



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103298917 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 02

(21) 申请号 201180063392. 0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 12. 12

C10L 1/02(2006. 01)

(30) 优先权数据

C10G 3/00(2006. 01)

61/428, 291 2010. 12. 30 US

审查员 杨鹏远

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 06. 28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/064367 2011. 12. 12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/091905 EN 2012. 07. 05

(73) 专利权人 BP 北美公司

地址 美国德克萨斯州

(72) 发明人 雅各布·博尔登

约翰·W·沙巴克

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 刘慧 杨青

权利要求书2页 说明书17页 附图1页

(54) 发明名称

具有用于氢化加工成运输燃料的化学组成的
天然油的衍生和转化

(57) 摘要

本发明公开了适用于生物燃料生产的方法、
装置和 / 或原料以及生物燃料组合物。本发明还
公开了生产生物燃料的方法, 所述方法包括 : 对
源自于产油微生物并包含至少 10 重量 % 的长度
C16 以下的脂肪酸链的甘油酯进行氢化加工 ; 以
及生产具有约 20℃ 以下的冷流倾点的生物燃料。

1. 适用于生物燃料生产的原料,所述原料包含:

源自于产油微生物的甘油酯,其中所述产油微生物包含至少一种选自以下的微生物:单孢糖酵母 (*Saccharomyces unisporus*)、大连糖酵母 (*Saccharomyces dairensis*)、极大螺旋藻 (*Spirulina maxima*)、花冠虫霉 (*Entomophthora coronata*)、暗色虫霉 (*Entomophthora obscura*)、隐秘小环藻 (*Cyclotella cryptica*)、舟形藻 (*Navicula muralis*)、三角褐指藻 (*Phaeodactylum triconutum*)、假微型海链藻 (*Thalassiosira pseudonana*)、遗传修饰的大肠埃希氏杆菌 (*Escherichia coli*) 及其组合;和

至少 40 重量%的长度 C16 以下的脂肪酸链;

其中由对所述原料进行氢化加工而产生的生物燃料具有 20℃以下的冷流倾点。

2. 权利要求 1 的原料,其中所述原料在 15℃下具有低于 940kg/m³的密度。

3. 权利要求 1 或 2 的原料,其中由对所述原料进行氢化加工而产生的生物燃料具有至少 50 的十六烷值。

4. 权利要求 1 或 2 的原料,其中所述原料具有 100 以下的碘值。

5. 权利要求 1 或 2 的原料,其中所述甘油酯包含至少 10 重量%的长度 C14 以下的脂肪酸链。

6. 权利要求 1 或 2 的原料,其中所述甘油酯包含至少 10 重量%的长度 C12 以下的脂肪酸链。

7. 由对权利要求 1-6 任一项的原料进行氢化加工而产生的生物燃料,其中所述生物燃料包含柴油。

8. 由对权利要求 1-6 任一项的原料进行氢化加工而产生的生物燃料,其中所述生物燃料包含喷气燃料。

9. 权利要求 7 或 8 的生物燃料,其中所述生物燃料包含通过氢化处理方法制得的燃料。

10. 由对权利要求 1 的原料进行氢化加工而产生的生物燃料,其中甘油酯不经历异构化或加氢异构化。

11. 由对权利要求 1-6 任一项的原料进行氢化加工而产生的生物燃料,其中异构化比率小于 2。

12. 生产生物柴油的方法,所述方法包括:

对源自于产油微生物并包含至少 40 重量%的长度 C16 以下的脂肪酸链的甘油酯进行氢化加工,产生具有 20℃以下的冷流倾点的生物燃料,其中所述产油微生物包含至少一种选自以下的微生物:单孢糖酵母 (*Saccharomyces unisporus*)、大连糖酵母 (*Saccharomyces dairensis*)、极大螺旋藻 (*Spirulina maxima*)、花冠虫霉 (*Entomophthora coronata*)、暗色虫霉 (*Entomophthora obscura*)、隐秘小环藻 (*Cyclotella cryptica*)、舟形藻 (*Navicula muralis*)、三角褐指藻 (*Phaeodactylum triconutum*)、假微型海链藻 (*Thalassiosira pseudonana*)、遗传修饰的大肠埃希氏杆菌 (*Escherichia coli*) 及其组合。

