(19) Евразийское патентное ведомство

(11) 042850 (13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.03.29

(21) Номер заявки
202090826

(22) Дата подачи заявки
2018.09.24

(51) Int. Cl. ***C10G 3/00*** (2006.01)
C10G 7/00 (2006.01)
C10G 11/00 (2006.01)
C10G 45/58 (2006.01)
C10G 69/06 (2006.01)

(54) ПРОИЗВОДСТВО ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ВИДОВ ТОПЛИВА И ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

(31) **62/563,577**
(32) **2017.09.26**
(33) **US**
(43) **2020.06.23**
(86) **PCT/US2018/052462**
(87) **WO 2019/067366 2019.04.04**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ВАЛЕРО СЕРВИСИЗ, ИНК. (US)

(72) Изобретатель:
Малатак Уилльям (US)

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

(56) US-A1-20090301930
US-A1-20070068848
US-A1-20140109465
US-A-5990370
US-A-3128319
US-A1-20170036975
US-A1-20150065760
US-B1-9676678
US-B2-8309783

(57) Изобретение относится к способам производства транспортного топлива из возобновляемых растительных и животных ресурсов. Способы, раскрытые в изобретении, предоставляют экологически безопасный процесс использования или переработки растительных и животных жиров и масел. Возобновляемое сырье может быть использовано для производства ряда углеводородных видов топлива, включая возобновляемый бензин. Изобретение также относится к топливным продуктам и топливному смешанному сырью, произведенным из возобновляемых углеводородных исходных материалов.

042850 B1

042850 B1

Перекрестная ссылка на родственные заявки

Заявка на данный патент испрашивает преимущество приоритета предварительной заявки на патент США № 62/563577, направленной на рассмотрение 26 сентября 2017 г., которая включена в данный документ посредством ссылки во всей ее полноте.

Область техники

Данное изобретение относится к производству углеводородов из возобновляемых растительных и животных ресурсов.

Уровень техники

Виды биотоплива, которые могут быть произведены из возобновляемых внутренних ресурсов, предлагают альтернативу видам топлива на основе нефти. Для стимулирования производства и потребления биотоплива в Соединенных Штатах регулирующие органы предприняли шаги, чтобы санкционировать и стимулировать увеличение производства топлива из возобновляемых источников. Калифорнийская стандартная программа по низкоуглеродистому топливу (California's Low Carbon Fuel Standard Program, LCFS) требует, чтобы производители топлива на основе нефти снижали углеродоемкость своих продуктов, начиная с четверти процента в 2011 году и заканчивая общим снижением на 10 процентов в 2020 году. Импортеры нефти, нефтеперерабатывающие заводы и оптовики могут либо разрабатывать свои собственные низкоуглеродистые топливные продукты, либо покупать разрешения LCFS у других компаний, которые разрабатывают и продают альтернативные низкоуглеродистые виды топлива.

Аналогично Конгресс Соединенных Штатов разработал программу "Стандарт возобновляемых видов топлива" (Renewable Fuel Standard, RFS) для сокращения выбросов парниковых газов и расширения национального сектора возобновляемых видов топлива при одновременном снижении зависимости от импортируемой нефти. Эта программа утверждена в соответствии с Законом об энергетической политике 2005 г., и программа была расширена в соответствии с Законом об энергетической независимости и безопасности 2007 г. В качестве национальной политики программа RFS требует замены или сокращения использования транспортного топлива, котельного топлива или реактивного топлива на нефтяной основе за счет определенного объема возобновляемого топлива. Четыре категории возобновляемых видов топлива в рамках программы RFS включают дизельное топливо на основе биомассы, целлюлозное биотопливо, усовершенствованное биотопливо и все возобновляемое топливо.

Современные промышленные способы производства включают этерификацию триглицеридов, жиров и жирных кислот, переэтерификацию жирных сложных эфиров, ферментацию сахара, каталитическое повышение сортности сахаров, а также способы получения жидкого топлива из биогаза и биомассы. Эти способы в основном ориентированы на производство этанола и биодизеля и не очень успешны при производстве большого количества неоксигенированных возобновляемых видов топлива. Тем не менее, производство возобновляемых углеводородов может помочь производителям соблюдать все более строгие экологические нормы и предложить привлекательную альтернативу для потребителей, которые заинтересованы в экологически чистых альтернативах топливу, представляющих собой замену не возобновляемых углеводородных компонентов. Таким образом, в промышленности существует потребность в промышленно осуществимых способах производства топлива из возобновляемых источников.

