



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108350365 A

(43)申请公布日 2018.07.31

(21)申请号 201680068111.3

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256

(22)申请日 2016.11.21

代理人 李勇

(30)优先权数据

6290/CHE/2015 2015.11.23 IN

(51)Int.Cl.

C10G 1/06(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.05.22

C10G 3/00(2006.01)

C10G 45/48(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2016/078342 2016.11.21

C10G 45/52(2006.01)

C10G 45/06(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/089312 EN 2017.06.01

C10G 45/10(2006.01)

C10G 1/08(2006.01)

(71)申请人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

(72)发明人 L·N·奇尔克桑达拉拉詹

D·D·梅塔 V·N·乌拉德

A·A·德尔帕乔

权利要求书2页 说明书20页 附图10页

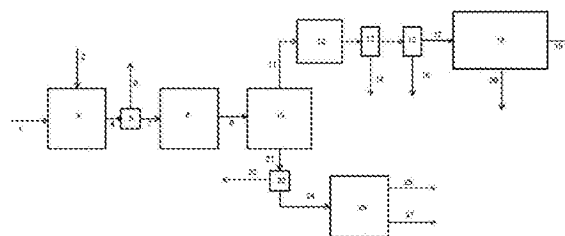
(54)发明名称

生物质向液态烃材料的转化

CO₂和C₁-C₃气体的产物。

(57)摘要

本发明提供一种用于由含生物质原料和生物质衍生的原料中的至少一种生产液态烃产物的方法,所述方法包含以下步骤:a)使所述含生物质原料和/或生物质衍生的原料与加氢热解催化剂组合物和分子氢在加氢热解反应器容器中在介于350℃到600℃范围内的温度、介于0.5MPa到7.5MPa范围内的压力和不超过2.0千克(生物质)/小时/千克(催化剂)的WHSV下接触,以产生第一产物物料流,所述第一产物物料流包含已脱氧的烃产物、H₂O、H₂、CO₂、CO、C₁-C₃气体、炭以及催化剂细粒;b)从所述产物物料流中去除全部或部分所述炭和催化剂细粒;c)使剩余产物物料流冷却到不超过300℃的温度;以及d)使全部或部分所述已脱氧的烃产物在加氢转化反应器中在一种或多种适合于在步骤a)中所生成的所述已脱氧的烃产物以及所述H₂O、CO₂、CO、H₂和C₁-C₃气体芳香族饱和的催化剂组合物存在下加氢转化,以产生包含C₄₊烃产物、H₂O、CO、



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

a) 使所述含生物质原料和/或生物质衍生的原料与加氢热解催化剂组合物和分子氢在加氢热解反应器容器中在介于350℃到600℃范围内的温度、介于0.5MPa到7.5MPa范围内的压力和不超过2.0千克(生物质)/小时/千克(催化剂)的WHSV下接触,以产生第一产物物料流,所述第一产物物料流包含已脱氧的烃产物、 H_2O 、 H_2 、 CO_2 、 CO 、 C_1-C_3 气体、炭以及催化剂细粒;

b) 从所述产物物料流中去除全部或部分所述炭和催化剂细粒;

c) 使剩余产物物料流冷却到不超过300℃的温度;以及

d) 使全部或部分所述已脱氧的烃产物在加氢转化反应器中在一种或多种适合于用在步骤a)中所生成的所述已脱氧的烃产物以及所述 H_2O 、 CO_2 、 CO 、 H_2 和 C_1-C_3 气体芳香族饱和的催化剂组合物存在下加氢转化,以产生包含 C_4+ 烃产物、 H_2O 、 CO 、 CO_2 和 C_1-C_3 气体的产物。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述加氢热解催化剂组合物包含一或多种处于金属氧化物载体上的选自以下的活性金属:钴、钼、镍、钨、钨、钨、钨、钨、钨和铁。

3. 根据权利要求1或权利要求2所述的方法,其中所述加氢热解反应容器是鼓泡流体化床反应器。

4. 根据权利要求1到3中任一项所述的方法,其中在步骤a)中的所述WHSV不超过 $1.5h^{-1}$ 并且是至少 $0.2h^{-1}$ 。

5. 根据权利要求1到4中任一项所述的方法,其中所述已脱氧的烃产物的氧含量不超过,优选地不超过5wt%。

6. 根据权利要求1到5中任一项所述的方法,其中使所述产物物料流在步骤c)中冷却以优选地冷却到至少100℃的温度。

7. 根据权利要求1到6中任一项所述的方法,其中所述冷却引起水性材料和有机材料的冷凝,并且去除所产生的任何非有机液体。

8. 根据权利要求1到7中任一项所述的方法,其中在冷却之前或之后,使所述产物物料流经历脱硫。

9. 根据权利要求1到8中任一项所述的方法,其中所述加氢转化反应器中的所述催化剂组合物包含一种或多种选自铂族金属(钨、钨、钨、钨、钨和铂)并且负载于氧化物载体上的活性金属。

10. 根据权利要求1到9中任一项所述的方法,其中所述加氢转化反应器中的所述催化剂组合物包含一种或多种选自包含钴、钼、镍和钨的贱金属的活性金属。

11. 根据权利要求1到10中任一项所述的方法,其中所述加氢转化反应器是固定床反应器。

12. 根据权利要求9到11中任一项所述的方法,其中所述加氢转化反应器含有包含一种或多种选自包含钴、钼、镍和钨的贱金属(即非贵金属)的活性金属的催化剂组合物和包含一种或多种选自铂族金属(钨、钨、钨、钨、钨和铂)并且负载于氧化物载体上的活性金属的催化剂组合物,其中所述催化剂组合物存在于堆叠床催化剂系统中并且其中所述不同催化剂组合物以单独催化剂床的形式存在。

13. 根据权利要求1到12中任一项所述的方法,其中所述 C_4+ 烃产物的芳烃含量小于

10wt%。

生物质向液态烃材料的转化

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于将含生物质或生物质衍生的原料转化成液态烃材料的方法，所述液态烃材料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的需求增加、‘简单油’（易于获得和回收的粗石油）的储备减少和对此类燃料碳足迹 (carbon footprint) 的限制增加，研发以有效方式由替代性来源生产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并且是指衍生自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（例如藻类、水生植物和海草）以及动物副产物和废料（例如内脏、脂肪和水肥 (sewage sludge)）。由生物质生产的液体运输燃料有时称为生物燃料。因此，当使用此类生物燃料时，与石油衍生的燃料相比，有可能实现持续时间更长的CO₂排放。

[0004] 然而，在生物质的常规热解中，通常在惰性气氛中进行快速热解，获得稠密、酸性、反应性、液态的生物油产物。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具有若干缺陷。这些缺陷包括产物的化学反应性增加、水混溶性、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] 将生物质加工成高品质液体燃料的有效方法以美国天然气工艺研究院 (Gas Technology Institute) 的名义描述于W02010117437中。

[0006] 因其大规模可获得性，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（例如木质生物质、农业残留物、林业残留物、来自木制品和纸浆与造纸工业的残留物，以及含有木质纤维素材料、废弃塑料和/或食物废料的的城市固体废物）是用于生物质向燃料转化方法的重要原料。木质纤维素包含任何比例的木质素、纤维素以及半纤维素的混合物，并且通常还含有灰渣和水分。

[0007] W02010117437中所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。虽然不限于任何特定的催化剂，但用于此类方法的示例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。在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所用的其它催化剂描述于共同待决申请IN 4737/CHE/15、PCT/EP2015/064749、PCT/EP2015/064691和PCT/EP2015/064732中。

[0008] 用于由生物质生产液态烃的方法描述于W02015114008中，所述方法利用加氢热解/加氢转化方法和含有还原金属催化剂的另一下游加氢处理反应器。

[0009] 可以进一步分离来自任一这些方法的产物以产生柴油、汽油或汽油与柴油的掺合组分。

[0010] 不同地方可能需要汽油和柴油的不同规范。不符合这些规范的材料可以用作燃料中的掺合组分或可能需要升级以使用作掺合组分或用作燃料本身。

[0011] 通过基于加氢热解的方法由生物质生产的烃液体产物可能不满足多个地方的柴

油和汽油范围产品所需的规范。举例来说,此类材料可能具有各种类别的烃分子(芳烃、链烷烃和环烷烃)的不合期望的分布,从而导致例如汽油的不良辛烷值和柴油产物的不良十六烷值。

[0012] 因此,加氢热解的所属领域将从提供所需产品品质属性改善的产物的方法中显著受益。最终目标为以简单方法由生物质生产完全可替代的汽油和/或柴油范围产物的能力。使用可以高百分比与现有汽油和柴油燃料(即衍生自原油的那些燃料)掺合而不影响品质或性能的产物的方法也是高度合乎期望的。

发明内容

[0013] 因此,本发明提供一种用于由含生物质原料和生物质衍生的原料中的至少一种生产液态烃产物的方法,所述方法包含以下步骤:

[0014] a) 使所述含生物质原料和/或生物质衍生的原料与加氢热解催化剂组合物和分子氢在加氢热解反应器容器中在介于350°C到600°C范围内的温度、介于0.5MPa到7.5MPa范围内的压力和不超过2.0千克(生物质)/小时/千克(催化剂)的WHSV下接触,以产生第一产物物料流,所述第一产物物料流包含已脱氧的烃产物、H₂O、H₂、CO₂、CO、C₁-C₃气体、炭以及催化剂细粒;

[0015] b) 从所述产物物料流中去除全部或部分所述炭和催化剂细粒;

[0016] c) 使剩余产物物料流冷却到不超过300°C的温度;以及

[0017] d) 使全部或部分所述已脱氧的烃产物在加氢转化反应器中在一种或多种适合于使在步骤a)中所生成的所述已脱氧的烃产物以及所述H₂O、CO₂、CO、H₂和C₁-C₃气体芳香族饱和的催化剂组合物存在下加氢转化,以产生包含C₄₊烃产物、H₂O、CO、CO₂和C₁-C₃气体的产物。

附图说明

[0018] 图1和2展示现有技术方法的实施例的图示。

[0019] 图3和4展示本发明方法的实施例的非限制性图示。

[0020] 图5到10展示本文所描述的实例的结果。

具体实施方式

[0021] 本发明人已经发现,可以通过在第一步骤中在加氢热解催化剂存在下使生物质原料经历加氢热解来进行用于生产液态烃产物的有效和高产率方法。这一步骤以不超过2.0千克(生物质)/小时/千克(催化剂)的足够低的重量时空速度(WHSV)进行,以使得产物烃基本上完全脱氧。在去除固体副产物之后,使产物物料流冷却到不超过300°C的温度,并且接着使其与一种或多种适合于使已脱氧的烃产物芳香族饱和的催化剂接触。所得液态烃产物中含有低含量的芳香族材料。

[0022] 生物质原料

[0023] 在本发明方法中所用的原料含有含生物质和/或生物质衍生的原料的任何组合。

[0024] 术语“生物质”是指衍生自生活在地球表面上或地球海洋、河流和/或湖泊内的生物体的物质。代表性生物质可以包括任何植物材料或植物材料混合物,如硬木(例如白木)、

软木、硬木或软木树皮、木质素、藻类和/或浮萍(海草)。能源作物或其它农业残留物(例如伐木残留物)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。除了‘目的’能源作物,如柳枝稷、芒草以及藻类之外,具体的示例性植物材料包括玉米纤维、玉米秸秆、蓖麻籽秸秆、甘蔗叶/渣以及高粱。短轮伐期林业产物,如能源作物,包括桤木、白蜡木、南部山毛榉、桦树、桉树、白杨、柳树、构树(paper mulberry)、澳洲黑檀(Australian Blackwood)、美国梧桐(sycamore)以及各种兰考泡桐(paulownia elongate)。合适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,以及有机废弃材料,如废纸、建筑废料、拆除废料和生物污泥。

[0025] 尤其受关注的有机含氧化合物包括含三酸甘油酯组分中所含有的那些有机含氧化合物,所述含三酸甘油酯组分例如天然存在的植物(例如蔬菜)油和动物脂肪,或此类油和脂肪的混合物(例如废泔水油或油脂)。代表特定类型生物质的含三酸甘油酯组分通常包含游离脂肪酸和三酸甘油酯两者,并且还可能存在单酸甘油酯和二酸甘油酯。含三酸甘油酯组分还可以包括包含衍生类化合物,如脂肪酸烷基酯(FAAE)的那些组分,所述脂肪酸烷基酯(FAAE)涵盖脂肪酸甲酯(FAME)和脂肪酸乙酯(FAEE)。

[0026] 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、内脏、牛脂、鲸油、乳脂、鱼油、水肥和/或食品工业的回收脂肪,包括各种废料物料流,如黄色和棕色油脂。一种或多种这些动物脂肪和一种或多种这些植物油的混合物也代表特定类型的生物质。典型的植物油、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肪族烃链,其中大多数这些链具有约8到约24个碳原子。用作含三酸甘油酯组分的代表性植物油和/或动物脂肪可以包括显著比例(例如至少约30%或至少约50%)的具有16和18个碳原子的脂肪族烃(例如,链烷烃或烯烃)链。含三酸甘油酯组分在室温下可以是液体或固体。代表性含三酸甘油酯组分(包括呈其粗制形式或经过预处理的植物油和动物脂肪)的总氧含量通常为约10重量%-12重量%。在代表性实施例中,任选地干燥到低水分含量的固体粒状藻类可以是合适类型的生物质,并且尤其是含三酸甘油酯组分。

