(19) Евразийское патентное ведомство

(21) 202191087 (13) A1

# (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
**2021.08.19**

(22) Дата подачи заявки
**2019.10.23**

(51) Int. Cl. ***C10G 45/06*** (2006.01)
***C10G 47/14*** (2006.01)
***C10G 45/48*** (2006.01)
***C10G 45/58*** (2006.01)
***C10G 65/12*** (2006.01)
***C10G 3/00*** (2006.01)

## (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АВИАЦИОННОГО ТОПЛИВА

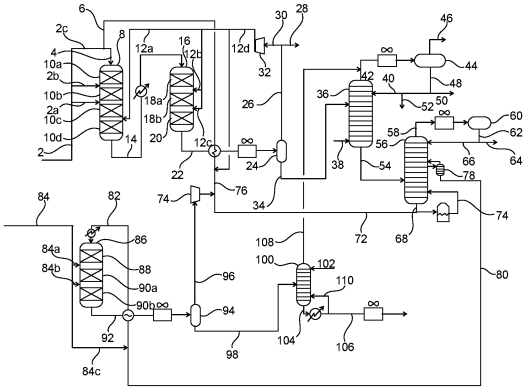
(31) **PA 2018 00767; PA 2019 00852; PA 2019 00851**
(32) **2018.10.24; 2019.07.09; 2019.07.09**
(33) **DK**
(86) **PCT/EP2019/078887**
(87) **WO 2020/083989 2020.04.30**

(71) Заявитель:
**ХАЛЬДОР ТОПСЁЭ А/С (DK)**

(72) Изобретатель:
**Андерссон Асбйорн Суне, Алкильде Оле Фрей, Дуонг Тхи Хонг Диеп (DK)**

(74) Представитель:
**Беляева Е.Н. (BY)**

(57) Изобретение касается технологической установки и способа получения углеводородной фракции, пригодной для использования в качестве авиационного топлива, из оксигенатного сырья, которое может представлять собой возобновляемое сырье, включающего следующие этапы: a) объединение сырья с разбавляющим потоком углеводородов, с образованием потока исходного сырья для гидроочистки для контактирования с материалом, обладающим каталитической активностью при гидроочистке, в условиях гидроочистки, с получением промежуточного продукта гидроочистки, b) подача, по меньшей мере, некоторого количества указанного промежуточного продукта гидроочистки для контактирования с материалом, обладающим каталитической активностью при гидрокрекинге, в условиях гидрокрекинга, с получением промежуточного продукта гидрокрекинга, c) разделение промежуточного продукта гидрокрекинга на жидкую фракцию и газовую фракцию промежуточного продукта гидрокрекинга, d) подачу, по меньшей мере, некоторого количества указанной жидкой фракции промежуточного продукта гидрокрекинга для контактирования с материалом, обладающим каталитической активностью при гидродеароматизации, в условиях гидродеароматизации, с получением продукта переработки, содержащего углеводородную фракцию, пригодную для использования в качестве авиационного топлива, в результате чего преимущественно получают углеводородную фракцию, пригодную для использования в качестве авиационного топлива, с высоким выходом из оксигенатного сырья.



202191087 A1

202191087 A1

# Способ получения авиационного топлива

До настоящего времени основное внимание в отношении конверсии возобновляемого сырья в процессе гидроочистки уделяли производству дизельного топлива, поскольку температура кипения парафинов, соответствующих типичным жирным кислотам биологических материалов, таких как растительные масла и жиры животного происхождения (C14, C16 и C18), как правило, составляет 250 °C - 320 °C, что совпадает с типичными видами товарного дизтоплива, температура кипения которого составляет 150 °C - 380 °C. Для товарного реактивного топлива требуется диапазон температуры кипения 120 °C - 300 °C или 310 °C, что означает, что тяжелая часть парафинов из возобновляемого сырья должна быть преобразована в более легкие материалы для получения только реактивного топлива. Еще одной обнаруженной проблемой при получении авиационного топлива из возобновляемого сырья является получение неожиданно большого количества ароматических углеводородов в процессе гидроочистки возобновляемого сырья. Настоящее изобретение относится к способу, обеспечивающему высокий выход реактивного топлива, полученного из возобновляемого сырья, отвечающего типичным требованиям к продукту, путем преобразования тяжелого материала в более легкий и ограничения количества ароматических углеводородов в продукте.

Известны способы получения авиационного топлива из возобновляемого сырья путем совместного получения некоторого количества авиационного топлива в установке, предназначенной для получения дизельного топлива. Тем не менее, существует потребность в процессе полной конверсии возобновляемого сырья с температурой кипения, в основном, в диапазоне температур кипения дизельного топлива, с получением товарного авиационного топлива, причем для такого процесса требуется обеспечить высокую степень конверсии.

Качество авиационного топлива, полученного из подвергнутых гидроочистке оксигенатов, таких как сложные эфиры и жирные кислоты, определяют в соответствии со стандартом ASTM D7566, A2.1, в котором, помимо прочего, определены также кривая точки кипения и состав топлива. Большинство из этих свойств могут быть легко достигнуты с помощью гидроочистки и

фракционирования. Однако необходимо соблюдать особые меры предосторожности, чтобы обеспечить соответствие требованиям по температуре застывания (NP) до -40 °C и общему содержанию ароматических углеводородов не более 0,5 мас.%. Кроме того, требованиями стандарта в отношении количества продукта с низкой температурой кипения установлено, что $T_{10}$, то есть температура, при которой осуществляют дистилляцию 10% продукта в соответствии с ASTM D86, должна составлять менее 205 °C. Конечную точку кипения (КТЗ) определяют как 300 °C в соответствии с ASTM D86, что означает, что все материалы, дистилляцию которых осуществляют при температуре выше 300 °C в соответствии с ASTM D86, должны быть преобразованы в более легкие компоненты с температурой кипения в диапазоне авиационного топлива.

В соответствии с настоящим изобретением предлагается осуществлять производство авиационного топлива на двух стадиях, когда на первой стадии сырье подвергают гидроочистке, гидрокрекингу и, при необходимости, изомеризации, а на второй стадии, после удаления высокосернистых газов – гидродеароматизации и, при необходимости, изомеризации. Между этими двумя стадиями в секции полного фракционирования может осуществляться отделение керосинового сырья для второй стадии и для получения потока фракции, тяжелее керосина, который рециркулируют для уничтожения на первой стадии. Изомеризация для улучшения температуры застывания авиационного топлива может проводиться на первой стадии, второй стадии или на обеих стадиях.

Ниже по тексту термин "стадия" означает секцию способа, в которой не выполняют разделение.

Ниже по тексту аббревиатура $ppm_{molar}$ означает "атомных частей на миллион".

Ниже по тексту аббревиатура $ppm_w$ означает "частей на миллион по массе", т.е. мг/кг.

Ниже по тексту сокращение "мас.%" означает массовый процент.

Ниже по тексту аббревиатура об.% /об.% означает объемный процент газа.

Ниже по тексту термин "топология молекулярного сита" и трехбуквенные коды типов каркасов используют в значениях, указанных в "Atlas of Zeolite

Framework Types" (Атласе типов цеолитных каркасов), шестое пересмотренное издание, издательство Эльзевир, 2007 г.

Ниже по тексту термин "возобновляемое сырье" или "углеводород" означает исходное сырье или углеводород, которые происходят из биологических источников или переработанных отходов. Переработанные отходы, полученные из ископаемого топлива, например, пластик, также рассматривают в качестве возобновляемого сырья.

Ниже по тексту "гидродеоксигенация" означает удаление кислорода из оксигенатов путем образования воды в присутствии водорода, а также удаление кислорода из оксигенатов путем образования оксидов углерода в присутствии водорода.

