



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106929111 A

(43)申请公布日 2017.07.07

(21)申请号 201611245426.9

(22)申请日 2016.12.29

(30)优先权数据

15202930.2 2015.12.29 EP

(71)申请人 奈斯特化学公司

地址 芬兰埃斯波

(72)发明人 乌拉·基斯基

玛丽娜·林德布拉德

尤卡·米吕奥亚 安娜·卡尔沃

(74)专利代理机构 北京品源专利代理有限公司

11332

代理人 巩克栋 杨生平

(51)Int.Cl.

C10L 1/04(2006.01)

C10L 1/188(2006.01)

权利要求书2页 说明书14页 附图2页

(54)发明名称

可再生的DVPE调节材料,包含其的燃料共混物,以及制备燃料共混物的方法

(57)摘要

本发明涉及包含化石燃料、乙醇和作为DVPE调节材料的生物烃组合物的轻质燃料组合物。

1. 轻质燃料组合物, 包含

化石燃料,

乙醇, 和

用于调节干蒸气压等效值的材料 (DVPE 调节材料),

其特征在于

所述 DVPE 调节材料是生物烃组合物。

2. 根据权利要求 1 所述的轻质燃料, 其中

所述 DVPE 调节材料以满足以下式 (1) 的量被包含:

$$D_g \leq D_f + (1-x) * (D_{fe} - D_f) \quad (1)$$

其中  $D_g$  是轻质燃料的 DVPE,  $D_{fe}$  是化石燃料和乙醇的混合物 ( $f_e$ ) 的 DVPE, 混合物 ( $f_e$ ) 具有与轻质燃料的乙醇含量相同的乙醇含量 (体积), 并且  $D_f$  是化石燃料的 DVPE, 其中 DVPE 根据 EN 13016-1 测量, 且  $x$  为 0.30 或更大, 优选 0.35 或更大, 0.40 或更大, 0.50 或更大, 0.60 或更大, 0.70 或更大, 0.80 或更大, 0.90 或更大, 或 1.0 或更大。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的轻质燃料, 其中

根据 EN 13016-1 测量的轻质燃料的 DVPE 小于 90 kPa, 优选小于 80.0 kPa, 小于 75.0 kPa, 小于 70.0 kPa, 小于 69.0 kPa, 小于 68.0 kPa, 小于 67.0 kPa, 小于 65.0 kPa 或小于 63.0 kPa。

4. 根据权利要求 1-3 任一项所述的轻质燃料, 其中

所述 DVPE 调节材料的含量为 0.1 体积% 或更多, 优选为 1.0 体积% 或更多, 3.0 体积% 或更多, 5.0 体积% 或更多, 7.0 体积% 或更多, 9.0 体积% 或更多, 15.0 体积% 或更多, 或 20.0 体积% 或更多。

5. 根据权利要求 1-4 任一项所述的轻质燃料, 其中

所述轻质燃料中的乙醇含量为 0.1 体积% 或更多, 优选为 0.5 体积% 或更多, 1.0 体积% 或更多, 1.2 体积% 或更多, 1.6 体积% 或更多, 2.0 体积% 或更多, 3.0 体积% 或更多, 或 5.0 体积% 或更多, 和/或

所述轻质燃料中的乙醇含量为 40.0 体积% 或更少, 优选为 35.0 体积% 或更少, 30.0 体积% 或更少, 25.0 体积% 或更少, 20.0 体积% 或更少, 15.0 体积% 或更少, 或 11.0 体积% 或更少。

6. 根据权利要求 1-4 任一项所述的轻质燃料, 其中

所述轻质燃料中的乙醇含量为 0.1 体积% 或更多, 优选为 0.5 体积% 或更多, 1.0 体积% 或更多, 1.2 体积% 或更多, 或 1.6 体积% 或更多, 和/或

所述轻质燃料中的乙醇含量为 7.0 体积% 或更少, 优选为 6.0 体积% 或更少, 5.5 体积% 或更少, 5.0 体积% 或更少, 4.0 体积% 或更少, 3.5 体积% 或更少, 或 3.0 体积% 或更少。

7. 根据权利要求 1-6 任一项所述的轻质燃料, 其中

生物烃组合物具有 30 重量% 或更多, 优选 35 重量% 或更多, 40 重量% 或更多, 45 重量% 或更多, 50 重量% 或更多, 或 52 重量% 或更多的环烷烃含量, 和/或

生物烃组合物具有 90 重量% 或更少, 80 重量% 或更少, 70 重量% 或更少, 或 66 重量% 或更少的环烷烃含量。

8. 根据权利要求 1-7 任一项所述的轻质燃料, 其中

生物烃组合物具有 15 重量% 或更多, 优选 20 重量% 或更多, 25 重量% 或更多, 30 重量%

或更多,或32重量%或更多的链烷烃含量,和/或

生物烃组合物具有70重量%或更少,优选60重量%或更少,55重量%或更少,50重量%或更少,或46重量%或更少的链烷烃含量。

9. 根据权利要求1-8任一项所述的轻质燃料,其中

所述生物烃组合物的芳族化合物的含量为35.0重量%或更少,优选为30.0重量%或更少,25.0重量%或更少,20.0重量%或更少,15.0重量%或更少,10.0重量%或更少,7.0重量%或更少,6.0重量%或更少,5.0重量%或更少,4.0重量%或更少,3.0重量%或更少,2.5重量%或更少,2.0重量%或更少,或1.6重量%或更少。

10. 根据权利要求1-8任一项所述的轻质燃料,其中

所述生物烃组合物可通过使含氧的生物前体组合物进行加氢脱氧(HDO)处理而获得。

11. 根据权利要求10所述的轻质燃料,其中

所述生物前体组合物可通过使获得自可再生源的原料经历至少一次C-C-偶合反应而获得。

12. 根据权利要求1-11任一项所述的轻质燃料,其中

所述生物烃组合物衍生自含有衍生自可再生来源的酮酸或其衍生物的原料;  
和酮酸或其衍生物优选为乙酰丙酸或其衍生物。

13. 根据权利要求1-12任一项所述的轻质燃料,其中

所述化石燃料是化石烃馏分,其中90重量%的所有烃具有3至13的碳数。

14. 生产轻质燃料的方法,该方法包括

将化石燃料、乙醇和用于调节干蒸气压等效值的材料(DVPE调节材料)共混,  
特征在于所述DVPE调节材料是生物烃组合物。

## 可再生的DVPE调节材料,包含其的燃料共混物,以及制备燃料共混物的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及生物烃组合物作为DVPE(干蒸气压等效值)调节材料的用途。所述生物烃由可再生碳源产生。此外,本发明涉及包含DVPE调节材料的燃料共混物以及用于生产燃料共混物的方法。

### 背景技术

[0002] DVPE(干蒸气压等效值)是指示在各种温度条件下燃料的可用性的参数。DVPE越高,燃料的挥发倾向越高,从而效果是在升高的温度下的燃料蒸发损失和环境污染增加。因此,DVPE是对于轻质燃料(例如汽油)特别相关的参数。显然,夏季级燃料和指定用于高温占主导的国家的燃料必须具有比冬季级燃料低的DVPE。

