的方向输送通过冷却管路106。随着材料移动通过管路106(例如,通过运输装置如传送带和 / 或螺旋加料器),材料通过与冷却流体供给单元112供给的冷却流体热交换得到冷却。

[0069] 当材料到达冷却管路106的端部时,将材料输送通过管路118至第二材料加工子系统108。在一些实施方案中,如图1中所示,冷却流体供给单元112通过管路122向第二子系统108供给冷却流体。一般而言,第二加工子系统108可包括一个或多个本文公开的与第一加工子系统104有关的任意加工单元。示例性的加工单元包括一个或多个例如以下

的加工单元：研磨、短切或剪切单元、辐射加工单元、超声处理加工单元、热解加工单元、蒸汽爆破加工单元以及化学加工单元。可通过经由管路 124 输送流体使冷却流体再循环用于在冷却管路 106 中进一步使用。

[0070] 将经加工的材料，在从第二加工子系统 108 出来后，通过管路 126 输送到材料储器 110。材料一旦在储器 110 中，该材料可进行进一步的加工步骤，包括选自上文关于加工子系统 104 和 108 所公开的那些的任意一个或多个附加步骤。替代地或另外地，经加工的材料可进行附加加工步骤，包括一种或多种使用生物试剂例如酶和 / 或微生物、例如细菌和 / 或酵母以及各种化学品和化学制剂及溶液的加工。

[0071] 在一些实施方案中，材料在冷却期间被粉碎，例如被碾磨或研磨。例如，图 3 显示了可形成加工子系统 104 和 108 中任一者或其两者的一部分的碾磨单元 200 的示例性实施方案。碾磨单元 200 包括通过其进行材料输送的管路 202。固定叶片 204 定位在该管路内。旋转叶片 206 连接到在中心定位的轴 208。在工作期间，通过叶片 204 和 206 的切削作用将材料进行碾磨。

[0072] 可使用商购的冷冻碾磨、冷冻研磨、低温碾磨 (cryomilling) 和低温研磨 (cryogrinding) 设备。这样的设备兼具有材料的冷却和材料的粉碎。商购低温研磨装置的实例包括可得自 SPEX CertiPrep, Metuchen, New Jersey 的 Freezer/Mill 6870，和可得自 PulvaCorporation, Saxonburg, PA 的低温研磨装置。其它供应商包括 AirProducts、Praxair 和 Air Liquide。在一些实施方案中，该设备可以包括预冷却区域，例如冷却输送机例如冷却的螺杆挤出机。在一些情形中，将液氮喷射到预冷却区域中待冷却的材料上。可以例如通过往复销棒 (pin) 或其它构件提供研磨。例如，研磨装置可以是销棒碾磨机。通常优选在整个进料和研磨中监测和控制材料的温度。

[0073] 可以将冷冻研磨与辐照组合，在该情形中可在冷冻研磨之前、期间或之后进行辐照。在一些情形中，冷冻研磨可减少降低生物质材料的抗降解性或加工含烃材料所需辐射的量。

[0074] 其它加工步骤

[0075] 一般而言，本文公开的冷却方法可用于许多不同的生物质和其它材料加工技术。可用于本文公开的冷却方法的示例性技术公开于例如下面专利申请中：WO 2008/073186；以及 U.S. 序列号 12/417,699、12/417,707、12/417,720、12/417,723、12/417,731、12/417,786、12/417,840、12/417,880、12/417,900、12/417,904、12/429,045 和 12/486,436。通常可在实施上文所述的任意加工技术之前、期间和 / 或之后利用所公开的冷却方法。

[0076] 在某些实施方案中，超声处理加工技术当与本文公开的冷却方法组合使用时（例如在所述冷却方法之前、即后或期间）可特别有利。一般而言，材料的超声处理加工由于通过机械波（例如声波）供给到材料的热而在使材料改变方面是有效的。当使用冷却方法来降低材料的温度时，材料变得更加脆，并且不太能够响应入射机械波而变形和 / 或由于局部加热而经历快速膨胀。其结果是，有效使材料改变的超声处理的效率得到提高。

[0077] 在一些实施方案中，使用辐射（例如电子束和 / 或离子束）来加工材料的技术当与材料冷却组合使用时（例如在材料冷却之前、即后或期间）可特别有利。例如，在某些实施方案中，可在将材料冷却之前首先对其进行辐照（例如在子系统 104 中）。或者，首先将