Широкий аспект настоящего изобретения относится к способу получения углеводородной фракции, пригодной для использования в качестве авиационного топлива, из оксигенатного сырья, которое может представлять собой возобновляемое сырье, включающему следующие этапы:

a. объединение сырья с разбавляющим потоком углеводородов, с образованием потока исходного сырья для гидроочистки для контактирования с материалом, обладающим каталитической активностью при гидроочистке, в условиях гидроочистки, с получением промежуточного продукта гидроочистки,
b. подачу, по меньшей мере, некоторого количества указанного промежуточного продукта гидроочистки для контактирования с материалом, обладающим каталитической активностью при гидрокрекинге, в условиях гидрокрекинга, с получением промежуточного продукта гидрокрекинга,
c. разделение промежуточного продукта гидрокрекинга на жидкую фракцию и газовую фракцию промежуточного продукта гидрокрекинга,
d. подачу, по меньшей мере, некоторого количества указанной жидкой фракции промежуточного продукта гидрокрекинга для контактирования с материалом, обладающим каталитической активностью при гидродеароматизации, в условиях гидродеароматизации, с получением продукта переработки,

содержащего углеводородную фракцию, пригодную для использования в качестве авиационного топлива,

в результате чего преимущественно получают углеводородную фракцию, пригодную для использования в качестве авиационного топлива, с высоким выходом из оксигенатного сырья.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения некоторое количество указанной жидкой фракции промежуточного продукта гидрокрекинга подают в качестве указанного разбавляющего потока углеводородов, в результате чего преимущественно обеспечивается разбавляющий поток углеводородов для отвода тепла и для замедления реакций полимеризации из-за разбавления, что позволяет исключить или уменьшить потребность в подаче внешнего потока, при этом использование ископаемого сырья в способе потенциально может быть полностью исключено.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления этап с включает разделение жидкой фракции промежуточного продукта гидрокрекинга с температурой в соответствии с ASTM D86 менее 310 °C, в результате чего преимущественно осуществляют извлечение фракции продукта, более тяжелой, чем углеводородная фракция, которая может использоваться в качестве авиационного топлива.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения этап с включает разделение жидкой фракции промежуточного продукта гидрокрекинга в соответствии с точкой кипения, с получением промежуточного продукта гидрокрекинга для получения авиационного топлива с T5 выше 120 °C и конечной температурой кипения ниже 310 °C в соответствии с ASTM D86, который представляет собой жидкую фракцию промежуточного продукта гидрокрекинга в соответствии с этапом d, в результате чего преимущественно гидродеароматизация может осуществляться с использованием каталитически активного материала, содержащего благородные металлы в элементарном виде, и обеспечивается максимальный выход авиационного топлива, несмотря на побочные реакции гидрокрекинга на материале, обладающем каталитической активностью при изомеризации.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения этап b или d дополнительно включает подачу потока для изомеризации, который является либо указанным промежуточным продуктом гидроочистки, указанным промежуточным продуктом гидрокрекинга или указанным продуктом переработки, для контактирования с материалом, обладающим каталитической активность при изомеризации, с получением изомеризованного потока, используемого на этапе b или d в качестве указанного промежуточного продукта гидроочистки, указанного промежуточного продукта гидрокрекинга или указанного продукта переработки, соответственно, в результате чего преимущественно получают продукт с температурой застывания в соответствии с требованиями к реактивному топливу согласно ASTM D7566.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения некоторое количество промежуточного продукта гидрокрекинга, при необходимости, после разделения в соответствии с температурой кипения, содержащего, по меньшей мере, углеводородную фракцию с температурой кипения выше 310 °C, подают для объединения с указанным сырьем или с указанным промежуточным продуктом гидроочистки, в результате чего преимущественно осуществляют дальнейший гидрокрекинг промежуточного продукта гидрокрекинга, чтобы обеспечить высокую степень конверсии для получения продукта, имеющего температуру кипения в диапазоне авиационного топлива, и, при необходимости, в случае подачи к материалу, обладающему каталитической активностью при гидроочистке, для получения разбавителя, с помощью которого можно регулировать температуру материала, обладающего каталитической активностью при гидроочистке.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения этап b включает разделение промежуточного продукта гидроочистки на жидкий промежуточный продукт гидроочистки и газовую фракцию и, при необходимости, дополнительный этап разделения жидкого промежуточного продукта гидроочистки в соответствии с температурой кипения, с получением промежуточного продукта гидроочистки для получения авиационного топлива с T10 выше 120 °C и конечной температурой кипения ниже 310 °C в соответствии с ASTM D86, в результате чего преимущественно перед гидрокрекингом осуществляют удаление высокосернистых газов, что позволяет проводить

гидрокрекинг в присутствии каталитически активного материала, содержащего благородные металлы в элементарном виде, и, если присутствует дополнительный этап разделения, минимизировать объем, необходимый для гидродеароматизации, а также потенциальное снижение выхода, например, нафты.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения общий объем сероводорода относительно объема молекулярного водорода в газовой фазе общего потока, который подают для контактирования с материалом, обладающим каталитической активностью при гидроочистке, составляет, по меньшей мере, 50 $ppm_v$, 100 $ppm_v$ или 200 $ppm_v$, что, при необходимости, может регулироваться путем добавления потока, содержащего одно или несколько соединений серы, таких как диметилдисульфид, или ископаемое топливо, в результате чего преимущественно обеспечивается устойчивый режим использования материала, обладающего каталитической активностью при гидроочистке, содержащего сульфидированный простой металл, если сырье содержит недостаточное количество серы.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения указанное сырье содержит, по меньшей мере, 50 мас.% триглицеридов или жирных кислот, в результате чего преимущественно обеспечивается исходное сырье, из которого получают высокопарафиновый промежуточный продукт гидроочистки.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения условия способа подбирают таким образом, что конверсия, определяемая как разница между количеством материала с температурой кипения выше 310 °C в указанном промежуточном продукте гидрокрекинга и количеством материала с температурой кипения выше 310 °C в указанной второй фракции относительно количества материала с температурой кипения выше 310 °C в указанной второй фракции, составляет более 20%, 50% или 80%, в результате чего преимущественно обеспечивается процесс с полной или практически полной общей конверсией, при этом исключаются жесткие условия и чрезмерное снижение выхода.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения указанный продукт переработки содержит менее 1 мас./мас.%, 0,5 мас./мас.% или 0,1 мас./мас.%, из расчета на общую массу ароматических молекул относительно всего количества углеводородов в потоке, в результате чего преимущественно получают авиационное топливо, соответствующее требованиям к авиационному топливу согласно ASTM D7566.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения богатый водородом поток, содержащий, по меньшей мере, 90 об./об.% водорода, подают для контактирования с материалом, обладающим каталитической активностью при гидродеароматизации, при этом, если промежуточный продукт гидрокрекинга разделен на жидкую фракцию и газообразную фракцию, некоторое количество указанной газовой фракции, при необходимости, очищают и подают для контактирования с материалом, обладающим каталитической активностью при гидроочистке, в результате чего преимущественно обеспечивается эффективное использование водорода в способе, поскольку газовый поток, полученный при гидродеароматизации, не требует дополнительной очистки перед подачей на гидроочистку и гидрокрекинг.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения продукт переработки направляют в газожидкостный сепаратор для получения газовой фракции второй стадии и промежуточного продукта переработки для получения авиационного топлива, который подают в другие устройства разделения, такие как отгоночная секция, для получения указанной углеводородной фракции, пригодной для использования в качестве авиационного топлива, и очищенного сбросного газа, в результате чего преимущественно получают стабильного, товарного авиационного топлива, при этом для разделения требуется минимум оборудования.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения условия гидроочистки включают температуру в диапазоне 250 - 400 °С, давление в диапазоне 30 - 150 бар и часовую объемную скорость жидкости (ЧОСЖ) в диапазоне 0,1 - 2, причем материал, обладающий каталитической активностью при гидроочистке, содержит один или более металлов из группы никеля, кобальта, молибдена или вольфрама, нанесенных на подложку, содержащую один или более огнеупорных оксидов, таких как оксид алюминия, оксид кремния или оксид титана, в результате чего преимущественно такие условия способа могут использоваться для эффективного удаления гетероатомов, в частности, кислорода, из возобновляемого сырья.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения условия гидрокрекинга включают температуру в диапазоне 250 - 400 °С, давление в диапазоне 30 - 150 бар и часовую объемную скорость жидкости (ЧОСЖ) в диапазоне 0,5 - 8, при необходимости, вместе с промежуточным охлаждением

