



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118103487 A

(43) 申请公布日 2024. 05. 28

(21) 申请号 202280069723.X

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所  
11256

(22) 申请日 2022.10.20

专利代理师 李勇 吕小羽

(30) 优先权数据

63/257,748 2021.10.20 US

(51) Int.Cl.

C10L 1/08 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C10G 1/06 (2006.01)

2024.04.16

C10B 53/02 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

C10B 57/12 (2006.01)

PCT/US2022/078417 2022.10.20

C10G 3/00 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2023/070022 EN 2023.04.27

C10L 1/02 (2006.01)

(71) 申请人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

(72) 发明人 N·范迪杰克 A·卡亚佐

H·K·巴拉姆 D·M·A·德约格

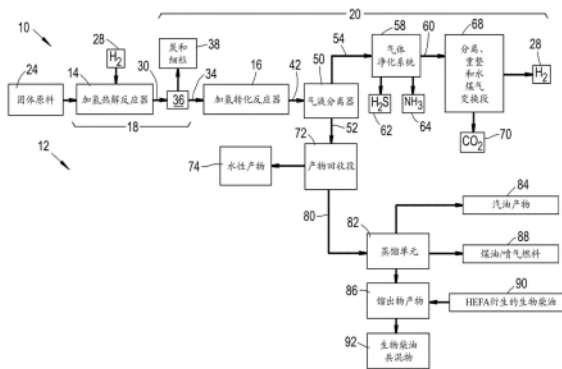
权利要求书2页 说明书16页 附图3页

(54) 发明名称

具有改善的氧化稳定性和润滑性的生物燃料共混物

(57) 摘要

一种生物燃料,该生物燃料包含具有由含有木质纤维素的固体生物质的加氢热解和加氢转化生成的瓦斯油和由加氢处理具有脂肪和油的再生资源生成的异构化的加氢处理的酯和脂肪酸(HEFA)的混合物。该瓦斯油具有小于46的十六烷指数和至少10重量百万分率(ppmw)的杂原子,并且该生物燃料的十六烷指数大于46。



1. 一种生物燃料,所述生物燃料包含:

具有由含有木质纤维素的固体生物质的加氢热解和加氢转化生成的瓦斯油和由加氢处理包含脂肪和油的可再生资源生成的异构化的加氢处理的酯和脂肪酸(HEFA)的混合物,其中所述瓦斯油具有小于46的十六烷指数和至少10重量百万分率(ppmw)的杂原子,并且其中所述生物燃料的十六烷指数大于46。

2. 根据权利要求1所述的生物燃料,其中所述瓦斯油以小于所述HEFA的量存在。

3. 根据权利要求1所述的生物燃料,其中所述瓦斯油以约5体积%(vol%)至60体积%的量存在。

4. 根据权利要求3所述的生物燃料,所述生物燃料具有小于约450微米( $\mu\text{m}$ )的润滑性。

5. 根据权利要求4所述的生物燃料,所述生物燃料具有小于25克/立方米( $\text{g}/\text{m}^3$ )的氧化稳定性。

6. 根据权利要求1所述的生物燃料,其中所述瓦斯油具有大于145°C的初沸点。

7. 根据权利要求1所述的生物燃料,其中所述至少一个杂原子是氮、硫或两者。

8. 根据权利要求1所述的生物燃料,其中所述瓦斯油通过加氢处理生成,所述加氢处理包括:

将所述固体原料在所述第一级加氢热解反应器中加氢热解以生成包含部分脱氧的加氢热解产物、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$ 气体、炭和催化剂细粒的产物流;

将所述产物流的至少一部分进料至包含一种或多种加氢转化催化剂的第二级加氢转化反应器;以及

将所述产物流中的所述部分脱氧的加氢热解产物加氢转化以生成包含基本上完全脱氧的烃产物、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 和 $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$ 气体的气相产物;

冷凝所述气相产物以生成包含具有一个或多个杂原子的所述基本上完全脱氧的烃产物的脱氧烃液体,其中所述基本上完全脱氧的烃产物包含所述瓦斯油。

9. 一种用于生产生物燃料的方法,所述方法包括:

将固体原料和氢气进料至第一级加氢热解反应器,其中所述第一级加氢热解反应器包含一种或多种脱氧催化剂,并且其中所述固体原料包含含有木质纤维素的生物质;

将所述固体原料在所述第一级加氢热解反应器中加氢热解以生成包含部分脱氧的加氢热解产物、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$ 气体、炭和催化剂细粒的产物流;

将所述产物流的至少一部分进料至包含一种或多种加氢转化催化剂的第二级加氢转化反应器;

将所述产物流中的所述部分脱氧的加氢热解产物加氢转化以生成包含基本上完全脱氧的烃产物、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 和 $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$ 气体的气相产物;

冷凝所述气相产物以生成包含所述基本上完全脱氧的烃产物的脱氧烃液体,其中所述基本上完全脱氧的烃产物包含具有小于46的十六烷指数和至少10重量百万分率(ppmw)的杂原子的瓦斯油;以及

将所述瓦斯油与异构化的加氢处理的酯脂肪酸(HEFA)混合以生成所述生物燃料,其中所述生物燃料的十六烷指数大于46。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中所述异构化的HEFA是通过加氢处理包含脂肪和油的可再生资源而产生的。

11. 根据权利要求9所述的方法,其中所述瓦斯油以小于所述HEFA的量存在。
12. 根据权利要求9所述的方法,其中将所述瓦斯油与所述异构化的HEFA混合包括将约10体积(vol) %至35体积%的所述异构化的HEFA添加到所述瓦斯油中。
13. 根据权利要求9所述的方法,其中润滑性小于约450微米( $\mu\text{m}$ )且氧化稳定性小于约25克/立方米( $\text{g}/\text{m}^3$ )。
14. 根据权利要求9所述的方法,其中所述杂原子是氮、硫或两者。

## 具有改善的氧化稳定性和润滑性的生物燃料共混物

[0001] 本公开整体涉及用作生物燃料的可再生烃共混物。更具体地,本公开涉及衍生自固体生物质的加氢处理的产物和液体的可再生烃共混物。

### 背景技术

[0002] 由于世界范围的经济增长和发展,对能源的需求正在增加。这种对能源需求的增加已经导致温室气体量和总体碳足迹的增加。此外,随着对液体运输燃料的需求的增加、可容易地获取和回收的原油的储量的减少以及对此类燃料的碳足迹的限制越来越多,可能需要开发以有效方式从可再生资源生产液体运输燃料的途径。由生物质生产的此类液体运输燃料有时也被称为生物燃料。生物质提供可再生碳源。合适的生物质的示例包括植物油、从藻类和动物脂获得的油、解构材料如热解的可再循环材料和木材等。因此,当使用衍生自可再生资源的燃料时,可能实现比石油衍生的燃料更可持续的CO<sub>2</sub>排放。对于替代所有或至少一部分碳基化石燃料的生物燃料,生物燃料应符合碳基化石燃料所需的性能和排放规格。

[0003] 一种从可再生资源生产液体运输燃料的技术是加氢处理。然而,某些基于加氢处理的技术生产的烃液体产品不符合柴油和汽油范围产品所需的规格。例如,由基于加氢处理的技术生产的烃液体产品可能具有各种类别或烃化合物(例如芳烃、链烷烃和环烷烃)的不期望分布。因此,由基于加氢处理的技术产生的烃液体产品可能分别具有汽油和柴油的辛烷值和十六烷值,这不符合它们将被使用的位置所要求的规格。

[0004] 此外,烃液体产品的某些特性可能使烃液体产品不适合用作运输燃料。例如,基于生物质的来源,所得烃液体产物(例如,生物燃料)可能易于氧化降解,这使烃液体产物的质量随时间劣化。因此,这些产品可能不适合使用和长期储存。燃料(诸如生物燃料)经历氧化稳定性测试以确定这些燃料是否适用于市场并用作运输燃料。欧洲标准EN 12205是用于欧洲市场汽车柴油标准(EN 590)中的参考稳定性测试,其用于确定柴油燃料对氧化的稳定性。该测试测量当纯氧流在95°C处鼓泡通过样品16小时时形成的不溶性物质的量。与氧气的反应引发一些分解过程,从而导致大部分不溶于柴油样品中的高分子量物质的形成。这些不溶性材料的量越高,燃料对氧化越不稳定。在根据EN 12205标准测试氧化稳定性期间,测试某些生物燃料(例如,具有支链链烷烃和/或芳烃的那些)的条件可能导致不符合该标准所提出的规格的氧化稳定性性能。因此,这些不合格的生物燃料可能不适合于市场和用作运输燃料。另外,在某些情况下,烃液体产物(例如,加氢处理的酯脂肪酸(HEFA)和重瓦斯油)可能不符合用作合适的运输燃料所需的规格或具有不期望的特性(例如,氧化稳定性、润滑性、十六烷值/指数)。因此,烃液体产物可用作化石燃料中的共混组分、改质或与性能增强添加剂混合以便用作燃料本身。

[0005] 因此,为了满足对衍生自可再生资源的燃料和/或燃料组分的日益增长的需求并减轻降解,用于生产生物燃料的基于加氢处理的方法可受益于节能且经济上合适的加工选择,这些加工选择提供具有所需的产品质量属性(例如,在柴油沸程馏分的情况下的冷流特性、氧化稳定性、润滑性和十六烷值,或在汽油沸程馏分的情况下的辛烷值)的生物燃料,而不必进行昂贵的改质过程和掺入特性增强添加剂。此类加工选择可根据需要进行调整,以

满足对可再生燃料不断变化的最终产品需求,从而使总体价值和加工经济性最大化。

### 发明内容

[0006] 在一个实施方案中,生物燃料包含具有由包含木质纤维素的固体生物质的加氢热解和加氢转化生成的瓦斯油和由加氢处理具有脂肪和油的再生资源生成的异构化的加氢处理的酯和脂肪酸 (HEFA) 的混合物。该瓦斯油具有小于46的十六烷指数和至少10重量百万分率 (ppmw) 的杂原子,并且该生物燃料的十六烷指数大于46。