13. 权利要求 12 的方法,其中在所述甘油酯不经历异构化、或加氢异构化、或催化异构化、或 5%以上的甘油被异构化的异构化的条件下执行所述方法。

14. 权利要求 13 的方法,其中异构化比率小于 2。

15. 权利要求 12-14 任一项的方法,其中所述甘油酯包含至少 10 重量%的长度 C14 以

下的脂肪酸链。

16. 权利要求 12-14 任一项的方法,其中所述甘油酯包含至少 10 重量%的长度 C12 以下的脂肪酸链。

17. 权利要求 12-14 任一项的方法,所述方法还包括将一定量的所述生物燃料与化石衍生的燃料进行掺混。

18. 权利要求 12-14 任一项的方法,其中所述生物燃料包含柴油。

19. 权利要求 12-14 任一项的方法,其中所述生物燃料包含喷气燃料。

20. 根据权利要求 12-19 任一项的方法生产的生物燃料。

具有用于氢化加工成运输燃料的化学组成的天然油的衍生 和转化

技术领域

[0001] 本发明涉及适用于生物燃料生产的方法、装置和 / 或原料以及由所述生物燃料生产得到的生物燃料组合物。

背景技术

[0002] 源自于积累油的生物体的天然油已经被用作健康和营养食品、被用作润滑剂并且还被用作燃料。天然油具有许多来源,例如来自于生产油的种子作物(例如大豆、油菜籽、麻风树属)、动物加工的副产物(例如猪油和牛脂)、光合微生物(例如藻类、微藻类、蓝细菌)以及异养微生物(例如酵母、真菌、霉菌)。广泛的来源自然赋予了各种各样的产物组成和特性,包括例如脂肪酸饱和水平、链长度和杂质。通过应用遗传工程以改良产物特性,能够进一步扩大天然油的这种多重来源。

[0003] 在燃料应用中,天然油的重要衍生物来自于甘油酯的酯交换。由于其作为食品的广泛流行,天然油-种子及其组成已成为工业标准。例如,油菜籽油的组成分布情况被认为是生物来源的 FAME(脂肪酸甲酯)的公认标准。油菜籽油的脂肪酸分布情况为:富含 18- 碳脂肪酸,尤其是不饱和酸。下表显示了作为 x:y 的脂肪酸的统计分析,其中 x 是碳的数目, y 是碳链中不饱和键的数目。

[0004] 表 1 :油菜籽的脂肪酸范围

[0005]

脂肪酸	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3
占全部的 %	1-10	0.5-2.5	50-70	15-35	6-12

[0006] 不幸地,作为柴油燃料,由具有这样的组成的油制成的生物柴油 燃料具有某些缺点。如下表中所示,油菜籽生物柴油的倾点相对高(-7 至 -4°C),并且不饱和键经受氧化降解,限制了储存寿命。油菜籽生物柴油的密度相对高,并且十六烷与最终的石油柴油一致,限制了通过掺混更低品质的重质材料(例如芳族化合物)来扩展柴油供应的能力。

[0007] 也可以将油菜籽油进行氢化处理,由此将甘油酯转化成链烷烃,例如通过如下操作:

[0008] • 利用氢进行催化还原(即, C18 脂肪酸变为 nC18 链烷烃 + 水,并且丙三醇变为丙烷 + 水)

[0009] • 催化脱羧或热脱羧(即, C18 脂肪酸变为 nC17 烃 + CO₂,随后进一步反应以制得 nC17 链烷烃、甲烷和 CO)。

[0010] 在氢化处理期间,典型地,油菜籽油中约一半的脂肪酸经由氢化而发生反应,另一半经由脱羧而发生反应。在任一种情况下,该过程产生具有优异的十六烷(即 >80) 的直链链烷烃,但冷流性差。此外,长的链长度(例如 C18) 需要进一步加工(例如异构化和 / 或裂化)以改善产物的冷流性。

[0011] 当对氢化处理的长链链烷烃产物进行进一步的加工、特别是异构化以改善冷流性

时,结果是具有改善的冷流性的燃料,例如下表 2 中的可再生柴油。然而,由进行这种进一步的加工而造成的得率损失是相当大的。

[0012] 表 2:生物柴油和可再生柴油的性质的比较

[0013]

	柴油燃料 (夏季)	FAME 油菜籽甲酯	可再生柴油(异构化之后)
在 15℃下的密度(kg/m ³)	835	885	775-785
在 40℃下的粘度(mm ² /s)	3.5	4.5	2.9-3.5
十六烷数	53	51	84-99

[0014]

浊点(℃)	-5	-5	-5 至-30
LHV 低热值 (MJ/kg)	~43	38	~44
热值 (MJ/l)	36	34	34
聚芳族化合物的含量(重量%)	4	0	0
氧含量(重量%)	0	11	0
硫含量(mg/kg)	<10	<10	<10

[0015] 因此,对于替代性甘油酯组合物,存在着需求和期望,所述替代的甘油酯组合物提供改善的氢化处理原料和最终的柴油燃料产物。

发明内容

[0016] 本发明涉及适用于生物燃料生产的方法、装置和 / 或原料以及由所述生物燃料生产得到的生物燃料组合物。产生的生物燃料具有改善的冷流性。另外,本发明的方法在不需要进一步加工例如异构化的条件下仍是有效的。

[0017] 根据某些实施方案,本发明涉及适用于生物燃料生产的原料。所述原料包含源自于产油(积累油的)微生物的甘油酯,其具有至少约 10 重量 % 的长度 C16 以下的脂肪酸链和每 100g 原料样品消耗约 100g 以下的碘的碘值。

