



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103842478 B

(45) 授权公告日 2015. 12. 23

(21) 申请号 201280029800. 5

(22) 申请日 2012. 04. 18

(30) 优先权数据

61/476, 521 2011. 04. 18 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 12. 17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/FI2012/050385 2012. 04. 18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/143613 EN 2012. 10. 26

(73) 专利权人 芬欧汇川集团

地址 芬兰赫尔辛基

(72) 发明人 J·诺谢南 A·利桑南

A·古铁雷斯 T·林德伯格

H·劳莫拉 P·克努蒂拉

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 张静

(51) Int. Cl.

C10G 3/00(2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2010028717 A2, 2010. 03. 18,

US 2007010682 A1, 2007. 01. 11,

US 2004230085 A1, 2004. 11. 18,

CN 101583694 A, 2009. 11. 18,

审查员 吕爱花

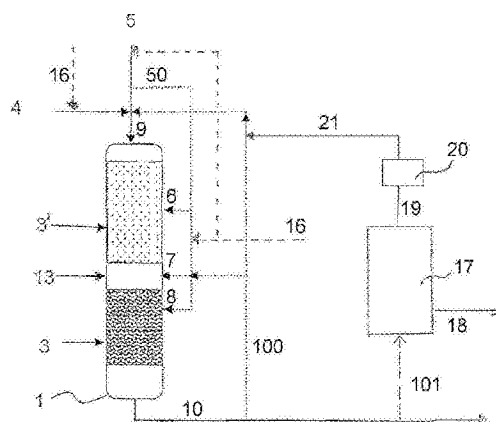
权利要求书2页 说明书10页 附图3页

(54) 发明名称

用于由生物油生产烃类的催化方法和设备

(57) 摘要

本发明涉及用于催化转化生物源材料成为用作燃料组分的烃类的方法。所述方法包括材料的加氢脱氧和异构化。本发明也涉及适用于该方法的反应器和设备。



1. 一种用于生产烃或其混合物的方法,所述方法包括:

向反应器中加入生物材料的进料,所述反应器包括含 HDO 和 HDW 催化剂的至少两个催化层,其中所述 HDW 催化剂的比例向着反应器的底部上升,所述 HDO 和 HDW 催化剂在反应器中混合并填装,或者所述 HDW 催化剂与 HDO 催化剂在反应器的最顶层中混合,所述 HDO 催化剂选自 NiMo、CoMo 以及 NiMo 和 CoMo 的混合物,

在 280-450℃ 范围的温度和 10-250bar 的压力下于反应器中处理进料产生至少一种烃,和

回收烃或其混合物。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述生物源的进料选自下组:

a) 植物脂肪、植物油、植物蜡;动物脂肪、动物油、动物蜡、鱼类脂肪、鱼油、鱼蜡;

b) 从植物脂肪、植物油、植物蜡;动物脂肪、动物油、动物蜡;鱼类脂肪、鱼油、鱼蜡得到的脂肪酸或者游离脂肪酸,和其水解、酯交换或热解混合物;

c) 从植物脂肪、植物油、植物蜡;动物脂肪、动物油、动物蜡;鱼类脂肪、鱼油、鱼蜡得到的酯和其酯交换混合物;

d) 从植物脂肪、植物油、植物蜡;动物脂肪、动物油、动物蜡;鱼类脂肪、鱼油、鱼蜡得到的脂肪酸金属盐,和其皂化混合物;

e) 从植物脂肪、植物油、植物蜡;动物脂肪、动物油、动物蜡;鱼类脂肪、鱼油、鱼蜡得到的脂肪酸酐,和其混合物;

f) 通过植物、动物、鱼类来源的游离脂肪酸与醇酯化得到的酯;

g) 作为植物脂肪、植物油、植物蜡;动物脂肪、动物油、动物蜡;鱼类脂肪、鱼油、鱼蜡的脂肪酸还原产物所获得的脂肪醇或醛,和其混合物;

h) 再循环的食品级脂肪和油,以及通过基因工程获得的脂肪、油和蜡;

i) 二羧酸或多元醇,包括二醇、羟基酮、羟基醛、羟基羧酸,和对应的二官能或多官能硫化物,对应的二官能或多官能氮化合物;

j) 衍生自藻类的化合物,和

k) 上述原料的混合物。

3. 如权利要求 2 所述的方法,其特征在于,所述进料包括粗妥尔油。

4. 如权利要求 3 所述的方法,其特征在于,所述粗妥尔油在进入反应器之前被纯化。

5. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述 HDO 催化剂选自 NiO/MoO₃、CoO/MoO₃ 以及 NiO/MoO₃ 和 CoO/MoO₃ 的混合物,所述 HDO 催化剂在选自 Al₂O₃ 和 Al₂O₃-SiO₂ 的支撑物上,并且所述 HDW 催化剂是选自 Al₂O₃、沸石、沸石-Al₂O₃ 和 Al₂O₃-SiO₂ 的支撑物上的 NiW。

6. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述进料的泵速 WHSV 是 0.1-5。

7. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述进料的泵速 WHSV 是 0.3-0.7。

8. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述反应器包括三层。

9. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述催化剂的粒度从反应器的顶部向反应器的底部降低。

10. 如前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,所述烃类的混合物经过分离以分开不同燃料范围的烃馏分。

11. 一种用于生产至少一种烃的设备,所述设备包括:

- 包括至少两个催化剂层 (3,3') 并包含 HD0 和 HDW 催化剂的至少一个反应器 (1), 其中反应器内的 HDW 催化剂比例向着反应器的底部上升, 所述 HD0 和 HDW 催化剂在反应器中混合并填装, 或者所述 HDW 催化剂与 HD0 催化剂在反应器的最顶层中混合, 所述 HD0 催化剂选自 NiMo、CoMo 以及 NiMo 和 CoMo 的混合物,

- 用于向至少一个反应器引入进料的进料入口管道 (4),

- 用于向反应器引入氢气的氢气入口管道 (5)

- 用于从反应器中回收至少一种烃的产品出口管 (10)。

12. 如权利要求 11 所述的设备, 其特征在于, 所述反应器包括三个催化剂层。

13. 如权利要求 11 所述的设备, 其特征在于, 所述催化剂的粒度从反应器的顶部向反应器的底部降低。

14. 如权利要求 12 所述的设备, 其特征在于, 所述 HD0 催化剂选自 NiO、CoO 和 NiMoCo, 其在选自 Al_2O_3 和 $Al_2O_3-SiO_2$ 的支撑物上, 并且所述 HDW 催化剂是在选自 Al_2O_3 、沸石、沸石- Al_2O_3 和 $Al_2O_3-SiO_2$ 的支撑物上的 NiW。

15. 如权利要求 11 所述的设备, 其特征在于, 所述设备包括用于向反应器 (1) 提供外部硫的硫进料管道 (16)。

16. 如权利要求 11 所述的设备, 其特征在于, 所述设备包括用于分离汽油、柴油和石脑油范围的烃馏分的分离反应器 (17)。

17. 一种使用通过权利要求 10 所述方法生产的烃的方法, 其中所述烃用作燃料或燃料组合物中的添加剂。

18. 符合 EN 590 柴油说明的燃料, 所述燃料包括通过权利要求 10 所述方法生产的至少一种烃馏分。

用于由生物油生产烃类的催化方法和设备

技术领域

[0001] 本发明涉及用于通过催化方法将生物源材料转化为烃类如燃料组分的方法。本发明也涉及适用于该方法的反应器和设备。

发明内容

[0002] 本发明的一个目的是提供用于将生物进料材料转化为用作燃料和 / 或燃料添加剂的至少一种烃的方法。

[0003] 本发明的另一个目的是提供用于实施所述方法以减少本领域已知的该方法缺陷的设备。通过独立权利要求中所述的方法和安排实现了本发明的目的。从属权利要求中还公开了本发明优选的实施方式。

附图说明

[0004] 图 1 描述加氢脱氧 (HDO) 催化剂和加氢脱蜡 (HDW) 催化剂的逐步混合比。

[0005] 图 2 显示包括一个反应器的本发明设备的实施方式, 其中催化剂体系填装在反应器的两个单独层中。

[0006] 图 3 显示包括一个反应器和一个硫化氢分离器的本发明设备的实施方式。

[0007] 发明详述

[0008] 本发明涉及用于生产烃或其混合物的方法, 所述方法包括:

[0009] - 提供生物材料的进料;

[0010] - 使进料进入反应器, 所述反应器包括至少两个催化剂层并且包括 HDO 和 HDW 催化剂, 其中 HDW 催化剂的比例向着反应器的底部上升,

[0011] - 通过加氢和异构化将反应器中的进料处理成为至少一种烃, 以及

[0012] - 回收烃或其混合物。

[0013] 生物源的进料能够是任意类型的适用于生产燃料组分的基于动物和 / 或植物的材料。在一个实施方式中, 所述进料选自下组: a) 植物脂肪、植物油、植物蜡; 动物脂肪、动物油、动物蜡; 鱼类脂肪、鱼油、鱼蜡;

[0014] b) 从植物脂肪、植物油、植物蜡; 动物脂肪、动物油、动物蜡; 鱼类脂肪、鱼油、鱼蜡得到的脂肪酸或者游离脂肪酸, 和其水解、酯交换或热解混合物;

[0015] c) 从植物脂肪、植物油、植物蜡; 动物脂肪、动物油、动物蜡; 鱼类脂肪、鱼油、鱼蜡得到的酯; 和其酯交换混合物;

[0016] d) 从植物脂肪、植物油、植物蜡; 动物脂肪、动物油、动物蜡; 鱼类脂肪、鱼油、鱼蜡得到的脂肪酸金属盐, 和其皂化混合物;

[0017] e) 从植物脂肪、植物油、植物蜡; 动物脂肪、动物油、动物蜡; 鱼类脂肪、鱼油、鱼蜡得到的脂肪酸酐, 和其混合物;

[0018] f) 通过植物、动物、鱼类来源的游离脂肪酸与醇酯化得到的酯;

