

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780038305. X

[51] Int. Cl.

C10G 3/00 (2006.01)

C10G 11/02 (2006.01)

C10G 11/18 (2006.01)

C10G 51/02 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 10 月 14 日

[11] 公开号 CN 101558135A

[22] 申请日 2007. 8. 15

[21] 申请号 200780038305. X

[30] 优先权

[32] 2006. 8. 16 [33] EP [31] 06118982.5

[86] 国际申请 PCT/EP2007/058467 2007. 8. 15

[87] 国际公布 WO2008/020047 英 2008. 2. 21

[85] 进入国家阶段日期 2009. 4. 14

[71] 申请人 BIOECON 国际控股有限公司

地址 荷属安的列斯库拉索岛

[72] 发明人 P·奥康纳 G·W·胡贝尔

A·科马卡诺斯 L·A·索瓦诺

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 刘金辉 林柏楠

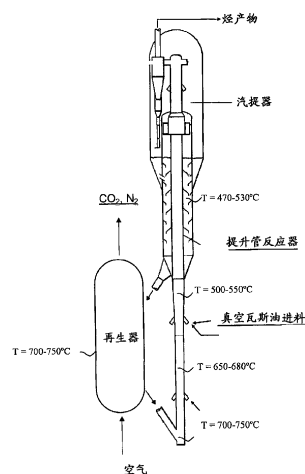
权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图 41 页

[54] 发明名称

含氧化合物的流化催化裂化

[57] 摘要

本发明公开了一种使含氧烃化合物如甘油和生物油流化催化裂化的方法。在所述方法中将含氧烃化合物与流化裂化催化剂材料接触小于 3 秒的时间。在一个优选的方法中也将源自原油的材料如 VGO 与催化剂接触。



1. 一种使含氧烃化合物流化催化裂化的方法，其包括在 300-700°C 温度下将包含含氧烃化合物的反应进料与流化裂化催化剂材料接触小于 3 秒的接触时间的步骤。
2. 根据权利要求 1 的方法，其中所述接触时间小于 1 秒。
3. 根据权利要求 1 的方法，其中所述含氧烃化合物源自生物质材料。
4. 根据上述权利要求中任一项的方法，其中所述反应进料进一步包含水。
5. 根据上述权利要求中任一项的方法，其中所述反应进料进一步包含源自原油的材料。
6. 根据权利要求 4 的方法，其中所述源自原油的材料包括真空瓦斯油。
7. 根据上述权利要求中任一项的方法，其中所述含氧烃化合物包括选自多糖、寡糖、糖、多元醇、低元醇、一元醇、羧酸及其混合物的材料。
8. 根据上述权利要求中任一项的方法，其中所述含氧烃化合物包括甘油。
9. 根据上述权利要求中任一项的方法，其在流化催化裂化单元中进行。
10. 根据权利要求 9 的方法，其中流化催化裂化反应器用原油来源的第一原料和包含含氧烃化合物的第二原料进行，其中将所述第一原料在第一注入点注入流化催化裂化单元中并将所述第二原料在与第一注入点分开的第二注入点注入流化催化裂化单元中。
11. 根据权利要求 10 的方法，其中所述第二注入点在所述第一注入点上游。
12. 根据权利要求 10 的方法，其中所述第二注入点在所述第一注入点下游。
13. 根据权利要求 12 的方法，其中所述流化催化裂化单元包括提升管反应器和汽提器并且所述第二注入点流入汽提器。
14. 根据权利要求 10 的方法，其中所述流化催化裂化单元包括第一提

升管反应器和第二提升管反应器并且其中所述第一注入点流入第一提升管反应器及所述第二注入点流入第二提升管反应器。

15. 根据权利要求 10-14 中任一项的方法,其中所述第一原料包括真空瓦斯油。

16. 根据权利要求 10-15 中任一项的方法,其中所述第二原料包括甘油。

17. 根据权利要求 10-16 中任一项的方法,其中所述第二原料进一步包含水。

18. 根据权利要求 10-17 中任一项的方法,其中所述第二原料包括在生物柴油酯交换工艺中产生的甘油/水混合物。

19. 根据上述权利要求中任一项的方法,其中裂化催化剂材料包括基体材料。

20. 根据权利要求 19 的方法,其中所述基体材料为层状材料或其热处理形式。

21. 根据权利要求 20 的方法,其中所述层状材料选自绿土、阴离子粘土、层状羟基盐及其混合物。

22. 根据权利要求 20 或 21 的方法,其中所述层状材料为 Mg-Al 或 Ca-Al 阴离子粘土。

23. 根据权利要求 19-22 中任一项的方法,其中催化材料进一步包括常规流化催化裂化催化剂。

24. 根据上述权利要求中任一项的方法,其中所述含氧烃化合物由固体生物质液化获得。

25. 根据权利要求 24 的方法,其中所述含氧烃化合物经由固体生物质在温和水热工艺或温和热解工艺中的液化获得。

26. 根据上述权利要求中任一项的方法,其中将所述含氧烃化合物与无机材料混合。

27. 根据权利要求 26 的方法,其中所述无机材料为催化活性材料。

含氧化合物的流化催化裂化

发明背景

1. 技术领域

本发明涉及一种通过将含氧化合物如甘油，碳水化合物，糖醇或其他源自生物质的含氧分子(例如源自淀粉、纤维素和半纤维素的化合物)与源自石油的原料一起供入改进的流化催化裂化工艺中来生产烯烃、芳族化合物、合成气(氢气、一氧化碳)、工艺热量和焦炭的方法。

2. 相关领域描述

流化催化裂化(FCC)为将原油转化成汽油、烯烃和其他烃的使用最广泛的方法。FCC 工艺由图 1 中所示的两个连接在一起的容器组成。在第一个反应器中，使热颗粒状催化剂与烃原料接触而由此产生裂化产物和废结焦催化剂。在裂化反应发生之后，焦炭使催化剂基本失效。

将结焦催化剂从裂化产物中分离出来，通过蒸汽汽提除去渣油，然后通过再在再生器中使失效催化剂中的焦炭燃烧而再生。然后将热催化剂再循环到提升管反应器中继续用于裂化。已开发出多种方法构造和催化剂用于 FCC 工艺。FCC 催化剂中心为八面沸石。积极地寻找新型的中孔、大孔和超大孔沸石以实现产物分布的较高灵活性。

欧洲委员会已制定目标，到 2010 年在欧盟将有 5.75% 的运输燃料为生物燃料。生物燃料与石油基燃料的共混将降低对进口原油的依赖，减少温室气体的排放以及提高农业经济。将 FCC 工艺用于生物质转化不需要较大投资，因为炼油厂中已安装有 FCC 设备。因此，如果开发出将 FCC 工艺用于使源自生物质的分子转化成运输燃料的有效方法，则这在现有技术阶段将代表重大的进步。

已报导了几种使用沸石催化剂将源自生物质的分子转化成液体燃料的方法。Chen 和 Koenig 在美国专利 4,933,283 和美国专利 4,549,031 (Mobil) 中报导了一种通过在 500°C 下使含水料流在沸石催化剂上通过而将源自生

物质的碳水化合物、淀粉和糠醛转化成液体烃产物、CO 和焦炭的方法 [Chen, 1986 #9; Chen, 1990 #10]。在 500°C 下将木糖、葡萄糖、淀粉和蔗糖供入 ZSM-5 型催化剂上时, 他们观测到 40-66% 的碳作为焦炭离开反应器 [Chen, 1986 #9]。形成的其他产物包括烃、CO 和 CO₂。将碳水化合物含水料流与甲醇混合导致较低含量焦炭和较高含量烃的形成。

Chen 等报导了生物质转化的重大挑战为除去生物质中的氧并丰富烃产物中的氢含量。他们对方程 1 中给定的有效氢碳比(H/C_{有效})做出详细说明。源自生物质的含氧烃化合物的 H/C_{有效} 比因源自生物质的分子的高氧含量而比源自石油的原料低。碳水化合物、山梨糖醇和甘油(均为源自生物质的化合物)的 H/C_{有效} 比分别为 0、1/3 和 2/3。源自石油的原料的 H/C_{有效} 比为 2(对于液体链烷)至 1(对于苯)。就此而言, 在与石油基原料相比时, 生物质可看作是贫氢分子。

$$H/C_{\text{有效}} = \frac{H - 2O - 3N - 2S}{C} \quad (1)$$

其中 H、C、O、N 和 S 分别为氢、碳、氧、氮和硫的摩尔数。

甘油为当前生物柴油生产的有价值副产物, 生物柴油生产包括将甘油三酯酯交换成对应的甲酯或乙酯。随着生物柴油生产提高, 甘油价格呈现出显著下降的特点。实际上在过去的几年中, 甘油价格已经下降了几乎一半 [McCoy, 2005 #6]。因此, 希望的是开发出将甘油转化成化学品和燃料的便宜工艺。

通过酸解、热解和液化使固体生物质转化成液体的方法是众所周知的 [Klass, 1998 #12]。包括木素、腐植酸和焦炭的固体材料为上述反应的副产物。上述反应产生多种产物, 包括: 纤维素、半纤维素、木素、多糖、单糖(例如葡萄糖、木糖、半乳糖)、糠醛、多糖和源自木素的醇(香豆醇(coumaryl)、松柏醇和芥子醇)。

通过生物质快速热解或液化产生的生物油为 300 多种化合物的混合物。生物油为热不稳定的并且如果将它们用作燃料则需要将其重整。可使用沸石催化剂将生物油和生物油组分转化成更稳定的燃料 [Bridgwater, 1994 #14]。用于上述方法的反应条件为 350-500°C 的温度、大气压力和约

2 的气时空速。该反应的产物包括烃(芳族、脂族)、水溶性有机物、水、油溶性有机物、气体(CO_2 、 CO 、轻链烷)和焦炭。在该工艺过程中发生了多种反应,包括脱水、裂化、聚合、脱氧和芳构化。然而,在这些反应条件下通常得到低的烃产率和高焦炭产率,这限制了沸石重整的实用性。

Bakhshi 和同事研究了源自木材的快速热解生物油的沸石重整并观测到 30-40 重量%的生物油形成焦炭或炭(Sharma 和 Bakhshi 1993; Katikaneni, Adjaye 等 1995; Adjaye, Katikaneni 等 1996)。在测试的任何催化剂中,ZSM-5 型催化剂产生的液体有机产物量(进料的 34 重量%)最高。有机碳中的产物,对于 ZSM-5 大部分为芳族化合物,而对于 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 大部分为脂族化合物。气体产物包括 CO_2 、 CO 、轻链烷和轻烯烃。生物油为热不稳定的并且在沸石重整过程中发生热裂化反应。Bakhshi 和同事也开发出一种双反应器方法,其中在第一个空反应器中仅发生热反应,而在含有催化剂的第二个反应器中发生催化反应(Srinivas, Dalai 等 2000)。所报导的双反应器体系的优点是它通过降低催化剂上的焦炭沉积量而提高了催化剂寿命。

已研究了包括醇、酚、醛、酮、酸和混合物的模型生物油化合物在 HZSM-5 型催化剂上的转化(Gayubo, Aguayo 等 2004; Gayubo, Aguayo 等 2004; Gayubo, Aguayo 等 2005)。将醇在约 200°C 温度下转化成烯烃,然后在 250°C 下转化成高级烯烃,然后在 350°C 下转化成烷烃和少量芳族化合物(Gayubo, Aguayo 等 2004)。酚在 HZSM-5 上具有低反应性并仅产生少量丙烯和丁烷。2-甲氧基苯酚对转化为烃也具有低反应性并且热分解产生焦炭。乙醛在 ZSM-5 型催化剂上具有低反应性并且它还进行热分解而导致结焦问题(Gayubo, Aguayo 等 2004)。反应性低于醇的丙酮在高于 350°C 的温度下转化成 C_5 +烯烃。然后这些烯烃转化成 C_5 +烷烃、芳族化合物和轻链烯。首先将乙酸转化成丙酮,然后如上述反应。与乙醇原料产物相比,乙酸和丙酮的沸石重整产物得到显著更大量的焦炭。因此,生物油中的不同分子在反应性和焦炭形成速率上显著不同。

可将植物油催化裂化用于生产含有线性和环状烷烃、烯烃、醛、酮和羧酸的液体燃料。自从 1921 年就对植物油的裂化进行过研究并在第一次和

第二次世界大战中将植物油的热解产物用作燃料。在植物油催化裂化过程中发生均相和非均相反应。热解反应可用催化剂或不用催化剂进行并且已经测试了多种催化剂,包括 HZSM-5、 β -沸石和 USY^{60,61}。Twaiq 等使用 ZSM-5 型催化剂由棕榈油原料分别生产出产率为 28%、9%和 5%的汽油、煤油和柴油燃料。Lima 等提出用 ZSM-5 型催化剂及大豆油和棕榈油原料的热解产物具有与巴西柴油燃料(Brazilian Diesel Fuel)类似的性能。

发明概述

本发明概括地涉及一种使含氧烃化合物流化催化裂化的方法,其包括在 300-700°C 的温度下将包含含氧烃化合物的反应进料与流化裂化催化剂材料接触小于 3 秒的时间的步骤。

本发明更具体地涉及一种通过将甘油,碳水化合物,糖醇或其他源自生物质的具有高浓度氧的分子(包括淀粉、纤维素衍生化合物和半纤维素衍生化合物)与源自石油的原料一起供入改进的流化催化裂化工艺中来生产烯烃、芳族化合物、合成气(氢气、一氧化碳)、工艺热量、链烷和焦炭的方法。这些化合物的混合物如在由热解或液化产生的生物油中发现的那些也包括在源自生物质的含氧化物定义内。

附图简述

参考附图阐述本发明的具体实施方案,其中:

图 1 为典型 FCC 工艺的流程圖。

图 2 为将源自生物质的含氧烃化合物与石油原料一起供入的改进 FCC 工艺的流程圖。

图 3 显示出生物质催化裂化的制氢反应。

图 4 显示出生物质催化裂化的耗氢反应。

图 5-5c 显示出在 MAT 反应器中催化剂组成对 50 重量%甘油-水溶液的催化裂化的影响(注释: 实心菱形-FCC1、实心正方形-ZSM5、三角形-ECat、圆形-Al₂O₃、空心正方形-碳化硅、空心菱形-Y-沸石。将甘油以 50 重量%甘油-水混合物供入反应器中。产率基于碳摩尔选择性。转化率包括焦炭+气体+芳族化合物)。

图 6a-6i 显示出在 MAT 反应器中催化剂组成对 50 重量%甘油-水溶液

的催化裂化的气相产率的影响(注释: 实心菱形-FCC1、实心正方形-ZSM5、三角形-ECat、圆形- Al_2O_3 、空心正方形-碳化硅、空心菱形-Y-沸石。将甘油以 50 重量%甘油-水混合物供入反应器中。产率基于碳摩尔选择性。转化率包括焦炭+气体+芳族化合物)。

图 7-7d 显示出在 MAT 反应器中催化剂组成对 50 重量%甘油-水溶液的催化裂化的烯烃/烷烃比及 C_4 异构体/烷烃比的影响(注释: 实心菱形-FCC1、实心正方形-ZSM5、三角形-ECat、圆形- Al_2O_3 、空心正方形-碳化硅、空心菱形-Y-沸石。将甘油以 50 重量%甘油-水混合物供入反应器中。产率基于碳摩尔选择性。转化率包括焦炭+气体+芳族化合物)。

图 8-8k 显示出在 MAT 反应器中在 ZSM-5 型催化剂下温度对 50 重量%甘油-水溶液的催化裂化的影响(注释: 正方形-500°C、三角形-600°C、圆形-700°C。将甘油以 50 重量%甘油-水混合物供入反应器中。产率基于碳摩尔选择性。纯甘油进料的转化率包括焦炭+气体+芳族化合物)。

图 9-9a 显示出在 MAT 反应器中在 ZSM-5 型催化剂下温度对 50 重量%甘油-水溶液的催化裂化的气相产率的影响(注释: 正方形-500°C、三角形-600°C、圆形-700°C。将甘油以 50 重量%甘油-水混合物供入反应器中。产率基于碳摩尔选择性。纯甘油进料的转化率包括焦炭+气体+芳族化合物)。

图 10-10c 显示出在 MAT 反应器中在 ZSM-5 型催化剂下温度对 50 重量%甘油-水溶液的催化裂化的烯烃/烷烃比的影响(注释: 正方形-500°C、三角形-600°C、圆形-700°C。将甘油以 50 重量%甘油-水混合物供入反应器中。产率基于碳摩尔选择性。纯甘油进料的转化率包括焦炭+气体+芳族化合物)。

图 11-11j 显示出在 500°C 下的 MAT 反应器中 50 重量%甘油和 50 重量%山梨糖醇水溶液使用 ZSM-5 型催化剂和碳化硅催化剂的催化裂化(注释: 实心正方形-使用 ZSM-5 的甘油、实心三角形-使用 ZSM-5 的山梨糖醇、空心正方形-使用 SiC 的甘油、空心三角形-使用 SiC 的山梨糖醇。转化率包括焦炭+气体+芳族化合物)。

图 12-12c 显示出在 500°C 下的 MAT 反应器中 50 重量%甘油和 50 重

量%山梨糖醇水溶液使用 ZSM-5 型催化剂的催化裂化的气相产率(注释: 正方形-甘油、三角形-山梨糖醇。转化率包括焦炭+气体+芳族化合物)。

图 13a-13c 显示出在 500°C 下的 MAT 反应器中 50 重量%甘油和 50 重量%山梨糖醇水溶液使用 ZSM-5 型催化剂的催化裂化的烯烃/烷烃比(注释: 正方形-甘油、三角形-山梨糖醇。转化率包括焦炭+气体+芳族化合物)。

图 14-14e 显示出在 500°C 下的 MAT 反应器中真空瓦斯油(VGO)与 50 重量%甘油的混合物使用 FCC1 催化剂的催化裂化(注释: 空心正方形: 甘油, 实心正方形: 甘油-VGO 1-2 体积混合物, 实心圆形: 甘油-VGO 1-9 体积混合物及实心三角形: VGO。虚线表示如果观测到甘油和 VGO 的加和效应的产率。将甘油以 50 重量%甘油-水混合物供入反应器中。产率基于碳摩尔选择性并且 VGO 分子量估算为苯基庚烷的分子量。VGO 与甘油-VGO 混合物的转化率包括气体+焦炭+来自模拟蒸馏的汽油馏分。纯甘油进料的转化率包括焦炭+气体+芳族化合物)。

图 15-15i 显示出在 500°C 下的 MAT 反应器中真空瓦斯油(VGO)与 50 重量%甘油的混合物使用 FCC1 催化剂的催化裂化的气相产率和所产生 H₂ 的微摩尔数(注释: 空心正方形: 甘油, 实心正方形: 甘油-VGO 1-2 体积混合物, 实心圆形: 甘油-VGO 1-9 体积混合物及实心三角形: VGO。将甘油以 50 重量%甘油-水混合物供入反应器中。虚线表示如果观测到甘油和 VGO 的加和效应的产率。产率基于碳摩尔选择性并且 VGO 分子量估算为苯基庚烷的分子量。VGO 与甘油-VGO 混合物的转化率包括气体+焦炭+来自模拟蒸馏的汽油馏分。纯甘油进料的转化率包括焦炭+气体+芳族化合物)。

图 16-16c 显示出在 500°C 下的 MAT 反应器中真空瓦斯油(VGO)与 50 重量%甘油的混合物使用 FCC1 催化剂的催化裂化的烯烃/烷烃比(注释: 空心正方形: 甘油, 实心正方形: 甘油-VGO 1-2 体积混合物, 实心圆形: 甘油-VGO 1-9 体积混合物及实心三角形: VGO。将甘油以 50 重量%甘油-水混合物供入反应器中。产率基于碳摩尔选择性并且 VGO 分子量估算为苯基庚烷的分子量。VGO 与甘油-VGO 混合物的转化率包括气体+焦炭+来自模拟蒸馏的汽油馏分。纯甘油进料的转化率包括焦炭+气体+芳族化合

物)。

说明性实施方案的描述

本发明概括地涉及一种使含氧烃化合物流化催化裂化的方法，其包括在 300-700°C 温度下将包含含氧烃化合物的反应进料与流化裂化催化剂材料接触小于 3 秒的时间的步骤。在一个优选的实施方案中，接触时间小于 1 秒。

将接触时间定义为 $1/\text{GHSV}$ ，其中 GHSV 表示气时空速。应理解的是本文提到的接触时间为含氧烃化合物与流化裂化催化剂材料的平均接触时间。各含氧烃分子可具有比平均接触时间长或短的接触时间。本领域熟练技术人员应进一步理解的是，催化剂颗粒在反应器中的平均停留时间可不同于本文规定的平均接触时间意味着催化剂颗粒在反应器中的平均停留时间可比平均接触时间长而不是短。

本发明更具体涉及一种通过将甘油，碳水化合物，糖醇或其他源自生物物质的含氧化合物如淀粉、纤维素衍生的化合物和半纤维素衍生的化合物与源自石油的原料一起供入标准或改进的流化催化裂化工艺中来生产烯烃、芳族化合物、合成气(氢气、一氧化碳)、工艺热量、链烷和焦炭的方法。含氧化合物的混合物如在由热解或液化产生的生物油中发现的那些也包括在源自生物物质的含氧化合物定义内。通常特别优选已经由固体生物质材料的液化产生的含氧烃化合物。在一个具体实施方案中，含氧烃化合物经由如描述于 2006 年 5 月 5 日提交的共同未决申请 EP 061135646 中的温和和水热转化工艺生产，将其公开内容作为参考引入本文。在另一具体实施方案中，含氧烃化合物经由例如描述于 2006 年 5 月 5 日提交的共同未决申请 EP 061135679 中的温和热解工艺生产，将其公开内容作为参考引入本文。

可将含氧烃化合物与无机材料例如通过获得它们的工艺而混合。固体生物质可特别在例如描述于 2006 年 5 月 5 日提交的共同未决申请 EP 061135810 中的工艺中用颗粒状无机材料处理，将其公开内容作为参考引入本文。随后可将这些材料在本文上文引用的 EP 061135646 工艺或 EP 061135679 工艺中液化。所得液体产物含有无机颗粒。在本发明方法中，

不必在这些化合物使用之前除去含氧烃化合物中的无机颗粒。相反，特别是如果无机材料为催化活性材料时，可有利地将无机颗粒留在含氧烃进料中。

已发现反应进料可包含显著量的水。这特别有利，因为原料如由生物质转化工工艺产生的生物油和甘油倾向于与水混合。例如，生物柴油酯交换工艺产生 1:3 摩尔比的甘油与水。本发明方法不需要在将含氧材料供入催化裂化反应器中之前除去含氧材料中的水。

在一个优选的实施方案中，反应进料进一步包含源自原油的材料如真空瓦斯油。

可如图 2 所示，将源自生物质的含氧化合物供入 FCC 工艺中的不同位置，包括：(1)独立提升管反应器中，(2)在真空瓦斯油引入点前面，(3)与真空瓦斯油一起或(4)真空瓦斯油的后面在部分失效催化剂上。通常，在将含氧化合物供入独立提升管反应器(选项(1))或真空瓦斯油后面的主提升管反应器(选项(4))中时获得最好结果，因为它使含氧化合物与流化催化裂化催化剂材料的接触时间短。也可以将含氧化合物供入汽提器中。

甘油在与真空瓦斯油(VGO)裂化平行的独立反应器中的注入允许中间操作。在 VGO 注入点之前，可遭受非常苛刻的裂化条件(高温、高的催化剂/油比)。也可在高温或中等温度下将生物质原料与 VGO 一起注入。在 VGO 注入点后面或汽提器中可获得非常温和的裂化条件(中等温度，活性降低的结焦催化剂)。VGO 原料注入位置的选择将取决于所需产物和所用催化剂。如实施例 3 中所述，将源自生物质的原料与 VGO 一起供入可具有重要的协同增效作用，包括乙烯、丙烯和丁烷产率比 VGO 或甘油裂化高得多。

本发明所用裂化催化剂材料可为常规 FCC 催化剂材料。FCC 催化剂通常包含沸石如沸石 USY、基质材料如矾土和高岭土。FCC 领域中熟练技术人员容易理解的是催化剂可进一步包含捕捉金属污染、使硫化物转化等的添加剂。

或者，裂化催化剂材料包括基体材料。合适基体材料的实例包括层状材料和通过热处理层状材料获得的材料。优选层状材料选自绿土、阴离子

粘土、层状羟基盐及其混合物。特别优选水滑石类材料，特别是 Mg-Al 和 Ca-Al 阴离子粘土。已惊讶地发现基体材料适合于源自原油的材料如可在本发明方法某些实施方案中用作第一原料的 VGO 的裂化。

基础催化材料可直接使用或以与常规 FCC 裂化催化剂的混合物使用。

源自生物质的含氧烃化合物在 FCC 工艺中的转化主要通过一系列的脱水、制氢、耗氢和芳族化合物形成反应而进行。在图 3 和图 4 中，我们用甘油表示源自生物质的含氧烃化合物。如图 3 中所示，在该工艺中 H_2 可通过碳水化合物和烃的蒸汽重整或直接脱氢、水煤气变换和部分脱水产物的脱羰而产生。这些反应可产生 CO、 CO_2 和焦炭以及氢气。如图 4 中所示，这些反应中产生的氢气可在提高产物 $H/C_{有效}$ 比的反应中消耗产生烯烃和链烷。氢可直接通过两个烃/碳水化合物链之间的氢转移反应或通过依次的脱氢/加氢工艺而交换。氢转移反应发生在酸位，同时脱氢/加氢反应通过金属的存在而大大加速。芳族化合物可在这种工艺中通过第尔斯-阿尔德反应及烯烃与部分脱水/加氢产物的缩合而生产。为了选择性地生产烯烃和芳族化合物，必须通过选择合适催化剂和反应条件来适当地平衡脱水、制氢和氢转移反应。

本发明方法提供了(1)由可持续生物质资源获得的燃料，(2)石油工厂排出的 CO_2 上的降低，(3)炼油厂中石油原料量的降低及(4)已开发并用于炼油厂中而由此将生物质一起供入 FCC 单元中不需要较大投资的 FCC 技术的利用。

实施例

仅单举下列实施例以提供公开更完全的本发明。因此，下列实施例用于阐述本发明主旨，但并不以任何形式限制本文公开和要求的本发明范围。

本文所述实验在微活性测试(本文称作 MAT)中进行[Corma, 1990 #15]。根据 ASTM D-3907 设计反应区和产物回收体系。在每次实验之前，将 MAT 体系用 50ml/min N_2 流在反应温度下吹扫 30 分钟。在反应之后，使用 40ml/min N_2 流对催化剂去除进行 15 分钟。在反应和去除步骤过程中，在位于反应器出口处的借助计算机控制浴而使温度维持在 278K 的对应玻璃接收器中收集液体产物。同时通过水置换而在气体量管中收集气体产物。

在去除之后,使催化剂在 100ml/min 空气流中在 813K 温度下再生 3 小时。使用安装有三个检测器的 Varian 3800-GC 来分析气体,其中热导检测器(TCD)用于分析在 15m 分子筛柱中分离的 H_2 和 N_2 及火焰离子化检测器(FID)用于在 30m Plot/ Al_2O_3 柱中分离的 C_1 - C_6 烃。液体的模拟蒸馏根据 ASTM-2887-D 程序用 Varian 3800-GC 进行。在 423.8K 下形成轻汽油馏分,在 489.3K 下形成重汽油馏分以及在 617.1K 下形成 LCO 馏分。借助 IR 池监测和量化在再生步骤过程中形成的 CO_2 。

下文以产物中碳摩尔数除以进料中碳摩尔数定义碳产率。基于每个碳报导下文的所有转化率。下文以氢摩尔数除以所产生氢的可能摩尔数定义氢选择性。所产生氢的可能摩尔数为所产生碳的摩尔数乘以进料中氢/碳比加上所产生 CO_2 的摩尔数。

将六种不同催化剂用于这些实施例。该研究中使用的六种固体的物理化学特性示于表 1 中。它们包括在硅石-矾土基质中含有 Y-沸石的新鲜市购 FCC 催化剂(FCC1)、具有 V 和 Ni 杂质的市购 FCC 平衡催化剂(ECat)、 Al_2O_3 、Y-沸石(Y)、ZSM-5 型 FCC 添加剂(ZSM5)及低表面积的情性碳化硅(SiC)。ECat 具有 4400ppmV 和 1600ppm Ni 的金属含量。将 FCC1 催化剂在蒸汽-蒸气气氛和 816°C 下实验室去活化 4 小时并且 FCC1 催化剂不含污染金属。Y-沸石为在 816°C 下汽蒸 4 小时的 CBU 500。将 ZSM-5 沸石与约 15 重量%的粘土粘合剂混合。将用蒸馏水以 1:1 重量比(甘油/水的摩尔比约 1:5)稀释的 99.5 重量%甘油(Aldrich Chemicals)用来制备甘油溶液。用 99%山梨糖醇和同样的水以 1:1 重量比水稀释来制备山梨糖醇溶液。

表 1: 所用催化剂的催化性能

催化剂	Si/Al	BET 表面积(m^2/g)	粒度	微孔体积(cm^3/g)
FCC1	13	290	0.1	0.087
ECat	20	156	0.1	0.050
ZSM-5 添加剂	50	70	0.1	0.027
Al_2O_3	0	150	0.2-0.4	0
Y-沸石	12	400	0.2-0.4	0.122
碳化硅(SiC)	-	<1	0.4-0.8	<0.001

实施例 1

如图 5-7d 中所示,测试包括 FCC1、ECat、 Al_2O_3 、Y、ZSM-5 和 SiC 的六种不同催化剂对于 50 重量%含水甘油的催化裂化。对于 FCC1 催

化剂, 产物包括焦炭、气体和液体产物。对于 FCC1 催化剂, 甘油进料中 30-50% 的碳转化成焦炭(图 5b)。对于 FCC1 催化剂, 焦炭产率随着转化率的提高而提高, 同时芳族化合物产率随着转化率提高而降低。这可能是由于芳族化合物形成了焦炭。对于 FCC1, 气相产率按 $\text{CO} > \text{丙烯} > \text{CO}_2 > \text{乙烯} > \text{丁烯} > \text{甲烷} > \text{乙烷} > \text{丙烷} > \text{正丁烷}$ 而降低(图 6a-6i)。与芳族化合物和焦炭一起产生了链烷和烯烃, 这表明氢转移反应对最终产物分布具有重大影响。如图 7b 和 7c 中所示, 对于 FCC1, C_3 和 C_4 烯烃/烷烃比大于 10。

源自石油的原料通常含有在 FCC 反应过程中自沉积于催化剂上的金属杂质(V、Ni 和 Fe)。因此, 为了研究金属(主要是 V 和 Ni)对产物分布的可能影响, 我们测试了含有 4400ppm V 和 1600ppm Ni 的 FCC 平衡催化剂(ECAT)。如由新鲜 FCC1 催化剂的较高沸石含量和表面积所预料的, 这种催化剂显示出比新鲜 FCC1 催化剂低的活性。然而, FCC1 和 ECAT 催化剂的产物选择性很类似, 表明 V 和 Ni 具有很小或没有催化效果。通过使用“惰性”SiC 材料来研究甘油的热裂化。“惰性”SiC 材料的低活性表明甘油具有高的热稳定性并且热反应相比于催化转化可忽略不计。

