



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101679874 B

(45) 授权公告日 2013.10.23

(21) 申请号 200880007553.2

(22) 申请日 2008.03.07

(30) 优先权数据

60/905,703 2007.03.08 US

11/800,671 2007.05.07 US

60/985,500 2007.11.05 US

60/985,475 2007.11.05 US

11/961,280 2007.12.20 US

PCT/US2007/088417 2007.12.20 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009.09.08

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/056330 2008.03.07

(87) PCT申请的公布数据

W02008/109877 EN 2008.09.12

(73) 专利权人 维仁特公司

地址 美国威斯康星州

(72) 发明人 兰迪·D·寇特莱特

保罗·G·布鲁麦

(74) 专利代理机构 北京安信方达知识产权代理

有限公司 11262

代理人 武晶晶 郑霞

(51) Int. Cl.

C07C 1/20(2006.01)

C10G 3/00(2006.01)

C01B 3/38(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1668554 A, 2005.09.14, 说明书发明详述.

US 3894107 A, 1975.07.08, 说明书第1栏第1段-第10栏第1段.

US 4554260 A, 1985.11.19, 说明书第1栏第1段-第20栏第1段.

EP 1724325 A1, 2006.11.22, 说明书第1-52段.

审查员 杨传钰

权利要求书13页 说明书62页 附图16页

(54) 发明名称

由氧化烃合成液体燃料和化学品

(57) 摘要

提供了用于将氧化烃转化为烃、酮和醇的工艺和反应器系统,所述烃、酮和醇可用作诸如汽油、喷气式发动机燃料或柴油机燃料的液体燃料以及化工原料。所述工艺涉及使单氧化烃通过缩合转化为C₄₊的烃、醇和/或酮,所述单氧化烃例如醇、酮、醛、呋喃、羧酸、二醇、三醇和/或其他多元醇。氧化烃可源自任何源,但优选地源自生物质。

1. 一种制备 C_{4+} 化合物的方法,其包括:

在含水液相和 / 或汽相中提供水和含有 $C_{1+}O_{1+}$ 氧化烃的水溶性的氧化烃,
提供 H_2 ,

在所述液相和 / 或汽相中使所述氧化烃与所述 H_2 在脱氧催化剂存在下、于脱氧温度和脱氧压力下发生催化反应以制备在反应流中含有 $C_{1+}O_{1-3}$ 的含氧化物,和,

在所述液相和 / 或汽相中使所述含氧化物在缩合催化剂存在下、于缩合温度和缩合压力下发生催化反应以制备所述 C_{4+} 化合物,

其中,当在所述液相中发生催化反应时,所述脱氧温度在 $80^{\circ}C$ 至 $300^{\circ}C$ 的范围内,且所述脱氧压力为 $72-1300\text{psig}$;当在所述汽相中发生催化反应时,所述脱氧温度在 $100^{\circ}C$ 至 $600^{\circ}C$ 的范围内,且所述脱氧压力为至少 0.1 大气压;并且

其中,当在所述液相中发生催化反应时,所述缩合温度在 $80^{\circ}C$ 至 $500^{\circ}C$ 的范围内,且所述缩合压力为 $0-1200\text{psig}$;当在所述汽相中发生催化反应时,所述缩合温度在 $80^{\circ}C$ 至 $500^{\circ}C$ 的范围内,且所述缩合压力为至少 0.1 大气压;并且其中所述 C_{4+} 化合物包括选自由以下组成的组的成员: C_{4+} 醇、 C_{4+} 酮、 C_{4+} 烷、 C_{4+} 烯、芳基及其混合物。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述 C_{4+} 烷是 C_{5+} 环烷。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述 C_{4+} 烯是 C_{5+} 环烯。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述芳基是稠合芳基。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的方法,其中所述 H_2 包括原位产生的 H_2 、外部 H_2 、循环 H_2 、或其组合。

6. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的方法,其中所述 H_2 包括原位产生的 H_2 ,所述原位产生的 H_2 是通过在液相和 / 或汽相中使水和所述氧化烃的一部分在水相重整催化剂存在下、于重整温度和重整压力下发生催化反应以制备原位产生的 H_2 而产生的

其中,当在所述液相中发生催化反应时,所述重整温度在 $80^{\circ}C$ 至 $400^{\circ}C$ 的范围内,且所述重整压力为 $72-1300\text{psig}$;当在所述汽相中发生催化反应时,所述重整温度在 $100^{\circ}C$ 至 $450^{\circ}C$ 的范围内,且所述重整压力为至少 0.1 大气压。

7. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的方法,其中所述氧化烃包括选自由糖、糖醇、取代的芳族化合物、及其混合物组成的组的成员。

8. 根据权利要求 7 所述的方法,其中所述糖选自由多糖、二糖和单糖组成的组。

9. 根据权利要求 7 所述的方法,其中所述氧化烃包括 $C_{1-12}O_{1-11}$ 氧化烃。

10. 根据权利要求 9 所述的方法,其中所述氧化烃包括 $C_{1-6}O_{1-6}$ 氧化烃。

11. 根据权利要求 9 所述的方法,其中所述 $C_{1-12}O_{1-11}$ 氧化烃包括选自由以下组成的组的成员:糖醇、醛醇、葡萄糖、果糖、蔗糖、麦芽糖、乳糖、甘露糖、木糖、甘油、异麦芽糖、、糠醛、、甲酸、及其混合物

12. 根据权利要求 11 所述的方法,其中所述糖醇选自由阿糖醇、赤藓醇、麦芽糖醇、甘露糖醇、山梨醇和木糖醇组成的组。

13. 根据权利要求 11 所述的方法,其中所述糠醛是羟基甲基糠醛。

14. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的方法,其中所述氧化烃进一步包括循环的 $C_{1+}O_{1+}$ 氧化烃。

15. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的方法,其中所述含氧化物包括选自由以下组成的

组的成员：醇、酮、醛、呋喃、羧酸、及其混合物。

16. 根据权利要求 15 所述的方法，其中所述醇选自二醇和三醇。

17. 根据权利要求 15 所述的方法，其中所述羧酸是羟基羧酸。

18. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的方法，其中所述含氧物包括选自由以下组成的组的成员：甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、丁醇、戊醇、己醇、环戊醇、环己醇、2-甲基环戊醇、羟基酮、环酮、丙酮、丁酮、戊酮、己酮、1,2-亚乙基二醇、1,3-丙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇、甲基乙二醛、丁二酮、戊二酮、己二酮、羟基醛、乙醛、丙醛、丁醛、戊醛、己醛、甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、乳酸、甘油、呋喃、四氢呋喃、二氢呋喃、2-呋喃甲醇、2-甲基-四氢呋喃、2,5-二甲基-四氢呋喃、2-乙基-四氢呋喃、2-甲基呋喃、2,5-二甲基呋喃、2-乙基呋喃、羟基甲基糠醛、3-羟基四氢呋喃、四氢-3-呋喃醇、5-羟甲基-2(5H)-呋喃酮、二氢-5-(羟甲基)-2(3H)-呋喃酮、四氢-2-糠酸、四氢糠醇、1-(2-呋喃基)乙醇、和羟甲基四氢糠醛、其异构体、及其混合物。

19. 根据权利要求 18 所述的方法，其中所述环酮是 2-甲基-环戊酮。

20. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的方法，其中所述含氧物进一步包括循环的 $C_{1+}O_{1-3}$ 含氧物。

21. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的方法，其中所述 C_{4+} 烷包括支链或直链 C_{4-30} 烷。

22. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的方法，其中所述 C_{4+} 烷包括选自由 C_{4-9} 、 C_{7-14} 、 C_{12-24} 、及其混合物组成的组的支链或直链烷。

23. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的方法，其中所述 C_{4+} 烯包括支链或直链 C_{4-30} 烯。

24. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的方法，其中所述 C_{4+} 烯包括选自由 C_{4-9} 、 C_{7-14} 、 C_{12-24} 、及其混合物组成的组的支链或直链烯。

25. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的方法，其中所述 C_{5+} 环烷包括单取代的或多取代的 C_{5+} 环烷，并且，其中至少一个取代基是选自由以下组成的组的成员：支链的 C_{3+} 烷基、直链的 C_{1+} 烷基、支链的 C_{3+} 亚烷基、直链的 C_{1+} 亚烷基、苯基、及其组合。

26. 根据权利要求 25 所述的方法，其中所述单取代的或多取代的 C_{5+} 环烷用选自由以下组成的组的成员取代：支链的 C_{3-12} 烷基、直链的 C_{1-12} 烷基、支链的 C_{3-12} 亚烷基、直链的 C_{1-12} 亚烷基、苯基、及其组合。

27. 根据权利要求 25 所述的方法，其中所述取代基是选自由以下组成的组的成员：支链的 C_{3-4} 烷基、直链的 C_{1-4} 烷基、支链的 C_{3-4} 亚烷基、直链的 C_{1-4} 亚烷基、苯基、及其组合。

28. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的方法，其中所述 C_{5+} 环烯包括单取代的或多取代的 C_{5+} 环烯，并且，其中至少一个取代基是选自由以下组成的组的成员：支链的 C_{3+} 烷基、直链的 C_{1+} 烷基、支链的 C_{3+} 亚烷基、直链的 C_{2+} 亚烷基、苯基、及其组合。

29. 根据权利要求 28 所述的方法，其中所述单取代的或多取代的 C_{5+} 环烯用选自由以下组成的组的成员取代：支链的 C_{3-12} 烷基、直链的 C_{1-12} 烷基、支链的 C_{3-12} 亚烷基、直链的 C_{2-12} 亚烷基、苯基、及其组合。

30. 根据权利要求 28 所述的方法，其中所述单取代基是选自由以下组成的组的成员：支链的 C_{3-4} 烷基、直链的 C_{1-4} 烷基、支链的 C_{3-4} 亚烷基、直链的 C_{2-4} 亚烷基、苯基、及其组合。

31. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的方法，其中所述芳基包括未取代的芳基。

32. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的方法，其中所述芳基包括单取代的或多取代的

芳基,并且,其中至少一个取代基是选自由以下组成的组的成员:支链的 C_{3+} 烷基、直链的 C_{1+} 烷基、支链的 C_{3+} 亚烷基、直链的 C_{2+} 亚烷基、苯基、及其组合。

33. 根据权利要求 32 所述的方法,其中所述取代基是选自由以下组成的组的成员:支链的 C_{3-12} 烷基、直链的 C_{1-12} 烷基、支链的 C_{3-12} 亚烷基、直链的 C_{2-12} 亚烷基、苯基、及其组合。

34. 根据权利要求 32 所述的方法,其中所述取代基是选自由以下组成的组的成员:支链的 C_{3-4} 烷基、直链的 C_{1-4} 烷基、支链的 C_{3-4} 亚烷基、直链的 C_{2-4} 亚烷基、苯基、及其组合。

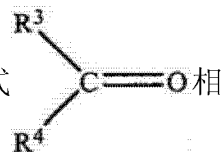
35. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的方法,其中所述稠合芳基包括未取代的稠合芳基。

36. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的方法,其中所述稠合芳基包括单取代的或多取代的稠合芳基,并且,其中至少一个取代基是选自由以下组成的组的成员:支链的 C_{3+} 烷基、直链的 C_{1+} 烷基、支链的 C_{3+} 亚烷基、直链的 C_{2+} 亚烷基、苯基、及其组合。

37. 根据权利要求 36 所述的方法,其中所述取代基是选自由以下组成的组的成员:支链的 C_{3-4} 烷基、直链的 C_{1-4} 烷基、支链的 C_{3-4} 亚烷基、直链的 C_{2-4} 亚烷基、苯基、及其组合。

38. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的方法,其中所述 C_{4+} 醇包括与式 R^1-OH 相应的化合物,并且,其中 R^1 是选自由以下组成的组的成员:支链的 C_{4+} 烷基、直链的 C_{4+} 烷基、支链的 C_{4+} 亚烷基、直链的 C_{4+} 亚烷基、取代的 C_{5+} 环烷基、未取代的 C_{5+} 环烷基、取代的 C_{5+} 环烯基、未取代的 C_{5+} 环烯基、芳基、苯基、及其组合。

39. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的方法,其中所述 C_{4+} 酮包括与式



应的化合物,其中 R^3 和 R^4 独立地是选自由以下组成的组的成员:支链的 C_{3+} 烷基、直链的 C_{1+} 烷基、支链的 C_{3+} 亚烷基、直链的 C_{2+} 亚烷基、取代的 C_{5+} 环烷基、未取代的 C_{5+} 环烷基、取代的 C_{5+} 环烯基、未取代的 C_{5+} 环烯基、芳基、苯基、及其组合。

40. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的方法,其中所述缩合催化剂包括选自由以下组成的组的成员:酸催化剂、碱催化剂和酸碱催化剂。

41. 根据权利要求 40 所述的方法,其中所述缩合催化剂包括选自由以下组成的组的成员:碳化物、氮化物、氧化锆、氧化铝、二氧化硅、硅铝酸盐、磷酸盐、沸石、氧化钛、氧化锌、氧化钒、二氧化铈、氧化镧、氧化钇、氧化钨、氧化镁、氧化钡、氧化钙、氢氧化物、杂多酸、无机酸、酸改性树脂、碱改性树脂、及其组合。

42. 根据权利要求 41 所述的方法,其中所述缩合催化剂进一步包括选自由以下组成的组的改性剂:Ce、La、Y、Sc、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、P、B、Bi、及其组合。

43. 根据权利要求 41 所述的方法,其中所述缩合催化剂进一步包括选自由以下组成的组的金属:Cu、Ag、Au、Pt、Ni、Fe、Co、Ru、Zn、Cd、Ga、In、Rh、Pd、Ir、Re、Mn、Cr、Mo、W、Sn、Os、其合金、及其组合。

44. 根据权利要求 40 所述的方法,其中所述酸催化剂包括选自由以下组成的组的成员:酸性氧化铝、磷酸铝、磷酸硅铝、无定形硅铝、硅铝酸盐、氧化锆、硫酸化氧化锆、钨酸化氧化锆、碳化钨、碳化钼、二氧化钛、硫酸化碳、磷酸化碳、磷酸化二氧化硅、酸性树脂、杂多酸、无机酸、及其组合。

45. 根据权利要求 44 所述的方法,其中所述酸性氧化铝是磷酸化氧化铝。

46. 根据权利要求 44 或 45 所述的方法,其中所述酸催化剂进一步包括选自由以下组成的组的改性剂:Ce、Y、Sc、La、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、P、B、Bi、及其组合。

47. 根据权利要求 44 或 45 所述的方法,其中所述酸催化剂进一步包括选自由以下组成的组的氧化物:Ti、Zr、V、Nb、Ta、Mo、Cr、W、Mn、Re、Al、Ga、In、Fe、Co、Ir、Ni、Si、Cu、Zn、Sn、Cd、P、及其组合。

48. 根据权利要求 44 或 45 所述的方法,其中所述酸催化剂进一步包括选自由以下组成的组的金属:Cu、Ag、Au、Pt、Ni、Fe、Co、Ru、Zn、Cd、Ga、In、Rh、Pd、Ir、Re、Mn、Cr、Mo、W、Sn、Os、其合金、及其组合。

49. 根据权利要求 40 所述的方法,其中所述酸催化剂包括硅酸铝沸石。

50. 根据权利要求 49 所述的方法,其中所述酸催化剂进一步包括选自由以下组成的组的改性剂:Ga、In、Zn、Fe、Mo、Ag、Au、Ni、P、Sc、Y、Ta、镧系元素、及其组合。

51. 根据权利要求 49 所述的方法,其中所述酸催化剂进一步包括选自由以下组成的组的金属:Cu、Ag、Au、Pt、Ni、Fe、Co、Ru、Zn、Cd、Ga、In、Rh、Pd、Ir、Re、Mn、Cr、Mo、W、Sn、Os、其合金、及其组合。

52. 根据权利要求 40 所述的方法,其中所述酸催化剂包括双官能五硅环沸石含环的硅酸铝沸石。

53. 根据权利要求 52 所述的方法,其中所述酸催化剂进一步包括选自由以下组成的组的改性剂:Ga、In、Zn、Fe、Mo、Ag、Au、Ni、P、Sc、Y、Ta、镧系元素、及其组合。

54. 根据权利要求 52 所述的方法,其中所述酸催化剂进一步包括选自由以下组成的组的金属:Cu、Ag、Au、Pt、Ni、Fe、Co、Ru、Zn、Cd、Ga、In、Rh、Pd、Ir、Re、Mn、Cr、Mo、W、Sn、Os、其合金、及其组合。

55. 根据权利要求 40 所述的方法,其中所述碱催化剂包括选自由以下组成的组的成员:水滑石、铝酸锌、磷酸盐、Li、Na、K、Cs、B、Rb、Mg、Ca、Sr、Si、Ba、Al、Ce、La、Sc、Y、Zr、Ti、Zn、其合金、及其组合。

56. 根据权利要求 55 所述的方法,其中所述碱催化剂进一步包括选自由以下组成的组的氧化物:Ti、Zr、V、Nb、Ta、Mo、Cr、W、Mn、Re、Al、Ga、In、Fe、Co、Mg、Ni、Si、Cu、Zn、Sn、Cd、P、及其组合。

57. 根据权利要求 55 所述的方法,其中所述碱催化剂进一步包括选自由以下组成的组的金属:Cu、Ag、Au、Pt、Ni、Fe、Co、Ru、Zn、Cd、Ga、In、Rh、Pd、Ir、Re、Mn、Cr、Mo、W、Sn、Os、其合金、及其组合。

58. 根据权利要求 55 所述的方法,其中所述碱催化剂包括选自由以下组成的组的成员:的金属氧化物:Cu、Ni、Zn、V、Zr、及其组合。

59. 根据权利要求 40 所述的方法,其中所述碱催化剂包括铝酸锌和选自由以下组成的组的金属:Pd、Pt、Ni、Cu、及其组合。

60. 根据权利要求 40 所述的方法,其中所述酸碱催化剂包括选自由以下组成的组的成员:水滑石、铝酸锌、磷酸盐、Li、Na、K、Cs、B、Rb、Mg、Ca、Sr、Si、Ba、Al、Ce、La、Sc、Y、Zr、Ti、Zn、Cr、其合金、及其组合。

61. 根据权利要求 60 所述的方法,其中所述酸碱催化剂进一步包括选自由以下组成的组的氧化物:Ti、Zr、V、Nb、Ta、Mo、Cr、W、Mn、Re、Al、Ga、In、Fe、Co、Ir、Ni、Si、Cu、Zn、Sn、

Cd、P、及其组合。

62. 根据权利要求 60 所述的方法,其中所述酸碱催化剂进一步包括选自由以下组成的组的金属:Cu、Ag、Au、Pt、Ni、Fe、Co、Ru、Zn、Cd、Ga、In、Rh、Pd、Ir、Re、Mn、Cr、Mo、W、Sn、Os、其合金、及其组合。

63. 根据权利要求 40 所述的方法,其中所述酸碱催化剂包括选自由以下组成的组的二元氧化物:MgO 与 Al₂O₃ 的组合、MgO 与 ZrO₂ 的组合、和 ZnO 与 Al₂O₃ 的组合。

64. 根据权利要求 63 所述的方法,其中所述酸碱催化剂进一步包括选自由以下组成的组的金属:Cu、Pt、Pd、Ni、及其组合。

65. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的方法,其中所述脱氧催化剂包括载体和选自由以下组成的组的成员:Re、Cu、Fe、Ru、Ir、Co、Rh、Pt、Pd、Ni、W、Os、Mo、Ag、Au、其合金、及其组合。

66. 根据权利要求 65 所述的方法,其中所述脱氧催化剂进一步包括选自由以下组成的组的成员:Mn、Cr、Mo、W、V、Nb、Ta、Ti、Zr、Y、La、Sc、Zn、Cd、Ag、Au、Sn、Ge、P、Al、Ga、In、Tl、及其组合。

67. 根据权利要求 65 所述的方法,其中所述载体包括选自由以下组成的组的成员:氮化物、碳、二氧化硅、氧化铝、氧化锆、二氧化钛、氧化钒、铈土、杂多酸、硅藻土、羟基磷灰石、氧化锌、氧化铬、其混合物及其组合。

68. 根据权利要求 67 所述的方法,其中所述氮化物是氮化硼。

69. 根据权利要求 65 所述的方法,其中所述载体包括过氧化氢处理的碳。

70. 根据权利要求 67 或 68 所述的方法,其中所述载体通过用选自由以下组成的组的改性剂处理所述载体而改性:硅烷、碱性化合物、碱土化合物和镧系元素。

71. 根据权利要求 65 所述的方法,其中所述载体选自由以下组成的组:碳纳米管、碳富勒烯、沸石及其组合。

72. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的方法,其中所述脱氧催化剂和所述缩合催化剂在原子是相同的。

73. 根据权利要求 6 所述的方法,其中所述水相重整催化剂包括载体和选自由以下组成的组的成员:Fe、Ru、Os、Ir、Co、Rh、Pt、Pd、Ni、其合金、及其组合。

74. 根据权利要求 73 所述的方法,其中所述水相重整催化剂进一步包括选自由以下组成的组的成员:Cu、B、Mn、Re、Cr、Mo、Bi、W、V、Nb、Ta、Ti、Zr、Y、La、Sc、Zn、Cd、Ag、Au、Sn、Ge、P、Al、Ga、In、Tl、其合金、及其组合。

75. 根据权利要求 73 所述的方法,其中所述载体包括权利要求 67-71 所述的载体中的任一种。

76. 根据权利要求 6 所述的方法,其中所述水相重整催化剂、所述脱氧催化剂和所述缩合催化剂中的一种或多种在原子是相同的。

77. 根据权利要求 6 所述的方法,其中所述水相重整催化剂和所述脱氧催化剂包括 Pt, 所述 Pt 与选自由以下组成的组的成员成合金或混合:Ni、Ru、Cu、Fe、Rh、Re、其合金、及其组合。

78. 根据权利要求 6 所述的方法,其中所述水相重整催化剂和所述脱氧催化剂包括 Ru, 所述 Ru 与选自由以下组成的组的成员成合金或混合:Ge、Bi、B、Ni、Sn、Cu、Fe、Rh、Pt、其合

金、及其组合。

79. 根据权利要求 6 所述的方法,其中所述水相重整催化剂包括 Ni,所述 Ni 与选自自由以下组成的组的成员成合金或混合:Sn、Ge、Bi、B、Cu、Re、Ru、Fe、其合金、及其组合。

80. 根据权利要求 6 所述的方法,其中,当在所述汽相中发生催化反应时,所述重整温度在 100°C 至 450°C 的范围内,并且所述重整压力是其中水和所述氧化烃为气态的压力。

81. 根据权利要求 6 所述的方法,其中,当在所述汽相中发生催化反应时,所述重整温度在 100°C 至 300°C 的范围内,并且所述重整压力是其中水和所述氧化烃为气态的压力。

82. 根据权利要求 6 所述的方法,其中,当在所述液相中发生催化反应时,所述重整温度在 80°C 至 400°C 的范围内,并且所述重整压力是其中水和所述氧化烃为液态的压力。

83. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的方法,其中,当在所述液相中发生催化反应时,所述脱氧温度在 80°C 至 300°C 的范围内,并且所述脱氧压力是其中水和所述氧化烃为液态的压力。

84. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的方法,其中,当在所述液相中发生催化反应时,所述脱氧温度在 200°C 至 280°C 的范围内,并且所述脱氧压力是其中水和所述氧化烃为液态的压力。

85. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的方法,其中,当在所述汽相中发生催化反应时,所述脱氧温度在 100°C 至 600°C 的范围内,并且所述脱氧压力是其中水和所述氧化烃为气态的压力。

86. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的方法,其中,当在所述汽相中发生催化反应时,所述脱氧温度在 200°C 至 280°C 的范围内,并且所述脱氧压力是其中水和所述氧化烃为气态的压力。

87. 根据权利要求 6 所述的方法,其中,当在所述液相中发生催化反应时,所述重整温度和所述脱氧温度在 100°C 至 300°C 的范围内,并且所述重整压力和所述脱氧压力在 72psig 至 1300psig 的范围内。

88. 根据权利要求 6 所述的方法,其中,当在所述液相中发生催化反应时,所述重整温度和所述脱氧温度在 120°C 至 300°C 的范围内,并且所述重整压力和所述脱氧压力在 72psig 至 1200psig 的范围内。

89. 根据权利要求 6 所述的方法,其中,当在所述液相中发生催化反应时,所述重整温度和所述脱氧温度在 200°C 至 280°C 的范围内,并且所述重整压力和所述脱氧压力在 200psig 至 725psig 的范围内。

90. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的方法,其中,当在所述汽相中发生催化反应时,所述缩合温度在 125°C 至 450°C 的范围内,并且所述缩合压力为至少 0.1 大气压。

91. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的方法,其中,当在所述液相中发生催化反应时,所述缩合温度在 125°C 至 250°C 的范围内,并且所述缩合压力在 0psig 至 700psig 的范围内。

92. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的方法,其中所述缩合温度在 250°C 至 425°C 的范围内。

93. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的方法,其中所述反应流进一步包括水,并且,其中所述方法进一步包括在所述缩合催化剂存在下使所述含氧物反应前,使所述反应流脱

水。

94. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的方法,其中使所述氧化烃与所述 H₂ 在所述脱氧催化剂存在下发生催化反应的所述步骤是在不显著有效量的外部 H₂ 存在下进行的。

95. 根据权利要求 5 所述的方法,其中在所述氧化烃中的全部氧原子与在所述外部 H₂ 中的全部氢原子的摩尔比小于 1 : 1。

96. 根据权利要求 1 所述的方法,其进一步包括在所述液相和 / 或汽相中使糖或多元醇与 H₂ 在氢解催化剂存在下、于氢解温度和氢解压力下发生催化反应以制备所述氧化烃,其中所述氢解温度是至少 110°C,且所述氢解压力是 10-2400psig。

97. 根据权利要求 96 所述的方法,其中所述多元醇是糖醇。

98. 根据权利要求 96 或 97 所述的方法,其中所述氢解温度在 110°C 至 300°C 的范围内。

99. 根据权利要求 96 或 97 所述的方法,其中所述氢解催化剂包括选自以下组成的组的成员:磷酸盐、Cr、Mo、W、Re、Mn、Cu、Cd、Fe、Ru、Os、Ir、Co、Rh、Pt、Pd、Ni、其合金、及其组合。

100. 根据权利要求 99 所述的方法,其中所述氢解催化剂进一步包括选自以下组成的组的成员: Au、Ag、Zn、Sn、Bi、B、Cr、Mn、O、其合金、及其组合。

101. 根据权利要求 99 所述的方法,其中所述氢解催化剂进一步包括碱土金属氧化物。

102. 根据权利要求 99 所述的方法,其中所述氢解催化剂进一步包括载体,并且,其中所述载体包括权利要求 67-71 所述的载体中的任一种。

103. 根据权利要求 96 或 97 所述的方法,其中所述 H₂ 包括原位产生的 H₂、外部 H₂、循环 H₂、或其组合。

104. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的方法,其进一步包括在所述液相和 / 或汽相中使糖、糠醛、羧酸、酮、或呋喃与 H₂ 在氢化催化剂存在下、于氢化温度和氢化压力下发生催化反应以制备所述氧化烃,

其中所述氢化温度在 80°C 至 250°C 的范围内,并且所述氢化压力是 100psig 至 2000psig。

105. 根据权利要求 104 所述的方法,其中所述氢化催化剂包括载体和选自以下组成的组的成员: Fe、Ru、Os、Ir、Co、Rh、Pt、Pd、Ni、Re、Cu、其合金、及其组合。

106. 根据权利要求 105 所述的方法,其中所述氢化催化剂进一步包括选自以下组成的组的成员: Ag、Au、Cr、Zn、Mn、Sn、Bi、Mo、W、B、P、其合金、及其组合。

107. 根据权利要求 105 所述的方法,其中所述载体包括权利要求 67-71 所述的载体中的任一种。

108. 根据权利要求 105 所述的方法,其中所述 H₂ 包括原位产生的 H₂、外部 H₂、循环 H₂、或其组合。

109. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的方法,其进一步包括在所述液相和 / 或汽相中使所述 C₄₊ 化合物在整理催化剂存在下、于整理温度和整理压力下发生催化反应,其中所述整理催化剂包括载体和选自以下组成的组的成员: Cu、Ni、Fe、Co、Ru、Pd、Rh、Pt、Ir、Os、其合金、及其组合。

110. 根据权利要求 109 所述的方法,其中所述整理催化剂进一步包括选自以下组成的组的改性剂: Au、Ag、Cr、Zn、Mn、Sn、Cu、Cr、Bi、其合金、及其组合。

111. 根据权利要求 109 所述的方法,其中所述载体包括权利要求 67-71 所述的载体中的任一种。

112. 一种制备 C_{4+} 化合物的方法,其包括:

在含水液相和 / 或汽相中提供水和含有 $C_{1+}O_{1+}$ 氧化烃的水溶性的氧化烃,

在所述液相和 / 或汽相中使水与所述氧化烃的一部分在水相重整催化剂存在下、于重整温度和重整压力下发生催化反应以制备原位产生的 H_2 ,

在所述液相和 / 或汽相中使所述氧化烃与所述原位产生的 H_2 在脱氧催化剂存在下、于脱氧温度和脱氧压力下发生催化反应以制备在反应流中的含有 $C_{1+}O_{1-3}$ 的含氧化物,和

在所述液相和 / 或汽相中使所述含氧化物在缩合催化剂存在下、于缩合温度和缩合压力下发生催化反应以制备所述 C_{4+} 化合物,

其中,当在所述液相中发生催化反应时,所述重整温度在 $80^{\circ}C$ 至 $400^{\circ}C$ 的范围内,且所述重整压力为 72-1300psig;当在所述汽相中发生催化反应时,所述重整温度在 $100^{\circ}C$ 至 $450^{\circ}C$ 的范围内,且所述重整压力为至少 0.1 大气压;并且

其中,当在所述液相中发生催化反应时,所述脱氧温度在 $80^{\circ}C$ 至 $300^{\circ}C$ 的范围内,且所述脱氧压力为 72-1300psig;当在所述汽相中发生催化反应时,所述脱氧温度在 $100^{\circ}C$ 至 $600^{\circ}C$ 的范围内,且所述脱氧压力为至少 0.1 大气压;并且

其中,当在所述液相中发生催化反应时,所述缩合温度在 $80^{\circ}C$ 至 $500^{\circ}C$ 的范围内,且所述缩合压力为 0-1200psig;当在所述汽相中发生催化反应时,所述缩合温度在 $80^{\circ}C$ 至 $500^{\circ}C$ 的范围内,且所述缩合压力为至少 0.1 大气压;并且

其中所述 C_{4+} 化合物包括选自由以下组成的组的成员: C_{4+} 醇、 C_{4+} 酮、 C_{4+} 烷、 C_{4+} 烯、芳基、及其混合物。

113. 根据权利要求 112 所述的方法,其中所述 C_{4+} 烷是 C_{5+} 环烷。

114. 根据权利要求 112 所述的方法,其中所述 C_{4+} 烯是 C_{5+} 环烯。

115. 根据权利要求 112 所述的方法,其中所述芳基是稠合芳基。

116. 根据权利要求 112-115 中任一项所述的方法,其进一步包括提供补充的 H_2 ,和在所述脱氧催化剂存在下使所述氧化烃的一部分与所述补充的 H_2 发生催化反应以制备所述含氧化物。

117. 根据权利要求 112-115 中任一项所述的方法,其进一步包括在所述液相和 / 或汽相中使选自由以下组成的组的成员与 H_2 在氢化催化剂存在下、于氢化温度和氢化压力下发生催化反应以制备所述氧化烃:糖、糠醛、羧酸、酮、呋喃及其混合物,

其中所述氢化温度在 $80^{\circ}C$ 至 $250^{\circ}C$ 的范围内,且所述氢化压力在 100psig 至 2000psig 的范围内。

118. 根据权利要求 112-115 中任一项所述的方法,其进一步包括在所述液相和 / 或汽相中使选自由以下组成的组的成员与 H_2 在氢解催化剂存在下、于氢解温度和氢解压力下发生催化反应以制备所述氧化烃:糖、多元醇及其混合物

其中所述氢解温度是至少 $110^{\circ}C$,且所述氢解压力是在 10-2400psig 的范围内。

119. 根据权利要求 118 所述的方法,其中所述多元醇是糖醇。

120. 根据权利要求 112-115 中任一项所述的方法,其中所述水溶性的氧化烃包括权利要求 7-14 所述的氧化烃中的任一种。

121. 根据权利要求 112-115 中任一项所述的方法,其中所述含氧物包括权利要求 15-20 所述的含氧物中的任一种。

122. 根据权利要求 112-115 中任一项所述的方法,其中所述 C_{4+} 化合物包括权利要求 21-39 所述的 C_{4+} 化合物中的任一种。

123. 根据权利要求 112-115 中任一项所述的方法,其中所述缩合催化剂包括权利要求 40-64 所述的缩合催化剂中的任一种。

124. 根据权利要求 112-115 中任一项所述的方法,其中所述脱氧催化剂包括权利要求 65-71 所述的脱氧催化剂中的任一种。

125. 根据权利要求 112-115 中任一项所述的方法,其中所述水相重整催化剂包括权利要求 73-75 所述的水相重整催化剂中的任一种。

126. 根据权利要求 112-115 中任一项所述的方法,其中所述脱氧催化剂、所述水相重整催化剂和所述缩合催化剂中的一种或多种在原子上是相同的。

127. 根据权利要求 112-115 中任一项所述的方法,其中所述水相重整催化剂和所述脱氧催化剂包括 Pt,所述 Pt 与选自自由以下组成的组的成员成合金或混合: Ni、Ru、Cu、Fe、Rh、Re、其合金、及其组合。

128. 根据权利要求 112-115 中任一项所述的方法,其中所述水相重整催化剂和所述脱氧催化剂包括 Ru,所述 Ru 与选自自由以下组成的组的成员成合金或混合: Ni、Sn、Cu、Fe、Rh、Pt、其合金、及其组合。

129. 根据权利要求 112-115 中任一项所述的方法,其中所述水相重整催化剂包括 Ni,所述 Ni 与选自自由以下组成的组的成员成合金或混合: Cu、Re、Ru、Fe、其合金、及其组合。

130. 根据权利要求 112-115 中任一项所述的方法,其中所述氢化催化剂包括权利要求 105-107 所述的氢化催化剂中的任一种。

131. 根据权利要求 118 所述的方法,其中所述氢解催化剂包括权利要求 99-102 所述的氢解催化剂中的任一种。

132. 根据权利要求 112-115 中任一项所述的方法,其中,当在所述汽相中发生催化反应时,所述重整温度在 100°C 至 450°C 的范围内,并且所述重整压力是其中水和所述氧化烃为气态的压力。

133. 根据权利要求 112-115 中任一项所述的方法,其中,当在所述液相中发生催化反应时,所述重整温度在 80°C 至 400°C 的范围内,并且所述重整压力是其中水和所述氧化烃为液态的压力。

134. 根据权利要求 112-115 中任一项所述的方法,其中,当在所述液相中发生催化反应时,所述重整温度和所述脱氧温度在 100°C 至 300°C 的范围内,并且所述重整压力和所述脱氧压力在 72psig 至 1300psig 的范围内。

135. 根据权利要求 112-115 中任一项所述的方法,其中所述反应流进一步包括水,并且,其中所述方法进一步包括在所述缩合催化剂存在下使所述含氧物反应前,使所述反应流脱水。

136. 根据权利要求 112-115 中任一项所述的方法,其中使所述氧化烃与所述原位产生的 H_2 在所述脱氧催化剂存在下发生催化反应的所述步骤是在不显著有效量的外部 H_2 存在下进行的。

137. 根据权利要求 116 所述的方法,其中在所述氧化烃中的全部氧原子与在所述外部 H_2 中的全部氢原子的摩尔比小于 1 : 1。

138. 根据权利要求 112-115 中任一项所述的方法,其进一步包括在所述液相和 / 或汽相中使所述 C_{4+} 化合物在整理催化剂存在下、于整理温度和整理压力下发生催化反应,其中所述整理催化剂包括载体和选自以下组成的组的成员 :Cu、Ni、Fe、Co、Ru、Pd、Rh、Pt、Ir、Os、其合金、及其组合。

139. 根据权利要求 138 所述的方法,其中所述整理催化剂进一步包括选自以下组成的组的改性剂 :Au、Ag、Cr、Zn、Mn、Sn、Cu、Cr、Bi、其合金、及其组合。

140. 根据权利要求 138 所述的方法,其中所述载体包括权利要求 67-71 所述的载体中的任一种。

141. 根据权利要求 1 或 112 中任一项所述的方法,其在包括一个或多个反应容器的反应器系统中进行,其中使所述反应器系统适于配置为连续流、间歇式、半间歇式、多系统或其组合。

142. 根据权利要求 141 所述的方法,其中所述反应器系统进一步包括流化催化床、摇床、固定床、移动床或其组合中的一种或多种,其中使每种床适于被封装在反应容器中。

143. 根据权利要求 141 所述的方法,其在连续流反应器系统中于稳态平衡下进行。

144. 根据权利要求 141-143 中任一项所述的方法,其进一步包括 :

适于容纳所述水相重整催化剂的重整床、适于容纳所述脱氧催化剂的脱氧床、和适于容纳所述缩合催化剂的缩合床。

145. 根据权利要求 144 所述的方法,其中所述重整床和所述脱氧床以叠置的、并排的或平行的配置被定向,并且,其中所述重整床和所述脱氧床被封装在单个反应容器中。

146. 根据权利要求 144 所述的方法,其中所述重整床被封装在重整反应容器中,并且,其中所述脱氧床被封装在脱氧反应容器中。

147. 根据权利要求 145 所述的方法,其中所述重整床被封装在重整反应容器中,并且,其中所述脱氧床被封装在脱氧反应容器中。

148. 根据权利要求 146 或 147 所述的方法,其中所述缩合床被封装在缩合反应容器中。

149. 根据权利要求 145 所述的方法,其中所述单个反应容器进一步适于封装所述缩合床。

150. 根据权利要求 145 所述的方法,其中所述重整床、所述脱氧床和所述缩合床以叠置的、并排的或平行的配置被定向于所述单个反应容器中。

151. 根据权利要求 143 所述的方法,其中所述连续流反应器系统被定向以提供平流、直流或斜流。

152. 根据权利要求 144 所述的方法,其中所述脱氧床被封装在提供上流的脱氧反应容器中,并且,其中所述缩合床被封装在提供下流的缩合反应容器中。

153. 根据权利要求 1-4 或 112-115 中任一项所述的方法,其中每个催化反应均在稳态平衡下发生。

154. 根据权利要求 118 所述的方法,其中所述氢解温度在 $110^{\circ}C$ 至 $300^{\circ}C$ 的范围内。

155. 根据权利要求 118 所述的方法,其中所述 H_2 包括原位产生的 H_2 、外部 H_2 、循环 H_2 或其组合。

156. 根据权利要求 117 所述的方法,其中所述 H_2 包括原位产生的 H_2 、外部 H_2 、循环 H_2 或其组合。

157. 一种制备 C_{4+} 化合物的方法,其包括:

