



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102781883 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 22

(21) 申请号 201180005992. 1
 (22) 申请日 2011. 01. 12
 (30) 优先权数据
 12/687471 2010. 01. 14 US
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2012. 07. 13
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/US2011/020941 2011. 01. 12
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02011/149559 EN 2011. 12. 01
 (73) 专利权人 威斯康星旧生研究基金会
 地址 美国威斯康星州麦迪逊胡桃街 614 号
 (72) 发明人 J. A. 杜梅西克 D. M. 阿龙索
 J. Q. 邦德 D. 王 R. M. 韦斯特
 (74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
 72001
 代理人 孔青 杨思捷
 (51) Int. Cl.
 C07C 2/12(2006. 01)
 C07C 1/213(2006. 01)
 C07C 11/02(2006. 01)
 C07C 1/24(2006. 01)
 B01J 8/04(2006. 01)
 C07C 1/207(2006. 01)
 C10G 3/00(2006. 01)
 C10G 50/00(2006. 01)

(56) 对比文件
 Tracy J. Benson et al. Heterogeneous Cracking of an Unsaturated Fatty. 《CLEAN-SOIL, AIR, WATER》. 2008, 第 36 卷 (第 8 期), 652-656.
 Elif I. Gürbüz et al. Dual-bed catalyst system for C-C coupling of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuel-grade compounds. 《Green Chemistry》. 2010, 第 12 卷 (第 2 期), 223-227.
 Juan Carlos Serrano-Ruiz et al. Catalytic upgrading of biomass-derived lactic acid to fuels and chemicals by dehydration/hydrogenation and C-C coupling reactions. 《Green Chemistry》. 2009, 第 11 卷 (第 8 期), 1101-1104.
 DONALSD. NOYCAEN D ELDENH . BANITT. The Stereochemistry of the Decarboxylation of β -Lactones to Form Olefins. 《The Journal of Organic Chemistry》. 1966, 第 31 卷 (第 12 期), 4043-4047.
 Ryan M. West et al. Catalytic conversion of biomass-derived carbohydrates to fuels and chemicals by formation and upgrading of mono-functional hydrocarbon intermediates. 《Catalysis Today》. 2009, 第 147 卷 (第 2 期), 115 - 125.

审查员 张靖

权利要求书2页 说明书17页 附图5页

(54) 发明名称
 由内酯、羟基-羧酸、烯炔-羧酸和 / 或醇的水溶液生产烃的集成方法和装置

(57) 摘要
 本发明描述由内酯、羟基-羧酸、烯炔-羧酸、醇或其混合物或内酯、羟基-羧酸、烯炔-羧酸、醇或其混合物的水溶液生产烃、特别是 C₈ 或更高级的烯炔的方法。所述方法包括使起始原料与第一酸催化剂反应以产生第一产物混合物。随后使所述第一产物混合物与第二酸催化剂 (其可与所述

第一酸催化剂相同或不同) 反应以产生包含烃如具有 C₈₊ 链长的烯炔的第二产物混合物。所述方法适合生产可用于液态运输燃料或用作液态运输燃料的烃。

CN 102781883 B

1. 用于生产烃的方法,所述方法包括:

(a) 使内酯、羟基-羧酸、烯炔-羧酸或其混合物或者包含内酯、羟基-羧酸、烯炔-羧酸或其混合物的水溶液与第一酸催化剂在第一反应室中在介于 500K 至 1000K 的第一温度和大气压至 100 巴的第一压力下反应以产生第一产物混合物,所述第一产物混合物包含通过内酯反应物的开环脱羧以及羟基-羧酸或烯炔-羧酸反应物的脱羧形成的烯炔;且随后

(b) 使所述第一产物混合物与第二酸催化剂在第二反应室中在介于 300K 至 800K 的第二温度和介于大气压至 100 巴的第二压力下反应以产生包含烃的第二产物混合物。

2. 权利要求 1 的方法,其中步骤 (b) 包括使所述第一产物混合物反应以产生包含具有 C₈或更长的链长的烯炔的第二产物混合物。

3. 权利要求 1 的方法,其还包括:在步骤 (a) 之后且在步骤 (b) 之前,从所述第一产物混合物中分离在其中存在的任何水的至少一部分。

4. 权利要求 1 的方法,其中所述第一温度与所述第二温度相同或不同。

5. 权利要求 1 的方法,其中所述第一压力与所述第二压力相同或不同。

6. 权利要求 1 的方法,其中所述第一酸催化剂和所述第二酸催化剂为固体酸催化剂。

7. 权利要求 1 的方法,其中第一酸催化剂与所述第二酸催化剂相同或不同。

8. 权利要求 1 的方法,其中可相同或不同的所述第一压力和所述第二压力范围为 15 巴至 50 巴,所述第一温度范围为 550K-750K,且所述第二温度范围为 300K-750K。

9. 权利要求 1 的方法,其中可相同或不同的所述第一压力和所述第二压力范围为 25 巴至 45 巴,所述第一温度范围为 600K-700K,且所述第二温度范围为 350K-600K。

10. 权利要求 1 的方法,其包括在 0.05h⁻¹-5.0h⁻¹的重时空速下进行步骤 (a) 和 (b)。

11. 权利要求 1 的方法,其包括在步骤 (a) 中使内酯的水溶液反应。

12. 权利要求 1 的方法,其包括在步骤 (a) 中使 γ -戊内酯的水溶液反应。

13. 权利要求 1 的方法,其还包括,在步骤 (b) 之后:

(c) 分离在所述第二产物混合物中存在的任何二氧化碳的至少一部分。

14. 权利要求 1-13 中任一项的方法,其中所述方法在集成反应器中进行,所述集成反应器包括在其中进行步骤 (a) 的第一反应室和在其中进行步骤 (b) 的可操作地连接到所述第一反应室的第二反应室。

15. 权利要求 14 的方法,其中所述方法在集成反应器中进行,所述集成反应器还包括可操作地布置在所述第一反应室与所述第二反应室之间的相分离器,其中所述相分离器配置成分离在所述第一产物混合物中存在的任何水的至少一部分。

16. 用于生产具有 C₈或更长的链长的烯炔的方法,所述方法包括:

(a) 使内酯、羟基-羧酸、烯炔-羧酸或其混合物或者包含内酯、羟基-羧酸、烯炔-羧酸或其混合物的水溶液与第一酸催化剂在介于 500K 至 1000K 的第一温度和介于大气压至 100 巴的第一压力下反应以产生第一产物混合物,所述第一产物混合物包含通过内酯反应物的开环脱羧以及羟基-羧酸或烯炔-羧酸反应物的脱羧形成的烯炔;且随后

(b) 自所述第一产物混合物中分离在其中存在的任何水的至少一部分;且随后

(c) 使所述第一产物混合物与第二酸催化剂在介于 300K 至 800K 的第二温度和介于大气压至 100 巴的第二压力下反应以产生包含具有 C₈或更长的链长的烯炔的第二产物混合物;

其中所述方法在集成反应器中进行,所述集成反应器包括:

(i) 第一反应室,在其中进行步骤(a);

(ii) 相分离器,在其中进行步骤(b),其中所述相分离器可操作地连接到所述第一反应室;和

(iii) 第二反应室,在其中进行步骤(c),其中所述第二反应室可操作地连接到所述相分离器。

17. 权利要求16的方法,其中所述第一酸催化剂和所述第二酸催化剂为固体酸催化剂。

18. 权利要求17的方法,其中所述第一酸催化剂与所述第二酸催化剂相同或不同。

19. 权利要求17的方法,其中可相同或不同的所述第一压力和所述第二压力范围为15巴至50巴,所述第一温度范围为550K-750K,且所述第二温度范围为300K-750K。

20. 权利要求17的方法,其中可相同或不同的所述第一压力和所述第二压力范围为25巴至45巴,所述第一温度范围为600K-700K,且所述第二温度范围为350K-600K。

21. 权利要求17的方法,其包括在 0.05h^{-1} - 5.0h^{-1} 的重时空速下进行步骤(a)和(b)。

22. 一种用于进行权利要求1-21中任一项所述的方法的装置的用途,所述装置包括:

第一反应室,其具有布置在其中的酸催化剂且配置成使包含内酯、羟基-羧酸、烯烃-羧酸或其混合物的反应物脱羧或脱水以产生包含烯烃的第一产物混合物,所述第一反应室可操作地连接到;

相分离器,其配置成从所述第一产物混合物中分离在其中存在的任何水的至少一部分,所述相分离器可操作地连接到;

第二反应室,其具有布置在其中的酸催化剂且配置成使所述第一产物混合物中的烯烃低聚以产生包含具有 C_8 或更长链长的烃的第二产物混合物。

23. 权利要求22的用途,其还包括:

可操作地连接到所述第二反应室的第二相分离器,其中所述第二相分离器配置成使所述第二产物混合物中存在的烃与在所述第二产物混合物中存在的二氧化碳分离。

由内酯、羟基-羧酸、烯炔-羧酸和/或醇的水溶液生产烃的集成方法和装置

[0001] 联邦资金声明

[0002] 本发明在由以下机构: ARMY/ARO W911NF-09-2-0010 颁发的美国政府资助下完成。在本发明中美国政府具有一定权利。

发明领域

[0003] 本发明描述了用于使内酯、羟基-羧酸、烯炔-羧酸、醇及其混合物转化为烃的方法以及实施该方法的装置。

[0004] 背景

[0005] 化石燃料资源的减少和大气中 CO₂ 水平的增加需要开发并实施生产绿色可再生运输燃料的策略 (1-4)。虽然例如玉米乙醇和生物柴油的第一代生物燃料具有减轻全世界对石油的依赖性的能力,但是必须开发利用木质纤维素生物质的新方法以在全世界需求水平下生产可持续生物燃料 (5)。在这方面, GVL 已经被鉴定为可再生的平台分子 (6), 其具有作为在能源 (6,7) 和化学品 (8) 两者生产中的原料的潜在影响。GVL 通过使乙酰丙酸氢化来生产, 乙酰丙酸可潜在地使用已经在商业规模建立的方法 (9) 由农业废物 (3) 以低成本生产。近来, 研究人员已经通过利用由纤维素 (7) 和 C₆ 糖 (10) 与乙酰丙酸等摩尔量形成的甲酸使在该方法中对于外部氢气来源的需要最小化。GVL 保留 97% 的葡萄糖能量含量且当用作常规汽油 (6) 中的共混剂 (10% v/v) 时性能与乙醇相当。其亦被用作喷溅可共混的柴油燃料 (11) 中的可再生共溶剂。然而, 对于在运输部门中的广泛使用, GVL 遭受若干限制, 例如高水溶性、在常规内燃机中使用的共混限制和与石油来源的燃料相比而言较低的能量密度。这些限制可通过用外部氢气来源还原 GVL 以生成甲基四氢呋喃 (MeTHF) (12) 来至少部分地缓解, 该甲基四氢呋喃可在汽油中共混至多 70%。

