



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106661463 B

(45)授权公告日 2019.04.16

(21)申请号 201580035953.4

(22)申请日 2015.07.01

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 106661463 A

(43)申请公布日 2017.05.10

(30)优先权数据  
62/019,868 2014.07.01 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2016.12.30

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2015/038833 2015.07.01

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02016/004206 EN 2016.01.07

(73)专利权人 阿内洛技术股份有限公司  
地址 美国纽约州

(72)发明人 C·M·索伦森 宋若志  
T·J·马扎内克

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公  
司 31100

代理人 徐鑫 项丹

(51)Int.Cl.  
C10G 45/02(2006.01)  
C10G 1/00(2006.01)  
C10G 1/08(2006.01)  
C10G 1/10(2006.01)  
C10G 3/00(2006.01)

(56)对比文件  
US 2013030228 A1,2013.01.31,  
CN 102666796 A,2012.09.12,  
CN 102942947 A,2013.02.27,

审查员 方正

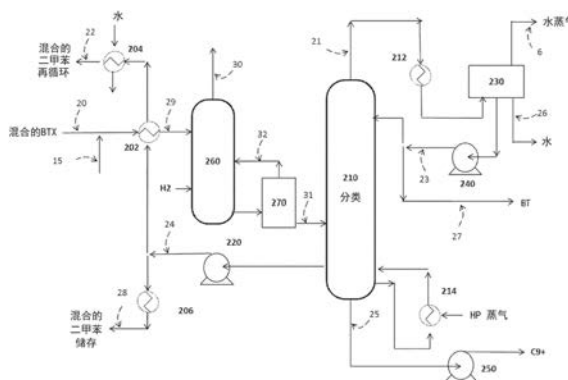
权利要求书2页 说明书17页 附图3页

### (54)发明名称

经由催化快速热解工艺将生物质转化成具有低硫、氮和烯烃含量的BTX的工艺

### (57)摘要

描述了从生物质的催化快速热解分离和纯化产物的方法。在一个优选方法中,采用氢化处理步骤对来自热解反应器的一部分产物进行回收和纯化,其降低了硫组分、氮组分和氧组分的含量,并且氢化了烯烃,以产生符合商业质量规格的芳族产物。



1. 一种从催化热解工艺的产物流生产芳族化学物质的方法,其包括:  
对所述产物流进行淬冷;  
分离第一液相和第一蒸汽相;  
对所述第一蒸汽相进行冷凝并分离成第二液相和第二蒸汽相;  
使所述第一蒸汽相或第二蒸汽相或者它们的组合与接触溶剂接触,以产生第三液相和第三蒸汽相,其中所述接触溶剂包含从所述工艺回收的液流;  
从所述第二液相和所述第三液相回收芳族物质;以及  
对至少一部分的所述芳族物质进行氢化处理。
2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,对所述产物流进行淬冷的步骤包括用水淬冷所述产物流。
3. 如权利要求2所述的方法,其特征在于,经氢化处理的芳族物质流包含小于50ppmw(每百万份重量份数)或者小于10ppmw或者小于1ppmw的含硫物质。
4. 如前述任一项权利要求所述的方法,其特征在于,经氢化处理的芳族物质流包含小于25或者小于10或者小于1ppmw的含氮有机物质。
5. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,经氢化处理的芳族物质流包含小于100、小于50、或者小于10、或者小于1ppmw的氧代物质。
6. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,经氢化处理的芳族物质流包含小于1000、或者小于500、或者小于100ppmw的二烯。
7. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,经氢化处理的芳族物质流的溴指数小于100、或者小于50、或者小于25。
8. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述液流包含混合的二甲苯。
9. 如权利要求8所述的方法,其特征在于,进料到氢化处理反应器的氢一次性通过反应器,没有再循环到反应器入口。
10. 如权利要求8所述的方法,其特征在于,从反应流出物液体分离进料到氢化处理反应器的氢,并再循环回到反应器。
11. 如权利要求8所述的方法,其特征在于,在胺洗涤单元中加工来自反应器的氢富集流出物蒸汽,从而从氢化反应去除副产物气体。
12. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,一部分的所述第二液相、一部分的所述第三液相或者一部分的所述第二和第三液相的组合经氢化处理。
13. 如权利要求1所述的方法,所述方法包括:  
使得所述第二和第三液相通过到分馏系统;  
将液体分馏成苯富集的产物流、甲苯富集的产物流和二甲苯富集的产物流。
14. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述第一液相被分离成有机部分和水性部分。
15. 如权利要求14所述的方法,其特征在于,一部分的有机部分经氢化处理以形成纯化的有机相。
16. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,以不含水和不含固体计,催化热解工艺的所述产物流包含20-60%、或者25-55%或者30-50%、或者至少20%、或者至少25%、或者至少30%的C0,以质量%计算。

17. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,在氢化处理步骤中,进料流中芳族物质的芳族碳碳双键的氢化小于5%或者小于2%或者小于1%。

18. 一种混合的BTX物流,其是通过前述任一项权利要求所述的方法生产的,所述混合的BTX物流包含小于50ppmw(每百万份重量份数)或者小于10ppmw或者小于1ppmw的含硫物质。

19. 一种混合的BTX物流,其是通过权利要求1或2所述的方法生产的,所述混合的BTX物流包含小于20、或者小于10、或者小于5、或者小于1ppmw的硫醇硫物质。

20. 一种混合的BTX物流,其是通过权利要求1或2所述的方法生产的,所述混合的BTX物流包含小于20、或者小于10、或者小于5、或者小于1ppmw的噻吩硫物质。

21. 一种混合的BTX物流,其是通过权利要求1或2所述的方法生产的,所述混合的BTX物流包含小于25、或者小于10、或者小于1ppmw的含氮有机物质。

22. 一种混合的BTX物流,其是通过权利要求1或2所述的方法生产的,所述混合的BTX物流包含小于100、小于50、或者小于10、或者小于1ppmw的氧代物质。

23. 一种混合的BTX物流,其是通过权利要求1或2所述的方法生产的,所述混合的BTX物流包含小于1000、或者小于500、或者小于100ppmw的二烯。

24. 一种混合的BTX物流,其是通过权利要求1或2所述的方法生产的,所述混合的BTX物流的溴指数小于100或者小于50或者小于25。

25. 一种有机液体产物流,其是通过权利要求1-17中任一项所述的方法生产的。

26. 一种混合的BTX物流,其是通过权利要求1所述的方法生产的,所述混合的BTX物流包含小于1、或者小于0.1、或者小于0.01、或者小于0.001重量%的酚物质。

27. 一种经氢化处理的C9+重芳族物质流,其是通过权利要求1所述的方法生产的,所述经氢化处理的C9+重芳族物质流包含小于15ppmw的硫或者小于10ppmw的硫。

28. 一种产物流,其包含通过权利要求1所述方法生产的C9+芳族物质,其在氢化裂解器中经过加工。

29. 来自权利要求26或27的产品,其用作柴油燃料的掺混原料。

30. 来自权利要求26或27的产品,其用作汽油掺混原料。

31. 来自权利要求26或27的产品,其用作飞机燃料掺混原料。

32. 来自权利要求27的产品,其十六烷数值大于20。

## 经由催化快速热解工艺将生物质转化成具有低硫、氮和烯烃含量的BTX的工艺

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求2014年7月1日提交的美国临时申请第62/019,868号的优先权。

[0003] 引言

[0004] 自从工业时代开始,人类对于旅行和消费商品的渴望已经驱使对于从地下深处获得的诸如煤和石油质量的化石燃料的不断增长。通过采矿和钻井来开采化石燃料通常造成环境成本和政治成本。此外,随着更多的易接近化石燃料源被用尽,这导致追求更为昂贵的开采技术,例如,水力压裂(fracking)和深海钻井。此外,化石燃料的消耗导致更高的大气碳(通常是二氧化碳形式)的水平。

[0005] 为了减少这些问题,广泛致力于将生物质转化成燃料和其他可用化学物质。不同于化石燃料,生物质是可再生的并且是碳中性的;也就是说,源自生物质的燃料和化学物质不造成大气碳增加,因为生物质的生长消耗大气碳。

[0006] 生物质的许多研究工作涉及对包括植物油、玉米和糖类的精炼生物质进行转化;但是由于这些类型的精炼生物质可替代作为食物消费,因此,更有益的是对非食物生物质进行转化(例如,农业废物(甘蔗渣、稻草、玉米秸秆、玉米壳等)能源作物(如柳枝稷和锯齿)、树木和林业废物(例如,木屑和锯屑、来自造纸厂的废物、塑料废物、再循环塑料或藻类),有时统称为纤维素生物质)。这种非食物生物质通常包括三种主要组分:木质素、半纤维素和纤维素。

[0007] 从生物质产生燃料和化学物质需要不同于常规基于石油转化工艺的特殊转化工艺,这是由于进料的特性导致的。高温、固体进料、高浓度的水、不同寻常的分离以及氧化副产品是生物质转化的一些特征,这不同于石油升级所遭遇的问题。因此,必须克服许多挑战,从而从生物质高效生产化学物质。

[0008] 已知各种源自生物质的聚合物材料,例如木质素、纤维素和半纤维素,可以热解以产生芳族物质、烯烃、CO、CO<sub>2</sub>、水和其他产物的混合物。已知特别希望的热解形式是催化快速热解(CFP),其涉及在催化流化床反应器中对生物质进行转化,以产生芳族物质、烯烃和各种其他材料的混合物。芳族物质包括:苯、甲苯、二甲苯(统称为BTX)和萘,以及其他芳族物质。烯烃包括乙烯、丙烯和较少量的更高分子量烯烃。BTX芳族物质具有高价值并且易于运输。

[0009] 生物质含有少量硫和氮。取决于生物质的来源及其是如何处理或加工的情况,这些杂原子的含量变化巨大。

[0010] 来自CFP工艺的原流出物是复杂混合物,其包含:芳族物质、烯烃、氧代物质、烷烃、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、水、木炭、灰、焦炭、催化剂粉末、有机含硫和含氮化合物,以及其他化合物。从该复杂混合物分离、回收和纯化各种组分存在尚未完美解决的困难。

[0011] 用于生产BTX的常规工艺采用诸如催化重整油或热解汽油之类的石油源。为了生产化学等级的苯、甲苯、二甲苯以及来自这些源自石油物流的其他产物,开发了工艺来降低硫、氮和烯烃杂质含量,以符合工艺标准。

