



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I491723 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 07 月 11 日

(21)申請案號：101134352 (22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 09 月 19 日

(51)Int. Cl. : C10G45/02 (2006.01)

(30)優先權：2011/12/14 美國 13/326,050

(71)申請人：環球油類產品有限公司(美國) UOP LLC (US)
美國(72)發明人：貝爾德 蘭斯 亞溫德 BAIRD, LANCE AWENDER (US)；布藍沃德 堤摩西 A
BRANDVOLD, TIMOTHY A. (US)；路普敦 法蘭西斯 史蒂芬 LUPTON,
FRANCIS STEPHEN (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 101842465A

CN 102057019A

US 2011/0237838A1

US 2011/0282116A1

審查人員：洪敏峰

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：1 共 25 頁

(54)名稱

生質衍生裂解油之脫氧方法

METHODS FOR DEOXYGENATING BIOMASS-DERIVED PYROLYSIS OIL

(57)摘要

本發明提供生質衍生裂解油之脫氧方法。在實施例中，生質衍生裂解油之脫氧方法包括以下步驟：將生質衍生裂解油流與經加熱之低氧裂解油稀釋液再循環流組合以形成經加熱稀釋之裂解油(pyoil)進料流。該經加熱稀釋之裂解油進料流具有 150°C 或更高之進料溫度。在氫存在下在有效形成低氧之生質衍生裂解油流出物之第一加氫處理條件下將該經加熱稀釋之裂解油進料流與第一脫氧觸媒接觸。

Methods for deoxygenating a biomass-derived pyrolysis oil are provided. In an embodiment, a method for deoxygenating a biomass-derived pyrolysis oil comprises the steps of combining a biomass-derived pyrolysis oil stream with a heated low-oxygen-pyoil diluent recycle stream to form a heated diluted pyoil feed stream. The heated diluted pyoil feed stream has a feed temperature of 150°C or greater. The heated diluted pyoil feed stream is contacted with a first deoxygenating catalyst in the presence of hydrogen at first hydroprocessing conditions effective to form a low-oxygen biomass-derived pyrolysis oil effluent.

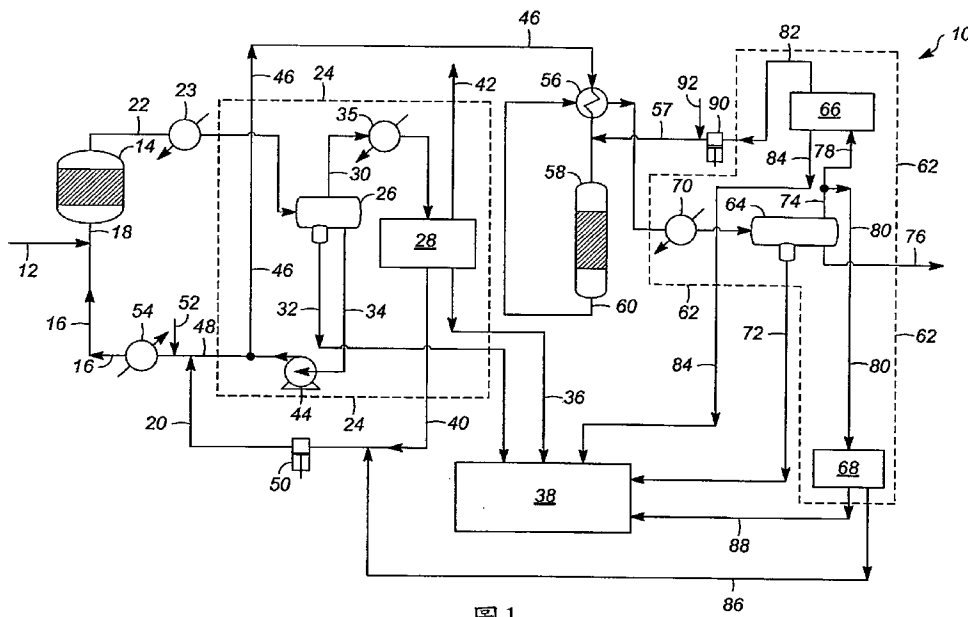


圖 1

- 10 . . . 裝置
- 12 . . . 生質衍生裂解油流
- 14 . . . 第一加氫處理反應器
- 16 . . . 經加熱之低氧裂解油稀釋液再循環流
- 18 . . . 經加熱稀釋之裂解油進料流
- 20 . . . 含氫氣體流
- 22 . . . 低氧之生質衍生裂解油流出物
- 23 . . . 冷凍器
- 24 . . . 第一分離區
- 26 . . . 三相分離器
- 28 . . . 水-氫氣分離及純化區
- 30 . . . 含水-H₂ 氣體流
- 32 . . . 含固體流
- 34 . . . 脫水低氧裂解油流
- 35 . . . 冷凝器
- 36 . . . 水流
- 38 . . . 水-固體-觸媒回收區
- 40 . . . 含氫再循環氣體流
- 42 . . . 輕質揮發物流
- 44 . . . 幫浦
- 46 . . . 脫水低氧裂解油中間流
- 48 . . . 脫水低氧裂解油再循環流
- 50 . . . 壓縮器
- 52 . . . 新鮮補給脫氧觸媒

