



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 116286067 B

(45) 授权公告日 2024.03.15

(21) 申请号 202310049602.5

C10G 1/06 (2006.01)

(22) 申请日 2023.02.01

C10G 1/08 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 116286067 A

(43) 申请公布日 2023.06.23

(73) 专利权人 四川大学

地址 610065 四川省成都市一环路南一段
24号

专利权人 华东理工大学

中石化洛阳工程有限公司

(72) 发明人 江霞 汪华林 袁远平 李立权

陈崇刚 李剑平 常玉龙 甘凤丽
靳紫恒

(74) 专利代理机构 北京中济纬天专利代理有限
公司 11429

专利代理师 李蜜

(51) Int. Cl.

C10G 1/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 102653691 A, 2012.09.05

CN 104845668 A, 2015.08.19

CN 105950195 A, 2016.09.21

CN 106939171 A, 2017.07.11

CN 107460005 A, 2017.12.12

CN 107723012 A, 2018.02.23

CN 110511776 A, 2019.11.29

CN 113321182 A, 2021.08.31

CN 204676039 U, 2015.09.30

US 10479943 B1, 2019.11.19

US 2009318740 A1, 2009.12.24

US 2013144089 A1, 2013.06.06

US 2014100395 A1, 2014.04.10

WO 2015006269 A1, 2015.01.15

(续)

审查员 赵洋

权利要求书3页 说明书17页 附图3页

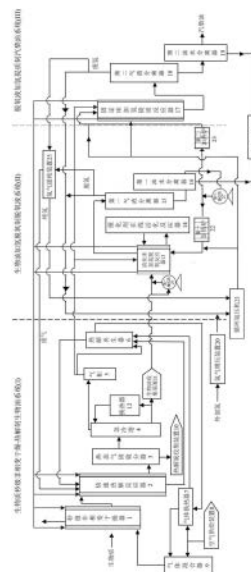
(54) 发明名称

生物质生产汽柴油的长周期稳定运行方法与装置

(57) 摘要

本发明公开了生物质生产汽柴油的长周期稳定运行方法与装置,装置包括生物质秒级非相变干燥-热解制生物油系统(I)、生物油加氢脱氧制脱氧液系统(II)和脱氧液加氢提质制汽柴油系统(III);生物质秒级非相变干燥-热解制生物油系统(I)用于对生物质进行低温、微正压、秒级非相变干燥预处理,并耦合快速热解反应转化得到低含水率含氧量的生物油;生物油加氢脱氧制脱氧液系统(II)用于使生物油在微纳米气泡和催化剂作用下进行加氢脱氧反应得到脱氧液;脱氧液加氢提质制汽柴油系统(III)用于对脱氧液进行加氢提质反应得到汽柴油组分。本发明可实现全流程能耗降低30%,汽柴油总收率提高50%,装置连续稳定运行;将生物质直接转化为

可直接使用的高品质汽柴油,替代石油基产品,实现碳减排。



CN 116286067 B

[接上页]

(56) 对比文件

- WO 2019019539 A1, 2019.01.31
- CA 2832529 A1, 2012.10.11
- CA 3005405 A1, 2017.06.01
- CN 101831328 A, 2010.09.15
- CN 102459518 A, 2012.05.16
- CN 104845667 A, 2015.08.19
- CN 105419867 A, 2016.03.23
- CN 110028985 A, 2019.07.19
- CN 110028986 A, 2019.07.19
- CN 112940765 A, 2021.06.11
- CN 113337317 A, 2021.09.03
- CN 113652272 A, 2021.11.16
- US 2010251600 A1, 2010.10.07
- US 2013338412 A1, 2013.12.19
- US 2018142157 A1, 2018.05.24
- US 2018291276 A1, 2018.10.11
- WO 2010127182 A1, 2010.11.04
- WO 2012071005 A1, 2012.05.31
- WO 2013127215 A1, 2013.09.06
- WO 2016173958 A1, 2016.11.03
- WO 2020215464 A1, 2020.10.29
- WO 2020216061 A1, 2020.10.29
- WO 2020216062 A1, 2020.10.29
- 张波;仲兆平;于点;黄荡.生物质快速热解制取液体燃料的技术经济分析.东南大学学报(自然科学版).2016,(第06期),第1227-1233页.
- 孙培勤;王高恩;孙绍晖;陈俊武.生物油精炼提质工艺研究.中外能源.2017,(第02期),第61-66页.
- 李海燕;肖军;沈来宏;袁言言.生物质热解加氢制汽柴油系统的烟分析.热科学与技术.2015,(第03期),第230-238页.

1. 一种生物质生产汽柴油的长周期稳定运行方法,其特征在于,包括如下步骤:

A) 生物质经低温、微正压、秒级非相变干燥耦合快速热解转化获得低含水率、低含氧量的生物油;生物质非相变干燥是在10-30秒、30-90℃、气流速度3-8m/s、微正压2-8KPa条件下进行旋流脱水,快速热解温度为400-700℃,加热速率为1000K/s-10000K/s,热解烟气温度的500-800℃,热解气的降温速率在200-1000K/s;所得生物油含水量为10-30%,含氧量为30-50%;热解过程中热解炭和热载体的配比为1/30-1/60,热解炭和热载体固固分离提升的气速为2.5-3m/s;所得热解炭分离效率为80-99%,热载体分离效率为75-99%;

B) 来自步骤A)的生物油与注入的氢气进行加氢脱氧反应,生物油流动剪切使氢气破碎形成微纳米氢气气泡,然后在催化剂作用下进行加氢脱氧反应得到脱氧液;

C) 步骤B)反应给定周期后的催化剂通过在线活化再生,再生后的催化剂继续返回到步骤B)作为反应催化剂;

D) 来自步骤B)的脱氧液在冷氢环境中进行加氢提质反应得到汽柴油组分;

E) 来自步骤A)的热解气和热解炭燃烧放热为步骤B)和步骤D)提供热量;

F) 来自步骤B)和步骤D)反应产生的热量通过空气换热用于步骤A)中的生物质非相变干燥和快速热解生物质预热;

G) 来自步骤B)和步骤D)的残余废氢经提纯后,氢气继续返回步骤B)和步骤D)作为循环氢气使用,提纯氢气后的废气返回步骤A)作为快速热解反应的补充气源。

2. 根据权利要求1所述的生物质生产汽柴油的长周期稳定运行方法,其特征在于,步骤B)中,加氢脱氧反应的温度为200℃-400℃,压力为8-15MPa,反应体积空速为0.6-2.0h⁻¹,氢油比为400:1-1000:1,得到的脱氧液中含水量为0.001-5%,含氧量为5-10%,粘度为1-2cp。

3. 根据权利要求1或2所述的生物质生产汽柴油的长周期稳定运行方法,其特征在于,步骤B)中催化剂为直径0.2-5mm、长径比为1-5的自组装球形颗粒,其上负载的活性金属为元素周期表中从IIIB族到IIB族过渡金属元素,或/和所述过渡金属元素任意两种以上形成的合金;所述步骤C)中,催化剂在线活化再生可以原位在线旋流再生和/或器外在线旋流再生。

4. 根据权利要求1所述的生物质生产汽柴油的长周期稳定运行方法,其特征在于,步骤B)中,微纳米气泡是氢气气相在生物油液相剪切作用下破碎为大小为200-10000微米的气泡,达到气液两相在轴向混合均匀的效果,液相吸入气相所占比例达到20%-80%。

5. 根据权利要求1所述的生物质生产汽柴油的长周期稳定运行方法,其特征在于,步骤D)中,脱氧液加氢提质反应温度为150-450℃,压力为5-20MPa,反应体积空速为1.0-4.0h⁻¹,氢油比为400:1-1200:1。

6. 一种生物质生产汽柴油的长周期稳定运行装置,其特征在于,包括生物质秒级非相变干燥-热解制生物油系统(I)、生物油加氢脱氧制脱氧液系统(II)和脱氧液加氢提质制汽柴油系统(III):

所述生物质秒级非相变干燥-热解制生物油系统(I)用于对生物质进行低温、微正压、秒级非相变干燥预处理,并耦合快速热解反应转化得到低含水率、低含氧量的生物油;所述生物质秒级非相变干燥-热解制生物油系统(I),包括秒级非相变干燥器、快速热解反应器、热态气固旋分器、急冷塔、气柜、热解再生器、供气装置、热解炭收集装置和生物油收集装

置、换热器；所述秒级非相变干燥器包括一个以上的旋流器；当含有两个以上旋流器时，旋流器经管道顺次连接；所述快速热解反应器包括连通的下行床热解反应器以及热解炭和热载体固固分离器；所述下行床热解反应器分别与热解再生器和热解反应进料设备相连；所述快速热解反应器与热解再生器构成热循环系统；所述热态气固旋分器下部出口与热解炭收集装置连通，上部与热解炭和热载体固固分离器下端相连；所述急冷塔的出气口气柜分别与热解再生器、生物油加氢脱氧制脱氧液系统(II)和脱氧液加氢提质制汽柴油系统(III)连通；所述急冷塔与生物油收集装置连通的支路上设置有与急冷塔构成冷循环的换热器；所述生物质秒级非相变干燥-热解制生物油系统(I)还包括用于向秒级非相变干燥器和热解再生器连通的供气装置；