[0012] 在基于石油进料的常规BTX生产中,通过蒸馏分离来自粗油的石脑油馏分,氢化处理以提供低硫含量和氮含量(通常分别小于1ppm),然后进行石脑油重整,从而将环烷、烷烃和烯烃转化成单环芳族产物,例如苯和各种烷基化苯环化合物。石脑油中的有机氧含量非常低,并且被认为是可忽略不计的(参见例如,催化石脑油重整(Catalytic Naphtha Reforming),第二版,G.J.Antos,A.M.Aitani编著,Marcel Dekker,2005)。在重整之前的氢化处理的石脑油保护了贵金属重整催化剂的活性和寿命免受含硫化合物的中毒,并且其还提供了具有低的不合乎希望的杂原子(例如,硫和氮)与低的不合乎希望的二烯的芳族富集产物,否则的话,这会污染下游聚合物产物加工和产品。通过液-液萃取、蒸馏、结晶和/或选择性液-固吸附工艺的组合,将重整油混合物中的BTX芳族物质分离成高纯度的单独产物(苯、甲苯和二甲苯异构体,其中,对二甲苯是最有价值的聚酯)。每种单独芳族产物的纯度通常大于或等于99.5%。有机硫和有机氮含量分别低于1百分份数。通常采用溴指数测试来测量二烯和烯烃含量(mg的溴与100g的材料反应,ASTM D5776和ASTM D1492)。对于芳族产物的一般规格要求小于100的溴指数值,并且有些产物需要不超过20。对于BTX产物中的有机氧含量没有已知的规格,这可能是由于源自石油工艺中的低存在水平。

[0013] 作为烃蒸汽裂解产生轻质烯烃的副产物所产生的热解汽油(“裂解汽油”)是目前工业中BTX的第二主要供给源。蒸汽裂化器将来自天然气的乙烷、丙烷和/或丁烷和/或来自天然气相关的液体和石油源的石油精炼物或较重的C5+烃石脑油或蒸馏油转化成用于下游聚合物生产的乙烯和丙烯。裂解汽油富含芳族物质,特别是苯,含有大量二烯和环二烯化合物、苯乙烯和环烯烃,并且可能含有低水平的有机硫化物。组成范围是:30-80重量%的芳族物质,2-20重量%的单烯烃,1-20重量%的二烯烃,以及40-3000ppm的硫(美国专利US 4,059,504)。认为裂解汽油的有机氮和有机氧化物的量可忽略不计(美国专利US 3,625,879)。这主要是由于储存不稳定性问题,裂解汽油通常氢化处理以降低二烯和乙烯基芳族物质的含量,这使得产物对于抵抗橡胶和焦油的形成具有稳定性。第二阶段的氢化处理可用于将硫水平降低至BTX芳族产物规格。

[0014] 从CFP生产的含BTX物流的组成不同于催化重整油或热解汽油的组成,因此对于其产物的纯化存在不同困难。从未有过记录在单步骤催化快速热解工艺中生产的物流中,源自生物质的BTX的纯化至可接受水平的硫、氮和烯烃含量。

[0015] 源自石油的BTX富集工艺物流的纯化是研究的热门领域并且发展多年,但是过去的工艺没有建立起有效地处理来自CFP工艺的非常规BTX混合物的回收和分离。Goodall等人在美国专利申请2012/0116138A1中暗示,可以通过去除杂原子S、N、O和P以及金属或类金属,添加氢的双键和/或芳族物质饱和,来升级源自生物质或者提取自生物质的油类。作者考虑的是含高浓度S、N和O的生物原油的纯化,并且没有解决从催化热解工艺分离的BTX富集物流的升级问题。Flower等人在WO 2013089799 A1中描述了通过如下方式从生物质生产燃料的工艺:在溶剂中消耗形成中间液体,之后的升级工艺可包括“氢化处理以减少燃料掺混物中的氧、硫或氮,或者去除任意残留的氧、硫或氮”。Flowers没有描述将工艺应用于源自催化热解工艺的BTX富集混合物,并且没有描述在相同步骤中氢化烯烃和/或二烯的工艺。在Riley等人的US 2011/0230693 A中,描述了从芳族物流去除硫的工艺,但是没有描述去除含氮化合物或者氧代物质或者烯烃和二烯的氢化,并且没有描述用于源自CFP的BTX富集的物流。在US 2011/0275869 A1中,Prochazka等人描述了通过在具有氢或者没有氢的情

况下通过热解升级含木质素生物质的工艺,以及产物脱烷基化以生产芳族富集的脱烷基化物流、芳族富集的非脱烷基化物流以及芳族物质耗尽的物流,其进一步加工以产生裂解石油。可任选地对芳族物质耗尽的物流进行处理以去除硫,但是没有描述对于脱烷基化或非脱烷基化芳族物流的杂原子去除过程(例如氢化),没有烯烃和/或二烯氢化,并且没有包含氮杂质或氧杂质的去除。

[0016] 因此,仍然需要改善的工艺用于从催化热解工艺的产物流出物回收、分离和纯化芳族产物。本发明提供了回收、分离和纯化工艺,其淬冷了热的流出物,分离了复杂的产物混合物,去除了含硫和含氮杂质、氢化烯烃、二烯和氧代物质,并且回收了有价值的组分。

## 发明内容

[0017] 令人惊讶的发现,可以通过如下方式生产高度纯化的苯、甲苯和二甲苯(BTX)物流:生物质的催化快速热解,以及通过氢处理去除含硫、含氮和含氧化合物和烯烃与二烯的氢化来纯化混合的BTX物流。在一个实施方式中,本发明包括用于从催化热解工艺的产物流生产芳族化学物质的方法,其包括:(优选用水)淬冷产物流;分离第一液相和第一蒸汽相,从第一蒸汽相回收芳族物质;以及对至少一部分的芳族物质进行氢化。在另一个实施方式中,氢处理的芳族物流包含小于50ppmw(每百万份重量份数)、或者小于10ppmw、或者小于1ppmw的含硫物质,或者小于25、或小于10、或小于1ppmw的含氮有机物质,或者小于100、小于50、或小于10或小于1ppmw的氧代物质(oxygenates),或者小于1000、或小于500、或小于100、或小于20ppmw的二烯,或者溴指数小于100、或小于50、或小于25、或小于15或小于10,或其部分组合。在一些实施方式中,将第一液相分成有机部分和水性部分;全部或者部分的有机部分氢化处理以形成纯化的有机相。在氢化处理步骤中,酚、甲酚或者酚与甲酚的组合的浓度可以减少至少50%。在一些情况下,将该方法应用于产物流,其中,以不含水和不含固体计,催化热解工艺的产物流包含20-60%、或者25-55%或者30-50%、或者至少20%、或者至少25%、或者至少30%的CO,以质量%计算。在一些实施方式中,在氢化处理步骤中,物料流中小于1重量%的芳族物质被氢化。优选地,通过本发明方法生产的BTX混合物流含有小于20、或者小于10、或者小于5、或者小于1ppmw的硫醇硫物质。在另一个实施方式中,本发明包括用于从催化热解工艺的产物流生产芳族化学物质的方法,其包括:(优选用水)淬冷产物流;分离第一液相和第一蒸汽相,从第一蒸汽相回收芳族物质;对第一蒸汽相进行冷凝,从而从第一蒸汽相生产第二液相和第二蒸汽相。可以在第二蒸汽相中,对至少一部分的芳族物质进行氢化处理。另一个实施方式包括用于从催化热解工艺的产物流生产芳族化学物质的方法,其包括:(优选用水)淬冷产物流;分离第一液相和第一蒸汽相;对第一蒸汽相进行冷凝,和分离第二液相和第二蒸汽相;使得第一蒸汽相或第二蒸汽相或者它们的组合与接触溶剂接触,以生产第三液相和第三蒸汽相,从第二液相和第三液相回收芳族物质,以及任选地,对至少一部分的芳族物质进行氢化处理。在另一个实施方式中,对一部分的第二液相、一部分的第三液相或者一部分的第二和第三液相的组合进行氢化处理;在另一个实施方式中,第二和第三液相通过分馏系统,并且液相被分馏成苯富集、甲苯富集和二甲苯富集的产物流。在一些优选实施方式中,氢进料到氢化处理反应器,一次性通过反应器,没有再循环到反应器入口。在一些优选实施方式中,从反应流出物液体分离进料到氢化处理反应器的氢,并再循环回到反应器。在一些优选实施方式中,在胺洗涤单元中加工来自反应器

的氢富集流出物蒸汽,从而从氢化反应去除副产物气体。

[0018] 本发明还包括通过任意本发明的方法生产的有机液体产物流或者BTX混合物流,例如,混合的BTX物流,其包含小于50ppmw(每百万份重量份数)或者小于10ppmw或者小于1ppmw的含硫物质;混合的BTX物流,其包含小于20、或小于10、或小于5、或小于1ppmw的硫醇含硫物质,或者通过权利要求1的方法生产的混合的BTX物流,其包含小于20、或小于10、或小于5或小于1ppmw的噻吩含硫物质;或者通过权利要求1的方法生产的混合的BTX物流,其包含小于25、或小于10、或小于1ppmw的含氮有机物质;或者通过权利要求1的方法生产的混合的BTX物流,其包含小于100、小于50、或小于10、或小于1ppmw的氧代物质;或者通过权利要求1的方法生产的混合的BTX物流,其包含小于1000、或小于500、或小于100、或小于20ppmw的二烯;或者通过权利要求1的方法生产的混合的BTX物流,其溴指数小于100、或小于50、或小于25或小于10;或者通过权利要求1的方法生产的混合的BTX物流,其包含小于1、或小于0.1、或小于0.01或小于0.001重量%的酚物质;或者通过本发明工艺生产的氢化处理的C9+重芳族物流,其包含小于15ppmw的硫、或者小于10ppmw的硫;优选是十六烷数量大于20的C9+重芳族物流。本发明还包括如下产物流,其包含通过本发明工艺生产然后在氢化裂解器中加工的C9+芳族物质。

[0019] 本发明还提供了本发明的产物的用途,例如将产物用作柴油燃料的掺混进料;或者作为汽油掺混进料;或者作为飞机燃料掺混进料。

[0020] 本发明包括方法、设备和系统(其包括设备+工艺流(即,流体组成)并且还可通过诸如温度或压力之类的条件进行表征)。本发明还包括通过本发明方法制造的产物混合物。因此,本文的任何描述适用于本发明的方法、设备、组成和系统。

