



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103773407 A

(43) 申请公布日 2014. 05. 07

(21) 申请号 201210414204. 0

C10L 1/00(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 10. 25

(71) 申请人 中国石油大学(北京)

地址 102249 北京市昌平区府学路 18 号
(102249)

(72) 发明人 王刚 高金森 毕研涛

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038

代理人 汪宇伟

(51) Int. Cl.

C10G 1/00(2006. 01)

C10G 3/00(2006. 01)

C10G 11/18(2006. 01)

C10G 69/04(2006. 01)

C10L 1/02(2006. 01)

权利要求书2页 说明书13页 附图3页

(54) 发明名称

用于催化裂化生物质的方法

(57) 摘要

一种用于转化生物质的方法,包括在催化裂化反应器中在大于 400℃ 的温度下使生物质与催化裂化催化剂接触,以产生含一种或多种裂化产物的产物物流,其中催化裂化反应器包括:- 第一区;- 第二区,具有与第一区的流体连接且位于第一区下游,第二区的内径在下游方向上减小;- 第三区,具有与第二区的流体连接且位于第二区下游;- 催化剂供应管,与第一区连接,用于在第一位面和第二位面之间将催化裂化催化剂供应至所述第一区,所述第二位面位于第一位面下游;和- 进料喷嘴,其具有进料喷嘴出口用于将生物质供应至反应器,进料喷嘴出口位于第二位面和第一区与第二区之间的流体连接之间。

1. 一种用于转化生物质的方法,包括在催化裂化反应器中在大于 400°C 的温度下使生物质与催化裂化催化剂接触,以产生含一种或多种裂化产物的产物物流,其中催化裂化反应器包括:

- 第一区;
- 第二区,具有与第一区的流体连接且位于第一区下游,第二区的内径在下游方向上减小;
- 第三区,具有与第二区的流体连接且位于第二区下游;
- 催化剂供应管,与第一区连接,用于在第一位面和第二位面之间将催化裂化催化剂供应至所述第一区,所述第二位面位于第一位面下游;和
- 进料喷嘴,其具有进料喷嘴出口,用于将生物质供应至反应器,进料喷嘴出口位于第二位面和第一区与第二区之间的流体连接之间。

2. 权利要求 1 的方法,其中生物质是源自生物质材料的热解油,所述方法包括在催化裂化反应器中在大于 400°C 的温度下使热解油与催化裂化催化剂接触,以产生含一种或多种裂化产物的产物物流。

3. 权利要求 2 的方法,其中热解油是源自纤维素或木质素纤维素材料的热解油。

4. 权利要求 2 或 3 的方法,其中热解油是至少部分脱氧热解油。

5. 权利要求 1-4 任一项的方法,其中第一区是具有基本恒定内径的第一区。

6. 权利要求 1-5 任一项的方法,其中第三区具有基本恒定的内径和其中第三区的内径小于第一区的最小内径。

7. 权利要求 1-5 任一项的方法,其中第三区具有在下游方向上增大的内径,和其中第三区的最上游内径小于第一区的最小内径。

8. 前述权利要求任一项的方法,其中催化剂供应管连接至第一区侧壁中的流体通道。

9. 前述权利要求任一项的方法,其中所述方法是流化催化裂化方法,催化裂化反应器是流化催化裂化反应器和催化裂化催化剂是流化催化裂化催化剂。

10. 前述权利要求任一项的方法,其中催化裂化反应器是提升管反应器。

11. 前述权利要求任一项的方法,其中将另外的烃共进料供应至第一区。

12. 前述权利要求任一项的方法,其中通过流化介质使催化裂化催化剂、生物质和 / 或任选任意的另外的烃共进料流化,将所述流化介质供应至第一区和从第一区沿下游方向流动至第三区。

13. 权利要求 12 的方法,其中流化介质是蒸汽,氮,液化石油气,汽油,柴油,煤油或石脑油和 / 或任意的它们的混合物。

14. 一种催化裂化反应器,包括:

- 第一区;
- 第二区,具有与第一区的流体连接且位于第一区下游,第二区的内径在下游方向上减小;
- 第三区,具有与第二区的流体连接且位于第二区下游;
- 催化剂供应管,与第一区连接,用于在第一位面和第二位面之间将流化催化裂化催化剂供应至所述第一区,所述第二位面位于第一位面下游;和
- 进料喷嘴,其具有进料喷嘴出口,用于将进料供应至反应器,进料喷嘴出口位于第二

位面和第一区与第二区间的流体连接之间。

15. 权利要求 14 的反应器,进一步包括

- 具有在第一区中的出口的流化介质供应和 / 或另外的烃共进料供应。

用于催化裂化生物质的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于催化裂化生物质的方法。更具体地,本发明还涉及催化裂化热解油的方法。最具体地,本发明涉及使衍生自含生物质的物质的热解油催化裂化的方法。

背景技术

[0002] 随着石油原油供应的减少,使用可再生能源生产液体燃料变得越来越重要。来自可再生能源的这些燃料通常称作生物燃料。

[0003] 优选衍生自非食用可再生能源的生物燃料,例如衍生自植物的纤维素物质,因为这些不与食物生产竞争。这些生物燃料也称作第二代、可再生的或高级的生物燃料。

[0004] 一种现有的方法包括使衍生自植物的这样的纤维素物质热解以得到热解油,和提质加工,并且之后使热解油催化裂化以获得化学品和燃料产品。

[0005] A. A. Lappas 等人发表在 Fuel, vol. 81 (2002), 2087-2095 页中文文章名为 "Biomass pyrolysis in a circulating fluid bed reactor for production of fuels and chemicals" 中描述了用于循环流化床 (CFB) 反应器中的生物质闪热裂的方法。该 CFB 反应器包含竖直的提升管类型反应器 (7.08mm ID)。该提升管高度为 165cm。设计和构建集成螺旋送料系统用以有效地将生物质引入该装置。从该螺旋送料使用特殊设计的喷射混合系统将生物质引入提升管的底部。这个系统由通过锥形段与提升管反应器连接的大直径底部容器组成。

[0006] 如 Lappas 等人所述方法的缺点是包含集成螺旋送料的特殊喷射混合系统可能难于放大至商业规模。此外,使用如上所述的喷射混合系统改进现有的 FCC 装置可能是困难的。

[0007] EP2325281 描述了一种用于使衍生自含木质纤维素的物质的热解油催化裂化的方法,该方法包括以下步骤 a) 使含热解油的进料经历加氢脱氧步骤以获得包含部分脱氧热解油的产物物流;b) 将具有 5-30wt% 氧含量的部分脱氧热解油与 a) 中获得的产物物流分离;c) 使 b) 中获得的部分脱氧热解油在衍生自矿物原油的烃进料存在下与裂化催化剂在催化裂化条件下接触以获得脱氧和裂化产物物流;和 d) 将至少一种产物馏分与 c) 中获得的产物物流分离。EP2325281 还描述了通过在进入裂化装置之前将部分脱氧热解油和烃进料物流混合或替代地,通过在不同阶段加入它们可获得步骤 c) 中的共-进料。

[0008] 然而,为了将 EP2325281 的方法放大到商业规模,该方法可能需要改进以满足现在的转化率、稳健性、维护和 / 或安全要求。

[0009] 提供一种允许放大到商业规模的方法,该方法用于将催化裂化装置中的部分或全部脱氧热解油和烃共进料共进料;和 / 或提供一种允许改进现有商业催化裂化装置的方法以允许用于将部分或全部脱氧热解油和烃共进料共进料,这在本领域中将是进步。

