



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105658571 A

(43) 申请公布日 2016. 06. 08

(21) 申请号 201480056831. 9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2014. 10. 16

C01B 3/22(2006. 01)

(30) 优先权数据

C07C 29/132(2006. 01)

T02013A000833 2013. 10. 16 IT

C07C 29/141(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C07C 29/60(2006. 01)

2016. 04. 15

C07C 29/00(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2014/002794 2014. 10. 16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02015/055315 EN 2015. 04. 23

(71) 申请人 拜奥开姆泰克股份公司

地址 意大利托尔托纳市

(72) 发明人 马尔科·贝尔纳迪 丹妮拉·托达罗

齐亚拉·多拉蒂

(74) 专利代理机构 北京商专永信知识产权代理

事务所(普通合伙) 11400

代理人 葛强 方挺

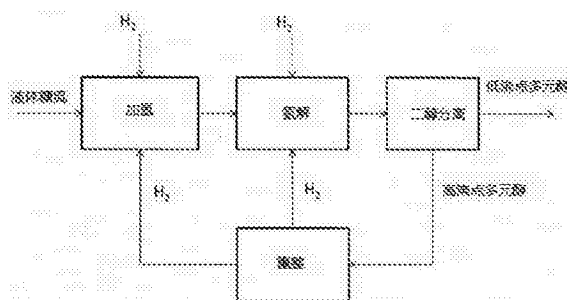
权利要求书3页 说明书24页 附图3页

(54) 发明名称

制备包括乙二醇的流的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种通过源自木质纤维素生物质原料的液体糖流制备包括乙二醇和丙二醇的低沸点混合物的方法。该液体糖流在氢气存在下催化转化为混合物,将其至少分离成包括甘油的高沸点混合物和低沸点混合物。该高沸点混合物通过重整转化为氢气,将该重整氢气用于催化步骤中。优选地,该转化方法中所用的所有氢气都是由该高沸点多元醇混合物的水相重整生成的。



1. 一种制备包括乙二醇和丙二醇的低沸点混合物的方法,其特征在于该方法包括以下步骤:

a. 通过将液体糖流与加氢催化剂在氢气存在下接触,使源自木质纤维素生物质原料的所述液体糖流加氢,所述液体糖流包括水和至少一种溶解的单体糖,加氢压力在30巴-150巴范围内,加氢温度在50℃-200℃范围内,并且加氢时间足以产生包括水和至少一种糖醇的加氢混合物;

b. 通过将所述加氢混合物的至少一部分与氢解催化剂在OH⁻离子和氢气存在下接触,使所述加氢混合物的至少一部分进行氢解,氢解压力在40巴-170巴范围内,氢解温度和氢解时间足以产生包括乙二醇、丙二醇和甘油的氢解混合物;

c. 将所述氢解混合物的至少一部分至少分离为包括乙二醇和丙二醇的低沸点混合物和包括甘油的高沸点混合物;

d. 通过将所述高沸点混合物的至少一部分与重整催化剂接触,使所述高沸点混合物的至少一部分重整,重整条件和重整时间足以产生包括重整氢气的重整气产物,

其中加氢步骤的氢气和/或氢解步骤的氢气包括该重整氢气的至少一部分。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于所述加氢步骤中重整氢气的量占所述加氢步骤中氢气总量的百分比高于选自由10%、30%、50%、60%、70%、80%、90%和95%构成的组中的值。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于所述氢解步骤中重整氢气的量占所述氢解步骤中氢气总量的百分比高于选自由10%、30%、50%、60%、70%、80%、90%和95%构成的组中的值。

4. 根据权利要求1-3任一所述的方法,其特征在于所述氢解混合物中的甘油以干物质计的重量百分比含量是在选自由5%-40%、10%-30%和15%-20%构成的组中的范围内的值。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于所述氢解温度为在选自由150℃-240℃和190℃-220℃构成的组中的范围内的值。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于所述氢解压力为在选自由40巴-150巴、50巴-100巴和60巴-80巴构成的组中的范围内的值。

7. 根据权利要求5-6任一所述的方法,其特征在于在所述氢解步骤中糖醇的总量与氢气的量的摩尔比为在选自由1:2-1:10、1:3-1:8和1:4-1:6构成的组中的范围内的值。

8. 根据权利要求5-7任一所述的方法,其特征在于所述氢解步骤以间歇方式发生,且所述氢解时间为在选自由10分钟-10小时、20分钟-8小时、30分钟-7小时、45分钟-6小时、60分钟-4小时和90分钟-3小时构成的组中的范围内的值。

9. 根据权利要求5-7任一所述的方法,其特征在于所述氢解步骤以连续或半连续的方式发生,具有氢解液体每小时空速,且所述氢解液体每小时空速为在选自由0.1-4h⁻¹、0.2-3h⁻¹、0.5-2.5h⁻¹和1-2h⁻¹构成的组中的范围内的值。

10. 根据权利要求5-9任一所述的方法,其特征在于所述氢解催化剂为负载金属催化剂,包括至少一种选自由Ru、Ni、Cu和Pt或其组合构成的组中的金属。

11. 根据权利要求10所述的方法,其特征在于所述载体包括至少一种选自由氧化铝、氧化锆和活性炭或其组合构成的组中的化合物。

12. 根据权利要求1-11任一所述的方法, 其特征在于所述加氢温度为在选自 70°C - 150°C 、 85°C - 130°C 和 100°C - 120°C 构成的组中的范围内的值。

13. 根据权利要求1-12任一所述的方法, 其特征在于所述加氢压力为在选自40巴-150巴、50巴-100巴和60巴-80巴构成的组中的范围内的值。

14. 根据权利要求1-13任一所述的方法, 其特征在于在所述加氢步骤中溶解的单体糖的总量与氢气的量的摩尔比为在选自1:2-1:10、1:3-1:8和1:4-1:6构成的组中的范围内的值。

15. 根据权利要求1-14任一所述的方法, 其特征在于所述加氢步骤以间歇方式发生, 且所述加氢时间为在选自30分钟-240分钟、45分钟-180分钟和60分钟-120分钟构成的组中的范围内的值。

16. 根据权利要求1-14任一所述的方法, 其特征在于所述加氢步骤以连续或半连续的方式发生, 具有加氢液体每小时时空速, 且所述加氢液体每小时时空速为在选自 0.2h^{-1} 、 0.5h^{-1} 和 1h^{-1} 构成的组中的范围内的值。

17. 根据权利要求1-16任一所述的方法, 其特征在于所述加氢催化剂为负载金属催化剂, 包括至少一种选自Ru、Ni和Pt或其组合构成的组中的金属。

18. 根据权利要求17所述的方法, 其特征在于所述载体包括至少一种选自氧化铝、氧化锆和活性炭或其组合构成的组中的化合物。

19. 根据权利要求1-18任一所述的方法, 其特征在于所述重整在水相重整条件下在水相中进行。

20. 根据权利要求19所述的方法, 其特征在于所述重整水相重整条件包括重整温度, 且所述重整温度为在选自 100°C - 400°C 、 150°C - 350°C 和 200°C - 300°C 构成的组中的范围内的值。

21. 根据权利要求20所述的方法, 其特征在于所述水相重整条件包括重整压力, 且所述重整压力的选择使得所述高沸点混合物中的至少一部分高沸点多元醇在所述重整温度下保持在液体状态。

22. 根据权利要求19-21任一所述的方法, 其特征在于将水添加到所述高沸点混合物中。

23. 根据权利要求19-22任一所述的方法, 其特征在于所述重整催化剂是负载金属催化剂, 包括至少一种选自Pt、Ru、Re、Pd、Rh、Ni和Co或其组合构成的组中的金属。

24. 根据权利要求23所述的方法, 其特征在于所述载体包括至少一种选自氧化铝、活性炭、二氧化硅、沸石、二氧化钛、氧化锆和氧化铈或其组合构成的组中的化合物。

25. 根据权利要求19-24任一所述的方法, 其特征在于所述重整步骤以连续或半连续的方式发生, 具有重整液体每小时时空速, 且所述重整液体每小时时空速为在选自 0.1h^{-1} 、 0.5h^{-1} 、 1h^{-1} 、 2h^{-1} 、 4h^{-1} 和 5h^{-1} 构成的组中的范围内的值。

26. 根据权利要求1-25任一所述的方法, 其特征在于步骤a)、b)和d)是在三个分开的容器中进行。

27. 根据权利要求1-26任一所述的方法, 其特征在于所述至少一种糖醇包括选自木糖醇、山梨糖醇和阿拉伯糖醇或其混合物构成的组中的化合物。

28. 根据权利要求1-27任一所述的方法, 其特征在于所述至少一种溶解的单体糖包括

选自由木糖、葡萄糖和阿拉伯糖或其混合物构成的组中的化合物。

29. 根据权利要求28所述的方法, 其特征在于所述至少一种溶解的单糖包括木糖, 且木糖以干物质计在所述液体糖流中的重量百分比大于选自由50%、70%、80%、90%和95%构成的组中的值。

30. 根据权利要求1-29任一所述的方法, 其特征在于将所述低沸点混合物中的乙二醇的至少一部分和丙二醇的至少一部分从所述低沸点混合物中分离出来, 以生成包括乙二醇的乙二醇流和包括丙二醇的丙二醇流。

31. 根据权利要求30所述的方法, 其特征在于所述乙二醇流进一步包括至少一种选自由1,2-丙二醇、1,2-丁二醇和1,2-戊二醇构成的组中的二醇。

32. 根据权利要求30和31任一所述的方法, 其特征在于所述乙二醇流用于制备聚酯树脂。

33. 根据权利要求32所述的方法, 其特征在于所述聚酯包括酸部分, 且所述酸部分的至少85摩尔%源自对苯二酸或其二甲酯。

34. 根据权利要求32-33任一所述的方法, 其特征在于所述聚酯树脂用于制备聚酯瓶。

制备包括乙二醇的流的方法

[0001] 说明

背景技术

[0002] 生物质的转化作为用来替代石油成为可再生燃料和化学品的来源的关键技术,已经受到显著的关注。木质纤维素是最丰富的生物质资源且不能被人体消化,这是与糖和淀粉相比的优点,因为可食用的碳水化合物的使用与食品生产是相竞争的。因此,木质素是自然中最受关注的生物质资源之一,可以非常低的成本获得。

[0003] 为了有效替代石油,可再生的燃料和化学品不仅需要在性能方面满足技术规范,而且还必须以与源自石油的竞争对手相比有竞争力的成本生产。

[0004] 乙二醇和丙二醇是在聚合物化学中广泛用作原料的两种源自石油的多元醇。已经开发了很多将水溶性的和水不溶性的糖源转化为多元醇的工艺。然而,即使转化的化学方法是公知的,但迄今为止尚未发现任何现有技术是在工业上可使用的。一些现有技术的方法证实了将合成糖转化为轻质多元醇,在源自木质纤维素的糖的转化中,现有技术的方法生产的多元醇混合物在现实中使用性能较差,而且通常其成本非常高难以与源自石油的多元醇相竞争。主要问题之一与以下事实有关:控制竞争反应路径是困难的,因此源自木质纤维素原料的流是通常包括很多化合物的混合物。

[0005] 在由糖到多元醇的转化中主要问题之一的代表是反应中使用的氢的成本。在现实转化设备中,必须原位建造用于生产氢气的设施。最经济的解决方案是甲烷重整,其不是可再生氢气的来源;水电解是清洁氢气来源,但这是昂贵的。另一种策略是将多元醇转化设备建造在炼油厂附近,在炼油厂中,炼油工艺中会生产氢气。即使降低成本,但这种方案使用了源自石油的氢气,并且实际的实施受到炼油厂位置的可利用性的限制。

[0006] 作为由生物质基本糖到木糖醇的转化的示例性的现有技术,在HM Baudel等,"通过甘蔗渣溶解木浆液体流出物在Ru/C催化剂上催化加氢制备木糖醇(xylitol production via catalytic hydrogenation of sugarcane bagasse dissolving pulp liquid effluents over Ru/C catalyst)",J.Chem.Technol.Biotechnol.80:230-233(2005)中,将用于生产溶解木浆的甘蔗渣进行酸水解产生的富含木糖的液体流出物通过在Ru/C上催化加氢转化为木糖醇。该论文显示,即使在温和的温度和氢气压力水平(80°C,20atm)下,钌(Ru2%/C)催化剂也适于将甘蔗渣水解糖以高木糖醇选择性(约98%)转化为多元醇。

