



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103597059 A

(43) 申请公布日 2014. 02. 19

(21) 申请号 201280027755. X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 04. 23

C10G 3/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C10G 11/18 (2006. 01)

11163475. 4 2011. 04. 21 EP

B01J 8/18 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

B01J 8/24 (2006. 01)

2013. 12. 05

C10G 1/08 (2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

C10G 1/00 (2006. 01)

PCT/EP2012/057371 2012. 04. 23

C10B 49/22 (2006. 01)

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/143551 EN 2012. 10. 26

(71) 申请人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

(72) 发明人 A · Q · M · 博恩 J · W · 高塞林克

J · W · 哈里斯 A · H · 杨森

S · 范帕森 C · J · 斯查沃里恩

N · W · J · 威

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 王长青

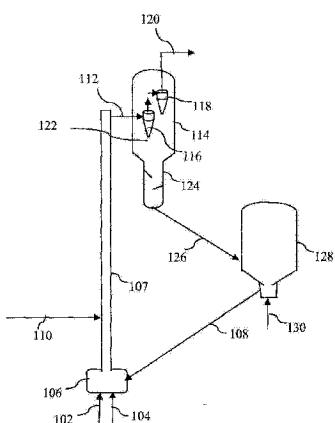
权利要求书1页 说明书14页 附图2页

(54) 发明名称

转化固体生物质材料的方法

(57) 摘要

一种转化固体生物质材料的方法，所述方法包括在提升管反应器中在超过 400°C 的温度下使固体生物质材料和流体烃原料与催化裂化催化剂接触以产生一种或多种裂化产品，其中在流体烃原料提供给提升管反应器的位置上游的位置处将固体生物质材料提供给提升管反应器。



1. 一种转化固体生物质材料的方法,所述方法包括在提升管反应器中在超过 400℃的温度下使固体生物质材料和流体烃原料与催化裂化催化剂接触以产生一种或多种裂化产品,其中在流体烃原料提供给提升管反应器的位置上游的位置处将固体生物质材料提供给提升管反应器。
2. 权利要求 1 的方法,其中所述固体生物质材料作为固体生物质材料和气体的混合物进料至提升管反应器。
3. 权利要求 2 的方法,其中所述气体选自蒸汽、气化的液化石油气、汽油、柴油、煤油、石脑油和它们的混合物。
4. 权利要求 1-3 任一项的方法,其中提升管反应器包括直径沿下游方向增加的提升管反应器管。
5. 前述权利要求任一项的方法,其中在提升管反应器的底部提供固体生物质材料。
6. 前述权利要求任一项的方法,其中所述提升管反应器包括底部区域和提升管反应器管,和其中所述底部区域的直径比提升管反应器管的直径大。
7. 前述权利要求任一项的方法,其中在将固体生物质材料提供给提升管反应器的位置处催化剂与固体生物质材料的重量比(催化剂:固体生物质的比)为大于或等于 1:1 至小于或等于 150:1。
8. 前述权利要求任一项的方法,其中流体烃原料包括直馏(常压)瓦斯油、闪蒸的馏分油、真空瓦斯油(VGO)、焦化瓦斯油、汽油、石脑油、柴油、煤油、常压渣油(“常压渣油”)和减压渣油(“减压渣油”)和 / 或它们的混合物。
9. 前述权利要求任一项的方法,其中在固体生物质材料的停留时间已经大于或等于 0.1 秒至小于或等于 1 秒的位置处向提升管反应器引入流体烃原料。
10. 前述权利要求任一项的方法,其中固体生物质材料的停留时间与流体烃原料的停留时间的比(固体生物质停留时间 : 烃停留时间的比)为大于或等于 1.01:1 至小于或等于 2:1。
11. 前述权利要求任一项的方法,其中在温度为 T1 的位置处向提升管反应器引入固体生物质材料和在温度为 T2 的位置处向提升管反应器引入流体烃原料,和温度 T1 高于温度 T2。
12. 前述权利要求任一项的方法,其中一种或多种裂化产品随后蒸馏以产生一种或多种产品馏分。
13. 权利要求 12 方法,其中通过蒸馏获得的一种或多种产品馏分随后加氢脱氧以获得一种或多种加氢脱氧产品。
14. 权利要求 12 方法,其中一种或多种产品馏分与一种或多种其它组分共混以制备生物燃料和 / 或生物化学品。
- 15 权利要求 13 的方法,其中一种或多种加氢脱氧产品馏分与一种或多种其它组分共混以制备生物燃料和 / 或生物化学品。

## 转化固体生物质材料的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及转化固体生物质材料的方法和生产生物燃料和 / 或生物化学品的方法。

### 背景技术

[0002] 随着矿物原油供给的减少，对于生产液体燃料来说使用可再生能源变得越来越重要。这些来自可再生能源的燃料通常被称为生物燃料。

[0003] 由于不与食品生产发生竞争，由不可食用的可再生能源如纤维素材料衍生的生物燃料是优选的。这些生物燃料也被称为是第二代、可再生或先进的生物燃料。但是这些不可食用的可再生能源大多数是固体材料，将其转化为液体燃料是繁杂的。

[0004] 例如，W02010/062611 中描述的转化固体生物质为烃的方法需要三个催化转化步骤。首先固体生物质在约 50–200°C 的温度下操作的第一提升管中与催化剂接触以产生第一生物质 – 催化剂混合物和包含烃的第一产品（称作预处理）。随后将第一生物质 – 催化剂混合物加入在约 200–400°C 的温度下操作的第二提升管中，从而生产第二生物质 – 催化剂混合物和包含烃的第二产品（称作脱氧和裂化）；和最后将第二生物质 – 催化剂混合物加入到在大于约 450°C 的温度下操作的第三提升管中，以生产废催化剂和包含烃的第三产品。最后一步被称为生产燃料或特殊化学产品的转化。W02010/062611 提到有可能制备在常规石油炼厂装置中共同处理的生物质。但是 W02010/062611 的方法比较繁杂，因为它需要三个步骤，且每一个步骤均需要它自己的特定催化剂。

[0005] W02010/135734 描述了在炼厂装置中共处理生物质原料和炼厂原料的方法，包括在包含流化床反应器的炼厂装置中催化裂化生物质原料和炼厂原料，其中将氢从炼厂原料转移至生物质原料的碳和氧。在 W02010/135734 的一个实施方案中，生物质原料包括多个平均粒度为 50–1000 微米的固体生物质颗粒。附带地，其中进一步提到可以将固体生物质颗粒预处理以增加其脆性、对催化转化的敏感性（例如通过烘烤、烘炒和 / 或烘焙）和 / 或与石油化工原料混合的容易度。

[0006] 进一步改进上述方法将是本领域的进步。例如，为了将固体生物质原料的催化裂化放大至工业规模，所述方法可能需要改进以满足目前转化率、稳固维修和 / 或安全的要求。

### 发明内容

[0007] 本发明方法就实现了这样一种改进。通过在提供流体烃原料的位置上游的位置处将固体生物质材料提供给提升管反应器，可以实现更有效的固体生物质材料转化率。

[0008] 因此本发明提供一种转化固体生物质材料的方法，所述方法包括在提升管反应器中在超过 400°C 的温度下使固体生物质材料和流体烃原料与催化裂化催化剂接触以产生一种或多种裂化产品，其中在流体烃原料提供给提升管反应器的位置上游的位置处将固体生物质材料提供给提升管反应器。

