

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202091662** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2020.10.12

(51) Int. Cl. *C10G 65/04* (2006.01)
C01B 3/38 (2006.01)
C10G 3/00 (2006.01)
C10G 1/00 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2019.01.10

**(54) СПОСОБ ДЛЯ ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩЕЙ
ВОЗОБНОВЛЯЕМОЙ НЕФТИ**

(31) **РА201800011**

(32) **2018.01.10**

(33) **DK**

(86) **PCT/EP2019/050554**

(87) **WO 2019/138002 2019.07.18**

(71) Заявитель:
СТИПЕР ЭНЕРДЖИ АПС (DK)

(72) Изобретатель:

**Иверсен Стен Б., Йенсен Клаус
Уренхольт (DK), Родригес Герреро
Джули Катерине (CA)**

(74) Представитель:

Медведев В.Н. (RU)

(57) Изобретение относится к процессу для производства обогащенной возобновляемой нефти из возобновляемого углеродистого материала(ов), содержащему предоставление кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти, имеющей содержание кислорода в диапазоне 3,0-20% по весу, содержание воды менее 1,5 мас.%, общее кислотное число в диапазоне от 5 до 80 мг КОН/г, фракцию нефти, имеющую точку кипения ниже 350°C, составляющую менее 70% по весу, и остаточную фракцию, имеющую точку кипения выше 450°C, по меньшей мере, составляющую 10% по весу; повышение давления в кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти до рабочего давления в диапазоне 60-200 бар; добавление и смешивание водорода с кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефтью под давлением; контакт смеси под давлением по меньшей мере с одним гетерогенным катализатором, содержащимся в первой реакционной зоне при температуре в 260-350°C, имеющим массовую скорость подачи сырья (WHSV) в диапазоне 0,1-1 ч⁻¹ таким образом, чтобы производить частично гидрогенизированную и деоксигенированную нефть; разделение воды, газа и необязательно низкокипящей фракции из частично гидрогенизированной и деоксигенированной нефти из первой реакционной зоны; нагрев частично гидрогенизированной и деоксигенированной нефти из первой реакционной зоны до температуры в диапазоне 350-400°C; контакт частично гидрогенизированной и деоксигенированной нефти по меньшей мере с одним гетерогенным катализатором во второй реакционной зоне при температуре в 350-400°C при массовой скорости подачи сырья (WHSV) в диапазоне 0,1-1,5 ч⁻¹; разделение продукта из второй реакционной зоны, по меньшей мере, на газовую фракцию, водную фракцию, низкокипящую возобновляемую жидкую углеводородную фракцию и высококипящую возобновляемую жидкую углеводородную фракцию; контакт низкокипящей фракции из второй реакционной зоны с водородом и одним или более гетерогенных катализаторов при температуре в диапазоне 350-390°C в третьей реакционной зоне, имеющей массовую скорость подачи сырья в диапазоне 0,1-1 ч⁻¹, за счет этого производя первый поток продуктов; и контакт высококипящей нефтяной фракции с водородом и одним или более гетерогенных катализаторов при температуре в диапазоне 360-420°C в четвертой реакционной зоне, имеющей массовую скорость подачи сырья в диапазоне 0,1-1 ч⁻¹, за счет этого производя второй поток продуктов.

A1

202091662

202091662

A1

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-563892ЕА/042

СПОСОБ ДЛЯ ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩЕЙ ВОЗОБНОВЛЯЕМОЙ НЕФТИ

Область техники

Настоящее изобретение относится к области техники производства возобновляемых жидких углеводородов из углеродистых материалов, таких как биомасса и отходы. В частности, оно относится к улучшенному процессу и оборудованию для производства запасов совместимого возобновляемого сырья для смешения для транспортного топлива, готового транспортного топлива или возобновляемых базовых масел для производства возобновляемых смазок эффективным, экономичным и экологически устойчивым способом.

Уровень техники

Изменение климата и истощение традиционных запасов ископаемой нефти обуславливают огромный интерес к транспортным топливам, смазкам и чистым химикатам, производимым из возобновляемых источников.

Разрабатываются новые технологии для производства возобновляемой нефти, производимой из биомассы и отходов материалов, таких как лигноцеллюлозное вещество (например, растительный материал и остатки, такие как древесина, травы и т.д.), включающие себя технологии пиролиза и гидротермического и сольвотермического сжижения.

Традиционные процессы пиролиза первоначально нацелены на производство твердого полукокса и дополнительно развиваются для того, чтобы максимизировать производство нефти посредством быстрого пиролиза. Быстрый пиролиз возникает при атмосферном давлении и температуре приблизительно в 500°C, в отсутствие кислорода и со временем пребывания вплоть до 2 с. Процессы пиролиза ограничены необработанными материалами, имеющими влагосодержание приблизительно в 10% по весу. Необработанные материалы с более высоким влагосодержанием требуют сушки, за счет чего углеродный след продуктов увеличивается. Процессы пиролиза типично производят нефть с содержанием кислорода в 35-50 масс.% и высоким содержанием влаги типично в 20-35 масс.% по весу, что типично уменьшает более высокую теплотворную способность до 16-19 МДж/кг и вязкость до сП 40-100 при 50°C. Дополнительно, такие пиролизные масла имеют высокое общее кислотное число (TAN), к примеру, в диапазоне в диапазоне 80-120 мг КОН/г нефти. Высокое общее кислотное число и содержание воды стимулируют коррозию при хранении и во время использования. Дополнительные пиролизные масла имеют плохую термическую стабильность при температурах выше приблизительно 150°C вследствие большого числа реакционноспособных групп и высокого риска ухудшения характеристик в силу полимеризации и/или разделения фаз при длительном хранении при воздействии воздуха. Физико-химические свойства пиролизных масел должны удовлетворяться посредством предварительной очистки до

любой очистки гидрообработкой и/или использования вливаемого топлива. Основная причина необходимости этих предварительных очисток заключается в плохой химической и термической стабильности, что ограничивает использование высоких температур для начального процесса стабилизации посредством гидрообработки или для прямой очистки при промышленных условиях гидроочистки ископаемой нефти.

Дополнительно, высокое содержание влаги, содержание кислорода и содержание твердых веществ существенно влияют на коммерческую активность катализаторов гидрообработки, и зачастую необходимо использовать специально разработанные катализаторы, что типично предусматривает использование драгоценных металлов, таких как Ru. Стратегии облагораживания быстропиролизного масла предусматривают многостадийные процессы, включающие в себя начальную термическую или каталитическую стабилизацию при низких температурах ($<150^{\circ}\text{C}$) с последующей мягкой гидрогенизацией при температурах приблизительно в 150°C , причем все из означенного разбивается на стадии с использованием новых металлических катализаторов и, в завершение, гидрокрекинга при температурах приблизительно в 420°C и часовых объемных скоростях жидкости ниже $0,2 \text{ часа}^{-1}$ с использованием коммерческого сульфидированного катализатора.

Современный подход для облагораживания смесей пиролизных масел и ископаемых углеводородных жидкостей с добавлением дисперсанта и/или агента стабилизатора, чтобы обеспечивать смешиваемость двух видов нефти для обработки, раскрыт авторами Radlein и др. (US 9896390). Обработка предусматривает первую стадию предварительной очистки/стабилизации смеси посредством гидрореформинга с помощью водорода и гетерогенного катализатора в форме водорода, содержащего Ni отдельно или в комбинации, по меньшей мере, с одним металлом из группы Ce, Zr, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru или Cu на пористой углеродной несущей структуре до традиционного облагораживания посредством традиционной гидроочистки и/или гидрокрекинга/гидропереработки. Этап гидрореформинга использует преимущество высокое содержание воды на этапе пиролиза, чтобы уменьшать расход водорода вследствие внутреннего реформинга пиролизного масла посредством реакции с водой. Результирующий смешанный углеводородный жидкий продукт (UBA) после этапа гидрореформинга имеет содержание кислорода менее 15 масс.%, общее кислотное число в 15-25 мг КОН/г и более высокую теплотворную способность в 30 МДж/кг и обеспечивает возможность разделения воды из смеси, чтобы достигать содержания воды в углеводородном продукте в менее 2 масс.%. Смесь жидких углеводородных продуктов после гидрореформинга заявляется как полностью смешивающаяся с типичными рафинированными углеводородными потоками и обеспечивает возможность облагораживания с использованием традиционных процессов гидроочистки и/или гидрокрекинга/гидропереработки без значительной деактивации катализатора, образования кокса или полимеров бионефти.

Гидротермическое и/или сольвотермическое сжижение (HTL; STL) представляют

собой очень эффективные термохимические способы для переработки таких биоорганических материалов в возобновляемую неочищенную нефть с использованием воды высокого давления и/или растворителей около критической точки воды (218 бар, 374°C), например, при давлениях от 150 бар до 400 бар и температурах в диапазоне приблизительно в 300-450°C. При этих условиях, вода получает специальные свойства, делающие ее идеальной средой для многих химических реакций, таких как переработка биоорганических материалов в возобновляемую неочищенную нефть. Гидротермическое сжижение является очень ресурсоэффективным вследствие своей глубокой переработки в возобновляемую неочищенную нефть и эффективности по углероду, поскольку весь органический углеродный материал (включающий в себя неразлагаемые биополимеры, такие как лигнин) непосредственно перерабатывается в возобновляемую неочищенную бионефть. Оно имеет очень высокую энергоэффективность вследствие низких паразитных потерь, и, в отличие от других термохимических процессов, добавление скрытого тепла не требуется, поскольку не требуется сушка или изменение фазы, т.е. могут обрабатываться влажные материалы. Кроме того, процессы гидротермического сжижения обеспечивают возможность широкомасштабных процессов восстановления тепла. Возобновляемая неочищенная нефть, в общем, имеет гораздо более высокое качество, чем пиролизные масла. В зависимости от конкретной конфигурации процесса, содержание кислорода производимой возобновляемой неочищенной нефти, в общем, находится в диапазоне 3-20 масс.% и зачастую в диапазоне 4-15 масс.%, общее кислотное число (TAN) типично находится в диапазоне 5-80 мг КОН/г, и более высокая теплотворная способность находится в диапазоне 35-40 МДж/кг. Посредством надлежащего проектирования сепараторной системы в технологической воде, может получаться содержание в менее 2 масс.% в возобновляемой. Следовательно, возобновляемая нефть, производимая непосредственно посредством гидротермического и/или сольвотермического, является сравнимой со смесью продуктов после гидрореформинга, раскрытой авторами Radlein и др. (US 9896390).

Следовательно, возобновляемая неочищенная нефть, производимая посредством гидротермических и/или сольвотермических технологий, имеет значительно более высокое качество, чем бионефть, производимая посредством пиролиза, и имеет множество подобий со своими родственными веществами для углеводорода. Аналогично ископаемой неочищенной нефти, оксигерированная бионефть/неочищенная бионефть представляет собой промежуточное звено, которому требуется дополнительное облагораживание, чтобы удовлетворять техническим условиям жидких топлив. Чем ниже сложность процесса, этапы предварительной очистки и расход водорода, тем более хорошей и наиболее экономически эффективной должна быть стратегия облагораживания. Традиционное производство жидких топлив из ископаемой неочищенной нефти состоит из начальной дистилляции с последующей гидрообработкой/рафинированием каждого вруба дистиллята. Условия процессов для каждой ступени гидрообработки промышленно разработаны для требований каждой фракции. Если придерживаться этой логики,

производство жидких топлив из возобновляемой неочищенной нефти состоит из нескольких этапов, включающих в себя или не включающих в себя начальное разделение и последующую гидрообработку/рафинирование независимых фракций.

Тем не менее, несмотря на свои подобию, возобновляемая неочищенная нефть, производимая посредством технологий гидротермического и/или сольвотермического сжижения, имеет свойства, которые отличаются от ископаемой неочищенной нефти. Типично, они характеризуются посредством наличия низкого содержания серы, например, в диапазоне от 0,0001 приблизительно вплоть до 0,5 масс.% и содержания кислорода в диапазоне 3,0-20 масс.%. Дополнительно, такая нефть может содержать большее или меньшее количество ненасыщенных соединений и/или большее или меньшее количество ароматических веществ и/или иметь высокую вязкость и/или высокую точку кипения, и/или более низкую плотность, и/или высокое число TAN либо другие параметры, которые ограничивают их прямое использование в качестве запасов сырья для смешения или готовых продуктов. Следовательно, желательно оптимизировать такие параметры посредством облагораживания нефти, например, посредством реакции нефти с водородом в подходящем гетерогенном катализаторе.

Тем не менее, ряд вопросов должен разрешаться при облагораживании такой оксигенированной неочищенной нефти, в том числе, но не только.

Высокое тепловыделение

Гидрогенизация и, в частности, гидродеоxygenация представляет собой быстрые и высокоэкзотермические реакции. Высокое содержание кислорода неочищенной нефти на основе гидротермического сжижения приводит к значительному тепловыделению, которое должно регулироваться, и высокому расходу водорода. Фактически, тепло, выделяемое в расчете на массу гетероатома, приблизительно в 2-4 раза больше для удаления кислорода по сравнению с удалением серы. Между тем, содержание гетероатома на 1-2 порядка величины выше для оксигенированной неочищенной нефти по сравнению с неочищенной нефтью. Как результат, тепловыделение во время гидроочистки такой нефти приблизительно в 20-200 раз больше, чем во время гидродесульфурования нефтяного сырья. Следовательно, возникает риск быстрого и значительного увеличения температуры, и результирующая нехватка водорода вокруг активных центров катализатора вызывают риск деактивации, коксования и загрязнения слоев катализатора и нарастания падения давления. Следовательно, проектирование технологического процесса и рабочие протоколы, включающие в себя регулирование температур, представляют собой важные аспекты проектирования процесса облагораживания.

Плохая летучесть, высокая точка кипения и высокая вязкость

Возобновляемая неочищенная нефть выглядит тяжелой и вязкой и имеет плохую летучесть (высокую точку кипения) и высокую вязкость вследствие более высокого содержания кислорода, чем традиционная ископаемая нефть. Дополнительно, возникает огромная разница в температуре точки кипения оксигенированных соединений и их соответствующих углеводородов.

Совместимость с ископаемыми взаимозаменяемыми частями

Возобновляемая неочищенная нефть, в общем, является не полностью смешивающейся/совместимой со своими ископаемыми взаимозаменяемыми частями, ни с частично или полностью облагороженной нефтью, получающейся в результате, например, каталитической очистки с помощью водорода.

Присутствие воды

Высокое содержание кислорода неочищенной нефти на основе гидротермического сжижения главным образом перерабатывается в воду во время реакций гидродеоксигенации, происходящих в процессе облагораживания. Таким образом, имеется приблизительно 10 масс.% воды в жидких продуктах после полной гидродеоксигенации, вода во время реакции является очень высокой по сравнению с традиционной гидроочисткой. Вода имеет отрицательный эффект на производительность процесса облагораживания, поскольку уменьшение как активности, так и избирательности гетерогенного катализатора может приводить к необратимой деактивации через структурные изменения катализатора и увеличивает расход водорода и образование кокса посредством нежелательных реакций. Следовательно, концентрация воды должна тщательно администрироваться при проектировании процесса облагораживания, в рабочем протоколе и при проектировании гетерогенного катализатора.

Склонность к коксованию

Ароматичность и, в частности, РАН-содержание в подаваемом материале гидроочистителя относятся к риску деактивации катализатора за счет коксования. Дополнительно, оксигенированные вещества и, в частности, метокси- и дифенолы представляют собой прекурсоры кокса. Оксигенированная неочищенная нефть является обогащенной как ароматическими, так и фенольными соединениями, и показатель Конрадсона в 15-20 масс.% является высоким по сравнению с традиционным сырьем для гидроочистки. Таким образом, важно контролировать склонность к коксованию во время процесса облагораживания. Кислотность катализатора, включающая в себя кислотность несущей структуры, упрощает коксование, и в силу этого гетерогенные катализаторы, схема облагораживания и рабочий протокол должны тщательно выбираться.

Низкая концентрация серы

Нефть на основе гидротермического сжижения имеет низкое содержание серы при производстве из источников запасов углеродистого сырья с низким содержанием серы, таких как множество лигноцеллюлозных веществ. Это должно учитываться при проектировании процесса облагораживания, в рабочем протоколе и при проектировании гетерогенного катализатора.

Эти отличительные свойства должны учитываться при облагораживании такой возобновляемой неочищенной нефти.

Цель изобретения

Соответственно, цель настоящего изобретения заключается в том, чтобы предоставлять улучшенный процесс, улучшенные катализаторы и улучшенное

оборудование для облагораживания кислородсодержащей возобновляемой нефти, частично или полностью исправляющие проблемы и недостатки, как описано выше, и дополнительного предоставлять процесс, более действенный, например, в силу необходимости меньшего количества внешнего водорода, чем в предшествующем уровне техники, и/или более простой и/или более экономичный, и/или имеющий меньшее время простоя и/или результирующие более высокие выходы требуемых продуктов, и/или более высокое качество нефтяных продуктов, чем в предшествующем уровне техники.

Сущность изобретения

Согласно изобретению, цель(и) достигнута посредством процесса для производства облагороженной возобновляемой нефти из возобновляемого углеродистого материала(ов), содержащего:

а. предоставление кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти, имеющей:

- содержание кислорода в диапазоне 3,0-20% по весу,
- содержание воды менее 2,0 масс.%,
- общее кислотное число в диапазоне от 5 до 80 мг КОН/г,
- фракцию нефти, имеющую точку кипения ниже 350°C, составляющую менее 70%

по весу, и

- остаточную фракцию, имеющую точку кипения выше 450°C, по меньшей мере, составляющую 10% по весу,

б. повышение давления в кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти до рабочего давления в диапазоне 60-200 бар;

с. добавление и смешивание водорода с кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефтью под давлением;

д. контакт смеси под давлением, по меньшей мере, с одним гетерогенным катализатором, содержащимся в первой реакционной зоне при температуре в 260-350°C, характеризующейся массовой скоростью подачи сырья (WHSV) в диапазоне 0,1-1 ч⁻¹ таким образом, чтобы производить частично гидрогенизированную и деоксигенированную нефть;

е. выделение воды, газа и необязательно низкокипящей фракции из частично гидрогенизированной и деоксигенированной нефти из первой реакционной зоны;

ф. нагрев частично гидрогенизированной и деоксигенированной нефти из первой реакционной зоны до температуры в диапазоне 350-400°C;

г. контакт частично гидрогенизированной и деоксигенированной нефти, по меньшей мере, с одним гетерогенным катализатором во второй реакционной зоне при температуре в 350-400°C при среднечасовой объемной скорости (WHSV) в диапазоне 0,1-1,5 ч⁻¹,

h. разделение продукта из второй реакционной зоны, по меньшей мере, на газовую фракцию, водную фракцию, низкокипящую возобновляемую жидкую углеводородную фракцию и высококипящую возобновляемую жидкую углеводородную фракцию.

i. контакт низкокипящей фракции из второй реакционной зоны с водородом и одним или более гетерогенных катализаторов при температуре в диапазоне 350-390°C в третьей реакционной зоне, имеющей массовую скорость подачи сырья в диапазоне 0,1-1 ч⁻¹, за счет этого производя первый поток продуктов, и

j. контакт высококипящей нефтяной фракции с водородом и одним или более гетерогенных катализаторов при температуре в диапазоне 360-420°C в четвертой реакционной зоне, имеющей массовую скорость подачи сырья в диапазоне 0,1-1 ч⁻¹, за счет этого производя второй поток продуктов.

Первый и второй потоки продуктов из третьей и четвертой реакционных зон согласно предпочтительному варианту осуществления дополнительно разделяются на жидкий углеводородный продукт, водную фазу и газовую фазу.

Во время традиционного облагораживания ископаемой неочищенной нефти на рафинировочных заводах, сначала фракционируется неочищенная нефть, и результирующие фракции неочищенной нефти облагораживаются отдельно посредством гидрообработки, к примеру, гидроочистки и/или гидрокрекинга. Согласно настоящему изобретению, неподготовленная нефть или, по меньшей мере, более широкий спектр неподготовленной нефти, имеющей широкий диапазон точки кипения, очищается без предшествующего фракционирования. Как дополнительно примерно иллюстрируется в подробном описании и примерах, это приводит к значительному сокращению точки кипения и вязкости и к значительно более высокому выходу требуемых возобновляемых углеводородных продуктов и в силу этого к более эффективному и экономичному процессу облагораживания.

Содержание кислорода предоставленной возобновляемой кислородсодержащей неочищенной нефти согласно предпочтительному варианту осуществления настоящее изобретение находится в диапазоне 4,0-15 масс.%, к примеру, в диапазоне 5-12 масс.%.

Содержание воды предоставленной возобновляемой кислородсодержащей неочищенной нефти, в общем, ниже 2 масс.%, к примеру, ниже 1,5 масс.%; предпочтительно содержание воды возобновляемой неочищенной нефти ниже 1,0 масс.%, к примеру, ниже 0,5 масс.%; преимущественно содержание воды предоставленной возобновляемой кислородсодержащей неочищенной нефти ниже 0,25 масс.%, к примеру, ниже 0,15 масс.%.

Общее кислотное число (TAN) предоставленной возобновляемой кислородсодержащей неочищенной нефти, в общем, находится в диапазоне 5-80 мг КОН/г, к примеру, в диапазоне 5-70 мг КОН/г. Предпочтительные варианты осуществления включают в себя варианты применения, в которых общее кислотное число (TAN) предоставленной возобновляемой кислородсодержащей неочищенной нефти находится в диапазоне 5-60 мг КОН/г, к примеру, в диапазоне 5-50 мг КОН/г.

Во множестве вариантов применения настоящего изобретения, фракция предоставленной возобновляемой кислородсодержащей неочищенной нефти, имеющей точку кипения ниже 350°C, составляет менее 70% по весу, к примеру, менее 60% по весу.

Тем не менее, другие предпочтительные варианты осуществления включают в себя варианты применения, в которых фракция предоставленной возобновляемой кислородсодержащей неочищенной нефти, имеющей точку кипения ниже 350°C , составляет менее 50% по весу, к примеру, менее 40%.

Фракция предоставленной возобновляемой кислородсодержащей неочищенной нефти, имеющей точку кипения выше 450°C , типично составляет более 10% по весу, к примеру, более 20% по весу. Предпочтительные варианты осуществления включают в себя варианты применения, в которых фракция предоставленной возобновляемой кислородсодержащей неочищенной нефти, имеющей точку кипения ниже 450°C , превышает 30% по весу, к примеру, более 40% по весу.

Преимущественный вариант осуществления представляет собой вариант осуществления, в котором первая реакционная зона содержит начальную стабилизационную зону для уменьшения содержания реакционноспособных оксигерированных соединений и/или ненасыщенных соединений, и/или ароматических соединений, и/или металлов возобновляемой неочищенной нефти с низким содержанием кислорода, при этом массовая скорость подачи сырья начальной стабилизационной зоны находится в диапазоне $0,2\text{--}1\text{ ч}^{-1}$, к примеру, в диапазоне $0,2\text{--}0,5\text{ ч}^{-1}$.

Первая реакционная зона согласно настоящему изобретению может содержать, по меньшей мере, 2 реактора. Преимущественный вариант осуществления представляет собой вариант осуществления, в котором первая реакционная зона содержит более одного гетерогенного катализатора, и в котором скорости реакции регулируются посредством градации слоя(ев) катализатора таким образом, что активность катализатора увеличивается во время первой реакционной зоны. За счет этого получается улучшенный контроль за увеличением температуры из экзотермических реакций и результирующей деактивацией катализатора и коксованием вследствие нехватки водорода. Посредством регулирования скоростей реакции таким способом, дополнительно получается то, что продукт и сырье являются полностью смешивающимися в любой точке в первой реакционной зоне, за счет чего риск закупорки реактора вследствие осаждения частей нефти вследствие несовместимости между входящим сырьем и продуктом из реакции.

Преимущественно, водород производится из разделенного газа из этапа e и/или этапа h посредством его контакта с паром и гетерогенным катализатором, допускающим выполнение реакции парового реформинга углеводородов, содержащихся в технологическом газе в пятой реакционной зоне.

Предпочтительные катализаторы парового реформинга для выполнения упомянутого парового реформинга разделенного газа в пятой реакционной зоне включают в себя монометаллический нанесенный Ni-катализатор и/или биметаллические нанесенные Ni-M-катализаторы, при этом M выбирается из группы Pd, Pt, Ru, Rh, Re, Ir, Au, Ag, Cu, Co, Mo, Cr, Fe, Mn, W, Sn, Ce, Zr, Ti, Mg. Другой преимущественный каталитический материал представляет собой Ru-Ce.

Материалы несущей структуры предпочтительно имеет большую площадь

поверхности, к примеру, площадь ВЕТ-поверхности, по меньшей мере, в $150 \text{ м}^2/\text{г}$, к примеру, площадь ВЕТ-поверхности, по меньшей мере, в $200 \text{ м}^2/\text{г}$; предпочтительно площадь ВЕТ-поверхности составляет, по меньшей мере, $230 \text{ м}^2/\text{г}$, к примеру, площадь ВЕТ-поверхности, по меньшей мере, в $260 \text{ м}^2/\text{г}$. Подходящие материалы несущей структуры согласно настоящему изобретению включают в себя оксид алюминия, такой как γ -оксид алюминия, α -оксид алюминия, Si-стабилизированный γ -оксид алюминия, диоксид кремния, силикат и алюмосиликат, такой как МСМ-41, силикоалюмофосфаты (SAPO), аэрогирин, каолин, силикагель, диоксид циркония, диоксид титана, диоксид церия, гидротальцит и пористый углерод, такой как активированный уголь или нефтяной кокс, цеолиты либо комбинации вышеозначенного. Несущая структура необязательно может дополнительно содержать промоторы, такие как фосфор и/или бор. Посредством выполнения такого парового реформинга разделенного газа, требования для внешнего водорода уменьшаются или исключаются.

Давление парового реформинга разделенного технологического газа в пятой реакционной зоне согласно предпочтительному варианту осуществления выполняется при давлении в диапазоне 2-40 бар, к примеру, 3-30 бар и при температуре в диапазоне $350-600^\circ\text{C}$, к примеру, при температуре в диапазоне $400-500^\circ\text{C}$ и среднечасовой объемной скорости в диапазоне $0,1-2 \text{ часа}^{-1}$ в пятой реакционной зоне.

Преимущественный вариант осуществления настоящего изобретения представляет собой вариант осуществления настоящего изобретения, в котором этап а предоставления кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти содержит:

- предоставление углеродистого материала в форме биомассы, содержащейся в одном или более из запасов сырья;
- предоставление сырьевой смеси посредством суспендирования углеродистого материала в одной или более текучих сред, по меньшей мере, одна из которых содержит воду;
- повышение давления в сырьевой смеси до давления в диапазоне 150-400 бар;
- нагрев сырья под давлением до температуры в диапазоне от 300°C приблизительно до 450°C ;
- поддержание нагретой сырьевой смеси под давлением в реакционной зоне в течение времени переработки в диапазоне 3-30 минут;
- в силу этого приводя к переработке углеродистого материала; и
- охлаждение переработанной сырьевой смеси до температуры в диапазоне от 25°C до 200°C ;
- расширение переработанной сырьевой смеси до давления в диапазоне 1-120 бар и разделение переработанной сырьевой смеси, по меньшей мере, на возобновляемую неочищенную нефть с низким содержанием кислорода, газовую фазу и водную фазу, содержащую водорастворимые органические вещества и растворенные соли;
- за счет этого предоставляя кислородосодержащую возобновляемую неочищенную нефть, имеющую содержание кислорода в диапазоне от 3,0 масс.% до 20,0 масс.%,

содержание воды менее 2,0 масс.%, общее кислотное число в диапазоне от 5 до 80 мг КОН/г, фракцию нефти, имеющую точку кипения ниже 350°C, составляющую менее 70% по весу, и остаточную фракцию, имеющую точку кипения выше 450°C, составляющую, по меньшей мере, 10% по весу.

Во многих вариантах осуществления изобретения, кислородосодержащая возобновляемая неочищенная нефть, предоставленная на этапе а, имеет содержание ароматических веществ, по меньшей мере, в 20% по весу или, по меньшей мере, в 30% по весу; в частности, в диапазоне приблизительно в 20-70% по весу, к примеру, в диапазоне приблизительно от 30% по весу приблизительно до 70% по весу.

Н/С-соотношение возобновляемой нефти для многих релевантных углеродистых материалов, для многих углеродистых материалов, таких как лигноцеллюлозное вещество, является довольно низким. Зачастую Н/С-соотношение кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти составляет менее 1,5, к примеру, менее 1,3.

Преимущественный процесс согласно настоящему изобретению дополнительно содержит:

- проход первого и второго потоков продуктов из третьей и/или четвертой реакционной зоны в дополнительную зону разделения, в которой вода и газы и необязательно низкокипящая фракция выделяются из потоков продуктов;
- проход обезвоживаемых и дегазированных потоков продуктов в ректификационную зону, в которой потоки продуктов разделяются на нефть, фракцию, фракцию авиационного топлива, дизельную фракцию, фракцию газойля и остаточную фракцию или любую комбинацию вышеозначенного.

В предпочтительном подходе, часть разделенной нефти из этапа е и/или этапа h забирается и добавляется в оксигерированную возобновляемую неочищенную нефть до этапа b повышения давления.

Весовое соотношение частично гидрогенизированной и деоксигенированной нефти, забираемой из этапа е и/или этапа h и добавляемой в кислородосодержащую возобновляемую неочищенную нефть до этапа b, в предпочтительном варианте осуществления находится в диапазоне 0,1-3,0, к примеру, в диапазоне 0,1-1,0.

Разделенная кислородосодержащая возобновляемая неочищенная нефть согласно предпочтительному варианту осуществления может подвергаться этапу тонкой очистки для удаления неорганических загрязнителей до повышения давления на этапе b. Предпочтительный этап тонкой очистки для удаления неорганических загрязнителей содержит этап ионного обмена, содержащий катионную смолу.

Концентрация неорганических веществ в нефти, с повышенным давлением, в предпочтительных вариантах осуществления настоящего изобретения может находиться в диапазоне приблизительно от 0,1 част/млн. по весу приблизительно до 1000 част/млн. по весу, к примеру, в диапазоне от 1 части на миллион по весу приблизительно до 600 част/млн. по весу; предпочтительно в диапазоне приблизительно от 1 части на миллион по весу приблизительно до 400 част/млн. по весу, к примеру, в диапазоне приблизительно от

1 части на миллион по весу приблизительно до 300 част/млн. по весу; еще более предпочтительно в диапазоне от 5 част/млн. по весу приблизительно до 200 част/млн. по весу, к примеру, в диапазоне приблизительно от 5 част/млн. по весу приблизительно до 100 част/млн. по весу.

Содержание серы в кислородсодержащей возобновляемой нефти или сырье, с повышенным давлением, находится в диапазоне приблизительно от 50 част/млн. по весу приблизительно до 20000 част/млн. по весу, к примеру, в диапазоне приблизительно от 50 част/млн. по весу приблизительно до 10000 част/млн. по весу; предпочтительно в диапазоне приблизительно от 100 част/млн. по весу приблизительно до 5000 част/млн. по весу, к примеру, в диапазоне приблизительно от 200 част/млн. по весу приблизительно до 500 част/млн. по весу.

Процесс по любому из предшествующих пунктов, в котором возобновляемая неочищенная нефть обогащается серой посредством добавления серосодержащего соединения и/или нефти в кислородсодержащую возобновляемую неочищенную нефть до этапа b повышения давления.

Предпочтительные агенты для смешивания с серой согласно настоящему изобретению включают в себя серосодержащее соединение, выбранное из группы из сульфида водорода (H_2S), дисульфида углерода (CS_2), диметилсульфида (DMS), диметилдисульфида (DMDS), диметилсульфоксида (DMSO), легкого газойля, тяжелого газойля либо комбинации вышеозначенного.

Посредством добавления такого соединения для добавления серы, предоставляются более стабильные гетерогенные катализаторы и в силу этого более эффективный и экономичный процесс, в частности, когда предоставляемая возобновляемая кислородсодержащая нефть производится из возобновляемых углеродистых материалов, имеющих низкое содержание серы.

Согласно предпочтительным вариантам осуществления изобретения, углеродистый материал в форме биомассы может содержать лигноцеллюлозный материал, такой как древесина.

Общий расход водорода, требуемый посредством процесса облагораживания согласно настоящему изобретению, находится в диапазоне 2-10% по весу облагораживаемой входящей нефти, к примеру, в диапазоне 2-6% по весу облагораживаемой входящей нефти; предпочтительно в диапазоне 2,5-4% по весу облагораживаемой входящей нефти, к примеру, 3-4% по весу облагораживаемой входящей нефти.

Преимущественный вариант осуществления представляет собой вариант осуществления, в котором добавленный водород, по меньшей мере, частично производится в и отбирается из упомянутого процесса производства облагороженной возобновляемой нефти, например, отбирается из этапа предоставления кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти и/или отбирается из газа, выходящего из процесса облагораживания. В преимущественном варианте

осуществления, требуется объем требуемого внешнего водорода, дополнительно уменьшается посредством прохода технологического газа из этапа а для предоставления возобновляемой кислородсодержащей неочищенной нефти и/или газа, разделенного из первой реакционной зоны (этап е) и/или второй реакционной зоны (этап h), и/или третьей реакционной зоны, и/или четвертой реакционной зоны на этап парового реформинга до отбора упомянутого водорода из процесса.

Предпочтительные технологии для отбора упомянутого водорода из технологического газа включают в себя мембранное разделение газов и адсорбцию с колебаниями давления.

Зачастую объем водорода, отбираемого из упомянутого процесса производства обогащенной возобновляемой нефти, составляет, по меньшей мере, 50% общего объема водорода, расходуемого посредством процесса обогащения; практически весь водород, добавленный в процесс обогащения, производится посредством процесса, к примеру, по меньшей мере, 90% водорода, расходуемого посредством упомянутого процесса обогащения. В преимущественном варианте осуществления, объем отбираемого водорода превышает объем водорода, добавленного в процесс обогащения.

За счет этого потребность во внешнем водороде и/или масштабировании и/или потребность в водородной установке исключается или значительно уменьшается. Поскольку водород составляет основную часть процесса обогащения, получается значительное экономическое преимущество. Дополнительно, поскольку водород, отбираемый из процесса, производится из возобновляемых ресурсов, углеродный след обогащенных продуктов значительно уменьшается. Поскольку ключевой фактор для возобновляемых продуктов заключается в уменьшении углеродного следа, он представляет собой ключевой элемент.

Углеродный след обогащенных продуктов, производимых посредством процесса обогащения согласно настоящему изобретению, по меньшей мере, на 60% меньше ископаемых эквивалентов, к примеру, по меньшей мере, на 70% меньше ископаемых эквивалентов; в предпочтительном варианте осуществления согласно настоящему изобретению, углеродный след обогащенных продуктов, по меньшей мере, на 80% меньше ископаемых эквивалентов, к примеру, по меньшей мере, на 90% меньше ископаемых эквивалентов; в преимущественном варианте осуществления, углеродный след обогащенных продуктов, производимых посредством процесса обогащения, по меньшей мере, на 100% меньше ископаемого эквивалента, к примеру, по меньшей мере, на 110% меньше его ископаемого эквивалента.

Следовательно, предоставляется более эффективный процесс, требующий значительно меньшего количества внешнего водорода, имеющий более низкий углеродный след, более действенный и экономичный, и экологически устойчивый, чем процессы предшествующего уровня техники.

Типично, гетерогенный катализатор(ы) в первой реакционной зоне и/или второй

реакционной зоне, и/или третьей реакционной зоне содержит один или более катализаторов гидроочистки, гидрообработки, гидрокрекинга, гидрогенизации, гидродеароматизации, гидродеметаллизации и/или гидроизомеризации.

Предпочтительные формы гетерогенного катализатора(ов) согласно многим аспектам настоящего изобретения включают в себя гетерогенный катализатор(ы) в сульфидированной форме, восстановленной форме и/или в карбидной форме, и/или в карбонате, и/или в нитридной форме, и/или в фосфидной форме, и/или в фосфате, и/или в боридной форме, и/или в оксидной форме, и/или в гидроксидной форме, и/или сульфатной форме либо в комбинации вышеозначенного.

Предпочтительный вариант осуществления изобретения представляет собой вариант осуществления изобретения, в котором гетерогенный катализатор в первой реакционной зоне и/или второй, и/или третьей, и/или четвертой реакционной зоне содержит один или более элементов, выбранных из группы Fe, Ni, Co, Mo, Cr, W, Ce, Ru, Rh, Pd, Pt, V, Cu, Au, Zr, Ti, B, Bi, Nb, Na, K, наносимых на несущую структуру.

Дополнительный предпочтительный вариант осуществления изобретения представляет собой вариант осуществления изобретения, в котором гетерогенный катализатор(ы) в первой реакционной зоне и/или второй реакционной зоне, и/или третьей реакционной зоне, и/или четвертой реакционной зоне согласно настоящему изобретению представляет собой биметаллический или триметаллический катализатор, наносимый на несущую структуру.

Преимущественный вариант осуществления изобретения представляет собой вариант осуществления изобретения, в котором биметаллический или триметаллический гетерогенный катализатор(ы) и/или элементы катализатора в первой реакционной зоне и/или второй реакционной зоне, и/или третьей реакционной зоне, и/или четвертой реакционной зоне содержат:

- один или два металла, выбранных из группы VIIIВ периодической таблицы, к примеру, один или два металла, выбранных из группы Fe, Co, Ni, Ru, наносимых на несущую структуру, и

- один или более элементов, выбранных из группы VIB периодической таблицы, к примеру, один или два металла, выбранных из группы Cr, Mo, W.

Несущая структура для упомянутого катализатора(ов) или элементов катализатора выбирается из группы, состоящей из оксида алюминия, такого как γ -оксид алюминия или σ -оксид алюминия, Si-стабилизированный γ -оксид алюминия, диоксида кремния, силиката и алюмосиликата, такого как MCM-41, силикоалюмофосфатов (SAPO), аэрогирина, каолина, силикагеля, диоксида циркония, диоксида титана, диоксида церия, гидротальцита, скандия, иттрия, иттербия, углерода, такого как активированный уголь или нефтяной кокс, красного бурового раствора, цеолитов либо комбинации вышеозначенного.

В предпочтительном варианте осуществления согласно настоящему изобретению, гетерогенный катализатор дополнительно может содержать один или более элементов,

выбранных из Ce, Ti, Zr, V, Bi, Cu, Na, K, Mg.

Объем каждого упомянутого катализатора(ов) или каталитического элемента(ов) типично находится в диапазоне 0,01-27% по весу, к примеру, в диапазоне от 0,1-18% по весу. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления, объем каждого упомянутого катализатора(ов) или каталитического элемента(ов) находится в диапазоне 0,01-5% по весу. В некоторых преимущественных вариантах осуществления, объем каждого упомянутого катализатора(ов) или каталитического элемента(ов) находится в диапазоне 0,5-4,0% по весу.

В общем, предпочтительно, если кислотность упомянутой несущей структуры является низко-средней, чтобы минимизировать нежелательные реакции, такие как образование кокса и/или реакции полимеризации. В некоторых вариантах применения настоящего изобретения, число кислотных центров на несущей структуре катализатора может уменьшаться посредством реакции кислотных центров с подходящим основанием, таким как гидроксид натрия или гидроксид калия до сушки.

Преимущественные варианты осуществления настоящего изобретения включают в себя несущую структуру, содержащие Ce. Обнаружено, что присутствие диоксида церия в несущей структуре способствует уменьшению образования кокса на катализаторной поверхности и увеличивает тепловое сопротивление несущей структуры катализатора, и обеспечивает более высокие загрузки и лучшую дисперсию активных металлов.

В частности, предпочтительная несущая структура согласно настоящему изобретению включает в себя несущие структуры на основе оксида алюминия, такого как γ -оксид алюминия или σ -оксид алюминия, диоксида кремния, стабилизированного оксида алюминия, силиката и алюмосиликата, такого как MCM-41, силикоалюмофосфатов (SAPO), аэрогирина, диоксида церия, диоксида циркония, диоксида титана, активированного угля и гидротальцита и комбинации вышеозначенного.

Дополнительно, некоторые соединения кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти содержат относительно большие молекулы в диапазоне вплоть до 50-100 нм. Такие молекулы являются слишком большими, чтобы проникать через наименьшие поры некоторых предлагаемых на рынке подложек катализатора с большой площадью поверхности, и могут приводить к деактивации катализатора вследствие закупорки пор. Помимо этого, слишком большое количество мелких пор приводит к производству слишком большого количества газа из более легких соединений и в силу этого уменьшает выход требуемых продуктов.

Следовательно, согласно варианту осуществления настоящего изобретения, несущая структура для гетерогенного катализатора имеет небольшое количество микропор с размером пор, меньшим 20 ангстрем, большое количество мезопор в диапазоне 20-500 ангстрем и несколько макропор с размером пор, большим 500 ангстрем.

Предпочтительный вариант осуществления настоящего изобретения содержит несущую структуру для гетерогенного катализатора, имеющую средний размер пор, измеренный посредством определения пористости Hg и/или адсорбции N₂ при 77 K, в

диапазоне приблизительно от 20 приблизительно до 10000 ангстрем, к примеру, в диапазоне приблизительно от 30 приблизительно до 1000 ангстрем, предпочтительно упомянутый средний размер пор несущей структуры гетерогенного катализатора в первой реакционной зоне находится в диапазоне приблизительно от 30 приблизительно до 500 ангстрем, к примеру, в диапазоне приблизительно от 50 приблизительно до 500 ангстрем.

Дополнительный предпочтительный вариант осуществления настоящего изобретения содержит несущую структуру для гетерогенного катализатора, имеющую ВЕТ-поверхность, измеренную посредством адсорбции N_2 при 77 К, в диапазоне от 20 приблизительно до 500 m^2/g , к примеру, в диапазоне 20-250 m^2/g , предпочтительно несущая структура имеет площадь поверхности (ВЕТ) в диапазоне в диапазоне 30-150 m^2/g , к примеру, в диапазоне 40-120 m^2/g , еще более предпочтительно несущая структура имеет площадь поверхности (ВЕТ) в диапазоне 60-120 m^2/g , к примеру, в диапазоне 60-100 m^2/g .

Плотность пор несущей структуры для гетерогенного катализатора, измеренная посредством адсорбции N_2 при 77 К, типично находится в диапазоне 0,3-0,9 cm^3/g , к примеру, в диапазоне 0,4-0,85 cm^3/g , предпочтительно плотность пор находится в диапазоне 0,4-0,65 cm^3/g , к примеру, в диапазоне 0,45-0,6 cm^3/g .

Гетерогенный катализатор(ы) в первой и/или второй реакционной зоне согласно многим аспектам изобретения может содержать практически идентичный гетерогенный катализатор(ы), работающий при различных рабочих условиях (например, при различной температуре и/или давлении). Тем не менее, во многих аспектах изобретения, гетерогенные катализаторы в первой и второй реакционной зоне содержат различные гетерогенные катализаторы, имеющие различные виды активности.