Сущность изобретения

Настоящее изобретение предлагает способ производства возобновляемого углеводородного продукта из возобновляемого жирового и возобновляемого масляного сырья. Возобновляемое жировое и масляное сырье превращают в возобновляемый парафиновый промежуточный продукт, который затем используют для производства возобновляемого углеводородного продукта. Возобновляемый углеводородный продукт может включать ряд различных фракций, в том числе бензин, дизельное топливо и авиационное топливо. Условия производства возобновляемого углеводородного продукта могут быть скорректированы так, чтобы обеспечить предпочтительное производство одной фракции по сравнению с другими. Например, условия производства могут быть скорректированы так, чтобы способствовать предпочтительному производству возобновляемого углеводородного продукта, имеющего бензиновую фракцию в качестве главного или основного компонента.

Некоторые аспекты настоящего изобретения относятся к способу производства возобновляемого углеводородного топливного продукта, причем способ включает стадии:

гидроочистки возобновляемого сырья, содержащего триглицериды и жирные кислоты, с получением возобновляемого парафинового промежуточного продукта; и

обработки указанного возобновляемого парафинового промежуточного продукта в реакционной зоне в условиях, достаточных для крекинга, по меньшей мере, части указанного возобновляемого парафинового промежуточного продукта с получением возобновляемого углеводородного топливного продукта,

где указанная стадия обработки представляет собой флюид-каталитический крекинг.

Некоторые варианты осуществления изобретения относятся к возобновляемому углеводородному топливному продукту, имеющему соотношение изотопов ^{14}C, характерное для смеси нефти, и по меньшей мере 1 об.% источника не нефтяного происхождения, и содержащему меньше чем приблизительно 5% кокса. Некоторые варианты осуществления относятся к смешанному возобновляемому углеводородному продукту, содержащему возобновляемый углеводородный топливный продукт, имеющий соотно-

шение изотопов ^{14}C, характерное для смеси нефти, и по меньшей мере 1 об.% источника не нефтяного происхождения, и включающему меньше чем приблизительно 5% кокса, и второй компонент, содержащий, по меньшей мере, компонент из одного или нескольких нефтяных топливных продуктов и одного или нескольких возобновляемых видов топлива.

Некоторые аспекты настоящего изобретения относятся к способу производства возобновляемого углеводородного топливного продукта, включающему стадии гидроочистки возобновляемого сырья с получением возобновляемого парафинового промежуточного продукта, смешения по меньшей мере 1 об.% возобновляемого парафинового промежуточного продукта с дополнительным сырьем с получением смеси, перегонки смеси с получением, по меньшей мере, одной перегнанной фракции, имеющей по меньшей мере 1 об.% возобновляемого парафинового промежуточного продукта, и взаимодействия по меньшей мере одной перегнанной фракции в зоне реакции в условиях, достаточных для крекинга, по меньшей мере, части по меньшей мере одной перегнанной фракции с получением возобновляемого углеводородного топливного продукта. В некоторых аспектах дополнительное сырье представляет собой материал на нефтяной основе. Примеры материалов на нефтяной основе включают, но не ограничиваются ими, сырую нефть и газойль.

Краткое описание чертежей

Фиг. 1 представляет собой блок-схему, отображающую стадии, вовлеченные в производство возобновляемого углеводородного продукта, например, возобновляемого бензина.

Фиг. 2 представляет собой блок-схему, отображающую стадии, вовлеченные в производство возобновляемого углеводородного продукта, и потенциальное применение возобновляемого углеводородного продукта, включающее продажи и последующую переработку.

Подробное описание

Различные признаки и полезные детали объяснены более полно со ссылкой на неограничивающие варианты осуществления, которые проиллюстрированы на прилагаемом чертеже и подробно рассмотрены в следующем описании. Однако следует понимать, что подробное описание и конкретные примеры, хотя и указывают на варианты осуществления изобретения, даны только для иллюстрации, а не для ограничения. Различные замены, модификации, дополнения и/или перестановки станут очевидны для специалистов в данной области техники из настоящего раскрытия.

