



# (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103773496 B

(45)授权公告日 2017.03.22

(21)申请号 201210413417.1

(22)申请日 2012.10.25

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 103773496 A

(43)申请公布日 2014.05.07

(73)专利权人 中国石油大学(北京)  
地址 102249 北京市昌平区府学路18号

(72)发明人 王刚 高金森 毕研涛

(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 汪宇伟

(51)Int.Cl.

C10G 69/04(2006.01)

(56)对比文件

EP 2325281 A1,2011.05.25,  
WO 2012/062924 A1,2012.05.18,  
CN 102277188 A,2011.12.14,  
WO 2011/020966 A1,2011.02.24,

审查员 王亭亭

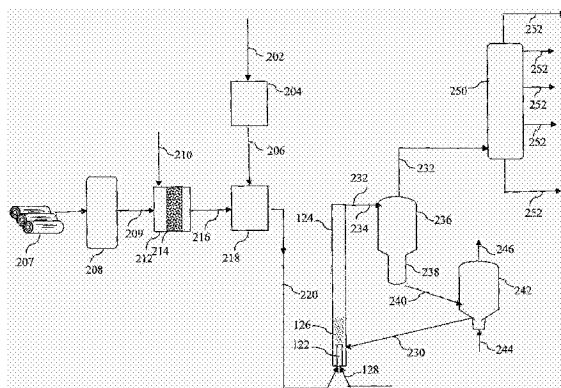
权利要求书1页 说明书12页 附图4页

(54)发明名称

用于催化裂化热解油的方法

(57)摘要

一种用于使衍生自含生物质的材料的热解油催化裂化的方法,所述方法包括以下步骤:a)使含热解油的进料经历加氢脱氧步骤以制备至少部分脱氧热解油;b)加热烃进料至等于或大于50°C至等于或小于200°C的温度以制备预热的烃进料;c)混合至少部分脱氧热解油和预热的烃进料以制备进料混合物;d)任选使进料混合物雾化以制备雾化的进料混合物;e)在催化裂化反应器中在至少400°C的温度下使任选雾化的进料混合物与催化裂化催化剂接触以制备包含一种或多种裂化产物的产物物流。



1. 一种用于使衍生自含生物质的材料的热解油催化裂化的方法,所述方法包括以下步骤:

- a)使含热解油的进料经历加氢脱氧步骤以制备至少部分脱氧热解油;
- b)加热烃进料到等于或大于50°C至等于或小于200°C的温度以制备预热的烃进料;
- c)混合至少部分脱氧热解油和预热的烃进料以制备进料混合物;
- d)任选使进料混合物雾化以制备雾化的进料混合物;
- e)在催化裂化反应器中在至少400°C的温度下使任选雾化的进料混合物与催化裂化催化剂接触以制备包含一种或多种裂化产物的产物物流。

2. 权利要求1的方法,其中所述热解油是衍生自纤维素或木质素纤维素材料的热解油。

3. 权利要求1或2的方法,其中所述烃进料是石油衍生的烃进料。

4. 权利要求1或2的方法,其中将所述烃进料加热至等于或大于60°C和等于或小于140°C的温度。

5. 权利要求1或2的方法,其中步骤c)包括在进料喷嘴中将所述至少部分脱氧热解油和预热的烃进料混合。

6. 权利要求1或2的方法,其中步骤d)包括在进料喷嘴中使所述进料混合物雾化。

7. 权利要求5的方法,其中所述进料喷嘴是位于提升管反应器中的底部入口进料喷嘴或侧部入口进料喷嘴。

8. 权利要求6的方法,其中所述进料喷嘴是位于提升管反应器中的底部入口进料喷嘴或侧部入口进料喷嘴。

9. 权利要求1或2的方法,其中所述方法包括用于使衍生自纤维素或木质素纤维素材料的热解油流化催化裂化的包括以下步骤的方法:

- a)使含热解油的进料经历加氢脱氧步骤以制备至少部分脱氧热解油;
- b)加热烃进料到等于或大于50°C至等于或小于200°C的温度以制备预热的烃进料;
- c)混合至少部分脱氧热解油和预热的烃进料以制备进料混合物;
- d)任选使进料混合物雾化以制备雾化的进料混合物;
- e)在提升管反应器中在至少400°C的温度下使任选雾化的进料混合物与流化催化裂化催化剂接触以制备包含一种或多种裂化产物的产物物流。

10. 权利要求1或2的方法,其中步骤d)包括在进料喷嘴中使进料混合物雾化以制备雾化的进料混合物和其中将雾化的进料混合物通过一个或多个底部入口喷嘴和/或一个或多个侧部入口喷嘴供给提升管反应器。

11. 权利要求1或2的方法,其中将所述产物物流分离成一种或多种产物馏分。

12. 权利要求11的方法,还包括将一种或多种产物馏分转化为一种或多种生物燃料组分和/或生物化学品组分。

## 用于催化裂化热解油的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及用于催化裂化热解油的方法。更具体地,本发明涉及使衍生自含生物质的材料的热解油催化裂化的方法。

### 背景技术

[0002] 随着石油原油供应的减少,使用可再生能源生产液体燃料变得越来越重要。来自可再生能源的这些燃料通常称作生物燃料。

[0003] 优选衍生自非食用可再生能源的生物燃料,例如衍生自植物的纤维素物质,因为这些不与食物生产竞争。这些生物燃料也称作第二代、可再生的或高级的生物燃料。

[0004] 一种现有的方法包括使衍生自植物的这样的纤维素物质热解以得到热解油,和提质加工,并且之后使热解油催化裂化以获得化学品和燃料产品。

[0005] EP2325281描述了一种用于使衍生自含木质素纤维素的物质的热解油催化裂化的方法,该方法包括以下步骤a)使含热解油的进料经历加氢脱氧步骤以获得包含部分脱氧热解油的产物物流;b)将具有5-30wt%氧含量的部分脱氧热解油与a)中获得的产物物流分离;c)使b)中获得的部分脱氧热解油在衍生自矿物原油的烃进料存在下与催化裂化催化剂在催化裂化条件下接触以获得脱氧和裂化产物物流;和d)将至少一种产物馏分与c)中获得的产物物流分离。EP2325281还描述了通过在进入裂化装置之前将部分脱氧热解油和烃进料物流混合或替代地,通过在不同阶段加入它们可获得步骤c)中的共-进料。

[0006] 然而,为了将EP2325281的方法放大到商业规模,该方法可能需要改进以满足现在的转化率、稳健性、维护和/或安全要求。

[0007] 提供一种允许放大到商业规模的方法,该方法用于将催化裂化装置中的部分或全部脱氧热解油和烃共进料共进料;和/或提供一种允许改进现有商业催化裂化装置的方法以允许用于将部分或全部脱氧热解油和烃共进料共进料,这在本领域中将是进步。

### 发明内容

[0008] 然而,最近出乎意料地发现,当简单共混部分或全部脱氧的热解油和烃进料并随后在进入催化裂化单元前预热该共混物时,在进料管线和/或喷嘴中形成焦炭。这种焦化将会降低工艺的耐用性(robustness)并会增加维护要求。令人惊讶地,还发现通过确保在与部分或全部脱氧的热解油共混之前将烃进料预热到等于或大于50°C至等于或小于200°C的温度,可以降低或甚至避免进料管线和/或喷嘴的焦化。

[0009] 因此,本发明提供了一种用于使衍生自含生物质的材料的热解油催化裂化的方法,所述方法包括以下步骤:

[0010] a)使含热解油的进料经历加氢脱氧步骤以制备至少部分脱氧热解油;