путем быстрого охлаждения с использованием холодного водорода, исходного сырья или продукта, причем материал, обладающий каталитической активностью при гидрокрекинге, содержит (a) один или более активных металлов из группы платины, палладия, никеля, кобальта, вольфрама и молибдена, (b) кислотную подложку из группы молекулярного сита с высокой активностью крекинга и с топологией, такой как MFI, BEA и FAU, и аморфные кислотные оксиды, такие как алюмосиликат, и (c) огнеупорную подложку, такую как оксид алюминия, оксид кремния или оксид титана или их комбинации, в результате чего преимущественно такие условия способа могут использоваться для эффективного регулирования температуры кипения продукта в соответствии с диапазоном температур кипения керосина.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения, по меньшей мере, некоторое количество указанной первой фракции или указанного гидродеароматизированного продукта подают для контактирования с материалом, обладающим каталитической активностью при изомеризации (ИЗОМ), в условиях изомеризации, в результате чего преимущественно такой процесс обеспечивает получение продукта, соответствующего требованиям к низкотемпературным свойствам авиационного топлива.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения условия изомеризации включают температуру в диапазоне 250 - 350 °C, давление в диапазоне 30 - 150 бар и часовую объемную скорость жидкости (ЧОСЖ) в диапазоне 0,5 - 8, причем материал, обладающий каталитической активностью при изомеризации, содержит активный металл из группы, включающей платину, палладий, никель, кобальт, вольфрам и молибден, предпочтительно один или более благородных металлов в элементарной форме, таких как платина или палладий, кислотную подложку, предпочтительно молекулярное сито, более предпочтительно с топологией из группы, включающей MOR, FER, MRE, MWW, AEL, TON и MTT, и аморфную огнеупорную подложку, содержащую один или более оксидов из группы, включающей оксид алюминия, оксид кремния или оксид титана, в результате чего преимущественно такие условия и материалы обеспечивают экономичный и селективный процесс для регулирования низкотемпературных свойств продукта.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения условия гидродеароматизации включают температуру в диапазоне 200 - 350 °С, давление в диапазоне 30 - 150 бар и часовую объемную скорость жидкости (ЧОСЖ) в диапазоне 0,5 - 8, при этом указанный материал, обладающий каталитической активностью при гидродеароматизации, содержит активный металл из группы, включающей платину, палладий, никель, кобальт, вольфрам и молибден, предпочтительно один или более благородных металлов в элементарной форме, таких как платина или палладий, и огнеупорную подложку, предпочтительно аморфный алюмосиликат, оксид алюминия, оксид кремния или оксид титана или их комбинации, в результате чего преимущественно такие условия способа могут использоваться для гидрогенизации ароматических соединений. Указанным материалом, обладающим каталитической активностью при гидродеароматизации, в условиях гидродеароматизации, может быть материал, обладающий каталитической активностью при гидрокрекинге или материал, обладающий каталитической активностью при изомеризации при умеренных температурах, благоприятствующих гидродеароматизации. Условия гидродеароматизации предпочтительно включают конверсию ароматических соединений, по меньшей мере, на 50 или 80%.

Еще один аспект настоящего изобретения относится к технологической установке для получения из возобновляемого или оксигенатного сырья углеводорода, пригодного для использования в качестве авиационного топлива, при этом такая установка содержит секцию гидроочистки, секцию гидрокрекинга и секцию гидродеароматизации, при этом указанная технологическая установка выполнена с возможностью подачи сырья в секцию гидроочистки для получения промежуточного продукта гидроочистки, подачи, по меньшей мере, некоторого количества промежуточного продукта гидроочистки в секцию гидрокрекинга для получения промежуточного продукта гидрокрекинга, подачи, по меньшей мере, некоторого количества указанного промежуточного продукта гидрокрекинга в секцию гидродеароматизации для получения продукта переработки, который содержит углеводородную фракцию и может использоваться в качестве авиационного топлива, в результате чего преимущественно такая технологическая установка может использоваться для получения авиационного топлива с температурой кипения и содержанием ароматических углеводородов в

соответствии с требованиями к авиационному топливу согласно ASTM D7566, A2.1.

В способах по настоящему изобретению используют возобновляемое сырье и/или оксигенатное сырье, которое содержит один или более оксигенатов из группы, состоящей из триглицеридов, жирных кислот, смоляных кислот, кетонов, альдегидов, спиртов, фенолов и ароматических карбоновых кислот, при этом указанные оксигенаты получены из одного или нескольких биологических источников, получены в ходе процесса газификации, процесса пиролиза, синтеза Фишера-Тропша, синтеза на основе метанола или другого процесса синтеза, в частности, получены из возобновляемого сырья, например, из растений, водорослей, из продуктов животного происхождения, из рыбы, продуктов переработки растительного масла, бытовых отходов, использованного кулинарного масла, пластиковых отходов, отходов резины или промышленных органических отходов, таких как талловое масло или черный щелок. Некоторые из этих видов сырья могут содержать ароматические углеводороды, в частности, продукты, полученные в ходе процесса пиролиза или других процессов, например, лигнин и древесина или отходы, например, масло для жарки. В зависимости от источника, из которого получено оксигенатное сырье, оно может содержать 1 мас./мас.% = 40 мас./мас.%. Биологические источники, как правило, содержат 10 мас./мас.%, а продукты, полученные в ходе химических процессов – 1 мас./мас.% - 20 мас./мас.% или даже 40 мас./мас.%.

Для конверсии возобновляемого сырья и/или оксигенатного сырья в углеводородное транспортное топливо осуществляют подачу сырья вместе с водородом для контактирования с материалом, обладающим каталитической активность при гидроочистке, в частности, при гидродеоксигенации. В частности, при повышенных температурах процесс каталитической гидродеоксигенации может иметь побочные реакции с образованием тяжелого продукта, например, из олефиновых молекул в сырье. Для уменьшения выделения тепла может добавляться жидкий поток углеводородов, например, жидкий поток рециркуляции или может осуществляться подача внешнего потока разбавителя. Если способ используют для совместной обработки ископаемого сырья и возобновляемого сырья, то в качестве разбавителя удобно использовать ископаемое сырье, поскольку при переработке ископаемого сырья выделяется меньше тепла,

поскольку выделяется меньше гетероатомов и происходит насыщение меньшего количества олефинов. Помимо снижения температуры при использовании потока рециркуляции или разбавителя также снижается способность олефинового материала к полимеризации, из-за которой будет образовываться нежелательная тяжелая фракция в продукте. Полученный поток продукта будет представлять собой поток промежуточного продукта гидроочистки, содержащий углеводороды, как правило, н-парафины, и высокосернистые газы, такие как CO, $CO_2$, $H_2O$, $H_2S$, $NH_3$, а также легкие углеводороды, в частности, C3 и метан. В частности, при повышенных температурах процесс каталитической гидродеоксигенации может иметь побочные реакции с образованием ароматических соединений. Если сырье содержит азот, может образовываться аммиак, который может дезактивировать каталитически активный материал, что требует повышенных температур с последующим образованием ароматических соединений в количествах, превышающих предел стандарта ASTM D7566, который определяет требования к авиационному топливу.

Материал, обладающий каталитической активностью при гидроочистке, как правило, содержит активный металл (один или более сульфидированных простых металлов, таких как никель, кобальт, вольфрам или молибден, но, возможно, также благородные металлы в элементарной форме, такие как платина и/или палладий) и огнеупорную подложку (такую как оксид алюминия, оксид кремния или оксид титана, или их комбинации).

Как правило, гидроочистка включает подачу сырья для контактирования с каталитически активным материалом, который, как правило, содержит один или более сульфидированных простых металлов, таких как никель, кобальт, вольфрам или молибден, но, возможно, также благородные металлы в элементарной форме, такие как платина и/или палладий, на подложке, содержащей один или более огнеупорных оксидов, как правило, оксид алюминия, но, возможно, также оксид кремния или оксид титана. Подложка, как правило, является аморфной. Каталитически активный материал может содержать дополнительные компоненты, такие как бор или фосфор. Как правило, используют следующие условия: температура в диапазоне 250 - 400 °C, давление в диапазоне 30 - 150 бар и часовая объемная скорость жидкости (ЧОСЖ) в диапазоне 0,1 - 2. Гидроочистка, как правило, является экзотермическим процессом, и в присутствии большого

количества кислорода процесс может включать этап промежуточного охлаждения, например, путем быстрого охлаждения с использованием холодного водорода, исходного сырья или продукта. Сырье предпочтительно может содержать некоторое количество серы, чтобы гарантировать сульфидирование металлов, чтобы сохранить их активность. Если газовая фаза содержит менее 10, 50 или 100 $ppm_v$, к сырью может быть добавлен сульфидный донор, такой как диметилдисульфид (DMDS).

Промежуточный продукт гидроочистки в основном будет иметь такую же структуру, что и углеродный скелет оксигенатов сырья, или, если сырье содержит триглицериды, н-парафины, он может быть более короткой длины, чем жирные кислоты. Как правило, в промежуточном продукте гидроочистки преобладают линейные алканы с диапазоном температур кипения 250 °C - 320 °C и температур застывания 0 °C - 30 °C, что не позволяет использовать такой продукт в качестве авиационного топлива. Кроме того, на этапе гидроочистки также могут образовываться некоторые тяжелые компоненты и ароматические углеводороды при полимеризации ненасыщенных жирных кислот с образованием ароматических структур.

Чтобы промежуточный продукт гидроочистки мог использоваться на практике в качестве топлива необходимо отрегулировать температуру застывания. Температура застывания регулируется путем изомеризации н-парафинов в и-парафины, путем подачи промежуточного продукта гидроочистки для контактирования с материалом, обладающим каталитической активностью при изомеризации.

Материал, обладающий каталитической активностью при изомеризации, как правило, содержит активный металл (благородные металлы в элементарной форме, такие как платина и/или палладий или сульфидированные простые металлы, таких как никель, кобальт, вольфрам или молибден), кислотную подложку (как правило, молекулярное сито с высокой конфигурационной селективностью и с такой топологией, как MOR, FER, MRE, MWW, AEL, TON и MTT) и, как правило, аморфную огнеупорную подложку (такую как оксид алюминия, оксид кремния или оксид титана или их комбинации). Каталитически активный материал может содержать дополнительные компоненты, такие как бор или фосфор. Предпочтительные катализаторы изомеризации включают

молекулярные сита, такие как EU-2, ZSM-48, бета-цеолит и комбинированные бета-цеолит и цеолит Y.