[0021] 本发明各个方面的优点可包括:产率增加,能源效率改善,对特别感兴趣的产物和产物混合物的分离,减少污染,以及符合工业纯度规格的产品。

[0022] 术语表

[0023] 芳族物质:如本文所用术语“芳族物质”或“芳族化合物”用于表示包括一个或多个芳族基团(例如,单芳环体系(例如,苄基、苯基等)和稠合多环芳族体系(例如,萘基、1,2,3,4-四氢萘基等))的烃类化合物。芳族化合物的例子包括但不限于:苯、甲苯、茚满、茚、2-乙基甲苯、3-乙基甲苯、4-乙基甲苯、三甲基苯(例如,1,3,5-三甲基苯、1,2,4-三甲基苯、1,2,3-三甲基苯等)、乙苯、苯乙烯、枯烯、甲苯、丙基苯、二甲苯(例如,对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯)、萘、甲基-萘(例如,1-甲基萘)、蒽、9,10-二甲基蒽、苊、菲、二甲基-萘(例如,1,5-二甲基萘、1,6-二甲基萘、2,5-二甲基萘等)、乙基萘、二氢化茚、甲基-二氢化茚和二甲基-二氢化茚。在一些实施方式中,还可产生单环和/或更高环芳族物质。芳族物质还包括含有杂原子取代基的单环和多环化合物,即,酚、甲酚、苯并呋喃、苯胺、吲哚、噻吩等。

[0024] 生物质:如本文所用术语“生物质”其具有本领域常规含义,用于表示可再生的任意有机能源或化学物质。其主要组分可以是:(1)树木(木材)以及所有其他植物;(2)农作物和废物(玉米、水果、垃圾饲料等);(3)藻类和其他水生植物;(4)代谢废物(肥料、污物);以及(5)纤维素城市废物。生物质材料的例子参见例如Huber,G.W.等人的“Synthesis of Transportation Fuels from Biomass:Chemistry,Catalysts,and Engineering(来自生物质的运输燃料的合成:化学品、催化剂和工程)”,Chem.Rev.106,(2006),第4044-4098页所述。

[0025] 生物质通常定义为活的生物材料(以及现在还定义为死的生物材料),其可以转化用作燃料或者用于工业生产。生物质的标准在于,材料应该近来参与碳循环,从而在合理的短时间段上取平均值,燃烧过程中释放的碳没有导致净增加(出于该原因,化石燃料,例如泥煤、褐煤和煤炭在该定义下不被视作生物质,因为它们所含的碳在长时间内没有参与碳循环,从而它们的燃烧导致大气二氧化碳的净增加)。最通常来说,生物质指的是生长用作生物燃料的植物,但是也包括用于生产纤维、化学物质或产热的植物或动物。生物质还包括生物可降解废物或副产物,其可以作为燃料燃烧或者转化成化学品,包括市政废物、绿色废物(包括花园或公园废物的生物可降解废物,例如草或花切割物和篱修剪物)、耕种副产物,包括动物肥料、食物加工废物、下水道污泥和来自木浆或藻类的黑色液体。生物质排除了通过地质过程转变成物质的有机材料,例如煤、油页岩或石油。生物质是广泛的,并且通常生长来自植物,包括芒草、大戟、向日葵、柳枝稷、大麻、玉米(玉蜀黍)、杨树、柳树、甘蔗以及具有根、茎、叶、种子壳的油椰子(棕榈油),并且所有的水果都是潜在可用的。根据加工单元的要求和生物质的形式,用于将原材料引入加工单元的加工可以发生变化。

[0026] 溴指数:溴指数是被100克样品吸收的溴的量(单位,毫克)。

[0027] 溴数值:溴数值是被100克样品吸收的溴的量(单位,克)。

[0028] 催化剂:用于本发明内容的催化剂组分可以选自本领域已知的任意催化剂,或者本领域技术人员会理解的任意催化剂。催化剂促进和/或实现了反应。因此,如本文所用,催化剂降低了化学过程的活化能(增加了速率),和/或改善了产物或中间体在化学反应中的分布(例如,形状选择性催化剂)。可以被催化的反应的例子包括:脱水、脱氢、异构化、氢转移、芳化、脱羰、脱羧、醛醇缩合、分子裂解和分解,及其组合。催化剂组分可以是认为是酸性、中性或碱性的,这会是本领域技术人员所理解的。

[0029] 对于催化快速热解,特别有利的催化剂包括含有根据孔径选择的内部孔隙率的那些(例如,中孔性以及通常与沸石相关的孔径),例如小于约100埃(Å)、小于约50 Å、小于约20 Å、小于约10 Å、小于约5 Å或者更小的平均孔径。在一些实施方式中,可以使用平均孔径约为5-100 Å的催化剂。在一些实施方式中,可以使用平均孔径约为5.5-6.5 Å、或者约为5.9-6.3 Å的催化剂。在一些情况下,可以使用平均孔径约为7-8 Å、或者约为7.2-7.8 Å的催化剂。

[0030] 在CFP的一些优选实施方式中,催化剂可选自天然存在的沸石、合成沸石,或其组合。在某些实施方式中,催化剂可以是ZSM-5沸石催化剂,这是本领域技术人员会理解的。任选地,该催化剂可以包括酸性位点。其他类型的沸石催化剂包括:镁碱沸石、沸石Y、沸石β、丝光沸石、MCM-22、ZSM-23、ZSM-57、SUZ-4、EU-1、ZSM-11、(S) AlPO-31、SSZ-23等。在其他实施方式中,可以使用非沸石催化剂;例如,W0x/ZrO2、磷酸铝等。在一些实施方式中,催化剂可以包括金属和/或金属氧化物。合适的金属和/或金属氧化物包括例如镍、钼、铂、钛、钒、铬、锰、铁、钴、锌、铜、镓和/或它们的任意氧化物等。在一些情况下,可以包含促进剂元素,其选自稀土元素,即元素57-71、铈、锆或者它们的氧化物与它们组合,以对催化剂的活性或结构进行改性。此外,在一些情况下,可以对催化剂的性质(例如,孔结构、酸位点的类型和/或数量等)进行选择,以选择性地生产所需产物。

[0031] 用于氢化处理器的合适的氢化处理催化剂是已知的常规氢化处理催化剂,并且包括在高表面积支撑材料(优选氧化铝或氧化硅或者氧化铝和氧化硅的混合物)上包含至少

一种第VIII族金属(优选铁、钴和镍,更优选钴和/或镍)和至少一种第VI族金属(优选,钼和钨)的那些。其他合适的氢化处理催化剂包括沸石催化剂,以及贵金属催化剂,其中,贵金属选自铑、钨、铈、钼和铂。本文方法的范围包括在同一反应容器中使用不止一种类型的氢化处理催化剂。第VIII族金属存在的量通常约为0.5-20重量%,优选约为0.5-10重量%。第VI族金属存在的量通常会约为1-25重量%,以及优选约为1-12重量%。虽然上文描述了用于氢化处理的一些示例性催化剂,但是取决于特定的进料和所需的流出物质量,也可以使用其他氢化处理催化剂和/或加氢脱硫催化剂。

[0032] 烯烃:如本文所用术语“烯烃”或“烯烃化合物”(即,“烯烃类”)具有本领域的一般含义,用于表示含有通过双键连接的一对或更多对的碳原子的任何不饱和烃。烯烃同时包括环烯烃和非环(脂族)烯烃,其中,双键的位置分别在形成环(闭环)或开链基团的碳原子之间。此外,烯烃可以包括任意合适数量的双键(即,单烯烃、二烯烃、三烯烃等)。具有两个双键的烯烃通常称作二烯。烯烃化合物的例子包括但不限于,乙烯、丙烯、丙二烯(丙二烯烃)、1-丁烯、2-丁烯、异丁烯(2甲基丙烯)、丁二烯和异戊二烯等。环烯烃的例子包括环戊烯、环己烯、环庚烯等。芳族化合物例如甲苯等不被认为是烯烃;但是,含有芳族部分的烯烃被认为是烯烃,例如,丙烯酸苄酯或苯乙烯。

[0033] 氧代物质:氧代物质包括在其结构中含有至少一个氧原子的任何有机化合物,例如醇类(甲醇、乙醇等)、酸类(例如,乙酸、丙酸等)、醛类(例如,甲醛、乙醛等)、酯类(例如,乙酸甲酯、乙酸乙酯等)、醚类(例如,二甲醚、二乙醚等)、具有含氧取代基(例如,酚、甲酚、苯甲酸等)、环醚、酸类、醛类和酯类(例如,呋喃、糠醛等)的芳族物质等。

[0034] 热解:如本文所用术语“热解”和“热分解”具有本领域常规含义,用于表示通过加热(优选没有添加O<sub>2</sub>或者不存在O<sub>2</sub>的情况下),将化合物(例如,固体烃材料)转变成一种或多种其他物质,例如挥发性有机化合物、气体和焦炭。优选地,热解反应室中存在的O<sub>2</sub>的体积分数小于或等于0.5%。可以使用或者不使用催化剂来进行热解。“催化热解”指的是在存在催化剂的情况下进行的热解,可以包括如下文更详细所述的步骤。催化热解工艺的例子参见例如Huber, G.W.等人的“Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering (来自生物质的运输燃料的合成:化学品、催化剂和工程)”, Chem. Rev. 106, (2006), 第4044-4098页所述。

[0035] 回收率:组分的回收率是相比于存在于反应器流出物流中的该组分的量与存在于回收产物流中的该组分的分数(或百分数)。例如,如果在原流出物中存在10克的产物A,以及在回收的产物流中存在8.5克的产物A,则A的回收率是8.5/10或0.85 (85%)。

[0036] CFP反应技术:适用于CFP的设备和工艺条件的例子参见Huber等人的美国专利8,277,643以及Huber等人的美国专利申请2013/0060070A1所述,其通过引用结合入本文。生物质的CFP的条件可包括如下一种特征或其任意组合(其并不旨在限制本发明的更宽泛的范围):沸石催化剂、ZSM-5催化剂;包含如下一种或多种金属的沸石催化剂:钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、镓、铂、钯、银、磷、钠、钾、镁、钙、钨、钼、铈、镧,及其组合;流化床、循环床或提升管反应器;300-1000℃的运行温度;和/或固体催化剂-生物质的质量比为0.1-40。