[0011] b)加热烃进料到等于或大于50°C至等于或小于200°C的温度以制备预热的烃进料;

[0012] c)混合至少部分脱氧热解油和预热的烃进料以制备进料混合物;

[0013] d) 任选使进料混合物雾化以制备雾化的进料混合物；

[0014] e) 在催化裂化反应器中在至少400℃的温度下使任选雾化的进料混合物与催化裂化催化剂接触以制备包含一种或多种裂化产物的产物物流。

[0015] 有利地发现, 当使用根据本发明的方法时, 可以降低或避免进料管线和/或雾化喷嘴的焦化。

## 附图说明

[0016] 通过以下非限定性的图说明根据本发明的方法

[0017] 图1显示了根据本发明的第一方法的示意图。

[0018] 图2显示了根据本发明的第二方法的示意图。

[0019] 图3显示了对比例A的示意图。

[0020] 图4显示了实施例1的示意图。

[0021] 发明详述

[0022] 本发明涉及使源自于含生物质的材料的热解油催化裂化的方法。

[0023] 本文中的生物质理解为生物来源物质的组合物, 与获自或源自石油、天然气或煤的物质的组合物不同。不希望束缚于任何类型的理论, 认为这种生物质可以以约0.000000001%的丰度含有碳14同位素, 基于碳的总摩尔数。

[0024] 优选地, 生物质是固体生物质材料。更优选地, 热解油是源自于含有纤维素和/或木质素纤维素的热解油。在本文中这种含有“纤维素”, “木质素纤维素”的材料也分别称为“纤维素的”“木质素纤维素的”材料。本文中纤维素材料理解为含有纤维素以及还任选含有木质素和/或半纤维素的材料。本文中木质素纤维素材料理解为含有纤维素和木质素以及任选的半纤维素的材料。

[0025] 生物质的例子包括水生植物和藻类、农业废物和/或森林废物和/或纸废物和/或从家庭废物中获得的植物材料。生物质的其它例子可包括动物脂肪、脂油和用过的烹饪油。优选地, 热解油源自于纤维素或木质素纤维素材料例如农业废物, 如玉米秸、大豆秸、玉米棒、稻草、稻壳、燕麦壳、玉米纤维、谷草例如小麦、大麦、黑麦和燕麦秆; 草; 森林产物和/或森林残余物例如木材和/或与木材相关的材料, 例如锯末; 废纸; 糖加工残余物例如甘蔗渣和甜菜浆; 或其混合物。更优选地, 热解油源自于选自木材、锯末、稻草、草、甘蔗渣、玉米秸和/或其混合物的纤维素或木质素纤维素材料。

[0026] 纤维素或木质素纤维素材料可以在热解前经受干燥、除矿物质、焙烧、蒸气爆炸、粒径降低、稠化和/或制粒, 以允许改善的方法操作性和经济性。

[0027] 热解油可适宜地通过热解包含生物质的材料生产。在优选实施方案中, 因而根据本发明的方法在步骤a)之前还包括一个步骤, 该步骤包括热解包含生物质的材料以产生热解产物。

[0028] 本文中的热解理解为在催化剂存在下或在催化剂基本不存在下, 在等于或大于380℃的温度下, 包含生物质的材料的分解。

[0029] 氧浓度优选小于完成燃烧所需的浓度。优选地, 在贫氧, 优选无氧的气氛中进行热解。贫氧气氛理解为包含等于或小于15vol.%氧, 优选等于或小于10vol.%氧, 和更优选小于或等于5vol.%氧的气氛。无氧气氛理解为其中基本不存在氧的气氛。更优选地, 在含有等

于或小于5vol.%氧,更优选等于或小于1vol.%氧,和最优选等于或小于0.1vol.%氧的气氛中进行热解。在最优选的实施方案中,在基本不存在氧时进行热解。

[0030] 在等于或大于400℃,更优选等于或大于450℃,甚至更优选等于或大于500℃,且最优选等于或大于550℃的热解温度下将包含生物质的材料进行热解。热解温度还优选等于或小于800℃,更优选等于或小于700℃,且最优选等于或小于650℃。

[0031] 热解压力可以宽泛地变化。出于实用目的,优选0.01-0.5MPa(兆帕),更优选0.1-0.2MPa的压力。最优选常压(约0.1MPa)。

[0032] 在某些方法中,可以采用化学品用于生物质的预处理,或可以向热解产物添加催化剂,参见例如H Wang *cs.*, "Effect of acid,alkali,and steam explosion pretreatment on characteristics of bio-oil produced from pinewood", *Energy Fuels*(2011)25,p.3758-3764. 优选地,热解不包括外部添加的催化剂。

[0033] 在优选的热解工艺(通常称为闪热裂工艺)中,在基本不存在氧下将生物质快速加热(例如在3秒内)到400-600℃的温度,并保持在该温度持续短的时间(例如等于或等于3秒)。这种闪热裂法例如已知于A.Oasmaa等,"Fast pyrolysis of Forestry Residue 1.Effect of extractives on phase separation of pyrolysis liquids", *Energy & Fuels*, volume 17, number 1, 2003, pages 1-12; 和A.Oasmaa等, *Fast pyrolysis bio-oils from wood and agricultural residues*, *Energy & Fuels*, 2010, vol.24, pages 1380-1388; US4876108; US5961786; 和US5395455.

[0034] 在包含生物质材料的这种热解中,产生了热解产物。热解产物可含有气体、固体(炭)、一种或多种油相,以及任选的水相。在下文将油相称为热解油。本领域技术人员可以通过任何已知适用于此目的的方法将热解油从热解产物中分离出来。这包括常规的方法例如过滤、离心、旋风分离、提取、膜分离和/或相分离。

[0035] 热解油可包括例如碳水化合物、烯烃、链烷烃(paraffin)、含氧化物(oxygenate)和/或任选一些残余水。含氧化物在本文中理解为含有至少一个或多个碳原子、一个或多个氢原子和一个或多个氧原子的化合物。含氧化物可例如包括醛、羧酸、烷醇、酚和酮。

[0036] 优选地,热解油包含碳的量为等于或大于25重量%,更优选等于或大于35重量%,最优选等于或大于40重量%,和优选等于或小于70重量%,更优选等于或小于60重量%,基于热解油的总重量。

[0037] 热解油还优选包含氢的量为等于或大于1重量%,更优选等于或大于5重量%,且优选等于或小于15重量%,更优选等于或小于10重量%,基于热解油的总重量(干基)。

[0038] 热解油还优选包含氧的量为等于或大于25重量%,更优选等于或大于35重量%,且优选等于或小于70重量%,更优选等于或小于60重量%,基于热解油的总重量。优选以干基定义这种氧含量。干基理解为排除水。

[0039] 热解油还可以包含氮和/或硫。

[0040] 如果存在氮,则优选地,热解油包含氮的量为等于或大于0.001重量%,更优选等于或大于0.1重量%,且优选等于或小于1.5重量%,更优选等于或小于0.5重量%,基于热解油的总重量。

[0041] 如果存在硫,则优选地,热解油包含硫的量为等于或大于0.001重量%,更优选等于或大于0.1重量%,且优选等于或小于1重量%,更优选等于或小于0.1重量%,基于热解

油的总重量。

[0042] 如果存在的话,则优选地,热解油包含水的量等于或大于0.1重量%,更优选等于或大于1重量%,更加优选等于或大于5重量%,且优选等于或小于55重量%,更优选等于或小于45重量%,更加优选等于或小于35重量%,更加优选等于或小于30重量%,最优选等于或小于25重量%,基于热解油的总重量。