[0018] 根据某些实施方案,由本文中所述的方法、装置和 / 或原料产生的生物燃料具有约 20℃以下的冷流倾点。

[0019] 根据某些实施方案,产生的生物燃料在 15℃下具有低于约 940kg/m³的密度。

[0020] 根据某些实施方案,产生的生物燃料具有至少约 50 的十六烷值。

[0021] 根据某些实施方案,产生的生物燃料具有小于 2 的异构化比率。

[0022] 根据某些实施方案,产生的生物燃料包含通过氢化处理法制得的燃料。

[0023] 根据某些实施方案,产生的生物燃料包含柴油,喷气燃料,和 / 或柴油、喷气燃料、

其他生物燃料或石油的任意组合的掺混物。产生的生物燃料可以为燃料或燃料添加剂。

[0024] 根据某些实施方案,可从中得到甘油酯的产油微生物包括藻类、真菌、细菌和 / 或蓝细菌。更具体地,在某些实施方案中,所述产油微生物包括单孢糖酵母(*Saccharomyces unisporus*)、大连糖酵母(*Saccharomyces dairensis*)、构巢曲霉(*Aspergillus nidulans*)、极大螺旋藻(*Spirulina maxima*)、花冠虫霉(*Entomophthora coronata*)、暗色虫霉(*Entomophthora obscura*)、隐秘小环藻(*Cyclotella cryptica*)、*Navicula muralis*、三角褐指藻(*Phaeodactylum triconutum*)、假微型海链藻(*Thalassiosira pseudonana*)或其组合。

[0025] 根据某些实施方案,所述甘油酯包含至少约 10 重量 % 的长度 C14 以下的脂肪酸链。在某些实施方案中,所述甘油酯包含至少约 10 重量 % 的长度 C12 以下的脂肪酸链。

[0026] 根据某些实施方案,所述甘油酯不经历异构化、或加氢异构化或催化异构化,或者至少显著量的甘油酯不经历任何类型的异构化。

[0027] 根据某些实施方案,本发明涉及生产生物燃料的方法。所述方法包括对源自于产油微生物并包含至少 10 重量 % 的长度 C16 以下的脂肪酸链的甘油酯进行氢化加工。所述方法生产具有约 20℃ 以下的冷流倾点的生物燃料。

[0028] 根据某些实施方案,在所述甘油酯不经历异构化、或加氢异构化或催化异构化或者至少显著量的甘油酯不经历任何类型的异构化的条件下执行所述方法。

[0029] 根据某些实施方案,所述方法还包括将一定量的生物燃料与化石衍生的燃料进行掺混。

[0030] 根据某些实施方案,本发明涉及生物炼油设备,其用于生产适用于生物燃料生产的原料。所述生物炼油设备包含氢化加工单元,所述氢化加工单元用于对源自于产油微生物并包含至少 10 重量 % 的长度 C16 以下的脂肪酸链的甘油酯进行氢化加工。所述生物炼油设备不包含被设计成用于执行异构化、或加氢异构化或催化异构化的任何单元。

附图说明

[0031] 附图示出了本发明的实施方案,并与说明书一起用于解释本发明的特征、优势和原理。在图中:

[0032] 该图示意性示出了某些实施方案的在生物炼油设备内的装置。

具体实施方式

[0033] 本发明涉及适用于生物燃料生产的方法、装置和 / 或原料以及由所述生物燃料生产得到的生物燃料组合物。根据某些实施方案,可以产生天然油组合物,其允许可再生性生产具有改善的冷流性的柴油分子。根据某些实施方案,使用替代性甘油酯组合物来提供改善的氢化处理原料和最终的生物燃料产物。更具体地,通过如本文中所述仔细选择来源生物体和 / 或遗传工程改造甘油酯链长度和饱和水平,可以导致以高得率氢化加工和产生高品质的柴油燃料。另外,本发明的方法在不需要进一步加工例如异构化的条件下仍是有效的。

[0034] 根据某些实施方案,本发明包括适用于生物燃料生产的以可再生方式衍生的原料。所述原料可包含源自于产油微生物的甘油酯。例如,所述产油微生物可包括藻类、真

菌、细菌、蓝细菌或这些微生物的任意组合。更具体地,所述产油微生物可包括单孢糖酵母、大连糖酵母、构巢曲霉、极大螺旋藻、花冠虫霉、暗色虫霉、隐秘小环藻、*Navicula muralis*、三角褐指藻、假微型海链藻或这些微生物的任意组合。

[0035] 根据某些实施方案,对所述产油微生物进行遗传修饰。更具体地,在某些实施方案中,所述微生物可包含遗传修饰的大肠埃希氏杆菌(*Escherichia coli*)或酿酒糖酵母(*Saccharomyces cerevisiae*)。

[0036] 所述甘油酯可包含至少约 10 重量 % 的长度 C16 以下的脂肪酸链。在某些实施方案中,所述甘油酯可包含至少约 10 重量 % 的长度 C14 以下的脂肪酸链。在某些实施方案中,所述甘油酯可包含至少约 10 重量 % 的长度 C12 以下的脂肪酸链。与具有长的链长度例如 C18 的甘油酯相反,可以在不需要进一步加工例如异构化或加氢异构化的条件下对本文中的较短的链长度的甘油酯进行氢化处理,从而改善产生的生物燃料产物的冷流性。