材料冷却,然后辐照(例如,在子系统 108 中)。辐射剂量可以为例如约 0.1MRad-200MRad,如约 10MRad-100MRad 或约 30MRad-90MRad。辐射可以按单辐照步骤或多辐照步骤施予,并且如果需要材料可在辐照步骤之间进行冷却。这样的冷却描述于 U. S. 序列 No. 12/417,880 中。

[0078] 材料暴露于一定类型和剂量的辐射可以提高材料的脆性。可以将材料进行冷却以降低其温度并且进一步提高其脆性。在材料冷却期间和 / 或之后,可将材料进行加工(例如通过碾磨、研磨、剪切和其它这样的技术)以使材料改变从而为产生有用产物的进一步加工步骤做准备。替代地或另外地,在将材料冷却后材料的辐射暴露(例如电子束暴露和 / 或离子束暴露)还可用于进一步改变材料和 / 或使材料更脆。当使用辐射暴露和冷却二者使材料更脆时,产物(例如乙醇和 / 或其它醇)产率可得到显著提高,并且材料加工所需的能量可得到降低。

[0079] 在某些实施方案中,多个冷却和机械加工阶段,或者交替的冷却和加热阶段,例如具有或不具有附加的机械或其它物理加工,可用于加工材料例如生物质。例如,每个连续阶段可进一步降低生物质颗粒的平均尺寸,直到达到所需粒径。每个冷却阶段可以类似或不同(例如,该系统可包括多个类似的冷却子系统)。在一些实施方案中,该系统可包括单个冷却子系统,材料多次通过该子系统。或者,在某些实施方案中,可使用不同的冷却阶段(例如将生物质冷却到不同温度如逐渐降低的温度的冷却阶段)来加工材料。

[0080] 类似地,在某些实施方案中,可使用多个机械加工阶段来加工生物质或其它材料例如石油产品。可使材料再循环通过相同的加工单元多次,和 / 或该系统可包括多个机械单元。所述单元可均彼此类似,或所述单元中的一些可彼此不同(例如在结构上)。

[0081] 一般而言,可使用许多不同的冷却流体来冷却材料。在上文所讨论的实施方案中,使用液体和 / 或冷气态氮气作为冷却流体。然而,在一些实施方案中,可使用一种或多种其它冷却流体,包括液氦、液氧、液氢、液体空气、其它这样的流体和它们的组合。在某些实施方案中,流体可以是气体而不是液体,或者可包括混有或替代所述液体的固体(例如冰、固体 CO₂)。例如,可使用许多种冷却的气体(包括冷却的惰性气体、冷却的氮气、冷却的氧气和冷却的氢气)替代或补充液体冷却流体。

[0082] 在某些实施方案中,可向材料中加入固体以辅助材料的加工。例如,可在一一个或多个加工单元中向材料加入固体 CO₂ 以辅助改变材料。还可使用的其它固体包括例如冰。该固体还可以是稍后从材料中除去或分离的固体构件,例如一个或多个球体、销棒或其它固体碾磨构件。任选地,本文公开的加工系统可包括分离子系统,该分离子系统起到在材料进行冷却和加工后使材料各组分分离的作用。例如,当将材料进行加工以使木质素与纤维素和 / 或半纤维素解离时,加工系统可包括经配置以除去解离的木质素的分离子系统。可使用各种方法,包括物理分离方法例如倾析、离心分离、蒸馏和提取来分离组分,例如将木质素与木质纤维素材料的其它组分分离,或者将砂与油砂中的烃分离。可在分离子系统中实施的其它方法包括热化学加工、化学加工和辐射暴露加工。

[0083] 本文公开的加工系统可任选包括一个或多个润湿工段以将各种润湿剂(特别是水和 / 或其它液体例如二甲基亚砜)引入到材料中。例如,在机械加工单元例如图 3 中所示的碾磨单元后,加工系统可包括将水和 / 或其它试剂加入到材料中的喷射器。喷射器可产生沉降在材料颗粒表面上的细雾。如果在施加该细雾期间或之后将材料冷却,可将细雾

冷冻到颗粒表面上以确保附着。可使材料的温度经历一个或多个加热 - 冷却循环以用所施加的雾使材料进一步溶胀。此外，在某些实施方案中，材料温度的变化例如快速变化可进一步使材料结构改变。

