(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119403909 A
(43)申请公布日 2025.02.07

(21)申请号 202380046565.0
(22)申请日 2023.05.05
(30)优先权数据
63/339,260 2022.05.06 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.12.12
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2023/021149 2023.05.05
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/215554 EN 2023.11.09
(71)申请人 可再生能源集团公司
地址 美国
(72)发明人 D·斯莱德 R·阿伯哈里 M·哈维利
(74)专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所有限公司 11038
专利代理师 谭冀
(51)Int.Cl.
C11C 1/10(2006.01)
C11C 3/00(2006.01)
C10L 1/02(2006.01)
C10G 1/00(2006.01)

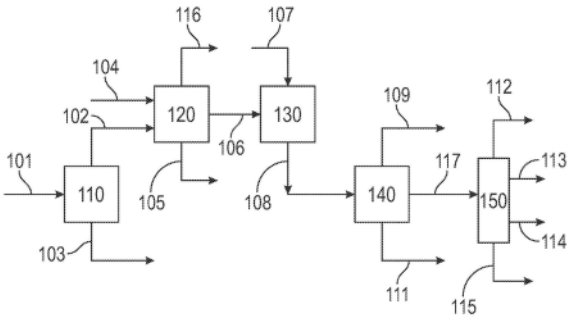
权利要求书2页 说明书17页 附图5页

(54)发明名称

脂质辅助转化

(57)摘要

一种用于将衍生自木质纤维素生物质的生物油转化为燃料或燃料共混料的方法。所述方法可包括使所述生物油与脂质或脂质衍生物接触以形成包含酚类化合物的有机相和水相。将所述有机相与所述水相分离并在加氢处理反应器中进行氢化和脱氧,以产生烃产物、气体产物和水。将加氢处理反应器烃产物分馏成包含汽油和煤油/柴油的燃料产物。



CN 119403909 A

1.一种用于将衍生自木质纤维素生物质的生物油转化为烃燃料或燃料共混料的方法，包括以下步骤：

(a)组合所述生物油与脂质以产生组合进料；

(b)将所述组合进料导入加氢处理反应器以产生反应器流出物；

(c)将所述反应器流出物分离成烃、气体、和水流；和

(d)将烃分馏成汽油馏分和煤油/柴油馏分；

其中所述组合进料具有在约16体积％和约90体积％之间的脂质含量并且所述煤油/柴油馏分具有小于0.1重量％氧。

2.根据权利要求1所述的方法，其中所述组合进料具有在1.4和1.8之间的有效H/C比。

3.根据权利要求1所述的方法，还包括通过快速热解、水热液化、或溶剂液化或它们的组合中的至少一种来生产所述生物油。

4.根据权利要求1所述的方法，其中所述脂质包含动物脂肪、蔬菜油、油脂或它们的混合物。

5.根据权利要求1所述的方法，其中所述脂质包含在约5重量％和95重量％之间的游离脂肪酸。

6.根据权利要求1所述的方法，其中所述加氢处理反应器包括加氢处理、氢化、加氢裂化和加氢异构化中的至少一种。

7.根据权利要求1所述的方法，其中所述加氢处理反应器在约550°F和690°F之间的WABT和约1000 psig和3,000 psig之间的压力下运行。

8.根据权利要求1所述的方法，其中所述加氢处理反应器含有催化剂，所述催化剂包含硫化的钼、钨或它们的组合。

9.根据权利要求1所述的方法，其中所述煤油/柴油馏分具有大于或等于40的十六烷值。

10.根据权利要求1所述的方法，还包括将所述煤油/柴油馏分与生物柴油共混。

11.根据权利要求1所述的方法，还包括在步骤(a)中组合所述生物油与所述脂质前分馏原油生物油以生产所述生物油。

12.根据权利要求11所述的方法，其中根据大于约200 °F的沸点分馏了生物油。

13.根据权利要求11所述的方法，其中根据大于250°F的沸点分馏了生物油。

14.根据权利要求11所述的方法，其中根据大于300 °F的沸点分馏了生物油。

15.根据权利要求11所述的方法，还包括根据在水中的溶解度分馏生物油，使得在步骤(a)中与所述脂质组合前去除了基本所有的可溶于水的化合物并且所述生物油基本上不可溶于水。

16.根据权利要求3所述的方法，还包括仅由流化床快速热解来生产生物油。

17.根据权利要求1所述的方法，还包括仅由溶剂液化来生产所述生物油。

18.根据权利要求17所述的方法，其中溶剂液化方法利用脂质或脂质衍生物作为一部分或所有的主要反应溶剂。

19.一种用于将衍生自木质纤维素生物质的生物油转化为燃料或燃料共混料的方法，包括以下步骤：

(a)使所述生物油与脂质或脂质衍生物接触以形成包含酚类化合物的有机相和水相；

(b)分离所述有机相与所述水相;

(c)在加氢处理反应器中对所述有机相进行氢化和脱氧,以产生烃产物、气体产物和水;和

(d)将加氢处理反应器烃产物分馏成包含汽油和煤油/柴油的燃料产物。

20.一种用于将衍生自木质纤维素生物质的原油生物油转化为燃料或燃料共混料的方法,包括以下步骤:

(a)根据沸点或在水中的溶解度分馏所述原油生物油以生产精炼生物油;

(b)使所述精炼生物油与脂质或脂质衍生物接触以形成包含酚类化合物的有机相和水相;

(b)分离所述有机相与所述水相;

(c)在加氢处理反应器中对所述有机相进行氢化和脱氧,以产生烃产物、气体产物和水;和

(d)将加氢处理反应器烃产物分馏成包含汽油馏分和煤油/柴油馏分的燃料产物;

其中组合进料具有在约16体积%和约90体积%之间的脂质含量并且所述煤油/柴油馏分具有小于0.1重量%氧。

脂质辅助转化

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2022年5月6日提交的美国临时申请号63/339,260的优先权,其通过引用以其全文并入本文。

技术领域

[0003] 本技术大体上涉及烃燃料并更具体涉及具有可再生内容物的燃料。更特别地,该技术涉及通过加氢处理将生物油馏分提质热解为优质燃料。

背景技术

[0004] 作为化石燃料的可再生替代方案,生物燃料已经被消费者和政策制定者等作为社会以及政府气候变化缓解策略的潜在关键组成而接受。然而,今天使用的大多数生物燃料要么基于糖要么基于脂质原料。生物燃料工业的长期发展需要多样化以获得更丰富的木质纤维素原料,例如木质生物质。

[0005] 将生物质提质为优质烃燃料例如可再生柴油需要额外的处理例如加氢处理。因为大部分氢仍然由化石燃料的蒸汽重整产生,所以存在使加氢处理阶段期间的氢消耗最小化的动机。

[0006] 木质纤维素生物质包括纤维素、半纤维素和木质素。这些成分中的每种是具有不同构造单元的聚合物,如图1所示。生物油通过这些大分子的解聚形成,典型地通过现有技术中公开的热化学反应。一种这样的方法是热解。热解通常是指碳质原料(典型地为固体)主要高温转化成液体。为了防止燃烧,热解在接近不存在或完全不存在双原子氧的情况下进行。除了液体之外,来自木质纤维素生物质的热解产物包括气体(主要是CO、CO_2、氢气和不可冷凝的烃)和炭(富碳固体)。称作热解油或生物油的液体产物典型地包括以下:

[0007] (1)通过纤维素和半纤维素的断裂形成C2-C4含氧化合物;这些包括乙醇醛、缩醛和乙酸,并且占生物油的8-26%;

[0008] (2)通过木质素解聚形成的单酚;这些也可以含有少量呋喃并占生物油的2-7%;

[0009] (3)木质素衍生的低聚物(也称为“热解木质素”),其不溶于水并占油的15-25%;和

[0010] (4)通过纤维素和半纤维素的断裂形成的糖和脱水糖,其典型地可溶于水并且形成生物油的10-20%。

[0011] 生物油还包括水,水占其质量的约14至30重量%。通常,生物油水作为稳定乳液的一部分存在。以干基础,生物油含有约38至44%氧。

[0012] 在一些热解过程中,可主要根据其沸点作为馏分选择性地回收可冷凝的(即,液体)产物。在一个这样的实施方案中,通常可获得级分,使得可分别回收水和C2-C4含氧化合物、单酚和木质素衍生的低聚物和糖。

[0013] 在一些热解过程中,燃烧气态和固体产物以为吸热热解反应提供燃料。

[0014] 热解过程可设计成在各种条件下发生;例如温度、停留时间、反应介质和任选的催

化剂选择作为示例,并且都可为高度可变的。快速热解在较高温度下发生(>900°F,与对于缓慢热解而言750-950°F相比),并且可为使生物油产率最大化的优选方法。

[0015] 热解可以在许多反应器配置中进行。一种常见的快速热解系统包括在惰性或催化固体颗粒上使用流化床反应器。流化气体可为氮气,或者如在一些实施方案中,通过热解本身产生的气体(例如通过增压压缩机再循环)。在木屑热解期间,磨碎的木材与流化床内的热固体颗粒紧密接触。当木材经历快速热解时,固体颗粒变得被炭涂覆。这些固体颗粒随后在不同的容器中通过烧掉炭或焦炭而再生。当热的再生固体颗粒返回到反应器时,炭燃烧的热为吸热热解反应提供热。在大多数这样的热解反应器系统中,当固体颗粒在反应器和再生器之间循环时,将研磨的生物质连续加料至热解反应器。

[0016] 热解也可以在称为“溶剂液化”的方法中在液体反应介质中进行。溶剂液化典型地在一个或多个液体浆料反应器中以间歇或连续方法进行。可选择溶剂以提高工艺化学,或出于更实际的原因,例如选择水作为溶剂以处理湿原料。通常,溶剂液化包括在约300至700°F之间的温度和范围为约1-3000 psi的压力下在浆料反应器中将生物质与溶剂混合。在浆料反应器中的停留时间可显著变化,但通常范围为约1-60分钟。可使气体和蒸气从浆料反应器的顶部排出,同时通过固体除去步骤将固体和一部分的液体产物引出反应器。然后,进一步处理可冷凝的蒸气和液体产物,并且经常分馏以回收一部分溶剂用于再循环至工艺的前部。

