



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108026450 B

(45)授权公告日 2020.11.27

(21)申请号 201680051445.X

(22)申请日 2016.09.05

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 108026450 A

(43)申请公布日 2018.05.11

(30)优先权数据  
4737/CHE/2015 2015.09.07 IN

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2018.03.06

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2016/070872 2016.09.05

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02017/042129 EN 2017.03.16

(73)专利权人 国际壳牌研究有限公司  
地址 荷兰海牙

(72)发明人 V·N·乌拉德  
L·N·奇尔克桑达拉拉詹 (续)

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所  
11256

代理人 李勇

(51)Int.Cl.  
C10G 1/06(2006.01) (续)

(56)对比文件  
WO 2015114008 A1,2015.08.06  
CN 1339986 A,2002.03.13 (续)

审查员 徐国锋

权利要求书2页 说明书17页 附图3页

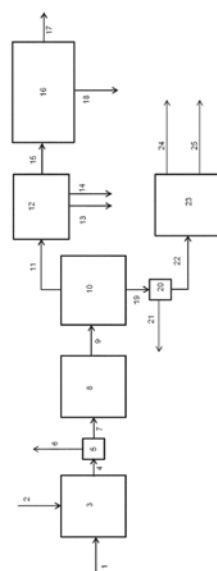
(54)发明名称

将生物质转化成液态烃物质

(57)摘要

本发明提供一种用于由生物质、含有生物质和/或生物质衍生的原料制备液态烃产物的方法,所述方法包含以下步骤:a)使原料与第一加氢热解催化剂组合物和分子氢在第一加氢热解反应容器中,在350到600°C范围内的温度和0.50到7.50MPa范围内的压力下接触,以产生物流,其包含部分脱氧的加氢热解产物、H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、CO、C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>气体、炭和催化剂细粒;b)从所述物流去除所述炭和催化剂细粒;c)在加氢转化反应容器中,在一种或多种加氢转化催化剂组合物和步骤a)中产生的H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>、CO、H<sub>2</sub>和C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>气体存在下,将所述部分脱氧的加氢热解产物加氢转化,以产生气相产物,其包含基本上完全脱氧的烃产物、H<sub>2</sub>O、CO、CO<sub>2</sub>和C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>气体,其中所述第一加氢热解催化剂组合物和所述加氢转化催化剂组合物中的一种或多种是通过包含以下步骤的方法制备:组合多孔载体与一种或多种选自周期表的第VI族和第VIII族的催化活性金属,由此形成具有挥发物含量的催化剂前体,并且在—

步骤中降低所述催化剂前体的挥发物含量,其中至少一个挥发物含量降低步骤是在一种或多种含硫化物存在下进行;并且其中所述催化剂前体在所述至少一个组合型挥发物含量降低-硫化步骤之前未达到煅烧温度。



CN 108026450 B

[接上页]

(72)发明人 A·A·德尔帕乔  
M·R·潘查格努拉

*C10K 1/00*(2006.01)

*C10K 3/04*(2006.01)

(51)Int.Cl.

*C10G 1/08*(2006.01)

*C10G 3/00*(2006.01)

(56)对比文件

CN 103930524 A,2014.07.16

CN 103038321 A,2013.04.10

1. 一种用于由含有生物质的原料和生物质衍生的原料中的至少一种制备液态烃产物的方法,所述方法包含以下步骤:

a) 使所述含有生物质和/或生物质衍生的原料与第一加氢热解催化剂组合物和分子氢在第一加氢热解反应容器中,在350到600°C范围内的温度和0.50到7.50MPa范围内的压力下接触,以产生物流,其包含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;

b) 从所述物流去除全部或部分所述炭和催化剂细粒;

c) 在加氢转化反应容器中,在一种或多种加氢转化催化剂组合物以及步骤a)中产生的 $H_2O$ 、 $CO_2$ 、 $CO$ 、 $H_2$ 和 $C_1-C_3$ 气体存在下,将全部或部分所述部分脱氧的加氢热解产物加氢转化,以产生气相产物,其包含在所述含有生物质的原料和/或生物质衍生的原料中存在的氧中的至少90重量%被除去的基本上完全脱氧的烃产物、 $H_2O$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 和 $C_1-C_3$ 气体,

d) 其中所述第一加氢热解催化剂组合物是通过包含以下步骤的方法制备:组合多孔载体与一种或多种选自周期表第VI族和/或第VIII族的催化活性金属,由此形成具有挥发物含量的催化剂前体,并且在一个或多个步骤中降低所述催化剂前体的挥发物含量,其中至少一个挥发物含量降低步骤是在一种或多种含硫化合物存在下进行;并且其中所述催化剂前体在所述至少一个组合型挥发物含量降低-硫化步骤之前未达到煅烧温度。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一加氢热解催化剂组合物和所述一种或多种加氢转化催化剂组合物皆是通过包含以下步骤的方法制备:组合多孔载体与一种或多种选自周期表第VI族和/或第VIII族的催化活性金属,由此形成具有挥发物含量的催化剂前体,并且在一个或多个步骤中降低所述催化剂前体的挥发物含量,其中至少一个挥发物含量降低步骤是在一种或多种含硫化合物存在下进行;并且其中所述催化剂前体在所述至少一个组合型挥发物含量降低-硫化步骤之前未达到煅烧温度。

3. 根据权利要求2所述的方法,其中所述第一加氢热解催化剂组合物和所述一种或多种加氢转化催化剂组合物含有不同的催化活性金属。

4. 根据权利要求1到3中任一权利要求所述的方法,其中所述催化活性金属是选自钨、钨、钴、镍和其混合物。

5. 根据权利要求1到3中任一权利要求所述的方法,其中促进剂与所述催化活性金属组合使用。

6. 根据权利要求1到3中任一权利要求所述的方法,其中所述含有生物质和/或生物质衍生的原料包含选自由以下组成的组的固体:木质纤维素、废弃塑料、城市固体废物、食物废料及其组合。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中所述固体是含有木质纤维素材料的城市固体废物,并且所述含有生物质或生物质衍生的原料进一步包含选自木质生物质以及农业和林业产物和其残余物中的一种或多种的材料。

8. 根据权利要求1到3中任一权利要求所述的方法,进一步包含使所述步骤c)的气相产物冷凝以提供包含含有少于2重量%的氧的基本上完全脱氧的 $C_4+$ 烃液体和水性材料的液相产物,和分离所述液相产物与包含 $H_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 和 $C_1-C_3$ 气体的气相产物。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中所述包含 $CO$ 、 $CO_2$ 和 $C_1-C_3$ 气体的气相产物经历重整和水-气变换过程以产生氢。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中所述气相产物在经历所述重整和水-气变换过程之前首先经纯化以去除任何存在的 $\text{H}_2\text{S}$ 、有机硫化合物和 $\text{NH}_3$ 。

11. 根据权利要求9或权利要求10所述的方法,其中使用所述重整和水-气变换过程中产生的氢作为步骤a)中的所述分子氢的至少一部分或添加到步骤c)中的过程中。

12. 根据权利要求5所述的方法,其中所述促进剂是磷。

## 将生物质转化成液态烃物质

### 技术领域

[0001] 本发明涉及用于将含有生物质的生物质衍生原料转化成液态烃物质的方法,所述液态烃物质适用作燃料或燃料中的掺合组分。

### 背景技术

[0002] 随着对液体运输燃料、降低‘简单油’(易于获得和回收的粗石油)的储备和增加对这类燃料的碳足迹(carbon footprint)的限制的需求增加,研发以有效方式从替代性来源产生液体运输燃料的途径变得越来越重要。

[0003] 生物质提供可再生碳的来源且是指来源于活的或已故的生物体的生物材料,并且包括木质纤维素材料(例如木材)、水生材料(例如海藻、水生植物和海菜)以及动物副产物和废料(例如下水、脂肪和水肥)。由生物质产生的液体运输燃料有时称为生物燃料。因此,当使用这类生物燃料时,与石油衍生的燃料相比,有可能实现持续时间的更长的CO<sub>2</sub>排放。

[0004] 然而,在生物质的常规热解中,典型地在惰性气氛中进行快速热解,获得稠密、酸性、反应性液体生物油产物。这种产物含有在所述过程期间形成的水、油和炭。因此,使用经由常规热解产生的生物油可能具有若干缺陷。这些缺陷包括产物的增加的化学反应性、水互溶性、高氧含量以及低加热值。通常,这些产物难以升级成可替代的液态烃燃料。

[0005] 用于将生物质加工成高质量液态燃料的有效方法以天然气技术协会(Gas Technology Institute)的名义描述于WO 2010/117437A1中。

[0006] 固体原料,如含有废弃塑料的原料和含有木质纤维素的原料(例如本质生物质、农业残余物、林业残余物、来自木制品以及纸浆和纸张工业的残余物,以及含有木质纤维素材料、废弃塑料和/或食物废料的城市固体废料),由于其可以大规模获得而成为用于生物质转化成燃料过程的重要原料。木质纤维素包含任何比例的木质素、纤维素和半纤维素的混合物并且通常还含有灰渣和水分。

[0007] WO 2010/117437中描述的用于将生物质转化成液态烃燃料的方法使用加氢热解和加氢转化催化剂。尽管不受任何具体催化剂限制,用于这类方法的例示性催化剂包括含有镍、钼、钴或其混合物作为活性金属的硫化催化剂。供用于将生物质转化成液态烃燃料的加氢热解和加氢转化步骤中使用的其它催化剂描述于共同未决申请案PCT/EP2015/051709、IN 3235/CHE/2014、IN 3236/CHE/2014和IN 3238/CHE/2014中。

[0008] 高活性和稳定的含有钴的加氢处理催化剂描述于WO 2000/47321和WO 2002/32572中。这些催化剂是使用组合型挥发物含量降低-硫化步骤产生,并且用于含烃原料的加氢处理。