[0084] 在一些实施方案中，可使用多个润湿阶段。所述多个润湿阶段中的每一个可将相同的试剂引入到材料中，或者不同的阶段可引入不同的试剂。所引入试剂的选择取决于例如以下的因素：材料的预期应用、材料的物理 - 化学状态和随后材料加工阶段中的条件。

[0085] 用于在加工之前、期间和之后增强材料润湿的系统和方法公开于例如 U.S. 序列 No. 12/417,880 中，通过引用将其公开内容并入本文。

[0086] 在一些实施方案中，在使用本文公开的方法加工材料后，可使所加工的材料与生物试剂例如酶和 / 或与微生物例如酵母（例如毕赤酵母 (*P. Stipitis*)）和 / 或细菌接触以从所加工的材料提取各种有用产物，包括例如氢气、醇（例如乙醇和 / 或丁醇）、有机酸（例如乙酸）、烃、副产物（例如蛋白质）或任意这些的混合物的产物。用于材料进一步加工的合适生物试剂和微生物公开于例如 U.S. 序列 No. 12/429,045（其通过引用并入上文）中。

[0087] 例如，如上所述，在一些实施方案中，使用本文描述的技术将木质素从木质纤维素材料中分离和除去，然后例如使用酶将剩余的纤维素组分糖化。木质素的去除降低材料的抗降解性，从而使纤维素转化为糖类，可然后使所述糖类发酵产生醇。

[0088] 材料

[0089] 生物质材料的实例可包括可以通过本文描述的任何方法加工的任何生物质材料，该生物质材料是或包括完全由一个或多个糖单元构成的碳水化合物，或者包括一个或多个糖单元。例如，原料或生物质材料可以是纤维素材料或木质纤维素材料，淀粉材料例如玉米粒，米粒或其它食物，或者该材料为或包括一种或多种低分子量糖类例如蔗糖或纤维二糖。

[0090] 例如，这类原料或生物质材料可包括纸、纸制品、木材、木材相关材料、碎料板、草、稻壳、甘蔗渣、棉花、黄麻、大麻、亚麻、竹、剑麻、蕉麻、禾杆、玉米芯、稻壳、椰须、藻类、海草、棉花、合成纤维素、或任意这些的混合物。

[0091] 生物质还包括纤维素纤维源，包括纸和纸制品（例如，聚合物涂覆纸和牛皮纸），以及木质纤维素纤维源，包括木材和木材相关材料例如碎料板。仍其它生物质包括天然纤维源，例如草、稻壳、甘蔗渣、棉花、黄麻、大麻、亚麻、竹、剑麻、蕉麻、禾杆、玉米芯、稻壳、椰须； α -纤维素含量高的纤维源，例如棉花；以及合成纤维源，例如压纺丝（取向丝或非取向丝）。天然或合成来源可得自原始废织物材料例如余料，或者它们可以是用后废料例如破布。当使用纸制品时，它们可以是新料例如废新料，或者它们可以是用后废料。除原始原料外，还可使用用后废料、工业废料（例如残料）和加工废料（例如来自纸加工的流出物）。此外，纤维来源可获得自或衍生自人类废料（例如污水）、动物废料或植物废料。其它生物质来源描述于美国专利 No. 6,448,307、6,258,876、6,207,729、5,973,035 和 5,952,105 中。

[0092] 可在材料冷却之前、期间和 / 或之后将各种不同试剂加入到材料中。可加入的示例性试剂包括水（和更通常地，任何其它在冷却时膨胀或收缩的化合物）、氧化剂、还原剂、酸、碱和在冷却时显著收缩的材料。一般而言，可将试剂例如水引入到材料的一种或多种组分中以使所述组分在水合时溶胀。例如，当将材料例如生物质冷却时，水膨胀和 / 或收缩，从而在材料中产生周期性内应力，该内应力可导致材料内例如木质素与纤维素和 / 或半纤维素之间的键断裂。进行升华的其它试剂（例如二氧化碳）也可用于产生类似结果。发生