[0027] 低品质和/或粗制的含三酸甘油酯组分,如棕色油脂,代表生物质。有利的是,根据具体实施例,可以在不经预处理的情况下将此类含三酸甘油酯组分直接引入到加氢热解反应器中,以使得反应器本身有效地进行所需转化,所述转化使此类低品质和/或粗制的含三酸甘油酯组分的加氢热解产物在加氢转化反应器中以有效方式得到进一步处理。举例来说,代表性的含三酸甘油酯组分包括总氯化物或金属含量,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)的那些组分。在许多类型的常规加氢处理操作中,此类含量的污染性氯化物或金属以及尤其碱金属和碱土金属对催化剂活性是不利的。

[0028] 含生物质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,衍生自石油的材料,如塑料,或衍生自从土壤中提取的矿物的材料,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“含生物质”原料实例是城市固体废物(MSW)。

[0029] 此类城市固体废物可以包含木质纤维素材料(庭园修整废料、经过加压处理的木材,如篱笆桩、胶合板)、废纸和纸板、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中之前,在去除至少一部分任何耐火材料(如玻璃或金属)之后,城市固体废物可以任选地转化成小球或团块形式。也设想了MSW与木质纤维素废料的共处理。某些食物废料可以与锯末或其它材料结合,并且任选地在用于本发明的方法中之前造粒。

[0030] 含生物质原料的另一个具体实例包含如本文所描述的生物质,以及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)。氧通过产生 H_2O 、 CO 和/或 CO_2 ,在本文所描述的方法的加氢热解和/或加氢转化反应器中发生的脱氧反应中被至少部分去除。聚合结构的其余部分可以用于在基本上完全脱氧的烃产物或液态烃燃料中生成脂肪族或芳香族烃。代表性含氧塑料的氧含量为至少10重量%(例如,在约10重量%到约45重量%的范围内),其中含氧塑料共进料的具体实例是聚碳酸酯(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%)。由于在某些含氧聚合物(例如PET和聚碳酸酯)中存在烃环结构,故在本文所描述的方法中,这些含氧聚合物可以产生与脂肪族烃相比相对更高产量的芳香族烃,而其它含氧聚合物可以产生与芳香族烃相比相对更高产量的脂肪族烃。

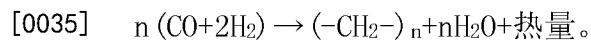
[0031] 举例来说,当用于短语生物质衍生的原料时,术语‘生物质衍生的’是指由对如上文所定义的生物质或含生物质原料进行热和/或化学转化而得到或获得的产物。因此,代表性的生物质衍生的原料包括但不限于热解产物(例如生物油)、焙烧产物(例如,经过焙烧并任选地致密化的木材)、水热碳化产物(例如,在热的压缩水中通过酸水解预处理并致密化的生物质)以及聚合产物(例如,衍生自植物单体的有机聚合物)。生物质衍生的产物(例如,用作原料)的其它具体实例包括黑液、纯木质素以及木质素磺酸盐。

[0032] 生物质的热和/或化学转化可以在于本文所描述的方法中使用所得生物质衍生的原料之前或在其上游的预处理步骤中进行,所述预处理步骤包括加氢热解或加氢转化。代表性的预处理步骤可以在加氢热解反应器的上游使用预处理反应器(预反应器),并涉及含生物质原料的脱除挥发分和/或至少一些加氢热解。此类脱除挥发分和任选的加氢热解可以伴随其它有益的转化,例如,以降低腐蚀性物种含量,降低加氢热解催化剂毒物含量(例如,减少钠)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合适的固体床材料,例如预处理催化剂、吸附剂、传热介质和其混合物的存在下进行,以有助于实现此类补充转化,并由此改善生物质衍生的原料的品质。合适的固体床材料包括具有双重或多重功能的那些材料。在预处理催化剂的情况下,本文所描述的具有生物质加氢处理活性的那些催化剂是代表性的。例如由脱除挥发分和/或至少一些加氢热解而得到或获得的某些经过预处理的原料也是生物质衍生的原料,而例如由无需热或化学转化的分类而得到或获得的其它经过预处理的原料是含生物质原料,但不是生物质衍生的原料。

[0033] 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,并且更具体来说,是气化后接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)相比一般具有显著更低的品质。这一品质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用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%,并且常常约0.5重量%到约5重量%范围内。另外,包括F-T蜡的F-T合成产物具有宽的碳数(并且因此,宽的分子量)分布和极差的低温流动特性。这些特征都可以使用本文所描述的方法中的适当转化来加以改善,例如在加氢转化步骤中,将F-T蜡转化成具有更低平均分子量(和更窄分子量分布)和/或具有更大支化度(或异烷烃含量)的富含链烷烃的组分,以便符合基本上完全脱氧的烃产物或液态烃的馏出物燃料馏分,如柴油沸腾范围馏分和/或航空(例如喷气)燃料沸腾范围馏分的规范。

[0034] 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H₂的混合物)转化成具有改进分子量的烃的方法:



[0036] F-T合成反应生成具有从甲烷分子量到重链烷烃蜡分子量的广泛范围分子量的反应产物。一般非环状链烷烃和烯烃的特定混合物以及这些反应产物的比例基本上由所用催化剂系统调节。通常,使甲烷的产生降到最低,并且所产生的绝大部分烃的碳链长为最少5个碳原子。因此,C₅⁺烃以一般至少约60重量%(例如约60重量%到约99重量%),并且通常至少约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合成产物可以经过预处理以去除轻质烃(例如C₁-C₄烃)和水。然而,因为这些组分在本文所描述的方法中良好耐受,并且甚至在一些情况下是有益的(例如,对于经由重整产生所需的氢),所以F-T合成的原始产物(即,不经预处理)也可以适用作生物质衍生的原料。此类原始产物的C₁-C₄烃和含氧烃组合含量可以大于约1体积%并且甚至大于5体积%。

[0037] 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制或低品质的生物质或生物质衍生的原料,例如特定的含三酸甘油酯组分,如棕色油脂。棕色油脂包括固体颗粒,如腐烂的食物颗粒。粗制含三酸甘油酯组分可以另外包括磷脂(树胶)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,故可以通过预处理来使低品质和/或粗制的含三酸甘油酯组分适当地升级,以降低固体或其它这些不合期望的材料的含量。经过预处理的含三酸甘油酯组分代表特定类型的生物质衍生的原料。

[0038] 生物质衍生的原料还延伸至经过预处理的原料,其在用作本文所描述方法的原料之前或在其上游通过热和/或化学转化得到或获得。特定的生物质衍生的原料是常规热解油,即常规热解方法的产物,包括如US5961786、CA1283880中以及由Bridgwater, A.V., ‘生物质快速热解(Biomass Fast Pyrolysis)’《综述论文(Review paper)》BIBLID:0354-9836, 8(2004), 2, 21-49)所描述的快速热解方法。其中原始木质纤维素组分已经转化的代表性生物质衍生的原料可以包含相当大量,例如一般约5重量%到约85重量%并且常常约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”意在包括其中氧并入到环结构(例如吡喃环)中的化合物以及具有环结构并且氧并入到所述环结构外部的化合物(例如苯酚)。在任一情况下,环结构可具有3到8个环成员,可以与其它环结构耦合,并且可以是完全饱和(例如环烷烃)、完全不饱和(例如芳香族物)或部分不饱和的。在经历本文所描述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。这些环状化合物优选地从如上文所描述的天然来源(如木质纤维素生物质)获得,所述天然来源已经过热解以解聚并且使纤维素、半纤维素和木质素的环状构筑嵌段碎片化。

[0039] 因此,代表性的生物质衍生的原料是常规热解油(生物油),其含有相当大量的环状化合物(例如,一般约10重量%至到约90重量%,并且通常约20重量%到约80重量%),如上文所描述,在本文所描述的方法中,所述环状化合物是芳香族烃的前体。热解油常常含有约30重量%到约40重量%的总氧,例如呈以下两种形式:(i) 有机含氧物,如羟基醛、羟基酮、糖、羧酸和酚类低聚物;以及(ii) 溶解水。出于这一原因,尽管是可倾倒和可运输的液体燃料,但热解油(并且确切地说,未经预处理的原始热解油)的能量含量仅为基于原油的燃料油的约55%-60%。能量含量的代表值在约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的化合物,如烯烃(包括二烯烃)和烯基芳烃,故这种原始产物常常具有腐蚀性并展现化学不稳定性。在如本文所描述的方法中,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,热解油可以进一步脱氧并进行其它转化以产生烃。根据一些实施例,在分馏基本上完全脱氧的烃液体之后,可以在液体产物中使衍生自常规热解油的芳香族烃浓缩,由此产物适合于在燃料(如汽油)中掺合,或以其它方式在不掺合的情况下适用作此类燃料(例如符合一种或多种并且可能所有可适用的汽油规范的汽油沸腾范围馏分)。

[0040] 生物质衍生的原料的其它具体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、妥尔油、纯木质素以及木质素磺酸盐。妥尔油是指树脂状的黄黑色油状液体,即松木加工的酸化副产物。精炼前的妥尔油通常是松香酸、脂肪酸、甾醇、高分子量醇以及其它烷基链材料的混合物。粗妥尔油的蒸馏可以用于回收富含松香酸的妥尔油馏分(脱沥青的妥尔油),以用作产生与脂肪族烃相比相对更高产量的芳香族烃的生物质衍生的原料。

[0041] 天然来源的(例如,非化石衍生的)富含环状化合物并且因此适用作生物质衍生的原料的油,包括如本文所描述的热解油以及牛皮纸或硫酸盐处理的副产物(例如,黑液、粗妥尔油和脱沥青的妥尔油)的较高含氧物含量在不进行脱氧的情况下不利于其用作生物燃料的价值。在妥尔油的情况下,举例来说,松香酸(所有多环有机酸)以相当大的浓度存在。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益地产生芳香族烃。与除氧组合,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,在所用特定加氢热解和/或加氢转化条件下的环烷烃/芳香族烃平衡可以用于管理这些物种的相对比例,并且由此符合具体应用的所需规范,例如基本上完全脱氧的烃产物或液态烃的汽油沸腾范围馏分或航空燃料沸腾范围馏分中芳香族烃的产量或含量,如需要符合所需规范(例如在汽油规范的情况下,辛烷值,或在航空(非涡轮机或喷气)燃料规范的情况下,芳香族烃含量)。

[0042] 生物质衍生的原料的又其它实例包括从芳香植物叶子获得的油,如桉树脑,以及任选干燥到低水分含量的固体粒状木质素。这些实例还可以最终引起形成基本上完全脱氧的烃产物或液态烃燃料中的芳香族烃。

[0043] 在引入到如本文所描述的方法中之前,代表性生物质衍生的原料可以经过预处理以改善品质。举例来说,妥尔油可以以其粗制形式使用,或可以另外通过蒸馏(例如真空蒸

馏)进行预处理以去除沥青(即,提供脱沥青的妥尔油)和/或浓缩松香酸,所述松香酸主要是枞酸和脱氢枞酸,但也包括其它环状羧酸。生物质衍生的原料一般可以通过预处理获得,所述预处理涉及分离以去除不需要的材料,例如从粗妥尔油或粗热解油(生物油)中去除。在粗生物油的情况下,举例来说,在将经过预处理的生物油引入到如本文所描述的方法中之前,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,也可以有利地在不经此类预处理步骤的情况下将呈粗制或低品质形式的生物质衍生的原料(如粗生物油或黑液)直接引入如本文所描述的方法中,以使得一种或多种方法步骤(例如,加氢热解和/或加氢转化)本身可以进行必要的预处理和/或所需的进一步转化以最终产生液态烃。在进行预处理步骤的加氢热解反应器的情况下,可以在加氢转化步骤中以有效方式进一步处理已脱氧的烃产物,包括粗制或低品质的生物质衍生的原料的加氢热解的产物。

[0044] 可以将本文所描述的任何类型的含生物质和生物质衍生的原料组合并引入到如本文所描述的方法中,或以其它方式单独地引入,例如在不同的轴向位置处单独地引入到加氢热解和/或加氢转化反应器中。可以将不同类型的含生物质和/或生物质衍生的原料引入到加氢热解反应器或加氢转化反应器中,但是,根据上文所描述的特定实施例,引入到这些反应器中的一个中(例如,在粗制或低品质的生物质衍生的原料被引入到加氢热解反应器容器的情况下)可能是优选的。

[0045] 加氢热解步骤

[0046] 本发明的加氢热解催化剂组合物优选地包含一种或多种选自以下的活性金属:钴、钼、镍、钨、钨、钨、钨、钨、钨和铁。优选地,一种或多种活性金属选自钴、钼、镍和钨。

