



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105431403 A

(43) 申请公布日 2016. 03. 23

(21) 申请号 201480028554. 0

代理人 瞿卫军 王朋飞

(22) 申请日 2014. 05. 14

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C07C 51/16(2006. 01)

61/823, 023 2013. 05. 14 US

61/862, 717 2013. 08. 06 US

61/929, 401 2014. 01. 20 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 11. 16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/000089 2014. 05. 14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/185957 EN 2014. 11. 20

(71) 申请人 克里斯能量有限公司

地址 美国科罗拉多州

申请人 罗伯特·巴尔泰克 巴赫曼·雷加

(72) 发明人 罗伯特·巴尔泰克 巴赫曼·雷加

(74) 专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司 11002

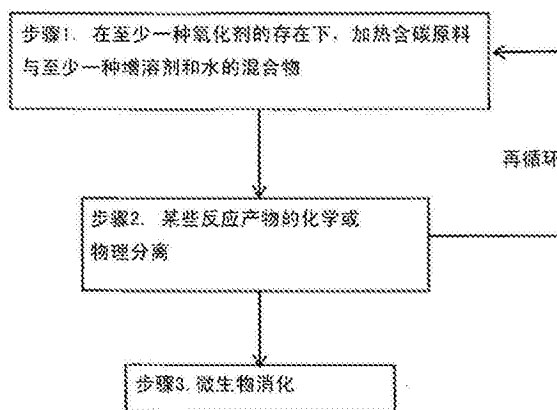
权利要求书3页 说明书24页 附图19页

(54) 发明名称

含碳原料的处理方法

(57) 摘要

本发明公开了一种用于处理含碳原料例如煤或黑液的方法。该方法包括在有或没有增溶剂、水以及氧化剂的情况下加热含碳原料的混合物以溶解和氧化含碳材料。在黑液氧化的情况下,可获得至少一种包含约2个至约20个碳原子的有机化合物。为了从含碳原料中产生一种或更多种所希望的产物,反应产物可以被化学或物理分离、被再循环至加热步骤和/或经受微生物消化。



1. 一种用于处理含碳原料的方法,所述方法包括在至少一种氧化剂的存在下将含碳原料与水的混合物加热至低于 300°C 的温度和低于 1230psig 的压力的步骤。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述混合物包括至少一种增溶剂,所述增溶剂选自无机酸或无机碱。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述加热步骤被配置为多个加热步骤。

4. 根据权利要求 3 所述的方法,其中所述多加热步骤各自具有不同的条件,所述条件包括温度、压力、持续时间或氧化剂。

5. 根据权利要求 2 所述的方法,其中所述无机碱不超过所述含碳原料的 15wt%。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述含碳原料在混合物中少于 40wt%。

7. 根据权利要求 2 所述的方法,还包括添加至少一种催化剂至所述混合物的步骤。

8. 根据权利要求 7 所述的方法,其中所述至少一种催化剂选自:不可溶金属、过渡金属和贵金属。

9. 根据权利要求 8 所述的方法,其中所述至少一种催化剂被负载在基质材料上。

10. 根据权利要求 9 所述的方法,其中所述基质材料选自粘土、矾土、硅石、硅铝、沸石、活性炭、硅藻土、二氧化钛、氧化锆、氧化钨、陶瓷。

11. 根据权利要求 7 所述的方法,其中所述催化剂是活性炭。

12. 根据权利要求 11 所述的方法,其中所述活性炭选自木炭、煤、焦炭、泥炭、褐煤、沥青和活性炭纤维。

13. 根据权利要求 7 所述的方法,其中所述催化剂是含碳原料的至少一部分。

14. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述至少一种氧化剂选自:空气、富氧空气、氧气、臭氧、高氯酸盐、二氧化碳、一氧化二氮、氧化物、超氧化物、高锰酸盐、氯酸盐、过氧化物、次氯酸盐或硝酸盐。

15. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述至少一种氧化剂包括阳离子,所述阳离子选自金属、氢气和铵离子。

16. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述加热步骤是将混合物加热至低于 220°C 的温度。

17. 根据权利要求 13 所述的方法,其中所述温度低于 150°C。

18. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述加热步骤是将混合物加热至低于 322psig 的压力。

19. 根据权利要求 18 所述的方法,其中所述压力低于 54psig。

20. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述加热步骤与被搅拌的混合物一起进行。

21. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述加热步骤进行 0.02 小时至 4 小时的时间。

22. 根据权利要求 21 所述的方法,其中所述时间为 1 小时至 3 小时。

23. 根据权利要求 1 所述的方法,还包括选自磨碎、研磨、筛选或压碎的预处理步骤。

24. 根据权利要求 1 所述的方法,还包括以下步骤:化学和 / 或物理分离;以及微生物消化。

25. 根据权利要求 24 所述的方法,其中来自所述化学分离步骤的反应产物被再次引入至所述加热步骤。

26. 根据权利要求 21 所述的方法,其中来自所述微生物消化步骤的反应产物被再次引

入至所述加热步骤。

27. 根据权利要求 24 所述的方法,其中来自所述微生物消化步骤的反应产物被再次引入至所述预处理步骤。

28. 根据权利要求 21 所述的方法,其中所述微生物消化步骤利用微生物或微生物共同体消化在来自所述加热步骤的反应产物中的含碳原料。

29. 根据权利要求 24 所述的方法,其中所述微生物消化步骤利用微生物或微生物共同体消化在来自所述预处理步骤的反应产物中的含碳原料。

30. 根据权利要求 24 所述的方法,其中所述微生物消化步骤为选自需氧过程、无氧过程和需氧过程与无氧过程的组合的过程。

31. 根据权利要求 24 所述的方法,其中酶存在于微生物消化步骤。

32. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述含碳原料选自:煤、褐煤、焦油砂、焦油、原油、泥炭、沥青、树脂、木质素、胶乳橡胶、蜡、农业废料、树皮、木材和藻饼。

33. 根据权利要求 32 所述的方法,其中所述含碳原料选自木材和藻类浓缩物。

34. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述加热步骤在多相反应容器中进行,所述多相反应容器选自鼓泡塔反应器和滴流床反应器。

35. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述加热步骤包括在固体-蒸汽环境中的蒸汽和空气的组合的使用。

36. 一种用于处理黑液或黑液组分的方法,所述方法包括以下步骤:使用氧化剂在高达约 250°C 的温度下和高达约 1230psig 的压力下处理黑液或黑液组分,产生一种或多种包括约 2 个至约 20 个碳原子的有机化合物。

37. 根据权利要求 36 所述的方法,其中所述处理步骤在约 150°C 至约 250°C 的温度下进行。

38. 根据权利要求 36 所述的方法,其中所述一种或多种有机化合物包括氧化的有机化合物。

39. 根据权利要求 38 所述的方法,其中所述氧化的有机化合物选自:有机酸、醇、酯、醛和醚。

40. 根据权利要求 39 所述的方法,其中所述氧化的有机化合物是有机酸。

41. 根据权利要求 40 所述的方法,其中所述有机酸是二羧酸。

42. 根据权利要求 38 所述的方法,其中所述氧化的有机化合物选自:硬脂酸、酞酸二丁酯、棕榈酸、十一碳二酸、壬二酸、丙烷-1,2,3-三羧酸、酞酸、庚二酸、己二酸、戊二酸、柠康酸、苯甲酸、马来酸、琥珀酸、富马酸、糠酸和草酸。

43. 根据权利要求 36 所述的方法,其中选自无机酸和无机碱的增溶剂存在于所述处理步骤过程中。

44. 根据权利要求 36 所述的方法,其中催化剂存在于所述步骤过程中。

45. 根据权利要求 44 所述的方法,其中所述催化剂选自:不溶的金属、过渡金属和贵金属。

46. 根据权利要求 44 所述的方法,其中所述催化剂被负载在基质材料上。

47. 根据权利要求 46 所述的方法,其中所述基质材料选自:粘土、矾土、硅石、硅铝、沸石、活性炭、硅藻土、二氧化钛、氧化锆、氧化钼、陶瓷。

48. 根据权利要求 44 所述的方法,其中所述催化剂是活性炭。
49. 根据权利要求 48 所述的方法,其中所述活性炭选自木炭、煤、焦炭、泥炭、褐煤、沥青和活性炭纤维。
50. 根据权利要求 36 所述的方法,其中所述至少一种氧化剂选自:空气、富氧空气、氧气、臭氧、高氯酸盐、二氧化碳、氧化物、超氧化物、高锰酸盐、氯酸盐、过氧化物、次氯酸盐或硝酸盐。
51. 根据权利要求 36 所述的方法,其中所述至少一种氧化剂包括阳离子,所述阳离子选自金属阳离子、氢离子和铵离子。
52. 根据权利要求 36 所述的方法,其中所述处理步骤在约 150°C 至约 220°C 的温度下进行。
53. 根据权利要求 36 所述的方法,其中所述处理步骤在低于约 150°C 的温度下进行。
54. 根据权利要求 36 所述的方法,其中所述处理步骤在低于约 322psig 的压力下进行。
55. 根据权利要求 36 所述的方法,其中所述处理步骤在低于约 54psig 的压力下进行。
56. 根据权利要求 36 所述的方法,还包括在处理步骤之后进行的选自以下的步骤:化学分离、物理分离和微生物消化。
57. 根据权利要求 56 所述的方法,包括微生物消化的步骤,其中所述微生物消化步骤利用至少一种微生物或微生物共同体消化在来自处理步骤的产物混合物中的液体或固体材料。
58. 根据权利要求 57 所述的方法,其中所述微生物消化步骤是选自以下的过程:需氧过程、无氧过程和需氧处理与无氧处理过程的组合。
59. 根据权利要求 58 所述的方法,其中酶存在于微生物消化步骤中。
60. 根据权利要求 36 所述的方法,包括处理黑液组分的步骤,其中所述黑液组分包括选自以下的有机固体:木质素、半纤维素和妥尔油。
61. 根据权利要求 60 所述的方法,其中所述有机固体包括至少 65wt% 的木质素。
62. 根据权利要求 36 所述的方法,其中所述加热步骤在多相反应容器中进行,所述多相反应容器选自鼓泡塔反应器和滴流床反应器。

含碳原料的处理方法

发明领域

[0001] 本发明涉及将不溶的含碳原料转变为水溶的产物。特别地,本发明涉及含碳原料的氧化从而产生有价值的化学产物和 / 或生物可降解的底物,以及含碳原料的氧化汽提,所述含碳原料包括煤。

[0002] 此外,本发明涉及在纸浆厂黑液中的有机化合物的转化。特别地,本发明还涉及用于处理黑液的方法,该方法包括用氧化剂处理黑液从而产生含有约 2 个至约 20 个碳原子的有机化合物。

[0003] 相关技术描述

[0004] 由于能源价格和环境的关注,各种含碳材料,特别是那些以前一直被认为不太适合作燃料的含碳材料已经重新得到关注。这些原料可以被处理以产生用于各种工业的从可用燃料至原材料的产物,例如天然气、氢气、甲醇、有机酸和较长的烃。例如,含碳材料能够在升高的温度和压力下气化从而产生能够随后被转化为气体燃料的合成气体流。

[0005] 作为含碳材料原料的煤转变为有价值的液体燃料和化学物质,已经在本领域中被广泛地研究和描述。这些转变技术主要归类于加氢液化或直接液化、热解和气化。在这些处理中,煤在有氧或无氧、有水或无水的情况下被各种程度地解聚为其有机成分。所有这些技术的目标是通过制造更高价值的燃料或化学物质或所希望的燃料或化学物质的前体的混合物进行选煤。但是,这些处理通常在高温、高压下,和 / 或使用昂贵的氢气和有机溶剂中任一项发生。

[0006] 例如,间接的煤的液化 (ICL) 过程由在氧气或空气的存在下在高于约 700 摄氏度的温度下的气化步骤以制造合成气 (CO 和 H₂ 的混合物),随后是将合成气转变为液体烃的至少一个催化步骤组成。这是一个资本很密集的过程。

[0007] 另一方面,直接的煤的液化过程 (DCL),通过使用氢气在高压和高温环境下并应用溶剂和催化剂来分解其有机结构,在没有气化的中间步骤的情况下,直接将煤转化为液体。因为液态烃通常比煤具有更高的氢-碳摩尔比,所以加氢或脱碳 (carbon-rejection) 的过程被用于 ICL 和 DCL 两种技术中。两个过程都需要大量的能量消耗,以及在工业规模下 (数千桶 / 天),大量的资本投资。

[0008] 通常,气化过程由以下组成:将含碳材料,连同受控和 / 或有限量的氧气和任选地蒸汽,供料到加热的室 (“汽化器”) 中。相比于焚化或燃烧,这两者使用过量的氧气来操作以产生 CO₂、H₂O、SO_x (包括产物例如 SO、SO₂、SO₃、S₇O₂、S₆O₂、S₂O₂, 等) 和 NO_x (包括诸如 NO、NO₂、N₂O 这样的产物), 气化过程产生粗气体组合物,其包含 CO、H₂、H₂S 和 NH₃。在净化之后,感兴趣的初级气化产物是 H₂ 和 CO。见 Demirbas, “Recovery of Energy and Chemicals from Carbonaceous Materials”, Energy Sources, Part A, vol. 28, 1473-1482 页, 2006 年。

[0009] 含碳材料也可以被溶解以产生用于各种工业的有价值的起始材料。美国专利号 4, 345, 098 公开了一种通过以下步骤制备异构化的苯羧酸盐的方法,即使用氧气,在足够将含碳材料中的至少一部分芳香化合物转化为 Ia 族或 IIa 族金属的苯羧酸盐的条件下,处理含碳材料、水和包含 Ia 族或 IIa 族金属的水溶性试剂的混合物;以及在异构化之前,在不将

苯酸盐转化为不同的 Ia 族或 IIa 族金属的苯酸盐的情况下,通过加热来异构化苯酸盐。该苯酸盐然后被从反应混合物中回收。用于该过程的优选的温度为 200℃至 350℃,压力为 1700psig。

[0010] 美国专利申请公布号 2012/0064609 公开了一种用于将煤或木质纤维材料与包含焦磷酸盐或其衍生物的组合物接触的方法。煤或木质纤维素材料的溶解能够在地下地层、在陆相地层或在非原位反应器中进行。该方法包括以下步骤:将含有焦磷酸盐或其衍生物的组合物引入至煤或木质纤维素材料中,从而引起煤或木质纤维素材料的溶解。

[0011] 美国专利号 2,193,337 公开了制备草酸盐的方法,该方法通过在升高的压力和温度下,在至少 10 倍于含碳材料的重量的水和优选地碱金属或碱土金属的氧化物或氢氧化物的存在下,伴随含氧气体,以 1.5 至 4 倍于原料重量的量加热含碳材料如锯末、木屑、泥炭或煤来进行。草酸,以及可能地其它有机酸例如苯六甲酸、苯甲酸或乙酸,可以随后从生成的产物中分离。该专利的实例显示,优选的温度为 180℃,压力应维持在 20 个大气压,并且可以使用 2 小时的反应时间。

[0012] 美国专利号 2,786,074 公开了一种从含碳材料制造有机酸的方法。该方法在升高的温度(200–270℃)和压力(750–1000psi 压力计)下,在碱性水溶液的存在下,用气态氧氧化含碳材料。该方法的收率可以通过连续监测二氧化碳浓度并从反应区中去除过量二氧化碳来维持体系中的氧分压处于所期望的水平来提高。

[0013] 美国专利号 8,563,791 公开了溶解有机固体的方法,该方法通过在过热的水中使用有机固体与氧化剂反应形成溶解的有机固体来进行。该有机固体优选是纯的未稀释的分子氧。但是,纯氧不仅是贵的,并且是危险的。该方法在没有顶部空间的反应器中进行(在较高的加工温度下,可燃气体比如甲烷或氢气(这类气体会在热裂化过程中被释放)的少量累积,与反应器顶部空间中的氧气,能够爆炸)。

[0014] Jacobus J. Bergh 等人, Non-catalytic oxidation of water-slurried coal with oxygen: identification of fulvic acids and acute toxicity origin, 76Fuel, 149–154(1997) 描述了用于使煤与氧的水态氧化来将约 8% 的煤转化为富里酸的方法。他们使用了 180℃ 的温度, 600psig 的压力以及 1 个小时的反应时间。他们研究了作为抗菌剂的产物的毒性。

[0015] 在早期的工作中, R. C. Smith 等人, Oxidation of Carbonaceous materials to Organic Acids by Oxygen at Elevated Pressures, 61J. AM. CHEM. SOC., 2398–2402(1939), 描述了烟煤、高煤阶煤的碱-氧氧化产生酸的混合物, 以及 50–60% 的 CO₂。KOH 以 6.8 倍于煤的重量被使用, 温度为 100 至 250℃, 并且施加 100 至 375psig 的氧压力。

[0016] 在现有技术中所公开的方法的一个主要缺陷是使用相对高的温度、压力和 / 或溶剂浓度或氧化剂比如纯 O₂ 或其它昂贵的氧化剂的浓度。这样苛刻的条件导致相当高的原材料或者能量耗费, 因而这样的方法在工业规模上不经济。这些方法通常也导致了与后续微生物转化步骤不相容的产品流。

[0017] 需要这样一种改进的方法, 其利用更温和的条件, 但利用含碳材料的有效的氧化解聚, 并且增强了所生成的化学物质和生物气体的混合物的生物降解性能力。这样的改进的方法能够降低从含碳原料产生工业原材料的花费, 因此提高了该方法和其产物的经济可

行性。

[0018] 除了煤的巨大来源以外,到目前为止似乎还未充分利用的含碳材料的一个大量来源,是化学纸浆厂,例如,像那些用于纸张和类似产品的生产的化学纸浆厂。

[0019] 化学纸浆厂使用碱性试剂、热和压力的组合,在含水环境中从纤维素纤维中溶解和分离木材的木质素和半纤维素聚合物。纤维素纤维被用来生产纸张和纸类的产品。包含降解的木质素、降解的半纤维素、无机物和抽提物(萜类、妥尔油,等)的残留物质,通常存在于腐蚀性的水溶液中,一般被称为“黑液”。黑液目前被认为是废品,具有有限的经济价值。

[0020] 黑液含有进入造纸厂的原始木材的超过一半的能量含量。目前,在纸浆厂工业中的实践是通过使黑液脱水来浓缩黑液,并在回收炉中燃烧浓缩的黑液来产生能量。碱性试剂也可以被回收并在该过程中再循环。

[0021] 妥尔油(液体松香)通常在浓缩步骤前从黑液中去除,因为妥尔油的溶解性随着脱水的进行而降低。这些妥尔油是有经济价值的产品,因为其可作为黏合剂、乳化剂、橡胶、墨水、钻井液、柴油(见,例如美国专利号 8,471,081)或其它产品中的组分使用。

[0022] 即使具有妥尔油的回收(其可以贡献纸浆厂收益的约 1 至 1.5%),以及通过燃烧黑液的能量产生,但黑液所贡献的经济价值偏低。已经在进行各种尝试以从黑液中产生更多有价值的产品。

[0023] 美国专利号 4,436,586 公开了用于从硬木碎片等中生产硫酸盐浆和酒精的方法。该木材碎片经过温和的酸预水解,随后是轻度的腐蚀性预提取。移除的水解液具有不足的抑制微生物生长的糠醛,并且在水解液中的己糖和戊糖都被发酵最终产生乙醇、或丁醇等。经过腐蚀性预提取的碎片,经过硫酸盐水煮和清洗,所生成的浆即为硫酸盐浆,其被认为具有比传统的硫酸盐浆更期望的粘度和撕裂强度特征。该浆能够经受氧化去木质素,并能够在比传统的硫酸盐浆更少的随后的漂白阶段中实现更高的 K 值。

[0024] 美国专利号 8,445,563 公开了在苯酚或甲醛结合树脂中利用硫酸盐木质素用于定向结构刨花板(OSB's)。根据该专利,在用于 OSB's 的液态 PF 树脂中的保质期和化学物质排放的特性,能够通过特定的降解的木质素材料的加入而得到改善,该木质素材料分离自在硫酸盐木材纸浆处理过程中所产生的黑液。特别地,降解的木质素材料被加入计划用于 OSB's 中的液态 PF 树脂中,取代一些尿素组分,这导致了产生具有前述优点的组合物,以及减少的原材料花费。

[0025] 美国 2012/0064609 公开了一种用于将煤或木质纤维素材料与含有焦磷酸盐或其衍生物的组合物相接触的方法。煤或木质纤维素材料的溶解能够在地下地层、在陆相地层或在非原位反应器中进行。该方法包括以下步骤:将具有焦磷酸盐或其衍生物的组合物引入至煤或木质纤维素材料中从而引起煤或木质纤维素材料的溶解。

