



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102057019 A

(43) 申请公布日 2011. 05. 11

(21) 申请号 200980120914. 9

C10G 45/02 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 04. 02

C10L 1/04 (2006. 01)

(30) 优先权数据

61/042, 741 2008. 04. 06 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 12. 03

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/039291 2009. 04. 02

(87) PCT申请的公布数据

W02009/126508 EN 2009. 10. 15

(71) 申请人 环球油品公司

地址 美国伊利诺伊

(72) 发明人 M·J·麦卡尔 T·A·布兰德沃尔德

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 彭立兵

(51) Int. Cl.

C10G 69/06 (2006. 01)

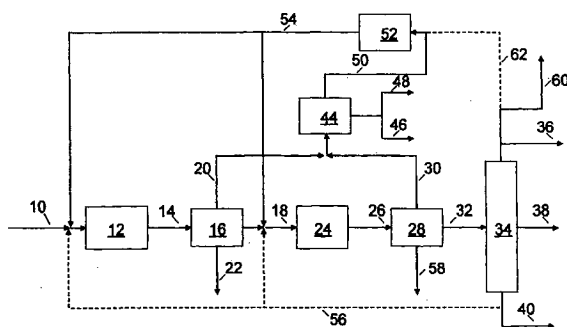
权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 4 页

(54) 发明名称

来自生物质衍生热解油的燃料和混合燃料成分

(57) 摘要

本发明提出了用于将源自生物质的热解油转化成液体燃料成分的方法。所述方法包括通过对热解油进行两段脱氧, 并分离产物来生产柴油、航空燃料和石脑油沸程范围的燃料或混合燃料成分。



1. 一种用于从完整的热解油原料生产烃产物的方法,所述方法包括:

通过使热解油原料在氢的存在下、在脱氧条件下接触部分脱氧和加氢催化剂,从而将所述完整的热解油在部分脱氧区中部分脱氧化,以生产包含水、气体、轻馏分和烃的部分脱氧热解油流;

将所述部分脱氧热解油流通入分离区,从而将水、气体和轻馏分流与烃流分离;和

将所述烃流通入完全脱氧区,并通过使所述烃流在脱氧条件下接触脱氧催化剂以产生产物流,所述产物流包含这样的烃化合物,其可用作燃料或混合燃料成分,其在汽油、航空燃料、柴油沸程和其任意组合的范围内。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其还包括将所述产物流通入第二分离区,从而从产物流分离水、气体和轻馏分并产生纯化的产物流,并将所述纯化的产物流通入产物分馏区,从而将汽油沸程范围内的烃化合物与柴油燃料沸程范围内的烃分离。

3. 如权利要求 2 所述的方法,其还包括在产物分馏区中分离航空燃料沸程范围内的烃。

4. 如权利要求 3 所述的方法,其还包括将部分汽油沸程范围内的烃化合物、航空燃料沸程范围内的烃化合物、柴油沸程范围内的烃化合物或其任意组合循环到部分脱氧区、完全脱氧区或上述两个区域,其中进入脱氧区的循环物与进料的体积比例在 2 : 1 至 8 : 1 的范围。

5. 如权利要求 1 所述的方法,其还包括将部分产物流循环到部分脱氧区、完全脱氧区或上述两个区域,其中进入脱氧区的循环物与进料的体积比例在 2 : 1 至 8 : 1 的范围。

6. 如权利要求 1 所述的方法,其中在所述完全脱氧区中的催化剂的活性高于在所述部分脱氧区中的催化剂的活性、在所述完全脱氧区中的脱氧条件比所述部分脱氧区中的脱氧条件剧烈、或在所述完全脱氧区中的催化剂的活性高于在所述部分脱氧区中的催化剂的活性并且在所述完全脱氧区中的脱氧条件比所述部分脱氧区中的脱氧条件剧烈。

7. 如权利要求 1 所述的方法,其还包括将来自所述分离区的水、气体和轻馏分流通入重整区以产生氢流。

8. 如权利要求 7 所述的方法,其还包括将所述氢流通入部分脱氧区、完全脱氧区或以上两个区域。

9. 如权利要求 2 所述的方法,其还包括将来自所述第二分离区的水、气体和轻馏分流通入重整区以产生氢流,并将所述氢流通入部分脱氧区、完全脱氧区或以上两个区域。

10. 如权利要求 2 所述的方法,其还包括将来自所述分离区的水、气体和轻馏分流,以及来自所述第二分离区的水、气体和轻馏分流通入重整区以产生氢流,并将所述氢流通入部分脱氧区、完全脱氧区或以上两个区域。

来自生物质衍生热解油的燃料和混合燃料成分

[0001] 发明背景

[0002] 本发明涉及用于从生物质获取烃的方法。更具体地,本发明涉及由热解生物质产生的热解油产生燃料或混合燃料或添加剂成分的处理方法。所述燃料或燃料添加物或混合成分可包括在汽油沸程范围、柴油沸程范围和航空燃料沸程范围内的那些。

[0003] 可再生能源的重要性不断提高。这些可再生能源是降低对石油的依赖性并提供矿物燃料替代物的手段。此外,可再生能源可以提供用于其他产业的基本化学成分,例如用于制备塑料的化学单体。生物质是能够满足一些化学品和燃料需求的可再生能源。

[0004] 生物质包括,但不限于木素、植物部分、水果、蔬菜、植物加工废料、木屑、谷壳、谷物、草、玉米、玉米壳、杂草、水生植物、干草、纸、纸制品、再生纸和再生纸制品,以及任何包含纤维素的生物材料或源自生物材料。本文全文中使用的木质纤维素类生物质或纤维素类生物质由三种主要的生物聚合物组成:纤维素、半纤维素和木素。这三种成分的比例随生物质来源而不同。纤维素类生物质也可包含不同量的脂质、灰分和蛋白质。生物质转化成燃料或化学品的经济效果取决于在少量土地上或水环境中产生大量生物质的能力,其中,对于该土地或水环境,很少或没有显著竞争的经济用途。所述经济效果也可依赖于通常将置于填埋场中的生物质的废弃处理。