升华的试剂通常在相变时经历明显的摩尔体积变化。可将这样的试剂引入到材料中,以在材料由于所加入的试剂而相对快速膨胀和 / 或收缩时进一步促进其中各组分的分离。

[0093] 如上文所指出,可向材料加入各种化学试剂例如氧化剂和 / 或还原剂和 / 或酸和 / 或碱。所述各种试剂可在冷却之前、期间和 / 或之后与材料反应以在产物形成和提取前进一步有助于使材料改变。一般而言,材料的某些组分在一种试剂存在下可以是稳定的,但是在其它试剂存在下具有反应性。例如,纤维素对于碱是稳定的,但是却被酸改变。通过将碱引入到各个加工子系统的一个或多个中,可使一种或多种选定的材料组分例如木质素选择性地改变并且与其它组分例如纤维素和 / 或半纤维素解离,从而提高衍生自该材料的产物的产率。可将化学试剂按液体、以溶液和 / 或按气体加入到各种加工子系统中。在一些实施方案中,所述试剂可按气态形式引入,并且在材料受到冷却时可冷凝为液体。

[0094] 在某些实施方案中,可在冷却之前、期间和 / 或之后加入各种化学氧化剂和 / 或还原剂以通过化学反应促进至少一些材料组分的分离。单独的冷却或其与上文公开的一种或多种加工技术一起可用于促进改性、重组和 / 或解离,例如木质素与纤维素和 / 或半纤维素的改性、重组和 / 或解离。通过使纤维素、半纤维素和 / 或木质素与试剂反应使得这样的反应的产物不易于再缔合,可进一步促进这种改性、重组和 / 或解离。示例性的氧化剂和还原剂包括臭氧、氧、空气、氨和许多其它试剂。

[0095] 其它实施方案

[0096] 还可使用本文公开的冷却和加工方法来处理其它类型的材料例如含烃材料(如含石油的材料)。可使用本文公开的方法冷却和加工各种类型含石油的材料(包括重质和轻质原油、天然气、油砂、油页岩、焦油砂、沥青、煤和 / 或各种烃共混物)以促进材料各组分的分离,并且调节精炼、转化和纯化过程例如裂化、重整(催化和非催化)、蒸馏和催化转化期间的温度,从而提高效率和降低这类方法的成本。

[0097] 在一些实施方案中,本文公开的方法可用于从例如油砂、油页岩和焦油砂的材料提取和 / 或分离含烃材料。所述方法可用于例如从砂、岩和其它无机及有机物质分离含石油的材料。

[0098] 在下面各部分中,讨论了各种石油加工步骤;一般而言,可使用单独的冷却或其与本文公开的任何加工技术的组合来提高这些各种加工步骤的效率。

[0099] 原油通常包含大量不同的烃物质,从相对轻质的挥发性、低分子量烃,到重质、致密、高度粘性的高分子量部分(例如重油、沥青)。重质原油通常含有较多的硫和 / 或氮和 / 或金属,相对于较轻的硫较低的原油例如 West Texas Intermediate(其在纽约商品交易所交易)。一般而言,低硫原油包含相对低量的含硫化合物;高硫原油包含较大量的含硫化合物。通常设计简单的精炼设施来处理低硫原油,而重质含硫原油的加工需要更加复杂的深度转化精炼设施。

[0100] 原油中许多不同的烃物质(和其它物质)通常建立相对微妙平衡的胶体溶解性系统。当改变原油的某些性能(例如,温度、压力和 / 或组成)时,可使溶解性平衡失去稳定,从而导致单相原油进料变为多相、多组分混合物(其可包括一个或多个气相、液相和固相)。在室内温度和压力下,原油各组分处于不同的物理状态。例如,较轻的烃(例如甲烷、乙烷、丙烷、丁烷)在室内温度和压力下为气体。中间分子量的组分(例如戊烷、己烷、辛烷、汽油、煤油和柴油燃料)在这些条件下为液体。重质馏分(例如沥青、蜡)在标准温度和压

力下为固体。由于这种物理状态范围，常规精炼设施通常在升高的温度和 / 或压力下加工原油以确保原油中大多数（或全部）烃馏分为液体或气体。

[0101] 原油精炼包括分离油中的各种烃和其它组分以及在一些情形中通过分子重排将某些烃转化为其它烃物质（例如，使键断开的化学反应）的过程。在一些实施方案中，精炼加工中的第一步骤是水洗步骤以除去可溶性组分例如将盐从原油除去。通常，然后将经洗涤的原油导引到用于预加热的炉中。如上文所讨论，原油可包含很多具有不同粘度的不同组分；一些组分在室温下可甚至是固体。通过将原油进行加热，可使组分混合物转化为可在精炼期间从一个加工系统流到另一个加工系统（和从加工系统的一端流向另一端）的混合物。

