



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104755591 A

(43) 申请公布日 2015. 07. 01

(21) 申请号 201380056979. 8

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 10. 24

C10G 1/06(2006. 01)

(30) 优先权数据

C08H 7/00(2006. 01)

61/720, 747 2012. 10. 31 US

C08H 8/00(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C10G 3/00(2006. 01)

2015. 04. 30

C08L 1/08(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/066653 2013. 10. 24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/070585 EN 2014. 05. 08

(71) 申请人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

(72) 发明人 J·B·鲍威尔 K·A·约翰逊

G·C·康普林 E·J·邓顿

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 汪宇伟

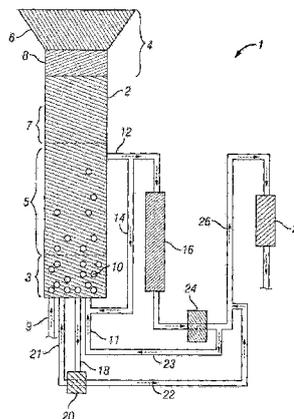
权利要求书2页 说明书26页 附图1页

(54) 发明名称

用于在纤维素生物质固体的水热消解过程中加工木质素的方法和系统

(57) 摘要

纤维素生物质固体的消解可能由于木质素从其中释放而被复杂化。用于消解纤维素生物质固体的方法可包括：在消解溶剂中提供纤维素生物质固体；将所述纤维素生物质固体至少部分转化为包含木质素的酚类物质液相、包含衍生自纤维素生物质固体的醇组分的水相，和任选的轻质有机物相；以及使所述酚类物质液相与所述水相分离。



1. 一种方法,其包括:
在消解溶剂中提供纤维素生物质固体;
将所述纤维素生物质固体至少部分转化为包含木质素的酚类物质液相、包含衍生自所述纤维素生物质固体的醇组分的水相,和任选的轻质有机物相;和
使所述酚类物质液相与所述水相分离。
2. 一种方法,其包括:
在消解溶剂中提供纤维素生物质固体;
在氢和加氢催化浆料催化剂的存在下加热所述纤维素生物质固体和所述消解溶剂,由此形成包含木质素的酚类物质液相、包含衍生自所述纤维素生物质固体的醇组分的水相,和任选的轻质有机物相,使用向上定向的流体流动将所述浆料催化剂至少部分分布于所述纤维素生物质固体中,且在所述酚类物质液相形成时所述浆料催化剂的至少一部分在其中积聚;以及
使所述酚类物质液相与所述水相分离。
3. 一种方法,其包括:
在水热消解单元中提供纤维素生物质固体、消解溶剂、氢和加氢催化浆料催化剂;
在水热消解单元中加热所述纤维素生物质固体,由此形成包含木质素的酚类物质液相、包含衍生自纤维素生物质固体的醇组分的水相,和任选的轻质有机物相,在所述酚类物质液相形成时所述浆料催化剂的至少一部分在其中积聚;
使所述酚类物质液相与所述水相分离;
至少部分解聚所述酚类物质液相中的木质素;以及
在至少部分解聚所述酚类物质液相中的木质素之后,从所述酚类物质液相中移出所述浆料催化剂。
4. 根据权利要求 3 所述的方法,其还包括:
在使所述酚类物质液相与所述水相分离之后,从所述水相的至少一部分中至少部分分离所述醇组分。
5. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的方法,其中所述醇组分由可溶性碳水化合物的催化还原反应形成,所述可溶性碳水化合物衍生自所述纤维素生物质固体。
6. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的方法,其中所述醇组分包括一元醇、二醇、三醇,或它们的任意组合,优选二醇。
7. 根据权利要求 1-6 中任一项所述的方法,其中在分离酚类物质液相之后,保持所述水相的至少一部分与纤维素生物质固体在一起。
8. 根据权利要求 1-7 中任一项所述的方法,其还包括:
将水相的至少一部分循环通过纤维素生物质固体。
9. 根据权利要求 1-8 中任一项所述的方法,其还包括:
至少部分解聚所述酚类物质液相中的木质素。
10. 根据权利要求 1-9 中任一项所述的方法,其中至少部分解聚木质素包括在分子氢和加氢催化催化剂的存在下将所述酚类物质液相加热至至少 270°C 的温度。
11. 根据权利要求 1-10 中任一项所述的方法,其中所述催化剂包括浆料催化剂。
12. 根据权利要求 1-11 中任一项所述的方法,其中酚类物质液相与水相分离之后进行

至少部分解聚木质素。

13. 根据权利要求 1-12 中任一项所述的方法,其还包括:
测量所述酚类物质液相的粘度;和
至少部分解聚木质素,直至已经达到所需粘度。

14. 根据权利要求 1-13 中任一项所述的方法,其中通过至少部分解聚木质素,所述酚类物质液相的粘度降低至多 20%。

15. 根据权利要求 1-14 中任一项所述的方法,其还包括:
在至少部分解聚木质素的同时在酚类物质液相中形成甲醇。

16. 根据权利要求 1-15 中任一项所述的方法,其还包括:
组合甲醇与醇组分。

17. 根据权利要求 1-16 中任一项所述的方法,其还包括:
在所述酚类物质液相与水相分离之后,从所述水相的至少一部分中至少部分分离所述醇组分。

18. 根据权利要求 1 所述的方法,其中将纤维素生物质固体至少部分转化为包含木质素的酚类物质液相、包含衍生自纤维素生物质固体的醇组分的水相和任选的轻质有机物相在分子氢和加氢催化浆料催化剂的存在下在水热消解单元中进行,使用向上定向的流体流动将所述浆料催化剂至少部分分布于所述纤维素生物质固体中。

19. 根据权利要求 18 所述的方法,其中在所述酚类物质液相形成时,所述浆料催化剂的至少一部分在所述酚类物质液相中积聚。

20. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其还包括:
从所述酚类物质液相中移出浆料催化剂,并将所述浆料催化剂返回至纤维素生物质固体。

21. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其还包括:
在从所述酚类物质液相中移出浆料催化剂之前,至少部分解聚酚类物质液相中的木质素。

22. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中从酚类物质液相中移出浆料催化剂和至少部分解聚酚类物质液相中的木质素在水热消解单元外部进行。

23. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其还包括:
从水热消解单元中移出酚类物质液相的至少一部分并将其返回至水热消解单元,酚类物质液相内的木质素在水热消解单元中或在水热消解单元外部至少部分解聚。

用于在纤维素生物质固体的水热消解过程中加工木质素的方法和系统

[0001] 本申请要求 2012 年 10 月 31 日提交的待审的美国临时专利申请系列 No. 61/720, 747 的权益。

技术领域

[0002] 本公开通常涉及纤维素生物质固体的消解 (digestion), 更具体地涉及用于加工可结合纤维素生物质固体的水热消解而获得的包含木质素的酚类物质液相的方法。

背景技术

[0003] 具有商业意义的多种物质可由天然来源 (包括生物质) 制得。就此而言, 纤维素生物质由于其中存在的多种形式的丰富碳水化合物的多功能性而是特别有利的。如本文所用, 术语“纤维素生物质”指含有纤维素的存活的或近期存活的生物材料。存在于高等植物的细胞壁中的木质纤维素材料为世界上最大的碳水化合物来源。通常由纤维素生物质制得的材料可包括例如经由部分消解的纸和制浆木材, 以及通过发酵的生物乙醇。

[0004] 植物细胞壁分为两个部分: 初生细胞壁和次生细胞壁。初生细胞壁提供用于扩大细胞的结构支撑, 并含有三种主要的多糖 (纤维素、果胶和半纤维素) 和一组糖蛋白。在细胞结束生长之后产生的次生细胞壁也含有多糖, 并通过共价交联至半纤维素的聚合木质素加强。半纤维素和果胶通常丰富存在, 但是纤维素是主要的多糖和最丰富的碳水化合物来源。与纤维素共存的成分的复杂混合物可使得其加工困难, 如下文所述。特别地, 木质素可为尤其难以处理的成分。

[0005] 显著关注开发衍生自可再生资源的化石燃料替代品。就此而言, 纤维素生物质由于其丰度和其中存在的各种成分 (特别是纤维素和其他碳水化合物) 的多功能性而获得特别的关注。尽管具有前景和强烈关注, 但生物基燃料技术的发展和实施较缓慢。现有技术迄今为止生产具有低能量密度 (例如生物乙醇) 和 / 或与现有发动机设计和运输基本设施不完全相容 (例如甲醇, 生物柴油、Fischer-Tropsch 柴油、氢气和甲烷) 的燃料。此外, 常规生物基方法已生产难以进一步加工的在稀释水溶液 (>50 重量%的水) 中的中间体。用于将纤维素生物质加工成与化石燃料具有类似组成的燃料共混物的能量有效且成本有效的方法对于解决前述问题等是高度希望的。

[0006] 当将纤维素生物质转化成燃料共混物和其他材料时, 其中的纤维素和其他复杂碳水化合物可被萃取并转变成更简单的有机分子, 所述更简单的分子可在之后进一步重整。发酵为可将来自纤维素生物质的复杂碳水化合物转化为更可用的形式的一种过程。然而, 发酵过程通常缓慢, 需要大体积的反应器和高稀释条件, 并产生具有低的能量密度的初始反应产物 (乙醇)。消解为可将纤维素和其他复杂碳水化合物转化为更可用的形式的另一方式。消解过程可将纤维素生物质内的纤维素和其他复杂碳水化合物分解成适于通过下游重整反应而进一步转换的更简单的可溶性碳水化合物。如本文所用, 术语“可溶性碳水化合物”指在消解过程中变得溶解的单糖或多糖。尽管理解消解纤维素和其他复杂碳水化合

物,并将简单的碳水化合物进一步转换成表示存在于化石燃料中的那些的有机化合物背后的基础化学,但仍然没有开发适于将纤维素生物质转化为燃料共混物的高产率且能量有效的消解过程。就此而言,与使用消解和其他过程将纤维素生物质转化为燃料共混物相关的最基本的要求是引起转化所需的能量输入不应大于产物燃料共混物的可得能量输出。该基本要求导致多个次生问题,所述多个次生问题共同呈现迄今为止未解决的巨大工程挑战。

[0007] 与使用消解以能量有效且成本有效的方式将纤维素生物质转化为燃料共混物相关的问题不仅复杂,而且完全不同于在纸和制浆木材工业中所通常使用的消解过程中遇到的那些问题。由于在纸和木质纸浆工业中的纤维素生物质消解的目的在于保留固体材料(例如木浆),通常在低温(例如小于约 100°C)下进行不完全消解达相当短的时间段。相比之下,适用于将纤维素生物质转化为燃料共混物和其他材料的消解过程理想地构造为通过以高通量的方式尽可能多地溶解原始纤维素生物质装料而使产率达到最大。纸和制浆木材消解过程也通常在纸浆形成之前从原纤维素生物质中去除木质素。尽管与形成燃料共混物和其他材料相关而使用的消解过程可同样在消解之前去除木质素,但这些额外的过程步骤可影响生物质转化过程的能量效率和成本。在高转化率纤维素生物质消解过程中木质素的存在可能特别地成问题。

[0008] 据信经由常规改进纸和制浆木材消解过程而制备用于燃料共混物和其他材料中的可溶性碳水化合物由于多种原因而不是经济可行的。就通量的角度而言,简单地进行纸和制浆木材工业的消解过程达更长的时间段以制备更多的可溶性碳水化合物是不希望的。使用消解促进剂(如强碱、强酸或亚硫酸盐)来加速消解速率可能由于后加工分离步骤和可能的保护下游部件免于这些试剂的需要而增加过程成本和复杂性。通过增加消解温度而加速消解速率可能由于在提高的消解温度下(特别是在增长的时间段内)可能发生的可溶性碳水化合物的热降解而实际上降低产率。一旦通过消解制得,可溶性碳水化合物为非常反应性的,并可快速降解而产生聚焦糖(caramelans)和其他重质馏分降解产物,尤其是在更高的温度条件下(如约 150°C 以上)。就能量效率的角度而言,使用更高的消解温度也可能是不希望的。这些难点中的任意者可破坏衍生自纤维素生物质的燃料共混物的经济可行性。

[0009] 可防止可溶性碳水化合物热降解的一种方式使可溶性碳水化合物经受一个或多个催化还原反应,所述一个或多个催化还原反应可包括氢化和/或氢解反应。通过进行一个或多个催化还原反应而稳定可溶性碳水化合物可允许纤维素生物质的消解在更高温度下发生(这在不过度牺牲产率的情况下是不可能的)。取决于所用的反应条件和催化剂,由于对可溶性碳水化合物进行一个或多个催化还原反应而形成的反应产物可包含一种或多种醇官能团,特别地包括三醇、二醇、一元醇和它们的任意组合,其中的一些也可包括残余羰基官能团(例如醛或酮)。这种反应产物比可溶性碳水化合物更加热稳定,并可易于通过进行一个或多个下游重整反应而转换为燃料共混物和其他材料。另外,前述类型的反应产物为其中可进行水热消解的良好溶剂,由此促进作为其反应产物的可溶性碳水化合物的溶解。尽管消解溶剂也可促进木质素的溶解,但材料由于其差的溶解度和沉淀倾向而仍然难以有效加工。

[0010] 可溶性碳水化合物可形成并转化为更稳定的化合物的特别有效的方式是通过在存在分子氢和能够活化分子氢的浆料催化剂(在本文也称为“氢活化催化剂”或“加氢催化

