



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103415592 A

(43) 申请公布日 2013. 11. 27

(21) 申请号 201180066067. X

(22) 申请日 2011. 12. 20

(30) 优先权数据

61/424, 803 2010. 12. 20 US

61/576, 676 2011. 12. 16 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 07. 26

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2011/066193 2011. 12. 20

(87) PCT申请的公布数据

WO2012/088131 EN 2012. 06. 28

(71) 申请人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

(72) 发明人 J·B·鲍威尔 J·N·切达

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 汪宇伟

(51) Int. Cl.

C10G 3/00(2006. 01)

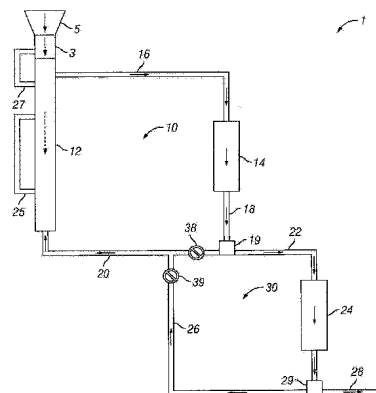
权利要求书2页 说明书26页 附图1页

(54) 发明名称

具有联合热管理的生物质转化系统及其使用方法

(57) 摘要

生物质转化系统可引入联合热管理,以在生物质转化过程中更有效地操作。生物质转化系统可包括第一流体循环回路和第二流体循环回路,所述第一流体循环回路包括水热煮解单元和与所述水热煮解单元的入口和出口流体连通的第一催化还原反应器单元;所述第二流体循环回路包括与所述第一流体循环回路流体连通的反应产物取出管线、与所述反应产物取出管线流体连通的第二催化还原反应器单元,和在所述第一流体循环回路与所述第二催化还原反应器单元的出口之间建立流体连通的循环管线,其中所述第一催化还原反应器单元含有至少一种第一催化剂,且所述第二催化还原反应器单元含有至少一种第二催化剂,所述第一催化剂和第二催化剂各自能够活化分子氢。



1. 一种生物质转化系统,其包括:  
第一流体循环回路,所述第一流体循环回路包括:  
水热煮解单元;和  
第一催化还原反应器单元,所述第一催化还原反应器单元与所述水热煮解单元的入口和出口流体连通;  
其中所述第一催化还原反应器单元含有能够活化分子氢的至少一种第一催化剂;以及  
第二流体循环回路,所述第二流体循环回路包括:  
反应产物取出管线,所述反应产物取出管线与所述第一流体循环回路流体连通;  
第二催化还原反应器单元,所述第二催化还原反应器单元与所述反应产物取出管线流体连通;  
其中所述第二催化还原反应器单元含有能够活化分子氢的至少一种第二催化剂;和  
循环管线,所述循环管线在所述第一流体循环回路与所述第二催化还原反应器单元的出口之间建立流体连通。
2. 根据权利要求 1 所述的生物质转化系统,其中所述第一流体循环回路缺少可操作用于去除氮化合物杂质、硫化合物杂质或它们的任意组合的提纯机构。
3. 根据权利要求 2 所述的生物质转化系统,其中所述至少一种第一催化剂包含耐中毒催化剂,优选硫化催化剂。
4. 根据权利要求 2 所述的生物质转化系统,其中当用氮化合物杂质、硫化合物杂质或它们的任意组合使所述至少一种第一催化剂中毒时,所述至少一种第一催化剂可再生。
5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的生物质转化系统,其中所述第一流体循环回路构造为在所述水热煮解单元中建立逆流。
6. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的生物质转化系统,其进一步包括:  
生物质进料机构,所述生物质进料机构操作性地联接至所述水热煮解单元,并允许将纤维素生物质连续或半连续地添加至所述水热煮解单元,而无需将所述水热煮解单元减压。
7. 根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的生物质转化系统,其进一步包括:  
相分离机构,所述相分离机构与所述第二催化还原反应器单元的出口流体连通。
8. 根据权利要求 1 至 7 中任一项所述的生物质转化系统,其进一步包括:  
相分离机构,所述相分离机构与所述第一催化还原反应器单元的出口流体连通。
9. 一种方法,其包括:  
提供根据权利要求 1 至 8 中任一项所述的生物质转化系统;  
在所述水热煮解单元中提供纤维素生物质;  
加热所述水热煮解单元中的纤维素生物质,以煮解纤维素生物质的至少一部分,并在液相内形成包含可溶性碳水化合物水解产物;  
其中添加至所述水热煮解单元中的纤维素生物质的热量的至少 70% 在所述第一催化还原反应器单元和所述第二催化还原反应器单元中内部产生;  
将所述液相的至少一部分转移至所述第一催化还原反应器单元;  
在所述第一催化还原反应器单元中形成第一反应产物;  
将所述液相的至少一部分以第一流量再循环至所述水热煮解单元;以及

改变所述第一流量,以增加或减小所述第一流体循环回路中的液相的温度。

10. 根据权利要求 9 所述的方法,其中加热所述水热煮解单元中的纤维素生物质在有有机溶剂的存在下在至少 30 巴的压力下发生。

11. 根据权利要求 9 或权利要求 10 所述的方法,其中以干重计,纤维素生物质的至少 60%,优选纤维素生物质的至少 90% 被煮解而产生水解产物。

12. 根据权利要求 9 至 11 中任一项所述的方法,其中所述第一流量为使得液相以至少 2,优选至多 20,还优选 4 至 10 之间的循环比在所述第一流体循环回路中再循环。

13. 根据权利要求 9 至 12 中任一项所述的方法,其中所述液相以 120° C 至 190° C 范围内的温度进入所述第一催化还原反应器单元,并以 260° C 至 275° C 范围内的温度离开所述第一催化还原反应器单元。

14. 根据权利要求 9 至 13 中任一项所述的方法,其进一步包括:  
监测所述第一流体循环回路中的液相的温度。

15. 根据权利要求 9 至 14 中任一项所述的方法,其进一步包括:  
进行所述第一反应产物的相分离,以形成水相和有机相;以及  
将所述水相再循环至所述水热煮解单元。

16. 根据权利要求 9 至 15 中任一项所述的方法,其进一步包括:  
将所述第一反应产物的至少一部分转移至所述第二流体循环回路;  
在所述第二催化还原反应器单元中形成第二反应产物;以及  
将所述第二反应产物的至少一部分以第二流量再循环至所述第一流体循环回路。

17. 根据权利要求 16 所述的方法,其中第二流量为使得所述第二反应产物以至少 0.1,优选 0.1 至 0.5 范围内的循环比再循环至所述第一流体循环回路。

18. 根据权利要求 16 或权利要求 17 所述的方法,其中所述第二流量为使得足够量的所述第二反应产物再循环至所述第一流体循环回路以抑制木质素沉淀。

## 具有联合热管理的生物质转化系统及其使用方法

### 技术领域

[0001] 本公开一般涉及纤维素生物质至生物燃料的加工,更具体地涉及使用用于过程控制的联合热管理而加工生物质固体的系统和方法。

### 背景技术

[0002] 显著关注开发化石燃料的替代能源。具有显著潜力的一种化石燃料替代品为生物质,特别是纤维素生物质,例如植物生物质。如本文所用,术语“生物质”指存活的或近期存活的生物材料。可提取生物质内的复杂有机分子,并将其分解为更简单的有机分子,随后可通过已知的化学转变将所述更简单的有机分子加工成工业化学品或燃料共混物(即生物燃料)。尽管生物质,特别是植物生物质就此而言具有潜力,但仍然需要实现能够将生物质转化为这种材料的能量有效且成本有效的方法。

[0003] 由于位于高等植物的细胞壁内的木质纤维素材料,因此纤维素生物质为世界上最丰富的碳水化合物来源。植物细胞壁分为两个部分:初生细胞壁和次生细胞壁。初生细胞壁提供用于扩大细胞的结构支撑,并含有三种主要的多糖(纤维素、果胶和半纤维素)和一组糖蛋白。在细胞结束生长之后产生的次生细胞壁也含有多糖,并通过共价交联至半纤维素的聚合木质素加强。半纤维素和果胶通常大量存在,但纤维素为主要的多糖和最丰富的碳水化合物来源。这些材料在本文全体称为“纤维素生物质”。

[0004] 植物可储存例如糖、淀粉、纤维素、木质纤维素和/或半纤维素形式的碳水化合物。任何这些材料可代表用于转化成工业化学品或燃料共混物的原料。碳水化合物可包括单糖和/或多糖。如本文所用,术语“单糖”指不能进一步水解成更简单的碳水化合物的羟基醛或羟基酮。单糖的例子可包括,例如,右旋糖、葡萄糖、果糖和半乳糖。如本文所用,术语“多糖”指包含由糖苷键键合在一起的两个或更多个单糖的糖类。多糖的例子可包括,例如,蔗糖、麦芽糖、纤维二糖和乳糖。碳水化合物在光合成过程中产生,所述光合成为其中二氧化碳被转化为有机化合物而作为储存能量的方式的过程。当碳水化合物被氧化以产生二氧化碳和水时,可释放该能量。

[0005] 尽管具有前景,但生物基燃料技术的发展和实施较缓慢。该缓慢发展存在多种原因。理想地,生物燃料将与现有的发动机技术可相容,并具有通过现有运输基本设施进行分配的能力。用于生物燃料形成的现有的工业过程局限于糖和淀粉发酵成乙醇,所述乙醇与作为食物来源的这些材料竞争。另外,当用作燃料时,乙醇具有低能量密度。尽管具有用作燃料的潜力的一些化合物可由生物质资源(例如,乙醇、甲醇、生物柴油、费-托柴油和气态燃料,如氢气和甲烷)制得,这些燃料一般需要新的分配基本设施和/或发动机技术以适应它们的物理特性。如上所述,仍需要发展一种可工业放大的方法,其能以成本有效且能量有效的方式将生物质转化为类似于化石燃料的燃料共混物。

### 发明内容

[0006] 本公开一般涉及纤维素生物质至生物燃料的加工,更具体地涉及使用用于过程控

制的联合热管理而加工生物质固体的系统和方法。

[0007] 在一些实施方案中,本发明提供了一种生物质转化系统,其包括:第一流体循环回路,所述第一流体循环回路包括:水热煮解(digestion)单元和与所述水热煮解单元的入口和出口流体连通的第一催化还原反应器单元;其中所述第一催化还原反应器单元含有能够活化分子氢的至少一种第一催化剂;以及第二流体循环回路,所述第二流体循环回路包括:与所述第一流体循环回路流体连通的反应产物取出管线、与所述反应产物取出管线流体连通的第二催化还原反应器单元,其中所述第二催化还原反应器单元含有能够活化分子氢的至少一种第二催化剂,和在所述第一流体循环回路与所述第二催化还原反应器单元的出口之间建立流体连通的循环管线。

[0008] 在一些实施方案中,本发明提供了一种方法,其包括:提供一种生物质转化系统,所述生物质转化系统包括:第一流体循环回路,所述第一流体循环回路包括:水热煮解单元和与所述水热煮解单元的入口和出口流体连通的第一催化还原反应器单元;其中所述第一催化还原反应器单元含有能够活化分子氢的至少一种第一催化剂;以及第二流体循环回路,所述第二流体循环回路包括:与所述第一流体循环回路流体连通的反应产物取出管线、与所述反应产物取出管线流体连通的第二催化还原反应器单元,其中所述第二催化还原反应器单元含有能够活化分子氢的至少一种第二催化剂,和在所述第一流体循环回路与所述第二催化还原反应器单元的出口之间建立流体连通的循环管线;在所述水热煮解单元中提供纤维素生物质;在所述水热煮解单元中加热纤维素生物质,以煮解纤维素生物质中的至少一部分,并形成在液相内包含可溶性碳水化合物的水解产物;其中在所述水热煮解单元中添加至纤维素生物质的热量的至少70%在所述第一催化还原反应器单元和所述第二催化还原反应器单元中内部产生;将所述液相的至少一部分转移至所述第一催化还原反应器单元;在所述第一催化还原反应器单元中形成第一反应产物;以第一流动速率将所述液相的至少一部分再循环至所述水热煮解单元;以及改变所述第一流动速率以增加或减小在所述第一流体循环回路中的液相的温度。

[0009] 当阅读如下优选实施方案的描述时,本发明的特征和优点对于本领域普通技术人员而言将容易显而易见。

#### 附图说明

[0010] 包括如下附图以说明本发明的某些方面,不应被看作排他的实施方案。如受益于本公开的本领域普通技术人员可想到,所公开的主题能够进行形式和功能的多种修改、改变、组合和替代。

[0011] 图1显示了本实施方案的示例性生物质转化系统的示意图。

#### 具体实施方式

[0012] 本公开一般涉及纤维素生物质至生物燃料的加工,更具体地涉及使用用于过程控制的联合热管理而加工生物质固体的系统和方法。

[0013] 除非在本文另外指明,应理解如下描述中术语“生物质”的使用指“纤维素生物质固体”。固体可为任何尺寸、形状或形式。在本文描述的实施方案中,纤维素生物质固体可以以这些固体尺寸、形状或形式的任意种天然存在,或者可在煮解之前被进一步加工。在本

文描述的实施方案中,纤维素生物质固体可以以浆料形式存在。

[0014] 在实施本实施方案时,可使用任意类型的合适的生物质来源。合适的纤维素生物质来源可包括,例如,林业残渣、农业残渣、草本材料、城市固体废弃物、废纸和再生纸、纸浆和造纸厂残渣,以及它们的任意组合。因此,在一些实施方案中,合适的纤维素生物质可包括,例如,玉米秸秆、稻草、蔗渣、芒草、高粱残渣、柳枝稷、竹、水葫芦、硬木、硬木片、硬木浆、软木、软木片、软木浆,以及它们的任意组合。叶、根、种子、茎等可用作纤维素生物质的来源。纤维素生物质的普通来源可包括,例如,农业废物(例如玉米秆、稻草、种子外壳、甘蔗剩余物、坚果壳等)、木质材料(例如木材或茎皮、锯屑、木材废料、碾磨碎片等)、城市废弃物(例如废纸、庭院堆肥或废物等)和能源作物(例如白杨、杨柳、柳枝稷、苜蓿、草原须芒草(prairie bluestream)、玉米、大豆等)。可基于例如如下考虑来选择纤维素生物质:纤维素和/或半纤维素含量、木质素含量、生长时间/季节、生长位置/运输成本、生长成本、收割成本等。