- 54 . . . 加熱器
- 56 . . . 熱交換器
- 57 . . . 含氫氣體流
- 58 . . . 第二加氫處理反應器
- 60 . . . 超低氧之生質衍生裂解油流出物
- 62 . . . 第二分離區
- 64 . . . 三相分離器
- 66 . . . 第一氫氣分離及純化區
- 68 . . . 第二氫氣分離及純化區
- 70 . . . 冷凝器
- 72 . . . 含水流
- 74 . . . 含氫污染物氣體流
- 76 . . . 煙產物流
- 78 . . . 第一部分
- 80 . . . 第二部分
- 82 . . . 含氫再循環氣體流
- 84 . . . 含污染物流
- 86 . . . 含氫再循環氣體流
- 88 . . . 含污染物流
- 90 . . . 壓縮器
- 92 . . . 新鮮含氫氣體流

公告本

發明專利說明書

不
含
圖

中文說明書替換本(104年4月)17日

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：101134352

※ 申請日：101年9月19日

※IPC 分類：~~C07B; B01J~~

C10G 45/02 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

生質衍生裂解油之脫氧方法

METHODS FOR DEOXYGENATING BIOMASS-DERIVED
PYROLYSIS OIL

二、中文發明摘要：

本發明提供生質衍生裂解油之脫氧方法。在實施例中，生質衍生裂解油之脫氧方法包括以下步驟：將生質衍生裂解油流與經加熱之低氧裂解油稀釋液再循環流組合以形成經加熱稀釋之裂解油 (pyoil) 進料流。該經加熱稀釋之裂解油進料流具有 150°C 或更高之進料溫度。在氫存在下在有效形成低氧之生質衍生裂解油流出物之第一加氫處理條件下將該經加熱稀釋之裂解油進料流與第一脫氧觸媒接觸。

三、英文發明摘要：

Methods for deoxygenating a biomass-derived pyrolysis oil are provided. In an embodiment, a method for deoxygenating a biomass-derived pyrolysis oil comprises the steps of combining a biomass-derived pyrolysis oil stream with a heated low-oxygen-pyoil diluent recycle stream to form a heated diluted pyoil feed stream. The heated diluted pyoil feed stream has a feed temperature of 150°C or greater. The heated diluted pyoil feed stream is contacted with a first deoxygenating catalyst in the presence of hydrogen at first hydroprocessing conditions effective to form a low-oxygen biomass-derived pyrolysis oil effluent.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10	裝置
12	生質衍生裂解油流
14	第一加氫處理反應器
16	經加熱之低氧裂解油稀釋液再循環流
18	經加熱稀釋之裂解油進料流
20	含氫氣體流
22	低氧之生質衍生裂解油流出物
23	冷凍器
24	第一分離區
26	三相分離器
28	水-氫氣分離及純化區
30	含水-H ₂ 氣體流
32	含固體流
34	脫水低氧裂解油流
35	冷凝器
36	水流
38	水-固體-觸媒回收區
40	含氫再循環氣體流
42	輕質揮發物流
44	幫浦
46	脫水低氧裂解油中間流
48	脫水低氧裂解油再循環流

50	壓縮器
52	新鮮補給脫氧觸媒
54	加熱器
56	熱交換器
57	含氫氣體流
58	第二加氫處理反應器
60	超低氧之生質衍生裂解油流出物
62	第二分離區
64	三相分離器
66	第一氫氣分離及純化區
68	第二氫氣分離及純化區
70	冷凝器
72	含水流
74	含氫污染物氣體流
76	烴產物流
78	第一部分
80	第二部分
82	含氫再循環氣體流
84	含污染物流
86	含氫再循環氣體流
88	含污染物流
90	壓縮器
92	新鮮含氫氣體流

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明概言之係關於產生生物燃料之方法，且更具體而言係關於自生質衍生裂解油之催化脫氧產生低氧之生質衍生裂解油之方法。

本申請案主張2011年12月14日提出申請的美國申請案第13/326,050號之優先權，其內容係全文以引用方式併入本文中。

本發明係根據美國能源部授予的DE-EE0002879在政府支持下進行。政府對本發明具有某些權利。

【先前技術】

快速裂解係一種方法，在該方法期間使用裂解反應器在不存在空氣之情形下將有機碳質生質原料(即「生質」，例如廢木料、農業廢棄物、藻類等)快速加熱至介於300°C與900°C之間。在該等條件下，產生固體產物、液體產物及氣態裂解產物。將氣態裂解產物之可冷凝部分(蒸氣)冷凝成生質衍生裂解油(通常稱為「裂解油」(pyoil))。對於某些鍋爐及爐應用，可將生質衍生裂解油直接作為燃料燃燒，且其亦可在石油精煉廠之用於生產燃料之催化製程中用作潛在原料。生質衍生裂解油可替代最多60%之運輸燃料，從而減少對傳統石油之依賴且減少其環境影響。

然而，生質衍生裂解油係高含氧之複雜有機液體，其性質目前限制其用作生物燃料。例如，生質衍生裂解油具有高酸度及低能量密度，此主要歸因於油中之含氧煙，該等

煙尤其在將油儲存在高溫下時可在儲存期間發生二次反應。本文所用之「含氧煙」或「含氧物」係含有氫、碳及氧之有機化合物。生質衍生裂解油中之該等含氧煙包含羧酸、酚、甲酚、醇、醛等。習用生質衍生裂解油因該等含氧煙而包括30重量%或更多之氧。將生質衍生裂解油轉化成生物燃料及化學品需要將生質衍生裂解油完全或部分脫氧。該脫氧可經由兩個主要途徑進行，即消除水或CO₂。遺憾的是，使生質衍生裂解油脫氧因生質衍生裂解油形成固體而導致加氫處理反應器中之處理觸媒快速堵塞或積垢。裂解油中之組份於處理觸媒上成型，從而引起催化床積垢，降低觸媒之活性且引起加氫處理反應器中之阻塞。據信，此堵塞係由生質衍生裂解油之多種組份之酸催化聚合(例如油中多種組份自身聚合之二級反應)所致，其產生限制生質衍生裂解油之運行持續時間及可處理性之玻璃狀棕色聚合物或粉末狀棕色炭。