提供含有水和选自自由以下组成的组的成员的水溶液:糖、糠醛、羧酸、酮、呋喃、及其混合物;

在液相和 / 或汽相中使所述糖、糠醛、羧酸、酮、呋喃、或其混合物与 H_2 在氢化催化剂存在下、于氢化温度和氢化压力下发生催化反应以制备含有 $C_{1+}O_{1+}$ 氧化烃的氧化烃,

在所述液相和 / 或汽相中使水与所述氧化烃的一部分在水相重整催化剂存在下、于重整温度和重整压力下发生催化反应以制备原位产生的 H_2 ,

在所述液相和 / 或汽相中使所述氧化烃与所述原位产生的 H_2 在脱氧催化剂存在下、于脱氧温度和脱氧压力下发生催化反应以制备含有 $C_{1+}O_{1-3}$ 的含氧物,和,

在所述液相和 / 或汽相中使所述含氧物在缩合催化剂存在下、于缩合温度和缩合压力下发生催化反应以制备所述 C_{4+} 化合物,

其中所述氢化温度在 $80^{\circ}C$ 至 $250^{\circ}C$ 的范围内,且所述氢化压力在 100 至 2000psig 的范围内;并且

其中,当在所述液相中发生催化反应时,所述重整温度在 $80^{\circ}C$ 至 $400^{\circ}C$ 的范围内,且所述重整压力为 72-1300psig;当在所述汽相中发生催化反应时,所述重整温度在 $100^{\circ}C$ 至 $450^{\circ}C$ 的范围内,且所述重整压力为至少 0.1 大气压;并且

其中,当在所述液相中发生催化反应时,所述脱氧温度在 $80^{\circ}C$ 至 $300^{\circ}C$ 的范围内,且所述脱氧压力为 72-1300psig;当在所述汽相中发生催化反应时,所述脱氧温度在 $100^{\circ}C$ 至 $600^{\circ}C$ 的范围内,且所述脱氧压力为至少 0.1 大气压;并且

其中,当在所述液相中发生催化反应时,所述缩合温度在 $80^{\circ}C$ 至 $500^{\circ}C$ 的范围内,且所述缩合压力为 0-1200psig;当在所述汽相中发生催化反应时,所述缩合温度在 $80^{\circ}C$ 至 $500^{\circ}C$ 的范围内,且所述缩合压力为至少 0.1 大气压;并且

其中所述 C_{4+} 化合物包括选自自由以下组成的组的成员: C_{4+} 醇、 C_{4+} 酮、 C_{4+} 烷、 C_{4+} 烯、芳基、及其混合物。

158. 根据权利要求 157 所述的方法,其中所述 C_{4+} 烷是 C_{5+} 环烷。

159. 根据权利要求 157 所述的方法,其中所述 C_{4+} 烯是 C_{5+} 环烯。

160. 根据权利要求 157 所述的方法,其中所述芳基是稠合芳基。

161. 根据权利要求 157-160 中任一项所述的方法,其中所述 H_2 包括原位产生的 H_2 、外部 H_2 、循环 H_2 、或其组合。

162. 根据权利要求 157-160 中任一项所述的方法,其中所述氧化烃包括权利要求 7-14 所述的氧化烃中的任一种,所述含氧物包括权利要求 15-20 所述的含氧物中的任一种,所述 C_{4+} 化合物包括权利要求 21-39 所述的 C_{4+} 化合物中的任一种,所述氢化催化剂包括权利要求 105-107 所述的氢化催化剂中的任一种,所述水相重整催化剂包括权利要求 73-75 所述的水相重整催化剂中的任一种,所述缩合催化剂包括权利要求 40-64 所述的缩合催化剂中的任一种;并且,所述脱氧催化剂包括权利要求 65-71 所述的脱氧催化剂中的任一种。

163. 根据权利要求 157-160 中任一项所述的方法,其中所述氢化催化剂、所述水相重整催化剂、所述脱氧催化剂和所述缩合催化剂中的一种或多种在原子上是相同的。

164. 一种制备 C_{4+} 化合物的方法,其包括:

提供含有水和选自由以下组成的组的成员的水溶液:多元醇、糖、及其混合物;

在液相和/或汽相中使所述糖、多元醇、或其混合物与 H_2 在氢解催化剂存在下、于氢解温度和氢解压力下发生催化反应以制备含有 $C_{1+}O_{1+}$ 氧化烃的氧化烃,

在所述液相和/或汽相中使水与所述氧化烃的一部分在水相重整催化剂存在下、于重整温度和重整压力下发生催化反应以制备原位产生的 H_2 ,

在所述液相和/或汽相中使所述氧化烃与所述原位产生的 H_2 在脱氧催化剂存在下、于脱氧温度和脱氧压力下发生催化反应以制备含有 $C_{1+}O_{1-3}$ 的含氧化物,和,

在所述液相和/或汽相中使所述含氧化物在缩合催化剂存在下、于缩合温度和缩合压力下发生催化反应以制备所述 C_{4+} 化合物,

其中所述氢解温度是至少 $110^{\circ}C$,且所述氢解压力在 $10-2400\text{psig}$ 的范围内;并且

其中,当在所述液相中发生催化反应时,所述重整温度在 $80^{\circ}C$ 至 $400^{\circ}C$ 的范围内,且所述重整压力为 $72-1300\text{psig}$;当在所述汽相中发生催化反应时,所述重整温度在 $100^{\circ}C$ 至 $450^{\circ}C$ 的范围内,且所述重整压力为至少 0.1 大气压;并且

其中,当在所述液相中发生催化反应时,所述脱氧温度在 $80^{\circ}C$ 至 $300^{\circ}C$ 的范围内,且所述脱氧压力为 $72-1300\text{psig}$;当在所述汽相中发生催化反应时,所述脱氧温度在 $100^{\circ}C$ 至 $600^{\circ}C$ 的范围内,且所述脱氧压力为至少 0.1 大气压;并且

其中,当在所述液相中发生催化反应时,所述缩合温度在 $80^{\circ}C$ 至 $500^{\circ}C$ 的范围内,且所述缩合压力为 $0-1200\text{psig}$;当在所述汽相中发生催化反应时,所述缩合温度在 $80^{\circ}C$ 至 $500^{\circ}C$ 的范围内,且所述缩合压力为至少 0.1 大气压;并且

其中所述 C_{4+} 化合物包括选自由以下组成的组的成员: C_{4+} 醇、 C_{4+} 酮、 C_{4+} 烷、 C_{4+} 烯、芳基及其混合物。

165. 根据权利要求 164 所述的方法,其中所述糖选自由多糖、二糖和单糖组成的组。

166. 根据权利要求 164 所述的方法,其中所述多元醇是糖醇。

167. 根据权利要求 164 所述的方法,其中所述 C_{4+} 烷是 C_{5+} 环烷。

168. 根据权利要求 164 所述的方法,其中所述 C_{4+} 烯是 C_{5+} 环烯。

169. 根据权利要求 164 所述的方法,其中所述芳基是稠合芳基。

170. 根据权利要求 164-169 中任一项所述的方法,其中所述 H_2 选自由以下组成的组:原位产生的 H_2 、外部 H_2 、循环 H_2 及其组合。

171. 根据权利要求 164-169 中任一项所述的方法,其中所述氧化烃包括权利要求 7-14 所述的氧化烃中的任一种,所述含氧化物包括权利要求 15-20 所述的含氧化物中的任一种,所述 C_{4+} 化合物包括权利要求 21-39 所述的 C_{4+} 化合物中的任一种,所述氢解催化剂包括权利要求 99-102 所述的氢解催化剂中的任一种,所述水相重整催化剂包括权利要求 73-75 所述的水相重整催化剂中的任一种,所述缩合催化剂包括权利要求 40-64 所述的缩合催化剂中的任一种;并且,所述脱氧催化剂包括权利要求 65-71 所述的脱氧催化剂中的任一种。

172. 根据权利要求 164-169 中任一项所述的方法,其中所述氢解催化剂、所述水相重整催化剂、所述脱氧催化剂和所述缩合催化剂中的一种或多种在原子上是相同的。

173. 一种制备 C_{4+} 化合物的方法,其包括:

在含水液相和/或汽相中提供含有 $C_{1+}O_{1-3}$ 的含氧化物,和,

在所述液相和 / 或汽相中使所述含氧物在缩合催化剂存在下、于缩合温度和缩合压力下发生催化反应以制备所述 C_{4+} 化合物,

其中,当在所述液相中发生催化反应时,所述缩合温度在 80°C 至 500°C 的范围内,且所述缩合压力为 $0-1200\text{psig}$;当在所述汽相中发生催化反应时,所述缩合温度在 80°C 至 500°C 的范围内,且所述缩合压力为至少 0.1 大气压;并且

其中所述 C_{4+} 化合物包括选自由以下组成的组的成员: C_{4+} 醇、 C_{4+} 酮、 C_{4+} 烷、 C_{4+} 烯、芳基、及其混合物。

174. 根据权利要求 173 所述的方法,其中所述 C_{4+} 烷是 C_{5+} 环烷。

175. 根据权利要求 173 所述的方法,其中所述 C_{4+} 烯是 C_{5+} 环烯。

176. 根据权利要求 173 所述的方法,其中所述芳基是稠合芳基。

177. 根据权利要求 173-176 中任一项所述的方法,其中所述含氧物包括权利要求 15-20 所述的含氧物中的任一种,所述 C_{4+} 化合物包括权利要求 21-39 所述的 C_{4+} 化合物中的任一种,所述缩合催化剂包括权利要求 40-64 所述的缩合催化剂中的任一种;并且,所述脱氧催化剂包括权利要求 65-71 所述的脱氧催化剂中的任一种。

178. 一种组合物,其包括通过权利要求 1-177 所述的方法中的任一种制备的一种或多种 C_{4+} 化合物。

179. 根据权利要求 178 所述的组合物,其中所述组合物包括选自以下的组的成员:苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、 C_9 芳族化合物、其异构体及其混合物。

由氧化烃合成液体燃料和化学品

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于 2007 年 11 月 5 日提交的美国临时申请第 60/985,475 号、于 2007 年 11 月 5 日提交的美国临时申请第 60/985,500 号和于 2007 年 3 月 8 日提交的美国临时申请第 60/905,703 号的权益。

[0003] 于 2007 年 5 月 7 日提交的共同拥有的美国非临时申请第 11/800,671 号公开了相关的主题内容。

[0004] 均于 2007 年 12 月 20 日提交的共同拥有的美国非临时申请第 11/961,280 号以及 PCT/US07/88417 公开了相关的主题内容。

[0005] 技术领域

[0006] 本发明涉及 C₄₊ 化合物及其制备方法。

[0007] 背景

[0008] 开发从不同于化石燃料的资源提供能量的新技术已得到大量的关注。生物质是显示出作为化石燃料代用品的希望的资源。与化石燃料相反,生物质还是可再生的。

[0009] 一种生物质是植物生物质。由于在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。植物细胞壁分为两部分,初生细胞壁和次生细胞壁。初生细胞壁提供用于扩展细胞的结构并且主要由三种主要的多糖(纤维素、果胶和半纤维素)和一组糖蛋白组成。在细胞完成生长以后产生的次生胞壁也包含多糖并且通过与半纤维素共价交联的聚合的木质素而被加强。半纤维素和果胶通常是丰富的,但纤维素是主要的多糖和最丰富的碳水化合物源。

[0010] 大部分运输工具,不管是船、列车、飞机和汽车,需要由内燃机和 / 或推进发动机提供的高功率密度。这些发动机需要完全燃烧燃料,所述完全燃烧燃料通常是液体形式,或者到更小范围,是压缩气体。液体燃料由于它们的高能量密度及它们被泵送的能力而更便携,所述被泵送的能力使操作更简单。这就是为什么大部分燃料是液体的原因。

[0011] 目前,生物质提供用于液体运输燃料的唯一的可再生的代用品。不同于核应用和风应用,并对于大部分太阳能资源,生物质能够被转化为液体形式。不幸的是,在开发用于产生液体生物燃料的新技术中的进展是缓慢的,对于适合目前的基础设施的液体燃料产品来说尤其如此。虽然能够从诸如乙醇、甲醇、生物柴油、F-T 柴油 (Fischer-Tropsch diesel) 和诸如氢气和甲烷的气体燃料的生物质资源来生产多种燃料,但是这些燃料需要适于它们的特点的新的分布技术 (distribution technology) 和 / 或燃烧技术。这些燃料的生产还倾向于昂贵并且提出了关于它们的净碳节约 (net carbonsaving) 的问题。

[0012] 例如,乙醇是通过将来自生物质的碳水化合物转化为糖、然后所述糖在与酿造啤酒类似的发酵工艺中被转化为乙醇而制成。乙醇是现今最广泛使用的生物燃料,基于诸如谷物的淀粉作物,目前的产量为每年 43 亿加仑。然而,相对于生产它所需的能量的量,乙醇在其作为燃料的能量值方面具有实质的缺陷。通过发酵生产的乙醇含有大量水,在水 / 醇发酵产物中通常仅包含约 5% 体积比的乙醇。这种水的去除是高耗能的,并且经常需要使用天然气作为热源。乙醇还具有比汽油少的能含量,这意味着行进相同的距离需要更多的燃

料。乙醇对燃料系统是非常有腐蚀性的并且不能在石油管路中运输。因此,乙醇在液体罐车中沿公路运输,这增加其总成本和能量消耗。当考虑由农用设备、耕作、种植、肥料、杀虫剂、除草剂、基于石油的杀菌剂、灌溉系统、收割、运输至加工厂、发酵、蒸馏、干燥、运输至燃料终端 (fuel terminal) 和零售泵 (retail pump) 消耗的总能量以及较低的乙醇燃料能含量时,附加和传递到消费者的净能含量值很小。

[0013] 生物柴油是另一种潜在能源。生物柴油可由植物油、动物脂肪、废植物油、微藻油 (microalgae oil) 或回收餐馆水油 (recycled restaurant grease) 制成,并且通过以下的工艺生产:其中有机物衍生的油 (organically derived oil) 与醇 (乙醇或甲醇) 在催化剂存在下化合以形成乙酯或甲酯。然后,该生物质衍生的乙酯或甲酯可与常规的柴油机燃料混合或用作纯燃料 (neat fuel) (100% 生物柴油)。制造生物柴油也是昂贵的,并且在其使用和燃烧中也造成多种问题。例如,生物柴油不适合在较低温度使用并且在低温下需要特别的处理以避免凝胶化。生物柴油还倾向于提供较高的氧化氮排放,并且不能在石油管路中运输。

[0014] 生物质还能被气化以制备主要由氢气和一氧化碳组成的合成气体 (synthesis gas), 也称为合成气 (syngas) 或生物合成气 (biosyngas)。现今制备的合成气直接用于产生热和功率,但几种类型的生物燃料可衍生自合成气。氢气可以从合成气重新获得,或者可以被可催化地转化为甲醇。气体还可以穿过生物反应器以制备乙醇或使用费-托合成催化剂转化为具有与柴油机燃料类似的性质的液流,被称为 F-T 柴油。这些工艺是昂贵的并且产生不易于在目前的运输技术中吸收的燃料。由于其在目前的燃料工业中的熟识,能够使用催化剂技术转化生物质的工艺将是特别有利的。

[0015] 发明概述

[0016] 本发明的一方面是制备 C_{4+} 化合物的方法,所述方法包括以下步骤或过程:在含水液相和 / 或汽相中提供水和含有 $C_{1+}O_{1+}$ 烃的水溶性的氧化烃 (oxygenated hydrocarbon), 提供 H_2 , 在液相和 / 或汽相中使氧化烃与 H_2 在脱氧催化剂存在下、于脱氧温度和脱氧压力下发生催化反应以制备在反应流中含有 $C_{1+}O_{1-3}$ 烃的含氧化物 (oxygenate), 和,在液相和 / 或汽相中使含氧化物在缩合催化剂存在下、于缩合温度和缩合压力下发生催化反应以制备 C_{4+} 化合物,其中 C_{4+} 化合物包括 C_{4+} 醇、 C_{4+} 酮、 C_{4+} 烷、 C_{4+} 烯、 C_{5+} 环烷、 C_{5+} 环烯、芳基、稠合芳基或其混合物。

[0017] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的一个示例性实施方案中, H_2 包括原位产生的 H_2 、外部 H_2 、循环 H_2 或其组合。

[0018] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中, H_2 包括原位产生的 H_2 , 该原位产生的 H_2 通过以下过程产生:在液相和 / 或汽相中使水和氧化烃的一部分在水相重整催化剂存在下、于重整温度和重整压力下发生催化反应以制备原位产生的 H_2 。

[0019] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,氧化烃包括多糖、二糖、单糖、纤维素衍生物、木质素衍生物、半纤维素、糖、糖醇或其混合物。

[0020] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,氧化烃包括 $C_{1-12}O_{1-11}$ 烃。

[0021] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,氧化烃包括 $C_{1-6}O_{1-6}$ 烃。

[0022] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中, $C_{1-12}O_{1-11}$ 烃包括糖醇、醛醇、纤维素衍生物、木质纤维素衍生物、葡萄糖、果糖、蔗糖、麦芽糖、乳糖、甘露糖、木糖、阿糖

醇、赤藓醇、甘油、异麦芽糖 (isomalt)、乳糖醇、马利醇、甘露糖醇、山梨醇、木糖醇或其混合物。

[0023] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,氧化烃还包括循环的 $C_{1+}O_{1+}$ 烃。

[0024] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,含氧物包括醇、酮、醛、呋喃、二醇、三醇、羟基羧酸、羧酸或其混合物。

[0025] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,含氧物包括甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、丁醇、戊醇、己醇、环戊醇、环己醇、2-甲基环戊醇、羟基酮、环酮、丙酮 (acetone)、丙酮 (propanone)、丁酮、戊酮、己酮、2-甲基-环戊酮、1,2-亚乙基二醇、1,3-丙二醇、丙二醇 (propyleneglycol)、丁二醇、戊二醇、己二醇、甲基乙二醛、丁二酮、戊二酮、己二酮 (diketohexane)、羟基醛、乙醛、丙醛、丁醛、戊醛、己醛、甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、乳酸、甘油、呋喃、四氢呋喃、二氢呋喃、2-呋喃甲醇、2-甲基-四氢呋喃、2,5-二甲基-四氢呋喃、2-乙基-四氢呋喃、2-甲基呋喃、2,5-二甲基呋喃、2-乙基呋喃、羟基甲基糠醛、3-羟基四氢呋喃、四氢-3-呋喃醇 (tetrahydro-3-furanol)、5-羟甲基-2(5H)-呋喃酮、二氢-5-(羟甲基)-2(3H)-呋喃酮、四氢-2-糠酸、二氢-5-(羟甲基)-2(3H)-呋喃酮、四氢糠醇、1-(2-呋喃基)乙醇、和羟甲基四氢糠醛、其异构体或其混合物。

[0026] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,含氧物进一步包括循环的 $C_{1+}O_{1-3}$ 烃。

[0027] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中, C_{4+} 烷包括支链或直链 C_{4-30} 烷。

[0028] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中, C_{4+} 烷包括支链或直链烷,例如 C_{4-9} 、 C_{7-14} 、 C_{12-24} 及其混合物。

[0029] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中, C_{4+} 烯包括支链或直链 C_{4-30} 烯。

[0030] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中, C_{4+} 烯包括支链或直链烯,例如 C_{4-9} 、 C_{7-14} 、 C_{12-24} 及其混合物。

[0031] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中, C_{5+} 环烷包括单取代的或多取代的 C_{5+} 环烷,并且,至少一个取代基包括支链的 C_{3+} 烷基、直链的 C_{1+} 烷基、支链的 C_{3+} 亚烷基、直链的 C_{1+} 亚烷基、苯基、或其组合。

[0032] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,单取代的或多取代的 C_{5+} 环烷是用支链的 C_{3-12} 烷基、直链的 C_{1-12} 烷基、支链的 C_{3-12} 亚烷基、直链的 C_{1-12} 亚烷基、苯基、或其组合取代的。

[0033] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,取代基是支链的 C_{3-4} 烷基、直链的 C_{1-4} 烷基、支链的 C_{3-4} 亚烷基、直链的 C_{1-4} 亚烷基、苯基、或其组合。

[0034] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中, C_{5+} 环烯包括单取代的或多取代的 C_{5+} 环烯,并且,至少一个取代基是支链的 C_{3+} 烷基、直链的 C_{1+} 烷基、支链的 C_{3+} 亚烷基、直链的 C_{2+} 亚烷基、苯基、或其组合。

[0035] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,单取代的或多取代的 C_{5+} 环烯是用支链的 C_{3-12} 烷基、直链的 C_{1-12} 烷基、支链的 C_{3-12} 亚烷基、直链的 C_{2-12} 亚烷基、苯基、或

其组合取代的。

[0036] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,取代基是 C_{3-4} 烷基、直链的 C_{1-4} 烷基、支链的 C_{3-4} 亚烷基、直链的 C_{2-4} 亚烷基、苯基、或其组合。

[0037] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,芳基包括未取代的芳基。

[0038] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,芳基包括单取代的或多取代的芳基,并且至少一个取代基是支链的 C_{3+} 烷基、直链的 C_{1+} 烷基、支链的 C_{3+} 亚烷基、直链的 C_{2+} 亚烷基、苯基、或其组合。

[0039] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,取代基是支链的 C_{3-12} 烷基、直链的 C_{1-12} 烷基、支链的 C_{3-12} 亚烷基、直链的 C_{2-12} 亚烷基、苯基、或其组合。

[0040] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,取代基是支链的 C_{3-4} 烷基、直链的 C_{1-4} 烷基、支链的 C_{3-4} 亚烷基、直链的 C_{2-4} 亚烷基、苯基、或其组合。

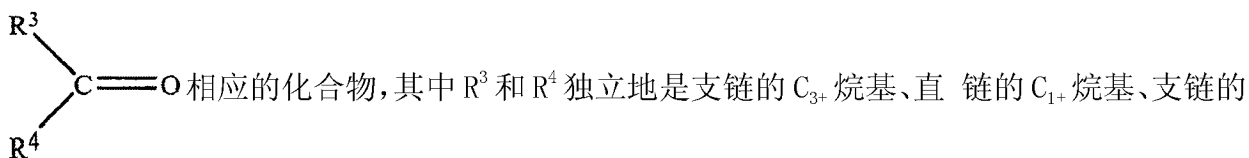
[0041] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,稠合芳基包括未取代的稠合芳基。

[0042] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,稠合芳基包括单取代的或多取代的稠合芳基,并且至少一个取代基是支链的 C_{3+} 烷基、直链的 C_{1+} 烷基、支链的 C_{3+} 亚烷基、直链的 C_{2+} 亚烷基、苯基、或其组合。

[0043] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,取代基是支链的 C_{3-4} 烷基、直链的 C_{1-4} 烷基、支链的 C_{3-4} 亚烷基、直链的 C_{2-4} 亚烷基、苯基、或其组合。

[0044] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中, C_{4+} 醇包括与式 R^1-OH 相应的化合物,其中 R^1 是支链的 C_{4+} 烷基、直链的 C_{4+} 烷基、支链的 C_{4+} 亚烷基、直链的 C_{4+} 亚烷基、取代的 C_{5+} 环烷基、未取代的 C_{5+} 环烷基、取代的 C_{5+} 环烯基、未取代的 C_{5+} 环烯基、芳基、苯基、或其组合。

[0045] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中, C_{4+} 酮包括与式



C_{3+} 亚烷基、直链的 C_{2+} 亚烷基、取代的 C_{5+} 环烷基、未取代的 C_{5+} 环烷基、取代的 C_{5+} 环烯基、未取代的 C_{5+} 环烯基、芳基、苯基、或其组合。

[0046] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,缩合催化剂包括酸催化剂、碱催化剂或酸碱催化剂。

[0047] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,缩合催化剂包括碳化物、氮化物、氧化锆、氧化铝、二氧化硅、硅铝酸盐、磷酸盐、沸石、氧化钛、氧化锌、氧化钒、二氧化铈、氧化镧、氧化钇、氧化钆、氧化镁、氧化钡、氧化钙、氢氧化物、杂多酸、无机酸、酸改性树脂、碱改性树脂、或其组合。

[0048] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,缩合催化剂进一步包括酸催化剂、碱催化剂和酸碱催化剂。

[0049] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,缩合催化剂进一步包括改性剂,例如 Ce、La、Y、Sc、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、P、B、Bi、或其组合。

[0050] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,缩合催化剂进一步包括金

属,例如 Cu、Ag、Au、Pt、Ni、Fe、Co、Ru、Zn、Cd、Ga、In、Rh、Pd、Ir、Re、Mn、Cr、Mo、W、Sn、Os、其合金、或其组合。

[0051] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,酸催化剂包括酸性氧化铝、磷酸铝、磷酸硅铝 (silica-alumina phosphate)、无定形硅铝、硅铝酸盐、氧化锆、硫酸化氧化锆、钨酸化氧化锆 (tungstated zirconia)、碳化钨、碳化钼、二氧化钛、硫酸化碳 (sulfated carbon)、磷酸化碳 (phosphated carbon)、磷酸化二氧化硅、磷酸化氧化铝、酸性树脂、杂多酸、无机酸、或其组合。

[0052] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,酸催化剂进一步包括改性剂,例如 Ce、Y、Sc、La、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、P、B、Bi、或其组合。

[0053] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,酸催化剂进一步包括以下中的任一个的氧化物:Ti、Zr、V、Nb、Ta、Mo、Cr、W、Mn、Re、Al、Ga、In、Fe、Co、Ir、Ni、Si、Cu、Zn、Sn、Cd、P、或其组合。

[0054] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,酸催化剂进一步包括金属,例如 Cu、Ag、Au、Pt、Ni、Fe、Co、Ru、Zn、Cd、Ga、In、Rh、Pd、Ir、Re、Mn、Cr、Mo、W、Sn、Os、其合金、或其组合。

[0055] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,酸催化剂包括硅酸铝沸石。

[0056] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,酸催化剂进一步包括改性剂,例如 Ga、In、Zn、Fe、Mo、Ag、Au、Ni、P、Sc、Y、Ta、镧系元素、或其组合。

[0057] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,酸催化剂进一步包括金属,例如 Cu、Ag、Au、Pt、Ni、Fe、Co、Ru、Zn、Cd、Ga、In、Rh、Pd、Ir、Re、Mn、Cr、Mo、W、Sn、Os、其合金、或其组合。

[0058] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,酸催化剂包括双官能五硅环沸石含环的硅酸铝沸石 (bifunctional pentasil ring-containing aluminosilicate zeolite)。

[0059] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,酸催化剂进一步包括改性剂,例如 Ga、In、Zn、Fe、Mo、Ag、Au、Ni、P、Sc、Y、Ta、镧系元素、及其组合。

[0060] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,酸催化剂进一步包括金属,例如 Cu、Ag、Au、Pt、Ni、Fe、Co、Ru、Zn、Cd、Ga、In、Rh、Pd、Ir、Re、Mn、Cr、Mo、W、Sn、Os、其合金、或其组合。

[0061] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,碱催化剂包括水滑石、铝酸锌、磷酸盐、Li、Na、K、Cs、B、Rb、Mg、Ca、Sr、Si、Ba、Al、Ce、La、Sc、Y、Zr、Ti、Zn、其合金、或其组合。

[0062] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,碱催化剂进一步包括以下中的任一个的氧化物:Ti、Zr、V、Nb、Ta、Mo、Cr、W、Mn、Re、Al、Ga、In、Fe、Co、Mg、Ni、Si、Cu、Zn、Sn、Cd、P、或其组合。

[0063] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,碱催化剂进一步包括金属,例如 Cu、Ag、Au、Pt、Ni、Fe、Co、Ru、Zn、Cd、Ga、In、Rh、Pd、Ir、Re、Mn、Cr、Mo、W、Sn、Os、其合金、或其组合。

[0064] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,碱催化剂包括以下金属的

金属氧化物 :Cu、Ni、Zn、V、Zr、或其组合。

[0065] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,碱催化剂包括铝酸锌和诸如 Pd、Pt、Ni、Cu 或其组合的金属。

[0066] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,酸碱催化剂包括水滑石、铝酸锌、磷酸盐、Li、Na、K、Cs、B、Rb、Mg、Ca、Sr、Si、Ba、Al、Ce、La、Sc、Y、Zr、Ti、Zn、Cr、其合金、或其组合。

[0067] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,酸碱催化剂进一步包括以下中的任一个的氧化物 :Ti、Zr、V、Nb、Ta、Mo、Cr、W、Mn、Re、Al、Ga、In、Fe、Co、Ir、Ni、Si、Cu、Zn、Sn、Cd、P、或其组合。

[0068] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,酸碱催化剂进一步包括金属,例如 Cu、Ag、Au、Pt、Ni、Fe、Co、Ru、Zn、Cd、Ga、In、Rh、Pd、Ir、Re、Mn、Cr、Mo、W、Sn、Os、其合金、或其组合。

[0069] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,酸碱催化剂包括二元氧化物,例如 MgO 与 Al_2O_3 的组合、MgO 与 ZrO_2 的组合、或 ZnO 与 Al_2O_3 的组合。

[0070] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,酸碱催化剂进一步包括金属,例如 Cu、Pt、Pd、Ni、或其组合。

[0071] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,脱氧催化剂包括载体和 Re、Cu、Fe、Ru、Ir、Co、Rh、Pt、Pd、Ni、W、Os、Mo、Ag、Au、其合金、或其组合。

[0072] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,脱氧催化剂进一步包括 Mn、Cr、Mo、W、V、Nb、Ta、Ti、Zr、Y、La、Sc、Zn、Cd、Ag、Au、Sn、Ge、P、Al、Ga、In、Tl、或其组合。

[0073] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,载体包括氮化物、碳、二氧化硅、氧化铝、氧化锆、二氧化钛、氧化钒、铈土、氮化硼、杂多酸、硅藻土、羟基磷灰石、氧化锌、氧化铬、或其混合物。

[0074] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,载体包括过氧化氢处理的碳。

[0075] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,载体通过用诸如硅烷、碱性化合物、碱土化合物和 / 或镧系元素的改性剂处理该载体而改性。

[0076] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,载体包括碳纳米管、碳富勒烯和 / 或沸石。

[0077] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,脱氧催化剂和缩合催化剂在原子上是相同的 (atomically identical)。

[0078] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,水相重整催化剂包括载体和 Fe、Ru、Os、Ir、Co、Rh、Pt、Pd、Ni、其合金、或其组合。

[0079] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,水相重整催化剂进一步包括 Cu、B、Mn、Re、Cr、Mo、Bi、W、V、Nb、Ta、Ti、Zr、Y、La、Sc、Zn、Cd、Ag、Au、Sn、Ge、P、Al、Ga、In、Tl、其合金、或其组合。

[0080] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,载体包括以上载体中的任一种。

[0081] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,水相重整催化剂、脱氧催化

剂和缩合催化剂中的一种或多种在原子上是相同的。

[0082] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,水相重整催化剂和脱氧催化剂包括与以下成合金或混合的 Pt :Ni、Ru、Cu、Fe、Rh、Re、其合金、或其组合。

[0083] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,水相重整催化剂和脱氧催化剂包括与以下成合金或混合的 Ru :Ge、Bi、B、Ni、Sn、Cu、Fe、Rh、Pt、其合金、或其组合。

[0084] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,水相重整催化剂包括与以下成合金或混合的 Ni :Sn、Ge、Bi、B、Cu、Re、Ru、Fe、其合金、或其组合。

[0085] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,重整温度在约 100°C 至约 450°C 的范围内,并且,重整压力是其中水和氧化烃为气态的压力。

[0086] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,重整温度在约 100°C 至约 300°C 的范围内,并且,重整压力是其中水和氧化烃为气态的压力。

[0087] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,重整温度在约 80°C 至 400°C 的范围内,并且,重整压力是其中水和氧化烃为液态的压力。

[0088] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,脱氧温度在约 100°C 至 600°C 的范围内,并且,脱氧压力为至少 0.1 大气压。

[0089] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,脱氧温度在约 80°C 至约 300°C 的范围内,并且,脱氧压力是其中水和氧化烃为液态的压力。

[0090] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,脱氧温度在约 200°C 至约 280°C 的范围内,并且,脱氧压力是其中水和氧化烃为液态的压力。

[0091] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,脱氧温度在约 100°C 至 600°C 的范围内,并且,脱氧压力是其中水和氧化烃为气态的压力。

[0092] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,脱氧温度在约 200°C 至 280°C 的范围内,并且,脱氧压力是其中水和氧化烃为气态的压力。

[0093] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,重整温度和脱氧温度在约 100°C 至 450°C 的范围内,并且,重整压力和脱氧压力在约 72psig 至 1300psig 的范围内。

[0094] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,重整温度和脱氧温度在约 120°C 至 300°C 的范围内,并且,重整压力和脱氧压力在约 72psig 至 1200psig 的范围内。

[0095] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,重整温度和脱氧温度在约 200°C 至 280°C 的范围内,并且,重整压力和脱氧压力在约 200psig 至 725psig 的范围内。

[0096] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,缩合温度在约 80°C 至 500°C 的范围内,并且,缩合压力在约 0psig 至 1200psig 的范围内。

[0097] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,缩合温度在约 125°C 至 450°C 的范围内,并且,缩合压力为至少 0.1 大气压。

[0098] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,缩合温度在约 125°C 至 250°C 的范围内,并且,缩合压力在约 0psig 至 700psig 的范围内。

[0099] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,缩合温度在约 250°C 至 425°C 的范围内。

[0100] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,反应流进一步包括水,并且,所述方法进一步包括以下的步骤或过程:在缩合催化剂存在下使含氧物反应前,使反应

流脱水。

[0101] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,使氧化烃与 H_2 在脱氧催化剂存在下发生催化反应的所述步骤是在不显著有效量的外部 H_2 存在下进行的。

[0102] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,在氧化烃中的全部氧原子与在外部 H_2 中的全部氢原子的摩尔比小于 1 : 1。

[0103] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,所述方法进一步包括以下的步骤或过程:在液相和 / 或汽相中使糖、糖醇或多元醇与 H_2 在氢解催化剂存在下、于氢解温度和氢解压力下发生催化反应以制备氧化烃。

[0104] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,氢解温度为至少 $110^{\circ}C$, 并且,氢解压力在约 10psig 至 2400psig 的范围内。

[0105] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,氢解温度在约 $110^{\circ}C$ 至 $300^{\circ}C$ 的范围内。

[0106] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,氢解催化剂包括磷酸盐、Cr、Mo、W、Re、Mn、Cu、Cd、Fe、Ru、Os、Ir、Co、Rh、Pt、Pd、Ni、其合金、或其组合。

[0107] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,氢解催化剂进一步包括 Au、Ag、Zn、Sn、Bi、B、Cr、Mn、O、其合金、及其组合。

[0108] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,氢解催化剂进一步包括碱土金属氧化物。

[0109] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,氢解催化剂进一步包括以上载体中的任一种。

[0110] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中, H_2 包括原位产生的 H_2 、外部 H_2 、循环 H_2 或其组合。

[0111] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,所述方法进一步包括以下的步骤或过程:在液相和 / 或汽相中使糖、糠醛、羧酸、酮或呋喃与 H_2 在氢化催化剂存在下、于氢化温度和氢化压力下发生催化反应以制备氧化烃。

[0112] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,氢化温度在约 $80^{\circ}C$ 至 $250^{\circ}C$ 的范围内,并且,氢化压力在约 100psig 至 2000psig 的范围内。

[0113] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,氢化催化剂包括载体和 Fe、Ru、Os、Ir、Co、Rh、Pt、Pd、Ni、Re、Cu、其合金、或其组合。

[0114] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,氢化催化剂进一步包括 Ag、Au、Cr、Zn、Mn、Sn、Bi、Mo、W、B、P、其合金、或其组合。

[0115] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,氢化催化剂进一步包括以上载体中的任一种。

[0116] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中, H_2 包括原位产生的 H_2 、外部 H_2 、循环 H_2 、或其组合。

[0117] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,所述方法进一步包括,在液相和 / 或汽相中使 C_{4+} 化合物在整理催化剂 (finishing catalyst) 存在下、于整理温度 (finishing temperature) 和整理压力 (finishing pressure) 下发生催化反应,其中整理催化剂包括载体和 Cu、Ni、Fe、Co、Ru、Pd、Rh、Pt、Ir、Os、其合金、或其组合。

[0118] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,整理催化剂进一步包括改性剂,例如 Au、Ag、Cr、Zn、Mn、Sn、Cu、Cr、Bi、其合金、及其组合。

[0119] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,载体是以上载体中的任一种。

[0120] 本发明的另一方面是制备 C_{4+} 化合物的方法,所述方法包括以下步骤或过程:在含水液相和/或汽相中提供水和含有 $C_{1+}O_{1+}$ 烃的水溶性的氧化烃,在液相和/或汽相中使水与氧化烃的一部分在水相重整催化剂存在下、于重整温度和重整压力下发生催化反应以制备原位产生的 H_2 ,在液相和/或汽相中使氧化烃与原位产生的 H_2 在脱氧催化剂存在下、于脱氧温度和脱氧压力下发生催化反应以制备在反应流中含有 $C_{1+}O_{1-3}$ 烃的含氧化物,和,在液相和/或汽相中使含氧化物在缩合催化剂存在下、于缩合温度和缩合压力下发生催化反应以制备 C_{4+} 化合物,其中 C_{4+} 化合物包括 C_{4+} 醇、 C_{4+} 酮、 C_{4+} 烷、 C_{4+} 烯、 C_{5+} 环烷、 C_{5+} 环烯、芳基、稠合芳基或其混合物。

[0121] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的一个示例性实施方案中,所述方法进一步包括以下步骤或过程:提供补充的 H_2 ,和,在脱氧催化剂存在下使氧化烃的一部分与补充的 H_2 发生催化反应以制备含氧化物。