[0047] 存在于本发明方法中所用加氢热解催化剂组合物中的金属是负载型的,优选地负载在金属氧化物载体上。适用作加氢热解催化剂组合物的载体的金属氧化物包括氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、二氧化铈、氧化锆以及二元氧化物,如二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-二氧化钛和二氧化铈-氧化锆。优选的载体包括氧化铝、二氧化硅和二氧化钛。最优选的载体是氧化铝。载体可以任选地含有废加氢处理催化剂的再循环、再生和再恢复细粒(例如氧化载体上的CoMo细粒、氧化载体上的NiMo细粒以及氧化载体剂和沸石的混合物上的含有NiW的加氢裂解催化剂的细粒)。

[0048] 对于贵金属(例如钨、钨、钨和钨),加氢热解催化剂组合物上的总金属负载量优选地在0.05wt%到2wt%范围内,并且对于贱金属(例如钴、钼、镍、钨和铁),在1wt%到75wt%范围内(重量百分比表示为经过煅烧的催化剂上呈还原(金属)形式的所有活性金属总量的重量百分比)。

[0049] 可以将其它元素,如磷、硼和镍中的一种或多种并入催化剂以改善活性金属的分散性。

[0050] 在本发明方法中所用的加氢热解催化剂组合物可以通过本领域中已知的任何合适的方法制备。合适的方法包括但不限于使活性金属和载体从溶液中共沉淀;使活性金属在载体上均匀沉积沉淀;用活性金属溶液对载体进行孔体积浸渍;用活性金属溶液对载体进行连续和多次孔体积浸渍,其中在连续的孔体积浸渍之间进行干燥或煅烧步骤;用含有活性金属的溶液或细粉共同研磨载体。此外,也可以使用这些方法中的两种或更多种的组合。

[0051] 可以向反应器中提供呈氧化状态、硫化 (sulfided或sulfurised) 状态或呈预还原状态的加氢热解催化剂组合物。优选地,在本发明的方法中,向反应器提供呈氧化或预还原状态,更优选地呈氧化状态的加氢热解催化剂组合物。

[0052] 因此,在本发明的一个实施例中,在通过上文方法之一或另一种方法制备之后,由此形成的组合物在空气或氧气的存在下适当地煅烧以便获得氧化状态。本文所用的术语‘氧化态’意味着95%或更多的存在的活性金属原子以氧化态大于零的形式作为氧化物存在。举例来说,负载型氧化钴催化剂中多于95%的钴以+2或+3氧化态作为氧化物存在,并且负载型氧化镍催化剂中多于95%的镍以+2氧化态作为氧化物存在。

[0053] 在本发明的另一个实施例中,在通过上文方法之一或另一种方法制备之后,使由此形成的组合物适当地经历还原步骤,以便将至少一部分活性金属转化成其完全还原状态。这可以通过在高温和高压下使催化剂经历还原气体(例如,含有氢气的气体)来进行。还原步骤的温度可以在120°C到450°C范围内变化,并且压力可以在0.1兆帕斯卡到10兆帕斯卡范围内变化。

[0054] 在本发明的另一个实施例中,在通过上文方法之一或另一种方法制备之后,使由此形成的组合物适当地经历硫化步骤,以便将至少一部分活性金属转化成其硫化形式。这可以通过在高温和高压下使催化剂经历含硫流体来进行。典型的含硫流体包括含有天然存在于烃中的硫掺杂剂或硫化合物的液态烃,以及含有硫化氢的气态物料流。在本发明的这一实施例中,一种或多种活性金属优选地选自钴、钼、镍、铁和钨。硫化步骤的典型压力在0.5MPa到10MPa范围内,同时典型的温度在150°C到450°C范围内。替代地,催化剂可以经过硫化,以使得硫物种存在于催化剂上,所述硫物种将在反应器容器中的条件下与活性金属反应以便形成硫化催化剂。

[0055] 将显而易见的是,尽管加氢热解反应器中提供的加氢热解催化剂组合物最初将包含处于其氧化、硫化或还原状态的一种或多种金属,但催化剂组合物的化学形式将在所述方法的操作环境下进行变化,使得催化剂上活性金属和载体的化学形式也发生变化。这一变化将涉及催化剂与反应气体(氢气、一氧化碳、二氧化碳)、产物(烃)以及副产物(水、一氧化碳、二氧化碳、氨、硫化氢等)在所述方法的温度和压力条件下相互作用所产生的现象。

[0056] 在不希望受理论束缚的情况下,假设初始化学组合物将在本发明方法的条件下转化成组合物,在所述组合物中,一部分活性金属可以呈还原形式(氧化数为零),另一部分活性金属可以硫化形式(与存在于生物质原料中的硫原子形成化学键)处于较高氧化态,并且又另一部分活性金属可以氧化形式(氧原子可以从生物质原料获得或从催化剂本身获得)处于较高氧化态。

[0057] 随着过程的进展,可以向其中添加更多催化剂,以替代因消耗而损失的催化剂。此类催化剂也将最初提供到反应器中,其中取决于原始催化剂组合物的状态,活性金属以其氧化、硫化或预还原状态存在。

[0058] 加氢热解催化剂组合物优选地以球形催化剂颗粒形式存在。用于加氢热解步骤中商用反应器中的催化剂粒度优选地在0.3mm到4.0mm范围内,更优选地在0.6mm到3.0mm范围内,并且最优选地在1mm到2.4mm范围内。

[0059] 尽管可以采用任何类型的适合于加氢热解的反应器,但优选的反应器类型是鼓泡流体化床反应器。选择流体化速度、催化剂尺寸和体密度以及原料尺寸和体密度,以使得催

化剂保持在鼓泡流体化床中,同时所产生的炭被夹带出反应器。

[0060] 加氢热解适当地在加氢热解反应器容器中在介于350℃到600℃范围内的温度和介于0.50MPa到7.50MPa范围内的压力下进行。生物质的加热速率优选地大于约100W/m²。用于这一步骤的以g(生物质)/(催化剂)/hr为单位的重量时空速度(WHSV)不超过2.0h⁻¹,更优选地不超过1.7h⁻¹,甚至更优选地不超过1.5h⁻¹。这一方法中的WHSV优选地是至少0.2h⁻¹,更优选地至少0.3h⁻¹。

[0061] 加氢热解步骤的气相产物包含已脱氧的烃产物、H₂O、CO₂、CO、C₁-C₃气体、炭和催化剂细粒。在排除原料中游离水分中所含有的氧的情况下,已脱氧的烃产物优选地包含生物质原料中不超过10wt%,更优选地不超过5wt%,甚至更优选地不超过2wt%的氧。这种氧在加氢热解步骤中以H₂O、CO和CO₂的形式得到去除。尽管有可能去除接近100wt%的存在于原始生物质中的氧,但通常在加氢热解步骤中将去除至多99wt%的氧。

[0062] 除炭、冷却和其它方法步骤

[0063] 从加氢热解步骤的产物物料流中去除炭和催化剂细粒。在这一阶段,通常还将去除任何存在的灰渣。从蒸气物料流中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。

[0064] 还可以根据本发明的方法,通过从蒸气物料流中过滤,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中去除炭,只要在本发明方法中所用的氢气足以降低热解蒸气的反应性并且使所产生的炭自由流动即可。静电沉淀、惯性分离、磁性分离或这些技术的组合也可以用于在液体产物的进一步加氢精制、冷却和冷凝之前从热蒸气物料流中去除炭和催化剂细粒。

[0065] 根据本发明的一个实施例,可以使用旋风分离,接着进行热气体过滤以去除旋风分离器中未去除的细粒,以去除炭。在这种情况下,因为氢气使自由基稳定并且使烯烃饱和,所以与对在常规快速热解中所产生的气雾剂进行的热过滤中所去除的炭相比,留在过滤器上的粉尘饼更易于清洁。根据本发明的另一个实施例,通过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。所用再循环液体是来自这一方法的成品油的高沸点部分,并且因此是沸点通常高于370℃的完全饱和(氢化)的稳定化油。在这种液体中捕获来自第一反应阶段的炭或催化剂细粒。可以过滤一部分液体以去除细粒,并且可以将一部分液体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。采用液体过滤的另一个优势在于可以完全避免使用热气体过滤及其附带的、充分证明的过滤器清洁问题。

[0066] 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集炭和催化剂细粒以从蒸气物料流中去除炭和催化剂细粒。适合于捕集炭和催化剂细粒的高孔隙率固体吸附剂的实例包括可从Crystaphase购得的CatTrap^(R)材料。

[0067] 惰性递变床材料也可以用于从蒸气物料流中去除炭和催化剂细粒。

[0068] 根据本发明的另一个实施例,部署在沸腾床中的大尺寸NiMo或CoMo催化剂用于进行除炭,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,优选地尺寸在15到30mm范围内,由此使得其易于与从第一反应阶段带出的通常小于200筛目(小于70微米)

的细粒炭分离。

[0069] 也可以在除炭步骤中去除任何存在的灰渣和催化剂细粒。

[0070] 接着使剩余产物物料流冷却到不超过300℃,优选地不超过250℃的温度。优选地,使物料流冷却到至少100℃,更优选地至少120℃,甚至更优选地至少150℃的温度。

[0071] 取决于剩余产物物料流的组成,此类冷却可以引起水性材料和有机材料两者的冷凝。因此,任选地在这一阶段,可以例如通过使用三相气/液分离器去除在这一冷却步骤中产生的任何非有机液体。可以将任何冷凝的有机材料与已脱氧的烃产物的其余部分一起提供到加氢转化反应器中以用于进一步处理。

[0072] 任选地在冷却之前或之后,如果剩余产物物料流中存在任何硫,那么所述产物物料流可以经历脱硫。在其中向加氢热解反应器容器中提供呈硫化(sulfided或sulfurised)形式的加氢热解催化剂组合物的实施例中,将需要此类脱硫步骤。在本发明的其它实施例中,对脱硫步骤的需求将取决于存在于含生物质或生物质衍生的原料中的硫量。

[0073] 可以在含有加氢脱硫(HDS)催化剂的单独反应器中去除有机硫。本领域中已知合适的HDS反应器和催化剂,并且合适的催化剂包括氧化载体上的硫化NiMo或硫化CoMo。氧化载体的实例包括氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、二氧化硅-氧化铝。用于进料加氢脱硫的优选催化剂是负载于氧化铝载体上的硫化CoMo。可以在低于加氢热解反应器中的温度的温度下操作HDS反应器,以避免在这种反应器中形成芳烃。此类脱硫也可以导致部分除氧。

[0074] 此外,气体净化系统可以用于从加氢热解和HDS步骤的产物中去除呈H₂S形式的硫。这可以例如通过使物料流与硫保护床接触来实现。适用于此类硫保护床的材料包括在氧化载体上高度分散的金属或金属氧化物。适用作保护床的金属氧化物的实例包括氧化锌和氧化铁。氧化载体的实例包括二氧化硅、氧化铝和混合二氧化硅-氧化铝。分散于氧化载体上的合适的金属包括镍、铁和铜。分散于氧化载体上的合适的金属氧化物包括氧化铁、氧化锌和氧化铜。载体上活性金属或金属氧化物的合适的负载量以保护床物质的煅烧氧化形式计在2wt%到70wt%范围内。

[0075] 加氢转化和芳香族饱和

[0076] 在去除炭并冷却之后,使来自加氢热解步骤的已脱氧的烃产物与H₂、CO、CO₂、H₂O和C₁-C₃气体一起在加氢转化反应器中与一种或多种适合于使已脱氧的烃产物芳香族饱和的催化剂组合物接触。

[0077] 加氢转化步骤可以原位进行。在一个替代性实施例中,凭借已脱氧的烃产物的高稳定性(例如优于常规生物油),所述烃产物可以储存较长时段和/或可以运输到较远位置,然后经历如本文所描述的加氢转化步骤。

[0078] 加氢转化适当地在介于100℃到300℃范围内的温度和介于0.50MPa到7.50MPa范围内的压力下进行。这一步骤的重量时空速度(WHSV)在约0.1h⁻¹到约2h⁻¹范围内。

[0079] 加氢转化反应器可以包含一个或多个反应器容器和/或处于反应器容器内的一个或多个反应区。每个反应器容器和/或反应区可以在不同反应条件,例如温度和压力下运作。优选地,加氢转化反应器是单个反应器容器。

[0080] 保护这一步骤中所用的催化剂组合物免于接触存在于生物质中的可能在其它情况下使催化剂中毒的Na、K、Ca、P和其它金属,这是因为这些金属主要与第一加氢热解阶段的炭和灰渣产物一起进行去除,所述金属与所述部分脱氧的加氢热解产物在使这种产物经

历加氢转化之前得到分离。此外,由于在加氢热解步骤中使用非硫化催化剂或由于使用脱硫步骤或两者而保护在这一步骤中所用的催化剂组合物免于接触硫。

[0081] 在本发明的一个实施例中,存在于加氢转化反应器中的催化剂组合物优选地包含一种或多种选自包含钴、钼、镍和钨的贱金属(即非贵金属)的活性金属。

[0082] 在这一实施例中,存在于加氢转化反应器中存在的催化剂组合物中的金属是负载型的,优选地负载在氧化物载体上。适用作载体用于加氢转化反应器中存在的催化剂组合物的氧化物载体包括氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、二氧化铈、氧化锆,以及二元氧化物,如二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-二氧化钛以及二氧化铈-氧化锆。优选的载体包括氧化铝、二氧化硅和二氧化钛。最优选的载体是氧化铝。载体可以任选地含有废加氢处理催化剂的再循环、再生和再恢复细粒(例如氧化载体上的CoMo细粒、氧化载体上的NiMo细粒以及氧化载体和沸石的混合物上的含有NiW的加氢裂解催化剂的细粒)。适用作载体的另一类别材料包括碳基材料,所述碳基材料包括活性碳、有序介孔碳和无序或蠕虫洞状介孔碳。

