

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **038838**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.10.27

(51) Int. Cl. **C10G 1/06** (2006.01)
C10G 3/00 (2006.01)

(21) Номер заявки
201990246

(22) Дата подачи заявки
2017.07.10

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НИЗКОСЕРНИСТОЙ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩЕЙ ВОЗОБНОВЛЯЕМОЙ НЕФТИ

(31) **2935825**

(56) US-A1-2014288338
WO-A1-2015169319
US-A1-2013174475
US-A1-2014221706

(32) **2016.07.11**

(33) **CA**

(43) **2019.08.30**

(86) **PCT/EP2017/067264**

(87) **WO 2018/011139 2018.01.18**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
СТИПЕР ЭНЕРДЖИ АПС (DK);
СТИПЕР ЭНЕРДЖИ КЭНЭДА ЛТД.
(CA)

(72) Изобретатель:
Иверсен Стен Б. (DK), Олофссон
Йёран (SE), Каратзос Сергиос (CA),
Йенсен Клаус Уренхолт (DK),
Родригес Герреро Джули Катерине
(CA)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Изобретение относится к способу получения обогащенной возобновляемой нефти из возобновляемого углеродсодержащего материала (материалов), включающему получение низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти, имеющей содержание серы менее 0,5 мас.% и содержание кислорода от примерно 2,0 до примерно 20 мас.%, повышение давления низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти до рабочего давления в диапазоне 20-200 бар (2-20 МПа), добавление и смешивание водорода с находящейся под давлением низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефтью, нагревание нефти до рабочей температуры в диапазоне 180-410°C в одну или более стадий, контактирование указанной нефти по меньшей мере с одним гетерогенным катализатором, содержащимся в первой реакционной зоне, контактирование выходящего потока из указанной первой реакционной зоны по меньшей мере с одним гетерогенным катализатором, содержащимся во второй реакционной зоне, при этом по меньшей мере один из гетерогенных катализаторов в первой реакционной зоне и/или во второй реакционной зоне находится в несulfидированной форме.

B1**038838****038838****B1**

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к области получения возобновляемых жидких углеводородов из углеродсодержащих материалов, таких как биомасса. В частности, оно относится к усовершенствованному способу и установке для получения совместимого возобновляемого компонента для смешивания и готового транспортного топлива эффективным, экономичным и экологически сбалансированным способом.

Уровень техники изобретения

Изменение климата и истощение традиционных запасов ископаемой нефти вызывают огромный интерес к транспортным видам топлива, смазочным материалам и продуктам тонкого химического синтеза, получаемым из возобновляемых источников.

Разрабатываются новые технологии производства возобновляемых нефтей, получаемых из биомассы, такой как лигноцеллюлозный материал (например, растительный материал и остатки, как древесина, травы и т.д.). Привлекательным путем для эффективного получения таких возобновляемых нефтей является конверсия биомассы в так называемых гидротермических (HTL) или сольвотермических (STL) условиях, т.е. превращение биомассы в воде или растворителе под высоким давлением в присутствии или без катализаторов. Примеры получения таких зеленых нефтей приведены, например, в работах Iversen (CA 2807887, CA 2879856, CA 2882608, WO 2015/169319 (A1), WO 2015/092773 (A1), CA 2911975 A1, WO 2014/181283, WO 2012/169318 A1, US 7678163 B2, US 9212317), Annee (EP 0204354), Van de Beld (US 7262331), Yokoyama (US 4935567), Huang (US 4266083), Humfreys (WO 2009/015409), Maschmayer (WO 2012/092644 A1, 2014/197928 A1) и Elliott (WO 2013/184317A1), которые включены в настоящий документ посредством ссылки.

Нефти гидротермического/сольвотермического сжижения имеют много сходств со своими углеводородными аналогами и обладают значительно более высоким качеством, чем пиролизные масла. Однако они отличаются от ископаемых нефтей. Как правило, они характеризуются низким содержанием серы, например в диапазоне от 0,0001 до примерно 0,5 мас.%, и содержанием кислорода в диапазоне 2,0-20,0 мас.%. Кроме того, такая нефть может содержать больше или меньше ненасыщенных соединений, и/или больше, или меньше ароматических соединений, и/или иметь высокую вязкость, и/или высокую температуру кипения, и/или более низкую плотность, и/или более низкую молекулярную массу, или другие параметры, которые ограничивают ее прямое использование в качестве компонента для смешивания или готовых продуктов. Следовательно, желательно оптимизировать такие параметры с помощью облагораживания нефти, например, путем взаимодействия нефти с водородом над подходящим гетерогенным катализатором.

Существующая практика в данной области техники заключается в адаптации катализаторов и способов облагораживания, разработанных для гидродезоксигенирования (HDO), и/или гидродесульфуризации (HDS), и/или гидроденитрификации (HDN) ископаемых нефтей, а не в разработке катализаторов и способов облагораживания для специфических характеристик нефтей. Примеры таких подходов приводятся, например, Iversen (CA 2879856), Maxwell (WO 2010/143980 A1, US 2013/0184505 A1), Elliott (WO 2013/184317 A1). Такие катализаторы и способы известного уровня техники обычно основаны на сульфидированных катализаторах на носителе, например NiMo*S, CoMo*S и т.д.

Принимая во внимание, что такие способы работают хорошо для серосодержащих нефтей, например нефтей с содержанием серы 1 мас.% или выше, авторы настоящего изобретения обнаружили, что при длительной работе такие сульфидированные катализаторы не стабильны и со временем теряют свою активность. Кроме того, H₂S обычно содержится на уровне процентов в отходящем газе из блока облагораживания, что требует значительной и дорогостоящей очистки газа. Следовательно, существует потребность в усовершенствованных, более эффективных и экономичных способах облагораживания для низкосернистых кислородсодержащих возобновляемых нефтей.

Соответственно задача настоящего изобретения заключается в том, чтобы предложить усовершенствованный способ, усовершенствованные катализаторы и усовершенствованную установку для облагораживания низкосернистых кислородсодержащих возобновляемых нефтей, частично или полностью устраняющие проблемы и недостатки, описанные выше, а также предложить способ, являющийся более эффективным, например требующий меньшего количества подводимого извне водорода, чем в известном уровне техники, и/или являющийся более простым и/или более экономичным, и/или имеющий меньшее время вынужденного простоя, и/или приводящий к более высоким выходам целевых продуктов и/или более высокому качеству нефтепродуктов, чем в известном уровне техники.

Сущность изобретения

В соответствии с изобретением задача (задачи) достигается с помощью способа получения облагороженной низкосернистой возобновляемой нефти из возобновляемого углеродсодержащего материала (материалов), включающего в себя:

получение низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти, имеющей содержание серы менее 0,5 мас.% и содержание кислорода от примерно 2,0 до примерно 20 мас.%, путем:

а) получения сырьевой смеси путем суспендирования углеродсодержащего вещества, содержащего-

ся в биомассе, предоставляемой из одного или более потоков сырья в одной или нескольких текучих средах, по меньшей мере одна из которых содержит воду;

б) повышения давления сырьевой смеси до давления в диапазоне 150-400 бар (15-40 МПа);

с) нагревания находящегося под давлением сырья до температуры в диапазоне от примерно 300 до примерно 450°C;

д) выдерживания находящейся под давлением и нагретой сырьевой смеси в зоне конверсии в течение времени конверсии в диапазоне 3-30 мин с обеспечением конверсии углеродсодержащего вещества и

е) охлаждения конвертированной сырьевой смеси до температуры в диапазоне от примерно 25 до примерно 200°C;

ф) расширения конвертированной сырьевой смеси до давления в диапазоне 1-120 бар (0,1-12 МПа) и разделения конвертированной сырьевой смеси по меньшей мере на низкосернистую кислородсодержащую возобновляемую неочищенную нефть, газовую фазу и водную фазу, содержащую водорастворимые органические соединения и растворенные соли;

повышение давления низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти до рабочего давления в диапазоне 20-200 бар (2-20 МПа);

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

нагревание нефти до рабочей температуры в диапазоне 180-410°C в одну или более стадий;

контактирование указанной низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти по меньшей мере с одним гетерогенным катализатором, содержащимся в первой реакционной зоне;

контактирование частично обогащенной возобновляемой нефти из указанной первой реакционной зоны по меньшей мере с одним гетерогенным катализатором, содержащимся во второй реакционной зоне;

при этом по меньшей мере один из гетерогенных катализаторов в первой реакционной зоне и/или во второй реакционной зоне находится в несulfидированной форме, причем

указанный способ дополнительно включает разделение выходящего потока из второй реакционной зоны на обогащенную нефть, водную фракцию и газовую фракцию, и в котором обогащенная нефть разделяется на легкую нефтяную фракцию и тяжелую нефтяную фракцию, с помощью последовательной комбинации горячего сепаратора высокого давления и горячего сепаратора низкого давления,

и в котором температура горячего сепаратора высокого давления находится в диапазоне 270-370°C,

и в котором давление горячего сепаратора высокого давления находится в диапазоне 50-130 бар (5-13 бар),

и в котором температура горячего сепаратора низкого давления находится в диапазоне 270-370°C,

и в котором давление горячего сепаратора низкого давления находится в диапазоне 1-6 бар (0,1-0,6 МПа).

Посредством этого обеспечиваются значительно более стабильные гетерогенные катализаторы и значительно более эффективный и экономичный способ.

В соответствии с предпочтительными вариантами осуществления изобретения углеродсодержащий материал в форме биомассы может содержать лигноцеллюлозный материал, например древесину.

Преимущественный вариант осуществления заключается в том, что добавляемый водород, по меньшей мере, частично получают и извлекают из указанного способа получения обогащенной возобновляемой нефти, например извлекают со стадии получения низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти и/или извлекают из газа, выходящего из процесса обогащения. Часто количество водорода, извлеченное из указанного способа получения обогащенной возобновляемой нефти, составляет по меньшей мере 50% от общего количества водорода, потребляемого в процессе обогащения, например, по существу, весь водород, добавляемый в процесс обогащения, производится с помощью способа.

Таким образом, обеспечивается значительно более простой способ, требующий меньшего количества подводимого извне водорода, чем способы известного уровня техники, и, следовательно, обеспечивается более эффективный, экономичный и экологически сбалансированный способ, чем способы известного уровня техники.

Как правило, гетерогенный катализатор (катализаторы) в первой реакционной зоне и/или второй реакционной зоне включает один или более из катализаторов гидроочистки, гидропереработки, гидрокрекинга, гидрирования, гидродеароматизации, гидродеметаллизации и/или гидроизомеризации.

Предпочтительный вариант осуществления способа в соответствии с изобретением заключается в том, что катализатор (катализаторы) в первой реакционной зоне и во второй реакционной зоне находятся в несulfидированной форме.

Предпочтительные несulfидированные формы гетерогенного катализатора (катализаторов) согласно многим аспектам настоящего изобретения включают гетерогенный катализатор (катализаторы) в восстановленной форме, и/или в форме карбида, и/или в форме карбоната, и/или в форме нитрида, и/или в форме фосфида, и/или в форме фосфата, и/или в форме бориды, и/или в форме оксида, и/или в форме

гидроксида, и/или в форме сульфата, или их комбинации.

Предпочтительный вариант осуществления изобретения заключается в том, что 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, нанесенных на структуру носителя.

Еще один предпочтительный вариант осуществления изобретения заключается в том, что гетерогенный катализатор (катализаторы) в первой реакционной зоне и/или во второй реакционной зоне в соответствии с настоящим изобретением представляет (представляют) собой биметаллический или триметаллический катализатор, нанесенный на структуру носителя.

Преимущественный вариант осуществления изобретения заключается в том, что биметаллический или триметаллический гетерогенный катализатор (катализаторы) и/или каталитические элементы в первой реакционной зоне и/или второй реакционной зоне содержат:

а) один или два металла, выбранных из группы VIII В Периодической таблицы, такие как один или два металла, выбранные из группы Fe, Co, Ni, Ru, нанесенные на структуру носителя, и

б) один или более элементов, выбранных из группы VI В Периодической таблицы, такие как один или два металла, выбранные из группы Cr, Mo, W.

с) структуру носителя для указанного катализатора (катализаторов) или каталитических элементов, выбранную из группы, состоящей из оксида алюминия, такого как γ -оксид алюминия или δ -оксид алюминия, Si-стабилизированный γ -оксид алюминия, диоксида кремния, силиката и алюмосиликата, такого как MCM-41, силикоалюмофосфатов (SAPO), эгирина, каолина, силикагеля, диоксида циркония, диоксида титана, оксида церия, гидроталькита, скандия, иттрия, иттербия, углерода, такого как активированный уголь или нефтяной кокс, красного шлама, цеолитов или их комбинаций.

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

Обычно предпочтительно, чтобы кислотность указанной структуры носителя была от низкой до умеренной для минимизации нежелательных реакций, таких как образование кокса и/или реакции полимеризации. В некоторых применениях настоящего изобретения количество кислотных центров на носителе катализатора может быть уменьшено путем взаимодействия кислотных центров с подходящим основанием, таким как гидроксид натрия или гидроксид калия, до высушивания.

Преимущественные варианты осуществления настоящего изобретения включают структуры носителя, содержащие Ce. Обнаружено, что присутствие оксида церия в носителе способствует уменьшению образования кокса на поверхности катализатора и повышению термостойкости носителя катализатора, и обеспечивает более высокие загрузки и лучшее диспергирование активных металлов.

Особенно предпочтительный носитель для использования в указанной первой реакционной зоне согласно настоящему изобретению включает оксид алюминия, такой как γ -оксид алюминия или δ -оксид алюминия, диоксид кремния, стабилизированный оксид алюминия, силикат и алюмосиликат, такой как MCM-41, силикоалюмофосфаты (SAPO), эгирин, оксид церия, диоксид циркония, диоксид титана, активированный уголь и гидроталькит, а также их сочетания.

Кроме того, некоторые из соединений низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти содержат относительно большие молекулы, находящиеся в диапазоне до 50-100 нм. Такие молекулы слишком велики, чтобы проникать в мельчайшие поры некоторых коммерчески доступных носителей катализатора с высокой удельной поверхностью и могут привести к дезактивации катализатора из-за закупоривания пор. Кроме того, слишком большое количество мелких пор приводит к слишком большому образованию газа из более легких соединений и соответственно снижает выход целевых продуктов.

В связи с этим в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения структура носителя для гетерогенного катализатора имеет немного микропор с размером пор менее 20 Å (<2 нм), большое количество мезопор в диапазоне 20-500 Å (2-50 нм) и некоторые макропоры с размером пор более 500 Å (>50 нм).

Предпочтительный вариант осуществления настоящего изобретения включает структуру носителя для гетерогенного катализатора, имеющую средний размер пор, измеренный с помощью Hg-порометрии и/или адсорбции N₂ при 77 К, в диапазоне от примерно 20 до примерно 10000 Å (2-1000 нм), например, в диапазоне от примерно 30 до примерно 1000 Å (3-100 нм), предпочтительно указанный средний размер пор структуры носителя гетерогенного катализатора в первой реакционной зоне находится в диапазоне от примерно 30 до примерно 500 Å (3-50 нм), например в диапазоне от примерно 50 до примерно 500 Å (5-50 нм).

Еще один предпочтительный вариант осуществления настоящего изобретения включает структуру носителя для гетерогенного катализатора, имеющую удельную поверхность по БЭТ, измеренную по адсорбции N₂ при 77 К, в диапазоне от 20 до примерно 500 м²/г, например в диапазоне 20-250 м²/г, предпочтительно носитель имеет удельную поверхность (по БЭТ) в диапазоне 30-150 м²/г, например в диапа-

зоне 40-120 м²/г, еще более предпочтительно носитель имеет удельную поверхность (по БЭТ) в диапазоне 60-120 м²/г, например в диапазоне 60-100 м²/г.

Плотность пор структуры носителя для гетерогенного катализатора, измеренная по адсорбции N₂ при 77 К, обычно находится в диапазоне 0,3-0,9 см³/г, например в диапазоне 0,4-0,85 см³/г, предпочтительно плотность пор находится в диапазоне 0,4-0,65 см³/г, например в диапазоне 0,45-0,6 см³/г.

Гетерогенный катализатор (катализаторы) в первой и второй реакционной зоне может в соответствии со многими аспектами изобретения содержать, по существу, один и тот же гетерогенный катализатор (катализаторы), работающие в разных рабочих условиях (например, при разных температурах и/или давлении). Однако во многих аспектах изобретения гетерогенные катализаторы в первой и второй реакционных зонах состоят из различных гетерогенных катализаторов.

Температуру, давление, катализатор и часовую объемную скорость жидкости первой реакционной зоны часто выбирают таким образом, чтобы существенно снизить содержание кислорода низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти при снижении других параметров, таких как количество остатка (например, соединений, имеющих температуру кипения выше 550°C), кривая температуры 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 соединений, при этом избегая превращения слишком большого количества низкокипящих соединений в нежелательные газообразные продукты, что снижает выход целевых жидких углеводородных продуктов, таких как облагороженные углеводороды, имеющие температуру кипения в диапазоне температур реактивного топлива и дизельного топлива.

Рабочее давление в первой реакционной зоне может составлять по меньшей мере 20 бар (2 МПа), например рабочее давление в первой реакционной зоне составляет по меньшей мере 50 бар (5 МПа); предпочтительно рабочее давление в первой реакционной зоне составляет по меньшей мере 60 бар (6 МПа), например рабочее давление в первой реакционной зоне составляет по меньшей мере 80 бар (8 МПа); преимущественно рабочее давление первой реакционной зоны составляет по меньшей мере 100 бар (10 МПа), например рабочее давление оставляет по меньшей мере 110 бар (11 МПа).

Кроме того, в соответствии с предпочтительным вариантом осуществления изобретения рабочее давление в первой реакционной зоне может быть менее 200 бар (20 МПа), например рабочее давление в первой реакционной зоне составляет менее 180 бар (18 МПа); предпочтительно рабочее давление первой и/или второй реакционных зон составляет менее 150 бар (15 МПа), например менее 120 бар (12 МПа).

В зависимости от конкретной конфигурации стадии получения низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти такая нефть может содержать более или менее реакционноспособные вещества, такие как альдегиды и/или кетоны, и/или другие оксигенаты, и/или ненасыщенные, и/или ароматические соединения, и/или зольные соединения, или металлы, включая К, Na, Ca, Mg, P, Si, Fe, Ni, Co, Cr, Al. Такие реакционноспособные вещества могут реагировать, например, путем полимеризации и/или коксования, и/или неорганические элементы могут загрязнять теплообменники и/или отравлять и/или закупоривать поры катализатора в находящихся ниже по потоку реакторах, а также сокращать срок службы и снижать рентабельность катализаторов. В связи с этим в некоторых предпочтительных вариантах осуществления настоящего изобретения желательно удалять и/или уменьшать содержание таких реакционноспособных веществ и неорганических элементов перед дальнейшими последующими каталитическими реакторами.

Следовательно, преимущественный вариант осуществления настоящего изобретения заключается в том, что первая реакционная зона содержит зону стабилизации для уменьшения и/или устранения количества реакционноспособных веществ, таких как альдегиды и/или кетоны, и/или другие оксигенаты, и/или ненасыщенные соединения, и/или ароматические соединения, и/или неорганические элементы, такие как соединения металлов, тем самым уменьшая полимеризацию и/или коксование, и/или загрязнение при нагревании, и тем самым защищая находящиеся ниже по потоку катализаторы от забивания и отравления. В результате время вынужденного простоя уменьшается, а срок службы катализатора увеличивается, и соответственно обеспечивается более эффективный и экономичный способ.

Во многих аспектах изобретения зона стабилизации может быть первой частью первой реакционной зоны. Зона стабилизации может быть входной зоной в первом реакторе в первой реакционной зоне, но может в соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения также включать отдельный реактор и/или включать всю первую реакционную зону.

Температура на входе в первую реакционную зону зависит от конкретного катализатора (катализаторов) и давления водорода, используемых в первой реакционной зоне. Нижний предел температуры на входе в первую реакционную зону обычно выбирают так, чтобы желаемые реакции протекали с приемлемой скоростью без истощения водорода на поверхности, что может привести к коксованию, тогда как верхний предел выбирают так, чтобы избежать чрезмерного коксования.

Верхний предел температуры на входе в указанный первый реактор реакционной зоны 1 обычно выбирают, чтобы избежать чрезмерного коксования. Поэтому во многих вариантах осуществления температура на входе в первую реакционную зону оказывается ниже 410°C, например ниже 400°C, предпочтительно ниже 390°C, например ниже 380°C. Еще более предпочтительно, чтобы температура на входе в

первую реакционную зону была ниже 370°C, например ниже 360°C. Преимущественно температура на входе в первую реакционную зону может быть ниже 350°C, например ниже 340°C. Кроме того, в соответствии с другими предпочтительными вариантами осуществления температура на входе в первую реакционную зону составляет менее 320°C, например менее 300°C.

Нижний предел для температуры на входе в указанный первый реактор реакционной зоны 1 может в соответствии с изобретением быть выше 180°C, например температура на входе в первую реакционную зону 1 составляет по меньшей мере 220°C; предпочтительно температура на входе в первую реакционную зону составляет по меньшей мере 250°C, например температура на входе в первую реакционную зону находится в диапазоне от 250 до 320°C.

Гетерогенный катализатор для указанной зоны стабилизации в первой реакционной зоне часто выбирают так, чтобы он имел открытую пористую структуру, например большой объем пор со множеством пор в диапазоне размеров макро- и мезопор для обеспечения доступности для нефтяной композиции, наряду с большой емкостью относительно металла и металлоида.

Реакции гидрогенизации, происходящие во время указанного обогащения, являются в высокой степени экзотермическими, т.е. в результате указанных реакций выделяется тепло. Поэтому температура на выходе из реакторов выше, чем температура на входе, и по меньшей мере часть тепла для нагревания низкосернистой возобновляемой нефти до желаемых температур реакции в реакционной зоне 1 образуется за счет реакций в стабилизационном реакторе.

Часто низкосернистая кислородсодержащая возобновляемая неочищенная нефть в первой реакционной зоне является очень реакционноспособной из-за относительно высокого содержания кислорода. Слишком высокая активность гетерогенного катализатора в первой реакционной зоне обычно также нежелательна, поскольку поверхность катализатора может быть обеднена и может привести к образованию отложений. Кроме того, слишком высокая активность гетерогенного катализатора в первой реакционной зоне может привести к дезактивации катализатора/потере удельной поверхности из-за образования горячих точек в результате экзотермической реакции, происходящей во время указанного процесса обогащения в первой реакционной зоне.

В связи с этим в соответствии с аспектами настоящего изобретения активность гетерогенных катализаторов в первой реакционной зоне выбирают таким образом, чтобы они первоначально имели относительно низкую активность в зоне стабилизации и чтобы активность постепенно увеличивалась на протяжении первой реакционной зоны. Таким образом, улучшается контроль за скоростью реакции и температурный профиль и удается избежать образования горячих точек.

Следовательно, катализатор в зоне стабилизации часто выбирают так, чтобы он был менее активным, чем в последующем каталитическом реакторе, чтобы получить регулируемые предварительную реакцию и профили температуры.

В предпочтительном варианте осуществления гетерогенного катализатора зона стабилизации первой реакционной зоны представляет собой отработанный катализатор из более активных катализаторов в последующих реакторах в первой и/или второй реакционных зонах.

В другом предпочтительном варианте осуществления более низкая активность может быть получена разбавлением катализатора инертным материалом, таким как карборунд.

Средняя температура реактора в первом реакторе реакционной зоны 1 согласно изобретению обычно ниже 410°C, например ниже 390°C, предпочтительно ниже 380°C, например ниже 370°C. Еще более предпочтительно средняя температура в первом реакторе в реакционной зоне 1 находится ниже 360°C, например ниже 350°C. Преимущественно температура на входе в первую реакционную зону может быть ниже 340°C, например ниже 330°C. Кроме того, в соответствии с другими предпочтительными вариантами осуществления температура на входе в первую реакционную зону составляет менее 320°C, например менее 300°C в зоне стабилизации.

Часовая объемная скорость жидкости (LHSV) в указанной зоне стабилизации в соответствии со многими аспектами изобретения находится в диапазоне 0,5-3 ч⁻¹, например 0,5-2,5 ч⁻¹. Предпочтительно часовая объемная скорость жидкости (LHSV) в зоне стабилизации находится в диапазоне от примерно 0,7 до 2 ч⁻¹.

Как правило, содержание кислорода низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти уменьшается на 20-60%, например на 25-50%, во время прохождения указанной зоны стабилизации.

Кроме того, в предпочтительных вариантах осуществления настоящего изобретения содержание ароматических соединений низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти уменьшается во время прохождения зоны стабилизации первой реакционной зоны. Согласно многим аспектам изобретения содержание ароматических соединений снижается на 20-75% во время прохождения указанной зоны стабилизации первой реакционной зоны, например снижение содержания ароматических соединений составляет 30-60% во время прохождения первой реакционной зоны.

В преимущественном варианте осуществления изобретения первая реакционная зона содержит два или большее число реакторов. Следовательно, в соответствии с такими преимущественными вариантами осуществления изобретения выходящий поток из зоны стабилизации или реактора стабилизации первой

реакционной зоны поступает во второй реактор первой реакционной зоны, обычно имеющий более высокую среднюю температуру реактора и более активный катализатор, чем в зоне стабилизации.

Выходящий поток из зоны стабилизации первой реакционной зоны может в соответствии с предпочтительными вариантами осуществления изобретения подаваться во второй реактор первой реакционной зоны при практически такой же температуре, что и температура на выходе из зоны стабилизации, или может быть дополнительно нагрет до входа во второй реактор первой реакционной зоны. Преимущественно температуру на входе во второй реактор выбирают таким образом, чтобы получить желаемую среднюю температуру во втором реакторе первой реакционной зоны.

Температура на входе во второй реактор первой реакционной зоны в соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения составляет менее 380°C, например менее 370°C, предпочтительно температура на входе во второй реактор первой реакционной зоны составляет менее 360°C, например менее 350°C. Еще более предпочтительно температура на входе во второй реактор первой реакционной зоны составляет менее 340°C, например менее 330°C. Преимущественно температура на входе во второй реактор первой реакционной зоны составляет менее 320°C, например менее 300°C. Кроме того, в соответствии с другими преимущественными вариантами осуществления температура на входе во второй реактор первой реакционной зоны находится в диапазоне от примерно 280 до примерно 320°C.

Во многих аспектах настоящего изобретения подвергнутая предварительной реакции низкосернистая возобновляемая нефть из зоны стабилизации первой реакционной зоны не полностью смешивается с частично облагороженной нефтью из реакционной зоны 1, и обычное регулирование температуры, например с помощью охлаждения и рециркуляции частично облагороженной нефти из первой реакционной зоны ко входу второго реактора первой реакционной зоны в таких вариантах осуществления не представляется возможным. Поэтому в преимущественном варианте осуществления изобретения второй реактор, следующий за зоной стабилизации, может быть разделен на несколько реакторов, например два или более, с промежуточным охлаждением нефти, чтобы регулировать максимальную температуру в отдельных реакторах.

В преимущественном варианте осуществления средняя температура в последующих реакторах первой реакционной зоны регулируется таким образом, чтобы она находилась в диапазоне от 320°C до примерно 410°C, например средняя температура находится в диапазоне 330-400°C. Предпочтительно средняя температура в последующих реакторах в первой реакционной зоне находится в диапазоне от 340°C до примерно 390°C, например средняя температура в последующих реакторах первой реакционной зоны находится в диапазоне 350-380°C.

