



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117412956 A

(43) 申请公布日 2024. 01. 16

(21) 申请号 202280039030.6

(22) 申请日 2022.04.01

(30) 优先权数据

2021900972 2021.04.01 AU

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.11.30

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/AU2022/050296 2022.04.01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/204765 EN 2022.10.06

(71) 申请人 莫纳什大学

地址 澳大利亚维多利亚州

申请人 先进燃料创新私人有限公司

(72) 发明人 周巧巧 L·张

(74) 专利代理机构 北京世峰知识产权代理有限公司 11713

专利代理师 王建秀 刘小立

(51) Int.Cl.

C07D 307/50 (2006.01)

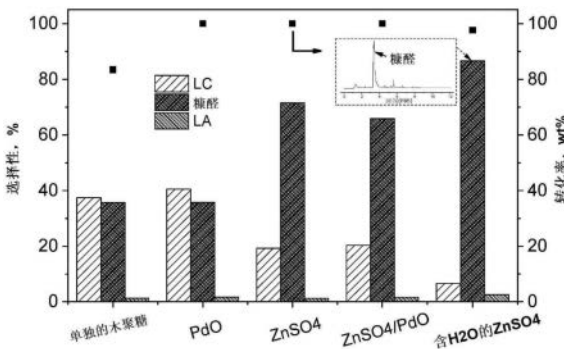
权利要求书4页 说明书22页 附图7页

(54) 发明名称

用于产生糠醛的方法和用于所述方法中的催化剂

(57) 摘要

本文提供了一种用于从木质纤维素生物质或其提取物诸如富含糖的提取物产生糠醛的方法,所述方法使用富含固体硫酸锌的催化剂来催化向糠醛的转化。本文还提供了富含硫酸锌的催化剂,以及用于从轮胎炭黑产生硫酸锌和富含硫酸锌的催化剂的方法。



1. 一种用于产生糠醛的方法,其包括以下步骤:
热解木质纤维素材料或其级分以及产生糠醛;
其中糠醛的所述产生由富含固体硫酸锌的催化剂催化。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述催化剂包含至少50wt %的硫酸锌。
3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述富含固体硫酸锌的催化剂含有另外的过渡金属。
4. 根据权利要求3所述的方法,其中所述另外的过渡金属是钯、铁、铜、钴或镍。
5. 根据权利要求3或4所述的方法,其中所述另外的过渡金属是钯。
6. 根据权利要求3-5中任一项所述的方法,其中所述富含固体硫酸锌的催化剂含有钯金属和/或氧化钯。
7. 根据权利要求4-6中任一项所述的方法,其中所述富含固体硫酸锌的催化剂含有0.2wt %到5wt %的另外的过渡金属。
8. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述催化剂基本上由硫酸锌组成。
9. 根据权利要求1-8中任一项所述的方法,其中所述木质纤维素材料或其级分选自由以下组成的组:木屑、锯屑、甘蔗、玉米芯、甘蔗渣、燕麦壳、棉籽壳、稻壳和小麦麸皮。
10. 根据权利要求1-8中任一项所述的方法,其中所述木质纤维素材料或其级分选自由纤维素级分和半纤维素级分组成的组。
11. 根据权利要求1-8中任一项所述的方法,其中所述木质纤维素材料或其级分选自由单糖、二糖和寡糖组成的组。
12. 根据权利要求11所述的方法,其中所述木质纤维素材料或其级分选自由阿洛糖、葡萄糖和木聚糖组成的组。
13. 根据权利要求1-12中任一项所述的方法,其中在热解之前,使所述木质纤维素材料或其级分经受一个或多个预加工步骤,以:
 - 去除木质素级分和/或
 - 水解糖键。
14. 根据权利要求1-13中任一项所述的方法,其中糠醛的所述产生在不存在蒸汽的情况下进行。
15. 根据权利要求1-13中任一项所述的方法,其中糠醛的所述产生在蒸汽存在下进行。
16. 根据权利要求15所述的方法,其中蒸汽与所述木质纤维素材料或其级分的重量比在约0.1:1到约20:1,任选地约8:1到约20:1范围内。
17. 根据权利要求1-16中任一项所述的方法,其中糠醛的热解和/或产生在约300到约500℃范围内的温度下进行。
18. 根据权利要求1-17中任一项所述的方法,其中所述方法作为分批方法进行。
19. 根据权利要求1-17中任一项所述的方法,其中所述方法作为连续或半连续方法进行。
20. 根据权利要求1-19中任一项所述的方法,其中所述方法包括将糠醛与其他反应产物分离。
21. 根据权利要求20所述的方法,其中通过蒸馏分离糠醛。
22. 根据权利要求20所述的方法,其中通过选择性冷凝含有糠醛的产物蒸气来分离

糠醛。

23. 通过根据权利要求1-22中任一项所述的方法产生的糠醛。

24. 一种用于产生糠醇、糠酸、呋喃、四氢呋喃、乙酰丙酸、丁二烯、六亚甲基二胺、四氢糠醇、甲基四氢呋喃和糠醛-酚醛树脂中的一种或多种的方法,其包括:

根据权利要求1到23中任一项产生糠醛;以及

将所述糠醛转化为糠醇、糠酸、呋喃、四氢呋喃、乙酰丙酸、丁二烯、六亚甲基二胺、四氢糠醇、甲基四氢呋喃和糠醛-酚醛树脂。

25. 一种用于产生固体硫酸锌的方法,其包括以下步骤:

使轮胎炭黑与含水硫酸接触并产生含水硫酸锌和固体轮胎炭黑残余物的混合物;

将含水硫酸锌与固体轮胎炭黑残余物分离;以及

从所述含水硫酸锌中回收固体硫酸锌。

26. 根据权利要求25所述的方法,其中所述使轮胎炭黑与含水硫酸接触的步骤在约25到约90℃范围内的温度下进行。

27. 根据权利要求25或26所述的方法,其中所述含水硫酸具有在约1摩尔/升到约5摩尔/升范围内的硫酸浓度,并且以1.5:1到10:1范围内的含水硫酸与轮胎炭黑的质量比使用。

28. 根据权利要求25-27中任一项所述的方法,其中通过过滤将含水硫酸锌与固体轮胎炭黑残余物分离。

29. 根据权利要求25-28中任一项所述的方法,其中通过蒸发、结晶和沉淀中的一种或多种回收固体硫酸锌。

30. 根据权利要求29所述的方法,其中通过在50到100℃范围内的温度下从含水硫酸盐中蒸发水以降低水含量,并随后使固体硫酸锌沉淀来回收固体硫酸锌。

31. 根据权利要求30所述的方法,其中控制蒸发期间水含量的所述降低,使得随后的沉淀产生固体硫酸锌七水合物。

32. 根据权利要求29所述的方法,其中通过从水或含水溶剂中结晶来回收固体硫酸锌,并且控制所用水的量使得结晶产生固体硫酸锌七水合物。

33. 根据权利要求25-32中任一项所述的方法,其包括煅烧固体硫酸锌的步骤。

34. 根据权利要求33所述的方法,其中所述煅烧步骤在约400到约800℃范围内的温度下进行。

35. 一种用于产生过渡金属掺杂的硫酸锌的方法,其包括:

使轮胎炭黑与含水硫酸接触并产生含水硫酸锌和固体轮胎炭黑残余物的混合物;

将含水硫酸锌与固体轮胎炭黑残余物分离;

从所述含水硫酸锌中回收固体硫酸锌;

使硫酸锌与另外的过渡金属的盐接触;以及

产生过渡金属掺杂的固体硫酸锌。

36. 根据权利要求35所述的方法,其中所述另外的过渡金属是钡、铁、钴或镍。

37. 根据权利要求35或36所述的方法,其中在与另外的过渡金属盐的盐接触之前,从所述含水硫酸锌中回收固体硫酸锌。

38. 根据权利要求37所述的方法,其中将所述固体硫酸锌与另外的过渡金属的盐在有

机溶剂存在下混合。

39. 根据权利要求38所述的方法,其中所述有机溶剂是乙醇。

40. 根据权利要求37-39中任一项所述的方法,其中使用超声波处理将固体硫酸锌与另外的过渡金属的所述盐混合。

41. 根据权利要求36-40中任一项所述的方法,其中将固体硫酸锌与以溶剂可溶形式存在的另外的过渡金属的所述盐混合,以使用所述另外的过渡金属浸渍所述硫酸锌。

42. 根据权利要求35-41中任一项所述的方法,其中通过加热和/或真空干燥去除有机溶剂。

43. 根据权利要求37所述的方法,其中将另外的过渡金属的所述盐汽化,然后冷凝到固体硫酸锌的表面上。

44. 根据权利要求35所述的方法,其中将另外的过渡金属的所述盐与含水硫酸锌混合,并且通过共沉淀和/或共结晶产生过渡金属掺杂的固体硫酸锌。

45. 根据权利要求35-44中任一项所述的方法,其中添加稳定金属盐和/或调节酸度的金属盐。

46. 根据权利要求45所述的方法,其中在与另外的过渡金属的所述盐以及与所述稳定金属盐和/或调节酸度的金属盐混合之前,从所述含水硫酸锌中回收固体硫酸锌。

47. 根据权利要求45所述的方法,其中将所述稳定金属盐和/或调节酸度的金属盐与含水硫酸锌以及与所述另外的过渡金属的所述盐混合,并且通过共沉淀和/或共结晶产生过渡金属掺杂的固体硫酸锌。

48. 根据权利要求35-47中任一项所述的方法,其包括煅烧所述过渡金属掺杂的固体硫酸锌的步骤。

49. 根据权利要求48所述的方法,其中所述煅烧步骤在约400到约800°C范围内的温度下进行。

50. 根据权利要求35-49中任一项所述的方法,其中在煅烧之后,通过在约400到约800°C范围内的温度下暴露于氢气,使所述过渡金属掺杂的固体硫酸锌经受还原步骤。

51. 根据权利要求25-34中任一项所述的方法产生的硫酸锌或根据权利要求35-50中任一项所述的方法产生的过渡金属掺杂的硫酸锌作为用于从木质纤维素材料或其级分产生糠醛的催化剂的用途。

52. 一种用于再生活性过渡金属掺杂的硫酸锌催化剂的方法,所述活性过渡金属掺杂的硫酸锌催化剂已用于从木质纤维素材料或其级分产生糠醛,所述方法包括通过在约400到约800°C范围内的温度下暴露于氢气,使所述过渡金属掺杂的硫酸锌经受还原步骤。

53. 通过根据权利要求25-34中任一项所述的方法产生的固体硫酸锌。

54. 一种过渡金属掺杂的固体硫酸锌,其中所述过渡金属选自由以下组成的组:钪、铁、镍和钴。

55. 根据权利要求54所述的过渡金属掺杂的固体硫酸锌,其含有至少50wt%的硫酸锌。

56. 根据权利要求54或55所述的过渡金属掺杂的固体硫酸锌,其中所述过渡金属是钪。

57. 根据权利要求56所述的过渡金属掺杂的固体硫酸锌,其含有钪金属和氧化钪。

58. 根据权利要求56或57所述的过渡金属掺杂的固体硫酸锌,其含有1wt%到5wt%的过渡金属。

59. 根据权利要求54-58中任一项所述的过渡金属掺杂的固体硫酸锌,其含有起稳定作用的另外的金属和/或调节酸度的另外的金属。

60. 根据权利要求35-50中任一项产生的过渡金属掺杂的固体硫酸锌。

用于产生糠醛的方法和用于所述方法中的催化剂

技术领域

[0001] 本公开涉及使用富含固体硫酸锌的催化剂从木质纤维素生物质或其提取物产生糠醛的方法。本公开还涉及可用于此类方法中的富含硫酸锌的催化剂,并且进一步涉及用于从轮胎炭黑产生硫酸锌和富含硫酸锌的催化剂的方法。

背景技术

[0002] 从木质纤维素生物质产生增值的可再生化学品对于当前经济向碳中和未来的平稳过渡至关重要。作为用于合成包括药品、除草剂、稳定剂和聚合物在内的广泛最终产品的有用前体和平台材料,糠醛已被列为美国能源部(United States Department of Energy) (DOE) 认可的前12种生物质衍生产品之一[1,2]。传统上,通过水解从C5半纤维素产生糠醛。与从C5烃产生糠醛相比,C6糖向糠醛的转化仍然不成功,这归因于C6的组成和结构与C5的差异引起的C6的极低糠醛产率[1,3]。

[0003] 溶剂热反应,即溶剂分解或水解,迄今为止已被证明是提高来自生物质的化学品的选择性的最有效方法之一[1,4]。在工业上,目前通过使用浓缩或稀释的矿物酸(诸如 H_2SO_4 、 HCl 和 H_3PO_4)作为催化剂从半纤维素产生糠醛,在160-240°C的典型温度范围内在水中实现50%-75%的糠醛产率[1,5,6]。

[0004] 一个此类示例描述于US2011/0144359[7]中,其提供了一种在塞流反应器中从木质纤维素生物质材料产生糠醛的方法。在最佳情况下,在230°C,用0.5wt%的 H_2SO_4 作为催化剂,在5.87min内将水中的5wt%木糖转化为67.6mol%糠醛。木糖的总体转化率为98.78%。作为又一示例,US2013/0109869[8]在水混溶性溶液中引入了金属卤化物,用于从木质纤维素生物质进行类似的糠醛产生方法。在包括使用存于水(7.3g)、四氢呋喃(THF,42.0g)和氯化钠(0.7g)的混合溶剂中的25%玉米芯、0.15M H_2SO_4 和1%NaCl、160°C以及30min的最佳条件下,据报告,糠醛的产率达到87%。

[0005] 最近,US2014/0171664[9]陈述了一种用于从含木聚糖的木质纤维素原料产生糠醛的方法。将玉米芯(16g)和不同pH的含水硫酸(6.4g)的混合物加载到高压釜中并使其经受一系列的六个温度/压力循环。在最佳情况下,使用pH为0.50的含水硫酸产生68%的糠醛产率和木聚糖的完全转化。另一项研究报告,在 γ -戊内酯(GVL)溶剂中使用改性的Sn- β 沸石作为催化剂后,在180°C持续33min,从葡萄糖得到糠醛的最高产率最高达0.69mol/摩尔葡萄糖[1]。

