(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101454423 B
(45)授权公告日 2013.11.06

(21)申请号 200780018861.0
(22)申请日 2007.03.23
(30)优先权数据
60/785,471 2006.03.24 US
(85)PCT申请进入国家阶段日
2008.11.24
(86)PCT申请的申请数据
PCT/US2007/064808 2007.03.23
(87)PCT申请的公布数据
WO2007/112314 EN 2007.10.04
(73)专利权人 威斯康星旧生研究基金会
地址 美国威斯康星州
专利权人 绿色能源系统有限公司
(72)发明人 R·D·科特赖特 J·A·杜梅西克
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 李进 林森
(51)Int.Cl.
C10G 2/00(2006.01)
C01B 3/32(2006.01)
C07C 1/20(2006.01)
(56)对比文件
CN 1656013 A,2005.08.17, 说明书第4,18,21-22页实施例6.
US 2003/0099593 A1,2003.05.29, 说明书第16-32段,第9页实施例6.
US 2003/0220531 A1,2003.11.27, 说明书第6-7页实施例3.
US 2003/0111410 A1,2003.06.19, 说明书第32-42段.
审查员 蒋涛

权利要求书4页 说明书35页 附图8页

(54)发明名称

结合来自碳-碳键形成反应的热以驱动生物质气化反应的生物燃料生产方法

(57)摘要

本发明描述了在吸热的气化反应中将生物质(优选从生物柴油制造中回收的丙三醇)转化成合成气(即,H_2/CO气体混合物)的低温催化方法。该合成气被用于放热的碳-碳键形成反应中,例如Fischer-Tropsch合成、甲醇或二甲醚合成。来自放热的碳-碳键形成反应的热与吸热的气化反应结合,因而为由可再生的生物质资源生产燃料和化学制品提供了能量有效途径。

CN 101454423 B

1. 一种制造烃和含氧烃的方法，其包括：

(a) 在低于或等于 750 K 的温度下，使用生物质反应物进行吸热的气化反应，以产生合成气；

(b) 在高于或等于在步骤 (a) 中进行的气化反应温度的温度下，使用步骤 (a) 的合成气，进行放热的合成气利用反应或碳 - 碳键形成反应，其中所述反应产生烃或含氧烃，和热；和

(c) 将由步骤 (b) 的合成气利用反应或碳 - 碳键形成反应生成的热与步骤 (a) 的吸热的气化反应结合。

2. 权利要求 1 的方法，其中步骤 (a) 包括在低于或等于 625 K 的温度下进行吸热的气化反应。

3. 权利要求 1 的方法，其中步骤 (a) 包括在低于或等于 575 K 的温度下进行吸热的气化反应。

4. 权利要求 1 的方法，其中步骤 (a) 包括在低于或等于 550 K 的温度下进行吸热的气化反应。

5. 权利要求 1 至 4 的任何一项的方法，该方法包括在单个反应器容器中同时进行步骤 (a) 和步骤 (b)。

6. 权利要求 5 的方法，该方法包括只使用一个催化剂床进行步骤 (a) 和步骤 (b)。

7. 权利要求 6 的方法，该方法包括使用一个催化剂床同时进行步骤 (a) 和步骤 (b)，其中所述催化剂床包括催化剂的混合物或单一催化剂，所述催化剂的混合物或单一催化剂被制成特定尺寸且被设置以催化步骤 (a) 和步骤 (b) 两个反应。

8. 权利要求 5 的方法，该方法包括使用一个以上催化剂床进行步骤 (a) 和步骤 (b)。

9. 权利要求 1 至 4 的任何一项的方法，该方法包括在步骤 (b) 之前进行步骤 (a)，和在单独反应器容器中按顺序进行步骤 (a) 和步骤 (b)。

10. 权利要求 1 至 4 的任何一项的方法，其中步骤 (a) 包括使用包含一种或多种选自多糖、单糖和多元醇的化合物的反应物进行吸热的气化反应。

11. 权利要求 10 的方法，其中步骤 (a) 包括使用包含丙三醇的反应物进行吸热的气化反应。

12. 权利要求 1 至 4 的任何一项的方法，其中步骤 (b) 包括进行 Fischer-Tropsch 反应。

13. 权利要求 1 至 4 的任何一项的方法，其中使用一种或多种包含 VIII B 族金属的催化剂进行步骤 (a) 和步骤 (b)。

14. 权利要求 13 的方法，其中所述催化剂与一种或多种选自以下的元素融合、与一种或多种选自以下的元素结合，或进一步包括一种或多种选自以下的元素：Cu、K、Mn、La、Re、Zn、Si、Ag、Ce、Gd、Th、Mn、Zr、Ti、Cr、V、Li、Na、Rb、Cs、Mo、Au、B 和 Cl，和它们的氧化物。

15. 权利要求 1 至 4 的任何一项的方法，其中使用一种或多种包含铂、钌、铼和它们的组合的催化剂进行步骤 (a) 和步骤 (b)。

16. 权利要求 1 至 4 的任何一项的方法，其中使用一种或多种包含设置在载体上的 VIII B 族金属的催化剂进行步骤 (a) 和步骤 (b)。

17. 权利要求 16 的方法，其中所述载体选自碳，和铝、铈、锆和镁的氧化物，和它们的组

合。

18. 权利要求 16 的方法，其中所述载体选自 TiO_2、SiO_2、Al_2O_3、MgO、ZrO_2、$Zr_xTi_yO_2$、ThO_2、硅藻土、La_2O_3、$MgCr_2O_4$、$Ti_xSi_yO_2$、$Ti_xZr_yO_2$、ZnO、Cr_2O_3、MnO、Nb_2O_5、CeO_2、Y- 沸石、USY- 沸石、ZSM-5 沸石、MCM-41 沸石、MCM-22 沸石、HZSM-5 沸石、H-BEA 沸石、HY- 沸石、Fe 取代的 LTL 沸石、ITQ-6 层状沸石、ITQ-2 层状沸石、HMS 分子筛、蒙脱石、大孔苯乙烯 - 二乙烯基苯、4- 乙烯基吡啶 - 二乙烯基苯、蒽、碳化喹啉和它们的组合。

19. 权利要求 1 至 4 的任何一项的方法，其中使用至少一种包含铂、钌、铼和它们的组合的催化剂进行步骤 (a) 和步骤 (b)，且其中所述催化剂被设置在选自碳、Al_2O_3、CeO_2、ZrO_2、MgO、ZrO_2 和它们的组合的载体上。

20. 权利要求 1 至 4 的任何一项的方法，其中来自步骤 (a) 的合成气被直接引入到步骤 (b) 的反应中，而没有任何预处理。

21. 一种制造 C_2 至 C_{36} 直链或支链烃或含氧烃的方法，其包括 ：

(a) 在低于或等于 625 K 的温度下，使用包含选自多糖、单糖、多元醇和它们的组合的化合物的反应物流体，进行吸热的气化反应，以产生合成气 ；

(b) 在高于或等于在步骤 (a) 中进行的气化反应温度的温度，使用步骤 (a) 的合成气进行放热的 Fischer-Tropsch 反应，其中所述反应产生 C_2 至 C_{36} 烃或含氧烃，和热 ；和

(c) 将由步骤 (b) 的 Fischer-Tropsch 反应生成的热与步骤 (a) 的吸热的气化反应结合。

22. 权利要求 21 的方法，该方法包括在单个反应器容器中同时进行步骤 (a) 和步骤 (b)。

23. 权利要求 22 的方法，该方法包括只使用一个催化剂床进行步骤 (a) 和步骤 (b)。

24. 权利要求 21 至 23 的任何一项的方法，该方法包括使用一个催化剂床同时进行步骤 (a) 和步骤 (b)，其中所述催化剂床包括催化剂的混合物或单一催化剂，所述催化剂的混合物或单一催化剂被制成特定尺寸和被设置以催化步骤 (a) 和步骤 (b) 两个反应。

25. 权利要求 22 或 23 的方法，该方法包括使用一个以上催化剂床进行步骤 (a) 和步骤 (b)。

26. 权利要求 21 的方法，该方法包括在步骤 (b) 之前进行步骤 (a)，和在单独的反应器容器中按顺序进行步骤 (a) 和步骤 (b)。

27. 权利要求 21 的方法，其中步骤 (a) 包括使用包含一种或多种选自多糖、单糖和多元醇的化合物的反应物进行吸热的气化反应。

28. 权利要求 27 的方法，其中步骤 (a) 包括使用包含丙三醇的反应物进行吸热的气化反应。

29. 权利要求 21 的方法，其中使用一种或多种包含 VIII B 族金属的催化剂进行步骤 (a) 和步骤 (b)。

30. 权利要求 29 的方法，其中所述催化剂与一种或多种选自以下的元素融合、与一种或多种选自以下的元素结合，或进一步包括一种或多种选自以下的元素 ：Cu、K、Mn、La、Re、Zn、Si、Ag、Ce、Gd、Th、Mn、Zr、Ti、Cr、V、Li、Na、Rb、Cs、Mo、Au、B 和 Cl，和它们的氧化物。

31. 权利要求 21 的方法，其中使用一种或多种包含铂、钌、铼和它们的组合的催化剂进行步骤 (a) 和步骤 (b)。

32. 权利要求 21 的方法，其中使用一种或多种包含设置在载体上的 VIII B 族金属的催化剂进行步骤 (a) 和步骤 (b)。

33. 权利要求 32 的方法，其中所述载体选自碳，和铝、铈、锆和镁的氧化物，和它们的组合。

34. 权利要求 32 的方法，其中所述载体选自 TiO_2、SiO_2、Al_2O_3、MgO、ZrO_2、$Zr_xTi_yO_2$、ThO_2、硅藻土、La_2O_3、$MgCr_2O_4$、$Ti_xSi_yO_2$、$Ti_xZr_yO_2$、ZnO、Cr_2O_3、MnO、Nb_2O_5、CeO_2、Y- 沸石、USY- 沸石、ZSM-5 沸石、MCM-41 沸石、MCM-22 沸石、HZSM-5 沸石、H-BEA 沸石、HY- 沸石、Fe 取代的 LTL 沸石、ITQ-6 层状沸石、ITQ-2 层状沸石、HMS 分子筛、蒙脱石、大孔苯乙烯 - 二乙烯基苯、4- 乙烯基吡啶 - 二乙烯基苯、蒽、碳化喹啉和它们的组合。

35. 权利要求 21 的方法，其中使用至少一种包含铂、钌、铼和它们的组合的催化剂进行步骤 (a) 和步骤 (b)，且其中所述催化剂被设置在选自碳、Al_2O_3、CeO_2、ZrO_2、MgO、ZrO_2 和它们的组合的载体上。

36. 权利要求 21 至 23 的任何一项的方法，其中来自步骤 (a) 的合成气被直接引入到步骤 (b) 的反应中，而没有任何预处理。

37. 一种制造 C_2 至 C_{36} 直链或支链烃或含氧烃的方法，其包括：

(a) 在低于或等于 625 K 的温度下，利用包含 VIII B 族金属的催化剂，使用包含丙三醇的反应物流体进行吸热的气化反应，以产生合成气；

(b) 在高于或等于在步骤 (a) 中进行的气化反应温度的温度下，使用步骤 (a) 的合成气进行放热的 Fischer-Tropsch 反应，其中所述反应产生 C_2 至 C_{36} 烃或含氧烃，和热；和

(c) 将由步骤 (b) 的 Fischer-Tropsch 反应生成的热与步骤 (a) 的吸热的气化反应结合。

38. 权利要求 37 的方法，该方法包括在单个反应器容器中同时进行步骤 (a) 和步骤 (b)。

39. 权利要求 38 的方法，该方法包括只使用一个催化剂床进行步骤 (a) 和步骤 (b)。

40. 权利要求 39 的方法，该方法包括使用一个催化剂床同时进行步骤 (a) 和步骤 (b)，其中所述催化剂床包括催化剂的混合物或单一催化剂，所述催化剂的混合物或单一催化剂被制成特定尺寸和被设置以催化步骤 (a) 和步骤 (b) 两个反应。

41. 权利要求 38 的方法，该方法包括使用一个以上催化剂床进行步骤 (a) 和步骤 (b)。

42. 权利要求 37 的方法，该方法包括在步骤 (b) 之前进行步骤 (a)，和在单独的反应器容器中按顺序进行步骤 (a) 和步骤 (b)。

43. 权利要求 37 至 42 的任何一项的方法，其中使用一种或多种包含 VIII B 族金属的催化剂进行步骤 (a) 和步骤 (b)。

44. 权利要求 43 的方法，其中所述催化剂与一种或多种选自以下的元素融合、与一种或多种选自以下的元素结合，或进一步包括一种或多种选自以下的元素：Cu、K、Mn、La、Re、Zn、Si、Ag、Ce、Gd、Th、Mn、Zr、Ti、Cr、V、Li、Na、Rb、Cs、Mo、Au、B 和 Cl，和它们的氧化物。

45. 权利要求 37 的方法，其中使用一种或多种包含铂、钌、铼和它们的组合的催化剂进行步骤 (a) 和步骤 (b)。

46. 权利要求 37 或 45 的方法，其中使用一种或多种包含设置在载体上的 VIII B 族金属的催化剂进行步骤 (a) 和步骤 (b)。

47. 权利要求 46 的方法，其中所述载体选自碳，和铝、铈、锆和镁的氧化物，和它们的组合。

48. 权利要求 46 的方法，其中所述载体选自 TiO_2、SiO_2、Al_2O_3、MgO、ZrO_2、$Zr_xTi_yO_2$、ThO_2、硅藻土、La_2O_3、$MgCr_2O_4$、$Ti_xSi_yO_2$、$Ti_xZr_yO_2$、ZnO、Cr_2O_3、MnO、Nb_2O_5、CeO_2、Y- 沸石、USY- 沸石、ZSM-5 沸石、MCM-41 沸石、MCM-22 沸石、HZSM-5 沸石、H-BEA 沸石、HY- 沸石、Fe 取代的 LTL 沸石、ITQ-6 层状沸石、ITQ-2 层状沸石、HMS 分子筛、蒙脱石、大孔苯乙烯 - 二乙烯基苯、4- 乙烯基吡啶 - 二乙烯基苯、蒽、碳化喹啉和它们的组合。

49. 权利要求 37 的方法，其中使用至少一种包含铂、钌、铼和它们的组合的催化剂进行步骤 (a) 和步骤 (b)，且其中所述催化剂被设置在选自碳、Al_2O_3、CeO_2、ZrO_2、MgO、ZrO_2 和它们的组合的载体上。

50. 权利要求 37 至 42 的任何一项的方法，其中来自步骤 (a) 的合成气被直接引入到步骤 (b) 的反应中，而没有任何预处理。

结合来自碳－碳键形成反应的热以驱动生物质气化反应的生物燃料生产方法

[0001] 联邦基金声明

[0002] 本发明是在由以下机构给予的美国政府资助下作出的：DOEDE-FG02-84ER13183。美国在本发明中享有确定的权利。

[0003] 相关申请的交叉引用

[0004] 本发明要求在2006年3月24日提交的临时申请系列第60/785,471号的优先权（被合并至此文中）。

[0005] 背景

[0006] 在当今石油储量逐渐减少、石油富产国的政治不稳定时代，工业界必须开发出利用世界上丰富的和可再生的生物质资源的方法，以提供新能源和化学中间体(1)。例如，运输业需要可被有效转化成能量且具有高能量密度的燃料。化学工业界需要可被用来制造聚合物材料的官能分子，例如烯烃（如乙烯、丙烯）和醛（如甲醛）。化合物中化学计量的结构单元的H:C:O原子组成等于2:1:1，这个特点使得来自于生物质的碳水化合物在上述领域中成为补充（或者在某些情况下取代）石油的特别有前景的化合物。因此，碳水化合物是转化成H2/CO气体混合物的理想候选物质。这些类型的气体通常被称作“合成气(synthesisgas)”，或简称为“合成气(syngas)”。可通过Fischer-Tropsch合成，由基于Fe的和基于Co的催化剂转化合成气(2)，以生产用作柴油燃料的长链线性烷烃。也可通过基于Cu的催化剂转化合成气(3)以生产用作生产烯烃、甲醛和汽油的原料的甲醇。

[0007] 虽然由生物质生产合成气多年以来被认为是有前景的平台（可由此平台制成多种有价值的产物），但是因为需要高温，使得由生物质生产合成气的常规途径不是非常有效率。例如，生物质的直接催化气化需要800K和更高的温度(4)。生物质的两段气化同样需要很高的温度：生物质的快速热解（在约773K），其后为所产生的生物油(bio-oil)的蒸汽转化（在约1000K)(5,6)。而且，生物质的气化通常导致产生复杂的副产物，包括焦油（挥发性有机物）、焦炭（固体含碳材料）和轻质烃，以及在高温燃烧过程中产生的NO_x和SO_x化合物(1,4-6)。

[0008] 生物质较新近的且迅速发展的使用是用在通过植物油和动物脂肪的酯交换来生产生物柴油燃料(1,7,8)。酯交换反应产生低价值的丙三醇废流体，其通常含有在水中浓度为50至80％的丙三醇(8)。因而产生的过量供应已导致丙三醇的美国价格，从1995年的每公吨约$2,100跌至2003年的每公吨不足$1,000（对于USP级97％丙三醇来说，价格由Procter&Gamble提供）。在美国和欧洲，生物柴油的当前(2006)产量分别为每年1×10^8和2×10^9升。由于几个国家政府提供的赋税优惠和其他经济刺激，预期这些数量将在最近几年倍增(8,9)。关于在美国的生物柴油燃料赋税优惠，参见IRS出版物第378号(PublicationNo.378)，和国内税收法典(Internal Revenue Code)的6426(c)、6427(e)和40A部分。

[0009] 丙三醇也可通过发酵糖（例如葡萄糖）来生产(10)。不同于发酵糖来生产乙醇（其产生在水中浓度只有约5wt％的乙醇），发酵葡萄糖以生产丙三醇可产生浓度接近

25wt%的丙三醇(10)。相比于乙醇,丙三醇的这种较高的浓度减少了从含氧烃(oxygenated hydrocarbon)燃料中除去水所需的能量成本。其实,在由葡萄糖生产燃料级乙醇中,最耗能的步骤之一是蒸馏步骤(11,12)。由葡萄糖和其他糖生产丙三醇的另一途径是通过将葡萄糖氢化成山梨醇(13,14),随后将山梨醇氢解成具有较低分子量的多元醇(15,16)。