В преимущественном варианте осуществления часовая объемная скорость жидкости (LHSV) в отдельных последующих реакторах первой реакционной зоны выбирается таким образом, чтобы обеспечить определенную конверсию и увеличение температуры в отдельных последующих реакторах в первой реакционной зоне. В преимущественном варианте осуществления в соответствии с изобретением часовая объемная скорость жидкости в отдельных последующих реакторах в первой реакционной зоне находится в диапазоне 0,05-5 ч⁻¹, например часовая объемная скорость жидкости в отдельных последующих реакторах в первой реакционной зоне находится в диапазоне 0,1-3 ч⁻¹. Предпочтительно часовая объемная скорость жидкости в отдельных последующих реакторах в первой реакционной зоне находится в диапазоне 0,2-2 ч⁻¹, например в диапазоне 0,5-1,5 ч⁻¹.

Массовая часовая объемная скорость (WHSV) в отдельных последующих реакторах в первой реакционной зоне согласно предпочтительному варианту осуществления находится в диапазоне 0,05-5 ч⁻¹, например в диапазоне 0,1-3,0 ч⁻¹, предпочтительно массовая часовая объемная скорость (WHSV) в отдельных последующих реакторах в первой реакционной зоне находится в диапазоне 0,2-2 ч⁻¹, например в диапазоне 0,5-1,5 ч⁻¹.

Средняя температура реактора в первом реакторе реакционной зоны 1 согласно изобретению обычно ниже 410°C, например ниже 400°C, предпочтительно ниже 390°C, например ниже 380°C. Еще более предпочтительно средняя температура в первом реакторе в реакционной зоне 1 составляет менее 370°C, например менее 360°C. Преимущественно температура на входе в первую реакционную зону может быть ниже 350°C, например ниже 340°C. Кроме того, в соответствии с другими предпочтительными вариантами осуществления температура на входе в первую реакционную зону составляет менее 320°C, например менее 300°C.

Во многих аспектах изобретения гетерогенный катализатор (катализаторы) и условия процесса во второй реакционной зоне выбирают таким образом, чтобы осуществлять реакции гидрогенизации, такие как деароматизация путем насыщения ароматических соединений и/или насыщение двойных связей частично облагороженной низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти из первой реакционной зоны. При этом плотность низкосернистой возобновляемой нефти также значительно снижается.

Гетерогенный катализатор (катализаторы) во второй реакционной зоне может содержать один или более гетерогенных катализаторов и может во многих случаях применения изобретения быть практически таким же, какой используется в указанной первой реакционной зоне, однако работающим при более

низкой температуре для получения благоприятного равновесия для деароматизации.

Поэтому предпочтительный вариант осуществления изобретения заключается в том, что температуру на входе во вторую реакционную зону выбирают так, чтобы она была ниже, чем в первой реакционной зоне, и продукт, выходящий из первой реакционной зоны, охлаждают в теплообменнике перед входом во вторую реакционную зону. Преимущественно температуру частично обгазированной возобновляемой нефти на входе во вторую реакционную зону регулируют так, чтобы она была в диапазоне 250-350°C, например температура частично обгазированной нефти находится в диапазоне 250-320°C, например в диапазоне 250-300°C.

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

Часовая объемная скорость жидкости в указанной второй реакционной зоне в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения может быть в диапазоне 0,05-5 ч⁻¹, например в диапазоне 0,2-3,0 ч⁻¹, предпочтительно часовая объемная скорость жидкости в указанной второй реакционной зоне находится в диапазоне 0,5-2,0 ч⁻¹, например в диапазоне 0,5-1,5 ч⁻¹.

Массовая часовая объемная скорость в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения может быть в диапазоне 0,05-5 ч⁻¹, например в диапазоне 0,2-3,0 ч⁻¹, предпочтительно часовая объемная скорость жидкости в указанной второй реакционной зоне находится в диапазоне 0,5-2,0 ч⁻¹, например в диапазоне 0,5-1,5 ч⁻¹.

Выходящий поток из первой реакционной зоны содержит частично обгазированную нефть, а также газ и воду. Согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения частично обгазированную нефть отделяют от газа и воды перед входом во вторую реакционную зону.

Преимущественный вариант осуществления настоящего изобретения заключается в том, что водяной пар вводится в частично обгазированную нефть после того, как она отделена от газа и воды и перед поступлением во вторую реакционную зону, а также в том, что вторая реакционная зона содержит реактор, содержащий гетерогенный катализатор, который имеет функцию расщепления воды для осуществления каталитической паровой конверсии и/или каталитического парового крекинга указанной частично обгазированной низкосернистой возобновляемой нефти.

Каталитическая паровая конверсия и/или каталитический паровой крекинг используют водяной пар как источник водорода и образуют избыток водорода, который может быть извлечен, сжат и рециркулирован в первую реакционную зону после отделения от низкосернистой обгазированной нефти. Вне связи с какой-либо конкретной теорией полагают, что указанная каталитическая паровая конверсия и/или каталитический паровой крекинг происходит из-за дефицита кислорода и/или вакансий на поверхности гетерогенного катализатора (катализаторов). Частично обгазированная низкосернистая кислородсодержащая возобновляемая неочищенная нефть может быть адсорбирована на поверхности гетерогенного катализатора и может реагировать с кислородом на поверхности гетерогенного катализатора, образуя при этом СО₂. Вода может быть адсорбирована и диссоциирована в/на кислородной вакансии на поверхности гетерогенного катализатора, в результате чего происходит возобновление кислорода на поверхности при одновременном образовании водорода. В зависимости от конкретного катализатора и рабочих условий водород может далее реагировать с низкосернистой кислородсодержащей неочищенной нефтью или может быть выделен из указанной газовой фазы после отделения и введен для реакций в первую реакционную зону, тем самым уменьшая количество подводимого извне водорода, необходимого для способа, и тем самым приводя к более эффективному и экономичному способу с меньшим углеродным следом, чем в известном уровне техники.

Количество воды или водяного пара, добавляемых или смешиваемых с низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой нефтью, часто находится в диапазоне 5,0-35 мас.% от низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой нефти, например в диапазоне 5,0-30 мас.% низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой нефти, предпочтительно количество воды или водяного пара, добавляемых или смешиваемых с низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой нефтью, находится в диапазоне 5,0-25 мас.% низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой нефти, например в диапазоне 5,0-20 мас.% низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой нефти. Еще более предпочтительно количество воды или водяного пара, добавляемых или смешиваемых с низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой нефтью, находится в диапазоне 5,0-15 мас.% низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой нефти, например в диапазоне 5,0-10 мас.% низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой нефти.

Гетерогенный катализатор для осуществления каталитической паровой конверсии и/или каталитического парового крекинга указанной частично обгазированной низкосернистой возобновляемой нефти во второй реакционной зоне в соответствии с особенно предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения представляет собой биметаллический или триметаллический катализатор, нанесенный на структуру носителя, и при этом указанный катализатор и/или каталитические элементы содержат:

- а) один или два переходных металла, выбранных из группы VIIIВ Периодической таблицы элемен-

тов, например один или два металла, выбранных из Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt;

б) один или более элементов, выбранных из группы VIB Периодической таблицы элементов, например элемент, выбранный из Cr, Mo, W;

с) структуру носителя для указанного катализатора (катализаторов) или каталитических элементов, выбранную из группы, состоящей из оксида алюминия, такого как γ -оксид алюминия или δ -оксид алюминия, Si-стабилизированный γ -оксид алюминия, диоксида кремния, силиката и алюмосиликата, такого как MCM-41, силикоалюмофосфатов (SAPO), эгирина, каолина, силикагеля, диоксида циркония, диоксида титана, оксида церия, гидроталькита, скандия, иттрия, иттербия, углерода, такого как активированный уголь или нефтяной кокс, красного шлама, цеолитов или их комбинации.

Еще один предпочтительный вариант осуществления гетерогенного катализатора для проведения каталитической паровой конверсии и/или каталитического парового крекинга во второй реакционной зоне в соответствии с настоящим изобретением заключается в том, что указанный гетерогенный катализатор во второй реакционной зоне содержит или дополнительно включает один или более элементов, выбранных из группы Ce, Ti, Zr, B, Ga, Cu, B, Bi, Na, K, Mg.

В соответствии со многими вариантами осуществления настоящего изобретения указанные один или более элементов или дополнительных элементов могут присутствовать в концентрации от примерно 1,0 до примерно 25,0 мас.%, например концентрация указанного дополнительного каталитического элемента (элементов) находится в диапазоне от примерно 2,0 до примерно 25,0 мас.%. Предпочтительно указанный элемент или дополнительный элемент (элементы) присутствует в диапазоне концентраций от примерно 5 до примерно 20 мас.%, например в диапазоне концентраций от примерно 10 до примерно 20 мас.%.

В других вариантах осуществления в соответствии с настоящим изобретением концентрация указанного одного или более элементов или дополнительного элемента (элементов) может находиться в диапазоне от примерно 0,5 до примерно 10 мас.%, например в диапазоне от примерно 1,0 до примерно 7,0 мас.%. Предпочтительно концентрация указанного дополнительного элемента (элементов) находится в диапазоне от примерно 1,5 до примерно 5 мас.%.

Преимущественно указанная оксидная или гидроксидная структура носителя содержит Ce, Zr, Al, Sc, Yt, Yb, Mg, Ni, Fe и/или Pt, или их комбинацию.

Особенно предпочтительная структура носителя содержит слоистый двойной гидроксид, такой как гидроталькит.

Гидроталькит 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, или их комбинацию.

Особенно предпочтительный вариант осуществления в соответствии с настоящим изобретением заключается в том, что указанный гетерогенный катализатор и/или структура носителя имеет эмпирическую формулу $M(II)_6M(III)_2(OH)_{16} \cdot CO_3 \cdot 4H_2O$, где

M(II) представляет собой ион двухвалентного металла, включающий один или два элемента, выбранные из группы Mg, Ca, Ni, Co, Cu, Mn, Zn, Fe, и

M(III) представляет собой ион трехвалентного металла, включающий один или два элемента, выбранные из группы Al, Fe, Co, Ni, Cr, Bi, Mn, Ce, Ga.

Кроме того, предпочтительным вариантом осуществления является вариант, в котором указанный гетерогенный катализатор и/или структура носителя имеет эмпирическую формулу $Mg_xNi_yFe_zCe_wAl_q(OH)_{16} \cdot CO_3 \cdot 4H_2O$, где 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, например $Mg_{4,3}Ni_{1,70}CeAl(OH)_{16} \cdot CO_3 \cdot 4H_2O$.

Еще один предпочтительный вариант осуществления в соответствии с настоящим изобретением заключается в том, что гетерогенный катализатор и/или структура носителя содержит $Mg_{4,3}Ni_{1,70}CeAl(OH)_{16} \cdot CO_3 \cdot 4H_2O$.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления указанный биметаллический или триметаллический катализатор предпочтительно находится в несulfидной форме, такой как карбид, карбонат, фосфид, фосфат, нитрид, боридной форме, оксидной форме и/или гидроксидной форме и/или комбинации этого.

Температура на входе во вторую реакционную зону для осуществления каталитической паровой конверсии и/или каталитического парового крекинга в соответствии с изобретением во многих применениях настоящего изобретения находится в диапазоне от 300 до 410°C, например в диапазоне от 320 до 410°C; предпочтительно температура на входе в указанный дополнительный каталитический реактор находится в диапазоне от 350 до 400°C, например в диапазоне от 360 до 390°C.

Рабочее давление во второй реакционной зоне может составлять по меньшей мере 20 бар (2 МПа), например рабочее давление в первой реакционной зоне составляет по меньшей мере 50 бар (5 МПа); Предпочтительно рабочее давление во второй реакционной зоне составляет по меньшей мере 60 бар (6 МПа), например рабочее давление во второй реакционной зоне составляет по меньшей мере 80 бар (8 МПа); Преимущественно рабочее давление второй реакционной зоны составляет по меньшей мере 100 бар (10 МПа), например рабочее давление составляет по меньшей мере 110 бар (11 МПа).

Кроме того, в соответствии с предпочтительным вариантом осуществления изобретения рабочее давление во второй реакционной зоне может быть менее 200 бар (20 МПа), например рабочее давление во второй реакционной зоне менее 180 бар (18 МПа); предпочтительно рабочее давление второй реакционной зоны составляет менее 150 бар (15 МПа), например менее 120 бар (12 МПа).

Часовая объемная скорость жидкости в реакторе (реакторах) во второй реакционной зоне обычно находится в диапазоне $0,1-5 \text{ ч}^{-1}$, например в диапазоне $0,2-3,0 \text{ ч}^{-1}$, предпочтительно часовая объемная скорость жидкости в указанном дополнительном каталитическом реакторе перед первой реакционной зоной находится в диапазоне $0,2-2,0 \text{ ч}^{-1}$, например в диапазоне $0,5-1,5 \text{ ч}^{-1}$.

Количество водорода, расходуемое в процессе облагораживания, может соответствовать 0,01-10,0 мас.% низкосернистой возобновляемой нефти, например 0,05-8,0 мас.%, предпочтительно количество водорода, расходуемое в процессе облагораживания, соответствует 0,5-5,0 мас.% низкосернистой возобновляемой нефти, например 1,0-4,5 мас.%. Еще более предпочтительно количество водорода, расходуемое в процессе облагораживания, соответствует 2,0-4,0 мас.% низкосернистой возобновляемой нефти, например 2,5-3,5 мас.%.

Во многих вариантах осуществления водород добавляют в избытке по отношению к стехиометрическому количеству водорода, необходимому для процесса облагораживания. В связи с этим количество водорода, добавляемое и смешиваемое с низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой нефтью, часто до 10 раз превышает количество водорода, расходуемое в процессе облагораживания, например до 5 раз превышает количество водорода, расходуемое в процессе облагораживания, предпочтительно количество водорода, добавляемое и смешиваемое с низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой нефтью, в 1,5-5 раз превышает количество водорода, расходуемое в процессе облагораживания, например в 2-5 раз превышает количество водорода, расходуемое в процессе облагораживания.

Содержание кислорода низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти обычно составляет менее примерно 20 мас.% например менее примерно 17 мас.%, предпочтительно содержание кислорода низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти составляет менее примерно 16 мас.% например, менее примерно 12 мас.%. Часто содержание кислорода низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти составляет менее 11 мас.%, например менее примерно 10 мас.%.

Содержание кислорода низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти обычно находится в диапазоне от примерно 3 до примерно 17 мас.%, например в диапазоне 4-15 мас.%. Часто содержание кислорода низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти находится в диапазоне 5-13 мас.%, например 5-11 мас.%.

Содержание серы низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти по настоящему изобретению обычно составляет не более 0,5, например менее 0,3 мас.%. Во многих вариантах осуществления по настоящему изобретению содержание серы кислородсодержащей возобновляемой нефти составляет не более 0,2 мас.%, например 0, менее 0,1 мас.%. Дополнительные предпочтительные варианты осуществления включают низкосернистую кислородсодержащую возобновляемую неочищенную нефть, где содержание серы составляет менее 0,05 мас.% например менее 0,01 мас.%.

Дополнительные варианты осуществления и полезные эффекты настоящего изобретения представлены в следующем ниже описании предпочтительных вариантов осуществления изобретения.

В данном документе термины "содержащий" или "содержит" не исключают другие возможные элементы или стадии. Кроме того, ссылки на существительные в единственном числе не следует понимать как исключающие множественное число.

Краткое описание чертежей

На фиг. 1 показан вариант осуществления непрерывного способа получения низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти из органических материалов в соответствии с настоящим изобретением.

На фиг. 2 показана технологическая схема установки непрерывного действия, используемой для получения возобновляемой неочищенной нефти из органических материалов в соответствии с настоящим изобретением.

На фиг. 3 показан преимущественный вариант осуществления стадии получения низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти из углеродсодержащих материалов для подачи в указанный процесс облагораживания в соответствии с настоящим изобретением.

На фиг. 4 показан предпочтительный вариант осуществления настоящего изобретения, включающий несколько параллельных теплообменников и реакторных линий.

На фиг. 5 показан вариант осуществления процесса облагораживания по настоящему изобретению, включающий по меньшей мере две реакционные зоны.

На фиг. 6 показан другой предпочтительный вариант осуществления процесса облагораживания в соответствии с настоящим изобретением, включающий стадию фракционирования для разделения нефти на различные продукты с различными температурами кипения.

На фиг. 7 показан преимущественный вариант осуществления настоящего изобретения, в котором вторая реакционная зона включает каталитическую паровую конверсию.

На фиг. 8 показан предпочтительный вариант осуществления настоящего изобретения, в котором частично облагороженная низкосернистая возобновляемая нефть разделяется на легкую и тяжелую фракции после первой реакционной зоны, которые далее по отдельности реагируют во второй реакционной зоне.

На фиг. 9 показаны кривые модельной и истинной дистилляции низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти, полученной из мягкой древесины на указанной стадии получения в соответствии с настоящим изобретением.

На фиг. 10 показаны кривые температуры кипения для низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти и облагороженной низкосернистой возобновляемой нефти при использовании сульфидированного никель-молибденового катализатора при 350 и 370°C.

На фиг. 11 показано распределение жидкого продукта для облагороженной низкосернистой возобновляемой неочищенной нефти при использовании сульфидированного никель-молибденового катализатора при 350 и 370°C.

На фиг. 12a-12c показаны результаты пиро-ГХхГХ-МС анализа химического состава низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти перед (12a) и после (12b) облагораживания, а также распределение продуктов (12c) при использовании сульфидированного никель-молибденового катализатора при 350°C.

На фиг. 13 показана концентрация H_2S в отходящем газе из реакционной зоны 1, содержащей сульфидированный никель-молибденовый катализатор на носителе из оксида алюминия, в зависимости от времени.

На фиг. 14 представлены FTIR-спектры облагораживания при использовании несulfидированного NiW гетерогенного катализатора в первой реакционной зоне при различных массовых часовых объемных скоростях в сравнении с низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефтью и результаты для сульфидированного NiMo гетерогенного катализатора в реакционной зоне 1.

На фиг. 15 представлены FTIR-спектры облагораживания при использовании несulfидированного NiW гетерогенного катализатора во второй реакционной зоне при различных массовых часовых объемных скоростях в сравнении с низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефтью и результаты для несulfидированного NiW гетерогенного катализатора в реакционной зоне 1.

Описание чертежей

На фиг. 1 показан вариант осуществления непрерывного технологического процесса получения низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти, получаемой из углеродсодержащих материалов, таких как биомасса.

Как показано на фиг. 1, углеродсодержащий материал сначала подвергается стадии предварительной обработки. Предварительная обработка предназначена для превращения углеродсодержащего материала в перекачиваемую сырьевую смесь и обычно включает средства для уменьшения размеров углеродсодержащего материала и суспендирования углеродсодержащего материала с другими ингредиентами, такими как вода, катализаторы и другие добавки, такие как органические вещества в сырьевой смеси.

Давление сырьевой смеси повышают до давления по меньшей мере 150 бар (15 МПа) и до примерно 400 бар (40 МПа) перед ее нагреванием до температуры от примерно 300 до 450°C.

Сырьевую смесь обычно выдерживают в этих условиях в течение времени, достаточного для конверсии углеродсодержащего материала, например в течение периода времени 5-30 мин, перед охлаждением и расширением до окружающих условий.

Конвертированную сырьевую смесь далее разделяют по меньшей мере на газовую фазу, фазу низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти, водную фазу с водорастворимыми органическими соединениями, а также с растворенными солями, например гомогенными катализаторами и, в ряде случаев, взвешенными частицами. Разделение может быть осуществлено гравиметрическим разделением фаз или другими подходящими способами, такими как центрифугирование.

Низкосернистая кислородсодержащая возобновляемая неочищенная нефть поступает в облагораживающую часть способа, где она подвергается повышению давления до давления в диапазоне от примерно 20 до примерно 200 бар (2-20 МПа) перед нагреванием до температуры в диапазоне 180-410°C в одну или несколько стадий и контактированию с гетерогенным катализатором (катализаторами), содержащимся по меньшей мере в двух реакционных зонах.

На фиг. 2 показана технологическая схема экспериментальной установки непрерывного действия, используемой для получения низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти в примерах ниже. Углеродсодержащий материал, такой как биомасса, подвергается предварительной обработке. Первая часть предварительной обработки включает уменьшение размера в молотковой дробилке до максимального размера частицы примерно 2 мм. Измельченный углеродсодержащий материал затем перерабатывается в сырьевую смесь в суспензии путем смешивания с другими ингредиентами, такими как рециркулированная водная фаза, рециркулированная нефтяная фаза, добавочный катализатор и гидроксид натрия (для корректировки pH). Затем сырьевую смесь подвергают повышению давления в диапазоне 300-350 бар (30-35 МПа) с помощью нагнетательного насоса, нагревают до 370-420°C в двух электронагревателях перед подачей в реакторы. Реакторы включают два цилиндрических реактора с по-

дачей сверху, соединенные последовательно. В зависимости от конкретной используемой скорости потока время выдерживания/пребывания в реакторах находится в диапазоне 4-25 мин. Смесь продуктов из реакторов охлаждают до 80-120°C с помощью водяного охладителя. Смесь продуктов проходит через фильтр 250 мкм для отделения твердых частиц и в зависимости от температуры фильтрации, в конечном итоге - высококипящих жидких углеводородных соединений. Понижение давления осуществляется через серию капиллярных каналов с внутренним диаметром 1,75 мм и длиной 200-400 м. Смесь продуктов с пониженным давлением дополнительно охлаждают до температуры 20-80°C и направляют в резервуар мгновенного испарения для разделения продуктов. Газообразный продукт отделяется от жидкой фазы, содержащей жидкие углеводороды (нефть) и воду с водорастворимыми органическими веществами, растворенными солями и, в ряде случаев, взвешенными частицами. Низкосернистую кислородсодержащую возобновляемую неочищенную нефть подвергают гравиметрическому отделению от водных продуктов.

Описание преимущественного варианта осуществления изобретения

На фиг. 3 показан преимущественный вариант осуществления стадии получения низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти из углеродсодержащих материалов для подачи в указанный процесс облагораживания в соответствии с настоящим изобретением.

1. Предварительная обработка.

Углеродсодержащие материалы, такие как биомасса, содержащиеся в одном или более входящих потоков сырьевого материала, вводят на стадию предварительной обработки в устройство предварительной обработки, где они превращаются в гомогенную поддающуюся перекачиванию насосом сырьевую смесь в форме суспензии и/или пасты.

Это может быть преимущественно осуществлено, например, путем введения полученных *in situ* жидких органических соединений, таких как рециркулируемый поток жидкого углеводородного продукта, получаемый в способе, или его часть, представленная потоком текучей среды после первого разделения в устройство предварительной обработки, и/или извлеченных жидких органических соединений, полученных в способе, и/или гомогенных катализаторов из водной фазы, в устройство предварительной обработки.

Жидкие углеводороды, полученные на указанной стадии получения низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти, обычно содержат кислород в концентрации от примерно 1 до примерно 20 мас.%. Во многих вариантах осуществления по настоящему изобретению содержание кислорода в указанных жидких углеводородах находится в диапазоне 2-17 мас.%, например в диапазоне 4-15 мас.%, и в других вариантах осуществления содержание кислорода в жидких углеводородах находится в диапазоне 5-12 мас.%, например 6-11 мас.%.

Жидкие углеводороды, получаемые на указанной стадии, часто содержат сотни различных соединений, таких как алканы, фенолы, алкилированные фенолы, алкоксилированные фенолы, кетоны, такие как пентаноны и пентеноны, алкилированные пентаноны, алкилированные пентеноны, гексаноны, инданоны, карбоновые кислоты, жирные кислоты, моноциклопарафины, дициклопарафины, алкилбензолы, нафталины, нафтолены и т.д.

Следует отметить, что нефть, полученная в результате данного способа, ведет себя иначе (имеет другое сродство к насыщенному кислородом углеродсодержащему сырью, такому как лигноцеллюлозное сырье, например древесина), чем минеральные масла, и что полные эффекты, описанные ниже, могут не быть получены с использованием, например, минеральных масел. В то время как такие минеральные масла являются хорошими растворителями для менее полярных материалов, таких как уголь, они, как правило, не полностью смешиваются с кислородсодержащей нефтью, полученной с помощью данного способа. Кроме того, следует отметить, что рециркулируемые жидкие углеводороды могут быть частью неотбензиненной нефти или они могут представлять собой одну или более фракций жидких углеводородов, например высококипящую фракцию полученной нефти, например высококипящую фракцию до или после облагораживания. Путем рециркуляции такой высококипящей фракции полученных жидких углеводородов выход более низкокипящих соединений можно увеличить.

Преимущественно указанные жидкие углеводороды, полученные данным способом, вводятся в указанную стадию предварительной обработки в массовом отношении к углеродсодержащему материалу 0,5-1,5 на сухое беззольное вещество, например в массовом отношении к древесине в диапазоне 0,8-1,2 на сухое беззольное вещество.

Концентрация указанных жидких углеводородов, полученных с помощью способа, в сырьевой смеси в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения может составлять по меньшей мере 10 мас.%, например по меньшей мере 12,5 мас.%. Предпочтительно концентрация указанных жидких углеводородов, полученных с помощью способа, в сырьевой смеси составляет по меньшей мере 15 мас.%, например по меньшей мере 20 мас.%. Еще более предпочтительно концентрация указанных жидких углеводородов, полученных с помощью способа, в сырьевой смеси составляет по меньшей мере 22,5 мас.%, например по меньшей мере 25 мас.%. При более низких концентрациях полная выгода от добавления полученного *in situ* жидкого углеводорода, далее описанная ниже, не достигается.

Кроме того, концентрация указанных жидких углеводородов, полученных с помощью способа, в сырьевой смеси в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения может составлять

менее чем примерно 40 мас.%, например менее чем примерно 35 мас.%. Предпочтительно концентрация указанных жидких углеводородов, полученных с помощью способа, в сырьевой смеси составляет менее чем примерно 30 мас.%, например концентрация указанных жидких углеводородов, полученных с помощью способа, в сырьевой смеси составляет менее чем примерно 25 мас.%. При более высоких концентрациях указанных жидких углеводородов, получаемых *in situ*, отсутствует достаточное пространство для других необходимых ингредиентов, таких как вода, гомогенные катализаторы и водорастворимые органические соединения, чтобы реакции конверсии протекали желаемым образом.

Водорастворимые органические вещества, получаемые с помощью способа, предпочтительно извлекают в установке для извлечения и рециркулируют на стадию приготовления сырья в концентрированной форме.

Следует понимать, что водорастворимые органические соединения включают сложную смесь сотен различных соединений. Водорастворимые органические соединения могут также включать эмульгированный жидкий углеводородный продукт, полученный с помощью способа. Водорастворимые органические соединения в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения могут содержать один или более компонентов, выбранных из следующих:

1) кетоны, такие как ацетон, пропаноны, бутаноны, пентаноны, пентеноны, циклопентаноны, такие как 2,5-диметилциклопентанон, циклопентеноны, гексаноны и циклогексаноны, например 3-метилгексанон, хиноны и т.д.;

2) спирты и полиспирты, такие как метанол, этанол, пропаны (включая изопропанол), бутанолы, пентанолы, гексанолы, гептанолы, октанолы, такие как 2-бутил-1-октанол, гидрохиноны и т.д.;

3) фенолы, алкилированные фенолы, полифенолы, мономерные и олигомерные фенолы, креозол, тимол, алкоксифенолы, паракумариловый спирт, конифериловый спирт, синапиловый спирт, флавонолы, катехины;

4) карбоновые кислоты, такие как муравьиная кислота, уксусная кислота, и фенольные кислоты, такие как железная кислота, бензойные кислоты, кумариновая кислота, коричная кислота, абиетиновая 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 их сочетания.