[0083] 此外,在本发明的这一实施例中,可以向加氢转化反应器中提供呈氧化状态或呈预还原状态的催化剂组合物。

[0084] 因此,在通过上文方法之一或另一种方法制备之后,由此形成的组合物适当地在空气或氧气存在下煅烧以便获得氧化状态。本文所用的术语‘氧化态’意味着95%或更多的存在的活性金属原子以氧化态大于零的形式作为氧化物存在。举例来说,负载型氧化钴催化剂中多于95%的钴以+2或+3氧化态作为氧化物存在,并且负载型氧化镍催化剂中多于95%的镍以+2氧化态作为氧化物存在。

[0085] 或者,在通过上文方法之一或另一种方法制备之后,使由此形成的组合物适当地经历还原步骤,以便将至少一部分活性金属转化成其完全还原状态。这可以通过在高温和高压下使催化剂经历还原气体(例如,含有氢气的气体)来进行。还原步骤的温度可以在120℃到450℃范围内变化,并且压力可以在0.1兆帕斯卡到10兆帕斯卡范围内变化。

[0086] 将显而易见的是,尽管加氢转化反应器中提供的催化剂组合物最初将包含处于其氧化或还原状态的一种或多种金属,但催化剂组合物的化学形式将在所述方法的操作环境下进行变化,使得催化剂上活性金属和载体的化学形式也发生变化。这一变化将涉及催化剂与反应气体(氢气、一氧化碳、二氧化碳)、产物(烃)以及副产物(水、一氧化碳、二氧化碳、氨、痕量硫化氢等)在所述方法的温度和压力条件下相互作用所产生的现象。

[0087] 在不希望受理论束缚的情况下,假设初始化学组合物将在本发明方法的条件下转化成组合物,在所述组合物中,一部分活性金属可以呈还原形式(氧化数为零),并且另一部分活性金属可以氧化形式(氧原子可以从生物质原料获得或从催化剂本身获得)处于较高氧化态。由于痕量硫存在于加氢转化反应器中,少量活性金属还可以硫化形式存在。

[0088] 在本发明的一个替代性实施例中,存在于加氢转化反应器中的催化剂组合物优选地包含一种或多种选自铂族金属(钌、铑、钯、铱、铱和铂)并且负载于氧化物载体上的活性金属。适合于这一实施例的催化剂组合物的氧化物载体的实例包括氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、二氧化铈、氧化锆以及二元氧化物,如二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-二氧化钛和二氧化铈-氧化锆。适用作催化剂载体的另一类别材料包括碳基材料,所述碳基材料包括活性碳、有序介孔碳和无序或蠕虫洞状介孔碳。优选的载体包括氧化铝、二氧化硅和二氧化硅-氧化铝,并且最优选的载体是二氧化硅-氧化铝。

[0089] 对于关于存在于加氢转化反应器中的催化剂组合物的本发明任一实施例,对于贵金属(例如钌、铂、钨和铱),存在于加氢转化反应器中的催化剂组合物上的总金属负载量优选地在0.05wt%到3wt%范围内,并且对于贱金属(例如钴、钼、镍、钨和铁),在1wt%到75wt%范围内(重量百分比表示为经过煅烧的催化剂上呈还原(金属)形式的所有活性金属总量的重量百分比)。

[0090] 也在任一实施例中,其它元素,如磷、硼和镍中的一种或多种可以并入到加氢脱氧催化剂组合物中,以便改善活性金属的分散性。

[0091] 在本发明方法中的加氢转化反应器中所用的催化剂组合物可以通过本领域中已知的任何合适的方法制备。合适的方法包括但不限于使活性金属和载体从溶液中共沉淀;使活性金属在载体上均匀沉积沉淀;用活性金属溶液对载体进行孔体积浸渍;用活性金属溶液对载体进行连续和多次孔体积浸渍,其中在连续的孔体积浸渍之间进行干燥或煅烧步骤;用含有活性金属的溶液或细粉共同研磨载体。此外,也可以使用这些方法中的两种或更多的组合。

[0092] 存在于加氢转化反应器中的催化剂组合物优选地以挤出物催化剂颗粒形式存在。可以使用任何合适的挤出物形状,例如圆柱形、三叶性、四叶形。

[0093] 用于包含加氢脱氧和芳香族饱和的加氢转化步骤中商用反应器中的催化剂粒度的标称直径优选地在0.3mm到4.0mm范围内,更优选地在0.6mm到3.0mm范围内,并且最优选地在1mm到2.4mm范围内。挤出物催化剂颗粒的合适长度在3到6mm范围内。

[0094] 在本发明的一个优选实施例中,多于一种催化剂组合物存在于加氢转化反应器中。在这一实施例中优选的是,存在于加氢转化容器中的催化剂组合物中的一种包含一种或多种选自包含钴、钼、镍和钨的贱金属(即非贵金属)的活性金属,并且存在于加氢转化容器中的催化剂组合物中的一种包含一种或多种选自铂族金属(钌、铑、钨、钼、铱和铂)并且负载于氧化物载体上的活性金属。

[0095] 在这一实施例中,催化剂组合物可以催化剂颗粒混合床的形式存在。然而优选地,使用堆叠床催化剂系统,其中催化剂组合物以单独催化剂床的形式存在。优选地,堆叠床被排序为使得反应物在其流经反应器时首先与包含有包含一种或多种选自包含钴、钼、镍和钨的贱金属(即非贵金属)的活性金属的催化剂组合物的床接触,并且接着与包含有包含一种或多种选自铂族金属(钌、铑、钨、钼、铱和铂)并且负载于氧化物载体上的活性金属的催化剂组合物的床接触。

[0096] 在其中多于一种催化剂组合物存在于加氢转化反应器中的本发明实施例中,不同量的每种催化剂组合物可以是合适的。在其中包含一种或多种选自包含钴、钼、镍和钨的贱金属(即非贵金属)的活性金属的催化剂组合物和包含一种或多种选自铂族金属(钌、铑、钨、钼、铱和铂)并且负载于氧化物载体上的活性金属的催化剂组合物两者的本发明一个优选实施例中,所述包含一种或多种选自包含钴、钼、镍和钨的贱金属(即非贵金属)的活性金属的催化剂组合物可以任何比例存在。然而优选地,其以不超过存在于加氢转化催化剂反应器中的催化剂组合物的整体量的70wt%,更优选地不超过50wt%,甚至更优选地不超过30wt%存在。在本发明的这一实施例中,所述包含一种或多种选自铂族金属(钌、铑、钨、钼、铱和铂)并且负载于氧化物载体上的活性金属的催化剂组合物可以任何比例存在。然而优选地,其以存在于加氢转化催化剂反应器中的催化剂组合物的整体量的至少30wt%,至少

50wt%，甚至更优选地至少70wt%存在。

[0097] 加氢转化反应器优选地是以下流式或上流式，优选地下流式运作模式运作的固定床反应器。取决于进入这一反应器中的进料的物理状态，所述反应器可以在滴流或气流方案下运作。

[0098] 虽然存在于加氢转化反应器中的一种或多种催化剂组合物适合于使已脱氧的烃产物芳香族饱和，但应容易地理解，所述催化剂组合物可能能够在加氢转化反应器中的条件下催化其它化学反应，例如去除杂原子，如氧、硫和氮。

[0099] 在加氢转化步骤之后，可以使步骤d)的气相产物冷凝以提供液相产物，所述液相产物包含基本上完全脱氧的C₄+烃液体和水性材料。剩余气相适当地主要包含H₂、CO、CO₂和轻质烃气体(通常C₁到C₃，但这种物料流也可以含有一些C₄+烃)并且可以分离。

[0100] 可以将这种剩余的气相任选地输送到气体净化系统中以去除H₂S、氨和痕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、CO₂、H₂和轻质烃的物料流输送到过程的分离、重整和水-气体偏移区段中，其中氢气由轻质气体产生并且可以在所述过程中重复使用。优选地，这一过程提供足以供整个本发明方法使用的氢气。可再生CO₂作为过程的副产物排放。

[0101] 接着分离液相产物以便去除水性材料，所述分离适当地通过相分离进行，并且提供呈已脱氧的烃液体形式的烃产物。

[0102] 本文中的液态已脱氧烃产物优选地包含不超过5wt%、更优选地不超过1wt%的存在于原始含生物质和/或生物质衍生的原料中的氧。液态已脱氧烃产物含有小于2wt%，优选地小于1wt%，并且最优选地小于0.1wt%氧。

[0103] 适当地，液态已脱氧烃产物接着经历进一步分离和纯化步骤以便提供合乎期望的产物。

[0104] 在本发明的一个实施例中，使液态已脱氧烃产物经历蒸馏以便根据其中所含液体产物的沸点范围将液态已脱氧烃产物分离成C₄+馏分。

[0105] 液态已脱氧烃产物包含石脑油范围烃、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在根据标准ASTM蒸馏方法所测量的大气压等效初始沸点(IBP)与最终沸点(FBP)之间进行蒸馏来回收的烃或含氧烃。中间馏出物的ASTM D86初始沸点可以在150℃到220℃范围内变化。根据ASTM D86蒸馏，中间馏出物的最终沸点可以在350℃到380℃范围内变化。石脑油定义为具有四个或更多个碳原子并且大气压等效最终沸点大于90℃但小于200℃的的烃或含氧烃。在方法中产生的少量烃(通常小于总C₄+烃的10wt%，优选地小于总C₄+烃的3wt%，并且最优选地小于总C₄+烃的1wt%) 在高于如上文所定义的中间馏出物的沸腾温度的温度下沸腾，即，其是沸腾范围与通过石油蒸馏产生的真空瓦斯油类似的烃。

[0106] 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。

[0107] 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标准涵盖对适合于不同类型的柴油发动机的若干等级的柴油的要求。

[0108] 本发明的优势在于在合适的操作条件下，由含生物质和/或生物质衍生的原料产生的液态已脱氧烃产物可以基本上完全不含氧、硫和氮并且具有低芳香族化合物含量。优

选地,这一产物的氧含量小于1.50wt%,并且更优选地小于0.50wt%,并且最优选地小于0.10wt%。硫含量优选地小于100ppmw,更优选地小于10ppmw,并且最优选地小于5ppmw。氮含量优选地小于1000ppmw,更优选地小于100ppmw,并且最优选地小于10ppmw。芳烃含量优选地小于10wt%、更优选地小于7wt%、甚至更优选地小于5wt%。

[0109] 附图详细说明

[0110] 图1展示现有技术加氢热解/加氢转化方法的实施例。

[0111] 使含有木质纤维素材料的原料1与含氢气气态物料流2在加氢热解反应器容器3中接触。这一反应器容器的产物4是混合固体和气相产物,所述气相产物含有氢气、轻质气体(C₁-C₃烃、CO、CO₂、H₂S、氨、水蒸气)、C₄+烃和含氧烃的蒸气。炭、灰渣和催化剂细粒随气相产物夹带。固体分离器5分离炭、灰渣和催化剂细粒6与气相产物物料流7。接着,气相产物物料流7进入催化加氢转化反应器8。这一反应器8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(基于ASTM D86)的烃、氢气以及升级反应的副产物,如H₂O、H₂S、NH₃、CO和CO₂。蒸气在催化加氢转化反应器8下游的一个或多个冷凝器后接气体-液体分离器10中冷凝,并且回收液体产物21。将不可冷凝气体11输送到气体净化系统中,所述气体净化系统包含气相加氢脱硫反应器12、去除H₂S物料流14的H₂S去除单元13和去除作为过程副产物的氨物料流16的氨去除单元15。将含有轻质烃的剩余物料流17输送到过程的分离、重整和水-气体偏移区段18,其中氢气19由轻质气体产生并且可再生CO₂作为过程的副产物20排放。也可以从这一区段以副产物形式回收燃料气体物料流。

[0112] 将从冷凝和气体-液体分离系统10回收的可冷凝物21输送到液体/液体分离器23中,其中使水性产物22与烃液体产物24分离。接着将烃液体产物24输送用于蒸馏25,以回收汽油产物26和中间馏出物产物27。如果需要,可以从蒸馏塔以单独物料流的形式回收煤油/喷气燃料和柴油。

[0113] 图2例示具有额外升级步骤的现有技术加氢热解/加氢转化方法,如WO 2015/114008中所描述。图2中所展示的实施例包括与图1中所展示的现有技术的实施例相同的步骤。然而,额外的固定床氢化反应器35用于使通过蒸馏加氢转化反应器8的烃产物24而回收的中间馏出物馏分28升级。泵30用于向反应器35中提供物料流31,所述物料流31包含中间馏出物物料流和来自蒸馏25的富含苯的C₆物料流29。在压缩机33中压缩氢气物料流32,以便提供所处压力类似于或高于加氢热解和加氢转化反应器(3,8)运作所处压力的氢气物料流34。将物料流31泵送到反应器35中并历经氢化(或氢化&开环)催化剂系统处理以产生升级的产物物料流36。