[0102] 然后将经预加热的原油送至蒸馏塔，其中在蒸馏塔中随着加热发生原油混合物中各组分的分馏。在蒸馏过程中供给到原油混合物的热能数量部分地取决于油的组成；然而，一般而言，在蒸馏期间加热原油、冷却馏出物、将蒸馏塔加压和在其它这样的步骤中消耗明显能量。在一定限度内，某些精炼设施能够重新配置以处理不同的原油进料和产物。然而，一般而言，由于相对专门化的精炼设备，精炼设施处理显著不同的原油进料的能力受到限制。

[0103] 在一些实施方案中，使用本文公开的方法（包括一个或多个冷却步骤）的原油进料预处理可增强精炼设备接受具有不同组成的原油的能力。例如，可改变原油混合物的各种化学和 / 或物理性能：可由具有较高粘度的较重组分生产具有较低粘度的较轻分子量组分；并且可将某些组分异构化。新生成的异构体与形成它们的组分相比可具有较低的粘度。可然后将具有较低粘度的较轻分子量组分和 / 或异构体引入精炼设施中，从而使能够加工原油进料，尽管在初始时可能不适合于加工。

[0104] 一般而言，原油各组分在不同的温度范围进行蒸馏，所述温度范围对应于蒸馏塔中不同的垂直高度。通常，例如，精炼蒸馏塔可包括在很多不同温度分馏范围的产物流，最低沸点（和通常最小分子量）组分从塔顶抽出，而最高沸点、最重分子量组分从塔的较低水平位置抽出。作为实例，提取自塔上部区的轻馏出物通常包括航空汽油、车用汽油、石脑油、煤油和精制油中的一种或多种。从塔的中间区域取出的中间馏出物可包括瓦斯油（gas oil）、重炉油和柴油燃料油中的一种或多种。通常提取自塔的较低水平位置的重馏出物可包括润滑油、油脂、重油、蜡和裂化原料中的一种或多种。蒸馏器中剩余的残余物可包括各种高沸点组分例如润滑油、燃料油，石油膏、铺路油、沥青和石油焦。某些其它产物也可提取自塔，包括天然气（可将其进一步精制和 / 或加工以生产例如加热燃料、天然汽油、液化石油气、炭黑和其它石化产品的组分）以及各种副产物（包括例如肥料、氨和硫酸）。

[0105] 通常，使用本文公开方法的原油和 / 或其组分的处理可用于修改所处理物质的分子量、化学结构、粘度、溶解度、密度、蒸气压和其它物理性能。一般而言，根据进料的组成和物理性能，可实施很多不同的加工方案。

[0106] 在精炼设施中蒸馏之前和 / 或之后，原油和 / 或其组分可经历各种其它精炼加工以纯化组分和 / 或将组分转化成其它产物。

[0107] (i) 催化裂化

[0108] 催化裂化是广泛使用的精炼加工，其中在催化剂存在下使重油暴露于热和压力以促进裂化（例如，转化为较低分子量产物）。最初，以热的方式完成裂化，但是催化裂化已很

大程度上替代热裂化,这是由于较高的汽油产率(具有较高的辛烷值)以及较低的重燃料油和轻气体的产率。大多数催化裂化工艺可分为移动床工艺或流化床工艺,流化床工艺较为普遍。工艺流程通常如下。在进料提升管或反应器中使热油进料与催化剂接触。在裂化反应期间,催化剂表面上焦炭的形成逐渐使催化剂失活。催化剂和烃蒸气进行机械分离,并且通过蒸汽汽提除去留在催化剂上的油。然后催化剂进入再生器,在此通过在空气中谨慎烧除焦炭沉积物使其再生。将烃蒸气导引到分馏塔用于分离成在特定沸程下的产物流。

[0109] 较早的裂化单元(例如1965及以前)在反应容器中典型地设计有不连续的密相流化催化剂床,并且进行操作使得大多数裂化发生在反应器床中。通过改变反应器床深度(例如时间)和温度控制裂化程度。对于经改进的现代反应器设计,采用具有更大反应性的沸石催化剂床,在所述现代反应器设计中反应器作为将催化剂和烃蒸气隔开的分离器进行操作,通过将再生的催化剂在其引入到提升管和将进料注入到提升管之前在提升管-反应器中加速到特定速度来控制裂化过程。

