

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202193122 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2022.02.22

(51) Int. Cl. C10G 1/06 (2006.01)
C10L 1/18 (2006.01)
C10L 1/02 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2020.05.15

(54) ТОПЛИВНАЯ СМЕСЬ С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ СЕРЫ ИЗ ВИДОВ ТОПЛИВА, СОДЕРЖАЩИХ УГЛЕВОДОРОДЫ, И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТАКОЙ СМЕСИ

(31) РА 2019 00581

(32) 2019.05.15

(33) DK

(86) PCT/EP2020/025222

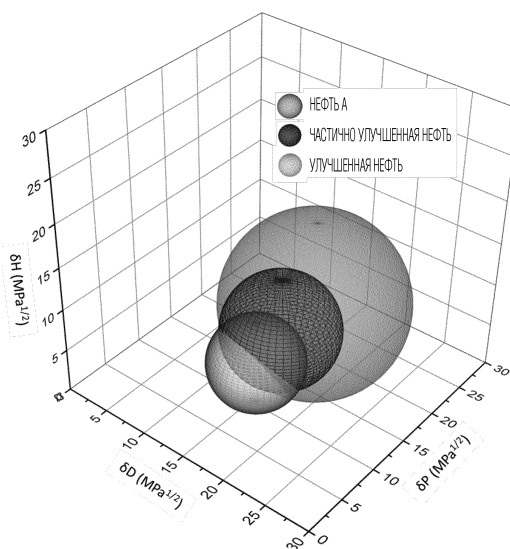
(87) WO 2020/228990 2020.11.19

(71) Заявитель:
СТИПЕР ЭНЕРДЖИ АПС (DK)

(72) Изобретатель:
Иверсен Стин Бруммерстетт (DK),
Герреро Хулье Катерине Родригес
(CA)

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

(57) Настоящее изобретение относится к топливной смеси с низким содержанием серы, состоящей из первого компонента топливной смеси, содержащего возобновляемый углеводородный компонент (компоненты), и второго компонента топливной смеси, содержащего углеводород, для образования по меньшей мере части конечной топливной смеси с низким содержанием серы, имеющей содержание серы меньше 0,5 мас.%, где первый компонент топливной смеси характеризуется тем, что имеет параметры $(\delta_{d1}, \delta_{p1}, \delta_{h1}) = (17-20, 6-10, 6-10)$; где первый компонент топливной смеси содержит топливное вещество, содержащее 70% по массе соединений, обладающих температурой кипения свыше 220°C, и дополнительно характеризующееся тем, что имеет параметры $(\delta_d, \delta_p, \delta_h) = (17-20, 6-15, 6-12)$, и связующее вещество, содержащее один или несколько серосодержащих растворителей, характеризующихся тем, что они обладают параметрами $(\delta_{d3}, \delta_{p3}, \delta_{h3}) = (17-20, 3-6, 4-6)$; где топливное вещество присутствует в первом компоненте топливной смеси в относительном количестве 90-99,5 мас.%, и связующее вещество присутствует в первом компоненте топливной смеси в относительном количестве от 0,5 до 10 мас.%; где второй компонент топливной смеси характеризуется тем, что имеет параметры $(\delta_{d2}, \delta_{p2}, \delta_{h2}) = (17-20, 3-5, 4-7)$, и его выбирают из группы, состоящей из мазутов со сверхнизким содержанием серы (ULSFO), таких как RMG 180, мазута с низким содержанием серы, судового газойля, судового дизельного топлива, вакуумного газойля и их комбинаций, где первый компонент топливной смеси присутствует в конечной топливной смеси с низким содержанием серы в относительном количестве до 80 мас.%.



A1

202193122

202193122

A1

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-571948EA/026

ТОПЛИВНАЯ СМЕСЬ С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ СЕРЫ ИЗ ВИДОВ ТОПЛИВА, СОДЕРЖАЩИХ УГЛЕВОДОРОДЫ, И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТАКОЙ СМЕСИ

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к области углеводородной топливной смеси с низким содержанием серы, содержащей возобновляемый компонент, и способу получения такой смеси.

Предшествующий уровень техники

Изменения климата заставили международное сообщество установить высокие цели для снижения общих выбросов парниковых газов, чтобы достичь максимальное увеличение температуры, равное 2°C к 2050 г. Приблизительно 25% общих выбросов парниковых газов исходит от транспорта, который несмотря на успехи в достижении эффективности использования топлива, является единственным сегментом, где выбросы все еще остаются выше уровней 1990-х (т.е. тяжелые грузоперевозки, судоходство и авиация), и единственным сегментом, где сохраняется повышение выбросов CO₂ в сравнении с уровнями 1990-х. В то время как выбросы от легких транспортных средств и автобусов могут быть снижены посредством усовершенствований эффективности использования топлива, электрификации, гибридных автомобилей, биоэтанола, такие опции не существуют для тяжелого грузового автотранспорта, судоходства и авиации, где выбросы возрастают, и прогнозируется продолжение их возрастания. Следовательно, требуются новые решения для такого применения в транспорте.

Гидротермальное сжижение (НТЛ) является очень эффективным термохимическим методом конверсии биогенных материалов, таких как биомасса и потоки отходов, в возобновляемую сырую нефть в воде при высоком давлении около критических значений для воды (218 бар, 374°C), например, при давлениях от 150 бар до 400 бар и температурах в интервале от 300 до 450°C. При этих условиях вода приобретает особые свойства, делающие ее идеальной средой для многих химических реакций, таких как конверсия биоорганических материалов в возобновляемые виды сырой нефти. Гидротермальное сжижение является очень ресурсосберегающим вследствие его высокой конверсии и эффективности по углероду так как весь органический углеродный материал (включая трудноразлагаемые биополимеры, такие как лигнин) непосредственно превращаются в возобновляемую сырую бионефть. Оно характеризуется очень высоким энергосбережением вследствие низких паразитных потерь, и, в отличие от других термохимических процессов не требует скрытого добавления тепла, поскольку не требуется никакой сушки или изменения фазового состояния, т.е. могут быть переработаны влажные материалы. Кроме того, процессы гидротермального сжижения позволяют осуществлять экстенсивные процессы утилизации тепла. Получаемая возобновляемая сырая нефть имеет много сходных характеристик со своими природными

нефтяными аналогами и, как правило, обладает гораздо более высоким качеством, чем, например, виды бионефти, полученные пиролизом, которые обычно содержат значительное количество гетероатомов, таких как кислород (например 40 мас.%) а также имеют высокое содержание воды (например, 30-50 мас.%), что делает такие виды бионефти химически неустойчивыми и несмешиваемыми в бензине, и создают серьезные вызовы для улучшения их качества и/или совместной переработки в товарные продукты, такие как топливо для транспорта. Оказалось, что каталитическое гидродеоксигенирование, заимствованное из гидроочистки нефти, по меньшей мере частично превращает бионефть, полученную пиролизом, в углеводороды или более стабильные виды бионефти, но имеет ограничения, связанные с очень высоким потреблением водорода вследствие высокого содержания кислорода, со стабильностью катализатора и загрязнением реактора, согласно опубликованным исследованиям, например, Xing (2019), Pinheiro (2019), Mohan (2006), Elliott (2007).

Количество и качество возобновляемой сырой нефти, полученной посредством гидротермального сжижения зависит от конкретных условий работы и применяемого процесса гидротермального сжижения, например, параметров, таких как исходное сырье, содержание сухого вещества, давление и температура во время нагрева и конверсии, катализаторов, присутствия жидких органических соединений, скоростей нагрева и охлаждения, системы разделения и т.д.

Что касается традиционных видов нефтехимической сырой нефти, то возобновляемую сырую нефть, полученную в результате процессов гидротермального сжижения, необходимо улучшить/очистить посредством каталитической гидропереработки и фракционирования перед тем, как ее можно будет использовать в ее конечных областях применения, например, прямом использовании в существующей инфраструктуре как добавку в топливо. Однако, несмотря на то, что виды возобновляемой сырой нефти, полученные посредством гидротермального сжижения, имеют множество сходных свойств со своими нефтяными аналогами, они также обладают своими отличительными свойствами, включающими:

- Высокие температура кипения и вязкость вследствие более высокого содержания кислорода, чем в традиционных нефтепродуктах
- Значительное различие температуры кипения с кислородом и без кислорода
- Более высокое содержание кислорода, чем у ископаемых видов нефти приводит к более высоким экзотермам во время улучшения качества посредством, например, каталитического гидрирования вследствие более высокого содержания кислорода
- Возобновляемая сырая нефть не является полностью смешиваемой/совместимой ни со своими нефтехимическими аналогами, ни с частично или полностью улучшенной нефтью, полученной в результате, например, каталитической обработки водородом.

Эти отличительные свойства необходимо учитывать как во время проведения гидротермального производственного процесса, непосредственного применения возобновляемой сырой нефти или ее фракций, так и в процессе улучшения качества вне

зависимости от того проводят ли его посредством улучшения качества возобновляемой сырой нефти раздельно или посредством совместной переработки с другими видами нефти, такими как традиционные виды нефти или другие виды нефти на нефтеперегонных заводах.

Для применения возобновляемой нефти или ее фракций в товарных топливных смесях, таких как углеводородные топливные смеси с низким содержанием серы, содержащие возобновляемый компонент, критически важным является то, чтобы все компоненты были полностью совместимыми или смешиваемыми, например, не разделялись во время применения, хранения и/или при разбавлении другими топливными смесями для применения в той же области, например смесями судового топлива, содержащими возобновляемый компонент, соответствующими спецификации ISO 8217 RMG 180 для судового топлива с низким содержанием серы RMG 180, углеводородными смесями для применения в стационарных двигателях и/или в качестве котельного топлива в применениях, связанных с отоплением.

Кроме того, по причинам, связанным с эффективностью процесса и использования ресурсов, а также по экономическим причинам, дополнительно желательно, чтобы максимально возможное количество возобновляемой сырой нефти превращалось в полезные и ценные продукты, которые можно непосредственно использовать или дополнительно перерабатывать в такие продукты, и с минимальным количеством генерируемых малоценных остатков или отходов производства.

Хотя такая совместимость является желательной, обычно ее не удается получить для видов нефти, содержащих возобновляемый компонент, без генерации значительных количеств остатков, значительных количеств других добавляемых добавок, и, в особенности, не для фракций с высокой температурой кипения.

Цель изобретения

Целью настоящего изобретения, следовательно, является предоставить топливную смесь с низким содержанием серы, содержащую возобновляемый компонент, для применения, например, в судовых, стационарных двигателях и/или в областях применения нефти, связанных с отоплением, без проблем с совместимостью, описанных выше.

Сущность настоящего изобретения

Согласно одному аспекту настоящего изобретения цель изобретения достигается посредством топливной смеси с низким содержанием серы, включающей первый компонент топливной смеси, содержащий возобновляемый углеводородный компонент (компоненты), и второй компонент топливной смеси, содержащий углеводород, с образованием по меньшей мере части конечной топливной смеси с низким содержанием серы, характеризуемой содержанием серы менее 0,5 мас.%, где первый компонент топливной смеси характеризуется тем, что имеет параметры $(\delta_{d1}, \delta_{p1}, \delta_{h1}) = (17-20, 6-10, 6-10)$; где первый компонент топливной смеси содержит топливное вещество, включающее 70% по массе соединений, имеющих температуру кипения 220°C, и

дополнительно характеризуется тем, что имеет параметры (δ_d , δ_p , δ_h)=(17-20, 6-15, 6-12), и связующее вещество, содержащее один или несколько серосодержащих растворителей, характеризующихся тем, что имеют параметры (δ_{d3} , δ_{p3} , δ_{h3})=(17-20, 3-6, 4-6); где топливное вещество присутствует в первом компоненте топливной смеси в относительном количестве 90-99,5 мас.%, и связующее вещество присутствует в первом компоненте топливной смеси в относительном количестве от 0,5 до 10 мас.%; где второй компонент топливной смеси характеризуется тем, что имеет параметры (δ_{d2} , δ_{p2} , δ_{h2})=(17-20, 3-5, 4-7), и его выбирают из группы, содержащей мазуты со сверхнизким содержанием серы (ULSFO), такие как RMG 180, мазут с низким содержанием серы, судовой газойль, судовое дизельное топливо, вакуумный газойль и их комбинации, где первый компонент топливной смеси присутствует в конечной топливной смеси с низким содержанием серы в относительном количестве до 80 мас.%.

Описания топливных смесей с низким содержанием серы согласно настоящему изобретению обеспечивают не только получение более совместимых и устойчивых смесей с низким содержанием серы, содержащих возобновляемый углеводородный компонент (компоненты), но также позволяют вводить большее количество первого топливного вещества, содержащего возобновляемый компонент (компоненты), в полезные и ценные продукты, без генерации значительных количеств малоценных остатков или отходов производства, например топливные смеси с низким содержанием серы согласно настоящему изобретению делают возможным использование всех или большей части высококипящих фракций первого топливного вещества в топливных смесях с низким содержанием серы при поддержании желательных свойств конечной топливной смеси с низким содержанием серы, например, для использования в судоходстве или применениях нефти, связанных с отоплением. Посредством максимизации количества, которое может использоваться в таких топливных смесях с низким содержанием серы, и, таким образом, минимизируя количество остатков или малоценных продуктов, улучшается суммарная эффективность процесса и его экономика. Кроме того, поскольку основной идеей использования возобновляемых молекул является снижение выбросов парниковых газов, более высокая эффективность использования возобновляемых молекул, такая как обеспечивается настоящим изобретением, может приводить в результате к суммарной более высокой декарбонизации с использованием существующей инфраструктуры.

Как дополнительно будет иллюстрировано далее при описании предпочтительных вариантов осуществления настоящего изобретения, было установлено, что связующее вещество, содержащее один или несколько серосодержащих растворителей, составляет преимущественное связующее вещество для достижения преимуществ, описанных выше. Применение такого серосодержащего связующего вещества является удивительным, так как основной целью является получить топливную смесь с низким содержанием серы с содержанием серы менее 0,5 мас.%. В некоторых преимущественных вариантах

осуществления настоящего изобретения, содержание серы в топливной смеси с низким содержанием серы составляет ниже 0,1% по массе.

Согласно настоящему изобретению связующее вещество может присутствовать в первом топливном компоненте в концентрации от 0,5 до 10% по массе, например, в интервале от 1,0% по массе до 5,0% по массе.

Концентрация связующего вещества в конечной топливной смеси с низким содержанием серы может во многих аспектах настоящего изобретения находиться в интервале 0,5% по массе до 5,0% по массе, например, в интервале от 1,0 до 4,0% по массе.

Предпочтительные серосодержащие связующие вещества согласно настоящему изобретению включают мазуты с содержанием серы по меньшей мере 1% по массе, таким как содержание серы по меньшей мере 1,5% по массе, предпочтительно мазут, имеющий содержание серы по меньшей мере 2,0% по массе. Неограничивающие примеры предпочтительных связующих веществ согласно настоящему изобретению представляют собой мазут с высоким содержанием серы, такой как RMG 380, вакуумный газойль, тяжелый вакуумный газойль или их комбинация. Применение таких обычных серосодержащих мазутов с более высоким содержанием серы в качестве связующих веществ дополнительно дает преимущество, так как они являются доступными при относительно низких затратах. Другие серосодержащие растворители, которые могут применяться в качестве связующих веществ согласно настоящему изобретению, включают диметилдисульфид и бутантиол.

Как правило, первый компонент топливной смеси присутствует в конечной топливной смеси с низким содержанием серы в относительном количестве до 80%. Во многих вариантах осуществления настоящего изобретения первый компонент топливной смеси присутствует в конечной топливной смеси с низким содержанием серы в относительном количестве в интервале 10-75 мас.%, где второй компонент топливной смеси присутствует в конечной топливной смеси с низким содержанием серы в относительном количестве в интервале 25-90 мас.%.

В других преимущественных вариантах осуществления настоящего изобретения первый компонент топливной смеси присутствует в конечной топливной смеси с низким содержанием серы в относительном количестве в интервале 50-75 мас.%, где второй компонент топливной смеси присутствует в конечной топливной смеси с низким содержанием серы в относительном количестве в интервале 25-50 мас.%, и где дополнительное связующее вещество присутствует в конечной топливной смеси с низким содержанием серы в относительном количестве в интервале 0,5 до 5 мас.%.

Топливная смесь с низким содержанием серы согласно настоящему изобретению, как правило, содержит более высокие количества высококипящих соединений, чем для предшествующего уровня техники. В предпочтительном варианте осуществления топливное вещество, составленное из первого топливного компонента топливной смеси, содержащего возобновляемый углеводородный компонент (компоненты), содержит по меньшей мере 70% по массе с температурой кипения выше 220°C. Предпочтительно

топливное вещество, составленное из первого топливного компонента, содержит по меньшей мере 70% по массе с температурой кипения 300°C, таким образом, по меньшей мере 70% по массе имеет температуру кипения 350°C. Часто топливное вещество, составленное из первого компонента топливной смеси, содержит по меньшей мере 70% по массе с температурой кипения 370°C, таким образом, по меньшей мере 70% по массе топливного вещества, составленного из первого топливного компонента, имеет температуру кипения 400°C.

Во многих вариантах осуществления согласно настоящему изобретению топливное вещество, составленное из первого компонента топливной смеси, содержащего возобновляемый углеводородный компонент (компоненты), содержит по меньшей мере 50% с температурой кипения 300°C, таким образом, по меньшей мере 50% по массе топливного вещества, составленного из первого топливного компонента, имеет температуру кипения 350°C; предпочтительно топливное вещество, составленное из первого компонента топливной смеси, содержит по меньшей мере 50% по массе с температурой кипения 370°C, таким образом, топливное вещество, составленное из первого компонента топливной смеси, содержит по меньшей мере 50% по массе с температурой кипения 400°C.

В дополнительном предпочтительном варианте осуществления топливное вещество, составленное из первого компонента топливной смеси, содержащего возобновляемый углеводородный компонент (компоненты), содержит по меньшей мере 10% по массе с температурой кипения 400°C, таким образом, по меньшей мере 10% по массе топливного вещества, составленного из первого топливного компонента, имеет температуру кипения 450°C; предпочтительно топливное вещество из первого компонента топливной смеси содержит по меньшей мере 10% по массе с температурой кипения 475°C, таким образом, топливное вещество из первого компонента топливной смеси, содержит по меньшей мере 10% по массе с температурой кипения 500°C.

Содержание воды в топливном веществе, составленном из первого компонента топливной смеси, содержащего возобновляемый углеводородный компонент (компоненты), может согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения составлять менее 1% по массе, например, содержание воды менее 0,5% по массе; предпочтительно топливное вещество составленное из первого компонента топливной смеси, содержащего возобновляемый углеводородный компонент (компоненты), имеет содержание воды менее 0,25% по массе, такое как содержание воды менее 0,1 мас. %.

Содержание кислорода в топливном веществе, составленном из первого компонента топливной смеси, в предпочтительных вариантах осуществления согласно настоящему изобретению составляет ниже 15% по массе, например, содержание кислорода в топливном веществе составляет менее 12% по массе; предпочтительно топливное вещество из первого компонента топливной смеси имеет содержание кислорода менее 10% по массе, например, содержание кислорода менее 8% по массе.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения второй компонент топливной смеси согласно настоящему изобретению имеет содержание серы до 1% по массе, например, до 0,5% по массе.

Параметры растворимости Хансена, как будет пояснено и иллюстрировано далее в подробном описании предпочтительного варианта осуществления настоящего изобретения и примерах, используют в настоящем изобретении, чтобы точно характеризовать различные компоненты топливной смеси с низким содержанием серы для обеспечения полной совместимости и смешиваемости компонентов смеси в пределах полных интервалов концентрации согласно настоящему изобретению, например, конечная топливная смесь с низким содержанием серы может быть разбавлена большим количеством вторичного топливного компонента при условии, что полученная в результате смесь поддерживается в интервале установленных параметров и интервалов концентрации без потери полученной в результате смесью ее совместимости/смешиваемости, посредством чего разделения, такого как, например, осаждения в топливных цистернах можно будет избежать в случае, когда цистерна должна быть заполнена и разбавлена другим топливом, имеющим свойства, установленные для второго компонента топливной смеси, например, если топливная смесь с низким содержанием серы согласно настоящему изобретению будет недоступна.

Согласно настоящему изобретению первый компонент топливной смеси, содержащий возобновляемый топливный компонент, содержит топливное вещество и связующее вещество. Первый компонент топливной смеси согласно настоящему изобретению, как правило, имеет установленные параметры параметров растворимости Хансена в интервалах от $(\delta_{d1}, \delta_{p1}, \delta_{h1}) = (17-20, 6-10, 6-10)$. Предпочтительным вариантом осуществления является тот вариант осуществления, где первый компонент топливной смеси характеризуется параметрами параметров растворимости Хансена $(\delta_{d1}, \delta_{p1}, \delta_{h1}) = (17-20, 7-9, 8,5-10)$;

Топливное вещество, составленное из первого компонента топливной смеси, согласно настоящему изобретению может характеризоваться параметрами параметров растворимости Хансена $(\delta_d, \delta_p, \delta_h) = (18,0-19,5, 6-12, 7-10)$, и связующее вещество согласно настоящему изобретению может характеризоваться, имея параметры растворимости Хансена в интервалах от $(\delta_{d3}, \delta_{p3}, \delta_{h3}) = (17-20, 3-4,5, 4-6,5)$. Таким образом выполняется соответствие критериям растворимости Хансена для указанного выше первого компонента топливной смеси.