[0015] 当将生物质转化为工业化学品和燃料共混物时,其中的复杂有机分子需要分解为更简单的分子,所述更简单的分子可转变为其他化合物。对于纤维素生物质,该方法的第一步为通常通过煮解产生可溶性碳水化合物。纤维素生物质的煮解可在低的温度和压力下在硫酸盐(kraft)类过程中使用酸或碱进行,以产生生物质纸浆。这些类型的煮解过程常用于造纸工业和纸浆原材工业。根据本文描述的实施方案,可在将煮解溶剂保持在其正常沸点以上的液态下的升高的温度和压力下在煮解溶剂的存在下加快纤维素生物质的煮解速率。在各个实施方案中,煮解溶剂可含有有机溶剂,特别是原位产生的有机溶剂,其可提供特定的优点,如下文所述。

[0016] 当生物质被加工成更简单的分子时,生物质能含量的显著部分在转化过程中被消耗。例如,能量可在水的分离和去除过程中消耗,并用于转化反应和分离步骤。在高的温度和压力下使用煮解溶剂可显著增加转化过程的能量输入要求。如果煮解过程的能量输入要求变得过大,则可能危及纤维素生物质作为原料的经济可行性。即,如果煮解和转化纤维素生物质所需的能量输入过大,则加工成本可变得高于所产生的产品的实际价值,并且产生的净能量可能较低。为了保持低的加工成本,并提供更高的来自生物质的能量产率,输入至煮解过程的外部添加的热量应保持尽可能低,并同时实现尽可能高的纤维素生物质向可溶性碳水化合物的转化。

[0017] 本公开提供了允许有效煮解纤维素生物质以形成可溶性碳水化合物的系统和方法,所述可溶性碳水化合物可随后通过一个或多个催化还原反应(例如氢解和/或加氢)而转化为包含氧化中间体的反应产物,所述氧化中间体可进一步加工成高级烃。高级烃可用于形成工业化学品和运输燃料(即生物燃料),包括,例如,合成汽油、柴油燃料、喷气燃料等。如本文所用,术语“生物燃料”指由生物来源所形成的任何运输燃料。

[0018] 如本文所用,术语“可溶性碳水化合物”指在煮解过程中变得溶解的单糖或多糖。如本文所用,术语“氧化中间体”指由可溶性碳水化合物的催化还原反应(例如氢解和/或加氢)所产生的醇、多元醇、酮、醛和它们的混合物。如本文所用,术语“高级烃”指氧/碳比小于生物质源的至少一个组分的氧/碳比的烃类,所述烃类由所述生物质源制得。如本文所用,术语“烃类”指主要包含氢和碳的有机化合物,尽管在一些实施方案中可能存在诸如氧、氮、硫和/或磷的杂原子。因此,术语“烃类”也涵盖例如含有碳、氢和氧的杂原子取代

的化合物。

[0019] 可存在于纤维素生物质中的示例性碳水化合物包括,例如,糖、糖醇、纤维素、木质纤维素、半纤维素和它们的任意组合。当已通过根据本文描述的实施方案的煮解过程而从生物质基质中去除可溶性碳水化合物时,可经由催化还原反应将可溶性碳水化合物转变成包含氧化中间体的反应产物。可溶性碳水化合物极具反应性,并可经受煮解条件下的降解,直至可溶性碳水化合物通过催化还原反应转变。例如,可溶性碳水化合物可降解成不可溶副产物,例如聚焦糖和不易于通过进一步反应而转变成生物燃料的其他重尾馏分降解产物。这种降解产物也可能对在生物质加工中所用的设备有害。根据本文描述的实施方案,含有可溶性碳水化合物的液相可在一个或多个流体循环回路中循环,以从煮解条件去除可溶性碳水化合物,并经由催化还原反应将可溶性碳水化合物转化为反应性较低的氧化中间体(即反应产物)以限制它们的降解。

[0020] 除了限制可溶性碳水化合物的降解之外,液相的循环可存在数个另外的过程优点。这些优点之一是可降低输入至煮解过程的外部热量。如前所述,用于在高温下有效煮解纤维素生物质的能量输入要求可损害该材料作为生物燃料原料的经济可行性。如本发明的实施方案中所述,通过在流体循环回路中将煮解单元和催化还原单元联接在一起,可实现更有效的热联合。催化还原反应(例如加氢反应和/或氢解反应)为放热过程,当这些过程在流体循环回路中联接在一起时,所述放热过程可将它们的过量生成热提供至吸热的煮解过程。因此,可显著减少输入外部热量以驱动煮解过程的需要。此外,这表示由催化还原反应所产生的过量热量的有效使用,否则所述过量热量需要以某些方式消散。根据本文的一些实施方案,添加至煮解单元的热量的至少 50% 可来自催化还原反应。在一些实施方案中,添加至煮解单元的热量的至少 60% 可来自催化还原反应。在一些实施方案中,添加至煮解单元的热量的至少 70% 可来自催化还原反应。在一些实施方案中,添加至煮解单元的热量的至少 80% 可来自催化还原反应。前述方式的热联合的进一步的讨论在下文更详细地讨论。

[0021] 本文描述的生物质转化系统的主要优点在于,所述系统设计为有利于生物质向包含可溶性碳水化合物的水解产物的高转化,所述水解产物用于随后加工成生物燃料。本文描述的生物质转化系统和相关方法与造纸工业和纸浆原材工业的那些系统和方法不同,在造纸工业和纸浆原材工业中目的在于采收部分煮解的木浆,而不是通过煮解尽可能多的纤维素生物质而获得大量的可溶性碳水化合物。在一些实施方案中,纤维素生物质的至少 60% (以干重计) 可被煮解而形成包含可溶性碳水化合物的水解产物。在其他实施方案中,纤维素生物质的至少 90% (以干重计) 可被煮解而形成包含可溶性碳水化合物的水解产物。本发明的系统的设计和操作可在生物质的加工过程中通过使降解产物的形成达到最少而使这种高转化率成为可能。如前所述,本发明的系统和方法可以以能量有效和成本有效的方式实现前述。

[0022] 本文描述的实施方案的另一优点在于,它们可解决反应器系统中木质素沉淀的问题,并同时解决热联合和可溶性碳水化合物降解的前述问题。木质素为占纤维素生物质的干重的 30% 的疏水性生物聚合物。木质素不能经由煮解而直接转化为所需的生物燃料组分,因为其不包含碳水化合物主链。由于木质素为疏水性的,因此如果其浓度在含水煮解溶剂中变得过高,则其可沉淀。尽管本文描述的方法的有利之处在于,它们可产生纤维素生物

质向适于转化为液体生物燃料的可溶性材料的高转化,它们也可产生在煮解溶剂中的高木质素浓度,这可导致沉淀。在反应器系统中木质素的沉淀或沉积可导致昂贵的过程停工。尽管可通过将外部有机溶剂添加至含水煮解溶剂而增加木质素的溶解度,但该方式在上述过程能量和热输入问题方面可能是无效的。其中该问题已在本公开中通过如下方式而得以解决:形成原位产生的有机溶剂(即通过催化还原反应而产生的反应产物),并在含有煮解单元的流体循环回路内再循环所述溶剂,以解决木质素沉淀的前述问题,并同时不损害过程的热联合。前述过程的解决方法的进一步的描述在下文更详细地提供。

[0023] 根据本文描述的实施方案,由流体循环回路内的催化还原反应器单元产生的反应产物(即氧化中间体)的至少一部分可被再循环至流体循环回路内所包含的煮解单元。如上所述,该方式可使可溶性碳水化合物降解达到最小,并改进热联合。反应产物的剩余部分可从流体循环回路中去除,并随后被转变。具体地,可将反应产物的至少一部分转移至另一流体循环回路内的另一催化还原反应器,以进一步转变反应产物。例如,随后的催化还原反应单元可转变之前未转化成氧化中间体的任何可溶性碳水化合物,和/或从之前产生的反应产物中去除另外的氧化官能团。可在每个催化还原反应之后进行任选的从水相中分离有机相,这可增加反应产物的有机溶剂含量。

[0024] 根据本文描述的实施方案,前述流体循环回路可彼此流体连通。该布置可允许在第二流体循环回路中产生的反应产物的至少一部分被再循环至第一流体循环回路。由于第二流体循环回路的反应产物可更高度富含有机溶剂,因此将该反应产物的一部分再循环至第一流体循环回路可提高木质素溶解度而不损害热联合。相反,如果将外部有机溶剂添加至第一流体循环回路,则其需要加热以保持煮解速率,这将增加过程的能量成本。反应产物的剩余部分可从第二流体循环回路中去除,并随后被转变成生物燃料。转变成生物燃料可涉及进一步的氢解反应、加氢反应、缩合反应、异构化反应、低聚反应、加氢处理反应、烷基化反应等的任意组合。

[0025] 在一些实施方案中,本文描述的生物质转化系统可包括第一流体循环回路,所述第一流体循环回路包括:水热煮解单元和与所述水热煮解单元的入口和出口流体连通的第一催化还原反应器单元;其中所述第一催化还原反应器单元含有能够活化分子氢的至少一种第一催化剂;以及第二流体循环回路,所述第二流体循环回路包括:与所述第一流体循环回路流体连通的反应产物取出管线、与所述反应产物取出管线流体连通的第二催化还原反应器单元,其中所述第二催化还原反应器单元含有能够活化分子氢的至少一种第二催化剂,和在所述第一流体循环回路与所述第二催化还原反应器单元的出口之间建立流体连通的循环管线。

[0026] 在一些实施方案中,水热煮解单元可为,例如,碳钢、不锈钢或类似合金的压力容器。在一些实施方案中,可使用单个煮解单元。在其他实施方案中,可使用以串联、并联和它们的任意组合进行操作的多个煮解单元。在一些实施方案中,煮解可在连续操作的加压煮解单元中进行。然而,在其他实施方案中,煮解可以间歇模式进行。合适的煮解单元可包括,例如,“PANDIA™ 煮解器”(Voest-Alpine Industrienlagenbau GmbH, Linz, Austria)、“DEFIBRATOR 煮解器”(Sunds Defibrator AB Corporation, Stockholm, Sweden)、M&D (Messing&Durkee)煮解器(Bauer Brothers Company, Springfield, Ohio, USA)和 KAMYR 煮解器(Andritz Inc., Glens Falls, New York, USA)。在一些实施方案中,生物质可至少部分



浸入煮解单元中。在其他实施方案中,煮解单元可作为滴流床或堆叠型煮解单元。在一些实施方案中,也可使用流化床和搅拌接触煮解单元。合适的煮解单元设计可包括,例如,并流、逆流、搅拌釜或流化床煮解单元。

[0027] 通常,煮解可在液相中进行。在一些实施方案中,液相可包含煮解溶剂,所述煮解溶剂包含水。在一些实施方案中,液相还可包含有机溶剂。在一些实施方案中,有机溶剂可包含由可溶性碳水化合物的催化还原反应所产生的氧化中间体(即反应产物)。例如,在一些实施方案中,煮解溶剂可包含通过可溶性碳水化合物的氢解反应而产生的氧化中间体。这种氢解反应可在上述催化还原反应器单元中的一者或两者中发生。可通过在催化还原反应器单元中进行氢解和 / 或组合氢解 / 加氢而产生其他有机溶剂。在一些实施方案中,可将生物乙醇作为起始煮解溶剂添加,之后产生包含氧化中间体的溶剂。如果需要,与水可混溶的任何其他有机溶剂也可用作起始煮解溶剂。通常,足够量的液相存在于煮解过程中,使得生物质表面保持润湿。可进一步选择液相的量,以保持足够高浓度的可溶性碳水化合物,从而在随后的催化还原过程中获得期望高的反应速率,但不那么高而使得降解成为问题。在一些实施方案中,可溶性碳水化合物的浓度可保持低于液相的 5 重量 %,以使降解达到最小。然而,应认识到,可在一些实施方案中使用更高的浓度。在一些实施方案中,例如醋酸、草酸、乙酰水杨酸和乙酰水杨酸的有机酸可作为煮解过程的酸促进剂而包含于液相中。

[0028] 在一些实施方案中,在煮解之前,纤维素生物质可被洗涤和 / 或尺寸减小(例如通过切碎、压碎、剥皮等)以获得用于煮解的所需尺寸和品质。这些操作可去除干扰可溶性碳水化合物的进一步化学转变的物质,和 / 或改进煮解溶剂渗透至生物质中。在一些实施方案中,洗涤可在加压之前在煮解单元内发生。在其他实施方案中,洗涤可在将生物质置于煮解单元中之前发生。

[0029] 在一些实施方案中,煮解溶剂可包含原位产生的有机溶剂的氧化中间体。如本文所用,术语“原位产生的有机溶剂”指由可溶性碳水化合物的催化还原反应所产生的反应产物,其中催化还原反应在联接至生物质转化系统的催化还原反应器单元中发生。在一些实施方案中,所述原位产生的有机溶剂可包含至少一种醇、酮或多元醇。在可选择的实施方案中,煮解溶剂可至少部分供应自外部来源。例如,在一个实施方案中,可使用生物乙醇来补充原位产生的有机溶剂。在一些实施方案中,可将煮解溶剂分离、储存或选择性注射至煮解单元中,以保持可溶性碳水化合物的所需浓度。

[0030] 在一些实施方案中,煮解可在升高的温度和压力下进行一段时间。在一些实施方案中,煮解可在 100° C 至 240° C 之间的温度下进行一段时间。在一些实施方案中,所述一段时间可为 0.25 小时至 24 小时之间。在一些实施方案中,用以产生可溶性碳水化合物的煮解可在 1 巴(绝对)至 100 巴之间的压力下发生。

[0031] 在各个实施方案中,合适的生物质煮解技术可包括,例如,酸煮解、碱煮解、酶煮解和使用热压缩水的煮解。

[0032] 各种因素可影响煮解过程。在一些实施方案中,半纤维素可在 160° C 以下的温度下从生物质中提取,以制得主要 C<sub>5</sub> 碳水化合物馏分。在增加的温度下,该 C<sub>5</sub> 碳水化合物馏分可能热降解。因此,可能有利的是将 C<sub>5</sub> 和 / 或 C<sub>6</sub> 碳水化合物和 / 或其他糖中间体转化为更稳定的中间体,如糖醇、醇和多元醇。通过在催化还原反应器单元中反应可溶性碳水化合物,并将反应产物的至少一部分再循环至煮解单元,氧化中间体的浓度可增加至商业可行