[0009] 由于在转化中产生的水量和其对催化剂,尤其在水存在下长期稳定性的不利作用,通常认为常规加氢处理催化剂不适用于将生物质衍生的原料转化成高质量液态燃料所需的加氢-脱氧过程。

[0010] 宜研发多种催化剂,适用于将含有生物质和/或生物质衍生的原料转化成液态烃燃料,如WO 2010/117437中描述的方法,其提供增加的活性、允许应用更温和的加工条件

和/或产生经改善的产物质量。这类催化剂必须证明对在这种方法中使用的温度和其它条件具有弹性。还宜研发更多的催化剂,适用于这类方法并且可以适应更广泛范围的含有生物质和/或生物质衍生的原料。

### 发明内容

[0011] 因此,本发明提供用于从含有生物质的原料和生物质衍生的原料中的至少一种产生液态烃产物的方法,所述方法包含以下步骤:

[0012] a) 使含有生物质的原料和/或生物质衍生的原料与第一加氢热解催化剂组合物和分子氢在第一加氢热解反应容器中,在350到600°C范围内的温度和0.50到7.50MPa范围内的压力下接触,以产生物流,其包含部分脱氧的加氢热解产物、H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、CO、C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>气体、炭和催化剂细粒;

[0013] b) 从所述产物流去除全部或部分所述炭和催化剂细粒;

[0014] c) 在加氢转化反应容器中,在一种或多种加氢转化催化剂组合物以及步骤a)中产生的H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>、CO、H<sub>2</sub>和C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>气体存在下,将全部或部分所述部分脱氧的加氢热解产物加氢转化,以产生气相产物,其包含基本上完全脱氧的烃产物、H<sub>2</sub>O、CO、CO<sub>2</sub>和C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>气体,

[0015] 其中第一加氢热解催化剂组合物和加氢转化催化剂组合物中的一种或多种是由包含以下步骤的方法制备:将多孔载体与选自周期表的第VI族和/或第VIII族的一种或多种催化活性金属组合,由此形成具有挥发物含量的催化剂前体,并且在一个或多个步骤中降低催化剂前体的挥发物含量,其中至少一个挥发物含量降低步骤是在一种或多种含硫化合物存在下进行;并且其中催化剂前体在所述至少一个组合型挥发物含量降低-硫化步骤之前未达到煅烧温度。

### 附图说明

[0016] 图1显示本发明的方法的一个实施例的图。图2和3显示实例的结果。

### 具体实施方式

[0017] 本发明人发现用于将含有生物质和/或生物质衍生的原料转化成液态烃的有效和高产量方法可以通过使用合并有至少一个在加氢热解催化剂组合物存在下进行加氢热解步骤的方法实现,其中这一步骤任选地与炭和催化剂细粒去除以及在加氢转化催化剂组合物存在下进行的加氢转化进一步整合在一起。在本发明的方法中,加氢热解催化剂组合物和加氢转化催化剂组合物中的一种或两种是通过组合多孔载体与一种或多种催化活性金属以形成具有挥发物含量的催化剂前体来制备。接着在一个或多个步骤中降低催化剂前体的挥发物含量。所述一个或多个挥发物含量降低步骤中的至少一个是在一种或多种含硫化合物存在下进行,并且在这一挥发物含量降低-硫化步骤之前,不允许催化剂前体达到煅烧温度。适合的这类催化剂组合物包括WO 2000/47321和WO 2002/32572中描述的那些。

[0018] 本发明的方法中使用的原料包含含有生物质和/或生物质衍生的原料的任何组合。

[0019] 术语‘生物质’是指由地球表面上或地球的海洋、河流和/或湖泊内的活生物体获得的物质。代表性生物质可以包括任何植物材料,或植物材料的混合物,如硬木(例如白木

树)、软木、硬木或软木树皮、木质素、藻类和/或浮萍(海草)。能源作物或者农业残余物(例如采伐残余物)或其它类型的植物废料或植物衍生的废料也可以用作植物材料。除‘目的性(on-purpose)’能量作物(如柳枝稷、芒草和藻类)以外,特定例示性植物材料包括玉米纤维、玉米秆、蓖麻秆、甘蔗渣以及高粱。短轮伐期林业产物,如能量作物,包括桤木、白蜡木、南方山毛榉、桦木、桉树、白杨、柳树、构树(paper mulberry)、澳洲黑檀(Australian Blackwood)、美国梧桐(sycamore)和各种兰考泡桐(paulownia elongate)。适合的生物质的其它实例包括有机含氧化合物,如碳水化合物(例如糖)、醇和酮,以及有机废料,如废纸、建筑物、建筑垃圾和生物污泥。

[0020] 尤其受关注的有机含氧化合物包括含有三酸甘油酯的组分中所含的有机含氧化合物,例如天然存在的植物(例如蔬菜)油和动物脂肪,或这类油和脂肪的混合物(例如泔水油或油脂)。含有三酸甘油酯的组分,其代表具体类型的生物质,通常包含游离脂肪酸和三酸甘油酯,并且还可能存在单酸甘油酯和二酸甘油酯。含有三酸甘油酯的组分还可以包括包含如脂肪酸烷基酯(FAAE)等衍生物等级的化合物的组分,所述脂肪酸烷基酯涵盖脂肪酸甲酯(FAME)和脂肪酸乙酯(FAEE)。

[0021] 植物油的实例包括油菜籽(包括芥花)油、玉米油、菜籽油、海甘蓝油、葵花油、大豆油、木麻籽油、橄榄油、亚麻籽油、芥子油、棕榈油、花生油、蓖麻油、椰子油、麻风果油、亚麻荠油、棉籽油、海蓬子油、蒜蓂油、藻类油和其它坚果油,以及其混合物。动物脂肪的实例包括猪油、下水、牛脂、鲸油、乳脂、鱼油、水肥(sewage sludge)和/或食品工业的回收脂肪,包括各种废料流,如黄色和褐色油脂。这些动物脂肪中的一种或多种和这些植物油中的一种或多种的混合物也代表具体类型的生物质。典型植物油、动物脂肪或其混合物的三酸甘油酯和游离脂肪酸可以在其结构中包括脂族烃链,其中大部分这些链具有约8到约24个碳原子。用作含有三酸甘油酯的组分的代表性植物油和/或动物脂肪可以包括大量(例如至少约30%,或至少约50%)具有16和18个碳原子的脂肪族(例如链烷系或烯系)烃链。含有三酸甘油酯的组分在室温下可以是液体或固体。代表性含有三酸甘油酯的组分,包括植物油和动物脂肪,呈其粗物质形式或经预处理的形式,通常具有约10-12重量%的总氧含量。在代表性实施例中,任选地干燥到低水分含量的固体粒化藻类可以是适合的类型的生物质并且具体地说,含有三酸甘油酯的组分。

[0022] 低质量和/或粗的含有三酸甘油酯的组分,如棕色油脂,代表生物质。有利的是,根据特定实施例,可以将这类含有三酸甘油酯的组分直接引入加氢热解反应器而无需预处理,使得反应器本身有效地进行所需转型,所述转型使这类低质量和/或粗的含有三酸甘油酯的组分的加氢热解产物在加氢转化反应器中以有效方式被进一步处理。举例来说,代表性含有三酸甘油酯的组分包括总氯离子或金属含量并且在一些情况下,总碱金属和碱土金属含量大于约10ppm(例如约10ppm到约500ppm),或大于约25ppm(例如约25ppm到约250ppm)的组分。这类含量的污染性氯离子或金属并且具体地说,碱金属和碱土金属在许多类型的常规加氢处理操作中对催化剂活性不利。

[0023] 含有生物质的原料可以包含所有或基本上所有的生物质,但也可以含有非生物材料(例如来源于石油的材料,如塑料,或来源于从土壤提取的矿物质的材料,如金属和金属氧化物,包括玻璃)。可以包含一种或多种非生物材料的“含有生物质”的原料的实例是城市固体废物(MSW)。

[0024] 这类城市固体废物可以包含木质纤维素材料(庭院废弃物、经加压处理的木材,如栅栏柱、胶合板)、废弃的纸张和卡纸板、食物废料、纺织物废料以及耐火材料(如玻璃、金属)的任何组合。在用于本发明的方法之前,在去除至少一部分任何耐火材料(如玻璃或金属)之后,可以任选地将城市固体废物转化成球粒或团块形式。还设想共同处理MSW与木质纤维素废料。某些食物废料可以与锯屑或其它材料组合,并且任选地在用于本发明的方法之前粒化。

[0025] 如本文中所描述,含有生物质的原料的另一特定实例包含除一种或多种在其重复单体取代基的官能团中含有氧的含氧聚合物(例如塑料)以外的生物质。通过产生 $H_2O$ 、 $CO$ 和/或 $CO_2$ ,在本文中所描述的方法的加氢热解和/或加氢转化反应器中进行的脱氧反应中至少部分地去除氧。聚合结构的其余部分可用于产生基本上完全脱氧的烃产物或液态烃燃料中的脂肪族或芳香族烃。代表性含氧塑料的氧含量是至少10重量%(例如在约10到约45重量%范围内),其中含氧塑料共同进料的特定实例是聚碳酸酯(例如 $(C_{15}H_{16}O_2)_n$ ,约14重量%)、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA, $(C_5H_8O_2)_n$ ,约32重量%)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET, $(C_{10}H_8O_4)_n$ ,约33重量%)和多元胺(例如 $(CONH_2)_n$ ,约36重量%)。由于某些含氧聚合物(例如PET和聚碳酸酯)中存在烃环结构,在本文中所描述的方法中,与脂肪族烃相比,这些含氧聚合物可以产生相对更高的芳香族烃产量,而与芳香族烃相比,其它含氧聚合物可以产生相对更高的脂肪族烃产量。