发明内容

[0010] 近来,发现当将生物质例如部分或完全脱氧热解油加入流化催化裂化单元中时,

可以在流化催化裂化反应器中形成焦炭。该焦炭的形成进而可以导致流化催化裂化反应器中不稳定的活塞流。因此,流化催化裂化单元的耐用性降低和可能需要更多的维护。

[0011] 现在已经发现通过利用具体的进料喷嘴布置将生物质加入流化催化裂化单元中,可以降低或甚至避免该焦化。

[0012] 本发明因此提供一种用于转化生物质的方法,包括在催化裂化反应器中在大于400℃的温度下使生物质与催化裂化催化剂接触,以产生含一种或多种裂化产物的产物物流,其中催化裂化反应器包括:

[0013] - 第一区;

[0014] - 第二区,具有与第一区的流体连接且位于第一区下游,第二区的内径在下游方向上减小;

[0015] - 第三区,具有与第二区的流体连接且位于第二区下游;

[0016] - 催化剂供应管,与第一区连接,用于在第一位面和第二位面之间将催化裂化催化剂供应至所述第一区,所述第二位面位于第一位面下游;和

[0017] - 进料喷嘴,其具有进料喷嘴出口用于将生物质供应至反应器,进料喷嘴出口位于第二位面和第一区与第二区之间的流体连接之间。

[0018] 已经出人意料地发现,如果进料喷嘴的位置较高,例如位于第一区和第二区之间的流体连接之上的位置时,可能形成更多的焦炭。已经出人意料地发现,进料喷嘴的位置较低,例如位于催化剂供应管的第二位面之下时,也可能形成更多的焦炭。

[0019] 除了所述方法之外,认为具体的催化裂化反应器也是新颖的。本发明因此进一步提供一种催化裂化反应器,包括:

[0020] - 第一区;

[0021] - 第二区,具有与第一区的流体连接且位于第一区下游,第二区的内径在下游方向上减小;

[0022] - 第三区,具有与第二区的流体连接且位于第二区下游;

[0023] - 催化剂供应管,与第一区连接,用于在第一位面和第二位面之间将流化催化裂化催化剂供应至所述第一区,所述第二位面位于第一位面下游;和

[0024] - 进料喷嘴,其具有进料喷嘴出口,用于将进料供应至反应器,进料喷嘴出口位于第二位面和第一区与第二区之间的流体连接之间。

附图说明

[0025] 通过以下非限定性附图说明本发明的方法:

[0026] 图1显示了第一方法和催化裂化反应器的示意图,所述方法和反应器根据本发明。

[0027] 图2显示了第二方法和催化裂化反应器的示意图,所述方法和反应器不是根据本发明。

[0028] 图3显示了第三方法和催化裂化反应器的示意图,所述方法和反应器不是根据本发明。

具体实施方式

[0029] 本发明涉及生物质的催化裂化,和优选涉及源自包含生物质的材料的热解油的催化裂化。

[0030] 本文中的生物质理解为生物来源物质的组合物,与获自或源自石油、天然气或煤的物质的组合物不同。不希望束缚于任何类型的理论,认为这种生物质可以以约 0.0000000001% 的丰度含有碳 14 同位素,基于碳的总摩尔数。

[0031] 生物质的实例包括:水生植物和藻类,农业废物和 / 或林业废物和 / 或纸废物和 / 或从家庭废物获得的植物材料。生物质的其它实例可以包括动物脂肪,脂油和用过的烹调油。

[0032] 优选生物质是固体生物质材料。更优选生物质是含纤维素和 / 或木质素纤维素的材料。在本文中这种含有“纤维素”,“木质素纤维素”的材料也分别称为“纤维素的”“木质素纤维素的”材料。本文中纤维素材料理解为含有纤维素以及还任选含有木质素和 / 或半纤维素的材料。本文中木质素纤维素材料理解为含有纤维素和木质素以及任选的半纤维素的材料。

[0033] 在优选实施方案中,生物质也可以是源自含生物质的材料的热解油,更优选源自含纤维素和 / 或木质素纤维素的材料的热解油。优选地,热解油源自于纤维素或木质素纤维素材料例如农业废物,如玉米秸、大豆秸、玉米棒、稻草、稻壳、燕麦壳、玉米纤维、谷草例如小麦、大麦、黑麦和燕麦秆;草;森林产物和 / 或森林残余物例如木材和 / 或与木材相关的材料,例如锯末;废纸;糖加工残余物例如甘蔗渣和甜菜浆;或其混合物。更优选地,热解油源自于选自木材、锯末、稻草、草、甘蔗渣、玉米秸和 / 或其混合物的纤维素或木质素纤维素材料。

[0034] 纤维素或木质素纤维素材料在本发明的方法中用作生物质之前或在热解之前可以已经经历干燥,除矿物质,焙烧,蒸汽爆炸,粒度降低,稠化和 / 或制粒,以允许改进的方法操作性和经济性。

[0035] 如果本发明的方法中的生物质是上文所述的热解油,则该热解油可以适合地通过使含生物质的材料热解而制得。在优选实施方案中,本发明的方法因此进一步包括制备上文所述的热解油的步骤,所述步骤包括使含生物质的材料热解以生产热解产物。

[0036] 本文中的热解理解为在催化剂存在下或在催化剂基本不存在下,在等于或大于 380°C 的温度下,包含生物质的材料的分解。

[0037] 氧浓度优选小于完成燃烧所需的浓度。优选地,在贫氧,优选无氧的气氛中进行热解。贫氧气氛理解为包含等于或小于 15vol. % 氧,优选等于或小于 10vol. % 氧,和更优选小于或等于 5vol. % 氧的气氛。无氧气氛理解为其中基本不存在氧的气氛。更优选地,在含有等于或小于 5vol. % 氧,更优选等于或小于 1vol. % 氧,和最优选等于或小于 0.1vol. % 氧的气氛中进行热解。在最优选的实施方案中,在基本不存在氧时进行热解。

[0038] 在等于或大于 400°C,更优选等于或大于 450°C,甚至更优选等于或大于 500°C,且最优选等于或大于 550°C 的热解温度下将包含生物质的材料进行热解。热解温度还优选等于或小于 800°C,更优选等于或小于 700°C,且最优选等于或小于 650°C。

[0039] 热解压力可以宽泛地变化。出于实用目的,优选 0.01-0.5MPa (兆帕),更优选 0.1-0.2MPa 的压力。最优选常压(约 0.1MPa)。

[0040] 在某些方法中,可以采用化学品用于生物质的预处理,或可以向热解产物添

加催化剂,参见例如 H Wang cs., “Effect of acid, alkali, and steam explosion pretreatment on characteristics of bio-oil produced from pinewood”, *Energy Fuels* (2011) 25, p. 3758 – 3764. 优选地,热解不包括外部添加的催化剂。

[0041] 在优选的热解工艺(通常称为闪热裂工艺)中,在基本不存在氧下将生物质快速加热(例如在 3 秒内)到 400–600 °C 的温度,并保持在该温度持续短的时间(例如等于或等于 3 秒)。这种闪热裂法例如已知于 A. Oasmaa 等, “Fast pyrolysis of Forestry Residue 1. Effect of extractives on phase separation of pyrolysis liquids”, *Energy&Fuels*, volume 17, number 1, 2003, pages 1–12; 和 A. Oasmaa 等, “Fast pyrolysis bio-oils from wood and agricultural residues”, *Energy&Fuels*, 2010, vol. 24, pages 1380–1388; US4876108; US5961786; 和 US5395455.