所述生物油加氢脱氧制脱氧液系统(II)用于使生物油在微纳米气泡和催化剂作用下进行加氢脱氧反应得到脱氧液；生物油加氢脱氧制脱氧液系统(II)，包括氢气增压装置、循环氢压机、第一增压泵、第一加热炉、第二加热器以及依次连通的流化床加氢脱氧反应器、第一气液分离器、氢气提纯装置、第一油水分离器、水处理设施；所述氢气增压装置、循环氢压机用于向流化床加氢脱氧反应器提供氢气；所述循环氢压机入口与氢气增压装置连通，外部氢经氢气增压装置增压后进入循环氢压机；所述第一增压泵、第一加热炉、第二加热器用于向流化床加氢脱氧反应器和固定床加氢提质反应器输送生物油原料；第一增压泵的入口与生物油收集装置连通，出口与流化床加氢脱氧反应器进口连接；所述第一油水分离器油相出口设置有第二增压器；从第一油水分离器出来的两条支路上分别设置有第一加热器和第二加热器；所述流化床加氢脱氧反应器内置或/和外置有催化剂在线活化反应器以及微纳米气泡发生器，催化剂在线活化反应器将流化床加氢脱氧反应器内的催化剂进行在线活化，微纳米气泡发生器用于使氢气和生物油充分混合；所述第一气液分离器上端分别与循环氢压机和氢气提纯装置相连；氢气提纯装置氢气出口与循环氢压机相连，废气出口与快速热解反应器相连；所述第一油水分离器下端与水处理设施相连，第一油水分离器出来的脱氧液分为两路，一路与来自循环氢压机的氢气混合后返回至流化床加氢脱氧反应器，另一路与来自循环氢压机的氢气混合后进入脱氧液加氢提质制汽柴油系统(III)；流化床加氢脱氧反应器上部还设计有气体入口和气体出口，气体入口与气柜气体出口管道连通，气体出口与秒级非相变干燥器和快速热解反应器的气体入口管道连通；

所述脱氧液加氢提质制汽柴油系统(III)用于对脱氧液进行加氢提质反应得到汽柴油组分；所述脱氧液加氢提质制汽柴油系统(III)，包括依次连通的固定床加氢提质反应器、第二气液分离器和第二油水分离器；所述固定床加氢提质反应器内置微纳米气泡发生器；所述第二气液分离器上端分别与循环氢压机和氢气提纯装置相连；所述第二油水分离器下端与水处理设施相连，第二油水分离器得到的油品为汽柴油产品；固定床加氢提质反应器上部还设计有气体入口和气体出口，气体入口与气柜气体出口管道连通，气体出口与秒级非相变干燥器和快速热解反应器的气体入口管道连通。

7. 根据权利要求6所述的生物质生产汽柴油的长周期稳定运行装置，其特征在于，所述热解炭和热载体固固分离器包括气流床分离器，气流床分离器包括套设在一起的内管和外套管；所述外套管上部与除尘罐连通，所述外套管从上到下依次与热解炭收集罐和热载体收集罐相连；所述内管底部与料仓相连，所述料仓与下行床热解反应器下端相连；所述热解炭收集罐出口与热态气固旋分器上部相连；所述气流床分离器的内外管底部还分别与用于提供气

流的空气压缩机相连。

8. 根据权利要求6所述的生物质生产汽柴油的长周期稳定运行装置, 其特征在于, 所述供气装置包括空气供给装置、气体换热器和气体混合器; 所述空气供给装置出口分别与气体混合器和气体换热器入口连接; 所述气体换热器入口还与热解再生器上部连通; 所述气体换热器出口分别与气体混合器入口和热解再生器下部连通; 所述气体混合器出口与秒级非相变干燥器连通。

生物质生产汽柴油的长周期稳定运行方法与装置

技术领域

[0001] 本发明属于资源碳中和技术领域,涉及生物质零碳燃料新兴领域,具体是一种生物质生产汽柴油的长周期稳定运行方法与装置。

背景技术

[0002] 生物质是储存太阳能的媒介,具有零碳属性,可替代石油生产汽柴油,助力农业、石化、交通等重碳领域行业碳减排。我国废弃生物质产量约为35亿吨/年,开发潜力大但资源化利用率低,常规焚烧、堆放等处置方式伴随严重二次污染和大量二氧化碳排放,面临减污降碳双重压力。

[0003] 生物质通过快速热解技术可转化为能量密度较高的生物油。生物质快速热解技术是指以木质纤维素类生物质为原料在无氧或厌氧的条件下快速受热分解,将低能量密度生物质转化为高能量密度的液体燃料,易于收集、运输和储存。快速热解反应器包括烧蚀式热解反应器、旋转锥反应器、流化床热解反应器等。其中流化床热解反应器在快速热解系统中具有载气需求小、产量高、操作成本低、气固或固固停留时间极短、反应快、可灵活调节固气比或固固比等优势,然而,未经干燥预处理的生物质(含水率30%-40%左右)进入快速热解反应后产物含水含氧量过高会导致结焦堵塞管道。因此,快速热解反应器对生物质预处理要求较高。我国大部分生物质采用高温热气体作为供热介质进行常规干燥预处理,但常规干燥法处理依赖水的相变蒸发,时间长、能耗高、散热损失高、占地面积大,经济效益差,制约了生物质干燥-热解技术发展规模。

[0004] 生物质通过快速热解转化而成的生物油成分复杂,含有大量的酸、醛、醇、酮、酚等物质,存在含水率高(约25~60wt%)、氧含量高(30~55wt%)、热值低($<17\text{MJ/kg}$)、极性高、黏度高、腐蚀性强、稳定性差等问题,难以与石油基产品混溶,难以直接替代化石基汽柴油,需进一步脱氧提质。生物油加氢脱氧技术被认为是实现生物油品质提升的有效方法之一:生物油在催化剂和氢气存在的条件下,含氧化合物发生氢解反应,氧会以水、二氧化碳等形式脱除,使高氧含量的生物油转化为低含氧量的烃类燃料,但此技术在加氢反应装置和处理系统上仍存在诸多问题。生物油加氢脱氧研究主要围绕流化床加氢脱氧反应器和固定床加氢提质反应器进行。美国太平洋西北国家实验室在加氢脱氧装置研究上开展了较多的工作,研究成果认为固定床加氢提质反应器脱氧效率极高,反应条件易控,具有较大的应用潜力,然而固定床无法强化生物油的传质速率,使得易结焦的组分缩聚结焦堵塞床层,装置无法实现长周期运行(Biomass and Bioenergy, 2019, 125, 151-168.)。因此,中国发明专利CN110028985A公开了一种生物质生物油制备高质燃油和/或化工原料的方法,该方法使用流化床加氢脱氧反应器,生物油和催化剂在反应器中呈全混流状态,可一定程度缓和生物油的缩合和结焦。然而,生物油溶氢能力差,因而供氢剂和循环油的需求量增加,生物油进入反应器后难以快速分散发生催化加氢反应,反应器入口堵塞。因此,亟需发明有助于生物油分散的微纳米气泡发生装置,避免生物油在反应器入口结焦,降低供氢剂和循环油的使用量。另一方面,生物油加氢脱氧的核心在于构筑高活性的催化剂,主要运行成本也包括催

化剂的制备成本和运行损耗,因而催化剂的在线活化再生在工业生产过程中至关重要。针对上述生物油加氢脱氧技术瓶颈,亟需一种生物油分散程度高、传质速率快,催化剂能实现在线活化的流化床加氢脱氧反应器。

[0005] 生物油经流化床加氢脱氧反应后氧含量降至10%左右,得到性质稳定的脱氧液,但仍难以直接替代含氧量极低的汽柴油,实现生物油到汽柴油的完全转化。因此,生物油生产汽柴油需构建两步或多步反应系统,利用固定床反应器脱氧效率高的技术特点,搭建生物油流化床加氢脱氧反应-脱氧液固定床加氢提质反应系统,克服单独使用流化床加氢脱氧反应器导致的脱氧不完全的问题,得到含氧量极低的汽柴油。然而,脱氧液在固定床加氢提质反应器中进行深度加氢过程中会存在强放热情况,装置温度容易失控,发生“飞温”现象,引起催化剂金属活性组分的烧结、结构坍塌、失活等现象,甚至会造成极大的安全风险。中国发明专利CN113840654A公开了一种加氢脱氧催化剂、固定床串联催化反应器由生物质制备生物燃料的方法。该发明涉及一种固定床串联催化改质方法和反应器,固定床上游包括碳-碳偶联催化剂,下游包括加氢脱氧催化剂,实现轻质含氧有机物的转化和高芳烃组分的生成,具有部分替代航空燃料的潜力。该发明专利中生物油直接进入固定床装置,发生串联催化反应,相较于单级反应更加剧烈,催化剂存在更加严重的结焦失活现象和装置“飞温”可能性,难以实现工业化应用。中国发明专利CN112552965A公开了一种利用生物原料油生产生物柴油的工艺,该发明采用悬浮床反应器对生物油进行初步裂化,降低生物原料油氧含量,而后进入固定床装置进行深度加氢,有效抑制飞温。但该系统为两类装置的组合,成本更高、操作更复杂,且未解决高含氧量脱氧液进入固定床易飞温的技术难题。所以很有必要发明一种抑制飞温固定床加氢提质反应器,来实现脱氧液的安全、稳定、深度加氢提质。中国发明专利CN114958399A公开了一种加压生物质干燥-热解和能量回收装置,以生物质为原料进行干燥-热解转化得到生物油,加热介质的温度大于100℃,压力在0.1-10Mpa之间,属于相变干燥预处理,预处理能耗较高,经济性较差。中国发明专利CN112442404A采用不同种类生物质原料分区独立干燥、混合、热解后制备得到热解固体和液体,而后混合压制成型制备生物质半焦。该发明需针对不同生物质进行分区热风烘干,人工分选成本高、占地面积大、时间周期长、能耗高,且生物质半焦的经济效益远远低于汽柴油。中国发明专利CN104498065A公开了一种高效率的生物质热解及提纯工艺,在干燥箱内加热,时间长(>10min)、温度高(>100℃)、能耗高。

[0006] 中国发明专利CN104845667A公开了一种脱氧生物质油加氢装置,采用预加氢反应器、加热炉和用于高温加氢的主加氢反应器,装置运行稳定,但并未考虑反应器入口处原料分散及催化剂在线活化问题,运行周期还有延长的空间。中国发明专利CN109967003A和CN110102227A均公开了一种生物质生物油加氢反应器,但反应器存在内构件初分布器气液分配不均匀,操作波动大,气液相传质速率低等技术问题。生物油进入反应器过程中不能迅速分散与催化剂作用发生加氢脱氧反应,引起入口结焦问题。中国发明专利111004647A公开了一种耦合裂解及重整制氢的重质油加氢提质工艺,进行单个固定床催化剂再生处理,需暂停反应串联多个反应器交替工作实现连续运行,装置成本较高。