[0114] 使升级的产物物料流36经历进一步蒸馏37以提供升级的中间馏出物产物38和其中苯减少的C₆物料流39。可以将这一C₆物料流提供到混合器40中,并且在其中与来自蒸馏25的汽油产物26混合以便提供升级的汽油物料流41。

[0115] 图3例示本文所描述的本发明的一个非限制性实施例。在这一实施例中,使来自固体分离器5的气相产物7经历净化系统,所述净化系统包含气相加氢脱硫反应器12,去除H₂S物料流14的H₂S去除单元13和去除作为过程副产物的氨物料流16的氨去除单元15。。接着在冷却器43中冷却所得气态物料流42并向固定床反应器45中提供气态冷却物料流44。固定床反应器45含有一种或多种适合于部分脱氧烃产物的加氢脱氧和芳香族饱和的催化剂组合

物。

[0116] 使来自反应器45的蒸气产物物料流46在反应器45下游的冷凝器和气体-液体分离器47中冷凝,并且回收液体产物48。

[0117] 将液体产物48输送到液体/液体分离器49中,其中使水性产物51与烃液体产物50分离。接着将烃液体产物50输送用于蒸馏51,以回收汽油产物54和中间馏出物产物53。如果需要,可以从蒸馏塔以单独物料流的形式回收煤油/喷气燃料和柴油。

[0118] 将不可冷凝气体55输送到过程的分离、重整和水-气体偏移区段56中,其中氢气58由轻质气体产生并且可再生CO₂作为过程的副产物57排放。

[0119] 在图4中展示本发明的另一个非限制性实施例。在这一实施例中,冷却器43中的物料流42的冷却产生含有冷凝材料的冷却物料流44。接着在三相分离器59中分离冷却物料流44以分离冷凝水性物料流62、冷凝有机物物料流61和气体物料流60。向固定床反应器45中提供冷凝有机物物料流61和气体物料流60两者,所述固定床反应器45在这一实施例中作为滴流反应器运作。

[0120] 图5到10展示本文所描述的实例的结果。

[0121] 实例

[0122] 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。

[0123] 实例1 (比较性)

[0124] 将S-4211催化剂(可购自CRI催化剂公司(CRI Catalyst Co)的钴/钼催化剂)压碎并筛分到粒度范围为300 μ m到500 μ m。使催化剂经历非原位硫化程序以将钴和钼金属转化成为其硫化物形式。使用210g这种催化剂作为第一鼓泡流体化床加氢热解反应器中的催化剂。

[0125] 使S-4212催化剂(可购自CRI催化剂公司的镍/钼催化剂)经历原位硫化步骤以将镍和钼金属转化成为其硫化物形式。在第二固定床反应器中,装载705g呈标称1.3mm直径和约3mm到6mm长度的挤出物形式的硫化S-4212催化剂。

[0126] 所用的固体原料是研磨并筛分到粒度小于500 μ m的樟子松(*Pinus sylvestris*)锯末。使用预加热到约435 $^{\circ}$ C温度的氢气物料流使第一鼓泡流体化反应器中的催化剂流体化。在第一阶段催化剂已经流体化之后,将生物质引入到反应器中并且以连续方式处理。在实验期间,在无水分和灰渣的基础上,生物质的处理速率是约4.42g/min。这一进料速率对应于每小时每千克催化剂约1.26千克生物质进料(在无水分和灰渣的基础上)。历经生物质处理的持续时间,催化剂的流体化床的加权平均温度是443.7 $^{\circ}$ C。在第一加氢热解阶段中将生物质原料转化成炭、灰渣和蒸气的混合物。以使得将固体产物(炭,灰渣)和气相产物带出反应器,同时将催化剂保持在反应器中的方式调节流体化速度。将某种催化剂磨至细粒,并且将细粒也带出床外。

[0127] 使固体产物与气相产物在热过滤装备中分离并且将蒸气输送到第二阶段固定床反应器中。在实验期间将第二阶段催化剂的平均温度维持在410.5 $^{\circ}$ C下。第二阶段的平均重量时空速度是每小时每千克催化剂0.38千克生物质进料(在无水分和灰渣的基础上)。第一和第二阶段两者的操作压力是2.25MPa(表压)。

[0128] 将第二阶段的气相产物分阶段冷却到-41.8 $^{\circ}$ C,并且回收在水层上浮动的含有烃层的双层液体产物。使烃液体与水性液体分离,并且对其进行分析。将来自所述过程的废气输送到在线气相色谱仪中,并且在整个运行过程中分析气体的组成。过程的质量平衡和碳

平衡由液体产物的质量和分析以及气体产物的组成信息计算,据此计算产率曲线。

[0129] 发现烃液体产物具有极低的氧含量(基本上低于0.01wt%的仪器检测限),并且所产生的水性产物仅含有0.03wt%碳。因此,实现生物质的完全加氢脱氧,其产生无氧烃产物和无碳水相。发现烃产物的总酸值极低,小于0.1mg KOH/g。

[0130] 使烃和水相经历进一步分析。烃产物的详细烃分析(detailed hydrocarbon analysis;DHA)(图5)展示这种产物主要包含环状物种。在环状物种之间,发现环烷烃在低碳数范围(7和更低的碳数)中占主导,而芳烃在较高碳数范围(8和更高的碳数)下占主导。链烷烃和异烷烃主要存在于低碳数分子(7和更低的碳数)中。6碳分子是液体产物中最丰富的分子。

[0131] 烃产物的SIMDIS(图6)展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℃)。在无水分和灰渣的基础上,发现这一实施例中C4+烃(产物中具有4个或更多个碳原子的烃)的产率为原料重量的26.6wt%。在表1到8中提及其它细节。

[0132] 还使用IP-391分析方法测量总液体产物(total liquid product;TLP)的芳烃含量。这种方法展示产物含有约53.6wt%芳烃,其中单芳烃的比重为总液体的41.4wt%,二芳烃的比重为总液体的7.4wt%,并且三芳烃的比重为总液体的4.8wt%。

[0133] 实例2(本发明)

[0134] 将S-4261催化剂(可购自CRI催化剂公司的钴/钼催化剂)压碎并筛分到粒度范围为300 μm 到500 μm 。使用200g这种催化剂作为第一鼓泡流体化床加氢热解反应器中的催化剂。在第二固定床反应器中,使用两种不同催化剂系统的堆叠床,其包含处于顶部的S-4252催化剂(可购自CRI催化剂公司的钴/钼催化剂)和处于底部的S-4213催化剂(可购自CRI催化剂公司的基于Pt/Pd的氢化催化剂)。两种催化剂的重量比是1:3,并且所装载催化剂的总质量是520g。在第二固定床中装载呈标称1.3mm直径和约3mm到6mm长度的挤出物形式的催化剂。在将生物质引入到单元中之前,在约2.25MPa的压力和约400℃的温度下在流动氢下使第二固定床反应器中的堆叠床催化剂系统还原。

[0135] 所用的固体原料是研磨并筛分到粒度为250 μm 到500 μm 的樟子松锯末。使用预加热到约435℃温度的氢气物料流使第一鼓泡流体化反应器中的催化剂流体化。在第一阶段催化剂已经流体化之后,将生物质引入到反应器中并且以连续方式处理。在实验期间,在无水分和灰渣的基础上,生物质的处理速率是约3.19g/min。这一进料速率对应于每小时每千克催化剂约0.94千克生物质进料(在无水分和灰渣的基础上)。历经生物质处理的持续时间,催化剂的流体化床的加权平均温度是441.8℃。在第一加氢热解阶段中将生物质原料转化成炭、灰渣和蒸气的混合物。以使得将固体产物(炭,灰渣)和气相产物带出反应器,同时将催化剂保持在反应器中的方式调节流体化速度。将某种催化剂磨至细粒,并且将细粒也带出床外。

[0136] 使固体产物与气相产物在热过滤装备中分离并且将蒸气输送到第二阶段固定床反应器中。在炭过滤装备与第二阶段之间,使蒸气冷却,并且将实验期间第二阶段催化剂的平均温度维持在215.9℃下。第二阶段的平均重量时空速度是每小时每千克催化剂0.36千克生物质进料(在无水分和灰渣的基础上)。第一和第二阶段两者的操作压力是2.24MPa(表压)。

[0137] 将第二阶段的气相产物分阶段冷却到-40.2℃,并且回收在水层上浮动的含有烃

层的双层液体产物。使烃液体与水性液体分离,并且对其进行分析。将来自所述过程的废气输送到在线气相色谱仪中,并且在整个运行过程中分析气体的组成。过程的质量平衡和碳平衡由液体产物的质量和分析以及气体产物的组成信息计算,据此计算产率曲线。

[0138] 发现烃液体产物具有极低的氧含量(约0.01wt%),并且所产生的水性产物仅含有0.02wt%碳。因此,实现生物质的完全加氢脱氧,其产生无氧烃产物和无碳水相。发现烃产物的总酸值极低,为0.012mg KOH/g。

[0139] 使烃和水相经历进一步分析。烃产物的详细烃分析(DHA)(图7)展示这种产物主要包含环烷烃,后接链烷烃(正和异)。6碳分子是液体产物中最丰富的分子。烃产物的SIMDIS(图8)展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℃)。在无水分和灰渣的基础上,发现这一实施例中C₄+烃(产物中具有4个或更多个碳原子的烃)的产率为原料重量的23.5wt%。在表1到8中提及其它细节。

[0140] 使用IP-391分析方法测量总液体产物(TLP)的芳烃含量。这种方法展示产物具有极低芳烃含量。单芳烃、二芳烃和三芳烃含量各自低于0.1wt%的方法检测限。本发明方法流程中的总液体产物中的总芳烃含量(<0.3wt%)因此显著低于实例1的比较性方法流程中的总芳烃含量(53.6wt%)。

[0141] 实例3(本发明)

[0142] 将S-4261催化剂(可购自CRI催化剂公司的钴/钼催化剂)压碎并筛分到粒度范围为300μm到500μm。使用275g这种催化剂作为第一鼓泡流体化床加氢热解反应器中的催化剂。在第二固定床反应器中,使用两种不同催化剂系统的堆叠床,其包含处于顶部的S-4252催化剂(可购自CRI催化剂公司的钴/钼催化剂)和处于底部的S-4213催化剂(可购自CRI催化剂公司的基于Pt/Pd的氢化催化剂)。两种催化剂的重量比是1:3,并且所装载催化剂的总质量是520g。在第二固定床中装载呈标称1.3mm直径和约3mm到6mm长度的挤出物形式的催化剂。在将生物质引入到单元中之前,在约2.25MPa的压力和约400℃的温度下在流动氢下使第二固定床反应器中的堆叠床催化剂系统还原。

[0143] 所用的固体原料是研磨并筛分到粒度为250μm到500μm的樟子松锯末。使用预加热到约435℃温度的氢气物料流使第一鼓泡流体化反应器中的催化剂流体化。在第一阶段催化剂已经流体化之后,将生物质引入到反应器中并且以连续方式处理。在实验期间,在无水分和灰渣的基础上,生物质的处理速率是约3.69g/min。这一进料速率对应于每小时每千克催化剂约0.80千克生物质进料(在无水分和灰渣的基础上)。历经生物质处理的持续时间,催化剂的流体化床的加权平均温度是433.3℃。在第一加氢热解阶段中将生物质原料转化成炭、灰渣和蒸气的混合物。以使得将固体产物(炭,灰渣)和气相产物带出反应器,同时将催化剂保持在反应器中的方式调节流体化速度。将某种催化剂磨至细粒,并且将细粒也带出床外。

[0144] 使固体产物与气相产物在热过滤装备中分离并且将蒸气输送到第二阶段固定床反应器中。在炭过滤装备与第二阶段之间,使蒸气冷却,并且将实验期间第二阶段催化剂的平均温度维持在193.7℃下。第二阶段的平均重量时空速度是每小时每千克催化剂0.43千克生物质进料(在无水分和灰渣的基础上)。第一和第二阶段两者的操作压力是2.7MPa(表压)。

[0145] 将第二阶段的气相产物分阶段冷却到-43℃,并且回收在水层上浮动的含有烃层

的双层液体产物。使烃液体与水性液体分离,并且对其进行分析。将来自所述过程的废气输送到在线气相色谱仪中,并且在整个运行过程中分析气体的组成。过程的质量平衡和碳平衡由液体产物的质量和分析以及气体产物的组成信息计算,据此计算产率曲线。

[0146] 发现烃液体产物具有极低的氧含量(接近0.01wt%的仪器检测下限),并且所产生的水性产物仅含有0.01wt%碳(也接近仪器的检测下限)。因此,实现生物质的完全加氢脱氧,其产生无氧烃产物和无碳水相。发现烃产物的总酸值极低,低于0.01mg KOH/g。

[0147] 使烃和水相经历进一步分析。烃产物的详细烃分析(DHA)(图9)展示这种产物主要包含环烷烃,后接链烷烃(正和异)。6碳分子是液体产物中最丰富的分子。烃产物的SIMDIS(图10)展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℃)。在无水分和灰渣的基础上,发现这一实施例中C4+烃(产物中具有4个或更多个碳原子的烃)的产率为原料重量的24.9wt%。在表1到8中提及其它细节。