Как правило, изомеризация включает подачу промежуточного гидропереработанного сырья для контактирования с материалом, обладающим каталитической активностью при изомеризации. Как правило, используют следующие условия: температура в диапазоне 250 - 350 °C, давление в диапазоне 30 - 150 бар и часовая объемная скорость жидкости (ЧОСЖ) в диапазоне 0,5 - 8. Изомеризация является по существу термически нейтральной и потребляет только водород в побочных реакциях гидрокрекинга, поэтому в секцию изомеризации добавляют лишь небольшое количество водорода. Когда активный металл на материале, обладающем каталитической активностью при изомеризации, является благородным металлом, гидропереработанное сырье обычно очищают путем газожидкостной сепарации для снижения содержания потенциальных каталитических ядов до низких уровней, т.е. уровни содержания серы, азота и оксидов углерода должны составлять менее 1 - 10 $ppm_{molar}$. Если активный металл представляет собой простой металл, промежуточное гидропереработанное сырье предпочтительно содержит, по меньшей мере, 50 $ppm_v$ серы.

Чтобы промежуточный продукт гидроочистки мог использоваться на практике в качестве керосиновой фракции необходимо отрегулировать температуру кипения. Температура кипения регулируется путем гидрокрекинга длинных парафиновых цепей, с получением более коротких парафиновых цепей, путем подачи промежуточного продукта гидроочистки для контактирования с материалом, обладающим каталитической активностью при гидрокрекинге.

Материал, обладающий каталитической активностью при гидрокрекинге, по свойствам сходен с материалом, обладающим каталитической активностью при изомеризации, и, как правило, содержит активный металл (благородные металлы в элементарной форме, такие как платина и/или палладий или сульфидированные простые металлы, такие как никель, кобальт, вольфрам или молибден), кислотную подложку (как правило, молекулярное сито с активностью крекинга и с такой топологией, как MFI, BEA anu FAU, но также могут использоваться аморфные кислотные оксиды, такие как алюмосиликат) и огнеупорную подложку (такую как оксид алюминия, оксид кремния или оксид титана или их комбинации). Отличие материала, обладающего каталитической активностью при изомеризации, обычно

заключается в свойствах кислотной подложки, которая может иметь другую структуру (она может представлять собой даже аморфный алюмосиликат) или другую кислотность, например, из-за соотношения оксид кремния: оксид алюминия. Каталитически активный материал может содержать дополнительные компоненты, такие как бор или фосфор. Предпочтительные катализаторы гидрокрекинга включают молекулярные сита, такие как ZSM-5, цеолит Y или бета-цеолит.

Как правило, гидрокрекинг включает подачу промежуточного гидропереработанного сырья для контактирования с материалом, обладающим каталитической активностью при гидрокрекинге. Как правило, используют следующие условия: температура в диапазоне 250 - 400 °C, давление в диапазоне 30 - 150 бар и часовая объемная скорость жидкости (ЧОСЖ) в диапазоне 0,5 - 4. Поскольку гидрокрекинг является экзотермическим процессом, процесс может включать этап промежуточного охлаждения, например, путем быстрого охлаждения с использованием холодного водорода, исходного сырья или продукта. Когда активный металл на материале, обладающем каталитической активностью при изомеризации, является благородным металлом, гидропереработанное сырье обычно очищают путем газожидкостной сепарации для снижения содержания потенциальных каталитических ядов до низких уровней, т.е. уровни содержания серы, азота и оксидов углерода должны составлять менее 1 - 10 $ppm_{molar}$. Если активный металл представляет собой простой металл, промежуточное гидропереработанное сырье предпочтительно содержит, по меньшей мере, 50 $ppm_v$ серы.

При гидродеоксигенации ненасыщенных жирных кислот и гидрокрекинге из-за побочной реакции также могут образовываться ароматические соединения, в особенности, при высокой температуре и/или конверсии. Поэтому, как правило, до настоящего момента в ходе гидрокрекинга необходимо было поддерживать конверсию на низком уровне и препятствовать полной конверсии в керосиновую фракцию. Одним из способов повышения конверсии является рециркуляция промежуточного продукта гидрокрекинга для дополнительного контактирования с материалом, обладающим каталитической активностью при гидрокрекинге, но даже это может привести к образованию большого количества ароматических соединений.

Следовательно, даже для оксигенатного сырья, содержащего менее 1% ароматических углеводородов, может быть также необходима подача промежуточного продукта гидрокрекинга для контактирования с материалом, обладающим каталитической активностью при гидродеароматизации, что является неожиданным, поскольку возобновляемое сырье не содержит или содержит незначительное количество ароматических углеводородов. В некоторых случаях достаточная степень эффективности гидродеароматизации может быть обеспечена в присутствии материала, обладающего каталитической активностью при гидроизомеризации, но также может быть необходимо иметь отдельный реактор или реакционный слой с материалом, обладающим каталитической активностью при гидродеароматизации.

Материал, обладающий каталитической активностью при гидродеароматизации, как правило, содержит активный металл (как правило, благородные металлы в элементарной форме, такие как платина и/или палладий, но, возможно, также сульфидированные простые металлы, такие как никель, кобальт, вольфрам и/или молибден) и огнеупорную подложку (такую как аморфный алюмосиликат, оксид алюминия, оксид кремния или оксид титана, или их комбинации). Гидродеароматизация является равновесной реакцией, при высоких температурах образование ароматических соединений происходит более эффективно, в качестве активного металла предпочтительны благородные металлы, поскольку они обладаютс активностью при более низких температурах по сравнению с простыми металлами.

Как правило, гидродеароматизация включает подачу промежуточного продукта для контактирования с материалом, обладающим каталитической активностью при гидродеароматизации. Поскольку равновесие между ароматическими соединениями и молекулами насыщения при высоких температурах смещается в сторону ароматических соединений, предпочтительно, чтобы температура была умеренной. Как правило, используют следующие условия: температура в диапазоне 200 - 350 °С, давление в диапазоне 30 - 150 бар и часовая объемная скорость жидкости (ЧОСЖ) в диапазоне 0,5 - 8. Поскольку предпочтительным активным металлом на материале, обладающем каталитической активностью при гидродеароматизации, является благородный металл,

промежуточный продукт гидрокрекинга обычно очищают путем газожидкостной сепарации для снижения содержания серы до уровня менее 1 - 10 ppm.

Естественно, что такая необходимость использовать комбинацию 3 или 4 каталитически активных материалов для конверсии возобновляемого сырья в авиационное топливо усложняет схему процесса, и необходимо тщательно продумывать последовательность материалов. Кроме того, рециркуляция может использоваться для трех разных целей; рециркуляция газа для эффективного использования водорода, рециркуляция жидкости вокруг материала, обладающего каталитической активностью при гидрокрекинге, для максимизации выхода керосиновой фракции и рециркуляции жидкости вокруг материала, обладающего каталитической активностью при гидродеоксигенации для ограничения повышения температуры из-за экзотермических реакций гидродеоксигенации.

В соответствии с одним аспектом изобретения температуру кипения регулируют путем гидрокрекинга на той же стадии, что и гидродеоксигенация. Гидрокрекинг и гидродеоксигенацию осуществляют в кислых условиях, с каталитически активным материалом, содержащим сульфидированные простые металлы.

При гидродеароматизации, как правило, требуется соблюдение менее жестких условий, поскольку катализатор обычно содержит благородный металл, пригодный для использования при более низких температурах, так как при низких температурах равновесие реакции гидродеароматизации смещается от ароматических соединений. Следовательно, перед гидродеароматизацией может осуществляться разделение газов и, при необходимости, также разделение промежуточного продукта гидрокрекинга в соответствии с температурой кипения, так что с материалом, обладающим каталитической активностью при гидродеароматизации, контактирует только промежуточный продукт гидрокрекинга с температурой кипения в диапазоне керосина. Изомеризация может проводиться в комбинации с гидрокрекингом или в комбинации с гидродеароматизацией. В обоих случаях материал, обладающий каталитической активностью при изомеризации, может располагаться перед или после материала, обладающего каталитической активностью при гидрокрекинге или при гидродеароматизации соответственно.

В соответствии с еще одним аспектом изобретения температуру кипения регулируют путем гидрокрекинга на той же стадии, что и гидродеароматизация. Гидрокрекинг и гидродеароматизация осуществляются в менее жестких условиях, с каталитически активным материалом, содержащим благородные металлы в элементарном виде. Следовательно, перед гидрокрекингом может осуществляться разделение газов и, при необходимости, также разделение промежуточного продукта гидроочистки в соответствии с температурой кипения, так что с материалом, обладающим каталитической активностью при гидрокрекинге и гидродеароматизации, контактирует только промежуточный продукт гидрокрекинга с температурой кипения в диапазоне авиационного топлива. Изомеризация может осуществляться путем контакта с материалом, обладающим каталитической активностью при изомеризации, содержащим благородный металл в элементарном виде перед материалом, обладающим каталитической активностью при гидрокрекинге, после материала, обладающего каталитической активностью при гидродеароматизации, либо между ними. Изомеризация также может осуществляться путем контактирования промежуточного продукта гидроочистки с материалом, обладающим каталитической активностью при изомеризации, содержащим сульфидированный простой металл, перед сепарацией газов.

