



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103620002 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201280029040. 8

C10L 5/44(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 06. 13

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

61/496, 653 2011. 06. 14 US

61/654, 399 2012. 06. 01 US

US 2010/0076233 A1, 2010. 03. 25, 说明书第 56-58, 77-79 段及附图 1.

WO 2010/124030 A1, 2010. 10. 28, 说明书第 66-73, 76, 78-79, 89, 111-114, 119-120, 181-182 段及附图 2-4.

(85) PCT 国际申请进入国家阶段日

2013. 12. 13

Joseph Shabtai et al. "Catalytic Functionalities of Supported Sulfides". 《Journal of Catalysis》. 1987, 第 104 卷第 413-423 页.

(86) PCT 国际申请的申请数据

PCT/US2012/042240 2012. 06. 13

(87) PCT 国际申请的公布数据

W02012/174103 EN 2012. 12. 20

审查员 李款

(73) 专利权人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

(72) 发明人 G·C·康普林 J·B·鲍威尔

J·A·斯梅格 K·A·约翰逊

(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

(51) Int. Cl.

C10G 3/00(2006. 01)

C10L 9/08(2006. 01)

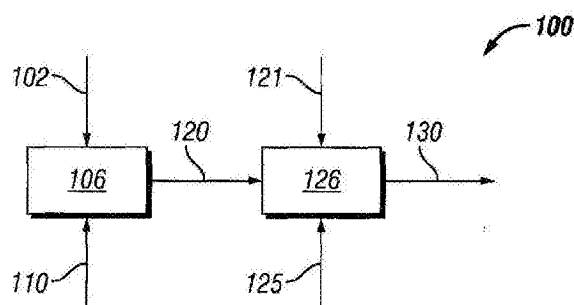
权利要求书1页 说明书14页 附图1页

(54) 发明名称

生物质的水热加氢催化处理

(57) 摘要

提供了水热加氢催化处理生物质的方法。用消化溶剂处理木质纤维素类生物质以形成含有可溶性碳水化合物化合物的预处理的生物质。在 pH 缓冲剂和负载的氢解催化剂存在下于 150℃至小于 300℃的温度下将该预处理的生物质与氢接触以形成多种含氧烃, 所述负载的氢解催化剂含有并入到合适载体中的 (a) 硫、(b) Mo 或 W、以及 (c) Co、Ni 或其混合物。



1. 一种方法,其包括:(i) 提供包含纤维素、半纤维素、木质素、氮化合物和硫化合物的生物质;(ii) 将生物质与消化溶剂接触以形成含有可溶性碳水化合物的预处理的生物质;(iii) 在反应混合物中,在pH缓冲剂和负载的氢解催化剂存在下于150℃至小于300℃的温度下将该预处理的生物质与氢接触以形成多种含氧烃,所述负载的氢解催化剂含有并入到合适载体中的(a) 硫、(b) Mo 或 W、以及 (c) Co、Ni 或其混合物。

2. 根据权利要求1的方法,其中将含氧烃的第一部分进行再循环以部分形成步骤(ii)中的溶剂。

3. 根据权利要求1或权利要求2的方法,其中所述反应混合物的pH为5或更高。

4. 根据权利要求1或2的方法,其中所述反应混合物的pH为5.2-7。

5. 根据权利要求1或2的方法,其中所述pH缓冲剂为无机碱。

6. 根据权利要求1或2的方法,其中所述负载的氢解催化剂是负载在氧化铝上。

7. 根据权利要求1或2的方法,其中所述负载的氢解催化剂是硫化的CoNiMo催化剂。

8. 根据权利要求1或2的方法,其中催化剂的硫含量基于作为金属氧化物形式的组分(b)和(c)计为0.1wt%-40wt%。

9. 根据权利要求1或2的方法,其中催化剂的钼含量基于作为金属氧化物形式的组分(b)和(c)计为2wt. %-50wt. %。

10. 根据权利要求1或2的方法,其中催化剂的Co和/或Ni含量基于作为金属氧化物形式的组分(b)和(c)计为0.5wt. %-20wt. %。

11. 根据权利要求1或2的方法,其中所述负载的氢解催化剂还包含磷。

12. 根据权利要求1或2的方法,其中在步骤(ii)后用消化溶剂除去大部分木质素。

13. 一种组合物,其包含:

(i) 木质纤维素类生物质;

(ii) 含有并入到合适载体中的(a) 硫、(b) Mo 或 W、和 (c) Co、Ni 或其混合物,以及 (d) 磷的氢解催化剂;

(iii) 水;和

(iv) pH 缓冲剂。

14. 根据权利要求13的组合物,其中该组合物还包含(e) 消化有机溶剂。

15. 根据权利要求13或权利要求14的组合物,其中所述缓冲剂为无机碱。

生物质的水热加氢催化处理

发明领域

[0001] 本发明涉及在由生物质生产用于运输燃料和工业化学品的高级烃中生物质的水热加氢催化处理。

[0002] 发明背景

[0003] 广为关注开发用于从非矿物燃料资源提供能量的新技术。生物质是显示出作为矿物燃料替代品的前景的资源。与矿物燃料相反,生物质也可再生。

[0004] 生物质可以用作可再生燃料源。一种生物质是植物生物质。由于高等植物中构成细胞壁的木质纤维素材料,植物生物质是世界上最丰富的碳水化合物源。植物细胞壁被分为两个部分,初生细胞壁和次生细胞壁。初生细胞壁提供用于扩张细胞的结构并且由三种主要的多糖(纤维素、果胶和半纤维素)和一组糖蛋白构成。在细胞停止增长之后产生的次生细胞壁也包含多糖并且通过共价交联至半纤维素的聚合木质素增强。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源。然而,从纤维素生产燃料存在困难的技术问题。该困难的一些因素是木质纤维素(例如木材)的物理密度,所述物理密度可以使得难以用化学物质渗透木质纤维素的生物质结构;和木质纤维素的化学复杂性,所述化学复杂性导致难以将纤维素的长链聚合结构分解成可用于生产燃料的碳水化合物。该困难的另一个因素是生物质中所含的氮化合物和硫化合物。生物质中所含的氮化合物和硫化合物可在后续处理中使所用的催化剂中毒。

[0005] 大部分运输车辆需要由内燃和/或喷气发动机提供的高功率密度。这些发动机需要通常为液体形式或至少为压缩气体形式的清洁燃料。由于其高能量密度及其泵送能力,液体燃料更便携,使得处理更简单。

[0006] 目前,生物基原料例如生物质提供对液体运输燃料的唯一可再生替代品。遗憾地,开发用于生产液体生物燃料的新技术的进程在开发特别是适应目前的基础设施的液体燃料产品方面速度减慢。尽管可以从生物质资源生产大量燃料,例如乙醇、甲醇和植物油,和气体燃料,例如氢和甲烷,这些燃料需要适应于其特征的新的配送技术和/或燃烧技术。这些燃料中的一些的生产也倾向于昂贵并且在其净碳节省方面存在问题。需要将生物质直接处理成液体燃料。

[0007] 作为进料的生物质的处理所面临的挑战是需要将生物质水解以释放糖和所述糖的催化加氢/氢解/加氢脱氧直接结合,以防止重馏分(焦糖或焦油)的分解。此外,来自生物质进料氮化合物和硫化合物可以使加氢/氢解/加氢脱氧催化剂例如 Pt/Re 催化剂中毒,降低催化剂活性。