[0006] 无论溶剂分解作为一种方法是否成熟,它都有许多缺点需要克服,包括糠醛的分离和回收困难且成本高昂、矿物酸的腐蚀性以及使用矿物酸产生的大量废水[10]。

[0007] 由于糠醛生产的潜在环境和处理问题,因此仍然需要减少目前在溶剂分解过程期间使用的大量酸。

[0008] 在全世界,估计每年需要在车辆上更换15亿个车辆轮胎[11]。虽然一些轮胎可以翻新,但相当大比例的轮胎被送到垃圾填埋场,并且废车辆轮胎构成重大的环境问题。例如,有害的轮胎组分可能浸入周围环境中,并且轮胎库存存在火灾风险。

[0009] 车辆轮胎通常含有材料的复杂混合物,包括天然和合成橡胶化合物、增强化合物(诸如钢丝和聚合物纤维)、增塑剂、填充剂(包括碳黑和二氧化硅)以及用于硫化的化学品(诸如硫和氧化锌化合物)。这种复杂的混合物增加了回收和重复使用轮胎组分的难度。

[0010] 已用于从废轮胎产生有用产品的一种方法是废轮胎的热解[12]。通常,这涉及在反应器中在高温下加热轮胎以产生诸如轮胎油、炭黑和气体产物的组分。然而,仍然需要确定废旧轮胎产品的进一步用途,以及从废弃轮胎回收有用组分的方法。

[0011] 将期望提供解决上述问题中的至少一个的用于产生糠醛的另外的方法。还将期望提供一种用于产生糠醛的方法,其允许生物质组分的高转化率和/或对糠醛的高选择性。

[0012] 还将期望找到允许从废料(诸如轮胎炭黑)中有效回收有价值材料的方法。

发明内容

[0013] 本发明人已经确定,富含固体硫酸锌的催化剂对通过快速热解从各种不同的生物质组分产生糠醛具有强催化作用。已发现纯化的硫酸锌和过渡金属掺杂的硫酸锌催化剂两者在所述方法中都是有效的。本发明人还发现了一种用于从废轮胎炭黑获得硫酸锌和过渡金属掺杂的硫酸锌的新方法,例如以提供可用于产生糠醛的催化剂。

[0014] 因此,在第一方面,提供了一种用于产生糠醛的方法,其包括热解木质纤维素材料或其级分以及产生糠醛的步骤,其中糠醛的产生由富含固体硫酸锌的催化剂催化。

[0015] 在一些实施方案中,催化剂包含至少50wt %的硫酸锌。

[0016] 在一些实施方案中,富含固体硫酸锌的催化剂含有另外的过渡金属。在一些实施方案中,另外的过渡金属是钨、铁、铜、钴或镍。在一些实施方案中,另外的过渡金属是钨。

[0017] 在一些实施方案中,富含固体硫酸锌的催化剂含有钨金属和/或氧化钨。

[0018] 在另外的实施方案中,富含固体硫酸锌的催化剂含有0.2wt %到5wt %的另外的过渡金属。

[0019] 在一些实施方案中,富含固体硫酸锌的催化剂含有1wt %到5wt %的另外的过渡金属。

[0020] 在一些实施方案中,催化剂基本上由硫酸锌组成。

[0021] 在一些实施方案中,木质纤维素材料或其级分选自自由以下组成的组:木屑、锯屑、甘蔗、玉米芯、甘蔗渣、燕麦壳、棉籽壳、稻壳和小麦麸皮。

[0022] 在另外的实施方案中,木质纤维素材料或其级分选自自由纤维素级分和半纤维素级分组成的组。

[0023] 在另外的实施方案中,木质纤维素材料或其级分选自自由单糖、二糖和寡糖组成的组。

[0024] 在一些实施方案中,木质纤维素材料或其级分选自自由以下组成的组:阿洛糖、葡萄糖和木聚糖。

[0025] 在一些实施方案中,在热解之前,使木质纤维素材料或其级分经受一个或多个预加工步骤以去除木质素级分和/或水解糖键。

[0026] 在一些实施方案中,糠醛的产生在不存在蒸汽的情况下进行。

[0027] 在一些实施方案中,糠醛的产生在蒸汽存在下进行。

[0028] 在优选的实施方案中,蒸汽与木质纤维素材料或其级分的重量比在约0.1:1到约

20:1, 任选地约8:1到约20:1范围内。

[0029] 在一些实施方案中, 糠醛的热解和/或产生在约300到约500℃范围内的温度下进行。

[0030] 在一些实施方案中, 根据本发明的方法作为分批方法进行。

[0031] 在一些实施方案中, 根据本发明的方法作为连续或半连续方法进行。

[0032] 在一些实施方案中, 根据本发明的方法包括将糠醛与其他反应产物分离。

[0033] 在另外的实施方案中, 通过蒸馏分离糠醛。

[0034] 在另外的实施方案中, 通过选择性冷凝含有糠醛的产物蒸气来分离糠醛。

[0035] 在另一方面, 还提供了通过如本文所定义的方法产生的糠醛。

[0036] 在另一方面, 提供了一种用于产生糠醇、糠酸、呋喃、四氢呋喃、乙酰丙酸、丁二烯、六亚甲基二胺、四氢糠醇、甲基四氢呋喃和糠醛-酚醛树脂中的一种或多种的方法, 其包括根据本发明的方法产生糠醛; 以及将糠醛转化为糠醇、糠酸、呋喃、四氢呋喃、乙酰丙酸、丁二烯、六亚甲基二胺、四氢糠醇、甲基四氢呋喃和糠醛-酚醛树脂。

[0037] 在另一方面, 提供了一种用于产生固体硫酸锌的方法, 其包括以下步骤: 使轮胎炭黑与含水硫酸接触并产生含水硫酸锌和固体轮胎炭黑残余物的混合物; 分离固体轮胎炭黑残余物与含水硫酸锌; 以及从含水硫酸锌中回收固体硫酸锌。

[0038] 在优选的实施方案中, 使轮胎炭黑与含水硫酸接触的步骤在约25到约90℃范围内的温度下进行。

[0039] 在一些实施方案中, 含水硫酸具有在约1摩尔/升到约5摩尔/升范围内的硫酸浓度, 并且以1.5:1到10:1范围内的含水硫酸与轮胎炭黑的质量比使用。

[0040] 在一些实施方案中, 通过过滤将含水硫酸锌与固体轮胎炭黑残余物分离。

[0041] 在一些实施方案中, 通过蒸发、结晶和沉淀中的一种或多种回收固体硫酸锌。

[0042] 在一些实施方案中, 通过在50到100℃范围内的温度下从含水硫酸盐中蒸发水以降低水含量, 并随后使固体硫酸锌沉淀来回收固体硫酸锌。

[0043] 在一些实施方案中, 控制蒸发期间水含量的降低, 使得随后的沉淀产生固体硫酸锌七水合物。

[0044] 在一些实施方案中, 所述方法包括煅烧固体硫酸锌的步骤。

[0045] 在一些实施方案中, 煅烧步骤在约400到约800℃范围内的温度下进行。

[0046] 在另一方面, 提供了一种用于产生过渡金属掺杂的硫酸锌的方法, 其包括使轮胎炭黑与含水硫酸接触并产生含水硫酸锌和固体轮胎炭黑残余物的混合物; 使含水硫酸锌与固体轮胎炭黑残余物分离; 从含水硫酸锌中回收固体硫酸锌; 使硫酸锌与另外的过渡金属的盐接触; 以及产生过渡金属掺杂的固体硫酸锌。

[0047] 在一些实施方案中, 另外的过渡金属是钡、铁、钴或镍。

[0048] 在一些实施方案中, 在与另外的过渡金属盐的盐接触之前, 从含水硫酸锌中回收固体硫酸锌。

[0049] 在一些实施方案中, 将固体硫酸锌与另外的过渡金属的盐在有机溶剂存在下混合。在一些实施方案中, 有机溶剂是乙醇。

[0050] 在一些实施方案中, 使用超声波处理将固体硫酸锌与另外的过渡金属的盐混合。

[0051] 在一些实施方案中, 将固体硫酸锌与以溶剂可溶形式存在的另外的过渡金属的盐

混合,以便使用另外的过渡金属浸渍硫酸锌。

[0052] 在一些实施方案中,通过加热和/或真空干燥去除有机溶剂。

[0053] 在一些实施方案中,将另外的过渡金属的盐汽化,然后冷凝到固体硫酸锌的表面上。

[0054] 在一些实施方案中,将另外的过渡金属的盐与含水硫酸锌混合,并且通过共沉淀和/或共结晶产生过渡金属掺杂的固体硫酸锌。

[0055] 在一些实施方案中,添加稳定金属盐和/或调节酸度的金属盐。

[0056] 在一些实施方案中,将稳定金属盐和/或调节酸度的金属盐与含水硫酸锌以及与另外的过渡金属的盐混合,并且通过共沉淀和/或共结晶产生过渡金属掺杂的固体硫酸锌。

[0057] 在一些实施方案中,根据本发明的方法进一步包括煅烧过渡金属掺杂的固体硫酸锌的步骤。在一些实施方案中,煅烧步骤在约400到约800℃范围内的温度下进行。

[0058] 在一些实施方案中,在煅烧之后,通过在约400到约800℃范围内的温度下暴露于氢气,使过渡金属掺杂的固体硫酸锌经受还原步骤。

[0059] 还提供了根据如本文所定义的方法产生的硫酸锌或根据如本文所定义的方法产生的过渡金属掺杂的硫酸锌作为用于从木质纤维素材料或其级分产生糠醛的催化剂的用途。

[0060] 在另一方面,提供了一种用于再生活性过渡金属掺杂的硫酸锌催化剂的方法,所述活性过渡金属掺杂的硫酸锌催化剂已用于从木质纤维素材料或其级分产生糠醛,所述方法包括通过在约400到约800℃范围内的温度下暴露于氢气,使过渡金属掺杂的硫酸锌经受还原步骤。

[0061] 在另一方面,提供了当根据如本文所定义的方法产生时的固体硫酸锌。

[0062] 在另一方面,提供了过渡金属掺杂的固体硫酸锌,其中过渡金属选自自由以下组成的组:钯、铁、镍和钴。

[0063] 在一些实施方案中,过渡金属掺杂的固体硫酸锌含有至少50wt %的硫酸锌。

[0064] 在一些实施方案中,过渡金属掺杂的固体的过渡金属是钯。在另外的实施方案中,过渡金属掺杂的固体含有钯金属和氧化钯。

[0065] 在一些实施方案中,过渡金属掺杂的固体硫酸锌含有1wt %到5wt %的过渡金属。

[0066] 在一些实施方案中,过渡金属掺杂的固体硫酸锌含有起稳定作用的另外的金属和/或调节酸度的另外的金属。

[0067] 在另一方面,提供了根据如本文所定义的方法产生的过渡金属掺杂的硫酸锌。

附图说明

[0068] 图1显示在400℃在有不同催化剂的情况下,从D-阿洛糖的热解获得的不同产物的选择性(a)和D-阿洛糖的转化率。

[0069] 图2显示在不同温度下在有 ZnSO_4/PdO 催化剂(a)和没有 ZnSO_4/PdO 催化剂(b)的情况下,从D-阿洛糖的热解获得的不同产物的选择性和D-阿洛糖的转化率。

[0070] 图3显示在400℃在不同的催化剂与阿洛糖质量比下,从D-阿洛糖的热解获得的不同产物的选择性(a)和D-阿洛糖的转化率(b)。

[0071] 图4显示在400℃在八倍于阿洛糖的 ZnSO_4/PdO 作为催化剂的情况下,在不同的水

与阿洛糖质量比下从D-阿洛糖的热解获得的不同产物的选择性(a)和D-阿洛糖的转化率(b)。

[0072] 图5显示在400℃在有不同催化剂(a)和不同的催化剂与葡萄糖质量比(b)的情况下,从D-葡萄糖的热解获得的不同产物的选择性和D-葡萄糖的转化率。

[0073] 图6显示在催化剂与葡萄糖或阿洛糖的质量比为2的情况下和在没有催化剂的情况下,D-葡萄糖(a)和D-阿洛糖(b)的DTG分析。

[0074] 图7显示在400℃在有不同催化剂(催化剂与木聚糖质量比:4)的情况下,从木聚糖的热解获得的不同产物的选择性和木聚糖的转化率。

具体实施方式

[0075] 在说明书和权利要求书通篇中,词语“包括(comprise)”和该词的其他形式(诸如“包括(comprising)”和“包括(comprises)”)意指包括但不限于且不意在排除例如其他添加剂、组份、整数或步骤。

[0076] 除非上下文另有明确规定,否则如本说明书和所附权利要求书中所用的单数形式“一(a、an)”和“所述”包括复数个指示物。因此,例如,提及“组合物”包括两种或更多种此类组合物的混合物,提及“化合物”包括两种或更多种此类化合物的混合物,提及“金属”包括两种或更多种此类金属的混合物等。

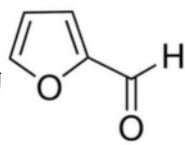
[0077] 本公开提及了以引用方式并入本文的某些文献的全部内容。在本公开的教导与那些文献的内容之间存在任何不一致的教导的情况下,以本公开的教导为准。

[0078] 用于产生糠醛的方法

[0079] 在第一方面,本公开涉及一种用于产生糠醛的方法,其包括热解木质纤维素材料或其级分以及产生糠醛的步骤,其中糠醛的产生由富含固体硫酸锌的催化剂催化。

[0080] 本发明人已发现,当使用富含硫酸锌的催化剂时,观察到糠醛的提高的选择性和/或产率。根据本发明的方法可以短的停留时间进行,因此能够实现高通量。另外,利用富含硫酸锌的催化剂的根据本发明的方法可生成低水平的废水,并且可导致对工艺设备的低水平的腐蚀。

[0081] 糠醛是可源自生物质的重要工业化学品,其可用于产生各种高附加值化学品的生物基起始基质。糠醛具有化学结构



并且还以名称呋喃-2-甲醛、呋喃-2-

甲醛、糠醛和2-呋喃甲醛为人所知。除了本身是重要的化学品之外,糠醛还可例如转化为液体烃燃料,转化为塑料的衍生单体,或转化为食品添加剂和药品。可使用糠醛产生的下游化学品的具体示例包括糠醇、糠酸、呋喃、四氢呋喃、乙酰丙酸、丁二烯、六亚甲基二胺、四氢糠醇、甲基四氢呋喃和糠醛-酚醛树脂。

