

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780033724.4

[51] Int. Cl.

C10L 5/40 (2006.01)

C10L 9/00 (2006.01)

C10G 1/00 (2006.01)

C10L 9/02 (2006.01)

C10L 9/08 (2006.01)

C10L 9/10 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 8 月 19 日

[11] 公开号 CN 101511978A

[51] Int. Cl. (续)

C01B 31/08 (2006.01)

D01F 9/127 (2006.01)

[22] 申请日 2007.7.13

[21] 申请号 200780033724.4

[30] 优先权

[32] 2006.7.14 [33] EP [31] 06117217.7

[86] 国际申请 PCT/EP2007/057249 2007.7.13

[87] 国际公布 WO2008/006902 英 2008.1.17

[85] 进入国家阶段日期 2009.3.11

[71] 申请人 BIOECON 国际控股有限公司

地址 荷属安的列斯库拉索岛

[72] 发明人 P·奥康纳

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 刘金辉 林柏楠

权利要求书 3 页 说明书 4 页

[54] 发明名称

包含合成生长碳纤维的改性生物质

[57] 摘要

本发明涉及通过使颗粒与碳纤维结合而改性的生物质颗粒。可将碳纤维涂覆于生物质颗粒上或嵌入生物质颗粒中。与碳纤维结合的结果是颗粒更易于转化成生物质液体。

1. 一种与碳纤维结合的颗粒状固体生物质材料。
2. 根据权利要求1的颗粒状固体生物质材料，其中将所述碳纤维涂覆于颗粒状生物质材料上。
3. 根据权利要求1的颗粒状固体生物质材料，其中将所述碳纤维嵌入颗粒状生物质材料中。
4. 根据上述权利要求中任一项的生物质材料，其中所述纤维为碳纳米纤维。
5. 根据上述权利要求中任一项的生物质材料，其为光合成来源的。
6. 根据权利要求5的生物质材料，其包含纤维素和/或木素纤维素。
7. 根据上述权利要求中任一项的生物质材料，其易于在低于 300°C 的温度下水热转化。
8. 根据权利要求7的生物质材料，其易于在低于 240°C 的温度下水热转化。
9. 根据权利要求7的生物质材料，其易于在低于 200°C 的温度下水热转化。
10. 一种制备与碳纤维结合的固体生物质材料的方法，该方法包括下列步骤：
 - a) 提供呈颗粒状的固体生物质材料；
 - b) 将能够催化形成碳纤维的催化材料沉积于所述颗粒状生物质材料颗粒上而形成活化生物质；
 - c) 使活化生物质与合适碳源接触。
11. 一种制备与碳纤维结合的固体生物质材料的方法，该方法包括下列步骤：

使固体生物质与碳纳米纤维混合；

机械处理该混合物而使碳纳米纤维嵌入固体生物质中。
12. 根据权利要求10的方法，其中将所述碳纤维涂覆于固体生物质颗粒上。

13. 根据权利要求 10 的方法, 其中将所述碳纤维嵌入生物质颗粒中。
14. 根据权利要求 10、12 或 13 中任一项的方法, 其中所述催化材料包括能够形成碳化物或能够溶解碳的金属。
15. 根据权利要求 14 的方法, 其中所述金属为过渡金属。
16. 根据权利要求 15 的方法, 其中所述金属为非贵过渡金属。
17. 根据权利要求 16 的方法, 其中所述金属选自 Fe、Co、Ni、Cr、V、Mo 及其混合物。
18. 根据权利要求 10 和 12-16 中任一项的方法, 其中所述碳源包括气体碳源。
19. 根据权利要求 18 的方法, 其中所述碳源包括选自甲烷、一氧化碳、合成气、乙炔、乙烷及其混合物的气体。
20. 根据权利要求 10 和 12-16 中任一项的方法, 其中所述碳源包括液体。
21. 根据权利要求 10 和 12-20 中任一项的方法, 其中所述碳源包括固体生物质的分解产物。
22. 根据权利要求 21 的方法, 其中所述固体生物质的分解产物为气体。
23. 根据权利要求 22 的方法, 其中所述固体生物质的分解产物为液体。
24. 一种由固体生物质材料制备生物质液体的方法, 该方法包括下列步骤:
 - a) 提供呈颗粒状的固体生物质;
 - b) 通过使碳纤维与颗粒状生物质结合而活化所述颗粒状生物质;
 - c) 使所述活化生物质在低于 300°C 的温度下进行水热转化。
25. 根据权利要求 24 的方法, 其中步骤 c) 中的温度为小于 240°C。
26. 根据权利要求 25 的方法, 其中步骤 c) 中的温度为小于 200°C。
27. 一种由固体生物质材料制备生物质液体的方法, 该方法包括下列步骤:
 - a) 提供呈颗粒状的固体生物质;
 - b) 通过使碳纤维与颗粒状生物质结合而活化所述颗粒状生物质;
 - c) 使所述活化生物质进行酶转化。