[0017] 经常难以防止生物油中发现的反应性化合物的聚合。木质素衍生的液体可特别易于聚合。这导致所生产的生物油的加工、储存、运输和使用问题。

[0018] 一些生物油料流可在进行更彻底或完全加氢处理之前和之中适度加氢以改善稳定性和部分减轻不期望的聚合反应。

[0019] 为了可用作嵌入式(drop-in)燃料共混料,生物油需要加氢处理,主要是为了将油脱氧。然而,生物油的加氢处理具有许多未解决的挑战。这些包括差的脱氧性能和高的热释放。在烃中稀释生物油以解决这些问题是不实际的,因为生物油在大多数烃(包括石油中间馏出物)中不形成均匀溶液。

[0020] 现有技术描述通过脂质加氢处理生产链烷烃燃料,包括脂质与石油馏分的共加氢处理。一些出版物报告定义直馏柴油或汽油与脂质共加氢处理最佳条件的参数。Jerzy Walendziewski及其同事描述了10%和20%油菜籽油(rapeseed oil)与直馏柴油/轻质瓦斯油的共加氢处理(Fuel Processing Technology 90, 2009, 686-691)。在更近期的研究中,P.Dhar及其同事报告了5-15%棕榈油和麻风树油与直馏瓦斯油的共加工(Hydrocarbon Processing,2018年一月; 25-28)。这些研究广泛描述了主要含有C16和C18脂肪酸的脂质转化为C15-C18范围内的正链烷的化学过程,并强调了已处理柴油低温性质(即浊点、CFPP、倾点)随着进料脂质含量的增加而恶化。

[0021] 在整个本公开内容中引用了出版物、专利和专利申请。本文引用的所有参考文献均通过引用并入本文。

[0022] 在题为“绿色柴油生产中的加氢处理(Hydrotreating in the production of green diesel)”的论文(PTQ, Q2; 2010)中,Rasmus Egeberg及其同事提供了一个将直馏轻质瓦斯油温和加氢裂化器转化为加氢处理装置的历史案例,用于将高达30%的粗妥尔柴油(由妥尔油生产的FAME)与直馏中间馏出物共处理。该论文还描述多床柴油加氢处理器,

其中脱蜡催化剂的底床用于使脂质加氢处理的直链链烷产物加氢裂化/异构化,从而改进共处理柴油的低温性质。

[0023] 总之,现有技术教导了脂质和脂质衍生物与直馏石油馏分的共加氢处理。然而,先前在现有技术中没有描述过用于将脂质与来自木质纤维素生物质的热解/液化的生物油馏分有利地共加氢处理的方法。因此,仍然存在对提高生物燃料原料多样性和燃料性质的未满足的需要。

发明内容

[0024] 以下描述的本发明的实施方案不意图是穷举的,或将本发明限制到在下面的详细描述中公开的精确形式。相反,选择和描述实施方案使得本领域的其他技术人员可以领会和理解本发明的原理和实践。

[0025] 本发明的一方面涉及使衍生自木质纤维素生物质的生物油与脂质(或脂质衍生物,例如生物柴油,以及生物柴油生产和蔬菜油加工副产物)接触,以便(1)回收较高碳含量生物油组分,(2)改进生物油的稳定性,(3)改进其与烃的混溶性,和(4)通过加氢处理反应器将生物油提质。取决于热解过程和生物油性质,可以在生物油生产和精炼过程中的不同点或阶段进行所述接触。由于多环、环烷和芳族烃的存在,本发明的加氢处理的燃料馏分具有优于常规链烷可再生柴油、可再生链烷煤油和可再生汽油/石脑油的优点。对于柴油燃料,这样的优点包括当生产100%包括生物柴油的可再生燃料共混物时,较低品质(例如未蒸馏的)生物柴油的更好的溶解性。对于汽油或石脑油,优点包括例如更好的辛烷值。对于煤油,优点包括在用作喷气燃料的规格或标准例如参见ASTM DI 655和D7566中需要的芳族化合物的存在,以及凝固点的降低。本发明的一方面涉及将有效H/C比为0.3-1.0的生物油与具有有效H/C比为1.5-2.0的脂质共加氢处理,从而降低了氢消耗需求和将生物油提质为特征在于高H/C比的优质烃燃料的加工挑战。

[0026] 在本发明的一个示例性实施方案中,描述了一种用于将衍生自木质纤维素生物质的生物油转化为燃料或燃料共混料的方法,并且所述方法包括以下步骤:首先使生物油与脂质或脂质衍生物接触以形成包含酚类化合物的有机相和水相。接下来,将有机相与水相分离,并然后在加氢处理反应器中对有机相进行氢化和脱氧,以产生烃产物、气体产物和水,并然后将加氢处理反应器烃产物分馏成包含汽油和煤油/柴油的燃料产物。

[0027] 再在本发明的另外的示例性实施方案中,提供了一种用于将衍生自木质纤维素生物质的生物油转化为烃燃料或燃料共混料的方法,并且所述方法包括以下步骤:首先组合生物油与脂质以产生组合进料并然后将组合进料导入加氢处理反应器以产生反应器流出物。接下来,将反应器流出物分离成烃、气体和水流,并然后将烃分馏成汽油馏分和煤油/柴油馏分。组合进料具有在约16体积%和约90体积%之间的脂质含量并且煤油/柴油馏分具有小于0.1重量%氧。

[0028] 在本发明的又一个示例性实施方案中,描述了烃燃料或共混料,并且包括生物油与脂质以产生组合进料。通过使组合进料经历加氢处理反应器而产生的反应器流出物,其被分离成烃、气体和水流。汽油馏分和煤油/柴油馏分,其中组合进料具有在约16体积%和约90体积%之间的脂质含量并且煤油/柴油馏分具有小于0.1重量%氧。

[0029] 本发明的其他特征和优点将从以下详细描述对本领域技术人员变得明显。然而,

应理解各种实施方案和具体实施例的详细描述虽然表明本发明的优选和其他实施方案,但是以说明而非限制的方式给出。在不背离本发明的精神的情况下,可以在本发明的范围内进行许多改变和修改,并且本发明包括所有这样的修改。

附图简要说明

[0030] 通过结合附图参考本发明的示例性实施方案的以下更详细的描述,将更完全地理解和领会本发明的这些以及其他目的和优点,其中:

[0031] 图1是纤维木质素生物质的聚合物构造单元的表示;

[0032] 图2是本发明实施方案的工艺流程的框图;

[0033] 图3是本发明供选择实施方案的工艺流程的示意图;

[0034] 图4是HDO产物TAN随生物油中脂质的量变化的图;和

[0035] 图5是HDO液体产率随生物油中脂质的量变化的图。

[0036] 发明详述

[0037] 通过示例方式并参考附图详细描述了本文中公开的设备和方法。除非另外说明,否则图中的相同数字表示对整个图中相同、相似或对应要素的指代。应理解,可以对所公开和所描述的示例、布置、配置、部件、元件、设备、方法、材料等进行修改,并且其可为特定应用所期望的。在本公开内容中,对特定形状、材料、技术、布置等的任何认定要么与所呈现的特定实例有关,要么仅仅是对这样形状、材料、技术、布置等的一般描述。除非特别指定如此,否则具体细节或实例的认定不旨在且不应被解释为强制性或限制性的。下文参照附图详细公开和描述设备和方法的选定实例。

[0038] 如本文使用的,“约”、“大约”或“近似”将表示特定术语的至多正或负10%。除非本文另外表明或与上下文明显矛盾,在描述本要素的上下文中(尤其是在以下权利要求书的上下文中)使用的术语“一”和“一个”和“该”以及类似的指示物应解释为覆盖单数和复数。除非本文另外表明,本文中数值范围的记载仅意在用作单独提及落入该范围内的每个单独值的简略表达方式,并且每个单独值并入说明书,如同其单独记载在本文中。除非本文另外表明或与上下文明显矛盾,可以任何合适的顺序进行本文描述的所有方法。除非另外要求指明,使用本文提供的任何和所有实例或示例性语言(例如“例如”)仅意在更好地说明实施方案,而不是对权利要求的范围施加限制。说明书中的语言不应解释为表示任何未要求保护的要素是必需的。

[0039] 如本文使用的,“烷基”基团包括直链和支链烷基基团。直链烷基基团的实例包括甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基和正辛基基团。支链烷基基团的实例包括但不限于异丙基、仲丁基、叔丁基、新戊基和异戊基基团。将理解短语“C_i-C_j烷基”例如C_1-C_4烷基意为具有的碳数落入范围i-j内的烷基基团。

[0040] 如本文使用的术语“芳族化合物”与“芳香基(aromate)”同义并且都意为不含有杂原子的环状芳族烃以及杂环芳族化合物。术语包括单环、双环和多环环体系。术语还包括具有烷基基团和环烷基基团的芳族物质。因此,芳族化合物包括但不限于苯、甘菊环、庚搭烯、苯基苯、引达省(indacene)、芴、菲、苯并菲、芘、萘、蒀、蒽、茚、二氢茚、并环戊二烯和萘,以及这些化合物的烷基和环烷基取代的变体。在一些实施方案中,芳族物质在基团的环部分中含有6至14个碳,并在其他中6至12个或甚至6至10个碳原子。该短语包括含有稠环的基

团,例如稠合芳族-脂族环体系(例如二氢茚、四氢萘等)。

[0041] 如本文使用的“含氧化合物(oxygenate)”或“氧化的烃”意为含有至少一个与氧的共价键的含碳化合物。该术语涵盖的官能团的实例包括但不限于羧酸/酯、羧酸盐、酸酐、醛、酯、醚、酮和醇。含氧化合物还可为如本文描述的芳族化合物、环链烷和链烷的含有氧的变体。脂肪酸或甘油酯是限定脂质的天然存在的羧酸或酯。

[0042] 如本文使用的术语“链烷”意为非环状、支化或未支化的烷烃。未支化的链烷是正链烷;支化的链烷是异链烷。“环链烷”是环状的支化或未支化的烷烃。

[0043] 如本文使用的术语“链烷”意为如以上限定的链烷或环链烷以及主要是拥有要么支化要么未支化的烷烃的区域的烃链。

[0044] 如本文使用的术语“烯烃”意为非环状、支化或未支化链烯烃。如本文使用的术语“烯属”意为环状、支化或未支化的单-或二-不饱和(即一个或两个双键)烃。

[0045] 如本文使用的加氢处理描述在没有限制的情况下在存在氢的情况下发生的催化反应的不同类型。最常见的加氢处理反应的实例包括但不限于氢化、加氢脱硫(HDS)、加氢脱氮(HDN)、加氢处理(HT)、加烃裂化(HC)、芳族饱和或加氢脱芳化(HDA)、加氢脱氧(HDO)、脱羧基(DCO)、加氢异构化(HI)、加氢脱蜡(HDW)、加氢脱金属化(HDM)、去羰基化、甲烷化和重整。取决于催化剂的类型、反应器构造、反应器条件和原料组成,可发生多个反应,范围从纯热力学(即不需要催化剂)至催化的。在描述特定加氢处理装置(例如HDO反应体系)的主要功能的情况下,应理解HDO反应仅为发生的主要反应之一,并且也可发生其他反应。