因此，期望提供產生不堵塞觸媒之低氧之生質衍生裂解油，從而延長生質衍生裂解油之運行持續時間且改良其可處理性之方法。此外，結合附圖及此背景，根據下文詳細說明及隨附申請專利範圍，可瞭解本發明之其他期望特徵及特性。

【發明內容】

本文提供生質衍生裂解油之脫氧方法。根據實例性實施例，生質衍生裂解油之脫氧方法包括以下步驟：將生質衍生裂解油流與經加熱之低氧裂解油稀釋液再循環流組合以

形成具有150°C或更高之進料溫度之經加熱稀釋之裂解油進料流。在氫存在下在有效形成低氧之生質衍生裂解油流出物之第一加氫處理條件下將經加熱稀釋之裂解油進料流與第一脫氧觸媒接觸。

根據另一實例性實施例，提供生質衍生裂解油之脫氧方法。該方法包括以下步驟：將具有100°C或更低之初始溫度之生質衍生裂解油流與經加熱之低氧裂解油稀釋液再循環流組合以形成經加熱稀釋之裂解油進料流。經加熱稀釋之裂解油進料流具有150°C或更高之進料溫度。在氫存在下將經加熱稀釋之裂解油進料流引入含有脫氧觸媒之加氫處理反應器。在包含進料溫度之反應溫度之加氫處理條件下將經加熱稀釋之裂解油進料流與脫氧觸媒接觸，該等加氫處理條件可有效使經加熱稀釋之裂解油進料流部分脫氧且形成低氧之生質衍生裂解油流出物。

根據另一實例性實施例，提供生質衍生裂解油之脫氧方法。該方法包括以下步驟：將生質衍生裂解油流與經加熱之低氧裂解油稀釋液再循環流組合以形成經加熱稀釋之裂解油進料流。經加熱稀釋之裂解油進料流具有150°C或更高之進料溫度。生質衍生裂解油流包括第一有機相，其具有佔該第一有機相10 wt. %或更高之第一殘餘氧含量。經加熱之低氧裂解油稀釋液再循環流包括第二加氫處理有機相，其具有佔該第二加氫處理有機相5至25 wt. %之第二殘餘氧含量。在氫存在下在有效使經加熱稀釋之裂解油進料流部分脫氧的第一加氫處理條件下將經加熱稀釋之裂解油

進料流引入含有第一脫氧觸媒之第一加氫處理反應器。形成包括第三加氫處理有機相之低氧之生質衍生裂解油流出物，該第三加氫處理有機相具有佔該第三加氫處理有機相5至25 wt. %之第三殘餘氧含量。

【實施方式】

下文將結合以下圖式闡述本發明，其中相同編號表示相同元件。以下「實施方式」僅具有實例性且不欲限制本發明或本發明之應用及用途。此外，本發明不欲受限於前述背景或以下詳細說明中所提出之任何理論。

本文所涵蓋之多種實施例係關於生質衍生裂解油之脫氧方法。與先前技術不同，本文所教示實例性實施例藉由在氫存在下在加氫處理條件下將經加熱稀釋之裂解油進料流與脫氧觸媒接觸以使經加熱稀釋之裂解油進料流部分脫氧來產生低氧之生質衍生裂解油流出物。應瞭解，儘管本文通常將根據本發明之實例性實施例產生之脫氧油闡述為「低氧之生質衍生裂解油」或「超低氧之生質衍生裂解油」，但該等術語通常包含所產生之具有低於習用生質衍生裂解油之氧濃度(即較低殘餘氧含量)之任何裂解油。術語「低氧之生質衍生裂解油」係具有部分氧之裂解油，即一部分含氧烴已轉化成烴(即「烴產物」)之生質衍生裂解油。在實例性實施例中，低氧之生質衍生裂解油包括有機相(即主要包括含氧物及/或烴之油)，該有機相包括佔該有機相5至25重量%(wt. %)之量之氧。術語「超低氧之生質衍生裂解油」係具有少於低氧之生質衍生裂解油之氧之裂

解油且包含實質上無氧之裂解油，即實質上所有含氧烴皆已轉化成烴(即「烴產物」)之生質衍生裂解油。在實例性實施例中，超低氧之生質衍生裂解油包括有機相，該有機相包括佔該有機相0至1 wt. %之量之氧。本文所用之「烴」係原則上僅含有氫及碳(即不含氧)之有機化合物。

經加熱稀釋之裂解油進料流係藉由將生質衍生裂解油流與經加熱之低氧裂解油稀釋液再循環流組合形成。經加熱之低氧裂解油稀釋液再循環流係自己已經再循環及加熱之一部分低氧之生質衍生裂解油流出物形成。因此，已將經加熱之低氧裂解油稀釋液再循環流部分脫氧，其不僅移除部分氧，且顯著地減少可藉由二次聚合反應形成固體之裂解油反應物組份之量。因此，經加熱之低氧裂解油稀釋液再循環流具有較少可形成固體之裂解油反應物組份且含有部分氧，但氧少於生質衍生裂解油流。本發明者已發現，由於在經加熱之低氧裂解油稀釋液再循環流中具有部分氧，因此生質衍生裂解油流與經加熱之低氧裂解油稀釋液再循環流可互溶。

