



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103261381 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 20

(21) 申请号 201180061583. 3

(22) 申请日 2011. 12. 29

(30) 优先权数据

61/428, 613 2010. 12. 30 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 06. 20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/067805 2011. 12. 29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/092468 EN 2012. 07. 05

(73) 专利权人 科伊奥有限责任公司

地址 美国德克萨斯州

(72) 发明人 玛丽亚·麦格达勒纳·拉米莱兹-克

莱多莱斯

温森特·桑切斯

(74) 专利代理机构 北京英赛嘉华知识产权代理

有限责任公司 11204

代理人 王达佐 安佳宁

(51) Int. Cl.

C10L 1/12(2006. 01)

C10L 1/188(2006. 01)

(56) 对比文件

JP 2010121071 A, 2010. 06. 03,

CN 101314724 A, 2008. 12. 03,

CN 101321847 A, 2008. 12. 10,

JP 2010121071 A, 2010. 06. 03,

CN 101314724 A, 2008. 12. 03,

CN 101321847 A, 2008. 12. 10,

WO 2010062611 A2, 2010. 06. 03,

CN 101668833 A, 2010. 03. 10,

张琦 等. 生物质裂解油的性质及精制研究
进展. 《石油化工》. 2006, 第 35 卷 (第 5 期),

审查员 卢汉华

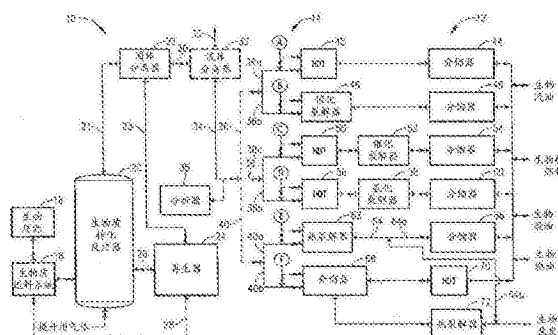
权利要求书1页 说明书8页 附图2页

(54) 发明名称

可再生生物燃料的生产

(57) 摘要

通过整合生物油生产系统与常规石油精炼设施使得生物油与源自石油的流在精炼设施中共加工, 从而以工业规模生产可再生燃料并具有提高效率。用于整合生物油生产系统和常规石油精炼设施的技术是根据生物油的品质和来自精炼设施的所需产品构成而进行选择的。



1. 用于生产可再生燃料的方法,所述方法包括:

(a) 提供稳定性参数小于 30 厘泊/小时 (cp/h) 且氧含量小于 15 重量%的高稳定性生物油,其中步骤 (a) 的所述提供包括在转化反应器中通过快速热解而在催化剂的存在下热化学转化木质纤维素生物质;以及

(b) 根据以下方法 (i) 至 (ii) 中的一种或多种在石油精炼设施中加工所述高稳定性生物油:

(i) 将至少一部分的所述高稳定性生物油与所述石油精炼设施的第一源自石油的流组合,由此形成第一组合流,氢化处理所述第一组合流由此产生第一氢化处理的流,以及分馏所述第一氢化处理的流;和/或

(ii) 将至少一部分的所述高稳定性生物油与所述石油精炼设施的第二源自石油的流组合,由此形成第二组合流,催化裂解所述第二组合流由此产生第二裂解流,以及分馏所述第二裂解流。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述转化反应器是提升管反应器。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述第一和/或第二源自石油的流各自独立地选自直馏汽油/柴油、轻循环油 (LCO)、轻催化循环油 (LCCO)、常压渣油 (AR)、脱沥青油 (DAO)、重质原油 (HCO)、重催化循环油 (HCCO)、真空瓦斯油 (VGO)、减压渣油 (VR) 及其组合。

4. 如权利要求 1 所述的方法,其中方法 (i) 和/或 (ii) 的所述分馏各自独立地产生选自以下的至少一种产品:生物汽油、生物航空燃料、生物柴油、生物燃油及其组合,其中至少 75 重量%的所述生物汽油具有 40℃至 215℃的沸点;其中至少 75 重量%的所述生物航空燃料具有 175℃至 325℃的沸点;其中至少 75 重量%的所述生物柴油具有 250℃至 350℃的沸点;并且其中至少 75 重量%的所述生物燃油具有 325℃至 600℃的沸点。

5. 如权利要求 1 所述的方法,其中步骤 (b) 包括方法 (i)。

6. 如权利要求 5 所述的方法,其中方法 (i) 的所述氢化处理在所述石油精炼设施的柴油氢化处理单元中进行。

7. 如权利要求 1 所述的方法,其中步骤 (b) 包括方法 (ii)。

8. 如权利要求 7 所述的方法,其中方法 (ii) 的所述催化裂解在所述石油精炼设施的重油催化裂解 (RFCC) 单元或流化催化裂解 (FCC) 单元中进行。

9. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述第一和/或第二源自石油的流包括直馏汽油/柴油、轻循环油 (LCO)、轻催化循环油 (LCCO)、常压渣油 (AR)、脱沥青油 (DAO)、真空瓦斯油 (VGO)、重催化循环油 (HCCO) 和/或减压渣油 (VR)。