[0037] 根据其他实施方案,特定长度以下例如 C16 以下的脂肪酸链的量可以在约 10% 和约 95% 之间、在约 20% 和约 80% 之间、至少约 20%、至少约 30%、至少约 40% 等等。

[0038] 例如,下表显示了与油菜籽油相比具有明显不同的脂质分布情况的示例性异养和光合微生物:

[0039] 表 3A :三酰基甘油酯链长度的比较

[0040]

	≤C12:0	C14:0	C16:0	C16:1	C16:2
植物油-种子					
油菜籽油	-	-	1-10	-	-
椰子油	60	18	9	-	-
酵母					
弯假丝酵母 (<i>Candida Curvata</i>)	-	-	32	-	-

[0041]

D					
Cryptococcus Terricolus	-	-	28	2	-
产脂内孢霉 (Endomyces Vernalis)	-	2	25	7	-
产油油脂酵母 (Lipomyces Lipfer)	-	2	16	4	-
类酵母红冬孢 (Rhodosporidium Toruloides)	-	1	25	1	-
胶粘红酵母 (Rodoturolo Glutinis)	-	2	30	-	-
皮状丝孢酵母 (Trichosporon Cutaneum)	-	-	30	-	-
霉菌					
构巢曲霉	-	1	20	1	-
花冠虫霉	40	30	8	-	-
暗色虫霉	40	8	36	-	-
串珠镰孢霉 (Fusarium Moiloforma)	-	1	14	-	-
Moucor Miehei	-	1	20	4	-
裸口蘑 (Tricholoma Nudum)	-	-	39	1	-
藻类					
Chalmydomonas Pyrenoidosa 82	-	-	30	3	17
Choelastrum Microsporum	-	-	14	1	5
盐生杜氏藻 (Dunaliella Tertiolecta)	-	-	14	2	2
四尾栅藻 (Scenedesmus Quadricuada)	-	-	14	4	-

[0042]

四角藻属菌种 (Tetraedron Sp.)	-	-	19	3	3
Tetraselmis Suscia	-	-	11	2	-
隐秘小环藻	-	7	28	43	3
Navicula Muralis	-	17	31	26	-
Nitzschia Alba 3-2	-	30	21	10	-
三角褐指藻	-	3	16	31	3
假微型海链藻 (Thalassiosira Pseudon.) 3H	-	29	24	20	-

[0043] 表 3B :三酰基甘油酯链长度的比较

[0044]

	C16:3	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
植物油-种子					
油菜籽油	-	.5-2.5	50-70	15-35	6-12
椰子油	-	3	7	2	-
酵母					
弯假丝酵母 D	-	14	44	8	-
Cryptococcus Terricolus	-	6	60	12	2
产脂内孢霉	-	12	46	6	1
产油油脂酵母	-	3	62	8	1
类酵母红冬孢	-	13	46	12	2
胶粘红酵母	-	8	40	16	3
皮状丝孢酵母	-	13	46	11	-
霉菌					
构巢曲霉	-	18	40	17	-
花冠虫霉	-	2	14	2	1
暗色虫霉	-	7	4	-	-
串珠镰孢霉	-	12	30	42	1
Moucor Miehei	-	6	48	16	10

[0045]

裸口蘑	-	7	32	30	-
藻类					
Chalmydomonas Pyrenoidosa 82	3	1	4	34	8
Choelastrum Microsporum	-	-	38	13	16
盐生杜氏藻	6	1	3	6	32
四尾栅藻	-	-	32	7	29
四角藻属菌种	-	2	34	11	18
Tetraselmis Suscia	2	3	33	2	17
隐秘小环藻	4	-	1	-	-
Navicula Muralis	-	11	12	-	-
Nitzschia Alba 3-2	-	-	24	-	6
三角褐指藻	7	1	2	-	2
假微型海链藻 3H	11	-	-	-	-

[0046] 表 3A 和 3B 复制自《脂肪和油手册(Fats and Oils Handbook)》;Michael Bockisch;1998;AOCS 出版社。

[0047] 在上表的延伸部分中,与脂质形成相关的代谢途径和相应基因得到了很好的表征。对核脂质合成基因(延伸酶、去饱和酶、合酶、还原酶、脱水酶、羧化酶等)的活性的调节可以导致进一步将脂质分布情况朝着所期望的最佳情况调整。

[0048] 根据某些实施方案,所述原料在 15℃ 下可以具有低于约 940kg/m³的密度。在某些实施方案中,所述原料在 15℃ 下可以具有在约 830kg/m³和约 930kg/m³之间或者在约 840kg/m³和约 920kg/m³之间的密度。由于燃料以体积计而不是以密度计出售,所以相对低的原料密度提高了生产所产生的生物燃料的效率。

[0049] 碘值是脂肪酸的总不饱和度的指示。不饱和键经受氧化降解,这限制了所产生的产物的储存寿命。根据某些实施方案,原料的碘值为每 100g 样品消耗约 100g 以下,或者约 0g 至约 50g、或者约 0g 至约 25g 的碘。下表提供了上述表中列出的相同生物体的碘值估算。所述碘值估算是基于单、二和三不饱和的内含物以及与已知组合物的碘值的关联性。