[0046] 脱羧基(DCO)应理解为意指有机分子的加氢处理,使得将羧基从有机分子中除去以产生CO_2,以及脱羰,其导致CO的形成。

[0047] 热解应理解为意指在热化学反应期间几乎不存在或不存在双原子氧或双原子氢的情况下碳质材料的热化学分解。通过热解获得的产物馏分被称作热解产物。

[0048] 加氢处理(HT)包括从有机化合物中除去元素周期表第IIIa族、第Va族、第VIa族和/或第VIIa族的元素。加氢处理也可包括加氢脱金属(HDM)反应。因此,加氢处理包括通过加氢处理除去杂原子,例如氧、氮、硫和它们中的任意两种或更多种的组合。例如,加氢脱氧(HDO)应理解为意指通过催化加氢处理反应除去氧以产生作为副产物的水;类似地,加氢脱硫(HDS)和加氢脱氮(HDN)描述了通过加氢处理分别除去指定的元素。因为在生物原料的加氢处理过程中除去的主要杂原子是氧,所以在本公开内容中术语加氢脱氧或HDO与加氢处理可互换使用。

[0049] 氢化包括将氢加成到有机分子上而没有分子断裂成亚单位。氢加成到碳-碳或碳-氧双键上从而产生单键是氢化的两个非限制性实例。部分氢化和选择性氢化是用于指代导致不饱和原料的部分饱和的氢化反应的术语。例如,具有高百分比的多不饱和脂肪酸(例如亚油酸)的植物油可以经历部分氢化以提供加氢处理的产物,其中多不饱和脂肪酸被转化为单不饱和脂肪酸(例如油酸)而不增加不期望的饱和脂肪酸(例如硬脂酸)的百分比。虽然氢化不同于加氢处理、加氢异构化和加氢裂化,但氢化可在这些其他反应中发生。

[0050] 加氢裂化(HC)应理解为意为在氢存在下分子的碳-碳键断裂形成至少两个分子。这样的反应典型地经历所得双键的随后氢化。

[0051] 加氢异构化(HI)定义为在氢存在下碳-碳键的骨架重排以形成异构体。加氢裂化是大多数HI催化反应的竞争反应,并且应理解HC反应途径作为次要反应包括在术语HI的使

用中。加氢脱蜡(HDW)是经设计用于改进烃流体的低温特性的加氢裂化和加氢异构化的特定形式。

[0052] 将理解的是如果组合物被称为包括“C_i-C_j烃”,例如C_7-C_{12}正链烷,这意味着该组合物包括碳原子数落入i-j范围内的一种或多种链烷。

[0053] “中间馏出物”通常是指在约200°F(93℃)至约800°F(427℃)范围内的石油馏分。这包括煤油(约200-520°F)、柴油和轻质汽油(约400至650°F)和重质汽油(约610-800°F)。

[0054] 如本文使用的“脂质”是指脂肪、油、和油脂及其馏分。脂质主要包括C_8-C_{24}范围内的饱和和不饱和脂肪酸,其中脂肪酸可处于甘油酯的形式(即单、二和三甘油酯)或作为游离脂肪酸(FFA)。脂质还可包括少数成分,例如脂肪或油,如甾醇、甾醇酯、甾醇葡萄糖苷、萜烯、生育酚、维生素、蛋白质、蜡等。

[0055] 氢碳摩尔比,或简称“H/C比”,是指一种化合物、几种化合物的简单组合物或许多化合物的复杂组合物中氢与碳的摩尔比(即氢原子与碳原子之比)。对于含有杂原子的烃(包括含氧化合物),有效的H/C比H/C_{eff}可以根据其经验公式或其CHNOS摩尔组成根据下面所示的等式1计算。

[0056] $H/C_{eff} = (H-2O-3N-2S)/C$

[0057] 对于不含N、O和S杂原子的烃,以上等式简化为H/C。然而,对于含氧化合物如脂质(其中脂肪酸可被视为以羧基终止的直链烃),等式1通过考虑含氧化合物的化学脱水形式(其中每个氧原子都被两个氧化的烃的氢原子去除)来表示不含氧基础上的H/C比。

[0058] 烃或烃和含氧化合物的混合物的经验式可以通过了解共混物组成进行数学测定,或通过各种极限分析技术或通过ASTM D5291分析进行分析测定。在任一情况下,了解复杂组成的C、H、N、O和S值,H/C_{eff}值可以根据等式1计算。

[0059] 应理解组合物中一种组分的“体积百分比”或“体积%”或组合物中不同组分的体积比是在室温(约23℃)下基于每种单独组分的初始体积而不是组合组分的最终体积确定的。

[0060] 本技术

[0061] 在一方面,提供了一种从低H/C比的木质纤维素生物油生产高H/C比烃燃料的方法。H/C比的增加是通过将生物油与脂质共处理来实现的。表I和表II分别提供了脂质和木质纤维素生物油的典型有效H/C比。如从这些表观察到,脂质典型地具有在1.5至1.7范围内的有效H/C比,而木质纤维素生物油具有1或更小、典型地在0.2至1.0范围内并经常在0.0至1.0范围内的有效H/C比。

[0062] 表I.常见的脂质原料和相应的氢碳比

原料	甘油三酯经验式*			来自等式1的H/C比
	C	H	O	
牛脂	54.8	102.3	6	1.65
菜籽油	56.9	101.9	6	1.58
精选的白色油脂	55.4	101.8	6	1.62
玉米油	56.0	99.3	6	1.56
棕榈油	54.3	101.0	6	1.64
家禽脂肪	55.7	100.9	6	1.60
大豆油	56.5	99.4	6	1.55
用过的食用油	56.4	99.9	6	1.56
黄色油脂	56.1	101.0	6	1.59

[0063] *基于公开的脂肪酸特征

[0064] 表II.木质纤维素生物油中典型的组分

序号	常见名称	式			H/C比（等式1）
		C	H	O	
1	甲基-环己烯酮	6	8	1	1.0
2	5-甲基-2-呋喃甲醛	6	6	2	0.33
3	苯酚	6	6	1	0.67
4	甲酚异构体	7	8	1	0.86
5	愈创木酚	7	8	2	0.57
6	甲基-愈创木酚	8	10	2	0.75
7	2-乙基苯酚	8	10	1	1.00
8	二甲氧基苯酚	8	10	3	0.50
9	紫丁香醇	8	8	3	0.25
10	左旋葡聚糖	6	10	5	0.00
11	糠醛	5	4	2	0.00
12	乙酸	2	4	2	0.00

[0065] 该方法包括以下步骤:首先使生物油(例如热解产物)与脂质接触,并使混合料流经受温度、氢气压力和催化剂,以产生具有比生物油更高的有效H/C比的烃。在额外的实施方案中,用基本上不含烯烃的烃稀释剂稀释生物油和脂质。

[0066] 示例性的生物油原料包括但不限于通过碳质原料的快速热解、溶剂液化、水热液化和催化裂化产生的生物油和生物油馏分。碳质原料包括但不限于煤、原油、石油馏分、城市固体废物、塑料废物、分离的固体废物、食品废物、下水道污泥、肥料、林业残余物(例如树木疏伐、锯屑、木屑等)、可再生燃料残余物、用过的过滤介质、纸浆和纸残余物(例如黑液)、农业残余物(例如玉米秸秆、豆秸秆、甘蔗渣等)、草本能源作物(例如柳枝稷、芒草等)、木本能源作物(例如杂交杨树、南方黄松等)、水生能源作物(例如藻类、海藻等)和它们的任何两种或更多种的混合物。

[0067] 示例性的脂质原料包括但不限于动物脂肪、动物油、微生物油、植物脂肪、植物油、

蔬菜脂肪、蔬菜油、油脂或它们的任何两种或更多种的混合物。植物和/或蔬菜油和/或微生物油包括但不限于玉米油、蒸馏器玉米油、非食用玉米油、巴巴苏油、金果酸油、大豆油、菜籽油(canola oil)、椰油、油菜籽油、妥尔油、妥尔油脂肪酸、棕榈油、棕榈油脂肪酸馏出物、棕榈污泥油、麻风树油、棕榈仁油、青椒油、向日葵油、蓖麻油、亚麻荠油、古菌油、细菌油、真菌油、原生动物油、藻油、海藻油、来自嗜盐菌的油,和它们任何两种或更多种的混合物。根据预处理的水平和残余磷和金属含量,这些可以分为粗制、脱胶和RBD(精制、漂白和除臭)等级。然而,这些等级中的任何可在本技术中使用。如以上使用的动物脂肪和/或油包括但不限于不可食用牛脂、可食用牛脂、工业牛脂、浮选牛脂、可漂白的精美牛脂、猪油、工业猪油、精选的白色油脂、家禽脂肪、家禽油、鱼脂肪、鱼油、和它们中的任何两种或更多种的混合物。油脂可包括但不限于黄色油脂、褐色油脂、废弃蔬菜油、餐馆油脂、来自市政例如水处理设施的油阱(trap)油脂和来自工业包装食品操作的废油,和它们中的任何两种或更多种的混合物。取决于预处理的水平,这样的可生物再生脂质原料可含有约1 wppm和约800 wppm之间的磷和约1 wppm和约400 wppm之间的总金属(主要是钠、钾、镁、钙、铁和铜)。脂质还可含有至多100重量%游离脂肪酸。脂质可包括约5重量%、约10重量%、约15重量%、约20重量%、约25重量%、约30重量%、约35重量%、约40重量%、约45重量%、约50重量%、约55重量%、约60重量%、约65重量%、约70重量%、约75重量%、约80%重量%、约85%重量%、约90%重量%、约95重量%,或包括和/或在这些值中任两个之间或这些值的其他组合的任何范围。