[0082] 所述方法涉及使用木质纤维素材料或其级分作为原料。木质纤维素材料含有纤维素、半纤维素和/或木质素。在一些实施方案中,所述方法中使用的木质纤维素材料选自由以下组成的组:木屑、锯屑、甘蔗、玉米芯、甘蔗渣、燕麦壳、棉籽壳、稻壳和小麦麸皮。在一些实施方案中,所述方法中使用的木质纤维素材料是甘蔗。在一些实施方案中,所述方法中使用的木质纤维素材料是甘蔗渣。在一些实施方案中,所述方法中使用的木质纤维素材料是

玉米芯。

[0083] 如果期望,可使用木质纤维素材料的级分,而不是粗木质纤维素。在一些实施方案中,使用纤维素级分(例如,含有至少50wt%、60wt%、70wt%、80wt%、90wt%或至少95wt%纤维素材料的级分),例如可使用纤维素。在一些实施方案中,使用半纤维素级分(例如含有至少50wt%、60wt%、70wt%、80wt%、90wt%或至少95wt%半纤维素材料的级分),例如可使用半纤维素。在一些实施方案中,使用低水平木质素材料(例如,其含有小于10wt%、小于5wt%或小于2wt%的木质素材料)或不含木质素材料的级分。

[0084] 用于糠醛产生方法的原料包括单糖、二糖、寡糖、多糖和它们的混合物。在一些实施方案中,使用选自单糖、二糖、寡糖和多糖组成的组的木质纤维素级分。

[0085] 在一些实施方案中,使用单糖或单糖的混合物。在一些实施方案中,使用二糖,或二糖的混合物,或单糖和二糖的混合物。在一些实施方案中,使用寡糖,或寡糖的混合物,或寡糖和单糖的混合物,或寡糖和二糖的混合物,或寡糖、单糖和二糖的混合物。在一些实施方案中,使用多糖,或多糖的混合物,或多糖和单糖的混合物,或多糖和二糖的混合物,或多糖和寡糖的混合物,或多糖、寡糖、单糖和/或二糖的混合物。

[0086] 在一些实施方案中,可使用富含单糖的级分(例如含有至少50wt%、至少60wt%、至少70wt%、至少80wt%、至少90wt%或至少95wt%单糖的级分),或富含二糖的级分(例如含有至少50wt%、至少60wt%、至少70wt%、至少80wt%、至少90wt%或至少95wt%二糖的级分),或富含寡糖的级分(例如含有至少50wt%、至少60wt%、至少70wt%、至少80wt%、至少90wt%或至少95wt%寡糖的级分)。

[0087] 适用于根据本发明的方法中的单糖的具体示例包括阿洛糖、葡萄糖、木糖、阿拉伯糖、甘露糖、果糖和半乳糖。在一些实施方案中,所述方法中使用的原料是单糖或富含单糖的级分,其中单糖选自以下组成的组:阿洛糖、葡萄糖、木糖、阿拉伯糖、甘露糖、果糖和半乳糖。在一些实施方案中,原料是阿洛糖或富含阿洛糖的级分(例如含有至少50wt%的阿洛糖)。在一些实施方案中,原料是葡萄糖或富含葡萄糖的级分(例如含有至少50wt%的葡萄糖)。

[0088] 适用于根据本发明的方法中的二糖的具体示例包括蔗糖、乳糖和麦芽糖。在一些实施方案中,所述方法中使用的原料是二糖或富含二糖的级分,其中二糖选自以下组成的组:蔗糖、乳糖和麦芽糖。

[0089] 在一些实施方案中,使用寡糖。在一些实施方案中,使用多糖。寡糖和/或多糖的具体示例包括木聚糖、甘露聚糖、阿拉伯聚糖、果聚糖和纤维素。在一些实施方案中,使用的木质纤维素材料的级分是木聚糖。在一些实施方案中,使用的木质纤维素材料的级分是纤维素。

[0090] 当使用木质纤维素级分时,其可通过任何合适的一个或多个方法步骤从木质纤维素材料获得。如果期望,此类一个或多个方法步骤可作为本方法的一部分进行。或者,预处理或预加工可与本方法分开进行,并且例如使用已从供应商获得的木质纤维素级分。

[0091] 在所述方法包括一个或多个预加工步骤的情况下,所述步骤可以例如是进行以下中的一项或多项:将纤维素、半纤维素和/或木质素级分与木质纤维素材料的一种或多种其他级分分离;水解糖键(例如存在于多糖和/或寡糖中);以及分离单糖级分和/或二糖级分和/或寡糖级分和/或多糖级分。

[0092] 例如,木质纤维素材料可暴露于增加的温度和/或压力,和/或可经受酶促水解和/或可经受酸性和/或碱性条件以产生单糖、二糖和/或寡糖。

[0093] 在一些实施方案中,可进行一个或多个预加工步骤以去除木质素级分和/或水解糖键。这可以例如通过物理预处理(诸如通过研磨碎裂)、化学预处理(诸如用酸性或碱性溶液和溶剂)或生物预处理(诸如用包括细菌的微生物和/或通过酶促糖化)来实现。例如,如果使用木屑作为原料,则可进行一个或多个预加工步骤以改善纤维素物质的回收,从而改善糠醛的所得产率。

[0094] 如果期望,可将所关注的级分与其他组分分离以提供富含所关注的材料的原料。合适的技术的示例包括含水/有机提取、材料从溶液中沉淀/结晶和固体/液体级分的分离(例如过滤、倾析)。

[0095] 在期望在用于所述方法中之前从固体木质纤维素材料中去除木质素级分的情况下,在一些实施方案中,预加工包括在升高的温度下用含水碱处理木质纤维素材料以溶解木质素,以及分离固体和液体组分。

[0096] 用于产生糠醛的方法包括热解木质纤维素材料或其级分。热解是利用升高的温度对材料进行热分解,并且通常在氮气或氩气存在下进行。

[0097] 木质纤维素材料或其级分的热解可在任何合适的温度下进行,例如在约200到约600°C范围内的温度下进行。在一些实施方案中,热解步骤在约300到约500°C、或约300到约400°C、或约350到约450°C或约400到约500°C的温度范围内进行。在一些实施方案中,热解步骤在约300°C、约350°C、约400°C、约450°C或约500°C的温度下进行。

[0098] 热解步骤进行合适的时间段以有效地热解木质纤维素材料或其级分。例如,热解步骤的持续时间(例如热解反应的保持或停留时间)在约5s到约2分钟、或约10s到约60s、或约20s到约50s范围内。在一些实施方案中,热解步骤的持续时间(保持时间)在约25s到45s范围内。在一些实施方案中,热解步骤的持续时间为约10s、约15s、约20s、约25s、约30s、约35s、约40s、约45s、约50s、约55s或约60s。

[0099] 可使用任何合适的热解反应器来进行热解步骤,例如流化床反应器。在一些实施方案中,使用流化床反应器。

[0100] 本发明人已发现,使用富含固体硫酸锌的催化剂展现出高催化活性,当用于木质纤维素材料的催化热解时,其为糠醛的产生提供高的转化率和选择性。

[0101] 如本文所定义,术语“富含硫酸锌”是指含有至少20wt%硫酸锌的材料。在一些实施方案中,富含硫酸锌的材料(例如富含硫酸锌的催化剂)包含至少30wt%、至少40wt%、至少50wt%、至少60wt%、至少70wt%、至少80wt%、至少90wt%的硫酸锌,或至少95wt%的硫酸锌,或至少98wt%的硫酸锌,或至少99wt%的硫酸锌。在一些实施方案中,催化剂基本上由硫酸锌组成,或由硫酸锌组成。

[0102] 在一些实施方案中,硫酸锌可以无水形式或水合物形式存在。例如,在一些实施方案中,硫酸锌可以是硫酸锌七水合物。在一些其他实施方案中,硫酸锌可以是无水硫酸锌。本公开中提及硫酸锌的wt%是指所用硫酸锌形式的wt%。例如,在使用硫酸锌七水合物的情况下,术语wt%硫酸锌是指存在于材料中(例如存在于富含硫酸锌的催化剂中)的硫酸锌七水合物的wt%。

[0103] 在所述方法中可使用任何合适量的富含固体硫酸锌的催化剂。在一些实施方案

中,催化剂与木质纤维素材料的重量比在1:1到20:1范围内,例如在2:1到15:1或约6:1到10:1范围内。在一些实施方案中,催化剂与原料的重量比为约1:1、约2:1、约3:1、约4:1、约5:1、约6:1、约7:1、约8:1、约9:1、约10:1、约11:1、约12:1、约13:1、约14:1或约15:1。

[0104] 可在所述方法中使用不同形式的富含固体硫酸锌的催化剂。例如,取决于用作原料的木质纤维素材料,过渡金属掺杂或未掺杂形式的催化剂可提供特别有利的结果。虽然在一些实施方案中,可使用纯的或基本上纯的硫酸锌,但在一些其他实施方案中,富含固体硫酸锌的催化剂含有另外的过渡金属。提及另外的过渡金属应理解为是除锌之外的过渡金属。

[0105] 如由实施例所证实,当在根据本公开的方法中使用时,用诸如钯的过渡金属掺杂硫酸锌可提供期望的性质。在一些实施方案中,另外的过渡金属选自由以下组成的组:钯、铁、铜、钴和镍。在一些实施方案中,另外的过渡金属是钯或铁。在一些实施方案中,另外的过渡金属是钯。

[0106] 不受任何特定理论的束缚,认为掺入诸如钯的过渡金属有助于切割C6糖中存在的C-C键,从而改善糠醛从原料的转化率和随后的产率。

[0107] 因此,在一些实施方案中,使用已掺杂有另外的过渡金属(例如钯)的富含固体硫酸锌的催化剂,并且在所述方法中使用的木质纤维素材料或其级分是富含C6糖(例如C6单糖、C6二糖、C6寡糖和/或C6多糖)的木质纤维素材料或其级分。富含C6糖的木质纤维素材料或级分是含有至少50wt%、至少60wt%、至少70wt%、至少80wt%、至少90wt%或至少95wt%的C6糖的木质纤维素材料或级分。

[0108] 还发现,对于富含C5糖(诸如木聚糖)的原料,未掺杂有另外的过渡金属的固体硫酸锌催化剂在所述方法中表现特别好。因此,在一些实施方案中,由于使用未掺杂有另外的过渡金属的富含固体硫酸锌的催化剂,并且在所述方法中使用的木质纤维素材料或其级分是富含C5糖(例如C5单糖、C5二糖、C5寡糖和/或C5多糖)的木质纤维素材料或其级分。富含C5糖的木质纤维素材料或级分是含有至少50wt%、至少60wt%、至少70wt%、至少80wt%、至少90wt%或至少95wt%的C5糖的木质纤维素材料或级分。

[0109] 在富含固体硫酸锌的催化剂掺杂有另外的过渡金属的情况下,另外的过渡金属通常以至多达20wt%的量存在。在一些实施方案中,基于催化剂的总重量,过渡金属以约0.1wt%到约10wt%或约1wt%到约5wt%的量存在。在一些实施方案中,过渡金属以约0.5wt%、约1wt%、约1.5wt%、约2wt%、约2.5wt%、约3wt%、约3.5wt%、约4wt%、约4.5wt%或约5wt%的量存在。

[0110] 在一些实施方案中,富含固体硫酸锌的催化剂含有约0.1wt%到约5wt%的另外的过渡金属,例如0.2wt%到5wt%、或0.5wt%到3wt%、或约0.2wt%、约0.5wt%、约1wt%、约2wt%、约3wt%、约4wt%或约5wt%的另外的过渡金属。

[0111] 在富含固体硫酸锌的催化剂掺杂有另外的过渡金属的情况下,另外的过渡金属可例如与富含固体硫酸锌的催化剂混合或共沉淀。或者,富含固体硫酸锌的催化剂的表面(或表面的至少一部分)可涂覆有另外的过渡金属。

[0112] 任何合适形式的另外的过渡金属均可与富含固体硫酸锌的催化剂一起使用。例如,可使用另外的过渡金属的盐形式。另外的过渡金属还可以或替代地作为氧化物存在。另外的过渡金属还可以或替代地以金属本身的形式存在。在一些实施方案中,另外的过渡金

属可以多种形式的混合物存在,例如作为氧化物和作为金属本身存在。例如,在一些实施方案中,存在于富含固体硫酸锌的催化剂表面上的另外的过渡金属可主要作为氧化物存在,并且存在于富含硫酸锌的催化剂内部的另外的过渡金属可主要作为金属存在。在钇的情况下,例如,在一些实施方案中,钇可作为钇金属和/或氧化钇存在于富含固体硫酸锌的催化剂中。

[0113] 当使用另外的过渡金属的盐形式添加另外的过渡金属时,示例性的盐包括硝酸盐、硫酸盐、乙酸盐、氯化物、溴化物和碘化物。在一些实施方案中,使用过渡金属的硝酸盐添加另外的过渡金属。在一些实施方案中,另外的过渡金属是钇,并且将硝酸钇添加到固体硫酸锌中。

[0114] 在一些实施方案中,过渡金属掺杂的富含固体硫酸锌的催化剂含有起稳定作用的另外的金属和/或调节酸度的另外的金属。

[0115] 如果期望,催化剂可在使用之前经受额外的加工步骤。例如,使催化剂经受造粒,以产生催化剂颗粒。

[0116] 所述方法可使用任何合适的装置或反应器设备进行。在一些实施方案中,所述方法作为分批方法进行。在一些其他实施方案中,所述方法作为连续或半连续方法进行。

[0117] 在一些实施方案中,木质纤维素材料或其级分的热解以及通过富含固体硫酸锌的催化剂催化的糠醛的产生可在单个反应器中作为单个步骤进行。然而,在其他实施方案中,木质纤维素材料或其级分的热解以及通过富含固体硫酸锌的催化剂催化的糠醛的产生可作为单独的步骤进行。例如,可进行热解以产生木质纤维素蒸气流(例如在第一反应器中),然后使木质纤维素蒸气流与富含固体硫酸锌的催化剂接触并产生糠醛(例如在第二反应器中)。例如,木质纤维素蒸气流可在富含固体硫酸锌的催化剂床上方通过和/或穿过富含固体硫酸锌的催化剂床。在一些实施方案中,使用移动床反应器或使用填充床反应器进行产生糠醛的步骤。例如,可使用含有粒状催化剂的反应器(例如移动床反应器或填充床反应器)。

