

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2019 年 1 月 31 日 (31.01.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/019539 A1

- (51) 国际专利分类号:
C10G 69/04 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2017/117053
- (22) 国际申请日: 2017 年 12 月 19 日 (19.12.2017)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201710615696.2 2017 年 7 月 26 日 (26.07.2017) CN
- (71) 申请人: 天津大学 (TIANJIN UNIVERSITY) [CN/
CN]; 中国天津市天津市津南区海河教育园区雅
观路 135 号张瑞雪, Tianjin 300350 (CN)。
- (72) 发明人: 陈冠益 (CHEN, Guanyi); 中国天津市津南
区海河教育园区雅观路 135 号天津大学环境科

学与工程学院张瑞雪, Tianjin 300350 (CN)。 张
瑞雪 (ZHANG, Ruixue); 中国天津市津南区海河教
育园区雅观路 135 号天津大学环境科学与工程学
院, Tianjin 300350 (CN)。 马文超 (MA, Wenchao);
中国天津市津南区海河教育园区雅观路 135 号
天津大学环境科学与工程学院张瑞雪, Tianjin
300350 (CN)。 刘彬 (LIU, Bin); 中国山东省青岛
市即墨市鳌山卫街道青岛蓝色硅谷核心区天津大
学青岛海洋工程研究院张瑞雪, Shandong 266237
(CN)。 杜桂月 (DU, Guiyue); 中国天津市津南区
海河教育园区雅观路 135 号天津大学环境科学
与工程学院张瑞雪, Tianjin 300350 (CN)。 颜蓓
蓓 (YAN, Beibei); 中国天津市津南区海河教育园
区雅观路 135 号天津大学环境科学与工程学院
张瑞雪, Tianjin 300350 (CN)。 程占军 (CHENG,
Zhanjun); 中国天津市津南区海河教育园区雅观

(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR PREPARING ARENE AND OLEFIN BY MEANS OF CATALYTIC HYDRO-
GENATION COUPLED WITH CATALYTIC CRACKING OF BIO-FUEL

(54) 发明名称: 利用生物油催化加氢耦合催化裂化制备芳香烃和烯烃的方法及装置

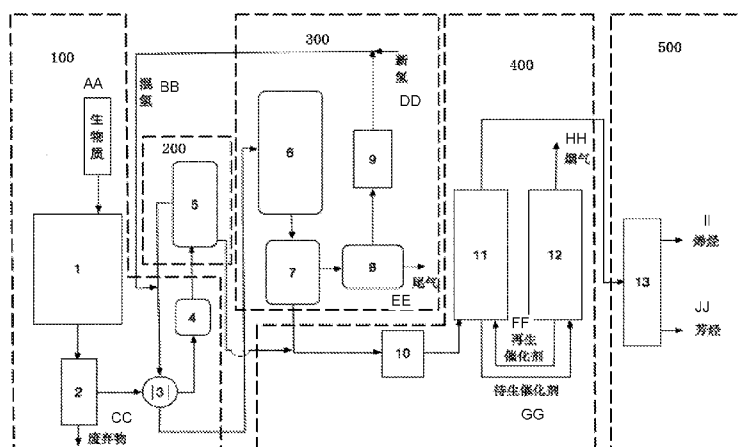


图 1

AA Biomass
BB Hydrogen-containing mixture
CC Waste
DD Fresh hydrogen
EE Exhaust
FF Regenerated catalyst
GG Catalyst to be regenerated
HH Fumes
II Olefin
JJ Arene

(57) Abstract: Method and apparatus for preparing an arene and an olefin by means of catalytic hydrogenation coupled with catalytic cracking of a bio-fuel. The device comprises a biomass thermal cracking fuel preparation unit (100), a bio-fuel stratification unit (200), a catalytic hydrogenation unit (300), a bio-fuel catalytic cracking unit (400), and a separation and purification unit (500). The bio-fuel stratification unit (200) produces a light fuel and a heavy fuel. The light fuel is hydrogenated in the catalytic hydrogenation unit (300) to obtain a liquid product, and the liquid product is mixed with the heavy fuel from the bio-fuel stratification unit (200), followed by catalytic cracking. The resulting products are separated and purified to give a high-purity arene and olefin. The present invention achieves complete catalytic hydrogenation and catalytic cracking of all components of a bio-fuel, and avoids loss of catalytic properties

路135号天津大学环境科学与工程学院张瑞雪, Tianjin 300350 (CN)。钟磊(ZHONG, Lei); 中国天津市津南区海河教育园区雅观路135号天津大学环境科学与工程学院张瑞雪, Tianjin 300350 (CN)。李湘萍(LI, Xiangping); 中国天津市津南区海河教育园区雅观路135号天津大学环境科学与工程学院张瑞雪, Tianjin 300350 (CN)。

(74) 代理人: 北京悦成知识产权代理事务所(普通合伙)(GFZ & PARTNERS); 中国北京市通州区新华西街58号通州万达广场B座2318郭丽祥, Beijing 101199 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

due to catalyst coking.

(57) 摘要: 一种利用生物油催化加氢耦合催化裂化制备芳香烃和烯烃的方法及装置, 该装置包括生物质热裂解制油单元(100)、生物油静置分层单元(200)、催化加氢单元(300)、生物油催化裂化单元(400)和分离提纯单元(500)。生物油静置分层单元(200)形成轻质油和重质油; 轻质油在催化加氢单元(300)进行加氢得到液体产物, 并与生物油静置分层单元(200)的重质油混合, 然后进行催化裂化, 所得产物经分离提纯得到纯度较高的芳香烃和烯烃, 可以实现生物油的全组分催化加氢与催化裂化, 可以避免催化剂结焦而丧失催化性能。

利用生物油催化加氢耦合催化裂化制备芳香烃和烯烃的方法及装置

技术领域

本发明涉及生物质资源利用和低温低压催化加氢的领域，具体涉及一种利用生物油催化加氢耦合催化裂化制备芳香烃和烯烃的方法及装置。

背景技术

化石能源（如石油、煤、天然气等）是当今社会主要的能源来源。随着工业化的发展，世界对能源的需求量与时俱增。在 21 世纪，面对化石燃料能源的短缺且不可再生问题和使用化石燃料过程中造成的环境污染和温室效应等严峻形势，开发可再生新能源以及环境友好型能源已经显示出其必要性和迫切性。与其他可再生能源（如风能、太阳能、潮汐能和水能等）相比，生物质能源是唯一一种可直接转化为液体燃料的可再生能源，因而备受关注。

热解技术是一种热化学方法，具有如下特点：减轻二次污染，生成可储存性能源，重金属等有害元素被固定在炭黑中，可以回收重金属。通过热解技术制备的生物油的能量密度得到大幅提升，所得生物油还具有高粘度、强酸性、高含氧量、含水分多、灰分低和热值低等特点。

生物油具有替代化石燃料油的潜质。然而，生物油的含水量高（15%~30%）、含氧量高（包含呋喃类、酚类、醛类、酮类等物质）、粘度高、热值低（发动机燃料一般为 42MJ/kg，而粗生物油热值一般 20MJ/kg）、酸性较强（pH 为 2.5 左右）。这些因素导致生物油的化学稳定性差、燃烧值低、不互溶和具有腐蚀性。由此，生物油通常只能作为锅炉燃料，而不能作为车用燃料。由于生物油的高含氧量，当其