催化剂”)的情况下进行纤维素生物质的水热消解。即,在这种方法(本文称为“原位催化还原反应过程”)中,纤维素生物质的水热消解和由其产生的可溶性碳水化合物的催化还原可在相同容器中发生。如本文所用,术语“浆料催化剂”指包含流动移动的催化剂粒子的催化剂,所述催化剂粒子可经由气体流动、液体流动、机械搅拌或它们的任意组合而至少部分悬浮于流体相中。如果浆料催化剂足够好地分布于纤维素生物质中,则即使在促进降解的热条件下,在水热消解过程中形成的可溶性碳水化合物也可在具有显著降解的机会之前被拦截并转化为更稳定的化合物。在未实现足够的催化剂分布的情况下,通过原位催化还原反应过程而产生的可溶性碳水化合物在具有遇到催化位点并发生溶解反应的机会之前可能仍然降解。就能量效率的角度而言,原位催化还原反应过程也可为特别有利的,因为纤维素生物质的水热消解为吸热过程,而催化还原反应为放热的。因此,可利用通过一个或多个原位催化还原反应而产生的过量的热来驱动水热消解,且发生热传递损失的机会较小,由此降低进行消解所需的额外的热能输入的量。

[0011] 与将纤维素生物质加工成燃料共混物和其他材料相关的另一问题是由对纤维素生物质装料至可溶性碳水化合物的高转化百分比的需要所产生。具体而言,随着纤维素生物质固体消解,它们的尺寸逐渐减小至它们可变得流动移动的程度。如本文所用,流动移动的纤维素生物质固体,特别是尺寸为约 3mm 或更小的纤维素生物质固体称为“纤维素生物质细料”。纤维素生物质细料可被传输出用于转化纤维素生物质的系统的消解区域,并进入其中固体为不需要的并可有害的一个或多个区域。例如,纤维素生物质细料具有堵塞催化剂床、传递管线、阀门等的可能性。此外,尽管尺寸小,但纤维素生物质细料可占纤维素生物质装料的较大部分,如果不将它们进一步转化为可溶性碳水化合物,则可能影响获得令人满意的转化百分比的能力。由于纸和制浆木材工业的消解过程以相对较低的纤维素生物质转化百分比进行,因此据信更少量的纤维素生物质细料将会产生,并对那些消解过程具有更小的影响。

[0012] 除了所需的碳水化合物之外,可能难以以能量有效且成本有效的方式进行处理的其他物质可能存在于纤维素生物质内。含硫和/或含氮氨基酸或其他催化剂毒物可能存在于纤维素生物质中。如果不去除,则这些催化剂毒物可影响用于稳定可溶性碳水化合物的一个或多个催化还原反应,由此导致用于催化剂再生和/或更换的过程停工,并在重新开始过程时降低总体能量效率。该问题对于原位催化还原反应过程是特别显著的,在催化还原反应过程中,至少在不显著增加过程复杂性和成本的情况下,存在解决催化剂毒物的存在的极少机会。如上所述,如果不在开始消解之前去除木质素,则木质素也可能特别难以处理。在纤维素生物质加工过程中,存在于纤维素生物质中的显著量的木质素可导致加工设备的污染,从而可能导致昂贵的系统停工。显著的木质纤维素量也可导致实现纤维素生物质至可用物质的相对较低的转化率(以每单位重量的原料计)。

[0013] 由如上可见,纤维素生物质至燃料共混物和其他材料的有效转化是显示极大的工程挑战的复杂问题。本公开解决了这些挑战,也提供了相关的优点。

发明内容

[0014] 本公开通常涉及纤维素生物质固体的消解,更具体地涉及用于加工可结合纤维素生物质固体的水热消解而获得的包含木质素的酚类物质液相的方法。

[0015] 在一些实施方案中,提供了方法,其包括:在消解溶剂中提供纤维素生物质固体;将所述纤维素生物质固体至少部分转化为包含木质素的酚类物质液相、包含衍生自纤维素生物质固体的醇组分的水相,和任选的轻质有机物相;以及使所述酚类物质液相与所述水相分离。

[0016] 在一些实施方案中,提供了方法,其包括:在消解溶剂中提供纤维素生物质固体;在氢和加氢催化浆料催化剂的存在下加热所述纤维素生物质固体和消解溶剂,从而形成包含木质素的酚类物质液相、包含衍生自纤维素生物质固体的醇组分的水相,和任选的轻质有机物相,使用向上定向的流体流动将浆料催化剂至少部分分布于纤维素生物质固体中,且当酚类物质液相形成时浆料催化剂的至少一部分在其中积聚;以及使酚类物质液相与水相分离。

[0017] 在一些实施方案中,提供了方法,其包括:在水热消解单元中提供纤维素生物质固体、消解溶剂、氢和加氢催化浆料催化剂;在水热消解单元中加热所述纤维素生物质固体,由此形成包含木质素的酚类物质液相、包含衍生自纤维素生物质固体的醇组分的水相,和任选的轻质有机物相,在所述酚类物质液相形成时所述浆料催化剂的至少一部分在其中积聚;使所述酚类物质液相与所述水相分离;至少部分解聚所述酚类物质液相中的木质素;以及在至少部分解聚所述酚类物质液相中的木质素之后,从所述酚类物质液相中移出所述浆料催化剂。

[0018] 当阅读如下实施方案的描述时,本公开的特征和优点对于本领域普通技术人员而言将容易显而易见。

附图说明

[0019] 包括如下附图以说明本公开的某些方面,不应被看作排他的实施方案。如受益于本公开的本领域普通技术人员可想到,所公开的主题能够进行相当多的形式和功能的修改、改变、组合和替代。

[0020] 图 1 显示了示例性生物质转化系统的示意图,其中酚类物质液相可形成并被进一步加工。

具体实施方式

[0021] 本公开通常涉及纤维素生物质固体的消解,更具体地涉及用于加工可结合纤维素生物质固体的水热消解而获得的包含木质素的酚类物质液相的方法。

[0022] 在本文描述的实施方案中,纤维素生物质固体的消解速率可在消解溶剂的存在下加速。在一些情况中,消解溶剂可保持在高压下,所述高压可在升高至消解溶剂的正常沸点以上时保持消解溶剂为液态。尽管就通量的角度而言在高温和高压条件下纤维素生物质固体的更快速的消解速率可为所需的,但可溶性碳水化合物可在高温下易于降解,如上所述。如上进一步所述,解决水热消解过程中可溶性碳水化合物的降解的一种方式是通过进行原位催化还原反应过程,以在形成可溶性碳水化合物之后尽可能快地将它们转化为更稳定的化合物。

[0023] 尽管通过原位催化还原反应过程消解纤维素生物质固体至少由于上述原因而是特别有利的,成功进行这种联合方式在其他方面可能是成问题的。可能遇到的一个显著问

题是在消解的纤维素生物质固体内足够的催化剂分布的问题,因为不充分的催化剂分布可导致可溶性碳水化合物的差的稳定。尽管催化剂可与纤维素生物质固体预混合或共混,并随后经受原位催化还原反应过程,但这些解决方法仍然产生不足的催化剂分布,并呈现显著增加过程复杂性和操作成本的明显工程挑战。相比之下,本发明人发现了一种相对简单且低成本的工程解决方法,通过所述方法,使用流体流动来将浆料催化剂颗粒传送至纤维素生物质固体装料内的间隙空间中,可使浆料催化剂有效分布于纤维素生物质固体内。尽管可使用来自任意方向的流体流动来将浆料催化剂传送至纤维素生物质固体中,但本发明人认为最有效的是由向上定向的流体流动传送浆料催化剂的至少一部分,或至少存在向上定向的流体流动,因为这种流体流动可促进纤维素生物质固体的膨胀,且不利于在纤维素生物质固体的添加和消解过程中所发生的重力诱导的压缩。另外,当存在向上定向的流体流动时,使用机械搅拌或类似的机械搅拌技术的需要降低,否则可需要机械搅拌或类似的机械搅拌技术以获得足够的催化剂分布。

[0024] 使用流体流动以在纤维素生物质固体内分布浆料催化剂的合适的技术描述于各自在 2012 年 6 月 28 日提交的共同所有的美国专利申请 61/665,727 和 61/665,627 (PCT/US2013/048239 和 PCT/US2013/048248) 中。如本文所述,纤维素生物质固体可具有保留通过流体流动而传送的浆料催化剂的至少一些固有倾向,且纤维素生物质固体的至少一部分可定尺寸以更好地促进所述保留。另外,通过使用流体流动,特别是向上定向的流体流动来迫使浆料催化剂积极循环通过消解的纤维素生物质固体的装料可确保足够的浆料催化剂分布,并有利地降低可能在水热消解过程中出现的热梯度。作为另一优点,浆料催化剂的积极循环可解决生成纤维素生物质细料所产生的问题,因为纤维素生物质细料可与浆料催化剂共循环以发生持续消解。

[0025] 如上所述,木质素可为纤维素生物质固体的特别成问题的组分,其在水热消解过程中的存在可能需要以一定方式解决,特别是当木质素含量增长时。木质素增长在其中持续供应并消解纤维素生物质固体的连续操作过程中可特别成问题。在水热消解过程中,木质素可保持不溶或可从消解溶剂中沉淀,任一情况均表现为表面污染的机会。进一步对于木质素处理,本发明人预期由纤维素生物质固体释放的木质素将主要位于与通过可溶性碳水化合物的催化还原而产生的醇组分相同的位置。即,本发明人预期在木质素最终沉淀之前,木质素和醇组分将位于消解介质的同一相中。

[0026] 出乎意料地,尽管在浆料催化剂的存在下通过原位催化还原反应过程而消解纤维素生物质固体(其中纤维素生物质固体持续供应),本发明人发现木质素主要作为酚类物质液相分离,所述酚类物质液相既不完全溶解也不完全沉淀,而是作为高度粘性且疏水的分立的液相形成。在许多情况中,酚类物质液相在含有衍生自纤维素生物质固体的醇组分的水相下方。取决于消解溶剂中水和有机溶剂的比例、流体流动速率、催化剂特性、反应时间和温度等,也有时观察到通常在水相上方的轻质有机物相,其中轻质有机物相的组分也至少部分衍生自生物质中的纤维素材料。存在于轻质有机物相中的组分包括例如所需的醇组分(包括 C₄或更高级的醇),和自缩合产物(如通过酸催化的醇醛缩合反应而获得的那些)。酚类物质液相的形成是特别出乎意料的,因为仅使用单次添加纤维素生物质固体的批量加工通常仅产生轻质有机物和含有醇组分的水相的两相混合物。在测试反应条件下使用经分离的碳水化合物或纤维素获得类似的结果。因此,在衍生自纤维素生物质固体的过量

的木质素量或组分的存在下,衍生自纤维素生物质固体的所需醇组分的至少一部分可位于三相混合物的中间水相中,或位于两相混合物的上相中。该相行为单独表现为显著的工程挑战,因为用于进一步重整水相中的醇组分的系统需要被构造为取决于在水热消解过程中存在的特定条件而取出正确的相。如上所述,水相可与酚类物质液相分离,并且可随后加工水相以重整存在于其中的醇组分。水相的加工可在同时加工轻质有机物相时发生,或者轻质有机物相可分开加工。如下文所述,酚类物质液相的进一步加工也可为有利的,并有助于生物质转化过程的成功。

[0027] 本发明人发现,酚类物质液相的形成显著影响成功进行原位催化还原反应过程的能力,因为酚类物质液相增加了在纤维素生物质固体中分布浆料催化剂的难度。具体而言,本发明人发现浆料催化剂易于被酚类物质液相润湿,并随时间在酚类物质液相中积聚,由此使得催化剂更不可用于在纤维素生物质固体内分布。此外,一旦浆料催化剂已在酚类物质液相中润湿并积聚,该相的高密度和粘度可使得其难以从其中释放浆料催化剂,并且难以使用流体流动而在纤维素生物质固体中再分布浆料催化剂。如果不可获得足够的浆料催化剂准备用于在纤维素生物质固体中分布,则可能发生作为醇组分的可溶性碳水化合物的差的稳定。

[0028] 甚至更显著地,本发明人发现酚类物质液相与浆料催化剂接触极度不利于催化剂寿命。不受限于任何理论或机理,据信高度粘性的酚类物质液相可涂布浆料催化剂并堵塞其中的孔隙空间,由此堵塞浆料催化剂上的催化位点中的至少一部分。此外,本发明人发现酚类物质液相的高粘度导致难以从该相中分离浆料催化剂。因此,开发从酚类物质液相中移出浆料催化剂,将浆料催化剂返回至纤维素生物质固体,并保持催化剂的寿命的有效方式表示待解决的显著问题。

[0029] 作为如上问题的解决方法,本发明人发现,可使用常规液-液分离技术易于使酚类物质液相与水相分离,并且可至少部分解聚酚类物质液相内的木质素以降低所述相的粘度。如本文所用,短语“至少部分解聚”和“解聚至少一部分”及其语法等同形式彼此同义使用。通过降低酚类物质液相的粘度,浆料催化剂可更易于通过液-固分离技术(例如过滤)而从酚类物质液相中分离。一旦分离,则如果需要,可将浆料催化剂返回至纤维素生物质固体或再生。此外,相比于不进行木质素解聚所见,在解聚木质素之后,浆料催化剂通常显示出改进的寿命。保持不受限于任何理论或机理,据信一旦涂布和/或渗透浆料催化剂的酚类物质液相的粘度降低,则酚类物质液相可易于从催化剂颗粒中去除,由此再次暴露催化位点中的至少一些。此外,据信从浆料催化剂的孔隙空间中去除酚类物质液相可在进行浆料催化剂再生时产生降低的焦化量。

[0030] 尽管可使用任何合适的技术来实现酚类物质液相中的木质素的至少部分解聚,但本发明人发现加氢处理显示特定的优点。具体而言,本发明人发现,通过在分子氢和能够活化分子氢的催化剂的存在下将酚类物质液相加热至至少 250 °C 的温度,木质素充分解聚而实现前述优点。加氢处理可有利地利用已在酚类物质液相内积聚的浆料催化剂。甚至更显著地,用于实现木质素解聚的如上加氢处理条件类似于用于再生能够活化分子氢的催化剂的那些条件。因此,加氢处理可有利地用于双重实现木质素解聚和积聚的浆料催化剂的再生。

[0031] 相比于加工酚类物质液相和水相的混合物,在加氢处理过程中加工经分离的酚类

物质液相可为有利的。具体而言,加氢处理过程的高温条件可使水相的至少一部分或其中的成分挥发,由此产生显著的压力增加。相比之下,通过加工经分离的酚类物质液相,加氢处理可在显著更低的总压力下进行。