FCC 催化剂在催化剂基质中含有 Al_2O_3 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 Y-沸石。 Al_2O_3 催化剂具有与 FCC1 和 ECat 催化剂类似的气体 and 焦炭产率。 Al_2O_3 的气相产率也与 FCC1 和 ECat 的那些类似, 不同之处在于 Al_2O_3 具有比 FCC1 和 ECat 高的 H_2 和乙烷产率及低的丙烯、正丁烷、丁烷和芳族化合物产率。

Y-沸石具有与 FCC1 催化剂类似的催化活性。用 Y-沸石和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂获得高转化率的事实表明脱水反应可容易地发生在布朗斯台德和路易斯酸位。在将纯沸石组分与 FCC1 催化剂比较时, 可看出 Y-沸石比 FCC1 的焦炭产率稍高。Y-沸石比 FCC1 的芳族化合物产率低。Y-沸石与 FCC1 之间的其他区别为 Y-沸石得到比 FCC1 催化剂低的 CO_2 产率和高的 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 链烷和 H_2 产率。Y-沸石与 FCC1 催化剂的烯烃产率类似, 因此 Y-沸石比 FCC1 催化剂的烯烃/烷烃比低。

ZSM-5 为众所周知的 FCC 催化剂的催化剂添加剂, 因此我们也测试了 ZSM-5 型催化剂在甘油催化裂化中的活性。ZSM-5 与测试的其他催化剂的主要不同之处在于 ZSM-5 具有较低的焦炭产率(小于 20%)并得到较高

的气体 and 芳族化合物产率。这可能是由于 ZSM-5 沸石的孔尺寸较小使得难以在小 ZSM-5 孔内形成较大的芳族化合物焦炭前体。催化剂活性(根据气体、焦炭和芳族化合物的总转化率)按 $Y \sim FCC1 > Al_2O_3 > ZSM5 > ECat > SiC$ 而降低。气体产率以 $ZSM-5 > ECat > FCC1 > Al_2O_3 \sim Y$ 的顺序降低。对于 ZSM5 型催化剂, 芳族化合物产率随着转化率线性提高, 但对于 FCC1、Y、ECat 和 Al_2O_3 催化剂是先提高, 然后随着转化率进一步提高而降低。已用烃裂化广泛表明小 ZSM-5 沸石孔道使芳族化合物难以缩合。由于 Y-沸石催化剂较大的笼直径以及使高级芳族化合物缩合的大的介孔体积导致了焦炭的形成而在 Y、ECat 和 FCC1 催化剂上观测到焦炭的较高产率。对于 ZSM5, 气相-碳产率以 $CO > 乙烯 > 丙烯 > CO_2 > 丁烯 > 甲烷 > 乙烷 > 丙烷 > 正丁烷$ 的顺序降低。ZSM5 型催化剂得到比其他催化剂高得多的乙烯产率和低得多的甲烷产率, 这表明乙烯可在 ZSM5 上通过含氧中间体脱羧而不是经由较长链的烃的裂化形成。

如图 7a-7d 中所示, 在大多数情况下这些催化剂的烯烃/烷烃比大于 10。对于 ZSM5 型催化剂, C_2 化合物的烯烃/烷烃比极高(例如大于 60)。对于 ECat 和 FCC1 催化剂, C_3 和 C_4 烯烃/烷烃比随着转化率提高而降低, 这与焦炭的提高类似。异构- C_4 化合物的烯烃/烷烃比以 $Al_2O_3 > FCC1 > ECat > ZSM5 > Y$ 的顺序降低。

实施例 2

图 8-10c 显示出在 ZSM5 下温度对甘油催化裂化的影响。如图 8 中所示, 甘油裂化活性随着温度而提高。随着温度提高, 焦炭产率显著降低(图 8a), 而 CO 、 H_2 和乙烯产率提高(图 8d、8f 和 8i)。在 FCC1 下的甘油催化裂化中观察到类似的温度影响。在 $500^\circ C$ 下焦炭产率随着转化率线性提高, 而在 $600^\circ C$ 和 $700^\circ C$ 下焦炭产率没有随着转化率提高。在 $500^\circ C$ 下芳族化合物也随着转化率线性提高, 而在 $600^\circ C$ 和 $700^\circ C$ 下它们随着转化率线性降低, 可能是因为在反应温度升高时烯烃寡聚和氢转移(都是放热反应)的贡献较低。气体产率随着转化率和温度而提高。

实施例 3

为了测试其他源自生物质的含氧烃化合物的催化裂化, 我们将山梨糖

醇用作进料, 将 ZSM5 和 SiC 用作催化剂。山梨糖醇具有比甘油低的 $H/C_{\text{有效}}$ 比。图 11-12c 显示出 MAT 反应器中 50 重量%山梨糖醇和 50 重量%甘油进料水溶液的结果。甘油的热稳定性比山梨糖醇的大。然而, 令人惊讶的是山梨糖醇和甘油即使具有不同的 $H/C_{\text{有效}}$ 比, 它们也具有类似的焦炭、气体和芳族化合物产率。

甘油和山梨糖醇的气相产率示于图 12 中。两种进料之间的主要区别为在 ZSM-5 型催化剂下山梨糖醇具有比甘油进料高的 CO 产率。在 SiC 作为“催化剂”下的山梨糖醇热反应中的 CO 和 CO_2 产率(在 4-18 转化率下 CO 产率为 1-2%)也比甘油(在 2-8 转化率下 CO 产率为 0.3-0.5%)的高。将山梨糖醇转化成烷烃或烯烃需要比甘油情况下多的氢气, 因此在类似的烯烃和烷烃产率下山梨糖醇的制氢反应(例如 CO 产量)应比甘油的大。山梨糖醇也具有比甘油低的乙烯产率而其他烃产率很类似。

实施例 4

为了模拟将源自生物质的含氧烃化合物与 VGO 一起供入, 如图 13a-15i 中所示, 在 500°C 下在 FCC1 催化剂下我们将纯 VGO 及 VGO 与甘油的混合物处理作为 MAT 反应器中的原料。在所有混合物中, 使用 50 重量%的甘油水溶液。混合进料由 9:1 和 2:1 的 VGO/甘油-溶液混合物(体积比)组成, 这分别对应于 31:1 和 7:1 的 VGO/甘油的摩尔碳比。对于 VGO 和 VGO 混合物, 这些图中的转化率包括气体、焦炭和汽油馏分。对于纯甘油进料, 转化率包括气体、焦炭和芳族化合物。图 17 中的催化剂/进料比以进料重量包括甘油溶液和 VGO 的重量。

如图 17 中所示, 甘油溶液给出比 VGO 高的气体、芳族化合物和焦炭产率。转化率随着 VGO-甘油混合物中甘油量的提高而略有提高。在 9:1 VGO-甘油混合物下几乎看不到选择性影响。显然生物质的量太少以致于没有就不同产率而产生显著变化。然而, 2:1 VGO-甘油混合物使 VGO 原料大大稀释(VGO 进料分子与甘油/水混合物之间为至少 3/1 摩尔比)并且观测到对气体和焦炭产率的显著影响。在图 18-19 中包括的虚线为如果在 VGO 中加入的甘油为纯添加剂而获得的理论产率(我们称其为加和效应)。这种效应将在甘油溶液和 VGO 实验下所获得的产率对比两种进料的质量

比相加并归一化到 100%而计算。

VGO 与甘油之间的主要区别之一在于甘油产生的焦炭、乙烯和丙烯比 VGO 多。将甘油加入 VGO 中显著提高了焦炭量而观察到其成比例类似于加和效应。将甘油加入 VGO 中没有改变汽油产率，但确实因在甘油进料下的稀释效应而降低了轻循环油(LCO)产率，因为甘油裂化没有产生 LCO 片段而产生了一些汽油范围的片段，包括一些含氧烃化合物。

如图 14 中所示，该实施例令人惊讶的结果为 VGO/甘油混合物的乙烯和丙烯产率比由加和效应所预期的高。与 VGO 相比，甘油裂化产生了显著量的 CO 和 CO₂，类似的氢气产率，较多的甲烷和乙烯而较少的乙烷，较多的丙烯而较少的丙烷以及少得多的丁烷和丁烷。

实施例 5

为了模拟将源自生物质的含氧烃化合物在 VGO 注入之后供入，我们将 50 重量%甘油溶液在 MAT 反应器中在表 2 中所示的在测试之前其上已沉积有焦炭的 FCC1 上裂化。将焦炭在使用重瓦斯油的 MAT 反应器中沉积到催化剂上而无需在通过甘油溶液之前进行常用再生步骤。催化剂在测试之前的焦炭含量为 2.0 重量%。如表 2 中所示，预先结焦的催化剂具有比新鲜催化剂低的焦炭产率。然而，预先结焦的催化剂显示出比新鲜催化剂低的活性。在结焦催化剂下以 4 的催化剂/进料比获得的气体产率与以 1.5 催化剂/进料比获得的新鲜催化剂的气体产率类似。不同气体馏分的产率与烃的类似，同时在结焦催化剂上产生更多的 CO 和更少的 CO₂。新鲜和结焦催化剂的芳族化合物选择性也非常类似。

表 2: 在 500°C 下的 MAT 反应器中 50 重量%甘油水溶液在 FCC1 下 30 秒的转化。

催化剂	结焦	结焦	新鲜	新鲜	新鲜	新鲜
催化剂/进料	4.0	8.0	1.5	2.0	3.0	4.0
气体转化率%	19.9	25.4	21.5	24.1	34.4	36.2
焦炭转化率%	19.0	10.6	36.6	39.7	50.2	52.0
芳族化合物转化率%	9.1	3.7	9.8	7.3	4.9	5.1
破产率(%)						
CO	7.54	8.54	8.09	8.25	10.15	10.16
CO ₂	2.40	1.16	3.11	3.77	5.54	5.96
甲烷	1.30	1.91	1.31	1.38	2.22	2.36

乙烷	0.49	0.64	0.48	0.50	0.74	0.75
乙烯	1.87	3.25	2.10	2.44	3.96	4.45
丙烷	0.11	0.17	0.12	0.14	0.24	0.28
丙烯	4.19	6.58	4.44	5.36	8.10	8.60
正丁烷	0.02	0.03	0.01	0.02	0.05	0.06
异丁烷	0.04	0.04	0.03	0.04	0.12	0.18
丁烯	1.91	3.00	1.8	2.2	3.3	3.4
H ₂ 产率	1.2	2.9	1.4	1.9	3.0	3.0

实施例 6

模拟在非常高的温度(740°C)和非常低的空速(与 FCC 中的一般条件相比)下进行以模拟少量甘油/水混合物的注入。非常苛刻的条件旨在使甘油的烯烃产率最大以及降低通过甘油加工产生的汽油范围的含氧化物量使它尽可能不与 VGO 加工相互影响。结果归纳于表 3 中。

表 3:

操作条件	
温度(°C)	720
WHSV(h ⁻¹)	15
产率, 重量%	
一氧化碳	50.6
二氧化碳	8.8
甲烷	10.9
乙烷	1.4
乙烯	13.1
丙烷	0.1
丙烯	4.9
丁烯	0.4
含氧化物	0.7
C ₅ +烃	1.1
焦炭	7.9

参考文献

Adjaye, J. D., S. P. R. Katikaneni 等(1996). "Catalytic conversion of a biofuel to hydrocarbons: effect of mixtures of HZSM-5 and silica-alumina catalysts on product distribution(生物燃料向烃的催化转化: HZSM-5 与硅石-矾土催化剂的混合物对产物分布的影响)." Fuel Processing Technology 48: 115-143.

Gayubo, A. G., A. T. Aguayo 等 (2004). "Transformation of

Oxygenate Components of Biomass Pyrolysis on a HZSM-5 Zeolite I. Alcohols and Phenols(生物质热解的含氧化物组分在 HZSM-5 型沸石上的转化 I. 醇和酚).” *Ind. Eng. Chem. Res.* 43: 2610-2618.

Gayubo, A. G., A. T. Aguayo 等(2004). “Transformation of Oxygenate Components of Biomass Pyrolysis Oil on a HZSM-5 Zeolite. II. Aldehydes, Ketones, and Acids(生物质热解油的含氧化物组分在 HZSM-5 型沸石上的转化 II. 醛、酮和酸).” *Ind. Eng. Chem. Res.* 43: 2619-2626.

Gayubo, A. G., A. T. Aguayo 等(2005). “Undesired components in the transformation of biomass pyrolysis oil into hydrocarbons on an HZSM-5 zeolite catalyst(在 HZSM-5 型沸石催化剂上生物质热解油向烃转化中的不希望组分).” *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 80: 1244-1251.

Katikaneni, S. P. R., J. D. Adjaye 等 (1995). “Performance of Aluminophosphate Molecular Sieve Catalysts for the Production of Hydrocarbons from Wood-Derived and Vegetable Oils(磷酸铝分子筛催化剂在由源自木材和植物油生产烃中的性能).” *Energy and Fuels* 9: 1065-1078.

Sharma, R. K. and N. N. Bakhshi (1993). “Catalytic Upgrading of Pyrolysis Oil(热解油的催化重整).” *Energy and Fuels* 7: 306-314.

Srinivas, S. T., A. K. Dalai 等(2000). “Thermal and Catalytic Upgrading of a Biomass-Derived Oil in a Dual Reaction System(双反应体系中源自生物质的油的热重整和催化重整).” *Canadian Journal of Chemical Engineering* 78: 343-354.

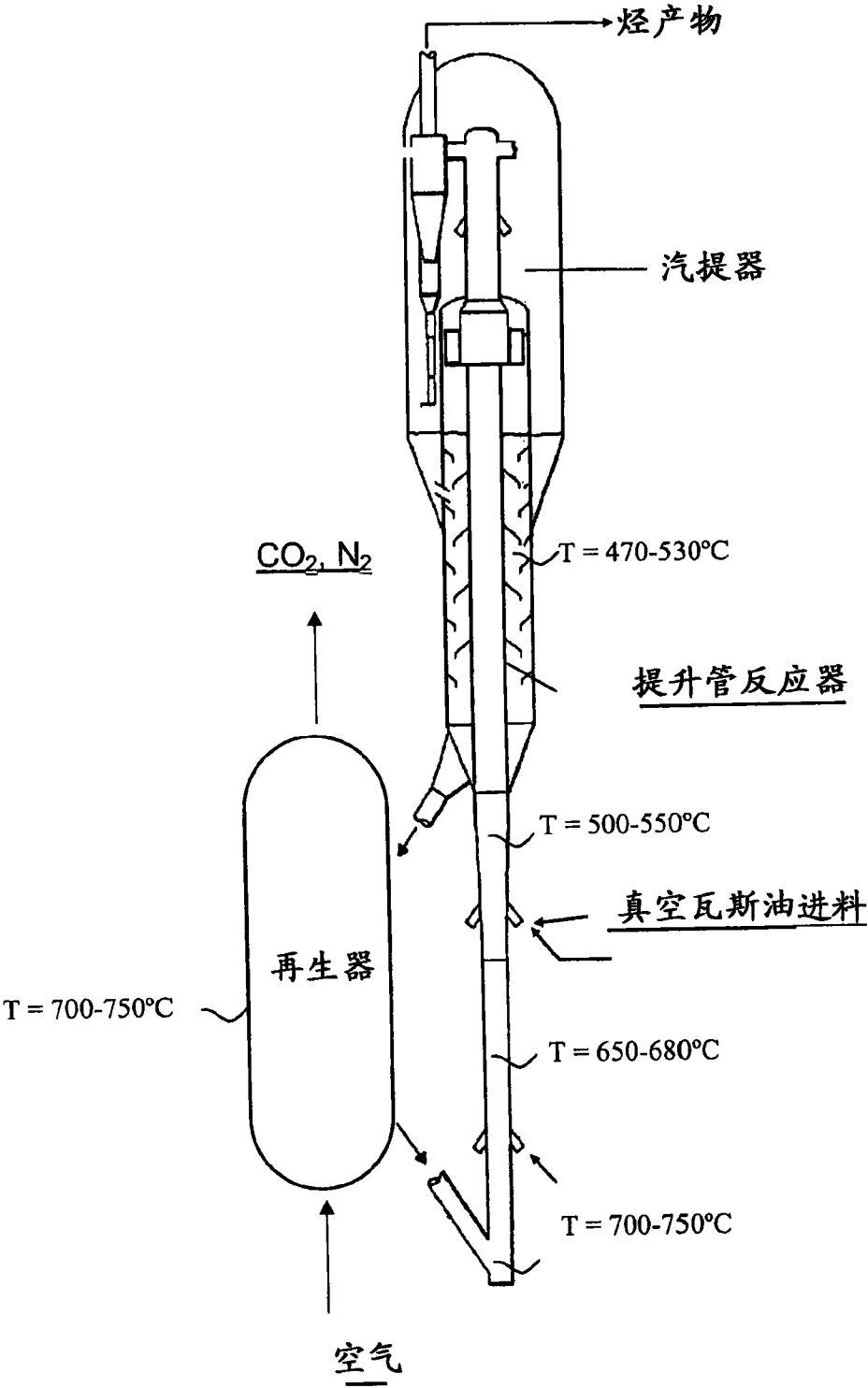
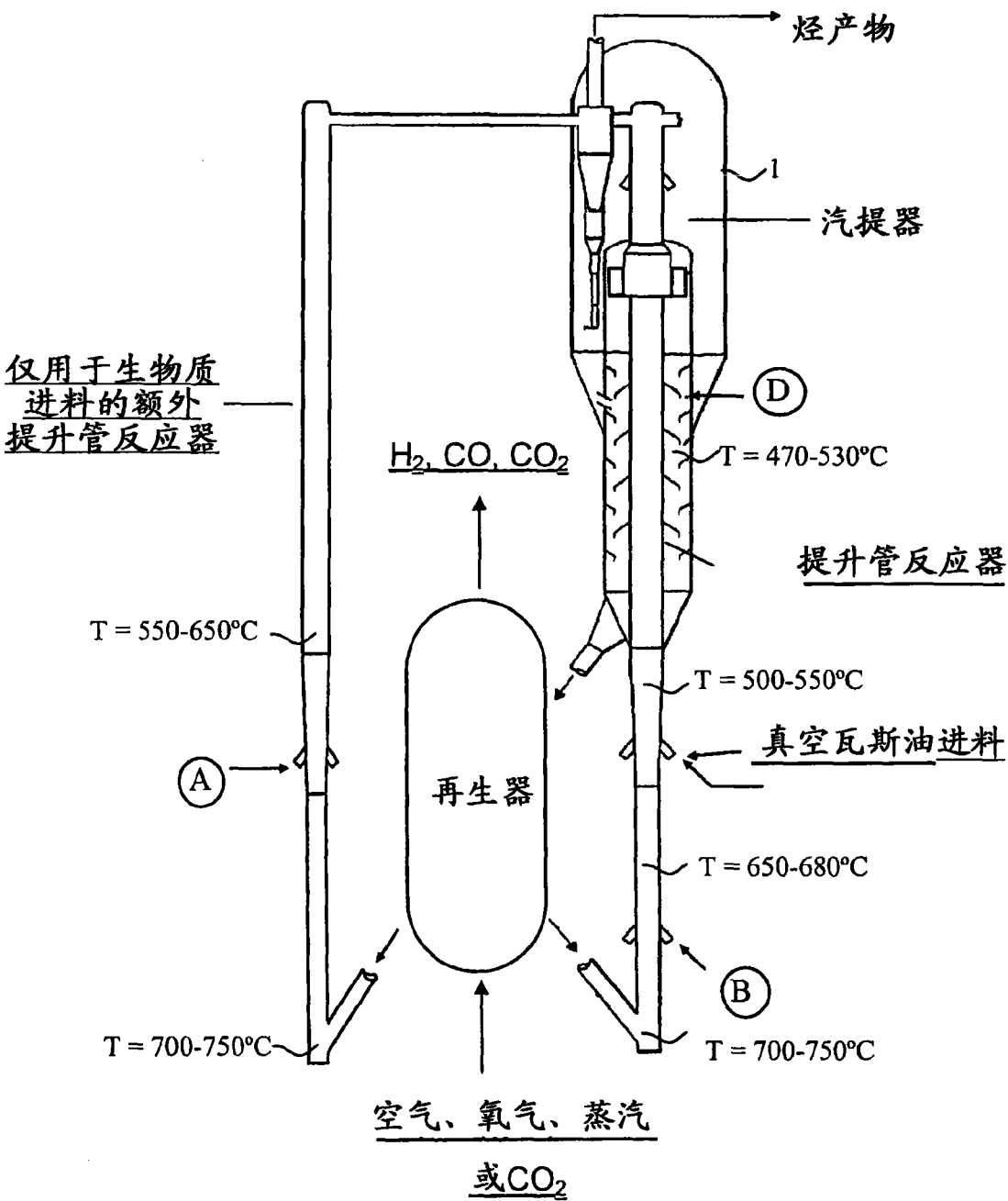
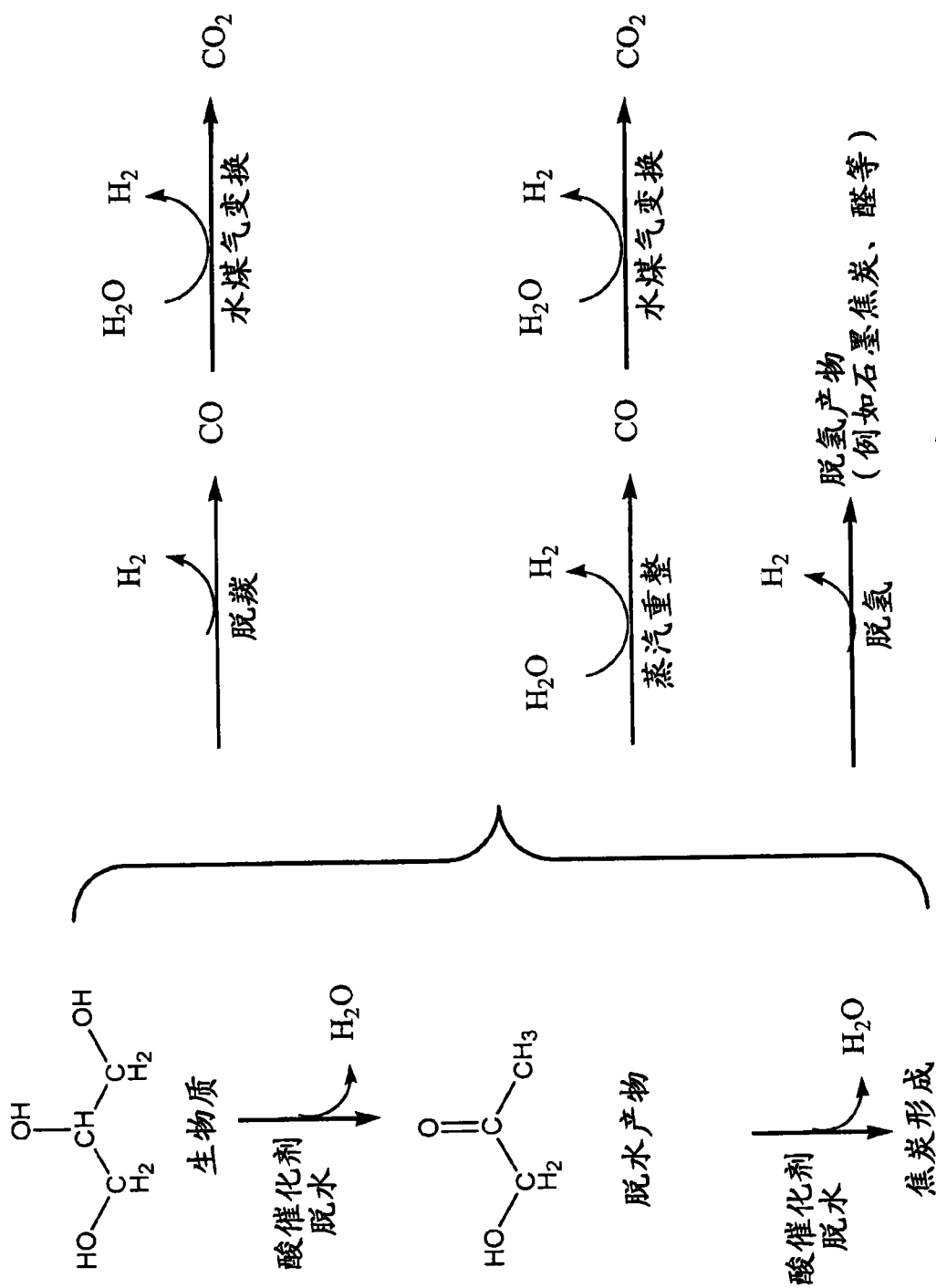