[0005] 水环境中生物质的生长、收获和加工提供了存在大量光照和养分,但不减损其他生产率更高的应用的空间。在很多日常加工中也产生作为废品的生物质,例如来自农作物的废料。此外,随着生物质的生长,生物质有助于除去大气中的二氧化碳。生物质的应用能够成为用于回收大气碳,同时产生燃料和化学品前体的一种方法。在与少量氧或无氧短时间接触的环境中加热生物质,即所谓热解,将产生已知为热解油的液体产物。热解油的同义词包括:生物油、热解液、生物原油、wood liquid、木油、分馏木材的首馏分、wood distillate、焦木酸和 liquid wood。

[0006] 生物热解的产物,即热解油,包含已知为热解木素的物质。热解木素是热解油的水不溶性部分。所述方法的优点在于无需预先分离热解木素,即可任选地加工热解油以产生混合物燃料成分或燃料,所述混合物燃料成分或燃料可用于目前世界上广泛使用的引擎或设备,而无需升级这些引擎。

发明内容

[0007] 本发明提供了由生物质生产高产率石脑油、航空燃料和/或柴油燃料、混合燃料成分或相关产物的方法。对生物质进行热解以产生热解油。可加工完整的热解油,或可任选地除去至少部分水相以提供由生物质生成的富含热解木素的热解油。在部分脱氧区处理热解油或富含热解木素的热解油,产生部分脱氧流。除去水、气体和轻馏分,并在完全脱氧区进一步处理部分脱氧流的剩余部分以产生脱氧产物流。所述脱氧产物流包含烃化合物,其在分馏后可用作汽油和石脑油、航空燃料,或作为一种或两种产物的添加剂或混合成分。也可将产物流升级以产生柴油燃料、混合成分或添加剂。此外,所述产物流可作为化学品或化学原料的来源。

[0008] 在完全脱氧区后,可从完全脱氧区的排出物除去水、轻馏分和气体。可分离并回收氢。在一个实施方式中,将第一和完全脱氧区组合并安装在单个反应器中。

附图说明

[0009] 图 1 :显示本发明一个实施方式的工艺流程图,其中加工完整的热解油。

[0010] 图 2 :显示本发明一个实施方式的工艺流程图,其中从所述热解油除去热解油的至少部分水相,并至少加工热解木素。

[0011] 图 3 :显示本发明一个实施方式的工艺流程图,其中将部分脱氧区和完全脱氧区组合成安装在单个反应器中的顺序区域。

[0012] 图 4 :多种完全脱氧热解油的沸点分布图,其中显示所产生的烃产物具有宽沸点范围,并带有在每种燃料范围内的相当量的馏分。

具体实施方式

[0013] 在美国和世界范围,有大量没有被利用而任由其腐烂的木质纤维素类材料或生物质,其通常位于填埋场,或简单地放置在户外或林地中。所述材料包括大量的木质废品,以及农作物的叶和茎秆,或通常被废弃并任由其在野外腐烂的其他植物材料。用于生产可再生柴油的含不可食用脂质的农作物的出现也将在提取后产生大量通常被称作粗粉 (meal) 的生物质。纤维素类乙醇的增长也将产生大量的木素副产物。生物质包括,但不限于木素、植物部分、水果、蔬菜、植物加工废料、木屑、谷壳、谷物、草、玉米、玉米壳、杂草、水生植物、干草、粗粉、纸、纸制品、再生纸和再生纸制品,以及任何包含纤维素的生物材料或源自生物的材料。可将此生物质材料热解以产生热解油,但由于热解油的热稳定性差,常大于 25% 的高含水量,常大于 100 的高总酸值,低热值以及与基于石油的材料的相不兼容性,热解油没有广泛作为燃料应用。

[0014] 此方法将来自生物质的热解油基本转化成具有低酸值、低水、低氧和低硫的石脑油、航空和柴油沸程成分。通过本领域已知的任何技术完成生物质的热解,以形成热解油,参见例如 Mohan, D. ; Pittman, C. U. ; Steele, P. H. *Energy and Fuels*, 2006, 20, 848-889。在由生物质生成热解油后,尽管该步骤是任选的,并不一定要在进一步加工前从热解油分离热解木素,由此省略了此前工业中采用的一个步骤。可加工完整的热解油,而无需除去部分水相以使所述热解油富含热解木素。热解木素包含以具有复杂结构的芳族和环烷类化合物形式存在的潜在高价值产品,其包含由氧原子或碳原子连接的芳环。在脱羧、脱羰或加氢脱氧时,这些结构可被拆分成较小的片段,但仍保持芳环结构。一个理想产物是富含至少一种环烃的流。然而,所述热解木素的加工可在存在剩余热解油的条件下完成,并且在加工前不需要分离热解木素。热解木素是生物质木素部分的热解产物。可在热解过程中或通过后续加工与完整的热解油的剩余部分分离以产生额外的水相,其包括主要来自生物质纤维素和半纤维素部分的热解产物。在将热解油产物完全脱氧后,热解加工可将生物质原料中的所有成分转化成可用作燃料或燃料成分的产品。水溶性成分也可在热解条件下转化成环烷和芳族化合物。由用于生产轻质烯烃的蒸汽裂化技术可知,重分子量产物的生产也在热解条件下进行。在这些热裂化过程中,即便如乙烷、丙烷和轻质石脑油的进料也产生较重的副产物。这些较重产物的量取决于热裂化反应器的条件。任选地,可将热解油分离,仅将部分热

解油引入到部分脱氧区。

[0015] 在一个实施方式中,热解油在两个分离的区域,即部分脱氧区和完全脱氧区中完全脱氧。部分脱氧区也可被视为加氢处理区,而完全脱氧区可被视为加氢裂化区。“完全”脱氧是指包括将至少 99% 可用氧化烃脱氧化。本文中主要将这些区域称作部分脱氧区和完全脱氧区。在部分脱氧区,在比完全脱氧区温和的条件下进行部分脱氧,并使用例如加氢处理催化剂的催化剂。部分脱氧区通常除去大部分反应性和热不稳定的氧化物。在部分脱氧区中,将通常在 35 重量%至 60 重量%范围的热解油原料氧水平降低到 5 重量%至 20 重量%的显著较低水平。将水分从热解油原料 10 重量%至 40 重量%的水平降低至 2 重量%至 11 重量%的水平。酸性也在部分脱氧区显著降低,从热解油原料的 125-200 的 TAN 水平降低至部分脱氧区排出物的 40-100 的水平。