## 附图说明

[0037] 图1显示将生物质转化成芳族物质的工艺。

[0038] 图2显示用于从生物质的CFP进行BTX回收的回收和淬冷系统示意图。

[0039] 图3显示BTX分离和纯化工艺的示意图。

### 具体实施方式

[0040] 图1显示用于将生物质转化成芳族物质 (BTX) 和其他组分 (C9+) 的示例性工艺。通过切碎、干燥、研磨或其他工艺 (或其部分组分) 将生物质引入工段10并进行制备。将经制备的生物质与再循环气体或运输流体引入CFP反应器。CFP反应器时流化床催化反应器,其通过一部分的再循环气体或者其他流体流化。在一个或多个旋风器中,来自CFP反应器的产物与一部分的与流体物流一起的催化剂、矿物或木炭分离。来自旋风器的催化剂以及从反应器去除的其他催化剂在催化剂再生系统50中再生,其中,燃烧焦炭和木炭并返回到反应器,或者简单地返回到反应器。将流体原产物输送到产物回收系统30,其中,液体产物苯、甲苯、二甲苯、萘、氧代物质和其他有用产物被淬冷至降低的温度,回收,并从不可冷凝气体 (即, CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>和轻质烯烃和烷烃以及水、木炭、焦炭、灰和催化剂粉末) 分离。吹扫一部分的气体,以及任选地将一部分再循环用于CFP反应器。BTX与其他产物的粗混合物在分离步骤40中分成各种馏分,产生水物流 (其可以再循环或输送到水处理系统或者任意其他方式利用), 含有C9+、氧代物质和其他材料的重馏分,以及苯、甲苯和二甲苯的各种馏分。可以通过氢化处理对已经从C9+芳族物质分离的一部分的粗BTX物流进行纯化,以去除含S、含N和含O化合物以及饱和烯烃和二烯。粗的C9+馏分可类似地通过氢化处理进行纯化,以去除含S、含N和含O化合物以及饱和烯烃和二烯。

[0041] 图2表示通过从生物质CFP工艺生产苯、甲苯、二甲苯、氧代物质和C9+产物的淬冷和回收系统示意图。在图2中,CFP反应器100在高温产生物流,其在热交换器110中冷却,并输送至淬冷系统120,以降低温度。在热交换器110之前,原产物流出物通过至少一个旋风器 (参见图1,20), 其去除了混合物中的大部分固体。在一个选项中,将文丘里管洗涤器置于淬冷系统的上游,以去除额外微粒,包括木炭、焦炭、催化剂和灰。淬冷系统120使得水物流与气体产物流接触。该淬冷水可包括通过生物质的热解和催化转化制得的反应产物水。来自淬冷系统120的产物流包括: 冷凝物流,其包含水和有机物 (包括C9+芳族物质、氧代物质和其他化合物), 和固体,以及气体/蒸汽产物流,其包含苯、甲苯、二甲苯、CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>烯烃和烷烃以及其他化合物。来自淬冷系统120的气体/蒸汽通过压缩机130和热交换器131。热交换器131冷却了物流,并冷凝了可回收烃产物。可任选地通过空气冷却、水冷却、或冷却水冷却交换器或其部分组合,来进行该冷却和冷凝。经过压缩和冷却的产物流通过3相分离器140。来自140的气体物流 (物流14) 输送到吸收器150,其中,用混合二甲苯洗涤气体,所述混合二甲苯含有来自BTX分离获得的吸收液体物流或者回收自该工艺的其他液体物流,从而从气体回收BTX。来自150的液体产物 (物流15) 任选地与来自140的液相 (物流20) 结合,并且可以将该结合产物流输送到BTX分离单元200,如图3更详细所述。或者,来自140和150的液体物流可分开输送到图3中的蒸馏单元210。来自吸收器150的气流包括较轻组分和固定气体 (CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>烯烃和烷烃等), 其部分输送回反应器,使得催化剂流化,并提供反应性烯烃源,其可以在存在生物质的情况下发生反应以产生额外的芳族产物。对于反应器流化和烯烃反应需求而言过量的任意气体可以用于其他加工需求、燃烧或吹扫。将来自相分离器140的水性物流输送到水吹扫物流。将来自淬冷系统120的水

和高沸点组分输送到水性/有机物分离器170。通过泵172泵送来自170的包含C9+芳族物质的有机相(物流19),并输送至储存或者可以在该工艺中部分使用。来自170的水相(物流17)在泵171中泵送,以及将一部分的物流通过任选的空气冷却器180、热交换器181并再循环回到淬冷系统。可以在分离器170后面或者流动方案中的其他位置放置(未示出的)过滤器,以从有机物和水物流去除微粒、木炭和催化剂粉末。从系统吹扫余下的水并输送至水处理。

[0042] 文丘里管洗涤器是本领域已知的,并且通常包括由三个区段组成的文丘里管洗涤器:汇聚区段、喉区段和分叉区段。进口气流进入汇聚区段,并且随着面积减小,气体速度增加。在喉部或者入口处将液体引入至汇聚区段。在小的喉区段被迫以极高速度移动的进入气体从其壁剪切液体,产生大量非常小的液滴。随着进入气体物流与小液滴雾混合,在喉区段发生颗粒和气体去除。然后进入物流通过分叉区段离开,在其中,被迫减速。在文丘里管下方收集液体和微粒,蒸汽离开到侧面。作为一个非限制性例子,文丘里管系统如U.S. 5,279,646所示,其通过引用结合入本文。

[0043] 表1显示在各种加工物流中,烯烃、二烯、硫、氮和氧组分的典型分布。必须被去除从而符合苯、甲苯、二甲苯、BTX的混合流或者重芳族物流(C9+)的商业规格的物质的含量和量不同于在通常工艺中通过氢化处理去除的杂质混合物。

[0044] 表1:CFP工艺中(参见图2)的加工物流中典型的组分浓度(ppmw)

[0045]

| 组分        | 原产物的 C5+部分 | 混合的 BTX (物流 20) | C9+产物 (物流 19) |
|-----------|------------|-----------------|---------------|
| C5-C7 烯烃  | 3,746      | 6,883           | 85            |
| C5-C9 二烯  | 2,201      | 2,550           | 0             |
| 硫 (表示为 S) | 85         | 95              | 19            |
| 氧 (表示为 O) | 1,473      | 202             | 9,499         |
| 氮 (表示为 N) | 82         | 27              | 428           |

[0046] 表2表示来自CFP工艺的产物流中表征的硫污染物质的特性。由于生物质含有较为适度的硫物质浓度,并且大多数的生物质升级工艺目的在于燃料生产,去除这些物质的工艺尚未建立。混合物含有潜在无法通过蒸馏从所需产物分离的物质,例如苯、甲苯、二甲苯或燃油。因此,需要对它们进行去除的工艺,以生产可接受质量商业化学品。

[0047] 表2:来自CFP的BTX富集液体产物(物流20)中的典型硫物质浓度(ppmw)

[0048]

| 含硫化合物  | 浓度, ppmw | 沸点, C | 潜在污染的产物流 |
|--------|----------|-------|----------|
| COS    | 0.3      | -50   | 燃料气体     |
| 二甲硫    | 1.9      | 37    | 燃料气体     |
| 噻吩     | 51.5     | 84    | 苯        |
| 二甲二硫   | 0.7      | 110   | 甲苯       |
| 2-甲基噻吩 | 30.0     | 113   | 甲苯       |
| 3-甲基噻吩 | 27.6     | 115   | 甲苯       |
| 2-乙基噻吩 | 5.8      | 133   | 二甲苯      |
| 苯硫酚    | 4.4      | 169   | 燃油 (C9+) |
| 正丁基硫   | 0.5      | 188   | 燃油 (C9+) |
| 甲基苯并噻吩 | 3.5      | 242   | 燃油 (C9+) |

[0049] 在表3中,对比了CFP、石脑油重整和裂解(热解汽油)中通常产生的BTX物流。组成是明显不同的,因为CFP粗混合物含有比石脑油重整油和热解气体更多的甲苯部分。CFP粗产物还具有比石脑油重整油高得多的苯含量,以及比热解汽油高得多的二甲苯含量。CFP粗产物含有比石脑油重整油或热解汽油少的C8(乙基苯加上苯乙烯)、比它们少的C9+芳族物质,以及比它们少的非芳族化合物。对于来自CFP工艺的粗BTX,必须去除以符合商业化学品规格的污染物混合物是明显不同的,这对于物流的氢化处理提出了不同困难。石脑油重整油物流主要含有烯烃和二烯作为污染物,其通过粘土处理器的吸附或者通过选择性氢化去除,而CFP产物含有烯烃和二烯,但是还额外地含有需要去除的硫、氮和氧烃物质。相比于来自CFP的粗BTX,热解汽油含有大量的含硫和含氧化合物以及非常高的二烯水平,CFP工艺物流含有热解汽油基本不存在的氧代物质。因此,来自CFP工艺的BTX粗物流的纯化问题不同于石脑油重整油或热解汽油,并且是更为复杂的问题。

[0050] 表3:CFP工艺生产的BTX物流(物流20)与来自常规工艺的BTX物流的主要物质和杂质

[0051]

| 组分              | BTX 来源      |         |          |
|-----------------|-------------|---------|----------|
|                 | CFP         | 石脑油重整油  | 热解汽油     |
| 苯, 重量%          | 32          | 3       | 30-50    |
| 甲苯, 重量%         | 47          | 13      | 15-20    |
| 二甲苯, 重量%        | 16          | 18      | 4-8      |
| 乙苯, 重量%         | < 1         | 5       | 2-3      |
| 苯乙烯, 重量%        | < 1         | 0       | 3-10     |
| 重芳族物质, C9+, 重量% | < 1         | 16      | 3-13     |
| 非芳族物质, 重量%      | 1-2         | 45      | 10-20    |
| 烯烃, 重量%         | < 1         | < 1     | 3-6      |
| 有机硫物质, ppmw     | 10-100      | < 1     | 300-900  |
| 硫醇硫, ppmw       | < 2         | < 1     | 50       |
| 有机氮化合物, ppmw    | 50-500      | < 1     | 5        |
| 有机氧代物质, ppmw    | 200-4,000   | < 1     | 未评估      |
| 二烯, ppmw        | 1,000-3,000 | < 5,000 | > 30,000 |

[0052]

|     |        |     |         |
|-----|--------|-----|---------|
| 溴数值 | 4 - 12 | < 1 | 20 - 70 |
|-----|--------|-----|---------|