Второй компонент топливной смеси согласно настоящему изобретению, как правило, характеризуется параметрами параметров растворимости Хансена $(\delta_{d2}, \delta_{p2}, \delta_{h2}) = (17-20, 3-5, 4-7)$, и его выбирают из группы мазутов со сверхнизким содержанием серы

(ULSFO), таких как RMG 180, мазута с низким содержанием серы, судового газойля, судового дизельного топлива, вакуумного газойля и их комбинации.

В некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения связующее вещество дополнительно содержит компоненты из группы кетонов, спирты, толуол, ксилол и/или креозол или их комбинацию.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения связующее вещество содержит дополнительную смесь компонентов, составленную из 25-90% по массе кетонов, 0,1-40% по массе алканов, 1-40% по массе спиртов и 0,1-20% по массе толуола и/или ксилола и/или креозола.

Предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения является вариант осуществления, где топливная смесь с низким содержанием серы имеет вязкость при 50°C в интервале от 160-180 сСт, температуру вспышки выше 60°C, температуру застывания менее 30°C, и общее кислотное число менее 2,5 мг КОН/г. Преимущественно первый топливный компонент, содержащий возобновляемый компонент дополнительно характеризуется тем, что имеет:

- температуру вспышки в интервале от 60 до 150°C;
- температуру застывания ниже 30°C;
- содержание золы менее 0,1% по массе;
- показатель коксуемости по Конрадсону менее 18; и
- кислотное число менее 2,5 мг КОН/г.

В предпочтительном варианте осуществления первый топливный компонент, содержащий возобновляемый углеводород, имеет содержание кислорода менее 5% по массе.

Первый топливный компонент, содержащий возобновляемый углеводород может дополнительно быть characterized тем, что имеет вязкость при 50°C в интервале 1000-10000 сСт, такую как, вязкость при 50°C в интервале 100-1000 сСт.

Топливное вещество, составленное из первого топливного компонента, содержащего возобновляемый углеводород, согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения, производят из биомасс и/или отхода.

Согласно особенно предпочтительному варианту осуществления получение топливного вещества, составленного из первого смешиваемого компонента, производят посредством процесса гидротермального сжижения.

Согласно преимущественному варианту осуществления топливное вещество из первого топливного компонента, содержащего возобновляемые источники, получают посредством процесса гидротермального сжижения путем:

а. Предоставления одного или нескольких материалов из биомассы и/или отходов, содержащихся в одном или нескольких видах исходного сырья;

б. Предоставления исходной смеси посредством суспендирования материала (материалов) из биомассы и/или отходов в одной или нескольких текучих средах, по меньшей мере одна из которых содержит воду;

с. Создания избыточного давления в исходной смеси до давления в интервале от 100 до 400 бар;

d. Нагрева находящегося под избыточным давлением сырья до температуры в интервале от 300°C до 450°C;

e. Поддержания находящейся под избыточным давлением и нагретой исходной смеси в зоне реакции в течение времени конверсии, равного от 3 до 30 минут;

f. Охлаждения превращенной исходной смеси до температуры в интервале от 25°C до 200°C;

g. Расширения превращенной исходной смеси до давления от 1 до 120 бар;

h. Разделения превращенной исходной смеси на сырую нефть, газовую фазу и водную фазу, содержащую водорастворимые органические вещества и растворенные соли; и в итоге фазу твердого продукта;

i. Необязательного дополнительного улучшения качества сырой нефти посредством ее взаимодействия с водородом в присутствии одного или нескольких гетерогенных катализаторов в одну или несколько стадий при давлении в интервале от 60 до 200 бар и температуре от 260 до 400°C; и разделения улучшенной сырой нефти на фракцию, содержащую низкокипящие соединения, и первый топливный компонент, содержащий высококипящие соединения.

Углеродный выброс топливной смеси с низким содержанием серы, содержащей возобновляемый компонент согласно настоящему изобретению, как правило, является более низким, чем у ее ископаемого аналога. Обычно углеродный выброс смеси по меньшей мере на 25% меньше, чем у ее ископаемого аналога, например, по меньшей мере на 35% меньше, чем у ее ископаемого аналога; предпочтительно смесь с низким содержанием серы имеет углеродный выброс по меньшей мере на 50% меньше, чем у ее ископаемого аналога, например, по меньшей мере на 65% меньше, чем у ее ископаемого аналога.

Цель изобретения дополнительно достигается посредством предоставления промежуточного компонента смеси для образования топливной смеси с низким содержанием серы согласно любому из предшествующих пунктов, промежуточного компонента смеси, содержащего топливное вещество, содержащее углеводород и связующее вещество, для образования по меньшей мере части промежуточного компонента смеси, где топливное вещество характеризуется тем, что имеет параметры $(\delta_d, \delta_p, \delta_h) = (17-20, 6-12, 7-10)$, и где связующее вещество характеризуется тем, что имеет параметры $(\delta_{d3}, \delta_{p3}, \delta_{h3}) = (17-20, 3-6, 3-6)$; где топливное вещество присутствует в промежуточном компоненте смеси в относительном количестве в интервале 90-99,5 мас.% и где дополнительно связующее вещество присутствует в промежуточном компоненте смеси в относительном количестве в интервале от 0,5 до 10 мас.%.

Предпочтительно топливное вещество присутствует в промежуточном компоненте

смеси в относительном количестве в интервале 95-99,5 мас.% и где дополнительно связующее вещество присутствует в конечной топливной смеси в относительном количестве в интервале от 0,5 до 5 мас.%.

Цель настоящего изобретения еще дополнительно достигается посредством способа получения смешанного топлива, содержащего возобновляемый углеводородный компонент и имеющего содержание серы менее 0,5% по массе, где способ включает в себя стадии:

- Предоставление первого компонента топливной смеси, содержащего возобновляемый компонент, характеризуемого тем, что имеет параметры (δ_{d1} , δ_{p1} , δ_{h1})=(17-20, 6-10, 6-10), в количестве до 80% по массе конечной топливной смеси с низким содержанием серы;

- Предоставление второго компонента топливной смеси, характеризуемого тем, что имеет параметры (δ_{d2} , δ_{p2} , δ_{h2})=(17-20, 3-6, 3-6);

- Добавление первого компонента топливной смеси ко второму компоненту топливной смеси для образования топливной смеси с низким содержанием серы.

Преимущественный вариант осуществления представляет собой вариант осуществления настоящего изобретения, где способ дополнительно включает в себя следующие стадии:

- Предоставление связующего вещества, имеющего параметры (δ_{d3} , δ_{p3} , δ_{h3})=(17-20, 3-6, 4-6) в относительном количестве в интервале от 0,5 до 10 мас.% конечной топливной смеси с низким содержанием серы;

- Добавление связующего вещества к первому или ко второму топливному компоненту для образования промежуточного компонента смеси;

- Добавление второго или первого компонента топливной смеси к промежуточному компоненту смеси для образования топливной смеси с низким содержанием серы.

Первый компонент топливной смеси и/или второй топливный компонент согласно предпочтительному варианту осуществления могут быть нагреты до температуры в интервале 70-150°C до образования топливной смеси с низким содержанием серы.

Промежуточный компонент смеси, содержащий первый или второй топливный компонент, и связующее вещество, преимущественно подвергают манипуляции для образования гомогенной смеси до добавления второго или первого топливного компонента к первой смеси, посредством чего образуется топливная смесь с низким содержанием серы. Манипуляция для образования гомогенной смеси может осуществляться посредством перемешивания смеси или подачи смеси насосом.

Согласно дополнительному аспекту настоящего изобретения цель изобретения достигается посредством способа подготовки получения топливной смеси с низким содержанием серы согласно настоящему изобретению, причем способ включает в себя измерение параметров (δ_{d1} , δ_{p1} , δ_{h1}) первого компонента топливной смеси,

содержащего возобновляемый углеводородный компонент, измерение параметров (δ_{d2} , δ_{p2} , δ_{h2}) второго компонента топливной смеси, определение совместимости первого и второго топливных компонентов на основании измерения параметров.

В одном варианте осуществления наличие совместимости определяют на основании измеренных параметров, и первый и второй топливные компоненты принимают для прямого смешивания.

В дополнительном варианте осуществления несовместимость первого и второго топливных компонентов определяют на основании измеренных параметров, где выбирают связующее вещество, имеющее параметры (δ_{d3} , δ_{p3} , δ_{h3}), и где связующее вещество добавляют к первому или второму топливному компоненту для достижения совместимости.

Краткое описание чертежей

Настоящее изобретение будет описано ниже со ссылкой на один вариант осуществления, иллюстрированный на чертежах, где:

фиг. 1 демонстрирует схематическое изображение непрерывного процесса под высоким давлением для превращения углеродсодержащих материалов в возобновляемые углеводороды;

фиг. 2 демонстрирует аппаратно-технологическую схему завода, используемого для получения нефти в примере 1;

фиг. 3 демонстрирует схематическое изображение процесса каталитического улучшения качества для получения частично улучшенного возобновляемого масла в примере 2;

фиг. 4 демонстрирует схематическую блок-схему установки, применяемой для улучшения качества возобновляемой сырой нефти в примере 2 и 3;

фиг. 5 демонстрирует фотографии ранжирования растворителей, применяемых в тесте на растворимость;

фиг. 6 демонстрирует фотографии результатов испытаний методом пятна для оценки растворимости. (1) демонстрирует два растворителя, являющихся полностью растворимыми и (2) демонстрирует два растворителя, которые являются частично растворимыми.

фиг. 7 демонстрирует 3D графическое изображение параметров растворимости Хансена для возобновляемой сырой нефти (Нефть А), полученной в примере 1.

фиг. 8a и фиг. 8b обобщают растворители и смеси растворителей для определения параметров растворимости Хансена, применяемых для оценки параметров растворимости Хансена возобновляемых видов сырой нефти, полученных в примере 1.

фиг. 9 обобщает свойства возобновляемых жидкостей, полученных посредством процесса гидротермального сжижения и улучшения качества.

фиг. 10. демонстрирует 3D графическое изображение параметров растворимости

Хансена для возобновляемых видов сырой нефти: Нефть А, Нефть В и Нефть С, полученных в примере 1.

фиг. 11. демонстрирует 3D графическое изображение параметров Хансена для возобновляемой сырой нефти - Нефть А (пример 1), частично улучшенной возобновляемой нефти (пример 2), и улучшенной возобновляемой нефти (пример 3).

фиг. 12а, фиг. 12b и фиг. 12с. демонстрируют 3D графическое изображение параметров растворимости Хансена для неочищенной сырой нефти, VGO и битума в сравнении с возобновляемой сырой нефтью, частично улучшенной нефтью и улучшенной нефтью соответственно.

фиг. 13. обобщает Параметры растворимости Хансена для различных возобновляемых жидкостей, минеральных масел, VGO и битума.

фиг. 14а и 14b демонстрируют 3D графическое изображение параметров растворимости Хансена для мазутов со сверхнизким содержанием серы и мазутов с высоким содержанием серы в сравнении с частично улучшенной нефтью, частично улучшенной тяжелой фракцией и улучшенной тяжелой фракцией.

фиг. 15. демонстрирует пример топливной смеси с низким содержанием серы, содержащей возобновляемый компонент согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения.

фиг. 16 демонстрирует результаты испытаний методом пятна и изображения под микроскопом смесей частично улучшенной тяжелой фракции (HFPUO) и судового газойля (MGO), описанных в примере 14.

фиг. 17 демонстрирует результаты испытаний методом пятна и изображения под микроскопом смесей частично улучшенной тяжелой фракции (HFPUO) и мазута с высоким содержанием серы (HSFO), описанных в примере 15.

Подробное раскрытие настоящего изобретения

Фиг. 1 демонстрирует вариант осуществления непрерывного процесса под высоким давлением для превращения углеродсодержащих материалов в возобновляемые углеводороды, таких как биомасса и/или отход, в возобновляемую нефть.

Как показано на фиг. 1, углеродсодержащий материал в виде биомассы и/или материала отходов сначала подвергают воздействию на стадии подготовки исходной смеси (1). На стадии подготовки исходной смеси происходит превращение углеродсодержащего материала в поддающуюся перекачке насосом исходную смесь, и часто эта стадия включает механические средства для уменьшения размера и суспендирования углеродсодержащего материала с другими ингредиентами, такими как вода, катализаторы и другие добавки, такие как органические вещества в исходной смеси. В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения исходная смесь может быть предварительно нагрета на стадии предварительной обработки. Часто исходную смесь предварительно нагревают до температуры в интервале от около 100°C до около 250°C на стадии предварительной обработки. Неограничивающие примеры биомассы и отходов согласно настоящему изобретению включают биомассу и отходы,

такие как древесная биомасса и остатки, такие как древесные стружки, древесные опилки, древесные отходы, дорожные обрезки, кора, ветки, садовые и парковые отходы и сорняки, энергетические культуры как кустарник, ива, китайский тростник и арундо тростниковый; сельскохозяйственные и побочные продукты, такие как травы, солома, стебли, стерня, скорлупа, початки и скорлупа от, например, пшеницы, ржи, кукурузы, риса, подсолнечника; пустые фруктовые грозди от производства пальмового масла, жидкие промышленные отходы от производителей пальмового масла (POME), остатки от производства сахара, такие как жом сахарного тростника, барда, меласса, парниковые отходы; энергетические культуры как китайский тростник, просо, сорго, ятрофа; водная биомасса, такая как макроводоросли, микроводоросли, цианобактерии; подстилки и навоз животных, такие как волоконная фракция от животноводства; муниципальные и промышленные стоки, такие как черный щелок, бумажные осадки, некондиционные волокна от производства бумаги; остатки и побочные продукты от пищевых производств, такие как выжимки от соков, растительное масло или продукция виноделия, использованная кофейная гуща; муниципальные твердые отходы, такие как биогенная часть муниципальных твердых отходов, сортированные бытовые отходы, ресторанные отходы, отходы скотобойни, осадки сточных вод, такие как первичные иловые осадки, вторичные иловые осадки от обработки сточных вод, сброженные органические осадки в результате анаэробного брожения и их комбинации.

Множество углеродсодержащих материалов согласно настоящему изобретению относятся к лигноцеллюлозным материалам, таким как древесная биомасса и сельскохозяйственные остатки. Такие углеродсодержащие материалы, как правило, содержат лигнин, целлюлозу и гемицеллюлозу.

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

Содержание целлюлозы в углеродсодержащем материале находится предпочтительно в интервале от 10 до 60 мас.%, такое как содержание целлюлозы в интервале от 15 до 45 мас.%. Предпочтительно содержание целлюлозы в углеродсодержащем материале находится в интервале от 20 до 40 мас.%, например, 30-40 мас.%.

Содержание целлюлозы в углеродсодержащем материале находится предпочтительно в интервале от 10 до 60 мас.%, такое как содержание целлюлозы в интервале от 15 до 45 мас.%. Предпочтительно содержание целлюлозы в углеродсодержащем материале находится в интервале от 20 до 40 мас.%, например, 30-40 мас.%.

Вторая стадия представляет собой стадию создания избыточного давления (2), где исходную смесь сдавливают посредством насосных средств до давления по меньшей мере

150 бар и до около 450 бар.

Находящуюся под избыточным давлением исходную смесь последовательно нагревают до температуры реакции в интервале от около 300°C и до около 450°C.

Исходную смесь, как правило, поддерживают при этих условиях в течение достаточного времени для превращения углеродсодержащего материала, например, в течение периода от 2 до 30 минут перед охлаждением, и давление снижают.

Смесь продуктов, содержащую жидкий углеводородный продукт, воду с водорастворимыми органическими соединениями и растворенными солями, газ, содержащий диоксид углерода, водород и метан, а также суспендированные частицы из указанного превращенного углеродсодержащего материала последовательно охлаждают до температуры в интервале от 50°C до 250°C в одну или несколько стадий.

Охлажденная или частично охлажденная смесь продуктов далее поступает в устройство для снижения давления, где давление снижается от давления превращения до давления менее 200 бар, такого как давление менее 120 бар.

Подходящие устройства для снижения давления включают устройства для снижения давления, содержащие набор трубчатых элементов в последовательном и/или параллельном расположении, причем их длина и внутреннее поперечное сечение адаптированы для снижения давления до желательного времени, и устройства для снижения давления, включают насосные установки, снижающие давление.

Превращенную исходную смесь далее разделяют на по меньшей мере газовую фазу, содержащую диоксид углерода, водород, монооксид углерода, метан и другие короткие углеводороды ($C_2 - C_4$), спирты и кетоны, фазу сырой нефти, водную фазу с водорастворимыми органическими соединениями, а также растворенные соли и в итоге суспендированные частицы, такие как неорганические вещества и/или уголь и/или непревращенный углеродсодержащий материал в зависимости от конкретного перерабатываемого углеродсодержащего материала и конкретных условий обработки.

Водная фаза из первого сепаратора обычно содержит растворенные соли, такие как гомогенный катализатор (катализаторы), такие как калий и натрий, а также водорастворимые органические соединения. Многие варианты осуществления непрерывной переработки углеродсодержащего материала под высоким давлением в углеводороды согласно настоящему изобретению включают стадию рекуперации для извлечения гомогенных катализатора (катализаторов) и/или водорастворимых органических соединений из указанной отделенной водной фазы, и по меньшей мере частично рециркуляцию их на стадию подготовки исходной смеси. Таким образом, увеличиваются суммарный выход нефти и эффективность использования энергии процесса. В предпочтительном варианте осуществления согласно настоящему изобретению установка для рекуперации включает в себя стадию испарения и/или перегонки, где тепло для испарения и/или перегонки по меньшей мере частично подается посредством теплопередачи от водяного охладителя высокого давления через среду для теплопереноса, такую как горячее масло или пар, посредством чего увеличивают

суммарный возврат тепла и/или эффективность использования энергии.

Возобновляемая сырая нефть может быть далее подвергнута процессу улучшения качества (не показано), где ее подвергают давлению в интервале от около 20 бар до около 200 бар, такому как давлению в интервале от 50 до 120 бар, перед нагревом до температуры в интервале от 300 до 400°C в одну или несколько стадий и приводят в контакт с водородом и гетерогенным катализатором (катализаторами), содержащимися в одной или нескольких зонах реакции, и в итоге фракционируют на фракции с различными температурами кипения.

Пример 1: Предоставление первого топливного компонента, содержащего возобновляемый компонент согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения

Три различных вида возобновляемой сырой нефти Нефть А, Нефть В и Нефть С получали из древесины березы и сосны, используя пилотную установку на фиг. 1. Анализ полученных древесных стружек показан в Таблице 1 ниже.

Таблица 1. Состав углеродсодержащего материала в пересчете на сухую беззольную массу.

ЭЛЕМЕНТ	ЕЛЬ	СОСНА	50/50 СМЕСЬ
	мас.%, сух.	мас.%, сух.	
С, мас.%	50,4	50,2	50,3
Н, мас.%	6,1	6,2	6,15
О, мас.%	43,1	43,4	43,25
S, мас.%	0	0	0
N, мас.%	0,2	0,1	0,15
Cl, мас.%	0,008	0,007	0,0074
HHV, МДж/кг	20,2	20,1	20,15

Подготовка сырья

Древесные стружки измельчали в древесную муку в системе с молотковой дробилкой и смешивали с рециркуляционной водой (включающей растворенные соли и водорастворимые органические вещества), рециркуляционной нефтью, катализаторами для получения гомогенной и поддающейся перекачке насосом исходной смеси. В качестве катализатора использовали карбонат натрия, а гидроксид натрия использовали для регуляции pH. Была сделана попытка поддерживать постоянной концентрацию калия во время прохождения процесса, т.е. измеряли концентрацию калия в водной фазе и на основании этого определяли требуемую концентрацию добавочного катализатора. Гидроксид натрия добавляли в достаточных количествах для поддержания pH на выходе отделенной водной фазы в интервале от 8,0-8,5. Дополнительную КМЦ (Карбоксиметилцеллюлозу, $M_w=30000$) в концентрации 0,8 мас.% добавляли к суспензии исходной смеси как структурирующую добавку, чтобы избежать осаждения в емкости для

исходного сырья и улучшить способность к перекачке насосом.