[0006] 概述

[0007] 上文关于使用 GVL (及其它内酯) 作为运输燃料提到的限制通过本发明的方法完全消除, 其将内酯 (例如 GVL) 以及羟基-羧酸、烯炔-羧酸、醇或其混合物转化为具有以直接用于汽油、喷气和/或柴油燃料中或用作汽油、喷气和/或柴油燃料为目标的分子量的液态烯炔 (或烷炔)。

[0008] 因此, 本发明的第一形式 (version) 涉及用于生产烃的方法。所述方法包括使内酯、羟基-羧酸、烯炔-羧酸、醇或其混合物或者包含内酯、羟基-羧酸、烯炔-羧酸、醇或其混合物的水溶液与第一酸催化剂在第一温度和第一压力下反应以产生第一产物混合物。随后使第一产物混合物与第二酸催化剂在第二温度和第二压力下反应以产生包含烃的第二产物混合物。第二产物混合物优选包含具有 C₈ 或更长链长的烯炔。随后可使这些烯炔液化, 且从第二产物混合物中存在的其它化合物 (最值得注意的是 CO₂) 中分离或部分纯化。这些烯炔适合用于运输燃料中或用作运输燃料。

[0009] 优选在第一反应 (在内酯反应物的情况下, 开环脱羧; 在羧酸反应物的情况下, 脱羧; 或在醇反应物的情况下, 脱水) 之后且在第二反应 (在第一反应混合物中存在的烯炔的

低聚)之前,除去在第一产物混合物中存在的任何水的至少一部分。通常优选在进行低聚反应之前从第一产物混合物中尽可能多地或经济上切实可行地除去水。如果在第二步骤中使用耐受水的催化剂或如果使用不产生作为副产物的水的纯反应物,则水分离步骤为任选的。

[0010] 第一温度与第二温度以及第一压力与第二压力可相同或不同。第一温度优选范围为约 500K-约 1000K,更优选为约 550K-约 750K,更优选为约 600K-约 700K。第二温度优选范围为约 300K-约 800K,更优选为约 300K-约 750K 且更优选为约 350K-约 600K。第一压力和第二压力优选范围为大气压至约 100 巴,更优选为约 15 巴-约 50 巴且更优选为约 25 巴-约 45 巴。

[0011] 同样,第一酸催化剂与第二酸催化剂可相同或不同。优选第一酸催化剂和第二酸催化剂为固体酸催化剂。

[0012] 整个方法优选在约 0.05h^{-1} -约 5.0h^{-1} 的重时空速下进行。

[0013] 该反应物可包括内酯、羟基-羧酸、烯烃-羧酸、醇或其混合物的任何组合。没有特别优选的反应物,但通常内酯且尤其是 γ -戊内酯产生含有 C_8 烯烃的产物混合物,其可用于配制液态运输燃料。

[0014] 本发明的另一形式如上文刚刚描述的进行,但包括分离在第二产物混合物中存在的任何二氧化碳的至少一部分的最后步骤。如果第二反应在高压下进行,则该 CO_2 可在压力下分离以便随后使用或封存 (sequestration)。

[0015] 优选 (但不是必需的) 所述方法在集成反应器中进行,所述集成反应器包括在其中进行步骤 (a) 的第一反应室和在其中进行步骤 (b) 的可操作地连接到所述第一反应室的第二反应室。相分离器可 (任选) 操作地布置在第一反应室与第二反应室之间。所述相分离器配置成在进行第二反应之前分离在第一产物混合物中存在的任何水的至少一部分。

[0016] 本发明的另一形式涉及用于生产具有 C_8 或更长链长的烯烃的方法。在此,所述方法包括使如先前所述的反应物与第一酸催化剂在第一温度和第一压力下反应以产生第一产物混合物;且随后自所述第一产物混合物中分离在其中存在的任何水的至少一部分;且随后使所述第一产物混合物与第二酸催化剂在第二温度和第二压力下反应,以产生包含具有 C_8 或更长链长的烯烃的第二产物混合物。在此,所述方法在集成反应器中进行,所述集成反应器包括在其中进行第一反应的第一反应室;在其中进行分离步骤的相分离器 (所述相分离器可操作地连接到所述第一反应室);和在其中进行第二反应的第二反应室 (所述第二反应室可操作地连接到相分离器)。反应条件和催化剂如上所述。

[0017] 本发明的另一形式涉及用于使内酯、羟基-羧酸、烯烃-羧酸、醇或其混合物或者包含内酯、羟基-羧酸、烯烃-羧酸、醇或其混合物的水溶液转化为烃的装置。所述装置包括第一反应室,其具有布置在其中的酸催化剂且配置成使包含内酯、羟基-羧酸、烯烃-羧酸、醇或其混合物的反应物脱羧或脱水以产生包含烯烃的第一产物混合物。该第一反应室可操作地连接到相分离器,其配置成自所述第一产物混合物分离在其中存在的任何水的至少一部分。所述相分离器可操作地连接到第二反应室,其具有布置在其中的酸催化剂且配置成使在第一产物混合物中的烯烃低聚以产生包含具有 C_8 或更长链长的烃的第二产物混合物。

[0018] 所述装置还可包括可操作地连接到第二反应室的第二相分离器,其中所述第二相

分离器配置成使在第二产物混合物中存在的烃与在第二产物混合物中存在的二氧化碳分离。

[0019] 不管是否具体公开,本文使用的数值范围都意欲包括在该范围内所含的任何数值和数值子集。此外,应该将这些数值范围视为对于涉及该范围内的任何数值或数值子集的权利要求提供支持。例如,公开 1-10 应该视为支持 2-8、3-7、5、6、1-9、3.6-4.6、3.5-9.9 等范围。

[0020] 除非另作说明或由进行提及的上下文明显暗示着相反情况,否则对于本发明的单一特性或限制的所有提及都将包括相应的多种特性或限制且反之亦然。

[0021] 除非另作说明或由提及组合的上下文明显暗示着相反情况,否则本文使用的方法或方法步骤的所有组合都可以任何顺序进行。

[0022] 本文所述的方法和装置可包括以下、由以下组成或基本由以下组成:本文所述的方法和装置的基本元件和限制以及本文所述的任何另外或任选的成分、组分或限制或者另外可用于合成有机化学或化学工程的那些。

[0023] 附图简述

[0024] 图 1 为说明使 GVL 转化为丁烯和 CO_2 以及使 GVL 转化为烯烃液流的反应途径的示意图。产物烯烃可用于运输燃料中或用作运输燃料。

[0025] 图 2 为描绘在反应器 1 中由 GVL 生成丁烯的产率、在反应器 2 中丁烯的转化率和在本文所述的集成方法中由 GVL 生成液态 C_{8+} 烯烃的总产率相对于运行时间 (time on stream) 的图。第一反应器在 36 巴 (3.6 MPa)、648K 和 0.22h^{-1} 下操作。第一分离器在 36 巴 (3.6 MPa) 和 398K 下操作。第二反应器在 36 巴 (3.6 MPa)、443K 和 12g Amberlyst-70 下操作。第二分离器在 36 巴 (3.6 MPa) 和 298K 下操作。丁烯产率 (●)、丁烯转化率 (◻)、 C_{8+} 烯烃的产率 (■)。

[0026] 图 3 为描绘对于在 36 巴 (3.6 MPa) 和 $\text{WHSV} = 0.9\text{h}^{-1}$ 下经 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 在 648K (●) 和 673K (○) 下使 GVL 转化为丁烯,丁烯的产率相对于运行时间的图。

[0027] 图 4 为描绘对于在 648K、36 巴 (3.6 MPa) 和 $\text{WHSV} = 0.9\text{h}^{-1}$ 下经 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 在各种 GVL 浓度:30 重量% (■)、60 重量% (○) 和 80 重量% (▲) 下使 GVL 转化为丁烯,丁烯的产率相对于运行时间的图。

[0028] 图 5 为描绘在反应器 1 中由 GVL 生成丁烯的产率、在反应器 2 中丁烯的转化率和在本文公开的集成方法中由 GVL 生成液态 C_{8+} 烯烃的总产率相对于运行时间的图。第一反应器在 36 巴、648K 和 0.18h^{-1} 下操作。第一分离器在 36 巴和 383K 下操作。第二反应器在 36 巴、498K 和 14g HZSM-5 下操作。第二分离器在 36 巴和 298K 下操作。丁烯产率 (●)、丁烯转化率 (◻)、 C_{8+} 烯烃的产率 (■)。

[0029] 发明详述

[0030] 缩写和定义:

[0031] 贯穿本说明书和权利要求书使用以下缩写和定义。没有给出具体定义的术语将符合其在化学和 / 或化学工程领域中可接受的定义。

[0032] “醇” = 其中羟基官能团与碳原子键结 (bound) 的具有两个或更多个碳原子的任何有机化合物,优选为 C_2 - C_{24} -醇。

[0033] “烯烃-羧酸” = 任何直链、支链或环状的含烯基的羧酸,优选为 C_4 - C_{24} -烯基-羧

酸,例如丁烯酸、戊烯酸、2-己烯酸、3-己烯酸等。该定义包括具有多于一个烯烃部分的羧酸。

[0034] “生物质” = 可在可再生基础上得到的任何有机物质。本文使用的“生物质”明确包括(而不仅限于)林木和工厂残余物(mill residues)、农作物和废物、木材和废木、草、非作物植物物质、动物废物、家畜操作残余物、水生植物、树和植物及城市和工业废物。

[0035] “生物质来源的” = 由生物质制造或纯化的化合物或组合物。

[0036] “FID” = 火焰离子化检测器。

[0037] “GC” = 气相色谱。

[0038] “GVL” = γ -戊内酯。

[0039] “ECL” = ϵ -己内酯。

[0040] “杂多酸” = 一类由例如 $H_4SiW_{12}O_{40}$ 、 $H_3PW_{12}O_{40}$ 、 $H_6P_2W_{18}O_{62}$ 、 $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$ 等物质例示的固相酸。杂多酸为具有定义明确的局部结构的固相酸,其最常见的是基于钨的 Keggin 结构。该 Keggin 单元包括由 12 个 WO_6 八面体围绕的中心 PO_4 四面体。该标准单元具有净(-3)电荷,且因此需要三个阳离子来满足电中性。如果阳离子为质子,则该材料充当布朗斯特台德酸(Brønsted acid)。这些化合物的酸度(以及其它物理特性)可通过不同金属代替在 Keggin 结构中的钨来“调谐”。参见,例如 Bardin 等(1998) “Acidity of Keggin-Type Heteropolycompounds Evaluated by Catalytic Probe Reactions, Sorption Microcalorimetry and Density Functional Quantum Chemical Calculations,” *J. of Physical Chemistry B*, 102:10817-10825。

[0041] “HPLC” = 高压液相色谱。

[0042] “烃” = 完全由氢和碳原子构成的化合物,其包括脂族(直链和支链)和环状烷烃以及脂族(直链和支链)和环状烯烃及具有一个或多个不饱和度的炔烃,包括芳族和非芳族化合物。

[0043] “羟基-羧酸” = 任何直链、支链或环状的含羟基的羧酸,优选为 C_4 - C_{24} -羟基-羧酸,例如羟基丁酸、柠檬酸、扁桃酸等。该定义包括具有多于一个羟基部分的羧酸。