[0042] 在包含生物质材料的这种热解中,产生了热解产物。热解产物可含有气体、固体(炭)、一种或多种油相,以及任选的水相。在下文将油相称为热解油。本领域技术人员可以通过任何已知适用于此目的的方法将热解油从热解产物中分离出来。这包括常规的方法例如过滤、离心、旋风分离、提取、膜分离和 / 或相分离。

[0043] 热解油可包括例如碳水化合物、烯烃、链烷烃(paraffin)、含氧物(oxygenate)和 / 或任选一些残余水。含氧物在本文中理解为含有至少一个或多个碳原子、一个或多个氢原子和一个或多个氧原子的化合物。含氧物可例如包括醛、羧酸、烷醇、酚和酮。

[0044] 优选地,热解油包含碳的量为等于或大于 25 重量%,更优选等于或大于 35 重量%,最优选等于或大于 40 重量%,和优选等于或小于 70 重量%,更优选等于或小于 60 重量%,基于热解油的总重量。

[0045] 热解油还优选包含氢的量为等于或大于 1 重量%,更优选等于或大于 5 重量%,且优选等于或小于 15 重量%,更优选等于或小于 10 重量%,基于热解油的总重量(干基)。

[0046] 热解油还优选包含氧的量为等于或大于 25 重量%,更优选等于或大于 35 重量%,且优选等于或小于 70 重量%,更优选等于或小于 60 重量%,基于热解油的总重量。优选以干基定义这种氧含量。干基理解为排除水。

[0047] 热解油还可以包含氮和 / 或硫。

[0048] 如果存在氮,则优选地,热解油包含氮的量为等于或大于 0.001 重量%,更优选等于或大于 0.1 重量%,且优选等于或小于 1.5 重量%,更优选等于或小于 0.5 重量%,基于热解油的总重量。

[0049] 如果存在硫,则优选地,热解油包含硫的量为等于或大于 0.001 重量%,更优选等于或大于 0.1 重量%,且优选等于或小于 1 重量%,更优选等于或小于 0.1 重量%,基于热解油的总重量。

[0050] 如果存在的话,则优选地,热解油包含水的量等于或大于 0.1 重量%,更优选等于或大于 1 重量%,更加优选等于或大于 5 重量%,且优选等于或小于 55 重量%,更优选等于或小于 45 重量%,更加优选等于或小于 35 重量%,更加优选等于或小于 30 重量%,最优选等于或小于 25 重量%,基于热解油的总重量。

[0051] 优选地,热解油的总酸值可以为至多 250mg KOH/g,更优选 5–200mg KOH/g,例如 10–150mg KOH/g。如本文中所使用的,通过 ASTM D5291 测量碳含量、氢含量和氮含量,且通过 ASTM D2622 测量硫含量。通过差额计算氧含量,使得碳含量、氢含量、氧含量、氮含量和

硫含量的总和为 100 重量%。水含量通过 ASTM E203 测量。如本文中所使用的,总酸值通过使用 ASTM D664 测量。

[0052] 水,含氧一,氮一和 / 或硫一的化合物以及高的总酸值(TAN)的存在使热解产物不那么适合于在催化裂化单元中的加工。

[0053] 在优选实施方案中热解油还可以进一步经历加氢脱氧步骤。在加氢脱氧步骤中,可以产生包含至少部分脱氧热解油的产物。该步骤进一步称为加氢脱氧(HDO)反应。

[0054] 本文中加氢脱氧优选地理解为在加氢脱氧催化剂存在下借助于氢来降低含氧化合物的浓度。

[0055] 加氢脱氧步骤优选地包括在加氢脱氧催化剂存在下,在等于或大于 200℃,更优选等于或大于 250℃,最优选等于或大于 280℃,至等于或小于 450℃,更优选等于或小于 400℃,且最优选等于或小于 350℃的温度下使包含热解油的进料与氢接触。本文提及的加氢脱氧温度是在加氢脱氧步骤中出现的最大温度。加氢脱氧步骤期间的总压力可以变化,例如依赖于进料中可能存在的水的量。优选地,在加氢脱氧步骤中总压力为大于或等于 1.0 兆帕,更优选等于或大于 5.0 兆帕到等于或小于 35.0 兆帕,更优选等于或小于 30.0 兆帕。优选地,在加氢脱氧步骤中的氢分压为等于或大于 0.2 兆帕,更优选等于或大于 2.0Mpa 至等于或小于 35.0 兆帕,更优选等于或小于 30.0 兆帕。

[0056] 加氢脱氧催化剂可以是本领域技术人员所知的适用于此目的的任何类型的加氢脱氧催化剂。加氢脱氧催化剂优选地包含一种或多种加氢脱氧金属,其优选地负载于催化剂载体上。一种或多种加氢脱氧金属优选地选自于元素周期表中的 VIII 族和 / 或 VIB 族元素。加氢脱氧金属可以例如以混合物、合金或有机金属化合物的形式存在。优选地,一种或多种加氢脱氧金属选自镍(Ni)、铬(Cr)、钼(Mo)、钨(W)、钴(Co)、铂(Pt)、钯(Pd)、铑(Rh)、钌(Ru)、铱(Ir)、锇(Os)、铜(Cu)、铁(Fe)、锌(Zn)、镓(Ga)、铟(In)、钒(V)及其混合物。一种或多种金属可以以单质形式存在;以合金或混合物的形式存在;和 / 或以氧化物、硫化物或其它金属有机化合物的形式存在。优选地,加氢脱氧催化剂是包含钨、钌、铑、钴、镍、铜、钼、及其合金和 / 或混合物的催化剂。

[0057] 如果加氢脱氧催化剂包含催化剂载体,则这种催化剂载体可以成型为球、环或其它形状的挤出物。催化剂载体可以包含耐火氧化物或其混合物、优选氧化铝、无定形二氧化硅—氧化铝、氧化钛、二氧化硅、氧化铈、氧化锆;或其可包含惰性组分例如碳或碳化硅。催化剂载体还可以包含沸石化合物例如沸石 Y、沸石 β、ZSM — 5、ZSM — 12、ZSM — 22、ZSM — 23、ZSM — 48、SAPO — 11、SAPO — 41 和镁碱沸石。

[0058] 除了加氢脱氧步骤之外,热解油可以经历另外的步骤,如果需要或必须如此的话。例如,需要时,热解油可以进一步经历含热解油的进料的加氢脱硫和 / 或加氢脱氮。加氢脱硫可以降低任意含硫烃的浓度。加氢脱氮可以降低任意含氮烃的浓度。该加氢脱硫和 / 或加氢脱氮可以在加氢脱氧之前、之后和 / 或同时进行。

[0059] 在热解油的该加氢脱氧之后,可以获得含至少部分脱氧热解油的产物。该产物可以含有气相、固体、一种或多种油相和任选的水相。在这种情况下,可以使气态产物与整个液体产物分离,该整个液体产物可以优选分离成含水溶性化合物的水相和至少一种含至少部分(加氢)脱氧热解油的有机相。任何固体可以例如通过过滤除去。

[0060] 可能已经部分或全部地使热解油脱氧了。一种或多种有机相(下文将其称为

至少部分脱氧热解油)的氧含量(干基)优选地作为一种或多种有机相总重量的等于或大于 0.0wt%,更优选等于或大于 0.5wt%,更加优选等于或大于 5wt%,且最优选等于或大于 8wt%,至等于或小于 30wt%,更优选等于或小于 20wt%,且最优选等于或小于 15wt%(干基)。