在實例性實施例中，生質衍生裂解油流在與經加熱之低氧裂解油稀釋液再循環流組合之前具有100°C或更低(例如環境溫度)之初始溫度，以在加氫處理之前(例如儲存期間)將藉由裂解油中之二次聚合反應引起之固體之形成降至最低。在實例性實施例中，經加熱之低氧裂解油稀釋液再循環流具有200至450°C之再循環溫度。藉由將生質衍生裂解油流與經加熱之低氧裂解油稀釋液再循環流組合，生質衍

生裂解油流藉由經加熱之低氧裂解油稀釋液再循環流稀釋且快速加熱至(例如)適於加氫處理之溫度。此外，用可互溶之經加熱稀釋液稀釋生質衍生裂解油流促進溶解任何可能在儲存期間形成之固體或否則在後續加氫處理期間在裂解油中形成之固體(例如，玻璃狀棕色聚合物或粉末狀棕色炭)。

在實例性實施例中，在加氫處理反應器上游形成經加熱稀釋之裂解油進料流，該加氫處理反應器在氫存在下含有脫氧觸媒且係在加氫處理條件下操作。將經加熱稀釋之裂解油進料流引入加氫處理反應器且接觸脫氧觸媒以形成低氧之生質衍生裂解油流出物。本發明者已發現，由於在氫存在下在加氫處理條件下將脫氧觸媒與經加熱稀釋之裂解油進料流接觸，在脫氧觸媒上形成之玻璃狀棕色聚合物或粉末狀棕色炭之量與習用方法相比顯著降低或降至最低。不受限於理論，人們認為，由於用經加熱之低氧裂解油稀釋液再循環流稀釋生質衍生裂解油，有效促進生質衍生裂解油與氫形成較低氧之生質衍生裂解油之簡單反應且使其佔主要地位，同時使生質衍生裂解油組份與其自身之二次聚合反應減少或降至最低，從而使脫氧觸媒上玻璃狀棕色聚合物或粉末狀棕色炭之形成減少或降至最低。因此，可在加氫處理反應器中產生低氧之生質衍生裂解油而不堵塞脫氧觸媒，從而延長運行持續時間且改良生質衍生裂解油之可處理性。

參考圖1，提供實例性實施例之使生質衍生裂解油脫氧

之裝置10之示意圖。如圖所示，將包括生質衍生裂解油之生質衍生裂解油流12引入裝置10。生質衍生裂解油可自(例如)裂解反應器中之生質之裂解產生。實際上，可使用任何形式之生質來裂解產生生質衍生裂解油。生質衍生裂解油可衍生自生質材料，例如木材、農業廢棄物、堅果及種子、藻類、森林殘餘物及諸如此類。生質衍生裂解油可藉由不同裂解模式獲得，例如快速裂解、真空裂解、催化裂解及緩慢裂解或碳化及諸如此類。

生質衍生裂解油之組成可顯著不同且取決於原料及處理變量。「產生之原樣」生質衍生裂解油之實例可含有高達1,000至2,000 ppm總金屬、20至33重量%(wt. %)之可具有高酸度(例如總酸值(TAN)>150)之水及0.1 wt. %至5 wt. %之固體含量。生質衍生裂解油可未經處理(例如「產生之原樣」)。然而，若需要，生質衍生裂解油可經選擇性處理以將上述組份中之任一者或全部減少至期望含量。在實例性實施例中，生質衍生裂解油包括有機相(即主要包括含氧物及/或烴之油)，該有機相具有佔該有機相10 wt. %或更高(例如30 wt. %或更高，例如30至50 wt. %，例如35至45 wt. %)之殘餘氧含量。

生質衍生裂解油可係熱不穩定的且可經儲存及/或處置以減少其於較高溫度下之暴露，從而將生質衍生裂解油中之多種組份在加氫處理之前與其自身之任何二次聚合反應降至最低。在實例性實施例中，生質衍生裂解油流12具有100°C或更低(例如15至100°C，例如15至50°C，例如環境溫

度)之初始溫度(例如，儲存溫度)，以使二次聚合反應降至最低。

在第一加氫處理反應器14上游，將生質衍生裂解油流12與經加熱之低氧裂解油稀釋液再循環流16組合且經其稀釋以形成經加熱稀釋之裂解油進料流18。可將經加熱之低氧裂解油稀釋液再循環流16與含氫氣體流20一起以單一流引入生質衍生裂解油流12，如下文更詳細地闡釋及論述，或另一選擇為，可將經加熱之低氧裂解油稀釋液再循環流16以不包含含氫氣體流20之單一流或多個分開流引入生質衍生裂解油流12。例如，可將含氫氣體流20直接引入經加熱稀釋之裂解油進料流18及/或直接引入第一加氫處理反應器14，且將經加熱之低氧裂解油稀釋液再循環流16在不存在含氫氣體流20時引入生質衍生裂解油流12。

如下文更詳細地論述，經加熱之低氧裂解油稀釋液再循環流16係先前已經部分脫氧、再循環且加熱之裂解油流。因此，經加熱之低氧裂解油稀釋液再循環流16具有較少可藉由二次聚合反應形成固體之裂解油反應物組份，且含有部分氧但氧少於生質衍生裂解油流12。由於在經加熱之低氧裂解油稀釋液再循環流16中具有部分氧，因此生質衍生裂解油流12與經加熱之低氧裂解油稀釋液再循環流16可互溶。在實例性實施例中，經加熱之低氧裂解油稀釋液再循環流16包括加氫處理之有機相，該加氫處理之有機相具有佔該加氫處理之有機相5至25 wt. %(例如5至15 wt. %，例如10至15 wt. %)之殘餘氧含量。在一實例中，加氫處理之