[0009] 不希望被任何种类的理论所局限,据信固体生物质材料可以被转化为中间馏分油产品,这种中间馏分油产品又可以被催化裂化为一种或多种裂化产品。在这里中间馏分油产品也可以称为热解产品。未转化的固体生物质材料的颗粒可能产生磨蚀和 / 或堵塞,这可能会导致较高的维修需求。例如,这种颗粒在提升管壁上沉积可能会破坏活塞流行为,这种颗粒在旋风分离器中沉积可能会降低旋风分离器的效率和未转化固体生物质材料的非常细小的颗粒可能会被一种或多种产品夹带,这使得产品的精馏和 / 或分离更加困难。

[0010] 本发明方法有利地允许固体生物质材料更长的停留时间。另外,固体生物质材料可以利用提升管反应器中更上游(例如在固体生物质被流体烃原料急冷之前)更高的温度和更高的催化剂与原料的重量比。

[0011] 当将流体烃原料加入提升管反应器时,催化剂和固体生物质材料的温度可能降低,和催化剂与原料的重量比也可能降低。

[0012] 不希望被任何种类的理论所局限,据信当在流体烃原料提供给提升管反应器的位置上游的位置处将固体生物质材料提供给提升管反应器时,可以获得固体生物质材料至上面提到的中间馏分油产品的更高或更优的转化率。例如,可以转化大于 95wt%、或者甚至大于 99wt%、或者可能甚至超过 99.9wt% 的固体生物质材料。

[0013] 另外,本发明方法可以很容易地在现有的炼厂内实施。

[0014] 另外,本发明方法可能不需要任何复杂的操作,例如它可能不需要固体生物质材料与催化剂的预混合组合物。

[0015] 由本发明方法产生的一种或多种裂化产品可以用作制备生物燃料和 / 或生物化学品组分的中间产物。本发明方法可能是简单的,和可能需要最少的工艺步骤来转化固体生物质材料为生物燃料组分或 / 或生物化学品组分。这种生物燃料组分可能是完全可替代的。

[0016] 生物燃料和 / 或生物化学品组分可以有利地进一步转化和 / 或与一种或多种其它组分共混为新的生物燃料和 / 或生物化学品。

[0017] 因此,本发明方法还提供通过转化固体生物质材料至第二代可再生或先进的生物燃料和 / 或生物化学品的更直接途径。

## 附图说明

[0018] 图 1 给出了本发明的第一种方法的示意图。

[0019] 图 2 给出了本发明的第二种方法的示意图。

## 具体实施方式

[0020] 在这里固体生物质材料被理解为由可再生来源获得的固体物料。在这里可再生来源被理解为与由石油、天然气或煤获得或衍生的物质的组合物相对的生物来源的物质的组合物。不希望被任何种类的理论所局限,据信这种由可再生来源获得的材料可以优选包含约为 0.000000001% 的碳 -14 同位素,以碳的总摩尔数计。

[0021] 可再生来源优选为纤维素或木质纤维素来源的物质的组合物。任何固体生物质材料均可在本发明方法中应用。在一个优选的实施方案中,固体生物质材料不是用于食品生产的材料。优选的固体生物质材料的例子包括水生植物和藻类、农业废物和 / 或林业废物

和 / 或造纸废物和 / 或由生活垃圾获得的植物物质。

[0022] 固体生物质材料优选包含纤维素和 / 或木质纤维素。合适的包含纤维素和 / 或木质纤维素的材料的例子包括：农业废物如玉米桔杆、大豆杆、玉米芯、稻草、稻壳、燕麦皮、玉米纤维、谷物桔杆如小麦、大麦、粗麦和燕麦的桔杆；草；林业产品和 / 或林业残渣如木材和木材相关的材料如锯屑；废纸；食糖加工残渣如甘蔗渣和甜菜渣；或它们的混合物。固体生物质材料更优选选自木材、锯屑、稻草、草、甘蔗渣、玉米桔杆和 / 或它们的混合物。

[0023] 在与催化剂接触前，固体生物质材料可能已经受过干燥、烘焙、蒸汽爆炸、粒度减小、致密化和 / 或制粒，从而改进方法的可操作性和经济性。

[0024] 固体生物质材料优选为烘焙后的固体生物质材料。在一个优选的实施方案中，本发明方法包括在在超过 200°C 的温度下烘焙所述固体生物质材料的步骤，从而产生随后与催化裂化催化剂接触的烘焙后的固体生物质材料。在这里术语烘焙和烘干可以相互替换使用。

[0025] 在这里烘焙或烘干被理解为在大于或等于 200°C 至小于或等于 350°C 的温度范围内在基本不含催化剂和在贫氧（优选为不含氧）的气氛下处理所述固体生物质材料。贫氧气氛被理解为包含小于或等于 15vol% 氧的气氛，优选为小于或等于 10vol% 的氧，和更优选为小于或等于 5vol% 的氧。不含氧的气氛被理解为在基本不含氧的情况下实施烘焙。

[0026] 烘焙所述固体生物质材料优选在大于 200°C 的温度下实施，更优选的温度大于或等于 210°C，进一步优选的温度大于或等于 220°C，甚至更优选的温度大于或等于 230°C。另外，烘焙所述固体生物质材料优选在小于 350°C 的温度下实施，更优选的温度小于或等于 330°C，进一步优选的温度小于或等于 310°C，甚至更优选的温度小于或等于 300°C。

[0027] 烘焙所述固体生物质材料优选在基本不含氧的条件下实施。更优选地，所述烘焙在包含例如惰性气体如氮、二氧化碳和 / 或蒸汽的惰性气氛下实施；和 / 或在还原气体如氢、气态烃如甲烷和乙烷或一氧化碳的存在下在还原气氛下实施。

[0028] 所述烘焙步骤可以在宽的压力范围内实施。但优选地，所述烘焙步骤在大气压力（约 1bar 绝压，对应于约 0.1MPa）下实施。

[0029] 所述烘焙步骤可以间歇或连续实施。

[0030] 烘焙后的固体生物质材料具有更高的能量密度、更高的质量密度和更大的可流动性，使得它易于运输、制粒和 / 或贮存。因为更脆，它可以更容易地减小为更小的颗粒。

[0031] 以干物质（即基本不含水的物质）的总重量计，所述烘焙后的固体生物质材料的氧含量优选大于或等于 10wt%，更优选为大于或等于 20wt%，和最优选大于或等于 30wt%，至小于或等于 60wt%，更优选至小于或等于 50wt%。

[0032] 在进一步优选的实施方案中，任意的烘干或烘焙步骤还包括在将这种固体生物质材料烘焙之前使所述固体生物质材料干燥。在这种干燥步骤中，优选干燥所述固体生物质材料，直到所述固体生物质材料的水分含量为大于或等于 0.1wt% 至小于或等于 25wt%，更优选的范围为大于或等于 5wt% 至小于或等于 20wt%，和最优选为大于或等于 5wt% 至小于或等于 15wt%。对于实际目的，水分含量可以通过用于确定生物质中总固体量的 ASTM E1756-01 标准测试方法确定。在这种方法中，干燥过程中损失的重量是原始水分含量的度量。

[0033] 固体生物质材料优选为微粉化的固体生物质材料。在这里微粉化的固体生物质材

料被理解为固体生物质材料的颗粒粒度分布的平均粒度按激光散射粒度分布分析仪测量为大于或等于 5 微米至小于或等于 5000 微米。在一个优选的实施方案中，本发明方法包括任选在这种固体生物质材料烘焙之前或之后减小所述固体生物质材料颗粒粒度的步骤。当固体生物质材料包括木材或烘焙后木材时，这种颗粒粒度减小步骤可能是特别有利的。任选烘焙后的固体生物质材料的粒度可以用本领域熟练技术人员已知的适合于此目的的任何方式来减小。粒度减小的合适方法包括压碎、研磨和 / 或粉碎。粒度减小例如可以通过球磨机、锤磨机、(刀) 刨片机、粉碎机、刀切磨机或截断机来实现。