Использование материала, обладающего каталитической активностью при гидрокрекинге, с рециркуляцией обеспечивает полную конверсию при умеренных температурах, что сохраняет высокий выход керосина и минимизирует избыточный крекинг до нафты и более легких фракций. Использование катализатора изомеризации для оптимизации температуры замерзания авиационного топлива позволяет увеличить конечную точку дистилляции авиационного топлива, при этом обеспечивая соблюдение требований по температуре застывания. Наконец, поскольку на второй стадии будет происходить насыщение ароматических углеводородов, для первой стадии не требуется соблюдение каких-либо требований по ароматическим веществам, что позволяет на первой стадии обрабатывать более тяжелое сырье и/или сырье, содержащее большее количество ароматических соединений, нафтеновое или ненасыщенное сырье, а также иные известные виды сырья, например, использованное кулинарное масло, продукты пиролиза или смолу таллового масла, которые в типичных условиях гидроочистки дают ароматические углеводороды в небольших

количествах, поскольку насыщение ароматических углеводородов будет происходить на второй стадии.

Один вариант осуществления настоящего изобретения относится к способу, в котором осуществляют подачу потока, содержащего оксигенаты и разбавляющие углеводороды и содержащего некоторое количество серы, в реактор гидродеоксигенации, содержащий каталитически активный материал, включающий один или более простых металлов и огнеупорную подложку с пониженной кислотностью. Такой материал обладает активностью при реакциях гидродеоксигенации и других реакциях гидроочистки и удаляет гетероатомы и двойные связи. Рециркулируемые углеводороды участвуют в качестве поглотителя тепла, выделяющегося при реакции гидродеоксигенации, и, таким образом, поддерживают умеренную температуру в реакторе гидродеоксигенации. На этом этапе получают поток, содержащий большое количество насыщенных линейных алканов с некоторым количеством воды, сероводорода и аммиака.

Поток, прошедший гидроочистку, подают в реактор гидродеоксигенации, содержащий каталитически активный материал, включающий один или более простых металлов и огнеупорную подложку с высокой кислотностью. Такой материал обладает активностью при реакции гидрокрекинга, и на этом этапе получают поток, в котором происходит конверсия углеводородов с более высокой температурой кипения в углеводороды с более низкой температурой кипения. Поскольку материал, обладающий каталитической активностью при гидрокрекинге, содержит простые металлы, нет необходимости удалять сероводород, и, кроме того, присутствие аммиака может способствовать регулированию активности гидрокрекинга. Преимуществом также является более низкая стоимость простых металлов по сравнению с благородными металлами.

Поток, прошедший гидрокрекинг, подают в секцию разделения, в которой находится устройство для разделения, такое как отгоночная секция или ректификационная колонна, в этой секции осуществляют отвод, по меньшей мере, газовой фракции, промежуточной фракции и нижней фракции. Все потоки из ректификационной колонны имеют очень низкие содержания сероводорода и аммиака. Нижняя фракция потока гидрокрекинга будет слишком тяжелой для использования в качестве продукта для получения авиационного топлива, и ее рециркулируют в реактор гидродеоксигенации. Диапазон температур кипения

промежуточной фракции зачастую позволяет использовать такую фракцию в качестве авиационного топлива, но содержание ароматических углеводородов и температура застывания могут не соответствовать установленным требованиям к авиационному топливу.

Следовательно, промежуточную фракцию подают в реактор изомеризации, содержащий материал, обладающий каталитической активностью при изомеризации, и материал, обладающий каталитической активностью при гидродеароматизации. Оба материала получены на основе благородного металла, такого как платина, палладий или их комбинации, в сочетании с кислотной подложкой. Для изомеризации кислотная подложка предпочтительно обладает высокой конфигурационной селективностью, например, может использоваться цеолит для обеспечения селективной изомеризации, перегруппировки линейных алканов в разветвленные алканы с минимальным образованием более легких углеводородов. В случае гидродеароматизации кислотная подложка также способствует прохождению реакции, и, кроме того, поскольку активность благородных металлов выше, чем активность простых металлов, реакция будет протекать при более низких температурах. Поскольку равновесие между ароматическими и неароматическими соединениями при низких температурах смещается в сторону от ароматических соединений, при использовании благородных металлов обеспечивается то преимущество, что более низкая температура соответствует равновесию. Гидродеароматизация может даже осуществляться на материале, обладающем каталитической активностью при изомеризации, который зачастую будет также обладать некоторой активностью при гидродеароматизации. В реакторе изомеризации может также иметь место реакция гидрокрекинга, и поэтому может быть предпочтительно, чтобы поток гидрокрекинга был немного тяжелее, чем определено требованиями к авиационному топливу.

Таким образом, описанная схема обеспечивает полную конверсию сырья в продукт с температурными свойствами в диапазоне авиационного топлива или в более легкий продукт, поскольку весь тяжелый продукт перерабатывается и подвергают гидрокрекингу. Кроме того, регулирование температуры застывания осуществляют выборочно путем изомеризации на катализаторе из благородного металла, независимо от условий гидрокрекинга, и, наконец, гидродеароматизация

может эффективно осуществляться при умеренных температурах в том же реакторе и, возможно, даже с использованием того же каталитически активного материала, что и изомеризация.

Если необходимо, чтобы осуществлялось производство только дизельного топлива, а не авиационного топлива, гидрокрекинг нежелателен. В этом случае может быть предпочтительным подавать поток в обход реактора гидрокрекинга или, в качестве альтернативы, охладить продукт перед реакторм гидрокрекинга, чтобы продукт не был активным. Технологическая установка может быть выполнена с возможностью обеспечения оперативности управления, например, путем установки в диспетчерской соответствующего оборудования и устройств управления.

**Фигуры**

На Фигуре 1 показан способ по настоящему изобретению.

На Фигуре 2 показана упрощенная схема способа по настоящему изобретению.

На Фигуре 3 показана упрощенная схема способа в соответствии с известным уровнем техники.

На Фигуре 1 показана технологическая схема для получения углеводорода, пригодного для использования в качестве авиационного топлива (106) из возобновляемого сырья (2), которое подают поэтапно (2a, 2b и 2c) в секцию (8) гидроочистки. Первое количество возобновляемого сырья (2c) объединяют с разбавителем (6) и направляют в секцию (8) гидроочистки, где оно контактирует с материалом, обладающим каталитической активностью при гидроочистке (10a). Дополнительные количества возобновляемого сырья (2b, 2c) и некоторое количество богатого водородом газа (12a) подают для контактирования с отдельными слоями каталитически активного материала (10b, 10c, 10d), в условиях гидроочистки. В результате этого получают промежуточный продукт (14) гидроочистки. Промежуточный продукт (14) гидроочистки подают в секцию (16) гидрокрекинга, где происходит его контактирование с материалом, обладающим каталитической активностью при гидрокрекинге, содержащим простой металл (18a, 18b), в условиях гидрокрекинга, а также с материалом, обладающим каталитической активностью при изомеризации, содержащим простой металл (20),

с получением продукта (22) гидрокрекинга. В газожидкостном сепараторе (24) осуществляют разделение промежуточного продукта (22) гидрокрекинга на жидкую фракцию (34) и газовую фракцию (26). Газовую фракцию (26) разделяют на используемый при необходимости поток (28) продувки и рециркулируемый газ (30), который подвергают сжатию (32) и подают как водород для резкого охлаждения в секцию (12a) гидроочистки в одну или несколько точек между слоями реактора, а также в секцию (12b, 12c) гидрокрекинга. Жидкий промежуточный продукт (34) гидрокрекинга подают в отгоночную секцию (36), в которую также подают отгоночную среду (38) и, при необходимости, рециркулируемый головной поток из отгоночной секции (40). Газообразный продукт (42) из отгоночной секции подают в газожидкостный сепаратор (44), из которого удаляют сбросный газ (46) и легкую фракцию (48) нафты. Некоторое количество легкой нафты отводят в качестве продукта (50), некоторое количество (52) может также подаваться, при необходимости, в качестве исходного потока (102) в стабилизатор (100) керосина, а некоторое количество подают в качестве рециркулируемого головного потока (40) в отгоночную секцию (36). Жидкий продукт (54) из отгоночной секции подают в ректификационную колонну (56), из которой легкий головной поток (58) подают в резервуар (60) головного потока, из которого удаляют тяжелую нафту (62). Некоторое количество тяжелой нафты (64) отводят в качестве продукта, а дополнительное количество (66) подают в качестве рециркулируемого потока (66) ректификационной колонны. Нижнюю фракцию (68) разделяют на поток (72) рециркуляции и поток (74) для повторного испарения. После подачи из боковой колонны (78) промежуточный продукт (80) гидрокрекинга для получения авиационного топлива объединяют с богатым водородом потоком (84c) и подают в качестве исходного потока (82) в секцию (86) гидродеароматизации и гидродепарафинизации, где он контактирует с материалом, обладающим каталитической активностью при изомеризации (88), и материалом, обладающим каталитической активностью при гидродеароматизации (90a, 90b), в условиях гидродеароматизации, с подачей дополнительных богатых водородом потоков (84a, 84b), с получением продукта (92) переработки, который подают в газожидкостный сепаратор (94), из которого отводят вторую газовую фракцию (96), которую объединяют с потоком (72) рециркуляции и подают в качестве подпиточного водорода в разбавителе (76) в секцию (8) гидроочистки. Промежуточный продукт (98) для получения авиационного топлива отводят из