28. 根据权利要求 27 的方法，其中所述碳纤维嵌入固体生物质中。

29. 一种由固体生物质材料制备生物质液体的方法，该方法包括下列步骤：

- a) 提供呈颗粒状的固体生物质；
- b) 通过使碳纤维与颗粒状生物质结合而活化所述颗粒状生物质；
- c) 使所述活化生物质进行温和热转化。

30. 根据权利要求 29 的方法，其中所述碳纤维嵌入固体生物质中。

31. 根据权利要求 29 的方法，其中转化步骤 c) 在氢气存在下进行。

包含合成生长碳纤维的改性生物质

背景技术

1. 技术领域

本发明涉及一种预处理固体生物质材料的方法。预处理得到易于在温和条件下转化成液体燃料的活化生物质材料。

2. 相关领域描述

随着容易获得的原油的供应缩减，对来自其他来源的液体燃料的需要日益增长。某些碳基能源载体材料可大量获得。实例包括生物质，尤其是通常包含纤维素和/或木素纤维素的光合成来源的生物质。已开发出将这些能源载体材料转化成液体燃料的方法。这类方法的实例包括热解和水热转化。然而，这些方法需要较苛刻的条件，这需要昂贵的设备和高能输入。

因此，需要开发出敏化(‘活化’)固体材料使得它们更易于在较温和条件下转化成液体燃料。

发明概述

本发明涉及一种与碳纤维结合的颗粒状固体生物质材料。碳纤维可涂覆于生物质颗粒上、嵌入生物质颗粒中或既涂覆于生物质颗粒上又嵌入生物质颗粒中。碳纤维优选为纳米纤维。

优选生物质材料为光合成来源的那些，尤其是包含纤维素和/或木素纤维素的生物质材料。

与固体生物质材料结合的碳纤维可通过将合适的催化材料沉积到固体生物质材料颗粒上并使所得颗粒与合适碳源接触而制备。或者，碳纤维可异地制得并随后立即与固体生物质混合。

与碳纤维结合的固体生物质通过水热转化、酶转化、温和热转化或催化转化更易于转化成生物质液体。

说明性实施方案的描述

下文为本发明某些实施方案的描述，仅举例说明。

本发明涉及一种与碳纤维结合的颗粒状固体生物质材料。碳纤维优选为纳米纤维。可将碳纤维涂覆于生物质颗粒上、嵌入生物质颗粒中或将两者结合。

优选生物质材料为光合成来源的那些，尤其是包含纤维素和/或木素纤维素的材料。实例包括水生植物如藻；林业废物如木片和锯屑；农业植物废物如蔗渣、稻草、玉米棒等；所谓的能源作物如柳枝稷(switch grass)；以及食品作物如玉米和谷粒。

与碳纤维结合的结果是固体生物质材料更易于转化成例如生物质液体。例如，这些材料可在水热转化方法中在小于 300°C，优选小于 240°C 或甚至小于 200°C 的温度下转化成生物质液体。在较低温度下操作的能力明显节省成本，因为水热转化通常在自生压力下进行。在 300°C 下的饱和蒸汽压为 85 巴；在 240°C 下为 33 巴；在 200°C 下为 15 巴。因此，较低转化温度与成本的明显节省有关，因为为大大降低的压力所设计的反应器的设备成本大大降低。

本发明的另一方面为一种制备与碳纤维结合的固体生物质材料的方法，该方法包括下列步骤：

- a) 提供呈颗粒状的固体生物质材料；
- b) 将能够催化形成碳纤维的催化材料沉积于所述颗粒状生物质材料上而形成活化生物质；
- c) 使活化生物质与合适碳源接触。