[0019] g) 作为植物脂肪、植物油、植物蜡; 动物脂肪、动物油、动物蜡; 鱼类脂肪、鱼油、鱼

蜡的脂肪酸还原产物所获得的脂肪醇或醛,和其混合物;

[0020] h) 再循环的食品级脂肪和油,以及通过基因工程获得的脂肪、油和蜡;

[0021] i) 二羧酸或多元醇,包括二醇、羟基酮、羟基醛、羟基羧酸,和对应的二官能或多官能硫化物,对应的二官能或多官能氮化合物;

[0022] j) 衍生自藻类的化合物,以及

[0023] k) 上述原料的混合物。

[0024] 在本发明的一个实施方式中,生物进料是基于不可食用的油/脂肪。在另一个实施方式中,进料包括植物油。在另一个实施方式中,植物油是作为来自林业的副产物而获得。

[0025] 在本发明的一个实施方式中,进料基本上由粗妥尔油组成。用于这种进料的术语是“妥尔油”或“基于妥尔油的材料”或“粗妥尔油”或“CTO”。CTO 主要由饱和和不饱和的含氧有机化合物组成,如松香、不皂化物、固醇、松香酸(主要是松香酸及其异构体)、脂肪酸(主要是亚油酸、油酸和亚麻酸)、脂肪醇、固醇和其他烷基烃衍生物。CTO 基本上不含甘油三酯。通常 CTO 也含有少量的杂质如无机硫化物、残留金属如 Na、K、Ca 和磷。CTO 的组成根据具体木材品种变化。CTO 衍生自松木的浆化。术语 CTO 还包括皂油。皂油是指通过中和(通常是 pH7-8)从妥尔油皂得到的油相的术语,而妥尔油是通过酸化(通常是 pH3-4)妥尔油皂得到的。

[0026] 在本发明中,原料在经进一步处理之前能够被纯化或其能够以未纯化的形式使用。能以任意合适的方式完成纯化,如通过用洗液洗涤、过滤、蒸馏、脱胶、脱沥青、蒸发等。同时,能使用上述纯化方法的组合。这种纯化方法为本领域所熟知并且不在此进一步详述。原料的纯化可能促进本发明方法的完成。在原料包括 CTO 的情况下,CTO 中任意有害物质的含量通过纯化降低,所述有害物质例如金属离子、硫、磷和木质素残留。

[0027] 在精炼领域也熟知在任意的加氢反应器之前用含活性材料的保护床去除有害化合物(如无机催化剂毒物)以延长催化剂的寿命。在实际加氢/异构化/加氢裂解步骤之前,这种用于进料纯化的保护床可以单独步骤提供。

[0028] 在本发明的一个实施方式中,全部或部分量的进料包括纯化的 CTO。

[0029] 在本发明的方法中,将以未稀释或稀释形式存在的两种单独催化剂加载到反应器中,一个是加氢脱氧或 HDO 催化剂而另一个是加氢脱蜡或 HDW 催化剂,从而 HDW 催化剂的比例向着反应器的底部上升。如从说明书和图中可理解,反应器的底部指反应器的出口端。相应地,反应器的顶部指反应器的入口端。

[0030] 在本发明中,HDO 催化剂能够是本领域已知用于从有机化合物中去除杂原子的任意 HDO 催化剂。在本发明的一个实施方式中,HDO 催化剂选自 NiMo、CoMo 以及 NiMo 和 CoMo 的混合物(NiMoCo)。催化剂的支撑物能够选自例如 Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 及其混合物。在本发明的一个实施方式中,使用在 Al_2O_3 支撑物上的 NiMo。在一个具体的实施方式中,HDO 催化剂是在 Al_2O_3 支撑物上的 NiMo 加上 10% 的 HDW 催化剂,其为 Al_2O_3 支撑物上的 NiW。

[0031] 在本发明中,能够使用任意的 HDW 催化剂。在本发明的实施方式中,HDW 催化剂选自 NiW、Pt 和 Pd。在另一个实施方式中,NiW 被用作 HDW 催化剂。催化剂的支撑物能够选自 Al_2O_3 、沸石、 SiO_2 及其混合物。在具体的实施方式中,使用在 Al_2O_3 支撑物上的 NiW。NiW 是同时具有对生物进料进行加氢脱氧和其他氢化反应的能力的脱蜡催化剂,这些氢化反应

通常由 HDO 催化剂进行（参见 W02011/148045）。在另一个实施方式中，使用在沸石支撑物上的 Pt 和 / 或 Pd 催化剂。其他适合用于 HDO 和 / 或 HDW 催化剂的支撑物材料是 TiO_2 和 CeO_2 。

[0032] 按照本发明的一个实施方式，分别用于加氢处理和异构化的 HDO 和 HDW 催化剂被加载 / 填装进单个反应器中。

[0033] 在本发明中使用的反应器包括至少两个含有催化剂的层。在本发明的一个实施方式中，反应器包括三个催化剂层。可以用惰性材料的保护床材料层互相分离含有催化剂的层。保护床包括合适的材料，如 Al_2O_3 、SiC 或玻璃珠。