[0044] 内酯:环状酯,包括(而不仅限于) α -乙内酯、 β -丙内酯、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、 δ -戊内酯、 ϵ -己内酯等。

[0045] “MS” = 质谱。

[0046] “可操作地连接”或“可操作地布置” = 在提到反应器组件时,指出反应物、中间产物或最终产物可从上游组件移动到下游组件(或反之亦然),但这两个组件不必彼此直接连接。也就是说,在“可操作地连接”的反应器组件之间可布置有另外的组件。

[0047] “固体酸催化剂” = 具有布朗斯特台德-洛瑞酸和/或路易斯酸反应位点的有机或无机的任何固体酸催化剂。可接受在本文中使用的例示性固体酸催化剂包括元素 Li、Na、K、Mg、Ca、Zr、Ti、Mo、W、Fe、B、Al 和 Si 的金属氧化物和/或混合金属氧化物;沸石;例如盐酸、硫酸、硝酸、磷酸的无机酸或例如甲酸、乙酸和磺酸的有机酸的金属盐或铵盐;交联的磺化聚苯乙烯离子交换树脂,例如“AMBERLYST”牌树脂(Rohm and Haas)和聚全氟磺酸树脂,例如“NAFION”牌树脂(E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, DE, USA),其有或者没有二氧化硅纳米复合材料;用强酸浸渍的硅藻土、氧化铝、氧化钛或粘土,例如酸性粘土、活性白土、膨润土、高岭土、滑石、硅酸镁、硼酸铝和硅酸盐;及硫酸盐化氧化锆、氧化

钛等。还包括金属交换的酸催化剂,例如在二氧化硅 / 氧化铝上的 Ni、在二氧化硅上的 Cr 等。

[0048] “空速” = 每单位时间每单位催化剂的反应物的质量 / 体积。

[0049] “载体” = 本文所述的催化剂可附着到载体上,该载体例如为二氧化硅、氧化铝、氧化锆、氧化钛、氧化铈、五氧化二钒、碳、杂多酸、二氧化硅 - 氧化铝、二氧化硅氮化物、氮化硼、其混合物等。上述列表为说明性的,而不是排它性的。活性催化剂可附着到例如沸石、纳米多孔碳、纳米管和富勒烯的纳米多孔载体上。可将载体本身表面改性以使可引起局部化 pH 波动的表面部分、尤其是表面氢和羟基部分改性。载体可通过用硅烷、碱性化合物、碱土化合物等处理来表面改性。载体的表面化学也可通过使其酸性或碱性更强的处理来改性,例如通过分别用硝酸和氨处理碳载体而使其酸性或碱性更强。

[0050] “TCD” = 热导检测器。

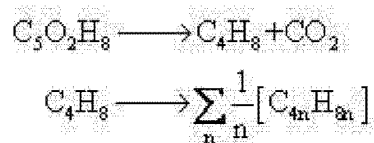
[0051] “WHSV” = 重时空速 = 反应物质量 / 催化剂质量 / 小时。

[0052] 综述:

[0053] 本文公开并要求保护使内酯、羟基 - 羧酸、烯烃 - 羧酸、醇或其混合物或者包含内酯、羟基 - 羧酸、烯烃 - 羧酸、醇或其混合物的水溶液 (其可由生物质来源的碳水化合物生成) 转化为通常是液态烃且尤其是烯烃的方法和相应装置。最值得注意的是,优选形式的方法和装置配置成使反应物转化为在适合运输燃料的分子量范围内的液态烃,粗略地为约 C_8 - C_{24} ,且更优选为约 C_8 -约 C_{16} ,且最优选为包含具有约 C_8 和更长链长的分子的烃的任何混合物 (下文称为 (“ C_8+ 烃”))。所述方法和伴随的装置的最优选的形式使用不需要外部氢气来源的集成催化系统。简单地说,例如 γ -戊内酯 (GVL) 的反应物可在不加入外部氢气的情况下转化为包含 C_8+ 烃的组合物 (主要是 C_8+ 烯烃的混合物)。所述方法包括两个步骤。在第一步骤中,使水性或纯进料脱羧或脱水 (在含醇的进料的情况下)。这可在环境压力下或在优选大于约 15 巴、优选大于约 25 巴且更优选大于约 35 巴 (例如约 36 巴或更高) 和至高约 100 巴的高压下发生。所述脱羧 / 脱水步骤优选经固体酸催化剂 (例如二氧化硅 / 氧化铝催化剂) 发生。当将 GVL 用作进料时,第一步骤产生由大约等摩尔量的丁烯和二氧化碳构成的气流。该气流随后在该方法的第二步骤中直接使用。在第二步骤中,将来自第一步骤的气流直接进料到含有酸催化剂 (例如, HZSM-5、Amberlyst-70 等) 的下游低聚反应器中,其与在第一产物混合物中的丁烯单体结合 (couple) 以形成具有可以用于汽油、柴油和 / 或喷气燃料制剂 (jet fuel formulation) 为目标的分子量的可凝烃 (主要是烯烃)。可将高压下的 CO_2 的排出气流加工以减轻从该方法的温室气体排放。

[0054] 关于本发明的一个具体益处在于生物燃料的燃烧相对于向大气中排放 CO_2 被视为中性。这是因为在生物燃料燃烧期间释放的 CO_2 由消耗的 CO_2 平衡,消耗的 CO_2 作为使得到燃料的生物质生长的碳源 (13)。如在以下化学计量关系中所示, GVL 到烯烃和 CO_2 的转化不需要外部氢气来源:

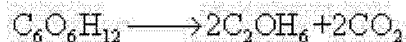
[0055]



[0056] (烯烃到烷烃的氢化需要 1 当量的 H_2 ,然而,GVL 到烷烃的全部转化需要的 H_2 的量

随着烷烃的分子量增加而减少。)虽然在能量方面生物质来源的烯烃的燃烧与 GVL 的燃烧相当,但是根据本发明的方法制得的烯烃的燃烧通过生物质生长和生物燃料燃烧的循环而引起大气中 CO₂的水平净减少,条件是可以有效地利用在 GVL 到烯烃的转化期间形成的 CO₂。可使用相同的关系来描述葡萄糖到乙醇的转化,如在以下化学计量关系中指出:

[0057]



[0058] 然而,在用于生产生物燃料的这两种方法之间的重要区别在于在如本文所述的内酯、羟基-羧酸、烯烃-羧酸、醇或其混合物的转化期间 CO₂的生成优选在高压(例如优选约 36 巴,如在以下实施例中所例证)下进行。在这种高压下形成的 CO₂适合封存(14、15)、在与可再生的氢源反应(18、19)时转化为甲醇(16、17)或用于经由与环氧化物共聚合生产聚碳酸酯(20、21)。相比之下,在葡萄糖发酵成乙醇期间生成 CO₂在空气存在下在大气压下进行(22)。所得 CO₂因此难以捕获和压缩以供进一步使用。

[0059] 优选的方法和装置:

[0060] 图 1 为显示使 GVL 的水溶液转化为具有适合运输燃料的分子量的液态烃的集成方法和装置的一种形式的示意图。如上所述,该方法使 GVL 到丁烯和 CO₂的催化脱羧与所得烯烃优选在高压下的低聚相连。现参考图 1,优选的装置使用包括与反应器间分离器 S₁串联连接的两个管式流动反应器 R₁和 R₂的单一催化系统。第一步骤包括 GVL 的开环反应以生成不饱和戊烯酸的异构混合物。随后这些经历脱羧,生成丁烯异构体和化学计量之量的 CO₂,如在图 1 中的参考数字 10 处所示。如在本文提供的实施例中所证明,脱羧反应和低聚反应两者都可经例如 SiO₂/Al₂O₃的固体酸催化剂在水存在下在单一固定床反应器中进行。在反应器 R₁和 R₂中使用的催化剂可相同或不同。此外,这些反应可在环境压力至 50 巴或更高的压力下进行。在使水在分离器 S₁中凝结成液态的分离步骤之后,使丁烯/CO₂气流在第二反应器 R₂中经由酸催化的低聚而改质(upgrade)为包含较高分子量的烯烃的产物(24、25)。该低聚方法在高压下有利且可调谐到在产物流中产生具有目标分子量范围和不同支化度的烯烃(26、27)。在第二分离步骤中,其在分离器 S₂中发生,在产物气流中的烯烃凝结形成液态产物流,而 CO₂仍然为高压气体。该方法不需要外部氢气来源,而例如在通过生物质的热解生成的生物油的催化改质中该外部氢气来源是必需的(28)。

[0061] 下表 1 汇总了压力、温度和进料组成对于经 SiO₂/Al₂O₃催化剂使 GVL 的水溶液转化为丁烯和 CO₂的影响。对于给定的温度(条目 1-3),GVL 的转化率在 1-36 巴的压力下大致恒定。然而,丁烯的产率在较高压力下降低。压力增加对 GVL 的开环(转化)具有极小的影响。然而,活性中间体戊烯酸的脱羧(参见图 1,参考数字 10)速率在高压下受到妨碍。随着系统压力增加,观察到对丁烯的选择性丧失,以及对戊烯酸的选择性相应增加。因此,虽然不受任何潜在机制限制,但是建议 GVL 脱羧经由酸催化的质子化进行以使环状酯键裂解,接着质子传递引起 C-C 键裂开和去质子化,从而产生丁烯和当量的 CO₂(参见实施例中的方案 1 和 2)。对丁烯的选择性可通过在较高温度下操作反应器来改善,且在 673K 和 36 巴(表 1,条目 4)下观察到良好的丁烯产率(60%)。较高的温度趋于引起焦炭形成,这可能是由于戊烯酸的聚合,这导致催化剂随着运行时间而失活。在进料中 GVL 的浓度增加对于丁烯产率具有积极作用(表 1,条目 5、6),但焦炭形成最终变成一个问题,即导致催化剂在 GVL 浓度高于约 80 重量%下失活(参见图 3 和图 4 及在实施例中所附文字)。SiO₂/Al₂O₃

的失活是可逆的,且催化活性可通过在 723K 下煅烧来恢复。因此,反应可在高于 673K 的温度下进行,但这较不优选。

[0062] 在获得高 GVL 转化速率和保持稳定的催化剂操作之间的适当(且优选)折衷(compromise)使用含有约 60 重量% GVL 的水性进料溶液在 648K 下且在约 36 巴的压力下实现(参见表 1, 条目 5)。在这些条件下,催化活性经 100 小时的运行时间保持恒定(参见图 4 和在实施例中的所附文字)。在这些反应条件下,获得以下产率:85% 的 GVL 进料转化率以形成丁烯和化学计量的 CO_2 (67% 产率);戊烯酸异构体(15% 产率);少量的含氧化物(oxygenate)例如丁醇和丙醛(2% 产率);和芳构化/低聚产物,包括辛烯和乙苯(1% 产率)。丁烯产率受未转化的戊烯酸中间物限制,且在较低空速下使用 60 重量% 的进料实现超过 90% 的产率(表 1, 条目 7),且 GVL 转化率为 100%。在这些反应条件下,没有观察到戊烯酸,且实现 93% 的丁烯产率。转化为 C_8 烯烃和芳族化合物的丁烯部分增加且解释观察到的产物的剩余部分(7% 产率)。与顺/反 2-丁烯(67%)相比较,作为 1-丁烯(33%)存在的丁烯的百分比高于热力学平衡,暗示 1-丁烯为初级产物。