[0118] 在一些实施方案中,热解和与催化剂接触作为单独的步骤进行,其中木质纤维素材料或其级分在第一步骤中(例如在流化床反应器中)被热解以产生木质纤维素蒸气流,所述木质纤维素蒸气流由含有氩气和/或氮气的流携带到含有粒状催化剂的第二反应器(例如填充床反应器或移动床反应器),如果期望,引入水蒸气,然后使木质纤维素蒸气流与催化剂接触并产生糠醛,得到含有糠醛的产物蒸气流。

[0119] 糠醛的产生可在任何合适的温度下进行,例如在约200到约600°C范围内的温度下进行。在一些实施方案中,糠醛的产生在约300到约500°C、或约300到约400°C、或约350到约450°C或约400到约500°C的温度范围内进行。在一些实施方案中,糠醛的产生在约300°C、约350°C、约400°C、约450°C或约500°C的温度下进行。

[0120] 通过与富含固体硫酸锌的催化剂接触来产生糠醛进行合适的时间段,以提供向糠醛的高转化率。例如,与催化剂的接触可进行约5s到约2分钟、或约10s到约60s、或约20s到约50s范围内的时段。在一些实施方案中,与富含固体硫酸锌的催化剂的接触进行约25s到45s范围内的时段。在一些实施方案中,持续时间为约10s、约15s、约20s、约25s、约30s、约35s、约40s、约45s、约50s、约55s或约60s。

[0121] 在糠醛的热解和产生作为单个步骤的一部分进行的情况下,上面列出的温度和时

间段可例如适用于该单个步骤。

[0122] 本发明人已发现,水蒸气/蒸汽的存在或不存在可影响糠醛的最终产率。在一些实施方案中,用于产生糠醛的方法在不存在蒸汽的情况下进行,例如其中糠醛的产生在氮气或氩气气氛下进行。在一些其他实施方案中,糠醛的产生在蒸汽存在下进行,例如其中将蒸汽/水蒸气添加到氮气和/或氩气气氛中。在一些实施方案中,所用蒸汽与木质纤维素材料或其级分的重量比在约0.1:1到约30:1、或约5:1到约30:1、或约0.1:1到约20:1、或约1:1到约20:1或约8:1到约20:1范围内。在一些实施方案中,蒸汽与木质纤维素材料的重量比为约0.1:1、约0.5:1、约1:1、约2:1、约3:1、约4:1、5:1、约6:1、约7:1、约8:1、约9:1、约10:1、约11:1、约12:1、约13:1、约14:1、约15:1、约16:1、约17:1约18:1、约19:1或约20:1。

[0123] 通常在反应之后,获得含有糠醛的产物蒸气流,其可容易地与富含固体硫酸锌的催化剂分离。

[0124] 如果期望,可将含有糠醛的产物混合物与其他有机组分分离。例如,可产生大量副产物,诸如轻质化合物(LC,例如乙酸和呋喃)、乙酰丙酸(LA)、5-羟甲基糠醛(5-HMF)和左旋葡萄糖酮(LG0),并且可能期望将糠醛与那些组分分离,或降低那些副产物的水平。可使用任何合适的加工技术来分离和/或纯化糠醛。

[0125] 在一些实施方案中,通过蒸馏将糠醛与其他组分分离。例如,可使用分馏,例如使用一系列塔和适当的温度条件,以便根据需要将来将糠醛与产物混合物的高和/或低沸点组分分离。

[0126] 在一些其他实施方案中,通过选择性冷凝含有糠醛的产物蒸气流来分离糠醛。含有糠醛的产物蒸气流在升高的温度下存在。通过适当地调节(即降低)产物流的温度,可首先将沸点高于糠醛的副产物与残留在气相中的糠醛分离。在分离高沸点材料之后,然后可使含糠醛的蒸气流经受较低的温度(例如低于糠醛的沸点),导致糠醛的冷凝,其可与具有较低沸点的副产物分离。

[0127] 如上文所讨论的,本方法产生糠醛。因此,还提供了通过如本文所定义的方法产生的糠醛。

[0128] 用于产生糠醛的方法还提供了可从糠醛产生的下游化学品的途径。因此,在另一方面,提供了一种用于产生糠醇、糠酸、呋喃、四氢呋喃、乙酰丙酸、丁二烯、六亚甲基二胺、四氢糠醇、甲基四氢呋喃和糠醛-酚醛树脂中的一种或多种的方法,其包括根据本发明的方法产生糠醛;以及将所述糠醛转化为糠醇、糠酸、呋喃、四氢呋喃、乙酰丙酸、丁二烯、六亚甲基二胺、四氢糠醇、甲基四氢呋喃和糠醛-酚醛树脂。

[0129] 从糠醛产生上述化合物的方法是本领域已知的。例如,糠醇可例如通过使用氢化和合适的催化剂(诸如镍、钨、铂或基于锌-铜的催化剂)的还原、电催化还原、酶促还原或使用合适的细菌或酵母的生物转化来产生(参见例如US2077409;Gutierrez等,Appl.Biochem.Biotechnol.,2002,98-100,327-40;Brosnahan等,Nanoscale,2021,13,2312-2316,其全部内容以引用方式并入本文)。

[0130] 糠酸可例如通过糠醛或糠醇的氧化(例如用高锰酸盐或重铬酸盐)来产生。作为又一示例,可使用含水坎尼扎罗反应(Cannizaro reaction)(例如用含水碱金属(诸如氢氧化钠)处理糠醛)以产生糠酸(在酸化产物混合物之后)和糠醇的混合物。

[0131] 呋喃可例如通过糠醛的脱羰(例如在钨、沸石或镍-镁氧化物催化剂上)或通过糠

酸(其本身可从糠醛产生)的脱羧来产生。参见例如Jiminez-Gomez等,ACS Sustainable Chem.Eng.,2019,7,8,7676-7685;W02015/020845;EP3126342和US 7044480,其全部内容以引用方式并入本文。

[0132] 四氢呋喃可例如通过呋喃(其本身可从糠醛产生)的氢化产生,例如使用诸如氧化钨的钨催化剂,或直接从糠醛产生而不分离中间产物(例如通过使用氢和钨催化剂还原)。参见例如W02014/118806和Org.Synth.1936,16,77,其全部内容以引用方式并入本文。

[0133] 乙酰丙酸可例如通过以下方式产生:用醇(例如甲醇)和二烷氧基甲烷(例如二甲氧基甲烷)处理以产生乙酰丙酸烷基酯,然后可将其水解(例如在酸性含水条件下)以产生乙酰丙酸(参见例如Shao等,Green Energy and Environment,2019,4,4,400-413,其全部内容以引用方式并入本文)。

[0134] 丁二烯可例如通过将糠醛转化为四氢呋喃(例如如上文所述)并将四氢呋喃转化为丁二烯(例如通过脱水-开环)来产生(例如使用沸石催化剂,诸如二氧化硅-磷沸石(参见例如Abdelrahman等,ACS Sustainable Chem.Eng.,2017,5,5,3732-3736,其全部内容以引用方式并入本文)。

[0135] 六亚甲基二胺可例如通过将糠醛转化为1,6-己二醇、之后胺化以产生六亚甲基二胺来产生(参见例如US9518005,其全部内容以引用方式并入本文)。

[0136] 四氢糠醇可例如从糠醇(其本身可从糠醛产生)产生,或者直接由糠醛产生,例如通过在合适的催化剂(诸如羟基磷灰石负载的钨催化剂)存在下氢化(参见例如Li等,Ind.Eng.Chem.Res.,2017,56,31,8843-8849,其全部内容以引用方式并入本文)。

[0137] 2-甲基四氢呋喃可例如通过还原糠醛,例如通过在合适的催化剂存在下氢化来产生(例如在基于Co的催化剂存在下还原以产生2-甲基呋喃,然后在基于Ni的催化剂存在下还原以产生2-甲基四氢呋喃)。参见例如Liu等,Molecular Catalysis,2020,490,110951,其全部内容以引用方式并入本文。

[0138] 糠醛-酚醛树脂可例如通过糠醛与苯酚,例如在诸如氢氧化钠的碱存在下反应产生。

[0139] 用于产生固体硫酸锌的方法

[0140] 橡胶轮胎在其寿命周期结束时的处置对许多发展中国家和发达国家提出了废物管理方面的挑战。废旧或废弃轮胎的不适当处置可导致许多健康、安全和环境危害。废轮胎热解是经常用于加工废轮胎的方法,涉及在贫氧气氛中暴露于高温。通常,废轮胎的热解产生当量的固体轮胎炭黑组分,但对热解后炭黑的需求有限,因为其通常含有许多污染物。热解后炭黑的一种用途是将其转化为活性炭,然而此类方法经常导致金属离子浸出到水中,造成环境危害。

[0141] 本发明人已发现了一种使得能够从诸如轮胎炭黑的废物来源产生硫酸锌的方法,例如促进如上文所述的富含固体硫酸锌的催化剂的产生。因此,在另一方面,提供了一种用于产生固体硫酸锌的方法,其包括以下步骤:使轮胎炭黑与含水硫酸接触并产生含水硫酸锌和固体轮胎炭黑残余物的混合物;使含水硫酸锌与固体轮胎炭黑残余物分离;以及从含水硫酸锌中回收固体硫酸锌。

[0142] 利用本方法使得废锌能够以固态被捕获和分离,并用于材料或下游工艺中,诸如用于木质纤维素材料的热解和转化为糠醛。

[0143] 所述方法涉及使轮胎炭黑与含水硫酸接触。通常,将含水硫酸和轮胎炭黑混合(例如,可将轮胎炭黑添加到含水硫酸中,或反之亦然),然后混合合适的时间段以允许从轮胎残余物中浸出锌并产生含水硫酸锌。可例如使用混合器搅动或混合混合物,以促进反应。在一些实施方案中,轮胎炭黑和硫酸的混合在特定速率的受控搅拌下进行。在搅拌混合物的情况下,搅拌速率可例如处于以下范围内的速率:约100rpm到约600rpm、或约200rpm到约400rpm、或约100rpm、约200rpm、约300rpm、约400rpm、约500rpm或约600rpm。

[0144] 使轮胎炭黑与含水硫酸接触的步骤在适于从轮胎炭黑中浸出锌并产生含水硫酸锌的温度下进行。例如,所述步骤可在以下范围内的温度下进行:约25到约90℃、或约40到约80℃、或约30℃、约40℃、约50℃、约60℃、约70℃、约75℃、约80℃、约85℃或约90℃。

[0145] 含水硫酸中硫酸的浓度通常在约0.5到约15摩尔/升的范围内,例如在一些实施方案中,其在约1到约10摩尔/升或约1到约5摩尔/升范围内。在一些实施方案中,含水硫酸浓度为约1、约2、约3、约4或约5摩尔/升。

[0146] 使用一定量的含水硫酸以便于从轮胎炭黑中提取锌。含水硫酸与轮胎炭黑的体积:质量比通常在约1:1到20:1、或约1:1到10:1、或约1.5:1到10:1、或约1:1到6:1、或约1.5:1到6:1、或约1:1、或约2:1、或约3:1、或约4:1、或约5:1、或约6:1的范围内。

[0147] 在一些实施方案中,含水硫酸具有在约1摩尔/升到约5摩尔/升范围内的硫酸浓度,并且以1.5:1到10:1范围内的含水硫酸与轮胎炭黑的体积:质量比使用。

[0148] 使轮胎炭黑与含水硫酸接触的步骤进行合适的时间段,以促进锌作为硫酸锌的提取。在一些实施方案中,接触步骤进行5分钟到24小时范围内的时段,例如进行以下范围内的时段:5分钟到12小时、或5分钟到6小时、或10分钟到2小时、或约10分钟、约20分钟、约30分钟、约40分钟、约50分钟、约1小时、约1.5小时、或约2小时。

[0149] 轮胎炭黑与含水硫酸的接触可使用任何合适的设备进行。例如,可使用连续搅拌釜反应器(CSTR)。

[0150] 如果期望,轮胎炭黑可在与含水硫酸接触之前经历一个或多个预加工步骤。例如,在废轮胎热解之后,如果期望,可将所产生的轮胎炭黑磨碎并筛分以减小粒度,例如以产生具有在100 μ m到500 μ m、或约200 μ m到400 μ m、或约250 μ m到300 μ m范围内的平均粒度的轮胎炭黑。减小粒度被理解为有助于促进锌的提取。钢和/或线组分可例如在与含水硫酸接触之前从轮胎炭黑中去除。在与含水硫酸接触之前,可例如用水或含水溶剂洗涤轮胎炭黑。

[0151] 因此,在一些实施方案中,在与含水硫酸接触之前,使轮胎炭黑经受以下方法步骤中的一个或多个:

[0152] 减小粒度(例如通过研磨轮胎炭黑和/或筛分);

[0153] 从轮胎炭黑中去除钢和/或线;以及

[0154] 用水或含水溶剂洗涤。

[0155] 在使轮胎炭黑与含水硫酸接触的步骤之后,将含水硫酸锌与固体轮胎炭黑残余物分离。可使用许多方法将含水硫酸锌与固体轮胎炭黑残余物分离,例如通过过滤,或通过使固体部分沉降并倾析、虹吸或以其他方式收集液体组分。在一些实施方案中,通过过滤将含水硫酸锌与固体轮胎炭黑残余物分离。如果期望,可例如用水或含水溶剂洗涤固体轮胎炭黑残余物以回收额外的硫酸锌。

[0156] 在与轮胎炭黑残余物分离之后,从含水硫酸锌中回收固体硫酸锌。合适的加工技

术包括通过蒸发、结晶和沉淀中的一种或多种回收固体硫酸锌。

[0157] 在一些实施方案中,通过蒸发和/或蒸馏中的一种或多种去除水。可将含水硫酸锌例如加热到50到100℃范围内的温度,例如约50℃、约60℃、约70℃、约80℃、约90℃、约95℃或约100℃。可例如使用真空蒸馏,使得可在比大气压更低的温度下去除水。