[0003] 由于轻质燃料的挥发性组分通常可大量获得,因此通常希望将其大量地掺入燃料中,直到达到仅满足目标市场的相应要求的水平。换句话说,常规(化石)燃料被生产接近相应的DVPE要求限度,使得对于增加DVPE的材料没有很大的耐受度。

[0004] 目前作为可再生材料(基于可再生碳源的材料)定期添加到燃料中的乙醇作为净(neat)材料在37.8°C下具有约16kPa的非常低的DVPE(Owen K.,Coley T.,Automotive fuels reference book,第二版,1995)。然而,当与常规燃料混合时,其具有显著提高DVPE的效果,特别是在0.1至30体积%的混合范围内。也就是说,即使极少量的乙醇也导致化石燃料的DVPE的显著增加,而DVPE在约5至10体积%的范围内保持几乎恒定,然后随着乙醇含量的增加再次降低(参见图1)。

[0005] 因此,在增加燃料的可再生含量方面令人期望的乙醇的添加导致关于DVPE的问题。现有技术提出了几种解决这个问题的方法。

[0006] EP 1 252 268 B1公开了一种含氧组分作为用于调节含有高达20体积%乙醇的燃料组合物的DVPE的材料。含氧组分优选为乙醇以外的醇。

[0007] US 5,015,356B公开了从常规燃料中除去重组分和轻组分以得到主要含有C<sub>6-10</sub>烷烃的燃料。因此降低了DVPE,其允许添加乙醇。

[0008] US 7,981,170 B1公开了包含至少2个烃料流和1个含氧化合物(oxygenate)(例如乙醇)料流的燃料共混物,其中总醇含量>5.0体积%,意图避免加入MTBE作为含氧化合物组分。该共混物允许加入乙醇,同时仍然满足关于DVPE的法规要求。

### 发明内容

[0009] 然而,现有技术的方法仍然面临一些问题。

[0010] 由EP 1 252 268 B1选择的方法增加了含氧化合物的总含量,并且需要添加倾向于增加成本的特定化合物。

[0011] US5,015,356B和US7,981,170B1的方法基于来自燃料精炼的一些烃流或其子馏出物(sub-distillates)的一些烃流具有低DVPE的事实。因此,通过适当地组合这些(子)料

流,可以提供耐受乙醇添加的燃料基础组合物。然而,使用这种方法,可再生材料在燃料中的含量保持相同,此外,在这些方法中不可用的(子)料流保持作为化石源的低价值材料。因此,这些方法有效地降低了汽油中化石燃料的含量,同时导致更大量的低价值(因此廉价)的化石副产物,然后这些副产物用于其它应用,而不是更昂贵的可再生材料。

[0012] 因此,本发明的目的是提高燃料中可再生材料的含量,同时仍然满足DVPE的法规要求。另外,本发明旨在在使用常规化石燃料(不含氧)作为基础材料时满足这些要求,以便于在同一工厂中并行生产仅化石燃料和生物乙醇改性燃料,同时实现两种燃料类似性质(至少类似的DVPE)。

[0013] 本发明通过提供可从可再生源大量获得的可再生DVPE调节材料来解决这些问题,并且允许在含有宽含量范围的乙醇的燃料中微调DVPE。

[0014] 本发明涉及如权利要求1定义的燃料和如权利要求14定义的方法。在从属权利要求中阐述了进一步的有益发展。

[0015] 具体地说,本发明涉及一个或多个下面的项目:

[0016] 1. 一种轻质燃料组合物,其包含化石燃料、乙醇和DVPE调节材料,其中所述DVPE调节材料是生物烃组合物。

[0017] 2. 根据项1所述的轻质燃料,其中所述DVPE调节材料以满足以下式(1)的量被包含:

$$[0018] \quad D_g \leq D_f + (1-x) * (D_{fe} - D_f) \quad (1)$$

[0019] 其中 $D_g$ 是轻质燃料的DVPE, $D_{fe}$ 是化石燃料和乙醇的混合物(fe)的DVPE,混合物(fe)具有与轻质燃料的乙醇含量相同的乙醇含量(体积),并且 $D_f$ 是化石燃料的DVPE,其中DVPE根据EN 13016-1测量,且 $x$ 为0.30或更大,优选0.35或更大,0.40或更大,0.50或更大,0.60或更大,0.70或更大,0.80或更大,0.90或更大,或1.0或更大。

[0020] 3. 根据项1或2所述的轻质燃料,其中根据EN 13016-1测量的轻质燃料的DVPE小于90kPa,优选小于80.0kPa,小于75.0kPa,小于70.0kPa,小于69.0kPa,小于68.0kPa,小于67.0kPa,小于65.0kPa或小于63.0kPa。

[0021] 4. 根据项1-3中任一项所述的轻质燃料,其中所述DVPE调节材料的含量为0.1体积%或更多,优选为1.0体积%或更多,3.0体积%或更多,5.0体积%或更多,7.0体积%或更多,9.0体积%或更多,15.0体积%或更多,或20.0体积%或更多。

[0022] 5. 根据项1-4中任一项所述的轻质燃料,其中轻质燃料中的乙醇含量为0.1体积%或更多,优选为0.5体积%或更多,1.0体积%或更多,1.2体积%或更多,1.6体积%或更多,2.0体积%或更多,3.0体积%或更多,或5.0体积%或更多,和/或其中轻质燃料中的乙醇含量为40.0体积%或更少,优选为35.0体积%或更少,30.0体积%或更少,25.0体积%或更少,20.0体积%或更少,15.0体积%或更少,或11.0体积%或更少。

[0023] 6. 根据项1-4中任一项所述的轻质燃料,其中轻质燃料中的乙醇含量为0.1体积%或更多,优选为0.5体积%或更多,1.0体积%或更多,1.2体积%或更多,或1.6体积%或更多,和/或其中轻质燃料中的乙醇含量为7.0体积%或更少,优选为6.0体积%或更少,5.5体积%或更少,5.0体积%或更少,4.0体积%或更少,3.5体积%或更少,或3.0体积%或更少。

[0024] 7. 根据项1至6中任一项所述的轻质燃料,其中所述生物烃组合物具有30重量%或更多,优选35重量%或更多,40重量%或更多,45重量%或更多,50重量%或更多,或52重

量%或更多的环烷烃含量,和/或其中所述生物烃组合物具有90重量%或更少,80重量%或更少,70重量%或更少,或66重量%或更少的环烷烃含量。

[0025] 8.根据项1至7中任一项所述的轻质燃料,其中所述生物烃组合物具有15重量%或更多,优选20重量%或更多,25重量%或更多,30重量%或更多,或32重量%或更多的链烷烃含量,和/或其中所述生物烃组合物具有70重量%或更少,优选60重量%或更少,55重量%或更少,50重量%或更少,或46重量%或更少的链烷烃含量。