[0032] 作为通过加氢处理而至少部分解聚酚类物质液相的另一益处,本发明人发现当将该相加热至至少约 250°C 的温度时产生显著量的甲醇。不受限于任何理论或机理,据信由于木质素聚合物主链上的酚甲醚中的至少一些的裂解而发生甲醇形成。甲醇的形成表现为显著的过程优点,因为其包含可通过如用于进一步重整醇组分的那些的下游重整反应而转换为燃料共混物和其他材料的原材料。因此,由酚类物质液相产生的甲醇可与通过可溶性碳水化合物化合物的催化还原而产生的醇组分组合,以用于进一步重整。任选地,甲醇可分开加工或者以相同的方式使用。无论如何,甲醇的形成有利地允许更大重量百分比的原始纤维素生物质固体被转换为可用的材料。

[0033] 如果需要,则除了甲醇之外,由木质素解聚所产生的酚类化合物和其他小分子也可与由纤维素生物质固体产生的醇组分组合。任选地,酚类化合物或其他小分子可与醇组分分开加工。以前述方式加工酚类化合物和其他小分子可再次增加起始纤维素生物质固体的使用,并允许制得定制燃料共混物。

[0034] 除非另外指明,应理解在本文的描述中术语“生物质”或“纤维素生物质”的使用指“纤维素生物质固体”。固体可为任何尺寸、形状或形式。纤维素生物质固体可以以这些固体尺寸、形状或形式中的任意种天然存在,或者它们可在水热消解之前被进一步加工。在一些实施方案中,在水热消解之前,纤维素生物质固体可被切碎、研磨、切碎、粉碎等,以产生所需的尺寸。在一些或其他实施方案中,在水热消解发生之前,可洗涤纤维素生物质固体(例如使用水、酸、碱,它们的组合等)。

[0035] 在实施本实施方案时,可使用任意类型的合适的纤维素生物质来源。合适的纤维素生物质来源可包括,例如,林业残渣、农业残渣、草本材料、城市固体废弃物、废纸和再生纸、纸浆和造纸厂残渣,以及它们的任意组合。因此,在一些实施方案中,合适的纤维素生物质可包括,例如,玉米秸秆、稻草、蔗渣、芒草、高粱残渣、柳枝稷、竹、水葫芦、硬木、硬木片、硬木浆、软木、软木片、软木浆,以及它们的任意组合。叶、根、种子、茎、外皮等可用作纤维素生物质的来源。纤维素生物质的普通来源可包括,例如,农业废物(例如玉米秆、稻草、种子外壳、甘蔗剩余物、坚果壳等)、木质材料(例如木材或茎皮、锯屑、木材废料、碾磨碎片等)、城市废弃物(例如废纸、庭院堆肥或废物等)和能源作物(例如白杨、杨柳、柳枝稷、苜蓿、草原须芒草(prairie bluestem)、玉米、大豆等)。可基于例如如下考虑来选择纤维素生物质:纤维素和/或半纤维素含量、木质素含量、生长时间/季节、生长位置/运输成本、生长成本、收割成本等。

[0036] 可存在于纤维素生物质固体中的示例性碳水化合物包括,例如,糖、糖醇、纤维素、木质纤维素、半纤维素和它们的任意组合。在各个实施方案中,一旦根据本文描述的实施方案通过水热消解产生可溶性碳水化合物,则可溶性碳水化合物可转换为包含醇组分的更稳定的反应产物,所述醇组分可包括一元醇、二醇、三醇或它们的任意组合。如本文所用,术语“二醇”指含有两个醇官能团、两个醇官能团和羰基官能团,或它们的任意组合的化合物。如本文所用,术语“羰基官能团”指醛官能团或酮官能团。在一些实施方案中,二醇可占反应产物的显著部分。尽管二醇可占反应产物的显著部分,但应认识到其他醇(例如包括三醇和

一元醇)也可存在。此外,这些醇中的任意者还可包含羰基官能团。如本文所用,术语“三醇”指含有三个醇官能团、三个醇官能团和羰基官能团,和它们的任意组合的化合物。如本文所用,术语“一元醇”指含有一个醇官能团、一个醇官能团和羰基官能团,和它们的任意组合的化合物。

[0037] 如本文所用,术语“酚类物质液相”指包含液化木质素的流体相。在一些实施方案中,例如取决于木质素浓度和其他组分的存在,酚类物质液相可比水更稠密,但其也可比水密度更小。

[0038] 如本文所用,术语“醇组分”指由衍生自纤维素生物质固体的可溶性碳水化合物的催化还原反应而形成的一元醇、二醇、三醇或它们的任意组合。

[0039] 如本文所用,术语“轻质有机物相”指通常比水密度更小,并包含有机化合物的流体相。有机化合物可包括经由可溶性碳水化合物的催化还原而形成的醇组分的至少一部分,所述醇组分可包括C₄或更高级的醇及其自缩合产物。

[0040] 在一些实施方案中,本文描述的方法可包括:在消解溶剂中提供纤维素生物质固体;将所述纤维素生物质固体至少部分转化为包含木质素的酚类物质液相、包含衍生自纤维素生物质固体的醇组分的水相,和任选的轻质有机物相;以及使所述酚类物质液相与所述水相分离。

[0041] 在一些实施方案中,醇组分可通过可溶性碳水化合物的催化还原反应而形成,其中可溶性碳水化合物衍生自纤维素生物质固体。在一些实施方案中,醇组分可包括一元醇、二醇、三醇,或它们的任意组合。在一些实施方案中,醇组分可包含二醇。纤维素生物质含有大约50重量%的水,且干燥部分的大约30%包含木质素生物聚合物。因此,纤维素生物质固体含有至多35重量%的纤维素材料(以干重计70重量%的纤维素材料),所述纤维素材料可转化为可溶性碳水化合物和由其衍生的产物(包括二醇)。在一些实施方案中,纤维素生物质固体的至少5重量%可转化为二醇。在其他实施方案中,纤维素生物质固体的至少10重量%可转化为二醇。在一些实施方案中,纤维素生物质固体的5重量%至35重量%之间,纤维素生物质固体的10重量%至30重量%之间,或纤维素生物质固体的5重量%至25重量%之间,或纤维素生物质固体的5重量%至20重量%之间,或纤维素生物质固体的5重量%至15重量%之间,或纤维素生物质固体的10重量%至25重量%之间,或纤维素生物质固体的10重量%至20重量%之间,或纤维素生物质固体的10重量%至15重量%之间可转化为二醇。可使用二醇的分离和再循环来增加消解溶剂的二醇含量。例如,在一些实施方案中,消解溶剂可包含10重量%至90重量%之间的二醇。

[0042] 在各个实施方案中,由纤维素生物质固体产生的可溶性碳水化合物可经由催化还原反应而转化为包含二醇的反应产物,所述催化还原反应由能够活化分子氢的催化剂介导。如各自于2012年10月31日提交的题为“Methods for Production and Processing of a Glycol Reaction Product Obtained from Hydrothermal Digestion of Cellulosic Biomass Solids”和“Methods for Conversion of a Glycol Reaction Product Obtained from Hydrothermal Digestion of Cellulosic Biomass Solids Into a Dried Monohydric Alcohol Feed”的共同所有的美国专利申请61/720,704和61/720,714所述,二醇的产生可显示数个过程优点,特别是对于下游重整反应而言。在其他方面,一元醇的形成可能更有利。在一些实施方案中,催化还原反应可在110℃至300℃之间,或170℃至

300°C之间,或 180°C至 290°C之间,或 150°C至 250°C之间的温度下发生。在一些实施方案中,催化还原反应可在 7 至 13 之间,或 10 至 12 之间的 pH 下发生。在其他实施方案中,催化还原反应可在酸性条件下,如 5 至 7 的 pH 下发生。在一些实施方案中,催化还原反应可在 1 巴(绝对)至 150 巴之间,或 15 巴至 140 巴之间,或 30 巴至 130 巴之间,或 50 巴至 110 巴之间的氢气分压下进行。在一些实施方案中,能够活化分子氢的催化剂可包括浆料催化剂。如上所述,对于与原位催化还原反应过程结合使用,浆料催化剂可为特别有利的。对于不使用原位催化还原反应过程来形成醇组分的实施方案,可使用任意类型的催化剂,包括例如浆料催化剂、固定床催化剂、流化床催化剂等。

[0043] 在一些实施方案中,能够活化分子氢,并进行催化还原反应的催化剂可包括单独的或与促进剂一起的金属(例如 Cr、Mo、W、Re、Mn、Cu、Cd、Fe、Co、Ni、Pt、Pd、Rh、Ru、Ir、Os 和合金,或它们的任意组合),所述促进剂例如 Au、Ag、Cr、Zn、Mn、Sn、Bi、B、O 和合金,或它们的任意组合。在一些实施方案中,催化剂和促进剂可允许加氢和氢解反应同时或彼此连续发生。在一些实施方案中,这种催化剂也可包括含有过渡金属(例如 Cr、Mo、W、Re、Mn、Cu 和 Cd)或 VIII 族金属(例如 Fe、Co、Ni、Pt、Pd、Rh、Ru、Ir 和 Os)的碳质高温聚合物催化剂(carbonaceous pyropolymer catalyst)。在一些实施方案中,前述催化剂可与碱土金属氧化物组合或附接至催化活性载体。在一些或其他实施方案中,能够活化分子氢的催化剂可沉积于本身并非催化活性的催化剂载体上。

[0044] 在一些实施方案中,能够活化分子氢的催化剂可包括浆料催化剂。在一些实施方案中,浆料催化剂可包括耐中毒催化剂。如本文所用,术语“耐中毒催化剂”指能够活化分子氢而无需由于低催化活性而被再生或替换的至少 12 小时连续操作的催化剂。当使衍生自未去除催化剂毒物的纤维素生物固体的可溶性碳水化合物反应时,耐中毒催化剂的使用是特别有利的。不耐中毒的催化剂也可用于实现类似的结果,但相比于耐中毒催化剂,不耐中毒的催化剂可能需要更频繁地再生或替换。

[0045] 在一些实施方案中,合适的耐中毒催化剂可包括,例如,硫化催化剂。在一些或其他实施方案中,氮化催化剂可用作耐中毒催化剂。适用于活化分子氢的硫化催化剂描述于共同所有的美国专利申请公布 2013/0109896 和 2012/0317872 中。可通过任选地在催化剂设置于固体载体上时用硫化氢或可选择的硫化剂处理催化剂,从而进行硫化。在更特定的实施方案中,耐中毒催化剂可包括硫化钼酸钴催化剂,如包含 1-10wt% 的氧化钴和至多 30wt% 的三氧化钼的催化剂。在其他实施方案中,含有 Pt 或 Pd 的催化剂也可用于本文描述的技术中的有效的耐中毒催化剂。当介导原位催化还原反应过程时,硫化催化剂可特别地适于形成包含大部分的二醇(例如 C₂-C₆二醇)的反应产物,而不产生过量的对应的一元醇。尽管耐中毒催化剂,特别是硫化催化剂可适于由可溶性碳水化合物形成二醇,但应认识到可不必为耐中毒的其他类型的催化剂也可用于在可选择的实施方案中获得类似的结果。如本领域普通技术人员所了解,可修改各种反应参数(例如温度、压力、催化剂组成、其他组分的引入等)以有利于形成所需的反应产物。考虑到本公开的益处,本领域普通技术人员能够改变各种反应参数,以改变获自特定催化剂和反应物组的产物分布。

[0046] 在一些实施方案中,可通过将浆料催化剂分配于流体相中,并向其中添加硫化剂而硫化适用于本文描述的方法中的浆料催化剂。合适的硫化剂可包括例如有机亚砷(例如二甲基亚砷)、硫化氢、硫化氢的盐(例如 NaSH)等。在一些实施方案中,浆料催化剂可

在硫化之后在流体相中浓缩,然后可使用流体流动将经浓缩的浆料引入纤维素生物质固体中。可结合本文描述的方法使用的用于催化剂硫化的示例性技术描述于美国专利申请公布 No. 20100236988 中。

[0047] 在各个实施方案中,结合本文描述的方法使用的浆料催化剂可具有 250 微米或更小的颗粒尺寸。在一些实施方案中,浆料催化剂可具有 100 微米或更小,或 10 微米或更小的颗粒尺寸。在一些实施方案中,浆料催化剂的最小颗粒尺寸可为 1 微米。在一些实施方案中,浆料催化剂可在本文描述的过程中包含催化剂细料。如本文所用,术语“催化剂细料”指标称颗粒尺寸为 100 微米或更小的固体催化剂。催化剂细料可例如在固体催化剂的挤出过程中由催化剂制备过程产生。催化剂细料也可通过研磨更大的催化剂固体或在催化剂固体的再生过程中制得。用于制备催化剂细料的合适的方法描述于美国专利 6,030,915 和 6,127,229 中。在一些情况中,可故意地从固体催化剂生产运行中去除催化剂细料,因为它们可能难以在一些催化过程中隔离。从更大的催化剂固体中去除催化剂细料的技术可包括例如筛分或类似的尺寸分离过程。当进行原位催化还原反应过程(如本文描述的那些)时,催化剂细料可特别合适,因为它们可易于在消解的纤维素生物质固体的间隙孔隙空间中流态化和分布。

[0048] 不特别地耐中毒的催化剂也可结合本文描述的技术使用。这种催化剂可包括例如设置于固体载体上的 Ru、Pt、Pd 或它们的化合物,例如二氧化钛上的 Ru,或碳上的 Ru。尽管这种催化剂可能不具有特定的耐中毒性,但它们可例如通过使催化剂在高温下暴露于水(所述暴露可在次临界状态或超临界状态下)而再生。

