

Ця заявка претендує на перевагу пріоритету за європейською патентною заявкою №20215260 із назвою "FLUIDIZED BED REACTOR AND ASSOCIATED HYDROLYSIS PROCESSES" (РЕАКТОР ІЗ ПСЕВДОЗРІДЖЕНИМ ШАРОМ І ВІДПОВІДНІ ПРОЦЕСИ ГІДРОПІРОЛІЗУ), поданою 18 грудня 2020 року, яка повністю включена в цей документ шляхом посилання.

Цей винахід загалом стосується процесів гідропіролізу та реакторів із псевдозрідженим шаром для перетворення сировинної біомаси на рідкий вуглеводневий матеріал, що придатний для застосування як паливо або як компонент змішування в паливі.

РІВЕНЬ ТЕХНІКИ

Зі збільшенням попиту на рідке моторне паливо, зменшенням запасів "легкої нафти" (сирої нафти, якої можна легко дістатися та видобути) та розширенням обмежень на вуглецевий слід такого палива все більш важливою стає розробка технології ефективного виробництва рідкого моторного палива з альтернативних джерел.

Біомаса є джерелом відновлюваного вуглецю та належить до біологічного матеріалу, отриманого з живих або мертвих організмів, містить у собі лігноцелюлозні матеріали (наприклад, деревину), водні матеріали (наприклад, водорості, водні рослини та морські водорості), а також побічні продукти та відходи тваринного походження (наприклад, субпродукти, жири та осад стічних вод). Рідкі моторні палива, які вироблені з біомаси, іноді називають біопаливом. Таким чином, у разі використання такого біопалива можна досягти більш екологічно безпечних викидів CO₂ у порівнянні з паливом, отриманим із нафти.

Однак за традиційного піролізу біомаси, зазвичай швидкого піролізу, який здійснюють в інертній атмосфері, отримують щільний, кислий, реакційноздатний, рідкий біонафтовий продукт. Цей продукт містить воду, олії та коксовий залишок, що утворюються під час здійснення процесу. Отже, біонафта, отримана із застосуванням традиційного піролізу, має кілька недоліків. Вони стосуються підвищеної хімічної реакційної здатності, змішуваності з водою, високого вмісту кисню та низької теплотворної здатності продукту. Зазвичай ці продукти важко модифікувати до повністю придатного рідкого вуглеводневого палива.

Зовсім недавно була розкрита можливість використання водню в піролізі біомаси (тобто гідропіролізі). Наприклад, було виявлено, що в процесах гідропіролізу, які, наприклад, описані в патенті США № 8,492,600, усунена низка недоліків традиційних процесів швидкого піролізу, зокрема ті, що описані вище.

Гідропіроліз сировинної біомаси можна проводити в реакційному резервуарі, що містить псевдозріджений шар. Псевдозріджені шари зазвичай складаються з твердих частинок, наприклад, каталізатора, які перемішуються і псевдозріджуються потоком газу, що рухається вгору через шар і виходить із шару у верхній частині реактора або поблизу неї.

Однак було визнано, що традиційні реактори із псевдозрідженим шаром можуть мати низку недоліків у разі їхнього використання для гідропіролізу сировинної біомаси в промислових масштабах. Наприклад, у разі виробництва в промислових масштабах керування температурою всередині реактора є першочерговою проблемою через необхідність дотримання мінімальної температури на впускному отворі реактора в порівнянні з максимально допустимою температурою на випускному отворі реактора. Тобто температуру на впускному отворі реактора, зазвичай, потрібно підтримувати на рівні вище певної мінімальної температури, щоб запобігти виникненню проблем із можливістю здійснення процесу всередині реактора (наприклад, через утворення липких матеріалів), і досягти відповідного промислового виходу потрібного кінцевого продукту, тоді як на випускному отворі реактора необхідно підтримувати температуру на рівні нижче певної максимальної температури задля гарантування стабільності каталізатора й відповідного виходу потрібного кінцевого продукту. Однак під час експлуатації традиційного реактора з псевдозрідженим шаром, коли потрібно дотримуватися мінімальної температури на впускному отворі реактора, через тепло, що утворюється в результаті екзотермічної реакції гідродезоксигенації, яка відбувається всередині реактора, температура на випускному отворі реактора зазвичай значно перевищує максимально допустиму температуру, якщо тільки не використовуватиметься газ для охолодження каталізатора або баластний газ, застосування обох з яких є небажаним з економічних міркувань.

Ще однією проблемою під час використання традиційного реактора з псевдозрідженим шаром для гідропіролізу сировинної біомаси є достатнє нагрівання та диспергування сировинної біомаси в реакторі із псевдозрідженим шаром. Точніше, коли сировинну біомасу подають у впускний отвір реактора з псевдозрідженим шаром, важливо як швидко нагріти біомасу, так і диспергувати її в каталізаторі, який присутній у псевдозрідженому шарі. Якщо це не відбувається, швидкість піролізу може стати занадто низькою й, як наслідок, вихід потрібних кінцевих продуктів зменшиться. Крім того, у найгіршому випадку існує ймовірність виникнення проблем із можливістю здійснення процесу через утворення липких матеріалів усередині реактора. Однак у традиційних реакторах із псевдозрідженим шаром немає можливості керувати змішуванням і диспергуванням сировинної біомаси у випадку, коли таке змішування та диспергування є недостатніми.

СУТЬ ВІНАХОДУ

У цьому винаході запропонований процес, який включає:

а) подачу сировинної біомаси, псевдозрідженого газу, що містить водень, і рециркуляційного потоку каталізатора, що містить каталізатор дезоксигенації, у зону змішування реактора з псевдозрідженим шаром;

б) забезпечення переміщення сировинної біомаси, псевдозрідженого газу та каталізатора дезоксигенації вгору через реактор із псевдозрідженим шаром із зони змішування в об'ємну зону реактора;

с) забезпечення контактування сировинної біомаси з каталізатором дезоксигенації в присутності псевдозрідженого газу в об'ємній зоні реактора з псевдозрідженим шаром для отримання продукту гідропіролізного реактора, що містить щонайменше один газ, що не конденсується, частково дезоксигенований продукт гідропіролізу та коксовий залишок; а також

д) відведення щонайменше частини каталізатора дезоксигенації з об'ємної зони реактора з утворенням рециркуляційного потоку каталізатора, який подають у зону змішування на етапі а).