与空气接触时，很容易粘结变硬。因此，如果希望采用生物油替代化石燃料油，必须对生物油进行精制。

目前，生物油的精制方法包括乳化、催化加氢、催化裂化、催化酯化等，但均存在难以工业化的缺点。CN1916135A 公开了一种由生物油脂生产燃料油的方法：在固体酸催化剂的催化作用下，直接将生物油脂、或与催化裂化原料的混合物、或与催化汽油的混合物，催化裂解生成液化气、汽油、柴油混合物。CN101720349A 公开了一种制备生物汽油组分的方法：(I) 获得至少一种生物油，将该生物油组分液化；(II) 将液态的该生物油连同至少一种矿物油一起加入流化催化裂化装置；(III) 将加入所述流化催化裂化装置的组分裂化，以至少形成生物液化石油气馏分和生物石脑油馏分；(IV) 将该生物液化石油气馏分的至少一部分烷基化或者催化聚合；(V) 将步骤 (IV) 的产物的至少一部分与所述生物石脑油馏分的至少一部分合并，以形成生物汽油组分。CN101463272A 公开了一种生物油加氢处理生产柴油的方法：在氢气存在和加氢处理反应条件下，将含有生物油的原料油与催化剂接触，其中，所述催化剂含有效量的裂化活性组分、有效量的加氢活性金属组分和基质。上述工艺方法存在催化剂易结焦而丧失催化活性的问题，从而导致工艺稳定性和连续性差的问题。

CN103102907A 公开了一种生物油脂生产低芳烃溶剂油的两段法加氢方法：以生物油脂为原料油，在加氢条件下，原料油与氢气混合通过第一段加氢反应区，加氢生成物流分离得到的富氢气体在第一段循环利用，分离得到的液体进入第二段加氢裂化反应区，第二段加氢生成油分离得到的副氢气体在第二段循环使用，分离得到的液体产品分馏得到各种低芳烃溶剂油，在反应状态下，第一段使用的加氢催化剂的加氢活性组分均为还原态的 W、Mo、Ni 和 Co 中一种或几种，第二段使用的加氢催化剂的加氢活性组分为硫化态的 W、Mo、Ni 和

Co 中一种或几种。该方法可以部分保证催化剂的活性稳定性,但存在加氢操作能耗较高的问题。CN101885986A 公开了一种生物油的精制方法:(1)将粗品生物油于 140℃~300℃催化氢化 10 分钟至 120 分钟,得混合物,分离所得混合物得油相产物;(2)将由步骤(1)所得的油相产物与石蜡油混合,于 200℃~550℃催化裂化后得精制生物油;其中:在催化氢化中所用催化剂 Pd/ γ -Al₂O₃ 或 Pd/C。该方法可以部分解决催化裂解催化剂的结焦问题,但需要添加石蜡油,从而增加了制造成本。

发明内容

本发明旨在解决针对生物油全组分进行的热化学催化方法升级生物油品质过程中,催化剂易结焦而丧失催化性能,带来工艺的稳定性与连续性降低等问题。此外,本发明也旨在解决针对生物油中的重质油相和轻质油相组分单独进行热化学催化转化升级,没有实现生物油的全组分利用问题。为了解决这些问题,本申请的发明人进行了深入研究。

本发明的一个目的在于提供一种利用生物油催化加氢耦合催化裂化制备芳香烃和烯烃的方法。本发明的另一个目的在于提供一种利用生物油催化加氢耦合催化裂化制备芳香烃和烯烃的装置。本发明发现,将重质油组分生物油和经加氢提质后的轻质油组分生物油共同进行催化裂化可以制备芳香烃组分和烯烃组分,从而避免催化剂结焦导致催化性能降低,进而提高工艺的稳定性与连续性。本发明可以实现生物油的全组分利用。

根据本发明的一个方面,本发明提供一种利用生物油催化加氢耦合催化裂化制备芳香烃和烯烃的方法,包括如下步骤:

- 1) 将生物质原料加入热裂解装置发生热裂解反应,从而形成热裂解产物,将该热裂解产物通过旋风分离器分离为固体颗粒和油气;

2) 将所述油气通过换热器换热后进入冷凝器急冷, 从而获得生物油, 将该生物油在静置分离器分为重质油和轻质油;

3) 将所述轻质油与混合氢气混合, 再与换热器换热升温, 然后通入固定床催化加氢反应器进行催化加氢反应得到加氢反应产物, 将所述加氢反应产物通入气液分离器进行气液分离, 从而形成气体产物和液体产物;

4) 将所述气体产物通入循环气处理装置进行处理, 得到循环氢气, 该循环气处理装置内的其余气体则直接排放; 将所述循环氢气经过循环氢气压缩机压缩后与新鲜氢气混合, 从而形成所述混合氢气;

5) 将所述液体产物与来自所述静置分离器的重质油混合得到混合物; 将所述混合物经过加热炉加热, 然后进入催化裂化反应器, 所述混合物在裂解催化剂的作用下发生裂化反应得到裂化反应产物; 反应后形成的待生催化剂进入催化剂再生器进行再生得到再生催化剂, 催化剂再生器形成的烟气直接排放; 所述再生催化剂重新进入所述催化裂化反应器参与裂化反应;

6) 将所述裂化反应产物通过精馏塔进行分离提纯, 得到芳香烃和烯烃。

根据本发明的方法, 优选地, 在步骤 1) 中, 所述热裂解反应的温度为 $500 \sim 600^{\circ}\text{C}$, 且将生物质原料以 $105 \sim 500^{\circ}\text{C/s}$ 的升温速率加热至 $500 \sim 600^{\circ}\text{C}$ 。

根据本发明的方法, 优选地, 在步骤 2) 中, 所述冷凝器的冷凝速度为 $40 \sim 70^{\circ}\text{C/s}$ 。

根据本发明的方法, 优选地, 在步骤 3) 中, 加氢反应的工艺条件为: 采用活性炭负载的钨基催化剂或活性炭负载的铈基催化剂, 反应温度为 $80 \sim 125^{\circ}\text{C}$, 反应压力为 $2 \sim 3\text{MPa}$ 。

根据本发明的方法, 优选地, 在步骤 5) 中, 裂化反应的工艺条

件为：催化裂化反应器的工作温度为 400 ~ 700 °C；裂化催化剂以 MCM-41/ZSM-5 复合微介孔分子筛或 SBA-15/ZSM-5 复合微介孔分子筛作为载体、且以金属 Pt 或 Al 作活性金属。

根据本发明的另一个方面，本发明提供一种利用生物油催化加氢耦合催化裂化制备芳香烃和烯烃的装置，包括：

生物质热裂解制油单元(100)，其用于使生物质原料发生热裂解反应，从而形成热裂解产物；其还用于将所述热裂解产物分离为固体颗粒和油气，将所述油气换热后进行急冷，从而获得生物油；

生物油静置分层单元(200)，其用于将所述生物油分为重质油和轻质油；

催化加氢单元(300)，其用于将所述轻质油与混合氢气混合，经过换热升温后进行催化加氢反应得到加氢反应产物，将所述加氢反应产物进行气液分离，从而形成气体产物和液体产物；其还用于将所述气体产物进行处理得到循环氢气，并将所述循环氢气经过压缩后与新鲜氢气混合，从而形成所述混合氢气；

生物油催化裂化单元(400)，其用于将来自所述催化加氢单元(300)的所述液体产物与来自生物油静置分层单元(200)的所述重质油混合得到混合物，并将所述混合物加热，然后发生裂化反应得到裂化反应产物；其还用于将反应后形成的待生催化剂进行再生得到再生催化剂，并使所述再生催化剂重新参与裂化反应；

分离提纯单元(500)，其用于将所述裂化反应产物进行分离提纯，得到芳香烃和烯烃。

根据本发明的利用生物油催化加氢耦合催化裂化制备芳香烃和烯烃的装置，优选地，所述生物质热裂解制油单元(100)包括热裂解装置(1)、旋风分离器(2)、换热器(3)和冷凝器(4)；其中，所述热裂解装置(1)的入口用于引入生物质原料，所述热裂解装置(1)的出口与所述旋

风分离器(2)的入口相连；所述旋风分离器(2)的出口通过所述换热器(3)与所述冷凝器(4)的入口相连；所述冷凝器(4)的出口与所述生物油静置分层单元(200)相连。