[0049] 在一些实施方案中,结合本文描述的过程使用的催化剂可操作用于产生分子氢。例如,在一些实施方案中,可使用适用于水相重整的催化剂(即 APR 催化剂)。合适的 APR 催化剂可包括例如包含与 Re、Mo、Sn 或其他金属成合金或由 Re、Mo、Sn 或其他金属改性的 Pt、Pd、Ru、Ni、Co 或其他 VIII 族金属的催化剂。因此,在本文描述的一些实施方案中,可能不需要外部氢进料以通过催化还原反应而有效进行可溶性碳水化合物的稳定。然而,在其他实施方案中,可使用任选地与内部产生的氢组合的外部氢进料。

[0050] 在一些实施方案中,分子氢可外部供应至纤维素生物质固体。例如,在一些实施方案中,分子氢可作为向上定向的流体流供应。供应向上定向的流体流的益处已在本文描述。在一些或其他实施方案中,可通过使用 APR 催化剂而内部产生分子氢。

[0051] 在本文描述的各个实施方案中,特别地通过使用向上定向的流体流动,可将浆料催化剂至少部分分布于纤维素生物质固体装料中。如本文所用,术语“分散”,“分布”及其变体指浆料催化剂存在于纤维素生物质装料的所有高度处的状况。使用术语“分布”及其变体不暗示特定程度的分布。在一些实施方案中,分布可包括基本上均匀的分布,使得浆料催化剂的浓度在纤维素生物质装料的所有高度处为基本上相同。在其他实施方案中,分布可包括不均匀分布,使得浆料催化剂的不同浓度存在于纤维素生物质装料的各个高度处。当存在浆料催化剂的不均匀分布时,纤维素生物质固体内的浆料催化剂的浓度可在一些实施方案中由上至下增加,或在其他实施方案中由上至下减小。在一些实施方案中,不均匀分布可包括不规则浓度梯度。

[0052] 在一些实施方案中,本文描述的方法还可包括供应通过纤维素生物质固体的向上定向的流体流动。在各个实施方案中,向上定向的流体流动可包括气流、液流,或它们的任

意组合。在一些实施方案中，向上定向的流体流动可包括一个向上定向的流体流，或两个向上定向的流体流，或三个向上定向的流体流，或四个向上定向的流体流，或五个向上定向的流体流。

[0053] 在一些实施方案中，一个或多个向上定向的流体流中的至少一些可在其来源处含有浆料催化剂。即，一个或多个流体流可包含浆料催化剂流。一个或多个向上定向的流体流可在其中传送浆料催化剂，由此在纤维素生物质固体中至少部分分布浆料催化剂。例如，在一些实施方案中，向上定向的流体流可包含其中含有浆料催化剂的循环液体。在其他实施方案中，一个或多个向上定向的流体流可在其来源处不含浆料催化剂，但它们仍可使位于纤维素生物质固体中或接近纤维素生物质固体的浆料催化剂流态化。例如，气流可在其来源处不含浆料催化剂，但其仍可促进纤维素生物质固体中或接近纤维素生物质固体的浆料催化剂的流态化。不含浆料催化剂的液流可以以与对于气流所述类似的方式促进纤维素生物质固体中或接近纤维素生物质固体的浆料催化剂的流态化。

[0054] 在一些实施方案中，一个或多个向上定向的流体流可包含气流。例如，在一些实施方案中，用于向上定向的流体流动的气流可包含分子氢流。在一些或其他实施方案中，例如，可代替分子氢流使用蒸汽、压缩空气或惰性气体（如氮气），或者除了分子氢流之外使用蒸汽、压缩空气或惰性气体（如氮气）。在各个实施方案中，至多 40% 的蒸汽可存在于流体流中。例如，当单独的液流不足以分布浆料催化剂时，可使用向上定向的气流在纤维素生物质固体内分布浆料催化剂。当单独使用时，气流通常不将浆料催化剂传送超出围绕纤维素生物质固体的液头。即，单独使用的气流不将浆料催化剂传送超出围绕纤维素生物质固体的任选的轻质有机物相和 / 或水相。

[0055] 在一些实施方案中，一个或多个向上定向的流体流可包含液流。例如，当不必需要将浆料催化剂保持于纤维素生物质固体内和 / 或当单独的气流不足以分布浆料催化剂时，可使用向上定向的液流在纤维素生物质固体内分布浆料催化剂。不同于上述气流，在一些实施方案中，液流可将浆料催化剂传送通过纤维素生物质固体，添加至围绕纤维素生物质固体的液头，最后溢出。在其他实施方案中，浆料催化剂流态化可能不完全，在液头溢出之前液流可仍然不将浆料催化剂完全传送通过纤维素生物质固体。

[0056] 在一些实施方案中，围绕纤维素生物质固体的液头的至少一部分可循环通过纤维素生物质固体。液头可包含消解溶剂、通过液流添加的任意液相，和由纤维素生物质固体形成的任意液体组分。更具体而言，液头可包含酚类物质液相、水相、任选的轻质有机物相、通过液流添加的任意液相，和 / 或由纤维素生物质固体形成的任意液体组分。

[0057] 在一些实施方案中，在分离酚类物质液相之后，水相的至少一部分与纤维素生物质固体保持在一起。通过将水相与纤维素生物质固体保持在一起，水相可继续用作促进可溶性碳水化合物的产生的消解溶剂，所述可溶性碳水化合物可随后还原至醇组分。在一些实施方案中，可通过将水相的至少一部分循环通过纤维素生物质固体，从而使水相保持与纤维素生物质固体一起。如本文所用，术语“循环”及其变体用于指当水相或另一液相的至少一部分从纤维素生物质固体中移出并随后一次或多次再引入纤维素生物质固体中时所存在的状况。在一些实施方案中，浆料催化剂的至少一部分可与水相一起循环通过纤维素生物质固体。在一些或其他实施方案中，水相的向上定向流体流可促进纤维素生物质固体中的浆料催化剂的流态化，使得浆料催化剂更慢地在酚类物质液相中积聚。在其他实施方

案中,水相的向上定向流体流可经过酚类物质液相,使得其中积聚的浆料催化剂至少部分流态化以在纤维素生物质固体中分布。

[0058] 在一些实施方案中,本文描述的方法可包括:在消解溶剂中提供纤维素生物质固体;在分子氢和能够活化分子氢的浆料催化剂的存在下加热所述纤维素生物质固体和消解溶剂,由此形成包含木质素的酚类物质液相、包含衍生自纤维素生物质固体的醇组分的水相,和任选的轻质有机物相,使用向上定向的流体流动将浆料催化剂至少部分分布于纤维素生物质固体中,且当酚类物质液相形成时浆料催化剂的至少一部分在其中积聚;以及使酚类物质液相与水相分离。在一些实施方案中,水相的至少一部分可循环通过纤维素生物质固体,以至少部分分布其中的浆料催化剂。

[0059] 在一些实施方案中,将纤维素生物质固体至少部分转化为包含木质素的酚类物质液相、包含衍生自纤维素生物质固体的醇组分的水相,和任选的轻质有机物相可在分子氢和能够活化分子氢的浆料催化剂的存在下在水热消解单元中进行。即,在一些实施方案中,加热纤维素生物质固体和消解溶剂可在水热消解单元中进行。在各个实施方案中,如上所述,可使用向上定向的流体流动将浆料催化剂至少部分分布于水热消解单元内的纤维素生物质固体中。在一些实施方案中,水相可循环通过纤维素生物质固体,以至少部分分布其中的浆料催化剂。在一些或其他实施方案中,可使用任选与循环的水相组合的气流来将浆料催化剂至少部分分布于纤维素生物质固体中。如上所述,就浆料催化剂未通过水相、气流和/或另一液流的循环而流态化而言,当酚类物质液相形成时,浆料催化剂可在其中积聚。

[0060] 构造用于使液相循环通过其合适的水热消解单元描述于 2012 年 6 月 28 日提交的所有美国专利申请 61/665,717 (PCT/US2013/048212) 中。具体而言,水热消解单元可包括流体循环回路,液相和任选的浆料催化剂循环通过所述流体循环回路以在纤维素生物质固体中分布。适于在酚类物质液相的存在下加工纤维素生物质固体的水热消解单元和系统的进一步的讨论在下文另外详细描述。

[0061] 在一些实施方案中,可在水热消解单元为加压状态的同时进行加热纤维素生物质固体和消解溶剂以形成可溶性碳水化合物。如本文所用,术语“加压状态”指大于大气压(1巴)的压力。在加压状态下加热消解溶剂可允许超过消解溶剂的正常沸点,由此允许相对于更低温度的消解过程增加水热消解的速率。在一些实施方案中,在水热消解单元中加热纤维素生物质固体可在至少 30 巴的压力下发生。在一些实施方案中,在水热消解单元中加热纤维素生物质固体可在至少 60 巴的压力下,或至少 90 巴的压力下发生。在一些实施方案中,在水热消解单元中加热纤维素生物质固体可在 30 巴至 430 巴之间的压力下发生。在一些实施方案中,在水热消解单元中加热纤维素生物质固体可在 50 巴至 330 巴之间的压力下,或在 70 巴至 130 巴之间的压力下,或在 30 巴至 130 巴之间的压力下发生。

[0062] 在一些实施方案中,纤维素生物质固体可保持在至少 30 巴的压力下,并在至少 150°C 的温度下加热。在一些实施方案中,纤维素生物质固体可保持在至少 70 巴的压力或至少 100 巴的压力下,并在至少 150°C 的温度下加热。在一些或其他实施方案中,纤维素生物质固体可在至少 200°C,或至少 250°C,或至少 300°C 的温度下加热。

[0063] 在一些实施方案中,水热消解单元可装有固定量的浆料催化剂,同时纤维素生物质固体连续或半连续地进料至水热消解单元,由此允许水热消解以连续方式进行。即,可将新鲜纤维素生物质固体连续地或根据需要添加至水热消解单元中,以补充已被消解而形成

可溶性碳水化合物的纤维素生物质固体。如上所述,将纤维素生物质固体持续添加至水热消解单元可导致酚类物质液相的形成。在一些实施方案中,可在水热消解单元为加压状态的同时将纤维素生物质固体连续或半连续地添加至水热消解单元中。在一些实施方案中,加压状态可包括至少 30 巴的压力。在不能将新鲜纤维素生物质添加至加压水热消解单元中的情况下,可在生物质添加过程中进行水热消解单元的减压和冷却,从而显著降低生物质转化过程的能量效率和成本效率。如本文所用,术语“连续添加”及其语法等同方式指其中纤维素生物质固体以不中断的方式添加至水热消解单元中而不将水热消解单元完全减压的过程。如本文所用,术语“半连续添加”及其语法等同方式指纤维素生物质固体不连续地但根据需要地添加至水热消解单元中而不将水热消解单元完全减压。可将纤维素生物质固体连续或不连续地添加至加压水热消解单元中的技术在下文更详细地讨论。

[0064] 在一些实施方案中,可在添加至水热消解单元之前,特别是在水热消解单元为加压状态时,可将被连续或半连续地添加至水热消解单元中的纤维素生物质固体加压。在将纤维素生物质固体添加至水热消解单元之前,将纤维素生物质固体由大气压加压至加压状态可在一个或多个加压区中进行。可用于加压纤维素生物质固体并将其引入加压水热消解单元的合适的加压区更详细地描述于共同所有的美国专利申请公布 2013/0152457 和 2013/0152458 中。本文描述的合适的加压区可包括例如压力容器、加压螺旋进料器等。在一些实施方案中,可串联连接多个加压区,从而以逐步的方式增加纤维素生物质固体的压力。

[0065] 在一些实施方案中,可通过将水相循环通过水热消解单元外部的流体循环回路,从而将水相的至少一部分循环通过纤维素生物质固体。如上所述,在一些实施方案中,浆料催化剂的至少一部分也可循环通过流体循环回路。

[0066] 在一些实施方案中,可从纤维素生物质固体中取出含有醇组分的水相的至少一部分以用于随后加工。在一些实施方案中,水相的随后加工可包括进行第二催化还原反应(如果需要的话),例如以增加转化至醇组分的可溶性碳水化合物的量,或降低形成的醇组分的氧化程度。在一些或其他实施方案中,存在于水相中的醇组分可在不通过中间的第二催化还原反应进一步转换醇组分的情况下进一步重整。在一些实施方案中,可通过进一步的氢解反应和/或氢化反应、缩合反应、异构化反应、低聚反应、加氢处理反应、烷基化反应等的任意组合和顺序进一步重整醇组分。在一些实施方案中,下游重整的初始操作可包括通常在缩合催化剂的存在下进行的缩合反应,其中醇组分或由其形成的产物与另一分子缩合而形成更高分子量的化合物。如本文所用,术语“缩合反应”指如下化学转换,其中两个或更多个分子彼此偶联而形成更高分子量的化合物中的碳-碳键,且通常伴随着诸如水或醇的小分子的损失。一个示例性的缩合反应为本领域普通技术人员熟知的醇醛缩合反应。有关缩合反应和适用于促进缩合反应的催化剂的另外的公开在下文提供。

[0067] 如上所述,在一些实施方案中,在使酚类物质液相与水相分离之后,可进一步加工醇组分。在一些实施方案中,醇组分可与轻质有机物相的组分一起加工,在其他实施方案中,醇组分可与该相分开加工。在一些实施方案中,在使酚类物质液相与水相分离之后,本文描述的方法还可包括从水相的至少一部分中至少部分分离醇组分。在一些实施方案中,水相的至少一部分可再循环通过纤维素生物质固体,并且可从水相的剩余部分中至少部分分离醇组分。在一些实施方案中,从水相中分离的醇组分可经受上述下游重整反应,特别是

缩合反应。从水相中分离醇组分可特别有利于延长缩合催化剂的寿命。然而,应了解在可选择的实施方案中,如果需要的话,可通过使水相直接经受缩合催化剂或者通过仅从水相去除一部分水,从而在“湿润”时进一步重整水相的醇组分。