可再生生物燃料的生产

[0001] 发明背景

[0002] 1. 发明领域

[0003] 本发明通常涉及可再生燃料的生产。更具体地,本发明涉及整合生物质转化设备和常规精炼设施以有效生产工业规模的可再生燃料。

[0004] 2. 相关技术描述

[0005] 随着与化石燃料相关的成本提高和环境问题,可再生能源变得越来越重要。可再生能源的开发提供了降低化石燃料依赖性的手段。因此,许多不同方面的可再生燃料研究正在探索和发展。

[0006] 由于生物质的低成本和广泛可获得性,在可再生燃料研究中越来越重视生物质作为理想的原料。因此,已经开发了使用生物质作为原料以产生有用的生物燃料和 / 或特种化学品的多种不同的转化方法。现有的生物质转化方法包括,例如,燃烧、气化、慢速热解、快速热解、液化和酶促转化。可从前述的生物质转化方法获得的一种有用的产品是通常被称为“生物油”的液体产品。生物油可以被加工成运输燃料、烃化学品和 / 或特种化学品。

[0007] 尽管生物质转化方法近期取得进展,但许多现有生物质转化方法产生高度不稳定的且经常包含大量氧的低品质生物油。由于其不稳定性,这些生物油需要冗长的二次升级以用作运输燃料和 / 或燃料添加剂。此外,根据影响生物油稳定性的因素、例如生物油的原始氧含量,源自生物油的运输燃料和 / 或燃料添加剂在品质方面存在差异。

[0008] 生物油可以进行多种升级方法以将生物油加工成可再生燃料和 / 或燃料添加剂。然而,现有浓缩方法已经相对低效并且产生在当今市场上用途有限的可再生燃料和 / 或燃料添加剂。此外,仅有限量的这些源自生物油的运输燃料和 / 或燃料添加剂可以与源自石油的汽油或柴油结合。

[0009] 因此,需要用于使用生物油生产可再生燃料的改善的方法和系统。

[0010] 发明概述

[0011] 在一实施方案中,本发明涉及用于生产可再生燃料的方法,其中所述方法包括以下步骤:(a) 提供选自高稳定性生物油、中稳定性生物油和低稳定性生物油的一种或多种生物油,其中高稳定性生物油具有小于 30 厘泊 / 小时(cp/h) 的稳定性参数,中稳定性生物油具有 30cp/h 至 75cp/h 的稳定性参数,并且低稳定性生物油具有大于 75cp/h 的稳定性参数;以及(b) 根据一种或多种以下方法在石油精炼设施中加工所述至少一种生物油:(i) 将至少一部分的高稳定性生物油与石油精炼设施的第一源自石油的流组合,由此形成第一组合流,氢化处理所述第一组合流由此产生第一氢化处理的流,以及分馏所述第一氢化处理的流;(ii) 将至少一部分的高稳定性生物油与石油精炼设施的第二源自石油的流组合,由此形成第二组合流,催化裂解所述第二组合流由此产生第二裂解流,以及分馏所述第二裂解流;(iii) 将至少一部分的中稳定性生物油与石油精炼设施的第三源自石油的流组合,由此形成第三组合流,氢化处理所述第三组合流由此产生第三氢化处理的流,催化裂解至少一部分所述第三氢化处理的流由此产生第三裂解流,以及分馏所述第三裂解流;(iv) 将至少一部分的中稳定性生物油与石油精炼设施的第四源自石油的流组合,由此形成第四组

合流,氢化处理所述第四组合流由此产生第四氢化处理的流,热裂解至少一部分所述第四氢化处理的流由此产生第四裂解流,以及分馏所述第四裂解流;(v) 将至少一部分的低稳定性生物油与石油精炼设施的第五源自石油的流组合,由此形成第五组合流,热裂解至少一部分所述第五组合流由此产生第五裂解流,并且分馏所述第五裂解流;和/或(vi) 将至少一部分的低稳定性生物油与石油精炼设施的第六源自石油的流组合,由此形成第六组合流,将至少一部分的所述第六组合流至少分馏成第六重质生物馏分和第六轻质生物馏分,氢化处理至少一部分的所述第六轻质生物馏分由此产生第六氢化处理的生物馏分,以及热裂解至少一部分的所述第六重质生物馏分由此产生第六热裂解生物馏分。

[0012] 在另一实施方案中,本发明涉及用于产生可再生燃料的系统,其中所述系统包括(a) 生物油生产设备,包括用于将生物质转化成生物油的生物质转化反应器;(b) 用于精炼石油产品的石油精炼设施;和(c) 整合系统,其用于任意组合至少一部分的来自生物油生产设备的生物油与石油精炼设施中的一种或多种源自石油的流以进行共加工。在另一实施方案中,生物油可以与一种或多种源自石油的流共加工而无需首先组合两种流(即,将每种流作为单独原料装载到转化单元)。整合系统包括用于组合至少一部分的生物油与至少一种源自石油的流的第一、第二、第三、第四、第五和/或第六整合机构。精炼设施包括一种或多种以下精炼系统:(i) 第一氢化处理单元和第一分馏器,其中所述第一氢化处理单元位于所述第一整合机构的下游,并且所述第一分馏器位于所述第一氢化处理单元的下游;(ii) 第二催化裂解单元和第二分馏器,其中所述第二催化裂解单元位于第二整合机构的下游,并且所述第二分馏器位于所述第二催化裂解单元的下游;(iii) 第三氢化处理单元、第三催化裂解单元和第三分馏器,其中所述第三氢化处理单元位于第三整合机构的下游,其中所述第三催化裂解单元位于所述第三氢化处理单元的下游,其中所述第三分馏器位于所述第三催化裂解单元的下游;(iv) 第四氢化处理单元、第四氢化裂解单元和第四分馏器,其中所述第四氢化处理单元位于第四整合机构的下游,其中所述第四氢化裂解单元位于所述第四氢化处理单元的下游,其中所述第四分馏器位于所述第四氢化裂解单元的下游;(v) 第五热裂解单元和第五分馏器,其中所述第五热裂解单元位于第五整合机构的下游,并且所述第五分馏器位于所述第五热裂解单元的下游;和/或(vi) 第六分馏器、第六热裂解单元和第六氢化处理单元,其中所述第六分馏器位于第六整合机构的下游,其中所述第六热裂解单元位于所述第六分馏器的下游,并且所述第六氢化处理单元位于所述第六分馏器的下游。