сепаратора продукта и подают в другое устройство (100) разделения, такое как стабилизатор керосина, при необходимости, также с подачей некоторого количества легкой нафты (102), из которого отводят жидкий продукт (104) и разделяют на углеводородную фракцию, пригодную для использования в качестве авиационного топлива (106), и жидкости (110) для повторного испарения. Газовый головной поток из стабилизатора (108) керосина объединяют с газовым продуктом (42) из отгоночной секции и подают в газожидкостный сепаратор (44).

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения (не показан) вторую газовую фракцию (96) не подают в качестве подпиточного газа в секцию гидроочистки, а вместо этого подают в секцию (86) гидродеароматизации и гидродепарафинизации, что, возможно, требует дополнительного компрессора, но также упрощает процесс. В этом случае в секцию гидроочистки затем отдельно добавляют подпиточный водород.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения газовый головной поток из стабилизатора (92) керосина может обрабатываться в отдельном контуре головного потока, что является преимущественным из-за простоты и автономности секций, но имеет недостаток увеличения затрат на дополнительные элементы оборудования для охлаждения, разделения и насосов обратного потока.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения секции сепаратора, фракционирования и извлечения легких фракций могут иметь различные конфигурации, известные специалистам в данной области. Если ценными материалами являются легкие материалы, такие как СНГ или пропан, эффективность их извлечения может быть помышена с использованием системы абсорбции поглощающей нефти, например, с использованием тяжелой нафты из головного потока ректификационной колонны в качестве отбензиненной нефти и возврат богатой нефти в отгоночную секцию.

На Фигуре 2 представлена упрощенная схема, аналогичная схеме на Фигуре 1, где для простоты не изображена подача газовых потоков и подробные сведения о разделения. Возобновляемое сырье (202) объединяют с разбавителем (226) и подают в качестве исходного потока (204) в секцию гидроочистки вместе с некоторым количеством богатого водородом потока (не показан) в секцию гидроочистки (ГДП), где поток контактирует с материалом, обладающим каталитической активностью при гидрогенизации, в условиях гидроочистки. В

результате этого получают промежуточный продукт (206) гидроочистки. Промежуточный продукт (206) гидроочистки подают в секцию гидрокрекинга (ГДК), в условиях гидрокрекинга, с получением промежуточного продукта (212) гидрокрекинга, который подают в секцию фракционирования (ФРАК), показанную для простоты как единый блок, где происходит разделение промежуточного продукта гидрокрекинга на легкий головной поток (220), поток нафты (222), промежуточный продукт (224) гидроочистки для получения авиационного топлива и нижнюю фракцию (226). Нижнюю фракцию (226) используют в качестве потока рециркуляции, который, как указано выше, объединяют с возобновляемым сырьем (202). Промежуточный продукт (224) гидроочистки для получения авиационного топлива, прошедший этап гидроочистки, подают в качестве сырья в секцию дополнительной переработки (ДП), где он контактирует с материалом, обладающим каталитической активностью при изомеризации (ИЗОМ), и материалом, обладающим каталитической активностью при гидродеароматизации (ГДА), в условиях гидродеароматизации, с получением продукта (218) переработки для авиационного топлива.

На Фигуре 3 представлен пример в соответствии с известным уровнем техники, по уровню детализации аналогичный Фигуре 2, где для простоты не изображена подача газовых потоков и подробные сведения о разделении. Возобновляемое сырье (302) объединяют с рециркулируемым потоком (310) разбавителя и подают в качестве потока (304) подачи в секцию гидроочистки вместе с некоторым количеством богатого водородом потока (не показан) в секцию гидроочистки (ГДП), где поток контактирует с материалом, обладающим каталитической активностью при гидрогенизации, в условиях гидроочистки. В результате этого получают промежуточный продукт (306) гидроочистки, от которого, например, в отгоночной секции (ОС), отделяют газы, с получением очищенного промежуточного продукта (308) гидроочистки, который разделяют на указанный рециркулируемый поток (310) разбавителя и поток (312) подачи для изомеризации, который подают в секцию гидроизомеризации (ИЗОМ), где он контактирует с материалом, обладающим каталитической активностью при изомеризации, в условиях изомеризации, с получением депарафинизированного промежуточного продукта (314). Депарафинированный промежуточный продукт (314) подают в секцию гидрокрекинга (ГДК), где происходит его контактирование

с материалом, обладающим каталитической активностью при гидрокрекинге, в условиях гидрокрекинга, с получением продукта (316) гидрокрекинга. Продукт (316) гидрокрекинга подают в секцию фракционирования (ФРАК), показанную для простоты как единый блок, где происходит разделение промежуточного продукта гидрокрекинга на легкий головной поток (320), поток (322) нафты, продукт (324) для получения авиационного топлива и нижнюю дизельную фракцию (326).

**Примеры**

Сравнение эффективности технологических схем, показанных на Фигурах 2 и 3, осуществляли с использованием двух сходных типов сырья и технологических условий, оптимизированных для максимального выхода авиационного топлива.

В Таблице 1 показаны характеристики возобновляемого сырья, которое представляет собой смесь 50% использованного кулинарного масла и 50% животного жира. Это сырье содержит 6% ароматических углеводородов и 80% соединений с температурой кипения выше 500 °C; в основном из-за присутствия высококипящих триглицеридов.

Переработку сырья А осуществляли в соответствии со способом, показанным на Фигурах 2 и 3, и результаты этой переработки показаны в Таблице 2.

При гидроочистке наблюдается значительное изменение температуры кипения из-за конверсии триглицеридов в алканы. Кроме того, до некоторой степени конверсия наблюдается в реакторе гидрокрекинга и реакторе изомеризации. Однако истинная степень конверсии за проход довольно низкая, поскольку используют значительный поток рециркуляции.

В обоих примерах показано производство авиационного топлива с превосходными свойствами, с низкой температурой застывания (-40 °C) и низким содержанием ароматических углеводородов (<0,5 мас./мас.%). В примере по настоящему изобретению (Фигура 2) выход авиационного топлива составляет 63 мас./мас.%, тогда как в примере в соответствии с известным уровнем техники (Фигура 3) выход авиационного топлива составляет 58 мас./мас.%. Кроме того, в обоих сценариях получают нафту. Очевидно, что в способе получения авиационного топлива разница в выходе в 5% является существенной.

Конфигурация согласно Фигуре 2, где продукт гидродеоксигенации и гидрокрекинга разделяют на легкую и тяжелую фракции, а тяжелую фракцию рециркулируют, обеспечивает полную конверсию тяжелого сырья в продукт, пригодного для использования для получения авиационного топлива, и, таким образом, она обеспечивает более высокий выход товарного авиационного топлива по сравнению с конфигурацией, показанной на Фигуре 3.