[0110] 可在催化裂化处理原油组分之前、期间和/或之后使用本文公开的方法。特别地,本文公开的方法可以用于在注入提升管之前预处理进料,在裂化期间处理烃(包括烃蒸气),和/或处理催化裂化工艺的产物。

[0111] 裂化催化剂通常包括例如酸处理的天然铝硅酸盐、无定形的合成二氧化硅-氧化铝组合和结晶的合成二氧化硅-氧化铝催化剂(例如沸石)的材料。在催化裂化工艺期间,可使原油组分暴露于来自一种或多种离子束的离子以提高这些催化剂的效率。例如,可使原油组分暴露于一种或多种不同类型的通过参与催化反应而提高催化剂活性的金属离子。替代地或另外地,可使原油组分暴露于清除典型的催化剂毒物(例如氮化合物、铁、镍、钒和铜)的离子,以确保保持高的催化剂效率。此外,在裂化或催化剂再生期间,所述离子可与催化剂表面上形成的焦炭反应从而除去焦炭(例如,通过如溅射和/或通过化学反应的过程)。

[0112] (ii) 烷基化

[0113] 按石油术语,烷基化是指低分子量烯烃与异链烷烃(例如异丁烷)反应形成较高分子量的异链烷烃。可在没有催化剂的情况下于高的温度和压力下进行烷基化,但是商业实施方式通常包括在硫酸或氢氟酸催化剂存在下的低温烷基化。硫酸工艺通常比基于氢氟酸的工艺对温度更加敏感,并且要注意到使导致焦油和二氧化硫形成的氧化-还原反应最小化。在两种工艺中,所用酸的体积通常约等于液体烃装量,并且对反应容器进行加压以维持烃和酸处于液体状态。接触时间通常为约10-40分钟,进行搅拌以促进酸相和烃相之间的接触。如果酸浓度降低到低于约88重量%硫酸或氢氟酸,则反应产物中可发生过度聚合。大体积强酸的使用使烷基化工艺成本高和具有潜在危险性。可在烷基化之前、期间和/或之后使用本文公开的方法来处理原油组分。

[0114] (iii) 催化重整和异构化

[0115] 在催化重整过程中,使烃分子结构重排形成用于汽油生产的较高辛烷值的芳族化合物;发生相对较少量的裂化。催化重整主要是提高车用汽油的辛烷值。

[0116] 到达催化重整装置的典型进料是重直馏石脑油和重加氢裂化石脑油,其包括链烷烃、烯烃、环烷烃和芳族化合物。链烷烃和环烷烃在转化为较高辛烷值组分期间经历两种类型的反应:环化和异构化。通常,使链烷烃异构化和一定程度地转化为环烷烃。随后使环烷

烃转化为芳族化合物。使烯烃饱和形成链烷烃，其然后按如上进行反应。芳族化合物基本上保持不变。

[0117] 在重整期间，致使形成芳族化合物的主要反应是环烷烃的脱氢和链烷烃的脱氢环化。可在催化重整之前、期间和 / 或之后使用本文公开的方法来处理原油组分。用于催化重整的催化剂通常包括负载在氧化铝基体上的铂。可使铼与铂组合形成更加稳定的催化剂，该催化剂允许重整过程的较低压力操作。不希望受理论束缚，认为铂充当用于加氢和脱氢反应的催化位点，并且氯化的氧化铝为异构化、环化和加氢裂化反应提供酸性位点。一般而言，焦炭沉积和 / 或氯化物从氧化铝载体失去降低催化剂活性。可通过沉积焦炭的高温氧化、接着是载体的氯化进行催化剂活性的恢复。

[0118] (iv) 催化加氢裂化

[0119] 催化加氢裂化，普通催化裂化的对应工艺，通常适用于抵抗催化裂化的原油组分。催化裂化装置通常接受作为进料的更易于裂化的链烷属常压或真空瓦斯油为装料。相反，加氢裂化器通常接受芳族循环油和焦化器馏出物作为进料。加氢裂化器的较高压力和氢气气氛使这些组分相对易于裂化。

[0120] 一般而言，虽然在催化加氢裂化器中发生许多不同的同时化学反应，但总的化学机理是随着加氢来催化裂化。一般而言，加氢反应放热并且为（典型地）吸热的裂化反应提供热量；过量的热由注入加氢裂化器的冷氢气吸收。加氢裂化反应典型地在 550–750° F 的温度下和 8275–15, 200kPa 的压力下进行。大量氢气随进料循环有助于减少催化剂结垢和再生。通常对进料进行加氢处理以在进入第一加氢裂化阶段之前除去硫、氮化合物和金属；这些物质中的每一种可充当加氢裂化催化剂的毒物。