[0053] 图3总结了用于从二甲苯(X)纯化和分离苯与甲苯(BT)的初步纯化和分离方案。将来自图2中的回收系统的BTX混合物流(物流20)与来自图2中的吸收器150的液流结合,任选地压缩至升高的压力,在热交换器202中用热的混合二甲苯产物加热(或者任意其他方式加热)以形成物流29,然后进料到氢化处理器260。将含氢气流也进料到氢化处理器260。含硫和含氮化合物氢化产生H<sub>2</sub>S、COS和NH<sub>3</sub>,其部分作为物流30离开氢化处理器。氧代物质也可在氢化处理器260中氢化以形成水。物流29中的烯烃和二烯也在氢化处理器260中氢化。在一个实施方式中,在两个阶段中进行氢化处理。将来自氢化处理器260的液体产物进料到蒸汽-液体分离器270。来自蒸汽-液体分离器的气流32可以输送到其他工艺,或者任选地在(未示出的)胺洗涤器中洗涤,以去除H<sub>2</sub>S、NH<sub>3</sub>和其他化合物,然后压缩(未示出)并再循环回到氢化处理器260。任选通过热交换或者其他方法冷却来自蒸汽-液体分离器260的液体产物,调节压力,然后经冷却和减压的物流进料到蒸馏柱210。

[0054] 通过用高压蒸汽的离开物流的再沸腾来加热蒸馏柱210,但是其他方法,例如天然气燃烧炉的再沸腾也包括在本发明的范围内。包括BT混合物的产物的轻馏分通过到冷凝器

212,并在收集器230中收集冷凝液体。可任选地对该较轻馏分进行空气冷却、水冷却、或冷却水冷却或其部分组合。经由泵240将一部分的冷凝液体返回到蒸馏柱210,将余下的BT物流输送至储存用于进一步纯化。来自BT冷凝的过顶蒸汽在CO炉锅炉中燃烧以产生蒸气,或者任选地输送到燃气轮机以在联合循环方案中产生电力,或者输送到热氧化器或者闪光,或者可用于CFP工艺,或者用于其他地方。将在收集器230中收集的冷凝水性相输送至水处理。通过泵220将一部分二甲苯富集的馏分从蒸馏柱210泵送至加热进入的BTX粗混合物,在热交换器204中冷却,以及输送到图2中的吸收器150。余下的二甲苯富集馏分输送至储存并进一步纯化。来自蒸馏柱210的底端(物流25)进行热交换至上升蒸气(未示出),任选地冷却,并通过泵250泵送至储存或进一步升级。来自图2的物流19和来自图3的物流25任选地结合,以及任选地输送至第二氢化处理器,或者可分别单独地氢化处理。

[0055] 图2中的吸收器150可以是本领域技术人员已知的常规吸收器系统。吸收器可以是填料床吸收器。优选的吸收器溶剂是混合的二甲苯物流。当混合的二甲苯物流用作吸收器流体时,吸收器运行在较低运行温度,-20至50C,或者-5至30C,或者最优选5至10C。吸收器运行在提升的压力,100-2000kPa,或者200-2000kPa,或者最优选50-1500kPa。对于吸收器150,混合的二甲苯液体与蒸汽的进料比可以是0.001至2,或者0.002至1,或者0.005至0.5,或者更优选0.01至0.1,或者小于0.1,或者小于0.05,或者小于0.02,以摩尔计,即混合的二甲苯的摩尔数除以蒸汽的摩尔数。蒸馏柱210可以是本领域技术人员已知的常规蒸馏柱,其含有至少5个或者至少10个或者至少20个或者至少30个或者至少50个理论塔板或蒸馏阶段。在一些实施方式中,蒸馏柱210可以放置在氢化处理器260之前。

[0056] 图3中的氢化处理器260可以是任意反应器设计,其在一定的温度下有效地使得BTX原液体与氢在一起,并且持续一定的时间,该时间足以使得分子相互作用有效地增加烃饱和,降低含硫化合物的浓度,并且可以发生进料物流的含氮化合物的浓度降低。可以在气相或者在多相滴流床反应器中进行氢化处理。用于加工的反应条件会部分取决于选择的特定反应器设计和单个物质的浓度,但是通常优选约为20-350℃的反应温度以及约为5-100巴的气压。有利地,可以以大于0.1小时<sup>-1</sup>的液时空速进行该接触步骤。

[0057] 在反应器运行条件下,氢化处理器中的气体-液体体积比("G:L比")可以约为0.1至20:1,更通常是0.1至10:1。可以用具有一个或多个氢化处理器反应器容器的系统进行本发明的工艺。在一些实施方式中,系统包括两个或更多个串联连接的反应器容器,从而使得来自上游容器的流出物进料到下游容器。反应器容器可以含有一个或多个含有催化剂的催化剂床。在一些实施方式中,反应器容器可以含有两个或更多个催化剂床,和或反应器系统可以包括两个或更多个反应器容器。通常来说,每个反应器容器会包括一个或多个入口,例如,用于混合的BTX进料或者来自上游反应器容器的流出物以及用于含氢处理气体。容器还会包括一个或多个出口,例如用于BTX产物(流出物)和/或处理废气。任选地,可以沿着反应器长度隔开气体注入端口,以控制温度和改善混合。任选地,可以在氢化处理器的工段之间放置液体再分配固定设备,以改善液体再分配和气液混合。

[0058] 可以根据任意合适的模式,包括上流、下流或水平流动配置来运行氢化处理器催化剂床。此外,可以采用共流或逆流气/液流动来运行催化剂床。在共流流动中,气体和液体以相同方向运动,而在逆流流动中,气体和液体以相反方向运动。催化剂床配置和流动形式的任意组合都是合适的,包括例如,具有独立地以不同配置和流动形式运行的多个反应器

的系统。

[0059] 在本发明的一些实施方式中,工艺包括将含氢处理气体的未反应部分再循环回到氢化处理反应器的能力,从而可以在氢化处理工艺中高效地利用未反应的氢气。因此,在一些实施方式中,反应器具有允许气体进行再循环的入口阀和出口阀。在其他实施方式中,将再循环气体添加到含氢处理气体,之后注入反应器容器中。通常来说,对再循环物流进行洗涤以去除 $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{COS}$ 和其他不合乎希望的组分,之后被反应器重新接纳。

[0060] 用于氢化处理器的合适的氢化处理催化剂是任意已知的常规氢化处理催化剂,并且包括在高表面积支撑材料(优选氧化铝或氧化硅或者氧化铝和氧化硅的混合物)上包含至少一种第VIII族金属(优选铁、钴和镍,更优选钴和/或镍)和至少一种第VI族金属(优选,钼和钨)的那些。其他合适的氢化处理催化剂包括沸石催化剂,以及贵金属催化剂,其中,贵金属选自铑、钨、铱、钯和铂。本文方法的范围包括在同一反应容器中使用不止一种类型的氢化处理催化剂。第VIII族金属存在的量通常约为0.5-20重量%,优选约为0.5-10重量%。第VI族金属存在的量通常会约为1-25重量%,以及优选约为1-12重量%。虽然上文描述了用于氢化处理的一些示例性催化剂,但是取决于特定的进料和所需的流出物质量,也可以使用其他氢化处理催化剂和/或加氢脱硫催化剂。可以对催化剂和氢化处理条件进行选择,以实现氢化处理器的进料中芳族物质的芳族碳碳双键的氢化小于5%或者小于2%或者小于1%。本文所述的淬冷系统对于从CFP工艺回收产物具有各种优势。淬冷冷却了产物蒸汽并冷凝了反应产物水以及重芳族物质和氧代物质。到达淬冷系统的整个产物进口温度可以是200-620°C,或者400-550°C,或者优选425-500°C。水与气体进料之比可以是0.1:1至100:1(重量计),或者0.5:1至20:1(重量计)或者1:1至10:1(重量计),或者2:1至5:1(重量计)。用水淬冷去除了很大部分的重 $\text{C}_9+$ 烃,氧代物质例如酚和甲酚,通过冷却实现了进一步下游蒸汽加工,否则的话,由于 $\text{C}_9+$ 材料的部分组分的高熔点(例如,萘的熔点80°C),这是不可能的。在本发明的一些实施方式中,来自图2的淬冷系统120的过顶蒸汽物流12的温度是10-200°C,或者20-150°C,或者30-100°C,或者40-80°C,或者50-70°C。来自淬冷系统的蒸汽物流的过顶压力可以是100-2000kPa,或者150-1500kPa,或者200-1000kPa,或者300-700kPa。来自淬冷的过顶蒸汽含有大部分的芳族物质。然后可以对该蒸汽进一步加工来回收BTX和其他芳族化合物。

[0061] 淬冷还可以作为水洗去除延续自反应器旋风器的微粒材料,例如木炭、焦炭、灰和催化剂粉末。可以在液相中收集这些颗粒,并且可以通过过滤或者本领域技术人员已知的其他下游工艺步骤从系统中去除。收集的固体可任选地返回到催化剂再生步骤,或者可以收集用于分离和回收有价值组分。在水淬冷系统中去除细微粒保护其他下游设备(特别是再循环压缩机)免受损坏。另一个优点在于,当以稳态运行时,可以在工艺中产生淬冷所需的水,使得该工艺除了启动所需的水之外不依赖于水源。

[0062] 本发明的一个优选实施方式在产物回收中采用混合的二甲苯物流。另一个优选实施方式使用吸收剂流体(溶剂),其是工艺中已经存在的物流,例如二甲苯、萘、 $\text{C}_9+$ 混合或其部分组合,从而不需要向工艺中引入新的溶剂。在另一个实施方式中,离开热交换器131的压缩且冷却物流直接进入吸收器150,而没有使用分开的3相分离器140。在该情况下,吸收器150起了分离3相的作用以及起了将芳族物质从蒸汽吸收进入有机液相中的作用。来自BTX柱的物流,例如混合的二甲苯侧流切(side-stream cut)可以起到产生溶剂的目的,或

者其可以从C9+/水分离器回收,因此不需要溶剂萃取/回收系统。使用在工艺和回收方案中已经存在的物流提供了巨大的经济优势并且使得工艺除了启动之外不依赖于溶剂供给。

[0063] 任选地,除了图2和3所示的二甲苯物流之外的溶剂可用于从淬冷产物蒸汽回收BTX产物。其他潜在的溶剂包括烃类化合物的混合物,例如,物流19、22或25或其部分,源自该工艺的任意溶剂,其沸点高于苯和甲苯并且溶解芳族物质,或者用于常规不饱和气体工厂的重烃类物流。气体工厂溶剂包括在蒸馏范围沸腾的烃类,并且可以包括生物柴油物流。