图 1



生物质注入选项
A- 在分开反应器中
B- 在 VGO 注入前面
C- 与 VGO 进料混合
D- 在 VGO 注入后面

图 2



注释：对于脱氢和脱羧反应，氢气可通过向贫氢分子的氢转移产生。

3
图

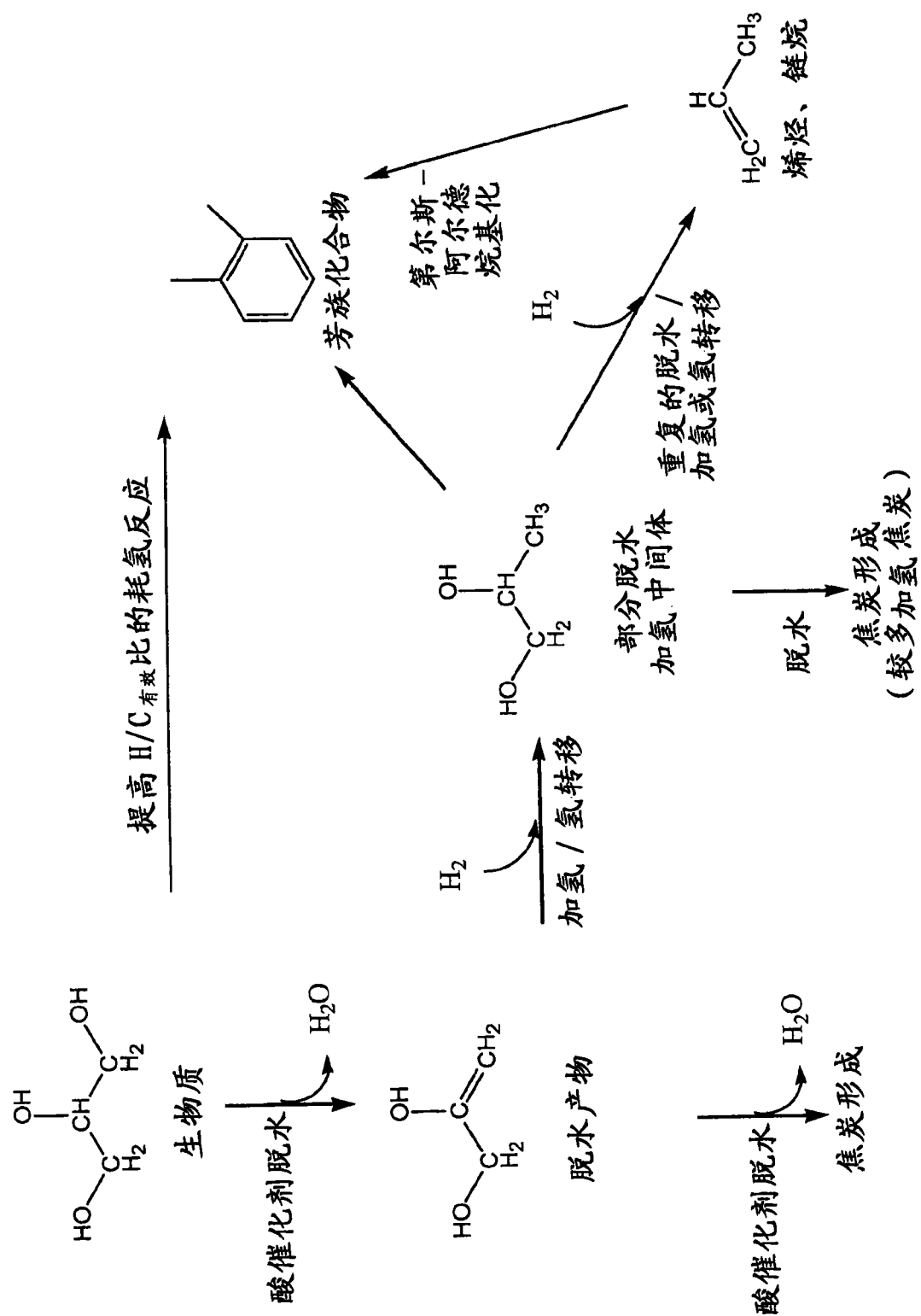


图 4

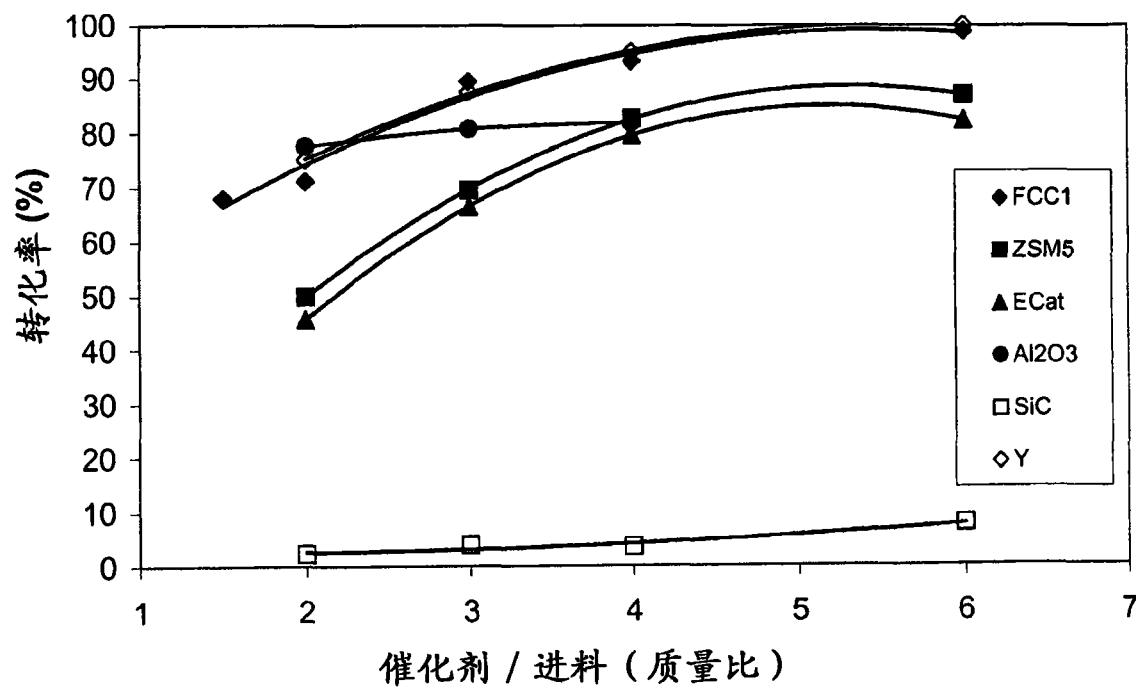


图 5

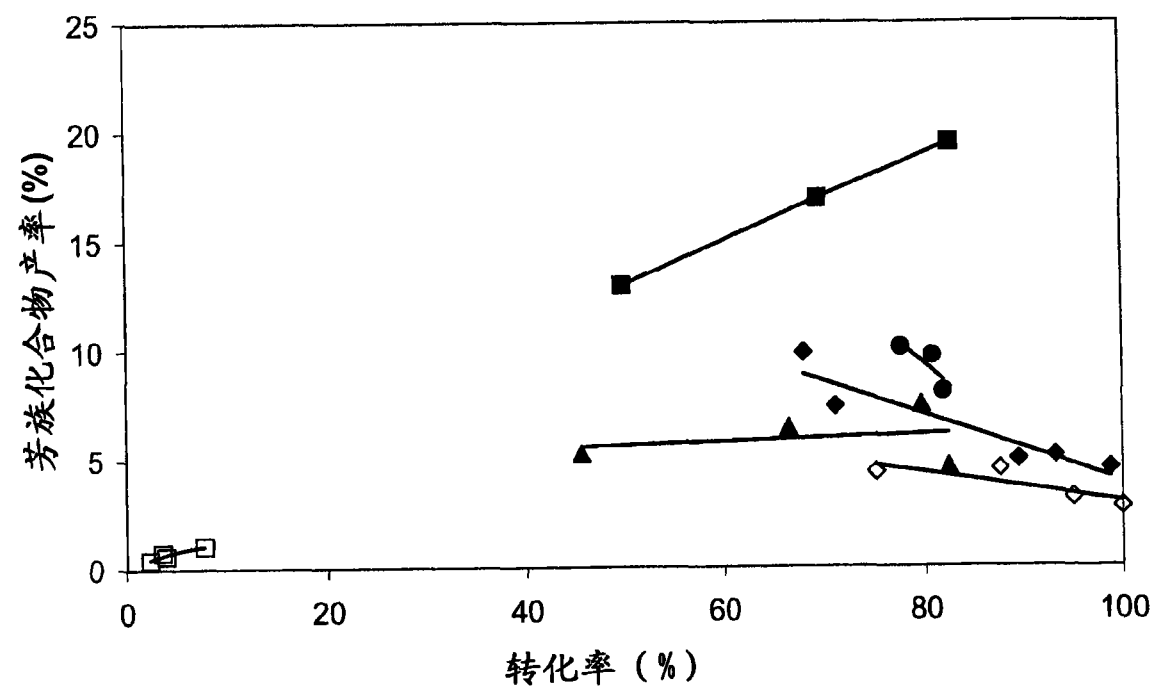


图 5a

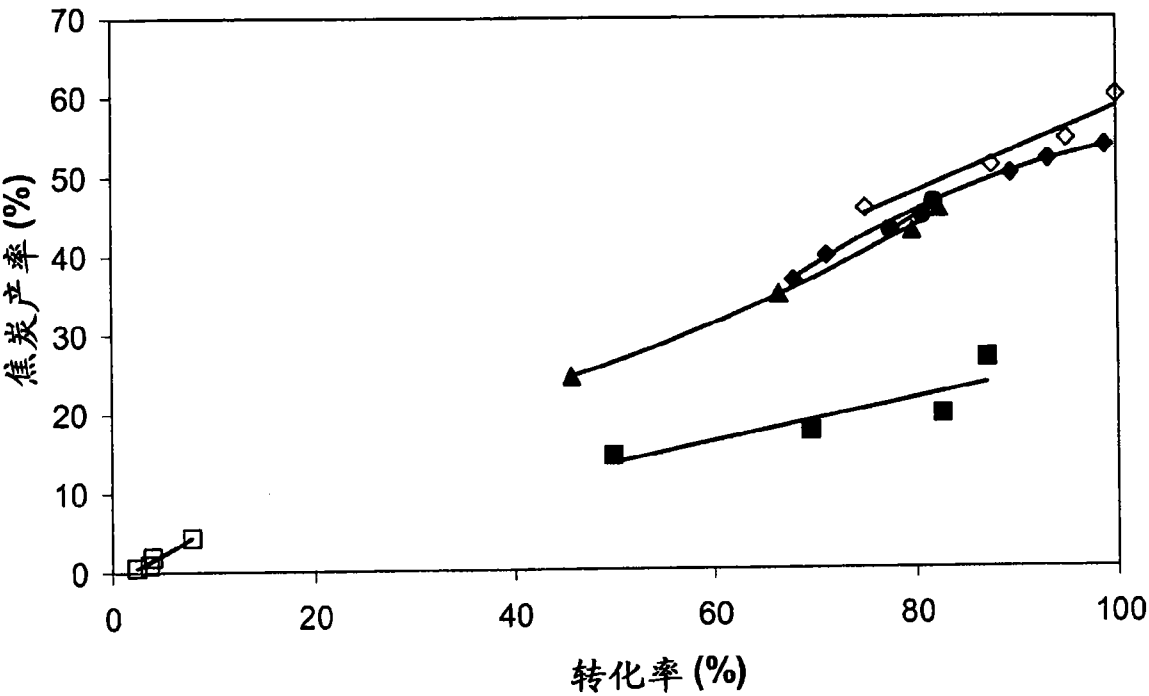


图 5b

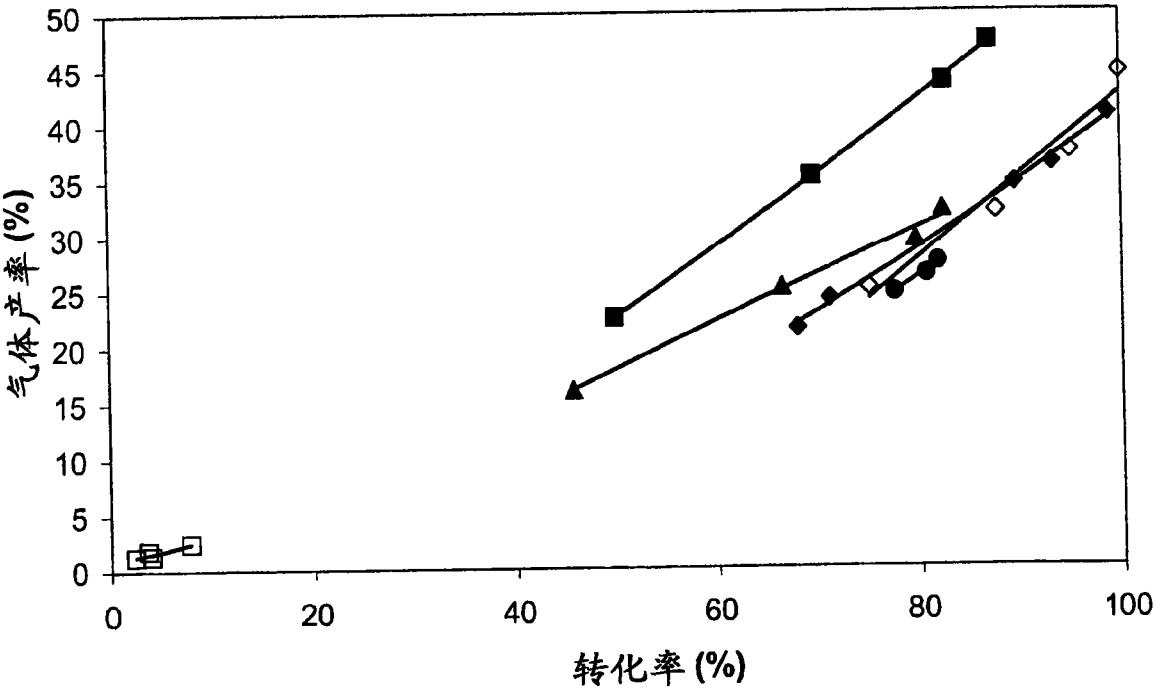


图 5c

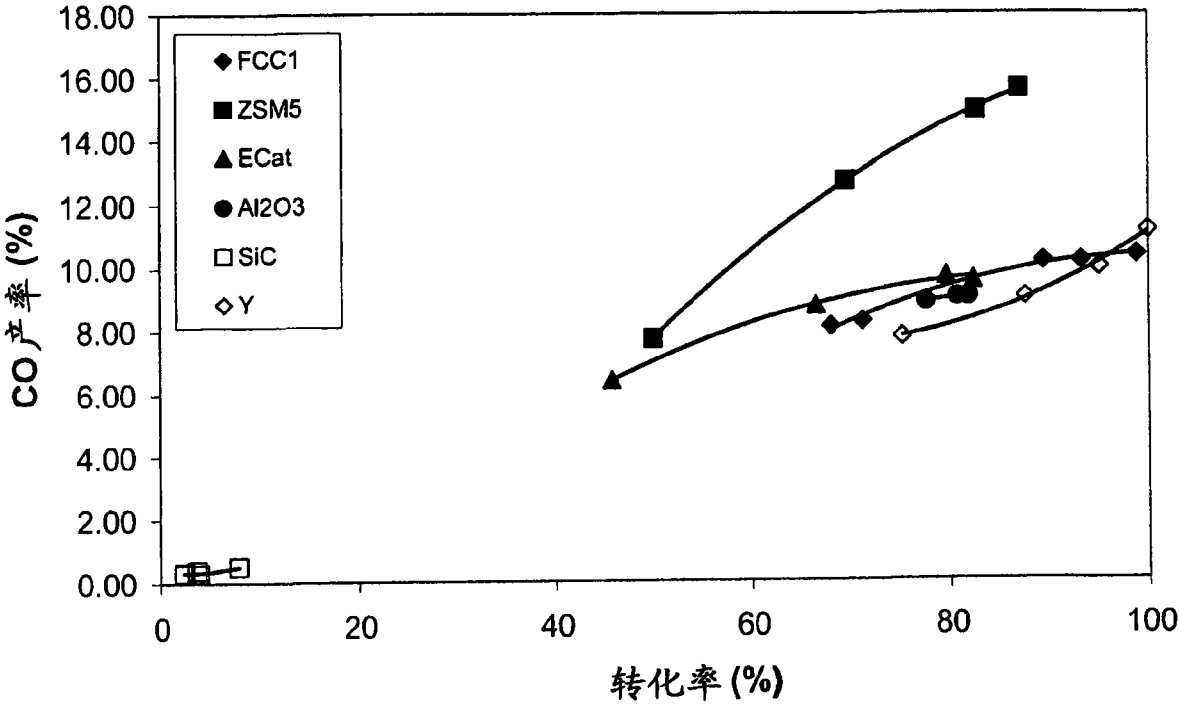


图 6a

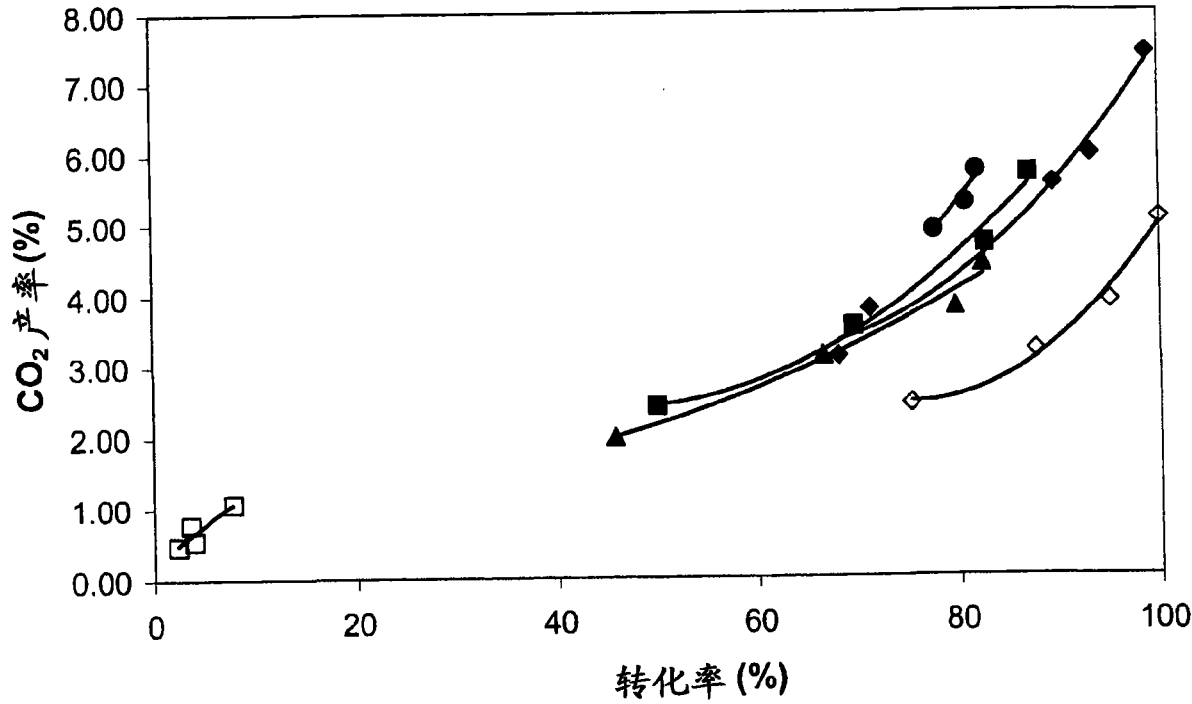


图 6b

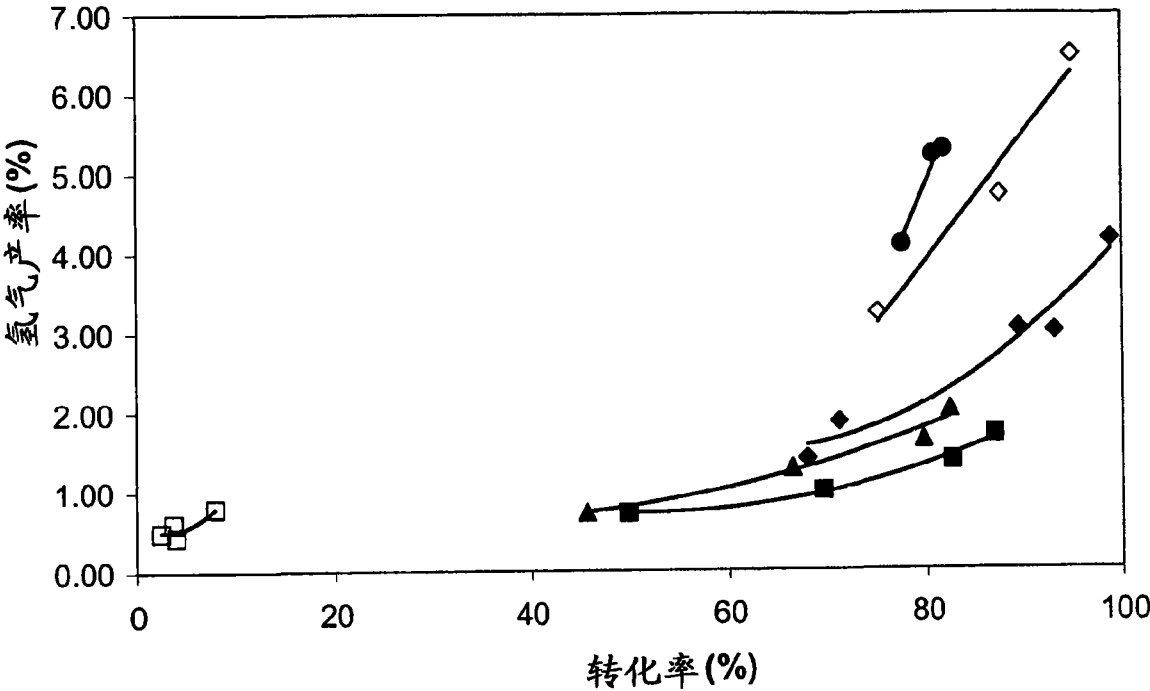


图 6c

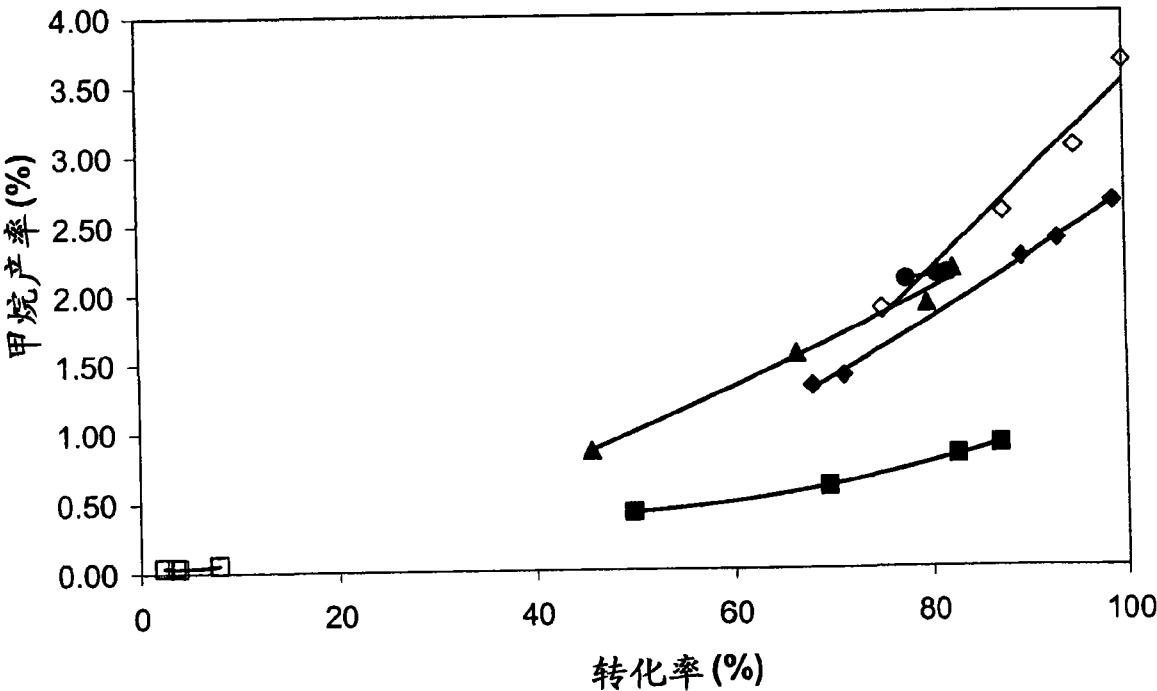


图 6d

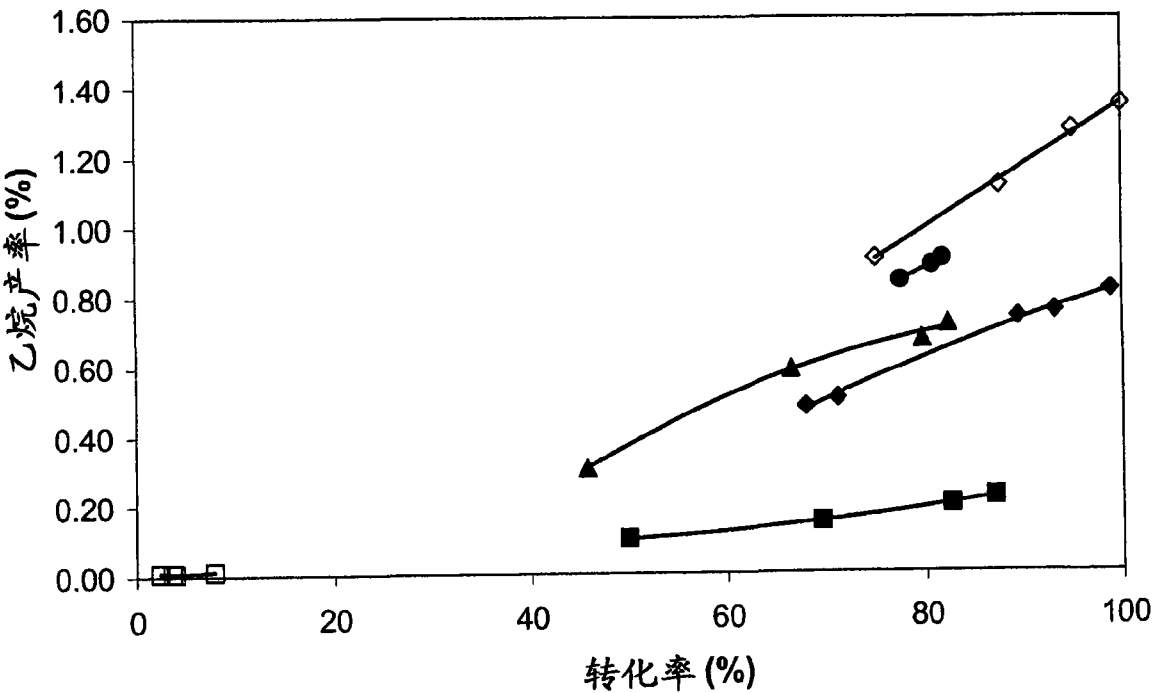


图 6e