[0158] 例如,在一些实施方案中,通过煮沸混合物(例如加热到约100℃)从含水硫酸锌中蒸发水。在一些其他实施方案中,可降低压力并通过在50到60℃范围内的温度下加热来蒸发水。

[0159] 蒸发和/或蒸馏的作用是浓缩含水硫酸锌混合物。通常,降低水含量使得产生硫酸锌的饱和溶液,并且固体硫酸锌从溶液中结晶和/或沉淀。

[0160] 因此,在一些实施方案中,通过在50到100℃范围内的温度下从含水硫酸盐中蒸发水以降低水含量,并随后使固体硫酸锌沉淀和/或结晶来回收固体硫酸锌。

[0161] 在一些其他实施方案中,可通过添加反溶剂(例如水混溶性有机溶剂),导致固体硫酸锌沉淀和/或结晶来获得固体硫酸锌。

[0162] 可使用任何合适的设备进行蒸发、蒸馏、沉淀和/或结晶步骤。例如,可使用结晶器来获得固体硫酸锌,诸如,例如Swenson DTE结晶器。

[0163] 可通过任何合适的方法将所获得的固体硫酸锌与水或含水溶剂分离,例如通过过滤,或通过使固体组分沉降并去除液体级分,例如通过虹吸或倾析。

[0164] 在一些实施方案中,可使残余液体组分经受进一步加工以从溶液中回收额外的硫酸锌。例如,在一些实施方案中,可使所得溶液经受一次或多次蒸发-沉淀循环。

[0165] 在一些实施方案中,以硫酸锌七水合物的形式从含水硫酸锌中回收硫酸锌。

[0166] 因此,在一些实施方案中,进行蒸发或蒸馏步骤以去除水并将溶液中的硫酸锌浓缩到使得随后的结晶和/或沉淀产生硫酸锌七水合物的浓度。在一些实施方案中,控制蒸发期间水含量的降低,使得随后的沉淀产生固体硫酸锌七水合物。在一些实施方案中,当通过从水或含水溶剂中结晶回收固体硫酸锌时,控制所用的水量使得结晶产生固体硫酸锌七水合物。

[0167] 蒸发步骤可例如在特定条件下进行控制,使得随后的沉淀步骤产生固体硫酸锌七水合物。例如,可首先将含水硫酸锌混合物加热到约100℃并去除水以产生硫酸锌的饱和溶液,随后可将其在较低温度(例如在50到60℃范围内)下加热,同时经受减压,去除额外的水,以产生硫酸锌七水合物。

[0168] 取决于回收的固体硫酸锌的预期用途,随后可将其暴露于煅烧步骤,例如以去除杂质。因此,在一些实施方案中,所述方法包括煅烧固体硫酸锌的步骤。

[0169] 煅烧是指在不存在空气或氧气的情况下将固体加热到高温的过程。可使用允许受控煅烧条件的任何合适的设备,例如诸如填充床反应器的反应器。

[0170] 煅烧步骤在升高的温度下,例如在约300到约1000℃范围内进行。在一些实施方案中,煅烧步骤在约400到约800℃范围内的温度(例如约400℃、约500℃、约600℃、约700℃或约800℃)下进行。

[0171] 煅烧步骤可例如在诸如氩气或氮气的惰性气氛存在下进行。

[0172] 在从废轮胎炭黑中回收锌后,所得轮胎炭黑随后可用作发电厂中的清洁燃料,或使用常规方法进一步升级为高级吸附剂,诸如碳黑。因此,在一些实施方案中,所述方法包

括回收固体轮胎炭黑残余物。在一些实施方案中,所述方法包括回收固体轮胎炭黑残余物以及将固体轮胎炭黑残余物转化为碳黑。

[0173] 用于产生过渡金属掺杂的硫酸锌的方法

[0174] 本文还提供了用于产生过渡金属掺杂的硫酸锌(即掺杂有不是锌的另一过渡金属的硫酸锌)的方法。此类材料可用作例如用于产生如本文所讨论的糠醛的催化剂。

[0175] 所述方法包括使轮胎炭黑与含水硫酸接触并产生含水硫酸锌和固体轮胎炭黑残余物的混合物;使含水硫酸锌与固体轮胎炭黑残余物分离;从含水硫酸锌中回收固体硫酸锌;使硫酸锌与另外的过渡金属的盐接触;以及产生过渡金属掺杂的固体硫酸锌。

[0176] 使轮胎炭黑与含水硫酸接触、使含水硫酸锌与固体轮胎炭黑残余物分离以及从含水硫酸锌中回收固体硫酸锌的步骤可如上文在讨论用于产生固体硫酸锌的方法的上下文中所述进行,并且关于那些方法所讨论的实施方案也适用于用于产生过渡金属掺杂的硫酸锌的方法。

[0177] 掺杂硫酸锌的过渡金属可以是除锌之外的任何期望的过渡金属。在过渡金属掺杂的硫酸锌意在用作用于产生糠醛的催化剂的情况下,过渡金属可以例如是改善催化活性的过渡金属,例如其可选自由以下组成的组:钪、铁、钴和镍。在一些实施方案中,过渡金属是钪或铁。在一些实施方案中,过渡金属是钪。

[0178] 过渡金属掺杂的固体硫酸锌可以多种方式产生。

[0179] 在一些实施方案中,在与过渡金属盐接触之前,从含水硫酸锌中回收固体硫酸锌。

[0180] 当使用过渡金属的盐形式添加过渡金属时,示例性的盐包括硝酸盐、硫酸盐、乙酸盐、氯化物、溴化物和碘化物。在一些实施方案中,使用过渡金属的硝酸盐添加过渡金属。在一些实施方案中,过渡金属是钪,并且将硝酸钪添加到固体硫酸锌中。

[0181] 在过渡金属的盐形式与固体硫酸锌接触的实施方案中,这可例如通过在有机溶剂存在下将固体硫酸锌与过渡金属盐混合来完成。可使用溶解过渡金属盐的任何有机溶剂,例如可使用醇溶剂。在一些实施方案中,有机溶剂是乙醇。

[0182] 通常,将固体硫酸锌和过渡金属盐溶液以合适的量混合在一起。在一些实施方案中,液体与固体之比为10mL/g。

[0183] 通常将含有过渡金属的盐和固体硫酸锌的溶液一起混合合适的时间段,以确保组分的良好混合和均匀混合物的形成。可使用任何合适的手段完成混合,例如可使用顶置式搅拌器。在一些实施方案中,使用超声波处理将固体硫酸锌与另外的过渡金属盐的盐混合。超声波处理是使用超声频率下的声能来搅动和混合溶液中的粒子。超声波处理步骤可进行合适的时间段。在一些实施方案中,使含有固体硫酸锌催化剂和另外的过渡金属的盐的溶液经受超声波处理约5分钟到1小时、或约10到约30分钟范围内的时段。

[0184] 在一些实施方案中,将固体硫酸锌与以溶剂可溶形式存在的另外的过渡金属盐的盐混合,以使用另外的过渡金属浸渍硫酸锌。

[0185] 固体硫酸锌与另外的过渡金属的盐的混合可使用任何合适的设备进行。例如,可使用连续搅拌釜反应器(CSTR)。

[0186] 在借助于有机溶剂溶液引入过渡金属的情况下,在混合之后,通常将去除有机溶剂。这可以通过例如加热和/或真空干燥步骤以去除有机溶剂来实现。例如、可在烘箱或高压釜中、例如在以下范围内的温度下加热混合物:约50°C到约250°C、或约150°C到约250°C、

或约160℃到约200℃、或约150℃、或约160℃、或约170℃、或约180℃、或约190℃、或约200℃、或约210℃、或约220℃、或约230℃、或约240℃或约250℃。用于在高温下去除有机溶剂的合适时间段可例如在以下范围内:3到24小时、或6到24小时、或12到16小时、或约6小时、约8小时、约10小时、约12小时、约14小时或约16小时。在一些实施方案中,通过在高压釜中在150℃到约250℃范围内的温度下水热处理12小时到约16小时范围内的时段来去除有机溶剂。

[0187] 在一些实施方案中,当在与过渡金属的盐接触之前从含水硫酸锌中回收固体硫酸锌时,通过将过渡金属蒸气冷凝到固体硫酸锌的表面上来产生过渡金属掺杂的固体硫酸锌。例如,可将另外的过渡金属的盐汽化,然后冷凝到固体硫酸锌的表面上。这允许将过渡金属直接加载到固体硫酸锌催化剂的表面上。

[0188] 作为替代方法,可例如通过将过渡金属的盐与含水硫酸锌混合来产生过渡金属掺杂的固体硫酸锌,并且通过共沉淀和/或共结晶产生过渡金属掺杂的固体硫酸锌。

[0189] 例如,可将过渡金属盐在有机溶剂(例如诸如乙醇的醇)中的溶液添加到含水硫酸锌中以产生溶液,然后使混合物经受一个或多个蒸发、蒸馏、沉淀和/或结晶步骤。

[0190] 可使用任何合适的设备进行蒸发、蒸馏、沉淀和/或结晶步骤。例如,可使用结晶器来获得过渡金属掺杂的固体硫酸锌,诸如,例如Swenson DTE结晶器。

[0191] 任何合适形式的过渡金属均可与固体硫酸锌一起使用。例如,可使用过渡金属的盐形式。过渡金属还可以或替代地作为氧化物存在。过渡金属还可以或替代地以金属本身的形式存在。在一些实施方案中,过渡金属可以多种形式的混合物存在,例如作为氧化物和作为金属本身存在。例如,在一些实施方案中,存在于固体硫酸锌表面上的过渡金属可作为氧化物(或主要作为氧化物)存在,并且存在于硫酸锌内部的过渡金属可作为金属(或主要作为金属)存在。在钪的情况下,例如,在一些实施方案中,钪可作为钪金属和/或氧化钪存在于固体硫酸锌之中和/或之上。

[0192] 在一些实施方案中,除了掺入诸如钪、铁、钴或镍的过渡金属之外,还添加一定量的稳定金属盐和/或调节酸度的金属盐。可进行此类步骤以改善掺杂过程的效率,例如通过形成稳定且在热处理后不易团聚的尖晶石或合金来稳定过渡金属。可使用的稳定金属和/或调节酸度的金属的示例包括镧和铈。

[0193] 在一些实施方案中,通过浸渍在固体硫酸锌载体上或通过与硫酸锌和过渡金属共沉淀来引入稳定金属盐和/或调节酸度的金属盐。

[0194] 在一些实施方案中,在与过渡金属盐以及稳定金属盐和/或调节酸度的金属盐混合之前,从含水硫酸锌中回收固体硫酸锌。

[0195] 在一些实施方案中,将稳定金属盐和/或调节酸度的金属盐与含水硫酸锌以及与过渡金属的盐混合,并且通过共沉淀和/或共结晶产生过渡金属掺杂的固体硫酸锌。

[0196] 在一些实施方案中,在产生过渡金属掺杂的固体硫酸锌之后进行煅烧步骤,例如以去除杂质。因此,在一些实施方案中,所述方法包括煅烧过渡金属掺杂的固体硫酸锌的步骤。

[0197] 煅烧步骤可用于提供以下益处中的任何一个或多个:机械地和热力学地稳定过渡金属掺杂的硫酸锌的微观结构,去除其他杂质或挥发性物质,提供过渡金属掺杂的硫酸锌的更均一和均匀的分布,和/或改善催化活性。

[0198] 可使用允许受控煅烧条件的任何合适的设备,例如可使用诸如填充床反应器的反应器。

[0199] 煅烧步骤在升高的温度下,例如在约300到约1000℃范围内进行。在一些实施方案中,煅烧步骤在约400到约800℃范围内的温度(例如约400℃、约500℃、约600℃、约700℃或约800℃)下进行。

[0200] 煅烧步骤可例如在诸如氩气或氮气的惰性气氛存在下进行。

[0201] 在一些实施方案中,在煅烧之后,通过在约400到约800℃范围内的温度下,例如在约500到700℃范围内的温度下,或在约400℃、或约500℃、或约600℃、或约700℃或约800℃暴露于氢气,使过渡金属掺杂的固体硫酸锌经受还原步骤。认为进行还原步骤可有助于产生特别活性的催化剂。通常,还原步骤在诸如氢气的惰性气体存在下完成。

[0202] 还原步骤可使用任何合适的设备进行。例如,可使用填充床反应器。

[0203] 通过上述方法产生的硫酸锌和过渡金属掺杂的固体硫酸锌可用作例如用于产生糠醛的催化剂。因此,还提供了通过如本文所定义的方法产生的硫酸锌或通过如本文所定义的方法产生的过渡金属掺杂的固体硫酸锌作为用于从木质纤维素材料或其级分产生糠醛的催化剂的用途。

[0204] 在过渡金属掺杂的固体硫酸锌用作用于产生糠醛的催化剂的情况下,在一些实施方案中,其可仅使用一次或用于少量反应。然而,在其他实施方案中,催化剂可用于产生许多批次的糠醛,或在连续过程中使用延长的时间段。在一些情况下,可能期望在催化剂已使用多次或足够的时间段之后对其进行处理,以再生和/或改善活性,例如通过使其经受如上文所述的还原条件。

[0205] 因此,提供了一种用于再生活性过渡金属掺杂的硫酸锌催化剂的方法,所述活性过渡金属掺杂的硫酸锌催化剂已用于从木质纤维素材料或其级分产生糠醛,所述方法包括例如通过在约400到约800℃范围内的温度下暴露于氢气,使过渡金属掺杂的硫酸锌经受还原步骤。

[0206] 如上文关于用于产生固体硫酸锌的方法所讨论的,轮胎炭黑残余物随后可用作发电厂中的燃料,或使用常规方法转化为诸如碳黑的吸附剂。因此,在一些实施方案中,所述方法包括回收固体轮胎炭黑残余物。在一些实施方案中,所述方法包括回收固体轮胎炭黑残余物以及将固体轮胎炭黑残余物转化为碳黑。

[0207] 富含硫酸锌的材料和过渡金属掺杂的硫酸锌

[0208] 本公开还涉及富含硫酸锌的材料和催化剂本身,其可用作糠醛产生中的催化剂。

[0209] 因此,在又一方面,提供了通过如本文所定义的方法产生的固体硫酸锌。

[0210] 还提供了过渡金属掺杂的固体硫酸锌,其中过渡金属选自由以下组成的组:钡、铁、镍和钴。在一些实施方案中,过渡金属是钡。

[0211] 在一些实施方案中,过渡金属掺杂的固体硫酸锌包含至少20wt %的硫酸锌。在一些实施方案中,过渡金属掺杂的固体硫酸锌包含至少30wt %、至少40wt %、至少50wt %、至少60wt %、至少70wt %、至少80wt %、至少90wt %的硫酸锌,或至少95wt %的硫酸锌,或至少98wt %的硫酸锌,或至少99wt %的硫酸锌。