根据本发明的利用生物油催化加氢耦合催化裂化制备芳香烃和烯烃的装置，优选地，所述生物油静置分层单元(200)包括静置分离器(5)；其中，所述静置分离器(5)的入口与所述冷凝器(4)的出口相连；所述静置分离器(5)的上端出口通过生物质热裂解制油单元(100)中的所述换热器(3)与所述催化加氢单元(300)相连；所述静置分离器(5)的下端出口与所述生物油催化裂化单元(400)相连。

根据本发明的利用生物油催化加氢耦合催化裂化制备芳香烃和烯烃的装置，优选地，所述催化加氢单元(300)包括固定床催化加氢反应器(6)、气液分离器(7)、循环气处理装置(8)和循环氢气压缩机(9)；其中，所述固定床催化加氢反应器(6)的入口通过所述生物质热裂解制油单元(100)中的所述换热器(3)与所述静置分离器(5)的上端出口相连，所述固定床催化加氢反应器(6)的出口与所述气液分离器(7)的入口相连；所述气液分离器(7)的气体产物出口与所述循环气处理装置(8)的入口相连，所述气液分离器(7)的液体产物出口与所述生物油催化裂化单元(400)相连；所述循环气处理装置(8)的氢气出口与所述循环氢气压缩机(9)的入口相连；所述循环氢气压缩机(9)的出口通过所述生物质热裂解制油单元(100)的所述换热器(3)与所述固定床催化加氢反应器(6)的入口相连。

根据本发明的利用生物油催化加氢耦合催化裂化制备芳香烃和烯烃的装置，优选地，所述生物油催化裂化单元(400)包括加热炉(10)、催化裂化反应器(11)和催化剂再生器(12)；所述分离提纯单元(500)包括精馏塔(13)；

其中，所述催化裂化反应器(11)的反应原料入口通过加热炉(10)

分别与所述催化加氢单元(300)的所述气液分离器(7)的液体产物出口和所述生物油静置分层单元(200)的所述静置分离器(5)的下端出口相连；所述催化裂化反应器(11)的催化剂入口与所述催化剂再生器(12)的出口相连；所述催化裂化反应器(11)的出口与所述分离提纯单元(500)的所述精馏塔(13)的入口相连；所述催化裂化反应器(11)的催化剂出口与所述催化剂再生器(12)的入口相连；

其中，精馏塔(13)的出口用于排放芳香烃和烯烃。

本发明从生物油不同组分(重质油和轻质油)的理化特性出发，轻质油低温低压催化加氢后所得液体产物与重质油混合，然后进行催化裂化，从而实现生物油的全组分催化加氢与催化裂化提质的“耦合转化”。本发明对生物油进行分步处理，并对不同理化特性的组分采取不同的处理操作，从而可以避免催化剂结焦而丧失催化性能，进而使得工艺稳定性与连续性得到提高。此外，本发明的轻质油催化加氢采取低温低压条件，并采用活性炭负载的钨基催化剂或活性炭负载的铈基催化剂，因而反应条件比传统催化加氢条件温和。这样可以节约氢耗能耗，进而降低成本。根据本发明优选的技术方案，与主流的生物质(循环)流化床快速热裂解制备生物油技术不同，本发明的热裂解装置采用下行式循环流化床快速热裂解技术，由于热解过程没有使用流化气，因而成本低，且热解气与半焦分离后易于冷凝，液体产率高。根据本发明进一步优选的技术方案，本发明设置催化剂再生器，可以提高催化剂的利用率，并且可以进一步解决催化剂易结焦而丧失催化性能的问题，进而进一步解决由此带来工艺的稳定性与连续性降低的问题。

附图说明

图 1 是本发明的一种生物油催化加氢耦合催化裂化制备芳香烃和烯烃的装置示意图。

附图标记说明如下：

100-生物质热裂解制油单元、200-生物油静置分层单元、300-催化加氢单元、400-生物油催化裂化单元、500-分离提纯单元；

1-热裂解装置、2-旋风分离器、3-换热器、4-冷凝器、5-静置分离器、6-固定床催化加氢反应器、7-气液分离器、8-循环气处理装置、9-循环氢气压缩机、10-加热炉、11-催化裂化反应器、12-催化剂再生器、13-精馏塔。

具体实施方式

下面对本发明进行更加详细的说明，但本发明并不限于此。

在本发明中，生物油采用生物质原料获得。本发明的生物质原料包括生物油脂或生物废料等。生物油脂选自植物油脂和/或动物油脂，也可以选自植物油脂和/或动物油脂精炼后的下脚料。植物油脂选自草本植物油和木本植物油中的一种或多种。草本植物油选自大豆油、花生油、油菜籽油、葵花籽油、棉籽油中的一种或多种。木本植物油选自橄榄油、棕榈油、椰子油、核桃油、油茶籽油中的一种或多种。动物油脂选自猪油、牛油、羊油、鸡油、鸭油、鲸油、深海鱼油中的一种或多种。上述生物质原料经过热裂解得到生物油。该生物油在常温下是液态的。生物废料选自秸秆（例如玉米秆、棉花秆）、木屑、谷壳、稻壳、森林废弃物等。本发明的生物质原料优选为秸秆。

在本发明中，耦合表示两个或两个以上的操作过程或操作单元的输入与输出之间存在紧密配合与相互影响。例如，催化加氢操作和催化裂化操作紧密配合。

在本发明中，芳香烃表示分子中含有芳香环（例如苯环）结构的碳氢化合物。芳香环拥有共轭的平面环体系，原子间成键并不是不连续的单双键交替，而是被离域 π 电子云覆盖。烯烃表示含有碳-碳双键的碳氢化合物。

在本发明中，重质油与重质油相具有相同的含义，轻质油与轻质油相具有相同的含义，可以相互替换使用。混合氢与混合氢气具有相同的含义，循环氢与循环氢气具有相同的含义，新鲜氢气和新氢具有相同含义，可以相互替换使用。

在本发明中，制备芳香烃和烯烃的装置是多个设备和/或单元的集合体。单元与系统具有相同的含义，可以替换使用。

<利用生物油催化加氢耦合催化裂化制备芳香烃和烯烃的方法>

在本发明中，根据生物油的性质将生物油的重质油相和轻质油相分开，然后将轻质油相在低温低压下进行催化加氢，将轻质油相中的醛类、酮类、酸类等转化为稳定的醇类和饱和呋喃类化合物等，其中的液体产物与重质油相混合在一起，进行加氢裂化和分离提纯，从而获得芳香烃组分和烯烃组分。由于选择低温低压催化加氢轻质生物油和催化加氢耦合催化裂化技术，这对于节能减排具有重要意义。

根据本发明的一个方面，本发明的制备方法包括如下步骤：1）热裂解步骤；2）静置分离步骤；3）催化加氢步骤；4）混合氢气步骤；5）催化裂化步骤；6）分离提纯步骤。

本发明的热裂解步骤为将生物质原料加入热裂解装置发生热裂解反应，从而形成热裂解产物，将该热裂解产物通过旋风分离器分离为固体颗粒和油气。热裂解装置、旋风分离器并没有特别限定，可以采用本领域已知的那些。只要能够将热裂解产物分离为固体颗粒和油气的分离设备均可使用。与旋风分离器类似或等同的分离设备均属于

本发明的保护范围。在热裂解步骤中,所述热裂解反应的温度为 500 ~ 600℃,优选为 530 ~ 580℃。将生物质原料以 105 ~ 500℃/s、优选为 150 ~ 300℃/s 的升温速率加热至 500 ~ 600℃,优选为 530 ~ 580℃。根据本发明的一个实施方式,将生物质原料从热裂解装置的顶部加入,在生物质原料的下行过程中,以 105 ~ 500℃/s 的升温速率加热至 500 ~ 600℃,生物质原料发生快速热裂解反应,从而形成热裂解产物。根据本发明的一个具体实施方式,生物质原料可以为粒径小于 2mm 的秸秆颗粒,载氧体可以采用铁基载氧体 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (以 Al_2O_3 为载体, Fe_2O_3 为活性成分),催化剂可以采用镍基分子筛催化剂 Ni/HZSM-5。热裂解装置的出口与旋风分离器相连,热裂解产物经旋风分离器将固体颗粒和油气分离。