Температура, давление, гетерогенный катализатор и массовая скорость подачи сырья первой реакционной зоны и второй реакционной зоны и/или третьей реакционной зоны зачастую выбираются таким образом, чтобы уменьшать содержание кислорода кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти при уменьшении других параметров, таких как количество остатка (например, соединений, имеющих точку кипения выше 450°C, кривую точек кипения и/или общее кислотное число (TAN), и/или вязкость, и/или плотность, и/или количество ненасыщенных соединений, таких как олефины, и/или количество ароматических веществ), при недопущении превращения слишком большого количества более низкокипящих соединений в нежелательные газовые продукты, что уменьшает выход требуемых жидких углеводородных продуктов, таких как облагороженные углеводороды, имеющие точку кипения в реактивном топливном и дизельном диапазоне.

Как упомянуто во введении в разделе "Уровень техники", возникает ряд вопросов, которые должны разрешаться при выборе схемы процесса, катализаторов и рабочего протокола для процесса облагораживания. Например, специалисты в данной области техники очевидно должны максимизировать реактивность/активность катализаторов и минимизировать число реакционных зон, минимизировать объемы реакторов и управлять процессом в максимально возможно мягких условиях, чтобы достигать требуемого

качества и количества нефтяного продукта(ов) из процесса. Тем не менее, обнаружено, что такой подход является очень невыгодным, поскольку кислородосодержащая возобновляемая неочищенная нефть является высокореакционноспособной и не полностью смешивающейся с исходящим продуктом, за счет этого приводя к осаждению неразрешимых частей частично облагороженной возобновляемой нефти, сильному увеличению температуры реакторов и увеличенному коксованию, если предпринимается такой подход. Дополнительно, поскольку продукт не является полностью смешивающимся с входящей возобновляемой неочищенной нефтью, традиционные решения для того, чтобы регулировать выработку тепла, такие как охлаждение потоков рециркуляции вокруг реакторов, в общем, не представляют собой подходящий вариант.

Следовательно, переработка входящего сырья должна тщательно администрироваться и управляться. Согласно изобретению, это выполняется посредством применения, по меньшей мере, двух реакционных зон, содержащих, по меньшей мере, один реактор и, по меньшей мере, один гетерогенный катализатор.

Рабочее давление в первой реакционной зоне и/или второй реакционной зоне может составлять, по меньшей мере, 20 бар, к примеру, рабочее давление в первой реакционной зоне, по меньшей мере, в 50 бар; предпочтительно рабочее давление в первой реакционной зоне составляет, по меньшей мере, 60 бар, к примеру, рабочее давление в первой реакционной зоне, по меньшей мере, в 80 бар; преимущественно, рабочее давление первой реакционной зоны составляет, по меньшей мере, 100 бар, к примеру, рабочее давление, по меньшей мере, в 110 бар.

Дополнительно, согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения, рабочее давление в первой реакционной зоне может быть ниже 200 бар, к примеру, рабочее давление в первой реакционной зоне ниже 180 бар; предпочтительно рабочее давление первой и/или второй реакционной зоны составляет ниже 150 бар, к примеру, ниже 120 бар.

В зависимости от конкретной конфигурации этапа предоставления кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти, такая нефть может содержать большее или меньшее количество реакционноспособных частиц, таких как альдегиды и/или кетоны, и/или другие оксигенированные вещества, и/или ненасыщенные и/или ароматические соединения, и/или зольные соединения или металлы, включающие в себя K, Na, Ca, Mg, P, Si, Fe, Ni, Co, Cr, Al. Такие реакционноспособные частицы могут реагировать, к примеру, посредством полимеризации и/или посредством коксования, и/или неорганические элементы могут загрязнять теплообменники и/или отравлять, и/или закупоривать поры катализатора в нижерасположенных реакторах и сокращать срок службы и снижать эффективность затрат на катализаторы. Следовательно, в определенных предпочтительных вариантах осуществления настоящего изобретения, желательно удалять и/или уменьшать такие реакционноспособные частицы и неорганические элементы до дополнительных последующих каталитических реакторов.

Следовательно, предпочтительный вариант осуществления настоящего

изобретения представляет собой вариант осуществления настоящего изобретения, в котором первая реакционная зона содержит стабилизационную зону для уменьшения и/или исключения количества кислородсодержащих частиц, таких как альдегиды и/или кетоны, и/или другие оксигенированные вещества, и/или ненасыщенные соединения, и/или ароматические соединения, и/или неорганические элементы, такие как металлические соединения, за счет этого уменьшая полимеризацию и/или коксование, и/или загрязнение во время прогрева и в силу этого защищая нижерасположенные катализаторы от засорения и отравления. За счет этого уменьшается время простоя, и продлевается срок службы катализатора, и в силу этого предоставляется более действенный и экономичный процесс.

Температура во впускном отверстии первой реакционной зоны зависит от конкретного катализатора(ов) и давления водорода, используемых в первой реакционной зоне. Нижний предел температуры на входе в первую реакционную зону, в общем, выбирается для продолжения требуемых реакций с обоснованной скоростью без истощения водорода на поверхности, которое может приводить к коксованию, тогда как верхний предел выбирается таким образом, чтобы не допускать чрезмерного коксования.

Верхний предел рабочей температуры упомянутого первого реактора реакционной зоны 1 типично выбирается таким образом, чтобы не допускать чрезмерного коксования. Следовательно, во многих вариантах осуществления, температура на входе в первую реакционную зону ниже 350°C, к примеру, ниже 340°C, предпочтительно ниже 330°C, к примеру, ниже 320°C.

Нижний предел для рабочей температуры упомянутого первого реактора реакционной зоны 1 согласно изобретению может быть выше 260°C, к примеру, рабочей температуры первой реакционной зоны 1, по меньшей мере, в 270°C; предпочтительно температура в первой реакционной зоне составляет, по меньшей мере, 280°C. Преимущественно, рабочая температура первой реакционной зоны находится в диапазоне 260-350°C, к примеру, в диапазоне 280-345°C.

Температура на входе возобновляемой кислородсодержащей неочищенной нефти до этапа b повышения давления в предпочтительном варианте осуществления находится в диапазоне 80-150°C, к примеру, в диапазоне 100-130°C.

Нагрев из температуры на входе возобновляемой неочищенной нефти под давлением до рабочей температуры может подаваться посредством нагрева возобновляемой неочищенной нефти под давлением во внешнем теплообменнике. Тем не менее, во многих преимущественных вариантах осуществления настоящего изобретения, по меньшей мере, часть тепла, требуемого для того, чтобы достигать рабочей температуры в реакционной зоне 1, предоставляется в реакторах, например, посредством экзотермических реакций в реакторе(ах).

Гетерогенный катализатор для упомянутой стабилизационной зоны в первой реакционной зоне зачастую выбирается таким образом, чтобы иметь открытую пористую структуру, например, высокий объем пор со множеством пор в макро- и мезопористом

диапазоне размеров, чтобы обеспечивать достижимость состава нефти наряду с большой емкостью хранения металлов и металлоидов.

Реакции гидрогенизации, происходящие во время упомянутого облагораживания, являются высокоэкзотермическими, т.е. тепло вырабатывается посредством упомянутых реакций. Следовательно, температура на выходе из реакторов, в общем, выше температуры на входе, и, по меньшей мере, часть тепла для нагрева возобновляемой нефти до требуемых температур реакции в реакционной зоне может формироваться посредством реакций в стабилизационном реакторе.

Зачастую кислородосодержащая возобновляемая неочищенная нефть в первой реакционной зоне является очень реакционноспособной вследствие относительно высокого содержания кислорода. Слишком высокая активность гетерогенного катализатора в первой реакционной зоне не требуется, поскольку поверхность катализатора может истощаться и может приводить к отложениям. Дополнительно, слишком высокая активность гетерогенного катализатора в первой реакционноспособной зоне может приводить к деактивации катализатора/потерям площади поверхности вследствие формирования горячих точек из экзотермической реакции, происходящей во время упомянутого процесса облагораживания в первой реакционной зоне.

Следовательно, согласно аспектам настоящего изобретения, активность гетерогенных катализаторов в первой реакционной зоне выбирается таким образом, чтобы иметь относительно низкую активность первоначально в стабилизационной зоне и постепенно увеличиваться через первую реакционную зону. За счет этого, управление скоростью реакции и температурным профилем улучшается, и горячие точки не допускаются.

Следовательно, катализатор в стабилизационной зоне зачастую выбирается таким образом, что он является менее активным, чем в последующем каталитическом реакторе, с тем чтобы получать управляемую предварительную реакцию и температурные профили и обеспечивать то, что входящее сырье и продукты не слишком отличаются в данной позиции в реакционной зоне.

В предпочтительном варианте осуществления, гетерогенный катализатор в стабилизационной зоне первой реакционной зоны представляет собой отработанный катализатор из более активных катализаторов в последующих реакторах в первой и/или второй реакционной зоне.

В другом предпочтительном варианте осуществления, более низкая активность может получаться посредством растворения катализатора инертным материалом, таким как карбид кремния.

В дополнительном преимущественном варианте осуществления, применяется комбинация растворения и катализаторов с различными видами активности.

Массовая скорость подачи сырья (WHSV) в упомянутой стабилизационной зоне согласно многим аспектам изобретения в диапазоне $0,1-1,5 \text{ часа}^{-1}$, к примеру, $0,2-1,0 \text{ часа}^{-1}$. Предпочтительно массовая скорость подачи сырья (WHSV) в стабилизационной зоне

находится в диапазоне приблизительно от 0,2 до 0,5 часа⁻¹.

Типично, содержание кислорода кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти уменьшается на 20-60%, к примеру, на 25-50% во время прохода через упомянутую стабилизационную зону.

Дополнительно, в предпочтительных вариантах осуществления настоящего изобретения, содержание ароматических соединений кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти уменьшается во время прохода через стабилизационную зону первой реакционной зоны. Согласно многим аспектам изобретения, содержание ароматических соединений уменьшается на 20-75% во время прохода через упомянутую стабилизационную зону первой реакционной зоны, к примеру, уменьшение содержания ароматических соединений на 30-60% во время прохода через первую реакционную зону.

В преимущественном варианте осуществления изобретения, первая реакционная зона содержит два или более реакторов. Следовательно, согласно таким преимущественным вариантам осуществления изобретения, жидкие отходы из стабилизационной зоны или стабилизационного реактора первой реакционной зоны поступают во второй реактор первой реакционной зоны, типично имеющей более высокую среднюю температуру в реакторе и более активный катализатор, чем температура и катализатор, используемые в стабилизационной зоне.

Жидкие отходы из стабилизационной зоны первой реакционной зоны согласно предпочтительным вариантам осуществления изобретения могут подаваться во второй реактор первой реакционной зоны при температуре, практически идентичной температуре на выходе из стабилизационной зоны, либо могут дополнительно нагреваться до входа во второй реактор первой реакционной зоны. Преимущественно, температура на входе во второй реактор выбирается таким образом, чтобы получать требуемую среднюю температуру во втором реакторе первой реакционной зоны, с тем чтобы управлять скоростью реакции.

Вторая реакционная зона содержит два или более различных катализаторов, размещаемых с увеличивающейся активностью катализатора.

Рабочая температура второй реакционной зоны согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения рабочей температуры ниже 420°C, к примеру, ниже 410°C, предпочтительно рабочая температура во второй реакционной зоне ниже 400°C, к примеру, ниже 390°C. Преимущественно, рабочая температура во второй реакционной зоне сначала находится в диапазоне 350-410°C, к примеру, в диапазоне 360-400°C. Дополнительно, согласно другим преимущественным вариантам осуществления, рабочая температура во второй реакционной зоне находится в диапазоне приблизительно от 350°C приблизительно до 390°C, к примеру, в диапазоне 360-390°C.

Во многих аспектах настоящего изобретения, возобновляемая неочищенная нефть из первой и/или второй реакционной зоны не является полностью смешиваемой с частично облагороженной нефтью из реакционной зоны 1 и/или второй реакционной

зоны, и традиционное управление температурой, например, посредством охлаждения и повторного использования частично облагороженной нефти из первой или второй реакционной зоны на впускном отверстии первой реакционной или второй реакционной зоны реактора в таких вариантах осуществления невозможно. Следовательно, в преимущественном варианте осуществления изобретения, первая и/или вторая реакционная зона может разделяться в нескольких реакторах, к примеру, в двух или более, с промежуточным охлаждением нефти между ними, с тем чтобы управлять максимальной температурой в отдельных реакторах.

В преимущественном варианте осуществления, массовая скорость подачи сырья (WHSV) во второй реакционной зоне выбирается таким образом, чтобы получать конкретную переработку и увеличение температуры во второй реакционной зоне. В преимущественном варианте осуществления согласно изобретению, массовая скорость подачи сырья во второй реакционной зоне находится в диапазоне $0,1-1,5 \text{ часа}^{-1}$, к примеру, массовая скорость подачи сырья во второй реакционной зоне находится в диапазоне $0,2-1 \text{ час}^{-1}$. Предпочтительно массовая скорость подачи сырья в отдельных последующих реакторах во второй реакционной зоне находится в диапазоне $0,2-0,5 \text{ часа}^{-1}$, к примеру, в диапазоне $0,3-0,5 \text{ часа}^{-1}$.

Во многих аспектах изобретения, гетерогенный катализатор(ы) и условия технологического процесса в третьей реакционной зоне выбираются таким образом, чтобы выполнять реакции гидрогенизации, такие как деароматизация, посредством насыщения ароматических веществ и/или насыщения двойных связей частично облагороженной кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти из первой реакционной зоны, и/или изомеризации легкой фракции. За счет этого плотность возобновляемой нефти также значительно уменьшается. Дополнительно, за счет очистки низкокипящей фракции возобновляемой нефти из второй реакционной зоны в отдельной реакционной зоне исключается то, что производится слишком большое количество газовых и бензиновых соединений, за счет чего максимизируется общий выход реактивной топливной и дизельной фракции.

Гетерогенный катализатор(ы) в третьей реакционной зоне может содержать один или более гетерогенных катализаторов и во множестве вариантов применения изобретения может быть практически идентичным гетерогенному катализатору, используемому в первой и второй реакционной зоне, но с очисткой воды, газов и тяжелых соединений, разделенных из упомянутой низкокипящей фракции частично облагороженной нефти из второй реакционной зоны, в третьей реакционной зоне. Это снижает риск деактивации катализатора.

Преимущественные варианты осуществления включают в себя дополнительное добавление и смешивание водорода с кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефтью между первой реакционной зоной и второй реакционной зоной и/или до или в третьей реакционной зоне, и/или до или в четвертой реакционной зоне.

Согласно предпочтительному варианту осуществления, рабочее давление в третьей

реакционной зоне составляет, по меньшей мере, 60 бар, к примеру, рабочее давление, по меньшей мере, в 80 бар; преимущественно рабочее давление составляет, по меньшей мере, 100 бар, к примеру, рабочее давление, по меньшей мере, в 120 бар.

Дополнительно, согласно предпочтительному варианту осуществления, рабочее давление в третьей реакционной зоне ниже 160 бар, к примеру, рабочее давление менее 180 бар; предпочтительно рабочее давление ниже 140 бар, к примеру, рабочее давление ниже 120 бар.

Рабочая температура в реакторе(ах) в реакционной зоне 3 согласно изобретению типично ниже 420°C, к примеру, ниже 410°C, предпочтительно ниже 400°C, к примеру, ниже 390°C. Еще более предпочтительно рабочая температура в реакторе(ах) в реакционной зоне 3 ниже 380°C, к примеру, ниже 370°C. Преимущественно, рабочая температура в третьей реакционной зоне находится в диапазоне 350-420°C, к примеру, в диапазоне 350-410°C. Дополнительно, согласно другим предпочтительным вариантам осуществления, рабочая температура в третьей реакционной зоне находится в диапазоне ниже 350-390°C, к примеру, в диапазоне 360-380°C.

Массовая скорость подачи сырья (WHSV) в третьей реакционной зоне согласно варианту осуществления настоящего изобретения может находиться в диапазоне 0,1-1,5 часа⁻¹, к примеру, в диапазоне 0,1-0,5 часа⁻¹, предпочтительно массовая скорость подачи сырья в упомянутой третьей реакционной зоне находится в диапазоне 0,2-0,5 часа⁻¹, к примеру, в диапазоне 0,2-0,3 часа⁻¹.

Высококипящая фракция разделенной частично облагороженной нефти из второй реакционной зоны согласно преимущественному варианту осуществления настоящего изобретения обрабатывается в четвертой реакционной зоне, чтобы максимизировать общий выход низкокипящих соединений, таких как соединения, кипящие в реактивном топливном или дизельном диапазоне. Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения, гетерогенный катализатор(ы) и рабочие условия в четвертой реакционной зоне выбираются таким образом, чтобы выполнять гидрокрекинг высококипящих фракций.

Как описано выше, такой гидрокрекинг может выполняться с использованием гетерогенного катализатора(ов), аналогичного гетерогенному катализатору(ам), используемому в реакционной зоне 1 и 2, но типично при более жестких условиях, например, при более высоком давлении водорода или более высокой рабочей температуре, чем давление и температура, используемые в реакционных зонах 1-3.

Согласно предпочтительному варианту осуществления, рабочее давление в четвертой реакционной зоне составляет, по меньшей мере, 60 бар, к примеру, рабочее давление, по меньшей мере, в 80 бар; преимущественно рабочее давление составляет, по меньшей мере, 100 бар, к примеру, рабочее давление, по меньшей мере, в 120 бар.

Дополнительно, согласно предпочтительному варианту осуществления, рабочее давление в четвертой реакционной зоне ниже 200 бар, к примеру, рабочее давление менее 160 бар; предпочтительно рабочее давление ниже 140 бар, к примеру, рабочее давление

ниже 120 бар.

Рабочая температура в четвертой реакции согласно предпочтительному варианту осуществления может находиться в диапазоне 380-420°C, к примеру, в диапазоне 380-400°C.

Массовая скорость подачи сырья (WHSV) в четвертой реакционной зоне согласно варианту осуществления настоящего изобретения может находиться в диапазоне 0,1-1,5 часа⁻¹, к примеру, в диапазоне 0,1-1,0 часа⁻¹, предпочтительно массовая скорость подачи сырья в упомянутой четвертой реакционной зоне находится в диапазоне 0,2-0,5 часа⁻¹, к примеру, в диапазоне 0,3-0,5 часа⁻¹.

Посредством очистки разделенной высококипящей фракции из второй реакционной зоны отдельно от низкокипящей фракции из второй реакционной зоны, получается то, что низкокипящая фракция не становится слишком легкой и в конечном счете заканчивается, поскольку газ, т.е. выходы реактивной и дизельной фракций максимизируются, т.е. получается более действенный и экономичный процесс.

Преимущественный вариант осуществления четвертой реакционной зоны согласно настоящему изобретению представляет собой вариант осуществления, в котором пар нагнетается в разделенную высококипящую фракцию из второй реакционной зоны, и в котором четвертая реакционная зона содержит реактор, содержащий гетерогенный катализатор, содержит функциональность расщепления воды для выполнения каталитической паровой переработки и/или каталитического парового крекинга упомянутой частично облагороженной возобновляемой нефти. Каталитическая паровая переработка и/или каталитический паровой крекинг используют пар в качестве источника водорода и формируют избыточный водород, который может восстанавливаться, сжиматься и повторно использоваться в первой реакционной зоне после разделения из облагороженной нефти. Если не ограничиваться рамками конкретной теории, считается, что упомянутая каталитическая паровая переработка и/или каталитический паровой крекинг обусловлены кислородным голоданием и/или вакансией на поверхности гетерогенного катализатора(ов). Частично облагороженная кислородосодержащая возобновляемая неочищенная нефть может адсорбироваться на поверхность гетерогенного катализатора и может реагировать с кислородом на поверхности гетерогенного катализатора, за счет этого формируя CO₂. Вода может адсорбироваться и диссоциироваться с/при кислородной вакансии на поверхности гетерогенного катализатора, за счет этого заменяя кислород на новый на поверхности при производстве водорода. В зависимости от конкретного катализатора и рабочих условий, водород дополнительно может реагировать с частичной нефтью или может восстанавливаться из упомянутой газовой фазы после разделения и вводиться для реакций в первой реакционной зоне, за счет этого уменьшая объем внешнего водорода, требуемого для процесса, и в силу этого приводя к более эффективному и экономическому процессу с более низким углеродным следом, чем в предшествующем уровне техники.

Количество воды или пара, добавленного или смешанного с кислородсодержащей

возобновляемой нефтью в четвертой реакционной зоне, зачастую находится в диапазоне 5,0-35% по весу кислородсодержащей возобновляемой нефти, к примеру, в диапазоне 5,0-30% по весу кислородсодержащей возобновляемой нефти, предпочтительно количество воды или пара, добавленного или смешанного с кислородсодержащей возобновляемой нефтью, находится в диапазоне 5,0-25% по весу кислородсодержащей возобновляемой нефти, к примеру, в диапазоне 5,0-20% по весу кислородсодержащей возобновляемой нефти. Еще более предпочтительно количество воды или пара, добавленного или смешанного с кислородсодержащей возобновляемой нефтью, находится в диапазоне 5,0-15% по весу кислородсодержащей возобновляемой нефти, к примеру, в диапазоне 5,0-10% по весу кислородсодержащей возобновляемой нефти.

Гетерогенный катализатор для выполнения каталитической паровой переработки и/или каталитического парового крекинга упомянутой частично облагороженной возобновляемой нефти в четвертой реакционной зоне согласно конкретному предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения представляет собой биметаллический или триметаллический катализатор, наносимый на несущую структуру, при этом упомянутый катализатор и/или элементы катализатора содержат:

- один или два переходных металла, выбранных из группы VIIIВ периодической таблицы элементов, к примеру, один или два металла, выбранных из Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt,

- один или более катализаторов или катализаторов, выбранных из группы VIВ периодической таблицы элементов, к примеру, элемент, выбранный из Cr, Mo, W.

Несущая структура для упомянутого катализатора(ов) или элементов катализатора выбирается из группы, состоящей из оксида алюминия, такого как γ -оксид алюминия или σ -оксид алюминия, Si-стабилизированный γ -оксид алюминия, диоксида кремния, силиката и алюмосиликата, такого как MCM-41, силикоалюмофосфатов (SAPO), аэрогирин, каолина, силикагеля, диоксида циркония, диоксида титана, диоксида церия, гидротальцита, скандия, иттрия, иттербия, углерода, такого как активированный уголь или нефтяной кокс, красного бурового раствора, цеолитов либо комбинации вышеозначенного.

Дополнительный предпочтительный вариант осуществления гетерогенного катализатора для выполнения каталитической паровой переработки и/или каталитического парового крекинга во второй реакционной зоне согласно настоящему изобретению представляет собой вариант осуществления, в котором упомянутый гетерогенный катализатор во второй реакционной зоне содержит или дополнительно содержит один или более элементов, выбранных из группы Ce, Ti, Zr, V, Ga, Cu, B, Bi, Na, K, Mg.

Согласно многим вариантам осуществления настоящего изобретения, упомянутые один или более элементов или дополнительных элементов могут присутствовать в концентрации приблизительно от приблизительно до такой концентрации упомянутого элемента в диапазоне от 1,0 масс.% приблизительно до 25,0 масс.%, к примеру,

концентрация упомянутого дополнительного элемента(ов) катализатора находится в диапазоне приблизительно от 2,0 масс.% приблизительно до 25,0 масс.%. Предпочтительно, упомянутый элемент или дополнительный элемент(ы) присутствуют в диапазоне приблизительно от 5 масс.% приблизительно до 20 масс.%, к примеру, в диапазоне приблизительно от 10 масс.% приблизительно до 20 масс.%.

В других вариантах осуществления согласно настоящему изобретению, концентрация упомянутых одного или более элементов или дополнительного элемента(ов) может находиться в диапазоне приблизительно от 0,5 масс.% приблизительно до 10 масс.%, к примеру, в диапазоне приблизительно от 1,0 приблизительно до 7,0 масс.%. Предпочтительно, упомянутый дополнительный элемент(ы) находится в диапазоне приблизительно от 1,5 масс.% приблизительно до 5 масс.%.

Преимущественно, упомянутая оксидная или гидроксидная несущая структура содержит Ce, Zr, Al, Sc, Yt, Yb, Mg, Ni, Fe и/или Pt либо комбинацию вышеозначенного.

Конкретная преимущественная несущая структура содержит слоистый двойной гидроксид, к примеру, гидротальцит.

Гидротальцит может содержать Mg и/или Ca, и/или Ni, и/или Co, и/или Mn, и/или Cr, и/или Al, и/или Fe, и/или Ce либо комбинацию вышеозначенного.

Конкретный предпочтительный вариант осуществления согласно настоящему изобретению представляет собой вариант осуществления, в котором упомянутый гетерогенный катализатор и/или несущая структура имеют эмпирическую формулу $M(II)_6M(III)_2(OH)_{16} \cdot CO_3 \cdot 4H_2O$, при этом:

- M(II) является двухвалентным металлическим ионом, содержащим один или два элемента, выбранных из группы Mg, Ca, Ni, Co, Cu, Mn, Zn, Fe, и

- M(III) является трехвалентным металлическим ионом, содержащим один или два элемента, выбранных из группы Al, Fe, Co, Ni, Cr, Bi, Mn, Ce, Ga.

Дополнительно, предпочтительный вариант осуществления представляет собой вариант осуществления, в котором упомянутый гетерогенный катализатор и/или несущая структура имеют эмпирическую формулу $Mg_xNi_yFe_zCe_wAl_q(OH)_{16} \cdot CO_3 \cdot 4H_2O$, при этом x: 1,0-2,0, y: 4,0-5,0, z: 0,0-1,0, w: 0,0-1,0, q: 1,0-2,0, к примеру, $Mg_{4,3}Ni_{1,70}CeAl(OH)_{16} \cdot CO_3 \cdot 4H_2O$.

Дополнительный предпочтительный вариант осуществления согласно изобретению представляет собой вариант осуществления, в котором гетерогенный катализатор и/или несущая структура содержат $Mg_{4,3}Ni_{1,70}CeAl(OH)_{16} \cdot CO_3 \cdot 4H_2O$.

Согласно предпочтительному варианту осуществления, упомянутый биметаллический или триметаллический катализатор предпочтительно находится в сульфидной форме, в карбидной, карбонатной, фосфидной, фосфатной, нитридной, боридной форме, оксидной форме и/или гидроксидной форме либо в комбинации означенного.

Рабочая температура в четвертой реакционной зоне для выполнения

каталитической паровой переработки и/или каталитического парового крекинга согласно изобретению во множестве вариантов применения настоящего изобретения находится в диапазоне 350-410°C, к примеру, в диапазоне 360-410°C; предпочтительно температура во впускном отверстии упомянутого дополнительного каталитического реактора находится в диапазоне 360-400°C, к примеру, в диапазоне 360-390°C.

Рабочее давление в четвертой реакционной зоне для каталитической паровой переработки и/или каталитического парового крекинга может составлять, по меньшей мере, 20 бар, к примеру, рабочее давление в первой реакционной зоне, по меньшей мере, в 30 бар; предпочтительно рабочее давление во второй реакционной зоне составляет, по меньшей мере, 60 бар, к примеру, рабочее давление во второй реакционной зоне, по меньшей мере, в 80 бар.

Дополнительно, согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения, рабочее давление в четвертой реакционной зоне может быть ниже 120 бар, к примеру, рабочее давление во второй реакционной зоне ниже 80 бар; предпочтительно рабочее давление второй реакционной зоны составляет ниже 60 бар, к примеру, ниже 40 бар.

Массовая скорость подачи сырья (WHSV) в четвертой реакционной зоне согласно варианту осуществления настоящего изобретения может находиться в диапазоне 0,1-1,5 часа⁻¹, к примеру, в диапазоне 0,1-1,0 часа⁻¹, предпочтительно массовая скорость подачи сырья в упомянутой третьей реакционной зоне находится в диапазоне 0,1-0,5 часа⁻¹, к примеру, в диапазоне 0,2-0,3 часа⁻¹.

Объем водорода, расходуемого посредством процесса облагораживания, может соответствовать 0,01-10,0 масс.% возобновляемой нефти, к примеру, 0,05-8,0 масс.%, предпочтительно объем водорода, расходуемого посредством процесса облагораживания, соответствует 0,5-5,0 масс.% возобновляемой нефти, к примеру, 1,0-4,5 масс.%. Еще более предпочтительно объем водорода, расходуемого посредством процесса облагораживания, соответствует 2,0-4,0 масс.% возобновляемой нефти, к примеру, 2,5-3,5 масс.%.

Водород во многих вариантах осуществления добавляется сверх стехиометрического объема водорода, требуемого для процесса облагораживания. Следовательно, объем водорода, добавленного или смешанного с кислородсодержащей возобновляемой нефтью, зачастую вплоть до 10 раз выше объема водорода, расходуемого посредством процесса облагораживания, к примеру, вплоть до 5 раз выше объема водорода, расходуемого посредством процесса облагораживания, предпочтительно объем водорода, добавленного или смешанного с кислородсодержащей возобновляемой нефтью, составляет диапазон в 1,5-5 раз выше объема водорода, расходуемого посредством процесса облагораживания, к примеру, в диапазоне в 2-5 выше объема водорода, расходуемого посредством процесса облагораживания.

Содержание кислорода кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти, в общем, ниже приблизительно 20 масс.%, к примеру, ниже приблизительно 17 масс.%, предпочтительно содержание кислорода кислородсодержащей возобновляемой

неочищенной нефти ниже приблизительно 16 масс.%, к примеру, ниже приблизительно 12 масс.%. Зачастую содержание кислорода кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти ниже 11 масс.%, к примеру, ниже приблизительно 10 масс.%.

Содержание кислорода кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти, в общем, находится в диапазоне приблизительно от 3 масс.% приблизительно до 17 масс.%, к примеру, в диапазоне 4-15 масс.%. Зачастую содержание кислорода кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти находится в диапазоне 5-13 масс.%, к примеру, 5-12 масс.%.

Содержание серы в кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти согласно настоящему изобретению, в общем, меньше или равно 0,5 масс.%, к примеру, ниже 0,3 масс.%. Во многих вариантах осуществления согласно настоящему изобретению, содержание серы в кислородсодержащей возобновляемой нефти меньше или равно 0,2 масс.%, к примеру, ниже 0,1 масс.%. Дополнительные предпочтительные варианты осуществления включают в себя кислородосодержащую возобновляемую неочищенную нефть, в которой содержание серы меньше 0,05 масс.%, к примеру, менее 0,01 масс.%.

Содержание азота кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти в числе предпочтительных вариантов осуществления находится в диапазоне 0,01-7 масс.%, к примеру, в диапазоне 2,0-6,5 масс.%.

В преимущественном варианте осуществления согласно настоящему изобретению, тепло передается между этапом предоставления упомянутой кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти и этапом обогащения.

В предпочтительном варианте осуществления, тяжелая нефтяная фракция или остаточная нефтяная фракция из второй реакционной зоны повторно используется на этапе предоставления упомянутой кислородсодержащей возобновляемой нефти и смешивается с кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефтью.

Нафтовая фракция обогащенной возобновляемой нефти, заданная посредством диапазона точек кипения от начальной точки кипения вплоть до 150°C согласно предпочтительному варианту осуществления, может составлять между 1-30% от общего веса обогащенного нефтяного продукта, к примеру, 1-20% от общего веса нефтяного продукта; предпочтительно нафтовая фракция обогащенной возобновляемой нефти, заданная посредством точки кипения от начальной точки кипения вплоть до 150°C, составляет 1-15% общего веса нефтяного продукта, к примеру, 5-10% общего веса нефтяного продукта.

Полный массовый выход обогащенной возобновляемой нефти из упомянутого процесса обогащения в преимущественном варианте осуществления настоящего изобретения составляет, по меньшей мере, 80% по весу, к примеру, по меньшей мере, 85% по весу.

Полный выход обогащенной возобновляемой нефти из упомянутого процесса обогащения в преимущественном варианте осуществления составляет, по меньшей мере, 95% по объему, к примеру, по меньшей мере, 100% по объему; предпочтительно, по

меньшей мере, 103% по объему, к примеру, по меньшей мере, 105% по объему.

Общее кислотное число (TAN) облагороженной возобновляемой нефти в предпочтительных вариантах осуществления составляет менее 0,01 мг КОН/г.

Содержание ароматических соединений облагороженной возобновляемой нефти в предпочтительных вариантах осуществления составляет менее 20% по весу, к примеру, менее 15% по весу; предпочтительно менее 10% по весу, к примеру, менее 5% по весу.

Остаточная фракция облагороженной возобновляемой нефти, заданная посредством фракции, имеющей кипение более 450°C, в предпочтительном варианте осуществления составляет менее 15% по весу, к примеру, менее 10% по весу; предпочтительно менее 5% по весу.

Н/С-соотношение облагороженной возобновляемой нефти согласно настоящему изобретению типично составляет, по меньшей мере, 1,7, к примеру, по меньшей мере, 1,8; предпочтительно, по меньшей мере, 1,85.

Фракция облагороженной возобновляемой нефти, имеющей точку кипения ниже 350°C, в предпочтительном варианте осуществления согласно настоящему изобретению составляет, по меньшей мере, 50% по весу, к примеру, по меньшей мере, 60% по весу; предпочтительно, по меньшей мере, 70% по весу, к примеру, по меньшей мере, 80% по весу.

Дополнительные варианты осуществления и преимущества настоящего изобретения представляются в нижеприведенном описании предпочтительных вариантов осуществления изобретения.

В этом документе, термины "содержащий" или "содержит" не исключают другие возможные элементы или этапы. Кроме того, упоминание ссылок, таких как "а" или и т.д., не должно истолковываться как исключения множества.

Краткое описание чертежей

Фиг. 1 показывает вариант осуществления непрерывного процесса для производства кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти из органических материалов согласно настоящему изобретению;

Фиг. 2 показывает блок-схему последовательности операций способа установки непрерывного цикла, используемой для производства кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти из органических материалов согласно настоящему изобретению;

Фиг. 3 показывает преимущественный вариант осуществления этапа предоставления кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти из органических материалов согласно настоящему изобретению;

Фиг. 5 показывает вариант осуществления процесса облагораживания согласно настоящему изобретению, содержащего две реакционных зоны, с последующим этапом разделения;

Фиг. 6 показывает вариант осуществления процесса облагораживания согласно настоящему изобретению с разделением воды и газа из частично облагороженной нефти

после первой реакционной зоны до входа во вторую реакционную зону;

Фиг. 7 показывает предпочтительный вариант осуществления настоящего изобретения, в котором частично облагороженная нефть разделяется на низкокипящую и высококипящую фракцию после второй реакционной зоны и дополнительно реагирует отдельно в третьей и четвертой реакционных зонах, соответственно.

Фиг. 6 показывает предпочтительный вариант осуществления настоящего изобретения, в котором фракция частично облагороженного продукта смешивается с кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефтью из этапа предоставления, до повышения давления, нагрева и реакции в первой реакционной зоне.

Фиг. 8 показывает преимущественный вариант осуществления настоящего изобретения, в котором пар добавляется до четвертой реакционной зоны, содержащей каталитическую паровую переработку.

Фиг. 9 показывает преимущественный вариант осуществления настоящего изобретения, в котором процесс облагораживания интегрируется с процессом предоставления возобновляемой кислородсодержащей нефти, в котором расход внешнего водорода уменьшается посредством восстановления водорода из этапа предоставления нефти и необязательно из упомянутого процесса каталитической паровой переработки, и в котором дополнительно вода из процесса облагораживания очищается вместе с водой из этапа предоставления в блоке для восстановления.

Фиг. 10 показывает кривую моделированной и истинной дистилляции кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти, производимой из мягкой древесины на упомянутом этапе предоставления согласно настоящему изобретению.

Фиг. 11 показывает кривые точек кипения для кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти и облагороженной возобновляемой нефти с использованием сульфидированного никель-молибденового катализатора при 350°C и 370°C.

Фиг. 12 показывает распределение кипения жидких продуктов для облагороженной возобновляемой неочищенной нефти с использованием сульфидированного никель-молибденового катализатора при 350°C и 370°C.

Фиг. 13a-13c показывают пиро-GCxGC-MS химического состава кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти до (13a) и после (13b) облагораживания и распределения продуктов (13c) с использованием сульфидированного никель-молибденового катализатора при 350°C.

Фиг. 14 показывает концентрацию H_2S в выделяемом газе из реакционной зоны 1, содержащем сульфидированный молибден никеля на алюмооксидной несущей структуре, по сравнению со временем.

Фиг. 15 показывает параметры качества выбранного продукта, проиллюстрированные относительно времени в потоке.

Фиг. 16 показывает плотность, молярное Н/С-соотношение и выход нефти при центрифугировании продуктов в качестве функции от времени в потоке.

Фиг. 17 показывает распределение точек кипения кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти и продуктов из реакционной зоны.

Фиг. 18 показывает NMR-результаты для кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти и обогащенных возобновляемых нефтяных продуктов из реакционной зоны 2 и 3.

Фиг. 19 показывает распределение точек кипения кислородсодержащей возобновляемой нефти и жидких углеводородных продуктов из реакционной зоны 1, полученных при давлении в диапазоне 90-120 бар.

Фиг. 20 показывает то, как распределение точек кипения кислородсодержащей возобновляемой нефти и продуктов из реакционной зоны 1 и 2 затрагивается посредством модификации температуры реакции в обеих реакционных зонах.

Подробное описание преимущественного варианта осуществления изобретения

Фиг. 1 показывает вариант осуществления непрерывного производственного процесса для производства кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти, производимой из углеродистых материалов, таких как биомасса.

Как показано на фиг. 1, углеродистый материал сначала подвергается этапу предварительной очистки. Предварительная очистка проектируется с возможностью перерабатывать углеродистый материал в поддающуюся перекачке насосом сырьевую смесь и, в общем, включает в себя средство для уменьшения размера углеродистого и суспендирования углеродистого материала с другими ингредиентами, такими как вода, катализаторы и другие добавки, такие как органические вещества в сырьевой смеси.

Давление сырьевой смеси повышается до давления, по меньшей мере, в 150 бар и приблизительно вплоть до 400 бар, до того, как она нагревается до температуры приблизительно в 300-450°C.

Сырьевая смесь, в общем, поддерживается при этих условиях в течение достаточного времени для переработки углеродистого материала, например, в течение периода 5-30 минут, до того, как она охлаждается и расширяется в окружающую среду.

Переработанная сырьевая смесь дополнительно разделяется, по меньшей мере, на газовую фазу, кислородосодержащую возобновляемую неочищенную нефтяную фазу, водную фазу с водорастворимыми органическими соединениями, а также растворенными солями, такими как гомогенные катализаторы и в конечном счете взвешенные частицы. Разделение может выполняться посредством гравиметрического разделения фаз или другого подходящего средства, такого как центрифугирование.

Кислородосодержащая возобновляемая неочищенная нефть входит в часть обогащения процесса согласно настоящему изобретению.

Фиг. 2 показывает блок-схему последовательности операций способа опытной установки непрерывного цикла, используемой для того, чтобы предоставлять кислородосодержащую возобновляемую неочищенную нефть в нижеприведенных примерах. Углеродистый материал, такой как биомасса предварительно очищается. Первая часть предварительной очистки включает в себя уменьшение размера в

молотковой дробилке до максимального размера частиц приблизительно в 2 мм. Фрезерованный углеродистый материал затем обрабатывается в сырьевую смесь в суспензии посредством смешивания с другими ингредиентами, такими как повторно используемая водная фаза, повторно используемая нефтяная фаза, подпиточный катализатор и гидрооксид натрия (чтобы регулировать pH). Давление сырьевой смеси затем повышается до диапазона давления в 300-350 бар посредством сырьевого насоса, нагретого до 370-420°C в двух электронагревателях перед входом в реакторы. Реакторы содержат два цилиндрических реактора с верхней подачей, соединенные последовательно. В зависимости от используемого конкретного расхода, время удерживания/пребывания в реакторах находится в диапазоне 4-25 минут. Смесь продуктов из реакторов охлаждается до 80-120°C посредством водоохладителя. Смесь продуктов непрерывно проходит через фильтр на 250 мкм для разделения твердых частиц и в зависимости от температуры фильтрации в конечном счете высококипящих жидких углеводородных соединений. Понижение давления выполняется через последовательность 1,75-миллиметровых идентификационных капилляров с длиной в 200-400 м. Смесь продуктов после сброса давления дополнительно охлаждается до температуры 20-80°C и переходит в испарительный резервуар для разделения продуктов. Газообразный продукт разделяется из жидкой фазы, содержащей жидкие углеводороды (нефть) и воду с водорастворимыми органическими веществами, растворенными солями и в конечном счете взвешенными частицами. Кислородосодержащая возобновляемая неочищенная нефть гравиметрически разделяется из водных продуктов.

Фиг. 3 показывает преимущественный вариант осуществления этапа предоставления кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти из углеродистых материалов в упомянутый процесс облагораживания согласно настоящему изобретению.

1. Предварительная очистка

Углеродистые материалы, такие как биомасса, содержащаяся в одном или более входных потоках необработанного материала, вводится на этап предварительной очистки в устройстве предварительной очистки, в котором они преобразуются в гомогенную поддающуюся перекачке насосом сырьевую смесь в форме суспензии и/или пасты.

Это преимущественно может выполняться, например, посредством введения на месте производимых жидких органических соединений, таких как повторно используемый поток жидкого углеводородного продукта, производимого посредством процесса, либо его фракция, как указано посредством потока текучей среды из первого разделения и в устройство предварительной очистки, и/или восстановленные жидкие органические соединения, производимые посредством процесса и/или гомогенных катализаторов из водной фазы, в устройство предварительной очистки.

Жидкие углеводороды, производимые на упомянутом этапе предоставления кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти, типично содержат кислород в концентрации приблизительно от 1 масс.% и приблизительно вплоть до 20 масс.%. Во

многих вариантах осуществления согласно настоящему изобретению, содержание кислорода упомянутых жидких углеводородов имеет содержание кислорода в диапазоне от 2 масс.% приблизительно до 17 масс.%, к примеру, содержание кислорода в диапазоне от 4 масс.% приблизительно до 15 масс.%, и в дополнительных вариантах осуществления содержание кислорода жидких углеводородов находится в диапазоне 5-12 масс.%, к примеру, 6-11 масс.%.

Жидкие углеводороды, производимые на упомянутом этапе, зачастую содержат сотни различных соединений, таких как алканы, фенолы, алкилированные фенолы, алкоксилированные фенолкетоны, такие как пентаноны и пентеноны, алкилированные пентаноны, алкилированные пентеноны, гексаноны, инданоны, карбоновые кислоты, жирные кислоты, моноциклопарафины, дициклопарафины, алкилбензолы, нафтенбензолы, нафталины, нафтенолы и т.д.