[0016] 随后,可将来自部分脱氧区的热稳定性更高的排出物在完全脱氧区中完全脱氧。在完全脱氧区,使用活性高于加氢处理催化剂的加氢裂化催化剂,并选择更剧烈的加工条件以催化反应性较低的氧化物进行脱氧。原料分子的一些加氢裂化的发生程度也将高于部分脱氧区。在完全脱氧区,含氧量从 5 重量%至 20 重量%下降到从 ppm 浓度至 0.5 重量%的更低水平。在完全脱氧区,水分也明显减少,从 2 重量%至 11 重量%下降到 100ppm 至 1000ppm。酸性从 40-100mg KOH/g 油的初 TAN 水平降低至 0.5-4mgKOH/g 油的较低水平。完全脱氧区的排出物是富含环烷和芳族化合物的烃混合物。

[0017] 如图 1 所示,在一个实施方式中,未经分离的热解油 10 与循环氢流 54 和任选的烃循环物 56 一起进入部分脱氧区 12,在部分脱氧区 12 的脱氧条件下接触脱氧和加氢催化剂,从而产生部分脱氧热解油流 14。脱氧区 12 通过断裂氧连接对热解油中的氧聚合物和单氧化分子进行催化脱羧、脱羰和加氢脱氧,与氧形成水和 CO₂,并保留小分子。例如,热解木素中的苯丙醚连接可被部分脱氧,从而产生一些芳环,例如烷基苯和多烷基苯。包括小分子量羧酸在内的高反应性氧化物也将被脱氧,从而显著提高产物的热稳定性。不是源自木素的热解油成分,包括纤维素、半纤维素、游离糖,可产生例如乙酸、糠醛、呋喃、左旋葡聚糖、5-羟甲基糠醛、羟乙醛、甲醛和其他如 Mohan, D. ;Pittman, C. U. ;Steele, P. H. Energy and Fuels, 2006, 20, 848-889 描述的那些。因此,不是源自木素的热解油成分也将被部分或完全脱氧,由碳水化合物获得大部分轻质烃馏分和水。轻质烃馏分可包含具有 6 个或更少碳原子的烃。脱羧、脱羰和加氢脱氧反应统称为脱氧反应。在此区域还发生烯烃的加氢反应。选择部分脱氧区 12 的催化剂和条件,从而将更多的反应性化合物脱氧化。部分脱氧区 12 的排出物是部分脱氧的热解油流 14,其具有高于热解油进料的热稳定性。

[0018] 部分脱氧的热解油流 14 通入分离区 16。在顶部管线 20 中分离并去除二氧化碳、可能的硫化氢,以及 C3 和更轻质成分,并在分离区 16 取出部分脱氧产物流 18。分离区 16 可包含分离器。取决于所述分离器在热模式或冷模式下操作,可在管线 20 中分离作为气体的水(热分离器模式),或在管线 22 中分离作为液体的水(冷分离器模式)。顶部管线 20 包含大量氢和至少来自脱氧反应的二氧化碳。可通过本领域公知的方式从氢除去二氧化碳,例如使用热碳酸盐溶液的反应、压力摆动吸附等。此外,也可采用例如在共同待审申请 USAN 60/973,792 和 USAN 60/973,816 中所述方法中的胺吸附,上述申请通过引用并入本文。如果需要,可通过再生废吸附介质回收基本纯的二氧化碳。因此,顶部管线 20 通过一个或多个洗涤器 44,例如胺洗涤器,从而在管线 46 除去二氧化碳,并在管线 48 除去硫化

氢。取决于所选的洗涤技术,所述洗涤器也可保留一部分的水。通过管线 50 将可能包含部分水的气体和轻质烃导入蒸汽重整区 52。在一个实施方式中,所述轻质烃馏分可包含具有 6 个或更少碳原子的烃。在纯化后,通过管线 54 输送蒸汽重整区 52 中产生的氢,与原料 10 和部分脱氧产物流 18 组合。可将氢循环,从而与所述原料组合,或将氢直接引入到主要发生加氢的反应区和 / 或任何后续的反应器床。

[0019] 将部分脱氧产物流 18 与循环氢流 54 和任选的烃循环物一起通入第二加氢脱氧区 24,在第二加氢脱氧区 24 除去剩余的氧。完全脱氧区 24 对稳定性高于在第一阶段反应的那些化合物的剩余氧化合物进行催化脱羧、脱羰和加氢脱氧。因此,与部分脱氧区 12 相比,完全脱氧区 24 中使用了活性更高的催化剂和更剧烈的加工条件。

[0020] 将完全脱氧区排出物 26 引入到相分离器 26 中。在管线 30 中分离并去除二氧化碳,可能的硫化氢,以及 C3 和更轻质成分,并在管线 32 中除去液态烃。取决于所述分离器在热模式或冷模式下操作,可在管线 30 中分离作为气体的水(热分离器模式),或在管线 58 中分离作为液体的水(冷分离器模式)。顶部管线 30 包含大量氢和来自脱氧反应的二氧化碳。可通过本领域公知的方式,使用热碳酸盐溶液的反应、压力摆动吸附等,从氢除去二氧化碳。此外,也可采用例如在共同待审申请 USAN 60/973,792 和 USAN 60/973,816 中所述方法中的胺吸附,上述申请通过引用并入本文。如果需要,可通过再生废吸附介质回收基本纯的二氧化碳。因此,管线 30 通过一个或多个洗涤器 44,例如胺洗涤器,从而在管线 46 除去二氧化碳,并在管线 48 除去硫化氢。取决于所选的洗涤技术,所述洗涤器也可保留一部分的水。通过管线 50 将可能包含部分水的气体和轻质烃导入蒸汽重整区 52。从管线 32 中的分离器 28 取出包含烃的液态流,并将其导入产物分馏区 34。操作产物分馏区 34,从而使产物馏分 36 包含沸程最有利于满足汽油规格的烃。收集产物馏分 38 以用于航空燃料或作为航空燃料的混合成分。将较轻的材料,例如石脑油和 LPG 转移到分馏区的塔顶流 60 中。可任选地在管线 62 中将部分流 60 导入到重整区 52。如果需要,可将石脑油和 LPG 进一步分离成 LPG 流和石脑油流(未显示)。