[0007] 作为由木糖醇到多元醇的转化的示例性的现有技术,在J.Sun等,"在负载Ru催化剂上生物质基本糖醇选择性氢解合成乙二醇和丙二醇(selective hydrogenolysis of biomass-derived xylitol to ethylene glycol and propylene glycol on supported Ru catalysts)",Green Chem.,2011,13,p.135中,在不同催化剂上在Ca(OH)₂存在下进行生物质基本糖醇选择性氢解合成乙二醇和丙二醇。催化剂包括Ru,负载在活性炭(C)上以及用于对照的负载在金属氧化物Al₂O₃、TiO₂、ZrO₂和Mg₂AlO_x上;以及C负载的其他贵金属Rh、Pd和Pt。作者表明了如何控制木糖醇氢解为不同多元醇(包括乙二醇、丙二醇、甘油、苏糖醇、阿拉伯糖醇)的选择性。还制备了相当量的乳酸作为副产物。

[0008] US6964757公开了一种由氧化烃反应物(例如甲醇、甘油、糖(例如葡萄糖和木糖)或糖醇(例如山梨糖醇))生产氢气的方法。该方法发生在冷凝液相。该方法包括将水与水溶性氧化烃在含金属的催化剂存在下反应的步骤。该催化剂包含选自由第VIII族过渡金属、其合金及其混合物构成的组中的金属。该方法能够在比常规的烷烃蒸汽重整中所用的温度更低的温度下进行。其他方法公开于US6699457、US6953873和US6964758中。

[0009] 在US20110313209A1中公开了一种由包含纤维素的原料制备至少一种多元醇的催化方法。该方法包括:将氢气、水和包括纤维素的原料与催化剂连续接触,产生包括至少一种多元醇、水、氢气和至少一种副产物的流出物流。将未反应的氢气循环到反应区。副产物可以是反应中间产物,可以将其从反应区流出物中分离出来并循环到反应区。

[0010] US8198486公开了用于制备丙二醇、乙二醇和其他多元醇的方法。该方法包括:将生物质原料溶液的含水流的第一部分在催化剂上在水向重整条件下反应生成氢气;然后将该氢气和该原料水溶液的第二部分在催化剂上反应生成丙二醇、乙二醇和其他多元醇。使用一部分原料制备生产多元醇所需的氢气降低了该方法的整体收益。

[0011] 因此需要对由生物质原料生产多元醇的方法改进,优化从生物质原料到多元醇的转化率并同时减少或消除对外部氢气的需求。

发明内容

[0012] 本发明公开了一种制备包括乙二醇和丙二醇的低沸点混合物的方法,其中该方法包括以下步骤:

[0013] a.通过将液体糖流与加氢催化剂在氢气存在下接触,使源自木质纤维素生物质原料的该液体糖流加氢,该液体糖流包括水和至少一种溶解的单体糖,加氢压力在30巴-150巴范围内,加氢温度在50℃-200℃范围内,并且加氢时间足以产生包括水和至少一种糖醇的加氢混合物;

[0014] b.通过将该加氢混合物的至少一部分与氢解催化剂在OH⁻离子和氢气存在下接触,使该加氢混合物的至少一部分进行氢解,氢解压力在40巴-170巴范围内,氢解温度和氢解时间足以产生包括乙二醇、丙二醇和甘油的氢解混合物;

[0015] c.将该氢解混合物的至少一部分至少分离为包括乙二醇和丙二醇的低沸点混合物和包括甘油的高沸点混合物;

[0016] d.通过将该高沸点混合物的至少一部分与重整催化剂接触,使该高沸点混合物的该至少一部分重整,重整条件和重整时间足以产生包括重整氢气的重整气产物,

[0017] 其中该加氢步骤的氢气和/或该氢解步骤的氢气包括该重整氢气的至少一部分。

[0018] 本发明还公开了加氢步骤中重整氢气的量占加氢步骤中氢气总量的百分比可以高于选自由10%、30%、50%、60%、70%、80%、90%和95%构成的组中的值。

[0019] 本发明还公开了氢解步骤中重整氢气的量占氢解步骤中氢气总量的百分比可以高于选自由10%、30%、50%、60%、70%、80%、90%和95%构成的组中的值。

[0020] 本发明还公开了氢解混合物中的甘油以干物质计的重量百分比可以为占氢解混合物中多元醇总量的在选自由5%-40%、10%-30%和15%-20%构成的组中的范围内的值。

[0021] 本发明还公开了氢解温度可以为在选自由150℃-240℃和190℃-220℃构成的组

中的范围内的值。

[0022] 本发明还公开了氢解压力可以为在选自40巴-150巴、50巴-100巴和60巴-80巴构成的组中的范围内的值。

[0023] 本发明还公开了在氢解步骤中糖醇的总量与氢气的量的摩尔比可以为在选自1:2-1:10、1:3-1:8和1:4-1:6构成的组的范围内的值。

[0024] 本发明还公开了该氢解步骤可以以间歇方式发生,且氢解时间可以为在选自10分钟-10小时、20分钟-8小时、30分钟-7小时、45分钟-6小时、60分钟-4小时和90分钟-3小时构成的组中的范围内的值。

[0025] 本发明还公开了该氢解步骤可以以连续或半连续的方式发生,具有氢解液体每小时空速(hourly space velocity),且该氢解液体每小时空速可以为在选自 $0.1-4\text{h}^{-1}$ 、 $0.2-3\text{h}^{-1}$ 、 $0.5-2.5\text{h}^{-1}$ 和 $1-2\text{h}^{-1}$ 构成的组中的范围内的值。

[0026] 本发明还公开了该氢解催化剂可以为负载金属催化剂,包括至少一种选自Ru、Ni、Cu和Pt或其组合构成的组中的金属。

[0027] 本发明还公开了该载体可以包括至少一种选自氧化铝、氧化锆和活性炭或其组合构成的组中的化合物。

[0028] 本发明还公开了该加氢温度可以为在选自 70°C - 150°C 、 85°C - 130°C 和 100°C - 120°C 构成的组中的范围内的值。

[0029] 本发明还公开了加氢压力可以为在选自40巴-150巴、50巴-100巴和60-80巴构成的组中的范围内的值。

[0030] 本发明还公开了在加氢步骤中溶解的单体糖的总量与氢气的量的摩尔比可以为在选自1:2-1:10、1:3-1:8和1:4-1:6构成的组中的范围内的值。

[0031] 本发明还公开了该加氢步骤可以以间歇方式发生,且加氢时间可以为在选自30分钟-240分钟、45分钟-180分钟和60分钟-120分钟构成的组中的范围内的值。

[0032] 本发明还公开了该加氢步骤可以以连续或半连续的方式发生,具有加氢液体时空流速,且该加氢液体时空流速可以为在选自 $0.2-3\text{h}^{-1}$ 、 $0.5-2.5\text{h}^{-1}$ 和 $1-2\text{h}^{-1}$ 构成的组中的范围内的值。

[0033] 本发明还公开了该加氢催化剂可以为负载金属催化剂,包括至少一种选自Ru、Ni和Pt或其组合构成的组中的金属。

[0034] 本发明还公开了该载体可以包括至少一种选自氧化铝、氧化锆和活性炭或其组合构成的组中的化合物。

[0035] 本发明还公开了该重整可以在水相重整条件下在水相中进行。

[0036] 本发明还公开了该重整水相重整条件可以包括重整温度,且该重整温度可以为在选自 100°C - 400°C 、 150°C - 350°C 和 200°C - 300°C 构成的组中的范围内的值。

[0037] 本发明还公开了该水相重整条件可以包括重整压力,且该重整压力的选择可以使得该高沸点混合物中的至少一部分高沸点多元醇在该重整温度下保持在液体状态。

[0038] 本发明还公开了可以将水添加到高沸点混合物中。

[0039] 本发明还公开了该重整催化剂可以是负载金属催化剂,包括至少一种选自Pt、Ru、Re、Pd、Rh、Ni和Co或其组合构成的组中的金属。

[0040] 本发明还公开了该载体可以包括至少一种选自氧化铝、活性炭、二氧化硅、沸

石、二氧化钛、氧化锆和氧化铈或其组合构成的组中的化合物。

[0041] 本发明还公开了该重整步骤可以以连续或半连续的方式发生,具有重整液体每小时空速,且该重整液体每小时空速可以为在选自由 $0.1-10\text{h}^{-1}$ 、 $0.5-10\text{h}^{-1}$ 、 $1-10\text{h}^{-1}$ 、 $2-10\text{h}^{-1}$ 、 $4-8\text{h}^{-1}$ 和 $5-7\text{h}^{-1}$ 构成的组中的范围内的值。

[0042] 本发明还公开了该加氢、氢解和重整步骤可以在三个分开的容器中进行。

[0043] 本发明还公开了该至少一种糖醇可以包括选自由木糖醇、山梨糖醇和阿拉伯糖醇或其混合物构成的组中的化合物。

[0044] 本发明还公开了该至少一种溶解的单体糖可以包括选自由木糖、葡萄糖和阿拉伯糖或其混合物构成的组中的化合物。

[0045] 本发明还公开了该至少一种溶解的单糖可以包括木糖,且木糖以干物质计占该液体糖流的重量百分比可以大于选自由50%、70%、80%、90%和95%构成的组中的值。

[0046] 本发明还公开了将该低沸点混合物中的乙二醇的至少一部分和丙二醇的至少一部分从该低沸点混合物中分离出来,以生成包括乙二醇的乙二醇流和包括丙二醇的丙二醇流。

[0047] 本发明还公开了该乙二醇流可以进一步包括至少一种选自由1,2-丙二醇、1,2-丁二醇和1,2-戊二醇构成的组中的二醇。

[0048] 本发明还公开了该乙二醇流可以用于制备聚酯树脂。

[0049] 本发明还公开了该聚酯可以包括酸部分,且该酸部分的至少85摩尔%可以源自对苯二酸或其二甲酯。

[0050] 本发明还公开了该聚酯树脂可以用于制备聚酯瓶。

附图说明

[0051] 图1是示例所公开的方法的一种实施方案的示意图。

[0052] 图2是示例所公开的方法的另一种实施方案的示意图。

[0053] 图3是示例用于将木质纤维素原料转化为液体糖流的方法的一种实施方案的示意图。

具体实施方式

[0054] 所公开的方法涉及将液体糖流催化转化为包括乙二醇和丙二醇的低沸点混合物。该液体糖流在氢气和加氢催化剂存在下进行加氢反应生成包括一种或多种糖醇的氢化混合物。然后该氢化混合物在氢解催化剂存在下与氢气反应生成包括乙二醇、丙二醇和甘油的氢解混合物。

[0055] 根据本发明的一个方面,公开了一种在不需要外部氢气或仅需要有限数量的外部氢气的情况下用于由木质纤维素原料制备包括乙二醇和丙二醇的混合物的方法,其在该方法的经济状况中表现为一个重要问题。即,该氢解混合物被至少分离为低沸点混合物和高沸点混合物,该分离优选是通过热处理(例如通过热蒸发方法)进行的。在该分离步骤中可以产生其他流。在本发明的内容中,低沸点化合物是当该氢解混合物在50毫巴的压力下被加热到 120°C 时可以被蒸发并回收在冷凝的蒸发液中的化合物。该低沸点混合物包括乙二醇和丙二醇,且可以进一步包括其他多元醇(例如丁二醇、戊二醇)和/或其他非多元醇的化

合物(例如未反应物或中间产物或副产物)。在本发明的内容中,高沸点化合物是当该氢解混合物在50毫巴的压力下被加热到120℃时可以回收在冷凝液中的化合物。该高沸点混合物包括甘油,且可以进一步包括其他多元醇(例如苏糖醇和赤藻糖醇)和/或其他非多元醇的化合物(例如乳酸、甲酸,其在碱性环境中可能以阴离子形式存在,例如乳糖钠和甲酸钠)和未反应的糖醇(其在分离条件时不蒸发)。