[0026] 美国专利号 2,193,337 公开了制备草酸盐的方法,该方法通过在升高的压力和温度下,在至少 10 倍于含碳材料的重量的水和优选地碱金属或碱土金属的氧化物或氢氧化物的存在下,伴随含氧气体,以 1.5 至 4 倍于原料重量的量加热含碳材料如锯末、木屑、泥炭或煤来进行。草酸,以及可能地其它有机酸例如苯六甲酸、苯甲酸或乙酸,可以随后从生成的产物中分离。该专利的实例显示,优选的温度为 180°C,压力应维持在 20 个大气压,并且可以使用 2 小时的反应时间。

[0027] 从制浆过程提取木质素描述于美国专利号 4,764,596。从制浆过程中所产生的纤维素浆中分离之后,天然木质素的衍生物从黑液中回收,其通过降压 / 闪蒸以及随后的冷水稀释,这会引起天然木质素被分馏的衍生物沉淀下来从而通过标准固体 / 液体分离方法使其回收。由美国专利号 7,465,791 和 W02007/129921 示例的各种公开内容,描述了对该方法的修改,其用于增加从生物精炼过程中的纤维生物质原料中回收的天然木质素的分馏衍生物的收率的目的。

[0028] 需要一种改进的方法,其以产生普通的可以随后用于更进一步应用的小有机分子的方式处理黑液。为了提高纸浆厂的收益以及通过更有效地利用黑液来保护环境,需要这样的方法。

[0029] 发明概述

[0030] 本发明提供一种用于处理含碳原料的方法,其包括在低于 300°C 的温度以及低于 1230psig 的压力下,氧化含碳原料与任选地至少一种增溶剂和水的混合物的步骤。本发明的一个重要的特性是含碳原料从氧的插入或加入结构中增加质量这一事实,相比于已知方法其引起了氧化的分子的形成和 CO₂量的减少。这样的增加是相当大的,对于在液相中的含碳原料其能够超过 30% 的起始原料质量,如果包括 CO₂则能够超过 75%。该方法可以进一步包括一个或多个后续的分馏步骤和 / 或微生物消化步骤。

[0031] 本发明还提供了用于在固体 - 蒸汽 (非水的) 环境中使用蒸汽和空气的组合来处理含碳原料的方法。这些条件能够通过以下提供优点,即通过最终增加在最终浓缩产品中的水溶性化学物质的浓度 (减少水的输入和降低分离的成本),通过减少或者甚至消除来自所生成的浓缩产物的悬浮固体 (未完全反应的煤或矿物质灰)。而且,反应程度能够被推动至煤颗粒消除的点和生成灰作为仅有的副产物的点。可以改变关于 O₂/煤、蒸汽 (steam)/煤、蒸汽和固体残余时间以及温度的条件的严格程度以改变产物的分布,获得选择性,以及得到特定化学产物。该过程不需要来自任意来源 (包括空气或过氧化物) 的纯氧,而纯氧也是不希望的。本发明的另外一个主要优点是在接近于环境的压力下操作的能力,这消除了空气压缩的成本,也降低了反应器设备的成本。

[0032] 本发明的方法基于过程 (或多个过程) 的不同操作条件允许各种产物分布的产生。例如,在特定条件下,生产得到水溶的氧基化学物质 (oxochemical) 的混合物例如脂肪族和芳香族羧酸。在其它的条件,生产得到这些氧基化学物质的混合物和包含 C10 至 C44 链长度的石蜡 (paraffin) 和烯烃 (olefin) 含蜡烃的混合物。这些烃是不溶于水的并且容易从水相中分离,如以下提供的实例中所显示的。在本发明的另外一个方面,配置中的煤的固定床充当煤颗粒的过滤器,消除了从液体产物中分离微粒的需要。

[0033] 本发明还提供了一种用于处理黑液原料来获得一种或多种有机化合物的方法,其包括在低于 300°C 的温度以及低于 1230psig 的压力下,在至少一种氧化剂的存在下处理黑液的步骤。

[0034] 附图简要说明

[0035] 图 1 是显示根据本发明的一个实施方案的方法的流程图。

[0036] 图 2 是显示本发明的替代方法的流程图,来自微生物消化步骤中的反应产物被再次供料至加热步骤。

[0037] 图 3 是根据本发明的另一个实施方案的方法的图示。

[0038] 图 4 是用于实施根据本发明的一个实施方案的方法的概念流程图。

[0039] 图 5 显示了通过根据本发明的一个实施方案的方法的煤的氧化而使其更可生物降解。

[0040] 图 6 显示了通过根据本发明的一个实施方案的方法,在有或没有 CuO 催化剂的情况下,关于顶部空间中的起始 O₂的氧保留效率。

[0041] 图 7 显示了根据本发明的一个实施方案,在煤的两次通过处理中煤转化为溶解碳的程度。

[0042] 图 8 显示了根据本发明的一个实施方案,对经由将空气加入至碱的氧化反应的生物利用度的影响。

[0043] 图 9 是显示在纸浆厂中处理黑液的现有技术方法的流程图。

[0044] 图 10 是描述根据本发明的一个实施方案的方法的流程图。

[0045] 图 11 是描述根据本发明的另外一个实施方案的方法的流程图,其中所选的有机聚合物从原始黑液中回收,并且只有黑液的所选组分被用来产生一种或多种包含约 2 至约 20 个碳原子的有机化合物。

[0046] 图 12 是描述根据本发明的另外一个实施方案的方法的流程图,其中只有黑液的所选组分被用来产生一种或多种包含约 2 至约 20 个碳原子的有机化合物,并且残余物被进一步处理用于能量回收。

[0047] 图 13 是描述根据本发明的另外一个实施方案的方法的流程图,其中所选的有机聚合物从原始黑液中回收,只有黑液的所选组分被用来产生一种或多种包含约 2 至约 20 个碳原子的有机化合物,并且残余物被进一步处理用于能量回收。

[0048] 图 14 显示了通过根据本发明的一个实施方案的方法获得的小分子有机化合物的酸馏分的 GCMS 光谱。

[0049] 图 15 显示了相比于从粉河盆地 (Powder River Basin, PRB) 的亚烟煤中获得的产物的产物分布,通过应用在从松木中获得的黑液上的根据本发明的方法所获得的小分子有机化合物的产物分布。

[0050] 图 16 显示了本发明的一个方面的简化示意图,其显示了用作含碳原料的煤的氧化汽提的过程。

[0051] 图 17 显示了来自本发明的方法的羧酸的形成 (见实施例 6),随后为 pH 和 FTIR,表明基于最小 pH 和 FTIR 中的羧酸峰值的最大强度在 200-220 摄氏度的最大值。

[0052] 图 18 显示了 3-相产物混合物的图像 (显示了除了水相和有机相之外开始出现的烃蜡相)。

[0053] 图 19 显示了由己烷萃取的蜡相的 GC-MS 分析所产生的色谱图。

[0054] 图 20 显示了来自本发明的方法的羧酸的形成 (见实施例 7),随后为 pH 和 FTIR (在相对恒定的 200 摄氏度的温度下进行测试)。

[0055] 优选实施方案详述

[0056] 出于说明的目的,本发明的原理通过引用各种示例性的实施方案进行描述。尽管本发明的某些实施方案在本文被特别描述,但是本领域的普通技术人员将很容易认识到,同样的原理可以同等地适用于,并且也可以用于其他的系统和方法中。在详细的解释本发明公开的实施方案前,需要理解本发明不是将其应用限定在所显示的任何特定的实施方案

的细节中。此外,本文使用的术语是用于描述的目的而不是限制。再者,尽管某些方法参照本文以某种顺序所呈现的步骤进行描述,但是在许多情况下,这些步骤可以以本领域的技术人员所理解的任意顺序进行;新的方法不会因此受限于本文所公开的步骤的特定排列。

[0057] 必须注意,除非上下文另外明确地指出,本文以及在附的权利要求书中使用的单数形式的“一个 (a)”、“一个 (an)”和“所述 (the)”包括复数参照。而且,术语“一个 (a)”(或者“一个 (an)”)、“一个或多个”和“至少一个”能够在本文中互换使用。术语“包含 (comprising)”、“包括 (including)”、“具有 (having)”和“由...构成 (constructed from)”也能够互换使用。

[0058] 术语“大体上 (substantially)”意思是通常至少约 80% 的量,可选地约 90% 的量,或者可选地约 99% 的量。

[0059] 如本文所使用的,术语“含碳原料 (carbonaceous feedstock)”包括天然存在的聚合物,例如煤、褐煤、焦油砂、焦油、原油、泥炭、沥青、树脂、木质素、胶乳橡胶、蜡、农业废料、树皮、木材、任意类型的可再生生物质和来自树木、藻饼和其它难降解的有机物质的其它产物,以及还可包括来自石油精炼和化学制造的低价值副产物,例如原油大气底 (crude oil atmospheric bottom)、原油减压渣油、来自流化床催化裂化的残余物、石油焦、炼焦器 (coker) 和其它热裂解柴油以及底物 (bottoms)、残油液、柏油 (asphalt)、以及多核芳香化合物等,甚至可以包括合成聚合物废料例如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚酯、以及聚丙烯酸化物等。

[0060] 在本发明的一个实施方案中,含碳原料包括煤、褐煤、焦油砂、焦油、原油、泥炭、沥青、树脂、木质素、胶乳橡胶、蜡、石油焦、农业废料、树皮、木材以及藻类浓缩物 (algae concentrate)。

[0061] 藻类浓缩物,例如藻膏 (algae paste) 或藻饼 (algae cake),是通过把藻类从其所生长的介质中分离获得的残余物,所述介质通常为基于水的。浓缩的藻类能够以包含少量残余水的形式被处理。藻类可以以各种方式从介质中被分离,例如通过过滤。

[0062] 如本文所使用的,术语“煤 (coal)”指的是从褐煤到无烟煤的含碳燃料系列中的任意一种。该系列的成员在水分、挥发物和其包含的固定碳的相对量方面彼此不同。煤主要由碳、氢、硫、氧、氮和夹带水组成,主要为具有多个碳双键的大分子形式。低阶煤藏主要由煤和水组成。煤是包含被认为是化石燃料的可燃物质的矿床。煤是由已经通过连续的去氧化和冷凝过程石化的植物形成的。

[0063] 如本文所使用的,术语“微生物 (microorganism)”包括细菌、古细菌和真菌。微生物通过举例可包括:古丸菌目 (Archaeoglobales)、热袍菌目 (Thermotogales)、嗜纤维菌群 (Cytophaga group)、固氮螺菌群 (Azospirillum group)、副球菌亚群 (Paracoccus subgroup)、鞘氨醇单胞菌群 (Sphingomonas group) 亚硝化单胞菌群 (Nitrosomonas group)、固氮弧菌群 (Azoarcus group)、嗜酸菌亚群 (Acidovorax subgroup)、草酸杆菌群 (Oxalobacter group)、硫杆菌群 (Thiobacillus group)、黄单胞菌群 (Xanthomonas group)、海洋螺旋菌群 (Oceanospirillum group)、假单胞菌属 (Pseudomonas) 和其近缘种、Marinobacter hydrocarbonoclasticus group、假交替单胞菌群 (Pseudoalteromonas group)、弧菌亚群 (Vibrio subgroup)、气单胞菌群 (Aeromonas group)、脱硫弧菌群 (Desulfovibrio group)、脱硫单胞菌群 (Desulfuromonas group)、

脱硫球茎菌集合 (*Desulfobulbus assemblage*)、弯曲菌群 (*Campylobacter group*)、酸微菌群 (*Acidimicrobium group*)、弗兰克氏菌亚群 (*Frankia subgroup*)、节杆菌属 (*Arthrobacter*) 和其近缘种、诺卡氏菌亚群 (*Nocardiodes subgroup*)、嗜热厌氧杆菌属 (*Thermoanaerobacter*) 和其近缘种、巨大芽孢杆菌群 (*Bacillus megaterium group*)、肉杆菌群 (*Carnobacterium group*)、梭菌属 (*Clostridium*) 和其近缘种, 以及古细菌例如甲烷杆菌目 (*Methanobacteriales*)、甲烷微菌属 (*Methanomicrobacteria*) 和其近缘种、甲烷嗜热菌目 (*Methanopyrales*) 和甲烷球菌目 (*Methanococcales*)。

[0064] 微生物的更多特定实例可包括, 例如气杆菌属 (*Aerobacter*)、气单胞菌属 (*Aeromonas*)、产碱菌属 (*Alcaligenes*)、芽孢杆菌属 (*Bacillus*)、拟杆菌属 (*Bacteroides*)、梭菌属 (*Clostridium*)、埃希氏菌属 (*Escherichia*)、克雷白氏杆菌属 (*Klebsiella*)、钩端螺旋体属 (*Leptospira*)、微球菌属 (*Micrococcus*)、奈瑟氏菌属 (*Neisseria*)、副大肠菌属 (*Paracolobacterium*)、变形杆菌属 (*Proteus*)、假单胞菌属 (*Pseudomonas*)、红假单胞菌属 (*Rhodopseudomonas*)、八叠球菌属 (*Sarcina*)、沙雷氏菌属 (*Serratia*)、链球菌属 (*Streptococcus*) 和链霉菌属 (*Streptomyces*)、奥氏甲烷杆菌 (*Methanobacterium omelianskii*)、甲酸甲烷杆菌 (*Mb. Formicium*)、索氏甲烷菌 (*Mb. Sohngeniei*)、甲烷八叠球菌 (*Methanosarcina barkeri*)、甲烷氧化细菌 (*Ms. Methanica*)、梅氏甲烷球菌 (*Mc. Masei*)、嗜热自养甲烷杆菌 (*Methanobacterium thermoautotrophicum*)、伯氏杆菌 (*Methanobacterium bryantii*)、史氏甲烷短杆菌 (*Methanobrevibacter smithii*)、嗜树木甲烷短杆菌 (*Methanobrevibacter arboriphilus*)、瘤胃甲烷短杆菌 (*Methanobrevibacter ruminantium*)、亨氏甲烷螺菌 (*Methanospirillum hungatei*)、万氏甲烷球菌 (*Methanococcus vannielli*)、宋氏甲烷丝菌 (*Methanothrix soehngeniei*)、甲烷丝状菌属 (*Methanothrix sp.*)、马氏甲烷八叠球菌 (*Methanosarcina mazei*)、甲烷八叠球菌 (*Methanosarcina thermophila*)、甲烷杆菌科 (*Methanobacteriaceae*)、甲烷八叠球菌科 (*Methanosarcinaceae*)、甲烷鬃毛菌科 (*Methanosaeetaceae*)、甲烷粒菌科 (*Methanocorpusculaceae*)、甲烷微菌科 (*Methanomicrobiaceae*)、其他的古细菌以及这些的任意组合。

[0065] 如本文所使用的, 术语“微生物共同体 (*microorganism consortium*)”指的是微生物集合, 其包含两个或更多个的微生物物种或菌株, 并且特别是其中每一物种或菌株都从与其它的相互作用中获益的集合。

[0066] 如本文所使用的, 术语“生物转化 (*bioconversion*)”指的是通过微生物将含碳材料转化为可包括甲烷以及其它有用气体和液体组分的产物。生物转化的产物包括但不限于, 有机物质比如烃以及脂肪酸和醇, 所述烃例如甲烷、乙烷、丙烷、丁烷和其它小分子有机化合物, 所述有机物质用作燃料或化学物质或用于燃料或化学物质的生产中; 以及无机物质, 例如气体, 其包括氢气和二氧化碳。

[0067] 本发明提供了一种将含碳原料的至少一部分转化为转化的产物和可生物降解的底物的方法。本发明可同时将含碳原料中的低价值高分子量的含碳材料同时氧化、解聚、重整和/或溶解为低分子量的烃、氧基化学物质和其它化学物质。此处, 氧基化学物质是包含至少一个氧原子的有机化学物质。

[0068] 参考图 1, 本发明包括在至少一种氧化剂的存在下加热含碳原料和任选地存在的

至少一种增溶剂和水的混合物的步骤。该加热步骤可以包括将混合物的温度升高至所希望的温度和 / 或保持混合物处于或高于蒸汽饱和压力的压力下。在一些实施方案中,反应产物可任选地经过化学和 / 或物理分离和 / 或微生物消化。

[0069] 化学和 / 或物理分离可被用于反应产物中的各种组分的分离。例如,一些高价值的矿物质和化学物质可用传统的化学和 / 或物理分离方法从反应产物中回收。这样的化学物质包括例如羟基化学物质。可用的合适的化学和物理分离技术包括本领域技术人员熟悉的那些技术中的任意一种,其包括分馏、液 / 液萃取、反应萃取、电渗析、吸附、色谱、离子交换、膜过滤和混合系统。

[0070] 在一些实施方案中,含碳原料可能太不可渗透,例如,由于其有限的孔隙率导致不能够通过加热步骤有效地处理。在这样的情况下,含碳原料可被预处理(例如,被粉碎)来增加其可渗透性或可用的表面积,从而增加含碳原料中大的含碳分子对本发明的处理的敏感性。本领域技术人员已知的适合减少含碳原料的颗粒大小的任何方法都可以用于本发明。例如,物理的方法(例如,磨碎(grinding)、研磨(milling)、和破碎(fracture)等)和化学的方法(例如,用表面活性剂、酸、碱、氧化剂处理,例如但不限于乙酸、氢氧化钠、过碳酸盐、和过氧化物等)可被应用以减少含碳原料中的含碳物质的大小。在一些实施方案中,预处理可被用来分解煤、油页岩、褐煤、煤衍生物等的结构而释放出更多的有机物质,或者用来使其更易受侵害而降解为小分子有机化合物。一些适合的预处理方法描述于美国专利申请公开号 2010/0139913、国际专利公开号 W02010/1071553 和美国专利申请公开号 2010/0262987 的申请中,据此将这些的公开内容通过引用并入本文。

[0071] 在一个实施方案中,煤和水以约 1:2 的重量负载到具有钢介质的磨粉机上。研磨的持续时间可在 60 至 90 分钟。在研磨之后,煤浆液可作为输入物用于本发明的处理的加热步骤。

[0072] 可任选地用于本发明的增溶剂可选自无机酸或无机碱。优选的碱包括 I 族(碱金属)和 II 族(碱土金属)氧化物、氢氧化物、碳酸盐、硼酸盐或卤化物。特别地,钠、钾、钙和镁的化合物是优选的。增溶剂的实例包括氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵、碳酸钠、碳酸氢钠和碳酸钾,或者这些的任何混合物。这些材料中的一些的天然存在的矿物质也适合用于本发明的方法。这些包括但不限于:苏打石、天然碱、水碱、单斜钠钙石、水菱镁矿、多水菱镁矿、六水方解石、水滑石、白云石、碳酸钙镁石、霰石、泡碱、菱镁矿、方解石、高岭石、格碳钠石和其它。

[0073] 无机碱通常包含不超过提供给加热步骤的混合物的 15wt%,并且优选包含低于提供给加热步骤的混合物的 10wt% 及最优选为或低于提供给加热步骤的混合物的 6wt%。在一些实施方案中,增溶剂包含供料至加热步骤的混合物的至少 1wt% 或至少 3wt% 或至少 5wt%。

[0074] 在一些实施方案中,增溶剂可以是无机酸,例如磷酸、硝酸、硼酸、盐酸和硫酸。

[0075] 含碳原料可以与水溶液中提供的增溶剂混合制备混合物。在一些可选的实施方案中,含碳原料可与含有增溶剂的蒸汽或水蒸气结合。在一些实施方案中,蒸气(vapor)或蒸汽(steam)可以被吹入含碳原料。

[0076] 在一些实施方案中,含碳原料被分散于增溶剂的水溶液中以制备混合物。分散于水中的含碳原料的量受限于以下:可从含碳原料中被氧化重整的单体分子的平均大小,基

于其官能团含碳原料在水中的溶解度,含碳原料在水中所具有的离子化程度和水体系的物理和化学特性,例如温度、pH、压力、活度系数和其它考量。随着更多的含碳原料负载在浆样的混合物中,溶液的粘性也在增加,并且成为可以减少质量转移和在固体和液体之间混合的限制。在一些实施方案中,含碳原料在混合物中的含量可少于 40wt%。混合物的含碳原料的含量可处于或低于 30wt% 或者处于或低于 25wt%。

[0077] 在一些实施方案中,至少一种催化剂可任选地被加入混合物。该催化剂可以催化氧化反应,例如通过引起或增强过氧化物和超氧化物的形成,相对于含碳材料的完全氧化这会增加氧插入到含碳材料中的速率。

[0078] 催化剂可以选自不溶于水的金属、过渡金属和贵金属,或者其盐或氧化物。这些金属的实例包括镍、钴、铂、钯、铼、铜、铁、锌、钒、锆和钨。催化剂可以是未负载或负载至惰性或活性基质材料,比如粘土、矾土、硅石、硅铝、沸石、活性炭、硅藻土、二氧化钛、氧化锆、氧化钼、和陶瓷等。这样的催化剂能够增加高分子量含碳化合物的氧转移、插入和重整的速率,还能够增强相对氧化的程度。催化剂的实例包括金属氧化物、混合的金属氧化物、氢氧化物,和铈、镧、混合的稀土、水镁石、水滑石、铁、粘土、铜、锡和钒的碳酸盐。