[0064] CFP工艺可以在大于或等于400℃的温度下进行,并且来自图1的100的产物流的温度通常是300-650℃或者400-575℃或者500-550℃,以及压力是100-1500kPa或者200-1000kPa或者300-700kPa或者至少200kPa或者至少300kPa或者至少400kPa。(压力表述为绝对压力)。来自100的原产物物流包含:芳族物质、烯烃、氧代物质、烷烃、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、水、木炭、灰、焦炭、催化剂粉末和许多其他化合物。以不含水和不含固体计,原产物流可包含20-60%、或者25-55%或者30-50%、或者至少20%、或者至少25%、或者至少30%的CO,以质量%计算。以不含水和不含固体计,原产物流可包含10-50%、或者15-40%或者20-35%、或者至少5%、或者至少10%、或者至少15%、或者至少20%的CO<sub>2</sub>,以质量%计算。以不含水和不含固体计,原产物流可包含0.1-2.0、或者0.2-1.5或者0.3-0.75%、或者至少0.1%、或者至少0.2%、或者至少0.3%、或者小于10%、或者小于5%、或者小于1%的H<sub>2</sub>,以质量%计算。以不含水和不含固体计,原产物流可包含2-15、或者3-10或者4-8%、或者小于15%、或者小于10%、或者小于8%的CH<sub>4</sub>,以质量%计算。以不含水和不含固体计,原产物流可包含2-40、或者3-35或者4-30%、或者小于40%、或者小于35%、或者小于30%、或者小于20%的BTX,以质量%计算。以不含水和不含固体计,原产物流可包含0.1-10%、或者0.2-5%或者0.3-3%、或者小于5%、或者小于3%、或者小于2%的氧代物质,以质量%计算。以不含水和不含固体计,原产物流可包含1-15%、或者2-10%或者3-6%的C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>,或者可包含至少1%、或者至少2%、或者至少3%的烯烃,以质量%计算。以不含水和不含固体计,原产物流可包含蒸汽混合物,其中,CO和CO<sub>2</sub>之和为30-90或者40-85或者50-80%,以质量%计算。

[0065] 淬冷水以-5至100℃、或者20至60℃、或者30至55℃、或者35至50℃的温度进入淬冷系统120。热交换器110通常将原产物流冷却至250-600℃、或者350-550℃或者400-500℃的温度。来自图1的热交换器131的经济冷、压缩、冷却的产物流可以在相分离器140中分离,其保持在-30至60℃或者-15至40℃或者-5至30℃或者0至10℃的温度,以及100-8000kPa或者500-4000kPa或者600-2000kPa的压力。来自分离器140的有机蒸汽相在吸收器150中与二甲苯(或者其他溶剂)接触,温度是-30至60℃或者-15至40℃或者-5至30℃或者0至10℃,以及压力是100-7000kPa或者300-4000kPa或者400-1000kPa。

[0066] 通过与图3中的202的混合二甲苯物流的热交换对粗BTX物流进行加热,其中,BTX物流进入的温度是-10至150℃、或者0至50℃、或者2-20℃,以及混合的二甲苯物流进入的温度是50-300℃、或者100-225℃、或者150-200℃,以待通过蒸馏步骤210。

[0067] 图3中的粗BTX物流29可包含5-85%或者10-70%或者20-55%或者25-40%的苯,10-95%或者20-80%或者30-65%或者35-55%的甲苯,2-40%或者5-30%或者10-25%的二甲苯,乙苯、苯乙烯和其他芳族物质分别小于5%或者小于3%或者小于1%,以及非芳族化合物小于10%或者小于5%或者小于3%,以重量%计。粗BTX物流29可包含至少1ppmw(每百万份重量份数)或者至少10ppmw或者至少50ppmw的含硫物质。粗BTX物流29可含有小于20

或者小于10或者小于5或者小于2ppmw的硫醇硫物质。粗BTX物流29可包含至少100或者至少50或者至少20或者至少10或者至少2ppmw的噻吩硫物质(噻吩和取代的噻吩)。粗BTX物流29可包含至少5或者至少10或者至少25ppmw的含氮有机物质。粗BTX物流29可包含至少10以及至少50和至少100ppmw的氧代物质。粗BTX物流29可包含至少50或者至少500或者至少1000ppmw的二烯,并且溴数值可以至少为1或者至少为2或者至少为3。

[0068] 图3中的经氢化处理的BTX物流29可包含5-85%或者10-70%或者20-55%或者25-40%的苯,10-95%或者20-80%或者30-65%或者35-55%的甲苯,2-40%或者5-30%或者10-25%的二甲苯,乙苯、苯乙烯和其他芳族物质分别小于5%或者小于3%或者小于1%,以及非芳族化合物小于10%或者小于5%或者小于3%,以重量%计。经氢化处理的BTX物流31可包含小于50ppmw(每百万份重量份数)或者小于10ppmw或者小于1ppmw的含硫物质。经氢化处理的BTX物流31可含有小于20或者小于10或者小于5或者小于1ppmw的硫醇硫物质。经氢化处理的BTX物流31可含有小于100或者小于50或者小于20或者小于10或者小于5或者小于1ppmw的噻吩硫物质。粗BTX物流31可包含小于25或者小于10或者小于1ppmw的含氮有机物质。经氢化处理的BTX物流31可含有小于100、小于50、或者小于10、或者小于1ppmw的氧代物质。经氢化处理的BTX物流31可包含小于1000或者小于500或者小于100ppmw的二烯,并且溴质数可以小于100或者小于50或者小于25。经氢化处理的BTX物流31可含有小于1或者小于0.1或者小于0.01或者小于0.001重量%的酚物质。

[0069] 可以通过常规方法,采用常规蒸馏设备例如托盘、泡罩或者填充柱等,来完成210中BTX富集物流的蒸馏。可以在低于大气压力或者大气压力或者更高压力下进行蒸馏。通常来说,进行该蒸馏的压力会是1-1000kPa、或者10-500kPa,优选100-400kPa的压力。

[0070] 苯和甲苯(统称为BT)富集物流27是工艺的产物流。物流27可以包含至少80%、至少85%、至少90%、至少92%、或者80-99%、或者85-97%、或者90-95%的BT,以重量%计。物流27可以包含至少25%、或者至少30%、或者至少35%、或者25-70%、或者30-60%、或者35-50%的苯,以重量%计。物流27可以包含至少30%、或者至少35%、或者至少40%、或者30-80%、或者35-70%、或者40-60%的甲苯,以重量%计。物流27包含小于2%、或者小于1%、或者小于0.5%的氧代物质,以重量%计,或者小于0.1%的氧代物质。

[0071] 产物流28包括混合的二甲苯产物流。物流28可包括至少50%、或者至少60%、或者至少70%、或者50-95%、或者60-90%、或者70-85%的二甲苯(对二甲苯、邻二甲苯和间二甲苯),以重量%计。产物流28可包含小于25%、或者小于20%、或者小于15%、或者小于12%、或者1-25%、或者3-20%、或者5-15%的苯+甲苯,以重量%计。产物流28可以包含小于20%、或者小于15%、或者小于10%、或者0.1-20%、或者1-15%、或者5-10%的萘,以重量%计。

[0072] 在下游的另一个分馏柱内进一步分离过顶混合的BT物流,或者如果配置允许的话(例如,如果是分隔壁柱的话),可以在该柱内分离苯和甲苯。BTX分离柱210起到二甲苯汽提塔以及分流器的作用。混合的二甲苯离开柱底部进一步分离成对二甲苯、间二甲苯和邻二甲苯。用于分离二甲苯的异构体的常规工艺是本领域技术人员已知的。

[0073] 含有C9+芳族物质和其他化合物的重烃类物流可用作柴油掺混进料、飞机掺混进料或者汽油掺混进料。任选地,含有C9+芳族物质和其他化合物的重烃类物流可加氢裂解成较轻馏分,分离并用作柴油掺混进料、飞机掺混进料或者汽油掺混进料。

[0074] 表6显示通过CFP生产并通过本发明工艺纯化的典型氢化处理BTX物流的组成。令人惊讶的是,在CFP产物分离和纯化工艺中,含硫化合物、含氮化合物和含氧化合物的浓度可以降低至非常低水平。还令人惊讶的是,在CFP产物分离和纯化工艺中,苯、甲苯和二甲苯的浓度可以维持在非常高水平,而非芳族物质维持在非常低水平,并且在CFP产物分离和纯化工艺中苯、甲苯和二甲苯的浓度可以维持在非常高水平且溴指数维持在如此低的水平。

[0075] 表6:经氢化处理的CPF BTX物流的组成

| [0076] | 组成, 重量%       | 来自 CFP 的经纯化的 BTX 物流 |
|--------|---------------|---------------------|
|        | 苯             | 32                  |
|        | 甲苯            | 47                  |
|        | 二甲苯           | 16                  |
| [0077] | 乙苯            | < 1                 |
|        | 苯乙烯           | < 1                 |
|        | 重芳族物质, C9+    | < 1                 |
|        | 非芳族物质         | 1-2                 |
|        | 组成, ppm, 以重量计 |                     |
|        | 有机硫物质, ppmw   | < 1                 |
|        | 硫醇硫化合物, ppmw  | < 1                 |
|        | 有机氮物质, ppmw   | < 1                 |
|        | 有机氧物质, ppmw   | <1                  |
|        |               |                     |
|        | 溴指数           | 20                  |