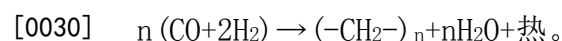
[0026] 举例来说,当用于短语生物质衍生的原料中时,术语‘生物质衍生’是指由如上文所定义的生物质或含有生物质的原料的热和/或化学转型作用产生或获得的产物。因此,代表性生物质衍生原料因此包括(但不限于)热解(例如生物油)、焙烧(例如经焙烧且任选地致密化的木材)、水热碳化(例如经预处理且通过在热压缩水中酸水解而致密化的生物质)和聚合(例如来源于植物单体的有机聚合物)的产物。生物质衍生的产物(例如适用作原料)的其它特定实例包括黑液、纯木质素和木质素磺酸盐。

[0027] 生物质的热和/或化学转型作用可以在将所得生物质衍生的原料用于本文中所描述的方法之前或上游的预处理步骤中进行,包括在加氢热解或加氢转化步骤中。代表性预处理步骤可在加氢热解反应器上游使用预处理反应器(预反应器),且涉及含有生物质的原料的脱除挥发性成分和/或至少一定程度的加氢热解。这类脱除挥发性成分和任选的加氢热解可以伴有其它有利的转型,例如降低腐蚀性物质含量、降低加氢热解催化剂毒物含量(例如降低钠)和/或降低加氢转化催化剂毒物含量。预反应器中的预处理可以在适合的固体床材料(例如预处理催化剂、吸附剂、传热介质和其混合物)存在下进行,以帮助实现这类补充转型并且由此改良生物质衍生的原料的质量。适合的固体床材料包括具有双重或多重功能的材料。在预处理催化剂的情况下,本文中所描述的对生物质的加氢处理具有活性的材料是代表性的。某些预处理原料,例如由脱除挥发性成分和/或至少一定程度的加氢热解产生或获得,也是生物质衍生的原料,而其它预处理原料,例如在不存在热或化学转型作用情况下由分类产生或获得,是含有生物质的原料,但不是生物质衍生的原料。

[0028] 生物质衍生的原料还包括生物质到液体(BTL)路径的产物,其可以是费舍尔-托普希(Fischer-Tropsch;F-T)合成的产物且更具体地说,是气化接着进行F-T合成的产物。这些产物与其对应物(用于燃料掺合的富含链烷烃的石油衍生的产物)相比通常具有显著更低的质量。这种质量缺陷由存在生物质衍生的脂肪醇和其它生物质衍生的有机含氧副产物

化合物以及可能的反应性烯烃引起,其中这些非链烷烃杂质的量取决于所使用的F-T催化剂系统和处理条件。作为生物质衍生的原料,F-T合成产物的代表性总氧含量通常在约0.25重量%到约10重量%,并且通常约0.5重量%到约5重量%范围内。此外,F-T合成产物,包括F-T蜡,具有宽碳数(且因此,分子量)分布和极差的低温流动特性。这些特征皆可以使用本文中所描述的方法中适合的转型作用改善,例如在加氢转化步骤中,以将F-T蜡转化成富含链烷烃的组分,具有更低的平均分子量(和更窄的分子量分布)和/或更大的分枝度(或异烷烃含量),以满足基本上完全脱氧的烃产物或液态烃的馏出物燃料部分(如柴油沸腾范围部分和/或航空(例如喷射)燃料沸腾范围部分)的标准。

[0029] 多种含碳原料(包括如上文所定义的生物质)的气化(例如非催化部分氧化)可以提供用于F-T合成的合成气。F-T合成是指根据以下反应将合成气,即CO和H<sub>2</sub>的混合物,转化成具有改进分子量的烃的方法:



[0031] F-T合成反应产生具有从甲烷分子量到重链烷烃蜡分子量的广泛范围的分子量的反应产物。一般非环状链烷烃和烯烃的具体混合物以及这些反应产物的比例基本上由所使用的催化剂系统调节。通常,使甲烷的产量最小化并且绝大部分所产生的烃具有至少5个碳原子的碳链长。因此,C<sub>5</sub><sup>+</sup>烃通常以至少约60重量%(例如约60重量%到约99重量%)且典型地,至少约70重量%(例如约70重量%到约95重量%)的量存在于F-T合成产物中。F-T合成产物可以进行预处理以去除轻质烃(例如,C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烃)和水。然而,由于这些组分在本文中所描述的方法中良好耐受,并且甚至在一些情况下是有利的(例如,经由重整用于产生所需的氢),因此F-T合成的原始产物(即,无预处理)也适用作生物质衍生的原料。这类原始产物可以具有大于约1体积%且甚至大于5体积%的组合C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烃和含氧烃含量。

[0032] 如在某些F-T合成产物的情况下,可以预处理其它类型的粗或低质量生物质或生物质衍生的原料,尤其例如含有三酸甘油酯的组分,如棕色油脂。棕色脂膏包括固体颗粒,如腐败食物颗粒。粗的含有三酸甘油酯的组分可另外包括磷脂(胶)和金属污染物,包括碱金属和碱土金属。由于高固体含量、高加氢转化催化剂毒物含量和/或引起加氢转化催化剂堵塞的倾向,可以通过预处理来适当地升级低质量和/或粗的含有三酸甘油酯的组分,以降低固体或其它这些不合需要的材料的含量。经预处理的含有三酸甘油酯的组分代表具体类型的生物质衍生的原料。

[0033] 生物质衍生的原料还扩展到在使用其作为本文中所描述的方法的原料之前或上游,由热和/或化学转型作用产生或获得的预处理原料。具体生物质衍生的原料是常规热解油,即常规热解过程的产物,包括如US5961786、CA1283880和Bridgwater,A.V., 'Biomass Fast Pyrolysis'《BIBLID综述(Review paper BIBLID)》:0354-9836,8(2004),2,21-49)中所描述的快速热解过程。其中原始木质纤维素组分已经转型的代表性生物质衍生的原料可以包含大量,例如通常约5重量%到约85重量%且通常约10重量%到约75重量%的环状化合物,包括环状有机含氧物。术语“环状有机含氧物”意图包括其中氧并入环结构(例如,吡喃环)中的化合物以及具有环结构且氧并入所述环结构外部的化合物(例如,酚)。在任一种情况下,环结构可以具有3到8个环成员,可与其它环结构稠合,且可以是完全饱和(例如,环烷)、完全不饱和(例如,芳香族)或部分不饱和。在经历本文中所描述的方法中的加氢转化之后,这些环状化合物,包括环状有机含氧物,可以有助于基本上完全脱氧的烃产物或液态

烃燃料的总芳香族烃含量。如上文所描述,优选从天然来源,如木质纤维素生物质获得这些环状化合物,所述天然来源经热解以解聚且片段化纤维素、半纤维素和木质素的环状构筑嵌段。

[0034] 因此,代表性生物质衍生的原料是常规热解油(生物油),其含有大量的如上文所描述的环状化合物(例如通常约10重量%到约90重量%,并且典型地约20重量%到约80重量%),在本文中所描述的方法中,所述环状化合物是芳香族烃的前体。热解油通常含有约30重量%到约40重量%的总氧量,例如呈以下两种形式:(i) 有机含氧物,如羟基醛、羟基酮、糖、羧酸和酚寡聚物;和(ii) 溶解水。出于这一原因,尽管是可倾倒且可运输的液体燃料,热解油(且具体地说,未经预处理的原始热解油)仅具有粗油类燃料油的约55%到60%的能量含量。能量含量的代表性值在约19.0毫焦/升(69,800BTU/gal)到约25.0毫焦/升(91,800BTU/gal)范围内。此外,由于存在高度不饱和化合物,如烯烃(包括二烯烃)和烯基芳香族化合物,这种原始产物通常具有腐蚀性且呈现化学不稳定性。在如本文中所描述的方法中,在从加氢转化步骤回收的基本上完全脱氧的烃液体或液态烃燃料中,热解油可进一步脱氧和经历其它转型以产生烃。根据一些实施例,在分馏基本上完全脱氧烃液体之后,可以在液体产物中浓缩来源于常规热解油的芳香族烃,由此产物适于在燃料(如汽油)中掺合,或以其它方式在不掺合的情况下适用作这类燃料(例如符合一种或多种并且可能所有可适用的汽油标准的汽油沸腾范围部分)。

[0035] 生物质衍生的原料的其它特定实例包括用于将木材转化成纸浆的牛皮纸(Kraft)或硫酸盐处理的副产物。这些副产物包括黑液、松油、纯木质素和木质素磺酸盐。松油是指树脂状黄黑色油性液体,即松木处理的酸化副产物。松油在精炼之前通常是松香酸、脂肪酸、固醇、高分子量醇和其它烷基链材料的混合物。粗松油的蒸馏可用于回收松香酸中富含的松油部分(脱沥青松油),以用作与脂肪族烃相比产生相对更高产量的芳香族烃的生物质衍生的原料。

[0036] 如本文中所描述的富含环状化合物并且因此适用作生物质衍生的原料的天然衍生(例如非化石衍生)油(包括热解油)和牛皮纸或硫酸盐处理副产物(例如黑液、粗松油和脱沥青松油)在不脱氧情况下,具有对其用作生物燃料的价值不利的高氧含量。在松油情况下,举例来说,存在相当大浓度的松香酸(皆是多环有机酸)。这些含氧环状化合物在加氢热解和/或加氢转化条件下的脱氧有利地产生芳香族烃。与组合除氧,多环化合物的至少一个环(但并非所有环)的环饱和和/或开环分别引起形成环烷烃和/或烷基化环状烃。重要的是,在所使用的具体加氢热解和/或加氢转化条件下的环烷烃/芳香族烃平衡可用于管理这些物质的相对比例,并且由此符合具体应用的所需标准,例如基本上完全脱氧的烃产物或液态烃的汽油沸腾范围部分或航空燃料沸腾范围部分中芳香族烃的产量或含量,如需要符合所需标准(例如在汽油标准情况下,辛烷值,或在航空(非涡轮机或喷气式)燃料标准情况下,芳香族烃含量)。

[0037] 生物质衍生的原料的其它实例包括由芳香的叶子获得的油,如桉树脑,以及任选地干燥到低水分含量的固体粒化木质素。这些实例还可以最终引起形成基本上完全脱氧烃产物或液态烃燃料中的芳香族烃。