Також запропонований реактор із псевдозрідженим шаром, який містить:

зону змішування, об'ємну зону реактора, одну або більше низхідних труб, які мають рідинне сполучення із

зоною змішування та об'ємною зоною реактора, а також випускний отвір у верхній частині реактора з псевдозрідженим шаром, який виконаний із можливістю отримання кінцевого продукту гідропіролізу реактора, що містить щонайменше один газ, що не конденсується, частково дезоксигенований продукт гідропіролізу та коксовий залишок,

причому зона змішування містить: один або більше впускних отворів, які мають рідинне сполучення із джерелом сировинної біомаси; один або більше впускних отворів, які мають рідинне сполучення із джерелом псевдозрідженого газу; і один або більше впускних отворів для одного або більше випускних отворів з однієї або більше низхідних труб, які мають рідинне сполучення із зоною змішування та об'ємною зоною реактора; а також де об'ємна зона реактора розташована вище зони змішування.

КОРОТКИЙ ОПИС ГРАФІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

Переваги цього винаходу стануть очевидними після ознайомлення з наступним детальним описом із посиланням на графічні зображення, на яких:

на Фіг. 1 представлена блок-схема згідно з варіантом здійснення цього винаходу;

на Фіг. 2А представлено схематичне зображення наведеного для прикладу, але такого, що не передбачає обмеження, варіанту здійснення реактора з псевдозрідженим шаром за цим винаходом; а також

на Фіг. 2В представлений вигляд зверху вниз зони змішування, яка зображена на ФІГ. 2А.

ДЕТАЛЬНИЙ ОПИС

Нижче буде описаний один або більше конкретних варіантів здійснення цього винаходу. Ці наведені варіанти здійснення являють собою приклади розкритих у цьому винаході технологій. Крім того, з метою забезпечення стислого опису цих варіантів здійснення в цьому документі можуть бути наведені не всі ознаки фактичного варіанту здійснення. Слід розуміти, що при розробці будь-якого подібного фактичного варіанта здійснення, як і в будь-якому інженерному чи технологічному проекті, будуть прийняті численні специфічні для варіанта здійснення рішення з метою досягнення конкретних цілей розробників, таких як відповідність системним і бізнес-обмеженням, які можуть відрізнятися залежно від варіанта здійснення. Крім того, слід розуміти, що така розробка може бути складною та трудомісткою, але, попри це, вона буде являти собою звичайний процес проектування, виготовлення та виробництва для фахівців у цій галузі техніки, які використовуватимуть переваги цього винаходу.

При впровадженні елементів різних варіантів здійснення цього винаходу граматичні засоби вираження форми однини означають, що існує один або більше елементів. Терміни "який містить", "який включає" та "має" є інклюзивними та означають, що можуть існувати додаткові елементи, що є відмінними від перелічених елементів. Крім того, слід розуміти, що посилання на "один варіант здійснення" або "варіант здійснення" цього винаходу не слід інтерпретувати як такі, що виключають існування додаткових варіантів здійснення, які також включають перелічені ознаки.

У цьому документі описані процеси гідропіролізу та реактори із псевдозрідженим шаром для перетворення сировинної біомаси на рідкий вуглеводневий матеріал, що придатний для застосування як паливо або як компонент змішування в паливі. Використовуючи описані у цьому документі процеси гідропіролізу та реактори з псевдозрідженим шаром, можна підтримувати відповідну мінімальну температуру на випускному отворі реактора, не перевищуючи при цьому максимальну температуру на впускному отворі реактора. Крім того, описані в цьому документі процеси та реактори забезпечують перевагу в тому, що сировинна біомаса, яку подають на впускний отвір реактора, швидко нагрівається та диспергує в каталізаторі, який присутній в реакторі з псевдозрідженим шаром.

Точніше, у реакторах із псевдозрідженим шаром за цим винаходом використовують одну або більше низхідних труб для подачі рециркуляційного потоку гарячого каталізатора з об'ємної зони реактора, яка розташована у верхній частині реактора або поблизу неї, до зони змішування, яка розташована в нижній частині реактора або поблизу неї. Таким чином можна відвести гарячий каталізатор з об'ємної зони реактора, яка розташована у верхній частині реактора або поблизу неї, та перенести його до зони змішування, яка розташована в нижній частині реактора або поблизу неї, що сприяє більш ефективному осьовому теплообміну по всьому реактору й, отже, дозволяє підтримувати температуру в межах, властивих цьому хімічному процесу. Крім того, у разі введення рециркуляційного потоку каталізатора та сировинної біомаси в зону змішування, яка розташована в нижній частині реактора або поблизу неї, сировинна біомаса швидко нагрівається, коли рециркуляційний потік гарячого каталізатора контактує з біомасою, а також краще диспергує в каталізаторі дезоксигенації, таким чином, полегшуючи процес гідропіролізу.

У контексті цього документа, процес гідропіролізу зазвичай передбачає подачу сировинної біомаси та псевдозрідженого газу, що містить водень, у реактор із псевдозрідженим шаром, що містить каталізатор дезоксигенації, який працює за підвищеної температури та тиску. Термін "гідропіроліз" зазвичай використовується для позначення процесу, із застосуванням якого сировинну біомасу швидко нагрівають та термічно розкладають у присутності твердих частинок каталізатора в атмосфері, що складається переважно з газоподібного водню. Процес гідропіролізу дозволяє видаляти кисень із біомаси та іншої сировини, що містить значну кількість вуглецю та хімічно зв'язаного кисню, з метою отримання легких вуглеводневих продуктів, при цьому значна частина кисню видаляється з рідини, отриманої із цієї сировини. Репрезентативний процес гідропіролізу був детально описаний, серед інших, у патентах США № 8,492,600 і 8,841,495, відповідне розкриття яких включене у цей документ шляхом посилання.