[0061] 在优选实施方案中本发明方法中的生物质是源自含生物质的材料的至少部分脱氧热解油。

[0062] 除非另有规定,本文下面通常提及的“热解油”应理解是指非加氢脱氧热解油以及至少部分脱氧热解油。

[0063] 在优选实施方案中,本发明方法中的生物质与另外的烃进料一起共同给进到催化裂化反应器。可以将一个或多个另外的烃进料物流供应到催化裂化反应器。一个或多个另外的烃进料物流可以作为包含含有生物质和另外的烃进料的混合物的物流、作为与生物质分开的物流或二者同时,被加入催化裂化反应器。另外的烃进料可以适合地供应到催化裂化反应器的任意区,但优选供应至第一或第三区。如果将另外的烃进料作为含生物质和另外的烃进料的混合物的一部分供应,则将它适合地供应到催化裂化反应器的第一区。如果将另外的烃进料作为一个或多个单独的物流供应,则可以将它便利地供应至第一区、第三区或二者同时。

[0064] 在本文中烃进料理解为包含一种或多种烃化合物的进料。烃化合物在本文中优选理解为由氢和碳构成的化合物。烃化合物的例子包括链烷烃(包括环烷烃)、烯烃和芳烃。

[0065] 烃进料可以是本领域技术人员已知适用作催化裂化单元的进料的任何烃进料。烃进料可以例如源自于常规原油(有时也称为石油或矿物油)、非常规的原油(即使用常规油井法之外的技术生产或提取的油)、或费托油(有时也称为合成油)和/或任何这些的混合物。

[0066] 优选地,烃进料是部分或全部地源自于石油原油的烃进料。更优选地,烃进料是基本完全源自于石油的烃进料,这不同于源自于生物质的烃进料。常规原油(也称为石油)的实例包括 West Texas Intermediate 原油, Brent 原油, Dubai-Oman 原油, Arabian Light 原油, Midway Sunset 原油或 Tapis 原油。

[0067] 更优选地,烃进料包含石油原油、非常规原油或合成原油的馏分。优选的馏分包括直馏(常压)瓦斯油、闪蒸馏分油、减压瓦斯油(VGO)、焦化瓦斯油、柴油、汽油、煤油、石脑油、液化石油气、常压残油(“长沸程残油”)和减压残油(“短沸程残油”)和/或其混合物。最优选地,烃进料包含常压残油、减压残油和/或减压瓦斯油。

[0068] 在一个实施方案中,烃进料优选地在 0.1 兆帕的压力下具有等于或大于 100°C,更优选等于或大于 150°C 的 5 重量%沸点,如通过基于题为“Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure”的 ASTM D86 的蒸馏所测量,分别如通过题为“Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure”的 ASTM D1160 所测量的。这种烃进料的例子是减压瓦斯油。

[0069] 在第二实施方案中,烃进料优选地在 0.1 兆帕的压力下具有等于或大于 200°C,更优选等于或大于 220°C,最优选等于或大于 240°C 的 5 重量%沸点,如通过基于题为“Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure”的 ASTM D86 的蒸馏所测量,分别如通过题为“Standard Test Method for

Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure”的 ASTM D1160 所测量的。这种烃进料的例子是长沸程残油。

[0070] 在另一优选实施方案中,在 0.1 兆帕压力下,等于或大于 70wt%,优选等于或大于 80wt%,更优选等于或大于 90wt% 且更加优选等于或大于 95wt% 的烃进料在等于或大于 150℃至等于或小于 600℃下沸腾,如通过基于题为“Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure”的 ASTM D86 的蒸馏所测量,分别如通过题为“Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure”的 ASTM D1160 所测量的。

[0071] 烃进料的组成可以宽泛地变化。优选地,烃进料包含仅由碳和氢构成的化合物的量为等于或大于 50wt%,更优选等于或大于 75wt%,且最优选等于或大于 90wt%,至等于或小于 100wt%,基于烃进料的总重量计。

[0072] 在一个优选实施方案中,烃进料包含等于或大于 1wt%,更优选等于或大于 5wt%,且最优选等于或大于 10wt%,且优选等于或小于 100wt%,更优选等于或小于 90wt%,最优选等于或小于 30wt% 的链烷烃,基于总烃进料计。链烷烃理解为所有正一、环一和分支的链烷烃。出于实用目的,具有至少 260℃的起始沸点的所有烃进料的链烷烃含量可以通过题为“Standard test method for characteristic groups in rubber extender and processing oils and other petroleum-derived oils by clay-gel absorption chromatographic method”的 ASTM 方法 D2007-03 测量,其中饱和物的量将代表链烷烃的含量。对于所有其它的烃进料,烃进料的链烷烃含量可以通过如记载于 P. J. Schoenmakers, J. L. M. M. Oomen, J. Blomberg, W. Genuit, G. van Velzen, J. Chromatogr. A, 892 (2000) p. 29 等中的综合多维气相色谱(GCxGC)测量。

[0073] 优选将烃进料加热至等于或大于 50℃ - 等于或小于 140℃ 的温度以制备预热的烃进料。更优选将烃进料加热至等于或大于 70℃ 的温度,更优选等于或大于 90℃ 的温度,和更优选将烃进料加热至等于或小于 130℃ 的温度,更优选等于或小于 120℃。

[0074] 优选地,预热的烃进料处于液态、气态或部分液态一部分气态。

[0075] 烃进料的加热可以以本领域技术人员已知适合的任意方式进行。例如,烃进料可以在一个或多个换热器中加热。

[0076] 在特别优选的实施方案中,使至少部分脱氧热解油与本文所述的另外的烃进料混合,以制备进料混合物,和本发明的方法包括在催化裂化反应器中在大于 400℃ 的温度下使该进料混合物与催化裂化催化剂接触,以产生含一种或多种裂化产物的产物物流。优选可以在本文所述的进料喷嘴中使该至少部分脱氧热解油与该另外的烃进料混合。或者,使该至少部分脱氧热解油可以与该另外的烃进料在进入进料喷嘴之前混合以制备进料混合物,和可以将该进料混合物通过本文所述的进料喷嘴供应至催化裂化反应器。

[0077] 优选地,任意的生物质和任意的另外的烃进料可以分别以至少 0.5/99.5,更优选至少 1/99,仍更优选至少 2/98 的生物质与烃进料的重量比进行组合。优选地,任意的生物质和任意的另外的烃进料可以分别以至多 75/25,更优选至多 50/50,甚至更优选至多 20/80,和最优选至多 15/85 的生物质与烃进料的重量比进行组合。

[0078] 含生物质和另外的烃进料的进料混合物中任意的生物质的量优选等于或小于 30wt%,更优选等于或小于 20wt%,最优选等于或小于 10wt% 和甚至更优选等于或小于 5wt%,

基于进料混合物的总重量。对于实践的目的,含生物质和另外的烃进料的进料混合物中任意的生物质的量优选等于或大于 0.1wt%,更优选等于或大于 1wt%,基于进料混合物的总重量。

[0079] 该进料混合物可以适合地在进料喷嘴内雾化以制备雾化的进料混合物。进料喷嘴内的雾化可以适合地利用分散 (dispersion) 或雾化气体进行。优选气体包括蒸汽和氮。雾化的进料混合物可以适合地与催化裂化催化剂在催化裂化反应器中在大于 400°C 的温度下接触,以产生含一种或多种裂化产物的产物物流。

[0080] 催化裂化反应器包括:

[0081] - 第一区;