Поскольку ни водная ни нефтяная фаза не были доступны для первого цикла (загрузки), сырое талловое масло использовали как пусковую нефть и 5,0 мас.% этанола и чистую воду (вода обратного осмоса, вода RO) применяли для эмульгирования водной фазы на первом цикле. Требуется множество циклов (загрузок) прежде чем процесс можно рассматривать как находящийся в устойчивом состоянии и будут получены представительные нефтяные и водные фазы. Требуется приблизительно 6 циклов, чтобы получить нефть с менее, чем 10% концентрацией пускового масла. Следовательно, проводили 6 циклов, где полученные нефтяную и водную фазы, полученные от предыдущего цикла, добавляли к исходной смеси для последующего цикла. Композиция исходного сырья для прохождения 6-го цикла показана в Таблице 2 ниже:

Таблица 2. Состав исходной смеси для прохождения 6-го цикла

Сосна мас. % сух.	Ель мас.% сух.	КМЦ мас. % сух.	Рецирк. нефть с 5- го цикла мас.% сух.	Вода, содерж. в древ. и рецирк. нефти мас.%	Фаза рецирк. воды с 5- го цикла мас.%	К мас.%	NaOH мас. %	Всего мас. %
11,1	11,1	0,8	18,2	9,8	45,2	2,3	1,5	100,0

Всю исходную смесь из Таблицы 2 обрабатывали при давлении около 320 бар и температуре около 400°C. Дегазированный продукт собирали в втде отдельных образцов для определения баланса массы (МВ) в емкостях вначале каждого теста, и нумеровали МВ1, МВ2, МВ3, и т.д. Собранные продукты взвешивали, а нефть и водные фазы гравиметрически разделяли и взвешивали. Данные регистрировали как в электронном виде, так и вручную для каждой загрузки.

Полный баланс массы

Полный баланс массы (MB_{Tot}) представляет собой отношение между полной массой, выходящей из установки, и полной массой, поступающей в установку в течение конкретного времени. Полный баланс массы можно также рассматривать как параметр качества из генерируемых данных. Средняя величина равна 100,8% со стандартным отклонением.

Выход нефти из биомассы (ОУ)

Выход нефти из биомассы (ОУ) выражает фракцию поступающей сухой биомассы, которая превращается в сухую беззольную нефть. Его определяют как массу сухой беззольной нефти, полученной из сухой биомассы в течение конкретного времени, разделенную на массу сухой биомассы, поступающей в установку в течение того же времени. Рециркулированная нефть не включается в баланс, ее вычитают из общего количества извлеченной нефти при расчете выхода нефти из биомассы. Установлено, что

средний выход нефти (ОУ) равен 45,3 мас.% при стандартном отклонении 4,1 мас.% ,т.е. 45,3% массы сухой биомассы (древесина+КМЦ) в сырье превращается в сухую беззольную нефть.

Детальный анализ нефти

Данные измерений для нефти представлены в Таблице 3.

Таблица 3. Данные для нефти из 6-го цикла

ПАРАМЕТР	ЕДИНИЦ А	ЦЕЛЬНАЯ НЕФТЬ, (ДЕГИДРАТ.)	ЛЕГКИЕ ФРАКЦИИ (180-260°C) (260-344°C)		ТЯЖЕЛАЯ ФРАКЦИЯ (344 °C)
Выход от исх., мас.%			11,6	21,1	
С	мас.% (сух.безз.)	81,9	80,3	82,3	84,8
Н	мас.% (сух.безз.)	8,7	10,3	9,5	8,0
N	мас.% (сух.безз.)	0,09	н.о	н.о	<0,75
S	мас.% (сух.безз.)	0,008	н.о	н.о	н.о
О	мас.% (сух.безз.)	10,1	9,4	8,2	8,2
Плотность, 15° С (Цельная нефть, а.г)	кг/л	1,0729			
Плотность, 15° С	кг/л	н.о	0,9425	1,0236	1,1541
Плотность, 40° С	кг/л	1,0572			
Плотность, 50° С	кг/л	1,0503			
Плотность, 60° С	кг/л	1,0435			
Плотность, 70° С	кг/л	1,0368			
ННВ (сух.безз.)	МДж/кг	38,6	38,5	37,5	37,7
Кинематическая вязкость, 40 °С	мм ² /с	17360	2,996		9812 (150°C)
Кинематическая	мм ² /с	1545			1298 (175°C)

вязкость, 60 °C					
Общее Кислотное число	мг КОН/г	8,8	3,75	8,2	8,2
Сильное Кислотное число	мг КОН/г	<0,01			
Температура застывания (максимальная)	°C	24	-60	-15	140
Температура вспышки	°C	59	90	146	
Содержание влаги	мас. %	0,88			

Регенерация энергии в полученной гидроожиженной нефти

Регенерация энергии (ER_{oil}) выражает какая часть химической энергии в исходной древесине переходит в нефть. При этом не учитывается ни энергия, требуемая для нагрева, ни электрическая энергия, подаваемая на установку. Для расчета степени регенерации, высшую теплоту сгорания (HHV) для нефти, равную 38,6 МДж/кг, используют вместе с HHV для древесной смеси, приведенной в Таблице 1. Полученная в результате регенерация энергии для нефти 6-го цикла составляла 85,6% при стандартном отклонении 7,7, т.е. 85,6% (химической) энергии в древесном сырье на заводе регенерируется в полученной нефти.

Получение и анализ газа

Газ производится в процессе превращения биомассы в нефть. Выход газа, полученного из сухой древесины в исходном сырье равен 41,2 мас.%. Газ состоит в основном из CO_2 , CH_4 и других коротких углеводородов (C_2-C_4), H_2 и некоторых низших спиртов. Образцы газа отбирали и анализировали в институте Sveriges Tekniska Forskningsinstitut (SP) в Швеции. Анализ газа от 6-го газа показан в Таблице 4 наряду со значениями тепловых параметров газа, оценка которых проводилась на основе состава газа. Поскольку процесс HTL (гидротермального сжижения) проходит при восстановительных условиях, предполагают, что газ не содержит кислорода (O_2), и происхождение обнаруженного кислорода в газе связывают с попаданием воздуха в емкости для образцов при их заполнении образцом газа. Состав газа скорректирован по кислороду (и азоту). Рассчитанный элементный состав газа показан в Таблице 5.

Таблица 4. Состав газов, полученных в процессе

КОМПОНЕНТ	Об.%, A.R	Об.%, БЕЗ ВОЗДУХА *	МАС.%, 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
Сумм. 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

Происхождение кислорода (O₂) в полученном газе (а.г) относят на счет воздушного загрязнения газа при заполнении емкости с образцом. Считают, что состав полученного газа не включает кислород.

Таблица 5. Элементный состав газа.

ЭЛЕМЕНТ	МАС. %
С	32,0
Н	3,8
N	0,0
О	64,1
Всего	100

* На основе без МЕК

Пример 2: Предоставление первого топливного компонента, содержащего возобновляемый компонент посредством улучшения качества возобновляемой сырой нефти

Возобновляемую сырую нефть - Нефть А, В и С - полученную из сосновой древесины, как описано в примере 1, подвергали частичному улучшению качества посредством гидроочистки, как показано на фиг. 3.

Процесс проводили в пилотной установке непрерывного действия, используя трубчатый реактор с нисходящим потоком. Применяли три независимых зоны нагрева для обеспечения изотермического профиля в слое катализаторов. Следовательно, в реакторе расположены три секции, включающие зону предварительного нагрева, слой катализаторов (изотермическую зону) и зону выпуска. Реактор заполняли 25% - 50%

измельченного катализатора с карбидом кремния в качестве инертного материала. Применяли промышленный катализатор NiMo-S.

Слой катализатора сначала сушили в атмосфере азота при температурах в интервале 100-130°C и последовательно активировали посредством процесса предварительного сульфидирования, используя обогащенное серой дизельное топливо с 2,5 мас.% диметилдисульфида и при объемной скорости водорода, равной 24 л/час при 45 бар и температуре от 25 до 320°C (скорость повышения 35/час) в течение около 40 часов или до того, как уровни насыщения серой будут снижаться, т.е. до ослабления гиперактивности катализатора. Мониторинг проводили посредством регистрации насыщения продукта серой или изменения плотности жидкости; как только плотность продукта становилась стабильной, возобновляемую сырую нефть вводили в систему при желательной скорости потока.

Объемную скорость (WHSV) варьировали в интервале от 0,2 до 0,5 ч⁻¹, при постоянной скорости потока водорода (900 см³ H₂/см³ нефти), рабочем давлении, равном 90 бар, причем рабочая температура изотермической зоны, содержащей гетерогенный катализатор была равна 320°C.

Полученная в результате нефть с частично улучшенным качеством имела следующие свойства (Таблица 6).

Таблица 6: Физико-химические свойства возобновляемой сырой нефти и частично улучшенной нефти

	Возобновляе мая сырая нефть	Частично улучшенная нефть I	Частично улучшенная нефть II	Частично улучшенная нефть III
WHSV реакции [ч⁻¹]	-	0,5	0,3	0,2
TAN [мг КОН/ г нефти]	62	14,7	5,6	4,3
Плотность @ 15,6°C [кг/м³]	1051,1	987,3	972,2	962,3
вязкость @ 40°C [сП]	1146	160	74	48
Н/С	1,41	1,50	1,57	1,61
Кислород [мас.%]	9,5	6,3	2,4	2,1
HHV [МДж/кг]	37,6	41,3	42,0	42,4
Выход воды [мас.%]	-	6,27	6,69	7,37

Результаты, представленные в Таблице 6 показывают, что снижающаяся объемная скорость воды увеличивается, в то время как вязкость, содержание кислорода и TAN уменьшаются. Данный эффект относят за счет возрастания скоростей реакций декарбоксилирования/метанизации и гидродеоксигенации/дегидратации.

Пример 3: Предоставление первого топливного компонента, содержащего возобновляемый компонент, посредством дополнительного улучшения качества частично улучшенной нефти

Частично улучшенную нефть, полученную, как описано в примере 2, подвергали дополнительной стадии гидроочистки, как показано на фиг. 3.

Процесс проводили в пилотной установке непрерывного действия, используя трубчатый реактор с нисходящим потоком. Применяли три независимых зоны нагрева для обеспечения изотермического профиля в слое катализаторов. Следовательно, в реакторе расположены три секции, включающие зону предварительного нагрева, слой катализаторов (изотермическую зону) и зону выпуска. Реактор заполняли 50% измельченного катализатора с карбидом кремния в качестве инертного материала. Применяли промышленный катализатор NiMo-S.

Слой катализатора сначала сушили в атмосфере азота при температурах в интервале 100-130°C и последовательно активировали посредством процесса предварительного сульфидирования, используя обогащенное серой дизельное топливо с 2,5 мас.% диметилдисульфида и при объемной скорости водорода, равной 24 л/час при 45 бар и температуре от 25 до 320°C (скорость повышения 35/час) в течение около 40 часов или до того, как уровни насыщения серой будут снижаться, т.е. до ослабления гиперактивности катализатора. Мониторинг проводили посредством регистрации насыщения продукта серой или изменения плотности жидкости; как только плотность продукта становилась стабильной, возобновляемую сырую нефть вводили в систему при желательной скорости потока.

Объемная скорость (WHSV) составляла 0,3 ч⁻¹, при постоянной скорости потока водорода (1300 см³ H₂/см³ нефти), рабочем давлении, равном 120 бар, причем рабочая температура изотермической зоны, содержащей гетерогенный катализатор была равна 370°C. После гидроочистки частично улучшенной нефти получают значительное снижение температуры кипения и остатка, как показано в Таблице 7, т.е. фракция с первоначальной температурой кипения (IBP) до 350°C возрасла более чем в два раза посредством процесса улучшения качества, а остаток (BP > 550°C) уменьшился от 16,3% до 7,9%.

Таблица 7: Физико-химические свойства возобновляемой сырой нефти и частично улучшенной нефти

	Частично улучшенная нефть I	Улучшенная нефть
WHSV реакции [ч ⁻¹]	-	0,3
TAN [мг КОН/ г нефти]	14,7	<0,1
Плотность @ 15,6°C [кг/м ³]	926	903
вязкость @ 40°C [сП]	1,64	1,73

Н/С	0,6	0,0
ННВ [МДж/кг]	43,9	44,3
Выход воды [мас. %]	9,7	0,1
Дистиллят IBP-350°C [%]	64	67
Остаток >550°C	16,3	7,9

Пример 4: Параметры растворимости Хансена

Параметры растворимости Хансена (HSP) представляют собой методологию для описания растворимости, смешиваемости и устойчивости различных растворителей и веществ, и широко применяются, в отраслях производства, например, полимеров и красок. Хорошее описание методологии приведено в С.М. Hansen, «Hansen Solubility Parameters - A Users Handbook», Second Edition, CRC Press, Taylor & Francis Group, LLC. (2007), включенной в настоящее описание посредством ссылки.

В методологии учитываются три типа молекулярных взаимодействий: ΔE_d для дисперсии (относящейся к силам Ван-дер-Ваальса); ΔE_p для полярности (относящейся к дипольному моменту) и ΔE_h для водородных связей, (Ур.1). Параметр общей растворимости (δ_T) получают посредством деления уравнения 1 на выходы молярного объема (Ур.2).

$$\Delta E = \Delta E_d + \Delta E_p + \Delta E_h \text{ (Ур.1)}$$

$$\delta_T^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \text{ (Ур.2)}$$

Как описано у Hansen, эти три параметра могут быть иллюстрированы на 3D диаграмме, в виде фиксированной точки для чистых растворителей и в виде сферы растворимости для сложных смесей образцов. Центр сферы растворимости соответствует ее параметрам растворимости Хансена и ее радиус (R_o) или так называемый радиус взаимодействия определяет границу подходящих растворителей, которые обычно содержатся внутри сферы, причем нерастворимые растворители расположены снаружи сферы. Параметры растворимости Хансена основаны на принципе «подобное растворяет подобное», согласно которому метрическая мера расстояния параметра растворимости Хансена определяет подобие, что означает, что растворители со сходными значениями параметров δ_D , δ_P , и δ_H вероятно являются совместимыми.

Когда профиль растворимости определяют для сложных смесей, существуют два параметра, которые должны быть включены в исследование, расстояние между материалами (R_a) на диаграмме сферы и относительное расстояние одного растворителя или смеси двух или более растворителей от центра сферы (номер RED). R_a может быть определен по объемной или весовой аддитивности соответствующих параметров (Ур. 3), и номер RED соответствует отношению между R_a и радиусом сферы (R_o) (Ур. 4).

$$Ra^2 = 4(\delta_{d1} - \delta_{d2})^2 + (\delta_{p1} - \delta_{p2})^2 + (\delta_{h1} - \delta_{h2})^2 \text{ (Ур. 3)}$$

$$RED = \frac{Ra}{R_o} \text{ (Ур. 4)}$$

Относительное расстояние RED равно 0, когда растворитель и исследуемый образец имеют одинаковые параметры растворимости Хансена; совместимые растворители или их смесь будут иметь значения RED менее 1, и значение RED будет постепенно увеличиваться со снижением растворимости растворяемого вещества в растворителе.

Определение параметров растворимости Хансена

Параметры растворимости Хансена для видов возобновляемой сырой нефти, Нефти А, Нефти В, Нефти С, полученных в примере 1, и видов возобновляемой нефти с улучшенным качеством из примеров 2 и 3, а также различных видов ископаемой сырой нефти и фракций с различной температурой кипения определяли, используя растворители и методики, описанные ниже.

Материалы

С целью сравнения, определяли профили растворимости ископаемой сырой нефти. Для испытаний растворимости, использовали следующие растворители, приобретенные у промышленных поставщиков химической продукции: 1-пропанол ($\geq 99,5\%$), 1-бутанол ($99,8\%$), 2-бутанон ($\geq 99,0\%$), 2-гептанон ($\geq 98\%$), ацетальдегид ($\geq 99\%$), ацетилхлорид ($\geq 99,9\%$), ацетон ($\geq 99,9\%$), ацетонитрил ($\geq 99,9\%$), ацетилацетон ($\geq 99\%$), 1-бутантриол (99%) циклогексан ($\geq 99,5\%$), циклопентанон ($\geq 99\%$), диэтиловый эфир ($\geq 99,0\%$), этилацетат ($99,8\%$), фурфураль ($\geq 98\%$), гексаналь ($\geq 97\%$), гексан ($\geq 97,0\%$), изопропилацетат (98%), раствор молочной кислоты ($\geq 85\%$), м-крезол (99%), метанол ($\geq 99,9\%$), пентан ($\geq 99\%$), фенол жидкий ($\geq 89,0\%$), тетрагидрофураль ($\geq 99,9\%$), толуол ($99,8\%$) Sigma-Aldrich. Тетрагидрофурфуриловый спирт (99%), 1-метилимидазол (99%), 2,6 диметилфенол (99%), диметилдисульфид ($\geq 99,0\%$), глицидилметакрилат ($\geq 97,0\%$), триолеилфосфат (90%) Aldrich. 2-метоксифенол ($\geq 98\%$), анизол (99%), дихлорметан ($\geq 99,5\%$), пропиленоксид ($\geq 99\%$) Alfa Aesar. Глицерин и этиленгликоль (общего использования) BDH. Пероксид водорода (USP-10 объемов) Atoma.

Методика оценки параметров растворимости Хансена

Параметры растворимости Хансена исследованных видов нефти посредством набора тестов на растворимость и модели HSP, описанной в С.М. Hansen, «Hansen Solubility Parameters - A Users Handbook», Second Edition, CRC Press, Taylor & Francis Group, LLC. (2007), и программным обеспечением HSPiP, разработанным Abbott S. & Yamamoto H. (2008-15).

Первоначально 20 органических растворителей смешивали с исследуемыми видами нефти при температуре окружающей среды и классифицировали как «хорошие» (т.е. растворимые), «частично растворимые» или «плохие» (т.е. нерастворимые) растворители на основании наблюдаемой и измеренной степени растворимости.

Поскольку параметры растворимости видов исследуемых видов нефти были неизвестны, набор растворителей, используемых для первого скрининга, имел широкий интервал параметров растворимости Хансена. После завершения первоначальных тестов на растворимость и достижения первой аппроксимации HSP, были выбраны растворители

с параметрами, близкими к параметрам исследованной нефти, чтобы увеличить точность модели параметра растворимости Хансена. Псевдо-3-D представительное изображение (сфера) параметров растворимости Хансена было построено по первоначальным результатам с использованием программного обеспечения HSPiP и показана на фиг. 8.

В этом представлении «хорошие» растворители помещают внутри или на поверхности сферы, в то время как частично растворимые или нерастворимые растворители помещают снаружи сферы. Как только для исследованной нефти определяют первоначальные параметры растворимости Хансена, программное обеспечение оценивает относительное расстояние (RED) по уравнению 5. RED является отношением модифицированного различия между параметрами растворимости двух веществ, R_a (т.е. исследуемых образцов и растворителя), и максимального различия параметров растворимости, которое еще позволяет образцу растворяться в растворителе, R_M .

$$RED = \frac{Ra^2}{R_M^2} = \frac{\left[(\delta_{D_2} - \delta_{D_1})^2 + \frac{(\delta_{P_2} - \delta_{P_1})^2}{4} + \frac{(\delta_{H_2} - \delta_{H_1})^2}{4} \right]}{R_M^2} \quad \text{Ур. (5)}$$

Таким образом, относительное расстояние RED равно нулю ($RED=0$), когда растворитель и исследуемый образец имеют одинаковые параметры растворимости Хансена. Red равно 1 ($RED=1$), когда параметры растворимости Хансена растворителя помещают на поверхность сферы, и RED больше 1 ($RED > 1$), когда образец нерастворим в растворителе или растворитель является слабым растворителем. После оценки приблизительных параметров растворимости Хансена и значения RED для рассматриваемой нефти точность модели может быть увеличена. Этого достигают посредством проведения тестов на растворимость с новым набором растворителей или смесями растворителей, выбранными на основании их значений RED, как предсказывает программное обеспечение HSPiP. Параметры растворимости Хансена как протестированных растворителей, так и смесей должны помещаться на поверхности и рядом с центром 3D модели сферы. После коррекции модели, программу HSPiP можно использовать как инструмент прогнозирования подходящих растворителей в зависимости от требуемой функции; т.е. мостика растворимости, деэмульгатора, осаждения нерастворимого материала на определенный химический реагент. Перечень используемых растворителей и смесей растворителей представлен на фиг. 8a/8b.

Испытания на растворимость проводили в наборе конических стеклянных пробирок с пробкой, помещая приблизительно 0,5 г одного образца и 5 мл растворителя или смеси. Испытания на растворимость проводили при трех повторях. Пробирки выдерживали в условиях ультразвуковой обработки в течение 5 часов и оставляли в покое на ночь при комнатной температуре. Последовательно, содержимое каждой пробирки визуально проверяли и классифицировали на 5 категорий как: растворимые (1): когда отсутствует наблюдаемое разделение фаз или осаждение твердого вещества в стеклянных пробирках; частично растворимые (2-4), когда появляются крупные твердые частицы или

комков нефти, указывая на то, что образец не полностью растворился в растворителе или смеси; и нерастворимые (0), когда эти смеси имеют хорошо определяемые фазы. Степень частичной растворимости находится в диапазоне от 2 до 4, причем 2 указывает наивысшую относительную растворимость. Фиг. 5 иллюстрирует примеры каждой из категорий растворимости.