[0068] 因此,本文任何实施方案的脂质原料可包括玉米油、非食用玉米油、蒸馏器玉米油、巴巴苏油、金果酸油、大豆油、菜籽油、椰油、油菜籽油、妥尔油、妥尔油脂肪酸、棕榈油、棕榈油脂肪酸馏出物、棕榈污泥油、麻风树油、棕榈仁油、青椒油、向日葵油、蓖麻油、亚麻荠油、古菌油、细菌油、真菌油、原生动物油、藻油、海藻油、来自嗜盐菌的油、熬炼脂肪、不可食用牛脂、可食用牛脂、工业牛脂、浮选牛脂、可漂白的精美牛脂、猪油、工业猪油、精选的白色油脂、家禽脂肪、家禽油、鱼脂肪、鱼油、煎炸油、黄色油脂、褐色油脂、废弃蔬菜油、餐馆油脂、来自市政例如水处理设施的油阱油脂和来自工业包装食品操作的废油,或它们中的任何两种或更多种的混合物。在实施方案中,可以使用这样的脂质的衍生物(例如通过脂质与醇的酯交换或酯化形成的烷基酯)代替脂质。实例包括脂肪酸甲酯(FAME),最常见类型的生物柴油。其他衍生物包括通过脂质水解形成的游离脂肪酸(FFA),或通过用甲醇酯化FFA产生的FAME。

[0069] 共加氢处理实施方案

[0070] 脂质加上生物油基础上脂质的量在约16体积%和约90体积%之间。脂质加上生物油基础的浓度可为约18体积%、约20体积%、约22体积%、约24体积%、约26体积%、约28体积%、约30体积%、约32体积%、约34体积%、约36体积%、约38体积%、约40体积%、约42体积%、约44体积%、约46体积%、约48体积%、约50体积%、约52体积%、约54体积%、约56体积%、约58体积%、约60体积%、约62体积%、约64体积%、约66体积%、约68体积%、约70体积%、约72体积%、约74体积%、约76体积%、约78体积%、约80体积%、约82体积%、约88体积%,或包括和/或在这些值中任两个之间或这些值的组合的任何范围。

[0071] 脂质加上生物油与任选稀释剂的体积比在1:1和1:9之间。脂质加上生物油与稀释剂之比可为约1:2、约1:3、约1:4、约1:5、约1:6、1:7和1:8,或包括和/或在这些值中任两个

之间或这些值的组合的任何范围。

[0072] 在本文任何实施方案中,将脂质和生物油原料加氢处理为组合加氢处理器进料并任选随后加氢裂化和/或加氢异构化。脂质和生物油的组合进料的有效H/C比率大于1.40。组合进料的有效H/C比率可为约1.45、约1.50、约1.55、约1.60、约1.65、约1.70、约1.75、约1.80、约1.85、约1.90、和约1.95,或包括和/或在这些值中任两个之间的任何范围。例如,脂质和生物油的组合进料的有效H/C比率在1.55和1.85之间。

[0073] 在本技术中,在氢的存在下,在元素周期表第VIB族和第VIII族的氢化金属的过硫化形式的存在下,所述组合进料进行加氢处理。合适的单金属、双金属和三金属催化剂的实例包括Mo、Ni、Co、W、CoMo、NiMo、NiW、NiCoMo。这些催化剂可负载在氧化铝或用硅和/或磷的氧化物改性的氧化铝上。这些催化剂可以还原的硫化物形式购买,或更通常作为金属氧化物购买并在启动期间硫化。加氢处理在落入约480°F(250℃)-约700°F(370℃)WABT范围内的温度下和约1000 psig(69 barg)-约4,000 psig(275 barg)的压力下进行。WABT或加权平均床温度常用于固定床绝热反应器中以表示反应器的“平均”温度,其说明反应器入口和出口之间的非线性温度分布。

[0074]
$$WABT = \sum_{i=1}^{N} (WABT_i)(Wc_i)$$

$$WABT_i = \frac{T_i^{进} + 2T_i^{出}}{3}$$

[0075] 在以上等式中,$T_i^{进}$和$T_i^{出}$分别指催化剂床i的入口和出口处的温度。如所示,具有N个不同催化剂床的反应器系统的WABT可以使用每个床的WABT($WABT_i$)和每个床中催化剂的重量(W_{ci})来计算。本技术的优选加氢处理器WABT和压力范围为550-690°F和1,000-3,000 psig。

[0076] 热解生物油的加氢脱氧典型地需要显著更高的加氢处理器温度,WABT值为约700°F或更高。这主要是由于存在较难熔的氧化合物,例如苯酚和愈创木酚。在这样的高温下操作导致产物芳族含量的增加。芳族化合物的增加是由于氢化-脱氢平衡,其有利于在较低温度(低于约690°F)下氢化和在高温(高于约690°F)下脱氢(高级芳族化合物)。较高的芳族含量说明柴油产品的十六烷值降低和催化剂碳累积速率增加。在本技术中,需要令人惊讶的较低加氢处理器温度以达到脱氧。由于较低的温度,实现了更完全的芳族饱和。

[0077] 根据本发明的任何实施方案,脂质和生物油共加氢处理的产物的煤油/柴油馏分(即,煤油和/或柴油沸程中的烃产物,并缩写为煤油/柴油)具有小于约0.1重量%的氧含量。煤油/柴油馏分可具有氧含量为约0.01重量%、约0.02重量%、约0.03重量%、约0.04重量%、约0.05重量%、约0.06重量%、约0.07重量%、约0.08重量%、约0.09重量%、约0.1重量%,或包括和/或在这些值中任两个之间或低于这些值中任何或这些值的组合的任何范围。可通过适当的分析技术,包括但不限于快速中子活化分析或仪器中子活化分析来检测这样的低氧值。

[0078] 在本文任何实施方案中,根据本发明的脂质和生物油共加氢处理的产物的煤油/柴油馏分具有大于约40的十六烷值。煤油/柴油馏分可具有十六烷值为约42、约44、约46、约

48、约50、约52、约54、约56、约58、约60、约62、约64、约66、约68、约70、约80,或包括和/或在这些值中任两个之间或大于这些值中任何或这些值的组合的任何范围。

[0079] 根据本发明的脂质和生物油共加氢处理的产物的煤油/柴油馏分通常具有60°F密度小于约0.88 kg/L,并可具有密度为约0.86 kg/L、约0.85 kg/L、约0.84 kg/L、约0.83 kg/L、约0.82 kg/L、约0.81 kg/L、约0.80 kg/L、约0.79 kg/L、约0.78 kg/L,或包括和/或在这些值中任两个之间或小于这些值中任何或这些值的组合的任何范围。

[0080] 根据本文任何实施方案的脂质和生物油共加氢处理的产物的煤油/柴油馏分可包括浊点从约20℃至约-50℃。组合物的浊点可为约18℃、约14℃、约10℃、约6℃、约2℃、约-2℃、约-4℃、约-6℃、约-8℃、约-10℃、约-12℃、约-14℃、约-16℃、约-18℃、约-20℃、约-22℃、约-24℃、约-26℃、约-28℃、约-30℃、约-32℃、约-34℃、约-36℃、约-38℃、约-40℃、约-42℃、约-44℃、约-46℃、约-48℃、约-50℃,或包括和/或在这些值中任两个之间的任何范围或小于这些值中任何或这些值的组合。

[0081] 通过脂质的生物油萃取之后加氢处理含有萃取物的溶液

[0082] 图2中的方框流程图提供了本发明的实施方案,用于描述本技术。参照图2,将木质纤维素生物质101加入转化器110,以转化为生物油、生物基气体和炭。生物质101可为农业残余物(例如玉米秸秆)、林业残余物(例如木屑、树木疏伐、锯末等)、草本植物(例如柳枝稷)或木本植物(例如杂交杨树)。生物质101优选被干燥并减小尺寸,以使转化器110内转化过程中传热和传质的表面与体积比最大化。转化器可以是间歇或连续的。连续转化器包括如上所述的流化床快速热解反应器、循环流化床反应器、螺旋反应器、烧蚀反应器、回转窑反应器、旋转锥反应器、夹带流反应器、自由落体反应器和浆料液化反应器。经受缓慢热解的生物质桶101是间歇式转化器的实例。转化器温度和压力典型地分别在350-1000°F和-10-3000 psig的范围内。

[0083] 蒸气102和炭103离开转化器110。炭可用于为吸热生物质转化反应器110提供燃料,或作为副产物供应(例如用于土壤改良)。在本技术的实施方案中,蒸汽102在接触器120中与脂质进料104接触。除了高于其沸点的转化产物外,蒸气102还含有木质素衍生低聚物的液滴,这些低聚物作为气溶胶存在,并通过夹带存在于蒸气102中。蒸气料流102中的生物油蒸气在与冷脂质料流104接触时冷凝,冷脂质料流在大约60-300°F范围内的温度下进入接触器120。在实施方案中,蒸气流102在进入接触器120之前从转化器温度预冷到大约在250-500°F范围内的温度。本领域技术人员已知的各种工艺冷却器可用于这种热蒸气预冷服务,包括翅片风扇空气冷却器和壳管式交换器。壳管式预冷却器可以利用适当的传热流体与需要加热的工艺料流热集成(例如本文之后描述的分馏装置150中的再沸器)。在实施方案中,蒸气流102还可以经受静电沉降器或本领域技术人员已知的其他气溶胶收集方法,以撞击料流102中夹带的气溶胶。

[0084] 脂质104可为蔬菜油(例如大豆油、菜籽油、玉米油等)、动物脂肪(例如牛脂、猪油、家禽油等),来自食品加工或生产操作的油或油脂(例如使用过的烹饪油、黄色油脂、棕色油脂等),或它们的任何组合或部分。在实施方案中,可以使用这些脂质的衍生物来代替脂质本身;例如衍生自脂质原料(例如大豆油或使用过的烹饪油)的脂肪酸烷基酯(生物柴油)可以用作脂质104。在实施方案中,脂质104还可包括可溶于水的组分,例如水或甘油,其占脂质104的小于20重量%。在实施方案中,脂质104中存在的可溶于水的组分是生物柴油生产

的副产物,并可含有少量杂质,例如醇、碱金属醇盐、碱金属氢氧化物、碱金属氯化物、碱金属柠檬酸盐、碱金属硫酸盐、酶和本领域技术人员已知的生物柴油生产中发现的其他化合物。