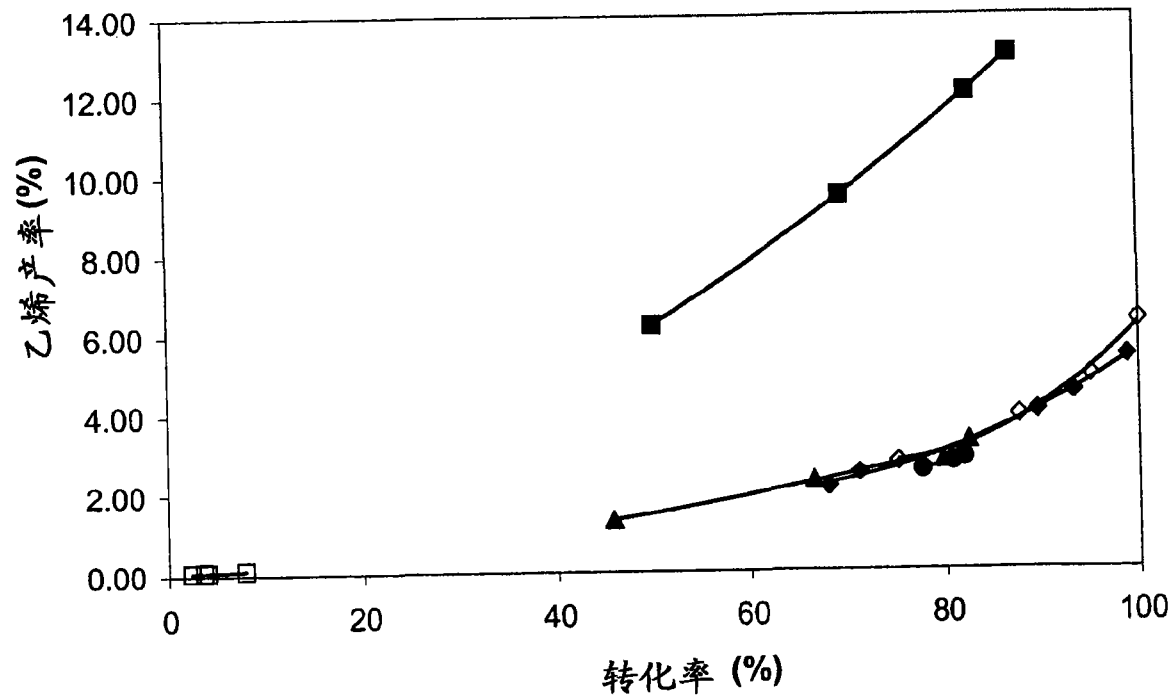


图 6f

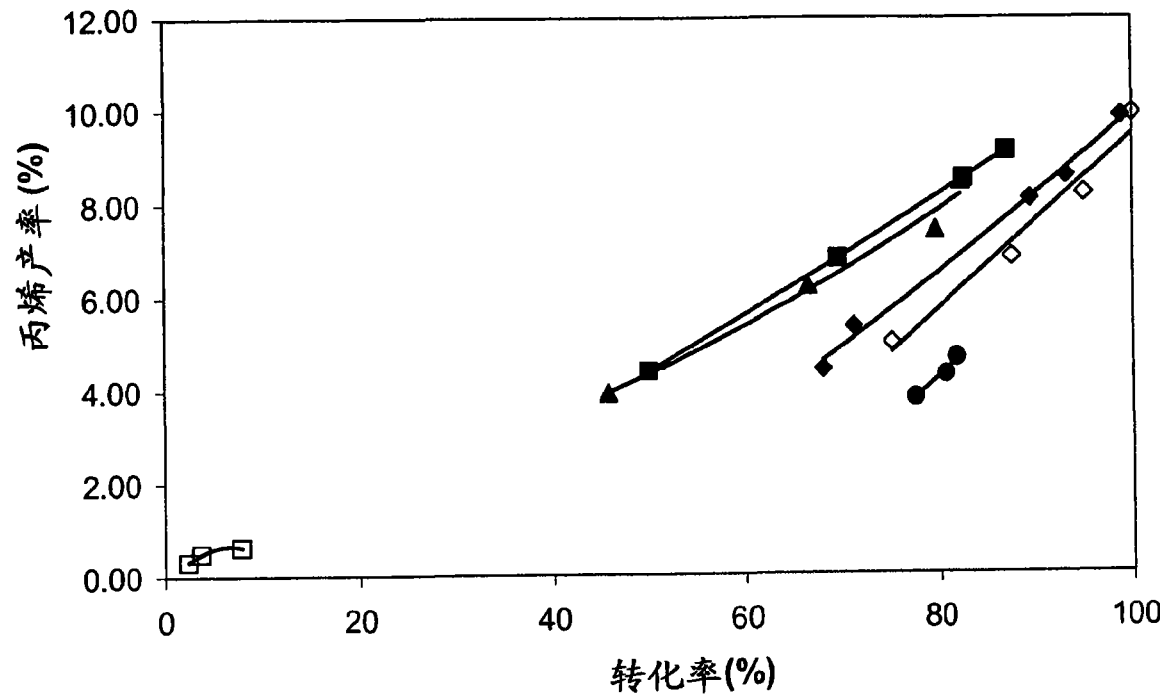


图 6g

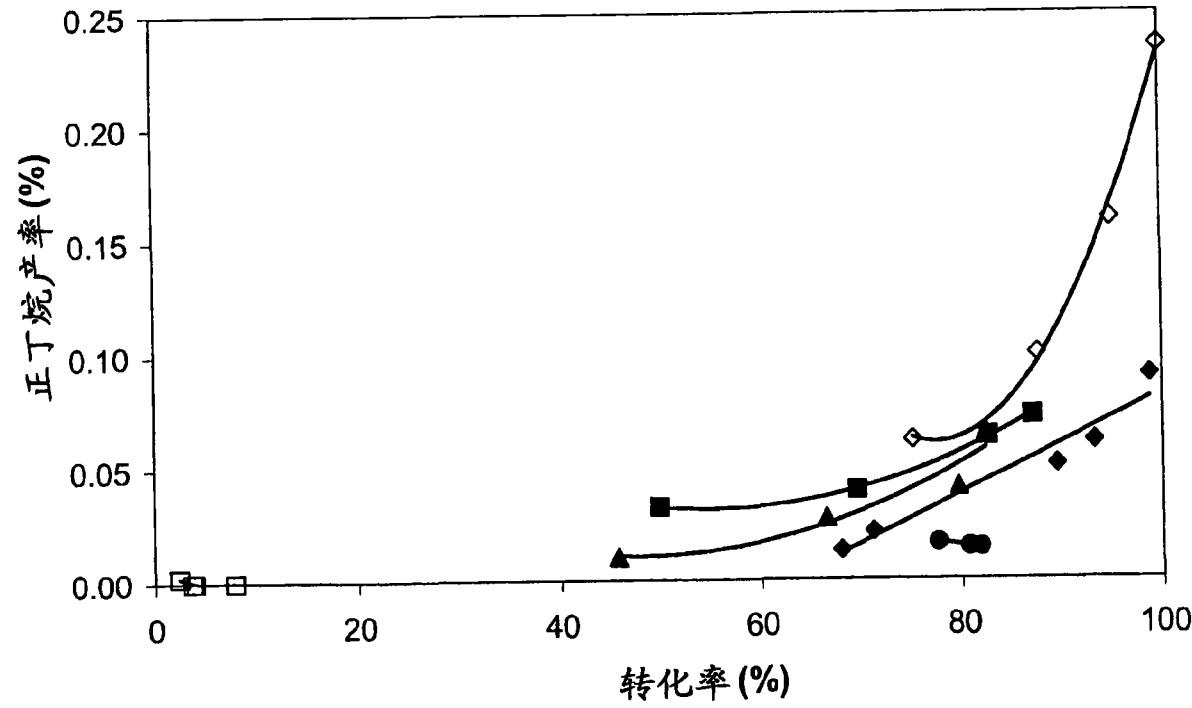


图 6h

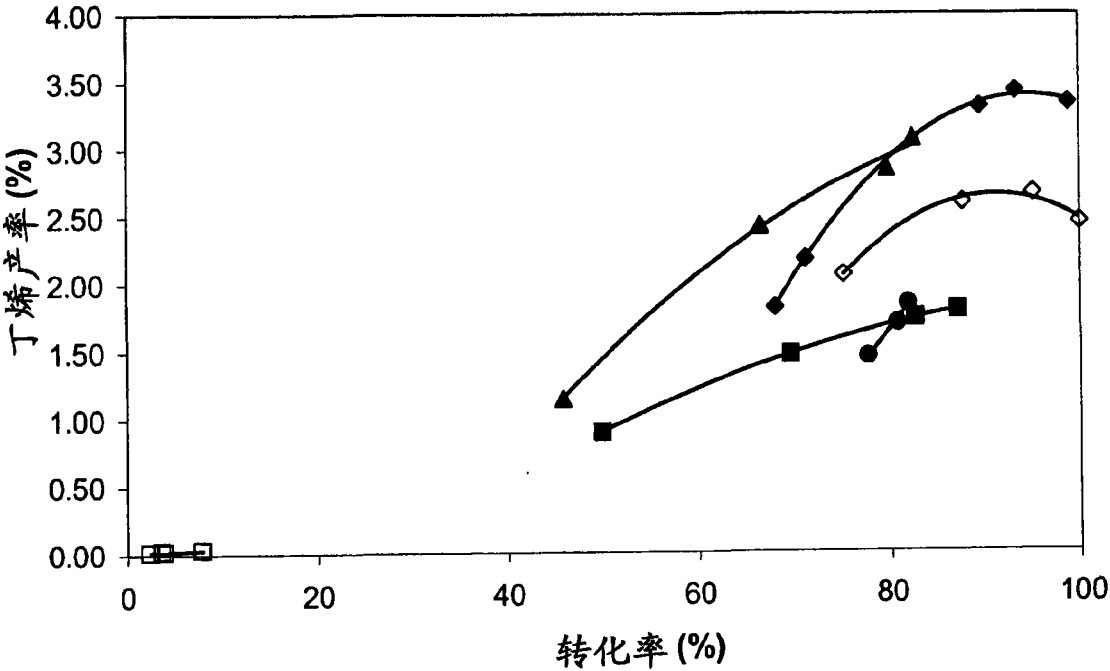


图 6i

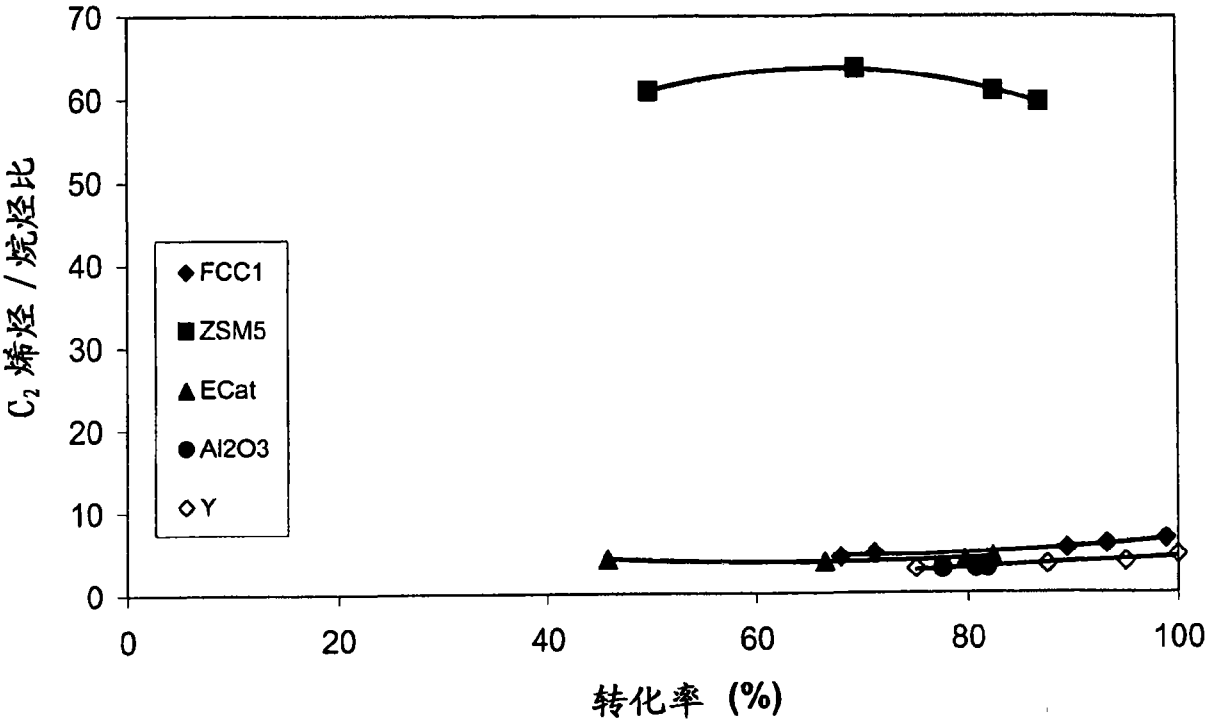


图 7a

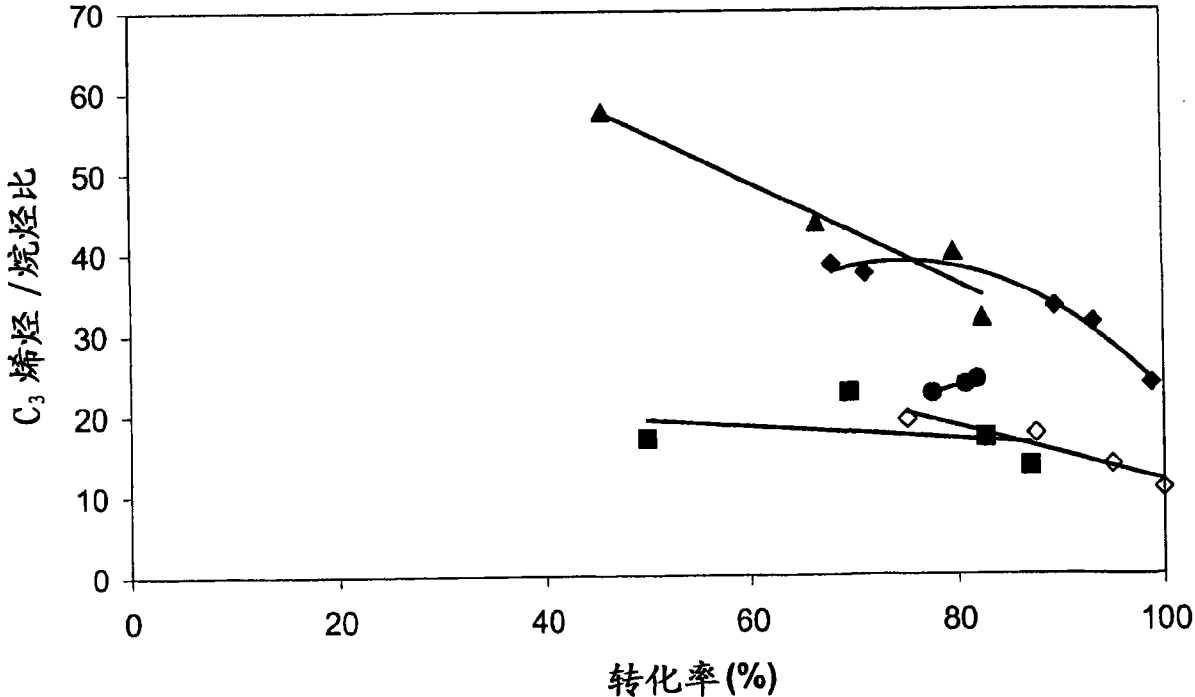


图 7b

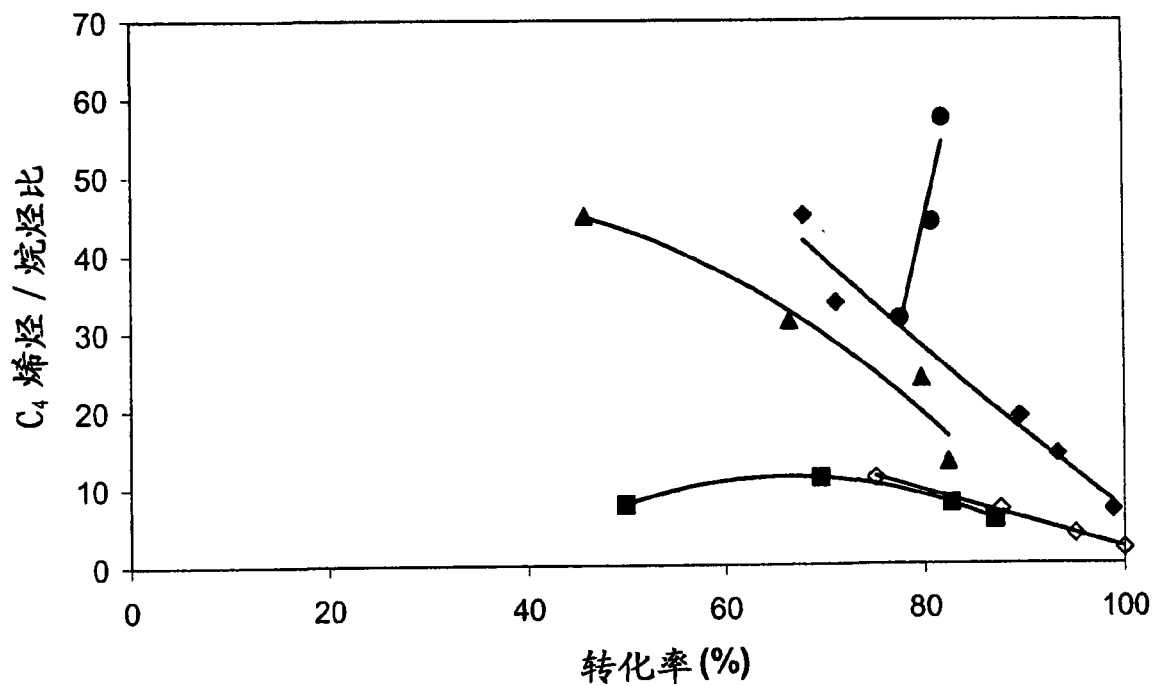


图 7c

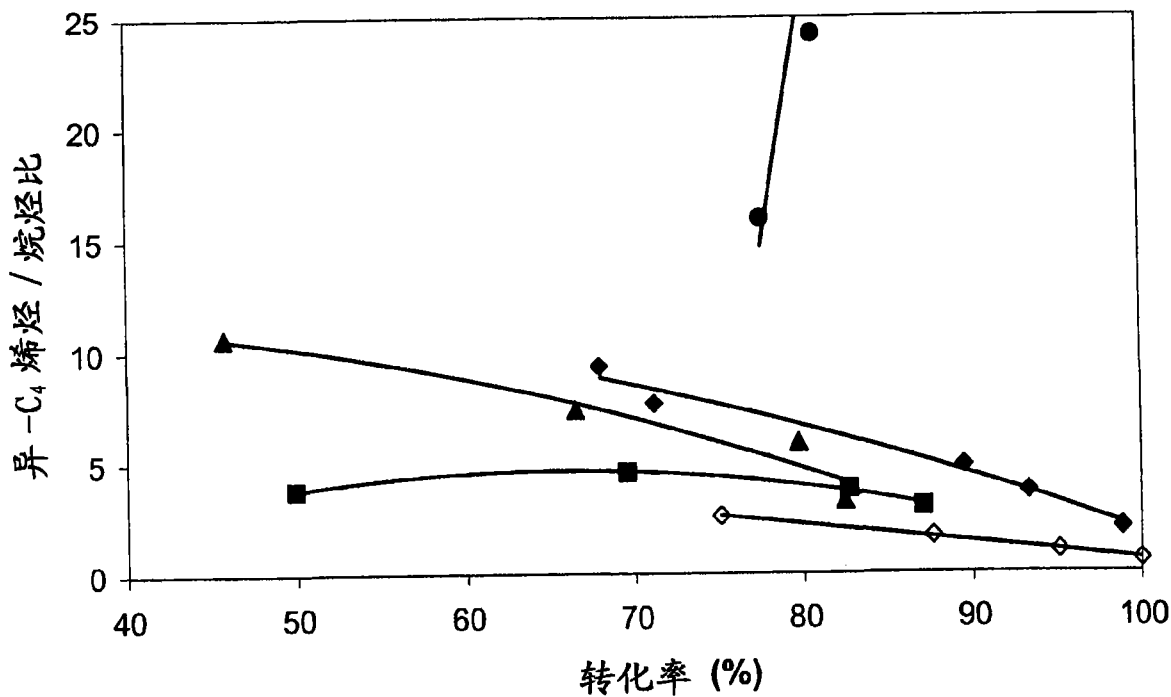


图 7d

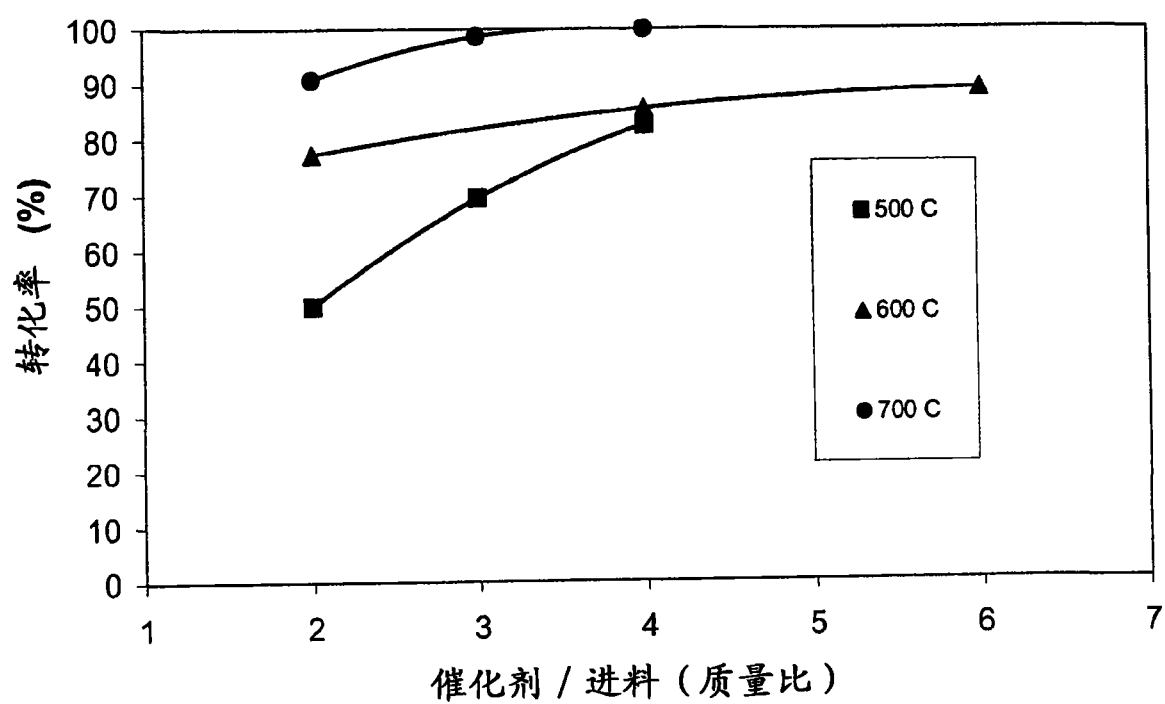


图 8

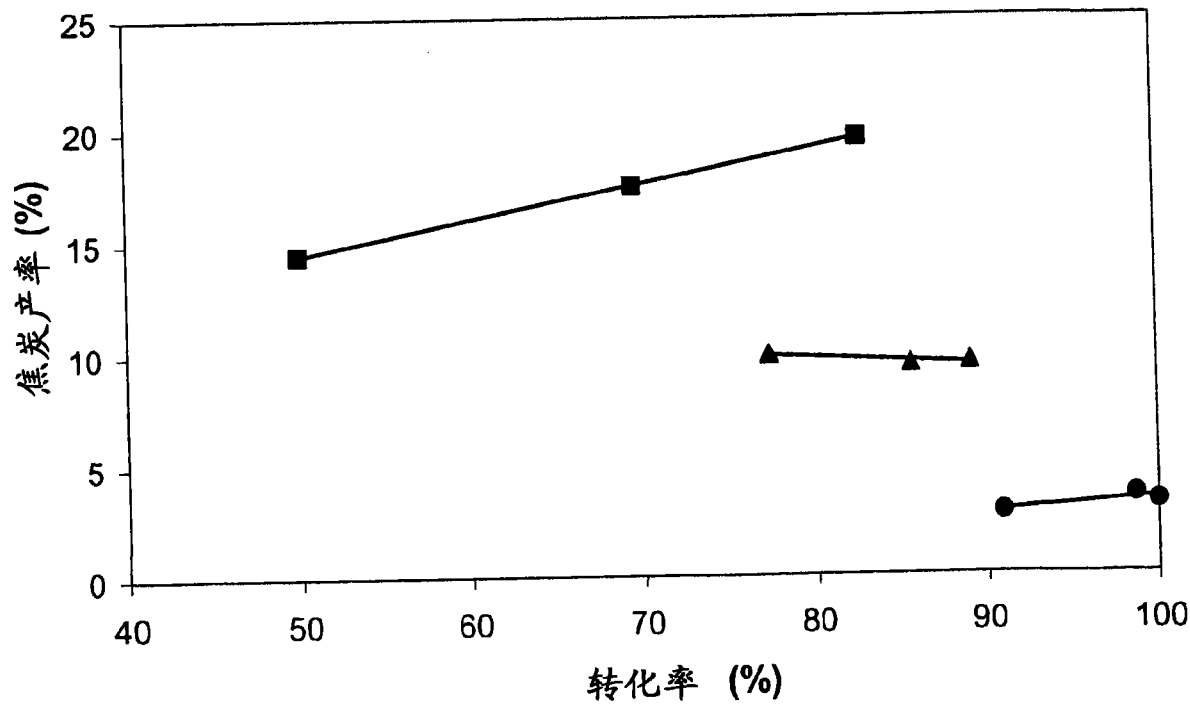


图 8a

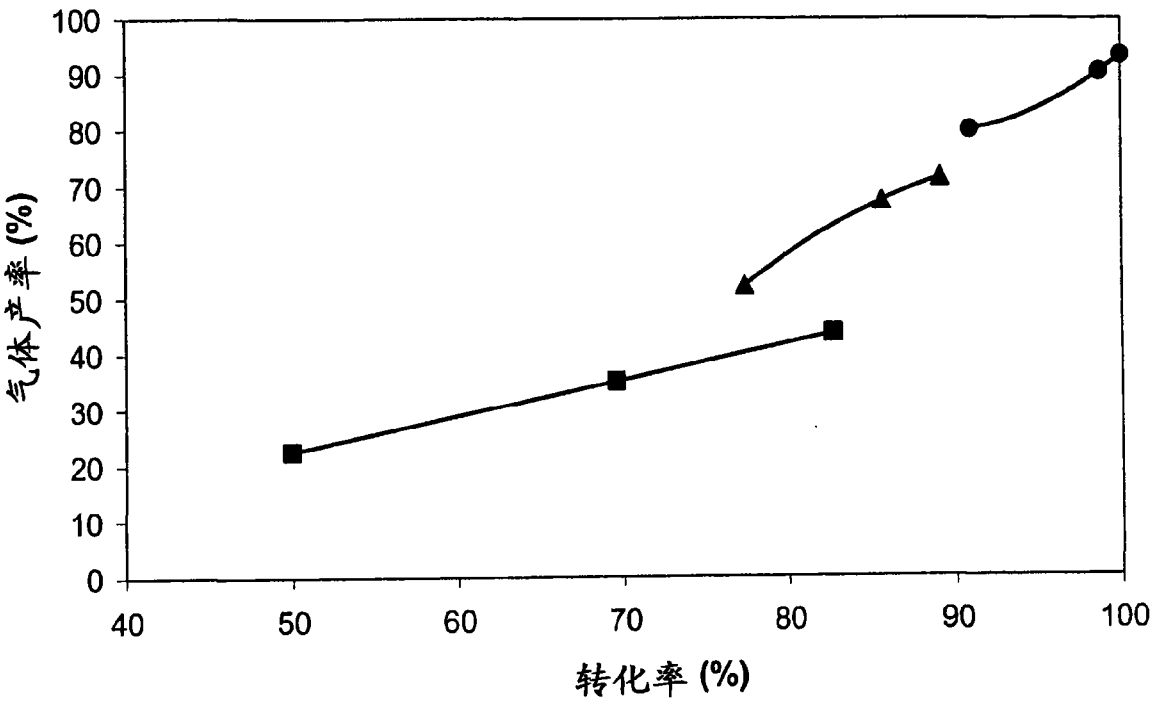


图 8b

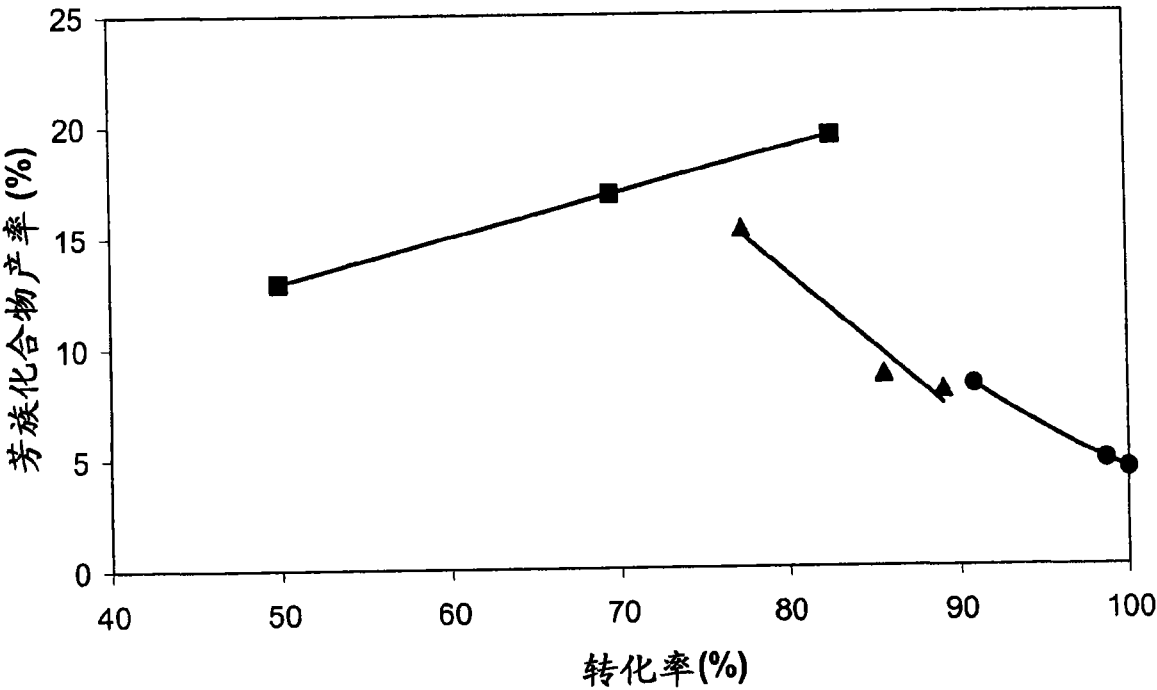


图 8c

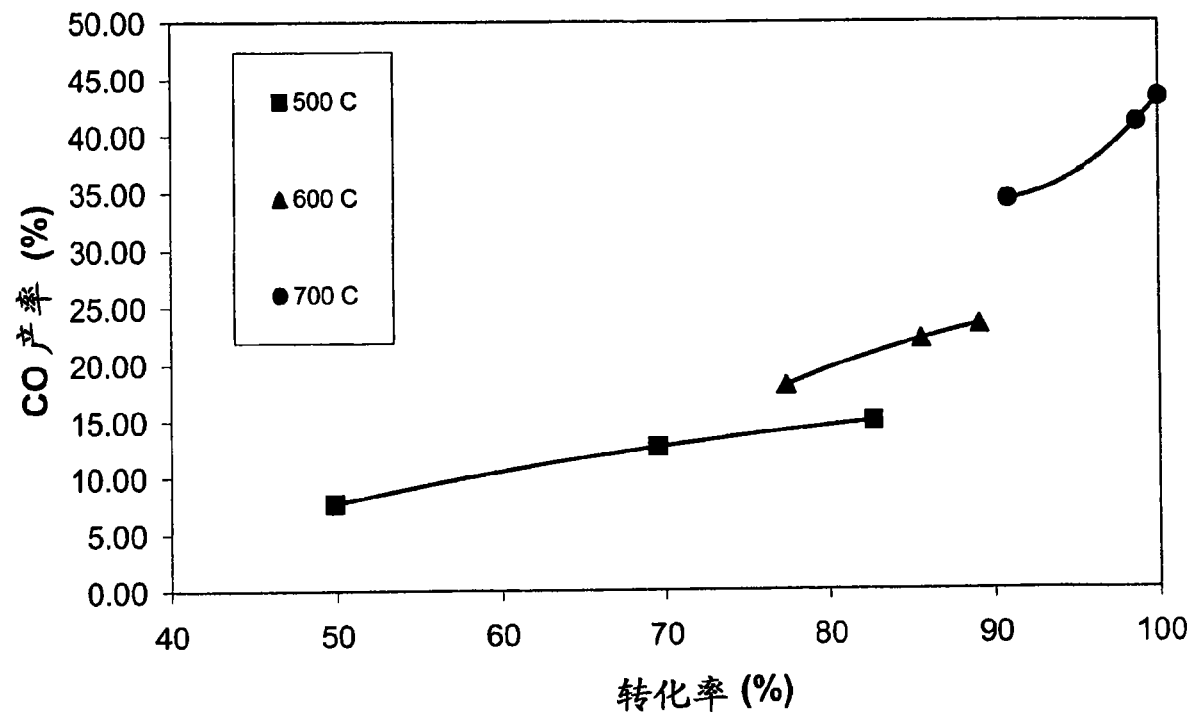


图 8d