[0021] 将沸点高于航空燃料可接受规格的烃转移到塔底流 40 中。可回收部分塔底流 40,并将其用作燃料,例如低硫取暖油燃料。塔底流 40 很可能可被接受用作柴油或柴油混合成分。或者,可通过单独加工将塔底流 40 升级为柴油。任选地,将部分塔底流 40 循环到部分脱氧区 12 和 / 或完全脱氧反应区 24。如果需要,也可将部分烃流冷却,并用作脱氧区之一的反应器床之间,或第一和完全脱氧区之间的冷却液,以进一步控制反应热,并提供用于紧急事件的冷却液。可将循环流引入到一个或两个反应区和 / 或任何后续床或反应器的入口。烃循环的一个优点在于控制单个床之间的升温。然而,如本文所述,可基于反应区中所需的氢溶解性确定烃循环的量。提高反应混合物的氢溶解性允许在较低的压力下进行成功操作,从而降低成本。使用高循环物的操作并维持液相中的高氢水平有助于驱散催化剂表面的热点,并减少导致焦化和催化剂减活的不良重质成分形成。分馏区 26 可包含多于一个的分馏塔,因此,所分离的不同流的位置可能与附图中所示的不同。

[0022] 在图 2 所示的另一个实施方式中,将热解油进料流 10 通入相分离器 4,在相分离器 4 中将其分成水相和热解木素相。将分离器 4 中的部分或所有热解木素在流 7 中除去,随后将流 7 与流 6 组合以形成组合流 2。任选地,通过流 8 取出部分或所有的热解木素。将分离器 4 中的部分或所有水相转移到流 6 中,随后将流 6 与流 7 组合以形成组合流 2。任选

地,通过流 5 取出水相热解油。组合流 2 是富含热解木素的热解油,将组合流 2 通入部分脱氧区 12,在部分脱氧区 12 中发生如上所述的部分脱氧以及反应性官能团的加氢反应。部分脱氧产物流 14 通过分离器 16,在此除去 CO、CO₂、H₂O 和 H₂S。产物流 18 通过完全脱氧区 24,在此催化完全脱氧反应。完全脱氧区产物流 26 通过分离器 28,在此除去水、CO、CO₂ 和 H₂S,从而产生液态烃流 32。液态烃流 32 通过分馏区 34,在此将液态烃流 32 分离成如上所述的所需燃料馏分。

[0023] 在图 3 所示的另一个实施方式中,热解油进料流 10 任选地通过相分离器 4,在相分离器 4 中将其分成水相和热解木素相。将分离器 4 中的部分或所有热解木素转移到流 7 中,随后将流 7 与流 6 组合以形成组合流 2。任选地,通过流 8 取出部分或所有的热解木素。将分离器 4 中的部分或所有水相转移到流 6 中,随后将流 6 与流 7 组合以形成组合流 2。任选地,通过流 5 取出水相热解油。将组合流 2(对于使用富含热解木素的热解油的实施方式),或热解油进料油 10(对于使用完整的热解油的实施方式)通过部分脱氧区 25,在部分脱氧区 25 中接触一种或多种催化剂,从而将进料完全脱氧以产生完全脱氧产物流 27。脱氧区 25 可采用能够脱氧和加氢的多功能催化剂,或一组催化剂。例如,部分脱氧和加氢可在区 12 第一部分中的第一催化剂上发生,而完全脱氧发生在区 25 第二部分中活性更高的催化剂上。堆叠的床结构可能是有利的,这是因为在上部区域的低活性催化剂将使反应性最大的氧化合物脱氧,而不会产生可促进热焦炭形成的放热。完全脱氧区产物流 27 通过分离器 28,在此除去水、CO、CO₂ 和 H₂S,从而产生液态烃流 32。液态烃流 32 通过分馏区 34,在此将液态烃流 32 分离成如上所述的所需燃料馏分。

[0024] 上述脱氧和加氢反应需要氢;为了更为有效,脱氧反应区中的溶液中必须有足量的氢,从而最有效地参与催化反应。如果在催化剂的反应位点没有可用的氢,则会在催化剂上形成焦炭,并使催化剂失活。可使用高工作压力以在溶液中获得所需量的氢,使其易于反应使用,并避免在催化剂上的焦化反应。然而,与压力较低的相似操作相比,压力较高的操作在构建和操作方面的成本更高。

[0025] 可通过使用大量烃循环物而在较低压力下在溶液中保持所需量的氢。额外的益处在于对脱氧区温度的控制,这是因为脱氧反应是放热反应。然而,本文中使用的循环物与原料比例范围是基于控制液相中氢水平,并由此降低催化剂减活速率的需要而确定的。循环物量的确定并不是基于温度控制的需要,而使基于氢溶解性的需要。氢在烃产物中的溶解性大于其在热解油原料中或分离后的部分热解油原料中的溶解性。通过使用大量的烃循环物,大大提高了反应区液相中的氢溶解性,而不再需要较高的压力以提高溶液中的含氢量,并且避免了催化剂在低压下减活。烃循环物可以是管线 24、34、32 或 30 或其组合中任何一者的流的部分,并且烃循环物被送往脱氧区 12。附图显示了作为柴油沸程成分 34 一部分的任选烃循环物 34a。然而,应理解,在其他实施方式中,也可使用部分不同的流或流组合作为烃循环物,例如产物流 24,或分馏区流 28、30 或 32 中的任一个。烃循环物与热解油原料的适合体积比例为 2 : 1 至 8 : 1。在另一个实施方式中,所述比例在 3 : 1 至 6 : 1 的范围;在另一个实施方式中,所述比例在 4 : 1 至 5 : 1 的范围。

[0026] 此外,脱氧区中的反应速率随着烃循环物而增大,导致在给定的时间段内通过反应器的物质通量增大。较低的操作压力提供的另一个优点在于提高了脱羧反应,同时降低了加氢脱氧反应。其结果是减少了从原料成分除去氧并产生成品所需的氢量。氢是昂贵的