本发明的静置分离步骤为将所述油气通过换热器换热后进入冷凝器急冷,从而获得生物油,将该生物油在静置分离器分为重质油和轻质油。纯净的油气通过换热器换热后进入冷凝器急冷以获得液体燃料生物油。在本发明中,所述冷凝器的冷凝速度为 40 ~ 70℃/s,优选为 50 ~ 60℃/s。在静置分离器中,生物油中的重组分下沉、轻组分上升,从而实现分层,然后将二者分离为重质油和轻质油。

本发明的催化加氢步骤为将所述轻质油与混合氢气混合,再与换热器换热升温,然后通入固定床催化加氢反应器进行催化加氢反应得到加氢反应产物,将所述加氢反应产物通入气液分离器进行气液分离,从而形成气体产物和液体产物。本发明的混合氢气如下所述。将所述轻质油与混合氢气混合以形成混合物料,将该混合物料与换热器换热升温,从而节约能耗。本发明的催化加氢反应在固定床催化加氢反应器中进行。由于采用轻质油进行催化加氢,不容易产生催化剂结焦的问题。在加氢催化剂的作用下,所述轻质油与混合氢气反应,从而将轻质油中的不饱和组分(例如醛类、酮类、酸类等)转化为加氢

反应产物中的饱和组分（例如醇类和饱和呋喃类化合物等）。

在本发明的催化加氢步骤中，加氢催化剂的实例包括但不限于采用活性炭负载的钨基催化剂或活性炭负载的铈基催化剂。催化加氢的反应温度为 80~125℃，优选为 90~120℃；反应压力为 2~3MPa，优选为 2~2.3 MPa。根据本发明的一个实施方式，加氢反应的工艺条件为：采用活性炭负载的钨基催化剂或活性炭负载的铈基催化剂为加氢催化剂，反应温度为 80~125℃，反应压力为 2~3MPa。在低温低压条件下进行加氢反应，可以显著降低能耗和成本。

在本发明的催化加氢步骤中，将所述加氢反应产物通入气液分离器进行气液分离，从而形成气体产物和液体产物。可以采用本领域已知的那些气液分离器，这里不再赘述。

本发明的混合氢气步骤为将所述气体产物通入循环气处理装置进行处理，得到循环氢气，该循环气处理装置内的其余气体则直接排放；将所述循环氢气经过循环氢气压缩机压缩后与新鲜氢气混合，从而形成所述混合氢气。循环气处理装置、循环氢气压缩机可以采用本领域已知的那些。将气体产物在循环气处理装置分离为循环氢气和其余气体（尾气），从而实现氢气的循环使用，达到降低成本的目的。为了保证混合氢气中的氢气浓度，将循环氢气与新鲜氢气混合，从而形成混合氢气。

本发明的催化裂化步骤为将来自所述气液分离器的所述液体产物与来自所述静置分离器的重质油混合得到混合物；将所述混合物经过加热炉加热，然后进入催化裂化反应器，所述混合物在裂解催化剂的作用下发生裂化反应得到裂化反应产物；反应后形成的待生催化剂进入催化剂再生器进行再生得到再生催化剂，催化剂再生器形成的烟气直接排放；所述再生催化剂重新进入所述催化裂化反应器参与裂化反应。液体产物与重质油的混合比例并没有特别限制。液体产物中的

不饱和组分较少，这样可以防止催化剂的结焦现象。

在本发明的催化裂化步骤中，加热炉和催化裂化反应器可以使用本领域已知的那些。催化裂化反应器的工作温度为 400 ~ 700℃，例如 500 ~ 600℃。裂化反应可以在 400 ~ 700℃，例如 500 ~ 600℃下进行。裂化催化剂的载体可以为 MCM-41/ZSM-5 复合微介孔分子筛或 SBA-15/ZSM-5 复合微介孔分子筛作为载体，活性金属可以为 Pt 或 Al。根据本发明的一个实施方式，该催化剂为负载 Pt 的 MCM-41/ZSM-5 复合微介孔分子筛。在上述条件下，催化剂更加不容易发生结焦现象。

在本发明的催化裂化步骤中，反应后形成的待生催化剂进入催化剂再生器进行再生得到再生催化剂，再生催化剂重新进入所述催化裂化反应器参与裂化反应。这样可以节约催化剂用量，并且可以使得催化裂化反应持续进行。催化剂再生器形成的烟气直接排放或者回收利用。

本发明的分离提纯步骤为将所述裂化反应产物通过精馏塔进行分离提纯，得到芳香烃和烯烃。只要能够实现分离提纯目的的任何设备均可以用于本发明，例如精馏塔。与精馏塔类似或等同的分离设备均属于本发明的保护范围。可以采用本领域已知的分离提纯工艺参数，这里不再赘述。

在某些实施方案中，本发明的利用生物油催化加氢耦合催化裂化制备芳香烃和烯烃的方法包括如下步骤：

- 1) 将生物质原料加入热裂解装置发生热裂解反应；热裂解产物经旋风分离器分离为固体颗粒和油气；
- 2) 油气通过换热器换热后进入冷凝器急冷获得生物油，然后通入静置分离器，待生物油分层，分为重质油和轻质油；
- 3) 轻质油与混合氢气混合后与换热器换热升温，然后通入固定

床催化加氢反应器进行加氢提质反应，反应产物进入气液分离器进行气液分离；

4) 气液分离器分离的气体产物通入循环气处理装置处理后，得到的循环氢气进入循环氢气压缩机压缩后与新氢混合形成混氢，循环气处理装置内其余气体直接排放；气液分离器分离的液体产物与来自静置分离器的重质油混合，经加热炉加热后进入催化裂化反应器；

5) 液体产物与重质油形成的混合物在催化裂化反应器反应后，产生的待生催化剂进入催化剂再生器进行再生，经催化剂再生器再生后的再生催化剂重新进入催化裂化反应器反应，催化剂再生器的烟气排放，催化裂化反应器的反应产物进入精馏塔进行分离提纯，精馏塔产品即为芳香烃和烯烃组分。

在某些实施方案中，步骤 1) 的热裂解反应温度为 $500 \sim 600^{\circ}\text{C}$ ，裂解过程采用 $105 \sim 500^{\circ}\text{C/s}$ 的升温速率加热至所述热裂解反应温度。

在某些实施方案中，步骤 2) 的冷凝器的冷凝速度为 $40 \sim 70^{\circ}\text{C/s}$ 。

在某些实施方案中，步骤 3) 的催化加氢反应器工艺为：使用活性炭负载的钨基催化剂和铈基催化剂，在反应温度为 $80 \sim 125^{\circ}\text{C}$ 和反应压力为 $2 \sim 3\text{MPa}$ 的条件下进行加氢提质反应。

在某些实施方案中，步骤 5) 的催化裂化反应器工艺为：催化裂化反应器的工作温度为 $400 \sim 700^{\circ}\text{C}$ ，使用 MCM-41/ZSM-5 或 SBA-15/ZSM-5 微介孔分子筛作载体、金属 Pt 或 Al 作活性金属的催化剂，反应后待生催化剂进入催化剂再生器进行再生。

<利用生物油催化加氢耦合催化裂化制备芳香烃和烯烃的装置>

根据本发明的另一个方面，本发明的利用生物油催化加氢耦合催化裂化制备芳香烃和烯烃的装置包括生物质热裂解制油单元、生物油静置分层单元、催化加氢单元、生物油催化裂化单元和分离提纯单元。