Следует отметить, что нефть, производимая посредством процесса, ведет себя отлично (имеет другую аффинность к запасам оксигенированного углеродистого сырья, таким как лигноцеллюлозное вещество, такое как древесина) от минеральных масел, и что полные эффекты, указанные ниже, могут не получаться с использованием, например, минеральных масел. Исходя из того, что такие минеральные масла представляют собой хорошие растворители для меньшего количества полярных материалов, таких как уголь, они, в общем, не являются полностью смешиваемыми с кислородсодержащей нефтью, производимой посредством процесса. Дополнительно следует отметить, что повторно используемые жидкие углеводороды могут представлять собой часть неподготовленной нефти, либо они могут представлять собой одну или более фракций жидких углеводородов, например, высококипящую фракцию производимой нефти, например, высококипящую фракцию до или после облагораживания. Посредством повторного использования такой высококипящей фракции производимых жидких углеводородов, выход более низкокипящих соединений может увеличиваться.

Преимущественно, упомянутые жидкие углеводороды, производимые посредством процесса, вводятся на упомянутый этап предварительной очистки при весовом соотношении сухой беззольной основы к углеродистому материалу в 0,5-1,5, к примеру, при весовом соотношении сухой беззольной основы в древесину в диапазоне 0,8-1,2.

Концентрация упомянутых жидких углеводородов, производимых посредством процесса в сырьевой смеси, согласно варианту осуществления настоящего изобретения может составлять, по меньшей мере, 10 масс.%, к примеру, по меньшей мере, 12,5 масс.%. Предпочтительно концентрация упомянутых жидких углеводородов, производимых посредством процесса в сырьевой смеси, составляет, по меньшей мере, 15 масс.%, к примеру, по меньшей мере, 20 масс.%. Еще более предпочтительно концентрация упомянутых жидких углеводородов, производимых посредством процесса в сырьевой смеси, составляет, по меньшей мере, 22,5 масс.%, к примеру, по меньшей мере, приблизительно 25 масс.%. При меньших концентрациях, полные выгоды добавления производимого жидкого углеводорода на месте, дополнительно описанные ниже, не

получаются.

Дополнительно, концентрация упомянутых жидких углеводородов, производимых посредством процесса в сырьевой смеси, согласно варианту осуществления настоящего изобретения может быть ниже приблизительно 40 масс.%, к примеру, ниже приблизительно 35 масс.%. Предпочтительно концентрация упомянутых жидких углеводородов, производимых посредством процесса в сырьевой смеси, ниже приблизительно 30 масс.%, к примеру, концентрация упомянутых жидких углеводородов, производимых посредством процесса в сырьевой смеси, ниже приблизительно 25 масс.%.

При более высоких концентрациях упомянутых производимых жидких углеводородов на месте, нет достаточного пространства для других требуемых ингредиентов, таких как вода, гомогенные катализаторы и водорастворимые органические вещества, для продолжения реакций переработки требуемым образом.

Водорастворимые органические вещества, производимые посредством процесса, предпочтительно восстанавливаются в блоке для восстановления и повторно используются на этапе подготовки сырья в концентрированной форме.

Следует понимать, что водорастворимые органические вещества содержат сложную смесь сотен различных соединений. Водорастворимые органические вещества также могут содержать эмульгированный жидкий углеводородный продукт, производимый посредством процесса. Водорастворимые органические вещества согласно варианту осуществления настоящего изобретения могут содержать один или более компонентов, выбранных из следующего:

1. Кетоны, такие как ацетон, пропаноны, бутаноны, пентаноны, пентеноны, циклопентаноны, к примеру, 2,5-диметилциклопентанон, циклопентаноны, гексаноны и циклогексаноны, к примеру, 3-метилциклогексанон, квиононы и т.д.

2. Спирты и полиспирты, такие как метанол, этанол, пропан (включающий в себя изопропанол), бутанолы, пентанолы, гексанолы, гептанолы, октанолы, к примеру, 2-бутил-1-октанол, гидрохинон и т.д.

3. Фенолы, алкилированные фенолы, полифенолы, мономерные и олигомерные фенолы, креозол, тимол, алкоксифенолы, п-кумариловый спирт, конифериловый спирт, синапиловый спирт, флавонолы, катехолы.

4. Карбоновые кислоты, такие как муравьиная кислота, уксусная кислота и фенольные кислоты, такие как железная кислота, бензойные кислоты, кумариновая кислота, коричная кислота, абиединовая кислота, олеиновая кислота, линолевая кислота, пальмитиновая кислота, стеариновая кислота.

5. Фураны, такие как тетрагидрофуран и т.д.

6. Алканы, алкены, толуол, кумол и т.д.

- и комбинации вышеозначенного.

В общем, водорастворимые органические вещества составляют сложную смесь вышеуказанного, и сырьевая смесь может содержать такие водорастворимые органические вещества в концентрации приблизительно от 1 масс.% приблизительно до

10 масс.%, к примеру, в диапазоне приблизительно от 2 масс.% приблизительно до 5 масс.%. Дополнительно, отдельные компоненты в повторно используемых водорастворимых органических веществах, в общем, не находятся в концентрации, более чем соответствующей приблизительно 1 масс.% в сырьевой суспензии, если конкретные жидкие соединения органических веществ не добавляются в сырьевую смесь в дополнение к жидким углеводородам и водорастворимым органическим веществам.

Типично весовое соотношение упомянутого повторно используемого потока(ов), содержащего жидкие органические соединения, относительно упомянутых входных потоков, вводимых в упомянутую обработку сырья согласно настоящему изобретению, находится в диапазоне 0,01-5,0, к примеру, в диапазоне 0,1-2,0, предпочтительно в диапазоне 0,15-1,0, к примеру, в диапазоне 0,10-0,5, и еще более предпочтительно в диапазоне 0,2-0,4. Помимо этого, введение технологических преимуществ с точки зрения переработки, восстановления и повторного использования производимых жидких органических соединений на месте в предварительной очистке 1 обеспечивает подготовку сырьевой смеси, содержащей гомогенную поддающуюся перекачке насосом суспензию или пасту F, из входных потоков при получении, и/или подготовку сырьевой смеси, содержащей поддающуюся перекачке насосом суспензию или пасту, имеющую более высокое содержание сухих веществ, поскольку вода и/или другой растворитель не должна или практически не должна добавляться в упомянутую предварительную очистку 1. Дополнительно обнаружено, что присутствие упомянутых жидких органических соединений во время упомянутой предварительной очистки 1 вводит эффект стабилизации и/или растворения, который помогает в гомогенизации сырьевой смеси F, например, посредством снижения вязкости упомянутой сырьевой смеси при данном содержании сухих твердых веществ и температуре или обеспечивает возможность работы при более высоком максимальном размере частиц и/или при более высоком содержании сухих веществ и в силу этого приводит к, в общем, более экономичному и действенному процессу, например, к меньшим паразитным потерям энергии и к большему объему производимой нефти.

Присутствие жидких органических соединений в сырьевой смеси имеет многофункциональные эффекты и выгоды, включающие в себя:

- Жидкие органические соединения при предварительной очистке/подготовке сырьевой суспензии выступают в качестве стабилизаторов и/или дисперсантов, помогающих в гомогенизации сырьевой смеси, например, в снижении седиментации/выпадения в осадок и в силу этого в обеспечении возможности производства поддающихся перекачке насосом сырьевых смесей с более высоким содержанием сухих веществ, за счет чего получается более высокий вывод жидких углеводородов из данного проектного решения для установки;

- Жидкие органические соединения, производимые посредством процесса, помогают в размягчении лигноцеллюлозного вещества, например, посредством улучшения увлажнения и/или растворения части лигноцеллюлозного материала, за счет

чего получается более гомогенная и поддающаяся перекачке насосом сырьевая суспензия с высоким содержанием сухих веществ, т.е. предоставляется более энергоэффективный и экономичный процесс;

- Жидкие органические соединения в форме водорастворимых органических веществ помогают в гомогенизации сырьевой суспензии посредством сольволиза, который предположительно приводит к размягчению/растворению/превращению в пульпу лигноцеллюлозной структуры при меньшей температуре и в силу этого к улучшению реологических свойств сырьевой смеси, например, посредством понижения вязкости и/или увеличения содержания сухих веществ, т.е. предоставляется более энергоэффективный и экономичный процесс;

- Жидкие органические соединения в форме кислородсодержащих частиц (как нефть, так и водорастворимые органические вещества) вводят механизм параллельного растворения, который улучшает переработку в требуемые продукты. Кислородсодержащие частицы являются в большей степени аналогичными лигноцеллюлозному материалу и в силу этого имеют более сильную аффинность к материалу и дополнительно предположительно являются более мощными растворителями для такого материала (можно представить себе правило "как наплывы как").

Присутствие жидких органических соединений в сырьевой смеси уменьшает энергию, требуемую для того, чтобы нагревать сырьевую смесь до требуемой температуры реакции вследствие более низкой теплоемкости по сравнению с водой. Например, при давлении в диапазоне 300-320 бар и температуре приблизительно в 400°C, величина энергии, требуемой для того, чтобы нагревать сырьевую смесь до требуемой температуры реакции, приблизительно на 30-40% ниже, чем для воды, за счет чего предоставляется более энергоэффективный и экономичный процесс.

Существенное восстановление и повторное использование водорастворимых органических веществ приводят к более высоким выходам, чем процессы предшествующего уровня техники. Посредством рециркуляции водорастворимых органических веществ, концентрация в водной фазе достигает установившегося состояния, в котором формируются минимальные дополнительные водорастворимые органические вещества, и энергия, содержащаяся в водорастворимых органических веществах, перераспределяется между нефтяным и газовым продуктом, т.е. за счет этого предоставляется более эффективный и экономичный процесс.

Жидкие органические соединения в форме водорастворимых органических веществ увеличивают производство на месте водорода; за счет этого предоставляется более эффективный и экономичный процесс.

Жидкие органические соединения выступают в качестве акцепторов радикалов, подавляющих реакции полимеризации, такие как образование дегтя и полукокса, а также могут быть предусмотрены в процессе переработки в качестве реагента, за счет чего получается продукт более высокого качества, более стабильный, эффективный и экономичный процесс.

В зависимости от концентрации гомогенных катализаторов, таких как калий и/или натрий, во входном потоке(ах), также могут вводиться подпиточные катализаторы, чтобы регулировать концентрацию гомогенного катализатора до концентрации согласно настоящему изобретению. Концентрация гомогенного катализатора в форме калия и/или натрия согласно настоящему изобретению может составлять, по меньшей мере, приблизительно 0,5% по весу входного потока, к примеру, по меньшей мере, 1,0% по весу. Предпочтительно концентрация гомогенного катализатора в форме калия и/или натрия согласно настоящему изобретению может составлять, по меньшей мере, приблизительно 1,5% по весу, к примеру, по меньшей мере, 2,0%. Более предпочтительно концентрация гомогенного катализатора в форме калия и/или натрия согласно настоящему изобретению может составлять, по меньшей мере, приблизительно 2,5% по весу, к примеру, по меньшей мере, 3,0% по весу. Еще более предпочтительно концентрация гомогенного катализатора в форме калия и/или натрия согласно настоящему изобретению может составлять, по меньшей мере, приблизительно 3,5% по весу, к примеру, по меньшей мере, 4,0% по весу.

Основная часть упомянутого гомогенного катализатора в форме калия и/или натрия согласно преимущественному варианту осуществления настоящего изобретения восстанавливается из фазы технологической воды одновременно с упомянутыми водорастворимыми органическими веществами, описанными выше и введенными в сырьевую смесь вместе с фазой технологической воды, содержащей водорастворимые органические вещества и воду.

Упомянутый гомогенный катализатор согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения может добавляться в качестве соли или растворяться в жидкости, например, в воде. Зачастую упомянутый подпиточный катализатор(ы) согласно настоящему изобретению должен находиться в щелочной форме, к примеру, в гидроксидной или карбонатной форме, и может помимо подпитки для концентрации гомогенного катализатора дополнительно служить в качестве рН-регулирования сырьевой смеси таким образом, чтобы получать рН, по меньшей мере, в 7 во время или после упомянутой переработки, предпочтительно рН в диапазоне 8-12 и более предпочтительно рН в диапазоне 8-11.

Во многих вариантах осуществления согласно настоящему изобретению, рН сырьевой смеси во время и/или после упомянутой переработки углеродистого материала, содержащегося в упомянутой сырьевой смеси, управляется посредством измерения рН во время и/или после упомянутой переработки и регулирования рН в упомянутой обработке сырья посредством добавления подпиточного катализатора и/или альтернативно добавления другого основания в обработку сырья.

Углеродистые материалы в настоящем контексте используются в качестве необработанного материала(ов) для производства кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти согласно настоящему изобретению, в общем, представляют собой возобновляемые материалы, такие как растительные материалы, такие как биомасса.

Углеродистый материал может иметь твердую форму или может иметь твердый внешний вид, но также может иметь форму отстоя или жидкости. Дополнительно, необработанный материал(ы) может содержаться в одном или более входных потоках.

Неограничивающие примеры углеродистых запасов сырья согласно настоящему изобретению включают в себя биомассу, такую как древесная биомасса, и остатки, такие как древесная стружка, опилки, выполотые лесные растения, дорожные вырубь, кора деревьев, ветви, садовые и парковые отходы и сорняки, энергетические сырьевые сельскохозяйственные культуры, такие как лесосека, ивовые насаждения, мискантус и гигантский тростник; сельскохозяйственные и побочные продукты, такие как травы, солома, стебли, сухой корм для скота, шелуха, початки и оболочки, например, из пшеницы, ржи, зернового риса, подсолнечников; пустые фруктовые грозди из производства пальмового масла, жидкие отходы, получаемые при производстве пальмового масла (POME), остатки из сахарного производства, такие как багасса, барды, патока, тепличные отходы; энергетические сырьевые сельскохозяйственные культуры, такие как мискантус, просо, сорго, ятрофа; водная биомасса, такая как макроводоросли, микроводоросли, цианобактерии; животные залегания и удобрения, такие как волокнистая фракция из производства животноводческой продукции; потоки муниципальных и промышленных отходов, такие как черный щелок, бумажные отстои, не отвечающие техническим требованиям волокна из производства бумаги; остатки и побочные продукты из производства продуктов питания, к примеру, из производства соков или вин, производства растительного масла; отсортированные твердые городские отходы, отсортированные по источнику бытовые отходы, отходы предприятий общественного питания, отходы скотобойни, осадки сточных вод и комбинации вышеозначенного.

Множество углеродистых материалов согласно настоящему изобретению относятся к лигноцеллюлозным материалам, таким как древесная биомасса и сельскохозяйственные остатки. Такие углеродистые материалы, в общем, содержат лигнин, целлюлозу и гемицеллюлозу.

Вариант осуществления настоящего изобретения включает в себя углеродистый материал, имеющий содержание лигнина в диапазоне 1,0-60 масс.%, к примеру, содержание лигнина в диапазоне 10-55 масс.%. Предпочтительно содержание лигнина углеродистого материала находится в диапазоне 15-40 масс.%, к примеру, 20-40 масс.%.

Содержание целлюлозы углеродистого материала предпочтительно находится в диапазоне 10-60 масс.%, к примеру, содержание целлюлозы в диапазоне 15-45 масс.%. Предпочтительно содержание целлюлозы углеродистого материала находится в диапазоне 20-40 масс.%, к примеру, 30-40 масс.%.

Содержание гемицеллюлозы углеродистого материала предпочтительно находится в диапазоне 10-60 масс.%, к примеру, содержание целлюлозы в диапазоне 15-45 масс.%. Предпочтительно содержание целлюлозы углеродистого материала находится в диапазоне 20-40 масс.%, к примеру, 30-40 масс.%.

Предварительная очистка 1 согласно предпочтительному варианту осуществления

настоящего изобретения может дополнительно содержать предоставление сырьевой смеси с размером частиц максимум в 30 мм, к примеру, с размером частиц максимум в 15 мм, предпочтительно упомянутая предоставленная сырьевая смесь имеет размер частиц максимум в 5 мм, к примеру, размер частиц максимум в 2 мм, более предпочтительно максимальный размер частиц в упомянутой сырьевой смеси находится в диапазоне 0,01-1,5 мм, к примеру, 0,1-1,0 мм. Упомянутое предоставление может содержать управление максимальным размером частиц входных материалов, например, посредством разделения упомянутых входных материалов посредством операции просеивания и/или одной или более из операций измельчения и/или размола, и/или фрезерования, и/или резки (не показаны) и/или посредством разделения упомянутой сырьевой смеси перед забором из упомянутой предварительной очистки на этап повышения давления.

Предварительная очистка 1 согласно предпочтительному варианту осуществления согласно настоящему изобретению дополнительно содержит средство для тщательного смешивания и преобразования упомянутого входного потока(ов) и потоков текучей среды в гомогенную суспензию или пасту. Упомянутый смеситель согласно настоящему изобретению может представлять собой сосуд с мешалкой, оснащенный средством для эффективного смешивания и гомогенизации вязких материалов, такой как планетарный смеситель, перемешиватель или смеситель Банбери. Другое предпочтительное средство для тщательного смешивания и гомогенизации упомянутых входных потоков и потоков текучей среды в сырьевую смесь согласно настоящему изобретению включает в себя встроенные смесители. Такие встроенные смесители дополнительно могут вводить действие резки и/или разрезания ножницами, и/или самоочистки. Смеситель предпочтительно дополнительно оснащается средством для нагрева упомянутой сырьевой смеси до температуры в диапазоне 80-250°C, предпочтительно в диапазоне 130-200°C, и более предпочтительно в диапазоне 150-180°C при достаточном давлении, чтобы не допускать кипения, к примеру, при давлении в диапазоне 1-30 бар, предпочтительно в диапазоне 5-20 бар. Предпочтительное средство для нагрева упомянутой сырьевой смеси во время предварительной очистки согласно настоящему изобретению включает в себя нагревательную рубашку (не показана). В предпочтительном варианте осуществления, тепло для предварительного нагрева упомянутой сырьевой смеси при предварительной очистке 1 получается из охлаждения переработанного углеродистого материала, содержащего жидкий углеводородный продукт, например, посредством теплообмена с этим технологическим потоком. За счет этого дополнительно может повышаться энергоэффективность процесса.

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения, смеситель дополнительно может оснащаться рециркуляционной петлей, в которой материал забирается из упомянутого смесителя и, по меньшей мере, частично рециркулирует во внутренней или внешней петле и повторно вводится в упомянутую предварительную очистку таким образом, чтобы управлять временем пребывания в упомянутой предварительной очистке или обработке сырья как предварительно заданным

временем.

Упомянутая внешняя петля дополнительно может содержать одно или более устройств для уменьшения размера и/или гомогенизации, таких как мацератор и/или коллоидная мельница, и/или коническая мельница либо комбинация вышеозначенного. Предпочтительные времена пребывания на упомянутом этапе 1 предварительной очистки согласно настоящему изобретению находятся в диапазоне от 1 минуты до 24 часов, к примеру, в диапазоне от 5 минут до 12 часов. Предпочтительно время пребывания находится в диапазоне от 5 минут до 6 часов, более предпочтительно в диапазоне от 5 минут до 3 часов, к примеру, в диапазоне от 10 минут до 2 часов.

Типично, содержание сухих веществ согласно настоящему изобретению находится в диапазоне 15-70% по весу, предпочтительно в диапазоне 20-60%, и более предпочтительно в диапазоне 25-50% по весу.

Процесс согласно настоящему изобретению требует присутствия воды в упомянутой сырьевой смеси. Типично, содержание воды в упомянутой сырьевой смеси составляет, по меньшей мере, 30% по весу в диапазоне 30-80% по весу и предпочтительно в диапазоне 40-60%.

Процесс согласно изобретению дополнительно может содержать введение текстурирующего агента в сырьевую смесь, при этом текстурирующий агент служит для цели предотвращения разделения сырьевой смеси и поддержания сырьевой смеси гомогенной и поддающейся перекачке насосом. Дополнительно, текстурирующий агент должен обладать способностью к переработке или подверганию ухудшению характеристик во время процесса. Текстурирующий агент согласно аспекту настоящего изобретения выполнен с возможностью стабилизировать сырьевую смесь, чтобы предотвращать разделение и дополнительно поддерживать сырьевую смесь в качестве гомогенной смеси во время повышения давления, при этом текстурирующий агент выполнен с возможностью перерабатываться или подвергаться ухудшению характеристик во время процесса производства углеводов, при этом текстурирующий агент выбирается из следующего: пульпа, производимая из части обрабатываемого углеродистого материала, микроводоросли, торф, барда, патока, глицерин, такой как неочищенный глицерин из производства биодизеля, жидкие отходы, получаемые при производстве пальмового масла (POME), талловое масло, черный щелок из производства бумаги, гидроколлоиды, полисахариды, карбоксиметилцеллюлоза (СМС), метилцеллюлоза, гидроксипропилметилцеллюлоза, микрокристаллическая целлюлоза (МСС), нанокристаллическая целлюлоза (NCC), полианионная целлюлоза (РАС), пектин, гидроколлоиды, такие как сахараиды, к примеру, каррагинин, пуллулан, конджак и альгинат, агар-агар, камедь кассии, геллановая камедь, гуаровая камедь, камедь рожкового дерева и ксантановая камедь и комбинации вышеозначенного.

В предпочтительном варианте осуществления, согласно настоящему изобретению, текстурирующий агент содержит целлюлозный материал или производную целлюлозного материала, к примеру, если текстурирующий агент выбирается из

карбоксиметилцеллюлозы (СМС), метилцеллюлозы, гидроксипропилметилцеллюлозы, микрокристаллической целлюлозы, нанокристаллической целлюлозы, полианионной целлюлозы и комбинации вышеозначенного.

Текстурирующий агент, содержащий такие целлюлозные материалы, согласно аспекту настоящего изобретения может добавляться в концентрации в 0,01-10% по весу входящего сырьевого потока, предпочтительно в диапазоне 0,02-5% по весу, более предпочтительно 0,05-2 по весу, наиболее предпочтительно в диапазоне 0,1-1% по весу.

В частности, предпочтительное текстурирование согласно многим аспектам настоящего изобретения представляет собой текстурирование, при котором текстурирующий агент представляет собой карбоксиметилцеллюлозу, имеющую молекулярный вес в диапазоне 10000-1000000, предпочтительно в диапазоне 50000-750000, и при котором степень полимеризации находится в диапазоне 100-5000, и степень подстановки находится в диапазоне 0,5-1,5, предпочтительно в диапазоне 0,60-1,0.

В преимущественном варианте осуществления, текстурирующий агент, добавляемый в упомянутую сырьевую смесь при предварительной очистке, производится посредством превращения в пульпу части углеродистого материала, обрабатываемого на упомянутом этапе предоставления кислородсодержащей нефти. Следовательно, преимущественный вариант осуществления настоящего изобретения представляет собой вариант осуществления настоящего изобретения, в котором текстурирующий агент производится посредством процесса для подготовки сырьевой смеси для использования в процессе для производства углеводорода, содержащего:

а. Производство текстурирующего агента в форме пульпы посредством следующего:

- i. Предоставление, по меньшей мере, одних запасов сырья углеродистого материала;
- ii. Предоставление требуемого содержания воды;
- iii. Предоставление требуемого содержания гомогенного катализатора в форме соединения калия и/или натрия;
- iv. Предоставление требуемого содержания жидкого углеводородного продукта;
- v. Предоставление требуемого количества водорастворимых органических веществ;
- vi. Смешивание ингредиентов i-v;
- vii. Регулирование pH смеси до pH в диапазоне 10-14, предпочтительно в диапазоне 11-12,5 посредством добавления основания;
- viii. Нагрев упомянутой pH-отрегулированной смеси до температуры в диапазоне 150-230°C при перемешивании, чтобы производить текстурирующий агент в форме пульпы;

б. Предоставление, по меньшей мере, одних запасов сырья углеродистого материала;

с. Предоставление требуемого количества воды;

- d. Предоставление требуемого содержания гомогенного катализатора в форме соединения калия и/или натрия;
- e. Предоставление требуемого содержания жидкого органического продукта;
- f. Предоставление требуемого количества водорастворимых органических веществ;
- g. Смешивание ингредиентов а)-f) в течение времени, достаточного для того, чтобы предоставлять гомогенную сырьевую смесь.

Механическое и/или тепловое, и/или химическое превращение в пульпу входных материалов, полученных при предварительной очистке 1 согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения, обеспечивает производство гомогенной поддающейся перекачке насосом сырьевой смеси, заранее перемешанной с добавками для выполнения процесса согласно настоящему изобретению и имеющей высокое содержание сухих веществ при вязкости, обрабатываемой посредством процесса согласно настоящему изобретению. Сырьевая смесь согласно настоящему изобретению приводит к более действенному и экономичному процессу, чем в предшествующем уровне техники, например, к меньшим паразитным потерям энергии, к более высоким выходам нефти, к увеличенной емкости, к более высокому поточному коэффициенту и/или к более высокому качеству нефти.

2. Переработка

Сырьевая смесь забирается из упомянутой предварительной очистки и переносится на этап а повышения давления. Насос предварительного повышения давления на этапе повышения давления предпочтительно составляет поршневой насос, такой как эксцентриковый винтовой насос, насос с вращающимися поршнями, вращательный шестеренчатый насос, спиральный шнековый насос или винтовой насос. Согласно настоящему изобретению, упомянутое повышение давления до требуемого давления реакции по существу выполняется до того, как инициируется нагрев с входной температуры из предварительной очистки 1 до температуры реакции. Подходящие насосы для упомянутого повышения давления согласно настоящему изобретению включают в себя вращательные насосы с вращающимися поршнями в последовательной компоновке, поршневые насосы, поршневые насосы с трубчатой диафрагмой.

Повышение давления предпочтительно выполняется до нагрева, и давление сырьевой смеси, в общем, повышается до достаточно высокого давления, чтобы поддерживать сырьевую смесь и/или переработанную сырьевую смесь в жидком и/или сверхкритическом состоянии во время упомянутого нагрева и переработки, т.е. давление сырьевой смеси повышается до давления, по меньшей мере, в точке кипения и/или до давления насыщения при преобладающей температуре в процессе (и выше критического давления при температурах выше критической температуры).

Типично давление сырьевой смеси может повышаться до рабочего давления во время упомянутого нагрева и переработки, по меньшей мере, в 150 бар, к примеру, в 180 бар, предпочтительно упомянутое рабочее давление составляет, по меньшей мере, 221 бар, к примеру, по меньшей мере, 250 бар, и более предпочтительно упомянутое рабочее

давление во время переработки составляет, по меньшей мере, 300 бар. Еще более предпочтительно, рабочее давление находится в диапазоне 300-400 бар, к примеру, в диапазоне 300-350 бар.

Сырьевая смесь под давлением затем нагревается до температуры реакции в диапазоне 300-450°C, к примеру, в диапазоне 350-430°C, предпочтительно в диапазоне 370-430°C, к примеру, в диапазоне 390-430°C, более предпочтительно в диапазоне 400-420°C, к примеру, в диапазоне 405-415°C.

Посредством поддержания рабочего давления выше 300 бар, к примеру, выше 320 бар, предпочтительно в диапазоне приблизительно от 300 бар до 400 бар, к примеру, в диапазоне 310-350 бар, получается то, что энергия, требуемая для того, чтобы нагревать сырьевую смесь до требуемой рабочей температуры, уменьшается. Дополнительно, комбинация рабочего давления и рабочей температуры приводит к плотности сырьевой смеси при максимальной температуре, которая находится в диапазоне 250-500 кг/м³, к примеру, в диапазоне 300-450 кг/м³. Предпочтительно плотность находится в диапазоне 350-450 кг/м³, к примеру, в диапазоне 375-425 кг/м³. Поддержание рабочего давления и рабочей температуры таким образом, чтобы получать плотность в этом диапазоне, приводит к меньшему объему реактора, требуемому для того, чтобы получать требуемое время реакции. Дополнительно, важные свойства для переработки, такие как диэлектрическая постоянная и ионное произведение воды, представляют собой уникальную функцию плотности и только косвенно давления и температуры.

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения, упомянутый нагрев выполняется в одном или более теплообменников. Предпочтительно упомянутый нагрев, по меньшей мере, частично выполняется посредством восстановления тепла из одного или более технологических потоков. В предпочтительном варианте осуществления, показанном на чертеже, тепло восстанавливается из потока горячих продуктов, из реакционной зоны с и переносится в сырьевую смесь под давлением посредством прямого теплообмена в первом теплообменнике(ах). Типично, сырьевая смесь нагревается с входной температуры до температуры в 180-250°C в первом теплообменнике и до температуры в диапазоне 300-375°C во втором теплообменнике. В преимущественном варианте осуществления, восстановление тепла выполняется посредством косвенного теплообмена с теплопередающей средой, такой как перегретый пар, сверхкритическая вода, горячее масло или расплавленная соль. В частности, предпочтительная теплопередающая среда для косвенной теплопередачи согласно изобретению представляет собой сверхкритическую воду. Посредством использования такой теплопередающей среды, получается то, что как сырьевая смесь, так и смесь продуктов могут протекать внутри труб, за счет этого обеспечивая возможность более простой очистки, и дополнительно внешнее тепло может подаваться на чистой четко определенной текучей среде, а не технологической жидкости, за счет этого обеспечивая улучшенное управление упомянутым добавлением тепла.

Посредством упомянутого восстановления тепла, получается то, что процесс

становится очень энергоэффективным, поскольку большая часть требуемого тепла восстанавливается. Во многих вариантах осуществления настоящего изобретения, по меньшей мере, 40% энергии, требуемой для того, чтобы нагревать сырьевую смесь до требуемой температуры реакции, восстанавливается, к примеру, по меньшей мере, 50% энергии, требуемой для того, чтобы нагревать сырьевую смесь до требуемой температуры реакции, восстанавливается. Предпочтительно, по меньшей мере, 60%, требуемой для того, чтобы нагревать сырьевую смесь до требуемой температуры реакции, восстанавливается, к примеру, по меньшей мере, 70% требуемой энергии восстанавливается.

Теплообменники могут необязательно комбинироваться в один теплообменник. Тем не менее, поскольку свойства сырьевой смеси, например, вязкость изменяются значительно во время упомянутого нагрева, типично предпочтительно разделять упомянутый нагрев на два или более теплообменников. Это дополнительно имеет такое преимущество, что другие конструктивные материалы могут использоваться в теплообменниках, например, менее легированный материал может использоваться в первом теплообменнике. Дополнительно, согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения, упомянутые теплообменники проектируются с возможностью предоставлять относительно высокую скорость нагрева в диапазоне температур вплоть до 300°C или около того. Типично, скорость нагрева в диапазоне от 140 до 300°C составляет, по меньшей мере, 50°C/мин., предпочтительно 75°C/мин., более предпочтительно 100°C/мин. и еще более предпочтительно 150°C/мин. В комбинации с характеристиками сырьевой смеси согласно настоящему изобретению, за счет этого получается то, что нежелательные побочные реакции в полукокс и деготь минимизируются, и то, что выход требуемого жидкого углеводородного продукта максимизируется.

Сырьевая смесь дополнительно нагревается до температуры реакции в теплообменнике. Упомянутый нагреватель может представлять собой огневой нагреватель, например, нагреватель, заправленный, например, посредством природного газа, нефти или другого подходящего топлива. Предпочтительно упомянутый огневой нагреватель, по меньшей мере, частично заправляется посредством продукта, производимого посредством процесса согласно настоящему изобретению, такого как газ, производимый посредством процесса, как показано на чертеже. Другие потенциальные продукты, производимые посредством процесса, по меньшей мере, для частичной заправки упомянутого огневого нагревателя, могут включать в себя полукокс и жидкий углеводородный продукт. Посредством, по меньшей мере, частичной заправки упомянутого огневого нагревателя посредством продукта, производимого посредством процесса, паразитные потери энергии уменьшаются, и энергоэффективность увеличивается. За счет этого получается процесс, который использует меньше расходных материалов, является более экономичным, более энергоэффективным и имеет меньший экологический след и/или след CO₂.

Альтернативные варианты осуществления дополнительного нагрева до температуры реакции согласно настоящему изобретению включают в себя огневой нагреватель с косвенным нагревом, например, когда тепло из сжигаемого топлива(а) в упомянутой печи или горелке сначала переносится в другую теплопередающую среду, такую как сверхкритическая вода, горячее масло или расплавленная соль, перед теплообменом с упомянутым частично нагретым сырьевым потоком.

В преимущественном варианте осуществления настоящего изобретения, рабочая температура для упомянутого процесса переработки выбирается таким образом, что производить достаточный газ для обеспечения самоподдерживающегося процесса по энергии, т.е. энергия, требуемая в упомянутом огневом нагревателе, подается посредством продуктов, производимых посредством процесса, таких как технологический газ.

Скорость потока сырьевой смеси и/или смеси продуктов поддерживается, по меньшей мере, на таком уровне, чтобы не допускать седиментации любых частиц в смеси сырья или продуктов. Следовательно, согласно преимущественному варианту осуществления настоящего изобретения, скорость потока сырьевой смеси и/или смеси продуктов поддерживается равной скорости, по меньшей мере, в 0,1 м/с, к примеру, по меньшей мере, в 0,2 м/с. В частности, скорость потока сырьевой смеси и/или смеси продуктов поддерживается равной скорости, по меньшей мере, в 0,4 м/с, к примеру, по меньшей мере, в 0,6 м/с. Предпочтительно скорость потока сырьевой смеси и/или смеси продуктов поддерживается равной скорости, по меньшей мере, в 0,8 м/с, к примеру, по меньшей мере, в 1,0 м/с. Еще более предпочтительно скорость потока сырьевой смеси и/или смеси продуктов поддерживается равной скорости, по меньшей мере, в 1,0 м/с, к примеру, по меньшей мере, в 1,5 м/с. За счет этого получается более эффективный процесс с более высоким поточным коэффициентом и/или более эффективной теплопередачей.

После нагрева до температуры реакции, упомянутая нагретая сырьевая смесь под давлением поддерживается при требуемом давлении и температуре в реакционной зоне с в течение предварительно заданного времени. Характеристики сырья и/либо комбинация давления и температуры согласно настоящему изобретению, в общем, обеспечивают возможность меньших времен реакции и/или большего прореагировавшего жидкого углеводородного продукта, чем в предшествующем уровне техники, без сокращения выхода и/или качества требуемого продукта. Предварительно заданное время в упомянутой реакционной зоне согласно варианту осуществления настоящего изобретения может находиться в диапазоне 1-60 минут, к примеру, 2-45 минут, предпочтительно упомянутое предварительно заданное время в упомянутой реакционной зоне находится в диапазоне 3-30 минут, к примеру, в диапазоне 3-25 минут, более предпочтительно в диапазоне 4-20 минут, к примеру, 5-15 минут.

Время пребывания в реакционной зоне с может получаться в длинном трубчатом реакторе(ах) или в более коротком реакторе(ах) большего диаметра. По мере того, как толщина стенки реактора(ов) увеличивается с диаметром реактора(ов), в общем,

предпочтительно использовать реактор(ы) с диаметрами в стандартных трубах высокого давления, например, с внутренними диаметрами отдельных реакторов приблизительно вплоть до 0,8 м. Предпочтительно реактор(ы) ориентируется вертикально, и сырьевая смесь подается в вершину упомянутого реактора(ов) и протекает в направлении, идентичном направлению силы тяжести, и забирается со дна. Предпочтительно упомянутые перерабатывающие реакторы дополнительно содержат впускное отверстие конической формы для введения упомянутой сырьевой смеси на вершине и выпускное отверстие конической формы для забора упомянутой переработанной сырьевой смеси на дне. Во многих вариантах осуществления, упомянутое впускное отверстие и выпускное отверстие конической формы имеют угол стенок упомянутого впускного и/или выпускного отверстия конической формы относительно центральной линии упомянутого реактора ниже 30° , к примеру, угол стенок упомянутого впускного и/или выпускного отверстия конической формы относительно центральной линии упомянутого реактора ниже 25° . Преимущественно, упомянутое впускное и выпускное отверстие конической формы имеют угол стенок упомянутого впускного и/или выпускного отверстия конической формы относительно центральной линии упомянутого реактора ниже $22,5^\circ$, к примеру, угол стенок упомянутого впускного и/или выпускного отверстия конической формы относительно центральной линии упомянутого реактора ниже 20° .

Дополнительно, диаметр впускного и выпускного отверстия реактора с относительно максимального диаметра реактора предпочтительно выбираются таким образом, чтобы получать минимальное соотношение максимальной средней скорости во впускном отверстии/выпускном отверстии к минимальной средней скорости в реакторе, по меньшей мере, в 25, предпочтительно соотношение максимальной средней скорости во впускном отверстии/выпускном отверстии к минимальной средней скорости в реакторе выбирается таким образом, чтобы получать соотношение скоростей, по меньшей мере, в 50, более предпочтительно, максимальная средняя скорость во впускном отверстии/выпускном отверстии к минимальной средней скорости в реакторе выбирается таким образом, чтобы получать отношение скоростей, по меньшей мере, в 75, к примеру, отношение скоростей, по меньшей мере, в 100.

За счет этого предоставляется преимущественная реакторная система, которая является менее чувствительной к засорению вследствие седиментации взвешенных частиц и является более компактной и экономически привлекательной, чем в предшествующем уровне техники. Дополнительно, управляемое снижение и увеличение скоростей во впускном и выпускном отверстии могут обеспечивать возможность более эффективного использования объема реактора.

Реакционная зона с согласно настоящему изобретению преимущественно содержит два или более реакторов в последовательной и/или в параллельной компоновке. Конкретный предпочтительный вариант осуществления показывается подробнее на фиг. 4. Вариант осуществления содержит делительный коллектор с отсечными клапанами после насоса повышения давления, в котором сырьевая смесь делится и проходит через

два или более параллельных этапа нагрева, и дополнительно через два или более параллельных этапа переработки, каждый из которых может содержать два или более реакторов последовательно, и дополнительно через один или более этапов охлаждения до того, как переработанная сырьевая смесь, до того, как переработанная сырьевая смесь повторно собирается в другом коллекторе с отсечными клапанами.

За счет этого предоставляется эффективное и экономичное проектное решение для технологического процесса, содержащее несколько реакторов, нагревательных и охлаждающих агрегатов, которое дополнительно имеет такое преимущество, что диаметры оболочек высокого давления теплообменников и реакторов не становятся чрезмерно большими, и толщины стенок в силу этого могут поддерживаться на обоснованном уровне. Дополнительно, коллекторы и отсечные клапаны расположены в относительно холодных позициях и обеспечивают возможность выключения реакторных линий без того, что клапан становится чрезмерно дорогим.

D. Охлаждение и расширение

Поток на выходе из реактора с, содержащий жидкий углеводородный продукт из упомянутого переработанного углеродистого материала, затем охлаждается до температуры в диапазоне 150-300°C, к примеру, в диапазоне 200-250°C посредством теплообмена с входящей сырьевой смесью в теплообменниках. Упомянутый теплообмен с входящей сырьевой смесью может выполняться посредством прямого теплообмена между входящей сырьевой смесью и исходящей смесью продуктов, содержащей углеводородный продукт. Тем не менее, предпочтительный вариант осуществления настоящего изобретения представляет собой вариант осуществления настоящего изобретения, в котором упомянутый теплообмен выполняется посредством косвенной теплопередачи через теплопередающую среду, такую как перегретый пар, сверхкритическая вода, горячее масло или расплавленная соль. С помощью использования такой косвенной теплопередачи через теплопередающую среду, получается то, что как сырьевая смесь, так и смесь продуктов могут протекать внутри труб, за счет этого обеспечивая возможность более простой очистки. Теплопередающая среда необязательно может дополнительно нагреваться и/или дополнительно охлаждаться таким образом, чтобы обеспечивать дополнительную управляемость и гибкость нагрева и охлаждения. Упомянутая теплопередающая среда также может использоваться для передачи тепла в/из других единичных операций процесса, таких как, например, предварительная очистка 1 и/или часть облагораживания процесса согласно настоящему изобретению. Смесь продуктов зачастую дополнительно охлаждается до температуры в диапазоне 60-250°C в теплообменнике перед расширением упомянутой смеси продуктов, к примеру, охлаждается до температуры в диапазоне 100-175°C перед расширением упомянутой смеси продуктов.

В частности, смесь продуктов дополнительно охлаждается в дополнительном охладителе 10 до температуры 110-160°C перед расширением упомянутой смеси продуктов, к примеру, охлаждается до температуры в диапазоне 120-150°C перед

расширением упомянутой смеси продуктов.

Во время упомянутого охлаждения, температура и поток охлаждающей среды управляются таким образом, что поверхностная температура теплопередающей поверхности в контакте со средой продуктов поддерживается равной температуре выше приблизительно в 50°C , к примеру, равной температуре выше приблизительно 70°C . Предпочтительно поверхностная температура теплопередающей поверхности в контакте со средой продуктов поддерживается равной температуре выше приблизительно 80°C , к примеру, равной температуре выше приблизительно 90°C . За счет этого загрязнение теплопередающих поверхностей в охладителе посредством высококипящих соединений в упомянутом жидком углеводородном продукте уменьшается.

Понижение давления смеси продуктов может выполняться на одном или более этапов расширения. Подходящие средства для понижения давления включают в себя клапаны, включающие в себя регулирующие диафрагменные отверстия, трубчатые элементы, турбины и насосы, работающие в реверсном режиме, например, в качестве тормоза с/без восстановления энергии давления.

3. Разделение

Смесь из упомянутого расширения d, содержащего жидкий углеводородный продукт, затем приводится в разделение. Упомянутое разделение согласно настоящему изобретению может содержать средство для разделения газа из упомянутой смеси, как показано на чертеже. Упомянутое средство разделения может содержать мгновенный сепаратор или дегазатор, в котором газ забирается из верхушки. Согласно варианту осуществления настоящего изобретения, упомянутый газ может использоваться для того, чтобы производить тепло для нагрева в процессе, для процесса. Газ необязательно может охлаждаться, чтобы конденсировать соединения, такие как, например, вода до упомянутого использования для того, чтобы производить тепло для нагрева в процессе.

Конкретный предпочтительный вариант осуществления согласно настоящему изобретению включает в себя систему, в которой переработанная сырьевая смесь/смесь продуктов сначала охлаждается до температуры $60\text{-}250^{\circ}\text{C}$, расширяется до давления в диапазоне приблизительно от 50 приблизительно до 150 бар, к примеру, в диапазоне приблизительно от 60 приблизительно до 120 бар, и приводится в фазовый сепаратор/дегазатор для разделения смеси продуктов, по меньшей мере, на газовую фазу и остаточную фазу. Предпочтительно газовая фаза сначала охлаждается до температуры в диапазоне от 70 приблизительно до 200°C , расширяется до давления в диапазоне $60\text{-}110$ бар, к примеру, в диапазоне $70\text{-}100$ бар, и приводится в фазовый сепаратор/дегазатор для разделения переработанной сырьевой смеси/смеси продуктов, по меньшей мере, на газовую фазу и остаточную фазу.

Как подробнее примерно проиллюстрировано ниже, газовая фаза зачастую содержит углекислый газ, водород, монооксид углерода, метан, этан, этан, пропан, изопропан, бутан, изобутан, воду, метанол, этанол, ацетон.

Преимущественный вариант осуществления настоящего изобретения включает в

себя отбор/разделение водорода из упомянутой разделенной газовой фазы и его введение в упомянутый процесс для облагораживания возобновляемой нефти с низким содержанием серы и низким содержанием кислорода согласно настоящему изобретению после повышения давления нефти, как подробнее проиллюстрировано и пояснено относительно фиг. 8.