[0038] 在引入如本文中所描述的过程之前,可以预处理代表性生物质衍生的原料以改善质量。举例来说,松油可以其粗物质形式使用,或可以其它方式通过蒸馏(例如,真空蒸馏)

来预处理以去除沥青(即,提供脱沥青松油)和/或浓缩松香酸,所述松香酸主要是枞酸和脱氢枞酸,但包括其它环状羧酸。生物质衍生的原料通常可以通过涉及分离以例如从粗松油或粗热解油(生物油)去除不合需要的材料的预处理来获得。在粗生物油的情况下,举例来说,在将经预处理的生物油引入如本文中所述的过程之前,通过过滤和/或离子交换进行的预处理可以用于去除固体和/或可溶性金属。根据其它实施例,也可以将呈粗物质或低质量形式的生物质衍生的原料(如粗生物油或黑液)有利地直接引入如本文中所述的过程中而无这类预处理步骤,使得一个或多个过程步骤(例如加氢热解和/或加氢转化)本身可进行必需的预处理和/或所需进一步转型,以最后产生液态烃。在进行预处理步骤的加氢热解反应器的情况下,可以有效方式在加氢转化步骤中进一步处理部分脱氧的加氢热解产物,包括粗或低质量生物质衍生的原料的加氢热解的产物。

[0039] 可以将本文中所描述的任何类型的含有生物质和生物质衍生的原料组合并且引入如本文中所描述的过程中,或以其它方式单独地引入,例如在不同的轴位置进入加氢热解和/或加氢转化反应器。可以将不同类型的含有生物质和/或生物质衍生的原料引入加氢热解反应器或加氢转化反应器,但根据上述具体实施例,可优选引入这些反应器中的一个(例如在将粗或低质量生物质衍生的原料引入加氢热解反应容器的情况下)。

[0040] 在本发明的一个实施例中,通过包含以下步骤的方法来制备第一加氢热解催化剂组合物:组合多孔载体与一种或多种选自周期表第VI族和第VIII族的催化活性金属,由此形成具有挥发物含量的催化剂前体,并且在一个或多个步骤中降低催化剂前体的挥发物含量,其中至少一个挥发物含量降低步骤是在一种或多种含硫化合物存在下进行;并且其中催化剂前体在所述至少一个组合型挥发物含量降低-硫化步骤之前未达到煅烧温度。

[0041] 在本发明的这一实施例中,如果加氢热解与加氢转化整合在一起,那么加氢转化催化剂组合物还可以通过包含以下步骤的方法来制备:组合多孔载体与一种或多种选自周期表第VI族和第VIII族的催化活性金属,由此形成具有挥发物含量的催化剂前体,并且在一个或多个步骤中降低催化剂前体的挥发物含量,其中至少一个挥发物含量降低步骤是在一种或多种含硫化合物存在下进行;并且其中催化剂前体在所述至少一个组合型挥发物含量降低-硫化步骤之前未达到煅烧温度。或者,加氢转化催化剂组合物可以是所属领域中已知的任何其它适合的已知的加氢转化催化剂组合物,包括(但不限于)共同未决申请案PCT/EP2015/051709、IN 3235/CHE/2014、IN 3236/CHE/2014和IN 3238/CHE/2014中描述的催化剂组合物。

[0042] 在本发明的另一实施例中,仅通过包含以下步骤的方法来制备加氢转化催化剂组合物:组合多孔载体与一种或多种选自周期表第VI族和第VIII族的催化活性金属,由此形成具有挥发物含量的催化剂前体,并且在一个或多个步骤中降低催化剂前体的挥发物含量,其中至少一个挥发物含量降低步骤是在一种或多种含硫化合物存在下进行;并且其中催化剂前体在所述至少一个组合型挥发物含量降低-硫化步骤之前未达到煅烧温度。

[0043] 在本发明的这一实施例中,第一加氢热解催化剂组合物可以是所属领域中已知的任何其它适合的已知的加氢热解催化剂组合物,包括(但不限于)共同未决申请案PCT/EP2015/051709、IN 3235/CHE/2014、IN3236/CHE/2014和IN 3238/CHE/2014中描述的催化剂组合物。

[0044] 在本发明的方法中,催化剂是通过组合多孔载体与一种或多种催化活性金属以形

成具有挥发物含量的催化剂前体来制备。接着在一个或多个步骤中降低催化剂前体的挥发物含量。挥发物含量降低可以例如通过在低于煅烧温度的温度下在空气中处理前体,或简单地通过环境条件下脱水来进行。至少一个挥发物含量降低步骤是在一种或多种含硫化物存在下进行,并且在这一挥发物含量降低-硫化步骤之前,不允许催化剂前体达到煅烧温度。

[0045] 组合型挥发物含量降低-硫化步骤可以现场或非现场进行。在挥发物含量降低和硫化完成之后,催化剂可在高温下使用液相刺激进一步活化。举例来说,如果使用非现场预硫化,那么催化剂可以与包含轻质烃(例如柴油)的原料接触以产生负载的金属硫化物催化剂。可使用多种其它硫化技术产生硫化催化剂并且同时还来自催化剂孔的溶剂。催化剂或催化剂前体的常规高温煅烧并不是必需的。

[0046] 催化剂在处理(如去除挥发性化合物,如溶剂和/或有机和无机配位体(具有一个或多个电子对以与金属形成配位键的官能性配位基团))期间经历重量损失。如本文中所使用,“挥发物含量”应意指重量损失,如在使样品在482°C下暴露于空气两小时之后计算:
$$\{[(\text{处理之前的样品重量}) - (\text{处理之后的样品重量})] \div (\text{处理之前的样品重量})\} \times 100$$

[0047] 如本文中所使用,“催化剂前体”意指负载物,其已与一种或多种尚未活化的催化活性金属组合。

[0048] 当在本文中使用时,“硫化”意指使催化剂前体与一种或多种含硫化合物接触。“硫化催化剂”是其中活性金属组分至少部分转化成金属硫化物的催化剂。

[0049] 在本发明的方法中,催化剂前体,其是具有沉积的活性金属和任选的启动子的负载物,未经煅烧。举例来说,根据代表性实施例,在不存在如下文所描述的含有硫的化合物或硫化剂情况下(例如在足以使沉积的金属转化成其硫化形式的浓度下),催化剂前体在用作如本文中所描述的生物转化过程中的硫化催化剂之前,通常不经历高于约300°C的温度,典型地不经历高于约400°C的温度并且通常不经历高于约500°C的温度。至少一个挥发物含量降低步骤是在一种或多种含硫化合物存在下进行。在催化剂前体暴露于组合型挥发物含量降低-硫化步骤之前,催化剂前体的挥发物含量通常不小于约0.5%,优选是2%到25%,最优选是6到10%。无需或不进行催化剂前体的煅烧并且意外的是,通过不允许催化剂前体达到煅烧温度(至少在不存在含有硫的化合物或硫化剂的情况下),在本发明的方法中获得相对更优良的结果。组合型挥发物含量降低-硫化步骤可以现场(在使用催化剂的反应器中)或非现场进行。无论现场或非现场进行,这一步骤将引起硫化催化剂的挥发物含量降低到通常小于0.5%并且通常小于0.1%。

[0050] 通常使用多孔载体运载催化反应性金属。对于用于本发明的方法中的催化剂,负载物通常是氧化铝、氧化铝-二氧化硅、二氧化硅、二氧化钛、氧化锆、氧化硼、氧化镁、沸石及其组合。也可以利用多孔碳类材料,如活性碳和/或多孔石墨。本发明中的优选负载物是氧化铝类和氧化铝-二氧化硅类负载物。将通常选自周期表第VI族和/或第VIII族的催化活性金属沉积在负载物上。通常,金属是选自钨、钨、钼、镍和其混合物。促进剂,如磷,可以与催化活性金属组合使用。催化剂制备方法中的变化包括浸渍、共同研磨和共同沉淀。本发明中的优选方法是浸渍,其中最优选方法是初湿含浸法(incipient wetness impregnation)。通常使用水性溶液;然而,也可以使用有机溶剂(如脂肪族和芳香族烃、醇、酮等)在负载物上沉积可溶性活性组分和促进剂。水性溶液的实例包括含有钨酸盐(如二钨

酸盐和七钼酸盐)、钼磷酸盐和钼硅酸盐以及钨磷酸盐和钨硅酸盐、多金属氧酸盐(如杂多酸和其过渡金属络合物)、各种金属螯合物络合物、胺复合物等的水性溶液。水性溶液的pH值通常在1到12范围内。溶液制备技术和浸渍方法在所属领域中是众所周知的。

[0051] 在本发明的方法中使用的催化剂前体在低于煅烧温度的温度(包括环境条件)下,在空气中可能具有其挥发物含量的一定程度的降低,或其可以直接移动到硫化步骤。用于去除以物理方式吸附的溶剂(在浸渍步骤中残留)的部分挥发物含量降低有助于运送催化剂,挥发物含量降低应现场进行。

[0052] 不受具体理论约束,相信制造用于本发明的催化剂的方法通过催化金属与含有硫的化合物在低于煅烧温度的温度下的直接相互相用控制催化剂孔中大型金属氧化物相的形成,使得不发生活性组分的热聚集。随着前体硫化,硫化化合物置换溶剂,并且在形成大量的大型金属氧化物之前,硫与金属反应以形成高度分散的金属硫化物。在本发明的方法中,含有残余水分的催化剂前体在使金属前体转化成催化活性金属硫化物并且促使水分排出催化剂孔的温度下暴露于含有硫的化合物。

[0053] 典型现场硫化可以在氢存在下利用气态硫化氢作为硫化剂,或可以利用液相硫化剂,如有机硫化合物,包括烷基硫醚和聚硫醚、硫醇、亚砷等。

[0054] 在非现场硫化中,催化剂通常以“预硫化”形式供应给用户(精炼器),其中金属氧化物至少部分转化成金属硫化物。市售非现场硫化工艺包括例如US 5,468,372和US 5,688,736中描述的ACTICAT工艺(CRI International Inc.),和SULFICAT工艺(Eurecat US Inc.) (ACTICAT和SULFICAT是商标)。在本发明的实践中,优选非现场硫化。