[0007] 中国发明专利CN110511776A公开了一种生物质热解生产生物汽柴油的装置以及方法,包括生物质热解反应器、改质反应器和催化剂再生器,其中,生物质热解反应器置于催化剂再生器内部。该发明利用热解、改质过程中生成的焦炭供热,降低能耗。但该发明将

含氧量较高的生物油直接通入改质反应器会导致催化剂结焦失活、装置飞温等问题。中国发明专利CN109628143A公开了一种快速热解生物质油与直馏蜡油共炼生产汽柴油的方法。生物质油经轻度加氢后与直馏蜡油混合进入现有催化裂化装置共炼得到汽柴油,但该发明需添加大量直馏蜡油,尚未打通生物质完全转化制备汽柴油的技术。

[0008] 中国发明专利CN103992823A公开了一种低阶煤和生物质为原料合成甲烷和汽柴油的方法及系统,采用气化耦合费托合成技术将低阶煤和生物质的结构打破转化为合成气,能耗极高,经济效益较差。中国发明专利CN104560225A公开了一种生物质制取高品质燃料油的方法,将生物质进行微波水解处理、微波脱水处理和微波热解得到生物油,生物油经醚化反应得到富含呋喃醇醚燃料油,但该发明产品为含氧呋喃醇醚等燃料,不能直接用作车用燃料替代汽柴油。

[0009] 2007年,美国能源部组织多个国家实验室和大学如爱荷华国家实验室、橡树岭国家实验室、阿贡国家实验室、西北太平洋国家实验室、国家可再生能源实验室、达伦威尔大学,资助约3亿美元,开展“生物质快速热解+加氢提质制汽柴油”专项研究,历时10年,已建成50kg/h生物质快速热解和1kg/h加氢提质制汽柴油中试装置,但其不能满足重大化工装置长周期稳定运行要求,不具备商业化试生产的经济性,工程化中断。综上,目前虽然已经出现了很多生物质干燥-热解、生物油加氢脱氧、生物油加氢提质、生物质快速热解联合加氢提质制汽柴油的方法及装置,但并没发现一种生物质生产汽柴油的长周期稳定运行的成套处理方法及装置。

[0010] 本发明的生物质生产汽柴油的长周期稳定运行方法与装置可以有效解决现有生物质生产汽柴油单步处理过程或系统处理过程中的技术难题,提供一种低能耗、高效、稳定的方案,打破生物质生产汽柴油的技术壁垒并实现工业化大规模应用。

发明内容

[0011] 本发明旨在解决针对生物质生产汽柴油运行成本高和难以实现长周期稳定运行的问题,提出一种生物质生产汽柴油的长周期稳定运行方法与装置,具有低能耗、抗结焦等优势,可长周期稳定运行。

[0012] 为达到上述目的,本发明采取以下技术方案来实现。

[0013] 本发明提供的生物质生产汽柴油的长周期稳定运行方法,包括如下步骤:

[0014] A) 生物质经低温、微正压、秒级非相变干燥耦合快速热解转化获得低含水率、低含氧量的生物油;

[0015] B) 来自步骤A)的生物油与注入的氢气进行加氢脱氧反应,生物油流动剪切使氢气破碎形成微纳米氢气气泡,然后在催化剂作用下进行加氢脱氧反应得到脱氧液;

[0016] C) 步骤B)反应给定周期后的催化剂通过在线活化再生,再生后的催化剂继续加入到步骤B)作为反应催化剂;

[0017] D) 来自步骤B)的脱氧液在冷氢环境中进行加氢提质反应得到汽柴油组分;

[0018] E) 来自步骤A)的热解气和热解炭燃烧放热为步骤B)和步骤D)提供热量;

[0019] F) 来自步骤B)和步骤D)反应产生的热量通过空气换热用于步骤A)中的生物质非相变干燥和快速热解预热;

[0020] G) 来自步骤B)和步骤D)的残余废氢经提纯后,氢气继续返回步骤B)和步骤D)作为

循环氢气使用,提纯氢气后的废气返回步骤A)作为快速热解反应的补充气源。

[0021] 所述步骤A)中,非相变干燥在10-30秒、30-90℃、气流速度3-8m/s、微正压2-8KPa条件下进行旋流脱水,快速热解在400~700℃,加热速率为1000K/s-10000K/s,热解气的降温速率在200~1000K/s内发生反应,热解处理产生的烟气温度的500-800℃。热解产生的热解气一部分供给加氢脱氧和加氢提质反应以热量,一部分用于热载体的再生。本步骤得到的生物油中含水量为10-30%,含氧量为30-50%,黏度为20-100cp。热解过程中热解炭和热载体的配比为1/30-1/60,热解炭和热载体固固分离提升的气速为2.5-3m/s;所得热解炭分离效率为80-99%,热载体分离效率为75-99%。

[0022] 所述步骤B)中,加氢脱氧反应的温度为200℃-400℃,压力为8-15MPa,反应体积空速为0.6-2.0h⁻¹,氢油比为400:1-1000:1,得到的低粘度脱氧液中含水量为0.001-5%,含氧量为5-10%,粘度为1-2cp。微纳米气泡是氢气气相在生物油液相剪切作用下破碎为大小为200-10000微米的气泡,达到气液两相在轴向混合均匀的效果,液相吸入气相所占比例可达到20%-80%,得到乳化状生物油,原料溶氢能力提高,循环油的需求量降低,可代替传统液液混相进料系统,避免生物油在反应器入口结焦。催化剂为直径0.2-5mm、长径比为1~5的球形颗粒(例如炭基、硅基、铝基球形颗粒),其上负载的活性金属为元素周期表中从IIIB族到IIB族过渡金属元素,或/和所述过渡金属元素任意两种以上形成的合金。催化剂颗粒的装填量占所述加氢脱氧反应所用流化床加氢反应器体积的20-85%。

[0023] 所述步骤C)中,催化剂在线活化再生可以原位在线旋流再生和/或器外在线旋流再生,延长催化剂使用寿命。

[0024] 进一步的,所述催化剂原位在线旋流再生是催化剂在流化床加氢脱氧反应器内进行旋流运动,旋流产生的有序自转和公转力实现催化剂和孔道中液相的分离,将催化剂颗粒截留在反应器中,不含催化剂颗粒的澄清液相排出反应器。旋流再生的催化剂公转速度为0.3-1.3rad/s,自传速度为4.0-20.0rad/s,催化剂再生效率为80-99%。

[0025] 进一步的,所述催化剂器外在线旋流再生是在流化床加氢脱氧反应器外设置旋流再生装置,催化剂在线外排进入再生装置,实现催化剂在有机溶剂存在的情况下旋流再生,进一步旋流脱除有机溶剂,得到干燥催化剂颗粒,分选活性高的催化剂进行氢气还原再生,得到的再生催化剂在线加入到生物质生物油流化床反应器中进行循环利用。所述催化剂器外在线旋流再生的有机溶剂包括甲醇、十二烷、正己烷等,旋转脱除有机溶剂是以150℃-350℃的氢气为载气利用旋流自转产生的离心力进行分离,活性分级是通过正余弦波形的脉动氢气流,利用不同活性催化剂的密度差异来实现的,催化剂随后在150℃-350℃的热氢气下还原,再生时间为60分钟-180分钟。

[0026] 所述步骤D)中,脱氧液与部分通过冷氢箱提供的氢气进行混合,以降低物料温度,抑制装置飞温,避免催化剂迅速结焦失活,延长装置运行周期。脱氧液在经冷氢箱持续降温环境中进行加氢提质反应,脱氧液加氢提质反应温度为150-450℃,压力为5-20MPa,反应体积空速为1.0-4.0h⁻¹,氢油比为400:1-1200:1。所使用的催化剂为硅基、铝基载体,宏观形状包括三叶草状、柱状、颗粒状,其上负载的活性金属为元素周期表中从IIIB族到IIB族过渡金属元素或/和所述过渡金属元素任意两种以上形成的合金。本步骤制备的汽柴油组分可以满足于国五标准。

[0027] 上述步骤B)中的加氢脱氧反应与步骤D)中的加氢提质反应可以采用单级形式,也

可以采用两级或多级串联形式。

[0028] 基于上述生物质生产汽柴油的长周期稳定运行方法,本发明进一步提供了生物质生产汽柴油的长周期稳定运行装置,将废弃生物质加入到生物质秒级非相变干燥-热解制生物油系统(I)中进行非相变干燥预处理和快速热解反应;所得生物油直接进入流化床加氢脱氧反应器,耦合微纳米气泡强化传质传热发生器和器内/器外在线旋流再生器,进行加氢脱氧反应和催化剂再生活化处理;所得脱氧液经过油水分离后取油相进入抑制飞温固定床加氢提质反应器中,与低温氢气共混,反应完成后经分馏得到能直接进入交通领域进行使用的汽柴油产品。

[0029] 基于上述分析,本发明提供的生物质生产汽柴油的长周期稳定运行装置,该装置包括生物质秒级非相变干燥-热解制生物油系统(I)、生物油加氢脱氧制脱氧液系统(II)和脱氧液加氢提质制汽柴油系统(III):

[0030] 所述生物质秒级非相变干燥-热解制生物油系统(I)用于对生物质进行低温、微正压、秒级非相变干燥预处理,并耦合快速热解反应转化得到低含水率、低含氧量的生物油;

[0031] 所述生物油加氢脱氧制脱氧液系统(II)用于使生物油在微纳米气泡和催化剂作用下进行加氢脱氧反应得到脱氧液;