[0148] 使用IP-391分析方法测量总液体产物(TLP)的芳烃含量。这种方法展示产物具有极低芳烃含量。单芳烃、二芳烃和三芳烃含量各自低于0.1wt%的方法检测限。本发明方法流程中的总液体产物中的总芳烃含量(<0.3wt%)因此显著低于实例1的比较性方法流程中的总芳烃含量(53.6wt%)。

[0149] 表1

[0150]

	实例 1	实例 2	实例 3
原料	樟子松锯末	樟子松锯末	樟子松锯末
第 1 阶段催化剂	S-4211	S-4261	S-4261
第 2 阶段催化剂	S-4212	S-4252/S-4213 堆叠床	S-4252/S-4213 堆叠床
第 1 阶段催化剂重量, g	210	200	275
第 2 阶段催化剂重量, g	705	130 (S-4252) 390 (S-4213)	130 (S-252) 390 (S-4213)
所处理的原料的重量, g (MAF)	784.1	691.6	567.9
原料处理持续时间, 分钟	177.5	217.0	154

[0151] 表2

[0152]

原料分析	实例1	实例2	实例3
¹ 水分,wt%	6.51	6.55	8.41
灰渣,wt%(干基)	0.34	0.16	0.45

[0153] ¹水分含量根据在103±2℃下干燥之后样品的重量损失估计

[0154] 表3-元素分析(在无水分和灰渣(Moisture and Ash-Free;MAF)的基础上)

[0155]

	实例1	实例2	实例3
碳,wt%	47.2	47.2	47.2
氢,wt%	6.5	6.5	6.5
氧,wt%	46.2	46.2	46.2
硫,wt%	0.030	0.030	0.030

氮,wt%	0.027	0.027	0.027
原料H:C原子比率	1.64	1.64	1.64

[0156] 表4-操作条件

[0157]

	实例1	实例2	实例3
在第1阶段中的平均温度(°C)	443.7	441.8	433.3
在第2阶段中的平均温度(°C)	410.5	215.9	193.7
平均压力(MPa(表压))	2.25	2.24	2.70

[0158] 表5-产率细节

[0159]

全部在MAF基础上	实例1	实例2	实例3
C4+烃产率(wt%,)	26.6	23.5	24.9
C1-C3烃产率(wt%)	15.1	20.6	21.9
CO产率(wt%)	7.4	0.2	0.0
CO ₂ 产率(wt%)	4.0	0.0	0.0
炭&灰渣产率(wt%)	8.6	11.9	15.6
水产率(wt%)	36.3	47.6	54.5
所添加的氢(wt%)	4.35	7.34	8.82

[0160] 表6-冷凝烃液体分析

	实例 1	实例 2	实例 3
氧含量 (wt%)	⁴ BDL	⁴ BDL	⁴ BDL
碳含量 (wt%)	88.76	85.84	85.80
氢含量 (wt%)	11.43	14.26	14.38
密度 (g/mL, 在 15°C 下)	0.8365	0.7840	0.7789
C4+烃中的汽油 ² (%)	69	83	83
C4+烃中的柴油 ³ (%)	31	17	17
总酸值 (Total Acid Number; TAN)	<0.01	0.012	<0.01
H/C 原子比率	1.53	1.98	2.00

[0162] ²汽油在本文中定义为含有具有介于4与10个之间的碳原子的烃。

[0163] ³柴油在本文中定义为含有具有11或更多个碳原子的烃。

[0164] ⁴BDL = 低于检测限 (对于氧气测量, 为0.01wt%)

[0165] 表7-C1-C3气体组成*

[0166]

	实例1	实例2	实例3
甲烷wt%	25.5	45.2	45.3
乙烷wt%	44.1	32.8	32.5
丙烷wt%	30.4	22.1	22.2

[0167] *归一化为100%

[0168] 表8-水分析

	实例 1	实例 2	实例 3	
[0169]				
	pH	9.2	7.8	9.3
	密度 (g/mL, 在 15°C 下)	1.0006	0.9990	0.9990
	硫含量 (ppmw)	264	2.5	4.1
[0170]				
	氮含量 (ppmw)	1132	34.5	61.8
	碳含量 (wt%)	0.03	0.02	0.01