Как правило, водорастворимые органические соединения образуют сложную смесь из указанных выше компонентов, и сырьевая смесь может содержать такие водорастворимые органические соединения в концентрации от примерно 1 до примерно 10 мас.% например в диапазоне от примерно 2 до примерно 5 мас.%. Кроме того, ни один отдельный компонент в рециркулируемых водорастворимых органических соединениях обычно не находится в концентрации, превышающей примерно 1 мас.% в сырьевой суспензии, если в сырьевую смесь не добавлены специфические жидкие органические соединения в дополнение к жидким углеводородам и водорастворимым органическим соединениям.

Как правило, массовое отношение указанного рециркулируемого потока (потоков), содержащего жидкие органические соединения, к указанным входящим потокам, направляемым на указанную стадию обработки сырья, согласно настоящему изобретению находится в диапазоне 0,01-5,0, например в диапазоне от 0,1-2,0, предпочтительно в диапазоне 0,15-1,0, например в диапазоне 0,10-0,5, и еще более предпочтительно в диапазоне 0,2-0,4. Наряду с преимуществами способа введения с точки зрения конверсии, извлечение и рециркуляция полученных *in situ* жидких органических соединений на стадию предварительной обработки 1 позволяет получить сырьевую смесь, содержащую гомогенную поддающуюся перекачиванию насосом суспензию или пасту F из входящих потоков, ранее не подвергавшихся обработке, и/или получить сырьевую смесь, содержащую поддающуюся перекачиванию насосом суспензию или пасту с более высоким содержанием сухого вещества, поскольку нет необходимости добавлять воду и/или другой растворитель на указанной стадии предварительной обработки 1 или их можно добавить в меньшем количестве. Кроме того, было обнаружено, что присутствие указанных жидких органических соединений во время указанной предварительной обработки 1 оказывает стабилизирующее и/или растворяющее действие, что способствует гомогенизации сырьевой смеси F, например, путем понижения вязкости указанной сырьевой смеси при данном содержании сухой твердой фазы и данной температуре, или позволяет осуществлять процесс при большем максимальном размере частиц и/или при более высоких содержаниях сухого вещества, что, тем самым, обеспечивает в целом более экономичный и эффективный способ, например приводит к меньшим нежелательным энергетическим потерям и получению большего количества нефти.

Присутствие жидких органических соединений в сырьевой смеси оказывает многофункциональное действие и дает преимущества, включая следующие:

жидкие органические соединения на стадии предварительной обработки/получения сырьевой суспензии действуют как стабилизаторы и/или дисперсанты, способствуя гомогенизации сырьевой смеси, например уменьшению седиментации/осаждения, что позволяет получать перекачиваемые насосом сырьевые смеси с более высоким содержанием сухого вещества, тем самым получая более высокий выход жидких углеводородов для данной конструкции установки;

жидкие органические соединения, получаемые в данном способе, способствуют размягчению лигноцеллюлозного материала, например, путем улучшения смачивания и/или растворения части лигноцеллюлозного материала, в результате получают более однородную и пригодную для перекачивания насосом сырьевую суспензию при высоком содержании сухого вещества, т.е. обеспечивается более энергоэффективный и экономичный способ;

жидкие органические соединения в форме водорастворимых органических соединений способствуют гомогенизации сырьевой суспензии путем сольволиза, что, как полагают, приводит к размягчению/растворению/превращению в пульпу лигноцеллюлозной структуры при более низкой температуре и, в результате, к улучшению реологических свойств сырьевой смеси, например, путем снижения вязкости и/или увеличения содержания сухого вещества, т.е. обеспечивается более энергоэффективный и экономичный способ;

жидкие органические соединения в форме кислородсодержащих соединений (как нефть, так и водорастворимые органические соединения) вводят параллельный механизм растворения, который повышает конверсию в целевые продукты. Кислородсодержащие соединения более похожи на лигноцеллюлозный материал и поэтому имеют более сильное сродство к этому материалу, и кроме того, полагают, что они являются более сильными растворителями для такого материала (можно предположить правило "подобное растворяет подобное");

присутствие жидких органических соединений в сырьевой смеси снижает энергию, необходимую для нагревания сырьевой смеси до желаемой температуры реакции, из-за более низкой теплоемкости по сравнению с водой. Например, при давлении в диапазоне 300-320 бар (30-32 МПа) и температуре примерно 400°C количество энергии, необходимое для нагревания сырьевой смеси до желаемой температуры реакции, примерно на 30-40% ниже, чем для воды, таким образом обеспечивается более энергоэффективный и экономичный способ;

значительное извлечение и рециркуляция водорастворимых органических соединений приводит к более высоким выходам, чем в способах известного уровня техники. В результате рециркуляции водорастворимых органических соединений концентрация в водной фазе достигает равновесия, при котором образуется немного или не образуется совсем дополнительных водорастворимых органических соединений, и энергия, содержащаяся в водорастворимых органических соединениях, перераспределяется между нефтью и газообразным продуктом, т.е. таким образом обеспечивается более энергоэффективный и экономичный способ;

жидкие органические соединения в форме водорастворимых органических соединений увеличивают образование водорода *in situ*; таким образом обеспечивается более эффективный и экономичный способ;

жидкие органические соединения действуют как акцепторы радикалов, подавляющие реакции полимеризации, такие как образование смолы и углеродного остатка, и могут также участвовать в процессе конверсии в качестве реагента, в результате получают более высококачественный продукт, более стабильный, эффективный и экономичный способ.

В зависимости от концентрации гомогенных катализаторов, таких как калий и/или натрий, во входящем потоке (потоках) также могут быть введены добавочные катализаторы для корректировки концентрации гомогенного катализатора до концентрации согласно настоящему изобретению. Концентрация гомогенного катализатора в форме калия и/или натрия по настоящему изобретению может составлять по меньшей мере примерно 0,5 мас.% входящего потока, например по меньшей мере 1,0 мас.%. Предпочтительно концентрация гомогенного катализатора в форме калия и/или натрия по настоящему изобретению может составлять по меньшей мере примерно 1,5 мас.%, например по меньшей мере 2,0 мас.%. Более предпочтительно концентрация гомогенного катализатора в форме калия и/или натрия по настоящему изобретению может составлять по меньшей мере примерно 2,5 мас.%, например по меньшей мере 3,0 мас.%. Еще более предпочтительно концентрация гомогенного катализатора в форме калия и/или натрия по настоящему изобретению может составлять по меньшей мере примерно 3,5 мас.%, например по меньшей мере 4,0 мас.%.

Основная часть указанного гомогенного катализатора в форме калия и/или натрия в соответствии с преимущественным вариантом осуществления настоящего изобретения извлекается из технологической водной фазы одновременно с указанными водорастворимыми органическими соединениями, описанными выше, и вводится в сырьевую смесь вместе с технологической водной фазой, содержащей водорастворимые органические соединения и воду.

Указанный гомогенный катализатор можно согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения добавить в виде соли или растворить в жидкости, например воде. Часто указанный добавочный катализатор (катализаторы) согласно настоящему изобретению будет находиться в щелочной форме, например в форме гидроксида или карбоната, и, кроме увеличения концентрации гомогенного катализатора, может также служить в качестве регулятора pH сырьевой смеси для достижения значения pH по меньшей мере 7 во время или после указанной конверсии, предпочтительно pH в диапазоне 8-12 и более предпочтительно pH в диапазоне 8-11.

Во многих вариантах осуществления настоящего изобретения pH сырьевой смеси во время и/или

после указанной конверсии углеродсодержащего материала, содержащегося в указанной сырьевой смеси, контролируют путем измерения значения pH во время и/или после указанной конверсии и регулирования значения pH на указанной стадии обработки сырья путем добавления добавочного катализатора и/или, в качестве альтернативы, добавления другого основания на стадии обработки сырья.

Углеродсодержащие материалы в настоящем контексте используются в качестве сырьевого материала (материалов) для получения низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти и согласно настоящему изобретению, как правило, являются возобновляемыми материалами, такими как растительные материалы, например биомасса. Углеродсодержащий материал может быть в твердой форме или может иметь внешний вид твердого вещества, но также может быть в виде шлама или жидкости. Кроме того, сырьевой материал (материалы) может содержаться в одном или более входящих потоках.

Неограничивающие примеры углеродсодержащего сырья согласно настоящему изобретению включают биомассу, такую как древесная биомасса, и такие отходы, как древесная щепа, древесные опилки, лесоматериалы, заготовленные при рубках ухода, прокладке дорог, кора, ветки, садовые и парковые отходы и сорняки, энергетические культуры, такие как поросль, ивняк, мискантус и тростниковый арундо; сельскохозяйственные остатки и побочные продукты, такие как злаковые травы, солома, стебли, шелуха, стержни кукурузных початков и оболочка, например, пшеницы, ржи, кукурузы, риса, подсолнечника; пустые пучки от плодов, образующиеся при производстве пальмового масла, стоки производства пальмового масла (POME), остатки от производства сахара, такие как багасса, барда, патока, отходы теплиц; энергетические культуры, такие как мискантус, просо, сорго, ятрофа; водную биомассу, такую как макроводоросли, микроводоросли, цианобактерии; подстилки для скота и компост, например, волокнистую фракцию производства кормов; потоки муниципальных и промышленных отходов, например черный щелок, бумажные шламы, некондиционные волокна производства бумаги; остатки и побочные продукты от производства продуктов питания, таких как производство соков или вин; производство растительного масла, отсортированные муниципальные твердые отходы, отсортированные бытовые отходы, отходы ресторанов, отходы мясопереработки, осадки сточных вод и их сочетания.

Многие углеродсодержащие материалы в соответствии с настоящим изобретением относятся к лигноцеллюлозным материалам, таким как древесная биомасса и сельскохозяйственные остатки. Такие углеродсодержащие материалы обычно содержат лигнин, целлюлозу и гемицеллюлозу.

Вариант осуществления настоящего изобретения включает углеродсодержащий материал, имеющий содержание лигнина в диапазоне 1,0-60 мас.%, например содержание лигнина в диапазоне 10-55 мас.%. Предпочтительно содержание лигнина в углеродсодержащем материале находится в диапазоне 15-40 мас.%, например 20-40 мас.%.

Содержание целлюлозы в углеродсодержащем материале предпочтительно находится в диапазоне 10-60 мас.%, например содержание целлюлозы находится в диапазоне 15-45 мас.%. Предпочтительно содержание целлюлозы в углеродсодержащем материале находится в диапазоне 20-40 мас.%, например 30-40 мас.%.

Содержание гемицеллюлозы в углеродсодержащем материале предпочтительно находится в диапазоне 10-60 мас.%, например содержание гемицеллюлозы находится в диапазоне 15-45 мас.%. Предпочтительно содержание целлюлозы в углеродсодержащем материале находится в диапазоне 20-40 мас.%, например 30-40 мас.%.

Предварительная обработка 1 согласно предпочтительному варианту осуществления может также включать получение сырьевой смеси с размером частиц максимум 30 мм, например с размером частиц максимум 15 мм, предпочтительно размер частиц указанной полученной сырьевой смеси составляет максимум 5 мм, например максимум 2 мм, более предпочтительно максимальный размер частиц в указанной сырьевой смеси находится в диапазоне 0,01-1,5 мм, например 0,1-1,0 мм. Указанное получение может включать регулирование максимального размера частиц входящих материалов, например, путем деления указанных входящих материалов с помощью просеивания и/или одной или более операций, выбранных из дробления, и/или измельчения, и/или помола, и/или резания (не показано), и/или путем деления указанной сырьевой смеси перед отведением с указанной стадии предварительной обработки и направлением на стадию повышения давления.

Предварительная обработка 1 согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения также включает средства для тщательного перемешивания и превращения указанного входящего потока (потоков) и потоков текучей среды в гомогенную суспензию или пасту. Указанный смеситель согласно настоящему изобретению может представлять собой сосуд с мешалкой, оборудованный средствами для эффективного смешивания и гомогенизации вязких материалов, например планетарный смеситель, месильная машина или смеситель Бэнбери. Другие предпочтительные средства для тщательного перемешивания и гомогенизации указанного входящего потока и потоков текучих сред с получением сырьевой смеси согласно настоящему изобретению включают встроенные смесители. Такие встроенные смесители также позволяют осуществлять резание, и/или отсечение, и/или самоочищающее действие. Смеситель предпочтительно также оборудован средствами для нагревания указанной сырьевой смеси до температуры в диапазоне 80-250°C, предпочтительно в диапазоне 130-200°C и более предпочти-

тельно в диапазоне 150-180°C при давлении, достаточном для предотвращения кипения, например давлении в диапазоне 1-30 бар (0,1-3 МПа), предпочтительно в диапазоне 5-20 бар (0,5-2 МПа). Предпочтительные средства для нагревания указанной сырьевой смеси во время предварительной обработки по настоящему изобретению включают нагревательную рубашку (не показана). В предпочтительном варианте осуществления тепло для предварительного нагревания указанной сырьевой смеси при предварительной обработке 1 получают в результате охлаждения конвертированного углеродсодержащего материала, содержащего жидкий углеводородный продукт, например, за счет теплообмена с данным технологическим потоком. Благодаря этому можно дополнительно повысить энергоэффективность способа.

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения смеситель можно дополнительно оборудовать контуром рециркуляции, при этом материал отводится из указанного смесителя и, по меньшей мере, частично рециркулирует во внутреннем или внешнем контуре и повторно вводится на указанную стадию предварительной обработки с тем, чтобы регулировать время пребывания на указанной стадии предварительной обработки или обработки сырья к заранее определенному времени.

Указанный внешний контур может дополнительно содержать одно или несколько устройств уменьшения размера и/или гомогенизации, таких как мацератор, и/или коллоидная мельница, и/или конусная мельница, или комбинация этого. Предпочтительные времена пребывания на указанной стадии 1 предварительной обработки согласно настоящему изобретению находятся в диапазоне от 1 мин до 24 ч, например в диапазоне от 5 мин до 12 ч. Предпочтительно время пребывания находится в диапазоне от 5 мин до 6 ч, более предпочтительно в диапазоне от 5 мин до 3 ч, например в диапазоне от 10 мин до 2 ч.

Как правило, содержание сухого вещества согласно настоящему изобретению находится в диапазоне 15-70 мас.%, предпочтительно в диапазоне 20-60 мас.% и более предпочтительно в диапазоне 25-50 мас.%.

Способ согласно настоящему изобретению требует присутствия воды в указанной сырьевой смеси. Как правило, содержание воды в указанной сырьевой смеси составляет по меньшей мере 30 мас.%, находится в диапазоне 30-80 мас.% и предпочтительно в диапазоне 40-60 мас.%.

Способ по изобретению может дополнительно включать введение текстурирующего агента в сырьевую смесь, при этом текстурирующий агент служит для предотвращения разделения сырьевой смеси и поддержания однородности и перекачиваемости сырьевой смеси. Кроме того, текстурирующий агент должен обладать способностью к превращению или разложению во время способа. Текстурирующий агент в соответствии с аспектом настоящего изобретения предназначен для стабилизации сырьевой смеси для предотвращения разделения и, кроме того, для поддержания сырьевой смеси в виде гомогенной смеси во время повышения давления, а также текстурирующий агент выполнен с возможностью превращения или разложения в процессе получения углеводов, при этом текстурирующий агент выбирают из следующего: пульпы, полученной из части перерабатываемого углеродсодержащего материала, микроводорослей, торфа, барды, мелассы, глицерина, такого как неочищенный глицерин процесса производства биодизеля, стоков производства пальмового масла (POME), таллового масла, черного щелока в результате производства бумаги, гидроколлоидов, полисахаридов, карбоксиметилцеллюлозы (СМЦ), метилцеллюлозы, гидроксипропилметилцеллюлозы, микрокристаллической целлюлозы (МСС), нанокристаллической целлюлозы (NCC), полианионной целлюлозы (РАС), пектина, гидроколлоидов, таких как сахараиды, например каррагинан, пуллулан, конджак и альгинат, агар-агар, камедь кассии, геллановая камедь, гуаровая камедь, камедь бобов рожкового дерева и ксантановая камедь, а также их комбинаций.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения текстурирующий агент включает целлюлозный материал или производное целлюлозного материала, например, когда текстурирующий агент выбирают из карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), метилцеллюлозы, гидроксипропилметилцеллюлозы, микрокристаллической целлюлозы, нанокристаллической целлюлозы, полианионной целлюлозы и их сочетания.

Текстурирующий агент, содержащий такие целлюлозные материалы, может в соответствии с аспектом настоящего изобретения быть добавлен в концентрации 0,01-10 мас.% входящего сырьевого потока, предпочтительно в диапазоне 0,02-5 мас.%, более предпочтительно 0,05-2 мас.%, наиболее предпочтительно в диапазоне 0,1-1 мас.%.

Особенно предпочтительным текстурирующим агентом согласно многим аспектам настоящего изобретения является текстурирующий агент, представляющий собой карбоксиметилцеллюлозу, имеющую молекулярную массу в диапазоне 10000-1000000, предпочтительно в диапазоне 50000-750000, и где степень полимеризации находится в диапазоне 100-5000, и степень замещения находится в диапазоне 0,5-1,5, предпочтительно в диапазоне 0,60-1,0.

В преимущественном варианте осуществления текстурирующий агент, добавляемый к указанной сырьевой смеси при предварительной обработке, получают с помощью получения пульпы из части углеродсодержащего материала, обрабатываемого на указанной стадии получения низкосернистой кислородсодержащей нефти. Таким образом, преимущественный вариант осуществления настоящего изобретения заключается в том, что текстурирующий агент получают с помощью процесса получения сырьевой смеси для использования в способе получения углеводов, включающего:

- а) получение текстурирующего агента в виде пульпы с помощью:

- i) обеспечения по меньшей мере одного сырьевого углеродсодержащего материала;
- ii) обеспечения желаемого содержания воды;
- iii) обеспечения желаемого содержания гомогенного катализатора в форме соединения калия и/или натрия;
- iv) обеспечения желаемого содержания жидкого углеводородного продукта;
- v) обеспечения желаемого количества водорастворимых органических соединений;
- vi) смешивания ингредиентов i-v;
- vii) регулирования pH смеси до значения pH в диапазоне 10-14, предпочтительно в диапазоне 11-12,5 путем добавления основания;
- viii) нагревания указанной смеси с отрегулированным pH до температуры в диапазоне 150-230°C при перемешивании с образованием текстурирующего агента в виде пульпы;
- b) обеспечение по меньшей мере одного сырьевого углеродсодержащего материала;
- c) обеспечение желаемого количества воды;
- d) обеспечение желаемого содержания гомогенного катализатора в форме соединения калия и/или натрия;
- e) обеспечение желаемого содержания жидкого органического продукта;
- f) обеспечение желаемого количества водорастворимых органических соединений;
- g) смешивание ингредиентов a)-f) в течение времени, достаточного для получения гомогенной сырьевой смеси.

Механическое, и/или термическое, и/или химическое измельчение входящих материалов, полученных при предварительной обработке 1 согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения, позволяет получить гомогенную поддающуюся перекачиванию насосом сырьевую смесь, предварительно смешанную с добавками для осуществления способа по настоящему изобретению и имеющую высокое содержание сухого вещества при вязкости, позволяющей осуществлять обработку способом согласно настоящему изобретению. Сырьевая смесь согласно настоящему изобретению обеспечивает более эффективный и экономичный способ, чем в известном уровне техники, например приводит к меньшим нежелательным потерям энергии, более высоким выходам нефти, повышенной производительности, большему коэффициенту поточной эксплуатации и/или более высокому качеству нефти.

2. Конверсия.

Сырьевая смесь отводится из указанной стадии предварительной обработки и транспортируется на стадию а) повышения давления. Насос предварительного нагнетания на стадии повышения давления предпочтительно представляет собой поршневой насос прямого вытеснения, например винтовой насос, лопастной насос, роторный шестеренный насос, шнековый насос или червячный насос. Согласно настоящему изобретению указанное повышение давления до желаемого давления реакции, по существу, осуществляют перед началом нагревания от температуры на входе стадии предварительной обработки 1 до температуры реакции. Подходящие насосы для указанного повышения давления по настоящему изобретению включают колесные насосы, расположенные последовательно, поршневые насосы, поршневые насосы с трубчатой диафрагмой.

Повышение давления предпочтительно осуществляется до нагревания, и давление сырьевой смеси обычно повышают до давления, достаточно высокого для поддержания сырьевой смеси и/или конвертированной сырьевой смеси в жидком и/или сверхкритическом состоянии во время указанного нагревания и конверсии, т.е. давление сырьевой смеси повышают до давления, по меньшей мере, температуры кипения и/или давления насыщения при преобладающей температуре в способе (и выше критического давления при температурах выше критической температуры).

Обычно давление сырьевой смеси может быть повышено до рабочего давления во время указанного нагревания и конверсии, составляющего по меньшей мере 150 бар (15 МПа), например 180 бар (18 МПа), предпочтительно указанное рабочее давление составляет по меньшей мере 221 бар (22,1 МПа), например по меньшей мере 250 бар (25 МПа) и более предпочтительно указанное рабочее давление во время конверсии составляет по меньшей мере 300 бар (30 МПа). Еще более предпочтительно рабочее давление находится в диапазоне 300-400 бар (30-40 МПа), например в диапазоне 300-350 бар (30-35 МПа).

Находящуюся под давлением сырьевую смесь далее нагревают до температуры реакции в диапазоне от 300 до 450°C, например в диапазоне от 350 до 430°C, предпочтительно в диапазоне от 370 до 430°C, например в диапазоне от 390 до 430°C, более предпочтительно в диапазоне от 400 до 420°C, например в диапазоне от 405 до 415°C.

С помощью поддержания рабочего давления выше 300 бар (30 МПа), например выше 320 бар (32 МПа), предпочтительно в диапазоне 300-400 бар (30-40 МПа), например в диапазоне 310-350 бар (31-35 МПа), добиваются того, что энергия, необходимая для нагревания сырьевой смеси до желаемой рабочей температуры, уменьшается. Кроме того, сочетание рабочего давления и рабочей температуры дает плотность сырьевой смеси при максимальной температуре, которая находится в диапазоне 250-500 кг/м³, например в диапазоне 300-450 кг/м³. Предпочтительно плотность находится в диапазоне 350-450 кг/м³, например в диапазоне 375-425 кг/м³. Поддержание рабочего давления и рабочей температуры для получения плотности в данном диапазоне приводит к меньшему объему реактора, необходимому для получения

желаемого времени реакции. Другие важные свойства для конверсии, такие как диэлектрическая постоянная и ионное произведение воды, являются уникальной функцией плотности и только косвенно давления и температуры.

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения указанное нагревание выполняют в одном или более теплообменниках. Предпочтительно указанное нагревание по меньшей мере частично выполняют с помощью рекуперации тепла одного или более технологических потоков. Согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения, показанному на фигуре, тепло рекуперировать из потока горячих продуктов из реакционной зоны с) и передают находящейся под давлением сырьевой смеси путем непосредственного теплообмена в первом теплообменнике (теплообменниках). Как правило, сырьевую смесь нагревают от температуры на входе до температуры в диапазоне 180-250°C в первом теплообменнике и до температуры в диапазоне 300-375°C во втором теплообменнике. В преимущественном варианте осуществления рекуперация тепла осуществляется посредством косвенного теплообмена с теплопередающей средой, такой как перегретый водяной пар, сверхкритическая вода, горячая нефть или расплавленная соль. Особенно предпочтительной теплопередающей средой для косвенного теплообмена согласно изобретению является сверхкритическая вода. За счет использования такой теплопередающей среды получается, что и сырьевая смесь, и смесь продуктов могут течь внутри труб, что обеспечивает более легкую очистку, и, кроме того, внешнее тепло может подаваться в чистую хорошо известную текучую среду, а не в технологическую текучую среду, что обеспечивает лучшее регулирование указанного добавления тепла.

За счет указанной рекуперации тепла добиваются того, что способ становится весьма энергоэффективным, поскольку большая часть необходимого тепла рекуперирована. Во многих вариантах осуществления настоящего изобретения рекуперировано по меньшей мере 40% энергии, необходимой для нагревания сырьевой смеси до желаемой температуры реакции, например по меньшей мере 50% энергии, необходимой для нагревания сырьевой смеси до желаемой температуры реакции, рекуперировано. Предпочтительно по меньшей мере 60% энергии, необходимой для нагревания сырьевой смеси до желаемой температуры реакции, рекуперировано, например по меньшей мере 70% требуемой энергии рекуперировано.

Теплообменники могут необязательно быть объединены в один теплообменник. Однако поскольку свойства сырьевой смеси, например вязкость, значительно изменяются во время указанного нагревания, как правило, предпочтительно проводить указанное нагревание отдельно в двух или более теплообменниках. Такое разделение имеет дополнительное преимущество, заключающееся в том, что в теплообменниках можно использовать различные конструкционные материалы, например в первом теплообменнике можно использовать более низколегируемый материал. Кроме того, согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения указанные теплообменники выполнены с возможностью обеспечения сравнительно высокой скорости нагревания в диапазоне температур до 300°C или около этого. Как правило, скорость нагревания 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 сочетании с характеристиками сырьевой смеси согласно настоящему изобретению таким образом достигается сведение к минимуму нежелательных побочных реакций с образованием углеродного остатка и смолы и увеличение до максимума выхода целевого жидкого углеводородного продукта.

Сырьевую смесь дополнительно нагревают до температуры реакции в теплообменнике. Указанный нагреватель может представлять собой огневой нагреватель, например нагреватель, работающий на природном газе, нефти или другом подходящем топливе. Предпочтительно указанный огневой нагреватель, по меньшей мере, частично работает на топливе, представляющем собой продукт, полученный с помощью способа по настоящему изобретению, таком как газ, полученный с помощью способа, показанного на фигуре. Другие потенциальные продукты, полученные с помощью данного способа, которые можно использовать, по меньшей мере, частично в качестве топлива в указанном огневом нагревателе, могут включать углеродный остаток и жидкий углеводородный продукт. За счет, по меньшей мере, частичного использования в качестве топлива в указанном огневом нагревателе продукта, получаемого в способе, нежелательные энергетические потери уменьшаются, и энергоэффективность увеличивается. Таким образом, обеспечивается способ, использующий меньше расходуемых веществ, который является более экономичным, более энергоэффективным и оказывает меньшее воздействие на окружающую среду и/или характеризуется меньшим углеродным следом по CO₂.

Альтернативные варианты осуществления дополнительного нагревания до температуры реакции согласно настоящему изобретению включают огневой нагреватель с косвенным нагреванием, например, где тепло от сгорания топлива (топлив) в указанной печи или горелке сначала передается другой теплопередающей среде, такой как сверхкритическая вода, горячая нефть или расплавленная соль, перед теплообменом с указанным частично нагретым сырьевым потоком.

В преимущественном варианте осуществления настоящего изобретения рабочую температуру для указанного процесса конверсии выбирают таким образом, чтобы получить достаточное количество газа, чтобы способ был самоподдерживающимся по энергии, т.е. чтобы энергия, требуемая в указанном огневом нагревателе, обеспечивалась продуктами, получаемыми в способе, такими как технологический газ.