[0013] 附图简要说明

[0014] 图1是本发明一实施方案的整合的生物质转化和石油精炼系统的示意图。

[0015] 图2是示例性稳定性参数曲线,其表明具有0.1325厘泊/小时的稳定性参数(直线拟合的斜率)的高稳定性生物油的生物油粘度变化与时间的函数。

[0016] 发明详述

[0017] 图1示出用于从生物质和传统的源自石油的流生产可再生燃料的整合系统。具体地,图1示出通过整合系统14与精炼设施12整合的生物质转化系统10。如在下文进一步详细讨论的,生物质转化系统10与石油精炼设施12整合的方式可以根据产生的生物油的多种性质如稳定性和/或氧含量以及来自石油精炼设施12的所需产品构成而改变。如图1所示,生物质转化系统10和石油精炼设施12的整合可以允许可再生燃料的工业规模生产,

所述可再生燃料例如生物汽油、生物航空燃料、生物柴油、生物燃油和 / 或生物焦炭。

[0018] 图 1 的生物质转化系统 10 包括用于供应待转化成生物油的生物质原料的生物质源 16。生物质源 16 可以是例如漏斗、贮料仓、有轨车、长途运输拖车或可以保存或贮存生物质的任何其他装置。由生物质源 16 供应的生物质可以是固体颗粒形式。生物质颗粒可以是包含纤维素的纤维生物质材料。合适的含纤维素的材料的实例包括藻类、废纸和 / 或棉绒。在一实施方案中,生物质颗粒可包含木质纤维素材料。合适的木质纤维素材料的实例包括:林业废物,例如刨花、锯屑、制浆废液和树枝;农业废物,例如玉米秸、麦秸和甘蔗渣;和 / 或能源作物,例如桉树、柳枝稷和矮林。

[0019] 如图 1 所示,来自生物质源 16 的固体生物质颗粒可以供应至生物质进料系统 18。生物质进料系统 18 可以是能够向生物质转化反应器 20 供给固体颗粒生物质的任何系统。在生物质进料系统 18 中,生物质材料可以经历多种预处理以促进后续转化反应。这类预处理可以包括干燥、焙烧、烘焙、脱矿、蒸汽喷发、机械搅拌和 / 或其任意组合。

[0020] 在一实施方案中,在将生物质引入到生物质转化反应器 20 之前,可能需要将生物质与催化剂在生物质进料系统 18 中组合。或者,催化剂可以直接引入到生物质转化反应器 20。催化剂可以是新鲜的和 / 或再生的催化剂。催化剂可以例如包括固体酸,例如沸石。合适的沸石的实例包括 ZSM-5、发光沸石、 β 、镁碱沸石和沸石-Y。此外,催化剂可以包括超强酸。合适的超强酸的实例包括磺化、磷酸化或氟化形式的氧化锆、二氧化锆、氧化铝、硅石-氧化铝、和 / 或粘土。在另一实施方案中,催化剂可以包括固体碱。合适的固体碱的实例包括金属氧化物、金属氢氧化物和 / 或金属碳酸盐。具体地,碱金属、碱土金属、过渡金属和 / 或稀土金属的氧化物、氢氧化物和碳酸盐是合适的。其他合适的固体碱是层状双氢氧化物、混合的金属氧化物、水滑石、粘土和 / 或其组合物。在又一实施方案中,催化剂还可包括氧化铝,例如 α -氧化铝。

[0021] 应当注意的是,固体生物质材料通常包含矿物质。认识到这些矿物质中的一些,例如碳酸钾,可以在转化生物质材料中具有催化活性。即使在生物质转化反应器 20 中发生化学转化期间,这些矿物质通常是存在的,然而它们不被认为是催化剂。

[0022] 生物质进料系统 18 将生物质原料引入到生物质转化反应器 20。在生物质转化反应器 20 中,生物质进行产生生物油的常规反应。生物质转化反应器 20 可以促进不同的化学转化反应,例如快速热解、慢速热解、液化、气化或酶促转化。生物质转化反应器 20 可以是例如流化床反应器、旋风反应器、烧蚀反应器或提升管反应器。