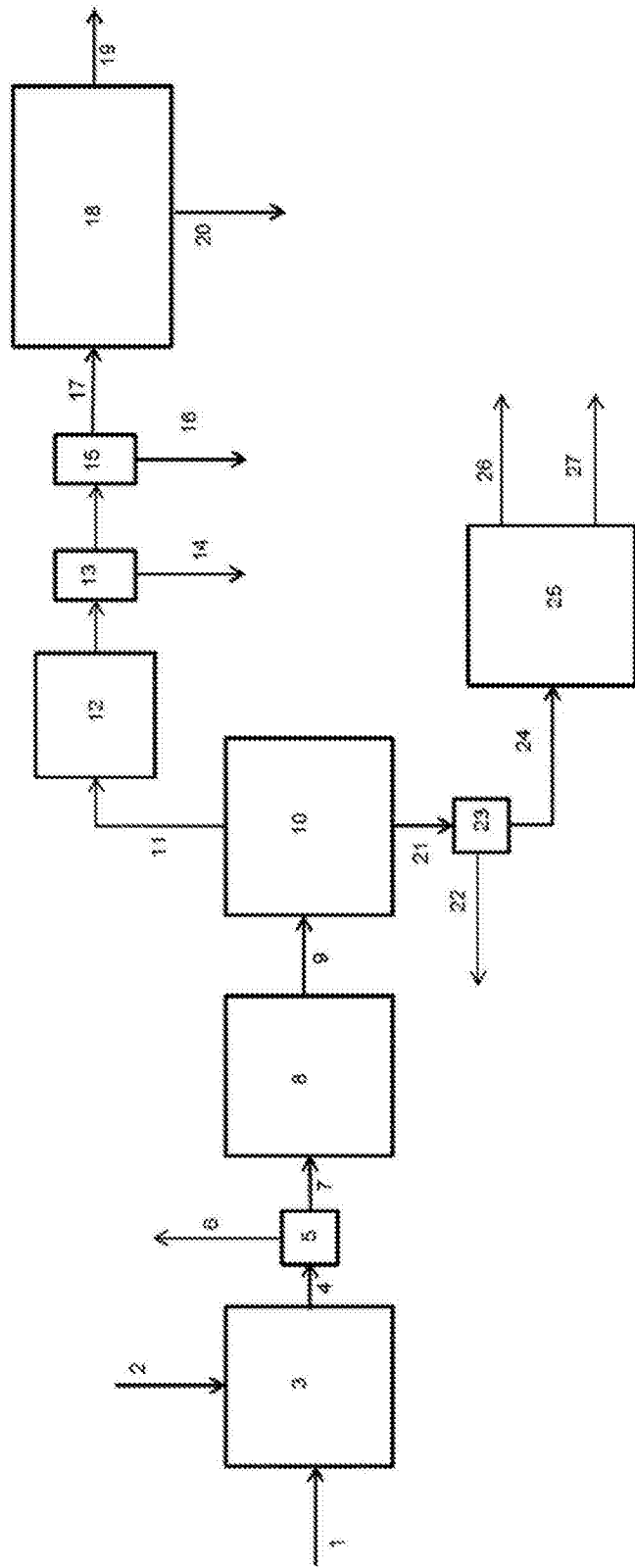


图1

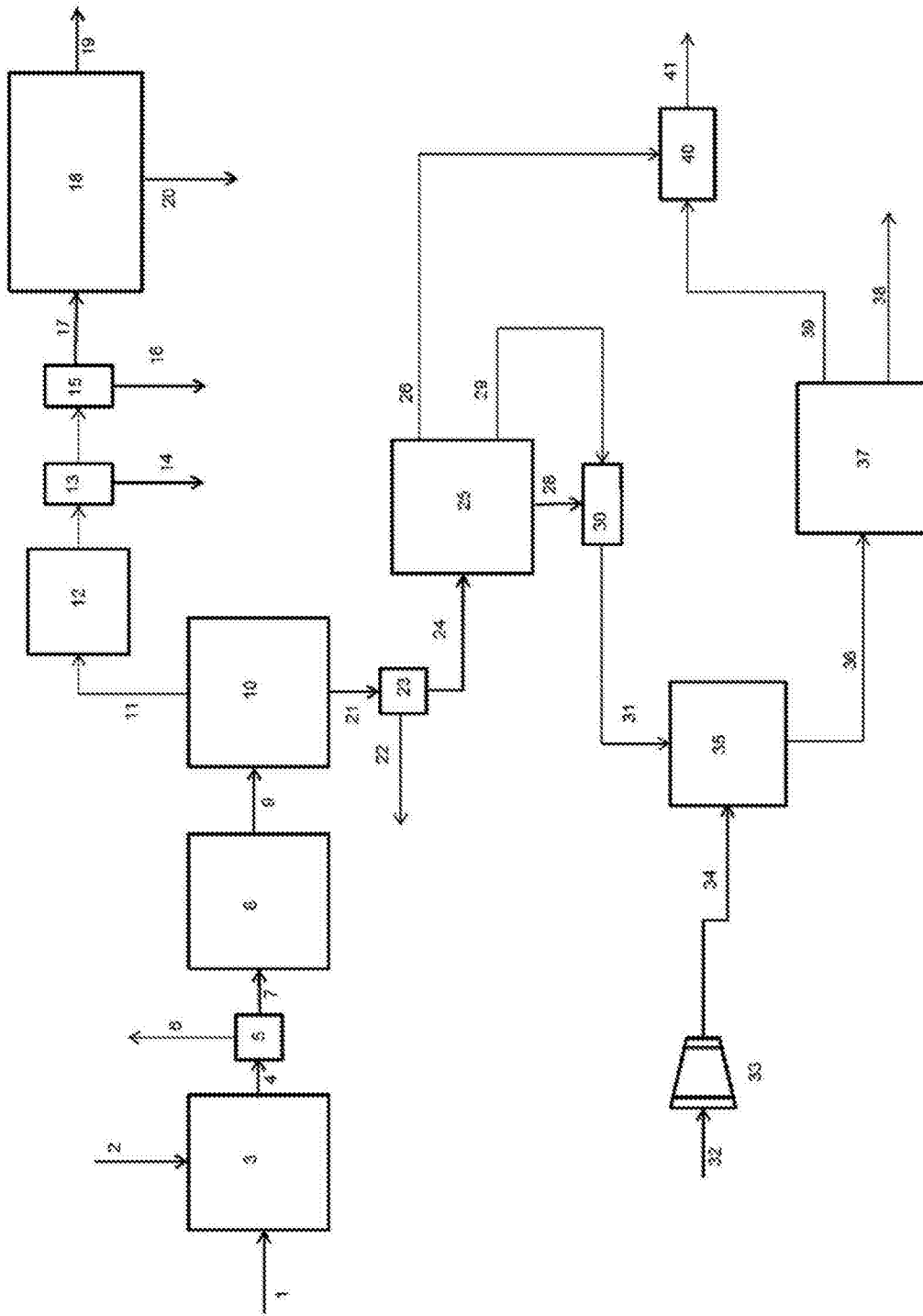


图2

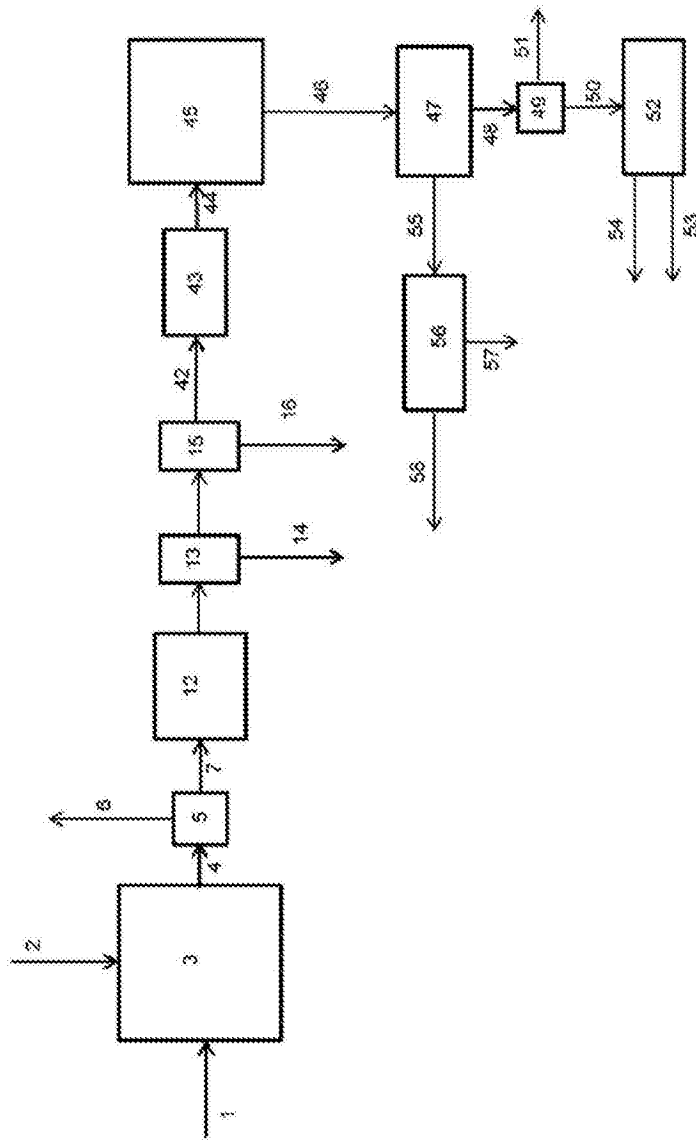


图3

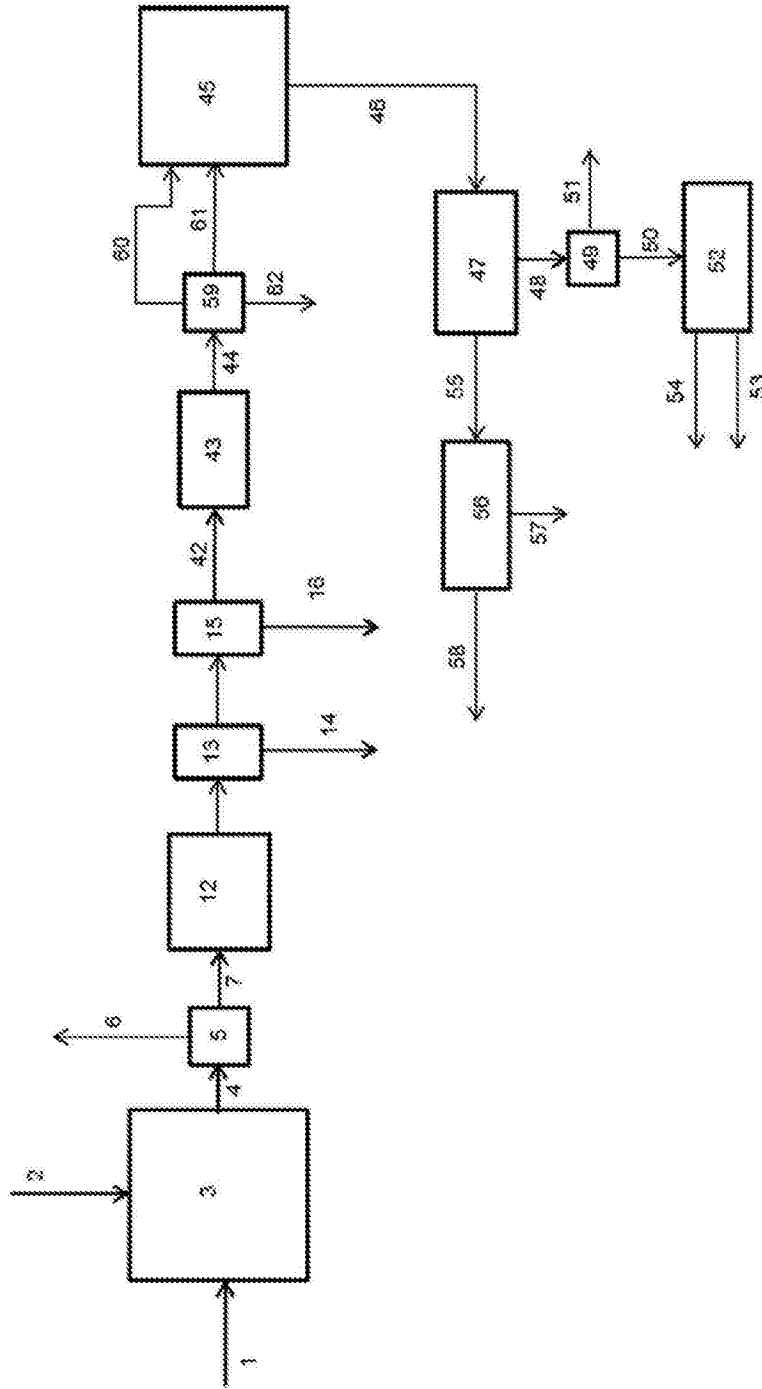


图4

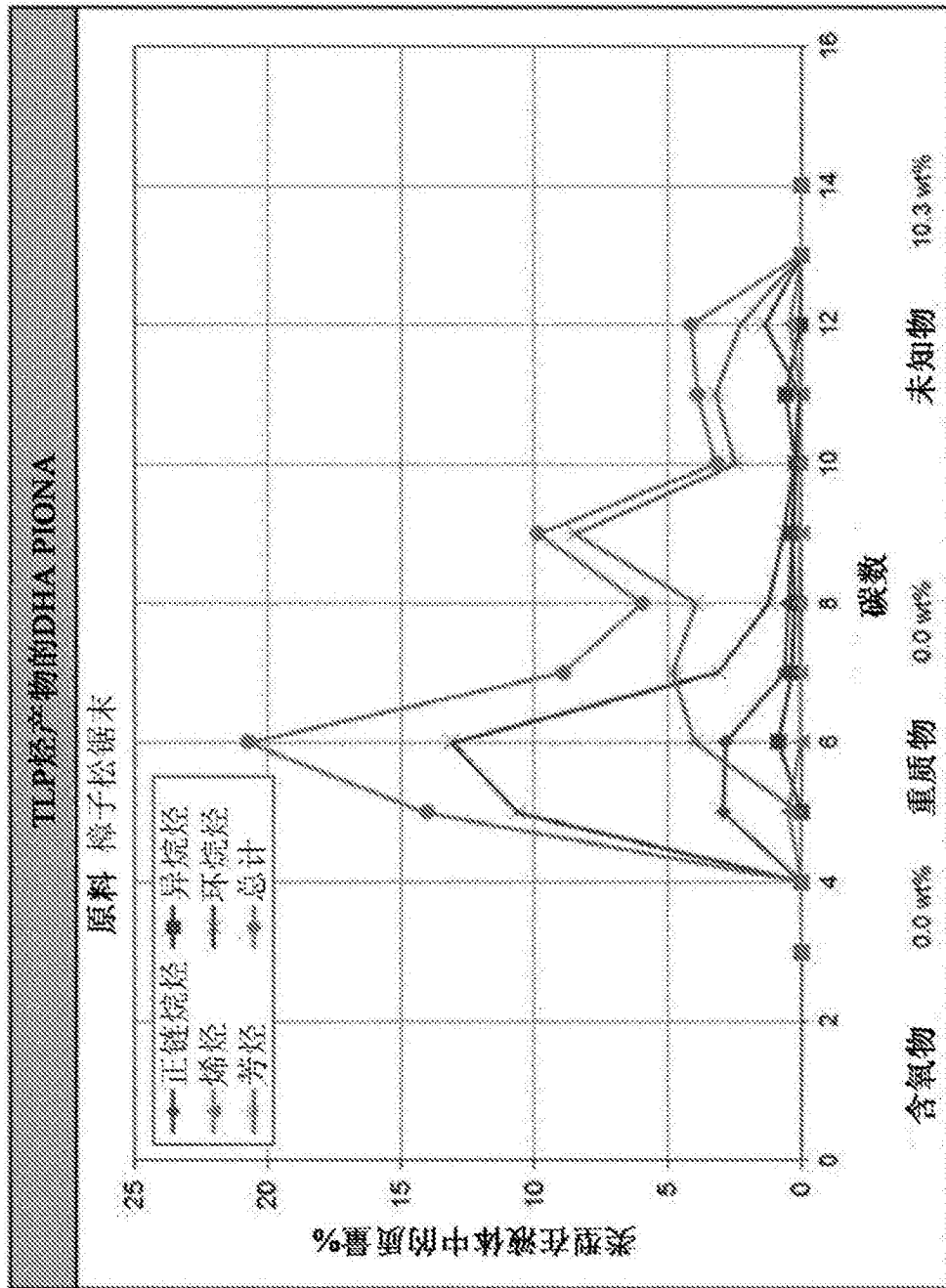


图5