[0079] 在一些实施方案中,用于本发明的催化剂是含有活性炭的固体催化剂。本发明中适合用作催化剂的活性炭的类型没有特别限制。适合的活性炭可选自诸如木炭、煤、焦炭、泥炭、褐煤和沥青的材料。适合的活性碳也包括碳纤维,例如丙烯腈家族、苯酚家族、纤维素家族和沥青家族的活性炭纤维。

[0080] 活性炭具有将含碳材料中可氧化的物质吸附到其表面上的特性。可氧化物吸附到催化剂表面上形成了化学键合,这改变了在可氧化物分子的分子周围的电子密度并允许分子以更高的效率经历氧化作用。出于催化氧化反应的目的,在活性炭表面上的极性基团的类型和量能够改变活性炭的特性。在活性炭表面上的极性基团的量或类型影响与可氧化物物质的化学键的形成。因此,活性炭作为催化剂的性能根据引入催化剂中的极性基团的量和类型改变相当大。如果可氧化物物质绝大部分是有机物和 / 或无机阴离子物质,那么活性炭催化剂可包含少量的极性基团,这赋予催化剂疏水特性用于氧化反应的更有效催化。适于氧化大的有机物质的活性炭催化剂更详细地描述于欧洲专利号 EP 1116694B1 的发明中,通过引用将其并入本文中。

[0081] 活性炭表面上的极性基团的量通过改变生产活性炭催化剂的过程而可控。例如,美国专利号 3,996,161 的发明描述了一种制备用于废液处理的活性炭的方法,其包括使粉末的煤浸入含有键合至极性基团的非极性基团的极性化合物的水溶液中,然后清洗被浸入的煤,随后干燥上述被清洗的煤的。该文献以其整体通过引用并入本文。通过改变极性化合物或其在水溶液中的量,可生产得到具有不同水平的极性基团的活性炭。

[0082] 在一些实施方案中,含碳原料本身,特别是大的含碳分子和残留矿物质和缔合的离子,能够充当催化剂来催化含碳材料的氧化分解或解聚。在这些实施方案中,在含碳材料表面上的大的含碳分子之间的相互作用可参与化学键合或改变大的含碳分子周围的电子密度,这有助于含碳材料中大的含碳分子的氧化作用和解聚作用。在一个实施方案中,含碳材料是煤,并且煤本身用作催化剂用于煤的氧化作用和解聚作用。

[0083] 在至少一种氧化剂的存在下在反应容器中加热含有含碳材料的混合物。加热步骤可包括:通过任一合适的方式将混合物的温度升高至所需要的温度,和 / 或使混合物经受

处于或高于蒸汽饱和压力的压力下。多种反应可在加热步骤过程中发生,其包括氧化作用、解聚作用、重整和溶解作用。在重整过程中,烃的分子结构被重排。

[0084] 氧化剂可选自空气、富氧空气、氧气、臭氧、硫酸、高锰酸盐、二氧化碳、一氧化二氮、硝酸、铬酸盐、高氯酸盐、过硫酸盐、超氧化物、氯酸盐、过氧化物、次氯酸盐、芬顿试剂和硝酸盐,其中阳离子可包括金属阳离子、氢离子和 / 或铵离子。

[0085] 氧化剂可按其强度分等级。参见 Holleman 等人,“Inorganic chemistry”, Academic Press, 2001, 第 208 页。为了防止含碳材料的过氧化作用,技术人员将会理解加热步骤中的条件可以根据所用的氧化剂的强度进行调整。例如,当使用强氧化剂时,可以降低加热步骤的温度、压力和持续时间中的一项或多项以防止过氧化和 / 或确保不会超过所希望的转化程度。另一方面,当使用弱氧化剂时,可以增加加热步骤的温度、压力和持续时间中的一项或多项以确保实现所希望的氧化程度和 / 或转化程度。当氧化剂是气态时,用于加热步骤的反应容器中的压力对于确保所希望的氧化程度和 / 或转化程度非常重要。

[0086] 在一些实施方案中,氧气被用作氧化剂。在一个实施方案中,氧气可以作为空气被递送至反应容器。在一些其它实施方案中,依据含碳原料对氧化的敏感性,可使用富氧空气。适合的富集百分比可以是稍高于其在大气空气中的氧气浓度至基本上纯氧。

[0087] 由于在含碳材料中加入或插入的氧导致本发明的一个重要特点是原料的相当大的质量增加。这应用于液体和固体原料两者,并且对该过程的经济具有明显的正面影响。此外,由将氧气并入原料中的聚合含碳分子和其后续的粉碎产生的生物利用度的增加是非常有益的。实际上,即使残余的煤固体物(部分被转化,部分被氧化)也更多地在表面被氧化,这使其作为土壤养分更加可生物利用。

[0088] 其中实施加热步骤的反应容器并不限于任何特定的反应器设计,但其可以是能够耐受本发明所需要的温度和压力的任一可密封的多相反应容器。在一些实施方案中,混合物被供料至已经被预热到所需要的温度的反应器中。然后,空气或富氧空气被缓慢加入到反应容器直至达到所需的压力。反应器中的温度和压力可以在空气或富氧空气的填充过程中进行监测,也可在加热步骤本身的过程中监测。一些反应器的设计描述于 Blume (“Bitumen blowing until converts residues to asphalt”, Hydrocarbon Processing, March 2014), 将其通过引用并入本文。

[0089] 将反应容器中的混合物加热至低于 300°C (572° F)、或低于 220°C (428° F)、或低于 150°C (302° F) 的温度。反应容器中的正压力维持在饱和蒸汽压力或稍高,例如分别低于 1230psig、或低于 322psig 或低于 54psig。最低温度是接近 130°C 以及各自的最低压力是接近 24psig。

[0090] 反应容器中的混合物具有至少两个相:液相(水 / 增溶剂 / 氧化剂)和固相(含碳原料)。在许多实施方案中,反应容器中有三个相:气相(氧气 / 空气和 / 或蒸汽)、液相(水 / 增溶剂)和固相(含碳原料)。为了确保在这些相之间有效的热量和质量的转移,混合物可经受机械的或以其他方式的搅拌。反应容器可包括有助于相之间的相互作用的结构部件。例如,具有气体分散部件的无搅动的反应容器,具有机械搅拌装置的反应容器,以及具有气体夹带装置或其组合的反应容器。示例性的反应器包括具有气体分散器的并流管状反应器,具有气体分散的逆流管状反应器,以及具有静态混合器的流动管状反应器。

[0091] 在一些实施方案中,反应容器是鼓泡塔反应器,其被配置为增强氧从气相到液相

和固相的质量转移。该鼓泡塔反应器通常由垂直布置的圆筒状柱子组成。鼓泡柱子被配置为使得鼓泡形式的气体上升至与液体和分散固体接触的液相或浆相中。气体引入到反应器发生在柱子的底部,并在鼓泡上升到液相的上表面时引起湍流蒸汽从而使最佳的氧转移到液相。在气相、液相和固相之间的相互作用使用比机械搅拌所需要的少得多的能量来增强。液相可与气相并行流动或逆流流动。从液相顶部逃逸的气体,还可再次被再循环至鼓泡塔反应器并再次重新引入到柱子的底部。容器也可以具有在底部直径上递增的圆锥形状以增加固体停留时间用于更有效的转化。

[0092] 鼓泡塔反应器能够促进在多相反应介质中的化学反应,因为反应介质的搅拌主要通过气泡穿过反应介质的向上运动来提供。鼓泡的直径可以与气-液质量转移的效率相关联,因为鼓泡大小对水动力参数比如鼓泡上升速率、气体停留时间、气-液界面面积和气-液质量转移系数有很强的影响。本领域的技术人员可确定用于实现含碳材料的有效氧化/解聚的鼓泡¹的最佳大小或者大小分布(Kantarci 等人,“Bubble Column reactors”, *Process Biochemistry*, 40 卷,第 2263-2283 页 (2005))。因为不同类型的含碳材料具有非常不同的特征,鼓泡大小可依据该含碳材料的特征和所希望的预处理产物进行调整。

[0093] 在一些其它实施方案中,反应容器是被配置为增强氧从气相到液相的质量转移的滴流床反应器。在滴流床反应器中,液相和气相同时向下流动通过在其上发生反应的催化剂颗粒的固定床。在足够低的液体和气体流动速率下,液体滴流穿过基本上包在层流膜内或在小溪(rivulets)内的催化剂,且气体连续地流动穿过床中的空隙。有时这被称为气体连续区域或均相流动,其增强了氧从气相至液相的转移。滴流床反应器具有复杂的且到目前为止还不好确定的流体动力特征。催化剂和分散的液膜之间的接触以及膜对气体转运进入催化剂的阻力,特别是伴随催化剂内的蒸汽的产生,不是简单的液体和气体速度的函数。随着高液体质量速度,例如 $1-8\text{kg}/\text{m}^2$,或者 $2-5\text{kg}/\text{m}^2$,可达到最大的接触效率。滴流床反应器的详细描述和其它多相反应器,可见于“Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology”第三版第 19 卷第 880-914 页中的标题“Reactor Technology”下,据此通过引用将其并入本文。

[0094] 依据蒸汽和液体流动的速率和特点,滴流床反应器可以各种水流动态操作。但是,应当注意滴流的操作窗口非常宽,并不仅仅通过流动速率确定(参见例如 E. Talmor, *AIChE Journal*, 第 23 卷,868-874 页,1977,据此通过引用将其并入本文)。因此,例如,在一些实施方案中,可以用低液体流动速率结合相对高的气体速率操作滴流床反应器。

[0095] 加热步骤的持续时间可以例如通过在混合物和所希望的产物中诱导的氧化应力来确定。一般来说,氧化应力越高,需要的加热步骤的持续时间越短。此外,如果希望的产物是由含碳原料的更完全的氧化作用产生的,例如经过一系列连续的反应步骤,那么可能需要更久持续时间的加热步骤。

[0096] 根据需要的转化程度、需要的分子量的减少、原料的反应性、工艺经济性、二氧化碳、一氧化碳和产生的氢气的量以及其它的限制条件,反应时间可以从几秒到几小时变化。在一个实施方案中,含碳原料是煤,反应时间为 0.5 至约 4 小时,或者约 1 至约 3 小时,或者约 2 小时。

[0097] 在一些实施方案中,包括温度、压力和反应时间的反应条件也可以依据特定含碳原料的分子和元素特征。可以被考虑的含碳原料的特征的实例是芳香度、氢和碳的比率、氧

和碳的比率、氮和碳的比率、硫和碳的比率、矿物质或灰的含量,以及其它因素。因此,在一些实施方案中,不同特征的含碳原料的共混物可以通过调整这些特征中的一个或多个来增强本方法的效率。例如,将高度芳香性、更难反应的含碳原料如煤与更加无环的 (acyclic) 含碳原料如农业废料或合成聚合物废料共混,将会引起更加可生物降解的氧化产物流,并将会支持更大的微生物群落密度,以及增加较小反应性分子的转化的速率和深度。原料共混的技术描述于美国 2012/0160658 中,通过引用将其并入本文。

[0098] 转化的程度可以通过使用不同的反应条件进行控制以产生不同类型和量的例如部分氧化产物。反应条件也可以被调整以消除除了灰分流中浓缩的无机物之外的被转化的煤固体,而没有显著损失到 CO_2 产物的含碳化合物。

[0099] 在一些实施方案中,反应容器中气相的一部分可任选地被连续或周期性地移出和代替。反应过程中所形成的二氧化碳有几个作用,包括充当过量碱的中和剂和在水中形成碳酸盐缓冲体系。碳酸盐缓冲体系是用于后续的到气体和化学物质的微生物转化的期望特点。在很多情况下,感兴趣的微生物更喜欢 pH 7 或约 pH 7 的体系。处理过程中产生的 CO_2 与过量的碱反应,并减少或消除了通过加入酸调整由解聚作用产生的产物流的 pH 的需要,因此降低了成本。该 CO_2 还保留了体系中的一些矿物质化的碳,其中一些能够通过某些微生物在其氧化的含碳材料的总体代谢过程中被还原为有益的产物。反应过程中形成的任何过量二氧化碳优选从反应容器中除去。在一个实施方案中,从反应容器中移出气体,减少了移出的气体的二氧化碳含量,含有减少了二氧化碳含量的气体在有或没有用氧富集的情况下任选地再次被再供给至反应容器。该实施方案可被用于维持反应过程中反应容器中的希望的氧分压。

[0100] 原料中的一些含碳材料可被氧化为二氧化碳并随后被转化为碱性碳酸盐。因此,在氧化剂是氧气或富氧空气时,使用足够碱性溶液固定一些、大部分或所有由转化反应产生的二氧化碳来维持较高水平的氧分压可能是合适的。另外,在反应中形成二氧化碳可将体系中的氧分压减少到其中转化反应会减慢并最终停止的点。

[0101] 在一些实施方案中,为了监测反应的进程,反应容器中的气相样本可以被周期性地取出。气体样本可通过例如气相色谱分析以确定一种或多种组分的含量来提供反应进程的指示。一旦达到希望的转化程度,即可终止加热步骤。二氧化碳可以被移出或者氧气可以周期性或连续地加入至反应容器中用于维持希望的氧化剂水平。

[0102] 本发明的方法能够分批、半分批或连续地进行。一方面,本发明氧化含碳原料中的含碳材料。至少部分含碳材料可以被氧化为有机酸,例如草酸、苯六甲酸、苯甲酸和乙酸。此外,高分子量的含碳化合物可以被解聚 / 重整为较低分子量的含碳化合物。在一些实施方案中,无机碱被用于将混合物的 pH 增加至大于 7、大于 9 或大于 10 的苛性碱 pH。在这样的混合物中,由于无机碱的存在而使所形成的有机酸将会以盐的形式存在。这种盐可以通过用稀释的盐酸或硫酸过滤掉固体物质并从中提取草酸而从反应产物中回收。苯六甲酸和类似酸的盐,可以通过酸化、加热和过滤该温液而从滤液中分离,而乙酸可以通过例如蒸汽蒸馏从残液中回收。

[0103] 反应容器的产物可以包括矿物质、化学物质和低分子量的含碳化合物。这些产物可被用作原材料,用于各种工业比如化学工业、聚合物工业、织物工业和制药工业。金属可以从反应产物中回收。反应产物中的固体也可以具有作为肥料、用于水泥和沥青的填料以

及其他这种材料的价值。

[0104] 在提取矿物和高价值的化学物质之后,反应产物的剩余物可以经历微生物消化。这部分的反应产物包括溶解的含碳化合物,以及可能地一些固体高分子量含碳材料。作为氧并入原料中的聚合物含碳分子和其后续的粉碎的直接产物,两部分都从氧化预处理中获得相当大的生物利用度。这些产物可以被引入微生物消化器,在这里含碳材料,特别是通过氧化作用和解聚作用产生的低分子量含碳材料,经历生物转化过程。在该生物转化过程中,含碳材料中的一些或全部被微生物消化器中的微生物所消化。在一个实施方案中,生物转化过程可产生生物气比如甲烷、氢气、一氧化碳、其它气体和其混合物,其可以用作燃料或可被转化为电力。

[0105] 微生物消化器中的条件应当被优化为实现消化器中的含碳材料的最大生物降解,所述最大生物降解包括生物转化的程度和速率之一或两者。从加热步骤中获得的反应产物可影响后续生物转化中的生物转化的程度和速率之一或两者。因此,在本发明的一方面,加热步骤的条件依据产生反应产物进行选择,所述产物可以包括更大量的可生物降解材料和/或可展示出增强的生物降解速率或增强的生物降解的趋势。

[0106] 微生物消化器可以是需氧的消化器或者无氧的消化器或者这两者的组合。在需氧消化器中,氧气被供应给消化器,该消化器通常导致供料至消化器中的含碳材料快速分解。在无氧消化器中,没有氧气供给消化器。厌氧消化器中含碳材料的分解通常比较慢。在一些实施方案中,需氧和无氧消化器两者均可使用。有氧消化和无氧消化通常提供不同的产物。这样,需氧和无氧消化可以互补地发挥作用。

[0107] 在一些实施方案中,微生物消化器可以是部分无氧的消化器,其可以被配制为使得微生物消化器的仅一部分被暴露于氧。在微生物消化器的另一部分,氧气被基本上耗尽,因此这部分微生物消化器作为无氧消化器发挥作用。在这种部分无氧消化器中,含碳材料通过微生物消化器的需氧部分到无氧部分,使得含碳材料经历了需氧消化和无氧消化两者。在一些实施方案中,微生物消化器可以被供给有限的氧。在最初的需氧消化之后,氧基本上被消耗。然后消化器变为无氧消化器。

[0108] 为了将含碳材料比如低分子量含碳化合物还原为其它感兴趣的产物,包括气体比如甲烷和氢气、液体比如有机酸和醇以及固体比如氧基芳香族化合物,使用以微生物的单一物种或菌株形式、微生物或微生物共同体的多物种或菌株形式代谢微生物消化器中的含碳材料。

[0109] 不同的微生物可以被用于不同的目的。例如,可以在单一的微生物消化器中通过不同微生物的引入,来进行两个或更多的不同反应。微生物的浓度也可以变化以改变相对反应速率,从而影响反应产物混合物,特别是在其中反应竞争相同反应物的情况下。可补充参与到生物转化过程的限速步骤中的特定微生物,以增加限速步骤的反应速率或收率。

[0110] 在利用微生物共同体的实施方案中,不同的微生物物种可被提供用于不同的目的。例如,将特定微生物引入用于以下目的:增加养分、降低毒素的浓度和/或抑制参与转化过程的共同体中的另外一种微生物的竞争微生物。一个或更多微生物物种可被引入来实现两个或更多这样的目的。

[0111] 微生物可以是天然存在的或从天然存在的菌株中合成的。而且,该微生物可包含遗传修饰的有机体。这些微生物可包括真菌、细菌、古生物和其组合。通常基于实现含碳分

子到感兴趣的特定产物的转化的代谢途径来选择微生物。

[0112] 在一些实施方案中,至少一种养分被引入微生物消化器中。这些养分可以是一种或多种微生物物种所依赖的物质,或者养分可以是能够或将被转化为一种或多种微生物物种所依赖的物质的物质。用于本发明的合适的养分包括铵、维生素 C、生物素、钙、泛酸钙、氯、钴、铜、叶酸、铁、 K_2HPO_4 、 KNO_3 、镁、锰、钼、 Na_2HPO_4 、 $NaNO_3$ 、 NH_4Cl 、 NH_4NO_3 、镍、烟酸、对氨基苯甲酸、生物素、硫辛酸 (lipoic acid)、巯基乙磺酸、烟酸、磷、钾、盐酸吡哆醇、核黄素、硒、钠、硫胺素、硫辛酸 (thioctic acid)、钨、维生素 B6、维生素 B2、维生素 B1、维生素 B12、维生素 K、酵母提取物、锌和这些养分中的一种或多种的混合物。

[0113] 在一些实施方案中,至少一种酶也可被加入到微生物消化器中。该酶可被用于,例如增强含碳材料的转化。例如,酶可被用于帮助特定的转化反应,优选地在生物转化过程中的限速反应。在一些示例性的实施方案中,酶可用于进一步增加生物转化过程的收率、速率和 / 或选择性,或者增加抑制对生物转化过程的收率、速率和 / 或选择性有抑制作用的至少一种物种的生长的物质。

[0114] 适合于本发明的酶包括乙酰木聚糖酯酶、醇氧化酶、脲基甲酸水解酶、 α -淀粉酶、 α -甘露糖苷酶、 α -L-阿拉伯呋喃糖苷酶、 α -L-鼠李糖苷酶、氨单加氧酶、淀粉酶、淀粉- α -1,6-葡萄糖苷酶、芳基酯酶、细菌 α -L-鼠李糖苷酶、细菌支链淀粉酶 (Bacterial pullanases)、 β -半乳糖苷酶、 β -葡萄糖苷酶、羧化酶、羧酸酯酶、羧基粘糠酸脱羧酶、过氧化氢酶、儿茶酚双加氧酶、纤维素酶、壳二糖酶 / β -氨基己糖苷酶、辅脱氢酶、CoA 连接酶、脱羧酶 (Dexarboxylases)、二烯醇内酯水解酶、双加氧酶、歧化酶、多巴 4,5-双加氧酶、酯酶、家族 4 糖基水解酶、葡聚糖酶、葡萄糖右旋糖酐酶、葡萄糖苷酶、谷胱甘肽巯基转移酶、糖基水解酶、透明质酸酶、水合酶 / 脱羧酶、氢化酶、水解酶、异淀粉酶、漆酶、果聚糖蔗糖酶 / 转化酶、扁桃酸消旋酶、甘露糖基寡糖类葡糖苷酶、蜜二糖酶、甲烷微生物目蝶岭 S-甲基转移酶 (Methanomicrobialesopterin S-methyltransferases)、甲川四氢甲烷喋呤环水解酶 (Methenyl tetrahydro-methanopterin cyclohydrolases)、甲基-辅酶 M 还原酶、甲基粘康酸内酯甲基异构酶 (Methylmuconolactone methyl-isomerase)、单加氧酶、粘糠酸内酯 δ -异构酶、固氮酶、O-甲基转移酶、氧化酶、氧化还原酶、加氧酶、果胶酯酶、周质果胶裂解酶、过氧化物酶、酚羟化酶、酚氧化酶、酚酸脱羧酶、植烷酰辅酶 A 双加氧酶、多糖脱乙酰酶、支链淀粉酶、还原酶、四氢甲烷-喋呤 S-甲基转移酶 (Tetrahydromethan-opterin S-methyltransferase)、嗜热甲烷葡聚糖转移酶和色氨酸 2,3-双加氧酶。