进料成分,而从经济学的观点来看,降低氢需要是有益的。

[0027] 在另一个实施方式中,也可将热解油和其他可再生原料或源自石油的烃的混合物或共进料作为脱氧区的原料。选择热解油和另一种可再生进料或源自石油的烃的混合物以获得更大的氢溶解性。可与来自上文所述生物质材料的热解油组合作为共进料成分使用的其他原料成分包括:废机油和工业润滑剂、废石蜡、来自煤、生物质气化的液体,或天然气,其在下游接着进行液化步骤,例如 Fischer-Tropsch 技术;来自废塑料,例如聚丙烯、高密度聚乙烯和低密度聚乙烯的热或化学解聚作用的液体;以及作为石化和化学过程副产物产生的其他合成气。使用共进料成分的一个优点在于将被视为来自基于石油或其他过程的废物转化成对本方法有价值的共进料成分。

[0028] 部分脱氧区的工作压力为 3.4MPa(500psia)至 14MPa(3000psia),优选的工作压力为 3.4MPa(500psia)至 12MPa(1800psia)。部分脱氧区的工作温度为 200℃至 400℃;在一个实施方式中为 300℃至 375℃。基于热解油原料,部分脱氧区的工作空速为 0.1LHSV h⁻¹至 1.5LHSV h⁻¹;此空速范围不包含来自循环物流的任何贡献。在一个实施方式中,空速为 0.25-1.0LHSV h⁻¹。氢与液体烃进料的比例为 5000-20000scf/bbl(889-3,555std m³/m³);在一个实施方式中,该比例为 10,000-15,000scf/bbl(1,778-2,666std m³/m³)。部分脱氧区中的催化剂为本领域已知的任何加氢和加氢处理催化剂,例如分散在高表面积载体上的镍或镍/钼。其他加氢催化剂包括分散在高表面积载体上的一种或多种贵金属催化剂元素。贵金属的非限定性实例包括分散在 γ-氧化铝或活性碳上的 Pt 和 / 或 Pd。其他实例包括 US6,841,085 中公开的催化剂,该文献通过引用并入本文。

[0029] 与部分脱氧区相比,完全脱氧区中的条件更为剧烈,并且催化剂的活性更高。所述催化剂是本领域已知的具有加氢裂化功能的任何加氢裂化催化剂,例如分散在高表面积载体上的镍或镍/钼。另一个实例是组合的沸石和无定形硅石-氧化铝催化剂,以及沉积在所述催化剂上的金属。所述催化剂包括选自镍(Ni)、铬(Cr)、钼(Mo)、钨(W)、钴(Co)、铑(Rh)、铱(Ir)、钌(Ru)和铼(Re)中的至少一种金属。在一个实施方式中,所述催化剂包括催化剂上的金属 Ni 和 Mo 的混合物。优选所述催化剂是提供足够孔尺寸的大孔催化剂,从而允许较大的分子进入孔中以裂化成较小的分子成分。沉积到所用催化剂上金属内容物的沉积量在 0.1 重量%至 20 重量%的范围,在具体实施方式中具有金属的数值包括,但不限于 0.5 重量%至 10 重量%范围内的镍、5 重量%至 20 重量%范围内的钨,以及 5 重量%至 20 重量%范围内的钼。也可将金属组合沉积到催化剂上,组合的实例为 Ni 和 W,以及 Ni 和 Mo。用于催化剂的沸石包括,但不限于 β 沸石、Y-沸石、MFI 型沸石、发光沸石、silicalite、SM3 和八面沸石。催化剂能够催化原料的脱羧、脱羰和 / 或加氢脱氧,从而除氧并加氢以饱和烯烃。也可发生裂化。脱羧、脱羰和加氢脱氧在本文中统称为脱氧反应。

[0030] 完全脱氧区的条件包括 6890kPa(1000psia)至 13,790kPa(2000psia)的相对低压,300℃至 500℃的温度,以及基于不循环的新进料,0.1-3hr⁻¹的液时空速。在另一个实施方式中,脱氧条件包括 6890kPa(1000psia)至 6895kPa(1700psia)的相同压力,350℃至 450℃的温度,以及基于不循环的新进料,0.15-0.40hr⁻¹的液时空速。可以预想所有反应均在区域内同时发生,并且这在本发明的范围内。

[0031] 实施例

[0032] 在下表 1 所示的用于部分脱氧区(区域 1)的条件下,将完整的混合木热解油原料

一次性地装载到负载了加氢处理催化剂的固定床反应器中。在分离反应中生成的水后，分离排出油。表 1 中还显示了来自部分脱氧区的排出油的性质。随后，将来自部分脱氧区的部分脱氧排出油加入到完全脱氧区，并在表 1 所示的提升了的加工条件下与第二催化剂接触。所述第二催化剂为 UOP 生产的氧化铝催化剂上的硫化的镍和钼。从完全脱氧区排出物分离的烃的总体积产率为原始的完整的混合木热解油原料的 51 体积%。

[0033] 在下表 2 所示的用于部分脱氧区（区域 1）的条件下，将由玉米茎叶产生的完整的热解油原料一次性地装载到负载了加氢处理催化剂的固定床反应器中。在分离反应中生成的水后，分离排出物油。表 2 中还显示了来自部分脱氧区的排出油的性质。随后，在所示的提升了的加工条件下将来自部分脱氧区的部分脱氧排出物加入到完全脱氧区中的第二催化剂上。所述第二催化剂为 UOP 生产的氧化铝催化剂上的硫化镍钼。从完全脱氧区排出物分离的烃的总体积产率为由玉米茎叶产生的原始的完整的热解油原料的 67 体积%。

[0034] 第三个实施例同样显示了由玉米茎叶产生的完整的热解油的完全脱氧。将热解油一次性地装载到堆叠的固定床反应器中。如表 3 所示，反应器的顶部区域，即部分脱氧区中，装载了在 250℃ 工作的温和加氢处理催化剂。在反应器的底部区域，即完全脱氧区，装载了 UOP 生产的氧化铝催化剂上的硫化的镍和钼，并保持在 400℃。表 3 中显示了其他工艺变量。此实施例显示了具有堆叠催化床的单个反应器能够进行完全脱氧以产生烃产物。

[0035] 表 1

[0036]