[0122] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,所述方法进一步包括以下步骤或过程:在液相和/或汽相中使糖、糠醛、羧酸、酮或呋喃与 H_2 在氢化催化剂存在下、于氢化温度和氢化压力下发生催化反应以制备氧化烃。

[0123] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,所述方法进一步包括以下步骤或过程:在液相和/或汽相中使糖、糖醇或多元醇与 H_2 在氢解催化剂存在下、于氢解温度和氢解压力下发生催化反应以制备氧化烃。

[0124] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,水溶性的氧化烃包括以上氧化烃中的任一种。

[0125] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,含氧化物包括以上含氧化物中的任一种。

[0126] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中, C_{4+} 化合物包括以上 C_{4+} 化合物中的任一种。

[0127] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,缩合催化剂包括以上缩合催化剂中的任一种。

[0128] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,脱氧催化剂包括以上脱氧催化剂中的任一种。

[0129] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,水相重整催化剂包括以上水相重整催化剂中的任一种。

[0130] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,脱氧催化剂、水相重整催化剂和缩合催化剂中的一种或多种在原子上是相同的。

[0131] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,水相重整催化剂和脱氧催化剂包括与以下成合金或混合的 Pt :Ni、Ru、Cu、Fe、Rh、Re、其合金、或其组合。

[0132] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,水相重整催化剂和脱氧催化剂包括与以下成合金或混合的 Ru :Ni、Sn、Cu、Fe、Rh、Pt、其合金、或其组合。

[0133] 在制备 C₄₊ 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,水相重整催化剂包括与以下成合金或混合的 Ni、Cu、Re、Ru、Fe、其合金、或其组合。

[0134] 在制备 C₄₊ 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,氢化催化剂包括以上氢化催化剂中的任一种。

[0135] 在制备 C₄₊ 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,氢解催化剂包括以上氢解催化剂中的任一种。

[0136] 在制备 C₄₊ 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,重整温度在约 100°C 至约 450°C 的范围内,并且,重整压力是其中水和氧化烃为气态的压力。

[0137] 在制备 C₄₊ 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,重整温度在约 80°C 至 400°C 的范围内,并且,重整压力是其中水和氧化烃为液态的压力。

[0138] 在制备 C₄₊ 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,脱氧温度在约 100°C 至 600°C 的范围内,并且,脱氧压力为至少 0.1 大气压。

[0139] 在制备 C₄₊ 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,重整温度和脱氧温度在约 100°C 至 450°C 的范围内,并且,重整压力和脱氧压力在约 72psig 至 1300psig 的范围内。

[0140] 在制备 C₄₊ 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,缩合温度在约 80°C 至 500°C 的范围内,并且,缩合压力为至少 0.1 大气压。

[0141] 在制备 C₄₊ 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,反应流进一步包括水,并且,所述方法进一步包括以下步骤或过程:在缩合催化剂存在下使含氧化物反应前,使反应流脱水。

[0142] 在制备 C₄₊ 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,使氧化烃与原位产生的 H₂ 在脱氧催化剂存在下发生催化反应的所述步骤是在不显著有效量的外部 H₂ 存在下进行的。

[0143] 在制备 C₄₊ 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,在氧化烃中的全部氧原子与在外部 H₂ 中的全部氢原子的摩尔比小于 1 : 1。

[0144] 在制备 C₄₊ 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,所述方法进一步包括在液相和 / 或汽相中使 C₄₊ 化合物在重整催化剂存在下、于重整温度和重整压力下发生催化反应,其中重整催化剂包括载体和 Cu、Ni、Fe、Co、Ru、Pd、Rh、Pt、Ir、Os、其合金、或其组合。

[0145] 在制备 C₄₊ 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,重整催化剂进一步包括改性剂,例如 Au、Ag、Cr、Zn、Mn、Sn、Cu、Cr、Bi、其合金、或其组合。

[0146] 在制备 C₄₊ 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,载体包括以上载体中的任一种。

[0147] 在制备 C₄₊ 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,所述方法在包括一个或多个反应容器 (reactor vessel) 的反应器系统中进行,其中使所述反应器系统适于配置为连续流、间歇式、半间歇式、多系统或其组合。

[0148] 在制备 C₄₊ 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,反应器系统进一步包括流化催化床、摇床、固定床、移动床或其组合中的一种或多种,其中使每种床适于被封装在反应容器中。

[0149] 在制备 C₄₊ 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,所述方法是在连续流反应器系统中于稳态平衡 (steady-state equilibrium) 下进行的。

[0150] 在制备 C₄₊ 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,反应器系统进一步包括

适于容纳水相重整催化剂的重整床 (reforming bed)、适于容纳脱氧催化剂的脱氧床 (deoxygenation bed)、和适于容纳缩合催化剂的缩合床 (condensation bed)。

[0151] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,重整床和脱氧床以叠置的、并排的或平行的配置被定向,并且,重整床和脱氧床被封装在单个反应容器中。

[0152] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,重整床被封装在重整反应容器中,并且,脱氧床被封装在脱氧反应容器中。

[0153] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,缩合床被封装在缩合反应容器中。

[0154] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,使单个反应容器进一步适于封装缩合床。

[0155] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,重整床、脱氧床和缩合床以叠置的、并排的或平行的配置被定向于单个反应容器中。

[0156] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,定向连续流反应器系统以提供平流、直流或斜流。

[0157] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,脱氧床被封装在提供上流的脱氧反应容器中,并且,缩合床被封装在提供下流的缩合反应器中。

[0158] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,每个催化反应均在稳态平衡下发生。

[0159] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,氢解温度在约 110°C 至 300°C 的范围内。

[0160] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中, H_2 包括原位产生的 H_2 、外部 H_2 或循环 H_2 。

[0161] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,氢化温度在约 80°C 至 250°C 的范围内,并且,氢化压力在约 100psig 至 2000psig 的范围内。

[0162] 本发明的另一方面是制备 C_{4+} 化合物的方法,所述方法包括以下过程或步骤:提供含有水和糖、糠醛、羧酸、酮、呋喃、或其组合的水溶液;在液相和/或汽相中使所述糖、糠醛、羧酸、酮、呋喃、或组合与 H_2 在氢化催化剂存在下、于氢化温度和氢化压力下发生催化反应以制备含有 $C_{1+}O_{1+}$ 烃的氧化烃,在液相和/或汽相中使水与氧化烃的一部分在水相重整催化剂存在下、于重整温度和重整压力下发生催化反应以制备原位产生的 H_2 ,在液相和/或汽相中使氧化烃与原位产生的 H_2 在脱氧催化剂存在下、于脱氧温度和脱氧压力下发生催化反应以制备含有 $C_{1+}O_{1-3}$ 烃的含氧化物,和,在液相和/或汽相中使含氧化物在缩合催化剂存在下、于缩合温度和缩合压力下发生催化反应以制备 C_{4+} 化合物,其中 C_{4+} 化合物包括 C_{4+} 醇、 C_{4+} 酮、 C_{4+} 烷、 C_{4+} 烯、 C_{5+} 环烷、 C_{5+} 环烯、芳基、稠合芳基或其混合物。

[0163] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的一个示例性实施方案中, H_2 包括原位产生的 H_2 、外部 H_2 、循环 H_2 或其组合。

[0164] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,氧化烃包括以上氧化烃中的任一种,含氧化物包括以上含氧化物中的任一种, C_{4+} 化合物包括以上 C_{4+} 化合物中的任一种,氢化催化剂包括以上氢化催化剂中的任一种,水相重整催化剂包括以上水相重整催化剂中的任一种,缩合催化剂包括以上缩合催化剂中的任一种,并且,脱氧催化剂包括以上脱氧催

化剂中的任一种。

[0165] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,氢化催化剂、水相重整催化剂、脱氧催化剂和缩合催化剂中的一种或多种在原子上是相同的。

[0166] 本发明的另一方面是制备 C_{4+} 化合物的方法,所述方法包括以下过程或步骤:提供含有水和多糖、二糖、单糖、多元醇、糖、糖醇、或其组合的水溶液;在液相和/或汽相中使糖、糖醇、多糖、二糖、单糖、多元醇、或组合与 H_2 在氢解催化剂存在下、于氢解温度和氢解压力下发生催化反应以制备含有 $C_{1+}O_{1+}$ 烃的氧化烃,在液相和/或汽相中使水与氧化烃的一部分在水相重整催化剂存在下、于重整温度和重整压力下发生催化反应以制备原位产生的 H_2 ,在液相和/或汽相中使氧化烃与原位产生的 H_2 在脱氧催化剂存在下、于脱氧温度和脱氧压力下发生催化反应以制备含有 $C_{1+}O_{1-3}$ 烃的含氧化物,和,在液相和/或汽相中使含氧化物在缩合催化剂存在下、于缩合温度和缩合压力下发生催化反应以制备 C_{4+} 化合物,其中 C_{4+} 化合物包括 C_{4+} 醇、 C_{4+} 酮、 C_{4+} 烷、 C_{4+} 烯、 C_{5+} 环烷、 C_{5+} 环烯、芳基、稠合芳基或其混合物。

[0167] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的一个示例性实施方案中, H_2 包括原位产生的 H_2 、外部 H_2 、循环 H_2 或其组合。

[0168] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,氧化烃包括以上氧化烃中的任一种,含氧化物包括以上含氧化物中的任一种, C_{4+} 化合物包括以上 C_{4+} 化合物中的任一种,氢解催化剂包括以上氢解催化剂中的任一种,水相重整催化剂包括以上水相重整催化剂中的任一种,缩合催化剂包括以上缩合催化剂中的任一种,并且,脱氧催化剂包括以上脱氧催化剂中的任一种。

[0169] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,氢解催化剂、水相重整催化剂、脱氧催化剂和缩合催化剂中的一种或多种在原子上是相同的。

[0170] 本发明的另一方面是制备 C_{4+} 化合物的方法,所述方法包括以下过程或步骤:在含水液相和/或汽相中提供含有 $C_{1+}O_{1-3}$ 烃的含氧化物,和,在液相和/或汽相中使含氧化物在缩合催化剂存在下、于缩合温度和缩合压力下发生催化反应以制备 C_{4+} 化合物,其中 C_{4+} 化合物包括 C_{4+} 醇、 C_{4+} 酮、 C_{4+} 烷、 C_{4+} 烯、 C_{5+} 环烷、 C_{5+} 环烯、芳基、稠合芳基及其混合物。

[0171] 在制备 C_{4+} 化合物的方法的另一个示例性实施方案中,含氧化物包括以上含氧化物中的任一种, C_{4+} 化合物包括以上 C_{4+} 化合物中的任一种,缩合催化剂包括以上缩合催化剂中的任一种,并且,脱氧催化剂包括以上脱氧催化剂中的任一种。

[0172] 本发明的另一方面是包括通过以上方法中的任一种制备的一种或多种 C_{4+} 化合物的组合物。

[0173] 在组合物中的一个示例性实施方案中,组合物包括苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、 C_9 芳族化合物、其异构体、或其混合物。

[0174] 示例性实施方案的附图简述

[0175] 图 1 是说明与本发明相关的多种制备途径的流程图。

[0176] 图 2 说明允许诸如糖的碳水化合物被转化为非氧化烃的可能的化学路径。

[0177] 图 3 是对涉及山梨醇脱氧为含氧化物和 APR 氢的多种反应途径的说明。

[0178] 图 4 是对沿用于在 100°C 和 400°C 下将丙酮转化为 2-甲基戊烷的反应途径的热力学平衡的说明。

[0179] 图 5 是说明与中间反应产物和 2 摩尔丙酮与 3 摩尔氢气形成 1 摩尔 2-甲基戊烷

和 2 摩尔水的反应的总转化率相关的平衡常数的图。

[0180] 图 6 是说明被配置为允许氢气、含氧物和氧化烃循环的反应器系统的流程图。

[0181] 图 7 是说明被配置为允许使用空气或油作为温度控制元件的反应器系统的流程图。

[0182] 图 8 是说明用于本发明的反应器系统的流程图。

[0183] 图 9 是说明使用两个反应器的反应器系统的流程图。

[0184] 图 10 是说明使用两个原料管线 (feedstock line) 的反应器系统的流程图。

[0185] 图 11 是可用于实施本发明的反应器的说明。

[0186] 图 12 是说明由甘油制备的单含氧物的碳分布的图。

[0187] 图 13 是说明反应器在用于从氧化烃的原料制备化合物时的轴向温度曲线的图。

[0188] 图 14 是说明作为来自含氧物原料流到 C_{5+} 化合物的转化的含氧物而离开的进料碳 (feed carbon) 的百分比随时间的函数的图。

[0189] 图 15 是说明作为来自含氧物原料流的转化的 C_{5+} 烃而离开的进料碳的百分比随时间的函数的图。

[0190] 图 16 是说明作为来自含氧物原料流的转化的 C_{5+} 芳烃而离开的进料碳的百分比随时间的函数的图。

[0191] 图 17 是显示链烷烃和芳香化合物的总重量百分比的图,所述链烷烃和芳香化合物得自蔗糖和木糖的原料流的转化。

[0192] 图 18 是说明得自从山梨醇生产汽油的 C_{5+} 烃的热值作为进料的热值的 百分比的图。

[0193] 图 19 是说明作为来自从山梨醇生产汽油的芳烃而重新利用的碳的百分比的图,以存在于进料中的碳的百分比显示。

[0194] 示例性实施方案的详细描述

[0195] 存在对新的生物燃料并且尤其是能够用于目前的基础设施而无需特别的改变的生物燃料的需求,所述目前的基础设施即相同的分配系统和相同的发动机。还存在对不依赖于微生物、酶或其他昂贵的和敏感的制造过程的新生物燃料的需求。还存在对将生物质转化为具有比乙醇更大量的能含量的烃燃料且作为制造过程的一部分具有较低的能量损耗的工艺的需求。能够使用催化技术转化生物质的工艺将是特别有利的,这是由于在目前的燃料工业中它的熟悉性。

[0196] 本发明涉及用于从诸如糖、糖醇、纤维素制品、木质纤维素、半纤维素、糖类及类似物的生物质衍生的氧化烃制备烃、酮和醇的方法、反应器系统和催化剂。制备的烃和单氧化烃可用于诸如合成汽油、柴油机燃料和 / 或喷气式发动机燃料的燃料产品并且可用作化工原料。

[0197] 本发明涉及用于从氧化烃制备 C_{4+} 烷、 C_{4+} 烯、 C_{5+} 环烷、 C_{5+} 环烯、芳基、稠合芳基、 C_{4+} 醇、 C_{4+} 酮、及其混合物 (本文统称为“ C_{4+} 化合物”)的方法、反应器系统和催化剂。 C_{4+} 烃具有 4 至 30 个碳原子并且可以是支链的或直链的烷或烯、或未取代的、单取代的或多取代的芳族化合物 (芳基) 或环烷。 C_{4+} 醇和 C_{4+} 酮可以是环状的、支链的或直链的,并且具有 4 至 30 个碳原子。可分离较轻的馏分 (主要是 C_4 - C_9) 用于汽油的用途。可分离中等的馏分例如 C_7 - C_{14} 用于喷气式发动机燃料,而较重的馏分即 C_{12} - C_{24} 可被分离用于柴油机的用途。最

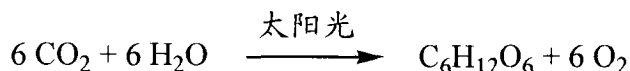
重的馏分可用作润滑剂或被裂化以制备另外的汽油和 / 或柴油机馏分。 C_{4+} 化合物还可发现作为诸如二甲苯的化工原料的用途,不管是作为中间体或最终产品。

[0198] 一般工艺在图 1 中说明。含有具有一个或多个碳原子的水溶性的氧化烃的原料溶液与氢气经脱氧催化剂发生反应以制备含氧物,且然后所述含氧物在有效引起制备 C_{4+} 化合物的缩合反应的温度和压力条件下经缩合催化剂发生反应。氢气可源自任何源,但优选地使用水相重整原位得自或并行得自生物质。氢气和氧化烃还可以用得自所述工艺的循环的氢气和氧化烃补充。氧化烃可以是单糖、二糖、多糖、纤维素、半纤维素、木质素、糖、糖醇或其他多元醇,或可以得自糖、糠醛、羧酸、酮、或呋喃的氢化,或糖、糖醇、多糖、单糖、二糖或多元醇的氢解。

[0199] 关于本发明的一个独特的方面在于, C_{4+} 化合物是使用催化工艺代替微生物、酶、高温气化或酯交换方法而得自生物质。本发明还能够原位产生氢气而避免了依赖外部氢气源,所述外部氢气源例如由天然气的蒸汽重整或水的电解或热分解产生的氢气。本发明还产生水,所述水可被循环并用于上游过程或返回至环境。本发明还能够产生不可凝的燃料气体,目的是在反应器系统中提供热源或为外部过程提供热源。

[0200] 碳水化合物是地球上最广泛分布的、天然存在的有机化合物。碳水化合物是在光合作用期间产生的,所述光合作用是其中通过将二氧化碳与水结合以形成碳水化合物和氧气而将来自太阳的能量转化为化学能的过程。

[0201]



[0202] 来自太阳光的能量通过该过程被储存为在植物中的碳水化合物的形式的化学能。碳水化合物,尤其是以糖的形式时,是容易被活性物质 (living material) 氧化而产生能量、二氧化碳和水的高度反应性的化合物。植物物质将这些碳水化合物储存为糖、淀粉、高分子纤维素、和 / 或半纤维素。

[0203] 在碳水化合物的分子结构中氧的存在促进生物系统中糖的反应性。乙醇发酵工艺通过在环境温度下形成乙醇而利用了该高度反应性的特性。发酵工艺基本上使高度反应性的糖去官能化 (de-functionalize) 而产生部分氧化的烃、乙醇。然而,乙醇在其能量值方面具有很多的缺陷,如以上强调的。

[0204] 图 2 显示允许诸如糖的碳水化合物被转化为非氧化烃的可能的化学路径。已知水溶性的碳水化合物通过氢化或氢解与氢气在催化剂下反应而生成多元醇。在历史上,氢气是外部地产生,即,从天然气或通过其他工艺产生,但现在可以按照本发明通过多元醇的水相重整而原位产生或并行产生。

[0205] 多元醇的水相重整 (APR) 通过醛的形成 (在图 2 中显示) 而进行,其中醛与水在催化剂下反应形成氢气、二氧化碳、和较少的多元醇。该多元醇可进一步通过一系列的脱氧反应与氢气在催化剂下反应形成醇、酮、或醛物种 (species),所述物种能够经历缩合反应形成较大碳数的直链化合物、支链化合物、或环状化合物。缩合反应可以是酸催化的、碱催化的、或酸与碱两者催化的。所得化合物可以是烃或含有氧的烃,所述烃中的氧可通过与氢气在催化剂下的反应而除去。所得的缩合产物包括 C_{4+} 醇、 C_{4+} 酮、 C_{4+} 烷、 C_{4+} 烯、 C_{5+} 环烷、 C_{5+} 环烯、芳基、稠合芳基、及其混合物。该混合物可被分馏和混合以制备合适的分子的混合物,所述混合物通常用于汽油、喷气式发动机燃料、或柴油机液体燃料,或用于工业过程。

[0206] 去官能化开始于使葡萄糖与氢气以氢化反应或氢解反应而发生反应,以将环状的糖分子转化为其相应的直链的醇、山梨醇、或低级多元醇,例如甘油、丙二醇、1,2-亚乙基二醇、木糖醇以及其他的醇。如上所示,氢气可来自任何源,但氢气优选地是通过水相重整原位产生的氢气或从反应器系统循环的过量氢气。

[0207] 在水相重整工艺期间,碳水化合物在 C-C 键或 C-O 键断裂前首先经历脱氢而提供吸附的中间体。C-C 键随后的断裂导致形成 CO 和 H₂,且 CO 然后通过水煤气变换反应与水反应形成 CO₂ 和 H₂。多种 APR 方法和技术在以下中描述:美国专利第 6,699,457 号;第 6,964,757 号和 6,964,758 号;和美国专利申请第 11,234,727 号(全部是 Cortright 等人的,并且标题为“Low-Temperature Hydrogen Production from Oxygenated Hydrocarbons(从氧化烃低温制备氢气)”);和美国专利第 6,953,873 号(Cortright 等人的,并且标题为“Low Temperature Hydrocarbon Production from Oxygenated Hydrocarbons(从氧化烃低温制备烃)”);以及共同拥有的在审的国际专利申请第 PCT/US2006/048030 号(Cortright 等人的,并且标题为“Catalyst and Methods for Reforming Oxygenated Compounds(用于重整含氧化合物的催化剂和方法)”),上述全部在此通过引用并入。术语“水相重整”和“APR”一般表示生成氢气和二氧化碳的氧化烃与水的重整,不管该反应在气相中还是在凝聚液相中发生。“APR H₂”一般指通过 APR 工艺产生的氢气。

[0208] 所得氧化烃,即山梨醇或甘油、丙二醇、1,2-亚乙基二醇、木糖醇等,通过脱氧反应被进一步去官能化而形成含氧化物,例如醇、酮、醛、呋喃、二醇、三醇、羟基羧酸和羧酸,以用于后面的缩合反应。图 3 说明涉及山梨醇脱氧为含氧化物和 APR 氢气的多种反应途径。通常,不被任何特定的理论所限制,认为脱氧反应涉及多种不同反应途径的组合,导致氧从氧化烃中除去而得到具有通式为 C₄O₁₋₃ 的烃分子,反应途径包括但不限于:加氢脱氧、顺序的脱水-氢化、氢解、氢化和脱水反应。

[0209] 然后,通过缩合将制备的含氧化物转化为 C₄₊ 化合物。不被任何特定的理论所限制,认为酸性缩合反应通常由一系列步骤组成,包括:(a) 含氧化物脱水为烯烃;(b) 烯烃的低聚反应;(c) 裂化反应;(d) 较高级烯烃(larger olefin)的环化形成芳族化合物;(e) 链烷烃异构化;和(f) 氢转移反应形成链烷烃。认为碱性缩合反应通常由一系列步骤组成,包括:(1) 羟醛缩合以形成 β-羟基酮或 β-羟基醛;(2) β-羟基酮或 β-羟基醛脱水形成共轭烯酮(conjugated enone);(3) 共轭烯酮氢化形成酮或醛,所述酮或醛可以参与进一步的缩合反应或转化形成醇或烃;和(4) 羰基氢化为醇,或反之亦然。认为酸碱缩合反应通常包括前述酸性和/或碱性反应步骤中的任一种。

[0210] 在某些实施方案中,缩合反应在典型的缩合温度和缩合压力下发生。然而,在多个实施方案中,在相较于典型的缩合工艺升高的温度和/或压力条件下进行缩合反应也可能是更有利的。通常,在升高的条件下进行缩合反应导致了限制向缩合产物转化的程度的不利的热力学。本发明揭示,采用缩合催化剂并在下述温度和压力下进行该反应克服了这些限制并且出乎意料地促进了缩合产物向烃、酮和醇的立即转化。依次地,该转化从反应中除去缩合产物,从而克服了系统的热力学限制以允许另外的缩合反应发生。升高的温度和/或压力条件还避免了含氧化物直接向它们相应的烃的过度转化。该工艺还具有额外的益处,允许在单反应器中并且在稳态平衡下发生缩合反应、脱氧反应和 APR 反应。

[0211] 对于任何给定的反应,自由能变化表示正向反应的有利性 (favorability)。自由能变得越负,越有利于反应。因此,与自由能高度负的变化相关联的反应通常是有利的并且具有显示向反应产物的高转化率的可能。相反地,与自由能正的变化相关联的反应不是有利的并且固有地在反应物被转化为产物的程度上受限制。作为例证,图 4 显示与沿用于在 100°C 和 400°C 下将丙酮和氢气转化为 C₆ 烃 (2- 甲基戊烷) 和水的反应途径的步骤相关联的自由能变化。用实线显示得自该途径中的稳定中间体的已知自由能水平。该反应途径中的第一步是两分子的丙酮形成一分子的双丙酮醇的羟醛缩合。在低温 (100°C) 下的反应具有 -53KJ/ 摩尔的自由能变化并且是热力学上有利的,然而在较高温度 (400°C) 下的反应由于 -10KJ/ 摩尔的自由能变化而是较少有利的。这表示对于该步骤,纯的丙酮至双丙酮醇的最大转化率随着温度升高而降低 (在 100°C 于大气压下大于 99% 理论最大转化率,至在 400°C 于大气压下仅 15%)。因此,热力学平衡极限对可以在给定条件下和不存在其他反应下产生的双丙酮醇的量强加了绝对的限制。这在图 5 中进一步说明,图 5 提供与中间反应产物和 2 摩尔丙酮与 3 摩尔氢气形成 1 摩尔 2- 甲基戊烷和 2 摩尔水的反应的总转化率相关的平衡常数。可看出,丙酮向双丙酮醇的转化的平衡常数随着温度升高而降低。

[0212] 本发明通过将缩合产物立即转化为提供更有利反应环境的化合物而排除了这个问题。在以上的情况中,通过经形成异亚丙基丙酮的脱水反应从反应混合物中除去双丙酮醇,可以形成另外的双丙酮醇。具体地,由丙酮提供异亚丙基丙酮和水的缩合与脱水步骤的组合提供了稍微更有利的反应环境。如图 5 中所说明,丙酮向异亚丙基丙酮和水的转化在较高温度下稍微更有利。

[0213] 总反应系统压力对反应物可形成产物的最大理论程度也具有有益的作用。考虑以上缩合反应实例,用纯的丙酮进料、在大气压下、400°C 时丙酮至双丙酮醇的转化率被限制在 15%。通过将系统压力增加至 600psi 表压,平衡转化移动,以便在相同温度下可获得高达 76% 的转化率。对于相较于反应物的摩尔在产物的摩尔数中显示净增加的反应,系统压力的增加 (所有其他条件保持恒定) 将对增加平衡产物转化率起作用。对于酮至烃的总转化,相较于反应物的摩尔,产物的摩尔通常存在净增加,因此较高的反应压力将导致较高可能性的平衡转化率。

[0214] 关于以上的热力学限制,本发明通过用缩合催化剂和在用向其他下游产物的转化率的增加来抵消缩合产物产量的任何降低的温度和压力条件下操作而取得平衡。整个系统的动力学也是更有利的,以便可以连续地并且以更理想的速率制备产物。对于放大生产,在起动后,反应器系统可以被过程控制,并且反应能够在稳态平衡下进行。

[0215] 含氧物

[0216] C₄₊ 化合物得自含氧物。如本文使用,“含氧物”一般是指具有 1 个或多个碳原子和 1 个与 3 个之间的氧原子的烃化合物 (本文称为 C₁₊O₁₋₃ 烃),例如醇、酮、醛、呋喃、羟基羧酸、羧酸、二醇和三醇。优选地,含氧物具有 1 至 6 个碳原子、或 2 至 6 个碳原子、或 3 至 6 个碳原子。醇可包括但不限于,伯 C₁₊ 醇、仲 C₁₊ 醇、直链的、支链的或环状的 C₁₊ 醇,例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、丁醇 (butyl alcohol)、异丁醇、丁醇 (butanol)、戊醇、环戊醇、己醇、环己醇、2- 甲基环戊醇 (2-methyl-cyclopentanol)、庚醇、辛醇、壬醇、癸醇、十一醇、十二醇、及其异构体。酮可包括但不限于,羟基酮、环酮、二酮、丙酮 (acetone)、丙酮 (propanone)、2- 氧代丙醛、丁酮、丁烷 -2,3- 二酮、3- 羟基丁 -2- 酮、戊酮、环戊酮、戊烷 -2,3- 二酮、戊

烷-2,4-二酮、己酮、环己酮、2-甲基-环戊酮、庚酮、辛酮、壬酮、癸酮、十一酮、十二酮、甲基乙二醛、丁二酮、戊二酮、己二酮、及其异构体。醛可包括但不限于,羟基醛、乙醛、丙醛、丁醛、戊醛、己醛、庚醛、辛醛、壬醛、癸醛、十一醛、十二醛、及其异构体。羧酸可包括但不限于,甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、其异构体和衍生物,包括羟基化的衍生物,例如2-羟基丁酸和乳酸。二醇可包括但不限于,1,2-亚乙基二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇、庚二醇、辛二醇、壬二醇、癸二醇、十一烷二醇、十二烷二醇、及其异构体。三醇可包括但不限于,甘油、1,1,1三(羟甲基)-乙烷(1,1,1tris(hydroxymethyl)-ethane)(三羟甲基乙烷)、三羟甲基丙烷、己三醇、及其异构体。呋喃和糠醛包括但不限于,呋喃、四氢呋喃、二氢呋喃、2-呋喃甲醇、2-甲基-四氢呋喃、2,5-二甲基-四氢呋喃、2-甲基-呋喃、2-乙基-四氢呋喃、2-乙基呋喃、羟基甲基糠醛、3-羟基四氢呋喃、四氢-3-呋喃醇、2,5-二甲基呋喃、5-羟甲基-2(5H)-呋喃酮、二氢-5-(羟甲基)-2(3H)-呋喃酮、四氢-2-糠酸、二氢-5-(羟甲基)-2(3H)-呋喃酮、四氢糠醇、1-(2-呋喃基)乙醇、羟甲基四氢糠醛、及其异构体。

[0217] 含氧物可源自任何源,但优选源自生物质。如本文使用,术语“生物质”是指但不限于,由植物(例如叶、根、种子和茎)产生的有机材料、和微生物与动物的代谢废物。生物质常见的源包括:(1) 农业废物,例如玉米秆、麦秆、种子壳、甘蔗残余物、甘蔗渣、坚果壳、和来自家畜、家禽和猪的粪便;(2) 木材,例如木或树皮、锯屑、木材枝桠(timber slash)、和工厂废料(mill scrap);(3) 城市废物,例如废纸和院子剪报(yardclipping);以及(4) 能源作物,例如白杨、柳树、柳枝草(switch grass)、苜蓿、prairie bluestream、玉米、大豆、及类似物。该术语还指以上的基本结构单元,即,糖类、木质素、纤维素、半纤维素和淀粉、及其他。

[0218] 来自生物质的含氧物可通过任何已知的方法制备。这样的方法包括使用酶或微生物的发酵工艺、制备 C_{2-10} 醇的费-托反应、和从油制备醇的热解技术,及其他。在一个实施方案中,使用催化重整技术制备含氧物,例如由Virent Energy Systems, Inc. (Madison, Wisconsin) 开发的BioForming™ 技术。

[0219] 氧化烃

[0220] 在一个实施方案中,含氧物得自氧化烃的催化重整。氧化烃可以是具有一个或多个碳原子和至少一个氧原子的任何水溶性的氧化烃(本文称为 $C_{1+}O_{1+}$ 烃)。优选地,氧化烃具有2至12个碳原子($C_{1-12}O_{1-11}$ 烃),并且更优选2至6个碳原子($C_{1-6}O_{1-6}$ 烃)。氧化烃还可以具有从0.5:1至1.5:1的范围的氧与碳的比例,包括0.75:1.0、1.0:1.0、1.25:1.0、1.5:1.0的比例、以及之间的其他比例。在一个实例中,氧化烃具有1:1的氧与碳的比例。优选的水溶性的氧化烃的非限制性的实例包括单糖、二糖、多糖、糖、糖醇、醛醇、乙二醇、乙二酮、乙酸、丙醇、丙二醇、丙酸、甘油、甘油醛、二羟基丙酮、乳酸、丙酮酸、丙二酸、丁二醇、丁酸、丁醛糖、酒石酸(tartaric acid)、戊醛糖、己醛糖、丁酮糖、戊酮糖、己酮糖、糖醇、半纤维素、纤维素衍生物、木质纤维素衍生物、淀粉、多元醇及类似物。优选地,氧化烃包括糖、糖醇、糖类和其他多元醇。更优选地,氧化烃是糖,例如葡萄糖、果糖、蔗糖、麦芽糖、乳糖、甘露糖或木糖;或是糖醇,例如阿糖醇、赤藓醇、甘油、异麦芽糖、乳糖醇、马利醇、甘露糖醇、山梨醇、木糖醇、核糖醇或甘醇。

[0221] 氧化烃还指并且包括得自前述中的任一种的氢化或氢解的醇。在某些实施方案

中,将起始的氧化烃转化为能够更容易地被转化为所需含氧物(例如,伯醇、仲醇、叔醇或多元醇)的另一种氧化烃的形式,可能是优选的。例如,某些糖可能不如它们相应的糖醇衍生物那样有效地转化为含氧物。因此,将诸如糖、糠醛、羧酸、酮或呋喃的起始物料例如通过氢化转化为其相应的醇衍生物、或例如通过氢解转化为较小的醇分子,可能是所期望的。

[0222] 已知多种工艺用于将糖、糠醛、羧酸、酮和呋喃氢化为其相应的醇形式,包括由以下公开的工艺:B. S. Kwak 等人(WO2006/093364A1 和 WO2005/021475A1),涉及通过氢化在钌催化剂下由单糖制备糖醇(sugaralditol);和 Elliot 等人(美国专利第 6,253,797 号和第 6,570,043 号),公开了使用超过 75% 金红石型二氧化钛载体上的不含镍和铈的钌催化剂将糖转化为糖醇,全部在此通过引用引入。以下文献描述了其他合适的钌催化剂:Arndt 等人,出版的美国专利申请第 2006/0009661 号(2003 年 12 月 3 日提交);和 Arena,美国专利第 4,380,679 号(1982 年 4 月 12 日提交)、第 4,380,680 号(1982 年 5 月 21 日提交)、第 4,503,274 号(1983 年 8 月 8 日提交)、第 4,382,150 号(1982 年 1 月 19 日提交)、和第 4,487,980 号(1983 年 4 月 29 日提交),全部在此通过引用并入。氢化催化剂通常包括单独的或连同诸如 W、Mo、Au、Ag、Cr、Zn、Mn、Sn、B、P、Bi、及其合金或组合的助催化剂一起的 Cu、Re、Ni、Fe、Co、Ru、Pd、Rh、Pt、Os、Ir、及其合金或组合。氢化催化剂还可包括以下进一步描述的载体中的任一种,并且取决于催化剂的所需官能度。其他有效的氢催化剂物质包括载体上的镍或用铈改性的钌。通常,氢化反应在约 80°C 至 250°C 之间的氢化温度和约 100psig 至 2000psig 的范围内的氢化压力下进行。用于该反应的氢气可包括原位产生的 H₂、外部 H₂、循环 H₂ 或其组合。

[0223] 氢化催化剂还可包括载体上的 VIII 族金属催化剂和诸如海绵镍催化剂的金属海绵材料。活化的海绵镍催化剂(例如,阮内镍)是对多种氢化反应有效的众所周知的材料种类。一种海绵镍催化剂是从 Activated Metals and Chemicals, Inc., Sevierville, Tenn 可得的 A7063 型催化剂。A7063 型催化剂是钌促进的催化剂,通常含有约 1.5% 的钌和 85% 的镍。使用海绵镍催化剂与含有木糖和右旋糖的原料由 M. L. Cunningham 等人在 1999 年 9 月 9 日提交的、在此通过引用并入的 U. S. 6,498,248 中描述。使用阮内镍催化剂与水解的玉米淀粉还在 1986 年 6 月 4 日提交的并在此通过引用并入的 U. S. 4,694,113 中描述。

[0224] 制备合适的阮内镍氢化催化剂由 A. Yoshino 等人在 2003 年 11 月 7 日提交的、在此通过引用并入的出版的美国专利申请第 2004/0143024 中描述。可以通过用例如含有约 25wt. % 氢氧化钠的碱性水溶液来处理约为相等重量份的镍和铝的合金而制备阮内镍催化剂。铝被碱性水溶液选择性地溶解,留下具有海绵构造并且主要由镍组成、含有少量铝的颗粒。诸如钌或铬的助催化剂金属也可以以使得约 1wt. % -2wt. % 保留在海绵镍催化剂中的量被包含在最初的合金中。

[0225] 在另一个实施方案中,通过用亚硝酰硝酸钌(III)、或氯化钌(III)的水溶液浸渍合适的载体材料以形成固体,然后使该固体在旋转球炉(rotary ball oven)中于 120°C 下干燥 13 小时(残余水含量按重量计少于 1%)来制备氢化催化剂。然后使该固体在旋转球炉中于 300°C(未煅烧的)或 400°C(煅烧的)下在氢气流中在大气压下还原 4 小时。在冷却和用氮气使其成惰性后,催化剂可接着通过经过氮气中 5% 体积的氧气 120 分钟的时间而被钝化。

[0226] 在又一个实施方案中,使用含有镍-铈催化剂或钨改性的镍催化剂的催化剂进行

氢化反应。合适的氢化催化剂的一个实例是碳载镍-铈催化剂组合物,其由 Werpy 等人在 2003 年 9 月 30 日提交的并在此通过引用并入的 U. S. 7, 038, 094 中公开。

[0227] 在其他实施方案中,将诸如糖、糖醇或其他多元醇的起始氧化烃转化为能够例如通过氢解更容易地被转化为所期望的含氧物的较小的分子,也可能是所期望的。这样的较小的分子可包括具有比起始的 (originating) 氧化烃更少的碳原子的伯醇、仲醇、叔醇或多元醇。用于这样的氢解反应的多种工艺是已知的,包括由以下公开的工艺:Werpy 等人,美国专利第 6, 479, 713 号 (2001 年 10 月 23 日提交)、第 6, 677, 385 号 (2002 年 8 月 6 日提交)、第 6, 6841, 085 号 (2001 年 10 月 23 日提交) 和第 7, 083, 094 号 (2003 年 9 月 30 日提交),全部在此通过引用并入并且描述了使用含有铈的多金属催化剂将 5 个和 6 个碳的糖和糖醇氢解为丙二醇、1,2-亚乙基二醇和甘油。其他系统包括由 Arena 在美国专利第 4, 401, 823 号 (1981 年 5 月 18 日提交) 中和美国专利第 4, 496, 780 号 (1983 年 6 月 22 日提交) 中描述的系统,每个在此通过引用并入,美国专利第 4, 401, 823 号涉及使用含有过渡金属 (例如铬、钼、钨、铈、锰、铜、镉) 或 VIII 族金属 (例如铁、钴、镍、铂、钯、铑、钇和铱) 的碳质焦化聚合物催化剂以从诸如糖和糖醇的多羟基化合物制备醇、酸、酮和酯,美国专利第 4, 496, 780 号涉及使用具有在固体载体上的 VIII 族贵金属与碱土金属氧化物的催化剂系统从碳水化合物制备甘油、1,2-亚乙基二醇和 1,2-丙二醇。另一个系统包括由 Dubeck 等人在美国专利第 4, 476, 331 号 (1983 年 9 月 6 日提交) 中描述的系统,其涉及使用硫化物改性的钨催化剂从诸如山梨醇的较高级的多元醇制备 1,2-亚乙基二醇和丙二醇,该专利也通过引用并入。其他系统包括由 Saxena 等人描述的系统,“Effect of Catalyst Constituents on (Ni, Mo and Cu)/Kieselguhr-Catalyzed Sucrose Hydrogenolysis (催化剂成分对 (Ni、Mo 和 Cu)/硅藻土催化的蔗糖氢解的作用)”, Ind. Eng. Chem. Res. 44, 1466-1473 (2005), 所述系统描述了使用在硅藻土载体上的 Ni、W 和 Cu, 在此通过引用并入。