[0212] 在一些实施方案中,硫酸锌可以无水形式或水合物形式存在。例如,在一些实施方案中,硫酸锌可以是硫酸锌七水合物。在一些其他实施方案中,硫酸锌可以是无水硫酸锌。

本公开中提及硫酸锌的wt %是指所用硫酸锌形式的wt %。例如,在使用硫酸锌七水合物的情况下,术语wt %硫酸锌是指存在于材料中(例如存在于富含硫酸锌的催化剂中)的硫酸锌七水合物的wt %。

[0213] 在一些实施方案中,过渡金属选自由以下组成的组:钯、铁、铜、钴和镍。在一些实施方案中,过渡金属是钯或铁。在一些实施方案中,过渡金属是钯。

[0214] 过渡金属通常以至多达20wt %的量存在。在一些实施方案中,基于催化剂的总重量,过渡金属以约0.1wt %到约10wt %或约1wt %到约5wt %的量存在。在一些实施方案中,过渡金属以约0.5wt %、约1wt %、约1.5wt %、约2wt %、约2.5wt %、约3wt %、约3.5wt %、约4wt %、约4.5wt %或约5wt %的量存在。

[0215] 过渡金属可例如与固体硫酸锌混合,或共沉淀。或者,固体硫酸锌的表面(或表面的至少一部分)可涂覆有过渡金属。

[0216] 任何合适形式的过渡金属均可与固体硫酸锌一起使用。例如,可使用过渡金属的盐形式。过渡金属还可以或替代地作为氧化物存在。过渡金属还可以或替代地以金属本身的形式存在。在一些实施方案中,过渡金属可以多种形式的混合物存在,例如作为氧化物和作为金属本身存在。例如,在一些实施方案中,存在于固体硫酸锌表面上的过渡金属可作为氧化物(或主要作为氧化物)存在,并且存在于富含硫酸锌的催化剂内部的过渡金属可作为金属(或主要作为金属)存在。在钯的情况下,例如,在一些实施方案中,钯可作为钯金属和/或氧化钯存在于固体硫酸锌之中和/或之上。

[0217] 当使用过渡金属的盐形式添加过渡金属时,示例性的盐包括硝酸盐、硫酸盐、乙酸盐、氯化物、溴化物和碘化物。在一些实施方案中,使用过渡金属的硝酸盐添加过渡金属。在一些实施方案中,过渡金属是钯,并且将硝酸钯添加到固体硫酸锌中。

[0218] 在一些实施方案中,过渡金属掺杂的固体硫酸锌含有起稳定作用的另外的金属和/或调节酸度的另外的金属。起稳定作用的另外的金属和/或调节酸度的另外的金属的作用可以是例如改善催化性能,或通过形成尖晶石或合金来稳定催化剂上存在的过渡金属掺杂剂,这可以使催化剂在热处理后不易团聚。

[0219] 本文还提供了根据如本文所定义的方法产生的过渡金属掺杂的固体硫酸锌。

[0220] 实施例

[0221] 通过以下非限制性实施例进一步说明本公开。

[0222] 实验

[0223] 1. 从废轮胎炭黑制备硫酸锌

[0224] 废轮胎炭黑来源于废旧废弃轮胎(混合物)于中试规模移动床反应器中在800℃的热解。将轮胎炭黑样品磨碎并筛分到250-300 μ m的尺寸,并且在105℃干燥15h。对于轮胎炭黑,在洗涤之前去除其中的钢和线。在我们之前的研究[17]中呈现了废轮胎炭黑的元素分析(参见表1)。灰分含量为13.3wt %,其中Zn是最丰富的元素,其次为硅(Si)。它们的组成在灰分中分别为30wt %和12wt %。其他主要金属是钙(Ca, 4.7wt %,基于灰分)、铝(Al, 1.2wt %,基于灰分)和铁(Fe, 1.0wt %,基于灰分)。

[0225] 为了回收轮胎炭黑中的锌,将不同浓度(1-5mol/L)的硫酸与水洗的轮胎炭黑混合,其中L/S比为1ml/g-6ml/g。所有浸出实验均在250mL锥形烧瓶中在25℃-80℃的恒温受控水浴中进行,并搅拌10min-120min的时段。对于本文研究的所有情况,将搅拌速率控制在

300rpm。随后,通过使用具有450 μ m截止尺寸的滤纸过滤来分离浆料。S4) 然后将富含Zn的浸出液在约100 $^{\circ}$ C蒸发直到饱和。将所得饱和溶液转移到水浴中以使硫酸锌沉淀出来。使所得溶液进一步经受蒸发-沉淀循环三次。或者,将饱和溶液在50-60 $^{\circ}$ C在低压下缓慢蒸发,并将所得结晶沉淀物作为 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 分离出来。

[0226] 表1废轮胎炭黑的元素组成

[0227]	灰分	灰分的元素组成, wt%					
	wt%	Si	Zu	S	Ca	Al	Fe
轮胎炭黑	13.3	12.0	30.0	10.3	4.7	1.2	1.0

[0228] 2. 硫酸锌催化剂的制备

[0229] 纯 ZnS 、 ZnO 和 ZnSO_4 购自Merck有限公司。将一定量的 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck) 与 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck) 和30mL乙醇以10mL/g的液固(L/S)比在烧杯中混合,超声波处理15min。然后将混合物转移到高压釜中在以180 $^{\circ}$ C水热处理12h,然后在80 $^{\circ}$ C真空干燥。此后,将粉末在550 $^{\circ}$ C煅烧2h以供将来使用。将所制备的催化剂标记为 ZnSO_4/PdO ,其PdO含量为约0.8wt% (1.1mol%)。

[0230] 3. 糠醛的产生

[0231] 3.1材料

[0232] 在本研究中作为原料测试的D-阿洛糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)、D-葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)和木聚糖($(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$)是试剂级的,纯度>99%,并且购自Merck有限公司。

[0233] 3.2热解实验

[0234] 热解实验在具有固定床石英管反应器(直径2mm,长度30mm)的Pyro-GC系统中进行,如先前已经描述的[13]。简单地说,生物质组分和催化剂(具有和不具有 H_2O)分别位于第一阶段和第二阶段。温度在300-500 $^{\circ}$ C范围内变化,并且载气是氦气(He , 26mL/min)。对于每个终端温度,将保持时间设定为25s。将从反应器排出的流出物送到与用于液体产物的毛细管柱耦合的FID检测器(Agilent, 7890B)。将烘箱以25 $^{\circ}$ C/min从50 $^{\circ}$ C(保持2min)斜升到250 $^{\circ}$ C(保持2min)。将分流比设定为25:1。对于每种条件进行至少两次重复。

[0235] 3.3结果

[0236] 3.3.1作为原料的D-阿洛糖

[0237] 在催化剂与生物质的质量比为4的情况下,测试不同的催化剂在400 $^{\circ}$ C对于D-阿洛糖(C6)的催化热解。结果显示在图1中。条件如下:在Pyro-GC系统中热解;原料:D-阿洛糖;热解温度:400 $^{\circ}$ C;加热速率:20 $^{\circ}$ C/ms;保持时间:25s;催化剂与D-阿洛糖的质量比:0或4;水与D-阿洛糖的质量比:0。

[0238] 就阿洛糖的转化率来说,其从单独阿洛糖的70wt%增加到当使用 ZnSO_4/PdO (0.8wt% (1.1mol%) PdO) 催化剂时的94wt%。按照空白情况(即单独的阿洛糖)、 ZnS 、 ZnSO_4 和 ZnSO_4/PdO 的顺序,糠醛的选择性从单独阿洛糖情况的22%分别增加到30%、34%和48%。相比之下,使用 ZnO 或 PdO 促进了除糠醛以外的呋喃的产生。

[0239] 考虑到温度对催化活性具有强烈影响,在有和没有 ZnSO_4/PdO 作为催化剂的情况下,测试了300到500 $^{\circ}$ C范围的不同温度。如图2中所见,与单独的D-阿洛糖相比,对于所有测

试温度,使用该催化剂都同时提高了D-阿洛糖的转化率和糠醛的选择性。特别地,进一步将400℃确认为用于阿洛糖的总体转化率和糠醛的选择性两者的最佳温度。

[0240] 条件如下:在Pyro-GC系统中热解;原料:D-阿洛糖;热解温度:300-500℃,温差为50℃;加热速率:20℃/ms;保持时间:25s;ZnSO₄/PdO与D-阿洛糖的质量比:0或4;水与D-阿洛糖的质量比:0。

[0241] 另外,如图3中所示,在400℃测试不同的催化剂/阿洛糖比。条件如下:在Pyro-GC系统中热解;原料:D-阿洛糖;热解温度:400℃;加热速率:20℃/ms;保持时间:25s;ZnSO₄/PdO与D-阿洛糖的质量比:0-8;水与D-阿洛糖的质量比:0。

[0242] 当使用2倍和4倍ZnSO₄/PdO催化剂时,糠醛的选择性线性增加,然后当使用8倍催化剂时,糠醛的选择性逐渐增加到约52%。类似地,在催化剂与阿洛糖的质量比为8的情况下,阿洛糖的转化率从69wt%增加到96wt%。

[0243] 通过在ZnSO₄/PdO与阿洛糖的质量比为8的情况下将不同比率的H₂O注入反应器中来研究水蒸气的作用。结果显示在图4中。条件如下:在Pyro-GC系统中热解;原料:D-阿洛糖;热解温度:400℃;加热速率:20℃/ms;保持时间:25s;ZnSO₄/PdO与D-阿洛糖的质量比:8;水与D-阿洛糖的质量比:0-20。

[0244] 发现蒸汽促进乙酰丙酸(LA)的形成。蒸汽抑制轻质化合物(LC)的产生,而随着蒸汽与阿洛糖的比率增加到10:1,糠醛选择性显示出有趣的增加趋势。在蒸汽与阿洛糖的比率为10的情况下,对糠醛的选择性为约56%,阿洛糖的转化率为92wt%。

[0245] 3.3.2作为原料的D-葡萄糖

[0246] 还评价了硫酸锌催化剂将葡萄糖转化为糠醛的能力。与针对D-阿洛糖的催化性能类似,还发现ZnSO₄/PdO是用于从葡萄糖得到糠醛的选择性的最佳催化剂,如图5a中所证实。使用的条件如下:在Pyro-GC系统中热解;原料:D-葡萄糖;热解温度:400℃;加热速率:20℃/ms;保持时间:25s;催化剂与D-葡萄糖的质量比:0-8;水与D-葡萄糖质量比:0。

[0247] 通过增加催化剂与葡萄糖的比率,如图5b中所示,糠醛选择性从单独葡萄糖情况下的23%增加到ZnSO₄/PdO催化剂与葡萄糖的质量比为8:1的情况下的43%。无催化剂时葡萄糖和阿洛糖的糠醛选择性类似,分别为23%和22%。

[0248] 热重分析(TGA,参见图6)显示,当使用ZnSO₄/PdO催化剂时,葡萄糖的分解温度降低了30℃,相比之下,阿洛糖的分解温度降低了127℃。该结果支持ZnSO₄/PdO是用于作为原料的阿洛糖的特别好的催化剂。

[0249] 3.3.4作为原料的木聚糖

[0250] 还研究了硫酸锌催化剂在催化阿洛糖转化为糠醛中的用途。与使用D-葡萄糖(C6)和D-阿洛糖(C6)作为原料的情况(其中ZnSO₄/PdO对糠醛的产生具有最高催化活性)不同,当使用木聚糖(C5)作为原料时,发现纯ZnSO₄是最佳催化剂(参见图7)。使用的条件如下:在Pyro-GC系统中热解;原料:木聚糖;热解温度:400℃;加热速率:20℃/ms;保持时间:25s;催化剂与木聚糖的质量比:4;水与木聚糖的质量比:0或10。

[0251] 当使用ZnSO₄或ZnSO₄/PdO催化剂时,发现木聚糖的转化率接近100%。另外,在使用ZnSO₄催化剂后,糠醛的选择性从单独木聚糖的36%增加到在用ZnSO₄催化剂、催化剂:木聚糖质量比为4:1的情况下的72%。当在10:1的催化剂与木聚糖的质量比下添加蒸汽时,糠醛选择性进一步提高到87%。

[0252] 3.3.5作为原料的真实生物质-甘蔗渣和玉米芯

[0253] 还使用包括甘蔗渣(参见表2)和玉米芯(参见表3)的真实生物质测试 ZnSO_4 和Pd载 ZnSO_4 催化剂。

[0254] 对于甘蔗渣,在400℃以及水与甘蔗渣的质量比为10的情况下, ZnSO_4/PdO (0.4)产生最高量的糠醛,为22.8wt%,且选择性为44面积%。该糠醛产率是使用WestPro/Huaxia Technology报告的8-11wt%的产率的约2倍[14]。同时,可产生14.6wt%的乙酸。

[0255] 对于玉米芯,用含有0.4-1.1mol%PdO(ZnSO_4/PdO)的催化剂和水与玉米芯的质量比为10获得32.2-32.9wt%的糠醛。该糠醛产率是Westpro/Huaxia Technology的10-12wt%的约3倍[14]。总体液体产率在65.0-69.1wt%范围内,并且糠醛的选择性在58.8-61.2面积%之间变化。主要副产物是12.5-13.7wt%的乙酸。

[0256] 使用的条件如下:在Pyro-GC系统中热解;原料:甘蔗渣或玉米芯;热解温度:400℃;加热速率:20℃/ms;保持时间:25s;催化剂与生物质的质量比:8;水与生物质的质量比:0或10。

