



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105682794 A

(43) 申请公布日 2016. 06. 15

(21) 申请号 201480058407. 8

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2014. 10. 24

B01J 29/06(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/895, 905 2013. 10. 25 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2016. 04. 22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/062256 2014. 10. 24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02015/061736 EN 2015. 04. 30

(71) 申请人 酷星能源系统公司

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 拉哈斯赫哈拉姆·马尔亚拉

弗恩·S·特拉克斯勒

蒂莫西·艾伦·汤普森

马克·L·雅兰德

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司

11332

代理人 巩克栋 杨生平

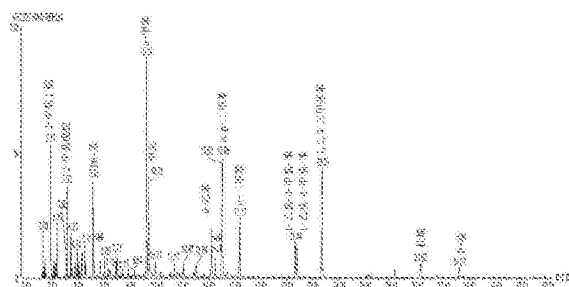
权利要求书2页 说明书11页 附图6页

(54) 发明名称

沸石催化剂组合物

(57) 摘要

一种低密度沸石组合物, 包含量少于总组合物的 80wt % 的沸石和结晶非沸石含金属氧化物的粘合剂。所述组合物的孔体积至少为 0. 4mL/g 且平均介孔直径为 20-500 Å, 且具有平均孔径大于 500 Å 的大孔。



1. 一种低密度沸石组合物,其包含:
沸石,其量为少于总组合物的80wt%;和
结晶非沸石含金属氧化物的粘合剂,
其中所述组合物的孔体积至少为0.4mL/g且平均介孔直径为20-500 Å,和
其中所述组合物具有平均孔径大于500 Å的大孔。
2. 根据权利要求1所述的沸石组合物,其中所述低密度沸石组合物显示与在无大孔的组合物中使用80wt%的相同沸石的催化剂组合物相同的燃料生产效率。
3. 根据权利要求1所述的沸石组合物,其中所述低密度沸石组合物与在无大孔的组合物中使用80wt%的相同沸石的催化剂相比在燃料生产过程中显示较低的杜烯生产。
4. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述沸石包含ZSM-5。
5. 根据权利要求1-4所述的组合物,其中所述非沸石含金属氧化物的粘合剂选自由二氧化硅、二氧化钛、氧化锆、滑石、氧化镁、氧化铝、氧化钙、高岭土以及这些氧化物的组合组成的组。
6. 根据权利要求5所述的组合物,其中所述非沸石含金属氧化物的粘合剂包含高岭土。
7. 根据权利要求6所述的组合物,其中所述非沸石含金属氧化物的粘合剂进一步包含氧化铝。
8. 根据权利要求1-7所述的组合物,其中所述组合物的堆积密度为25-40lb/ft³。
9. 根据权利要求1-8所述的组合物,其中所述沸石的量为总组合物的50-70wt%。
10. 一种低密度沸石组合物前体,其包含:
沸石,其量低于总组合物的80wt%;和
结晶非沸石含金属氧化物的粘合剂;和
牺牲性有机化合物,其粒度和燃尽性能被选择以提供所需的介孔和大孔尺寸和孔分布。
11. 根据权利要求10所述的前体,其中所述牺牲性有机化合物选自由纤维素、淀粉、聚乙烯、PTFE、乳胶、聚乙二醇(PEG)、针状碳、炭黑、活性炭、石墨、羧酸例如草酸、木素-磺酸及其组合组成的组。
12. 根据权利要求10所述的前体,其中所述牺牲性有机化合物包括纤维素。
13. 根据权利要求10所述的前体,其中所述牺牲性有机化合物包括针状碳。
14. 根据权利要求10-13所述的前体,其中所述非沸石含金属氧化物的粘合剂选自由二氧化硅、二氧化钛、氧化锆、滑石、氧化镁、氧化铝、氧化钙、高岭土以及这些氧化物的组合组成的组。
15. 根据权利要求14所述的前体,其中所述非沸石含金属氧化物的粘合剂包括高岭土。
16. 根据权利要求15所述的前体,其中所述非沸石含金属氧化物的粘合剂进一步包括氧化铝。
17. 根据权利要求16所述的前体,其中所述氧化铝包括氧化铝溶胶。
18. 一种制备可再生燃料的方法,其包括:
接收在包含权利要求1-9任一项的低密度沸石催化剂的催化反应器中的含氧、氢和碳的气态产物;和

使所述气态产物与所述低密度沸石催化剂接触以得到可再生燃料,所述可再生燃料包含低于10wt%的杜烯。

19.根据权利要求18所述的方法,其中所述气态产物是从生物质的热解中得到的。

20.根据权利要求18所述的方法,其中所述气态产物包含甲醇、乙醇和二甲醚。

沸石催化剂组合物

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求在2013年10月25日提交的共同待决的美国申请系列号61/895905,题为“沸石催化剂组合物”的优先权的权益,其全部内容在此通过标明并入。

[0003] 通过引用并入

[0004] 本文引用的所有专利、专利申请和出版物在此通过引用其全文并入以更加充分地描述本文描述的发明日期前其中技术人员已知的本领域的状态。

技术领域

[0005] 本发明通常涉及在制造可再生燃料中使用的催化剂,且更特别地涉及用于生物质向可再生燃料和其他有用化合物的化学转化的催化剂。

背景技术

[0006] 沸石作为烃转化的催化剂已经被知道了一段时间。沸石是具有由通过共享的氧原子交联的具有各种结构和铝含量的 SiO_4 和 AlO_4 四面体三维网络组成的典型多孔结构的结晶硅铝酸盐。沸石的催化活性依赖于它们的酸度。在四面体阵列内的非四价原子,如三价铝、镓或硼形成正电荷不足,其可通过阳离子例如 H^+ 进行补偿。此外,穿过沸石的晶体结构的孔和通道能够使材料充当选择性分子筛,特别是如果通道的尺寸落在能够控制大分子的扩散的范围内。因此,酸性沸石可用作选择性催化剂。

[0007] 先前已经描述生物质转化为燃料和其它有用化合物的系统。一些这样的方法涉及使来源于生物质的挥发性组分经受一种或多种催化剂如脱水催化剂,芳构化催化剂和气体改质催化剂。由于具有适当选择性和反应性的催化剂的不适用性,从生物质分解收集的复杂有机气体产物的处理通常是低效率的。