Вследствие темного цвета образцов является трудным визуально различать категории растворимые (1) и частично растворимые (2), таким образом, эти образцы отмечали как «неопределенные». Для оценки растворимости этих «неопределенных» образцов, метод «испытания методом пятна» применяли, как более точный индикатор стабильности/совместимости смеси. Этот метод широко применяется для оценки совместимости судовых топливных смесей применялся, например, Redelius [P. Redelius, «Bitumen растворимость model using hansen растворимость parameter,» Energy and Fuels, об. 18, no. 4, pp. 1087-1092, 2004] для анализа параметров растворимости Хансена. Испытания методом пятна проводили, помещая каплю каждого «неопределенного» раствора на фильтровальную бумагу и проводя оценку на основании критериев испытания методом пятна, приведенных в P. Products, and R. S. Sheet, «Cleanliness and Compatibility of Residual Fuels by Spot Test» об. 4, no. Reapproved 2014, pp. 2014-2016, 2016: Если образуется пятно однородного цвета, как показано на фиг. 6a, смесь считают полностью растворимой (т.е. категории 1), в то время как, если образуются два отдельных концентрических пятна, как показано на фиг. 6b, растворитель считают частично растворимым (т.е. категории 2).

Пример 5: Параметры растворимости Хансена для возобновляемых видов сырой нефти.

Параметры растворимости Хансена и профили растворимости возобновляемых видов сырой нефти, полученных посредством гидротермального сжижения в примере 1 (Нефть А, В и С) определяли, используя всего 36 растворители и 23 смеси растворителей. Результаты обобщены на фиг. 8a/8b. 3D представление параметров растворимости Хансена для Нефти А (фиг. 7) имеет хорошее совпадение, равное 0,965, с 24 растворителями, помещенными внутри сферы, и 33 растворителями снаружи сферы. Балл и значения RED для каждого растворителя показаны на фиг. 8a/8b. Растворители со значением RED, равным 1, расположены на поверхности сферы, растворители со значениями менее 1 расположены внутри сферы, и растворители со значениями больше 1 расположены снаружи сферы. Таким образом, чем ближе значение RED к 0, тем ближе растворитель или смесь к центру сферы. Чтобы оценить корреляцию между параметрами растворимости Хансена для возобновляемых видов сырой нефти, также определяли параметры для Нефти В и Нефти С. В этом случае 11 растворителей было достаточно для определения параметров растворимости Хансена, как показано на фиг. 8a/8b.

Три вида возобновляемой сырой нефти, Нефть А (δ_D : 19,19, δ_P : 14,52, δ_H : 11,61, R_0 : 9,3), Нефть В (δ_D : 18,36, δ_P : 10,43, δ_H : 10,06, R_0 : 6,7) и Нефть С (δ_D : 18,13, δ_P : 9,59, δ_H : 9,25, R_0 : 6,8) имеют сходные профили растворимости и могут быть визуализированы на

фиг. 10. Однако Нефть А имеет более высокую полярность и более сильные взаимодействия при образовании водородной связи, чем нефти В и С. Сравнивая параметры трех видов сырой бионефти, можно наблюдать, что они имеют сходство с единственным исключением, что Нефть С была частично растворима в 1-метилимидазоле, в то время как нефти А и В были растворимы, как видно на фиг. 8а. Различие параметров растворимости Хансена для исследуемых возобновляемых видов сырой нефти может быть ассоциировано с биомассой исходного сырья, используемого для получения каждой нефти, т.е. березы в Нефти А; сосны EW в Нефти В и Нефти С, и условий переработки, как описано в примере 1.

Пример 6: Параметры растворимости Хансена для нефти с частично улучшенным качеством и улучшенной нефти

Балльная оценка параметров растворимости Хансена и значения RED, полученные для возобновляемых видов нефти с частично улучшенным качеством в примере 2, обобщены на фиг. 8а/8b и фиг. 9.

Как показано на фиг. 8а/8b всего 18 растворителей использовали для определения параметров растворимости Хансена возобновляемой нефти II с частично улучшенным качеством из примера 2 (δ_D : 17,95, δ_P : 10,96, δ_H : 9,96). 3D представление сферы растворимости Хансена для частично улучшенной нефти из примера 2 показано на фиг. 11. Сфера растворимости Хансена имеет совпадение 0,883, исключая 1 выпадающий растворитель. 15 растворителей использовали для определения профиля растворимости Хансена улучшенной возобновляемой нефти, следуя методологии, описанной в примере 3. Сфера растворимости Хансена улучшенной нефти визуализирована на фиг. 10 и имеет совпадение, равное 1,000 и параметры растворимости Хансена: δ_D : 17,36, δ_P : 8,01, δ_H : 7,59.

Как видно на фиг. 11, параметры растворимости Хансена и радиус растворимости были различными для сырой бионефти, частично улучшенной и улучшенной нефти, что указывает на эффект от процесса улучшения качества на свойства растворимости. Возобновляемая сырая нефть (Нефть А) имеет сильную полярность, высокон дисперсное взаимодействие и сильное взаимодействие при образовании водородной связи. После одной стадии улучшения качества (частичного улучшения), включающей гидрирование, полное деоксигенирование и мягкий крекинг возобновляемой сырой нефти, так называемая частично улучшенная нефть проявляла значительное снижение полярности, взаимодействия при образовании водородной связи и радиуса растворимости. Это можно отнести на счет того факта, что присутствие кислорода, гетероатомов и металлов вносит высокий вклад в параметр полярности. В действительности, чем более улучшенной является сырая нефть, тем ниже значения трех параметров растворимости Хансена, и данный эффект может быть отчетливо визуализирован при сравнении профиля растворимости возобновляемой сырой нефти и частично улучшенной нефти с полностью улучшенной нефтью. Последняя проявляла более низкую дисперсию, полярность и взаимодействие при образовании водородной связи, а также более низкий радиус растворимости.

Значение RED частично улучшенной нефти в сфере растворимости сырой бионефти является достаточно низким (0,524), что предполагает полную растворимость. Однако, значение RED улучшенной нефти ($RED=0,934$) является близким к пределу растворимости $RED \geq 1$, показывая плохую растворимость в сырой бионефти. Следовательно растворимость между сырой бионефтью и улучшенной нефтью является обратно пропорциональной степени ее улучшения.

Пример 7: Совместимость улучшенной возобновляемой нефти с неочищенными видами нефти

Совместимости возобновляемой нефти с нефтепродуктами являются важными для многих практических применений возобновляемой нефти, например, для совместной переработки на предприятиях переработки нефти и для транспорта в трубопроводах.

Параметр растворимости Хансена использовали с целью испытаний совместимости улучшенной возобновляемой нефти с вакуумным газойлем - VGO, битумом и сырой нефти. Результаты показаны на фиг. 13 и визуализированы на фиг. 12a, 12b и 12c. Как видно из чертежей, неочищенная нефть, VGO и битум имеют различия в полярности и параметрах водородного связывания в сравнении с улучшенной возобновляемой нефтью. Однако, профили растворимости также показывают, что существуют области перекрывания между их сферами параметров растворимости Хансена. Кроме того, центр сферы неочищенной нефти размещен на граничном пределе растворимости улучшенной нефти, т.е. $RED=0,981$, что не только увеличивает отношение растворимости между улучшенной сырой бионефтью и неочищенной нефтью, но также указывает, что после глубокой гидрообработки, профиль растворимости улучшенной сырой бионефти становится очень близким к профилю растворимости неочищенной нефти, что означает, что после улучшения возобновляемой сырой нефти посредством гидроочистки, улучшенная нефть представляет сходные свойства в сравнении с ископаемой сырой нефтью.

Пример 8: Совместная переработка сырой бионефти и/или частично улучшенной возобновляемой нефти с неочищенными видами нефти

Чтобы оценить совместную переработку возобновляемой сырой нефти и/или частично улучшенной возобновляемой нефти с неочищенной нефтью и тяжелыми фракциями неочищенной нефти как, например, вакуумным газойлем (VGO), определяли профили растворимости неочищенных видов нефти. Для определения параметров растворимости Хансена ископаемой сырой нефти использовали всего 21 растворитель (δ_D : 18,47, δ_R : 6,67, δ_H : 3,58) и VGO (δ_D : 19,1-19,4, δ_R : 3,4-4,2, δ_H : 4,2-4,4). Их 3D представление имеет высокое совпадение, равное 1,000, с радиусом растворимости, равным 5,6 и 5,8, соответственно. Фиг. 12 а, b и c показывает сферы профилей растворимости, полученных для возобновляемой сырой нефти, частично улучшенной нефти, ископаемой сырой нефти, VGO и битума (δ_D : 18,4, δ_R : 4,0, δ_H : 0,6; R_0 : 5,76). Параметр растворимости Хансена для битума определяли по Redelius, «Bitumen Solubility Model using Hansen Solubility Parameters, Energy and Fuels, об. 18, no. 4, pp. 1087-1092, 2005.

Даже несмотря на то, что параметры дисперсного взаимодействия сырой бионефти, ископаемой сырой нефти, VGO и битума являются сходными, существует значительное различие в полярности и параметрах взаимодействия при образовании водородной связи. Значения RED ископаемой нефти, VGO и битума в сфере растворимости сырой бионефти равны 1,248, 1,415 и 1,506, соответственно. Эти значения RED превышают предел растворимости $RED \geq 1$, показывая только частичную растворимость в сырой бионефти (фиг. 11a). Это подтверждалось результатами лабораторных испытаний по смешиванию в пропорциях от 5 до 50 мас.% сырой бионефти в неочищенной нефти. Такое же поведение наблюдали при сравнении параметров растворимости Хансена частично улучшенной нефти с неочищенной нефтью, VGO и битумом, где различие в полярности и параметрах взаимодействия при образовании водородной связи является высоким. Значения RED ископаемой нефти, VGO и битума в сфере растворимости частично улучшенной нефти превышают предел растворимости $RED \geq 1$ (1,282, 1,534 и 1,611, соответственно), показывая частичную растворимость в частично улучшенной нефти при комнатной температуре. Растворимость смесей частично улучшенной сырой бионефти и неочищенной нефти, битума или вакуумного остатка улучшается при повышении температуры. Экспериментальные тесты показывают, что смеси частично улучшенной сырой бионефти и нефтепродукта или тяжелой дериватизированной фракции в отношении 9:1 становятся растворимыми и совместимыми при испытаниях методом пятна, когда смеси нагревают до температуры в интервале 70-130°C. Следовательно, первый компонент топливной смеси, содержащий возобновляемый углеводород и связующее вещество, и второй топливный компонент согласно преимущественному варианту осуществления настоящего изобретения оба нагревают до температуры 70-150°C, например, 80-120°C перед проведения манипуляций с ними для образования гомогенной смеси. Для выбора связующих веществ, которые соответствуют всем вышеуказанным критериям растворимости и применимости, разнообразные связующие вещества, такие как комбинации растворителей подвергали скринингу с использованием программного обеспечения HSPiP, чтобы идентифицировать подходящие смеси, которые не превышают предел растворимости т.е. $RED \leq 1$. При тестировании ряда растворителей и смесей испытания на смешивание подтвердили, что добавление 2 мас.% толуола или смеси МЕК/м-крезол (70:30) увеличивает растворимость сырой бионефти и битума. Хотя смесь не была полностью совместимой при комнатной температуре, она становится совместимой по результатам анализа при испытаниях методом пятна, когда смесь нагревают до 150°C.

Пример 9: Параметры растворимости Хансена фракций возобновляемой сырой нефти и улучшенной возобновляемой нефти

Совместимость фракций сырой бионефти, частично улучшенной нефти и улучшенной нефти с их ископаемыми аналогами является важной для оценки этих смесей в процессе, таком как, рециркуляция при гидроочистке возобновляемой нефти и совместная переработка с фракциями нефтепродуктов и/или другими видами бионефти. Следовательно, параметры растворимости Хансена фракций, приведенных ниже, определяли по методологии, описанной в примере 5. Улучшенные фракции получали перегонкой частично улучшенных и улучшенных видов нефти, как описано в примерах 2 и 3. На фиг. 14a и 14b показана 3D представление профиля растворимости Хансена улучшенных тяжелых фракций.

Таблица 8: Параметры растворимости Хансена фракций сырой бионефти, частично улучшенной нефти и улучшенной нефти

Образец	δ_D [MPa ^{1/2}]	δ_P [MPa ^{1/2}]	δ_H [MPa ^{1/2}]	R_o
Возобновляема я сырая нефть фракция IBP- 530°C	18-19,5	8-13	7-10	5-9
Тяжелая фракция - PUO	17-19	7,5-12	7-10	5-9
Тяжелая фракция - УО	17-19	7-9,5	7-10,5	4-8

PUO: Частично улучшенная нефть

УО: Улучшенная нефть

Как видно из Фиг. 14a и 14b, параметры растворимости Хансена и радиус растворимости становятся сходными с параметрами для ископаемых топлив, т.е. мазута со сверхнизким содержанием серы - ULSFO и мазута с высоким содержанием серы - HSFO.

Пример 10: Совместимые разбавители, агенты снижения вязкости и усилители стабильности при хранении для возобновляемых видов сырой нефти

Полностью совместимые синтетические разбавители или агенты снижения вязкости и/или плотности для возобновляемой сырой нефти являются желательными для многих практических применений, включая разбавители для улучшения текучести возобновляемой сырой нефти, усиление эффективности разделения в процессе производства, например, посредством разделения с помощью смеси растворитель/разбавитель возобновляемой сырой нефти или для улучшения стабильности при хранении видов сырой нефти.

Используя профиль растворимости сырой бионефти, был выбран список

растворителей, которые попадают внутри сферы «Нефти А» по параметрам растворимости Хансена и профилю растворимости. Эти растворители были выбраны как подходящие для составления желательной смеси «синтетических легких фракций».

Это список растворителей был далее сокращен с использованием следующих критериев: а) низкая токсичность, б) простота отделения от возобновляемой сырой нефти, например, по температуре кипения, с) несложная геометрия, d) растворители, которые не внося вклад в увеличение содержания кислорода в сырой бионефти, е) растворители, которые не содержат другие гетероатомы (т.е. азот, сера, хлорид и т.д.) или металлы, которые могут способствовать ухудшению качества сырой бионефти, f) местная доступность растворителей и g) стоимость.

Легкая фракция с предельной температурой кипения 130°C была получена из возобновляемой сырой нефти А, полученной в примере 1, в роторном испарителе. Семейства соединений, которые представляют основные объемные проценты в легких фракциях возобновляемой сырой нефти, были установлены на основании газохроматографического анализа легкой фракции возобновляемой сырой нефти, т.е. замещенные бензолы: 15 об.%, C₄-C₆ кетоны: 50 об.%, алканы: 24 об.% и спирты: 11 об.%.

На основании данного подхода смесь, содержащая метилэтилкетон, алканы (например, октан, нонан), п-ксилол и/или толуол и 1-бутанол и/или пропанол, идентифицировали как подходящую для имитации легких концевых фракций возобновляемой сырой нефти в качестве «синтетических легких фракций».

Таблица 9. Идентификация легких фракций сырой нефти Hydrofaction™ и примеры смесей

Семейство	Состав	Предложенны е растворители	Состав смеси [об.%]		
	[об.%]		1	2	3
Замещенный бензол	15	п-ксилол ^a	15	10	10
C ₄ -C ₆ кетоны	50	МЕК	50	40	25
Алканы	24	Октан	24	30	35
Спирты	11	1-бутанол	11	20	30
RED -Бионефть сырая	1,43	-	1,43	1,45	1,47

^a п-ксилол может быть заменен на толуол или смесь растворителей толуол/ксилол 50%/50%

Таблица 10. Параметры РХ чистых растворителей и примеры смесей

Растворитель	δ_D	δ_P	δ_H
	[MPa ^{1/2}]	[MPa ^{1/2}]	[MPa ^{1/2}]
п-ксилол	17,8	1	3,1

МЕК	16	9	5,1
Октан	15,5	0	0
1-бутанол	16	5,7	15,8
Состав смеси 1	16,3	5,3	4,8
Состав смеси 2	16,0	4,8	5,5
Состав смеси 3	16,0	4,1	6,3

Объемные проценты каждого растворителя в выбранной смеси показаны в Таблице 9. Начальное значение балла RED (1,53) параметров растворимости Хансена сходной смеси (Таблица 9) было получено с использованием объемной концентрации легких фракций, полученной посредством ГХ-МС.

В Таблице 9 дополнительно показаны некоторые объемные концентрации смеси растворителей, которые имеют сходные значения RED, которые означают, что все смеси предположительно достаточно близки по поведению к реальной легкой смеси из возобновляемой сырой нефти.

Параметры растворимости Хансена для растворителей и связующих веществ показаны в Таблице 10.

Пример 11: Совместная переработка сырой бионефти и/или частично улучшенной возобновляемой сырой нефти вместе с видами неочищенной нефти с использованием связующих веществ

Для выбора растворителей, которые соответствуют всем вышеуказанным критериям растворимости и применимости, разнообразные связующие вещества, такие как комбинации растворителей, подвергали скринингу с помощью программного обеспечения HSPiP для идентификации подходящих смесей, которые не превышают предел растворимости, т.е. $RED \leq 1$.

Посредством тестирования ряда растворителей и смесей подтверждали, что 1) добавление 2 мас.% толуола или смеси МЕК/м-крезол (70:30) увеличивает растворимость сырой бионефти и битума. Хотя смесь была не полностью совместимой при комнатной температуре, она становится совместимой при анализе испытания методом пятна, когда смесь нагревают до 150°C. 2) Смесь сырой бионефти и вакуумного газойля (VGO) становится совместимой при добавлении 2 мас.% смесей растворителей с HSP около δ_D : 15,6, δ_R : 8,3, δ_H : 9,4. Например, Ацетон (60 мас.%) + Пропанол (30 мас.%) + пентан (10 мас.%). 3) Смесей частично улучшенной нефти и VGO являются совместимыми при пропорции до 25% частично улучшенной нефти без применения связующих.

Пример 12: Связующие вещества для смешивания возобновляемой нефти с судовыми топливами для получения судовых смесей с низким содержанием серы

Испытания на смешивание проводили, чтобы тестировать растворимость судовых топливных смесей с низким содержанием серы с возобновляемыми жидкостями (сырой нефтью, частично улучшенными возобновляемыми видами нефти и кипящими при 350°C фракциями из тех же видов нефти), используя концентрации в интервале от 2 до 50 мас.%

возобновляемых жидкостей. Испытания показали только частичную растворимость возобновляемых жидкостей с судовым топливным сырьем для смешивания с низким содержанием серы (мазутом RMG 180 со сверхнизким содержанием серы согласно стандарту ISO8217 (2012)) при любом тестируемом отношении смешивания. Очевидно, что такая смесь имеет проблемы с совместимостью, которые приводят к осаждению, разделению и/или седиментации нерастворимых компонентов и т.д., если ее применять непосредственно в смесях с другими судовыми топливами. Следовательно, возобновляемое сырье для смешивания без таких проблем с совместимостью является очень желательным.

Анализ профиля растворимости Хансена проводили, чтобы идентифицировать связующее вещество, которое обеспечит смешивание жидкостей в судовых видах топлива. Как визуализировано на фиг. 14a и 14b, существует перекрывание сферы растворимости для каждой нефти, означающее, что, несмотря на то, что их параметры растворимости Хансена являются различными и расстояние RED между их центром растворимости больше 1, они являются частично растворимыми.

Идентифицированные потенциальные смеси растворителей, которые могут действовать как связующие вещества, в основном составлены из серосодержащих растворителей, кетонов, алканов и спиртов, а также ароматических соединений как толуол, ксилол и креозол.

Пример 13: Топливная смесь с низким содержанием серы, содержащая первый компонент топливной смеси, содержащий возобновляемый компонент

На основании профилей растворимости, описанных в примере 12, первые компоненты топливной смеси, содержащие возобновляемый компонент, получали из тяжелой фракции улучшенной возобновляемой сырой нефти, имеющей температуру кипения 350°C и параметры растворимости Хансена (δ_D : 17-18,5, δ_P : 7-9,5, δ_H : 7-10,5; R_0 : 4-8), и связующего вещества, содержащего RMG380 мазут с высоким содержанием серы (HSFO) с параметрами растворимости Хансена (δ_D : 18-19,7, δ_P : 3-6, δ_H : 3-6; R_0 : 4-6) и содержанием серы 2,49% по массе в концентрациях от 0 до 10 мас. %.

Первые компоненты топливной смеси с различными концентрациями связующего вещества до 10% по массе смешивали со вторым топливным компонентом, содержащим мазут со сверхнизким содержанием серы (ULSFO) согласно спецификации ISO 8217 RMG 180 со сверхнизким содержанием серы, имеющим параметры растворимости Хансена (δ_D : 18-19,7, δ_P : 3-6, δ_H : 3-4,5; R_0 : 4-6,5).