[0026] 9.根据项1-8中任一项所述的轻质燃料,其中所述生物烃组合物的芳族化合物的含量为35.0重量%或更少,优选为30.0重量%或更少,25.0重量%或更少,20.0重量%或更少,15.0重量%或更少,10.0重量%或更少,7.0重量%或更少,6.0重量%或更少,5.0重量%或更少,4.0重量%或更少,3.0重量%或更少,2.5重量%或更少,2.0重量%或更少,或1.6重量%或更少。

[0027] 10.根据项1至8中任一项所述的轻质燃料,其中所述生物烃组合物可通过使含氧的生物前体组合物进行加氢脱氧(HDO)处理而获得。

[0028] 11.根据项10所述的轻质燃料,其中所述生物前体组合物可通过使获得自可再生原料的原料经历至少一次C-C-偶合反应而获得。

[0029] 12.根据项1至11中任一项所述的轻质燃料,其中所述生物烃组合物衍生自含有衍生自可再生来源的酮酸或其衍生物的原料。酮酸或其衍生物优选为乙酰丙酸或其衍生物。

[0030] 13.根据项1至12中任一项所述的轻质燃料,其中所述化石燃料是化石烃馏分,其中90重量%的所有烃具有3至13的碳数。

[0031] 14.生产轻质燃料的方法,其包括将化石燃料、乙醇和DVPE调节材料共混,其中所述DVPE调节材料是生物烃组合物。

## 附图说明

[0032] 图1是显示添加有乙醇的常规化石燃料的DVPE的变化的图。

[0033] 图2是显示在含有本发明的DVPE调节材料的燃料共混物中实现的DVPE降低效果的图。

## 具体实施方案

[0034] 本发明涉及一种轻质燃料组合物(优选汽油组合物),其包含化石燃料、乙醇和DVPE调节材料,其中所述DVPE调节材料是生物烃组合物。

[0035] 在本发明中,术语生物烃组合物是指源自可再生来源的烃组合物。特别地,这意味着烃组合物的碳原子衍生自可再生碳源。这种可再生碳源包括各种(生物基)油和脂肪(例如植物油/脂肪、动物油/脂肪)、木基材料(例如纤维素、木质纤维素)、糖等。

[0036] 术语轻质燃料(组合物)涉及具有至多210°C的终沸点(根据EN ISO 3405)的燃料(组合物)。

[0037] 许多可大量获得的可再生材料(主要是油、脂肪和木基材料)具有非常明确的组成。因此,通过适当处理可再生材料,可以生产具有明确的产物组成,特别是窄的碳数分布的烃组合物。本发明的发明人现在惊奇地发现,可再生材料是具有明确的性质并且适合于微调含乙醇燃料的DVPE的烃组合物的合适原料,这在迄今为止是困难的。

[0038] 本发明中的乙醇优选为生物乙醇。

[0039] 优选地, DVPE调节材料以满足下式(1)的量包含在本发明的轻质燃料中:

$$Dg \leq Df + (1-x) * (Dfe - Df) \quad (1)$$

[0041] 在式(1)中, Dg是本发明的轻质燃料的DVPE, Dfe是化石燃料和乙醇的混合物(fe)的DVPE, 混合物(fe)具有与本发明轻质燃料的乙醇含量相同的乙醇含量(体积%), 并且Df是单独化石燃料的DVPE, 且x为0.30或更大, 优选0.35或更大, 0.40或更大, 0.50或更大, 0.60或更大, 0.70或更大, 0.80或更大, 0.90或更大, 或1.0或更大。

[0042] 在本发明中, DVPE根据EN 13016-1测量。

[0043] 在上式(1)中, x是补偿因子并且表示相对于通过向(原始)化石燃料中添加乙醇引起的DVPE增加通过添加DVPE调节材料实现的补偿程度。具体地, 值Dg表示本发明的轻质燃料的DVPE, 所述本发明的轻质燃料包含特定量(y体积%)的乙醇、化石燃料和DVPE调节材料。Dfe表示含有上述化石燃料并具有相同乙醇含量(y体积%)的组合物的DVPE的绝对值。(Dfe-Df)表示由在上述化石燃料中包括y体积%的乙醇引起的DVPE的绝对增加。

[0044] 因此, x=0.5的值意味着通过将化石燃料的一部分更换为DVPE调节材料(使得相对乙醇含量保持不变)来补偿由于向化石燃料中添加乙醇而引起的DVPE的(绝对)增加的50%。x=1.0的值意味着完全补偿, 即本发明的轻质燃料的DVPE与单独的化石燃料的DVPE相同。大于1.0的值意味着轻质燃料的DVPE甚至低于单独的化石燃料的DVPE。

[0045] 在绝对值方面, 优选的是如根据EN 13016-1测量的轻质燃料的DVPE小于90kPa, 优选小于80.0kPa, 小于75.0kPa, 小于70.0kPa, 小于69.0kPa, 小于68.0kPa, 小于67.0kPa, 小于65.0kPa或小于63.0kPa。

[0046] 为了实现本发明的效果, 所述DVPE调节材料的含量可以为0.1体积%或更多, 优选为1.0体积%或更多, 3.0体积%或更多, 5.0体积%或更多, 7.0体积%或更多, 9.0体积%或更多, 15.0体积%或更多, 或20.0体积%或更多。适当地, DVPE调节材料的含量可以为80体积%或更少, 60体积%或更少, 40体积%或更少, 30体积%或更少, 或25体积%或更少。

[0047] 尽管定义绝对含量范围不如定义相对于由乙醇加入引起的增加的DVPE降低有意义, 但上述范围表示本发明用于含有1-10体积%乙醇的燃料的常规添加范围。然而, 应该记住, 本发明的DVPE调节材料的DVPE降低效果不仅取决于乙醇含量, 而且取决于所使用的基础燃料(化石燃料)的类型。

[0048] 在本发明的一个实施方案中, 优选的是轻质燃料中的乙醇含量为0.1体积%或更多, 优选0.5体积%或更多, 1.0体积%或更多, 1.2体积%或更多, 1.6体积%或更多, 2.0体积%或更多, 3.0体积%或更多, 或5.0体积%或更多。轻质燃料中的乙醇含量还可以为40.0体积%或更少, 优选35.0体积%或更少, 30.0体积%或更少, 25.0体积%或更少, 20.0体积%或更少, 15.0体积%或更少, 或11.0体积%或更少。

[0049] 换句话说, 本发明的DVPE调节材料适用于宽范围的乙醇含量。

[0050] 在本发明的一个实施方案中, 轻质燃料中的乙醇含量可为0.1体积%或更多, 优选为0.5体积%或更多, 1.0体积%或更多, 1.2体积%或更多, 或1.6体积%或更多, 和特别地7.0体积%或更少, 优选为6.0体积%或更少, 5.5体积%或更少, 5.0体积%或更少, 4.0体积%或更少, 3.5体积%或更少, 或3.0体积%或更少。

[0051] 也就是说, 本发明的DVPE调节材料特别适用于具有低乙醇含量的燃料, 其中DVPE

值的微调迄今非常困难。也就是说,由于即使仅仅发生乙醇含量的微小变化,含有低含量(特别是0.1-7.0体积%,更具体地0.1至3.0体积%)的燃料的DVPE趋于剧烈变化,因此本发明的DVPE调节材料的微调性能可以是特别有价值的。