[0007] 在另一个实施方案中,用于生产生物燃料的方法包括将固体原料和氢气进料至第一级加氢热解反应器。第一级加氢热解反应器包含一种或多种脱氧催化剂,并且固体原料包含含有木质纤维素的生物质。该方法还包括将固体原料在第一级加氢热解反应器中加氢热解以生成具有部分脱氧的加氢热解产物、 $H_2O$ 、 $H_2$ 、 $CO_2$ 、 $CO$ 、 $C_1-C_3$  气体、炭和催化剂细粒的产物流,将产物流的至少一部分进料至具有一种或多种加氢转化催化剂的第二级加氢转化反应器,将产物流中的部分脱氧的加氢热解产物加氢转化以生成具有基本上完全脱氧的烃产物、 $H_2O$ 、 $CO$ 、 $CO_2$  和  $C_1-C_3$  气体的气相产物,以及冷凝气相产物以生成包含基本上完全脱氧的烃产物的脱氧烃液体。基本上完全脱氧的烃产物包含具有小于46的十六烷指数和至少10重量百万分率 (ppmw) 的杂原子的瓦斯油。该方法还包括将瓦斯油与异构化的加氢处理的酯脂肪酸 (HEFA) 混合以生成生物燃料,其中生物燃料的十六烷指数大于46。

[0008] 在另一个实施方案中,用于生产生物燃料的方法包括将衍生自包含木质纤维素的生物质的加氢热解和加氢转化的瓦斯油与异构化的加氢处理的酯脂肪酸 (HEFA) 混合。该瓦斯油具有小于46的十六烷指数、至少10重量百万分率 (ppmw) 的杂原子和大于145摄氏度 ( $^{\circ}C$ ) 的沸点。

[0009] 本公开的示例性具体实施的附加特征和优点将在随后的描述中阐述,并且部分地将从该描述中显而易见,或者可通过此类示例性具体实施的实践而获知。此类具体实施的特征和优点可通过在所附权利要求中特别指出的仪器和组合来实现和获得。从下面的描述和所附权利要求中,这些和其他特征将变得更加显而易见,或者可通过实践下文阐述的此类示例性具体实施来了解。

### 附图说明

[0010] 通过阅读下面的详细描述并参考附图,本公开的优点将变得明显,其中:

[0011] 图1是根据本公开的一个实施方案的用于从用于生成生物燃料共混物的生物质生产瓦斯油 (G0) 的具有第一级和第二级的加氢处理系统;

[0012] 图2是根据本公开的一个实施方案的用于生产与图1的G0组合使用以生成生物燃料共混物的加氢处理的酯脂肪酸 (HEFA) 的具有加氢转化反应器的加氢转化系统;

[0013] 图3是以克/立方米 ( $g/m^3$ ) 计的氧化稳定性随着生物燃料共混物中以体积 % (vol %) 计的瓦斯油 (G0) 的量变化的图,其中生物燃料共混物中的G0来自沸点  $>180^{\circ}C$  的蒸馏馏分;并且

[0014] 图4是以微米 ( $\mu m$ ) 计的润滑性随着生物燃料共混物中以体积 % 计的G0的量变化的图,其中生物燃料共混物中的G0来自沸点  $>150^{\circ}C$  的蒸馏馏分。

## 具体实施方式

[0015] 下面将描述本公开的一个或多个具体实施方案。这些描述的实施方案是当前公开的技术的示例。另外,为了提供这些实施方案的简明描述,并非实际具体实施的所有特征都可在说明书中描述。应当理解,在任何此类实际具体实施的开发中,如在任何工程或设计项目中,将作出许多特定于具体实施的决策以实现开发者的特定目标,诸如符合系统相关和商业相关的约束,这些约束可能因具体实施而异。此外,应当理解的是,这种开发努力可能是复杂且耗时的,但是对于受益于本公开的普通技术人员而言仍然是设计、生产和制造的常规任务。

[0016] 当介绍本公开的各种实施方案的元素时,冠词“一个”、“一种”和“该”旨在表示存在一个或多个元素。术语“包含”、“包括”和“具有”旨在是包括性的,并且意味着除了所列出的元素之外还可存在另外的元素。另外,应当理解,对本公开的“一个实施方案”或“实施方案”的引用不旨在被解释为排除也结合了所述特征的附加实施方案的存在。

[0017] 如本文所用,术语“大约”、“约”和“基本上”表示接近规定量但仍执行所需功能或实现所需结果的量。例如,术语“大约”、“约”和“基本上”可指小于所述量的10%、小于所述量的5%、小于所述量的1%、小于所述量的0.1%和小于所述量的0.01%的量。

[0018] 如本文所用,术语“直链烷烃”和“正链烷烃(normal paraffins)”或“正链烷烃(n-paraffins)”意指长直链饱和烃,例如正十六烷(n-C16)。如本文所用,术语“非线性链烷烃”意指饱和支链烃,例如仲链烷烃和叔链烷烃。如本文所用,术语“异链烷烃”意指仲非环状支链烷烃,例如异十六烷(i-C16)。如本文所用,术语“不饱和烃”意指缺氢烃,例如烯烃、环烷烃(naphthenes)、环烷烃(cycloparaffins)和芳烃。

[0019] 加氢处理是包括加氢热解、加氢转化和/或加氢处理某些含碳材料以生成烃燃料的催化过程。可用于经由加氢处理生成烃燃料的含碳材料包括来自可再生资源的固体和/或液体原料,例如生物质、废塑料和含有甘油三酯、甘油二酯、甘油单酯和游离脂肪酸或脂肪酸酯的生物可再生脂肪和油。例如,原料如植物油产生具有期望的十六烷指数(例如,大于46的十六烷指数)的生物燃料。然而,由于在生物燃料中存在大量直链烷烃(例如,具有至少15个碳原子的饱和长链烃),由高度饱和的原料生产的生物燃料的冷流特性可能是不期望的。例如,具有高直链烷烃含量(例如,大于或等于约95重量%)的生物燃料可具有大于15°C的浊点(CP)或冷滤点(CFPP)。因此,衍生自植物油的生物燃料经历加氢异构化过程以生成非直链,这改善了生物燃料的CP和CFPP。然而,生物燃料中的非直链链烷烃可能不利地影响用于确定燃料的氧化稳定性的标准化测试方法(诸如氧化稳定性测试标准EN 12205)的结果。

[0020] 相比之下,固体生物质原料如木质纤维素材料(例如木材)等是高度环状的(例如大于75重量%的烃呈环状)。例如,木质纤维素材料包括环状化合物,诸如芳族化合物、非芳族化合物和碳水化合物。因此,这些高度环状的原料产生具有非直链和环状链烷烃的生物燃料,其产生适合于寒冷气候(例如,环境温度可能下降到水的冻结温度0°C以下的气候)的冷流特性。除了这些环状链烷烃或环烷烃之外,这些生物燃料还含有不饱和和环状化合物和芳族化合物。这些生物燃料的芳烃含量可能是不期望的(例如,大于25重量%的芳烃含量),导致十六烷指数不在商业用途所要求的规格内。例如,由固体生物质材料的加氢处理产生的生物燃料的十六烷指数可小于46。此外,这些生物燃料中的某些芳族化合物可促进和/或

有助于氧化降解,从而使生物燃料随时间降解。因此,这些生物燃料可经历额外的处理并且/或者包括添加剂以改质和产生具有期望的十六烷指数和/或氧化稳定性的商业上合适的运输生物燃料。

[0021] 例如,经由固体生物质原料的催化加氢热解和加氢转化生成的瓦斯油(GO)(例如,柴油)通常是致密的(例如,密度大于约845千克(kg)/立方米( $m^3$ )),并且具有高的不饱和烃含量(例如,大于约75重量%)和低量的直链链烷烃化合物(例如,小于约25重量%)。生物柴油的高芳香性导致低十六烷指数(例如 $<46$ ),并且在某些情况下导致不期望的氧化稳定性,因此其作为运输燃料的质量和/或性能是不期望的,并且可能不符合管理机构提出的规格。尽管这些高芳香族生物柴油中的低量的直链链烷烃化合物导致期望的冷流特性(例如,浊点和冷滤点温度),但芳香性导致低十六烷指数(例如,小于约46)和不期望的氧化稳定性。因此,这些生物柴油通常经历昂贵且大量的加氢精制以降低芳香性并将十六烷指数增加到约46以上,并改善氧化稳定性。在某些情况下,加氢精制可能不足以将生物柴油改质为合适的运输生物燃料,并且加氢精制的生物柴油经历额外的处理并与添加剂混合以改善其特性。因此,衍生自固体生物质原料的生物柴油馏分可与十六烷和/或氧化稳定性改进添加剂和/或化石衍生的柴油或在市场上出售但不符合规格的柴油组合,从而增加这些生物柴油的碳足迹。因此,可能期望开发不需要改质或使用添加剂(例如,氧化稳定剂)来改善十六烷指数和/或氧化稳定性的生物柴油(GO)制剂。

[0022] 与固体生物物质的加氢处理不同,加氢处理生物可再生的脂肪和油(例如植物油)产生与由固体生物质原料的加氢热解和加氢转化生成的生物柴油相比具有低芳香性(例如小于或等于约1重量%)和高直链烷烃含量(例如大于或等于约95重量%)的加氢处理的酯和脂肪酸(HEFA)。HEFA的低芳香性是期望的,因为它产生十六烷指数大于46的生物柴油,这符合商业用途的管理规范。然而,HEFA中的高直链烷烃含量导致不期望的冷流特性(例如,浊点和冷滤点温度大于 $15^{\circ}C$ )。因此,HEFA衍生的生物柴油可能不适于在温度低于 $0^{\circ}C$ 的气候中使用。因此,类似于固体生物质衍生的生物柴油,HEFA衍生的生物柴油经历额外的处理以加氢异构化正链烷烃以生成异链烷烃,并改善生物柴油的冷流特性。然而,由于异构化的HEFA衍生的生物燃料中HEFA的异链烷含量,当根据用于确定欧洲和其他市场中生物燃料的氧化稳定性的氧化稳定性测试标准EN 12205进行测试时,这些生物燃料可能显示出高氧化降解倾向。例如,不希望受理论束缚,异构化的HEFA生物燃料中存在的异链烷烃由于诸如但不限于空气、氧气、高温、金属以及它们的组合的存在的因素而形成稳定的自由基。这些自由基开始链式反应,该链式反应可分解生物燃料制剂中的其他组分,诸如生物燃料中存在的酯和脂肪酸。另外,由于杂原子(氮(N)、硫(S))的含量非常低(例如,小于10重量百万分率(ppmw)),HEFA衍生的生物燃料可能具有不期望的润滑性。