[0043] 优选地,热解油的总酸值可以为至多250mg KOH/g,更优选5-200mg KOH/g,例如10-150mg KOH/g。如本文中所使用的,通过ASTMD5291测量碳含量、氢含量和氮含量,且通过ASTM D2622测量硫含量。通过差额计算氧含量,使得碳含量、氢含量、氧含量、氮含量和硫含量的总和为100重量%。水含量通过ASTM E203测量。如本文中所使用的,总酸值通过使用ASTM D664测量。

[0044] 水,含氧-,氮-和/或硫-的化合物以及高的总酸值(TAN)的存在使热解产物不那么适合于在催化裂化单元中的加工。

[0045] 在步骤a)中,对包含热解油的进料进行加氢脱氧步骤。在该加氢脱氧步骤中,产生了包含至少部分脱氧热解油的产物。该步骤也称为加氢脱氧(HDO)反应。

[0046] 本文中加氢脱氧优选地理解为在加氢脱氧催化剂存在下借助于氢来降低含氧化合物的浓度。

[0047] 加氢脱氧步骤优选地包括在加氢脱氧催化剂存在下,在等于或大于200°C,更优选等于或大于250°C,最优选等于或大于280°C,至等于或小于450°C,更优选等于或小于400°C,且最优选等于或小于350°C的温度下使包含热解油的进料与氢接触。本文中提及加氢脱氧温度是指在加氢脱氧步骤(a)中出现的最大温度。由于加氢脱氧反应是放热反应,因此加氢脱氧步骤中的温度可以变化。

[0048] 加氢脱氧步骤期间的总压力可以变化,例如依赖于进料中可能存在的水的量。优选地,在加氢脱氧步骤中总压力为大于或等于1.0兆帕,更优选等于或大于5.0兆帕到等于或小于35.0兆帕,更优选等于或小于30.0兆帕。优选地,在加氢脱氧步骤中的氢分压为等于或大于0.2兆帕,更优选等于或大于2.0Mpa至等于或小于35.0兆帕,更优选等于或小于30.0兆帕。

[0049] 加氢脱氧催化剂可以是本领域技术人员所知的适用于此目的任何类型的加氢脱氧催化剂。加氢脱氧催化剂优选地包含一种或多种加氢脱氧金属,其优选地负载于催化剂载体上。优选地,催化剂载体在加氢脱氧条件下对于加氢脱氧催化剂是惰性的。一种或多种加氢脱氧金属优选地选自于元素周期表中的VIII族和/或VIB族元素。加氢脱氧金属可以例如以混合物、合金或有机金属化合物的形式存在。优选地,一种或多种加氢脱氧金属选自镍(Ni)、铬(Cr)、钼(Mo)、钨(W)、钴(Co)、铂(Pt)、钯(Pd)、铑(Rh)、钌(Ru)、铱(Ir)、锇(Os)、铜(Cu)、铁(Fe)、锌(Zn)、镓(Ga)、铟(In)、钒(V)及其混合物。一种或多种金属可以以单质形式存在;以合金或混合物的形式存在;和/或以氧化物、硫化物或其它金属有机化合物的形式存在。优选地,加氢脱氧催化剂是包含钨、钌、铑、钴、镍、铜、钼、及其合金和/或混合物的催化剂。

[0050] 如果加氢脱氧催化剂包含催化剂载体,则这种催化剂载体可以成型为球、环或其它形状的挤出物。催化剂载体可以包含耐火氧化物或其混合物、优选氧化铝、无定形二氧化硅-氧化铝、氧化钛、二氧化硅、氧化铈、氧化锆;或其可包含惰性组分例如碳或碳化硅。催

化剂载体还可以包含沸石化合物例如沸石Y、沸石β、ZSM-5、ZSM-12、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-48、SAPO-11、SAPO-41和镁碱沸石。

[0051] 合适催化剂的例子包括Rh/SiO<sub>2</sub>;RhCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;Rh/CoSiO<sub>3</sub>;RhCo/SiO<sub>2</sub>;Co/SiO<sub>2</sub>;Rh/ZrO<sub>2</sub>;Rh/CeO<sub>2</sub>;Ni/SiO<sub>2</sub>;Ni/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;Ni/ZrO<sub>2</sub>;Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;Ni-Cu/ZrO<sub>2</sub>;Ni-Cu/CeO<sub>2</sub>;Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;Ni-Mo/ZrO<sub>2</sub>;Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Co-Mo/ZrO<sub>2</sub>。优选催化剂选自:Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,RhCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;Rh/ZrO<sub>2</sub>;Rh/CeO<sub>2</sub>;Ni/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;Ni/ZrO<sub>2</sub>;Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;Ni-Cu/ZrO<sub>2</sub>;Ru/C;Ni-Cu/CeO<sub>2</sub>;Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;Ni-Mo/ZrO<sub>2</sub>;Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;Co-Mo/ZrO<sub>2</sub>和/或其混合物。

[0052] 最优选的是包含氧化铝上的铑(Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),氧化铝上的铑-钴(RhCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),氧化铝上的镍-铜(NiCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),氧化铝上的镍-钨(NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),氧化铝上的钴-钼(CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)或氧化铝的镍-钼(NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)的加氢脱氧催化剂。

[0053] 除了加氢催化,步骤(a)可包括其它的步骤,如果需要或必要。例如,如果需要,步骤(a)还可包括含有热解油的进料的加氢脱硫和/或加氢脱氮。加氢脱硫可以降低任何含硫烃的浓度。加氢脱氮可以降低任何含氮烃的浓度。可以在加氢脱氧之前、之后或同时进行这种加氢脱硫和/或加氢脱氮。

[0054] 可以在本领域技术人员已知适用于加氢脱氧工艺的任何类型的反应器中进行加氢脱氧。优选地,使用固定床反应器、滴流床反应器、沸腾床反应器或流化床反应器。在优选实施方案中,使用等于或大于0.2且等于或小于4.0Kg/升小时的重时空速。本领域技术人员可以以任何合适的方式使包含热解油的进料和氢接触。优选地,以顺流或逆流的已知方式使包含热解油的进料与氢接触。

[0055] 在步骤a)中,获得了包含至少部分脱氧热解油的加氢脱氧产物。该产物可含有气相、固体、一种或多种油相、以及任选水相。在优选实施方案中,步骤a)还包括从任何气相、固体和/或水相分离所述至少部分脱氧热解油。可以在冷却后方便地进行这种分离。取决于工艺条件,步骤a)的产物可以在冷却时形成两种或更多种相。优选地,使气态产物与总液体产物分离,优选地将该总液体产物分离成包含水溶性化合物的水相和至少一种包含至少部分(加氢)脱氧热解油的有机相。例如,可以通过过滤除去任何固体。

[0056] 可能已经部分或全部地使热解油脱氧了。一种或多种有机相(下文将其称为至少部分脱氧热解油)的氧含量(干基)优选地为一种或多种有机相总重量的等于或大于0.0wt%,更优选等于或大于0.5wt%,更加优选等于或大于5wt%,且最优选等于或大于8wt%,至等于或小于30wt%,更优选等于或小于20wt%,且最优选等于或小于15wt%(干基)。

[0057] 在步骤b)中,将烃进料加热到等于或大于50°C至等于或小于200°C的温度范围,以制备预热的烃进料。

[0058] 在本文中烃进料理解为包含一种或多种烃化合物的进料。烃化合物在本文中优选理解为由氢和碳构成的化合物。烃化合物的例子包括链烷烃(包括环烷烃)、烯烃和芳烃。