Скорость потока сырьевой смеси и/или смеси продуктов поддерживается по меньшей мере на одном уровне, чтобы избежать осаждения каких-либо частиц в сырьевой смеси или смеси продуктов. Следовательно, согласно преимущественному варианту осуществления настоящего изобретения скорость потока сырьевой смеси и/или смеси продуктов поддерживается на уровне по меньшей мере 0,1 м/с, например по меньшей мере 0,2 м/с. В частности, скорость потока сырьевой смеси и/или смеси продуктов поддерживается на уровне по меньшей мере 0,4 м/с, например по меньшей мере 0,6 м/с. Предпочтительно скорость потока сырьевой смеси и/или смеси продуктов поддерживается на уровне по меньшей мере 0,8 м/с, например по меньшей мере 1,0 м/с. Еще более предпочтительно скорость потока сырьевой смеси и/или смеси продуктов поддерживается на уровне по меньшей мере 1,0 м/с, например по меньшей мере 1,5 м/с. Таким образом, получают более эффективный способ с большим коэффициентом поточной эксплуатации и/или более эффективной теплопередачей.

После нагревания до температуры реакции указанную находящуюся под давлением и нагретую сырьевую смесь выдерживают при требуемом давлении и температуре в реакционной зоне с) в течение заданного времени. Характеристики сырья и/или комбинация давления и температуры по настоящему изобретению в целом обеспечивают более короткие времена реакции и/или большее количество прореагировавшего жидкого углеводородного продукта, чем в известном уровне техники, при сохранении выхода и/или качества целевого продукта. Заданное время пребывания в указанной реакционной зоне в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения может находиться в диапазоне 1-60 мин, например 2-45 мин, предпочтительно указанное заданное время пребывания в указанной реакционной зоне находится в диапазоне 3-30 мин, например в диапазоне 3-25 мин, более предпочтительно в диапазоне 4-20 мин, например 5-15 мин.

Время пребывания в реакционной зоне с) может быть получено в длинном трубчатом реакторе (реакторах) или в более коротком реакторе (реакторах) большего диаметра. Поскольку толщина стенки реактора (реакторов) увеличивается с диаметром реактора (реакторов), обычно предпочтительно использовать реактор (реакторы) с диаметрами в пределах стандартных труб высокого давления, например, с внутренними диаметрами отдельных реакторов до примерно 0,8 м. Предпочтительно реактор (реакторы) вертикально ориентированы, при этом сырьевую смесь загружают в указанный реактор (реакторы) через верхнюю часть в направлении силы тяжести, а выгружают снизу. Предпочтительно указанные реакторы конверсии также имеют в верхней части впускное отверстие конической формы для введения указанной сырьевой смеси, а в нижней части - выпускное отверстие конической формы для отведения указанной конвертированной сырьевой смеси. Во многих вариантах осуществления указанные впускное отверстие и выпускное отверстие конической формы расположены под углом, образованным стенками указанного впускного и/или выпускного отверстия конической формы с центральной линией указанного реактора, составляющим менее 30°, например под углом, образованным стенками указанного впускного и/или выпускного отверстия конической формы с центральной линией указанного реактора, составляющим менее 25°. Преимущественно указанные впускное отверстие и выпускное отверстие конической формы расположены под углом, образованным стенками указанного впускного и/или выпускного отверстия конической формы с центральной линией указанного реактора, составляющим менее 22,5°, например под углом, образованным стенками указанного впускного и/или выпускного отверстия конической формы с центральной линией указанного реактора, составляющим менее 20°.

Кроме того, диаметр впускного отверстия и выпускного отверстия реактора с) относительно максимального диаметра реактора предпочтительно выбирают таким образом, чтобы достичь минимального значения отношения максимальной средней скорости во впускном отверстии/выпускном отверстии к минимальной средней скорости в реакторе, составляющего по меньшей мере 25, предпочтительно отношение максимальной средней скорости во впускном отверстии/выпускном отверстии к минимальной средней скорости в реакторе выбирают таким образом, чтобы достичь значения отношения скоростей, составляющего по меньшей мере 50, более предпочтительно максимальную среднюю скорость во впускном отверстии/выпускном отверстии относительно минимальной средней скорости в реакторе выбирают таким образом, чтобы достичь значения отношения скоростей, составляющего по меньшей мере 75, например по меньшей мере 100.

Таким образом, предложена эффективная реакторная система, которая является менее чувствительной к забиванию, вызванному осаждением взвешенных частиц, и более компактной и экономически целесообразной, чем в известном уровне техники. Кроме того, контролируемое уменьшение и увеличение скоростей во впускном и выпускном отверстиях могут обеспечивать более эффективное использование объема реактора.

Реакционная зона с) согласно настоящему изобретению преимущественно содержит два или более реакторов, расположенных последовательно и/или параллельно. Особенно предпочтительный вариант осуществления показан более подробно на фиг. 4. Вариант осуществления включает в себя разделительный коллектор с клапанами-отсекателями после нагнетательного насоса, где сырьевая смесь разделяется и проходит через две или более параллельные стадии нагревания, и далее через две или более параллельных стадии конверсии, каждая из которых может включать два или более реакторов, включенных последовательно, и далее через одну или несколько стадий охлаждения перед тем как конвертированная сырь-

ея смесь будет снова собрана в другом коллекторе с клапанами-отсекателями.

Таким образом, обеспечивается эффективная и экономичная конструкция способа, включающая несколько реакторов, линий нагревания и охлаждения, дающая дополнительно то преимущество, что диаметры корпусов высокого давления теплообменников и реакторов не становятся чрезмерно большими, и соответственно толщину стенок можно поддерживать на приемлемом уровне. Кроме того, коллекторы и клапаны-отсекатели расположены в относительно холодных местоположениях и позволяют перекрывать линии реактора без чрезмерно большой стоимости клапана.

3. Охлаждение и расширение.

Выходящий поток из реактора с), содержащий жидкий углеводородный продукт, полученный из указанного конвертированного углеродсодержащего материала, далее охлаждают до температуры в диапазоне 150-300°C, например в диапазоне 200-250°C, за счет теплообмена с поступающей сырьевой смесью в теплообменниках. Указанный теплообмен с входящей сырьевой смесью может быть осуществлен путем непосредственного теплообмена между входящей сырьевой смесью и выходящей смесью продуктов, содержащей углеводородный продукт. Однако предпочтительный вариант осуществления настоящего изобретения заключается в том, что указанный теплообмен осуществляют путем косвенного теплообмена через теплопередающую среду, такую как перегретый водяной пар, сверхкритическая вода, горячая нефть или расплавленная соль. Благодаря использованию такой косвенной теплопередачи через теплопередающую среду получается, что как сырьевая смесь, так и смесь продуктов могут течь внутри труб, тем самым обеспечивая более легкую очистку. Теплопередающая среда необязательно может быть дополнительно нагрета и/или дополнительно охлаждена для обеспечения дополнительной управляемости и гибкости нагревания и охлаждения. Указанная теплопередающая среда может также использоваться для переноса тепла в/из других технологических операций способа, таких как, например, предварительная обработка 1 и/или облагораживающая часть способа по настоящему изобретению. Смесь продуктов часто дополнительно охлаждают до температуры в диапазоне 60-250°C в теплообменнике перед расширением указанной смеси продуктов, например охлаждают до температуры в диапазоне 100-175°C перед расширением указанной смеси продуктов. В частности, смесь продуктов дополнительно охлаждают в дополнительном охладителе 10 до температуры 110-160°C перед расширением указанной смеси продуктов, например охлаждают до температуры в диапазоне 120-150°C перед расширением указанной смеси продуктов.

Во время указанного охлаждения температуру и поток охлаждающей среды регулируют так, чтобы температура теплопередающей поверхности при контакте со средой продукта сохранялась на уровне выше примерно 50°C, например при температуре выше примерно 70°C. Предпочтительно температуру теплопередающей поверхности при контакте со средой продукта поддерживают на уровне выше примерно 80°C, например при температуре выше примерно 90°C. Таким образом, загрязнение поверхностей теплообмена в охладителе высококипящими соединениями в указанном жидком углеводородном продукте уменьшается.

Понижение давления в смеси продуктов может осуществляться за одну или более стадий расширения. Подходящие средства для понижения давления включают в себя клапаны, в том числе дросселирующие отверстия, трубчатые элементы, турбины и насосы, работающие в режиме реверса, например как тормоз с рекуперацией энергии давления или без нее.

4. Разделение.

Смесь, полученную в результате указанного расширения, содержащую жидкий углеводородный продукт, далее направляют на разделение. Указанное разделение по настоящему изобретению может включать средства для отделения газа от указанной смеси, как показано на фигуре. Указанные средства разделения могут включать сепаратор мгновенного действия или дегазатор, в котором газ отводится сверху. В соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения указанный газ можно использовать для производства тепла для нагревания в способе. Газ можно необязательно охладить для конденсации таких соединений, как, например, вода, перед указанным использованием для производства тепла для нагревания в данном способе.

Особенно предпочтительный вариант осуществления в соответствии с настоящим изобретением включает систему, в которой конвертированную сырьевую смесь/смесь продуктов сначала охлаждают до температуры 60-250°C, расширяют до давления в диапазоне от примерно 50 бар (5 МПа) до примерно 150 бар (15 МПа), например в диапазоне от примерно 60 бар (6 МПа) до примерно 120 бар (12 МПа), и направляют в фазовый сепаратор/дегазатор для разделения смеси продуктов по меньшей мере на газовую фазу и остаточную фазу. Предпочтительно газовую фазу сначала охлаждают до температуры в диапазоне от 70 до примерно 200°C, расширяют до давления в диапазоне 60-110 бар (6-11 МПа), например в диапазоне 70-100 бар (7-10 МПа), и направляют в фазовый сепаратор/дегазатор для разделения конвертированной сырьевой смеси/смеси продуктов по меньшей мере на газовую фазу и остаточную фазу.

Как дополнительно показано ниже, газовая фаза часто содержит диоксид углерода, водород, монооксид углерода, метан, этан, пропан, изобутан, бутан, изобутан, воду, метанол, этанол, ацетон.

Предпочтительный вариант осуществления настоящего изобретения включает в себя извлечение/выделение водорода из указанной отделенной газовой фазы и введение ее в указанный процесс для

облагораживания возобновляемой нефти с низким содержанием серы и кислорода согласно настоящему изобретению после повышения давления нефти, как дополнительно проиллюстрировано на фигуре.

Один из аспектов настоящего изобретения включает извлечение/выделение водорода из отделенной газовой фазы с помощью метода мембранного газоразделения. Другой аспект настоящего изобретения включает извлечение/выделение водорода с использованием метода адсорбции с перепадом давления. Дополнительный аспект настоящего изобретения включает извлечение/выделение водорода из указанной отделенной газовой фазы посредством стадий

разделения конвертированной сырьевой смеси/смеси продуктов, по меньшей мере, на газовую фазу и остаточную фазу;

охлаждения отделенного газа до температуры в диапазоне от примерно 31 до 50°C, и разделения охлажденной газовой фазы на конденсированную фазу, по существу, не содержащую водорода, и остаточную газовую фазу, обогащенную водородом и диоксидом углерода в фазовом сепараторе;

дальнейшего охлаждения отделенной газовой фазы до температуры в диапазоне от примерно 10 до примерно 31°C и разделения охлажденной остаточной газовой фазы на жидкую фазу, содержащую CO₂, и остаточную газовую фазу, обогащенную водородом, в сепараторе;

введения обогащенного водородом газа в процесс облагораживания после стадии повышения давления.

Количество водорода в указанной отделенной газовой фазе зависит от конкретных условий работы для указанного процесса конверсии в соответствии с настоящим изобретением, таких как рабочее давление, рабочая температура, концентрация и тип жидких органических соединений, тип и концентрация гомогенного катализатора (катализаторов), pH и т.д.

Предпочтительный вариант осуществления включает выбор рабочих условий для указанного процесса конверсии для получения значительной части водорода, необходимого в процессе облагораживания по настоящему изобретению.

Часто количество водорода, полученное на стадии получения низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти и введенное в процесс облагораживания, составляет по меньшей мере 20% водорода, расходуемого в процессе облагораживания, например по меньшей мере 25% водорода, расходуемого в процессе облагораживания, предпочтительно водород, полученный на стадии получения низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти и введенный в процесс облагораживания, составляет по меньшей мере 30% водорода, расходуемого в процессе облагораживания, например по меньшей мере 40% водорода, расходуемого в процессе облагораживания, более предпочтительно водород, полученный на стадии получения низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти и введенный в процесс облагораживания, составляет по меньшей мере 50% водорода, расходуемого в процессе облагораживания, например по меньшей мере 60% водорода, расходуемого в процессе облагораживания. Еще более предпочтительно водород, полученный на стадии получения низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти и введенный в процесс облагораживания, составляет по меньшей мере 70% водорода, расходуемого в процессе облагораживания, например по меньшей мере 75% водорода, расходуемого в процессе облагораживания.

Средства для сепарации газа могут также обеспечивать, по меньшей мере, предварительную очистку дегазированной смеси с получением потока с высоким содержанием жидкого углеводорода и остаточного потока с высоким содержанием воды, например, путем гравиметрической сепарации в 3-фазном сепараторе.

Поток с высоким содержанием воды, содержащий водорастворимые органические соединения, взвешенные частицы и растворенные соли, можно, по меньшей мере, частично отвести из указанного гравиметрического сепаратора и подать в установку для извлечения, необязательно после дополнительной сепарации гравиметрическим способом, фильтрования и/или центрифугирования (не показано) для удаления взвешенных частиц.

Дегазированная смесь или необязательно поток с высоким содержанием жидких углеводородов отводится из указанного средства для сепарации газа, и может быть дополнительно разделен, например, может потребоваться, чтобы поток с высоким содержанием жидких углеводородов был эффективно обезвожен и/или обессолен/обеззол перед введением в облагораживающую часть способа согласно настоящему изобретению в качестве низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти.

Во многих аспектах настоящего изобретения указанное дополнительное разделение включает в себя одну или более стадий гравиметрического разделения, необязательно оснащенную средствами для коалесценции капель нефти или воды, например одной или более стадией электростатической коалесценции. В других аспектах настоящего изобретения указанное дополнительное разделение может включать разделение на одной или более стадий центрифугирования, например, разделение в одной или более 3-фазных центрифуг, таких как одна или более высокоскоростных центрифуг с коническими перегородками в роторе и/или одна или более декантерных центрифуг.

Часто рабочую температуру дополнительного разделения выбирают таким образом, чтобы получить динамическую вязкость жидкого углеводородного продукта в диапазоне от примерно 1 до примерно

30 сП (0,001-0,03 Па·с) во время указанного дополнительного разделения, например в диапазоне от примерно 1 до примерно 25 сП (0,001-0,025 Па·с) во время указанного дополнительного разделения, предпочтительно температуру разделения выбирают таким образом, чтобы получить динамическую вязкость в диапазоне от примерно 1 до примерно 20 сП (0,001-0,02 Па·с), например в диапазоне 5-15 сП (0,005-0,015 Па·с).

Рабочая температура указанного дополнительного разделения может в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения находиться в диапазоне 80-250°C, например в диапазоне 100-175°C, предпочтительно по меньшей мере первое из указанного дополнительного разделения осуществляется при температуре в диапазоне 110-160°C, например при температуре в диапазоне 120-150°C.

Рабочее давление указанного дополнительного разделения может в соответствии с аспектом настоящего изобретения находиться в диапазоне 1-100 бар (0,1-10 МПа), например в диапазоне 2-74 бар (0,2-7,4 МПа), предпочтительно указанное дополнительное разделение осуществляется при давлении в диапазоне 15-50 бар (1,5-5 МПа), например в диапазоне 15-35 бар (1,5-3,5 МПа).

Многие аспекты настоящего изобретения относятся к использованию одного или нескольких фазовых сепараторов, при этом время пребывания в каждом из фазовых сепараторов находится в диапазоне 1-60 мин, например в диапазоне 1-30 мин, предпочтительно время пребывания в каждом из фазовых сепараторов находится в диапазоне 2-20 мин.

В дополнительном аспекте настоящего изобретения понизитель вязкости может быть добавлен к конвертированной сырьевой смеси до и/или во время дополнительного разделения. Понизитель вязкости часто может представлять собой органический растворитель, имеющий температуру кипения ниже 200°C, например ниже 150°C, предпочтительно ниже 140°C, например ниже 130°C.

Массовое отношение понизителя вязкости, добавляемого к определенному количеству низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой нефти, в соответствии со многими вариантами осуществления настоящего изобретения может находиться в диапазоне 0,01-2, например в диапазоне 0,05-1, предпочтительно массовое отношение понизителя вязкости, добавляемого к определенному количеству низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой нефти, находится в диапазоне 0,1-0,5, например, в диапазоне 0,1-0,4. Более предпочтительно массовое отношение понизителя вязкости, добавляемого к определенному количеству низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой нефти, находится в диапазоне 0,2-0,4, например в диапазоне 0,2-0,35.

Особенно предпочтительным вариантом осуществления является вариант, в котором понизитель вязкости содержит по меньшей мере один кетон, такой как метилэтилкетон (МЕК), и/или 2-гептанон, и/или 2,5-диметилциклопентанон, или их сочетание. В еще одном предпочтительном варианте осуществления понизитель вязкости содержит или дополнительно содержит толуол.

Преимущественно понизитель вязкости содержит часть низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти и извлекается ниже по потоку от указанной дополнительной стадии разделения и до подачи низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти на указанную стадию облагораживания. Понизитель вязкости по настоящему изобретению может иметь несколько функций, например понизитель вязкости может, кроме снижения вязкости нефти, выступать в качестве деэмульгирующего агента или способствовать обезвоживанию и/или обеззоливанию нефти.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения понизитель вязкости извлекается на стадии испарения, осуществляющейся при температуре в диапазоне 100-200°C, например в диапазоне 100-160°C, предпочтительно понизитель вязкости извлекается на стадии испарения, осуществляющейся при температуре в диапазоне 100-150°C, например в диапазоне 100-130°C.

Особенно предпочтительный вариант осуществления настоящего изобретения заключается в том, что понизитель вязкости, по существу, извлекают на одной или более стадий мгновенной дистилляции, образующих фазу низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти и дистиллятную фазу, и на которой температура мгновенного испарения находится в диапазоне 100-200°C, например в диапазоне 100-160°C, предпочтительно понизитель вязкости извлекают на стадии мгновенной дистилляции, образующей фазу низкосернистой кислородсодержащей неочищенной нефти и дистиллятную фазу, на которой температура мгновенного испарения находится в диапазоне 100-150°C, например в диапазоне 100-130°C.

Промывающий агент, содержащий воду, согласно другому аспекту настоящего изобретения может быть добавлен к жидкому углеводородному продукту до или во время указанной дополнительной стадии разделения фаз для дополнительного регулирования содержания соли/зола указанной низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти перед подачей на стадию облагораживания в соответствии с настоящим изобретением. Промывающий агент, содержащий воду, может в соответствии с настоящим изобретением вводиться на нескольких стадиях.

Массовое отношение промывающего агента, содержащего воду, к низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой нефти может преимущественно находиться в диапазоне 0,05-5,0, например массовое отношение промывающего агента, содержащего воду, к низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой нефти находится в диапазоне 0,05-3,0, предпочтительно массовое отношение промываю-

щего агента, содержащего воду, к низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой нефти, находится в диапазоне 0,1-2,0, например в диапазоне 0,1-1,0.

Промывающий агент, содержащий воду, может в соответствии с вариантом осуществления дополнительно содержать подкисляющий агент, такой как уксусную кислоту или лимонную кислоту, или CO_2 . Особенно предпочтительным подкисляющим агентом является CO_2 , и преимущественно указанный CO_2 получают путем контакта с газом, полученным в результате дегазации.

Подкисляющий агент может добавляться, чтобы получить pH водной фазы после отделения промывающего агента, содержащего воду, в диапазоне 2-7, например в диапазоне 2,5-6,5, предпочтительно подкисляющий агент добавляют, чтобы получить pH водной фазы после отделения промывающего агента, содержащего воду, в диапазоне 2,75-6, например в диапазоне pH 3-5,5.

Дополнительное разделение в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения может дополнительно включать одну или более стадий фильтрации жидкого углеводородного продукта. Стадия фильтрации может в соответствии с некоторыми предпочтительными аспектами настоящего изобретения включать в себя первую стадию дополнительного разделения, и/или стадия фильтрации может быть конечной стадией перед введением низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти в процесс облагораживания согласно настоящему изобретению.

4. Извлечение.

Водные фазы из средств для сепарации газа и дополнительных средств сепарации подают в устройство для извлечения, где жидкие органические соединения в форме водорастворимых органических соединений и/или гомогенные катализаторы извлекают в концентрированной форме и рециркулируют в устройство 1 предварительной обработки. Дополнительно отделенная вода со стадии 6. Облагораживание может в соответствии со многими аспектами изобретения также подаваться в блок извлечения, как показано на фигуре. Как указано выше в п.1, предварительная обработка, водорастворимые органические соединения, присутствующие в указанной водной фазе, содержат сложную смесь сотен различных соединений, включающих одно или несколько соединений кетонов, спиртов и полиспиртов, фенолов и алкилированных фенолов, карбоновых кислот, фуранов, алканов, алкенов, толуола, кумола и т.д.

Предпочтительно указанное устройство для извлечения включает одну или более стадию (стадии) испарения и/или дистилляции, на которой вода испаряется из указанных объединенных водных фаз и, таким образом, получают дистиллят и концентрат. Степень концентрирования выбирают таким образом, чтобы обеспечить количество дистиллята, которое соответствует количеству воды, добавляемой к углеводородсодержащему материалу, гомогенного катализатора и добавляемого основания при предварительной обработке. Как правило, отношение концентрата к объединенным водным фазам, входящим в блок извлечения, обычно находится в диапазоне от примерно 0,1 до примерно 0,9, например в диапазоне 0,2-0,8. Часто отношение концентрата к объединенным водным фазам, входящим в блок извлечения, обычно находится в диапазоне от примерно 0,25 до примерно 0,7, например в диапазоне 0,3-0,6. В других вариантах осуществления настоящего изобретения отношение концентрата к объединенным водным фазам, входящим в блок извлечения, обычно находится в диапазоне от примерно 0,25 до примерно 0,6, например в диапазоне 0,3-0,6.

Объединенные водные фазы могут быть предварительно нагреты до температуры, например, 70-130°C, как например температура в диапазоне от 80 до 115°C, перед подачей в указанный испаритель и/или на стадию дистилляции. Тепло для указанного предварительного нагревания предпочтительно получают путем регенерации тепла из технологического потока и/или из выходящего потока дистиллята перед подачей в испаритель. В испарителе вода испаряется из указанной смеси, содержащей водорастворимые органические соединения и растворенные соли, при температуре от примерно 100 до примерно 115°C. В этих случаях рекуперация тепла из указанного технологического потока может быть осуществлена с помощью теплопередающей среды, такой как горячая нефть или водяной пар, например передачей тепла в результате охлаждения потока продукта.

Величина pH объединенной водной фазы, поступающей на извлечение, по настоящему изобретению предпочтительно поддерживается в щелочном диапазоне, например, в диапазоне 7-14, как например, в диапазоне pH 8-12, предпочтительно pH водной фазы в блоке извлечения поддерживается в диапазоне 8-11. Работа при таком pH на входе в блок извлечения дает преимущество, заключающееся в снижении количества фенольных соединений в дистилляте.

Вариант осуществления указанной стадии извлечения в соответствии с настоящим изобретением заключается в том, что стадия извлечения включает в себя одну или более стадий мгновенного испарения.

Предпочтительный вариант осуществления указанной стадии извлечения в соответствии с настоящим изобретением заключается в том, что стадия извлечения включает испарение в две или более стадии, осуществляющиеся при понижении давления и температуры, и на каждой из которых нагревание осуществляется с помощью испарившегося пара с предыдущей стадии, чтобы свести к минимуму количество тепла, необходимое для испарения.

Испаритель может преимущественно также включать конденсацию указанного испарившегося пара на двух или более стадиях конденсации, при этом температуры конденсации на указанных стадиях кон-

денсации уменьшаются, чтобы обеспечить фракционирование испарившейся фракции, т.е. фракции, содержащей воду и, в ряде случаев, более высококипящие соединения, и фракции, в которой концентрируются соединения с температурой кипения более низкой, чем температура кипения воды.

Предпочтительно указанная испарившаяся паровая фракция проходит через каплеотбойник и/или пеногаситель перед конденсацией указанной испарившейся фракции путем охлаждения. Преимущественно испаритель в соответствии с настоящим изобретением может быть дополнительно оборудован коагулятором-абсорбером, в котором испарившаяся фракция контактирует с абсорбентом. Указанный абсорбент содержит в особенно предпочтительном варианте осуществления основание, такое как гидроксид натрия.

Испаритель по настоящему изобретению может в некоторых вариантах осуществления включать увеличение температуры конденсации указанной испарившейся воды путем увеличения давления с помощью нагнетателя, компрессора (механическая рекомпрессия пара) или пароструйного эжектора (термическая рекомпрессия пара) или их комбинации. Тем самым, испарившийся водяной пар можно использовать в качестве теплоносителя для испарения в указанном испарителе, при этом указанный испаритель становится очень энергоэффективным, так как отсутствует необходимость подачи скрытой теплоты испарения на указанную стадию испарения.

Следует отметить, что указанные конденсаторы согласно настоящему изобретению могут содержать теплообменники, в которых на другой стороне испаряется среда, подвергаемая концентрированию, но, в общем, указанная стадия испарения согласно настоящему изобретению включает по меньшей мере один дополнительный конденсатор по сравнению с числом стадий испарения.

Фракцию, содержащую испарившуюся воду ("дистиллят"), можно дополнительно охлаждать в охладителе до температуры, подходящей для отведения. Таким образом, добываются, что указанный испаритель и/или дистилляционная колонна, наряду с извлечением указанных жидких органических соединений и/или гомогенных катализаторов, также осветляет и очищает водную фазу эффективным образом и позволяет получить водную фазу, которую можно повторно использовать или направлять потребителю. Необязательно "дистиллят" можно подвергнуть одной или более стадиям доочистки. Указанные стадии доочистки могут включать абсорбер и/или адсорбер, такой как активированный уголь, и/или стадию коалесценции, и/или мембранную систему, такую как мембрана обратного осмоса, и/или стадию нанофильтрации, и/или стадию ультрафильтрации, и/или стадию первапорации, и/или систему биологической очистки, такую как биореактор.

Еще один предпочтительный вариант осуществления изобретения заключается в том, что блок извлечения содержит одну или более дистилляционных колонн или десорберов, где первая дистилляционная колонна или десорбер обеспечивает первую фракцию, обогащенную соединениями, имеющими температуру кипения ниже, чем у воды, и воду, и обедненную соединениями, по существу, не содержащими компонентов, имеющих температуру кипения выше, чем у воды ("дистиллят"), и вторую фракцию, обедненную соединениями, имеющими температуру кипения ниже, чем у воды, и обогащенную компонентами, имеющими температуру кипения выше, чем у воды ("концентрат"). "Дистиллят" поступает во вторую дистилляционную колонну, где он разделяется на фракцию, обогащенную соединениями, имеющими температуру кипения ниже, чем у воды, и фракцию, содержащую водную фазу, которую можно направлять потребителю.

Фракцию, подвергаемую концентрированию, с соединениями с температурой кипения ниже, чем у воды, согласно предпочтительному варианту осуществления можно смешивать с концентратом из указанного испарителя и рециркулировать на стадию 1 предварительной обработки.