[0052] 构成DVPE调节材料的生物烃组合物优选具有为30重量%或更多,优选35重量%或更多,40重量%或更多,45重量%或更多,50重量%或更多,或52重量%或更多的环烷烃含量。尽管没有特别限制,但是DVPE调节材料可以具有90重量%或更少,80重量%或更少,70重量%或更少,或66重量%或更少的环烷烃含量。

[0053] 本发明的发明人意外地发现,高数量的环烷烃(环烃)有利于实现本发明的DVPE调节性能。此外,具有高环烷烃含量的烃可通过多种生产途径从可再生材料获得。

[0054] 生物烃组合物可以具有15重量%或更多,优选20重量%或更多,25重量%或更多,30重量%或更多,或32重量%或更多的链烷烃(非环状的烷烃)含量。此外,生物烃组合物可以具有70重量%或更少,优选60重量%或更少,55重量%或更少,50重量%或更少,或46重量%或更少的链烷烃含量。尽管链烷烃的含量没有特别限制,但是优选链烷烃构成主要的烃基,除了环烷烃以外。

[0055] 特别优选生物烃组合物中环烷烃和链烷烃的总量为生物烃组合物总量的85重量%或更多,优选90重量%或更多,或95重量%或更多。

[0056] 生物烃组合物中的芳族化合物和/或烯烃的含量没有特别限制,但优选至少烯烃的含量相当低。优选地,所述生物烃组合物的芳族化合物的含量为35.0重量%或更少,优选为30.0重量%或更少,25.0重量%或更少,20.0重量%或更少,15.0重量%或更少,10.0重量%或更少,7.0重量%或更少,6.0重量%或更少,5.0重量%或更少,4.0重量%或更少,3.0重量%或更少,2.5重量%或更少,2.0重量%或更少,或1.6重量%或更少。烯烃含量优选为12.0重量%或更少,优选8.0重量%或更少,5.0重量%或更少,4.0重量%或更少,3.5重量%或更少,或3.0重量%或更少。虽然芳族化合物和烯烃的含量对生物烃组合物的DVPE调节性质没有决定性的影响,但是芳族化合物和烯烃的低含量允许生物烃组合物对化石燃料更宽的添加范围,因为法规要求经常对这些组分设置上限。另一方面,高芳族化合物含量适于提高辛烷值水平。因此,在一些情况下芳族化合物的高含量可能是有利的。芳族化合物的含量可受HDO处理中的温度等影响。

[0057] 此外,本发明中的生物烃组合物优选主要含有碳数为5-12,优选为6或更多,更优选为7或更多,甚至更优选为8或更多,且优选11或更少,更优选为10或更少的烃。主要含有上述范围内的烃是指具有在所述范围内的碳数的烃占至少75重量%,优选至少80重量%,更优选至少90重量%,甚至更优选至少95重量%,或至少97重量%的整个烃组合物。

[0058] 已经发现碳数在上述范围内的烃具有强的DVPE调节作用。此外,具有明确(和窄)碳数分布的烃组合物可容易地从可再生材料获得,这取决于实际生产方法,而不需要复杂的分级蒸馏和共混操作。

[0059] 在本发明中,链烷烃、环烷烃、芳族化合物和/或烯烃的含量以及其碳数分布可以使用任何合适的方法测定。例如,烃的相对含量可以用GC-FID(气相色谱-火焰离子化检测器)检测。在GC-FID分析中用于所有烃(除苯和甲苯以外)的相对重量响应因子可以假定为1。苯、甲苯和其它芳族化合物的含量以及含氧化合物的含量(如果存在)可以使用标准方法(例如EN12177,EN 13132)测定。

[0060] 作为用于获得本发明的生物烃组合物的一种方法,优选通过对含氧的生物前体组合物进行加氢脱氧(HDO)处理来获得所述组合物。

[0061] 大多数可再生碳源含有大量的氧。因此,在使用前体组合物(通过任选地预处理可再生原料获得)作为本发明的生物烃组合物之前,需要除去氧。这样做的最方便的方法是使用氢和HDO催化剂进行HDO(加氢脱氧)反应,或使用氢进行脱羟基化或脱羧反应。

[0062] 所述生物前体组合物可通过使由可再生源获得的原料经历至少一次C-C-偶合反应而获得。在许多情况下,可再生原料具有不太适合于本发明目的的碳数。在这方面,原料的“碳数”在这里涉及用C-C键相连的分子中的碳数,因为这反映了HDO反应后烃的碳数。

[0063] 具体地,可大量获得的源自木材的原料(例如纤维素或木质纤维素)通常得到碳数为4至6的原料(预处理的材料)。

[0064] 因此,可以进行C-C偶合反应以使碳数处于更适合于本发明的目的的范围(特别是8-10)。具体方法将在后面描述。

[0065] 所述生物烃组合物可以衍生自含有衍生自可再生来源的酮酸或其衍生物的原料。酮酸或其衍生物可以是 $\beta$ -酮酸、 $\gamma$ -酮酸或 $\delta$ -酮酸或其衍生物。酮酸可以具有3个或更多,优选4个或更多,更优选5个或更多,和/或10个或更少,优选9个或更少,7或更少或6或更少的碳数(用碳-碳直接键连接的分子中的最大碳数)。特别地,酮酸或其衍生物是乙酰丙酸(碳数:5)或其衍生物。

[0066] 乙酰丙酸可从木质纤维素材料大量获得,这使得其成为用于本发明的生物烃组合物的原料的良好候选物。此外,酮酸中的酮基和酸基(或醛基)的存在允许产生明确的碳链长度的大量各种C-C-偶合反应。当使用 $\beta$ -、 $\gamma$ -或 $\delta$ -酮酸时,在C-C-偶合反应期间形成环结构的可能性高,这倾向于增加烃组合物中环烷烃的含量。此外,这些化合物的高反应性倾向于在高温下产生环状化合物,即这些分子的高温HDO。尽管上述材料在本发明中是特别优选的,但所述烃组合物可以由任何合适的可再生来源生产。

[0067] 在本发明的轻质燃料中,所述化石燃料优选是化石烃馏分,其中90重量%的所有烃具有3至13的碳数。特别优选的是,化石燃料是在高达210°C的范围内沸腾的烃馏分。化石燃料的DVPE可以在50-90kPa的范围内,优选为55或更高,60或更高,或63或更高,进一步优选为75kPa或更低,70kPa或更低或67kPa更低。

[0068] 在另一个实施方案中,本发明提供了一种用于生产轻质燃料的方法。所述方法包括将化石燃料、乙醇和DVPE调节材料共混,其中所述DVPE调节材料是生物烃组合物。

[0069] 优选地,该方法产生本发明的轻质燃料。因此,优选的是,DVPE调节材料具有与包含在本发明的轻质燃料中的DVPE调节材料相同的性质和/或以相同的方式制备。