[0056] 然后将该高沸点混合物在重整条件下转化为氢气,该氢气用于供应加氢和/或氢解反应。该高沸点混合物是所公开的用于制备包括乙二醇和丙二醇的低沸点混合物的方法中不可避免的副产物。由此其用于产生催化转化所需的氢气的至少一部分的使用不会影响所公开的方法的收率。优选地,重整是在高沸点混合物的含水液相条件在与加氢和氢解反应的反应器分开的反应器中进行的,以避免该加氢和氢解催化剂被重整混合物和副产物污染。因此,根据本发明的另一方面,公开了一种提高催化剂寿命的方法。

[0057] 在一优选实施方案中,该液体糖流是由该木质纤维素原料通过廉价的水中浸渍的方法得到的,在不需要化学物质或催化剂的情况下,水将原料中一部分糖类溶解。然后将固体未溶解的原料用于供给其他转化过程或工艺以转化为不同的化学目标产物。该木质纤维素原料的浸渍产成了包括可溶糖的浸渍液流,其主要源自该木质纤维素原料的木聚糖,在供给本发明的方法之前,其可以水解为单体并被纯化。

[0058] 因此,根据本发明的另一方面,公开了一种将低成本液体糖流转化为有价值的化学品同时降低转化成本的方法。

[0059] 木质纤维素原料

[0060] 通常,木质纤维素原料也称作木质纤维素生物质,能够描述为:

[0061] 除淀粉之外,植物生物质中的三种主要成分为纤维素、半纤维素和木质素,其通常统称为木质纤维素。作为统称,含多糖的生物质包括淀粉和木质纤维素生物质。因此,一些类型的原料能够是植物生物质、含多糖的生物质和可以包含或不包含淀粉的木质纤维素生物质。

[0062] 根据本发明的含多糖的生物质包括任何包含聚合糖(例如以淀粉以及精制淀粉、纤维素和半纤维素的形式)的材料。

[0063] 用于得到要求保护的发明的木质纤维素原料的相关类型可以包括源自农作物的生物质,该农作物选自由以下构成的组:含淀粉的谷物、精制淀粉;玉米秸秆、甘蔗渣、禾秆(例如源自水稻、小麦、黑麦、燕麦、大麦、油菜、高粱);软木(例如欧洲红松(*Pinus sylvestris*)、辐射松(*Pinus radiata*));硬木(例如柳树(*Salix* spp.)、桉树(*Eucalyptus* spp.));块茎类(例如甜菜、马铃薯);谷类(例如来自水稻、小麦、黑麦、燕麦、大麦、油菜、高粱和玉米);废纸、来自沼气处理的纤维部分、粪便、来自油棕处理的残余物、市政固体废物等。虽然实验仅限于以上枚举列出的几个实例,但是本发明据信适用于所列的所有成员。

[0064] 在一种实施方案中,该方法中所用的木质纤维素生物质原料来自通常称为草的科。正确的名称是开花植物的百合纲(单子叶植物)中称为禾本科或颖花科的科。这个科的植物通常被称为草,或者,以区别于其它禾草,被称作真禾草。竹子也包括在内。有约600个属和约9,000-10,000或更多个种的草(世界草类丘园索引(*Kew Index of World Grass Species*))。

[0065] 禾本科包括在世界各地种植的主食谷物和谷类作物、草坪和牧草、以及竹子。禾本

科通常具有中空的茎,称为秆,其每隔一段便堵塞(实心),称为节,也就是沿着秆在叶子生长处的点。草叶通常是交替的、对生的(在一个平面上)或稀少地螺旋生长的,且是平行叶脉。每片叶分化为以一定距离包围茎的下部叶鞘和带叶缘的叶片。很多草的叶片被硅石植物岩(silica phytoliths)硬化,这有助于阻碍食草动物啃食。在一些草(如剑叶草)中,这使草的叶片边缘锐利,足以割伤人体皮肤。膜状附器或毛缘,称为叶舌,位于叶鞘与叶片之间的相接处,防止水或昆虫进入到叶鞘中。

[0066] 草叶生长在叶片的基部,而不是从细长茎秆的顶端长出。这种低生长点是为适应食草动物而进化的,并使得草能够被定期啃食或割下而不会对植物造成严重损害。

[0067] 禾本科的花的特征为按照小穗状花序排布,每个小穗具有一个或多个小花(小穗进一步分组为圆锥花序或穗状花序)。小穗由两个(或有时更少)的基部苞片(称为颖片)、随后的一个或多个小花构成。小花由称为外稃(外部的)和内稃(内部的)的两个苞叶包围的花构成。花通常是雌雄同体的(玉米,雌雄同株,是一个例外)而授粉几乎都是风媒授粉。花被减少到两个鳞苞,称为浆片,其通过膨胀和收缩传播外稃和内稃;这些通常都解释为修饰的萼片(modified sepal)。

[0068] 禾本科的果实是颖果,其中种皮融合到果皮中,因此不能与其分离(如玉米籽中那样)。

[0069] 在草中通常存在三类生长习性:束型(也称为丛生)、具匍匐茎的和根状茎的。

[0070] 草的演替部分依赖于其形态和生长过程,部分依赖于其生理多样性。大部分草分为两种生理群类,采用C3和C4光合作途径进行碳固定。C4草具有与特化克兰茨叶片解剖有关的光合作途径,使它们特别适应炎热的气候和低二氧化碳气氛。

[0071] C3草被称为“冷季型草”,而C4草被认为是“暖季型草”。草可以是一年生或多年生植物。一年生冷季型的实例是小麦、黑麦、一年生蓝草(一年生牧草(meadowgrass)、早熟禾和燕麦)。多年生冷季型的实例是果园草(鸡脚草(cocksfoot)、鸭茅(*Dactylis glomerata*))、羊茅(高羊茅属)、草地早熟禾(Kentucky Bluegrass)和多年生黑麦草(多年生黑麦草(*Lolium perenne*))。一年生暖季型的实例是玉米、苏丹草和珍珠稷。多年生暖季型的实例是大须芒草、印度草、狗牙根和柳枝稷。

[0072] 禾本科的一个分类公认有12个亚科,这些亚科是:1)Anomochlooideae亚科,包括两个属(*Anomochloa*属、*Streptochaeta*属)的小谱系阔叶草;2)Pharoideae亚科,小谱系的草,包括三个属,包括毛蝗(*Pharus*)和囊稃竹属(*Leptaspis*);3)Puelioideae亚科,包括非洲巨菌草(*Puelia*)的小谱系;4)早熟禾亚科(Pooideae),其包括小麦、大麦、燕麦、雀麦草(*Bromus*)和芦苇草(reed-grasses)(拂子茅(*Calamagrostis*));5)竹亚科(Bambusoideae),包括竹子;6)稻亚科(Ehrhartoideae),包括水稻和野生稻;7)芦竹亚科(Arundinoideae),包括巨芦苇(giant reed)和普通芦苇(common reed);8)假淡竹叶(Centothechoideae),11个属的小亚科,有时包括在黍亚科(Panicoideae)中;9)虎尾草亚科(Chloridoideae),包括雀茅类(lovegrasses)(画眉草属,约350种,包括埃塞俄比亚画眉草)、鼠尾粟(ropseeds)(鼠尾粟属,约160种)、龙爪稷(finger millet)(龙爪稷属(*Eleusine coracana*(L.)Gaertn.))和乱子草(muhly grasses)(乱子草属(*Muhlenbergia*),约175种);10)黍亚科(Panicoideae),包括黍、玉米、高粱、甘蔗、大部分稷、福尼奥米(fonio)和须芒草(bluestem grass);11)Micrairoideae亚科和12)

Danthonioidieae亚科,包括蒲华;Poa是约500种草的属,原产于两个半球的温带气候区。

[0073] 因可食用种子而种植的农业草称为谷类。常见的三种谷类是水稻、小麦和玉蜀黍(玉米)。在所有作物中,70%是草。

[0074] 甘蔗是生产糖的主要来源。草用于建筑。由竹子制成的脚手架能够经受会破坏钢制脚手架的台风强风吹袭。更大的竹子和芦竹(*Arundo donax*)具有结实的茎秆,能够以类似于木材的方式使用,而草根使草屋的草皮(sod)稳固。芦竹属(*Arundo*)用于生产用于木管乐器的芦苇,而竹子用于许多器具。

[0075] 另一种木质纤维素生物质原料可以是木本植物或树木。木本植物是使用木材作为其结构组织的植物。这些通常是多年生植物,其茎秆和较大的根都采用邻近维管组织产生的木质部强化。这些植物的主茎秆、较大枝和根部通常覆盖加厚的树皮层。木本植物通常是乔木、灌木或藤本植物。木质部是蜂窝结构的适应,其使木本植物年复一年地从地上茎秆生长,从而使一些木本植物变成最大和最高的植物。

[0076] 这些植物需要维管系统从根部到叶(木质部)运输水分和养分,并将糖从叶运输到植物其余部分(韧皮部)。有两种类型的木质部:初生生长期间由原形成层形成的初生木质部和次生生长期间由维管形成层形成的次生木质部。

[0077] 通常被称为“木材”的是这种植物的次生木质部。

[0078] 其中能够发现次生木质部的两个主要的组是:

[0079] 1)针叶树(松柏科(*Coniferae*)):有约六百种针叶树。所有种类都具有次生木质部,在整个组群中结构上相对均一。许多针叶树都长成乔木:这些树木的次生木质部作为软木市售。

[0080] 2)被子植物(被子植物门(*Angiospermae*)):有约25万到40万种被子植物。在这一组群中次生木质部尚未发现于单子叶植物(例如禾本科)中。许多非单子叶被子植物成为乔木,而这些植物的次生木质部作为硬木市售。

[0081] 术语软木用于描述属于裸子植物的树木的木材。裸子植物是具有未被包被在子房中的裸子的植物。这些种子“果实”被认为比硬木更原始。软木树通常是常绿的,结锥形果实,并具有针叶或鳞片状叶。其包括针叶树种(例如松树、云杉、冷杉和雪松)。针叶树种的木材硬度各不相同。

[0082] 术语硬木用于描述属于被子植物科的树木的木材。被子植物是具有包被在子房中保护的胚珠的植物。当受精时,这些胚珠发育成种子。硬木树通常是阔叶的;在温带和北方纬度它们大多是落叶植物,但在热带和亚热带地区大多是常绿植物。这些叶片能够是单一的(单叶片的),或它们可以是复杂的,叶片附连到叶茎。虽然形状可变,但所有的硬木叶片都具有独特的细脉网络。硬木植物包括例如白杨、桦木、樱桃木、枫木、橡木和柚木。

[0083] 因此,在一种实施方案中,适合的木质纤维素生物质可以选自由禾本科和木本科植物组成的组。在一种实施方案中,木质纤维素生物质能够选自由属于针叶树、被子植物、禾本科和其它科的植物组成的组。在一种实施方案中,另一种优选的木质纤维素生物质可以是具有其干物质的至少10wt%为纤维素的生物质,或更优选地具有其干物质的至少5wt%为纤维素的生物质。

[0084] 由该木质纤维素原料得到的液体糖流

[0085] 该液体糖流是由该木质纤维素原料通过对该木质纤维素原料进行处理或预处理

得到的。

[0086] 该木质纤维素生物质的预处理用于从该木质纤维素原料中溶解和去除碳水化合物(主要是木聚糖和葡聚糖),且同时有害抑制性副产物(例如乙酸、糠醛和羟甲基糠醛)的浓度保持得充分低。

[0087] 可以使用的预处理技术是现有技术中公知的,且包括物理、化学和生物预处理或其任意组合。在优选实施方案中,该木质纤维素生物质的预处理是作为间歇或连续方法进行的。

[0088] 物理预处理技术包括各种类型的研磨/粉碎(降低颗粒尺寸)、辐照。

[0089] 粉碎包括干、湿和振动球磨。

[0090] 尽管不需要或不优选,但化学预处理技术包括酸、稀酸、碱、有机溶剂、石灰、氨、二硫化硫、二氧化碳、pH控制水热裂解、湿氧化和溶剂处理。

[0091] 如果化学处理方法是酸处理方法,其更优选地是连续的稀酸或弱酸处理,例如用硫酸或另一有机酸(例如乙酸、柠檬酸、酒石酸、琥珀酸或其任意混合物)处理。也可以使用其他酸。至少在本发明的内容中,弱酸处理表示处理的pH值在1-5(优选1-3)的范围内。