В приведенном ниже описании предоставлены многочисленные конкретные детали для полного понимания раскрытых вариантов осуществления. Однако специалисту в соответствующей области техники будет понятно, что изобретение может быть осуществлено на практике без одной или нескольких конкретных деталей или другими способами, с другими компонентами, материалами и т.д. В других случаях хорошо известные структуры, материалы или операции не показаны или подробно не описаны во избежание затенения аспектов изобретения.

Настоящее изобретение предлагает способ производства возобновляемого углеводородного топливного продукта из возобновляемого жирового и возобновляемого масляного сырья. Возобновляемое жировое и масляное сырье вначале превращают в поток возобновляемого парафинового промежуточного продукта с помощью процесса гидроочистки. Возобновляемое сырье и/или возобновляемый парафиновый промежуточный продукт необязательно может быть смешан с другими углеводородными потоками, включая сырую нефть, газойль, топочные мазуты, дизельное топливо и другие нефтяные дистилляты. Возобновляемый парафиновый промежуточный продукт или смешанный промежуточный продукт затем перерабатывают на установке крекинга, например, на установке флюид-каталитического крекинга, с получением возобновляемого углеводородного топливного продукта. Возобновляемый топливный продукт может включать ряд фракций, в том числе, но без ограничения ими, топочный газ, этилен, пропилен, бутилен, СПГ (LPG), нафту, бензин, дизельное топливо, рецикловый газойль, легкий рецикловый газойль и кубовые остатки установки каталитического крекинга (тяжелый остаток каткрекинга/декантат). Возобновляемый углеводородный топливный продукт может быть также очищен, например, разделен на составляющие фракции, и/или смешан с другими углеводородами, такими как нефтяные углеводороды, или одним или несколькими возобновляемыми видами топлива, например, с этанолом, с получением возобновляемого углеводородного топливного продукта. Процесс производства является гибким; условия крекинга могут быть изменены, чтобы способствовать селективному производству одной или нескольких фракций.

Как правило, возобновляемые жиры и возобновляемые масла, используемые в качестве естественного исходного сырья, представляют собой преимущественно не нефтяные жиры и масла. Возобновляемые жиры и возобновляемые масла могут происходить из растительных и животных источников. Жиры и масла могут включать отработанное растительное масло, рециркулированное растительное масло, отходы растительного масла, отработанный растительный жир, рециркулированный растительный жир, отходы растительного жира, перетопленные жиры, животные жиры, твердый животный жир, свиной жир, куриный жир, рыбий жир, желтый жир, жир домашней птицы, водорослевые масла, масла из водорослей, соевое масло, пальмовое масло, пальмовые жирные кислоты, масла растительного происхождения, такие как кукурузное масло, масло канолы, масло ятрофы, оливковое масло, жирные кислоты и масла семян и т.п. В одном варианте осуществления исходное сырье содержит по меньшей мере 10% отра-

ботанного растительного масла. В вариантах осуществления используемое сырье содержит по меньшей мере 10% отработанного кукурузного масла. В других вариантах осуществления исходное сырье содержит по меньшей мере 10% отработанного растительного масла и по меньшей мере 10% отработанного кукурузного масла. Возобновляемые жиры и масла могут быть использованы по отдельности или могут быть использованы в комбинации. Низкосортные жиры и масла обычно используют для сырья или в некоторых случаях перерабатывают в сырье для корма животных, средств личной гигиены и бытовых товаров, таких как мыла и моющие средства. Настоящее изобретение предлагает способ применения свежих и/или рециркулированных возобновляемых жиров и масел в качестве исходного сырья для производства возобновляемых видов топлива, таких как бензин, дизельное топливо и авиационное топливо, и химических промежуточных продуктов, таких как этилен, пропилен и бутилен.