的浓度,且同时可溶性碳水化合物的浓度保持较低。

[0033] 在一些实施方案中,纤维素煮解可在 160° C 以上开始,并且由有机酸(例如羧酸)协助的溶解在大约 190° C 的温度下变得完全,所述有机酸由碳水化合物组分的部分降解所形成。一些木质素可在纤维素之前溶解,而其他木质素可保持至更高的温度。这些木质素可任选地在以后去除。可选择煮解温度,使得碳水化合物溶解,并同时限制降解产物的形成。

[0034] 在一些实施方案中,可使用多个煮解单元。在这种实施方案中,可首先将生物质引入在 160° C 或更低下操作的煮解单元,以溶解 C<sub>5</sub> 碳水化合物和一些木质素而不显著降解这些产物。然后剩余的生物质离开第一煮解单元并传递至第二煮解单元。第二煮解单元可用于在更高温度下溶解 C<sub>6</sub> 碳水化合物。在另一实施方案中,可使用具有增加的温度分布的一系列煮解单元,使得所需的碳水化合物馏分在每个煮解单元中溶解。

[0035] 如前所述,本文描述的生物质转化系统的一个特别有利的特征是通过将在第一催化还原反应器单元中产生的反应产物的至少一部分再循环至水热煮解单元而提供的热联合和管理。然而,应注意,当使用该方法时,在水解产物进入第一催化还原反应器单元之前通常不进行水解产物的提纯,因为诸如离子交换和色谱分离技术(例如尺寸排阻、膜分离等)的常规提纯技术常常与离开煮解单元的水解产物的高温不相容。如果水解产物冷却(例如至小于 100° C)以进行提纯(例如通过离子交换或色谱分离),然后再加热至初始温度,则可至少部分降低本实施方案的热联合有益效果。对于以溶剂的高再循环速率操作以使水解产物的降解达到最小的联合过程,再加热随后的提纯所需的另外的过程能量可占产生的生物燃料的热值的显著部分。这可导致过程的低能量产率。然而,如果不进行水解产物的提纯,则在至少第一催化还原反应器单元中的催化剂中毒可能发生。可适用于催化还原反应的催化剂中毒的示例性杂质可包括,例如,氮化合物杂质、硫化合物杂质和它们的任意组合。这种杂质可为有机性质或无机性质,并可例如天然存在于纤维素生物质中,或在用于从纤维素材料制备可溶性碳水化合物的煮解过程中形成。

[0036] 就由热联合提供的优点而言,如本文所述,在一些实施方案中,第一流体循环回路可能缺少可操作用于去除氮化合物杂质、硫化合物杂质或它们的任意组合的提纯机构。即,在这种实施方案中,在本发明的生物质转化系统的操作过程中,由水热煮解单元所产生的水解产物在被转移至第一催化还原反应器单元之前可能不被提纯。为了在这种实施方案中避免催化剂中毒,可在至少第一催化还原反应器单元中使用耐中毒催化剂。如本文所用,“耐中毒催化剂”定义为能够活化分子氢而无需由于低催化活性而被再生或替换至少 12 小时的连续操作的催化剂。在一些实施方案或其他实施方案中,耐中毒催化剂也可在第二催化还原反应器单元中使用。在一些实施方案中,耐中毒催化剂可在第一催化还原反应器单元中使用,且能够活化分子氢的常规催化剂可在第二催化还原反应器单元中使用。在一些实施方案中,耐中毒催化剂可在第一催化还原反应器单元和第二催化还原反应器单元中使用。在一些情况中,相比于常规催化剂,耐中毒催化剂可产生更低的催化更新率。因此,在其中耐中毒催化剂在第一催化还原反应器单元中使用的实施方案中,可能有利的是在第二催化还原反应器单元中使用更高活性的常规催化剂以完成将可溶性碳水化合物还原成反应产物。据信存在于水解产物中的任何毒物(poison)将主要与第一催化还原反应器单元中的催化剂相互作用,由此允许在第二催化还原反应器单元中使用常规催化剂并具有较低

的中毒风险。在可选择的实施方案中,可再生催化剂可在任一催化还原反应器单元中使用。如本文所用,“可再生催化剂”可使其催化活性的至少一些通过再生恢复,即使当由氮化合物杂质、硫化物杂质或它们的任意组合使其中毒时。理想地,这种可再生催化剂应该可使用最少量的过程停工而再生。

[0037] 在一些实施方案中,合适的耐中毒催化剂可包括,例如,硫化催化剂。适用于活化分子氢的硫化催化剂描述于共同拥有的 2011 年 6 月 14 日提交的美国专利申请 61/496,653 和 2011 年 10 月 31 日提交的美国专利申请 61/553,591。硫化可通过任选地在催化剂沉积于固体载体上的同时使用硫化氢处理催化剂而发生。在更特定的实施方案中,耐中毒催化剂可为硫化的钼酸钴催化剂。本申请人已发现,硫化的钼酸钴催化剂可提供高产率的所需单氧化中间体(包括  $C_2-C_6$  醇和酮),且同时不形成过量的  $C_2-C_4$  烷烃。所形成的单氧化中间体可易于经由闪蒸或液-液相分离而与水分离,并在分离步骤中在酸或碱催化剂上发生缩合-低聚反应,以产生在汽油、喷气燃料或柴油范围内的液体生物燃料。

[0038] 通常,根据本文描述的实施方案使用的催化还原反应器单元可具有任何合适的类型或构造。在一些实施方案中,催化还原反应器单元中的至少一个可包括固定床催化反应器,例如滴流床催化反应器。例如,在一些实施方案中,第一催化还原反应器单元可包括固定床催化反应器。其他合适的催化反应器可包括,例如,具有过滤的浆态床催化反应器、环流反应器、上流式气液反应器、沸腾床反应器、流化床反应器等。

[0039] 在一些实施方案中,在催化还原反应器单元中进行的催化还原反应可为氢解反应。氢解反应的进一步的描述如下。

[0040] 已知各种过程用于进行碳水化合物化合物的氢解。一种合适的方法包括在有效形成包含氧化中间体(例如较小分子或多元醇)的反应产物的条件下,使碳水化合物或稳定的羟基中间体与氢和氢解催化剂接触,所述氢任选地与稀释气体混合。如本文所用,术语“较小分子或多元醇”包括具有较低分子量的任何分子,其相比于起始碳水化合物可包含更小数量的碳原子和/或氧原子。在一个实施方案中,氢解反应的反应产物可包括较小分子,例如多元醇和醇。氢解的所述方面需要碳-碳键断裂。

[0041] 在一个实施方案中,可在能够活化分子氢的催化剂的存在下使用氢解反应将可溶性碳水化合物转化为相对稳定的氧化中间体,例如丙二醇、乙二醇和/或甘油。合适的催化剂可包括,例如,单独的或与促进剂一起的 Cr、Mo、W、Re、Mn、Cu、Cd、Fe、Co、Ni、Pt、Pd、Rh、Ru、Ir、Os 和它们的合金或它们的任意组合,所述促进剂例如 Au、Ag、Cr、Zn、Mn、Sn、Bi、B、O 和它们的合金或它们的任意组合。其他合适的催化剂可包括上述耐中毒催化剂。在一些实施方案中,催化剂和促进剂可允许加氢和氢解反应同时或连续发生。催化剂也可包括含有过渡金属(例如铬、钼、钨、铈、镓、铜和镉)或 VIII 族金属(例如铁、钴、镍、铂、钯、铑、钇和钪)的碳质高温聚合物催化剂。在某些实施方案中,催化剂可包括与碱土金属氧化物组合或附着至催化活性载体的如上金属的任意者。在某些实施方案中,用于氢解反应中的催化剂可包括催化剂载体。

[0042] 进行氢解反应的条件可例如基于生物质原料和所需产物(例如汽油或柴油)的类型而变化。受益于本公开的本领域技术人员将了解用于进行反应的适当条件。通常,氢解反应可在  $110^{\circ}C$  至  $300^{\circ}C$ , 优选  $170^{\circ}C$  至  $300^{\circ}C$ , 最优选  $180^{\circ}C$  至  $290^{\circ}C$  范围内的温度下进行。

[0043] 在一个实施方案中,氢解反应可在碱性条件下,优选在 8 至 13 的 pH 下,甚至更优选在 10 至 12 的 pH 下进行。在一个实施方案中,氢解反应可在 1 巴(绝对)至 150 巴之间的压力下,优选在 15 巴至 140 巴之间的压力下,甚至更优选在 50 巴至 110 巴之间的压力下进行。

[0044] 在氢解反应中所用的氢可包括外部氢、回收氢、原位产生的氢或它们的任意组合。

[0045] 在一些实施方案中,氢解反应的反应产物可包含高于 25 摩尔%,或者高于 30 摩尔%的多元醇,所述多元醇可在随后的加工中产生向生物燃料的更高转化率。

[0046] 在一些实施方案中,氢解可根据需要在中性或酸性条件下进行,从而除了氢解反应之外,还加速水解反应。例如,低聚碳水化合物水解可与加氢组合以产生糖醇,所述糖醇可发生氢解。

[0047] 氢解的第二方面需要 -OH 键的断裂,例如:  $\text{RC(H)}_2\text{-OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{RCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 。该反应也称为“加氢脱氧”,并可与 C-C 键断裂氢解平行发生。二醇可经由该反应而转化为单含氧化合物。由于反应苛刻度随着温度或与催化剂的接触时间的增加而增加,因此多元醇和二醇相对于单含氧化合物的浓度可由于加氢脱氧而减小。C-C 相对于 C-OH 键氢解的选择性可随催化剂类型和配方而不同。完全脱氧成烷烃也可能发生,但如果目的是制备可在随后加工过程中缩合或低聚成更高分子量的化合物的单含氧化合物或二醇和多元醇,则完全脱氧成烷烃通常是不希望的。通常,希望仅将单含氧化合物或二醇送往随后的加工步骤,因为更高的多元醇可能在缩合或低聚过程中导致过量的焦炭形成。相反,烷烃为基本上非反应性的,且无法易于组合而产生更高分子量的化合物。

[0048] 一旦氧化中间体已通过氢解反应形成时,可将反应产物的一部分再循环至煮解单元以充当内部产生的煮解溶剂。反应产物的另一部分可取出,并随后通过进一步的重整反应加工以形成生物燃料或者在另一流体循环回路中经受进一步的催化还原反应。在从第一流体循环回路中取出之前,反应产物可任选地分离成不同的组分(例如水相和有机相)。合适的分离机构可包括,例如,相分离、溶剂汽提塔、提取器、过滤器、蒸馏等。在一个实施方案中,可使用共沸蒸馏以实现分离。在一些实施方案中,可在反应产物随后进一步加工或再循环至煮解单元之前进行从反应产物中分离木质素。

[0049] 本文描述的实施方案现在将参照附图进一步描述。图 1 显示了对应于本发明的实施方案的至少一个的示例性生物质转化系统 1 的示意图。如图 1 所示,生物质转化系统 1 含有第一流体循环回路 10 和第二流体循环回路 30。第一流体循环回路 10 含有彼此流体连通的水热煮解单元 12 和第一催化还原反应器单元 14。第二流体循环回路 30 与第一流体循环回路 10 流体连通,并含有反应产物取出管线 22、第二催化还原反应器单元 24 和循环管线 26。第二流体循环回路 30 与第一流体循环回路 10 的流体连通经由反应产物取出管线 22 和循环管线 26 建立。

[0050] 在一些实施方案中,生物质转化系统还可包括生物质进料机构,所述生物质进料机构操作性联接至水热煮解单元,并允许将纤维素生物质连续或半连续地添加至水热煮解单元,而无需将水热煮解单元完全减压。在一些实施方案中,生物质进料机构可包括加压区。纤维素生物质可使用加压区 3 加压,然后以连续或半连续的方式引入水热煮解单元 12 而不将煮解单元完全减压。在将纤维素生物质引入水热煮解单元 12 之前加压纤维素生物质可允许煮解单元在生物质添加过程中保持加压并连续操作。在煮解之前加压生物质的另

外的有益效果也在下文讨论。如本文所用,术语“连续添加”及其语法等同方式指其中生物质以不中断的方式添加至煮解单元而不将煮解单元完全减压的过程。如本文所用,术语“半连续添加”及其语法等同方式指生物质不连续地但根据需要地添加至煮解单元而不将煮解单元完全减压。

[0051] 在系统 1 的操作过程中,加压区 3 可在加压状态与至少部分减压的状态之间循环,而水热煮解单元 12 保持连续在加压状态下操作。尽管加压区 3 被至少部分减压,但纤维素生物质可经由装料机构 5 而引入加压区 3。合适的装料机构可包括,例如,传送带、振动管式输送机、螺杆进料器、仓式分配器等。应认识到,在一些实施方案中可省略装料机构 5。例如,在一些实施方案中,将纤维素生物质添加至加压区 3 可手动进行。合适类型的加压区及其操作描述于共同拥有的美国专利申请系列 no. 61/576, 664 和 no. 61/576, 691 中。

[0052] 在一些实施方案中,可至少部分通过将水热煮解单元 12 中的液相的至少一部分引入加压区 3 而将加压区 3 内的纤维素生物质加压。在一些实施方案中或其他实施方案中,可至少部分通过将气体引入加压区 3 而将加压区 3 内的纤维素生物质加压。在一些实施方案中,液相可包含有机溶剂,所述有机溶剂作为第一催化还原反应器 14 和 / 或第二催化还原反应器 24 的反应产物而产生。在一些实施方案中,液相可通过任选的管线 27 而在水热煮解单元 12 传递至加压区 3。在一些实施方案中,系统 1 还可包括任选的管线 25,所述任选的管线 25 可在水热煮解单元 12 中内部传递液相。希望包括管线 25 的原因可包括,例如,为了保持煮解单元中的液相的线速度以及为了进一步管理温度分布。在一些实施方案或其他实施方案中,液相可在第一流体循环回路 10 内从缓冲容器(未显示)传递。

[0053] 至少两个有益效果可通过在液相的存在下加压生物质而实现。首先,在液相的存在下加压生物质可使煮解溶剂渗透生物质,这使得在将生物质引入煮解溶剂时生物质沉入煮解溶剂中。此外,通过将热的液相添加至加压区 3 中的生物质,在将生物质引入水热煮解单元 12 时需要输入更少的能量来使生物质达到温度。

[0054] 在将纤维素生物质引入水热煮解单元 12 之后,可在煮解溶剂的存在下在压力下加热生物质,以产生包含可溶性碳水化合物的水解产物。当生物质煮解时,含有水解产物的液相通过管线 16 传输至第一催化还原反应器单元 14,在第一催化还原反应器单元 14 中可溶性碳水化合物可被还原而形成氧化中间体(例如第一反应产物)。例如,在一些实施方案中,可溶性碳水化合物可经由氢解反应而被还原。在氧化中间体已产生之后,它们可经由管线 18 离开第一催化还原反应器 14。在此时,液相可经由管线 20 而再循环至水热煮解单元 12,或传递至第二流体循环回路 30 以用于进一步加工。