[0115] 在一些实施方案中,在加热步骤中产生的二氧化碳、一氧化碳和氢气可被供料至微生物消化器,在该消化器中特定的微生物能够将这些气体转化为小分子有机酸、氢气、醇、甲烷、一氧化碳、二氧化碳和其组合。

[0116] 图 3 描述了根据本发明的一个实施方案的方法的图示被在。在预处理过程中含碳原料原材料与试剂、水和空气或富氧空气相混合。该试剂包括至少一种增溶剂、至少一种氧化剂和任选的催化剂。预处理过程也包括将混合物加热至合适的温度和合适的压力。

[0117] 来自加热步骤 (预处理) 的反应产物随后经历化学分离,在化学分离中矿物质、氧基化学物质和其它化学物质从反应产物中分离。反应产物的剩余部分被引入微生物消化器用于生物转化以产生生物气。

[0118] 预处理步骤有两个重要的目的:增强微生物消化器中的生物可降解性以及将含碳

材料转化为矿物质和希望的化学物质。在一些实施方案中,为了更好地实现两个目的到满意,将加热步骤作为多个连续步骤来进行可能是合适的。例如,如果第一次加热具有为更高的生物可降解性优化的条件,那么含碳原料的完全氧化裂化溶解可能就不会实现。本发明因此包括在不同的条件下进行两个或更多个连续加热步骤的方法。

[0119] 在一些实施方案中,可以使用前一步骤的反应产物作为下一个步骤的供料,在不同的条件下进行两个或更多个连续加热步骤。每一个子步骤的反应条件被调整为利于不同的反应、反应速率、转化程度等。来自一个子步骤的反应产物或者其一种或多种组分可被供料至下一个子步骤。例如,一个子步骤可以具有针对有价值的氧基化学物质的生产选择的反应条件,而另一个子步骤可以具有针对增强反应产物的生物可降解性选择的反应条件。

[0120] 可选地,反应产物可以在将其供料至下一个步骤之前以某种方式被改变,例如,通过化学或物理的方式分离反应产物的一种或多种组分。而且,反应产物或其一种或多种组分也可以被再循环至最初的加热步骤。通过加热步骤的至少一个附加途径可被用于增强或完成含碳原料中的含碳材料的转化和溶解。待再循环的产物的组分的实例是能够由机械方式分离的部分被转化的固体。过滤、沉降、离心、水力旋流和其它技术可用于分离来自溶解的含碳材料的未转化或部分转化的较大颗粒的产物材料。由于经过再循环步骤实现了较长的结合停留时间,因此这些较大的、通常部分被氧化(被反应的)的材料可随后通过再循环被进一步反应为较小的材料。

[0121] 参考图 1-2,在一些实施方案中,本发明的方法可被配置为将反应产物或其组分从加热、微生物消化和/或化学或物理分离步骤再循环至加热或传输步骤(communitation step)。可选地,后一通过加热步骤的反应条件可以与第一次通过加热步骤的反应条件不同。

[0122] 参考图 4,本发明的方法可被配置为将来自含有金属离子和未转化的含碳材料的微生物消化器的材料再循环至步骤(2)以增强氧化反应和重整的效率。

[0123] 与本发明相比,现有技术的方法通常基本上采用更苛刻的反应条件。该苛刻性可以是以更高的温度、更高的压力或更高浓度的溶剂或氧化剂如纯 O₂或其它昂贵的氧化剂的形式。例如,在综述的现有技术中,溶剂的浓度是原料重量的 0.12 至 10 倍。本发明可用于降低整体加工成本,并可使来自煤和类似的含碳原料的化学物质商业化,这在以前没有被实现。此外,本发明的方法中,可控制转化或氧化的程度以产生不同类型和量的部分转化或氧化产物。进一步地,可调整本发明的工艺条件以消除除灰分流(ash stream)中浓缩无机物之外转化的煤固体,而不会显著损失 CO₂。

[0124] 进一步地,本发明涉及用于处理黑液以产生大量不同类型的小分子有机化合物(small organic compounds)的方法。该处理包括用氧化剂处理黑液,以产生一种或多种包括约 2 至约 20 个碳原子的有机化合物的步骤。

[0125] 本文使用的术语“黑液”具有在纸浆和造纸工业中的通常含义。术语“黑液”还指在苏打或硫酸盐的碱性溶液中蒸煮木质纸浆如牛皮纸,通过从木材中去除木质素、半纤维素、妥尔油(tall oil)和其它提取物以释放纤维素纤维的造纸工艺中产生的液体。

[0126] 图 9 表示显示许多纸浆厂在生产黑液、处理黑液并从黑液中回收能量中实践的现有技术方法的流程图。本发明在从制浆过程中回收黑液后并在通过燃烧回收能量的传统步骤之前作用于黑液。

[0127] 图 10 例示了通过本发明的方法处理黑液的一个实施方案。将黑液和氧化剂连同任选的附加试剂一起供料于反应器,并在压力下加热。反应器中的反应生成反应混合物,然后该反应混合物可通过化学、物理或微生物方法处理和 / 或分离,以产生有机化合物。这些有机化合物包括含有约 2 至约 20 个碳原子的有机化合物。

[0128] 在可选的实施方案中,在处理前将黑液分离或分馏成不同的组分。图 11 例示了一种可能的实施方案。将黑液通过化学、物理或微生物方法分离,回收选择的有机聚合物作为有经济价值的商品,黑液的剩余部分是黑液组分反应器原料 (black liquor component reactor feedstock)。将黑液组分反应器原料连同氧化剂和任选的附加试剂一起供料至反应器中,并在压力下加热。反应器中的反应生成反应混合物,然后该反应混合物可通过化学、物理或微生物方法处理和 / 或分离产生有机化合物。这些有机化合物包括含有约 2 至约 20 个碳原子的有机化合物。

[0129] 图 11 例示的实施方案的优势是那些有经济价值的有机聚合物,其可被出售以获得比由反应器和随后的化学、物理或微生物分离产生的有机化合物更大的利润。

[0130] 在另一个可选的实施方案中,在处理前将黑液分离或分馏成不同的组分,如图 12 所例示。来自纸浆生产线的黑液 (“原黑液”) 通过化学、物理或微生物方法分离,得到黑液组分反应器原料和残渣。将黑液组分反应器原料连同氧化剂和任选的附加试剂一起供料至反应器中并在压力下加热。反应器中的反应生成反应混合物,然后该反应混合物可通过化学、物理或微生物方法处理和 / 或分离,产生有机化合物。这些有机化合物包括含约 2 至约 20 个碳原子的有机化合物。从原黑液分离的残渣进一步脱水,并在回收炉中燃烧产生能量。

[0131] 图 12 例示的实施方案的优势是在供料至反应器之前黑液的分离形成纸浆生产线,从而清理黑液以除去降低该方法的收率、效率、或利润率的组分,得到包含约 2 至约 20 个碳原子的有机化合物。然后这些不需要的组分仍然可用作燃料。

[0132] 在又一个可选的实施方案中,在处理前将黑液分离或分馏成不同的组分,如图 13 所例示。将黑液通过化学、物理或微生物方法分离得到选择的有机聚合物、黑液组分反应器原料和残渣。将黑液组分反应器原料连同氧化剂和任选的附加试剂一起供料至反应器中,并在压力下加热。反应器中的反应生成反应混合物,然后该反应混合物可通过化学、物理或微生物方法处理和 / 或分离,产生有机化合物。这些有机化合物包括含有约 2 至约 20 个碳原子的有机化合物。从原黑液分离的残渣进一步脱水,并在回收炉中燃烧产生能量。

[0133] 图 13 例示的实施方案的优势是原料黑液分离为三个流 (即,有机聚合物、黑液组分反应器原料和残渣),通过平衡三个流的含量可优化方法至实现最高的投资回报。

[0134] 可调整黑液组分反应器原料的组成以获得质量更好的反应器原料。这样的质量更好的反应器原料可提高特别是有商业价值的有机化合物的收率,或者其可产生比纸浆生产线的黑液反应更快、更容易或更廉价的组合物;或者更容易进行化学、物理或微生物分离。

[0135] 该黑液组分反应器原料包含水和有机固体的混合物。可选地,该黑液组分反应器原料还可包含无机固体。该黑液组分反应器原料具有不同于来自纸浆生产线的黑液的组成。具体地,其低于从黑液分离得到的任何内容物,例如一些有机聚合物 (在图 11 例示的实施方案的情况下),用于进一步蒸发和回收能量的残渣 (在图 12 例示的实施方案的情况下),或两者 (图 13 例示的实施方案的情况下)。

[0136] 这种从原料黑液分离组分可能降低一些组分的浓度,并因此提高其它组分的相对

浓度。例如,除去脂肪酸盐 (soaps) 和 / 或妥尔油会增加木质素的浓度。在一个实施方案下,相对于总有机物增加至至少 55wt%,木质素的浓度从约 35wt%增加至 45wt%。在另一个实施方案下,木质素浓度增加到至少 65wt%。在另一个实施方案下,木质素浓度增加到至少 75wt%。

[0137] 术语“木质素”是指无定形结构的苯丙烷聚合物,包含约 17 至约 30wt% 的木材 (wood)。木质素可与全纤维素相关,全纤维素可以构成通过在高温下进行化学反应分离的木质材料的剩余部分。通常,尽管不希望受到理论的束缚,但认为木质素用作全纤维素纤维的塑料粘合剂。

[0138] 术语“纤维素”的定义包括天然糖类高分子例如多糖,包括通过氧键连接以形成基本上是线性的长分子链的葡萄糖酐单位。聚合度可以是约 1,000 个单位 (对于木质纸浆) 至约 3,500 个单位 (对于具有约 160,000- 约 560,000 分子量的棉纤维)。

[0139] 术语“半纤维素”是指具有 150 或更少聚合度的纤维素。

[0140] 术语“全纤维素”是指木材的水不溶性的碳水化合物部分。

[0141] 术语“妥尔油”是指来自将木材如松树消化或制浆得到的碱液进行酸处理获得的松香酸、脂肪酸和其它材料的混合物。此外,将来自制浆工艺的废黑液浓缩直至不同酸的钠盐如脂肪酸可被分离和然后撇去。这些盐可通过硫酸酸化提供额外的妥尔油。该组成可以广泛变化,但可以,例如,平均为约 35 至约 40wt% 的松香酸和约 50 至约 60wt% 的脂肪酸。

[0142] 本发明提供一种将至少部分的黑液原料转化为转化产物和可生物降解的底物的方法。本发明可以同时或连续氧化、解聚、重整和 / 或溶解黑液原料中的低值高分子量材料为较低分子量的烃和氧合有机化合物,以及其它的低分子量化合物。

[0143] 短语“氧合有机化合物”是指包含至少一个氧原子的有机化合物。氧合有机化合物的实例包括氧合烃 (oxygenated hydrocarbons), 以及含有其它杂原子的氧合化合物。

[0144] 术语“杂原子”是指除了氢或碳以外的任何原子。杂原子的实例包括氧、氮、磷、硫、氟和氯。

[0145] 氧合烃的实例包括醇、醛、羧酸、羧酸盐、酯、醚、酸酐,等。氧合化合物可以是单官能的、双官能的、三官能的或多官能的。氧合烃的定义也包括具有多于一个官能团的化合物,例如多元醇、二羧酸、三元酸、聚酯、聚醚、醛酸等。氧合烃的定义也包括其中存在多于一个官能团的化合物,其中所述官能团是不同的。

[0146] 羧酸的实例包括式 $R-COOH$ 的化合物,其中 R 是烷基。具体的实例包括蚁酸 (formic acid) 或甲酸 (methanoic acid)、醋酸 (acetic acid) 或乙酸 (ethanoic acid)、丙酸 (propionic acid)、酪酸 (butyric acid)、丁酸 (butanoic acid)、缬草酸 (valeric acid)、戊酸 (pentanoic acid)、羊油酸 (caproic acid)、己酸 (hexanoic acid)、葡萄花酸 (enantic acid)、庚酸 (heptanoic acid)、羊脂酸 (caprylic acid)、辛酸 (octanoic acid)、天竺葵酸 (pelargonic acid)、壬酸 (nonanoic acid)、发酸 (capric acid)、癸酸 (decanoic acid)、十一酸 (undecylic acid)、十一烷酸 (undecanoic acid)、月桂酸 (lauric acid)、十二烷酸、十三酸 (tridecylic acid)、十三烷酸 (tridecanoic acid)、肉豆蔻酸 (myristic acid)、十四烷酸 (tetradecanoic acid)、十五烷酸 (pentadecanoic acid)、棕榈酸 (palmitic acid)、十六烷酸 (hexadecanoic acid)、十七酸 (margaric acid)、十七烷酸 (heptadecanoic acid)、硬脂酸 (stearic acid)、十八烷酸 (octadecanoic

acid)、花生酸 (arachidic acid) 和二十烷酸 (icosanoic acid)。

[0147] 本发明的二羧酸是包含两个羧酸基团的有机化合物。这样的二羧酸可以包括其它杂原子,如氧、氮或硫。二羧酸可以是脂肪族或芳香族的。除了两个 -COOH 基团以外,二羧酸可以是饱和的或不饱和的。该二羧酸可以由式 HOOC-R-COOH 表示,其中 R 是双官能的有机基团,如亚烷基 (alkylene)、亚烯基 (alkenylene)、亚炔基 (alkynylene)、亚芳基,和由一个或多个杂原子修饰的前述中的任一个。

[0148] 二羧酸的实例包括如亚烷基二羧酸 (alkylene dicarboxylic acids) 的化合物,具有通式 $\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_n\text{-COOH}$,其中 n 是 0-12;其单不饱和形式;其二不饱和形式;其三不饱和的形式;及其多不饱和形式。

[0149] 二羧酸的实例包括:草酸或乙二酸,丙二酸 (malonic acid) 或丙二酸 (propanedioic acid),琥珀酸或丁二酸,戊二酸 (glutaric acid) 或戊二酸 (pentanedioic acid),己二酸 (adipic acid) 或己二酸 (hexanedioic acid),庚二酸 (pimelic acid) 或庚二酸 (heptanedioic acid),辛二酸 (suberic acid) 或辛二酸 (octanedioic acid),壬二酸 (azelaic acid) 或壬二酸 (nonanedioic acid),癸二酸 (sebacic acid) 或癸二酸 (decanedioic acid),十一烷酸 (undecanedioic acid),和十二烷二酸 (dodecanedioic acid)。

[0150] 芳香族二羧酸的实例包括:邻苯二甲酸、苯-1,2-二羧酸 (benzene-1,2-dicarboxylic acid)、邻苯二甲酸、间苯二甲酸 (isophthalic acid)、苯-1,3-二羧酸 (benzene-1,3-dicarboxylic acid)、间苯二甲酸 (m-phthalic acid)、对苯二甲酸 (terephthalic acid)、苯-1,4-二羧酸 (benzene-1,4-dicarboxylic acid) 和对苯二甲酸 (p-phthalic acid)。

[0151] 单不饱和酸的实例包括:马来酸、(Z)-丁烯二酸、富马酸、(E)-丁烯二酸、戊烯二酸、戊-2-烯二酸 (pent-2-enedioic acid)、愈伤酸 (traumatic acid) 和十二碳-2-烯二酸 (dodec-2-enedioic acid)。

[0152] 二不饱和酸的实例包括己二烯二酸的三个异构形式和 (2E,4E)-六-2,4-二烯二酸 ((2E,4E)-hexa-2,4-dienedioic acid)。

[0153] 本发明的一个示例性反应生成了含有各种小的有机分子的反应混合物,小的有机分子包括琥珀酸 (2.49%)、苹果酸 (0.59%)、富马酸 (0.36%)、戊二酸 (0.19%)、丙烷 1,2,3-三羧酸 (propane 1,2,3-tricarboxylic acid) (0.15%) 和庚酸 (0.10%)。参见图 3,图 3 是本发明的该示例性反应的酸馏分的 GCMS 谱。

[0154] 反应产物中小的有机化合物的身份 (identity) 和量取决于处理参数,如反应条件,包括压力和反应温度;所用的氧化剂的类型;和氧化剂与黑液的重量的比。在本发明的一个实施方案中,黑液的处理主要产生醇和醚。在本发明的另一个实施方案中,其涉及进一步氧化,反应产物包括相对更大量的醛。通过进一步增加氧化程度,反应产物可以包括相对更大量的羧酸和酯。

[0155] 醇、醚、醛、酯和羧酸可以是单官能的或多官能的。例如,通过本发明的方法进行黑液处理,可以产生单羧酸脂肪酸、二羧酸脂肪酸和三羧酸脂肪酸。

[0156] 在一个实施方案中,黑液在存在至少一种氧化剂的反应容器中加热。该处理步骤可以包括通过任何适当的方法提高混合物的温度至所需温度和/或使混合物经受饱和蒸

汽压或高于饱和蒸汽压的压力。在处理步骤中可能发生多重反应,包括氧化、解聚、重整和溶解。在重整过程中,烃的分子结构被重新排列。不被理论所束缚,相信本发明的处理步骤可以氧化裂解木材聚合物,提供小的有机化合物。

[0157] 氧化剂可以选自空气、富氧空气、臭氧、硫酸、高锰酸盐、二氧化碳、一氧化二氮、硝酸、铬酸盐、高氯酸盐、过硫酸盐、超氧化物 (superoxides)、氯酸盐、过氧化物 (peroxides)、次氯酸盐、芬顿试剂 (Fenton's reagent) 和硝酸盐,其中阳离子可以包括金属阳离子、氢离子和 / 或铵离子。

[0158] 氧化剂可以通过其强度进行排名。参见 Holleman 等,“无机化学”,学术出版社,2001年,第208页 (Holleman et al. “Inorganic Chemistry,” Academic Press, 2001, page 208)。本领域技术人员将理解,为了防止含碳材料过氧化,可以根据所用氧化剂的强度调节处理步骤中的条件。例如,当使用强氧化剂时,可降低处理步骤的温度、压力和持续时间中的一个或多个,防止过氧化和 / 或确保不超过所需的转化程度。另一方面,当使用弱氧化剂时,可提高处理步骤中的温度、压力和持续时间中的一个或多个以确保实现所需的氧化和 / 或转化程度。当氧化剂为气态时,用于处理步骤的反应容器中的压力对确保所需的氧化和 / 或转化程度是重要的。

[0159] 在一些实施方案中,使用氧作为氧化剂。在一个实施方案中,氧随着空气被递送至反应容器中。在一些其它实施方案中,根据含碳原料对氧化的敏感性,可以使用富氧空气。适当的富集百分比可以提供略高于大气的氧气浓度至浓度基本上相当于纯氧的氧气浓度。

[0160] 制浆过程所产生的黑液流通常腐蚀性非常强。这样的腐蚀性环境通常足以使木材聚合物氧化裂解产生一种或多种含有约2至约20个碳原子的有机化合物。然而,在一些情况下,黑液流可具有较低的pH,不容易使木材聚合物进行可接受的氧化裂解以产生一种或多种含有约2至约20个碳原子的有机化合物。在这样的情况下,可以将无机碱加到黑液中。可以使用的示例性碱包括第I族(碱金属)和第II族(碱土金属)的氧化物、氢氧化物、碳酸盐、硼酸盐和卤化物 (halogenates)。特别地,优选钠、钾、钙和镁化合物。合适的碱的实例包括氢氧化钠和氢氧化钾。

[0161] 天然存在的矿物质对辅助氧化也可以是有帮助的。这样的矿物质的实例包括:苏打石、天然碱、水碱 (thermonatrite)、苏打石 (gaylussite)、水菱镁矿、多水菱镁矿 (lansfordite)、六水方解石 (ikaite)、水滑石 (hydrocalcite)、白云石、碳酸钙镁石、霏石、泡碱 (natrite)、菱镁矿、方解石、高岭石 (kalcinite) 和格碳纳石 (gregoryite)。