发明内容

[0008] 提供一种沸石催化剂组合物,其包含微孔、介孔和大孔,适用于从生物质的气体分解产物生产燃料。

[0009] 根据本发明的催化剂组合物和用于制备所述催化剂组合物的方法导致较大的介孔和大孔的窄的尺寸分布,从而提供增加的孔体积和提升的对所述催化剂材料内部的接近。

[0010] 在一个方面,低密度沸石组合物包括低于总组合物的80wt%的量的沸石,和结晶非沸石含金属氧化物的粘合剂,其中所述组合物具有至少0.4mL/g的孔体积和20-500 Å的平均介孔直径,且其中所述组合物具有大于500 Å的平均孔径的大孔。

[0011] 在一个或多个实施方案中,所述低密度沸石组合物显示与在无大孔的组合物中使用80wt%的相同沸石的催化剂组合物相同的燃料生产效率。

[0012] 在前述任一实施方案中,与在无大孔的组合物中使用80wt%的相同沸石的催化剂相比,所述低密度沸石组合物在燃料生产过程中显示较低的杜烯生产。

- [0013] 在前述任一实施方案中,所述沸石是ZSM-5。
- [0014] 在前述任一实施方案中,所述非沸石含金属氧化物的粘合剂选自由二氧化硅、二氧化钛、氧化锆、滑石、氧化镁、氧化铝、氧化钙、高岭土以及这些氧化物的组合组成的组。
- [0015] 在前述任一实施方案中,所述非沸石含金属氧化物的粘合剂是高岭土。
- [0016] 在前述任一实施方案中,所述非沸石含金属氧化物的粘合剂进一步包括氧化铝。
- [0017] 在前述任一实施方案中,所述组合物的堆积密度为25-40lb/ft³。
- [0018] 在前述任一实施方案中,所述沸石的量为总组合物的50-70wt%。
- [0019] 在另一方面,低密度沸石组合物的前体包括低于总组合物的80wt%的量的沸石,和结晶非沸石含金属氧化物的粘合剂,和具有粒度和燃尽性能(burn out properties)的牺牲性有机化合物(sacrificial organic compound),所述粒度和燃尽性能被选择以提供所需的介孔和大孔尺寸和孔分布。
- [0020] 在前述任一实施方案中,所述牺牲性有机化合物选自由纤维素、淀粉、聚乙烯、PTFE、乳胶、聚乙二醇(PEG)、针状碳、炭黑、活性炭、石墨、羧酸例如草酸和木素-磺酸(lingo-sulfonic acid)及其组合组成的组。
- [0021] 在前述任一实施方案中,所述牺牲性有机化合物包括纤维素。
- [0022] 在前述任一实施方案中,所述牺牲性有机化合物包括针状碳。
- [0023] 在前述任一实施方案中,所述非沸石含金属氧化物的粘合剂选自由二氧化硅、二氧化钛、氧化锆、滑石、氧化镁、氧化铝、氧化钙、高岭土以及这些氧化物的组合组成的组。
- [0024] 在前述任一实施方案中,所述非沸石含金属氧化物的粘合剂包括高岭土。
- [0025] 在前述任一实施方案中,所述非沸石含金属氧化物的粘合剂进一步包括氧化铝。
- [0026] 在前述任一实施方案中,所述氧化铝为氧化铝溶胶。
- [0027] 在另一个方面,制备可再生燃料的方法包括接收包含前述任一实施方案的低密度沸石催化剂的催化反应器中的含氧、氢和碳的气态产物;和使所述气态产物与所述低密度沸石催化剂接触以得到可再生燃料,所述可再生燃料包含低于10wt%的杜烯。
- [0028] 在前述任一实施方案中,所述气态产物是从生物质的热解中得到。
- [0029] 在前述任一实施方案中,所述气态产物进一步包含共溶剂。
- [0030] 在一个或多个实施方案中,所述共溶剂是甲醇、乙醇和二甲醚中的一种或多种。
- [0031] 在另一方面,制备低密度沸石催化剂组合物的方法包括向根据前述任一实施方案的沸石组合物中提供前体,并加热所述前体以移除牺牲性有机物和引入大孔。

附图说明

- [0032] 参考下面附图描述本发明,所述附图的呈现仅是示例性目的并不旨在限制。
- [0033] 图1是根据一个或多个实施方案的低堆积密度沸石催化剂组合物的扫描电镜照片。插图是所述催化剂表面的放大视图(基准尺=500nm)。
- [0034] 图2是商购的沸石催化剂组合物的照片。插图是所述催化剂表面的放大视图(基准尺=10,000nm)。
- [0035] 图3是使用根据一个或多个实施方案的低堆积密度沸石催化剂组合物制备的未加工燃料的各种组分的气相色谱/质谱(GC/MS)迹线。
- [0036] 图4是使用常规沸石催化剂组合物制备的未加工燃料的各种组分的气相色谱/质

谱(GC/MS)迹线。

[0037] 图5A-5B是使用根据一个或多个实施方案的低堆积密度沸石催化剂组合物制备的未加工燃料的各种组分的气相色谱/质谱(GC/FID)迹线。

具体实施方式

[0038] 描述了低堆积密度沸石催化剂组合物。所述催化剂组合物包含以提供介孔和大孔的构型分布在非沸石粘合剂中的具有微孔结晶相的沸石。在此描述的根据一个或多个实施方案的含微孔、介孔和大孔的沸石催化剂可用在催化中。通常根据它们的尺寸将孔分为三组：微孔(<2nm)、介孔(2-50nm)和大孔(>50nm)。

[0039] 在一个或多个实施方案中，所述催化剂组合物具有窄尺寸分布的介孔规模的孔体积。所述介孔规模的孔体积可具有20 Å -500 Å 的平均孔径且可具有0.2-0.8mL/g的平均孔体积。在一些实施方案中，所述低堆积密度沸石催化剂组合物可具有50 Å -100 Å 的平均介孔直径和至少0.4mL/g的平均孔体积。所述催化剂组合物也可包括大孔规模的孔体积，其具有大于5000 Å 的平均孔径。所述沸石催化剂组合物的堆积密度在25-40lb/ft³(或400-650k/m³)的范围内。在其他实施方案中，表面积在200-700m²/g的范围内且特别地约300-350m²/g。