[0034] 固体生物质材料的颗粒粒度分布的平均粒度优选为大于或等于 5 微米、更优选大于或等于 10 微米、甚至更优选大于或等于 20 微米、和最优选大于或等于 100 微米，至小于或等于 5000 微米、更优选至小于或等于 1000 微米，和最优选至小于或等于 500 微米。

[0035] 固体生物质材料的颗粒粒度分布的平均粒度最优选为大于或等于 100 微米，从而避免堵塞管道和 / 或喷嘴。最优选地，所述固体生物质材料的颗粒粒度分布的平均粒度为小于或等于 3000 微米，从而允许很容易地注入提升管反应器。

[0036] 针对实际目的，固体生物质材料的粒度分布和平均粒度可以用激光散射粒度分布分析仪（优选为 Horiba LA950）按标题为 “Particle size analysis-Laser diffraction methods”的 ISO13320 方法确定。

[0037] 因此，本发明方法优选包括任选在烘焙之前和 / 或之后减小固体生物质材料粒度的步骤，使产生的颗粒粒度分布的平均粒度为大于或等于 5、更优选大于或等于 10 微米、和最优选大于或等于 20 微米至小于或等于 5000 微米、更优选至小于或等于 1000 微米和最优选至小于或等于 500 微米，从而产生微粉化的任选烘焙后的固体生物质材料。

[0038] 在一个任选的实施方案中，在使固体生物质材料悬浮在液体、优选水中的同时实施任选烘焙后的固体生物质材料的粒度减小，从而提高可加工性和 / 或避免灰尘。

[0039] 在一个优选的实施方案中，在提供给提升管反应器之前，干燥所述任选微粉化和任选烘焙后的固体生物质材料。因此，如果要烘焙固体生物质材料，可以在烘焙之前和 / 或之后进行干燥。如在用作提升管反应器原料之前干燥，固体生物质材料优选在大于或等于 50°C 至小于或等于 200°C 的温度下干燥，更优选为大于或等于 80°C 至小于或等于 150°C。任选微粉化和 / 或烘焙后的固体生物质材料优选干燥大于或等于 30 分钟至小于或等于 2 天的时间段，更优选的时间段为大于或等于 2 小时至小于或等于 24 小时。

[0040] 除了任选微粉化和 / 或烘焙后的固体生物质材料外，流体烃原料（在这里也称为流体烃共同进料）也在提升管反应器中与催化裂化催化剂接触。

[0041] 在固体生物质材料提供给提升管反应器的位置下游的位置处，将流体烃原料提供给提升管反应器。在将流体烃原料提供给提升管反应器的位置处，固体生物质材料可能已经部分或全部转化成为油和 / 或裂化产品。在一个优选的实施方案中，在该位置处，1-100wt%、更优选 5-100wt% 的固体生物质材料转化为中间馏分油产品和 / 或裂化产品。在提供流体烃原料的位置处，更优选大于或等于 20wt% 至小于或等于 100wt%、和最优选大于或等于 50wt% 至小于或等于 100wt% 的固体生物质材料已经转化为中间馏分油产品和 / 或一种或多种裂化产品。

[0042] 固体生物质材料的转化程度可能取决于固体生物质材料的粒度。具有平均粒度为约 1000 微米的粒度分布的固体生物质材料比具有平均粒度约 100 微米的粒度分布的固体

生物质材料转化得略慢。

[0043] 在进一步的实施方案中,可以在第一位置处将悬浮在第一流体烃原料中的固体生物质材料的悬浮体提供给提升管反应器,和可以在第一位置下游的第二位置处将第二流体烃原料提供给提升管反应器。对于第一和第二流体烃原料的优选如下文所述。

[0044] 在本发明的方法中,可以限制所述第一流体烃原料的量,从而允许固体生物质材料仍可利用提升管反应器更上游部分更高的温度和更高的催化剂与原料重量比。例如,如果存在这种第一流体烃原料,则第一流体烃原料与固体生物质材料的重量比优选小于或等于1:1,更优选小于或等于0.5:1。

[0045] 这种固体生物质材料的悬浮体例如可以是固体生物质材料在含烃提升气中的悬浮体,其中所述提升气包括气化的液化石油气、干气、气化的汽油、气化的柴油、气化的煤油或气化的石脑油。在这种提升气中包含的气化的烃化合物优选为沸点等于或低于250°C的烃。这种气化的烃化合物的例子包括气化的乙烯、乙烷、丙烷和丙烯、丁烷、戊烷、丁烯和/或戊烯,它们可以用作氢转移剂。

[0046] 如果应用含烃的提升气,固体生物质材料在含烃的提升气中的悬浮体优选包含小于或等于50wt%、更优选小于或等于30wt%、和最优选小于或等于20wt%的烃化合物。

[0047] 在一个优选的实施方案中,基本上进入提升管反应器的全部流体烃原料均在将固体生物质材料提供给提升管反应器的位置下游的一个或多个位置处提供给提升管反应器。例如,在这样一个实施方案中,只有蒸汽用作提升气。

[0048] 烃原料在这里被理解为包含一种或多种烃化合物的原料。在一个优选的实施方案中,烃原料由一种或多种烃化合物组成。烃化合物在这里被理解为包含氢和碳和优选由碳和氢组成的化合物。流体烃原料在这里被理解为不是固态的烃原料。流体烃共同进料优选为液态烃共同进料、气态烃共同进料或它们的混合物。流体烃共同进料可以以基本液态、基本气态或者部分液态-部分气态的形式进料至催化裂化反应器(例如提升管反应器)。当以基本或部分液态进入催化裂化反应器中时,流体烃共同进料优选在入口处蒸发,并优选以气态形式与催化裂化催化剂和/或固体生物质材料接触。

[0049] 流体烃原料可以是本领域熟练技术人员已知的适合用作催化裂化装置原料的任何非固体烃原料。流体烃原料可以例如由以下物质获得:常规原油(有时也被称为石油或矿物油)、非常规原油(即应用非传统油井方法的技术产出或抽出的油)或可再生油(即由可再生来源如热解油、植物油和/或所谓的液化产品衍生的油)、费-托油(有时也被称为合成油)和/或这些中任意一些的混合物。

[0050] 在一个实施方案中,所述流体烃原料衍生自原油,优选常规原油。常规原油的例子包括西德克萨斯中等原油、布伦特原油、迪拜-阿曼原油、阿拉伯轻质原油、Midway Sunset原油或塔皮斯原油。

[0051] 流体烃原料更优选包含(优选常规的)原油或可再生油的馏分。优选的流体烃原料包括直馏(常压)瓦斯油、闪蒸的馏出物、真空瓦斯油(VGO)、焦化瓦斯油、柴油、汽油、煤油、石脑油、液化石油气、常压渣油(“常压渣油”)和减压渣油(“减压渣油”)和/或它们的混合物。流体烃原料最优选包括常压渣油、真空瓦斯油和/或它们的混合物。

[0052] 在一个实施方案中,按分别基于标题为“Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure”的ASTM D86的蒸馏

方法测量和标题为“Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure”的ASTM D1160 测量,流体烃原料在1bar(0.1MPa)的绝对压力下的5wt%沸点为大于或等于100°C,更优选大于或等于150°C。这种流体烃原料的例子是真空瓦斯油。

[0053] 在第二个实施方案中,按分别基于标题为“Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure”的ASTM D86 的蒸馏方法测量和标题为“Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure”的ASTM D1160 测量,流体烃原料在1bar(0.1MPa)的绝对压力下的5wt%沸点为大于或等于200°C,更优选大于或等于220°C,最优选大于或等于240°C。这种流体烃原料的例子是常压渣油。