[0228] 在一个实施方案中,氢解催化剂包括单独的或连同诸如 Au、Ag、Cr、Zn、Mn、Sn、Bi、B、O 及其合金或组合的助催化剂一起的 Cr、Mo、W、Re、Mn、Cu、Cd、Fe、Co、Ni、Pt、Pd、Rh、Ru、Ir、或 Os、及其合金或组合。其他有效的氢解催化剂材料可包括与碱土金属氧化物结合的上述金属,或附着于诸如硅藻土的催化活性的载体或以下进一步描述的载体中的任一种的上述金属。

[0229] 进行氢解反应的工艺条件将依赖于原料和所需产物的种类而变化。通常,氢解反应在至少 110°C,或在 110°C 与 300°C 之间,或在 170°C 与 240°C 之间的温度下进行。该反应还应当碱性条件下,优选地在 pH 为约 8 至约 13,或在 pH 为约 10 至约 12 下进行。该反应还应当约 10psig 和 2400psig 之间,或在约 250psig 和 2000psig 之间,或在约 700psig 和 1600psig 之间的压力下进行。在反应中使用的氢气可包括原位产生的 H₂、外部 H₂、循环 H₂ 或其组合。

[0230] 含氧物的制备

[0231] 通过使含有水和水溶性氧化烃的原料水溶液与氢气在催化材料下反应以制备所需含氧物来制备含氧物。优选地,氢气是使用水相重整原位产生的 (原位产生的 H₂ 或 APR H₂),或是 APR H₂、外部 H₂ 或循环 H₂ 的组合,或仅仅为外部 H₂ 或循环 H₂。术语“外部 H₂”是指并非源自原料溶液而是从外部来源被添加到反应器系统中的氢气。术语“循环 H₂”是指源自原料溶液且被收集并然后被循环回到反应器系统中以进一步使用的未耗尽的氢气。外

部 H₂ 和循环 H₂ 还可以共同地或单独地被称为“补充的 H₂”。通常,添加补充的 H₂ 可以是为了补充 APR 氢气的目的,或者替代 APR 氢气制备步骤的夹杂物,或者增加系统中的反应压力,或者增加氢气与碳和 / 或氧气的摩尔比以便提高诸如酮和醇的某些反应产物种类的生产收率。

[0232] 在利用 APR H₂ 的工艺中,含氧化物通过以下过程制备:使含有水和水溶性氧化烃的原料水溶液的一部分在 APR 催化剂存在下、于重整温度和重整压力下发生催化反应以制备 APR H₂,和使 APR H₂(和循环 H₂和 / 或外部 H₂)与原料溶液的一部分在脱氧催化剂存在下、于脱氧温度和脱氧压力下发生催化反应以制备所需含氧化物。在利用循环 H₂或外部 H₂作为氢源的系统中,含氧化物仅通过使循环 H₂和 / 或外部 H₂与原料溶液在脱氧催化剂存在下、于脱氧温度和脱氧压力下发生催化反应而制备。在以上的每一个中,含氧化物还可包括循环的含氧化物(循环的 C₁₋₃O₁₋₃烃)。除非另外说明,对 APR 催化剂和脱氧催化剂的任何讨论均为合适的催化材料的非限制性的实例。

[0233] 优选地,脱氧催化剂是具有能够催化氢气与氧化烃之间的反应以从氧化烃中除去氧原子中的一个或多个以制备醇、酮、醛、呋喃、羧酸、羟基羧酸、二醇和二醇的一种或多种材料的多相催化剂。通常,所述材料将附着于载体并且可包括但不限于,Cu、Re、Fe、Ru、Ir、Co、Rh、Pt、Pd、Ni、W、Os、Mo、Ag、Au、其合金及组合。脱氧催化剂可包括单独的这些元素或与以下组合的这些元素:一种或多种 Mn、Cr、Mo、W、V、Nb、Ta、Ti、Zr、Y、La、Sc、Zn、Cd、Ag、Au、Sn、Ge、P、Al、Ga、In、Tl 及其组合。在一个实施方案中,脱氧催化剂包括 Pt、Ru、Cu、Re、Co、Fe、Ni、W 或 Mo。在又一个实施方案中,脱氧催化剂包括 Fe 或 Re 以及选自 Ir、Ni、Pd、P、Rh 和 Ru 的至少一种过渡金属。在另一个实施方案中,所述催化剂包括 Fe、Re 和至少 Cu 或一种 VIII B 族过渡金属。所述载体可以是以下进一步描述的载体中的任一种,包括氮化物、碳、二氧化硅、氧化铝、氧化锆、二氧化钛、氧化钒、钪土、氧化锌、氧化铬、氮化硼、杂多酸、硅藻土、羟基磷灰石、及其混合物。脱氧催化剂还可以与 APR 催化剂或缩合催化剂在原子上是相同的。

[0234] 脱氧催化剂还可以是双官能催化剂。例如,酸性载体(例如,具有低等电点的载体)能够催化含氧化合物的脱水反应,然后是在 H₂ 存在下、在金属催化剂部位上的氢化反应,再次导致不与氧原子键合的碳原子。双官能脱水 / 氢化途径消耗 H₂ 并导致随后形成多种多元醇、二醇、酮、醛、醇和环醚,诸如呋喃和吡喃。催化剂实例包括钨酸化氧化锆、二氧化钛氧化锆、硫酸化氧化锆、酸性氧化铝、二氧化硅 - 氧化铝、沸石和杂多酸载体。杂多酸是一种固相酸,由如下的物种来示例:H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO₄₀、H₄SiW₁₂O₄₀、H₃PW₁₂O₄₀ 和 H₆P₂W₁₈O₆₂。杂多酸是具有良好界定的局部结构的固相酸,最常见的局部结构是基于钨的 Keggin 结构。

[0235] 第一元素(即,Cu、Re、Fe、Ru、Ir、Co、Rh、Pt、Pd、Ni、W、Os、Mo、Ag、Au、其合金及组合)在碳上的负载在 0.25wt% 至 25wt% 的范围内,且其之间以 0.10% 和 0.05% 的重量百分比增加,例如 1.00%、1.10%、1.15%、2.00%、2.50%、5.00%、10.00%、12.50%、15.00% 与 20.00%。第二元素(即,Mn、Cr、Mo、W、V、Nb、Ta、Ti、Zr、Y、La、Sc、Zn、Cd、Ag、Au、Sn、Ge、P、Al、Ga、In、Tl、及其组合)的优选的原子比在 0.25 比 1 至 10 比 1 的范围内,包括之间的任何比例,例如 0.50 比 1、1.00 比 1、2.50 比 1、5.00 比 1 和 7.50 比 1。如果催化剂附着于载体,那么催化剂与载体的组合为主要成分(primary element)的 0.25wt% 至 10wt%。

[0236] 为了制备含氧物,氧化烃与水结合以提供具有有效致使所需反应产物形成的浓度的原料水溶液。以摩尔计水与碳的比例优选为约 0.5 : 1 至约 100 : 1,包括诸如 1 : 1、2 : 1、3 : 1、4 : 1、5 : 1、6 : 1、7 : 1、8 : 1、9 : 1、10 : 1、15 : 1、25 : 1、50 : 1、75 : 1、100 : 1 的比例以及其间的任何比例。原料溶液还可被表征为具有全部溶液的至少 1.0 重量百分比 (wt%) 的氧化烃的溶液。例如,该溶液可包含一种或多种氧化烃,且氧化烃在溶液中的总浓度为按重量计至少约 1%、5%、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80% 或更高,包括之间的任何百分比,并且取决于所使用的氧化烃。在一个实施方案中,原料溶液包括按重量计至少约 10%、20%、30%、40%、50% 或 60% 的诸如葡萄糖、果糖、蔗糖或木糖的糖或诸如山梨醇、甘露醇、甘油或木糖醇的糖醇。还包括在上述范围以外的水与碳的比例和百分比。优选地,原料溶液的剩余物 (balance) 是水。在某些实施方案中,原料溶液主要由水、一种或多种氧化烃和可选择地本文所述的一种或多种原料改性剂组成,原料改性剂例如碱或碱的氢氧化物或碱土盐或酸。原料溶液还可包括从反应器系统中循环的循环的氧化烃。原料溶液还可包括可忽略量的氢气,优选地小于每摩尔原料约 1.5 摩尔的氢气。在优选的实施方案中,没有将氢气加入到原料溶液中。

[0237] 使原料溶液与氢气在脱氧催化剂存在下、于脱氧温度和脱氧压力条件下以及有效制备所需含氧物的重时空速下发生反应。所制备的特定含氧物将依赖于多种因素,包括原料溶液、反应温度、反应压力、水浓度、氢气浓度、催化剂的反应性、以及原料溶液的流速 (因为原料溶液的流速影响空速 (每单位催化剂每单位时间的反应物的质量 / 体积))、气时空速 (GHSV) 和重时空速 (WHSV)。例如,流速的增加和由此原料暴露于催化剂的时间的减少将限制可能出现的反应的程度,因此造成较高水平的二醇和三醇的收率增加,而酮和醇的收率降低。

[0238] 脱氧温度和脱氧压力优选地被选择以使原料的至少一部分在反应器入口处保持在液相中。然而,公认温度和压力条件还可以被选择以更有利地在汽相中制备所需产物。通常,反应应该在所提出的反应的热力学是有利的工艺条件下进行。例如,使原料的一部分保持在液相中所需的最小压力可能将随着反应温度而变化。温度升高时,如果需要的话,通常将需要较高的压力来使原料保持在液相中。使原料保持在液相 (即,汽相) 中所需的以上的压力也是合适的操作条件。

[0239] 在凝聚相液态反应中,反应器中的压力必须足以使反应物在反应器入口处保持在凝聚液相中。对于液相反应,反应温度可以从约 80°C 至 300°C,并且反应压力为从约 72psig 至 1300psig。在一个实施方案中,反应温度在约 120°C 和 300°C 之间,或在约 200°C 和 280°C 之间,或在约 220°C 和 260°C 之间,并且反应压力优选地在约 72psig 和 1200psig 之间,或在约 145psig 和 1200psig 之间,或在约 200psig 和 725psig 之间,或在约 365psig 和 700psig 之间,或在约 600psig 和 650psig 之间。

[0240] 对于汽相反应,反应应当在氧化烃的蒸汽压为至少约 0.1 大气压 (并且优选高许多) 且该反应的热力学是有利的温度下进行。这个温度将依赖于所使用的特定的氧化烃化合物而变化,但对于汽相反应,通常在从约 100°C 至 600°C 的范围内。优选地,反应温度在约 120°C 和约 300°C 之间,或在约 200°C 和约 280°C 之间,或在约 220°C 和约 260°C 之间。

[0241] 在另一个实施方案中,脱氧温度在约 100°C 和 400°C 之间,或在约 120°C 和 300°C 之间,或在约 200°C 和 280°C 之间,并且反应压力优选地在约 72psig 和 1300psig 之间,或在约

72psig 和 1200psig 之间,或在约 200psig 和 725psig 之间,或在约 365psig 和 700psig 之间。

[0242] 凝聚液相方法还可以使用增加催化剂系统的活性和 / 或稳定性的改性剂来进行。优选地,水和氧化烃在从约 1.0 至约 10.0 的合适的 pH(包括在其间以 0.1 和 0.05 增加的 pH 值),并且更优选地在从约 4.0 至约 10.0 的 pH 下反应。通常,以相对于所使用的催化剂系统的总重量的按重量计从约 0.1% 至约 10% 变化的量将改性剂添加到原料溶液中,但在此范围外的量被包括在本发明内。

[0243] 通常,反应应当在原料溶液经过催化剂的停留时间适于产生所需的产物的条件下进行。例如,反应的 WHSV 可为至少约 0.1 克氧化烃每克催化剂每小时,并且更优选地,WHWSV 为约 0.1g/g h 至 40g/g h,包括约 0.25、0.5、0.75、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0、2.1、2.2、2.3、2.4、2.5、2.6、2.7、2.8、2.9、3.0、3.1、3.2、3.3、3.4、3.5、3.6、3.7、3.8、3.9、4.0、4.1、4.2、4.3、4.4、4.5、4.6、4.7、4.8、4.9、5.0、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、20、25、30、35、40g/g h 的 WHSV。

[0244] 用于脱氧反应的氢气优选原位产生的 H_2 ,但还可以是外部或循环 H_2 。当存在时,外部 H_2 的量优选地少量提供。最优选地,外部 H_2 的量以提供低于 1 个氢原子每个氧原子的量而提供,所述氧原子是在接触脱氧催化剂前,在原料流中的全部氧化烃中的氧原子。例如,外部 H_2 与原料溶液中的全部水溶性的氧化烃之间的摩尔比优选地被选择为提供不大于 1 个氢原子每氧化烃中的氧原子。原料中的氧化烃与引入原料中的外部 H_2 的摩尔比还优选不大于 1 : 1,或更优选地最多 2 : 1、3 : 1、5 : 1、10 : 1、20 : 1 或更多(包括 4 : 1、6 : 1、7 : 1、8 : 1、9 : 1、11 : 1、12 : 1、13 : 1、14 : 1、15 : 1、16 : 1、17 : 1、18 : 1 和 19 : 1)。引入原料中的外部 H_2 的量(摩尔)为在原料中的氧化烃的总摩尔数的 0-100%、0-95%、0-90%、0-85%、0-80%、0-75%、0-70%、0-65%、0-60%、0-55%、0-50%、0-45%、0-40%、0-35%、0-30%、0-25%、0-20%、0-15%、0-10%、0-5%、0-2%、或 0-1% 之间,包括之间的全部区间。当原料溶液或其任一部分与 APR 氢气和外部 H_2 反应时,APR 氢气与外部 H_2 的摩尔比为至少 1 : 20、1 : 15、1 : 10、1 : 5、1 : 3、1 : 2、1 : 1、2 : 1、3 : 1、5 : 1、10 : 1、15 : 1、20 : 1 及之间的比例(包括 4 : 1、6 : 1、7 : 1、8 : 1、9 : 1、11 : 1、12 : 1、13 : 1、14 : 1、15 : 1、16 : 1、17 : 1、18 : 1 和 19 : 1,并且反之亦然)。优选地,氧化烃在不显著有效量的外部 H_2 存在下与 H_2 发生反应。

[0245] 所添加的外部 H_2 (或补充的 H_2) 的量可通过考虑原料溶液中的氧化烃的浓度来计算。优选地,所添加的外部 H_2 的量应提供小于或等于 1.0 的在氧化烃中的氧原子与氢原子的摩尔的摩尔比(即,2 个氧原子每 H_2 气体分子)。例如,当原料是由甘油(3 个氧原子)组成的水溶液时,添加到原料中的补充的 H_2 的量优选不大于约 1.5 摩尔 H_2 每摩尔甘油($C_3H_8O_3$),并且优选不大于约 1.25、1.0、0.75、0.50 或 0.25。通常,所添加的补充的 H_2 的量小于 0.75 倍,并且更优选不大于 0.67、0.50、0.33、0.30、0.25、0.20、0.15、0.10、0.05、0.01 倍将提供氧原子与氢原子 1 : 1 的原子比的全部 H_2 的量(APR H_2 和外部 H_2)。

[0246] 在反应器中的 APR H_2 的量可通过任何合适的方法来确定或检测。APR H_2 可基于作为原料流的组成、催化剂组成和反应条件的函数的产物流的组成来检测,和原料流中出现的实际反应机理无关。APR H_2 的量可基于催化剂、反应条件(例如,流速、温度、压力等)和原料与反应产物的含量来计算。例如,原料可在不存在脱氧催化剂下与 APR 催化剂(例如,

铂)接触而原位产生 APR H₂ 和第一反应产物流。原料还可以与 APR 催化剂和脱氧催化剂接触而产生第二反应产物流。通过在可比较的反应条件下比较第一反应产物流与第二反应产物流的组成,可以鉴别 APR H₂ 的存在和计算所产生的 APR H₂ 的量。例如,相比于原料组分,在反应产物中具有较大程度的氢化的含氧化合物的量的增加可以显示 APR H₂ 的存在。

[0247] 原位氢气的制备

[0248] 本发明的一个优势在于它允许制备和使用原位产生的 H₂。APR H₂ 是在水相重整条件下使用水相重整催化剂(APR 催化剂)从原料制备的。优选地,APR 催化剂是能够在下述条件下催化水与氧化烃形成 H₂ 的反应的多相催化剂。在一个实施方案中,APR 催化剂包括载体和至少一种 VIII B 族的金属,Fe、Ru、Os、Ir、Co、Rh、Pt、Pd、Ni、其合金及组合。APR 催化剂还可包括来自 VIII B 族、VII B 族、VI B 族、VB 族、IV B 族、III B 族、II B 族、I B 族、IVA 族或 VA 族金属的至少一种另外的材料,例如 Cu、B、Mn、Re、Cr、Mo、Bi、W、V、Nb、Ta、Ti、Zr、Y、La、Sc、Zn、Cd、Ag、Au、Sn、Ge、P、Al、Ga、In、Tl、其合金及组合。优选的 VII B 族金属包括 Re、Mn 或其组合。优选的 VI B 族金属包括 Cr、Mo、W 或其组合。优选的 VIII B 族金属包括 Pt、Rh、Ru、Pd、Ni 或其组合。载体可包括下述 催化剂载体中的任一种,取决于催化剂系统所需的活性。

[0249] APR 催化剂还可与脱氧催化剂或缩合催化剂在原子上是相同的。例如,APR 催化剂和脱氧催化剂可包括与 Ni、Ru、Cu、Fe、Rh、Re、其合金及组合成合金或混合的 Pt。APR 催化剂和脱氧催化剂还可以包括与 Ge、Bi、B、Ni、Sn、Cu、Fe、Rh、Pt、其合金及组合成合金或混合的 Ru。APR 催化剂还可以包括与 Sn、Ge、Bi、B、Cu、Re、Ru、Fe、其合金及组合成合金或混合的 Ni。

[0250] 优选的主要的 VIII B 族金属在碳上的负载是在 0.25wt% 至 25wt% 的范围内,且之间以 0.10% 和 0.05% 的重量百分比增加,例如 1.00%、1.10%、1.15%、2.00%、2.50%、5.00%、10.00%、12.50%、15.00% 和 20.00%。第二材料的优选的原子比在 0.25 比 1 至 10 比 1 的范围内,包括之间的比例,例如 0.50 比 1、1.00 比 1、2.50 比 1、5.00 比 1 和 7.50 比 1。

[0251] 优选的催化剂组合物进一步通过添加 III B 族的氧化物和有关的稀土金属氧化物而获得。在这种情况下,优选的组分是镧或铈的氧化物。III B 族化合物与主要的 VIII B 族金属的优选的原子比在 0.25 比 1 至 10 比 1 的范围内,包括之间的比例,例如 0.50 比 1、1.00 比 1、2.50 比 1、5.00 比 1 和 7.50 比 1。

[0252] 另一种优选的催化剂组合物是含有铂和铼的组合物。Pt 与 Re 的优选的原子比在 0.25 比 1 至 10 比 1 的范围内,包括其间的比例,例如 0.50 比 1、1.00 比 1、2.50 比 1、5.00 比 1 和 7.00 比 1。优选的 Pt 的负载在 0.25wt% 至 5.0wt% 的范围内,且之间以 0.10% 和 0.05% 重量百分比增加,例如 0.35%、0.45%、0.75%、1.10%、1.15%、2.00%、2.50%、3.0% 和 4.0%。

[0253] 优选地,APR 催化剂与脱氧催化剂具有相同的原子组成(atomic formulation)。催化剂还可以是不同的组成。在这样的情况下,APR 催化剂与脱氧催化剂的优选的原子比在 5 : 1 至 1 : 5 的范围内,例如但不限于,4.5 : 1、4.0 : 1、3.5 : 1、3.0 : 1、2.5 : 1、2.0 : 1、1.5 : 1、1 : 1、1 : 1.5、1 : 2.0、1 : 2.5、1 : 3.0、1 : 3.5、1 : 4.0、1 : 4.5、及之间的任意量。

[0254] 与脱氧反应类似,温度和压力条件优选地被选择以使原料的至少一部分在反应

器入口处保持在液相中。还可以选择重整温度和压力条件以更有利地在汽相中制备所需产物。通常,APR 反应应当在热力学是有利的温度下进行。例如,使原料的一部分保持在液相中所需的最小压力将随着反应温度而变化。当温度增加时,通常将需要较高的压力来使原料保持在液相中。使原料保持在液相(即,汽相)中所需的任何以上的压力也是合适的操作压力。对于汽相反应,反应应当在氧化烃化合物的蒸汽压为至少约 0.1 大气压(并且优选高许多)且反应的热力学是有利的重整温度下进行。温度将依赖于所使用的特定的氧化烃化合物而变化,但对于在汽相中发生的反应,通常在从约 100°C 至 450°C 的范围内,或从约 100°C 至 300°C 的范围内。对于液相反应,反应温度可以从约 80°C 至 400°C,并且反应压力从约 72psig 至 1300psig。

[0255] 在一个实施方案中,反应温度在约 100°C 和 400°C 之间,或在约 120°C 和 300°C 之间,或在约 200°C 和 280°C 之间,或在约 150°C 和 270°C 之间。反应压力优选地在约 72psig 和 1300psig 之间,或在约 72psig 和 1200psig 之间,或在约 145psig 和 1200psig 之间,或在约 200psig 和 725psig 之间,或在约 365psig 和 700psig 之间,或在约 600psig 和 650psig 之间。

[0256] 凝聚液相方法还可以使用增加 APR 催化剂系统的活性和/或稳定性的改性剂来进行。优选地,水和氧化烃在从约 1.0 至 10.0 的合适的 pH 下,或在从约 4.0 至 10.0 的 pH 下反应,包括之间以 0.1 和 0.05 增加的 pH 值。通常,以相对于所使用的催化剂系统的总重量的按重量计从约 0.1% 至约 10% 变化的量将改性剂添加到原料溶液中,但在此范围外的量被包括在本发明内。

[0257] 还可以将碱盐或碱土盐添加到原料溶液中,以使反应产物中的氢气的比例最优化。合适的水溶性的盐的实例包括选自由碱金属氢氧化物或碱土金属氢氧化物、碳酸盐、硝酸盐或氯化物盐组成的组的一种或多种。例如,添加碱(碱式)盐以提供约 pH 4.0 至约 pH 10.0 的 pH 能够改善重整反应的氢气选择性。

[0258] 在下述氢化反应中,添加酸性化合物也可以提供增加的至所需反应产物的选择性。优选地,水溶性的酸选自由硝酸盐、磷酸盐、硫酸盐、氯化物盐及其混合物组成的组。如果使用酸性改性剂,优选地,它应当以足以将含水原料流的 pH 降低至约 pH 1.0 和约 pH 4.0 之间的值的量存在。以这种方式降低原料流的 pH 可以增加含氧物在最终反应产物中的比例。

[0259] 通常,反应应当在原料溶液经过 APR 催化剂的停留时间适于产生足以与原料溶液的第二部分在脱氧催化剂下发生反应而提供所需含氧物的量的 APR 氢气的条件下进行。例如,反应的 WHSV 可以是至少约 0.1 克氧化烃每克 APR 催化剂,并且优选地在约 1.0 至 40.0 克氧化烃每克 APR 催化剂之间,并且更优选地在约 0.5 至 8.0 克氧化烃每克 APR 催化剂之间。对于放大生产,在起动后,APR 反应器系统应当被过程控制以便反应在稳态平衡下进行。

[0260] 缩合步骤

[0261] 然后通过缩合将制备的含氧物转化为 C_{4+} 化合物。不被任何特定的理论所限制,认为酸性缩合反应通常由一系列步骤组成,包括:(a) 含氧物脱水为烯烃;(b) 烯烃的低聚反应;(c) 裂化反应;(d) 较高级烯烃环化形成芳族化合物;(e) 链烷烃异构化;和(f) 氢转移反应形成链烷烃。认为碱性缩合反应通常由一系列步骤组成,包括:(1) 羟醛缩合以形成

β -羟基酮或 β -羟基醛;(2) β -羟基酮或 β -羟基醛脱水形成共轭烯酮;(3)共轭烯酮氢化形成酮或醛,所述酮或醛可以参与进一步的缩合反应或转化形成醇或烃;和(4)羰基氢化为醇,或反之亦然。认为酸碱缩合反应通常包括前述酸性和/或碱性反应步骤中的任一种。

[0262] 通过在缩合催化剂存在下的含氧物的缩合发生 C_{4+} 化合物的制备。缩合催化剂将通常是能够通过新的碳-碳键连接两种含氧的物种来形成较长链的化合物并将所得化合物转化为烃、醇或酮的催化剂,例如酸催化剂、碱催化剂或具有酸官能度和碱官能度两者的多官能催化剂。缩合催化剂可包括但不限于,碳化物、氮化物、氧化锆、氧化铝、二氧化硅、硅铝酸盐、磷酸盐、沸石、氧化钛、氧化锌、氧化钒、氧化镧、氧化钕、氧化钪、氧化镁、二氧化铈、氧化钡、氧化钙、氢氧化物、杂多酸、无机酸、酸改性树脂、碱改性树脂、及其组合。缩合催化剂可包括单独的或与改性剂结合的以上的催化剂,所述改性剂例如 Ce、La、Y、Sc、P、B、Bi、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、及其组合。缩合催化剂还可包括诸如以下的金属以提供金属官能度:Cu、Ag、Au、Pt、Ni、Fe、Co、Ru、Zn、Cd、Ga、In、Rh、Pd、Ir、Re、Mn、Cr、Mo、W、Sn、Os、其合金及组合。缩合催化剂还可以与 APR 催化剂和/或脱氧催化剂在原子是相同的。

[0263] 缩合催化剂可以是自承的(即,催化剂不需要另一种材料来作为载体),或可以需要适于将催化剂悬浮于反应物流中的单独的载体。一种特别有益的载体是二氧化硅,特别是通过溶胶凝胶合成、沉淀或发烟(fuming)获得的具有高表面积(大于100平方米每克)的二氧化硅。在另一个实施方案中,特别是当缩合催化剂是粉末时,催化剂系统可包括粘合剂以帮助使催化剂形成所需催化剂形状。可应用的形成工艺包括挤出、制粒、滴油(oil dropping)或其他已知的工艺。还可以将氧化锌、氧化铝和胶溶剂混合在一起并挤出以制备成型材料(formed material)。干燥后,将该材料在适于形成催化活性的相的温度下煅烧,这通常需要超过450°C的温度。其他催化剂载体可包括以下进一步详述的那些。

[0264] 酸催化剂

[0265] 使用酸性催化剂(acidic catalyst)进行酸性缩合反应。酸催化剂可包括但不限于,硅铝酸盐(沸石)、磷酸硅铝(SAPO)、磷酸铝(ALPO)、无定形硅铝、氧化锆、硫酸化氧化锆、钨酸化氧化锆、碳化钨、碳化钼、二氧化钛、酸性氧化铝、磷酸化氧化铝、磷酸化二氧化硅、硫酸化碳、磷酸化碳、酸性树脂、杂多酸、无机酸及其组合。在一个实施方案中,所述催化剂还可包括改性剂,例如 Ce、Y、Sc、La、P、B、Bi、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba 及其组合。所述催化剂还可通过添加诸如 Cu、Ag、Au、Pt、Ni、Fe、Co、Ru、Zn、Cd、Ga、In、Rh、Pd、Ir、Re、Mn、Cr、Mo、W、Sn、Os、其合金及组合的金属以提供金属官能度和/或添加 Ti、Zr、V、Nb、Ta、Mo、Cr、W、Mn、Re、Al、Ga、In、Fe、Co、Ir、Ni、Si、Cu、Zn、Sn、Cd、P 及其组合的硫化物和氧化物来改性。还发现镓作为本工艺的助催化剂是特别有益的。酸催化剂可以是均一的、自承的或附着于以下进一步描述的载体中的任一种,包括含有碳、二氧化硅、氧化铝、氧化锆、二氧化钛、氧化钒、铈土、氮化物、氮化硼、杂多酸、其合金及混合物的载体。

[0266] Ga、In、Zn、Fe、Mo、Ag、Au、Ni、P、Sc、Y、Ta 和镧系元素也可以交换到沸石上以提供具有活性的沸石催化剂。本文使用的术语“沸石”不仅指微孔性的晶体硅铝酸盐,而且指微孔性的晶体含金属的硅铝酸盐结构,例如硅铝酸镓(galloaluminosilicate)和硅酸镓(gallosilicate)。可通过诸如 Cu、Ag、Au、Pt、Ni、Fe、Co、Ru、Zn、Cd、Ga、In、Rh、Pd、Ir、Re、Mn、Cr、Mo、W、Sn、Os、其合金及组合的金属提供金属官能度。

[0267] 合适的沸石催化剂的实例包括 ZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35 和 ZSM-48。沸石 ZSM-5 及其常规制备描述于：美国专利第 3, 702, 886 号；Re. 29, 948（高度硅质的 ZSM-5）；第 4, 100, 262 号和第 4, 139, 600 号，全部在此通过引用并入。沸石 ZSM-11 及其常规制备描述于美国专利第 3, 709, 979 号中，该专利也在此通过引用并入。沸石 ZSM-12 及其常规制备描述于美国专利第 3, 832, 449 号中，该专利在此通过引用并入。沸石 ZSM-23 及其常规制备描述于美国专利第 4, 076, 842 号中，该专利在此通过引用并入。沸石 ZSM-35 及其常规制备描述于美国专利第 4, 016, 245 号中，该专利在此通过引用并入。ZSM-35 的另一种制备描述于美国专利第 4, 107, 195 号中，该专利的公开内容在此通过引用并入。ZSM-48 及其常规制备由美国专利第 4, 375, 573 号教导，该专利在此通过引用并入。沸石催化剂的其他实例描述于美国专利第 5, 019, 663 号和美国专利第 7, 022, 888 号中，所述专利也在此通过引用并入。

[0268] 如美国专利第 7, 022, 888 号中所述，酸催化剂可以是双官能五硅环沸石的沸石催化剂，其包括来自 Cu、Ag、Au、Pt、Ni、Fe、Co、Ru、Zn、Cd、Ga、In、Rh、Pd、Ir、Re、Mn、Cr、Mo、W、Sn、Os、其合金及组合的组的至少一种金属元素或来自 Ga、In、Zn、Fe、Mo、Au、Ag、Y、Sc、Ni、P、Ta、镧系元素及其组合的组的改性剂。优选地，沸石具有强酸性部位和脱氢部位，并且可以在低于 500°C 的温度下与含有氧化烃的反应物流一起使用。双官能五硅环沸石的沸石可具有由大量 5 元氧环（即，五硅环沸石的环）组成的 ZSM-5、ZSM-8 或 ZSM-11 型晶体结构。具有 ZSM-5 型结构的沸石是特别优选的催化剂。优选地，双官能五硅环沸石的沸石催化剂是 Ga 和 / 或 In 改性的 ZSM-5 型沸石，例如 Ga 和 / 或 In 浸渍的 H-ZSM-5、Ga 和 / 或 In 交换的 H-ZSM-5、ZSM-5 型结构的 H- 硅酸镓和 ZSM-5 型结构的 H- 硅铝酸镓。双官能 ZSM-5 型五硅环沸石的沸石可包含存在于沸石骨架或晶格中的四面体的铝和 / 或镓以及八面体的镓或铟。优选地，八面体的部位不存在于沸石骨架中但存在于与沸石质子酸部位紧密相邻的沸石通道 (zeolite channel) 中，所述质子酸部位有助于在沸石中存在四面体的铝和镓。认为四面体的或骨架 Al 和 / 或镓是沸石的酸官能的原因，并且认为八面体的或非骨架的 Ga 和 / 或 In 是沸石的脱氢官能的原因。

[0269] 在一个实施方案中，缩合催化剂可以是 ZSM-5 型双官能五硅环沸石的沸石 H- 硅铝酸镓，其具有分别为约 10-100 和 15-150 的骨架（四面体）Si/Al 和 Si/Ga 的摩尔比，以及约 0.5wt. % -5.0wt. % 的非骨架（八面体）Ga。当这些五硅环沸石的 H- 硅铝酸镓沸石用作缩合催化剂时，强酸部位的密度可通过骨架 Al/Si 摩尔比来控制：Al/Si 的比例越高，强酸部位的密度越高。高度分散的非骨架氧化镓物种可通过用 H₂ 和蒸汽预处理的沸石的去镓 (degalliation) 来获得。优选含有高密度的强酸部位且还在非常接近沸石酸部位处具有高度分散的非骨架氧化镓物种的沸石。催化剂可以可选择地包含诸如氧化铝、二氧化硅或粘土材料的任何粘合剂。催化剂可以不同形状和尺寸的小球、挤出物和颗粒的形式使用。

[0270] 酸性催化剂可包括一种或多种沸石结构，沸石结构包括二氧化硅 - 氧化铝的笼状结构。沸石是具有清晰的孔结构的晶体微孔性材料。沸石包含活性部位，通常为酸性部位，它们可在沸石骨架中产生。能够修整活性部位的强度和浓度，用于特定的应用。用于缩合仲醇与烷的合适的沸石的实例可包括可选择地用诸如 Ga、In、Zn、Mo 的阳离子以及这样的阳离子的混合物改性的硅铝酸盐，如例如在美国专利第 3, 702, 886 号中所述，该专利在此通过引用并入。如本领域中所公知，特定的一种或多种沸石的结构可被改变以在产物混合

物中提供不同量的多种烃物种。取决于沸石催化剂的结构,产物混合物可包含多种量的芳烃和环烃。

[0271] 可选择地,诸如用磷酸盐、氯化物、二氧化硅及其他酸性氧化物改性的氧化铝的固体酸催化剂能够用于实施本发明。此外,硫酸化氧化锆或钨酸化氧化锆可提供必要的酸度。Re 和 Pt/Re 催化剂也可用于促进含氧物缩合为 C_{5+} 烃和 / 或 C_{5+} 单含氧物。Re 具有足够的酸性以促进酸催化的缩合。酸度还可以通过添加硫酸盐或磷酸盐而被加入到活性碳中。

[0272] 碱催化剂

[0273] 使用碱催化剂进行碱缩合反应。碱催化剂至少包括 Li、Na、K、Cs、B、Rb、Mg、Ca、Sr、Si、Ba、Al、Zn、Ce、La、Y、Sc、Y、Zr、Ti、水滑石、铝酸锌、磷酸盐、碱处理的硅酸铝沸石、碱性树脂 (basic resin)、碱性氮化物、其合金或组合。碱催化剂还可包括 Ti、Zr、V、Nb、Ta、Mo、Cr、W、Mn、Re、Al、Ga、In、Co、Ni、Si、Cu、Zn、Sn、Cd、Mg、P、Fe 及其组合的氧化物。在一个实施方案中,缩合催化剂进一步包括金属,例如 Cu、Ag、Au、Pt、Ni、Fe、Co、Ru、Zn、Cd、Ga、In、Rh、Pd、Ir、Re、Mn、Cr、Mo、W、Sn、Os、其合金及组合。优选的 IA 族材料包括 Li、Na、K、Cs 和 Rb。优选的 IIA 族材料包括 Mg、Ca、Sr 和 Ba。优选的 IIB 族材料包括 Zn 和 Cd。优选的 IIIB 族材料包括 Y 和 La。碱性树脂包括显示碱性官能度的树脂,例如 Amberlyst。碱催化剂可以是自承的或附着于以下进一步描述的载体中的任一种,所述载体包括含有碳、二氧化硅、氧化铝、氧化锆、二氧化钛、氧化钒、钪土、氮化物、氮化硼、杂多酸、其合金及混合物的载体。

[0274] 碱催化剂还可包括沸石和包含诸如 Li、Na、K、Cs 和 Rb 的 IA 族化合物的其他微孔性载体。优选地,IA 族材料以大于中和载体的酸性特性 (acidic nature) 所需的量的量存在。这些材料可以任何组合使用,并且还可以与氧化铝或二氧化硅组合使用。还可以通过添加 VIIIIB 族金属或 Cu、Ga、In、Zn 或 Sn 而提供金属官能。

[0275] 在一个实施方案中,缩合催化剂得自形成水滑石材料的 MgO 与 Al_2O_3 的组合。另一种优选的材料包含铝酸锌尖晶石形式的 ZnO 和 Al_2O_3 。又一种优选的材料是 ZnO、 Al_2O_3 和 CuO 的组合。这些材料中的每一种还可包含由诸如 Pd 或 Pt 的 VIIIIB 族金属提供的另外的金属官能。在一个实施方案中,碱催化剂是含有 Cu、Ni、Zn、V、Zr 或其混合物的金属氧化物。在另一个实施方案中,碱催化剂是含有 Pt、Pd、Cu、Ni 或其混合物的铝酸锌金属。

[0276] 优选的主要的金属的负载在 0.10wt% 至 25wt% 的范围内,且之间以 0.10% 和 0.05% 的重量百分比增加,例如 1.00%、1.10%、1.15%、2.00%、2.50%、5.00%、10.00%、12.50%、15.00% 和 20.00%。第二金属的优选的原子比,如果存在的话,在 0.25 比 1 至 10 比 1 的范围内,包括其间的比例,例如 0.50 比 1、1.00 比 1、2.50 比 1、5.00 比 1 和 7.50 比 1。

[0277] 酸碱催化剂

[0278] 使用具有酸官能度和碱官能度的多官能催化剂进行酸碱缩合反应。酸碱催化剂可包括水滑石、铝酸锌、磷酸盐、Li、Na、K、Cs、B、Rb、Mg、Si、Ca、Sr、Ba、Al、Ce、La、Sc、Y、Zr、Ti、Zn、Cr 及其组合。在进一步的实施方案中,酸碱催化剂还可包括来自 Ti、Zr、V、Nb、Ta、Mo、Cr、W、Mn、Re、Al、Ga、In、Fe、Co、Ir、Ni、Si、Cu、Zn、Sn、Cd、P 及其组合的组的一种或多种氧化物。酸碱催化剂还可包括由 Cu、Ag、Au、Pt、Ni、Fe、Co、Ru、Zn、Cd、Ga、In、Rh、Pd、Ir、