[0092] 在具体实施方案中,酸的浓度在0.1-2.0wt%酸(优选硫酸)的范围内,该酸与木质纤维素生物质混合或接触,将该混合物在约160-220℃范围内的温度下保持在几分钟到几秒钟范围内的时间。具体地,该预处理条件可以如下:165-183℃、3-12分钟、0.5-1.4%(w/w)酸浓度、15-25(优选约20%)(w/w)总固体浓度。其他预期的方法描述在美国专利号4,880,473、5,366,558、5,188,673、5,705,369和6,228,177中。

[0093] 湿氧化技术包括使用氧化剂(例如基于亚硫酸盐的氧化剂等)。溶剂处理示例包括用DMSO(二甲亚砜)等处理。化学处理方法通常进行约5-10分钟,但可以进行更短或更长的时间。

[0094] 在一种实施方案中,进行化学和物理预处理,包括例如弱酸处理和高温高压处理。该化学和物理处理可以连续或同时进行。

[0095] 现有的热处理策略是将该木质纤维素材料经受110-250℃的温度达1-60min,例如:

[0096] 热水提取

[0097] 多级稀酸水解,在抑制物质生成之前除去溶解物质

[0098] 在相对较低的严苛条件下稀酸水解

[0099] 碱湿氧化

[0100] 蒸汽爆破(steam explosion)。

[0101] 几乎任何处理随后都进行脱毒。

[0102] 如果选择水热预处理,以下条件优选的:

[0103] 预处理温度:110-250℃,优选120-240℃,更优选130-230℃,更优选140-220℃,更优选150-210℃,更优选160-200℃,甚至更优选170-200℃,或者最优选180-200℃。

[0104] 预处理时间:1-60min,优选2-55min,更优选3-50min,更优选4-45min,更优选5-40min,更优选5-35min,更优选5-30min,更优选5-25min,更优选5-20min,最优选5-15min。

[0105] 预处理后的干物质含量优选为至少20%(w/w)。其他优选的上限值预期为经预处理的木质纤维素原料中的生物质的量与水在1:4-9:1、1:3.9-9:1、1:3.5-9:1、1:3.25-9:1、

1:3-9:1、1:2.9-9:1、1:2-9:1、1:15-9:1、1:1-9:1和1:0.9-9:1的比例范围内。

[0106] 用于由木质纤维素生物质得到液体糖流的方法的优选实施方案在图3中描述,其包括预处理和其他工艺步骤。

[0107] 优选的木质纤维素生物质的预处理包括对该木质纤维素生物质原料的浸渍和非必要地对该经浸渍的木质纤维素生物质原料的至少一部分的蒸汽爆破。

[0108] 该浸渍发生在诸如蒸气形式、蒸汽或液体形式或液体和蒸汽一起的形式的的水的物质中,以生成产物。该产物是包含浸渍液体的经浸渍的生物质,该浸渍液体通常是以其液体或蒸气形式或一定的混合物的水。

[0109] 该浸渍能够通过任何数量的技术将物质暴露于能够是蒸汽或液体或蒸汽和水的混合物的水而进行,或者,更通常地,暴露于高温高压的水。温度应当是在以下这些范围中的一个范围:145-165℃、120-210℃、140-210℃、150-200℃、155-185℃、160-180℃。虽然时间会很长,例如可长达但小于24小时、或小于16小时、或小于12小时、或小于9小时或小于6小时;暴露时间优选相当短,范围从1分钟至6小时、从1分钟至4小时、从1分钟至3小时、从1分钟至2.5小时、更优选地从5分钟至1.5小时、从5分钟至1小时,从15分钟至1小时。

[0110] 如果使用蒸汽,其优选是饱和的,但能够是过热的。浸渍步骤能够是间歇式或连续式的,使用或不使用搅拌。能够先使用低温浸渍然后进行高温浸渍。低温浸渍的温度在25-90℃范围内。虽然时间会很长,例如可长达但小于24小时、或小于16小时、或小于12小时、或小于9小时或小于6小时;暴露时间优选相当短,范围从1分钟至6小时、从1分钟至4小时、从1分钟至3小时、从1分钟至2.5小时、更优选地从5分钟至1.5小时、从5分钟至1小时、从15分钟至1小时。

[0111] 每一个浸渍步骤还可包括加入其它化合物,例如H₂SO₄、NH₃,以便在随后该方法中达到更高的性能。

[0112] 然后使包括浸渍液体或经浸渍的液体的产物通过分离步骤,在此步骤中至少部分该浸渍液体与经浸渍的生物质分离。该液体将不完全分离以使至少部分浸渍液体分离,优选在经济时间段内分离出尽可能多的浸渍液体。来自该分离步骤的液体称为包含浸渍液体的经浸渍的液体流。该经浸渍的液体将是在浸渍中使用的液体,其通常是水和原料的可溶物质。这些水溶性物质包括葡聚糖、木聚糖、半乳聚糖、阿拉伯聚糖及其单体和低聚物。该固体生物质被称为第一固体流,因为其包含了即使非所有的也是大部分的固体。

[0113] 经浸渍的液体的分离能够再次通过已知的技术和可能至今尚未被发明的一些技术进行。优选的设备种类是压缩机,因为压缩机在高压下将产生液体。

[0114] 第一固体流可选择地随后可以进行蒸汽爆破以产生包括固体的蒸汽爆破流。蒸汽爆破是生物质领域内的公知技术并且任何目前和未来可得到的系统据信都适合该步骤。蒸汽爆破的严重程度在文献中称为Ro,其是时间和温度的函数,表示为:

[0115]
$$Ro = t \exp[(T-100)/14.75]$$

[0116] 温度T以摄氏度表示,时间t以分钟表示。

[0117] 该方程式也表示为Log(Ro),即:

[0118]
$$\text{Log}(Ro) = \text{Ln}(t) + [(T-100)/14.75]$$

[0119] Log(Ro)优选在2.8-5.3、3-5.3、3-5.0和3-4.3范围内。

[0120] 蒸汽爆破流可以非必要地至少用水洗涤,也可以使用其它添加剂。可以预期将来

可以使用另外的液体,因此水据信并非绝对必要的。目前,水是优选的液体。来自非必要的洗涤的液体流出物可以被添加到经浸渍的液体流中。该洗涤步骤被认为不是必要的,而是非必要的。

[0121] 随后对经洗涤的爆破流进行处理以去除经洗涤的爆破材料中的至少部分液体。该分离步骤也是非必要的。术语去除至少部分是提示尽管去除尽可能多的液体是合乎需要的(优选通过挤压),但100%的去除是不太可能的。在任何情况下,水的100%去除并非所需的,因为随后的水解反应还需要水。该步骤的优选方法还是挤压,但其它已知的技术和那些还没有发明的技术据信都是合适的。从该方法分离出来的液体产物可以被添加到经浸渍的液体流中。

[0122] 在一种实施方案中,在浸渍步骤之前将该木质纤维素生物质暴露于10℃-150℃温度范围下的预浸渍步骤,温度范围甚至更优选为25℃-150℃,甚至更优选为25℃-145℃,还优选的范围为25℃-100℃和25℃-90℃。

[0123] 该预浸渍时间会很长,例如可长达但小于48小时、或小于24小时、或小于16小时、或小于12小时、或小于9小时或小于6小时;暴露时间优选相当短,范围从1分钟至6小时、从1分钟至4小时、从1分钟至3小时、从1分钟至2.5小时、更优选地从5分钟至1.5小时、从5分钟至1小时、从15分钟至1小时。

[0124] 该预浸渍步骤是在液体(预浸渍液体)存在下进行的。在浸渍之后,该液体优选被除去的量少于原料中总糖的5wt%,更优选地被除去的量少于原料中总糖的2.5wt%,最为优选地被除去的量少于原料中总糖的1wt%。

[0125] 该预浸渍步骤作为对生物质预处理步骤的浸渍步骤的改进是非常有用的。在生物质预处理步骤的浸渍(非预浸渍)中,从经浸渍的固体中分离出的经浸渍的液体流优选将具有降低的过滤堵塞组分,使得该经浸渍的液体能够容易被纯化,优选通过选自色谱法、纳滤法和超滤法的组中的至少一种技术纯化。即使在图3中展现了单一的纯化阶段作为用于由木质纤维素生物质得到液体糖流的方法的最后一步,但该经浸渍的液体流可以经过多个纯化步骤,其可以在水解或除阳离子之前进行。

[0126] 该经浸渍的液体流将包括水、糖(包括单体糖和低聚糖)、盐(在经浸渍的液体流中离解为阴离子和阳离子)、非必要的酚类、糠醛、油和乙酸。经浸渍的液体流将特别包含寡聚木糖(xylooligomers)。

[0127] 理想地,经浸渍的液体流中总糖的浓度应当在0.1-300g/l范围内,最优选为50-290g/l,甚至更优选为75-280g/l,最优选为100-250g/l。该浓度能够通过除去水而实现。去除50%水将非水物质的浓度提高两倍。尽管不同的浓度提高都是可接受的,但在一种实施方案中,将经浸渍的液体流中寡聚木糖的浓度提高达到至少两倍。在一种实施方案中,将经浸渍的液体流中寡聚木糖的浓度提高达到至少四倍。在一种实施方案中,将经浸渍的液体流中寡聚木糖的浓度提高达到至少六倍。在图3中所示例的各工艺步骤之前或之后,可以对经浸渍的液体流进行多次浓缩步骤。

[0128] 在一优选实施方案中,将经浸渍的液体流进行水解以将该经浸渍的液体流中的至少一部分低聚物转化为单体。低聚物的水解可以通过将该经浸渍的液体流与水解催化剂在水解条件下接触而实现。该水解催化剂可以是无机酸(例如硫酸)或酶或复合酶(enzyme cocktail)。水解条件将根据所选择的水解催化剂而变化,且是本领域中公知的。

[0129] 根据W02013026849的教导,对经浸渍的液体流进行水解的优选方式包括至少两个步骤。第一步是由该经浸渍的液体流产生酸性流。这是通过提高该经浸渍的液体流的 H^+ 离子的量以产生酸性流而实现的。在得到所需的pH值后,下一步是通过将该酸性流的温度提高到发生水解反应的水解温度而使该酸性流中的低聚糖(oligosaccharides)水解,产生经水解的流。

[0130] 尽管酸性流的产生能够以任何提高 H^+ 离子浓度的方式进行,但优选的实施方案是利用该经浸渍的液体流的盐含量。为得到水解步骤所需的酸度,该经浸渍的液体流中盐的含量能够通过阳离子交换而降低,同时用 H^+ 离子置换阳离子。尽管该盐可能是在该经浸渍的液体流中天然存在的,但其也能够作为预处理过程的一部分被添加,或在酸性流的产生之前或产生期间被添加。

[0131] 在一种实施方案中,该经水解的流是较清洁的液体,几乎仅包含单体糖、低浓度的盐和少量的降解产物,该降解产物能够阻碍随后发生糖的化学或生物转化)。

[0132] 在优选实施方案中,该液体糖流包含该经水解的流的至少一部分。

[0133] 在另一优选实施方案中,该液体糖流由该经水解的流的至少一部分组成。

[0134] 液体糖流催化转化为多元醇

[0135] 在包括至少两个步骤的催化反应中,将该液体糖流转化为包括多元醇的混合物,这两个步骤都是在氢气存在下进行的。

[0136] 图1描绘了所公开的方法的一种示例性实施方案。将该液体糖流输入加氢反应器中,并在加氢条件下与加氢催化剂和氢气接触,促使液体糖流中的糖进行加氢。该加氢催化剂优选是负载金属,其包括至少一种选自Ru、Ni和Pt或其组合的组中的金属。该催化剂载体可以包括氧化铝、氧化锆或活性炭或其组合。该液体糖流中糖的总量与加氢催化剂的量的比例优选为3:2-3:0.5。