[0054] 在另一个优选的实施方案中,大于或等于70wt%、优选大于或等于80wt%、更优选大于或等于90wt% 和甚至更优选大于或等于95wt% 的流体烃原料的沸点为大于或等于150°C至小于或等于600°C,所述沸点在1bar(0.1MPa)的绝对压力下分别按基于标题为“Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure”的ASTM D86 的蒸馏方法测量和标题为“Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure”的ASTM D1160 测量。

[0055] 流体烃原料的组成可以在很宽范围内变化。流体烃原料可以包含例如链烷烃、环烷烃、烯烃和 / 或芳烃。因此,流体烃原料可以优选包含链烷烃、烯烃和芳烃。

[0056] 在一个优选的实施方案中,以流体烃原料的总重量计,流体烃原料包含大于或等于50wt%、优选大于或等于75wt% 和最优选大于或等于90wt% 的只由碳和氢组成的化合物。

[0057] 以总的流体烃原料计,流体烃原料优选包含大于或等于1wt% 的链烷烃,更优选为大于或等于5wt% 的链烷烃,和最优选大于或等于10wt% 的链烷烃,和优选小于或等于100wt% 的链烷烃,更优选小于或等于90wt% 的链烷烃,和最优选小于或等于30wt% 的链烷烃。链烷烃可以理解为正 -、环状和支化的链烷烃。

[0058] 在另一个实施方案中,流体烃原料包括链烷类流体烃原料或由其组成。在这里链烷类流体烃原料被理解为以流体烃原料的总重量计,流体烃原料包含至少50wt% 的链烷烃,优选至少70wt% 的链烷烃,和最优选至少90wt% 链烷烃,至多且包括100wt% 的链烷烃。

[0059] 针对实际目的,初沸点为至少260°C的所有流体烃原料中的链烷烃含量可以按标题为“Standard test method for characteristic groups in rubber extender and processing oils and other petroleum-derived oils by clay-gel absorption chromatographic method”的ASTM 方法D2007-03 进行测量,其中饱和物含量代表链烷烃含量。对于所有其它流体烃原料,流体烃原料的链烷烃含量可以通过全多维气相色谱法(GCxGC) 进行测量,如在 P. J. Schoenmakers, J. L. M. M. Oomen, J. Blomberg, W. Genuit, G. van Velzen, J. Chromatogr. A, 892 (2000) p. 29 及之后所述。

[0060] 链烷类流体烃原料的例子包括如在 WO2007/090884 中描述和在这里作为参考引入的所谓的费 - 托衍生烃物流、或者是富氢原料如加氢处理器产品或蜡油。蜡油被理解为加氢裂化器的底部馏分。可以产生能够用作流体烃原料的底部馏分的加氢裂化法的例子在EP-A-699225、EP-A-649896、WO-A-97/18278、EP-A-705321、EP-A-994173 和 US-A-4851109 中有述,它们在这里作为参考引入。

[0061] “费 - 托衍生烃物流”指所述烃物流为费 - 托烃合成方法的产品或者通过加氢步骤即加氢裂化、加氢异构化和 / 或加氢而由所述产品衍生。

[0062] 费 - 托衍生的烃物流可以合适地为所谓的合成原油, 如在 GB-A-2386607、GB-A-2371807 或 EP-A-0321305 中所述。其它合适的费 - 托烃物流可以为通过费 - 托烃类合成方法获得和任选接着进行加氢处理步骤的沸点在石脑油、煤油、瓦斯油或蜡范围内的烃馏分。

[0063] 固体生物质材料与流体烃原料的重量比可以在很宽范围内变化。为了方便共同处理, 流体烃原料与固体生物质材料的重量比优选大于或等于 50:50(5:5), 更优选大于或等于 70:30(7:3), 更加优选大于或等于 80:20(8:2), 甚至更优选大于或等于 90:10(9:1)。针对实际目的, 流体烃原料与固体生物质材料的重量比优选小于或等于 99.9:0.1(99.9:0.1), 更优选小于或等于 95:5(95:5)。流体烃原料和固体生物质材料优选以上述范围的重量比进料至提升管反应器。

[0064] 以提供给提升管反应器的固体生物质材料和流体烃原料的总重量计, 固体生物质材料的量优选小于或等于 30wt%, 更优选小于或等于 20wt%, 最优选小于或等于 10wt% 和甚至更优选小于或等于 5wt%。针对实际目的, 以提供给提升管反应器的固体生物质材料和流体烃原料的总重量计, 所存在的固体生物质材料的量优选大于或等于 0.1wt%, 更优选大于或等于 1wt%。

[0065] 在一个优选的实施方案中, 按总流体烃原料的干基 (即不含水) 计, 所述流体烃原料包含大于或等于 8wt% 的元素氢 (即氢原子), 更优选大于 12wt% 的元素氢。元素氢的含量高, 例如大于或等于 8wt%, 使得流体烃原料在催化裂化过程中用作便宜的氢供体。特别优选的元素氢含量大于或等于 8wt% 的流体烃原料为费 - 托衍生的蜡质残液。这种费 - 托衍生的蜡质残液例如可以包含约 85wt% 的元素碳和 15wt% 的元素氢。

[0066] 不希望被任何种类的理论所局限, 进一步确信的是流体烃原料与固体生物质材料之间的重量比越高, 越能够通过氢转移反应使固体生物质材料提质。

[0067] 固体生物质材料在提升管反应器中与催化裂化催化剂接触。在这里提升管反应器被理解为适合于实施催化裂化反应的基本细长的反应器, 优选为管状反应器。流化催化裂化催化剂合适地在提升管反应器中从反应器的上游端流向下游端。细长反应器、优选为管状的反应器优选以基本垂直的方式取向。流化催化裂化催化剂合适地从提升管反应器的底部向上流向提升管反应器的顶部。

[0068] 提升管反应器优选为催化裂化装置的一部分 (即作为催化裂化反应器), 更优选为流化催化裂化 (FCC) 装置的一部分。

[0069] 合适的提升管反应器的例子在 Joseph W. Wilson 的标题为“Fluid Catalytic Cracking technology and operations”的手册 (由 PennWell Publishing Company (1997) 出版) 的第 3 章, 特别是第 101-112 页中有述, 其在这里作为参考引入。

[0070] 正如这里所述, 提升管反应器可以是所谓的内部提升管反应器或所谓的外部提升管反应器。

[0071] 内部提升管反应器在这里优选被理解为基本垂直的、优选为基本管状的反应器, 它具有位于容器外部的基本垂直的上游端和位于容器内部的基本垂直的下游端。所述容器可以合适地为适合于催化裂化反应的反应容器和 / 或包括一个或多个旋风分离器和 / 或涡

流管的容器。应用内部提升管反应器特别有利,这是因为在催化裂化反应器中,固体生物质材料可以转化为中间馏分油产品。不希望被任何种类的理论所局限,据信由于在这种中间馏分油产品中可能存在有含氧烃和 / 或烯烃,这种中间馏分油产品或热解油可能比常规油更易于聚合。另外,由于可能存在有含氧烃,中间馏分油产品可能比常规油更具腐蚀性。应用内部提升管反应器允许人们降低由于聚造成堵塞的危险和 / 或减少腐蚀的危险,从而增加安全性和构件的一体性。

[0072] 外部提升管反应器在这里优选被理解为位于容器外部的提升管反应器。外部提升管反应器可以通过所谓的跨接管合适地与容器相连。

[0073] 外部提升管反应器优选包括优选基本垂直的提升管反应器管。这种提升管反应器管位于容器外面。提升管反应器管可以合适地通过优选基本水平的下游跨接管与容器相连。下游跨接管的方向优选与提升管反应器管的方向基本横切。容器可以合适地为适合于催化裂化反应的反应容器和 / 或包括一个或多个旋风分离器和 / 或涡流分离器的容器。