[0023] 此外,HEFA可能具有不期望的低密度。例如,异构化的HEFA生物柴油可具有 $760\text{kg}/m^3$ 至 $800\text{kg}/m^3$ 的密度,这不符合欧洲超低硫柴油(ULSD)的 $825\text{kg}/m^3$ 的最小密度规格。因此,衍生自异构化的HEFA的柴油沸程馏分(例如,沸点范围 $180^{\circ}C$ - $360^{\circ}C$ )与具有较高密度和在某些情况下与单独的异构化的HEFA相比具有较低浊点的化石衍生的柴油组合。因此,某些生物柴油可能是低质量的并且/或者具有不期望的氧化稳定性和碳足迹(例如,当与化石衍生的燃料组合时)。因此,某些异构化的HEFA衍生的生物燃料馏分可经历额外的处理以继续改质并改善生物燃料的冷流特性和质量。HEFA的异构化程度可取决于HEFA衍生的生物燃料

的目标用途。

[0024] 对生物柴油进行额外的处理以改质并改善十六烷指数/值、密度、冷流特性、氧化稳定性和/或润滑性可能是麻烦的、低效的且昂贵的。添加改善这些特性的添加剂也可能是昂贵的。此外,与单独的生物燃料相比,可再生和化石衍生的燃料共混物具有更高的碳足迹/强度。因此,目前需要改进衍生自可再生资源的生物燃料的质量,使得它们可用作运输燃料,而不需要额外的昂贵处理和调节剂来改质生物燃料和/或与化石衍生的燃料共混。因此,本文公开了具有由固体生物质原料和异构化的HEFA的加氢处理产生的中间产物的混合物的生物柴油共混物。令人惊讶地,如下面进一步详细讨论的,加氢处理中间产物可以与异构化的HEFA组合以产生生物柴油燃料共混物,当根据氧化稳定性测试标准EN 12205测试时,与单独的相应生物燃料相比,这些生物柴油燃料共混物具有改善的氧化稳定性和润滑性。此外,生物柴油燃料共混物具有所需的十六烷指数/值和密度。因此,当生产商业上可行的生物柴油燃料时,通过将加氢处理中间产物与异构化的HEFA共混,可以省略或减少昂贵的改质过程(诸如加氢精制)和添加剂。

[0025] 考虑到前述内容,图1是系统10的一个实施方案的框图,该系统可用于加氢处理固体原料(例如,生物质和/或废塑料/油)以生成一种或多种用于生成本文所公开的生物燃料共混物的至少一部分的烃产物(例如,G0/柴油、汽油、煤油等)。应当理解,本文所公开的固体原料衍生的烃产物可通过任何合适的加氢处理技术生成,诸如美国专利9,447,328中公开的那些,该美国专利据此全文以引用方式并入。在例示的实施方案中,系统10包括加氢热解反应器14和加氢转化反应器16。如下文进一步详细论述的,反应器14、16用于将固体原料转化成中间烃燃料馏分(例如,G0/柴油馏分),该中间烃燃料馏分可与经加氢处理的酯和脂肪酸(HEFA)组合使用以生成商业上可行的生物柴油。如图所示,反应器14、16设置在两级中的一级内。例如,系统10包括第一级18和第二级20。第一级18包括加氢热解反应器14,并且第二级20包括加氢转化反应器16。可以改变第一级18和第二级20中的反应压力以调整由第二级18生成的所得烃产物的沸点分布和组成。通过改变反应压力来调整所得烃产物的沸点分布和/或组成的能力可提供用于生成商业上可行的烃生物燃料的有效方法,该烃生物燃料符合使用烃生物燃料的地点和/或市场提出的不同要求。例如,与高于2.0MPa的反应压力相比,当反应压力小于约0.6兆帕(MPa)时,不期望的烯烃和/或芳族饱和反应的发生可以减少,并且生物柴油和/或汽油馏分的十六烷值可以增加。然而,十六烷值可能仍未达到符合对商业生物柴油燃料提出的规格的期望水平。因此,生物柴油馏分可能需要经历额外的处理(例如,加氢精制)以改质生物柴油并将十六烷值增加到约50以上。然而,如下面进一步详细讨论的,生物柴油馏分可与HEFA组合,使得改质生物柴油馏分不是提高十六烷值所必需的。

#### [0026] 第一级

[0027] 在例示的实施方案中,将具有生物质(例如木质纤维素)和/或废塑料的固体原料24和分子氢( $H_2$ ) 28引入加氢热解反应器14中。加氢热解反应器14含有促进固体原料24部分脱氧的脱氧催化剂。例如,在加氢热解反应器14中,固体原料24经历加氢热解,产生具有炭、加氢热解的部分脱氧产物、轻质气体( $C_1$ - $C_3$ 气体、一氧化碳(CO)、二氧化碳( $CO_2$ )和 $H_2$ )、水( $H_2O$ )蒸气和催化剂细粒的输出物30。加氢热解反应器14可以是流化床反应器(例如,流化鼓泡床反应器)、固定床反应器或任何其他合适的反应器。在其中加氢热解反应器14为流化



床反应器的实施方案中,选择流化速度、催化剂粒度和体积密度以及固体原料粒度和体积密度,使得脱氧催化剂保留在鼓泡流化床中,而所产生的炭夹带有离开加氢热解反应器14的部分脱氧产物(例如,输出物30)。第一级18中的加氢热解步骤采用固体原料24的快速加热,使得热解蒸气在加氢热解反应器14中的停留时间优选小于约1分钟,更优选小于约30秒,以及最优选小于约10秒。

[0028] 所公开的方法中使用的固体原料24可包括残余废物原料和/或含有木质素、木质纤维素、纤维素、半纤维素材料或它们的任何组合的生物物质原料。木质纤维素材料可包括任何比例的木质素、纤维素和半纤维素的混合物,并且还含有灰分和水分。这种材料比纤维素和半纤维素材料更难以转化成可替代的液态烃产品。本方法的优点是其可用于含木质纤维素的生物物质。因此,在所公开的方法中使用的固体原料24优选含有木质纤维素材料。合适的含木质纤维素的生物物质包括木质生物物质以及农业和林业产品和残渣(全收获能源作物、圆木、森林砍伐物、竹子、锯屑、甘蔗渣、甘蔗叶和残茎、棉秆、玉米秸秆、玉米芯、蓖麻秆、麻风树整棵收获物、麻风树废料、棕榈、蓖麻和麻风树的脱油饼、椰子壳、源自可食用坚果生产的残渣及其混合物),以及含有木质纤维素材料的市政固体垃圾。市政固体垃圾可包括木质纤维素材料(庭院废物、压力处理木材如栅栏柱、胶合板)、废纸和纸板和废塑料以及耐火材料如玻璃、金属的任何组合。在用于本文所公开的方法之前,市政固体垃圾可任选地转化成粒料或煤砖形式。粒料或煤砖在本行业中通常称为垃圾衍生燃料。某些原料(诸如藻类和浮萍)除了木质纤维素外还可含有蛋白质和脂质。残余废物原料是主要具有废塑料的那些原料。在本文所公开的方法的一个优选的实施方案中,木质生物物质,优选木材,用作生物物质的来源。

[0029] 固体原料24可以以松散生物物质颗粒的形式或以生物物质/液体浆料的形式提供到加氢热解反应器14中,该松散生物物质颗粒具有优选尺寸小于约3.5毫米(mm)的大部分颗粒。然而,如本领域技术人员所理解的,固体原料24可以被预处理或以其他方式处理,使得可以容纳更大的粒度。用于将固体原料24引入加氢热解反应器14中的合适装置包括但不限于螺旋钻、载气(诸如惰性气体和 $H_2$ )的快速移动(大于约5分钟(m)/秒(sec))流和恒定排量泵、叶轮、涡轮泵等。在本公开的一个实施方案中,使用双螺杆系统进行定量给料,该双螺杆系统具有用于计量固体原料24的慢螺杆,随后是将固体原料24推入反应器而不会在螺杆壳体中引起焙烧的快螺杆。在快螺杆上保持惰性气体或氢气流以进一步减少固体原料24在快螺杆壳体中的停留时间。

[0030] 加氢热解步骤在加氢热解反应器14中在约350摄氏度( $^{\circ}C$ )至约600 $^{\circ}C$ 范围内的温度和约0.1兆帕(MPa)至约0.6MPa(约1巴-6巴)的压力处进行。固体原料24的加热速率优选大于约100瓦/米<sup>2</sup>( $W/m^2$ )。用于加氢热解步骤的以克(g)生物物质/g催化剂/小时(h)计的重时空速(WHSV)在约0.2 $h^{-1}$ 至约10 $h^{-1}$ 的范围内,优选在约0.3 $h^{-1}$ 至3 $h^{-1}$ 的范围内。

[0031] 加氢热解步骤可在约300 $^{\circ}C$ 至650 $^{\circ}C$ 的温度处操作。在加氢热解中使用的温度使固体原料24快速脱挥发分。因此,在一个优选的实施方案中,加氢热解步骤包括使用活性催化剂(例如,脱氧催化剂)来稳定加氢热解蒸气。本文所用的催化剂的活性在长时间内保持高且稳定,使得其不会快速焦化。在加氢热解反应器14中使用的催化剂粒度优选在约0.3毫米(mm)至约4.0mm的范围内,更优选在约0.6mm至约3.0mm的范围内,以及最优选在约1mm至约2.4mm的范围内。