[0070] 根据另一个实施方案,本发明提供了生物烃组合物作为DVPE调节材料的用途。优选的是,DVPE调节材料具有与包含在本发明的轻质燃料中的DVPE调节材料相同的性质和/或以相同的方式制备。进一步优选的是,所述使用产生本发明的轻质燃料。

[0071] 上述本发明的各方面的细节将在下面给出。在下文中,术语“酮酸”用于酮酸和酮酸衍生物。

[0072] 首先,使用衍生自可再生来源的酮酸作为实例,描述用于生产生物烃组合物的一些方法。

[0073] 用于生产本发明中的生物烃组合物的方法的实例包括以下步骤:使包含至少一种

酮酸的原料经受C-C偶合反应的步骤,以产生酮酸二聚体,和然后使酮酸二聚体经受至少一个加氢脱氧(HDO)步骤的步骤。使用该方法,可以制备具有非常窄的碳数分布的烃组合物。

[0074] 或者,上述酮酸二聚体可以与酮酸(单体)进行进一步的C-C-偶合反应。该反应可主要产生酮酸三聚体。

[0075] 用于产生酮酸二聚体的C-C-偶合反应可以使用酸性离子交换树脂作为催化剂,任选地在氢的存在下进行。离子交换树脂可以带有氢化金属。在C-C-偶合步骤之后可以进行分离步骤用于除去离析物(例如酮酸单体)和副产物。至少可以对酮酸二聚体(衍生物)进行加氢脱氧(HDO)反应以获得HDO产物。HDO产物可按其原样用作生物烃组合物,或者可以进行分离(例如蒸馏)以除去副产物和离析物。

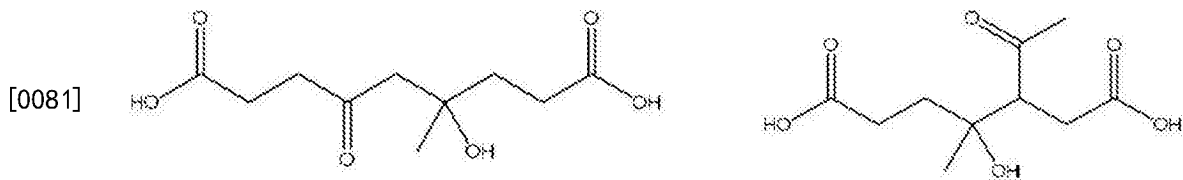
[0076] 在本发明中,所使用的酮酸可以是具有一个酮基和一个酸基的任何类型的酮酸。酮酸可以以酸的形式或作为衍生物使用。也就是说,可以使用酸基团的-OH基团(例如产生酯、酰胺、酸酐)或酸基团的酮基的=O基团(例如产生半缩醛(half-acetals)、缩醛或内酯)的任何改性。优选的衍生物是选自酮酸的酯和/或酮酸的内酯的那些。

[0077] 在二聚反应中,酮酸(或酮酸衍生物)与原料中存在的另一种酮酸(或酮酸衍生物)发生C-C-偶合反应,以产生酮酸二聚体。参与C-C-偶合反应的酮酸可以是具有相同化学式的相同类型或不同类型。换句话说,二聚体可以是均二聚体或异二聚体,但是优选均二聚体。

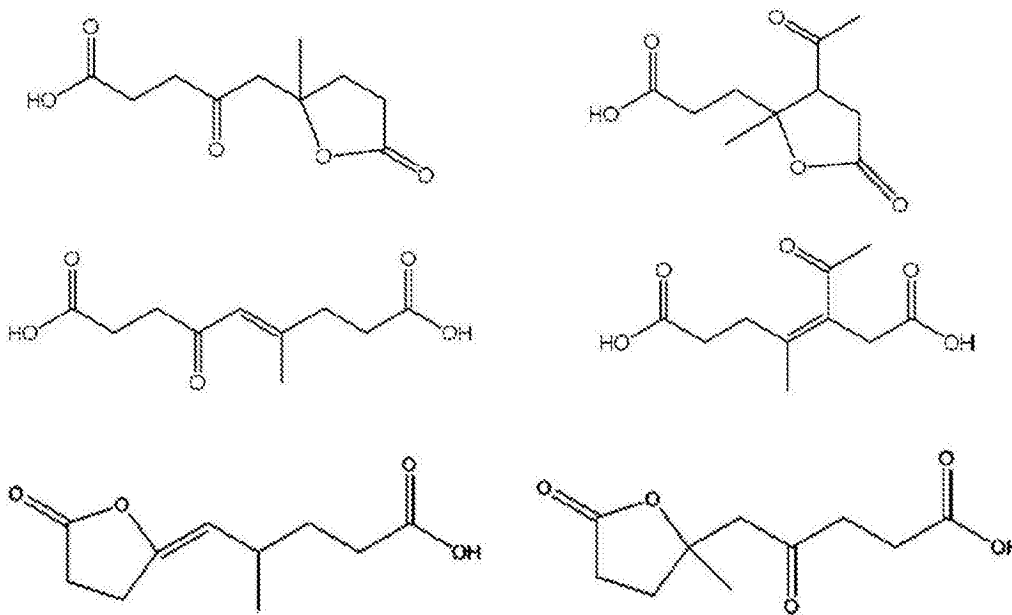
[0078] 根据实际反应条件,酮酸可能经历不同的C-C-偶合反应。特别地,所述C-C-偶合反应可为酮基化反应或通过烯醇或烯醇化物中间体进行的反应。因此,所述C-C-偶合反应可以醛醇型反应和缩合反应、酮基化作用、其中C-C-偶合涉及烯烃的反应和其他二聚合反应。

[0079] 此外,脱羧和/或氢化可以在C-C-偶合反应期间或之后发生,因此提供具有比仅从C-C-偶合反应所预期的更少的氧和/或碳原子的二聚体衍生物。脱羧反应不需要氢气并且以CO<sub>2</sub>的形式除去氧。如果LA-二聚体的一个羧基作为CO<sub>2</sub>被去除,则LA-二聚体可以产生C<sub>9</sub>烃,同时使用较少的氢(其通常由化石源产生)。在这种情况下,与化石燃料相比,GHG(温室气体)减少潜力约为65%,这高于当前欧盟对新生物燃料的规定所要求的。另外,如果通过脱羧(作为CO<sub>2</sub>)除去中间体LA-二聚体的两个羧基,则形成C<sub>8</sub>-链烷烃,并且计算的GHG减少潜力提高到超过70%。因此,脱氧反应路线对于改善计算的GHG减少潜力是重要的。通过控制脱氧反应路线,可以控制对于生物基燃料非常重要的GHG减少潜力。