[0074] 当应用外部提升管反应器时,可能有利的是应用在其终端具有弯管或低速区的外部提升管反应器,如例如在由 PennWell Publishing Company (1997) 出版的 Joseph W. Wilson 的标题为“Fluid Catalytic Cracking technology and operations”的手册的第 3 章附图 3-7 中所描述的,该文献在这里作为参考引入。已经有利地发现,部分催化裂化催化剂可能在弯管或低速区内沉积,从而形成保护层防止催化裂化催化剂和任何残余固体颗粒和 / 或任何含氧烃的磨蚀和 / 或腐蚀,如上面所解释的。

[0075] 低速区在这里优选被理解为在外部提升管反应器内部的区域或面积,其中优选流化的催化裂化催化剂的速度最小。低速区可以例如包括如上所述位于上游提升管反应器管的最下游端的累积空间,它延伸这种提升管反应器管超出与跨接管的连接。低速区的一个例子是所谓的“盲端三通”。

[0076] 在本发明的方法中,在提供流体烃原料的位置上游的位置处将固体生物质材料提供提升管反应器。不希望被任何种类的理论所局限,据信这允许固体生物质材料首先与催化裂化催化剂接触;允许固体生物质材料至少部分和优选全部转化为中间馏分油产品,和允许这种中间馏分油产品在加入流体烃原料急冷催化裂化催化剂之前至少部分和优选全部蒸发。

[0077] 在一个优选的实施方案中,将固体生物质材料在提升管反应器最上游的二分之一处提供给提升管反应器,更优选在最上游的四分之一处提供,和甚至更优选在最上游的十分之一处提供。最优选地,固体生物质材料在提升管反应器的底部提供给该反应器。在反应器的上游部分、优选在反应器底部加入固体生物质材料可以有利地在反应器的上游部分、优选在反应器底部原位形成水。原位形成水可以降低烃分压并减少二级氢转移反应,从而导致更高的烯烃收率。烃分压优选降低至压力 0.7–2.8bar 绝压 (0.07–0.28MPa), 更优选至压力 1.2–2.8bar 绝压 (0.12–0.28MPa)。

[0078] 可能有利的是在提升管反应器的底部也加入提升气。这种提升气的例子包括蒸汽、汽化的油和 / 或油馏分、和它们的混合物。蒸汽作为提升气是最优选的。但是,应用汽化的油和 / 或油馏分 (优选为汽化的液化石油气、汽油、柴油、煤油或石脑油) 作提升气可能具有的优点是所述提升气可同时用作氢供体和可以防止或减少结焦。在一个实施方案中,蒸汽和汽化的油和 / 或汽化的油馏分 (优选为液化石油气、汽化的汽油、柴油、煤油或石脑

油)都用作提升气。在最优选的实施方案中,提升气由蒸汽组成。

[0079] 如果在提升管反应器的底部提供固体生物质材料,则在进入提升管反应器之前,它可以任选地与所述提升气混合。

[0080] 如果在进入提升管反应器之前固体生物质材料没有与提升气混合,则它可以与提升气同时(在一个相同的位置处)进料至提升管反应器,和任选在提升管反应器入口处混合;或者它可以与任何提升气(在不同的位置处)分别进料至提升管反应器。

[0081] 当将固体生物质材料和提升气两者均加入到提升管反应器底部时,提升气与固体生物质材料的重量比优选大于或等于0.01:1,更优选大于或等于0.05:1,至小于或等于5:1,更优选至小于或等于1.5:1。如果提升气包含气化的油和/或气化的油馏分,这种气化的油和/或气化的油馏分与固体生物质材料的重量比优选小于或等于1:1,更优选小于或等于0.5:1。

[0082] 当将固体生物质材料加入到提升管反应器底部时,可能有利的是通过增加提升管反应器底部的直径而增加固体生物质材料在提升管反应器该部分处的停留时间。因此,在优选的实施方案中,提升管反应器包括提升管反应器管和底部区域,其中底部区域的直径比提升管反应器管的直径大,和其中固体生物质材料在底部区域提供给提升管反应器。

[0083] 具有较大直径的底部区域例如可以具有提升斗的形式。因此,具有较大直径的底部区域在这里也被称为提升斗或增大的底部区域。

[0084] 这种增大的底部区域的直径优选比提升管反应器管的直径大,更优选其直径为大于或等于0.4米至小于或等于5米,最优选其直径为大于或等于1米至小于或等于2米。最优选地,提升管反应器包括提升管反应器管和底部区域,其中底部区域的最大内径大于提升管反应器管的最大内径。

[0085] 增大的底部区域或提升斗的高度优选为大于或等于1米至小于或等于5米。

[0086] 在进一步优选的实施方案中,提升管反应器、特别是提升管反应器管的直径可以沿下游方向增大,以容纳在固体生物质材料转化过程中产生的增大的气体体积。所述直径的增大可以是间歇的,以形成两个或更多个具有固定直径的提升管反应器段,其中当沿下游方向前行时,前面每一段的直径均比后一段的直径小。直径的增大也可以是渐进的,使得提升管反应器直径沿下游方向逐渐增大;或者直径增大可以是渐进增大和间歇增大的组合。

[0087] 提升管反应器的长度可以在宽范围内变化。针对实际目的,提升管反应器的长度优选为大于或等于10米,更优选为大于或等于15米,和最优选为大于或等于20米,至小于或等于65米,更优选至小于或等于55米,和最优选至小于或等于45米。

[0088] 提升管反应器中的温度优选为大于或等于450°C,更优选大于或等于480°C,至小于或等于800°C,更优选至小于或等于750°C。

[0089] 提供固体生物质材料的位置处的温度优选为大于或等于500°C,更优选大于或等于550°C,和最优选大于或等于600°C,至小于或等于800°C,更优选至小于或等于750°C。

[0090] 在某些实施方案中,可能有利的是在温度稍高处,例如在温度大于或等于700°C、更优选大于或等于720°C、甚至更优选大于或等于732°C、至小于或等于800°C、更优选至小于或等于750°C的提升管反应器位置处,提供固体生物质材料。不希望被任何种类的理论所局限,据信这可能会导致固体生物质材料更快地转化为中间馏分油产品。

[0091] 提升管反应器中的压力优选为大于或等于 0.5bar 绝压至小于或等于 10bar 绝压 (0.05-1.0MPa), 更优选大于或等于 1.0bar 绝压至小于或等于 6bar 绝压 (0.1-0.6MPa)。

[0092] 固体生物质材料的总平均停留时间优选为大于或等于 1 秒, 更优选为大于或等于 1.5 秒, 和甚至更优选为大于或等于 2 秒, 至小于或等于 10 秒, 优选至小于或等于 5 秒, 和更优选至小于或等于 4 秒。

[0093] 在本专利申请中提到的停留时间以出口条件下的蒸气停留时间计, 即停留时间不仅包括特定原料 (如固体生物质材料) 的停留时间, 也包括其转化产品的停留时间。

[0094] 当固体生物质材料的平均粒度为 100-1000 微米时, 固体生物质材料的总平均停留时间最优选为大于或等于 1 秒至小于或等于 2.5 秒。

[0095] 当固体生物质材料的平均粒度为 30-100 微米时, 固体生物质材料的总平均停留时间最优选为大于或等于 0.1 至小于或等于 1 秒。

[0096] 在这里催化剂与原料 (即固体生物质材料和流体烃原料的总进料) 的重量比也被称为催化剂 : 原料比, 该比值优选大于或等于 1:1, 更优选大于或等于 2:1 和最优选大于或等于 3:1, 至小于或等于 150:1, 更优选至小于或等于 100:1, 最优选至小于或等于 50:1。