[0055] 在一些实施方案中,本发明的生物质转化系统还可包括与第一催化还原反应器单元 14 的出口流体连通的相分离机构 19。在一些实施方案中,本发明的生物质转化系统还可包括与第二催化还原反应器单元 24 的出口流体连通的相分离机构 29。在一些实施方案中,相分离机构可与两个催化还原反应器单元流体连通。合适的相分离机构可包括,例如,相分离、溶剂汽提塔、提取器、过滤器、蒸馏等。在一个实施方案中,可进行共沸蒸馏。

[0056] 当使用相分离机构时,由第一催化还原反应器单元 14 产生的反应产物可在被再循环至水热煮解单元 12 或传递至第二流体循环回路 30 之前至少部分分离成水相和有机相。在一些实施方案中,由分离获得的水相可再循环至水热煮解单元 12,且由分离获得的有机相可转移至第二流体循环回路 30 以用于进一步加工。在其他实施方案中,有机相或混合

的水 / 有机相可返回至水热煮解单元 12。进行来自第一催化还原反应器单元 14 的反应产物的分离为其中在第二流体循环回路 30 中循环的流体可变得更富含有机化合物的一种方式。例如, 在一些实施方案中, 相比于所含的水, 第二催化还原反应器单元 24 的反应产物可含有更高百分比的有机化合物。

[0057] 经由反应产物取出管线 22 转移至第二流体循环回路 30 的液相可包含由第一催化还原反应器单元 14 产生的氧化中间体和未转变的任何可溶性碳水化合物。所述液相可行进至第二催化还原反应器单元 24, 在第二催化还原反应器单元 24 中可发生第二催化还原反应。例如, 进一步的氢解和 / 或加氢可在第二催化还原反应器单元 24 中进行。在第二催化还原反应器单元 24 中发生的催化还原反应可产生第二反应产物, 相比于第一反应产物, 所述第二反应产物例如具有较少的氧化和 / 或较少的残余的未转变的可溶性碳水化合物。

[0058] 当第二反应产物离开第二催化还原反应器单元 24 时, 其可经由循环管线 26 而再循环至第一流体循环回路 10, 或经由反应产物取出管线 28 而从第二流体循环回路 30 中去除。在一些实施方案中, 第二反应产物的至少一部分可再循环至第一流体循环回路 10。在一些实施方案或其他实施方案中, 第二反应产物的至少一部分可从第二流体循环回路 30 中取出, 并随后转变成生物燃料。可用于形成生物燃料的过程的描述在如下进一步详细描述。

[0059] 在一些实施方案中, 可使用相分离机构 29 进行第二反应产物的任选分离。合适的相分离机构可包括上述的那些。在一些实施方案中, 第二反应产物可被至少部分分离成水相和有机相。在一些实施方案中, 可分流有机相, 使有机相的至少一部分再循环至第一流体循环回路 10, 有机相的至少一部分经由反应产物取出管线 28 而取出。在一些实施方案中, 可丢弃分离的水相。在其他实施方案中, 分离的水相可返回至第一流体循环回路 10。如上所述, 将富有机相再循环第一流体循环回路 10 可对于抑制木质素的沉淀是有利的。

[0060] 在图 1 所示的实施方案中, 管线 20 和水热煮解单元 12 构造为在煮解单元内建立逆流。如本文所用, 术语“逆流”指相对于生物质被引入煮解单元的方向, 反应产物进入水热煮解单元的方向。尽管在水热煮解单元 12 内建立逆流可能是有利的, 但并不要求如此。例如, 可通过连接更接近水热煮解单元 12 的顶部的管线 20 而建立并流。然而, 就在水热煮解单元 12 中建立温度梯度而言, 在水热煮解单元 12 中建立逆流可能是有利的。该温度梯度对于促进碳水化合物的溶解可能是有利的, 如上所述。逆流也可对于热联合目的是有利的, 因为相比于其他流动构造, 液相在水热煮解单元 12 中具有更长的流动路径, 以在其上沉积该液相过量的热量。

[0061] 在一些实施方案中, 可存在与每个流体循环回路关联的流动控制机构, 所述流动控制机构允许改变每个流体循环回路中的循环比。仍然参照图 1, 第一流体循环回路 10 和第二流体循环回路 30 可分别含有流动控制器 38 和 39。流动控制器 38 和 39 可允许调节每个流体循环回路内的流量。合适的流动控制器可包括, 例如, 可调式限流器、调节阀 (例如闸阀门、针阀、膜板阀)、流量控制阀、定时阀、定时分流阀、回流分流器等。通过调节再循环至水热煮解单元 12 的液相的量, 可控制其中的温度, 并同时仍然允许取出足够的反应产物量以用于随后加工成生物燃料。合适的流量和循环比在下文更详细地考虑。

[0062] 在一些实施方案中, 本发明的生物质转化系统可用于将纤维素生物质加工成可溶性碳水化合物和氧化中间体, 所述可溶性碳水化合物和氧化中间体例如可随后转变成生物

燃料。在一些实施方案中,所述方法可包括:提供一种生物质转化系统,所述生物质转化系统包括:第一流体循环回路,所述第一流体循环回路包括:水热煮解单元和与所述水热煮解单元的入口和出口流体连通的第一催化还原反应器单元;其中所述第一催化还原反应器单元含有能够活化分子氢的至少一种第一催化剂;以及第二流体循环回路,所述第二流体循环回路包括:与所述第一流体循环回路流体连通的反应产物取出线路、与所述反应产物取出线路流体连通的第二催化还原反应器单元,其中所述第二催化还原反应器单元含有能够活化分子氢的至少一种第二催化剂,和在所述第一流体循环回路与所述第二催化还原反应器单元的出口之间建立流体连通的回收线路;在所述水热煮解单元中提供纤维素生物质;在所述水热煮解单元中加热纤维素生物质,以煮解纤维素生物质中的至少一部分,并形成在液相内包含可溶性碳水化合物水解产物;其中在所述水热煮解单元中添加至纤维素生物质的热量的至少 70% 在所述第一催化还原反应器单元和所述第二催化还原反应器单元中内部产生;将所述液相的至少一部分转移至所述第一催化还原反应器单元;在所述第一催化还原反应器单元中形成第一反应产物;以第一流动速率将所述液相的至少一部分再循环至所述水热煮解单元;以及改变所述第一流动速率以增加或减小在所述第一流体循环回路中的液相的温度。

[0063] 在一些实施方案中,在水热煮解单元中提供纤维素生物质可包括将纤维素生物质连续或半连续地添加至水热煮解单元而不将水热煮解单元减压,特别是减压至大气压。在一些实施方案中,在将纤维素生物质添加至水热煮解单元之后,水热煮解单元中的压力可为至少 30 巴。如果需要,在添加生物质之后可进行进一步的加压。在一些实施方案中,水热煮解单元可在小于或等于用于将生物质引入煮解单元中的加压区的压力的压力下。在其中煮解单元压力小于加压区的压力的实施方案中,当去除两者之间的压力隔离时,引入至加压区的生物质和任何液相可涌入 (surge) 煮解单元中。在这种实施方案中,相比于在生物质添加之前,煮解单元可在更高的压力下。在其他实施方案中,水热煮解单元的压力可大于或等于用于将生物质引入煮解单元中的加压区的压力。在其中煮解单元在比加压区更大的压力下的实施方案中,在去除两者之间的压力隔离之后,可能存在从煮解单元至加压区的涌动 (surge),之后在加压区中的生物质固体中的至少一部分可重力下降至煮解单元中。在这种实施方案中,相比于在生物质添加之前,煮解单元可在更低的压力下。此外,在这种实施方案中,加压区可用作煮解和生物质添加的双重功能。就此而言的进一步的细节描述于共同拥有的美国专利申请系列 no. 61/576,664 和 no. 61/576,691 中。

[0064] 在一些实施方案中,本发明的方法可任选进一步包括进行来自第一催化还原反应器单元的第一反应产物的相分离,以形成水相和有机相。在一些实施方案中,水相可再循环至水热煮解单元。在一些实施方案或其他实施方案中,有机相的至少一部分可再循环至水热煮解单元。在其他实施方案中,混合的水相/有机相混合物可再循环至水热煮解单元。合适的相分离技术已在上文描述。

[0065] 在一些实施方案中,本发明的方法可任选进一步包括进行来自第二催化还原反应器单元的第二反应产物的相分离,以形成水相和有机相。在一些实施方案中,所述方法可进一步包括将有机相的至少一部分再循环至第一流体循环管线。在一些实施方案中,有机相的至少一部分可从第二流体循环回路中取出,并进一步转化为生物燃料。合适的相分离技术已在上文描述。

[0066] 根据本发明的实施方案,由催化还原反应器单元产生的反应产物可转化为生物燃料。用于将反应产物转化为生物燃料的过程在下文更详细地描述。在一些实施方案中,第一反应产物可转化为生物燃料,其中在第一反应产物被转化为生物燃料之前,其首先经受第二催化还原反应器单元中的催化还原反应。在一些实施方案中,第二反应产物可转化为生物燃料,如在下文更详细地描述。将反应产物转化为生物燃料的随后的转变可包括,例如,另外的催化还原反应(例如氢解反应、加氢反应、加氢处理反应等)、缩合反应、异构化反应、脱硫反应、脱水反应、低聚反应、烷基化反应等。

[0067] 在一些实施方案中,本发明的方法可进一步包括将第一反应产物的至少一部分转移至第二流体循环回路、在第二催化还原反应器单元中形成第二反应产物,以及将第二反应产物的至少一部分以第二流量再循环至第一流体循环回路。在一些实施方案中,所述方法可进一步包括取出来自第二流体循环回路的第二反应产物的至少一部分。在一些实施方案中,从第二流体循环回路中取出的第二反应产物可转化为生物燃料。

[0068] 通过使用本发明的生物质转化系统的流体循环回路来再循环液相,可实现更有效的纤维素生物质的煮解,并可减少可溶性碳水化合物的降解。可使用在第一和第二流体循环回路内的各种循环比来实现前述。如本文所用,术语“循环比”指相对于从流体循环回路中取出的液相的量的在流体循环回路内再循环的液相的量。通过控制根据本发明的实施方案的循环比,可控制液相的温度控制和可溶性碳水化合物在水热煮解单元内的停留时间。另外,通过调节循环比,可特别地在第一流体循环回路内控制液相的相对组成。通过控制液相的相对组成,可特别地在第一流体循环回路内减少木质素沉淀的风险。在各个实施方案中,可通过控制流体循环回路内的流量而调节循环比。

[0069] 在一些实施方案中,本发明的方法可进一步包括监测第一流体循环回路中的液相的温度。如前所述,可通过改变第一流体循环回路内的第一流量而增加或减小温度。即,通过改变第一流体循环回路内的循环比,温度可根据需要增加或减小。在一些实施方案或其他实施方案中,第一流体循环回路中的温度也可通过调节第二流体循环回路内的第二流量而略微改变。通常,第一流体循环回路内的循环比大于第二流体循环回路内的循环比,如下所述,因此,由于较少的液相被返回至第一流体循环回路,第二流体循环回路的循环比可能对第一流体循环回路内的温度具有较小的影响。通过调节流量,在各个实施方案中,液相可以以 120° C 至 190° C 之间的温度进入第一催化还原反应器单元,并以 260° C 至 275° C 之间的温度离开第一催化还原反应器单元。在这些温度下,至少 30 巴的压力可存在于水热煮解单元中。如上所述,液相中的过量的热量可被输入煮解过程。此外,可通过控制第一流体循环回路和 / 或第二流体循环回路的循环比而调节热量输入的量。

[0070] 在一些实施方案中,第一流体循环回路的循环比可大于第二流体循环回路的循环比。通过在第一流体循环回路中使用高循环比,可通过减少液相在水热煮解单元中的停留时间而减少可溶性碳水化合物的降解。在一些实施方案中,第一流体循环回路内的第一流量可为使得液相在被转移至第一催化还原反应器单元之前在水热煮解单元中度过 4 小时或更少。在一些实施方案中,第一流体循环回路内的第一流量为使得液相在被转移至第一催化还原反应器单元之前在水热煮解单元中度过 3 小时或更少。在一些实施方案中,第一流体循环回路内的第一流量为使得液相在被转移至第一催化还原反应器单元之前在水热煮解单元中度过 2 小时或更少。在一些实施方案中,第一流体循环回路内的第一流量为使



得液相在被转移至第一催化还原反应器单元之前在水热煮解单元中度过 1 小时或更少。在一些实施方案中,第一流体循环回路内的第一流量为使得液相在被转移至第一催化还原反应器单元之前在水热煮解单元中度过 0.5 小时或更少。

[0071] 在各个实施方案中,第一循环回路内的循环比可为 2 至 20 之间。在一些实施方案中,第一流体循环回路内的第一流量可为使得液相以至少 2 的循环比在第一流体循环回路中再循环。在一些实施方案中,第一流体循环回路内的第一流量可为使得液相以至少 20 的循环比在第一流体循环回路中再循环。在一些实施方案中,第一流体循环回路内的第一流量可为使得液相以 4 至 10 之间的循环比在第一流体循环回路中再循环。如本领域技术人员将认识到,在较高的循环比下,衍生自纤维素生物质的可溶性碳水化合物将有更大的机会被转变成反应产物,因为液相将更多次地经过第一催化还原反应器单元。更高的循环比也可有利于抑制可溶性碳水化合物的降解,如上所述。如本领域技术人员将认识到,然而如果循环比过大,则不令人满意的少量的反应产物可从流体循环回路中取出而用于随后加工成生物燃料。考虑到本公开的有益效果,本领域技术人员将能够确定实现所需量的热联合,并同时平衡下游生物燃料制备的所需速率的第一流体循环回路的适当循环比。

[0072] 在各个实施方案中,在第二催化还原反应器单元中形成的第二反应产物的至少 50% 可从第二流体循环回路中取出,并进一步加工成生物燃料,如下文进一步描述。如在第一流体循环回路中那样,可通过控制第二流体循环回路中的第二流量来调节循环比。在一些实施方案中,第二反应产物的至少 10% 可再循环至第一流体循环回路。在一些实施方案中,第二流体循环回路中的第二流量可为使得第二反应产物以至少 0.1 的循环比再循环至第一流体循环回路。在一些实施方案或其他实施方案中,第二流体循环回路中的第二流量可为使得第二反应产物以 0.1 至 0.5 之间的循环比再循环至第一流体循环回路。