[0055] 在本发明中,通过在催化剂与硫化化合物接触之前不在高温下煅烧催化剂来改善所描述的已知的非现场和现场过程。至少一个挥发物含量降低步骤是在一种或多种含硫化化合物存在下进行。与通过具有单独的干燥、煅烧和硫化步骤的常规方法制得的催化剂相比,获得未经煅烧的催化剂的显著更高的活性和稳定性。相信更高的活性是由于更高的活性组分分散性而获得,因为在催化剂制备期间不发生热聚集。

[0056] 对于用于加氢热解步骤中的市售反应器,平均催化剂粒度优选在0.3mm到4.0mm范围内,更优选在0.6mm到3.0mm范围内,并且最优选在1mm到2.4mm范围内。

[0057] 对于用于加氢转化步骤中的市售反应器,平均催化剂粒度优选在0.3mm到4.0mm范围内,更优选在0.6mm到3.0mm范围内。优选地,加氢转化催化剂是以挤压形式使用,例如圆柱形或三叶形。

[0058] 在本发明的方法中,将含有生物质和/或生物质衍生的原料和分子氢引入含有加氢热解催化剂组合物的加氢热解反应容器中,在所述容器中,生物质经历加氢热解,产生输出物,其包含炭、生物质加氢热解液体产物的部分脱氧产物、轻质气体(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>气体、H<sub>2</sub>O、CO、CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>)以及催化剂细粒。尽管可以使用任何类型的适用于加氢热解的反应器,但优选反应器类型是鼓泡流化床反应器。选择流化速度、催化剂尺寸和体密度以及生物质尺寸和体密度,使得催化剂留存在鼓泡流体化床中,同时所产生的炭被带出反应器。加氢热解步骤使用生物质进料的快速加热,使得反应容器中热解蒸气的滞留时间优选小于约1分钟,更优选小于30秒并且最优选小于10秒。

[0059] 如本文中所描述,含有生物质和生物质衍生的原料涵盖在室温下是液体或固体的原料,或者固体-液体浆料(例如含有粗动物脂肪的固体)。本发明的方法中使用的例示性固

体含有生物质的原料和固体生物质衍生的原料包括以下中的任一种或其任何组合：含有木质纤维素的固体原料、含有废弃塑料的原料和含有城市固体废物(其可包括木质纤维素材料、废弃塑料和/或食物废料)的原料。木质纤维素材料包含任何比例的木质素、纤维素和半纤维素的混合物并且通常还含有灰渣和水分。

[0060] 适合的含有木质纤维素的生物质包括木质生物质以及农业和林业产物和残余物(整体采集能量作物、圆木、木屑、竹子、锯屑、甘蔗渣、甘蔗顶部和废料、棉杆、玉米秆、玉米棒、蓖麻秆、麻风树整体采集物、麻风树碎料、棕榈、蓖麻和麻风树的脱油饼状物、椰子壳、来源于可食用坚果生产的残余物和其混合物),和含有木质纤维素材料的城市固体废物。在本发明的一个优选实施例中,使用木质生物质,优选木材作为生物质原料的来源。

[0061] 在本发明的方法中利用的生物质进料可以呈松散生物质颗粒形式,其中大部分颗粒的尺寸优选小于约3.5mm,或呈生物质/液体浆料形式,其中浆料的液体组分本身可以是如本文中所描述的含有生物质的原料或生物质衍生的原料。然而,所属领域的技术人员应了解,可预处理或以其它使得可容纳更大粒度的方式处理生物质进料。适用于将生物质进料引入加氢热解反应容器的手段包括(但不限于)螺旋输送机、载气(如惰性气体和 $H_2$ )的快速移动(大于约5米/秒)物料流和恒定移位泵、叶轮或涡轮泵。在本发明的最优选实施例中,使用双螺杆系统进行生物质供给,所述双螺杆系统包含用于定量生物质的慢速螺杆,随后是用于将生物质推入反应器而不引起螺杆外壳焙烧的快速螺杆。在快速螺杆上方保持惰性气体或氢气流以进一步降低快速螺杆外壳中生物质的滞留时间。

[0062] 在加氢热解反应容器中,在 $350^{\circ}C$ 到 $600^{\circ}C$ 范围内的温度和0.5MPa到7.5MPa范围内的压力下进行加氢热解。生物质的加热速率优选大于约 $100W/m^2$ 。这一步骤的重量每小时空间速度(WHSV)(克(生物质)/克(催化剂)/小时)宜在 $0.2h^{-1}$ 到 $10h^{-1}$ 范围内,优选在 $0.3h^{-1}$ 到 $3h^{-1}$ 范围内。

[0063] 加氢热解步骤可以在比石油衍生部分的加氢处理和加氢裂解的目前先进技术领域的技术人员熟悉的常规加氢处理方法中的典型温度更高的温度下操作,其结果是快速去除生物质中的挥发性成分。因此,在优选实施例中,所述步骤包括使用活性催化剂使加氢热解蒸气稳定,但活性不至于使其快速焦炭化。

[0064] 本发明的方法中的加氢热解步骤产生部分脱氧的加氢热解产物。术语‘部分脱氧’在本文中用于描述其中原始的含有生物质或生物质衍生的原料中至少30重量%,优选至少50重量%,更优选至少70重量%的氧被去除的材料。本文中,氧去除程度是指生物质原料中(例如在木质纤维素中以化学方式结合)氧的百分比,不包括原料中的游离水分中所含的氧。这种氧在加氢热解步骤中以 $H_2O$ 、 $CO$ 和 $CO_2$ 的形式去除。尽管有可能去除原始生物质中100重量%的氧,但通常在加氢热解步骤中去除最多98重量%,适合地最多95重量%的氧。

[0065] 在加氢热解和加氢转化步骤之间,通常从部分脱氧的加氢热解产物去除炭和催化剂细粒。通常还将在这一阶段去除任何存在的灰渣。从蒸气流去除炭和催化剂细粒的最优选方法是通过旋风分离来进行。还可以在加氢处理反应器内部(密相床上方)使用固体分离设备(例如旋风分离器)以防止夹带超过某一粒度的固体颗粒。

[0066] 还可以根据本发明的方法,通过从蒸气流过滤,或借助于从洗涤步骤-沸腾床过滤来去除炭。反脉冲可以用于从过滤器去除炭,只要在本发明的方法中使用的氢足以降低热解蒸气的反应性并且使所产生的炭可以自由流动即可。在液体产物的进一步加氢精制、冷

却和冷凝之前,还可使用静电沉淀、惯性分离、磁性分离或这些技术的组合从热蒸气流去除炭和催化剂细粒。

[0067] 根据本发明的一个实施例,相继进行的用于去除未在旋风分离器中去除的细粒的旋风分离和热气过滤可用于去除炭。在这种情况下,因为氢使自由基稳定并且是烯烃饱和,与在常规快速热解中产生的气雾剂的热过滤中去除的炭相比,过滤器上捕获的粉尘饼更易于清洗。根据本发明的另一实施例,借助于使第一阶段产物气体鼓泡通过再循环液体来去除炭和催化剂细粒。所使用的再循环液体是来自这一过程的成品油的高沸点部分,并且因此是通常具有高于370°C的沸点的完全饱和(氢化)、稳定的油。在这一液体中捕捉来自第一反应阶段的炭或催化剂细粒。可过滤一部分液体以去除细粒,并且一部分液体可以再循环回到第一阶段加氢热解反应器中。使用再循环液体的一个优势在于其提供一种使来自第一反应阶段的炭满载过程蒸气的温度降低到第二反应阶段加氢转化步骤所需的温度,同时去除炭和催化剂细粒的方法。使用液体过滤的另一优势在于可以完全避免使用热气过滤及其附带的、充分证明的过滤器清洗问题。

[0068] 根据本发明的一个实施例,使用旋风分离,接着在高孔隙度固体吸附剂床中捕获炭和催化剂细粒以从蒸气流去除炭和催化剂细粒。适用于捕获炭和催化剂细粒的高孔隙度固体吸附剂的实例包括可从Crystaphase购得的CatTrap<sup>(R)</sup>材料。

[0069] 还可以使用惰性递变床材料从蒸气流去除炭和催化剂细粒。

[0070] 根据本发明的另一实施例,使用部署在沸腾床中的大尺寸NiMo或CoMo催化剂进行炭去除,以在去除细粒的同时提供进一步脱氧。这种催化剂的颗粒应较大,优选尺寸在15到30mm范围内,由此使得其易于与来自第一反应阶段的通常小于200筛目(小于70微米)的负载的炭细粒分离。

[0071] 也可以在炭去除步骤中去除任何存在的灰渣和催化剂细粒。

[0072] 在去除炭之后,如果需要将部分脱氧的加氢热解产物进一步脱氧,那么可以将部分脱氧的加氢热解产物与来自加氢热解步骤的H<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O和C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>气体一起引入加氢转化反应容器并且经历加氢转化步骤。加氢转化宜在300°C到600°C范围内的温度和0.5MPa到7.5MPa范围内的压力下进行。这一步骤的重量每小时空间速度(WHSV)在约0.1h<sup>-1</sup>到约2h<sup>-1</sup>范围内。根据一些实施例,仅进行加氢热解步骤,以产生部分脱氧的加氢热解产物(例如以冷凝液体形式),其尽管“部分”脱氧,但仍可脱氧到其足以用作运输燃料或运输燃料的掺合组分的程度。根据其它实施例,部分脱氧的加氢热解产物由于其高稳定性(例如优于常规生物油)而可以长时间(例如至少约1天或至少约30天)储存,和/或可以运送到遥远位置(例如运送至少约5英里或运送至少约50英里)以用于进一步处理,包括经历如本文中所描述的加氢转化步骤。或者,部分脱氧的加氢热解产物可以如上文所描述储存和/或运送,以用于在常规精炼工艺(如加氢处理)中进一步处理的目的,任选地与石油衍生的部分(例如来源于石油的包含柴油沸腾范围烃的部分)组合。