[0097] 在将固体生物质材料提供给提升管反应器的位置处, 催化剂与固体生物质材料的重量比 (催化剂 : 固体生物质材料的比) 优选为大于或等于 1:1, 更优选为大于或等于 2:1, 和最优选为大于或等于 3:1, 至小于或等于 150:1, 更优选至小于或等于 100:1, 甚至更优选至小于或等于 50:1, 最优选至小于或等于 20:1。

[0098] 在本发明的方法中, 流体烃原料在固体生物质材料的下游引入提升管反应器。在一个优选的实施方案中, 可以在固体生物质材料的停留时间已经为大于或等于 0.01 秒、更优选大于或等于 0.05 秒和最优选大于或等于 0.1 秒至小于或等于 2 秒、更优选至小于或等于 1 秒和最优选至小于或等于 0.5 秒的位置处向催化裂化反应器加入流体烃原料。

[0099] 在一个优选的实施方案中, 固体生物质材料的总停留时间与流体烃原料的总停留时间之间的比 (固体生物质材料的停留时间 : 烃的停留时间的比) 为大于或等于 1.01:1, 更优选为大于或等于 1.1:1, 至小于或等于 3:1, 更优选至小于或等于 2:1。

[0100] 提供流体烃原料的提升管反应器的位置处的温度优选为大于或等于 450°C, 更优选为大于或等于 480°C, 至小于或等于 650°C, 更优选至小于或等于 600°C。不希望被任何种类的理论所局限, 据信加入流体烃原料可以急冷催化裂化催化剂, 和因此可以导到在其加入提升管反应器的位置处更低的温度。

[0101] 因此, 固体生物质材料优选在具有温度 T1 的位置处加入到提升管反应器中, 和流体烃原料在具有温度 T2 的位置处加入到提升管反应器中, 并且温度 T1 高于 T2。T1 和 T2 优选均大于或等于 400°C, 更优选均大于或等于 450°C。

[0102] 固体生物质材料和流体烃原料可以以本领域熟练技术人员已知的任何方式提供给提升管反应器。但是固体生物质材料优选借助于螺旋加料器提供给提升管反应器。

[0103] 催化裂化催化剂可以是本领域熟练技术人员已知的适合在裂化方法中应用的任何催化剂。催化裂化催化剂优选包含沸石组分。另外, 催化裂化催化剂可以包含无定形粘合剂化合物和 / 或填料。无定形粘合剂组分的例子包括二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、氧化锆和氧化镁、或它们的两种或更多种的组合。填料的例子包括粘土 (如高岭土)。

[0104] 沸石优选为大孔沸石。大孔沸石包括含多孔结晶型铝硅酸盐结构的沸石, 其中所

述结晶型铝硅酸盐结构具有多孔内部晶胞结构,和孔的主轴范围为 0.62–0.8 纳米。沸石的轴在 W. M. Meier, D. H. Olson 和 Ch. Baerlocher 的 'Atlas of Zeolite Structure Types', 第四版, 1996 年, Elsevier, ISBN0-444-10015-6 中有述。这种大孔沸石的例子包括 FAU 或八面沸石, 优选为合成的八面沸石, 例如沸石 Y 或 X、超稳沸石 Y(USY)、稀土沸石 Y(=REY) 和稀土 USY(REUSY)。按照本发明, USY 优先用作大孔沸石。

[0105] 催化裂化催化剂还可以包括中孔沸石。可以在本发明中应用的中孔沸石为含多孔结晶型铝硅酸盐结构的沸石, 其中所述结晶型铝硅酸盐结构具有多孔内部晶胞结构, 孔的主轴范围为 0.45–0.62 纳米。这种中孔沸石的例子有 :MFI 结构类型, 例如 ZSM-5; MTW 类型, 例如 ZSM-12; TON 结构类型, 例如 θ 1 类; 和 FER 结构类型, 例如镁碱沸石。按照本发明, ZSM-5 优先用作中孔沸石。

[0106] 按照另一个实施方案, 可以应用大孔和中孔沸石的共混物。在裂化催化剂中大孔沸石与中孔径沸石的比优选为 99:1 至 70:30, 更优选为 98:2 至 85:15。

[0107] 相对于催化裂化催化剂的总质量, 在裂化催化剂中存在的大孔沸石和 / 或中孔沸石的总量优选为 5–40wt%, 更优选为 10–30wt%, 甚至更优选为 10–25wt%。

[0108] 固体生物质材料和流体烃原料优选沿相同方向并流流动。催化裂化催化剂可以以并流、逆流或交叉流构型与固体生物质材料和流体烃原料的流动接触。催化裂化催化剂优选以并流构型与并流流动的固体生物质材料和流体烃原料接触。

[0109] 在一个优选的实施方案中, 本发明方法包括 :

[0110] 催化裂化步骤, 所述步骤包括在提升管反应器中在超过 400°C 的温度下使固体生物质材料和流体烃原料与催化裂化催化剂接触, 以产生一种或多种裂化产品和废催化裂化催化剂;

[0111] 分离步骤, 所述分离步骤包括使一种或多种裂化产品与废催化裂化催化剂分离;

[0112] 再生步骤, 所述再生步骤包括再生废催化裂化催化剂, 以产生再生后的催化裂化催化剂、热量和二氧化碳; 和

[0113] 循环步骤, 所述循环步骤包括将所述再生后的催化裂化催化剂循环至催化裂化步骤。

[0114] 催化裂化步骤优选按上文所述实施。在提升管反应器中, 固体生物质材料与催化裂化催化剂接触, 和在下游流体烃原料与催化裂化催化剂、任何残余固体生物质材料和 / 或由固体生物质材料衍生的任何中间馏分油产品和 / 或裂化产品接触。

[0115] 分离步骤优选借助一个或多个旋风分离器和 / 或一个或多个涡流管实施。实施分离步骤的合适方法例如在 Reza Sadeghbeigi 的标题为 "Fluid Catalytic Cracking; Design, Operation, and Troubleshooting of FCC Facilities" 的手册 (由 Gulf Publishing Company Houston Texas (1995) 出版)、特别是第 219–223 页中有述, 和在 Joseph W. Wilson 的手册 "Fluid Catalytic Cracking technology and operations" (由 PennWell Publishing Company (1997) 出版) 的第 3 章、特别是第 104–120 页和第 6 章、特别是第 186–194 页中有述, 它们在这里均作为参考引入。旋风分离器优选在 18–80 米 / 秒的速度下操作, 更优选的速度为 25–55 米 / 秒。

[0116] 另外, 所述分离步骤还可以包括气提步骤。在该气提步骤中, 可以使废催化剂气提, 从而在再生步骤之前回收废催化剂上吸收的产品。这些产品可以循环和加入到催化裂

化步骤获得的裂化产品物流中。

[0117] 再生步骤优选包括在大于或等于 550°C 的温度下在再生器中使废催化裂化催化剂与含氧气体接触,从而产生再生后的催化裂化催化剂、热量和二氧化碳。在再生的过程中,由于催化裂化反应而可能在催化剂上沉积的焦炭被烧掉,从而恢复了催化剂活性。

[0118] 含氧气体可以为本领域熟练技术人员已知的适合于在再生器中使用的任何含氧气体。例如含氧气体可以为空气或富氧空气。在这里富氧空气可以理解为以空气的总体积计含大于 21vol% 氧 ( $O_2$ ) 的空气,更优选为含大于或等于 22vol% 氧的空气。

[0119] 优选使用放热的再生步骤产生的热量,从而为吸热的催化裂化步骤提供能量。另外,所产生的热量可用于加热水和 / 或产生蒸汽。蒸汽可以在炼厂的其它地方应用,例如在提升管反应器中作为提升气。