Реактор із псевдозрідженим шаром за цим винаходом зазвичай містить у собі зону змішування, об'ємну зону реактора та, у разі потреби, розширену зону відокремлення твердих речовин (тобто секцію реактора з розширеним діаметром або площею поперечного перерізу відносно діаметра або площі поперечного перерізу псевдозрідженого шару) на відповідній висоті вище об'ємної зони реактора, що сприяє відділенню частинок твердого коксового залишку від твердих частинок каталізатора. Реактор із псевдозрідженим шаром також містить одну або більше низхідних труб, які забезпечують рідинне сполучення об'ємної зони реактора, яка розташована у верхній частині реактора або поблизу неї, із зоною змішування, яка розташована в нижній частині реактора або

поблизу неї.

У контексті цього документа термін "зона змішування" використовується для опису ділянки, яка розташована в нижній частині реактора з псевдозрідженим шаром або поблизу неї, де відбувається змішування вихідної сировинної біомаси, каталізатора дезоксигенації та псевдозрідженого газу, який містить водень. Згідно із цим винаходом сировинну біомасу й псевдозріджений газ подають у зону змішування реактора з псевдозрідженим шаром через один або більше впускних отворів, які переважно розташовані в нижній частині реактора або поблизу неї. Крім того, рециркуляційний потік каталізатора, який містить у собі каталізатор дезоксигенації, подають у зону змішування однією або кількома низхідними трубами, які мають рідинне сполучення з об'ємною зоною реактора, яка розташована у верхній частині реактора з псевдозрідженим шаром або поблизу неї, так, що рециркуляційний потік каталізатора відводять з об'ємної зони реактора та подають у зону змішування за допомогою однієї або кількох низхідних труб. Переважно сировинну біомасу подають у зону змішування в точці, яка знаходиться вище впускного отвору для рециркуляційного потоку каталізатора, завдяки чому сировинна біомаса швидко нагрівається від температури навколишнього середовища до температури рециркуляційного потоку каталізатора шляхом змішування. Крім того, температура рециркуляційного потоку каталізатора переважно зрівнюється з температурою псевдозрідженого газу до контакту із сировинною біомасою, щоб досягти якнайшвидшого теплообміну.

Зона змішування зазвичай містить у собі один або більше циліндричних резервуарів, наприклад, від одного до п'яти. Сировинна біомаса, псевдозріджений газ і рециркуляційний потік каталізатора можуть бути введені в один або більше циліндричних резервуарів у зоні змішування через один або більше (наприклад, від одного до десяти) впускних отворів, які можуть мати різну осьову висоту в межах зони змішування. В одному варіанті здійснення сировинну біомасу можуть подавати в зону змішування через більш ніж один впускний отвір на різних осьових висотах. Переважно в зоні змішування впускний отвір для сировинної біомаси розташований вище впускного отвору для рециркуляційного потоку каталізатора та впускного отвору для псевдозрідженого газу. Об'єм зони змішування зазвичай становить від приблизно 4 % до приблизно 20 % від загального об'єму реактора, переважно від приблизно 10 % до приблизно 20 % від загального об'єму реактора. Хоча точні розміри зони змішування можуть відрізнятися, зазвичай зона змішування може мати внутрішній діаметр від, 1 метра до 3 метрів, від, 1 метра до 2 метрів, від, 15 метра до 1 метра або від 0,15 метра до 0,6 метра. Фахівець у цій галузі техніки може визначити відповідний розмір зони змішування з урахуванням, наприклад, кількості використовуваних циліндричних резервуарів, а також інших робочих умов, зокрема поверхневої швидкості потоку псевдозрідженого газу, швидкості, з якою сировинну біомасу подають у зону змішування, кількості каталізатора та парціального тиску водню в реакторі, потрібного часу перебування каталізатора та псевдозрідженого газу в зоні змішування та потрібного часу перебування біомаси, каталізатора й псевдозрідженого газу тощо. Фахівець у цій галузі техніки також може визначити відповідний розмір зони змішування так, щоб зворотне змішування біомаси з об'ємної зони реактора, яка розташована вище зони змішування, було незначним, з урахуванням, наприклад, поверхневої швидкості потоку псевдозрідженого газу.

Якщо треба, зона змішування може додатково містити один або більше змішувальних пристроїв. Відповідно, за цим винаходом у реакторах із псевдозрідженим шаром можна використовувати будь-який пристрій, який сприяє осьовому та/або радіальному змішуванню в зоні змішування. Один приклад такого відповідного змішувального пристрою містить у собі відхилувальне кільце, яке розташоване на стінці зони змішування.

Крім того, у певних варіантах здійснення зона змішування також може містити один або більше внутрішніх елементів для теплообміну та/або один або більше пристроїв для дроблення бульбашок для запобігання утворенню їхнього скупчення. Крім того, зона змішування також може додатково містити один або більше пристроїв для швидкого охолодження газу та/або рідини (води, вуглеводню), які використовують для зниження температури в зоні змішування.

Окрім зони змішування, реактор із псевдозрідженим шаром згідно із цим винаходом також містить об'ємну зону реактора. У контексті цього документа термін "об'ємна зона реактора" використовується для опису ділянки в реакторі з псевдозрідженим шаром, яка розташована нижче за потоком (тобто над) відносно зони змішування, де в основному відбувається гідроліз біомаси. Біомасу подають в об'ємну зону реактора із зони змішування. В об'ємній зоні реактора біомаса контактує з каталізатором дезоксигенації в присутності псевдозрідженого газу за бажаних умов гідролізу з отриманням продукту гідролізу реактора, що містить у собі щонайменше один газ, що не конденсується, частково дезоксигенований продукт гідролізу та коксовий залишок. Згодом щонайменше частину каталізатора дезоксигенації з об'ємної зони гідролізу реактора відводять через одну або більше низхідних труб з утворенням рециркуляційного потоку каталізатора, який подають у зону змішування.