催化加氢单元的液体产物输出至生物油催化裂化单元，并与来自生物油静置分层单元的重质油一同进行催化裂化，裂化反应产物进入分离提纯单元。本发明的装置的操作方法如前所述，这里不再赘述。

本发明的生物质热裂解制油单元用于使生物质原料发生热裂解反应，从而形成热裂解产物；还用于将所述热裂解产物分离为固体颗粒和油气，将所述油气换热后进行急冷，从而获得生物油。生物质热裂解制油单元可以包括热裂解装置、旋风分离器、换热器和冷凝器。这些设备可以采用本领域已知的那些。冷凝器的实例包括但不限于急速冷凝器。热裂解装置的入口用于引入生物质原料，热裂解装置的出口与旋风分离器的入口相连。在热裂解装置中，生物质原料发生热裂解反应，从而形成热裂解产物。热裂解装置的工作温度可以为 $500 \sim 600^{\circ}\text{C}$ ，优选为 $530 \sim 580^{\circ}\text{C}$ 。热裂解装置具有 $105 \sim 500^{\circ}\text{C/s}$ 、优选为 $150 \sim 300^{\circ}\text{C/s}$ 的升温速率。热裂解装置存在催化剂，优选地催化剂和载氧体，具体物质如前所述，这里不再赘述。旋风分离器的出口通过换热器与冷凝器的入口相连。冷凝器的出口与生物油静置分层单元相连。在本发明中，所述冷凝器具有 $40 \sim 70^{\circ}\text{C/s}$ ，优选为 $50 \sim 60^{\circ}\text{C/s}$ 的冷凝速度。

本发明的生物油静置分层单元用于将所述生物油分为重质油和轻质油。生物油静置分层单元包括静置分离器，其具有入口、上端出口和下端出口。静置分离器的入口与冷凝器的出口相连；静置分离器的上端出口通过生物质热裂解制油单元中的换热器与催化加氢单元相连；静置分离器的下端出口与生物油催化裂化单元相连。在静置分离器中，生物油中的重组分下沉、轻组分上升，从而实现分层，然后将二者分离为重质油和轻质油。

本发明的催化加氢单元用于将所述轻质油与混合氢气混合，经过换热升温后进行催化加氢反应得到加氢反应产物，将所述加氢反应产

物进行气液分离，从而形成气体产物和液体产物；其还用于将所述气体产物进行处理得到循环氢气，并将所述循环氢气经过压缩后与新鲜氢气混合，从而形成所述混合氢气。催化加氢单元包括固定床催化加氢反应器、气液分离器、循环气处理装置和循环氢气压缩机。固定床催化加氢反应器的入口通过生物质热裂解制油单元中的换热器与静置分离器的上端出口相连，固定床催化加氢反应器的出口与气液分离器的入口相连。固定床催化加氢反应器存在加氢催化剂。该催化剂包括但不限于采用活性炭负载的钨基催化剂或活性炭负载的铈基催化剂。固定床催化加氢反应器的工作温度可以为 $80 \sim 125^{\circ}\text{C}$ ，优选为 $90 \sim 120^{\circ}\text{C}$ ；工作压力为 $2 \sim 3\text{MPa}$ ，优选为 $2 \sim 2.3\text{MPa}$ 。在低温低压条件下进行加氢反应，可以显著降低能耗和成本。

在本发明的催化加氢单元中，气液分离器具有气体产物出口和液体产物出口。气体产物出口与循环气处理装置的入口相连；液体产物出口与生物油催化裂化单元相连。

在本发明的催化加氢单元中，循环气处理装置的氢气出口与循环氢气压缩机的入口相连；所述循环氢气压缩机的出口通过生物质热裂解制油单元的换热器与固定床催化加氢反应器的入口相连。循环气处理装置、循环氢气压缩机压缩可以采用本领域已知的那些。将气体产物在循环气处理装置分离为循环氢气和其余气体（尾气），从而实现氢气的循环使用，达到降低成本的目的。为了保证混合氢气中的氢气浓度，将循环氢气与新鲜氢气混合，从而形成混合氢气。

本发明的生物油催化裂化单元用于将来自催化加氢单元的液体产物与来自生物油静置分层单元的重质油混合得到混合物，并将混合物加热，然后发生裂化反应得到裂化反应产物；还用于将反应后形成的待生催化剂进行再生得到再生催化剂，并使所述再生催化剂重新参与裂化反应。生物油催化裂化单元包括加热炉、催化裂化反应器和催

化剂再生器。催化裂化反应器的反应原料入口通过加热炉与催化加氢单元的气液分离器的液体产物出口相连，催化裂化反应器的反应原料入口通过加热炉与生物油静置分层单元的静置分离器的下端出口相连。这样将液体产物和重质油混合，并引入催化裂化反应器。催化裂化反应器的催化剂入口与催化剂再生器的出口相连；催化裂化反应器的催化剂出口与催化剂再生器的入口相连。这样便于催化剂的再生和注入，从而保证催化裂化连续进行。

本发明的分离提纯单元用于将裂化反应产物进行分离提纯，得到芳香烃和烯烃。分离提纯单元包括精馏塔。催化裂化反应器的出口与精馏塔的入口相连。精馏塔的出口用于排放芳香烃和烯烃。可以使用本领域已知的那些精馏工艺，这里不再赘述。

在某些实施方案中，本发明的利用生物油催化加氢耦合催化裂化制备芳香烃和烯烃的装置包括生物质热裂解制油系统、生物油静置分层系统、催化加氢系统、生物油催化裂化系统和分离提纯系统。催化加氢系统的液体产物输出至催化裂化系统与重质油一同进行催化裂化，催化裂化后的产品进入分离提纯系统。

在某些实施方案中，生物质热裂解制油系统包括热裂解装置、旋风分离器、换热器和急速冷凝器；其中，热裂解装置的入口端为生物质原料，热裂解装置的出口与旋风分离器的入口相连，旋风分离器出口的热解残渣被排放，旋风分离器出口的热解气经过换热器后与急速冷凝器的入口相连，急速冷凝器的出口与生物油静置分层系统中的静置分离器的入口相连。

在某些实施方案中，生物油静置分层系统包括静置分离器；其中，静置分离器的入口与急速冷凝器的出口相连，静置分离器的上端出口经生物质热裂解制油系统中的换热器后与催化加氢系统中的固定床催化加氢反应器的入口相连，静置分离器的下端出口经生物油催化裂

化系统中的加热炉后与生物油催化裂化系统内的催化裂化反应器的反应物入口端相连。

在某些实施方案中，催化加氢系统包括固定床催化加氢反应器、气液分离器、循环气处理装置和循环氢压缩机；其中，固定床催化加氢反应器的入口与静置分离器的上端出口经生物质热裂解制油系统中的换热器后相连，固定床催化加氢反应器的出口与气液分离器的入口相连，气液分离器的循环气体出口端与循环气处理装置的入口相连，气液分离器的液体出口端经生物油催化裂化单内的加热炉后与生物油催化裂化系统内的催化裂化反应器的反应物入口端相连，经循环气处理装置处理后的氢气出口端与循环氢压缩机的入口相连，循环气处理装置处理后的气体尾气直接排放，循环氢压缩机的出口端经生物质热裂解制油系统中的换热器后与固定床催化加氢反应器的原料入口端相连。

在某些实施方案中，生物油催化裂化系统包括加热炉、催化裂化反应器和催化剂再生器；其中，催化裂化反应器的反应原料入口与催化加氢系统中的气液分离器的液体产物出口和生物油静置分层系统中的静置分离器下端出口相连，另外一个入口是与来自催化剂再生器的再生催化剂出口端相连，催化裂化反应器的产品出口与分离提纯系统的精馏塔的入口相连，催化裂化反应器的待生催化剂出口端与催化剂再生器的入口相连，催化剂再生器的烟气直接排放；分离提纯系统包括精馏塔；精馏塔的入口与生物油催化裂化系统中的催化裂化反应器的产品出口端相连，精馏塔出口即为芳烃、烯烃和其他化学品组分。