[0073] 通常保护在这一步骤中使用的加氢转化催化剂(至少达到显著程度)以避免Na、K、Ca、P和生物质中的其它金属进入加氢热解反应器,所述金属可它其他方式使催化剂中毒,因为这些金属以显著程度变成以物理方式并入第一加氢热解阶段的固体炭和灰渣产物中,所述固体炭和灰渣产物在部分脱氧的加氢热解产物进行加氢转化之前从这一产物分离。因此,这种加氢转化催化剂通过在第一反应阶段步骤中实现的升级来有利地保护烯烃和自由

基。

[0074] 在加氢转化步骤之后,优选使步骤c)的气相产物冷凝以提供液相产物,其包含基本上完全脱氧的C4+烃液体和水性材料。其余的气相主要包含H<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>和轻质烃气体(通常是C<sub>1</sub>到C<sub>3</sub>,但这一物料流也可以含有一些C<sub>4</sub>和C<sub>5</sub>烃)并且被分离。

[0075] 可以将这一剩余的气相传送到气体净化系统以去除H<sub>2</sub>S、氨和微量的有机含硫化合物(如果作为过程的副产物存在)。接着可以将含有CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>和轻质烃的物料流传送到过程中的分离、重整和水-气变换区段,其中由轻质气体产生氢并且可以重新用于过程中。优选地,这一过程提供足以供整个本发明的方法使用的氢。可再生CO<sub>2</sub>作为过程的副产物排放。

[0076] 接着可以分离液相产物以去除水性材料,宜通过相分离进行,并且提供基本上完全脱氧的C4+烃液体。

[0077] 术语‘基本上完全脱氧’在本文中用于描述其中原始的含有生物质和/或生物质衍生的原料中至少90重量%,优选至少95重量%,更优选至少99重量%的氧已经被去除的材料。所得烃液体含有小于2重量%,优选小于1重量%,并且最优选小于0.1重量%氧。

[0078] 适合的是,基本上完全脱氧的C4+烃液体接着经历进一步分离和纯化步骤以提供合乎需要的产物。

[0079] 在本发明的一个实施例中,基本上完全脱氧的C4+烃液体经历蒸馏以根据其中所含的液体产物的沸点的范围将基本上完全脱氧的C4+烃液体分离成各部分。接着可以对所有或一些这些部分应用另一个氢化步骤以用于进一步升级,例如如果需要符合运输燃料标准,包括下文所描述的ASTM要求和/或硫、氧和/或氮含量。

[0080] 基本上完全脱氧的C4+烃液体包含石脑油范围烃、中间馏出物范围烃和真空粗柴油(VGO)范围烃,其可以通过蒸馏来分离。出于清楚的目的,中间馏出物在本文中定义为通过根据标准ASTM蒸馏方法测量的大气压等效初始沸点(IBP)与最终沸点(FBP)之间的蒸馏来回收的烃或氧化烃。中间馏出物的ASTM D86初始沸点可以在150°C到220°C范围内。根据ASTM D86蒸馏,中间馏出物的最终沸点可以在350°C到380°C范围内。石脑油定义为具有四个或更多个碳原子并且具有高过90°C但低于200°C的大气压等效最终沸点的烃或氧化烃。在过程中产生的少量烃(通常小于总C4+烃的10重量%,优选小于总C4+烃的3重量%,并且最优选小于总C4+烃的1重量%)在高于如上文所定义的中馏出物的沸腾温度的温度下沸腾,即,其是具有与通过石油蒸馏产生的真空瓦斯油类似的沸腾范围的烃。

[0081] 汽油是在火花点火内燃发动机中使用的主要包含石脑油范围烃的汽车燃料。在美国,ASTM D4814标准确定对用于具有火花点火内燃发动机的地面车辆的汽油的要求。

[0082] 柴油是在压缩点火内燃发动机中使用的主要包含中间馏出物范围烃的汽车燃料。在美国,ASTM D975标准涵盖对适用于不同类型的柴油发动机的若干等级的柴油的要求。

[0083] 本发明的一个优势是在适合的操作条件下,由含有生物质和/或生物质衍生的原料产生的基本上完全脱氧的C4+烃液体,任选地在氢化或其它升级步骤之后,可以基本上完全不含氧、硫和氮。优选地,这一产物的氧含量小于1.50重量%并且更优选小于0.50重量%,并且最优选小于0.10重量%。硫含量优选小于100ppmw,更优选小于10ppmw,并且最优选小于5ppmw。氮含量优选小于1000ppmw,更优选小于100ppmw,并且最优选小于10ppmw。

具体实施方式

[0084] 图1显示本发明的例示性,但非限制性实施例。

[0085] 使含有生物质和/或生物质衍生的原料(例如固体生物质原料)1与含有氢的气流2在加氢热解反应容器3中,在加氢热解催化剂组合物存在下接触。这一反应器的产物4是混合固体和气相产物,其含有氢、轻质气体(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烃、CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、氨、水蒸气)、C<sub>4</sub>+烃和含氧烃的蒸气。气相产物夹带有炭、灰渣和催化剂细粒。固体分离器5分离炭、灰渣和催化剂细粒6与气相产物7。接着,气相产物7进入催化加氢转化反应器8。这一反应器是固定床反应器。这一反应器的产物9含有轻质气态烃(甲烷、乙烷、乙烯、丙烷和丙烯)、石脑油范围烃、中间馏出物范围烃、沸点高于370°C(根据ASTM D86)的烃、氢和升级反应的副产物,如H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>S、NH<sub>3</sub>、CO和CO<sub>2</sub>。蒸气在一个或多个冷凝器中冷凝,接着进入催化加氢转化反应器8下游的气体-液体分离器10,并且回收液体产物19。

[0086] 此外,可以在区段10中使用填充床或鼓泡柱中的气体-液体吸收以最大化气相中呈液体形式的烃(主要是C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>)的回收。吸收剂中使用的液体包含蒸馏区段23中产生的中间馏出物范围烃和真空粗柴油范围烃。

[0087] 将不可冷凝的气体11传送到包含一个或多个处理单元的气体净化系统12,以去除作为过程的副产物的H<sub>2</sub>S流13和氨流14。也可以在气体净化系统中去除有机含硫化合物。将含有轻质烃的物料流15传送到过程的分离、重整和水-气变换区段16,其中由轻质气体产生的氢17和可再生CO<sub>2</sub>作为过程的副产物18排放。也可以从这一区段以副产物形式回收燃料气体流。

[0088] 将从冷凝和气体-液体分离系统10回收的液体产物19传送到产物回收区段20,其中分离水性产物21与烃液体产物22。接着传送烃液体产物以用于蒸馏23,以回收汽油产物24和中间馏出物产物25。如果需要,可以从蒸馏塔以单独的物料流形式回收煤油/喷射燃料和柴油。

[0089] 在这一过程中,可以通过包含以下步骤的方法制备氢热解催化剂组合物和加氢转化催化剂组合物中的任一种或两种:组合多孔载体与一种或多种选自周期表第VI族和第VIII族的催化活性金属,由此形成具有挥发物含量的催化剂前体,并且在一个或多个步骤中降低催化剂前体的挥发物含量,其中至少一个挥发物含量降低步骤是在一种或多种含硫化合物存在下进行;并且其中催化剂前体在所述至少一个组合型挥发物含量降低-硫化步骤之前未达到煅烧温度。

[0090] 现将借助于以下实例说明本发明,所述实例并不意图限制本发明。根据图1中显示的方法进行实例。

[0091] 实例1(比较性)

[0092] 将S-4201催化剂(1.3mm三叶型挤压物氧化铝类催化剂,其含有约1重量%Ni并且可从CRI Catalyst Co购得)研磨并且筛分到300μm到500μm的粒度范围。使用约127g这种催化剂作为鼓泡流化床反应器3中的第1升级催化剂。第二固定床反应器8中不负载催化剂,并且在这一测试中,在第一阶段反应器中研究单独的S-4201的作用。

[0093] 所使用的生物质原料是硬木与软木的混合物,其代表美国中西部的北部地区可获得的木材进料的低成本掺合物。将原料研磨和筛分到425μm到1000μm的粒度范围。第1鼓泡流化反应器3中的催化剂与预加热到接近反应温度415°C的温度的氢气流一起流体化。在第1阶段催化剂流体化之后,将生物质引入反应器并且以连续方式处理。基于无水无灰基

准,测试中生物质的处理速率是5.11g/min,对应于重量每小时空间速度是约2.3千克生物质/千克催化剂/小时。在生物质处理期间,催化剂的流体化床的加权平均温度是415℃。生物质原料在第1阶段中转化成炭、灰渣和蒸气的混合物。选择流体化速度以使未弱化的催化剂保留在反应器中,同时至少一部分炭和弱化的催化剂被运出反应器。在测试期间,流入反应器的总氢气是72SLPM。在过滤器中分离固体产物与气相产物。第1阶段反应器的操作压力是2.24MPa(标准规格)。

[0094] 在各阶段中将第2阶段反应器的气相产物冷却到约-55℃,并且回收含有极性相和非极性相的液体产物。分离非极性液体与极性液体,并且进行分析。收集来自过程的废气并且用气体色谱图分析。由液体产物的质量和分析以及气体产物的组成信息计算过程的质量平衡和碳平衡,根据其计算表2中报道的不同产物类别的产量概况。

[0095] 发现烃液体产物的氧含量是7.74重量%。因此,单独在第1阶段中发挥作用的S-4201催化剂实现的脱氧程度是约80%。基于无水无灰基准,C4+烃产物的总产量是原料重量的24.6重量%。水性产物的pH值是8.0,并且碳含量是0.42重量%。测试中的氢吸收量是约1.4重量%(根据MAF按原料重量计)。测得非极性液体产物的密度是0.98g/mL。