[0010] 在由一些本发明的发明人合著的先前著作中(17-19),其显示多元醇的水溶液(例如,乙二醇、丙三醇、山梨醇)可通过水相转化、通过负载的Pt催化剂、在接近500K的温度,被转化成含有低水平CO(例如500ppm)的H_2/CO_2气体混合物。此水相转化过程使得流出气流具有低$CO:CO_2$比,因为水煤气转换(WGS)反应在高水分压时非常容易发生,其中水是在这些反应条件(例如,25巴)下产生的。因此,水相转化反应条件不利于生产合成气(生产合成气需要高$CO:CO_2$比)。其他研究人员已研究过丙三醇的汽相转化。Czernik等(20)报导了在高温(1023K)时、借助商业的基于Ni的石脑油转化催化剂、通过丙三醇的蒸汽转化来生产H_2的高选择性。Suzuki等(21)也观察到了在高温(873K)时、借助3% Ru/Y_2O_3催化剂、通过丙三醇的蒸汽转化来生产H2的高选择性,但是他们在实验中使用了高空速的残气(sweep gas)。因此,仍然要开发出更好的催化系统,用于在低温下的丙三醇的汽相转化。

[0011] 用于由合成气生产合成烃的Fischer-Tropsch(F-T)合成已众所周知。它是由德国人在第二次世界大战中首次大规模实施,以由煤制造液体燃料。总的F-T反应如下:

[0012] $CO+2H_2 \rightarrow -(CH_2)-+H_2O \qquad H = -167kJ/mole \qquad (1)$

[0013] 其中$-(CH_2)-$代表烃产物的基本结构单元。FT合成是高度放热的,这导致传热成为F-T反应器设计中的重要因素。

[0014] 在最大化F-T反应的合成可能性上已经作了许多研究。参见例如美国专利第6,696,501号,其描述一种将天然气或其他化石燃料转化成更高级的烃的方法。此处,该方法结合使用了将化石燃料蒸汽转化以生产合成气,随后进行F-T合成和尾气的第二次蒸汽转化。所转化了的尾气随后被加回至F-T反应器中。

[0015] 还参见美国专利第6,976,362号,其描述将合成气生成、F-T反应和水煤气转换反应结合,以生产CO_2、脂族烃和氢,随后在气体燃烧室汽轮机中燃烧氢以发电的方法。

[0016] 如以上简要提及的,决定在F-T反应中合成烃的理论最大产量的重要参数是计量数SN,其定义为:

[0017] $SN = (H_2-CO_2)/(CO+CO_2) \qquad (2)$

[0018] 理论上,在SN = 2.0且CO不会通过水煤气转换反应进一步反应以形成CO_2时,合成烃的产量处于其最大值。此时,H_2/CO比将等于SN,即2.0,这理论上提供了最高产量的合成烃。

[0019] 生物质主要由碳水化合物(例如淀粉和纤维素)组成。一种将这些化合物转化成液体燃料的方法是通过发酵以生产液体醇类,例如乙醇和丁醇。将来源于谷物的淀粉通过水解、发酵和蒸馏而转化成乙醇的技术已被完全建立起来了,正在研究将木质纤维素(lignocellulosics)低成本地地转化成乙醇(例如通过开发用于纤维素水解的新的酶)。乙醇作为运输用燃料的优点在于,其是液体且具有高辛烷值(研究法辛烷值为130)。但是,与长链烷烃相比,乙醇作为燃料具有几个值得注意的内在缺点:(i)与石油相比,乙醇具有更低的能量密度(即,乙醇为约20×10^3BTU/升,而石油为30×10^3BTU/升);(ii)乙醇可与

水完全混溶，导致水大量吸收进入燃料；和（iii）其具有相对低的沸点（73℃），导致在升高的温度时的过量蒸发。但是，最重要的是，用来由碳水化合物生产生物乙醇的发酵法导致产生仅含约 5 至 10wt％乙醇的水溶液。需要大量的能量来从水中蒸馏乙醇，以获得燃料级乙醇。实际上，生产生物乙醇的总能量平衡并不是非常有利的，且已估计，生产生物乙醇所需的能量的量约等于（或高于）所产生的乙醇的能含量（11，12，36）。

[0020] 长链烷烃是在来自石油的运输用燃料中占绝大部分的成分（汽油中的支链烷烃，柴油中的线性烷烃）。因此，将可再生的生物质资源转化成液体烷烃是具有吸引力的工艺选择（processing option）。最值得注意的是，由生物质产生的液体烷烃（i）可使用已用于来源于石油的产物的基础结构（infrastructure）来分布；（ii）可被加入到现有的石油池中以进一步处理（例如混合燃料）；和（iii）可在现有的内燃机中燃烧，而不需要改变发动机或燃料。

[0021] 发明概述

[0022] 本发明是一种制造烃或含氧烃的方法，优选 C_2 至 C_{36} 烃和 / 或含氧烃。在本发明的优选方面（version），液体烷烃（即，C5 和更长的、线性的、支链的或环状的）可直接由来源于生物质的化合物（包括多糖、单糖和多元醇（例如，丙三醇）），通过包括催化转化成 H_2/CO 气体混合物（合成气）和 Fischer-Tropsch 合成（或其他碳 - 碳键形成反应）的结合的方法（integrated process）来生产。Fischer-Tropsch 合成步骤可在丙三醇转化步骤之后进行，或者重要的是，可通过将每个反应的活性部位结合在单个催化剂床中而结合（couple）两个反应。因此，在本发明的一个方面，丙三醇的催化转化和 Fischer-Tropsch 合成被结合在双床反应器系统中。在优选的方案（protocol）中，反应物原料向合成气的转化是利用包含在碳载体上的 Pt-Re 催化剂而完成的。碳 - 碳键形成反应随后利用包含 Ru/TiO_2 的催化剂来完成。

[0023] 在本发明的另一方面，丙三醇的催化转化和 Fischer-Tropsch 合成被结合在单个反应器中，优选使用包含 Pt-Re/C 和 Ru/TiO_2 的物理状态混合物的单个催化剂床。或者，如在详细描述中描述的，该方法可在单个反应器中进行，但使用一个、两个或多个不同的催化剂床，每个床含有一种或多种不同的催化剂。例如，该方法可使用含有均相、双功能催化剂的单个催化剂床来完成，或者该方法可使用含有两种或多种物理性混合在一起的催化剂的单个催化剂床来完成，或者该方法可使用两个或多个以堆叠的（stacked）或分级的（staged）结构形式的催化剂床来完成。本发明的所有这些方面产生的液体烷烃，其 S_{C5+} 在约 46％至约 64％，约 15％至约 50％的碳在包含在有机液相的产物中。（参见实施例）。来自结合方法的含水流出液含有约 5％至约 15wt％的甲醇、乙醇和丙酮，其可通过蒸馏而和水分离，且可被用于化学工业中或被再循环而转化成气体产物。此结合方法，通过减少资本成本和增加反应的热效率，而明显提高了“绿色”Fischer-Tropsch 合成的经济效果。因此，本发明的值得注意的优点在于，其让较小规模的 Fischer-Tropsch 反应器可被合并作为生物精炼厂的一部分。本发明还可被用来将来自生物柴油工厂的废丙三醇处理成液体燃料。而且，（a）将生物质转化成合成气，和（b）Fischer-Tropsch 合成的结合，导致在这些方法的操作中产生协同作用。将这两种反应并入单个反应器中避免了由于分开进行反应而产生的高度吸热步骤和高度放热步骤。

[0024] 本发明的值得注意的优点在于，通过将气化反应和碳 - 碳键形成反应并入“单个

罐”中，通过消耗相同反应器中的 CO（在碳 - 碳键形成反应中）而消除了 CO 分压对气化反应速度的抑制作用。

[0025] 因此，本发明是一种制造烃（优选的）、含氧烃和其他有机化合物的方法。该方法包括进行两个反应（一个是放热的而另一个是吸热的）和结合来自放热反应的热以提供（至少部分地）驱动吸热反应所需的能量。因此，该方法包括在低于或等于约 750K 的温度下使用生物质反应物进行吸热气化反应，以产生合成气。该方法进一步包括使用在吸热反应中产生的合成气进行放热的碳 - 碳键形成反应（或者更普遍地，任何放热的合成气利用反应，例如甲醇合成或二甲醚合成）。放热反应是在高于或等于在步骤 (a) 中进行的气化反应温度的温度进行的。在优选的实施方式中，放热反应产生烃（和热）。由放热的合成气利用反应或碳 - 碳键形成反应产生的热被再循环（即，被结合）以提供（至少部分地）驱动吸热的气化反应所需的能量。

[0026] 更具体地，本发明致力于制造烃和含氧烃的方法。本发明的第一个方面包括在低于或等于约 750K 的温度，使用生物质反应物（优选多糖、单糖和 / 或多羟基化合物）进行吸热的气化反应，以产生合成气。随后在高于或等于初始的气化反应温度的温度，使用在第一个步骤中形成的合成气进行放热的合成气利用反应或碳 - 碳键形成反应。放热反应产生烃或含氧烃，和热。由合成气利用反应或碳 - 碳键形成反应生成的热随后与吸热的气化结合。因此，在放热反应中生成的热被用来驱动（至少部分地）吸热的气化反应。

[0027] 优选地，吸热气化反应在低于或等于约 750K（且更优选≤约 625K，更优选≤约 575K，且更优选≤约 550K）的温度下进行。如早先提及的，反应可在两个分开的容器中或者具有一个、两个或多个分开的催化剂床的单个容器中进行，使用一种、两种或多种催化剂。

[0028] 本发明的另一方面是一种制造 C_2 至 C_{36} 直链或支链烃或含氧烃的方法。该方法包括在低于或等于约 750K（且更优选≤约 625K，更优选≤约 575K，且更优选≤约 550K）的温度下，使用包含生物质的反应物流体进行吸热的气化反应，以产生合成气。在高于或等于气化反应温度的温度，使用这样形成的合成气进行放热的 Fischer-Tropsch 反应，其中该反应产生 C_2 至 C_{36} 烃和 / 或含氧烃，和热。由 Fischer-Tropsch 反应生成的热与吸热的气化反应结合，因而使得整个方法非常具有能量效率。

[0029] 非常优选地，吸热的气化反应在对于合成气利用或碳 - 碳键形成反应是最优化的温度下进行。此条件导致产生总的、结合反应，其在由放热反应产生的热和吸热反应需要的热的配合方面是最有效率的。因此，当放热反应是 Fischer-Tropsch 反应时，优选 Fischer-Tropsch 反应和气化反应两个都在对于 Fischer-Tropsch 反应是最优化的温度下进行。

[0030] 在本发明的优选方面，吸热的气化反应和放热的合成气利用或碳 - 碳键形成反应同时在单个反应器容器中进行。或者，两个反应可在分开的反应容器中进行，且在放热反应中生成的热被再循环以为吸热的气化反应供热。反应器可以是任何现在已知的或将来开发的设计，只要反应器设计能够使放热反应的热与吸热反应结合。设计反应器系统，以使两个或多个反应间的热结合 (heat integration) 最大化，在本领域是众所周知的，将不再此文作任何详细的讨论。参见例如文献 (33) 和 (34)。

[0031] 用于吸热的气化反应的优选原料包括生物质或来源于生物质的化合物，包括但不限于，纤维素 (cellulosics)、木质纤维素、多糖、单糖、多元醇等。优选的原料包括单

糖和/或丙三醇。如此处使用的，术语“生物质”是指（并无限制）由植物产生的有机物质，例如树叶、树根、种子和茎，以及微生物和动物代谢废物（例如，粪）。生物质的通常来源包括（无限制地）：(1) 农业废物，例如玉米杆、稻草、果皮、甘蔗残留物 (sugarcane leavings)、蔗渣、坚果壳和来自牛、家禽和猪的粪；(2) 木质材料，例如树木或树皮、锯屑、废材 (timber slash) 和碾磨碎片 (millscrap)；(3) 城市废物，例如废纸和院内修剪物 (yard clippings)；和 (4) 能量作物，例如白杨、柳树、柳枝稷、苜蓿、普列里蓝茎冰草 (prairiebluestem)、玉米、大豆等。术语“来源于生物质的反应物”是指可通过任何现在已知的或将来开发的手段、由生物质制造的任何反应物，包括（并无限制）多糖、单糖、多元醇、含氧烃、糖、淀粉等，例如乙二醇、乙二酮、丙三醇、甘油醛、丁醛糖、戊醛糖、己醛醣、丁酮糖 (ketotetrose)、戊酮糖、己酮糖和醛醇。

[0032] 优选的放热的、碳－碳键形成反应是 Fischer-Tropsch 反应。可使用一种或多种包含 VIIIB 族金属 (Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir 和 Pt) 的催化剂或任何在详细描述中列出的催化剂来进行气化反应。催化剂可以是无载体的或者负载在任何合适的载体上。（参见详细描述中的示例性载体）。

[0033] 在本发明优选的方面，使用包含丙三醇的反应物原料进行吸热的气化反应，而放热的合成气利用或碳－碳键形成反应是 Fischer-Tropsch 反应。其他放热反应（例如甲醇合成或二甲醚合成）也可被使用。

[0034] 为了使两个反应的温度配合得更紧密，优选地，气化反应是使用至少一种包含 VIIIB 族金属或 VIIIB 族金属组合的催化剂来进行的，且更优选还使用至少一种包含铂、钌、铼 (VIIB 族金属）或它们的组合的催化剂。催化剂可任选地被设置在载体上，这通常是优选的，因为这些有载体的催化剂往往随着时间的推移更稳定（参见详细描述）。可使用任何合适的载体。优选的载体包括但不限于，碳，和铝、铈、锆、镁的氧化物，和任何这些的组合。本发明最优选的方面使用一种或多种包含铂、钌、铂和钌的组合，或铂和铼的组合的催化剂，且催化剂被设置在选自碳、Al_2O_3、CeO_2、ZrO_2、MgO、ZrO 和它们的组合的载体上。

[0035] 因此，在本发明中，来源于生物质的反应物被转化成 H_2 和 CO 的气体混合物（即，合成气）；通过 Fischer-Tropsch 反应、甲醇合成或其他碳－碳键形成反应，将合成气用于生产燃料和化学制品。在优选的方面，合成气是由丙三醇通过包含铂的催化剂而生产的。如此文中提供的实施例所显示的，在显著低于常规生物质气化的温度下，本方法高速和高选择性地生产合成气。在本发明中，用于合成气生产步骤的至少一部分吸热热量 (endothermic heat) 是由碳－碳键形成反应的放热热量提供的。在本发明中，这些催化过程的温度范围是重叠的或者几乎是重叠的，这是使用合成气原料制造有机化合物领域的新特点。因此，本发明提供由通称为可再生的生物质资源、特别是由丙三醇来生产燃料和化学制品的能量有效 (energy-efficient) 途径。

[0036] 由生物质生产合成气多年以来被认为是有前景的平台，由此平台可制成多种有价值的产物。但是，由生物质到合成气的常规生产需要非常高的温度，这限制了整个方法的效率。如此文所显示的，由生物质（特别是丙三醇）催化生产合成气可在约 550K 至低于约 750K，优选低于约 620K 的温度进行，这样的温度显著低于那些使用生物质的常规直接催化气化所用的温度（在 800K)(4)，或者使用生物质的常规两段气化所用的温度，所述两段气化包括生物质的快速热解（在 773K)(5,6)，随后为所产生的生物油的蒸汽转化（在

1000K)。

[0037] 重要的是,在本发明中,气化步骤的低温与或几乎与 Fischer-Tropsch 和甲醇合成(通称为合成气利用反应)所用的温度重叠。结果,至少一部分(可能是所有)吸热的气化步骤所需的热可由高度放热的合成气利用或碳-碳键形成反应生成的热来提供。特别地,丙三醇(优选的反应物)的气化以产生 CO 和 H_2 通过以下计量反应 (stoichiometric reaction) 进行:

[0038] $$C_3O_3H_8 \longrightarrow 3CO+4H_2 \quad (3) \qquad (3)$$

[0039] 此反应的吸热热量相当于丙三醇热值的约 24%。由 Fischer-Tropsch 合成,通过转化来自丙三醇的 CO 和 H_2 以产生液体烷烃(例如辛烷)所产生的放热热量相当于丙三醇热值的约 28%。(此数字包括根据总反应的化学计量调节 H_2:CO 气体比的水煤气转换 ($CO+H_2O \rightarrow CO_2+H_2$) 期间释放的少量热量。)因此,将气化反应和 Fischer-Tropsch 合成步骤结合,导致产生以下的轻微放热过程,热量只有丙三醇热值的约 4%:

[0040]

$$C_3O_3H_8 \longrightarrow \frac{7}{25}C_8H_{18}+\frac{19}{25}CO_2+\frac{37}{25}H_2O \quad (4)$$

[0041] 因此,本发明的非常值得注意的优点在于,使用具有高浓度丙三醇(以重量计为 25%和更高)的原料,即可进行气化反应。因此,本发明对于由大量(并不断增多)的作为生物柴油生产的副产物而产生的丙三醇制造有附加值的有机化合物而言具有商业吸引力。特别地,由丙三醇产生的合成气可被用来生产甲醇(酯交换方法中的重要反应物),从而通过利用丙三醇副产物来降低生物柴油生产成本。

[0042] 如以下详细说明的,通常优选使用通过蒸发浓缩的丙三醇水溶液(例如,25-50%)而获得的相反应 (phase reaction) 条件,导致产生低水分压。

[0043] 附图简述

[0044] 图 1A、1B、1C 和 1D 表示对于负载在 Al_2O_3(■)、CeO_2/ZrO_2(▲)、C(▼)、ZrO_2(◆)和 MgO/ZrO(○)上的 Pt 催化剂,气相产物的转化率(图 1A)、H_2 转换频率 (turnover frequency)(图 1B)、CO/CO_2 摩尔比(图 1C)和 C_2 与 H_2 的比 ×100(图 1D)的差异。气相的转化率按照(气相产物流体中碳原子数 ÷ 作为原料进入反应器中的总碳原子数)×100 计算。反应在 1 巴和 623K 下、使用 0.32cm^3min^{-1} 的 30wt%丙三醇原料水溶液、借助 1.0g 的由氧化物负载的 Pt 催化剂或 0.060g 的 Pt/C 催化剂进行。▼*表示 72 小时生产时间 (time-on-stream) 后的点。