[0063] 表 1. 在不同反应条件下经 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在等于 0.9 h^{-1} 的重时空速(WHSV)下操作的 GVL 转化率和丁烯产率

条目	T(K)	P(巴)	进料GVL 浓度 (重量%)	GVL 转化率 (%)	丁烯产率 (%)
1	648	1	30	97	75
2	648	18	30	94	65
[0064] 3	648	36	30	70	35
4	673	36	30	95	60
5	648	36	60	85	67
6	648	36	80	99	96
7	648*	36	60	99	93

* WHSV = 0.18 h^{-1}

[0065] 来自 GVL 脱羧反应器(在图 1 中的 R_1) 的排出物为在高温和高压下的丁烯、 CO_2 和水的混合物。随后将包含丁烯和 CO_2 的来自 R_1 的混合物通到丁烯低聚反应器 R_2 中。(在来自 R_1 的产物混合物中的 CO_2 未与丁烯分离,而是与丁烯一起从 R_1 经 S_1 通到 R_2 中。水在 S_1 中没有完全消除,因此一些水也与 CO_2 和丁烯一起引入 R_2 中。)在该方法的优选形式中, R_2 在比 R_1 低的温度下操作以有利于烯烃偶联和使裂化反应减至最少。这只是优选的,而不是必需的。虽然烯烃的低聚在石化工业中广泛实践(24、25、29),但没有发现关于在水存在下在高压下加工丁烯/ CO_2 混合物的报道。表 2 汇总了使用 HZSM-5 和 Amberlyst-70 作为催化剂的丁烯低聚的实验结果。经 HZSM-5 的丁烯的转化率在环境压力和中等温度下达到约 50%(表 2, 523K, 条目 1)。较高的转化率通过增加反应温度到 573K 实现(表 2, 条目 2)。然

而,观察到的产物的较大部分为经由裂化生成的低分子量烯烃,且对于所需产物(对于喷气燃料应用来讲为 C_{8+} 烯烃)的选择性从 80% 降低到 55%。压力增加到 17 巴引起丁烯转化率增加,伴随着对于 C_{8+} 烯烃的选择性降低(表 2, 条目 3)。较高的选择性 (>88%) 可在高压(17 巴)下通过将温度降低到 498K 来实现(表 2, 条目 4)。温度进一步降低到 473K 引起选择性的极小改善,但引起丁烯转化率降低(表 2, 条目 5)。在 498K 下压力增加到 36 巴允许在高丁烯转化率(87%)下的高 C_{8+} 烯烃总产率(77%)(表 2, 条目 6)。

[0066] 表 2. 经 HZSM-5 和 Amberlyst-70 催化剂的 1-丁烯转化率、对液态 C_8-C_{16} 烯烃(具有直接用于液态运输燃料的适当分子量的烃)和 C_{8+} 烯烃(分布包括除了所有大于 C_{16} 的低聚物以外的所有上述种类)的选择性和产率。

[0067]

条目	催化剂	进料组成	T (K)	P (巴)	丁烯转化率 (%)	液体选择性 (C_8-C_{16})/ C_{8+} 烯烃 (%)	液体产率 (C_8-C_{16})/ C_{8+} 烯烃 (%)
1 [†]	HZSM-5	丁烯	523	1	51	77/80	40/41
2 [†]	HZSM-5	丁烯	573	1	87	50/55	43/48
3 [†]	HZSM-5	丁烯	523	17	90	59/73	53/66
4 [†]	HZSM-5	丁烯	498	17	64	78/88	50/56
5 [†]	HZSM-5	丁烯	473	17	38	89/91	34/35
6 [†]	HZSM-5	丁烯	498	36	87	82/88	71/77
7 [†]	HZSM-5	丁烯 /CO ₂ 50:50	498	36	64	77/85	49/54
8 [†]	HZSM-5	丁烯	498	36	90	80/89	72/80
9 [†]	HZSM-5	丁烯 /CO ₂ 50:/50	498	17	90	65/88	58/79
10 [†]	HZSM-5	丁烯 /CO ₂ /H ₂ O 47.5/47.5/5	498	17	82	72/89	59/73
11 [†]	HZSM-5	丁烯 /CO ₂ /H ₂ O 45/45/10	498	17	72	72/86	52/62
12 [†]	HZSM-5	丁烯 /CO ₂ /H ₂ O 33/33/33	498	17	47	79/89	37/42
13 [†]	HZSM-5	丁烯 /CO ₂ 50:50	498	17	86	78/93	67/80
14 [†]	Amberlyst 70	丁烯	443	17	99	72/96	71/95
15 [†]	Amberlyst 70	丁烯 /CO ₂ 50:50	443	17	93	69/95	64/88

16 ^d	Amberlyst 70	丁烯 /CO ₂ /H ₂ O 47.5/47.5/5	443	17	90	74/95	66/86
17 ^d	Amberlyst 70	丁烯 /CO ₂ /H ₂ O 45/45/10	443	17	50	85/92	43/46
18 ^d	Amberlyst 70	丁烯 /CO ₂ /H ₂ O 33/33/33	443	17	0	---	---
19 ^d	Amberlyst 70	丁烯 /CO ₂ 50:50	443	17	93	58/93	54/87

^a WHSV = 0.11 h⁻¹, ^b WHSV = 0.09 h⁻¹, ^c WHSV = 0.63 h⁻¹.

[0068] 向丁烯低聚反应器中加入等摩尔的 CO₂共进料 (co-feed) 导致丁烯转化率降低 (表 2, 条目 7), 而对 C₈ 烯烃的选择性保持不变。该丁烯转化率降低可能由在反应器中丁烯分压的相应降低引起, 且初始活性在从进料中除去 CO₂时恢复 (表 2, 条目 8)。在存在等摩尔量的 CO₂的情况下通过将重时空速 (WHSV) 降低到 0.09h⁻¹可使丁烯转化率增加到 90%, 而不改变对 C₈ 烯烃的选择性 (表 2, 条目 9)。在进料中低水平的水使丁烯转化率从 90% 降低到 82% (表 2, 条目 10)。随着在低聚进料中水的浓度增加, 抑制作用变得更加突出, 且当将等摩尔量的丁烯、CO₂和水进到低聚反应器 (R₂) 中时仅 47% 的丁烯转化。当停止水共进料时, 在 100 小时的运行时间之后, 恢复 96% 的初始活性, 这表明可逆的抑制作用和长期稳定性。(参见实施例。) 在于 498K 下使用 HZSM-5 所报道的所有实验中, 对 C₈ 烯烃的选择性高于 85%, 这表明裂化程度极低。

[0069] 经 Amberlyst 70 在对 C₈ 低聚物的高选择性下在高空速 (0.63h⁻¹, 表 2, 条目 14) 下可实现丁烯的完全转化。在引入等摩尔的 CO₂共进料时丁烯转化率降低 (表 2, 条目 15), 如对于 HZSM-5 所见。水的抑制作用在低进料浓度下极低 (表 2, 条目 16)。随着在进料中水的部分增加, 抑制作用变得更突出, 且在高水量下观察到活性完全丧失 (表 2, 条目 17、18)。当停止水共进料时, 在 100 小时的运行时间之后, Amberlyst-70 恢复其初始活性的 100%。(参见实施例。)

[0070] 表 1 和表 2 的结果证明可在单一系统中在高压下使 GVL 脱羧与丁烯低聚结合, 由此降低对于分离、纯化和增压由 GVL 获得的丁烯将需要的总投资支出。这是本发明方法的极其不同的优势。集成系统的另外优势在于通过 GVL 脱羧形成的 CO₂副产物的蒸气压足够高以实现并维持适合低聚的高系统压力。由该 CO₂提供的该增加的压力消除了连续操作中对于外部压缩策略的需要。因为水对低聚具有强烈的不利影响, 所以在图 1 中描绘的反应系统设计成通过包括在 GVL 脱羧反应器 (R₁) 与丁烯低聚反应器 (R₂) 之间的分离单元 (S₁) 以使下游携带的水量减至最少, 来进行 GVL 到液态烯烃的所需转化。该优选的系统允许从第一分离器 (S₁) 传送气态丁烯的高压气流到低聚反应器 (R₂) 的入口, 同时实现从来自脱羧反应器的作为液态的排出物中除去 >98% 的水。在优选的配置中, 系统的总压力设为约 36 巴, 该值适合 GVL 转化 (见表 1) 以及适合丁烯低聚 (见表 2)。反应器间分离器 S₁ 的温度设置在某一值, 其足够低以使大部分水液化以便除去但又足够高以保持丁烯处于气态以便转移到低聚反应器。因此对于 S₁, 优选的温度范围粗略地为约 373K- 约 398K。将来自第二反应器 R₂ 的产物收集在第二分离器 S₂ 中 (优选在环境温度下操作)。这产生 C₈ 烯烃和未反应的丁烯的液态排出流和具有痕量的有机化合物的 CO₂ 的气态排出流。

[0071] 表 3 显示在图 1 中描绘的集成催化系统中使 GVL 和丁烯转化的结果。(这些实验的液态烯烃排出流的产物分布在实施例中的表 5 中呈现。) 在该集成系统中在第一反应器

R₁中GVL的转化率和丁烯的产率以及在第二反应器R₂中丁烯的转化率和对液态C₈烯烃的选择性(表3, 条目1)与在类似条件下操作的单独方法中获得的那些值(参见表1和表2)类似, 这说明实验的可重复性。该实验进行85小时(参见图5和在实施例中的所附文字), 同时在373K和36巴的压力下操作反应器间分离器S₁, 在此条件下在来自低聚反应器R₂的排出物中没有观察到水相, 且从GVL到C₈烯烃的总产率为24%。该总产率受到在第一分离步骤中GVL的脱羧和丁烯的损失的限制。

[0072] 表3. 由与反应器间分离器串联的两个流动反应器组成的集成催化系统的性能。第二反应器在36巴下操作。

[0073]

条目	反应器1 (GVL到丁烯)				催化剂	反应器2 (丁烯到烯烃)			GVL 到液态 (C ₈ C ₁₀) /C ₈₊₁₀ (%)
	T (K)	GVL 转化率 (%)	丁烯 产率 (%)	从第一分 离器中出 来的丁烯 (%)		T (K)	丁烯 转化率 (%)	对(C ₈ C ₁₀) 的液体 选择性 (%)	
1*	648	63	37	75	HZSM-5 (14 g)	498	95	63/90	17/24
2†	648	98	91	90	HZSM-5 (14 g)	498	44	76/86	28/31
3‡	648	99	92	88	Amberlyst (3 g)	443	92	74/94	50/62
4§	648	99	90	89	Amberlyst (4 g)	443	94	64/93	48/66
5§	648	99	94	93	Amberlyst (4 g)	443	81	79/94	53/63
6†	648	99	98	95	Amberlyst (12 g)	443	90	75/95	60/77