[0032] 所述脱氧液加氢提质制汽柴油系统(III)用于对脱氧液进行加氢提质反应得到汽柴油组分。

[0033] 上述生物质秒级非相变干燥-热解制生物油系统(I),包括秒级非相变干燥器、快速热解反应器、热态气固旋分器、急冷塔、气柜、热解再生器、供气装置、热解炭收集装置和生物油收集装置、换热器;所述秒级非相变干燥器包括一个以上的旋流器;当含有两个以上旋流器时,旋流器经管道顺次连接;所述快速热解反应器包括连通的下行床热解反应器以及热解炭和热载体固固分离器;所述下行床热解反应器分别与热解再生器和热解反应进料设备相连;所述快速热解反应器与热解再生器构成热循环系统;所述热态气固旋分器下部出口与热解炭收集装置连通,上部与热解炭和热载体固固分离器下端相连;所述急冷塔的出气口经气柜分别与热解再生器、生物油加氢脱氧制脱氧液系统(II)和脱氧液加氢提质制汽柴油系统(III)连通;所述急冷塔与生物油收集装置连通的支路上设置有与急冷塔构成冷循环的换热器;所述生物质秒级非相变干燥-热解制生物油系统(I)还包括用于向秒级非相变干燥器和热解再生器连通的供气装置。

[0034] 进一步的,所述热解炭和热载体固固分离器包括气流床分离器,气流床分离器包括套设在一起的内管和外管;所述外管上部与除尘罐连通,所述外管从上到下依次与热解炭收集罐和热载体收集罐相连;所述内管底部与料仓相连,所述料仓与下行床热解反应器下端相连;所述热解炭收集罐出口与热态气固旋分器上部相连;所述气流床分离器的内外管底部还分别与用于提供气流的空气压缩机相连。

[0035] 进一步的,供气装置包括空气供给装置、气体换热器和气体混合器;所述空气供给装置出口分别与气体混合器和气体换热器入口连接;所述气体换热器入口还与热解再生器上部连通;所述气体换热器出口分别与气体混合器入口和热解再生器下部连通;所述气体混合器出口与秒级非相变干燥器连通。

[0036] 上述生物油加氢脱氧制脱氧液系统(II),氢气增压装置、循环氢压机、第一增压泵、第一加热炉、第二加热器以及依次连通的流化床加氢脱氧反应器、第一气液分离器、氢

气提纯装置、第一油水分离器、水处理设施;所述氢气增压装置、循环氢压机用于向流化床加氢脱氧反应器提供氢气;所述循环氢压机入口与氢气增压装置连通,外部氢经氢气增压装置增压后进入循环氢压机;所述第一增压泵、第一加热炉、第二加热器用于向流化床加氢脱氧反应器和固定床加氢提质反应器输送生物油原料;第一增压泵的入口与生物油收集装置连通,出口与流化床加氢脱氧反应器进口连接;所述第一油水分离器油相出口设置有第二增压器;从第一油水分离器出来的两条支路上分别设置有第一加热器和第二加热器;所述流化床加氢脱氧反应器内置或/和外置有催化剂在线活化反应器以及微纳米气泡发生器,催化剂在线活化反应器将流化床加氢脱氧反应器内的催化剂进行在线活化,微纳米气泡发生器用于使氢气和生物油充分混合;所述第一气液分离器上端分别与循环氢压机和氢气提纯装置相连,循环氢经若干循环后形成的废氢;氢气提纯装置氢气出口与循环氢压机相连,废气出口与快速热解反应器相连;所述第一油水分离器下端与水处理设施相连,第一油水分离器出来的脱氧液分为两路,一路与来自循环氢压机的氢气混合后返回至流化床加氢脱氧反应器,另一路与来自循环氢压机的氢气混合后进入脱氧液加氢提质制汽柴油系统(III);流化床加氢脱氧反应器上部还设计有气体入口和气体出口,气体入口与气柜气体出口管道连通,气体出口与秒级非相变干燥器和快速热解反应器的气体入口管道连通。经过秒级非相变干燥-热解制生物油系统(I)得到的生物油进入流化床加氢脱氧反应器,外部氢气通过增压装置与生物油汇合进入流化床加氢脱氧反应器;流化床加氢脱氧反应器反应后得到的产物经过气液分离器进行气液分离、油水分离得到脱氧液。

[0037] 进一步的,催化剂颗粒的装填量占所述流化床加氢反应器的20-85体积%。

[0038] 进一步的,所述第一油水分离器油相出口设置有第二增压器。从第一油水分离器出来的两条支路上分别设置有第一加热器和第二加热器,用于将第一油水分离器出来的两路脱氧液进行加热,分别输送至流化床加氢脱氧反应器和固定床加氢脱氧提质反应器。

[0039] 进一步的,所述催化剂在线活化反应器基于旋流再生的原理,对催化剂进行活化再生,具体结构可以参见CN110066683B,其由排剂罐、旋流活化罐、旋流自转脱有机溶剂器、催化剂活性分选器、还原再生罐、加剂罐和脉动气流发生器组成并依次相连;脉动气流发生器通过共用旋流活化罐和旋流自转脱有机溶剂器之间的管线与旋流自转脱有机溶剂器连通,旋流自转脱有机溶剂器的底流口与催化剂活性分选器的催化剂进口连通,旋流自转脱有机溶剂器的溢流口与催化剂活性分选器的气体进口连通;所述脉动气流发生器产生正余弦波形的脉动气流,脉动频率为1.5Hz-2.5Hz。

[0040] 进一步的,所述流化床加氢脱氧反应器还包括设置于流化床加氢脱氧反应器内的原位在线旋流再生器,具体结构可以参见CN109999729B。原位在线旋流再生器由柱段、与柱段连接的锥段、置于柱段内的旋流导流环、与锥段连接的催化剂返回管、与催化剂返回管连接的止逆导向锥、置于柱段内并伸出柱段的液相溢流管、和与柱段连接的液相引出管组成;其中,所述液相溢流管的上端面高于所述流化床加氢脱氧反应器中的液面高度;器内的原位在线旋流再生器可以为一台或多台并联。

[0041] 上述脱氧液加氢提质制汽柴油系统(III),包括依次连通的固定床加氢提质反应器、第二气液分离器和第二油水分离器;所述第二气液分离器上端分别与循环氢压机和氢气提纯装置相连,循环氢进入循环氢压机,循环氢经若干循环后形成的废氢进入氢气提纯装置;所述第二油水分离器下端与水处理设施相连,第二油水分离器得到的油品为汽柴油

产品;固定床加氢提质反应器上部还设计有气体入口和气体出口,气体入口与气柜气体出口管道连通,气体出口与秒级非相变干燥器和快速热解反应器的气体入口管道连通。经过生物油加氢脱氧制脱氧液系统(II)得到的脱氧液进入固定床加氢提质反应器,进行加氢提质反应,反应产物经第二气液分离器和第二油水分离器得到汽柴油。

[0042] 进一步的,所述固定床加氢提质反应器还可以内置微纳米气泡发生器,生物油流动剪切使氢气破碎形成微纳米氢气气泡,达到气液两相在轴向混合均匀的效果;而后进一步与低温氢气共混,进行加氢提质反应。

[0043] 进一步的,所述固定床加氢提质反应器还包括冷氢箱,用于提供低温氢气,并对脱氧液进行降温。冷氢箱结构可以参见CN111659320B,其包括沿固定床加氢提质反应器壳体自上而下设置于内壁上的冷氢管、集液板、集液管和分散板;冷氢管为环管,靠近反应器壳体内壁设置;集液板为正圆锥形,位于冷氢管形成的环形空腔内,且其边缘位于设置于冷氢管下方;集液管是截面为弧形的环管,设置于冷氢管的正下方;分散板设于集液管下方;冷氢管朝向集液板的管壁上开有朝向集液板的喷孔,冷氢管朝向集液管的管壁上开有朝向集液管的喷孔。固定床加氢反应器通常设置多个催化剂床层,并在催化剂床层之间设置冷氢箱。冷氢箱的主要作用有两个方面:通过注入冷氢一方面为反应补充所需要的氢气,另一方面为反应油气降温,保证反应以合适的温度进行。

[0044] 与现有技术相比,本发明提供的生物质生产汽柴油的长周期稳定运行方法及装置具有以下有益效果:

[0045] 1) 将生物质直接转化为交通领域可直接使用的高品质汽柴油,实现石油基产品替代。

[0046] 2) 运行成本低,包括生物质秒级非相变干燥-热解制生物油系统(I)与生物油加氢脱氧制脱氧液系统(II)和脱氧液加氢提质制汽柴油系统(III)的能量梯级利用,以及氢气循环利用。

[0047] 3) 通过形成微纳米气泡,使得加氢脱氧反应生物油分散程度高,有效抑制反应器入口结焦;在微纳米氢气气泡作用下,脱氧液加氢提质反应温度降幅为20-50℃,压力降幅为2~5Mpa。

[0048] 4) 通过设置冷氢箱,能够在脱氧液加氢提质过程有效抑制飞温和缓解催化剂结焦。

[0049] 5) 通过催化剂器内/器外在线活化,耦合加氢脱氧-加氢提质两步处理技术,突破了加氢脱氧过程中的结焦问题,实现装置的长周期稳定运行。

[0050] 6) 生物质适用性广,包括所有的农林废弃物和工业有机废弃物,能够保证原料来源。

附图说明

[0051] 图1为本发明实施例提供的生物质生产汽柴油的长周期稳定运行装置的流程图;

[0052] 图2为秒级非相变干燥器结构示意图;

[0053] 图3为快速热解反应器结构示意图;

[0054] 图4为热解炭和热载体固固分离器;