[0045] 图 2A、2B、2C 和 2D 表示在 623K、借助 0.090g Pt/C,在 1 巴时 30wt%丙三醇(■)、在 1 巴时 50wt%丙三醇(▲)、和在 20 巴时 30wt%丙三醇(●)转化成气相产物的丙三醇转化率差异(图 2A)和气相转化的摩尔比差异(图 2B)。在 1 巴下,借助 Pt:Ru/C 在 548K(三角形:0.435g 催化剂)和在 573K(方形:0.513g 催化剂)下,和借助 Pt:Re/C 在 498K(倒三角形:0.535g 催化剂)和在 523K(圆形:0.535g 催化剂)下,丙三醇向气相产物的转化率差异(图 2C)和 30wt%丙三醇的气相转化的摩尔比差异 (CO/CO_2 =实心标记;H_2/CO =空心标记)(图 2D)。对于图 2A 和 2B,液体加料速度为 0.16cm^3min^{-1},而对于图 2C 和 2D,液体加料速度为 0.08cm^3min^{-1}。

[0046] 图 3 是可用来评价本发明的示例性反应动力学仪器的示意图。(只在催化剂还原

期间使用 H_2 流。）

[0047] 图 3A、3B 和 3C 是可用于本发明中的反应器和催化剂床排列的图示。图 3A 图示了单反应器、单床排列。图 3B 图示了单反应器、多床排列；图 3C 图示了双反应器排列。

[0048] 图 4A 和 4B 图示在 1 巴和 623K 下，单床系统 (0.090g Pt/C：空心标记）和双床系统 (0.090g Pt/C、1.0g $Pt/CeO_2/ZrO_2$：实心标记）的转化成气相产物的丙三醇转化率差异（图 4A) 和 0.16cm^3min^{-1} 的 30wt％丙三醇气相转化摩尔比差异（图 4B)。

[0049] 图 5 图示干燥合成气（■）、水（◆）、丙酮（●）、乙醇（▲）和丙酮醇(▼)辅原料 (co-feed) 的分子量分布。实验条件如表 2 所列。绘制 ASF 线，α ＝ 0.83。

[0050] 图 6 图示在 548K 和 8.3 巴下，30wt％含水丙三醇原料的气相处理的气相产物转化率（◆）、CO/CO_2 摩尔比（●）和 H_2/CO 摩尔比（■）。气相的转化率根据（气相产物流体中的 C 原子 / 作为原料进入反应器中的总 C)×100 计算。使用 0.08cm^3min^{-1} 的原料溶液、借助 520mg 的催化剂进行反应。

[0051] 图 7 图示使用 1.0g Pt-Re/C 以及 1.7g Ru/TiO_2（■）和 3.0g Ru/TiO_2（●）进行的组合的丙三醇转化与 Fischer-Tropsch 合成试验的分子量分布。绘制 ASF 线，α ＝ 0.8。

[0052] 详细描述

[0053] 本发明的核心是一种反应方案，其使吸热的气化反应的温度与放热的碳－碳键形成反应（例如 Fischer-Tropsch) 的或者更概括地为合成气利用反应（例如，甲醇合成或二甲醚合成）的最适温度相配合。通过明智地选择用于每个反应的反应条件和催化剂，可使这两个反应在大约相同的温度（或在比较接近的温度）、以最佳水平进行。来自放热的碳－碳键形成反应的热随后被用来驱动吸热的气化反应。

[0054] 因此，图 1 显示了使用包含在水中为 30wt％的丙三醇的原料溶液，在 623K 和大气压下，用于气相转化的具有不同载体的 Pt 催化剂性能的结果。包含负载在 Al_2O_3、ZrO_2、CeO_2/ZrO_2 和 MgO/ZrO_2 上的 Pt 的催化剂在生产期间表现出相对快速的失活。因此，虽然这些催化剂可被用于本发明，但它们不是优选的。Pt/C 催化剂显示出至少 72h 的丙三醇转化成合成气的稳定转化率。参见图 1A。此文中记载的具有最具酸性载体的催化剂，Pt/Al_2O_3，在最初的 30 个小时显示出一段时间的稳定的催化活性，其后为一段时间的快速催化剂失活。这种行为是失活前端 (deactivation front) 的特性，其由反应器入口移动到出口，且快速失活的开始发生在前端到达反应器出口的时候。此文中测试的最具碱性的催化剂载体，MgO/ZrO_2，在整个生产过程中都表现出快速失活。所测试的最稳定的由氧化物负载的催化剂看来是 $Pt/CeO_2/ZrO_2$。但是，此催化剂的性能仍然不胜于负载在碳上的 Pt。

[0055] 图 1B 显示了在各种催化剂上的 H_2 生产速度，以转换频率 (TOF) 表示，其中速度已用表面 Pt 原子的数目（由在 298K 时 CO 的饱和吸附来确定）标准化。以这种方式测定的氢生产的转换频率要高于（例如至少 10 倍）通过由氧化铝负载的 Pt 催化剂、在 500K 时、通过液相转化的氢生成的值（参见，例如，19)。通过 Pt/C 催化剂由丙三醇生产 H_2 的速度相当于每克催化剂发电约 160 瓦特（使用 H_2 的较低热值）。因为此催化剂产生的气体的 H_2/CO 比约为 1.3，所以流出气体的能含量相当于每克催化剂约 300 瓦特。

[0056] 所测试的各种催化剂显示在图 1A 和 1B 中的不同失活曲线表明，载体在失活过程中起着重要作用。来自 Pt/C 催化剂的产物流的 H_2:CO 比约等于 1.3（参见表 1)，这与反应 3 的化学计量一致。相反，通过其他催化剂获得的 H_2:CO 比大于 1.5，显示其他反应例如水煤

气转换 (WGS) 的作用。如图 1C 中所示，此行为通过 CO:CO_2 比而被更清楚地证实。Pt/C 的初始 CO :CO_2 比为 12，而其他催化剂的初始 CO :CO_2 比小于 3。因此，如在其他借助有载体的金属催化剂的 WGS 反应的研究中所记载的 (22-24)，WGS 反应显得由氧化物载体的存在而促进。同样从图 1C 看来，通过 Pt/ZrO_2 催化剂的 WGS 的速度随着生产时间延长而降低。

[0057] 图 1D 显示对于各种负载的 Pt 催化剂，由 H_2 生产速度标准化的 C_2- 烃（乙烷和乙烯）的形成速度（其中，此比率被乘以 100）。只有少量的 C_2- 烃形成于 Pt/C 催化剂上。相反，包含负载在各种氧化物载体上的 Pt 的催化剂形成了大量的 C_2- 烃，且 (C_2-TOF) :(H_2-TOF) 比显得随生产时间延长而增加。此行为表明，催化剂失活的其中一种方式是由发生在氧化物催化剂载体上的脱水过程引起的。虽然不受任何特定的基础机理限制，这可能导致形成不饱和烃（其在 Pt 表面上形成含碳沉淀），从而降低了 H_2 生产速度并增大了 (C_2-TOF) : (H_2-TOF) 比。

[0058] 表 1 显示在各种反应条件下 Pt/C 催化剂的性能。导致较低丙三醇转化率的条件（即，30wt％丙三醇原料的较高流速和在恒定原料流速时的较高丙三醇浓度）导致较高的 CO:CO_2 比。此行为表明，使用此催化剂系统的丙三醇转化中的主要反应是形成 CO 和 H_2，而通过 WGS 生产 CO_2 是次要反应。对于表 1 中所有的条件都保持低甲烷形成速度。

[0059] 表 1 :在各种条件下丙三醇的催化转化率的实验数据

[0060]

处理条件		气相的转化率(%)	H_2 TOF (min^{-1})	H_2/CO	CO/CO_2	CH_4/H_2
原料流速 (cm^3min^{-1})[a]	0.08	68	111	1.6	5.7	0.038
	0.16	71	241	1.4	8.8	0.036
	0.32	64	373	1.3	12	0.045
	0.64	39	449	1.3	17	0.038
丙三醇浓度 (wt%)[b]	20	64	265	1.4	8.7	0.025
	30[c]	50	285	1.3	14	0.032
	50	26	267	1.2	37	0.050
温度(K)[d]	573	17	104	1.31	90	0.037
	623	54	335	1.31	17	0.027
	673	100	600	1.33	11	0.027
	673[e]	72	450	1.38	-	-
	723	61	419	1.68	4.6	0.019
	723[e]	43	300	1.83	-	-

[0061] 为表 1 中的反应动力学研究，使用了 0.060g 的 5wt％ Pt/C。

[0062] [a] 丙三醇原料浓度为 30wt%，623K，1 巴。

[0063] [b] 原料流速为 0.32cm^3min^{-1}，623K，1 巴。

[0064] [c] 在 2h 的反应时间后。

[0065] [d] 丙三醇原料浓度为 30wt%，0.32cm^3min^{-1}，1 巴。

[0066] [e] 在 3h 的反应时间后。

[0067] 表 1 的结果显示，在恒定的原料条件下，H_2 生产速度经历最大值与反应温度有关。速度随着从 573 至 623K 的不断升高的温度而增加，这与约 75kJ/ 摩尔的活化能障相符合。相反，虽然当温度最初增至 673K 时，氢生产速度进一步增加，但在此更高的温度下，Pt/C 催化剂开始随生产时间推移而经受失活。可能是在更高温度下，与 H_2 形成反应相比，脱水过程太快，导致催化剂失活。

[0068] 图 2A 和 2B 显示了对于 30wt%丙三醇原料在增加的压力下（从 1 到 20 巴），和在 1 巴的压力下对于增加的丙三醇原料浓度（从 30 到 50wt%），Pt/C 催化剂的性能。对于较高的丙三醇原料浓度（50wt%）和较高的反应压力（20 巴），催化剂在至少 48 小时的反应时间中都表现出良好的稳定性。特别值得注意的是，对于在 20 巴时转化 30wt%丙三醇原料以生产合成气，Pt/C 催化剂表现出极好的稳定性，其中 H_2:CO 比（约等于 2）适合后续的 Fischer-Tropsch(2) 或甲醇合成 (3)。

[0069] 为了实现从放热的 Fischer-Tropsch 或甲醇合成步骤（或通称为合成气利用步骤）到吸热的气化步骤的有效传热，在最低可能的温度下进行气化步骤是有益的。所以，实施例中描述的丙三醇气化研究在 548 和 573K 下进行，在此温度，被牢固吸附了的 CO 引起表面中毒，导致速度低。为了实现在这些低温下的丙三醇的高转化率，选择了包含 Pt:Ru(Pt:Ru 原子比为 1:1) 的双金属催化剂和包含 Pt:Re(Pt:Re 原子比为 1:1) 的双金属催化剂，因为 Ru 和 Re 的存在减小了 CO 吸附的强度 (25)。图 2C 和 2D 显示，在这些低温下，通过 Pt:Ru/C 和 Pt:Re/C 催化剂，丙三醇的转化率、以及 CO:CO_2 比和 H_2/CO 比，在至少 72 个小时的生产时间中保持恒定。这些反应 (run) 的总碳平衡接近于在 5%以内，且流出液流体中主要的可冷凝的有机物是未转化的丙三醇（在 548K 和 573K 下分别为 73 摩尔%和 35 摩尔%），和较少量的甲醇（在 548K 和 573K 下分别为 4 摩尔%和 15 摩尔%）和乙酸（在 548K 和 573K 下分别为 20 摩尔%和 40 摩尔%）。

[0070] 因此，在本发明中，从碳 - 碳键形成反应或通称为放热的合成气利用反应（优选 F-T 反应）释放出的热量被再循环，以为通称为生物质气化反应（优选丙三醇气化反应）提供（至少部分地）所需的能量。特别有利的是，两个反应可在单个反应器中进行，例如那些在图 3A 和图 3B 中所示的。

[0071] 这些结果证实，实际上，生物质（通称）的，特别是丙三醇的气化的操作温度可以完全在用于 Fischer-Tropsch 和甲醇合成的温度范围内 (2,3,26)，使得在这些方法之间产生有效的热结合。而且，如在实施例中说明的，通过加入对 WGS 有效的另一催化剂床，可调节 H_2/CO 比。注意，通过 Pt:Ru/C（图 2C 和 2D）、在 573K 下的 H_2 生产速度低于通过 Pt/C 的速度（表 1），因为通过 Pt:Ru/C 催化剂达到了较高的丙三醇转化率和较高的 CO 分压。

[0072] 因此，本发明是一种低温催化法，其用于气化丙三醇以生产适合后续 Fischer-Tropsch 和甲醇合成（或者通称为放热的合成气利用步骤）的 H_2:CO 气体混合物。气化反应的产物可被直接用在碳 - 碳键形成反应中，而不需要任何的中间处理。（当然，这

必然是当两个反应在单个反应器容器中进行的情况，而不是在两个分开的反应器中进行时的情况。）本发明为在气化步骤和合成气利用步骤间的热结合开创了新的机会。此系统实现了长时间的稳定操作，并且为由可再生资源生产燃料和化学制品提供了新的方向。

[0073] 为证实在高压下由碳负载的 Pt-Re 催化剂的性能，在 548K 和 8.3 巴下，借助 10wt% Pt-Re（原子比为 1:1)/C，将含有在水中为 30wt%的丙三醇的原料溶液转化成合成气。在 60 小时后（期间丙三醇向气相产物的转化率由 68%减少至 57%），催化剂在额外的 60 小时的生产时间表现出极好的稳定性（见实施例和图 6)。气相流出物包含 H_2:CO 比等于 1.6 的合成气，其可通过水煤气转换反应调节以达到适合 Fischer-Tropsch 合成的 2:1 的比率 (37)。气体产物的其余部分 (balance) 包括 CO_2(CO:CO_2 摩尔比约为 6) 和轻质烷烃 (C_1-C_3，其中 CO: 烷烃碳原子比约为 10)。在 548K 和 5 巴下，气相产物分布和催化稳定性是相似的，且向气相产物的转化率约为 80%。剩余的丙三醇被转化成液体产物，例如甲醇、乙醇、正丙醇、乙二醇、1,2 丙二醇、丙酮和丙酮醇，所有这些都可被转化成含少量烷烃的 H_2/CO 气体混合物 (17)。碳平衡接近在约 10%以内。见描述液相产物分布的实施例。

[0074] 为了将丙三醇向合成气的转化与 Fischer-Tropsch 合成结合在双床反应器中，需要将下游 Fischer-Tropsch 催化剂暴露在来自含水丙三醇原料的水蒸汽中。使用 30wt% 丙三醇原料和双床系统（包含 Pt-Re/C 催化剂，其后为基于 Co 的 Fischer-Tropsch 催化剂）的初始实验显示出对液体烷烃形成的相对低的活性。Iglesia 等报导，少量水可改善基于 Co 的 Fischer-Tropsch 催化剂的性能 (38)。但是，Iglesia 等人的研究中的最高水分压 (P_{H2O}:P_{CO} = 3) 低于由 30wt%丙三醇原料的转化产生的水分压 (P_{H2O}:P_{CO} = 8)。而且，Iglesia 等人的研究 (38) 是在更高的总压力下 (20 巴）进行的。所以，在本发明中，减少水与 CO 的比率是有利的。因此，在 1-11 巴之间，利用 50wt%和 80wt%丙三醇溶液测试 Pt-Re/C 催化剂。表 2 显示气相产物的转化率以及 H_2:CO 和 CO:CO_2 摩尔比。

[0075] 表 2：在各种压力下，Pt-Re/C 对于浓缩的丙三醇水溶液转化成合成气的性能。气相产物的转化率按照（气相产物流体中的 C 原子 / 作为原料进入反应器中的总 C) × 100 来计算。使用～ 0.04cm^3min^{-1} 的原料、通过 1.0g 催化剂、在 548K 下进行反应。

[0076]

原料浓度 (wt%)	压力(巴)	H_2:CO	CO:CO_2	向气相产物的转化率(%)
80	1	1.4	23	86
50	1	1.6	11	96
80	5	1.2	13	56
50	5	1.5	7.8	76
80	11	1.0	5.0	44
50	11	1.4	2.7	55

[0077] 在恒定压力下，气相产物的转化率随着原料中丙三醇浓度的减小而增加，在恒定的原料浓度时，气相产物的转化率随着压力的增加而减小。因为 H_2O 分压增加，所以水煤气转换活性在较高压力和 / 或较低原料浓度时增加（如 CO:CO_2 比的减少所证明的）。这些实

验是在548K和高于50wt％和80wt％丙三醇原料溶液的露点(dew point)的压力下进行的。但是，每种所测试的条件显示出约20h生产时间的稳定操作，且在11巴下使用80wt％丙三醇原料操作后，只有6％的活性损失。液相含有与30wt％丙三醇原料的转化相似的含氧烃产物。表2中的每种条件的液态产物分布提供在实施例中。

[0078] 丙三醇水溶液在各种压力下转化的产物分布与Cortright等人(17)提出的多元醇的液相转化的反应流程一致。该反应流程包括丙三醇吸附脱氢、C-C键断裂和CO和H_2的脱附。被吸附的CO的水煤气转换导致CO_2的产生，并且C-O键的断裂(不同于C-C键)导致形成烷烃和醇(17)。液相产物可从合成气中冷凝，且随后被再循环，以进一步转化成气体产物。

[0079] 为实现吸热的丙三醇向合成气的转化与放热的合成气向液体烷烃的转化之间的能量结合(energy integration)，Fischer-Tropsch合成步骤的温度必须比得上(或高于)丙三醇转化步骤中使用的温度。而且，两个反应进行的压力应当相似，以使压缩成本最小化。(即，反应可在不同的压力下进行，但对于较高压力下的反应，压缩气体所需的能量将减小总过程的能效率。)此外，当来自丙三醇转化步骤的合成气被直接加至Fischer-Tropsch催化剂时，催化剂将暴露于水和含氧烃副产物中。所以，在548K和5巴下，借助4g的2.9wt％ Ru/TiO_2催化剂，使用150cm^3min^{-1}的干燥合成气(H_2:CO＝2)并使用作为辅原料的水或丙酮醇、乙醇或丙酮(来自丙三醇转化的最丰富的液相产物)的水溶液，进行一系列的Fischer-Tropsch合成实验，以模拟在5巴下处理80wt％丙三醇原料的双床反应器系统的条件。使用基于Ru的Fischer-Tropsch催化剂，因为基于Co的催化剂在初始实验期间表现出低活性。表3列出了这些Fischer-Tropsch合成实验的CO的转化率和对CH_4、CO_2和C_{5+}烃的选择性。