Во многих применениях в соответствии с настоящим изобретением выпускаемый или отводимый поток отводится из указанной концентрированной водной фазы перед рециркуляцией на стадию 1 предварительной обработки, чтобы предотвратить накопление таких соединений, как хлорид. Выпускаемый поток может в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения содержать до примерно 40 мас.% концентрированной водной фазы из блока извлечения, например до примерно 25 мас.% концентрированной водной фазы из блока извлечения. Предпочтительно выпускаемый поток содержит до примерно 20 мас.% концентрированной водной фазы из блока извлечения, например до примерно 15 мас.% концентрированной водной фазы из блока извлечения. Более предпочтительно выпускаемый поток содержит до примерно 10 мас.% концентрированной водной фазы из блока извлечения, например до примерно 5 мас.% концентрированной водной фазы из блока извлечения. Выпускаемый поток может быть удален. Однако во многих применениях в соответствии с настоящим изобретением выпускаемый поток подвергают дальнейшей переработке.

Концентрированная водная фаза из блока извлечения обычно имеет положительную теплотворную способность.

Предпочтительное применение в соответствии с настоящим изобретением включает дальнейшую переработку выпускаемого потока путем сжигания и/или совместного сжигания в котле или инсинераторе. Необязательно, выпускаемый поток дополнительно концентрируют до указанного сжигания и/или совместного сжигания.

Особенно предпочтительный вариант осуществления настоящего изобретения включает дальней-

шую переработку выпускаемого потока на стадии ионного обмена. Концентрированная водная фаза из блока извлечения может быть отфильтрована для удаления возможных твердых частиц перед подачей на указанную стадию ионного обмена в соответствии с настоящим изобретением.

Стадия ионного обмена согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения может включать одну или более стадию ионного обмена, например одну или более ионообменную смолу, содержащуюся в одном или более неподвижных слоях. Указанные одна или более стадий ионного обмена могут осуществляться с помощью одного или более неподвижных слоев, расположенных параллельно, и/или с помощью одного или более неподвижных слоев, расположенных последовательно.

Преимущественный вариант осуществления настоящего изобретения включает дальнейшую переработку выпускаемого потока, включающую по меньшей мере два неподвижных слоя, каждый из которых содержит хлоридселективную ионообменную смолу, способную селективно адсорбировать хлорид из указанной концентрированной водной фазы из указанного блока извлечения, и параллельно расположенные клапаны, благодаря чему по меньшей мере один ионообменный слой подключен, и по меньшей мере один ионообменный слой находится в автономном режиме. Таким образом, обеспечивается непрерывная работа, и удаление хлоридов может продолжаться в подключенном ионообменном слое (слоях), тогда как ионообменный слой (слои), находящийся в автономном режиме, может быть очищен. Указанная очистка в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения может выполняться с помощью противотока или обратной промывки ионообменного слоя (слоев) деминерализованной водой, такой как дистиллятная вода из блока извлечения. Настоящее изобретение включает в себя клапанное устройство и/или систему управления, позволяющую осуществлять такую очистку или регенерацию путем обратного потока или обратной промывки деминерализованной водой.

Как правило, удаление хлорида на указанной стадии ионного обмена согласно настоящему изобретению составляет по меньшей мере 50% хлоридов в концентрированной водной фазе, поступающей на указанную стадию ионного обмена, например удаление хлорида составляет по меньшей мере 60%. Во многих вариантах осуществления согласно настоящему изобретению удаление хлорида на указанной стадии ионного обмена согласно настоящему изобретению составляет по меньшей мере 70% хлоридов в концентрированной водной фазе, поступающей на указанную стадию ионного обмена, например по меньшей мере 80%. Обедненный хлоридом поток из указанной стадии ионного обмена хлорида предпочтительно рециркулируют на указанную стадию 1 предварительной обработки.

Кроме того, во многих вариантах осуществления согласно настоящему изобретению количество гомогенного катализатора (катализаторов) в форме калия и/или натрия, такого как остающееся в указанном обедненном хлоридами выходящем потоке указанной стадии ионного обмена хлорида, составляет по меньшей мере 70 мас.% количества, поступающего на указанную стадию ионного обмена хлорида, например по меньшей мере 80 мас.%. Предпочтительно количество гомогенного катализатора (катализаторов) в форме калия и/или натрия, такого как остающееся в указанном обедненном хлоридами выходящем потоке указанной стадии ионного обмена хлорида, составляет по меньшей мере 90 мас.% количества, поступающего на указанную стадию ионного обмена хлорида, например по меньшей мере 95 мас.%. В связи с этим на стадии 1 предварительной обработки требуется добавлять меньшее количество добавочного гомогенного катализатора, и достигается более экономичный процесс для подачи указанной низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти в процесс облагораживания согласно настоящему изобретению и, таким образом, в целом обеспечивается более эффективный и экономичный способ.

6. Облагораживание.

На фиг. 5 показан вариант осуществления процесса облагораживания по настоящему изобретению, включающий по меньшей мере две реакционные зоны. Давление низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти сначала повышают до давления в диапазоне от примерно 20 бар (2 МПа) до примерно 200 бар (20 МПа) на стадии 1 повышения давления, например до давления в диапазоне от примерно 60 бар (6 МПа) до примерно 150 бар (15 МПа). Предпочтительно давление низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти сначала повышают до давления в диапазоне от примерно 80 бар (8 МПа) до примерно 150 бар (15 МПа) на стадии 1 повышения давления, например до давления в диапазоне от примерно 100 бар (10 МПа) до примерно 120 бар (12 МПа) после указанной стадии 1 повышения давления.

Содержание серы низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти по настоящему изобретению может составлять не более 0,5 мас.%, например не более 0,3 мас.%. В некоторых случаях практического применения содержание серы низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти может составлять не более 0,2 мас.%, например не более 0,1 мас.%. В других случаях практического применения содержание серы низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти может составлять не более 0,05 мас.%, например не более 0,01 мас.%. Часто содержание серы низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти по настоящему изобретению может находиться в диапазоне от примерно 2 до примерно 20 мас.%, например содержание серы низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти может находиться в диапазоне от примерно 3 до примерно 17 мас.%. Часто содержание серы низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти по настоящему изобретению может находиться в диапазоне от примерно 4 до примерно 15 мас.%, например

содержание кислорода находится в диапазоне от примерно 5 до примерно 12 мас. %.

Водород в соответствии с преимущественным вариантом осуществления изобретения добавляют и смешивают с низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефтью после повышения давления и до нагревания и подачи в первую реакционную зону. Кроме того, водород может быть добавлен и смешан с низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефтью между первой реакционной зоной и второй реакционной зоной. Присутствие водорода во время указанного нагревания уменьшает загрязнение теплообменников во время указанного нагревания.

Парциальное давление водорода на входе первого реактора в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения может быть в диапазоне 20-200 бар (2-20 МПа), например, в диапазоне 60-150 бар (6-15 МПа), предпочтительно парциальное давление водорода на входе первого реактора находится в диапазоне 80-140 бар (8-14 МПа), например, в диапазоне 100-120 бар (10-12 МПа).

Кроме того, парциальное давление водорода на входе первой реакционной зоны составляет по меньшей мере 20 бар (2 МПа), например, по меньшей мере 50 бар (5 МПа), предпочтительно парциальное давление водорода на входе первой реакционной зоны составляет по меньшей мере 60 бар (6 МПа), например, по меньшей мере 80 бар (8 МПа), еще более предпочтительно парциальное давление водорода на входе первой реакционной зоны составляет по меньшей мере 100 бар (10 МПа), например, по меньшей мере 110 бар (11 МПа).

Водород добавляют в избытке по отношению к стехиометрическому количеству водорода, необходимому для процесса обогащения, при этом количество водорода, добавляемое и смешиваемое с низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой нефтью, до 10 раз превышает количество водорода, расходуемое в процессе обогащения, например до 5 раз превышает количество водорода, расходуемое в процессе обогащения, предпочтительно количество водорода, добавляемое и смешиваемое с низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой нефтью, в 1,5-5 раз превышает количество водорода, расходуемое в процессе обогащения, например в 2-5 раз превышает количество водорода, расходуемое в процессе обогащения.

Находящийся под давлением газовый поток, содержащий водород, согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения, по меньшей мере, частично образуется с помощью способа, например, на стадии получения указанной низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти и/или в результате самого процесса обогащения, как показано на чертеже.

Находящаяся под давлением низкосернистая кислородсодержащая возобновляемая неочищенная нефть в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения далее нагревается до температуры от примерно 180 до примерно 410°C перед поступлением в первую реакционную зону, например до температуры в диапазоне от примерно 220 до примерно 350°C перед поступлением в первую реакционную зону. Предпочтительно низкосернистая кислородсодержащая возобновляемая неочищенная нефть далее нагревается до температуры от примерно 250 до примерно 330°C перед поступлением в первую реакционную зону, например до температуры в диапазоне от примерно 280 до примерно 320°C перед поступлением в первую реакционную зону.

Нагревание до требуемой температуры реакции на входе реакционной зоны 1 может быть осуществлено в одном или более теплообменниках. Преимущественно по меньшей мере часть тепла, используемого для указанного нагревания, извлекается из других частей способа, например, в результате охлаждения обогащенной нефти и/или со стадии получения обогащенной низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти. Рекуперация тепла может осуществляться путем непосредственного теплообмена между горячей обогащенной нефтью и холодной входящей низкосернистой кислородсодержащей неочищенной нефтью, подаваемой на обогащение. Однако предпочтительный вариант осуществления включает рекуперацию тепла посредством косвенного теплообмена с использованием одной или более теплопередающих сред, таких как горячая нефть, расплавленная соль или водяной пар или их сочетание в качестве теплопередающих сред для переноса тепла от горячего потока к более холодному потоку.

В дополнение к указанному нагреванию посредством рекуперации тепла низкосернистая кислородсодержащая возобновляемая неочищенная нефть может дополнительно нагреваться до желаемой температуры на входе в реакционную зону 1. Указанное нагревание в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения может осуществляться в огневом нагревателе, например, работающем на природном газе, СНГ, нефти или другом подходящем топливе. Предпочтительно указанный дополнительный нагреватель, по меньшей мере, частично работает на одном или нескольких побочных продуктах, получаемых в способе по настоящему изобретению, таких как горючий газ и/или нефть, например высококипящая фракция нефти. За счет, по меньшей мере, частичного использования в качестве топлива в указанном огневом нагревателе продукта, получаемого в способе, нежелательные энергетические потери уменьшаются, и общая энергоэффективность увеличивается. Таким образом, обеспечивается способ, который использует меньше расходуемых веществ, является более экономичным и оказывает меньшее воздействие на окружающую среду и/или характеризуется меньшим углеродным следом.

Низкосернистая кислородсодержащая возобновляемая неочищенная нефть, нагретая до желаемой температуры на входе реакционной зоны 1, поступает в реакционную зону 1, где она приводится в кон-

такт по меньшей мере с одним гетерогенным катализатором. Указанная реакционная зона 1 может быть разделена на один или более реакторов, каждый из которых содержит один или более катализаторов. Предпочтительный вариант осуществления способа в соответствии с изобретением заключается в том, что катализатор (катализаторы) в первой реакционной зоне и во второй реакционной зоне находятся в несulfидированной форме.

Предпочтительные несulfидированные формы гетерогенного катализатора (катализаторов) согласно многим аспектам настоящего изобретения включают гетерогенный катализатор (катализаторы) в восстановленной форме, и/или в форме карбида, и/или в форме карбоната, и/или в форме нитрида, и/или в форме фосфида, и/или в форме фосфата, и/или в форме бориды и/или в форме бората, и/или в форме оксида, и/или в форме гидроксида, и/или в форме сульфата, или их комбинации.

Предпочтительный вариант осуществления изобретения заключается в том, что 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, нанесенных на структуру носителя.

Еще один предпочтительный вариант осуществления изобретения заключается в том, что гетерогенный катализатор (катализаторы) в первой реакционной зоне и/или во второй реакционной зоне в соответствии с настоящим изобретением представляет (представляют) собой биметаллический или триметаллический катализатор, нанесенный на структуру носителя.

Преимущественный вариант осуществления изобретения заключается в том, что биметаллический или триметаллический гетерогенный катализатор (катализаторы) и/или каталитические элементы в первой реакционной зоне и/или второй реакционной зоне содержат:

- а) один или два металла, выбранных из группы VIIIВ Периодической таблицы, такие как один или два металла, выбранные из группы Fe, Co, Ni, Ru, нанесенные на структуру носителя, и
- б) один или более элементов, выбранных из группы VIB Периодической таблицы, такие как один или два металла, выбранные из группы Cr, Mo, W.

с) структуру носителя для указанного катализатора (катализаторов) или каталитических элементов, выбранную из группы, состоящей из оксида алюминия, такого как γ -оксид алюминия или δ -оксид алюминия, Si-стабилизированный γ -оксид алюминия, диоксида кремния, силиката и алюмосиликата, такого как MCM-41, силикоалюмофосфатов (SAPO), эгирина, каолина, силикагеля, диоксида, циркония, диоксида титана, оксида церия, гидроталькита, скандия, иттрия, иттербия, углерода, такого как активированный уголь или нефтяной кокс, красного шлама, цеолитов или их комбинаций.

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

Обычно предпочтительно, чтобы кислотность указанной структуры носителя была от низкой до умеренной для минимизации нежелательных реакций, таких как образование кокса и/или реакции полимеризации. В некоторых применениях настоящего изобретения количество кислотных центров на носителе катализатора может быть уменьшено путем взаимодействия кислотных центров с подходящим основанием, таким как гидроксид натрия или гидроксид калия, до высушивания.

Преимущественные варианты осуществления настоящего изобретения включают структуры носителя, содержащие Се. Обнаружено, что присутствие оксида церия в структуре носителя способствует уменьшению образования кокса на поверхности катализатора и повышению термостойкости структуры носителя катализатора и обеспечивает более высокие загрузки и диспергирование активных металлов.

Особенно предпочтительный носитель для использования в указанной первой реакционной зоне согласно настоящему изобретению включает оксид алюминия, такой как γ -оксид алюминия или δ -оксид алюминия, диоксид кремния, стабилизированный оксид алюминия, силикат и алюмосиликат, такой как MCM-41, силикоалюмофосфаты (SAPO), эгирин, оксид церия, диоксид циркония, диоксид титана, активированный уголь и гидроталькит, а также их сочетания.

Кроме того, некоторые из соединений низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти содержат относительно большие молекулы, находящиеся в диапазоне до 50-100 нм. Такие молекулы слишком велики, чтобы проникать в мельчайшие поры некоторых коммерчески доступных носителей катализатора с высокой удельной поверхностью и могут привести к дезактивации катализатора из-за закупоривания пор. Кроме того, слишком большое количество мелких пор приводит к слишком большому образованию газа из более легких соединений и соответственно снижает выход целевых продуктов.

В связи с этим в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения структура носителя для гетерогенного катализатора имеет немного микропор с размером пор менее 20 Å (<2 нм), большое количество мезопор в диапазоне 20-500 Å (2-50 нм) и некоторые макропоры с размером пор более 500 Å (>50 нм).

Предпочтительный вариант осуществления настоящего изобретения включает структуру носителя для гетерогенного катализатора, имеющую средний размер пор, измеренный с помощью Hg-порометрии

и/или адсорбции N_2 при 77 К, в диапазоне от примерно 20 Å до примерно 10000 Å (2-1000 нм), например в диапазоне от примерно 30 Å до примерно 1000 Å (3-100 нм), предпочтительно указанный средний размер пор структуры носителя гетерогенного катализатора в первой реакционной зоне находится в диапазоне от примерно 30 Å до примерно 500 Å (3-50 нм), например в диапазоне от примерно 50 Å до примерно 500 Å (5-50 нм).

Еще один предпочтительный вариант осуществления настоящего изобретения включает структуру носителя для гетерогенного катализатора, имеющую удельную поверхность по БЭТ, измеренную по адсорбции N_2 при 77 К, в диапазоне от 20 до примерно 500 м²/г, например в диапазоне 20-250 м²/г, предпочтительно носитель имеет удельную поверхность (по БЭТ) в диапазоне 30-150 м²/г, например в диапазоне 40-120 м²/г, еще более предпочтительно носитель имеет удельную поверхность (по БЭТ) в диапазоне 60-120 м²/г, например в диапазоне 60-100 м²/г.

Плотность пор структуры носителя для гетерогенного катализатора, измеренная по адсорбции N_2 при 77К, обычно находится в диапазоне 0,3-0,9 см³/г, например в диапазоне 0,4-0,85 см³/г, предпочтительно плотность пор находится в диапазоне 0,4-0,65 см³/г, например в диапазоне 0,45-0,6 см³/г.

Гетерогенный катализатор (катализаторы) в первой и второй реакционных зонах может в соответствии со многими аспектами изобретения содержать, по существу, один и тот же гетерогенный катализатор (катализаторы), работающие в разных рабочих условиях (например, при разных температурах и/или давлении). Однако во многих аспектах изобретения гетерогенные катализаторы в первой и второй реакционных зонах состоят из различных гетерогенных катализаторов.

Температуру, давление, катализатор и часовую объемную скорость жидкости первой реакционной зоны часто выбирают таким образом, чтобы существенно снизить содержание кислорода низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой нефти при снижении других параметров, таких как количество остатка (например, соединений, имеющих температуру кипения выше 550°C), кривая температуры 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 соединений, при этом избегая превращения слишком большого количества низкокипящих соединений в нежелательные газообразные продукты, что снижает выход желательных жидких углеводородных продуктов, таких как облагороженные углеводороды, имеющие температуру кипения в диапазоне температур реактивного топлива и дизельного топлива.

Рабочее давление в первой реакционной зоне может составлять по меньшей мере 20 бар (2 МПа), например рабочее давление в первой реакционной зоне составляет по меньшей мере 50 бар (5 МПа); предпочтительно рабочее давление в первой реакционной зоне составляет по меньшей мере 60 бар (6 МПа), например рабочее давление в первой реакционной зоне составляет по меньшей мере 80 бар (8 МПа); преимущественно рабочее давление первой реакционной зоны составляет по меньшей мере 100 бар (10 МПа), например рабочее давление составляет по меньшей мере 110 бар (11 МПа).

Кроме того, в соответствии с предпочтительным вариантом осуществления изобретения рабочее давление в первой реакционной зоне может быть менее 200 бар (20 МПа), например рабочее давление в первой реакционной зоне составляет менее 180 бар (18 МПа); предпочтительно рабочее давление первой и/или второй реакционных зон составляет менее 150 бар (15 МПа), например менее 120 бар (12 МПа).

В зависимости от конкретной конфигурации стадии получения низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой нефти, такая нефть может содержать более или менее реакционноспособные вещества, такие как альдегиды и/или кетоны, и/или другие оксигенаты, и/или ненасыщенные и/или ароматические соединения, и/или зольные соединения, или металлы, включая К, Na, Ca, Mg, P, Si, Fe, Ni, Co, Cr, Al. Такие реакционноспособные вещества могут реагировать, например, путем полимеризации и/или коксования, и/или неорганические элементы могут загрязнять теплообменники и/или отравлять и/или закупоривать поры катализатора в находящихся ниже по потоку реакторах, а также сокращать срок службы и снижать рентабельность катализаторов. В связи с этим в некоторых предпочтительных вариантах осуществления настоящего изобретения желательно удалять и/или уменьшать содержание таких реакционноспособных веществ и неорганических элементов перед дальнейшими последующими каталитическими реакторами.

Следовательно, преимущественный вариант осуществления настоящего изобретения заключается в том, что первая реакционная зона содержит зону стабилизации для уменьшения и/или устранения количества реакционноспособных веществ, таких как альдегиды и/или кетоны, и/или другие оксигенаты и/или ненасыщенные соединения, и/или ароматические соединения, и/или неорганические элементы, такие как соединения металлов, тем самым уменьшая полимеризацию, и/или коксование, и/или загрязнение при нагревании и тем самым защищая находящиеся ниже по потоку катализаторы от забивания и отравления. В результате время вынужденного простоя уменьшается, а срок службы катализатора увеличивается, и соответственно обеспечивается более эффективный и экономичный способ.

Во многих аспектах изобретения зона стабилизации может быть первой частью первой реакционной зоны. Зона стабилизации может быть входной зоной в первом реакторе в первой реакционной зоне, но может в соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения также включать отдельный реактор и/или включать всю первую реакционную зону.

Температура на входе в первую реакционную зону зависит от конкретного катализатора (катализаторов) и давления водорода, используемых в первой реакционной зоне. Нижний предел температуры на входе в первую реакционную зону обычно выбирают так, чтобы желаемые реакции протекали с приемлемой скоростью без истощения водорода на поверхности, что может привести к коксованию, тогда как верхний предел выбирают так, чтобы избежать чрезмерного коксования.

Верхний предел температуры на входе в указанный первый реактор реакционной зоны 1 обычно выбирают, чтобы избежать чрезмерного коксования. Поэтому во многих вариантах осуществления температура на входе в первую реакционную зону оказывается ниже 410°C, например ниже 400°C, предпочтительно ниже 390°C, например ниже 380°C. Еще более предпочтительно, чтобы температура на входе в первую реакционную зону была ниже 370°C, например ниже 360°C. Преимущественно температура на входе в первую реакционную зону может быть ниже 350°C, например ниже 340°C. Кроме того, в соответствии с другими предпочтительными вариантами осуществления температура на входе в первую реакционную зону составляет менее 320°C, например менее 300°C.

Нижний предел для температуры на входе в указанный первый реактор реакционной зоны 1 может в соответствии с изобретением быть выше 180°C, например температура на входе в первую реакционную зону 1 составляет по меньшей мере 220°C; предпочтительно температура на входе в первую реакционную зону составляет по меньшей мере 250°C, например температура на входе в первую реакционную зону находится в диапазоне от 250 до 320°C.

Гетерогенный катализатор для указанной зоны стабилизации в первой реакционной зоне часто выбирают так, чтобы он имел открытую пористую структуру, например большой объем пор со множеством пор в диапазоне размеров макро- и мезопор для обеспечения доступности для нефтяной композиции, наряду с большой емкостью относительно металла и металлоида.

Реакции гидрогенизации, происходящие во время указанного облагораживания, являются в высокой степени экзотермическими, т.е. в результате указанных реакций выделяется тепло. Поэтому температура на выходе из реакторов выше, чем температура на входе, и по меньшей мере часть тепла для нагревания низкосернистой возобновляемой нефти до желаемых температур реакции в реакционной зоне 1 образуется за счет реакций в стабилизационном реакторе.

Часто низкосернистая кислородсодержащая возобновляемая неочищенная нефть в первой реакционной зоне является очень реакционноспособной из-за относительно высокого содержания кислорода. Слишком высокая активность гетерогенного катализатора в первой реакционной зоне обычно также нежелательна, поскольку поверхность катализатора может быть обеднена и может привести к образованию отложений. Кроме того, слишком высокая активность гетерогенного катализатора в первой реакционной зоне может привести к дезактивации катализатора/потере удельной поверхности из-за образования горячих точек в результате экзотермической реакции, происходящей во время указанного процесса облагораживания в первой реакционной зоне.

В связи с этим в соответствии с аспектами настоящего изобретения активность гетерогенных катализаторов в первой реакционной зоне выбирают таким образом, чтобы они первоначально имели относительно низкую активность в зоне стабилизации, и чтобы активность постепенно увеличивалась на протяжении первой реакционной зоны. Таким образом, улучшается контроль за скоростью реакции и температурный профиль и удается избежать образования горячих точек.

Следовательно, катализатор в зоне стабилизации часто выбирают так, чтобы он был менее активным, чем в последующем каталитическом реакторе, чтобы получить регулируемые предварительную реакцию и профили температуры.

В предпочтительном варианте осуществления гетерогенного катализатора зона стабилизации первой реакционной зоны представляет собой отработанный катализатор из более активных катализаторов в последующих реакторах в первой и/или второй реакционных зонах.

В другом предпочтительном варианте осуществления более низкая активность может быть получена разбавлением катализатора инертным материалом, таким как карборунд.

Средняя температура реактора в первом реакторе реакционной зоны 1 согласно изобретению обычно ниже 410°C, например ниже 390°C, предпочтительно ниже 380°C, например ниже 370°C. Еще более предпочтительно средняя температура в первом реакторе в реакционной зоне 1 находится ниже 360°C, например ниже 350°C. Преимущественно температура на входе в первую реакционную зону может быть ниже 340°C, например ниже 330°C. Кроме того, в соответствии с другими предпочтительными вариантами осуществления температура на входе в первую реакционную зону составляет менее 320°C, например менее 300°C в зоне стабилизации.

Часовая объемная скорость в указанной зоне стабилизации в соответствии со многими аспектами изобретения находится в диапазоне 0,5-3 ч⁻¹, например 0,5-2,5 ч⁻¹. Предпочтительно объемная скорость жидкости в зоне стабилизации находится в диапазоне от примерно 0,7 до 2 ч⁻¹.

Как правило, содержание кислорода низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти уменьшается на 20-60%, например на 25-50%, во время прохождения указанной зоны стабилизации.

Кроме того, в предпочтительных вариантах осуществления настоящего изобретения содержание

ароматических соединений низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти уменьшается во время прохождения зоны стабилизации первой реакционной зоны. Согласно многим аспектам изобретения содержание ароматических соединений снижается на 20-75% во время прохождения указанной зоны стабилизации первой реакционной зоны, например снижение содержания ароматических соединений составляет 30-60% во время прохождения первой реакционной зоны.

В преимущественном варианте осуществления изобретения первая реакционная зона содержит два или большее число реакторов. Следовательно, в соответствии с такими преимущественными вариантами осуществления изобретения выходящий поток из зоны стабилизации или реактора стабилизации первой реакционной зоны поступает во второй реактор первой реакционной зоны, обычно имеющий более высокую среднюю температуру реактора и более активный катализатор, чем в зоне стабилизации.

Выходящий поток из зоны стабилизации первой реакционной зоны может в соответствии с предпочтительными вариантами осуществления изобретения подаваться во второй реактор первой реакционной зоны при практически такой же температуре, что и температура на выходе из зоны стабилизации, или может быть дополнительно нагрет до входа во второй реактор первой реакционной зоны. Преимущественно температуру на входе во второй реактор выбирают таким образом, чтобы получить желаемую среднюю температуру во втором реакторе первой реакционной зоны.

Температура на входе во второй реактор первой реакционной зоны в соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения составляет менее 380°C, например менее 370°C, предпочтительно менее 360°C, например менее 350°C. Еще более предпочтительно, чтобы температура на входе в первую реакционную зону была менее 340°C, например менее 330°C. Преимущественно температура на входе в первую реакционную зону может быть менее 320°C, например менее 300°C. Кроме того, в соответствии с другими преимущественными вариантами осуществления температура на входе в первую реакционную зону находится в диапазоне от примерно 280 до примерно 320°C.

Во многих аспектах настоящего изобретения подвергнутая предварительной реакции низкосернистая возобновляемая нефть из зоны стабилизации первой реакционной зоны не полностью смешивается с частично облагороженной нефтью из реакционной зоны 2, и обычное регулирование температуры, например, с помощью охлаждения и рециркуляции частично облагороженной нефти из первой реакционной зоны ко входу второго реактора первой реакционной зоны в таких вариантах осуществления, не представляется возможным. Поэтому в преимущественном варианте осуществления изобретения второй реактор, следующий за зоной стабилизации, может быть разделен на несколько реакторов, например два или более, с промежуточным охлаждением нефти, чтобы регулировать максимальную температуру в отдельных реакторах.