[0008] 发明概述

[0009] 发现期望采用在反应期间耐受氮和硫并且还以最小的活性金属损失维持活性的催化系统进行生物质的催化加氢氢解/加氢脱氧。

[0010] 在一个实施方案中,方法包括:(i) 提供包含纤维素、半纤维素、木质素、氮化合物和硫化合物的生物质;(ii) 将生物质与消化溶剂接触以形成含有碳水化合物的预处理的生物质;(iii) 在 pH 缓冲剂存在下使预处理的生物质在负载的氢解催化剂存在下与氢接触

以形成多种含氧烃,所述负载的氢解催化剂含有并入到合适载体中的 (a) 硫、(b) Mo 或 W、以及 (c) Co 和 / 或 Ni。

[0011] 在另一个实施方案中,组合物包含:

[0012] (i) 木质纤维素类生物质;

[0013] (ii) 含有并入到合适载体中的 (a) 硫、(b) Mo 或 W、和 (c) Co、Ni 或其混合物,以及 (d) 磷的氢解催化剂;

[0014] (iii) 水;和

[0015] (iv) pH 缓冲剂。

[0016] 本发明的特征和优点对于本领域技术人员来说是显而易见的。本领域技术人员可以做出大量修改,所述修改落入本发明的精神内。

附图说明

[0017] 该附图显示了本发明的一些实施方案的某些方面,并且不应该用于限制或限定本发明。

[0018] 图 1 是本发明方法 100 的一个实施方案的示意性所示的方框流程图。

具体实施方式

[0019] 本发明涉及用催化系统将生物质进行水热加氢催化处理,所述催化剂系统耐受氮和硫并且还在存在 pH 缓冲的反应期间以催化剂中活性金属例如钴或其它非贵金属的最小损失长期保持活性。

[0020] 由该方法生产的含氧烃在用于由生物质生产适用于运输燃料和工业化学品的高级烃中是有用的。生产的高级烃用于形成运输燃料,例如合成汽油、柴油和喷气燃料,以及工业化学物质。如本文中所使用的,术语“高级烃”表示氧 / 碳比例小于生物质原料的至少一种组分的氧 / 碳比例的烃。如本文中所使用的,术语“烃”表示主要包含氢原子和碳原子的有机化合物,其也为未取代的烃。在某些实施方案中,本发明的烃也包含杂原子(即氧、硫、磷或硫),并且因此术语“烃”也可以包括取代的烃。术语“可溶性碳水化合物”表示可溶于消化溶剂并且可以用作氢解反应的原料的寡糖和单糖(例如戊糖和己糖)。

[0021] 作为进料的生物质的处理所面临的挑战是需要将生物质水解以释放糖和所述糖的催化加氢 / 氢解 / 加氢脱氧直接结合,以防止重馏分(焦糖或焦油)的分解。来自生物质进料的氮化合物和硫化合物可以使加氢 / 氢解 / 加氢脱氧催化剂(例如 Pt/Re 催化剂)中毒,并且降低催化剂活性。还原或部分还原的氮化合物或硫化合物例如生物质进料中存在的蛋白质和氨基酸中遇到的那些,对于用于活化分子氢以实现还原反应的过渡金属催化剂是潜在的毒物。氮或硫的氧化形式例如硝酸盐或硫酸盐不会使氢活化和还原反应所用的很多催化剂中毒。生物质水解在高于 120°C 开始进行并一直持续到 200°C。可通过例如美国申请 61/424803 中所述的对 120°C 呈稳定性的离子交换树脂(酸性)除去硫化合物和氮化合物,但是完全除去 N、S 所需的碱性树脂不能够在高于 100°C (弱碱)使用,或者对于强碱树脂不能够在高于 60°C 使用。从 60°C 离子交换到 120-275°C 之间的反应温度的温度循环代表着很大的能量产率损失。对于生物质进料处理,在该方法中能够将生物质水解和所得糖的催化加氢 / 氢解 / 加氢脱氧直接结合的耐受毒物的催化剂的使用是种优点。本发明的方法和系统

具有的优点是使用耐受毒物的催化剂用于以随时间最小的活性金属损失将生物质水解和所得糖的催化加氢 / 氢解 / 加氢脱氧直接结合。

[0022] 在一些实施方案中,至少部分在氢解反应中生产的含氧烃在方法和系统内循环从而至少部分形成原位产生的溶剂,所述溶剂用于生物质消化过程。该再循环在提供可用于从生物质原料提取氮、硫和任选磷化合物的溶剂方面节省了费用。此外,通过控制氢解过程中的碳水化合物的降解,加氢反应可以与氢解反应一起在 150℃ 至 275℃ 的温度下进行。其结果是,可以任选地避免单独的加氢反应区段,并且可以增加进料至方法的生物质原料形成燃料的潜在可能。本文中描述的该过程和反应方案也造成节约资本成本和节约过程操作成本。下文将更详细地描述具体实施方案的优点。

[0023] 在一些实施方案中,本发明提供方法,其包括:提供生物质原料,在消化系统中使所述生物质原料与消化溶剂接触以形成包含可溶性碳水化合物的中间料流,在负载的氢解催化剂和 pH 缓冲剂存在下使所述中间料流与氢接触以形成多种含氧烃(含氧中间体),所述负载的氢解催化剂含有 (a) 硫、(b) Mo 或 W、以及 (c) Co 和 / 或 Ni,其中将含氧烃的第一部分进行再循环以形成溶剂;和将含氧烃的第二部分与催化剂接触以形成液体燃料。在另一个实施方案中,方法包括:(i) 提供包含纤维素、半纤维素、木质素、氮化合物和硫化合物的生物质;(ii) 将生物质与消化溶剂接触以形成含有碳水化合物的预处理的生物质;(iii) 在反应混合物中,在 pH 缓冲剂和负载的氢解催化剂存在下使预处理的生物质与氢直接接触以形成多种含氧烃,所述负载的氢解催化剂含有并入到合适载体中的 (a) 硫、(b) Mo 或 W、以及 (c) Co 和 / 或 Ni。

[0024] 可以将缓冲剂连续地或半连续地或定期加入到反应系统(或反应混合物)以使活性金属浸析最小化并维持催化剂活性。用于本发明方法的合适 pH 缓冲剂是能够将反应混合物的 pH 维持在 pH 为至少 5 至 7,更优选至少 5.2,更优选至少 5.5 的缓冲剂。期望将反应混合物的 pH 维持在 pH 为 7 或以下,优选 6.5 或以下。pH 缓冲剂可以是无机盐,特别是碱金属盐例如氢氧化钾、氢氧化钠和碳酸钾。IIA 族盐例如氧化物、氢氧化物或碳酸盐形式的钙可以用作缓冲剂,即使在反应介质中不完全可溶。pH 缓冲剂可以包括能够将溶液 pH 调节至目标范围而没有不利地影响水热加氢催化反应或催化剂的任何碱性化合物。这样的碱性化合物,例如可以包括、但不限于无机碱(包括无机盐)例如 1A 或 2A 族氧化物、氢氧化物、醇盐(alkoxide)、碳酸盐、重碳酸盐、单-、二或三碱式磷酸盐、单-、二碱式硫酸盐、硼酸盐,包括二-或三-酸的那些的羧酸盐。还可以使用铵盐,包括各种烷基铵盐。

[0025] 参考图 1,在本发明的方法 100 的一个实施方案中,将生物质 102 提供至可以具有一个或多个消化器的消化区 106,其中生物质与消化溶剂 110 接触。经处理的生物质浆料 120 可溶性碳水化合物,所述可溶性碳水化合物包含来自生物质的硫化合物和氮化合物硫和氮含量可取决于生物质来源 102 而变动。在氢解区 126 中,在含有 (a) 硫和 (b) Mo 或 W 以及 (c) Co 和 / 或 Ni 的负载的氢解催化剂和 pH 缓冲剂 125 存在下,使至少部分所述经处理生物质 120 与氢 121 发生催化反应,以产生多种含氧烃 130。可以使至少部分所述含氧中间体进行处理以产生高级烃从而形成液体燃料。