Розмір об'ємної зони реактора зазвичай становить від приблизно 80 % до приблизно 96 % від загального об'єму реактора, переважно від приблизно 80 % до приблизно 90 % від загального об'єму реактора. Фахівець у цій галузі техніки може визначити відповідний розмір об'ємної зони реактора з урахуванням, наприклад, розмірів зони змішування, а також інших робочих умов, зокрема поверхневої швидкості потоку псевдозрідженого газу, парціального тиску водню в реакторі, робочої температури та потрібного часу перебування біомаси й псевдозрідженого газу тощо. Фахівець у цій галузі техніки також може визначити відповідний розмір об'ємної зони реактора так, щоб зворотне змішування біомаси з об'ємної зони реактора до зони змішування було незначним, з урахуванням, наприклад, таких робочих умов, як поверхнева швидкість потоку псевдозрідженого газу.

Якщо треба, об'ємна зона реактора також може містити один або більше внутрішніх елементів для теплообміну та/або один або більше пристроїв для дроблення бульбашок для запобігання утворенню їхнього скупчення. Додатково об'ємна зона реактора також може містити один або більше пристроїв для швидкого охолодження газу та/або рідини (води, вуглеводню), які використовують для зниження температури в об'ємній зоні реактора.

Як вже згадувалося, реактори з псевдозрідженим шаром за цим винаходом містять у собі одну або більше низхідних труб, які забезпечують рідинне сполучення об'ємної зони реактора, яка розташована у верхній частині

реактора або поблизу неї, із зоною змішування, яка розташована в нижній частині реактора або поблизу неї, так, щоб подавати рециркуляційний потік каталізатора з об'ємної зони реактора в зону змішування. Загалом, одна або більше низхідних труб дозволяють направляти низхідний потік рециркуляційного потоку каталізатора з об'ємної зони реактора в зону змішування. В одному варіанті здійснення низхідна труба може являти собою зовнішню трубу або, в альтернативному варіанті, низхідна труба може бути встановлена всередині активної зони реактора з псевдозрідженим шаром.

Псевдозрідження в зоні змішування та об'ємній зоні реактора з псевдозрідженим шаром може здійснюватися за допомогою псевдозрідженого газу, що має поверхневу швидкість потоку газу, яка є ефективною для здійснення псевдозрідження відповідного типу (наприклад, псевдозрідження з киплячим шаром), з урахуванням властивостей сировинної біомаси, умов всередині реактора та конкретного псевдозрідженого газу, що використовується. Загалом, псевдозріджений газ, який містить у собі водень, зазвичай матиме поверхневу швидкість потоку газу більше приблизно 0,1 метра на секунду (м/с) (наприклад, від приблизно 0,1 м/с до приблизно 20 м/с), більше ніж 0,2 м/с (наприклад, від приблизно 0,2 м/с до приблизно 2,4 м/с), зазвичай більше приблизно 0,3 м/с (наприклад, від приблизно 0,3 м/с до приблизно 1,5 м/с), та часто більше приблизно 0,5 м/с (наприклад, від приблизно 0,5 м/с до приблизно 1 м/с). Відповідні потоки псевдозрідженого газу містять у собі головним чином водень, але також можуть містити інші гази, що не конденсуються (наприклад, CO, CO₂ та/або C₂H₄).

Переважно, щоб поверхнева швидкість потоку псевдозрідженого газу в зоні змішування була такою ж, як в об'ємній зоні реактора, або вищою. Загалом, за більшої поверхневої швидкості потоку газу в зоні змішування можна використовувати більші частинки біомаси в порівнянні зі стандартним псевдозрідженим шаром, оскільки вони не опускаються на дно та не утворюють твердих відкладень. Фахівець у цій галузі техніки може вибрати відповідну комбінацію поверхневої швидкості потоку газу, довжини зони змішування та діаметру зони змішування з урахуванням, наприклад, швидкості, з якою сировинну біомасу подають у зону змішування, кількості каталізатора, що циркулює, парціального тиску водню в реакторі, потрібного часу перебування біомаси, каталізатора та псевдозрідженого газу тощо. Фахівець у цій галузі також може визначити відповідну комбінацію поверхневої швидкості потоку газу, довжини зони змішування та діаметру зони змішування так, щоб зворотне змішування біомаси з об'ємної зони реактора, яка розташована вище зони змішування, було незначним, з урахуванням, наприклад, розмірів зони змішування та об'ємної зони реактора.

Умови в реакторі з псевдозрідженим шаром включають температуру, зазвичай від приблизно 330 °C (626 °F) до приблизно 500 °C (932 °F), зазвичай від приблизно 350 °C (662 °F) до приблизно 480 °C (896 °F), частіше від приблизно 370 °C (698 °F) до приблизно 450 °C (824 °F). Точна робоча температура залежить від композиції вихідної сировини, яку піддають гідропіролізу, характеристик каталізатора дезоксигенації та потрібної композиції продуктів, які потрібно отримати. Тиск всередині реактора зазвичай знаходиться в діапазоні від 0,50 МПа до 7,50 МПа. Точний робочий тиск реактора з псевдозрідженим шаром залежить від композиції вихідної сировини, яку піддають гідропіролізу, вибору каталізатора, композиції псевдозрідженого газу (тобто чистоти водневмісного газу) та потрібної композиції продуктів, які потрібно отримати. Середньогодинна масова швидкість подачі сировини (WHSV) у реакторі, обчислена як сукупна масова витрата сировинної біомаси, яка поділена на масу наявного в реакторі каталізатора, зазвичай становить від приблизно 0,1 год.⁻¹ до приблизно 10 год.⁻¹, зазвичай від приблизно 0,5 год.⁻¹ до приблизно 5 год.⁻¹ і часто від приблизно 0,8 год.⁻¹ до приблизно 3 год.⁻¹. Загалом швидкість псевдозрідження, розмір каталізатора, насипну щільність, розмір вихідної сировини та насипну щільність вибирають так, щоб каталізатор дезоксигенації залишався в псевдозрідженому шарі, тоді як утворений коксовий залишок відводять із реактора.