[0040] 与此相反，含有80%沸石的商购沸石挤出物具有至少600k/m³的堆积密度和大于375m²/g的表面积。因此，该催化剂的结构似乎是微孔；它缺乏足够量的由本文描述的低堆积密度沸石催化剂组合物提供的介孔和大孔。正如将在下面详细讨论的，根据一个或多个实施方案的低堆积密度沸石催化剂组合物显示出可比得上或优于商购的沸石催化剂的氧烃原料至液体燃料的催化转化。

[0041] 在一个或多个实施方案中，所述低堆积密度沸石组合物的压碎强度为1-1.5lb/mm，紧密堆积密度为25-40lb/ft³，BET表面积为300-350m²/g，平均孔隙度为0.4mL/g(对于<2000 Å 的孔)，平均介孔直径为20-500 Å ，和平均大孔直径大于5000 Å 。

[0042] 在一些实施方案中，所述沸石占据不大于最终催化剂组合物的80wt%，且特别地，所述沸石占据最终催化剂组合物的约55-70wt%，或约60-65wt%。对于相同的燃料生产和催化剂循环时间，这可与通常包含大于80wt%沸石的商购的沸石催化剂组合物相提并论。两种样品导致相似的燃料产率，尽管在商业样品中沸石的量较高(参见下面15和16页的表格)，以使对于相同的燃料产率本发明的催化剂需要较少的材料。

[0043] 对于包含在所述催化剂组合物中的特定的沸石可为在由氧烃原料生产液体燃料中通常使用的那些。可考虑特定的化学反应和所预期的原料的性质选择沸石。所述沸石提供具有令人满意的活性位点的微孔结晶壁，由于在组合物中大孔尺寸化的通道的大体积，其能够接近感兴趣的有机分子。在一个或多个实施方案中，所述沸石可为ZSM-5、β-、丝光沸石(modernite)-、和沸石-Y。特别地，所述沸石可为ZSM-5、属于沸石的pentasil系列的硅铝酸盐沸石。ZSM-5具有高的硅铝比且是酸性的，借助于质子以保持材料的电荷中性。ZSM-5的酸性可用于诸如烃异构化和烃的烷基化的酸催化的反应。

[0044] 可选择非沸石粘合剂材料以赋予沸石催化剂组合物，除了别的之外，所需的热和机械性能。在一个或多个实施方案中，所述非沸石粘合剂材料是无机氧化物，如二氧化硅、

二氧化钛、氧化锆、滑石、氧化镁、氧化铝、氧化钙、高岭土以及这些氧化物的组合。在一个或多个实施方案中,所述非沸石粘合剂材料是含氧化铝的结晶材料。特别地,所述非沸石粘合剂材料可以是粘土,例如高岭土。所述非沸石粘合剂还可进一步包括氧化铝(铝氧化物)。在一个或多个实施方案中,所述低堆积密度沸石催化剂是ZSM-5沸石与高岭土和氧化铝作为粘合剂的共混物。沸石和非沸石粘合剂的相对量可以变化。所述催化剂组合中沸石的量可从50至80%变化,且非沸石粘合剂的量可从10%至40%变化。

[0045] 在另一方面,提供了一种介孔和大孔的低堆积密度沸石组合物的前体。除了上面提到的沸石催化剂和含氧化铝的粘合剂,所述前体制剂还包括在最终挤出的催化剂中形成大孔的成孔物,其对催化剂的性能是有利的。也可使用上述材料的前体。例如,胶状氧化铝溶胶,以及上述任一氧化物的悬浮液可用在所述前体中,其随着后续处理转化为粘合剂,正如本文下面描述的。

[0046] 根据一个或多个实施方案,可使用牺牲模板方法向沸石催化剂中引入孔。模板材料最初均匀地分布在热稳定相的连续基体(例如,所述沸石和所述非沸石粘合剂材料)中,且其后被移除以产生多孔材料。根据一个或多个实施方案,通过混合沸石催化剂、含氧化铝的材料、牺牲性有机材料制备低堆积密度沸石催化剂组合物,所述牺牲性有机材料的粒径和燃尽性能被选择提供所需的介孔和大孔尺寸和孔分布。因此,模板试剂旨在形成优选大于500 Å的孔。

[0047] 典型的牺牲性有机材料包括有机材料,例如稠密的或中空的聚合物珠,或颗粒。在此范围广泛的合适材料内,合适的材料包括纤维素、淀粉、聚乙烯、PTFE、乳胶、聚乙二醇(PEG)、针状碳、炭黑、活性炭、石墨、羧酸例如草酸、木素-磺酸以及它们的组合。牺牲性有机材料的尺寸、形状和排列对独立调整孔隙率、孔径分布和孔的形态提供显著的多功能性。优选选择用于产生介孔和大孔尺寸的有机化合物,基于使用的微孔沸石材料,以提供合适尺寸和形状的孔体积。应当理解的是,提供的介孔和大孔尺寸的孔体积至少部分依赖于前体中包括的牺牲性有机材料的量。进一步地,介孔和大孔尺寸的孔至少部分依赖于牺牲性有机材料的颗粒或珠的尺寸。因此,可通过选择合适量和尺寸的牺牲性有机材料选择性控制介孔和大孔尺寸的孔体积的量和尺寸。示例性的颗粒尺寸可为约1μm-250μm,或优选地约5μm和180μm。在其他实施方案中,颗粒尺寸可显著更小,特别地当使用碳作为牺牲性材料时。下面的表格包括了一些示例性材料和它们的性能的概述。

[0048]

注释：水性的	粒度		cc/100 gm	M ² /gm	
燃尽材料	微米	埃	油吸附	NSA	STSA
淀粉、玉米	6-21	160,000			
纤维素、微晶体	50	500,000			
Kobo 珠、Cello 珠 D50	40	400,000			
Kobo 珠、Cello 珠 D100	100	1,000,000			
Kobo 珠、Cello 珠 D200	175	1,750,000			
Dura Tech, 酚微球					
聚乙烯, sigma, 434272	53 - 75				
聚乙烯, sigma, 429015	not disclosed				
聚乙烯, sigma, 468096	35	350,000			
聚乙烯, sigma, 434264	180	1,800,000			
PTFE, sigma, 468118	100	1,000,000			
PTFE, sigma, 665800, 分 散在 H ₂ O 中					
聚(异丁基)甲基丙烯酸酯, 445754					

[0049]