Один аспект настоящего изобретения содержит отбор/разделение водорода из разделенной газовой фазы посредством технологии мембранного разделения газов. Другой аспект настоящего изобретения содержит отбор/разделение водорода с использованием технологии адсорбции с колебаниями давления. Дополнительный аспект настоящего изобретения содержит отбор/разделение водорода из упомянутой разделенной газовой фазы посредством этапов:

- разделения переработанной сырьевой смеси/смеси продуктов на газовую фазу и остаточную фазу,
- охлаждения разделенного газа до температуры в диапазоне приблизительно в 31-50°C и разделения охлажденной газовой фазы на конденсированную фазу, практически не содержащую водород, и остаточную газовую фазу, обогащенную в водороде и углекислом газе, в фазовом сепараторе,
- дополнительного охлаждения разделенной газовой фазы до температуры в диапазоне приблизительно от 10 приблизительно вплоть до 31°C и разделения охлажденной остаточной газовой фазы на жидкую фазу, содержащую CO, и остаточную газовую фазу, обогащенную в водороде, в сепараторе,
- введения обогащенного водородом газа в процессе облагораживания после этапа повышения давления.

Объем водорода в упомянутой разделенной газовой фазе зависит от конкретных рабочих условий для упомянутого процесса переработки согласно настоящему изобретению, таких как рабочее давление, рабочая температура, концентрация и тип жидких органических соединений, тип и концентрация гомогенного катализатора(ов), pH и т.д.

Предпочтительный вариант осуществления содержит выбор рабочих условий для упомянутого процесса переработки таким образом, чтобы производить основную часть водорода, требуемого в процессе облагораживания согласно настоящему изобретению.

Зачастую объем водорода, производимый на этапе предоставления кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти и введенный в процесс облагораживания содержит, по меньшей мере, 20% водорода, расходуемого в процессе облагораживания, к примеру, по меньшей мере, 25% водорода, расходуемого в процессе облагораживания, предпочтительно водород, производимый на этапе предоставления кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти и введенный в процесс облагораживания, содержит, по меньшей мере, 30% водорода, расходуемого в процессе облагораживания, к примеру, по меньшей мере, 40% водорода, расходуемого в процессе облагораживания, более предпочтительно водород, производимый на этапе

предоставления кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти и введенный в процесс обогащения, содержит, по меньшей мере, 50% водорода, расходуемого в процессе обогащения, к примеру, по меньшей мере, 60% водорода, расходуемого в процессе обогащения. Еще более предпочтительно водород, производимый на этапе предоставления кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти и введенный в процесс обогащения, содержит, по меньшей мере, 70% водорода, расходуемого в процессе обогащения, к примеру, по меньшей мере, 75% водорода, расходуемого в процессе обогащения.

Средство разделения газа дополнительно может предоставлять, по меньшей мере, приблизительное разделение дегазированной смеси на обогащенный жидкими углеводородами поток и обогащенный остаточной водой поток, например, посредством гравиметрического разделения в трехфазном сепараторе.

Обогащенный водой поток, содержащий взвешенные частицы водорастворимых органических веществ и растворенные соли, может, по меньшей мере, частично забираться из упомянутого гравиметрического сепаратора и подаваться в блок для восстановления, необязательно после дополнительного разделения посредством гравиметрического средства фильтрации и/или центрифугирования (не показано), чтобы удалять взвешенные частицы.

Дегазированная смесь или необязательно обогащенный жидкими углеводородами поток забирается из упомянутого средства разделения газа и может дополнительно разделяться, например, обогащенный жидкими углеводородами поток, возможно, должен эффективно обезвоживаться и/или опресняться/обеззоливаться до введения в часть обогащения процесса согласно настоящему изобретению в качестве кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти.

Во многих аспектах настоящего изобретения, упомянутое дополнительное разделение содержит один или более этапов гравиметрического разделения, необязательно оснащенных средством для коалесценции капель нефти или воды, к примеру, один или более этапов электростатической коалесценции. В других аспектах настоящего изобретения, упомянутое дополнительное разделение может включать в себя разделение на одном или более этапов центрифугирования, к примеру, разделение в одной или более трехфазных центрифуг, к примеру, в одной или более высокоскоростных дисковых осадительных центрифуг и/или в одной или более декантирующих центрифуг.

Зачастую рабочая температура дополнительного разделения выбирается таким образом, чтобы получать динамическую вязкость жидкого углеводородного продукта в диапазоне приблизительно от 1 приблизительно до 30 сантипуазов во время упомянутого дополнительного разделения, к примеру, в диапазоне приблизительно от 1 приблизительно до 25 сантипуазов во время упомянутого дополнительного разделения, предпочтительно температура разделения выбирается таким образом, чтобы получать динамическую вязкость в диапазоне приблизительно от 1 приблизительно до 20 сантипуазов, к примеру, в диапазоне 5-15 сантипуазов.

Рабочая температура упомянутого дополнительного разделения согласно варианту осуществления настоящего изобретения может находиться в диапазоне 80-250°C, к примеру, в диапазоне 100-175°C, предпочтительно, по меньшей мере, первое из упомянутого дополнительного разделения работает при температуре в диапазоне 110-160°C, к примеру, при температуре в диапазоне 120-150°C.

Рабочее давление упомянутого дополнительного разделения согласно аспекту настоящего изобретения может находиться в диапазоне 1-100 бар, к примеру, в диапазоне 2-74 бар, предпочтительно упомянутое дополнительное разделение работает при давлении в диапазоне 15-50 бар, к примеру, в диапазоне 15-35 бар.

Множество аспектов настоящего изобретения относятся к использованию одного или более фазовых сепараторов, при этом время пребывания в каждом из фазовых сепараторов находится в диапазоне 1-60 минут, к примеру, в диапазоне 1-30 минут, предпочтительно время пребывания в каждом из сепараторов находится в диапазоне 2-20 минут.

В дополнительном аспекте настоящего изобретения, агент уменьшения вязкости может добавляться в переработанную сырьевую смесь до и/или во время дополнительного разделения. Агент уменьшения вязкости зачастую может представлять собой органический растворитель, имеющий точку кипения ниже 200°C, к примеру, ниже 150°C, предпочтительно ниже 140°C, к примеру, ниже 130°C.

Весовое соотношение агента уменьшения вязкости, добавляемого в объем кислородсодержащей возобновляемой нефти, согласно многим вариантам осуществления настоящего изобретения может находиться в диапазоне 0,01-2, к примеру, в диапазоне 0,05-1, предпочтительно весовое соотношение агента уменьшения вязкости, добавляемого в объем кислородсодержащей возобновляемой нефти, находится в диапазоне 0,1-0,5, к примеру, в диапазоне 0,1-0,4. Более предпочтительно, весовое соотношение агента уменьшения вязкости, добавляемого в объем кислородсодержащей возобновляемой нефти, находится в диапазоне 0,2-0,4, к примеру, в диапазоне 0,2-0,35.

Конкретный предпочтительный вариант осуществления представляет собой вариант осуществления, в котором агент уменьшения вязкости содержит, по меньшей мере, один кетон, к примеру, метилэтилкетон (МЕК) и/или 2-гептанон, и/или 2,5-диметилциклопентанон либо комбинацию вышеозначенного.

В дополнительном предпочтительном варианте осуществления, агент уменьшения вязкости содержит или дополнительно содержит толуол.

Преимущественно, агент уменьшения вязкости содержит фракцию кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти и восстанавливается после упомянутого дополнительного этапа разделения и до предоставления кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти на упомянутый этап облагораживания. Агент уменьшения вязкости согласно настоящему изобретению может иметь несколько функций, например, агент уменьшения вязкости, помимо уменьшения вязкости нефти, может выступать в качестве деэмульгатора или вспомогательного

вещества при дегидратации и/или обеззоливании нефти.

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения, агент уменьшения вязкости восстанавливается на этапе испарения, работающем при температуре в диапазоне 100-200°C, к примеру, в диапазоне 100-160°C, предпочтительно агент уменьшения вязкости восстанавливается на этапе испарения, работающем при температуре в диапазоне 100-150°C, к примеру, в диапазоне 100-130°C.

Конкретный предпочтительный вариант осуществления настоящего изобретения представляет собой вариант осуществления настоящего изобретения, в котором агент уменьшения вязкости практически восстанавливается на одном или более этапов мгновенной дистилляции, производящих кислородосодержащую возобновляемую неочищенную нефтяную фазу и фазу дистиллята, и в котором температура вспышки находится в диапазоне 100-200°C, к примеру, в диапазоне 100-160°C, предпочтительно агент уменьшения вязкости восстанавливается на этапе мгновенной дистилляции, производящем содержащую неочищенную нефтяную фазу и фазу дистиллята, при этом температура вспышки находится в диапазоне 100-150°C, к примеру, в диапазоне 100-130°C.

Моющий агент, содержащий воду, согласно другому аспекту настоящего изобретения может добавляться в жидкий углеводородный продукт до или во время упомянутого дополнительного этапа разделения фаз, чтобы дополнительно управлять содержанием соли/зола упомянутой кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти до введения на этап облагораживания согласно настоящему изобретению. Моющий агент, содержащий воду, согласно настоящему изобретению может вводиться на нескольких этапах.

Весовое соотношение моющего агента, содержащего воду, к кислородсодержащей возобновляемой нефти с низким содержанием серы, может преимущественно находиться в диапазоне 0,05-5,0, к примеру, весовое соотношение моющего агента, содержащего воду, к кислородсодержащей возобновляемой нефти с низким содержанием серы, находится в диапазоне 0,05-3,0, предпочтительно моющего агента, содержащего воду, к кислородсодержащей возобновляемой нефти с низким содержанием серы находится в диапазоне 0,1-2,0, к примеру, весовое соотношение в диапазоне 0,1-1,0.

Моющий агент, содержащий воду, согласно варианту осуществления дополнительно может содержать подокисляющий агент, такой как уксусная кислота или лимонная кислота, или CO_2 . В частности, предпочтительный подокисляющий агент представляет собой CO_2 , и преимущественно упомянутый CO_2 получается посредством контакта с газом из дегазирования.

Подокисляющий агент может добавляться таким образом, чтобы получать pH водной фазы после разделения моющего агента, содержащего воду, в диапазоне 2-7, к примеру, pH в диапазоне 2,5-6,5, предпочтительно подокисляющий агент добавляется таким образом, чтобы получать pH водной фазы после разделения моющего агента, содержащего воду, в диапазоне 2,75-6, к примеру, pH в диапазоне 3-5,5.

Дополнительное разделение согласно варианту осуществления настоящего изобретения дополнительно может содержать один более этапов фильтрации жидкого углеводородного продукта. Этап фильтрации согласно некоторым предпочтительным аспектам настоящего изобретения может содержать первый этап дополнительного разделения, и/или этап фильтрации может представлять собой конечный этап перед вводом кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти в процесс облагораживания согласно настоящему изобретению.

5. Восстановление

Водные фазы из средства разделения газа и дополнительного средства разделения подаются в устройство для восстановления, в котором жидкие органические соединения в форме водорастворимых органических веществ и/или гомогенных катализаторов восстанавливаются в концентрированной форме и повторно используются в устройстве 1 предварительной очистки. Как упомянуто выше согласно "1. Предварительная очистка", водорастворимые органические вещества, присутствующие в упомянутой водной фазе, содержат сложную смесь сотен различных соединений, включающих в себя одно или более соединений кетонов, спиртов и полиспиртов, фенолов и алкилированных фенолов, карбоновых кислот, фуранов, алканов, алкенов, толуола, кумола и т.д.

Предпочтительно, упомянутое устройство для восстановления содержит один или более этапов испарения и/или дистилляции, при этом вода испаряется из упомянутых комбинированных водных фаз и в силу этого предоставляет дистиллят и концентрат. Степень концентрации выбирается таким образом, чтобы предоставлять количество дистиллята, которое соответствует количеству воды, добавленной в углеродистый материал, гомогенному катализатору и подпитывающему основанию при предварительной очистке. Типично, соотношение концентрата к комбинированным водным фазам, входящим в блок для восстановления, типично находится в диапазоне приблизительно от 0,1 приблизительно до 0,9, к примеру, в диапазоне 0,2-0,8. Зачастую соотношение концентрата к комбинированным водным фазам, входящим в блок для восстановления, находится в диапазоне приблизительно от 0,25 приблизительно до 0,7, к примеру, в диапазоне 0,3-0,6. В других вариантах осуществления настоящего изобретения, соотношение концентрата к комбинированным водным фазам, входящим в блок для восстановления, типично находится в диапазоне приблизительно от 0,25 приблизительно до 0,6, к примеру, в диапазоне 0,3-0,6.

Комбинированные водные фазы могут предварительно нагреваться до температуры, например, 70-130°C, к примеру, до температуры в диапазоне 80-115°C перед входом в упомянутый испаритель и/или этап дистилляции. Тепло для упомянутого предварительного нагрева предпочтительно предоставляется посредством восстановления тепла из технологического потока и/или из исходящего потока дистиллята перед входом в испаритель. В испарителе, вода испаряется из упомянутой смеси, содержащей водорастворимые органические вещества и растворенные соли, при температуре приблизительно от 100 приблизительно до 115°C. В этих случаях, восстановление тепла

из упомянутого технологического потока может выполняться через теплопередающую среду, такую как горячее масло или пар, например, через передачу тепла из охлаждения потока продуктов.

РН комбинированной водной фазы, входящей в восстановление, согласно настоящему изобретению предпочтительно поддерживается в щелочных условиях, к примеру, в диапазоне 7-14, к примеру, рН в диапазоне 8-12, предпочтительно рН водной фазы в блок для восстановления поддерживается в диапазоне 8-11. Работа при таком рН на входе в блок для восстановления имеет преимущество уменьшения количества фенольных смол в дистилляте.

Вариант осуществления упомянутого этапа восстановления согласно настоящему изобретению представляет собой вариант осуществления, в котором этап восстановления содержит один более этапов вспышки.

Предпочтительный вариант осуществления упомянутого этапа восстановления согласно настоящему изобретению представляет собой вариант осуществления, в котором этап восстановления содержит испарение на двух или более этапах, работающих при снижающемся давлении и температуре, причем каждый из них нагревается с помощью испарившегося пара из вышеприведенного этапа, чтобы минимизировать тепло, требуемое для испарения.

Испаритель может преимущественно дополнительно содержать конденсацию упомянутого испарившегося пара на двух или более этапах конденсации, при этом температуры конденсации на упомянутых этапах конденсации снижаются таким образом, чтобы получать фракционирование испарившейся фракции, т.е. фракции, содержащей воду и в конечном счете более высококипящие соединения, и фракции, в которой соединения, имеющие температуру точки кипения ниже точки кипения воды, концентрируются.

Предпочтительно, упомянутый испарившийся пар проходит через влагоуловитель и/или пеногаситель до конденсации упомянутой испарившейся фракции посредством охлаждения. Преимущественно, испаритель согласно настоящему изобретению дополнительно может оснащаться коалесцером, абсорбером, в котором испарившаяся фракция контактирует с абсорбентом. Упомянутый абсорбент в конкретном предпочтительном варианте осуществления содержит основание, такое как гидроксид натрия.

Испаритель согласно настоящему изобретению в некоторых вариантах осуществления может включать в себя увеличение температуры конденсации упомянутой испарившейся воды посредством повышения давления посредством нагнетателя воздуха, компрессора (механическое повторное сжатие пара) или пароструйного эжектора (термическое повторное сжатие пара) либо посредством комбинации вышеозначенного. За счет этого испарившийся водяной пар может использоваться в качестве нагревательной среды для испарения в упомянутом испарителе, и упомянутый испаритель становится очень энергоэффективным, поскольку скрытое тепло испарения не должно подаваться на

упомянутый этап испарения.

Следует отметить, что упомянутые конденсаторы согласно настоящему изобретению могут содержать теплообменники, в которых среды, которые должны концентрироваться, испаряются на другой стороне, но, в общем, упомянутый этап испарения согласно настоящему изобретению содержит, по меньшей мере, один дополнительный конденсатор по сравнению с числом этапов испарения.

Фракция, содержащая испарившуюся воду ("дистиллят"), дополнительно может охлаждаться в охладителе до температуры, подходящей для выпуска. За счет этого, получается то, что упомянутый испаритель и/или дистилляционная колонна и/или, помимо восстановления упомянутых жидких органических соединений и/или гомогенных катализаторов, также чистят и очищают водную фазу эффективным способом и могут производить водную фазу, которая может многократно использоваться или выпускаться в приемник. Необязательно "дистиллят" может подвергаться одному или более этапов тонкой очистки. Упомянутые этапы тонкой очистки могут включать в себя абсорбер и/или адсорбер, такой как активированный уголь и/или этап коалесценции, и/или мембранную систему, такую как обратный осмос, и/или этап нанофильтрации, и/или этап ультрафильтрации, и/или этап периспарения, и/или систему биологической очистки, такую как биореактор.

Дополнительный предпочтительный вариант осуществления изобретения представляет собой вариант осуществления изобретения, в котором блок для восстановления содержит одну или более дистилляционных колонн или съемников, при этом первая дистилляционная колонна или съемник предоставляет первую фракцию, обогащенную в соединениях, имеющих точку кипения ниже точки кипения воды и воды, и истощенную в соединениях, имеющих, к примеру, практически не содержащих компоненты, имеющие точку кипения выше точки кипения воды ("дистиллят"), и вторую фракцию, истощенную в соединениях, имеющих точку кипения ниже точки кипения воды, и обогащенную в компонентах, имеющих точку кипения выше точки кипения воды ("концентрате").

"Дистиллят" входит во вторую дистилляционную колонну, в которой он разделяется на фракцию, обогащенную в соединениях, имеющих точку кипения ниже точки кипения воды, и фракцию и фракцию, содержащую водную фазу, которая может выпускаться в приемник.

Фракция, концентрируемая с соединениями, имеющими точку кипения ниже точки кипения воды, согласно предпочтительному варианту осуществления может смешиваться с концентратом из упомянутого испарителя и повторно использоваться на этапе 1 предварительной очистки.

Во множестве вариантов применения согласно настоящему изобретению, вымывающий или продувающий поток забирается из упомянутой концентрированной водной фазы до повторного использования на этапе 1 предварительной очистки, чтобы предотвращать нарастание соединений, таких как хлорид. Вымывающий поток согласно

варианту осуществления настоящего изобретения может содержать приблизительно до 40% по весу концентрированной водной фазы из блока для восстановления, к примеру, приблизительно до 25% по весу концентрированной водной фазы из блока для восстановления. Предпочтительно вымывающий поток содержит приблизительно до 20% по весу концентрированной водной фазы из блока для восстановления, к примеру, приблизительно до 15% по весу концентрированной водной фазы из блока для восстановления. Более предпочтительно вымывающий поток содержит приблизительно до 10% по весу концентрированной водной фазы из блока для восстановления, к примеру, приблизительно до 5% по весу концентрированной водной фазы из блока для восстановления. Вымывающий поток может сбрасываться. Тем не менее, во множестве вариантов применения согласно настоящему изобретению, вымывающий поток дополнительно очищается.

Концентрированная водная фаза из блока для восстановления типично имеет положительную теплотворную способность.

Предпочтительный вариант применения согласно настоящему изобретению содержит дополнительную очистку вымывающего потока посредством сжигания и/или сопутствующего сжигания в котле или установке для сжигания отходов. Необязательно вымывающий поток дополнительно концентрируется до упомянутого сжигания и/или сопутствующего сжигания.

Конкретный предпочтительный вариант осуществления настоящего изобретения содержит дополнительную очистку вымывающего потока на этапе ионного обмена. Концентрированная водная фаза из блока для восстановления может фильтроваться, чтобы удалять конечные твердые вещества до перехода к упомянутому этапу ионного обмена согласно настоящему изобретению.

Этап ионного обмена согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения может содержать один или более этапов ионного обмена, к примеру, одну или более ионообменных смол, содержащихся в одном или более неподвижных слоев. Упомянутые один или более этапов ионного обмена могут размещаться с одним или более неподвижных слоев параллельно и/или с одним или более неподвижных слоев последовательно.

Преимущественный вариант осуществления настоящего изобретения содержит дополнительную очистку вымывающего потока, содержит, по меньшей мере, два неподвижных слоя, содержащих хлорид-избирательную ионообменную смолу, допускающую избирательное адсорбирование хлорида из упомянутой концентрированной водной фазы из упомянутого блока для восстановления, и размещаемые клапаны в параллельной компоновке таким образом, что по меньшей мере, один ионообменный слой является активным, и, по меньшей мере, один ионообменный слой является пассивным. За счет этого работа в непрерывном режиме обеспечивается, и удаление хлоридов может продолжаться в ионообменном слое(ях), являющимся активным, в то время как ионообменный слой(и), являющимся пассивным, может очищаться. Упомянутая очистка

согласно варианту осуществления настоящего изобретения может выполняться посредством противотока или промывки обратным потоком ионообменного слоя(ев) посредством деминерализованной воды, такой как дистиллированная вода из блока для восстановления. Настоящее изобретение включает в себя клапанное приспособление и/или систему управления, обеспечивающую возможность такой очистки или рекуперации посредством противотока или обратной циркуляции с деминерализованной водой.

Типично, удаление хлоридов на упомянутом этапе ионного обмена согласно настоящему изобретению составляет, по меньшей мере, 50% хлоридов в концентрированной водной фазе, входящей на упомянутый этап ионного обмена, к примеру, удаление хлоридов, по меньшей мере, в 60%. Во многих вариантах осуществления согласно настоящему изобретению, удаление хлоридов на упомянутом этапе ионного обмена согласно настоящему изобретению составляет, по меньшей мере, 70% хлоридов в концентрированной водной фазе, входящей на упомянутый этап ионного обмена, к примеру, по меньшей мере, 80%. Хлорид-истощенный поток из упомянутого этапа хлорид-ионного обмена предпочтительно повторно используется на упомянутом этапе 1 предварительной очистки.

Дополнительно, во многих вариантах осуществления согласно настоящему изобретению, объем гомогенного катализатора(ов) в форме калия и/или натрия, к примеру, удерживаемого в упомянутом хлорид-истощенном потоке на выходе из упомянутого этапа хлорид-ионного обмена, составляет, по меньшей мере, 70% по весу от объема, входящего на упомянутый этап хлорид-ионного обмена, к примеру, по меньшей мере, 80% по весу. Предпочтительно, объем гомогенного катализатора(ов) в форме калия и/или натрия, к примеру, удерживаемого в упомянутом хлорид-истощенном потоке на выходе из упомянутого этапа хлорид-ионного обмена, составляет, по меньшей мере, 90% по весу от объема, входящего на упомянутый этап хлорид-ионного обмена, к примеру, по меньшей мере, 95% по весу. За счет этого, меньший объем подпиточного гомогенного катализатора должен добавляться на этапе 1 предварительной очистки, и более экономичный процесс получается для предоставления упомянутой кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти в процесс обогащения согласно настоящему изобретению, и в силу этого получается в общем более эффективный и экономичный процесс.

4. Переработка

Кислородосодержащая возобновляемая неочищенная нефть входит в часть обогащения процесса согласно настоящему изобретению.

Фиг. 4 показывает вариант осуществления процесса обогащения согласно настоящему изобретению, имеющему, по меньшей мере, две реакционных зоны. Давление кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти сначала повышается до давления в диапазоне приблизительно от 60 бар приблизительно до 200 бар на этапе j повышения давления, к примеру, до давления в диапазоне приблизительно от 80 бар

приблизительно до 180 бар. Предпочтительно, давление кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти повышается до давления в диапазоне приблизительно от 80 бар приблизительно до 150 бар на этапе j повышения давления, к примеру, до давления в диапазоне приблизительно от 100 бар приблизительно до 140 бар после упомянутого этапа j повышения давления.

Содержание серы в кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти или в сырье, с повышенным давлением, согласно настоящему изобретению может составлять менее 2,0 масс.%, к примеру, ниже 1,0 масс.%. В некоторых вариантах применения, содержание серы в кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти или в сырье, с повышенным давлением, может составлять менее 0,5 масс.%, к примеру, содержание серы менее 0,05 масс.%.

Содержание кислорода кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти согласно настоящему изобретению может иметь содержание кислорода в диапазоне приблизительно от 3 масс.% приблизительно до 20 масс.%, к примеру, содержание кислорода в диапазоне приблизительно от 3 масс.% приблизительно до 17 масс.%. Зачастую содержание кислорода находится в диапазоне приблизительно от 4 масс.% приблизительно до 15 масс.%, к примеру, содержание кислорода в диапазоне приблизительно от 5 масс.% приблизительно до 12 масс.%.

Водород согласно преимущественному варианту осуществления изобретения добавляется и смешивается с кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефтью после повышения давления и до нагрева и входа в первую реакционную зону. Присутствие водорода во время упомянутого нагрева уменьшает загрязнение теплообменников во время упомянутого нагрева.

Парциальное давление водорода во впускном отверстии первого реактора согласно варианту осуществления настоящего изобретения может находиться в диапазоне 60-200 бар, к примеру, в диапазоне 80-150 бар, предпочтительно парциальное давление водорода во впускном отверстии первого реактора находится в диапазоне 80-140 бар, к примеру, в диапазоне 100-120 бар.

Водород добавляется сверх стехиометрического объема водорода, требуемого для процесса обогащения, при этом объем водорода, добавленного или смешанного с кислородосодержащей возобновляемой нефтью, вплоть до 10 раз выше объема водорода, расходуемого посредством процесса обогащения, к примеру, вплоть до 5 раз выше объема водорода, расходуемого посредством процесса обогащения, предпочтительно, объем водорода, добавленного или смешанного с кислородосодержащей возобновляемой нефтью, составляет диапазон в 1,5-5 раз выше объема водорода, расходуемого посредством процесса обогащения, к примеру, в диапазоне в 2-5 раз выше объема водорода, расходуемого посредством процесса обогащения.

Поток газа под давлением, содержащий водород, согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения, по меньшей мере, частично производится посредством процесса, например, на этапе предоставления упомянутой

кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти, как описано относительно фиг. 8.

Кислородосодержащая возобновляемая неочищенная нефть под давлением согласно варианту осуществления настоящего изобретение затем нагревается, чтобы достигать рабочей температуры реакционной зоны 1 приблизительно от 260°C приблизительно до 350°C, к примеру, рабочей температуры реакционной зоны в диапазоне приблизительно от 270°C приблизительно до 345°C до входа в первую реакционную зону. Предпочтительно, кислородосодержащая возобновляемая неочищенная нефть затем нагревается, чтобы достигать рабочей температуры реакционной зоны 1 приблизительно от 280°C приблизительно до 330°C, к примеру, в диапазоне приблизительно от 300°C приблизительно до 310°C.

Рабочая температура первой реакционной зоны зависит от конкретного катализатора(ов) и давления водорода, используемых в первой реакционной зоне. Нижний предел рабочей температуры первой реакционной зоны, в общем, выбирается для продолжения требуемых реакций с обоснованной скоростью без истощения водорода на поверхности, которое может приводить к коксованию, тогда как верхний предел выбирается таким образом, чтобы не допускать чрезмерного коксования.

Нагрев кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти, чтобы достигать рабочей температуры, может подаваться посредством нагрева возобновляемой неочищенной нефти под давлением во внешнем теплообменнике. Тем не менее, во многих преимущественных вариантах осуществления настоящего изобретения, по меньшей мере, часть тепла, требуемого для того, чтобы достигать рабочей температуры в реакционной зоне 1, предоставляется в реакторах, например, посредством экзотермических реакций в реакторе(ах).

Нагрев до требуемой температуры реакции во впускном отверстии реакционной зоны 1 может выполняться в одном или более теплообменников. Преимущественно, по меньшей мере, часть тепла, используемого для упомянутого нагрева, восстанавливается из других частей процесса, к примеру, из охлаждения обогащенной нефти и/или из этапа предоставления обогащаемой кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти. Восстановление тепла может выполняться посредством прямого теплообмена между горячей обогащенной нефтью и холодной входящей кислородсодержащей неочищенной нефтью, которая должна обогащаться. Тем не менее, предпочтительный вариант осуществления содержит восстановление тепла посредством косвенного теплообмена с использованием одной или более теплопередающих сред, таких как горячее масло, расплавленная соль или пар либо комбинация вышеозначенного, в качестве теплопередающих сред для того, чтобы передавать тепло от горячего потока в более холодный поток.

В дополнение к упомянутому нагреву посредством восстановления тепла, кислородосодержащая возобновляемая неочищенная нефть может дополнительно нагреваться до требуемой температуры во впускном отверстии реакционной зоны 1.

Упомянутый нагрев согласно варианту осуществления настоящего изобретения может выполняться в огневом нагревателе, например, заправленном, например, посредством природного газа, LPG, нефти или другого подходящего топлива. Предпочтительно упомянутый дополнительный нагреватель, по меньшей мере, частично заправляется посредством одного или более побочных продуктов, производимых посредством процесса согласно настоящему изобретению, таких как горючий газ и/или нефть, к примеру, высококипящая фракция нефти. Посредством, по меньшей мере, частичной заправки упомянутого огневого нагревателя посредством побочного продукта, производимого посредством процесса, паразитные потери энергии уменьшаются, и полная энергоэффективность увеличивается. За счет этого получается процесс, который использует меньше расходных материалов, является более экономичным и имеет меньший экологический след и/или более низкий углеродный след.

Кислородосодержащая возобновляемая неочищенная нефть, нагретая до требуемой температуры во впускном отверстии реакционной зоны 1, входит в реакционную зону 1, в которой он контактирует, по меньшей мере, с одним гетерогенным катализатором. Упомянутая реакционная зона 1 может разделяться на один или более реакторов, содержащих один или более катализаторов.

Предпочтительные формы гетерогенного катализатора(ов) согласно многим аспектам настоящего изобретения включают в себя гетерогенный катализатор(ы) в сульфидированной форме, восстановленной форме и/или в карбидной форме, и/или в карбонате, и/или в нитридной форме, и/или в фосфидной форме, и/или в фосфате, и/или в боридной форме, и/или в боратной форме, и/или в оксидной форме, и/или в гидроксидной форме, и/или в сульфатной форме либо в комбинации вышеозначенного.

Предпочтительный вариант осуществления изобретения представляет собой вариант осуществления изобретения, в котором гетерогенный катализатор в первой реакционной зоне и/или второй реакционной зоне содержит один или более элементов, выбранных из группы Fe, Ni, Co, Mo, Cr, W, Ce, Ru, Rh, Pd, Pt, V, Cu, Au, Zr, Ti, B, Bi, Nb, Na, K, наносимых на несущую структуру.

Дополнительный предпочтительный вариант осуществления изобретения представляет собой вариант осуществления изобретения, в котором гетерогенный катализатор(ы) в первой реакционной зоне и/или второй реакционной зоне согласно настоящему изобретению представляет собой биметаллический или триметаллический катализатор, наносимый на несущую структуру.

Преимущественный вариант осуществления изобретения представляет собой вариант осуществления изобретения, в котором биметаллический или триметаллический гетерогенный катализатор(ы) и/или элементы катализатора в первой реакционной зоне и/или второй реакционной зоне содержат:

- один или два металла, выбранных из группы VIIIВ периодической таблицы, к примеру, один или два металла, выбранных из группы Fe, Co, Ni, Ru, наносимых на несущую структуру, и

- один или более элементов, выбранных из группы VIB периодической таблицы, к примеру, один или два металла, выбранных из группы Cr, Mo, W.

Несущая структура для упомянутого катализатора(ов) или элементов катализатора выбирается из группы, состоящей из оксида алюминия, такого как γ -оксид алюминия или σ -оксид алюминия, Si-стабилизированный γ -оксид алюминия, диоксида кремния, силиката и алюмосиликата, такого как MCM-41, силикоалюмофосфатов (SAPO), аэрогирина, каолина, силикагеля, диоксида циркония, диоксида титана, диоксида церия, гидротальцита, скандия, иттрия, иттербия, углерода, такого как активированный уголь или нефтяной кокс, красного бурового раствора, цеолитов либо комбинации вышеозначенного.

В предпочтительном варианте осуществления согласно настоящему изобретению, гетерогенный катализатор в первой реакционной зоне дополнительно может содержать один или более элементов, выбранных из Ce, Ti, Zr, V, Bi, Cu, Na, K, Mg.

В общем, предпочтительно, если кислотность упомянутой несущей структуры является низко-средней, чтобы минимизировать нежелательные реакции, такие как образование кокса и/или реакции полимеризации. В некоторых вариантах применения настоящего изобретения, число кислотных центров на несущей структуре катализатора может уменьшаться посредством реакции кислотных центров с подходящим основанием, таким как гидрооксид натрия или гидрооксид калия до сушки.

Преимущественные варианты осуществления настоящего изобретения включают в себя несущей структуры, содержащие Ce. Обнаружено, что Ce уменьшает образование кокса и обеспечивает более высокие загрузки элементов активного катализатора.

В частности, предпочтительная несущая структура, используемая в упомянутой первой реакционной зоне согласно настоящему изобретению, включает в себя несущие структуры на основе оксида алюминия, такого как γ -оксид алюминия или σ -оксид алюминия, диоксида кремния, стабилизированного оксида алюминия, силиката и алюмосиликата, такого как MCM-41, силикоалюмофосфатов (SAPO), аэрогирина, диоксида церия, диоксида циркония, диоксида титана, активированного угля и гидротальцита и комбинации вышеозначенного.

Дополнительно, некоторые соединения кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти содержат относительно большие молекулы в диапазоне вплоть до 50-100 нм. Такие молекулы являются слишком большими, чтобы проникать через наименьшие поры некоторых предлагаемых на рынке подложек катализатора с большой площадью поверхности, и могут приводить к деактивации катализатора вследствие закупорки пор. Помимо этого, слишком большое количество мелких пор приводит к производству слишком большого количества газа из более легких соединений и в силу этого уменьшает выход требуемых продуктов.

Следовательно, согласно варианту осуществления настоящего изобретения, несущая структура для гетерогенного катализатора имеет небольшое количество микропор с размером пор, меньшим 20 ангстрем, большое количество мезопор в

диапазоне 20-500 ангстрем и несколько макропор с размером пор, большим 500 ангстрем.

Предпочтительный вариант осуществления настоящего изобретения содержит несущую структуру для гетерогенного катализатора, имеющую средний размер пор, измеренный посредством определения пористости Hg и/или адсорбции N₂ при 77 К, в диапазоне приблизительно от 20 приблизительно до 10000 ангстрем, к примеру, в диапазоне приблизительно от 30 приблизительно до 1000 ангстрем, предпочтительно упомянутый средний размер пор несущей структуры гетерогенного катализатора в первой реакционной зоне находится в диапазоне приблизительно от 30 приблизительно до 500 ангстрем, к примеру, в диапазоне приблизительно от 50 приблизительно до 500 ангстрем.

Дополнительный предпочтительный вариант осуществления настоящего изобретения содержит несущую структуру для гетерогенного катализатора, имеющую ВЕТ-поверхность, измеренную посредством адсорбции N₂ при 77 К, в диапазоне от 20 приблизительно до 500 м²/г, к примеру, в диапазоне 20-250 м²/г, предпочтительно несущая структура имеет площадь поверхности (ВЕТ) в диапазоне в диапазоне 30-150 м²/г, к примеру, в диапазоне 40-120 м²/г, еще более предпочтительно несущая структура имеет площадь поверхности (ВЕТ) в диапазоне 60-120 м²/г, к примеру, в диапазоне 60-100 м²/г.

Плотность пор несущей структуры для гетерогенного катализатора, измеренная посредством адсорбции N₂ при 77 К, типично находится в диапазоне 0,3-0,9 см³/г, к примеру, в диапазоне 0,4-0,85 см³/г, предпочтительно плотность пор находится в диапазоне 0,4-0,65 см³/г, к примеру, в диапазоне 0,45-0,6 см³/г.

Гетерогенный катализатор(ы) в первой и второй реакционной зоне согласно многим аспектам изобретения может содержать практически идентичный гетерогенный катализатор(ы), работающий при различных рабочих условиях (например, при различной температуре и/или давлении). Тем не менее, во многих аспектах изобретения, гетерогенные катализаторы в первой и второй реакционной зоне содержат различные гетерогенные катализаторы.

Температура, давление, катализатор и часовая объемная скорость жидкости первой реакционной зоны зачастую выбираются таким образом, чтобы значительно уменьшать содержание кислорода кислородсодержащей возобновляемой нефти при уменьшении других параметров, таких как количество остатка (например, соединений, имеющих точку кипения выше 550°C, кривую точек кипения и/или общее кислотное число (TAN), и/или вязкость, и/или плотность, и/или количество ненасыщенных соединений, таких как олефины, и/или количество ароматических веществ), при недопущении превращения слишком большого количества более низкокипящих соединений в нежелательные газовые продукты, что уменьшает выход требуемых жидких углеводородных продуктов, таких как облагороженные углеводороды, имеющие точку кипения в реактивном топливном и дизельном диапазоне.

Частично облагороженная нефть, производимая из упомянутой первой реакционной зоны, содержит более низкий объем кислорода, чем сырая кислородсодержащая возобновляемая неочищенная нефть, например, содержание

кислорода ниже 4,0 масс.% после упомянутой первой реакционной зоны, к примеру, содержание кислорода ниже 3,0 масс.%. Зачастую содержание кислорода частично облагороженной нефти после упомянутой первой реакционной зоны составляет ниже 2,5 масс.%, к примеру, ниже 2,0 масс.%. В определенных вариантах применения, содержание кислорода частично облагороженной нефти после упомянутой первой реакционной зоны составляет ниже 2,0 масс.%, к примеру, ниже 1,5 масс.%. В некоторых преимущественных вариантах осуществления, содержание кислорода частично облагороженной нефти после первой реакционной зоны составляет ниже 1,0 масс.%, к примеру, ниже 0,5 масс.%.

Частично облагороженная нефть, производимая из упомянутой первой реакционной зоны, содержит более низкий объем серы, чем сырая кислородосодержащая возобновляемая неочищенная нефть, например, содержание серы ниже 0,5 масс.% после упомянутой первой реакционной зоны, к примеру, содержание серы ниже 0,25 масс.%. Зачастую содержание серы в частично облагороженной нефти после упомянутой первой реакционной зоны составляет ниже 0,1 масс.%, к примеру, ниже 0,05 масс.%. В некоторых преимущественных вариантах осуществления, содержание серы в частично облагороженной нефти после первой реакционной зоны составляет ниже 0,025 масс.%, к примеру, ниже 0,01 масс.%.

Частично облагороженная нефть, производимая из упомянутой первой реакционной зоны, имеет более низкое TAN, чем сырая кислородосодержащая возобновляемая неочищенная нефть, например, TAN ниже 50 мг КОН/г нефти после упомянутой первой реакционной зоны, к примеру, TAN ниже 25 мг КОН/г нефти. Зачастую TAN частично облагороженной нефти после упомянутой первой реакционной зоны составляет ниже 10 мг КОН/г нефти, к примеру, ниже 5 мг КОН/г нефти. В некоторых преимущественных вариантах осуществления, TAN частично облагороженной нефти после первой реакционной зоны составляет ниже 1 мг КОН/г нефти, к примеру, 0,1 мг КОН/г нефти.

Частично облагороженная нефть, производимая из упомянутой первой реакционной зоны, имеет более низкую динамическую вязкость, чем сырая кислородосодержащая возобновляемая неочищенная нефть, например, динамическую вязкость (при 40°C) ниже 1000 сП после упомянутой первой реакционной зоны, к примеру, динамическую вязкость (при 40°C) ниже 100 сП. В некоторых преимущественных вариантах осуществления, динамическая вязкость (при 40°C) частично облагороженной нефти после первой реакционной зоны составляет ниже 50 сП.

Частично облагороженная нефть, производимая из упомянутой первой реакционной зоны, имеет более низкую плотность, чем сырая кислородосодержащая возобновляемая неочищенная нефть, например, плотность (при 15°C) ниже 1050 кг/м³ после упомянутой первой реакционной зоны, к примеру, плотность (при 15°C) ниже 1000 кг/м³. В некоторых преимущественных вариантах осуществления, плотность (при 15°C) частично облагороженной нефти после первой реакционной зоны находится в диапазоне 0,85-1000 кг/м³, к примеру, в диапазоне 0,90-0,95 кг/м³.

Частично облагороженная нефть, производимая из упомянутой первой реакционной зоны, имеет более высокое энергосодержание, чем сырая кислородосодержащая возобновляемая неочищенная нефть, например, высокую теплотворную способность (ННВ) на сухой беззольной основе выше 38 МДж/кг после упомянутой первой реакционной зоны, к примеру, ННВ выше 40 МДж/кг. В некоторых преимущественных вариантах осуществления, ННВ частично облагороженной нефти на сухой беззольной основе после первой реакционной зоны выше 41 МДж/кг, к примеру, выше 42 МДж/кг. В некоторых преимущественных вариантах осуществления, ННВ частично облагороженной нефти после первой реакционной зоны выше 44 МДж/кг, к примеру, выше 46 МДж/кг.

Частично облагороженная нефть, производимая из упомянутой первой реакционной зоны, имеет более высокое соотношение водорода и углерода (Н/С), чем сырая кислородосодержащая возобновляемая неочищенная нефть, например, Н/С выше 1,3 после упомянутой первой реакционной зоны, к примеру, Н/С выше 1,4. В некоторых преимущественных вариантах осуществления, Н/С частично облагороженной нефти после первой реакционной зоны выше 1,45, к примеру, выше 1,5. В определенных преимущественных вариантах осуществления Н/С частично облагороженной нефти после первой реакционной зоны выше 1,65, к примеру, выше 1,7.

Жидкие отходы из первой реакционной зоны содержат частично облагороженную нефть, а также газ и воду. Как подробнее показано на фиг. 4, частично облагороженная нефть может быть разделена из газа и воды до входа во вторую реакционную зону. Этот предпочтительный вариант осуществления существенно снижает парциальное давление воды во второй реакционной зоне, за счет этого улучшая переработку и срок службы катализатора в упомянутой второй реакционной зоне.

В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения, как подробнее проиллюстрировано на фиг. 6, фракция частично облагороженного нефтяного продукта из упомянутого разделения после первой реакционной зоны может повторно использоваться и смешиваться с кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефтью до повышения давления.

Вторая реакционная зона

Во многих аспектах изобретения, катализатор(ы) и условия технологического процесса во второй реакционной зоне выбираются таким образом, чтобы выполнять дополнительные реакции деоксигенации и гидрогенизации, такие как деароматизация посредством насыщения ароматических веществ и/или насыщения двойных связей частично облагороженной кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти из первой реакционной зоны. За счет этого плотность возобновляемой нефти также значительно уменьшается.

Катализатор(ы) во второй реакционной зоне может содержать один или более гетерогенных катализаторов и во множестве вариантов применения изобретения может быть практически идентичным катализатору, используемому в упомянутой первой

реакционной зоне, но работать при повышенной температуре, чтобы получать улучшенную кинетику для реакций деоксигенации и гидрогенизации.