[0068] 在一些或其他实施方案中,可从水相中分离醇组分的至少一部分,并且可将经分离的醇组分返回至纤维素生物质固体。如果需要的话,将经分离的醇组分返回至纤维素生物质固体可用于降低消解溶剂的水含量。当将经分离的醇组分返回至纤维素生物质固体时,醇组分流可以以与上述类似的方式促进纤维素生物质固体的分布。将醇组分的一部分返回至纤维素生物质固体的另外的优点可包括促进可溶性碳水化合物和由可溶性碳水化合物产生的醇组分的溶解度,并从介导可溶性碳水化合物的稳定的浆料催化剂中去除沉淀。

[0069] 通常,可使用任何合适的技术来从水相中分离醇组分。在一些实施方案中,醇组分和水相可通过蒸馏而彼此分离。在一些或其他实施方案中,醇组分和水相可通过液-液萃取、重力诱导的沉降或它们的任意组合而彼此分离。在一些实施方案中,从水相中分离醇组分可产生经干燥的醇组分。如上所述,经干燥的醇组分的产生可显示用于下游重整的特定优点。

[0070] 如本文所用,术语“经干燥的醇组分”指至少一部分水已从其中去除的液相。同样,术语“经干燥的二醇”和“经干燥的一元醇”分别指至少一部分水已从其中去除二醇或一元醇。应了解,当干燥时,经干燥的醇组分无需为完全无水的,仅仅是其水含量降低(例如小于 50wt%的水)。在一些实施方案中,经干燥的醇组分可包含 40wt%或更少的水。在一些和其他实施方案中,经干燥的醇组分可包含 35wt%或更少的水,或 30wt%或更少的水,或 25wt%或更少的水,或 20wt%或更少的水,或 15wt%或更少的水,或 10wt%或更少的水,或 5wt%或更少的水。在本文描述的方法的一些实施方案中,当干燥反应产物时,可产生基本上无水的醇组分。如本文所用,如果物质含有 5wt%或更少的水,则认为其为基本上无水的。

[0071] 在一些实施方案中,从水相中分离的醇组分可与酚类物质液相再组合。当醇组分包含二醇时,该方式可显示特定的优点。具体而言,由于与水共沸形成,一元醇可能难以以干燥形式产生。相比之下,据信二元醇不易于与水形成二元共沸物。因此,二元醇可通过蒸馏而以干燥形式产生。然而,由于降低的焦化发生率,一元醇比二醇更优选用于下游重整反应,特别是下游缩合反应。如下文所述,可加工酚类物质液相(例如以降低其粘度)的条件类似于用于将二醇转化为一元醇的那些条件。因此,通过在加氢处理之前组合经干燥的二醇与酚类物质液相,可产生经干燥的一元醇以用于下游重整反应。这种方式描述于 2013 年 10 月 31 日提交的题为“Methods and Systems for Processing Lignin During Hydrothermal Digestion of Cellulosic Biomass Solids While Producing a Monohydric Alcohol Feed”的共同所有的美国专利申请 61/720,774 中。在一些实施方案中,本文描述的方法还可包括从酚类物质液相中分离一元醇。在一些实施方案中,一元醇可衍生自纤维素生物质固体内的纤维素材料。在一些或其他实施方案中,一元醇可包括甲醇,所述甲醇可由纤维素生物质固体内的木质素形成,如本文所述。

[0072] 在各个实施方案中,其中可溶性碳水化合物由纤维素生物质固体形成并随后转化为醇组分的消解溶剂可包含有机溶剂。在各个实施方案中,消解溶剂可包含有机溶剂和水。尽管至少部分与水可溶混的任意有机溶剂可用于消解溶剂中,但特别有利的有机溶剂为可

直接转化为燃料共混物和其他材料而不从醇组分中分离的那些。即,特别有利的有机溶剂为可在下游重整反应过程中与产生的醇组分一起共加工的那些。就此而言,合适的有机溶剂可包括例如乙醇、乙二醇、丙二醇、甘油,和它们的任意组合。例如,其他合适的有机溶剂可包括糖醇。

[0073] 甚至更有利地,在一些实施方案中,有机溶剂可包含二醇,或可在用于稳定可溶性碳水化合物的条件下转换为二醇。在一些实施方案中,消解溶剂可包含水和甘油。就此而言,甘油可为特别有利的有机溶剂,因为其包含用于可溶性碳水化合物的良溶剂,并易于在分子氢和合适的催化剂的存在下发生催化还原反应以形成二醇。另外,甘油便宜,并可易于得自天然来源。因此,在一些实施方案中,本文描述的方法可包括共加工由有机溶剂(特别是甘油)形成的二醇以及由可溶性碳水化合物形成的二醇。

[0074] 在一些实施方案中,消解溶剂还可包含少量的一元醇。在消解溶剂中至少一些一元醇的存在可有利地提高水热消解和/或在其中进行的催化还原反应。例如,由于表面清洁作用,在消解溶剂中包含1重量%至5重量%的一元醇可有利地保持催化剂活性。在更高浓度的一元醇下,本体溶剂作用可开始主导。在一些实施方案中,消解溶剂可包含10wt%或更少的一元醇,消解溶剂的余量包含水和另一有机溶剂。在一些实施方案中,消解溶剂可包含5wt%或更少的一元醇,或4%或更少的一元醇,或3%或更少的一元醇,或2%或更少的一元醇,或1%或更少的一元醇。存在于消解溶剂中的一元醇可来自任意来源。在一些实施方案中,一元醇可作为与通过催化还原反应形成的醇组分的共产物形成。在一些或其他实施方案中,一元醇可通过最初产生的醇组分的随后的催化还原形成,并在之后返回至纤维素生物质固体。在其他实施方案中,一元醇可源自与纤维素生物质固体流动连通的外部进料。

[0075] 在一些实施方案中,消解溶剂可包含1%至99%之间的水,且有机溶剂占消解溶剂组合物的余量。尽管就环境角度而言更高百分比的水可能更有利,但更高量的有机溶剂可更有效地促进水热消解,因为有机溶剂具有溶解碳水化合物并促进可溶性碳水化合物的催化还原的更大倾向性。在一些实施方案中,消解溶剂可包含90重量%或更少的水。在其他实施方案中,消解溶剂可包含80重量%或更少的水,或70重量%或更少的水,或60重量%或更少的水,或50重量%或更少的水,或40重量%或更少的水,或30重量%或更少的水,或20重量%或更少的水,或10重量%或更少的水,或5重量%或更少的水。

[0076] 随着水热消解进行,酚类物质液相的量可增加至其替代围绕纤维素生物质固体的消解溶剂或水相的程度,在此情况下,可能有利的是从纤维素生物质固体中移出酚类物质液相。如上所述,随着酚类物质液相形成,酚类物质液相的粘度可增加,从而最终导致难以转移该相和/或移出积聚于其中的浆料催化剂。在一些实施方案中,本文描述的方法还可包括降低酚类物质液相的粘度。在一些实施方案中,降低酚类物质液相的粘度可包括至少部分解聚酚类物质液相中的木质素。用于解聚酚类物质液相中的木质素的合适的技术在下文更详细地描述。在一些或其他实施方案中,用于降低酚类物质液相的粘度的合适技术可包括将有机溶剂添加至酚类物质液相、加热酚类物质液相(而不解聚木质素),或它们的任意组合。有机溶剂可充当稀释剂,并促进其中木质素溶解。

[0077] 在一些实施方案中,可通过使酚类物质液相暴露于碱,至少部分解聚木质素发生,从而进行至少部分水解木质素。在一些或其他实施方案中,可通过加氢处理反应而至少部

分解聚木质素。即,在一些实施方案中,可通过在分子氢和能够活化分子氢的浆料催化剂的存在下加热木质素,从而至少部分解聚木质素。如上所述,加氢处理酚类物质液相以至部分解聚木质素可显示特定的优点。亦即,加氢处理酚类物质液相可至少部分再生在酚类物质液相中积聚的浆料催化剂,并同时也使得从酚类物质液相中分离浆料催化剂更容易。尽管提出水解和加氢处理为用于至少部分解聚木质素的两个示例性技术,适用于解聚木质素的其他技术对于本领域普通技术人员而言是显而易见的,并可在本公开的可选择的实施方案中使用。用于至少部分解聚木质素的示例性的可选择的技术可包括例如热解和氧化。在本文,术语“热解”和“加氢处理”彼此区别在于,在热解过程中不供应分子氢。

[0078] 在一些实施方案中,加热以至部分解聚木质素(例如在加氢处理过程中)可在比用于由纤维素生物质固体形成可溶性碳水化合物化合物的温度更高的温度下发生。在一些实施方案中,加热木质素以至部分解聚木质素可包括在分子氢和能够活化分子氢的催化剂(例如浆料催化剂)的存在下将酚类物质液相加热至至少 250°C 的温度。在一些实施方案中,加热木质素以至部分解聚木质素可在至少 270°C,或至少 275°C,或至少 280°C,或至少 285°C,或至少 290°C,或至少 295°C,或至少 300°C 的温度下进行。在一些实施方案中,加热木质素以至部分解聚木质素可在 250°C 至 330°C 之间,或 260°C 至 320°C 之间,或 270°C 至 300°C 之间,或 250°C 至 290°C 之间,或 270°C 至 290°C 之间的温度下进行。

[0079] 在一些实施方案中,用于产生可溶性碳水化合物并将可溶性碳水化合物转换为醇组分的温度可能不足以通过热解聚而至少部分解聚木质素。在一些实施方案中,可将所述纤维素生物质固体加热至第一温度,以形成酚类物质液相和水相,并加热至第二温度以至部分解聚木质素,其中所述第一温度低于所述第二温度,且不足以至少部分解聚木质素。例如,在一些实施方案中,酚类物质液相和水相可在 250°C 或更低的温度下形成,木质素可在 270°C 或更高的温度下至少部分解聚。

[0080] 在一些实施方案中,本文描述的方法还可包括测量酚类物质液相的粘度,并至少部分解聚木质素直至达到所需的粘度。用于测量粘度的任何技术可结合本文描述的方法使用。用于测量酚类物质液相的粘度的合适的仪器技术为本领域普通技术人员熟知的,并可包括例如粘度测量法和流变测量法。在一些实施方案中,酚类物质液相的粘度测量可在其形成的位置处进行。在其他实施方案中,酚类物质液相的粘度测量可在与其形成的位置分开的位置中发生。

[0081] 在一些实施方案中,解聚木质素直至达到所需的粘度可包括降低酚类物质液相的粘度直至获得预定粘度。在一些实施方案中,可进行木质素的解聚,直至酚类物质液相的粘度降低固定百分比。在其他实施方案中,可进行木质素的解聚,直至酚类物质液相的粘度充分减小以从其中移出浆料催化剂。在其他实施方案中,可进行木质素的解聚,直至酚类物质液相的粘度充分减小以转移或加工酚类物质液相。酚类物质液相的合适粘度的选择可为操作限制的问题,并且可能在所有情况中并不相同。考虑到本公开的益处,本领域普通技术人员能够确定适用于给定应用的粘度。

[0082] 酚类物质液相内的木质素无需完全解聚以获得粘度的有利降低。在一些实施方案中,可通过至少部分解聚木质素而将酚类物质液相的粘度降低至多 20%。在一些或其他实施方案中,可通过至少部分解聚木质素而将酚类物质液相的粘度降低至多 15%,或至多 10%,或至多 5%。

[0083] 在一些实施方案中,至少部分解聚酚类物质液相中的木质素可在酚类物质液相与水相分离之后进行。在其他实施方案中,可在酚类物质液相与水相分离之前或在分离酚类物质液相与水相的同时进行木质素解聚。例如,在一些实施方案中,纤维素生物质固体的水热消解可在使得酚类物质液相内的木质素在水热消解单元中至少部分解聚的温度下进行。在一些或其他实施方案中,酚类物质液相可与水相分离,从水热消解中移出,且其中的木质素至少部分解聚,尽管不必为此顺序。例如,在一些实施方案中,水相和酚类物质液相可一起从水热消解单元中移出,酚类物质液相的分离可随后在水热消解单元的外部进行。在这种实施方案中,一旦发生与水相分离,则可进行木质素解聚。此外,在一些实施方案中,从酚类物质液相中移出浆料催化剂可在水热消解单元外部进行。

[0084] 在一些实施方案中,可将酚类物质液相的一部分从纤维素生物质固体中移出。例如,在一些实施方案中,可从纤维素生物质固体中移出酚类物质液相的一部分,使得酚类物质液相的量不变得过量。具体而言,在一些实施方案中,可从纤维素生物质固体中移出酚类物质液相的一部分,使得酚类物质液相不变成其中消解纤维素生物质固体的水热消解单元中的主要相(由此替换消解溶剂)。移出酚类物质液相可结合酚类物质液相与水相分离进行。在一些实施方案中,从纤维素生物质固体中移出的酚类物质液相的至少一部分可返回至纤维素生物质固体。例如,在一些实施方案中,酚类物质液相的至少一部分可在纤维素生物质固体外部循环,之后返回至纤维素生物质固体。在一些或其他实施方案中,可将酚类物质液相的至少一部分传送至纤维素生物质固体的至少一部分以上的点并释放,由此释放浆料催化剂以向下渗透通过纤维素生物质固体。酚类物质液相中的浆料催化剂的向下渗透的技术描述于2012年10月31日提交的题为“Methods and Systems for Distributing a Slurry Catalyst in Cellulosic Biomass Solids”的共同所有的美国专利申请61/720,757中。在本文描述的其他实施方案中,一旦酚类物质液相从纤维素生物质固体中移出,酚类物质液相不返回至纤维素生物质固体。

[0085] 在一些实施方案中,酚类物质液相内的木质素可在与纤维素生物质固体接触的同时至少部分解聚。例如,在一些实施方案中,当酚类物质液相在水热消解单元中时,可将其加热至足以发生至少部分木质素解聚的温度。在一些实施方案中,酚类物质液相内的木质素可在水热消解单元中至少部分解聚,并同时也在水热消解单元外部循环酚类物质液相。具体而言,在一些实施方案中,本文描述的方法可包括从水热消解单元中移出酚类物质液相的至少一部分,并将其返回至水热消解单元,其中酚类物质液相内的木质素在水热消解单元中至少部分解聚。