区域	压力 kPa g (psig)	温度 (°C)	LHSV (h ⁻¹)	H ₂ /油 (scf/bbl)	油产率 (体积%)	排出物的性质		
						O (重量 %)	H ₂ O	TAN (mg KOH/ g 油)
1. 部分脱氧 (加氢处理)	13,858 (2010)	315	0.25	18000	70%	10.9%	2.4 重 量%	51
2. 完全脱氧 (加氢裂化)	10,411 (1510)	405	0.25	14000	73%	0.4%	113 ppm	2.6

[0037] 表 2

[0038]

区域	压力 kPa g (psig)	温度 (°C)	LHSV (h ⁻¹)	H ₂ /油 (scf/bbl)	油产率 (体积%)	排出物的性质		
						O (重量 %)	H ₂ O	TAN (mg KOH/ g 油)
1. 部分脱氧 (加氢处理)	13,445 (1950)	340	0.2	14000	79%	12.8%	3.2%	47
2. 完全脱氧 (加氢裂化)	10,514 (1525)	407	0.19	13700	85%	0.4	450 ppm	1.6

[0039] 表 3

[0040]

区域	压力 kPa g (psig)	温度 (°C)	LHSV (h ⁻¹)	H ₂ /油 (scf/bbl)	油产率 (体积%)	排出物的性质		
						O (重量 %)	H ₂ O	TAN (mg KOH/ g 油)
1. 部分脱氧 (加氢处理)	13,445 (1950)	250	0.14	10500	0.25	0.0035	300 ppm	1.6
2. 完全脱氧 (加氢裂化)		400						

[0041] 表 4 显示了在将完整的热解油完全脱氧后产生的烃类型的典型分布。最终分布取决于所加工的原料、所选择的催化剂以及加工条件。表 4 中“实施例 2 的产物”一栏中显示了来自上述实施例 2 的终产物的分布。这代表了按照表 2 所述从固体玉米茎叶热解油加工产生的烃产物。

[0042] 表 4

[0043]

烃分类	Min(重量%)	Max(重量%)	实施例 2 的产物
正烷烃	5	10	8.3
异烷烃	15	25	15.5
烯烃	0.1	1	0.2
环烷	35	55	52.4
芳族化合物	10	35	23.5
氧化物	0.1	0.8	0.1

[0044] 表 4 中显示了几种完全脱氧热解油的沸点分布。如图所示,所产生的烃产物具有宽沸点范围,并带有在每种燃料范围内的相当量的比例。也存在落在汽油、航空燃料和柴油范围之外的一些较重成分。可将这些重成分循环回第二区域以进一步加氢裂化,或分离以用于其他工业应用。

[0045] 其他实施方式包括用于从热解油原料生产烃产物的方法,所述方法包括:(a) 通过在氢的存在下、在脱氧条件下使热解油与脱氧区第一部分中的部分脱氧和加氢催化剂以及与脱氧区第二部分中的完全脱氧催化剂接触而在脱氧区中将热解油原料脱氧化从而生产包含水、气体、轻馏分和烃的脱氧热解油流;(b) 将所述脱氧热解油流通入分离区,从而将水、气体和轻馏分流与烃流分离;和(c) 将所述烃流通入分馏区,从而将汽油沸程范围内的烃化合物分离至汽油沸程流,将航空燃料沸程范围内的烃化合物分离至航空燃料沸程流,并将柴油沸程范围内的烃化合物分离至柴油沸程流。

[0046] 此外,还包括用于从热解油原料生产烃产物的方法,所述方法包括:(a) 通过在氢的存在下、在脱氧条件下使热解油与部分脱氧催化剂和完全脱氧催化剂的混合物接触从而

在脱氧区中将热解油原料脱氧化从而生产包含水、气体、轻馏分和烃的脱氧热解油流,其中所述部分脱氧催化剂是加氢处理催化剂,所述完全脱氧催化剂是加氢裂化;(b) 将所述脱氧热解油流通入分离区,从而将水、气体和轻馏分流与烃流分离;和(c) 将所述烃流通入分馏区,从而将汽油沸程范围内的烃化合物分离至汽油沸程流,将航空燃料沸程范围内的烃化合物分离至航空燃料沸程流,并将柴油沸程范围内的烃化合物分离至柴油沸程流。

[0047] 另一个实施方式是用于从热解油原料生产烃产物的方法,所述方法包括:(a) 从热解原料分离至少部分水相,从而产生富含热解木素的热解油;(b) 通过使热解油在氢的存在下、在脱氧条件下接触部分脱氧和加氢催化剂,而将所述富含热解木素的热解油在部分脱氧区中部分脱氧化,从而生产包含水、气体、轻馏分和烃的部分脱氧热解油流;(c) 将所述部分脱氧热解油流通入分离区,从而将水、气体和轻馏分流与烃流分离;(d) 将所述烃流通入完全脱氧区,并通过使所述烃流在脱氧条件下接触脱氧催化剂以产生物流,所述产物流包含这样的烃化合物,即其可用作燃料或混合燃料成分,其在汽油、航空燃料、柴油或其任意组合的沸程范围内;和(e) 将所述产物流通入分馏区,从而将汽油沸程范围内的烃化合物分离至汽油沸程流,将航空燃料沸程范围内的烃化合物分离至航空燃料沸程流,并将柴油沸程范围内的烃化合物分离至柴油沸程流。所述方法可进一步包括将部分产物流、汽油沸程流、航空燃料流、柴油沸程流或其任意组合循环到部分脱氧区、完全脱氧区或以上两个区域,其中进入脱氧区的循环物与进料的体积比在 2 : 1 至 8 : 1 的范围内。