[0050] 表 4 :三酰基甘油酯饱和水平的比较

[0051]

	TAG 不饱和水平
植物油 - 种子	
油菜籽油	114
椰子油	10

酵母	
弯假丝酵母 D	56
Cryptococcus Terricolus	85
产脂内孢霉	65
产油油脂酵母	81
类酵母红冬孢	70
胶粘红酵母	72
皮状丝孢酵母	63
霉菌	
构巢曲霉	67
花冠虫霉	20
暗色虫霉	4
串珠镰孢霉	96
Moucor Miehei	102
裸口蘑	78
藻类	

[0052]

Chalmydomonas Pyrenoidosa82	112
Choelastrum Microsporum	108
盐生杜氏藻	117
四尾栅藻	122
四角藻属菌种	105
Tetraselmis Suscia	88
隐秘小环藻	59
Navicula Muralis	38
Nitzschia Alba3-2	50
三角褐指藻	61
假微型海链藻 3H	49

[0053] 较高的饱和水平例如上表中所示的主要为饱和以及单不饱和的脂肪酸中的饱和水平,最大限度地降低了污染的可能以及因催化还原成链烷烃而消耗的氢的量和释放的热。下表示出了经历典型的 50% 氢化和 50% 脱羧反应途径(转化率为 100%,并且随后的 CO₂ 甲烷化为 50%)的模型脂质的反应得率和热效应。

[0054] 表 5 :模型脂质的反应得率和热效应

[0055]

脂质	三棕榈酸酯 C16:0	三硬脂酸 酯 C18:0	三油 酸酯 C18:1	三亚油 酸酯 C18:3	棕榈	油菜 籽
质量平衡（植物油的重量%）						
三酰基甘油酯	-100.0	-100.0	-100.0	-100.0	-100.0	-100.0
H ₂	-2.6	-2.4	-3.1	-4.5	-2.9	-3.3
C15	39.5	0.0	0.0	0.0	16.9	1.4
C16	42.1	0.0	0.0	0.0	18.0	1.5
C17	0.0	40.4	40.7	41.3	23.3	39.3
C18	0.0	42.8	43.1	43.7	24.7	41.6

[0056]

CH ₄	1.5	1.3	1.4	1.4	1.4	1.4
C ₃ H ₈	5.5	4.9	5.0	5.0	5.2	5.0
CO ₂	4.1	3.7	3.7	3.8	3.9	3.8
H ₂ O	10.0	9.1	9.2	9.3	9.5	9.2
总和(C15-C18)	81.5	83.3	83.8	85.0	82.9	84.0
气体得率（Nm ³ /m ³ 三酰基甘油酯）						
H ₂	-248	-225	-291	-426	-276	-316
CH ₄	18	16	16	16	17	16
C ₃ H ₈	24	21	22	22	22	22
CO ₂	18	16	16	16	17	16
H ₂ O	106	96	97	98	101	98
反应热 kJ/kg TAG	-746	-990	-1166	-2012	-1015	-1311

[0057] 相对较高水平的较短链的脂肪酸(例如≤ C12、C14、C16)提高了产物的品质(例如冷流性),并以少量的额外 H₂消耗为代价而降低了放热。

[0058] 根据某些实施方案,产生的生物燃料可具有约 20℃以下、或约 15℃以下或约 10℃以下的倾点。根据某些实施方案,产生的生物燃料可具有至少约 50、或至少约 60 或至少约 70 的十六烷值。根据某些实施方案,产生的生物燃料的异构化比率可以小于约 2、或者在约 1 和约 2 之间、或者在约 0 和约 1 之间。在加氢异构化之前,可再生柴油的异 / 正之比为约 0。作为参考,接近 2 的异 / 正之比可以将浊点从约 20℃降低至约 0℃。

[0059] 产生的生物燃料可包含柴油、喷气燃料、或与其他生物燃料和 / 或石油的掺混物。

[0060] 根据某些实施方案,将产生的生物燃料与一定量的化石衍生的燃料进行掺混。在某些实施方案中,得到的掺混物包含小于 5% 的生物燃料。在某些实施方案中,得到的掺混物包含在 5% 和 10% 之间的生物燃料。在某些实施方案中,得到的掺混物包含在 10% 和 20% 之间的生物燃料。根据其他实施方案,得到的掺混物包含大于 20% 的生物燃料。

[0061] 根据某些实施方案,本发明包括生产生物燃料的方法。所述方法包括对源自于产油微生物的甘油酯进行氢化加工。例如,产油微生物可包含单孢糖酵母、大连糖酵母、构巢曲霉、极大螺旋藻、花冠虫霉、暗色虫霉、隐秘小环藻、*Navicula muralis*、三角褐指藻、假微型海链藻、遗传修饰的酿酒糖酵母、遗传修饰的大肠埃希氏杆菌或这些微生物的任意组合。可以在所述甘油酯不经历异构化、或加氢异构化或催化异构化或者至少显著量的甘油酯不经历任何类型的异构化的条件下执行所述方法。在本文中指称时,术语“显著量”是指约 5% 以上的甘油被异构化。