[0023] 在一实施方案中,生物质转化反应器 20 可以是提升管反应器,并且转化反应可以是快速热解。更具体地,快速热解可以包括催化裂解。如本文所用,“热解”是指通过在基本上没有氧的气氛中加热原料而引起的生物质的化学转化。在一实施方案中,在惰性气体如氮气、二氧化碳和 / 或蒸汽的存在下进行热解。或者,可以在还原性气体的存在下进行热解,还原性气体例如氢气、一氧化碳、从生物质转化过程中回收的不凝性气体、和 / 或其任意组合。

[0024] 快速热解特征为短停留时间和生物质原料的快速加热。快速热解反应的停留时间可以是例如少于 10 秒、少于 5 秒或少于 2 秒。快速热解可以在 200°C 至 1000°C 的温度、 250°C 至 800°C 的温度或 300°C 至 600°C 的温度下进行。

[0025] 还参照图 1,从生物质转化反应器 20 排出的转化流出物 21 通常包含气体、蒸汽和

固体。如本文所用,在转化反应期间产生的蒸汽可互换地称为“生物油”,“生物油”是蒸汽在凝结成其液状时的通用名。

[0026] 在本发明的一实施方案中,在生物质转化反应器 20 中进行的转化反应产生高稳定性生物油。这种高稳定性生物油具有小于 30 厘泊 / 小时 (cp/h) 的稳定性参数。在某些实施方案中,高稳定性生物油可以具有小于 15 重量 % 的氧含量。在本发明的另一实施方案中,在生物质转化反应器 20 中进行的转化反应产生中稳定性生物油。这种中稳定性生物油具有 30cp/h 至 75cp/h 的稳定性参数。在某些实施方案中,中稳定性生物油可以具有 15 重量 % 至 18 重量 % 的氧含量。在本发明的又一实施方案中,在生物质转化反应器 20 中进行的转化反应产生低稳定性生物油。这种低稳定性生物油具有大于 75cp/h 的稳定性参数。在某些实施方案中,低稳定性生物油可以具有大于 18 重量 % 的氧含量。

[0027] 如本文所用,生物油的“稳定性参数”被定义为生物油粘度 (厘泊) 与时间 (小时) 的曲线的最佳拟合直线的斜率,其中生物油在 90° C 取样老化的老化开始时 (时间 =0 小时)、老化开始后 8 小时、老化开始后 24 小时和老化开始后 48 小时确定绘图的粘度值。仅表现出大于 0.9 的相关系数 ($R^2 > 0.9$) 的数据点被用于确定稳定性参数。

[0028] 图 2 提供了示例性稳定性参数曲线,其中最佳拟合直线的斜率 (即,稳定性参数) 为 0.135cp/h,并且所有四个数据点 (时间 =0、8、24 和 48 小时) 的相关系数 (R^2) 为 0.9519。由于图 2 中测试的生物油的稳定性参数小于 30cp/h,该生物油被认为是“高稳定性生物油”。

[0029] 尽管图 1 仅示出了单个生物质转化反应器 20 的一个生物质转化系统 10,但本发明的某些实施方案可以利用多个生物质转化系统或多个生物质转化反应器以将相同的或不同的生物质原料转化成具有不同稳定性特征的多种单独的生物油流。根据下文详述的整合技术,两种或多种不同稳定性的这些生物油流可以同时整合进石油精炼设施 12。

[0030] 当在生物质转化反应器 20 中进行快速热解时,转化流出物 21 通常包含炭固体颗粒、灰烬和 / 或用过的催化剂。转化流出物 21 可以被引入到固体分离器 22。固体分离器 22 可以是能够将固体与气体和蒸汽分离的任何常规装置,例如旋风分离器或气体滤器。固体分离器 22 将大部分的固体 (例如,用过的催化剂、炭和 / 或热载体固体) 从转化流出物 21 中移除。在固体分离器 22 中回收的固体颗粒 23 可以引入到再生器 24 以用于再生,通常通过燃烧。再生之后,至少一部分的热再生固体可以通过线路 26 直接引入到生物质转化反应器 20。或者或此外,热再生固体可以通过线路 28 引到生物质进料系统 18 以用于在引入生物质转化反应器 20 之前与生物质原料组合。

[0031] 然后,排出固体分离器 22 的基本上无固体的流 30 可以引入到任选的流体分离器 32。在一实施方案中,优选的是,进入流体分离器 32 的生物油在先前没有惊醒脱氧过程,例如氢化处理。流体分离器 32 可以是能够从无固体的流 30 分离不期望的流体组分 33 以提供所需生物油 34 的任何系统。不期望的流体组分 33 的身份可以根据多种因素而变化;然而,通常不期望的组分可以包括不凝性气体和 / 或水。不期望的流体组分 33 还可以包括作为单独产品比作为石油精炼设施的可再生原料更有价值的组分,例如某些烯烃。

[0032] 如之前所讨论的,分离的生物油 34 根据生物油 34 的稳定性和精炼设施 12 的所需产品构成而整合进石油精炼设施 12。在一实施方案中,提供任选的分析器 35 以确定生物油 34 的稳定性参数和 / 或氧含量,使得可以根据由分析器 35 测量的生物油 34 的稳定性参数