В преимущественном варианте осуществления средняя температура в последующих реакторах первой реакционной зоны регулируется таким образом, чтобы она находилась в диапазоне от 320 до примерно 410°C, например средняя температура находится в диапазоне 330-400°C. Предпочтительно средняя температура в последующих реакторах в первой реакционной зоне находится в диапазоне от 340 до примерно 390°C, например средняя температура находится в диапазоне 350-380°C.

В преимущественном варианте осуществления часовая объемная скорость жидкости (LHSV) в отдельных последующих реакторах первой реакционной зоны выбирается таким образом, чтобы обеспечить определенную конверсию и увеличение температуры в отдельных последующих реакторах в первой реакционной зоне. В преимущественном варианте осуществления в соответствии с изобретением часовая объемная скорость жидкости в последующих реакторах в первой реакционной зоне находится в диапазоне 0,05-5 ч⁻¹, например часовая объемная скорость жидкости в отдельных последующих реакторах в первой реакционной зоне находится в диапазоне 0,1-3 ч⁻¹. Предпочтительно часовая объемная скорость жидкости в отдельных последующих реакторах в первой реакционной зоне находится в диапазоне 0,2-2 ч⁻¹, например в диапазоне 0,5-1,5 ч⁻¹.

Массовая часовая объемная скорость (WHSV) в первой реакционной зоне согласно предпочтительному варианту осуществления находится в диапазоне 0,05-5 ч⁻¹, например в диапазоне 0,1-3,0 ч⁻¹, предпочтительно массовая часовая объемная скорость (WHSV) находится в диапазоне 0,2-2 ч⁻¹, например в диапазоне 0,5-1,5 ч⁻¹.

Средняя температура реактора в первом реакторе реакционной зоны 1 согласно изобретению составляет обычно менее 410°C, например менее 400°C, предпочтительно менее 390°C, например менее 380°C. Еще более предпочтительно средняя температура в первом реакторе в реакционной зоне 1 составляет менее 370°C, например менее 360°C. Преимущественно температура на входе в первую реакционную зону может быть менее 350°C, например менее 340°C. Кроме того, в соответствии с другими предпочтительными вариантами осуществления температура на входе в первую реакционную зону составляет менее 320°C, например менее 300°C.

Частично облагороженная нефть, полученная из указанной первой реакционной зоны, содержит меньше кислорода, чем низкосернистая кислородсодержащая возобновляемая неочищенная нефть, например содержание кислорода составляет менее 4,0 мас.% после указанной первой реакционной зоны, например содержание кислорода составляет менее 3,0 мас.%. Часто содержание кислорода частично облагороженной нефти после указанной первой реакционной зоны составляет менее 2,5 мас.%, например

менее 2,0 мас.%. В некоторых случаях содержание кислорода частично обгазированной нефти после указанной первой реакционной зоны составляет менее 2,0 мас.%, например менее 1,5 мас.%. В некоторых преимущественных вариантах осуществления содержание кислорода частично обгазированной нефти после первой реакционной зоны составляет менее 1,0 мас.%, например менее 0,5 мас.%.

Частично обгазированная нефть, полученная из указанной первой реакционной зоны, содержит меньше серы, чем низкосернистая кислородсодержащая возобновляемая неочищенная нефть, например содержание серы составляет менее 0,5 мас.% после указанной первой реакционной зоны, например содержание серы менее 0,25 мас.%. Часто содержание серы частично обгазированной нефти после указанной первой реакционной зоны составляет менее 0,1 мас.%, например менее 0,05 мас.%. В некоторых преимущественных вариантах осуществления содержание серы частично обгазированной нефти после первой реакционной зоны составляет менее 0,025 мас.%, например менее 0,01 мас.%.

Частично обгазированная нефть, полученная из указанной первой реакционной зоны, имеет более низкую величину TAN, чем низкосернистая кислородсодержащая возобновляемая неочищенная нефть, например TAN менее 20 мг КОН/г нефти после указанной первой реакционной зоны, например TAN менее 10 мг КОН/г нефти. Часто TAN частично обгазированной нефти после указанной первой реакционной зоны составляет менее 5 мг КОН/г нефти, например менее 2,5 мг КОН/г нефти. В некоторых преимущественных вариантах осуществления TAN частично обгазированной нефти после первой реакционной зоны составляет менее 1 мг КОН/г нефти, например менее 0,1 мг КОН/г нефти.

Частично обгазированная нефть, полученная из указанной первой реакционной зоны, имеет более низкую динамическую вязкость, чем низкосернистая кислородсодержащая возобновляемая неочищенная нефть, например динамическую вязкость (при 40°C) менее 1000 сП (1 Па·с) после указанной первой реакционной зоны, например динамическую вязкость (при 40°C) менее 100 сП (0,1 Па·с). В некоторых преимущественных вариантах осуществления динамическая вязкость (при 40°C) частично обгазированной нефти после первой реакционной зоны составляет менее 50 сП (0,05 Па·с).

Частично обгазированная нефть, полученная из указанной первой реакционной зоны, имеет более низкую плотность, чем низкосернистая кислородсодержащая возобновляемая неочищенная нефть, например плотность (при 15°C) менее 1050 кг/м³ после указанной первой реакционной зоны, как например, плотность (при 15°C) менее 1000 кг/м³. В некоторых преимущественных вариантах осуществления плотность (при 15°C) частично обгазированной нефти после первой реакционной зоны находится в диапазоне 0,80-1000 кг/м³, например в диапазоне 0,90-0,95 кг/м³.

Частично обгазированная нефть, полученная из указанной первой реакционной зоны, имеет более высокое энергосодержание, чем низкосернистая кислородсодержащая возобновляемая неочищенная нефть, например высшая теплотворная способность (HHV) в пересчете на сухое беззольное вещество составляет более 38 МДж/кг после указанной первой реакционной зоны, например HHV более 40 МДж/кг. В некоторых преимущественных вариантах осуществления HHV частично обгазированной нефти в пересчете на сухое беззольное вещество после первой реакционной зоны составляет более 41 МДж/кг, например более 42 МДж/кг. В некоторых преимущественных вариантах осуществления HHV частично обгазированной нефти после первой реакционной зоны составляет более 44 МДж/кг, например более 46 МДж/кг.

Частично обгазированная нефть, полученная из указанной первой реакционной зоны, имеет более высокое отношение водорода к углероду (H/C), чем неочищенная низкосернистая кислородсодержащая возобновляемая нефть, например H/C составляет более 1,3 после указанной первой реакционной зоны, например H/C более 1,4. В некоторых преимущественных вариантах осуществления H/C частично обгазированной нефти после первой реакционной зоны составляет более 1,45, например более 1,5. В некоторых преимущественных вариантах осуществления H/C частично обгазированной нефти после первой реакционной зоны составляет более 1,65, например более 1,7.

Во многих аспектах изобретения катализатор (катализаторы) и условия процесса во второй реакционной зоне выбирают таким образом, чтобы осуществлять реакции гидрогенизации, такие как деароматизация путем насыщения ароматических соединений и/или насыщение двойных связей частично обгазированной низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти из первой реакционной зоны. При этом плотность низкосернистой возобновляемой нефти также значительно снижается.

Катализатор (катализаторы) во второй реакционной зоне может включать один или более гетерогенных катализаторов и может во многих случаях применения изобретения быть практически таким же, какой используется в указанной первой реакционной зоне, однако работающим при более низкой температуре для получения благоприятного равновесия для деароматизации.

Поэтому предпочтительный вариант осуществления изобретения заключается в том, что температуру на входе во вторую реакционную зону выбирают так, чтобы она была ниже, чем в первой реакционной зоне, и продукт, выходящий из первой реакционной зоны, охлаждают в теплообменнике перед входом во вторую реакционную зону. Преимущественно температуру частично обгазированной возобновляемой нефти на входе во вторую реакционную зону регулируют так, чтобы она находилась в диапазоне

250-350°C, например температура частичного облагораживания находится в диапазоне 250-320°C, например в диапазоне 250-300°C.

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

Часовая объемная скорость жидкости в указанной второй реакционной зоне в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения может быть в диапазоне 0,05-5 ч⁻¹, например в диапазоне 0,2-3,0 ч⁻¹, предпочтительно часовая объемная скорость жидкости в указанной второй реакционной зоне находится в диапазоне 0,5-2,0 ч⁻¹, например в диапазоне 0,5-1,5 ч⁻¹.

Массовая часовая объемная скорость в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения может быть в диапазоне 0,05-5 ч⁻¹, например в диапазоне 0,2-3,0 ч⁻¹, предпочтительно часовая объемная скорость жидкости в указанной второй реакционной зоне находится в диапазоне 0,5-2,0 ч⁻¹, например в диапазоне 0,5-1,5 ч⁻¹.

Выходящий поток из первой реакционной зоны содержит частично облагороженную нефть, а также газ и воду. Согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения частично облагороженную нефть отделяют от газа и воды перед входом во вторую реакционную зону.

Преимущественный вариант осуществления настоящего изобретения заключается в том, что водяной пар вводится в частично облагороженную возобновляемую нефть после того, как она отделена от газа и воды и перед поступлением во вторую реакционную зону, и в том, что вторая реакционная зона содержит реактор, содержащий гетерогенный катализатор, который имеет функцию расщепления воды для осуществления каталитической паровой конверсии и/или каталитического парового крекинга указанной частично облагороженной низкосернистой возобновляемой нефти.

Каталитическая паровая конверсия и/или каталитический паровой крекинг используют пар как источник водорода и образуют избыток водорода, который может быть извлечен, сжат и рециркулирован в первую реакционную зону после отделения от облагороженной низкосернистой возобновляемой нефти. Вне связи с какой-либо конкретной теорией полагают, что указанная каталитическая паровая конверсия и/или каталитический паровой крекинг происходит из-за дефицита кислорода и/или вакансий на поверхности гетерогенного катализатора (катализаторов). Частично облагороженная низкосернистая кислородсодержащая возобновляемая нефть может быть адсорбирована на поверхности гетерогенного катализатора и может реагировать с кислородом на поверхности гетерогенного катализатора, образуя при этом СО₂ и кислородную вакансию. Вода может быть адсорбирована и диссоциирована в/на кислородной вакансии на поверхности гетерогенного катализатора, в результате чего происходит возобновление кислорода на поверхности при одновременном образовании водорода. В зависимости от конкретного катализатора и рабочих условий водород может далее реагировать с низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой нефтью или может быть выделен из указанной газовой фазы после отделения и введен для реакций в первую реакционную зону, тем самым уменьшая количество подводимого извне водорода, необходимого для способа, и тем самым приводя к более эффективному и экономичному способу с меньшим углеродным следом, чем в известном уровне техники.

Количество воды или водяного пара, добавляемых или смешиваемых с низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой нефтью, часто находится в диапазоне 5,0-35 мас.% от низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой нефти, например в диапазоне 5,0-30 мас.% низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой нефти, предпочтительно количество воды или водяного пара, добавляемых или смешиваемых с низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой нефтью, находится в диапазоне 5,0-25 мас.% низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой нефти, например в диапазоне 5,0-20 мас.% низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой нефти. Еще более предпочтительно количество воды или водяного пара, добавляемых или смешиваемых с низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой нефтью, находится в диапазоне 5,0-15 мас.% низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой нефти, например в диапазоне 5,0-10 мас.% низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой нефти.

Гетерогенный катализатор для осуществления каталитической паровой конверсии и/или каталитического парового крекинга указанной частично облагороженной низкосернистой возобновляемой нефти во второй реакционной зоне в соответствии с особенно предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения представляет собой биметаллический или триметаллический катализатор, нанесенный на структуру носителя, и при этом указанный катализатор и/или каталитические элементы содержат:

- а) один или два переходных металла, выбранных из группы VIIIВ Периодической таблицы элементов, например один или два металла, выбранные из Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt;
- б) один или более элементов, выбранных из группы VIB Периодической таблицы элементов, например элемент, выбранный из Cr, Mo, W;
- с) структуру носителя для указанного катализатора (катализаторов) или каталитических элементов, выбранную из группы, состоящей из оксида алюминия, такого как γ-оксид алюминия или δ-оксид алю-

миния, Si-стабилизированный γ -оксид алюминия, диоксида кремния, силиката и алюмосиликата, такого как MCM-41, силикоалюмофосфатов (SAPO), эгрина, каолина, силикагеля, диоксида циркония, диоксида титана, оксида церия, гидроталькита, скандия, иттрия, иттербия, углерода, такого как активированный уголь или нефтяной кокс, красного шлама, цеолитов или их комбинации.

Еще один предпочтительный вариант осуществления гетерогенного катализатора для проведения каталитической паровой конверсии и/или каталитического парового крекинга во второй реакционной зоне в соответствии с настоящим изобретением заключается в том, что указанный гетерогенный катализатор во второй реакционной зоне содержит или дополнительно включает один или более элементов, выбранных из группы Ce, Ti, Zr, V, Ga, Cu, B, Bi, Na, K, Mg.

В соответствии со многими вариантами осуществления настоящего изобретения указанные один или более элементов или дополнительных элементов могут присутствовать в концентрации от примерно 1,0 до примерно 25,0 мас.%, например концентрация указанного дополнительного каталитического элемента (элементов) находится в диапазоне от примерно 2,0 до примерно 25,0 мас.%. Предпочтительно указанный элемент или дополнительный элемент (элементы) присутствует в диапазоне концентраций от примерно 5 до примерно 20 мас.%, например в диапазоне концентраций от примерно 10 до примерно 20 мас.%.

В других вариантах осуществления в соответствии с настоящим изобретением концентрация указанного одного или более элементов или дополнительного элемента (элементов) может находиться в диапазоне от примерно 0,5 до примерно 10 мас.%, например в диапазоне от примерно 1,0 до примерно 7,0 мас.%. Предпочтительно концентрация указанного дополнительного элемента (элементов) находится в диапазоне от примерно 1,5 до примерно 5 мас.%.

Преимущественно указанная оксидная или гидроксидная структура носителя содержит Ce, Zr, Al, Sc, Yt, Yb, Mg, Ni, Fe и/или Pt или их комбинацию.

Особенно предпочтительная структура носителя содержит слоистый двойной гидроксид, такой как гидроталькит.

Гидроталькит 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, или их комбинацию.

Особенно предпочтительный вариант осуществления в соответствии с настоящим изобретением заключается в том, что указанный гетерогенный катализатор и/или структура носителя имеет эмпирическую формулу $M(II)_6M(III)_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$, где

M(II) представляет собой ион двухвалентного металла, включающий один или два элемента, выбранные из группы Mg, Ca, Ni, Co, Cu, Mn, Zn, Fe, и

M(III) представляет собой ион трехвалентного металла, включающий один или два элемента, выбранные из группы Al, Fe, Co, Ni, Cr, Bi, Mn, Ce, Ga.

Кроме того, предпочтительным вариантом осуществления является вариант, в котором указанный гетерогенный катализатор и/или структура носителя имеет эмпирическую формулу $Mg_xNi_yFe_zCe_wAl_q(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$, где 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, например, $Mg_{4,3}Ni_{1,70}CeAl(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$.

Еще один предпочтительный вариант осуществления в соответствии с настоящим изобретением заключается в том, что гетерогенный катализатор на структуре носителя содержит $Mg_{4,3}Ni_{1,70}CeAl(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления указанный биметаллический или триметаллический катализатор предпочтительно находится в несulfидной форме, такой как карбидная, фосфидная, фосфатная форма, нитридная форма, боридная форма, оксидная форма, гидроксидная форма и/или карбонатная форма, или комбинация этого.

Температура на входе во вторую реакционную зону для осуществления каталитической паровой конверсии и/или каталитического парового крекинга в соответствии с изобретением во многих применениях настоящего изобретения находится в диапазоне от 300 до 410°C, например в диапазоне от 320 до 410°C; предпочтительно температура на входе в указанный дополнительный каталитический реактор находится в диапазоне от 350 до 400°C, например в диапазоне от 360 до 390°C.

Рабочее давление во второй реакционной зоне может составлять по меньшей мере 20 бар (2 МПа), например рабочее давление во второй реакционной зоне составляет по меньшей мере 50 бар (5 МПа); предпочтительно рабочее давление во второй реакционной зоне составляет по меньшей мере 60 бар (6 МПа), например рабочее давление во второй реакционной зоне составляет по меньшей мере 80 бар (8 МПа); преимущественно рабочее давление второй реакционной зоны составляет по меньшей мере 100 бар (10 МПа), например рабочее давление составляет по меньшей мере 110 бар (11 МПа).

Кроме того, в соответствии с предпочтительным вариантом осуществления изобретения рабочее давление во второй реакционной зоне может быть менее 200 бар (20 МПа), например рабочее давление во второй реакционной зоне менее 180 бар (18 МПа); предпочтительно рабочее давление второй реакционной зоны составляет менее 150 бар (15 МПа), например менее 120 бар (12 МПа).

Часовая объемная скорость жидкости в указанном дополнительном каталитическом реакторе перед

первой реакционной зоной обычно находится в диапазоне $0,1-5 \text{ ч}^{-1}$, например в диапазоне $0,2-3,0 \text{ ч}^{-1}$, предпочтительно часовая объемная скорость жидкости в указанном дополнительном каталитическом реакторе перед первой реакционной зоной находится в диапазоне $0,2-2,0 \text{ ч}^{-1}$, например в диапазоне $0,5-1,5 \text{ ч}^{-1}$.

Количество водорода, расходуемое в процессе облагораживания, может соответствовать $0,01-10,0 \text{ мас.}\%$ низкосернистой возобновляемой нефти, например $0,05-8,0 \text{ мас.}\%$, предпочтительно количество водорода, расходуемое в процессе облагораживания, соответствует $0,5-5,0 \text{ мас.}\%$ низкосернистой возобновляемой нефти, например $1,0-4,5 \text{ мас.}\%$. Еще более предпочтительно количество водорода, расходуемое в процессе облагораживания, соответствует $2,0-4,0 \text{ мас.}\%$ низкосернистой возобновляемой нефти, например $2,5-3,5 \text{ мас.}\%$.

Во многих вариантах осуществления водород добавляют в избытке по отношению к стехиометрическому количеству водорода, необходимому для процесса облагораживания. В связи с этим количество водорода, добавляемое и смешиваемое с низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой нефтью, часто до 10 раз превышает количество водорода, расходуемое в процессе облагораживания, например до 5 раз превышает количество водорода, расходуемое в процессе облагораживания, предпочтительно количество водорода, добавляемое и смешиваемое с низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой нефтью, в 1,5-5 раз превышает количество водорода, расходуемое в процессе облагораживания, например в 2-5 раз превышает количество водорода, расходуемое в процессе облагораживания.

Гетерогенный катализатор (катализаторы) в первой реакционной зоне и/или второй реакционной зоне может иметь любую известную форму или может быть, например, в форме таблеток, цилиндров, полых цилиндрических экструдатов, порошка, шариков, монолитной структуры или комбинации этого.

Гетерогенный катализатор (катализаторы) в первой и/или второй реакционных зонах может содержаться в одном или более неподвижных слоев, одном или более кипящих слоев, одном или более суспензионных слоев или их сочетании.

Предпочтительный вариант осуществления в соответствии с настоящим изобретением включает один или более неподвижных слоев, при этом каждый из реакторов получает питание сверху.

На фиг. 6 показан предпочтительный вариант осуществления настоящего изобретения, дополнительно включающий фракционирование облагороженной нефти после второй реакционной зоны, при котором облагороженная низкосернистая возобновляемая нефть разделяется на фракцию нафты/реактивного топлива с температурой кипения до 180°C , дизельную фракцию, газойлевую фракцию с температурой кипения в диапазоне $350-550^\circ\text{C}$ и фракцию остатка с температурой кипения выше 550°C .

На фиг. 7 показан преимущественный вариант осуществления настоящего изобретения, в котором вторая реакционная зона включает каталитическую паровую конверсию и/или каталитический паровой крекинг частично облагороженной низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти.

Этот преимущественный вариант осуществления настоящего изобретения также включает отделение газа и воды от частично облагороженной низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой нефти из первой реакционной зоны и добавление воды в виде водяного пара в частично облагороженную низкосернистую возобновляемую нефть перед подачей во вторую реакционную зону.

Количество воды или водяного пара, добавляемых или смешиваемых с низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой нефтью, часто находится в диапазоне $5,0-35 \text{ мас.}\%$ от низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой нефти, например в диапазоне $5,0-30 \text{ мас.}\%$ низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой нефти, предпочтительно количество воды или водяного пара, добавляемых или смешиваемых с частично облагороженной низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой нефтью, находится в диапазоне $5,0-25 \text{ мас.}\%$ низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой нефти, например в диапазоне $5,0-20 \text{ мас.}\%$ низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой нефти. Еще более предпочтительно количество воды или водяного пара, добавляемых или смешиваемых с частично облагороженной низкосернистой возобновляемой нефтью, находится в диапазоне $5,0-15 \text{ мас.}\%$ низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой нефти, например в диапазоне $5,0-10 \text{ мас.}\%$ низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой нефти.

Вторая реакционная зона содержит реактор, содержащий гетерогенный катализатор для осуществления каталитической паровой конверсии и/или каталитического парового крекинга указанной низкосернистой возобновляемой нефти. Гетерогенный катализатор обладает способностью расщеплять воду и использует водяной пар в качестве источника водорода для осуществления каталитической паровой конверсии и/или каталитического парового крекинга низкосернистой возобновляемой нефти и образует избыток водорода, который может быть извлечен, повторно сжат и рециркулирован, например, в первую реакционную зону после отделения от низкосернистой возобновляемой нефти, как показано на фигуре. Вне связи с какой-либо конкретной теорией полагают, что указанная каталитическая паровая конверсия и/или каталитический паровой крекинг происходит из-за дефицита кислорода и/или вакансий на поверхности гетерогенного катализатора (катализаторов). Частично облагороженная низкосернистая кислородсодержащая возобновляемая неочищенная нефть может быть адсорбирована на поверхности гетерогенного катализатора и может реагировать с кислородом на поверхности гетерогенного катализатора, обра-

зую при этом CO_2 . Вода может быть адсорбирована и диссоциирована в/на кислородной вакансии на поверхности гетерогенного катализатора, в результате чего происходит возобновление кислорода на поверхности при одновременном образовании водорода. В зависимости от конкретного катализатора и рабочих условий водород может далее реагировать с низкосернистой кислородсодержащей неочищенной нефтью или может быть выделен из указанной газовой фазы после отделения и введен для реакций в первую реакционную зону, тем самым уменьшая количество подводимого извне водорода, необходимого для способа и тем самым приводя к более эффективному и экономичному способу с меньшим углеродным следом, чем в известном уровне техники.

Гетерогенный катализатор в реакторе каталитической паровой конверсии во второй реакционной зоне согласно особенно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения представляет собой биметаллический или триметаллический катализатор, нанесенный на структуру носителя, и при этом указанный катализатор и/или каталитические элементы содержат:

а) один или два переходных металла, выбранных из группы VIIIВ Периодической таблицы элементов, например один или два металла, выбранных из Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt;

б) один или более элементов, выбранных из группы VIВ Периодической таблицы элементов, например элемент, выбранный из Cr, Mo, W;

с) структуру носителя для указанного катализатора (катализаторов) или каталитических элементов, выбранную из группы, состоящей из оксида алюминия, такого как γ -оксид алюминия, Si-стабилизированный оксид алюминия, гидроталькита, каолина, диоксида кремния, диоксида циркония, диоксида титана, оксида церия, скандия, иттрия, углерода, такого как активированный уголь или нефтяной кокс, гидроталькитов, красного шлама, цеолитов или комбинаций этого.

Еще один предпочтительный вариант осуществления в соответствии с настоящим изобретением заключается в том, что указанный катализатор во второй реакционной зоне содержит или дополнительно включает один или более элементов, выбранных из группы Ce, Ti, Zr, B, Ga, Cu, V, Bi, Na, K, Mg.

В соответствии со многими вариантами осуществления настоящего изобретения указанные один или более элементов или дополнительных элементов могут присутствовать в концентрации от примерно 1,0 до примерно 25,0 мас.%. Например концентрация указанного дополнительного каталитического элемента (элементов) находится в диапазоне от примерно 2,0 до примерно 25,0 мас.%. Предпочтительно указанный элемент или дополнительный элемент (элементы) присутствует в диапазоне концентраций от примерно 5 до примерно 20 мас.%, например в диапазоне концентраций от примерно 10 до примерно 20 мас.%.

В других вариантах осуществления в соответствии с настоящим изобретением концентрация указанного одного или более элементов или дополнительного элемента (элементов) может находиться в диапазоне от примерно 0,5 до примерно 10 мас.%, например в диапазоне от примерно 1,0 до примерно 7,0 мас.%. Предпочтительно концентрация указанного дополнительного элемента (элементов) находится в диапазоне от примерно 1,5 до примерно 5 мас.%.

Преимущественно структура носителя содержит Ce, Zr, Al, Sc, Yt, Yb, Mg, Ni, Fe и/или Pt или их комбинацию.

Особенно предпочтительная структура носителя содержит слоистый двойной гидроксид, такой как гидроталькит.

Гидроталькит может содержать Mg, и/или Ca, и/или Ni, и/или Co, и/или Mn, и/или Mo, и/или Cr, и/или Al, и/или Fe, и/или Ce, или их комбинацию.

Особенно предпочтительный вариант осуществления в соответствии с настоящим изобретением заключается в том, что указанный гетерогенный катализатор и/или структура носителя имеет эмпирическую формулу $\text{M(II)}_x\text{M(III)}_y(\text{OH})_{16}\cdot\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, где

M(II) представляет собой ион двухвалентного металла, включающий один или два элемента, выбранных из группы Mg, Ca, Ni, Co, Cu, Mn, Zn, Fe, и

M(III) представляет собой ион трехвалентного металла, включающий один или два элемента, выбранных из группы Al, Fe, Co, Ni, Cr, Bi, Mn, Ce, Ga.

Кроме того, предпочтительным вариантом осуществления является вариант, в котором указанный гетерогенный катализатор и/или структура носителя имеет эмпирическую формулу $\text{Mg}_x\text{Ni}_y\text{Fe}_z\text{Ce}_w\text{Al}_q(\text{OH})_{16}\cdot\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, где 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, например $\text{Mg}_{4,3}\text{Ni}_{1,70}\text{CeAl}(\text{OH})_{16}\cdot\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления указанный биметаллический или триметаллический катализатор предпочтительно находится в несulfидной форме, например в карбидной, карбонатной, фосфидной, фосфатной, нитридной, боридной, оксидной, и/или гидроксидной, и/или сульфатной форме, или комбинации этого.

Катализатор согласно изобретению может находиться в любой известной форме, включающей цилиндрические экструдаты, полые цилиндрические экструдаты, порошки, шарики, монолитные структуры или комбинацию этого.

Реактор каталитической паровой конверсии может в соответствии с изобретением состоять из одно-

го или более неподвижных слоев, одного или более кипящих слоев и/или одного или более суспензионных слоев, или комбинации этого.

Температура на входе реактора каталитической паровой конверсии во второй реакционной зоне во многих применениях настоящего изобретения находится в диапазоне от 300 до 410°C, например в диапазоне от 320 до 400°C; предпочтительно температура на входе в указанный дополнительный каталитический реактор находится в диапазоне от 350 до 390°C, например в диапазоне от 360 до 380°C.

Давление в реакторе каталитической паровой конверсии во второй реакционной зоне обычно находится в диапазоне 20-200 бар (2-20 МПа), например в диапазоне 50-150 бар (5-15 МПа); предпочтительно давление в реакторе каталитической паровой конверсии находится в диапазоне 80-140 бар (8-14 МПа), например в диапазоне 100-130 (10-13 МПа).