[0137] 优选地,该加氢反应是在促进该液体糖流中所有或基本上所有的糖发生转化的加氢温度下进行的。该加氢温度为 50°C - 200°C ,优选为 70°C - 150°C ,更优选为 85°C - 130°C ,最优选为 100°C - 120°C 。

[0138] 该加氢反应可以以间歇方式进行,加氢时间足以使液体糖流中所有或基本上所有的糖发生转化。该加氢时间优选为30分钟-240分钟,更优选为45分钟-180分钟,甚至更优选为60分钟-120分钟。该催化剂优选以颗粒形式存在并分散在液体糖流中,以有效促进该加氢反应。在反应过程中可以搅拌该加氢反应器的内容物。

[0139] 在另一实施方案中,该加氢反应是以连续或半连续方式进行的,其中该将液体糖流放入该加氢反应器中和/或将加氢混合物从反应器中连续或半连续地除去。该连续或半连续的加氢反应可以由加氢液体时空速为 $0.2-3\text{h}^{-1}$,优选为 $0.5-2.5\text{h}^{-1}$,更优选为 $1-2\text{h}^{-1}$ 来表征。该连续或半连续的加氢反应可以在CSTR反应器中进行,该催化剂优选以颗粒形式存在,并在存在机械搅拌的情况下分散在液体糖流中。即使该加氢反应也可以在流化床反应器中进行,优选的连续或半连续加氢的配置为固定床反应器。该液体糖流、加氢催化剂和氢气可以从不同的入口分别引入加氢反应器中,或者在放入反应器中之前进行预混。

[0140] 该加氢反应是在氢气存在下进行的,加氢压力在30巴-150巴范围内,优选在40巴-150巴范围内,更优选在50巴-100巴范围内,最优选在60巴-80巴范围内。在以间歇方式进行加氢的情况下,加氢压力相当于在 25°C 的温度下将氢气引入到反应器中时的压力。在实验

上,在加氢反应器入口附近且即将在密封该反应器之前时,其通过放置在氢气供给线上的表压来测定。由于温度效应以及由于在加氢温度时液体糖流的气体反应产物和蒸汽压力的贡献,反应器中的实际反应压力可能与加氢压力不同。在以半连续或连续方式进行加氢的情况下,其中要调节的是氢气流速以控制反应器内的压力,该加氢压力是在反应温度时反应器内的实际压力。

[0141] 优选地,将氢气和液体糖流以适合的量引入到该加氢反应器中以达到在1:2-1:10(优选为1:3-1:8,最优选为1:4-1:6)范围内的溶解单体糖总量与氢气量的摩尔比。因为该反应优选发生在氢气化学计量过量的情况下以有效促进该加氢反应进行,因此一部分氢气将不发生反应,在反应结束时可以将其循环并在整个转化过程中重复利用。在间歇反应的情况下,将全部的氢气和全部的液体糖流引入到反应器中,然后将反应器密封。在连续或半连续方式的情况下,优选根据所公开的范围,将氢气和液体糖流以连续或半连续的方式引入。

[0142] 在一优选实施方案中,该液体糖流包括木糖、葡萄糖和阿拉伯糖或混合物,该糖的加氢反应产生了包括至少糖醇的加氢混合物。优选的糖醇是木糖醇、山梨糖醇和阿拉伯糖醇或其混合物。

[0143] 在优选实施方案中,该液体糖流是通过主要溶解木质纤维素原料的木聚糖而由木质纤维素原料得到的。由此,液体糖流中的糖主要包括木糖,木糖在液体糖流中以干物质计的含量优选大于50%,更优选为大于70%,甚至更优选为大于80%,甚至更优选为大于90%,最优选的值为大于95%。相应的加氢混合物将主要包括木糖醇,木糖醇在加氢混合物中以干物质计的含量优选大于45%,更优选为大于70%,甚至更优选为大于80%,甚至更优选为大于90%,最优选的值为大于95%。

[0144] 然后将该加氢混合物从加氢反应器中取出并加入到氢解反应器中。如果加氢催化剂以分散颗粒形式存在,那么其至少一部分与加氢混合物一起从该反应器中取出,可以通过例如过滤的方式将其回收并重新加入到加氢反应器中(甚至在再生之后)。甚至,也可以从加氢混合物中除去不想要的加氢产物。

[0145] 将该加氢混合物加入氢解反应器中,并与氢解催化剂和氢气在促进加氢混合物中的糖醇发生氢解的氢解条件下接触。该氢解催化剂优选包括选自Ru、Ni和Pt或其组合的组中的负载金属。该催化剂载体可以包括氧化铝、氧化锆或活性炭或其组合。加氢混合物中醇的总量与氢解催化剂的量的比例优选为3:2-3:0.1。

[0146] 糖醇的氢解反应是在OH⁻离子存在下发生,OH⁻离子会影响反应环境的pH值。pH值高于9(相当于碱性条件)会促进糖醇的有效氢解。OH⁻离子优选是由选自由NaOH、KOH、Ca(OH)₂和Ba(OH)₂或其组合构成的组中的化合物得到的。OH⁻离子源可以引入到该氢解反应器中,或者可以在加入反应器中之前将其加入到该加氢混合物中。

[0147] 该氢解反应是在促进加氢混合物中醇的转化的氢解温度下进行。该氢解温度可以为150℃-240℃之间(最优选为190-220℃之间)的值。

[0148] 该氢解反应可以以间歇方式进行,氢解时间优选为足以使加氢混合物中所有或基本上所有的糖醇发生转化。该氢解时间优选为10分钟-10小时,更优选为20分钟-8小时,甚至更优选为30分钟-7小时,甚至更优选为45分钟-6小时,最优选为60分钟-4小时,甚至最优选为90分钟-3小时。氢解催化剂优选以颗粒形式存在并分散在加氢混合物中,以有效促进

该氢解反应。在反应过程中可以搅拌该氢解反应器的内容物。

[0149] 在另一实施方案中,该氢解反应是以连续或半连续方式进行的,其中该将加氢混合物放入该氢解反应器中和/或将氢解混合物从反应器中连续或半连续地除去。该连续或半连续的氢解反应可以由氢解液体时空速为 $0.1-4\text{h}^{-1}$,优选为 $0.2-3\text{h}^{-1}$,更优选为 $0.5-2.5\text{h}^{-1}$,最优选为 $1-2\text{h}^{-1}$ 来表征。该连续或半连续的氢解反应可以在CSTR反应器中进行,氢解催化剂优选以颗粒形式存在,并在存在机械搅拌的情况下分散在加氢混合物中。即使该氢解反应也可以在流化床反应器中进行,优选的连续或半连续氢解的配置为固定床反应器。该加氢混合物、氢解催化剂和氢气可以从不同的入口分别引入氢解反应器中,或者在放入反应器中之前进行预混。

[0150] 该氢解反应是在氢气存在下进行的,氢解压力在40巴-170巴范围内,优选在40巴-150巴范围内,更优选在50巴-100巴范围内,最优选在60巴-80巴范围内。在以间歇方式进行氢解的情况下,氢解压力相当于在 25°C 的温度下将氢气引入到反应器中时的压力。在实验上,在氢解反应器入口附近且即将在密封该反应器之前时,其通过放置在氢气供给线上的表压来测定。由于温度效应以及由于在氢解温度时气体反应产物和液体的蒸汽压力的贡献,反应器中的实际反应压力可能与氢解压力不同。在以半连续或连续方式进行氢解的情况中,其中要调节的是氢气流速以控制反应器内的压力,该氢解压力是在反应温度时反应器内的实际压力。

[0151] 优选地,将氢气和加氢混合物以适合的量引入到该氢解反应器中以具有在1:2-1:10(更优选为1:3-1:8,最优选为1:4-1:6)范围内的糖醇总量与氢气量的摩尔比。因为该反应优选发生在氢气化学计量过量的情况下以有效促进该氢解反应进行,因此一部分氢气将不发生反应,在反应结束时可以将其循环并在整个转化过程中重复利用。在间歇反应的情况中,将全部的氢气和全部的加氢混合物引入到反应器中,然后将反应器密封。在连续或半连续方式的情况中,优选根据所公开的范围,将氢气和加氢混合物以连续或半连续的方式引入。

[0152] 加氢混合物中的糖醇的氢解反应生成包括水、乙二醇、丙二醇和甘油的氢解混合物。氢解混合物可以进一步包括其他多元醇、不想要的化合物(包括乳酸或甲酸)和未反应的糖醇。

[0153] 然后从该氢解反应器中取出该氢解混合物。如果该氢解催化剂以分散颗粒形式存在,其至少部分会与该氢解混合物一起从反应器中取出,且例如通过过滤可以将其回收并再次加入到氢解反应器中(甚至在再生之后)。

[0154] 然后将氢解混合物至少分离成包括水、乙二醇和丙二醇的低沸点混合物和包括水、甘油和甚至乳酸和未反应的糖醇的高沸点混合物。

[0155] 即使对于氢解混合物的分离,可以使用现有技术中已知的和仍未被发明的任何方法,那么优选的方法是热蒸发。优选地,该蒸发是在 100°C - 140°C 的温度和30毫巴-200毫巴的压力(更优选为在 120°C 的温度和50毫巴的压力)下进行。

[0156] 根据本发明,然后将高沸点混合物加入到重整反应器中并与重整催化剂在促进该高沸点混合物中的有机化合物重整的重整条件下接触。在本说明书中,重整表示有机化合物和水生成重整液体产物和重整气体产物的总反应。重整液体产物在 25°C 的温度和1巴的压力时是液体状态。重整气体产物包括重整氢气,且甚至可以进一步包括甲烷、一氧化碳、

二氧化碳和轻质烷烃(例如乙烷和丙烷)。该重整液体产物包括水,且甚至可以进一步包括重整反应的中间有机产物。

[0157] 根据公知的蒸汽重整,高沸点混合物的重整可以在气相中进行。

[0158] 优选地,该高沸点混合物的重整是在水相重整条件下进行,其中该高沸点混合物中的高沸点化合物与液体状态中的水在重整催化剂存在下在水相重整条件下反应。

[0159] 该水相重整催化剂优选包括选自Pt、Ru、Re、Pd、Rh、Ni和Co或其组合的组中的负载金属。该催化剂载体可以包括氧化铝、活性炭、二氧化硅、沸石、二氧化钛、氧化锆和氧化铯或其组合。

[0160] 该水相重整反应优选是在促进高沸点混合物中所有或基本所有有机化合物转化的重整温度下进行。该水相重整温度可以为100℃-400℃,优选为150℃-350℃,最优选为200-300℃。

[0161] 该水相重整反应是在一定的重整压力下进行的,该重整压力优选是足以将高沸点多元醇混合物中的至少一部分高沸点化合物在重整温度下保持在液体状态态中的重整压力。该重整压力是通过不参与重整反应的惰性气体达到的。优选地,该惰性气体是N₂。

[0162] 该重整反应优选是以连续或半连续方式进行的,其中该将高沸点混合物加入到该重整反应器中和/或将重整产物从反应器中连续或半连续地除去。该连续或半连续的重整反应可以由重整液体时空速为0.1-10h⁻¹,优选为0.5-10h⁻¹,更优选为1-10h⁻¹,甚至更优选为2-10h⁻¹,甚至更优选为4-8h⁻¹,最优选为5-7h⁻¹来表征。该连续或半连续的重整反应可以在CSTR反应器中进行,该催化剂优选以颗粒形式存在,并在存在机械搅拌的情况下分散在高沸点混合物中。即使该重整反应也可以在流化床反应器中进行,优选的连续或半连续重整配置为固定床反应器。该高沸点混合物、重整催化剂和惰性气体可以从不同的入口分别引入重整反应器中,或者在加入反应器中之前进行预混。

[0163] 该重整氢气重复用于供应加氢步骤或氢解步骤或两个步骤中所需的至少一部分氢气。所需氢气的其余部分可以使用外部氢气源供应。

[0164] 当重整氢气用于供应加氢步骤时,加氢步骤中重整氢气的量占加氢步骤中氢气总量的百分比大于选自10%、30%、50%、60%、70%、80%、90%和95%构成的组中的值,其余部分由外部氢气源供应。

[0165] 当重整氢气用于供应氢解步骤时,氢解步骤中重整氢气的量占氢解步骤中氢气总量的百分比大于选自10%、30%、50%、60%、70%、80%、90%和95%构成的组中的值,其余部分由外部氢气源供应。