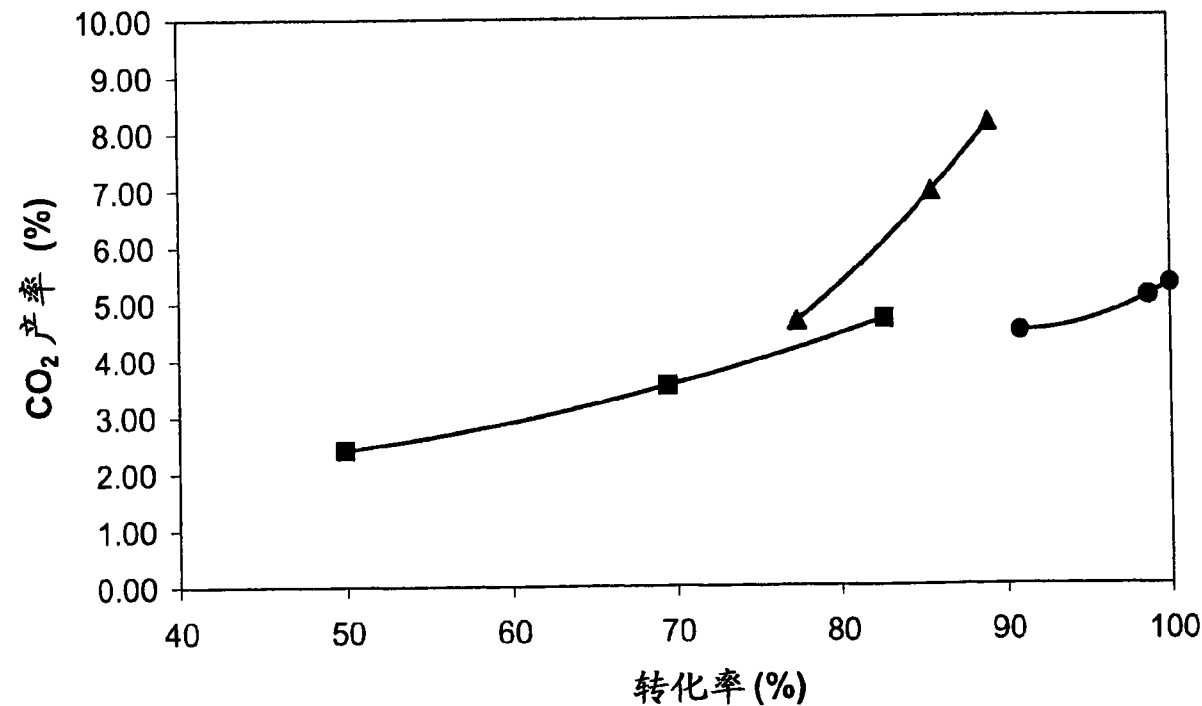


图 8e

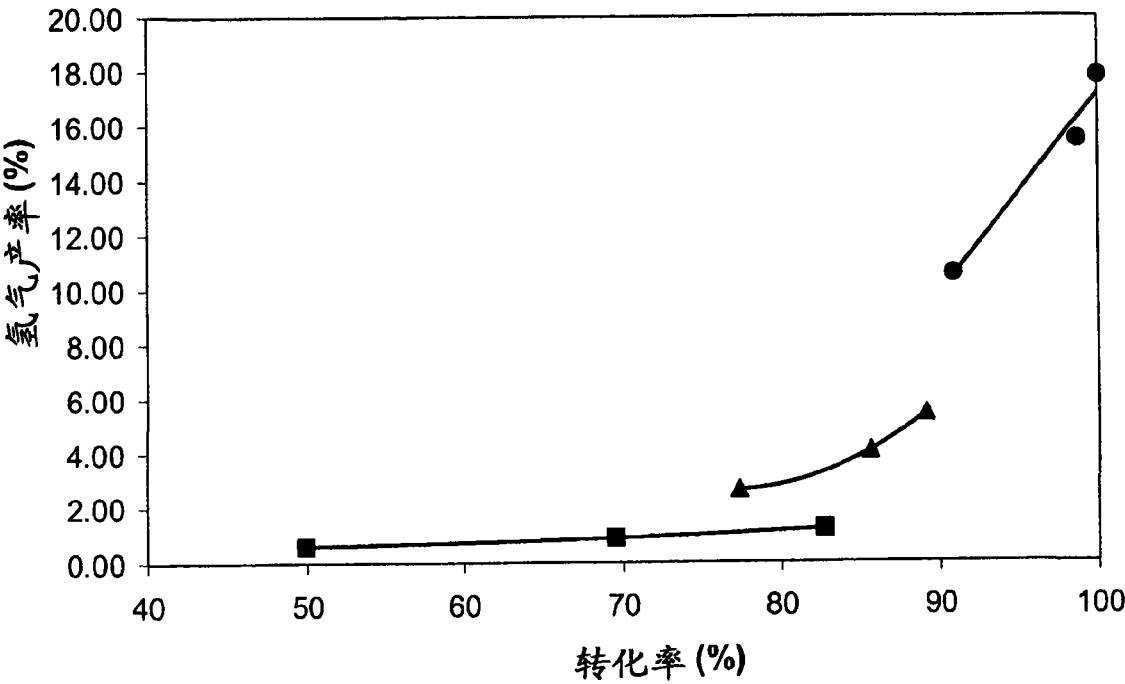


图 8f

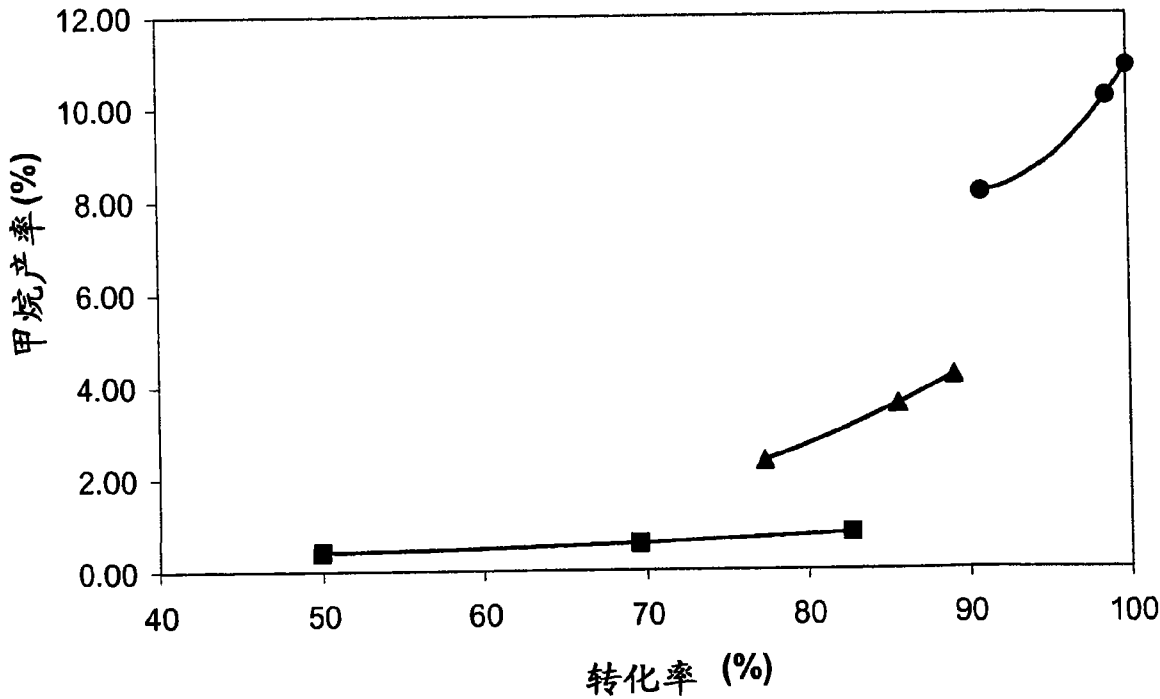


图 8g

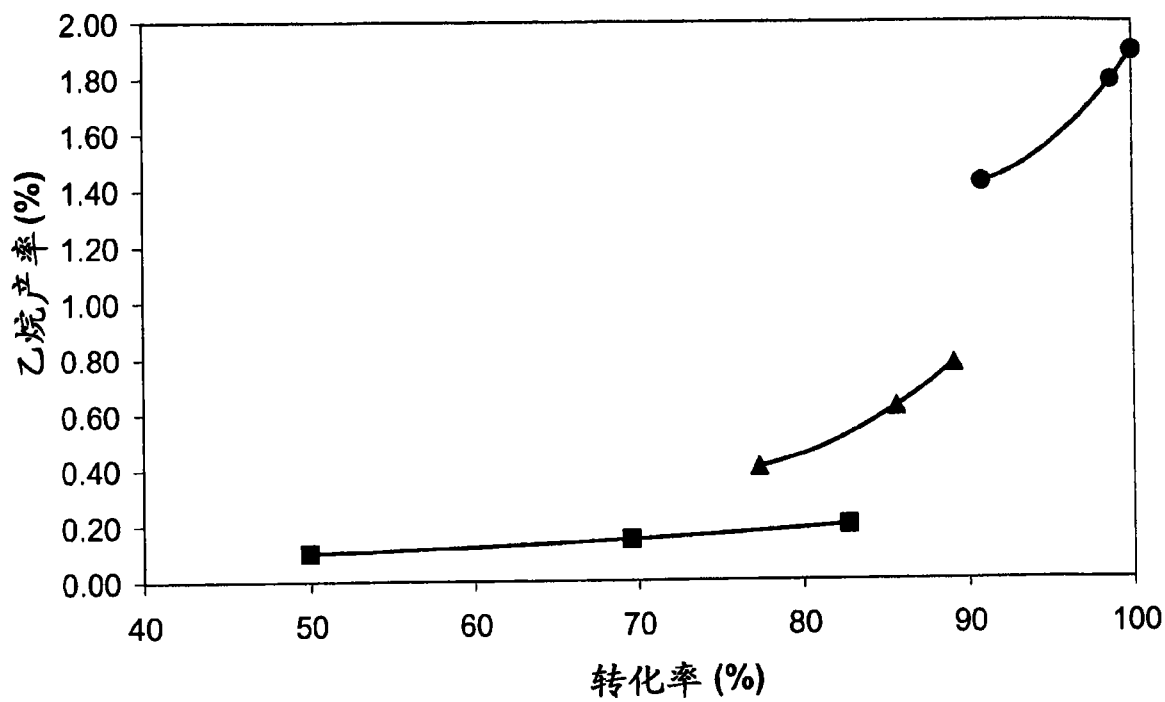


图 8h

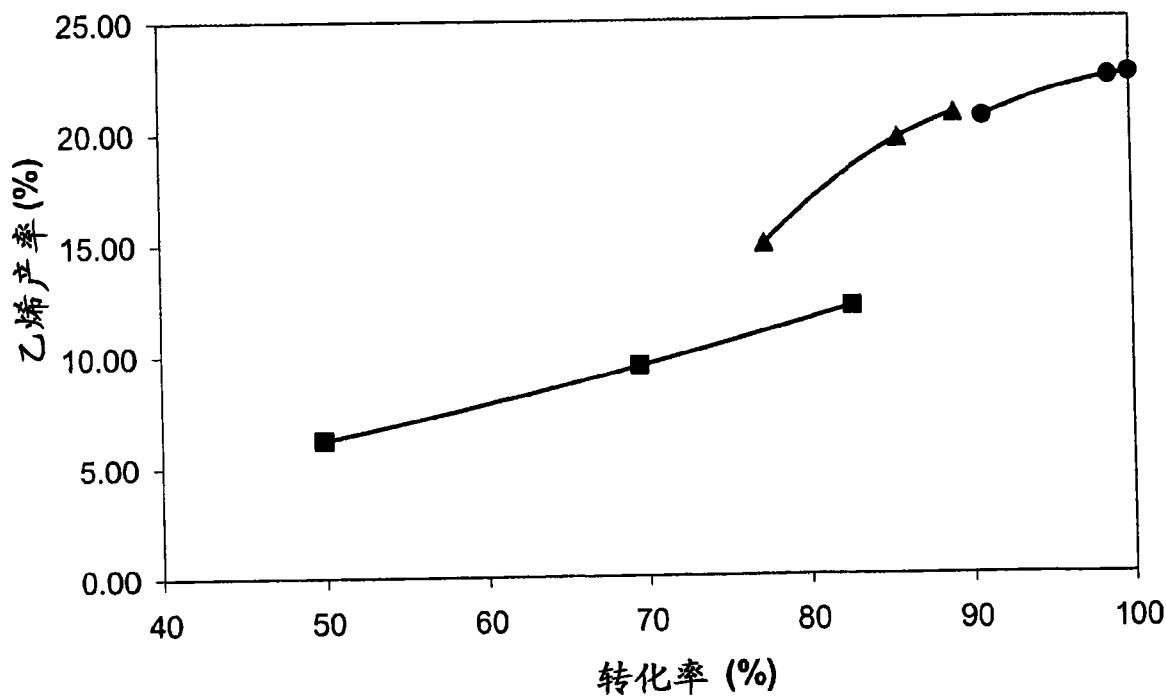


图 8i

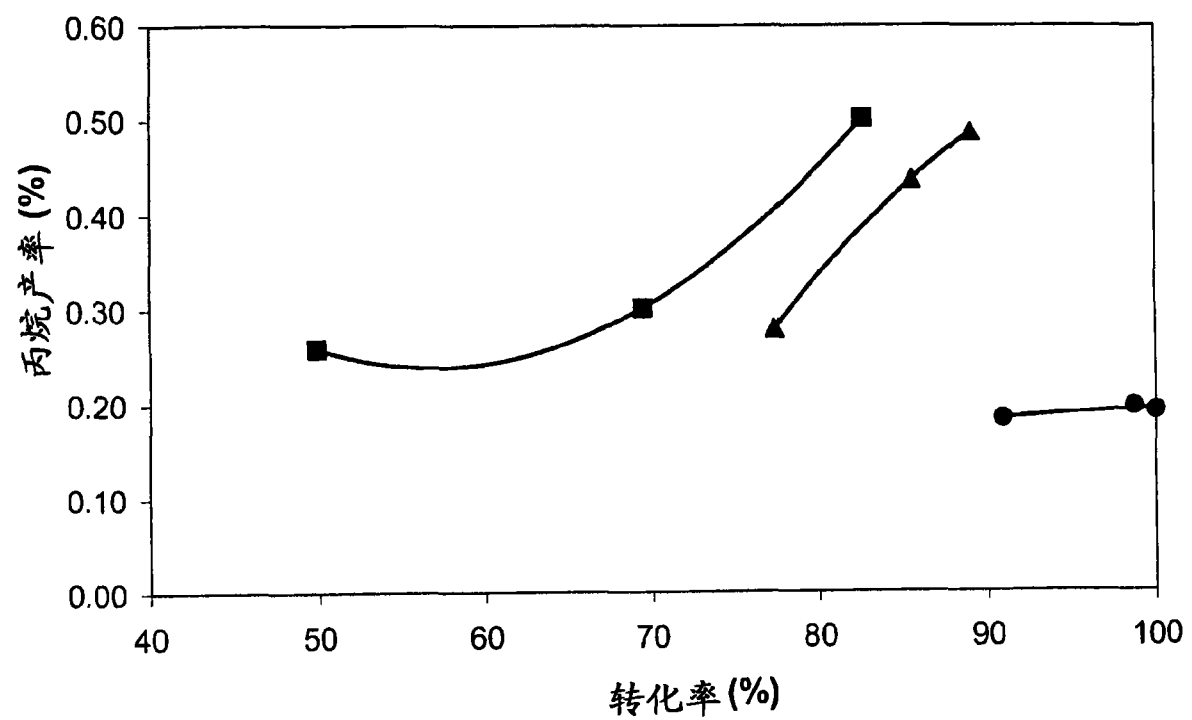


图 8j

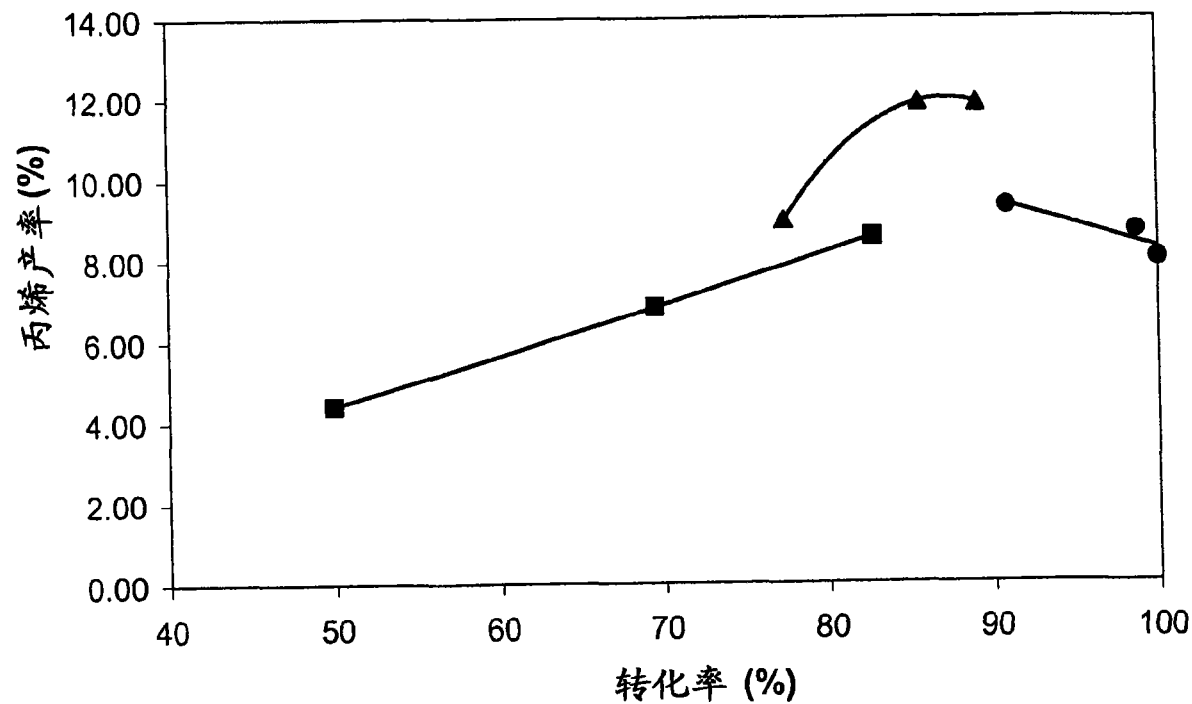


图 8k

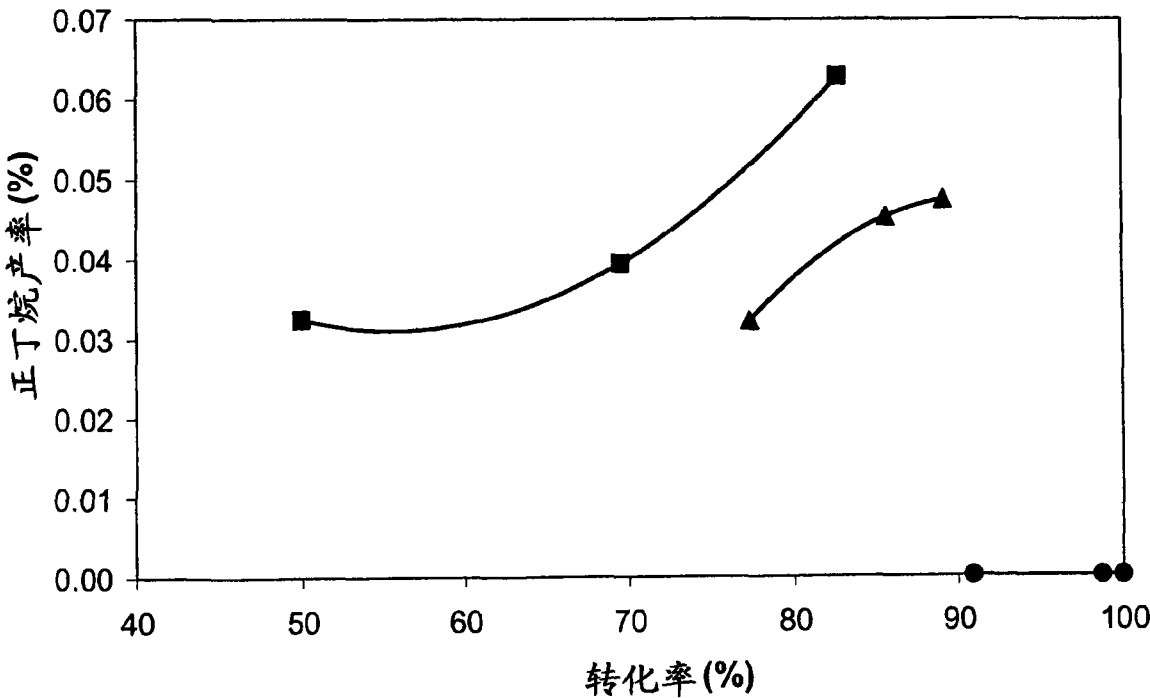


图 9

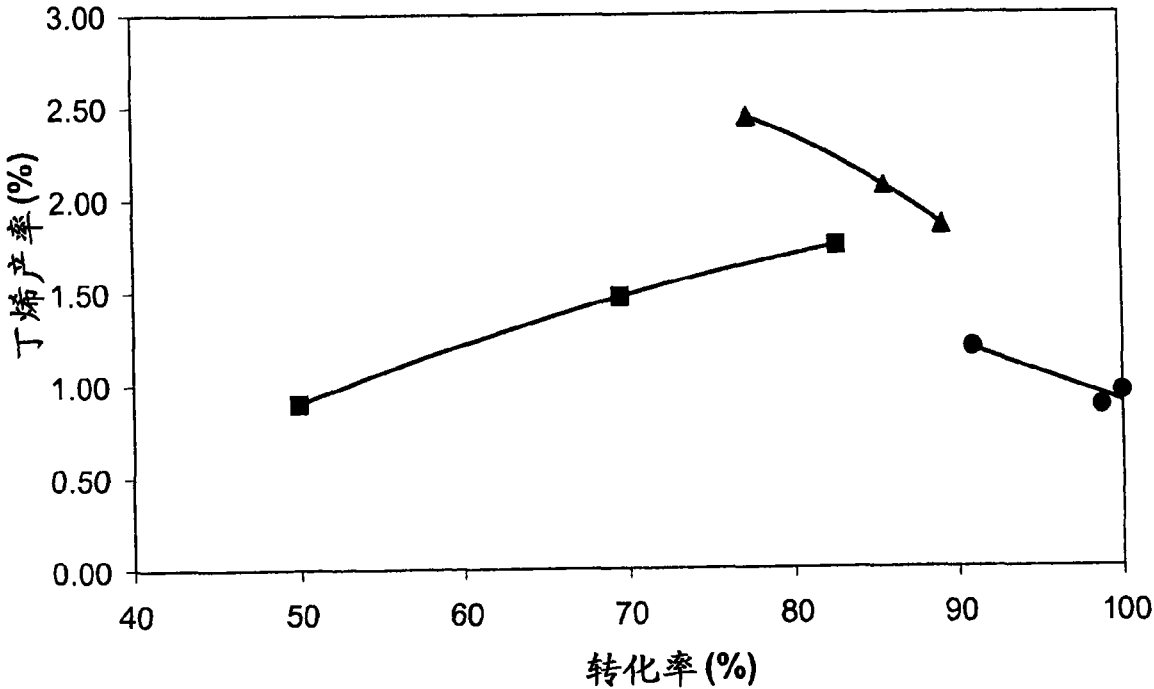


图 9a

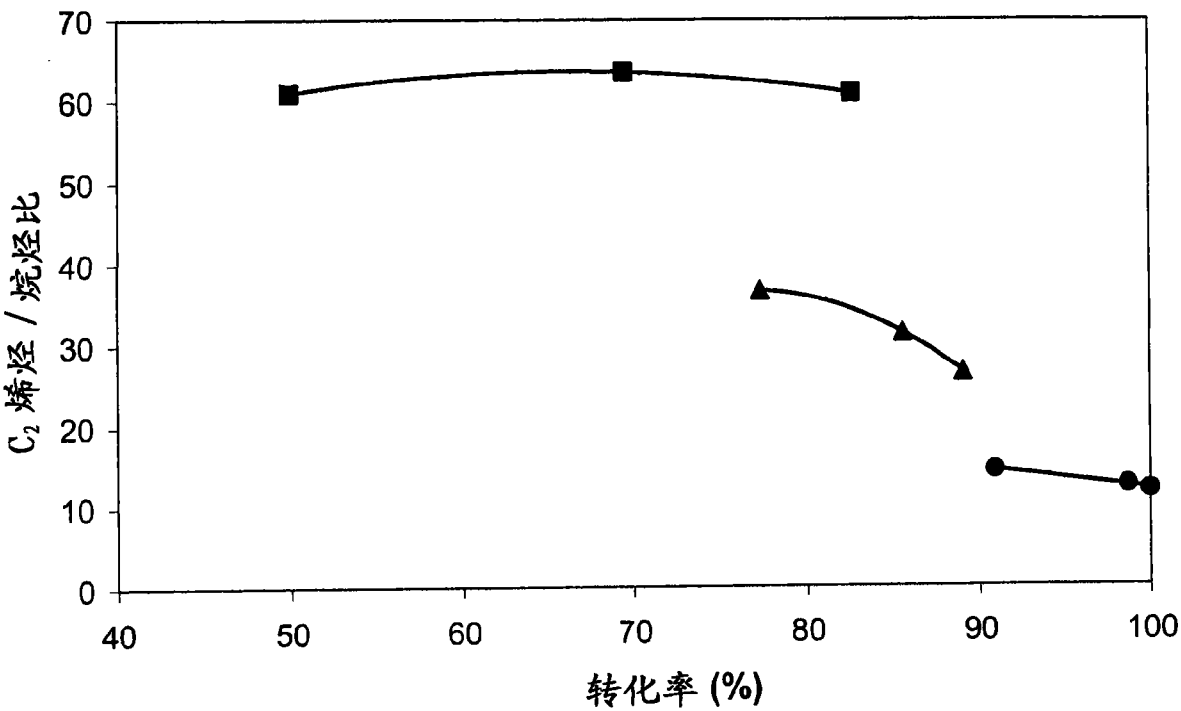


图 10

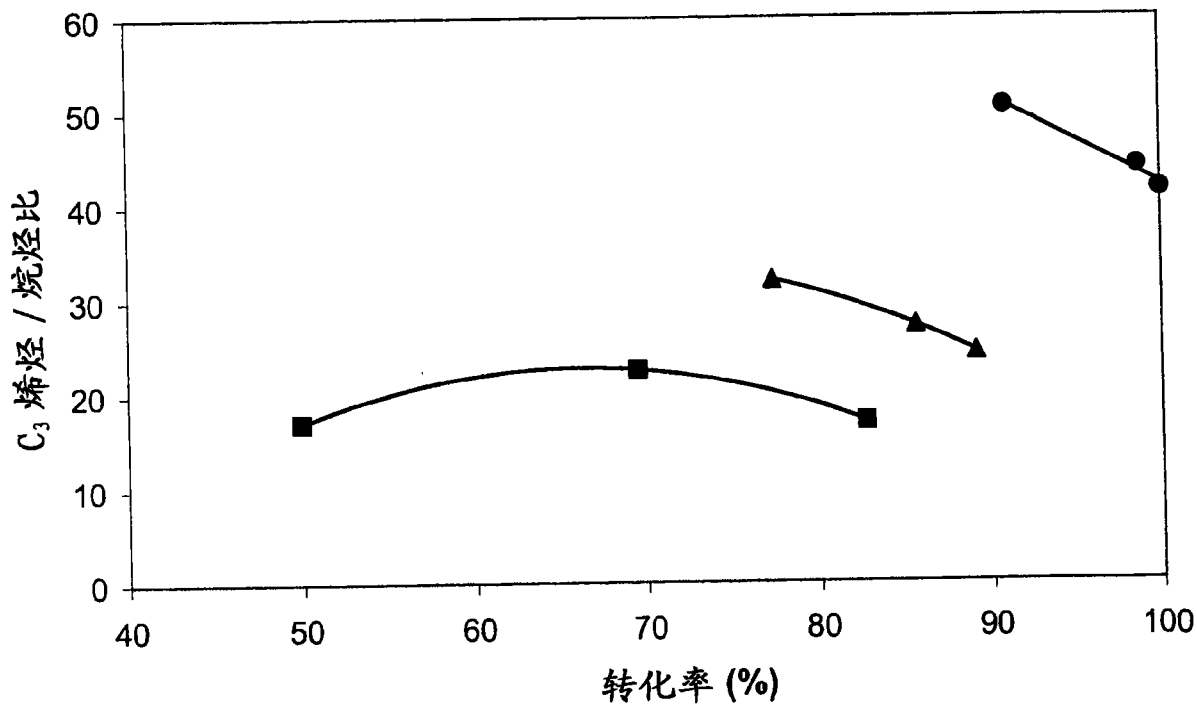


图 10a

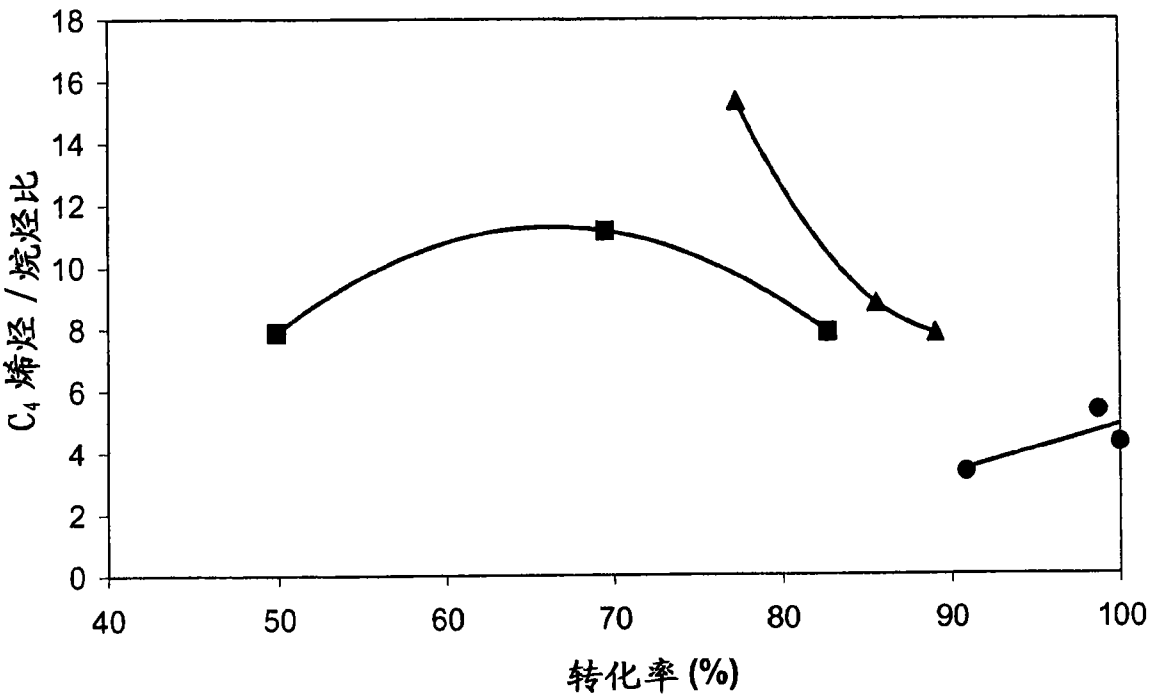


图 10b

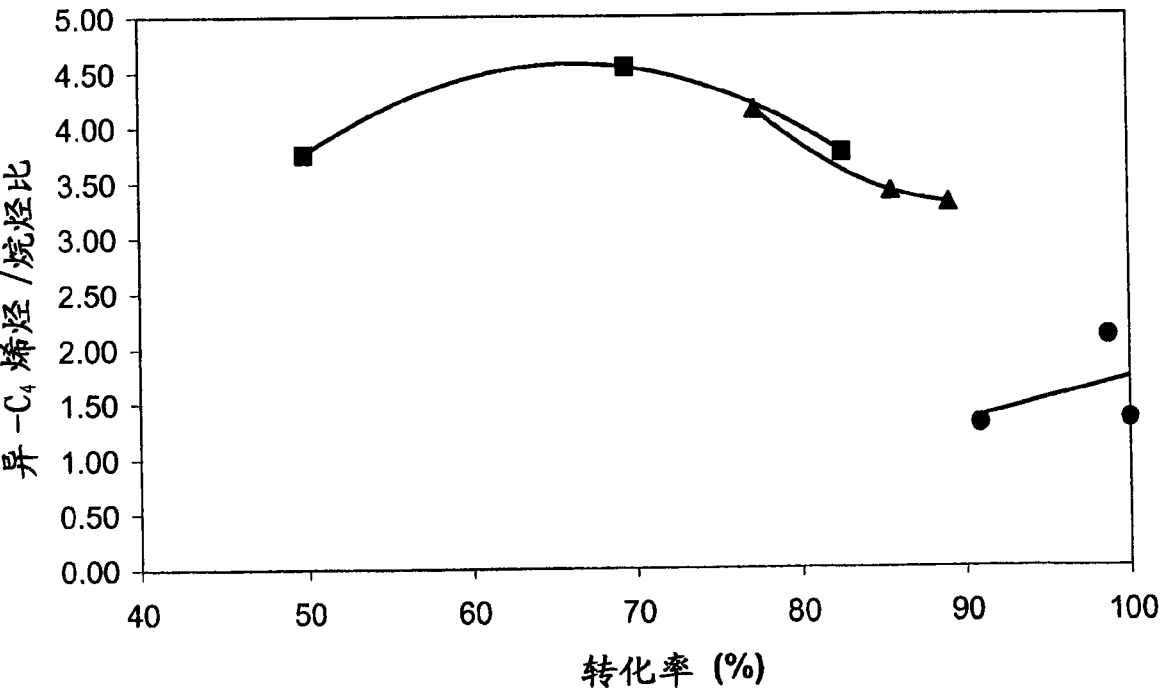