[0062] 所述甘油酯包含至少 10 重量 % 的长度 C16 以下的脂肪酸链。在某些实施方案中,所述甘油酯可包含至少约 10 重量 % 的长度 C14 以下的脂肪酸链。在某些实施方案中,所述甘油酯可包含至少约 10 重量 % 的长度 C12 以下的脂肪酸链。

[0063] 下表表示了 C12-C14 的链长度消除了随后经由异构化进行加工的需要。异构化需要额外的高温、氢供应单元操作,并且会因为不期望的裂化反应而导致汽油和低值燃料气体 >10% 的得率损失。该得率损失是特别显著的,因为植物油氢化处理的经济性主要由进料成本决定。最后,因为异构化对于冷流性而言不是必需的,因此与已被异构化的情形相比,氢化处理的产物含有具有更好的十六烷的直链链烷烃。

[0064] 表 6 :各种链长度的脂肪酸的熔点

[0065]

癸烷	-10°C
十六烷	18°C
2- 甲基十五烷	-10°C
十八烷	29°C

[0066] 所述方法还可以包括生产具有约 20°C 以下、或约 15°C 以下或约 10°C 以下的倾点的生物燃料。

[0067] 根据某些实施方案,产生的生物燃料的异构化比率可以小于约 2、或者在约 1 和约 2 之间、或者在约 0 和约 1 之间。

[0068] 所述方法还可以包括将一定量的生物燃料与化石衍生的燃料进行掺混。例如,产生的生物燃料可包含柴油、喷气燃料或与其他生物燃料和 / 或石油的掺混物。

[0069] 可以使用掺混计算来确定通过对多种天然油进行氢化处理而产生的链烷烃混合物的倾点。这种计算是基于非线性柴油掺混模型,所述模型使用纯链烷烃组分数据。

[0070] 表 7 :链烷烃数据

[0071]

碳#	mp (°C)	mp (°F)	倾 倒 指数	油的脂肪酸分布(%)				
				大豆	棕榈	椰子	E. Coronata	E. Obscura
7	-91	-131.8	0.5					
8	-57	-70.6	2.0			9	10	10
9	-53	-63.4	2.4					
10	-30	-22	6.6			6	10	10
11	-26	-14.8	7.8					
12	-10	14	15.7			47	20	20
13	-6	21.2	18.7					
14	6	42.8	31.6		1	18	30	8
15	10	50	37.6					
16	18	64.4	53.2	11	45	9	8	36
17	23	73.4	66.2					
18	28	82.4	82.3	89	54	11	19	11
19	32	89.6	97.9					
20	37	98.6	121.7					
21	40	104	138.7					
22	44	111.2	165.0					

[0072] 按如下根据熔点(mp) (华氏度) 计算倾倒指数(PI)：

[0073] $PI=10^{(0.0105(mp+100))}$

[0074] 应注意,对于纯链烷烃而言,假设倾点等于熔点。此外,作为合理的分布,假设 E. Coronata 和 E. Obscura 具有 40% 的总 ≤ C12。

[0075] 下表显示了上表 7 中列出的各原料的掺混物倾倒指数和掺混物倾点。

[0076] 表 8 :未脱羧情形下的倾点数据

[0077]

碳#	未脱羧情形下的 HVO 产物				
	大豆	棕榈	椰子	E. Coronata	E. Obscura
7					
8			8	10	10
9					
10			6	10	10
11					
12			47	20	20
13					
14		1	18	30	8
15					
16	11	45	9	8	36
17					
18	89	54	11	19	11
掺混物倾 倒指数	79.1	68.7	27.8	34.4	36.6
掺混物倾 点(°F)	80.8	74.9	37.5	46.3	48.9
掺混物倾 点(°C)	27	24	3	8	9

[0078] 表 9 :完全脱羧情形下的倾点数据

[0079]

碳#	完全脱羧情形下的 HVO 产物				
	大豆	棕榈	椰子	E. Coronata	E. Obscura
7			9	10	10
8					
9			6	10	10
10					
11			47	20	20
12					
13		1	18	30	8
14					
15	11	45	9	8	36
16					
17	89	54	11	19	11
18					
掺混物倾 倒指数	63.0	52.8	17.9	23.8	25.4
掺混物倾 点(°F)	71.4	64.1	19.3	31.1	33.9
掺混物倾 点(°C)	22	18	-7	-1	1

[0080] 表 10 :50% 脱羧情形下的倾点数据

[0081]

碳#	50%脱羧情形下的 HVO 产物				
	大豆	棕榈	椰子	E. Coronata	E. Obscura
7			4	5	5
8			4	5	5
9			3	5	5
10			3	5	5
11			23.5	10	10
12			23.5	10	10
13		0.5	9	15	4
14		0.5	9	15	4
15	5.5	22.5	4.5	4	18
16	5.5	22.5	4.5	4	18
17	44.5	27	5.5	9.5	5.5
18	44.5	27	5.5	9.5	5.5
掺混物倾 倒指数	71.0	60.8	22.9	29.1	31.0
掺混物倾 点(°F)	76.3	69.9	29.5	39.4	42.0
掺混物倾 点(°C)	25	21	-1	4	6