Часовая объемная скорость жидкости в реакторе каталитической паровой конверсии во второй реакционной зоне обычно находится в диапазоне 0,1-5 ч⁻¹, например в диапазоне 0,2-3,0 ч⁻¹, предпочтительно часовая объемная скорость жидкости в указанном дополнительном реакторе каталитической паровой конверсии во второй реакционной зоне находится в диапазоне 0,2-2,0 ч⁻¹, например в диапазоне 0,5-1,5 ч⁻¹.

Вторая реакционная зона может в соответствии с предпочтительным вариантом осуществления necessarily дополнительно содержать реактор деароматизации и/или насыщения после реактора каталитической паровой конверсии для осуществления конечной корректировки содержания ароматических веществ и/или плотности нефти. В данном варианте осуществления газ и вода отделяются от частично обогащенной низкосернистой возобновляемой неочищенной нефти из реактора каталитической паровой конверсии перед входом в реактор деароматизации и/или насыщения. Как правило, температура на входе в реактор деароматизации и насыщения находится в диапазоне от 250 до 350°C, как например, температура на входе от 280 до 320°C.

Выходящий поток из второй реакционной зоны далее разделяют и фракционируют на стадии 6. Разделение и фракционирование, как правило, на газовую фракцию, водную фракцию и обогащенную нефть, разделяемую на фракцию с температурой кипения ниже 180°C, фракцию с температурой кипения в диапазоне от 180 до примерно 350°C, фракцию с температурой кипения в диапазоне 350 до примерно 550°C и фракцию остатка, как показано на фигуре.

В преимущественном варианте осуществления изобретения это осуществляется путем первоначального разделения выходящего потока из второй реакционной зоны в горячем мгновенном сепараторе высокого давления, в котором газ, большая часть легких фракций (например, соединения с температурой кипения до 350°C) и вода отделяются от более тяжелой фракции. Часто горячий сепаратор высокого давления работает при температуре в диапазоне от примерно 270 до 370°C, например при температуре в горячем сепараторе высокого давления от 300 до 330°C. Давление в горячем сепараторе высокого давления в соответствии со многими аспектами настоящего изобретения обычно находится в диапазоне 50-130 бар (5-13 МПа), например в диапазоне 60-100 бар (6-10 МПа). Газ и вода отделяются от легких фракций, например, с помощью гравиметрического отделения. Отделенная вода может быть подана в блок извлечения на стадии получения низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти, где она может быть дополнительно очищена до допустимого для сброса воды качества. Газ во многих аспектах изобретения может быть направлен на стадию отделения и очистки водорода для извлечения водорода из указанного газа. Извлеченный водород повторно сжимают и используют, по меньшей мере, частично для восполнения водорода, необходимого для обогащения в реакционной зоне 1 и/или реакционной зоне 2. Тяжелую фракцию далее перерабатывают в горячем сепараторе низкого давления, работающем при давлении 1-6 бар (0,1-0,6 МПа), например 1,5-5 бар (0,15-0,5 МПа), и температуре от 270 до 370°C, такой как температура в горячем сепараторе высокого давления от 300 до 330°C. Обогащенные легкая и тяжелая фракции в соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения могут быть дополнительно фракционированы в серии дистилляционных колонн на фракции с определенной температурой кипения, например фракцию с температурой кипения ниже 180°C, фракцию с температурой кипения в диапазоне от 180 до примерно 350°C, фракцию с температурой кипения в диапазоне 350 до примерно 550°C, и фракцию остатка, как показано на фигуре.

На фиг. 8 показан предпочтительный вариант осуществления настоящего изобретения, в котором частично обогащенная низкосернистая возобновляемая нефть из первой реакционной зоны сначала разделяется на частично обогащенную тяжелую фракцию и фракцию, содержащую частично обогащенную легкую фракцию ("легкие фракции"), воду и газ.

Как показано на фигуре, разделение может включать две или более стадии разделения, например первую стадию мгновенного разделения, разделяющую продукт из указанного дополнительного каталитического реактора на поток частично обогащенной тяжелой нефти и фазу, содержащую частично обогащенную легкую нефть, газ и воду, при этом частично обогащенная легкая нефть, газ и вода разделяются на второй стадии разделения, например, в мгновенном сепараторе и/или гравиметрическом фазовом сепараторе.

Граница отделения фракции для указанного разделения в соответствии с некоторыми предпочтительными вариантами осуществления может быть выбрана так, чтобы получить частично обогащен-

ную легкую нефтяную фракцию с температурой кипения до 280°C, например температурой кипения до 300°C. Предпочтительно указанная частично облагороженная легкая фракция имеет температуру кипения до 320°C, например до 350°C. Предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения является вариант, в котором разделение включает одну или более стадий мгновенного разделения.

Преимущественно, по меньшей мере, частично облагороженная легкая фракция далее перерабатывается во второй реакционной зоне в соответствии с настоящим изобретением. В другом преимущественном варианте осуществления указанная частично облагороженная тяжелая фракция также далее перерабатывается во второй реакционной зоне, однако часто в одном или более отдельных реакторах и часто при других рабочих условиях и/или с использованием другого гетерогенного катализатора, чем для указанной более легкой фракции. Таким образом, получается, что легкая фракция не становится слишком легкой при более жестких условиях, обычно выбираемых для конверсии тяжелой фракции, например, когда легкие фракции конвертируются полностью в газ, и общий выход соединений, имеющих температуру кипения, например, в диапазоне 180-350°C, максимально увеличивается. Таким образом обеспечен более эффективный, экономичный и экологически сбалансированный способ.

Частично облагороженная тяжелая нефтяная фракция или остаточная нефтяная фракция указанного разделения в качестве альтернативы может быть рециркулирована на стадию получения указанной низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти. В результате, предпочтительный вариант осуществления в соответствии с настоящим изобретением включает рециркуляцию тяжелой нефтяной фракции или остаточной нефтяной фракции указанного разделения на стадию предварительной обработки на фиг. 3. В другом предпочтительном варианте осуществления тяжелая нефтяная фракция указанного разделения смешивается с низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой нефтью перед повышением давления.

Водород в соответствии с преимущественным вариантом осуществления настоящего изобретения может быть извлечен из указанного газа и использован для подачи водорода в процесс облагораживания, как показано также на фиг. 3.

Облагороженные фракции далее могут подвергаться фракционированию, например фракционированию на фракцию с температурой кипения ниже 180°C, фракцию с температурой кипения в диапазоне от 180 до примерно 350°C, фракцию с температурой кипения в диапазоне 350 до примерно 550°C и фракцию остатка, как показано на фиг. 8.

Примеры

Пример 1. Получение низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения.

Низкосернистую кислородсодержащую возобновляемую неочищенную нефть получали из смеси 50/50 (в расчете на сухую массу) свежей ели и свежей сосны с использованием пилотной установки на фиг. 2. Результаты анализа полученной древесной щепы показаны в табл. 1 ниже.

Таблица 1

Состав углеродсодержащего материала
в пересчете на сухое беззольное вещество

Элемент	Ель	Сосна	Смесь 50/50
	% масс., на сухое вещество	% масс., на сухое вещество	
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

Приготовление сырья.

Древесную щепу измельчали до древесной муки в системе Hammermill и смешивали с рециркулируемой водой (включающей растворенные соли и водорастворимые органические соединения), рециркулируемой нефтью, катализаторами для получения гомогенной и поддающейся перекачиванию сырьевой смеси. В качестве катализатора использовали карбонат калия, а для регулирования pH использовали гидроксид натрия. Стремались сохранить постоянную концентрацию калия во время опытов, т.е. измеряли концентрацию калия в водной фазе и на основе этого определяли необходимую концентрацию добавочного катализатора. Гидроксид натрия добавляли в количествах, достаточных для поддержания pH на выходе отделенной водной фазы в диапазоне 8,0-8,5. Далее КМЦ (карбоксиметилцеллюлоза, $M_w=30000$) в концентрации 0,8 мас.% добавляли к сырьевой суспензии в качестве текстурирующего агента, чтобы избежать осаждения в загрузочном цилиндре и улучшить перекачиваемость.

Поскольку ни водная, ни нефтяная фазы не были доступны для первого цикла (партии), сырое таловое масло использовали в качестве пускового масла и 5,0 мас.% этанола и чистой воды (вода обратного осмоса, вода RO) использовали для эмульсии водной фазы в первом цикле. Требуется несколько цик-

лов (партий), прежде чем способ можно будет считать работающим в установившемся режиме и будут получены типичные нефтяная и водная фазы. Количество циклов, необходимое для получения нефти с концентрацией пускового масла менее 10%, показано в табл. 2. Числа действительны для сырья, состоящего из 20 мас.%. сухой древесины, выход нефти из масла составляет 45,3 мас.% в пересчете на сухое беззольное вещество, и соотношение масло/древесина равно 1 для первых трех циклов и 0,8 для последующих циклов:

Таблица 2
Оценка количества циклов, необходимых для получения нефти из полученного масла при более чем 90 мас.% древесины

№ цикла	Биомасса, кг	Рециркулированное масло, кг		Полученная бионефть, кг	Сырое талловое масло в нефтяном продукте %
		Всего	Сырое талловое масло		
1	20	20	20	9,1	$20/29,1 \times 100=68,7\%$
2	20	20	$20 \times 68,7\%=13,7$	9,1	$13,7/29,1 \times 100=47,2\%$
3	20	20	$20 \times 47,2\%=9,4$	9,1	$9,4/29,1 \times 100=36,5\%$
4	20	16,6	$16,6 \times 32,3\%=5,4$	9,1	$5,4/25,7 \times 100=20,8\%$
5	20	16,4	$16,4 \times 20,8\%=3,4$	9,1	$3,4/25,5 \times 100=13,3\%$
6	20	16,4	$16,4 \times 13,3\%=2,2$	9,1	$2,2/25,5 \times 100=8,6\%$
7	20	16,4	$16,4 \times 0,086\%=1,4$	9,1	$1,4/25,5 \times 100=5,6\%$

Как видно из таблицы, требуется приблизительно 6 циклов для получения типичной нефти с менее чем 10% пускового масла. В связи с этим было выполнено 6 циклов, в которых нефтяную и водную фазы, полученные из предыдущего цикла, добавляли в сырьевую смесь для последующего цикла. Состав сырья для осуществления 6-го цикла показан в табл. 3 ниже:

Таблица 3
Состав сырьевой смеси для проведения 6-го цикла

Сосна	Ель	КМЦ	Рецирк.	Вода,	Рецирк	К	NaOH	Всег
% масс., на сухое вещество	% масс., на сухое вещество	% масс., на сухое вещество	нефть из 5-ого цикла % масс., на сухое вещество	содержащаяся в древесине и рециркуляционной нефти % масс.	водная фаза из 5-ого цикла % масс.	% масс.	% масс.	% масс.
11,1	11,1	0,8	18,2	9,8	45,2	2,3	1,5	100,0

Сырьевую смесь из табл. 3 перерабатывали при давлении примерно 320 бар (32 МПа) и температуре примерно 400°C. Дегазированный продукт собирали в виде отдельных образцов для подведения массового баланса (МВ) в цилиндрах с начала каждого испытания и нумеровали МВ1, МВ2, МВ3 и т.д. Собранные продукты взвешивали, и масляную и водную фазы гравиметрически разделяли и взвешивали. Данные регистрировали как в электронном, так и в ручном режиме для каждой партии.

Общий массовый баланс.

Общий массовый баланс (MB_{Tot}) представляет собой соотношение между общей массой, покидающей установку, и общей массой, поступающей в установку за определенное время. Общий массовый баланс можно также рассматривать как параметр качества генерируемых данных. Среднее значение составляет 100,8% со стандартным отклонением.

Выход нефти из биомассы (ОУ).

Выход нефти из биомассы (ОУ) отражает долю поступающей сухой биомассы, которая конвертируется в нефть в пересчете на сухое беззольное вещество. Он определяется как масса нефти в пересчете на сухое беззольное вещество, полученная из сухой биомассы за определенный период времени, поделенная на массу сухой биомассы, поступающей в установку за этот же период времени. Рециркулируемая нефть не включается в баланс; ее вычитают из общего количества извлеченной нефти при расчете выхода нефти из биомассы. Оказалось, что средний выход нефти (ОУ) составил 45,3 мас.% со стандартным откло-

нением 4,1 мас.%, т.е. 45,3 мас.% сухой биомассы (древесина+КМЦ) в сырье конвертируется в нефть в пересчете на сухое беззольное вещество.

Детализированный анализ нефти.

Данные, измеренные для нефти, представлены в табл. 4.

Таблица 4

Данные для нефти 6-го цикла

Параметр	Единица измерения	Неотбензиновая нефть (обезвоженная)	Легкие фракции (180-260 °С) (260-344 °С)		Тяжелая фракция (344+°С)
Выход неочищенной нефти, % масс.			11,6	21,1	
C	% масс. (на сухую беззольную массу)	81,9	80,3	82,3	84,8
H	% масс. (на сухую беззольную массу)	8,7	10,3	9,5	8,0
N	% масс. (на сухую беззольную массу)	0,09	н.п.	н.п.	<0,75
S	% масс. (на сухую беззольную массу)	0,008	н.п.	н.п.	н.п.
O	% масс. (на сухую беззольную массу)	10,1	9,4	8,2	8,2
Плотность при 15°C (неотбензиновая нефть, в состоянии получения)	кг/л	1,0729			
Плотность при 15°C	кг/л	н.п.	0,9425	1,0236	1,1541
Плотность при 40°C	кг/л	1,0572			
Плотность при 50°C	кг/л	1,0503			
Плотность при 60°C	кг/л	1,0435			
Плотность при 70°C	кг/л	1,0368			
NNV (на сухую беззольную массу)	МДж/кг	38,6	38,5	37,5	37,7
Кинематическая вязкость при 40°C	мм²/с	17360	2,996		9812 (150 °С)
Кинематическая вязкость при 60°C	мм²/с	1545			1298 (175 °С)
Общее кислотное число	мг КОН/г	8,8	3,75	8,2	8,2
Число сильных кислот	мг КОН/г	<0,01			
Температура застывания (максимальная)	°С	24	-60	-15	140
Температура вспышки	°С	59	90	146	
Влагосодержание	% масс.	0,88			

Результаты модельной дистилляции для неотбензиненной нефти и сравнение с результатами реальной дистилляции приведены на фиг. 9.

Рекуперация энергии в полученной низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти.

Рекуперация энергии (ER_{oil}) отражает, сколько химической энергии в подаваемой древесине извлекается в нефти. Здесь не учитывается энергия, необходимая для нагревания, и электроэнергия, подаваемая в установку. Для расчетов рекуперации высшая теплотворная способность (HHV) для нефти составляла 38,6 МДж/кг соответственно. Конечный выход нефти для нефти 6-го цикла составлял 85,7% при стандартном отклонении 7,7, т.е. 85,6% (химической) энергии в древесине, подаваемой в установку, извлекают в полученной нефти.

Получение газа и анализ газа.

Газ получают в процессе конверсии биомассы в гидрооблагороженную нефть. Выход газа, получаемого из сухой древесины в сырье, составлял 41,2 мас.%, как показано в табл. 8 (Кислородный баланс). Газ состоит главным образом из CO_2 , CH_4 и других короткоцепочечных углеводородов (C_2-C_4), H_2 и некоторых низших спиртов. Пробы газа отбирали и анализировали в Sveriges Tekniska Forskningsinstitut (SP), Швеция. Результаты анализа газа 6-го цикла показаны в табл. 6, наряду с теплотворной способностью газа, оцениваемой по составу газа. Поскольку HTL процесс проводится в восстановительных условиях, предполагается, что газ не содержит кислорода (O_2), а обнаруживаемый кислород в газе происходит из воздуха, просачивающегося в пробоотборные мешки при заполнении пробой газа. Состав газа корректировали на кислород (и азот). Рассчитанный элементный состав газа представлен в табл. 6.

Таблица 6

Состав газа, получаемого в способе

Компонент	об. % (в состоянии получения)	об. %, 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
Пропен	0,27	0,29	0,40	0,19	0,18
Пропан	0,95	1,02	1,46	0,74	0,68
Сумма 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
Всего	94,95	100	100	7,73	6,89

Предполагается, что кислород (O_2) в газе в состоянии получения происходит из-за загрязнения газа воздухом при заполнении пробоотборного мешка. Предполагается, что состав полученного газа не содержит воздуха (кислорода).

Таблица 7

Элементный состав газа

Элемент	% масс.
C	32,0
H	3,8
N	0,0
O	64,1
Всего	100

Кислородный и водный баланс.

Считается, что основными путями удаления кислорода в способе являются два основных пути:

- 1) декарбоксилирование с CO_2 в качестве продукта,
- 2) дегидратация/гидрирование с водой в качестве продукта. Как представлено в табл. 8, примерно 2/3 удаления кислорода происходит из-за декарбоксилирования и 1/3 из-за дегидратации/гидрирования.

Таблица 8

Кислородный баланс

	Компонент	Масса, кг
Кислород в сухой древесине (на сухую беззольную массу), % масс.	кг О в древесине/1000 кг в древесине	432,7
Кислород в обезвоженной нефти (на сухую беззольную массу), % масс.	кг О в нефти/1000 кг древесины	45,6
Углерод в газе	С (газ)	132
Масса всего газа	m(всего газа), кг/1000 кг древесины	412 (41,2% выход газа)
Весь О в газе+полученной воде	О, кг/1000 кг	387,3
CO ₂ (в газе), на 1000 кг сухой древесины	m(CO ₂), кг	360
	m(O), кг	261 (67,5% всего удаленного О)
CO (в газе), на 1000 кг сухой древесины	m(CO), кг	1,2
	m(O), кг	0,7
Метанол (в газе), на 1000 кг сухой древесины	m(MeOH), кг	1,9
	m(O), кг	0,9
Этанол (в газе), на 1000 кг сухой древесины	m(EtOH), кг	1,8
	m(O), кг	0,6
Ацетон (в газе), на 1000 кг сухой древесины	m(Ac), кг	2,2
	m(O), кг	0,6
Весь О в газе, кг на 1000 кг сухой древесины	m(O), кг	264,3
Полученная H ₂ O из избытка О, на 1000 кг сухого сырья Сумма (О во всех компонентах)	m(O), кг (387,3-264,3)	123 (31,7% всего удаленного О)
	m(получ. H ₂ O), кг	138
m(всего кислорода в газе), на 1000 кг сухого сырья	m(всего кислорода в газе), кг	264,3
m(кислорода в нефти), на 1000 кг сухого сырья	m(кислорода в нефти), кг	45,6
m(кислорода в полученной воде), на 1000 кг сухого сырья	m(кислорода в полученной воде), кг	123
m(кислорода в сырье), на 1000 кг сухого сырья	m(кислорода в сырье), кг	432,7
Баланс О	m(О _{вход})/m(О _{выход})	100%

Пример 2. Облагораживание нефти с использованием традиционного сульфидированного NiMo катализатора.

Облагораживание нефти, полученной аналогично нефти в примере 1, осуществляли для заблаговременного получения добавляемых биотоплив и ценных химических реагентов путем адаптации традиционных методов гидроочистки. Серию экспериментов, включавшую параметрический скрининг в трубчатом реакторе непрерывного действия с поршневым потоком, осуществляли для оценки промышленного сульфидированного Ni-Mo катализатора из Criterion DN3630 с акцентом на дезоксигенирование и снижение TAN, насыщение ароматических соединений, получение дистиллята, стабильность катализатора и установление массового баланса.

Примерно 40 г NiMo*S на оксиде алюминия (коммерческий катализатор) помещали в трубчатый реактор с восходящим потоком из нержавеющей стали, имеющий внешний диаметр (OD) 3/4 дюйма (19 мм), длину примерно 51 см и пустой объем 100 см³. Реактор был снабжен 10-точечным датчиком профиля термопары (Omega). Катализатор находился в середине реактора, и оба конца реактора заполняли примерно 20 г карборунда (CSi). Это позволяло эффективно подогревать нефть в зоне карборунда до того, как нефть достигала зоны катализатора. Температуру реакции контролировали с помощью 3 температурных регуляторов.

Слой катализатора сначала высушивали в атмосфере азота при скорости потока примерно 15 л/ч при атмосферном давлении при 120°C в течение 1 ч. Затем катализатор активировали с помощью процесса предварительного сульфидирования с использованием вакуумного газойля с добавлением серы с 3,67 мас.% DMDS и скоростью потока водорода 13,6 л/ч при 41,4 бар (4,14 МПа) в диапазоне температур 35-343°C (скорость изменения температуры 35°C/ч) в течение 16 ч. Затем катализатор приводили в контакт с сырьем при примерно 0,3 см³/мин (WHSV примерно 0,5 ч⁻¹) и потоком водорода примерно при примерно 900 ст.см³/см³ при давлении примерно 900 фунт/кв. дюйм изб. (6,20 МПа). Температуры реакции при испытаниях находились в диапазоне примерно 350-370°C, и общее давление в реакторе составляло 60 бар (6 МПа).

Полученную в результате облагороженную нефть оценивали с использованием Simdist с определением плотности, вязкости, TAN, содержания кислорода, отношения Н/С и распределения жидких продуктов. Также оценивали такие показатели способа, как выходы и стабильность при температуре/давлении, и анализ состава технологического газа выполняли с помощью газовой хроматографии.

Оба эксперимента по облагораживанию улучшали профили дистилляции нефти, как показано на фиг. 12, и снижали содержание кислорода, а также плотность, вязкость и кислотное число нефти, как показано в табл. 9. Например, при испытании на скрининг катализатора при 370°C и 900 ст.см³/см³ получали облагороженную нефть со значительно более низкой вязкостью по сравнению с неочищенной сырьевой нефтью (от 80432 сП (80,4 Па·с) до 47 сП (0,047 Па·с) при 20°C) и плотностью (от 1103 до 991 кг/м³); общее кислотное число (TAN) исчезало, и содержание кислорода падало от примерно 10 до 2 мас.%. Кроме того, дистиллируемая фракция (IBP-350°C) возрастала от 33 до 60 мас.%, при этом остаток (550°C) сокращался от 28 до 10 мас.%, как показано на фиг. 11. Сочетание выхода по массе и снижения плотности давало выход по объему свыше 100 об.%.

Таблица 9

Физико-химические свойства									
Образец	TAN мг КОН/г	Вязкость сП (Па·с)	Плотность кг/м ³	Выход нефти % масс.	Газ % масс.	H ₂ потребл. % масс.	HHV МДж/кг	Кислород % масс.	Н/С
Бионефть	55,7	80432 (80,4)	1103				36,8	10,9	1,37
скрининг при 350°C	0,0	89 (0,089)	969	86	4,6	2,9	42,58	2,6	1,55
скрининг при 370°C	0,0	47 (0,047)	991	83	6,1	2,5	42,66	2,1	1,55

В табл. 10 приведен состав газа каталитических скрининговых испытаний. Состав газа показывает, что происходило как декарбоксилирование, так и дезоксигенирование. В связи с этим образуются CO₂ и CH₄.

Таблица 10

Состав газа каталитических скрининговых испытаний		
Образец	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 с помощью пиро-ГХ/ГХ-МС показал, что сложность возобновляемой неочищенной нефти (фиг. 12а и 12с) значительно снижалась в ходе гидроочистки (фиг. 12b и 12с). Этот анализ также показал высокое дезоксигенирование и значительное снижение полярности и ароматичности возобновляемой неочищенной нефти. Относительное содержание чистых углеводородов повышается с 32 до 88%. Полиароматические углеводороды (ПАУ), жирные кислоты и фенольные смолы восстанавливаются до нафенов, парафинов и ароматических соединений.

Пример 3. Стабильность традиционного сульфидированного NiMo катализатора.

Более длительное испытание на стабильность проводили после скрининговых испытаний, описанных в примере 2, для оценки стабильности и возможной дезактивации катализатора. Испытание проводили в тех же условиях, что и для скрининговых испытаний, т.е. первые 200 ч проводили при температуре реакции 350°C, после повышения температуры реакции до 370°C испытание проводили в течение еще 150 ч.

Испытание на стабильность показало сильные признаки дезактивации катализатора во время этого более длительного испытания на стабильность, на что указывает концентрация H₂S в газе, как показано на фиг. 13.

Как видно из фиг. 13, содержание H₂S в технологическом газе было почти исчерпано к 100-му часу. Это предполагает дезактивацию катализатора, связанную с потерей серы, которая произошла в результате превращения катализатора из сульфидной в оксидную форму.

Это дополнительно подтверждается ухудшением характеристик для нефти по сравнению с результатами скрининговых испытаний при тех же условиях реакции, как показано ниже в табл. 11.

Таблица 11

Физико-химические свойства							
Образец	TAN мг кон/г	Вязкость СП	Плотность кг/м³	Выход жидкого продукта	Газ % масс.	H ₂ потребл. % масс.	HHV МДж/кг
		(Па·с)		% масс.			г
Бионефть	55,7	80432 (80,4)	1103				36,8
370°C	0,0	504 (0,504)	991	83	6,0	2,8	42,18

Следовательно, существует потребность в улучшенных катализаторах и способах, для которых не характерны проблемы стабильности существующих традиционных катализаторов гидроочистки, разработанных для серосодержащих ископаемых нефтей.

Пример 4. Реактивация традиционного сульфидированного NiMo катализатора.

Катализатор, описанный в примере 3, реактивировали путем повторения процедуры активации, описанной в примере 2. Было обнаружено, что можно реактивировать катализатор и получить характеристики нефти, аналогичные скрининговым испытаниям.

Таким образом, можно разработать способ, в котором сульфидный катализатор периодически реактивируется или осуществляется совместная подача серосодержащего вещества в систему для регенерации сульфидных центров и стабилизации катализатора.

Однако данный способ нежелателен, поскольку он может привести к загрязнению серой низкосернистой возобновляемой нефти, при этом также потребуются дополнительная обработка H₂S, связанная с техникой безопасности и охраной окружающей среды.

Пример 5. Облагораживание низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти с использованием несulfидированного NiW/Al₂O₃ катализатора.

Несulfидированный NiW/Al₂O₃ (регенерированный HC-26; 1,3 мм, поставляемый Dynacat) катализатор является подходящим катализатором для использования в первой реакционной зоне согласно настоящему изобретению. Серию испытаний на облагораживание проводили в микропорционном реакторе с фокусом на дезоксигенирование, насыщение и устранение TAN.

Катализатор активировали ex-situ путем восстановления в H₂ при 600°C. Процедуру восстановления 10 г катализатора осуществляли следующим образом. Нагревание от температуры окружающей среды до 120°C со скоростью 50°C/ч в потоке N₂. Высушивание при 120°C в течение 1 ч в потоке N₂. Нагревание от 120 до 600°C со скоростью 50°C/ч в потоке H₂. Выдерживание при 600°C в течение 8 ч в потоке H₂ перед охлаждением до температуры окружающей среды в потоке H₂. После охлаждения систему продували N₂, перед тем как провести стабилизацию при температуре окружающей среды в течение 5 ч в 1% O₂ в N₂. Скорость потока газа составляла 15 л/ч, и давление было ниже 1 бар изб. (0,1 МПа) в течение всех стадий.

Эксперименты по облагораживанию проводили в 25 мл микропорционных реакторах с низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефтью, полученной в примере 1. При времени реакции 4 ч испытывали влияние различных массовых соотношений катализатора к нефти, которые коррелируют с WHSV в реакторе непрерывного действия. Водород продували до 80 бар (8 МПа) при температуре окружающей среды, что соответствовало доступности водорода примерно 500 н.л./л нефти. Все эксперименты по облагораживанию с NiW/Al₂O₃ катализатором проводили в повторах и при температуре 360°C. Продукты центрифугировали в течение 20 мин при 3800 g после разделения.