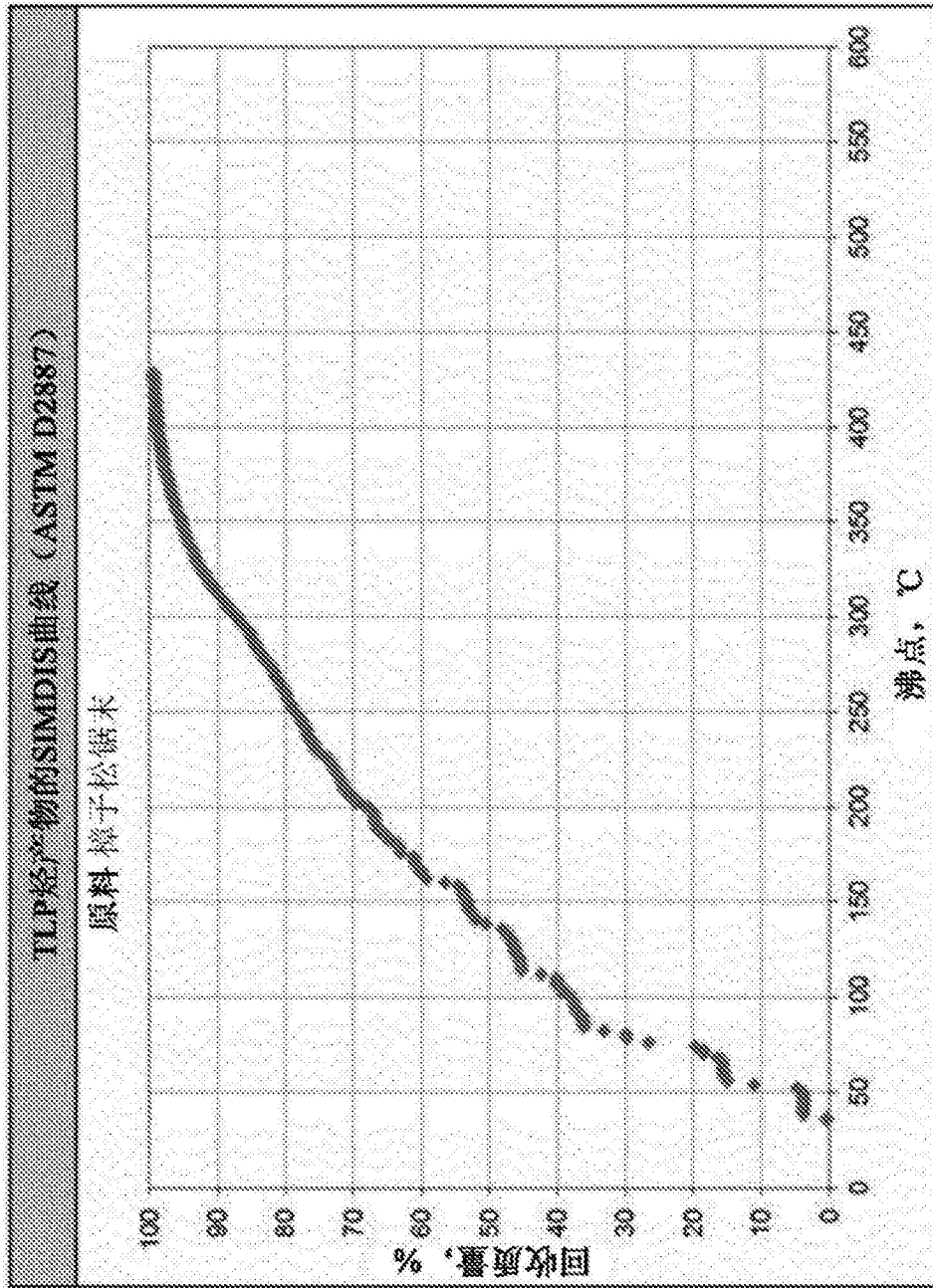


图6

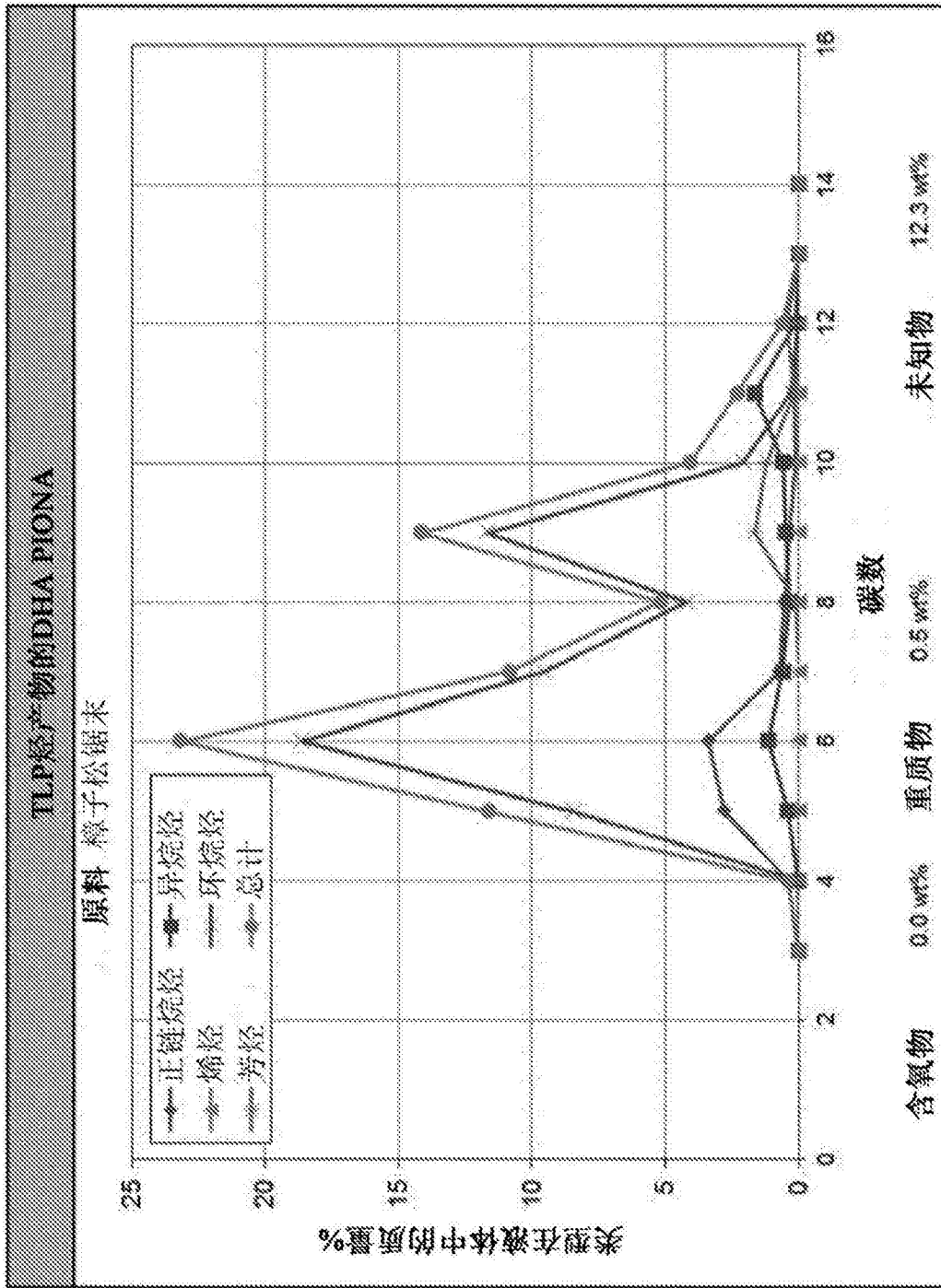


图7

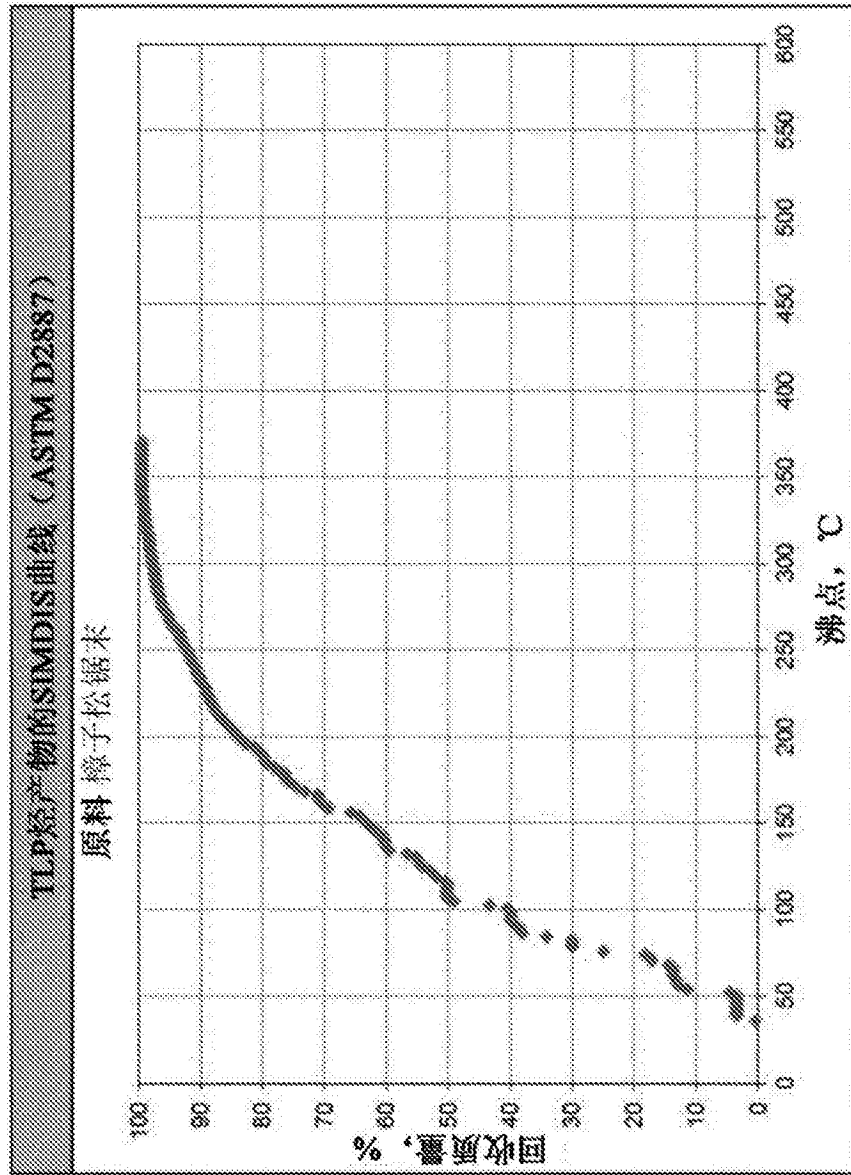


图8

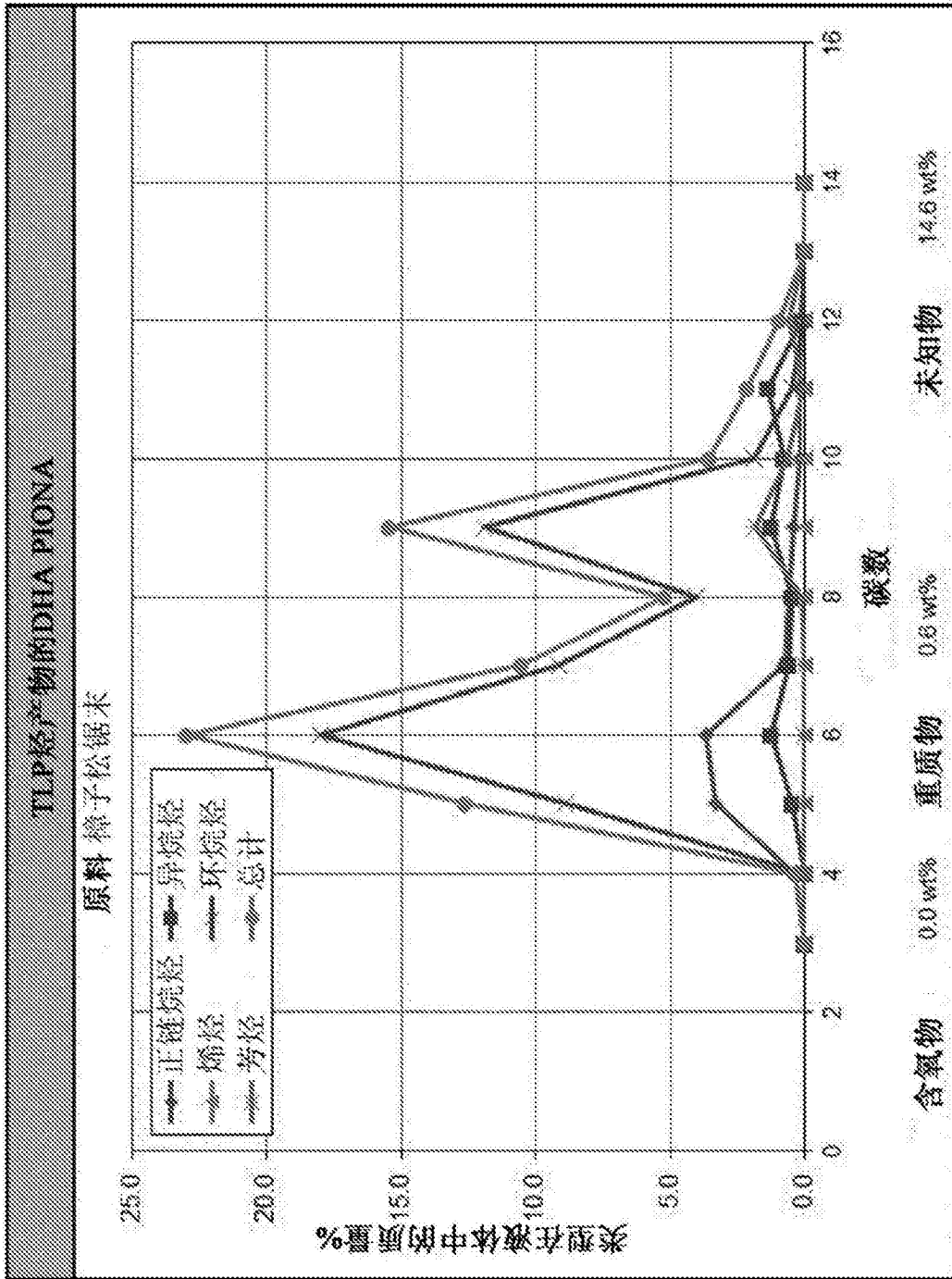


图9

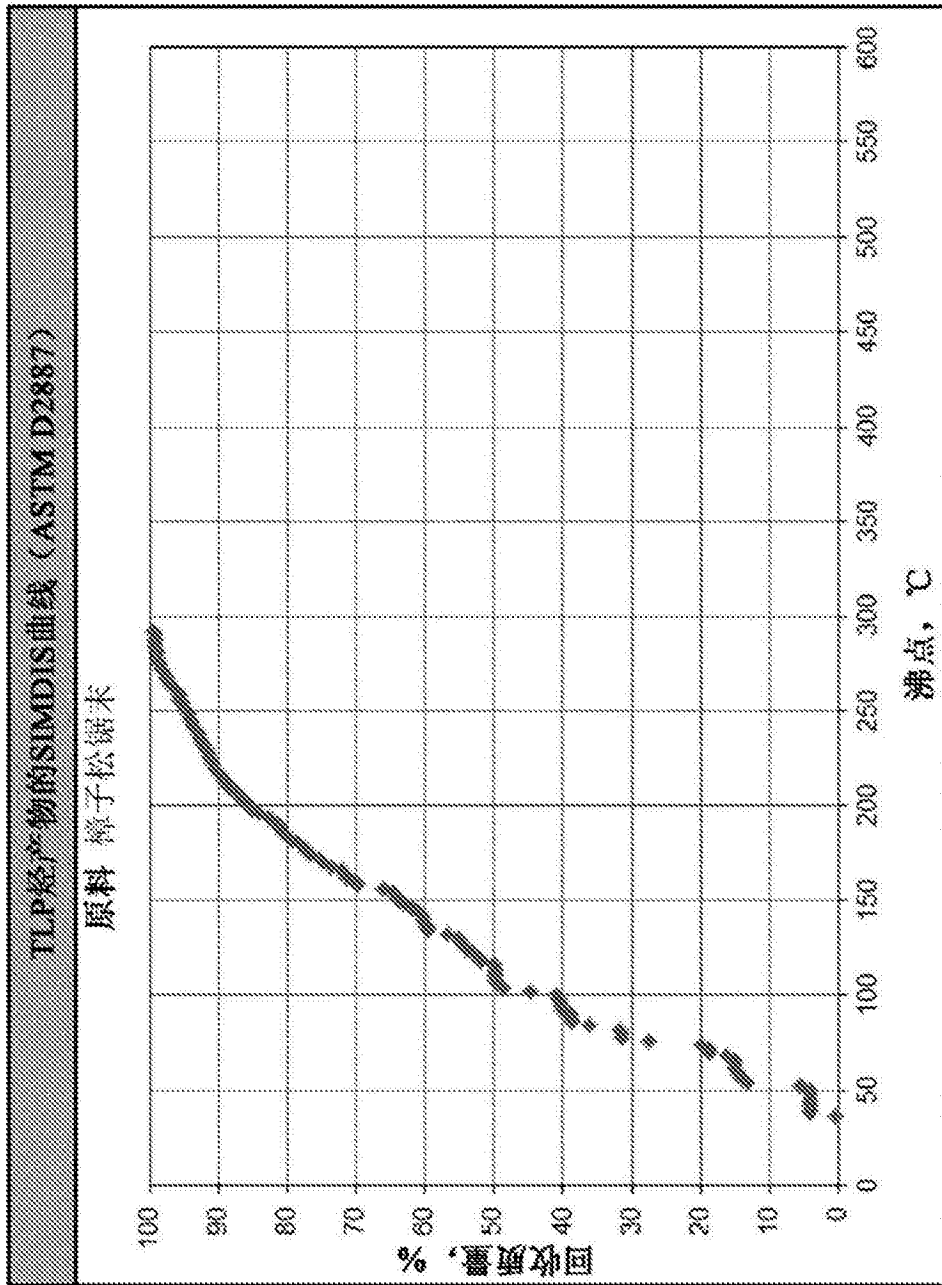


图10