在另一实施方案中，本发明为一种制备与碳纤维结合的固体生物质材料的方法，该方法包括下列步骤：

使固体生物质与碳纳米纤维混合；

机械处理该混合物而使碳纳米纤维嵌入固体生物质中。

合适的机械处理方法包括磨碎、研磨、捏合和砂磨。

机械处理步骤优选在低于 300°C，更优选低于 250°C 的温度下进行。

生物质颗粒优选具有小于 5mm，更优选 0.1-3mm 的粒度。颗粒通过已知技术如研磨、磨碎等由较大块固体生物质如玉米壳、稻草、木片等制备。在特别优选的方法中，首先将生物质通过研磨或磨碎而粉碎成约 5mm

粒度，随后通过在硫化床、沸腾床、喷射床或气动输送中用更硬颗粒如砂磨损而进一步降低尺寸。

催化材料在生物质颗粒上的沉积可通过催化领域中已知的任何合适方法进行。合适方法的实例包括浸渍，然后干燥、就地结晶等。本文使用的合适催化材料包括金属，尤其是能够形成碳化物或能够溶解碳的金属。优选过渡金属，尤其是(因为成本原因)非贵过渡金属。本文最优选使用的是选自 Fe、Co、Ni、Cr、V、Mo 及其混合物的金属。

碳源可以为气体或液体。气体碳源的实例包括甲烷、一氧化碳、合成气(一氧化碳与氢气的混合物)、乙炔、乙烷及其混合物。随后生物质转化而产生液体和/或气体产物，因为成本原因而尤其优选这些产物在本方法中用作碳源。

虽然本发明人不希望拘泥于理论，但仍认为来自碳源的碳与催化材料形成碳化物和/或溶解于催化材料中。碳迁移通过催化材料并在催化颗粒的一面如与生物质颗粒接触的那面形成碳纤维。碳纤维可沿着生物质颗粒表面生长或甚至深入生物质颗粒而嵌入该颗粒中。该过程在 200-1100°C，优选 300-600°C 的温度下进行。

本文使用的术语“与碳纤维结合”指碳纤维涂覆于其表面和/或嵌入颗粒中的生物质颗粒。该术语涵盖了通过本文公开的方法或一些其他方法制得的这类颗粒。应理解的是术语“涂覆”并不要求颗粒表面完全被碳纤维所覆盖；它仅代表其表面连接有碳纤维的生物质颗粒的情形。碳纤维可以单一点或以多点或沿其整个长度与生物质颗粒连接。术语“纤维”也包括纤维状结构如管。

与类似组成和尺寸的未改性生物质颗粒相比，与碳纤维结合的生物质颗粒在转化成例如生物质液体上具有增加的容易性。不希望拘泥于理论，本发明人认为对于该增加的容易性存在几个可能原因。首先，碳纤维提供了可参与随后转化反应的催化活性点。其次，碳纤维在其中纤维与表面连接点处深入生物质颗粒表面，由此使生物质更易于化学反应。该效果对于碳纤维嵌入其中的颗粒甚至更突出。

因此，本发明的另一方面为与碳纤维结合的生物质颗粒在由其制备生

物质液体的方法中的用途。合适方法的实例包括水热转化、热解、酶转化、催化转化和温和热转化。温和热转化可在氢气存在下进行。

具体而言，本发明的一方面为一种由固体生物质材料制备生物质液体的方法，该方法包括下列步骤：

- a) 提供呈颗粒状的固体生物质；
- b) 通过使碳纤维与颗粒状生物质结合而活化所述颗粒状生物质；
- c) 使所述活化生物质在低于 300°C 的温度下进行水热转化。

优选步骤 c) 在低于 240°C，更优选低于 200°C 的温度下进行。

本发明的另一方面为一种由固体生物质材料制备生物质液体的方法，该方法包括下列步骤：

- a) 提供呈颗粒状的固体生物质；
- b) 通过使碳纤维与颗粒状生物质结合而活化所述颗粒状生物质；
- c) 使所述活化生物质进行酶转化。

优选在步骤 b) 中将碳纤维嵌入固体生物质中。

本发明的另一方面为一种由固体生物质材料制备生物质液体的方法，该方法包括下列步骤：

- a) 提供呈颗粒状的固体生物质；
- b) 通过使碳纤维与颗粒状生物质结合而活化所述颗粒状生物质；
- c) 使所述活化生物质进行温和热转化。

优选在步骤 b) 中将碳纤维嵌入固体生物质中。

优选步骤 c) 在氢气存在下进行。