[0073] 在一些实施方案中,相比于再循环至第一流体循环回路的第二反应产物所包含的水,所述第二反应产物可包含更高百分比的有机化合物。例如,反应产物的分离可任选地在第一催化还原反应器单元和 / 或第二催化还原反应器单元之后进行。通过使用这些任选的分离,有机化合物最初相当稀释的含水流可被浓缩成富含有机化合物的流。具体地,在一些实施方案中,相比于第二反应产物所包含的水,第二反应产物可包含更多的有机化合物。

[0074] 在一些实施方案中,第二流体循环回路中的第二流量可为使得足够量的第二反应产物再循环至第一流体循环回路,以抑制木质素沉淀。如果进行上述任选分离步骤,足以保持木质素溶解度的流量通常会更低,因为第二反应产物可更富含有机溶剂。在一些实施方案中,通过将第二反应产物的至少一部分再循环至第一流体循环回路,可使可溶性木质素的量相比于不进行第二反应产物的再循环时更高。在木质素浓度超过溶解度极限的情况下,本发明的生物质转化系统也可在第一流体循环回路中的任意点处包括一个或多个木质素取出管线。

[0075] 在一些实施方案中,本文描述的方法可进一步包括将包含可溶性碳水化合物的水解产物转化成生物燃料。在一些实施方案中,水解产物转化为生物燃料可起始于第一流体循环回路中的第一催化还原反应,如上所述。在一些实施方案中,水解产物转化为生物燃料可在第二流体循环回路中的第二催化还原反应中继续,如上所述。根据本发明的实施方案,来自第二催化还原反应的反应产物可通过多个进一步的催化重整反应而进一步转变,所述进一步的催化重整反应包括,例如,进一步的催化还原反应(例如氢解反应、加氢反应、加氢

处理反应等)、缩合反应、异构化反应、脱硫反应、脱水反应、烷基化反应、低聚反应等。这些过程中的一些的描述如下。

[0076] 可在一个或多个加工反应中加工由催化还原反应制得的氧化中间体以制得燃料共混物。在一个实施方案中,浓缩反应可与其他反应一起使用以产生燃料共混物,并可由包含酸、碱或上述两者的催化剂催化。通常,不受限于任何特定的理论,据信碱性缩合反应可包括一系列步骤,包括:(1)任选的脱氢反应;(2)可为酸催化的任选的脱水反应;(3)醇醛缩合反应;(4)任选的酮基化反应;(5)任选的呋喃开环反应;(6)所得缩合产物的加氢以形成 $\geq C_4$  烃类;以及(7)它们的任意组合。酸催化的缩合可类似地需要任选的加氢或脱氢反应、脱水和低聚反应。也可使用另外的精制(polishing)反应以使产品符合特定的燃料标准,包括在氢和加氢催化剂的存在下进行的反应以从最终燃料产物中去除官能团。在一些实施方案中,碱性催化剂(其为具有酸和碱官能位点,并任选地包含金属官能团的催化剂)也可用于实现缩合反应。

[0077] 在一些实施方案中,可使用醇醛缩合反应来产生满足柴油燃料或喷气燃料的要求的燃料共混物。常规柴油燃料为富含链烷烃的石油馏出物。它们具有宽达  $187^{\circ}C$  至  $417^{\circ}C$  的沸程,其适于在压燃式发动机(如柴油发动机车辆)中的燃烧。美国材料与试验协会(ASTM)根据沸程以及其他燃料性质(如十六烷值、浊点、闪点、粘度、苯胺点、硫含量、水含量、灰分含量、铜带腐蚀和碳残余物)的许可范围而建立了柴油等级。因此,满足 ASTM D975 的任何燃料共混物可定义为柴油燃料。

[0078] 本公开也提供了制备喷气燃料的方法。喷气燃料为透明至稻草色的。最常见的燃料为分类为 Aeroplane A-1 的无铅/石蜡油基燃料,其根据一组国际化的规范制得。喷气燃料为大量(可能多达上千或更多种)不同烃类的混合物。它们的尺寸(分子量或碳数)范围受限于对产品的要求,例如凝固点或烟点。煤油型飞机燃料(包括 Jet A 和 Jet A-1)具有 C8 至 C16 之间的碳数分布。宽馏分或石脑油型飞机燃料(包括 Jet B)通常具有 C5 至 C15 之间的碳数分布。满足 ASTM D1655 的燃料共混物可定义为喷气燃料。

[0079] 在某些实施方案中,两种飞机燃料(Jet A 和 Jet B)均含有多种添加剂。可用的添加剂包括但不限于抗氧化剂、抗静电剂、腐蚀抑制剂和燃料系统防冻剂(FSII)。抗氧化剂防止胶质生成,并通常基于烷基化酚,例如 A0-30、A0-31 或 A0-37。抗静电剂消散静电,并防止发火花。具有二壬基萘基磺酸(DINNSA)作为活性成分的 Stadis450 为一个实例。腐蚀抑制剂(例如 DCI-4A)用于民用燃料和军用燃料,且 DCI-6A 用于军用燃料。FSII 试剂包括,例如,Di-EGME。

[0080] 在一些实施方案中,氧化中间体可包含可参与碱催化的缩合反应的含羰基化合物。在一些实施方案中,可使用任选的脱氢反应来增加待用作缩合反应的进料的氧化中间体流中的含羰基化合物的量。在这些实施方案中,可在催化剂的存在下将氧化中间体和/或生物基原料流的一部分脱氢。

[0081] 在一些实施方案中,脱氢催化剂可优选用于包含醇、二醇和二醇的氧化中间体流。通常,醇不能直接参与醇醛缩合。一个或多个羟基可转化为羰基(例如醛、酮等),以参与醇醛缩合反应。可包含脱氢催化剂,以实现所存在的任何醇、二醇或二醇的脱氢以形成酮和醛。脱水催化剂通常由与用于加氢、氢解或水相重整的金属相同的金属形成。这些催化剂更详细地在上文描述。可通过在反应过程中当氢形成时去除或消耗氢而提高脱氢产率。脱

氢步骤可在醇醛缩合反应之前作为单独的反应步骤进行,或者脱氢反应可与醇醛缩合反应协同进行。对于协同的脱氢和醇醛缩合反应,脱氢和醇醛缩合功能可在同一催化剂上发生。例如,金属加氢/脱氢官能团可存在于包含碱性官能团的催化剂上。

[0082] 脱氢反应可引起含羰基化合物的产生。合适的含羰基化合物可包括但不限于包含可形成碳负离子物种或可在缩合反应中与碳负离子物种反应的羰基官能团的任何化合物。在一个实施方案中,含羰基化合物可包括但不限于酮、醛、糠醛、羟基羧酸和羧酸。酮可包括但不限于羟基酮、环酮、二酮、丙酮、丙酮、2-氧丙醛、丁酮、丁-2,3-二酮、3-羟基丁-2-酮、戊酮、环戊酮、戊-2,3-二酮、戊-2,4-二酮、己酮、环己酮、2-甲基-环戊酮、庚酮、辛酮、壬酮、癸酮、十一烷酮、十二烷酮、甲基乙二醛、丁二酮、戊二酮、己二酮、二羟基丙酮,和它们的异构体。醛可包括但不限于羟基醛、乙醛、甘油醛、丙醛、丁醛、戊醛、己醛、庚醛、辛醛、壬醛、癸醛、十一醛、十二醛,和它们的异构体。羧酸可包括但不限于甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、它们的异构体和衍生物,包括羟基化衍生物,如2-羟基丁酸和乳酸。糠醛可包括但不限于羟基甲基糠醛、5-羟基甲基-2(5H)-呋喃酮、二氢-5-(羟基甲基)-2(3H)-呋喃酮、四氢-2-糠酸、二氢-5-(羟基甲基)-2(3H)-呋喃酮、四氢糠醇、1-(2-呋喃基)乙醇、羟基甲基四氢糠醛,和它们的异构体。在一个实施方案中,脱氢反应可引起含羰基化合物的产生,所述含羰基化合物与氧化中间体组合而变成进料至缩合反应的氧化中间体的一部分。

[0083] 在一个实施方案中,可使用酸催化剂以任选地将氧化中间体流的至少一部分脱水。用于脱水反应中的合适的酸催化剂可包括但不限于矿物酸(例如 HCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、固体酸(例如沸石、离子交换树脂)和酸盐(例如 LaCl<sub>3</sub>)。另外的酸催化剂可包括但不限于沸石、碳化物、氮化物、氧化锆、氧化铝、二氧化硅、铝硅酸盐、磷酸盐、氧化钛、氧化锌、氧化钒、氧化镧、氧化钇、氧化铈、氧化镁、氧化铈、氧化钡、氧化钙、氢氧化物、杂多酸、无机酸、酸改性的树脂、碱改性的树脂,和它们的任意组合。在一些实施方案中,脱水催化剂也可包括改性剂。合适的改性剂包括,例如,La、Y、Sc、P、B、Bi、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba,和它们的任意组合。改性剂可特别地用于进行与脱水反应协同的加氢/脱氢反应。在一些实施方案中,脱水催化剂也可包括金属。合适的金属可包括,例如,Cu、Ag、Au、Pt、Ni、Fe、Co、Ru、Zn、Cd、Ga、In、Rh、Pd、Ir、Re、Mn、Cr、Mo、W、Sn、Os、合金,和它们的任意组合。脱水催化剂可为自承的、在惰性载体或树脂上承载的,或其可溶于溶液中。

[0084] 在一些实施方案中,脱水反应可在气相中发生。在其他实施方案中,脱水反应可在液相中发生。对于液相脱水反应,可使用水溶液进行反应。在一个实施方案中,可使用除了水之外的其他溶剂来形成水溶液。例如,可存在水溶性有机溶剂。合适的溶剂可包括但不限于羟基甲基糠醛(HMF)、二甲亚砜(DMSO)、1-甲基-n-吡咯烷酮(NMP),和它们的任意组合。其他合适的非质子溶剂也可单独使用或与任意这些溶剂组合使用。

[0085] 在一个实施方案中,加工反应可包括任选的酮基化反应。酮基化反应可增加氧化中间体的至少一部分内的酮官能团数量。例如,醇可在酮基化反应中被转化为酮。酮基化可在碱性催化剂的存在下进行。作为醇醛缩合反应的碱性组分的上述碱性催化剂的任意者可用于实现酮基化反应。合适的反应条件是本领域技术人员已知的,并通常对应于上述关于醇醛缩合反应所列的反应条件。酮基化反应可作为单独的反应步骤进行,或者其可与醇醛缩合反应协同进行。在醇醛缩合催化剂上包含碱性官能位点可产生协同的酮基化和醇醛缩合反应。

[0086] 在一个实施方案中,加工反应可包括任选的呋喃开环反应。呋喃开环反应可导致包含呋喃环的任何氧化中间体的至少一部分转化为在醇醛缩合反应中更具反应性的化合物。呋喃开环反应可在酸性催化剂的存在下进行。作为醇醛缩合反应的酸组分的上述酸催化剂的任意者可用于实现呋喃开环反应。合适的反应条件是本领域技术人员已知的,并通常对应于上述关于醇醛缩合反应所列的反应条件。呋喃开环反应可作为单独的反应步骤进行,或者其可与醇醛缩合反应协同进行。在醇醛缩合催化剂上包含酸官能位点可产生协同的呋喃开环反应和醇醛缩合反应。这种实施方案可能是有利的,因为任何呋喃环可在酸官能团的存在下打开,并使用碱性官能团在醇醛缩合反应中反应。对于给定的氧化中间体进料,这种协同反应组合可允许产生更大量的待形成的高级烃。

[0087] 在一个实施方案中, $\geq C_4$  化合物的产生可通过缩合发生,所述缩合可包括在缩合催化剂的存在下氧化中间体的醇醛缩合。醇醛缩合通常包括两个化合物之间的碳-碳偶合以形成更大的有机分子,所述两个化合物中的至少一者可含有羰基。例如,丙酮可与羟基甲基糠醛反应而形成  $C_9$  物种,所述  $C_9$  物种可随后与另一羟基甲基糠醛分子反应而形成  $C_{15}$  物种。在各个实施方案中,反应通常在缩合催化剂的存在下进行。缩合反应可在气相或液相中进行。在一个实施方案中,反应可取决于羰基的反应性而在  $7^\circ C$  至  $377^\circ C$  的温度下发生。

[0088] 缩合催化剂通常为能够通过由新的碳-碳键键合两个分子而形成更长链化合物的催化剂,如碱性催化剂、具有酸和碱官能团的多官能催化剂,或也包含任选的金属官能团的任一类型的催化剂。在一个实施方案中,多官能催化剂可为具有强酸和强碱官能团的催化剂。在一个实施方案中,醇醛缩合催化剂可包括 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、经碱处理的铝硅酸盐沸石、碱性树脂、碱性氮化物、合金,或它们的任意组合。在一个实施方案中,碱催化剂也可包含如下的氧化物:Ti、Zr、V、Nb、Ta、Mo、Cr、W、Mn、Re、Al、Ga、In、Co、Ni、Si、Cu、Zn、Sn、Cd、Mg、P、Fe 或它们的任意组合。在一个实施方案中,缩合催化剂包含混合氧化物碱催化剂。合适的混合氧化物碱催化剂可包含镁、锆和氧的组合,其可包括但不限于:Si--Mg--O、Mg--Ti--O、Y--Mg--O、Y--Zr--O、Ti--Zr--O、Ce--Zr--O、Ce--Mg--O、Ca--Zr--O、La--Zr--O、B--Zr--O、La--Ti--O、B--Ti--O,和它们的任意组合。可使用 0.01 至 50 的 Mg/Zr 的不同原子比例或构成混合氧化物催化剂的各种其他元素的组合。在一个实施方案中,缩合催化剂可进一步包括金属或包含金属的合金,如 Cu、Ag、Au、Pt、Ni、Fe、Co、Ru、Zn、Cd、Ga、In、Rh、Pd、Ir、Re、Mn、Cr、Mo、W、Sn、Bi、Pb、Os、合金,和它们的任意组合。当脱氢反应待与醇醛缩合反应协同进行时,可优选这种金属。在一个实施方案中,优选的 IA 族材料可包括 Li、Na、K、Cs 和 Rb。在一个实施方案中,优选的 IIA 族材料可包括 Mg、Ca、Sr 和 Ba。在一个实施方案中,IIIB 族材料可包括 Zn 和 Cd。在一个实施方案中,IIIB 族材料可包括 Y 和 La。碱性树脂可包括显示出碱性官能团的树脂。碱性催化剂可为自承的,或附着至如下进一步描述的载体中的任一者,所述载体包括含有碳、二氧化硅、氧化铝、氧化锆、氧化钛、氧化钒、二氧化铈、氮化物、氮化硼、杂多酸、合金和它们的混合物的载体。