Re、Mn、Cr、Mo、W、Sn、Os、其合金或组合提供的金属官能度。在一个实施方案中,所述催化剂进一步包括 Zn、Cd 或磷酸盐。在一个实施方案中,缩合催化剂是含有 Pd、Pt、Cu 或 Ni 的金属氧化物,并且还更优选是含有 Mg 和 Cu、Pt、Pd 或 Ni 的铝酸盐或锆金属氧化物。酸碱催化剂还可包括与以上金属中的任一种或多种结合的羟基磷灰石 (HAP)。酸碱催化剂可以是自承的或附着于以下进一步描述的载体中的任一种,所述载体包括含有碳、二氧化硅、氧化铝、氧化锆、二氧化钛、氧化钒、钪土、氮化物、氮化硼、杂多酸、其合金及混合物的载体。

[0279] 缩合催化剂还可包括沸石和包含诸如 Li、Na、K、Cs 和 Rb 的 IA 族化合物的其他微孔性载体。优选地,IA 族材料以小于中和载体的酸性特性所需的量的量存在。还可以通过添加 VIIIB 族金属或 Cu、Ga、In、Zn 或 Sn 而提供金属官能。

[0280] 在一个实施方案中,缩合催化剂得自形成水滑石材料的 MgO 与 Al₂O₃ 的组合。另一种优选的材料包含 MgO 和 ZrO₂ 的组合,或 ZnO 与 Al₂O₃ 的组合。这些材料中的每一种还可包含由铜或诸如 Ni、Pd、Pt、或前述的组的 VIIIB 族金属提供的另外的金属官能。

[0281] 如果包含 IIB 族、VIB 族、VIIB 族、VIIIB 族、IIA 族或 IVA 族金属,则金属的负载在 0.10wt% 至 10wt% 的范围内,且之间以 0.10% 和 0.05% 的重量百分比增加,例如 1.00%、1.10%、1.15%、2.00%、2.50%、5.00% 和 7.50% 等。如果包含第二金属,则该第二金属的优选的原子比在 0.25 比 1 至 5 比 1 的范围内,包括其间的比例,例如 0.50 比 1、1.00 比 1、2.50 比 1 和 5.00 比 1。

[0282] 缩合反应

[0283] 所制备的特定的 C₄₊ 化合物将依赖于多种因素,包括但不限于,在反应物流中的含氧物的种类、缩合温度、缩合压力、催化剂的反应性、和反应物流的流速(因为反应物流的流速影响空速)、GHSV 和 WHSV。优选地,反应物流以适于制备所需烃产物的 WHSV 与缩合催化剂接触。优选地,WHSV 为至少约 0.1 克反应物流中的含氧物每小时,更优选地,WHSV 在约 0.1g/g h 至 40.0g/g h 之间,包括约 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、20、25、30、35g/g h 的 WHSV 及其之间增加的 WHSV。

[0284] 通常,缩合反应应当在所提出的反应的热力学是有利的温度下进行。对于凝聚相液态反应,反应器中的压力必须足以使反应物的至少一部分在反应器入口处保持在凝聚液相中。对于汽相反应,反应应当在含氧物的蒸汽压为至少约 0.1 大气压(并且优选高许多)且反应的热力学是有利的温度下进行。缩合温度将依赖于所使用的特定的含氧物而变化,但对于在汽相中发生的反应,通常在从约 80°C 至 500°C 的范围内,并且更优选从约 125°C 至 450°C 的范围内。对于液相反应,缩合温度可以从约 80°C 至 500°C,并且缩合压力从约 0psig 至 1200psig。优选地,缩合温度在约 125°C 和 300°C 之间,或在约 125°C 与 250°C 之间,或在约 250°C 和 425°C 之间。优选地,反应压力为至少约 0.1 大气压,或在约 0psig 和 1200psig 之间,或在约 0psig 和 1000psig 之间,或在约 0psig 和 700psig 之间。

[0285] 改变以上的因素以及其他的因素通常将导致 C₄₊ 化合物的特定组成和收率的改变。例如,改变反应系统的温度和/或压力、或特定催化剂组成可导致 C₄₊ 醇和/或 C₄₊ 酮的形成,而不是 C₄₊ 烃的形成。C₄₊ 烃产物还可包含多种烯烃以及多种大小的烷(通常为支链的烷)。取决于所使用的缩合催化剂,烃产物还可以包括芳族化合物和环烃化合物。C₄₊ 烃产物还可包含不希望有的高水平s的烯烃,所述烯烃可导致内燃机中的结焦或沉积、或其他不希望有的烃产物。在这样的情况下,所产生的烃分子可以可选择地被氢化以将酮还原为

醇或烃,而醇和不饱和烃可被还原为烷,从而形成具有低水平烯烃、芳族化合物或醇的更期望的烃产物。

[0286] 整理步骤通常为除去剩余的羰基或羟基的氢化反应。在这样的情况下,可使用上述氢化催化剂中的任一种。这样的催化剂可包括单独的或与诸如 Au、Ag、Cr、Zn、Mn、Sn、Cu、Bi 及其合金的助催化剂一起的以下金属中的任一种或多种:Cu、Ni、Fe、Co、Ru、Pd、Rh、Pt、Ir、Os、其合金或组合,可以在如上所述的载体上从约 0.01wt% 至约 20wt% 的范围的多种负载而使用。

[0287] 通常,整理步骤在约 80°C 至 250°C 之间的整理温度和在和约 100psig 至 2000psig 范围内的整理压力下进行。整理步骤可以在汽相或液相中进行,并且如果必要,可以使用原位产生的 H₂、外部 H₂、循环 H₂ 或其组合。

[0288] 诸如水或不期望有的含氧物的浓度的其他因素也可以影响 C₄₊ 化合物的组成和收率,以及缩合催化剂的活性和稳定性。在这样的情况下,该工艺可包括在缩合前除去水的一部分的脱水步骤、或用于除去不期望有的含氧物的分离单元。例如,可以在缩合步骤前安装诸如分相器、提取器、提纯器或蒸馏塔的分离器单元(separator unit),以便从含有含氧物的反应物流中除去水的一部分。还可以安装分离单元来除去特定含氧物以允许制备含有特定碳范围内的烃的所期望的产物流,或允许用作最终产品或用于其他系统或工艺。

[0289] C₄₊ 化合物

[0290] 本发明的实施导致产生 C₄₊ 烷、C₄₊ 烯、C₅₊ 环烷、C₅₊ 环烯、芳基、稠合芳基、C₄₊ 醇、C₄₊ 酮及其混合物。C₄₊ 烷和 C₄₊ 烯具有 4 个至 30 个碳原子(C₄₋₃₀ 烷和 C₄₋₃₀ 烯)并且可以是支链或直链的烷或烯。C₄₊ 烷和 C₄₊ 烯还可以分别包括 C₄₋₉、C₇₋₁₄、C₁₂₋₂₄ 的烷和烯的馏分,且 C₄₋₉ 的馏分涉及汽油,C₇₋₁₄ 的馏分涉及喷气式发动机燃料,并且 C₁₂₋₂₄ 馏分涉及柴油机燃料及其他工业应用。多种 C₄₊ 烷和 C₄₊ 烯的实例包括但不限于,丁烷、丁烯、戊烷、戊烯、2-甲基丁烷、己烷、己烯、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、2,2-二甲基丁烷、2,3-二甲基丁烷、庚烷、庚烯、辛烷、辛烯、2,2,4-三甲基戊烷、2,3-二甲基己烷、2,3,4-三甲基戊烷、2,3-二甲基戊烷、壬烷、壬烯、癸烷、癸烯、十一烷、十一烯、十二烷、十二烯、十三烷、十三烯、十四烷、十四烯、十五烷、十五烯、十六烷、十六烯、十七烷(heptyldecane)、十七烯(heptyldecene)、十八烷(octyldecane)、十八烯(octyldecene)、十九烷(nonyldecane)、十九烯(nonyldecene)、二十烷、二十烯、二十一烷(uneicosane)、二十一烯(uneicosene)、二十二烷(doeicosane)、二十二烯(doeicosene)、二十三烷(trieicosane)、二十三烯(trieicosene)、二十四烷(tetraeicosane)、二十四烯(tetraeicosene)及其异构体。

[0291] C₅₊ 环烷和 C₅₊ 环烯具有 5 个至 30 个碳原子并且可以是未取代的、单取代的或多取代的。在单取代的和多取代的化合物的情况下,取代基可包括支链的 C₃₊ 烷基、直链的 C₁₊ 烷基、支链的 C₃₊ 亚烷基、直链的 C₁₊ 亚烷基、直链的 C₂₊ 亚烷基、苯基或其组合。在一个实施方案中,取代基中的至少一个包括支链的 C₃₋₁₂ 烷基、直链的 C₁₋₁₂ 烷基、支链的 C₃₋₁₂ 亚烷基、直链的 C₁₋₁₂ 亚烷基、直链的 C₂₋₁₂ 亚烷基、苯基或其组合。在又一个实施方案中,取代基中的至少一个包括支链的 C₃₋₄ 烷基、直链的 C₁₋₄ 烷基、支链的 C₃₋₄ 亚烷基、直链的 C₁₋₄ 亚烷基、直链的 C₂₋₄ 亚烷基、苯基或其组合。所期望的 C₅₊ 环烷和 C₅₊ 环烯的实例包括但不限于,环戊烷、环戊烯、环己烷、环己烯、甲基-环戊烷、甲基-环戊烯、乙基-环戊烷、乙基-环戊烯、乙基-环己烷、乙基-环己烯及其异构体。

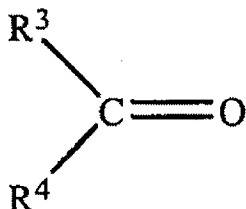
[0292] 芳基通常由未取代的(苯基)、单取代的或多取代的形式的芳烃组成。在单取代的和多取代的化合物的情况下,取代基可包括支链的 C_{3+} 烷基、直链的 C_{1+} 烷基、支链的 C_{3+} 亚烷基、直链的 C_{2+} 亚烷基、苯基或其组合。在一个实施方案中,取代基中的至少一个包括支链的 C_{3-12} 烷基、直链的 C_{1-12} 烷基、支链的 C_{3-12} 亚烷基、直链的 C_{2-12} 亚烷基、苯基或其组合。在又一个实施方案中,取代基中的至少一个包括支链的 C_{3-4} 烷基、直链的 C_{1-4} 烷基、支链的 C_{3-4} 亚烷基、直链的 C_{2-4} 亚烷基、苯基或其组合。多种芳基的实例包括但不限于,苯、甲苯、二甲苯(二甲基苯)、乙基苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、 C_9 芳族化合物。

[0293] 稠合芳基通常由未取代的、单取代的或多取代的形式的双环的和多环的芳烃组成。在单取代的和多取代的化合物的情况下,取代基可包括支链的 C_{3+} 烷基、直链的 C_{1+} 烷基、支链的 C_{3+} 亚烷基、直链的 C_{2+} 亚烷基、苯基或其组合。在另一个实施方案中,取代基中的至少一个包括支链的 C_{3-4} 烷基、直链的 C_{1-4} 烷基、支链的 C_{3-4} 亚烷基、直链的 C_{2-4} 亚烷基、苯基或其组合。多种稠合芳基的实例包括但不限于,萘、蒽、四氢化萘和十氢化萘、1,2-二氢化茚、茚及其异构体。

[0294] C_{4+} 醇还可以是环状的、支链的或直链的,并且具有4个至30个碳原子。通常, C_{4+} 醇可以是与式 R^1-OH 相应的化合物,其中 R^1 是选自由支链的 C_{4+} 烷基、直链的 C_{4+} 烷基、支链的 C_{4+} 亚烷基、直链的 C_{4+} 亚烷基、取代的 C_{5+} 环烷基、未取代的 C_{5+} 环烷基、取代的 C_{5+} 环烯基、未取代的 C_{5+} 环烯基、芳基、苯基及其组合组成的组的成员。所期望的 C_{4+} 醇的实例包括但不限于,丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、壬醇、癸醇、十一醇、十二醇、十三醇、十四醇、十五醇、十六醇、十七醇、十八醇、十九醇、二十醇、二十一醇(uneicosanol)、二十二醇(doeicosanol)、二十三醇(trieicosanol)、二十四醇(tetraeicosanol)及其异构体。

[0295] C_{4+} 酮还可以是环状的、支链的或直链的,并且具有4个至30个碳原子。通常, C_{4+} 酮可以是与下式相应的化合物:

[0296]



[0297] 其中 R^3 和 R^4 独立地是选自由支链的 C_{3+} 烷基、直链的 C_{1+} 烷基、支链的 C_{3+} 亚烷基、直链的 C_{2+} 亚烷基、取代的 C_{5+} 环烷基、未取代的 C_{5+} 环烷基、取代的 C_{5+} 环烯基、未取代的 C_{5+} 环烯基、芳基、苯基及其组合组成的组的成员。所期望的 C_{4+} 酮的实例包括但不限于,丁酮、戊酮、己酮、庚酮、辛酮、壬酮、癸酮、十一酮、十二酮、十三酮、十四酮、十五酮、十六酮、十七酮、十八酮、十九酮、二十酮、二十一酮、二十二酮、二十三酮、二十四酮及其异构体。

[0298] 可分离以上的较轻的馏分(主要是 C_4-C_9),用于汽油的用途。可分离中等的馏分例如 C_7-C_{14} ,用于喷气式发动机燃料,而较重的馏分即 $C_{12}-C_{24}$,可被分离用于柴油的用途。最重的馏分可用作润滑剂或被裂化以制备另外的汽油和/或柴油馏分。 C_{4+} 化合物还可发现作为化工原料的用途,不管是作为中间体还是作为最终产品。例如,芳基甲苯、二甲苯、乙基苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯可发现作为用于塑料产品和其他产品的化学中间体的用途。同时, C_9 芳族化合物和稠合芳基例如萘、蒽、四氢化萘、和十氢化萘,可发现作为工业工程中的溶剂的用途。

[0299] 催化剂载体

[0300] 在以上的多个实施方案中,催化剂系统包括适于将催化剂悬浮于原料溶液中的载体。载体应当是为选定的催化剂和反应条件提供稳定的平台的载体。载体可采取在选定反应条件下是稳定的并且特别是在含水的原料溶液中是稳定的以在所期望的水平起作用的任何形式。这样的载体包括但不限于,碳、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、氧化铝、氧化锆、二氧化钛、铈土、氧化钒、氮化物、氮化硼、杂多酸、羟基磷灰石、氧化锌、氧化铬及其混合物。还可使用纳米多孔的(nanoporous)载体,例如沸石、碳纳米管或碳富勒烯。

[0301] 一种特别优选的催化剂载体是碳,特别是具有相对高的表面积(大于100平方米每克)的碳载体。这样的碳包括活性炭(粒状的、粉末状的或制成丸状的)、活性炭布、活性炭毡、或活性炭纤维、碳纳米管或碳纳米角(carbon nanohom)、碳富勒烯、高表面积碳蜂窝(carbon honeycomb)、碳泡沫(网状的碳泡沫)和碳精块。碳可以通过泥煤、木材、褐煤、煤、椰子壳、橄榄核(olive pit)和油基碳的化学活化或蒸汽活化来制备。另一种优选的载体是由椰子制备的粒状的活性炭。在一个实施方案中,APR催化剂系统和脱氧催化剂系统由碳载Pt组成,且Pt与Ni、Ru、Cu、Fe、Rh、Re、其合金及组合进一步成合金或混合。

[0302] 另一种优选的催化剂载体是氧化锆。氧化锆可通过溶胶凝胶工艺或任何其他方法经氢氧化锆从锆盐中的沉淀而制备。优选地,氧化锆以结晶形状存在并且可包括四方晶相或单斜晶相,所述结晶形状是通过在超过400°C的温度下煅烧母体材料获得的。可加入改性剂以改善氧化锆的结构性能或催化性能。这样的改性剂包括但不限于,硫酸盐、钨酸盐(tungstenate)、磷酸盐、二氧化钛、二氧化硅、和IIIB族金属(特别是Ce、La或Y)的氧化物。在一个实施方案中,APR催化剂和脱氧催化剂由主要是四方晶相的二氧化硅改性的氧化锆负载的Pt组成,且Pt与Ni、Ru、Cu、Fe、Rh、Re、其合金及组合进一步成合金或混合。

[0303] 又一种优选的催化剂载体是二氧化钛。二氧化钛可通过溶胶凝胶工艺或任何其他方法经从钛盐中沉淀而制备。优选地,二氧化钛以结晶形状存在并且可包括锐钛矿晶相和金红石晶相两者。可加入改性剂以改善二氧化钛的结构性能或催化性能。这样的改性剂包括但不限于,硫酸盐、二氧化硅和IIIB族金属(特别是Ce、La或Y)的氧化物。在一个实施方案中,APR催化剂系统和形成含氧物的催化剂系统由主要是金红石晶相的二氧化钛负载的Ru组成,且Ru与Ge、Bi、B、Ni、Sn、Cu、Fe、Re、Rh、Pt、其合金及组合进一步成合金或混合。

[0304] 另一种优选的催化剂载体是二氧化硅。二氧化硅可以可选择地与氧化铝结合以形成二氧化硅-氧化铝材料。在一个实施方案中,APR催化剂系统是二氧化硅-氧化铝或二氧化硅负载的Pt,且Pt与Ni、Ru、Cu、Fe、Rh、Re、其合金及组合进一步成合金或混合。在另一个实施方案中,APR催化剂系统是二氧化硅-氧化铝或二氧化硅负载的Ni,且Ni与Sn、Ge、Bi、Bu、Cu、Re、Ru、Fe、其合金及组合进一步成合金或混合。

[0305] 载体还可以被处理或改性以改善其性能。例如,载体可以通过例如表面改性来处理以对诸如氢和羟基的表面部分改性。表面的氢和羟基能够引起影响催化效率的局部pH变化。还可以例如通过用硫酸盐、磷酸盐、钨酸盐、硅烷、镧系元素、碱性化合物或碱土化合物来处理载体而使载体改性。对于碳载体,可以用蒸汽、氧气(来自空气)、无机酸或过氧化氢预处理碳以提供更多的表面氧部位(surface oxygen site)。优选的预处理是使用氧气或过氧化氢。预处理过的碳还可以通过添加IVB族和VB族的氧化物而改性。优选使用

Ti、V、Zr 的氧化物及其混合物。

[0306] 不管是单独的还是混合在一起的催化剂系统可以使用本领域技术人员公知的常规方法来制备。这样的方法包括初湿 (incipient wetting)、蒸发浸渍 (evaporative impregnation)、化学气相沉积、洗涂法 (wash-coating)、磁控溅射技术及类似方法。被选择来制作催化剂的方法对本发明的功能不是特别关键的, 条件是不同的催化剂将产生不同的结果, 取决于诸如总表面积、孔隙率等考虑因素。

[0307] 补充的材料

[0308] 在工艺的多个阶段可将补充的材料和组合物 (“补充物”) 添加到原料溶液中, 以便增强反应或驱动反应以制备所需反应产物。补充物可包括但不限于, 酸、盐和另外的氢气或原料。这样的补充物可在接触相应的催化剂之前或接近接触相应的催化剂时被直接添加至原料流中, 或者直接添加至用于合适的反应的反应床。

[0309] 在一个实施方案中, 补充物可包括另外的原料溶液, 该另外的原料溶液用于提供用于形成含氧物的另外的氧化烃。原料可包括以上列出的任一种或多种氧化烃, 包括任一种或多种糖醇、葡萄糖、多元醇、甘油或糖类。例如, 补充的材料可包括甘油。在该实施方案中, 粗甘油用于起动反应和用于产生氢气, 以便避免被来自粗甘油的污染物污染脱氧催化剂。然后, 在将原始的原料溶液放置为与脱氧催化剂接触之前或同时, 将纯化的甘油加入原料溶液中以增加可用于加工的氧化烃。预期取决于 APR 催化剂和脱氧催化剂的特性, 可以与用作补充物的粗甘油一起使用相反物 (opposite)。

[0310] 在另一个实施方案中, 补充物可包括用于缩合反应的另外的含氧物。含氧物可包括以上列出的任一种或多种含氧物。例如, 补充的材料可包括丙醇。在该实施方案中, 可以从甘油原料在并联系统中制备丙醇, 且然后该丙醇与通过加工山梨醇原料制备的含氧物混合, 以便提供最有效地制备含有 C₆₋₁₂ 烃的组合物产物的反应物流。

[0311] 在又一个实施方案中, 补充的材料可包括循环的含氧物和 / 或在制备工艺期间未完全反应的氧化烃。含氧物和氧化烃可包括以上列出的含氧物和氧化烃中的任一种或多种。

[0312] 还在又一个实施方案中, 补充的材料可包括被加入工艺中的酸和盐。添加酸性化合物可提供增加的对所需含氧物以及最终 C₄₊ 化合物的选择性。水溶性的酸可包括但不限于, 硝酸盐、磷酸盐、硫酸盐、氯化物盐及其混合物。如果使用可选择的酸性改性剂, 那么优选地, 酸性改性剂以足以将含水进料流的 pH 降低至约 pH 1.0 和约 pH 4.0 之间的值的量存在。以这种方式在含氧物形成期间降低进料流的 pH 可增加用于进一步缩合的二醇、多元醇、酮或醇的比例。

[0313] 反应器系统

[0314] 本文所述的反应可在适当设计的任何反应器中进行, 反应器包括连续流反应器、间歇式反应器、半间歇式反应器或多系统反应器, 对于设计、尺寸、几何形状、流速等不进行限制。反应器系统还可使用流化催化床系统、摇床系统、固定床系统、移动床系统或以上的组合。优选地, 本发明使用连续流系统在稳态平衡下实施。

[0315] 在连续流系统中, 反应器系统至少包括重整床、脱氧床和缩合床, 所述重整床适于接收含水的原料溶液以制备氢气, 所述脱氧床适于从氢气和原料溶液的一部分制备含氧物, 所述缩合床适于从含氧物制备 C₄₊ 化合物。重整床被配置为使汽相或液相中的含水原料

溶液与 APR 催化剂接触以在反应物流中提供氢气。脱氧床被配置为接收反应物流,用于与脱氧催化剂接触并制备所需含氧物。缩合床被配置为接收反应物流,用于与缩合催化剂接触并制备所需 C_{4+} 化合物。对于不涉及 APR 氢气制备步骤的系统,可以移除重整床。对于不涉及氢气或含氧物制备步骤的系统,可以移除重整床和脱氧床。因为 APR 催化剂、脱氧催化剂和缩合催化剂还可以在原子上是相同的,因此催化剂可以作为相同的床存在。对于具有氢化或氢解步骤的系统,可以在脱氧床和 / 或重整床之前放入另外的反应床。对于具有整理步骤的系统,可以在缩合床之后放入用于进行整理工艺的另外的反应床。

[0316] 在制备氢气和含氧物两者的系统中,缩合床可以与重整床一起被安置在相同的反应容器中,或者被安置在与具有重整床的第一反应容器相通的第二反应容器中。缩合床可以与重整床或脱氧床一起在相同的反应容器中,或者在与具有脱氧床的反应容器相通的单独的反应容器中。优选地,每个反应容器包括适于从反应容器中除去产物流的出口。在包括氢化步骤或氢解步骤的系统中,氢化反应床或氢解反应床可以与重整床或脱氧床一起在相同的反应容器中,或者在与具有重整床和 / 或脱氧床的反应容器相通的单独的反应容器中。对于具有整理步骤的系统,整理反应床可以与缩合床一起在相同的反应容器中,或者在与具有缩合床的反应容器相通的单独的反应容器中。

[0317] 反应器系统还可以包括另外的出口以允许除去反应物流的各部分,以使反应进一步进行至或将反应指引至所期望的反应产物,并且允许反应副产物的收集和循环以用于系统的其他部分。反应器系统还可包括另外的入口以允许引入补充的材料,以使反应进一步进行至或将反应指引至所期望的反应产物,并且允许反应副产物的循环以用于重整工艺。例如,系统可被设计成使得经过 APR 催化剂产生了过量的氢气,且过量的氢气的一部分被移除并被再引入到工艺中的下游以补充含氧物在缩合催化剂下的反应或补充缩合产物的整理而到达所期望的 C_{4+} 化合物。可选择地,系统可被设计成使得经过 APR 催化剂产生了过量的氢气,且过量的氢气的一部分被移除并被用于其他上游过程,所述上游过程例如原料预处理过程和氢化反应或氢解反应。

[0318] 反应器系统还可以包括允许将反应物流分离为不同的组分的元件,所述不同的组分可在不同的反应方案中发现用途或发现仅促进所期望的反应的用途。例如,可以在缩合步骤前安装诸如分相器、提取器、提纯器或蒸馏塔的分离单元以从反应物流中除去水,目的是使缩合反应进行而有利于制备烃。还可以安装分离单元来除去特定含氧物以允许制备含有特定碳范围内的烃的所期望的产物流,或允许用作最终产品或用于其他系统或工艺。

[0319] 在一个实施方案中,反应系统被配置成使得含水的原料溶液的流向被确定以保证与原位产生的 H_2 的最大相互作用。反应器可被设计成使得反应物流相对于引力平面 (gravitational plane) 平流、直流或斜流以便使系统的效率最大化。在反应物流相对于引力平面直流或斜流的系统中,所述流可以逆重力流动 (上流系统)、顺重力流动 (下流系统)、或两者结合。在一个优选的实施方案中,APR 反应容器和 / 或脱氧反应容器被设计为上流系统,而缩合反应容器被设计为下流系统。在该实施方案中,原料溶液首先与含有 APR 催化剂的重整床接触以制备原位产生的 H_2 。由于反应器的构型,APR H_2 能够接着在某些条件下以大于或等于原料溶液的速率渗透过含有脱氧催化剂的第二反应床,以使原料溶液与 H_2 和脱氧催化剂的相互作用最大化。然后使所得反应物流流入用于加工的下流构型的缩合反应器中。

[0320] 如果 APR 催化剂和脱氧催化剂在单个室中,那么 APR 催化剂和脱氧催化剂可被放置为堆叠构型,以允许原料溶液首先与 APR 催化剂接触,并随后与脱氧催化剂接触,或者与一系列脱氧催化剂接触,这取决于所期望的反应产物。取决于所使用的特定的流动机理,一种或多种 APR 催化剂和脱氧催化剂的反应床还可以被并排放置。在任一种情况下,原料溶液可经一个或多个入口被引入反应容器中,且然后被指引经过用于加工的催化剂。在另一个实施方案中,原料溶液被指引经过 APR 催化剂以制备 APR H₂,且然后 APR H₂ 和剩余的原料溶液两者被指引经过一种或多种脱氧催化剂以制备所期望的含氧物。在平行构型中,原料溶液可被分离,以将原料溶液的第一部分指引至制备 APR H₂ 的重整床,并将第二部分指引至使用原位产生的 APR H₂ 制备所期望的含氧物的脱氧床。可选择地,反应器可被配置为提供两种单独的原料溶液的使用,且第一原料溶液被指引至 APR 反应容器,并且第二原料溶液被指引至脱氧反应容器。在连续构型 (sequential configuration) 中,反应器可被设计成使得原料溶液流经 APR 反应容器并流入脱氧反应容器。在使用组合的 APR/ 脱氧催化剂的实施方案中,APR H₂ 和含氧物的产生同时出现。在这些系统中的任一种中,因为 APR H₂ 是原位制备的,所以压力是通过泵送机理提供的,所述泵送机理还驱动原料溶液经过反应器室 (reactor chamber)。

[0321] 图 6 是说明用于实施本发明的一种潜在的反应器系统的工艺图。氧化烃 1 (有或没有水) 的进料流与循环水和循环的含氧物的流在 2 混合,以提供含水的原料溶液 3。然后原料溶液 3 在预处理步骤 4 被氢化以提供更易于转化为所期望的含氧物的原料溶液 5。用于氢化步骤的 H₂ 可得自外部源 22 或如以下步骤 13-21 中所说明的自系统中循环的氢气。原料溶液 5 在包含 APR 催化剂和脱氧催化剂的反应容器 8 中发生反应以制备含有水、H₂、二氧化碳、烃和含氧物的产物流 7。然后,在 8 除去产物流 7 中的水以提供含有含氧物、氢气、二氧化碳和烃的产物流 10。然后来自脱水步骤 8 的水在 9 和 15 被循环以在 2 与氧化烃流混合。然后产物流 10 通过包含缩合催化剂的反应容器 11 以制备含有 C₄₊ 化合物、水、H₂ 和二氧化碳的产物流 12。然后产物流 12 通过三相分离器 13,以将不可凝的气体 16 (即,氢气、二氧化碳、甲烷、乙烷和丙烷) 与含有 C₄₊ 化合物和水 15 的烃产物流 14 分离开。来自分离器的水 15 可以被循环或者从系统中排出。不可凝的气体流 16 可以通过分离单元 17 以提供纯化的 H₂ 流 19 和含有二氧化碳、甲烷、乙烷、丙烷和一些氢气的残液流 18。然后可以使纯化的 H₂ 19 在 20 从系统中排出或通过循环压缩机 21 以提供循环的氢气流 23。

[0322] 在图 7 中说明的另一个优选的反应器系统中,提供用于将所期望的原料溶液转化为 C₄₊ 化合物的第一反应器系统。将原料溶液储存在罐 1 中并然后通过进料管线 2 进入进料泵 (charge pump) 3。进料泵 3 将原料溶液的压力增加至所期望的反应压力,例如 600psi,并且然后通过管线 4 将溶液排放至电预热器 5 中,电预热器 5 将进料加热至所期望的入口温度。然后加热的溶液 6 进入基本上具有管中管构型 (tube-within-tube configuration) (管 7 在管 8 中) 的反应器的处理端 (process side)。取决于反应器的压力和若干阶段操作的温度,流经反应管 7 的反应物流将通常基本上始终保持在液相中,但可以由于远侧部分 7b 的缩合的热量而蒸发,使得经管线 15 离开反应器的出口端的大部分产物是以蒸汽形式。

[0323] 反应管 7 的阶段和阶段区包括 APR/ 脱氧催化剂 (结合的) 和缩合催化剂,每一种均装填在连续的催化床中 (即,一种在另一种的顶部)。在该实例中,反应管 7 在反应管 7

的近侧部分 7a 中包含 APR/ 脱氧催化剂并在远侧部分 7b 包含缩合催化剂。催化剂系统用设置在不锈钢裂缝上的小筛目 (small mesh) 不锈钢球支撑在底部。不锈钢球还设置在催化剂床的顶部。为了便于分离废催化剂以循环或再生,通过多孔材料例如玻璃棉分隔催化剂床。反应器还可以在单独的管中被物理隔开,且导管连接所述管以允许连续流动。这样的排列可允许更好的热量管理,允许按照在若干反应器阶段中反应的需要温度最优化。

[0324] APR 反应通常是吸热的,而缩合反应通常是高度放热的。优选地,反应器系统允许在缩合反应中产生的热用于加热 APR 反应和脱氧反应。一起进行这两种反应的优势在于热量被立即从放热的缩合反应转移至吸热的重整 / 脱氧反应。

[0325] 优选地,工艺管 (process tube) 7 是由导热材料形成的,所述导热材料被配置为将热量从远侧部分 7b 转移至近侧部分 7a。此外,工艺管可以用流过工艺管 7 和外部管 8 之间的环形空间的热油或热空气加热。热空气可通过用电热器 12 加热来自鼓风机 10 的周围空气而产生并且经管线 13 被送至反应器。热油也可被使用并通过加热器和泵 (未显示) 产生并且也经管线 13 被送至反应器。该系统的流动构型应使得管 8 中的热空气 (或油) 逆流至管 7 中的工艺流体 (process fluid) 中。因此,优选地,反应管 7 在底部比在顶部更暖。

[0326] 可选择地,工艺管 7 可被分隔为两个单独的管或区,以便于独立地对 APR 反应与脱氧反应的反应条件和对缩合反应的反应条件最优化。例如,用于再生的废催化剂的分离可用这种方式来简化。在垂直反应器 (vertical reactor) 中的双区的第二阶段中,由下部区的缩合产生的热可被允许通过对流移动至上部区以用于重整反应。第二区还可被配置为提供连续的或阶式梯度的混合的重整催化剂和缩合催化剂,且在上端具有更多重整催化剂并且在下端具有更多的缩合催化剂。

[0327] 来自反应管 7 的流出物 15 包含气体产物 (例如氢气、CO 和 CO₂) 以及含水的液体产物和有机液体产物。使用在管式冷凝器 16 中的水冷管将流出物冷却至环境温度。然后来自冷凝器 16 的流出物 17 被指引至三相分离器以分离产物相:不可凝的气体 18 (上相)、较低密度的有机液相 19 (中间相) 和较高密度的含水液相 20 (下相)。系统压力通过控制不可凝的气体经管线 21 的流动来保持。液体水平通过控制水相组分经管线 23 的流动来保持。然后将有机液相从水相顶部经管线 22 撇去。

[0328] 水相 20 经管线 23 被取出。如果水相 20 含有显著水平的残余的含氧物 (即,不完全重整的产物),则可将水相 20 经管线 23 引导回进料源 (feed source) 6,在进料源,水相 20 用作被指引回到反应器的原料。以这种方式,中间过程的碳含量和能量值被重新利用。

[0329] 中间相 19 包含 C₅₊ 化合物。通常,该相包含主要从 C₄ 至 C₃₀ 的范围的烃和单含氧物。可分离较轻的馏分 (主要是 C₄-C₉),用于汽油的用途。可分离中等的馏分即 C₁₂-C₂₄,用于喷气式发动机燃料。可分离较重的馏分即 C₁₂-C₂₄,用于柴油的用途。最重的馏分可用作润滑剂或被裂化以制备另外的汽油和 / 或柴油馏分。以上中的每一种还可用于化工原料的应用。

[0330] 汽相 18 包含氢气和其他 APR 反应产物,例如一氧化碳、二氧化碳、甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷和 / 或己烷气体。经管线 22 将这种气体的一部分从系统中清除以防止轻质烃与 CO₂ 在系统中形成。该气体还可用于将热量提供至反应器系统的燃料源。对于放大生产,在起动后,反应器系统可以被过程控制,并且反应在稳态平衡下进行。

[0331] 包括以下的实施例完全是为了提供题述发明的更完全的公开内容。因此,以下实

施例用来说明本发明的特性,但不以任何方式限制本文公开的和要求权利的本发明的范围。

实施例

[0332] 示例性反应器系统

[0333] 实施例 1

[0334] 图 8 显示说明用于实施本发明的一种反应器系统的工艺图。原料罐 (feedstock tank) 1 作为用于保存原料溶液的贮存器。从原料罐 1 将原料溶液通过进料管线 2 递送至进料泵 3,然后在进料泵 3 中,原料溶液通过排出管线 4 至预热器 5。预热器 5 可以是通过电阻式加热器加热的热交换器或本领域公知的任何其他热交换器。然后,预热的进料通过管线 6,并且在某些情况下,在经管线 8 进入反应器 9 之前与氢气 7 结合。可能的反应器 9 的一个例子在图 11 中陈述并且在以下的实施例 4 中更完全地描述。

[0335] 反应器 9 的壁的温度通过模块加热器 (block heater) 10a、10b、10c、和 10d 来保持,在这种情况下为电阻式加热器。在离开反应器 9 时,反应产物进入反应器出口管线 (outlet line) 11 并在反应器产物冷却器 (reactor product cooler) 12 中被冷却至接近环境温度,导致可能的三相产物流。从反应器产物冷却器 12,反应产物继续通过管线 13 进入压力调节阀 14,如果需要的话,该阀用来控制反应器出口的压力。

[0336] 在阀 14 之后,产物经管线 15 进入分相器 16,在其中,产物分隔为三个分离的相:(1) 主要含有氢气、二氧化碳、甲烷、乙烷和丙烷的不可凝的气体组分 17;(2) 含有烃和 C₃₋₃₀ 醇、酮与羧酸的有机液体馏分 18;以及 (3) 主要含有水和诸如乙醇、异丙醇、丙酮、丙醇和乙酸的水溶性含氧化合物的含水层 19。不可凝的气体馏分 17 可以通过气体产物管线 20 被发送至减压阀 21。通过减压阀 21 保持分离器 16 的压力。在替代的操作方式中,通过打开或切断阀 14,分离器 16 可保持在与反应器出口几乎相同的压力。在替代的操作方式中,反应器出口压力由此通过减压阀 21 的作用而被控制。气体流速和组成在经管线 22 离开系统时测量。

[0337] 有机液体馏分 18 在进入有机排水阀 (organic draw-off valve) 24 之前经管线 23 离开。通过调节阀 24 控制分离器中的有机相的水平。有机馏分的流速和组成在有机馏分经管线 25 离开系统后被测定。含水的液体馏分 19 在进入分离器底部的排水阀 27 之前经管线 26 离开分离器。通过调节阀 27 控制分离器中的水相的水平。

[0338] 含水的馏分的流速和组成可在含水的馏分经管线 28 离开系统之后测定。在替代的操作方式中,有机液体馏分 18 和含水的液体馏分 19 在用于测量各个相的组成和流速的倾析器中被分离之前经分离器底部的排水阀 27 和管线 28 离开系统。

[0339] 在所有情况下,替代的操作方式不影响所研究的催化工艺。在被视为谨慎时,替代的操作方式可被用来获得最佳的过程控制,这取决于气相 17、有机液相 18 和水相 19 的相对流速。

[0340] 在启动进入反应器的进料流之前,除非另外说明,在流动的氢气流中、400°C 下还原催化剂,而不管在将催化剂装入反应器之前还原是否完成。

[0341] 实施例 2

[0342] 图 9 显示说明用于实施本发明的另一个反应器系统的工艺图。该反应器的配置包

括两个分离的反应器,具有连续操作两个反应器或者仅操作第一反应器的能力。此外,该配置允许在第二反应器中的催化剂被脱机取走并原位再生。再生后,第二反应器可恢复服务而不影响第一反应器的操作。