[0082] 按如下计算各原料的掺混物倾倒指数(BPI)：

[0083] $BPI = \text{SUMPRODUCT}(PI_{Cn}, D_{Cn}) / \text{SUM}(D_{Cn})$

[0084] 其中 $\text{SUMPRODUCT}(PI_{Cn}, D_{Cn}) = PI_{C1} * D_{C1} + \dots + PI_{Cn} * D_{Cn}$, 并且 $\text{SUM}(D_{Cn}) = D_{C1} + \dots + D_{Cn}$ 。

[0085] 按如下计算掺混物倾点(BPP)(华氏度)：

[0086] $BPP = \text{Log}_{10}(BPI) / 0.0105 - 100$

[0087] 使用从摄氏温度到华氏温度的标准换算来计算 BPP (摄氏度)：

[0088] $F = (9/5)C + 32$

[0089] 在上述三个表中,表 10 中在原料 50%脱羧情形下的数据最接近于在可再生柴油氢化处理期间实际观察到的结果。由于有一些非常短的链烷烃链和很少的非常长的链,椰子油的倾点是最低的。E. coronate 和 E. obscura 生物体几乎是同样好的,并显著优于典型的

大豆、棕榈或油菜籽产物。

[0090] 附图示意性示出了一个实施方案的在生物炼油设备内的装置 10。所述装置 10 包含氢化加工单元 12 以及以可再生方式衍生的原料 14 和生物燃料产物 16。氢化加工单元 12 被设计成用于对源自于产油微生物的甘油酯进行氢化加工。所述甘油酯可包含至少 10 重量 % 的长度 C16 以下的脂肪酸链。由于甘油酯中的链长度相对短,所以所述生物炼油设备不需要包括用于执行异构化、或加氢异构化、或催化异构化或显著量的异构化的任何单元。

[0091] 脂质是指油、脂肪、蜡、油脂、胆固醇、甘油酯、甾体、甾醇、类异戊二烯、磷脂、脑苷脂、脂肪酸、脂肪酸相关的化合物、衍生的化合物、其他油性物质等。脂质可以在活细胞中得到制造,并可以具有相对高的碳含量和相对高的氢含量以及相对较低的氧含量。脂质典型地包括相对高的能量含量,所述能量含量是例如基于质量或体积的。

[0092] 生物油是指至少部分源自于活的生物体例如动物、植物、真菌、酵母、藻类、微藻类、细菌等的脂质材料和 / 或物质,包括热解油。生物油包含脂质、三甘油酯、二甘油酯、单甘油酯、脂肪酸、类异戊二烯、甾醇和甾醇酯。根据某些实施方案,生物油适合用作和 / 或转化为可再生材料和 / 或生物燃料。

[0093] 可再生材料是指至少部分源自于能够被天然生态循环和 / 或资源更替的来源和 / 或过程的物质和 / 或物品。可再生材料可包括化学品、化学中间体、溶剂、单体、低聚物、聚合物、生物燃料、生物燃料中间体、生物汽油、生物汽油掺配油、生物柴油、绿色柴油、可再生柴油、生物柴油掺配油、生物馏出物等。在某些实施方案中,可再生材料可源自于活的生物体,例如植物、藻类、细菌、真菌等。

[0094] 生物燃料是指适合作为至少部分源自于可再生来源的燃料和 / 或燃烧源使用的组分和 / 或流。生物燃料可被持续生产和 / 或对大气的净碳排放减少和 / 或无,例如当与化石燃料相比时。根据某些实施方案,可再生来源可排除例如从地下开采或钻探的材料。在某些实施方案中,可再生来源可包括单细胞生物体、多细胞生物体、植物、真菌、细菌、藻类、栽培作物、非栽培作物、木材等。生物燃料可适合用作运输燃料,例如用于陆地交通工具、海洋交通工具、航空交通工具等。生物燃料可适合用于产能,例如提升蒸气、与适合的传热介质交换能量、产生合成气、产生氢气、发电等。

[0095] 生物柴油是指适合直接使用和 / 或掺混到源自于可再生来源的柴油池和 / 或十六烷供应中的组分或流。适合的生物柴油分子可包括脂肪酸酯、单甘油酯、二甘油酯、三甘油酯、脂质、脂肪醇、烷烃、石脑油、馏程材料、链烷烃材料、芳族材料、脂族化合物(直链、支链、和 / 或环状)等。生物柴油可被用于压缩点火发动机,例如汽车柴油内燃机、卡车重载柴油发动机等。在替代方案中,生物柴油也可被用于气体涡轮机、加热器、锅炉等。根据某些实施方案,生物柴油和 / 或生物柴油掺混物达到或符合工业接受的燃料标准例如 B1、B2 (Minnesota)、B5、B7 (EU)、B10、B20、B40、B60、B80、B99.9、B100 等。