[0089] 在一个实施方案中,缩合催化剂可衍生自  $MgO$  和  $Al_2O_3$  的组合,以形成水滑石材料。另一优选的材料含有铝酸锌尖晶石形式的  $ZnO$  和  $Al_2O_3$ 。另一优选的材料为  $ZnO$ 、 $Al_2O_3$  和  $CuO$  的组合。这些材料中的每一种也可含有由 VIIIIB 族金属(如 Pd 或 Pt)所提供的另外的

金属官能。当脱氢反应待与醇醛缩合反应协同进行时,可优选这种金属。在一个实施方案中,碱性催化剂可为含有 Cu、Ni、Zn、V、Zr 的金属氧化物或它们的混合物。在另一实施方案中,碱性催化剂可为含有 Pt、Pd、Cu、Ni 或它们的混合物的铝酸锌金属。

[0090] 在一些实施方案中,可使用具有酸性和碱性官能团的缩合催化剂进行碱催化的缩合反应。酸-醇醛缩合催化剂可包含水滑石、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,或它们的任意组合。在另外的实施方案中,酸-碱催化剂也可包括选自如下的一种或多种氧化物:Ti、Zr、V、Nb、Ta、Mo、Cr、W、Mn、Re、Al、Ga、In、Fe、Co、Ir、Ni、Si、Cu、Zn、Sn、Cd、P 和它们的组合。在一个实施方案中,酸-碱催化剂可包括由 Cu、Ag、Au、Pt、Ni、Fe、Co、Ru、Zn、Cd、Ga、In、Rh、Pd、Ir、Re、Mn、Cr、Mo、W、Sn、Os、合金或它们的任意组合所提供的金属官能团。在一个实施方案中,催化剂进一步包括 Zn、Cd 或磷酸盐。在一个实施方案中,缩合催化剂可为含有 Pd、Pt、Cu 或 Ni 的金属氧化物,甚至更优选含有 Mg 和 Cu、Pt、Pd 或 Ni 的铝酸盐或锆金属氧化物。酸-碱催化剂也可包括与如上金属中的任意一种或多种组合的羟磷灰石(HAP)。酸-碱催化剂可为自承的,或附着至如下进一步描述的载体中的任一者,所述载体包括含有碳、二氧化硅、氧化铝、氧化锆、氧化钛、氧化钒、二氧化铈、氮化物、氮化硼、杂多酸、合金和它们的混合物的载体。

[0091] 在一个实施方案中,缩合催化剂也可包括沸石和含有 IA 族化合物(如 Li、Na、K、Cs 和 Rb)的其他微孔载体。优选地,IA 族材料可以以比中和载体的酸性性质所需更少的量存在。金属官能也可通过添加 VIII B 族金属,或 Cu、Ga、In、Zn 或 Sn 而提供。在一个实施方案中,缩合催化剂可衍生自 MgO 和  $Al_2O_3$  的组合,以形成水滑石材料。另一优选的材料可含有 MgO 和  $ZrO_2$  的组合,或 ZnO 和  $Al_2O_3$  的组合。这些材料中的每一种也可含有由铜或 VIII B 族金属(如 Ni、Pd 或 Pt)或前述的组合所提供的另外的金属官能。

[0092] 缩合催化剂可为自承的(即催化剂不需要另一材料充当载体),或可需要适于将催化剂悬浮于反应物流中的单独的载体。一个示例性的载体为通过溶胶凝胶合成、沉淀或发烟而获得的二氧化硅,特别是具有高表面积(大于 100 平方米/克)的二氧化硅。在其他实施方案中,特别是当缩合催化剂为粉末时,催化剂体系可包含粘合剂以协助将催化剂成型为希望的催化剂形状。适用的成型过程可包括挤出、造粒、滴油或其他已知过程。氧化锌、氧化铝和胶溶剂也可混合在一起并挤出以制备成型材料。在干燥之后,该材料可在适于形成催化活性相的温度下煅烧。也可使用本领域技术人员已知的其他催化剂载体。

[0093] 在一些实施方案中,由于反应条件一定程度地重叠,因此脱水催化剂、脱氢催化剂和缩合催化剂可存在于同一反应器中。在这些实施方案中,脱水反应和/或脱氢反应可基本上与缩合反应同时发生。在一些实施方案中,催化剂可包含用于除了缩合反应之外的脱水反应和/或脱氢反应的活性位点。例如,催化剂可在催化剂上的分开的位点处包含用于脱水反应和/或脱氢反应以及缩合反应的活性金属或包含作为合金的所述活性金属。合适的活性元素可包括关于脱水催化剂、脱氢催化剂和缩合催化剂如上所列的那些的任意者。或者,可使用脱氢、脱水和缩合催化剂的物理混合物。尽管不旨在受限于理论,但据信使用包含金属和/或酸官能团的缩合催化剂可有助于将平衡限制的醇醛缩合反应推向完成。有利地,这可用于使用中间体的脱水和/或脱氢而实现多个缩合反应,以根据需要形成(经由缩合、脱水和/或脱氢)更高分子量的低聚物,从而制得喷气燃料或柴油燃料。

[0094] 在缩合反应中产生的特定  $\geq C_4$  化合物可取决于各种因素,包括而不限于反应物流

中氧化中间体的类型、缩合温度、缩合压力、催化剂的反应性和反应物流的流量。

[0095] 通常,缩合反应可在所提议的的热力学有利的温度下进行。对于凝相液体反应,反应器内的压力必须足以保持凝聚液相中的反应物的至少一部分在反应器入口处。对于气相反应,反应应该在氧化物的蒸气压为至少 0.1 巴,且反应的动力学有利的温度下进行。缩合温度取决于所用的特定氧化中间体而变化,但对于在气相发生的反应,可通常在 77° C 至 500° C 之间,更优选 125° C 至 450° C 之间。对于液相反应,缩合温度可为 5° C 至 475° C 之间,且缩合压力可为 0.01 巴至 100 巴之间。优选地,缩合温度可为 15° C 至 300° C 之间,或 15° C 至 250° C 之间。

[0096] 改变如上因素以及其他因素通常产生对  $\geq C_4$  化合物的特定组成和产率的改变。例如,改变反应器系统的温度和 / 或压力或者特定的催化剂配方可导致  $\geq C_4$  醇和 / 或酮而不是  $\geq C_4$  烃类的产生。 $\geq C_4$  烃类产物也可含有多种烯烃和各种尺寸的烷烃(通常为支链烷烃)。取决于所用的缩合催化剂,烃类产物也可包括芳族或环状烃类化合物。 $\geq C_4$  烃类产物也可含有不希望的高水平的烯烃(这可导致内燃机中的焦化或沉积)或其他不希望的烃类产物。在这种情况下,烃类可任选地被加氢,以将酮还原至醇和烃类,而醇和烯烃可还原至烷烃,由此形成具有降低水平的烯烃、芳族化合物或醇的更希望的烃类产物。

[0097] 缩合反应可在具有合适设计的任何反应器中进行,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,而对设计、尺寸、几何形状、流量等无限制。反应器系统也可使用流化催化床系统、摇床系统、固定床系统、移动床系统,或上述的组合。在一些实施方案中,双相(例如液-液)和三相(例如液-液-固)反应器可用于进行缩合反应。

[0098] 在连续流系统中,反应器系统可包括任选的适于产生脱氢的氧化中间体的脱氢床、任选的适于产生脱水的氧化中间体的脱水床,以及适于由氧化中间体产生  $\geq C_4$  化合物的缩合床。脱氢床可构造为接收反应物流并产生所需的氧化中间体,所述氧化中间体可具有含羰基化合物的量的增加。脱水床可构造为接收反应物流并产生所需的氧化中间体。缩合床可构造为接收氧化中间体,以用于与缩合催化剂接触并产生所需的  $\geq C_4$  化合物。对于具有一个或多个精制步骤的系统,可在缩合床之后包括用于进行一个或多个精制过程的另外的反应床。

[0099] 在一个实施方案中,任选的脱水反应、任选的脱氢反应、任选的酮基化反应、任选的开环反应和缩合反应催化剂床可设置于同一反应器容器内,或设置于彼此流体连通的分开的反应器容器中。每个反应器容器可优选包括适于从反应器容器中移出产物流的出口。对于具有一个或多个精制步骤的系统,一个或多个精制反应床可与缩合床一起在同一反应器容器内,或者在与具有缩合床的反应器容器流体连通的分开的反应器容器中。

[0100] 在一个实施方案中,反应器系统也可包括另外的出口,以允许取出部分反应物流而将反应进一步推进或引导至所需的反应产物,并允许收集和循环反应副产物以用于系统的其他部分。在一个实施方案中,反应器系统也可包括另外的入口,以允许引入补充材料而将反应进一步推进或引导至所需的反应产物,并允许再循环反应副产物以用于其他反应。

[0101] 在一个实施方案中,反应器系统也可包括允许将反应物流分离成可在不同反应方案中具有用途的不同组分或者仅仅促进所需反应的元件。例如,分离单元(如相分离器、提取器、提纯器或蒸馏塔)可在缩合步骤之前安装以从反应物流中去除水,以为了推进缩合反应有利于产生高级烃的目的。在一个实施方案中,可安装分离单元以去除特定的中间体,从

而允许产生含有在特定碳数范围内的烃类的所需产物流,或者允许用作终产物或用于其他系统或过程。

[0102] 缩合反应可产生碳数为  $C_4$  至  $C_{30}$  或更大的较广范围的化合物。示例性的化合物可包括,例如,  $\geq C_4$  烷烃、 $\geq C_4$  烯烃、 $\geq C_5$  环烷烃、 $\geq C_5$  环烯烃、芳基化合物、稠合芳基化合物、 $\geq C_4$  醇、 $\geq C_4$  酮,和它们的混合物。 $\geq C_4$  烷烃和  $\geq C_4$  烯烃可具有 4 至 30 个碳原子(即  $C_4$ - $C_{30}$  烷烃和  $C_4$ - $C_{30}$  烯烃),并可为支链或直链烷烃或烯烃。 $\geq C_4$  烷烃和  $\geq C_4$  烯烃也可分别包括  $C_7 - C_{14}$ 、 $C_{12} - C_{24}$  烷烃和烯烃,  $C_7 - C_{14}$  馏分导入喷气燃料共混物,且  $C_{12} - C_{24}$  馏分导入柴油燃料共混物和其他工业应用。各种  $\geq C_4$  烷烃和  $\geq C_4$  烯烃的实例可包括但不限于丁烷、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、十七烯、十八烷、十八烯、十九烷、十九烯、二十烷、二十烯、二十一烷、二十一烯、二十二烷、二十二烯、二十三烷、二十三烯、二十四烷、二十四烯,和它们的异构体。

[0103]  $\geq C_5$  环烷烃和  $\geq C_5$  环烯烃可具有 5 至 30 个碳原子,并可为未取代的、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中,取代基团可包括支链  $\geq C_3$  烷基、直链  $\geq C_1$  烷基、支链  $\geq C_3$  亚烷基、直链  $\geq C_1$  亚烷基、直链  $\geq C_2$  亚烷基、芳基,或它们的组合。在一个实施方案中,取代基团中的至少一个可包括支链  $C_3 - C_{12}$  烷基、直链  $C_1 - C_{12}$  烷基、支链  $C_3 - C_{12}$  亚烷基、直链  $C_1 - C_{12}$  亚烷基、直链  $C_2 - C_{12}$  亚烷基、芳基,或它们的组合。在另一实施方案中,取代基团中的至少一个可包括支链  $C_3 - C_4$  烷基、直链  $C_1 - C_4$  烷基、支链  $C_3 - C_4$  亚烷基、直链  $C_1 - C_4$  亚烷基、直链  $C_2 - C_4$  亚烷基、芳基,或它们的任意组合。希望的  $\geq C_5$  环烷烃和  $\geq C_5$  环烯烃的实例可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,和它们的异构体。

[0104] 芳基化合物含有未取代(苯基)、单取代或多取代形式的芳族烃。在单取代的和多取代的化合物的情况中,取代基团可包括支链  $\geq C_3$  烷基、直链  $\geq C_1$  烷基、支链  $\geq C_3$  亚烷基、直链  $\geq C_2$  亚烷基、苯基,或它们的组合。在一个实施方案中,取代基团中的至少一个可包括支链  $C_3 - C_{12}$  烷基、直链  $C_1 - C_{12}$  烷基、支链  $C_3 - C_{12}$  亚烷基、直链  $C_2 - C_{12}$  亚烷基、苯基,或它们的任意组合。在另一实施方案中,取代基团中的至少一个可包括支链  $C_3 - C_4$  烷基、直链  $C_1 - C_4$  烷基、支链  $C_3 - C_4$  亚烷基、直链  $C_2 - C_4$  亚烷基、苯基,或它们的任意组合。各种芳基化合物的例子可包括但不限于苯、甲苯、二甲苯(二甲基苯)、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯和  $C_9$  芳族化合物。

[0105] 稠合芳基化合物含有未取代、单取代或多取代形式的双环和多环芳族烃。在单取代的和多取代的化合物的情况中,取代基团可包括支链  $\geq C_3$  烷基、直链  $\geq C_1$  烷基、支链  $\geq C_3$  亚烷基、直链  $\geq C_2$  亚烷基、苯基,或它们的组合。在另一实施方案中,取代基团中的至少一个可包括支链  $C_3 - C_4$  烷基、直链  $C_1 - C_4$  烷基、支链  $C_3 - C_4$  亚烷基、直链  $C_2 - C_4$  亚烷基、苯基,或它们的任意组合。各种稠合芳基化合物的例子可包括但不限于萘、蒽、四氢化萘和十氢化萘、二氢化茛、茛,和它们的异构体。

[0106] 中等馏分(如  $C_7 - C_{14}$ )可分离用于喷气燃料,而更重的馏分(如  $C_{12} - C_{24}$ )可分离用于柴油用途。最重的馏分可用作润滑剂,或裂解以制得另外的汽油和 / 或柴油馏分。 $\geq C_4$

化合物也可用作工业化学品,无论是作为中间体或是终产物。例如,芳基甲苯、二甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯和邻二甲苯可用作用于制备塑料和其他产品的化学中间体。同时 C<sub>9</sub> 芳族化合物和稠合芳基(如萘、蒽、四氢化萘和十氢化萘)可用作工业过程中的溶剂。