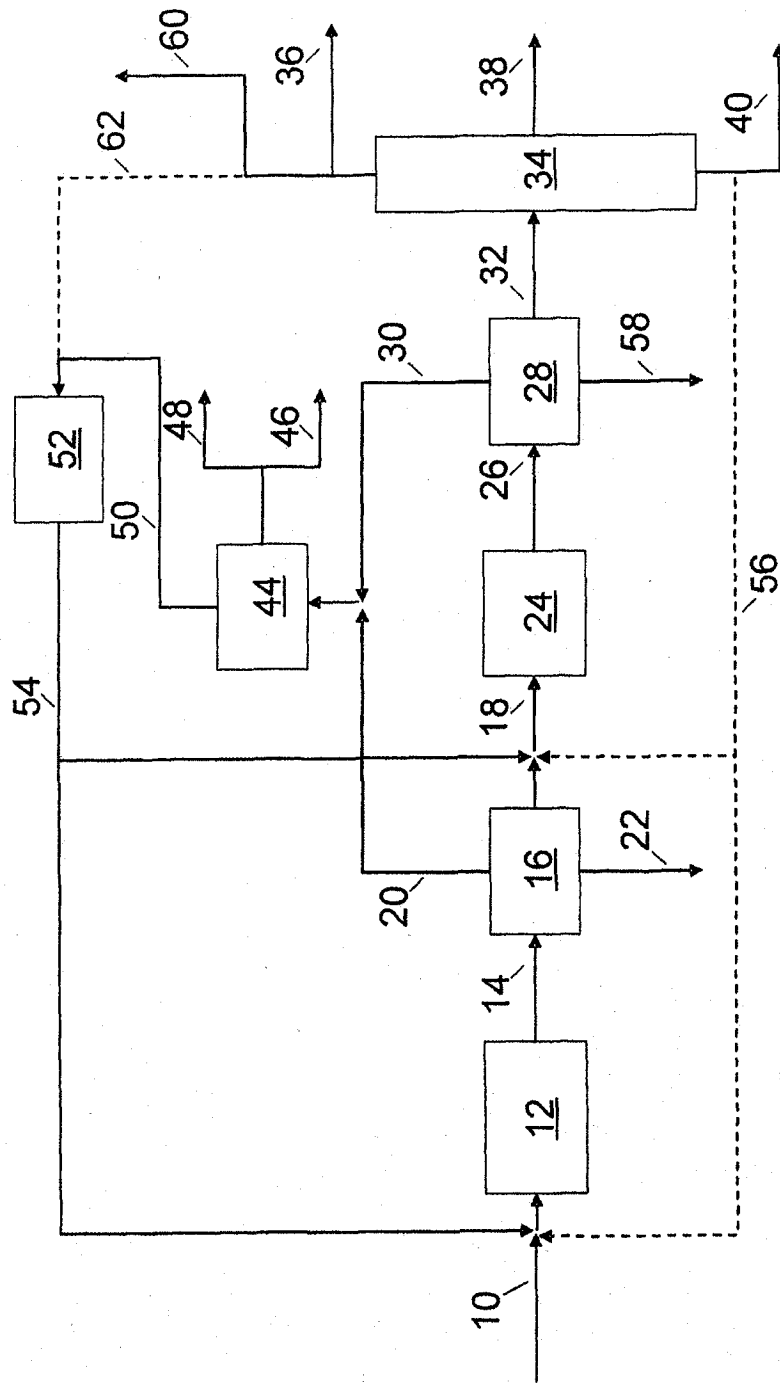


图 1

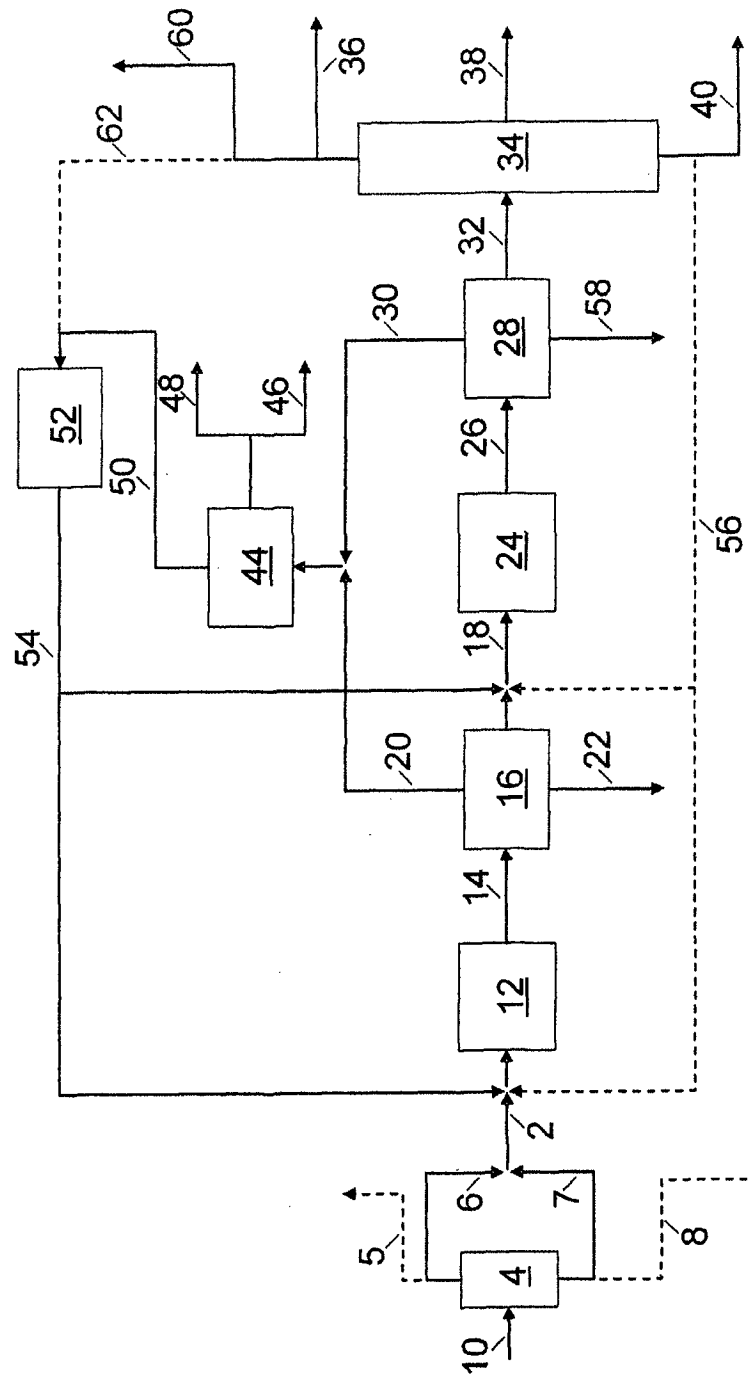


图 2