有機相包括類似於生質衍生裂解油流12中所含含氧物及/或易於藉由其溶解之含氧物，例如酚、烷基酚、醇、醚及/或諸如此類。

在實例性實施例中，經加熱之低氧裂解油稀釋液再循環流16具有200至450°C(例如300至450°C，例如325至425°C)之溫度。在實例性實施例中，以預定再循環比(其定義為經加熱之低氧裂解油稀釋液再循環流16之質量流率對生質衍生裂解油流12之質量流率)將生質衍生裂解油流12與經加熱之低氧裂解油稀釋液再循環流16組合以形成具有150°C或更高(例如150至400°C，例如300至375°C)之進料溫度之經加熱稀釋之裂解油進料流18。在實例性實施例中，以1:1至10:1之預定再循環比將生質衍生裂解油流12與經加熱之低氧裂解油稀釋液再循環流16組合。

將經加熱稀釋之裂解油進料流18引入第一加氫處理反應器14。第一加氫處理反應器14可係連續流動反應器，例如固定床反應器、連續攪拌罐反應器(CSTR)、噴淋床反應器、沸騰床反應器、漿液反應器或彼等熟習此項技術者已知用於加氫處理之任何其他反應器。

第一加氫處理反應器14在氫存在下含有脫氧觸媒。在實例性實施例中，脫氧觸媒包括金屬或金屬之組合，例如鹼金屬、耐火金屬及/或貴金屬，例如鉑、鈀、鈳、鎳、鉬、鎢及/或鈷。金屬可位於載體上，例如碳載體、二氧化矽載體、氧化鋁載體、二氧化矽-氧化鋁載體、 γ 氧化鋁載體及/或鈦載體。亦可使用彼等熟習此項技術者已知之

其他加氫處理觸媒。

第一加氫處理反應器14係在加氫處理條件下操作。在實例性實施例中，加氫處理條件包含150至400°C(例如300至375°C)之反應器溫度、2至20 Mpa表壓(gauge)之反應器壓力、基於生質衍生裂解油之體積/觸媒之體積/小時(hr^{-1})之0.5至1 hr^{-1} 之液時空速及1,000至15,000標準立方英尺/桶(SCF/B)之含氫氣體處理率。

在實例性實施例中，經加熱稀釋之裂解油進料流18係緊接第一加氫處理反應器14之上游形成，且經加熱稀釋之裂解油進料流18之進料溫度係反應器溫度，以促進經加熱稀釋之裂解油進料流18在短停留時間或最短停留時間內快速催化脫氧。本文所用之術語「停留時間」係自將生質衍生裂解油流12與經加熱之低氧裂解油稀釋液再循環流16組合之時至經加熱稀釋之裂解油進料流18開始接觸脫氧觸媒之時之時間長度。由於具有相對較短之停留時間，在加氫處理開始之前，可在高溫下在經加熱稀釋之裂解油進料流18中藉由二次聚合反應形成之固體較少。在實例性實施例中，停留時間係60秒或更短，例如20秒或更短、例如10秒或更短，例如10秒至1秒。

在加氫處理條件下，在氫存在下，經加熱稀釋之裂解油進料流18接觸脫氧觸媒，且藉由將生質衍生裂解油中之一部分含氧烴轉化成烴(即部分脫氧)來形成低氧之生質衍生裂解油流出物22。具體而言，來自含氫氣體流20之氫以水形式自生質衍生裂解油移除氧，從而產生包括水相及加氫

處理有機相之低氧之生質衍生裂解油流出物 22。加氫處理有機相包括具有部分殘餘含氧烴之部分脫氧之油。在實例性實施例中，低氧之生質衍生裂解油流出物 22 之加氫處理有機相具有佔該加氫處理有機相 5 至 25 wt. % (例如 5 至 15 wt. %，例如 10 至 15 wt. %) 之殘餘氧含量。

人們認為，將用經加熱之低氧裂解油稀釋液再循環流 16 稀釋之生質衍生裂解油催化脫氧之益處可增加氫溶解度，消除因稀釋生質衍生裂解油中之反應物質所致之放熱，且降低引起二次聚合反應之雙分子反應物之反應率。因此，生質衍生裂解油與氫形成較低氧之生質衍生裂解油之簡單反應佔主要地位，同時將生質衍生裂解油組份與其自身之二次聚合反應減少或降至最低，從而使脫氧觸媒上之玻璃狀棕色聚合物或粉末狀棕色炭之形成減少或降至最低。

在實例性實施例中，自第一加氫處理反應器 14 移除低氧之生質衍生裂解油流出物 22 且使其通過冷凍器 23 至第一分離區 24。在實例性實施例中，冷凍器 23 將低氧之生質衍生裂解油流出物 22 冷卻至 30 至 60°C 之溫度。第一分離區 24 使用一或多個分離容器、分餾塔、加熱器、冷凝器、交換器、管道、幫浦、壓縮器、控制器及 / 或諸如此類自低氧之生質衍生裂解油流出物 22 移除輕質揮發物、水、固體及輕液。在實例性實施例中且如圖所示，第一分離區 24 包括三相分離器 26 及水-氫氣分離及純化區 28。將低氧之生質衍生裂解油流出物 22 引入三相分離器 26 且分離成含水-H₂ 氣體流 30、含固體流 32 及脫水低氧裂解油流 34。