[0257] 表2使用不同催化剂在催化剂与甘蔗渣的质量比为8:1的情况下,在400℃从甘蔗渣的热解获得的不同产物的产率。

	Y 固体 , wt%	Y 液体 , wt%	S 糠醛 , 面积%	Y 糠 醛 , wt.%	S 乙酸 , 面积%	Y 乙 酸 , wt%
无催化剂	24.1	60.5	10.6	5.2	16.0	9.3
ZnSO_4	21.2	58.93	27.2	13.0	18.6	11.3
[0258] $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	3.3	70.64	28.6	16.4	37.4	25.6
$\text{ZnSO}_4\text{Pd}(1.1)$	8.5	70.67	30.8	17.6	21.4	15.6
$\text{ZnSO}_4\text{Pd}(1.1)+\text{H}_2\text{O}$	15.6	69.61	32.5	18.3	38.9	26.4
$\text{ZnSO}_4\text{PdO}(0.4)$	4.2	75.44	34.8	21.3	18.9	15.2
$\text{ZnSO}_4\text{PdO}(0.4)+\text{H}_2\text{O}$	6.6	64.08	44	22.8	20.0	14.1

[0259] 表3在有不同催化剂的情况下在催化剂与玉米芯的质量比为8:1的情况下,在400℃从玉米芯的热解获得的不同产物的产率。

	Y 固体 , wt%	Y 液体 , wt%	S 糠醛 , 面积%	Y 糠醛 , wt. %	S 乙酸 , 面积%	Y 乙酸 , wt%
无催化剂	22.6	56.84	6.0	2.8	25.3	13.2
ZnSO ₄	7.4	69	15.9	8.9	22.6	15.0
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	21.1	56	32.4	14.7	31.1	17.3
[0260] ZnSO ₄ /PdO(1.1)	3.4	73.7	16.1	9.6	26.6	18.7
ZnSO ₄ /PdO(1.1)+ H ₂ O	12.2	69.1	58.8	32.9	16.1	13.7
ZnSO ₄ /PdO(0.4)	5	71.2	29.0	16.7	18.8	13.9
ZnSO ₄ /PdO(0.4)+ H ₂ O	10.7	65.0	61.2	32.2	15.3	12.5

[0261] 4. 结论

[0262] 本研究报告了经由便捷工艺从废材料中产生硫酸锌的新颖方法,所述便捷工艺涉及用硫酸处理废轮胎炭黑,并从浸出液中分离固体硫酸锌。

[0263] 本研究还报告了一系列加载和不加载PdO的新型ZnSO₄催化剂、它们的产生方法,以及此类催化剂在用于通过在300-500℃快速热解而从不同生物质组分产生糠醛的方法中的用途。对于C6糖,与本研究中的其他催化剂相比,发现ZnSO₄/PdO是最佳催化剂。在400℃,在ZnSO₄/PdO作为催化剂并使用蒸汽(蒸汽与阿洛糖的质量比=10:1)的情况下,对糠醛的选择性为约56%,D-阿洛糖转化率为83.3wt%。

[0264] 当使用D-葡萄糖作为原料时,使用ZnSO₄/PdO作为催化剂,糠醛选择性为43%,轻质化合物(LC)的选择性为28.3%,D-葡萄糖转化率为90%。

[0265] 就C5糖木聚糖来说,发现ZnSO₄是最佳催化剂,其中糠醛的选择性从单独木聚糖的情况下的36%增加到使用ZnSO₄催化剂的情况下的72%,并且进一步增加到使用蒸汽(蒸汽与木聚糖质量比=10:1)时的87%。当使用ZnSO₄或ZnSO₄/PdO作为催化剂时,木聚糖的转化率接近100%。

[0266] 对于甘蔗渣和玉米芯的真实生物质原料,在有ZnSO₄/PdO催化剂的情况下,在蒸汽与生物质的质量比为10时,分别获得22.8wt%和32.9wt%的糠醛。

[0267] 参考文献

[0268] [1]Zhang L,Xi G,Chen Z,Jiang D,Yu H,Wang X.在改性沸石上将葡萄糖高选择性转化为糠醛(Highly selective conversion of glucose into furfural over modified zeolites).Chemical Engineering Journal2017;307:868-76.

[0269] [2]Gurbuz EI,Wettstein SG,Dumesic JA.使用具有烷基酚溶剂的双相反应器将半纤维素转化为糠醛和乙酰丙酸(Conversion of hemicellulose to furfural and levulinic acid using biphasic reactors with alkylphenol solvents).ChemSusChem 2012;5(2):383-7.

[0270] [3]Agirrezabal-Telleria I,Gandarias I,Arias PL.用于从可再生碳水化合物

产生呋喃衍生化合物(糠醛和羟甲基糠醛)的非均相酸催化剂:综述(Heterogeneous acid-catalysts for the production of furan-derived compounds(furfural and hydroxymethylfurfural)from renewable carbohydrates:A review).Catalysis Today 2014;234:42-58.

[0271] [4]Alonso DM,Wettstein SG,Mellmer MA,Gurbuz EI,Dumesic JA.从木质纤维素生物质整合转化半纤维素和纤维素(Integrated conversion of hemicellulose and cellulose from lignocellulosic biomass).Energy&Environmental Science 2013;6(1):76-80.

[0272] [5]Mehdi Dashtban AG,Pedram Fatehi.糠醛的产生:概述和挑战(Production of furfural:overview and challenges).Journal of Science&Technology for Forest Products and Processes 2012;2:44-53.

[0273] [6]Gravitis J,Vedernikov N,Zandersons J,Kokorevics A,Mochidzuki K,Sakoda A等来自硬木、燃料作物和农业废料的化学品和生物燃料(Chemicals and biofuels from hardwoods,fuel crops and agricultural wastes).2000:<https://www.esf.edu/outreach/pd/2000/cellulose/gravitis.pdf>.

[0274] [7]Heide EVD,Zhang T.用于从木质纤维素生物质材料产生糠醛的方法(Method for producing furfural from lignocellulosic biomass material).US 2011/0144359A1.

[0275] [8]Sabesan SS,Christina Jacy.从生物质产生糠醛(Production of furfural from biomass).US2013/0109869 A1.

[0276] [9]Burket C,Hutchenson KW.从生物质产生糠醛(Furfural production from biomass).US2014/0171664 A1.

[0277] [10]Luo Y,Li Z,Li X,Liu X,Fan J,Clark JH等直接从木质纤维素生物质中的半纤维素产生糠醛:综述(The production of furfural directly from hemicellulose in lignocellulosic biomass:A review).Catalysis Today 2019;319:14-24.

[0278] [11]Earthbound Report.世界可以用15亿个废轮胎做什么(What can the world do with 1.5billion waste tyres),2017

[0279] [12]Paul T.Williams.废轮胎的热解:综述(Pyrolysis of Waste tyres:A review).Waste Management,2013,第33(8)卷,1714-1728.

[0280] [13]Zhou Q,Yang S,Wang H,Liu Z,Zhang L.通过具有原位形成的多个酸性位点的富含S掺杂纳米尺寸锌的废轮胎炭黑催化生物质挥发物选择性脱氧为轻质含氧化合物(Selective deoxygenation of biomass volatiles into light oxygenates catalysed by S-doped,nanosized zinc-rich scrap tyre char with in-situ formed multiple acidic sites).Applied Catalysis B:Environmental2021;282.

[0281] [14]Win,D.T.,糠醛——来自垃圾的黄金(Furfural-gold from garbage).AU J.T.,2005.8(4):第185-190页.