Как ожидалось, было установлено, что первый компонент топливной смеси без связующего вещества был несовместимым при смешивании улучшенной тяжелой фракции с двумя видами судового топлива (т.е. судовых топлив со сверхнизким содержанием серы и с высоким содержанием серы) в пропорциях от 5 до 50 мас. % улучшенной возобновляемой фракции. Однако, для первых компонентов топливной смеси, содержащих 2% по массе или выше связующего вещества с высоким содержанием серы, было установлено, что смеси являются совместимыми. Дополнительно было

установлено, что топливная смесь с низким содержанием серы оставалась совместимой при всех отношениях при разбавлении мазутом со сверхнизким содержанием серы (ULSFO), например, мазут со сверхнизким содержанием серы может быть добавлен в ту же цистерну как топливная смесь с низким содержанием серы согласно настоящему изобретению без каких-либо проблем с совместимостью.

Пример свойств топливной смеси с низким содержанием серы согласно настоящему изобретению показан на фиг. 15 для смеси из 62 об.% первого топливного компонента, содержащего возобновляемый компонент (Steeper HF, фракция с температурой кипения 350°C).

Пример 14: Смесь с низким содержанием серы из первого компонента топливной смеси, содержащего тяжелую фракцию частично улучшенной нефти (3 мас.% кислорода), и судового газойля

Испытания на смешивание проводили, используя первый компонент топливной смеси, содержащий тяжелую фракцию (температура кипения 350°C) из примера 10 с содержанием кислорода 3 мас.%, и второй компонент топливной смеси, содержащий судовый газойль (MGO) согласно стандарту ISO 8217 DMA. Тяжелая фракция имела параметры растворимости Хансена (δ_D : 17-19, δ_P : 7,5-12, δ_H : 7-10; R_0 : 5-9), а судовый газойль (MGO) имел параметры растворимости Хансена (δ_D : 18-19,7, δ_P : 3-6, δ_H : 3-5; R_0 : 4,5-6,5). Так как RED центры растворимости превышают 1, ожидали, что смеси являются только частично растворимыми без связующего вещества согласно настоящему изобретению. Как видно из результатов испытаний методом пятна и микроскопических тестов на фиг. 16, данный эффект также наблюдали при испытаниях на смешивание для отношений 50 мас.% тяжелой фракции из частично улучшенной возобновляемой нефти (HFPUO)/50 мас.% судового газойля (MGO) и 25 мас.% HFPUO/75 мас.% MGO.

Пример 15: Смесь с низким содержанием серы из первого компонента топливной смеси, содержащего тяжелую фракцию частично улучшенной нефти (3 мас.% O), и мазута с высоким содержанием серы (HSFO)

Проводили испытания на смешивание с использованием первого компонента топливной смеси, содержащего тяжелую фракцию (температура кипения 350°C) из примера 10 с содержанием кислорода 3 мас.%, и второго компонента топливной смеси, содержащего судовый газойль (мазут со сверхнизким содержанием серы) согласно стандарту ISO 8217 DMA. Тяжелая фракция имела параметры растворимости Хансена (δ_D : 17-19, δ_P : 7,5-12, δ_H : 7-10; R_0 : 5-9), а мазут с высоким содержанием серы имел параметры растворимости Хансена (δ_D : 18-19,7, δ_P : 3-6, δ_H : 3-6; R_0 : 3-6). Так как RED центров растворимостей близки к 1, ожидают, что смеси являются растворимыми или совместимыми без связующего вещества согласно настоящему изобретению. Как видно из результатов испытаний методом пятна и микроскопических тестов на фиг. 17, этот результат также наблюдали при испытаниях на смешивание для отношений 50 мас.% тяжелой фракции частично улучшенной нефти (HFPUO)/50 мас.% мазута с высоким содержанием серы (HSFO) и 25 мас.% HFPUO/75 мас.% HSFO, означающих, что HSFO

является подходящим связующим веществом для достижения главной цели настоящего изобретения, получения топливной смеси с низким содержанием серы из первого компонента топливной смеси, содержащего возобновляемый углеводородный компонент, как описано в примере 14.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Топливная смесь с низким содержанием серы, состоящая из первого компонента топливной смеси, содержащего возобновляемый углеводородный компонент (компоненты), и второго компонента топливной смеси, содержащего углеводород, для образования по меньшей мере части конечной топливной смеси с низким содержанием серы, имеющей содержание серы меньше 0,5 мас.%, где первый компонент топливной смеси характеризуется тем, что имеет параметры $(\delta_{d1}, \delta_{p1}, \delta_{h1}) = (17-20, 6-10, 6-10)$; где первый компонент топливной смеси содержит топливное вещество, содержащее 70% по массе соединений, обладающих температурой кипения свыше 220°C и дополнительно характеризующееся тем, что имеет параметры $(\delta_d, \delta_p, \delta_h) = (17-20, 6-15, 6-12)$, и связующее вещество, содержащее один или несколько серосодержащих растворителей, характеризующихся тем, что они обладают параметрами $(\delta_{d3}, \delta_{p3}, \delta_{h3}) = (17-20, 3-6, 4-6)$; где топливное вещество присутствует в первом компоненте топливной смеси в относительном количестве 90-99,5 мас.%, и связующее вещество присутствует в первом компоненте топливной смеси в относительном количестве от 0,5 до 10 мас.%; где второй компонент топливной смеси характеризуется тем, что имеет параметры $(\delta_{d2}, \delta_{p2}, \delta_{h2}) = (17-20, 3-5, 4-7)$, и его выбирают из группы, состоящей из мазутов со сверхнизким содержанием серы (ULSFO), таких как RMG 180, мазута с низким содержанием серы, судового газойля, судового дизельного топлива, вакуумного газойля и их комбинаций, где первый компонент топливной смеси присутствует в конечной топливной смеси с низким содержанием серы в относительном количестве до 80 мас.%.

2. Топливная смесь с низким содержанием серы по п. 1, где связующее вещество представляет собой мазут с содержанием серы по меньшей мере 1% по массе, таким как содержание серы по меньшей мере 1,5% по массе, предпочтительно мазут с содержанием серы по меньшей мере 2,0% по массе

3. Топливная смесь с низким содержанием серы по любому из п.п. 1-2, где связующее вещество содержит мазут с высоким содержанием серы, такой как RMG 380, вакуумный газойль, тяжелый вакуумный газойль или их комбинация.

4. Топливная смесь с низким содержанием серы по любому из предшествующих пунктов, где первый компонент топливной смеси присутствует в конечной топливной смеси с низким содержанием серы в относительном количестве, находящемся в интервале 10-75 мас.%, где второй компонент топливной смеси присутствует в конечной топливной смеси с низким содержанием серы в относительном количестве, находящемся в интервале 25-90 мас.%.

5. Топливная смесь с низким содержанием серы по любому из предшествующих пунктов, где топливное вещество составленное из первого компонента топливной смеси,

содержащего возобновляемый углеводородный компонент (компоненты), содержит по меньшей мере 70% по массе с температурой кипения 300°C, например, по меньшей мере 70% по массе с температурой кипения 350°C; предпочтительно топливное вещество первого компонента топливной смеси содержит по меньшей мере 70% по массе с температурой кипения 370°C, например, топливное вещество, содержащее по меньшей мере 70% по массе первого топливного компонента, имеющего температуру кипения выше 400°C.

6. Топливная смесь с низким содержанием серы по любому из предшествующих пунктов, где топливное вещество первого компонента топливной смеси, содержащего возобновляемый углеводородный компонент (компоненты), содержит по меньшей мере 50% по массе с температурой кипения 300°C, например, по меньшей мере 50% по массе с температурой кипения 350°C; предпочтительно топливное вещество первого компонента топливной смеси содержит по меньшей мере 50% по массе с температурой кипения 370°C, например, по меньшей мере 50% по массе первого топливного компонента, имеющего температуру кипения 400°C.

7. Топливная смесь с низким содержанием серы по любому из предшествующих пунктов, где топливное вещество первого компонента топливной смеси, содержащего возобновляемый углеводородный компонент (компоненты), содержит по меньшей мере 10% по массе с температурой кипения 400°C, например, по меньшей мере 10% по массе с температурой кипения 450°C; предпочтительно топливное вещество первого компонента топливной смеси содержит по меньшей мере 10% по массе с температурой кипения 475°C, например, по меньшей мере 10% по массе первого топливного компонента, имеющего температуру кипения 500°C.

8. Топливная смесь с низким содержанием серы по любому из предшествующих пунктов, где конечная топливная смесь с низким содержанием серы имеет содержание серы менее 0,1 мас. %.

9. Топливная смесь с низким содержанием серы по любому из предшествующих пунктов, где содержание серы во втором компоненте топливной смеси составляет до 1% по массе, например, до 0,5% по массе.

10. Топливная смесь с низким содержанием серы по любому из предшествующих пунктов, где первый компонент топливной смеси присутствует в конечной топливной смеси с низким содержанием серы в относительном количестве в интервале 50-75 мас. %, где второй компонент топливной смеси присутствует в конечной топливной смеси с низким содержанием серы в относительном количестве в интервале 25-50 мас. %, и где дополнительное связующее вещество присутствует в конечной топливной смеси с низким содержанием серы в относительном количестве в интервале от 0,5 до 5 мас. %.

11. Топливная смесь с низким содержанием серы по любому из предшествующих пунктов, где первый компонент топливной смеси характеризуется тем, что имеет параметры (δ_{d1} , δ_{p1} , δ_{h1})=(17-20, 7-9, 8,5-10).

12. Топливная смесь с низким содержанием серы по любому из предшествующих пунктов, где топливное вещество первого компонента топливной смеси, содержащего возобновляемый углеводородный компонент (компоненты), имеет содержание воды менее 1% по массе, например, содержание воды менее 0,5% по массе; предпочтительно первый компонент топливной смеси, содержащий возобновляемый углеводородный компонент (компоненты), имеет содержание воды менее 0,25% по массе, например, содержание воды менее 0,1 мас. %.

13. Топливная смесь с низким содержанием серы по любому из п.п. 2-12, где топливное вещество характеризуется тем, что имеет параметры (δ_d , δ_p , δ_h)=(18,0-19,5, 6-12, 7-10), и где связующее вещество характеризуется тем, что имеет интервалы параметров ($\delta_{dз}$, $\delta_{pз}$, $\delta_{hз}$)=(17-20, 3-4,5, 4-6,5).

14. Топливная смесь с низким содержанием серы по любому из п.п. 2-13, где связующее вещество дополнительно содержит компоненты из группы кетонов, спирты, толуол, ксилол и/или креозол или их комбинацию.

15. Топливная смесь с низким содержанием серы по п. 14, где связующее вещество дополнительно содержит смесь компонентов, составленную из 25-90% по массе кетонов, 0,1-40% по массе алканов, 1-40% по массе спиртов и 0,1-20% по массе толуола и/или ксилола и/или креозола.

16. Топливная смесь с низким содержанием серы по любому из предшествующих пунктов, где вязкость топливной смеси с низким содержанием серы при 50°C находится в интервале от 160-180 сСт, температура вспышки топливной смеси с низким содержанием серы составляет более 60°C, температура застывания топливной смеси с низким содержанием серы составляет менее 30°C, и общее кислотное число составляет менее 2,5 мг КОН/г.

17. Топливная смесь с низким содержанием серы по любому из предшествующих пунктов, где первый компонент топливной смеси и/или топливное вещество дополнительно характеризуются:

- температурой вспышки в интервале от 60 до 150°C,
- температурой застывания ниже 30°C,
- содержанием золы менее 0,1% по массе,
- показателем коксуемости по Конрадсону менее 18,
- кислотным числом менее 2,5 мг КОН/г.

18. Топливная смесь с низким содержанием серы по любому из предшествующих пунктов, где топливное вещество первого компонента топливной смеси дополнительно характеризуется тем, что имеет содержание кислорода менее 15% по массе, например, содержание кислорода менее 12% по массе; предпочтительно первый компонент топливной смеси дополнительно характеризуется тем, что имеет содержание кислорода менее 10% по массе, например, содержание кислорода менее 8% по массе.

19. Топливная смесь с низким содержанием серы по п. 18, где топливное вещество

первого компонента топливной смеси дополнительно характеризуется тем, что имеет вязкость при 50°C в интервале 1000-10000 сСт, например, вязкость при 50°C в интервале 100-1000 сСт.

20. Топливная смесь с низким содержанием серы по любому из предшествующих пунктов, где топливное вещество первого компонента топливной смеси получают из биомассы и/или отходов.

21. Топливная смесь с низким содержанием серы по п. 20, где производство топливного вещества первого компонента топливной смеси осуществляют посредством процесса гидротермального сжижения.

22. Топливная смесь с низким содержанием серы по п. 21, где топливное вещество первого компонента топливной смеси получают посредством:

a. Предоставления одного или нескольких материалов из биомассы и/или отходов, содержащихся в одном или нескольких видах исходного сырья;

b. Предоставления исходной смеси посредством суспендирования материала (материалов) из биомассы и/или отходов в одной или нескольких текучих средах, по меньшей мере одна из которых содержит воду;

c. Создания избыточного давления в исходной смеси до давления в интервале от 100 до 400 бар;

d. Нагрева находящегося под избыточным давлением сырья до температуры в интервале от 300°C до 450°C;

e. Поддержания находящейся под избыточным давлением и нагретой исходной смеси в зоне реакции в течение времени конверсии, равного от 3 до 30 минут;

f. Охлаждения превращенной исходной смеси до температуры в интервале от 25°C до 200°C;

g. Расширения превращенной исходной смеси до давления от 1 до 120 бар;

h. Разделения превращенной исходной смеси на сырую нефть, газовую фазу и водную фазу, содержащую водорастворимые органические вещества и растворенные соли; и в итоге фазу твердого продукта;

i. Необязательного дополнительного улучшения качества сырой нефти посредством ее взаимодействия с водородом в присутствии одного или нескольких гетерогенных катализаторов в одну или несколько стадий при давлении в интервале от 60 до 200 бар и температуре от 260 до 400°C; и разделения улучшенной сырой нефти на фракцию, содержащую низкокипящие соединения, и первый топливный компонент, содержащий высококипящие соединения.

23. Топливная смесь с низким содержанием серы по любому из предшествующих пунктов для использования в качестве судового топлива.

24. Промежуточный компонент смеси для образования топливной смеси с низким содержанием серы по любому из предшествующих пунктов, причем промежуточный компонент смеси содержит топливное вещество, содержащее углеводород и связующее вещество для образования по меньшей мере части промежуточного компонента смеси, где

топливное вещество характеризуется тем, что имеет параметры (δ_d , δ_p , δ_h)=(17-20, 6-12, 7-10), и где связующее вещество характеризуется тем, что имеет параметры ($\delta_{dз}$, $\delta_{pз}$, $\delta_{hз}$)=(17-20, 3-6, 3-6); где топливное вещество присутствует в промежуточном компоненте смеси в относительном количестве в интервале 90-99,5 мас.% и где дополнительно связующее вещество присутствует в промежуточном компоненте смеси в относительном количестве в интервале от 0,5 до 10 мас.%.

25. Промежуточный компонент смеси по п. 24, где топливное вещество присутствует в промежуточном компоненте смеси в относительном количестве в интервале 95-99,5 мас.%, и где дополнительно связующее вещество присутствует в промежуточном компоненте смеси в относительном количестве в интервале от 0,5 до 5 мас.%.

26. Способ получения топливной смеси с низким содержанием серы, содержащей возобновляемый углеводородный компонент, имеющий содержание серы менее 0,5% по массе по любому из предшествующих пунктов, где способ включает в себя стадии:

- Предоставление первого компонента топливной смеси, содержащего возобновляемый компонент, характеризуемого тем, что имеет параметры (δ_{d1} , δ_{p1} , δ_{h1})=(17-20, 6-10, 6-10), в количестве до 80% по массе конечной топливной смеси с низким содержанием серы;

- Предоставление второго компонента топливной смеси, характеризуемого тем, что имеет параметры (δ_{d2} , δ_{p2} , δ_{h2})=(17-20, 3-6, 3-6);

- Добавление первого компонента топливной смеси ко второму компоненту топливной смеси для образования топливной смеси с низким содержанием серы.

27. Способ получения топливной смеси по п. 26, где способ дополнительно включает в себя следующие стадии:

- Предоставление связующего вещества, имеющего параметры ($\delta_{dз}$, $\delta_{pз}$, $\delta_{hз}$)=(17-20, 3-6, 4-6) в относительном количестве в интервале от 0,5 до 10 мас.% конечной топливной смеси с низким содержанием серы;

- Добавление связующего вещества к первому или ко второму топливному компоненту для образования промежуточного компонента смеси;

- Добавление второго или первого компонента топливной смеси к промежуточному компоненту смеси для образования топливной смеси с низким содержанием серы.

28. Способ по любому из предшествующих пунктов, где первый компонент топливной смеси и/или второй компонент топливной смеси и/или промежуточный компонент смеси нагревают до температуры в интервале 70-150°C до образования топливной смеси с низким содержанием серы.

29. Способ по любому из предшествующих пунктов, где промежуточный компонент смеси, содержащий первый или второй компонент топливной смеси и

связующее вещество, подвергают манипуляции для образования гомогенной смеси перед добавлением второго или первого компонента топливной смеси для образования топливной смеси с низким содержанием серы.

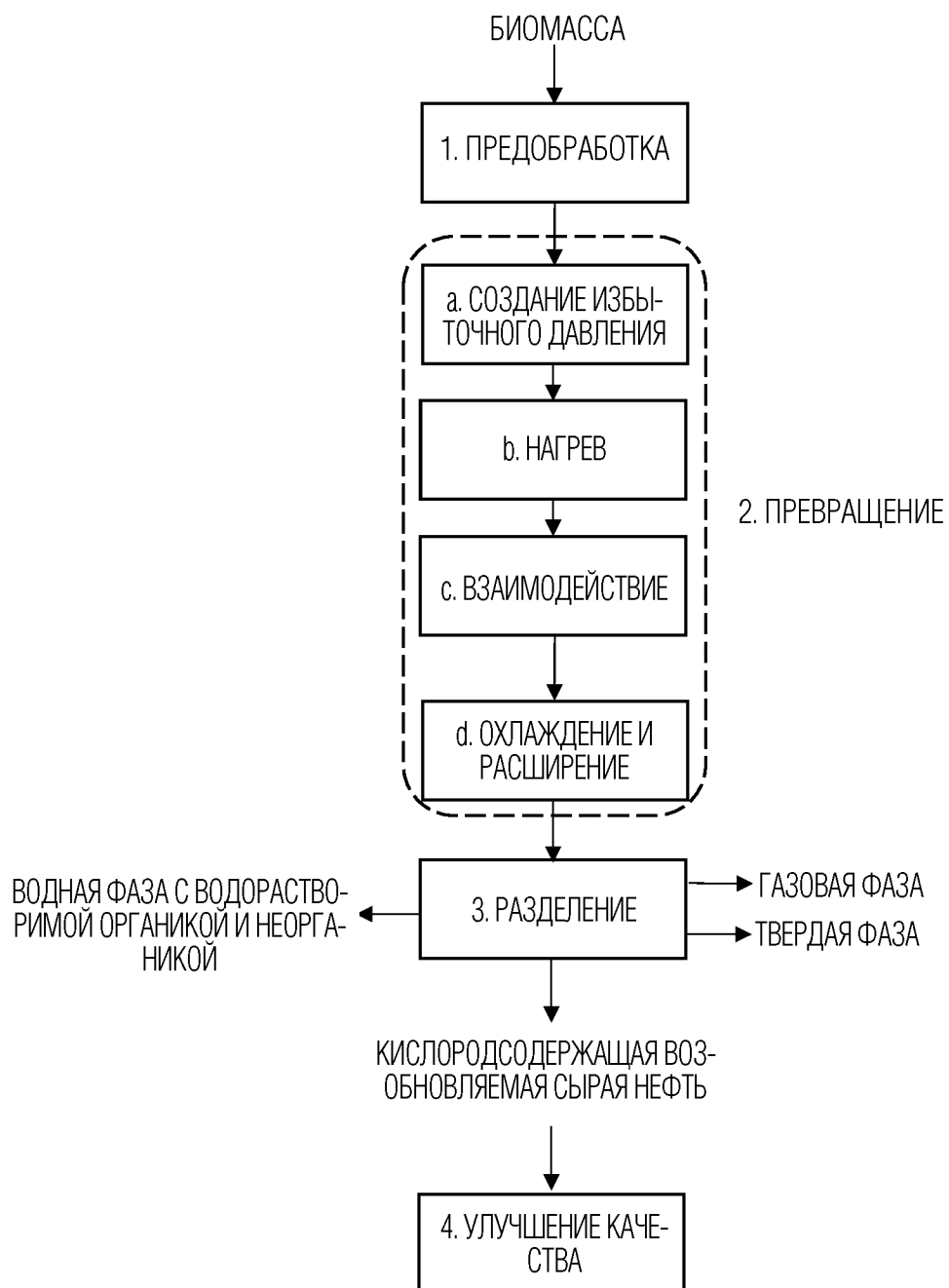
30. Способ по п. 29, где манипуляцию для образования гомогенной смеси осуществляют посредством перемешивания смеси или подачи смеси насосом.