[0085] 接触器120通常在约100-300°F范围下在大气压和约600 psig之间的压力下运行。接触器可以是连续的或分批的。实例包括吸收柱(其中蒸气102上升通过填充柱或塔盘柱,在那里它与向下流动的脂质104逆流接触)、萃取柱(其中冷凝的生物油与脂质逆流接触)或混合沉降器(其中料流102和104在不搅拌的情况下相分离之前通过搅拌混合)。在所有情况下,料流104与料流102的质量比在大约20:1和0.5:1之间变化。

[0086] 料流102的一部分在接触时溶解在脂质中,从而提供三个接触器120出口料流:(1)含水液相105,(2)有机液相106,和(3)气相116。含水液相105主要含有水、C2-C4含氧化合物和糖。在料流104含有可溶于水的组分的实施方案中,水相105还含有引入料流104中的可溶于水的组分。有机液相106主要含有脂质,其具有0.1-10%酚类化合物和从生物油(即从冷凝料流102)中萃取的木质素衍生低聚物。气相116包括CO、CO_2、H_2、C1-C2不凝烃和含氧化合物,以及添加到转化器110的任何其他处理气体。料流116可用作工厂的燃料气。对于CO和H_2浓度高于10 mol%的情况,料流116可用作生产甲醇、羰基合成醇或费-托烃的合成气。

[0087] 在各种实施方案中,将含水相105引导至从水相中回收乙酸、缩醛、羟基乙醛和其他化学品。根据所寻求的化学品纯度,可以采用本领域技术人员已知的各种分离方法,包括蒸馏、膜分离和分子筛(mole-sieve)吸附。

[0088] 有机液相106包括脂质和酚类生物油化合物,并且具有大于1.40的有效H/C比。组合进料的有效H/C比率可为约1.45、约1.50、约1.55、约1.60、约1.65、约1.70、约1.75、约1.80、约1.85、约1.90、和约1.95,或包括和/或在这些值中任两个之间或这些值的组合的任何范围。例如,脂质和生物油的组合进料的有效H/C比率在约1.55和1.85之间。

[0089] 随后将有机液相106引导至加氢处理反应器130。有机液相具有有效H/C比为约1.55和1.85,其中将有机液体与富氢气体107组合,并在1,000和4,000 psig之间的压力下加热至450和700°F之间的温度。在实施方案中,有机液相106可以在引入加氢处理反应器130之前进行干燥步骤,以去除水和其他轻质含氧化合物。在优选实施方案中,温度和压力范围分别为约500-650°F(WABT)和约1,600-3,200 psig。加氢处理反应器优选为含有促进氢化和脱氧反应的催化剂的固定床反应器。典型的催化剂是γ-氧化铝载体上的NiMo、CoMo和NiW。优选的催化剂是硫化的(sulfided)钼和钨,其中镍作为促进剂。优选的催化剂Ni:Mo和Ni:W比在1:3和1:5之间。优选的催化剂具有180埃或更大的平均孔径。优选的催化剂(NiMo或NiW)和氢气压力(>1600 psig)确保了难以加氢脱氧的平面苯酚分子首先被氢化成环己醇和/或环己酮(其具有更灵活的“船式”和“椅式”构象),以便更好地进入催化剂的加氢脱氧位点。

[0090] 在实施方案中,加氢处理反应器130还含有促进加氢裂化和异构化反应的催化剂。典型的加氢裂化/异构化催化剂具有无定形或结晶形式的二氧化硅-氧化铝载体。优选的结晶载体含有沸石。用于加氢裂化/异构化的氢活性金属包括贵金属和碱金属,例如铂、铂/钯和镍/钨。典型地,如果预期H_2S存在于富氢气体107中,则选择NiW催化剂),而Pt和Pt/Pd催化剂被指定用于清洁的富氢气体(即当气体中存在很少或不存在H_2S或NH_3时)。如本领域技术人员领会,使用硫化的NiMo或NiW催化剂的第一加氢处理阶段的产物在将其加入含有Pt

或Pt/Pd催化剂的第二加氢处理阶段之前,需要使用蒸汽、氮气、氢气或另一轻质气体汽提出H_2S、H_2O和NH_3。

[0091] 当加氢处理反应器130是绝热固定床反应器时,优选使用烃稀释剂以减轻与放热氢化反应相关的温度升高。烃稀释剂可以是石油中间馏出物或加氢处理反应器的部分再循环产物(例如本文稍后更详细描述的料流117)。

[0092] 随后将反应器流出物108冷却并在分离器140中分离成气体产物料流109、烃产物料流117和水料流111。产物气体料流主要是未反应的氢气和加氢处理反应的气相副产物(包括CO、CO_2、H_2S、NH_3和C1-C4烃)。在实施方案中,通过膜处理一部分该气体以分离C3+烃,用于在分馏装置150(将在本文后面描述)中回收。在实施方案中,处理气体产物109(例如通过胺洗涤器)并与补充氢气合并以提供富氢气体107。

[0093] 烃产物料流117可以被引导至分馏装置150,其中根据沸程分馏产物。气体馏分112包括丁烷和更轻的烃,用作“生物基LPG”用于运输、加热和烹饪。C5-300°F沸程中的汽油馏分113包括通过来自生物油的单酚化合物的脱氧形成的芳族和环烷烃。

[0094] 300-650°F沸程中的煤油/柴油馏分114包括C10-C24烃。除了由脂质脂肪酸链形成的链烷之外,煤油/柴油馏分还包括来自木质素衍生的酚类二聚物/低聚物的环烷和芳族化合物以及由此的加氢裂化产物。煤油/柴油馏分具有小于1重量%的氧含量,并且非常适合以纯的或与石油和/或生物柴油的共混物用于在压缩点火发动机中使用。

[0095] 与具有100%脂质基可再生柴油的共混物不同,本技术的煤油或柴油产品可增溶生物柴油杂质,当与大于7体积%生物柴油共混时,所述生物柴油杂质在100%脂质基可再生柴油中具有低溶解度。在实施方案中,将喷气燃料馏出物与煤油/柴油馏分114分离用于在航空涡轮燃料中使用。

[0096] 底部物馏分115包括650 F+沸程材料,其中集中了大部分未转化的木质素衍生低聚物。可将这些再循环回到加氢处理反应器130或引导至不同的加氢裂化反应(未示出)用于转化成较轻的烃产物用于与LPG、汽油和以上描述的煤油/柴油产物组合。

[0097] 通过脂质和/或脂质衍生物辅助生物质液化

[0098] 图3中的方框流程图提供了本发明的实施方案,用于描述本技术。参照图3,将木质纤维素生物质201加入转化器210,以转化为生物油、生物基气体和炭。生物质201可为农业残余物(例如玉米秸秆)、林业残余物(例如木屑、树木疏伐、锯末等)、草本植物(例如柳枝稷)、木本植物(例如杂交杨树)、或两种或更多种的混合物。在实施方案中,生物质201可以由分馏生物质组成,使得分馏生物质富含木质素、纤维素或全纤维素。在优选实施方案中,生物质201可以包括萃取的木质素,例如通过Kraft法、有机溶剂法、氨纤维爆炸法、酶水解法和本领域技术人员已知的其他此类木质素提取法生产的木质素。生物质201优选被干燥并减小尺寸,以使转化器210内转化过程中传热和传质的表面与体积比最大化。生物质201可通过闭锁式料斗、旋转气闸、挤出机、气动输送机或本领域技术人员已知的其他固体输送装置加料至转化器210。

[0099] 还将溶剂202泵入转化器210中以促进生物质的热分解。溶剂202可作为浆料与生物质201共同加料或作为单独的料流泵入至转化器210中。在将溶剂202和生物质201预混合并共同加入转化器210的实施方案中,混合物可以通过使用离心泵、浆泵、浆料泵、浸渍泵、挤出机和本领域技术人员已知的其他浆料输送装置加入转化器210。在所有情况下,溶剂

202与生物质201的质量比在20:1和0.5:1之间。溶剂202应主要根据其化学性质选择为溶剂,且考虑一些实际限制,例如成本、回收容易性和挥发性。溶剂202在原料201和期望产物的溶解中起关键作用,使得容易溶解在溶剂中的产物更容易回收并减少了参与不希望的副反应。溶剂也直接影响原料的分解,使得对于完全可溶的溶剂,可以比不完全可溶的溶剂更高的产率生产一些产品。在实施方案中,溶剂202还可以向来自生物质201的分解产物提供氢,使得分解产物具有更高的有效H/C比。

[0100] 在优选实施方案中,溶剂202是脂质例如大豆油或使用过的烹饪油,或脂质衍生物例如由脂质的酯交换或酯化产生的烷基酯(即生物柴油)或由加氢处理的脂质产生的链烷烃(即可再生链烷煤油、可再生柴油等)。

[0101] 转化器210可为分批或连续的。连续转化器包括浆料液化反应器、塞流反应器和逆流流动反应器。与溶剂202混合并在移除内容物之前加热的生物质201的搅拌鼓是实例分批转化器。转化器温度和压力通常分别在350-1000°F和-10-3000 psig的范围内,其中压力足以将溶剂202维持在亚临界液相或超临界液相。

[0102] 蒸气211和重质相212离开转化器210。蒸气211含有高于其沸点的转化产物和加入转化器210用于加工的不可冷凝的气体,例如氮气、天然气或来自本技术的被压缩和再循环的产物气体。蒸汽211被引导至回收可冷凝产物的分离器220。分离器220典型地在降低的温度(例如在约60-300°F之间)和与转化器210相同的压力下运行。在实施方案中,蒸气流211在进入分离器220之前从转化器温度冷却至约60-300°F的范围内的温度。本领域技术人员已知的各种工艺冷却器可用于这种热蒸气预冷服务,包括翅片风扇空气冷却器和壳管式交换器。壳管式预冷却器可以利用适当的传热流体与需要加热的工艺料流热集成(例如本文之后描述的分馏装置240中的再沸器)。在实施方案中,蒸气料流211还可以经受静电沉降器或本领域技术人员已知的其他气溶胶收集方法,以撞击料流211中夹带的气溶胶。气相222包括CO、CO_2、H_2、C1-C2不凝烃和含氧化合物,以及添加到转化器210的任何其他处理气体。料流222可用作工厂的燃料气。对于CO和H_2浓度高于10 mol%的情况,料流222可用作生产甲醇、羰基合成醇或费-托烃的合成气。在一些实施方案中,如前所述,可将料流222压缩并再循环到转化器210。