Якщо треба, реактор із псевдозрідженим шаром за цим винаходом також може містити розширену зону відокремлення твердих частинок (тобто секцію реактора з розширеним діаметром або площею поперечного перерізу відносно діаметра або площі поперечного перерізу псевдозрідженого шару) на відповідній висоті вище об'ємної зони реактора, що сприяє відділенню частинок твердого коксового залишку від твердих частинок каталізатора. У розширеній зоні відокремлення поверхнева швидкість потоку газу може бути знижена задля ефективного відокремлення твердих частинок відносно малого діаметра, які в іншому випадку були б виведені зі збільшеною поверхневою швидкістю потоку газу через об'ємну зону реактора. Інші пристрої для розділення газу та твердих речовин (наприклад, фільтри, циклони тощо) можуть бути використані замість, але переважно в поєднанні з розширеною зоною відокремлення твердих частинок.

У процесах гідропіролізу за цим винаходом отримують кінцевий продукт гідропіролізного реактора, що містить у собі частково дезоксигенований продукт гідропіролізу (наприклад, у формі конденсованої пари), щонайменше один газ, що не конденсується (наприклад, CO, CO₂ та/або CH₄), та частинки коксового залишку. У контексті цього документа "частково дезоксигенований продукт гідропіролізу" може містити оксигеновані вуглеводні (наприклад, отримані із целюлози, геміцелюлози та/або лігніну), які можуть бути повернуті повнішій дезоксигенації (наприклад, для отримання вуглеводнів та вилучення кисню у формі CO, CO₂ та/або води) під час подальшого (нижче за потоком) процесу гідроконверсії. Репрезентативні значення вмісту кисню в частково дезоксигенованому продукті гідропіролізу зазвичай знаходяться в діапазоні від приблизно 1 % за масою до приблизно 30 % за масою або від приблизно 5 % за масою до приблизно 25 % за масою.

Вилучення коксового залишку

Після гідропіролізу репрезентативні процеси можуть додатково передбачати вилучення всіх або по суті всіх частинок коксового залишку та/або інших твердих частинок (наприклад, дрібнодисперсних частинок каталізатора) з продукту гідропіролізного реактора з отриманням очищеного потоку пари гідропіролізного реактора зі зниженим вмістом коксового залишку. Вилучення частинок коксового залишку може бути особливо важливим у процесах, під час яких продукти гідропіролізу, зокрема потік очищеної пари продукту гідропіролізу або його частина, піддають процесу каталітичної конверсії в нерухомому шарі. У таких випадках вилучення дрібних частинок коксового залишку дозволяє запобігти проблемам, пов'язаним зі швидким закупорюванням нерухомого шару,

коли частинки коксового залишку потрапляють у порожнечі нерухомого шару каталізатора. У контексті цього документа, вилучення по суті всіх частинок коксового залишку означає, що щонайменше 99 % за масою частинок коксового залишку на виході з гідропіролізного реактора вилучають із потоку очищеної пари продукту гідропіролізу. Згідно з додатковими варіантами здійснення вилучають 99,9 % за масою або щонайменше 99,99 % за масою частинок коксового залишку.

Спосіб вилучення коксового залишку та дрібних частинок каталізатора зазвичай не обмежений і може передбачати будь-який спосіб, придатний для використання в процесах гідропіролізу за цим винаходом. Переважним способом вилучення коксового залишку та дрібних частинок каталізатора з потоку пари є циклонне розділення. Ще один приклад способу, придатного для вилучення коксового залишку, описаний у патенті США № 10,822,546, відповідне розкриття якого додано до цього документа шляхом посилання.

Реактор гідроконверсії

У додаткових варіантах здійснення процеси за цим винаходом за потреби можуть передбачати гідроконверсію щонайменше частини частково дезоксигенованого продукту гідропіролізу або потоку очищеної пари реактора гідропіролізу в резервуарі реактора гідроконверсії, що містить каталізатор гідроконверсії (наприклад, у вигляді нерухомого шару). Отримують кінцевий продукт реактора гідроконверсії, з якого можна по суті повністю виділити дезоксигеновану вуглеводневу рідину та газову суміш. Придатні композиції каталізатора гідроконверсії містять у собі каталізатори, які придатні для гідродезоксигенації та гідрування ароматичних сполук. Цей етап може бути відповідним чином проведений за температури в діапазоні від 150 °C до 400 °C і тиску в діапазоні від 0,50 МПа до 7,50 МПа. Середньогодинна масова швидкість подачі сировини (WHSV) для цього етапу знаходиться в діапазоні від приблизно 0,1 год.⁻¹ до приблизно 2 год.⁻¹.

Умови в реакторі гідроконверсії включають температуру, зазвичай від приблизно 200 °C (392 °F) до приблизно 475 °C (887 °F), зазвичай від приблизно 260 °C (500 °F) до приблизно 450 °C (842 °F) і часто від приблизно 315 °C (599 °F) до приблизно 430 °C (806 °F). Середньогодинна масова швидкість подачі сировини (WHSV) у реакторі гідроконверсії, що обчислена як загальна масова витрата сировини в реакторі гідроконверсії (наприклад, потік очищеної пари, отриманий з реактора гідропіролізу після вилучення частинок коксового залишку), поділена на масу наявного каталізатора в реакторі гідроконверсії, зазвичай становить від приблизно 0,01 год.⁻¹ до приблизно 5 год.⁻¹, зазвичай від приблизно 0,05 год.⁻¹ до приблизно 5 год.⁻¹ і часто від приблизно 0,1 год.⁻¹ до приблизно 4 год.⁻¹.

Сировинна біомаса

Сировинна біомаса, що використовується в цьому винаході, містить будь-яку комбінацію сировини, що містить біомасу, та/або сировини, отриманої з біомаси.