[0059] 烃进料可以是本领域技术人员已知适用作催化裂化单元的进料的任何烃进料。烃进料可以例如源自于常规原油(有时也称为石油或矿物油)、非常规的原油(即使用常规油井法之外的技术生产或提取的油)、或费托油(有时也称为合成油)和/或任何这些的混合物。

[0060] 优选地,烃进料是部分或全部地源自于石油原油的烃进料。更优选地,烃进料是基本完全源自于石油的烃进料,这不同于源自于生物质的烃进料。常规原油(也称为石油原

油)的例子包括West Texas Intermediate原油, Brent原油, Dubai-Oman原油, Arabian Light原油, Midway Sunset原油或Tapis原油。

[0061] 更优选地, 烃进料包含石油原油、非常规原油或合成原油的馏分。优选的馏分包括直馏(常压)瓦斯油、闪蒸馏分油、减压瓦斯油(VGO)、焦化瓦斯油、柴油、汽油、煤油、石脑油、液化石油气、常压残油(“长沸程残油”)和减压残油(“短沸程残油”)和/或其混合物。最优选地, 烃进料包含常压残油、减压残油和/或减压瓦斯油。

[0062] 在一个实施方案中, 烃进料优选地在0.1兆帕的压力下具有等于或大于100℃, 更优选等于或大于150℃的5重量%沸点, 如通过基于题为“Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure”的ASTM D86的蒸馏所测量, 分别如通过题为“Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure”的ASTM D1160所测量的。这种烃进料的例子是减压瓦斯油。

[0063] 在第二实施方案中, 烃进料优选地在0.1兆帕的压力下具有等于或大于200℃, 更优选等于或大于220℃, 最优选等于或大于240℃的5重量%沸点, 如通过基于题为“Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure”的ASTM D86的蒸馏所测量, 分别如通过题为“Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure”的ASTM D1160所测量的。这种烃进料的例子是长沸程残油。

[0064] 在另一优选实施方案中, 在0.1兆帕压力下, 等于或大于70wt%, 优选等于或大于80wt%, 更优选等于或大于90wt%且更加优选等于或大于95wt%的烃进料在等于或大于150℃至等于或小于600℃下沸腾, 如通过基于题为“Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure”的ASTM D86的蒸馏所测量, 分别如通过题为“Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure”的ASTM D1160所测量的。

[0065] 烃进料的组成可以宽泛地变化。优选地, 烃进料包含仅由碳和氢构成的化合物的量为等于或大于50wt%, 更优选等于或大于75wt%, 且最优选等于或大于90wt%, 至等于或小于100wt%, 基于烃进料的总重量计。

[0066] 在一个优选实施方案中, 烃进料包含等于或大于1wt%, 更优选等于或大于5wt%, 且最优选等于或大于10wt%, 且优选等于或小于100wt%, 更优选等于或小于90wt%, 最优选等于或小于30wt%的链烷烃, 基于总烃进料计。链烷烃理解为所有正一、环一和分支的链烷烃。出于实用目的, 具有至少260℃的起始沸点的所有烃进料的链烷烃含量可以通过题为“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测量, 其中饱和物的量将代表链烷烃的含量。对于所有其它的烃进料, 烃进料的链烷烃含量可以通过如记载于P. J. Schoenmakers, J. L. M. M. Oomen, J. Blomberg, W. Genuit, G. van Velzen, J. Chromatogr. A, 892(2000)p. 29等中的综合多维气相色谱(GCxGC)测量。

[0067] 在步骤b)中, 将烃进料加热到等于或大于50℃至等于或小于200℃的温度范围以制备预热的烃进料。优选地, 将烃进料加热到等于或大于60℃, 更优选等于或大于70℃的温



度,甚至更优选等于或大于90℃的温度。优选地,将烃进料加热到等于或小于180℃,更优选等于或小于140℃,甚至更优选等于或小于130℃,且最优选等于或小于120℃的温度。

[0068] 优选地,预热的烃进料处于液态、气态或部分液态一部分气态。

[0069] 可以按本领域技术人员已知的适用于此的任何方式进行烃进料的加热。例如,可以在一个或多个热交换器和/或一个或多个燃火加热器中加热烃进料。在这样的一个或多个热交换器中,可以使用来自一个或多个产物物流例如在炼厂、和/或蒸汽或过热蒸汽中其它地方产生的产物物流的热来加热烃进料。燃火加热器的例子是加热炉。在优选实施方案中,首先通过与例如在催化裂化反应器中产生的热产物物流的交换来预热烃进料,此后在燃火加热器中进一步预热烃进料。

[0070] 在步骤c)中,将至少部分脱氧热解油与预热的烃进料混合以制备进料混合物。

[0071] 还可以在将至少部分脱氧热解油与预热的烃进料混合之前将其预热,如果需要这样的话。例如,可以将至少部分脱氧热解油预热到等于或大于30℃至等于或小于100℃的温度,更优选到等于或大于30℃至等于或小于80℃的温度。可以与烃进料的相似方式预热至少部分脱氧热解油,然而优选地,通过一个或多个热交换器而非在任何燃火加热器中仅加热所述至少部分脱氧热解油。例如,可以通过与过热蒸汽的热交换来预热所述至少部分脱氧热解油。

[0072] 至少部分脱氧热解油和经预热的烃进料的进料混合物可以采用本领域技术人员已知的任何方式生产。可以将至少部分脱氧热解油加入到经预热的烃进料中,或可以将经预热的烃进料加入到至少部分脱氧热解油中,或可以将至少部分脱氧热解油和经预热的烃进料的物流结合在一起。混合可以例如通过在线混合进行,例如借助于一个或多个挡板;在混合器中进行,例如在装配搅拌器的混合器中进行;或者通过仅仅将至少部分脱氧热解油的物流和经预热的烃进料的物流在一个管线中或在进料喷嘴中结合而进行。任选地,步骤c)可包括将至少部分脱氧热解油和经预热的烃进料在进料喷嘴中混合,优选在如下文所述的进料喷嘴中混合。然而最优选,将至少部分脱氧热解油和经预热的烃进料在进入任何进料喷嘴之前混合。

[0073] 优选,至少部分脱氧热解油和经预热的烃进料可以分别采用至少0.5/99.5,更优选至少1/99,仍然更优选至少2/98的至少部分脱氧热解油(DOPO)对经预热的烃进料(PHF)的重量比(以克DOPO/克PHF计)来结合。优选,至少部分脱氧热解油和经预热的烃进料可以分别采用至多75/25,更优选至多50/50,甚至更优选至多20/80,和最优选至多15/85的至少部分脱氧热解油(DOPO)对经预热的烃进料(PHF)的重量比(以克DOPO/克PHF计)来结合。

[0074] 部分脱氧热解油(DOPO)的数量,基于进料混合物的总重量,优选等于或小于30wt%,更优选等于或小于20wt%,最优选等于或小于10wt%和甚至更优选等于或小于5wt%。对于实际目的基于进料混合物的总重量,部分脱氧热解油(DOPO)的数量优选等于或大于0.1wt%,更优选等于或大于1wt%。