В некоторых аспектах предложен способ производства возобновляемого углеводородного топливного продукта из возобновляемого исходного сырья. Возобновляемый углеводородный топливный продукт включает возобновляемый углеводород, который может быть дополнительно очищен, и возобновляемое углеводородное смешанное сырье, которое может быть дополнительно переработано с получением продаваемого продукта. Способ включает гидроочистку (и необязательно изомеризацию, депарафинизацию и/или гидрокрекинг) возобновляемого сырья с получением возобновляемого парафинового промежуточного продукта, необязательно смешение возобновляемого парафинового промежуточного продукта с дополнительным сырьем и взаимодействие, по меньшей мере, части возобновляемого парафинового промежуточного продукта или смеси в реакционной зоне при условиях, достаточных для крекинга, по меньшей мере, части возобновляемого парафинового промежуточного продукта или смеси с получением потока продукта, содержащего возобновляемый или частично возобновляемый углеводородный топливный продукт. В некоторых аспектах взаимодействие, по меньшей мере, части возобновляемого парафинового промежуточного продукта или смеси в реакционной зоне в условиях, достаточных для крекинга, по меньшей мере, части возобновляемого парафинового промежуточного продукта или смеси, включает флюид-каталитический крекинг. Дополнительное сырье может содержать другие углеводородные потоки, такие как обычный промежуточный продукт на основе нефти, подлежащий крекингу, включая газойль, дистилляты, кубовые остатки атмосферной колонны, рецикловый газойль и/или сырую нефть.

В некоторых аспектах гидроочистка возобновляемого сырья включает введение в контакт возобновляемого сырья с катализатором в присутствии водорода при повышенной температуре с получением возобновляемого парафинового промежуточного продукта, который может быть дополнительно подвергнут гидропроцессингу или изомеризован. Под гидроочисткой широко понимают процессы, при которых обрабатывают исходное сырье водородом, и реакции, которые протекают во время гидроочистки, включают гидродеоксигенирование, гидродесульфурацию, гидроденитрификацию и насыщение олефинов. Возобновляемое исходное сырье может содержать триглицериды и жирные кислоты (обычно с длиной цепей C_{12}-C_{24}), ангидриды, сложные эфиры и их комбинации. Сложные эфиры могут включать сложные эфиры одноатомного спирта и сложные эфиры полиолов, такие как триглицериды. Способ гидроочистки может представлять собой процесс гидродезоксигенирования и гидрирования, при котором сложные эфиры расщепляются, оксигенированные соединения, включая кислоты и спирты, восстанавливаются до соответствующих парафинов, а двойные связи насыщаются. Глицерин может быть высвобожден во время расщепления сложного эфира и подвергнут гидродеоксигенированию с образованием пропана. Возобновляемый парафиновый промежуточный продукт может включать бутан помимо пропана. Более конкретно, некоторое количество бутана, например, н-бутана, производится во время процесса гидроочистки и может быть отделено от возобновляемого парафинового промежуточного продукта и подано на установку изомеризации, где его превращают в изобутан. В некоторых вариантах осуществления при проведении гидроочистки происходит восстановление двойных связей. В некоторых аспектах процесс гидроочистки снижает уровень загрязнений, в том числе, но без ограничения ими, Na, Ca, Mg, K, P, S, N, Cl, Si, Mg, K, Al и кислородсодержащие соединения. Возобновляемое сырье может быть смешано с нефтяным сырьем перед или во время проведения стадии гидроочистки. Процесс гидроочистки может быть проведен при давлении, лежащем в интервале приблизительно от 100 до 3400 фунт/кв.дюйм (0,69-23,44 МПа), предпочтительно при давлении, лежащем в интервале приблизительно от 400 до 1800 фунт/кв.дюйм (2,76-12,41 МПа). В некоторых аспектах процесс гидроочистки проводят при температуре в интервале приблизительно от 250 до 430°C. Катализаторы процесса гидроочистки включают, но без ограничения, катализаторы Ni-Mo и Co-Mo. В некоторых аспектах в процессе гидроочистки часовая объемная скорость жидкости (LHSV) может находиться в интервале приблизительно от 0 до 2,0 $час^{-1}$. Предпочтительная система реакции гидроочистки включает, по меньшей мере, один реактор, каждый реактор имеет, по меньшей мере, один или несколько каталитических слоев. В некоторых вариантах осуществления процесс гидроочистки проводят в реакторе гидроочистки, имеющем, по меньшей мере, три слоя.

В некоторых аспектах возобновляемое сырье перед стадией гидроочистки подвергают стадии предварительной обработки. Предварительная обработка может включать одну или несколько стадий из числа стадии дегуммирования, стадии водной промывки, стадии деметаллирования, стадии обесцвечивания, ионообменной стадии, стадии полного (или частичного) гидрирования, стадии удаления кислых газов и

стадии удаления воды. Дегуммирование включает удаление смол и соединений фосфора, таких как фосфолипиды. Деметаллирование включает удаление металлов, некоторые из которых могут быть вредны для катализатора гидроочистки. В некоторых аспектах процесс деметаллирования дает исходное сырье, имеющее уровень загрязнения металлами ниже 18 ч/млн. Удаление кислых газов включает удаление таких газов, как CO_2 и H_2S. Каждая из стадий предварительной обработки и гидроочистки может включать использование одного или нескольких катализаторов. Возобновляемое сырье может быть смешано с нефтяным сырьем перед или во время проведения стадии предварительной обработки.