[0086] 在一些或其他实施方案中,酚类物质液相内的木质素可在不与纤维素生物质固体接触的同时至少部分解聚。例如,酚类物质液相可在水热消解单元中形成,然后从其中转移。一旦从水热消解单元中转移,则酚类物质液相内的木质素可在水热消解单元外部至少部分解聚。如果需要,一旦已发生至少部分木质素解聚,则可将酚类物质液相的至少一部分返回至水热消解单元内的纤维素生物质固体。在其他实施方案中,酚类物质液相可保持与纤维素生物质固体分离,并在之后进行进一步加工。例如,在一些实施方案中,可从酚类物质液相中分离其中的浆料催化剂,和/或可进一步加工由木质素解聚而产生的化合物,如果需要的话。

[0087] 在一些实施方案中,在至少部分解聚酚类物质液相中的木质素之后,可从酚类物

质液相中移出浆料催化剂。浆料催化剂的移出可通过本领域普通技术人员已知的任何技术进行,所述技术可包括例如过滤、离心、水力旋流器分离、沉降,它们的任意组合等。在一些实施方案中,可将浆料催化剂返回至纤维素生物质固体,以保持持续的催化还原反应。浆料催化剂的返回可连续或不连续(例如批量模式)进行。在一些实施方案中,可使用流体流动将浆料催化剂返回至纤维素生物质固体。例如,在各个实施方案中,浆料催化剂可由消解溶剂流、水相的循环流、经分离的醇组分的循环流,或它们的任意组合携带以将浆料催化剂返回至纤维素生物质固体。在一些实施方案中,可在从酚类物质液相中移出浆料催化剂之后至少部分再生浆料催化剂。例如,如果浆料催化剂的催化活性不够高,则浆料催化剂的再生可为有利的。

[0088] 在一些实施方案中,在至少部分解聚木质素并从酚类物质液相中分离浆料催化剂之后,仍可进一步加工酚类物质液相。在一些实施方案中,得自木质素解聚的甲醇和其他反应产物(例如酚类化合物)可从酚类物质液相中分离并进一步加工。得自木质素解聚的反应产物可与衍生自纤维素生物质固体的醇组分分开加工,或者得自木质素解聚的反应产物可与醇组分组合并进一步重整。通过组合得自木质素解聚的反应产物与醇组分,可产生与可通过进一步重整单独的醇组分而获得的燃料共混物不同的燃料共混物。特别地,甲醇可为特别有利的反应产物以与醇组分组合,因为其可以以与由纤维素生物质固体产生的醇组分类似的方式加工。掺入由木质素解聚而产生的甲醇也可有利地增加可在下游重整为有价值的产物的原纤维素生物质固体的量。在一些实施方案中,本文描述的方法还可包括在至少部分解聚木质素的同时在酚类物质液相中形成甲醇。在一些实施方案中,所述方法还可包括组合甲醇与醇组分。

[0089] 在一些实施方案中,本文描述的方法可包括:在水热消解单元中提供纤维素生物质固体、消解溶剂、分子氢和浆料催化剂,所述浆料催化剂能够活化分子氢;加热水热消解单元中的纤维素生物质固体,由此形成包含木质素的酚类物质液相、包含衍生自纤维素生物质固体的醇组分的水相,和任选的轻质有机物相,在酚类物质液相形成时浆料催化剂的至少一部分在其中积聚;使酚类物质液相与水相分离;至少部分解聚酚类物质液相中的木质素;以及在至少部分解聚酚类物质液相中的木质素之后,从酚类物质液相中移出浆料催化剂。

[0090] 在一些情况中,可能有利的对水相进行一个或多个进一步的催化还原反应。例如,在一些实施方案中,可能希望在形成水相的水热消解单元外部对水相进行第二催化还原反应。在各个实施方案中,对水相进行第二催化还原反应可包括增加醇组分的量、增加转换的可溶性碳水化合物的量,和/或进一步减小醇组分的氧化程度。可例如基于是否已形成足够量的醇组分和/或是否需要可溶性碳水化合物的进一步稳定而作出是否进行第二催化还原反应的选择。在一些实施方案中,可通过进行第二催化还原反应而将由原位催化还原反应过程形成的二醇转换为一元醇。在一些实施方案中,在第二催化还原反应中形成的一元醇可包含用于进一步重整反应的进料。

[0091] 在一些实施方案中,用于介导第二催化还原反应的催化剂可为与用于介导第一催化还原反应相同的催化剂。在其他实施方案中,用于介导第二催化还原反应的催化剂可为与用于介导第一催化还原反应的催化剂不同。例如,在一些实施方案中,浆料催化剂可用于介导第一催化还原反应,固定床催化剂可用于介导第二催化还原反应。在其他实施方案中,

特别是如果可在进行第二催化还原反应之前从水相中去除催化剂毒物的话,耐中毒催化剂可用于介导第一催化还原反应,非耐中毒催化剂可用于介导第二催化还原反应。在其他实施方案中,第一耐中毒催化剂可用于介导第一催化还原反应,第二耐中毒催化剂可用于介导第二催化还原反应。例如,在一些实施方案中,耐中毒浆料催化剂可用于介导第一催化还原反应,固定床耐中毒催化剂可用于介导第二催化还原反应。

[0092] 在一些实施方案中,通过上文描述的方法制得的醇组分可经受另外的重整反应。另外,轻质有机物相也可与醇组分分开或与醇组分组合而经受另外的重整反应。重整反应可为催化的或非催化的。这种另外的重整反应可包括进一步的催化还原反应(例如氢化反应、氢解反应、加氢处理反应等)、缩合反应、异构化反应、脱硫反应、脱水反应、低聚反应、烷基化反应等的任意组合。

[0093] 在一些实施方案中,进一步重整醇组分的第一操作可包括缩合反应。通常,醇不直接发生缩合反应,尽管它们不明确排除如此。相反,为了发生缩合反应,通常将醇转化为羰基化合物或可随后反应而形成羰基化合物的化合物。用以形成羰基化合物的转换可与缩合反应协作发生,或在缩合反应之前在分立的转化中发生。用于将醇转化为羰基化合物或可转换为羰基化合物的化合物的合适的转换包括例如脱氢反应、脱水反应、氧化反应,或它们的任意组合。当羰基化合物催化形成时,可使用与用于进行缩合反应的催化剂相同或不同的催化剂。

[0094] 尽管多种不同类型的催化剂可用于介导缩合反应,但沸石催化剂就此而言可为特别有利的。可特别好地适用于介导醇的缩合反应的一种沸石催化剂为 ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil 5),其为组成为 $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ($0 < n < 27$) 的 pentasil 型铝硅酸盐沸石,其可将醇进料转换为缩合产物。不受限于任何理论或机理,据信该催化剂可通过介导用以产生羰基化合物的脱氢反应而以协作的方式促进醇的缩合,所述羰基化合物随后发生所需的缩合反应。其他合适的沸石催化剂可包括例如 ZSM-12、ZSM-22、ZSM-23、SAPO-11 和 SAPO-41。另外类型的合适的缩合催化剂也在本文更详细地讨论。

[0095] 在一些实施方案中,在进行缩合反应之前,可从醇组分中去除与介导第一和/或第二催化还原反应结合使用的浆料催化剂。用于从醇组分中去除浆料催化剂的合适的技术可包括例如过滤、膜分离、通过离心或向心力分离(例如水利旋流和离心)、重力诱导的沉降等。在一些实施方案中,当使用蒸馏而从水相中分离醇组分时,浆料催化剂可作为底部残余物保持。就此而言,硫化催化剂可为特别有利的,因为它们存在于被蒸馏的水相中时,它们可经历催化活性的最小损失。无论分离如何进行,如果需要的话,浆料催化剂均可随后被返回至纤维素生物质固体。如果需要,可在将浆料催化剂返回至纤维素生物质固体之前或在将浆料催化剂返回至纤维素生物质固体的同时再生浆料催化剂。

[0096] 在各个实施方案中,缩合反应可在 5°C 至 500°C 之间的温度下发生。缩合反应可在凝相(例如液相)或在气相中发生。对于在气相中发生的缩合反应,温度可为 75°C 至 500°C 之间,或 125°C 至 450°C 之间。对于在凝相中发生的缩合反应,温度可为 5°C 至 475°C 之间,或 15°C 至 300°C 之间,或 20°C 至 250°C 之间。

[0097] 在各个实施方案中,通过缩合反应而产生的更高分子量的化合物可包括 $\geq \text{C}_4$ 烃类。在一些或其他实施方案中,通过缩合反应而产生的更高分子量的化合物可包括 $\geq \text{C}_6$ 烃类。在一些实施方案中,通过缩合反应而产生的更高分子量的化合物可包括 C_4 - C_{30} 烃类。在

一些实施方案中,通过缩合反应而产生的更高分子量的化合物可包括 C_6-C_{30} 烃类。在其他实施方案中,通过缩合反应而产生的更高分子量的化合物可包括 C_4-C_{24} 烃类,或 C_6-C_{24} 烃类,或 C_4-Q_{18} 烃类,或 C_6-C_{18} 烃类,或 C_4-C_{12} 烃类,或 C_6-C_{12} 烃类。如本文所用,术语“烃类”指含有碳和氢的化合物,而与可能存在的其他元素无关。因此,杂原子取代的化合物也在本文由术语“烃类”描述。

[0098] 通过缩合反应而产生的更高分子量的化合物的特定组成可取决于用于催化还原反应和缩合反应的一种或多种催化剂和温度,以及诸如压力的其他参数而不同。例如,在一些实施方案中,缩合反应的产物可包括与 $\geq C_4$ 烃类同时产生或代替 $\geq C_4$ 烃类产生的 $\geq C_4$ 醇和/或酮。在一些实施方案中,除了各种尺寸的烷烃(通常为支化烷烃)之外,通过缩合反应产生的 $\geq C_4$ 烃类可含有各种烯烃。在其他实施方案中,通过缩合反应产生的 $\geq C_4$ 烃类也可包括环状烃类和/或芳族化合物。在一些实施方案中,通过缩合反应而产生的更高分子量的化合物可进一步经受催化还原反应,以将其中的羰基官能团转换为醇和/或烃类,并将烯烃转化为烷烃。

[0099] 可通过缩合反应而产生的示例性化合物包括例如 $\geq C_4$ 烷烃、 $\geq C_4$ 烯烃、 $\geq C_5$ 环烷烃、 $\geq C_5$ 环烯烃、芳基化合物、稠合芳基化合物、 $\geq C_4$ 醇、 $\geq C_4$ 酮,和它们的混合物。 $\geq C_4$ 烷烃和 $\geq C_4$ 烯烃可为4至30个碳原子(即 C_4-C_{30} 烷烃和 C_4-C_{30} 烯烃),并且可以为支链或直链烷烃或烯烃。 $\geq C_4$ 烷烃和 $\geq C_4$ 烯烃也可以分别包含 C_7-C_{14} 、 $C_{12}-C_{24}$ 烷烃和烯烃部分,其中 C_7-C_{14} 部分针对喷气燃料共混物,而 $C_{12}-C_{24}$ 部分针对柴油燃料共混物和其他工业应用。

[0100] 可通过缩合反应而产生的各个 $\geq C_4$ 烷烃和 $\geq C_4$ 烯烃的例子包括但不限于丁烷、丁烯、戊烷、戊烯、2-甲基丁烷、己烷、己烯、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、2,2-二甲基丁烷、2,3-二甲基丁烷、庚烷、庚烯、辛烷、辛烯、2,2,4-三甲基戊烷、2,3-二甲基己烷、2,3,4-三甲基戊烷、2,3-二甲基戊烷、壬烷、壬烯、癸烷、癸烯、十一烷、十一烯、十二烷、十二烯、十三烷、十三烯、十四烷、十四烯、十五烷、十五烯、十六烷、十六烯、十七烷、十七烯、十八烷、十八烯、十九烷、十九烯、二十烷、二十烯、二十一烷、二十一烯、二十二烷、二十二烯、二十三烷、二十三烯、二十四烷、二十四烯及其异构体。

[0101] $\geq C_5$ 环烷烃和 $\geq C_5$ 环烯烃可具有5至30个碳原子,并且可为未取代的、单取代的或多取代的。在单取代的和多取代的化合物的情况中,取代基可包括支化 $\geq C_3$ 烷基、直链 $\geq C_1$ 烷基、支化 $\geq C_3$ 亚烷基、直链 $\geq C_1$ 亚烷基、直链 $\geq C_2$ 亚烷基、芳基,或它们的组合。在一些实施方案中,取代基中的至少一个可包括支化 C_3-C_{12} 烷基、直链 C_1-C_{12} 烷基、支化 C_3-C_{12} 亚烷基、直链 C_1-C_{12} 亚烷基、直链 C_2-C_{12} 亚烷基、芳基,或它们的组合。在其他实施方案中,取代基中的至少一个可包括支化 C_3-C_4 烷基、直链 C_1-C_4 烷基、支化 C_3-C_4 亚烷基、直链 C_1-C_4 亚烷基、直链 C_2-C_4 亚烷基、芳基,或它们的组合。可通过缩合反应而产生的 $\geq C_5$ 环烷烃和 $\geq C_5$ 环烯烃包括但不限于环戊烷、环戊烯、环己烷、环己烯、甲基环戊烷、甲基环戊烯、乙基环戊烷、乙基环戊烯、乙基环己烷、乙基环己烯,和它们的异构体。

[0102] 缩合反应的中度部分(如 C_7-C_{14})可被分离以用于喷气燃料,而重质部分(如 $C_{12}-C_{24}$)可被分离以用于柴油使用。最重质部分可以用作润滑剂或者裂解从而生产其他汽油和/或柴油部分。 $\geq C_4$ 化合物也可作为中间体或最终产物而用作工业化学品。例如,芳基化合物甲苯、二甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯和邻二甲苯可用作用于制备塑料和其他产品的化学中间体。同时, C_9 芳族化合物和稠合芳基化合物(如萘、蒽、四氢化萘和十氢化