[0026] 经处理的生物质 120 在氢解区 126 中接触之前可以任选地进行洗涤。如果洗涤,最典型地使用水作为洗涤溶剂。

[0027] 在另一个实施方案(未示出)中,可以将 pH 缓冲剂随消化溶剂、随生物质、随催化剂

或者单独地引入,只要 pH 缓冲剂与负载的氢解催化剂一并存在于氢解区中。

[0028] 可以使用任何合适(例如廉价的和 / 或容易得到的)类型的木质纤维素类生物质。合适的木质纤维素生物质可以例如选自但是不限于林业残渣、农业残渣、草本材料、城市固体废物、废纸和再生纸、纸浆厂残渣和造纸厂残渣及其组合。因此,在一些实施方案中,生物质可以包含例如玉米秸秆、稻草、甘蔗渣、芒草、高粱渣、柳枝稷、竹子、水葫芦、硬木、硬木片、硬木浆、软木、软木片、软木浆和 / 或这些原料的组合。生物质可以基于如下考虑进行选择,例如但不限于纤维素和 / 或木质纤维素含量、木质素含量、生长时间 / 季节、生长地点 / 运输成本、生长成本、收割成本等。

[0029] 在用消化溶剂处理之前,未处理的生物质可以清洗和 / 或减小尺寸(例如切碎、压碎或剥皮)至方便的尺寸和一定的品质,从而有助于移动生物质或混合和浸渍来自消化溶剂的化学物质。因此,在一些实施方案中,提供生物质可以包括收割含木质纤维素的植物,例如硬木树或软木树。树可以经受剥皮、切碎成所需厚度的木片,并且洗涤从而除去任何残留土壤、污垢等。

[0030] 认识到在用消化溶剂处理之前用水洗涤是需要的,以冲洗和除去例如硝酸盐、硫酸盐和磷酸盐的简单盐,否则可存在所述简单盐并且贡献存在的氮化合物、硫化合物和磷化合物的检测浓度。该洗涤在低于 60 摄氏度的温度下完成,并且其中不发生明显程度的包括消化的水解反应。其它氮化合物、硫化合物和磷化合物与生物质结合并更难以除去,且需要生物质的消化和反应以完成去除。这些化合物可以衍生自蛋白质、氨基酸、磷脂和生物质内的其它其它结构,并且可以是有效的催化剂毒物。本文描述的耐受毒物的催化剂允许这些较难以除去氮化合物和磷化合物中的一些存在在后续处理中。

[0031] 在消化区中,使尺寸减小的生物质与消化溶剂接触,于此发生消化反应。消化溶剂必须有效消化木质素。

[0032] 在该实施方案的一方面,例如,消化溶剂可以为包含如下的 Kraft- 类消化溶剂:(i)以消化溶剂计至少 0.5wt%,优选至少 4wt% 至最多 20wt%,更优选至最多 10wt% 的至少一种选自氢氧化钠、碳酸钠、硫化钠、氢氧化钾、碳酸钾、氢氧化铵及其混合物的碱,(ii)以消化溶剂计任选 0 至 3% 的蒽醌、硼酸钠和 / 或多硫化物;和(iii)水(作为消化溶剂的余量)。在一些实施方案中,消化溶剂可以具有在 0.5 至 25% 之间,更优选在 10 至 20% 之间的活性碱。如本文中所使用的,术语“活性碱”(AA)为组合的碱化合物的百分比,通过以生物质减去水含量(干燥固体生物质)的重量计的氧化钠表示。消化通常在 2 至 6,优选 3 至 5 的蒸煮液 / 生物质比例下进行。消化反应在 60℃、优选在 100℃至 270℃之间的温度下和 0.25h 至 24h 的停留时间内进行。反应在有效提供预处理生物质料流和化学品液体料流的条件下进行,所述预处理生物质料流含有木质素含量小于未处理的生物质进料量的 20% 的预处理生物质,所述化学品液体流包含碱化合物以及溶解的木质素材料和半纤维素材料。

[0033] 消化可以在合适的容器例如碳钢或不锈钢或相似合金的压力容器中进行。消化区可以在同一容器或单独容器中实现。蒸煮可以以连续或间歇模式进行。合适的压力容器包括但不限于“PANDIA™Digester”(Voest-Alpine Industrienlagenbau GmbH,林茨,奥地利)、“DEFIBRAOR Digester”(Sunds Defibrator AB Corporation,斯德哥尔摩,瑞典)、M&D (Messing&Durkee)消化器(Bauer Brothers Company,斯普林菲尔德,俄亥俄州,美国)和 KAMYR Digester(Andritz Inc.,格伦斯福尔斯,纽约,美国)。取决于活性碱 AA 的浓度,

消化溶剂具有 10 至 14, 优选约 12 至 13 的 pH。内容物可以保持在 100℃至 230℃, 更优选 130℃至 180℃的温度下一定时间。所述时间可以为 0.25 至 24.0 小时, 优选 0.5 至 2 小时, 之后排出消化器的预处理内容物。为了充分渗透, 需要足够量的液体从而保证所有生物质表面被润湿。供应足够的液体从而提供特定的消化溶剂 / 生物质比例。更大稀释的作用是降低活性化学物质的浓度并且因此降低反应速度。

[0034] 在使用与 Kraft 浆料和造纸法中所使用的那些相似的消化溶剂例如 Kraft 类消化溶剂的系统中, 化学品液体可以按与 Kraft 浆料和纸化学再生方法相似的方式再生。

[0035] 在另一个实施方案中, 具有部分水中溶解性(优选大于 2 的水中重量%)的至少部分水可混溶的有机溶剂可以用作消化溶剂以有助于消化木质素、氮化合物和硫化合物。在一个这样的实施方案中, 消化溶剂为具有任选的无机酸促进剂(例如 HCl 或硫酸)的水-有机溶剂混合物。显示出完全或部分水溶性的含氧溶剂为优选的消化溶剂。在这样的方法中, 有机消化溶剂混合物可以为例如甲醇、乙醇、丙酮、乙二醇、丙二醇、三乙二醇和四氢糠醇。在至少部分可混溶的有机溶剂方法中, 有机酸例如乙酸、草酸、乙酰水杨酸和水杨酸也可以用作催化剂(作为酸促进剂)。用于消化的温度可以为 130 至约 270℃, 优选 140 至 220℃, 接触时间为 0.25 至 24 小时, 优选 1 至 4 小时。优选地, 在系统上维持 2psi 至 100psi, 最通常为 5psi 至 50psi 的压力从而避免溶剂沸腾或闪蒸离开。

[0036] 任选地, 取决于实施方式, 在氢解区之前可以将预处理的生物质料流洗涤。在洗涤系统中, 可以将预处理的生物质料流在氢解之前进行洗涤以除去一种或多种非纤维素材料, 和非纤维纤维素材料。任选地将预处理的生物质料流在除去预处理的生物质料流中的至少部分木质素、半纤维素物质和盐的条件下用水流洗涤。例如, 预处理的生物质料流可以用水洗涤以除去溶解的物质, 包括降解但不可处理的纤维素化合物、溶解的木质素和 / 或用于蒸煮或在蒸煮(或预处理)过程中生产的任何残留的碱性化学品(例如钠化合物)。通过如下所述的进一步处理例如机械脱水, 经洗涤的预处理生物质料流可以含有较高的固体含量。