和 / 或氧含量来选择整合的优选方法。

[0033] 当生物油 34 表现出小于 30cp/h 的稳定性参数和 / 或具有小于 15 重量 % 的氧含量时,这种高稳定性生物油通过整合系统 14 的线路 36 而按线路发送。当生物油 34 表现出 30cp/h 至 75cp/h 的稳定性参数和 / 或具有 15 重量 % 至 18 重量 % 的氧含量时,这种中稳定性生物油通过整合系统 14 的线路 38 而按线路发送。当生物油 34 表现出大于 75cp/h 的稳定性参数和 / 或具有大于 18 重量 % 的氧含量时,这种低稳定性生物油通过整合系统 14 的线路 40 而按线路发送。整合系统 14 可以将生物油 34 以合适的量并在合适的条件下引入到常规石油精炼设施 12 的一个或多个合适的位置,由此,生物油与精炼设施的源自石油的流共加工。能与生物油 34 共加工的源自石油的流可以是例如直馏汽油 / 柴油、轻循环油 (LCO)、轻催化循环油 (LCCO)、常压渣油 (AR)、脱沥青油 (DAO)、重质原油 (HCO)、重催化循环油 (HCCO)、真空瓦斯油 (VGO),和 / 或减压渣油 (VR)。

[0034] 当生物质转化系统 10 产生高稳定性生物油时,整合系统 14 可以将高稳定性生物油通过线路 36 和线路 36a 引到第一处理过程和 / 或通过线路 36 和线路 36b 引到第二处理过程。

[0035] 在第一处理过程中,线路 36a 中的高稳定性生物油可以与精炼设施 12 的第一常规的源自石油的流“A”组合。如本文所用,“常规”理解为包括任何设备、仪器或装置,其目的和功能与石油精炼或石油化学品生产相关领域的可接受的标准和 / 或公知实践相关联。与第一源自石油的流 A 组合的高稳定性生物油的量可以是组合流的 0.01 重量 %、0.1 重量 %、1 重量 % 或 2 重量 % 和 / 或不超过 50 重量 %、25 重量 %、10 重量 % 或 5 重量 %。第一源自石油的流 A 可以是例如直馏汽油 / 柴油、轻循环油 (LCO) 和 / 或轻转化循环油 (LCCO)。高稳定性生物油和第一源自石油的流 A 的组合可以在精炼设施 12 的常规氢化处理器 42 的上游进行。或者,高稳定性生物油和第一源自石油的流 A 的组合可以在常规氢化处理器 42 内进行。在一实施方案中,氢化处理器 42 是石油精炼设施 12 的常规柴油氢化处理单元。在氢化处理器 42 中,组合流进行氢化处理由此产生氢化处理的流,其然后能在第一分馏器 44 中进行分馏。这种分馏可以产生一种或多种以下可再生燃料产品:生物汽油、生物航空燃料、生物柴油、生物燃油和 / 或生物焦炭。

[0036] 在第二处理过程中,线路 36b 中的高稳定性生物油可以与精炼设施 12 的第二常规的源自石油的流“B”组合。与第二源自石油的流 B 组合的高稳定性生物油的量可以为组合流的至少 0.01 重量 %、0.1 重量 %、1 重量 % 或 2 重量 % 和 / 或不超过 50 重量 %、25 重量 %、10 重量 % 或 5 重量 %。第二源自石油的流 B 可以是例如常压渣油 (AR)、脱沥青油 (DAO)、真空瓦斯油 (VGO)、重催化循环油 (HCCO) 和 / 或减压渣油 (VR)。高稳定性生物油和第二源自石油的流 B 的组合可以在精炼设施 12 的常规催化裂解器 46 的上游进行。或者,高稳定性生物油和第二源自石油的流 B 的组合可以在常规催化裂解器 46 内进行。在一实施方案中,催化裂解器 46 是石油精炼设施 12 的常规流化催化裂解 (FCC) 单元或常规重油催化裂解 (RFCC) 单元。在催化裂解器 46 中,组合流进行催化裂解由此产生催化裂解的流,其然后能在第二分馏器 48 中进行分馏。这种分馏可以产生一种或多种以下可再生燃料产品:生物汽油、生物航空燃料、生物柴油、生物燃油和 / 或生物焦炭。

[0037] 当生物质转化系统 10 产生中稳定性生物油时,整合系统 14 可以将中稳定性生物油通过线路 38 和线路 38a 引到第三处理过程和 / 或通过线路 38 和线路 38b 引到第四处理

过程。

[0038] 在第三处理过程中,线路 38a 中的中稳定性生物油可以与精炼设施 12 的第三常规的源自石油的流“C”组合。与第三源自石油的流“C”组合的中稳定性生物油的量可以为组合流的至少 0.01 重量%、0.1 重量%、1 重量%或 2 重量%和 / 或不超过 50 重量%、25 重量%、10 重量%或 5 重量%。第三源自石油的流 C 可以是例如轻循环油 (LCO) 和 / 或轻转化循环油 (LCCO)、脱沥青油 (DAO)、真空瓦斯油 (VGO) 和 / 或重催化循环油 (HCCO)。中稳定性生物油和第三源自石油的流 C 的组合可以在精炼设施 12 的常规氢化处理器 50 的上游进行。或者,中稳定性生物油和第三源自石油的流 C 的组合可以在常规氢化处理器 50 中进行。在氢化处理器 50 中,组合流进行氢化处理由此产生氢化处理的流,其然后能在精炼设施 12 的常规催化裂解器 52 中进行催化裂解。在一实施方案中,催化裂解器 52 是常规流化催化裂解 (FCC) 单元,并且位于催化裂解器 52 上游的氢化处理器 50 是常规 FCC 进料预处理器。然后,排出催化裂解器 52 的裂解流在第三分馏器 54 中进行分馏。这种分馏可以产生一种或多种以下可再生燃料产品:生物汽油、生物航空燃料、生物柴油、生物燃油和 / 或生物焦炭。