[0096] 本实例的各种产物的原料细节和产量结构概述于表1和2中。

[0097] 实例2(本发明)

[0098] 通过浸渍市售1.3mm三叶型挤压物载剂(含有约1%Ni)以制备催化剂前体来产生催化剂B。浸渍溶液含有CoCO<sub>3</sub>、MoO<sub>3</sub>和磷酸。在根据US 6281158中描述的方法浸渍之后,所负载的金属含量是约3.8重量%Co、13.6重量%Mo、0.8重量%Ni和2.0重量%P(按干重计)。催化剂前体在99℃下空气处理四小时,直到挥发物含量是9%。接着在不使用任何煅烧步骤的情况下,用ACTICAT®方法处理催化剂前体以产生催化剂B。

[0099] 接着将催化剂B研磨和筛分到300μm到500μm范围内的粒度。在用于生物质处理之前,非现场硫化催化剂以将活性金属转化成其硫化物形式。使用约200g这种催化剂作为鼓泡流化床反应器3中的第1升级催化剂。第二固定床反应器8中不负载催化剂,并且在这一测试中,在第一阶段反应器中研究单独的催化剂B的作用。

[0100] 所使用的生物质原料是硬木和软木的混合物,与实例1相同的原料。将原料研磨和筛分到425μm到1000μm的粒度范围。第1鼓泡流化反应器3中的催化剂与预加热到接近反应温度412℃的温度的氢气流一起流体化。在第1阶段催化剂流体化之后,将生物质引入反应器并且以连续方式处理。基于无水无灰基准,测试中生物质的处理速率是5.06g/min,对应于重量每小时空间速度是约1.44千克生物质/千克催化剂/小时。在生物质处理期间,催化剂的流体化床的加权平均温度是412℃。生物质原料在第1阶段中转化成炭、灰渣和蒸气的混合物。选择流体化速度以使未弱化的催化剂保留在反应器中,同时至少一部分炭和弱化的催化剂被运出反应器。在测试期间,流入反应器的总氢气是72.1SLPM。在过滤器中分离固体产物与气相产物。第1阶段反应器的操作压力是2.24MPa(标准规格)。

[0101] 在各阶段中将第2阶段反应器的气相产物冷却到约-55℃,并且回收含有极性相和非极性相的液体产物。分离非极性液体与极性液体,并且进行分析。收集来自过程的废气并且用气体色谱图分析。由液体产物的质量和分析以及气体产物的组成信息计算过程的质量平衡和碳平衡,根据其计算表2中报道的不同产物类别的产量概况。

[0102] 发现烃液体产物的氧含量是0.48重量%。因此,单独在第1阶段中发挥作用的催化

剂B实现的脱氧程度是约98%。基于无水无灰基准,C4+烃产物的总产量是原料重量的25.1重量%。水性产物的pH值是9.0,并且碳含量是0.29重量%。测试中的氢吸收量是约4.6重量%(根据MAF按原料重量计)。测得非极性液体产物的密度是0.85g/mL。

[0103] 本实例的各种产物的原料细节和产量结构概述于表1和2中。

[0104] 实例3(本发明)

[0105] 如实例2中所描述,将催化剂B研磨和筛分到300 $\mu$ m到500 $\mu$ m的粒度范围。在用于生物质处理之前,非现场硫化催化剂以将活性金属转化成其硫化物形式。使用约210g硫化催化剂B作为鼓泡流化床反应器3中的第1升级催化剂。

[0106] 通过浸渍市售1.3mm三叶型挤压物载剂(含有约1%Ni)以制备催化剂前体来产生催化剂C。浸渍溶液含有磷钼酸、NiCO<sub>3</sub>和磷酸。在根据US 6281158中描述的方法浸渍之后,负载的金属含量是约8重量%Mo、2重量%Ni和1重量%P(按干重计)。催化剂前体在低于85 $^{\circ}$ C下空气处理一小时,直到挥发物含量是6%。在不使用任何煅烧步骤的情况下,催化剂前体进一步脱水并且同时用ACTICAT<sup>®</sup>方法硫化以产生催化剂C。接着在第2阶段反应器中使用催化剂C作为加氢转化催化剂。这一催化剂以具有约1.3mm直径和3-6mm长度的挤压物形式负载。在用于生物质转化过程之前,现场硫化催化剂以将催化剂上的活性金属转化成其硫化物形式。在测试中使用约705g硫化催化剂C。

[0107] 将美国市售木屑棒研磨和筛分到0-500 $\mu$ m的粒度范围,并且在测试中使用经研磨和筛分的原料。第1鼓泡流化床反应器3中的催化剂(催化剂B)与预加热到约435 $^{\circ}$ C的温度的氢气流一起流体化。在引入生物质之前,将第二阶段反应器加热到约410.5 $^{\circ}$ C的温度。在第1阶段催化剂流体化之后,将生物质引入反应器并且以连续方式处理。基于无水无灰基准,测试中生物质的处理速率是4.74g/min,对应于重量每小时空间速度是约1.26千克生物质/千克催化剂/小时。在生物质处理期间,催化剂的流体化床的加权平均温度是443.7 $^{\circ}$ C。生物质原料在第1阶段中转化成炭、灰渣和蒸气的混合物。选择流体化速度以使未弱化的催化剂保留在反应器中,同时至少一部分炭和弱化的催化剂被运出反应器。在测试期间,流入反应器的总氢气是89.6SLPM。在过滤器中分离固体产物与气相产物。第1阶段反应器的操作压力是2.25MPa(标准规格)。

[0108] 在各阶段中将第2阶段反应器的气相产物冷却到约-42 $^{\circ}$ C,并且回收含有极性相和非极性相的液体产物。在分析之后,发现极性相几乎仅含水,而发现非极性相几乎仅含C4+烃。分离非极性液体与极性液体,并且进行分析。用线上GC连续分析来自过程的废气。由液体产物的质量和分析以及气体产物的组成信息计算过程的质量平衡和碳平衡,根据其计算表2中报道的不同产物类别的产量概况。

[0109] 发现烃液体产物的氧含量低于所使用的仪器的检测极限(低于0.01重量%)。因此,在第1阶段中起作用的催化剂B与第二阶段中的催化剂C的组合实现的脱氧程度是约100%。基于无水无灰基准,C4+烃产物的总产量是原料重量的26.6重量%。水性产物的pH值是9.2,并且碳含量是0.03重量%。测试中的氢吸收量是约4.4重量%(根据MAF按原料重量计)。测得非极性液体产物的密度是0.837g/mL。本实例的各种产物的操作条件、原料细节和产量结构概述于表1和2中。

[0110] 所收集的烃液体经历进一步详细分析。烃产物的详细烃分析(DHA)(图2)显示这种产物包含异烷烃、环烷烃和芳香族化合物。6碳分子是液体产物中最丰富的分子。烃产物的

SIMDIS (图3) 显示产物主要在汽油和柴油范围内沸腾,其中基本上不产生重质烃(沸点高于370°C)。

[0111] 表1-原料

	实例 1	实例 2	实例 3
所处理的原料的总重量, g	633.2	1038.2	841.5
原料处理的持续时间, min	124	205	178
原料分析			
水分, 重量%	4.45	4.6	6.51
灰渣, 重量% (按干重计)	0.55	0.63	0.34
元素分析 (根据 MAF) <sup>2</sup>			
碳, 重量%	49.7	49.7	47.2
氢, 重量%	5.8	5.8	6.5
氧, 重量%	43.9	43.9	46.2
硫, 重量%	0.3	0.3	0.03
氮, 重量%	0.11	0.11	0.027

[0113] 表2-产物

	实例 1	实例 2	实例 3
产量细节 s			
质量平衡封闭性 (%wof)	96.6	104.8	98.4
碳平衡封闭性 (%wof)	93.8	104	99.0
C4+烃产量 (重量%, MAF)	24.6	25.1	26.6
C1-C3 烃产量 (重量%, MAF)	7.4	15.4	15.1
CO 产量 (重量%, MAF)	8.3	9.4	7.4
CO <sub>2</sub> 产量 (重量%, MAF)	12.1	6.7	4.0

炭和灰渣产量 (重量%, MAF)	19.1	14.0	8.6
水产量 (重量%, MAF)	29.9	34.1	36.3
添加的氢 (重量%, MAF)	1.4	4.6	4.4
冷凝烃液体分析			
氧含量 (重量%)	7.74	0.48	BDL <sup>4</sup>
密度 (g/mL, 在 15°C 下)	0.98	0.85	0.8365
总酸数值 (TAN)	0.5	0.5	BDL <sup>4</sup>
H/C 原子比率	1.37	1.56	1.53
水分析			
pH 值	8.0	9.0	9.2
密度 (g/mL, 在 15°C 下)	NA	NA	1.0006
碳含量 (重量%)	0.42	0.29	0.03