[0121] 大多数加氢裂化催化剂包括二氧化硅 - 氧化铝的结晶混合物，少量相对均匀分布量的一种或多种稀土金属（例如铂、钯、钨和镍）包含在晶体晶格内。不希望受理论束缚，认为催化剂的二氧化硅 - 氧化铝部分提供裂化活性，稀土金属促进加氢。在加氢裂化期间当催化剂活性降低时通常升高反应温度以维持反应速率和产物转化率。通常通过烧除积累在催化剂表面上的沉积物完成催化剂的再生。可在催化加氢裂化之前、期间和 / 或之后使用本文公开的方法来处理原油组分。

[0122] (v) 其它加工

[0123] 原油精炼过程期间进行的各种其它加工也可用本文公开的方法进行改进或替代。例如，可在精炼加工例如焦化、热处理（包括热裂化）、加氢处理和聚合之前、期间和 / 或之后使用本文公开的方法来提高效率和总产率，并且减少由这样的加工产生的废物。

[0124] 例如，可使用本文公开的方法和系统制备各种不同的产物或可进一步加工成其它产物的中间产物。例如，可使用任何所公开的机械加工方法制备树脂纤维复合材料，该复合材料包括树脂例如聚乙烯、聚丙烯和 / 或木质素。

[0125] 已描述了许多实施方案。但是，应当理解，可以进行各种不同的修饰而不背离本发明的精神和范围。因此，其它实施方案包含在所附权利要求的范围内。

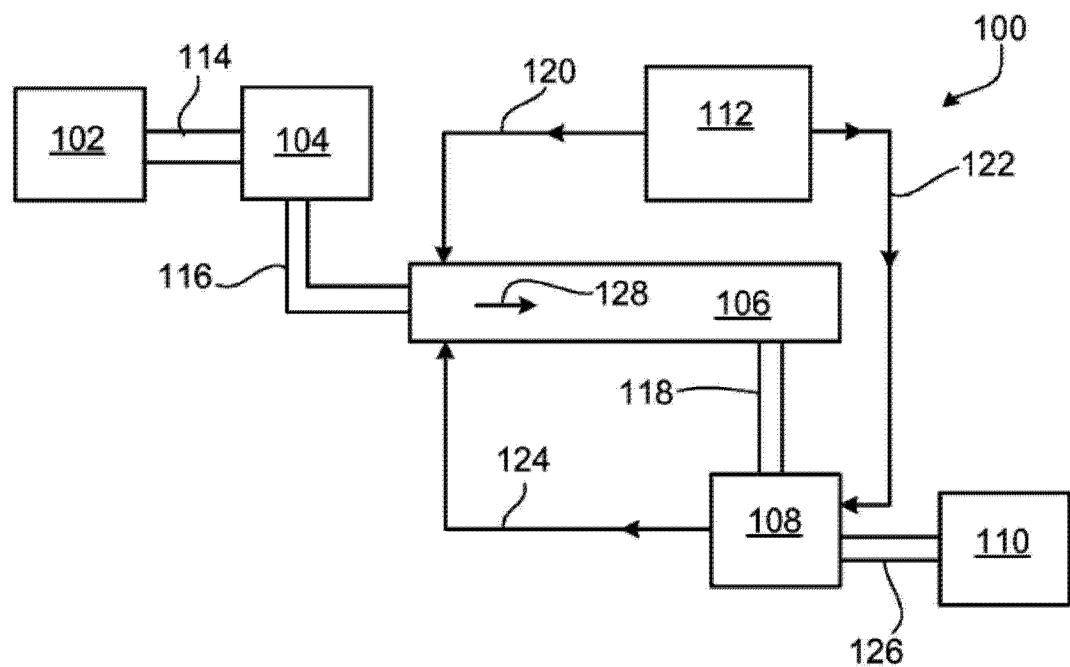


图 1

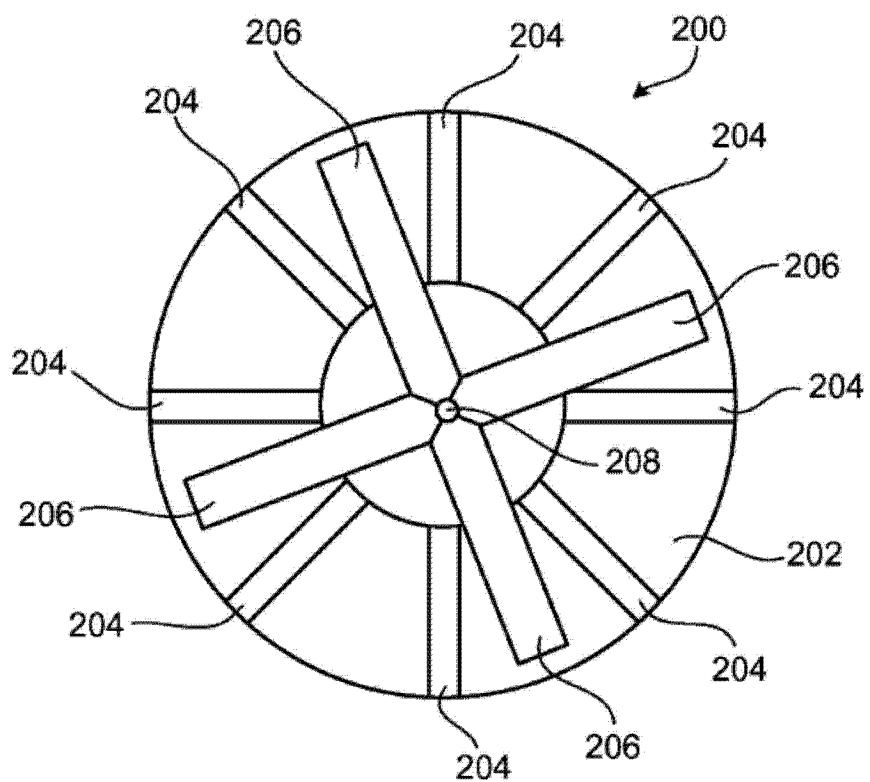


图 3

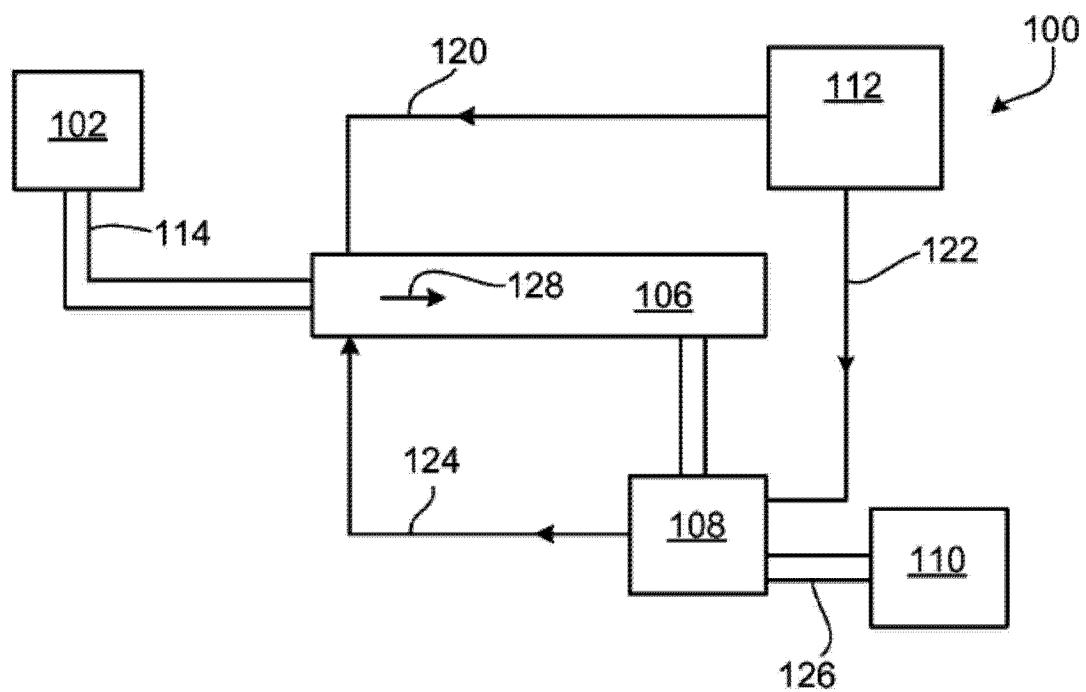


图 2