[0166] 在优选实施方案中,加氢和氢解反应中所需的全部氢气都由高沸点多元醇混合物的重整供应。该加氢步骤优选是在加氢条件下进行以将液体糖流中的全部或基本上全部的糖转化为加氢混合物(即加氢转化收率为100%或基本上为100%)。在所公开的方法中,该氢解步骤优选是在适合的氢解条件下进行,以生成足够多的量的高沸点化合物足以产生足够的重整氢气以供应所有转化过程。因此,在优选实施方案中,所公开的用于制备轻质多元醇混合物的方法是氢气自给自足的。如实验部分所证实的,可以通过对氢解参数(例如氢解温度和pH值)适当选择,改变和控制氢解步骤中生成的高沸点化合物的量。

[0167] 在优选实施方案中,对该氢解条件进行选择以控制氢解混合物中甘油的量。氢解混合物中甘油以干物质计的重量百分比含量可以大于选自5%-40%、10%-30%、15%-

20%构成的组中的值。

[0168] 在所公开的方法的另一优选实施方案中,如图2中示意性所示,在氢解步骤之后,将氢解混合物与未反应的氢气和氢解气体产物一起从氢解反应器中取出并进行气/液分离步骤,优选在低于氢解温度的温度下进行,更优选在低于100℃的温度,最优选在低于50℃的温度。可以将未反应的氢气和氢解气体产物送到第一氢气分离步骤,在该步骤中将气体纯化然后循环到加氢和/或氢解反应中。

[0169] 然后可以通过脱水步骤除去该氢解混合物的一部分水。脱水可以通过热蒸发或通过过滤进行。优选地,该经脱水的二醇混合物的干物质含量为在40%-95%(更优选为50-90%,甚至更优选为60%-85%,最优选为70%-80%)范围内的值。

[0170] 在将氢解混合物至少分离成低沸点混合物和高沸点混合物之后,在重整步骤之前可以在高沸点混合物中添加水以达到至少30%(更优选为至少50%,最优选为至少60%)的干物质。优选地,添加的水是从脱水步骤中回收的水。

[0171] 在一种实施方案中,在进行之前可以通过例如添加盐酸改变高沸点混合物的pH值,以达到优选为7-9的pH值。

[0172] 在重整步骤之后,在气/液分离步骤中分离重整气体产物和重整液体产物。气体产物进入第二氢气分离步骤,以纯化重整氢气并随后用于加氢和/或氢解反应中。优选地,该第一氢气分离步骤和第二氢气分离步骤是在同一装置中进行。

[0173] 重整液体产物可以包括未反应的重质多元醇或中间重整产物,且可以被重新加入到重整反应器中并进一步经过重整步骤。

[0174] 用途

[0175] 可以通过现有技术中已知的和仍未发明的任何方法,优选通过蒸馏从该低沸点多元醇中分离出乙二醇流和丙二醇流。非必要地,在该分离中生成了其他流。

[0176] 丙二醇流包括丙二醇,且可以进一步包括少量乙二醇或其他低沸点多元醇。

[0177] 该乙二醇流包括多种二醇,其中乙二醇是主要组分,因为乙二醇的含量(以相对于多种二醇的摩尔百分比计)优选大于80%。在优选实施方案中,乙二醇的摩尔量大于85%,更优选为大于90%,甚至更优选为大于95%,最优选值大于98%。

[0178] 在一种实施方案中,该乙二醇流进一步包括至少一种选自1,2-丙二醇、1,2-丁二醇和1,2-戊二醇的二醇。

[0179] 在优选实施方案中,该乙二醇流包括1,2-丙二醇,1,2-丙二醇相对于该多种二醇的摩尔量百分比优选小于15%,更优选为小于12%,甚至更优选为小于10%,甚至更优选为小于7%,甚至更优选为小于5%,最优选为小于3%,甚至最优选的值小于2%。

[0180] 在另一种优选实施方案中,该乙二醇流包括1,2-丁二醇,1,2-丁二醇相对于该多种二醇的摩尔量百分比优选小于10%,更优选为小于8%,甚至更优选为小于5%,甚至更优选为小于3%,最优选为小于2%,甚至最优选的值小于1%。

[0181] 在优选实施方案中,该乙二醇流包括1,2-戊二醇,1,2-戊二醇相对于该多种二醇的摩尔量百分比优选小于5%,更优选为小于4%,甚至更优选为小于3%,甚至更优选为小于2%,最优选小于1%。

[0182] 即使该乙二醇流可以仅包括一种1,2-二醇,更优选其包括两种1,2-二醇,甚至更优选其包括三种1,2-二醇。最优选地,该乙二醇流包括1,2-丙二醇、1,2-丁二醇和1,2-戊二

醇。

[0183] 该乙二醇流可以用于制备聚酯树脂。

[0184] 制备聚酯树脂的第一优选方法是酯方法,包括酯交换和缩聚。基本上,这多种二醇的二醇与二元羧酸酯(例如对苯二甲酸二甲酯)在酯交换反应中反应,该反应可以被酯交换催化剂催化。由于在该反应中生成了醇(在使用对苯二甲酸二甲酯时生成甲醇),可能需要除去该醇以将全部或几乎全部试剂转化为单体。然后单体经过缩聚,且该反应中所用的催化剂通常是锑、锆或钛化合物或其混合物。酯交换催化剂可以通过在酯交换反应结束时引入磷化合物(例如多磷酸)而被螯合以防止在聚合物中产生黄色。

[0185] 用于制备聚酯树脂的第二优选方法是酸方法,包括直接酯化和缩聚。基本上,该多种二醇的二醇与酸(例如对苯二甲酸)通过直接酯化反应而生成单体和水,将其除去以推动反应完成。该直接酯化步骤不需要催化剂。然后,与酯方法类似,该单体经过缩聚以生成聚酯。

[0186] 在两种方法中,可以通过固体状态聚合使该聚酯进一步聚合到高分子量,这特别适用于容器(瓶子)应用。

[0187] 在优选实施方案中,该聚酯的酸部分的至少85%源自对苯二甲酸或其二甲酯。

[0188] 实施例

[0189] 液体糖流的制备

[0190] 使用两种不同的小麦秆原料和一种芦竹(Arundo Donax)原料作为木质纤维素起始原料以制备用于催化转化实验中的三种糖液体流(流1和流2源自小麦秆,流3源自芦竹)。

[0191] 将各种木质纤维素起始原料在130℃温度的水中以液-固比为5:1进行预浸渍步骤30分钟。

[0192] 经预浸渍的木质纤维素原料经过浸渍步骤,通过挤压分离经浸渍的原料以制备浸渍液体和包含经浸渍的生物质的经浸渍的固体流。该经浸渍的固体流经过蒸汽爆破以产生蒸汽爆破流。通过挤压从该蒸汽爆破流中分离出液体并将其添加到浸渍液体中。在表1中,报告了浸渍步骤和蒸汽爆破中所用的参数。

[0193]

	浸渍步骤		蒸汽爆破	
	温度(℃)	时间(分钟)	温度(℃)	时间(分钟)
小麦秆	155	65	190	4
芦竹	155	155	195	4

[0194] 表1. 浸渍步骤和蒸汽爆破中所用的参数

[0195] 将浸渍液体通过离心和粗滤(用1微米的过滤器尺寸的袋滤器)经过固体分离步骤以除去固体。离心是通过Alfa Laval CLARA 80离心机以8000rpm进行离心。从悬浮固体中分离出澄清液体。

[0196] 然后将澄清液体通过Alfa Laval 3.8"设备(膜代码NF3838/48)进行第一纳滤步骤,其将输入流分成两个流:渗余物和渗透液。纳滤是根据以下程序进行的。

[0197] 通过用去矿物质水(de-mineral water)在50℃的温度和10巴下冲洗检查渗透液

流动稳定性。测定渗透液的流速。将1800升量的澄清液体加入进料箱中。在过滤之前,将该系统在不加压的情况下冲洗5分钟以除去水。将该系统设定在操作条件(压力:20巴,温度:45℃)。渗余物流在进料箱中循环,并将渗透液流倒掉。该试验运行直至进料箱中的液体体积减小到最初经浸渍的液体容积的50%,相当于900升渗透液和900升渗余物。前面的程序生成第一纳滤渗透液和第一纳滤渗余物。

[0198] 通过添加相当于其体积的50%的体积的水来稀释该第一渗余物液体,并将其进行第二第一纳滤步骤,根据第一纳滤步骤中所用相同的程序。

[0199] 第二纳滤生成第二纳滤渗透液和纯化液体流。

[0200] 通过将该纯化液体流以240l/h的流速在25℃的温度下加入包含离子交换树脂(Relite EXC14)柱中,将该纯化液体流经过去阳离子步骤以生成具有降低的盐含量的去阳离子液体流。去阳离子是以3.5BVH(床体积/小时)的接触时间进行的。

[0201] 各去阳离子液体流在连续反应器中在表2中所报告的条件下进行水解。

[0202]

	pH 值	温度 (°C)	滞留时间(分钟)
去阳离子液体流 1	1.75	150	8.3
去阳离子液体流 2	1.34	146	4.3
去阳离子液体流 3	1.33	145	4.2

[0203] 表2. 三种去阳离子液体流的水解条件

[0204] 将各水解液体流通过色谱方法进行纯化步骤以生成相应的液体糖流。将该经水解的液体流在50℃的温度、60l/h的流速和0.5BVH的接触时间下加入包含树脂(DIAION UBK 530)的色谱柱中。

[0205] 在相应的转化实验中报告各经水解的液流的糖含量。该流可以包括其他对于所公开的转化方法的示范不相关的化合物,因为在表中并未报告。

[0206] 实施例1:间歇加氢反应

[0207] 将150ml体积的流1和1.25g的2%Ru/C催化剂(Johnson Matthey Extrudate型号642,在使用之前研磨成粉末形式)加入到300ml不锈钢间歇式反应器(Parr Instrument)中。将反应器密封,用氮气冲洗,并最后,用氢气在25℃的温度和20巴的压力下加压。该反应器在30分钟内加热到85℃,然后在85℃保持30分钟,并在35分钟内冷却直到25℃。通过在0.22μm PTFE过滤器上过滤而从催化剂中将反应混合物分离出来,并通过HPLC分析。液体糖流1和加氢混合物的组成在表3中报告。

[0208]

	液体糖流1组成(g/l)	加氢混合物(g/l)
葡萄糖	1.39	0.92
阿拉伯糖	1.11	n.d.