共聚-甲基丙烯酸酯/乙二醇	50	500,000			
乳胶 Rovene 6101					
乳胶 Rovene 6066					
聚乙二醇, 1,000 mw					
聚乙二醇, 3,400 mw					
聚乙二醇, 4,000 mw					
聚乙二醇, 10,000 mw					
	微米	埃	cc/100 gm	M ² /gm	
碳		平均粒度	油吸附	NSA	STSA
CanCarb N990	0.280	2800		9	
Raven 410 粉末/ 美洲的	0.100	1010	68	26	26
N650/大陆碳	0.040	400	120.1	40	37.5
Raven 1060	0.030	300	50	66	65
SolTex 100	0.042	420		75	
Raven 1040	0.028	280	100	90	86
Raven 1250	0.020	200	60	113	102
N234/大陆碳	0.020	200	129.2	118.7	109.9

[0050]

Raven 1255	0.021	210	66	122	119
Evonik Printex 90			95	300	
Evonik FW20			620	550	
Raven 5000 Ultra II 粉末	0.008	80	95	583	350
石墨					
Sigma 石墨 7-11 mu	7 to 11	70,000 - 110,000			
Sigma 石墨-20 -84 目					

[0051] 所述沸石催化剂、含氧化铝的材料和牺牲性有机材料被组合以获得稠度适合进一步后处理例如模塑或挤出的糊状物。此外,所述粘合剂材料可以部分胶体形式提供,以便于受束缚的组分的挤出。所述混合物也可与用作稀释剂或助流剂的其它材料相组合,以辅助粉末加工。预组合所述粉末组分可能是有利的。所组合的粉末组分可被筛滤以减少团聚并提供均匀的粒度。

[0052] 根据本发明,所得到的糊状物可被加工成期望的形状,然后加热以形成结晶组合物并燃尽牺牲性有机材料,从而在所述组合物中引入大孔和/或介孔。煅烧温度优选保持在已知降解或改变沸石的催化性能的温度以下。在示例性实施方案中,所述前体被加热至300-700℃范围内的温度,优选500-600℃范围内。固化的结晶微孔沸石组合物含有具有所需窄孔尺寸分布的介孔和大孔尺寸的孔体积。

[0053] 根据本发明制备的材料作为制备可再生液体燃料的催化剂是特别有用的。在一个或多个实施方案中,其可用于生产所需芳族化合物如苯、甲苯和二甲苯(BTX)及其它取代的芳族燃料。所述低密度沸石催化剂可与任何含碳-氢-氧的原料,特别是在制造液体燃料中使用的那些一起使用。示例性原料包括甲醇、乙醇、二甲醚(DME)和来自生物质的热解气。

[0054] 根据一个或多个实施方案的低密度沸石催化剂在来自生物质的热解气至液体燃料的转化中是特别有用的。热解气的组成可以是复杂的且通常包括一系列氧化的有机分子,许多具有大于常规原料如甲醇、乙醇和二甲醚(DME)的尺寸和/或分子量。在限于介孔性的催化剂中,热解气可能无法扩散到沸石催化剂中,以接触活性位点。根据一个或多个实施方案的低密度沸石催化剂的沸石位点通过较大的大孔体积能够接近更复杂和更大分子的热解燃料。

[0055] 在一个或多个实施方案中,根据一个或多个实施方案的低密度沸石催化剂可用于由在生物质的降解过程中产生的气态分解产物例如生物蒸汽和轻气体制备所需的芳族化

合物例如苯、甲苯和二甲苯(BTX)及其它取代的芳族燃料。在一个或多个实施方案中,在生物物质降解过程中产生的气体分解产物可与用于催化转化过程的助溶剂混合。示例性的共溶剂包括甲醇、乙醇和二甲氧基乙醇。

[0056] 已令人惊讶地发现,所述低密度沸石催化剂组合物产生包含小于10%的杜烯,并优选小于2%的杜烯的液体燃料产物。杜烯是一种具有高熔点(79℃)的物质且其水平通常被减少至在汽油产品指南下规定的那些。大量的杜烯,例如,大于2%的杜烯的生产是不希望的,因为其在燃料制剂中高于可准许的量。通过在混入产品汽油之前处理液体燃料来降低杜烯含量。因此,含高水平的杜烯的产品需要额外的处理步骤以将杜烯降低至可接受的水平,从而显著增加至可用燃料的加工成本。使用根据一个或多个发明的低密度沸石催化剂处理的液体燃料不需要额外的处理,因为它的杜烯含量小于2%。通过组合多个步骤至更少的反应器中简化气体至液体的过程引起增加的产率和效率。尽管不束缚于任何特定的操作模式,据信下降的杜烯含量起因于由大孔性赋予的至较大有机分子的较高的扩散率。

[0057] 在下面的实施例中说明本发明,下面的实施例不旨在限制本发明而只是呈现用于说明的目的。

[0058] 实施例1.低堆积密度沸石组合物的制备

[0059] 描述了一种制备500g干粉投入的典型批量大小的方法。

	制剂	wt%	注释
	1. Zeolyst CBV8014	57	沸石
	2. Kamin PolyGloss 90	25	高岭土
[0060]	3. Disperal 23N4 80	10	20% 溶液(胶质溶胶)
	4. 玉米淀粉	4	
	5. 纤维素, 微晶	4	Alfa#A17730
	6. 水	根据适当面团稠度的需要	

[0061] 使用下面的过程确定水的量。分别地,制作小的测试批次以确定形成合适面团所需的水的量。由于沸石批次中的可变性和或起始原料中的湿度水平,水的量可变化。缓慢加入水直至形成坚硬面团。其应该是面包面团或可行模塑粘土的稠度。一旦达到所需的稠度,可基于在测试批次中使用的水的量确定在较大容量批次中所需的水的量。

[0062] 为了制备较大容量批次,仅混合干成分,确定打碎任何小的硬块,因为较大的团聚体可在后面的挤出过程中产生干扰。

[0063] 混合的干燥粉末通过2或3mm筛过筛。在低速下混合时,加入两种液体、氧化铝胶体溶胶和水。将所述混合物混合直至面团已经完全形成。

[0064] 正如在挤出技术领域技术人员已知的,有多种系统用于面团挤出。催化剂应是直径约1/8"(3.2mm)且长度可为约1cm。

[0065] 然后将挤出的小球煅烧以燃尽牺牲性有机化合物并形成粘合剂。将实验室炉程序化为一分钟10度的斜率,最高温度为550℃,并在550℃下保持8小时。温度优选不高于700℃,以避免由沸石热降解引起的催化剂损坏。在环境空气气氛下具有缓慢的空气流动或交