31. Способ подготовки производства топливной смеси с низким содержанием серы по любому из предшествующих пунктов, способ включает в себя измерение параметров (δ_{d1} , δ_{p1} , δ_{h1}) первого компонента топливной смеси, содержащего возобновляемый углеводородный компонент, измерение параметров (δ_{d2} , δ_{p2} , δ_{h2}) второго компонента топливной смеси, определение совместимости первого и второго топливных компонентов на основании измерения параметров.

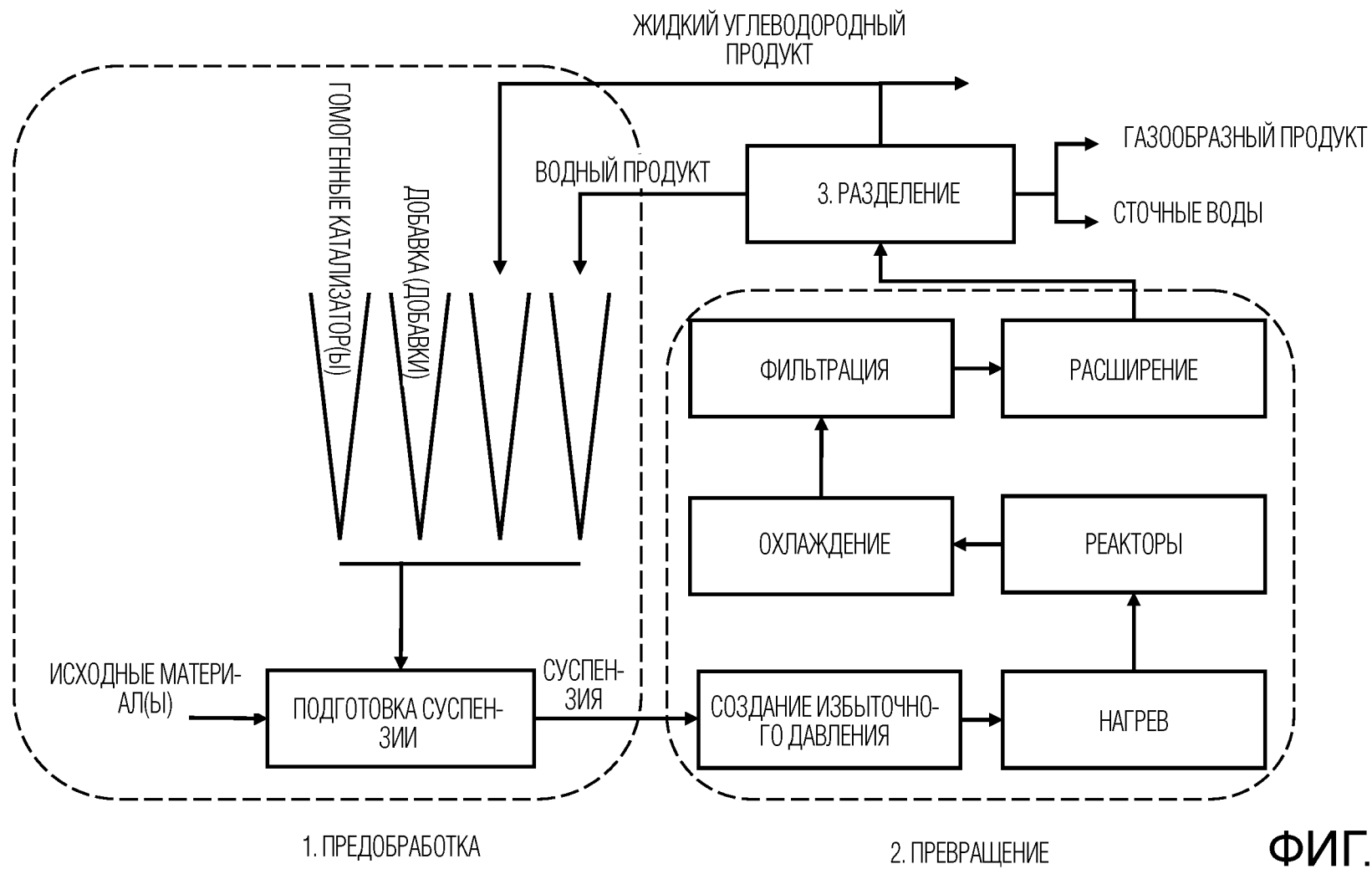
32. Способ по п. 31, где на основании измеренных параметров определяют наличие совместимости, и первый и второй топливные компоненты принимают для прямого смешивания.

33. Способ по п. 32, где на основании измеренных параметров определяют, что первый и второй топливный компонент являются несовместимыми, где выбирают связующее вещество, имеющее параметры (δ_{d3} , δ_{p3} , δ_{h3}), и где связующее вещество добавляют к первому или второму топливному компоненту для достижения совместимости.

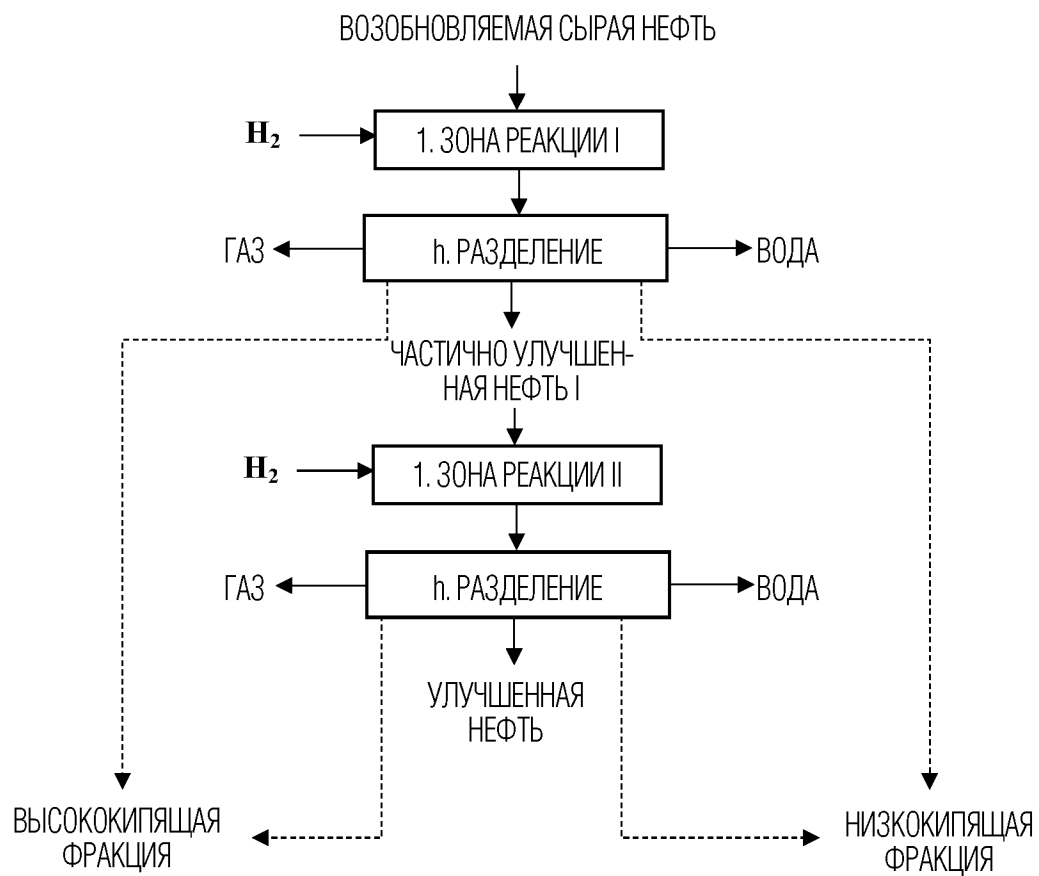
1/22



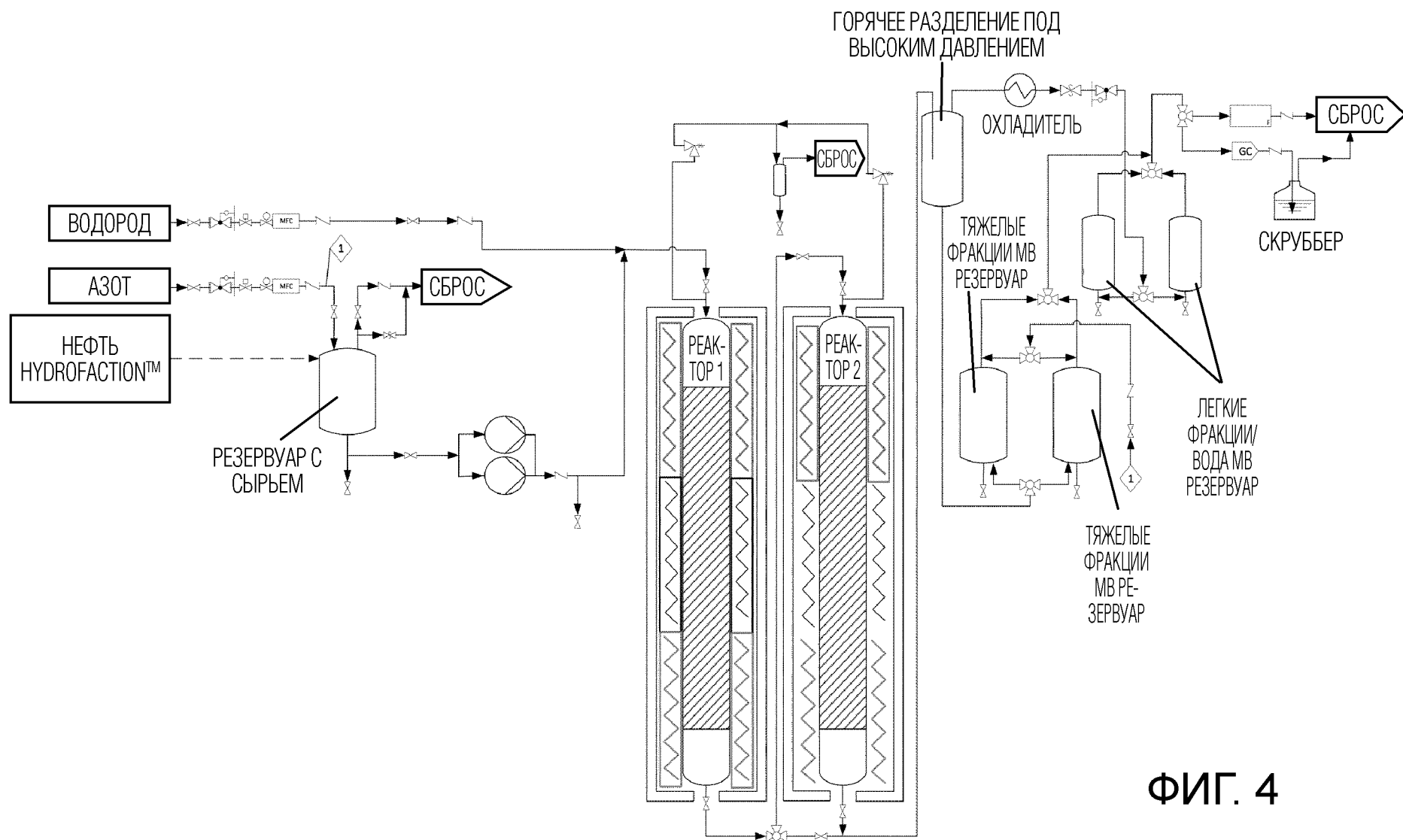
ФИГ. 1

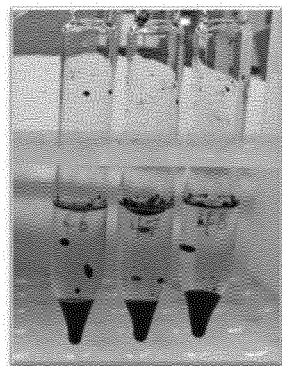


ФИГ. 2

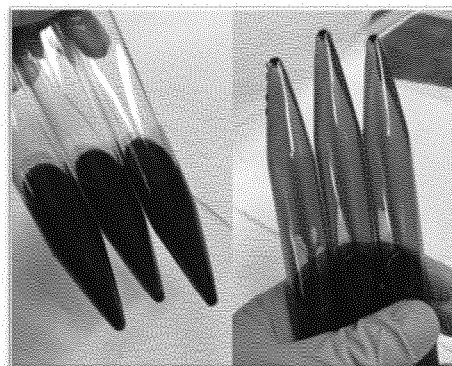


ФИГ. 3

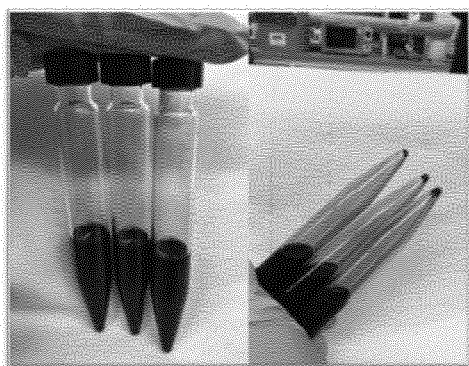




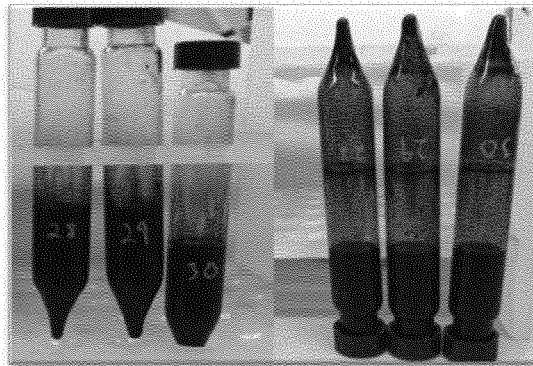
НЕРАСТВОРИМОЕ (0)



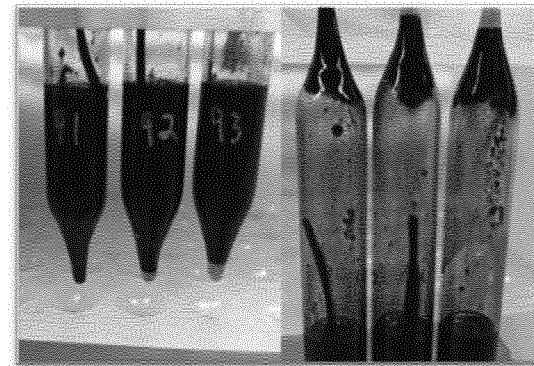
РАСТВОРИМОЕ (1)



ЧАСТИЧНО РАСТВОРИ-
МОЕ (2)



ЧАСТИЧНО РАСТВОРИ-
МОЕ (3)



ЧАСТИЧНО РАСТВОРИ-
МОЕ (4)

ФИГ. 5



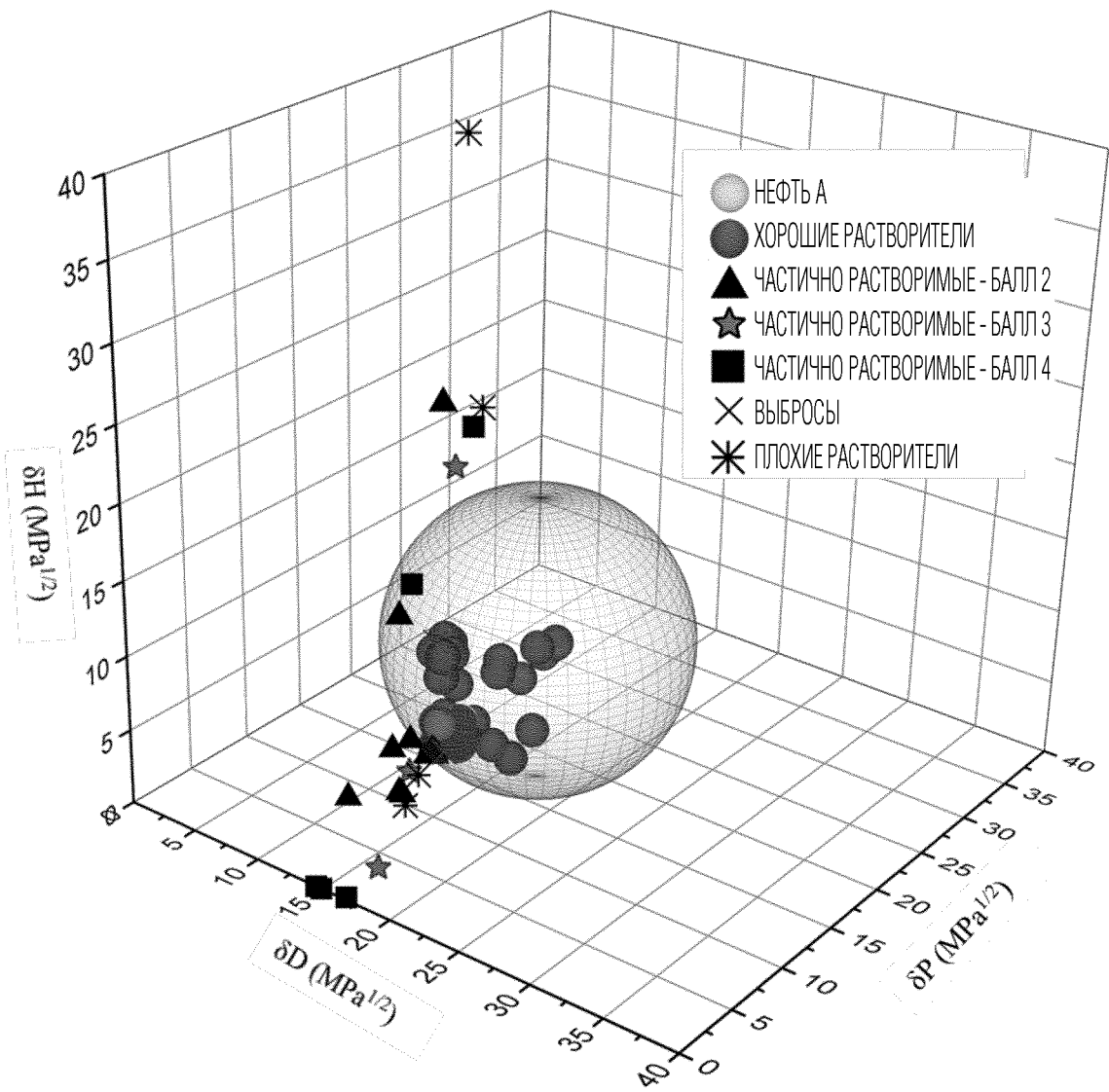
a) РАСТВОРИМОЕ (1)



b) ЧАСТИЧНО РАСТВОРИМОЕ (2)