[0034] 在本发明中，HDO 和 HDW 催化剂混合并装入反应器中，从而 HDW 催化剂的比例向着反应器的底部逐渐上升。在一个实施方式中，少量的（1-6%）HDW 催化剂与 HDO 催化剂混合并且混合物加载在反应器的最顶端部分。在另一个实施方式中，底部层包括少量（1-6%）的 HDO 催化剂。在另一个实施方式中，反应器的最顶端部分加载有含有 5-10% HDW 催化剂和 90-95% HDO 催化剂的混合物。当使用同时能够催化加氢脱氧反应的 HDW 催化剂如 NiW 时，在最顶端部分的 HDW 催化剂比例能够更高。在另一个实施方式中，HDO 和 HDW 催化剂的比率逐渐变化并且 HDW 催化剂的比例向着反应器的底部上升，从而反应器最底部催化剂层含有作为唯一催化剂的 HDW 催化剂。

[0035] 在本发明的一个实施方式中，反应器包括两个催化剂层，其中上层包含 5% HDW 和 95% HDO 催化剂而下层包含 100% HDW 催化剂。在另一个实施方式中，反应器包括三个催化剂层，最上层包含 5% HDW 和 95% HDO 催化剂，中间层包含 50% HDO 和 50% HDW，而最下层包含 100% HDW 催化剂。在另一个实施方式中，反应器包括三个催化剂层，最上层包含 5% HDW 和 95% HDO 催化剂，中间层包含 75% HDW 和 25% HDO，而最下层包含 100% HDW 催化剂。在另一个实施方式中，反应器包括四个催化剂层，最上层包含 5% HDW 和 95% HDO 催化剂，下面的层分别包含 25% HDW 和 75% HDO 以及 50% HDW 和 50% HDO 催化剂，而最下层包含 100% HDW 催化剂。在另一个实施方式中，反应器包括五个催化剂层，最上层包含 5% HDW 和 95% HDO 催化剂，下面的层分别包含 25% HDW 和 75% HDO、50% HDW 和 50% HDO 以及 75% HDW 和 25% HDO 催化剂，而最下层包含 100% HDW 催化剂。

[0036] 在本发明的一个实施方式中，反应器中的最上层含有 100% HDO 催化剂。因此，在本发明的一个实施方式中，反应器具具有由 100% HDO 催化剂组成的最上层（前-HDO 层），然后是分别含有 95% HDO 和 5% HDW 以及 50% HDO 和 50% HDW 催化剂的层，而最底层含有 100% HDW 催化剂。

[0037] 在本发明的一个实施方式中，最上层含有 5-10% NiW 催化剂和 90-95% NiMo 催化剂而底层含有 100% NiW 催化剂。

[0038] 能够用合适的惰性介质稀释催化剂。惰性介质的示例包括玻璃球和二氧化硅。在本发明的一个实施方式中，至少一种催化剂用惰性材料稀释。因此，在一个实施方式中，反应器包括两个催化剂层，其中上层包括 5% HDW 以及 95% HDO 催化剂和惰性材料而下层包括稀释或未稀释形式的 100% HDW 催化剂。在另一个实施方式中，反应器包括五个催化剂层，其中最上层包括 20% HDO 催化剂、5% HDW 催化剂和 75% 惰性材料，第二层包括 25% HDO 催化剂、10% HDW 催化剂和 65% 惰性材料。第三层包括 25% HDO 催化剂、25% HDW 催化剂和 50% 惰性材料，第四层包括 10% HDO 催化剂、50% HDW 催化剂和 40% 惰性材料。第五层

包括 80% HDW 催化剂和 20% 惰性材料。

[0039] 在本发明的一个实施方式中, 惰性保护床层排列为反应器的最上层以结合对于活性催化剂有害的元素和 / 或化合物。在另一个实施方式中, 惰性保护床排列成反应器的底层。在另一个实施方式中, 惰性保护床排列在一些或所有的反应器中催化剂层之间。在另一个实施方式中, 惰性保护床排列成反应器的最上层, 在所有的催化剂层之间和作为反应器的底层。如本领域所常见, 进料也能通过活性保护床引导。

[0040] 按照本发明的反应器示例如图 1 所示。

[0041] 能以多层 / 床进行反应器的填装 / 加载, 在这些层 / 床之间能够引入氢气以控制温度。能够以不同尺寸和形式的催化剂颗粒形成单独层中的催化剂。另外, 在活性催化剂中活性 HDO 和 HDW 催化剂以及活性金属 (如 Ni、Mo、Co、W、Pd、Pt) 的量可能不同。在本发明的一个实施方式中, 活性催化剂和活性金属的量从反应器的顶部向反应器的底部上升。在另一个实施方式中, 催化剂的粒度从反应器的顶部向反应器的底部降低。在另一个实施方式中, 活性催化剂和活性金属的量从反应器的顶部向反应器的底部上升, 而催化剂的粒度从反应器的顶部向反应器的底部降低。这有助于防止催化剂床的堵塞并且减少反应器内的压降。随着这些安排, 优化了反应器的温度和 / 或压力的控制, 其对于催化剂的活性和特异性具有效果。这些因素决定了该方法产生和回收的产物的组成、特性和品质。