[0282] 上述参考文献中每一个的全部内容均以引用方式整体并入本文。

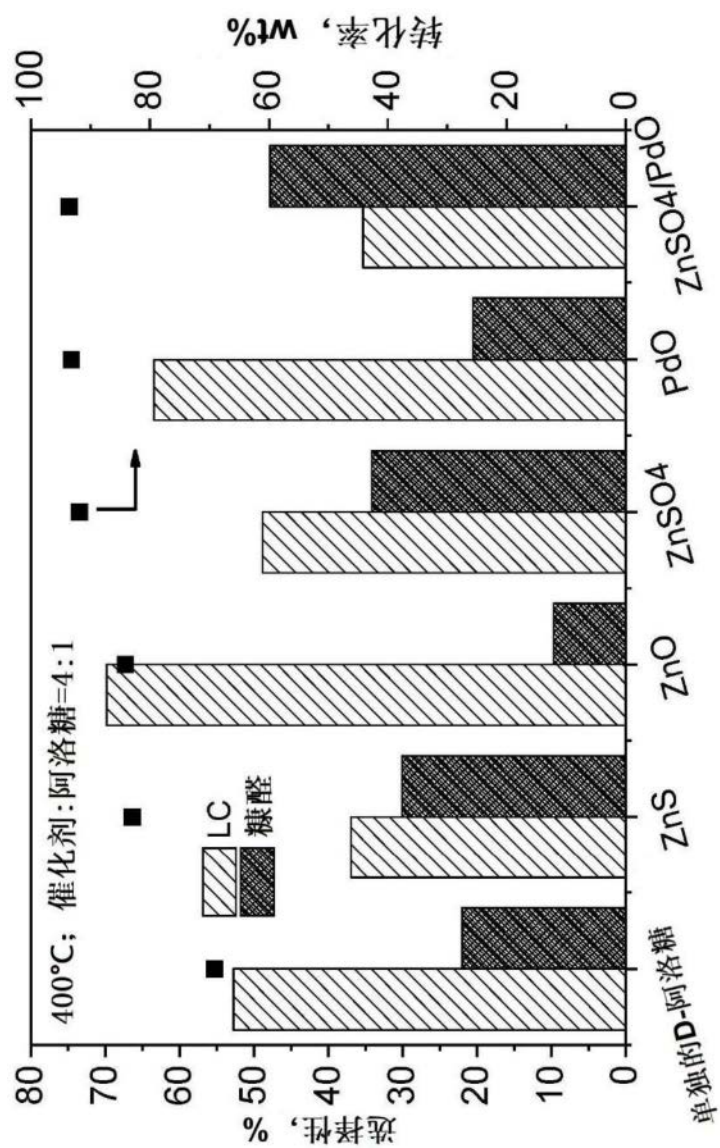


图1

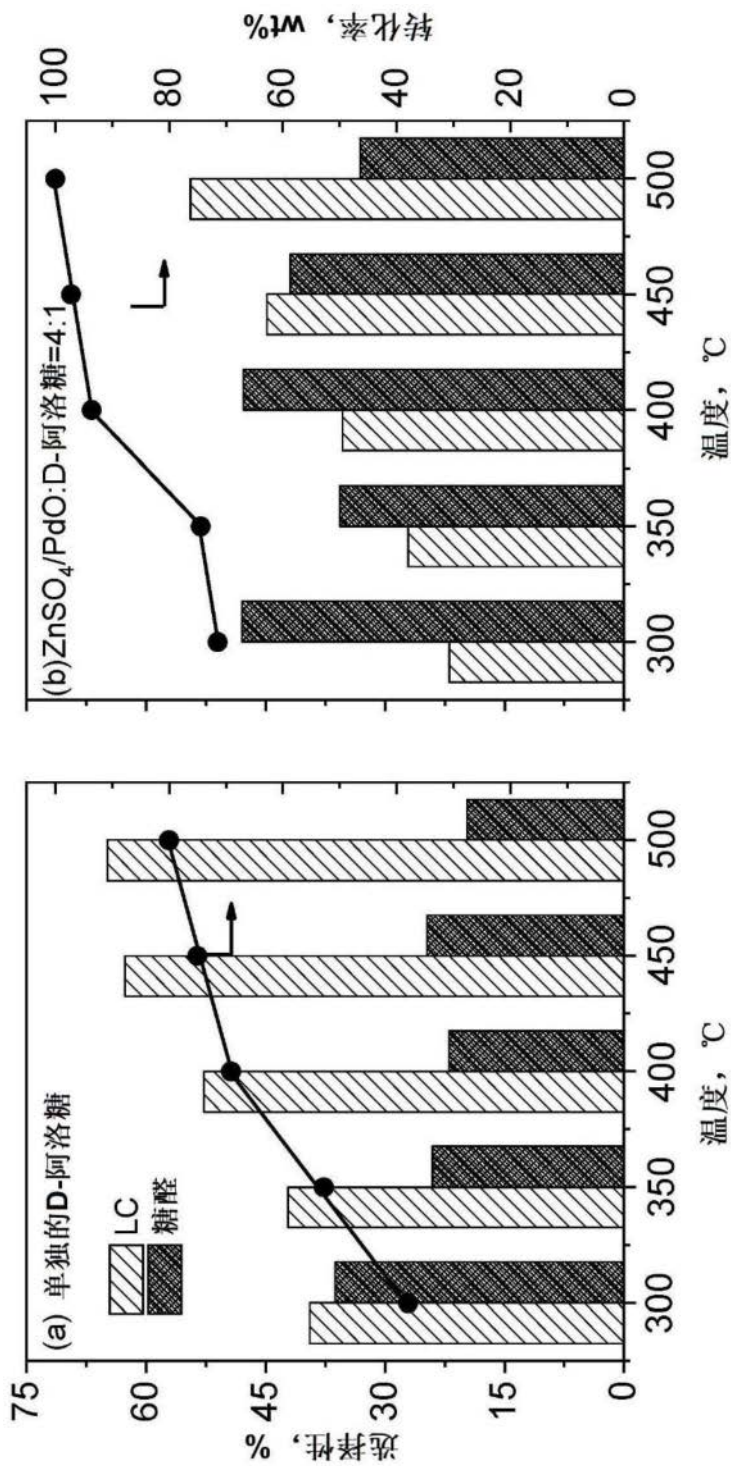


图2

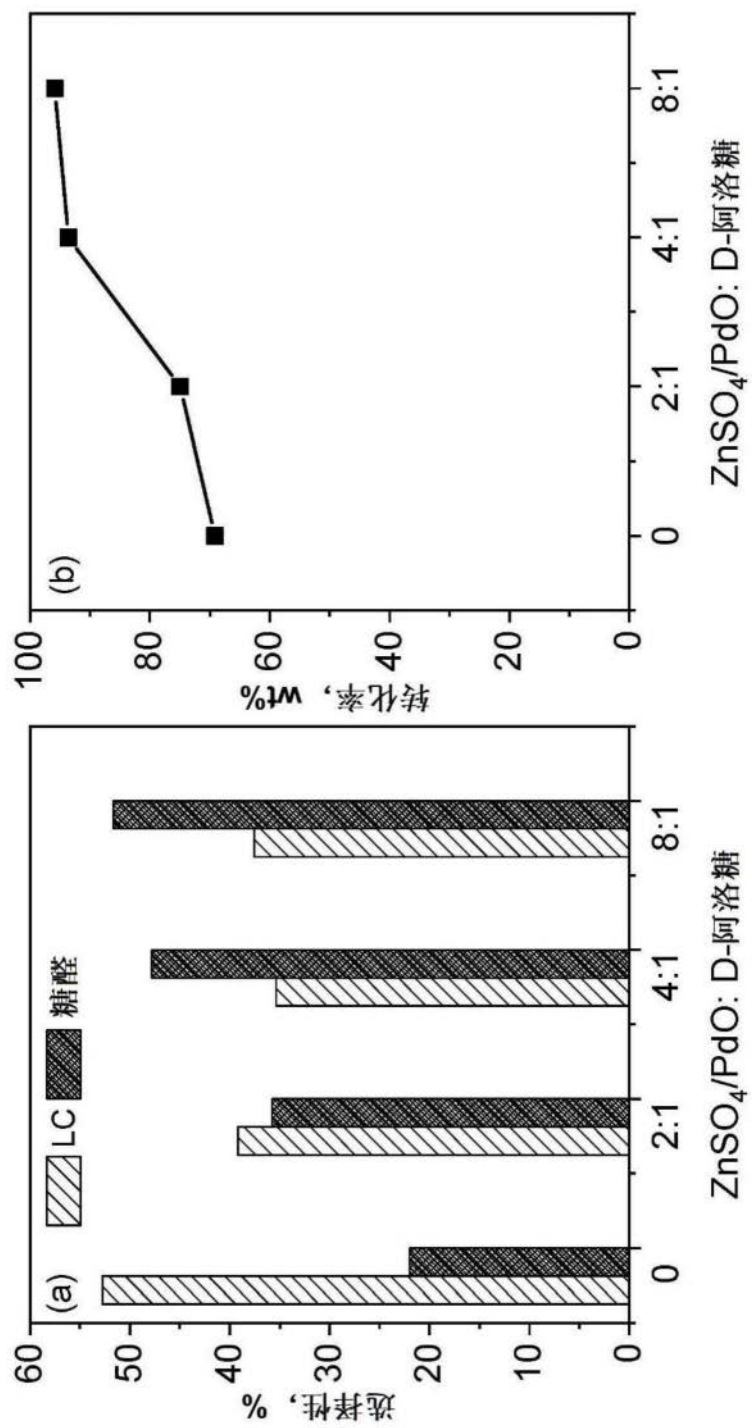


图3

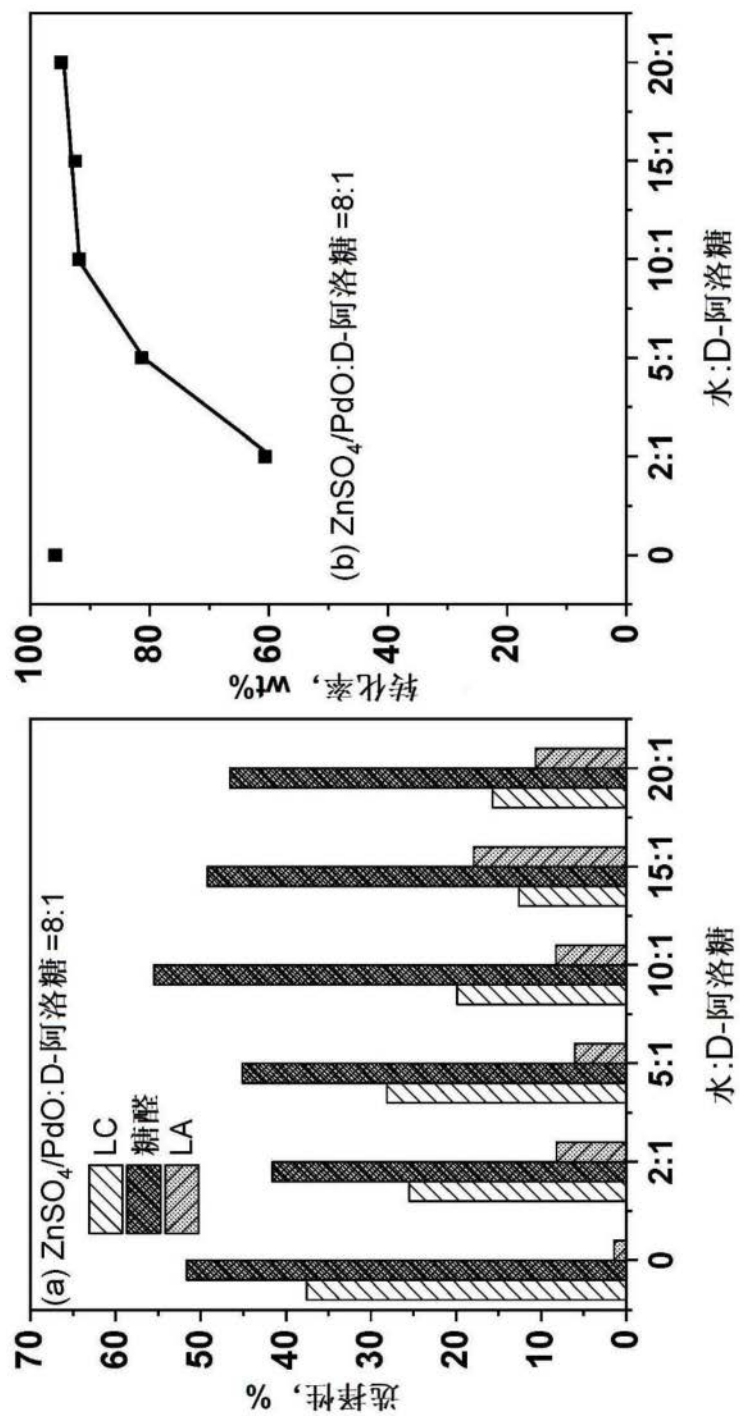


图4

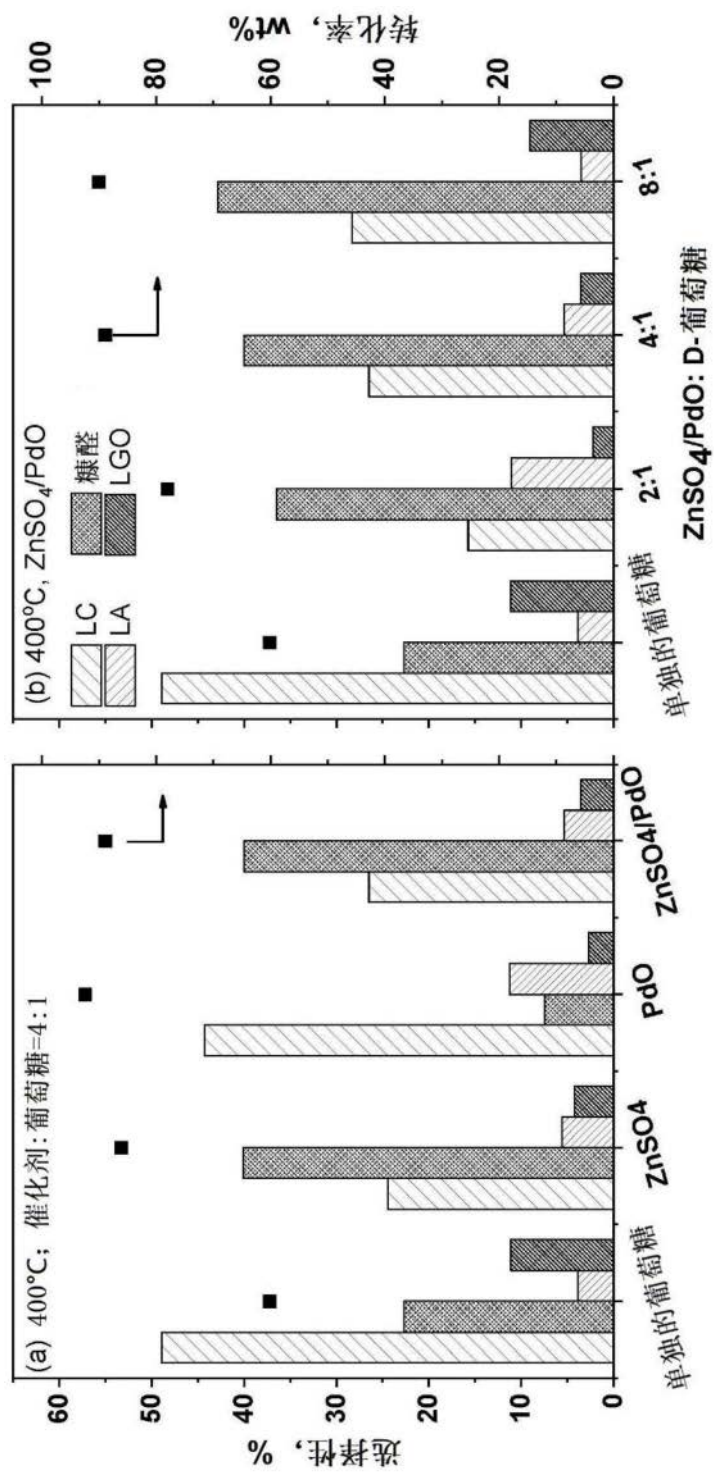


图5

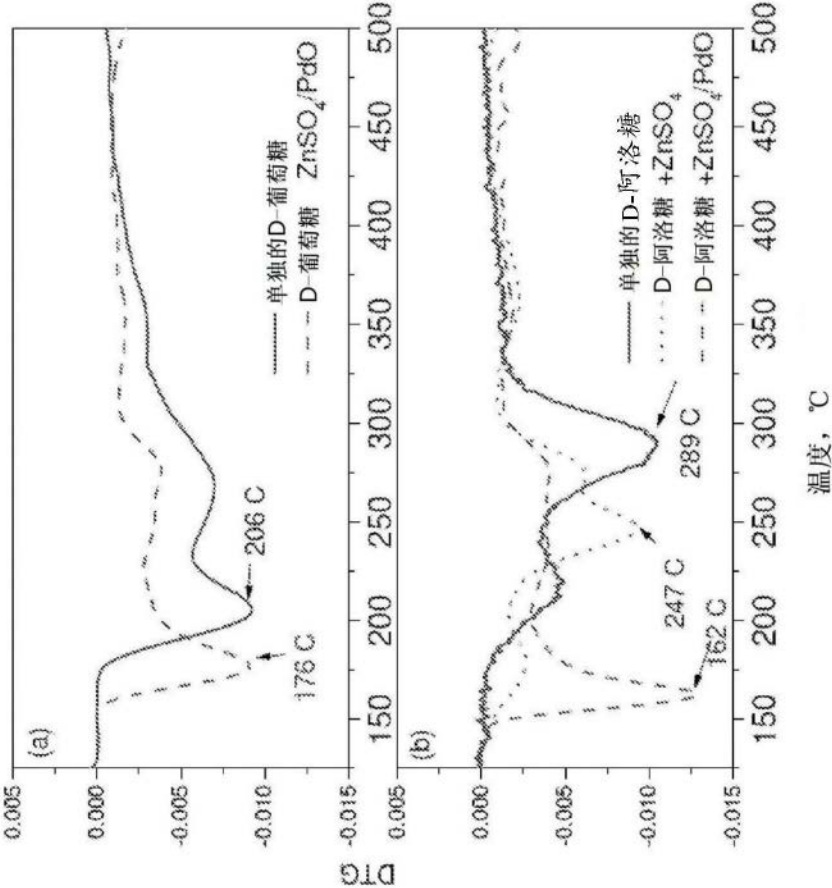


图6

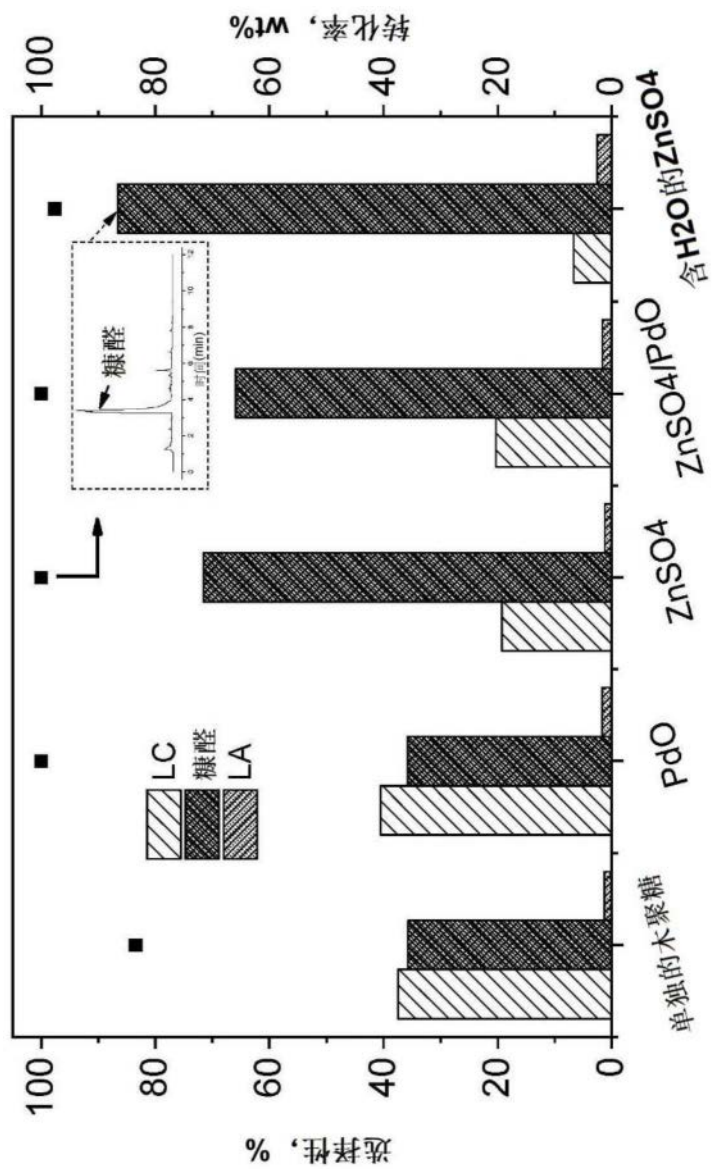


图7