**Таблица 1**

| | |
|---|---|
| Удельная плотность | 0.9209 |
| Ароматические соединения в исходном сырье, мас./мас.% | 6 |
| дистилляция: | |
| **Анализатор SimDist, мас./мас.%** | |
| IBP | 340 |
| 5% | 365 |
| 10% | 398 |
| 20% | 533 |
| 30% | 582 |
| 40% | 597 |
| 50% | 601 |
| 60% | 602 |
| 70% | 608 |
| 80% | 610 |
| 90% | 611 |
| 95% | 612 |
| FBP | 695 |

**Таблица 2**

| **Пример** | **Фигура 2** | **Фигура 3** |
|---|---|---|
| Давление | 70 бар | 70 бар |
| T (ГДП) | 320°C | 320°C |
| T (ГДК) | 380°C | 310 |
| T (ДПРФ) | 325°C | 320 |
| LHSV, ДПРФ | 1 | 2 |
| ЧОСЖ, ГДК | 0.8 | 1 |
| Температура застывания, авиационное топливо | -40°C | -40°C |
| Содержание ароматических углеводородов в диапазоне температур кипения авиационного топлива | <0.5 мас./мас.% | <0.5 мас./мас.% |
| Выход в диапазоне температур кипения нафты (30 - 110 °C), мас./мас.% | 15 | 11 |
| Выход в диапазоне температур кипения авиационного топлива (110 - 310 °C), мас./мас.% | 63 | 58 |
| Выход в диапазоне температур кипения выше тяжелых углеводородов, чем авиационное топливо (310 - 370 °C), мас./мас.% | - | 11 |

## Формула изобретения

1. Способ получения углеводородной фракции, пригодной для использования в качестве авиационного топлива (80, 224), из оксигенатного сырья (2, 202), включающий следующие этапы:

a. объединение сырья (2, 202) с разбавляющим потоком (6, 226) углеводородов, с образованием потока (4, 204) исходного сырья для гидроочистки для контактирования с материалом, обладающим каталитической активностью при гидроочистке (10a, 10b, 10c, 10d, HDO), в условиях гидроочистки, с получением промежуточного продукта (14, 206) гидроочистки,

b. подачу, по меньшей мере, некоторого количества указанного промежуточного продукта (14, 206) гидроочистки для контактирования с материалом, обладающим каталитической активностью при гидрокрекинге (18a, 18b, HDC), в условиях гидрокрекинга, с получением промежуточного продукта (22, 212) гидрокрекинга,

c. разделение промежуточного продукта (22, 212) гидрокрекинга на жидкую фракцию (34, 226) и газовую фракцию (26, 220) промежуточного продукта гидрокрекинга,

d. подачу, по меньшей мере, некоторого количества указанной жидкой фракции (34, 226) промежуточного продукта гидрокрекинга для контактирования с материалом, обладающим каталитической активностью при гидродеароматизации (90a, 90b, HDA), в условиях гидродеароматизации, с получением продукта (92) переработки, содержащего углеводородную фракцию, пригодную для использования в качестве авиационного топлива (106, 218).

2. Способ по п. 1, **отличающийся тем,** что некоторое количество указанной жидкой фракции (34, 226) промежуточного продукта гидрокрекинга подают в качестве указанного разбавляющего потока (6, 226) углеводородов.

3. Способ по п. 1 или 2, **отличающийся тем,** что этап с включает разделение промежуточного продукта (22, 212) гидрокрекинга в соответствии с

точкой кипения, с получением промежуточного продукта (80, 224) гидрокрекинга для получения авиационного топлива с T10 выше 205 °C и конечной температурой кипения ниже 310 °C в соответствии с ASTM D86.

4. Способ по п. 1, 2 или 3, **отличающийся тем,** что этап b или d дополнительно включает подачу потока для изомеризации, который является либо указанным промежуточным продуктом (14, 206) гидроочистки, указанным промежуточным продуктом (22, 212) гидрокрекинга, либо указанным продуктом (92) переработки, для контактирования с материалом, обладающим каталитической активность при изомеризации (20, 88, ISOM), в условиях изомеризации, с получением изомеризованного потока, используемого на этапе b или d в качестве указанного промежуточного продукта (14, 206) гидроочистки, указанного промежуточного продукта (22, 212) гидрокрекинга или указанного продукта (92) переработки, соответственно.

5. Способ по п. 1, 2, 3 или 4, **отличающийся тем,** что некоторое количество промежуточного продукта (22, 212) гидрокрекинга, при необходимости, после разделения в соответствии с температурой кипения, и содержащего, по меньшей мере, углеводородную фракцию с температурой кипения выше 310 °C, подают для объединения либо с указанным сырьем (2, 202), либо с указанным промежуточным продуктом (14, 216) гидроочистки.

6. Способ по п. 1, 2, 3, 4 или 5, **отличающийся тем,** что этап b включает разделение промежуточного продукта (14, 206) гидроочистки на жидкий промежуточный продукт гидроочистки и газовую фракцию и, при необходимости, дополнительный этап разделения жидкого промежуточного продукта гидроочистки в соответствии с температурой кипения, с получением промежуточного продукта гидроочистки для получения авиационного топлива с T10 выше 120 °C и конечной температурой кипения ниже 310 °C в соответствии с ASTM D86.

7. Способ по п. 1, 2, 3, 4, 5 или 6, **отличающийся тем,** что условия способа подбирают таким образом, что конверсия, определяемая как разница между количеством материала с температурой кипения выше 310 °C в указанном промежуточном продукте (22, 212) гидрокрекинга и количеством материала с температурой кипения выше 310 °C в указанном промежуточном продукте (14, 206)

гидроочистки, относительно количества материала с температурой кипения выше 310 °C в указанном промежуточном продукте (14, 206) гидроочистки, составляет более 20%, 50% или 80%.

8. Способ по п. 1, 2, 3, 4, 5, 6 или 7, **отличающийся тем,** что указанный продукт (92, 218) переработки содержит менее 1 мас./мас.%, 0,5 мас./мас.% или 0,1 мас./мас.% ароматических соединений, из расчета на общую массу ароматических молекул относительно всего количества углеводородов в потоке.

9. Способ по п. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 или 8, **отличающийся тем,** что богатый водородом поток (84), содержащий, по меньшей мере, 90 об./об.% водорода, подают для контактирования с материалом, обладающим каталитической активностью при гидродеароматизации, и причем некоторое количество указанной газовой фракции (26), при необходимости, очищают и подают для контактирования с материалом, обладающим каталитической активностью при гидроочистке (10a, 10b, 10c, 10d).

10. Способ по п. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 или 9, **отличающийся тем,** что продукт (92) переработки подают в газожидкостный сепаратор (94), с получением газовой фракции (96) второй стадии и промежуточного продукта (98) переработки для получения авиационного топлива, который подают в дополнительное устройство (100) разделения, такое как отгоночная секция, с получением указанной углеводородной фракции, пригодной для использования в качестве авиационного топлива (106), и отходящего газа (108) продукта переработки.

11. Способ по п. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 или 10, **отличающийся тем,** что условия гидроочистки включают температуру в диапазоне 250 - 400 °C, давление в диапазоне 30 - 150 бар и часовую объемную скорость жидкости (ЧОСЖ) в диапазоне 0,1 - 2, причем материал, обладающий каталитической активностью при гидроочистке, содержит один или более сульфидированных металлов из группы никеля, кобальта, молибдена или вольфрама, нанесенных на подложку, содержащую один или более огнеупорных оксидов, таких как оксид алюминия, оксид кремния или оксид титана.

12. Способ по п. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 или 11, **отличающийся тем,** что условия гидрокрекинга включают температуру в диапазоне 250 - 400 °C, давление

в диапазоне 30 - 150 бар и часовую объемную скорость жидкости (ЧОСЖ) в диапазоне 0,5 - 4, при необходимости, вместе с промежуточным охлаждением путем быстрого охлаждения с использованием холодного водорода, исходного сырья или продукта, причем материал, обладающий каталитической активностью при гидрокрекинге, содержит (a) один или более активных металлов из группы платины, палладия, никеля, кобальта, вольфрама и молибдена, (b) кислотную подложку из группы молекулярного сита с высокой активностью крекинга и с такой топологией, как MFI, BEA и FAU, и аморфные кислотные оксиды, такие как алюмосиликат, и (c) огнеупорную подложку, такую как оксид алюминия, оксид кремния или оксид титана или их комбинации.

13. Способ по п. 4 или зависимому от него пункту, **отличающийся тем,** что условия изомеризации включают температуру в диапазоне 250 - 350 °C, давление в диапазоне 30 - 150 бар и часовую объемную скорость жидкости (ЧОСЖ) в диапазоне 0,5 - 8, причем материал, обладающий каталитической активностью при изомеризации, содержит активный металл из группы, включающей платину, палладий, никель, кобальт, вольфрам и молибден, предпочтительно один или более благородных металлов в элементарной форме, таких как платина или палладий, кислотную подложку, предпочтительно молекулярное сито, более предпочтительно с топологией из группы, включающей MOR, FER, MRE, MWW, AEL, TON и MTT, и аморфную огнеупорную подложку, содержащую один или более оксидов из группы, включающей оксид алюминия, оксид кремния или оксид титана.