换下使用静态烤箱。通过空气氧化燃烧在沸石催化剂前体上留下的有机成孔剂和任何氨。煅烧后,挤出物是亮白色的,且在有机碳残留物上没有留下黑暗区域。将挤出物冷却、筛分灰尘并转入瓶中储存直至使用。批量被取样用于实验室测试和QC资格。

[0066] 图1是根据上述步骤制备的低堆积密度沸石组合物的照片。挤出物显示了高水平的大孔和介孔和比商购ZSM-5沸石催化剂明确较小的稠密和更多的孔,如在图2的照片中示出的。所述低密度沸石组合物的压碎强度为1-1.5lb/mm,紧密堆积密度为25-40lb/ft³,BET表面积为300-350m²/g,平均孔隙度为0.4mL/g(对于<2000 Å的孔),且平均孔直径为50-100 Å。

[0067] 实施例2.BTX催化剂活性测试实验

[0068] 一般催化剂设置

[0069] 在立式反应器系统中进行实验。立式反应器系统具有结合到单个催化反应器或串联的多个催化反应器的间歇热解器。催化反应器之后是冰冻的冷凝器和气-液分离器。

[0070] 原始燃料和工艺水被收集&分离。通过使用压缩机将来自冷凝器的轻气体再循环返回到催化反应器中。轻气体再循环至BTX反应器中的流速为大约3-4CFH。所述单元在7-8psi之间操作且通过在冷凝器后面放置的电磁阀装置控制压力。随着反应的进行,超过8psi的反应器中累积的轻气体被排放到排气中。

[0071] 没有测量这些净化的轻气体的流速。

[0072] 当需要时可用串联的多个反应器代替单个反应器。在这样的多个反应器中的催化剂可为相同催化剂或不同催化剂。当使用多个反应器时,它们可在相同温度或不同温度下进行操作。当使用多个催化反应器时,来自每个反应器的流出物被冷凝,液体产物被分离且不可冷凝的气态产物被引入后续催化反应器中用于进一步燃料生产。

[0073] 具有单个反应器构型的间歇热解器用于评估上面提到的具有轻气体再循环的BTX催化剂。在该工作中使用的生物质是含湿量为7.5%的研磨的玉米穗轴。热解室通常装载200g的玉米穗轴。生物质的热解在225-425℃下在4小时中发生,在该过程中共试剂也运行。该单元在425℃下没有任何共试剂下运行额外的一小时,以驱除在热解室和催化反应器中的任何残留物。

[0074] 将二甲醚(DME)用作与来自热解器的热解蒸汽一起的共试剂。其他可使用的共试剂为烃例如含C1-C7碳的烃、氧化烃例如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、山梨醇、异山梨醇、乙酸、丙酮、甘油。共试剂可以是单一化合物或多种化合物的混合物。共试剂、热解蒸汽和再循环气体在进入催化反应器之前被预混合和预加热。在任何时候N₂(0.1SCFH下)用作载气以帮助驱动热解蒸汽进入催化反应器。在N₂进入热解室之前将其预加热至300℃。生物质的热解在225-425℃下在4小时中发生,在该过程中共试剂也运行。该单元在425℃下没有任何共试剂下运行额外的一小时,以驱除在热解室和催化反应器中的任何残留物。

[0075] 将热解蒸汽和共试剂转化为烃的催化反应器装载有130g BTX催化剂用于每一组实验。在一组实验完成后(即,约3天的试验后)中,将催化剂除去并使其经受人工再生,从该过程中推理出焦炭信息。因此,对于这4个运行的组,燃烧焦炭的量是累积的。冷凝器的输出物是燃料和工艺水,其被分离、测量&经受进一步分析。

[0076] 对于燃料组成,用GC和GCMS分析未加工的和蒸馏的燃料。对于未加工的和蒸馏的燃料实施密度测试。对于各实验,然后计算%燃料产率为得到的未加工的燃料的量(以克

计)除以总投入(以克计,生物质+共试剂)。在每个运行后,收集热解室的生物炭并称重。然后计算%生物炭为剩余的炭的重量(以克计)除以投入的生物质(以克计,通常200g)。在4个实验组后,从反应器中移除催化剂,并将催化剂人工再生。在静态烘箱中在550℃下再生催化剂8小时。从催化剂再生前后催化剂的重量推导燃烧后的焦炭的量。然后可计算基于催化剂或投入生物质的%焦炭。

[0077] 使用低密度BTX催化剂组合物的催化作用

[0078] 在该实施例中使用的BTX催化剂是按照实施例1中的描述制备并用作由来自生物质热解的气态组分转化为苯、甲苯和二甲苯(BTX)馏分的转化中的催化剂。它具有57%的沸石ZSM-5材料。剩下的材料是高岭土和氧化铝粘合剂。该催化剂的表面积为250-350m²/g。该催化剂的紧密堆积密度为0.57g/cm³。图1中示出了根据本发明的催化剂挤出物的放大图片。微观图片表明,当与商业催化剂相比材料是松散堆积的且在挤出催化剂中除ZSM-5微孔外存在大孔和介孔。

[0079] 按照实施例2中的描述实施三个实验,之后将催化剂从反应器中移除并再生。下表中示出了两个这样的实验组。在一个四个实验的组中,不再循环轻气体。在另一个实验组中与实施例2相似再循环轻气体。下表中示出了得到的燃料和焦炭的量。

[0080]

使用的 催化剂	催化剂 中 ZSM5 含量	轻气体 再循环 (是/ 否)	VRS 运行 #	运行时间	DME 进料, 克	产生 的燃 料 mL	%产率(输 出重量/输 入重量) *100	炭, 克
Cool planet 催 化剂 (1/8 英 寸 挤 出 物)	57%	否	第 1 天, VRS128	12/14/2011	228	88	17.3%	60
			第 2 天, VRS129	12/15/2011	230	86	16.8%	64
			第 3 天, VRS130	12/16/2011	230	79	15.4%	58.5
Cool planet 催 化剂 (1/8 英 寸 挤 出 物)	57%	是	第 1 天, VRS 290	3/20/2013	202	78	16.3%	56
			第 2 天, VRS 291	3/21/2013	199	97	20.4%	53
			第 3 天, VRS 292	3/22/2013	199	97	20.4%	53