下面对实施例和对比例中使用的原料进行说明：

生物质原料：粒径小于 2mm 的秸秆颗粒。

载氧体：铁基载氧体 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ，以 Al_2O_3 为载体， Fe_2O_3 为活

性成分。

热裂解催化剂：镍基分子筛催化剂 10wt%Ni/HZSM-5，HZSM-5 硅铝比为 50。

加氢催化剂：活性炭负载的铑基催化剂。1wt%Rh/C，采用等体积浸渍法制备。

裂化催化剂：2wt%Pt MCM-41/ZSM-5 复合微介孔分子筛。

实施例 1-制备芳香烃和烯烃的装置

图 1 是本发明的一种生物油催化加氢耦合催化裂化制备芳香烃和烯烃的装置示意图。该装置包括生物质热裂解制油单元 100、生物油静置分层单元 200、催化加氢单元 300、生物油催化裂化单元 400 和分离提纯单元 500。

生物质热裂解制油单元 100 包括热裂解装置 1、旋风分离器 2、换热器 3 和冷凝器 4，例如急速冷凝器。热裂解装置 1 的入口用于引入生物质原料，热裂解装置 1 的出口与旋风分离器 2 的入口相连；旋风分离器 2 的出口通过换热器 3 与冷凝器 4 的入口相连。

生物油静置分层单元 200 包括静置分离器 5。静置分离器 5 的入口与冷凝器 4 的出口相连。静置分离器 5 的上端出口通过换热器 3 与催化加氢单元 300 相连。静置分离器 5 的下端出口与生物油催化裂化单元 400 相连。

催化加氢单元 300 包括固定床催化加氢反应器 6、气液分离器 7、循环气处理装置 8 和循环氢气压缩机 9。固定床催化加氢反应器 6 的入口与静置分离器 5 的上端出口相连，二者之间设置有换热器 3。固定床催化加氢反应器 6 的出口与气液分离器 7 的入口相连。气液分离器 7 具有气体产物出口和液体产物出口。该气体产物出口与循环气处理装置 8 的入口相连，该液体产物出口与生物油催化裂化单元 400 相

连。循环气处理装置 8 的氢气出口与循环氢气压缩机 9 的入口相连。循环氢气压缩机 9 的出口与固定床催化加氢反应器 6 的入口相连，二者之间设置有换热器 3。

生物油催化裂化单元 400 包括加热炉 10、催化裂化反应器 11 和催化剂再生器 12。分离提纯单元 500 包括精馏塔 13。气液分离器 7 的液体产物出口与催化裂化反应器 11 的反应原料入口相连，二者之间设置有加热炉 10。静置分离器 5 的下端出口与催化裂化反应器 11 的反应原料入口相连；二者之间设置有加热炉 10。催化裂化反应器 11 的催化剂入口与催化剂再生器 12 的出口相连，催化裂化反应器 11 的催化剂出口与催化剂再生器 12 的入口相连。催化裂化反应器 11 的出口与精馏塔 13 的入口相连。精馏塔 13 的出口用于排放芳香烃和烯烃。

实施例 2-制备芳香烃和烯烃的方法

下面介绍采用实施例 1 的装置制备芳香烃和烯烃的过程。

1) 将生物质原料加入生物质热裂解制油单元 100 的热裂解装置 1 发生热裂解反应，从而形成热裂解产物，将该热裂解产物通过旋风分离器 2 分离为固体颗粒和油气。生物质原料从热裂解装置 1 的顶部加入，在下行过程中，将生物质原料以 $200^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 的升温速率加热至 $500\sim 600^{\circ}\text{C}$ ，例如 550°C ，热裂解反应的温度为 $500\sim 600^{\circ}\text{C}$ ，例如 550°C 。热裂解反应在载氧体和热裂解催化剂的存在下进行。

2) 将油气通过换热器 3 换热后进入冷凝器 4 急冷，从而获得生物油。冷凝器 4 的冷凝速度为 $40\sim 70^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ，例如 $50^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 。该生物油在静置分离器 5 进行分层，并分离为重质油和轻质油。

3) 将轻质油与混合氢气混合，再与换热器 3 换热升温，然后通入固定床催化加氢反应器 6 进行催化加氢反应得到加氢反应产物。采

用活性炭负载的铈基催化剂，反应温度为 120℃，反应压力为 2MPa。将加氢反应产物通入气液分离器 7 进行气液分离，从而形成气体产物和液体产物。

4) 将气体产物通入循环气处理装置 8 进行处理，得到循环氢气和尾气。尾气直接排放。将循环氢气经过循环氢气压缩机 9 压缩后与新鲜氢气混合，从而形成所述混合氢气。

5) 将液体产物与重质油混合得到混合物。将该混合物经过加热炉 10 加热，然后进入催化裂化反应器 11。该混合物在裂解催化剂的作用下发生裂化反应得到裂化反应产物。裂化反应的温度为 600℃。反应后形成的待生催化剂进入催化剂再生器 12 进行再生得到再生催化剂，催化剂再生器 12 形成的烟气直接排放；再生催化剂重新进入催化裂化反应器 11 参与裂化反应。

6) 将裂化反应产物通过精馏塔 13 进行分离提纯，得到芳香烃和烯烃。

对比例 1-制备芳香烃和烯烃的装置和方法

省略生物油静置分层单元 200 和催化加氢单元 300，将生物油直接进入生物油催化裂化单元 400 和分离提纯单元 500。其他单元和操作条件与实施例 1 和 2 相同。

表 1

编号	运行 8 小时	运行 50 小时
实施例 2	裂解催化剂未结焦	裂解催化剂少量结焦
对比例 1	裂解催化剂部分结焦	裂解催化剂结焦严重

本发明并不限于上述实施方式，在不背离本发明的实质内容的情

况下，本领域技术人员可以想到的任何变形、改进、替换均落入本发明的范围。

权 利 要 求 书

1. 一种利用生物油催化加氢耦合催化裂化制备芳香烃和烯烃的方法，其特征在于，包括如下步骤：

1) 将生物质原料加入热裂解装置发生热裂解反应，从而形成热裂解产物，将该热裂解产物通过旋风分离器分离为固体颗粒和油气；

2) 将所述油气通过换热器换热后进入冷凝器急冷，从而获得生物油，该生物油在静置分离器分为重质油和轻质油；

3) 将所述轻质油与混合氢气混合，再与换热器换热升温，然后通入固定床催化加氢反应器进行催化加氢反应得到加氢反应产物，将所述加氢反应产物通入气液分离器进行气液分离，从而形成气体产物和液体产物；

4) 将所述气体产物通入循环气处理装置进行处理，得到循环氢气，该循环气处理装置内的其余气体则直接排放；将所述循环氢气经过循环氢气压缩机压缩后与新鲜氢气混合，从而形成所述混合氢气；

5) 将所述液体产物与来自所述静置分离器的重质油混合得到混合物；将所述混合物经过加热炉加热，然后进入催化裂化反应器，所述混合物在裂解催化剂的作用下发生裂化反应得到裂化反应产物；反应后形成的待生催化剂进入催化剂再生器进行再生得到再生催化剂，催化剂再生器形成的烟气直接排放；所述再生催化剂重新进入所述催化裂化反应器参与裂化反应；

6) 将所述裂化反应产物通过精馏塔进行分离提纯，得到芳香烃和烯烃。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，在步骤 1) 中，所述热裂解反应的温度为 $500 \sim 600^{\circ}\text{C}$ ，且将生物质原料以 $105 \sim 500^{\circ}\text{C/s}$ 的升温速率加热至所述热裂解反应的温度。

3. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，在步骤 2) 中，所

述冷凝器的冷凝速度为 40 ~ 70 °C/s。

4. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，在步骤 3) 中，加氢反应的工艺条件为：采用活性炭负载的钨基催化剂或活性炭负载的铈基催化剂，反应温度为 80 ~ 125 °C，且反应压力为 2 ~ 3 MPa。

5. 根据权利要求 1 ~ 4 任一项所述的方法，其特征在于，在步骤 5) 中，裂化反应的工艺条件为：催化裂化反应器的工作温度为 400 ~ 700 °C；裂化催化剂以 MCM-41/ZSM-5 复合微介孔分子筛或 SBA-15/ZSM-5 复合微介孔分子筛作为载体、且以金属 Pt 或 Al 作活性金属。

6. 一种利用生物油催化加氢耦合催化裂化制备芳香烃和烯烃的装置，其特征在于，包括：

生物质热裂解制油单元(100)，其用于使生物质原料发生热裂解反应，从而形成热裂解产物；其还用于将所述热裂解产物分离为固体颗粒和油气，将所述油气换热后进行急冷，从而获得生物油；

生物油静置分层单元(200)，其用于将所述生物油分为重质油和轻质油；

催化加氢单元(300)，其用于将所述轻质油与混合氢气混合，经过换热升温后进行催化加氢反应得到加氢反应产物，将所述加氢反应产物进行气液分离，从而形成气体产物和液体产物；其还用于将所述气体产物进行处理得到循环氢气，并将所述循环氢气经过压缩后与新鲜氢气混合，从而形成所述混合氢气；

生物油催化裂化单元(400)，其用于将来自所述催化加氢单元(300)的所述液体产物与来自生物油静置分层单元(200)的所述重质油混合得到混合物，并将所述混合物加热，然后发生裂化反应得到裂化反应产物；其还用于将反应后形成的待生催化剂进行再生得到再生催化剂，并使所述再生催化剂重新参与裂化反应；

分离提纯单元(500)，其用于将所述裂化反应产物进行分离提纯，得到芳香烃和烯烃。

7. 根据权利要求 6 所述的利用生物油催化加氢耦合催化裂化制备芳香烃和烯烃的装置，其特征在于，所述生物质热裂解制油单元(100)包括热裂解装置(1)、旋风分离器(2)、换热器(3)和冷凝器(4)；其中，所述热裂解装置(1)的入口用于引入生物质原料，所述热裂解装置(1)的出口与所述旋风分离器(2)的入口相连；所述旋风分离器(2)的出口通过所述换热器(3)与所述冷凝器(4)的入口相连；所述冷凝器(4)的出口与所述生物油静置分层单元(200)相连。

8. 根据权利要求 7 所述的装置，其特征在于，所述生物油静置分层单元(200)包括静置分离器(5)；其中，所述静置分离器(5)的入口与所述冷凝器(4)的出口相连；所述静置分离器(5)的上端出口通过生物质热裂解制油单元(100)中的所述换热器(3)与所述催化加氢单元(300)相连；所述静置分离器(5)的下端出口与所述生物油催化裂化单元(400)相连。

9. 根据权利要求 8 所述的利用生物油催化加氢耦合催化裂化制备芳香烃和烯烃的装置，其特征在于，所述催化加氢单元(300)包括固定床催化加氢反应器(6)、气液分离器(7)、循环气处理装置(8)和循环氢气压缩机(9)；其中，所述固定床催化加氢反应器(6)的入口通过所述生物质热裂解制油单元(100)中的所述换热器(3)与所述静置分离器(5)的上端出口相连，所述固定床催化加氢反应器(6)的出口与所述气液分离器(7)的入口相连；所述气液分离器(7)的气体产物出口与所述循环气处理装置(8)的入口相连，所述气液分离器(7)的液体产物出口与所述生物油催化裂化单元(400)相连；所述循环气处理装置(8)的氢气出口与所述循环氢气压缩机(9)的入口相连；所述循环氢气压缩机(9)的出口通过所述生物质热裂解制油单元(100)的所述换热器(3)与所述固定床催化

加氢反应器(6)的入口相连。

10. 根据权利要求 9 所述的利用生物油催化加氢耦合催化裂化制备芳香烃和烯烃的装置，其特征在于，所述生物油催化裂化单元(400)包括加热炉(10)、催化裂化反应器(11)和催化剂再生器(12)；所述分离提纯单元(500)包括精馏塔(13)；

其中，所述催化裂化反应器(11)的反应原料入口通过加热炉(10)分别与所述催化加氢单元 (300)的所述气液分离器(7)的液体产物出口和所述生物油静置分层单元(200)的所述静置分离器(5)的下端出口相连；所述催化裂化反应器(11)的催化剂入口与所述催化剂再生器(12)的出口相连；所述催化裂化反应器(11)的出口与所述分离提纯单元(500)的所述精馏塔(13)的入口相连；所述催化裂化反应器(11)的催化剂出口与所述催化剂再生器(12)的入口相连；

其中，精馏塔(13)的出口用于排放芳香烃和烯烃。

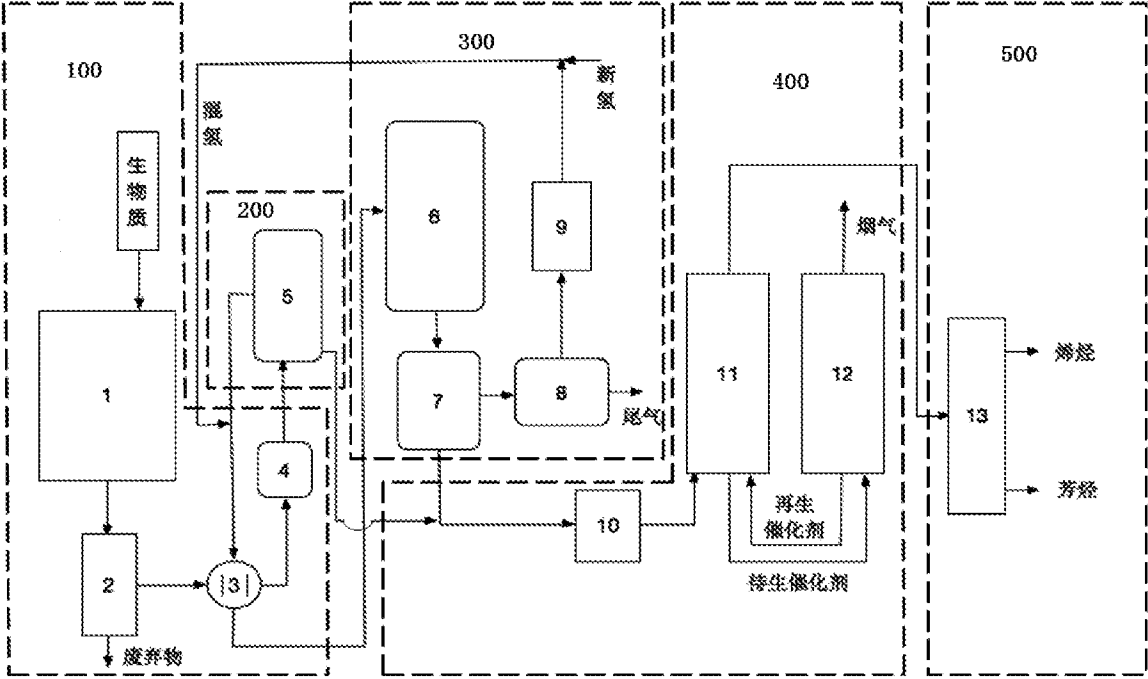


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/117053

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10G 69/04 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C10G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI; EPODOC; CA; CNTXT; CNABS; TWTXT; VEN: 耦合, 加氢, coupl+, 催化, catal+, 芳烃, crack+, 环烃, 油, aromatic, hydrocarbon, oil+, 天津大学, hdyrogen+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 107460005 A (TIANJIN UNIVERSITY) 12 December 2017 (12.12.2017), entire document	1-10
A	CN 105647582 A (UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA) 08 June 2016 (08.06.2016), entire document	1-10
A	CN 1884445 A (CHINA UNIVERSITY OF PETROLEUM, BEIJING) 27 December 2006 (27.12.2006), entire document	1-10
A	CN 103275757 A (SHAANXI COAL AND CHEMICAL TECHNOLOGY INSTITUTE CO., LTD.) 04 September 2013 (04.09.2013), entire document	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 03 April 2018	Date of mailing of the international search report 20 April 2018
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer ZHANG, Pan Telephone No. (86-10) 53962886