[0055] 图5为固定床加氢提质反应器结构示意图；

[0056] 图中零部件、部位及编号：1、秒级非相变干燥器，1-1、电机，1-2、螺旋进料器，1-3、温控器，1-4、风机，1-5、第一旋流器，1-6、第二旋流器，2、快速热解反应器，2-1、热解反应进料设备，2-2、下行床热解反应器，2-3热解炭和热载体固固分离器，2-3-1、气流床分离系统，2-3-2、料仓，2-3-3、球阀，2-3-4、热解炭收集罐，2-3-5、热载体收集罐，2-3-6、除尘罐，2-3-7、空气压缩机，2-3-8、空气净化器，2-3-9、减压阀，2-3-10、气体流量计，3、热态气固旋分离器，4、急冷塔，5、气柜，6、热解再生器，7、气体换热器，8、空气供给装置，9、气体混合器，10、热解炭收集装置，11、生物油收集装置，12、换热器，13、流化床加氢脱氧反应器，14、催化剂在线活化反应器，15、第一气液分离器，16、第一油水分离器，17、固定床加氢提质反应器，17-1、油气进样口，17-2、氢气进样口，17-3、取样口，18、第二气液分离器，19、第二油水分离器，20、氢气增压装置，21、循环氢压机，22、第一加热炉，23、第二加热炉，24、水处理设施，25、氢气提纯装置，26、第一增压泵，27、第二增压泵。

具体实施方式

[0057] 以将结合附图对本发明各实施例的技术方案进行清楚、完整的描述，显然，所描述实施例仅仅是本发明的一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动的前提下所得到的所有其它实施例，都属于本发明。

[0058] 实施例1

[0059] 本实施例提供的本发明提供的生物质生产汽柴油的长周期稳定运行装置，如图1所示，该装置包括生物质秒级非相变干燥-热解制生物油系统(I)；生物油加氢脱氧制脱氧液系统(II)；脱氧液加氢提质制汽柴油系统(III)。

[0060] 1、生物质秒级非相变干燥-热解制生物油系统(I)

[0061] 生物质秒级非相变干燥-热解制生物油系统(I)用于对生物质进行低温、微正压、秒级非相变干燥预处理，并耦合快速热解反应转化得到低含水含氧量的生物油。该生物质秒级非相变干燥-热解制生物油系统(I)，包括秒级非相变干燥器1、快速热解反应器2、热态气固旋分离器3、急冷塔4、气柜5、热解再生器6、供气装置、热解炭收集装置10、生物油收集装置11和换热器12。

[0062] 供气装置包括空气供给装置8、气体换热器7和气体混合器9，空气供给装置8出口分别与气体混合器9和气体换热器7入口连接，同时气体换热器7的出口与气体混合器9入口连接。

[0063] 气体混合器9出口接入秒级非相变干燥器1。秒级非相变干燥器1出口与快速热解反应器2上端连通；快速热解反应器出口与热态气固旋分离器3入口连接，快速热解反应器下部出口接入热解再生器下部入口；热态气固旋分离器3出口与急冷塔4入口连接，热态气固旋分离器3下部出口与热解炭收集装置连通；急冷塔4上部出口与气柜5连通，下部出口与生物油收集装置11连通，急冷塔4出来的其他经换热器12返回至急冷塔4；气柜5出口分别与热解再生器6下部入口、生物油加氢脱氧制脱氧液系统(II)和脱氧液加氢提质制汽柴油系统(III)连接。热解再生器6上部与快速热解反应器2上部连接，热解再生器6下部入口还与气体换热器出口连接。快速热解反应器与热解再生器构成热循环系统。

[0064] 如图2所示,上述秒级非相变干燥器包括两个顺次连接的旋流器(第一旋流器1-5和第二旋流器1-6)。第一旋流器1-5的入口分别与螺旋进料器1-2和进气单元连通。螺旋进料器由电机1-1驱动。进气单元包括风机1-4和温控器1-3;风机1-4入口与气体混合器9连通;温控器1-3设置在风机1-4出口和旋流器入口之间。

[0065] 如图3所示,上述快速热解反应器包括卧式的下行床热解反应器2-2以及与之连通的热解炭和热载体固固分离器2-3,下行床热解反应器2-2分别与热解再生器6和热解反应进料设备2-1连通;热解反应进料设备2-1与秒级非相变干燥器出口连接;热解再生器6同时还与热解炭和热载体固固分离器2-3的下部连通,用于提升热载体,实现热载体的回收和再生。本实施例中,以三氧化二铝作为热载体。

[0066] 如图4所示,热解炭和热载体固固分离器用于热解炭和热载体的高效分离。热解炭和热载体固固分离器2-3包括气流床分离器2-3-1,料仓2-3-2,球阀2-3-3,热解炭收集罐2-3-4,热载体收集罐2-3-5,除尘罐2-3-6,空气压缩机2-3-7,空气净化器2-3-8,减压阀2-3-9,气体流量计2-3-10。下行床热解反应器2-2的下部与料仓2-3-2相连。气流床分离器2-3-1包括套设在一起的内管和外管,内管和外管上部开口连通;外管上部与除尘罐2-3-6连通,外管从上到下依次与热解炭收集罐2-3-4和热载体收集罐2-3-5相连;内管底部与料仓2-3-2出口相连,料仓入口与下行床热解反应器2-2下端相连;空气压缩机2-3-7依次与空气净化器2-3-8、减压阀2-3-9和两支气体流量计2-3-10相连;两支气体流量计分别与气流床分离器的内管和外管相连,用于控制进入内管和外管的气流速度。内管的气流速度为2.5-3m/s,外管的气流速度为1-1.4m/s。

[0067] 2、生物油加氢脱氧制脱氧液系统(II)

[0068] 生物油加氢脱氧制脱氧液系统(II)用于使生物油在微纳米气泡和催化剂作用下进行加氢脱氧反应得到脱氧液。该生物油加氢脱氧制脱氧液系统(II)包括流化床加氢脱氧反应器13、第一气液分离器15、第一油水分离器16、氢气增压装置20、循环氢压机21、第一加热炉22、第二加热炉23、第一增压泵26、第二增压泵27。流化床加氢脱氧反应器13入口与生物油收集装置11连接,且入口并联连接有第一增压泵26,第一增压入口与生物油出口连接;流化床加氢脱氧反应器13上部出口与第一气液分离器15上部入口连接,第一气液分离器上部出口分别与循环氢压机21和氢气提纯装置25相连,循环氢进入循环氢压机;循环氢经若干循环后形成的废氢进入氢气提纯装置,氢气提纯装置25氢气出口与循环氢压机21相连,废气出口与快速热解反应器2相连;第一油水分离器16下部出口与水处理设施24相连,第一油水分离器16出来的脱氧液经第二增压泵27后分为两路,一路经第一加热器22后与来自循环氢压机的氢气混合返回至流化床加氢脱氧反应器,另一路经第二加热器23后与来自循环氢压机的氢气混合进入固定床加氢提质反应器17。循环氢压机21入口与氢气增压装置20连通,外部氢经氢气增压装置20增压后进入循环氢压机21。流化床加氢脱氧反应器13上部还设计有气体入口和气体出口,气体入口与气柜5气体出口管道连通,通过气柜将热解产生的热量作为热源用于加氢反应,实现热量的梯级利用;气体出口与秒级非相变干燥器1和快速热解反应器2的气体入口管道连通,用于为生物质非相变反应和快速热解反应提供预热能量,实现能量的梯级利用。

[0069] 流化床加氢脱氧反应器中所使用的催化剂为炭基球形颗粒,其上负载的活性金属为镍和钨。催化剂颗粒的装填量占所述流化床加氢反应器体积的20%。

[0070] 本实施例中,流化床加氢脱氧反应器外置有催化剂在线活化反应器,同时在流化床加氢脱氧反应器内置原位在线旋流再生器和微纳米气泡发生器,原位在线旋流再生器设置于流化床加氢脱氧反应器顶部,微纳米气泡发生器设置于流化床加氢脱氧反应器底部;催化剂在线活化反应器将流化床加氢脱氧反应器内的催化剂进行在线活化,微纳米气泡发生器用于氢气和生物油的充分混合,提高生物油的溶氢能力和传质传热作用。

[0071] 催化剂在线活化反应器基于旋流再生原理,对催化剂进行活化再生,具体结构可以参见CN110066683B,其由排剂罐、旋流活化罐、旋流自转脱有机溶剂器、催化剂活性分选器、还原再生罐、加剂罐和脉动气流发生器组成并依次相连;脉动气流发生器通过共用旋流活化罐和旋流自转脱有机溶剂器之间的管线与旋流自转脱有机溶剂器连通,旋流自转脱有机溶剂器的底流口与催化剂活性分选器的催化剂进口连通,旋流自转脱有机溶剂器的溢流口与催化剂活性分选器的气体进口连通;所述脉动气流发生器产生正余弦波形的脉动气流,脉动频率为1.5Hz-2.5Hz。催化剂在线外排进入再生装置,实现催化剂在有机溶剂甲醇存在的情况下旋流再生,进一步使用200℃的氢气为载气利用旋流自转产生的离心力进行旋流脱除有机溶剂,得到干燥催化剂颗粒,活性分级是通过正余弦波形的脉动氢气流,利用不同活性催化剂的密度差异来实现的,分选活性高的催化剂于300℃的氢气还原再生120分钟,得到的再生催化剂在线加入到生物质生物油流化床反应器中进行循环利用。

[0072] 流化床加氢脱氧反应器还包括设置于流化床加氢脱氧反应器内的原位在线旋流再生器,具体结构可以参见CN109999729B。原位在线旋流再生器由柱段、与柱段连接的锥段、置于柱段内的旋流导流环、与锥段连接的催化剂返回管、与催化剂返回管连接的止逆导向锥、置于柱段内并伸出柱段的液相溢流管、和与柱段连接的液相引出管组成;其中,液相溢流管的上端面高于所述流化床加氢脱氧反应器中的液面高度。

[0073] 3、脱氧液加氢提质制汽柴油系统(III)