图 10c

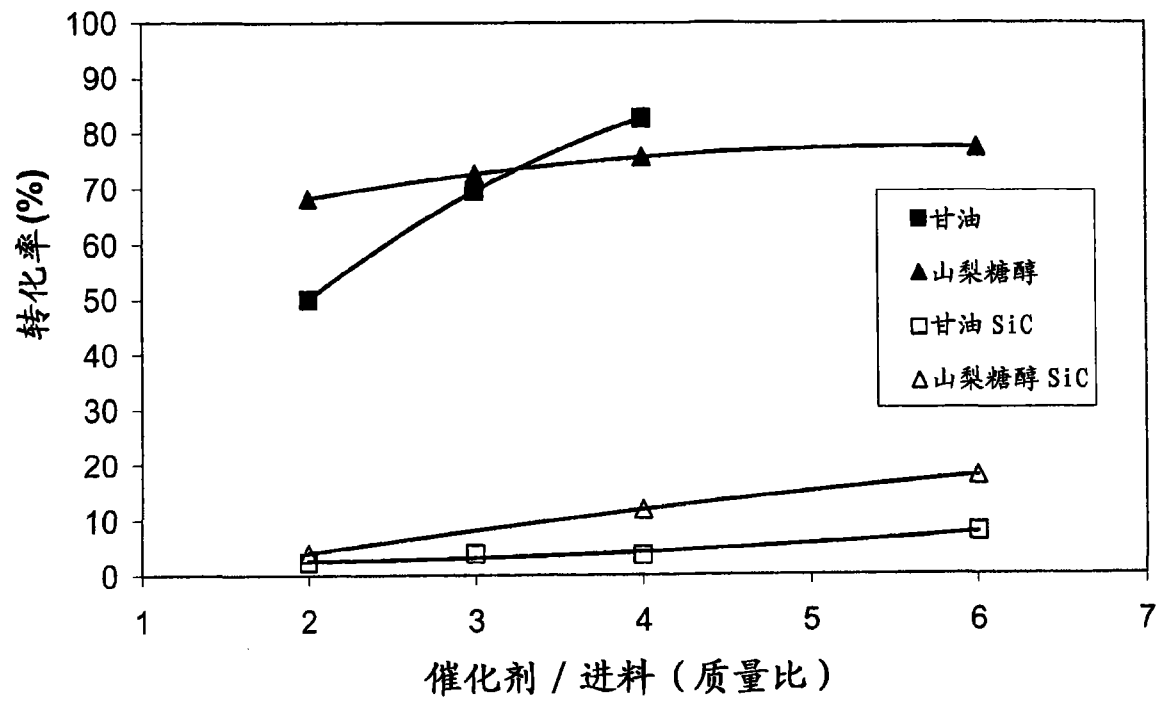


图 11

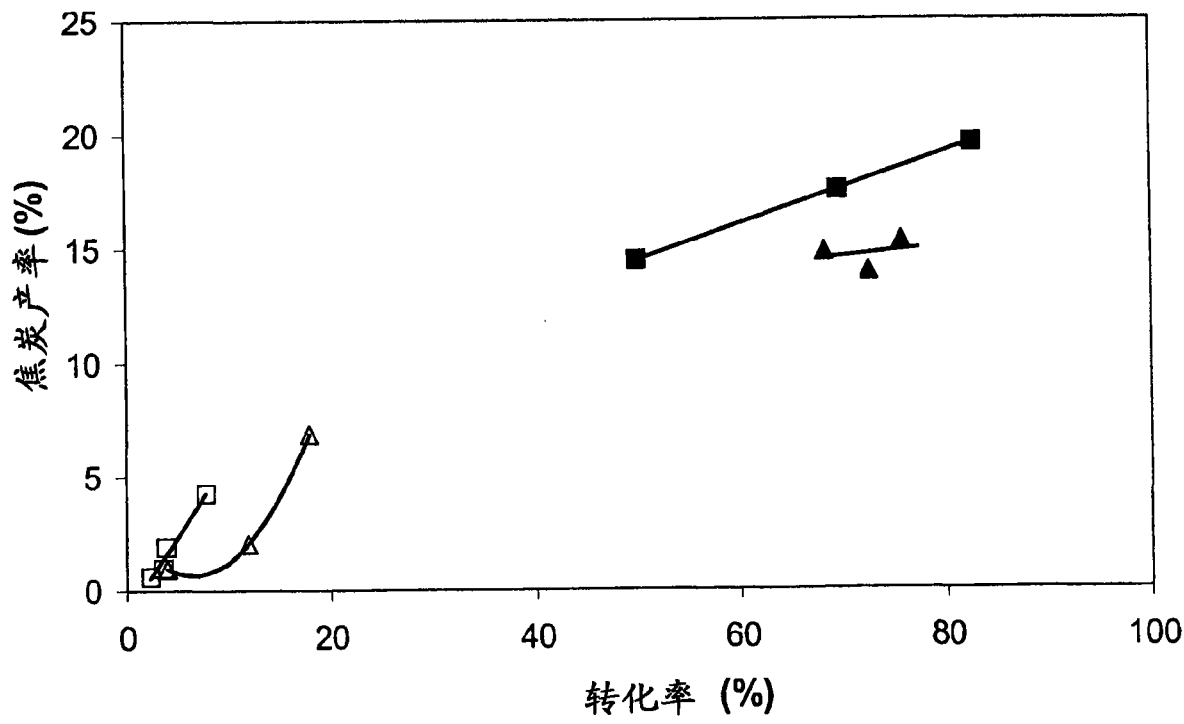


图 11a

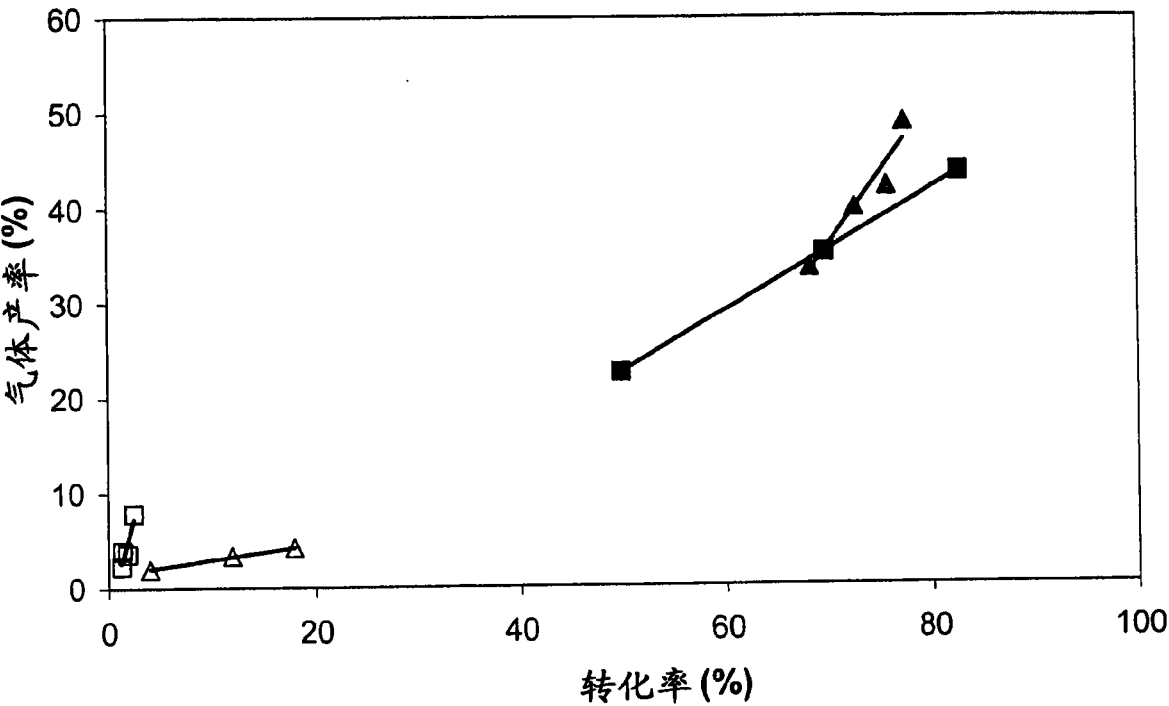


图 11b

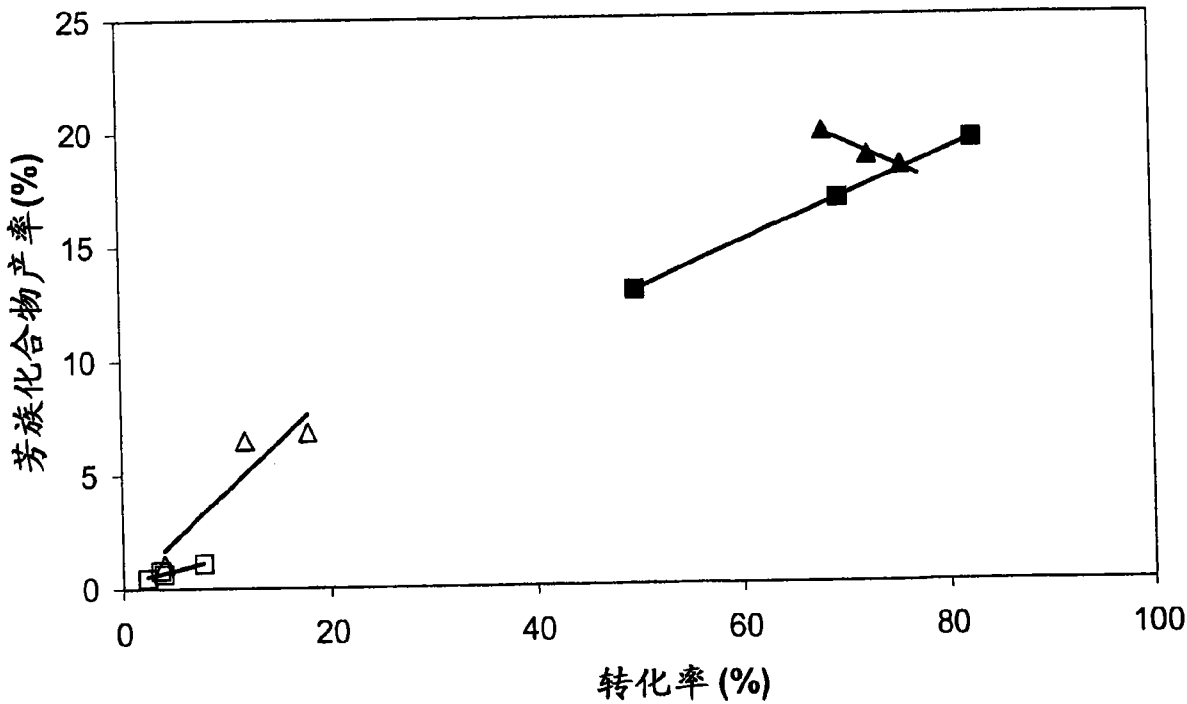


图 11c

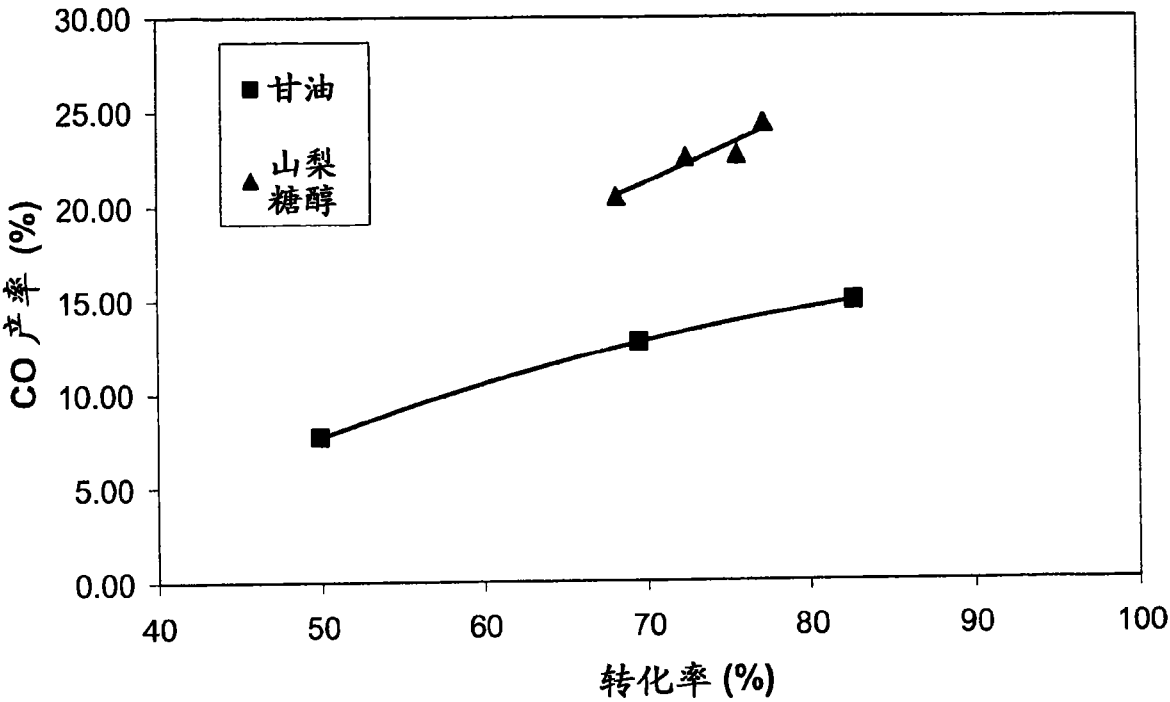


图 11d

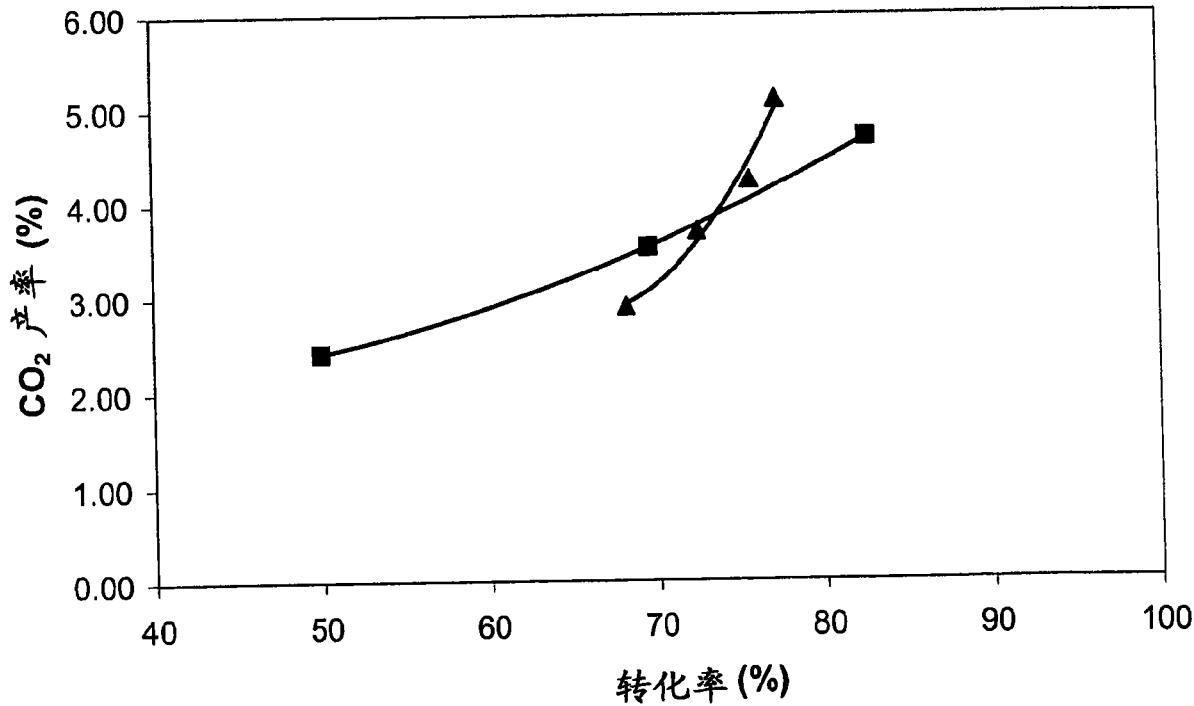


图 11e

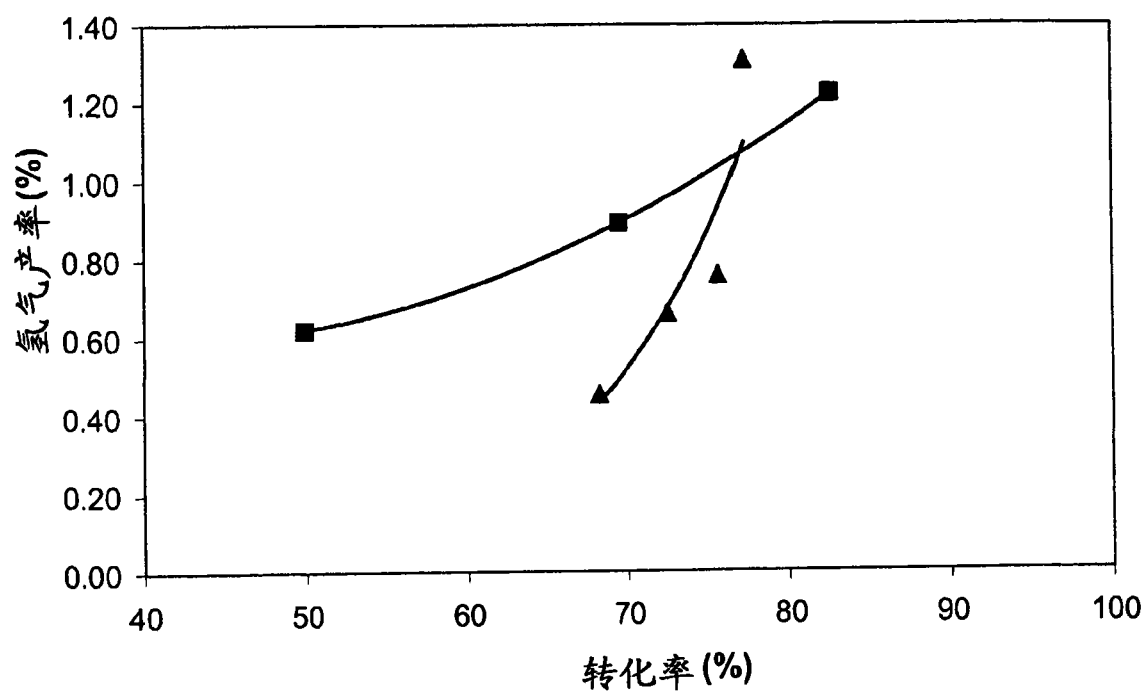


图 11f

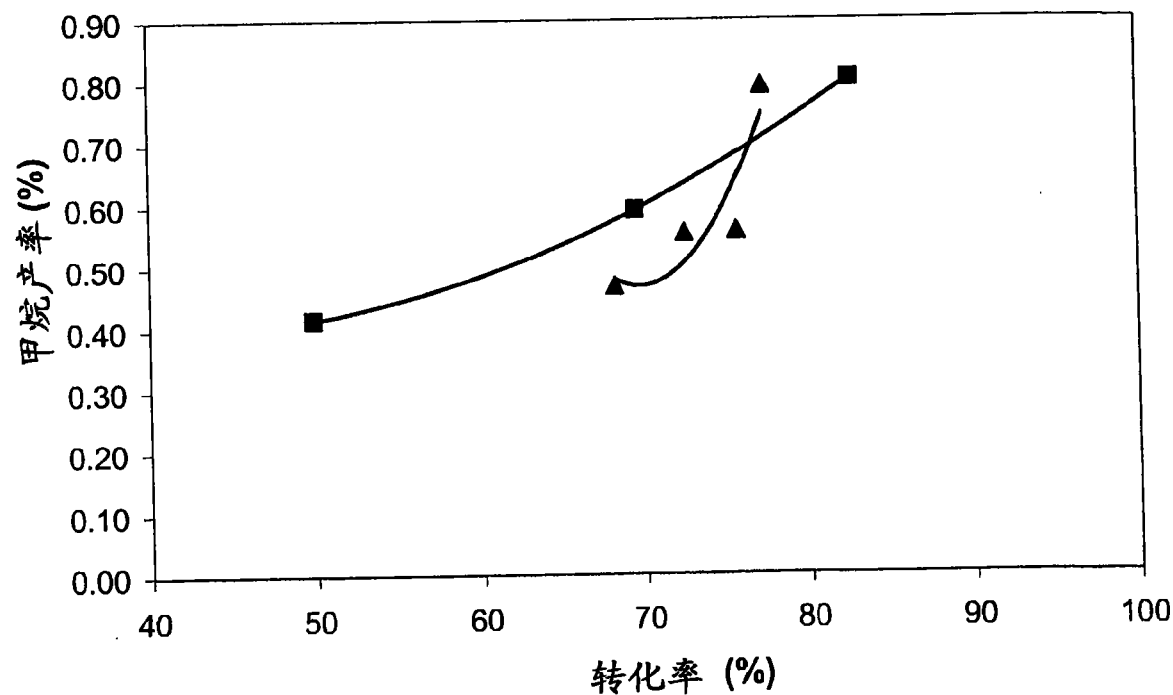


图 11g

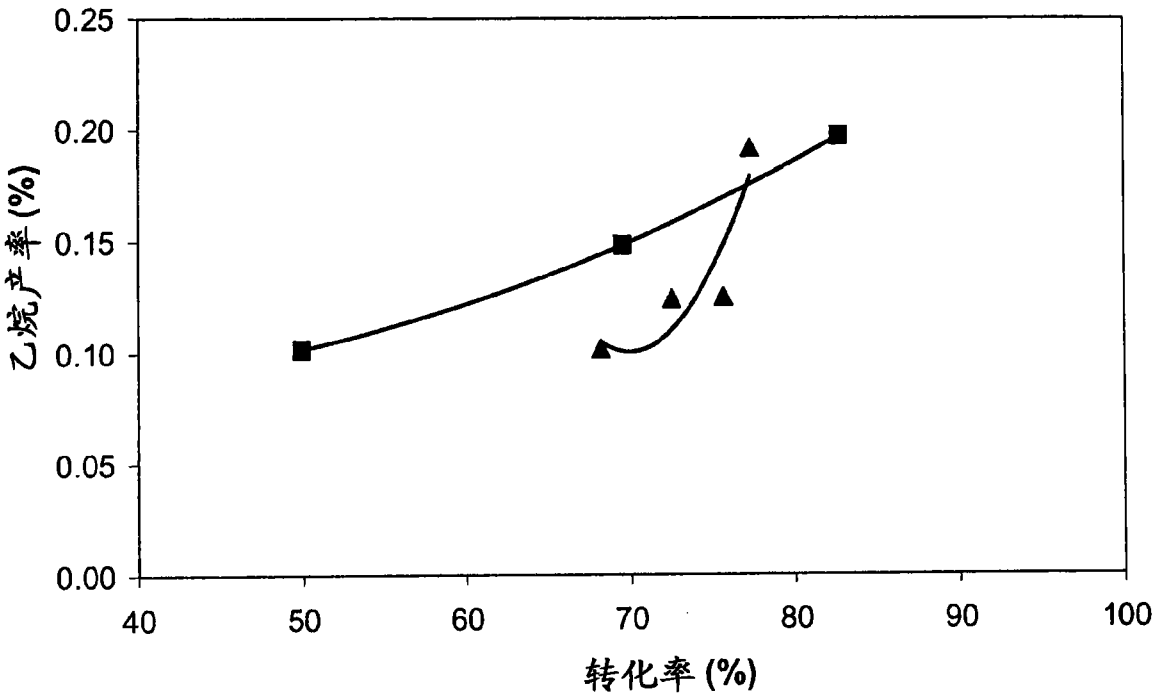


图 11h

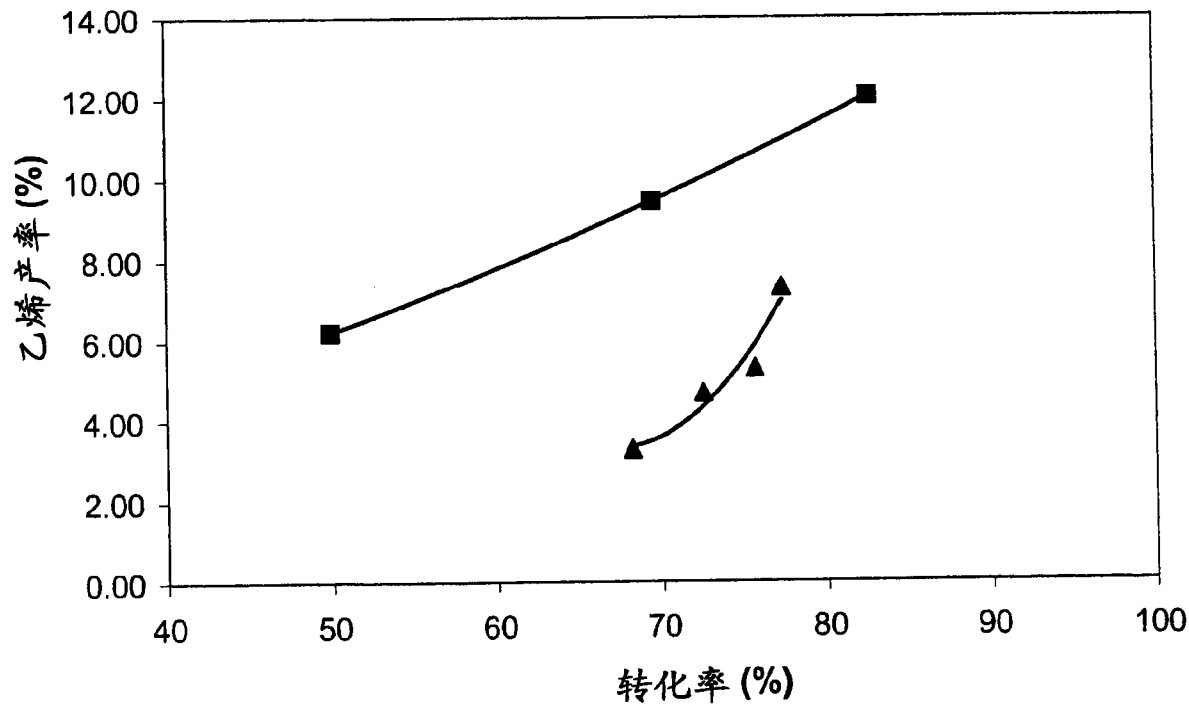


图 11i

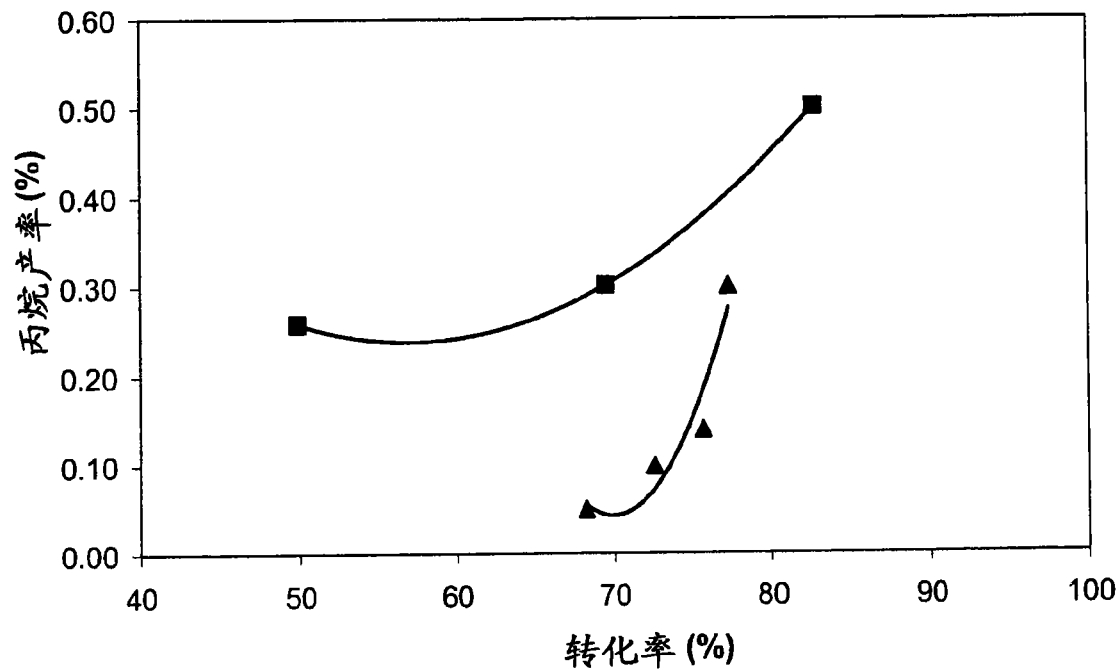


图 11j

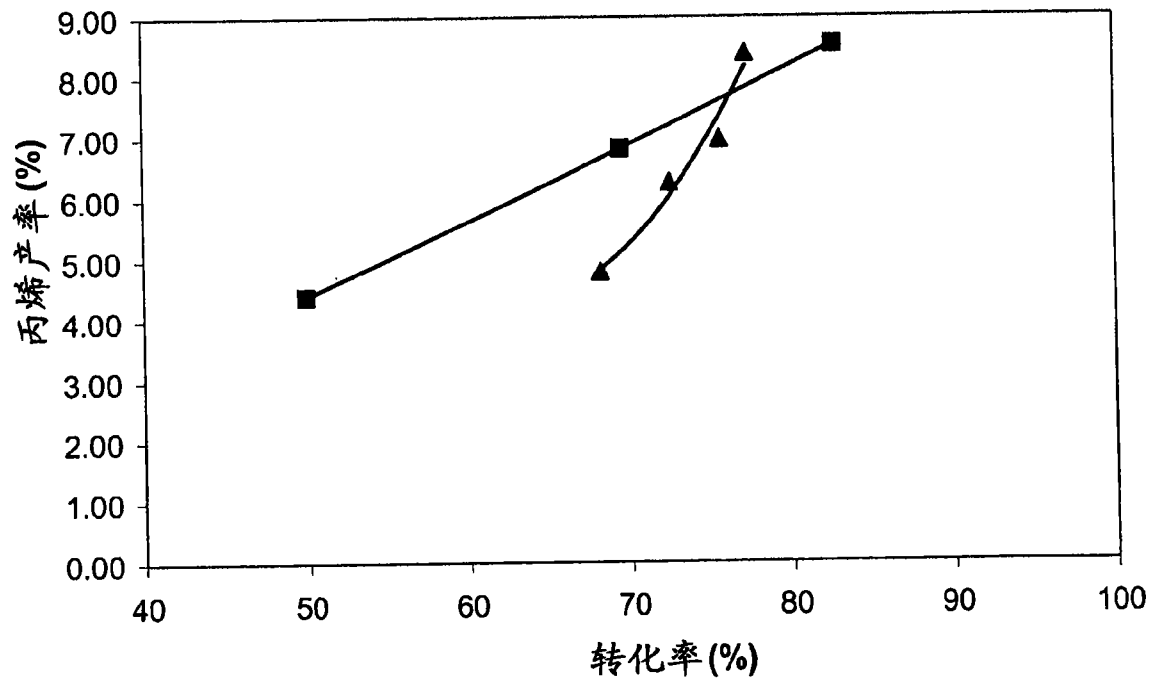


图 12a