ФИГ. 6

7/22



ФИГ. 7

РАСТВОРИТЕЛИ	ПАРАМЕТРЫ[Мра ^{1/2}]			НЕФТЬ А		НЕФТЬ В		НЕФТЬ С		ЧАСТИЧНО УЛУЧШЕН- НАЯ НЕФТЬ		УЛУЧШЕННАЯ НЕФТЬ		ИСКОПАЕМЫЕ НЕОЧИЩЕННЫЕ 2	
	δ_{Di}	δ_{Pi}	δ_{Hi}	БАЛЛ	Red	БАЛЛ	Red	БАЛЛ	Red	БАЛЛ	Red	БАЛЛ	Red	БАЛЛ	Red
1 ГЛИЦЕРИН	17.4	11.3	27.2	0	1.754	0	2.578	0	2.662	0	3.015	-	-	-	-
2 ВОДА	15.5	16	42.3	0	3.398	0	4.957	0	5.013	4	5.755	4	7.46	0	7.191
3 ПЕРОКСИД ВОДОРОДА	15.5	12.2	42.7	0	3.445	-	-	-	-	-	-	0	7.407	-	-
4 АЦЕТИЛАЦЕТОН	16.1	10	6.2	1	1.007*	1	0.889	1	0.749	1	0.983	1	0.73	2	1.136
5 АЦЕТИЛХЛОРИД	16.2	11.2	5.8	1	0.964	1	0.913	1	0.797	1	0.998	-	-	-	-
6 М-КРЕЗОЛ	18.5	6.5	13.7	1	0.903	1	0.8	1	0.805	1	0.995	-	-	-	-
7 ЦИКЛОПЕНТАНО	17.9	11.9	5.2	1	0.794	1	0.77	1	0.688	1	0.829	1	0.978	1	0.999
8 ФУРФУРАЛЬ	18.6	14.9	5.1	1	0.712	1	0.999	1	1	2	1.089	2	1.612	2	1.496
9 О-МЕТОКСИФЕНОЛ	18	7	12	1	0.849	1	0.598	1	0.558	1	0.753	1	0.978	2	1.514
10 Н-МЕТИЛПИМИДАЗОЛ	19.7	15.6	11.2	1	0.166	1	0.886	2	1.038	2	1.001	-	-	2	2.142
11 ФЕНОЛ	18.5	5.9	14.9	1	1.003*	1	0.99	1	1	2	1.214	-	-	3	1.037
12 ТРИКРЕЗИЛФОСФАТ	19	12.3	4.5	1	0.802	1	0.896	1	0.842	-	-	-	-	-	-
13 ТЕТРАГИДРОФУРФУРИЛОВЫЙ СПИРТ	17.8	8.2	12.9	1	0.755	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14 АЦЕТАЛЬДЕГИД	14.7	12.5	7.9	2	1.066	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15 АЦЕТОН	15.5	10.4	7	2	1.035	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
16 АЦЕТОНИТРИЛ	15.3	18	6.1	2	1.091	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17 Н-БУТАНОЛ	16.3	5.3	4.5	2	1.397	-	-	-	-	2	1.477	-	-	1	0.83
18 Н-БУТАНОЛ	16	5.7	15.8	2	1.254	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19 ДИЭТИЛОВЫЙ ЭФИР	14.5	2.9	4.6	2	1.773	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20 ДИМЕТИЛДИСУЛЬФИД	17.6	7.8	6.5	2	0.970*	-	-	-	-	2	0.798*	1	0.252	1	0.64
21 ЭТИЛАЦЕТАТ	15.8	5.3	7.2	2	1.318	-	-	-	-	2	1.345	-	-	3	1.178
22 ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТ	16.3	8.5	5.7	2	1.099	-	-	-	-	2	1.056	-	-	-	-
23 МЕТИЛЭТИЛКЕТОН	16	9	5.1	2	1.145	-	-	-	-	-	-	1	0.797	3	1.013
24 МЕТИЛ-Н-АМИЛКЕТОН	16.2	5.7	4.1	2	1.401	-	-	-	-	2	1.495	1	0.998	-	-
25 МЕТИЛЕНДИХЛОРИД	17	7.3	7.1	2	1.029	-	-	-	-	-	-	1	0.235	1	0.827
26 ТЕТРАГИДРОФУРАН	16.8	5.7	8	2	1.146	-	-	-	-	-	-	1	0.541	-	-
27 МОЛОЧНАЯ КИСЛОТА(D1)	17	8.3	28.4	2	1.982	-	-	-	-	4	3.263	-	-	4	4.473
28 ГЕКСАНАЛЬ	15.8	8.4	5.3	2	1.193	-	-	-	-	2	1.223	1	0.812	-	-
29 АНИЗОЛ	17.8	4.4	6.9	3	1.236	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
30 МЕТАНОЛ	14.7	12.3	22.3	3	1.52	-	-	-	-	-	-	-	-	4	3.742

РАСТВОРИТЕЛИ	ПАРАМЕТРЫ([Мра ^{1/2}])			НЕФТЬ А		НЕФТЬ В		НЕФТЬ С		ЧАСТИЧНО УЛУЧШЕННАЯ НЕФТЬ		УЛУЧШЕННАЯ НЕФТЬ		ИСПОЛЪЕМЫЕ НЕОЧИЩЕННЫЕ 2	
	δ_{D1}	δ_{P1}	δ_{H1}	БАЛЛ	Red	БАЛЛ	Red	БАЛЛ	Red	БАЛЛ	Red	БАЛЛ	Red	БАЛЛ	Red
31 ТОЛУОЛ	18	1.4	2	3	1.767	-	-	-	-	-	-	2	1.823	1	0.996
32 ЦИКЛОГЕКСАН	16.8	0	0.2	4	2.051	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
33 ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ	17	11	26	4	1.661	-	-	-	-	-	-	3	3.888	0	4.112
34 ГЕКСАН	14.9	0	0	4	2.201	-	-	-	-	-	-	3	2.517	0	1.858
35 ПЕНТАН	14.5	0	0	4	2.238	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
36 1-ПРОПАНОЛ	16	6.8	17.4	4	1.243	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
37 1-МЕТИЛИМИДАЗОЛУТРИКРЕЗИЛФОСФАТ 66/34	19.7	15.6	11.1	1	0.169	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
38 МЕК/ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ 90/10	16.1	9.2	7.2	1	0.996	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
39 АЦЕТИЛАЦЕТОН/МЕТАНОЛ 79/21	15.6	10.8	11.8	1	0.869	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
40 МЕК/МЕТАНОЛ 70/30	15.5	10.4	12.2	1	0.91	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
41 1-МЕТИЛИМИДАЗОЛУ ДИХЛОРЕТАН 57/43	17.9	12.6	10.6	1	0.362	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
42 МЕК/ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ 90/10	16.1	9.2	7.2	1	0.996	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
43 1-МЕТИЛИМИДАЗОЛУ ДИМЕТИЛКАРБОНАТ 53/43	17.9	12.6	10.6	1	0.362	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
44 1-МЕТИЛИМИДАЗОЛУ ГУАЙАКОЛ 63/37	19.4	14.2	11.3	1	0.066	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
45 1-МЕТИЛИМИДАЗОЛУАЦЕТИЛАЦЕТОН 61/39	19.3	14.9	10.6	1	0.119	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
46 МЕК/ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ 90/10	16.1	9.2	7.2	1	0.996	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
47 ИЗОПРОПИЛАЦЕТАТ/ L- МЕТИЛИМИДАЗОЛ 32/68	18.2	12	10.2	1	0.376	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
48 МЕК/ЭТАНОЛ 66/34	15.9	8.9	12.1	1	0.931	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
49 ДСМ/АЦЕТОН 53/47	16.3	8.8	7.1	2	0.999*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
50 МЕК/АЦЕТОНИТРИЛ 57/43	15.7	12.9	5.5	2	1.012	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
51 МЕК/ДСМ 42/58	16.6	8	6.3	2	1.061	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
52 АЦЕТОНОЛУОЛ 40/60	17	5	4	2	1.392	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
53 АЦЕТОНОЛУОЛ 60/40	16.5	6.8	5	2	1.236	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
54 АЦЕТОНОЛУОЛ 80/20	16	8.6	6	2	1.113	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
55 АЦЕТОН/ЭТАНОЛ 77/23	15.6	10	9.9	2	0.930*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
56 ТОЛУОЛ/АНИЗОЛ 26/74	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	0.683
57 ДСМ/ТОЛУОЛ 51/49	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	0.56
58 МЕК/М-КРЕЗОЛ 66/34	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	0.952
59 АЦЕТИЛАЦЕТОН/М-КРЕЗОЛ 64/36	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	1.116

ОБРАЗЕЦ	ЦИКЛ	ИСХОДНАЯ НЕФТЬ	ИСХОДНОЕ СЫРЬЕ	ВЯЗКОСТЬ [сП]	HHV ^b [МДж/кг]	C ^b [МАСС. %]	H ^b [МАСС. %]	N ^b [ЧНМ]	S ^b [ЧНМ]	O ^c [МАСС. %]	H/C
НЕФТЬ А	5	СТО ^f	Birch	813 ^a	38.0	80.8	9.1	2635	215	9.8	1.34
НЕФТЬ В ^d	5	СТО ^f	Pine EW	14214 ^a	37.6	80.5	9.4	-	-	10.1	1.39
НЕФТЬ С ^d	5	СТО ^f	Pine EW	35218 ^a	37.5	80.6	9.3	-	-	10.1	1.37
ЧАСТИЧНО УЛУЧШЕН- НАЯ НЕФТЬ - PUР	-	-	-	34 ^e	43.3	88.6	13.4	424	764	0.26	1.84
ТЯЖЕЛАЯ ФРАКЦИЯ - PUО	-	-	-	6757 ^g	42.4	90.5	9.6	-	-	0	1.26
УЛУЧШЕННАЯ НЕФТЬ - UО	-	-	-	-	44.3	87.4	12.7	0.8	-	0.0	1.72
ТЯЖЕЛАЯ ФРАКЦИЯ - UО	-	-	-	-	43.1	89.4	10.6	-	-	0.0	1.42

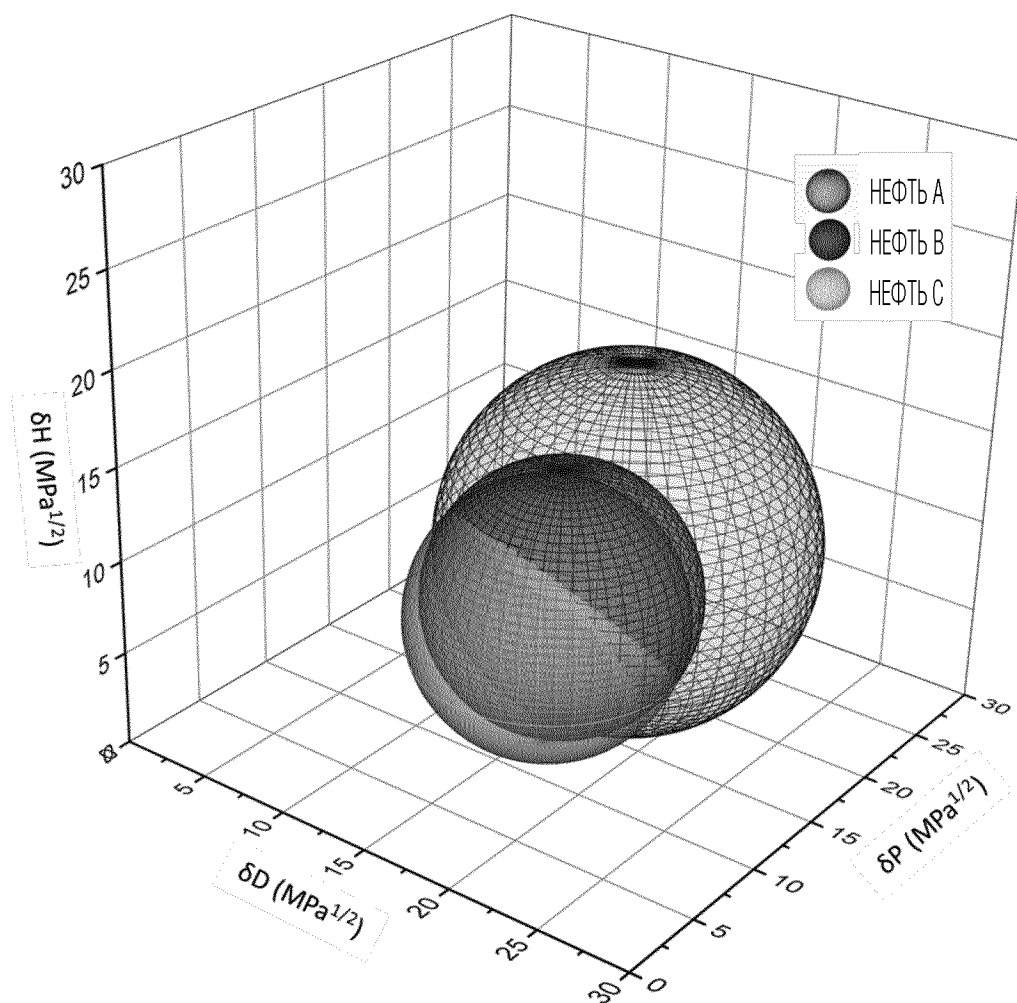
^a at 40°C; ^e Viscosity at 20°C; ^g Viscosity at 50°C