[0075] 在任选的步骤d)中将进料混合物雾化以制备雾化的进料混合物。

[0076] 雾化在本文中优选理解为在气体中制备液体小滴的分散体。优选液体小滴的平均直径为从等于或大于20微米到等于或小于60微米。

[0077] 在优选的实施方案中可以将进料混合物在进料喷嘴中雾化。在这样的进料喷嘴中可以通过施加剪切能量便利地将进料混合物雾化。

[0078] 进料喷嘴可以是本领域技术人员已知适合的任何进料喷嘴。优选进料喷嘴是底部入口进料喷嘴或侧面入口进料喷嘴。底部入口进料喷嘴在本文中优选理解为通过底部突出催化裂化反应器的进料喷嘴。侧面入口进料喷嘴在本文中优选理解为通过侧壁突出催化裂化反应器的进料喷嘴。

[0079] 在步骤e)中,将任选雾化的进料混合物与催化裂化催化剂在催化裂化反应器中在至少400°C的温度下接触以制备包含一种或多种裂化产物的产物物流。

[0080] 优选将任选雾化的进料混合物与催化裂化催化剂在催化裂化反应器中接触。催化裂化反应器在本文中理解为适于进行催化裂化反应的反应器。这样催化裂化反应器的实例包括固定床反应器,沸腾床反应器或淤浆反应器。优选催化裂化反应器是流化催化裂化反应器。最优选催化裂化反应器是所谓的提升管反应器。

[0081] 在优选的实施方案中本发明的方法是用于热解油的流化催化裂化的方法和步骤e)中的催化裂化催化剂是流化催化裂化催化剂。在此优选的实施方案中将任选雾化的进料混合物与流化催化裂化催化剂在流化催化裂化反应器中在至少400°C的温度下接触以制备包含一种或多种裂化产物的产物物流。优选流化催化裂化反应器是提升管反应器。优选流化催化裂化催化剂从提升管反应器的底部向上流动到提升管反应器的顶部。

[0082] 优选提升管反应器是催化裂化单元(即作为催化裂化反应器),更优选流化催化裂化(FCC)单元的一部分。

[0083] 合适提升管反应器的实例描述于由PennWell Publishing Company(1997)出版的Joseph W.Wilson的题目为“Fluid Catalytic Cracking technology and operations”的手册中,第3章,特别是101至112页,该手册在此引入作为参考。例如,提升管反应器可以是其中描述的所谓的内部提升管反应器或所谓的外部提升管反应器。

[0084] 优选将进料混合物通过一个或多个进料喷嘴进料到催化裂化反应器中。当该方法是流化催化裂化方法和催化裂化反应器是流化催化裂化反应器,优选提升管反应器时,例如可以将进料混合物通过底部入口进料喷嘴或一个或多个侧面入口进料喷嘴进料到流化催化裂化反应器中。最优选将进料混合物通过底部进料喷嘴进料到提升管反应器。底部进料喷嘴在本文中理解为位于提升管反应器最上游部分的进料喷嘴。最优选本发明因此提供用于衍生自包括木质素纤维素的材料的热解油的流化催化裂化方法,该方法包括如下步骤:

[0085] a)将包含热解油的进料经历加氢脱氧步骤以制备至少部分脱氧热解油;

[0086] b)将烃进料加热到从等于或大于50°C到等于或小于200°C的温度以制备经预热的烃进料;

[0087] c)混合至少部分脱氧热解油和经预热的烃进料以制备进料混合物;

[0088] d)任选地将进料混合物雾化以制备雾化的进料混合物;

[0089] e)将任选雾化的进料混合物与流化催化裂化催化剂在提升管反应器中在至少400°C的温度下接触以制备包含一种或多种裂化产物的产物物流。

[0090] 对于这个方法的优选情况如之前对于催化裂化方法所述的那样。

[0091] 可能有利的是也在提升管反应器的底部区加入提升气体。这样提升气体的实例包括蒸汽、氮气、气化油和/或油馏分、蒸发的酸性水及其混合物。从实际的观点来看蒸汽最优选作为提升气体。在优选的实施方案中可以将这样的提升气体和进料混合物在如上所述的

进料喷嘴中混合。

[0092] 优选步骤e)中的温度,即进料混合物和催化裂化催化剂接触的温度,为从等于或大于450℃,更优选从等于或大于480℃,最优选从等于或大于500℃,到等于或小于800℃,更优选等于或小于750℃,最优选等于或小于680℃。如果在整个催化裂化反应器中温度变化,意指的是在任何化裂化反应器中的最高温度。优选步骤e)中的压力,即进料混合物和催化裂化催化剂接触的压力,为从等于或大于0.05兆帕到等于或小于1.0兆帕,更优选从等于或大于0.1兆帕到等于或小于0.6兆帕。

[0093] 如果步骤e)在提升管反应器中进行,进料混合物的总平均停留时间优选为从等于或大于1秒,更优选等于或大于1.5秒和甚至更优选等于或大于2秒到等于或小于10秒,优选等于或小于5秒和更优选等于或小于4秒。

[0094] 本申请中提及的停留时间是基于在出口条件下的蒸气停留,即停留时间不仅仅包括规定的进料(如雾化的进料混合物)的停留时间而且也包括其转化产物的停留时间。

[0095] 在一个实施方案中步骤e)可进一步包括与进料混合物中存在的烃进料分开将另外的烃共进料提供到催化裂化反应器。这样的烃共进料可以与以上所述的烃进料相同或不同。优选这样的烃共进料如以上对于烃进料所述。

[0096] 催化剂对进料(即进料混合物和任何任选另外的进料的总进料)的重量比-在本文中也称为催化剂:进料比-优选为从等于或大于1:1,更优选从等于或大于2:1和最优选从等于或大于3:1到等于或小于150:1,更优选到等于或小于100:1,最优选以等于或小于50:1。

[0097] 催化裂化催化剂可以是本领域技术人员已知适用于裂化方法的任何催化剂。优选,催化裂化催化剂包括沸石组分。此外,催化裂化催化剂可包含无定形粘结剂化合物和/或填料。无定形粘结剂组分的实例包括二氧化硅,氧化铝,氧化钛,氧化锆和氧化镁,或它们中两种或更多种的组合。填料的实例包括粘土(如高岭土)。

[0098] 沸石优选是大孔沸石。大孔沸石包括具有多孔结晶铝硅酸盐结构的沸石,该多孔结晶铝硅酸盐结构具有多孔内部泡孔结构,在其上孔的主轴为0.62纳米至0.8纳米。沸石的轴描述于'Atlas of Zeolite Structure Types', W.M.Meier, D.H.Olson, 和 Ch.Baerlocher, 1996年第四修订版, Elsevier, ISBN 0-444-10015-6。这样大孔沸石的实例包括FAU或八面沸石,优选合成八面沸石,例如,沸石Y或X,超稳沸石Y(USY),稀土沸石Y(=REY)和稀土USY(REUSY)。根据本发明USY优选用作大孔沸石。

[0099] 催化裂化催化剂也可以包括中孔沸石。根据本发明可以使用的中孔沸石是包括具有多孔结晶铝硅酸盐结构的沸石,该多孔结晶铝硅酸盐结构具有多孔内部泡孔结构,在其上孔的主轴为0.45纳米至0.62纳米。这样中孔沸石的实例具有MFI结构类型,例如,ZSM-5; MTW类型,例如,ZSM-12; TON结构类型,例如, $\theta$ 型; 和FER结构类型,例如,镁碱沸石。根据本发明,ZSM-5优选用作中孔沸石。

[0100] 根据另一个实施方案,可以使用大孔沸石和中孔沸石的混合物。在裂化催化剂中大孔沸石对中孔尺寸沸石的比例优选为99:1至70:30,更优选为98:2至85:15。