[0162] 无机碱 (mineral bases) 通常为不超过提供给处理步骤的混合物的 15wt%, 优选包含低于提供给处理步骤的混合物的 10wt% 及最优选为或低于提供给处理步骤的混合物的 6wt%。在一些实施方案中,碱包含供料至处理步骤的至少 1wt% 或至少 3wt% 或至少 5wt% 的混合物。

[0163] 在可选的实施方案中,根据所寻求的目标的小的有机分子,不使用碱,而是可以使用无机酸 (mineral acid) 以便为进行反应提供更多的酸性条件。适当的无机酸的实例包括磷酸、硝酸、硼酸、盐酸和硫酸。

[0164] 在一些实施方案中,可以任选地向混合物中加入至少一种催化剂。该催化剂可以通过,例如,引起或增强过氧化物和超氧化物的形成而催化氧化反应,相对于没有这样的催化剂的黑液的氧化,其可以提高氧插入含碳材料的速率。

[0165] 催化剂可以选自水不溶性金属、过渡金属和贵金属。这些金属的实例包括镍、钴、铂、钯、铼、铜、钒和钨。催化剂可以是未负载或被负载至惰性或活性基质材料上,所述基质材料如粘土、矾土、硅石、硅铝 (silica alumina)、沸石、活性炭、硅藻土、二氧化钛、氧化锆、氧化钼、陶瓷,等。这样的催化剂可以增强氧插入和高分子量含碳化合物的重整的速率,以及能够提高相对氧化程度。该催化剂的实例包括金属氧化物、混合金属氧化物、氢氧化物,和二氧化铈、镧、混合稀土元素、水镁石、水滑石、铁、粘土、铜、锡和钒的碳酸盐。

[0166] 在其中进行处理步骤的反应容器不限于任何特定的反应容器设计,但可以是任何可密封的反应容器,该反应容器能耐受本发明所需的温度和压力。在一些实施方案中,将混合物供料至已被预热至所需温度的反应容器。然后,将空气或富氧空气缓慢加入反应容器中,直到达到所需压力。可以在空气或富氧空气填充过程中,以及在处理步骤自身过程中,监测反应容器中的温度和压力

[0167] 根据本发明的黑液的处理,在足以氧化黑液组分产生一种或多种含有约 2 至约 20 个碳原子的有机化合物的温度下发生。发现该温度为高达约 300°C,或约 150°C 至约 250°C。在另一个实施方案中,黑液的处理在约 150°C 至约 220°C 的温度下发生。在又一个实施方案中,黑液的处理在低于约 150°C 的温度下发生。

[0168] 根据本发明的黑液的处理,在足以氧化黑液组分产生一种或多种含有约 2 至约 20 个碳原子的有机化合物的压力下发生。发现该压力是低于约 1230psig 或约 322psig。在另一个实施方案中,发现该压力是低于约 54psig。在某些实施方案中,该压力是大气压至约 1230psig,或约 322psig 或约 54psig。

[0169] 处理步骤的持续时间可以例如通过混合物和所需产物诱导的氧化应力来确定。一般情况下,氧化应力越高,需要的处理步骤的持续时间越短。此外,如果所需产物是通过含碳材料更完全的氧化,例如一系列连续反应步骤生成的,则处理步骤可能需要较长的持续时间。

[0170] 根据所需的转化程度和 / 或氧化程度、所需分子量的减少、原料的反应性、所用氧化试剂的种类和 / 或量、是否使用催化剂、工艺经济性、产生的二氧化碳、一氧化碳和氢的量和其它限制条件,反应时间能从几秒到几小时变化。示例性的反应时间是约 0.5 至约 4 小时,或约 1 至约 3 小时,或约 2 小时。

[0171] 在一些实施方案中,包括温度、压力和反应时间的反应条件也可以取决于特定黑液原料的分子和元素特性。不同种类的木材可能会导致黑液的不同组成。可能需要考虑制浆过程中使用的黑液的特性是,芳香度、氢和碳的比率、氧和碳的比率、氮和碳的比率、硫和碳的比率和矿物质或灰的含量以及其它因素。

[0172] 由处理步骤产生的小的有机化合物可从反应混合物中分离并提取。可以使用的合适的化学和物理分离技术包括本领域技术人员已知的任何一种,包括分馏、液 / 液萃取、吸附、离子交换、膜过滤和混合系统。在本发明的一个实施方案中,可以采用与用于分离妥尔油相似的方法实现分离 (皂化和盐析法)。

[0173] 在完成处理步骤后通过物理或化学分离回收反应产物的可选方法,包括使反应产物经历微生物消化器。可以将反应产物引入微生物消化器,其中反应产物可以经历生物转化过程。在生物转化过程中,一些或全部的反应产物被存在于微生物消化器中的一种或多种微生物消化。在一个实施方案中,生物转化过程可能产生生物气例如甲烷、氢气、一氧化

碳和其它气体以及它们的混合物,生物气可被用作燃料或可以转化为电力。

[0174] 可以优化微生物消化器中的条件以实现反应产物的高度生物降解,包括控制生物转化的程度和速率之一或两者。从处理步骤得到的反应产物可能影响生物转化过程中的生物转化的程度和速率之一或两者。因此,本发明的一个方面,在生成反应产物的基础上选择处理步骤的条件,反应产物可能包括更大量的可生物降解材料,和/或当经受随后的生物转化步骤时,可能表现出增强的生物降解速率或增强的生物降解倾向。

[0175] 在从由处理黑液产生的反应产物中分离选择的有机化合物时得到残渣。然后残渣可以如目前的纸浆研磨进行常规处理,如将其在能量回收炉中燃烧。

实施例

[0176] 以下实施例说明但不限制本发明公开的方法。在该领域中通常遇到的且对本领域技术人员来说是显而易见的各种条件和参数的其它合适的修改和调整落入本发明公开的范围之内。

[0177] 实施例 1

[0178] 将煤或其它含碳原料湿磨以提供具有约 20 μm 的中值粒度的含水浆液。然后将浆液供料到连续搅拌釜式反应器 (CSTR),以分批或连续方式操作。向含水浆液中加入碱,如 NaOH。以分批方式通过含有压缩空气或富氧空气的顶部空间的增压或者以连续方式通过空气的连续流动,将 O_2 引入 CSTR 中。调节固体含量、碱浓度、温度、压力和搅拌速率以实现含碳原料的不同程度的氧化解聚。

[0179] 实施例 2

[0180] 在本实施例中,将煤用三种不同的方法处理:第 I 代、第 II 代和第 III 代。由于煤中含碳材料的氧化,本发明的方法能够提高煤的氧/碳 (O/C) 比。预处理不同代数之后,氧化程度相对于其它常见的含碳材料不同(图 5)。对于该实施例,除了这里提到的条件以外,第 I 代、第 II 代和第 III 代预处理与实施例 1 相同。第 I 代和第 II 代的工作温度是 230 $^{\circ}\text{C}$,而将第 III 代加热至 155 $^{\circ}\text{C}$ 。反应器中所有三个实施方案使用的混合物具有 20wt% 的煤含量,且基于煤的量,NaOH 的量为 6wt% 的。用于第 I 代、第 II 代和第 III 代的反应器的顶部空间中的压力分别为大气压、400psig 或 800psig。含碳材料的氧化的保持时间为 0.5 小时。

[0181] 从实验前后的顶部空间气体分析计算氧合程度,用 O/C 摩尔比表示,得到煤中 O_2 的存留率。与处理前的煤相比,通过处理后的浆液的元素分析 (C、H、O) 也验证了 O_2 的存留率。以相同的方式计算曲线上所示的碳损失。从报道文献获得煤和木材的分子式以及不同原料的 O/C 比。

[0182] 处理后的煤和其它含碳原料的 O/C 比示于图 5 中。第 I 代处理没有显著改变煤的 O/C 比,处理仅导致 0.6% 的碳损失。第 II 代处理使煤的 O/C 比增加了 58%,碳损失 7.3%。第 II 代处理后的煤的最终 O/C 比仍是 58%,低于普通木材。第 III 代处理使煤的 O/C 比增加了 87%,碳损失 7.5%。第 III 代处理后的煤的最终 O/C 比为约 51%,低于普通木材。

[0183] 为了提供给经处理的煤更高的 O/C 比,预期通过增加顶部空间中的压力或延长接触时间可以实现更程度的氧合。这将使经处理的煤的 O/C 比达到可生物降解木材的 O/C 比。根据本实施例,似乎本发明的方法能够氧合煤,使其更加可生物降解。

[0184] 实施例 3

[0185] 在另一个实施例中,研究了在有或没有催化剂的情况下,反应器的顶部空间中氧气保留量和初始氧含量之间的相关性。该过程类似于实施例 1,反应器中反应温度为 145°C 和固体含量为 10%。顶部空间压力在 100 至 1300psig 之间变化,以实现不同的起始 O₂/煤比(起始氧)。通过气相色谱仪(GC)的顶部空间分析再次计算 O₂存留率,并通过经处理的浆料的元素分析(C、H、O)验证 O₂存留率。

[0186] 煤中氧存留的效率依赖于可用于顶部空间中的氧化的氧气的量(图 6)。当将金属氧化物催化剂如氧化铜加入反应混合物中时,该存留效率显著增加。这里使用 5%的 CuO(wt/wt 煤),导致较高的 O₂存留效率,从而提高煤的氧化效率。

[0187] 实施例 4

[0188] 在本实施例中,为了使煤更完全的转化成可溶性碳,将含碳原料通过 CSTR 两次。第一次通过与实施例 3 相同。对于第二次通过,将来自第一次通过的残留固体经受相同的条件,但使用一半量的 NaOH。通过测量经处理的浆液中的溶解有机碳(DOC)和顶部空间中的 CO₂(无机碳或 IC)的浓度,计算碳转化率。块状固体(cake solids)表示实验后的残留固体,并通过离心和随后的室温干燥测量。

[0189] 图 7 表示第一次通过和第二次通过的每一次通过之后的碳转化率。两次通过后的残留固体为约 11.1%,非常接近该煤的灰分含量。煤的约 66.4%的碳转化为 DOC,而以 CO₂形式的损失只有 13.9%。余下的 11.1%的煤固体主要由无机物组成,且该煤的灰分含量约为 9%。本实施例表明,经过两次通过 CSTR,该煤中基本上所有的有机碳都被溶解。

[0190] 实施例 5

[0191] 在本实施例中,CSTR 的反应产物被引入微生物消化器中,并评价含碳材料的生物利用度。使用如实施例 1 所述的步骤处理煤,除了一种处理是顶部空间中使用 600psig 的空气和 120°C(MM042512-R4)的温度,而另一种处理在 232°C 下进行且顶部空间中只使用大气空气(MM051812-R4)。

[0192] 将经处理的煤放入微生物消化器中。向消化器中也加入微生物培养物。微生物培养物从废水处理设施得到。微生物消化器中微生物培养物的增长表示 CSTR 处理后煤的生物利用度。以 0、3 和 7 天的时间间隔测量消化器中的微生物生长。接种时使用 MPN 技术(MPN technique at inoculation)测量细胞生长。实验进行两个重复。

[0193] 这些实验证明,处理 MM051812-R4 没有将显著比例的煤转化为生物可消化的化合物,因为与 0 天的起始点相比较,3 天或 7 天之后微生物细胞显著增长。另一方面,处理 MM042512-R4 将显著比例的煤转化为生物可消化的化合物,由与 0 天的起始点相比微生物培养物在 7 天时间内的生长所证实。虽然氧化处理(MM042512-R4)在较低的温度下进行,但得到的产物可导致显著较高的细胞增长,这表明微生物发酵过程的反应产物的更高的生物利用度。

[0194] 然而,应理解即使前面的描述连同本发明的结构和功能的细节中已经陈述了本发明的许多特征和优点,但公开的内容仅仅是说明性的,在本发明的原理内乃至所附的权利要求表达的术语的广义含义指示的全文内,可以进行细节,特别是部件的形状、尺寸和布置上的改变。

[0195] 实施例 6

[0196] 将 745g 的煤置于固定床中 (3"直径柱), 并将 100g 水置于蒸汽发生器中。蒸汽在 230°C 下产生, 在 300psi 和 13L/min 的流速下提供空气, 以在煤柱中产生蒸汽空气混合物。此测试持续两个小时, 期间监测固定床的温度 (在壁处) 和离开固定床的气体组成。此外, 来自固定床的蒸汽产物在 5°C 冷凝, 并通过 HPLC 和 GC-MS 分析。羧酸形成后进行 pH 和 FTIR 分析, 显示基于最小 pH 和 FTIR 中羧酸峰值的最大强度在 200-220°C 最大 (图 17)。

[0197] 为了测量产生的挥发性脂肪酸 (VFAs) 的浓度, 冷凝物 3 和 4 用 HPLC 分析, 如表 1 所示。

[0198] 表 1 VFA 浓度 (以 mM 计)

[0199]

样品	甲酸	乙酸	丙酸	丁酸
冷凝物 3	18.1	53.7	2.3	1.7
冷凝物 4	9.2	60.6	2.8	2.2
水相法	27.4	19.4	0.0	0.0

[0200] 表 1 中的数据显示, 当前方法可以将分布移动至显著较高浓度的乙酸, 然后可以从混合物中分离乙酸用于销售。进一步地, 这些 VFA 的总浓度比以前的水相法 (aqueous phase process) 多约两倍。来自该实验的废气含有 CO₂、N₂ 和 O₂。

[0201] 超过 220°C, 羧酸的收率下降, 并且除了水相和有机相外, 开始出现烃蜡质相 (hydrocarbon waxy phase)。图 18 显示了冷凝物 #6 的 3 相产物混合物的图像。

[0202] 蜡质相 (waxy phase) 通过己烷萃取并通过 GC-MS 分析, 得到如图 19 所示的色谱图。

[0203] 认为在较高的温度下可以发生气化, 如通过废气中除 CO₂、N₂ 和 O₂ 外还存在低浓度的 CO 和 H₂ 证实。然而, 同时似乎还发生了至少两种的其它反应, 即水煤气变换 (WGS) 和费托合成 (FT), 并可能由褐煤中存在的 Co 和 Fe 的无机氧化物催化。

[0204] 实施例 7

[0205] 本测试在 200°C 的相对恒定的温度下进行, 以保持在产生羧酸的部分氧化机制中。该测试的稳态时间为约 75min, 在此期间来自固定床的蒸汽产物在 5°C 下冷凝, 并通过 HPLC 和 GC-MS 分析。羧酸形成后进行 pH 和 FTIR 分析, 如图 20 所示。

[0206] 如通过 HPLC 分析的, 来自该实验的一般冷凝物的挥发性脂肪酸 (VFAs) 的浓度示于表 2 中。

[0207] 表 2 VFA 浓度 (以 nM 计)

[0208]

样品	甲酸	乙酸	丙酸	丁酸
冷凝物	20.5	8.2	1.2	0.0

[0209] 实施例 8

[0210] 本测试使用压碎并筛分至 -50 目大量的低阶煤在不同的反应器配置即连续流化床 (4"直径) 内进行。以 7.5g/min 的速率供料。流化床温度为 255°C, 且具有水的 2"的压

力 (a pressure of 2" of water)。空气以 27.4L/min 的速率供料且不含任何蒸汽。该流速满足流化速度以及氧化解聚所需的 O₂/煤的要求。在流化床中无论如何会由煤 (该煤的水分含量约为 40%) 的固有水分产生蒸汽。反应器下游的旋风分离器和过滤器捕获任何悬浮的细煤颗粒,产生的冷凝物不含固体。蒸汽产物在 5°C 冷凝,并通过 HPLC 和 GC 进行分析。与水法 (aqueous process) 相比,冷凝产物具有以下浓度的挥发性脂肪酸 (VFA) (表 3)。

[0211] 表 3 VFA 浓度 (以 nM 计)

[0212]

样品	甲酸	乙酸	丙酸	丁酸
冷凝物	0	162.7	5.1	1.8
水相法	27.4	19.4	0.0	0.0

[0213] 可以看出,乙酸实现了显著较高的浓度和选择性,这使乙酸成为一种具有低分离成本的有价值的产品混合物。

[0214] 实施例 9

[0215] 根据以上说明书的描述处理松木,产生反应产物。该反应产物的气相色谱示于图 14 中。通过处理步骤得到的反应产物与从 PRB 煤得到的反应产物的产物分布的比较示于图 15 中。

[0216] 然而,应理解,即使前面的描述连同本发明的结构和功能的细节已经陈述了本发明的许多特征和优点,但公开的内容仅仅是说明性的,在本发明的原理乃至所附权利要求表达的术语的广义含义指示的全文内,可以进行细节特别是部件的形状、尺寸和布置上的改变。