Следовательно, предпочтительный вариант осуществления изобретения представляет собой вариант осуществления изобретения, в котором рабочая температура второй реакционной зоны выбирается таким образом, что она выше, чем в первой реакционной зоне, и жидкие отходы продуктов из первой реакционной зоны нагреваются в теплообменнике до входа во вторую реакционную зону. Преимущественно, рабочая температура второй реакционной зоны управляется таким образом, что она находится в диапазоне 350-420°C, к примеру, рабочая температура в диапазоне 350-400°C, к примеру, в диапазоне 360-390°C.

Преимущественные варианты осуществления включают в себя дополнительное добавление и смешивание водорода с кислородсодержащей возобновляемой нефтью между первой реакционной зоной и второй реакционной зоной.

Часовая объемная скорость жидкости в упомянутой второй реакционной зоне согласно варианту осуществления настоящего изобретения может находиться в диапазоне 0,1-1,5 часа⁻¹, к примеру, в диапазоне 0,1-1,0 часа⁻¹, предпочтительно часовая объемная скорость жидкости в упомянутой второй реакционной зоне находится в диапазоне 0,2-0,8 часа⁻¹, к примеру, в диапазоне 0,2-0,5 часа⁻¹.

Массовая скорость подачи сырья в упомянутой второй реакционной зоне согласно варианту осуществления настоящего изобретения может находиться в диапазоне в диапазоне 0,1-1,5 часа⁻¹, к примеру, в диапазоне 0,1-1,0 часа⁻¹, предпочтительно часовая объемная скорость жидкости в упомянутой второй реакционной зоне находится в диапазоне 0,2-0,8 часа⁻¹, к примеру, в диапазоне 0,2-0,5 часа⁻¹.

Рабочее давление во второй реакционной зоне может составлять, по меньшей мере, 60 бар, к примеру, рабочее давление во второй реакционной зоне, по меньшей мере, в 80 бар; предпочтительно рабочее давление во второй реакционной зоне составляет, по меньшей мере, 100 бар, к примеру, рабочее давление во второй реакционной зоне, по меньшей мере, в 120 бар.

Дополнительно, согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения, рабочее давление во второй реакционной зоне может быть ниже 200 бар, к примеру, рабочее давление во второй реакционной зоне ниже 180 бар; предпочтительно рабочее давление второй реакционной зоны составляет ниже 160 бар, к примеру, ниже 140 бар.

Объем водорода, расходуемого посредством процесса облагораживания, может соответствовать 0,01-10,0 масс.% возобновляемой нефти, к примеру, 0,05-8,0 масс.%, предпочтительно объем водорода, расходуемого посредством процесса облагораживания, соответствует 0,5-5,0 масс.% возобновляемой нефти, к примеру, 1,0-4,5 масс.%. Еще более предпочтительно объем водорода, расходуемого посредством процесса облагораживания, соответствует 2,0-4,0 масс.% возобновляемой нефти, к примеру, 2,5-3,5 масс.%.

Водород во многих вариантах осуществления добавляется сверх

стехиометрического объема водорода, требуемого для процесса облагораживания. Следовательно, объем водорода, добавленного или смешанного с кислородсодержащей возобновляемой нефтью, зачастую вплоть до 10 раз выше объема водорода, расходуемого посредством процесса облагораживания, к примеру, вплоть до 5 раз выше объема водорода, расходуемого посредством процесса облагораживания, предпочтительно объем водорода, добавленного или смешанного с кислородсодержащей возобновляемой нефтью, составляет диапазон в 1,5-5 раз выше объема водорода, расходуемого посредством процесса облагораживания, к примеру, в диапазоне в 2-5 выше объема водорода, расходуемого посредством процесса облагораживания.

Гетерогенный катализатор(ы) в первой реакционной и/или второй реакционной зоне может иметь любую известную форму или очертание, к примеру, форму таблеток, цилиндров, полых цилиндров, экструдатов, порошка, шариков, монолитной структуры либо комбинации вышеозначенного.

Гетерогенный катализатор(ы) в первой реакционной и/или второй зоне может содержаться в одном или более неподвижных слоев, одном или более кипящих слоев, одном или более слоев взвешенной суспензии либо в комбинации вышеозначенного.

Предпочтительный вариант осуществления согласно настоящему изобретению содержит один или более неподвижных слоев, при этом каждый из реакторов снабжается из верхушки.

Жидкие отходы из второй реакционной зоны содержат частично облагороженную нефть, а также газ и воду.

Фиг. 5 показывает то, как настоящее изобретение дополнительно содержит разделение продуктов реакции из упомянутой второй реакционной зоны на одну или более нефтяных фракций, водную фракцию и газовую фракцию. Зачастую упомянутая нефть разделяется, по меньшей мере, на одну частично облагороженную низкипящую нефтяную фракцию и, по меньшей мере, одну частично облагороженную высококипящую нефтяную фракцию. В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения, разделение может содержать два или более этапа разделения, к примеру, первый этап мгновенного разделения, разделение продукта из упомянутой второй реакционной зоны на частично облагороженный тяжелый нефтяной поток и фазу, содержащую частично облагороженную легкую нефть, газ и воду, при этом частично облагороженная легкая нефть, газ и вода разделяются на втором этапе разделения, к примеру, в мгновенном и/или гравиметрическом фазовом сепараторе.

Точка отсечки для упомянутого разделения согласно определенным предпочтительным вариантам осуществления может выбираться таким образом, чтобы производить частично облагороженную легкую нефтяную фракцию, имеющую точку кипения вплоть до 280°C, к примеру, точку кипения вплоть до 300°C. Предпочтительно, упомянутая частично облагороженная легкая фракция имеет точку кипения вплоть до 320°C, к примеру, вплоть до 350°C. Предпочтительный вариант осуществления настоящего изобретения включает в себя, при этом упомянутое разделение содержит один

более этапов мгновенного разделения.

В конкретных вариантах осуществления настоящего изобретения, часть частично облагороженного нефтяного продукта из упомянутого разделения после второй реакционной зоны повторно используется и смешивается с кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефтью до повышения давления. Этот вариант осуществления проиллюстрирован на фиг. 6.

Фиг. 6 показывает предпочтительный вариант осуществления настоящего изобретения, в котором низкокипящая фракция и высококипящие фракции частично облагороженного продукта упомянутой второй реакционной зоны дополнительно очищаются в третьей и четвертой реакционной зоне, соответственно. Преимущественно, по меньшей мере, частично облагороженная низкокипящая фракция дополнительно очищается в упомянутой третьей реакционной зоне согласно настоящему изобретению. В другом преимущественном варианте осуществления, упомянутая частично облагороженная высококипящая фракция дополнительно очищается в четвертой реакционной зоне. Реакционная зона 3 и реакционная зона 4 зачастую находятся в одном или более отдельных реакторов параллельно и зачастую при различных рабочих условиях и/или с использованием различного гетерогенного катализатора.

Третья реакционная зона

Во многих аспектах изобретения, катализатор(ы) и условия технологического процесса в третьей реакционной зоне выбираются таким образом, чтобы выполнять реакции гидрогенизации и изомеризации, такие как деароматизация посредством насыщения ароматических веществ и/или насыщения двойных связей частично облагороженной низкокипящей нефтяной фракции. За счет этого плотность и цетановые характеристики частично облагороженной низкокипящей нефтяной фракции также значительно уменьшаются.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения, рабочая температура третьей реакционной зоны управляется таким образом, что она меньше 420°C, к примеру, меньше 410°C. Предпочтительно рабочая температура третьей реакционной зоны составляет ниже 390°C, к примеру, ниже 380°C. Предпочтительный вариант осуществления содержит рабочую температуру третьей реакционной зоны в диапазоне 350-420°C, к примеру, рабочую температуру в диапазоне 350-410°C, к примеру, в диапазоне 350-390°C.

Преимущественные варианты осуществления включают в себя дополнительное добавление и смешивание водорода с частично облагороженной возобновляемой нефтью до входа в третью реакционную зону. В некоторых вариантах осуществления, водород добавляется в третью реакционную зону.

Часовая объемная скорость жидкости в упомянутой третьей реакционной зоне согласно варианту осуществления настоящего изобретения может находиться в диапазоне 0,1-1,5 часа⁻¹, к примеру, в диапазоне 0,1-1,0 часа⁻¹, предпочтительно часовая объемная скорость жидкости в упомянутой третьей реакционной зоне находится в диапазоне 0,2-0,8

часа⁻¹, к примеру, в диапазоне 0,2-0,5 часа⁻¹.

Массовая скорость подачи сырья в упомянутой третьей реакционной зоне согласно варианту осуществления настоящего изобретения может находиться в диапазоне в диапазоне 0,1-1,5 часа⁻¹, к примеру, в диапазоне 0,1-1,0 часа⁻¹, предпочтительно часовая объемная скорость жидкости в упомянутой третьей реакционной зоне находится в диапазоне 0,2-0,8 часа⁻¹, к примеру, в диапазоне 0,2-0,5 часа⁻¹.

Рабочее давление в третьей реакционной зоне может составлять, по меньшей мере, 20 бар, к примеру, рабочее давление в третьей реакционной зоне, по меньшей мере, в 50 бар; предпочтительно рабочее давление в третьей реакционной зоне составляет, по меньшей мере, 60 бар, к примеру, рабочее давление в третьей реакционной зоне, по меньшей мере, в 80 бар; преимущественно, рабочее давление третьей реакционной зоны составляет, по меньшей мере, 100 бар, к примеру, рабочее давление, по меньшей мере, в 110 бар.

Дополнительно, согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения, рабочее давление в третьей реакционной зоне может быть ниже 200 бар, к примеру, рабочее давление в третьей реакционной зоне ниже 180 бар; предпочтительно рабочее давление третьей реакционной зоны составляет ниже 150 бар, к примеру, ниже 120 бар.

Жидкие отходы из третьей реакционной зоны содержат облагороженную низкокипящую нефтяную фракцию, а также газ. В конкретных вариантах осуществления настоящего изобретения, жидкие отходы из третьей реакционной зоны также содержат воду. Как показано на фиг. 5, настоящее изобретение дополнительно может содержать разделение продуктов реакции из упомянутой третьей реакционной зоны на одну или более нефтяных фракций, газовую фракцию и необязательно водную фракцию.

Четвертая реакционная зона

Во многих аспектах изобретения, катализатор(ы) и условия технологического процесса в четвертой реакционной зоне выбираются таким образом, чтобы выполнять гидрокрекинг и уменьшение точки кипения частично облагороженной высококипящей нефтяной фракции. За счет этого количество остатка и плотность частично облагороженной высококипящей фракции значительно уменьшаются, и количество топливных продуктов со средним уровнем дистилляции может максимизироваться.

Упомянутый гидрокрекинг может выполняться с использованием гетерогенного катализатора(ов), аналогичного гетерогенному катализатору(ам), используемому в реакционной зоне 1 и 2, но типично при более жестких условиях, например, при более высоком давлении водорода или более высокой рабочей температуре, чем давление и температура, используемые в реакционных зонах 1-3.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения, рабочая температура четвертой реакционной зоны управляется таким образом, что она меньше 420°C, к примеру, меньше 410°C. Предпочтительно рабочая температура четвертой реакционной зоны составляет ниже 400°C, к примеру, ниже 390°C. Предпочтительный вариант

осуществления содержит рабочую температуру четвертой реакционной зоны в диапазоне 380-420°C, к примеру, рабочую температуру в диапазоне 380-400°C.

Преимущественные варианты осуществления включают в себя дополнительное добавление и смешивание водорода с частично обогащенной возобновляемой нефтью до входа в четвертую реакционную зону. В некоторых вариантах осуществления, водород добавляется в четвертой реакционной зоне.

Часовая объемная скорость жидкости в упомянутой четвертой реакционной зоне согласно варианту осуществления настоящего изобретения может находиться в диапазоне 0,1-1,5 часа⁻¹, к примеру, в диапазоне 0,1-1,0 часа⁻¹, предпочтительно часовая объемная скорость жидкости в упомянутой четвертой реакционной зоне находится в диапазоне 0,2-0,8 часа⁻¹, к примеру, в диапазоне 0,2-0,5 часа⁻¹.

Массовая скорость подачи сырья в упомянутой четвертой реакционной зоне согласно варианту осуществления настоящего изобретения может находиться в диапазоне в диапазоне 0,1-1,5 часа⁻¹, к примеру, в диапазоне 0,1-1,0 часа⁻¹, предпочтительно часовая объемная скорость жидкости в упомянутой четвертой реакционной зоне находится в диапазоне 0,2-0,5 часа⁻¹, к примеру, в диапазоне 0,3-0,5 часа⁻¹.

Рабочее давление в четвертой реакционной зоне может составлять, по меньшей мере, 20 бар, к примеру, рабочее давление в четвертой реакционной зоне, по меньшей мере, в 30 бар; предпочтительно рабочее давление в четвертой реакционной зоне составляет, по меньшей мере, 40 бар, к примеру, рабочее давление в четвертой реакционной зоне, по меньшей мере, в 60 бар.

Дополнительно, согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения, рабочее давление в четвертой реакционной зоне может быть ниже 180 бар, к примеру, рабочее давление в четвертой реакционной зоне ниже 160 бар; предпочтительно рабочее давление четвертой реакционной зоны составляет ниже 140 бар, к примеру, ниже 120 бар.

Жидкие отходы из четвертой реакционной зоны содержат обогащенную высококипящую нефтяную фракцию, а также газ и воду. Настоящее изобретение дополнительно содержит разделение продуктов реакции из упомянутой четвертой реакционной зоны на одну или более нефтяных фракций, газовую фракцию и необязательно водную фракцию. В преимущественном варианте осуществления изобретения, упомянутая нефть разделяется, по меньшей мере, на одну обогащенную легкую нефтяную фракцию и, по меньшей мере, одну обогащенную тяжелую нефтяную фракцию. В конкретных вариантах осуществления настоящего изобретения, упомянутая обогащенная легкая нефтяная фракция из четвертой реакционной зоны повторно используется и смешивается с частично обогащенной низкокипящей нефтяной фракцией до повышения давления, нагрева и реакции в третьей реакционной зоне.

В еще одном другом предпочтительном варианте осуществления, упомянутая обогащенная тяжелая нефтяная фракция может содержать запасы возобновляемого

сырья для смешения для подмешивания в судовое топливо или в качестве промежуточного продукта для производства смазок, специализированных масел, таких как трансформаторные масла, и/или чистых химикатов, таких как биоароматические вещества и/или прекурсоры для биопластика.

Упомянутое разделение продуктов из третьей и четвертой реакционной зоны зачастую управляется параллельно, но продукты из третьей и четвертой реакционной зоны могут в конкретных вариантах осуществления комбинироваться и разделяться совместно.

Предпочтительные варианты осуществления настоящего изобретения содержат фракционирование облагороженного возобновляемого нефтяного продукта(ов) на углеводороды нафтового диапазона, углеводороды керосинового диапазона, углеводороды дизельного диапазона и тяжелые углеводороды с точкой кипения выше 350°C либо комбинацию вышеозначенного. В конкретных вариантах осуществления, упомянутое фракционирование выполняется посредством комбинации испарительных резервуаров и дистилляционных колонн. В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения, облагороженная низкокипящая фракция третьей реакционной зоны фракционируется. В еще одном другом преимущественном варианте осуществления настоящего изобретения, облагороженные нефтяные продукты, которые фракционируются, содержат как облагороженную низкокипящую нефтяную фракцию третьей реакционной зоны, так и облагороженную высококипящую нефтяную фракцию четвертой реакционной зоны.

Фиг. 8 показывает другой преимущественный вариант осуществления настоящего изобретения, в котором четвертая реакционная зона содержит реактор, содержащий гетерогенный катализатор с функциональностью расщепления воды для выполнения каталитической паровой переработки и/или каталитического парового крекинга упомянутой частично облагороженной возобновляемой нефти. Каталитическая паровая переработка и/или каталитический паровой крекинг используют пар в качестве источника водорода и формируют избыточный водород, который может восстанавливаться, сжиматься и повторно использоваться в первой и/или второй, и/или третьей реакционную зону после разделения из облагороженной возобновляемой высококипящей нефтяной фракции. Вариант осуществления имеет дополнительное преимущество работы при более низком давлении по сравнению с традиционным гидрокрекингом.

Упомянутый преимущественный вариант осуществления настоящего изобретения дополнительно содержит добавление воды в частично облагороженную высококипящую нефтяную фракцию до этапа повышения давления во впускном отверстии реакционной зоны 4 или нагнетание пара в упомянутую нефть после упомянутого повышения давления или нагрева.

Количество воды или пара, добавленного или смешанного с частично облагороженной высококипящей нефтяной фракцией, зачастую находится в диапазоне 5,0-35% по весу, к примеру, в диапазоне 5,0-30% по весу частично облагороженной

высококипящей нефтяной фракции, предпочтительно количество воды или пара, добавленного или смешанного с частично облагороженной высококипящей нефтяной фракцией, находится в диапазоне 5,0-25% по весу, к примеру, в диапазоне 5,0-20% по весу частично облагороженной высококипящей нефтяной фракции. Еще более предпочтительно количество воды или пара, добавленного или смешанного с частично облагороженной высококипящей нефтяной фракцией, находится в диапазоне 5,0-15% по весу частично облагороженной высококипящей нефтяной фракции, к примеру, в диапазоне 5,0-10% по весу частично облагороженной высококипящей нефтяной фракции.

Гетерогенный катализатор для выполнения каталитической паровой переработки и/или каталитического парового крекинга упомянутой частично облагороженной высококипящей нефтяной фракции в четвертой реакционной зоне согласно конкретному предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения представляет собой биметаллический или триметаллический катализатор, наносимый на несущую структуру, при этом упомянутый катализатор и/или элементы катализатора содержат:

- один или два переходных металла, выбранных из группы VIIIВ периодической таблицы элементов, к примеру, один или два металла, выбранных из Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt,

- один или более катализаторов или катализаторов, выбранных из группы VIВ периодической таблицы элементов, к примеру, элемент, выбранный из Cr, Mo, W.

Несущая структура для упомянутого катализатора(ов) или элементов катализатора выбирается из группы, состоящей из оксида алюминия, такого как γ -оксид алюминия или σ -оксид алюминия, Si-стабилизированный γ -оксид алюминия, диоксида кремния, силиката и алюмосиликата, такого как MCM-41, силикоалюмофосфатов (SAPO), аэрогирин, каолина, силикагеля, диоксида циркония, диоксида титана, диоксида церия, гидротальцита, скандия, иттрия, иттербия, углерода, такого как активированный уголь или нефтяной кокс, красного бурового раствора, цеолитов либо комбинации вышеозначенного.

Дополнительный предпочтительный вариант осуществления гетерогенного катализатора для выполнения каталитической паровой переработки и/или каталитического парового крекинга в четвертой реакционной зоне согласно настоящему изобретению представляет собой вариант осуществления, в котором упомянутый гетерогенный катализатор в четвертой реакционной зоне дополнительно содержит один или более элементов, выбранных из группы Ce, Ti, Zr, V, Ga, Cu, Bi, Na, K, Mg.

Согласно многим вариантам осуществления настоящего изобретения, упомянутые один или более элементов или дополнительных элементов могут присутствовать в концентрации приблизительно от приблизительно до такой концентрации упомянутого элемента в диапазоне от 1,0 масс.% приблизительно до 25,0 масс.%, к примеру, концентрация упомянутого дополнительного элемента(ов) катализатора находится в диапазоне приблизительно от 2,0 масс.% приблизительно до 25,0 масс.%. Предпочтительно, упомянутый элемент или дополнительный элемент(ы) присутствуют в

диапазоне приблизительно от 5 масс.% приблизительно до 20 масс.%, к примеру, в диапазоне приблизительно от 10 масс.% приблизительно до 20 масс.%.

В других вариантах осуществления согласно настоящему изобретению, концентрация упомянутых одного или более элементов или дополнительного элемента(ов) может находиться в диапазоне приблизительно от 0,5 масс.% приблизительно до 10 масс.%, к примеру, в диапазоне приблизительно от 1,0 приблизительно до 7,0 масс.%. Предпочтительно, упомянутый дополнительный элемент(ы) находится в диапазоне приблизительно от 1,5 масс.% приблизительно до 5 масс.%.

Преимущественно, упомянутая оксидная или гидроксидная несущая структура содержит Ce, Zr, Al, Sc, Yt, Yb, Mg, Ni, Fe и/или Pt либо комбинацию вышеозначенного.

Конкретная преимущественная несущая структура содержит слоистый двойной гидроксид, к примеру, гидротальцит.

Гидротальцит может содержать Mg и/или Ca, и/или Ni, и/или Co, и/или Mo, и/или Mn, и/или Cr, и/или Al, и/или Fe, и/или Ce либо комбинацию вышеозначенного.

Конкретный предпочтительный вариант осуществления согласно настоящему изобретению представляет собой вариант осуществления, в котором упомянутый гетерогенный катализатор и/или несущая структура имеют эмпирическую формулу $M(II)_6M(III)_2(OH)_{16} \cdot CO_3 \cdot 4H_2O$, при этом:

- M(II) является двухвалентным металлическим ионом, содержащим один или два элемента, выбранных из группы Mg, Ca, Ni, Co, Cu, Mn, Zn, Fe, и

- M(III) является трехвалентным металлическим ионом, содержащим один или два элемента, выбранных из группы Al, Fe, Co, Ni, Cr, Bi, Mn, Ce, Ga.

Дополнительно, предпочтительный вариант осуществления представляет собой вариант осуществления, в котором упомянутый гетерогенный катализатор и/или несущая структура имеют эмпирическую формулу $Mg_xNi_yFe_zCe_wAl_q(OH)_{16} \cdot CO_3 \cdot 4H_2O$, при этом x: 1,0-2,0, y: 4,0-5,0, z: 0,0-1,0, w: 0,0-1,0, q: 1,0-2,0, к примеру, $Mg_{4,3}Ni_{1,70}CeAl(OH)_{16} \cdot CO_3 \cdot 4H_2O$.

Дополнительный предпочтительный вариант осуществления согласно изобретению представляет собой вариант осуществления, в котором гетерогенный катализатор несущей структуры содержит $Mg_{4,3}Ni_{1,70}CeAl(OH)_{16} \cdot CO_3 \cdot 4H_2O$.

Согласно предпочтительному варианту осуществления, упомянутый биметаллический или триметаллический катализатор находится в сульфидной, карбидной, фосфидной, фосфатной форме, нитридной, боридной форме, оксидной форме, гидроксидной форме и/или карбонатной форме либо в комбинации означенного.

Рабочая температура четвертой реакционной зоны для выполнения каталитической паровой переработки и/или каталитического парового крекинга согласно изобретению во множестве вариантов применения настоящего изобретения находится в диапазоне 300-410°C, к примеру, в диапазоне 320-410°C; предпочтительно температура во впускном отверстии упомянутого дополнительного каталитического реактора находится в

диапазоне 350-400°C, к примеру, в диапазоне 360-390°C.

Фиг. 9 показывает предпочтительный вариант осуществления, в котором процесс обогащения настоящего изобретения интегрируется с процессом предоставления кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти. Газовые продукты, обогащенные водородом, в конкретных вариантах осуществления разделяются из продуктов первой и/или второй, и/или третьей, и/или четвертой реакционных зон. Водород преимущественно во многих вариантах осуществления настоящего изобретения может отбираться из упомянутого получаемого газа и использоваться для того, чтобы подавать водород в процесс обогащения.

В конкретных вариантах осуществления настоящего изобретения, водород, производимый в качестве части процесса предоставления кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти, очищается и используется для того, чтобы подавать водород в процесс обогащения настоящего изобретения, за счет этого уменьшая требуемый подпиточный водород.

Вода представляет собой продукт из деоксигенации кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти, и вода разделяется из продуктов первой и/или второй и/или третьей, и/или четвертой реакционных зон процесса обогащения. Как проиллюстрировано на фиг. 9, упомянутая вода преимущественно во многих вариантах осуществления настоящего изобретения может очищаться в блоке для восстановления процесса предоставления.

Примеры

Пример 1: Предоставление кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения

Кислородосодержащая возобновляемая неочищенная нефть производится из смеси 50/50 на основе сухого веса свежей ели и свежей сосны с использованием опытной установки на фиг. 2. Анализ древесной стружки при получении показывается в нижеприведенной таблице 1.

Таблица 1. Состав углеродистого материала на сухой беззолной основе

Элемент	Ель	Сосна	Смесь 50/50
	масс.%, сухой	масс.%, сухой	
C, масс.%	50,4	50,2	50,3
H, масс.%	6,1	6,2	6,15
O, масс.%	43,1	43,4	43,25
S, масс.%	0	0	0
N, масс.%	0,2	0,1	0,15
Cl, масс.%	0,008	0,007	0,0074
HHV, МДж/кг	20,2	20,1	20,15

Подготовка сырья

Древесная стружка имеет размер, уменьшенный до древесной муки в системе молотковой дробилки, и смешивается с повторно используемой водой (содержащей растворенные соли и водорастворимые органические вещества), повторно используемой нефтью, катализаторами, чтобы производить гомогенную и поддающуюся перекачке насосом сырьевую смесь. Карбонат калия используется в качестве катализатора, и гидроксид натрия используется для pH-регулирования. Предпринята попытка сохранять концентрацию калия постоянной в ходе серий, т.е. концентрация калия в водной фазе измеряется, и требуемая концентрация подпиточного катализатора определяется на этой основе. Гидроксид натрия добавляется в объемах, достаточных для того, чтобы поддерживать pH выпускного отверстия разделенной водной фазы в диапазоне 8,0-8,5. Дополнительно, СМС (карбоксиметилцеллюлоза, $M_w=30000$) в концентрации в 0,8 масс.% добавлена в сырьевую суспензию в качестве текстурирующего агента, чтобы не допускать седиментации в барреле сырья и улучшать способность к перекачиванию.

Поскольку ни водная, ни нефтяная фазы недоступны для первого цикла (партии), неочищенное талловое масло используется в качестве пусковой нефти, и этанол в 5,0 масс.% и чистая вода (обратно-осмотическая вода, RO-вода) используются для того, чтобы эмулировать водную фазу в первом цикле. Несколько циклов (партий) требуются до того, как процесс может рассматриваться как находящийся в установившемся состоянии, и характерные для нефтяной и водной фаз производится. Число циклов, требуемых для того, чтобы производить нефть менее чем с 10%-й концентрацией пусковой нефти, показывается в таблице 2. Числа являются действительными для сырья, состоящего из 20%-й сухой древесины по весу, выхода нефти для сухой беззольной нефти в 45,3% по весу и соотношения нефти/древесины в 1 для первых трех циклов и в 0,8 для последующих циклов:

Таблица 2. Оценка числа циклов, необходимых для производства нефти более чем с 90% древесины по весу, извлекаемой из производимой нефти

Номер цикла	Биомасса, кг	Рециркулирующая нефть, кг		Производимая бионефть, кг	Неочищенное талловое масло в нефтяном продукте, %
		Итог	Неочищенное талловое масло		
1	20	20	20	9,1	$\frac{20}{29.1} \times 100 = 68.7\%$
2	20	20	$20 \times 68.7\% = 13.7$	9,1	$\frac{13.7}{29.1} \times 100 = 47.2\%$
3	20	20	$20 \times 47.2\% = 9.4$	9,1	$\frac{9.4}{29.1} \times 100 = 36.5\%$
4	20	16,6	$16.6 \times 32.3\% = 5.4$	9,1	$\frac{5.4}{25.7} \times 100 = 20.8\%$
5	20	16,4	$16.4 \times 20.8\% = 3.4$	9,1	$\frac{3.4}{25.5} \times 100 = 13.3\%$
6	20	16,4	$16.4 \times 13.3\% = 2.2$	9,1	$\frac{2.2}{25.5} \times 100 = 8.6\%$

7	20	16,4	$16,4 \times 0,086\% = 1,4$	9,1	$\frac{1,4}{25,5} \times 100 = 5,6\%$
---	----	------	-----------------------------	-----	---------------------------------------

Как видно в таблице, приблизительно 6 циклов требуются для того, чтобы производить характерную нефть менее чем с 10% пусковой нефти. Следовательно, выполнено 6 циклов, в которых нефтяная и водная фаза, производимые из предыдущего цикла, добавлены в сырьевую смесь для последующего цикла. Состав сырья для серии 6 цикла показывается в нижеприведенной таблице 3:

Таблица 3. Состав сырьевой смеси для серии 6 цикла.

Сосна, % сухого веса	Ель, % сухого веса	СМС, % сухого веса	Рециркулирующая нефть из 5- ого цикла, % сухого веса	Вода, содержащаяся в древесине и повторно используем ой нефти, масс.%	Рециркулирующая водная фаза из 5-ого цикла, масс.%	К, масс. %	NaOH, масс. %	Итог, масс. %
11,1	11,1	0,8	18,2	9,8	45,2	2,3	1,5	100,0

Сырьевая смесь в таблице 3 обрабатывается при давлении приблизительно в 320 бар и температуре приблизительно в 400°C. Дегазированный продукт собирается в качестве отдельных проб для баланса масс (МБ) в баррелях с начала каждого теста и нумеруется MB1, MB2, MB3 и т.д. Собранные продукты взвешиваются, и нефтяная и водная фазы гравиметрически разделяются и взвешиваются. Данные регистрируются в электронной форме и вручную для каждой партии.

Баланс общих масс

Баланс общих масс (MB_{Tot}) является соотношением между общей массой, выходящей из блока, и общей массой, входящей в блок в течение конкретного времени. Баланс общих масс также может рассматриваться в качестве параметра качества сформированных данных. Среднее значение составляет 100,8% со среднеквадратическим отклонением.

Выход нефти из биомассы (ОУ)

Выход нефти из биомассы (ОУ) выражает фракцию входящей сухой биомассы, которая перерабатывается в сухую беззольную нефть. Он задается как масса сухой беззольной нефти, производимой из сухой биомассы в течение конкретного времени, деленная на массу сухой биомассы, входящей в блок в течение идентичного времени. Рециркулирующая нефть не включается в баланс; она вычитается из общего объема восстановленной нефти при вычислении выхода нефти из биомассы. Обнаружено, что средний выход нефти (ОУ) составляет 45,3 масс.% со среднеквадратическим отклонением 4в,1 масс.%, т.е. 45,3% массы для сухой биомассы (древесина+СМС) в сырье перерабатывается в сухую беззольную нефть.

Подробный анализ нефти

Данные, измеренные для нефти, представляются в таблице 4.

Таблица 4. Данные для нефти 6-ого цикла

Параметр	Единица измерения	Неподготовленная нефть, (обезвоженная)	Легкие фракции (180-260°C) (260-344°C)		Тяжелая фракция (344+°C)
Выход по неочищенной нефти, масс. %			11,6	21,1	
C	масс.% (сухая беззольная масса)	81,9	80,3	82,3	84,8
H	масс.% (сухая беззольная масса)	8,7	10,3	9,5	8,0
N	масс.% (сухая беззольная масса)	0,09	Н/д	Н/д	<0,75
S	масс.% (сухая беззольная масса)	0,008	Н/д	Н/д	Н/д
O	масс.% (сухая беззольная масса)	10,1	9,4	8,2	8,2
Плотность, 15°C (неподготовленная нефть, при получении)	кг/л	1,0729			
Плотность, 15°C	кг/л	Н/д	0,9425	1,0236	1,1541
Плотность, 40°C	кг/л	1,0572			
Плотность, 50°C	кг/л	1,0503			
Плотность, 60°C	кг/л	1,0435			
Плотность, 70°C	кг/л	1,0368			

HHV (сухая беззольная масса)	МДж/кг	38,6	38,5	37,5	37,7
Кинематическая вязкость, 40°C	мм ² /с	17360	2,996		9812 (150°C)
Кинематическая вязкость, 60°C	мм ² /с	1545			1298 (175°C)
Общее кислотное число	мг КОН/г	8,8	3,75	8,2	8,2
Сильное кислотное число	мг КОН/г	<0,01			
Точка текучести (максимум)	°C	24	-60	-15	140
Точка вспышки	°C	59	90	146	
Влагосодержание	масс. %	0,88			

Результаты моделированной дистилляции для неподготовленной нефти сравниваются с результатами истинной дистилляции на фиг. 10.

Восстановление энергии в производимой кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти с низким содержанием серы

Восстановление энергии (ER_{oil}) выражает то, сколько химической энергии в подаваемой древесине восстанавливается в нефти. Она не учитывает ни энергию, требуемую для нагрева, ни электрическую энергию, подаваемую в блок. Для вычислений восстановлений, высокая теплотворная способность (HHV) для нефти составляет 38,6 МДж/кг, соответственно. Результирующий выход нефти для нефти 6-ого цикла составляет 85,7% со среднеквадратическим отклонением в 7,7, т.е. 85,6% (химической) энергии в древесине, подаваемой в установку, восстанавливается в производимой нефти.

Производство газа и анализ газа

Газ производится в процессе переработки биомассы в гидрофракционную нефть. Выход газа, производимого из сухой древесины в сырье, составляет 41,2 масс.%, как показано в таблице 8 (кислородный баланс). Газ состоит главным образом из CO_2 , CH_4 и других коротких углеводородов (C_2-C_4), H_2 и некоторых низших спиртов. Газ отбирается и анализируется компанией Sveriges Tekniska Forskningsinstitut (SP) в Швеции. Анализ газа 6-го цикла показывается в таблице 6 наряду с теплотворными способностями газа, оцененными из газового состава. Поскольку HTL-процесс выполняется в восстановительных условиях, предполагается, что газ не содержит кислород (O_2), и обнаруженный кислород в газе появляется в результате воздуха, просачивающегося в мешки для отбора проб при заполнении пробой газа. Газовый состав корректируется на предмет кислорода (и азота). Вычисленный элементный состав газа показывается в таблице 6.

Таблица 6. Газовый состав для газа, производимого в процессе

Компонент	% объема, при получении	% объема, без воздуха*	масс.%, без воздуха	HHV, МДж/кг	LHV, МДж/кг
H ₂	24,00	25,79	1,69	2,40	2,02
O ₂ *	0,40	0,0	0,0	0,0	0,0
N ₂	1,50	0,02	0,01	0,00	0,00
CO ₂	56,90	61,14	87,27	0,00	0,00
CO	0,30	0,32	0,29	0,03	0,03
CH ₄	6,70	7,20	3,75	2,08	1,87
Этен	0,16	0,17	0,16	0,08	0,07
Этан	2,20	2,36	2,31	1,20	1,10
Пропилен	0,27	0,29	0,40	0,19	0,18
Пропан	0,95	1,02	1,46	0,74	0,68
Суммарный C ₄	0,63	0,68	1,25	0,62	0,57
Метанол	0,41	0,44	0,46	0,10	0,09
Этанол	0,27	0,29	0,43	0,13	0,12
Ацетон	0,26	0,28	0,53	0,17	0,15
Итог	94,95	100	100	7,73	6,89

Предполагается, что кислород (O₂) в газе при получении (при получении) появляется в результате загрязнения воздуха газа при заполнении мешка для отбора проб. Состав произведенного газа предположительно не содержит воздуха (кислорода).

Таблица 7. Элементный газовый состав

Элемент	Масс.%
C	32,0
H	3,8
N	0,0
O	64,1
Итог	100

Кислородный и водный баланс

Основные тракты удаления кислорода в процессе предположительно задаются через два основных маршрута:

- декарбоксилирование с помощью CO₂ в качестве продукта,
- дегидратация/гидрогенизация с помощью воды в качестве продукта.

Как представлено в таблице 8, примерно 2/3 удаления кислорода обусловлены

декарбоксилированием, а 1/3 обусловлена дегидратацией/гидрогенизацией.

Таблица 8. Кислородный баланс

	Компонент	Масса, кг
Кислород в сухой древесине (сухая беззольная масса), масс. %	кг О в древесине/1000 кг в древесине	432,7
Кислород в сухой нефти (сухая беззольная масса), масс. %	кг О в нефти/1000 кг в древесине	45,6
Углерод в газе	С (газ)	132
Полная масса газа	m (полный газ), кг/1000 кг в древесине	412 (выход газа в 41,2%)
Полный О в газе+производимой воде	О, кг/1000 кг	387,3
CO ₂ (в газе), в расчете на 1000 кг сухой древесины	m (CO ₂), кг	360
	m (О), кг	261 (67,5% общего объема удаленного О)
СО (в газе), в расчете на 1000 кг сухой древесины	m (СО), кг	1,2
	m (О), кг	0,7
Метанол (в газе), в расчете на 1000 кг сухой древесины	m (MeOH), кг	1,9
	m (О), кг	0,9
Этанол (в газе), в расчете на 1000 кг сухой древесины	m (EtOH), кг	1,8
	m (О), кг	0,6
Ацетон (в газе), в расчете на 1000 кг сухой древесины	m (Ac), кг	2,2
	m (О), кг	0,6
Полный О в газе, кг в расчете на 1000 кг сухой древесины. Сумма (О во всех компонентах)	m (О), кг	264,3
Производимая Н ₂ О из избытка О, в расчете на 1000 килограмм сухого сырья.	m (О), кг (387,3-264,3)	123 (31,7% общего объема удаленного О)
	m (производимая Н ₂ О), кг	138
m (общий объем кислорода в газе), в расчете на 1000 килограмм сухого сырья	m (общий объем кислорода в газе), кг	264,3
m (кислород в нефти), в расчете на	m (кислород в нефти), кг	45,6

1000 килограмм сухого сырья		
m (кислород в производимой воде), в расчете на 1000 килограмм сухого сырья	m (кислород в производимой воде), кг	123
m (кислород в сырье), в расчете на 1000 килограмм сухого сырья	m (кислород в сырье), кг	432,7
О-баланс	$m(O_{out})/m(O_{in})$	100%

Пример 2: Облагораживание нефти с использованием традиционного сульфидированного Ni-Mo-катализатора

Облагораживание нефти, производимой аналогично нефти в примере 1, выполняется, чтобы получать частично обогороженную возобновляемую нефть посредством адаптации традиционных технологий гидроочистки. Последовательность экспериментов, включающих в себя параметрический скрининг в непрерывном пробковом проточном трубчатом реакторе, выполняется для того, чтобы оценивать коммерческий сульфидированный Ni-Mo-катализатор согласно критерию DN3630 с фокусом на деоксигенации и уменьшении TAN, насыщении ароматических веществ, восстановления дистиллята, стабильности катализатора и установлении баланса масс.

Приблизительно 40 г NiMo*S на оксиде алюминия (коммерческом катализаторе) размещены в трубчатом реакторе с восходящим потоком из нержавеющей стали, имеющем 3/4-дюймовый внешний диаметр (OD), длину приблизительно в 51 см и пустой объем в 100 см³. Реактор оснащен профильным зондом термопары с 10 точками считывания (Омега). Катализатор постоянно размещен в середине реактора, и оба конца реактора пакетированы приблизительно с 20 г карбида кремния (SiC). Это обеспечивает эффективный предварительный нагрев нефти в зоне карбида кремния до того, как нефть достигает каталитической зоны. Температуры реакции управляются посредством 3 температурных контроллеров.

Слой катализатора сначала сушится в атмосфере азота с расходом приблизительно в 15 л/час при атмосферном давлении в 120°C в течение 1 ч. Затем, катализатор активируется посредством процесса предварительно сульфидирования с использованием смешанного с серой вакуумного газойля с 3,67 масс.% DMDS и с расходом водорода в 13,6 л/час при 41,4 бар в диапазоне температур между 35-343°C (линейное изменение 35°C/час) в течение 16 часов. Катализатор затем контактирует с сырьем приблизительно при 0,3 см³/мин. (WHSV приблизительно в 0,5 ч⁻¹) и потоке водорода приблизительно в 900 станд. см³/см³ при давлении приблизительно в 900 фунтов на квадратный дюйм. Температуры реакции тестов находятся в диапазоне приблизительно в 350°C и 370°C, и общее давление в реакторе составляет 60 бар.

Результирующая обогороженная нефть оценивается с использованием SimDist, плотности, вязкости, TAN, содержания кислорода, H/C-соотношения и распределения жидких продуктов. Показатели процесса, такие как выходы и стабильность

температуры/давления также оцениваются, и анализ состава технологического газа выполняется посредством газовой хроматографии.

Оба эксперимента по облагораживанию улучшают профили дистилляции нефти, как показано на фиг. 11, и уменьшают содержание кислорода, а также плотность, вязкость и кислотное число нефти, как показано в таблице 9. Например, в каталитическом скрининговом тесте при 370°C и 900 станд. см³/см³ производится облагороженная нефть со значительно более низкой вязкостью, чем неочищенная сырьевая нефть (80432 сП по сравнению с 47 сП при 20°C), и плотностью (1103 кг/м³ по сравнению с 991 кг/м³); общее кислотное число (TAN) исключается, и содержание кислорода падает приблизительно с 10 до 2 масс.%. Кроме того, дистиллируемая фракция (IBP-350°C) увеличивается с 33 масс.% до 60 масс.%, в то время как остаток (550+°C) снижается с 28 масс.% от 10 масс.%, как показано на фиг. 12. Комбинирование массового выхода и уменьшения плотности приводит к объемному выходу выше 100% объема.

Таблица 9. Физикохимические свойства

Проба	TAN, мг КОН/г	Вязкость, сП	Плотность, кг/м ³	Выход д нефть и, масс. %	Газ, масс. %	Состав Н ₂ , масс. %	ННВ, МДж/ кг	Кислород, масс.%	Н/С
Неочищенная бионефть	55,7	80432	1103				36,8	10,9	1,37
Скрининг при 350°C	0,0	89	969	86	4,6	2,9	42,58	2,6	1,55
Скрининг при 370°C	0,0	47	991	83	6,1	2,5	42,66	2,1	1,55

Таблица 10 показывает газовый состав каталитических скрининговых тестов. Газовый состав показывает то, что возникают как декарбоксилирование, так и деоксигенация. Следовательно, образуются CO₂ и CH₄.

Таблица 10. Газовый состав каталитических скрининговых тестов

Проба	Скрининг при 350°C	Скрининг при 370°C
H ₂	93,50	92,97
H ₂ S	1,21	1,03
C ₁	1,71	2,33
C ₂	0,49	0,84
C ₃	0,22	0,40

C ₄	1,30	0,98
C ₅	0,03	0,03
CO ₂	1,54	1,44
CO	0,00	0,00

Анализ продуктов посредством пиро-GCxGC-MS демонстрирует то, как сложность возобновляемой неочищенной нефти (фиг. 13a и 13c) уменьшается значительно во время гидроочистки (фиг. 13b и 13c). Этот анализ также раскрывает высокую деоксигенацию и значительное сокращение полярности и ароматичности возобновляемой неочищенной нефти. Относительная распространенность чистых углеводородов улучшается с 32 до 88%. Полиароматические (ПАН) углеводороды, жирные кислоты и фенольные смолы уменьшаются до нафтен, парафинов и ароматических веществ.

Пример 3: Стабильность традиционного сульфидированного Ni-Mo-катализатора

Более длительный тест на стабильность выполняется после скрининговых тестов, описанных в примере 2, для оценки стабильности и конечной деактивации катализатора. Тест выполняется при идентичных условиях с скрининговыми тестами, т.е. первые 200 часов выполняются при температуре реакции в 350°C, при этом в дальнейшем температура реакции увеличивается до 370°C в течение остальных 150 часов.