[0074] 脱氧液加氢提质制汽柴油系统(III)用于对脱氧液在微纳米气泡和催化剂作用下进行加氢提质反应得到汽柴油组分。该脱氧液加氢提质制汽柴油系统(III),包括固定床加氢提质反应器17、第二气液分离器18和第二油水分离器19。固定床加氢提质反应器17下部出口与第二气液分离器18上部入口连接,第二气液分离器18上部出口分别与循环氢压机21和氢气提纯装置25相连,下部出口与第二油水分离器19入口连接,第二油水分离器19下部出口与水处理设施24相连,第二油水分离器分离出的油相即汽柴油产品。

[0075] 本实施例中,固定床加氢提质反应器顶部内设置微纳米气泡发生器,微纳米气泡发生器用于氢气和生物油的充分混合,提高生物油的溶氢能力和传质传热作用。

[0076] 本实施例中,固定床加氢提质反应器内设置多个催化剂床层,并在催化剂床层之间设置冷氢箱。

[0077] 如图5所示,固定床加氢提质反应器17包括反应器本体以及设置于反应器本体的油气进样口17-1、氢气进样口17-2和取样口17-3;油气进样口17-1接入脱氧液和氢气的混合物;氢气进样口17-2与循环氢压机21连接,将氢气引入冷氢箱中;取样口17-3与第二气液分离器18上部入口连接。

[0078] 冷氢箱结构可以参见CN111659320B,其包括沿固定床加氢提质反应器壳体自上而下设置于内壁上的冷氢管、集液板、集液管和分散板;冷氢管为环管,靠近反应器壳体内壁设置;集液板为正圆锥形,位于冷氢管形成的环形空腔内,且其边缘位于设置于冷氢管下

方;集液管是截面为弧形的环管,设置于冷氢管的正下方;分散板设于集液管下方;冷氢管朝向集液板的管壁上开有朝向集液板的喷孔,冷氢管朝向集液管的管壁上开有朝向集液管的喷孔。进入冷氢箱的氢气从冷氢管喷孔喷出,为脱氧液降温,以使脱氧液和氢气在合适的温度下进行反应,提高汽柴油产品品质。

[0079] 固定床加氢提质反应器17上部还设计有气体入口和气体出口,气体入口与气柜5气体出口管道连通,通过气柜将热解产生的热量作为热源用于加氢反应,实现热量的梯级利用;气体出口与秒级非相变干燥器1和快速热解反应器2的气体入口管道连通,用于为生物质非相变反应和快速热解反应提供预热能量,实现能量的梯级利用。

[0080] 固定床加氢提质反应器中使用的催化剂为三氧化二铝,其上负载的活性金属为镍、钼和钴。

[0081] 热态气固旋分器、急冷塔、气柜、换热器、气体换热器、微纳米气泡发生器、第一气液分离器、第一油水分离器、第二气液分离器、第二油水分离器、循环氢压机、氢气增压装置和氢气提纯装置、均采用本领域的常规设备。

[0082] 以生物质为原料,利用上述生物质生产汽柴油的长周期稳定运行装置生产汽柴油方法包括以下步骤:

[0083] A) 生物质在非相变干燥-热解制生物油系统(I)内进行低温、微正压、秒级非相变干燥预处理,耦合快速热解反应转化得到低含水含氧量的生物油。

[0084] 本实施例以废弃秸秆作为生物质,生物质从秒级非相变干燥器1的顶部加入并进行干燥处理,干燥时间10秒、干燥温度70℃,气流速度5m/s,微正压为5kPa,生物质的水分从25%降低至10%。干燥后的生物质从秒级非相变干燥器1的底部排出,通过快速热解反应器2的顶部进入快速热解反应器2,并被迅速加热到600℃后发生快速热裂解反应,热解过程选用1000K/s的升温速率,500K/s的热解气降温速率(可以通过调整下行床热解反应器长度来实现)。热解产物进入热解炭和热载体固固分离器2-3将热解炭和热载体分离;热解炭和热载体混合物从料仓2-3-2经球阀2-3-3进入气流床分离系统2-3-1,混合物经过快速流态化,形成输送床;颗粒群随气流上升由气流床分离系统2-3-1上端出口喷出,一小部分细分颗粒被气体携带或通过惯性作用上升,进入除尘罐后被捕集,大部分颗粒受重力作用进入到气流床分离系统2-3-1的外管;在外管混合物在低气速(1.0m/s)下流化形成鼓泡床,使具有粒径、密度差的颗粒在该过程中呈现不同的下降距离,从而热解炭与热载体发生分离,较轻的热解炭颗粒悬浮在床层表面,由热解炭收集罐2-3-4收集,较重的热载体颗粒从由热载体收集罐2-3-5收集。热解过程中生物炭和热载体的配比为1/40,生物炭和热载体固固分离提升的气速为2.5m/s(内管),所得生物炭分离效率为90%,热载体分离效率为92%。分离得到的热解炭进入热态气固旋分器3,热态气固旋分器3分离出来的热解炭进入热解炭收集装置10;热解产生的高温油气经过急冷塔4,急冷至60-70℃获得的生物油,一部分急冷得到的生物油经过换热器12进一步冷却至30-40℃后返回急冷塔喷淋热态气固旋分器3来的高温油气,另一部分急冷得到的生物油进入生物油收集装置11,生物油性质见表1和表2;急冷塔排出的不凝气经过气柜5一部分进入流化床加氢脱氧反应器13和固定床加氢提质反应器,作为热源,另一部分进入热解再生器6燃烧后将热载体再生,再生后的热载体返回至快速热解反应器2。空气供给装置8提供的一部分冷空气在气体换热器7中被热解再生器6的高温尾气加热至350-450℃后作为热解再生器6燃烧的助燃气。

[0085] B) 来自步骤A)的生物油和氢气首先通过微纳米气泡发生器形成微纳米气泡,然后在流化床加氢脱氧反应器中催化剂作用下进行加氢脱氧反应得到脱氧液。本步骤产生的废氢经提纯后氢气作为循环氢使用,提纯后的废气返回步骤A)作为快速热解反应的补充气源。

[0086] 外部氢经氢气增压装置20输送至循环氢压机21后与循环氢汇合后进入第一加热炉22入口,氢气与生物油收集装置11输送的生物油混合后经过第一增压泵26输送至流化床加氢脱氧反应器13底部的微纳米气泡发生器,氢气在生物油液体剪切作用下破碎为微纳米气泡,出口气泡大小为200-1000微米,达到气液两相在周向混合均匀的效果,而后分散至反应器内部,生物油、氢气混合物及球形催化剂在流化床加氢脱氧反应器13的高速扰动下迅速地被加热、混合与稀释进行加氢脱氧反应。通过控制循环油的量来控制加氢脱氧反应催化剂的流化状态,并使其满足流化床反应器的操作域。通过控制循环氢的量来控制加氢脱氧反应的氢油比,本实例中催化剂为负载活性金属镍的炭球催化剂,氢油体积比为500:1。本实例的反应体积空速为 1h^{-1} ,反应压力为13.0Mpa,反应温度为 300°C 。经过加氢脱氧反应得到的产物进入第一气液分离器15进行分离。循环氢经若干循环后形成的废氢进入氢气提纯装置25,提纯的氢气输送至循环氢压机21供加氢系统循环使用,剩余的混合气体返回至快速热解反应器2作为热解反应的气源。第一气液分离器15出来的液体经第二油水分离器16后,水相进入水处理设施24,油相经过第二增压泵27增压后一部分通过第一加热炉22循环回流化床加氢脱氧反应器,脱氧液性质见表1和表2,另一部分经第二加热炉23进入固定床加氢提质反应器17。从流化床加氢脱氧反应器13排出的气体返回至秒级非相变干燥器1和快速热解反应器2为生物质非相变干燥和快速热解提供预热能量。

[0087] C) 步骤B)反应后的催化剂通过外置的催化剂在线活化反应器进行在线活化再生,再生后的催化剂继续加入到步骤B)反应。

[0088] 反应进行一定周期后,催化剂活性降低,因此含催化剂颗粒的液固两相混合物进入流化床加氢脱氧反应器13中的原位在线旋流再生器,旋流再生的催化剂公转速度为 1.0rad/s ,自传速度为 10.0rad/s ,形成液固两者混合物的旋转流动,催化剂颗粒绕旋流活性恢复器的中心轴做公转运动也绕自身中心轴做自转运动,使得催化剂表面和孔道中的积碳前驱体和初始积碳层受到的离心作用力交替变化,催化剂再生效率为95%;最终催化剂表面和孔道中的积碳前驱体和初始积碳层由于交替的振荡作用发生脱除,使得催化剂表面和孔道中的活性位重新暴露,达到催化剂活性恢复的目的,0.5mm催化剂带出量控制小于 $2.5\mu\text{g/g}$ 。进一步地,流化床加氢脱氧反应器13加氢脱氧反应外排的部分严重失活的催化剂,无法再返回到流化床反应器再利用,将进入催化剂在线活化反应器14进行器外在线旋流再生。外排催化剂和有机溶剂在线活化反应器14中进行旋流自转活化,旋流过程以 200°C 的热氢气为载气,得到含有机溶剂催化剂和浓缩有机溶剂,浓缩有机溶剂外排,含有机溶剂催化剂继续进行旋流自转除有机试剂,得到干燥的催化剂颗粒。干燥催化剂颗粒继续进行催化剂活性分选,严重失活的催化剂作为废剂外排,可再生回用的催化剂进行还原反应,而后返回流化床加氢脱氧反应器13进行使用。

[0089] D) 来自步骤B)的脱氧液首先通过微纳米气泡发生器形成微纳米气泡,然后进入具有抑制飞温的固定床加氢提质反应器,在抑制飞温的同时进行加氢提质反应得到汽柴油组分。本步骤产生的废氢经提纯后氢气继续作为循环氢使用,提纯后的废气返回步骤A)作为