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/117053

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 2872602 A1 (LUMMUS TECHNOLOGY INC.) 20 May 2015 (20.05.2015), entire document	1-10
A	WO 2012005861 A1 (EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.) 12 January 2012 (12.01.2012), entire document	1-10
A	WO 2011061576 A1 (TOTAL RAFFINAGE MARKETING) 26 May 2011 (26.05.2011), entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/117053

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 107460005 A	12 December 2017	None	
CN 105647582 A	08 June 2016	CN 105647582 B	12 April 2017
CN 1884445 A	27 December 2006	CN 100532507 C	26 August 2009
CN 103275757 A	04 September 2013	CN 103275757 B	07 October 2015
EP 2872602 A1	20 May 2015	JP 2015528037 A	24 September 2015
		AU 2013290283 B2	28 September 2017
		WO 2014011759 A1	16 January 2014
		CO 7250452 A2	30 April 2015
		CN 104583373 A	29 April 2015
		TW 201404463 A	01 February 2014
		KR 20150038043 A	08 April 2015
		SG 11201500163Y A	27 February 2015
		EP 2872602 B1	14 February 2018
		EA 028567 B1	29 December 2017
		EA 201590192 A1	30 April 2015
		CN 104583373 B	24 August 2016
		IN 43MUN2015 A	16 October 2015
		US 9452404 B2	27 September 2016
		TW I599400 B	21 September 2017
		US 2014014555 A1	16 January 2014
		PH 12016502528 A1	07 August 2017
		PH 12015500072 B1	30 March 2015
		EP 2872602 A4	13 April 2016
		CL 2015000086 A1	31 July 2015
		JP 6172819 B2	02 August 2017
		CA 2878908 A1	16 January 2014
		AU 2013290283 A1	26 February 2015
		ZA 201500347 B	27 January 2016

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/117053

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2012005861 A1	12 January 2012	US 2017009150 A1	12 January 2017
		CA 2878908 C	28 February 2017
		NZ 704346 A	31 March 2017
		PH 12015500072 A1	30 March 2015
		MX 2015000320 A	17 June 2015
WO 2011061576 A1	26 May 2011	CN 103154203 A	12 June 2013
		CN 103154203 B	25 November 2015
		SG 186124 A1	30 January 2013
		WO 2011061716 A2	26 May 2011
		US 9315742 B2	19 April 2016
		EP 2501784 A2	26 September 2012
		TW I507517 B	11 November 2015
		KR 101605787 B1	23 March 2016
		RU 2012120281 A	27 December 2013
		TW 201139647 A	16 November 2011
		CN 102712856 A	03 October 2012
		US 2013001127 A1	03 January 2013
		WO 2011061716 A3	08 March 2012
		KR 20120117786 A	24 October 2012
		RU 2566363 C2	27 October 2015

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/117053

A. 主题的分类

C10G 69/04(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C10G

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

WPI;EPODOC;CA;CNTXT;CNABS;TWXT;VEN;耦合, 加氢, coupl+, 催化, catal+, 芳烃, crack+, 环烃, 油, aromatic, 芳香烃, hydrocarbon, oil+, 天津大学, Tianjin Univeristy, hdyrogen+

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 107460005 A (天津大学) 2017年 12月 12日 (2017 - 12 - 12) 全文	1-10
A	CN 105647582 A (中国科学技术大学) 2016年 6月 8日 (2016 - 06 - 08) 全文	1-10
A	CN 1884445 A (中国石油大学北京) 2006年 12月 27日 (2006 - 12 - 27) 全文	1-10
A	CN 103275757 A (陕西煤业化工技术研究院有限责任公司) 2013年 9月 4日 (2013 - 09 - 04) 全文	1-10
A	EP 2872602 A1 (LUMMUS TECHNOLOGY INC.) 2015年 5月 20日 (2015 - 05 - 20) 全文	1-10
A	WO 2012005861 A1 (EXXONMOBIL CHEM. PATENTS INC.) 2012年 1月 12日 (2012 - 01 - 12) 全文	1-10
A	WO 2011061576 A1 (TOTAL RAFFINAGE MARKETING) 2011年 5月 26日 (2011 - 05 - 26) 全文	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2018年26月3日

国际检索报告邮寄日期

2018年 4月 20日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

张攀

电话号码 (86-10)010-53962886

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/117053

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	107460005	A	2017年 12月 12日	无			
CN	105647582	A	2016年 6月 8日	CN	105647582	B	2017年 4月 12日
CN	1884445	A	2006年 12月 27日	CN	100532507	C	2009年 8月 26日
CN	103275757	A	2013年 9月 4日	CN	103275757	B	2015年 10月 7日
EP	2872602	A1	2015年 5月 20日	JP	2015528037	A	2015年 9月 24日
				AU	2013290283	B2	2017年 9月 28日
				WO	2014011759	A1	2014年 1月 16日
				CO	7250452	A2	2015年 4月 30日
				CN	104583373	A	2015年 4月 29日
				TW	201404463	A	2014年 2月 1日
				KR	20150038043	A	2015年 4月 8日
				SG	11201500163Y	A	2015年 2月 27日
				EP	2872602	B1	2018年 2月 14日
				EA	028567	B1	2017年 12月 29日
				EA	201590192	A1	2015年 4月 30日
				CN	104583373	B	2016年 8月 24日
				IN	43MUN2015	A	2015年 10月 16日
				US	9452404	B2	2016年 9月 27日
				TW	I599400	B	2017年 9月 21日
				US	2014014555	A1	2014年 1月 16日
				PH	12016502528	A1	2017年 8月 7日
				PH	12015500072	B1	2015年 3月 30日
				EP	2872602	A4	2016年 4月 13日
				CL	2015000086	A1	2015年 7月 31日
				JP	6172819	B2	2017年 8月 2日
				CA	2878908	A1	2014年 1月 16日
				AU	2013290283	A1	2015年 2月 26日
				ZA	201500347	B	2016年 1月 27日
				US	2017009150	A1	2017年 1月 12日
				CA	2878908	C	2017年 2月 28日
				NZ	704346	A	2017年 3月 31日
				PH	12015500072	A1	2015年 3月 30日
				MX	2015000320	A	2015年 6月 17日
WO	2012005861	A1	2012年 1月 12日	CN	103154203	A	2013年 6月 12日
				CN	103154203	B	2015年 11月 25日
				SG	186124	A1	2013年 1月 30日
WO	2011061576	A1	2011年 5月 26日	WO	2011061716	A2	2011年 5月 26日
				US	9315742	B2	2016年 4月 19日
				EP	2501784	A2	2012年 9月 26日
				TW	I507517	B	2015年 11月 11日
				KR	101605787	B1	2016年 3月 23日
				RU	2012120281	A	2013年 12月 27日
				TW	201139647	A	2011年 11月 16日
				CN	102712856	A	2012年 10月 3日
				US	2013001127	A1	2013年 1月 3日
				WO	2011061716	A3	2012年 3月 8日
				KR	20120117786	A	2012年 10月 24日
				RU	2566363	C2	2015年 10月 27日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)