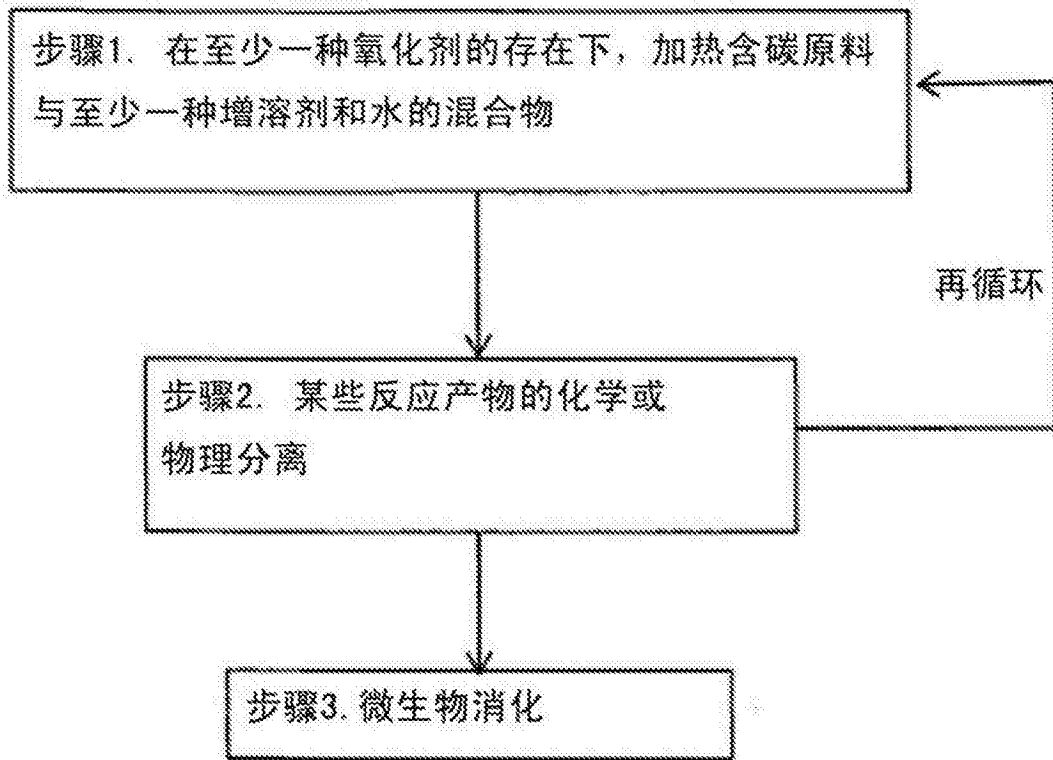


图 1

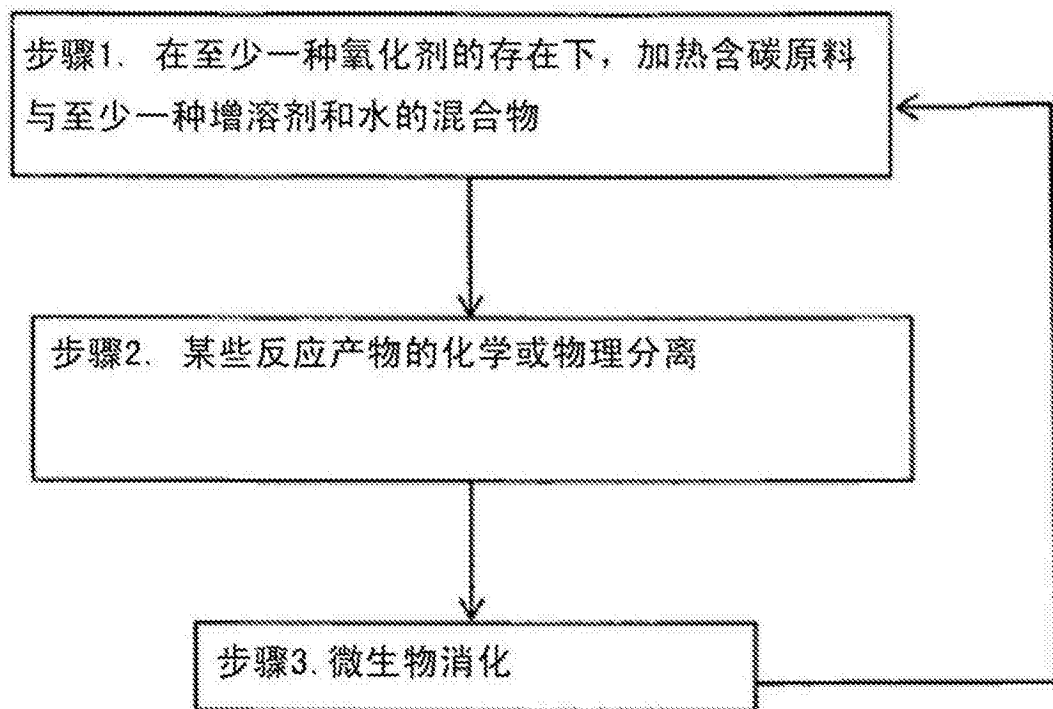


图 2

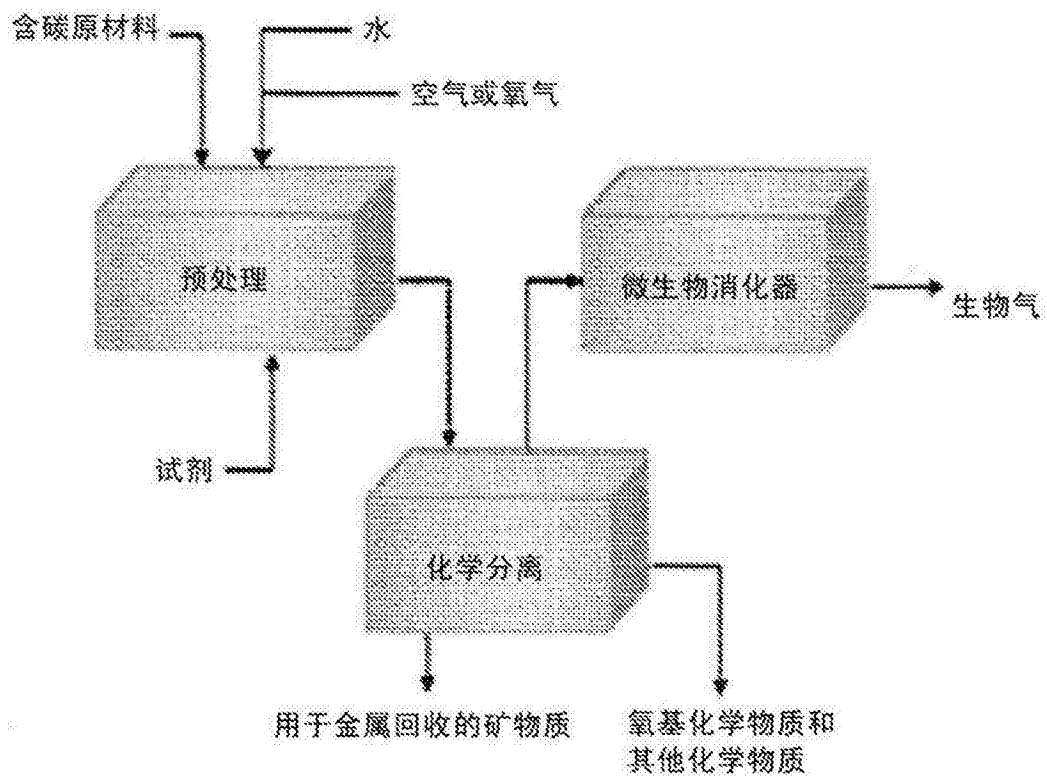


图 3

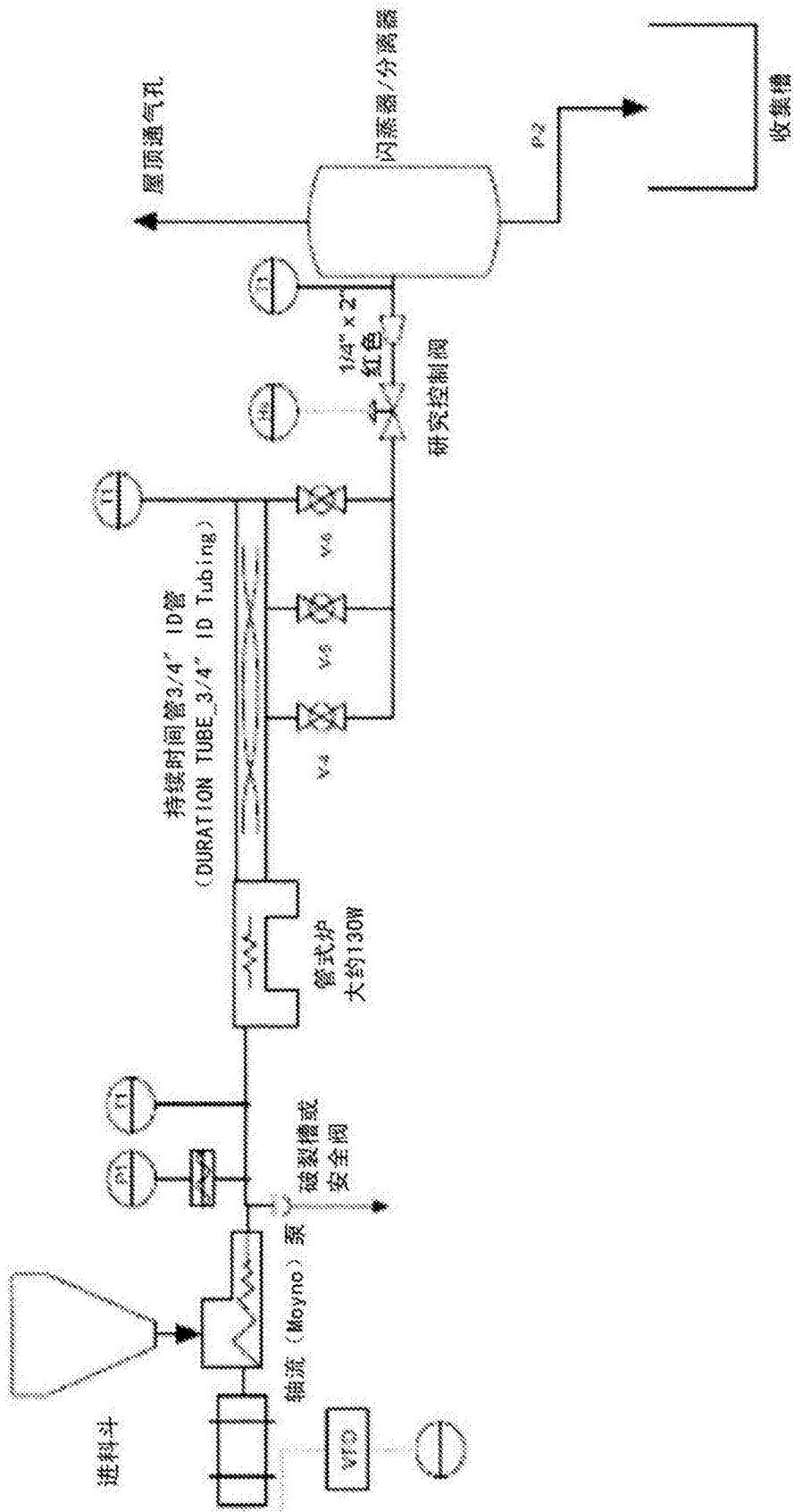


图 4

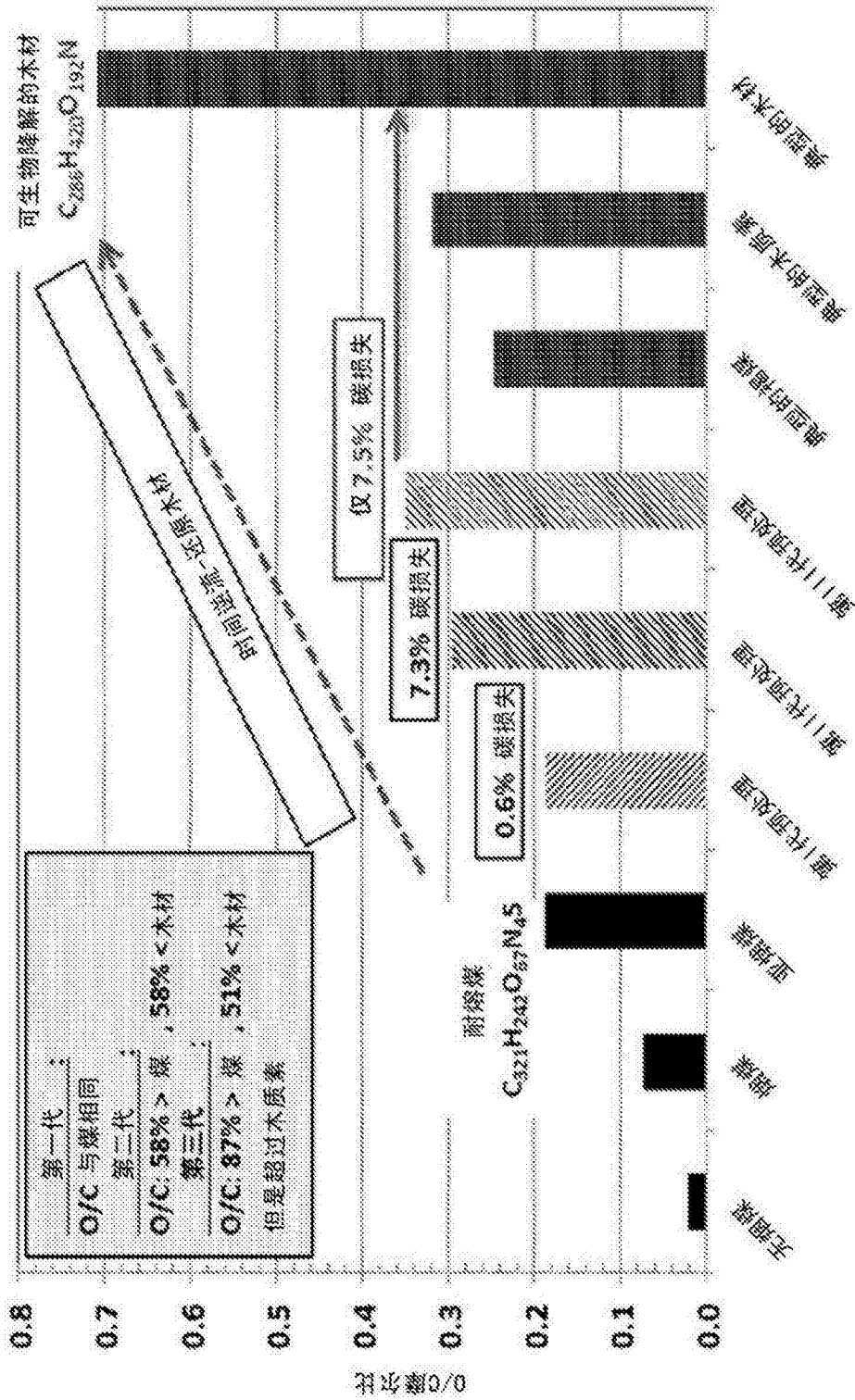


图 5

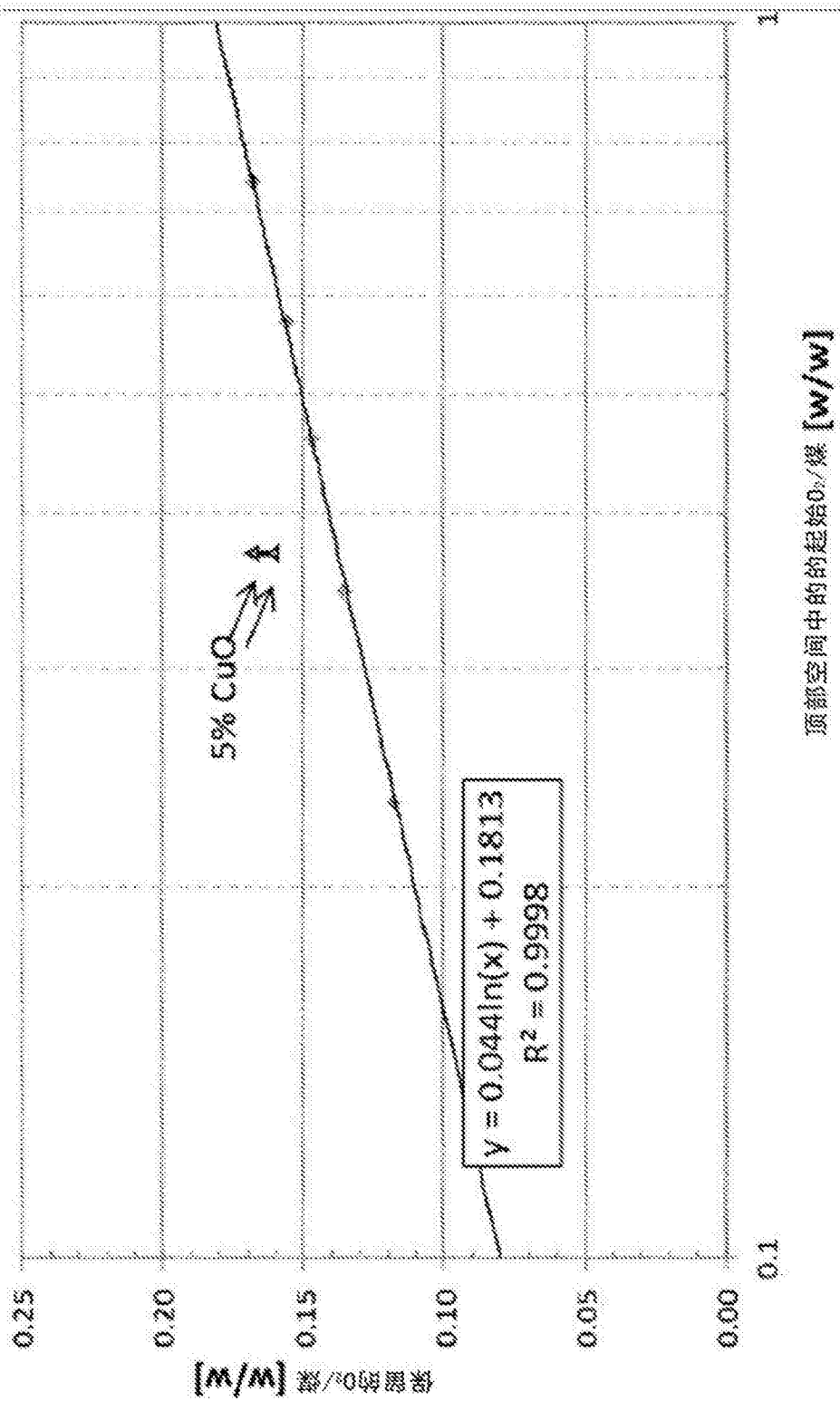


图 6

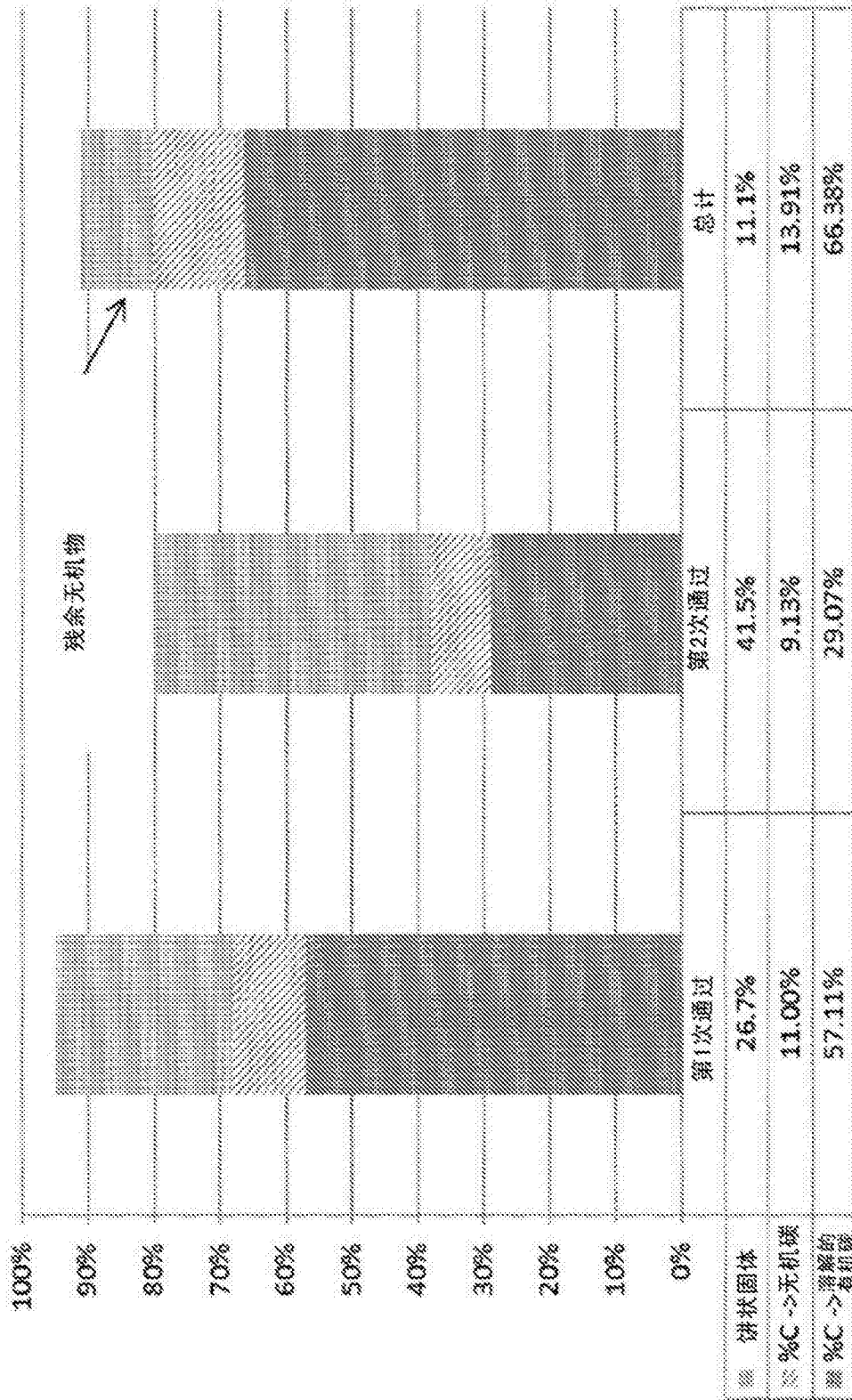