[0032] 可以使用适用于加氢热解工艺的温度范围内的任何脱氧催化剂。优选地,脱氧催化剂选自具有一种或多种金属的硫化催化剂,该一种或多种金属选自自由负载在金属氧化物上的镍(Ni)、钴(Co)、钼(Mo)或钨(W)组成的组。合适的金属组合包括硫化NiMo、硫化CoMo、硫化NiW、硫化CoW和具有来自Ni、Co、Mo和W组成的家族的任何3种金属的硫化三元金属体系。单金属催化剂如硫化Mo、硫化Ni和硫化W也适用。根据本公开的某些实施方案使用的脱氧催化剂的金属组合包括硫化NiMo和硫化CoMo。用于硫化金属催化剂的载体包括金属氧化物,诸如但不限于氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、二氧化铈和氧化锆。也可以使用二元氧化物,诸如二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-二氧化钛和二氧化铈-氧化锆。优选地,载体包括氧化铝、二氧化硅和二氧化钛。在某些实施方案中,载体含有再循环的、再生的和再活化的废加氢处理催化剂的细粒(例如,在氧化物载体上的CoMo的细粒、在氧化物载体上的NiMo的细粒和在氧化物载体和沸石的混合物上的包含NiW的加氢裂化催化剂的细粒)。脱氧催化剂上的总金属负载量优选在约1.5重量%(wt%)至约50重量%的范围内,表示为氧化形式的煅烧脱氧催化剂的重量百分比(例如,在氧化铝载体上的煅烧氧化NiMo上的Ni(作为NiO)和Mo(作为MoO<sub>3</sub>)的重量百分比)。可以将附加的元素如磷(P)掺入到脱氧催化剂中以改善金属的分散。

[0033] 本文公开的方法的第一级产生具有部分脱氧的加氢热解产物的输出物30。如本文所用,术语“部分脱氧的”表示其中原始固体原料24(例如,含木质纤维素的生物质)中存在的至少30重量%(wt%),优选至少50重量%,更优选至少70重量%的氧已被去除的材料。氧去除程度是指固体原料24(例如生物质)中氧的百分比,不包括固体原料24中的游离水分中所含的氧。该氧在加氢热解步骤中以水(H<sub>2</sub>O)、一氧化碳(CO)和二氧化碳(CO<sub>2</sub>)的形式被去除。尽管在固体原料24中存在的几乎100重量%的氧可能被去除,但在加氢热解步骤中通常将去除至多99重量%,合适地至多95重量%。

#### [0034] 炭的去除

[0035] 如上所述,由加氢热解反应器14中的加氢热解步骤产生的输出物30包括混合的固体和蒸气产物,其包括炭、灰分、催化剂细粒、部分脱氧的加氢热解产物、轻质气体(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>气体、CO、CO<sub>2</sub>、硫化氢(H<sub>2</sub>S)、氨(NH<sub>3</sub>)和H<sub>2</sub>)、H<sub>2</sub>O蒸气、C<sub>4+</sub>烃的蒸气和氧化烃(oxygenated hydrocarbons)。炭、灰分和催化剂细粒夹带在气相产物中。因此,在加氢热解和加氢转化步骤之间,分别在第一级18和第二级20之间,从气相产物(例如,部分脱氧的加氢热解产物)中去除炭和催化剂细粒。任何存在的灰分也可在该阶段去除。

[0036] 在某些实施方案中,加氢热解反应器14可包括固体分离设备(例如旋风分离器),例如在密床相之上,以减轻一定粒度之上的固体颗粒的夹带。另外,或另选地,固体分离设备可位于加氢热解反应器14的下游,其去除输出物30中的炭和其他固体以生成气相产物34。例如,如图1所示,将输出物30进料至固体分离器36,该固体分离器从输出物30中分离/去除固体(例如炭、灰分和催化剂细粒38)。炭和催化剂细粒38可以通过旋风分离、过滤、静电沉淀、惯性分离、磁选或任何其他合适的固体分离技术以及它们的组合从输出物30中去除。在一个实施方案中,固体分离器36包括一个或多个旋风分离器。例如,可以通过从蒸气流(例如,输出物30)中过滤或通过从洗涤步骤沸腾床中过滤来去除炭。反向脉冲可用于从过滤器中去除炭和其他固体,只要所公开的方法中使用的氢气充分降低热解蒸气的反应性并使炭自由流动即可。

[0037] 在其他实施方案中,固体分离器36包括一个或多个过滤器或旋风分离器、过滤器和其他合适的固体分离设备的组合以从输出物30中去除夹带的固体。例如,炭38和其他固体可以通过旋风分离,然后通过热气体过滤来去除。热气体过滤去除在旋风分离器中未去除的细粒。在该实施方案中,与在常规快速热解中产生的气溶胶的热过滤中去除的炭相比,在过滤器上捕集的尘饼更容易清洁,因为来自加氢热解步骤的氢气使自由基稳定并使烯烃饱和。根据本公开的另一个实施方案,使用旋风分离,随后将炭和催化剂细粒38捕集在高孔隙率固体吸附剂床中以从输出物30中去除炭和催化剂细粒38。作为非限制性示例,适用于捕集炭和催化剂细粒38的高孔隙率固体吸附剂包括硅酸铝材料。惰性分级床和/或过滤材料也可用于从输出物30中去除炭和催化剂细粒38以生成气相产物34。

[0038] 炭和催化剂细粒38也可通过将第一级产物气体(例如,输出物30)鼓泡通过再循环液体来去除。再循环的液体包括来自该过程(例如,来自第二级20)的成品油的高沸点部分,因此是具有高于约370°C的沸点的完全饱和的(氢化的)稳定油。在某些实施方案中,成品油可以是在单独的过程中生成的重油。来自第一级18的炭或催化剂细粒38被捕集在该液体中。可以过滤液体的一部分以去除细粒38,并且可以将一部分再循环回到加氢热解反应器14。通过使用再循环液体,将来自第一级18的载有炭的工艺蒸气的温度降低至适用于第二级20中的加氢转化步骤的温度,同时还去除炭和催化剂的细颗粒。另外,采用液体过滤避免了使用热气体过滤。

[0039] 根据本公开的另一个实施方案,在沸腾床中使用的大尺寸NiMo或CoMo催化剂用于炭去除,以在去除细颗粒的同时提供进一步的脱氧。该催化剂的颗粒应该是大的,优选尺寸在15mm至30mm的范围内,从而使得它们容易与从加氢热解反应器14携带的细炭分离,该细炭通常小于200目(小于70微米( $\mu\text{m}$ ))。

#### [0040] 第二级

[0041] 在去除炭和催化剂细粒38之后,将气相产物34(例如,部分脱氧的加氢热解产物)与来自加氢热解步骤(例如,第一级18)的 $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$ 气体一起进料到第二级20中的加氢转化反应器16中并且经受加氢转化步骤。加氢转化步骤在约300°C至约600°C范围内的温度和约0.1MPa至约0.6MPa范围内的压力处进行。应注意,基于通过加氢处理产生的烃燃料的所需规格,可使用高于0.6MPa的压力来调整所得烃产物的沸点分布和组成。该步骤的重时空速(WHSV)在约 $0.1\text{h}^{-1}$ 至约 $2\text{h}^{-1}$ 的范围内。加氢转化反应器16是固定床反应器。然而,在某些实施方案中,加氢转化反应器16可以是流化床反应器。气相产物34在加氢转化催化剂的存在下经历加氢转化以生成完全脱氧的烃产物42。如本文所用,术语“完全脱氧的”表示其中原始固体原料24(例如,含木质纤维素的生物质)中存在的至少98重量%,优选至少99重量%,更优选至少99.9重量%的氧已被去除的材料。烃产物42含有轻质气态烃,诸如甲烷、乙烷、乙烯、丙烷和丙烯、石脑油范围的烃、中间馏出物范围的烃、沸点高于370°C的烃(基于EN ISO 3405/ASTM D86)、氢气和加氢转化反应的副产物如 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{CO}$ 和 $\text{CO}_2$ 。

[0042] 在所公开的方法中使用的固体原料24可以含有金属,诸如但不限于钠(Na)、钾(K)、钙(Ca)和磷(P)。这些金属可使第二级20中使用的加氢转化催化剂作用减弱。然而,这些金属可在第一级18中与炭和灰分产物(例如炭和催化剂细粒38)一起去除。因此,在加氢转化步骤中使用的加氢转化催化剂被保护不受在固体原料24中存在的Na、K、Ca、P和其他金属的影响,否则这些金属可能使加氢转化催化剂作用减弱。此外,通过在第一级18中加氢热

解固体原料24,有利地保护加氢转化催化剂不受烯烃和自由基的影响。在第一级18中发生加氢热解的条件通过氢气和催化剂的存在使固体原料24(例如生物质)的高温脱挥发分期间生成的自由基稳定,从而生成稳定的烃分子,这些烃分子不太倾向于例如可能使催化剂失活的焦炭形成反应。

[0043] 在加氢转化步骤中使用的加氢转化催化剂包括在所公开的加氢转化方法的温度范围内具有所需活性的任何合适的加氢转化催化剂。例如,加氢转化催化剂选自具有负载在金属氧化物上的来自自由Ni、Co、Mo或W组成的组的一种或多种金属的硫化催化剂。合适的金属组合包括硫化NiMo、硫化CoMo、硫化NiW、硫化CoW和具有来自自由Ni、Co、Mo和W组成的家族的任何三种金属的硫化三元金属体系。催化剂如硫化Mo、硫化Ni和硫化W也适用。用于硫化金属催化剂的金属氧化物载体包括但不限于氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、二氧化铈、氧化锆以及二元氧化物如二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-二氧化钛和二氧化铈-氧化锆。优选的载体包括氧化铝、二氧化硅和二氧化钛。载体可任选地包含再生的和再活化的废加氢处理催化剂的细粒(例如,在氧化物载体上的CoMo的细粒、在氧化物载体上的NiMo的细粒和在氧化物载体和沸石的混合物上的包含NiW的加氢裂化催化剂的细粒)。催化剂上的总金属负载量在约5重量%至约35重量%的范围内(表示为氧化形式的煅烧催化剂的重量百分比,例如在氧化铝催化剂上的煅烧氧化NiMo上的镍(作为NiO)和钼(作为MoO<sub>3</sub>)的重量百分比)。可以将附加的元素诸如磷(P)结合到催化剂中以改善金属的分散。可通过浸渍或共研磨或这两种技术的组合将金属引入到载体上。在加氢转化步骤中使用的加氢转化催化剂在组成上可以与加氢热解步骤(例如第一级18)中使用的脱氧催化剂相同或不同。在本公开的一个实施方案中,加氢热解催化剂包括在氧化铝载体上的硫化CoMo,并且加氢转化催化剂包括在氧化铝载体上的硫化NiMo。