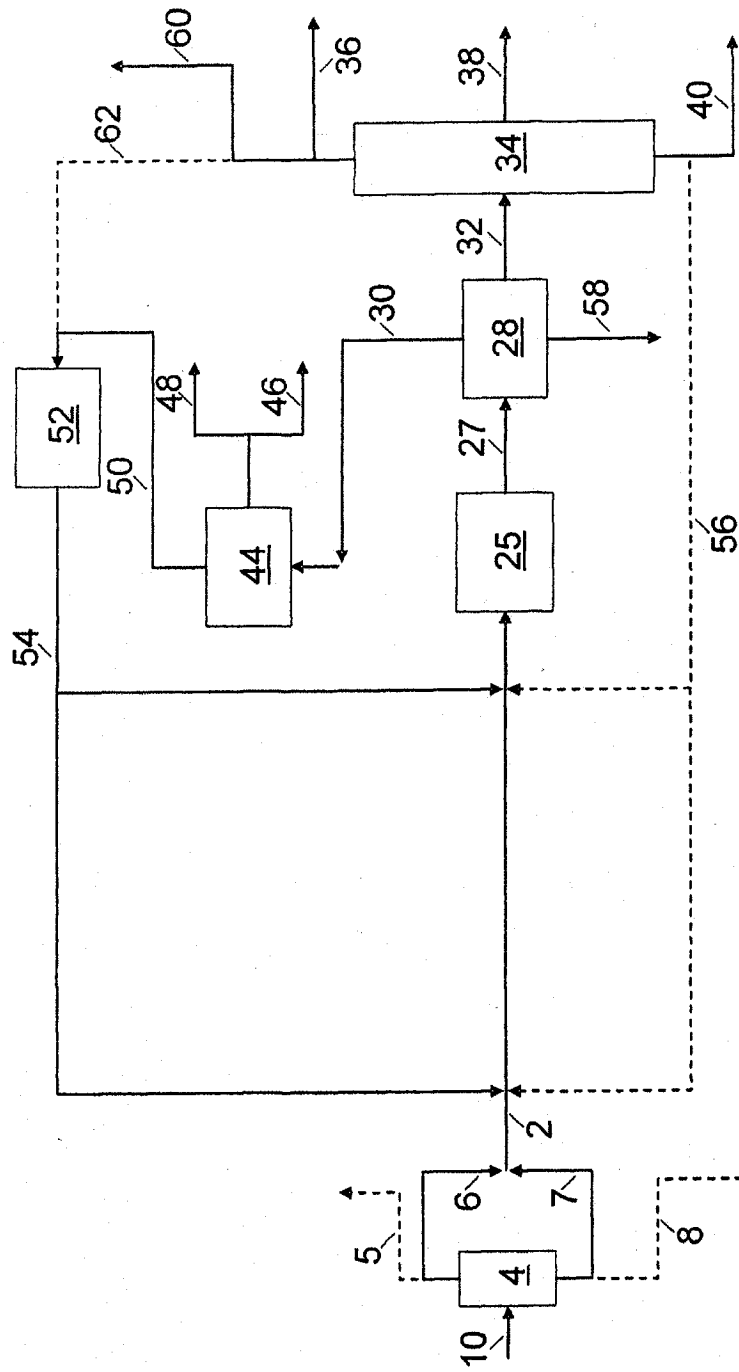


图 3

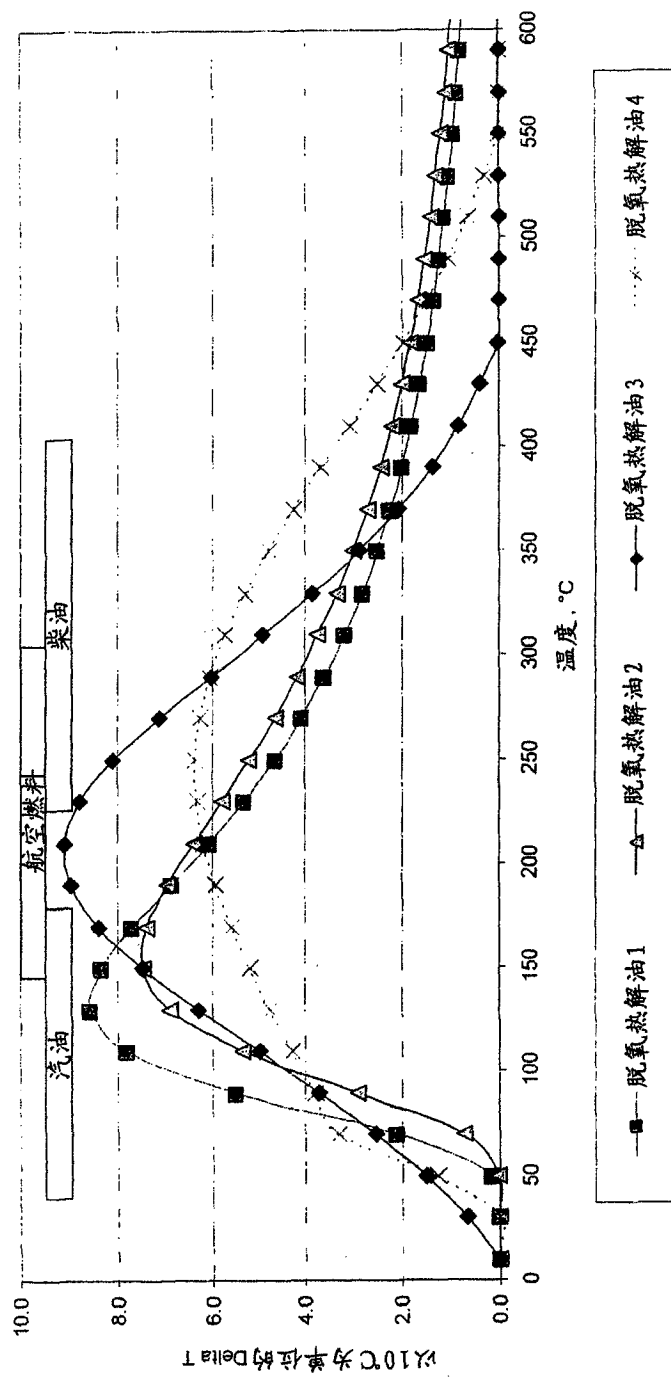


图 4