[0116] 注意

[0117] 1. 将所使用的原料研磨和筛分成实例的详细说明中提及的筛分粒度级。

[0118] 2. MAF=无水无灰基准

[0119] 3. NA=不适用或不可获得

[0120] 4. 低于检测极限对于氧分析,检测极限是0.01重量%。对于TAN,检测极限是0.01mg KOH/g。

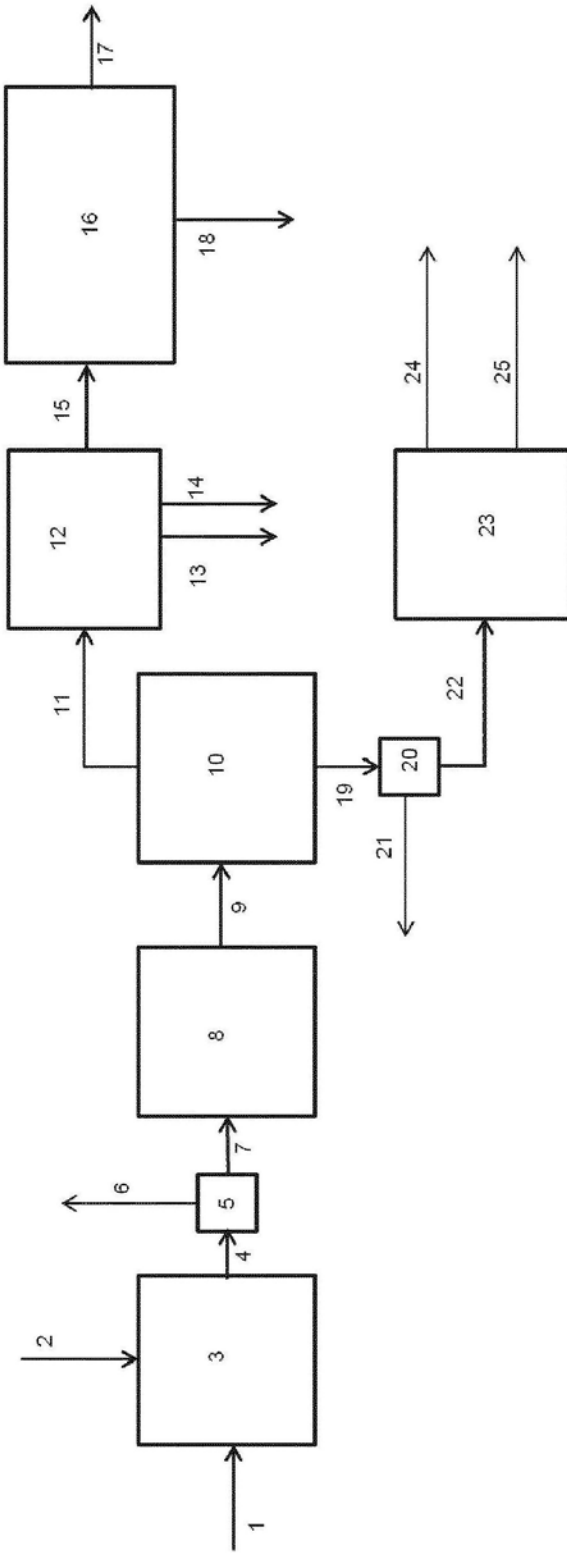


图1

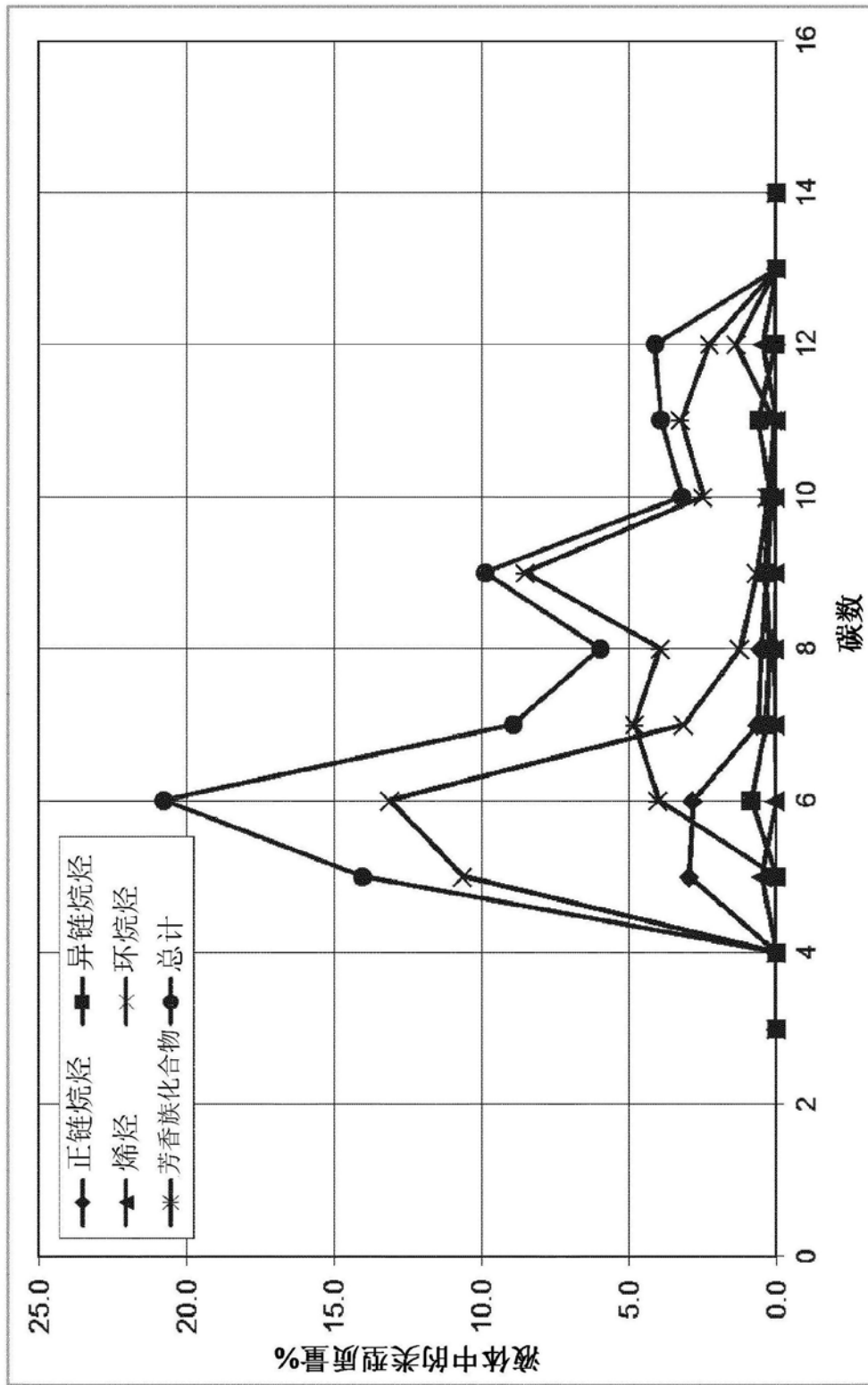


图2

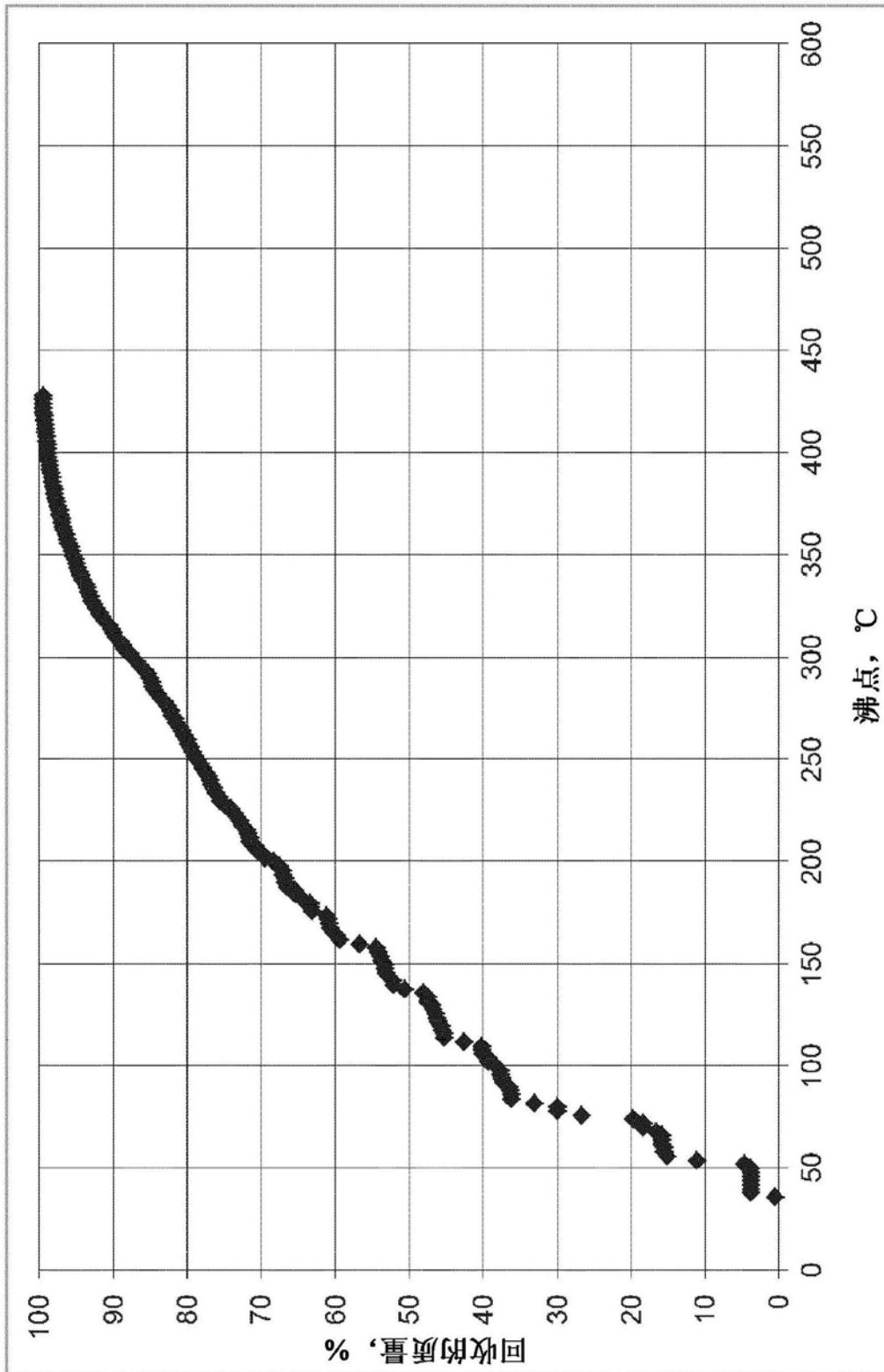


图3