[0037] 在优选的实施方案中, 将预处理生物质料流逆流洗涤。洗涤可以至少部分地在消化器内进行和 / 或在外部用单独的洗涤器进行。在本发明方法的一个实施方案中, 洗涤系统包括多于一个洗涤步骤, 例如第一洗涤、第二洗涤、第三洗涤等, 其生产来自第一洗涤的经洗涤的预处理生物质料流, 来自第二洗涤的经洗涤的预处理生物质料流等, 所述生物质料流与水逆流操作, 然后作为经洗涤的预处理生物质料流被送往后续工艺。水通过第一再循环洗涤料流和第二再循环洗涤料流进行再循环然后再循环至第三循环洗涤料流。通过浓缩系统从化学品液体流回收的水可以作为洗涤水再循环至洗涤系统。可以理解洗涤步骤可以以任何数目的步骤进行从而获得所需的经洗涤的预处理生物质料流。另外, 洗涤可以用于将后续步骤的 pH 调节到水热加氢催化处理所需的 pH。在该步骤可以任选地加入 pH 缓冲剂以将 pH 调节至水热加氢催化处理所需的 pH。

[0038] 在本发明的方法的一个实施方案中, 将生物质 102 提供至可以具有一个或多个消化区域和 / 或消化容器的消化区 106, 在其中生物质与消化溶剂接触。消化溶剂任选至少部分作为再循环料流再循环自氢解反应。氢解循环流可以包含大量组分, 包括原位产生的溶剂, 其可以至少部分或完全用作消化溶剂。如本文中所使用的, 术语“原位”表示在整个过程内生产的组分; 其不限于用于生产或使用的特定反应器, 因此与过程中产生的组分同义。

原位产生的溶剂可以包含氧化的中间体。用以除去氮化合物和硫化合物的消化方法可以在反应介质内变化,使得在反应介质内存在温度梯度,允许在比纤维素更低的温度下萃取氮化合物和硫化合物。例如,反应顺序可以包括从生物质原料 102 提高的温度梯度。不可萃取的固体可以作为出口流从反应中除去。经处理的生物质料流 120 为中间料流,所述中间料流可以包含至少部分为碳水化合物形式的经处理的生物质。经处理的生物质料流 120 的组成可以变化并且可以包括大量不同的化合物。优选地,所含的碳水化合物可具有 2 至 12 个碳原子,甚至更优选 2 至 6 个碳原子。碳水化合物也可以具有 0.5:1 至 1:1.2 的氧 / 碳比例。还可以存在含有多于 12 个碳原子的低聚碳水化合物。在 pH 缓冲剂存在下,使消化(digested)的浆料的至少部分在负载的氢解催化剂存在下与氢接触以产生多种含氧烃,所述负载的氢解催化剂含有 (a) 硫和 (b) 钼和 / 或钨和 (c) 钴和 / 或镍。将含氧烃(或含氧中间体料流)的第一部分再循环至消化区 106。将含氧烃(或含氧中间体料流)的第二部分进行处理以产生高级烃从而形成液体燃料。

[0039] 对于步骤 (ii) 和 (iii) 使用分别的处理区,允许独立于含氧中间体向单含氧化合物(monooxygenate)转化的最优化,就消化以及被消化的生物质组分的加氢或氢解进行条件最优化,然后给进到步骤 (iv) 以制造高级烃燃料。步骤 (iii) 中的较低反应温度通过最初于低温下进行加氢和氢解步骤,对于使重馏分副产品的形成最小化会是有利的。观察到这致使产生富含二元醇和多元醇、但是基本上不含非加氢单糖的中间体料流,否则所述非加氢单糖可充当重馏分前体。在较高温度下可有效地进行主要溶解的中间体的后续转化,其中使停留时间最小化以避免单含氧化合物不期望地连续反应形成烷烃或烯烃副产物。以这种方式,通过分两个或更多个阶段进行这种转化,所需单含氧化合物的总收率可得到提高。

[0040] 在约 210°C 的温度下借助于由碳水化合物组分的部分降解形成的有机酸(例如羧酸)完成溶解和水解。一些木质素可以在纤维素之前溶解,而另一些木质素可以耐受更高的温度。原位产生的可以包含部分氧化的中间体(包括但不限于轻质醇和多元醇)的有机溶剂可以帮助木质素和其他组分的溶解和萃取。

[0041] 在高于 120°C 的温度下,碳水化合物可以通过一系列复杂的自缩合反应降解形成聚蔗糖,聚蔗糖被认为是难以转化成燃料产物的降解产物。一般而言,一些降解反应在施加温度时能期望水性反应条件,前提是水不能完全抑制低聚低聚和聚合反应。

[0042] 在某些实施方案中,水解反应可以在 20°C 和 270°C 之间的温度和 1atm 和 100atm 之间的压力下进行。可以使用酶用于在低温和低压下的水解。在包括强酸和酶促水解的实施方案中,水解反应可以在低至环境温度的温度下和 1 巴(100kPa) 和 100 巴(10, 100kPa) 之间的压力下进行。在一些实施方案中,水解反应可以包含水解催化剂(例如金属或酸催化剂)从而有助于水解反应。催化剂可以是能够实施水解反应的任何催化剂。例如,合适的催化剂可以包括但不限于酸催化剂、碱催化剂、金属催化剂和它们的任意组合。酸催化剂可以包括有机酸例如乙酸、甲酸、乙酰丙酸和它们的任意组合。在一个实施方案中,酸催化剂可以在氢解反应中产生并且构成含氧中间料流的组分。

[0043] 在一些实施方案中,消化溶剂可以包含原位产生的溶剂。原位产生的溶剂通常包含至少一种能够溶解生物质原料的一些硫化合物和氮化合物的醇、酮或多元醇。例如,醇可以用于从方法中所使用的生物质原料中溶解氮化合物、硫化合物和任选磷化合物,并且溶

解木质素。原位产生的溶剂也可以包含一种或多种有机酸。在一些实施方案中,在通过生物物质原料的一些水解除去氮化合物和硫化合物时,有机酸可以充当催化剂。每种原位产生的溶剂组分可以通过外源供应、在过程内产生,和循环至水解区,或其任何组合。例如,部分在氢解反应中生产的含氧中间体可以在分离器阶段中分离以用作水解反应中原位产生的溶剂。在一个实施方案中,原位产生的溶剂可以分离、储存和选择性地注入循环流从而维持循环流中所需的浓度。

[0044] 每个反应器容器优选包括入口和适于从容器或反应器中除去产物流的出口。在一些实施方案中,其中发生至少一些消化的容器可以包括额外的出口从而允许除去部分反应物流。在一些实施方案中,其中发生至少一些消化的容器可以包括额外的入口从而允许额外的溶剂或添加剂。

[0045] 消化可以在适于固-液接触的任何接触器中进行。消化可以例如在单个或多个容器中进行,生物物质固体完全浸没在液体消化溶剂中或者以滴流床或堆消化(pile digestion)模式与溶剂接触。作为进一步的实例,消化步骤可以在美国专利 7,285,179 (Snekkenes 等,“Continuous Digester for Cellulose Pulp including Method and Recirculation System for such Digester”)中描述的连续多区接触器中进行。替代性地,消化可以在具有悬浮固体的流化床或搅拌接触器中进行。消化可以在用于预洗涤、后洗涤和/或后续反应步骤的相同容器中以间歇方式进行。