[0080] 使用干燥合成气的Fischer-Tropsch合成的CO转化率约为50％。向合成气原料中加水，最可能是通过水煤气转换速度的增加，而增加对CO_2的选择性；但是，CO的转化率和活性(通过部位时间产率(sitetime yield)确定)仍与干燥合成气实验相似。随着向合成气中加入含氧烃，转化率和活性都稍微地减小。可能是来自这些分子的被吸附的物质通过封闭用于CO和H_2吸附的Ru部位而抑制Fischer-Tropsch反应。此活性降低可能是使用含氧烃辅原料时，与使用水辅原料时相比，CO_2选择性较低的原因。对C_{5+}烃的选择性，与干燥合成气原料相比，随着加入含氧原料分子而稍微增加，而对甲烷和CO_2的选择性未改变。唯一的例外是，随着加入丙酮醇，对甲烷的选择性减少了两(2)倍多。加入到Fischer-Tropsch反应器中后，丙酮醇容易反应。所有的丙酮醇反应物原料都生成产物，其中30％被转化成在含水产物相中的丙酮、甲醇和乙醇，而20％被转化成有机产物相中的含氧物(大部分是己酮(hexanones))。另外10％的丙酮醇原料被转化成气态丙酮。因此，以丙酮醇形式被加入到反应器中的约40％的碳进入到Fischer-Tropsch链增长中并被转化成液态烃。这些结果说明，丙三醇转化过程中产生的合成气中的水和含氧烃，对Fischer-Tropsch催化剂的选择性具有很小的影响。如果是丙酮醇，通过向烃链增长中加入此含氧烃，此含氧烃显得具有协同效应。因此，此文中描述的工作证实了(1)含氧烃转化成合成气和(2)Fischer-Tropsch合成在双床反应器系统中的结合。此反应将产生所需的F-T产物，而不需要在两个催化剂床之间冷凝水和液态副产物。(并且，如以上提及的，两个反应都可通过单个的、混合催化剂床来完成。)含氧烃转化成合成气反应的产物可直接被加

入到 Fischer-Tropsch 反应，而不需要任何中间处理步骤。(Fischer-Tropsch 反应的碳分布的详细描述提供在实施例中。)

[0081]

表 3：借助 4g 2.9 wt% Ru/TiO_2 在 548K 下进行的 Fischer-Tropsch 合成的结果。使用~150cm^3 min^{-1} 合成气(H_2:CO=2)进行反应。

含氧原料分子	P_{CO}(巴)	P_{H2}(巴)	P_{H2O}(巴)	$P_{含氧物}$(巴)	总 P(巴)	GHSV (h^{-1})[a]	X_{CO}(%)[b]	部位时间产率(min^{-1})[c]	S_{C5+}[d]	S_{CH4}	S_{CO2}
—	1.7	3.3	—	—	5	410	53	2.7	0.29	0.35	0.09
水	1.7	3.5	2.9	—	8.1	630	55	2.8	0.23	0.32	0.23
丙酮醇/水	1.8	3.5	2.6	0.2	8.1	630	30	1.5	0.38	0.15	0.05
乙醇/水	1.9	3.7	2.2	0.3	8.1	590	32	1.7	0.34	0.35	0.10
丙酮/水	1.9	3.8	2.1	0.3	8.1	570	26	1.4	0.32	0.35	0.11

[a] 气时空速(GHSV)按照进入反应器中的总体积流速除以催化剂床的体积(39)来计算;

[b] CO 的转化率按照$[(F_{CO})_{入}-(F_{CO})_{出}/(F_{CO})_{入}]\times100$ 来计算，其中 F 是摩尔流速;

[c] 如在文献 39 中所定义的;

[d] 选择性按照 $S_{CnHx}=nF_{CnHx}/F_{总碳产物}$ 来计算，其中 n 是烷烃产物中的碳数目，F 是产物中 C 的总摩尔流速。

[0082] Fischer-Tropsch 催化剂的活性和选择性可受催化剂小球 (catalystpellet) 内的迁移限制 (transport limitation) 影响 (2，38，39)。Ru 部位密度或小球半径的增

加导致 C_{5+} 选择性增加，这是由 α－烯烃的扩散增强的 (diffusion-enhanced) 再吸附 (re-adsorption) 引起的，它抑制链终止 (2)。但是，这些扩散限制可变得如此严重，以致于它们抑制 CO 在小球中的扩散，导致 C_{5+} 选择性的减小 (2)。Iglesia 等 (2) 报导了结构参数 (x)，其取决于催化剂小球半径、孔径分布和表面 Ru 原子的体积密度，可显示出催化剂中这些扩散限制的程度 (2)。对于用在这些实验中的 2.9wt％ Ru/TiO_2 催化剂， x 为 $50\times10^{16}m^{-1}$。此值与由 Iglesia 等测定的由 TiO_2 负载的 Ru 催化剂的值一致 (39)，并位于中间范围，表明迁移限制促进 α－烯烃的再吸附，但并不阻碍反应物向催化剂小球中扩散。实际上，具有中间值 x 的催化剂导致产生最佳的 C_{5+} 选择性。

[0083] 而且，此再吸附现象导致偏离 Anderson-Schulz-Flory (ASF) 链增长动力学。当烃链长度增加时，通过催化剂孔的扩散变得更加困难，且再吸附的可能性增加。此效应增加了更长烃链的链增长可能性，且导致分子量分布的半对数图的弯曲。图 5 显示了表 3 中的五次 Fischer-Tropsch 操作的这样的图，且这些分布偏离了 ASF 动力学，与 Iglesia 等的研究一致 (2,38,39)。烯烃与链烷烃的比率相对较低，这与长的床停留时间 (bed-residence time)(6-9 秒) 一致。

[0084] 为证实从丙三醇转化和 Fischer-Tropsch 合成的结合形成液体燃料，使用 1.0g 的 10wt％ Pt-Re(1:1)/C 和 1.7-3.0g 的 1.0wt％ Ru/TiO_2，和 80wt％的丙三醇原料，在 548K 和 5 巴总压力下，测试双床催化剂系统。表 4 显示了对 C_{5+} 烃、CO、CO_2 和 CH_4 的选择性，以及气相、水相－液相和有机相－液相中的碳流出 (carbon effluent) 速度。基于在 548K 和 5 巴下来自 80wt％丙三醇原料的 CO 产量，对于使用 1.7g 的操作和对于使用 3.0g 的操作，经 Ru/TiO_2 床的 CO 转化率分别约为 30％和 40％，部位时间产率分别为 1.3 和 $1.1min^{-1}$。对 CO 的高选择性是因为所有的丙三醇都通过 Pt-Re/C 催化剂被转化，而 30-40％的 CO 通过 Fischer-Tropsch 催化剂反应。重要的是，与 CH_4 相比，此系统提供对 C_{5+} 烃的高选择性 ($S_{C5+}:S_{CH4}>1$)。1.0wt％ Ru/TiO_2 催化剂的 x 值为 $36x10^{16}m^{-1}$，这与来自 Iglesia 等的结果一致 (39)，并且烃分子量分布显示出偏离 ASF 动力学 (参见实施例和图 7 的另外数据)，显示出 α－烯烃的再吸附效果。重要的是，这些实验证实，可使用结合的方法在双床反应器系统中直接由含氧烃转化成液体烷烃，在向合成气的转化和 F-T 反应之间不存在任何的处理。碳分布的详细描述可在实施例中获得。

[0085]

表 4：组合的丙三醇转化与 Fischer-Tropsch 合成实验的结果

使用~0.04 cm^3 min^{-1} 的 80 wt%丙三醇原料，在 548K 和 5 巴下进行反应

如表 3 中所示计算选择性

Pt-Re/C 质量(g)	Ru/TiO_2 质量(g)	S_{C5+}	S_{CH4}	S_{CO}	S_{CO2}	$C_{入}$ (μmol min^{-1})	$C_{出}$气体 (μmol min^{-1})	$C_{出}$水液 (μmol min^{-1})	$C_{出}$有机液体 (μmol min^{-1})	总 $C_{出}$ (μmol min^{-1})	C 平衡(%)
1.0	1.7	0.14	0.08	0.36	0.15	883	566	139	122	827	6
1.1	3.0	0.12	0.10	0.25	0.19	978	613	221	105	939	4

[0086] 将由例如丙三醇的含氧烃生产合成气与合成气的转化相结合，以通过 Fischer-Tropsch 合成生产液体燃料，是净放热方法，热量约为丙三醇较低热值的 4%

(37)。此文提供的数据第一次证实了,这些步骤可以在相同的条件和双床反应器系统中有效地进行,使得含氧烃转化和 Fischer-Tropsch 合成之间的结合可以用于由含氧烃原料的水溶液生产液体燃料。

[0087] 如前面所提及的,根据式 3,丙三醇可在低于约 625K 的温度下,以高速和高选择性转化成合成气。

[0088] $C_3O_3H_8 \longrightarrow 3CO+4H_2$ (3) (3)

[0089] 此丙三醇可源自于葡萄糖的发酵、来源于山梨醇的氢解,或作为来自于植物油和动物脂肪的酯交换的废产物。在本发明中,此反应在低温下操作,以为将吸热的丙三醇转化反应与放热的 Fischer-Tropsch 合成结合提供机会,以根据反应 4 生产液体运输用燃料 :

[0090]

$$C_3O_3H_8 \rightarrow \frac{7}{25}C_8H_{18}+\frac{19}{25}CO_2+\frac{37}{25}H_2O \quad (4)$$

[0091] 此结合方法通过降低与合成气生产有关的成本,而提高了“绿色”Fischer-Tropsch 合成的经济效益。具体地,使用本发明,由于不需要吹 O_2 自热转换器 (O_2-blown auto-thermalreformer) 或生物质气化器,从而降低了资本成本。而且,本发明通过生产未稀释的合成气气流和通过消除了由生物质气化生产的合成气所需的后续的清洗步骤,使得减小了 Fischer-Tropsch 合成反应器的尺寸。因此,本发明让较小规模的 Fischer-Tropsch 合成工厂可被并入到生物精炼厂中,或者让较小规模的 Fischer-Tropsch 合成工厂可在生物柴油工厂中处理废丙三醇。并且,如以上提及的,转化过程的低温使得与 Fischer-Tropsch 合成反应的热结合成为可能,从而增加了热效率。

[0092] 而且,这些反应的结合产生了化学协同作用,这与来自相同反应器中的两个反应的化学物的存在有关。例如,由丙三醇转化产生的中间体 (例如,丙酮醇) 可在 Fischer-Tropsch 催化剂部位进入生长的烃链中,而 CO 分压对丙三醇转化速率的抑制作用可通过在 Fischer-Tropsch 部位消耗 CO 而变小。

[0093] 为证实本发明如何可以使用单个催化剂床在单个反应器容器中进行,使用 Pt-Re/C 催化剂进行丙三醇转化研究,所述催化剂是通过以下方法制备的 :使用 $H_2PtCl_6*6H_2O$(Sigma-Aldrich) 和 $HReO_4$(StremChemicals) 的水溶液来初湿含浸法浸渍 (incipient wetness impregnation) 炭黑 (Vulcan XC-72) 以产生负载 5.1wt % Pt 和 4.9wt% Re(Pt:Re 原子比为 1:1) 的催化剂。在浸渍之前,载体在 373K 下、在空气中被干燥 12h,每克载体使用 1.7g 的溶液。在活化之前,催化剂在 403K 下、在空气中被干燥 12h。根据 Iglesia 等描述的方法制备 1.0wt% Ru/TiO_2Fischer-Tropsch 合成催化剂 (40)。

[0094] 在反应动力学测试或气体吸附测试 (即,CO 和 O_2 化学吸附) 之前,Pt-Re/C 催化剂在流动 H_2($140cm^3$(NTP)min^{-1}) 中、在 723K(0.5K min^{-1} 的上升速度 (ramp rate)) 下被还原 2h。在反应动力学研究和气体吸附测试之前,Ru/TiO_2 催化剂被原位还原。使用丙三醇进入反应器中的质量流速和催化剂的总质量,计算出丙三醇转化实验的重时空速 (WHSV)。在 300K 时 Pt-Re/C 的不可逆 CO 吸收 (uptake) 被当作是催化部位的数目 (150 μ mol g^{-1}),并使用标准气体吸附仪器测定。此部位数目对应于 29%的离差 (dispersion)(CO: 全部金属的摩尔比)。在静态的化学吸附系统中,在 195K 时,通过 O_2 的化学吸附,测定 Ru/TiO_2 催化剂的离差 (CO:Ru) 为 0.55(41)。

[0095] 用于进行结合的丙三醇转化与 Fischer-Tropsch 合成实验的仪器显示在图 3 中。新鲜的催化剂被加入到外径为 12.7mm(0.5 英寸)、壁厚为 0.71mm(0.028 英寸)的管状不锈钢反应器中。催化剂床被包含在石英棉 (Alltech) 的端塞和熔融 SiO_2 颗粒 (-4+16 目 ; Sigma-Aldrich) 之间,所述熔融 SiO_2 颗粒帮助液体原料汽化。对于在双床、单反应器系统中将丙三醇转化与 Fischer-Tropsch 合成结合的实验,将 1.0wt% Ru/TiO_2 的床与等体积的碾碎了的 SiO_2 颗粒混合,且此床被加在与熔融 SiO_2 颗粒混合的 10wt% Pt-Re(1:1)/C 床的下游。对于在单床系统中将丙三醇转化与 Fischer-Tropsch 合成结合的实验,催化剂床是通过将 Pt-Re/C 与 Ru/TiO_2 部分混合而制备的,即 0.8g 的 10wt% Pt-Re(1:1)/C 与 1.7g 的 1.0wt% Ru/TiO_2 混合,并加在 0.2g 的 Pt-Re/C 催化剂下。使用由紧密配合的铝块构成的加热炉 (furnace) 来加热反应器,所述铝块是由完全绝热的加热炉 (1450W/115V,应用测试系统系列 3210) 在外部加热的。将 K 型热电偶 (Omega) 附着在反应器的外侧,以测量反应器温度,而反应器温度是由一系列 16A 型温度控制器 (DwyerInstruments) 来控制的。如之前所述的,新鲜的催化剂在流动的 H_2 中被还原。使用质量流控制器 (5850 Brooks Instruments) 来控制 H_2 的流速。使用 HPLC 泵 (型号 301,Alltech) 将含水原料溶液引入 6 英寸的针中,该针具有被焊入到一段外径为 3.2mm(0.125 英寸) 的不锈钢管中的尖端 5- 型 (point5-style) 针尖 (Hamilton),且此针位于催化剂床的上游。在气液分离器中冷凝流出液,并定时排出以进行气相色谱 (GC) 分析 (具有火焰离子化检测器 (FID) 和 HP-Innowax 柱的 Agilent6890,或者具有 FID 检测器和 Rtx-5 柱的 Shimadzu GC-2010) 和总有机碳分析 (Shimadzu TOC-V CSH)。检测每种流出液中是否存在丙三醇和其他液态副产物。以 373K 加热从加热炉开始的下游系统线,以防止较重质烷烃在到达分离器之前凝固。

[0096] 流出气流经过控制系统压力的背压调节阀 (GO Regulator,型号 BP-60)。流出气体通过气相色谱法来分析 :H_2 使用利用热导检测器 (TCD) 的 Carle GC(8700 系列) 来分析,CO 和 CH_4 使用具有 TCD 和洗过的 (washed) 分子筛 5A 80/100 柱 (Alltech) 的 HP 5890 GC 来分析,而 CO_2 和轻质烷烃 (C_2-C_3) 使用具有 TCD 和 Porapak QS 100/120 柱 (Alltech) 的 HP 5890 GC 来分析。使用具有 FID 检测器和 GS-Q 毛细管柱 (J&WScientific) 的 Varian Saturn 3 GC/MS 来测定气态烷烃 (C_1-C_{10})。通过将丙三醇 (99.5%, ACS 试剂, Sigma-Aldrich) 与去离子水混合来制备所有原料溶液。

[0097] 因此,本发明可在一反应器、一床排列 (如图 3A 所示) 或一反应器、多床排列 (如图 3B 所示) 中进行,或在双反应器排列 (如图 3C 所示) 中进行。在图 3A、3B 和 3C 中,反应器 14 具有用于引入反应物的入口 10 和用于回收产物的出口 12。在每个反应器内的是一个或多个催化剂床 16。

[0098] 在 548K 和 5 至 17 巴的总压力下,使用利用 1.0g 的 10wt% Pt-Re(1:1)/C、其后为 1.7g 的 1.0wt% Ru/TiO_2 的双床催化剂系统,或者由这两种催化剂 (如前所述的) 的部分物理状态混合物组成的单催化剂床,和 80wt% 丙三醇原料,进行这些实验。表 5A 显示了对于每个组合的实验,仅基于烷烃产物 (即,C_1-C_{5+}) 的对 C_{5+}、CH_4 和 C_2-C_4 烷烃的选择性。对于通过 Fischer-Tropsch 合成生产 C_{5+} 烷烃的选择性通常在较高压力下增大,并且双床反应器系统的结果遵从这种趋势。压力从 5 巴增至 11 巴导致对 C_{5+} 烃的选择性由 0.46 增至 0.59 ; 但是,压力进一步增至 17 巴,S_{C5+} 只微小地减至 0.57。重要地是,与在 5 巴时相比,在 11 巴和 17 巴时,对 C_{5+} 烃的选择性几乎是对 CH_4 的选择性的 3 倍。表 5B 显示了基于在所有产物

中的总碳量的总碳选择性。

[0099] 在5巴时，主要产物是来自丙三醇转化的CO，只有32％的碳进入烷烃。但是，将压力增至11巴和17巴，使碳分布移向C_1-C_{5+}烷烃（即，在11巴和17巴时，$S_{烷烃}$分别增至42％和51％）。而且，随着压力的增加，在有机流出液（C_3-C_7酮）中以含氧物（oxygenates）形式存在的碳的量增加至5倍多。有机液态产物（C_{5+}和有机含氧物）中的碳的百分数在17巴时为43％，在11巴时为35％，而在5巴时为15％，并且气态产物（CO、CO_2和C_1-C_{10}烷烃）中的碳的百分数从5巴时的71％减少至11和17巴时的约50％。在5巴和11巴时，14％的碳以含氧物（oxygenatedspecies）形式被包含在含水流出液中，而在17巴时，此值稍微减少至10％。这些含水流出液含有5wt％至15wt％的甲醇、乙醇和丙酮，且适合于进一步蒸馏。