木糖	35.58	8.52
山梨糖醇	n.d.	0.43
阿拉伯糖醇	n.d.	2.25
木糖醇	n.d.	24.2

[0209] 表3.实施例1的液体糖流1和加氢混合物的组成

[0210] 实施例2:间歇加氢反应

[0211] 将150ml体积的流2和1.25g的2%Ru/C催化剂(Johnson Matthey Extrudate型号642,在使用之前研磨成粉末形式)加入到300ml不锈钢间歇式反应器(Parr Instrument)中。将反应器密封,用氮气冲洗,并最后,用氢气在25℃的温度和20巴的压力下加压。该反应器在30分钟内加热到100℃,然后在100℃保持60分钟,并在35分钟内冷却直到25℃。通过在0.22μm PTFE过滤器上过滤而从催化剂中将反应混合物分离出来,并通过HPLC分析。液体糖流2和加氢混合物的组成在表4中报告。

[0212]

	液体糖流2组成(g/l)	加氢混合物(g/l)
葡萄糖	3.16	n.d.
阿拉伯糖	1.57	n.d.
木糖	48.8	n.d.
山梨糖醇	n.d.	2.04
阿拉伯糖醇	n.d.	4.16
木糖醇	n.d.	40.6

[0213] 表4.实施例2的液体糖流2和加氢混合物的组成

[0214] 实施例3:连续加氢反应

[0215] 用2%Ru/C催化剂(Johnson Matthey Extrudate型号642)和玻璃珠填充不锈钢管状反应器(h 40cm, i.d. 2cm)。该催化床由4cm玻璃珠($\phi=1.5\text{ mm}$)的上层、25cm的催化剂层(催化剂挤出物磨碎和筛分, $0.6<\phi<1.2\text{ mm}$)和11cm玻璃珠的底层组成。用氮气净化该反应器,并用氢气在室温下以60巴的压力加压。随后将氢气流速设定为37ml/min。然后将反应器在40分钟内加热到110℃,一旦达到反应温度,将液体糖流3通过HPLC泵以0.5ml/min连续地供给到催化剂床上,以具有约 1.5 h^{-1} 的液体每小时空速(hourly space velocity)。从收集槽中连续取出反应溶液的样品并用HPLC分析。液体糖流3和加氢混合物在20h和50h的组成在表5中报告。

[0216]

	液体糖流 3 组成(g/l)	加氢溶液 (g/l) 流入 20 h 之后	加氢混合物 (g/l) 流入 50 h 之后
葡萄糖	1.75	n.d.	n.d.
阿拉伯 糖	4.36	n.d.	n.d.
木糖	43.9	n.d.	n.d.
山梨糖 醇	n.d.	1.62	1.50
阿拉伯 糖醇	n.d.	7.28	6.62
木糖醇	n.d.	38.9	37.2

[0217] 表5. 实施例3的液体糖流3和加氢混合物在20h和50h的组成

[0218] 实施例4: 加氢混合物的连续加氢反应

[0219] 用镍基催化剂和玻璃珠填充不锈钢管状反应器(h 40cm, i.d. 2cm)。该催化床由4 cm玻璃珠($\phi=1.5\text{ mm}$)的上层、25 cm的催化剂层(催化剂挤出物磨碎和筛分, $0.6<\phi<1.2\text{ mm}$)和11 cm玻璃珠的底层组成。

[0220] 用氮气净化该反应器, 并用氢气在室温下以60巴的压力加压。随后将氢气流速设定为37ml/min的所需反应值。然后将反应器在90分钟内加热到200℃, 一旦达到反应温度, 将液体糖流3(实施例3中所示)得到的溶液(向其中添加5.3g/l量的NaOH)通过HPLC泵以0.5ml/min连续地供给到催化剂床上, 以具有约 1.5 h^{-1} 的液体每小时空速。从收集槽中连续取出反应溶液的样品并用HPLC分析。液体糖流3和加氢混合物在20h和50h的组成在表5中报告。加氢流3的组成与表5的取样的组成接近。

[0221]

	进料组合物 (g/l)	氢解溶液 (g/l) 流入 20 h 之后	氢解溶液 (g/l) 流入 50 h 之后
山梨糖 醇	1.37	n.d.	n.d.
阿拉伯 糖醇	7.71	4.28	4.68
木糖醇	36.7	6.85	8.23
乙二醇	n.d.	7.94	8.51
1,2-丙二 醇	n.d.	7.37	7.80
甘油	n.d.	6.52	6.76
乳酸	n.d.	2.38	2.55

[0222] 表6. 实施例4的液体糖流3和氢解混合物在20h和50h的组成

[0223] 实施例3和4显示了流能够首先通过加氢随后通过氢解以连续方式处理的方式, 有效生成乙二醇和1,2-丙二醇。

[0224] 实施例5: 合成溶液的连续氢解反应

[0225] 用镍基催化剂和玻璃珠填充不锈钢管状反应器(h 40cm, i.d. 2cm)。该催化床由4cm玻璃珠($\phi=1.5\text{ mm}$)的上层、25cm的催化剂层(催化剂挤出物磨碎和筛分, $0.6<\phi<1.2\text{ mm}$)和11cm玻璃珠的底层组成。

[0226] 在第一氢解试验(试验1)中, 用氮气净化反应器, 并用氢气在25℃的温度下以80巴的压力加压。随后将氢气流速设定为150ml/min。然后将反应器在90分钟内加热到210℃, 一旦达到反应温度, 将由25wt%木糖醇和0.5wt%NaOH组成的水溶液通过HPLC泵以0.5ml/min供给到催化剂床上, 以具有约 1.5 h^{-1} 的液体每小时空速。从收集槽中连续取出多元醇混合物的样品并用HPLC分析。

[0227] 在第二氢解试验(试验2)中, 用氮气净化反应器, 并用氢气在25℃的温度下以60巴的压力加压。随后将氢气流速设定为37ml/min。然后将反应器在90分钟内加热到200℃, 一旦达到反应温度, 将由5wt%木糖醇和0.5wt%NaOH组成的水溶液通过HPLC泵以0.5ml/min供给到催化剂床上, 以具有约 1.5 h^{-1} 的液体每小时空速。从收集槽中连续取出多元醇混合物的样品并用HPLC分析。

[0228] 表4中显示了20小时后在流上多元醇混合物的组成以及试验1和2的氢解性能对比。

[0229]

	<u>试验 1</u> 25wt%木糖醇, 210℃, 80 巴, LHSV 1.5h ⁻¹ , 木糖 醇:NaOH (mol:mol) 为 12:1	<u>试验 2</u> 5wt%木糖醇, 200℃, 60 巴, LHSV 1.5h ⁻¹ , 木糖醇:NaOH (mol:mol) 为 2:1
	多元醇混合物组成 (g/l)	
木糖醇	28.2	7.85
乙二醇	44.8	9.22
1,2-丙二醇	50.9	8.05
甘油	15.4	6.22
阿拉伯糖醇	2.51	3.67
乳酸	8.26	2.23
	氢解性能 (wt%)	
木糖醇转化率	85.2	83.7
乙二醇选择性	27.5	23.4
1,2-丙二醇选择性	31.3	20.4
甘油选择性	9.44	15.6
阿拉伯糖醇选择性	1.54	8.56
乳酸选择性	5.07	4.98

[0230] 表5. 试验1和2的多元醇混合物的组合物和氢解性能

[0231] 实施例6:高沸点多元醇的水相重整

[0232] 在Z.Tian等的论文”甘油水相重整制备氢气(Production of hydrogen by aqueous-phase reforming of glycerol)”(International Journal of Hydrogen Energy 33(2008)6657-6666)中,报道了甘油通过APR方法转化为氢气的几种实例。

[0233] 特别地,该实验是在管状反应器(h 58cm,i.d.3cm)中进行的,包含5ml体积的选定的催化剂。反应在230℃、32巴和8.4h⁻¹的LHSV进行,使用10wt%甘油溶液作为原料。

[0234] 首先,试验几种负载在氧化铝上的金属基催化剂。催化剂是通过初湿含浸法制备的,由水溶性前体盐开始。如表5中所示,考虑甘油转化为气体的产物以及气相中生成的氢气,用Pt/Al₂O₃催化剂得到的结果最好。

[0235]

催化剂	转化为气体的 碳 (%)	气相中的 H ₂ 量 (mol%)	H ₂ 收率 ($\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{CAT}}^{-1}$)
Pt/Al ₂ O ₃	18.9	69.7	572.2
Ni/Al ₂ O ₃	15.8	59.0	167.7
Co/Al ₂ O ₃	21.0	40.9	102.2
Cu/Al ₂ O ₃	2.0	94.5	409.8

[0236] 表5. 甘油溶液的APR中各种负载金属催化剂的比较

[0237] 一旦确定了最佳活性相, 研究催化剂载体的影响。制备并比较了几种铂负载催化剂。

[0238]

催化剂	转化为气体的 碳 (%)	气相中的 H ₂ 量 (mol%)	H ₂ 收率 ($\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{CAT}}^{-1}$)
Pt/Al ₂ O ₃	18.9	69.8	572.2
Pt/SiO ₂	10.8	71.8	369.4
Pt/AC	17.2	69.6	307.7
Pt/MgO	13.8	79.9	431.9
Pt/HUSY	22.0	71.8	337.0
Pt/SAPO-11	13.3	72.8	222.1

[0239] 表6. 甘油溶液的APR中各种负载铂催化剂的比较

[0240] 如表6中所示, 在甘油的APR中, 氧化铝似乎是铂催化剂最佳的执行载体。

[0241] 氢气反应平衡

[0242] 在木糖流到多元醇混合物的转化中包括的总反应如下:

[0243] 加氢:

[0244] $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ (木糖) + $\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_5$ (木糖醇) (反应1)

[0245] 氢解:

[0246] $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_5$ (木糖醇) + $2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (乙二醇) + $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$ (1,2-丙二醇) + H_2O (反应2)[0247] $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_5$ (木糖醇) + $\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (乙二醇) + $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ (甘油) (反应3)[0248] $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (乙二醇) + $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (乳酸) (反应4)[0249] $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_5$ (木糖醇) $\rightarrow \text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_5$ (阿拉伯糖醇) (反应5)

[0250] 前面的氢解反应同时发生。

[0251] 1. 实施例5的总氢气平衡

[0252] 考虑到仅反应1-3是耗氢的, 表7中摘述了多元醇混合物的制备中分别的和总的氢气消耗量。

[0253]

	消耗的 H ₂ 的摩尔数	
	试验 1	试验 2
反应 1	1.67	0.33
反应 2	1.34	0.21
反应 3	0.17	0.07
总计	3.18	0.61

[0254] 表7. 实施例4总的氢气消耗量

[0255] 包括多元醇混合物的高沸点化合物是木糖醇、阿拉伯糖醇、甘油和乳酸。该高沸点化合物能够通过水相重整(APR)处理以产生氢气。

[0256] 这四种化合物的APR反应为:

[0257] $C_5H_{12}O_5$ (木糖醇) + $5H_2O \rightarrow 5CO_2 + 11H_2$ (重整反应1)[0258] $C_5H_{12}O_5$ (阿拉伯糖醇) + $5H_2O \rightarrow 5CO_2 + 11H_2$ (重整反应2)[0259] $C_3H_8O_3$ (甘油) + $3H_2O \rightarrow 3CO_2 + 7H_2$ (重整反应3)[0260] $C_3H_6O_3$ (乳酸) + $3H_2O \rightarrow 3CO_2 + 6H_2$ (重整反应4)

[0261] 表8中报告了可以由APR得到的分别的和总的氢气量。

[0262]

	生成的 H ₂ 的摩尔数	
	试验 1	试验 2
重整反应 1	2.04	0.57
重整反应 2	0.18	0.47
重整反应 3	1.17	0.26
重整反应 4	0.55	0.15
总计	3.94	1.45

[0263] 表8. 实施例4的试验1的高沸点化合物的重整氢气量

[0264] 因此, 由在多元醇混合物中存在的高沸点化合物的水相重整产生的氢气的量大于用于将木糖醇的溶液转化为多元醇混合物所需的氢气的量。

[0265] 实施例7. 高沸点多元醇混合物的回收

[0266] 将实施例4(表6)的多元醇混合物分离成低沸点多元醇混合物和高沸点多元醇混合物。

[0267] 首先, 通过在0.6巴的压力和70℃的温度下进行热蒸发使该氢解混合物脱水, 以达到30wt%的水含量。通过高真空热蒸发器在10毫巴和85℃温度下将经脱水的多元醇混合物分离成低沸点多元醇混合物和高沸点多元醇混合物。

[0268] 这两种多元醇混合物的组成在表9中报告。

[0269]

	低沸点多元醇混合物	高沸点多元醇混合物
	组成 (g/l)	
木糖醇	n.d.	531.0
乙二醇	451.3	4.11
1,2-丙二醇	413.7	3.77
甘油	n.d.	327.1
阿拉伯糖醇	n.d.	151.0
乳酸	n.d.	12.33
水含量 (wt%)	11.5	0

[0270] 表9. 低沸点多元醇混合物和高沸点多元醇混合物的组成

[0271] 实施例8. 高沸点多元醇的水相重整

[0272] 用5wt%的Pt/Al₂O₃催化剂(购自Sigma Aldrich)和SiC颗粒填充不锈钢管状反应器(h 40cm, i.d. 2cm)。该催化床由4cm SiC颗粒($\phi=2\text{ mm}$)的上层、25cm的催化剂层(相当于约30ml, 催化剂挤出物磨碎和筛分, $0.6<\phi<1.2\text{ mm}$)和11cm SiC颗粒的底层组成。然后用氮气净化反应器, 并用氢气加压。通过将在N₂中的10%H₂以30ml/min气体流速在225℃下流动2小时, 使催化剂活化。