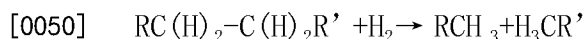
[0046] 处理的生物质料流中的不同碳水化合物组分的相对组成影响在氢解反应中形成不期望的副产物例如焦油或重馏分。特别地,经处理的生物质料流中作为还原性糖存在的或者包含自由醛基的低浓度碳水化合物可以使不期望的副产物的形成最小化。在优选的实施方案中,期望在经处理的生物质中具有以总液体计浓度不大于 5wt% 的可易于降解的单体形式的碳水化合物或重质馏分前体,同时通过使用消化区和催化反应区之间的协同反应或快速液体循环来维持有机中间体总浓度尽可能地高,所述有机中间体可以包含源自碳水化合物的含氧中间体(例如单含氧化合物、二元醇和/或多元醇),所述催化反应区将溶解的碳水化合物转化成含氧中间体。

[0047] 对于任意构造,用溶剂从消化步骤除去大部分木质素。在构造中,残留的木质素(如果存在)可以在冷却或从氢解产物流中部分分离含氧化合物时除去,从而构成沉淀的固体料流。任选地,包含木质素的沉淀的固体料流可以在氢解反应之前通过冷却被消化的固体流而形成。在另一个构造中,未用消化溶剂除去的木质素传至步骤 (iv),于此在进行处理以生产高级烃流的过程中,木质素可以在蒸发或分离氢解产物流时沉淀。

[0048] 处理的生物质料流 120 可以包含可以在氢解反应中反应的 C5 和 C6 碳水化合物。对于包括氢解的实施方案,含氧中间体例如糖醇、多元糖醇、羧酸、酮和/或呋喃可以在进一步的反应中转化成燃料。氢解反应包含氢和有助于进行反应的氢解催化剂。不同的反应可以导致形成一种或多种含氧烃(或含氧中间体料流) 130。

[0049] 一种用于实施含碳水化合物的生物物质的氢解的合适方法包括在氢解反应中在有效形成包含更小分子或多元醇的反应产物的条件下使碳水化合物或稳定羟基中间体与氢或与适合气体混合的氢以及氢解催化剂混合。最典型地,氢溶解于碳水化合物的液体混合物中,所述混合物在一定条件下与催化剂接触以提供催化反应。至少部分碳水化合物进料在氢解催化剂存在下与氢直接接触。术语“直接”表示在不必首先逐步将所有碳水化合物

转化为稳定的羟基中间体的情况下,在至少部分碳水化合物上反应。如本文中所使用的,术语“更小分子或多元醇”包括任何具有更低分子量的分子,其可以包括比起始碳水化合物更少数量的碳原子或氧原子。在一个实施方案中,反应产物包含包括多元醇和醇的更小分子。氢解的该方面造成碳-碳键的断裂,其中供应氢从而满足就更小分子而言的键和需要,例如如下所示:



[0051] 其中 R 和 R' 为任何有机部分。

[0052] 在一个实施方案中,碳水化合物(例如 5 和 / 或 6 个碳的碳水化合物分子)可以在氢解催化剂的存在下使用氢解反应转化成包含丙二醇、乙二醇和丙三醇的稳定羟基中间体。

[0053] 氢解催化剂可以包括并入其中或负载有金属组分的载体材料,所述金属组分可转化为对可溶性碳水化合物的催化氢解具有活性的金属化合物。载体材料可包括典型地用于承载催化活性金属组分的任何合适的无机氧化物材料。可能的有用无机氧化物材料的实例包括氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、氧化镁、氧化锆、氧化硼、二氧化钛和这类无机氧化物中任意两种或更多种的混合物。用于形成载体材料的优选无机氧化物是氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝和它们的混合物。然而,最优选地,是氧化铝。

[0054] 在氢解催化剂的制备中,可以通过提供负载有活性金属前体的载体材料的任何合适的方法或手段将催化剂组合物的金属组分并入到载体材料中,因此,组合物包括载体材料和金属组分。将金属组分并入载体材料中的一种方法包括,例如,将载体材料与活性金属或金属前体共研磨(commill)以获得两种组分的共研磨混合物。或者,另一种方法包括载体材料和金属组分共沉淀以形成载体材料和金属组分的共沉淀混合物。或者,在优选方法中,使用任何已知的浸渍方法例如初湿法由有金属组分浸渍载体材料从而将金属组分并入至载体材料中。

[0055] 当使用浸渍法将金属组分并入至载体材料中时,优选将载体材料成形为包含无机氧化物材料的成型颗粒,然后使其负载有活性金属前体,优选地,通过用金属盐的水溶液浸渍所述成型颗粒以获得含有金属盐溶液的金属的载体材料。为形成成型颗粒,将无机氧化物材料(其优选为粉末形式)与水以及如果期望或需要时的胶溶剂和 / 或粘合剂混合以形成可成型成团块的混合物。混合物需要为适于挤出成挤出物颗粒的可挤出糊料的形式,所述挤出物颗粒可以为各种形状例如圆柱体、三叶草状等和例如 1/16''、1/8''、3/16'' 等的标称尺寸。因此本发明组合物的载体材料优选为包含无机氧化物材料的成型颗粒。

[0056] 煅烧的成型颗粒可具有在 50m²/g 至 450m²/g、优选从 75m²/g 至 400m²/g、并最优选从 100m²/g 至 350m²/g 的范围内的表面积(通过使用 N₂ 的 BET 法, ASTM 试验方法 D3037 测定)。煅烧的成型颗粒的平均孔径以埃(Å)计在 50 至 200、优选从 70 至 150、并最优选从 75 至 125 的范围内。煅烧的成型颗粒的孔体积在 0.5cc/g-1.1cc/g, 优选 0.6cc/g-1.0cc/g, 和最优选 0.7-0.9cc/g 的范围内。煅烧的成型颗粒的总孔体积的少于百分之十(10%)包含在孔径大于 350 Å 的孔中, 优选地, 煅烧的成型颗粒的总孔体积的少于 7.5% 和最优选少于 5% 包含在孔径大于 350 Å 的孔中。

[0057] 本文中提到的煅烧的成型颗粒的孔径分布和孔体积是通过 ASTM 试验方法 D4284 的压汞孔隙度测定法测定的那些性质。煅烧的成型颗粒的孔径分布通过任何合适的测量仪

器利用 140° 的接触角以 25℃ 下 474 达因 / 厘米的水银表面张力进行测量。

[0058] 在一个实施方案中,使用含有至少一种金属盐的一种或多种水溶液分一个或多个浸渍步骤由金属组分浸渍煅烧的成型颗粒,其中所述金属盐溶液的金属化合物是活性金属或活性金属前体。金属元素是(a) 钼(Mo)和(b) 钴(Co)和 / 或镍(Ni)。磷(P)也可以是所需金属组分。对于 Co 和 Ni,金属盐包括金属乙酸盐、甲酸盐(formats)、柠檬酸盐、氧化物、氢氧化物、碳酸盐、硝酸盐、硫酸盐以及它们中的两种或更多种。优选的金属盐是金属硝酸盐,例如,镍或钴的硝酸盐,或其二者。对于 Mo,金属盐包括金属氧化物或硫化物。优选的是含有 Mo 和铵离子的盐,例如七钼酸铵和二钼酸铵。