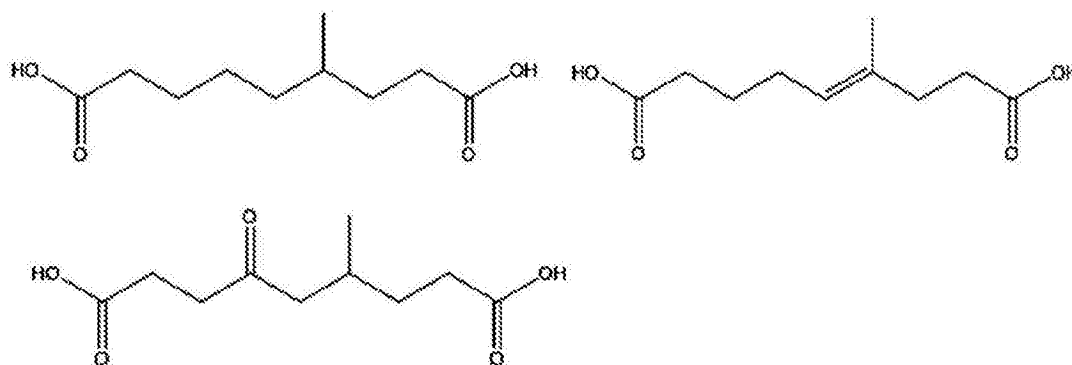
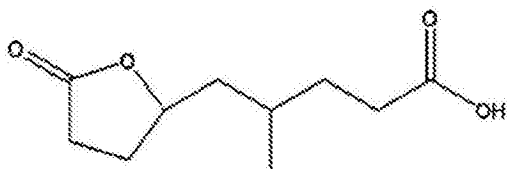
[0080] 考虑到上述反应路线,酮酸二聚体(衍生物)进一步包括通过其它反应如内酯化、脱羟基化或脱羧可由酮酸二聚体直接获得的所有化合物。下式示出了根据本发明的酮酸二聚体的实例,使用乙酰丙酸醛醇反应二聚体作为例子:



[0082] 因为这些二聚体在C-C-偶合反应的反应条件下不是非常稳定,所以这些二聚体经历进一步的反应,例如内酯化、脱羟基化和部分氢化。下式示出了根据本发明的酮酸二聚体衍生物的实例,使用乙酰丙酸二聚体作为例子:



[0083]



[0084] 不希望受理论束缚,认为IER催化剂主要催化酮酸的醛醇缩合反应。当使用 $\beta$ -、 $\gamma$ -、 $\delta$ -或 $\epsilon$ -酮酸进行C-C-偶合反应时,所得二聚体在进一步的步骤中容易进行内酯化。

[0085] 当使用C5酮酸(例如乙酰丙酸)时,通过该方法获得的产物特别适合作为汽油和/或柴油燃料(优选在分馏之后)。具体地,在这种情况下,所述方法主要提供具有8至10个碳原子的烃,其中大部分产物具有9或10个碳原子。

[0086] 作为与酮酸原料的替代C-C-偶合反应,可以使用包含两种(不同的)金属氧化物,即第一金属氧化物和第二金属氧化物的固体酸催化剂体系。优选地,催化剂体系具有10至500m<sup>2</sup>/g的比表面积,和/或在30至500 $\mu$ mol/g的范围内的催化剂体系的酸位点的总量。

[0087] 所述第一金属氧化物可以包含W、Be、B、Mg、Si、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Cd、Sn、Sb、Bi、La、Ce、Th、K之一的氧化物,且所述第二金属氧化物可以包含Zr、Ti、Si、Al、V、Cr之一的氧化物或它们的组合。第一金属氧化物可负载在金属氧化物载体上,其中载体优选选自氧化锆、氧化钛、氧化硅、氧化钒或氧化铬,优选氧化锆或氧化

钛。具体地, 催化剂体系可以包含负载在金属氧化物载体上的氧化钨或氧化铈, 其中载体优选选自氧化铝、氧化钛、氧化硅、氧化钒或氧化铬, 优选氧化铝或氧化钛。

[0088] 使用固体酸性催化剂体系的C-C-偶合反应可以在200-400°C, 优选210-300°C, 更优选220-280°C, 最优选220-260°C的温度下, 和/或在0.5-100巴, 优选1.0-50巴, 更优选1.0-20巴(绝对)的压力下进行。

[0089] 固体酸(氧化物)催化剂体系可以进一步包含至少一种氢化金属, 优选选自元素周期表第VIII族, 更优选选自Co、Ni、Ru、Rh、Pd和Pt。

[0090] 使用包含第一金属氧化物和第二金属氧化物的固体酸催化剂体系, 可以产生酮酸低聚物, 其中大多数低聚物以二聚体的形式存在, 并且大部分的剩余物以三聚体形式存在。因此, 尽管反应产物具有稍微较宽的碳数分布, 但是由于反应可以进行到几乎100%的转化率, 因此从程序效率的观点来看, 该方法是优选的。因此, 未反应的离析物的去除不是必需的或至少更容易。

[0091] 作为另一种选择, C-C反应可以使用碱作为催化剂进行, 即对所述酮酸进行一个或多个碱催化的缩合反应。

[0092] 碱催化的C-C-偶合反应可以在至少65°C的温度下, 优选在70至195°C的温度下, 更优选在80至160°C的温度下, 甚至更优选在90至140°C的温度下, 最优选在100至120°C的温度下进行。碱可以是碱金属或碱土金属的氢氧化物、碳酸盐或磷酸盐, 优选Na、Li、Be、Mg、K、Ca、Sr或Ba之一的氢氧化物、碳酸盐或磷酸盐, 或它们的组合, 更优选氢氧化钠、氢氧化钾或氢氧化锂或这些的组合。

[0093] 优选地, 调节进料(即要经受C-C-偶合反应的液体材料)中碱的含量以使进料的pH为至少8.0, 优选至少10.0, 更优选至少12.0。至少两种碱性化合物的混合物可以用作所述碱。

[0094] 任何C-C偶合反应之后的加氢脱氧(HDO)反应优选在200°C或更高, 更优选240°C或更高, 260°C或更高, 280°C或更高, 290°C或更高, 300°C或更高, 305°C或更高, 或310°C或更高的温度下进行。

[0095] 在HDO步骤中280°C或更高的温度导致HDO步骤中的进一步(热)C-C-偶合反应(进一步的低聚反应)。

[0096] 本发明人现在惊奇地发现, 通过初步氢化酮酸低聚物/二聚体(作为初步步骤或在C-C-偶合反应过程中), 可以在一定程度上抑制进一步的低聚反应。因此, 可以使用该措施来控制产品组成。

[0097] 在C-C-偶合反应中使用的酮酸可以在酮基的 $\alpha$ -位含有至少一个, 优选至少两个, 更优选至少三个氢原子。该位置上的一个氢原子允许醛醇型反应。在酮基的 $\alpha$ 位上存在至少两个氢原子的情况下, 可能发生进一步的醛醇型反应。氢原子可以存在于相同的 $\alpha$ 碳或不同的 $\alpha$ 碳上。然而, 优选酮基的 $\alpha$ 位的一个或两个碳原子为 $\text{CH}_2$ 基团的形式。进一步优选地,  $\text{CH}_3$ 基团存在于酮基的 $\alpha$ 位。

[0098] 乙酰丙酸是具有5个碳原子的 $\gamma$ -酮酸, 并且在酮基的 $\alpha$ 位具有 $\text{CH}_2$ 基团和 $\text{CH}_3$ 基团。因此, 如上所述, 本发明的效果对于乙酰丙酸是特别显著的, 并且所得产物还非常适合作为汽油柴油和航空燃料组分。此外, 乙酰丙酸可从可再生来源(来自木质纤维素材料)以大量和以合理的成本获得, 因此其是用于生产可再生石化产品的令人关注的平台分子。