Тест на стабильность демонстрирует убедительные признаки деактивации катализатора во время этого более долгосрочного теста на стабильность, как указано посредством концентрации H₂S в газе, как показано на фиг. 14.

Как видно из фиг. 14, концентрация H₂S в технологическом газе почти истощена к 100-му часу. Это предлагает деактивацию катализатора, ассоциированную с потерями серы, которая происходит в результате преобразования катализатора из сульфидной в оксидную форму.

Это дополнительно поддерживается посредством слабых характеристик нефти для нефти по сравнению с результатами из скрининговой серии при идентичных условиях реакции, как показано ниже в таблице 11.

Таблица 11. Физикохимические свойства

Проба	TAN, мг KOH/г	Вязкость, сП	Плотность, кг/м ³	Выход жидкости, масс.%	Газ, масс.%	Соста в H ₂ , масс. %	HHV МДж/кг
Неочищенная бионефть	55,7	80432	1103				36,8
370°C	0,0	504	991	83	6,0	2,8	42,18

Пример 4: Повторная активация традиционного сульфидированного Ni-Mo-

катализатора

Катализатор в примере 3 повторно активируется посредством повторения процедуры активации, описанной в примере 2. Обнаружено, что можно повторно активировать катализатор и получать характеристики нефти, аналогичные скрининговым тестам.

Следовательно, может быть возможным проектировать технологический процесс, при котором сульфидный катализатор периодически повторно активируется, или сопутствующая подача серного агента в систему для рекуперации центров сульфида и стабилизации катализатора. В этом отношении, смешивание кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти с DMDS оказывается полезным при сохранении стабильности активности катализатора в течение вплоть до 700 часов в потоке.

Пример 5: настройка реакционной зоны 1

Стабильная работа реакционной зоны 1 является фокусом кампании 3. Градационный слой подготовлен и протестирован относительно неградационного слоя сульфидированного Ni-Mo-катализатора, активированного так, как описано в примере 1. Кислородосодержащая возобновляемая неочищенная нефть обогащена вплоть до 0,5 масс.% серы посредством DMDS, и различные рабочие давления и температуры тестируются для реакционной зоны 1.

Кампания длится в течение 270 часов в потоке, и главные заключения включают в себя: 1) использование градационного слоя в реакционной зоне 1 приводит к более бесперебойной работе, когда рабочая температура может быть более высокой без вызывания падения давления. Без градационного слоя, падение давления быстро нарастает при температурах приблизительно в 350°C, и существенные экзотермы являются очевидными. 2) Уставка печи, требуемая для того, чтобы достигать 350°C в реакционной зоне 1, понижается с 340°C до 295°C при переключении со смешанного с серой тяжелого газойля на кислородосодержащую возобновляемую неочищенную нефть, что подчеркивает более высокую экзотермичность кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти по сравнению с традиционным подаваемым материалом гидроочистителя. 3) Относительно бесперебойная работа достигается при температурах вплоть до 350°C, когда рабочее давление составляет 60 и 80 бар. При приближении к более высоким давлениям, быстро формируется падение давления. 4) Следует отметить, что оксигенированное сырье и деоксигенированный продукт являются несмешивающимися и представляют неомогенный продукт, неподходящий для использования непосредственно или в качестве запасов вливаемого сырья для смешения. Дополнительно, это может приводить к нарастанию падения давления или увеличенному коксованию и деактивации катализатора.

На основе вышеуказанных заключений, рабочие условия в первой реакционной зоне должны тщательно выбираться относительно катализатора, активности катализатора, градации слоев, рабочего давления и температуры.

Пример 6: Результаты облагораживания из реакционной зоны 1, 2 и 3

Пример 6 отражает непрерывный процесс облагораживания, аналогичный варианту осуществления настоящего изобретения, в котором после реакционной зоны 1 и 2 выполняется разделение газа и воды до реакции всего частично облагороженного продукта в реакционной зоне 3. Катализатор и процедура активации являются идентичными катализатору и процедуре в примере 5.

Реакционная зона 1 представляет собой мягкий стабилизационный реактор с 50%-м растворением катализатора с инертным карбидом кремния. Дополнительно, слой катализатора реакционной зоны 1 перемещается вверх во впускное отверстие реактора, за счет этого обеспечивая температуру на входе в слой катализатора приблизительно в 100°C . Здесь он нагревается частично посредством печи и частично посредством экзотермических реакций до максимальной температуры слоя в 315°C . Посредством контакта реакционноспособного сырья с катализатором при меньшей температуре, скорость реакции уменьшается, предотвращая локальные горячие точки и упрощая управление температурой. Жидкие отходы реакционной зоны 1 являются менее реакционноспособными, и в силу этого слой катализатора реакционной зоны 2 позиционируется в середине реактора, обеспечивая более изотермический реактор. Реакционная зона 2 пакетируется 60%-м разбавленным катализатором и впускным отверстием, и средняя температура составляет 350°C .

Эта конфигурация и использование кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти, смешанной с серой до 0,5 масс.% с DMDS, работает в течение 330 часов в потоке без признаков деактивации катализатора, как показано фиг. 15. На фиг. 15, выбранные параметры качества продуктов проиллюстрированы относительно времени в потоке. Следует отметить, что тестируются различные рабочие условия, приводя к некоторому рассеянию результатов. WHSV в $0,5\text{ ч}^{-1}$ используется в течение первых 210 часов в потоке, после чего она понижена для того, чтобы попытаться улучшить переработку. WHSV в $0,25\text{ ч}^{-1}$ по сравнению с $0,5\text{ ч}^{-1}$ улучшают Н/С-соотношение с 1,64 до 1,70 и уменьшают плотность с 922 до 912 кг/м^3 . Дополнительно, потери нижних частей посредством центрифугирования уменьшаются с 7 до 4 масс.%, за счет этого увеличивая общий массовый и объемный выход.

Различные балансы масс от 330 часов работы реакционной зоны 1 и 2 смешиваются в 6,5 кг частично облагороженного нефтяного сырья. Высокие концентрации воды влияют на избирательность и активность, и вода удаляется посредством вращательного испарения, чтобы моделировать разделение газа и воды после реакционной зоны 2 согласно настоящему изобретению.

Обезвоженный и частично облагороженный нефтяной продукт не фракционируется дополнительно, а обрабатывается в третьей реакционной зоне без смешивания с серой и с использованием идентичного никель-молибденового катализатора, как описано выше. Рабочая температура варьируется между $350\text{--}370^{\circ}\text{C}$, давление составляет 100-120 бар, и WHSV составляет $0,2\text{--}0,5\text{ ч}^{-1}$. Частично облагороженное сырье очень легко обрабатывать, вообще без вызывания увеличения падения давления или других эксплуатационных

проблем. Для сравнения, сырая кислородосодержащая возобновляемая неочищенная нефть, которая очищается в предыдущих примерах, является более склонной к вызыванию падений давления, если рабочие условия не выбираются тщательно. Основная причина этой разности, очевидно, заключается в более высокой реактивности, склонности к коксованию и тепловыделению, ассоциированном с оксигерированной возобновляемой неочищенной нефтью. Значительная разность в парциальном давлении воды представляет собой другое пояснение. Плотность, молярное Н/С-соотношение и выход нефти при центрифугировании продуктов задаются как функция от времени в потоке на фиг. 16. В целом, относительно стабильная переработка является очевидна, и плотности продуктов варьируются в диапазоне 897-914 кг/м³. Подробнее, более низкая пространственная скорость и повышенное давление улучшают гидрогенизацию, аналогично предыдущим заключениям.

Фиг. 17 показывает распределение точек кипения кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти и продуктов реакционной зоны 1, 2 и 3 текущего примера. Существенное увеличение летучести является очевидным. Фиг. 18 показывает С-NMR- и Н-NMR-результаты кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти и продуктов реакционной зоны 2 и 3 текущего примера. Существенное снижение ароматичности во время обеих реакционных зон 1 и 2, но также и во время зоны 3 является очевидным из чертежа.

Последние 5 балансов масс, производимых при 370°C, 120 бар и WHSV в 0,2 ч⁻¹, смешиваются, чтобы получать достаточный продукт для фракционной дистилляции. Результирующие дистиллятные фракции из фракционной дистилляции 15:5 представляют собой продукты топливного диапазона, а также высококипящую остаточную фракцию, которая обладает превосходными свойствами в качестве запасов улучшенной вливаемой топливной смеси. С-NMR-анализ дистилляционных фракций показывает общее содержание ароматического углерода в 10-15 мол.% в низкокипящей фракции дизельного диапазона, что указывает то, что облагороженные и фракционированные низкокипящие продукты удовлетворяют техническим условиям для дизельного топлива. Высококипящая фракция имеет общее содержание ароматического углерода в 25-30 мол.% и содержание серы ниже 100 част/млн., и высококипящая фракция представляет преимущественные запасы судовой топливной смеси.

Пример 7: Каталитическое облагораживание с/без водного разделения между первой и второй реакционной зоной

Каталитическое облагораживание возобновляемой кислородсодержащей неочищенной нефти, производимой согласно настоящему изобретению, выполняется в стендовой лабораторной установке непрерывного цикла согласно варианту осуществления настоящего изобретения.

Сначала возобновляемая кислородсодержащая возобновляемая неочищенная нефть согласно настоящему изобретению частично облагораживается через процесс каталитической гидроочистки в первой реакционной зоне и дополнительно очищается во

второй реакционной зоне. Затем кислородосодержащая возобновляемая неочищенная нефть согласно настоящему изобретению частично облагораживается через процесс каталитической гидроочистки в реакционной зоне 1, и после этого частично облагороженная нефть разделяется из водных и газовых продуктов до входа во вторую реакционную зону.

Оба подхода к облагораживанию выполняются с использованием сульфидных Ni-Mo-катализаторов на алюмооксидной несущей структуре. Гетерогенные катализаторы предварительно сульфидируются в реакторах до облагораживания кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти. Дизель, смешанный с диметилдисульфидом, используется в качестве серного агента для активации катализатора, как описано в примере 5.

Реакционная зона 1 содержит один реактор, в котором скорости реакции тщательно управляются посредством выбора температуры и давления реакции и посредством использования слоя разбавленного катализатора, содержащего предварительно сульфидированный Ni-Mo-катализатор, и соотношения SiC 1:1.

Реакционная зона 2 содержит один реактор, содержащий два различных слоя предварительно сульфидированных Ni-Mo-катализаторов на катализаторе с алюмооксидной несущей структурой (кат-А и кат-В), при этом кат-В имеет повышенную активность по сравнению с кат-А; в силу этого кат-А защищает кат-В. Слой катализатора дополнительно градируется посредством использования 4 различных слоев катализатора от вершины к дну реактора: а) 20 масс.% кат-А, разбавленного SiC, затем б) 20 масс.% кат-В, разбавленного SiC, затем в) чистый кат-В и в завершение г) 20 масс.% кат-В, разбавленного SiC.

Реакционная зона 1

Исследуется влияние рабочих условий на качество частично облагороженной нефти. Первичная цель реакционной зоны 1 состоит в том, чтобы повышать качество, реактивность и термическую стабильность нефти посредством уменьшения содержания кислорода, общего кислотного числа и улучшать распределение точек кипения нефти управляемым способом с недопущением чрезмерного увеличения температуры вследствие экзотермов и без продолжения реакций крекинга.

Следовательно, исследуются глубокое облагораживание в первой реакционной зоне и в силу этого облагораживание при умеренных условиях. Все эксперименты, связанные с реакционной зоной 1, выполняются при 320°C и при давлениях в 90-120 бар. Массовая скорость подачи сырья (WHSV) варьируется между 0,2 часа⁻¹ и 0,5 часа⁻¹ при постоянной температуре в 320°C и постоянном давлении в 90 бар, чтобы производить частично облагороженную возобновляемую нефть. Результаты представляются ниже в таблице 12.

Таблица 12. Влияние скорости подачи сырья в первой реакционной зоне на физикохимические свойства частично облагороженной нефти при 320°C и 90 бар

	Возобновляемая	Продукт в	Продукт в	Продукт в
--	----------------	-----------	-----------	-----------

	неочищенная нефть	0,5 ч ⁻¹	0,3 ч ⁻¹	0,2 ч ⁻¹
Плотность в 20°C [кг/м ³]	1051,1	987,3	972,2	962,3
Вязкость при 40°C [сП]	1146	160	74	48
TAN [мг KOH/г]	62	14,7	5,6	4,3
HHV [МДж/кг] (на сухой вес)	37,6	41,3	42,0	42,4
C [масс.%) (на сухой вес)	80,3	82,3	85,6	85,8
H [масс.%) (на сухой вес)	9,4	10,3	11,2	11,5
O [масс.%) (на сухой вес)	9,5	6,3	2,4	2,1
H/C [масс.%)	1,41	1,50	1,57	1,61

Как видно из таблицы, массовая скорость подачи сырья (WHSV) в 0,5 ч⁻¹ в первой реакционной зоне уменьшает содержание кислорода с 9,8 масс.% до 6,3 масс.%, уменьшает вязкость при 40°C приблизительно на порядок величины с 1146 сП до 160 сП и общее кислотное число (TAN) с 62 до 14,7. Видно, что уменьшение массовой подачи сырья с 0,5 ч⁻¹ до 0,3 ч⁻¹ приводит к значительно дополнительно улучшенному качеству продуктов, например, содержание кислорода в частично облагороженной нефти снижается с 6,3 масс.% до 2,4 масс.%, в то время как вязкость уменьшается более чем наполовину до вязкости в 74 сП, и TAN уменьшается почти на коэффициент 3-5,6. Дополнительное уменьшение массовой скорости подачи сырья с 0,3 ч⁻¹ до 0,2 ч⁻¹ приводит только к незначительному уменьшению содержания кислорода с 2,4 до 2,1 масс.% и незначительному уменьшению TAN с 5,6 до 4,3, в то время как вязкость уменьшается с 74 сП до 48 сП. Следовательно, массовая скорость подачи сырья в 0,2-0,3 ч⁻¹ кажется оптимальной для конкретной возобновляемой неочищенной нефти, катализатора и рабочего давления и температуры в первой реакционной зоне.

Рабочее давление в первой реакционной зоне варьируется от 90 бар до 120 бар при постоянной рабочей температуре в 320°C и постоянной массовой скорости подачи сырья в 0,3 ч⁻¹. Только незначительное варьирование качества частично облагороженного возобновляемого нефтяного продукта наблюдается посредством варьирования рабочего давления в этом диапазоне. Вязкость снижается с 1146 сП в неочищенной бионефти до 74 сП после облагораживания в 90 бар, но остается неизменной посредством повышения давления до 105 бар и затем немного снижается до 54 сП при 120 бар. Содержание кислорода немного снижается с 2,4 до 2,1 масс.% посредством повышения давления с 90

до 120 бар. Идентичный тренд наблюдается в распределении точек кипения, определенном посредством моделированной дистилляции (SimDist), как показано на фиг. 19. Значительное сокращение остатка с точкой кипения в 554°C и значительное увеличение реактивной топливной и дизельной фракции в диапазоне точек кипения от 193 до 343°C наблюдается, тогда как дополнительные изменения с увеличением давления являются незначительными. Следовательно, результаты не являются зависимыми от давления для диапазона исследования давления при процессе.

Частично облагороженная нефть из реакционной зоны 1 собирается в течение 20 дней непрерывной работы при 90 бар, 320°C и 0,3 ч⁻¹. Активность катализатора непрерывно оценивается в течение более 512 ч работы посредством непрерывного мониторинга качества продуктов. Результаты показаны в таблице 13. Первые 8 часов работы демонстрируют гиперактивность катализатора, которая медленно стабилизируется за 100 часов после инициирования реакции, что подтверждается посредством высокого качества жидкого продукта и мониторинга CO₂ и CH₄ в потоке. Содержание кислорода уменьшается с 9,5 до 0,9 масс.% после 8 ч работы, с последующим увеличением и достижением 2,3 масс.% после стабилизации катализаторов при 100 ч работы, и остается равным этому значению до конца теста (512 ч). Идентичный тренд наблюдается для других нефтяных свойств, представленных в таблице 13.

Таблица 13. Физикохимические свойства частично облагороженной нефти в течение времени в потоке. Реакционная зона 1: 320°C, 90 бар, 0,3 ч⁻¹;

	Возобновляемая неочищенная нефть	Смешанный общий МВ	Время в потоке				
			8 ч	200 ч	320 ч	440 ч	512 ч
Плотность при 20°C [кг/м ³]	1051,1	963,0	948,4	966,6	970,1	972,2	972,2
Вязкость при 40°C [сП]	1146	45	23	59	59	74	74
TAN [мг КОН/г]	62	4,4	2,4	5,2	5,2	5,6	5,6
HHV [МДж/кг], на сухой вес	37,6	42,4	43,0	42,2	42,1	42,0	42,0
С [масс.%], на сухой вес	80,3	85,6	86,3	85,7	85,7	85,6	85,6
Н [масс.%], на сухой вес	9,4	11,2	11,9	11,4	11,4	11,2	11,2

О [масс.%,] на сухой вес	9,5	2,6	0,9	2,3	2,3	2,4	2,4
Н/С [молекулярная масса]	1,41	1,57	1,65	1,59	1,59	1,57	1,57

Производство CO_2 после 8 ч работы составляет 0,68 мол.%; его производство снижается до 0,56 мол.% после 20 ч работы и, в завершение, остается на уровне приблизительно 0,4 мол.% от 100 до 500 ч работы. Идентичный тренд наблюдается для производства метана, при котором остается на уровне 0,5 мол.% после 100 ч работы. Следовательно, можно прийти к выводу, что первая реакционная зона может работать стабильно без значительной деактивации катализатора при этих рабочих условиях.

Две реакционных зоны последовательно: эффект воды во второй реакционной зоне

Набор параметрических тестов выполнен с использованием обезвоживаемой частично облагороженной нефти, ранее производимой (реакционная зона 1) во второй реакционной зоне, с использованием слоя катализатора кат-В и кат-А. Результаты сравниваются с результатами второго набора параметрических тестов, выполняемых с использованием двух реакционных зон последовательно без разделения водного или газового продукта из жидкой частично облагороженной нефти. Конфигурация слоев катализатора и тестируемые условия технологического процесса являются идентичными в обоих тестах. Следовательно, разделение промежуточных продуктов представляет собой единственный переменный параметр между двумя процессами. Результаты, показанные в таблице 14, указывают пренебрежимо малое влияние воды и газов на слой катализатора второй реакционной зоны в течение 320 часов работы. Например, результаты, полученные при выполнении во второй реакционной зоне при 350°C и 370°C, являются аналогичными независимо от присутствия/отсутствия воды и технологического газа. Качество облагороженной нефти является более высоким при выполнении реакции при повышенной температуре (370°C), содержание кислорода исключается, в то время как вязкость (9 сП) и плотность (920 кг/м³) незначительно улучшаются по сравнению со второй реакционной зоной, выполняемой при 350°C (т.е. 0,7 масс.% кислорода, 11 сП и 926 кг/м³).

Таблица 14. Физикохимические свойства облагороженной нефти после второй реакционной зоны с/без разделения фаз между реакционными зонами. Реакционная зона 1: 320°C, 90 бар, 0,3 ч⁻¹; Реакционная зона 2: 90 бар, 0,3 ч⁻¹.

Температура реакционной зоны (RZ) [°C]	Плотность при 20°C [кг/м ³]	Вязкость при 40°C [сП]	TAN [мг KOH/г]	HHV [МДж/кг], на сухой вес	С [масс. %], на сухо	Н [масс. %], на сухо	О [масс. %], на сухо	Н/С [молекулярная масса]
--	---	------------------------	----------------	----------------------------	----------------------	----------------------	----------------------	--------------------------

					й вес	й вес	й вес	
Возобновляем ое сырье	1051,1	1146	62	37,6	80,3	9,4	9,5	1,41
RZ1-T ₁ =320, T ₂ =320	929,9	14	1,9	43,3	86,1	11,9	1,7	1,66
T ₁ =320, T ₂ =350	926,2	11	0,5	43,5	86,9	11,4	0,7	1,58
T ₁ =320, T ₂ =370	920,9	9	0,2	43,7	87,2	12,1	0	1,67
T ₁ =350, T ₂ =350	923,2	9	0,2	43,5	86,8	12,3	0,4	1,69
T ₁ =350, T ₂ =390	918,0	6	<0,1	43,7	87,1	12,4	0	1,71

Хотя эти результаты указывают то, что разделение фаз воды между реакционной зоной 1 и 2 не требуется при использовании предварительно сульфидированных Ni-Mo-катализаторов, конфигурации слоев катализатора и условий технологического процесса, третий набор эксперимента предлагает то, что после того как 300 часов работы достигаются, нарастание падения давления во втором реакторе (во второй реакционной зоне) наблюдается и в итоге приводит к закупорке реактора 2 и последующему прерыванию процесса для серии без разделения воды и газов из частично облагороженной нефти между реакционной зоной 1 и 2, тогда как нарастание давления не наблюдается для разделения воды и газов между двумя реакционными зонами. Следовательно, производимая вода и газы в первой реакционной зоне могут затрагивать активность новых предварительно сульфидированных катализаторов во второй реакционной зоне через повторное окисление сульфидированного катализаторов и накопление твердых веществ. Кроме того, на доступность водорода в нефти может влиять присутствие воды и газа в реакторе.

Распределение компонентов в отработанном газе указывает то, что метан представляет собой основное газовое соединение после гидроочистки, тогда как CO₂ и другие легкие углеводороды также образуются. Посредством увеличения температуры второй реакционной зоны, избирательность к углеводородам увеличивается, тогда как избирательность к CO₂ снижается, указывая более низкую важность реакции декарбоксилирования при повышенных температурах. Кроме того, посредством увеличения температуры 2-й реакционной зоны с 320°C до 370°C, выход газа немного увеличивается с 4,8% до 5,4%, и производимая вода также увеличивается с 8 до 8,9 масс.%. Расход водорода увеличивается с 0,019 до 0,023 г H₂/г нефти, когда температура 2-й реакционной зоны увеличивается с 320°C до 370°C.

Два набора условий добавлены в параметрическое исследование с целью оценки

качества продуктов при неблагоприятных температурных условиях, т.е. первоначально температура реакционной зоны 1 увеличивается с 320 до 350°C, в то время как температура в реакционной зоне 2 поддерживается равной 350°C. Результаты предлагают незначительное повышение качества облагороженной нефти по сравнению с тестом 2 (таблицей 15).

Для второго набора экспериментов, температура реакционной зоны 2 первоначально составляет 350°C, затем увеличивается до 390°C, в то время как реакционная зона 1 поддерживается при 350°C. Деоксигенированное и низкое TAN (ниже точки обнаружения < 0,1) получено, когда температура реакционной зоны две задана равной 390°C. Тем не менее, выход газа при этом условии удваивается (9 масс.%) по сравнению с выходом газа, полученным в тесте 3 (5,4%), который непосредственно затрагивает выход жидкого углеводорода (т.е. наблюдается уменьшение с 85,6% (тест 3) до 82,0% (тест 5)). Кроме того, расход водорода достигает 0,033 г H₂/г нефти при максимальных температурных условиях (RZ1: 350°C и RZ2: 390°C), указывая увеличение в 43,5 раза расхода водорода по сравнению с 0,023 г H₂/г нефти при RZ1: 320°C и RZ2: 370°C.

Распределение точек кипения для облагороженной нефти, полученное посредством набора тестов, перечисленных в таблице 14, показанное на фиг 20, указывает существенное улучшение восстановления углеводородов с ВР вплоть до 343°C по сравнению с наблюдаемым в оксигенированной возобновляемой нефти. Дизельная фракция (180-343°C) увеличивается на 64,3% после облагораживания при RZ1=320°C и RZ2=370°C по сравнению с 28% в кислородосодержащей возобновляемой нефтью. Остаток (ВР>550°C) уменьшается с 37% (неочищенная бионефть) до ниже 12% после облагораживания, достигая минимума в 7%, когда гидроочистка выполняется при RZ1=350°C и RZ2=390°C.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ для производства облагороженной возобновляемой нефти из возобновляемого углеродистого материала(ов), содержащий этапы, на которых:

а. предоставляют кислородосодержащую возобновляемую неочищенную нефть, имеющую:

б. содержание кислорода в диапазоне 3,0-20% по весу,

с. содержание воды менее 1,5 масс.%,

д. общее кислотное число в диапазоне от 5 до 80 мг КОН/г,

е. фракцию нефти, имеющую точку кипения ниже 350°C, составляющую менее 70% по весу, и

ф. остаточную фракцию, имеющую точку кипения более 450°C, составляющую, по меньшей мере, 10% по весу,

г. повышают давление кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти до рабочего давления в диапазоне 60-200 бар;

h. добавляют и смешивают водород с кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефтью под давлением;

i. обеспечивают контакт смеси под давлением, по меньшей мере, с одним гетерогенным катализатором, содержащимся в первой реакционной зоне при температуре 260-350°C, имеющим массовую скорость подачи сырья (WHSV) в диапазоне 0,1-1 ч⁻¹ таким образом, чтобы производить частично гидрогенизированную и деоксигенированную нефть;

j. разделяют воду, газ и необязательно низкокипящую фракцию из частично гидрогенизированной и деоксигенированной нефти из первой реакционной зоны;

к. нагревают частично гидрогенизированную и деоксигенированную нефть из первой реакционной зоны до температуры в диапазоне 350-400°C;

l. обеспечивают контакт частично гидрогенизированной и деоксигенированной нефти, по меньшей мере, с одним гетерогенным катализатором во второй реакционной зоне при температуре в 350-400°C при массовой скорости подачи сырья (WHSV) в диапазоне 0,1-1,5 ч⁻¹,

m. разделяют продукт из второй реакционной зоны, по меньшей мере, на газовую фракцию, водную фракцию, низкокипящую возобновляемую жидкую углеводородную фракцию и высококипящую возобновляемую жидкую углеводородную фракцию.

n. обеспечивают контакт низкокипящей фракции из второй реакционной зоны с водородом и одним или более гетерогенных катализаторов при температуре в диапазоне 350-390°C в третьей реакционной зоне, имеющей массовую скорость подачи сырья в диапазоне 0,1-1 ч⁻¹, за счет этого производя первый поток продуктов, и

о. обеспечивают контакт высококипящей нефтяной фракции с водородом и одним или более гетерогенных катализаторов при температуре в диапазоне 360-420°C в четвертой реакционной зоне, имеющей массовую скорость подачи сырья в диапазоне 0,1-1 ч⁻¹, за счет этого производя второй поток продуктов.

2. Способ по п. 1, в котором первая реакционная зона содержит начальную стабилизационную зону для уменьшения содержания реакционноспособных оксигерированных соединений и/или ненасыщенных соединений, и/или ароматических соединений, и/или металлов возобновляемой неочищенной нефти с низким содержанием кислорода, при этом массовая скорость подачи сырья начальной стабилизационной зоны находится в диапазоне $0,2-1 \text{ ч}^{-1}$, к примеру, в диапазоне $0,2-0,5 \text{ ч}^{-1}$.

3. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором реактор(ы) в первой реакционной зоне представляют собой градационные слои, содержащие гетерогенные катализаторы, имеющие увеличивающуюся активность.

4. Способ по любому из пп. 1-3, в котором водород производится из разделенного газа из этапа e и/или этапа h посредством его контакта с паром и гетерогенным катализатором, допускающим выполнение реакции парового реформинга углеводородов, содержащихся в технологическом газе в пятой реакционной зоне.

5. Способ по п. 4, в котором паровой реформинг разделенного технологического газа выполняется при давлении в диапазоне 2-40 бар и температуре в диапазоне $350-600^{\circ}\text{C}$, и массовую скорость подачи сырья в диапазоне $0,1-2 \text{ часа}^{-1}$ в пятой реакционной зоне.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором этап a предоставления кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти содержит этапы, на которых:

- предоставляют углеродистый материал в форме биомассы, содержащейся в одном или нескольких типах сырья;

- предоставляют сырьевую смесь посредством суспендирования углеродистого материала в одной или более текучих сред, по меньшей мере, одна из которых содержит воду;

- повышают давление сырьевой смеси до давления в диапазоне 150-400 бар;

- нагревают сырье под давлением до температуры в диапазоне от 300°C приблизительно до 450°C ;

- поддерживают нагретую сырьевую смесь под давлением в реакционной зоне в течение времени переработки в диапазоне 3-30 минут;

- в силу этого приводя к переработке углеродистого материала; и

- охлаждают переработанную сырьевую смесь до температуры в диапазоне от 25°C до 200°C ;

- расширяют переработанную сырьевую смесь до давления в диапазоне 1-120 бар и разделяют переработанную сырьевую смесь, по меньшей мере, на возобновляемую неочищенную нефть с низким содержанием кислорода, газовую фазу и водную фазу, содержащую водорастворимые органические вещества и растворенные соли;

- за счет этого предоставляя кислородосодержащую возобновляемую неочищенную нефть, имеющую содержание кислорода в диапазоне от 3,0 масс.% до 20,0 масс.%, содержание воды менее 2,0 масс.%, общее кислотное число в диапазоне от 5,0 до 80 мг

КОН/г, фракцию нефти, имеющую точку кипения ниже 350°C, составляющую менее 70% по весу, и остаточную фракцию, имеющую точку кипения выше 450°C, составляющую, по меньшей мере, 10% по весу.

7. Способ по п. 3, в котором разделенная кислородосодержащая возобновляемая неочищенная нефть подвергается этапу тонкой очистки для удаления неорганических загрязнителей до повышения давления на этапе b.

8. Способ по п. 4, в котором этап тонкой очистки для удаления неорганических загрязнителей содержит этап ионного обмена, содержащий катионную смолу.

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором возобновляемая кислородсодержащая неочищенная нефть, предоставленная на этапе i, имеет содержание ароматических веществ в диапазоне 20-70% по весу, к примеру, в диапазоне 30-70%.

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором возобновляемая кислородсодержащая неочищенная нефть, предоставленная на этапе a, имеет Н/С-соотношение менее 1,5, к примеру, менее 1,3.

11. Способ по любому из предшествующих пунктов, дополнительно содержащий этапы, на которых:

- обеспечивают проход первого и второго потоков продуктов из третьей и/или четвертой реакционной зоны в дополнительную зону разделения, в которой вода и газы и необязательно низкокипящая фракция выделяются из потоков продуктов;

- обеспечивают проход обезвоживаемых и дегазированных потоков продуктов в ректификационную зону, в которой потоки продуктов разделяются на бензиновую фракцию, фракцию авиационного топлива, дизельную фракцию, фракцию газойля и остаточную фракцию или любую комбинацию вышеозначенного.

12. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором возобновляемая неочищенная нефть обогащается серой посредством добавления серосодержащего соединения и/или нефти в кислородосодержащую возобновляемую неочищенную нефть до этапа b повышения давления.

13. Способ по п. 12, в котором серосодержащее соединение выбирается из группы из сульфида водорода (H_2S), дисульфида углерода (CS_2), диметилсульфида (DMS), диметилдисульфида (DMDS), диметилсульфоксида (DMSO), легкого газойля, тяжелого газойля либо комбинации вышеозначенного.

14. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором расход водорода находится в диапазоне 2,0-10% по весу облагораживаемой входящей нефти, к примеру, в диапазоне 2,0-6% по весу облагораживаемой входящей нефти; предпочтительно в диапазоне 2,5-4% по весу облагораживаемой входящей нефти, к примеру, 3,0-4,0% по весу облагораживаемой входящей нефти.

15. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором добавляемый водород, по меньшей мере, частично отбирается из упомянутого процесса производства облагороженной возобновляемой нефти, например, отбирается из этапа предоставления кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти и/или отбирается из газа,

выходящего из процесса обогащения.

16. Способ по п. 15, в котором объем водорода, отбираемого из упомянутого процесса производства обогащенной возобновляемой нефти, составляет, по меньшей мере, 50% общего объема водорода, расходуемого посредством процесса обогащения.

17. Способ по п. 16, в котором практически весь водород, добавляемый в процесс обогащения, производится посредством процесса, к примеру, по меньшей мере, 90% водорода, расходуемого посредством упомянутого процесса обогащения.

18. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором гетерогенный катализатор(ы) содержит катализатор гидроочистки и/или гидрокрекинга, и/или гидрообработки, и/или гидродеоксигенации, и/или гидроденитрогенизации, и/или гидродеароматизации, и/или гидроизомеризации либо комбинацию вышеозначенного.

19. Способ по п. 18, в котором гетерогенный катализатор(ы) и/или, по меньшей мере, один элемент гетерогенного катализатора(ов) находятся в восстановленной форме и/или в сульфидной форме, и/или в карбидной форме, и/или в карбонатной форме, и/или в нитридной форме, и/или в фосфидной форме, и/или в боридной форме, и/или в оксидной форме, и/или в сульфатной форме либо в комбинации вышеозначенного.

20. Способ по п. 19, в котором гетерогенный катализатор(ы) в первой реакционной зоне и/или второй реакционной зоне, и/или третьей реакционной зоне, и/или четвертой реакционной зоне представляет собой биметаллический или триметаллический катализатор, наносимый на несущую структуру, выбранную из группы, состоящей из оксида алюминия, такого как γ -оксид алюминия или σ -оксид алюминия, Si-стабилизированный γ -оксид алюминия, диоксида кремния, силиката и алюмосиликата, такого как MCM-41, силикоалюмофосфатов (SAPO), аэрогирина, каолина, силикагеля, диоксида циркония, диоксида титана, диоксида церия, гидротальцита, скандия, иттрия, иттербия, углерода, такого как активированный уголь или нефтяной кокс, красного бурового раствора, цеолитов либо комбинации вышеозначенного.

21. Способ по п. 20, в котором несущая структура гетерогенного катализатора имеет:

- площадь поверхности (BET) в диапазоне 20-500 м²/г, к примеру, в диапазоне 30-250 м²/г; предпочтительно площадь поверхности (BET) несущей структуры находится в диапазоне 30-150 м²/г, к примеру, площадь поверхности (BET) в диапазоне 40-120 м²/г, и

- плотность пор несущей структуры находится в диапазоне 0,3-0,9 см³/г, к примеру, плотность пор в диапазоне 0,4-0,65 см³/г.

- средний размер пор несущей структуры находится в диапазоне 20-500 ангстрем, к примеру, средний размер пор в диапазоне 100-500 ангстрем.

22. Способ по любому из пп. 20-21, в котором гетерогенный катализатор в первой реакционной зоне и/или второй реакционной зоне, и/или третьей реакционной зоне, и/или четвертой реакционной зоне содержит один или более элементов, выбранных из группы Fe, Ni, Co, Mo, Cr, W, Ce, Ru, Rh, Pd, Pt, V, Cu, Au, Zr, Ti, B, Bi, Nb.

23. Способ по п. 22, в котором упомянутый гетерогенный катализатор(ы) и/или элементы катализатора в первой реакционной зоне и/или второй реакционной зоне, и/или третьей реакционной зоне, и/или четвертой реакционной зоне содержат:

а. один или два металла, выбранных из группы Fe, Co, Ni, Ru группы VIIIВ периодической таблицы,

б. один или более металлов, выбранных из группы Cr, Mo, W группы VIB периодической таблицы.

24. Способ по любому из пп. 22-23, в котором упомянутый катализатор(ы) и/или элемент катализатора дополнительно содержат один или более элементов, выбранных из группы Ce, Cu, Zr, Ti, V, Bi.

25. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором гетерогенный катализатор(ы) или элемент, по меньшей мере, одного гетерогенного катализатора(ов) содержит Ce.

26. Способ по любому из пп. 18-25, в котором упомянутая несущая структура содержит слоистый двойной гидроксид.

27. Способ по любому из пп. 26, в котором упомянутая несущая структура содержит гидротальцит, и в котором упомянутый гетерогенный катализатор содержит Mg и/или Ca, и/или Ni, и/или Co, и/или Mo, и/или Mn, и/или Cr, и/или Al, и/или Fe, и/или Ce либо комбинацию вышеозначенного.

28. Способ по п. 26-27, в котором упомянутый гетерогенный катализатор имеет эмпирическую формулу $M(II)_6M(III)_2(OH)_{16} \cdot CO_3 \cdot 4H_2O$, при этом:

- M(II) является двухвалентным металлическим ионом, содержащим один или два элемента, выбранных из группы Mg, Ca, Ni, Co, Cu, Mn, Zn, Fe, и

- M(III) является трехвалентным металлическим ионом, содержащим один или два элемента, выбранных из группы Al, Fe, Co, Ni, Cr, Bi, Mn, Ce, Ga.

29. Способ по п. 26-27, в котором упомянутый гетерогенный катализатор упомянутого дополнительного каталитического реактора имеет эмпирическую формулу $M(II)_6M(III)_2(OH)_{16} \cdot CO_3 \cdot 4H_2O$, при этом:

- M(II) является двухвалентным металлическим ионом, содержащим один или два элемента, выбранных из группы Mg, Ca, Ni, Co, Cu, Mn, Zn, Fe, W, Mo, и

- M(III) является трехвалентным металлическим ионом, содержащим один или два элемента, выбранных из группы Al, Fe, Cr, Bi, Mn, Ce, Ga, Mo, W.

30. Способ по п. 29, в котором упомянутый гетерогенный катализатор имеет эмпирическую формулу $Mg_xNi_yFe_zCe_wAl_q(OH)_{16} \cdot CO_3 \cdot 4H_2O$, при этом x: 1,0-2,0, y: 4,0-5,0, z: 0,0-1,0, w: 0,0-1,0, q: 1,0-2,0.

31. Способ по п. 30, в котором гетерогенный катализатор содержит $Mg_{4,3}Ni_{1,70}CeAl(OH)_{16} \cdot CO_3 \cdot 4H_2O$.

32. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором рабочее давление первой и/или второй реакционной зоны, и/или третьей реакционной зоны, и/или четвертой реакционной зоны составляет, по меньшей мере, 70 бар, к примеру, рабочее давление, по

меньшей мере, в 80 бар; предпочтительно рабочее давление первой и/или второй реакционной зоны составляет, по меньшей мере, 90 бар, к примеру, рабочее давление, по меньшей мере, в 100 бар.

33. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором рабочее давление четвертой реакционной зоны находится в диапазоне 20-70 бар; предпочтительно в диапазоне 25-50 бар.

34. Способ по любому из пп. 32-33, в котором рабочее давление первой реакционной зоны, и/или второй реакционной зоны, и/или третьей реакционной зоны, и/или четвертой реакционной зоны составляет ниже 180 бар, к примеру, рабочее давление ниже 160 бар; предпочтительно рабочее давление первой и/или второй реакционной зоны составляет ниже 140 бар, к примеру, ниже 120 бар.

35. Способ для производства обогащенной возобновляемой нефти из возобновляемого углеродистого материала(ов), по любому из предшествующих пунктов, содержащий этап, на котором:

- нагревают кислородосодержащую возобновляемую неочищенную нефть до рабочей температуры в диапазоне 350-420°C на одном или более этапов.

36. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором рабочая температура в первой реакционной зоне ниже 350°C, к примеру, ниже 340°C; предпочтительно рабочая температура в первой реакционной зоне ниже 330°C, к примеру, ниже 320°C; более предпочтительно рабочая температура в первой реакционной зоне ниже 300°C, к примеру, ниже 280°C;

37. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором рабочая температура в реакционной зоне 1 составляет, по меньшей мере, 280°C, к примеру, рабочая температура в первой реакционной зоне 1 составляет, по меньшей мере, 300°C; предпочтительно рабочая температура в первой реакционной зоне составляет, по меньшей мере, 320°C, к примеру, рабочая температура в первой реакционной зоне составляет, по меньшей мере, 330°C, к примеру, по меньшей мере, 340°C.

38. Способ по любому из пп. 36-37, в котором рабочая температура в первой реакционной зоне находится в диапазоне 280-345°C, к примеру, рабочая температура в первой реакционной зоне находится в диапазоне 300-340°C.

39. Способ по любому из пп. 35-38, в котором температура кислородсодержащей возобновляемой нефти под давлением, входящей в первую реакционную зону, находится в диапазоне 80-150°C, к примеру, в диапазоне 100-130°C; предпочтительно в диапазоне 100-120°C.

40. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором первая реакционная зона содержит два или более реакторов.

41. Способ по п. 40, в котором продукт охлаждается между реакторами.

42. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором первая реакционная зона содержит два или более различных катализаторов, размещаемых с увеличивающейся активностью катализатора.

43. Способ по любому из пп. 32-42, в котором разделенная частично облагороженная возобновляемая нефть из первой реакционной зоны имеет общее кислотное число менее 5,0 мг КОН/г нефти, к примеру, общее кислотное число менее 2,0 мг КОН/г нефти, предпочтительно менее 1,0 мг КОН/г нефти, к примеру, менее 0,1 мг КОН/г нефти.

44. Способ по п. 43, в котором разделенная частично облагороженная возобновляемая нефть из первой реакционной зоны имеет содержание кислорода менее 3,0% по весу, к примеру, содержание кислорода менее 1,0% по весу; предпочтительно частично облагороженная нефть имеет содержание кислорода менее 0,1% по весу, к примеру, менее 0,01% по весу.

45. Способ по любому из пп. 43-44, в котором разделенная частично облагороженная возобновляемая нефть из первой реакционной зоны имеет содержание ароматических веществ менее 50% по весу, к примеру, менее 45% по весу; предпочтительно разделенная частично облагороженная возобновляемая нефть имеет содержание ароматических веществ менее 35% по весу, к примеру, менее 25% по весу.

46. Способ по любому из пп. 43-45, в котором разделенная частично облагороженная возобновляемая нефть имеет весовое соотношение водорода и углерода, по меньшей мере, в 1,5, к примеру, по меньшей мере, 1,6, предпочтительно частично облагороженная возобновляемая нефть, имеет весовое соотношение водорода и углерода, по меньшей мере, 1,7, к примеру, по меньшей мере, 1,75.

47. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором вторая реакционная зона содержит два или более различных катализаторов, размещаемых с увеличивающейся активностью катализатора.

48. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором рабочая температура во второй реакционной зоне ниже 400°C, к примеру, ниже 390°C; предпочтительно рабочая температура во второй реакционной зоне ниже 380°C, к примеру, ниже 370°C; еще более предпочтительно, рабочая температура во второй реакционной зоне ниже 360°C.

49. Способ по п. 48, в котором рабочая температура во второй реакционной зоне регулируется таким образом, что она находится в диапазоне от 350 до 400°C, к примеру, рабочая температура в диапазоне от 360 до 390°C

50. Способ по любому из пп. 47-49, в котором массовая скорость подачи сырья (WHSV) во второй реакционной зоне находится в диапазоне 0,1-1 часа⁻¹, к примеру, объемная скорость жидкости во второй реакционной зоне в диапазоне 0,1-0,5 часа⁻¹; предпочтительно часовая объемная скорость жидкости предпочтительно находится в диапазоне 0,2-0,5 часа⁻¹, к примеру, в диапазоне 0,3-0,5 часа⁻¹.