[0103] 冷凝物料流221含有分解产物,其在分离器220的运行条件下低于它们的沸点。在实施方案中,料流221典型地含有水、轻质含氧化合物例如乙酸、甲酸、丙酸、甲醛、缩醛、乙醛、羟基乙醛和甲醇,以及来自转化器210的任何夹带的气溶胶。

[0104] 在实施方案中,将冷凝物221引导至从水相中回收乙酸、甲酸、丙酸、缩醛、羟基乙醛和其他化学品。根据所寻求的化学品纯度,可以采用本领域技术人员已知的各种分离方法,包括蒸馏、膜分离和分子筛吸附。

[0105] 包含低于其沸点的转化产物、溶剂、未反应的原料和炭的重质相212通过泵送、重力或转化器210和分离器230之间的压差被引导至分离器230。分离器230去除固体残余物232,典型地是未反应的原料和炭,包括高沸点液体产物和溶剂的重质液体231。固体残余物232可用于为吸热生物质转化反应器210提供燃料,或作为副产物供应(例如用于土壤改良)。分离器230可以是沉降槽、水力旋流器、离心机、烧结金属过滤器、袋式过滤器、填充床过滤器、加压叶片过滤器或本领域技术人员已知的其他固液分离装置中的至少一种。在优选实施方案中,分离器230是沉降槽,其后是例如上面列出的过滤装置。在实施方案中,使用

过滤器介质例如硅藻土,以增强从重质液体231中除去固体残余物232。分离器230可以在低于转化器210的温度下但不在低于约200°F的温度下运行,以保持重质相212具有足够低的粘度以促进固体残余物232的去除。在实施方案中,分离器230在范围为200-400°F的温度下运行。在实施方案中,可以将固体去除添加剂235,例如醇或烃加入到分离器230中,以通过进一步降低重质相212的粘度来帮助固体去除。在实施方案中,固体去除添加剂235是由脂质和热解产物的加氢处理产生的烃。在实施方案中,固体去除添加剂235是由脂质和热解产物的加氢处理产生的可再生的链烷石脑油。固体去除添加剂235主要与重质液体231一起离开分离器230。

[0106] 将重质液体231引导至接触器240,在那里其与洗涤料流245接触。接触器240通常在约100-300°F下和在约1和500 psig之间的压力下运行。接触器可以是连续的或分批的。实例包括吸收柱、萃取柱、接触离心机或混合器-沉降器。在所有情况下,料流231与料流245的质量比在大约20:1和1:1之间变化。

[0107] 一部分料流231在接触时溶解在洗涤料流245中,从而提供两个接触器240出口料流:含水液相242和有机液相241。洗涤液245是适于洗去高沸点极性产物的极性液体,主要来自多糖例如左旋葡聚糖、左旋葡糖酮、纤维二糖聚糖、麦芽糖聚糖、糠醛、5-甲基糠醛、二甲氧基四氢呋喃和其他糖和脱水糖的分解。在实施方案中,洗涤液245是介电常数大于约10.0的液体。在实施方案中,洗涤液245主要是水。在实施方案中,洗涤液245主要是甘油。在实施方案中,洗涤液245是水和甘油的混合物。在实施方案中,洗涤液245是主要含有水和甘油的生物柴油生产的副产物,并可含有少量杂质,例如醇、碱金属醇盐、碱金属氢氧化物、碱金属氯化物、碱金属柠檬酸盐、碱金属硫酸盐、酶和本领域技术人员已知的生物柴油生产中发现的其他化合物。在实施方案中,冷凝物221用于构成一部分或全部的洗涤液245。

[0108] 在实施方案中,水相242可与冷凝物221组合以形成含水相242的共混组合物用于随后加工。在实施方案中,将含水相242引导至低聚和单糖和脱水糖的回收。根据所寻求的化学品纯度,可以采用本领域技术人员已知的各种分离方法,包括蒸馏、膜分离和分子筛吸附。在实施方案中,含水相242适合于厌氧或好氧消化以产生沼气。在实施方案中,含水相242适合于发酵以产生生物醇。

[0109] 有机水相241主要含有溶剂201和固体去除添加剂235与酚类化合物和由生物质产生的可溶的木质素衍生低聚物201。

[0110] 包含溶剂、固体去除添加剂和酚类生物油化合物的有机液相241具有大于1.40的有效H/C比。有机液相241的有效H/C比可为约1.45、约1.50、约1.55、约1.60、约1.65、约1.70、约1.75、约1.80、约1.85、约1.90、和约1.95,或包括和/或在这些值中任两个之间的任何范围。例如,脂质和生物油的组合进料的有效H/C比在1.55和1.85之间。

[0111] 随后将有机液相241引导至加氢处理反应器250,其中将有机液体与富氢气体255组合,并在1,000和4,000 psig之间的压力下加热至约450和700°F之间的温度。在实施方案中,有机液相241可以在引入加氢处理反应器250之前进行干燥步骤,以去除水和其他轻质含氧化合物。在优选实施方案中,温度和压力范围分别为约500-650°F(WABT)和约1,600-3,200 psig。加氢处理反应器优选为含有促进氢化和脱氧反应的催化剂的固定床反应器。典型的催化剂是γ-氧化铝载体上的NiMo、CoMo和NiW。优选的催化剂是硫化的钼和钨,其中镍作为促进剂。优选的催化剂Ni:Mo和Ni:W比在1:3和1:5之间。优选的催化剂具有180埃或更

大的平均孔径。优选的催化剂(NiMo或NiW)和氢气压力(>1600 psig)确保了难以加氢脱氧的平面苯酚分子首先被氢化成环己醇和/或环己酮(其具有更灵活的“船式”和“椅式”构象),以便更好地进入催化剂的加氢脱氧位点。

[0112] 在实施方案中,加氢处理反应器250还含有促进加氢裂化和异构化反应的催化剂。典型的加氢裂化/异构化催化剂具有无定形或结晶形式的二氧化硅-氧化铝载体。优选的结晶载体含有沸石。用于加氢裂化/异构化的氢活性金属包括贵金属和碱金属,例如铂、铂/钯和镍/钨。通常,如果预期H_2S存在于富氢气体255中,则选择NiW催化剂),而Pt和Pt/Pd催化剂被指定用于清洁的富氢气体(即当气体中存在很少或不存在H_2S或NH_3时)。如本领域技术人员领会,使用硫化的NiMo或NiW催化剂的第一加氢处理阶段的产物在将其加入含有Pt或Pt/Pd催化剂的第二加氢处理阶段之前,需要使用蒸汽、氮气、氢气或另一轻质气体汽提出H_2S、H_2O和NH_3。

[0113] 当加氢处理反应器250是绝热固定床反应器时,优选使用烃稀释剂以减轻与放热氢化反应相关的温度升高。烃稀释剂可以是石油中间馏出物或加氢处理反应器的部分再循环产物(例如本文稍后更详细描述的料流261)。

[0114] 随后将反应器流出物251冷却并通过分离器260分离成气体产物料流263、烃产物料流261和水料流262。在实施方案中,可将水料流262再循环回以包含所有或一部分洗涤液245。产物气体流主要是未反应的氢气和加氢处理反应的气相副产物(包括CO、CO_2、H_2S、NH_3和C1-C4烃)。在实施方案中,通过膜处理一部分该气体以分离C3+烃,用于在分馏装置270(将在本文后面描述)中回收。在实施方案中,处理气体产物263(例如通过胺洗涤器)并与补充氢气合并以提供富氢气体255。

[0115] 烃产物料料流261可以被引导至分馏装置270,其中根据沸程分馏产物。气体馏分271包括丁烷和更轻的烃,用作“生物基LPG”用于运输、加热和烹饪。C5-300F沸程中的汽油馏分272包括通过来自生物油的单酚化合物的脱氧形成的芳族烃和环烷烃。可将汽油馏分272再循环回以包括所有或一部分固体去除添加剂235。

[0116] 300-650F沸程中的煤油/柴油馏分273包括C10-C24烃。除了由脂质脂肪酸链形成的链烷之外,煤油/柴油馏分还包括来自木质素衍生的酚类二聚物/低聚物的环烷和芳族化合物以及由此的加氢裂化产物。煤油/柴油馏分具有小于1重量%的氧含量,并且非常适合作为纯燃料或在与石油和/或生物柴油的共混物中用于在压缩点火发动机中使用。

[0117] 与具有100%脂质基可再生柴油的共混物不同,本技术的煤油/柴油产品可与超过7%生物柴油共混,所述生物柴油具有在100%脂质基可再生柴油中具有低溶解度的杂质。在实施方案中,将喷气燃料馏出物与煤油/柴油馏分273分离用于在航空涡轮燃料中使用。

[0118] 底部物馏分274包括650 F+沸程材料,其中集中了大部分未转化的木质素衍生低聚物。可讲这些再循环回到加氢处理反应器250或引导至不同的加氢裂化反应器(未示出)用于转化成较轻的烃产物以用于与LPG、汽油和以上描述的煤油/柴油产物组合。底部物馏分274也可再循环回以包含所有或一部分溶剂202,或者它可以作为含有可再生内容物的残余燃料油产品出售。

[0119] 通过参考以下实施例,将更容易理解如此一般性描述的本技术,所述实施例通过举例说明的方式提供,并且不旨在限制本技术。

实施例

[0120] 以下实施例描述了三个实验,进行这些实验以确定本发明的可行性和实用性。

[0121] 所有三个实验在配备有Robinson-Mahoney固定催化剂篮的1升加压釜底部排放反应器中进行。催化剂篮装有可商购得到的NiMo固定床加氢处理催化剂(在装载之前被硫化)。催化剂篮的环状空间含有多叶轮搅拌器、位于催化剂篮底部用于添加氢的浸没式喷气管、位于催化剂篮底部的内部样品端口、位于催化剂篮顶部的液体进料装填管、热电偶套管和气体出口。气体出口与用于冷凝露点大于~100°F的组分的水冷式热交换器连接。

[0122] 使用由软木的自热热解产生的热解油来举例说明本发明。以四级馏分收集热解油。将阶段馏分1和阶段馏分2,本文称作“重尾部馏分”或“生物油”,以与它们由热解实验产生的质量比大致相同的质量比组合;该生物油用作该实验的反应性进料。使用重尾部馏分,因为它们含有在适当碳数范围内的大部分碳水化合物脱水产物、酚类低聚物和酚类单体,产生石脑油和馏出物范围烃。用于生产生物油的热解过程的进一步细节可以在别处 (Sean A. Rollag, 2020) 找到。