[0081] 从上表可以看出,由于再循环或空速变化,轻气体再循环入BTX反应器中有助于提高液体燃料产率。图3中显示了使用该低堆积密度催化剂得到的液体燃料的典型GCMS光谱。该光谱显示了燃料富含芳族化合物。其也显示了较低比例的杜烯。所形成的杜烯的量计算为在液体燃料中1.79wt%。非常需要较低的杜烯水平。

[0082] 使用高密度BTX催化剂的对比实施例

[0083] 在该实施例中使用的BTX催化剂是商业BTX催化剂,其是1/8英寸直径和约1cm长挤出的催化剂。其具有80%沸石ZSM-5材料。剩余的期望是氧化铝粘合剂。该催化剂的堆积密度为0.65-0.75g/cm³。该催化剂的表面积为375-425m²/g。图2中示出了催化剂挤出物的放大图片。该催化剂的微观图片显示了该材料是紧密堆积的且在挤出催化剂中不含大孔。

[0084] 在催化剂从反应器中移除和再生之前按照实施例2实施三个实验。下表中示出了得到的燃料和焦炭的量。

[0085]

使用的催化剂	催化剂中ZSM5含量	轻气体再循环(是/否)	VRS运行#	运行时间	DME进料,克	产生的燃料mL	%产率(输出重量/输入重量)*100	炭,克
商业催化剂 (1/8英寸挤出物)	80%	是	第1天, VRS 286	3/14/2013	194	86	18.3%	56
			第2天, VRS 287	3/15/2013	201	78	16.3%	54
			第3天, VRS 288	3/18/2013	195	84	17.9%	58

[0086] 图4中示出了使用这样的商业BTX催化剂的液体燃料的典型的GCMS光谱。所得到的燃料显著富含芳族化合物。其也显示了在液体燃料中杜烯的存在并计算为10.96wt%。在芳族液体燃料中较高的杜烯水平是不需要的。

[0087] 如本文所用,术语“生物质”包括任何衍生于植物源或从植物源轻易得到的材料。这样的材料可包括但不限于:(i)植物产品,如树皮、树叶、树枝、树桩、硬木片、软木片、葡萄浮石(grape pumice)、甘蔗渣、柳枝稷;和(ii)小球材料,例如草、木材和干草小球,作物产品,例如玉米、小麦和洋麻。该术语也包括种子如蔬菜种子、果实种子和豆科植物种子。

[0088] 术语“生物质”也可包括:(i)废物产品,包括动物粪便例如来自家禽的粪便等;(ii)商业或循环使用的材料,包括塑料、纸、纸浆、硬纸板、锯屑、木材残余物、木材刨花和布;(iii)城市废物包括污水废物;(iv)农业废物,如椰子壳、山核桃壳、杏仁壳、咖啡渣;和(v)农业饲料产品,如稻草、麦秸、稻壳、玉米杆(com stover)、玉米秸秆(com straw)和玉米穗轴。

[0089] 单数形式“一个(a)”、“一个(an)”和“这(the)”包括单数形式,除非文中另有明确说明。

[0090] 如本文所用,术语“约”在本文中用于指大约、大致、左右或附近。当术语“约”与一个数值范围一起使用时,它通过在其所提出的范围之上或之下延伸边界修饰所述范围。

[0091] 尽管在上述实例实施方案中已描述和说明了本发明,应理解的是仅通过实例提出了本发明,和可进行本发明实施细节的许多改变而不偏离本发明的精神和范围,本发明的精神和范围仅通过下面的权利要求限制。其他实施方案在下面的权利要求内。