[0039] 在第四处理过程中,线路 38b 中的中稳定性生物油可以与精炼设施 12 的第四常规的源自石油的流“D”组合。与第四源自石油的流“D”整合的中稳定性生物油的量可以为组合流的至少 0.01 重量%、0.1 重量%、1 重量%或 2 重量%和 / 或不超过 50 重量%、25 重量%、10 重量%或 5 重量%。第四源自石油的流 D 可以是例如轻循环油 (LCO) 和 / 或轻转化循环油 (LCCO)、脱沥青油 (DAO)、真空瓦斯油 (VGO) 和 / 或重催化循环油 (HCCO)。中稳定性生物油和第四源自石油的流 D 的组合可以在精炼设施 12 的常规氢化处理器 56 的上游进行。或者,中稳定性生物油和第四源自石油的流 D 的组合可以在常规氢化处理器 56 内进行。在氢化处理器 56 中,组合流进行氢化处理由此产生氢化处理的流,其然后能在精炼设施 12 的常规氢化裂解器 58 中进行氢化裂解。在一实施方案中,催化裂解器 58 是常规氢化裂解单元。然后,排出氢化裂解器 58 的裂解流在第四分馏器 60 中进行分馏。这种分馏可以产生一种或多种以下可再生燃料产品:生物汽油、生物航空燃料、生物柴油、生物燃油和 / 或生物焦炭。

[0040] 当生物质转化系统 10 产生低稳定性生物油时,整合系统 14 可以将低稳定性生物油通过线路 40 和线路 40a 引到第五处理过程和 / 或通过线路 40 和线路 40b 引到第六处理过程。

[0041] 在第五处理过程中,线路 40a 中的低稳定性生物油可以与精炼设施 12 的第五常规的源自石油的流“E”组合。与第五源自石油的流“E”组合的低稳定性生物油的量可以为组合流的至少 0.01 重量%、0.1 重量%、1 重量%或 2 重量%和 / 或不超过 50 重量%、25 重量%、10 重量%或 5 重量%。第五源自石油的流 E 可以是例如轻循环油 (LCO) 和 / 或光转化循环油 (LCCO),减压渣油 (VR)。低稳定性生物油和第五源自石油的流 E 的组合可以在精炼设施 12 的常规热裂解器 62 的上游进行。或者,低稳定性生物油和第五源自石油的流 E 的组合可以在常规热裂解器 62 内进行。在热裂解器 62 中,组合流进行热裂解由此产生裂解流 64,其然后能从热裂解器 62 中移除。然后,裂解流 64 可以分为稳定的裂解流 64a 和生物焦炭流 64b。然后,稳定的裂解流 64a 在第五分馏器 66 中进行分馏,而生物焦炭流 64b 从系统中移除。在一实施方案中,热裂解器 62 是常规炼焦器单元。这种分馏可以产生一种或多种以下可再生燃料产品:生物汽油、生物航空燃料、生物柴油、生物燃油和 / 或生物焦炭。

[0042] 在第六处理过程中,线路 40b 中的低稳定性生物油可以与精炼设施 12 的第六常规

的源自石油的流“F”组合。与第六源自石油的流“F”组合的低稳定性生物油的量可以为组合流的至少 0.01 重量 %、0.1 重量 %、1 重量 % 或 2 重量 % 和 / 或不超过 50 重量 %、25 重量 %、10 重量 % 或 5 重量 %。第六源自石油的流 F 可以是重质残留流,例如轻循环油 (LCO) 和 / 或轻转化循环油 (LCCO)、常压渣油 (AR) 和 / 或脱沥青油 (DAO)。低稳定性生物油和第六源自石油的流 F 的组合可以在精炼设施 12 的第六分馏器 68 的上游进行。或者,低稳定性生物油和第六源自石油的流 F 的组合可以在第六分馏器 68 内进行。在一实施方案中,第六分馏器 68 是常规炼焦器分馏器。在第六分馏器 68 中,组合流可以进行分馏由此产生至少两种分馏流。然后,排出分馏器 68 的分馏流之一(例如,生物馏出物馏分)可以在精炼设施 12 的第六氢化处理器 70 中进行氢化处理。然后,排出分馏器 68 的分馏流的另一个(例如,生物残留物馏分)可以在精炼设施 12 的第六热裂解器 72 中进行热裂解。在一实施方案中,热裂解器 72 是常规炼焦器单元。排出氢化处理器 70 的氢化处理的流可以是生物汽油、生物航空燃料、生物柴油、生物燃油和 / 或生物焦炭,而排出热裂解器 72 的裂解流可以被称为生物焦炭。