[0123] 食品级菜籽油用作对照试验的反应性进料(基线)。用于脂质/生物油共混物测试的反应性进料是~60重量%食品级菜籽油和~40重量%生物油重尾部馏分的混合物。最终试验用100%生物油重尾部馏分进行。将十八烷、正链烷溶剂加入反应器,使得浸没整个催化剂篮。还将硫化剂TBPS-454以足够的水平计量加入到反应器中,以在反应过程中维持催化剂活性。在每个实验中,将反应性进料加入反应器以实现以体积计约3:1的溶剂与油稀释。

[0124] 在每个实验的整个持续时间内连续地供应氢。基于反应性进料氧含量和不饱和度计算最小氢气流速。所用的流速是化学计量要求的至少两倍,以在90分钟实验的持续时间内将反应性进料完全脱氧和氢化。因此,生物油的较高氧含量导致比菜籽油更高的氢需求。用于40重量%生物油测试的流速为基线流速的约两倍,并且100%生物油测试需要接近3.2倍的氢量。

[0125] 在用液体输入物装载反应器之后,用氮气吹扫反应器,加压至约1000 psig,并加热至640°F。一旦反应器温度达到640°F,用99.99%氢气进一步加压到1660 psig,并开始连续的氢气流,表明反应循环的“时间零点”。

[0126] 将水蒸气和在反应器条件下挥发的其他化合物连续地从反应器冲出。在约100°F下可冷凝的那些在前述热交换器中冷凝。在实验期间还通过内部样品口直接从反应器收集样品。在收集之前将所有液体样品冷却至~100°F以帮助防止挥发性物质的损失。

[0127] 在达到所需的循环时间或转化程度后关闭反应器。关闭是通过关闭氢气供应并将温度设定点降低至140°F来实现的。在达到140°F和完成彻底的氮气吹扫之后,通过底部排放口将反应器完全排空。在反应器排出的同时维持~50 psig的氮气压力。仅在排出来自前次运行的所有液体之后,将新鲜溶剂、硫化剂和新鲜反应性进料加入反应器用于随后的运行。一个催化剂负载用于本实施例中所述的所有反应。

[0128] 所有实验实现了高水平的反应物转化,如由总酸值(TAN)测量值(根据ASTM D664)所表示,如以下所示。错误!没有找到参考源。 基线实验正常进行,没有催化剂活性降低的迹象,也没有反应器结垢。类似地,菜籽油中40%生物油的实验以与基线实验类似的方式进行,实现完全转化,没有催化剂活性降低的迹象,也没有反应器结垢。相反,来自100%生物

油情况的反应器产物具有产物TAN值比从两个其他实验观察到的高近四倍。TAN升高是通过降低的催化剂活性和/或焦化积垢降低加氢处理性能的主要指示。此外,在尝试对反应器内容物取样时,发现反应器内容物取样口已经堵塞。由于堵塞,在整个实验中不可获得液体样品。因此,使实验运行至完成,并且此时通过容器底部排放口除去液体反应产物。

[0129] 在100%生物油实验之后,在实验完成之后打开反应器时,发现反应器含有大量的焦炭积累。在用菜籽油进行的实验或40重量%生物油实验中没有观察到焦炭形成。Hu等人(Xun Hu, 2020)总结了文献中关于生物油的加氢脱氧的许多最新试验。虽然在不同的催化剂和操作条件之间观察到了一些差异,如这里讨论的100%生物油实验,但发现生物质衍生的生物油在每个实例中形成大量的焦炭。观察到碳水化合物衍生材料脱水、脱羧基和脱羰基,以产生不饱和中间化合物,其结合并聚合以形成芳族化合物,芳族化合物进一步聚合以形成焦炭。类似地,在自然界中已经是芳族的木质素衍生的化合物进一步缩合形成多环芳族化合物,其继续聚合并形成焦炭。

[0130] 如Hu等人(Xun Hu,2020)总结,一些研究人员还尝试使用水和低分子量醇作为生物油的溶剂。一些溶剂帮助降低结焦率,然而,使用的溶剂不太可能在工业规模上实际使用。如本发明讨论,使用已经用于生产可再生柴油的脂质作为溶剂使该方法更可行。

[0131] 观察到焦炭形成显著降低了反应性进料的液体产率,以至于以这种方式处理100%生物油是不可行的。如4所示,错误!没有找到参考源,100%菜籽油样品导致总液体产率为约85%。由于生物油的较高氧含量,向菜籽添加40重量%生物油使总液体产率降至预期的68%左右。假设液体产率将依据线性趋势,将预期100%生物油实验产生约40%液体。然而,由于额外的焦炭形成,测量的产率仅为15%。

[0132] 在100%生物油的情况下,焦炭形成使得合理地预期会迅速地使固定床系统的催化剂和内部构件结垢,从而迅速地降低催化剂床的寿命并使该方法在工业规模上不可行。相比之下,将生物油与菜籽油(如本文所示例以40%)共混证明在最终转化和减少焦炭形成两者中的显著有利的改进。

[0133] 观察来自三个实验的产物材料(100%菜籽油、40%生物油/60%菜籽油和100%生物油)。并排展示产物揭示了与100%生物油反应的产物相关的显著视觉差异。100%菜籽油和40%生物油/60%菜籽油的产物材料大体上是澄清的,并且外观相似。相比之下,100%生物油产品材料的颜色是黄色。100%生物油产物材料的色体(color body)和大量不溶性材料表明非链烷产物。

[0134] 因此,根据本发明将看出提供了一种高度有利的脂质辅助转化,用于烃燃料,和更具体地具有可再生含量的燃料。虽然本发明已经结合目前被认为是最实用和优选的实施方案进行了描述,但本领域普通技术人员将清楚本发明不限于所公开的实施方案,并且可以在本发明的范围内对其进行许多修改和等同布置,该范围将符合对所附权利要求的最宽泛解释,从而涵盖所有等同结构和产品。

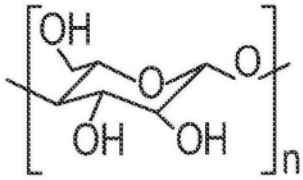
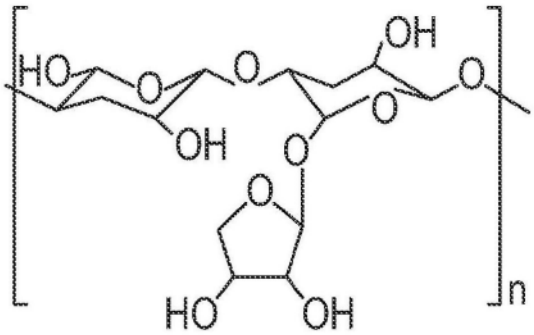
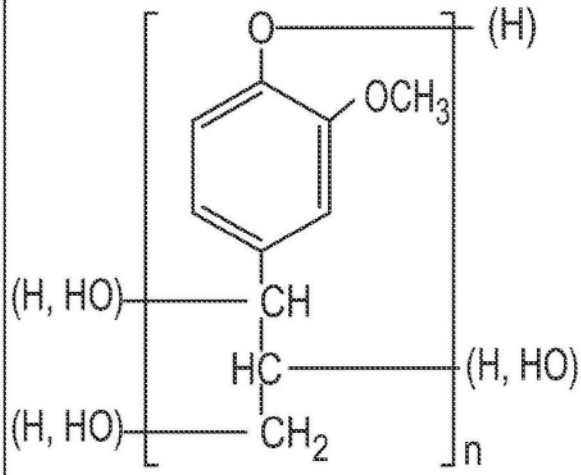
生物质聚合物	典型的聚合物结构	单体	MW
纤维素		葡萄糖	>100,000
半纤维素		各种C5/C6糖	>10,000 - 35,000
木质素		愈创木基-丙烷，对羟基-苯基丙烷，紫丁香基丙烷	5,000 - 10,000

图1

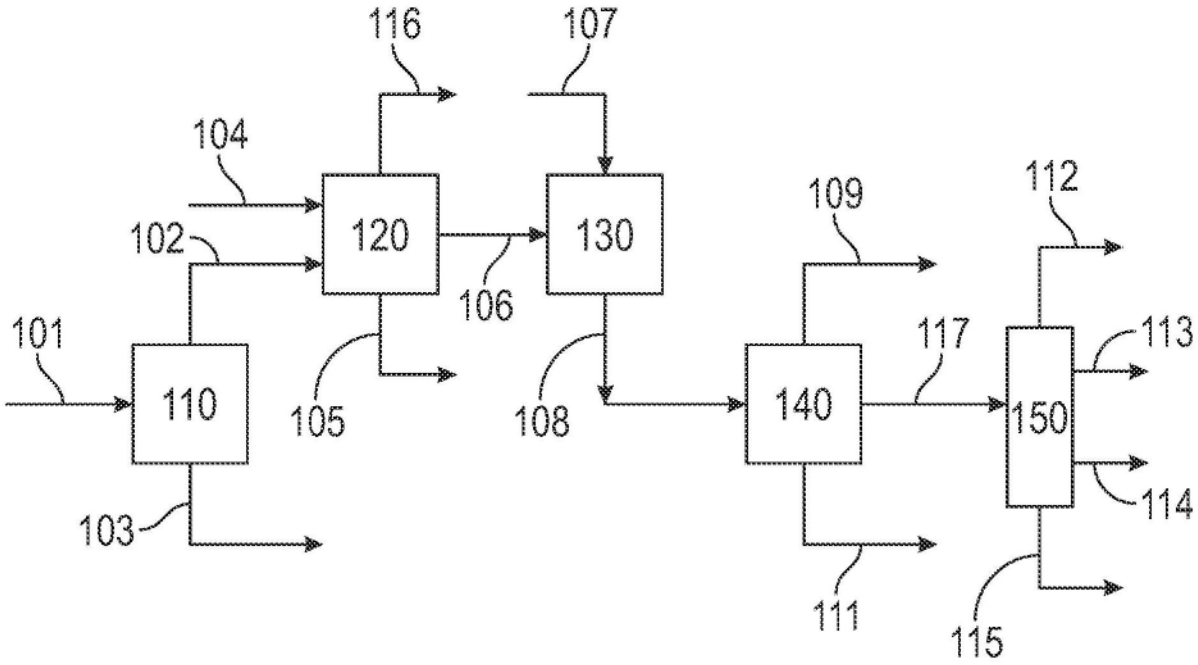

116
107
104
102
120
130
109
112
101
110
106
117
113
105
108
140
150
103
114
111
115