快速热解反应的补充气源。

[0090] 从第一油水分离器16出来的部分脱氧液与循环氢压机21出来的部分氢气混合后经第二加热炉23加热到设定温度后进入带有微纳米气泡发生器和冷氢箱的固定床加氢提质反应器17进行反应。氢气在生物油液体剪切作用下破碎为微纳米气泡,出口气泡大小为200-1000微米,达到气液两相在周向混合均匀的效果,而后分散至反应器内部。本实例中加氢裂化反应,氢油比为700:1。本实例中的加氢裂化催化剂采用三叶草型三氧化二铝基催化剂,本实例的反应体积空速为 2.0h^{-1} ,反应压力为15.0Mpa,反应温度为300℃。脱氧液中的氧被进一步脱除的同时大分子物质被裂解为小分子物质,氧基本被完全脱出,硫含量小于10ppm。反应后的产物进入第二气液分离器18,第二气液分离器18出来的气体循环回入口。第二气液分离器18出来的液体经第二油水分离器19后,水相进入水处理设施24,油相为最终得到的汽柴油产品。循环氢经若干循环后形成的废氢进入氢气提纯装置25,此时启动氢气提纯装置,经过氢气提纯装置25提纯的氢气输送至循环氢压机21供加氢系统循环使用,剩余的混合气体返回至快速热解反应器2作为热解反应的气源。从固定床加氢提质反应器17排出的气体返回至秒级非相变干燥器1和快速热解反应器2为生物质非相变干燥和快速热解提供预热能量。

[0091] 本实例生物质生产汽柴油的装置可实现长周期稳定运行半年,半年后加氢提质产品油仍然达到汽柴油标准。可实现全流程能耗降低30%,汽柴油总收率提高50%。

[0092] 表1生物油与加氢脱氧反应生成的脱氧液性质

样品	密度 (g/mL)	黏度 (20℃, cp)	水分 (%)	高位热值 (MJ/kg)	酸值 (mgKOH/g)	元素组成			其它 (wt%)
						C(wt%)	H(wt%)	O(wt%)	
[0093] 生物油	1.12	82	30	16.0	125	40.50	8.00	51.40	0.10
脱氧液	0.8	1.0	0.001	45	10	79.50	11.60	8.70	0.20

[0094] 表2生物油和脱氧液GCMS结果分析

	生物油	脱氧液
[0095] 醇类	14.05	2.52
脂类	7.21	3.62
酮类	12.5	1.05
醛类	16.42	0
醚类	0.55	2.02
羧酸类	17.62	0.02
酚类	16.84	15.12
烷烃类	3.59	49.02
芳香烃类	10.98	25.32
不饱和烃类	0.24	1.31

[0096] 实施例2

[0097] 本实施例中相较于实施例1未包括微纳米气泡发生器,其它操作条件和工艺流程与实施例1相同。表3为实施例2中生物油与加氢脱氧反应生成的脱氧液性质,表4为实施例2中生物油和脱氧液GCMS结果分析。

[0098] 表3实施例2与实施例1中脱氧液性质对比

样品	密度 (g/mL)	黏度 (20°C, cp)	水分 (%)	高位热值 (MJ/kg)	酸值 (mgKOH/g)	元素组成			
						C(wt%)	H(wt%)	O(wt%)	其它 (wt%)
实施例 [0099] 1 脱氧 液	0.8	1.0	0.001	45	10	79.50	11.60	8.70	0.20
实施例 2 脱氧 液	0.83	1.2	0.001	43	11	78.6	10.9	10.2	0.3

[0100] 表4实施例2与实施例1脱氧液GCMS结果分析

	实施例 1 脱氧液	实施例 2 脱氧液
醇类	2.52	3.22
脂类	3.62	3.85
酮类	1.05	1.52
醛类	0	0.12
[0101] 醚类	2.02	2.5
羧酸类	0.02	0.05
酚类	15.12	18.8
烷烃类	49.02	45
芳香烃类	25.32	22.44
不饱和烃类	1.31	2.5

[0102] 通过与实施例1的生物质生产汽柴油的长周期稳定运行方法与装置的比较发现,未设置微纳米气泡发生器实施例2存在气液分配不均匀,操作波动大,气液相传质速率低等问题,因此原料油和氢气进入流化床加氢脱氧反应器13进行反应后,传质速率较低,脱氧液的品质较实施例1有所下降。如表3和4可见,未设置微纳米气泡强化传质传热发生器得到的脱氧液产品热值较实施例1有所降低,氧含量增加,醇类、脂类、酮类、醛类等物质产量增加,而烷烃类和芳香烃类产物产量降低,整体不利于后续加氢提质反应的发生。脱氧液氧含量过高,易使后续加氢提质反应发生结焦,反应器飞温等问题,系统运行周期从实施例1中的半年降低至5个月。

[0103] 实施例3

[0104] 本实施例中相较于实施例1来说,流化床加氢脱氧反应器13未设置原位在线旋流再生器,其它操作条件和工艺流程与实施例1相同。表5为实施例3与实施例1中脱氧液性质对比,表6为实施例3与实施例1中脱氧液GCMS结果分析。

[0105] 表5实施例3与实施例1脱氧液性质对比

样品	密度 (g/mL)	黏度 (20°C, cp)	水分 (%)	高位热值 (MJ/kg)	酸值 (mgKOH/g)	元素组成			
						C(wt%)	H(wt%)	O(wt%)	其它 (wt%)
[0106] 实施例1 脱氧液	0.8	1.0	0.001	45	10	79.50	11.60	8.70	0.20
实施例3 脱氧液	0.85	1.25	0.005	40	13	68.4	10.8	20.4	0.4

[0107] 表6实施例3与实施例1脱氧液GCMS结果分析

	实施例1 脱氧液	实施例3 脱氧液
[0108] 醇类	2.52	5.6
脂类	3.62	4.5
酮类	1.05	4.2
醛类	0	1.2
醚类	2.02	4.3
羧酸类	0.02	0.19
酚类	15.12	22.5
烷烃类	49.02	37
芳香烃类	25.32	17.36
不饱和烃类	1.31	3.15

[0109] 连续运行半年后,本实施例中得到的脱氧液与实施例1的比较见表5和表6。实施例3所设工艺与实施例1相比,催化剂难以实现原位在线脱除催化剂颗粒上积碳前驱体和初始积炭层,因此催化剂依靠器外在线旋流再生活化,活化效率及程度较实施例1低,装置运行周期缩短。如表5和6可见,未设置原位在线旋流再生器得到的脱氧液产品品质较实施例1有明显降低,脱氧液热值从45MJ/kg降低至40MJ/kg,氧含量从8.7wt.%增加至20.4wt.%,醇类、脂类、酮类、醛类等物质产量增加,而烷烃类和芳香烃总量从74.34%降低至54.36%,脱氧液品质较差,不利于后续加氢提质反应的发生。

[0110] 实施例4

[0111] 本实施例中相较于实施例1未设置催化剂在线活化反应器14,其它操作条件和工艺流程与实施例1相同。流化床加氢脱氧反应器13外排的部分严重失活的催化剂,无法实现在线活化,也无法再返回到流化床反应器再利用,催化剂消耗量增大,成本增大,不利于工程化放大,运行周期从半年降低至3个月。

[0112] 实施例5

[0113] 本实施例中相较于实施例1,固定床加氢提质反应器17未设置冷氢箱,其它操作条件和工艺流程与实施例1相同。表7为实施例5与实施例1汽柴油性质对比。

[0114] 表7实施例5与实施例1汽柴油性质对比

样品	密度 (g/mL)	高位热值 (MJ/kg)	酸值 (mgKOH/g)	元素组成			
				C(wt%)	H(wt%)	O(wt%)	其它 (wt%)
[0115] 实施例 1 汽柴油	0.85	45.6	0.1	90.2	9.59	0.2	0.01
实施例 5 汽柴油	0.88	44.2	0.2	88.2	8.25	3.5	0.05

[0116] 本实施例中得到的汽柴油与实施例1的比较见表7。实施例5所设工艺与实施例1相比,脱氧液进入不具备冷氢箱的固定床加氢提质反应器进行深度加氢,由于加氢反应为强烈的放热反应,因此固定床加氢提质反应器在生产过程中,会存在放热反应热量释放速率大于热量移去速率的情况,装置温度失控,发生“飞温”现象,引起催化剂金属活性组分的烧结、结构坍塌、失活等。如表7所示,实施例5所得汽柴油较实施例1相比氧含量更高,这可能是由于不含冷氢箱的固定床加氢提质反应器存在装置温度不稳定,导致催化剂活性金属烧结、失活,因此加氢提质效果不佳,难以实现长周期稳定运行,运行周期从实施例1的半年缩短至4个月。从结果可以看出,使用生物质秒级非相变干燥-热解制生物油系统(I),生物油加氢脱氧制脱氧液系统(II)和脱氧液加氢提质制汽柴油系统(III)耦合而成的生物质生产汽柴油的长期稳定运行方法与装置,得到的高质汽柴油同样能达到交通领域用汽柴油的相关标准要求。实施结果说明,本发明方法与装置能实现生物质向汽柴油的高质量转化,实现半年以上的长周期稳定运行,大幅提高装置的最终产品的产能,从而进一步增加本发明的经济性。

[0117] 实施例6

[0118] 本实施例中相较于实施例1来说,生物质秒级非相变干燥-热解制生物油系统(I)和生物油加氢脱氧制脱氧液系统(II)、脱氧液加氢提质制汽柴油系统(III)独立运行。加氢系统(II)和(III)产生的废氢不经过氢气提纯装置,直接外排,全流程氢气和热解所需气源使用量增加,较实施例1全流程能耗增加15%。

[0119] 综上所述,本发明提供的一种生物质生产汽柴油的长周期稳定运行装置,生物质在100℃以下、微正压、秒级干燥,耦合热解反应,实现低能耗热解制备生物油;提纯氢气经氢气增压装置供给加氢脱氧提质氢源;流化床加氢脱氧反应器(包括微纳米气泡强化传质传热发生器以及器内催化剂原位在线活化反应器)耦合器外催化剂在线活化反应器,实现催化剂再生循环利用;抑制飞温固定床加氢提质制汽柴油反应器,实现装置长周期稳定运行;流化床和固定床反应器产生的废氢经过提纯输送至氢气增压装置循环使用,其它混合气体输送至快速热解反应器供给热解反应补充气源,从而使装置可实现全流程能耗降低30%,汽柴油总收率提高50%,装置连续稳定运行。生物质基汽柴油产品达到国六标准,可