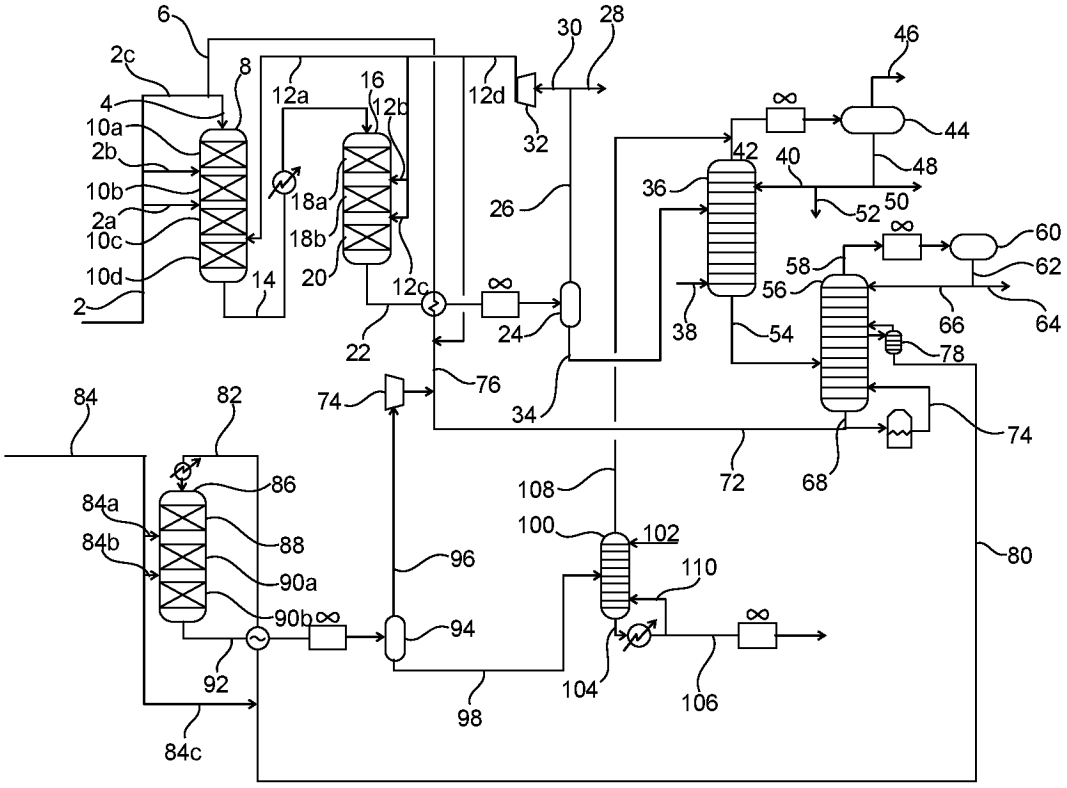
14. Способ по п. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 или 13, **отличающийся тем,** что условия гидродеароматизации включают температуру в диапазоне 200 - 350 °C, давление в диапазоне 20 - 100 бар и часовую объемную скорость жидкости (ЧОСЖ) в диапазоне 0,5 - 8, при этом указанный материал, обладающий каталитической активностью при гидродеароматизации, содержит активный металл из группы, включающей платину, палладий, никель, кобальт, вольфрам и молибден, предпочтительно один или более благородных металлов в элементарной форме, таких как платина или палладий, и огнеупорную подложку, предпочтительно аморфный алюмосиликат, оксид алюминия, оксид кремния или оксид титана или их комбинации.

15. Технологическая установка для получения углеводорода, пригодного для использования в качестве авиационного топлива (106, 218) из сырья (2, 202), являющегося возобновляемым или оксигенатным сырьем, содержащая секцию (8, ГДП) гидроочистки, секцию (16) гидрокрекинга и секцию (86) гидродеароматизации, при этом указанная технологическая установка выполнена с возможностью

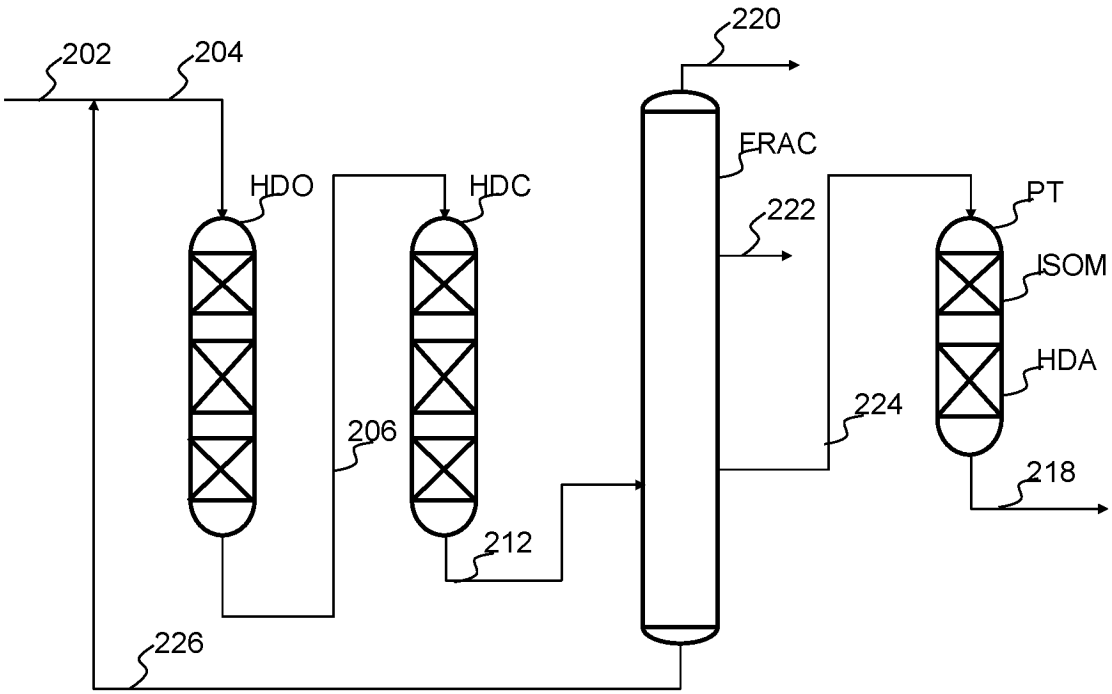
a. подачи сырья (2, 2a, 2b, 2c, 2d, 202) в секцию (8, ГДП) гидроочистки, с получением промежуточного продукта (14, 206) гидроочистки,

b. подачи, по меньшей мере, некоторого количества указанного промежуточного продукта (14, 206) гидроочистки в секцию (16, ГДК) гидрокрекинга, с получением промежуточного продукта (22 212) гидрокрекинга,

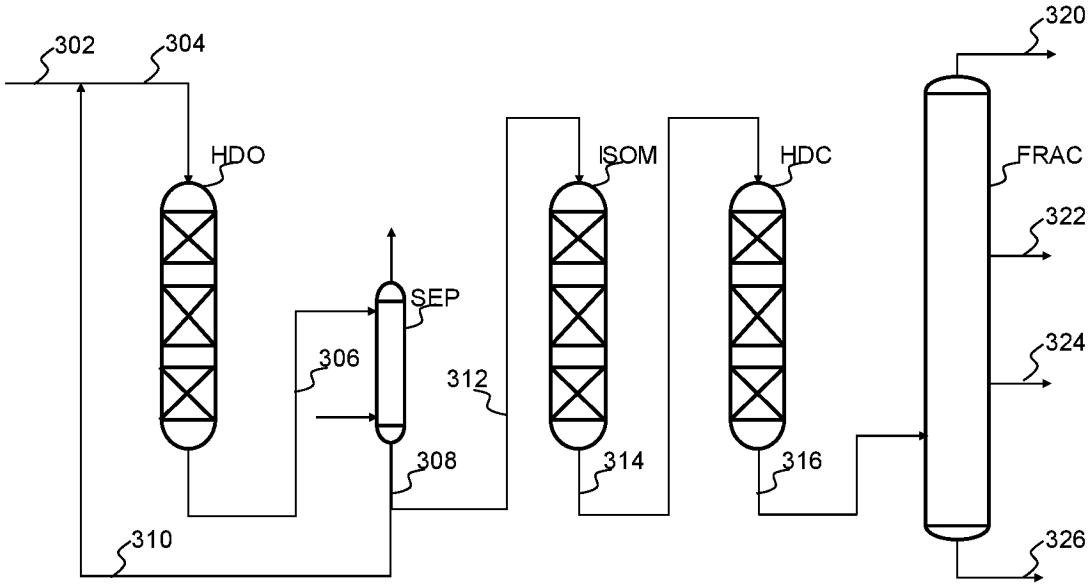
c. подачи, по меньшей мере, некоторого количества указанного промежуточного продукта (22, 212) гидрокрекинга в секцию (86, ГДА) гидродеароматизации, с получением продукта (92) переработки, содержащего углеводородную фракцию, пригодную для использования в качестве авиационного топлива (106, 218).


6
2c
8
12a
16
12b
12d
30
28
46
4
10a
2b
10b
2a
10c
10d
2
14
18a
18b
20
12c
22
24
26
32
42
36
40
44
48
52
50
60
58
62
56
66
64
38
54
78
74
76
34
72
68
74
84
82
86
84a
84b
88
90a
90b
92
84c
96
94
98
108
100
102
110
104
106
80

**Фиг. 1**




**Фиг. 2**


302
304
HDO
SEP
306
312
308
310
ISOM
314
HDC
316
320
FRAC
322
324
326

**Фиг. 3**