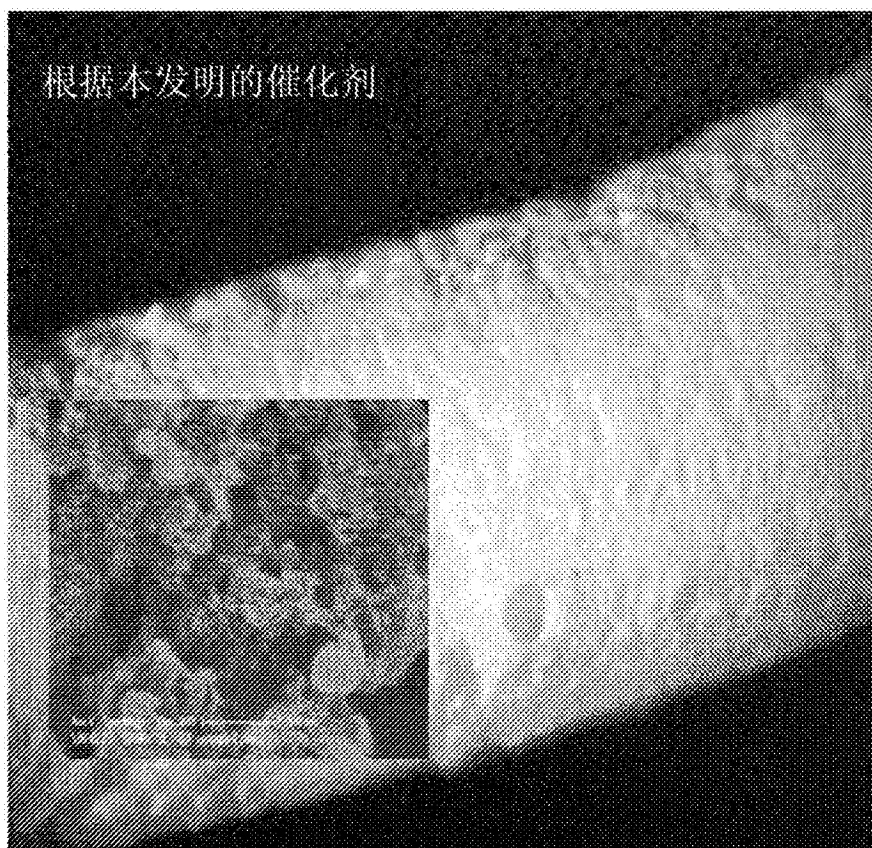


图1

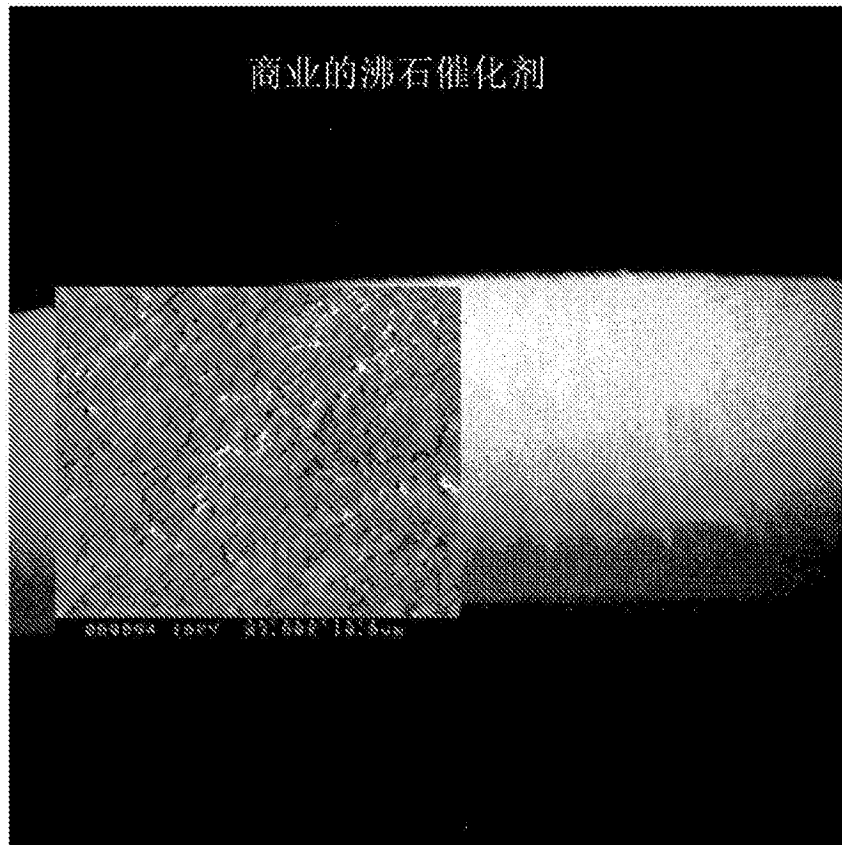


图2

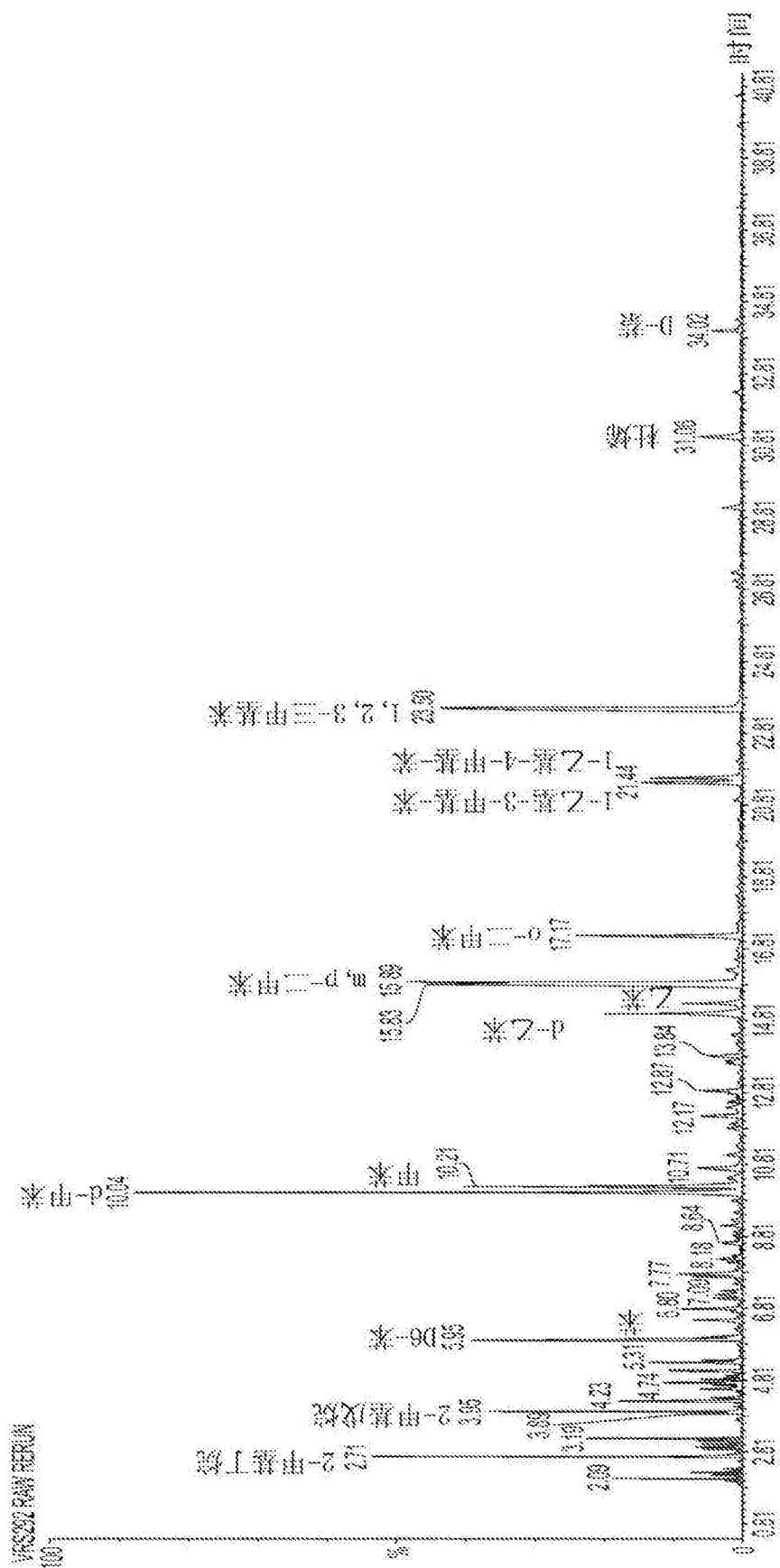