[0101] 在裂化催化剂中存在的大孔尺寸沸石和/或中孔沸石的总数量优选为5wt%至40wt%,更优选为10wt%至30wt%,和甚至更优选为10wt%至25wt%,相对于催化裂化催化剂的总质量。

[0102] 优选,催化裂化催化剂采用并流方式与进料混合物接触。

[0103] 优选将催化裂化催化剂在使用之后与一种或多种裂化产物分离;在再生器中再生;和再用于催化裂化反应器。

[0104] 在优选的实施方案中根据本发明的方法因此包括步骤e),其包括

[0105] -催化裂化步骤,该催化裂化步骤包括将进料混合物,和任选的任何另外烃进料,与流化催化裂化催化剂在大于400℃的温度下在提升管反应器中接触以生产一种或多种裂化产物和废催化裂化催化剂;

[0106] -分离步骤,该分离步骤包括将一种或多种裂化产物与废催化裂化催化剂分离;

[0107] -再生步骤,该再生步骤包括将废催化裂化催化剂再生以生产再生的催化裂化催化剂,热量和二氧化碳;以及

[0108] -再循环步骤,该再循环步骤包括将再生的催化裂化催化剂再循环到催化裂化步骤。

[0109] 催化裂化步骤优选如以上所述进行。如先前解释的那样,根据本发明的方法优选是流化催化裂化方法,其中在步骤e)中将进料混合物与流化催化裂化催化剂在流化催化裂化反应器中接触。

[0110] 分离步骤优选借助于一个或多个旋风分离器和/或一个或多个涡流管进行。此外分离步骤可进一步包括汽提步骤。在这样的汽提步骤中可以在再生步骤之前将废催化裂化催化剂汽提以回收在废催化裂化催化剂上吸收的产物。可以将这些产物再循环和加入到从催化裂化步骤获得的裂化产物物流中。

[0111] 再生步骤优选包括将废催化裂化催化剂与含氧气体在再生器中在等于或大于550℃的温度下接触以生产再生的催化裂化催化剂,热量和二氧化碳。在再生期间将由于催化裂化反应可能在催化剂上沉积的焦炭燃烧掉以恢复催化剂活性。在放热再生步骤中产生的热量优选用于为吸热催化裂化步骤提供能量。此外产生的热量可用于加热水和/或产生蒸汽。蒸汽可以用于精炼厂中的其它地方,例如作为提升管反应器中的提升气体。在优选的实施方案中在放热催化裂化步骤中产生的热量可以进一步用以预热步骤b)中的烃进料或使热解油预热。优选将废催化裂化催化剂在从等于或大于575℃,更优选从等于或大于600℃,到等于或小于950℃,更优选到等于或小于850℃的温度下再生。优选将用过的催化裂化催化剂在从等于或大于0.05兆帕到等于或小于1.0兆帕,更优选从等于或大于0.1兆帕到等于或小于0.6兆帕的压力下再生。

[0112] 可以将再生的催化裂化催化剂再循环到催化裂化步骤。在优选的实施方案中将补充催化剂的侧物流添加到再循环物流中以补充反应区和再生器中的催化剂损失。

[0113] 在根据本发明的方法中产生包含一种或多种裂化产物的产物物流。在优选的实施方案中将此产物物流随后分馏以产生一个或多个产物馏分。

[0114] 该一个或多个产物馏分可以有利地用作生物燃料组分和/或生物化学品组分。

[0115] 替代地可以将一个或多个产物馏分在一个或多个进一步的烃转化步骤中提质。这样一个或多个烃转化步骤的实例包括加氢脱氧步骤,加氢脱硫步骤,加氢异构化步骤及其组合。提质的产物馏分其后可以用作生物燃料组分和/或生物化学品组分。

[0116] 生物燃料组分和/或生物化学品组分可以有利地与一种或多种其它组分掺混以制备生物燃料和/或生物化学品。生物燃料组分和/或生物化学品组分可以与其掺混的一种或多种其它组分的实例包括抗氧化剂,腐蚀抑制剂,无灰清净剂,除雾剂,染料,润滑性改进剂

和/或矿物燃料组分。生物燃料和生物化学品在本文中分别理解为至少部分衍生自可更新能量源的燃料或化学品。

[0117] 在图1中说明根据本发明的一个实施方案。在图1中,将包含衍生自石油原油的减压瓦斯油和减压残油的烃进料(102)在换热器(104)中预热以产生经预热的烃进料(106)。将衍生自木质素纤维素材料的热解油(108)与氢物流(110)在包含加氢脱氧催化剂(114)的加氢脱氧反应器(112)中接触以生产至少部分加氢脱氧热解油(116)。将经预热的烃进料(106)和至少部分加氢脱氧热解油(116)于在线混合器(118)中一起掺混以生产进料混合物(120)。将进料混合物(120)随后在位于提升管反应器(124)中的底部进料喷嘴(122)中雾化以生产雾化的进料混合物(126)。通过进料喷嘴(122)将雾化的进料混合物(126)和蒸汽(128,用作提升气体)供应到提升管反应器(124),在其中它与催化裂化催化剂(130)在520℃的温度下接触以生产包含一种或多种裂化产物的产物物流(132)。

[0118] 在图2中说明根据本发明的第二实施方案。在图2中,将包含衍生自石油原油的减压瓦斯油和减压残油的烃进料(202)在换热器(204)中预热以产生经预热的烃进料(206)。将木质素纤维素材料(207)在热解单元(208)中热解以生产热解油(209)。将热解油(209)与氢物流(210)在包含加氢脱氧催化剂(214)的加氢脱氧反应器(212)中接触以生产至少部分加氢脱氧热解油(216)。将经预热的烃进料(106)和至少部分加氢脱氧热解油(216)于在线混合器(218)中一起掺混以生产进料混合物(220)。

[0119] 将进料混合物(220)随后在位于提升管反应器(224)中的底部进料喷嘴(222)中雾化以生产雾化的进料混合物(226)。通过进料喷嘴(222)将雾化的进料混合物(226)和蒸汽(228,用作提升气体)供应到提升管反应器(224),在其中它与再生的催化裂化催化剂(230)在520℃的温度下接触以生产包含一种或多种裂化产物的气态产物物流(232)。将包含一种或多种裂化产物的产物物流(232)与废催化裂化催化剂(234)一起输送到包含多个旋风分离器(未示出)的分离器(236)以将气态产物物流(232)与废催化裂化催化剂(234)分离。将废催化裂化催化剂(234)随后在分离器(236)的汽提区(238)中汽提。其后将汽提的废催化裂化催化剂(240)送到再生器(242),在其中将它采用氧物流(244)在700℃的温度下再生以提供包含二氧化碳和/或一氧化碳的气体(246)和再生的催化裂化催化剂,其可以作为催化裂化催化剂物流(230)的一部分再循环到提升管反应器。

[0120] 将气态产物物流(232)送到分离单元(250),在其中可以将气态产物物流冷却和分离成一个或多个产物馏分(252)。这些一个或多个产物馏分(252)可以有利用于转化为一种或多种生物燃料馏分和/或生物化学品组分。通过如下非限制性实施例进一步说明本发明。

[0121] 对比例A

[0122] 在图3所示的对比例A中,将包含85重量份石油衍生的减压瓦斯油和10重量份石油衍生的减压残油(“短沸程残油”)的烃进料在混合容器(302)中与5重量份衍生自生物质材料的部分脱氧热解油混合以制备进料混合物。随后将此进料混合物在2.0千克/小时的流量下通过泵(304)连续泵送到加热炉(306)。将进料混合物在加热炉(306)中分别预热到约120℃的温度,约150℃的温度,和约200℃的温度。其后将预热的进料混合物送到流化催化裂化反应器(308)。在流化催化裂化反应器(308)中将进料混合物通过进料喷嘴(310)雾化和与流化催化裂化催化剂在520℃下接触。