[0343] 来自反应器产物冷却器 12 的反应产物能够经管线 14 被发送至第二反应器或者通过进入管线 44 被发送以绕过第二反应器,除此之外,反应器与实施例 1 中的反应器类似。当使用第二反应器时,流将从管线 14 进入压力调节阀 15。压力调节阀 15 可用于控制第一反应器的出口处的压力。所述流从压力调节阀 15 进入第二反应器入口隔离阀 17 并进入管线 18。所述流从管线 18 继续进入管线 19 并进入第二反应器预热器 20。在所说明的实施方案中,预热器 20 是由电阻式加热器加热的热交换器。

[0344] 然后,被预热的进料通过管线 19 进入第二反应器 22,第二反应器 22 在实施例 4 中更全面地描述。反应器 22 的壁的温度通过模块加热器 23a、23b、23c 和 23d 来保持,在这种情况下为电阻式加热器。在离开反应器时,反应产物进入第二反应器出口管线 24 并且然后在第二反应器产物冷却器 25 中被冷却。从第二反应器产物冷却器 26,工艺流 (process flow) 可经管线 26 和管线 27 被发送至第二反应器出口隔离阀 28、进入管线 29 随后进入管线 30 并且然后进入产物分离器 31。

[0345] 当期望操作第二反应器时,阀 17 和阀 28 打开而第二反应器的旁路阀 45 关闭以防止所述流绕过第二反应器。当期望仅仅操作第一反应器时,或者当第二反应器再生时,阀 17 和阀 28 关闭而阀 45 打开。当第二反应器被绕过时,第一反应器产物直接从管线 13 流入管线 44、流过旁路阀 45、流入管线 46 并流入管线 30。在任一种情况下,不管第二反应器在运转或是被绕过,所述流都将从管线 30 进入产物分离器。

[0346] 在分相器 31 中,反应产物被分离为气体馏分 32、有机馏分 33 和含水的馏分 34,如以上实施例 1 中所述。气体馏分 32 通过气体产物管线 35 被发送至减压阀 36。通过减压阀 36 保持分离器 31 的压力。当第二反应器 22 在使用时,通过减压阀 36 的作用控制第二反应器 22 出口处的压力。当第二反应器被绕过时,通过减压阀 36 的作用控制第一反应器 9 的出口处的压力。

[0347] 气体的流速和组成在经管线 37 离开系统时测量。有机液体馏分 33 在进入有机排水阀 39 之前经管线 38 离开分离器。通过调节阀 39 控制分离器中的有机相的水平。有机馏分的流速和组成在有机馏分经管线 40 离开系统之后测定。含水的液体馏分 34 在进入分离器底部的排水阀 42 之前经管线 41 离开分离器。通过调节阀 42 控制分离器中水相的水平。含水的馏分的流速和组成在含水的馏分经管线 43 离开系统之后测定。在替代的操作方式中,有机液体馏分 33 和含水的液体馏分 34 在用于测量各个相的组成和流速的倾析器中被分离之前经分离器底部的排水阀 42 和管线 43 离开系统。在所有情况下,替代的操作方式不影响所研究的催化工艺。在被视为谨慎时,替代的操作方式可被用来获得最佳的过程控制,这取决于气相 35、有机液相 33 和水相 34 的相对流速。

[0348] 实施例 3

[0349] 图 10 显示说明用于实施本发明的双进料泵的反应器系统的工艺图。当所期望的进料组分的混合不在单一的液相中存在时,使用双进料泵系统。例如,当 50% 重量比的 2-戊醇和 50% 重量比的水的混合是所期望的进料时,使用两个进料泵,一个递送 2-戊醇且另一个递送水。类似的系统还可以被用来混合得自两种分离的源的原料,例如原始的原料

和得自反应器系统自身的流出物流的氧化烃原料。

[0350] 第一原料罐 1 用作第一原料溶液的贮存器,而第二原料罐 40 用作第二原料溶液的贮存器。从第一原料罐 1 将第一进料经第一进料管线 2 递送至第一进料泵 3。然后,第一进料通过第一进料泵排出管线 4,到达总进料管线 44。从第二原料罐 40 将第二进料经第二进料管线 41 递送至第二进料泵 42。然后,第二进料通过第二进料泵排出管线 43,到达总进料管线 44。总进料从总进料管线 44 进入预热器 5。所有其他的元件与实施例 1 提出的相同,除了水相 19 可被回收至原料罐 40 以便在其他工艺中进一步处理或使用之外。

[0351] 实施例 4

[0352] 图 11 显示可用于如实施例 1、2 和 3 中所述的反应器系统的一种类型的反应器的示意图。反应管 1 主要由 316 不锈钢组成,取决于试验,其内径为 8.5mm 或内径为 21.2mm。提供入口管线 (inlet line) 2 以允许原料或诸如含氧物的中间产物进入反应器。提供出口管线 3 以从反应器中除去产物。主要由不锈钢组成的入口裂缝 (inlet frit) 4 起到将预热介质床和催化剂床固定在适当的位置的作用。由不锈钢珠组成的预热介质 5 用作允许热从反应器壁传递的区域,以使得进料在进入催化剂 7 时是在所期望的温度。可将不锈钢筛 (stainless steel screen) 置于预热介质 5 和催化剂 7 之间以防止材料混合。催化剂 7 可通过第二不锈钢裂缝 8 被支撑在适当的位置上。

[0353] 在某些情况下可安装温度计套管 9 以允许测量催化剂 7 和预热区域 5 中的温度。反应器入口处的温度控制是通过在进料经管线 2 进入反应器之前使用外部预热器而实现的,并且可以通过控制发生在预热介质中的热传递来进一步调节。在某些情况下,预热介质无需获得所期望的温度曲线。通过使用与反应器的外壁接触的外部加热器而获得对反应器壁温度的控制。如果需要,独立控制的加热区域可用于控制反应器壁的温度。

[0354] 实施例 5- 分析技术

[0355] 来自下述实施例的产物流如下分析。收集有机液相并使用气相色谱与质谱检测或火焰电离检测进行分析。使用具有结合的 100% 聚二甲基硅氧烷固定相的柱获得组分分离。通过峰值积分并用整个色谱图的峰面积总和去除来估计各个组分的相对浓度。通过对照标准保留时间和 / 或对照汇编的质谱数据库的质谱来鉴定化合物。对于其他气相组分,通过气相色谱法与热导检测器以及火焰电离或质谱检测器测定气相组成。使用火焰电离检测器在有和没有馏分的有机组分的衍生的情况下通过气相色谱法分析含水的馏分。产物收率通过存在于每种产物馏分中的进料碳来表示。重时空速 (WHSV) 定义为每重量催化剂每小时引入系统的进料的重量,并且仅基于氧化烃进料的重量,排除存在于进料中的水。

[0356] 含氧物的制备

[0357] 实施例 6- 氢化催化剂

[0358] 通过将溶解的亚硝酰硝酸钨的水溶液加入碳催化剂载体 (UU 碳, Calgon, 粒度限制为在通过 60 目筛后保持在 120 目筛上的粒度)、达到 2.5% 钨的目标负载而制备氢化催化剂。加入超过孔体积的水并在真空下蒸发直至催化剂自由流动。然后,催化剂在真空炉中在 100°C 下干燥过夜。

[0359] 实施例 7-APR/ 脱氧催化剂

[0360] 组合的 APR 催化剂与脱氧催化剂是通过以下方法制备的:将六氯合铂酸 (hexachloroplatinic acid) 与高铈酸溶于水,并且然后使用初湿技术将该混合物添加到

单斜的氧化锆催化剂载体 (NorPro Saint-Gobain, 产品代码 SZ31164, 粒度限制为在通过 18 目筛后保持在 60 目筛上的粒度), 目标为在随后金属母体分解之后在催化剂上 1.8% 的铂负载和 6.3% 的铈负载。所述制剂在真空炉中干燥过夜并随后在 400°C 下、流动的空气流中煅烧。

[0361] 实施例 8- 蔗糖至含氧物的转化

[0362] 就蔗糖向含有含氧物的中间产物的转化, 使用实施例 1 中描述的反应器系统研究实施例 6 和实施例 7 中提及的催化剂系统。使用实施例 4 中所示的 21.2mm 内径的不锈钢管反应器实施研究, 并按照实施例 5 中所述完成分析。

[0363] 将来自实施例 6 的 31 克氢化催化剂和来自实施例 7 的 76 克 APR 催化剂装入反应器中, 氢化催化剂在 APR 催化剂的上部, 用不锈钢筛分隔。在进料进入反应器之前将外部氢气与进料合并。在图 8 中显示为 10a、10b、10c、10d 的在反应器外部的加热器保持在以下反应器壁温度; 10a-125°C、10b-200°C、10c-265°C、10d-265°C, 这使得反应床的温度对于氢化催化剂为约 ~ 110°C -150°C, 对于 APR/ 脱氧催化剂为 150°C -265°C。该范围分别表示在每个催化剂床的入口和出口处的大致反应器壁温度。来自经过 39 小时运转的试验的结果在表 1 中显示。WHSV 基于 APR/ 脱氧催化剂的重量。全部单含氧物包括醇、酮、四氢呋喃类和环状单含氧物。环状单含氧物包括其中环不包含氧的化合物, 例如环戊酮和环己酮。包含在水相中的未知组分中的进料碳馏分通过由已知的、测量的组分而计算的碳和全部有机碳的差来测定。

[0364] 表 1.

[0365] 通过氢化催化剂和 APR 催化剂的蔗糖至含氧物的转化

[0366]

在流中的小时数		5	16	27	39
WHSV	wt 进料/(wt 催化剂 hr)	1.8	1.8	1.7	1.5
添加的氢气	mol _{H₂} /mol 进料	3.4	3.4	3.6	4.0
有机相收率	%进料碳	27	25	20	22
反应器出口组合物的分解					
二氧化碳	%进料碳	19.4	21.2	18.1	17.7
链烷烃	%进料碳	14.1	13.5	9.2	10.8
单含氧物	%进料碳	31.5	30.6	27.5	30.8
醇	%进料碳	11.1	11.8	11.2	11.6
酮	%进料碳	8.2	7.0	7.1	9.0
四氢呋喃类	%进料碳	10.6	10.7	8.1	8.6
环状单含氧物	%进料碳	1.6	1.1	1.1	1.5
未知的含水物种	%进料碳	21.2	27.8	28.3	32.0

[0367] 实施例 9-APR/ 脱氧催化剂

[0368] 按照实施例 7 所述制备催化剂,除了催化剂载体是四方晶系氧化锆 (NorPro Saint-Gobain,产品代码 SZ61152)、粒度限制为在通过 18 目筛后保持在 60 目筛上的粒度之外。

[0369] 实施例 10-APR/ 脱氧催化剂

[0370] 使用初湿技术将溶于水的六氯合铂酸与高铈酸添加到单斜的氧化锆催化剂载体 (NorPro Saint-Gobain,产品代码 SZ61164,粒度限制为在通过 18 目筛后保持在 60 目筛上的粒度),目标为在随后金属母体分解之后在催化剂上 1.9%的铂负载和 1.8%的铈负载。所述制剂在真空炉中干燥过夜并随后在 400°C 的流动的空气流中煅烧。

[0371] 实施例 11-APR/ 脱氧催化剂

[0372] 按照实施例 7 所述制备催化剂,除了载体是过氧化氢官能化活性炭之外。首先通过将活性炭 (Calgon UU 60×120 目的碳) 缓慢添加至 30%过氧化氢溶液中而制备载体,然后将该混合物静置过夜。倾析水相并用去离子水将该碳洗涤三次,然后在 100°C 下、在真空下干燥。然后,使用初湿技术将六氯合铂酸与高铈酸的水溶液加入所述载体,目标为在随后金属母体分解之后 1.8%的铂负载和 6.3%的铈负载。所述制剂在 100°C 下在真空炉中干燥过夜。

[0373] 实施例 12- 山梨醇和甘油的转化

[0374] 就山梨醇或甘油向含有含氧物的中间产物的转化,使用实施例 1 中描述的反应器配置研究实施例 9、实施例 10 和实施例 11 中提及的催化剂系统,并按照实施例 5 中所述完成分析。使用实施例 4 中显示的 8.5mm 内径不锈钢管反应器实施研究。在所有情况下,反应器压力保持在 625psig。使用如图 8 中显示为 10a、10b、10c、10d 的反应器外部的加热器控制反应器入口和出口的温度,如表 2 所示。这些试验的结果在表 2 中显示。

[0375] 表 2 显示催化剂组成、原料组成和操作条件对转化性能的影响。图 12 显示在试验 D 和试验 E 中产生的单含氧物的碳数分布。这两个试验之间主要的区别是反应温度。对于试验 D,含有 3 个或更少碳原子的单含氧物占绝大多数,而对于试验 E,单含氧物的显著的馏分包含 4 个或更多碳原子,表明缩合反应发生在与氢气产生和脱氧反应相同的反应区域中。WHSV 基于 APR/ 脱氧催化剂的重量。产生的净氢是在反应器出口以 H₂ 存在的氢,它不包括原位产生的和原位消耗的氢。全部的单含氧物包括醇、酮、四氢呋喃类和环状单含氧物。环状单含氧物包括其中环不包含氧的化合物,例如环戊酮和环己酮。包含在水相中的未知组分中的进料碳馏分通过由已知的、测量的组分而计算的碳和全部有机碳的差来测定。

[0376] 表 2.

[0377] 通过 APR/ 脱氧催化剂的多元醇至含氧物的转化

[0378]

试验		A	B	C	D	E
进料		50% 山梨醇	50% 山梨醇	65% 山梨醇	50%甘油	50%甘油
催化剂组合物	实施例编号	11	9	10	10	10
WHSV	$\text{wt}_{\text{进料}}/(\text{wt}_{\text{催化剂}}\text{h})$	2.1	1.8	1.7	1.5	1.5
催化剂入口温度	°C	241	240	240	260	310
催化剂出口温度	°C	240	241	321	260	350
产生的净氢气	$\text{mol}_{\text{H}_2}/\text{mol}_{\text{进料}}$	0.6	0.9	0.7	1.2	0.7
有机相收率	%进料碳	17	24	38	0	38
反应器出口组合物的分解						
二氧化碳	%进料碳	32.4	34.0	23.5	31.3	16.0
链烷烃	%进料碳	37.4	25.3	7.8	6.6	7.4
全部的单含氧物	%进料碳	33.9	32.9	40.0	45.9	41.0
醇	%进料碳	6.3	8.5	2.6	40.6	4.6
酮	%进料碳	23.5	16.9	15.2	5.2	24.1
四氢呋喃类	%进料碳	4.1	7.2	10.7	0.1	2.7
环状的单含氧物	%进料碳	0.0	0.4	11.6	0.0	9.7
未知的含水物种	%进料碳	1.2	7.8	15.8	30.4	10.7

[0379] 使用碱性催化剂的含氧物的缩合

[0380] 实施例 13

[0381] 通过将氧化锌粉末与氧化铝粉末 (Dispal 18N4-80, Sasol North America, Houston, Texas) 混合达到 1.0 摩尔 ZnO 比 1 摩尔 Al₂O₃ 的目标比例而制备铝酸锌催化剂载体。然后以 1wt% HNO₃ 比氧化铝的水平加入稀硝酸。该混合物的膏团稠度用添加水来调节以形成可操作的膏团, 然后使用实验室规模的挤压机挤压该可操作的膏团。挤出物在真空下、100°C 下干燥过夜, 然后在 200°C 的流动空气下进一步干燥 1 小时, 并且然后随后在 750°C 的流动空气下煅烧 4 小时。然后将所得材料磨碎和筛分。在通过 18 目筛后保持在 60 目筛上的材料被回收。

[0382] 实施例 14

[0383] 使用初湿浸渍技术将六氯合铂酸加入实施例 13 的煅烧过的材料中以得到 1.0wt% 的目标铂负载。该催化剂在真空下、100°C 下干燥过夜并在流动的空气下、400°C 下煅烧。

[0384] 实施例 15

[0385] 使用初湿浸渍技术将硝酸钯加入实施例 13 的煅烧过的材料中以得到 0.5wt% 的目标钯负载。该催化剂在真空下、100℃ 下干燥过夜并在流动的空气下、400℃ 下煅烧。

[0386] 实施例 16

[0387] 通过以 0.11 摩尔 CuO 和 0.9 摩尔 ZnO 比 1 摩尔 Al₂O₃ 的目标比例将氧化锌、氧化铜 (I) 和氧化铝粉末 (Dispal 18N4-80) 混合而制备铝酸铜锌 (copper zinc aluminate) 催化剂。然后以 1wt% HNO₃ 比氧化铝的水平加入稀硝酸。该混合物的膏团稠度用添加水来调节以形成可操作的膏团, 然后使用实验室规模的挤压机挤压该可操作的膏团。挤出物在真空下、100℃ 下干燥过夜, 然后在流动的空气下、200℃ 下进一步干燥 1 小时, 并随后在流动的空气下、750℃ 下煅烧 4 小时。然后将所得材料磨碎和筛分。在通过 18 目筛后保持在 60 目筛上的材料被回收。

[0388] 实施例 17

[0389] 通过将溶解于水中的碳酸铯加入 Siralox 硅铝催化剂载体 (Sasol North America, Houston, Texas) 而制备铯改性的硅铝催化剂。铯的目标负载是基于最终催化剂重量的 25wt%。该材料在真空下、100℃ 下干燥 24 小时并在流动的空气下、500℃ 下煅烧 6 小时。煅烧后, 使用初湿浸渍技术添加铂以得到 1wt% 的最终铂负载。浸渍后, 干燥催化剂并然后在流动的空气下、500℃ 下煅烧 6 小时。

[0390] 实施例 18

[0391] 通过将硝酸铯溶液加入硅胶 (Davisil 级别 636, WR Grace Company) 至 25wt% CeO₂ 的最终负载而制备铯改性的二氧化硅。然后所得材料在 120℃ 下干燥 6 小时并在流动的空气下、550℃ 下进一步煅烧 6 小时。使用初湿浸渍技术将硝酸钯添加至所述煅烧过的材料以得到 0.5wt% 的目标钯负载。然后该材料在 120℃ 下干燥 6 小时并在流动的空气下、550℃ 下进一步煅烧 6 小时。

[0392] 实施例 19

[0393] 就各种含氧物的汽相缩合, 研究在实施例 14-18 中提及的催化剂系统。使用如实施例 4 中所述的 8.5mm 和 21.2mm 内径尺寸的不锈钢管反应器且在由图 8 和图 10 说明的反应器系统中实施所述研究。将 15 毫升和 18 毫升之间的催化剂装入较小反应器中, 将 50 毫升和 70 毫升之间的催化剂装入较大反应器中。在所有情况下, 催化剂在使用前均在流动的氢气下、400℃ 下被还原。

[0394] 收集有机液相并如实施例 5 所述进行分析。表 3 显示有机产物的收率和组成, 其作为操作条件、原料组成和添加的用于以上实施例 14-18 中所述的催化剂的金属组分的函数。所报告的有机相收率大于 100% 源于在工艺物流 (process stream) 流速或组成的测量中的试验不确定性。非缩合的组分是无需形成新的碳-碳键以从给定的进料产生的那些组分。为了简便起见, 含有 5 个或更少碳原子的所有化合物均被视为非缩合的组分。全部缩合产物是含有 6 个或更多碳原子的那些化合物, 它们需要形成新的碳-碳键以从给定的原料形成。

[0395] 试验 F 和试验 G 说明产物选择性能够受到例如 Pt 或 Pd 的氢化官能 (hydrogenation function) 的选择性的影响。与含有 0.5% 的钯的催化剂相比较, 在含有 1% 的铂的催化剂上在更大程度上产生链烷烃。含有 0.5% 的钯的催化剂有利于制备单含氧物, 主要是酮。试验 H 和试验 I 进一步加强了这个原理。试验 H 显示, 用异丙醇作为进

料,能以高收率获得缩合的单含氧物组分,在反应器出口处占> 97%的有机产物并含有> 90%的总碳。通过增加反应温度和使用铜驱动氢化反应,能够改变选择性以获得显著收率的烯烃(试验 I)。试验 J、试验 K 和试验 L 显示可使用许多其他的非均相催化剂可以用来促进含氧物的缩合然后促进最初的缩合产物的氢化。试验 K 和试验 L 显示,随着温度从 300℃降低至 250℃,缩合速率下降,从而在所得有机相中的缩合产物的转化从 81wt%下降至 18wt%。

[0396]

表3. 含氧化物在碱性催化剂下的汽相缩合

催化剂 试验	F 1% Pt / ZnO/Al ₂ O ₃	G 0.5% Pd / ZnO/Al ₂ O ₃	H 0.5% Pd / ZnO/Al ₂ O ₃	I CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	J 1% Pt / Cs 浸渍的 Siralox 二氧化硅- 氧化铝	K 0.5% Pd / Ce 改性的 二氧化硅	L 0.5% Pd / Ce 改性的 二氧化硅
进料	49.5% 2- 戊酮 , 50.5% 2- 戊醇	49.5% 2- 戊酮 , 50.5% 2- 戊醇	100% 异丙醇	100% 异丙醇	49.5% 2- 戊酮 , 50.5% 2- 戊醇	100% 异丙醇	100% 异丙醇
WHSV	1	1.5	1.5	2	1.1	1.9	1.9
添加的氢气	1	1	0	0	1	0	0
温度	375	375	300	375	325	300	250
压力	600	600	600	625	600	600	600
有机相收率	75	99	95	55	107	74	98
有机相组合物的分解							
C5-烃	9.6	7.3	0.0	2.4	1.6	0.0	0.0
C5-含氧化物	6.2	20.9	1.9	14.6	75.8	18.5	81.8
全部非缩 合的组分	15.8	28.2	1.9	16.9	77.4	18.5	81.8
C6+链烷烃	49.5	18.9	0.3	1.0	0.0	20.1	0.2
C6+烯烃	4.6	0.0	0.0	15.9	0.0	0.0	0.0
其他C6+烃	0.0	0.0	0.0	1.1	0.0	0.0	0.0
C6+单含氧化物	30.2	51.8	97.3	64.5	22.6	61.0	18.0
全部缩合产物	84.2	70.7	97.6	82.5	22.6	81.1	18.2

[0397] 使用酸碱催化剂的含氧化物的缩合

[0398] 实施例 20

[0399] 从商业可得的水滑石载体 (ESM-350, ASM Catalysts, Baton Rouge, LA) 通过以下

方法制备水滑石催化剂：将该材料研磨并通过渐进的筛以得到大于 60 目而小于 18 目的粒度。然后该材料在流动的氮气下、在石英管反应器中、450℃下煅烧 6 小时。

[0400] 实施例 21

[0401] 使用初湿浸渍技术将铂添加至实施例 20 的水滑石催化剂以得到 1wt% 的最终目标铂负载。含有铂的母体是六氯合铂酸， H_2PtCl_6 。浸渍过的材料在真空下、100℃下干燥过夜并随后在流动的空气下、400℃下煅烧 2 小时。

[0402] 实施例 22

[0403] 使用初湿浸渍技术将铂和锡添加至实施例 20 的水滑石催化剂以得到 1wt% Pt 和 0.2wt% Sn 的最终目标负载。含有铂的母体是六氯合铂酸， H_2PtCl_6 ，而锡来自氯化锡， $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 。浸渍过的材料在真空下、100℃下干燥过夜并随后在流动的氮气下、450℃下煅烧 8 小时。

[0404] 实施例 23

[0405] 使用初湿浸渍技术制备粒状的氧化锆上支撑的 5% 氧化镁催化剂以得到 5wt% Mg 的最终目标负载。以硝酸镁添加镁并且在真空下、100℃下干燥过夜并随后在流动的空气下、450℃下煅烧 8 小时。使用初湿浸渍技术将硝酸钡水溶液添加至煅烧过的材料以得到 0.5wt% 的目标钡负载。将该催化剂第二次干燥并在流动的空气下、400℃下煅烧 6 小时。

[0406] 实施例 24

[0407] 通过将氧化锌粉末和氧化铝粉末 (Dispal 18N4-80, Sasol North America, Houston, Texas) 混合为 0.85 摩尔 ZnO 与比 1 摩尔 Al_2O_3 的目标比例而制备铝酸锌催化剂载体。然后以 1wt% HNO_3 比全部固体的水平加入稀硝酸。用添加水来调节膏团稠度以形成适于挤压的可操作的膏团，并将该混合物使用实验室规模的挤压机挤压。挤出物在真空下、100℃下干燥过夜，并随后在流动的空气下、750℃下煅烧 8 小时。然后将材料筛分为 18 目至 60 目 (18by 60mesh)。使用初湿浸渍技术将硝酸钡水溶液添加至煅烧过的材料以得到 0.5wt% 的目标钡负载。然后将该催化剂第二次干燥并在流动的空气下、400℃下煅烧 6 小时。

[0408] 实施例 25

[0409] 使用在实施例 21-24 中提及的催化剂系统实施与各种含氧物的汽相缩合反应。使用如实施例 4 中所述的 8.5mm 和 21.2mm 内径尺寸的不锈钢管反应器并且使用如实施例 1 与实施例 3 中说明的反应器系统实施研究。将 15 毫升和 18 毫升之间的催化剂装入较小反应器中，将 50 毫升和 70 毫升之间的催化剂装入较大反应器中。在所有情况下，催化剂在使用前均在流动的氢气下、400℃下被还原。

[0410] 收集有机液相并如实施例 5 所述进行分析。表 4 显示有机产物的收率和组成，其作为操作条件、原料组成和添加的用于以上实施例 21 和 22 中所述的水滑石催化剂的金属组分的函数。来自试验的数据显示，主要的烃产物可在不存在所添加的金属氢化组分的情况下由丙酮和异丙醇形成。在试验 M 中，有机相产物主要包含 9 个碳的甲基取代的环己烯，在表 4 中被分类为其他 C_6+ 烃。向该催化剂中添加铂（试验 N）有利于形成缩合的单含氧物产物，主要是酮和醇，并且有利于形成作为酮和醇脱氧的结果的某些链烷烃。通过用锡来减少铂并且在较高压力下操作，选择性进一步改变为有利于缩合的单含氧物（试验 O）。试验 P、试验 Q、试验 R 和试验 S 说明反应温度对含有戊醇和戊酮的混合进料的缩合的影响。随着

反应温度从 300°C 升高至 375°C, 产物组成的逐渐变化变得明显, 随着温度升高, 缩合的单含氧物的选择性降低而缩合的链烷烃的选择性增高。

[0411] 表 5 显示, 对于实施例 23 和 24 的催化剂, 原料组分和反应温度对有机产物的收率和组成的影响。试验 T 和试验 U 比较了 2-戊酮和 2-甲基四氢呋喃的缩合。总体上, 2-戊酮的缩合比 2-甲基四氢呋喃的缩合快。但是, 在这些条件下, 约 30% 的四氢呋喃被转化为缩合产物。试验 10 和试验 11 显示当试验纯的异丙醇进料时反应温度的影响。在 300°C (试验 V), 单含氧的缩合产物占绝大多数, 而在 400°C (试验 W), 产物的显著部分是由烃组成。与表 4 和表 5 中列出的其他试验相比较, 试验 W 在有机产物包含较高水平的烯烃方面是值得注意的。将戊酸添加至进料 (试验 X) 抑制总的缩合速率, 并且使选择性从链烷烃向主要是取代的芳基化合物的其他烃改变。

[0412] 报告的有机相收率大于 100% 源于在工艺流流速或组成的测量中的试验不确定性。非缩合的组分是无需形成新的碳-碳键以从给定的进料产生的那些组分。为了简便起见, 含有 5 个或更少碳原子的所有化合物均被视为非缩合的组分。全部缩合产物是含有 6 个或更多碳原子的化合物, 它们需要形成新的碳-碳键以从给定的原料形成。

[0413]

表4.含氧化物在水滑石催化剂下的汽相缩合

金属官能 试验	无	1% Pt	1% Pt, 0.2% Sn	1% Pt, 0.2% Sn	1% Pt, 0.2% Sn	1% Pt, 0.2% Sn	1% Pt, 0.2% Sn	1% Pt, 0.2% Sn
	M	N	O	P	Q	R	S	
进料	50% 异丙醇, 50% 丙酮	50% 异丙醇, 50% 丙酮	50% 异丙醇, 50% 丙酮	49.5% 2-戊酮, 50.5% 2-戊醇	49.5% 2-戊酮, 50.5% 2-戊醇	49.5% 2-戊酮, 50.5% 2-戊醇	49.5% 2-戊酮, 50.5% 2-戊醇	49.5% 2-戊酮, 50.5% 2-戊醇
WHSV	1.0	0.9	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
添加的氢气	0.5	0	0	1	1	1	1	1
温度	350	350	350	300	325	350	375	375
压力	100	100	600	600	600	600	600	600
有机相收率	61	95	91	108	104	108	85	85
有机相组合物的分解								
C5-烃	2.8	3.6	1.0	4.6	7.1	9.4	20.0	20.0
C5-含氧化物	11.9	16.0	5.8	41.9	21.4	13.7	8.8	8.8
全部非缩合的组分	14.7	19.6	6.8	46.5	28.5	23.1	28.8	28.8
C6+链烷烃	0.0	13.1	7.6	2.2	11.3	28.6	53.0	53.0
C6+烯烃	5.1	1.2	1.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0
其他C6+烃	72.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C6+单含氧化物	5.7	54.3	80.4	51.4	60.1	47.8	18.2	18.2
全部缩合产物	83.5	68.6	89.0	53.6	71.6	76.5	71.2	71.2

[0414]

表5. 含氧物在镁浸渍的氧化钴和铝酸锌催化剂下的汽相缩合

催化剂 试验	0.5% Pd / 5% Mg 氧化钴 T	0.5% Pd / 5% Mg 氧化钴 U	0.5% Pd / 铝 酸锌 (0.85:1 ZnO:Al ₂ O ₃) V	0.5% Pd / 铝 酸锌 (0.85:1 ZnO:Al ₂ O ₃) W	0.5% Pd / 铝 酸锌 (0.85:1 ZnO:Al ₂ O ₃) X
进料	100% 2- 戊酮	100% 2- 甲基四氢呋喃	100% 异丙醇	100% 异丙醇	90% 异丙醇, 10% 戊酸
WHSV	2	2	1	1	1
添加的氢气	1	1	0	0	0
温度	400	400	300	400	400
压力	600	625	600	600	600
有机相收率	85	76	104	58	53
有机相组份物的分解					
C5-烃	7.4	4.0	0.4	2.8	2.0
C5-含氧物	21.4	66.5	5.2	6.9	17.3
全部非缩合的组分	28.8	70.6	5.6	9.7	19.3
C6+链烷烃	22.1	10.9	3.4	17.1	5.6
C6+烯烃	0.0	2.8	0.0	23.8	13.6
其他C6+烃	1.3	0.3	0.0	8.1	19.8
C6+单含氧物	46.5	14.7	90.8	41.2	38.6
全部缩合产物	69.9	28.8	94.2	90.1	77.7

[0415] 含氧物的碱性缩合继之以脱氧

[0416] 实施例 26

[0417] 与实施例 13 中的方法类似地制备铝酸锌催化剂载体,除了氧化锌的量被减少至

0.85 摩尔 ZnO 比 1 摩尔 Al₂O₃ 的目标比例之外。

[0418] 实施例 27

[0419] 使用初湿浸渍技术将六氯合铂酸添加至实施例 26 的煅烧过的材料以得到 1.0wt% 的目标负载。将该催化剂在真空下、100℃ 下干燥过夜并在流动的空气下、400℃ 下煅烧。

[0420] 实施例 28

[0421] 就多种含氧物的汽相缩合以及随后转化为烃,对在实施例 27 和 15 中提及的催化剂系统进行研究。使用如实施例 4 中所述的 21.2mm 内径尺寸的不锈钢管反应器和由实施例 2 和 3 说明的反应器系统实施所述研究。将每种催化剂约 100 毫升装入两个分离的反应器。两个反应器被布置为使得第一反应器的流出物流入第二反应器。第一反应器包含实施例 15 的催化剂并且第二反应器包含实施例 27 的催化剂。催化剂在使用前在流动的氢气下、400℃ 下被还原。在所有情况下,氢气在进入反应器之前与进料合并。

[0422] 将产物按照实施例 5 所述分离和分析。表 6 显示有机产物的收率和组成,其作为操作条件和由连续反应的得到的原料组成的函数。非缩合的组分是无需形成新的碳-碳键以从给定的进料产生的那些组分。为了简便起见,含有 5 个或更少碳原子的所有化合物均被视为非缩合的组分。全部缩合产物是含有 6 个或更多碳原子的那些化合物,它们需要形成新的碳-碳键来从给定的原料形成。

[0423] 试验 AA、试验 BB、试验 CC 和试验 DD 说明,各种含氧物可用于连续的缩合与脱氧反应以得到主要含有 C₆₊ 烷的产物。与表 3 中所示的结果相比较,该产物含有较大的烷馏分 and 低水平的含氧化合物。这表明,对于从含氧化合物制备烃,使用具有不同官能性的催化剂(即在第一反应器中的碱性+氢化催化剂继之以在第二反应器中的酸性+碱性+氢化催化剂)比使用仅包含碱性加氢化官能性的催化剂更为有效。在试验 EE 中,在试验试验 AA 至试验 DD 中产生的有机产物通过反应系统被回收。在该处理之后,最终产物主要包含只具有痕量的含氧组分的烷。这样产生的烃对用作诸如汽油、柴油和喷气式发动机燃料的液体燃料是有价值的。

[0424] 表 6. 含氧物的汽相缩合和脱氧

[0425]

试验		AA	BB	CC	DD	EE
进料		100% 异丙醇	50% 异丙醇 + 50% 2- 戊酮	100% 2- 戊酮+	50% 丙酮 + 50% 2- 戊酮	来自 AA-DD 的有机相
WHSV	$\text{wt}_{\text{进料}}/(\text{wt}_{\text{催化剂}}\text{h})$	1.9	2.2	2.1	2.0	2.0
添加的氢气	$\text{mol}_{\text{H}_2}/\text{mol}_{\text{进料}}$	1.5	1.7	2	2	>2
反应器1的温度	°C	300	300	300	300	325
反应器2的温度	°C	350	375	375	375	375
压力	psig	625	625	625	625	625
有机相收率	%进料碳	81	76	80	93	87
产物组合物的分解						
C5-烃	%进料碳	8	11	15	33	15
C5-含氧物	%进料碳	3	2	2	4	0
全部非缩 合的组分	%进料碳	11	13	18	37	15
C6+烷	%进料碳	71	71	65	56	74
C6+烯	%进料碳	0	0	0	0	0
其他C ₆₊ 烃	%进料碳	0	0	0	0	0
C ₆₊ 单含氧物	%进料碳	6	5	3	2	0
全部产物 (缩合)	%进料碳	77	76	68	58	74

[0426] 产物分馏

[0427] 实施例 29

[0428] 收集实施例 28 中的试验 EE 的材料并使其经受蒸馏步骤。使用简单的单级实验室间歇蒸馏装置 (laboratory batch distillation apparatus) 在大气压下进行蒸馏。将 2.950 升液体产物添加至加热的圆底烧瓶中, 该圆底烧瓶在试验开始时在再沸器中起作用。根据与沸腾的液体相平衡的汽相的温度, 将馏出物冷凝并隔离成单独的样品, 且按照实施例 5 中所述完成馏分的分析。产物馏分的碳数分布在表 7 中显示。全部馏分主要包含烷。

[0429] 沸点低于 150°C 的、回收的馏分包含主要在 C₅₋₁₀ 范围的烷并且将适合作为汽油调合组分。较高沸点范围的材料能够潜在地用于并入馏出物燃料、煤油和柴油中。

[0430] 实施例 30

[0431] 按照 ASTM 试验法 D1655 通过商业测试服务 (Intertek Testing Services,

Illinois) 分析在 150°C 至 250°C 范围内沸腾的馏出产物作为喷气式发动机燃料的适用性。除了闪点和密度规格 (specification) 之外, 样品通过了所有必需的规格。可能能够通过采用改善的产物蒸馏来满足闪点规格, 而低密度可归因于样品中高水平的烷。

[0432] 表 7. 来自实施例 30 的产物的蒸馏的结果

[0433]

沸腾范围	°C	起始物料	低于 100	100 至 150	150 至 250	大于 250
回收的体积	毫升	2950	750	750	1300	180
全部烷	wt%	99.8	100.0	100.0	99.4	91.4
碳数	由物种的碳数分解					
C ₄₋	wt%	0.2	0.4			
C ₅₋₉	wt%	52.6	96.0	78.1	13.7	
C ₁₀₋₁₄	wt%	41.3	3.6	21.9	78.3	29.9
C ₁₅₊	wt%	5.7			7.4	61.5

[0434] 使用单催化剂系统从甘油制备 C₅₊ 化合物

[0435] 实施例 31

[0436] 使用初湿技术制备在活性炭 (Calgon UU 60×120 目的碳) 上负载的、含有铂和铼的双金属催化剂系统 (5wt% 铂, Pt : Re 的摩尔比为 1 : 2.5)。将 活性炭缓慢添加至 30% 过氧化氢溶液中。完成碳的添加后, 使该混合物静置过夜。倾析水相并用去离子水将该碳洗涤三次, 然后将碳在 100°C 下在真空下干燥。具有与用于待浸渍的碳的初湿体积 (incipient wetness volume) 相等的体积 (10.4mL) 并且含有氯铂酸六水合物 (dihydrogenhexachloroplatinate (IV) hexahydrate) (Alfa Aesar, 39.85% Pt) 和高铼酸溶液 (Alfa Aesar, 76.41% HReO₄) 的水溶液在搅拌下被逐滴应用于过氧化氢官能化的碳。湿的碳在真空下于 100°C 下干燥。

[0437] 实施例 32

[0438] 按照实施例 4 和实施例 1 所述, 将 104.4 克 1 : 2.5Pt/Re 催化剂装入 63.5cm 长的反应管中, 除了温度曲线是通过热空气流的热交换来控制之外, 所述热空气流是由如图 7 中说明的鼓风机和加热器而提供。在液体进料被引入催化剂床之前, 催化剂用流动的氢气在 350°C 下还原 2 小时。在被预热至 182°C 之后, 含有约 20ppm 硫酸盐的 50wt% 甘油 (Colgate Palmolive USP 级) 水溶液以 0.97 克甘油每克催化剂每小时的重时空速向下流过反应器。热空气在 409°C 向上流过环形空间。如实施例 4 所示, 催化剂床中心内的轴向温度曲线使用滑动热电偶 (sliding thermocouple) 来测量, 并且在图 13 中说明。使分离器压力保持在 600psig。来自反应器的流出物用水冷冷凝器冷却并在三相分离器中分离。气相产物用允许分析氢气、二氧化碳、甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷和己烷的气相色谱仪分析。将有机相收集、称重并送至 Southwest Research Institute (San Antonio, Texas), 用于汽油分析。将水相收集并称重, 并然后使用 GCMS 以及 GC-FID 两者进行分析。在该系统中, 存在甘油的完全转化。下表 8 显示氢气的收率以及含碳的产物化合物的收率。