[0059] 磷是这些催化剂中可并入的添加剂。可以加入磷以提高钼的溶解性并且允许用于浸渍而将要形成钴和 / 或镍与钼的稳定溶液。不希望受理论束缚,认为磷还可以促进加氢和加氢脱氮(HDN)。促进 HDN 的能力是重要的一种能力,这是因为氮化合物是 HDN 反应的已知抑制剂。向这些催化剂加入磷可以提高 HDN 活性且因此作为从反应介质除去氮抑制剂的结果而提高 HDS 活性。磷还促进加氢的能力对于 HDS 也是有利的,这是因为一些困难的空位阻硫分子主要通过间接机理途径得脱硫,所述机理途径经历了这些分子中芳环的初始加氢。磷对这些催化剂的加氢活性的促进提高了含硫分子的这些类型的脱硫。成品催化剂的磷含量典型地为 0.1-5.0wt%。

[0060] 考虑到水溶液待要浸渍到其中的载体材料的孔体积,对浸渍溶液中金属化合物的浓度进行选择以便提供最终氢解催化剂组成中所需的金属含量。典型地,浸渍溶液中金属化合物的浓度为 0.01-100 摩尔 / 升。

[0061] 基于以金属氧化物形式的金属组分(b)和(c)计,钴、镍或其组合可在其中具有并入的金属组分的载体材料中以 0.5wt. %-20wt. %,优选 1wt. %-15wt. %,和最优选地 2wt. %-12wt. % 的量存在;以及基于以金属氧化物形式的金属组分(b)和(c)计,钼可在其中具有并入的金属组分的载体材料中以 2wt. %-50wt. %,优选 5wt. %-40wt. %,和最优选 12wt. %-30wt. % 的量存在。上述提及的就金属组分而言的重量百分比是基于干燥的载体材料和作为元素的金属组分(将“元素”转换为“金属氧化物形式”)计,而与金属组分的实际形式无关。

[0062] 装载金属的催化剂在其装载至反应器容器或系统中之前可以进行硫化使其用作氢解催化剂或者可以在气相或液相活化程中进行原位硫化。在一个实施方案中,可以使液体可溶性碳水化合物原料与含硫化物接触,所述含硫化物可以是硫化氢或者在本发明的接触条件下可分解成硫化氢的化合物。这类可分解化合物的实例包括硫醇、CS₂、噻吩、二甲基硫醚(DMS)、二甲亚砜(DMSO)、硫化氢钠(sodium hydrogen sulfide)和二甲基二硫醚(DMDS)。此外,优选地,通过在合适的硫化处理条件下使氢处理组合物与含有一定浓度的硫化物的合适进料源接触来完成硫化。烃原料的硫化物可以是有机硫化物,特别是衍生自生物质原料或其它含硫氨基酸例如半胱氨酸的有机硫化物。

[0063] 合适的硫化处理条件是提供使得前体氢解催化剂的活性金属组分转化成它们的硫化物形式的那些。典型地,前体氢解催化剂与硫化物接触的硫化温度为 150℃ -450℃,优选 175℃ -425℃,和最优选 200℃ -400℃。

[0064] 当使用待用催化剂进行处理的可溶性碳水化合物原料进行硫化时,硫化条件可以与进行氢解所处的工艺条件相同。硫化压力通常可以为 1 巴 -70 巴,优选 1.5 巴 -55 巴,最

优选 2 巴-35 巴。基于以金属氧化物形式的金属组分(b)和(c)计,所得活性催化剂通常具有并入其中的 0.1wt. %-40wt. %,优选 1wt. %-30wt. % 和最优选 3wt. %-24wt. % 的量的硫含量。

[0065] 就进行氢解反应而言的条件将根据生物质起始材料的种类和所需产物(例如汽油或柴油)而变化。本领域技术人员根据本公开将知晓用于进行反应的合适条件。通常地,氢解反应在 110℃至 300℃,优选 170℃至小于 300℃,最优选 180℃至 290℃的温度下进行。

[0066] 发现在反应过程中将缓冲剂提供至氢解反应混合物可以延长催化剂寿命。

[0067] 在一个实施方案中,氢解反应在 0.2-200 巴 (20-20,000kPa),优选 20-140 巴 (2000kPa-14000kPa),和甚至更优选 50-110 巴 (5000-11000kPa) 的压力下进行。

[0068] 本发明的氢解反应中所使用的氢可以包括外部氢、循环氢、原位产生的氢及其任何组合。

[0069] 在一个实施方案中,相比于造成反应物重整的反应,使用氢解反应可以生产更少的二氧化碳和更大量的多元醇。例如,重整可以通过从山梨醇形成异丙醇(即 IPA 或 2-丙醇)而表示:

[0070] $C_6H_{14}O_6 + H_2O \rightarrow 4H_2 + 3CO_2 + C_3H_8O$; dHR = -40J/g-mol (方程式 1)

[0071] 替代性地,在氢的存在下,多元醇和单含氧化合物例如 IPA 可以通过氢解形成,其中消耗而不是生产氢:

[0072] $C_6H_{14}O_6 + 3H_2 \rightarrow 2H_2O + 2C_3H_8O$; dHR = +81J/gmol (方程式 2)

[0073] $C_6H_{14}O_6 + 5H_2 \rightarrow 4H_2O + 2C_3H_8O$; dHR = -339J/gmol (方程式 3)

[0074] 由于反应条件的差别(例如氢的存在),氢解反应的产物可以包含大于 25 摩尔%,或替代性地大于 30 摩尔%的多元醇,这可以导致后续处理反应中更大的转化。此外,使用氢解反应而不是在重整条件下进行的反应可以导致小于 20 摩尔%,或替代性地小于 30 摩尔%的二氧化碳生产。如本文中所使用的,“氧化的中间体”通常表示具有一个或多个碳原子和 1 至 3 个之间的氧原子的烃化合物(在本文中称为 C1+O1-3 烃),例如多元醇和更小分子(例如一种或多种多元醇、醇、酮或具有至少一个氧原子的任何其他烃)。

[0075] 在一个实施方案中,氢解根据需要在中性或酸性条件下进行从而除了氢解之外还加速水解反应。低聚碳水化合物的水解可以结合加氢从而生产可以经受氢解的糖醇。

[0076] 第二方面的氢解导致 -OH 键的断裂,例如:

[0077] $RC(H)_2-OH + H_2 \rightarrow RCH_3 + H_2O$

[0078] 该反应也被称为“加氢脱氧”,并且可以与 C-C 键断裂氢解平行进行。二元醇可以经由该反应转化成单含氧化合物。随着通过增加温度或与催化剂的接触时间而增加反应剧烈程度,由于该反应使得多元醇和二元醇相对于单含氧化合物的浓度降低。对 C-C 与 C-OH 键氢解的选择性将随催化剂类型和配方而变化。也可以发生完全脱氧形成烷烃,但是如果旨在生产可以在后续处理步骤中缩合或低聚成更高分子量的燃料的单含氧化合物或二元醇和多元醇,这通常是不期望的。通常地,期望仅将单含氧化合物或二元醇送往后续处理步骤,因为高级多元醇可能造成在缩合催化剂或低聚催化剂上形成过多的焦炭,而烷烃基本上不反应并且不能被结合从而生产更高分子量的燃料。

[0079] 因此,在反应区中反应混合物可以包含:

[0080] (i) 木质纤维素类生物质;

[0081] (ii) 含有并入到合适载体中的 (a) 硫、(b) Mo 或 W、和 (c) Co、Ni 或其混合物, 以及 (d) 磷的氢解催化剂;

[0082] (iii) 水; 和

[0083] (iv) pH 缓冲剂。

[0084] 在一些实施方案中, 该组合物还可以包含 (v) 消化有机溶剂。pH 缓冲剂会能够建立大于 4, 优选至少 pH5 的 pH。

[0085] 在本发明的一个实施方案中, 包含碳水化合物的预处理的生物质可以在合适的反应容器中除了任选的加氢反应(例如共同未决的专利申请公开 No. US20110154721 和 US20110282115 中描述的加氢反应) 之外通过氢解反应转化成包含相应醇衍生物的稳定羟基中间体。