[0123] 对于每个加热温度视觉检查加热炉中的焦炭形成。发现此混合方法的操作对于所

有温度在到喷嘴的进料管(即用于加入进料混合物的管子)中产生相当的焦化。

[0124] 实施例1

[0125] 在图4所示的实施例1中,将包含85重量份石油衍生的减压瓦斯油和10重量份石油衍生的减压残油(“短沸程残油”)的烃进料在容器(402)中保持在约80°C的温度下。随后将此烃进料在1.9千克/小时的流量下通过泵(404)连续泵送到加热炉(406)。将烃进料在加热炉(406)中分别预热到约120°C的温度,约150°C的温度,和约200°C的温度。随后将经预热的烃进料与5重量份衍生自生物质材料的部分脱氧热解油预热到40°C(407)以制备进料混合物。将部分脱氧热解油在0.1千克/小时的流量下提供。其后将进料混合物送到流化催化裂化反应器(408)。在流化催化裂化反应器(408)中将进料混合物通过进料喷嘴(410)雾化和与流化催化裂化催化剂在520°C下接触。

[0126] 对于每个温度视觉检查焦炭形成。发现此混合方法的操作导致降低的焦化。尽管对于约200°C的温度和约150°C的温度在到喷嘴的进料管(即用于加入进料混合物的管子)中仍然观察到焦化,但约120°C的温度使得进料管观察到减少量的焦化或没有焦化。