У контексті цього документа термін "біомаса" зазвичай стосується речовин, отриманих з організмів, що живуть над землею поверхнею або в межах земних океанів, річок та/або озер. Репрезентативна біомаса може містити будь-який рослинний матеріал або суміш рослинних матеріалів, зокрема тверду деревину (наприклад, білу деревину), м'яку деревину, кору твердої або м'якої деревини, лігнін, водорості та/або ряску (морські водорості). Енергетичні культури, або сільськогосподарські залишки (наприклад, лісозаготівельні залишки), або рослинні відходи, або відходи рослинного походження інших видів також можуть використовуватися як рослинні матеріали. Конкретними зразковими рослинними матеріалами є кукурудзяне волокно, кукурудзяна солома, жом із цукрової тростини, а також "спеціальні" енергетичні культури, зокрема просо прутіподібне, міскантус та водорості. Продукція лісівництва з коротким оборотом рубки, зокрема енергетичні культури, містить вільху, ясен, південний бук, березу, евкаліпт, тополя, вербу, шовковицю паперову, австралійську акацію, платан і різні сорти павловнії повстяної. Іншими прикладами придатної біомаси є рослинні олії, вуглеводи (наприклад, цукри), органічні відходи, зокрема макулатура, будівельні відходи, будівельний брухт та біошлам.

Сировина, що містить біомасу, може складатися лише або по суті лише з біомаси, але також може містити небіологічні матеріали (наприклад, матеріали, отримані з нафти, зокрема пластмасу, або матеріали, отримані з мінералів, видобутих із землі, наприклад, метали та оксиди металів, зокрема скло) у значних кількостях (наприклад, щонайменше приблизно 5 % за масою, наприклад, від приблизно 5 % за масою до приблизно 55 % за масою, або щонайменше приблизно 25 % за масою, наприклад, від приблизно 25 % за масою до приблизно 45 % за масою). Прикладом "сировини, що містить біомасу", яка може містити один або більше небіологічних матеріалів, є тверді побутові відходи (MSW).

Термін "отриманий з біомаси", наприклад, використовуваний у фразі "сировина, яка отримана з біомаси", стосується продуктів, отриманих під час термічного та/або хімічного перетворення біомаси, як визначено вище, або сировини, що містить біомасу (наприклад, MSW). Таким чином, репрезентативна сировина, яка отримана з біомаси, містить у собі, без обмежень, продукти піролізу (наприклад, біонафти), підсушування (наприклад, підсушену та за потреби ущільнену деревину), гідротермальної карбонізації (наприклад, біомасу, яка попередньо оброблена та ущільнена шляхом кислотного гідролізу під тиском у гарячій воді) та полімеризації (наприклад, органічні полімери, які отримані з рослинних мономерів). Інші конкретні приклади продуктів, отриманих із біомаси (наприклад, для використання як сировини), стосуються чорного лугу, чистого лігніну та лігнінсульфонату. Сировина, яка отримана з біомаси, також містить у собі попередньо оброблену сировину, яка є продуктом або результатом термічної та/або хімічної трансформації до або раніше її використання як сировини для зазначеного етапу конверсії (наприклад, гідропіролізу). Інші приклади придатної сировинної біомаси описані в патенті США № 10,822,546, відповідне розкриття якого додано до цього документа шляхом посилання.

Сировинна біомаса може бути використана в сухому вигляді, наприклад, після її піддавання етапу сушіння, достатнього для зниження вмісту вологи в вихідній сировині до менш ніж приблизно 1 % за масою або навіть менш ніж приблизно 0,1 % за масою). Відповідно до інших варіантів здійснення сировинна біомаса може містити вологу (наприклад, може мати вміст вологи понад приблизно 1 %, наприклад, від приблизно 1 % до приблизно 10 % за масою). В інших варіантах здійснення сировинна біомаса може бути використана як водна суспензія.

Швидкість, з якою сировинну біомасу подають у зону змішування реактора з псевдозрідженим шаром,

залежить, серед іншого, від кількості каталізатора та парціального тиску водню в реакторі. Співвідношення між швидкістю, з якою сировину подають у шар, і кількістю каталізатора, присутнього в шарі, можна кількісно визначити як середньогодинну об'ємну швидкість подачі сировини (VHSV). Значення VHSV можна розрахувати шляхом ділення об'ємної витрати на годину сировини, що подається в реактор, на сукупний об'єм каталізатора, присутнього в шарі, за відсутності будь-якого потоку псевдозрідженого газу. Відповідно до процесів гідропіролізу за цим винаходом реактор може працювати в діапазоні VHSV каталізатора від 0,3 год.⁻¹ до 45 год.⁻¹. Точне значення VHSV каталізатора, яке відповідає даній комбінації сировини та каталізатора, залежить від характеру сировини та каталізатора, а також від потрібного складу продуктів, які потрібно отримати. Атмосфера в реакторі має складатися переважно з водню (хоча також можуть бути присутніми інші інертні гази, зокрема CO₂), тому витрата сировини не може бути настільки великою, щоб парофазні продукти розкладання сировини розбавляли атмосферу водню до рівня, при якому неможливо досягти належного парціального тиску водню, необхідного для здійснення потрібного набору реакцій.

Каталізатор дезоксигенації

Каталізатор дезоксигенації, придатний для використання в цьому винаході, зазвичай містить у собі один або більше активних металів, вибраних із кобальту, молібдену, нікелю, вольфраму, рутенію, платини, паладію, іридію та заліза. Переважно один або більше активних металів вибирають із кобальту, молібдену, нікелю та вольфраму.

Метали, які присутні в каталізаторі дезоксигенації,носять на носії, переважно на носії з оксиду металу. Оксиди металів, які можуть бути використані як носії каталізатора дезоксигенації, містять оксид алюмінію, оксид кремнію, оксид титана, оксид церію, оксид цирконію, а також бінарні оксиди, зокрема оксид кремнію-оксид алюмінію, оксид кремнію-оксид титана та оксид церію-оксид цирконію. Переважні носії містять оксид алюмінію, оксид кремнію та оксид титану. За потреби носій може містити перероблені, регенеровані та відновлені дрібні частинки відпрацьованих каталізаторів гідроочищення (наприклад, дрібні частинки CoMo на оксидних носіях, NiMo на оксидних носіях, а також дрібні частинки каталізаторів гідрокрекінгу, що містять NiW на суміші оксидних носіїв і цеолітів).

Загальні навантаження металу на каталізаторі дезоксигенації переважно знаходяться в діапазоні від 0,05 % мас. до 3 % мас. для благородних металів (наприклад, рутенію, платини, паладію та іридію) і від 1 % мас. до 75 % мас. для неблагородних металів (наприклад, кобальту, молібдену, нікелю, вольфраму та заліза) (масові відсотки виражені як масові відсотки від загальної кількості всіх активних металів на прожареному каталізаторі в їх відновленій (металевій) формі).