[0074] *反应器1: 2.7g SiO₂-Al₂O₃。WHSV = 0.68h⁻¹。第一相分离器在373K下。

[0075] †反应器1: 10g SiO₂-Al₂O₃。WHSV = 0.18h⁻¹。第一相分离器在383K下。

[0076] ‡反应器1: 10g SiO₂-Al₂O₃。WHSV = 0.18h⁻¹。第一相分离器在388K下。

[0077] §反应器1: 10g SiO₂-Al₂O₃。WHSV = 0.22h⁻¹。第一相分离器在398K下。

[0078] †反应器1: 8g SiO₂-Al₂O₃。WHSV = 0.22h⁻¹。第一相分离器在398K下。

[0079] 为了增加从GVL到液态烯烃的总产率, 实验在GVL的较低空速(表2, 条目2)和较高分离器温度(383K)下进行。在这些条件下, GVL几乎定量转化为丁烯, 极少形成副产物例如C₈烯烃和芳族化合物。在较高温度下操作分离器增加丁烯和水两者的汽化程度和随后传送到低聚反应器。在第二反应器中丁烯的WHSV增加联合水的抑制作用导致丁烯低聚

降低,但 C_{8+} 低聚物的总产率提高到 31%。

[0080] Amberlyst-70 被鉴定为比 HZSM-5 活性更大的低聚催化剂,且其可在较低温度下使用以降低裂化反应的程度且改善对 C_{8+} 烯烃的低聚选择性(表 2)。在第二反应器中使用 Amberlyst-70,丁烯的转化率增加到 92%,且对 C_{8+} 烯烃的选择性为 94%。在这些条件下,从 GVL 到 C_{8+} 烯烃的总产率增加到 62%(表 3,条目 3)。 C_{8+} 烯烃的总产率可通过降低在第二反应器中的 WHSV 来增加丁烯转化率而增加(表 3,条目 4)。为了使传送到第二反应器中的丁烯的量最大化,使第一反应器中的 WHSV 从 0.18 增加到 0.22 h^{-1} ,这减少了脱羧副产物例如高级烯烃和芳族化合物,且使丁烯产率增加到 94%。另外,通过在 398K 下操作初始分离器,将 94% 的所形成的丁烯传送到低聚反应器(表 3,条目 5)。较高的分离器温度增加在第二反应器中的水量,这抑制丁烯低聚(81% 转化率)且导致等于 63% 的 C_{8+} 烯烃总产率。超过 75% 的最终产率可通过以下来实现:增加在第二反应器中的催化剂的量以补偿水的抑制作用且降低在第一反应器中的催化剂的量以保持相同的 WHSV(表 3,条目 6)。在这些条件下,在图 1 中描绘的集成催化系统操作大于 90 小时的运行时间(参见图 2),且在第一反应器(R_1)和第二反应器(R_2)中的 GVL 和丁烯分别具有高转化率,且 C_{8+} 烯烃的总产率高(>75%)。增加在低聚反应器中的催化剂的量改变选择性,减少 C_8-C_{16} 部分且增加更大烯烃(larger alkene)的百分比(参见表 5 和在实施例中的所附文字)。

[0081] 在图 1 中所示的集成反应器(其为反应器的优选形式)包括优选为流动反应器的两个反应器(R_1 和 R_2)、两个相分离器(S_1 和 S_2)和用于传送包含 GVL 水溶液的反应物溶液到 R_1 反应器的单缸泵系统(未示出)。如在图 1 中所示,合适导管连接 R_1 到 S_1 到 R_2 到 S_2 。该元件配置使二次加工步骤和需要的设备(例如,进料的纯化、气体的压缩和气体的泵送)减至最少。另外,所述方法和装置不需要使用贵金属催化剂,这进一步降低了投资成本。本文所述的催化系统提供用于 GVL 的有效且廉价的加工策略。使用本文所述的方法生产丁烯或喷气燃料的成本将主要由 GVL 的市场成本、而不是由实现转化所需要的设备和催化剂的投资成本决定。

实施例

[0082] 包括以下实施例,仅为了提供本文公开并要求保护的方法的更全面的描述。所述实施例不以任何方式限制权利要求书的范围。

[0083] 催化剂制备:

[0084] 在 GVL 的开环/脱羧中使用的无定形 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (“SIAL 3113”-牌)自 Grace-Davison/Davicat (Columbia, MD, USA, WR Grace & Co. 的全资子公司)获得。在反应动力学研究之前,将 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在流动空气下在 623K 下原位干燥。在丁烯的低聚中使用的 HZSM-5 沸石(Si:Al = 14)自 Engelhard/BASF AG (Ludwigshafen, Germany)获得且在催化实验之前经由在 773K 下在流动空气下的热煅烧调节。在丁烯的低聚中使用的“AMBERLYST-70”-牌聚合物催化剂自 Rohm and Haas (Philadelphia, PA, USA, Dow Chemical Company 的全资子公司)获得。在反应之前,将其用去离子水漂洗直至排出物不显示残余酸度的迹象且在 393K 下干燥过夜。

[0085] 脱羧研究:

[0086] GVL 的开环/脱羧在向上流动的固定床反应器中进行。将催化剂装载到 $\frac{1}{4}$ ”(64mm)

管式不锈钢反应器中。在必要时,将催化剂与熔融二氧化硅的粉碎颗粒混合以填充反应器容积。催化剂床通过两个石英棉塞固定就位,且将反应器安装在放置在充分绝缘的炉子 (Applied Test Systems, Inc., Butler, PA, USA) 内的铝块内部。反应器压力用反压调节器 (GO Regulator Inc., BP-60 型, Spartanburg, SC, USA) 控制。反应温度在反应器壁处通过安装在铝块内的 K 型热电偶 (Omega Engineering, Inc., Stamford, CT, USA) 监测且通过 16 系列温度控制器 (Love Controls, Michigan City, IN, USA, Dwyer Instruments, Inc. 的分公司) 控制。在引入进料之前,在流动的惰性气体 (He) 下实现所需反应温度和压力。使用 Brooks 质量流量控制器 (Brooks Instrument, Hattfield, PA, USA, 5850S 型) 控制到反应器的气体流。在达到所需反应条件时,制备 GVL 的水溶液 (30-80 重量 %) 且使用 HPLC 泵 (Lab Alliance, State College, PA, USA, I 系列) 将其进料到填充的管式反应器中。对于需要纯进料的实验,使用自供应商 (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) 获得的 GVL。在环境温度下在分离器 (Jerguson Gage and Valve, Strongsville, OH, USA) 中收集液体排出物用于定量分析且通过 GC (具有 FID 检测器的 GC-2010, Shimadzu Scientific Instruments, Kyoto, Japan 和 Columbia, MD, USA) 分析。未知的产物峰使用 GC-MS (Shimadzu GCMS-QP2010S) 鉴定。在气体排出物中的 CO 和 CO₂ 使用装备有 TCD 检测器的 Shimadzu GC-8A 定量。气相烯烃和烷烃使用装备有 FID 检测器的 Varian “Star 3400 CX”-牌 GC (Varian, Inc., Palo Alto, CA, USA) 定量。选择性和产率基于摩尔碳计算。对于由 GVL 生产丁烯的总碳平衡通常接近于在 10% 内。

[0087] 为了探测经 SiO₂/Al₂O₃ 的脱羧机制,使用上述方案用数种相关进料例如戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸、4-戊烯酸和 γ -戊内酯 (GVL) 及 δ -戊内酯 (DVL) 进行另外的研究。在引入新进料之前将 SiO₂/Al₂O₃ 催化剂在流动空气下在 723K 下煅烧。使用 HPLC 泵 (Lab Alliance Series I) 将水溶性内酯引入水溶液 (20 重量 %) 中,且使用注射器泵 (Harvard Apparatus) 将微溶的有机酸引入,且去离子水的共进料经由 HPLC 泵引入以产生 20 重量 % 有机化合物的进料。分析方法与上文所列的那些方法相同且碳平衡接近于在 10% 内。

[0088] 丁烯低聚:

[0089] 丁烯的低聚在向下流动的固定床反应器中进行。将催化剂装载到 1/2” (12.7mm) 管式不锈钢反应器中。催化剂床通过两个石英棉塞固定就位,且反应器安装在放置在充分绝缘的炉子 (Applied Test Systems) 内的铝块内部。反应器压力用反压调节器 (GO BP-60) 控制。反应器温度在反应器壁处通过安装在铝块内的 K 型热电偶 (Omega) 监测且由 16 系列温度控制器 (Love Controls) 控制。在引入进料之前,在流动的惰性气体 (He) 下实现所需反应温度和压力。使用 Brooks 质量流量控制器 (5850S 型) 控制到反应器的气体流。根据实验条件,1-丁烯 (CP 级, Airgas, West Chicago, IL, USA) 作为气体使用 Brooks 质量流量控制器 (5850S 型) 或作为液体使用高压注射器泵 (290D 型, Teldyne-Isco, Lincoln, NE, USA) 进料到填充的管式反应器中。为了模拟来自 GVL 脱羧反应的气体排出物,使用针形阀将 CO₂ (Praxair, Danbury, CT, USA) 引入低聚反应器中以控制流量。为了模拟水蒸气携带 (carryover) 到低聚反应器中,使用高压注射器泵 (Harvard Apparatus, Holliston, MA, USA) 将去离子水作为共进料引入。在环境温度下在分离器 (Jerguson Gage and Valve) 中收集液体排出物用于定量分析且通过 GC (具有 FID 检测器的 Shimadzu GC-2010) 分析。未知的产物峰使用 GC-MS (Shimadzu GCMS-QP2010S) 鉴定。使用一对的在线气相色谱仪 (装

备有 FID 检测器的 Shimadzu GC-2010 和装备有 TCD 检测器的 Shimadzu GC-8A) 分析气相产物中的烷烃和烯烃以及 CO₂。选择性和产率基于摩尔碳计算。对于由 GVL 生产丁烯的总碳平衡通常接近于在 10% 内。

[0090] 方法集成：

[0091] 用于使 GVL 在高压下转化为烯烃的优选集成催化系统的一种形式包括与用以除去液态水的反应器间分离器串联的两个流动反应器。将 GVL 的水溶液进料到第一反应器中,且将来自第一反应器的排出物引导到高压蒸气-液体分离器中,其中使液态水、未反应的 GVL 和其它副产物例如戊烯酸与蒸气相产物(丁烯、二氧化碳)分离。将分离器 and 所有自分离器到第二反应器的配管(tubing)加热以提供到低聚反应器的丁烯的干燥高压进料。温度测量使用 K 型热电偶进行,其中温度控制由 16 系列控制器(Love Controls)提供。将来自第一分离器的高压气流进料到第二反应器中,且在环境温度下将该第二反应器的排出物收集在蒸气-液体分离器(Jerguson Gage and Valve)中。总系统压力在第二分离器的出口处使用反压调节器(GO, BP-60 型)控制。将气相产物传送到一对在线气相色谱仪(Shimadzu GC-2010 和 Shimadzu GC-8A)中以便分析烷烃、烯烃和 CO₂含量。对于基本设置,参见图 1(先前论述)。