[0086] 含氧中间体料流 130 然后可以从氢解系统通往进一步处理阶段。在一些实施方案中, 任选的分离阶段包括允许将含氧烃分离成不同组分的元件。在本发明的一些实施方案中, 分离阶段可以接受来自氢解反应的氧化的中间体流 130 并且将不同组分分离成两个或更多个流。例如, 合适的分离器可以包括但是不限于相分离器、汽提塔、萃取器、过滤器或蒸馏塔。在一些实施方案中, 分离器安装在处理反应之前从而通过从氧化的中间体中分离高级多元醇而有助于生产高级烃。在该实施方案中, 高级多元醇可以循环返回通过氢解反应, 而其他氧化的中间体通往处理反应。此外, 当再循环至消化器 106 时, 来自分离阶段的包含部分氧化的中间体的出口流可以充当原位产生的消化溶剂。在一个实施方案中, 也可以使用分离阶段从而从氧化的中间体流中除去一些或全部木质素。木质素可以作为单独的物流, 例如作为输出流通出分离阶段。

[0087] 在一个实施方案中, 处理反应可以包括缩合反应从而生产燃料共混物。在一个实施方案中, 高级烃可以为用作运输燃料的燃料共混物的部分。在这样的实施方案中, 含氧中间体的缩合在能够形成高级烃的催化剂存在下进行。虽然不旨在受限于理论, 据信高级烃的生产通过包括碳-碳键形成的逐步加成反应而进行。如下文更详细地描述, 所得反应产物包含任意数目的化合物。

[0088] 参考图 1, 在一些实施方案中, 含有至少部分含氧中间体的出口流 130 可以通至一个或多个处理反应。合适的处理反应可以包括大量用于使一种或多种含氧中间体缩合成高级烃的催化剂, 所述高级烃被定义为比含氧中间体前体包含更多的碳的烃。高级烃可以构成燃料产物。通过处理反应产生的燃料产物表示在高级烃料流处的来自整个过程的产物料流。在一个实施方案中, 通过处理反应产生的高级烃的氧/碳比小于 0.5, 替代性地小于 0.4, 或优选小于 0.3。

[0089] 含氧中间体可以在一个或多个处理反应中处理从而生产燃料共混物。在一个实施方案中, 可以使用缩合反应连同其它反应从而产生燃料共混物并且可以通过包含酸性官能位点或碱性官能位点或两者的催化剂进行催化。通常地, 不受限于任何特定理论, 据信碱性缩合反应通常由一系列包含如下的步骤组成: (1) 任选的脱氢反应; (2) 任选的可被酸催化的脱水反应; (3) 醇醛缩合反应; (4) 任选的酮基化反应; (5) 任选的呋喃开环反应; (6) 加氢所得的缩合产物从而形成 C4+ 烃; 和 (7) 其任何组合。酸催化的缩合可以相似地导致任选的加氢或脱氢反应、脱水和低聚反应。也可以使用额外的精制反应从而使产物符合特定的燃料标准, 包括在氢和加氢催化剂的存在下进行从而从最终燃料产物中除去官能团的反

应。可以使用包含碱性官能位点、酸和碱性官能位点两者以及任选包含金属官能的催化剂从而实现缩合反应。

[0090] 在一个实施方案中,可以使用醇醛缩合反应从而生产满足柴油燃料或喷气燃料的要求的燃料共混物。在本发明的一个实施方案中,目前方法的燃料收率可以大于其他生物基原料转化方法。不希望受理论限制,认为 pH 缓冲剂与过程中所用的耐受氮和硫的催化剂一起存在通过防止活性金属例如钴浸出而延长这样的催化剂的寿命。

[0091] 为了便于更好地理解本发明,给出一些实施方案的某些方面的如下实施例。如下实施例不应被解读为限制或限定本发明的整个范围。

[0092] 实施例

[0093] 催化剂中毒、生物质萃取、预处理、消化和反应研究在包括 6x75-毫米反应器的 Parr5000Hastelloy 多级反应器中进行,所述 6x75-毫米反应器在高达 14,000kPa 的压力下和高达 275℃ 的温度下通过磁力搅拌棒搅拌而平行操作。交替(alternate)的间歇反应在 100-ml Parr4750 反应器中进行,通过顶部驱动的搅拌轴叶轮混合,也能够达到 14,000kPa 和 275℃。

[0094] 使用 HPLC 方法用 Bio-Rad Aminex HPX-87H 柱(300mm x7.8mm)以及 RI 和 UV (320nm)检测器分析反应样品的糖、多元醇和有机酸,所述 Bio-Rad Aminex HPX-87H 柱以 0.6ml/min 的水中 5mM 硫酸的移动相进行操作,炉温为 30℃,运行时间为 70 分钟。

[0095] 通过气相色谱(GC)法“DB5-ox”用 1μm 厚的 60-m x0.32mm ID DB-5 柱监测产物形成(单含氧化合物、二醇、二元醇、烷烃、酸),分流比为 50:1,氮流量为 2ml/min,柱式炉在 40℃ 下 8 分钟,然后以 10℃ /min 升温至 285℃,维持时间为 53.5 分钟。注射器温度设为 250℃,检测器温度设为 300℃。

[0096] 通过将 1 微升液体中间体产物注入具有 GC 插件的催化脉冲微反应器评估由缩合生产汽油的潜在可能,所述催化脉冲微反应器装有 0.12 克 ZSM-5 催化剂,维持于 375℃,然后是用于装有火焰离子化检测器的 Agilent/HP6890GC 的串联的 Restek Rtx-1701 (60-m) 和 DB-5 (60-m) 毛细管 GC 柱(总长度 120-m, ID0.32mm,膜厚度 0.25μm)。氮流量为 2.0ml/min (恒定流量模式),分流比为 10:1。炉温维持于 35℃ 10 分钟,然后以 3℃ /min 升温至 270℃,然后是 1.67 分钟的保持时间。检测器温度为 300℃。

[0097] 实施例 1:仅在反应开始进行 pH 缓冲

[0098] 向 100-ml Parr 反应器中加入 60.0 克在去离子水溶剂中 50% 的 2-丙醇、0.9 克硫化的 DC2534 催化剂(来自 Criterion Catalyst and Technologies L.P.) (含有在氧化铝上的 1-10% 氧化钴和三氧化钼(至多 30wt%),以及含有小于 2% 镍,标称粒径为 2-100 微米)、0.1972 克碳酸钾缓冲剂,和 7.0 克研碎的软松木(39% 水分;67.8% 碳水化合物,按干基计)。用 H₂ 将反应器加压到 65 巴,随着以 550rpm 进行搅拌,加热到 240℃ 并持续 5 小时。通过 0.5-微米过滤的汲取管取出 7 克液体样品,加入 7 克软木材以实施第二循环。重复该过程 5 个循环。就取出的样品所测得的 pH 对于循环 1 至 5 分别为 4.93、4.45、4.11、3.78 和 3.55。

[0099] 在循环 5 的终了,向反应器加入 6.0 克甘油,将反应器内容物再次用 H₂ 加压并加热到 240℃ 且持续 5 小时。甘油向 1,2-丙二醇的转化率(通过 DB5-oxGC 进行测量)小于用新鲜催化剂所观测到的转化率的 5%。通过感应耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)分析