[0099] C-C-偶合反应产物可被分馏以移除潜在的未反应的酮酸(单体)和其他轻组分例如在C-C-偶合反应中形成的水和CO<sub>2</sub>。未反应的酮酸可以再循环到C-C-偶合反应中。

[0100] 除非明确说明,本发明中的压力值涉及绝对压力。此外,当通常讲到氢气压力或特定气体的压力时,意味着氢气(或指定气体)的分压。

[0101] 在生产生物烃组合物的方法中,在氢化/HDO步骤中使用的氢化金属和/或由C-C-偶合催化剂任选负载的氢化金属可以选自元素周期表第VIII族的金属,优选Co、Ni、Ru、Rh、Pd和Pt,更优选Pd,或它们中的两种或更多种的组合。已发现这些金属,特别是Pd,提供良好的氢化性能,并且与使用IER的C-C-偶合反应的要求特别良好相容。

[0102] 优选地,使用IER催化剂的C-C-偶合反应在100-200℃,优选120-180℃,更优选120-160℃,最优选120-140℃的温度下进行。发现该温度范围特别适合于获得高产率的适合用于该方法的下一步骤的酮酸二聚体(或二聚体衍生物)。

[0103] 可通过调节多个参数来控制C-C-偶合反应,包括通过选择反应条件例如重量时空速度(WHSV)(kg原料/kg催化剂每小时)。这里,原料包括供给到反应器中的除了催化剂(系统)之外的所有液体材料。

[0104] 所述酮酸可通过处理木质纤维素材料获得,且在本发明的方法中可直接使用这样处理的材料,或在用作原料之前将其纯化到不同的程度。例如,乙酰丙酸可使用US5608105中公开的Biofine方法制备。

[0105] 优选地,在加氢脱氧步骤中,使用包含在载体上的具有氢化催化剂作用的金属的HDO催化剂,诸如例如选自由Pd、Pt、Ni、Co、Mo、Ru、Rh、W或它们任何组合组成的组的HDO催化剂金属。具有氢化催化剂作用的金属可以负载在载体上,优选无机氧化物载体,更优选二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、氧化锆、碳或其组合。高度优选的HDO催化剂包含硫化的NiMo,其优选负载在无机氧化物如氧化铝上。

[0106] 可使用任何常规的方法例如蒸馏将水和轻质气体从HDO产物中分离。在除去水和轻质气体之后,可以将HDO产物分馏成一个或多个馏分。

[0107] 所述方法可以在反应器例如搅拌的釜式反应器,优选连续搅拌的釜式反应器,或管式流动反应器,优选连续流动反应器中进行。此外,所述方法的各个步骤可以在相同的反应器中或在不同的反应器中进行。优选地,C-C-偶合步骤和HDO步骤在不同的反应器中进行。C-C偶合步骤和任选的初步氢化步骤可以在相同或不同的反应器中进行,其中在后一种情况下,初步氢化步骤可以在与HDO步骤相同的反应器中(一个接一个)进行。

[0108] HDO步骤的产物也可在异构化催化剂和任选地氢存在下经受异构化步骤。加氢脱氧步骤和异构化步骤二者可在同一反应器中实施。所述异构化催化剂可为贵金属二官能催化剂,例如Pt-SAPO或Pt-ZSM-催化剂。所述异构化步骤可例如在200-400℃的温度和20-150巴的压力下实施。分馏可以在异构化之前或之后进行,但优选在异构化之后进行。

[0109] 实施例

[0110] 实施例1

[0111] 提供了含有98重量份商业级乙酰丙酸(97重量%纯度)和2重量份水的原料。将原料和氢气进料到负载Amberlyst CH-34催化剂(商品名;Pd掺杂的离子交换树脂)的管式反应器中。将反应器中的温度调节至130℃,氢气压力为20巴,WHSV为0.2h<sup>-1</sup>,氢气与原料(液体原料)流量比为1170Nl/l。

[0112] 在管式反应器之后获得的转化产物含有44重量%的未反应的乙酰丙酸(LA)和 $\gamma$ -戊内酯(GVL)、53重量%的二聚体和约2重量%的低聚物。通过蒸馏分离未反应的LA(+GVL)以及轻质反应产物(例如CO<sub>2</sub>)和水。

[0113] 使用Pd/C催化剂在235℃,WHSV 1/h下,使用50巴反应器压力和700NL H<sub>2</sub>/L油的H<sub>2</sub>/油比,使含有LA二聚体和低聚物的蒸馏产物进行初步氢化/HDO。然后在310℃,80巴,WHSV 0.5和2200的H<sub>2</sub>/油比下将转化产物完全加氢脱氧。

[0114] 氢化产物已被蒸馏至180℃的最终沸点。

[0115] 将蒸馏的HDO产物(DVPE调节材料)与乙醇和常规化石燃料(无氧化石基汽油)共混,以得到乙醇含量为1体积%且DVPE调节材料含量为5体积%的轻质燃料(称为E1D5)。

[0116] DVPE测量的结果(根据EN 13016-1)显示在表1中。

[0117] 此外,DVPE调节材料的烃分析结果示于表2中。

[0118] 参考例1

[0119] 为了比较,测量由实施例1中使用的常规化石燃料组成的燃料(表示为E0)的DVPE。结果示于表1。

[0120] 参考例2-4

[0121] 为了比较,测量包含实施例1中使用的常规化石燃料和分别为1体积%、3体积%和10体积%乙醇的燃料(表示为E1、E3、E10)的DVPE。结果示于表1。

[0122] 实施例2-6:

[0123] 生产通过以不同的量将实施例1中使用的常规化石燃料、实施例1中使用的DVPE调节材料和乙醇共混获得的轻质燃料。所述组成以及DVPE测量的结果示于表1中。

[0124] 实施例7

[0125] 使用与实施例1中相同的转化途径获得DVPE调节材料。之后,将含有LA二聚体和低聚物的蒸馏产物在管式反应器中在80巴的氢气压力、306℃的温度、0.3h<sup>-1</sup>的WHSV、负载在氧化铝上的硫化的NiMo氢化催化剂和2100Nl/1的氢与转化产物的流率下进行HDO。

[0126] 使用GC/MS烃分析来分析DVPE调节材料的组成。结果示于表3。

[0127] 表1:组成和DVPE测量结果

实施例	燃料指定	乙醇含量	DVPE 调节材料含量	DVPE (kPa)	补偿因子 x
参考例 1	E0	0 体积%	0 体积%	66.0	--
参考例 2	E1	1 体积%	0 体积%	69.6	--
[0128] 实施例 1	E1D5	1 体积%	5 体积%	67.3	0.64
实施例 2	E1D10	1 体积%	10 体积%	64.5	1.42
参考例 3	E3	3 体积%	0 体积%	72.0	--
实施例 3	E3D5	3 体积%	5 体积%	69.4	0.43
实施例 4	E3D10	3 体积%	10 体积%	66.9	0.85
参考例 4	E10	10 体	0 体积%	73.4	--
		积%			
[0129] 实施例 5	E10D5	10 体 积%	5 体积%	70.7	0.36
实施例 6	E10D10	10 体 积%	10 体积%	68.2	0.70