图2

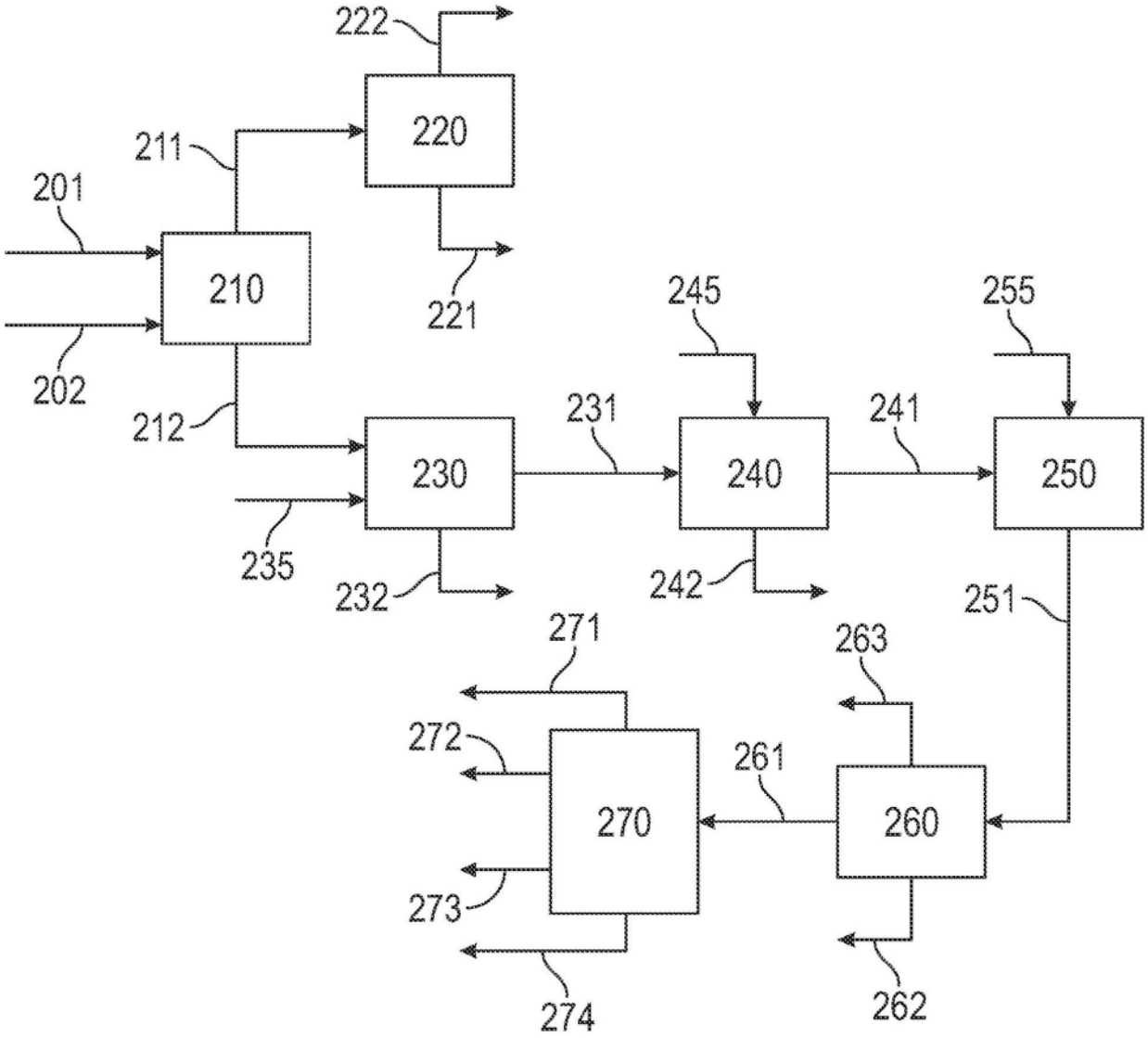
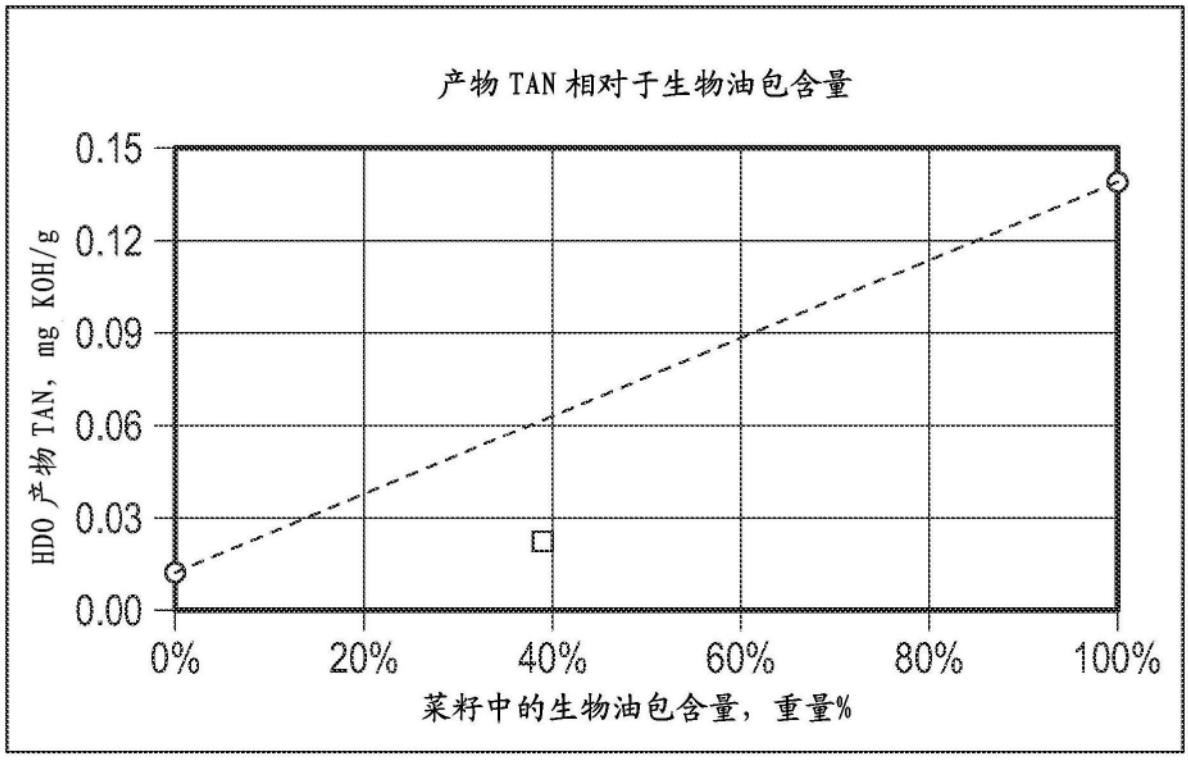
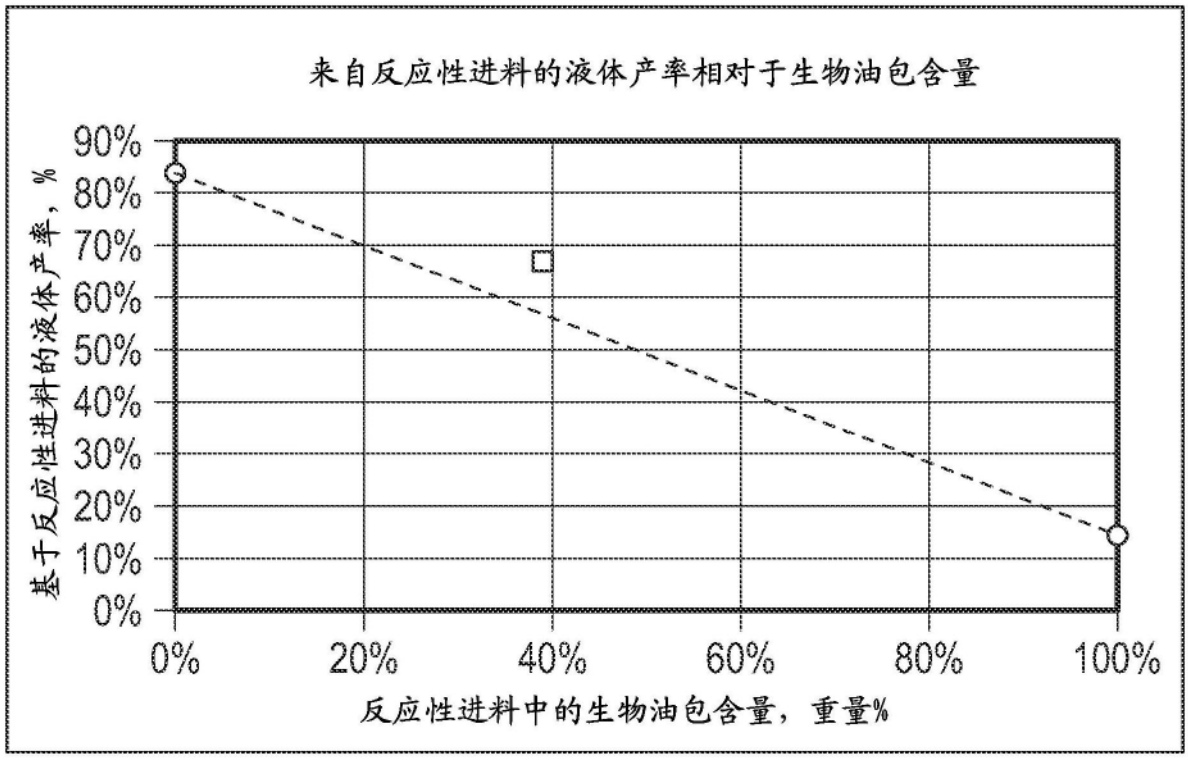

222
220
211
201
210
221
245
255
202
212
231
241
230
240
250
235
232
242
251
271
263
272
261
270
260
273
274
262

图3



相对于菜籽油中的生物油包含量而言最终反应产物中的总酸值(TAN)。
对于菜籽油中共混的生物油而言 TAN 明显低于由之间统一线所预期的

图4



液体产物收率相对于菜籽中的生物油包含量。
对于菜籽油中共混的生物油而言产率明显高于由之间统一线所预期的

图5