反应滤液揭示存在 24.8ppm 钴,但却存在小于 0.8ppm 的钼和小于 6ppm 的铝,表明钴金属从浆料催化剂浸析出。

[0100] 实施例 2:在整个反应循环中进行 pH 缓冲以维持 $\text{pH} > 4.6$ 。

[0101] 在每个循环的开始加入 0.04-0.06 克之间的碳酸钾来重复实施例 1,使得在每个循环的终了测量时 pH 保持大于 5.2,除了就第一循环而言,偏移至 4.6。在 6 个循环后滤液中的钴仅为 11ppm,或者相对于其中未施加连续缓冲的实施例 1 的次序中所观测到的而言,浸析出的钴小于一半。

[0102] 实施例 3:在整个反应循环中进行 pH 缓冲以维持 $\text{pH} > 5.5$

[0103] 每个循环加入 0.08-0.10 克碳酸钾,重复实施例 1 的实验次序。pH 维持在 5.5-5.8。在 6 个循环后测得的甘油转化率为用新鲜催化剂观测到的甘油转化率的 34%,或者比其中未施加连续缓冲的实施例 1 所观测的甘油转化率好几乎 10 倍。

[0104] 这些实施例显示需要连续加入缓冲剂以抵消生物质的水热加氢催化处理过程中产生的酸度,从而维持 pH 大于 3.5。使用连续或半连续缓冲来维持 pH 大于 4.5 提供了降低的钴金属从催化剂的浸析,这可延长催化剂寿命。相对于在每个循环中不存在缓冲剂加入所观测到的活性(其中获得 3.5 的最终 pH),在使用 pH 缓冲以维持 pH 大于 5.5 的 6 个循环后,观测到活性改善了 10 倍。

[0105] 实施例 4:使用碳酸钙作为缓冲剂

[0106] 用 1.04 克硫化的钴-钼酸盐催化剂(来自 Criterion Catalyst&Technologies L.P. 的 DC-2533,含有在氧化铝上的 1-10% 氧化钴和三氧化钼(至多 30wt%)以及氧化磷(至多 9%),并且含有小于 2% 镍),和 58.50 克的去离子水,使用标称 3.50 克甘蔗渣进行多循环实验,对于初始反应加入 2.06 克碳酸钙,接着对于每个连续循环加入 0.50-0.51 克碳酸钙,以在整个反应序列中维持 pH 大于 4.5。在第 5 个循环的终了测得最终 pH 为 4.84。在全部 5 个反应循环中加入总共 18.71 克的甘蔗渣(干基)。用 US2010/0236988 实施例 5 中描述的方法将该催化剂硫化。用 H_2 将 Parr100-ml 反应器加压到 7200psig,并且加热到 170°C ,并且历经 7 小时升温到 240°C ,之后保持在 240°C 过夜以得到完整的初始循环。在后续 24-小时时段中完成 4 个另外的循环,其伴随有 9 小时的从 160 到 250°C 的升温,之后保持在 250°C 过夜。

[0107] 在反应后,通过在 Whatman#2 滤纸上过滤来回收固体,并在 90°C 下烘箱干燥过夜以评估生物质的消化程度。结果显示所加入的总甘蔗渣的 90% 被消化成液体的可溶性产物。通过 DB5-ox GC 方法所测得,乙二醇(9.1%)和 2-丙二醇(32.8%)构成烃产物的大于 41% (表 1)。作为主要为 C2-C6 的含氧化合物(醇、酮)、和羧酸的混合物所分析的产物其余部分,适合于缩合成液体生物燃料。

[0108] 将液体产物注入到 375°C 的 ZSM-5 脉冲微反应器上以评估形成汽油的潜在可能。以相对于由进料甘蔗渣的碳水化合物部分的完全转化所预期的收率而言为 50% 的大约收率,观测到烷烃、苯、甲苯、二甲苯、三甲苯和萘的形成。该结果证明了通过生物质在硫化的钴-钼酸盐催化剂上的直接氢解联产二醇和液体生物燃料,接着进行氢解产物流中存在的含氧化合物的酸催化缩合。还确定了使用碱性缓冲剂例如碳酸钙来改善二醇的收率并缓和 pH。

[0109] 表 1:用硫化钼酸钴催化剂和碳酸钙进行氢解

[0110]

组分	总 HC 产物的 wt%
乙二醇	9.1
1,2-丙二醇	32.8
甘油	1.0
赤藻糖醇	0.2
总多元醇	43.0
总二醇	41.9

[0111] 实施例 5 :具有 KOH 缓冲剂的硫化钼酸钴催化剂

[0112] 对于每个反应步骤加入 1N KOH 而不是碳酸钙将 pH 缓冲至 5.5 来重复实验 4。加入 10.03 克甘蔗渣(干基)进行三个反应循环。对于三个循环的液体产物测得最终 pH 为 5.34。

[0113] 在反应后,通过在 Whatman#2 滤纸上过滤来回收固体,并在 90℃ 下烘箱干燥过夜以评估生物质的消化程度。结果显示所加入的总甘蔗渣的 87.9% 被消化成液体的可溶性产物。通过 DB5-ox GC 方法所测得,乙二醇(5.1%)和 1,2-丙二醇(16.7%)构成烃产物的大于 21% (表 2)。甘油向丙二醇的进一步转化(8.2%)可通过使 -OH 氢解反应持续进行来实现,从而产生较高的二醇产物收率。作为主要为 C2-C6 的含氧化合物(醇、酮)、和羧酸的混合物所分析的产物其余部分,适合于缩合成液体生物燃料。

[0114] 将液体产物注入到 375℃ 的 ZSM-5 脉冲微反应器上以评估形成汽油的潜在可能。以相对于由进料甘蔗渣的碳水化合物部分的完全转化所预期的收率而言为 69% 的大约收率,观测到烷烃、苯、甲苯、二甲苯、三甲苯和萘的形成。该结果证明了通过生物质在硫化的钴-钼酸盐催化剂上的直接氢解联产二醇和液体生物燃料,接着进行氢解产物流中存在的含氧化合物的酸催化缩合。证明了使用氢氧化钾作为碱性缓冲剂来维持 pH>5 获得高的二醇中间产物收率。

[0115] 表 2 :用硫化钼酸钴催化剂和 KOH 缓冲剂进行甘蔗渣氢解

[0116]

组分	总 HC 产物的 wt%
乙二醇	5.1
1,2-丙二醇	16.7
甘油	8.2
赤藻糖醇	12.0
总多元醇	42.0
总二醇	21.8

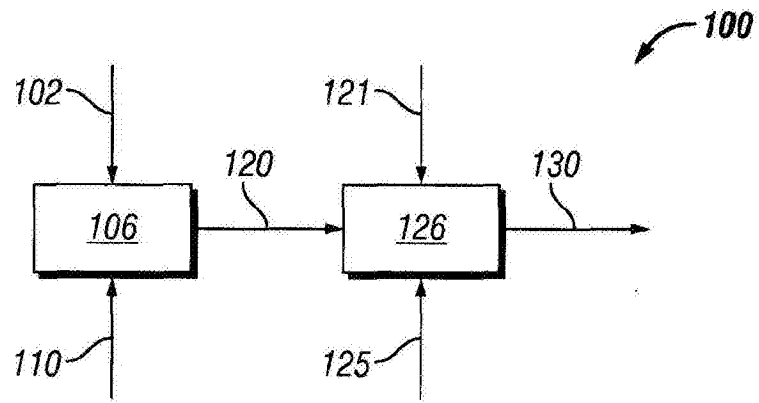


图 1