[0044] 在加氢转化步骤之后,将完全脱氧的烃产物42进料至冷凝烃产物42的一个或多个冷凝器中。将冷凝的烃产物42进料至气-液分离器50以提供具有基本上完全脱氧的C<sub>4+</sub>烃液体和水性材料的液相产物52。术语“基本上完全脱氧”在本文中用于表示其中初始含木质纤维素的生物质(例如,固体原料24)中存在的至少90重量%至99.5重量%的氧已被去除的材料。因此,所得液相产物52(例如,基本上完全脱氧的C<sub>4+</sub>液体)含有小于2重量%,优选小于1重量%,以及最优选小于0.2重量%的氧。基本上完全脱氧的C<sub>4+</sub>烃液体在组成上不同于使用其他低压加氢工艺产生的生物油。例如,与液相产物52的氧含量(例如,小于2重量%)相比,生物油的氧含量更大(例如,约5重量%至15重量%)。因此,部分由于液相产物52的较低氧含量,与生物油相比,酸组分(通过总酸值测量)和极性化合物的量降低。作为非限制性示例,酸组分包括羧酸、酚以及它们的混合物。

[0045] 液相产物52在气液分离器50中经历分离过程,该液相产物从基本上完全脱氧的C<sub>4+</sub>烃液体中分离并去除水性材料。任何合适的相分离技术都可用于从基本上完全脱氧的C<sub>4+</sub>烃液体中分离和去除水性材料,从而生成具有基本上完全脱氧的C<sub>4+</sub>烃和不可凝冷气体54的液相产物52。不可凝冷气体54主要包括H<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>和轻质烃气体(通常为C<sub>1</sub>至C<sub>3</sub>,并且还可包含一些C<sub>4+</sub>烃)。

[0046] 在某些实施方案中,将不可凝冷气体54进料至气体净化系统58。气体净化系统58去除作为该方法的副产物的H<sub>2</sub>S、NH<sub>3</sub>和痕量的有机含硫化合物(如果存在的话),从而生成具有CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>和轻质烃气体的烃流60。气体净化系统58包括从不可凝冷气体54中去除作为该

方法的副产物的 $H_2S$ 62和 $NH_3$  64的一个或多个处理单元。可将烃流60送至分离、重整和水煤气变换段68,在该段中由烃流60中的轻质烃气体产生氢气28,并将可再生 $CO_2$  70作为该方法的副产物排出。燃料气体流可以作为该方法的副产物回收。所产生的氢气28可再用于该方法中。例如,可将氢气28再循环至第一级18中的加氢热解反应器14。产生足够的氢气用于本文公开的整个方法中。即,由分离、重整和水煤气变换段68产生的氢气28的量等于或大于在该方法中保持流化和维持氢气的化学消耗所需的氢气。

[0047] 将从气液分离器50回收的液相产物52进料至产物回收段72。在产物回收段72中,将水性产物74从液相产物52中去除以生成中间液相产物80。中间液相产物80可以经历蒸馏以根据中间液相产物80中所含的液体产物的沸程将基本上完全脱氧的 $C_{4+}$ 烃液体分离成馏分。例如,中间液相产物80中基本上完全脱氧的 $C_{4+}$ 烃液体包括石脑油范围的烃、中间馏出物范围的烃(例如,瓦斯油、柴油)和真空瓦斯油(VGO)范围的烃。

[0048] 出于清楚的目的,本文所用的“中间馏出物”是通过根据标准EN ISO/ASTM蒸馏方法测量的常压等同初沸点(IBP)和终沸点(FBP)之间的蒸馏来回收的烃或氧化烃。中间馏出物的EN ISO 3405/ASTM D86初沸点可在约 $150^{\circ}C$ 至约 $220^{\circ}C$ 之间变化。根据EN ISO 3405/ASTM D86蒸馏,中间馏出物的终沸点可在约 $350^{\circ}C$ 至约 $380^{\circ}C$ 之间变化。如本文所用,“石脑油”是一种或多种具有四个或更多个碳原子并且具有大于约 $90^{\circ}C$ 但小于约 $200^{\circ}C$ 的常压等同终沸点的烃或氧化烃。在该方法中产生的少量烃(约小于总 $C_{4+}$ 烃的3重量%,以及优选小于总 $C_{4+}$ 烃的1重量%) 在高于上述中间馏出物的温度处沸腾。即,这些烃的沸程与通过蒸馏石油产生的真空瓦斯油的沸程类似。汽油主要是石脑油范围的烃并用于火花点火式内燃机中。在美国,ASTM D4814标准建立了用于具有火花点火式内燃机的地面车辆的汽油的要求。瓦斯油(GO)/柴油主要是中间馏出物范围的烃并用于压缩式点火式内燃机中。在美国,ASTM D975标准覆盖了适用于各种类型柴油发动机的若干等级柴油燃料的要求。

[0049] 因此,在例示的实施方案中,将中间液体产物80进料至蒸馏单元82以回收汽油产物84和馏出物产物86(例如,中间馏出物)。在某些实施方案中,煤油/喷气燃料88作为独立流从蒸馏单元82中回收。馏出物产物86(例如,中间馏出物)含有瓦斯油(GO),例如生物柴油,并且基本上完全不含氧、硫和氮。在某些实施方案中,馏出物产物86的氧含量小于约1.50重量%。例如,氧含量可以为约1.40重量%、1.25重量%、0.50重量%或更低。在一个实施方案中,硫含量小于100ppmw。例如,硫含量可以为约75ppmw、50ppmw、25ppmw或更低。因此,如果该馏出物含有小于10ppmw的硫,则从馏出物产物86获得的生物柴油可被认为是超低硫柴油(ULSD)。然而,在某些实施方案中,馏出物产物86可以不以将硫含量降低至小于100ppmw的方式脱硫。关于氮含量,在某些实施方案中,基本上完全脱氧的 $C_{4+}$ 烃液体的氮含量小于1000ppmw。例如,氮含量可以为约750ppmw、500ppmw、250ppmw、100ppmw、75ppmw、50ppmw、25ppmw或更低。当将馏出物产物86与HEFA衍生的生物燃料混合时,馏出物产物86中氧、氮和/或硫的存在(虽然低)可以改善HEFA衍生的生物燃料的润滑性。

[0050] 如上所讨论的,由固体生物质原料(例如,固体原料24)的加氢处理生成的烃液体产物(诸如馏出物产物86)通常需要额外的处理和/或添加剂以改质和改善产物特性,诸如十六烷值、氧化稳定性、降低的密度、降低的硫和/或氮含量、降低的苯含量(例如,由于选择性饱和)等,并且有助于使总体烃产物适应特定地点和市场规格,以及其他益处。然而,用于改质馏出物产物86的额外处理引入了该方法的复杂性,同时还增加了生产具有由各种燃料

法规提出的期望规格的商业上可行的生物柴油燃料的总成本。然而,已经认识到,通过将馏出物产物86与加氢处理的酯和/或脂肪酸(HEFA)共混,产物特性(例如,十六烷值、密度和氧化稳定性)得到改善,而不需要额外的处理和/或添加剂来改质馏出物产物86。因此,根据本公开的一个实施方案,将馏出物产物86与HEFA衍生的生物柴油90混合以产生商业上可行的生物柴油共混物92,其不需要经由复杂且昂贵的处理进行改质。如下文进一步详细讨论的,HEFA衍生的生物柴油90可由加氢处理可再生脂肪和油产生。HEFA衍生的生物柴油90可以是非异构化的HEFA(例如HEFA 128)、异构化的HEFA(例如异构化的HEFA 134)或非异构化和异构化的HEFA的组合。

[0051] 如上所讨论的,与仅由馏出物产物86和HEFA衍生的生物柴油90组成的生物柴油燃料制剂相比,将馏出物产物86与HEFA衍生的生物柴油90共混可以提供具有改善的十六烷值、氧化稳定性、润滑性和密度以及其他特性的生物柴油制剂。例如,通过将馏出物产物86与HEFA衍生的生物柴油90共混,可以降低馏出物产物86的芳香性,从而与馏出物产物86相比增加了生物柴油共混物92的十六烷值。此外,生物柴油共混物92的密度可具有与馏出物产物86的密度相比更低的密度。另外,已经令人惊讶地发现,与单独的重质馏出物产物相比,当将重质馏出物产物(例如,沸点等于或大于180°C的瓦斯油(GO))与HEFA衍生的生物柴油(例如,HEFA衍生的生物柴油90)共混时,重质馏出物产物的氧化稳定性改善了约95%以上(参见例如表1)。因此,通过将馏出物产物86与HEFA衍生的生物柴油90共混,所得生物柴油共混物92可不仅具有期望的十六烷值和密度以符合管理规范,而且还具有期望的氧化稳定性,而不必使馏出物产物86经受用于改质馏出物产物86的额外处理。此外,添加到生物燃料共混物92中的通常用于改善诸如氧化稳定性的特性的添加剂的量与在由共混物中的单独组分组成的生物燃料中使用的添加剂的量相比可以省略或减少。

[0052] 在某些实施方案中,HEFA衍生的生物柴油90可以是高度正链烷烃(例如,具有含有15个或更多个碳原子的直链长链烃)。如上所述,由于正链烷烃含量,某些正链烷烃HEFA组合物的浊点(CP)和冷流倾点(CFPP)是不期望的。因此,这些正链烷烃HEFA组合物通常经历加氢异构化以异构化正链烷烃,从而生成较短链烃(例如异链烷烃)并降低CP和CFPP温度。例如,将正链烷烃HEFA组合物加氢异构化,使得HEFA组合物中异链烷烃化合物的量产生期望的浊点(CP)。然而,虽然与未异构化的HEFA衍生的生物燃料相比,异构化的HEFA衍生的生物燃料的CP得到改善,但是当根据氧化稳定性测试标准EN 12205测试时,异构化的HEFA衍生的生物燃料的氧化稳定性是不期望的。不希望受理论束缚,对异构化的HEFA衍生的生物燃料获得的不期望的氧化稳定性测试结果可能部分归因于非直链/支链链烷烃。例如,非直链/支链链烷烃可形成稳定的自由基,其在空气、氧气和高温或它们的组合的存在下催化自由基链反应。然而,如已经令人惊讶地发现的,与根据相同氧化稳定性测试标准获得的单独的异构化的HEFA生物燃料的氧化稳定性结果相比,通过将异构化的HEFA衍生的生物燃料与衍生自生物可再生原料的GO(例如,馏出物产物86)共混,根据氧化稳定性测试标准EN 12205获得的氧化稳定性结果得到改善。例如,将异构化的HEFA衍生的生物燃料与瓦斯油共混可将氧化稳定性测试结果改善至少约85%。另外,令人惊讶地发现,与具有异构化的HEFA作为唯一组分的生物燃料相比,HEFA衍生的生物燃料的润滑性也得到改善。例如,异构化的HEFA衍生的生物燃料的润滑性可改善至少约40%。