[0082] - 第二区,具有与第一区的流体连接且位于第一区下游,第二区的内径在下游方向上减小;

[0083] - 第三区,具有与第二区的流体连接且位于第二区下游;

[0084] - 催化剂供应管,与第一区连接,用于在第一位面和第二位面之间将催化裂化催化剂供应至所述第一区,所述第二位面位于第一位面下游;和

[0085] - 进料喷嘴,其具有进料喷嘴出口用于将生物质供应至反应器,进料喷嘴出口位于第二位面和第一区与第二区之间的流体连接之间。

[0086] 在优选实施方案中,本文所述的第一区、第二区和第三区的每一个基本围绕相同的纵轴共轴排布。更优选本文所述的第一区和第二区围绕该相同纵轴基本是管状的,和本文所述的第二区围绕该相同纵轴基本是圆锥形的。优选轴是基本垂直排布的轴。在优选实施方案中,催化裂化反应器基本是垂直排布的,其中第一区位于反应器底部,第二区位于第一区顶部,和第三区位于第二区顶部。每个区的壁优选互相连接,使得基本形成一个反应器壁。

[0087] 优选催化裂化反应器是流化催化裂化反应器。本文的流化催化裂化反应器应理解是适合于进行流化催化裂化方法的反应器。在这样的流化催化裂化方法中,使用流化催化裂化催化剂。在优选实施方案中,本发明的方法因此是流化催化裂化方法,其中催化裂化反应器是流化催化裂化反应器和催化裂化催化剂是流化催化裂化催化剂。

[0088] 更优选地,催化裂化反应器是提升管反应器。该提升管反应器特别适合于作为流化催化裂化方法中的流化催化裂化反应器。

[0089] 在这样的提升管反应器中,流化催化裂化催化剂可以便利地从反应器的最上游端流动至最下游端,也就是说在这种情况下,从提升管反应器底部向上到达提升管反应器顶部。合适提升管反应器的实例描述于由 PennWell Publishing Company (1997) 出版的 Joseph W. Wilson 的题目为 "Fluid Catalytic Cracking technology and operations" 的手册中,第 3 章,特别是 101 至 112 页,该手册在此引入作为参考。例如,提升管反应器可以是其中描述的所谓的内部提升管反应器或所谓的外部提升管反应器。

[0090] 优选第一区是具有基本恒定内径的第一区。第一区优选最大内径为等于或大于 0.05 米,更优选等于或大于 0.4 米,甚至更优选等于或大于 0.8 米,和最优选等于或大于 1 米,和该最大内径优选等于或小于 5 米,更优选等于或小于 4 米,最优选等于或小于 2 米。第一区的高度优选处于等于或大于 0.5 米 - 等于或小于 5 米。

[0091] 在流化催化裂化反应器中,特别是在提升管反应器中,该第一区有时也称为底部

区或提升斗。

[0092] 在第一区中,催化裂化催化剂、生物质和 / 或任选任意的另外的烃共进料可以通过流化介质流化,所述流化介质优选从第一区沿下游方向流动至第三区。适合地,该流化介质通过一个或多个进料喷嘴供应至第一区。优选流化介质是气体。在提升管反应器中,该流化介质可以有时也称为提升气体,所述提升气体从提升管反应器底部区流动至提升管反应器顶部。用于使催化裂化催化剂流化的流化介质可以例如是通过位于催化剂供应管更上游的环状气体分布器提供。例如在提升管反应器中,用于提升催化裂化催化剂的提升气体可以通过例如位于提升斗底部的环状气体分布器供应。用于使生物质和 / 或任选任意的另外的烃共进料流化的流化介质可以便利地通过一个或多个底部入口进料喷嘴和 / 或一个或多个侧部入口进料喷嘴供应。

[0093] 该流化介质或提升气体的实例包括:蒸汽,氮,气化油和 / 或油馏分例如液化石油气、汽油、柴油、煤油或石脑油,和它们的混合物。更优选流化介质含有蒸汽和 / 或氮或由蒸汽和 / 或氮组成。

[0094] 第二区具有与第一区的流体连接且位于第一区的下游。第二区的内径沿下游方向减小。优选第二区基本上具有所谓平顶圆锥体的形状。在提升管反应器中,第二区可以是连接区域,将所谓的提升斗与所谓的提升管反应器立管连接。第二区有时也可以称为“圆锥区”。

[0095] 第三区具有与第二区的流体连接且位于第二区的下游。

[0096] 在一个优选实施方案中,第三区具有基本恒定的内径和第三区的内径小于第一区的最小内径。

[0097] 在另一个优选实施方案中,第三区的内径沿下游方向增大,且第三区的最上游内径小于第一区的最小内径。

[0098] 第三区优选最大内径为等于或大于 0.01 米,更优选等于或大于 0.3 米,甚至更优选等于或大于 0.6 米,仍更优选等于或大于 1 米和优选最大内径为等于或小于 3 米,更优选等于或小于 2.5 米,甚至更优选等于或小于 2 米和最优选等于或小于 1.8 米。

[0099] 本文中对于具体区的最大内径优选理解为该区内存在的最大内径。

[0100] 在提升管反应器中,第三区有时也称为提升管反应器立管。

[0101] 催化裂化反应器还包括与第一区连接的催化剂供应管,用于在第一位面和第二位面之间将催化裂化催化剂供应至所述的第一区,所述第二位面位于第一位面下游。更优选地,催化剂供应管连接至第一区侧壁中的流体通道。催化剂供应管可以适合地将流化催化裂化催化剂供应至第一区。在提升管反应器中,该催化剂供应管也可以称为催化剂立管。在这样的情况中,第二位面可以指立管出口的最上部的边界,和第一位面可以指立管出口的最底部的边界。

[0102] 催化裂化反应器还包括具有进料喷嘴出口用于将生物质供应至反应器的进料喷嘴,该进料喷嘴出口位于第二位面和第一区与第二区间的流体连接之间。在提升管反应器中,该进料喷嘴因此可以具有位于对准立管出口的最上部的边界的水平面和上文所述的连接区域开始处的平面之间的进料喷嘴出口。后者可以优选是其中平顶圆锥体形状的区域开始处的平面。

[0103] 如本文所述,进料喷嘴可以有利地用于不仅加入生物质,而且加入任意的另外的

烃共进料和 / 或任意的液化介质。此外, 进料喷嘴也可以用作混合器, 以使任意的生物质与任意的另外的烃共进料混合。进料喷嘴可以另外适合于使任意的生物质和 / 或任意的另外的烃共进料雾化。

[0104] 或者, 催化裂化反应器可以包括一个或多个其它喷嘴以提供任意的另外的烃共进料和 / 或任意的液化介质。

[0105] 催化裂化反应器可以包括一个或多个进料喷嘴用于供应生物质。如果将两个或更多个进料喷嘴用于供应生物质, 则优选至少一个、但更优选所有这样的用于供应生物质的进料喷嘴位于第二位面和第一区与第二区间的流体连接之间。

[0106] 一个或多个进料喷嘴可以是本领域技术人员已知适合的任意的进料喷嘴。优选进料喷嘴是底部入口进料喷嘴或侧部入口进料喷嘴。如果使用两个或更多个进料喷嘴, 则也可以使用一个或多个底部入口进料喷嘴和 / 或一个或多个侧部入口进料喷嘴的组合。本文的底部入口进料喷嘴优选应理解为从底部向催化裂化反应器突出的进料喷嘴。本文的侧部入口进料喷嘴优选应理解为通过侧壁向催化裂化反应器突出的进料喷嘴。优选催化裂化反应器包括至少一个底部入口进料喷嘴。更优选该底部入口进料喷嘴是将生物质供应至第一区的唯一进料喷嘴。