[0130] 表1的结果进一步示于图2中。可以看出,通过对于1体积%和3体积%的乙醇包括5体积%的DVPE调节材料,乙醇诱导的DVPE增加可显著降低,并且可以通过添加10体积%来补偿。在10体积%乙醇燃料的情况下,可以预期添加15体积%的DVPE调节材料以补偿乙醇诱导的DVPE增加。因此,已经表明,DVPE调节材料可以适合用于具有宽范围乙醇含量的燃料的DVPE的精细调节。

[0131] 表2:实施例1的DVPE调节材料的烃分析

		实施例 1
	组成	
	链烷烃	重量% 46.2
	烯烃	重量% 0.0
	含氧化合物	重量% 0.1
[0132]	二烯	重量% 0.0
	环烷烃	重量% 52.5
	芳族化合物	重量% 1.2
	分布	
	C1-C7	重量% 0.9
	C8	重量% 5.3
	C9	重量% 39.7
[0133]	C10	重量% 53.8
	C11-C18	重量% 0.4
	未知	重量% 0.0

[0134] 表3: 实施例7的烃组成的分析结果

		实施例 7
组成		
链烷烃	重量%	32.2
烯烃	重量%	<0.1
含氧化合物	重量%	<0.1
二烯	重量%	<0.1
环烷烃	重量%	66.2
[0135] 芳族化合物	重量%	1.5
分布		
C1-C7	重量%	2.6
C8	重量%	8.9
C9	重量%	52.8
C10	重量%	35.0
C11-C18	重量%	0.7
未知	重量%	0.1

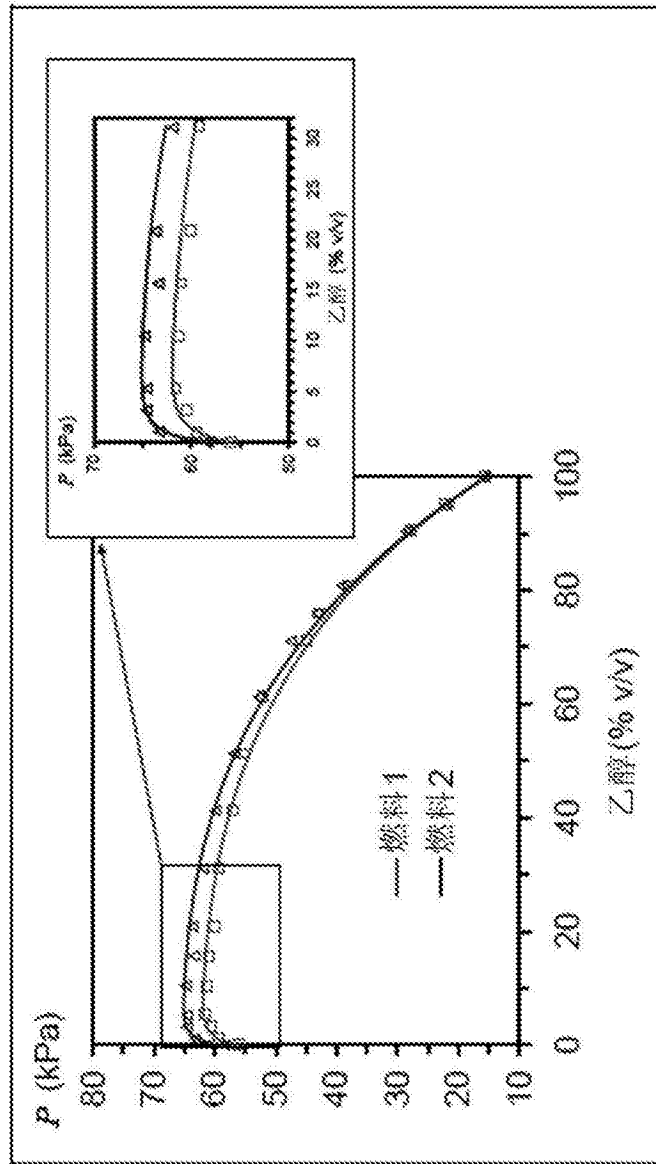


图1

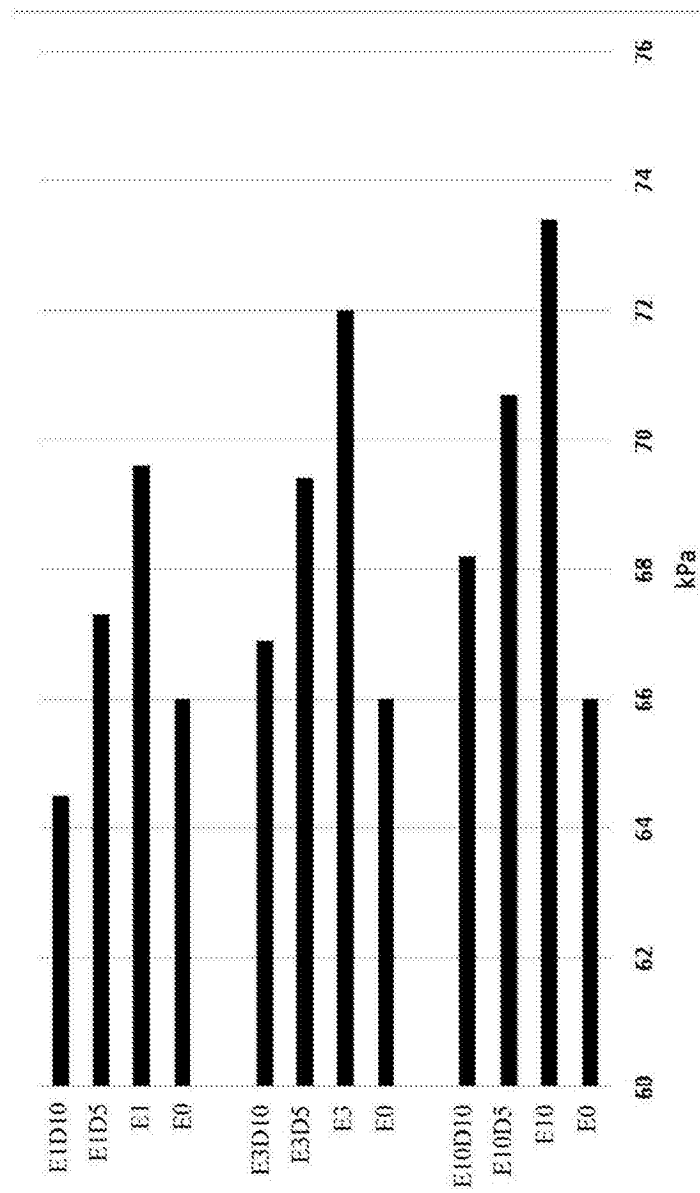


图2