萘) 可以用作工业过程中的溶剂或添加剂。

[0103] 在一些实施方案中, 单个催化剂可介导将醇组分转换为适用于发生缩合反应的形式, 以及介导缩合反应本身。在其他实施方案中, 第一催化剂可用于介导将醇组分转换为适用于发生缩合反应的形式, 第二催化剂可用于介导缩合反应。除非另外指出, 应了解本文指代缩合反应和缩合催化剂是指任一类型的缩合过程。现在, 如下为合适的缩合催化剂的进一步的公开。

[0104] 在一些实施方案中, 单个催化剂可用于经由缩合反应而形成更高分子量的化合物。不受限于任何理论或机理, 据信这种催化剂可介导醇组分的初始脱氢, 以及之后的经脱氢的醇组分的缩合反应。沸石催化剂为适于以这种方式直接将醇转化为缩合产物的一类催化剂。就此而言, 特别合适的沸石催化剂可为 ZSM-5, 尽管其他沸石催化剂也可为合适的。

[0105] 在一些实施方案中, 两种催化剂可用于经由缩合反应而形成更高分子量的化合物。不受限于任何理论或机理, 据信第一催化剂可介导醇组分的初始脱氢, 第二催化剂可介导经脱氢的醇组分的缩合反应。如同以上前述单个催化剂实施方案, 在一些实施方案中, 沸石催化剂可用作第一催化剂或第二催化剂。再次, 就此而言, 特别合适的沸石催化剂可为 ZSM-5, 尽管其他沸石催化剂也可为合适的。

[0106] 可使用各种催化过程以通过缩合反应而形成更高分子量的化合物。在一些实施方案中, 用于介导缩合反应的催化剂可包含碱性位点, 或包含酸性位点和碱性位点两者。包含酸性位点和碱性位点两者的催化剂在本文称为多官能催化剂。在一些或其他实施方案中, 用于介导缩合反应的催化剂可包含一个或多个金属原子。如果需要的话, 缩合催化剂中的任意者也可任选地设置于固体载体上。

[0107] 在一些实施方案中, 缩合催化剂可包括碱性催化剂, 所述碱性催化剂包括 Li、Na、K、Cs、B、Rb、Mg、Ca、Sr、Si、Ba、Al、Zn、Ce、La、Y、Sc、Y、Zr、Ti、水滑石、铝酸锌、磷酸盐、经碱处理的铝硅酸盐沸石、碱性树脂、碱性氮化物、合金, 或它们的任意组合。在一些实施方案中, 碱性催化剂也可包括: Ti、Zr、V、Nb、Ta、Mo、Cr、W、Mn、Re、Al、Ga、In、Co、Ni、Si、Cu、Zn、Sn、Cd、Mg、P、Fe 或它们的任意组合, 的氧化物。在一些实施方案中, 碱性催化剂可包括混合氧化物碱性催化剂。合适的混合氧化物碱性催化剂可包括例如 Si--Mg--O、Mg--Ti--O、Y--Mg--O、Y--Zr--O、Ti--Zr--O、Ce--Zr--O、Ce--Mg--O、Ca--Zr--O、La--Zr--O、B--Zr--O、La--Ti--O、B--Ti--O, 或它们的任意组合。在一些实施方案中, 缩合催化剂还可包括金属或包含金属的合金, 例如 Cu、Ag、Au、Pt、Ni、Fe、Co、Ru、Zn、Cd、Ga、In、Rh、Pd、Ir、Re、Mn、Cr、Mo、W、Sn、Bi、Pb、Os、合金, 和它们的组合。当脱氢反应与缩合反应协作进行时, 在缩合催化剂中金属的使用可为有利的。碱性树脂可包括显示出碱性官能团的树脂。碱性催化剂可为自承的, 或粘附至含有例如如下的材料的载体: 碳、二氧化硅、氧化铝、氧化锆、氧化钛、氧化钒、钪土、氮化物、氮化硼、杂多酸、合金, 和它们的混合物。

[0108] 在一些实施方案中, 缩合催化剂可包括衍生自 MgO 和 Al₂O₃ 的组合的水滑石材料。在一些实施方案中, 缩合催化剂可包括由 ZnO 和 Al₂O₃ 的组合形成的铝酸锌尖晶石。在其他实施方案中, 缩合催化剂可包括 ZnO、Al₂O₃ 和 CuO 的组合。这些材料中的每一个也可含有另外的金属或合金, 包括对于碱性缩合催化剂更通常上述的那些。在更特定的实施方案中, 另外的金属或合金可包括第 10 族金属, 如 Pd、Pt 或它们的任意组合。

[0109] 在一些实施方案中, 缩合催化剂可包括碱性催化剂, 所述碱性催化剂包括含有例

如 Cu、Ni、Zn、V、Zr 或它们的混合物的金属氧化物。在一些或其他实施方案中,缩合催化剂可包括含有例如 Pt、Pd、Cu、Ni 或它们的任意混合物的铝酸锌。

[0110] 在一些实施方案中,缩合催化剂可包括具有酸性官能团和碱性官能团两者的多官能催化剂。这种缩合催化剂可包括水滑石、铝酸锌、磷酸盐、Li、Na、K、Cs、B、Rb、Mg、Si、Ca、Sr、Ba、Al、Ce、La、Sc、Y、Zr、Ti、Zn、Cr 或它们的任意组合。在另外的实施方案中,多官能催化剂也可包括 Ti、Zr、V、Nb、Ta、Mo、Cr、W、Mn、Re、Al、Ga、In、Fe、Co、Ir、Ni、Si、Cu、Zn、Sn、Cd、P 和它们的任意组合的一种或多种氧化物。在一些实施方案中,多官能催化剂可包括例如 Cu、Ag、Au、Pt、Ni、Fe、Co、Ru、Zn、Cd、Ga、In、Rh、Pd、Ir、Re、Mn、Cr、Mo、W、Sn、Os、合金或它们的组合的金属。碱性催化剂可为自承的,或粘附至含有例如如下的材料的载体:碳、二氧化硅、氧化铝、氧化锆、氧化钛、氧化钒、钪土、氮化物、氮化硼、杂多酸、合金,和它们的混合物。

[0111] 在一些实施方案中,缩合催化剂可包括含有 Pd、Pt、Cu 或 Ni 的金属氧化物。在其他实施方案中,缩合催化剂可包括含有 Mg 和 Cu、Pt、Pd 或 Ni 的铝酸盐或锆金属氧化物。在其他实施方案中,多官能催化剂可包含与如上金属中的一种或多种组合的羟基磷灰石 (HAP)。

[0112] 在一些实施方案中,缩合催化剂也可包括沸石和含有第 IA 族化合物 (例如 Li、Na、K、Cs 和 Rb) 的其他微孔载体。优选地,第 IA 族材料可以以比中和载体的酸性性质所需更少的量存在。也可通过添加第 VIII B 族金属或 Cu、Ga、In、Zn 或 Sn 而提供金属官能。在一些实施方案中,缩合催化剂可衍生自 MgO 和 Al₂O₃ 的组合,以形成水滑石材料。另一缩合催化剂可包含 MgO 和 ZrO₂ 的组合或 ZnO 和 Al₂O₃ 的组合。这些材料的每一者也可含有由铜或第 VIII B 族金属 (例如 Ni、Pd、Pt) 或前述的组合提供的额外的金属官能。

[0113] 由缩合催化剂介导的缩合反应可在具有合适设计的任何反应器中获得,包括连续流反应器、间歇式反应器、半间歇式反应器或多系统反应器,而对设计、尺寸、几何形状、流速等无限制。反应器系统也可以使用流化催化床系统、摇床系统、固定床系统、移动床系统或上述的组合。在一些实施方案中,可以使用双相 (例如液-液) 和三相 (例如液-液-固) 反应器从而进行缩合反应。

[0114] 在一些实施方案中,可使用酸催化剂,以任选地将反应产物的至少一部分脱水。用于脱水反应中的合适的酸催化剂可包括但不限于矿物酸 (例如 HCl、H₂SO₄)、固体酸 (例如沸石、离子交换树脂) 和酸盐 (例如 LaCl₃)。额外的酸催化剂可以包括但不限于沸石、碳化物、氮化物、氧化锆、氧化铝、二氧化硅、铝硅酸盐、磷酸盐、氧化钛、氧化锌、氧化钒、氧化镧、氧化钇、氧化铈、氧化镁、氧化钪、氧化钡、氧化钙、氢氧化物、杂多酸、无机酸、酸改性树脂、碱改性树脂及其任何组合。在一些实施方案中,脱水催化剂也可包括改性剂。合适的改性剂可包括例如 La、Y、Sc、P、B、Bi、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba, 和它们的任意组合。改性剂可以特别用于进行协同的氢化 / 脱氢反应和脱水反应。在一些实施方案中,脱水催化剂也可包括金属。合适的金属可包括例如 Cu、Ag、Au、Pt、Ni、Fe、Co、Ru、Zn、Cd、Ga、In、Rh、Pd、Ir、Re、Mn、Cr、Mo、W、Sn、Os、合金,和它们的任意组合。脱水催化剂可以是自承的,负载在惰性载体或树脂上,或者可溶解于流体中。

[0115] 本文描述的方法现在将进一步参照附图而描述。图 1 显示了示例性生物质转化系统 1 的示意图,其中酚类物质液相可形成并被进一步加工。如图 1 所示,纤维素生物质固体可经由固体引入机构 4 而引入水热消解单元 2。固体引入机构 4 可包括装载机构 6 和压力

过渡区 8, 所述压力过渡区 8 可将纤维素生物质固体由大气压升高至接近水热消解单元 2 的操作压力的压力, 由此允许进行纤维素生物质固体的连续或半连续引入, 而不将水热消解单元 2 完全减压。合适的装载机构和压力过渡区已在上文更详细地描述。

[0116] 水热消解单元 2 含有纤维素生物质固体、消解溶剂和浆料催化剂 10 的颗粒。为了清晰, 纤维素生物质固体未在图 1 中显示, 但应了解浆料催化剂颗粒的至少一部分分布于纤维素生物质固体内。一旦在消解溶剂的存在下纤维素生物质固体消解, 则发生相分离。通常, 酚类物质液相在水热消解单元 2 的区域 3 中出现, 含有衍生自纤维素生物质固体的醇组分的水相在水热消解单元 2 的区域 5 中出现。取决于过程条件, 轻质有机物相也可在水热消解单元 2 的区域 7 中出现。

[0117] 在纤维素生物质固体的消解开始之前, 可使用流体流动将浆料催化剂分布于纤维素生物质固体中。在相分离发生之后, 浆料催化剂的各个的颗粒可位于水热消解单元 2 内的不同点处。特别地, 浆料催化剂颗粒可随时间在酚类物质液相中积聚。这些浆料催化剂颗粒中的一些可通过由气体入口管线 9 或流体返回管线 11 供给的向上定向的流体流动而流态化。

[0118] 连续地或在所需时间时, 酚类物质液相内的木质素可至少部分解聚。在一些实施方案中, 木质素可在水热消解单元 2 内至少部分解聚。在一些或其他实施方案中, 酚类物质液相和其中的任何浆料催化剂可经由管线 18 传送至木质素加工单元 20, 其中木质素可至少部分解聚, 使得其粘度降低。任选地, 从酚类物质液相中分离浆料催化剂也可在木质素加工单元 20 中发生。任选地, 含有至少部分解聚的木质素和由其衍生的任何反应产物的酚类物质液相的一部分可经由管线 21 再循环至水热消解单元 2。任选地, 由木质素解聚形成的反应产物 (包括甲醇) 可通过管线 22 从木质素加工单元 20 中移出, 并与水相的醇组分再组合, 如下文所述。

[0119] 仍然参照图 1, 水相中的醇组分可经由管线 12 而从水热消解单元 2 中取出。如果需要的话, 水相的至少一部分可经由再循环管线 14 和流体返回管线 11 而再循环至水热消解单元 2。例如, 水相的循环可促进浆料催化剂的流态化, 并降低水热消解单元 2 中的温度梯度。任选地, 浆料催化剂可循环通过 11、12 和 14。

[0120] 任选地, 可对水相进行另外的催化还原反应。如上所述, 另外的催化还原反应可降低存在于醇组分中的氧化程度、进一步促进可溶性碳水化合物的稳定, 或它们的任意组合。因此, 生物质转化系统 1 可任选地包括含有能够活化分子氢的催化剂的抛光反应器 (polishing reactor) 16。存在于抛光反应器 16 中的催化剂可与存在于水热消解单元 2 中的催化剂相同或不同。在省略抛光反应器 16 的情况中, 来自管线 12 的水相可直接向前传送以用于进一步加工, 如下所述。

[0121] 任选地, 生物质转化系统 1 可含有干燥单元 24。干燥单元 24 可使用用于从水相中至少部分去除水的任何合适的技术, 由此产生至少部分干燥的醇组分。用于从水相中去除水的合适的技术可包括例如使水相与干燥剂接触、蒸馏以去除水, 或它们的任意组合。从水相中至少部分去除水可有利于延长对水敏感的下流催化剂 (例如 ZSM-5) 的寿命。任选地, 在至少部分干燥之后, 经干燥的醇组分的至少一部分可经由管线 23 返回至水热消解单元 2。