[0043] 通过本文所述的方法产生的生物汽油、生物航空燃料、生物柴油和生物燃油可以分别具有常规汽油、航空燃料、柴油和燃油的典型的沸腾范围。因此,至少 75 重量 %、85 重量 % 或 95 重量 % 的通过本文所述方法产生的生物汽油具有 40° C 至 215° C 的沸点;至少 75 重量 %、85 重量 % 或 95 重量 % 的通过本文所述方法产生的生物航空燃料具有 175° C 至 325° C 的沸点;至少 75 重量 %、85 重量 % 或 95 重量 % 的通过本文所述方法产生的生物柴油具有 250° C 至 350° C 的沸点;并且至少 75 重量 %、85 重量 % 或 95 重量 % 的通过本文所述方法产生的生物燃油具有 325° C 至 600° C 的沸点。

实施例

[0044] 实施例 1

[0045] 将 65g 的源自生物物质的热催化转化且包含 11wt% 氧和 0.1cp/h 稳定性参数的生物油样品与 35g 量的源自石油的 LCO 流组合。混合的结果在下文表 1 中示出。通过模拟蒸馏确定沸点范围。

[0046] 表 1

[0047]

	生物油	源自石油的 LCO	混合物
中值沸点 (° C)	220	276	253
沸点范围 (° C)	70-520	114-420	70-510
氧含量 (wt%)	10	<0.5	6.5
TAN (mg KOH/g)	7	0.2	4
低于 215C 沸腾的 wt%	53	13	33
高于 325C 沸腾的 wt%	24	23	24

[0048] 上文表 1 中的数据表明高稳定性生物油可以与高比例的 LCO 混合以产生可以被加工成常规柴油 HDT 的原料,因为高沸点馏分与常规进料大致相同。

[0049] 实施例 2

[0050] 将 80g 的源自生物质的热催化转化且包含 16wt% 氧和 32cp/h 稳定性参数的生物油样品与 20g 量的源自石油的 LCO 流组合。混合的结果在下文表 2 中示出。通过模拟蒸馏确定沸点范围。

[0051] 表 2

[0052]

	生物油	源自石油的 LCO	混合物
中值沸点 (° C)	226	276	253
沸点范围 (° C)	100-540	114-420	110-515
氧含量 (wt%)	16	<0.5	12
TAN (mg KOH/g)	23	0.2	15
低于 215C 沸腾的 wt%	44	13	36
高于 325C 沸腾的 wt%	54	23	54

[0053] 上文表 2 中的数据表明中稳定性生物油可以与低比例的 LCO 混合以产生可以被加工成常规 VGO HDT 和 / 或 FCC 单元的原料,因为其高沸点馏分与这类单元中加工的典型流的高沸点馏分大致相同。

[0054] 上述本发明的优选形式仅用作示例,并不用于以限制性的含义解释本发明的范围。上文所示的示例性实施方案的修改可以由本领域技术人员容易地做出,而不偏离本发明的主旨。