[0096] 生物馏出物是指适合直接使用和 / 或掺混到航空燃料(喷气)、润滑剂基础原料、煤油燃料、燃料油等中的组分或流。生物馏出物可源自于可再生来源,并具有任何适合的沸点范围,例如约 100℃至约 700℃、约 150℃至约 350℃等的沸点范围。

[0097] 原料是指用于向例如生物体、机械、过程、生产工厂等供应、进料和 / 或提供等的材料和 / 或物质。原料可包括用于转化、合成等的原材料。根据某些实施方案,所述原料可包括适合生物体消耗的任何材料、化合物、物质等,例如糖、己糖、戊糖、单糖、二糖、三糖、寡

糖、多元醇(糖醇)、有机酸、淀粉、碳水化合物、纤维素、半纤维素、生物质等。根据某些实施方案,所述原料可包含蔗糖、葡萄糖、果糖、木糖、甘油、甘露糖、阿拉伯糖、乳糖、半乳糖、麦芽糖、其他五碳糖、其他六碳糖、其他十二碳糖、含糖的植物提取物、其他粗糖等。原料可以是指上面列出的有机化合物中的一种或多种,如果所述有机化合物存在于原料中的话。

[0098] 根据某些实施方案,所述方法和 / 或过程可以包括添加其他材料和 / 或物质例如营养物质、维生素、矿物质、金属、水等以帮助和 / 或辅助生物体。其他添加剂例如消泡剂、絮凝剂、乳化剂、破乳剂、增粘剂、降粘剂、表面活性剂、盐、其他流体改性材料等的使用也在本发明的范围内。

[0099] 有机是指含碳的化合物,例如碳水化合物、糖、酮、醛、醇、木质素、纤维素、半纤维素、果胶、其他含碳物质等。

[0100] 根据某些实施方案,可以使用一个或多个进料将原料进料到发酵中。在某些实施方案中,原料可以存在于在接种之前被装到容器中的介质中。在某些实施方案中,除了被装到容器中的介质之外,还可以通过一个或多个进料流来添加原料。

[0101] 脂肪酸是指脂肪和脂肪油中例如处于游离形式或甘油酯形式的饱和和 / 或不饱和单羧酸。甘油酯可以包含酰基甘油酯、单甘油酯、二甘油酯、三甘油酯、三酰基甘油酯、脂质、磷脂、糖脂、硫脂等。

[0102] 双键是指被分子中的两个原子共享的两对电子。

[0103] 利用任何合适的方法例如酯化、酯交换、氢化、裂化等可以将生物油进一步加工成生物燃料。在替代方案中,生物油适合于直接作为生物燃料使用。酯化是指制备和 / 或形成酯,例如通过酸与醇反应形成酯。酯交换是指将一种酯变为一种或多种不同的酯,例如通过醇与三甘油酯反应形成例如脂肪酸酯和甘油。氢化和 / 或氢化处理是指向分子添加氢的反应,从而使得材料被例如饱和和 / 或还原。

[0104] 酯交换可以包括使用任何合适的醇例如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等。

[0105] 产生的生物燃料能够满足和 / 或超过国际标准 EN14214:2008 (汽车燃料,用于柴油发动机的脂肪酸甲酯(FAME)) 和 / 或 ASTM D6751-09 (中间馏分燃料的生物柴油燃料掺配油(B100)的标准规范)。EN14214:2008 和 ASTM D6751-09 两者的全部内容通过参考以其全文整合于此作为本说明书的一部分。

[0106] 根据某些实施方案,所述方法和 / 或过程可以包括温度控制,例如通过添加热、冷却等来进行所述温度控制。可以通过蒸汽、饱和流、超热流、热水、二醇、传热油、传热流体、其他工艺流等来供应热。可以通过冷却水、制冷剂、盐水、二醇、传热流体、冷却剂、其他工艺流等来提供冷却。温度控制可以使用任何合适的技术和 / 或构造,例如间接热交换、直接热交换、对流、传导、辐射等。

[0107] 关于方法或过程中的步骤的次序、数目、顺序、省略和 / 或重复限度,起草者的意图是不暗示步骤的次序、数目、顺序、省略和 / 或重复 限度属于本发明的范围,除非有明确说明。

[0108] 关于范围,范围应被解释为包括上限值和下限值之间的所有点,从而为包含在上限值和下限值之间的所有可能的范围、包括没有上限和 / 或下限的范围提供支持。

[0109] 操作、百分比和程序的基础可以是任何适合的基础,例如基于质量、基于体积、基于摩尔等。如果未指明基础,则应使用质量基础或其他适合的基础。

[0110] 本领域技术人员显而易见的是,在不脱离本发明的范围或精神下可以对所公开的结构和方法作出各种修改和变化。特别是,任何实施方案的描述可以与其它实施方案的描述自由组合,从而产生两个以上的元素和 / 或限制的组合和 / 或变化。借鉴本文中公开的说明书和本发明的实践,本发明的其它实施方案将是本领域技术人员显而易见的。本说明书和实施例意欲仅被认为是示例性的,并且本发明的真实范围和精神由权利要求书指出。