[0053] HEFA衍生的生物柴油90可通过任何合适的加氢处理技术生成,诸如美国专利8,

912,374中公开的那些,该美国专利据此全文以引用方式并入。作为非限制性示例,图2是可用于加氢处理可再生脂肪和油以生成HEFA衍生的生物柴油90的系统100的框图。系统100包括具有一个或多个催化剂床104的加氢处理反应器102。每个催化剂床104可以位于催化剂载体栅格上,分配/再分配盘放置在每个催化剂床104上方。加氢处理反应器102还可以包括在加氢处理反应器102的外壁上具有骤冷流体入口106的骤冷混合装置。

[0054] 在例示的实施方案中,将具有可再生脂肪或油(例如植物油)的可再生原料108与氢气( $H_2$ ) 112一起引入加氢处理反应器102中。 $H_2$ 气体112可以来自任何合适的来源。在某些实施方案中, $H_2$ 气体112可以是“绿氢”,其可以通过电解由风能和/或光伏能提供动力的水而生成。当在加氢处理反应器102中时,可再生原料流过并接触一个或多个催化剂床104中的加氢处理催化剂。加氢处理催化剂促进加氢处理反应器102中的加氢、加氢脱氧、加氢脱氮和加氢脱硫反应。加氢处理反应器102可以是流化床反应器、固定床反应器或任何其他合适的反应器。

[0055] 在加氢处理反应器102中使用的可再生原料108可包括植物油、从藻类获得的油和具有甘油三酯、甘油二酯、甘油单酯和游离脂肪酸或脂肪酸酯的动物脂肪。在某些实施方案中,可再生原料108可以包括解构材料,诸如热解的可再循环材料或木材。作为非限制性示例,可再生原料108可包含脂肪酸甲酯、脂肪酸乙酯、海藻油、棕色油脂、低芥酸菜籽油、龙骨菜油、蓖麻油、椰子油、菜籽油、玉米油、棉籽油、鱼油、大麻籽油、麻风树油、猪油、亚麻籽油、乳脂、芥末油、橄榄油、棕榈油、花生油、油菜籽油、污水污泥、豆油、大豆油、向日葵油、妥尔油、牛脂、鲸油、用过的烹饪油、黄色油脂等以及它们的组合。在某些实施方案中,可在将可再生原料108进料至加氢处理反应器102之前对其进行预处理以去除杂质和其他不期望的组分。将可再生原料108经由任何合适的装置如经由泵提供到加氢处理反应器102。

[0056] 加氢处理可再生原料108在加氢处理反应器102中在氢气(例如氢气112)的存在下在约1.0MPa至约20MPa范围内的压力和约200°C至410°C范围内的温度处进行。优选地,压力选自2.0MPa至15MPa,并且温度在200°C至400°C,更优选240°C至390°C,最优选260°C至385°C的范围内。基于新鲜进料,液时空速在约 $0.3m^3/m^3 \cdot h$ 至 $5m^3/m^3 \cdot h$ 的范围内。在某些实施方案中,进入加氢处理反应器102的总进料可以具有约50ppmw-20000ppmw,优选1000ppmw-8000ppmw,最优选2000ppmw-5000ppmw的硫,以元素硫计算。术语“总进料”意指新鲜进料和任何任选的稀释剂的总量。供应至加氢处理反应器102的氢气112与可再生原料108(不包括稀释剂)的比率在约200标准L至10,000标准L/kg可再生原料108(在0°C和1atm(0.101MPa)的标准条件下),优选约500NL/kg至8,000NL/kg,更优选约800NL/kg至3,000NL/kg的范围内。

[0057] 可再生原料108在加氢处理反应器102中的加氢处理是放热过程。因此,为了控制催化剂床104中的任何温度升高,可应用可再生原料108和/或氢气112的分级供应。在某些实施方案中,可将可再生原料108稀释,优选通过再循环一部分经加氢处理的液体流。另选地,可经由骤冷流体入口106将骤冷流体(例如,加氢处理的液体流和/或再循环气体)进料至每个催化剂床104之间的加氢处理反应器102。

[0058] 每个催化剂床104包括适用于加氢处理的催化剂。加氢处理催化剂包括第VIII族和/或第VIB族的金属。在某些实施方案中,金属为硫化形式而不是氧化物形式。作为非限制性示例,加氢处理催化剂活性金属包括硫化镍、硫化钴、硫化钼、硫化钨、硫化CoMo、硫化

NiMo、硫化MoW、硫化NiW以及它们的组合。在某些实施方案中,催化剂可以具有两种类型的催化剂的混合物。在其他实施方案中,包括堆叠床的连续催化剂床104可具有相同或不同的催化剂和/或催化剂共混物。当使用硫化的加氢处理催化剂时,通常向加氢处理催化剂提供硫源以在加氢处理步骤期间保持催化剂处于硫化形式。加氢处理催化剂可以原位或非原位硫化。原位硫化可通过在方法的操作期间向加氢处理催化剂提供硫源,通常为 $H_2S$ 或 $H_2S$ 前体(即容易分解成 $H_2S$ 的化合物,例如二甲基二硫化物、二叔壬基多硫化物或二叔丁基多硫化物)来实现。硫源可以与进料、氢气流一起提供,或单独提供。另一种合适的硫源是与原料共进料的在柴油或煤油沸程内沸腾的含硫烃流。此外,在加氢处理进料中添加的硫化合物有利于控制催化剂稳定性并降低氢气消耗。

[0059] 氢化催化剂可以块体金属形式使用或者可将金属负载在载体上。合适的载体包括难熔氧化物、分子筛以及它们的组合。合适的难熔氧化物的示例包括但不限于氧化铝、无定形二氧化硅-氧化铝、二氧化钛、二氧化硅以及它们的组合。

[0060] 在加氢处理反应器102中加氢处理可再生原料108产生具有加氢处理的液体和具有氢气、 $H_2S$ 、 $CO_2$ 、一氧化碳和轻质烃的气相的流出物116。将流出物116分离成一个或多个液体流和一个或多个废气流。例如,在例示的实施方案中,将流出物116进料至分离系统120,其将流出物116分离成一个或多个液体流和一个或多个废气流126。可将废气流126进料至一个或多个处理系统以进行脱硫。加氢处理过程还可产生额外的料流,诸如但不限于富含氢气的料流、富CO的料流和HEFA 128。

[0061] 分离系统120包括例如气/液分离器,包括热高压分离器和低压分离器、中间高压分离器和低压分离器、冷高压分离器和低压分离器、汽提器、集成汽提器以及它们的组合。集成汽提器包括与热高压和低压分离器、中高压和低压分离器、冷高压和低压分离器集成的汽提器。本领域技术人员将理解,高压分离器在接近加氢处理反应器102压力(合适地比反应器出口压力低约0MPa至1MPa)的压力下操作,而低压分离器在比加氢处理反应器102或高压分离器的压力低(约0MPa至1.5MPa)的压力下操作。类似地,热分离器在与加氢处理反应器102的温度接近的温度下操作,该温度例如高于水露点 $\geq 20^\circ C$ ,优选 $\geq 10^\circ C$ 并且高于盐沉积温度(例如,高于盐沉积温度 $\geq 20^\circ C$ ,优选 $\geq 10^\circ C$ ),而中间分离器和冷分离器处于相对于加氢处理反应器102的温度降低的温度。例如,冷分离器通常处于可通过空气冷却器实现的温度。中间温度应被理解是指热分离器或冷分离器的温度之间的任何温度。

[0062] 如上所述,分离系统120将气相从加氢处理的液体中分离以产生HEFA 128和废气流126。HEFA 128主要由直链链烷烃化合物(正链烷烃)组成,并且具有少量的芳族化合物(如果有的话)。因此,HEFA 128的十六烷值大于50,这是商业上可行的柴油燃料所希望的。然而,由于HEFA 128中正链烷烃含量较高,特性如浊点(CP)和冷流倾点(CFPP)是不期望的。因此,HEFA 128经历加氢异构化过程以降低HEFA 128的正链烷烃含量并生成具有正链烷烃的较短链异构体(异链烷烃)的异构化的HEFA 134。例如,将HEFA 128的至少一部分进料至加氢异构化反应器130以降低正链烷烃的含量并生成具有比正链烷烃更大量的异链烷烃的异构化的HEFA 134。例如,加氢异构化反应器130可具有一种或多种促进HEFA 128中的正链烷烃异构化为异链烷烃的加氢异构化催化剂。加氢异构化催化剂可以是任何合适的催化剂,包括但不限于第VIII族金属。具体地,加氢异构化催化剂可以是负载在难熔氧化物和/或分子筛上的铂(Pt)和/或钯(Pd)金属。可将所得异构化的流出物进料至其他处理系统(例



如分离器、汽提器、蒸馏单元等),这些其他处理系统将异构化的HEFA 134与在加氢异构化过程期间生成的气体和其他反应副产物分离。在该特定实施方案中,加氢异构化反应器130内的HEFA 128经历减少的加氢异构化以将浊点从约15°C至约30°C降低至约-30°C至0°C。HEFA 128的加氢异构化程度可小于约10%至约90%,使得加氢异构化的HEFA 128中异链烷烃与正链烷烃的体积比分别为约1:9至10:1。

[0063] 异构化的HEFA 134可与馏出物产物86组合以生成生物柴油共混物92。在其他实施方案中,将异构化的HEFA 134与HEFA 128和馏出物产物86组合。在一个实施方案中,HEFA 128不经历加氢异构化过程。在该特定实施方案中,将HEFA 128与馏出物产物86组合以生成生物柴油共混物92。如下文进一步详细讨论的,具有异构化的HEFA (例如,异构化的HEFA 134)的生物柴油共混物令人惊讶地具有比单独的异构化的HEFA和馏出物产物(例如,馏出物产物86)更好的氧化稳定性和润滑性,这表明异构化的HEFA (诸如异构化的HEFA 134)和衍生自固体原料的生物柴油(诸如馏出物产物86)可用于改善异构化的HEFA和馏出物产物的氧化稳定性和润滑性,而不需要分别对衍生自可再生资源的生物柴油进行大量的加氢异构化和/或加氢精制。此外,可以省略通常用于改善生物燃料的氧化稳定性和润滑性的添加剂,或者与不具有HEFA衍生的生物燃料和馏出物产物两者的生物燃料相比,可以降低这些添加剂在本文公开的生物柴油共混物中的浓度。