[0120] 废催化裂化催化剂优选在大于或等于 575°C、更优选大于或等于 600°C 至小于或等于 950°C、更优选至小于或等于 850°C 的温度下再生。废催化裂化催化剂优选在大于或等于 0.5bar 绝压至小于或等于 10bar 绝压 (0.05–1.0MPa)、更优选大于或等于 1.0bar 绝压至小于或等于 6bar 绝压 (0.1–0.6MPa) 的压力下再生。

[0121] 再生后的催化裂化催化剂可以循环至催化裂化步骤。在一个优选的实施方案中,向循环物流加入补充催化剂的侧线物流,以补充反应区和再生器中损失的催化剂。

[0122] 在本发明方法中,生产一种或多种裂化产品。在一个优选的实施方案中,所述一种或多种裂化产品随后蒸馏,以产生一种或多种产品馏分。

[0123] 正如这里所示,一种或多种裂化产品可以包含一种或多种含氧烃。这种含氧烃的例子包括醚、酯、酮、酸和醇。具体地,一种或多种裂化产品可以包含酚。

[0124] 蒸馏可以按本领域熟练技术人员已知的适合于蒸馏催化裂化装置产品的任何方式实施。例如蒸馏可以按 Joseph W. Wilson 的标题为“Fluid Catalytic Cracking technology and operations”的手册 (由 PennWell Publishing Company (1997) 出版) 第 14–18 页和第 8 章、特别是第 223–235 页中所述来实施,其在这里作为参考引入。

[0125] 在另一个实施方案中,通过蒸馏获得的一种或多种产品馏分中的至少一种随后进行加氢脱氧以产生加氢脱氧后的产品馏分。该加氢脱氧后的产品馏分可以用作生物燃料和 / 或生物化学品组分。

[0126] 一种或多种产品馏分可以包含一种或多种含氧烃。这种含氧烃的例子包括醚、酯、酮、酸和醇。具体地,一种或多种产品馏分可以包含酚和 / 或取代酚。

[0127] 在这里加氢脱氧被理解为在加氢脱氧催化剂的存在下,通过使包含含氧烃的一种或多种产品馏分与氢接触而降低一种或多种产品馏分中含氧烃的浓度。可以脱除的含氧烃包括酸、醚、酯、酮、醛、醇 (如酚) 和其它含氧化合物。

[0128] 加氢脱氧优选包括:在大于或等于 200°C、优选大于或等于 250°C 至小于或等于 450°C、优选小于或等于 400°C 的温度下;在大于或等于 10bar 绝压 (1.0MPa) 至小于或等于 350bar 绝压 (35MPa) 的总压下;和氢分压大于或等于 2bar 绝压 (0.2MPa) 至小于或等于 350bar 绝压 (35MPa) 下;在加氢脱氧催化剂的存在下,使一种或多种产品馏分与氢接触。

[0129] 加氢脱氧催化剂可以是本领域熟练技术人员已知的适合于此目的的任何种类的加氢脱氧催化剂。

[0130] 加氢脱氧催化剂优选包括一种或多种加氢脱氧金属,优选载带在催化剂载体上。

[0131] 最优选的加氢脱氧催化剂包括：在氧化铝上的铑 ( $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ )、在氧化铝上的铑-钴 ( $\text{RhCo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ )、在氧化铝上的镍-铜 ( $\text{NiCu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ )、在氧化铝上的镍-钨 ( $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ )、在氧化铝上的钴-钼 ( $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 或在氧化铝上的镍-钼 ( $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ )。

[0132] 如果一种或多种产品馏分也包含一种或多种含硫烃，可以有利地应用硫化的加氢脱氧催化剂。如果加氢脱氧催化剂是硫化的，则催化剂可以原位或异位硫化。

[0133] 除了加氢脱氧外，一种或多种产品馏分可以经受加氢脱硫、加氢脱氮、加氢裂化和 / 或加氢异构化。所述加氢脱硫、加氢脱氮、加氢裂化和 / 或加氢异构化可以在加氢脱氧之前、之后和 / 或与加氢脱氧同时实施。

[0134] 在一个优选的实施方案中，蒸馏中产生的一种或多种产品馏分和 / 或在加氢脱氧中产生的一种或多种加氢脱氧产品可以作为生物燃料组分和 / 或生物化学品组分与一种或多种其它组分共混，以生产生物燃料和 / 或生物化学品。可以与一种或多种加氢脱氧产品共混的一种或多种其它组分的例子包括抗氧化剂、防腐剂、无灰清净剂、去雾剂、染料、润滑性能改进剂和 / 或矿物燃料组分以及常规的石油衍生汽油、柴油和 / 或煤油馏分。

[0135] 替代地，一种或多种产品馏分和 / 或一种或多种加氢脱氧产品可以作为用于制备生物燃料组分和 / 或生物化学品组分的中间产物。在这种情况下，所述生物燃料组分和 / 或生物化学品组分可以随后与一种或多种其它组分（如上所列）共混，以制备生物燃料和 / 或生物化学品。

[0136] 在这里生物燃料和生物化学品分别被理解为至少部分由可再生能源衍生的燃料或化学品。

[0137] 图 1 中描述了本发明的一个实施方案。在图 1 中，将固体生物质材料的原料 (102) 和蒸汽原料 (104) 都引入提升管反应器 (107) 的底部 (106)。在提升管反应器 (107) 的底部 (106) 中，固体生物质材料 (102) 和蒸汽原料 (104) 与热的再生催化裂化催化剂 (108) 混合。催化裂化催化剂 (108)、固体生物质材料 (102) 和蒸汽原料 (104) 的混合物然后进入提升管反应器 (107)。在固体生物质材料 (102) 在提升管反应器 (107) 中约 0.1 秒的停留时间后，将流体烃原料 (110) 引入提升管反应器 (107)。在提升管反应器 (107) 中，将固体生物质材料 (102) 和附加的流体烃原料 (110) 催化裂化，以生产一种或多种裂化产品。一种或多种裂化产品、催化裂化催化剂、蒸汽、和任何残余的未裂化固体生物质材料及流体烃原料的混合物 (112) 然后从提升管反应器 (107) 的顶部进入反应器容器 (114)，反应器容器 (114) 包括与第二旋风分离器 (118) 紧密偶合的第一旋风分离器 (116)。裂化产品 (120) 通过第二旋风分离器 (118) 的顶部抽出，并任选随后进入蒸馏塔（未示出）。废催化裂化催化剂 (122) 从旋风分离器 (116 和 118) 的底部抽出，并随后进入汽提器 (124)，在其中从废催化裂化催化剂 (122) 中汽提出进一步的裂化产品。

[0138] 废的且汽提后的催化裂化催化剂 (126) 随后进入再生器 (128)，在其中废催化裂化催化剂与空气 (130) 接触，以生产热的再生后的催化裂化催化剂 (108)，后者可以循环至提升管反应器 (107) 的底部 (106)。

[0139] 图 2 中描述了本发明的另一个实施方案。在图 2 中，将木材部分 (202) 装入烘焙装置 (204) 中，在其中烘焙木材从而产生烘焙后的木材 (208) 和从顶部获得气体产品 (206)。烘焙后的木材 (208) 接着进入微粉磨 (210)，在其中烘焙后的木材微粉化为微粉化的烘焙后木材 (212)。微粉化的烘焙后木材 (212) 直接进料至流化催化裂化 (FCC) 提升管反应器