[0107] 在一个实施方案中,可使用另外的过程来处理燃料共混物以去除某些组分,或进一步使燃料共混物符合柴油或喷气燃料标准。合适的技术可包括加氢处理以降低燃料共混物中的任何剩余的氧、硫或氮的量,或去除燃料共混物中的任何剩余的氧、硫或氮。用于加氢处理烃类流的条件是本领域技术人员已知的。

[0108] 在一个实施方案中,加氢可代替加氢处理过程进行或在加氢处理过程之后进行,以使至少一些烯键饱和。在一些实施方案中,可通过在醇醛缩合催化剂中包含金属官能团而协同进行加氢反应和醇醛缩合反应。可进行这种加氢,以使燃料共混物符合特定的燃料标准(例如柴油燃料标准或喷气燃料标准)。燃料共混物流的加氢可使用连续或间歇方法根据已知工序进行。可使用加氢反应来去除剩余的羰基和 / 或羟基。在这种情况下,可使用上述任何加氢催化剂。通常,可在 80° C 至 250° C 之间的精制温度下进行精制步骤,且精制压力可为 5 巴至 150 巴之间。在一个实施方案中,精制步骤可在气相或液相中进行,并根据需要使用外部氢、回收氢或它们的组合。

[0109] 在一个实施方案中,可使用异构化来处理燃料共混物,以将所需程度的支化或其他形状选择性引入燃料共混物中的至少一些组分。其也可用于在烃类与异构化催化剂接触之前去除任何杂质。异构化步骤可包括任选的汽提步骤,其中来自低聚反应的燃料共混物可通过用水蒸气或合适气体(如轻质烃、氮气或氢气)汽提而提纯。任选的汽提步骤可在异构化催化剂的单元上游以逆流形式进行(其中气体和液体彼此接触),或者使用逆流原理在分开的汽提单元中在实际异构化反应器之前进行。

[0110] 在任选的汽提步骤之后,燃料共混物可被传递至包括一个或多个催化剂床的反应性异构化单元。异构化单元的催化剂床可以以并流或逆流的方式操作。在异构化单元中,压力可在 20 巴至 150 巴之间,优选 20 巴至 100 巴之间变化,温度为 190° C 至 500° C 之间,优选 300° C 至 400° C 之间。在异构化单元中,可使用本领域已知的任何异构化催化剂。在一些实施方案中,合适的异构化催化剂可含有分子筛和 / 或来自 VII 族的金属和 / 或载体。在一个实施方案中,异构化催化剂可含有 SAPO-11 或 SAPO41 或 ZSM-22 或 ZSM-23 或酶碱沸石和 Pt、Pd 或 Ni 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 SiO<sub>2</sub>。典型的异构化催化剂为,例如, Pt/SAPO-11/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pt/ZSM-22/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pt/ZSM-23/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Pt/SAPO-11/SiO<sub>2</sub>。

[0111] 诸如水的浓度或不希望的氧化中间体的其他因素也可影响 ≥ C<sub>4</sub> 化合物的组成和产率,以及缩合催化剂的活性和稳定性。在这种情况下,过程可包括在缩合反应和 / 或任选的脱水反应之前去除一部分水的除水步骤,或用于去除不希望的氧化中间体的分离单元。例如,分离单元(如相分离器、提取器、提纯器或蒸馏塔)可安装于缩合反应器之前,以从含有氧化中间体的反应物流中去除一部分水。也可安装分离单元以去除特定的氧化中间体,从而允许产生含有在特定碳范围内的烃类的所需产物流,或者允许用作终产物或用于其他系统或过程。

[0112] 因此,在一个实施方案中,通过本文描述的过程所制得的燃料共混物为满足喷气燃料要求(例如符合 ASTM D1655)的烃类混合物。在另一实施方案中,本文描述的过程的产物为包含满足柴油燃料要求(例如满足 ASTM D975)的燃料共混物的烃类混合物。



[0113] 在另一实施方案中,可制得包含汽油烃类的燃料共混物(即汽油燃料)。“汽油烃类”指主要包含 C<sub>5-9</sub> 烃类(例如 C<sub>6-8</sub> 烃类),并具有 32° C (90° F)至 204° C (400° F)的沸点范围的烃类。汽油烃类可包括但不限于直馏汽油、石脑油、流化或热催化裂解的汽油、VB 汽油和焦化汽油。汽油烃类含量通过 ASTM 方法 D2887 确定。

[0114] 在另一实施方案中,可通过在用以产生包含  $\geq C_2$  烯烃的反应流的脱水温度和脱水压力下在脱水催化剂的存在下使氧化中间体催化反应而制得  $\geq C_2$  烯烃。 $\geq C_2$  烯烃可包含含有一个或多个碳-碳双键的直链或支链烃类。通常, $\geq C_2$  烯烃可含有 2 至 8 个碳原子,更优选 3 至 5 个碳原子。在一个实施方案中,烯烃可包括丙烯、丁烯、戊烯、前述的异构体,和前述的任意两个或更多种的混合物。在另一实施方案中, $\geq C_2$  烯烃可包括通过在烯烃异构化催化剂上使  $\geq C_2$  烯烃的一部分催化反应而制得的  $\geq C_4$  烯烃。

[0115] 脱水催化剂可包含选自如下的成员:酸性氧化铝、磷酸铝、二氧化硅-磷酸铝氧、无定形二氧化硅-氧化铝、铝硅酸盐、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、磷酸化氧化铝、酸性树脂、杂多酸、无机酸,和前述的任意两种或更多种的组合。在一个实施方案中,脱水催化剂可进一步包含选自如下的改性剂:Ce、Y、Sc、La、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、P、B、Bi,和前述的任意两种或更多种的组合。在另一实施方案中,脱水催化剂可进一步包含元素的氧化物,所述元素选自 Ti、Zr、V、Nb、Ta、Mo、Cr、W、Mn、Re、Al、Ga、In、Fe、Co、Ir、Ni、Si、Cu、Zn、Sn、Cd、P,和前述的任意两种或更多种的组合。在另一实施方案中,脱水催化剂可进一步包含选自 Cu、Ag、Au、Pt、Ni、Fe、Co、Ru、Zn、Cd、Ga、In、Rh、Pd、Ir、Re、Mn、Cr、Mo、W、Sn、Os 的金属,前述的任意两种或更多种的合金,和前述的任意两种或更多种的组合。

[0116] 在另一实施方案中,脱水催化剂可包含铝硅酸盐沸石。在一些实施方案中,脱水催化剂可进一步包含选自如下的改性剂:Ga、In、Zn、Fe、Mo、Ag、Au、Ni、P、Sc、Y、Ta、镧系元素,和前述的任意两种或更多种的组合。在一些实施方案中,脱水催化剂可进一步包含选自 Cu、Ag、Au、Pt、Ni、Fe、Co、Ru、Zn、Cd、Ga、In、Rh、Pd、Ir、Re、Mn、Cr、Mo、W、Sn、Os 的金属,前述的任意两种或更多种的合金,和前述的任意两种或更多种的组合。

[0117] 在另一实施方案中,脱水催化剂可包含双官能含五元环(pentasil ring)的铝硅酸盐沸石。在一些实施方案中,脱水催化剂可进一步包含选自如下的改性剂:Ga、In、Zn、Fe、Mo、Ag、Au、Ni、P、Sc、Y、Ta、镧系元素,和前述的任意两种或更多种的组合。在一些实施方案中,脱水催化剂可进一步包含选自 Cu、Ag、Au、Pt、Ni、Fe、Co、Ru、Zn、Cd、Ga、In、Rh、Pd、Ir、Re、Mn、Cr、Mo、W、Sn、Os 的金属,前述的任意两种或更多种的合金,和前述的任意两种或更多种的组合。

[0118] 脱水反应可在其中热力学有利的温度和压力下进行。通常,反应可在气相、液相或两者的组合中进行。在一个实施方案中,脱水温度可为 100° C 至 500° C 之间,且脱水压力可为 1 巴(绝对)至 60 巴之间。在另一实施方案中,脱水温度可为 125° C 至 450° C 之间。在一些实施方案中,脱水温度可为 150° C 至 350° C 之间,且脱水压力可为 5 巴至 50 巴之间。在另一实施方案中,脱水温度可为 175° C 至 325° C 之间。

[0119] 在用以制备包含  $\geq C_6$  链烷烃的产物流的烷基化温度和烷基化压力下,在烷基化催化剂的存在下使  $\geq C_2$  烯烃与  $\geq C_4$  异链烷烃流催化反应而制得  $\geq C_6$  链烷烃。 $\geq C_4$  异链烷烃可包括具有 4 至 7 个碳原子的烷烃和环烷烃,如异丁烷、异戊烷、环烷,和具有叔碳原子的更

高同系物(例如 2-甲基丁烷和 2,4-二甲基戊烷)、前述的异构体,和前述的任意两种或更多种的混合物。在一个实施方案中, $\geq C_4$  异链烷烃流可包含内部产生的 $\geq C_4$  异链烷烃、外部 $\geq C_4$  异链烷烃、回收的 $\geq C_4$  异链烷烃,或前述的任意两种或更多种的组合。

[0120]  $\geq C_6$  链烷烃可为支链链烷烃,但也可包括常规链烷烃。在一个形式中, $\geq C_6$  链烷烃可包含选自如下的成员:支链  $C_{6-10}$  烷烃、支链  $C_6$  烷烃、支链  $C_7$  烷烃、支链  $C_8$  烷烃、支链  $C_9$  烷烃、支链  $C_{10}$  烷烃,或前述的任意两种或更多种的组合。在一个形式中, $\geq C_6$  链烷烃可包括,例如,二甲基丁烷、2,2-二甲基丁烷、2,3-二甲基丁烷、甲基戊烷、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、二甲基戊烷、2,3-二甲基戊烷、2,4-二甲基戊烷、甲基己烷、2,3-二甲基己烷、2,3,4-三甲基戊烷、2,2,4-三甲基戊烷、2,2,3-三甲基戊烷、2,3,3-三甲基戊烷、二甲基己烷,或前述的任意两种或更多种的混合物。

[0121] 烷基化催化剂可包含选自如下的成员:硫酸、氢氟酸、氯化铝、三氟化硼、固体磷酸、氯化氧化铝、酸性氧化铝、磷酸铝、二氧化硅-磷酸铝氧、无定形二氧化硅-氧化铝、铝硅酸盐、铝硅酸盐沸石、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、磷酸化氧化铝、酸性树脂、杂多酸、无机酸,和前述的任意两种或更多种的组合。烷基化催化剂也可包括矿物酸与 Friedel-Crafts 金属卤化物(如溴化铝)和其他质子给体的混合物。

[0122] 在一个实施方案中,烷基化催化剂可包含铝硅酸盐沸石。在一些实施方案中,烷基化催化剂可进一步包含选自如下的改性剂:Ga、In、Zn、Fe、Mo、Ag、Au、Ni、P、Sc、Y、Ta、镧系元素,和前述的任意两种或更多种的组合。在一些实施方案中,烷基化催化剂可进一步包含选自 Cu、Ag、Au、Pt、Ni、Fe、Co、Ru、Zn、Cd、Ga、In、Rh、Pd、Ir、Re、Mn、Cr、Mo、W、Sn、Os 的金属,前述的任意两种或更多种的合金,和前述的任意两种或更多种的组合。

[0123] 在另一实施方案中,烷基化催化剂可包含双官能含五元环的铝硅酸盐沸石。在一些实施方案中,烷基化催化剂可进一步包含选自如下的改性剂:Ga、In、Zn、Fe、Mo、Ag、Au、Ni、P、Sc、Y、Ta、镧系元素,和前述的任意两种或更多种的组合。在一些实施方案中,烷基化催化剂可进一步包含选自 Cu、Ag、Au、Pt、Ni、Fe、Co、Ru、Zn、Cd、Ga、In、Rh、Pd、Ir、Re、Mn、Cr、Mo、W、Sn、Os 的金属,前述的任意两种或更多种的合金,和前述的任意两种或更多种的组合。在一个形式中,脱水催化剂和烷基化催化剂可原子相同。

[0124] 烷基化反应可在其中热力学有利的温度下进行。通常,烷基化温度可为  $-20^{\circ}\text{C}$  至  $300^{\circ}\text{C}$  之间,且烷基化压力可为 1 巴(绝对)至 80 巴之间。在一些实施方案中,烷基化温度可为  $100^{\circ}\text{C}$  至  $300^{\circ}\text{C}$  之间。在另一形式中,烷基化温度可为  $0^{\circ}\text{C}$  至  $100^{\circ}\text{C}$  之间。在其他实施方案中,烷基化温度可为  $0^{\circ}\text{C}$  至  $50^{\circ}\text{C}$  之间。在其他实施方案中,烷基化温度可为  $70^{\circ}\text{C}$  至  $250^{\circ}\text{C}$  之间,且烷基化压力可为 5 巴至 80 巴之间。在一个实施方案中,烷基化催化剂可包含矿物酸或强酸。在另一实施方案中,烷基化催化剂可包含沸石,其烷基化温度可大于  $100^{\circ}\text{C}$ 。

[0125] 在一个实施方案中,可进行烯烃低聚反应。低聚反应可在任何合适的反应器构造中进行。合适的构造可包括但不限于间歇式反应器、半间歇式反应器或连续反应器设计(例如具有外部再生容器的流化床反应器)。反应器设计可包括但不限于管式反应器、固定床反应器,或适于进行低聚反应的任何其他反应器类型。在一个实施方案中,用于制备柴油和喷气燃料沸程烃类的连续低聚过程可使用低聚反应器进行,所述低聚反应器用于在升高的温

度和压力下使包含具有 2 至 8 个碳原子的链长的短链烯烃的烯烃进料流与沸石催化剂接触,以将短链烯烃转化为柴油沸程内的燃料共混物。低聚反应器可在 20 巴至 100 巴的相对较高的压力下,和 150° C 至 300° C 之间,优选 200° C 至 250° C 的温度下操作。