51. Способ по п. 47-50, в котором поток, выходящий из реактора, охлаждается после второй реакционной зоны.

52. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором частично облагороженная возобновляемая нефть после второй реакционной зоны разделяется на

низкокипящую фракцию и высококипящую фракцию, при этом точка отсечки между низкокипящей нефтяной фракцией и высококипящей фракцией составляет, по меньшей мере, 325°C, к примеру, точка отсечки в 340°C; предпочтительно точка отсечки между низкокипящей нефтяной фракцией и высококипящей нефтяной фракцией после зоны составляет 350°C, к примеру, 360°C.

53. Способ по любому из пп. 32-46, в котором фракция разделенной нефти, к примеру, легкая фракция и/или тяжелая фракция, отбирается и добавляется в кислородосодержащую возобновляемую неочищенную нефть до этапа а и/или до входа во вторую реакционную зону (этап h).

54. Способ по п. 52, в котором легкая фракция, имеющая точку кипения ниже 350°C, составляет, по меньшей мере, 50% по весу всей нефти, к примеру, по меньшей мере, 60% по весу всей нефти; преимущественно легкая фракция, имеющая точку кипения ниже 350°C, составляет, по меньшей мере, 65% по весу всей нефти, к примеру, по меньшей мере, 70% по весу всей нефти.

55. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором гетерогенный катализатор в третьей реакционной зоне выбирается таким образом, чтобы выполнять деароматизацию и/или изомеризацию посредством гидрокаталитического процесса разделенной и частично облагороженной низкокипящей фракции возобновляемой нефти.

56. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором рабочая температура в третьей реакционной зоне ниже 400°C, к примеру, ниже 390°C; предпочтительно рабочая температура в третьей реакционной зоне ниже 380°C, к примеру, ниже 370°C.

57. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором рабочая температура в третьей реакционной зоне регулируется таким образом, что она находится в диапазоне от 350 до 400°C, к примеру, рабочая температура в диапазоне от 350 до 390°C, при этом рабочая температура в третьей реакционной зоне предпочтительно находится в диапазоне от 350 до 380°C, к примеру, рабочая температура в диапазоне от 350 до 380°C.

58. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором массовая скорость подачи сырья в третьей реакционной зоне находится в диапазоне 0,1-1,5 ч⁻¹, к примеру, в диапазоне 0,2-1,0 ч⁻¹; предпочтительно в диапазоне 0,2-0,5 ч⁻¹.

59. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором вода в форме пара добавляется в частично облагороженную высококипящую фракцию возобновляемой нефти после второй реакционной зоны и до входа в четвертую реакционную зону, и в котором четвертая реакционная зона содержит реактор для каталитической паровой переработки и/или каталитического парового крекинга, содержащий гетерогенный катализатор, имеющий функциональность расщепления воды, и в котором гетерогенный катализатор использует пар в качестве источника водорода для упомянутого процесса облагораживания, и в котором рабочая температура четвертой реакционной зоны находится в диапазоне 350-420°C, к примеру, рабочая температура 360-410°C в четвертой реакционной зоне; предпочтительно рабочая температура в реакционной зоне 4 находится

в диапазоне от 360 до 340°C, к примеру, в диапазоне 370-390°C.

60. Способ по п. 59, в котором количество воды, добавленной в форме пара, находится в диапазоне 5,0-35% по весу частично облагороженной возобновляемой нефти, к примеру, в диапазоне 5-25% по весу частично облагороженной возобновляемой нефти; предпочтительно количество воды, добавленной в форме пара, находится в диапазоне 5,0-15% по весу частично облагороженной возобновляемой нефти, к примеру, в диапазоне 5-10% по весу частично облагороженной возобновляемой нефти.

61. Способ по п. 59 или 60, в котором гетерогенный катализатор в упомянутом реакторе для каталитической паровой переработки выбирается по любому из пп. 26-31.

62. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором водород добавляется сверх стехиометрического требуемого объема водорода, требуемого для процесса облагораживания, и в котором объем водорода, добавленного или смешанного с кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефтью с низким содержанием серы, вплоть до 10 раз выше объема водорода, расходуемого посредством процесса облагораживания.

63. Способ по любому из пп. 24-33, в котором каждый из упомянутого катализатора(ов) или каталитического элемента(ов) находится в диапазоне 0,01-27% по весу, к примеру, в диапазоне 0,1-18% по весу.

64. Способ по любому из пп. 18-25, в котором каждый из упомянутого катализатора(ов) или каталитического элемента(ов) находится в диапазоне 0,01-5% по весу.

65. Способ по любому из пп. 18-25, в котором каждый из упомянутого катализатора(ов) или каталитического элемента(ов) находится в диапазоне 0,5-4,0% по весу.

66. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором содержание азота кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти находится в диапазоне 0,01-7 масс.%, к примеру, в диапазоне 2,0-6,5 масс.% по весу.

67. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором тепло передается между этапом предоставления упомянутой кислородосодержащей возобновляемой неочищенной нефти и этапом облагораживания.

68. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором нефтяная фракция облагороженной возобновляемой нефти, заданная посредством точки кипения от начальной точки кипения до 150°C, содержит 1-30% по весу, к примеру, 1-20% по весу; предпочтительно нефтяная фракция облагороженной возобновляемой нефти, заданная посредством точки кипения от начальной точки кипения до 150°C, составляет 1-15% по весу, к примеру, 5-10% по весу.

69. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором полный массовый выход облагороженной возобновляемой нефти из упомянутого процесса облагораживания составляет, по меньшей мере, 80% по весу, к примеру, по меньшей мере, 85% по весу.

70. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором полный выход

облагороженной возобновляемой нефти из упомянутого процесса облагораживания составляет, по меньшей мере, 95% по объему, к примеру, по меньшей мере, 100% по объему; предпочтительно, по меньшей мере, 103% по объему, к примеру, по меньшей мере, 105% по объему.

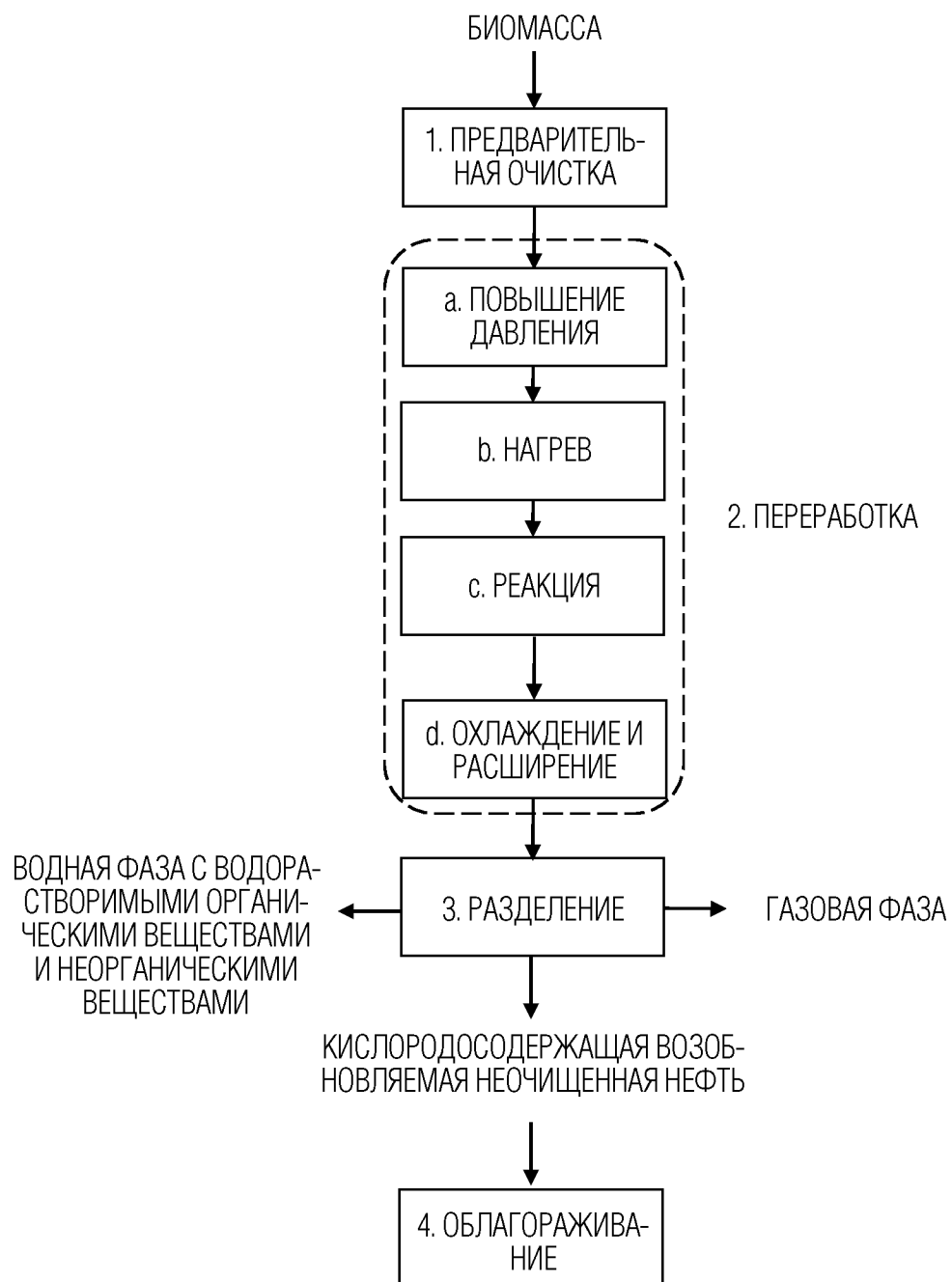
71. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором общее кислотное число (TAN) облагороженной возобновляемой нефти меньше 0,01 мг КОН/г.

72. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором содержание ароматических веществ возобновляемой нефти меньше 20% по весу, к примеру, меньше 15% по весу; предпочтительно меньше 10% по весу, к примеру, меньше 5% по весу.

73. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором остаточная фракция облагороженной возобновляемой нефти, заданная посредством фракции, имеющей кипение более 450°C, составляет меньше 15% по весу, к примеру, меньше 10% по весу; предпочтительно меньше 5% по весу.

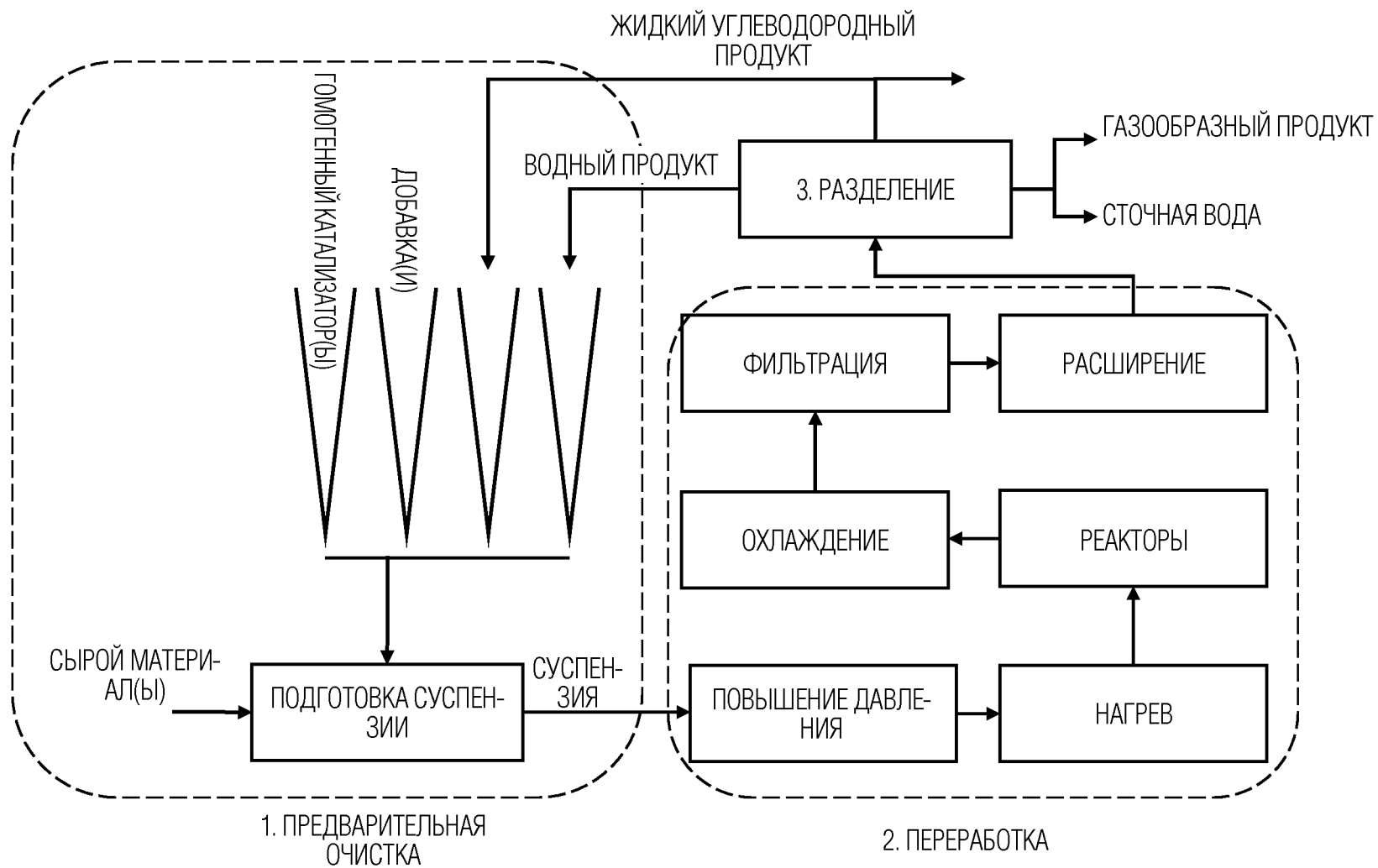
74. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором Н/С-соотношение облагороженной возобновляемой нефти составляет, по меньшей мере, 1,7, к примеру, по меньшей мере, 1,8; предпочтительно, по меньшей мере, 1,85.

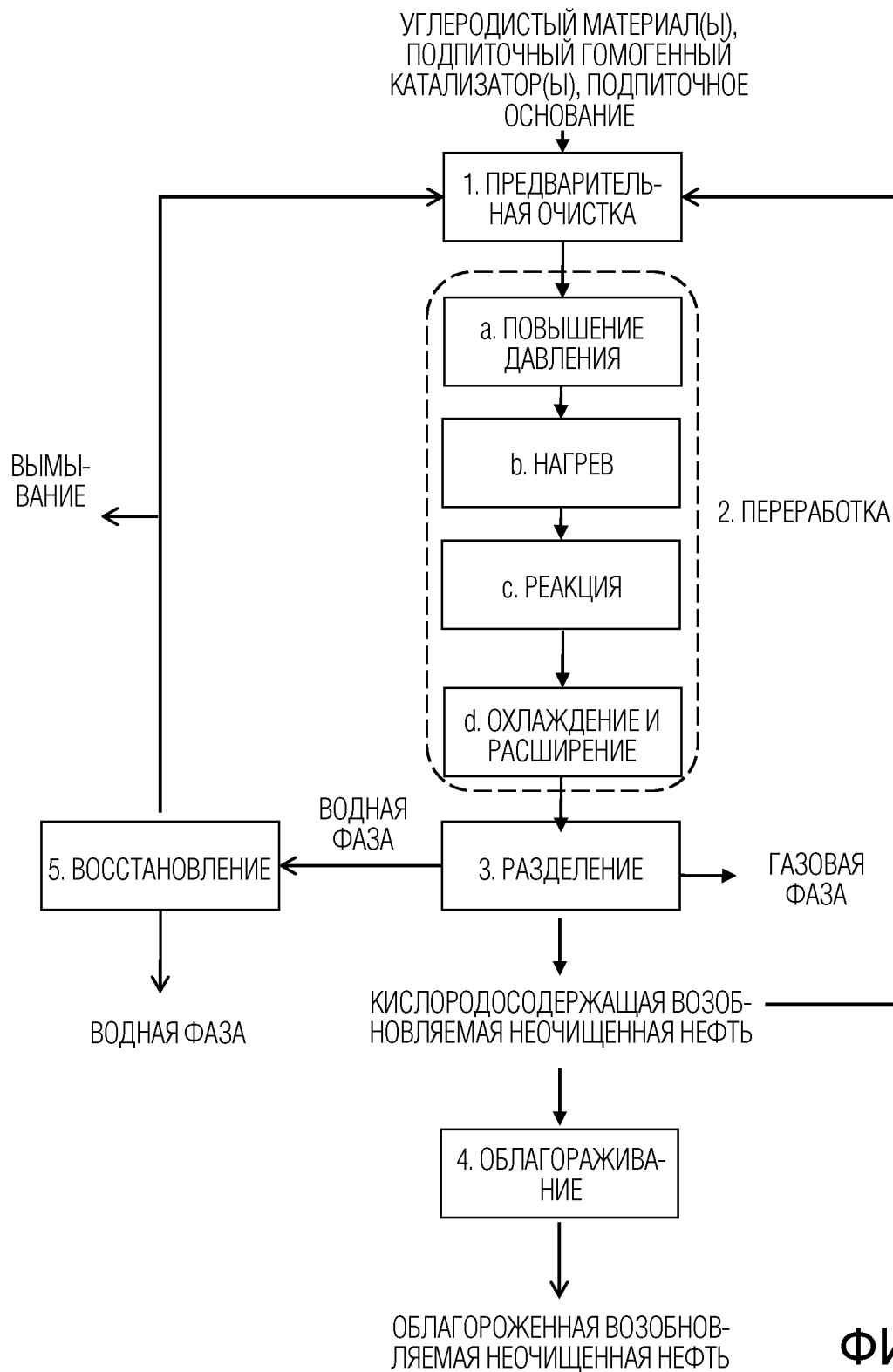
75. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором фракция облагороженной возобновляемой нефти, имеющей точку кипения ниже 350°C, составляет, по меньшей мере, 50% по весу, к примеру, по меньшей мере, 60% по весу; предпочтительно, по меньшей мере, 70% по весу, к примеру, по меньшей мере, 80% по весу.