[0122] 在任选地在干燥单元 24 中去除水相中的至少一部分水之后, 醇组分可经由管线

26 转移至其中可发生一个或多个进一步的重整反应的重整反应器 28, 如上所述。在其中发生的重整反应可为催化的或非催化的。尽管图 1 中仅显示一个重整反应器 28, 但应了解可存在任意数量的重整反应器。在一些实施方案中, 第一重整反应可包括缩合反应。另外的重整反应可包括进一步的催化还原反应(例如氢化反应、氢解反应、加氢处理反应等)、进一步的缩合反应、异构化反应、脱硫反应、脱水反应、低聚反应、烷基化反应等的任意组合。这种转换可用于将初始产生的可溶性碳水化合物转化为生物燃料。这种生物燃料可包括例如汽油烃类、柴油染料、喷气燃料等。如本文所用, 术语汽油烃类指主要包含 C₅-C₉ 烃类, 并具有 32°C 至 204°C 的沸点的物质。更通常地, 满足 ASTM D2887 的要求的任何燃料共混物可分类为汽油烃类。合适的汽油烃类可包括例如直馏汽油、石脑油、流化或热催化裂解的汽油、VB 汽油和焦化汽油。如本文所用, 术语“柴油燃料”指包含链烷烃类, 并具有 187°C 至 417°C 之间的沸点的物质, 其适用于压燃式发动机。更通常地, 满足 ASTM D975 的要求的任何燃料共混物也可定义为柴油燃料。如本文所用, 术语“喷气燃料”指满足 ASTM D1655 的要求的物质。在一些实施方案中, 喷气燃料可包括基本上具有 C₈-C₁₆ 烃类的煤油型燃料 (Jet A 和 Jet A-1 燃料)。在其他实施方案中, 喷气燃料可包括基本上具有存在于其中的 C₅-C₁₅ 烃类的宽馏分或石脑油型燃料 (Jet B 燃料)。

[0123] 为了促进对本发明的更好理解, 提供优选实施方案的如下实施例。如下实施例不应理解为限制或限定本发明的范围。

[0124] 实施例

[0125] 实施例 1: 酚类物质液相的形成和分离。

[0126] 75mL Parr5000 反应器装有 20.2 克去离子水中的 25% 2-丙醇溶剂、0.12 克碳酸钠缓冲液, 和 0.302 克硫化的氧化镍促进的钨酸钴催化剂 (DC-2534, Criterion Catalyst & Technologies L.P., 在氧化铝上含有 1-10% 氧化钴和三氧化钨 (至多 30wt%), 和小于 2% 的镍)。催化剂之前如美国专利申请公布 2010/0236988 中所述进行硫化。然后在用 52 巴的氢气加压之前将 4.98 克南方松小片 (39% 水分, 标称尺寸为 3mmx5mmx5mm) 装入反应器。将搅拌的反应器加热至 190°C 达 1 小时, 随后加热至 240°C 达 4 小时以完成 5 小时循环。在循环结束时, 冷却反应器并使其重力沉降过夜。取出 4 克液相作为产物, 添加 4 克木片以开始随后的反应循环。

[0127] 继续前述顺序达 28 个木片添加循环, 之后从也含有沉降的催化剂的黑色下相中倾析出上部水相 (含有二醇和单氧化化合物)。在室温下, 下相过于粘性而无法流动 (参见实施例 2)。将 1 份下相溶解于 10 份辛醇中, 并通过气相色谱法分析, 但不可检测到挥发性大于山梨糖醇的峰。

[0128] 通过使用 60mx0.32mm ID DB-5 柱的气相色谱法分析相, 所述柱具有 1 μm 厚度, 50:1 分流比, 2mL/min 氦气流, 且柱温箱保持在 40°C 达 8 分钟, 之后以 10°C/min 跃升至 285°C, 保持时间为 53.5 分钟。注射器温度设定为 250°C, 且检测器温度设定为 300°C。在水相中观察到一系列的烷烃、单氧化的醛和酮、二醇和多元醇, 每一种具有大于 C₆ 糖醇山梨糖醇的挥发性。观察到乙二醇、1,2-丙二醇和甘油。

[0129] 实施例 2: 酚类物质液相的粘度和流动行为

[0130] 将来自实施例 1 的 1.002 克下相置于样品瓶加热器上的小瓶中, 并加热至 110°C 达 30 分钟以观察流动行为。当在室温下或 110°C 下以 90 度倾斜小瓶时未观察到下相的流动,

从而获得大于 10,000cP 的估计粘度。估计粘度的基础为使用环境温度糖蜜在类似测试中观察到的流动行为。

[0131] 将下相的样品 1:10 稀释至 50% 乙醇中并加热至 80°C, 由此观察到估计粘度为 1000cP 的可流动的不可溶混的下相。估计粘度的基础为使用甘油标样在类似测试中观察到的流动行为。可流动的但不可溶混的下相也通过如下方式获得: 混合 1 份下相和 10 份去离子水中的 45% 丙二醇 / 5% 乙二醇。下相在 90% 1,2- 丙二醇 / 10% 乙二醇的混合物中在 80°C 下完全溶解。当将 24% 的水添加至 1,2- 丙二醇 / 乙二醇溶剂中时, 下相不再可溶混, 观察到分离的上相和下相。

[0132] 实施例 3: 酚类物质液相的高温恢复 (reversion)。

[0133] 0.306 克实施例 1 中产生的下相与 0.101 克硫化催化剂和 0.05 克碳酸钾缓冲液在具有 V 形底部的 5mL 厚壁反应小瓶中混合。所述小瓶在 25 巴的初始氢气压力下在填充有用于热传递的砂子的 Parr5000 反应器中在 290°C 下小心加热 5 小时。

[0134] 在下相的热处理之后, 其在 110°C 下变得可流动而无需溶剂添加。粘度估计为大于 1000cP。用于 GC 分析的在正辛醇中 1:10 溶解的样品再次表明没有挥发性小于山梨糖醇的可检测的峰。经加氢处理的下相的随后的分析表明存在低浓度的取代酚类, 包括丙基酚类。

[0135] 实施例 4: 酚类物质液相的起源。

[0136] Parr5000 反应器装有 20 克的去离子水溶剂中的 45% 1,2- 丙二醇 / 5% 乙二醇。添加 0.30 克的来自实施例 1 的硫化钼酸钴催化剂以及 0.12 克的碳酸钾缓冲液。然后将 2.0 克粉末纤维素 (Sigma-Aldrich, 小于 2% 水分) 引入反应器。使用 52 巴的氢气加压反应器, 并将反应器加热至 190°C 达 1 小时, 随后加热至 250°C 达 4 小时以完成 5 小时反应循环。在每个循环结束时, 冷却反应器并使其相分离过夜。在每个循环之后经由吸管移出水相的样品, 并在下一循环中添加相等量的纤维素, 以保持反应器中的液体水平。在过夜沉降之后获得的水性样品为澄清的, 且不含催化剂。

[0137] 反应顺序继续 24 个循环, 之后将反应器内容物倒入玻璃烧杯中以观察相形成。在此时仅少量 (小于 5 克) 的水相保持在反应器中。反应器内容物分成低密度上部富油相和透明微黄水相。相比于在以类似的方式加工木片时所观察到的行为, 未观察到底部相。催化剂分散于上部富含油的相中, 一些保持在水相的底部。

[0138] 实施例 5: 含有添加的二醇溶剂的酚类物质液相的高温恢复。

[0139] 100mL Parr5000 反应器装有 65 克的去离子水溶剂中的 45% 1,2- 丙二醇 / 5% 乙二醇、0.182 克的碳酸钾缓冲液, 和 0.752 克的来自实施例 1 的硫化钼酸钴催化剂。反应器装有 6.05 克南方松小片 (39% 水分, 标称尺寸为 3mmx5mmx5mm), 并用 52 巴的氢气加压。将搅拌的反应器加热至 190°C 达 1 小时, 随后在 15 分钟内跃升至 250°C 的温度并保持, 以完成 5 小时循环。在循环结束时, 经由过滤汲取管从热的搅拌的反应器中取出 5.4 克产物。然后冷却反应器, 添加 6.0 克木片以开始第二反应循环。顺序继续 8 个木片添加循环, 之后中断搅拌, 使反应器内容物重力沉降。在循环 4 之后取出的样品含有 2 或 3 个液相。在取样至热样品小瓶的过程中, 酚类物质液相的聚结、分离和沉降在小于 30 秒内快速发生。

[0140] 在八个循环结束时冷却之后, 从反应器中倾析出水相, 留下不可溶混的粘性下相。将 0.604 克下相与 22.5 克 1,2- 丙二醇 / 2.5 克乙二醇在样品瓶加热器中组合, 并加热至 110°C。溶解在二醇溶剂中发生, 留下易于通过倾析而分离的少量固体催化剂。将含有溶解

的下相的二醇溶剂,连同 0.12 克碳酸钾缓冲液和 0.301 克新鲜硫化钼酸钴催化剂一起转移至 75mL Parr5000 反应器。使用 24 巴的氢气加压反应器,并将反应器加热至 290℃达 5 小时。在冷却之后,反应器内容物分离成上部油层(总质量的 22%),所述上部油层含有大量挥发性大于山梨糖醇的烷烃和氧化烃类。下相含有未反应的丙二醇,由此转化率估计为 78%。如该实施例所示,使用加氢处理同时恢复酚类物质液相中的木质素,并将二醇的至少一部分转化为具有降低的氧化程度的化合物。

[0141] 因此,本发明很好适于获得所述目的和优点以及其中固有的那些。如上公开的特定实施方案仅为说明性的,本发明可以以对受益于本文教导的本领域技术人员显而易见的不同但等同的方式进行修改和实施。此外,除了如以下权利要求书所述之外,不旨在限制本文所示的构造或设计的细节。因此明显的是,如上公开的特定示例性实施方案可进行改变、组合或修改,且认为所有这种变化均在本发明的范围和精神之内。本文示例性公开的发明可适当地在不存在未在本文具体公开的任何要素和 / 或本文公开的任何任选的要素的情况下实施。尽管组合物和方法以术语“包含”、“含有”或“包括”各种组分或步骤进行描述,但组合物和方法也可“基本上由各种组分和步骤组成”或“由各种组分和步骤组成”。如上公开的所有数字和范围可一定量地变化。每当公开具有下限和上限的数字范围时,落入范围内任何数字和任何包括的范围被具体公开。特别地,本文公开的数值的每个范围(具有“a 至 b”或等同地“大约 a 至 b”或等同地“大约 a-b”的形式)应理解为陈述在数值的更广范围内涵盖的每个数字和范围。而且,除非专利权人另外明确清楚限定,否则权利要求书中的术语具有它们的一般普通含义。此外,权利要求书中所用的不定冠词“一个”或“一种”在本文限定为意指一种或超过一种其提出的要素。如果在本说明书和可在本文引用的一个或多个专利或其他文献中存在词语或术语使用上的任何冲突,则应该采用与本说明书一致的定义。

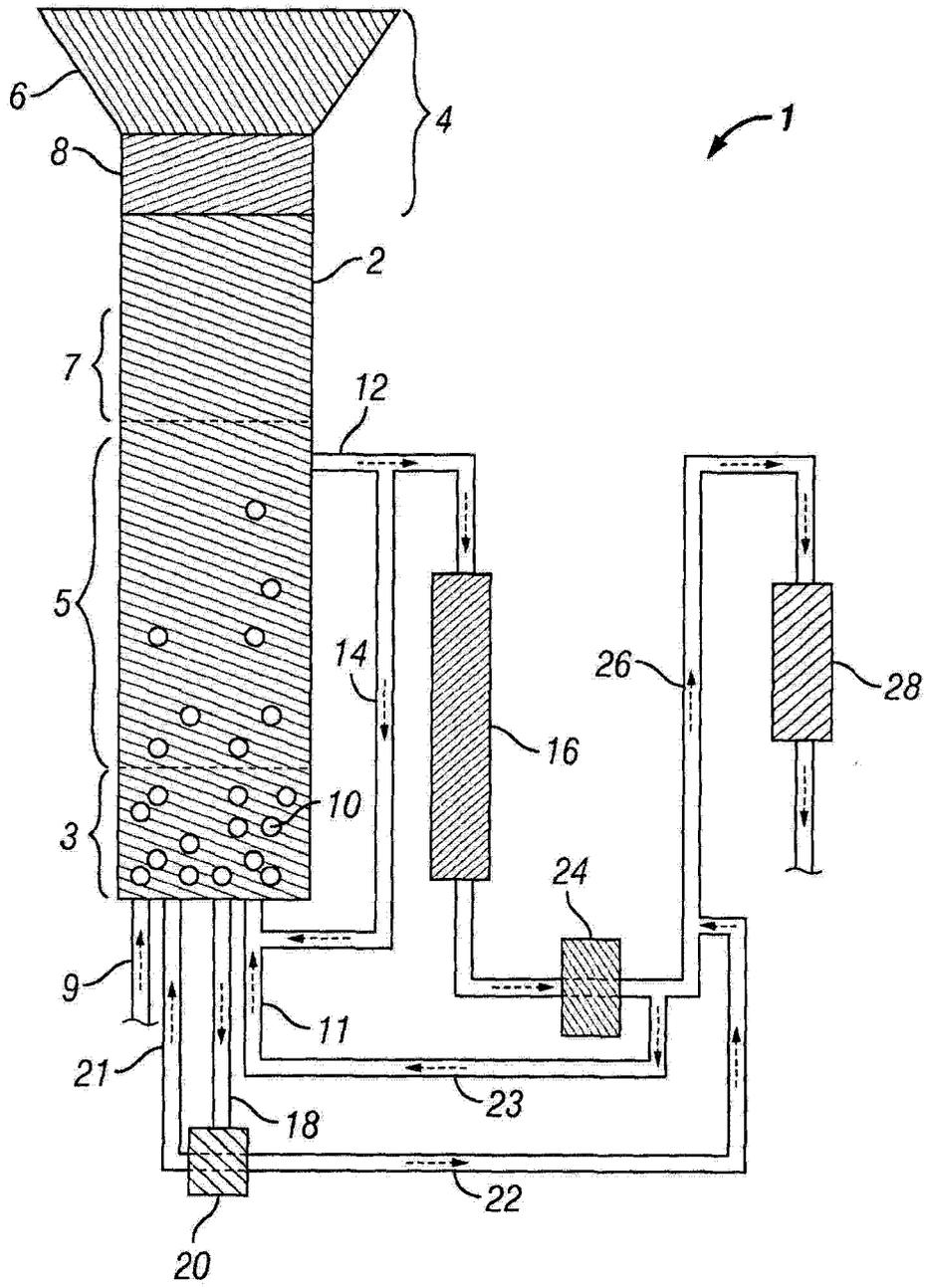


图 1