將含水-H₂氣體流30通過冷凝器35且引入水-氫氣分離及純化區28。在實例性實施例中，冷凝器35將含水-H₂氣體流30冷卻至30至60°C之溫度。水-氫氣分離及純化區28將含水-H₂氣體流30分離成水流36、含氫再循環氣體流40及輕質揮發物流42。將水流36向前通過至水-固體-觸媒回收區38且將輕質揮發物流42自裝置10移除。含固體流32包括可在加氫處理之前或期間已形成之固體(例如玻璃狀棕色聚合物或粉末狀棕色炭)及可能地一些可能已隨流出物22自第一加氫處理反應器14移除之廢脫氧觸媒。將含固體流32向前通過至水-固體-觸媒回收區38。

將脫水低氧裂解油流34通過幫浦44且分為脫水低氧裂解油中間流46及脫水低氧裂解油再循環流48。將含氫再循環氣體流40通過壓縮器50且視情況引入脫水低氧裂解油再循環流48，或另一選擇為且如上所述，直接引入經加熱之低氧裂解油稀釋液再循環流16、經加熱稀釋之裂解油進料流18及/或第一加氫處理反應器14。在實例性實施例中，壓縮器50將含氫再循環氣體流40壓縮至足以將含氫再循環氣體流40引入脫水低氧裂解油再循環流48且不引起再循環流40及/或48之任何實質性回流之壓力。視情況，將新鮮補給脫氧觸媒52引入脫水低氧裂解油再循環流48以補充任何可能已自第一加氫處理反應器14移除之脫氧觸媒。然後將脫水低氧裂解油再循環流48通過加熱器54以形成經加熱之低氧裂解油稀釋液再循環流16。在實例性實施例中且如上所述，加熱器54將脫水低氧裂解油再循環流48加熱至200

至450°C之溫度。

可自裝置10移除脫水低氧裂解油中間流46且用作(例如)燃料產物，或另一選擇為且如圖所示，可將其向前通過以進行額外加氫處理，以進一步降低其氧含量。如圖所示，將脫水低氧裂解油中間流46通過熱交換器56，與含氫氣體流57組合，且引入第二加氫處理反應器58。在實例性實施例中，熱交換器56將脫水低氧裂解油中間流46加熱至150至400°C之溫度。

第二加氫處理反應器58可係(例如)分批反應器或連續流動反應器，例如固定床反應器、連續攪拌罐反應器(CSTR)、噴淋床反應器、沸騰床反應器、漿液反應器或彼等熟習此項技術者已知用於加氫處理之任何其他反應器。第二加氫處理反應器58在氫存在下含有脫氧觸媒，如上文針對第一加氫處理反應器14中之脫氧觸媒所論述。第二加氫處理反應器58係在加氫處理條件下操作。在實例性實施例中，加氫處理條件包含150至400°C(例如300至375°C)之反應器溫度、2至20 Mpa表壓之反應器壓力、基於生質衍生裂解油之體積/觸媒之體積/小時(hr^{-1})之0.5至1 hr^{-1} 之液時空速及1,000至15,000標準立方英尺/桶(SCF/B)之含氫氣體處理率。第二加氫處理反應器58中之脫氧觸媒可與第一加氫處理反應器14中之脫氧觸媒相同或不同。

在實例性實施例中，脫水低氧裂解油中間流46在加氫處理條件下在氫存在下與脫氧觸媒接觸，從而藉由將低氧之生質衍生裂解油中之至少一部分含氧烴轉化成烴來形成超

低氧之生質衍生裂解油流出物60。具體而言，來自含氫氣體流57之氫以水形式自低氧之生質衍生裂解油移除氧，從而產生超低氧之生質衍生裂解油流出物60。可將超低氧之生質衍生裂解油流出物60中所含之油部分脫氧且殘餘部分含氧煙，或將其實質上完全脫氧，其中實質上所有含氧煙皆轉化成煙。在實例性實施例中，超低氧之生質衍生裂解油流出物60包括加氫處理有機相，該加氫處理有機相具有佔該加氫處理有機相1 wt. %或更少(例如1 wt. %至0 wt. %，例如0.1 wt. %至0 wt. %)之殘餘氧含量。

將超低氧之生質衍生裂解油流出物60通過熱交換器56以將熱量轉移至脫水低氧裂解油中間流46且將該流出物60引入第二分離區62。第二分離區62使用一或多個分離容器、分餾塔、加熱器、冷凝器、交換器、管道、幫浦、壓縮器、控制器及/或諸如此類自超低氧之生質衍生裂解油流出物60移除輕質揮發物、水、固體及輕液。

在實例性實施例中且如圖所示，第二分離區62包括三相分離器64及第一及第二氫氣分離及純化區66及68。將超低氧之生質衍生裂解油流出物60通過冷凝器70且引入三相分離器64。在實例性實施例中，冷凝器70將超低氧之生質衍生裂解油流出物60冷卻至30至60°C之溫度。三相分離器64將超低氧之生質衍生裂解油流出物60分離成含水流72、含氫污染物氣體流74及煙產物流76，可將該煙產物流76向前通過以供進一步處理及/或用作燃料產物。將含水流72向前通過至水-固體-觸媒回收區38。將含氫污染物氣體流74