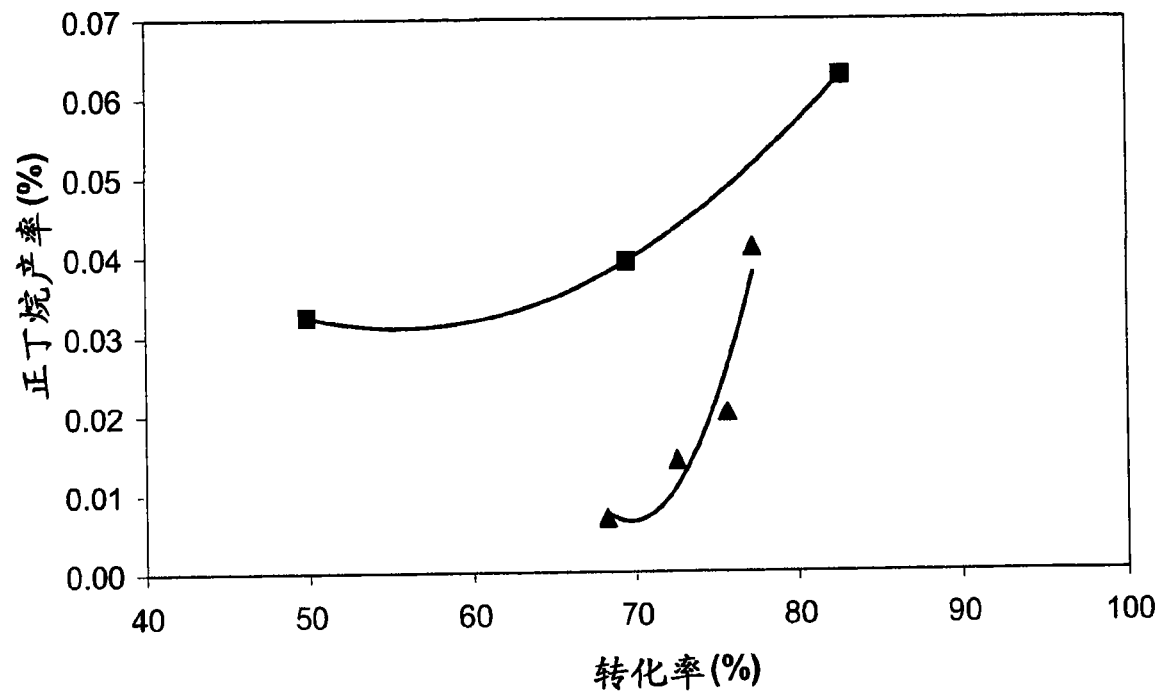


图 12b

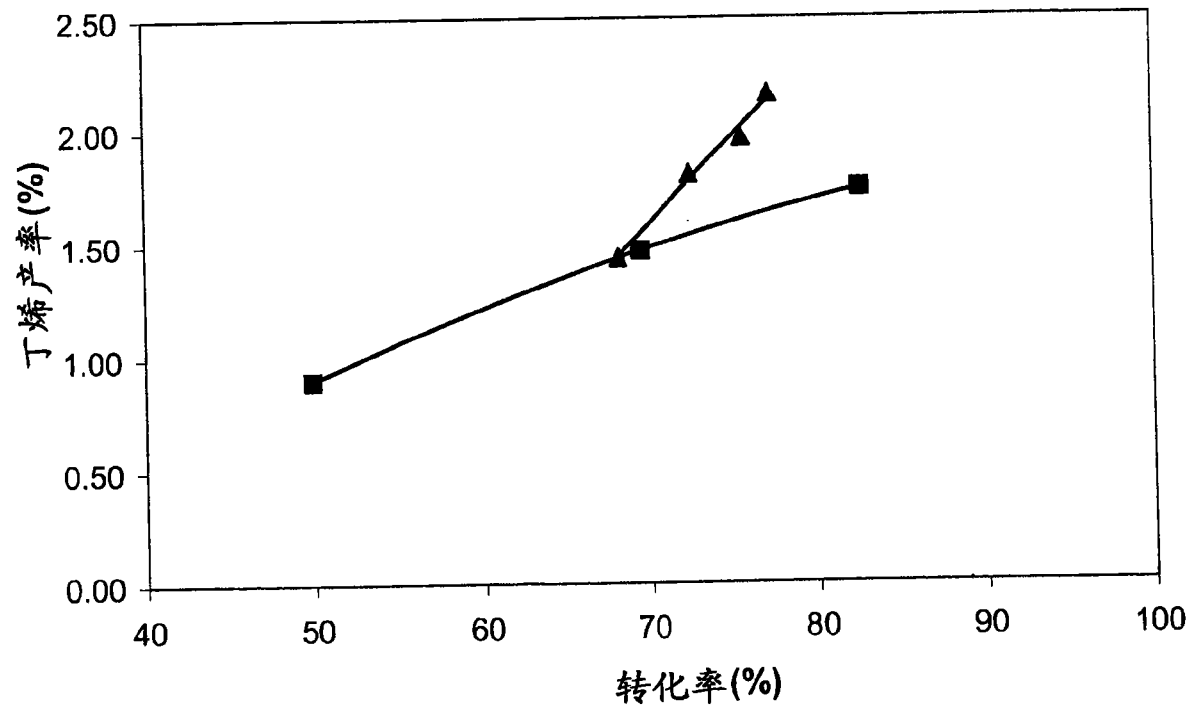


图 12c

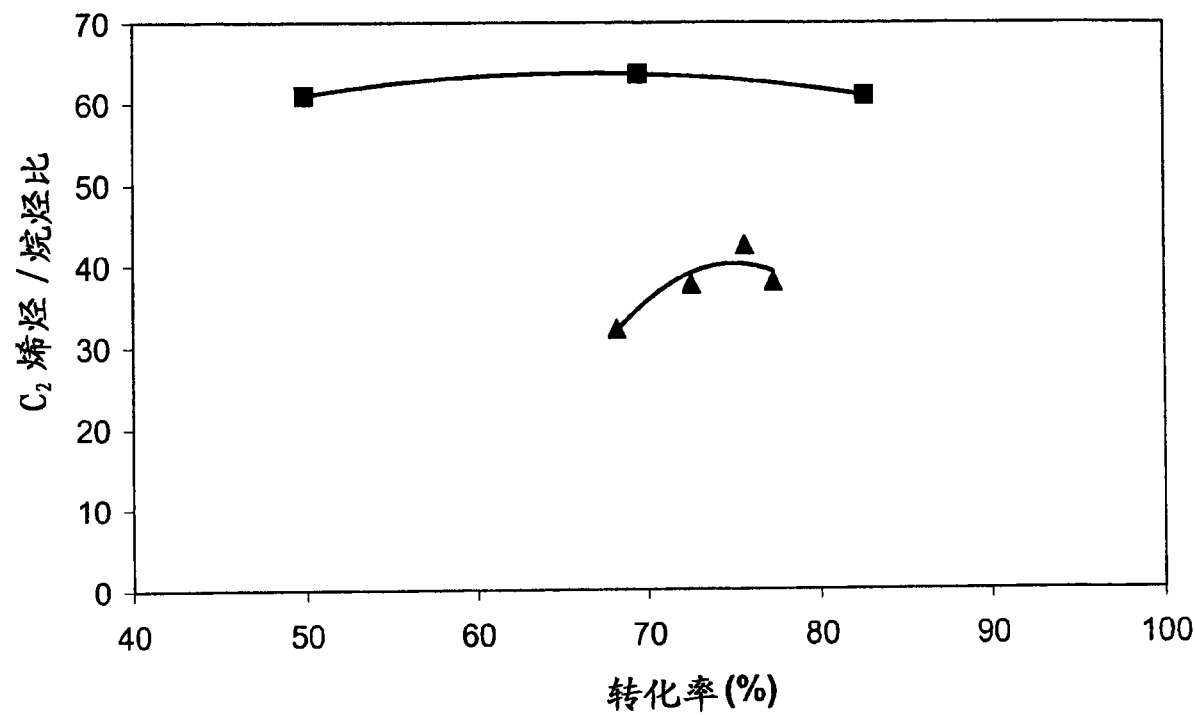


图 13a

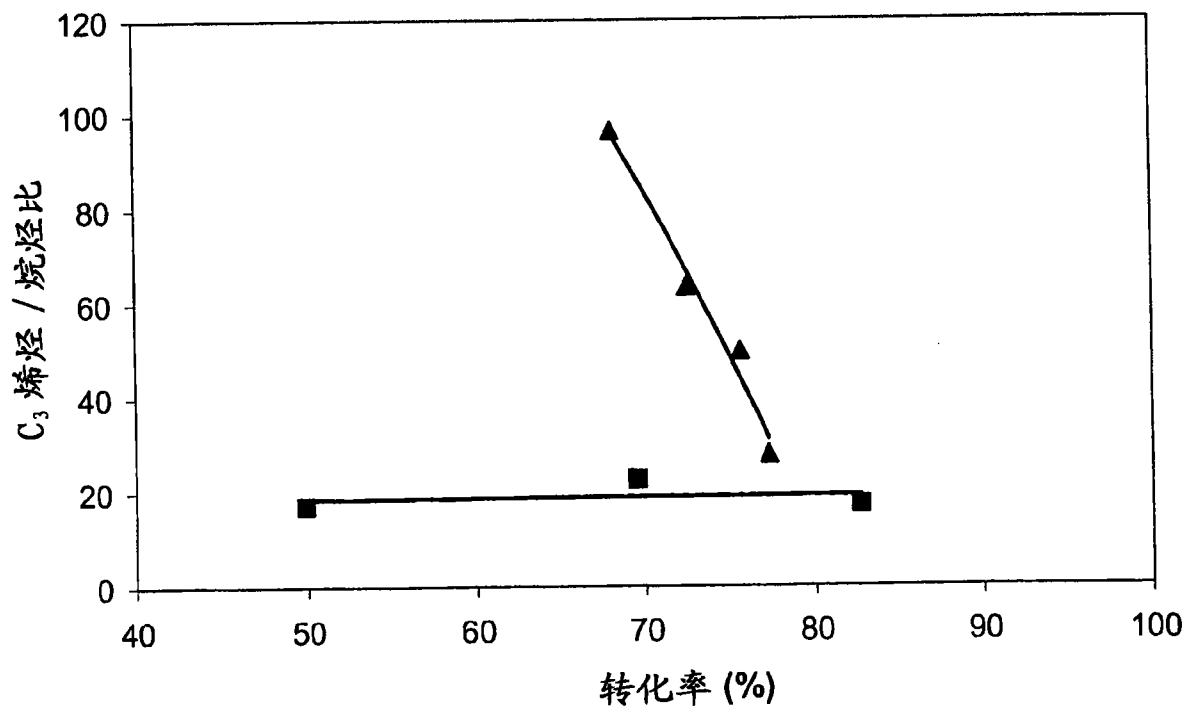


图 13b

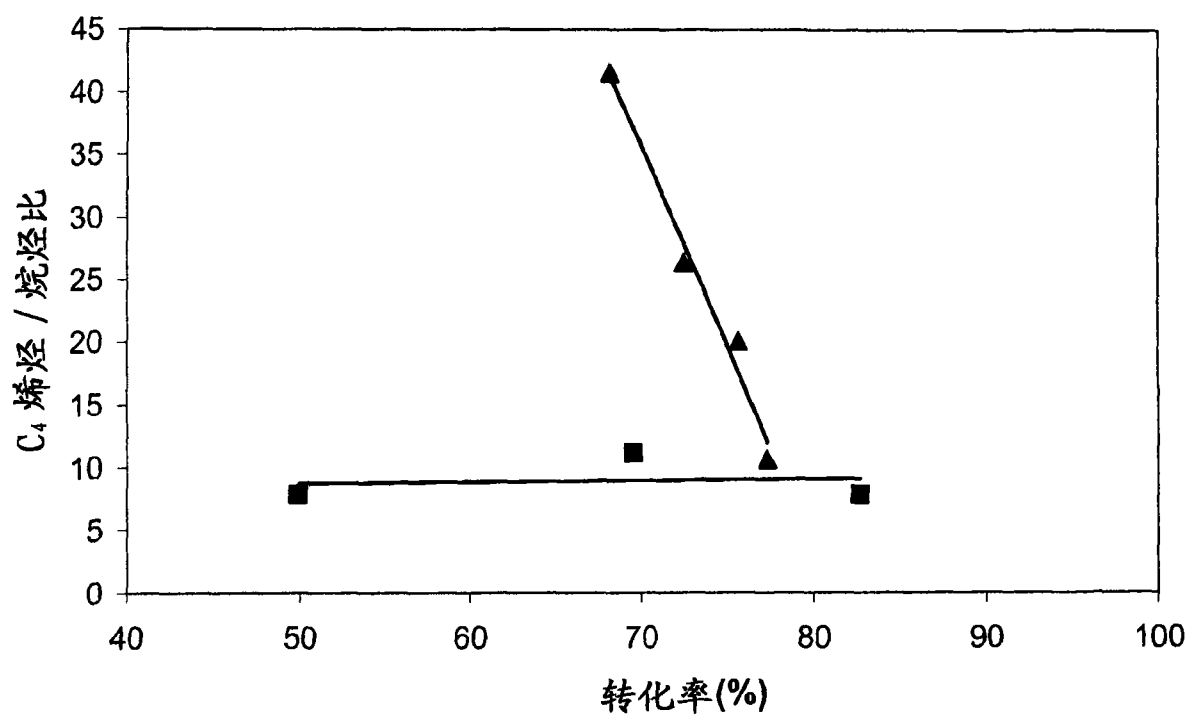


图 13c

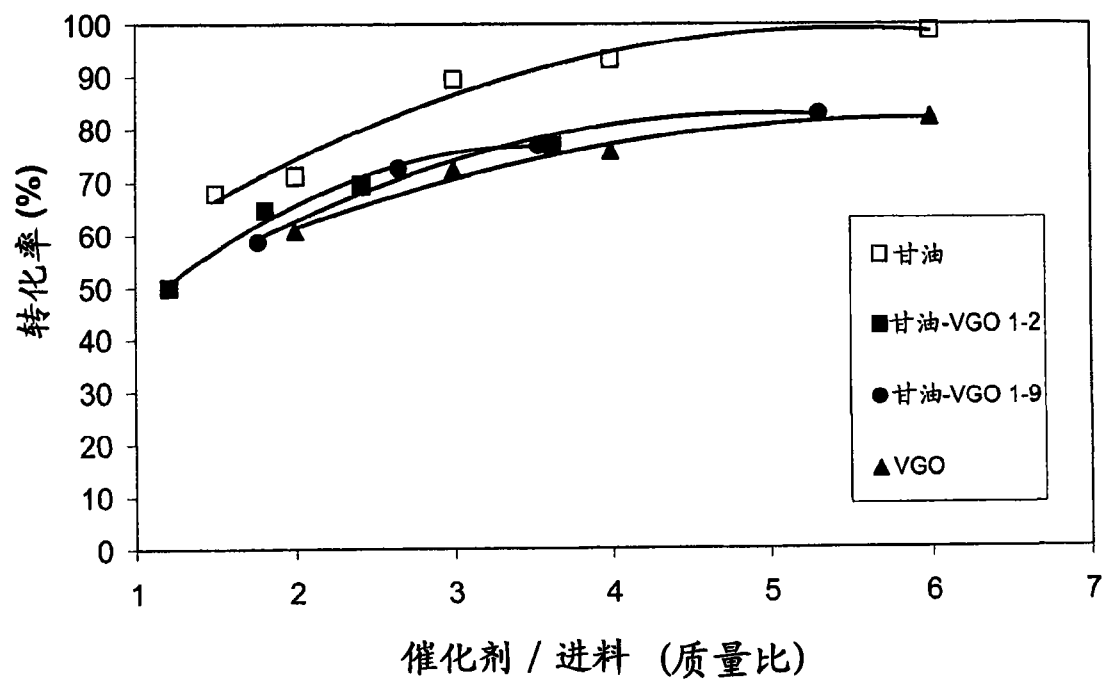


图 14

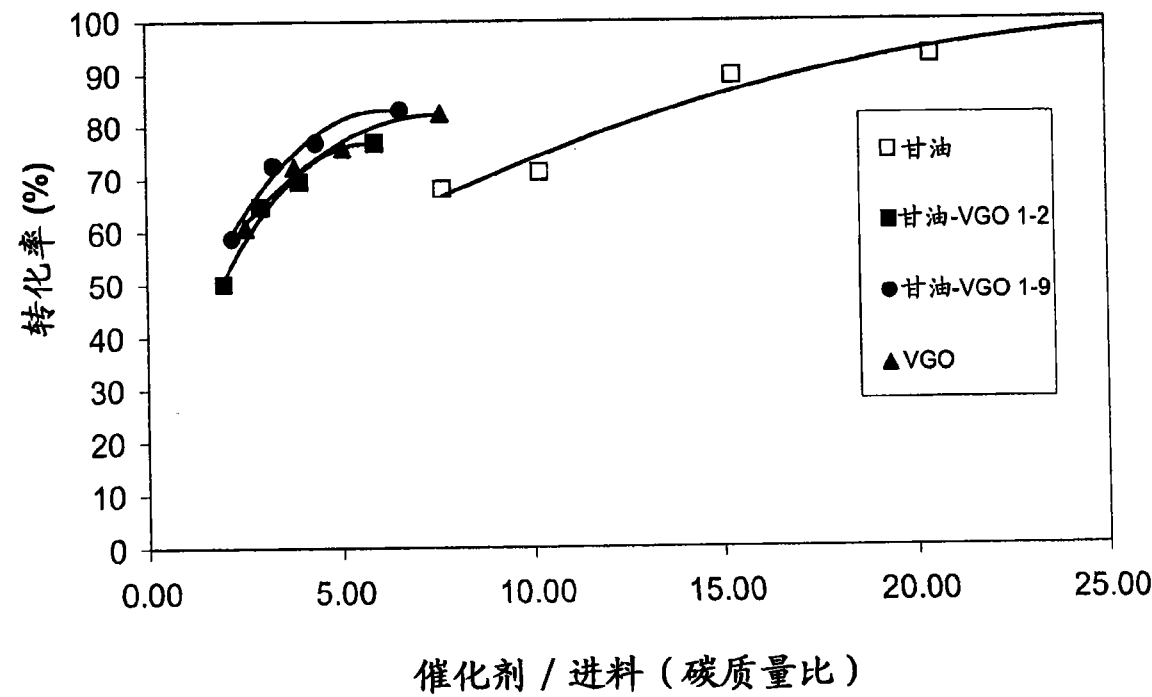


图 14a

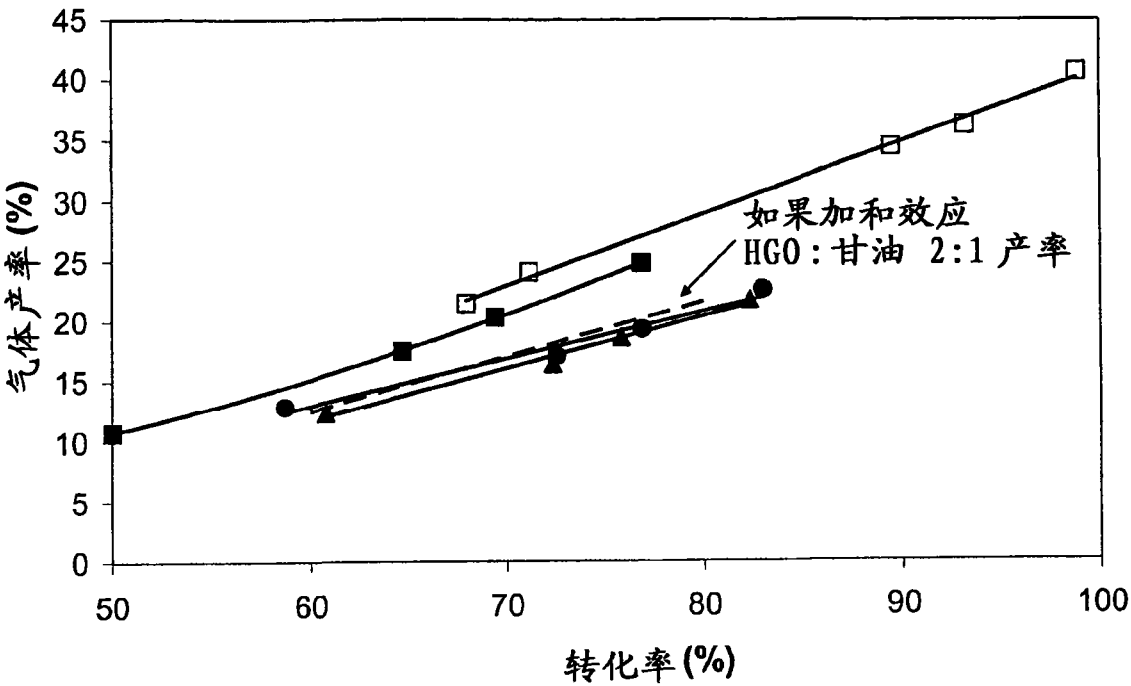


图 14b

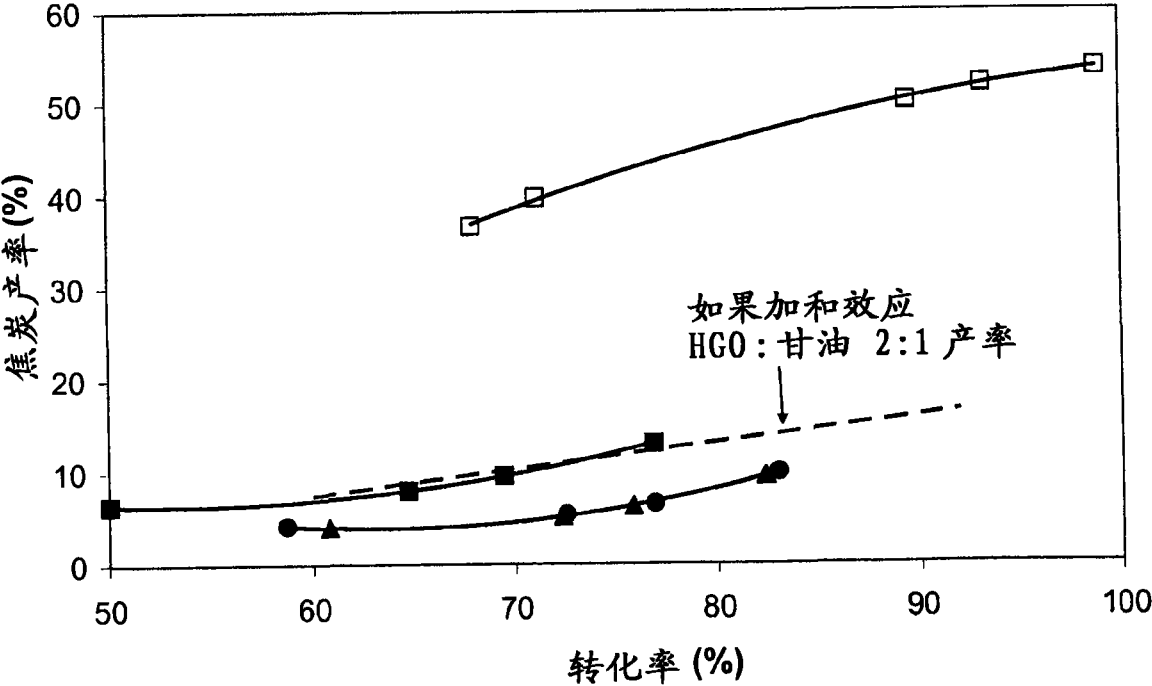


图 14c

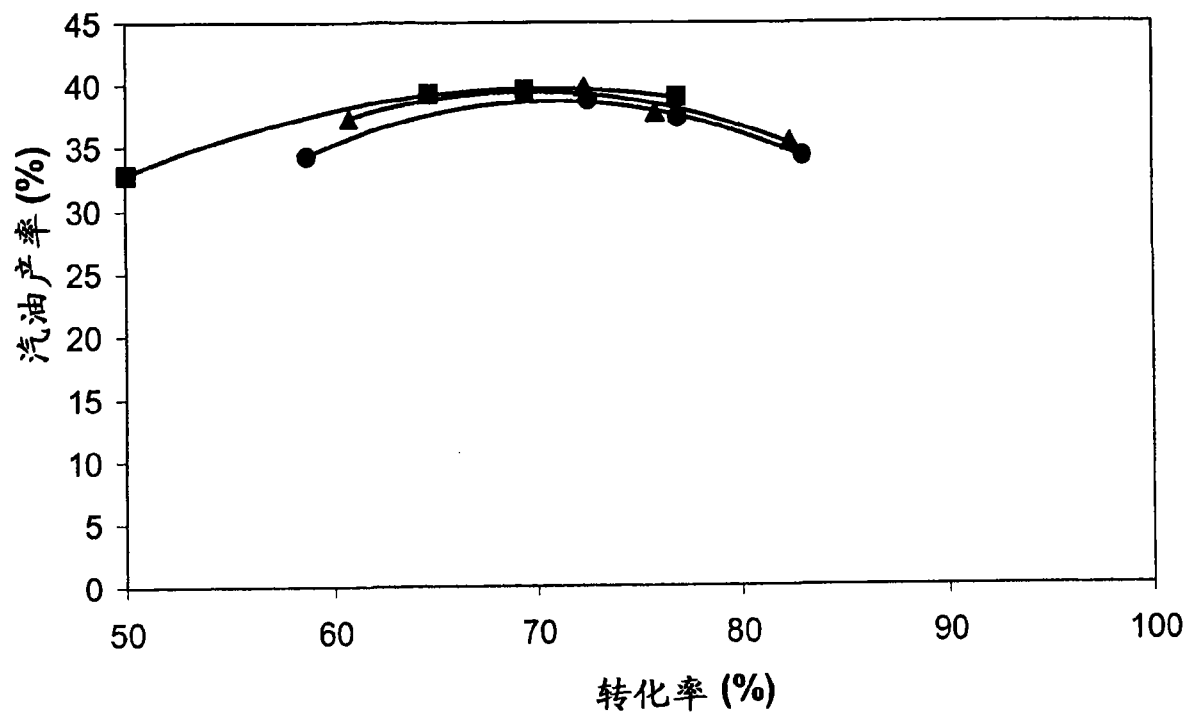


图 14d

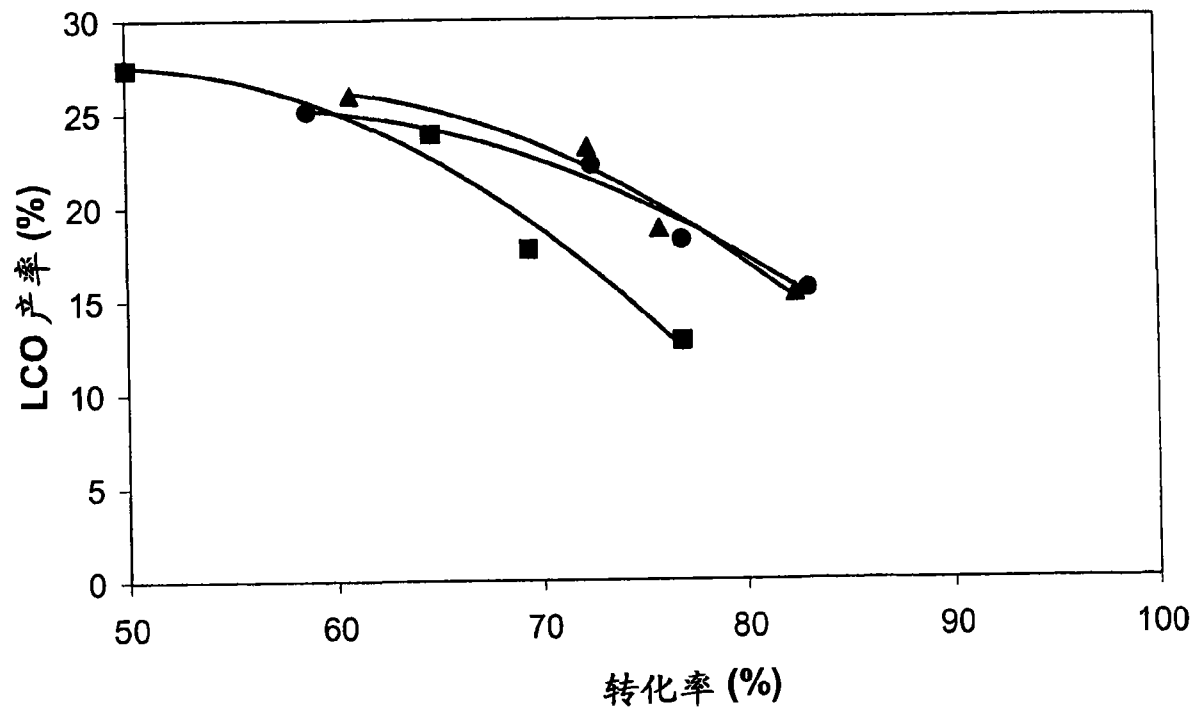


图 14e

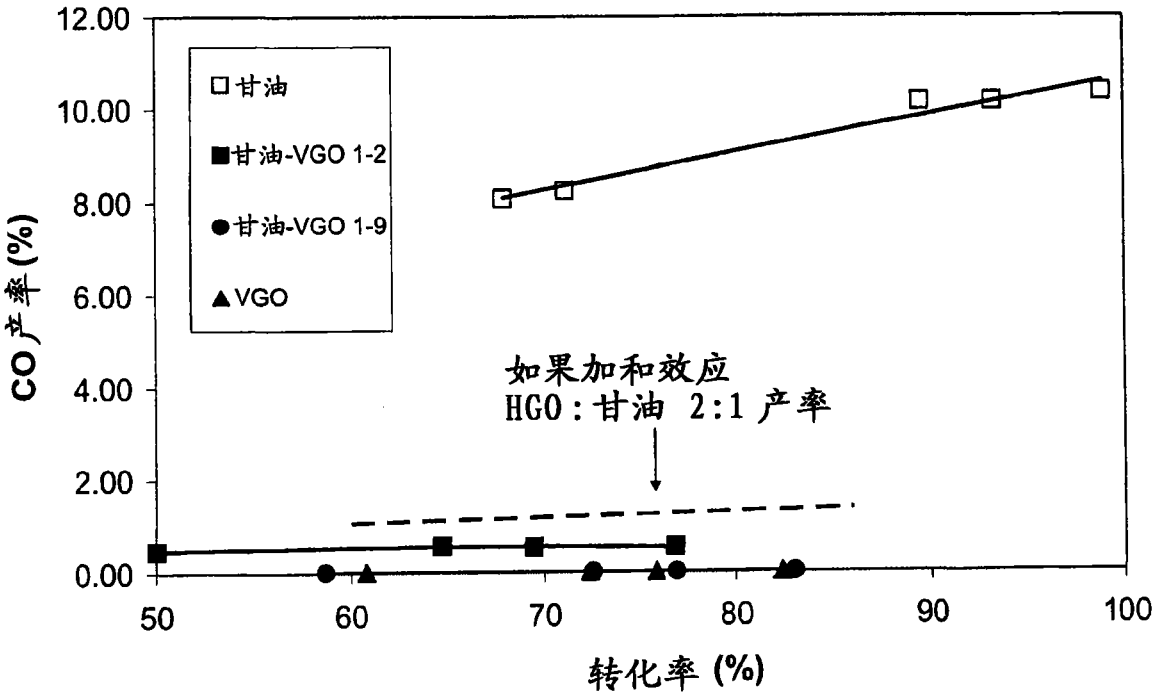


图 15

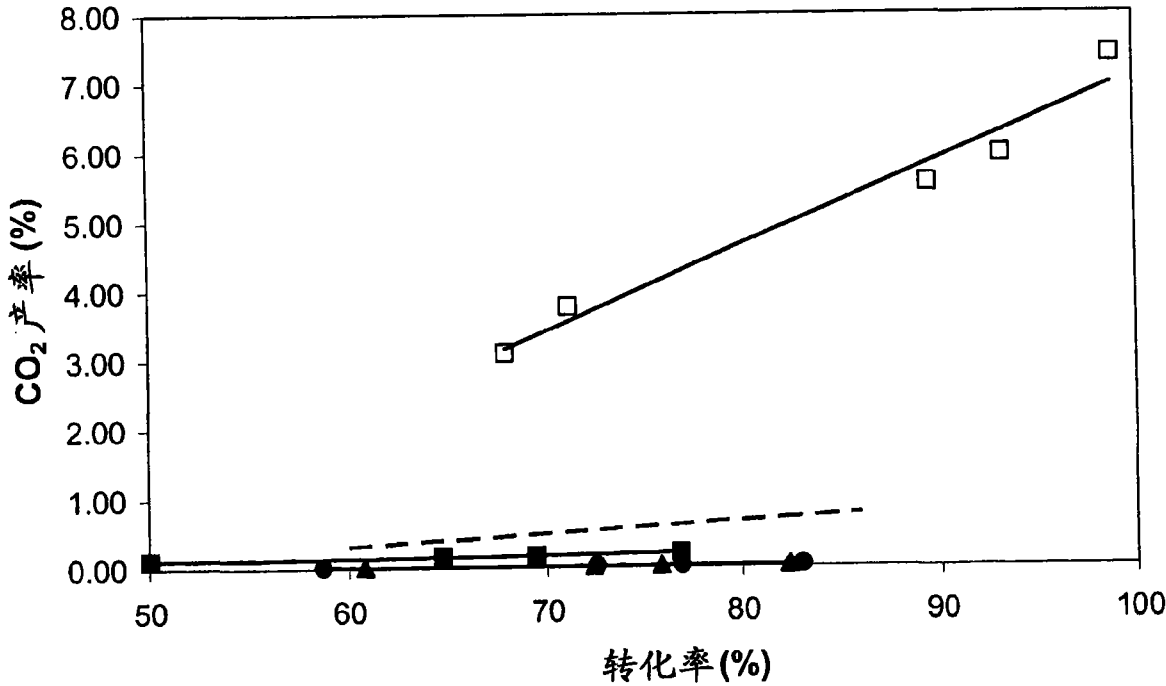