#### [0064] 实施例

[0065] 如上所述,组合衍生自不同可再生资源(例如,固体生物质和可再生脂肪和油)的生物柴油产品改善了来自氧化稳定性测试EN 12205的结果和生物柴油的润滑性。下面列出的是说明本文公开的生物柴油共混物的改善的氧化稳定性和润滑性的实验。根据用于氧化稳定性的EN ISO 12205标准和用于测量润滑性的ISO 12156标准测试每种烃共混物。例如,通过将约400毫升(mL)预过滤的生物柴油共混物样品在氧化池中在95°C处老化16小时,同时使氧气鼓泡通过生物柴油共混物样品来分别制备并测试下表1中氧化稳定性实验中使用的共混物。在老化步骤之后,将生物柴油共混物样品冷却至大约室温,然后将其过滤。称重保留在过滤器上的滤渣以获得可过滤的不溶物的量。用400mL丙酮、甲苯和甲醇的混合物洗涤氧化池。经由蒸发将洗涤混合物从氧化池中去除,并称量蒸发后氧化池中剩余的残余物,以获得一定量的粘附不溶物。通过取可过滤的不溶物和粘附不溶物的总和来确定样品的总不溶物。制备表2中用于润滑性实验的共混物并如下进行测试:通过将约2mL添加到测试储器中,并将由固定钢球构成的测试球浸入测试储器中的样品中,该固定钢球保持在垂直安装的卡盘中并用施加的载荷迫使其抵靠水平安装的固定钢板。测试球以固定频率和冲程长度振荡,同时与板的界面完全浸没在样品中。在测试球上生成的磨痕以微米( $\mu\text{m}$ )测量并将其作为样品润滑性的量度。每种共混物中的异构化的HEFA组分由根据与以上参考图2讨论的方法类似的方法由牛油的加氢处理得到的生物柴油馏分制备。每种共混物中的GO(瓦斯油)组分由根据与以上参考图1讨论的方法类似的方法由松木碎片的加氢热解和加氢转化产生的生物柴油馏分制备。

[0066] 研究了烃共混物中HEFA和GO的量对氧化稳定性和润滑性的影响。二元HEFA/GO烃共混物的结果提供在表1和表2以及图3和图4中,它们是氧化稳定性和润滑性随烃共混物中GO的量变化的图。用于确定表1和表2中所列的十六烷指数的十六烷指数计算是根据EN ISO 4264/ASTM D4737进行的,该标准是为标准瓦斯油组合物开发的;测试的共混物中异构化的

HEFA的浊点 (CP) 为  $-28^{\circ}\text{C}$ ; 并且共混物中GO的沸点范围为  $150^{\circ}\text{C}$  或高于  $150^{\circ}\text{C}$ , 或者为  $180^{\circ}\text{C}$  或高于  $180^{\circ}\text{C}$ 。

[0067] 表1. 异构化的HEFA和瓦斯油 (GO) 燃料共混物氧化稳定性

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
[0068]	烃共混物 (体积%)	100		96	78		96	78
	异构化的 HEFA (CP-28)							
	GO 150+	-	100	4	22			
	GO 180+	-	-	-	-	100	4	22
	密度 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	774.1	904.5	779.8	803.3	922.2	780.5	806.9
	十六烷指数	>100	30	94	75	28	94.3	74.6
	氧化稳定性 ( $\text{g}/\text{m}^3$ )	44	9	<2	5	134	3	5

[0069] 如表1和图3中的数据所示, 与单独的异构化的HEFA和GO相比, 根据氧化稳定性测试标准EN 12205测量的异构化的HEFA/GO二元共混物的氧化稳定性提高了约44%和约98%。令人惊讶地, 当将重质GO (例如GO180+) 与异构化的HEFA混合时, 氧化稳定性测试结果的改善为约96%至约98%。下表2说明了本文公开的生物燃料共混物相对于单个组分的氧化的相对改善%。根据链烷烃燃料标准EN 15940中所示的氧化稳定性规格, 经由氧化稳定性测试标准EN 12205测量的不溶物的量的最大限值为  $25\text{g}/\text{m}^3$ 。如表1所示, 本文公开的生物柴油共混物低于目标值, 表明这些生物柴油共混物具有期望的氧化稳定性, 这与单独的共混物组分不同。本文公开的生物柴油共混物中每种组分 (例如HEFA和GO) 的烃组成之间的协同作用使得与仅具有两种组分之一的生物柴油相比, 稳定自由基的形成被减少或抑制。部分由于在这些HEFA-GO生物柴油共混物中减少或抑制的自由基形成, 氧化稳定性测试结果得到显著改善, 使得这些生物燃料共混物满足生物燃料的氧化稳定性标准并且可以有效地用作合适的运输燃料。

[0070] 表2. 共混物的氧化稳定性的相对改善%

生物燃料组分		实施例 3	实施例 4	实施例 6	实施例 7
[0071]	异构化的 HEFA (CP-28)	95	89	93	89
	GO 150+	78	44	-	-
	GO 180+	-	-	98	96

[0072] 除了本文公开的生物燃料共混物的改善的氧化稳定性之外, 还评估了某些共混物的润滑性。如表3和图4所示, 通过添加约4体积%至约22体积%的GO 150+, 异构化的HEFA的润滑性提高了约12%至约45%。根据链烷烃燃料标准EN 15940中所示的润滑性规格, 经由方法EN ISO 12156测量的磨痕直径的最大限值为450微米 ( $\mu\text{m}$ )。如图4所示, 添加至少约7体积%且至多约60体积%的GO导致本文公开的生物燃料共混物的润滑性为  $450\mu\text{m}$  或更小。润滑性的改善在高于60体积%的GO时稳定 (例如平稳状态)。与HEFA组分不同, GO组分 (例如GO 150+和GO 180+) 含有可测量的量 (例如至少10ppmw的氧、硫、氮或它们的任何组合) 的杂原子。作为非限制性示例, GO组分可具有至多约1重量%的氧、100ppmw的硫和/或100ppmw的氮。GO中的杂原子类似于用于改善燃料润滑性的添加剂中存在的杂原子。因此, 不希望受理论束缚, GO中的杂原子似乎在改善HEFA的润滑性中起一定作用。因此, 可将GO与HEFA组分共

混以改善润滑性,而不必添加润滑性添加剂。通过将HEFA与GO共混,与单独的HEFA组分相比,不仅改善了氧化稳定性,而且还改善了润滑性。已经认识到,为了改善本文公开的生物燃料共混物中的氧化稳定性和润滑性两者,在这些生物燃料共混物中将需要存在约10体积%至35体积%的GO。与具有HEFA作为唯一的生物柴油燃料组分的生物燃料相比,本文公开的HEFA/GO生物燃料共混物的润滑性的相对改善为约13%至约45%。

[0073] 表3. 异构化的HEFA和GO燃料共混物润滑性

		实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11
[0074] 烃共混物 (体积%)	异构化的 HEFA (CP-28)	100	-	96	78
	GO 150+	-	100	4	22
密度 (kg/m <sup>3</sup> )		774.1	904.5	779.8	803.3
十六烷指数		>100	30	94	75
润滑性 (μm)		576	281	502	315

[0075] 与单独的HEFA和GO组分相比,将未改质的GO(例如,未经受加氢精制且具有小于46的十六烷指数的GO)与HEFA衍生的生物柴油组合的技术效果改善了这些HEFA-GO衍生的生物柴油共混物的氧化稳定性和润滑性,特别是十六烷指数、氧化稳定性、润滑性和处理。例如,当根据氧化稳定性测试标准EN 12205测定时,某些HEFA衍生的生物柴油通常具有不期望的氧化稳定性,并且由于它们的链烷烃组成而具有润滑性,这可能使得难以储存和分配这些生物燃料。然而,通过将这些HEFA衍生的生物柴油与衍生自固体生物质的未改质的GO组合,如以上参考图1所讨论的,这些HEFA衍生的生物柴油燃料的氧化稳定性测试结果和润滑性得到改善,而不需要添加氧化稳定性和润滑性添加剂和/或改质和/或添加添加剂以改善未改质的GO生物柴油的十六烷值。因此,通过将未改质的GO生物柴油与HEFA衍生的生物柴油(例如,未异构化的或异构化的HEFA)组合,可以使用未改质的GO和HEFA,而不必经历昂贵且复杂的改质过程或使用氧化稳定性/润滑性添加剂来生成商业上可行的生物柴油。此外,可能不需要将未改质的GO与化石衍生的柴油组合,从而减少生物柴油燃料的碳足迹。

[0076] 在不脱离本公开的实质或本质特征的情况下,本公开可以其他具体形式体现。所描述的实施方案在所有方面应被视为仅是例示性的而非限制性的。因此,本公开的范围由所附权利要求书而不是由前述描述指示。落入权利要求书的等效含义和范围内的所有改变都将被包含在权利要求书的范围内。