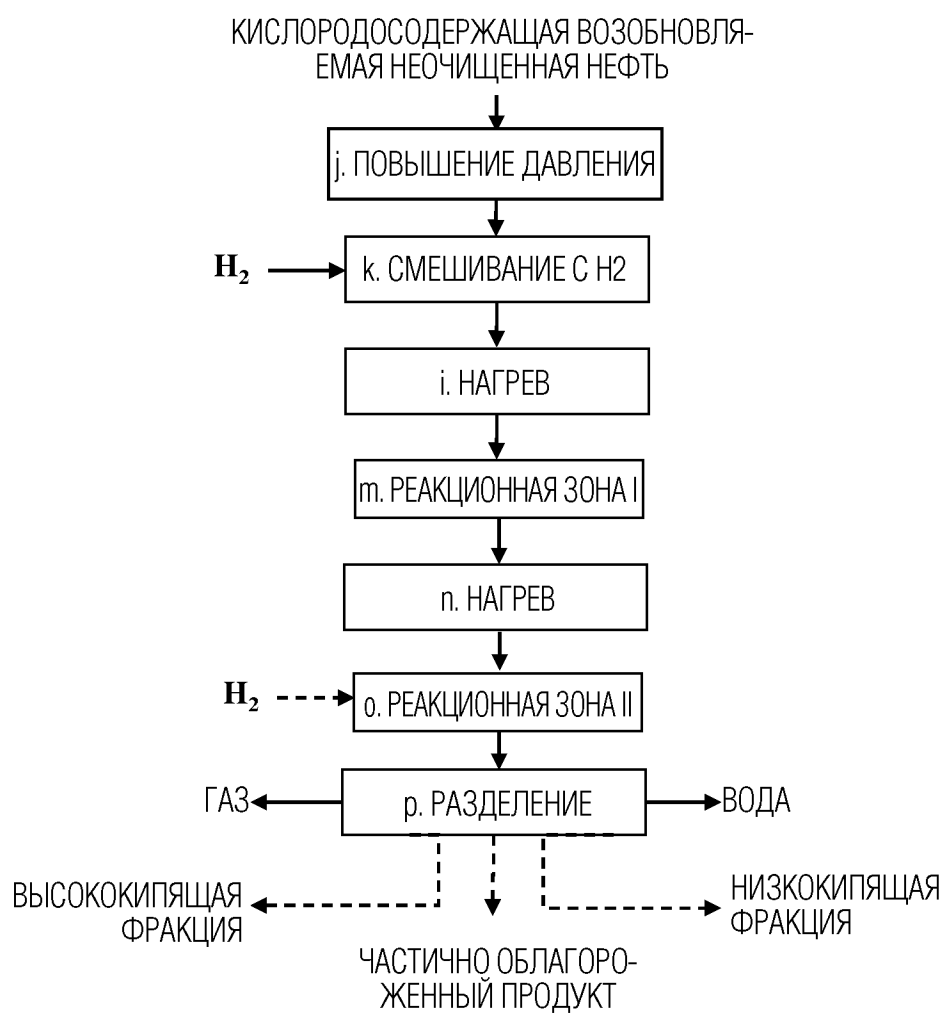
ФИГ. 1

ФИГ. 2

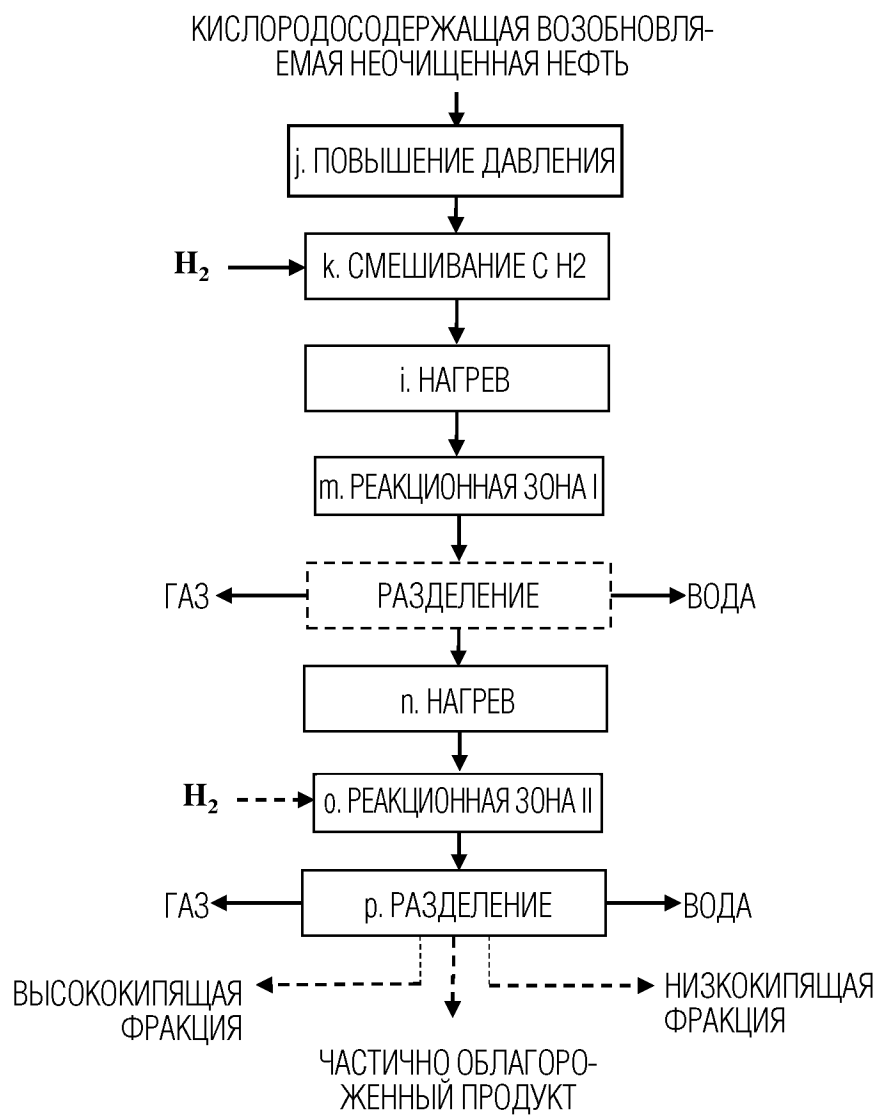




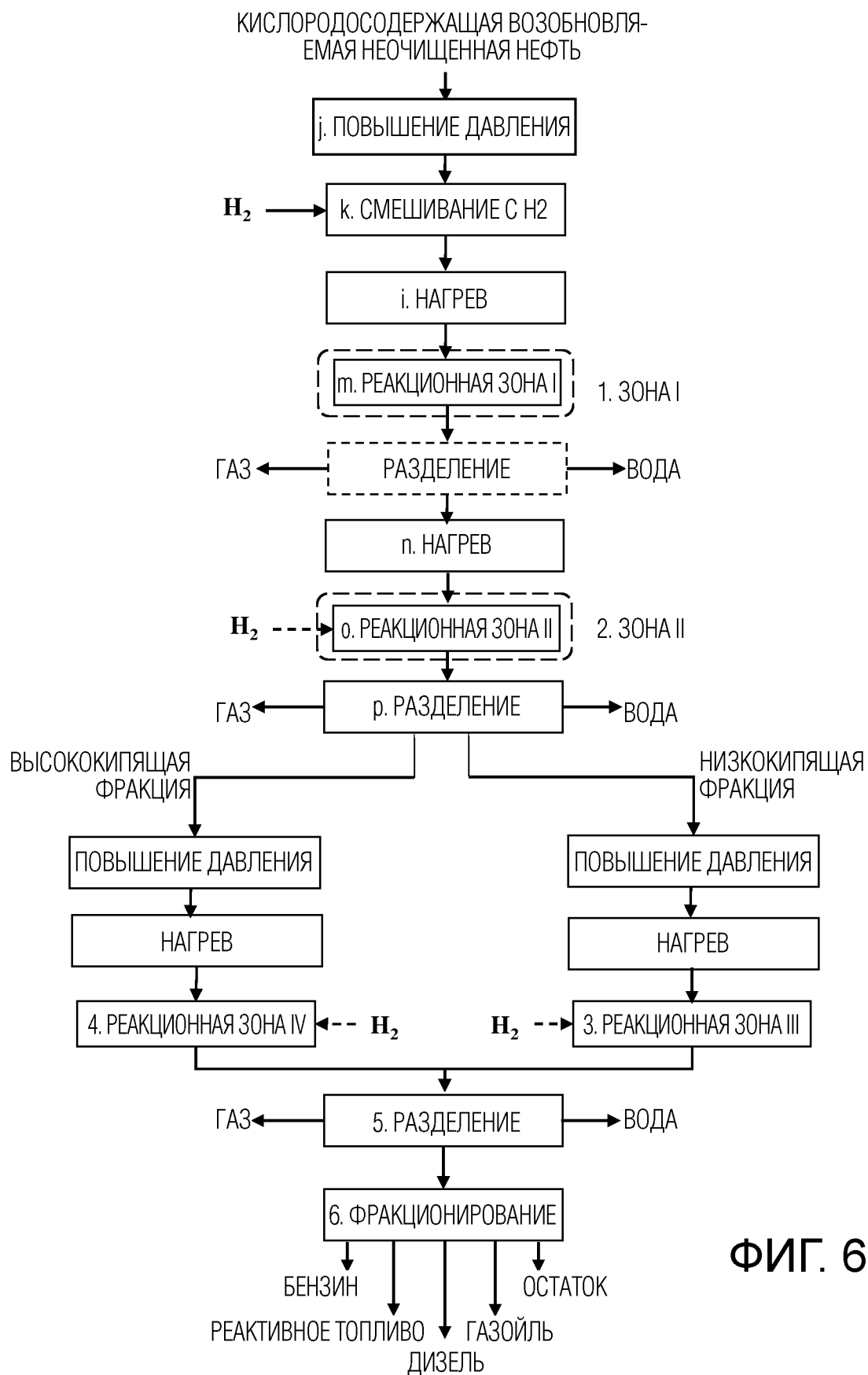
ФИГ. 3



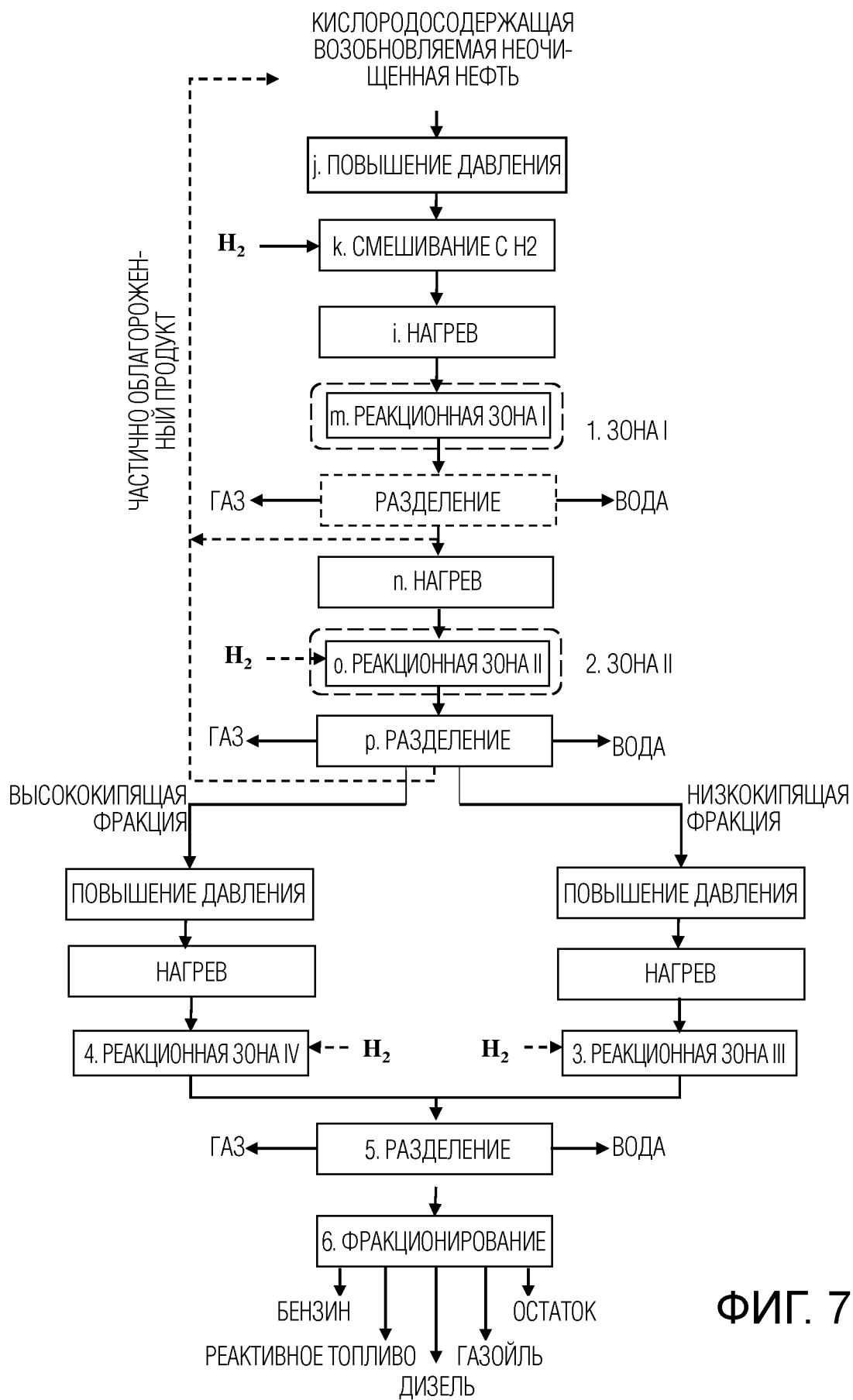
ФИГ. 4

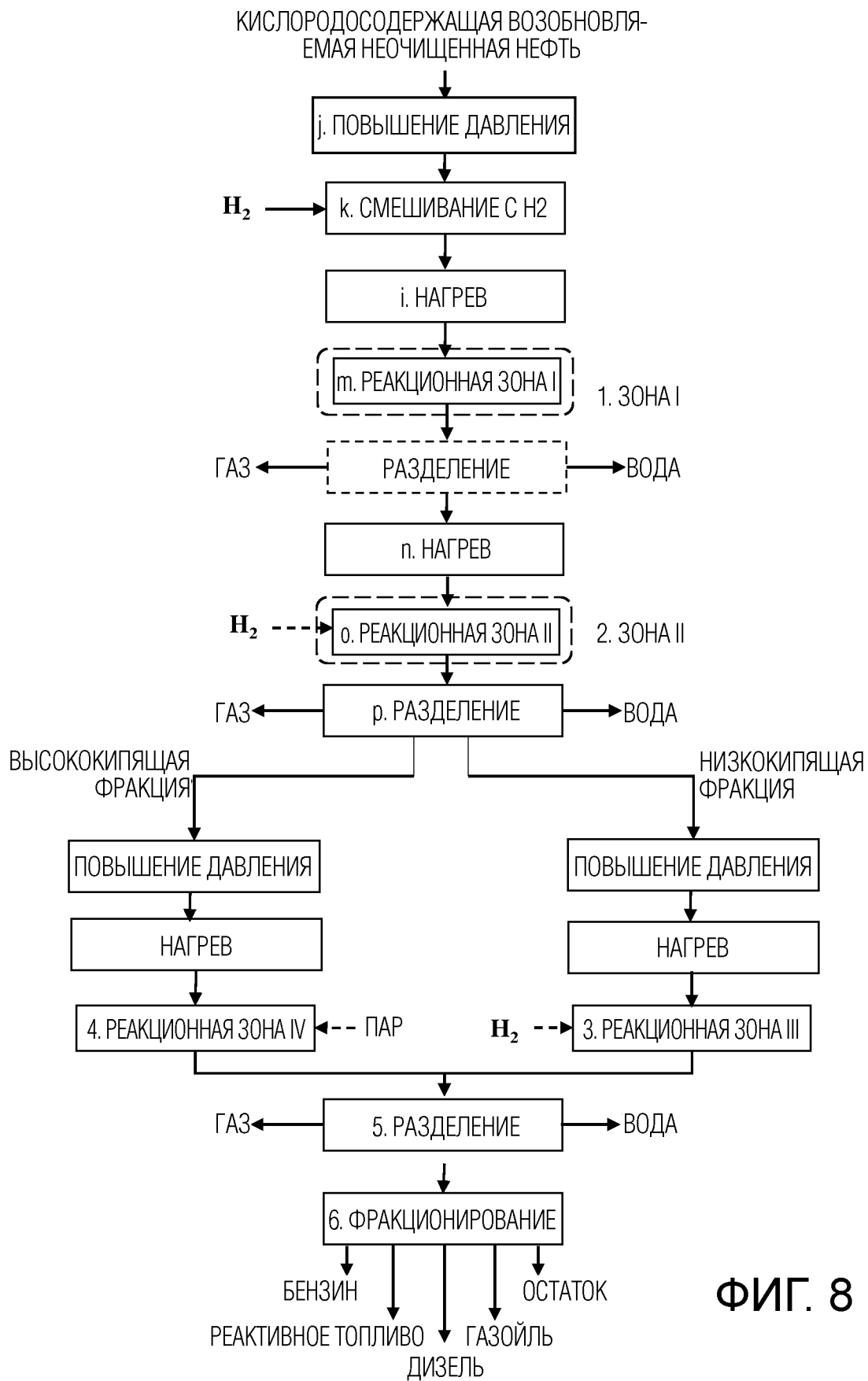


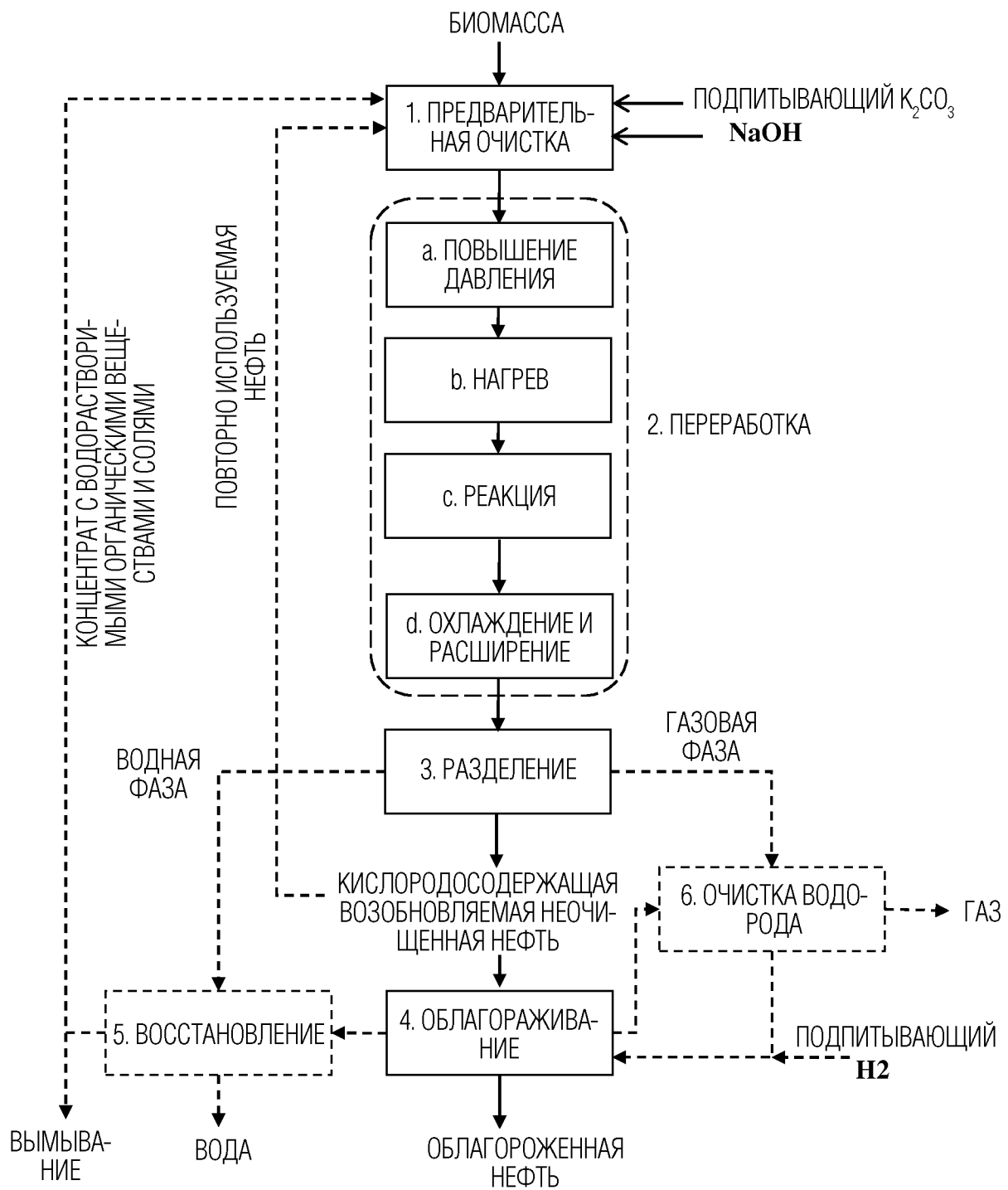
ФИГ. 5



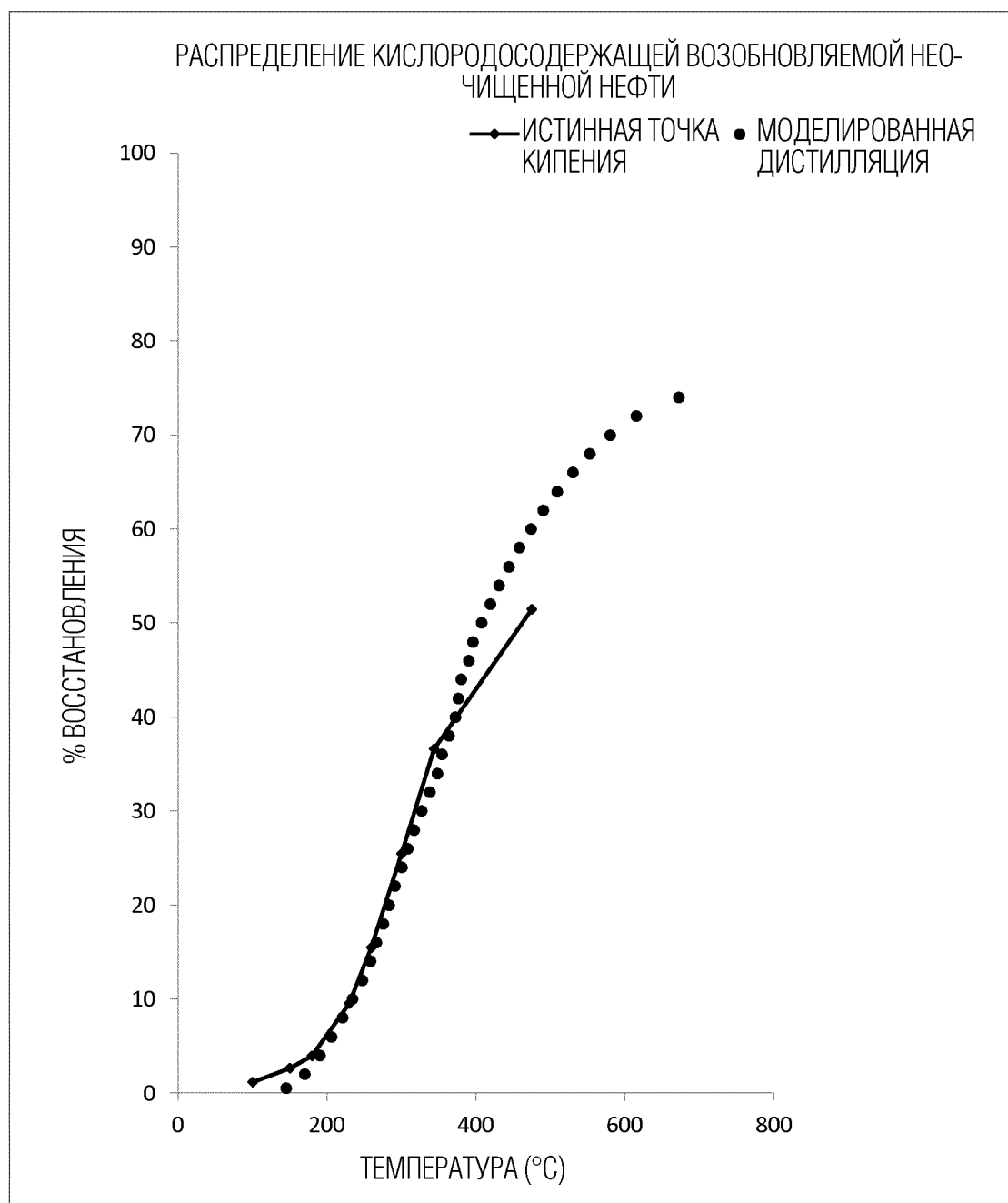
ФИГ. 6





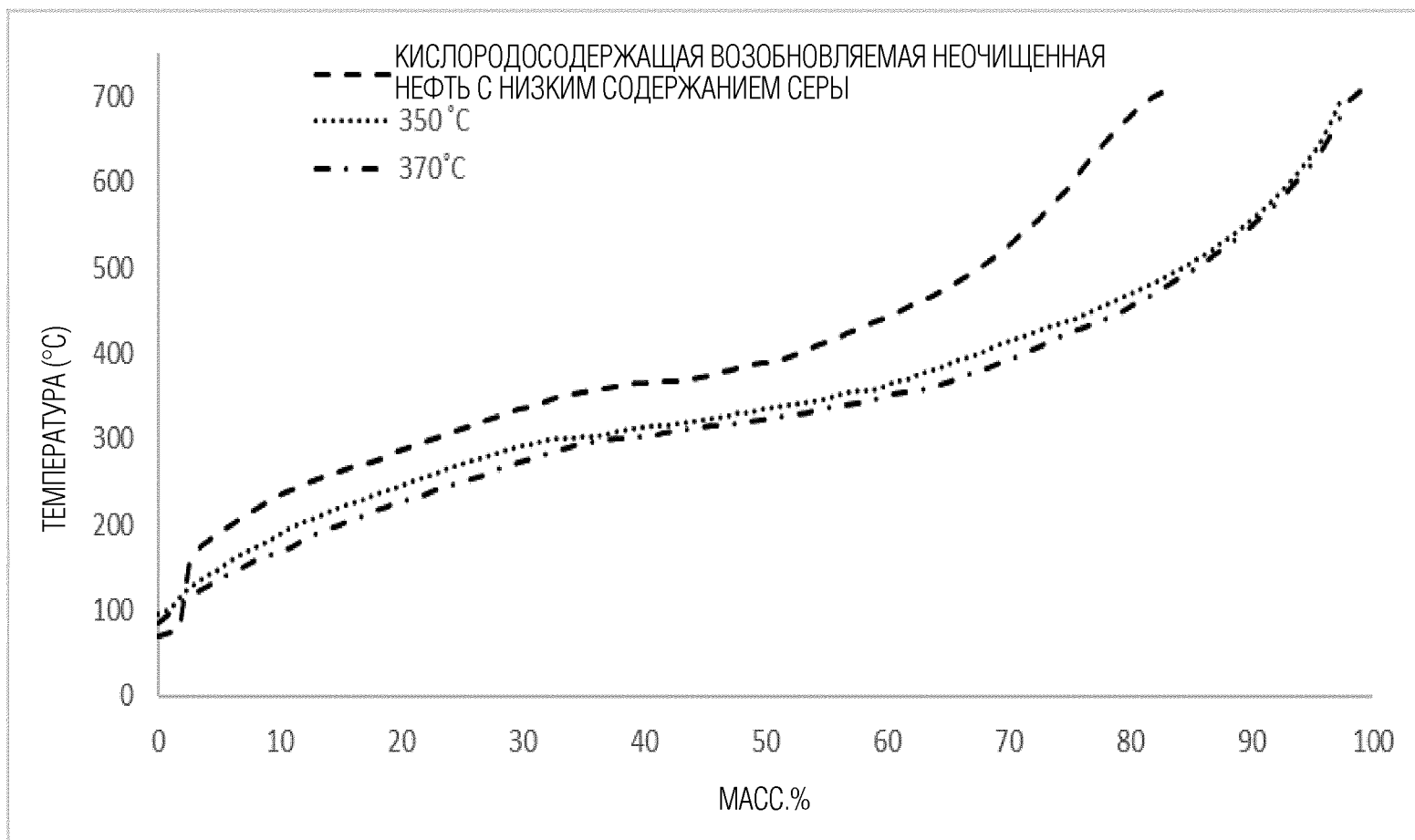


ФИГ. 9

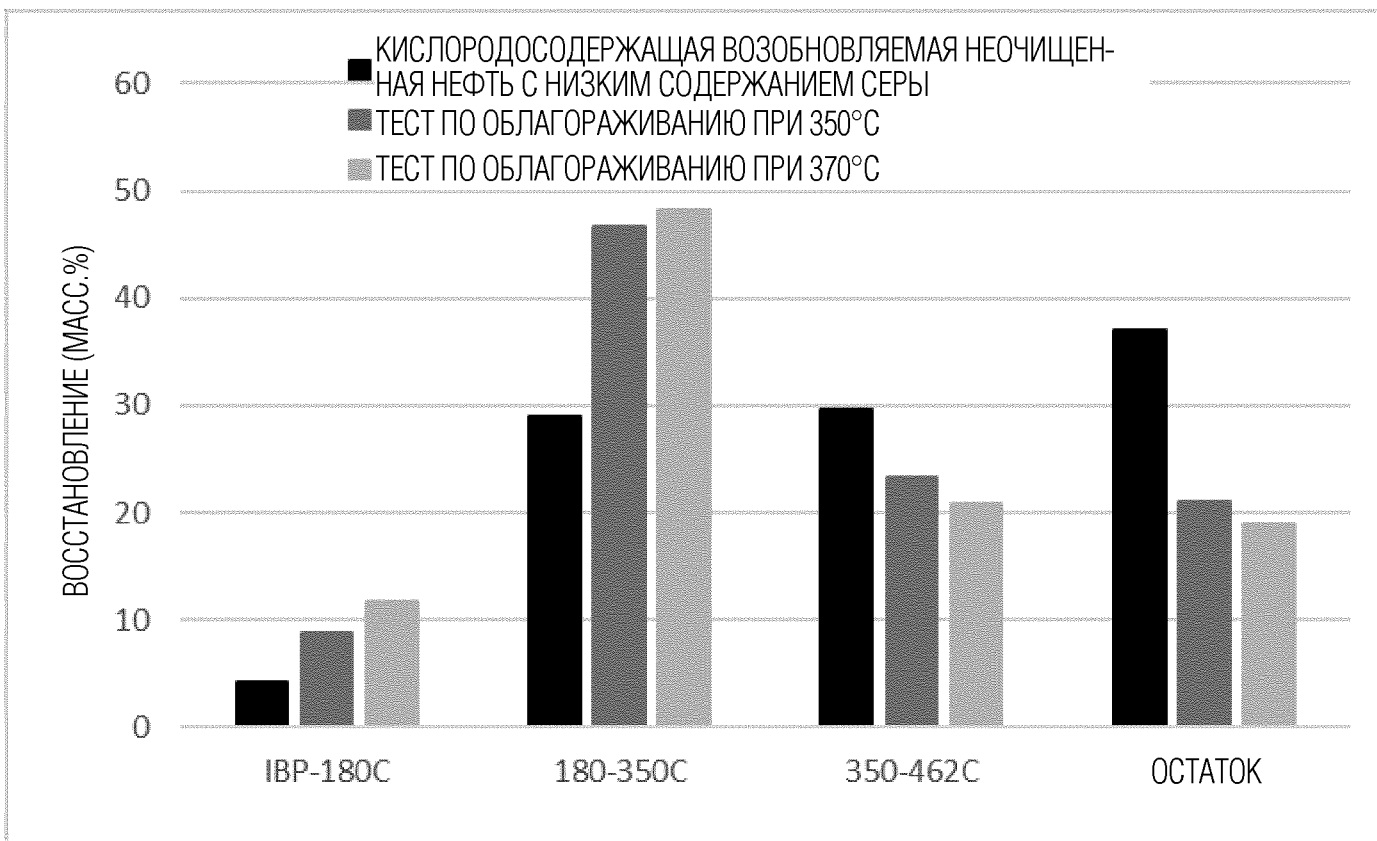


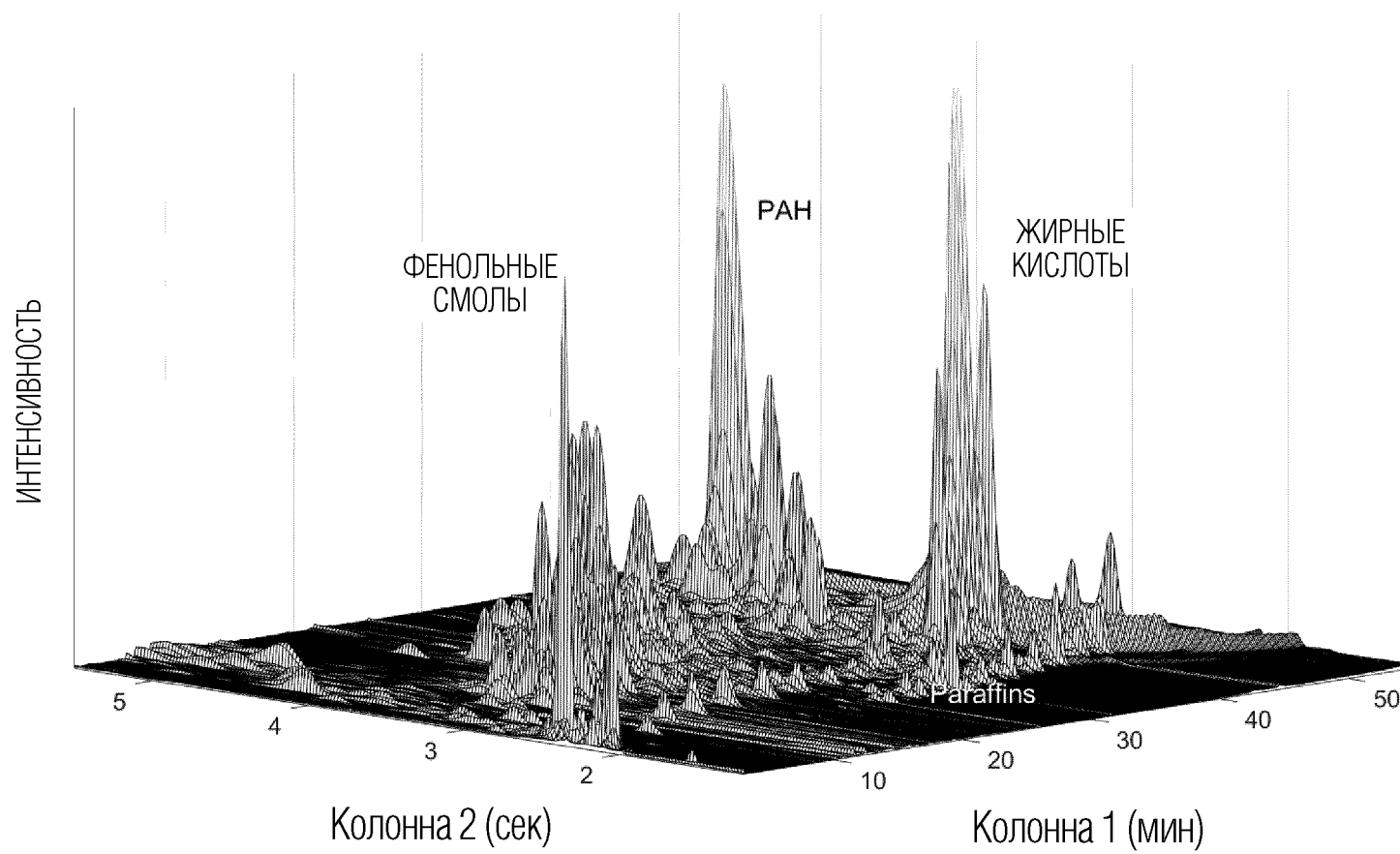
ФИГ. 10

ФИГ. 11



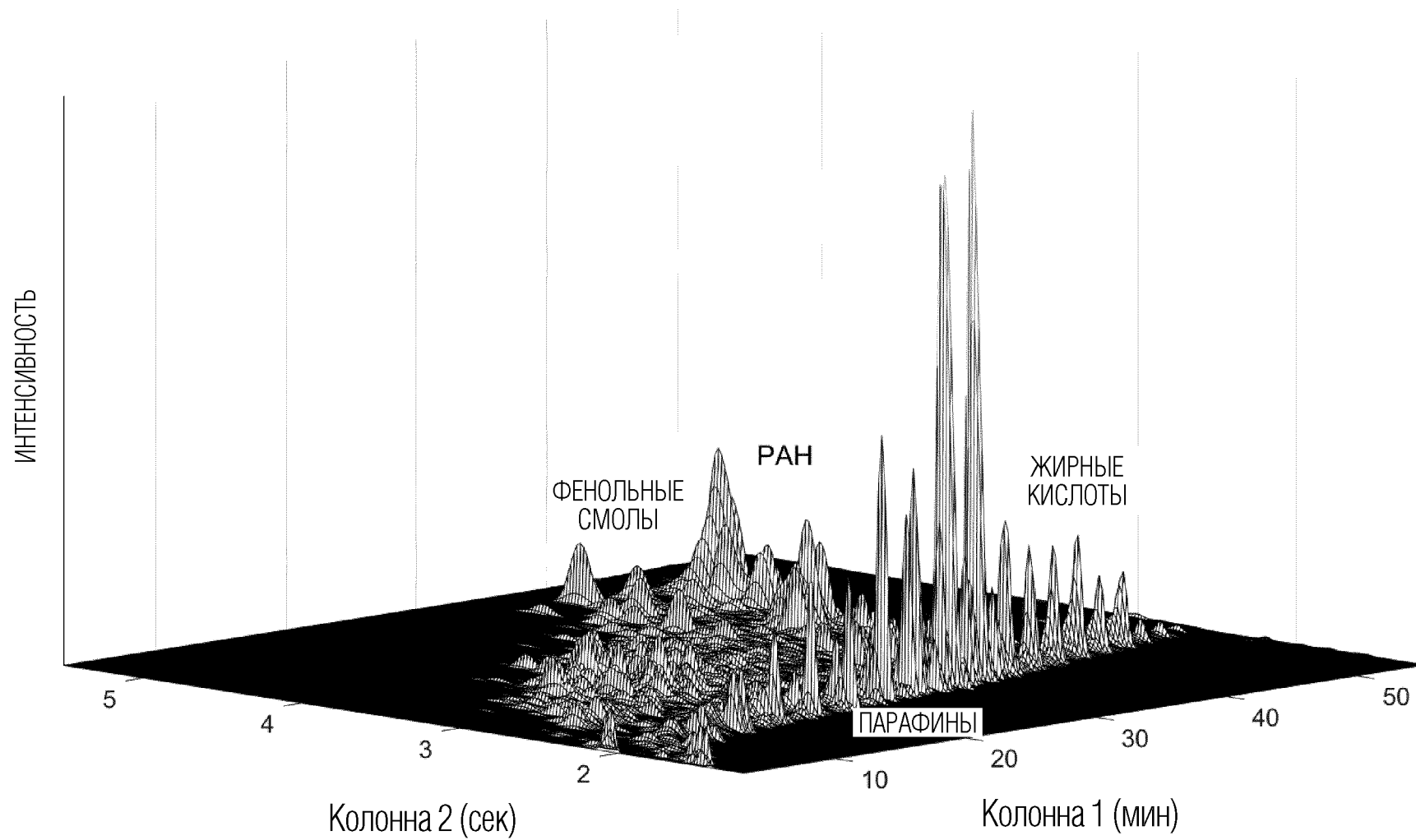
ФИГ. 12



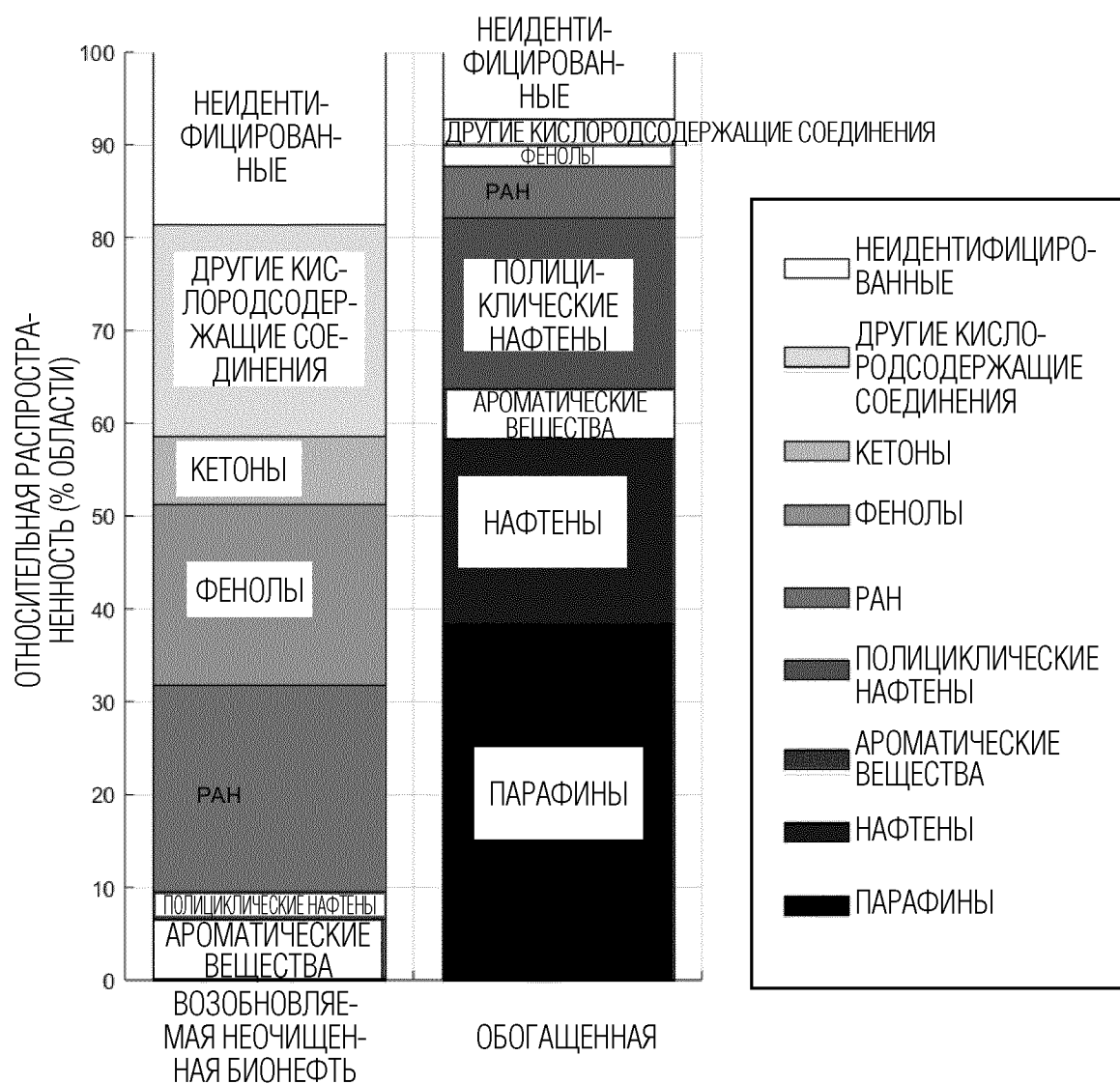


13/22

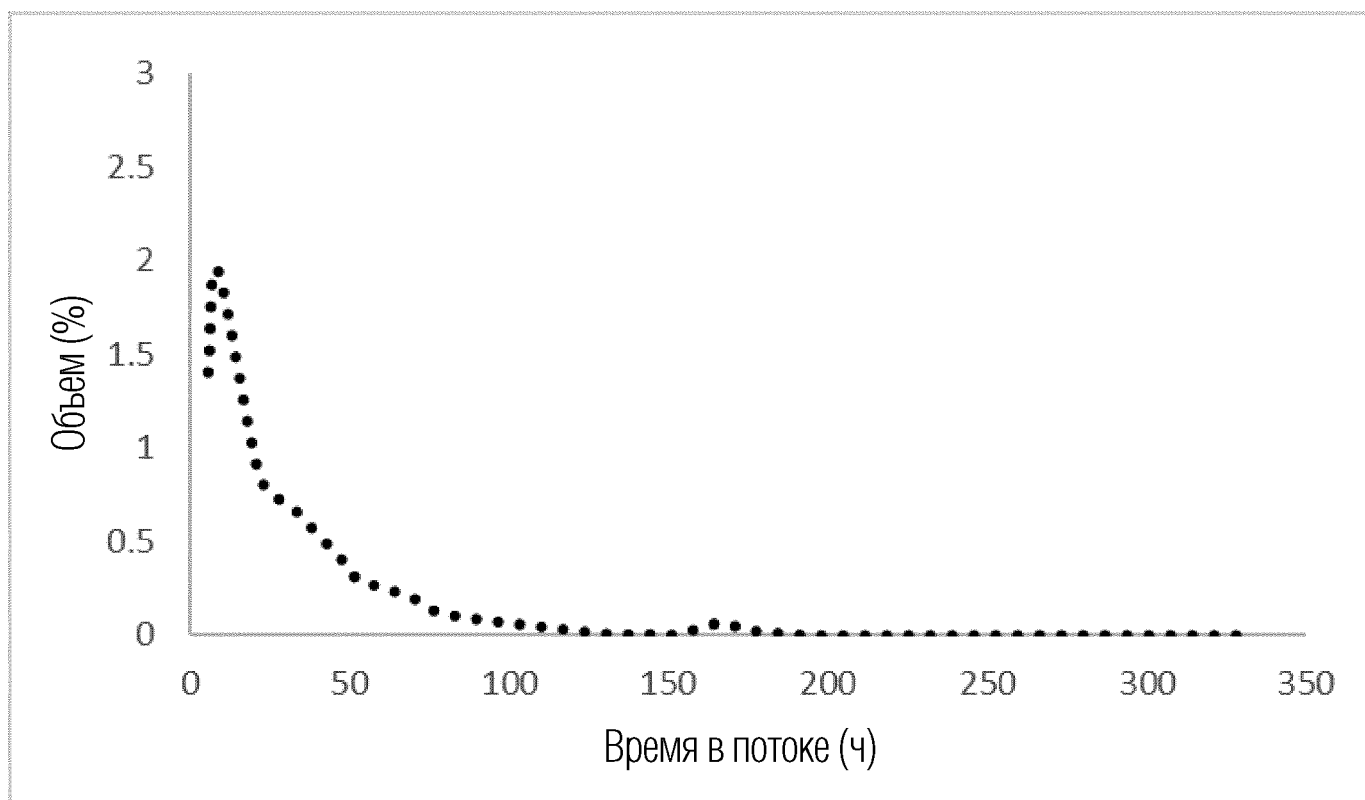
ФИГ. 13а



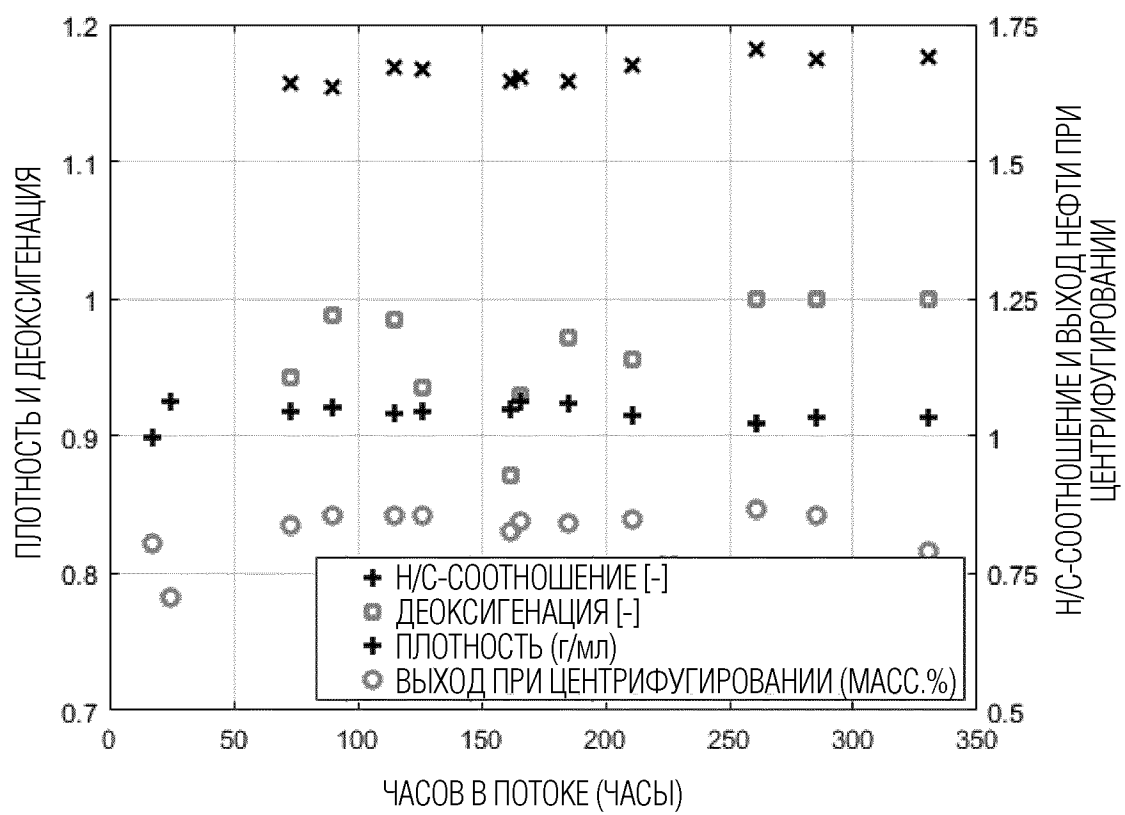
ФИГ. 13b



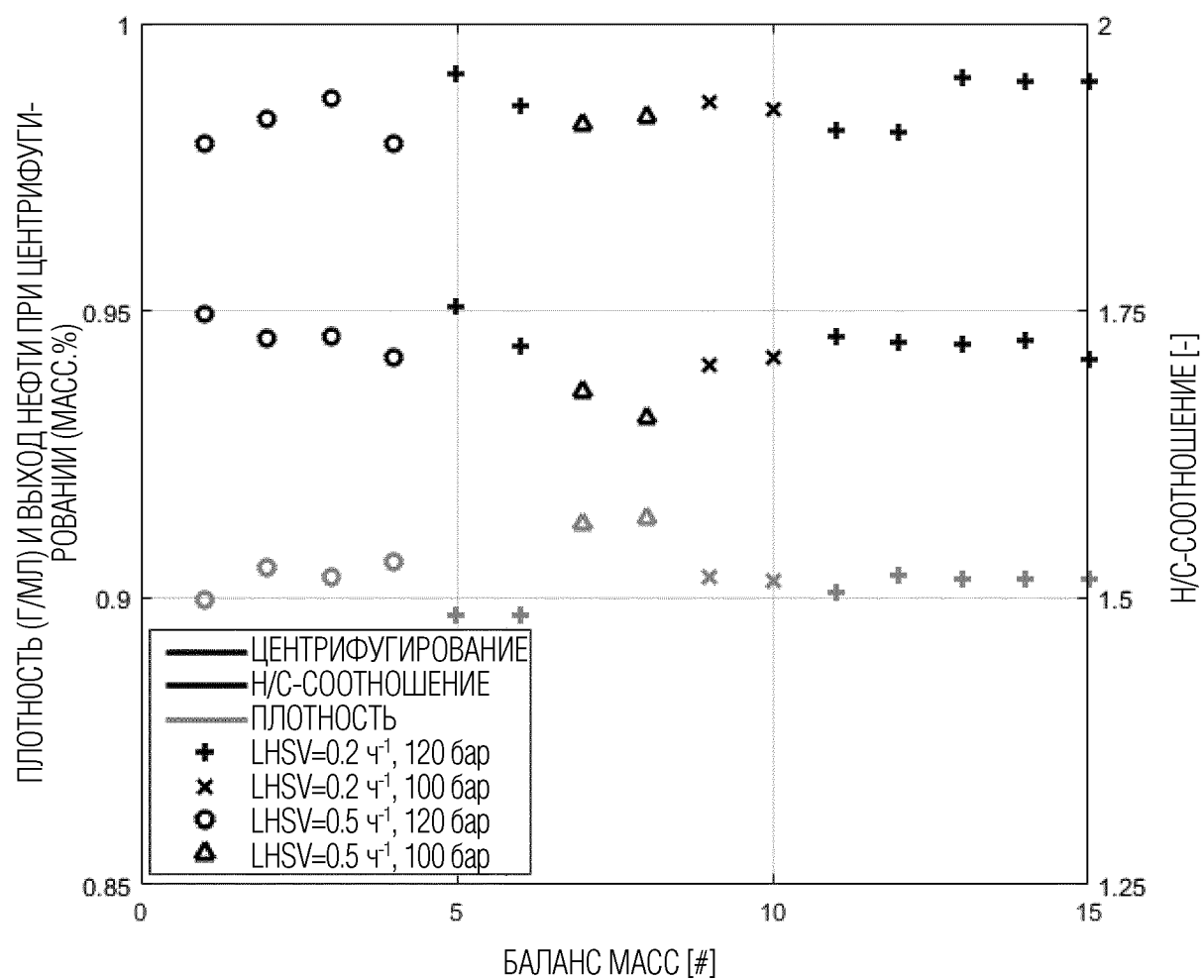
ФИГ. 13с



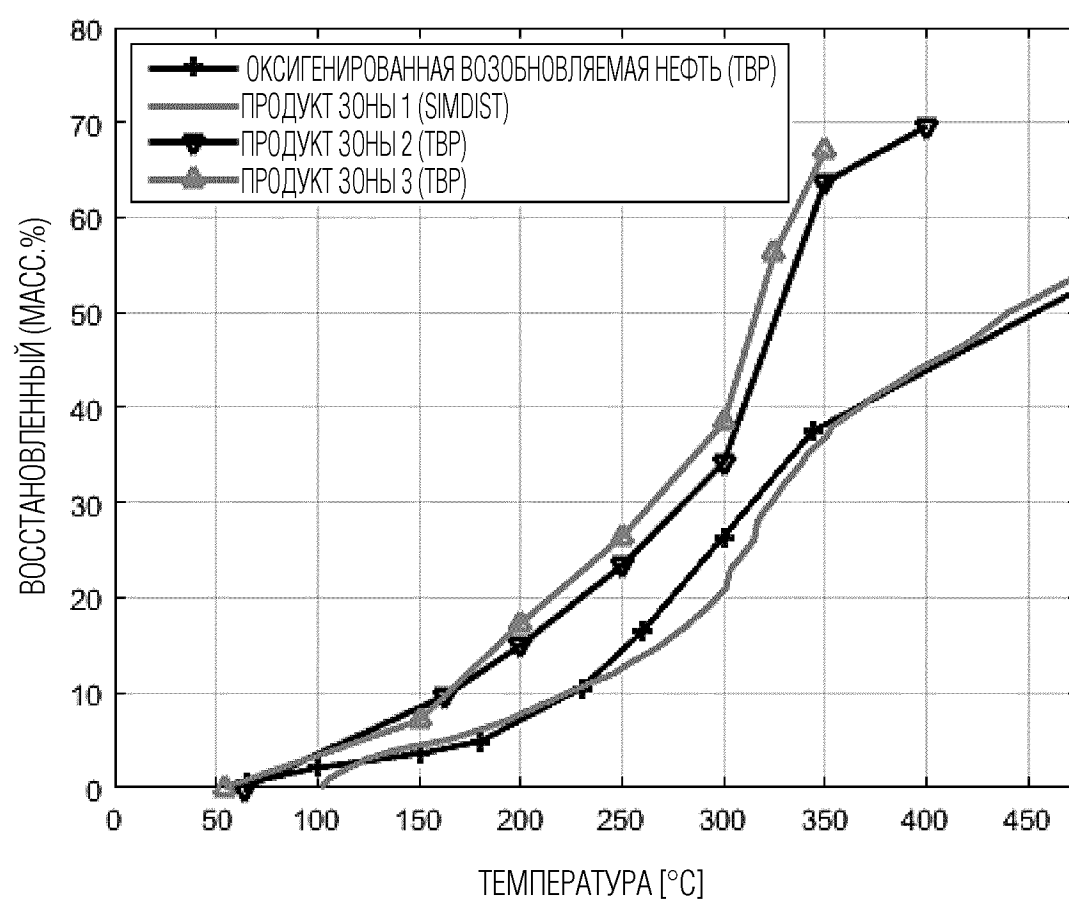
ФИГ. 14



ФИГ. 15

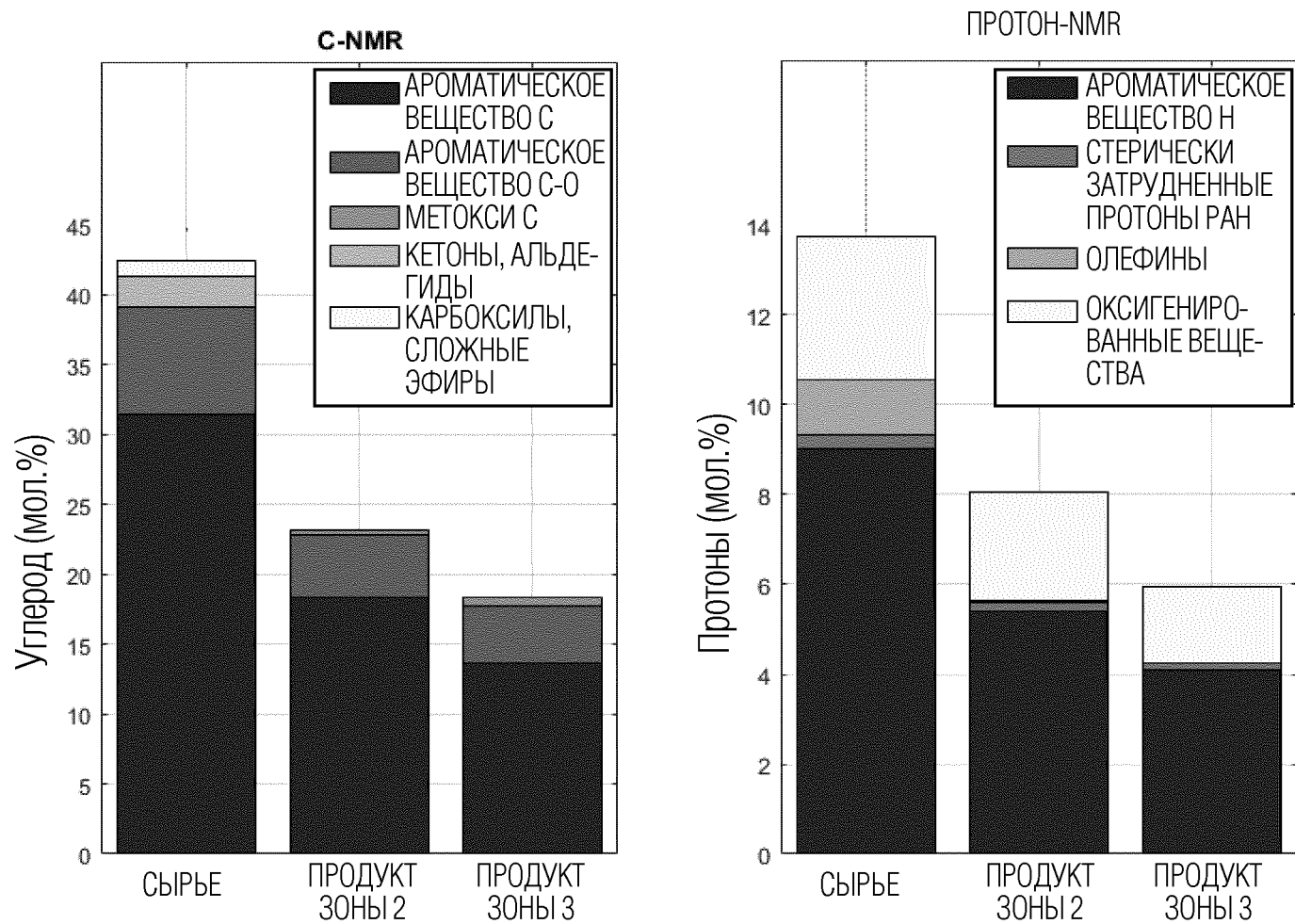


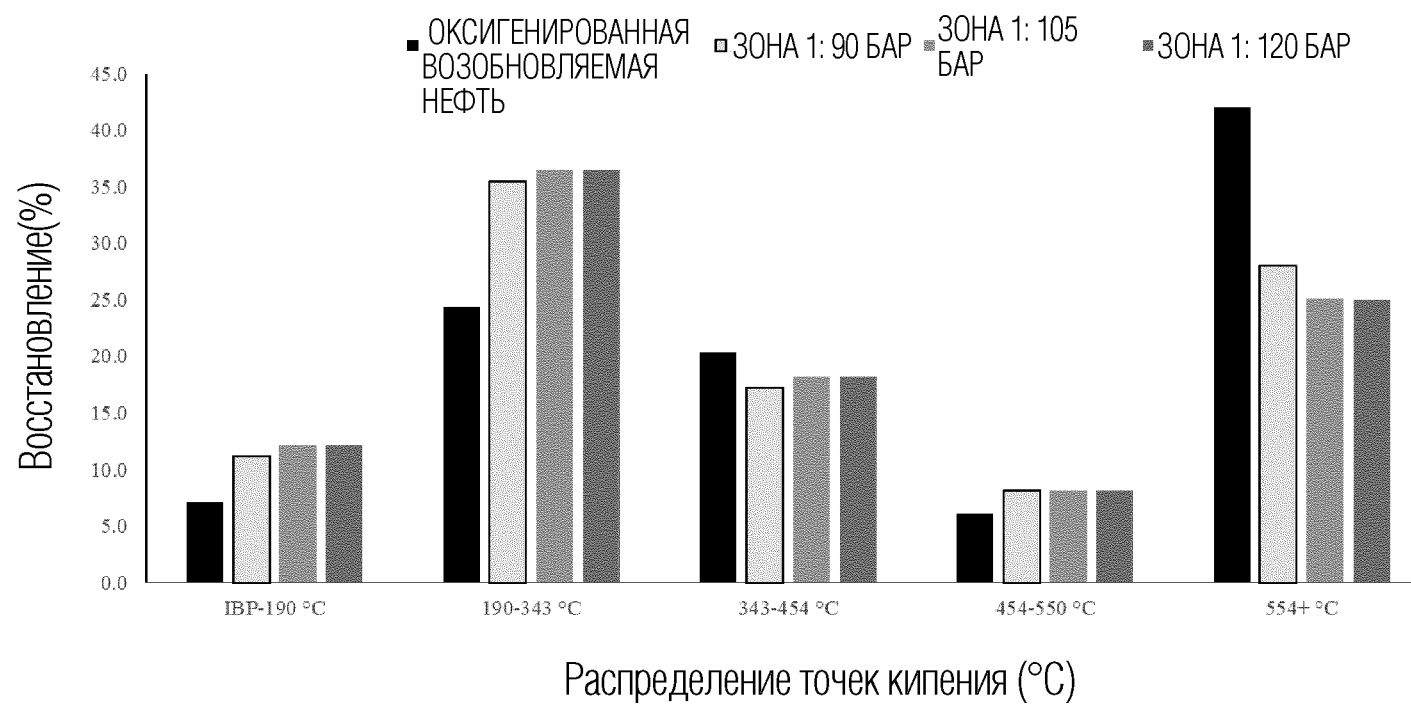
ФИГ. 16



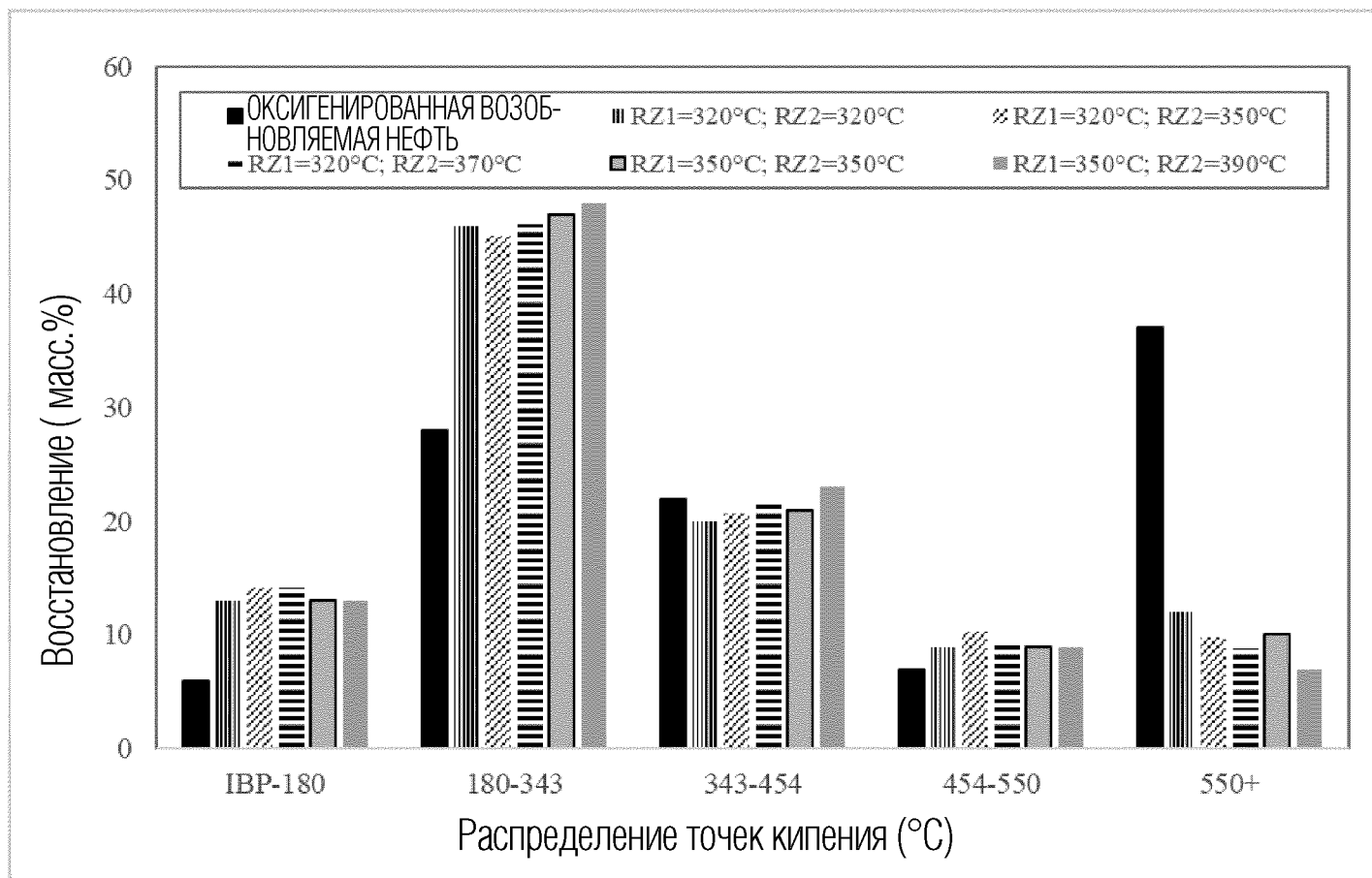
ФИГ. 17

ФИГ. 18





ФИГ. 19



ФИГ. 20