[0042] 在本发明的另一个实施方式中, HDO 催化剂能够与抗硫的除蜡催化剂一起加载到反应器中。

[0043] 在加氢处理中, 发生进料 (如 CTO) 的加氢脱氧。通过 HDO 催化剂方式催化氢化脱氧反应。HDO 催化剂优选能够通过将有机硫化物转化为气态硫化氢来去除进料中存在的多余的硫化物。HDO 催化剂的特征是必须存在硫以保持催化剂的催化活性。优选地, 因此在加氢处理步骤中从 CTO 内固有的硫化物中同时提供催化剂的催化活性所需的硫化氢。气态硫化氢能够易于从所述步骤所形成烃组分的混合物中除去。

[0044] 可能有必要向该方法中补充辅助的硫以保持 HDO 催化剂的催化活性。可以气态形式例如硫化氢提供辅助的硫, 或者它可以是在所述方法中产生硫化氢的任意材料, 例如有机硫化物 (如二甲基二硫化物)。通常 H_2 进料 / H_2S 关系必须维持于约 0.0001。硫能够与进料一起或独立地加入加氢处理步骤。

[0045] 氢化不饱和化合物的烯键和去除进料中杂原子所需的氢气量取决于进料的量和类型。氢化原料中含氧化合物所需的氢气量也取决于原料的本质。生物油、脂肪和蜡通常含有脂肪酸和 / 或甘油三酯结构, 其在形成水和长的链烷碳链的加氢反应中氢化和裂解。CTO 是生物原料, 其缺少甘油三酯结构。

[0046] HDO 催化剂的加氢通常也氢化硫化物和氮化合物, 分别形成 H_2S 和 NH_3 。

[0047] HDW 催化剂的主要任务是异构化生物材料的长碳链。碳链的异构化改善了所得的燃料产品的低温特性。HDW 催化剂也作为氢化催化剂并且它们也具有将复杂分子裂解为适用于燃料产品的片段的能力。

[0048] 包括加氢处理中所得正链烷烃在内的烃类经过异构化, 其中正链烷烃的直碳链被异构化为异链烷烃。异链烷烃通常有一条或两条支链。在 HDW 催化剂存在的情况下完成碳链的异构化。长碳链和复杂分子也会经历一些通过 HDW 催化剂的裂解。诸如基于 NiMo 或 CoMo 的 HDO 催化剂、基于 NiW 的 HDW 催化剂需要硫以保持其催化活性。基于 Pt 和 Pd 的 HDW

催化剂在用不含硫或几乎不含硫的进料时表现较好。

[0049] 除烃链的异构化能力之外, HDW 催化剂还具有裂解性质。烃类的异构化改善了柴油燃料的冷流性质并且增加了汽油燃料的辛烷值。在本发明中通过 HDW 催化剂方式进行的异构化因此对于汽油和柴油级燃料的品质都具有有益的影响。

[0050] 加氢和异构化 / 裂解所需的合适氢气量能够由本领域普通技术人员决定。

[0051] 在本发明中, 反应器内的压力能够在约 10- 约 250bar 变化, 优选约 80- 约 110bar。

[0052] 反应器中的 HD0 和 HDW 处理在约 280 °C - 约 450 °C 的温度下进行, 优选在约 350 °C - 约 370 °C。

[0053] 以所需的速度将进料泵送到反应器中。进料的进料速率 VHSV (重时空速) 与催化剂的量成正比: 按照下面的方程式计算 WHSV:

[0054]

$$WHSV[h^{-1}] = \frac{V_{\text{进料}}[g/h]}{m_{\text{催化剂}}[g]}$$

[0055] 其中 $V_{\text{进料}}[g/h]$ 表示进料的泵送速度, 而 $m_{\text{催化剂}}[g]$ 表示催化剂的量。

[0056] 本发明中进料的 WHSV 在 0.1 和 5 之间变化, 并且优选在 0.3-0.7 的范围内。

[0057] 本发明中 H_2 / 进料的比率在 600 和 4000Nl/1 之间变化, 并且优选在 1300-2200Nl/1 的范围内。

[0058] 加氢步骤是高度放热反应, 在该反应中, 温度可上升到对催化剂稳定性和 / 或产物质量有害的水平。在一些情况下, 可能需要控制温度的变化。至少一部分产物蒸气和 / 或流出气体的再循环提供了限制放热反应的有效手段, 从而循环的蒸气作为介质以受控方式降低床的温度。

[0059] 在本发明中, 从反应器得到的烃或烃类混合物包括具有 380 °C 或更低沸点的燃料级烃 (类)。为了能够以优化的方式使用所得的烃混合物, 所述混合物进一步经过分离以将该混合物分离为各种燃料级烃馏分。在一个实施方式中, 产物馏分包括中间馏分烃类。例如, 获得沸点通常在柴油范围内的烃馏分, 如 160 °C - 380 °C, 符合 EN590 柴油的说明。