Для покращення дисперсії активного металу в каталізатор можуть бути включені додаткові елементи, наприклад, один або більше з фосфору, бору та нікелю.

Каталізатор дезоксигенації може бути отриманий будь-яким відповідним способом, відомим у цій галузі техніки. Відповідні способи включають, без обмежень, спільне осадження активних металів і носія з розчину; рівномірне осадження активних металів на носій; просочення об'єму пор носія розчином активних металів; послідовне та багаторазове просочування об'єму пор носія розчином активних металів з етапом сушіння або прожарювання, який виконують між послідовними просоченнями об'єму пор; перехресне зволоження носія розчином або порошком, що містить активні метали. Крім того, також може бути використана комбінація двох або більше із цих способів.

Каталізатор дезоксигенації переважно присутній у вигляді сферичних частинок каталізатора. Розміри частинок каталізатора для використання в промисловому реакторі на етапі гідропіролізу переважно знаходяться в діапазоні від 0,3 мм до 4,0 мм, більш переважно в діапазоні від 0,6 мм до 3,0 мм і найбільш переважно в діапазоні від 1 мм до 2,4 мм.

На Фіг. 1 представлено схематичне зображення згідно з одним можливим варіантом здійснення процесу, що не передбачає обмежень, який описаний у цьому винаході. Як показано на кресленні, реактор 100 із псевдозрідженим шаром містить у собі зону 110 змішування, об'ємну зону 150 реактора та розширену зону 160 відокремлення твердих частинок. Зона 110 змішування містить у собі один циліндричний резервуар 105. Як показано на кресленні, циліндричний резервуар 105 має випускний отвір 106, який має перший діаметр 108, що є більшим, ніж другий діаметр 112 резервуара 105. Перший діаметр 108 випускного отвору 106 змінюється таким чином, що він збільшується в напрямку потоку в об'ємну зону 150 реактора. Тобто випускний отвір 106 є конусоподібним. Відповідно, коли рідини в зоні 110 змішування виходять із циліндричного резервуара 105, потік розширюється, перш ніж надійти в об'ємну зону 150 реактора. Другий діаметр циліндричного резервуара 105 є меншим, ніж діаметр резервуара об'ємної зони реактора. Наприклад, у деяких варіантах здійснення другий діаметр циліндричного резервуара 105 приблизно в півтора раза менший, ніж діаметр резервуара об'ємної зони реактора. Сировинну біомасу 120 подають у циліндричний резервуар 105 в зоні 110 змішування реактора 100 через один або більше впускних отворів. Хоча це не зображено на Фіг. 1, сировинну біомасу 120 можна подавати в циліндричний резервуар 105 через більш ніж один впускний отвір, причому місця розташування цих впускних отворів можуть бути на різних осьових висотах. Потік 130 псевдозрідженого газу подають у реактор 100 із псевдозрідженим шаром через один або більше впускних отворів у нижній частині реактора 100 або поблизу неї, причому цей потік може захоплювати будь-які тверді частинки, які присутні у рециркуляційному потоці 140 каталізатора. Рециркуляційний потік 140 каталізатора виводять із реактора 100 через один або більше випускних отворів в об'ємній зоні 150 реактора та подають у зону 110 змішування реактора 100 гідропіролізу через один або більше впускних отворів. Хоча в проілюстрованому варіанті здійснення один або більше впускних отворів, через які рециркуляційний потік 140 каталізатора надходить у зону 110 змішування, розташовані збоку циліндричного резервуара 105, один або більше впускних отворів можуть знаходитися поблизу нижньої частини. Наприклад, через один або більше впускних отворів рециркуляційний потік 140 каталізатора може надходити в трубопровід, через який проходить потік 130 псевдозрідженого газу, таким чином, що рециркуляційний потік 140 каталізатора та потік 130 псевдозрідженого газу змішуються перед їхньою подачею в зону 110 змішування. У зоні 110 змішування температура рециркуляційного потоку 140 врівноважується з температурою псевдозрідженого газу

130 (наприклад, воднем) внаслідок контактування рециркуляційного потоку 140 з псевдозрідженим газом 130. Після досягнення теплової рівноваги рециркуляційного потоку 140 сировинну біомасу подають у зону 110 змішування. Слід розуміти, що в певних варіантах здійснення частина каталізатора дезоксигенації в зоні 110 змішування може являти собою свіжий каталізатор та/або каталізатор, який не подають з об'ємної зони.

Коли застосовують існуючі технології, сировинну біомасу нагрівають і змішують з іншими рідинами (наприклад, псевдозрідженим газом) перед її подачею в реактор, що призводить до нерівномірного нагрівання сировинної біомаси та закупорювання впускних отворів. Було виявлено, що під час подачі рециркуляційного потоку 140 у місце, що розташоване вище за потоком (наприклад, нижче) впускного отвору для сировинної біомаси, сировинна біомаса буде тісно контактувати з висхідним джерелом тепла (наприклад, сумішшю рециркуляційного потоку 140 і псевдозрідженого газу 130). Завдяки цьому сировинна біомаса, яку необхідно подавати в зону змішування за температури від температури навколишнього середовища до температури приблизно 100 °C, щоб уникнути закупорювання впускного отвору, швидко нагрівається до температури піролізу (наприклад, температури вище приблизно 340 °C) у зоні змішування, дозволяє максимально збільшити вихід рідких вуглеводнів C₄⁺ в реакторі. Крім того, таке розташування дозволяє досягти теплової рівноваги псевдозрідженого газу 130 із рециркуляційним потоком 140, перш ніж він вступить у контакт із сировинною біомасою, щоб гарантувати швидке нагрівання сировинної біомаси.

Суміш сировинної біомаси, рециркуляційного потоку 140 і псевдозрідженого газу 130 згодом подають в об'ємну зону 150 реактора. В об'ємній зоні 150 реактора сировинну біомасу піддають гідропіролізу в присутності каталізатора дезоксигенації з отриманням кінцевого продукту реактора гідропіролізу, який містить у собі щонайменше один газ, що не конденсується, частково дезоксигенований продукт гідропіролізу та коксовий залишок, який вилучають як вихідний потік 170 реактора гідропіролізу через один або більше впускних отворів.