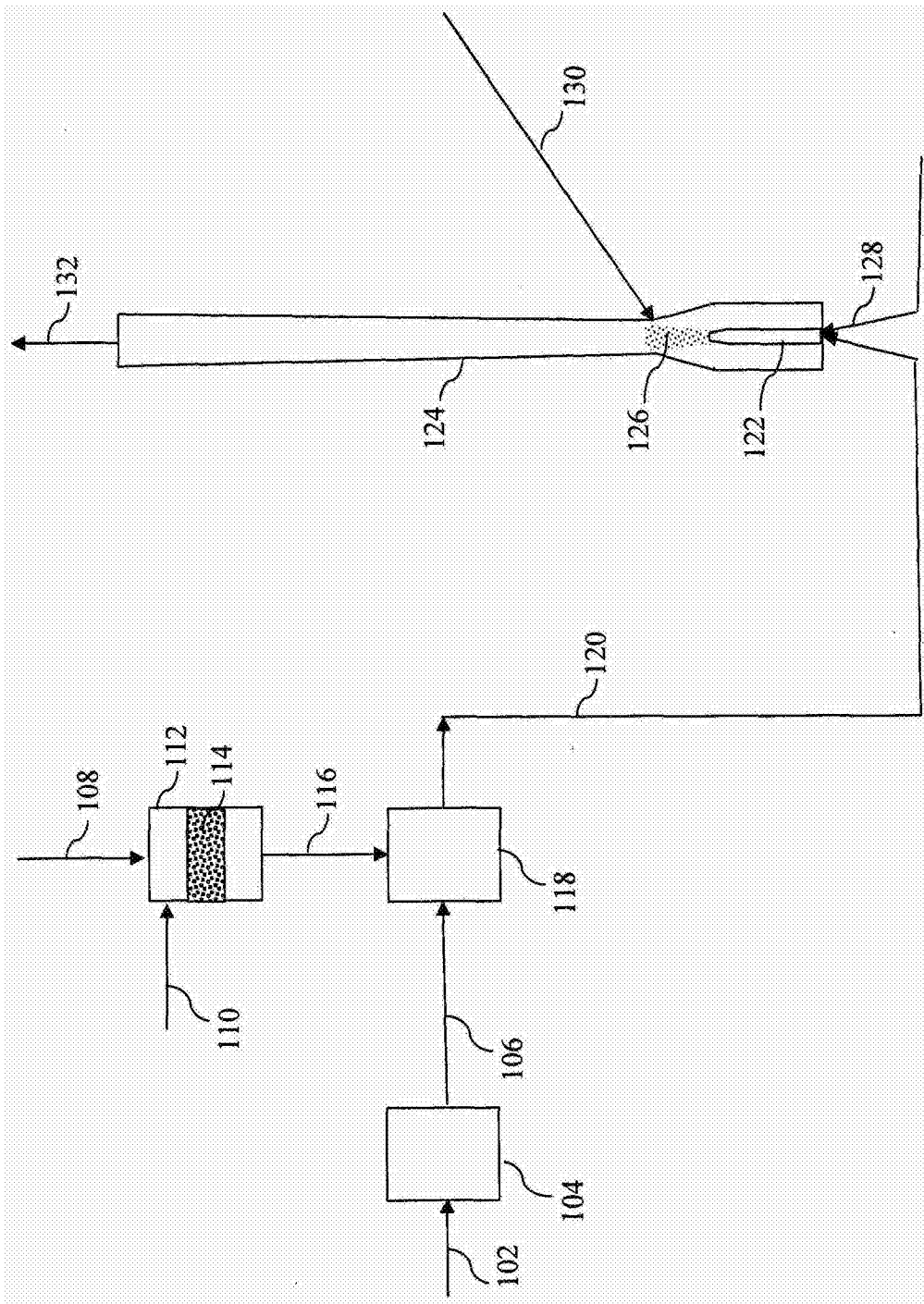


图1

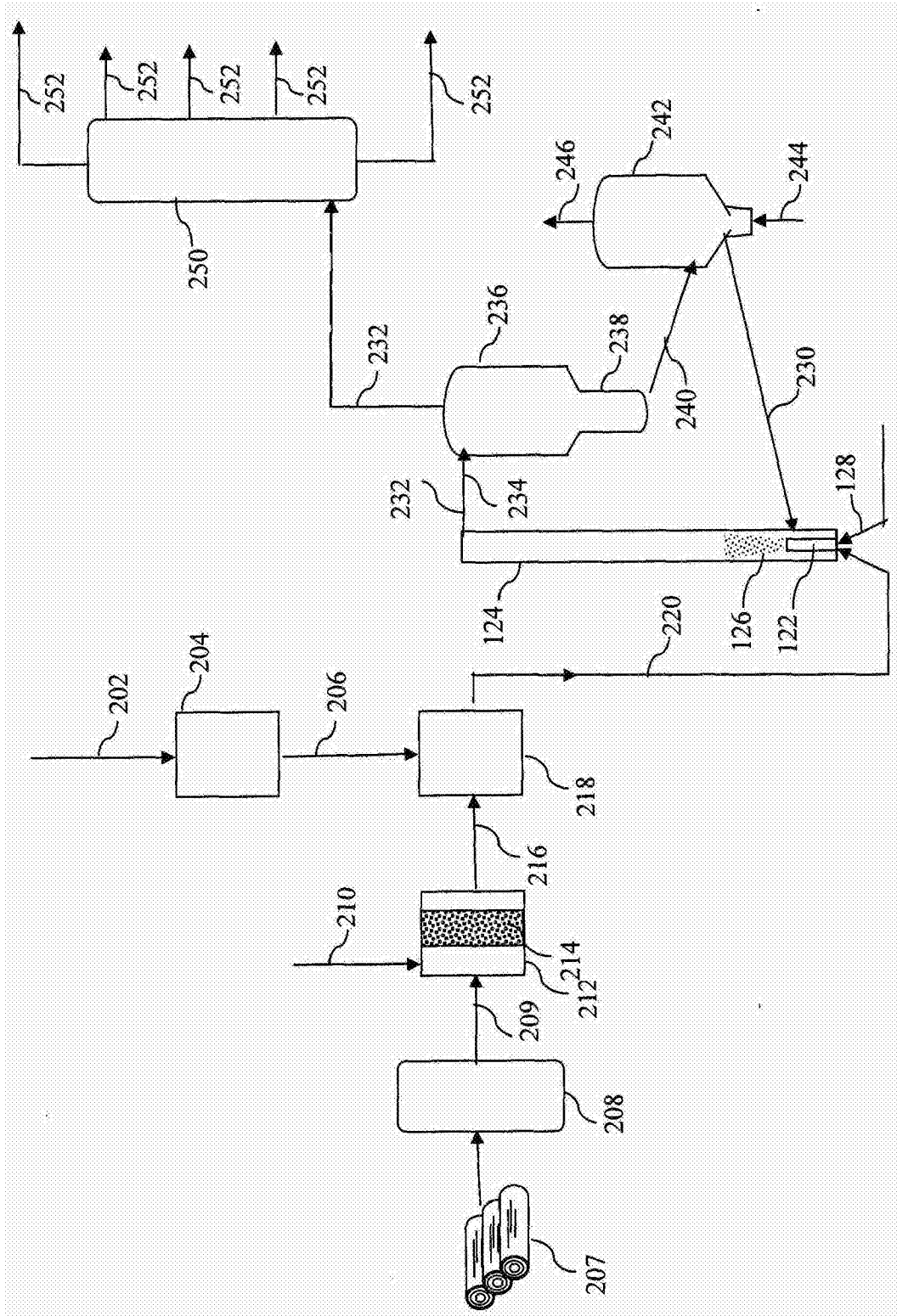


图2



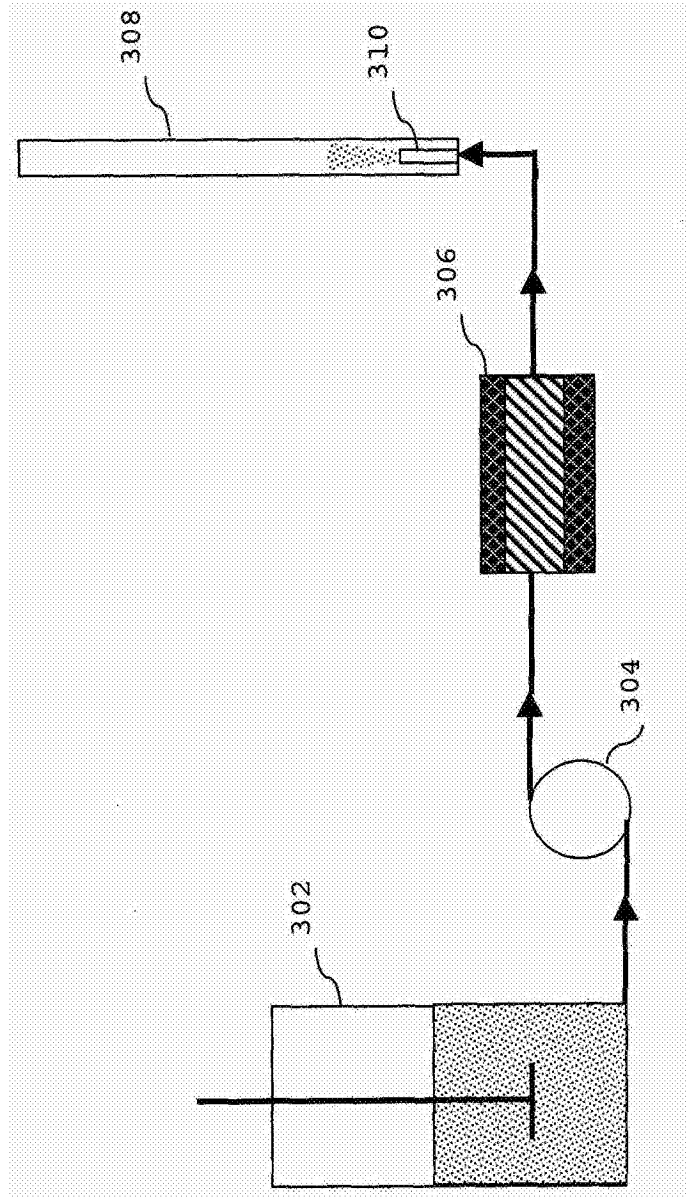


图3

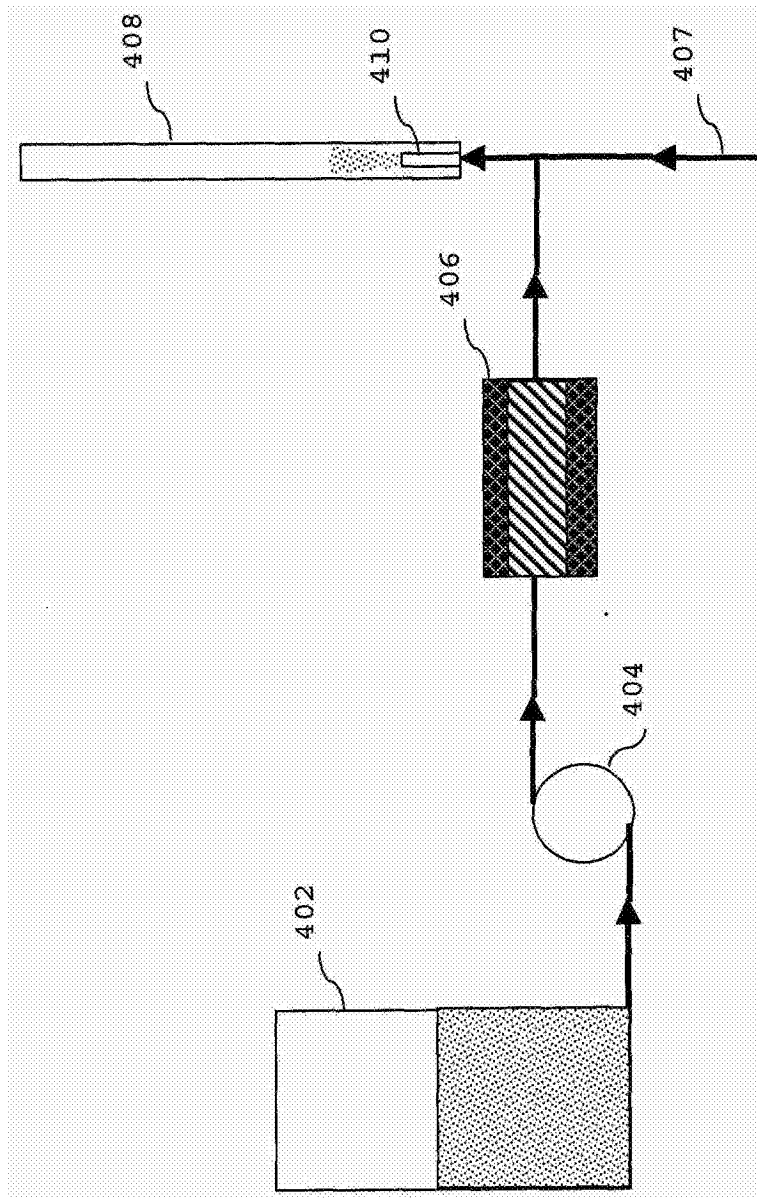


图4