图 7

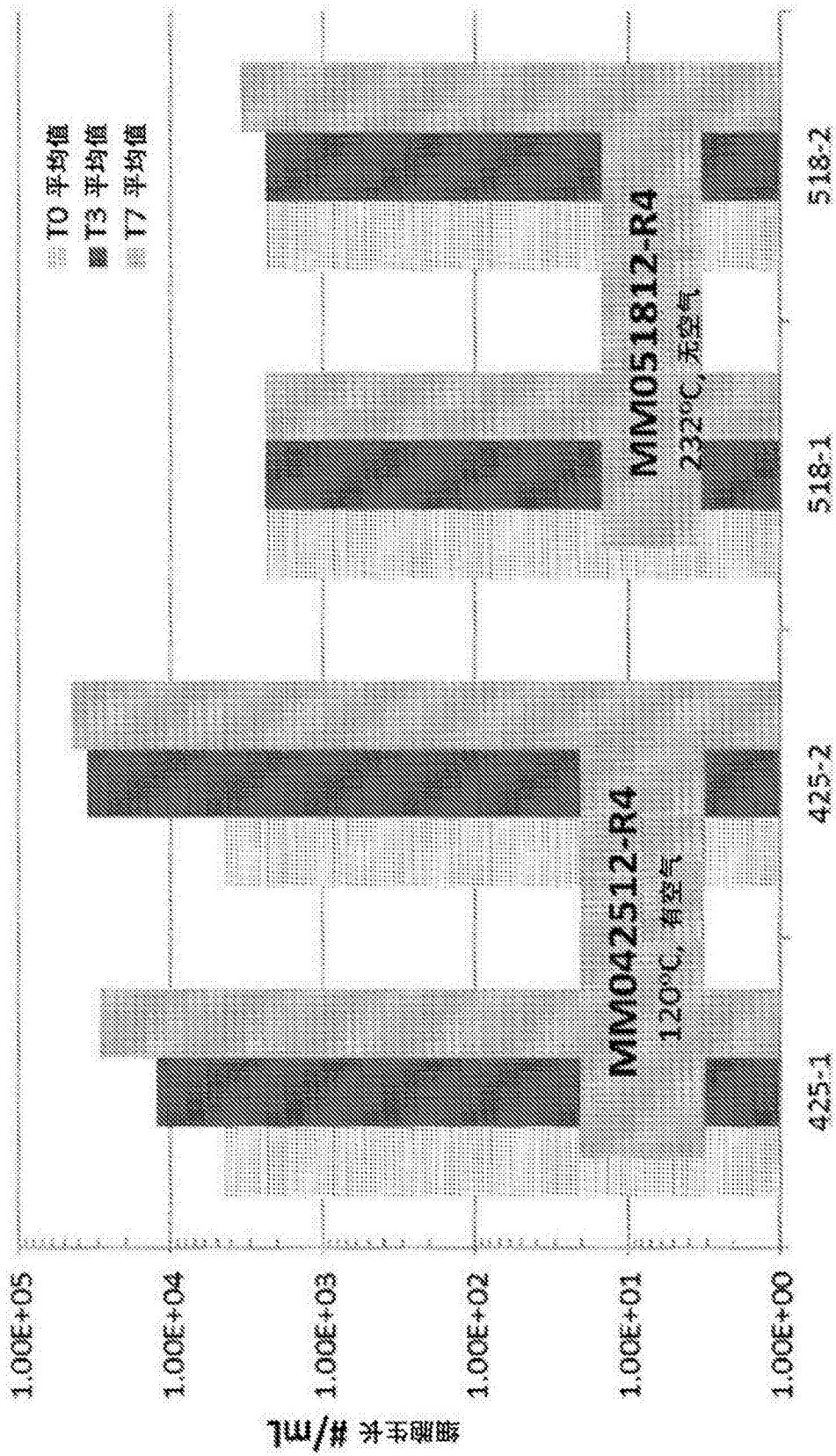


图 8

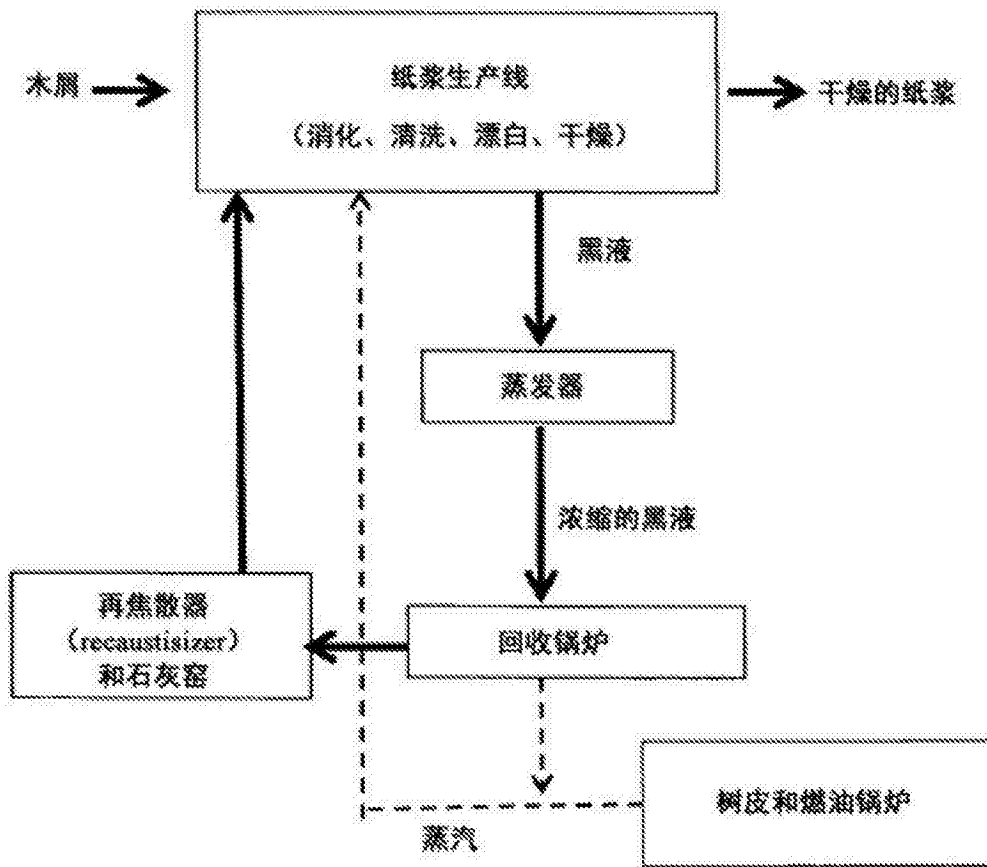


图 9

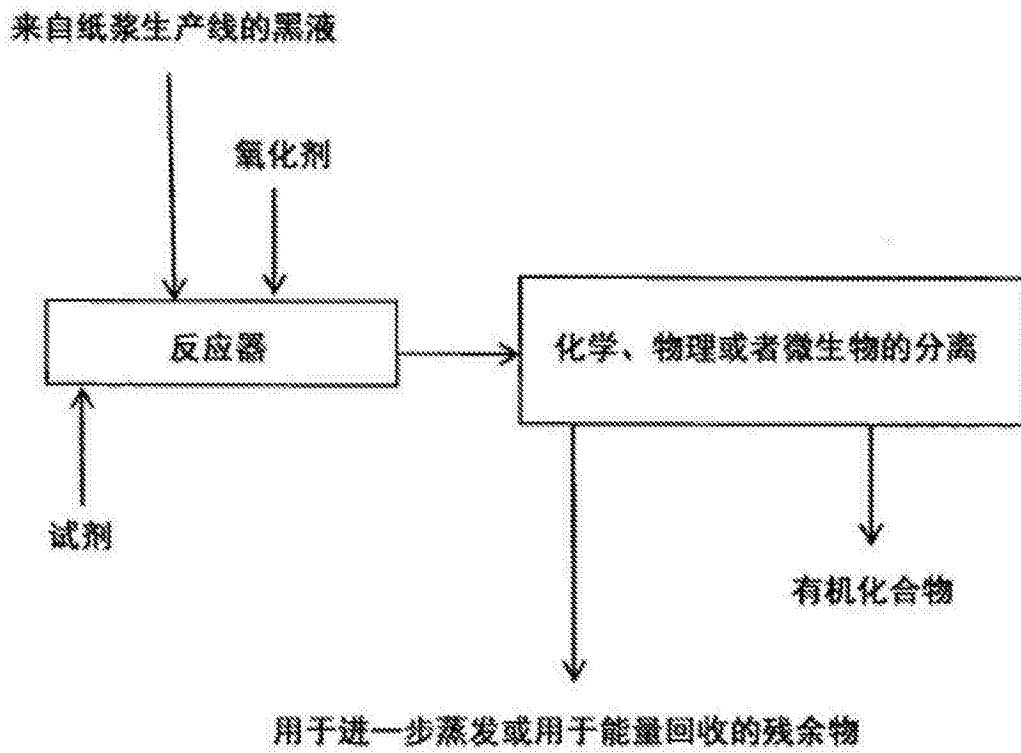


图 10

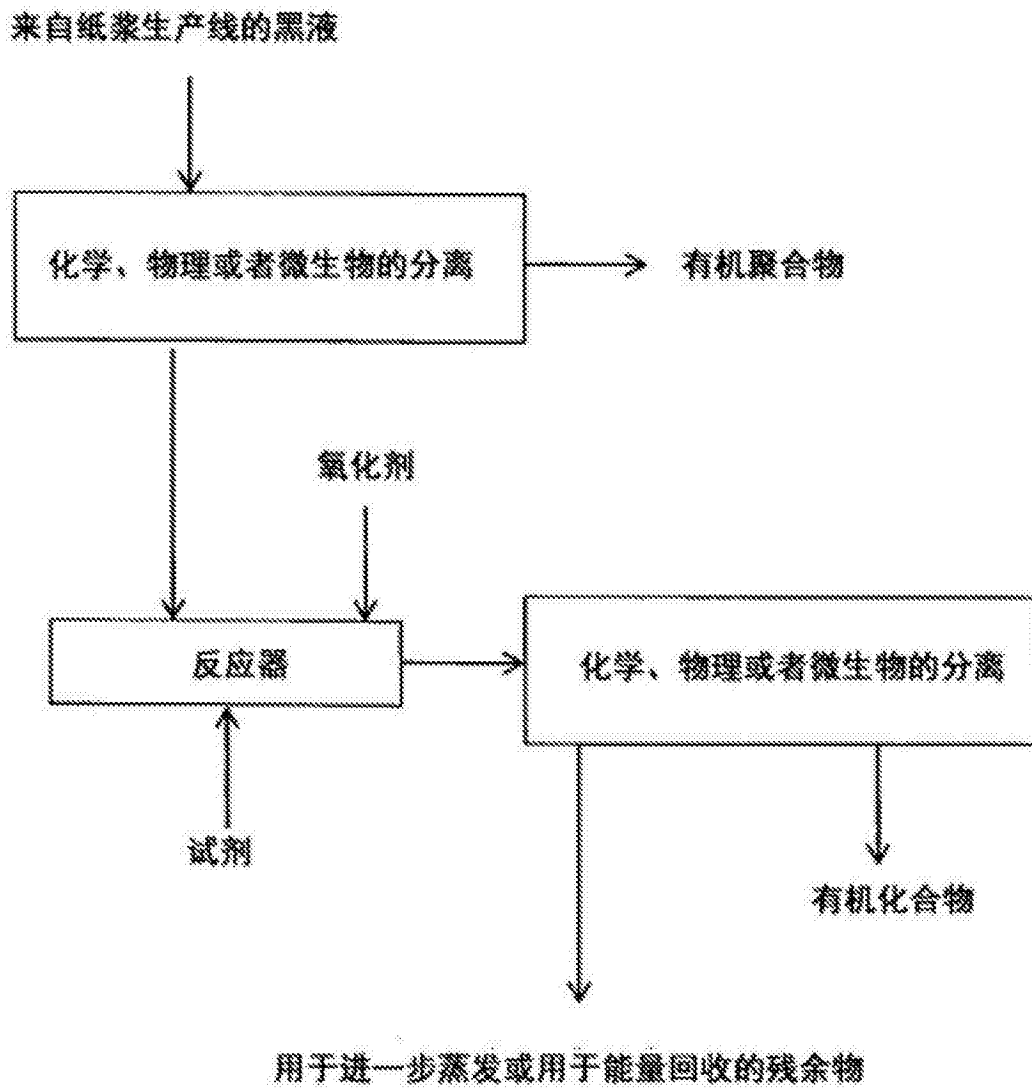


图 11

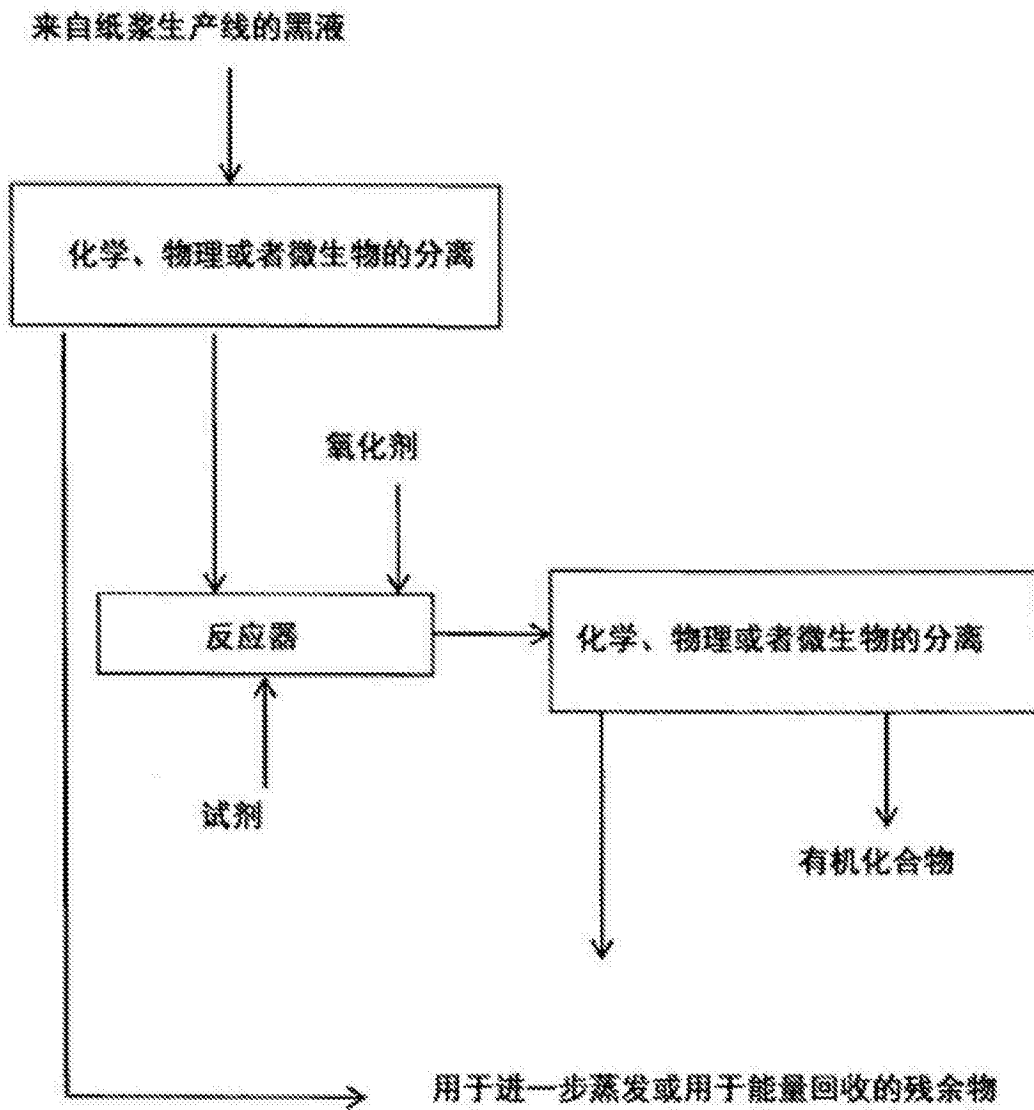


图 12

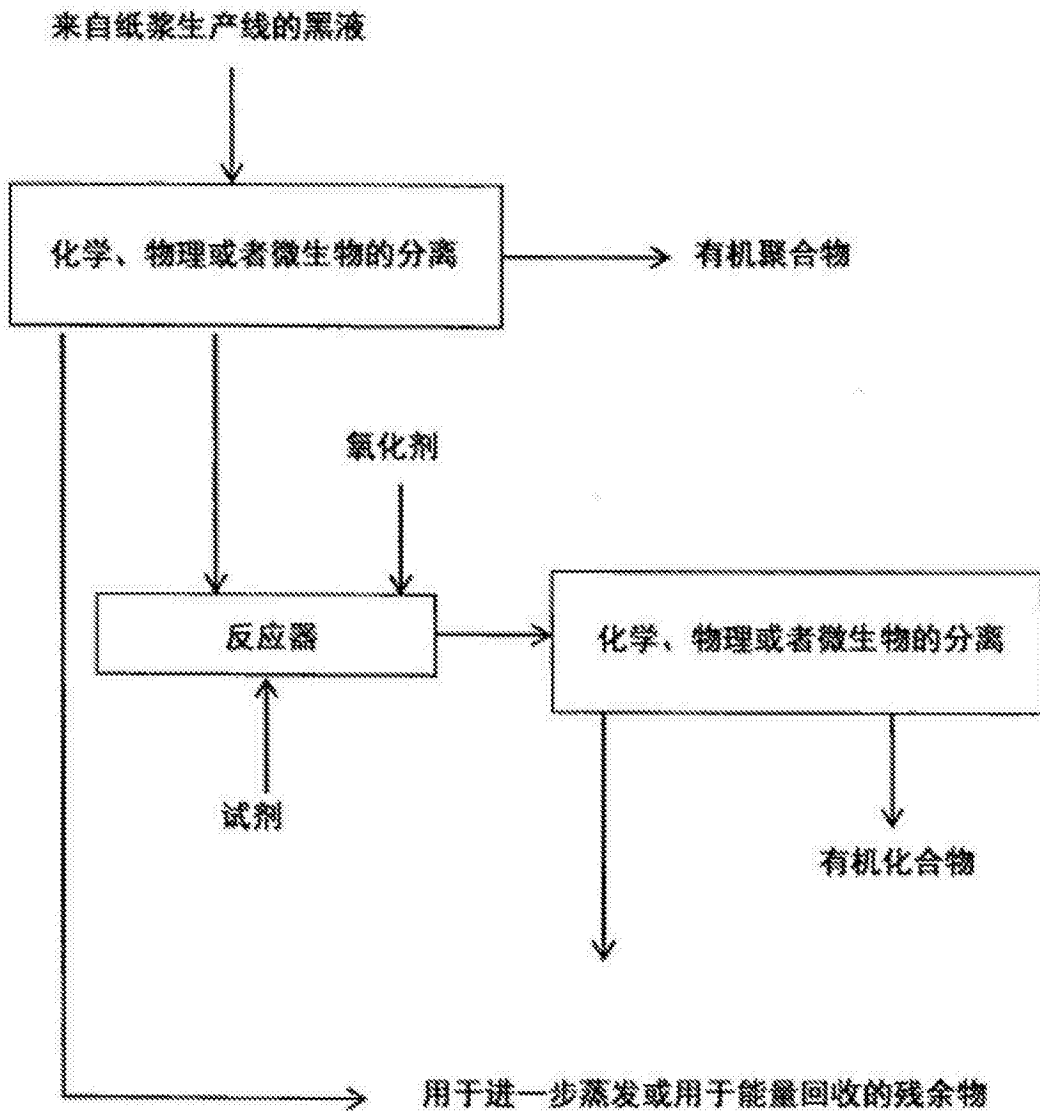


图 13