分為引入第一氫氣分離及純化區 66 之第一部分 78 及引入第二氫氣分離及純化區 68 之第二部分 80。第一氫氣分離及純化區 66 將含氫污染物氣體流 74 之第一部分 78 分離成含氫再循環氣體流 82 及向前通過至水-固體-觸媒回收區 38 之含污染物流 84。第二氣體分離及純化區 68 將含氫污染物氣體流 74 之第二部分 80 分離成與含氫再循環氣體流 40 組合之含氫再循環氣體流 86 及向前通過至水-固體-觸媒回收區 38 之含污染物流 88。

將含氫再循環氣體流 82 通過壓縮器 90 且與新鮮含氫氣體流 92 組合以形成含氫氣體流 57。在實例性實施例中，壓縮器 90 將含氫再循環氣體流 82 壓縮至足以在第二加氫處理反應器 58 上游將含氫氣體流 57 引入脫水低氧裂解油中間流 46 且不引起任何實質性回流之壓力。

因此，已闡述生質衍生裂解油之脫氧方法。與先前技術不同，本文所教示實例性實施例藉由在氫存在下在加氫處理條件下將經加熱稀釋之裂解油進料流與脫氧觸媒接觸來產生低氧之生質衍生裂解油流出物。具體而言，經加熱稀釋之裂解油進料流係藉由將生質衍生裂解油流與經加熱之低氧裂解油稀釋液再循環流組合形成。經加熱之低氧裂解油稀釋液再循環流係自己已經再循環及加熱之一部分低氧之生質衍生裂解油流出物形成。將經加熱稀釋之裂解油進料流引入加氫處理反應器且接觸脫氧觸媒以使經加熱稀釋之裂解油進料流部分脫氧，從而形成低氧之生質衍生裂解油流出物。由於在氫存在下在加氫處理條件下將脫氧觸媒與

經加熱稀釋之裂解油進料流接觸，在脫氧觸媒上形成之玻璃狀棕色聚合物或粉末狀棕色炭之量相對於習用方法顯著降低或降至最低。因此，可在加氫處理反應器中產生低氧之生質衍生裂解油而不堵塞脫氧觸媒，從而延長運行持續時間且改良生質衍生裂解油之可處理性。

儘管在本發明之上述詳細說明中已闡述至少一個實例性實施例，但應瞭解存在大量變化。亦應瞭解，該(等)實例性實施例僅係實例，且並不意欲以任何方式限制本發明之範疇、適用性或組態。相反，上述詳細說明將為彼等熟習此項技術者提供實施本發明之實例性實施例之便利指導方針。應理解，可在不背離隨附申請專利範圍中所闡明之本發明範疇之情況下對實例性實施例所闡述之元件之功能及配置作出多種改變。

【圖式簡單說明】

圖1係實例性實施例之用於生質衍生裂解油之脫氧之裝置之方塊圖。

【主要元件符號說明】

10	裝置
12	生質衍生裂解油流
14	第一加氫處理反應器
16	經加熱之低氧裂解油稀釋液再循環流
18	經加熱稀釋之裂解油進料流
20	含氫氣體流
22	低氧之生質衍生裂解油流出物

23	冷凍器
24	第一分離區
26	三相分離器
28	水-氫氣分離及純化區
30	含水-H ₂ 氣體流
32	含固體流
34	脫水低氧裂解油流
35	冷凝器
36	水流
38	水-固體-觸媒回收區
40	含氫再循環氣體流
42	輕質揮發物流
44	幫浦
46	脫水低氧裂解油中間流
48	脫水低氧裂解油再循環流
50	壓縮器
52	新鮮補給脫氧觸媒
54	加熱器
56	熱交換器
57	含氫氣體流
58	第二加氫處理反應器
60	超低氧之生質衍生裂解油流出物
62	第二分離區
64	三相分離器

66	第一氫氣分離及純化區
68	第二氫氣分離及純化區
70	冷凝器
72	含水流
74	含氫污染物氣體流
76	烴產物流
78	第一部分
80	第二部分
82	含氫再循環氣體流
84	含污染物流
86	含氫再循環氣體流
88	含污染物流
90	壓縮器
92	新鮮含氫氣體流

七、申請專利範圍：

1. 一種生質衍生裂解油之脫氧方法，該方法包括以下步驟：

將生質衍生裂解油流(12)與經加熱之低氧裂解油稀釋液再循環流(16)組合以形成具有150°C或更高之進料溫度之經加熱稀釋之裂解油進料流(18)；及

在氫存在下在有效形成低氧之生質衍生裂解油流出物(22)之第一加氫處理條件下將該經加熱稀釋之裂解油進料流(18)與第一脫氧觸媒接觸。

2. 如請求項1之方法，其中該接觸步驟包括在包含150至400°C之反應溫度之該等第一加氫處理條件下將該經加熱稀釋之裂解油進料流(18)與該第一脫氧觸媒接觸。
3. 如請求項1之方法，其中該組合步驟包括在150至400°C之該進料溫度下形成該經加熱稀釋之裂解油進料流(18)。
4. 如請求項1之方法，其中該組合步驟包括將該經加熱之低氧裂解油稀釋液再循環流(16)引入具有15至100°C之溫度之該生質衍生裂解油流(12)。
5. 如請求項1之方法，其中該組合步驟包括將具有200至450°C之溫度之該經加熱之低氧裂解油稀釋液再循環流(16)引入該生質衍生裂解油流(12)。
6. 如請求項1之方法，其中該組合步驟包括以1:1至10:1之預定再循環比將該生質衍生裂解油流(12)與該經加熱之低氧裂解油稀釋液再循環流(16)組合，其中該預定再循環比定義為該經加熱之低氧裂解油稀釋液再循環流(16)