[0100] 在17巴时，以CO形式离开反应器的碳的量以多于数量级的幅度减少，与在11巴时进行反应相比，对烷烃的选择性增大。但是，对C_{5+}烷烃的选择性稍微减少。此行为是由于在较高压力下，水煤气转换活性的增加（由较高S_{CO2}显示）和Fischer-Tropsch合成速度的增加引起的。较高的Fischer-Tropsch合成速度导致Ru/TiO_2床的温度增加，导致形成较轻质的烷烃（即，C_1-C_4）。因此，碳分布移向较轻质的烷烃产物（即，$S_{烷烃}$增加，而S_{C5+}没有相应的增加）。

[0101] 表6显示，对于在表5A和5B中的组合的丙三醇转化与Fischer-Tropsch合成实验，每种产物相中含有的碳的百分数。明显地，当双床催化剂系统的压力由5巴增至17巴时，包含在液态有机流体中的流出碳的百分数，由15％逐渐增至42.7％。重要的是，当PtRe/C和Ru/TiO_2催化剂在17巴被部分混合时，液态有机流体中的流出碳的百分数增至50.7％。这些是非常重要的结果，因为混合床反应的结果显示，本发明可被用来以非常高的碳产率由生物质生产液体燃料。

[0102] 如早先提及的，丙三醇向合成气的转化被CO抑制。相反，通过Ru由CO加氢生产烷烃，对于高CO分压（即，>1.5巴）下的CO来说是正向顺序（positive order）。而且，如前所述，由Fischer-Tropsch合成产生的热可由丙三醇转化反应来消耗。因此，当两个反应的催化的活性部位紧密接近时，在高压下Ru催化剂通过消耗CO（通过Pt-Re由丙三醇产生）而增加Pt-Re催化剂的活性。另外，丙三醇气化反应消耗由在Fischer-Tropsch反应中的CO氢化产生的热，从而将催化剂床中的温度保持在有利于长链增长的条件（即，催化剂床中的较低温度）。

[0103] 表5A和5B：组合的丙三醇转化与Fischer-Tropsch合成实验的结果。A.）对烷烃产物中C_{5+}、CH_4和C_2-C_4的选择性。选择性根据$S_{CnHx} = nF_{CnHx}/F_{总}$来计算，其中n是烷烃产物$C_nH_x$中的碳的数目，$F_{CnHx}$是产物$C_nH_x$的摩尔流速，而$F_{总}$是烷烃产物中碳的总摩尔流速。B.）总碳选择性。选择性根据$S_i = F_i/F_{总} \times 100$计算，其中$F_i$是产物i中的碳的总流速，而$F_{总}$是所有产物中的碳的总流速。使用～0.04$cm^3min^{-1}$的80wt％丙三醇原料（丙三醇的WHSV ≈ 0.86h^{-1}），在548K下进行反应。

[0104]

5A				
	$P_{总}$(巴)	S_{C5+}	S_{CH4}	S_{C2-C4}
	5	0.46	0.28	0.26
	11	0.59	0.22	0.19
	17	0.57	0.20	0.23
	17[a]	0.64	0.15	0.21

5B					
$P_{总}$(巴)	$S_{烷烃}$ (%)	S_{CO2} (%)	S_{CO} (%)	$S_{org-oxy}$[b] (%)	$S_{aqu-oxy}$[c] (%)
5	31.6	15.1	37.0	2.5	13.8
11	41.6	15.5	16.4	12.7	13.8
17	51.2	21.5	1.2	15.7	10.4
17[a]	55.3	19.7	0.7	17.5	6.7

[0105] [a] 部分混合的床

[0106] [b] 有机相中的含氧物

[0107] [c] 液相中的含氧物

[0108] 表 6 :对于在表 5A 和 5B 中的组合的丙三醇转化与 Fischer-Tropsch 合成的实验，每种产物相中含有的碳的百分数。

[0109]

$P_{总}$(巴)	气态[a]	有机液体[b]	含水液[c]
5	71.0	15.3	13.8
11	51.2	35.0	13.8
17	46.9	42.7	10.4
17[d]	42.5	50.7	6.7

[0110] [a] CO、CO_2 和 C_1-C_9 烷烃

[0111] [b] C_3-C_7 酮

[0112] [c] 甲醇、乙醇、丙酮和正丙醇

[0113] [d] 部分混合的床

[0114] 表 5A、5B 和 6 中的数据显示，混合床结构（使用均相催化剂或者混合催化剂）在液体烷烃产率方面，比由隔离床 (segregated beds) 组成的结构好（虽然两种结构都被包括在本发明的权利要求中）。混合催化剂床使对烷烃的选择性提高了 10％以上，而消耗了由丙三醇产生的大部分 CO。CO 的高转化率导致隔离床系统的 C_{5+} 选择性的降低；但是，与组合的实验相比，使用混合床的实验生产的烷烃产物具有更高的 S_{C5+}(0.64)。而且，有机液态产物中的碳的量由双床系统在 11 巴时的 35％增加至混合床在 17 巴时的 50％。气体产物中的碳的量由 50％减少至 43％，而液相中的碳的量减少了 2 倍 (14％减少至 7％)。

[0115] 对于组合的丙三醇转化与Fischer-Tropsch合成，在11巴和17巴时的C_{5+}选择性、对在有机液体中C_3-C_7酮的选择性和CO的转化率都高于在5巴时的数值，尽管Pt-Re/C催化剂的活性在这些提高的压力下降低了。这些结果显示，对于结合方法，更有利的Fischer-Tropsch条件（即，更高压力）比合成气生产速度更为重要。而且，在11巴和17巴时，Ru/TiO_2催化剂暴露于逐渐增加量的含氧烃副产物中。但是，在这些压力下，对在含水流出液中的含氧物的选择性相似于，或小于在5巴时的含水流出液中含氧物的选择性。此结果显示，来自丙三醇的含氧烃副产物借助Ru/TiO_2床、最可能通过进入Fischer-Tropsch链增长，而进行反应。因为含水产物分布含有多种含氧物，可能其他副产物（例如，多元醇、仲醇和羟基酮）具有对Fischer-Tropsch合成相似的协同作用。重要的是，这些实验证实了，液体烷烃可使用结合方法直接由丙三醇生产。

[0116] 丙三醇转化和Fischer-Tropsch合成可在相同的条件下，在由分开的丙三醇转化催化剂和Fischer-Tropsch合成催化剂组成的双床反应器系统中，或在单个的、混合床系统中，有效地（可能是协同地）进行，使得丙三醇转化与Fischer-Tropsch合成之间的结合可以用于由丙三醇水溶液生产液体燃料。两种方法都被包括在本发明中。此“绿色”方法代表一种对由石油生产液体运输用燃料的能量有效的替代。而且，它通过降低与合成气生产有关的成本并通过提高Fischer-Tropsch方法的热效率，而为提高“绿色”Fischer-Tropsch合成的经济可行性(economicviability)提供了机会。

[0117] 特别地，我们丙三醇转化方法所用的低温使与Fischer-Tropsch合成反应的热结合成为可能，从而增加热效率。而且，这些方法的结合产生了化学协同作用，此协同作用与在相同反应器中来自两个反应的化学物的存在有关，例如由丙三醇转化产生的中间体可在Fischer-Tropsch催化剂部位进入正在增长的烃链，而CO分压对丙三醇转化速率的抑制作用可通过在Fischer-Tropsch部位消耗CO而减小。

[0118] 注意，用于本发明的优选催化剂已在以上并在实施例中提及。可用在本发明中的催化剂包括选自Ru、Co、Fe(FeC、Fe_2O_3、Fe_3O_4)、Ni、Rh、Pt、Pd、Ir和它们的组合的原生金属(primary metals)。作为可被用于本发明的催化剂还包括任何所列金属的氧化物、任何以上金属或它们氧化物的双金属组合，以及以上金属的无载体粉末。

[0119] 如果催化剂位于载体上，则载体通常优选碳。其他催化剂载体也可被用于本发明中，例如沸石、聚合物载体等。可被用于本发明中的催化剂载体包括，但不限于，TiO_2（优选25％-100％锐钛矿）、SiO_2、Al_2O_3、MgO、ZrO_2、$Zr_xTi_yO_2$、ThO_2、硅藻土、La_2O_3、$MgCr_2O_4$、$Ti_xSi_yO_2$、$Ti_xZr_yO_2$、ZnO、Cr_2O_3、MnO、Nb_2O_5、CeO_2、Y-沸石、USY-沸石、ZSM-5沸石、MCM-41沸石、MCM-22沸石、HZSM-5沸石、H-BEA沸石、HY-沸石、Fe-取代的LTL沸石、ITQ-6层状沸石、ITQ-2层状沸石、HMS分子筛、蒙脱石、大孔苯乙烯-二乙烯基苯、4-乙烯基吡啶-二乙烯苯(4-vinylpridine-divinylbenzene)、蒽、碳化喹啉和它们的组合（包括混合的氧化物、气凝胶和以上提及的氧化物的中孔形式）。

[0120] 可被用于本发明的助催化剂包括（并非限制）（每个特定元素的优选助催化剂置于括号内），Cu(CuO)、K(K_2CO_3、K_2O)、Mn(MnO)、La(La_2O_3)、Ru、Re、Zn(ZnO)、Si、Ag、Pt、Ce(CeO_2)、Gd_2O_3、ThO_2、MnO、ZrO_2、Pd、Ti、Co、Cr、V、Li、Na、Rb、Cs、Mo、Au、B、Cl，和它们的组合。

[0121] 可在更大的条件范围内进行反应。但是，关键的工艺操作条件通常在以下范围

内：

[0122] 温度：≤约 750K，最优选约 473K 至 625K。

[0123] 总压力范围：1-30 巴。

[0124] H_2/CO 合成气比率：1-10。

[0125] 合成气辅原料包括（并非限制）：水、烯烃、醇，其他含氧烃分子，和链烷烃。

[0126] 实施例

[0127] 本发明包括以下实施例，完全是为了更完整地公开此文所描述和要求保护的发明。这些实施例是非限制性的。

[0128] 实施例 1- 催化剂制备和表征鉴定

[0129] 通过初湿含浸法浸渍 Al_2O_3(Catapal B 牌，来自 Sasol，Johannesburg，South Africa and Houston，Texas)、CeO_2/ZrO_2、MgO/ZrO_2 和 ZrO_2 制备有载体的 Pt 催化剂，其中对于 ZrO_2 和 CeO_2/ZrO_2 使用六水合氯铂酸 (Strem Chemicals，Newburyport，MA) 浸渍，对于 Al_2O_3 和 MgO/ZrO_2 使用四胺硝酸铂 (II)(Strem Chemicals) 浸渍。浸渍后，在 393K 下将 Pt/ZrO_2 和 $Pt/CeO_2/ZrO_2$ 催化剂在空气中干燥 15h，并在 773K 下在马弗炉中煅烧 4h。煅烧期间，温度由室温升至 373K，并保持 1 小时，随后以 100K 的增量升至 773K，每升一个增量后保持 1 小时。在 393K 下，将 MgO/ZrO_2 负载的和 Al_2O_3 负载的 Pt 催化剂在空气中干燥 15 小时，随后在流动的 O_2/He 气体混合物（对于 $Pt/MgO/ZrO_2$ 为 20％，对于 Pt/Al_2O_3 为 10％，使用每分钟 $300cm^3$(NTP) 的流速）中煅烧，其中对于 Pt/Al_2O_3 煅烧至 553K（以每分钟 1.3K 的速度），而对于 $Pt/MgO/ZrO_2$ 煅烧至 723K（以每分钟 3.6K 的速度），并在这些温度保持 2 小时。由碳负载的 Pt 催化剂和 Pt:Ru（原子比为 1:1）合金催化剂购自 E-TEK(PEMEAS Fuel Cell Technologies 的分部，Somerset，New Jersey)。通过使用高铼酸 (Strem Chemicals，Newburyport，MA) 初湿含浸法浸渍 Pt/C(ETEK) 而制备由碳负载的 Pt:Re 催化剂（原子比为 1:1)。在反应动力学测定或气体吸附测定（即，CO 化学吸附，Brunauer-Emmett-Teller[" BET "] 表面积）之前，每种催化剂都在 533K（由 Al_2O_3 负载、MgO/ZrO_2 负载和碳负载的催化剂；以每分钟 0.5K 的速度上升并保持 2 小时）或 773K（由 CeO_2/ZrO_2 负载和 ZrO_2 负载的催化剂；以每分钟 0.5K 的速度上升并保持 1 小时）的温度，在流动 H_2（每分钟 $180cm^3$(NTP)）中被还原。Pt:Ru/C 催化剂在反应温度 (548K 或 573K；以每分钟 0.5K 的速度升温）下，在流动 H2（每分钟 $140cm^3$(NTP)）中被还原，而 Pt:Re/C 在 723K（以每分钟 0.5K 的速度升温）下，在流动 H_2（每分钟 $140cm^3$(NTP)）中被还原 2 小时。表 7 显示了每种催化剂的特性。在标准气体吸附仪（在其他地方被描述）上测定不可逆 CO 吸收量和 BET 表面积 (28)。

[0130] ZrO_2 和 $CeZrO_2$ 载体的制备在其他地方有详细描述 (29)。简言之，这些氧化物载体是由含有 0.12M 的硝酸氧锆 (Sigma-Aldrich，Milwaukee，WI) 和硝酸铵铈 (Sigma-Aldrich) 的水溶液，并使用过量的 ($Me^{4+}:OH^- = 8$) 氢氧化铵 (28-30wt％ NH_3，Sigma-Aldrich) 作为沉淀剂，通过共沉淀而制备的。沉淀在去离子 (DI) 水中洗涤并在 773K 下在马弗炉中于空气中煅烧。制备 MgO/ZrO_2 的相似程序在其他地方有描述 (30)。使用含 0.2M 的硝酸镁 (Sigma-Aldrich) 和 0.02M 的硝酸氧锆 (Sigma-Aldrich) 的水溶液来制备 MgO/ZrO_2 载体。溶液在室温下搅拌，同时加入 NaOH 溶液 (25wt％）直到 pH 达到 10，而形成相应凝胶。凝胶被老化 72 小时并被真空过滤。所形成的沉淀用 DI 水洗涤，直到通过感应耦合等离子体 (ICP) 分析测定的滤液中的 Na 浓度低于 10ppm。随后，样品在 393K 下在空气中被干燥 16-24h。

MgO/ZrO_2 载体在流动 O_2（每分钟 $100cm^3$(NTP)）中被煅烧至 873K（每分钟 3.2K），且随后在此温度保持 3 小时。

[0131] 表 7 提供了各种负载的金属催化剂的性质：

[0132] 表 7：有载体的金属催化剂的性质

[0133]

催化剂	Wt% Pt[a]	不可逆 CO 吸收量 ($\mu mol\ g^{-1}$)	BET 表面积 ($m^2\ g^{-1}$)	CO/ 金属原子比
Pt/Al_2O_3	3.0	92	218	0.60
$Pt/MgO/ZrO_2$	1.5	22	182	0.29
Pt/ZrO_2	1.0	26	112	0.51
$Pt/CeO_2/ZrO_2$	1.0	5.5	73.7	0.11
Pt/C-Vulcan XC-72	5.0	110	—	0.42
Pt:Ru/C-Vulcan XC-72	5.0	120	—	0.23
Pt:Re/C-Vulcan XC-72	5.0	110	—	0.20

[0134] [a] 标称负载

[0135] 实施例 2- 反应动力学测定：

[0136] 图 3 显示了用于进行反应动力学测定的仪器的示意图。如图所示，仪器包括设置在加热炉中的管状反应器。熔融石英颗粒和石英棉被用来将一个或多个催化剂床保持在反应器中。来自管状反应器的流出液经过冷却柱，产物气体与产物液体被分开。产物气体和液体随后被从图 3 中所示的仪器中除去，以用于进一步分析。更具体地，新鲜的催化剂被加入到外径为 0.25 英寸的管状不锈钢反应器中。对于在低温条件（即，通过 Pt:Ru/C 和 Pt:Re/C，在 548 和 573K）下的实验，使用外径为 0.5 英寸的管状不锈钢反应器。对于两种管状反应器类型，催化剂床都被包含在石英棉（Alltech，Nicholasville，Kentucky）的端塞和熔融 SiO_2 颗粒（-4+16 目；Sigma-Aldrich）之间，所述熔融 SiO_2 颗粒帮助液体原料汽化。Pt/C、Pt:Ru/C 和 Pt:Re/C 催化剂粉末在加入到反应器之前，与等体积的碾碎了的 SiO_2 颗粒混合，以减少整个催化剂床的压降。K 型热电偶（Omega Engineering，Stamford，Connecticut）被附着在反应器的外侧，以测量反应器温度，所述反应器温度是由 16A 型系列温度控制器（Dwyer Instruments，Michigan City，Indiana）来控制的。如以上概述的，新鲜的催化剂在流动 H_2 中被还原。使用质量流量计（型号 5850，Brooks Instrument，Emerson Process Management 的部门，Hatfield，Pennsylvania）来控制 H_2 的流速。使用 HPLC 泵（型号 301，Alltech）来将原料水溶液引入位于反应器上方的液体注入设备中。该设备由 6 英寸的针组成，该针具有被焊入到一段 0.125 英寸的不锈钢管中的尖端 5- 型针尖（Hamilton Company，Reno，Nevada）。该针伸入反应器中，位置正好是熔融 SiO_2 颗粒的上方。来自反应器的流出液在套管换热器中用水冷却。定时排出流出液，以用于 GC 分析（具有火焰离子化检测器（“FID”）和 HP-Innowax 柱的 Agilent 型号 6890，或者具有 FID 检测器和 DB5 柱的 Shimadzu GC-2010）和总有机碳分析（Shimadzu TOC-VCSH）。检测每种流出液中是否存在丙三醇和其他液态副产物。

[0137] 流出气流经过控制系统压力的背压调节阀（GO Regulator，[Spartanburg，South Carolina]，型号 BP-60）。使用三种不同的气相色谱仪来分析流出气体：(1) 使用利用热导式检测器（“TCD”）的 Carle GC(8700 系列）来分析 H_2；(2) 使用具有 TCD 和洗过的分子筛

5 A 80/100 柱 (Alltech) 的 HP-5890 GC 来分析 CO、CH_4 和 C_2- 烃 ;和 (3) 使用具有 TCD 和 Haysep DB 100/120 柱 (Alltech) 的 Shimadzu GC-8A 来分析 CO_2。