[0273] 在第一水相重整实验中, 用去离子水将该高沸点多元醇混合物预稀释到干物质约为10wt%。将该反应器在225℃下加热, 并用氮气在30巴下加压。随后氮气以30ml/min流动。一旦达到反应温度和压力, 将由此制成的10wt%溶液通过HPLC泵以3.0ml/min供给到催化剂床上, 以具有约3.0h⁻¹的液体每小时空速。从收集槽中连续取出液体混合物的样品并用HPLC分析, 而将气相直接供给配备有取样阀的GC分析仪。

[0274] 在第二水相重整实验中, 用去离子水将该高沸点多元醇混合物预稀释到干物质为约10wt%。将该反应器在225℃下加热, 并用氮气在30巴下加压。随后氮气以30ml/min流动。一旦达到反应温度和压力, 将由此制成的10wt%溶液通过HPLC泵以0.5ml/min供给到催化剂床上, 以具有约1.0h⁻¹的液体每小时空速。从收集槽中连续取出液体混合物的样品并用HPLC分析, 而将气相直接供给配备有取样阀的GC分析仪。

[0275]

	第一实验 225℃, 30 巴, LHSV 3.0h ⁻¹	第二实验 225℃, 30 巴, LHSV 1.0h ⁻¹
高沸点多元醇转化率 (%)	99.7	44.2
H ₂ 选择性 (%)	65.1	95.3
每小时生成 H ₂ 的摩尔数	48.67	31.58

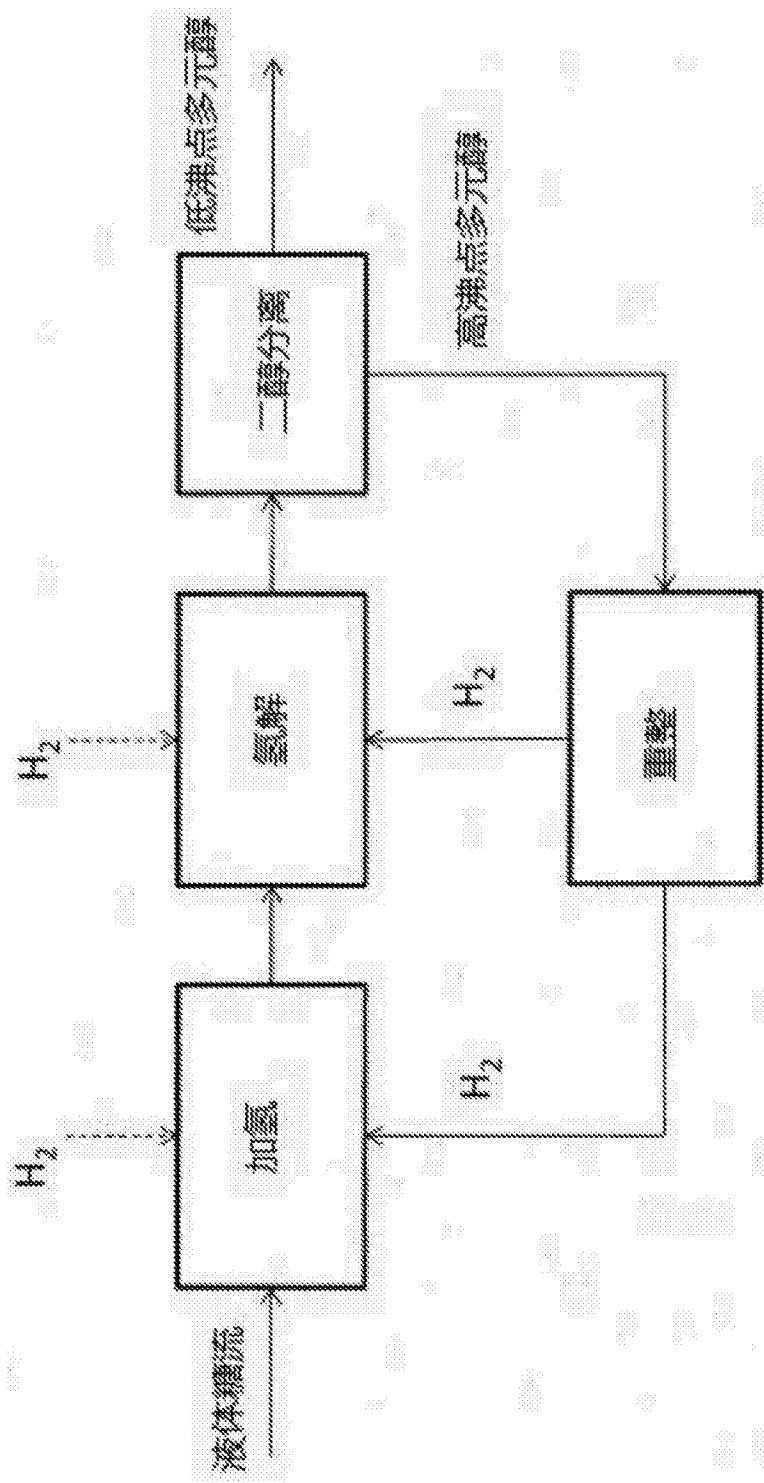


图1

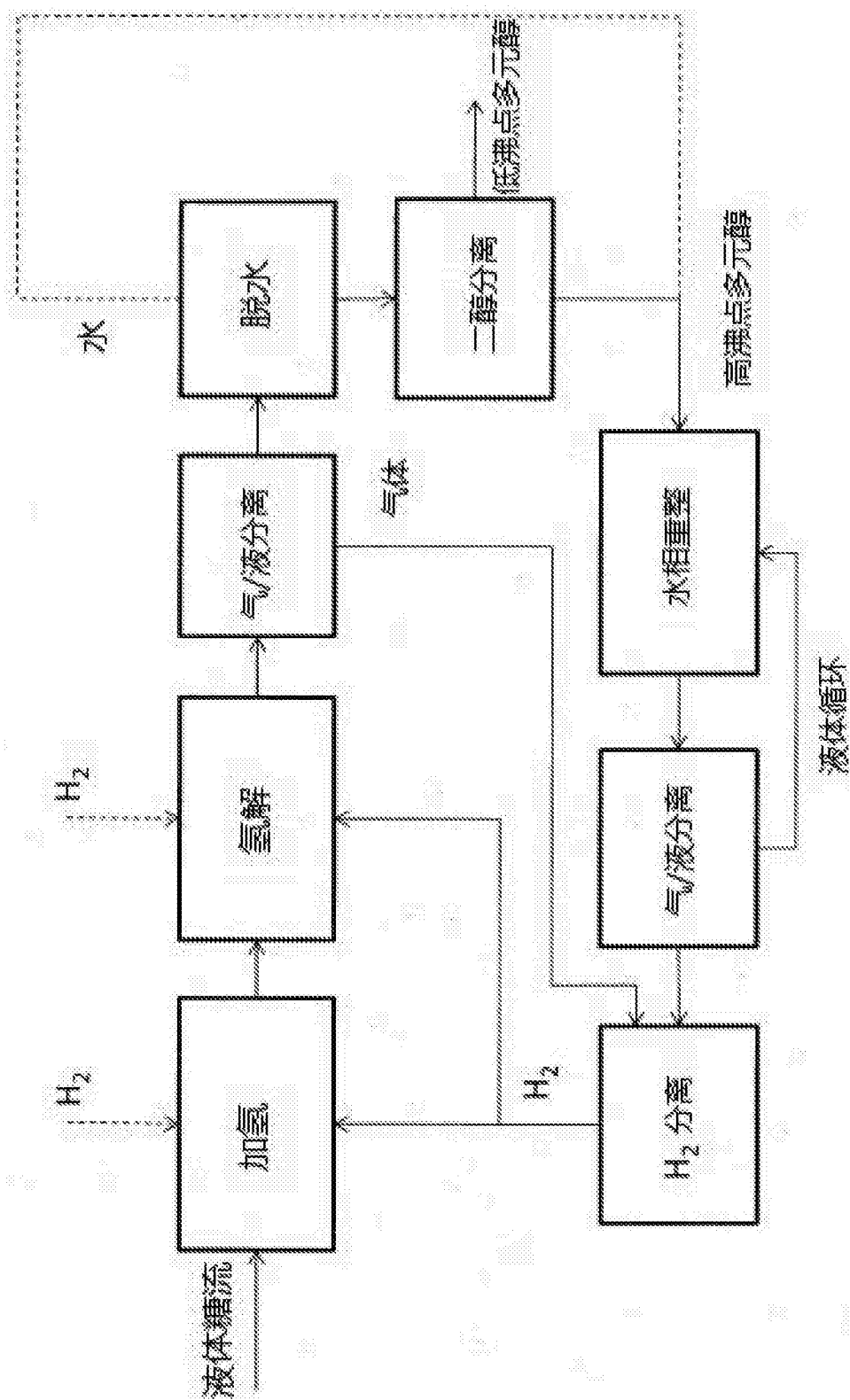


图2

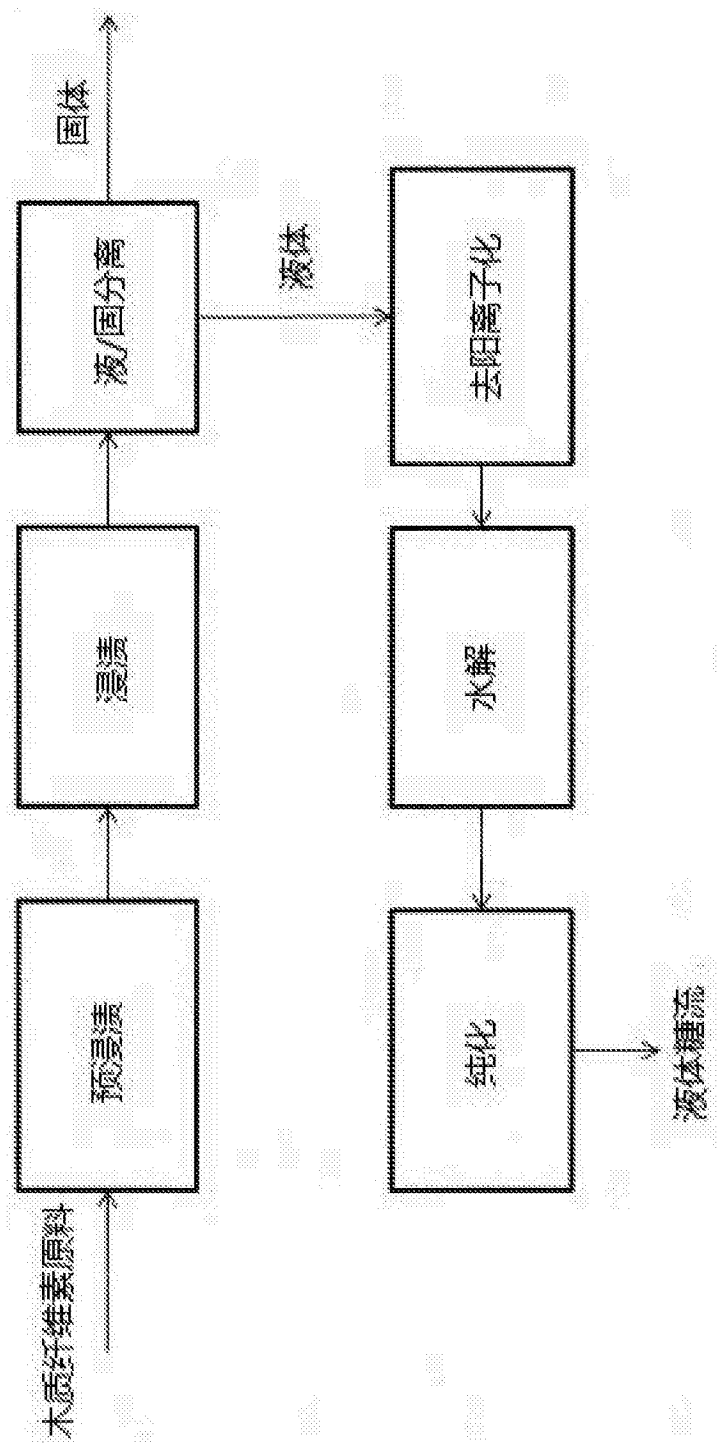


图3