之再循環質量流率對該生質衍生裂解油流(12)之裂解油質量流率。

7. 如請求項1之方法，其中該接觸步驟包括使該經加熱稀釋之裂解油進料流(18)部分脫氧以形成包括加氫處理有機相之該低氧之生質衍生裂解油流出物(22)，其中該加氫處理有機相具有佔該加氫處理有機相5至25 wt. %之殘餘氧含量。

8. 如請求項1之方法，其中該接觸步驟包括將該經加熱稀釋之裂解油進料流(18)與該第一脫氧觸媒接觸60秒或更短之停留時間，其中該停留時間定義為自該生質衍生裂解油流(12)與該經加熱之低氧裂解油稀釋液再循環流(16)組合之時至該經加熱稀釋之裂解油進料流(18)開始接觸該第一脫氧觸媒之時之時間。

9. 如請求項1之方法，其進一步包括以下步驟：

自該低氧之生質衍生裂解油流出物(22)移除水且分離該低氧之生質衍生裂解油流出物(22)以形成脫水低氧裂解油再循環流(34)；及

使該脫水低氧裂解油再循環流(34)前進並將其加熱以補充該經加熱之低氧裂解油稀釋液再循環流(16)。

10. 如請求項1之方法，其進一步包括以下步驟：

自該低氧之生質衍生裂解油流出物(22)移除水且分離該低氧之生質衍生裂解油流出物(22)以形成脫水低氧裂解油中間流(46)；及

在氫存在下有效形成超低氧之生質衍生裂解油流出

物(22)之第二加氫處理條件下將該脫水低氧裂解油中間流(46)與第二脫氧觸媒接觸。

八、圖式：

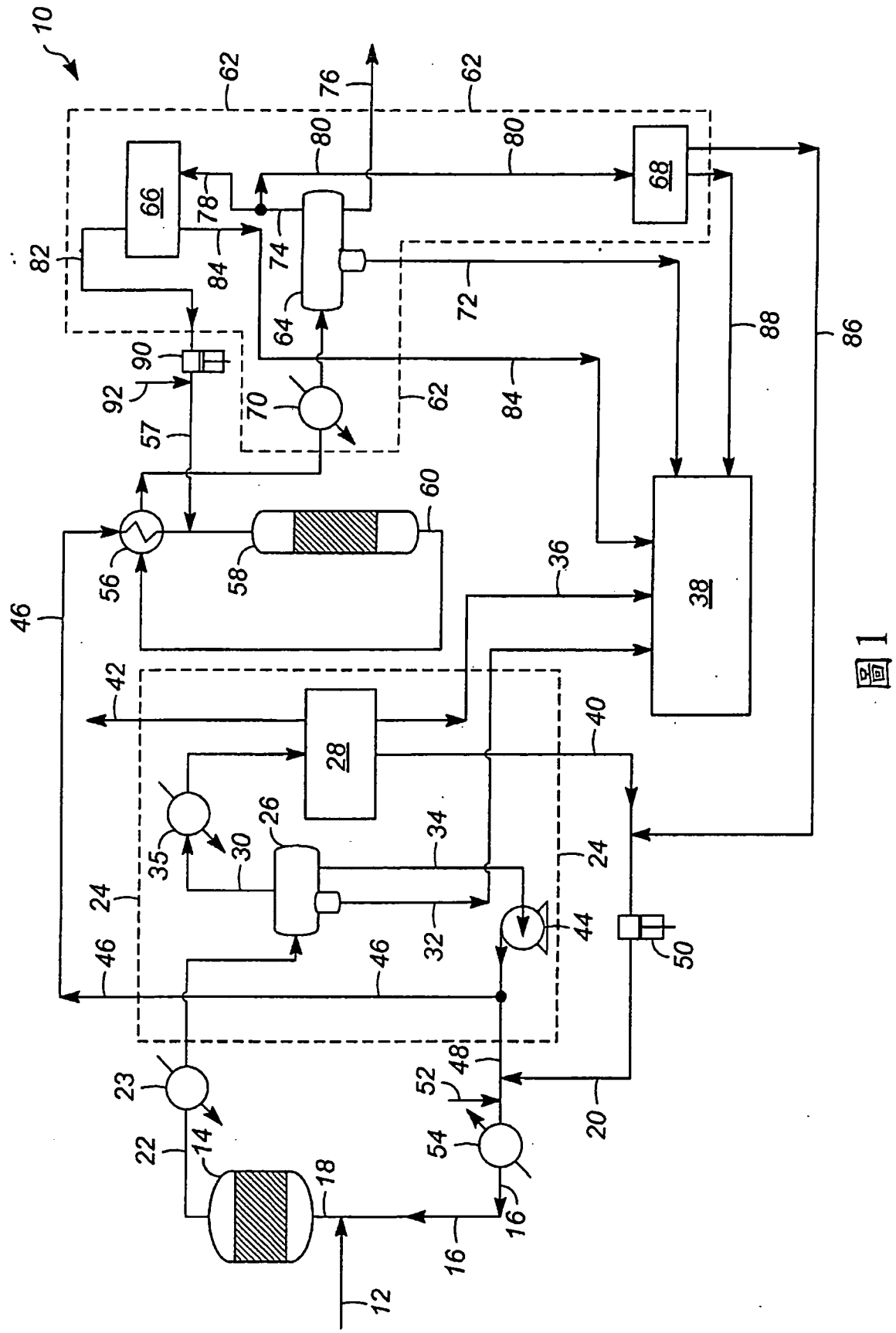


圖 1