[0092] 将来自两个分离器的液相排出物收集在密封容器中(使得可定量经由热液流的汽化和脱气损失的质量)。在第一反应器中生成的一些 CO₂和丁烯由于系统的高压而在第一分离器中收集的水中保持为可溶气体。在第二分离器中,一些未转化的丁烯在高压下保持凝结,但当系统开放达到大气压以便取样时汽化。气相产物通过一对气体色谱仪(装备有 FID 检测器的 Varian Star 3400 CX 和装备有 TCD 检测器的 Shimadzu GC-8A)分析以定量在对液相进行取样过程中脱气的烷烃、烯烃和 CO₂。剩余的液态组合物使用具有 FID 检测器的 Shimadzu GC-2010 定量。产物鉴定使用 Shimadzu GC-MS (Shimadzu GCMS-QP2010S)进行。在整个系统上的碳平衡接近于在 10% 内。

[0093] 由 GVL 生产丁烯：

[0094] 图 3 说明相对于运行时间(小时, X 轴)绘制的经 SiO₂/Al₂O₃在 648K(●)和 673K(○)下由 GVL 生成丁烯的产率(摩尔%, Y 轴)。两反应都在 36 巴(3.6 MPa)和 0.9h⁻¹的 WHSV 下进行。催化剂最初在 648K(●)下显示较高活性,其在 40 小时的运行时间之后降低到稳定的产率。在 673K(○)下,催化剂显示持续失活。该活性可通过在空气中在 723K 下煅烧恢复。

[0095] 图 4 说明相对于运行时间(小时, X 轴)绘制的经 SiO₂/Al₂O₃在 30 重量%(■)、60 重量%(○)和 80 重量%(▲)的 GVL 的进料浓度下由 GVL 生成丁烯的产率(摩尔%, Y 轴)。反应温度、压力和 WHSV 分别恒定在 648K、36 巴和 0.9h⁻¹下。对于含有 30 重量% GVL 和 60 重量% GVL 的进料,催化剂最初显示活性丧失,但在 40 小时的运行时间之后实现稳定的催化活性。在 80 重量% GVL 下,观察到丁烯产率平稳下降。该活性在于空气中在 723K 下煅烧之后恢复。使用纯 GVL 进料进行的实验(结果未示出)导致在反应器中广泛形成焦炭/聚合产物,这表明在 GVL 进料中的少量水对于实现稳定的催化剂性能是有益的(但不是必需的)。

[0096] 集成的丁烯生产和低聚：

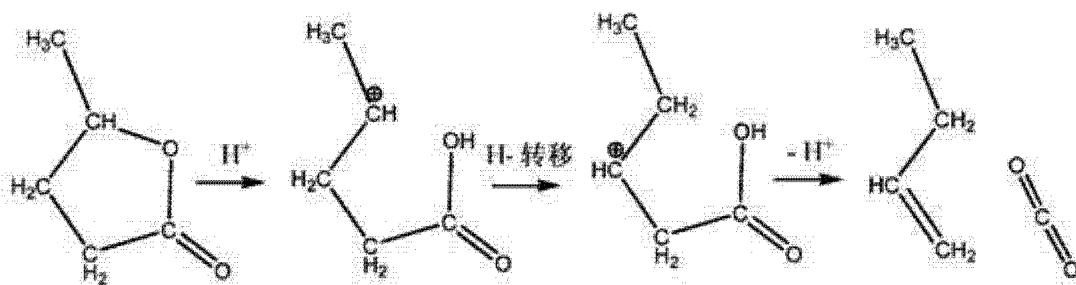
[0097] 图 5 显示使用 SiO₂/Al₂O₃作为在 GVL 脱羧反应器中的催化剂和 HZSM-5 作为在丁

烯低聚反应器中的催化剂,集成催化系统中 GVL 转化率 (% 转化率、基于碳摩尔数, Y 轴) 相对于运行时间 (小时, X 轴) 的结果。丁烯产率 (●)、丁烯转化率 (▶)、C₈ 烯烃的产率 (■)。可从图 5 中看出, GVL 和丁烯的转化率对于大于 80 小时的运行时间是稳定的, 在此期间在第一反应器中形成的 90% 的丁烯转化为大于 C₈ 的烃。第一反应器在 36 巴、648K 和 0.18h⁻¹ 下操作。第一分离器在 36 巴和 383K 下操作。第二反应器在 36 巴、498K 和 14g HZSM-5 下操作。第二分离器在 36 巴和 298K 下操作。该图是有意义的, 因为其证明了本文所述的集成系统用以制备适合用作运输燃料的烯烃。

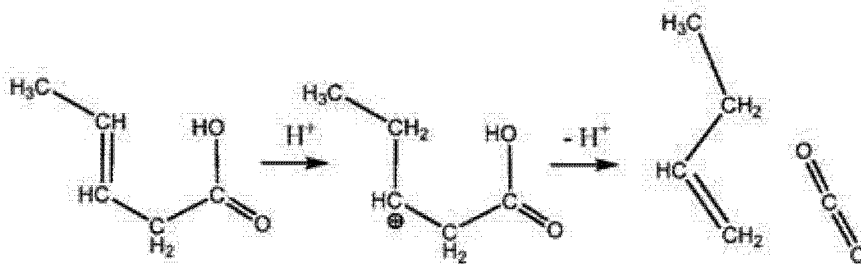
[0098] 机械学因素:

[0099] 表 4 汇总了经 SiO₂/Al₂O₃ 在 648K 和 1 巴压力下多种有机酸和内酯的转化率和产物产率。对于各内酯和戊烯酸的三种异构体实现相当的转化率。相比之下, 在这些反应条件下的戊酸研究并没有导致丁烷和 CO₂ 生成, 这暗示适合脱羧的底物具有 C=C 双键 (戊烯酸) 或作为环状酯 (内酯) 存在。在不受任何特定机制或潜在反应途径限制的情况下, 提出这些底物最初通过酸性催化剂质子化, 且戊内酯或戊烯酸的脱羧经一系列质子传递步骤进行, 最终产生丁烯和当量之量的 CO₂, 如在方案 1 和方案 2 中所示:

[0100]



方案1: GVL到1-丁烯和 CO₂ 的转化



方案2: 3-戊烯酸到1-丁烯和 CO₂ 的转化

[0101] 与内酯进料的丁烯和 CO₂ 副产物的产率 (22-29%) 相比, 戊烯酸进料的丁烯和 CO₂ 副产物的产率略高 (42-48%), 这暗示 GVL 脱羧经戊烯酸中间体进行或戊烯酸与来自质子化中间体的丁烯并行生成。在用戊烯酸开始的那些实验的产物分布中观察到显著量的 GVL 支持了 GVL 开环的可逆性且进一步证实了戊烯酸涉及 GVL 脱羧机制。基于在本节中概述的机械学因素, 该方法可延伸至任何其它内酯、不饱和羧酸或羟基-羧酸, 它们将全部经由类似的途径脱羧。记录来自 ECL 的相当的烯烃产率 (戊烯) 的最后条目支持该方法延伸到具有各种数目的碳原子的进料以产生各种烯烃。

[0102] 表 4. 各种进料 (20 重量 %) 在 648K、1 巴下经 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的脱羧。

[0103]

进料	WHSV (h^{-1})	转化率 (%)	丁烯产率 (%)	PA 产率 (%)	GVL 产率 (%)
GVL	0.19	67	29	33	38
DVL	0.19	65	22	35	30
2-戊烯酸	0.18	71	43	29	28
3-戊烯酸	0.18	71	42	29	25
4-戊烯酸	0.18	71	48	30	22
戊烯酸	0.19	<5	<1 [*]	95 [†]	0
ECL	0.19	>99	19 [‡]	44 [‡]	35 [‡]

[0104] *丁烷产率, [†]戊酸产率

[0105] [‡]戊烯产率, ²己烯酸产率, ³ γ -己内酯产率

[0106] 低聚产物分布:

[0107] 用于低聚反应的条件有利于 C=C 双键和骨架异构化。收集的液体为支链异构体与直链异构体的混合物。考虑到对于 C_8 烯烃存在大量的可能异构体, 产物分布通过根据碳原子的数目分组来描述。表 5 显示在表 3 中包括的反应的碳分布。(在这些低聚物分布中, 约 20% 的作为 C_8 化合物而包括的碳由 C_9 - C_{11} 化合物构成, 且约 5% 的作为 C_{12} 化合物而包括的碳由 C_{13} - C_{15} 化合物构成)。可看出, 碳分布主要取决于丁烯的转化率。在低丁烯转化率 (关于 HZSM-5 的条目 2 和关于“AMBERLYST”-牌树脂的条目 5) 下, 产物主要在 C_8 - C_{15} 范围内。当丁烯转化率超过 90% 时, 碳分布转变为更大的烯烃, 因此增加 C_{20} 和 C_{24} 的量。

[0108] 表 5. 在丁烯低聚之后在集成的催化系统中收集的液体的碳分布

[0109]

	催化剂	T (K)	丁烯 转化率 (%)	C ₄	C ₆	C ₁₂	C ₁₆	C ₂₀	C ₂₄
1 [*]	HZSM-5 (14 g)	498	95	7	23	22	20	13	15
2 [†]	HZSM-5 (14 g)	498	44	12	43	25	11	6	3
3 [‡]	Amberlyst (3 g)	443	92	4	21	27	27	13	8
4 [‡]	Amberlyst (4 g)	443	94	7	20	22	26	17	8
5 [§]	Amberlyst (4 g)	443	81	11	29	26	20	10	4
6	Amberlyst (12 g)	443	90	7	23	26	25	13	6

[0110] * 反应器 1 :2.7g SiO₂-Al₂O₃。WHSV = 0.68h⁻¹。第一分离器在 373K 下。

[0111] † 反应器 1 :10g SiO₂-Al₂O₃。WHSV = 0.18h⁻¹。第一分离器在 383K 下。

[0112] ‡ 反应器 1 :10g SiO₂-Al₂O₃。WHSV = 0.18h⁻¹。第一分离器在 388K 下。

[0113] § 反应器 1 :10g SiO₂-Al₂O₃。WHSV = 0.22h⁻¹。第一分离器在 398K 下。

[0114] || 反应器 1 :8g SiO₂-Al₂O₃。WHSV = 0.22h⁻¹。第一分离器在 398K。

[0115] 参考文献

[0116] 1. E. L. Kunkes 等, *Science* 322, 417-421 (2008)。

[0117] 2. A. J. Ragauskas 等, *Science* 311, 484-489 (2006)。

[0118] 3. G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.* 106, 4044-4098 (2006)。

[0119] 4. D. A. Simonetti, J. Rass-Hansen, E. L. Kunkes, R. R. Soares, J. A. Dumesic, *Green Chem.* 9, 1073-1083 (2007)。