[0060] 在分离中, 也可以得到在 40 °C - 210 °C 范围的温度下和约 370 °C 的温度下蒸馏的烃馏分。

[0061] 这些馏分分别用作高品质的汽油燃料和石脑油燃料, 或作为这些燃料的掺混组分。所述的烃馏分还能用作标准燃料中的掺混组分。

[0062] 本发明的另一个目标是提供用于生产烃的设备。所述设备适于实现本发明方法的实施方式。所述设备包括:

[0063] - 包括 HD0 和 HDW 催化剂的至少两个催化剂层 (3, 3') 的反应器 (1), 其中 HDW 催化剂的比例向着反应器的底部上升,

[0064] - 用于向反应器引入进料的入口管道 (4)

[0065] - 用于向反应器引入氢气的氢气入口管道 (5)

[0066] - 用于从反应器中回收烃类的产品出口管道 (10)。

[0067] 在本发明的一个实施方式中, 在反应器的最低端催化剂层中, 唯一的催化剂是 HDW。

[0068] 图 2 显示本发明设备的一个实施方式, 其中催化体系在反应器 (1) 的两个单独层

即第一催化剂层(3')和第二催化剂层(3)中填装。

[0069] 参考图 2,通过入口管道(4)向反应器(1)提供诸如粗妥尔油的进料。

[0070] 通过管道(5)向反应器(1)提供氢气。管道(5)在反应器的始端进入反应器(1)。氢气也能在反应器中排列催化剂层(3,3')的位置进入反应器,如虚线(50)所示。

[0071] 将第一催化剂层(3')和第二催化剂层(3)装入反应器。第一催化剂层(3')排列在第二催化剂层(3)的上游。HDO 和 HDW 催化剂混合并且装入催化剂层(3')和(3)中,从而 HDO 和 HDW 催化剂之比向着反应器的底部逐渐变化并且 HDW 催化剂的比例向着反应器的底部上升。

[0072] 进料的加氢处理和异构化/裂解在反应器(1)中完成。

[0073] 另外,中间保护层(13)能够在催化剂层之间设置以防止这些层互相混合并且在需要时促进催化剂层在不同的温度下运行。

[0074] H_2 进料能够通过 H_2 进料管(50)在一个或多个参考号 6、7 和 8 所示的位置向反应器提供。合适时,如图 2 所示,能够划分 H_2 进料从而向催化剂层 3' 提供一部分的 H_2 进料并且向催化剂层 3 提供一部分的 H_2 进料。

[0075] 如果合适,能通过硫进料管(16)向反应器(1)提供外部的硫。另外,能够划分外部的硫进料从而向催化剂层 3' 提供一部分的硫进料并且向催化剂层 3 提供一部分的硫进料。

[0076] 用于催化剂层 3' 和 3 的催化剂材料必须在它们有效之前活化。活化包括数个步骤,一个步骤是用活化硫化合物例如二甲基二硫化物对催化剂进行处理。催化剂的活化是本领域的常识,因此不在此详述。

[0077] 通过产品出口管(10)从反应器(1)回收产品。至少一部分的产物能够通过管 101 向分离反应器 17 提供,以从所述产物组分的混合物中分离出任意的组分。如图 2 所示,能够通过管 18 回收一种或多种分离的组分。

[0078] 在加氢处理中形成的过量氢气和包括 H_2S 的轻质气体化合物能够通过管道 19 引入氢气分离器 20。回收氢气并且通过氢气循环管道 21 循环回氢气入口管道 5。

[0079] 如图 3 所示的实施方式,通过产品出口管 10 回收的产品还能引入 H_2S 去除步骤 2。在 H_2S 去除反应器 2 中,气态化合物主要包括硫化氢,通过管 14 从产品中去除氢气和甲烷。这能够例如通过用惰性气体如氮气反萃取、闪蒸或鼓泡完成。

[0080] 当需要辅助的硫供应时,至少部分从反应器 2 中回收的气态化合物能够通过图 2 虚线所示的 H_2S 再循环管 140 再循环回反应器 1。也能够通过硫进料管 16 经入口 6、7 和/或 8 从外部来源向反应器 1 提供辅助的硫。

[0081] 本发明的另一个目的是提供包括至少两个含 HDO 和 HDW 催化剂的催化剂层的反应器,其中 HDW 催化剂的比例向着反应器的底部上升。在本发明的一个实施方式中,反应器包括三个催化剂层。在另一个实施方式中,催化剂的粒度从反应器的顶部向反应器的底部降低。在另一个实施方式中,所述反应器包括在选自 Al_2O_3 和 $Al_2O_3-SiO_2$ 的支撑物上的选自 NiO/MoO_3 、 CoO/MoO_3 、 NiO/MoO_3 和 CoO/MoO_3 混合物的 HDO 催化剂,以及在选自 Al_2O_3 、沸石、沸石- Al_2O_3 和 $Al_2O_3-SiO_2$ 的支撑物上的 HDW 催化剂 NiW。