asis

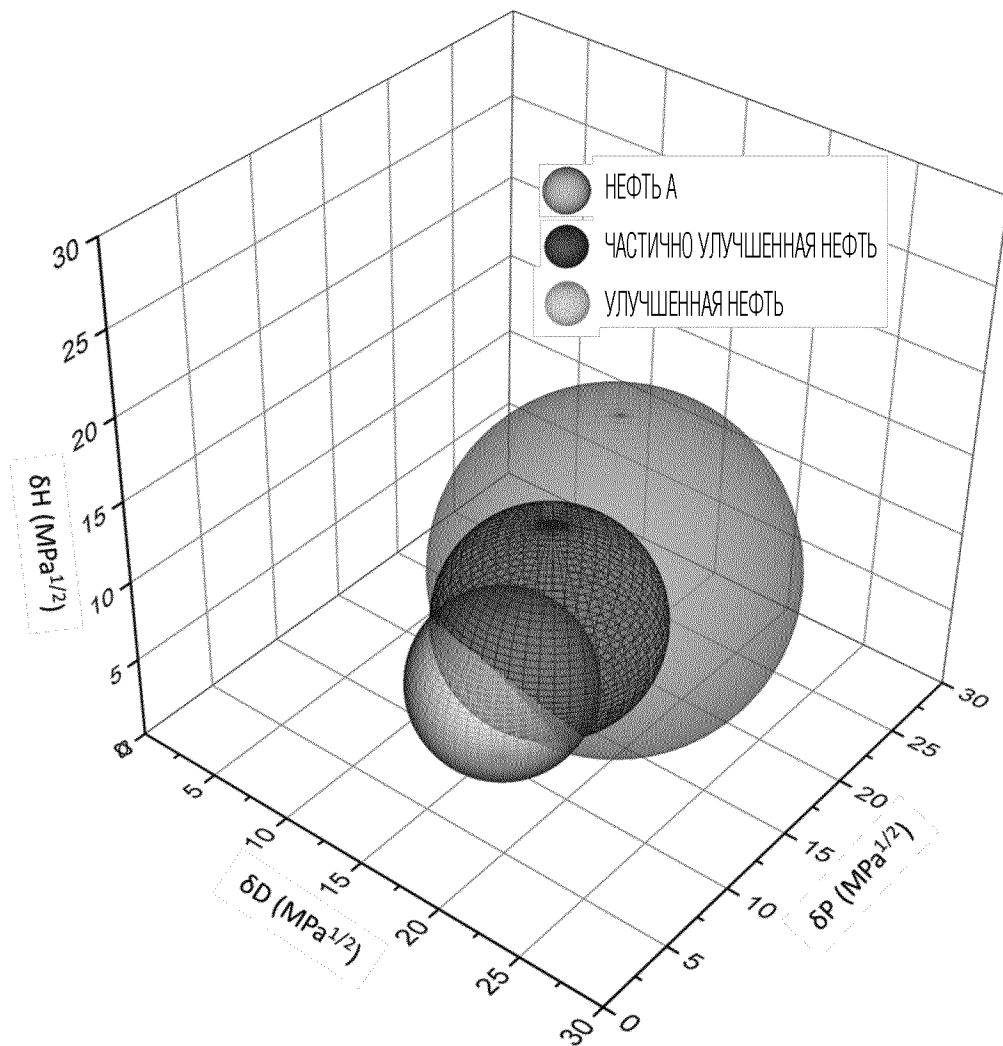
ence

^g process performed at 3rd and 5th cycle – HTL process

ФИГ. 9

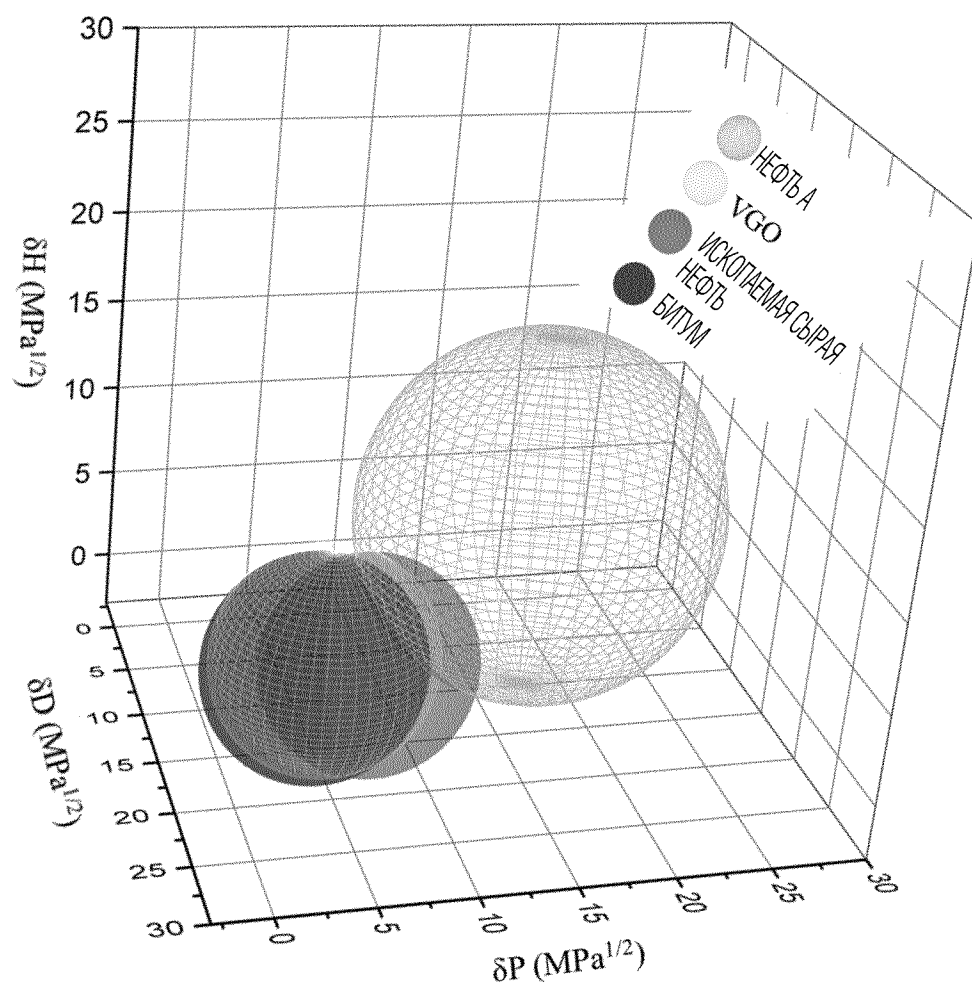


ФИГ. 10

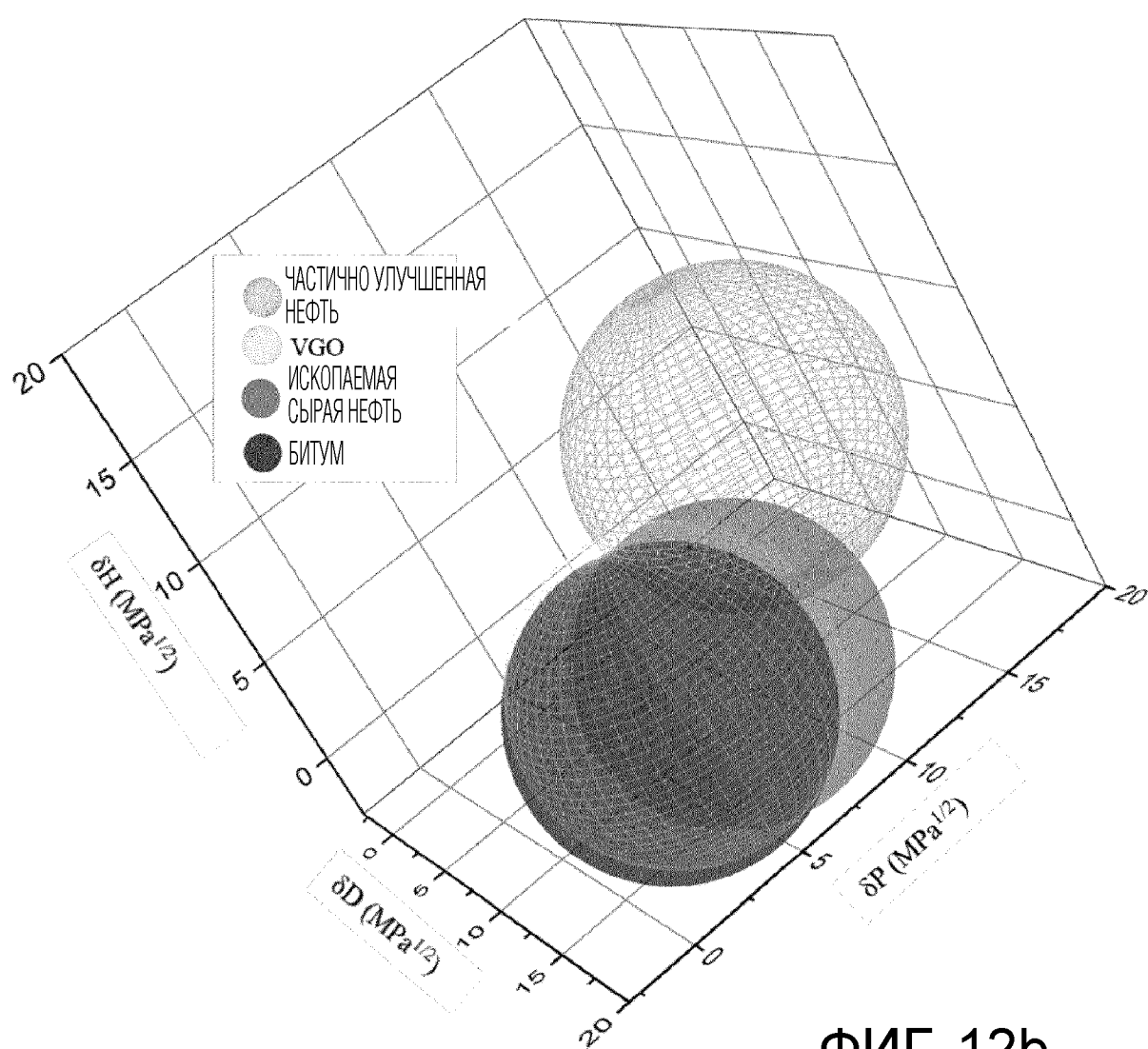


ФИГ. 11

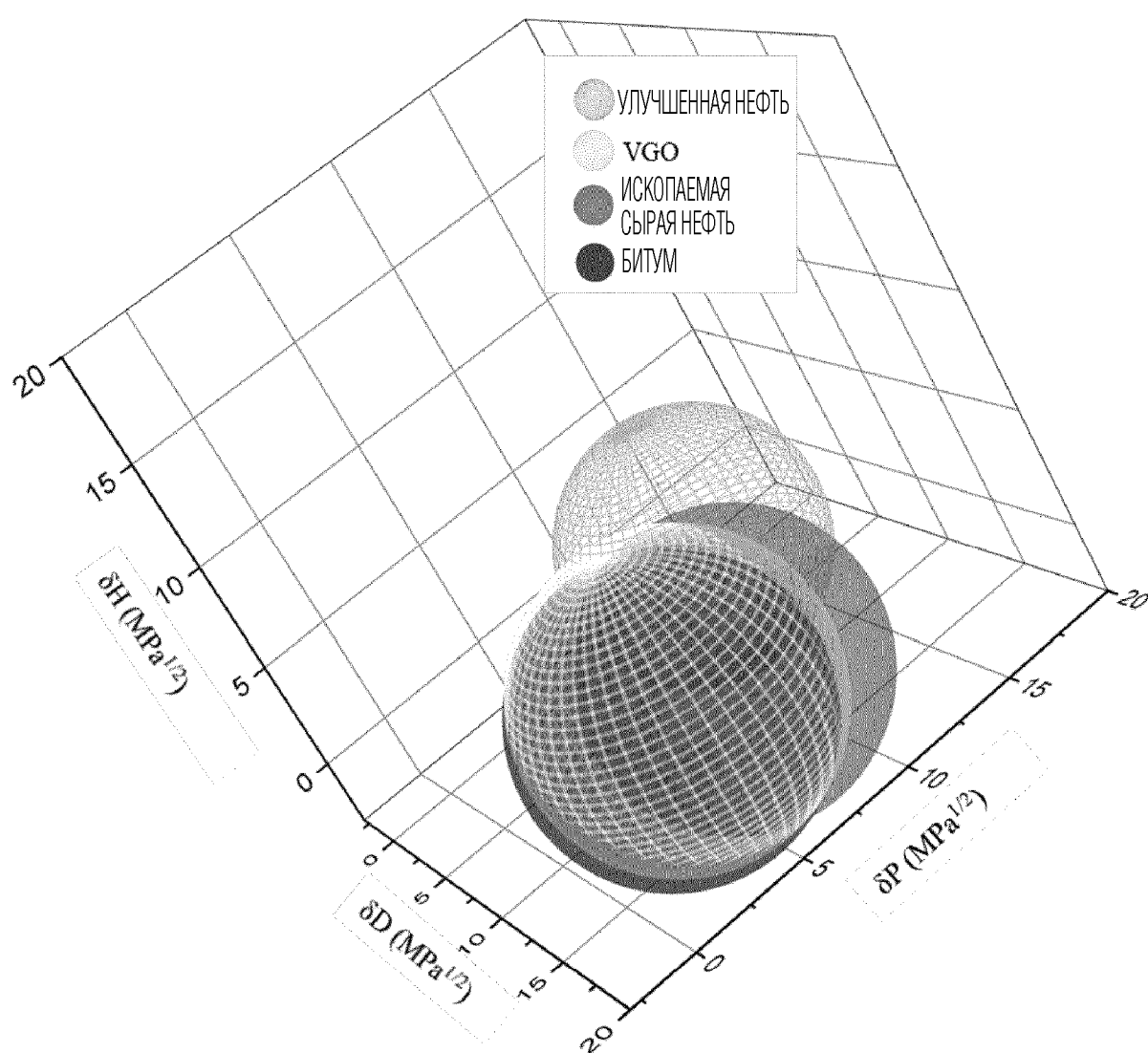
ЛЮБЫЕ ССЫЛКИ НА ФИГУРУ 11А
ДОЛЖНЫ СЧИТАТЬСЯ НЕСУЩЕСТВЕННЫМИ



ФИГ. 12а



ФИГ. 12b



ФИГ. 12с

ОБРАЗЕЦ	δ_D [MPa ^{1/2}]	δ_P [MPa ^{1/2}]	δ_H [MPa ^{1/2}]	R_o	ОШИБОЧНО ВНУТРИ ^b	ОШИБОЧНО СНАРУЖИ ^c	СХОДИМОСТЬ ДАННЫХ ^d
НЕФТЬ А	19.19	14.52	11.61	9.3	3	2	0.965
НЕФТЬ В	18.36	10.43	10.06	6.7	0	0	1.000
НЕФТЬ С	18.13	9.59	9.24	6.8	0	0	1.000
ЧАСТИЧНО УЛУЧШЕННАЯ НЕФТЬ - PУО	17.95	10.96	9.96	5.9	1	3	0.646
ТЯЖЕЛАЯ ФРАКЦИЯ - PУО	17-19	7.5-12	7-10	5-9	-	-	-
УЛУЧШЕННАЯ НЕФТЬ - УО	17.36	8.01	7.59	4.8	0	0	1.000
ТЯЖЕЛАЯ ФРАКЦИЯ - УО	17-19	7-9.5	7-10.5	4-8	-	-	-
ИСКОПАЕМАЯ СЫРАЯ НЕФТЬ I	18.47	6.67	3.58	5.6	0	0	1.000
ИСКОПАЕМАЯ СЫРАЯ НЕФТЬ II ^a	17.7	4.0	0.6	9.3	3 ^e	-	0.936
БИТУМ ^a	18.4	3.9	3.6	5.76	3 ^e	-	0.980
VGO	19.1-19.4	3.4-4.2	4.2-4.4	4-6	-	-	-
ULSFO	18-19.7	3-6	3-4.5	4-6.5	-	-	-
HSFO	18-19.7	3-6	3-6	4-6	-	-	-

^a P. Redelius, "Bitumen solubility model using hansen solubility parameter," *Energy and Fuels*, vol. 18, no. 4, pp. 1087–1092, 2004

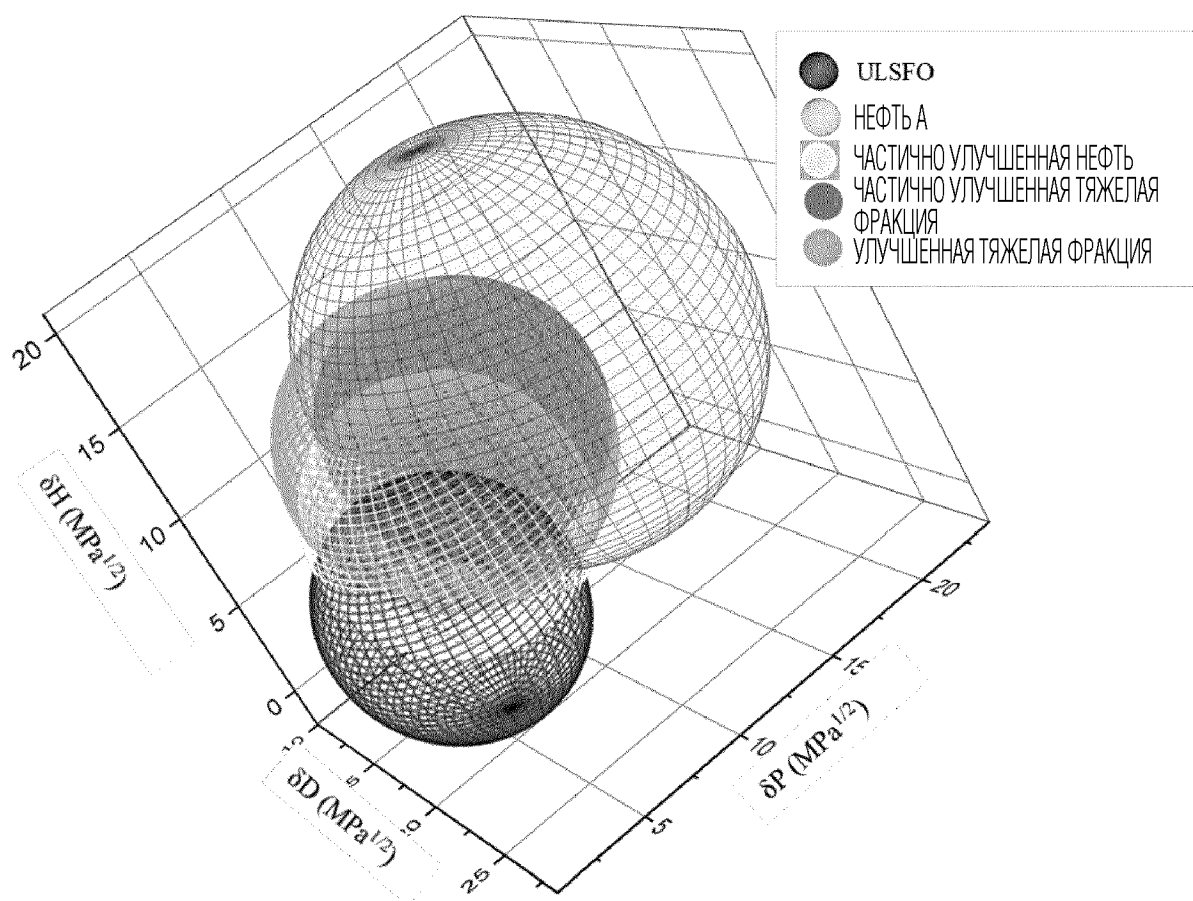
^b РАСТВОРИТЕЛИ, КОТОРЫЕ НЕ РАСТВОРЯЮТ РАСТВОРЯЕМОЕ ВЕЩЕСТВО, НО НАХОДЯТСЯ ВНУТРИ СФЕРЫ

^c РАСТВОРИТЕЛИ, КОТОРЫЕ РАСТВОРЯЮТ РАСТВОРЯЕМОЕ ВЕЩЕСТВО, НО НАХОДЯТСЯ СНАРУЖИ СФЕРЫ

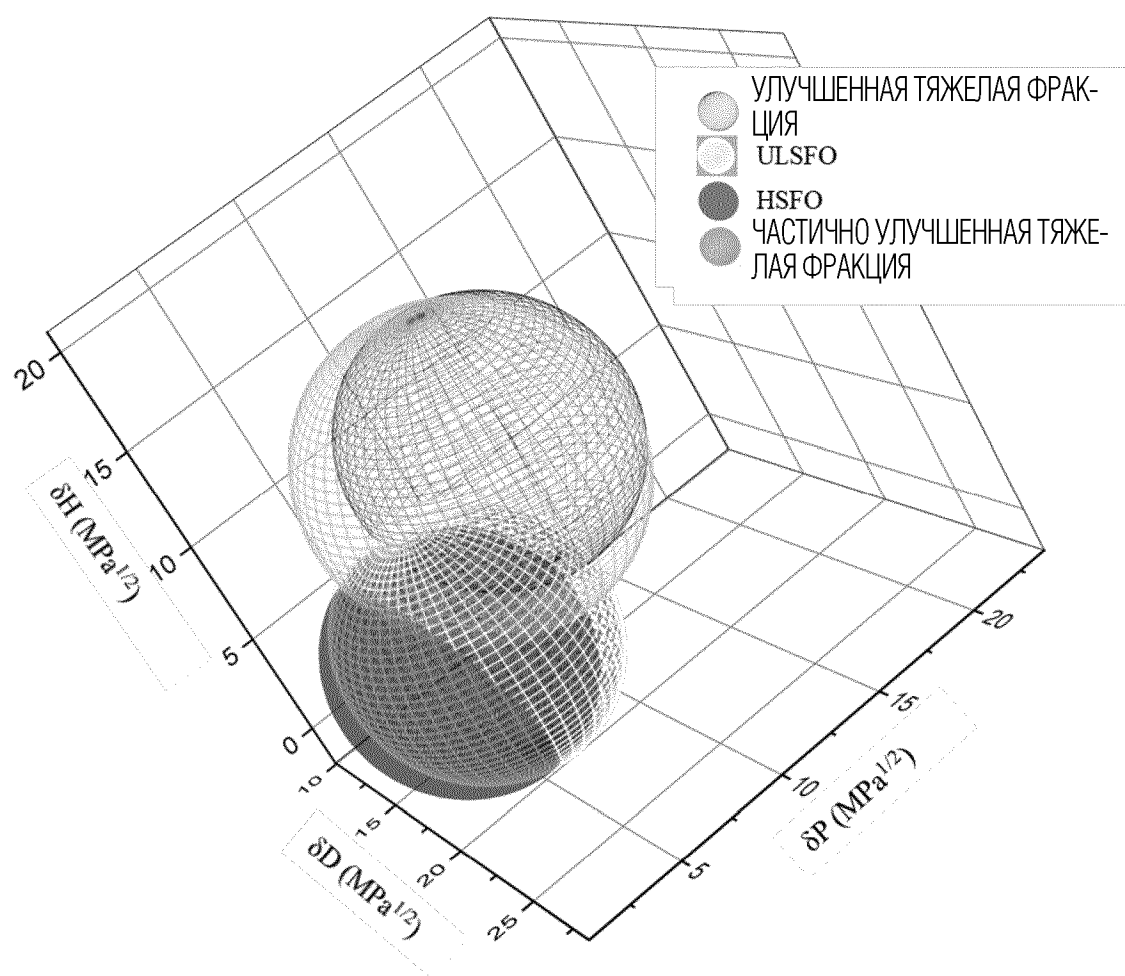
^d ТОЧНОСТЬ СОВПАДЕНИЯ

^e ВЫБРОСЫ

ФИГ. 13



ФИГ. 14а

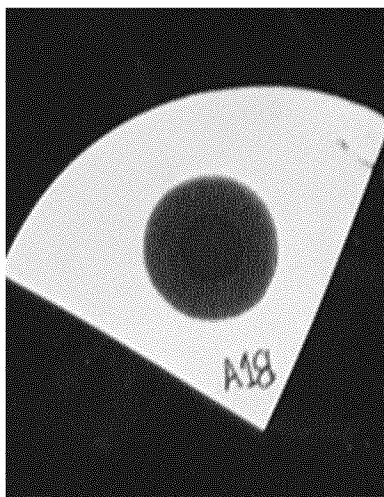


ФИГ. 14b

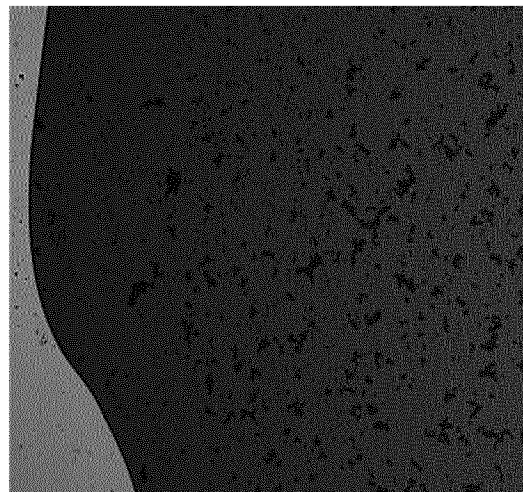
	виды сырья для смешивания			смесь rmg 180 с низким содержанием серы	rmg 180 < 0.1 масс.% s	
	ULSFO	RMG 380 HSFO	Steeper HF		минимум спец.	максимум спец.
Плотность кг/м³	888	990	1033	979.9	*	991
Сера масс. %	0.10	2.49	0.02	0.096	*	0.10
Температура вспышки °C	91	90.5	125	104	60	*
Температура застывания °C	9	-9	24	19.7	*	30
Вязкость при 50°C	14.2	371.5	6757	172.9	160	180
Зола масс. %	0.005	0.100	0.12	0.082	*	0.100
углеродный остаток по Конрадсону масс. %	1.89	15.8	14.46	10.4	*	18.0
Вода и осадок Об. %	0.10	0.50	0.21	0.2	*	0.50
Общий потенциал осаждения масс. %	0.01	0.03	*	0.00	*	0.1
Ванадий чнм М	1	189	*	4.1	*	350
Алюминий+Кремний чнм М	15	60	*	6.1	*	60
ULO-Цинк чнм М	1	0	*	0.3	*	15
ULO-Фосфор чнм М	1	0	*	0.3	*	15
ULO-Кальций чнм М	6	4	*	2.0	*	30
Кислотное число, мг КОН/г	0	0	0	0.0	*	2.5
Натрий мг/кг		28	*	0.6	*	100
Асфальтены масс. %	0	0	*	0.00	*	10
H ₂ S, mg/kg	0.4	0.6	*	0.1	*	2
CCAI	797	851	*	849.6	*	860
BMCI	38.7	75.2	*	72.2	70	*
Об. %	36.0%	2.0%	62.0%	100.0%		

ФИГ. 15

50 масс.% HFPUO (3% Кислород)/ 50 масс.% MGO

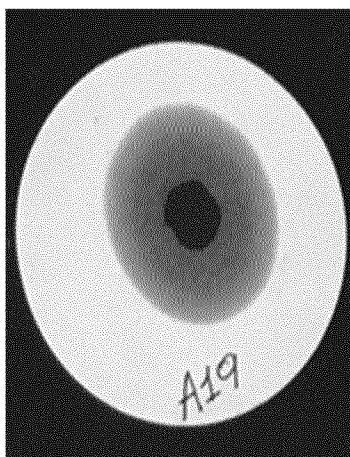


Несовместимые по результатам
испытаний методом пятна

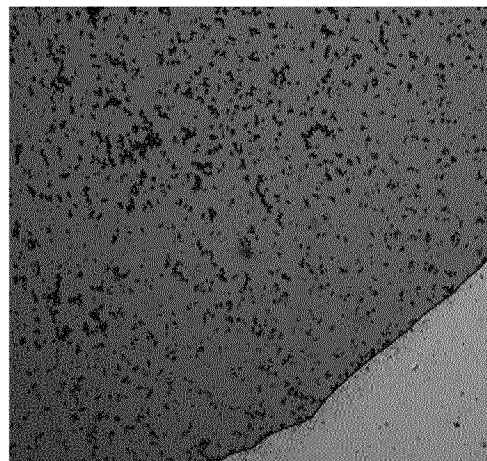


Твердые вещества под микро-
скопом

25 масс.% HFPUO (3 Кислород)/ 75 масс.% MGO



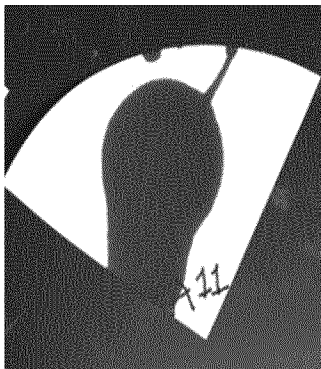
Несовместимые по результатам
испытаний методом пятна



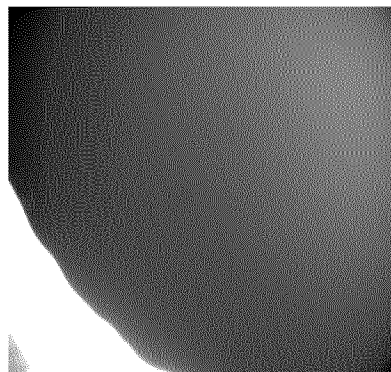
Твердые вещества под микро-
скопом

ФИГ. 16

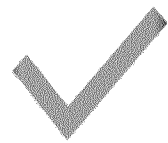
a. 50 масс.% HFPUO (3% Кислород)/50 масс.% HSFO



совместимые по результатам
испытаний методом пятна

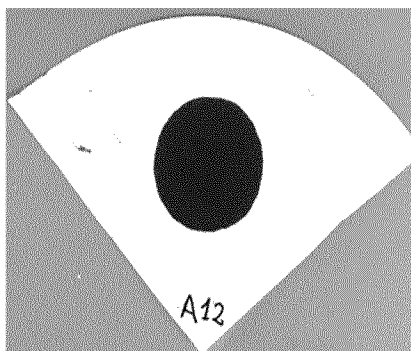


совместимые под микроскопом

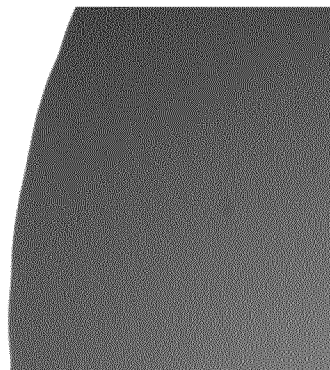


Пригодные для
смешанного су-
дового топлива

b. 25 масс.% HFPUO (3% Кислород)/ 75 масс.% HSFO



spot test



совместимые под микроскопом



Пригодные для
смешанного су-
дового топлива

ФИГ. 17