[0107] 优选生物质与催化裂化催化剂在等于或大于 450°C, 更优选等于或大于 480°C, 最优选等于或大于 500°C, 至等于或小于 800°C, 更优选等于或小于 750°C, 最优选等于或小于 680°C 的温度下接触。如果温度变化遍及催化裂化反应器, 则意指任意的催化裂化反应器中的最高温度。

[0108] 优选生物质与催化裂化催化剂在等于或大于 0.05 兆帕 - 等于或小于 1.0 兆帕, 更优选等于或大于 0.1 兆帕 - 等于或小于 0.6 兆帕的压力下接触。

[0109] 催化裂化反应器中生物质的总平均停留时间优选为等于或大于 1 秒, 更优选等于或大于 1.5 秒和甚至更优选等于或大于 2 秒至等于或小于 10 秒, 优选等于或小于 5 秒和更优选等于或小于 4 秒。该专利申请中提及的停留时间基于出口条件下的蒸气停留, 即, 停留时间不仅包括规定进料的停留时间, 而且包括它的转化产物的停留时间。

[0110] 催化剂与进料 (其是生物质和任意的任选另外的烃共进料的总进料) 的重量比 - 本文也称为催化剂 : 进料比 - 优选为等于或大于 1:1, 更优选等于或大于 2:1 和最优选等于或大于 3:1 至等于或小于 150:1, 更优选至等于或小于 100:1, 最优选至等于或小于 50:1。

[0111] 催化裂化催化剂可以是本领域技术人员已知适用于裂化方法的任何催化剂。优选, 催化裂化催化剂包括沸石组分。此外, 催化裂化催化剂可包含无定形粘结剂化合物和 / 或填料。无定形粘结剂组分的实例包括二氧化硅, 氧化铝, 氧化钛, 氧化锆和氧化镁, 或它们中两种或更多种的组合。填料的实例包括粘土 (如高岭土)。

[0112] 沸石优选是大孔沸石。大孔沸石包括具有多孔结晶铝硅酸盐结构的沸石, 该多孔结晶铝硅酸盐结构具有多孔内部泡孔结构, 在其上孔的主轴为 0.62 纳米至 0.8 纳米。沸石的轴描述于 'Atlas of Zeolite Structure Types', W. M. Meier, D. H. Olson, 和 Ch. Baerlocher, 1996 年第四修订版, Elsevier, ISBN 0-444-10015-6。这样大孔沸石的实例包括 FAU 或八面沸石, 优选合成八面沸石, 例如, 沸石 Y 或 X, 超稳沸石 Y (USY), 稀土沸石 Y (=REY) 和稀土 USY (REUSY)。根据本发明 USY 优选用作大孔沸石。

[0113] 催化裂化催化剂也可以包括中孔沸石。根据本发明可以使用的中孔沸石是包括

具有多孔结晶铝硅酸盐结构的沸石,该多孔结晶铝硅酸盐结构具有多孔内部泡孔结构,在其上孔的主轴为 0.45 纳米至 0.62 纳米。这样中孔沸石的实例具有 MFI 结构类型,例如, ZSM-5 ;MTW 类型,例如, ZSM-12 ;TON 结构类型,例如, θ 型 ;和 FER 结构类型,例如, 镁碱沸石。根据本发明, ZSM-5 优选用作中孔沸石。

[0114] 根据另一个实施方案,可以使用大孔沸石和中孔沸石的混合物。在裂化催化剂中大孔沸石对中孔尺寸沸石的比例优选为 99:1 至 70:30,更优选为 98:2 至 85:15。

[0115] 在本发明的方法中,催化裂化催化剂适合地以并流方式与生物质接触。

[0116] 优选将催化裂化催化剂在使用之后与一种或多种裂化产物分离;在再生器中再生;和再用于催化裂化反应器。

[0117] 优选催化裂化反应器是催化裂化单元的一部分。更优选催化裂化反应器是流化催化裂化反应器,所述流化催化裂化反应器是所谓的流化催化裂化 (FCC) 单元的一部分。

[0118] 在优选实施方案中,本发明的方法因此提供一种流化催化裂化方法,所述方法包括:

[0119] a) 流化催化裂化步骤,包括在流化催化裂化反应器中在大于 400°C 的温度下使生物质与流化催化裂化催化剂接触,以产生含一种或多种裂化产物的产物物流和废流化催化裂化催化剂,其中流化催化裂化反应器包括:

[0120] - 第一区;

[0121] - 第二区,具有与第一区的流体连接且位于第一区下游,第二区的内径在下游方向上减小;

[0122] - 第三区,具有与第二区的流体连接且位于第二区下游;

[0123] - 催化剂供应管,与第一区连接,用于在第一位面和第二位面之间将流化催化裂化催化剂供应至所述第一区,所述第二位面位于第一位面下游;和

[0124] - 进料喷嘴,其具有进料喷嘴出口用于将生物质供应至反应器,进料喷嘴出口位于第二位面和第一区与第二区之间的流体连接之间。

[0125] b) 分离步骤,包括使一种或多种裂化产物与废流化催化裂化催化剂分离;

[0126] c) 再生步骤,包括使废流化催化裂化催化剂再生以产生再生的流化催化裂化催化剂,热量和二氧化碳;和

[0127] d) 再循环步骤,包括使再生的流化催化裂化催化剂再循环至流化催化裂化步骤。

[0128] 流化催化裂化步骤优选如本文之前所述进行。

[0129] 分离步骤优选利用一个或多个旋风分离器和 / 或一个或多个涡流管进行。此外,分离步骤可以进一步包括汽提步骤。在该汽提步骤中,可以汽提废流化催化裂化催化剂以在再生步骤之前回收废流化催化裂化催化剂上吸收的产物。这些产物可以再循环和加入从流化催化裂化步骤获得的裂化产物物流。

[0130] 再生步骤优选包括在等于或大于 550°C 的温度下在再生塔中使废流化催化裂化催化剂与含氧气体接触,以产生再生的催化裂化催化剂,热量和二氧化碳。在再生期间,烧去可以作为催化裂化反应的结果沉积在催化剂上的焦炭,从而恢复催化剂的活性。

[0131] 再生的流化催化裂化催化剂可以再循环至流化催化裂化步骤。

[0132] 在根据本发明的方法中产生包含一种或多种裂化产物的产物物流。在优选的实施方案中将此产物物流随后分馏以产生一个或多个产物馏分。

[0133] 该一个或多个产物馏分可以有利地用作生物燃料组分和 / 或生物化学品组分。

[0134] 通过以下非限定性附图进一步说明本发明的方法和反应器。

[0135] 图 1 显示了流化催化裂化反应器 (102), 包含第一区 (104), 第二区 (106) 和第三区 (108)。第一区 (104), 第二区 (106) 和第三区 (108) 围绕基本垂直的轴 (109) 基本共轴排布。此外, 第一区 (104), 第二区 (106) 和第三区 (108) 的壁连接, 例如形成一个流化反应器壁。第一区 (104) 具有基本恒定的内径。第二区 (106) 与第一区 (104) 流体连接且位于第一区 (104) 下游。第二区 (106) 具有平顶圆锥体形状。第二区 (106) 的内径沿下游方向减小。第三区 (108) 与第二区 (106) 流体连接且位于第二区 (106) 下游。第三区具有基本恒定的内径, 所述内径小于第一区 (104) 的内径。催化剂供应管 (110) 通过第一区 (104) 侧壁 (112) 突出第一区 (104) 和在第一位面 (114) 和第二位面 (116) 之间将流化催化裂化催化剂供应至所述第一区 (104), 所述第二位面 (116) 位于第一位面 (114) 下游。具有进料喷嘴出口 (122) 的进料喷嘴 (120) 将物流 (124) 供应至流化催化裂化反应器 (102), 所述物流包含由部分加氢脱氧热解油和另外的烃共进料组成的进料混合物。进料喷嘴出口 (122) 位于第二位面 (116) 和第一区 (104) 与第二区 (106) 间的流体连接 (105) 之间。此外, 通过进料喷嘴 (120) 将含氮的物流 (126) 供应至流化催化裂化反应器 (102) 以辅助进料混合物的流化。