[0078] 表4:图2的物流浓度(重量%)和性质

[0079]

| 图3中的物流标签  | 10    | 11    | 12    | 16    | 17    | 18    | 19    | 13    | 20    | 14    | 22    | 15    | 5     |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 压力, kPa   | 441   | 401   | 371   | 371   | 371   | 391   | 371   | 1101  | 901   | 901   | 1001  | 850   | 801   |
| 温度, C     | 578   | 475   | 56    | 115   | 115   | 40    | 115   | 164   | 5     | 5     | 5     | 6     | 8     |
| H2        | 0.41  | 0.41  | 0.51  | 0     | 0     | 0     | 0     | 0.51  | 0     | 0.58  | 0     | 0     | 0.59  |
| CO        | 36.16 | 36.16 | 45.1  | 0.07  | 0.07  | 0.07  | 0.03  | 45.1  | 1.15  | 51.5  | 0     | 1.01  | 51.96 |
| CO2       | 25.44 | 25.44 | 31.63 | 0.44  | 0.44  | 0.44  | 0.39  | 31.63 | 5.78  | 35.49 | 0     | 4.94  | 35.53 |
| CH4       | 4.98  | 4.98  | 6.2   | 0.01  | 0.01  | 0.01  | 0.02  | 6.2   | 0.49  | 7.06  | 0     | 0.48  | 7.1   |
| 丙烷        | 0.08  | 0.08  | 0.1   | 0     | 0     | 0     | 0     | 0.1   | 0.06  | 0.11  | 0     | 0.05  | 0.1   |
| 乙烯        | 2.08  | 2.08  | 2.59  | 0     | 0     | 0     | 0.03  | 2.59  | 0.21  | 2.95  | 0     | 0.32  | 2.96  |
| 丙烯        | 0.99  | 0.99  | 1.24  | 0     | 0     | 0     | 0.02  | 1.24  | 0.55  | 1.36  | 0     | 0.53  | 1.33  |
| C4-C7烯烃   | 0.11  | 0.11  | 0.14  | 0     | 0     | 0     | 0.01  | 0.14  | 0.62  | 0.09  | 0     | 0.33  | 0.06  |
| C4-C7烷烃   | 0.12  | 0.12  | 0.15  | 0.01  | 0.01  | 0.01  | 0.02  | 0.15  | 0.62  | 0.09  | 0.37  | 0.57  | 0.08  |
| 苯         | 2.51  | 2.51  | 3.13  | 0.01  | 0     | 0     | 0.65  | 3.13  | 27.13 | 0.48  | 0     | 7.13  | 0     |
| 甲苯        | 3.74  | 3.74  | 4.63  | 0.01  | 0     | 0     | 2.13  | 4.63  | 44.51 | 0.22  | 10.96 | 11.45 | 0.07  |
| 对二甲苯      | 0.46  | 0.46  | 0.56  | 0     | 0     | 0     | 0.94  | 0.56  | 5.54  | 0.01  | 26.58 | 21.8  | 0.05  |
| 间二甲苯      | 0.69  | 0.69  | 0.84  | 0.01  | 0     | 0     | 1.45  | 0.84  | 8.3   | 0.01  | 38.74 | 31.84 | 0.07  |
| 邻二甲苯      | 0.18  | 0.18  | 0.22  | 0     | 0     | 0     | 0.58  | 0.22  | 2.19  | 0     | 10.83 | 8.98  | 0.01  |
| 乙苯        | 0.07  | 0.07  | 0.09  | 0     | 0     | 0     | 0.13  | 0.09  | 0.87  | 0     | 4.2   | 3.46  | 0.01  |
| 丙苯        | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0.02  | 0     | 0.01  | 0     | 0.07  | 0.06  | 0     |
| 枯烯        | 0.06  | 0.06  | 0.07  | 0     | 0     | 0     | 0.33  | 0.07  | 0.74  | 0     | 3.77  | 3.15  | 0     |
| 1,2,3-三甲苯 | 0.05  | 0.05  | 0.02  | 0.01  | 0     | 0     | 2.72  | 0.02  | 0.16  | 0     | 0.76  | 0.64  | 0     |
| 苯乙烯       | 0.05  | 0.05  | 0.06  | 0     | 0     | 0     | 0.2   | 0.06  | 0.58  | 0     | 2.87  | 2.39  | 0     |
| 苯并呋喃      | 0.02  | 0.02  | 0     | 0.06  | 0.06  | 0.06  | 0.39  | 0     | 0.04  | 0     | 0.2   | 0.17  | 0     |
| 苯胺        | 0.01  | 0.01  | 0     | 0.03  | 0.03  | 0.03  | 0.24  | 0     | 0.02  | 0     | 0.08  | 0.06  | 0     |
| 吡啶        | 0.01  | 0.01  | 0     | 0.03  | 0.03  | 0.03  | 0.35  | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 吡         | 0.02  | 0.02  | 0     | 0.01  | 0     | 0     | 1.67  | 0     | 0.01  | 0     | 0.06  | 0.05  | 0     |
| 萘         | 0.8   | 0.8   | 0     | 0.23  | 0.01  | 0.01  | 66.13 | 0     | 0.01  | 0     | 0.01  | 0.01  | 0     |
| 2-甲基萘     | 0.4   | 0.4   | 0.01  | 1.15  | 1.1   | 1.1   | 15.23 | 0.01  | 0.07  | 0     | 0.02  | 0.02  | 0     |
| 酚         | 0.05  | 0.05  | 0     | 0.23  | 0.23  | 0.23  | 0.57  | 0     | 0.03  | 0     | 0.15  | 0.12  | 0     |
| 间甲酚       | 0.17  | 0.17  | 0.01  | 0.53  | 0.51  | 0.51  | 5.2   | 0.01  | 0.1   | 0     | 0.33  | 0.28  | 0     |
| 水         | 20.32 | 20.32 | 2.69  | 97.15 | 97.48 | 97.48 | 0.58  | 2.69  | 0.16  | 0.07  | 0     | 0.13  | 0.06  |
| 总计        | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   |

[0080] 表5:图3的物流浓度(重量%)和性质

[0081]

| 图4中的物流标签  | 20    | 15    | 23    | 21    | 24    | 25    | 6     | 26    | 27    | 28    | 22    |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 压力, kPa   | 901   | 850   | 201   | 306   | 315   | 420   | 201   | 201   | 201   | 1101  | 1101  |
| 温度, C     | 5     | 6     | 5     | 135   | 183   | 242   | 5     | 5     | 5     | 60    | 60    |
| H2        | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| CO        | 1.15  | 1.01  | 0.11  | 0.72  | 0     | 0     | 16.95 | 0.28  | 0.11  | 0     | 0     |
| CO2       | 5.78  | 4.94  | 3.1   | 5.28  | 0     | 0     | 63.57 | 1.99  | 3.11  | 0     | 0     |
| CH4       | 0.49  | 0.48  | 0.13  | 0.37  | 0     | 0     | 6.83  | 0.03  | 0.13  | 0     | 0     |
| 丙烷        | 0.06  | 0.05  | 0.07  | 0.08  | 0     | 0     | 0.38  | 0.1   | 0.07  | 0     | 0     |
| 乙烯        | 0.21  | 0.32  | 0.06  | 0.19  | 0     | 0     | 3.63  | 0     | 0.06  | 0     | 0     |
| 丙烯        | 0.55  | 0.53  | 0.52  | 0.66  | 0     | 0     | 4.56  | 0.01  | 0.52  | 0     | 0     |
| C4-C7烯烃   | 0.62  | 0.33  | 0.96  | 0.94  | 0     | 0     | 0.44  | 0.21  | 0.96  | 0     | 0     |
| C4-C7烷烃   | 0.62  | 0.57  | 0.82  | 0.8   | 0.37  | 0.01  | 0.46  | 0.32  | 0.82  | 0.37  | 0.37  |
| 苯         | 27.13 | 7.13  | 38.8  | 37.46 | 0     | 0     | 2.12  | 0.07  | 38.85 | 0     | 0     |
| 甲苯        | 44.51 | 11.45 | 54.48 | 52.52 | 10.96 | 0.13  | 0.81  | 0.02  | 54.55 | 10.96 | 10.96 |
| 对二甲苯      | 5.54  | 21.8  | 0.11  | 0.11  | 26.58 | 4.93  | 0     | 0     | 0.12  | 26.58 | 26.58 |
| 间二甲苯      | 8.3   | 31.84 | 0.49  | 0.47  | 38.74 | 6.88  | 0     | 0     | 0.49  | 38.74 | 38.74 |
| 邻二甲苯      | 2.19  | 8.98  | 0.02  | 0.02  | 10.83 | 3.53  | 0     | 0     | 0.02  | 10.83 | 10.83 |
| 乙苯        | 0.87  | 3.46  | 0.02  | 0.02  | 4.2   | 0.77  | 0     | 0     | 0.02  | 4.2   | 4.2   |
| 丙苯        | 0.01  | 0.06  | 0     | 0     | 0.07  | 0.11  | 0     | 0     | 0     | 0.07  | 0.07  |
| 枯烯        | 0.74  | 3.15  | 0     | 0     | 3.77  | 1.86  | 0     | 0     | 0     | 3.77  | 3.77  |
| 1,2,3-三甲苯 | 0.16  | 0.64  | 0     | 0     | 0.76  | 6.55  | 0     | 0     | 0     | 0.76  | 0.76  |
| 苯乙烯       | 0.58  | 2.39  | 0.01  | 0     | 2.87  | 0.81  | 0     | 0     | 0.01  | 2.87  | 2.87  |
| 苯并呋喃      | 0.04  | 0.17  | 0     | 0     | 0.2   | 0.85  | 0     | 0     | 0     | 0.2   | 0.2   |
| 苯胺        | 0.02  | 0.06  | 0     | 0     | 0.08  | 0.48  | 0     | 0     | 0     | 0.08  | 0.08  |
| 吲哚        | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0.51  | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 茚         | 0.01  | 0.05  | 0     | 0     | 0.06  | 1.27  | 0     | 0     | 0     | 0.06  | 0.06  |
| 萘         | 0.01  | 0.01  | 0     | 0     | 0.01  | 5.2   | 0     | 0     | 0     | 0.01  | 0.01  |
| 2-甲基萘     | 0.07  | 0.02  | 0     | 0     | 0.02  | 44.45 | 0     | 0     | 0     | 0.02  | 0.02  |
| 酚         | 0.03  | 0.12  | 0     | 0     | 0.15  | 0.32  | 0     | 0     | 0     | 0.15  | 0.15  |
| 间甲酚       | 0.1   | 0.28  | 0     | 0     | 0.33  | 21.35 | 0     | 0     | 0     | 0.33  | 0.33  |
| 水         | 0.16  | 0.13  | 0.22  | 0.27  | 0     | 0     | 0.22  | 96.95 | 0.1   | 0     | 0     |
| 总计        | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   |