[0120] 5. G. W. Huber, B. E. Dale, *Sci. Am.* 301, 52 (2009 年 7 月)。

[0121] 6. I. T. Horvath, H. Mehdi, V. Fabos, L. Boda, L. T. Mika, *Green Chem.* 10, 238-242 (2008)。

[0122] 7. H. Mehdi 等, *Top. Catal.* 48, 49-54 (2008)。

[0123] 8. L. E. Manzer, *Appl. Catal. A-General* 272, 249-256 (2004)。

[0124] 9. S. W. Fitzpatrick, "Final Technical Report Commercialization of the Biofine Technology for Levulinic Acid Production from Paper Sludge" *Tech. Report No. DOE/CE/41178* (BioMetics, Inc, 2002). <http://www.osti.gov/bridge>。

[0125] 10. H. Heeres 等, *Green Chem.* 11, 1247-1255 (2009)。

[0126] 11. I. Ahmed. 美国专利 6,190,427 (2001)。

[0127] 12. D. C. Elliott, J. G. Frye. 美国专利 5,883,266 (1999)。

[0128] 13. G. W. Huber "Breaking the Chemical and Engineering Barriers to Lignocellulosic Biofuels: Next Generation Hydrocarbon Biorefineries" (U. Massachusetts Amherst, 2007)。

- [0129] <http://www.ecs.umass.edu/biofuels/Images/Roadmap2-08.pdf>
- [0130] 14. R. S. Haszeldine, *Science* 325, 1647–1652 (2009)。
- [0131] 15. K. S. Lackner, *Science* 300, 1677–1678 (2003)。
- [0132] 16. H. Sakurai, M. Haruta, *Catal. Today* 29, 361–365 (1996)。
- [0133] 17. J. Toyir, P. R. de la Piscina, J. L. G. Fierro, N. Homs, *Appl. Catal. B-Environ.* 34, 255–266 (2001)。
- [0134] 18. S. Koppatz 等, *Fuel Processing Technology* 90, 914–921 (2009)。
- [0135] 19. R. D. Cortright, R. R. Davda, J. A. Dumesic, *Nature* 418, 964–967 (2002)。
- [0136] 20. G. W. Coates, D. R. Moore, *Angew. Chem. Int. Ed* 43, 6618–6639 (2004)。
- [0137] 21. D. J. Darensbourg, *Chem. Rev.* 107, 2388–2410 (2007)。
- [0138] 22. M. Wick, J. M. Lebeault, *Appl. Microbiol. Biotech.* 56, 687–692 (2001)。
- [0139] 24. S. Matar, L. F. Hatch, *Chemistry of Petrochemical Processes*. (G. P. Company, Houston, 第2版, 2000), 第248–250页。
- [0140] 25. J. Cejka, H. van Bekkum, A. Corma, F. Schuth, *Introduction to Zeolite Science and Practice*, (Elsevier, 第三修订版, 2007), 第895–899页。
- [0141] 26. A. Mantilla 等, *Catal. Today* 107–08, 707–712 (2005)。
- [0142] 27. R. J. Quann, L. A. Green, S. A. Tabak, F. J. Krambeck, *Ind. Eng. Chem. Res.* 27, 565–570 (1988)。
- [0143] 28. G. Centi, R. Van Santen, *Catalysis for Renewables: From Feedstock to Energy Production* (Wiley-VCH, Weinheim, 2007), 第137页。
- [0144] 29. J. Skupinska, *Chem. Rev* 91, 613–648 (1991)。