[0136] 图 2 和 3 分别说明了类似的流化催化裂化反应器和方法, 对于图 1 命名的特征 (102) 至 (126) 已经分别表示为特征 (202) 至 (226) 和特征 (302) 至 (326)。

[0137] 图 2 与图 1 的不同之处在于具有进料喷嘴出口 (222) 的进料喷嘴 (220) 的位置使得进料喷嘴出口 (222) 位于第二位面 (216) 之下。

[0138] 图 3 与图 1 的不同之处在于具有进料喷嘴出口 (322) 的进料喷嘴 (320) 的位置使得进料喷嘴出口 (322) 位于第一区 (304) 和第二区 (306) 之间的流体连接 (305) 之上。

[0139] 实施例 1 和对比例 A 和 B

[0140] 在实施例 1 和对比例 A 和 B 中, 使用流化催化裂化反应器将含有 5 重量份源自生物质材料的部分脱氧热解油和 95 重量份石油衍生减压粗柴油的进料混合物催化裂化。

[0141] 流化催化裂化反应器的长度为约 5.5 米。此外, 流化催化裂化反应器包括: 第三区, 具有约 16mm 的基本恒定的内径 (也称为提升管反应器立管); 第二圆锥形的区, 连接第三区与第一区 (也称为圆锥区); 和第一区, 具有约 26mm 的基本恒定的内径 (也称为提升斗)。这些区围绕相同的基本垂直的轴共轴排布。将进料混合物供应至流化催化裂化反应器。

[0142] 在流化催化裂化反应器中, 在约 520°C 的温度下, 使进料混合物与含有稀土超稳 Y 沸石 (ReUSY) 的平衡催化剂接触。进料混合物的进料速率是约 2.0 千克 / 小时。使用约 8 的催化剂与进料混合物的重量比, 得到的催化剂供应速率为约 16 千克催化剂 / 小时。将流化催化裂化反应器操作固定数目的小时。对于每个实施例, 流化催化裂化反应器中进料混合物的停留时间为约 2 秒。