На Фіг. 2A представлено схематичне зображення наведеного для прикладу, але такого, що не передбачає обмеження, варіанту здійснення реактора з псевдозрідженим шаром за цим винаходом. Як показано на кресленні, реактор 200 із псевдозрідженим шаром містить у собі зону 210 змішування, об'ємну зону 250 реактора та розширену зону 260 відокремлення твердих частинок. Зона 210 змішування містить у собі циліндричні резервуари 205. Сировинну біомасу 220 подають у циліндричні резервуари 205 в зоні 210 змішування реактора 200 через більш ніж один впускний отвір. Хоча це не зображено на Фіг. 2A, сировинну біомасу 220 можна подавати в циліндричні резервуари 205 через низку впускних отворів, які розташовані на різних осьових висотах. Потік 230 псевдозрідженого газу подають у реактор 100 із псевдозрідженим шаром через більш ніж один впускний отвір у нижній частині реактора 200 або поблизу неї. Рециркуляційний потік 240 каталізатора виводять із реактора 200 через більш ніж один впускний отвір в об'ємній зоні 250 реактора та подають у зону 210 змішування реактора 200 гідропіролізу через один або більше впускних отворів. У зоні змішування 210 сировинну біомасу, псевдозріджений газ і каталізатор дезоксигенації, який щонайменше частково подають із рециркуляційного потоку 240 каталізатора, змішують і згодом подають в об'ємну зону 250 реактора. В об'ємній зоні 250 реактора сировинну біомасу піддають гідропіролізу в присутності каталізатора дезоксигенації з отриманням кінцевого продукту реактора гідропіролізу, який містить у собі щонайменше один газ, що не конденсується, частково дезоксигенований продукт гідропіролізу та коксовий залишок, який вилучають як вихідний потік 270 реактора гідропіролізу з реактора 200 через один або більше впускних отворів, на Фіг. 2B представлений вигляд зверху вниз зони змішування, яка зображена на Фіг. 2A.

Цей винахід може бути втілений в інших конкретних формах без відступу від його ідей або основних характеристик. Описані варіанти здійснення слід розглядати з усіх боків лише як ілюстративні, а не обмежувальні. Таким чином, сфера застосування цього винаходу визначається доданою формулою винаходу, а не наведеним вище описом. Усі зміни, які входять до змісту та діапазону еквівалентності формули винаходу, мають бути внесені до сфери застосування.

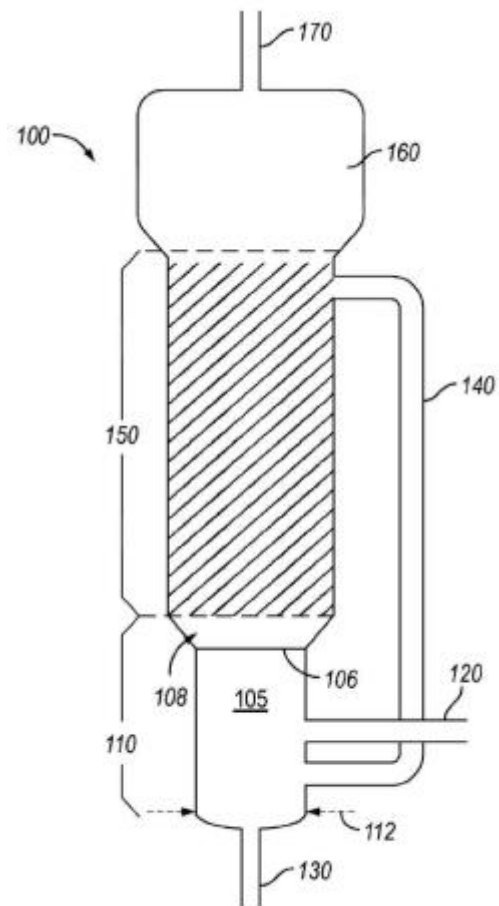


Fig. 1

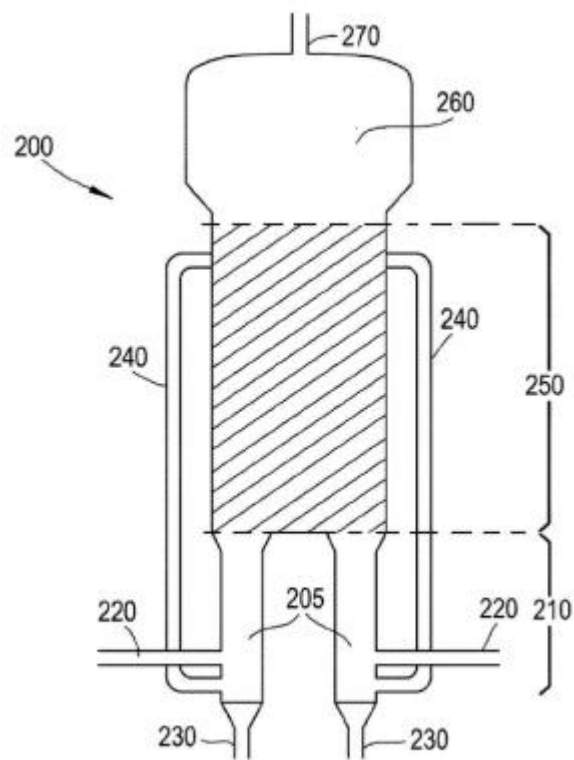


Fig. 2A

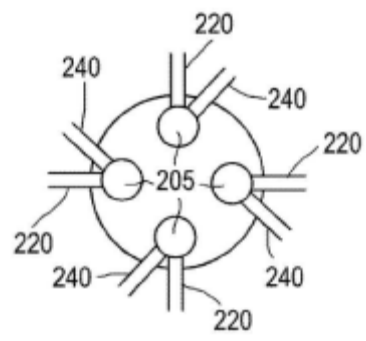


Fig. 2B