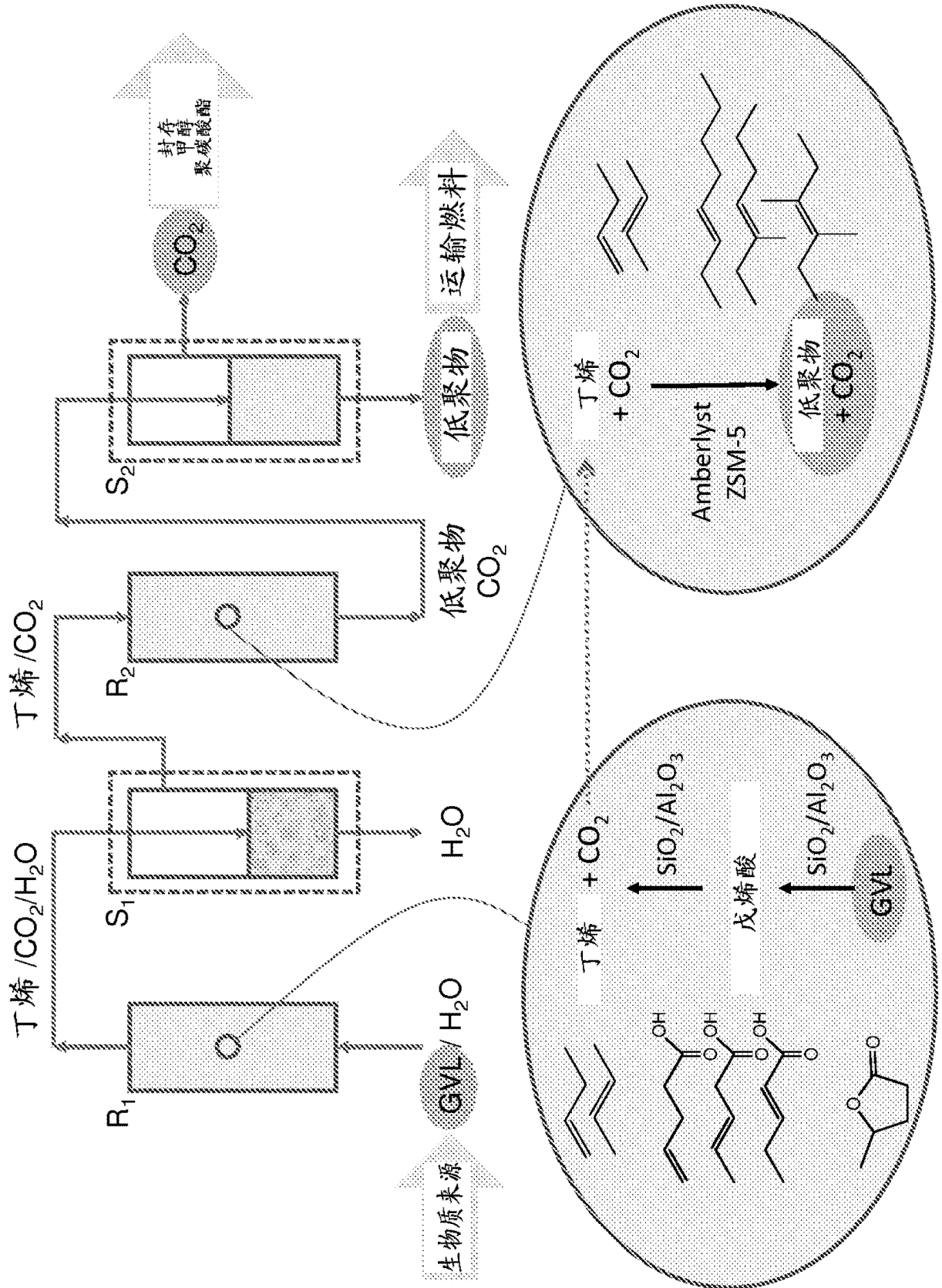


图 1

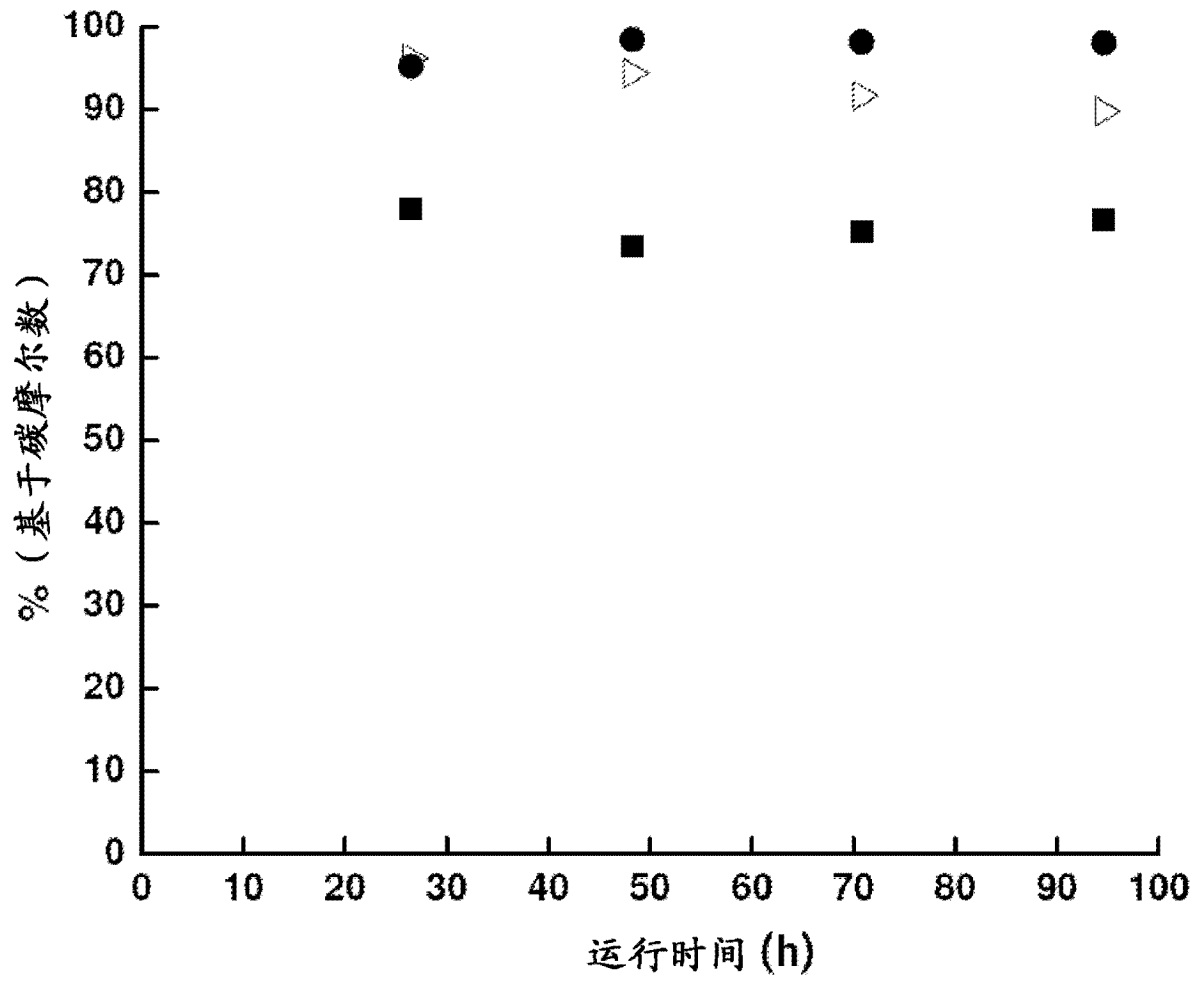


图 2

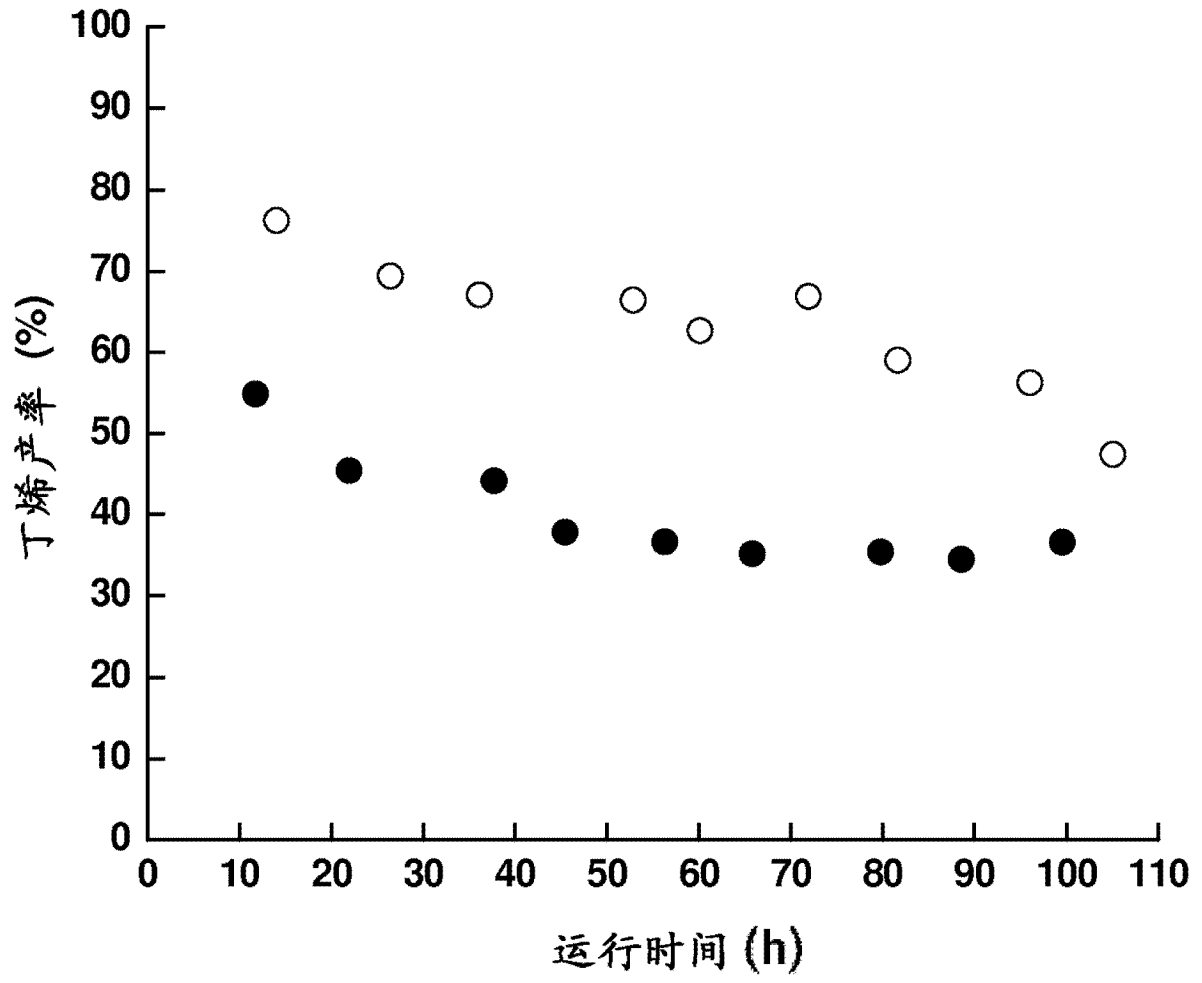


图 3

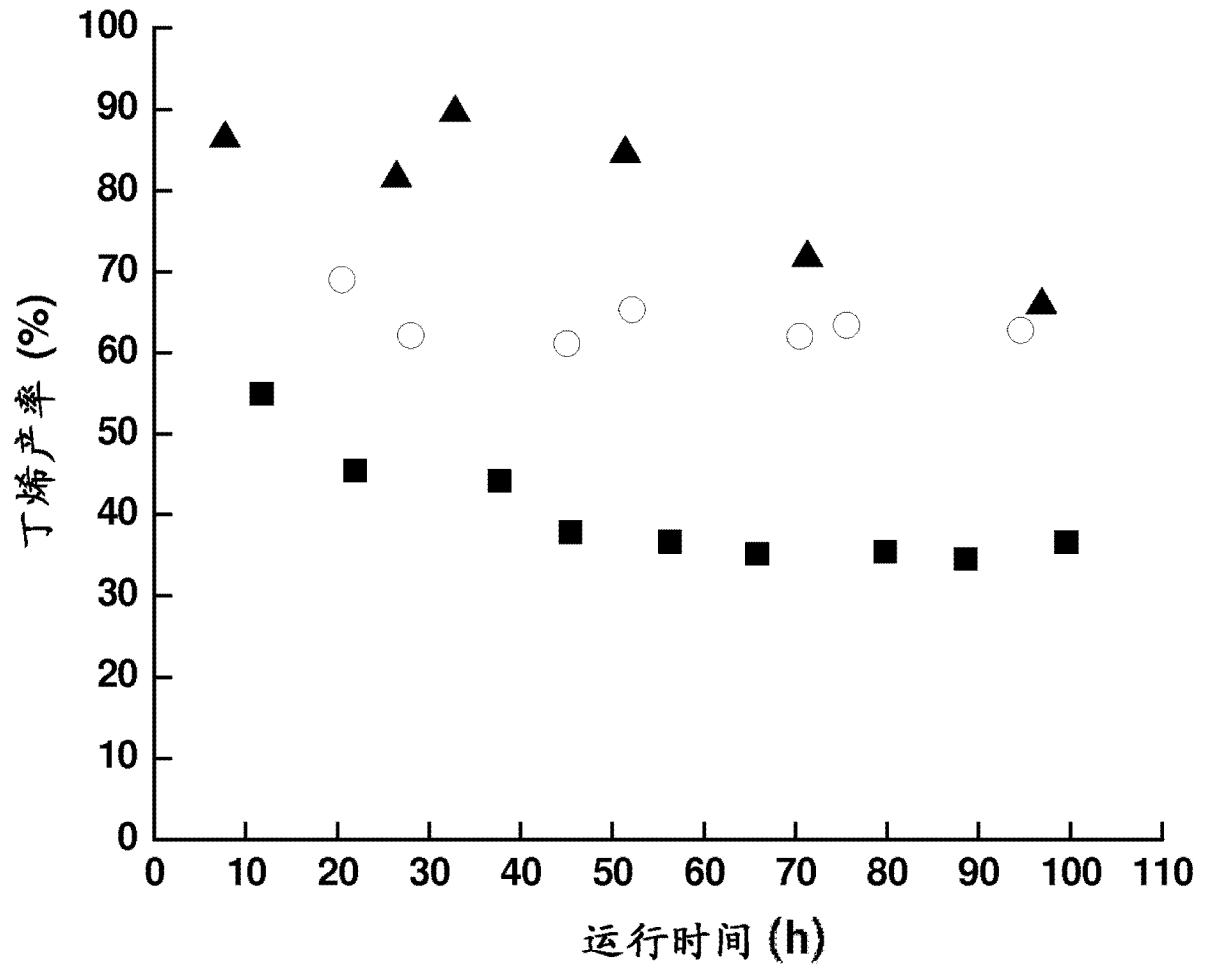


图 4

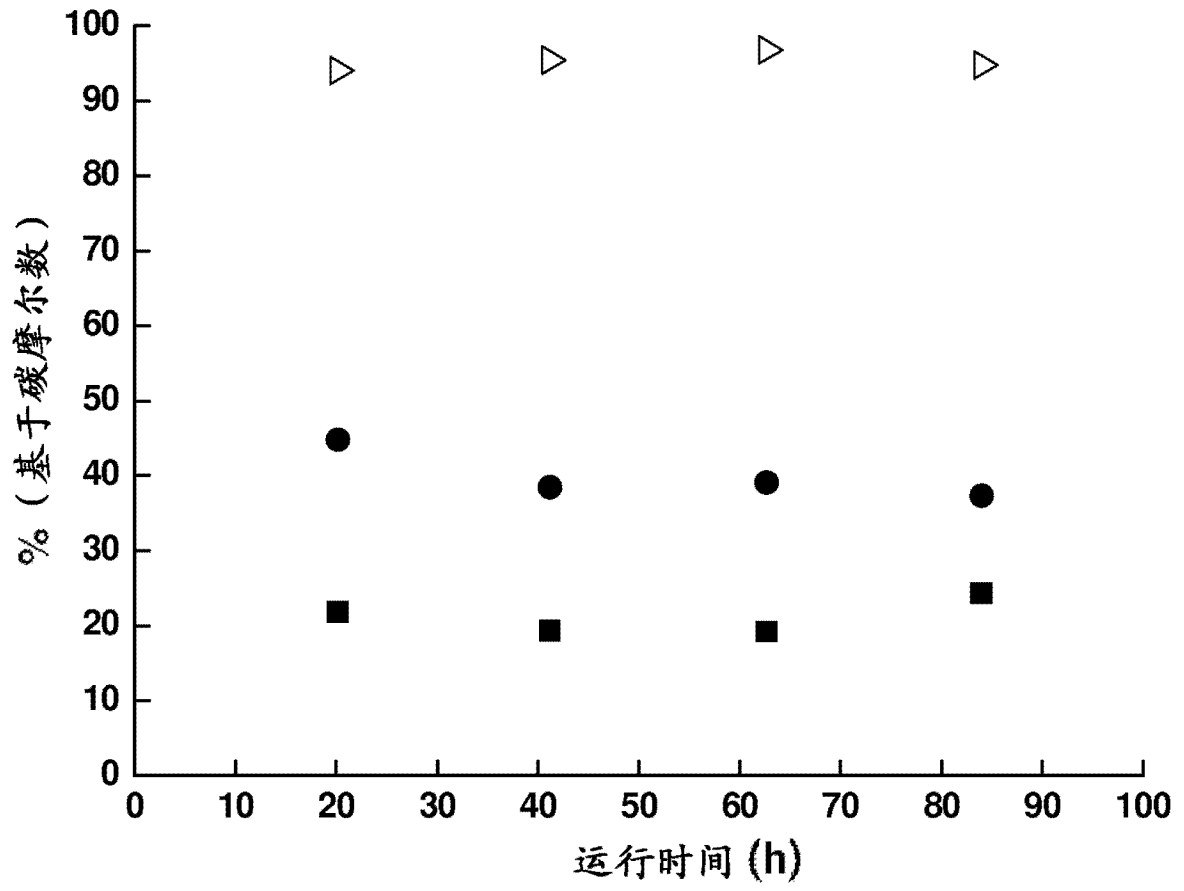


图 5