[0439] 表 8. 来自实施例 32 的甘油的转化的收率

[0440]

产物	
H ₂ 的摩尔 / 甘油进料的摩尔	1.03
	%碳 / 进料中的碳
CO ₂	31.79
甲烷	7.35
乙烷	7.28
丙烷	5.25
丁烷	0.56
戊烷	1.40
己烷	2.05
C7-C13 正构化合物	0.87
C4-C13 异构化合物	2.87
C6-C12 芳族化合物	3.87
C8-C11 萘 (naphthalene) / 萘 (naphthene)	1.89
C5-C10 烯烃	5.67
在有机相中的 C4-C6 含氧化合物	1.86
在水相中的乙醇	0.39
在水相中的乙酸	1.33
在水相中的丙酮	13.19
在水相中的丙酸	4.69
在水相中的丙二醇	2.79
在水相中的 1- 丙醇	1.71
在水相中的异丙醇	1.28
在水相中的 C4/C5/C6	2.20

[0441] 从糖醇制备 C₅₊ 化合物

[0442] 实施例 33

[0443] 用被引入实施例 1 的反应器系统中的氧化烃的水溶液 (例如, 50wt% 甘油 / 水混合物或 50wt% 山梨醇 / 水混合物) 进行试验。通过添加多种浓度 (1ppm、20ppm 或 50ppm) 的 K₂SO₄ 来使原料进一步改性。

[0444] 实施例 34

[0445] 将总共 10.61 克 1 : 2.5Pt/Re 催化剂装入实施例 4 所述的 8.5mm 不锈钢反应管中。在液体进料被引入催化剂床之前, 催化剂用流动的氢气在 350°C 下还原 2 小时。含有约 1ppm 硫酸盐的 50wt% 甘油溶液的水溶液以 1.24 克甘油每克催化剂每小时的 WHSV 向下流过反应器。用以 K₂SO₄ 添加的 20ppm 和 50ppm 的硫酸盐进行随后的试验。将模块加热器控制在 260°C, 并且使分离器压力保持在 600psig。

[0446] 将分离出的有机相收集、称重, 并如实施例 5 所述用 GC-MS 分析。下表 9 显示在添加至系统的不同量的硫酸盐的情况下氢气的收率以及含碳的产物化合物的收率。在该系统中, 存在甘油的完全转化。该表显示, 添加大于 20ppm 的硫酸盐时产生液体有机相。

[0447] 表 9. 来自实施例 34 的氢气与含碳产物的收率

[0448]

K ₂ SO ₄ 负载的硫酸盐	1	20	50
模块1温度(°C) (图8, 10a)	260	260	260
模块2温度(°C) (图8, 10b)	260	260	260
模块3温度(°C) (图8, 10c)	260	260	260
模块4温度(°C) (图8, 10d)	260	260	260
产生的H ₂ /甘油进料的摩尔	1.67	1.26	0.72
	%碳/进料中的碳		
CO ₂	48.9%	44.4%	27.4%
CH ₄	14.5%	12.7%	6.1%
C ₂ H ₆	18.9%	16.0%	6.0%
C ₃ H ₈	9.4%	7.4%	4.8%
C ₄ H ₁₀	0.6%	0.7%	0.2%
C ₅ H ₁₂	1.0%	1.0%	0.3%
C ₆ H ₁₄	1.1%	0.7%	0.1%
有机相中的C ₆ ⁺ 烃	0.0%	0.4%	5.4%
有机相中的C ₂ - C ₆ 含氧化物	0.0%	1.7%	7.9%
水相中的C ₂ - C ₆ 含氧化物	6.9%	13.3%	42.6%

[0449] 实施例 35

[0450] 将总共 10.61 克 1 : 2.5Pt/Re 催化剂装入实施例 4 所述的 8.5mm 不锈钢反应管和实施例 1 中说明的反应器系统中。在液体进料被引入催化剂床之前, 催化剂用流动的氢气在 350°C 下还原 2 小时。含有 1ppm 或 20ppm 硫酸盐的 50wt% 甘油水溶液以 1.24 克甘油每克催化剂每小时的 WHSV 向下流过反应器。模块加热器被控制成使得反应器的第一个 10.1cm 保持在 260°C、反应器的第二个 10.1cm 在约 306°C、反应器的下一个 10.1cm 在约 355°C、且反应器的最后的 10.1cm 在 400°C。使分离器压力保持在 600psig。

[0451] 来自反应器的流出物用水冷冷凝器冷却、在三相分离器中分离, 并然后按照实施例 5 中所述进行分析。在该系统中, 存在甘油的完全转化。下表 10 显示氢气的收率以及含碳的产物化合物的收率。

[0452] 表 10. 来自实施例 35 的氢气与含碳产物的收率

[0453]

K_2SO_4 负载的硫酸盐	1	20
模块1温度(°C)	260	260
模块2温度(°C)	307	305
模块3温度(°C)	354	356
模块4温度(°C)	400	400
产生的H ₂ /甘油进料的摩尔	1.01	0.83
	%碳/进料中的碳	
CO ₂	42.8%	41.7%
CH ₄	15.7%	16.1%
C ₂ H ₆	15.8%	11.9%
C ₃ H ₈	19.9%	18.2%
C ₄ H ₁₀	1.8%	3.0%
C ₅ H ₁₂	2.3%	3.4%
C ₆ H ₁₄	1.0%	1.7%
有机相中的C ₆ ⁺ 烃	0.0%	1.1%
有机相中的C ₂ - C ₆ 含氧物	0.0%	0.7%
水相中的C ₂ - C ₆ 含氧物	0.2%	0.1%

[0454] 实施例 36

[0455] 使用初湿技术制备在活性炭 (Calgon UU 60×120 目的碳) 上负载的、含有铂和铼的双金属催化剂系统 (5wt% 铂, Pt : Re 的摩尔比为 1 : 5)。将活性炭缓慢添加至 30% 过氧化氢溶液中。完成碳的添加后, 使该混合物静置过夜。倾析水相并用去离子水将该碳洗涤三次, 然后将碳在 100°C 下在真空下干燥。具有与用于待浸渍的碳的初湿体积相等的体积并且含有氯铂酸六水合物 (Alfa Aesar, 39.85% Pt) 和高铼酸溶液 (Alfa Aesar, 76.41% HReO₄) 的水溶液在搅拌下被逐滴应用于过氧化氢官能化的碳。然后湿的碳在真空下于 100°C 下干燥。

[0456] 实施例 37

[0457] 将实施例 36 中描述的 11.97 克 1 : 5Pt/Re 催化剂装入如实施例 4 中所述的 8.5mm 直径的不锈钢管和实施例 1 中说明的反应器系统中。在液体进料被引入催化剂床之前, 将催化剂用流动的氢气在 350°C 下还原 2 小时。含有 0ppm 硫酸盐的 57.2wt% 山梨醇溶液的水溶液以 1.20 克山梨醇每克催化剂每小时的 WHSV 向下流过反应器。模块加热器被控制成使得反应器的第一个 10.1cm 保持在 260°C、反应器的第二个 10.1cm 在 260°C、反应器的下一个 10.1cm 在 360°C、且反应器的最后的 10.1cm 在 410°C。使分离器压力保持在 600psig。来自反应器的流出物用水冷冷凝器冷却并在三相分离器中分离。产物馏分按照实施例 5 中所述进行分析。此外, 将有机相收集、分离、并称重, 将样品送至 Southwest Research Institute (San Antonio, Texas), 用于汽油分析。在该系统中, 存在甘油的完全转化。下表

11 显示氢气的收率以及含碳的产物化合物的收率。

[0458] 表 11. 来自实施例 37 的氢气和含碳产物的收率

[0459]

模块 1 温度(°C) (图 8, 10a)	260
模块 2 温度(°C) (图 8, 10b)	260
模块 3 温度(°C) (图 8, 10c)	360
模块 4 温度(°C) (图 8, 10d)	410
产物	
H ₂ 的摩尔/三梨醇进料的摩尔	1.36
%碳/进料中的碳	
CO ₂	44.37
甲烷	9.24
乙烷	8.25
丙烷	11.74
丁烷	6.53
戊烷	5.66
己烷	3.79
C7 - C13 正构化合物	0.08
C4 - C13 异链烷烃	0.99
C6 - C12 芳族化合物	2.45
C8 - C11 萘/蒽	0.93
C5 - C10 烯烃	0.45
在有机相中的 C4 - C6 含氧化合物	1.68
在水相中的含氧化物	3.83

[0460] 使用酸性催化剂的含氧化物至 C₅₊ 化合物的转化

[0461] 实施例 38

[0462] 制备 1.0 摩尔的硝酸镧水溶液并将其添加至 H-丝光沸石挤出物 (BASF712A-5-2641-1) 中, 目标为在随后金属母体分解之后在催化剂上 3 重量% La。所述 La 溶液与催化剂简单地混合并然后在 80°C 下浸泡 6 小时。然后除去过量的液体并用去离子水漂洗催化剂。然后将催化剂在真空炉中干燥并在 550°C 的空气中煅烧。这之后, 研磨催化剂并筛分以将颗粒粒度限制为在通过 18 目筛后保持在 60 目筛上的粒度。

[0463] 实施例 39

[0464] 将去离子水添加至 H- 丝光沸石挤出物 (BASF 712A-5-2641-1, 粒度限制为在通过 18 目筛后保持在 60 目筛上的粒度) 中, 直至额外的水覆盖载体。然后将 0.36 摩尔硝酸镍水溶液添加至湿的载体, 目标为在金属母体分解后 1 重量% Ni。将催化剂简单地混合并使其浸泡 48 小时。然后将催化剂在真空炉中干燥并在 400°C 下的空气中煅烧。

[0465] 实施例 40

[0466] 制备 1.0 摩尔的氯化铈水溶液并将其添加至 H- 丝光沸石 (BASF712A-5-2641-1, 粒度限制为在通过 18 目筛后保持在 60 目筛上的粒度), 目标为在随后金属母体分解之后在催化剂上 3 重量% Eu。所述 Eu 溶液与催化剂简单地混合并然后在 80°C 下浸泡 6 小时。然后除去过量的液体并用去离子水漂洗催化剂。然后将催化剂在真空炉中干燥并在 550°C 的空气中煅烧。这之后, 研磨催化剂并筛分以将粒度限制为在通过 18 目筛后保持在 60 目筛上的粒度。

[0467] 实施例 41

[0468] 将 H- β 沸石挤出物 (1.6mm 直径的挤出物) 研磨并筛分以将粒度限制为在通过 18 目筛后保持在 60 目筛上的粒度。通过初湿添加硝酸镓水溶液, 目标为在金属母体分解之后在催化剂上 1.2 重量% Ga。然后将催化剂在真空炉中干燥并在 400°C 的空气中煅烧。

[0469] 实施例 42

[0470] 磷酸用去离子水稀释并通过初湿添加至 Davicat SiO₂/Al₂O₃ 载体 (Grace-Davis, 粒度限制为在通过 18 目筛后保持在 60 目筛上的粒度), 目标为在催化剂上 5 重量% 磷。然后将催化剂在真空炉中干燥过夜, 并随后在 500°C 的流动的空气流中煅烧。

[0471] 实施例 43

[0472] 使用初湿技术将硝酸镍水溶液添加至结合氧化铝的 ZSM-5 沸石制剂 (SiO₂ : Al₂O₃ 30 : 1, 粒度限制为在通过 18 目筛后保持在 60 目筛上的粒度), 目标为 1.0 重量% 的镍负载。将该制剂在真空炉中干燥过夜, 并随后在 400°C 的流动的空气流中煅烧。

[0473] 实施例 44

[0474] 使用初湿技术将硝酸镓水溶液添加至结合氧化铝的 ZSM-5 沸石制剂 (SiO₂ : Al₂O₃ 80 : 1, 粒度限制为在通过 18 目筛后保持在 60 目筛上的粒度), 目标为 1.2 重量% 的镓负载。将该制剂在真空炉中干燥过夜, 并随后在 400°C 的流动的空气流中煅烧。

[0475] 实施例 45

[0476] 就在从 325°C 至 375°C 的温度和 200psig 和 625psig 之间的总压力以及从 1.9 至 42.8 范围内的 WHSV 下的多种含氧物的汽相缩合, 研究使用实施例 38 至实施例 44 的方法制备的催化剂系统。在这些研究中, 使用两种不同尺寸的反应器; 将 15 毫升和 18 毫升的催化剂装入 8.5mm 内径的不锈钢管反应器中, 或者将在 50 毫升和 70 毫升之间的催化剂装入 21.2mm 不锈钢管反应器 (实施例 4) 中。取决于原料, 反应工艺流如实施例 1 或实施例 3 所述, 同时如实施例 5 所述完成分析。

[0477] 操作条件和来自这些试验的结果在表 12 中显示。当进料组成总计小于 100% 时, 剩余物是水。如这些结果显示, 多种含氧物 (包括醇和酮, 3 个碳和 5 个碳) 是可经宽范围的条件转化为 C₅₊ 烃的基质。沸石在这些转化中是特别有用的, 如试验 FF、GG、HH、II、JJ、LL 和 MM 所示。试验 FF、GG、HH、II 和 JJ 显示, 经丝光沸石和 β 沸石的醇转化的主要产物是

烯烃的缩合产物。磷浸渍的硅铝催化剂（试验 KK）显示出类似的产物选择性分布（product selectivity profile）。与此对比，基于 ZSM-5 的催化剂（试验 LL 和 MM）制备出显著馏分的芳族组分和链烷烃组分。

[0478]

表12. 含氧化物在酸催化剂下的汽相缩合

催化剂	La/丝光沸石	Ni/丝光沸石	Eu/丝光沸石	Eu/丝光沸石	Ga/β	5% 含磷的/二氧化硅-氧化铝	Ni/30:1 SiO ₂ :Al ₂ O ₃ ZSM-5	Ga/80:1 SiO ₂ :Al ₂ O ₃ ZSM-5
试验	FF	GG	HH	II	JJ	KK	LL	MM
进料	50% 2-戊醇	50% 异丙醇	59% 2-戊醇	50% 异丙醇	50% 异丙醇	90% 异丙醇	50% 异丙醇	89.6% 丙酮
WHSV	1.9	2.1	2.2	1.9	3.1	2.7	42.8	2.1
反应器温度	325	350	325	375	375	375	375	375
压力	625	625	600	600	600	600	200	625
反应器出口收率分布								
C ₁ -烷								
	%进料碳	2.9	0.7	3.9	3.6	1.6	9.6	7.0
C ₂ -烯烃								
	%进料碳	19.5	47.7	11.3	32.9	73.5	10.8	0.5
全部C ₃ -烃								
	%进料碳	22.3	48.4	15.3	36.5	75.1	20.5	7.5
C ₃ +链烷烃								
	%进料碳	6.6	0.8	16.9	3.1	1.9	29.6	8.5
C ₃ +烯烃								
	%进料碳	56.2	46.9	43.1	56.6	18.4	21.7	0.1
萘								
	%进料碳	0.0	2.5	1.5	5.6	3.4	2.7	1.0
芳香化合物								
	%进料碳	0.0	0.0	1.4	0.0	0.0	18.0	79.1
其他C ₃₊ 烃								
	%进料碳	0.8	0.1	5.7	1.5	0.0	7.1	0.0
全部C ₅₊ 烃								
	%进料碳	63.6	50.3	68.6	66.7	23.7	79.2	88.6

[0479] 从氧化烃制备 C₅₊ 化合物

[0480] 实施例 46

[0481] 按照与实施例 44 相同的催化剂制备工艺,除了结合氧化铝的 ZSM-5 材料具有 30 : 1 的 SiO_2 : Al_2O_3 比例之外。

[0482] 实施例 47

[0483] 就在 375°C 和 200psig 下的含氧物的混合物的汽相缩合,研究使用实施例 46 的方法制备的催化剂。在这一研究中,将 11.3 克催化剂装入如实施例 4 所述的 8.5mm 内径的不锈钢管反应器中。反应工艺流如实施例 3 所述。含氧物混合包含(重量比)25% 2-戊酮、20% 3-戊酮、20% 2-戊醇、10% 异丙醇、10% 戊酸、5% 2-甲基四氢呋喃。使用实施例 3 的反应器系统中的一个泵添加该混合物,而第二泵添加水,以使得全部的总进料包含 60 重量%水和 40 重量%混合含氧物。

[0484] 监测工艺 128 小时的时间段,从系统中周期性地除去样品以催化分析工艺性能。按照实施例 5 所述完成每次分析。图 15 将以 C_{5+} 化合物离开反应器系统的进料碳的馏分显示为时间的函数。图 16 将以芳烃离开反应器系统的进料碳的馏分显示为时间的函数。图 14 将以含氧物离开反应器系统的进料碳的馏分显示为时间的函数。

[0485] 如图 14、15 和 16 所示,催化剂系统能够对含氧物混合物运行一段延长的时间,所述含氧物混合物包含包括醇、酮、酸和四氢呋喃在内的含氧物的混合物。 C_{5+} 化合物的制备随时间保持相对稳定,而存在于产物中的芳烃的量下降并且含氧化合物的临界点(breakthrough)增加(图 14)。认为催化剂的钝化主要是由于含碳沉积物的积聚限制了反应物向活性部位的可达性。

[0486] 实施例 48

[0487] 使用初湿技术将六氯合铂酸与高铈酸的水溶液添加至碳催化剂载体(OLC-AW, Calgon, 粒度限制为在通过 120 目筛后保持在 50 目筛上的粒度),目标为在随后金属母体分解后在催化剂上 1.8% 的铂负载和 6.3% 的铈负载。该制剂在真空炉中干燥过夜并随后在 400°C 下、流动的氢气流中还原。还原后,催化剂贮存在氮气气氛中直至准备使用。

[0488] 实施例 49

[0489] 按照与实施例 44 相同的催化剂制备工艺,除了结合氧化铝的 ZSM-5 材料具有 150 : 1 的 SiO_2 : Al_2O_3 比例之外。

[0490] 实施例 50

[0491] 使用初湿技术将溶解在水中的六氯合铂酸与高铈酸添加至单斜的氧化锆催化剂载体(NorPro Saint Gobain, 产品代码 SZ31164, 粒度限制为在通过 18 目筛后保持在 60 目筛上的粒度),目标为在随后金属母体分解后在催化剂上达到 1.8% 的铂负载和 6.3% 的铈负载。该制剂在真空炉中干燥并过夜,并随后在 400°C 的流动的空气流中煅烧。

[0492] 实施例 51

[0493] 按照与用于制备实施例 50 的催化剂相同的方法,除了目标铈负载为 1.8% 之外。

[0494] 实施例 52

[0495] 将 80 : 1 SiO_2 : Al_2O_3 比例的 ZSM-5 沸石(Zeolyst International, CBV8014)与 1 : 1 摩尔比的 ZnO 和 Al_2O_3 粉末相混合以便合并的 ZnO 和 Al_2O_3 (Dispal 18N4-80, Sasol North America, Houston, Texas) 占全部固体的 30 重量%。将稀硝酸以 2 重量%的 HNO_3 的水平添加至合并的 ZnO 和 Al_2O_3 。膏团稠度用添加水来调节以形成适于挤压的可操作的膏团,并且使用实验室规模的挤压机挤压该混合物。挤出物在真空下、100°C 下干燥过夜,并随

后在流动的空气下、600°C下煅烧。

[0496] 实施例 53

[0497] 使用初湿技术将硝酸镓的水溶液添加至实施例 52 的材料（粒度限制为在通过 18 目筛后保持在 60 目筛上的粒度），目标为 1.2 重量%的镓负载。该制剂在真空炉中干燥过夜，并随后在 400°C 的流动的氢气流中煅烧。

[0498] 实施例 54

[0499] 使用初湿技术将硝酸镍的水溶液添加至实施例 52 的材料（粒度限制为在通过 18 目筛后保持在 60 目筛上的粒度），目标为 1.0 重量%的镍负载。该制剂在真空炉中干燥过夜，并随后在 400°C 的流动的氢气流中煅烧。

[0500] 实施例 55

[0501] 就甘油、山梨醇、蔗糖、和木糖向烃的转化，使用实施例 2 中描述的反应器配置研究实施例 6、实施例 46、实施例 48、实施例 49、实施例 51、实施例 52 和实施例 54 中提及的催化剂系统。使用实施例 4 中所示的两个 21.2mm 内径的不锈钢管反应器实施所述研究，并按照实施例 5 中所述完成分析。将钨酸化氧化锆（NorPro-Saint Gobain，产品代码 SZ61143，粒度限制为在通过 18 目筛后保持在 60 目筛上的粒度）置于设置在第二反应器中的缩合催化剂的顶部，以提供在进入缩合催化剂之前用于蒸发第一反应器流出物的区域。

[0502] 表 13 显示这些研究的结果。对于试验 NN(38%蔗糖 +7%木糖)，具有等于蔗糖摩尔数的 3 倍加木糖摩尔数的 1.5 倍的目标流速的氢气流与进料在进入反应器之前合并。其他试验在没有外部提供的氢气的情况下进行。在图 9 中显示为 10a、10b、10c、10d、23a、23b、23c 和 23d 的反应器外部的加热器用于保持反应器壁温度，如表 13 所示。这些研究的烃产物（在表 13 中揭示）被分为 C₄₋ 馏分和 C₅₊ 馏分，所述 C₄₋ 馏分在环境温度和压力下主要存在于气相中，所述 C₅₊ 馏分通常适于并入液体燃料。结果显示，多种糖和多元醇可通过这里描述的工艺而容易地转化为 C₅₊ 烃。产物主要包含链烷烃和芳族成分。在该样品中的链烷烃和芳族化合物的分解在图 17 中显示。

[0503] 表 13. 糖和多元醇至 C5+ 烃的转化

[0504]

试验		NN	OO	PP	QQ
催化剂描述					
氢化		实施例6	无	无	无
APR/脱氧		实施例48	实施例51	实施例51	实施例50
缩合		实施例49	实施例53	实施例46	实施例54
催化剂负载					
氢化	克	10	-	-	-
APR/脱氧	克	40	52	60	60
钨酸化氧化锆	克	71	60	~60	58
缩合	克	62	60	60	60
加热器模块温度范围, 催化剂床入口-催化剂床出口					
氢化	°C	100-150	-	-	-
APR/脱氧	°C	245-265	250-270	335-365	275-285
钨酸化氧化锆	°C	250-375	370-370	395-375	395-375
缩合	°C	375-375	385-385	375-375	375-375
压力					
第一反应器出口	psig	625	625	625	625
第二反应器出口	psig	625	350	250	350
进料		38% 蔗糖+7% 木糖	50% 甘油	50% 甘油	50% 山梨醇
氢气制备	mol/mol进料	-2.85	0.73	0.57	0.50
WHSV	wt _{进料} /(wt _{催化剂} ·h)	1.6	1.9	2.0	2.0
反应器出口收率分布					
C ₄ -烷	%进料碳	21.2	26.9	8.1	13.0
C ₄ -烯烃	%进料碳	1.1	1.4	1.3	5.2
全部C ₄ -烃	%进料碳	22.3	28.3	9.4	18.1
C ₅₊ 链烷烃	%进料碳	20.0	7.9	9.5	11.3
C ₅₊ 烯烃	%进料碳	0.8	1.9	1.2	7.8
萘	%进料碳	1.9	1.4	1.6	1.2
芳香化合物	%进料碳	25.0	17.8	48.4	22.3
其他C ₅₊ 烃	%进料碳	0.0	1.1	0.2	3.4
全部C ₅₊ 烃	%进料碳	47.7	30.1	61.0	46.1

[0505] 实施例 56

[0506] 在实施例 55 中描述并由表 13 中的试验 QQ 例示的工艺运行超过 400 小时的时间段。在运行一段初始时间之后, 向芳香组分的转化和烃的收率下降, 在图 18 和图 19 中以周期 1 显示。在图 18 中, 存在于第二反应器出口处的 C₅₊ 烃的热值显示为进料的热值的百分比。在图 19 中, 以芳烃存在于第二反应器的出口处的碳显示为存在于进料中的碳的百分

比。在约 120 运行小时后,第二反应器被绕过而第一反应器继续运行。然后在第二反应器中进行催化剂的氧化再生。在再生期间,启动氮气和空气流以便在第二反应器入口处的目标氧浓度为 1mol%。然后将第二反应器的模块温度升高至 500°C 并且继续氮气和氧气流直至在第二反应器的出口处不再检测到二氧化碳。然后氧浓度升高至 5mol% 的目标水平。继续该流直至在第二反应器的出口处不再检测到二氧化碳。此时,停止氧气流而继续氮气流。然后第二反应器模块温度降低至 400°C 而流经催化剂床的气体的组成改为氢气。然后将第二反应器的模块温度调整为表 13 中试验 QQ 所示的温度。然后第二反应器被放回联机状态,目标是表 13 中试验 QQ 所示的条件。然后第二反应器经过多个运行和再生周期,对于运行期间的结果在图 18 和 19 中显示。如这些结果显示,缩合催化剂的再生使得活性恢复,与以下理论相一致:含碳材料的沉积是催化剂性能随时间下降的主要原因。此外,结果显示,缩合催化剂可多次再生而没有显著的性能损失。