以任意比例直接应用于现有燃油车,相比石油基产品二氧化碳减排66%以上。

[0120] 本领域的普通技术人员将会意识到,这里所述的实施例是为了帮助读者理解本发明的原理,应被理解为本发明的保护范围并不局限于这样的特别陈述和实施例。本领域的普通技术人员可以根据本发明公开的这些技术启示做出各种不脱离本发明实质的其它各种具体变形和组合,这些变形和组合仍然在本发明的保护范围内。

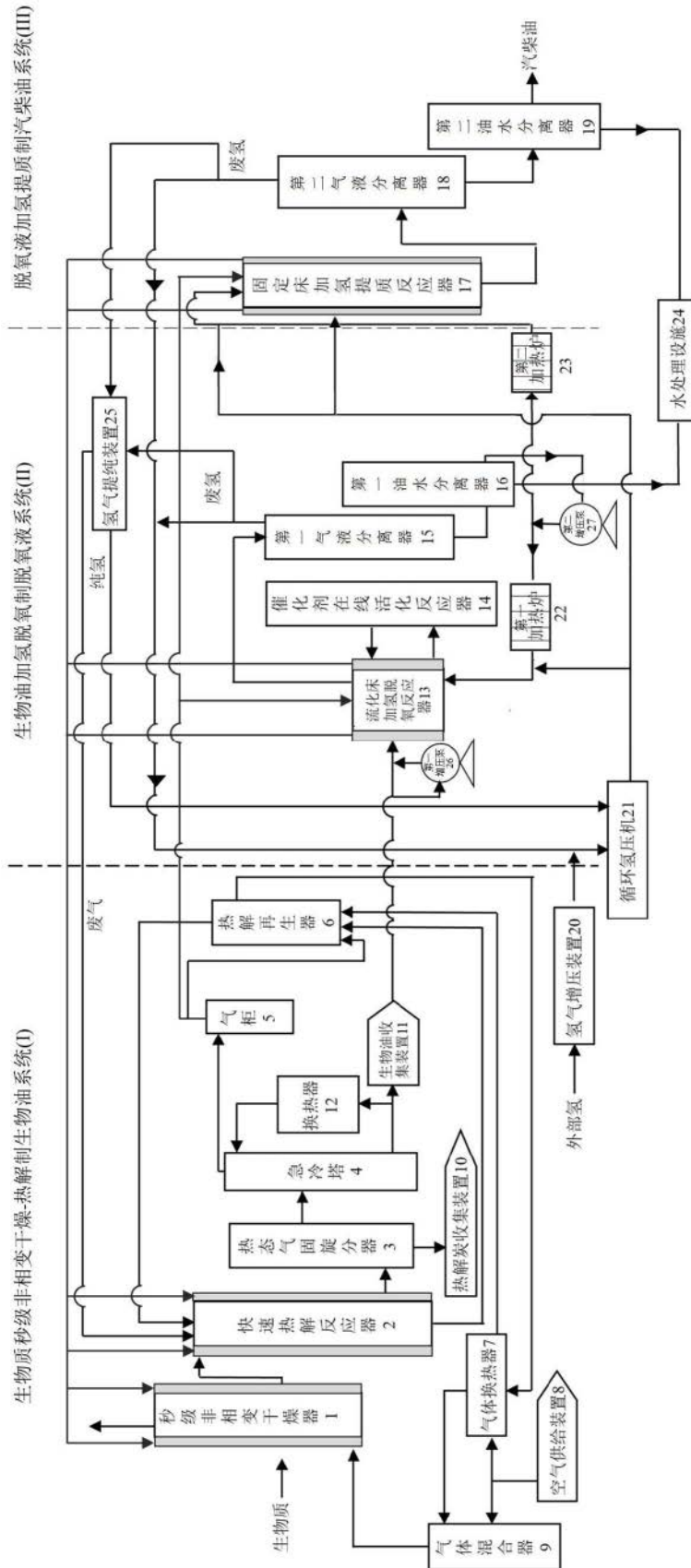


图1

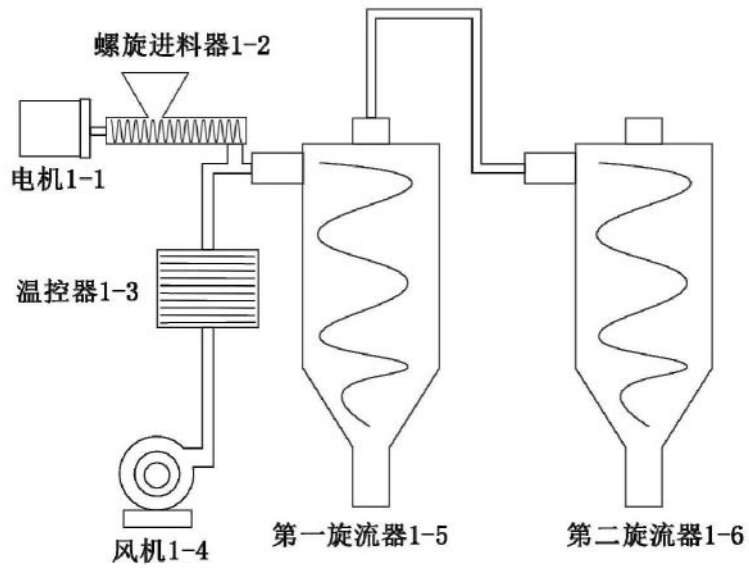


图2

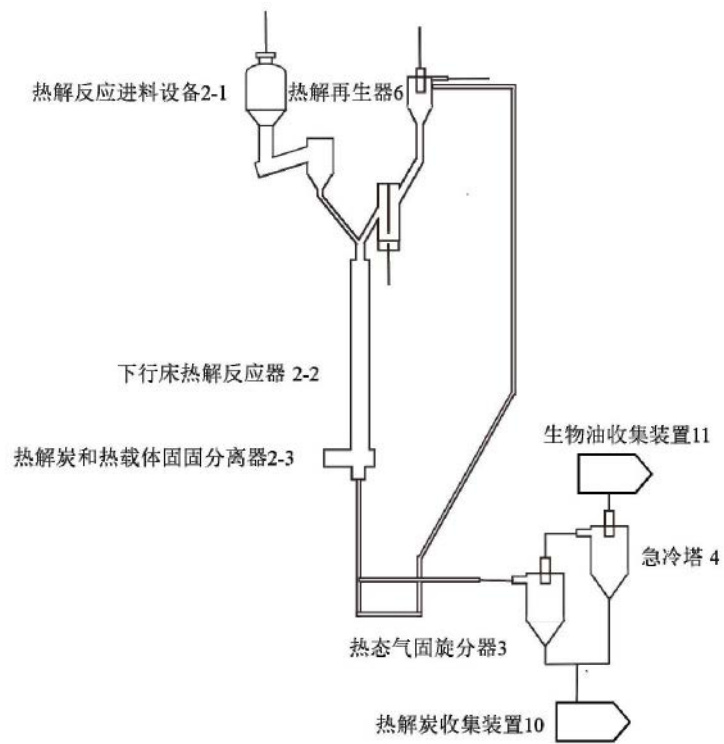


图3

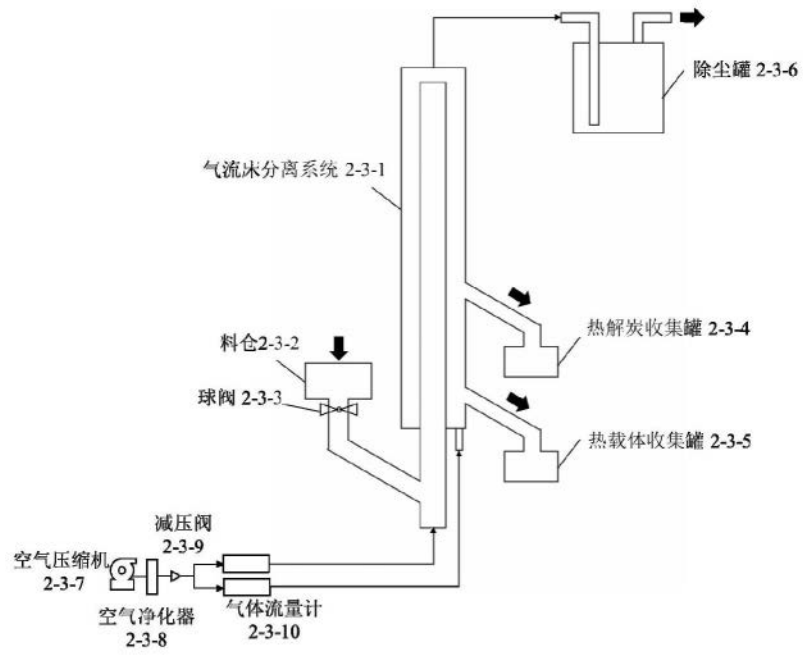


图4

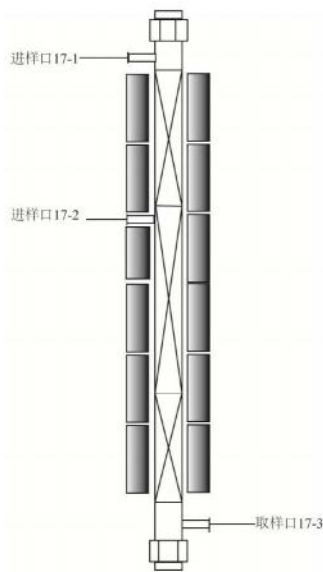


图5