图3

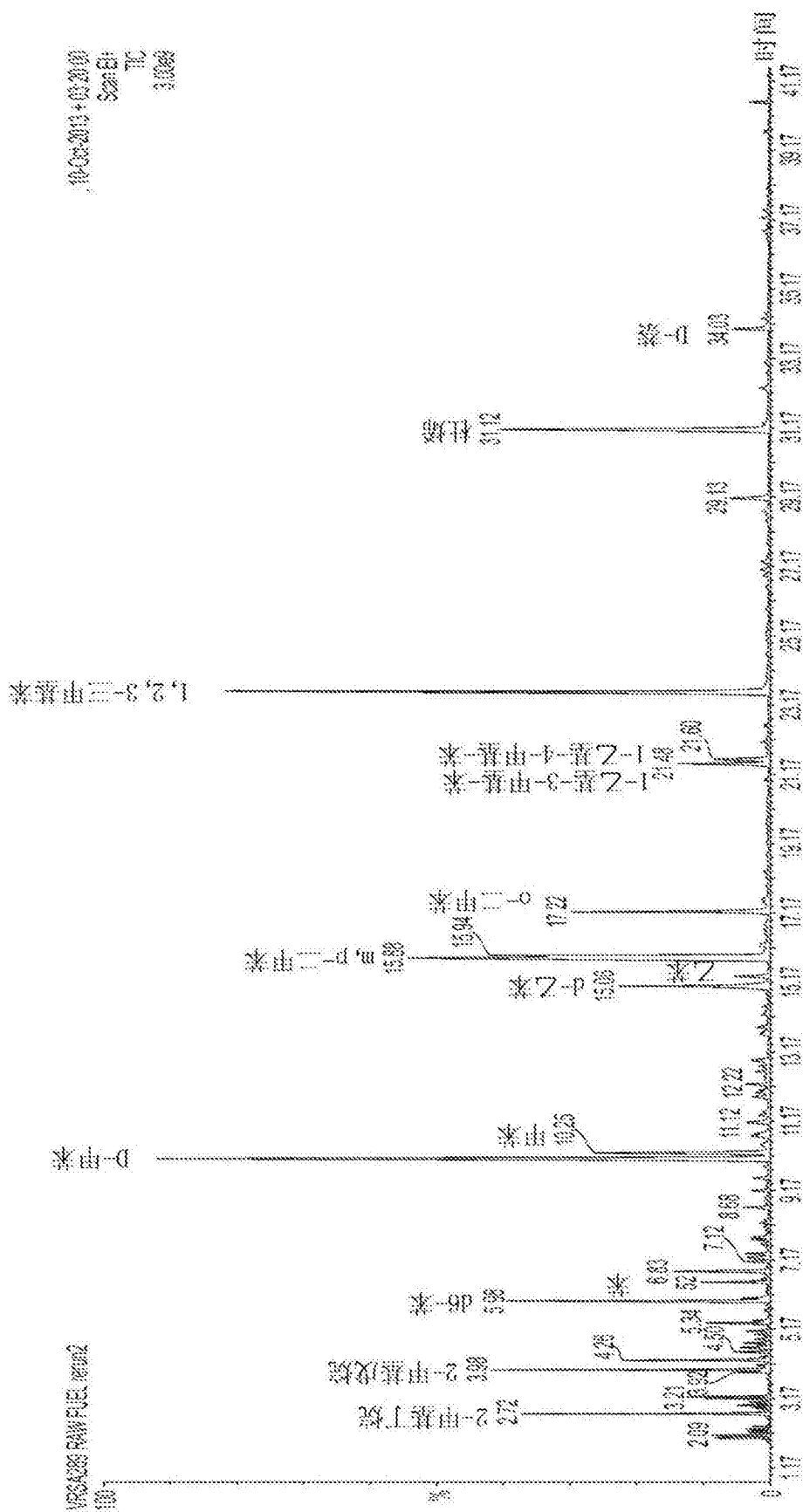


图4

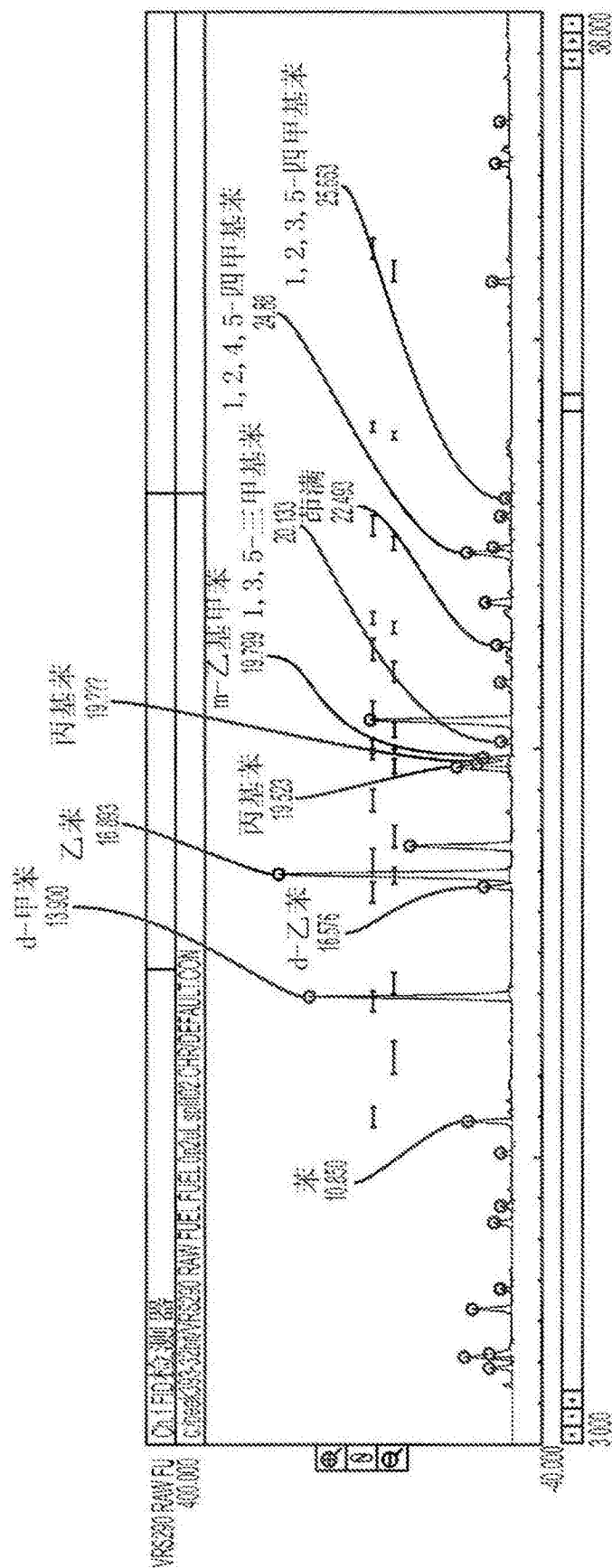


图5B