[0055] 发明人意图根据等同原则来确定和评价本发明的合理范围,只要其涉及超出但不显著偏离下列权利要求所示的本发明的文字范围的任何方法和系统。

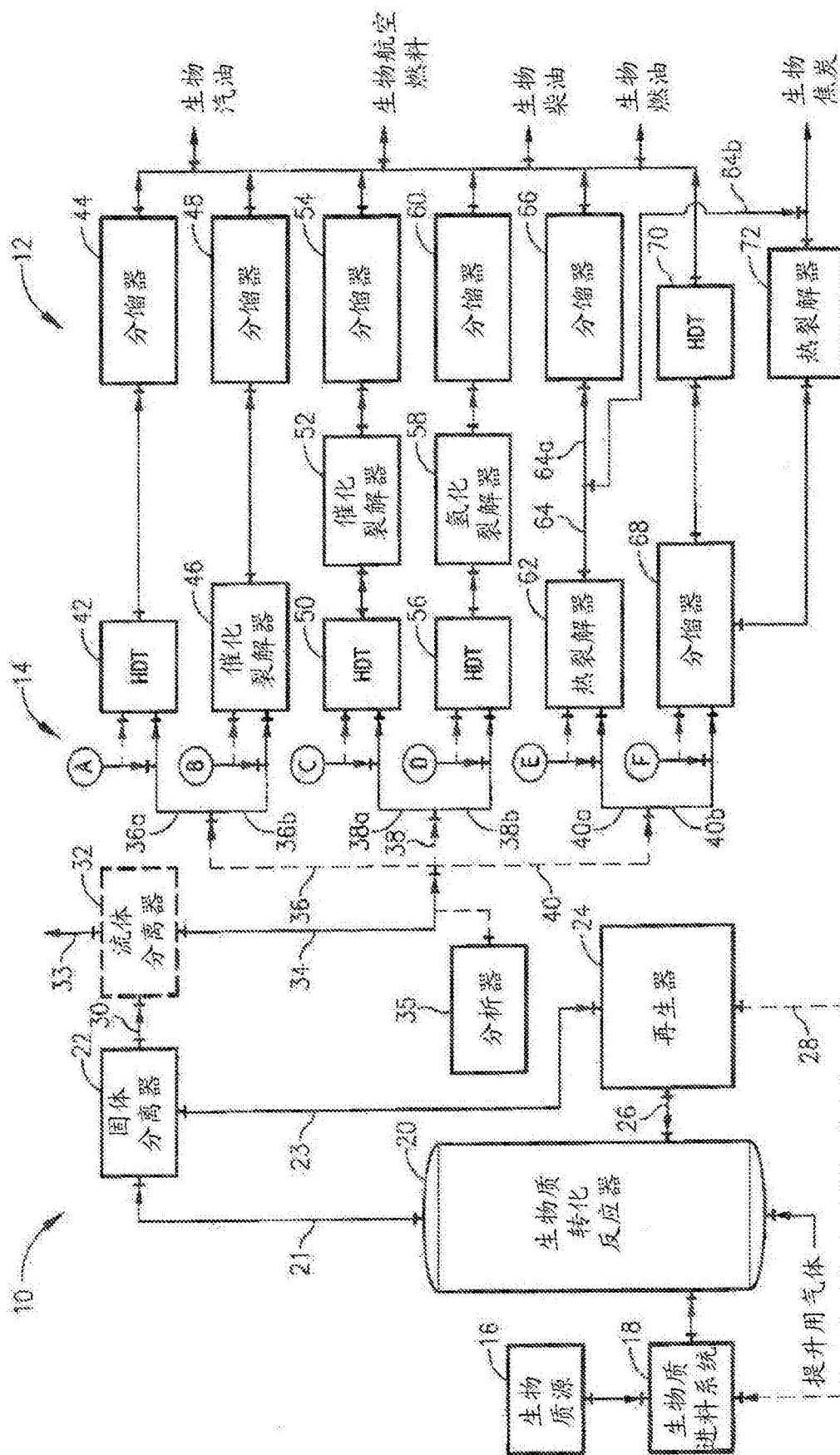


图 1

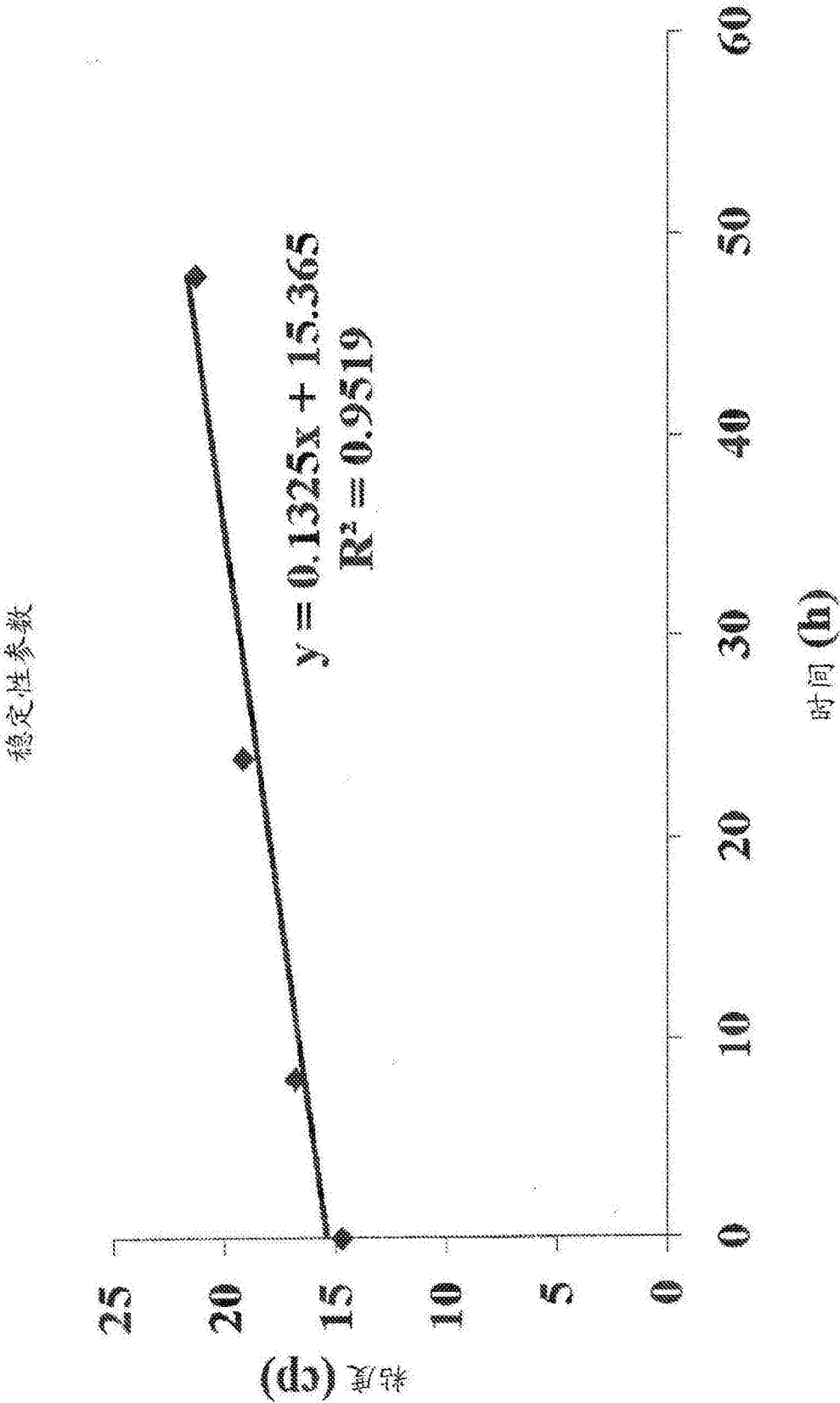


图 2