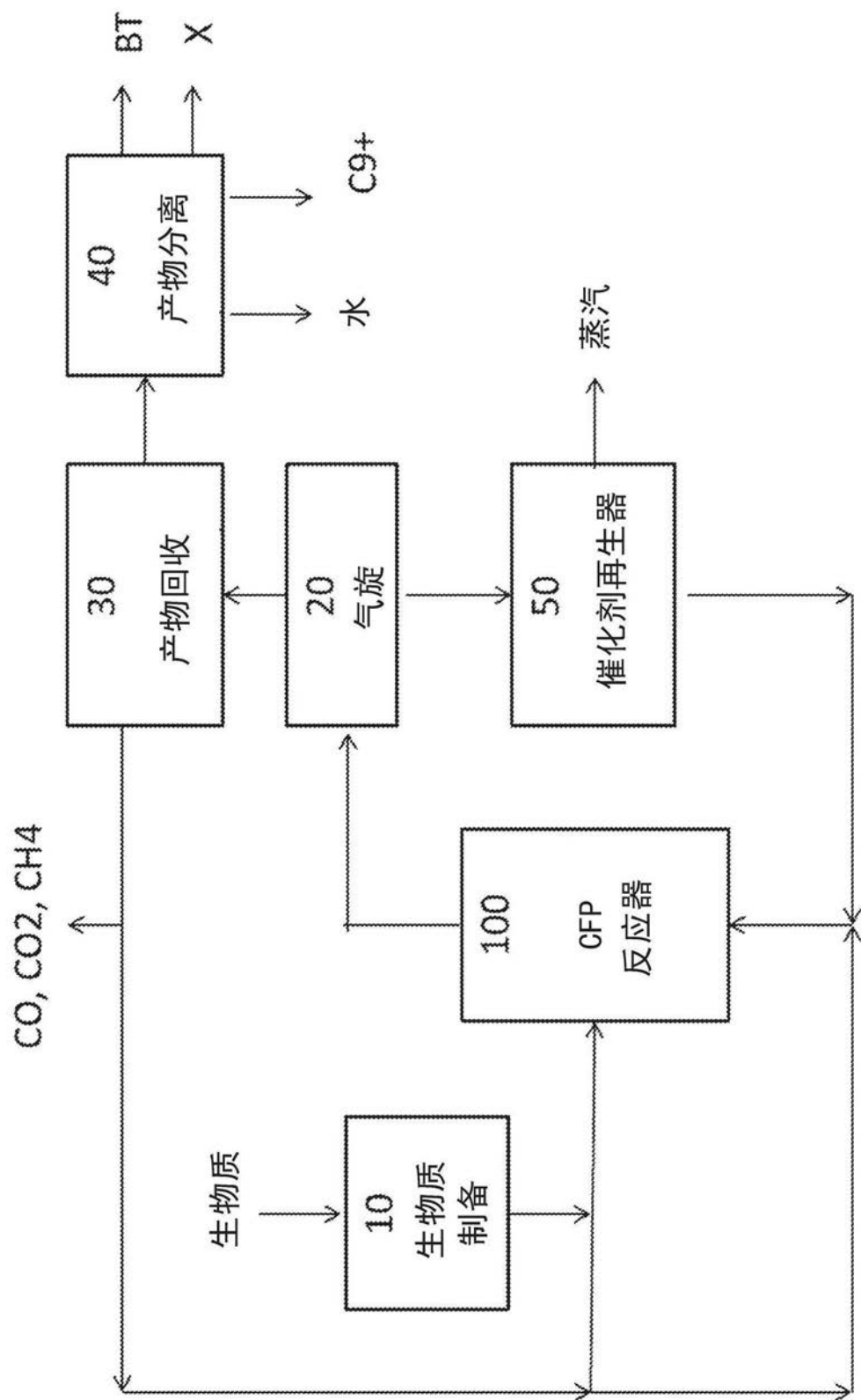


图1

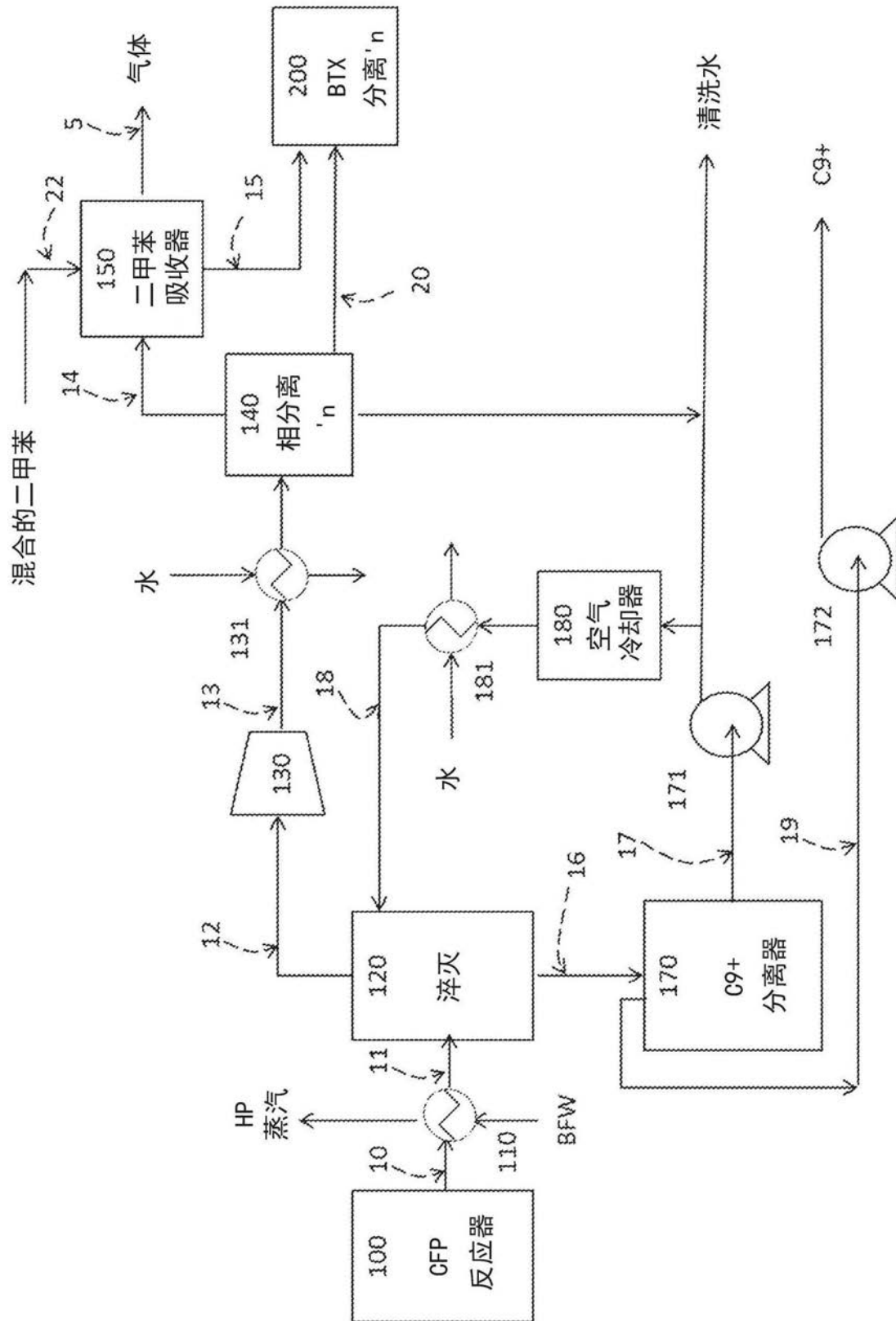


图2

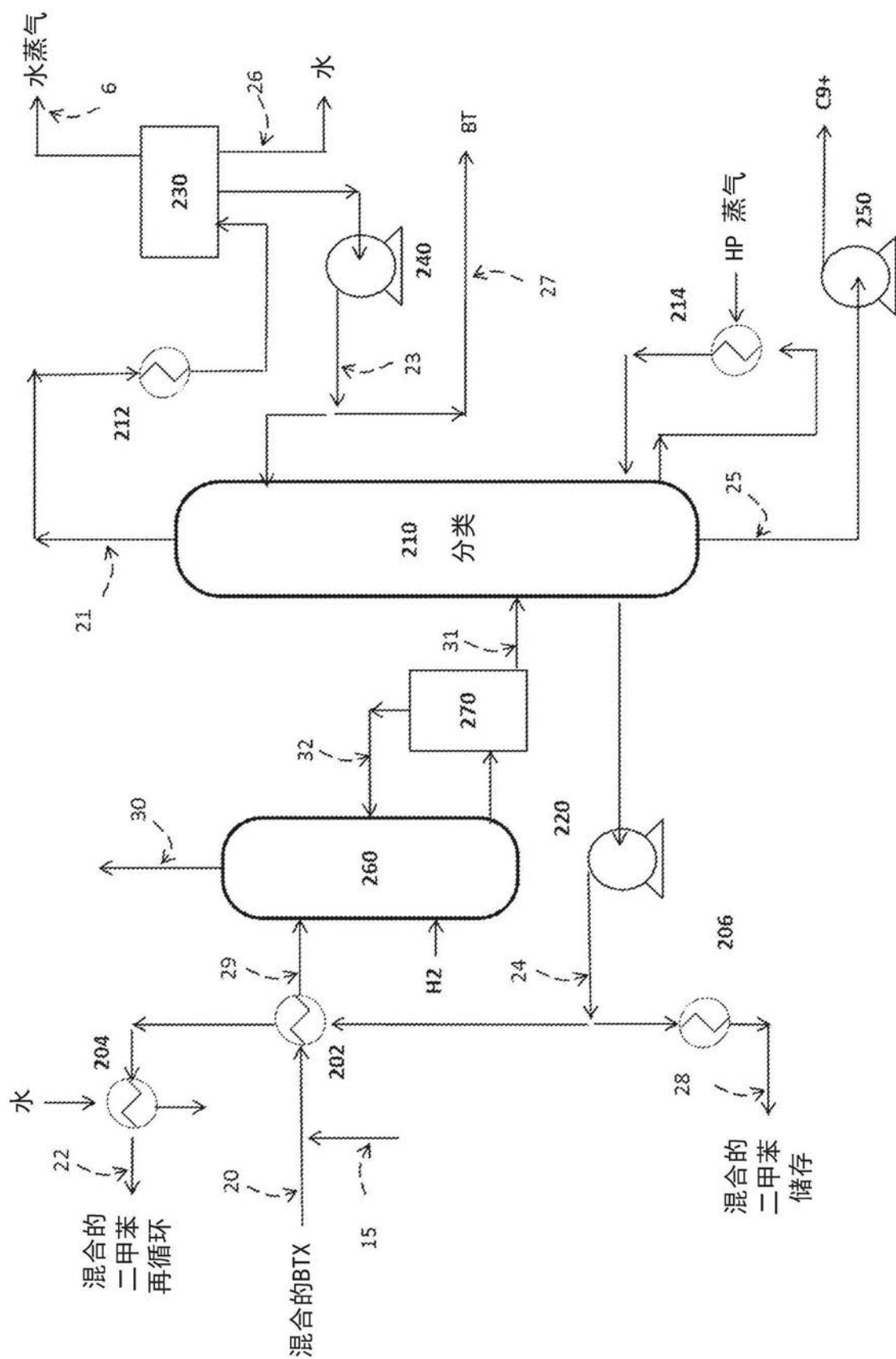


图3