图 15a

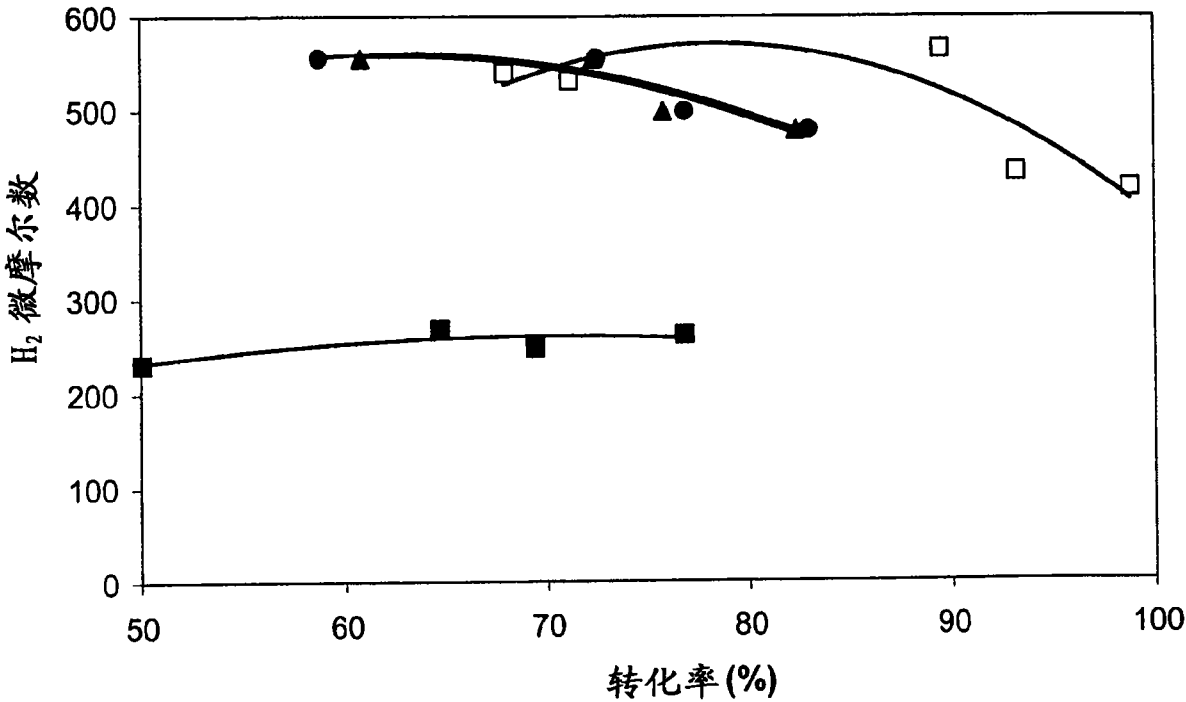


图 15b

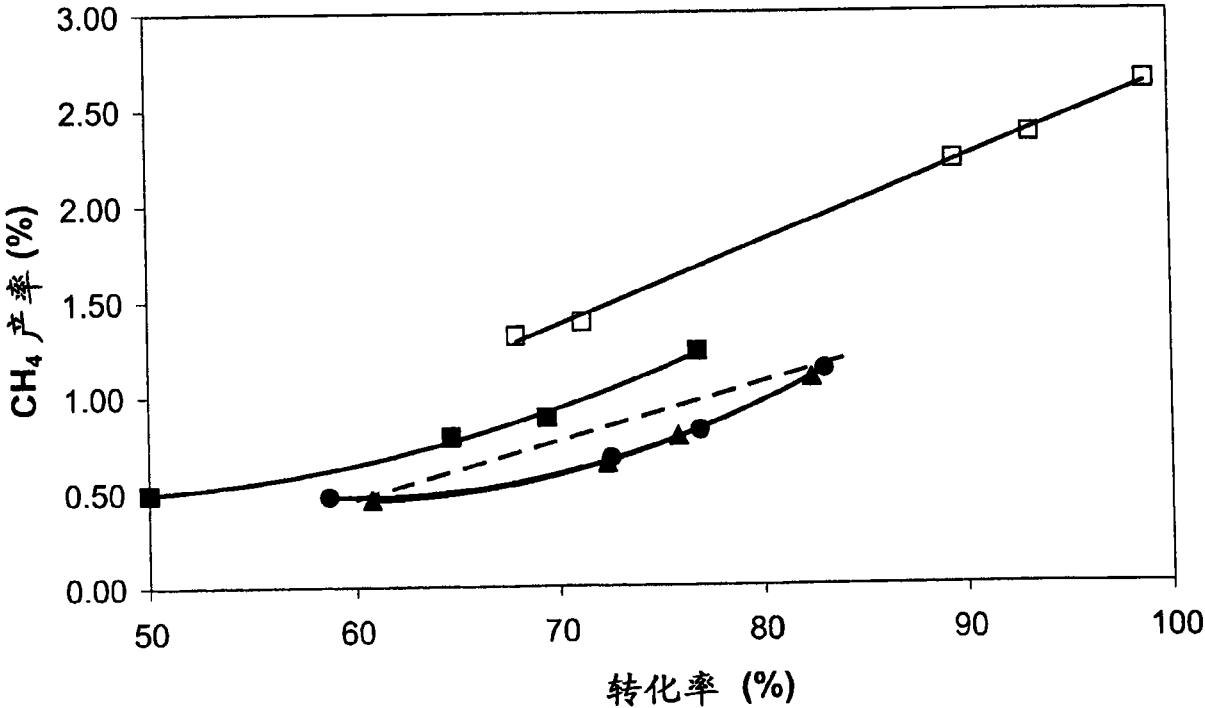


图 15c

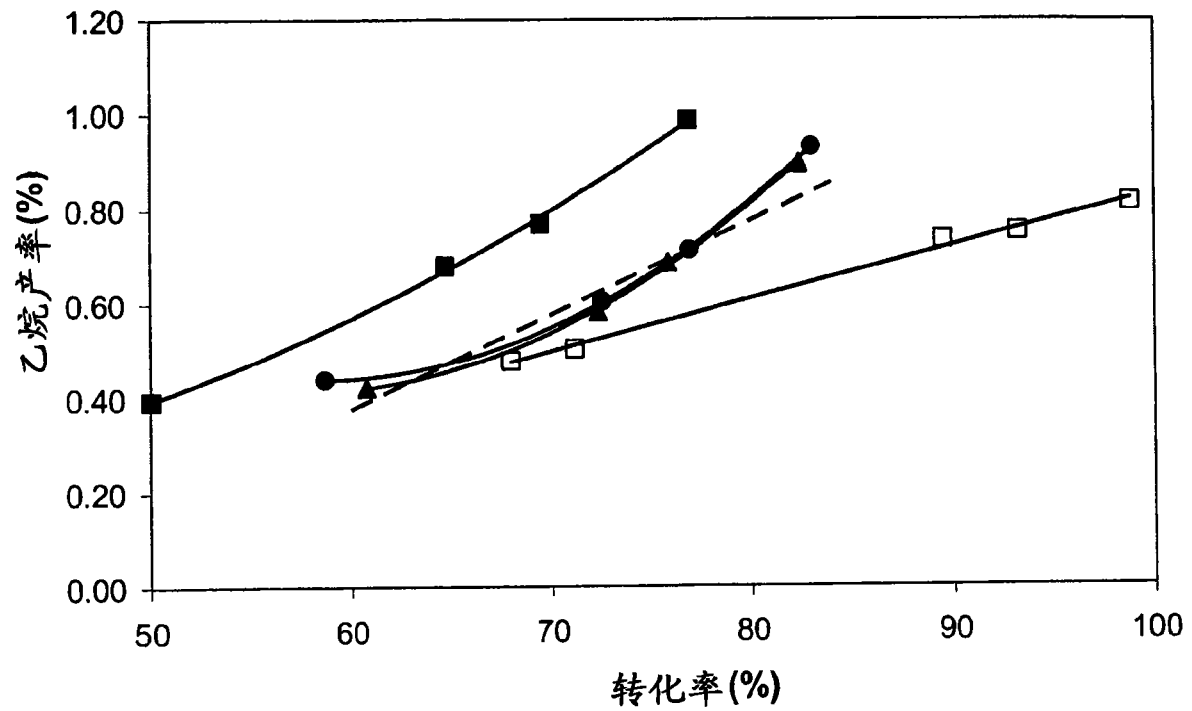


图 15d

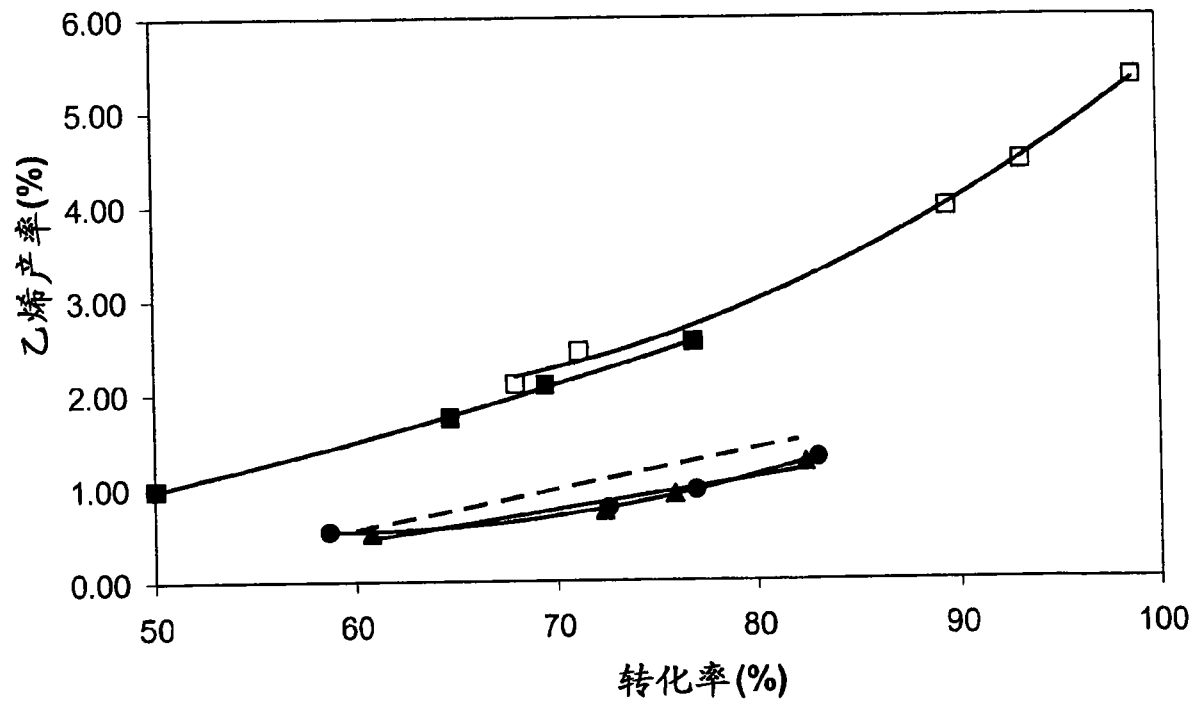


图 15e

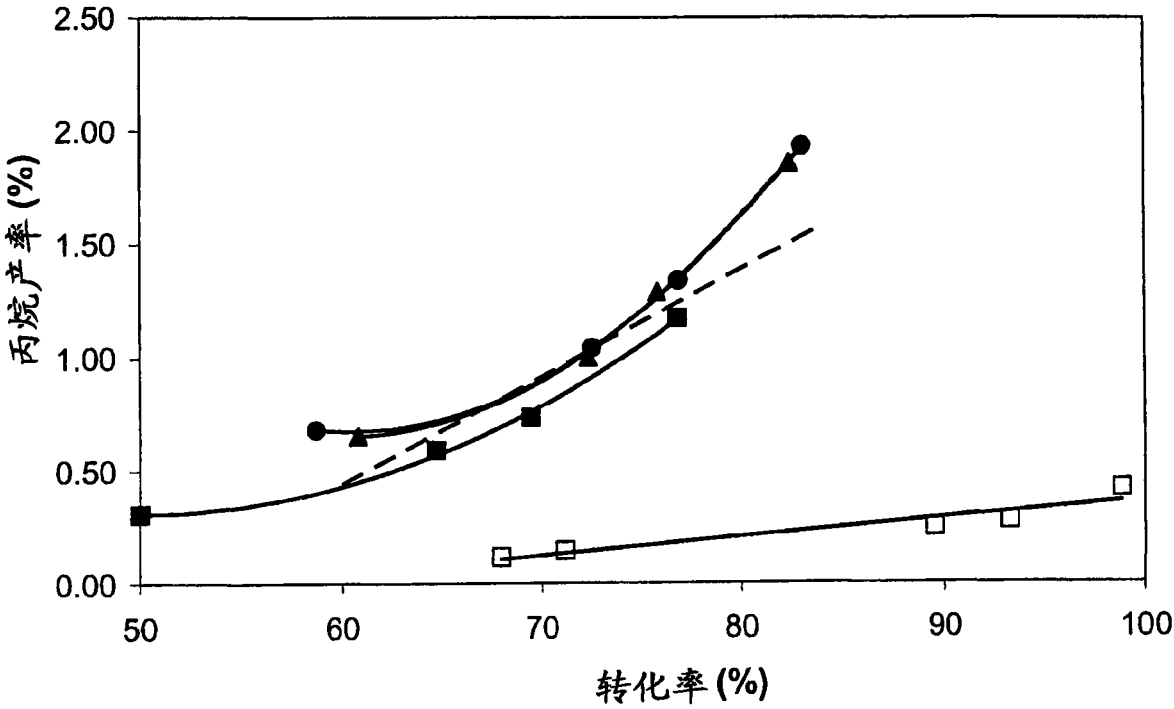


图 15f

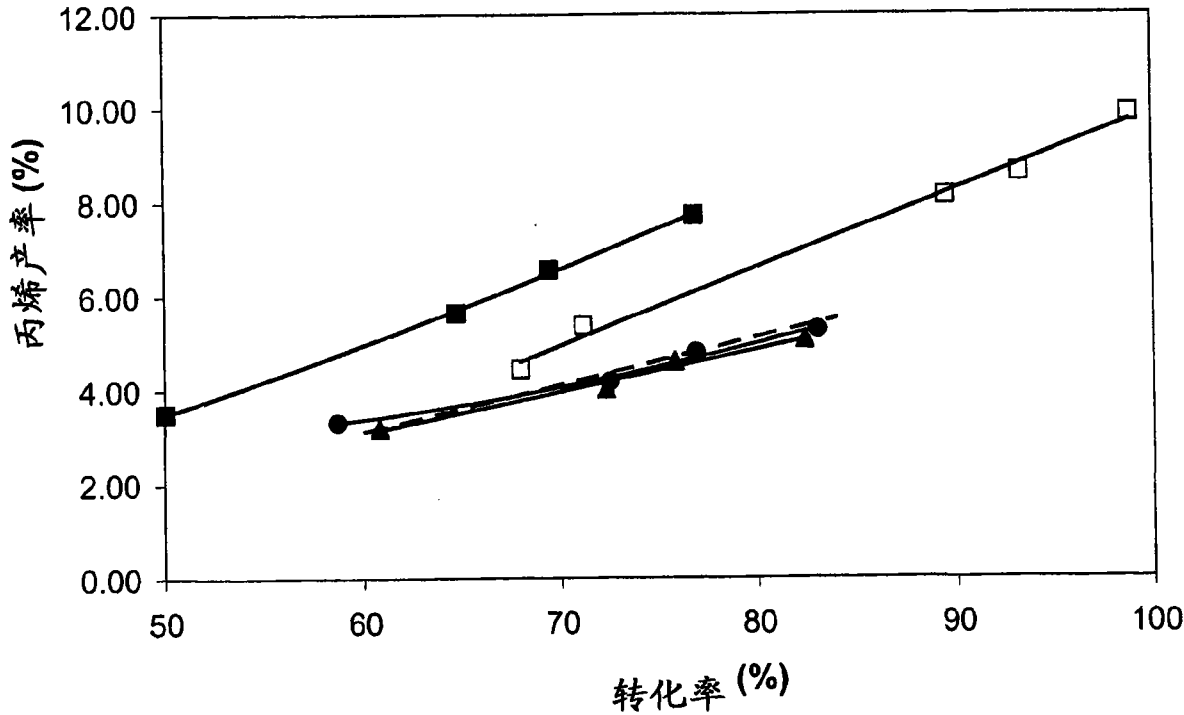


图 15g

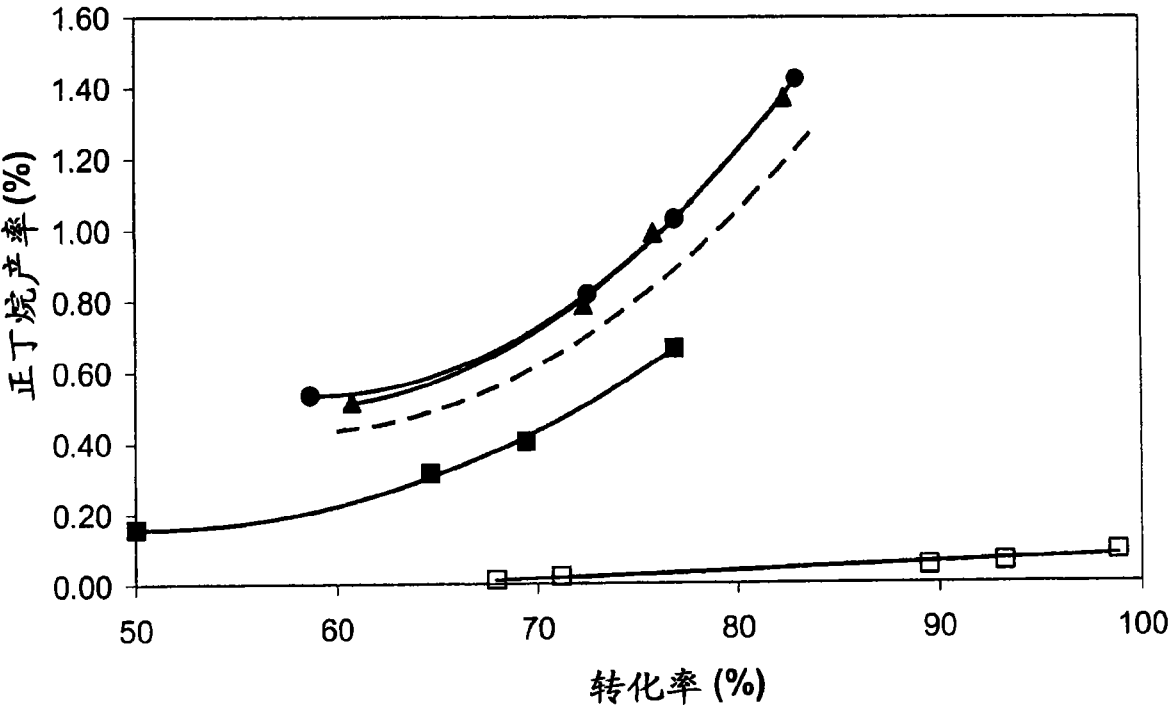


图 15h

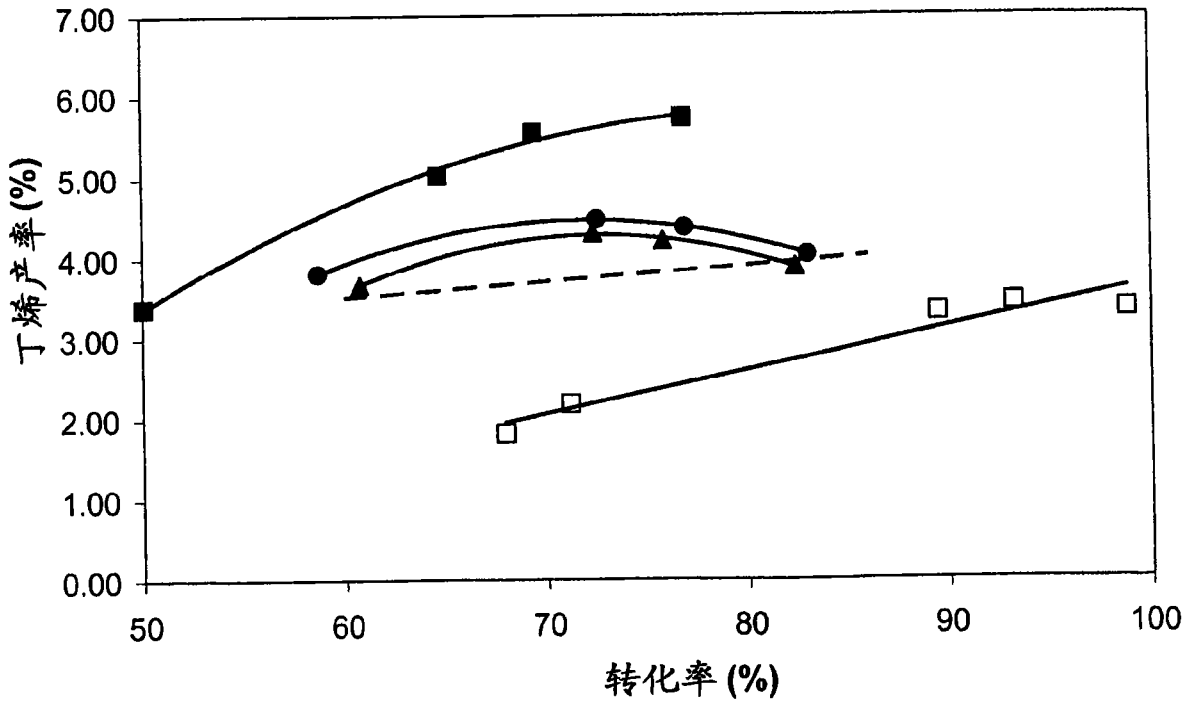


图 15i

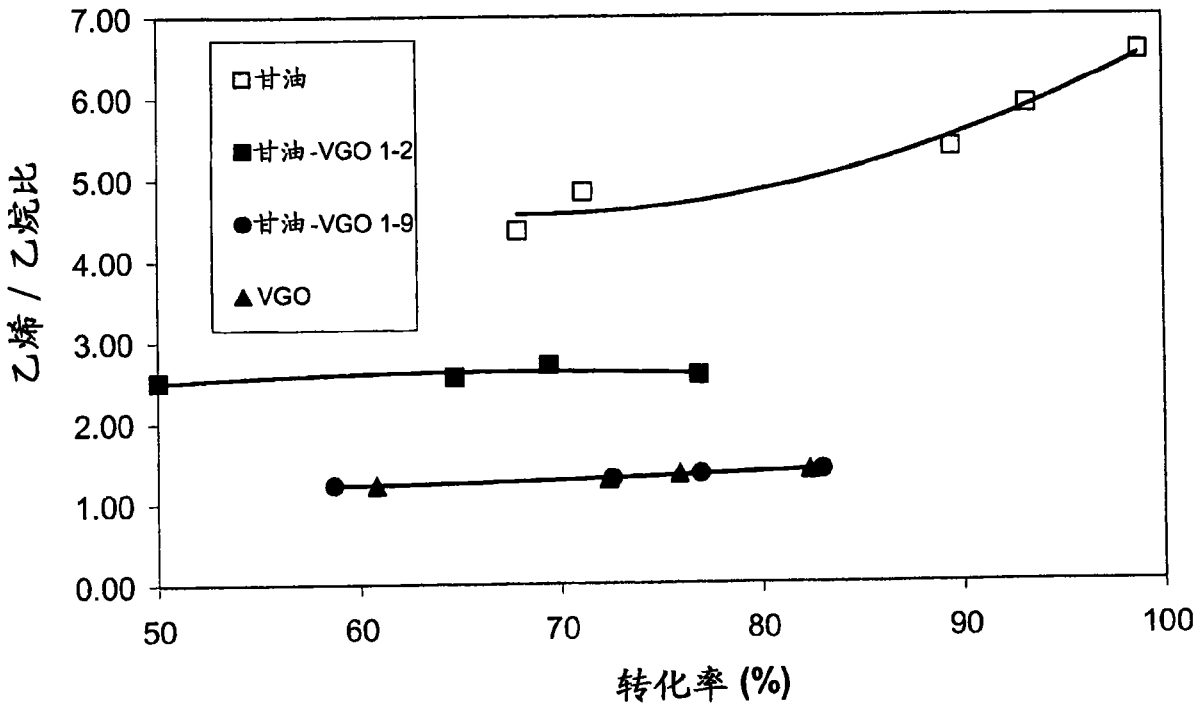


图 16

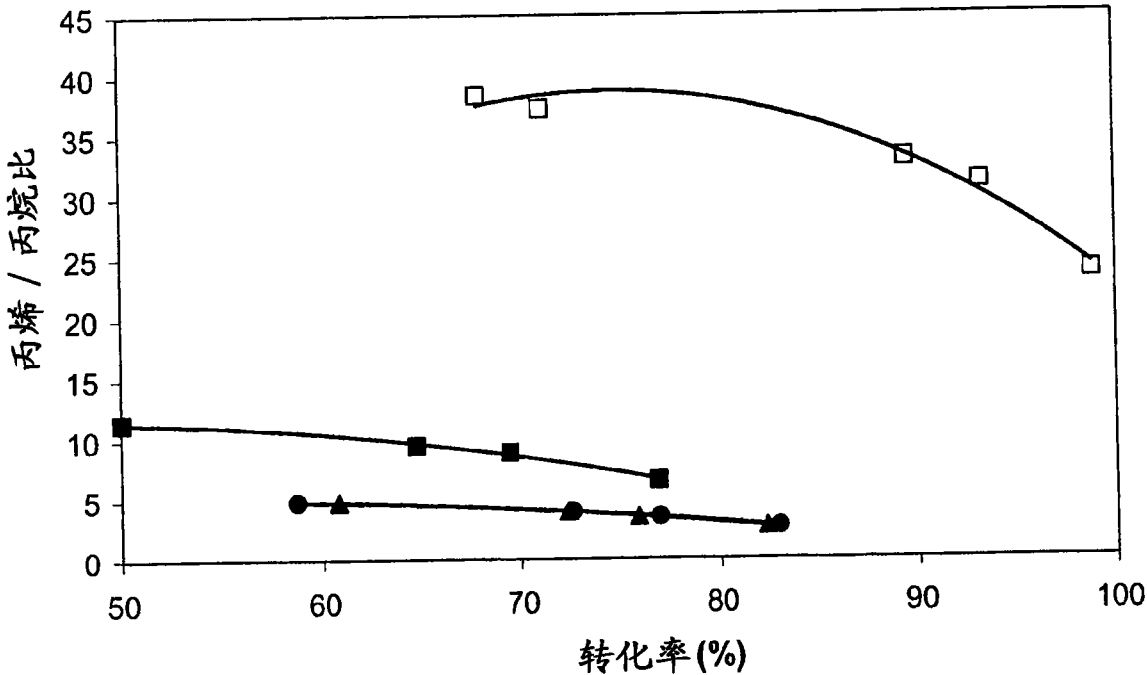


图 16a

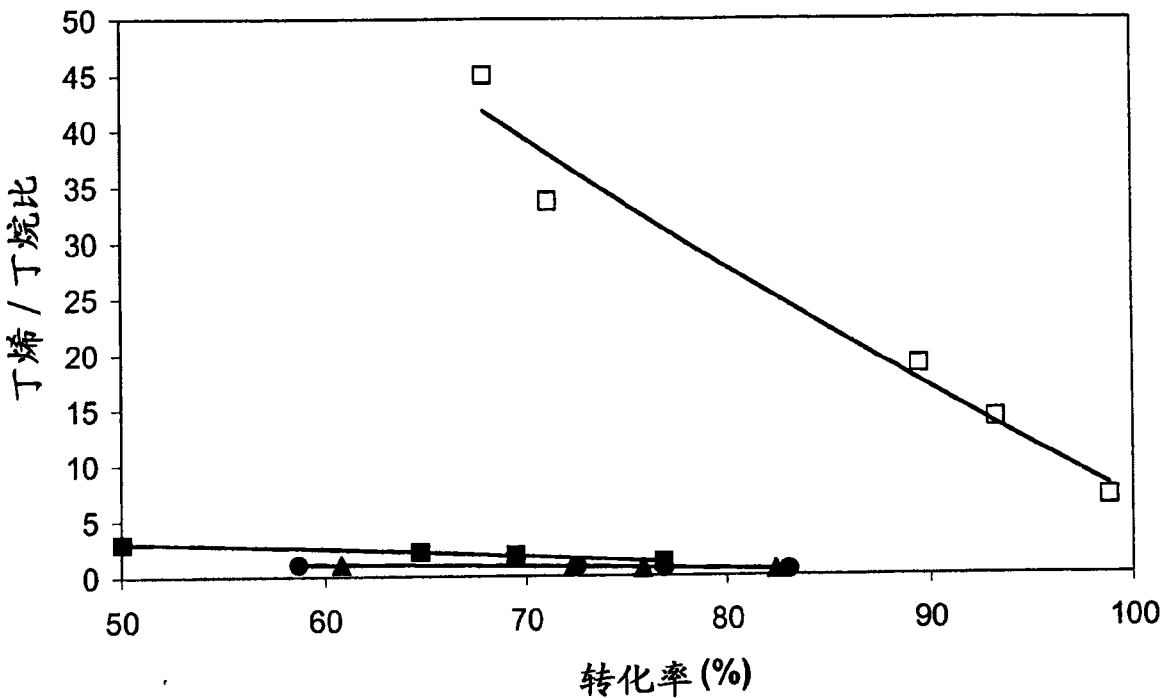


图 16b

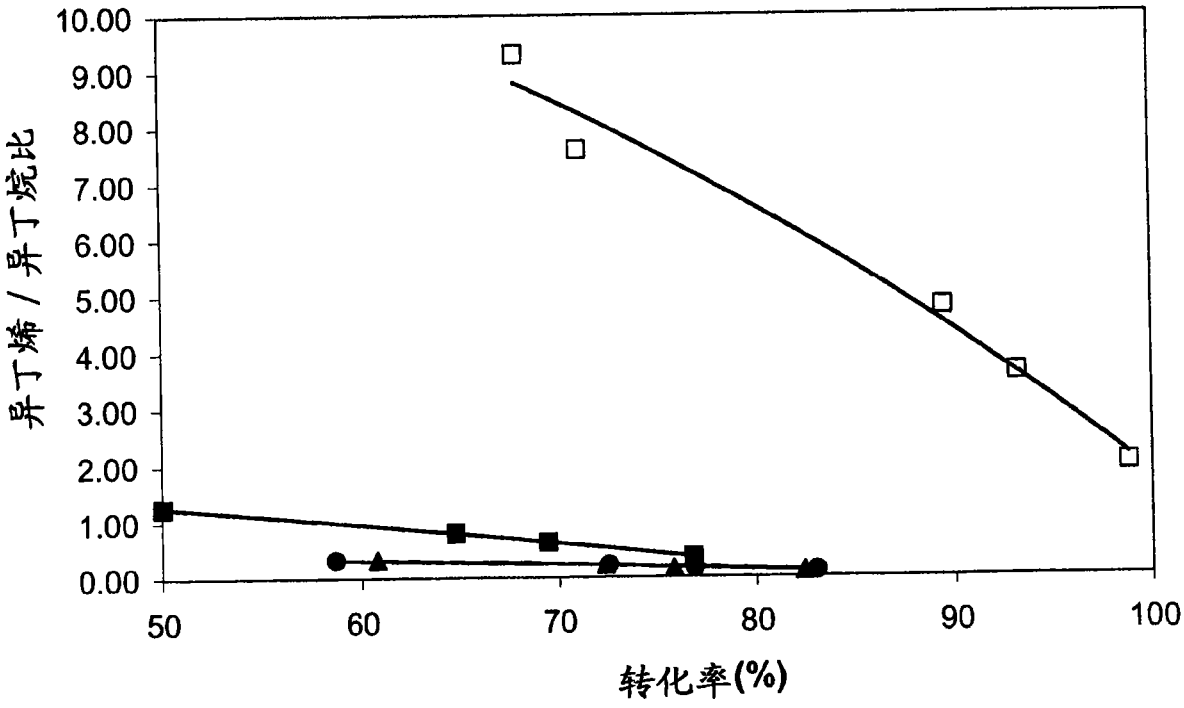


图 16c