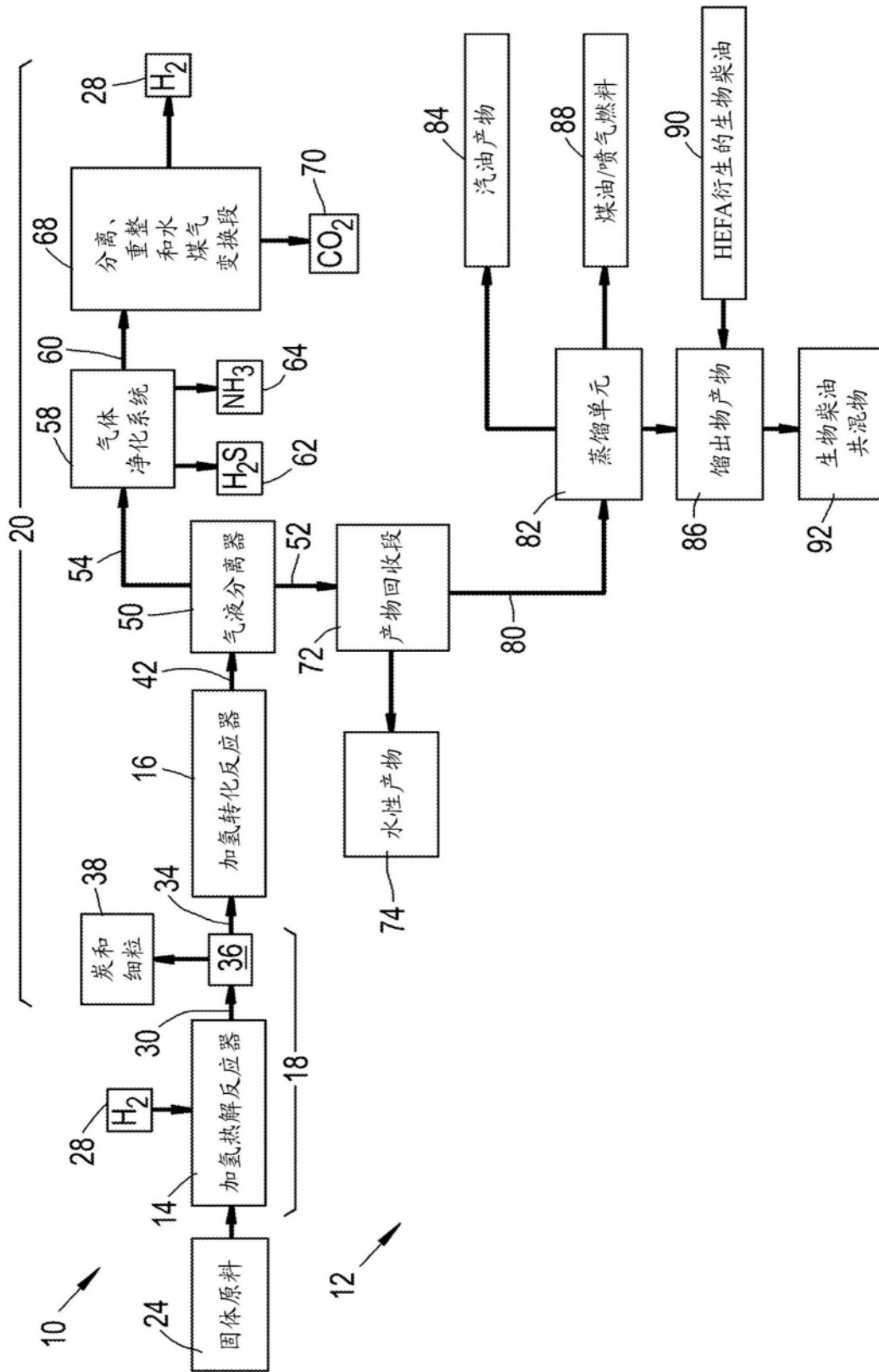


图1

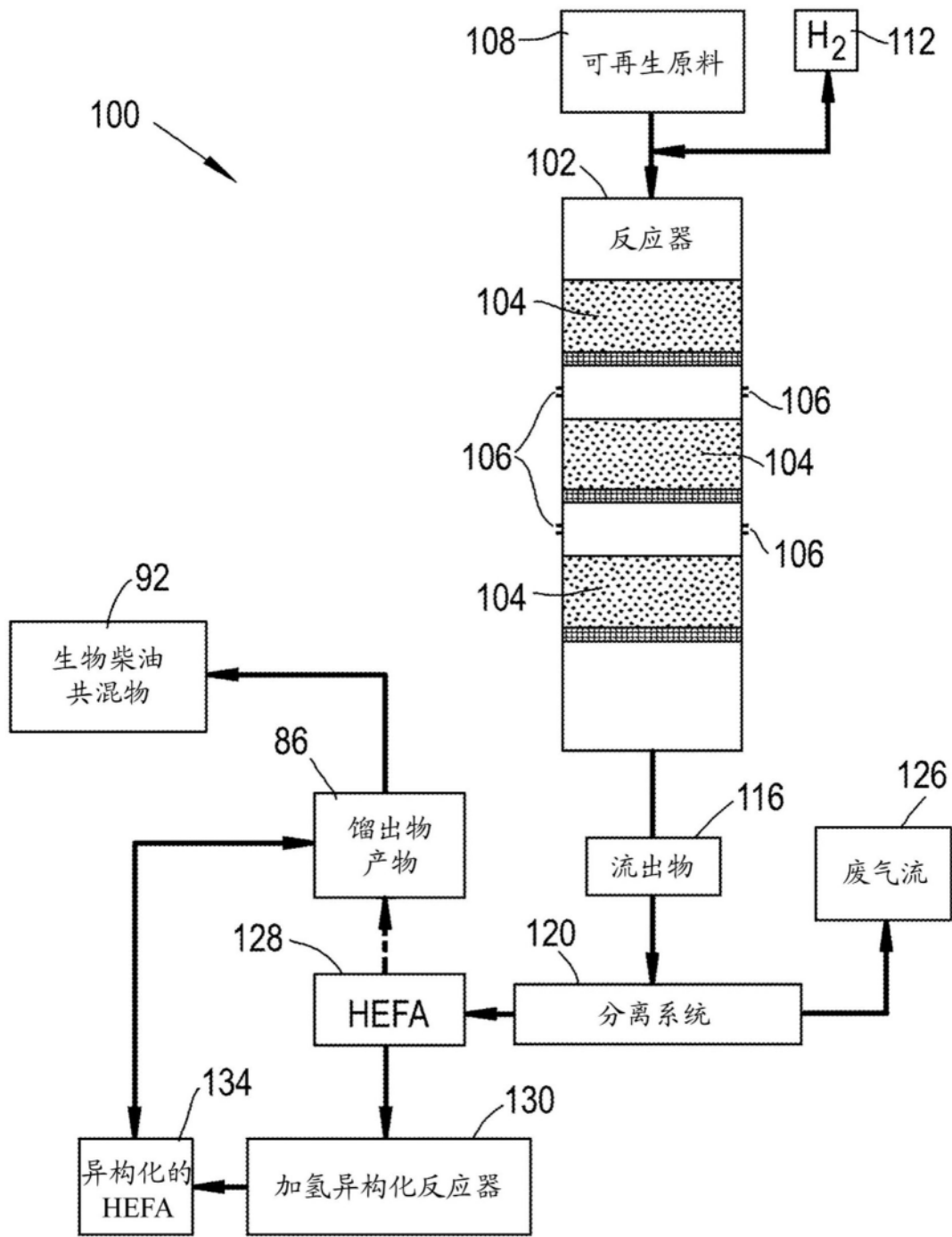


图2

共混物IH2 GO 180+和HEFA (CP-28) 的氧化稳定性

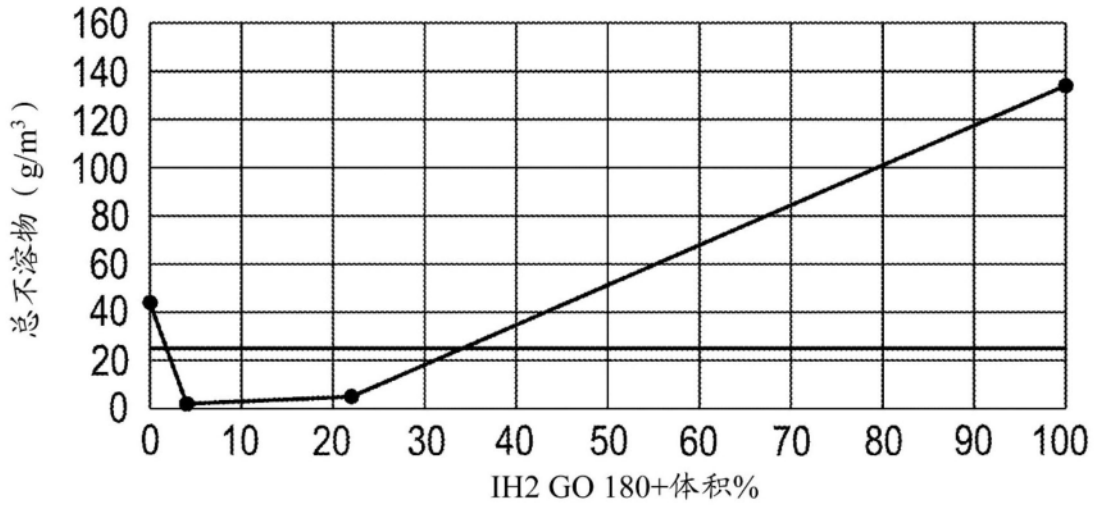


图3

共混物IH2 GO 150+和HEFA (CP-28) 的润滑性

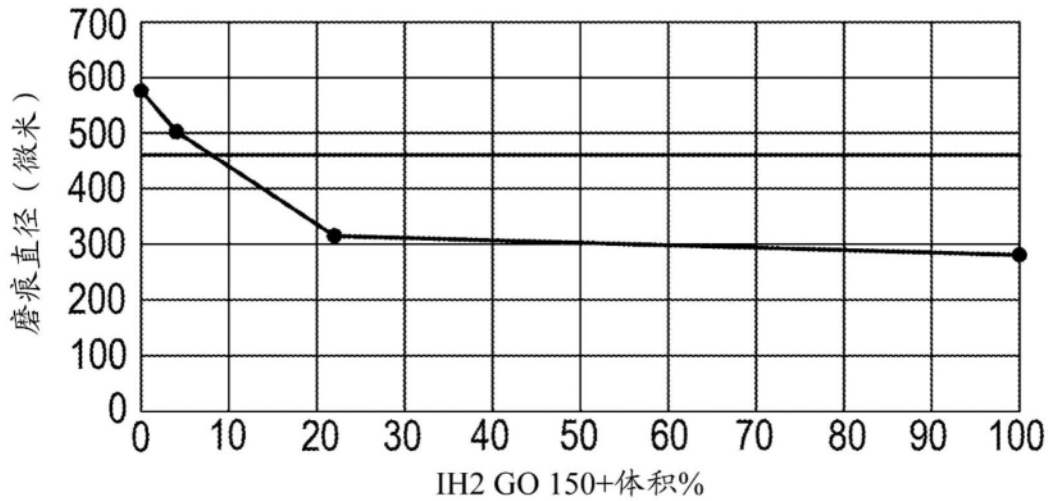


图4