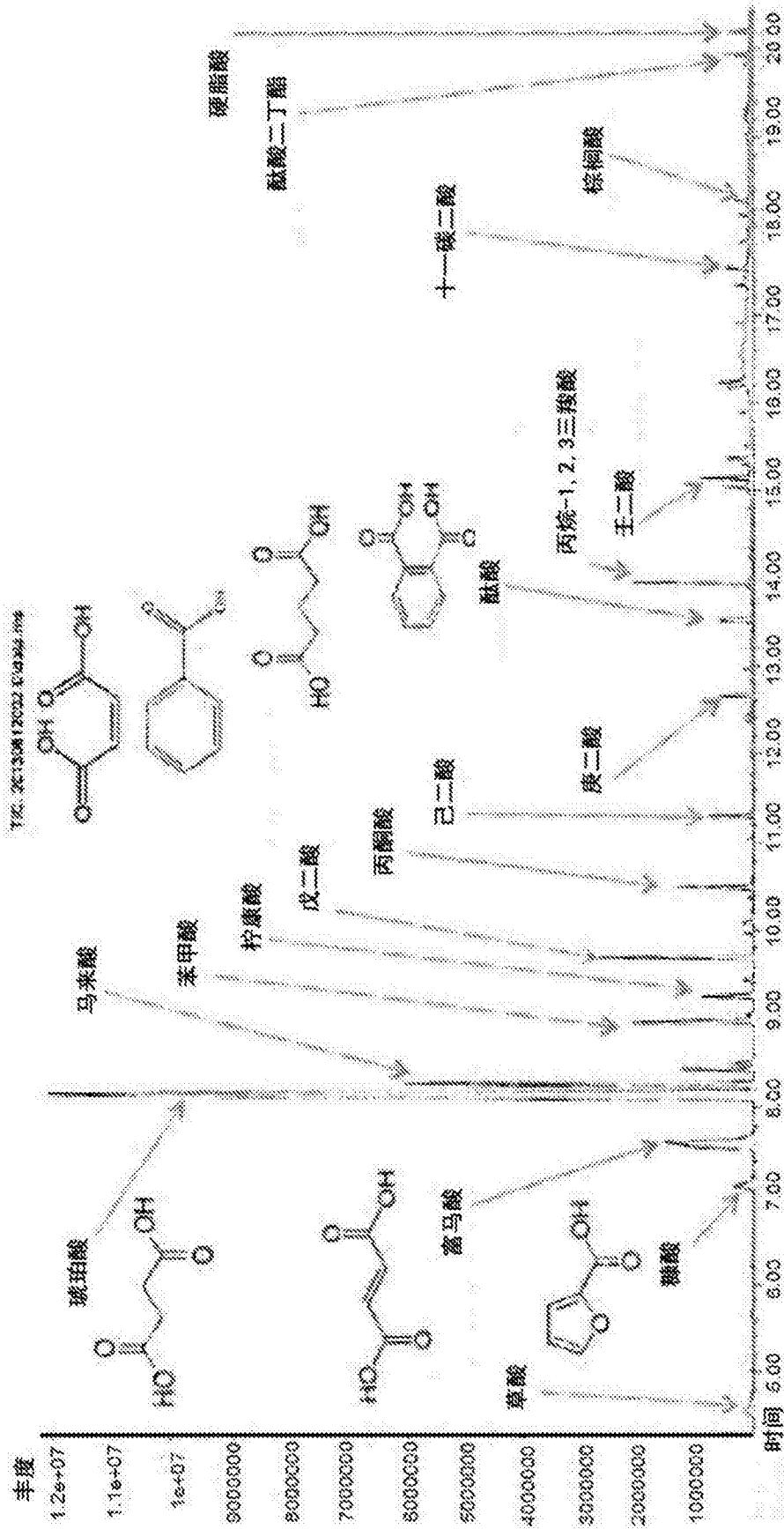


图 14

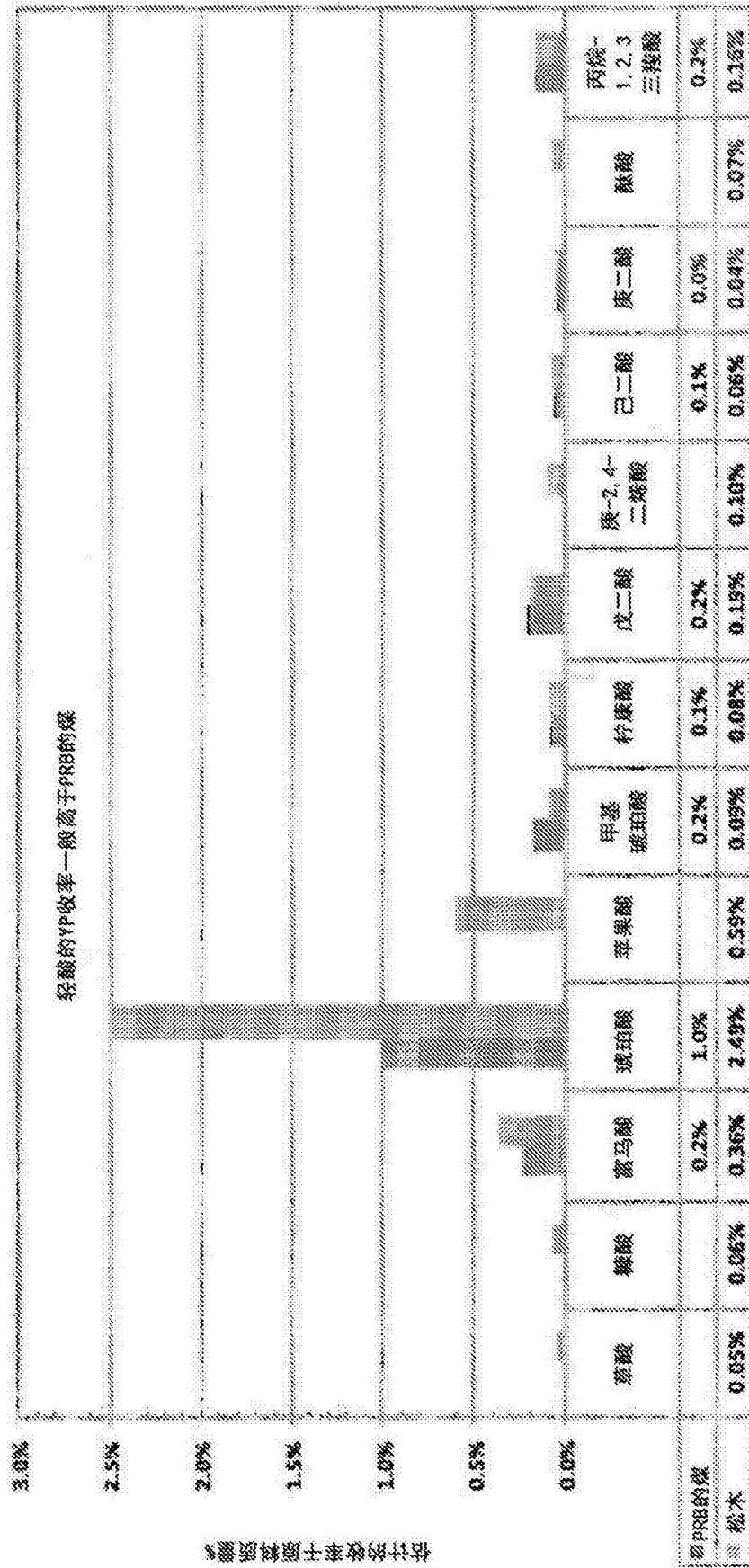


图 15

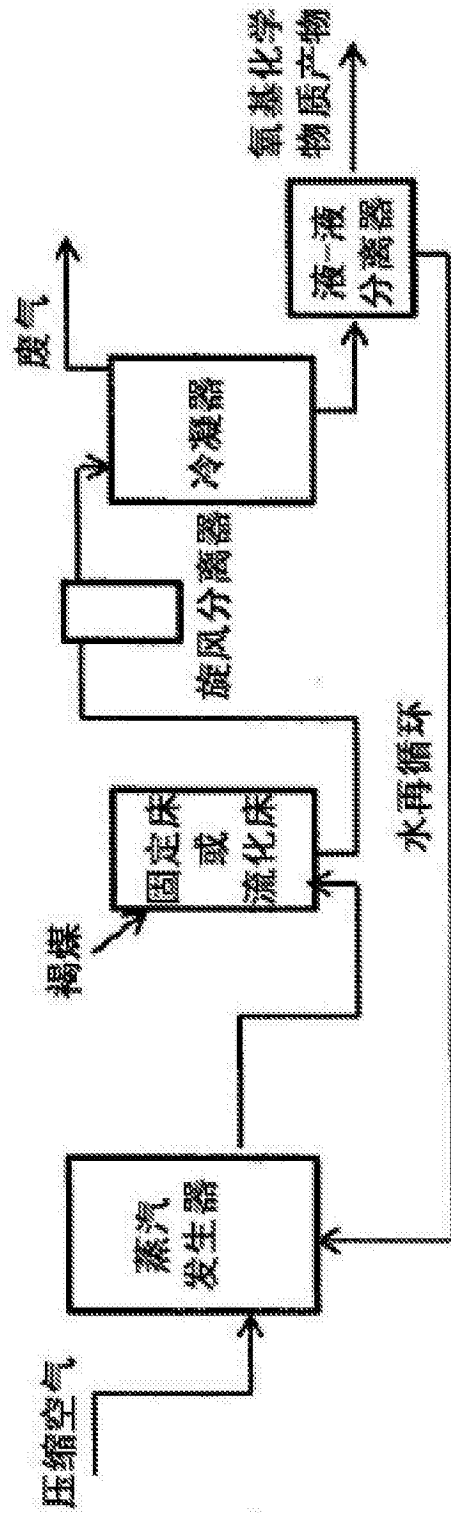


图 16

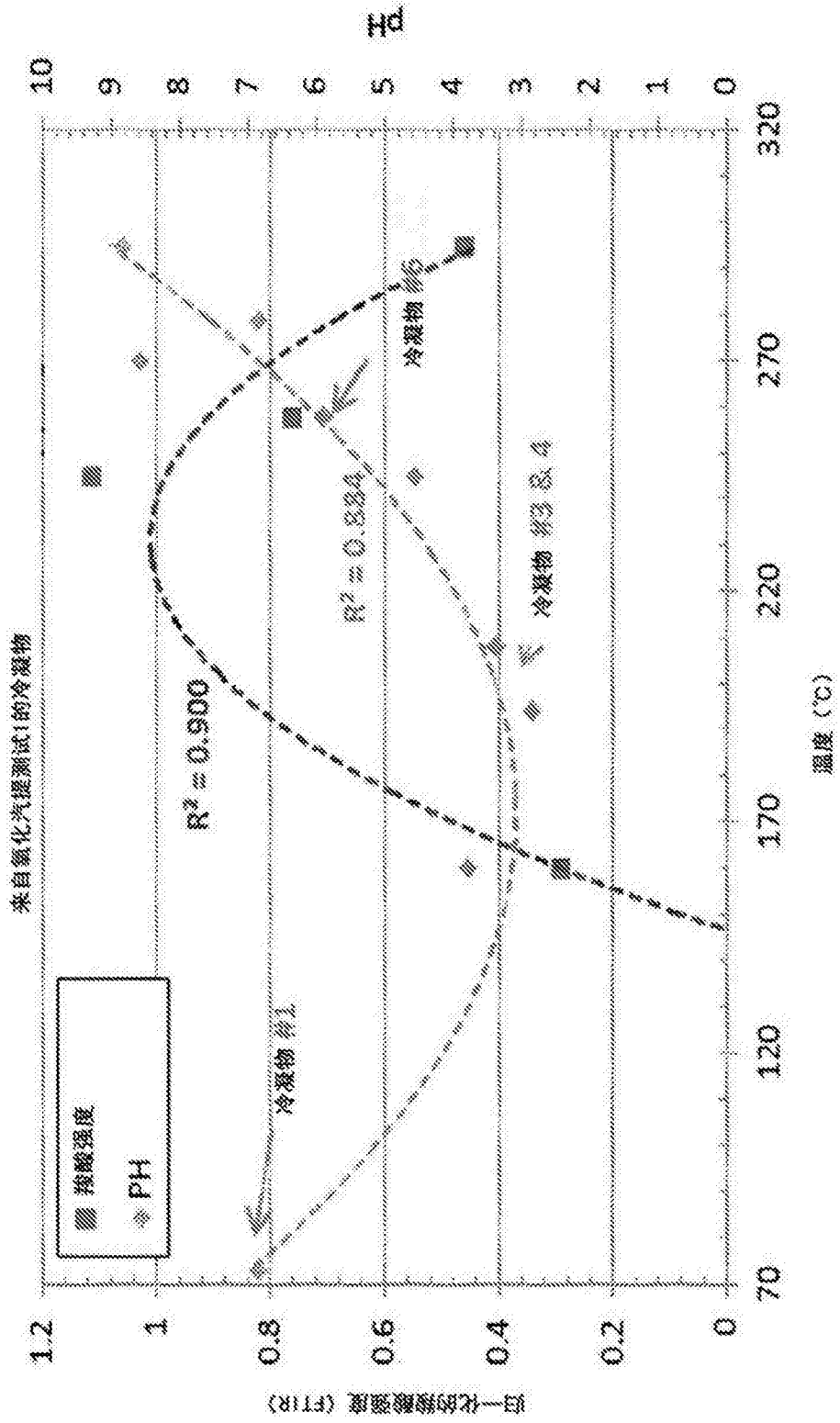


图 17

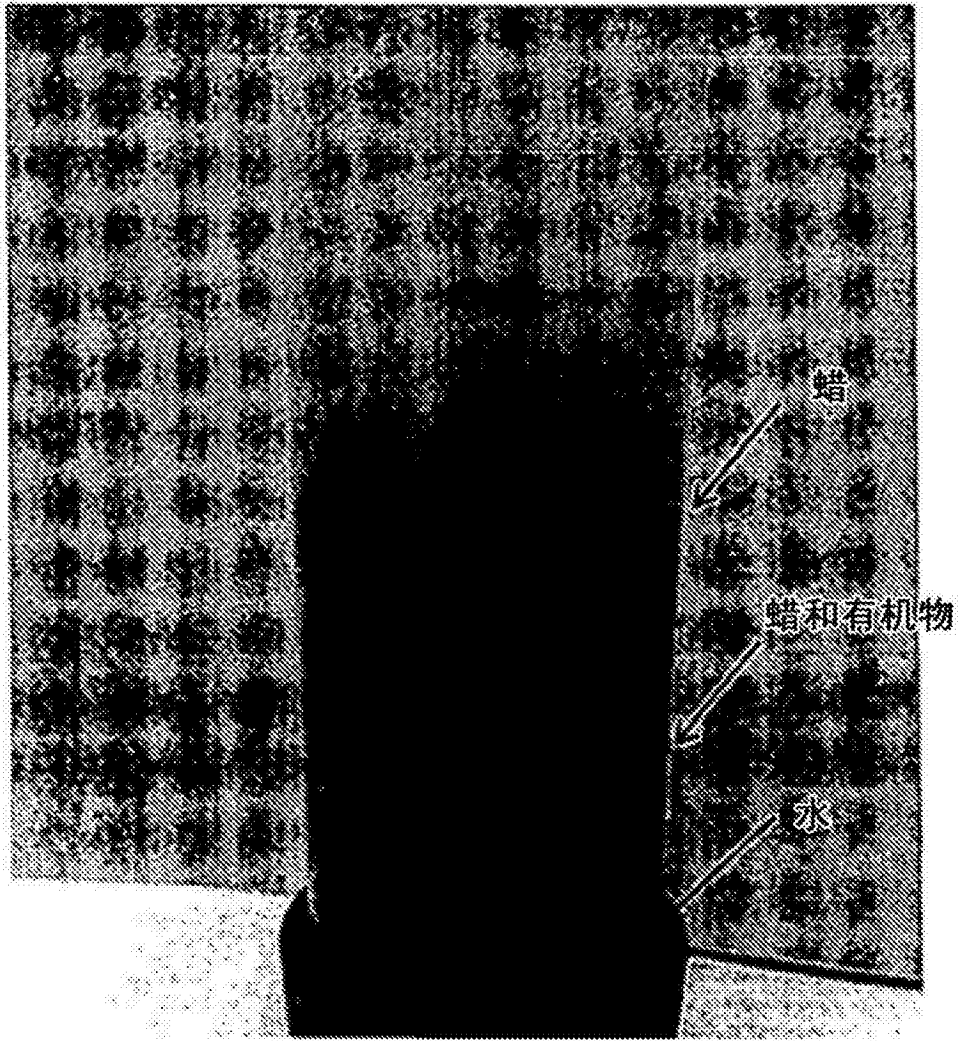


图 18

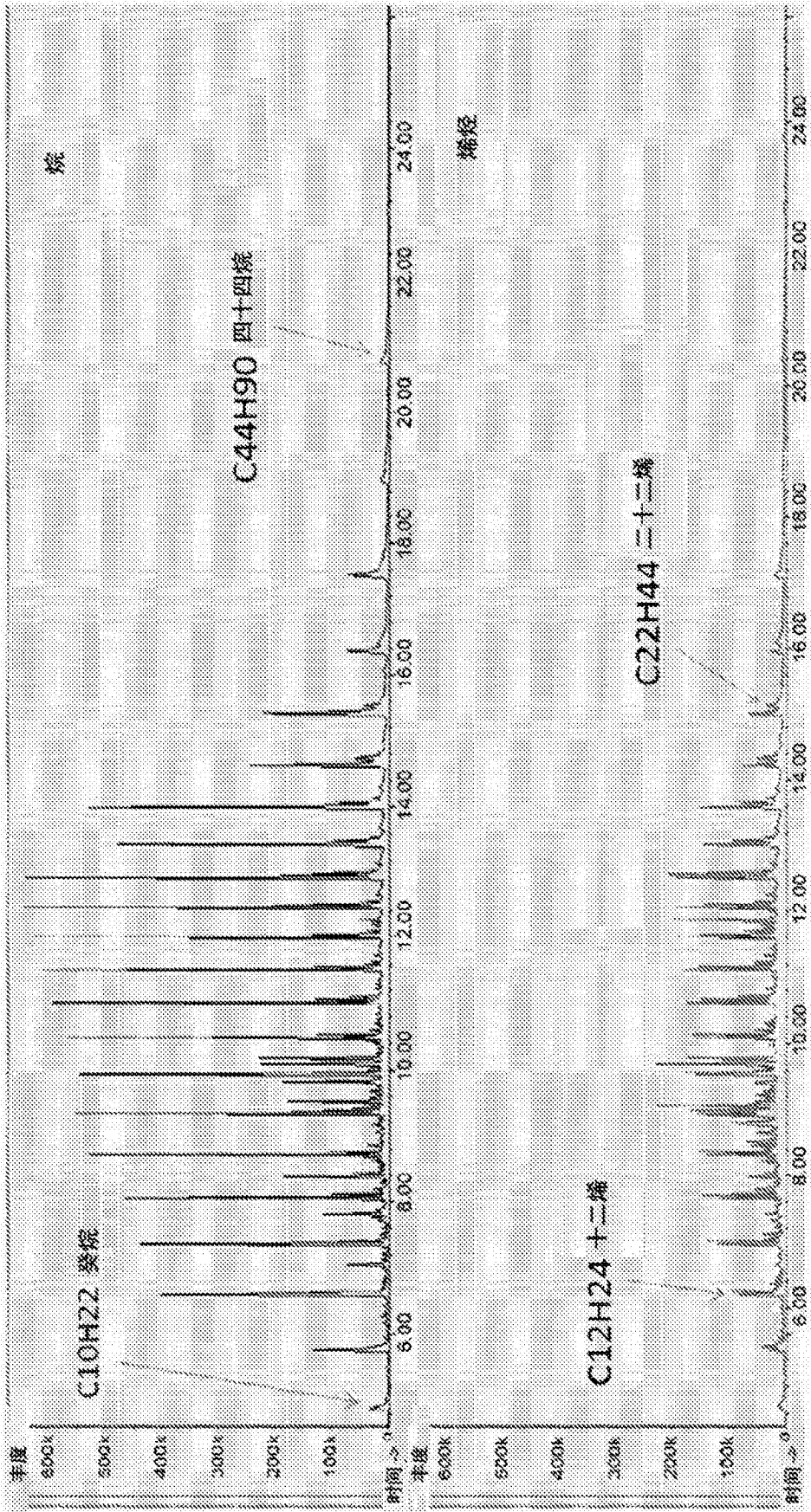


图 19

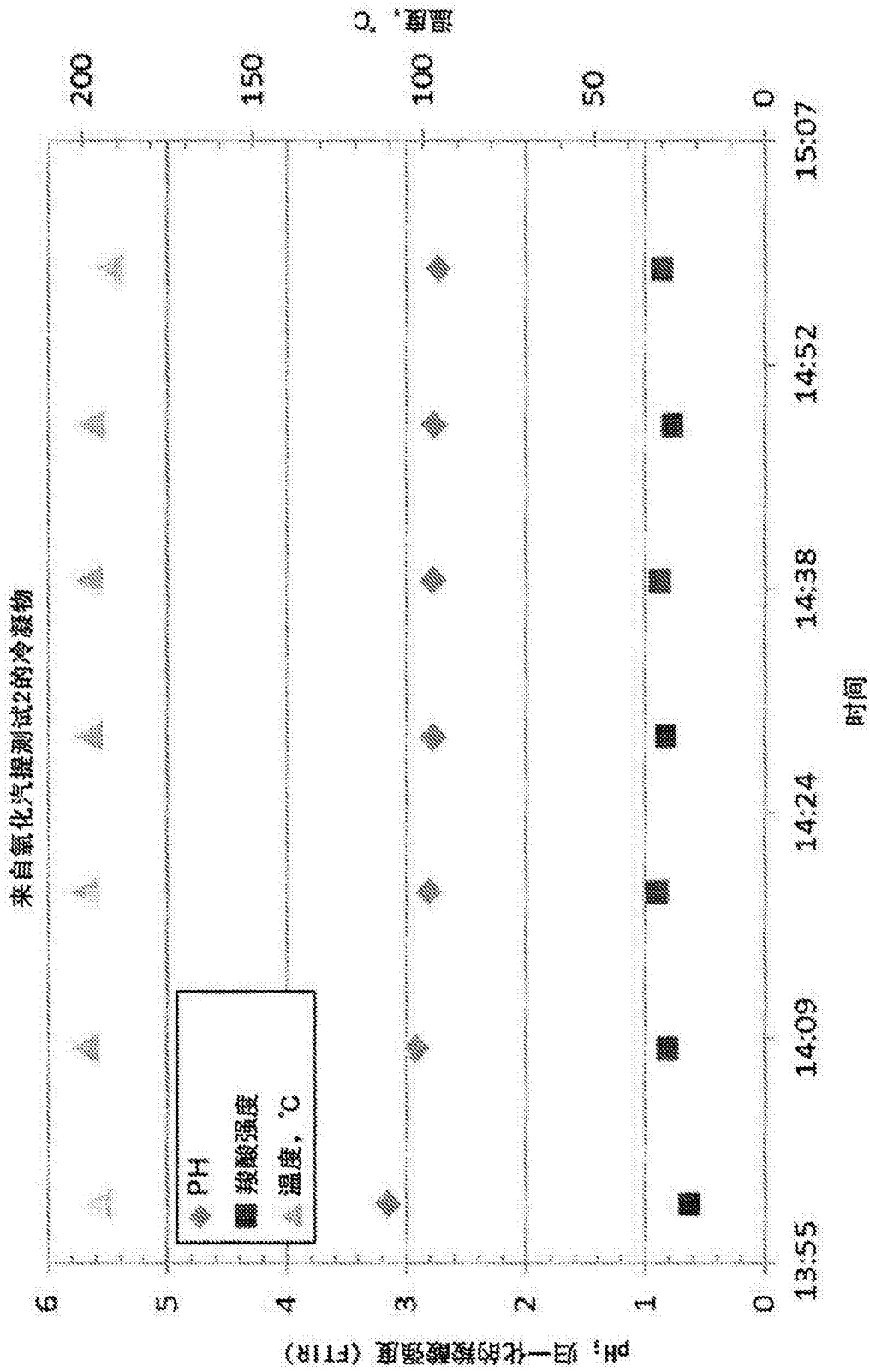


图 20