[0138] 所有原料溶液都是通过将丙三醇 (99.5%，ACS 试剂级，Sigma-Aldrich) 与 DI 水混合而制备的。

[0139] 实施例 3- 使用双床催化剂系统的 H_2:CO 比率的变化

[0140] 使用双催化剂床形成了产生具有变化的 H_2:CO 比率的合成气的催化系统，第一个催化剂床是 Pt/C 床，其达到 100% 的丙三醇转化率以产生 H_2/CO 气体混合物，其后为第二种催化剂，其对于水煤气转换是有效的，例如含有氧化还原部位的 1.0% Pt/CeO_2/ZrO_2，以促进水煤气转换 (31,32)。如图 4A 和 4B 所示，此双床催化剂系统达到了 100% 的丙三醇转化率，且 H_2:CO 和 CO:CO_2 的比率在至少 48 小时的反应时间保持稳定。对于 Pt/C 催化剂，H_2:CO 和 CO:CO_2 比率的值分别为 1.33 和 14，显示水煤气转换反应所起的作用可以忽略 ;但是，双床催化剂系统的 H_2:CO 比率的显著增加和 CO:CO_2 比率的相应减小显示，Pt/CeO_2/ZrO_2 催化剂实现了有效的水煤气转换的转化。

[0141] 实施例 4- 在单个反应器中的组合的气化和 Fischer-Tropsch

[0142] 制备由碳负载的铂铼催化剂，其含有 5wt% 的铂，且 Pt/Re 的原子比为 1:2.5。该催化剂是通过在过氧化氢官能化的 UU 60×120 目碳上，用六水合二氢六氯铂酸盐 (IV)(39.85 % Pt)(Alfa Aesa，Johnson MattheyCompany 的全资子公司，Ward Hill，Massachusetts) 和高铼酸的水溶液进行初湿含浸法浸渍而制备的，并于 100℃真空干燥。

[0143] 一定量 (9.64 克) 的此催化剂被加入到 1/2 英寸的不锈钢反应器中并在反应前在流动氢中被还原。使用铝块式加热器来加热不锈钢反应器，以维持等温条件。

[0144] 在 260℃和 600psig 下，以基于丙三醇为 2.4 的 WHSV(每小时每克催化剂 2.4 克丙三醇)，将 70wt% 丙三醇水溶液加在催化剂之上。在这些反应条件下，原料在催化剂床上保持冷凝的 (condesed) 形式。

[0145] 在所述反应条件下，100% 的丙三醇被转化。百分之九十三 (93%) 的碳被收集在气相产物中。百分之一 (1%) 的碳以有机层 (通过 GCMS 被分析) 的形式被收集。分析此有机层显示，存在 C_9 至 C_{20} 烃。见表 7。

[0146] 虽然产率低，但此实施例明显地证实反应产生长链烃。这些长链烃的存在显示 Fischer-Tropsch 反应正在单个的反应器系统中发生。

[0147] 表 8 :长链烃的产率

[0148]	化合物	有机相中碳的 Wt%
[0149]	壬烷	1.1506
[0150]	癸烷	0.6107
[0151]	十一烷	0.5268
[0152]	十二烷	0.3329
[0153]	十五烷	0.2194
[0154]	十六烷	0.1499
[0155]	十七烷	0.5248
[0156]	十八烷	0.1241
[0157]	二十烷	0.0555

[0158] 实施例 5- 催化剂制备和表征鉴定：

[0159] 通过使用 $H_2PtCl_6^*$ $6H_2O$(Sigma-Aldrich) 和 $HReO_4$(StremChemicals) 的水溶液初湿含浸法浸渍炭黑 (Vulcan XC-72) 而制备 Pt-Re/C 催化剂，以产生具有 5.1wt％ Pt 和 4.9wt％ Re(原子比为 1:1) 的标称负载的催化剂。在浸渍前，载体在 373K 下、在空气中被干燥 12h，且每克载体使用 1.7g 的溶液。在活化前，催化剂在 403K 下在空气中被干燥 12h。根据由 Iglesia 等使用的方法来制备 Ru/TiO_2 催化剂 (1.0wt％和 2.9wt％)(40)。

[0160] 在反应动力学测定或气体吸附 (即，CO 和 O_2 化学吸附) 测定前，Pt-Re/C 催化剂在 723K(升温速度为 0.5K min^{-1})、在流动 H_2(140cm^3(NTP)min^{-1}) 中被还原 2h。在反应动力学研究和气体吸附测定之前，Ru/TiO_2 催化剂被原位还原。Pt-Re/C 在 300K 时的不可逆 CO 吸收被当作是催化部位的数目 (150 μmol g^{-1})，且使用在文献 (28) 中描述的标准气体吸附仪来测量。Ru/TiO_2 催化剂的离差通过在静态的化学吸附系统中、在 195K 的 O_2 的化学吸附确定 (41)，且分别计算出 1.0wt％ Ru/TiO_2 和 2.9wt％ Ru/TiO_2 的 x 值为 $36\times10^{16}m^{-1}$ 和 $50\times10^{16}m^{-1}$。表 9 显示 Ru/TiO_2 催化剂的性质，且这些结果与 Iglesia 等研究的相似催化剂的结果一致 (39)。

[0161] 实施例 6- 反应动力学测定：

[0162] 用来进行 Pt-Re/C 的反应动力学测定的仪器在其他地方有说明 (37)。新鲜的催化剂被加入到外径为 1/2 英寸的管状不锈钢反应器中。催化剂床被包含在石英棉 ((Alltech) 的端塞和熔融 SiO_2 颗粒 (-4+16 目 ;Sigma-Aldrich) 之间，所述熔融 SiO_2 颗粒帮助液体原料汽化。Pt-Re/C 催化剂粉末与等体积的碾碎的 SiO_2 颗粒混合，以减小整个催化剂床的压降。对于组合的丙三醇转化与 Fischer-Tropsch 合成的实验，在 Pt-Re/C 床的下游加载 1.0wt％ Ru/TiO_2 的床。K 型热电偶 (Omega) 被附着在反应器的外侧以测量反应器温度，所述反应器温度是由 16A 型温度控制器 (Dwyer Instruments) 来控制的。如在之前部分所述的，新鲜的催化剂在流动 H_2 中被还原。使用质量流量控制计 (型号 5850，BrooksInstrument) 来控制 H_2 的流速。使用 HPLC 泵 (型号 301，Alltech) 将原料水溶液引入 6 英寸的针中，该针具有被焊入到一段 1/8 英寸的不锈钢管中的尖端 5- 型的针尖 (Hamilton)。此针将液体原料溶液引入到反应器中。来自反应器的流出液在套管换热器中用水冷却并被定时排出，以用于气相色谱 (GC) 分析 (具有火焰离子化检测器 (“FID”) 和 HP-Innowax 柱的 Agilent 6890，或者具有 FID 检测器和 Rtx-5 柱的 Shimadzu GC-2010) 和总有机碳分析 (Shimadzu TOC-VCSH)。检测每种流出液中是否存在丙三醇和其他液态副产物。

[0163] 流出气流经过控制系统压力的背压调节阀 (GO Regulator，型号 BP-60)。使用气相色谱仪来分析流出气体 ：使用利用热导式检测器 (TCD) 的 Carle GC(8700 系列) 来分析 H_2 ；使用具有 TCD 和洗过的分子筛 5 A 80/100 柱 (Alltech) 的 HP 5890 GC 来分析 CO 和 CH_4 ；并使用具有 TCD 和 Porapak QS 100/120 柱 (Alltech) 的 HP 5890 GC 来分析 CO_2 和轻质烷烃 (C_2-C_3)。所有原料溶液都是通过将丙三醇 (99.5％，ACS 试剂，Sigma-Aldrich) 与去离子水混合而制备的。

[0164] 用于进行 Fischer-Tropsch 合成实验的仪器与用于 Pt-Re/C 的反应动力学测定的仪器相似，只是来自反应器的出口路线 (outlet lines) 被加热至 373K。2.9wt％ Ru/TiO_2 催化剂与等体积的碾碎的 SiO_2 颗粒混合，以帮助分散由放热的 Fischer-Tropsch 反应生成的热，且该催化剂被加入到外径为 1/2 英寸的不锈钢管状反应器中。在气液分离器中收集

液相产物并通过GC(具有FID检测器和Rtx-5柱的Shimadzu GC-2010)来分析。使用利用FID检测器和GS-Q毛细管柱的Varian GC-MS(Saturn3)来分析流出气流的C_1-C_{10}烃。使用具有TCD和Porapak QS 100/120柱(Alltech)的HP 5890 GC来分析CO和CO_2。使用超高纯度的CO和H_2(Linde),并将丙酮、丙酮醇和乙醇的水溶液以如以上丙三醇溶液相似的方式引入到反应器中。

[0165] 实施例7-碳分布:

[0166] (a)通过Pt-Re/C的丙三醇的转化率

[0167] 图6显示气相产物转化率和CO/CO_2和H_2/CO摩尔比,且表10显示通过520mg的10wt%Pt-Re/C(原子比为1:1)转化30wt%丙三醇溶液的出口碳(outlet carbon)分布。此实验的碳(按丙三醇计)的总入口流速为833μmol min^{-1}(原料流速为0.08cm^3min^{-1}),且丙三醇的总转化率为91%(58%转化成气相产物,而33%转化成液相产物)。

[0168] 表11-13显示了在548K和1-11巴的总压力下,通过1.0g的10wt%Pt-Re/C(原子比为1:1)转化50和80wt%丙三醇溶液的出口碳分布和碳平衡。50wt%溶液的入口液体流速为0.04cm^3min^{-1},而80wt%溶液的入口液体流速为0.03cm^3min^{-1}。每种条件的丙三醇总转化率为100%。

[0169] (b)通过Ru/TiO_2的Fischer-Tropsch合成

[0170] 表14和15显示Fischer-Tropsch合成的碳分布和碳平衡,所述合成是在548K下,借助4g的2.9wt%Ru/TiO_2,使用150cm^3min^{-1}的H_2/CO混合物(H_2:CO=2)以及水和含氧分子水溶液的辅原料而进行的。丙酮醇辅原料向产物的转化率为100%,但少于20%的乙醇形成产物且少于10%的丙酮形成产物。

[0171] (c)组合的丙三醇转化和Fischer-Tropsch合成:

[0172] 表16-18给出了在548K和5巴下,在双床反应器中通过转化成合成气和随后Fischer-Tropsch合成,80wt%丙三醇溶液的转化的碳产物分布。图7显示这些实验的分子量分布。此分布偏离了Anderson-Schulz-Flory动力学。使用~0.04cm^3min^{-1}的丙三醇原料流速、1.0g的10wt%Pt-Re(1:1)/C和1.7-3.0g1.0wt%Ru/TiO_2。

[0173] 在碳分布表格(表10-12、14和16-18)中的物质总量可能稍微不同于碳平衡表格(表13和15)中的总$C_{出}$值。此区别是由于碳分布表格中省略了次要产物而导致的。

[0174] 表9:Fischer-Tropsch催化剂的性质

[0175]

Ru负载(wt%)	BET表面积(m^2g^{-1})	离差(O:Ru比)	Ru部位密度(10^{16} m^{-2})	平均小球半径(10^{-4} m)	平均孔半径[a](10^{-10} m)	χ(10^{16} m^{-1})[b]
1.0	18	0.55	180	0.63	201	40
2.9	30	0.36	208	0.63	165	50

[0176] [a]由BET表面积测量和Iglesia等研究的相似催化剂的值(39)估计的;

[0177] [b]如在文献(39)中所述计算。

[0178] 表10:在548K和8巴下通过Pt-Re/C将丙三醇转化成合成气的碳分布使用0.08cm^3min^{-1}的30wt%丙三醇原料溶液进行反应

[0179]

液相碳分布(碳流速以 μmol min^{-1} 计)							
甲醇	乙醇	丙酮	正丙醇	乙酸	丙酮醇	乙二醇	丙三醇
26	28	11	4.2	8.0	119	80	75

气相碳分布(碳流速以 μmol min^{-1} 计)				
CO	CH_4	CO_2	乙烷	丙烷
380	23	63	8.9	4.9

[0180]

[0181]

表 11：在 548 K 和各种压力下，通过 Pt-Re/C 将 50 和 80 wt%丙三醇水溶液转化成合成气的液相碳分布。

液相碳分布(碳流速以 μmol min^{-1} 计)									
原料浓度(wt%)	压力(巴)	甲醇	乙醇	丙酮	正丙醇	乙酸	丙酮醇	乙二醇	丙二醇
80	1	11	3.3	1.4	—	8.8	0.87	0.75	0.83
50	1	13	3.4	1.8	—	—	—	—	—
80	5	20	51	12	—	17	49	18	43
50	5	19	28	8.8	—	10	3.8	7.2	—
80	11	14	67	18	15	13	85	19	92
50	11	11	45	16	8.6	6.6	58	13	53

表 12：在 548K 和各种压力下，通过 Pt-Re/C 将 50 和 80 wt%丙三醇水溶液转化成合成气的气相碳分布。

气相碳分布(碳流速以 μmol min^{-1} 计)						
原料浓度(wt%)	压力(巴)	CO	CH_4	CO_2	乙烷	丙烷
80	1	724	39	27	21	4.8
50	1	613	27	57	9.3	2.5
80	5	413	41	33	19	8.2
50	5	427	35	55	12	3.9
80	11	280	46	59	22	9.4
50	11	215	42	79	19	13

表 13：在 548 K 和各种压力下，通过 Pt-Re/C 将 50 和 80 wt%丙三醇水溶液转化成合成气的碳平衡。

原料浓度(wt%)	压力(巴)	总 $C_{入}$ ($\mu mol\ min^{-1}$)	总 $C_{出}$气体 ($\mu mol\ min^{-1}$)	总 $C_{出}$液体[a] ($\mu mol\ min^{-1}$)	C 平衡(%)
80	1	946	816	52	8
50	1	737	708	23	0.8
80	5	914	515	431	4
50	5	700	533	128	6
80	11	946	417	552	2
50	11	663	368	352	9

[a]通过流出液的总有机碳分析来确定

[0182]

[0183]

表 14: Fischer-Tropsch 实验的碳分布。对于干燥合成气操作使用 5 巴的总压力(P_{CO}= 1.7 且 P_{H2} = 3.3)，而对于辅原料实验使用 8.1 巴的总压力。

	碳分布(碳流速以 μmol min^{-1} 计)										
含氧原料分子	CO	CO_2	CH_4	C_2-C_4	C_5-C_{15}	C_{16}-C_{50}	丙酮	乙醇	甲醇	正丙醇	C_4-C_7 酮
—	955	100	400	303	257	75	—	—	—	—	—
水 [a]	917	274	386	275	223	55	—	—	—	—	—
丙酮醇/水 [b]	1411	57	193	135	382	105	269	5	6	1.5	116
乙醇/水 [c]	1482	83	297	174	222	64	—	456[e]	3	—	—
丙酮/水 [d]	1622	79	260	146	174	60	719[f]	14	—	—	4

[a] P_{CO} = 1.7 巴, P_{H2} = 3.5 巴, P_{H2O} = 2.9 巴。

[b] P_{CO} = 1.8 巴, P_{H2} = 3.5 巴, P_{H2O} = 2.6 巴, $P_{丙酮醇}$ = 0.2 巴。

[c] P_{CO} = 1.9 巴, P_{H2} = 3.7 巴, P_{H2O} = 2.2 巴, $P_{乙醇}$ = 0.3 巴。

[d] P_{CO} = 1.9 巴, P_{H2} = 3.8 巴, P_{H2O} = 2.1 巴, $P_{丙酮}$ = 0.3 巴。

[e] 未转化的乙醇辅原料。

[f] 未转化的丙酮辅原料。

[0184]

表 15：Fischer-Tropsch 实验的碳平衡(和表 14 中的条件相同)。

含氧原料分子	总 $C_{入}$(□mol min^{-1})	总 $C_{出}$液体水相 (□mol min^{-1})	总 $C_{出}$液体有机相 (□mol min^{-1})	总 $C_{出}$气体 (□mol min^{-1})[a]	C 平衡(%)
—	2024	—	183	1908	3
水	2024	—	145	1983	5
丙酮醇/水	2670	193	522	1964	0.3
乙醇/水	2801	436[b]	178	2168	0.7
丙酮/水	2967	501[c]	146	2433	4

[a] 包括未转化的 CO。

[b] 未转化的乙醇。

[c] 未转化的丙酮。

[0185]

表 16：组合的丙三醇转化与 Fischer-Tropsch 合成的气相中的碳分布。使用 0.04 cm^3 min^{-1} 的 80 wt%丙三醇原料进行反应

气相碳分布(碳流速以 μmol min^{-1} 计)												
质量 Pt-Re/C (g)	质量 Ru/TiO_2(g)	CO	CH_4	CO_2	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9
1.0	1.7	296	70	120	32	26	8.2	5.8	5.9	2.3	0.8	0.2
1.1	3.0	235	93	175	40	34	14	9.0	8.2	3.0	1.0	0.2

表 17：组合的丙三醇转化与 Fischer-Tropsch 合成的含水液相中的碳分布。反应条件与表 16 中相同。

含水液相碳分布(碳流速以 μmol min^{-1} 计)										
质量 Pt-Re/C (g)	质量 Ru/TiO_2(g)	甲醇	乙醇	丙酮	异丙醇	正丙醇	异丙醚	2-丁醇	丙醚	1,2-丙二醇
1.0	1.7	7.3	22	24	1.1	7.6	9.5	1.3	19	11
1.1	3.0	13	37	50	2.3	13	23	2.3	21	8.0

表 18：组合的丙三醇转化与 Fischer-Tropsch 合成的有机液相中的碳分布。反应条件与表 16 中相同。

质量 Pt-Re/C(g)	质量 Ru/TiO_2(g)	有机液相碳分布(碳流速以 μmol min^{-1}计) C6	C_7	C_8	C_9	C_{10}	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{15}	C_{16-40}
1.0	1.7	8.1	14	11	10	11	12	7.0	5.4	5.7	3.4	14
1.1	3.0	12	11	7.1	5.4	10	8.8	5.3	4.5	2.0	1.7	19

[0186] 实施例 8—葡萄糖转化成烃：

[0187] 根据实施例 1 的一般方法制备负载在活性炭上的 5wt％钌催化剂。将含有 0.98g

的亚硝酰硝酸钌 (III)(Alfa Aesar,1.5％ Ru) 的 38ml 的水溶液加至 47.52g 活性炭上 (Calgon OLC-AW,筛成 18-40 目)。混合物在 100℃在真空下被干燥。再使用 38ml 的此溶液进行三次额外的施用,随后使用 14ml 的此溶液稀释至 38ml 进行最后一次施用。在每次施用之间,碳混合物在 100℃在真空下被干燥。