(220) 的底部。另外，在微粉化的烘焙后木材 (212) 的入口下游的位置处，将常压渣油 (216) 进料至 FCC 提升管反应器 (220)。在 FCC 提升管反应器 (220) 中，微粉化的烘焙后木材 (212) 在催化裂化温度下在常压渣油 (216) 存在下与新的和再生后的催化裂化催化剂 (222) 接触。在位于容器 (226) 内的旋风分离器中分离废催化裂化催化剂 (228) 和产生的裂化产品 (224) 的混合物。废催化裂化催化剂 (228) 接着进入再生器 (230)，在其中用提供给再生器的含氧气体 (231) 进行再生，以产生二氧化碳和再生后的催化裂化催化剂。再生后的催化裂化催化剂作为部分再生后的催化裂化催化剂 (222) 循环至 FCC 提升管反应器 (220) 的底部。裂化产品 (224) 接着进入蒸馏塔 (232)。在蒸馏塔 (232) 中，裂化产品 (224) 被蒸馏为包括含汽油的馏分 (240) 的几个产品馏分 (234、236、238 和 240)。含汽油的馏分 (240) 接着进入加氢脱氧反应器 (242)，在其中在氧化铝上的硫化镍 - 钼催化剂的作用下加氢脱氧，从而产生加氢脱氧产品 (244)。加氢脱氧产品可以与一种或多种添加剂共混，从而生产适用于汽车发动机的生物燃料。

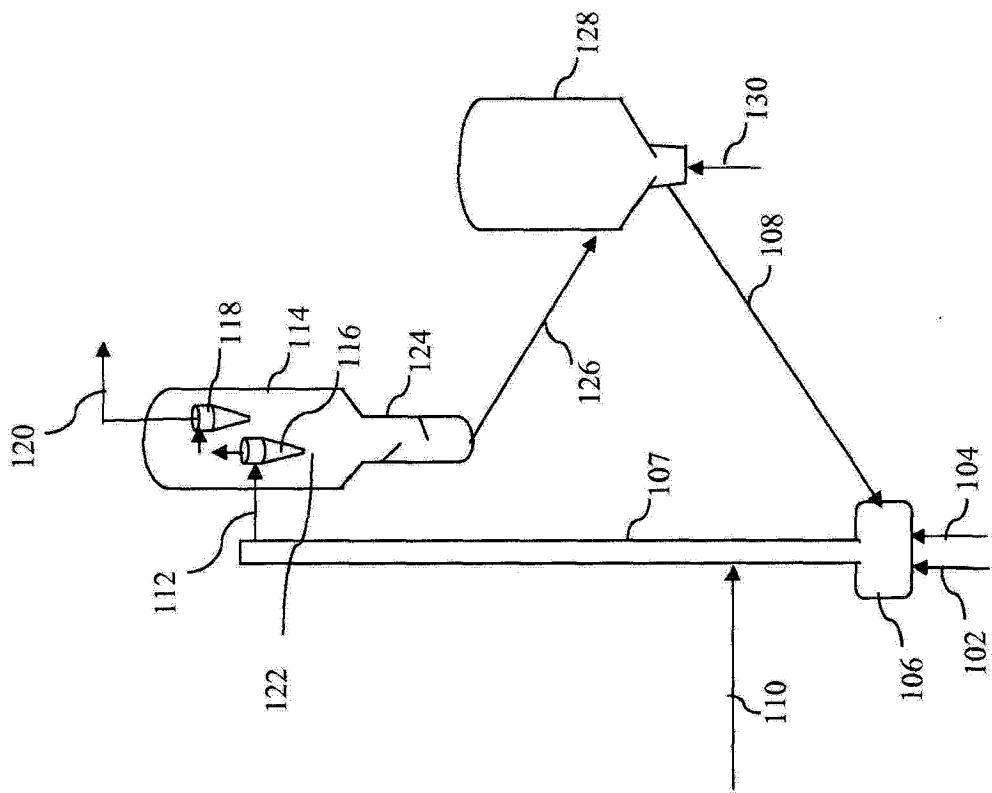


图 1

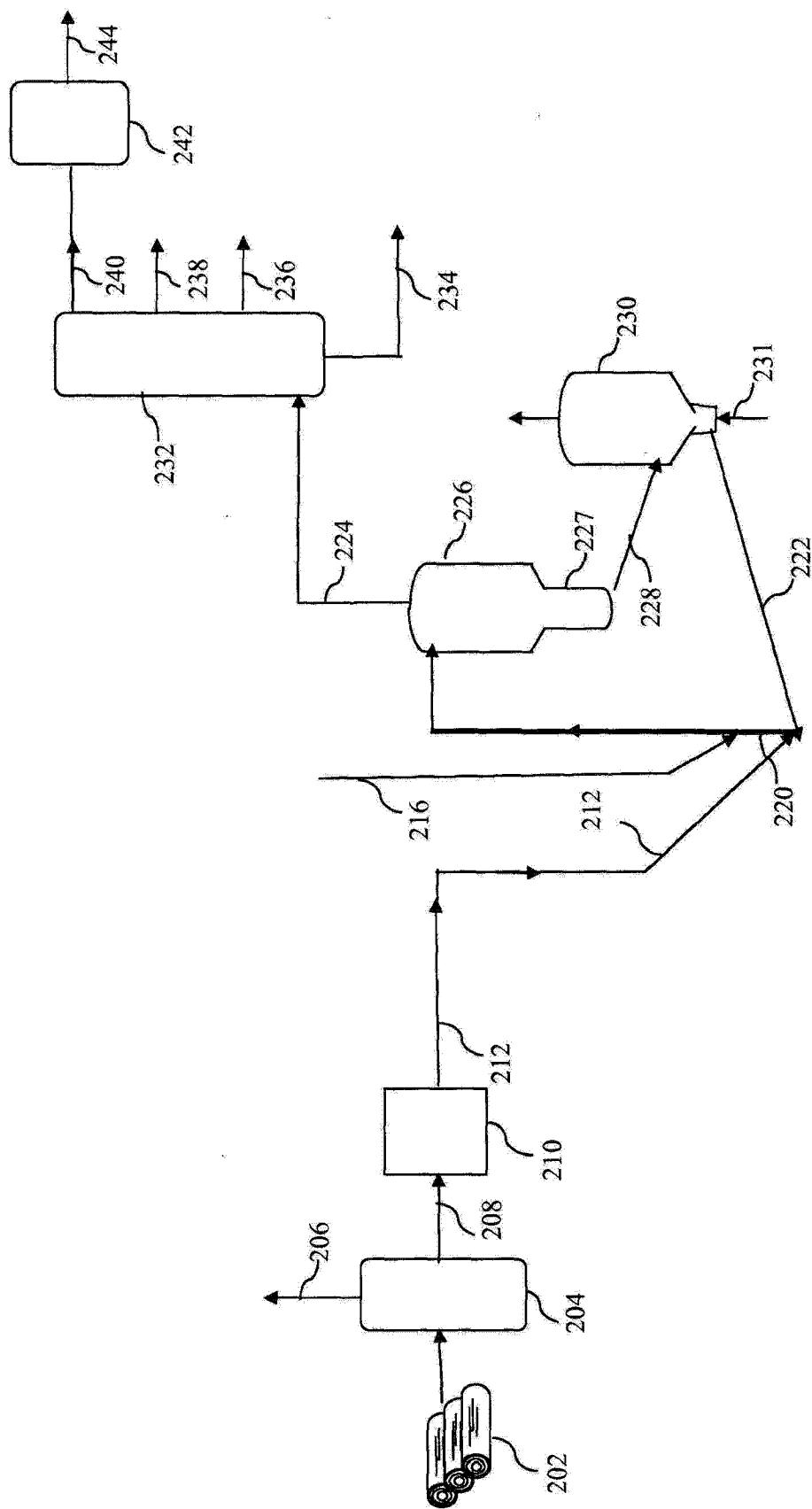


图 2