[0143] 通过肉眼和通过检查压差而观察焦化的程度。

[0144] 对于实施例 1, 喷嘴如图 1 中所示排布, 在例如喷嘴和反应器中观察到少量焦化。

[0145] 对于对比例 A, 喷嘴如图 2 中所示排布, 在例如喷嘴和反应器中观察到严重的焦化。

[0146] 对于对比例 B, 喷嘴如图 3 中所示排布, 在例如喷嘴和反应器中仍然观察到大量的焦化。

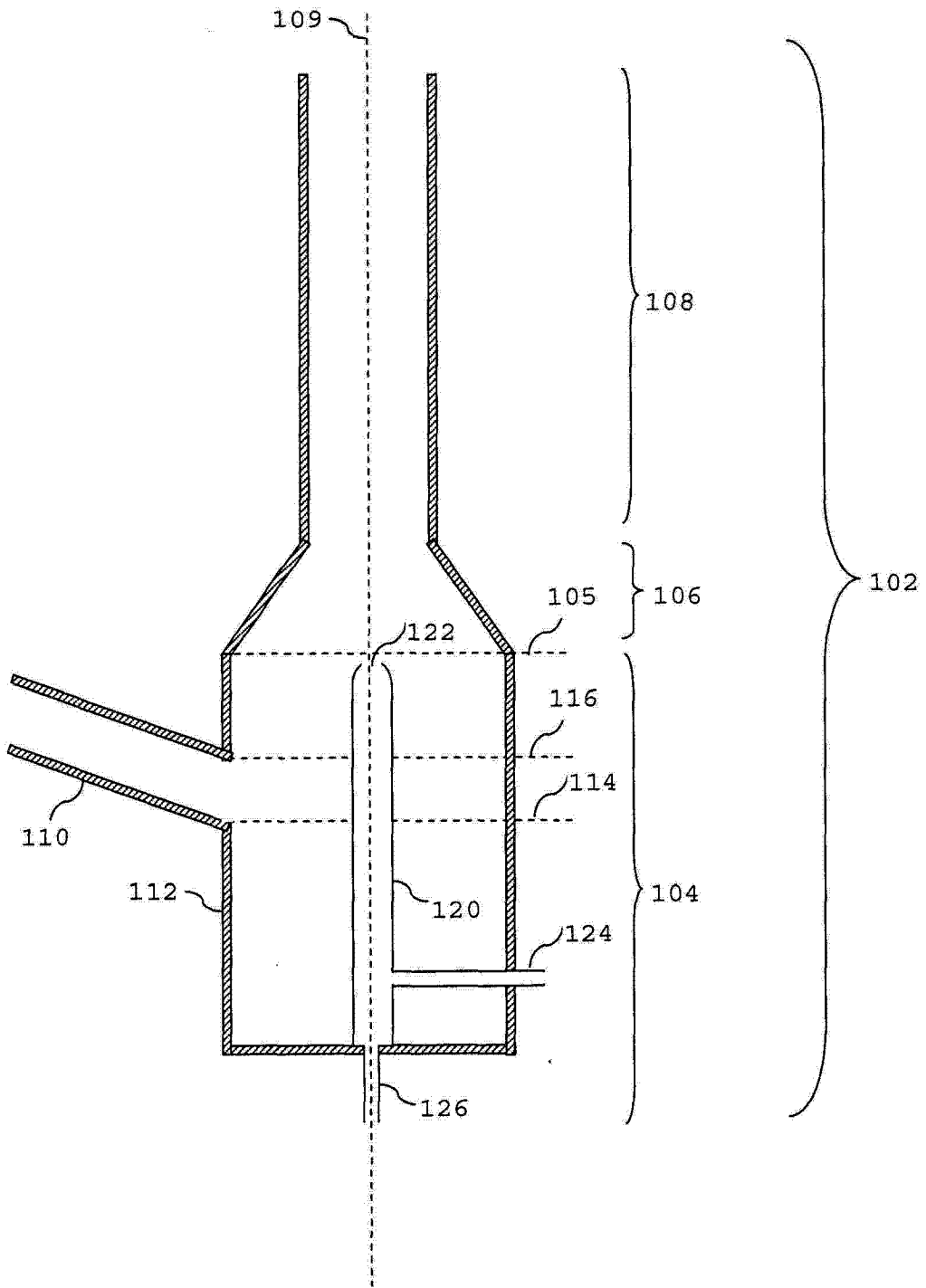


图 1

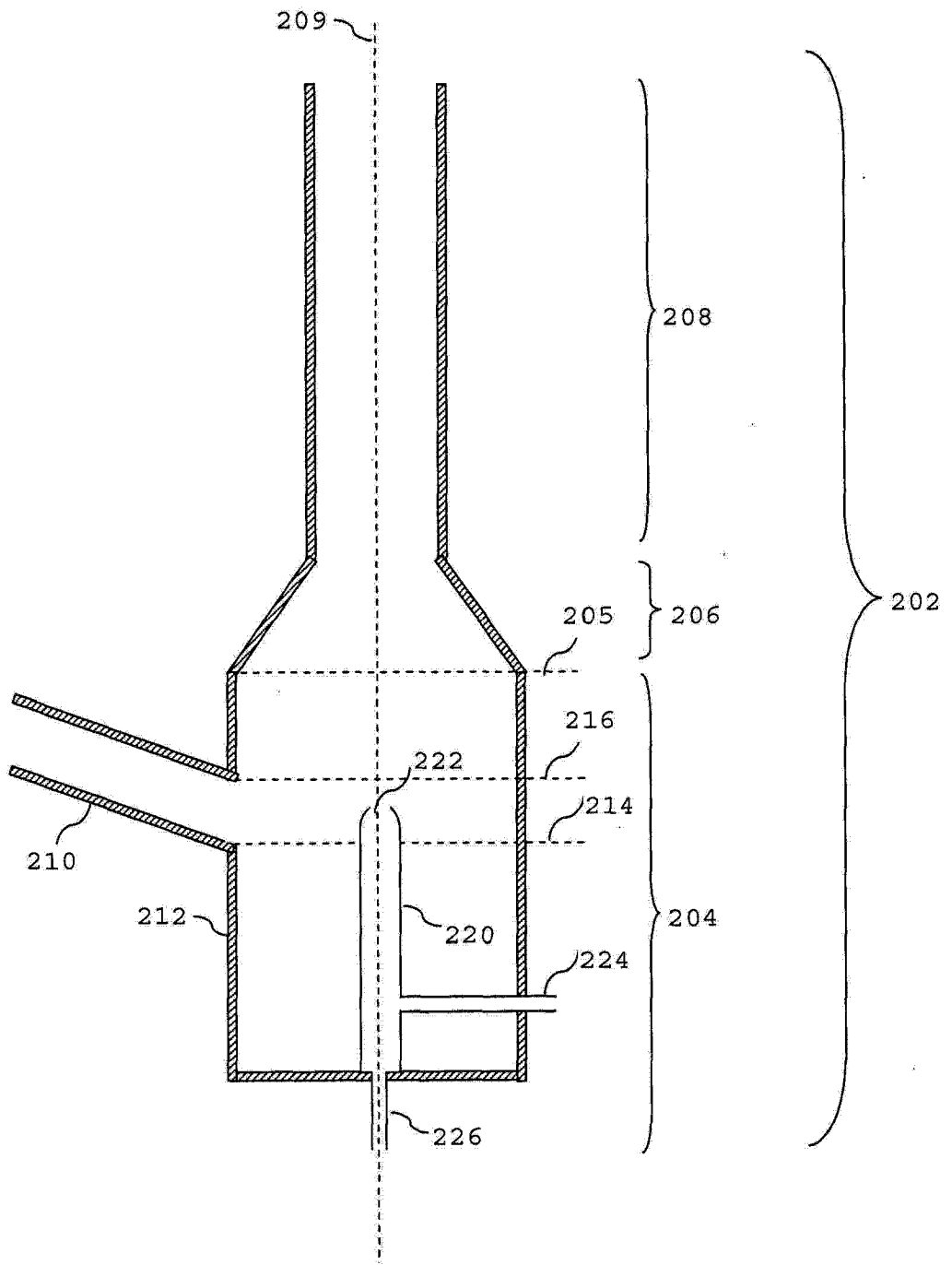


图 2

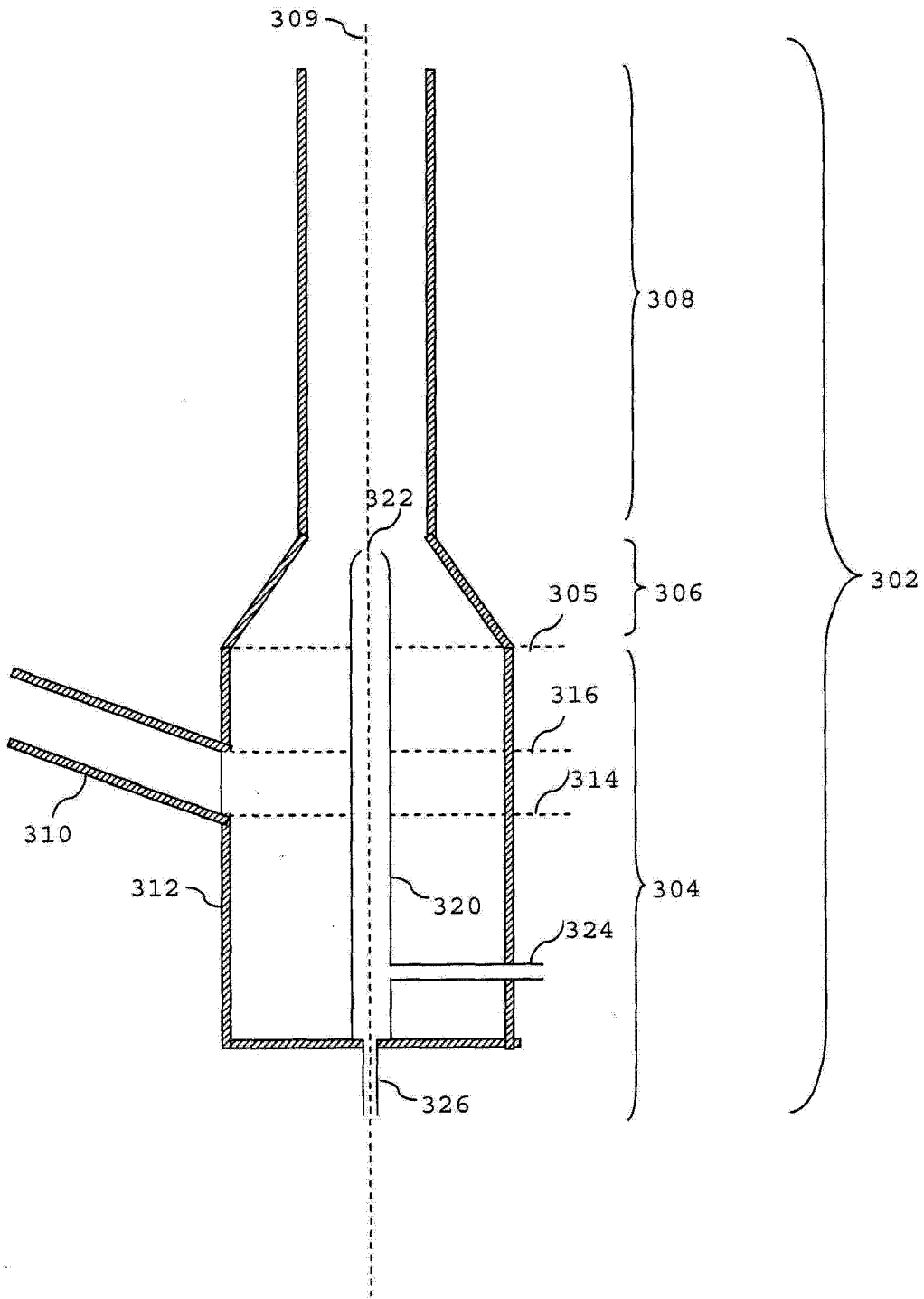


图 3