[0188] 使用如实施例 1 中描述的初湿含浸技术来制备负载在活性炭 (Calgon OLC-AW,筛成 18-40 目) 上的含有铂和铼的双金属催化剂系统 (5wt％铂,Pt:Re 摩尔比为 1:2.5)。活性炭被缓慢加入 30％过氧化氢溶液中。碳添加完成后,让混合物过夜。将液相倾出,用去离子水将碳洗涤三次,随后在真空下、在 100℃干燥。将与要被浸渍的碳的初湿体积相等体积的、含有六水合二氢六氯铂酸盐 (IV)(Alfa Aesar,39.85％ Pt) 和高铼酸溶液 (Alfa Aesar,76.41％ $HReO_4$) 的水溶液,在搅拌时逐滴施加至过氧化氢官能化的碳上。浸湿的碳在 100℃、在真空下被干燥。

[0189] Pt/Re 和 Ru 催化剂被加入到 0.334 英寸 ID 反应器管中 ;10.28 克的 Pt/Re 催化剂被加入到反应器的底部,而 2.28 克的 Ru 催化剂被加入到反应器的顶部 (使用如图 3 所示的测试反应器)。不锈钢管反应器被放置在含有三个电加热区的加热炉中。每个电加热区的温度使用单独的 PID 控制器控制,所述 PID 控制器测量被加热区域的反应器部分的外壳温度 (skin temperature) 并控制向与每个被加热区域相连的加热器的电输出。使用 HPLC 泵将葡萄糖原料溶液连续地加入到反应器中 (在图 3 中标示为“液体原料”)。排出反应器的材料通过使其经过水套换热器而被冷却,且随后被传递到相分离器,以将液态产物与气态产物分离。

[0190] 如在图 3 的底部所示,气体通过歧管排出相分离器,通过压力控制子系统 (图 3 中未示出) 将所述歧管保持在常压下。排出相分离器的气体的量通过质量流量计来测量。排出气体的组成通过气相色谱来监测。

[0191] 相分离器中的液面通过液面控制子系统 (未图示) 而被维持在恒定的水平。在催化剂评价实验期间从相分离器中排出的水溶液被收集,且测定所收集的重量。进行了各种溶液相产物的分析,包括 pH 和总有机碳浓度。进行气相色谱法以确定未反应的物质的浓度,并鉴别特定中间体和副产物。

[0192] 在每个实验之前,在 250℃,使用流动氢预处理催化剂 2 小时。设置反应区温度,使得 Ru/C 催化剂在 130℃下操作,而 Pt/Re 催化剂在 240℃下操作。总的系统压力为 495psig。30wt％葡萄糖水溶液被加入到反应器中,WHSV 为每小时每克催化剂 (催化剂总克数)1.2 克的葡萄糖。在此系统中,葡萄糖被完全转化。表 19 显示了氢的产率以及含碳产物化合物的产率。另外,此表显示了 C_9-C_{18} 成分的形成,这显示出由 Fischer-Tropsch 反应引起的链延长。

[0193] 表 19 :氢和碳产率

[0194]

H_2 摩尔数 / 原料摩尔数	1.37
产物	％碳 / 原料中的碳
CO_2	36.39
甲烷	2.39
乙烷	3.51
丙烷	4.12

丁烷	3.74
戊烷	1.65
己烷	1.74
有机相碳	17.34
水相碳	28.77
%葡萄糖转化率	100.00
在有机相中的含量(PPM)	
壬烷	946
癸烷	519
十一烷	582
十二烷	267
十四烷	
十五烷	98
十六烷	
十七烷	797
十八烷	
二十烷	

[0195] 引用的文献

[0196] 通过引用将以下文献合并至此文中。

[0197] (1)D.L.Klass,Biomass for Renewable Energy,Fuels andChemicals(用于可再生能量、燃料和化学制品的生物质)(AcademicPress,San Diego,1998).

[0198] (2)E.Iglesia,S.C.Reyes,R.J.Madon,S.L.Soled,Adv.Catal 39,221(1993).

[0199] (3)K.A.Pokrovski,M.D.Rhodes,A.T.Bell,J.Catal.235,368(2005).

[0200] (4)M.Asadullah,S.I.Ito,K.Kunimori,M.Yamada,K.Tomishige,Environ.Sci.Technol.36,4476(2002).

[0201] (5)F.Chornet,D.Wang,S.Czernik,D.Montane,M.Mann," Biomass-to-hydrogen via fast pyrolysis and catalytic steam reforming(通过快速热解和催化蒸汽转化实现由生物质生产氢)" (Proceedings of theU.S.Dept.of Energy Hydrogen Program Review,1996).

[0202] (6)R.L.Bain 等,Ind.Eng.Chem.Res.44,7945(2005).

[0203] (7)J.M.Encinar,J.F.GonzMez, 和 A.Rodriguez-Reinares,Ind.Eng.Chem.Res.44,5491(2005).

[0204] (8)Jon Van Gerpen,Fuel Proc.Technol.86,1097(2005).

[0205] (9)Kahraman Bozbas,Renew.Sustain.Ener.Rev.,in press.

[0206] (10)C.S.Gong,J.X.Du,N.J.Cao,G.T.Tsao,Appl.Biochem.Biotechnol.84-86,543(2000).

[0207] (11)H.Shapouri,J.A.Duffield,M.Wang,The Energy Balance ofCorn:An Update(谷物的能量平衡:最新版)(报告号 814,首席经济学家办公室,美国农业部,2002;可从 http://www.usda.gov/oce/oepnu/aer-814.pdf 获得).

[0208] (12)D.Pimentel 和 T.W.Patzek,Nat.Resources Res.14,65(2005).

[0209] (13)S.P.Chopade 等,公布的专利合作条约申请 WO 01/66499(PCT/US 01/00536)(公开日为 2001 年 9 月 13 日;国际申请日为 2001 年 1 月 8 日)。

[0210] (14)R.R.Davda,J.A.Dumesic,Chem.Comm.1,36(2004).

[0211] (15)G.Gubitosa,B.Casale,公布的欧洲专利申请EP 0 553 815(公开日为1993年8月4日).

[0212] (16)T.A.Werpy,J.G.Frye,Jr.,A.H.Zacher,D.J.Miller,公布的专利合作条约申请WO 03/035582(PCT/US 02/33982)(公开日为2003年5月1日;国际申请日为2002年10月23日)。

[0213] (17)R.D.Cortright,R.R.Davda,J.A.Dumesic,Nature 418,964(2002).

[0214] (18)G.W.Huber,J.W.Shabaker,J.A.Dumesic,Science 300,2075(2003).

[0215] (19)J.W.Shabaker,R.R.Davda,G.W.Huber,R.D.Cortright,J.A.Dumesic,J.Catal.215,344(2003).

[0216] (20)S.Czernik,R.French,C.Feik,F.Chomet,Ind.Eng.Chem.Res.41,4209(2002).

[0217] (21)T.Hirai,N.Ikenaga,T.Miyake,T.Suzuki,Ener.Fuels 19,1761(2005).

[0218] (22)A.Basinska,L.Kepinski,F.Domka,Appl.Catal,A:Gen.183,43(1999).

[0219] (23)R.J.Gorte,S.Zhao,Catal.Today 104,18(2005).

[0220] (24)F.Esch 等,Science 309,752(2005).

[0221] (25)E.Christoffersen,P.Liu,A.Ruban,H.L.Skriver,J.K.Norskov,J.Catal.199,123(2001).

[0222] (26)A.P.Steynberg,R.L.Espinoza,B.Jager,A.C.Vosloo,Appl.Catal,A:Gen.,186,41(1999).

[0223] (27)J.Greely,M.Mavrikakis,Nature Mater.3,810(2004).

[0224] (28)B.F.Spiewak,J.Shen,J.A.Dumesic,J.Phys.Chem.99,17640(1995).

[0225] (29)C.E.Hori 等,Appl.Catal.B:Environ.16,105(1998).

[0226] (30)M.A.Aramendia 等,Colloids and Surfaces A:Physicochem.(胶体和表面A:物理化学)Eng.Aspects 234,17(2004).

[0227] (31)R.J.Gorte,S.Zhao,Catal Today 104,18(2005).

[0228] (32)F.Esch 等,Science 309,752(2005).

[0229] (33)B.Linnhoff,D.R.Vredeveld,Chem.Eng.Progress(July 1984),第33-40页.

[0230] (34)B.Linhoff,Chem Eng.Res.& Design 71(A5),503-522,(1993).

[0231] (35)C.N.Hamelinck,A.P.C.Faaij,H.den Uil和H.Boerrigter,Energy,2004,29,1743-1771.

[0232] (36)T.Patzek和D.Pimentel,Critical Reviews in Plant Sciences(植物科学的关键综述),2005,24,327-364.

[0233] (37)R.R.Soares,D.A.Simonetti 和 J.A.Dumesic,Angew.Chem.Int.Ed,2006,45,3982-3985.

[0234] (38)E.Iglesia,Appl.Catal.AGen.,1997,161,59-78.

[0235] (39)E.Iglesia,S.C.Reyes 和 R.J.Madon,J.Catal.,1991,129,238-256.

[0236] (40)E.Iglesia,S.L.Soled,和 R.A.Fiato,J.Catal.,1992,137,212-224.

[0237] (41)K.C.Taylor,J.Catal.,1975,38,299-306.