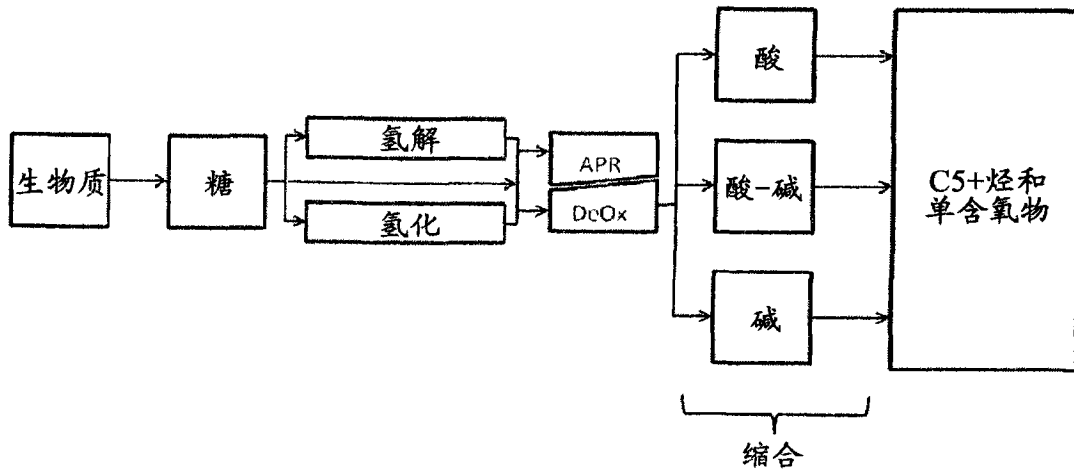


图 1

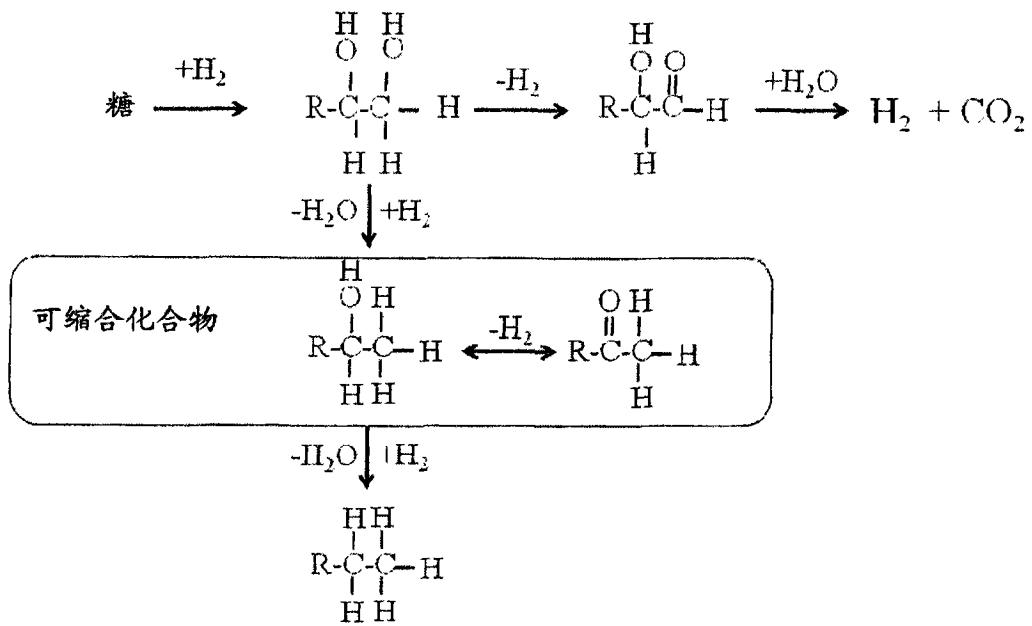


图 2

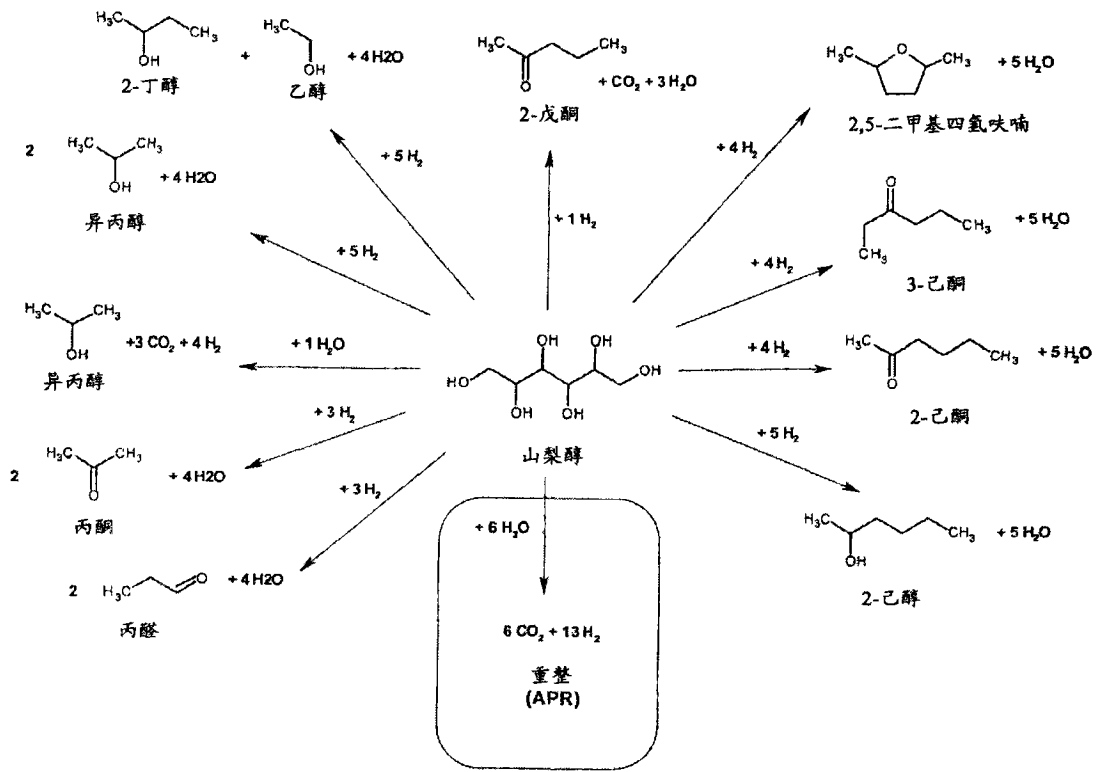


图 3

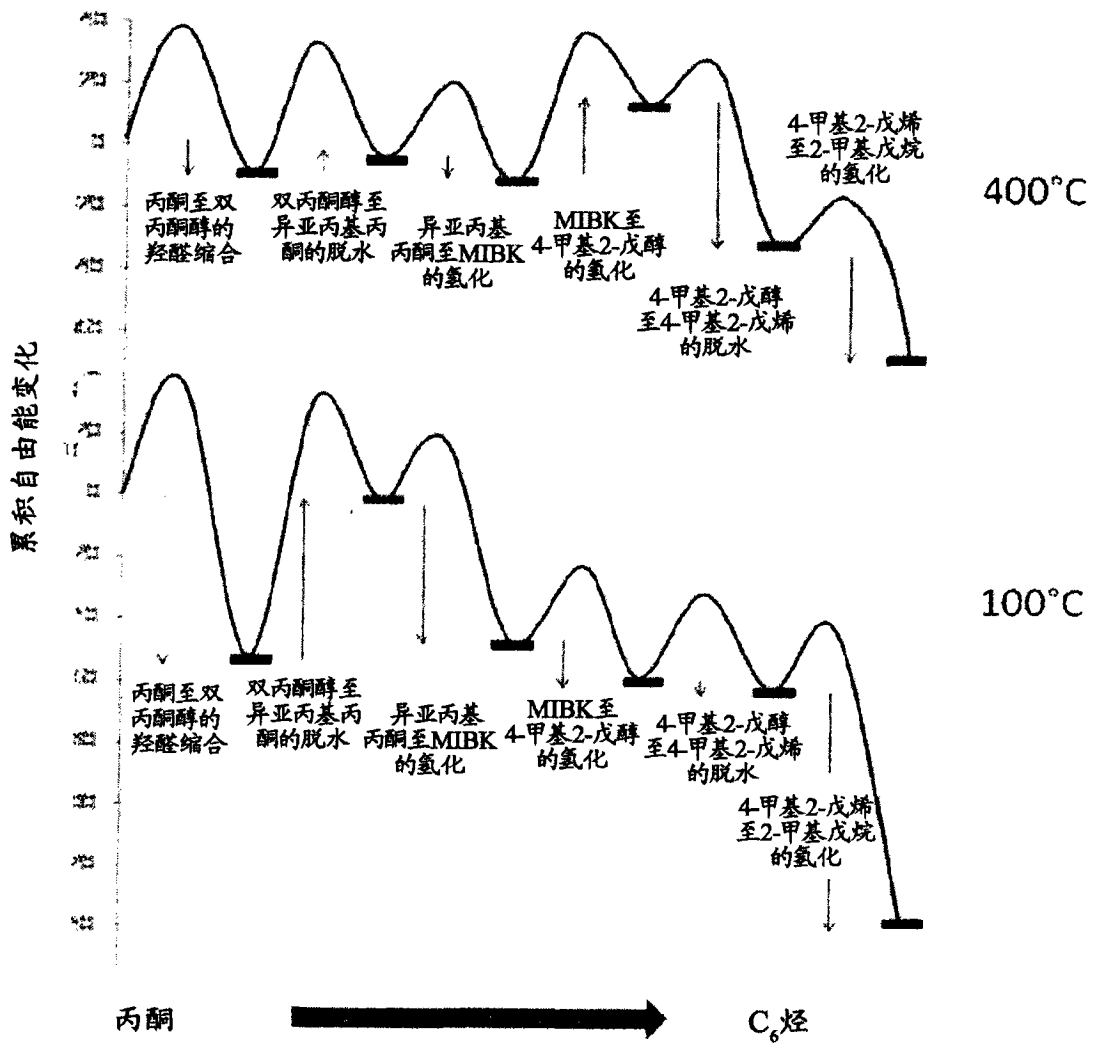


图 4

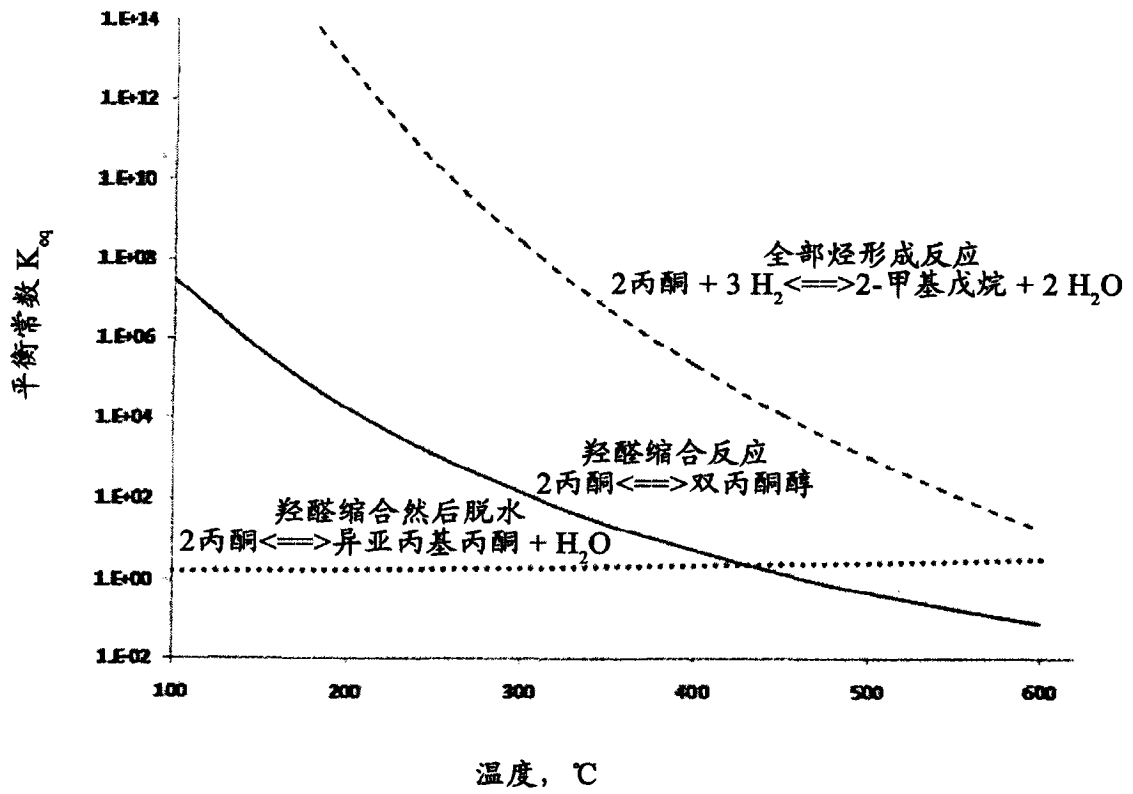


图 5

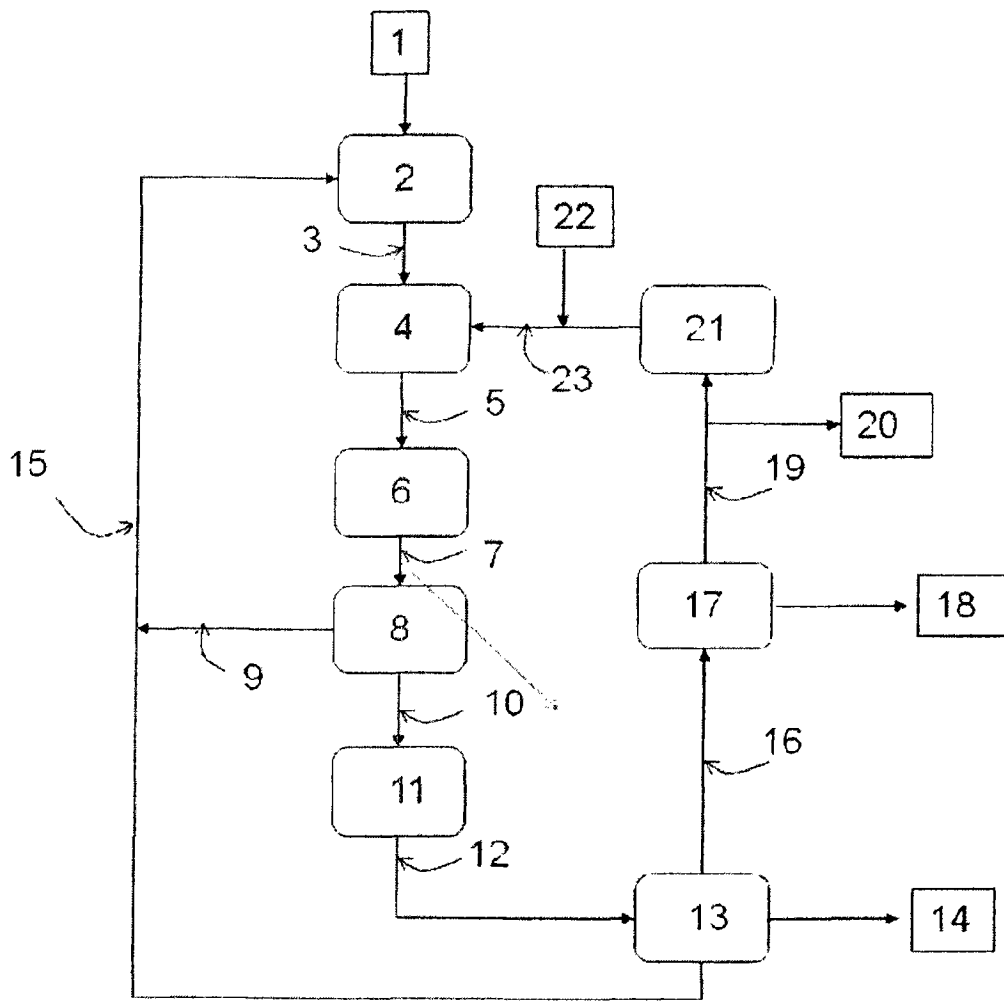


图 6

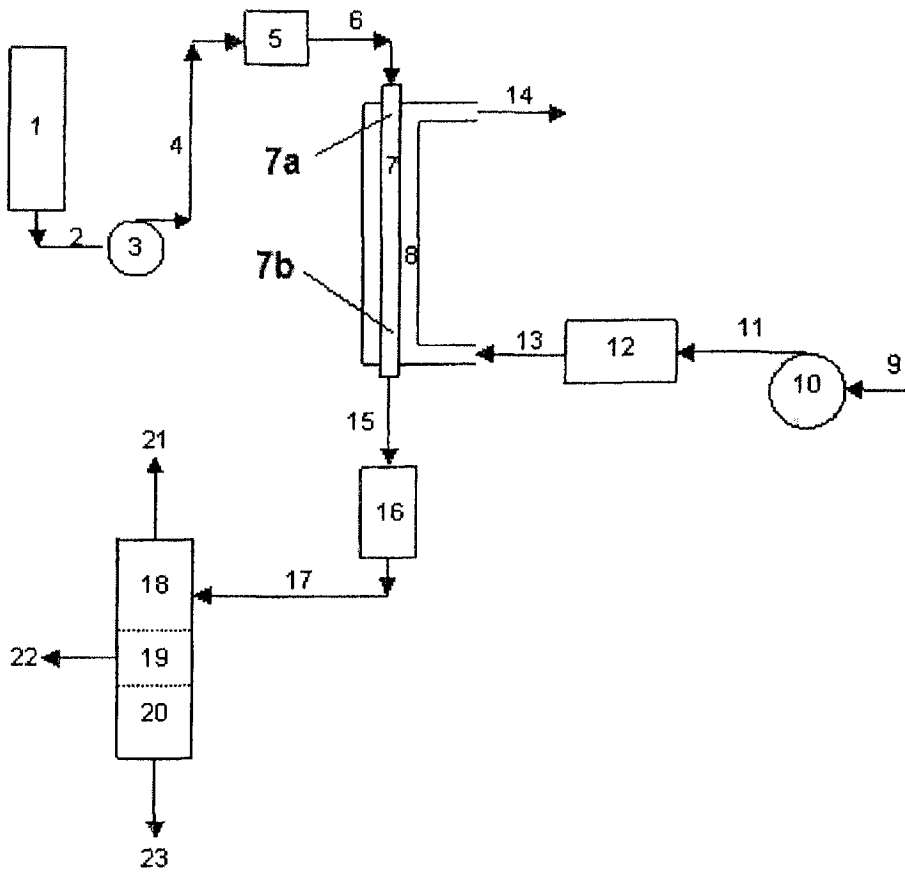


图 7

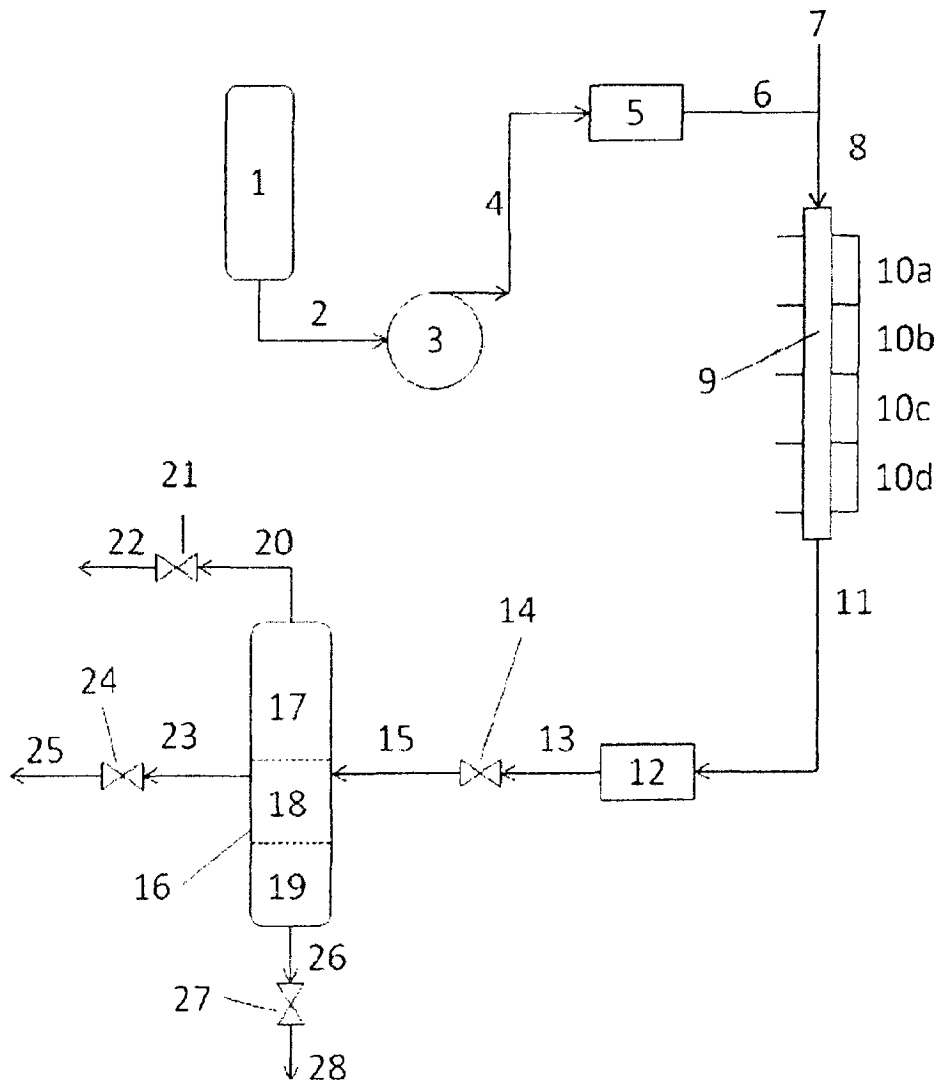


图 8

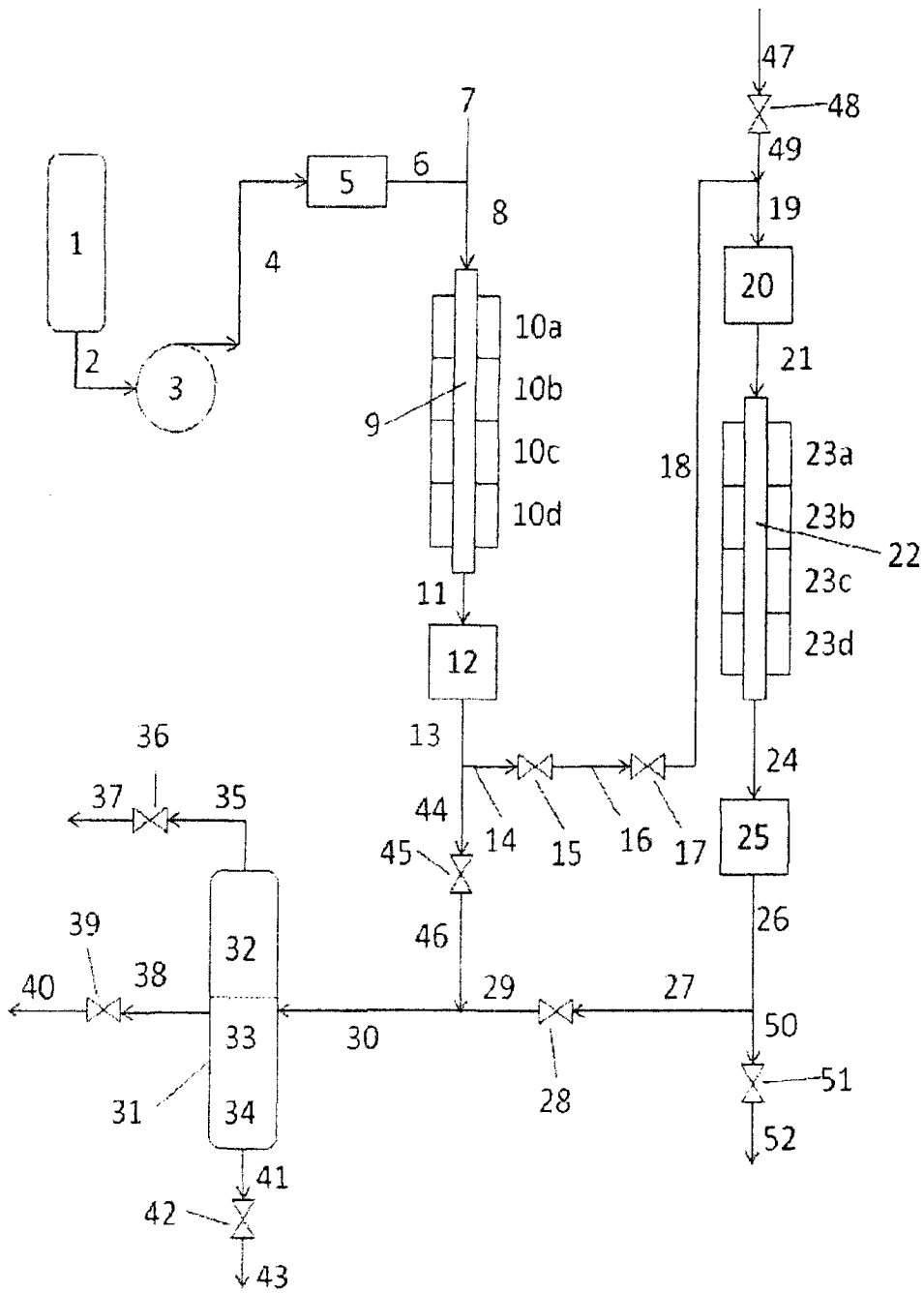


图 9

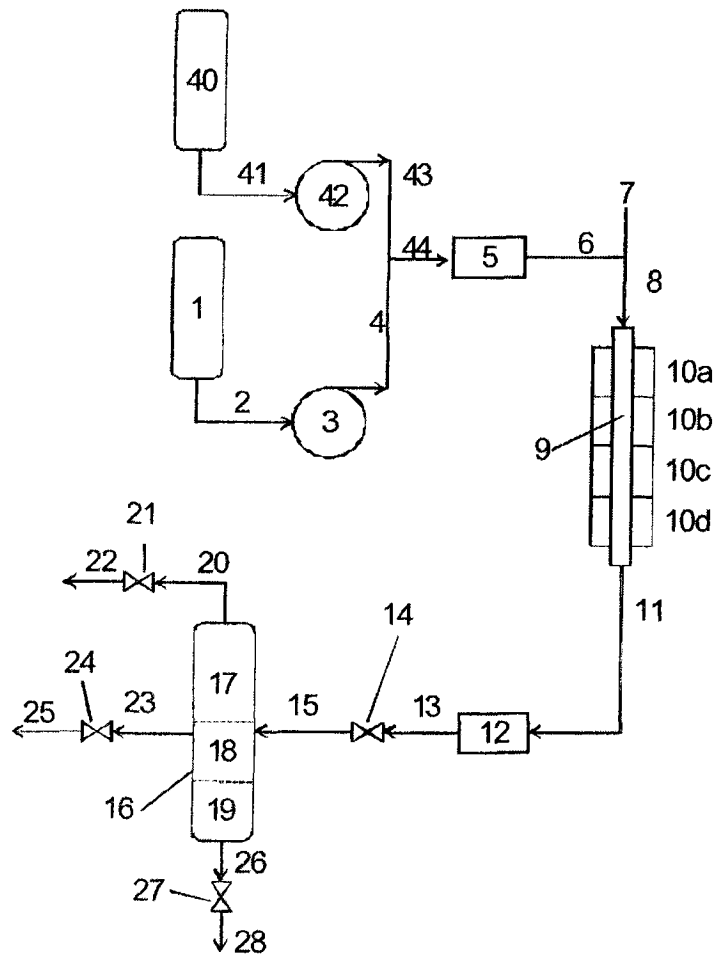


图 10

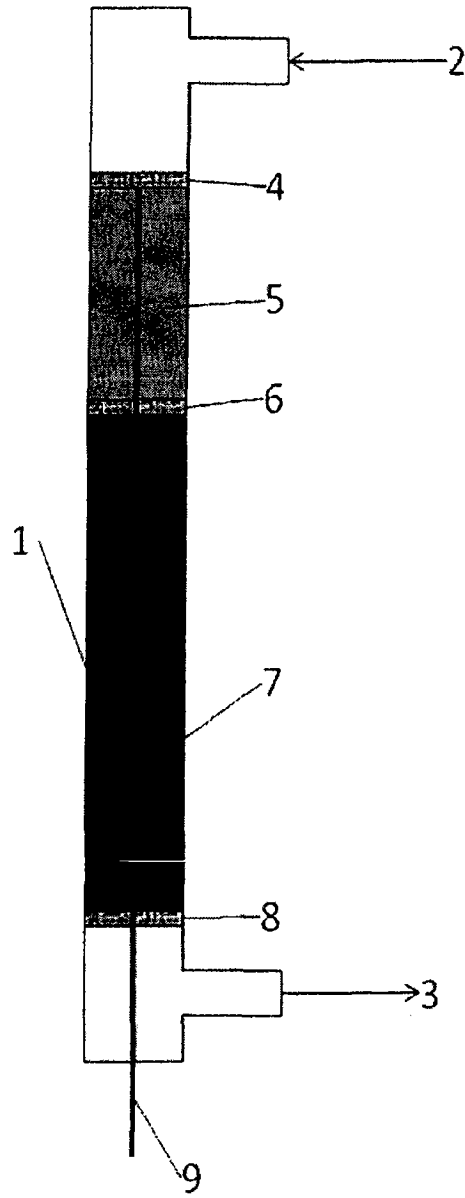


图 11

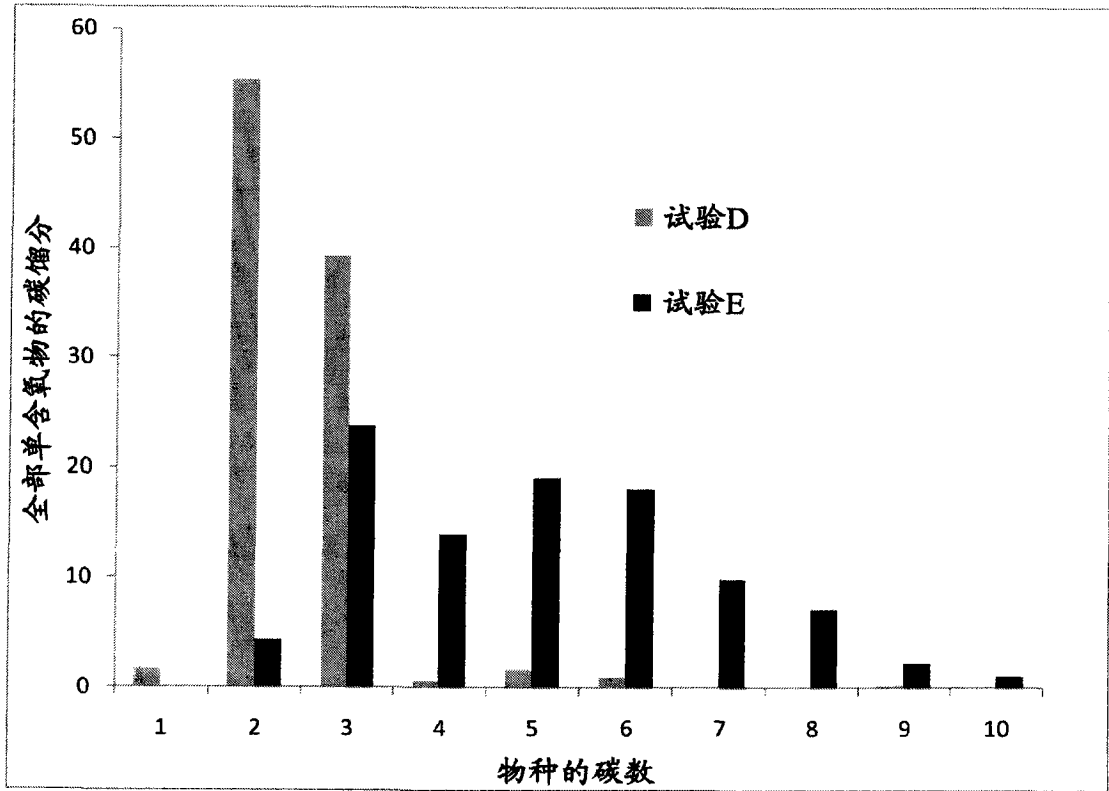


图 12

轴向温度曲线

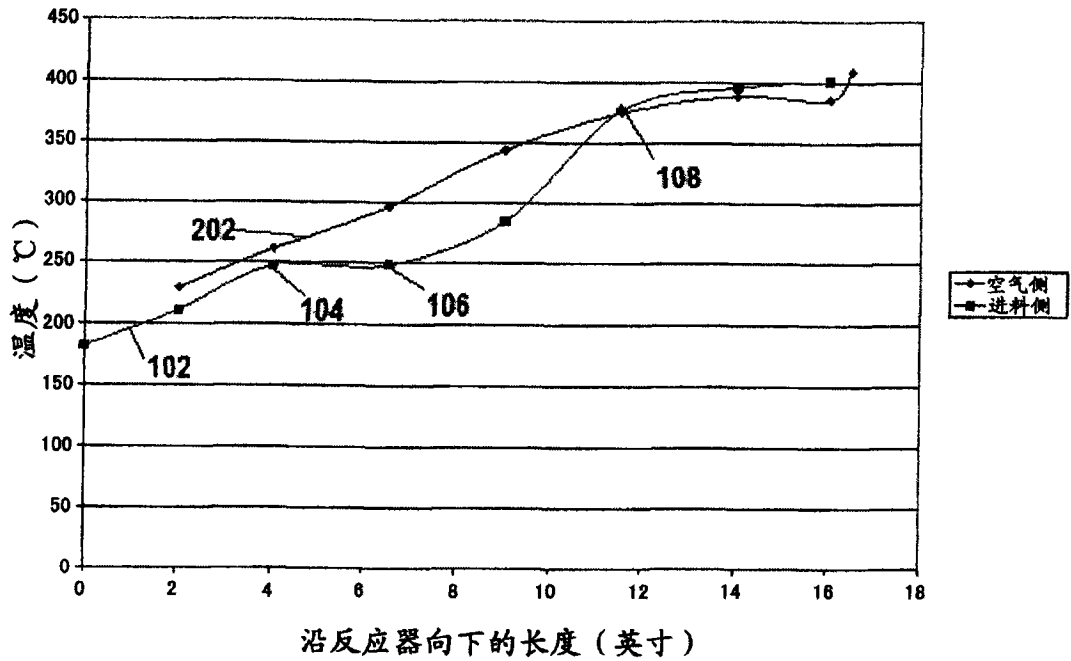


图 13

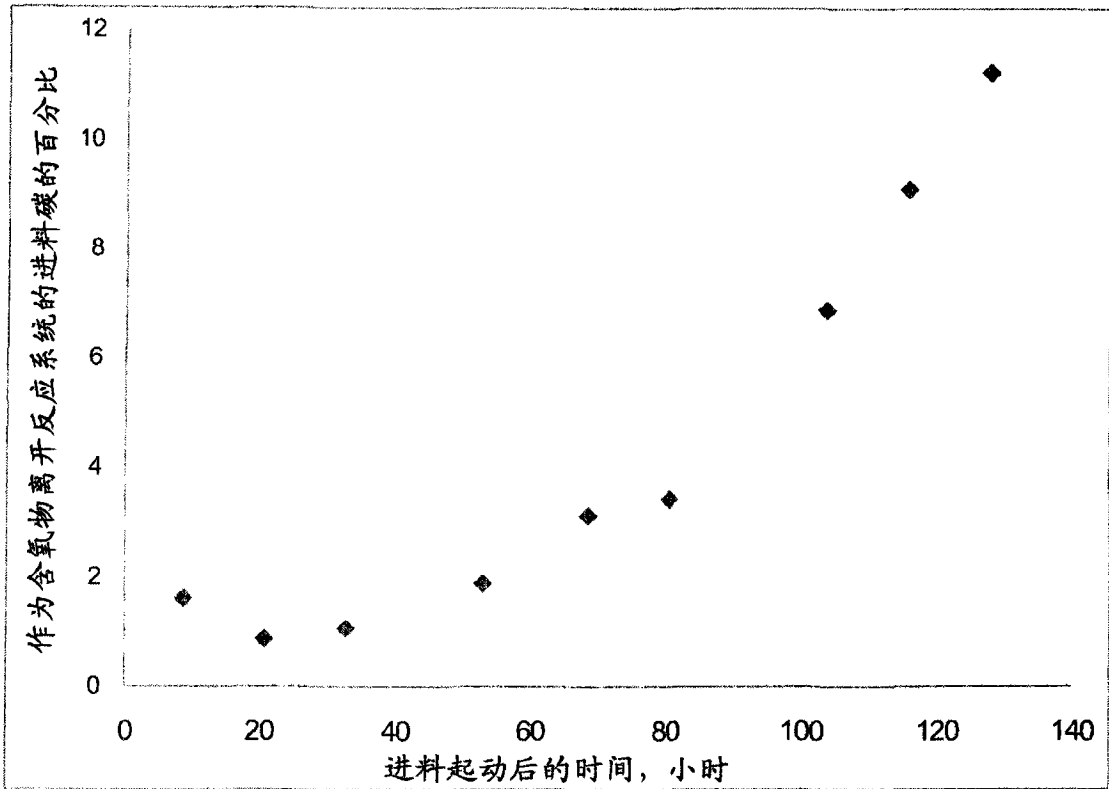


图 14

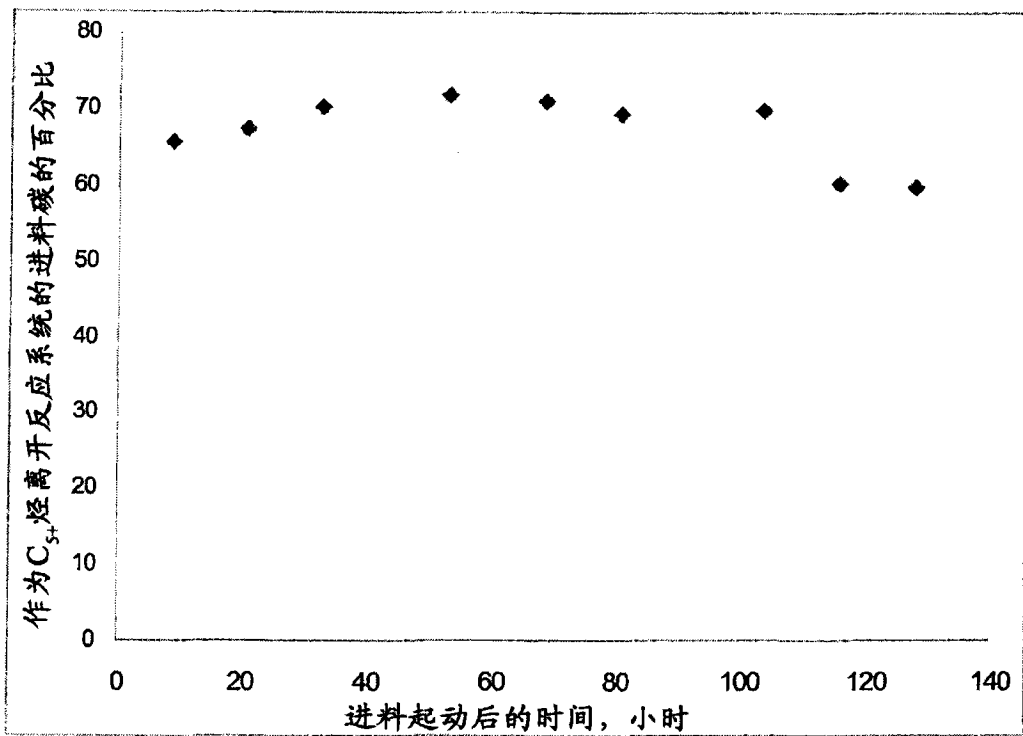


图 15

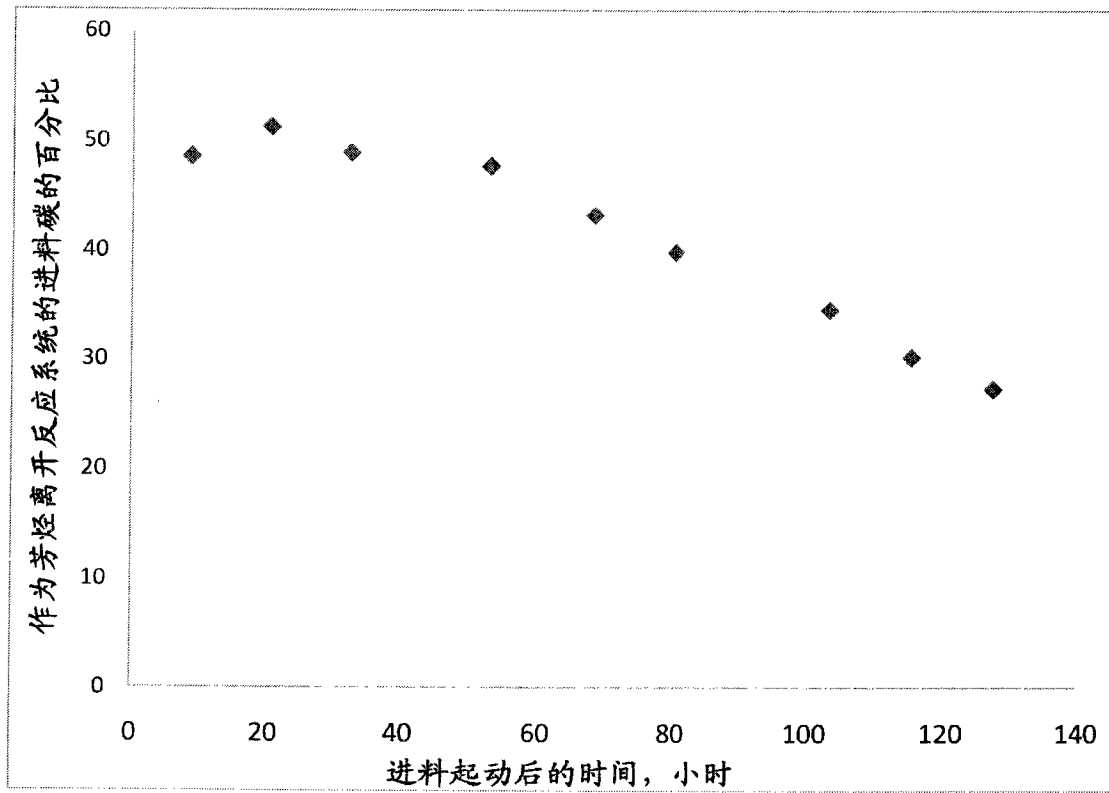


图 16

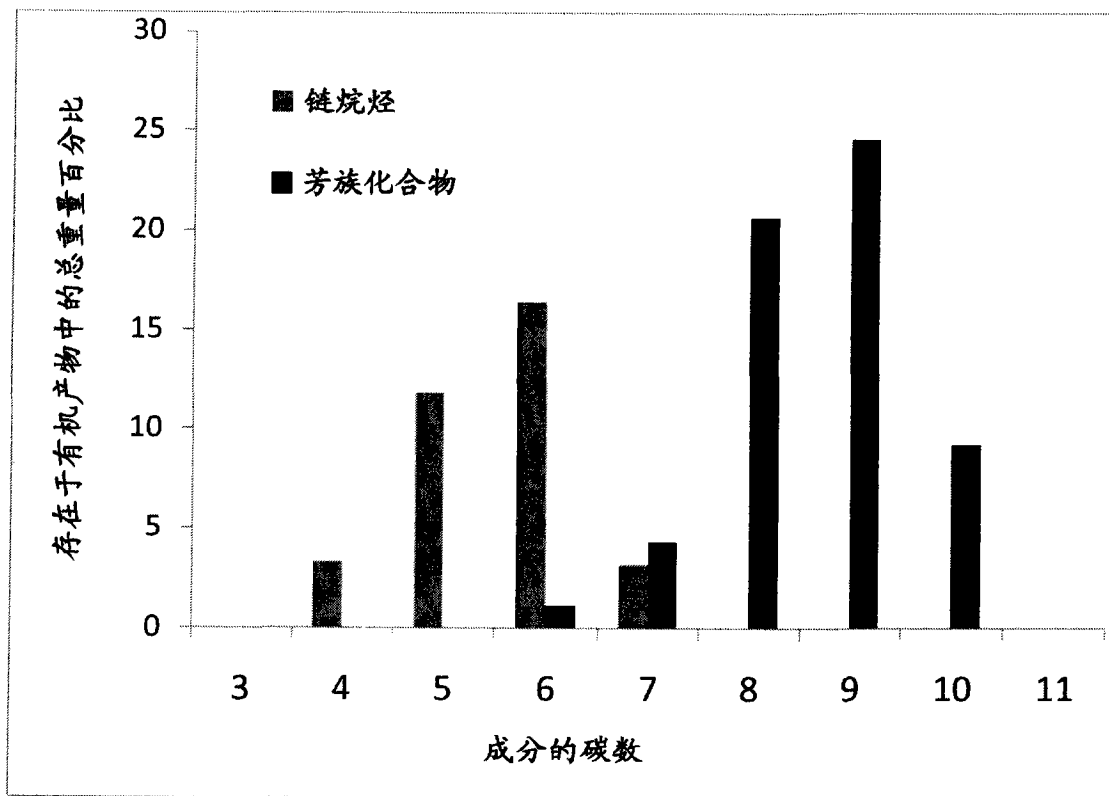


图 17

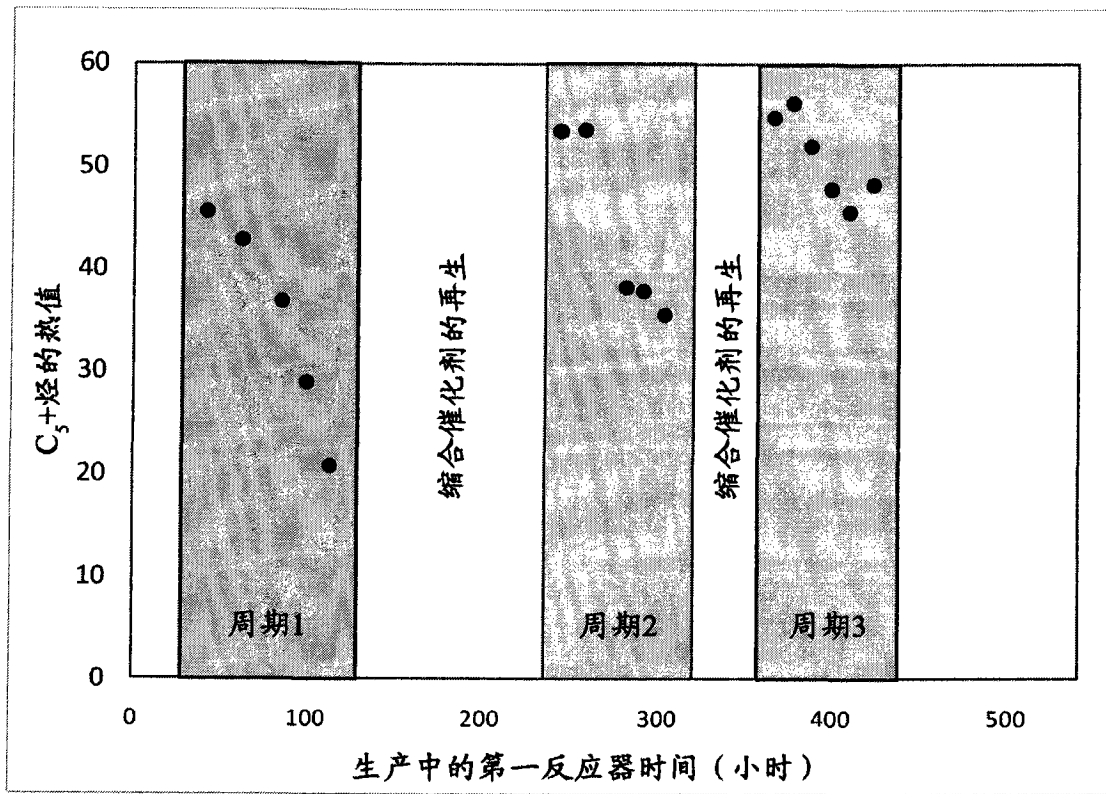


图 18

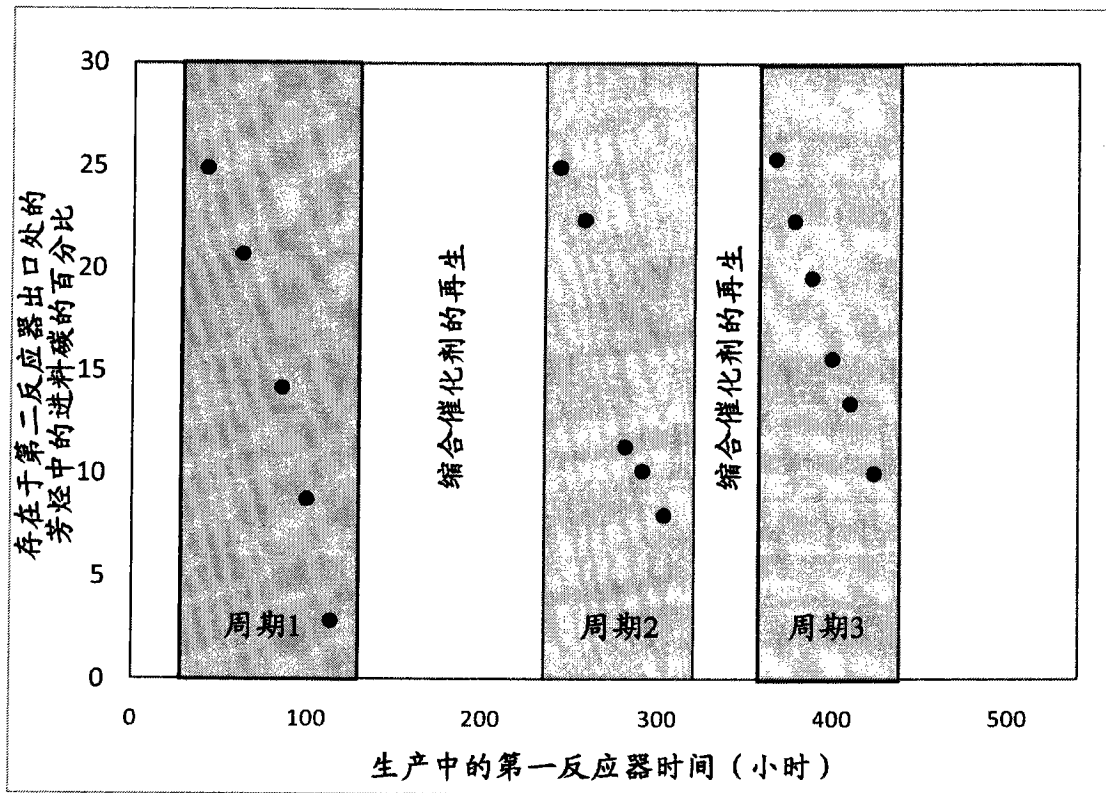


图 19