[0126] 所得低聚流产生可具有多种产物(包括包含 C<sub>5</sub> 至 C<sub>24</sub> 烃类的产物)的燃料共混物。可使用另外的加工以获得满足所需标准的燃料共混物。可使用初始分离步骤以产生具有较窄碳数范围的燃料共混物。在一个实施方案中,可使用诸如蒸馏过程的分离过程以产生包含 C<sub>12</sub> 至 C<sub>24</sub> 烃类的燃料共混物用于进一步加工。可使用剩余的烃类以制备用于汽油、再循环至低聚反应器,或在另外的过程中使用的燃料共混物。例如,煤油馏分可与柴油馏分一起得到,并可用作照明链烷烃、用作常规粗喷气燃料或得自合成的喷气燃料中的喷气燃料共混组分,或用于制备 LAB (线性烷基苯)的过程中的反应物(特别是 C<sub>10</sub> 至 C<sub>13</sub> 馏分)。在加氢处理之后,石脑油馏分可被送往热裂化器以用于制备乙烯和丙烯,或被送往催化裂化器以制备乙烯、丙烯和汽油。

[0127] 可使用另外的过程来处理燃料共混物以去除某些组分,或进一步使燃料共混物符合柴油或喷气燃料标准。合适的技术可包括加氢处理以去除燃料共混物中的任何剩余的氧、硫或氮。加氢可在加氢处理过程之后进行,以使至少一些烯键饱和。可进行这种加氢,以使燃料共混物符合特定的燃料标准(例如柴油燃料标准或喷气燃料标准)。燃料共混物流的加氢步骤可以以连续或间歇方式根据已知工序进行。

[0128] 为了促进对本发明的更好理解,提供优选实施方案的如下实施例。如下实施例不应理解为限制或限定本发明的范围。

[0129] 实施例

[0130] 实施例 1:山梨醇的催化还原。在 0.35 克由铈以 3.75:1 的 Re:Pt 比改性的 1.9%Pt/氧化钨催化剂的存在下,在 75 毫升 Parr5000 反应器中检测 20 克 50wt.% 山梨醇溶液的催化还原,所述 Parr5000 反应器在 75 巴的 H<sub>2</sub> 压力下在 240° C 下操作。在经由气相色谱质谱(GC-MS)法取样反应混合物之前,反应持续 18 小时,所述气相色谱质谱法使用 1 μm 厚的 60mm x0.32mm ID DB-5 柱,50:1 分流比,2ml/min 氮气流,和保持在 40° C 下 8 分钟,之后以 10° C/min 升温至 285° C 以及 53.5 分钟的保持时间的柱加热炉。GC-MS 结果表明山梨醇向单含氧化合物和有机酸副产物的 90% 的转化率,如由中性 pH 下降至 2.7 可以证实。反应产物包含 20.3 重量%的乙醇、25.4 重量%的 1-丙醇和 2-丙醇,和 2.5 重量%的二甲基酮(丙酮)。乙酸的存在经由 HPLC 方法证实,所述 HPLC 方法使用 5mM 的在水流动相中的硫酸的在 0.6ml/min 下操作的 Bio-Rad Aminex HPX-87H 柱(300mm x7.8mm),在 30° C 的炉温下,70 分钟的运行时间,以及 RI 及 UV (320nm)检测器。

[0131] 实施例 2:纤维素生物质的煮解。煮解单元由 1/2 英寸直径 x1 英尺长的 316 不锈钢管构造,所述 316 不锈钢管经由带式电加热器(Gaumer Company, Inc.)加热,并填充 3.3-4.5 克标称 1/8 英寸 x1/4 英寸 x3-mm 松木小片(14%的含湿量,如在 85° C 下的真空烘箱中干燥过夜所确定)。制备溶剂混合物以表示来自实施例 1 的山梨醇碳水化合物的加氢催化还原的主要反应产物。煮解溶剂在去离子水中包含 20wt.%2-丙醇、25wt.%乙醇、2wt.%二甲基酮,和 2wt.%乙酸,以提供 2.7 的 pH。对于一些试验,经由添加 1N KOH 而将溶剂中和至 pH5.4。溶剂经由 HPLC 泵(Eldex)进料至煮解单元。

[0132] 通过将溶剂进料装入煮解单元,接着添加来自 90 巴供给源的氢而将煮解单元和

产物接收容器加压至 70 巴。其中 pH、温度  $T_1$  和  $T_2$ 、时间和溶剂流量不同的一系列试验的结果示于表 1 中。在进行实验中,在建立在 0.07 至 0.25ml/min 之间的目标流量下的煮解溶剂进料流之前,将煮解单元和内容物加热至初始温度  $T_1$ 。在将温度升高至第二温度  $T_2$  之前,与流动溶剂的接触持续规定的初始时间段,以实现更难以煮解的组分(如纤维素)的水解。来自煮解的水解产物在经加压的产物缓冲容器中收集,所述经加压的产物缓冲容器也通过添加  $H_2$  而预加压至 70 巴。对煮解单元和产物缓冲容器的背压控制使得压力能够在整个测试工序中保持在 70 巴下。在试验结束时未煮解的木片的分析表明初始木材装料的百分比溶解和煮解。

[0133] 表 1

[0134]

项目	$T_1$ (°C)	$T_2$ (°C)	总时间 (hr)	在 $T_1$ 下 的%时间	pH	总通量 (mL)	%煮解 (%)	g/g 木材/hr <sup>-1</sup>
1	190	240	5.4	51	5.5	7.6	91	1.41
2	180	240	6.6	40	5.5	13.3	70	2.00
3	190	220	4.6	73	5.5	10.7	39	2.31
4	180	240	4.6	46	2.7	10.1	74	2.20
5	180	240	6.3	28	5.5	23.1	88	3.64
6	190	240	6.1	43	10.4	23.0	81	3.75
7	180	240	5.3	44	2.7	20.1	86	3.78
8	180	240	11.1	20	5.5	44.9	93	4.05
9	190	240	58.1	8	5.5	82.5	97	1.42

[0135] <sup>1</sup> 进料克数 / 克干木材 / 小时

[0136] 如表 1 所示,对于其中  $T_2$  局限于 220° C 的项目 3,仅 39% 的初始木材样品被煮解。对于  $T_2$  设定在 240° C 下的所有其他试验,获得了超过 70% 的煮解。尽管具有通过添加 KOH 而缓冲至 ~ 5.4 的 pH,但超过 90% 的煮解在 5.5 小时内是可能的。煮解程度不与溶剂流量强烈相关,而是主要取决于时间和温度。

[0137] 实施例 3:使用硫化催化剂煮解。1/2 英寸 x10 英寸催化反应器填充 4.53 克在氧化铝载体上的硫化 Criterion DC2534 钼酸钴催化剂,所述催化剂含有 14%Mo 和 3.5% 钴。在描述于 CRI 公开 707/1107Sulfiding of Tail Gas Catalyst:Proper Preparation of Tail Gas Hydrogenation Catalyst for Long and Active Life 中的条件下在流动的  $H_2S$  下预硫化催化剂。在添加 500psig 氢之后,将反应器加热至 255° C 达 6.5 小时。以 0.26 的重量时空速将含有 1% 乙酸的 50wt.% 山梨醇溶液(其使用 1N KOH 缓冲至 pH5.5,也含有 148ppm 半胱氨酸和 1584ppm 丙氨酸作为氨基酸毒物)进料至 240° C-260° C 的温度下的催化剂达超过 70 天。尽管具有含氨基酸的溶液的连续进料,但山梨醇的转化率仍保持大于

50%。

[0138] 在其他相同的条件下,使用 4.02 克 1.9% 掺杂 3.75:1 的铈 / 铂的 Pt/ 氧化锆催化剂进行比较研究。在 24 小时内观察到催化剂性能几乎完全失活,如由未转化的山梨醇的 HPLC 分析所示。

[0139] 实施例 4 :组合的煮解 / 催化还原。包括 1 英寸外径 x377/8 英寸长的管的中试规模的流动煮解单元填充 64.0 克标称 1/4 英寸软木片(含湿量 34.3%)。煮解单元填充上流的煮解溶剂,所述煮解溶剂在去离子水中包含 25wt. %2- 丙醇、20wt. % 乙醇、2wt. % 二甲基酮和 1wt. % 乙酸。在温度达到 270° C 的最终设定点(其持续 7.8 小时的总运行时间)之前,通过电加热器将温度设定至 190° C,并在 1 小时内升温至 250° C。在煮解之后仅剩余 7 克木材,表明初始木材进料(以干重计)的 83% 溶解。

[0140] 将 22.4 克共混产物以及 0.353 克硫化钼酸钴催化剂(Criterion DC2534)装入由磁力搅拌棒搅拌的 75-ml Parr5000Hastelloy 多反应器。在反应器保持在 250° C 下过夜之前,使用氢气将反应器加压至 72 巴,并在 6 小时内由 170° C-250° C 升温。在 20 克溶剂和相同量的硫化钼酸钴催化剂中进行同组 Parr5000 实验,其中将 2.3 克软木片直接添加至反应器。通过气相色谱(GC)法“DB5-ox”监测产物形成(单含氧化合物、二醇类(glycol)、二醇(diol)、烷烃、酸),所述气相色谱法使用 1 μ m 厚的 60-mm x0.32mm ID DB-5 柱,50:1 分流比,2ml/min 氢气流,和在 40° C 下 8 分钟,之后以 10° C/min 升温至 285° C 以及 53.5 分钟的保持时间的柱加热炉。注射器温度设定为 250° C,且检测器温度设定为 300° C。结果表明,相对于将木材直接添加至反应混合物所观察到的产物形成,初始木材向单含氧化合物和停留时间小于山梨醇的其它烃类的转化率超过 35%。

[0141] 因此,本发明很好适于获得所述目的和优点以及其中固有的那些。如上公开的特定实施方案仅为说明性的,本发明可以以对受益于本文教导的本领域技术人员显而易见的不同但等同的方式进行修改和实施。此外,除了如以下权利要求书所述之外,不旨在限制本文所示的构造或设计的细节。因此明显的是,如上公开的特定示例性实施方案可进行改变、组合或修改,且认为所有这种变化均在本发明的范围和精神之内。本文示例性公开的发明可适当地在不存在未在本文具体公开的任何要素和 / 或本文公开的任何任选的要素的情况下实施。尽管组合物和方法以术语“包含”、“含有”或“包括”各种组分或步骤进行描述,但组合物和方法也可“基本上由各种组分和步骤组成”或“由各种组分和步骤组成”。如上公开的所有数字和范围可一定量地变化。每当公开具有下限和上限的数字范围时,落入范围内任何数字和任何包括的范围被具体公开。特别地,本文公开的数值的每个范围(具有“约 a 至约 b”或等同地“大约 a 至 b”或等同地“大约 a-b”的形式)应理解为陈述在数值的更广范围内涵盖的每个数字和范围。而且,除非专利权人另外明确清楚限定,否则权利要求书中的术语具有它们的一般普通含义。此外,权利要求书中所用的不定冠词“一种”在本文限定为意指一种或超过一种其提出的要素。如果在本说明书和一个或多个专利或其他文献中存在词语或术语使用上的任何冲突,则应该采用与本说明书一致的定义。

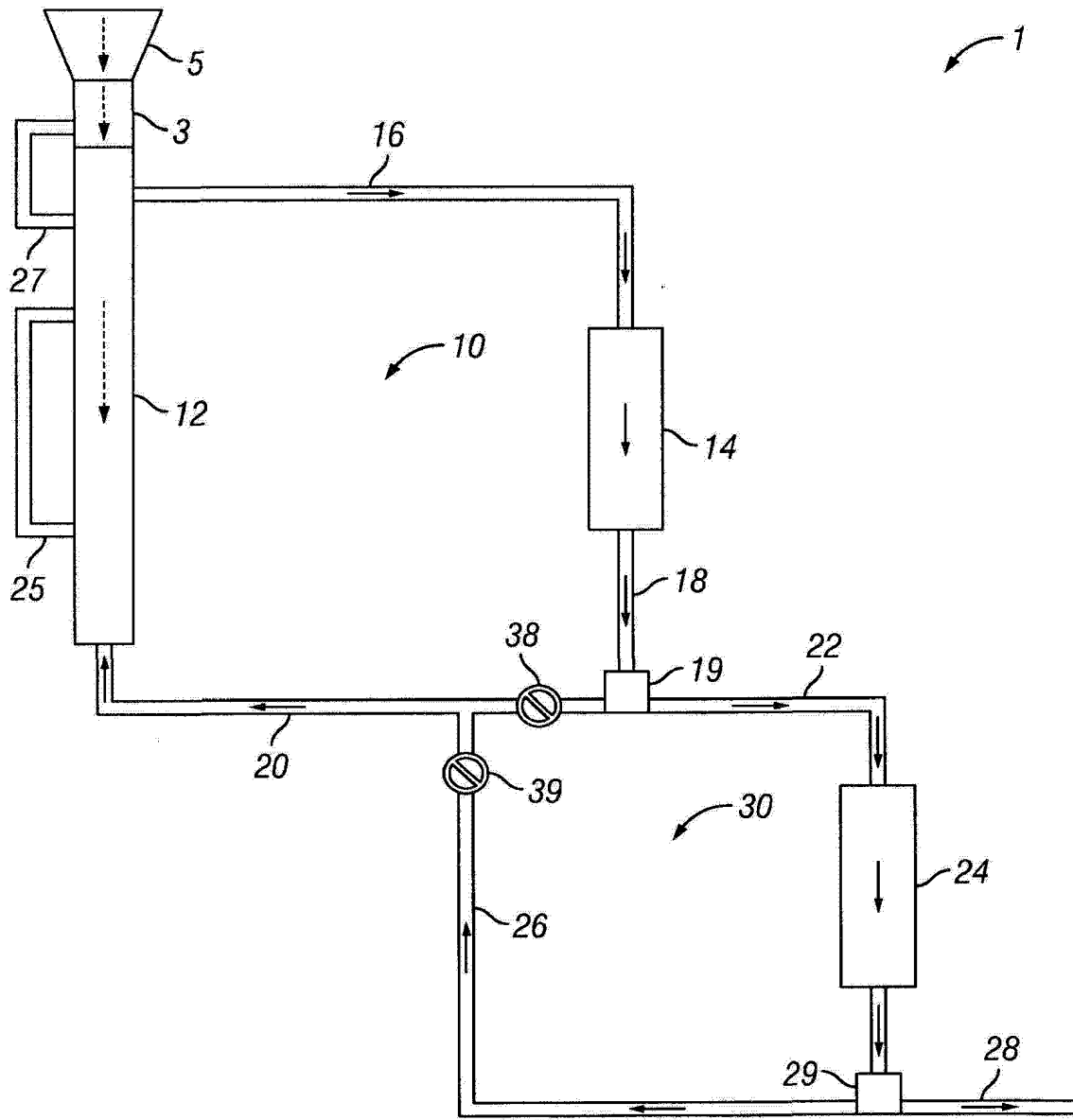


图 1