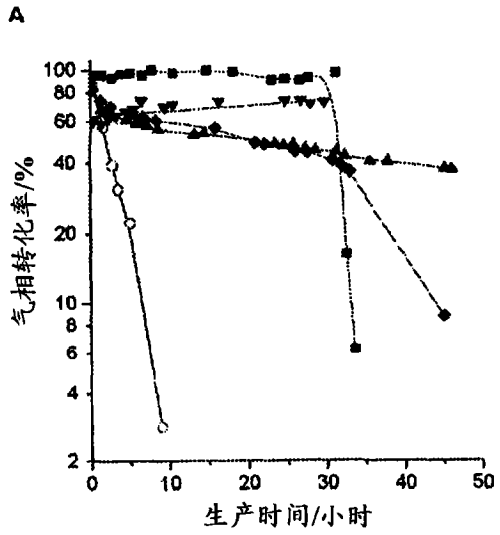


图 1A

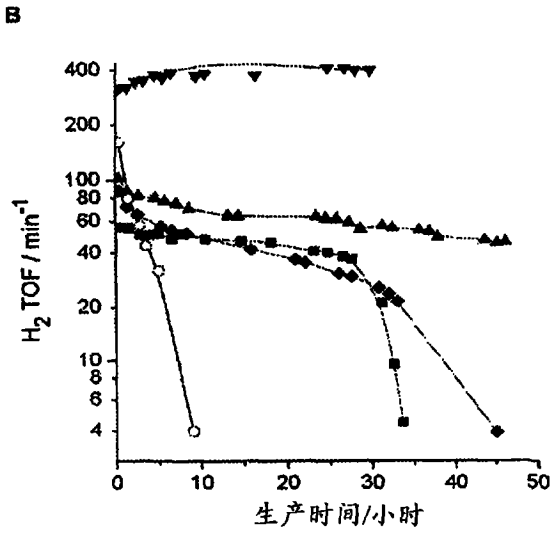


图 1B

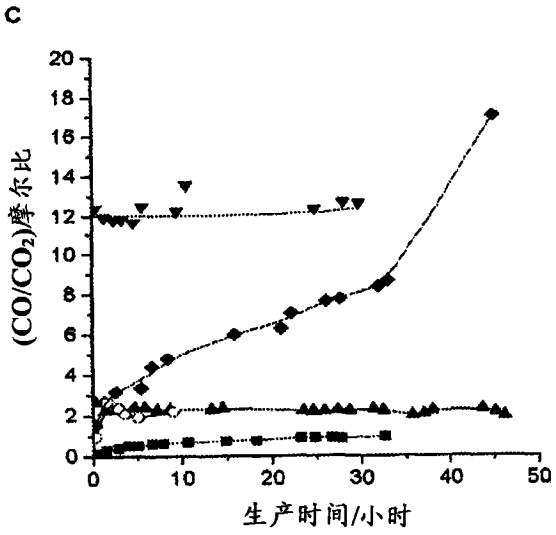


图 1C

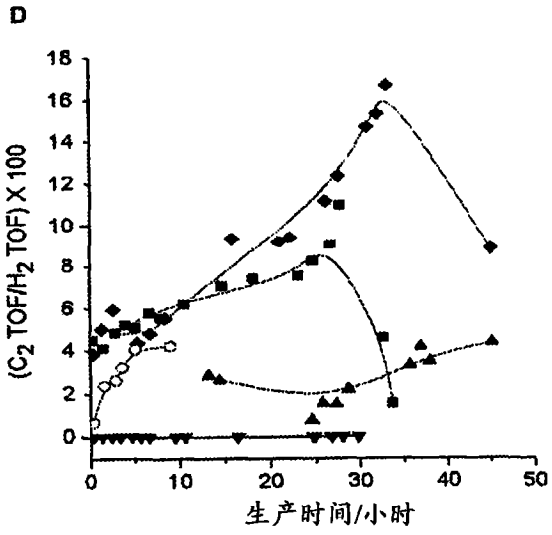


图 1D

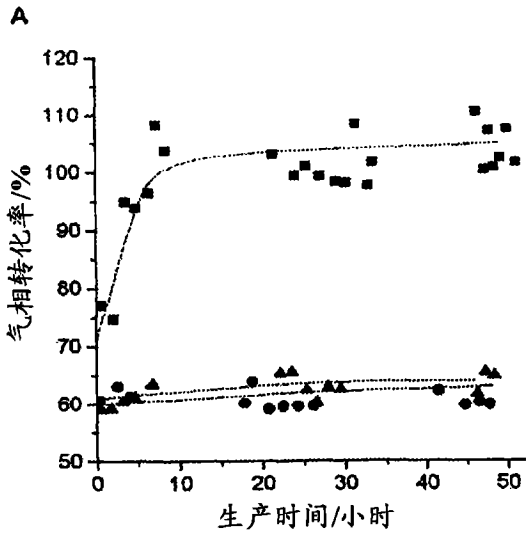


图 2A

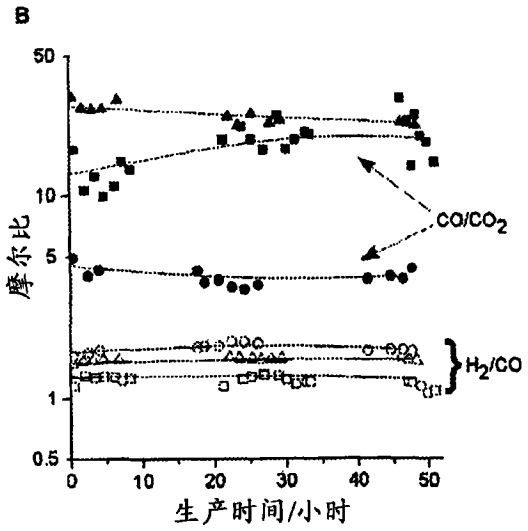


图 2B

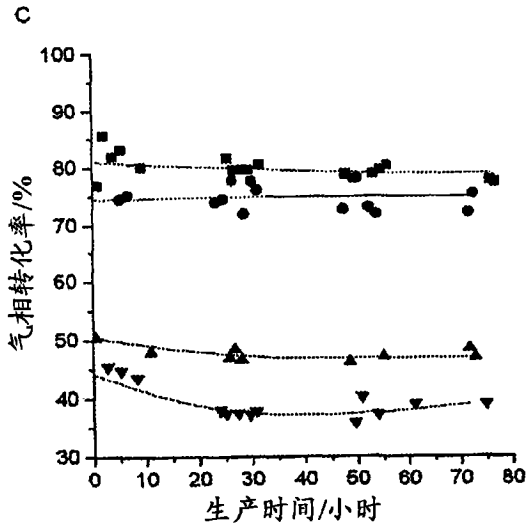


图 2C

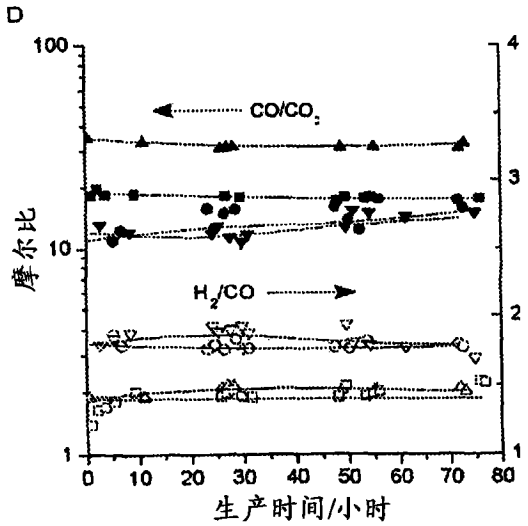


图 2D

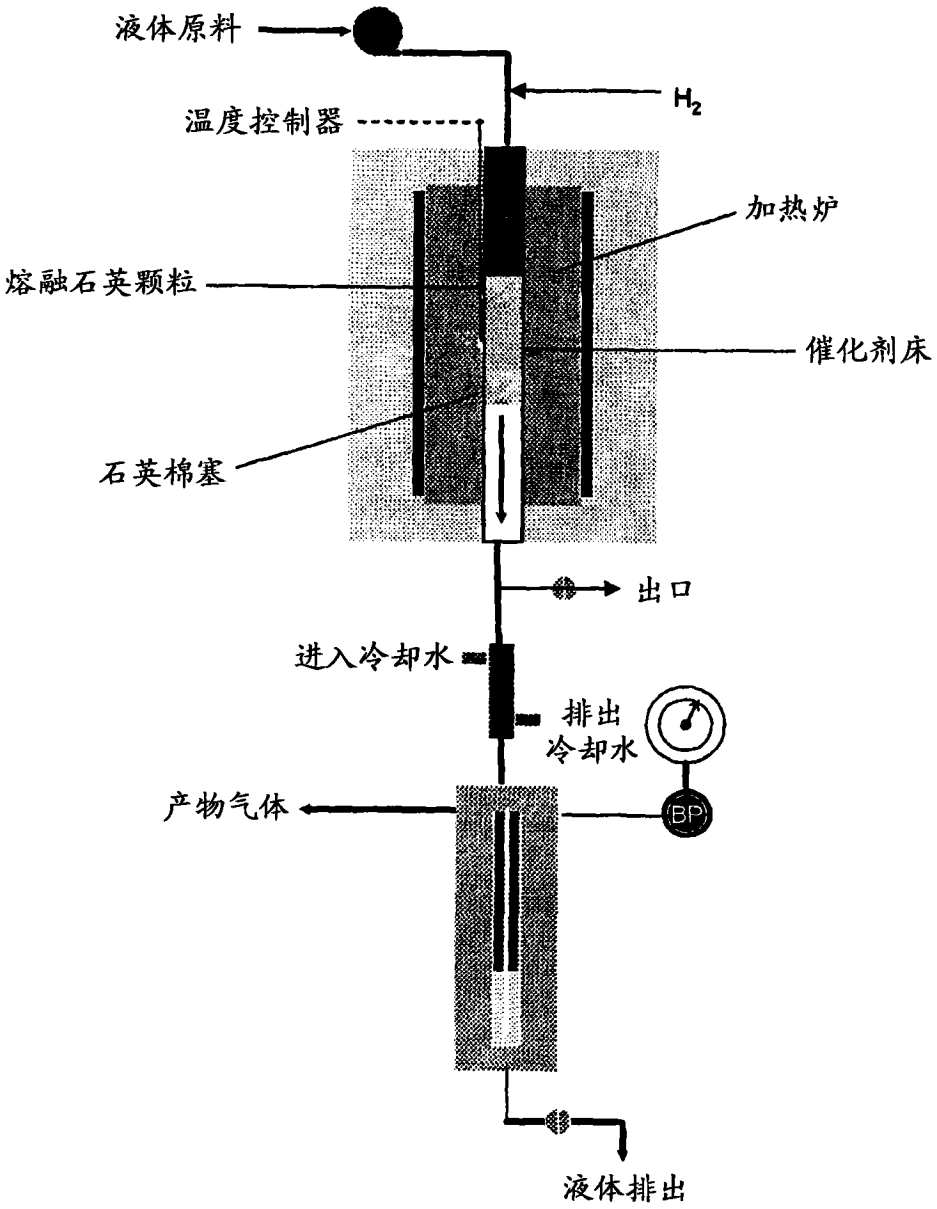

液体原料
H_2
温度控制器
加热炉
熔融石英颗粒
催化剂床
石英棉塞
出口
进入冷却水
排出
冷却水
产物气体
BP
液体排出

图 3

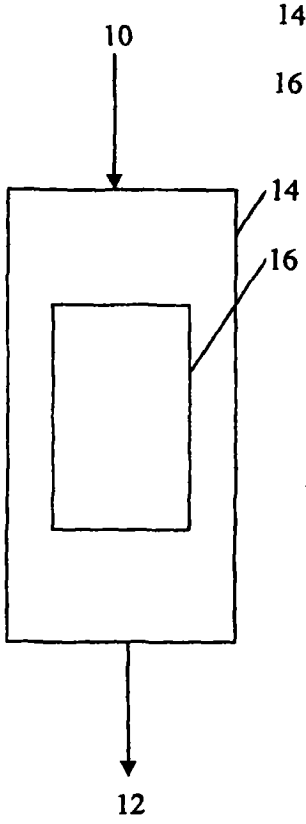


图 3A

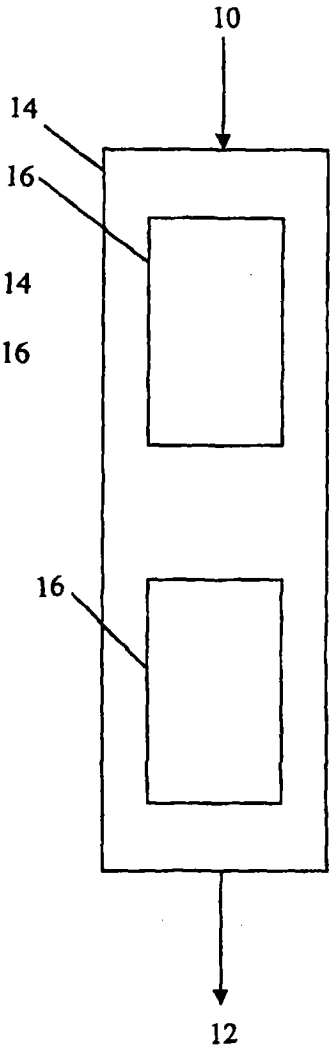


图 3B

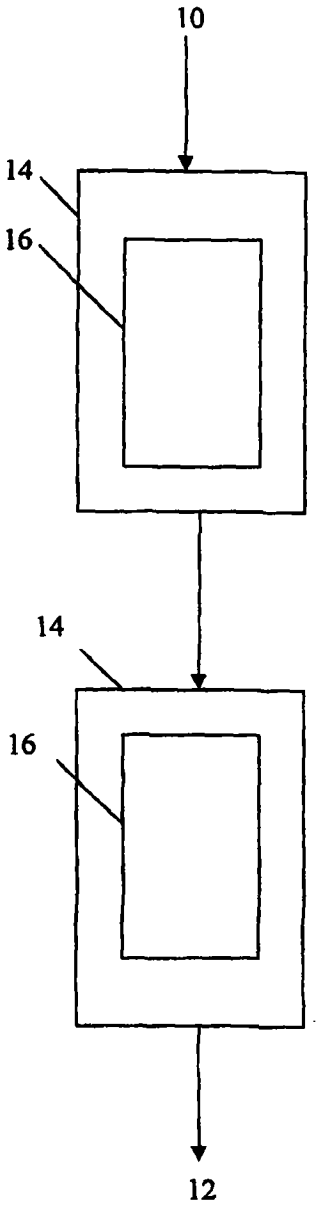


图 3C

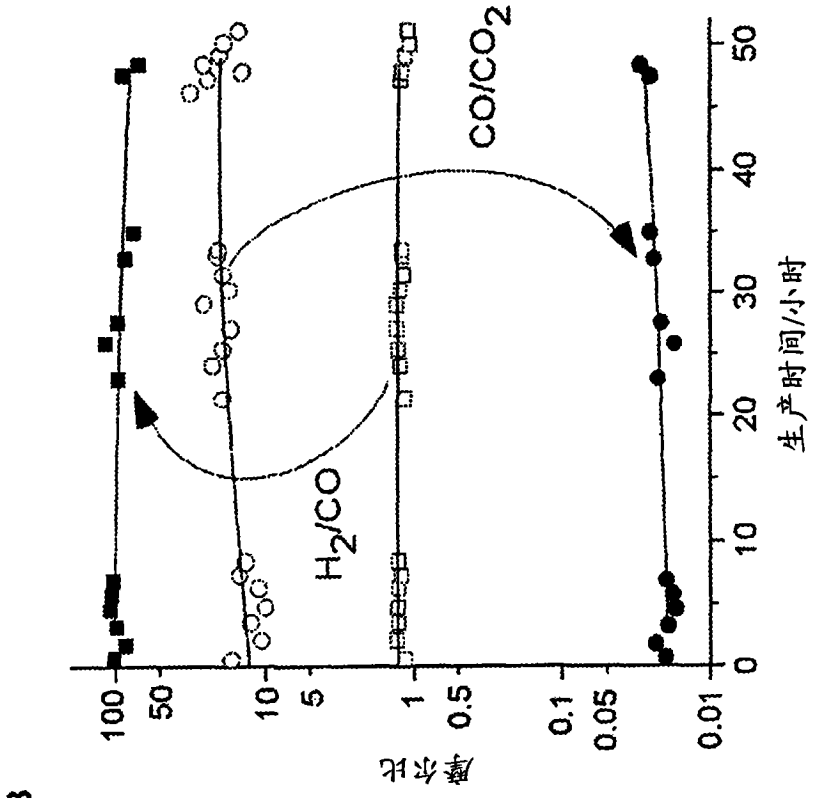

B
摩尔比
100
50
10
5
1
0.5
0.1
0.05
0.01
H_2/CO
CO/CO_2
0
10
20
30
40
50
生产时间/小时

图 4B

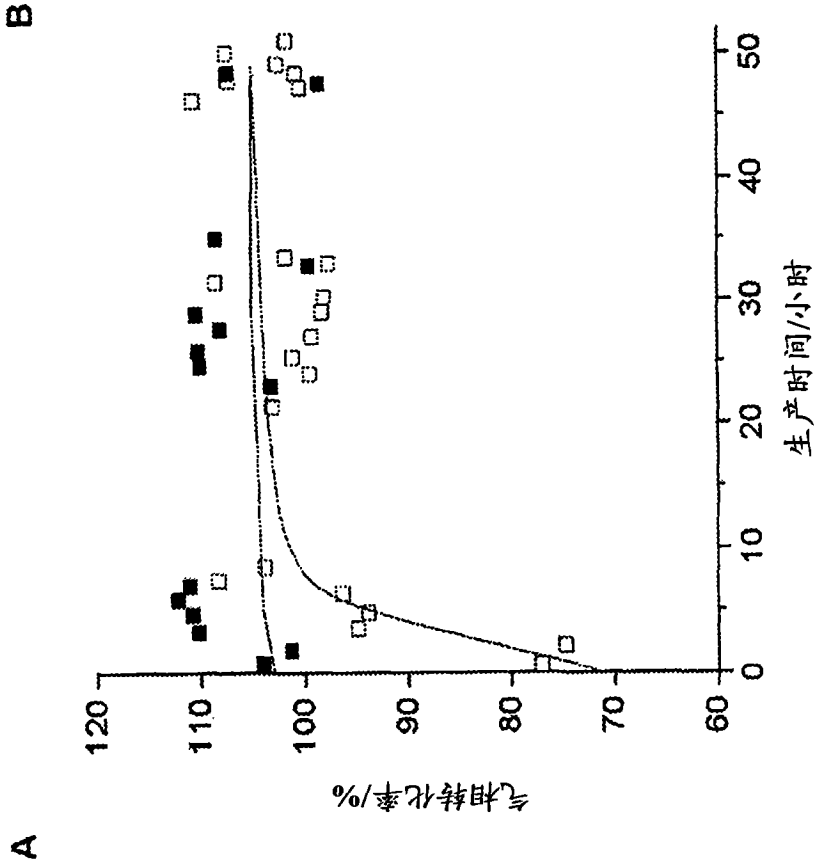

A
气相转化率/%
120
110
100
90
80
70
60
0
10
20
30
40
50
生产时间/小时

图 4A

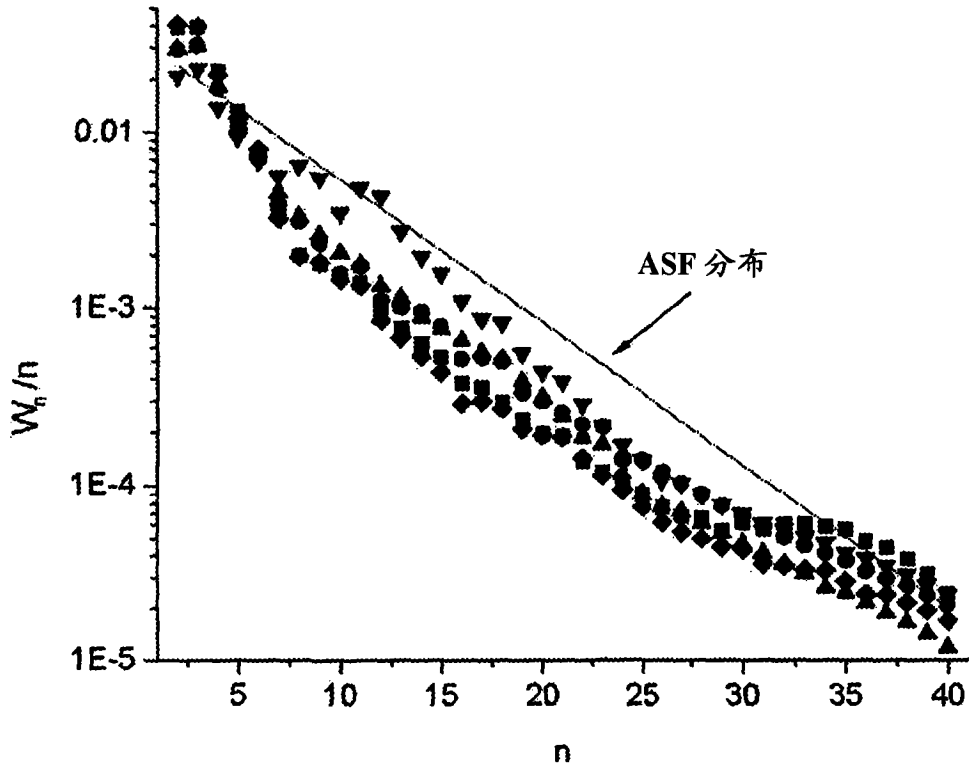


图 5

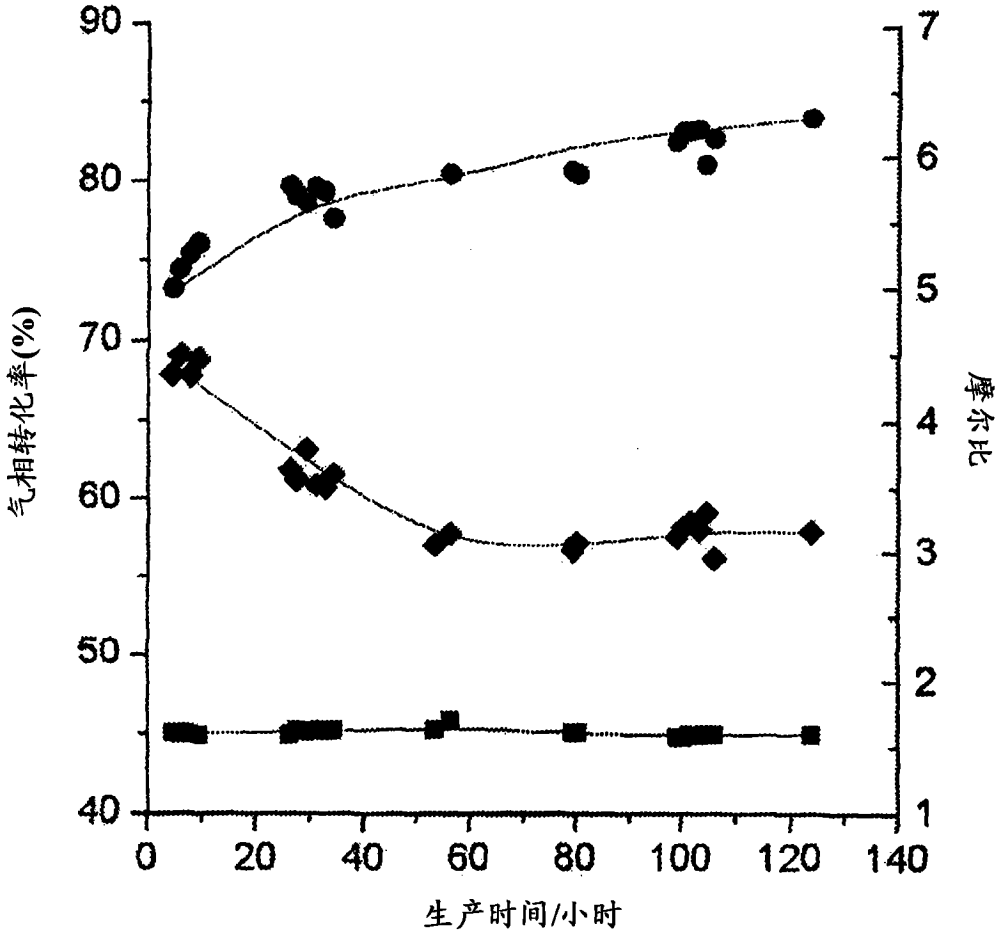

90
80
70
60
50
40
气相转化率(%)
7
6
5
4
3
2
1
摩尔比
0
20
40
60
80
100
120
140
生产时间/小时

图 6

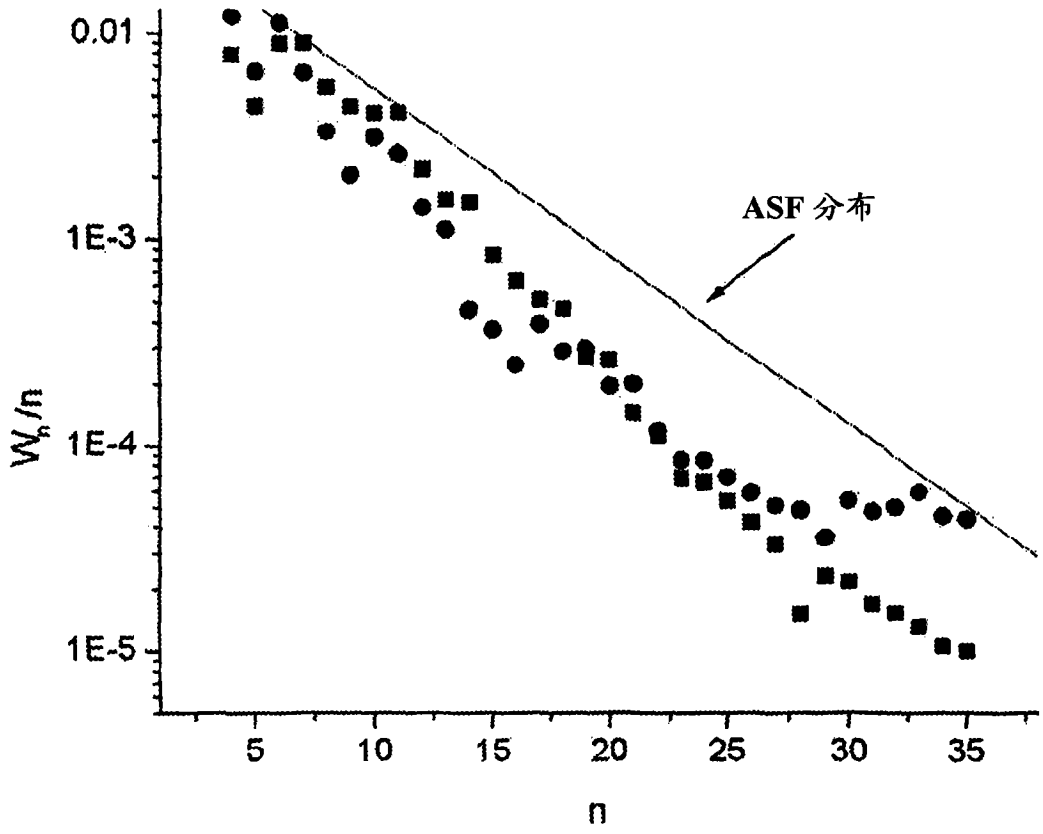


图 7