[0082] 展示下列实施例以进一步描述本发明作进,而不限本发明。

[0083] 实施例 1

[0084] 五层反应器的催化剂层如表 1 所示。

[0085] 表 1

[0086]

层号	HDW/%	HDO/%
1	5	95
2	25	75
3	50	50
4	75	25
5	100	0

[0087] 实施例 2

[0088] 四层反应器的催化剂层如表 2 所示。

[0089] 表 2

[0090]

层号	HDW/%	HDO/%
1	5	95
2	25	75
3	50	50
4	100	0

[0091] 实施例 3

[0092] 反应器的催化剂层如表 3 所示。

[0093] 表 3

[0094]

层号	HDW/%	HDO/%
1	5	95
2	25	75
3	100	0

[0095] 实施例 4

[0096] 反应器的催化剂层如表 4 所示。

[0097] 表 4

[0098]

层号	HDW/%	HDO/%
1	5	95
2	75	25
3	100	0

[0099] 实施例 5

[0100] 反应器的催化剂层如表 5 所示。

[0101] 表 5

[0102]

层号	HDW/%	HDO/%
1	5	95
2	100	0

[0103] 实施例 6

[0104] 包含前 -HDO 层的反应器的催化剂层如表 6 所示。

[0105] 表 6

[0106]

层号	HDW/%	HDO/%
1		100
2	5	95
3	50	50
4	100	0

[0107] 实施例 7

[0108] 包含前 -HDO 层的反应器的催化剂层如表 7 所示。

[0109] 表 7

[0110]

层号	HDW/%	HDO/%
1		100
2	5	95
3	75	25

4	100	0
---	-----	---

[0111] 实施例 8

[0112] 包含经稀释的 HDO 和 HDW 催化剂的反应器的催化剂层如表 8 所示。

[0113] 表 8

[0114]

层号	HDW/%	HDO/%	惰性材料 /%
1	5	20	75
2	10	25	65
3	25	25	50
4	50	10	40
5	80	0	20

[0115] 实施例 9

[0116] 用两种催化剂层填装实验室反应器,其中所述第一层包括 HDO 催化剂颗粒和 HDW 催化剂颗粒的混合物,而第二层仅包括 HDW 催化剂颗粒。HDO 催化剂含有 NiMo/Al₂O₃作为活性催化剂而 HDW 催化剂含有 NiW/Al₂O₃作为活性催化剂。

[0117] 在第一层中,10% HDW 催化剂颗粒与 90% HDO 催化剂颗粒混合。第二层含有 100% HDW 催化剂。

[0118] 含有玻璃珠的惰性保护床装在第一催化剂层之上。在启动之前,用 H₂S 硫化所述催化剂。

[0119] 所述进料由粗妥尔油组成,其在加入反应器之前已通过脱沥青纯化。氢气与进料 CTO 一起加入反应器。

[0120] 纯化的 CTO 以 28g/h 的速率而氢气以 70l/h 的速率加入反应器。反应条件如下:

[0121]

WHSV 0.69

压力 70 bar

温度 364-372 °C

H₂/进料 2320Nl/l

[0122] 冷却产物并且去除气体组分,主要是 H₂、H₂S、CO 和 CO₂。也从烃产物中去除产生的水。蒸馏所得的烃混合物并分成三个含有以下成分的馏分:a) 气体 (C₁-C₄), b) 轻质烃 (C₅-C₉) 以及 c) 中间馏份 (C₁₀-C₂₈)。

[0123] 通过监测中间蒸馏产物的闪点控制分馏。分析三个不同批次的中间馏分的的柴油性质并且发现具有下列闪点 (FP)、浊点 (CP) 和冷滤点 (CFPP):

[0124]