На фиг. 15 показаны FTIR-спектры органической фазы после центрифугирования. FTIR-спектры низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти из примера 1 приведены для сравнения. Аналогичным образом, продукт примера 2, описывающий облагораживание с сульфидированным NiMo*S/Al₂O₃ при 350°C, также представлен на фиг. 14.

Результаты показывают, что восстановленный NiW/Al₂O₃ катализатор в условиях, соответствующих WHSV 0,5 ч⁻¹, проявляет активность дезоксигенирования, аналогичную полученной в примере 2. FTIR-поглощение в ряду карбоновых кислот отсутствует после облагораживания, и, таким образом, TAN значительно снижается или исчезает. Кроме того, видно, что оксигенаты в целом значительно сокращаются или исчезают, тогда как ароматические соединения, хотя и в меньших содержаниях, все еще присутствуют в значительных количествах (пики при 1600 см⁻¹ и 7-900 см⁻¹).

Следовательно, результаты позволяют предположить, что восстановленный NiW/Al₂O₃ является подходящим катализатором для использования в реакционной зоне 1, но для дальнейшего снижения содержания ароматических веществ требуется дополнительная стадия реакции.

Пример 6: Облагораживание низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти с использованием несulfидированного Pd/Al₂O₃ катализатора.

Несulfидированный Pd/Al₂O₃ (Dynacat 550, LRA-204, регенерированный; 4×8 меш) катализатор является подходящим катализатором для использования во второй реакционной зоне согласно настоящему изобретению. Серию испытаний на облагораживание проводили в микропорционном реакторе с

фокусом на моделирование насыщения ароматических соединений в реакционной зоне 2.

Катализатор активировали *ex-situ* путем восстановления в H_2 при $300^\circ C$. Процедуру восстановления 10 г катализатора осуществляли следующим образом. Нагревание от температуры окружающей среды до $120^\circ C$ со скоростью $50^\circ C/ч$ в потоке N_2 . Высушивание при $120^\circ C$ в течение 1 ч в потоке N_2 . Нагревание от 120 до $300^\circ C$ со скоростью $50^\circ C/ч$ в потоке H_2 . Выдерживание при $300^\circ C$ в течение 8 ч в потоке H_2 перед охлаждением до температуры окружающей среды в потоке H_2 . Затем систему продували N_2 , перед тем как провести стабилизацию при температуре окружающей среды в течение 5 ч в 1% O_2 в N_2 . Скорость потока газа составляла 15 л/ч, и давление было менее 1 бар изб. (0,1 МПа) в течение всех стадий.

Эксперименты по облагораживанию проводили в 25 мл микропорционных реакторах с нефтью, полученной в примере 5. Эта нефть была выбрана для того, чтобы смоделировать реакционную зону 2, где будет обрабатываться выходящий поток из реакционной зоны 1. Добавляли 2 г восстановленного катализатора и 4 г нефти из примера 3. Нефть из примера 3 представляла собой смесь 1:1 по массе продукта, полученного при WHSV, эквивалентной 0,83 и $1,25\text{ ч}^{-1}$. Водород продували до 80 бар (8 МПа) при температуре окружающей среды, что соответствовало доступности водорода примерно 500 н.л./л. Эксперимент по облагораживанию с Pd/Al_2O_3 катализатором проводили в повторах при температуре $300^\circ C$ и времени реакции 4 ч. Продукты центрифугировали в течение 20 мин при 3800 г после разделения, и на фиг. 15 показаны FTIR-спектры органической фазы после центрифугирования. FTIR-спектры нефти из примера 1 приведены для сравнения. Аналогичным образом, нефтяная смесь примера 5, используемая в качестве сырья в этом эксперименте, представлена на фиг. 15.

Результаты показывают, что восстановленный Pd/Al_2O_3 катализатор в условиях, соответствующих WHSV $0,5\text{ ч}^{-1}$, обладает хорошей гидрогенизационной активностью, поскольку поглощение около 1600 см^{-1} и в диапазоне $700\text{--}900\text{ см}^{-1}$ значительно снижается. В результате, данный катализатор считается кандидатом только для реакционной зоны 2.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения облагороженной возобновляемой нефти из возобновляемого углеродсодержащего материала (материалов), включающий в себя:

получение низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти, имеющей содержание серы менее 0,5 мас.% и содержание кислорода от примерно 2,0 до примерно 20 мас.%, путем:

а) получения сырьевой смеси путем суспендирования углеродсодержащего вещества, содержащегося в биомассе, предоставляемой из одного или более потоков сырья в одной или нескольких текучих средах, по меньшей мере одна из которых содержит воду;

б) повышения давления сырьевой смеси до давления в диапазоне 150-400 бар (15-40 МПа);

с) нагревания находящегося под давлением сырья до температуры в диапазоне от примерно 300 до примерно $450^\circ C$;

д) выдерживания находящейся под давлением и нагретой сырьевой смеси в зоне конверсии в течение времени конверсии в диапазоне 3-30 мин с обеспечением конверсии углеродсодержащего вещества; и

е) охлаждения конвертированной сырьевой смеси до температуры в диапазоне от примерно 25 до примерно $200^\circ C$;

ф) расширения конвертированной сырьевой смеси до давления в диапазоне 1-120 бар (0,1-12 МПа) и разделения конвертированной сырьевой смеси, по меньшей мере, на низкосернистую кислородсодержащую возобновляемую неочищенную нефть, газовую фазу и водную фазу, содержащую водорастворимые органические соединения и растворенные соли;

повышение давления низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти до рабочего давления в диапазоне 20-200 бар (2-20 МПа);

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

нагревание нефти до рабочей температуры в диапазоне $180\text{--}410^\circ C$ в одну или более стадий;

контактирование указанной низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти по меньшей мере с одним гетерогенным катализатором, содержащимся в первой реакционной зоне;

контактирование частично облагороженной возобновляемой нефти из указанной первой реакционной зоны по меньшей мере с одним гетерогенным катализатором, содержащимся во второй реакционной зоне;

при этом по меньшей мере один из гетерогенных катализаторов в первой реакционной зоне и/или во второй реакционной зоне находится в несulfидированной форме, причем

указанный способ дополнительно включает разделение выходящего потока из второй реакционной зоны на облагороженную нефть, водную фракцию и газовую фракцию, и в котором облагороженная нефть разделяется на легкую нефтяную фракцию и тяжелую нефтяную фракцию с помощью последова-

тельной комбинации горячего сепаратора высокого давления и горячего сепаратора низкого давления, и в котором температура горячего сепаратора высокого давления находится в диапазоне 270-370°C, и в котором давление горячего сепаратора высокого давления находится в диапазоне 50-130 бар (5-13 бар),

и в котором температура горячего сепаратора низкого давления находится в диапазоне 270-370°C, и в котором давление горячего сепаратора низкого давления находится в диапазоне 1-6 бар (0,1-0,6 МПа).

2. Способ по п.1, в котором добавляемый водород, по меньшей мере, частично получают и извлекают из указанного способа получения обогащенной возобновляемой нефти, например извлекают со стадии получения низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти и/или извлекают из газа, выходящего из процесса обогащения.

3. Способ по п.2, в котором количество водорода, извлеченного из указанного процесса получения обогащенной возобновляемой нефти, составляет по меньшей мере 50% от общего количества водорода, потребляемого в процессе обогащения.

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором гетерогенный катализатор (катализаторы) в первой реакционной зоне и/или второй реакционной зоне включает один или более из катализатора (катализаторов) гидрирования, гидроочистки, гидродезоксигенирования, гидропереработки, гидрокрекинга, гидродеароматизации, гидродеметаллизации и/или гидроизомеризации и в котором гетерогенный катализатор (катализаторы) и/или по меньшей мере один элемент гетерогенного катализатора (катализаторов) находится (находятся) в восстановленной форме, и/или в форме карбида, и/или в форме карбоната, и/или в форме нитрида, и/или в форме фосфида, и/или в форме бориды, и/или в форме оксида, и/или в форме сульфата, или комбинации этого.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором гетерогенный катализатор (катализаторы) в первой реакционной зоне и/или во второй реакционной зоне представляет (представляют) собой биметаллический или триметаллический катализатор, нанесенный на структуру носителя, и в котором указанный гетерогенный катализатор (катализаторы) и/или каталитические элементы в первой реакционной зоне и/или второй реакционной зоне содержат:

а) один или два металла, выбранных из Fe, Co, Ni, Ru из группы VIIIВ Периодической таблицы;

б) один или более металлов, выбранных из Cr, Mo, W из группы VIB Периодической таблицы, и необязательно один или более элементов, выбранных из группы Ce, Cu, Zr, Ti, V, Bi, и в котором структура носителя для указанного катализатора (катализаторов) или каталитических элементов выбрана из группы, состоящей из оксида алюминия, такого как γ -оксид алюминия или δ -оксид алюминия, Si-стабилизированный γ -оксид алюминия, диоксида кремния, силиката и алюмосиликата, такого как MCM-41, силикоалюмофосфатов (SAPO), эгирина, каолина, силикагеля, диоксида циркония, диоксида титана, оксида церия, гидроталькита, скандия, иттрия, иттербия, углерода, такого как активированный уголь или нефтяной кокс, красного шлама, цеолитов или их комбинаций, и в котором структура носителя гетерогенного катализатора имеет удельную поверхность (по БЭТ) в диапазоне 20-500 м²/г, предпочтительно в диапазоне 30-250 м²/г, и в котором плотность пор находится в диапазоне 0,4-0,65 см³/г, и в котором средний размер пор находится в диапазоне 20-500 Å (2-50 нм).

6. Способ по п.5, в котором указанный носитель содержит слоистый двойной гидроксид.

7. Способ по п.6, в котором указанный носитель содержит гидроталькит и в котором указанный 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, или их комбинацию.

8. Способ по п.7, в котором указанный гетерогенный катализатор имеет эмпирическую формулу $M(II)_6M(III)_2(OH)_{16} \cdot CO_3 \cdot 4H_2O$, где

M(II) представляет собой ион двухвалентного металла, включающий один или два элемента, выбранных из группы Mg, Ca, Ni, Co, Cu, Mn, Zn, Fe, и

M(III) представляет собой ион трехвалентного металла, включающий один или два элемента, выбранных из группы Al, Fe, Co, Ni, Cr, Bi, Mn, Ce, Ga.

9. Способ по п.7, в котором указанный гетерогенный катализатор в указанном дополнительном каталитическом реакторе имеет эмпирическую формулу $M(II)_6M(III)_2(OH)_{16} \cdot CO_3 \cdot 4H_2O$, где

M(II) представляет собой ион двухвалентного металла, включающий один или два элемента, выбранных из группы Mg, Ca, Ni, Co, Cu, Mn, Zn, Fe, W, Mo, и

M(III) представляет собой ион трехвалентного металла, включающий один или два элемента, выбранных из группы Al, Fe, Cr, Bi, Mn, Ce, Ga, Mo, W.

10. Способ по п.9, в котором указанный гетерогенный катализатор имеет эмпирическую формулу $Mg_xNi_yFe_zCe_wAl_q(OH)_{16} \cdot CO_3 \cdot 4H_2O$, где 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.

11. Способ по п.10, в котором гетерогенный катализатор содержит $Mg_{4,3}Ni_{1,70}CeAl(OH)_{16} \cdot CO_3 \cdot 4H_2O$.

12. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором первая реакционная зона содержит 2 или большее число реакторов, где первый реактор в реакционной зоне 1 представляет собой градиентный слой, содержащий гетерогенные катализаторы с возрастающей активностью, и где температура на

входе в первый реактор первой реакционной зоны составляет менее 300°C.

13. Способ по п.12, в котором второй реактор в реакционной зоне 1 разделен на два или более реактора с промежуточным охлаждением нефти в реакционной зоне 1.

14. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором отделение газа и/или воды от частично обгазированной низкосернистой возобновляемой нефти осуществляется перед второй реакционной зоной.

15. Способ по п.14, в котором частично обгазированную низкосернистую возобновляемую нефть дополнительно разделяют на легкую фракцию, например, имеющую температуру кипения менее 350°C, и тяжелую фракцию, например, имеющую температуру кипения выше 350°C, и в котором легкая нефтяная фракция и тяжелая нефтяная фракция перерабатываются в отдельных реакторах во второй реакционной зоне, в котором часовая объемная скорость жидкости (LHSV) в реакторе находится в диапазоне 0,1-3 ч⁻¹.

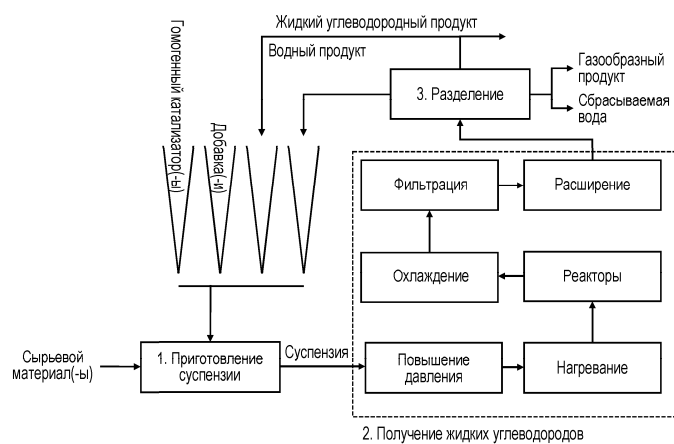
16. Способ по любому из пп.12-15, в котором воду в виде водяного пара добавляют в частично обгазированную низкосернистую возобновляемую нефть после первой реакционной зоны и перед второй реакционной зоной, и в котором вторая реакционная зона содержит реактор каталитической паровой конверсии и/или реактор каталитического парового крекинга, содержащий гетерогенный катализатор, обладающий функцией расщепления воды, и в котором гетерогенный катализатор использует водяной пар в качестве источника водорода для указанного процесса обгаживания, и в котором температура на входе в каталитический паровой реактор во второй реакционной зоне находится в диапазоне от 350 до 400°C, и часовая объемная скорость жидкости находится в диапазоне 0,1-3 ч⁻¹.

17. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором происходит передача тепла между стадией получения указанной низкосернистой кислородсодержащей возобновляемой неочищенной нефти и стадией обгаживания.

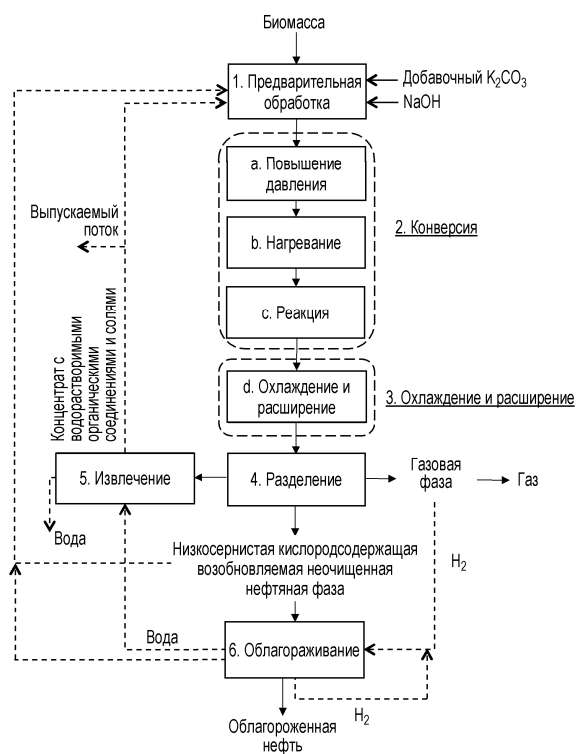
18. Способ по любому из пп.12-17, в котором дальнейшее разделение обгазированной возобновляемой нефти, газов, воды, углеводородов фракции нефти, углеводородов дизельной фракции и тяжелых углеводородов с температурой кипения выше 350°C осуществляется с помощью комбинации резервуаров мгновенного испарения и дистилляционных колонн.



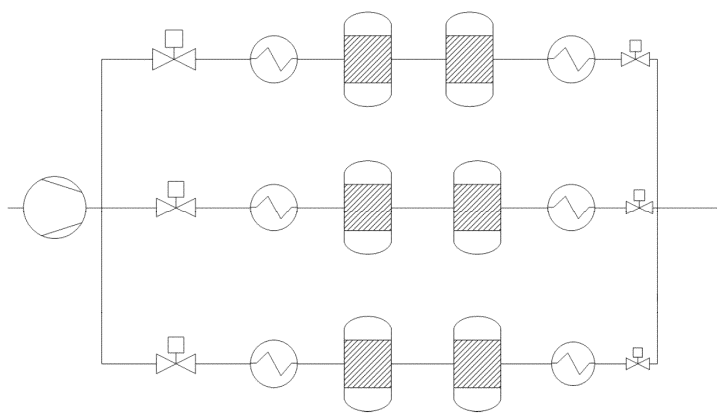
Фиг. 1



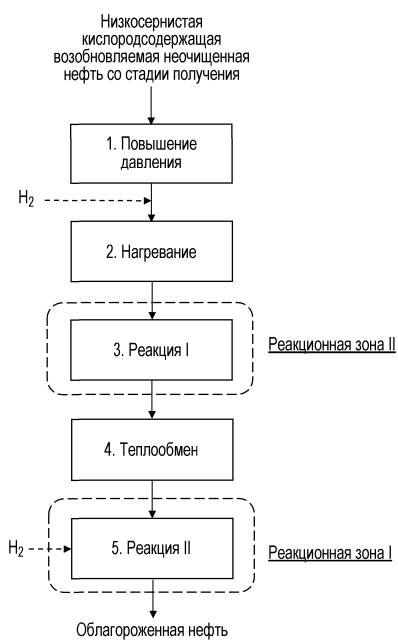
Фиг. 2



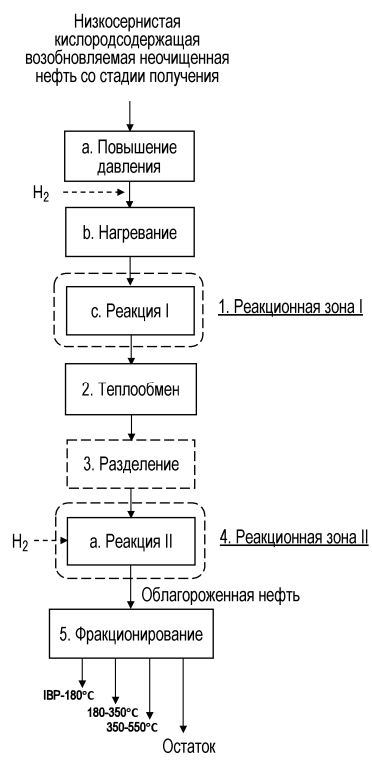
Фиг. 3



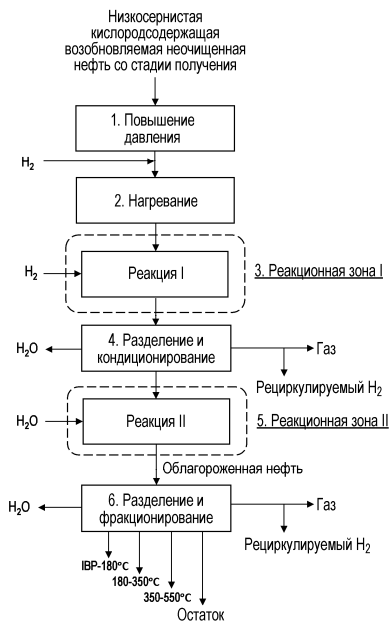
Фиг. 4



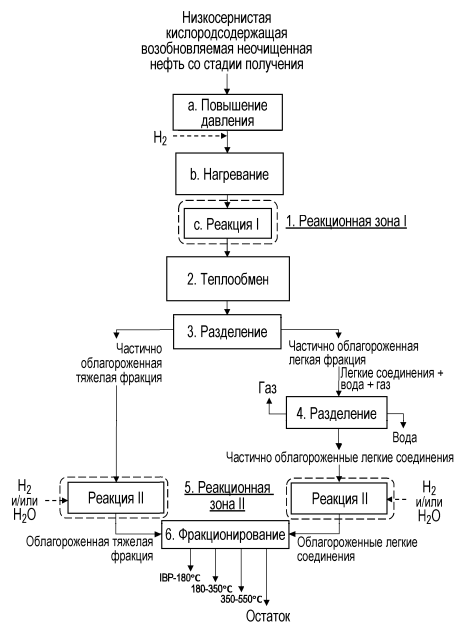
Фиг. 5



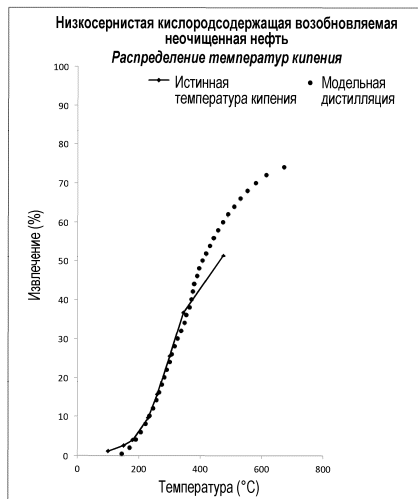
Фиг. 6



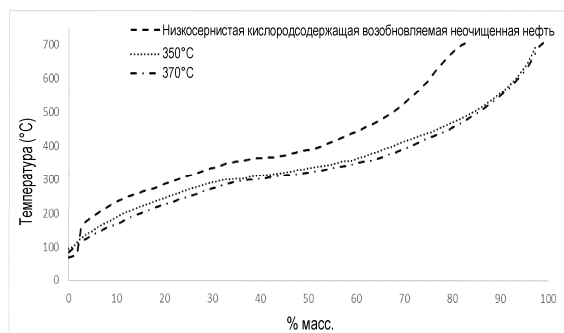
ФИГ. 7



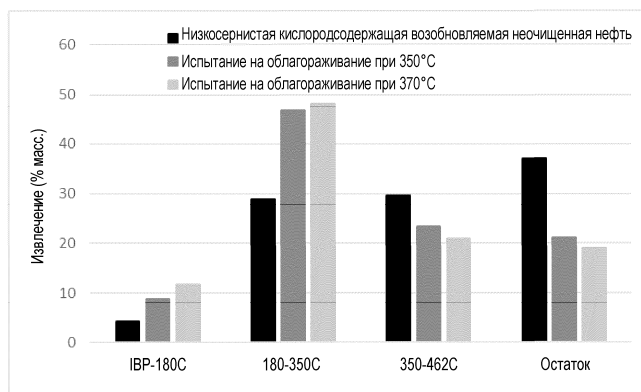
ФИГ. 8



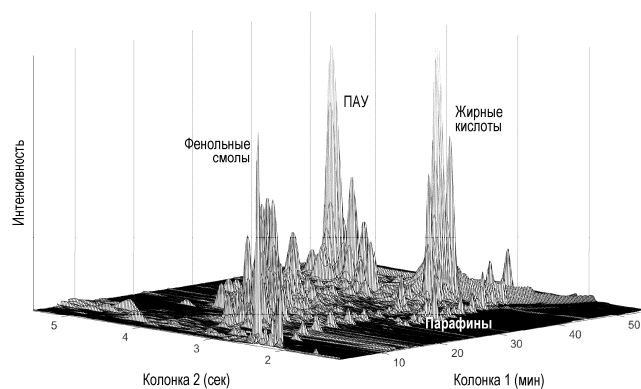
ФИГ. 9



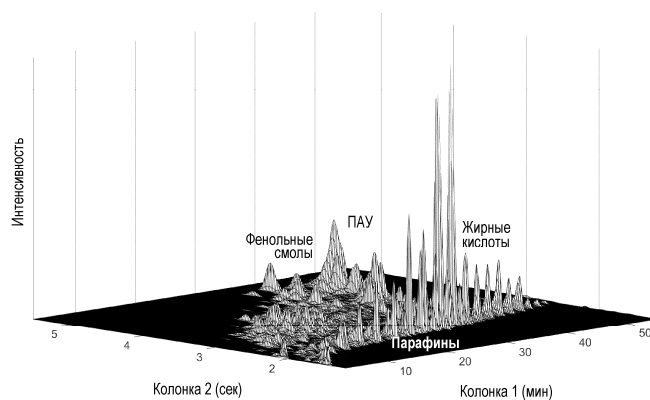
Фиг. 10



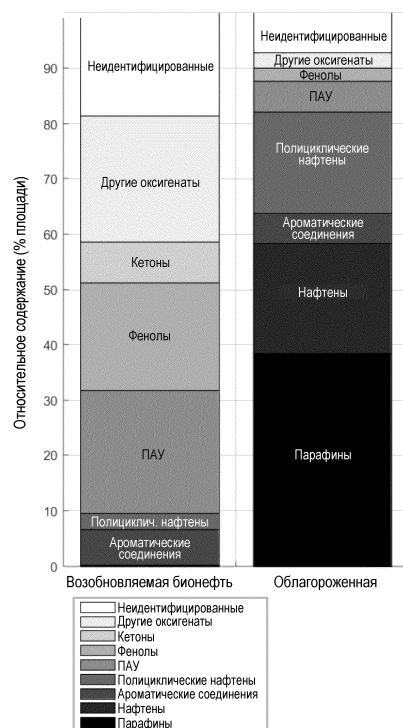
Фиг. 11



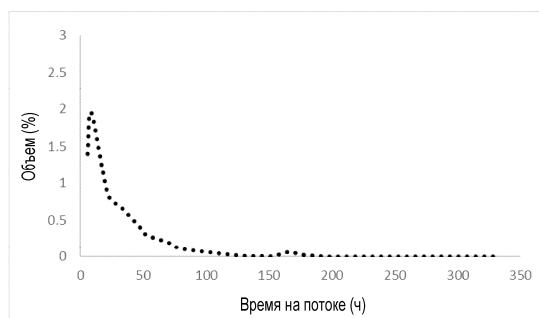
Фиг. 12а



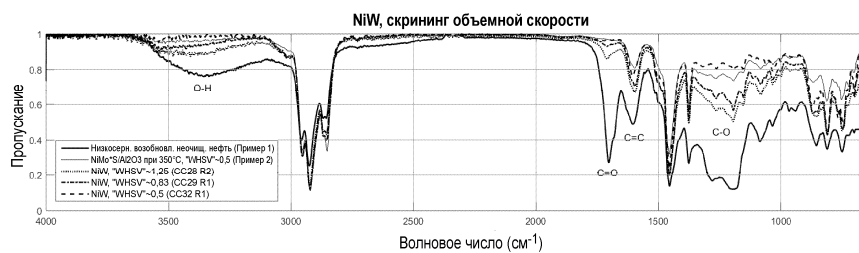
Фиг. 12б



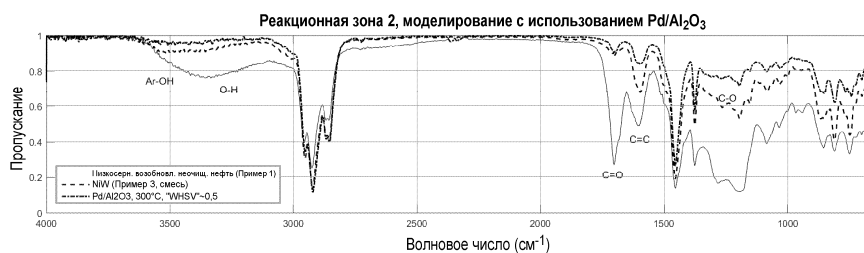
Фиг. 12с



Фиг. 13



Фиг. 14



Фиг. 15