性质 (°C)	批次 1	批次 2	批次 3
FP	64	64	66
CP	-1	-3	-8
CFPP	-3	-6	-10

[0125] 结果表明 CT0 已经被转化为令人满意的具有良好闪点和可接受低温性质的中间蒸馏产物。所述中间馏分适于混入柴油燃料中。

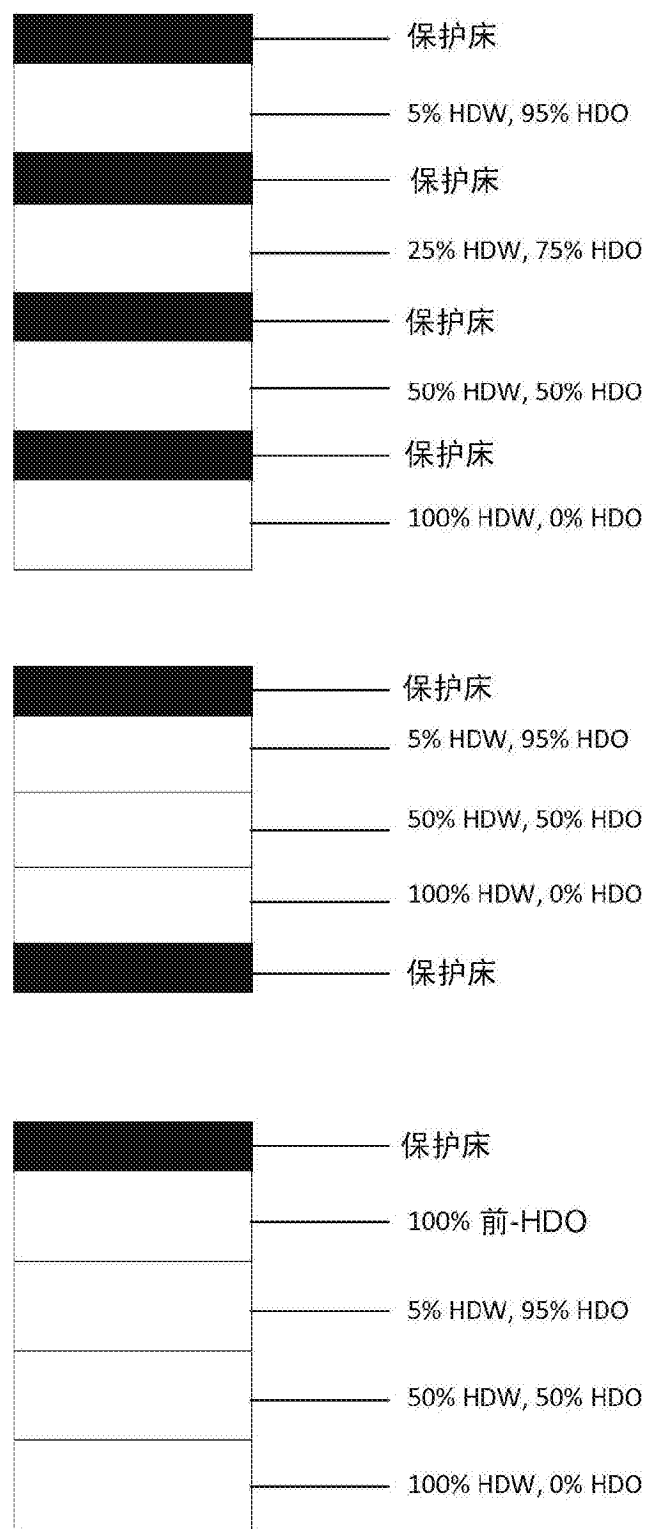


图 1

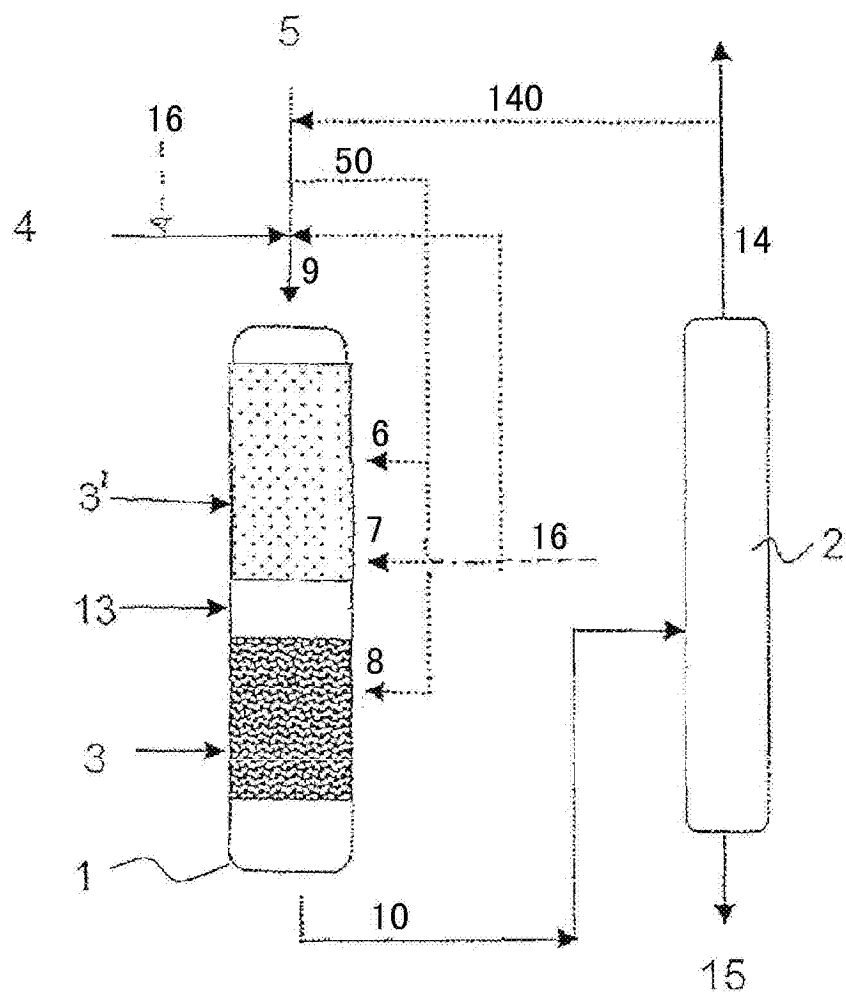


图 3