Возобновляемый парафиновый промежуточный продукт может быть смешан с промежуточным продуктом на основе нефти в количестве от больше чем 0% и до меньше чем 99 об.% возобновляемого парафинового промежуточного продукта. Эти количества также могут находиться в интервале от больше чем 0% и до меньше чем 80%, от больше чем 0% и до меньше чем 70%, от больше чем 0% и до меньше чем 60%, от больше чем 0% и до меньше чем 50%, от больше чем 0% и до меньше чем 40%, от больше чем 0% и до меньше чем 30%, от больше чем 0% и до меньше чем 20% и от больше чем 0% и до меньше чем 10%, в каждом случае по объему возобновляемого парафинового промежуточного продукта. В некоторых аспектах возобновляемый парафиновый промежуточный продукт также вводят в реакцию на установке крекинга по существу в отсутствие стадии предварительной обработки для обессеривания перед поступлением возобновляемого парафинового промежуточного продукта на установку крекинга.

В некоторых вариантах осуществления возобновляемый парафиновый промежуточный продукт или смесь имеют температуру кипения в интервале от 180 до 400°C; при совместной переработке с исходным сырьем на основе нефти интервал температуры кипения может быть увеличен выше этих уровней. В некоторых аспектах возобновляемый парафиновый промежуточный продукт, полученный из триглицеридов и жирных кислот, и при отсутствии какой-либо совместной переработки, содержит больше чем 90% парафиновых соединений и по существу свободен от ароматических соединений; возобновляемый парафиновый промежуточный продукт может содержать ароматические или нафтеновые соединения, если он переработан совместно или смешан с исходным сырьем на основе нефти или другими известными ароматическими или нафтеновыми смесями. Нефть и другое возобновляемое исходное сырье могут быть смешаны или добавлены, или до, или во время проведения, или после стадии предварительной обработки и/или гидроочистки. Возобновляемый парафиновый промежуточный продукт или смесь, произведенные способами, описанными в данном документе, могут иметь более низкую температуру помутнения и/или температуру замерзания, чем обычный аналог промежуточного продукта на основе нефти. В некоторых аспектах температура замерзания возобновляемого парафинового промежуточного продукта или смеси может находиться в интервале от -50 до 50°C. В некоторых аспектах плотность возобновляемого парафинового промежуточного продукта или смеси может находиться в интервале от 0,7 до 0,92 г/см^3. Возобновляемый парафиновый промежуточный продукт или смесь могут содержать 50 ч/млн или меньше, предпочтительно 10 ч/млн или меньше Na, Ca, Mg, K, P, Mg, K или других загрязнителей при условии отсутствия совместной переработки. В некоторых вариантах осуществления возобновляемый парафиновый промежуточный продукт или смесь имеет содержание кислорода меньше чем 11%. В конкретных случаях возобновляемый парафиновый промежуточный продукт имеет содержание кислорода меньше чем 1%. В некоторых аспектах возобновляемый парафиновый промежуточный продукт или смесь по существу свободны от жирных кислот и/или жирных сложных эфиров. Возобновляемый парафиновый промежуточный продукт или смесь могут содержать пропан, образующийся при гидрировании глицерина. В некоторых вариантах осуществления, по меньшей мере, часть любого пропана, образующегося при гидроочистке триглицерида (то есть гидрировании глицерина до пропана), отделяют от возобновляемого парафинового промежуточного продукта и подают на установку крекинга, где подвергают крекингу до более легких продуктов. В некоторых аспектах возобновляемый парафиновый промежуточный продукт или смесь имеют соотношение изотопов ^{14}C, характерное для парафинового промежуточного продукта или, в случае смеси, соотношение изотопов ^{14}C, характерное для смеси нефти и сырья не нефтяного происхождения, в соответствии с объемным процентом каждого компонента. В некоторых аспектах возобновляемый парафиновый промежуточный продукт или смесь содержат, по меньшей мере, 80% C_8-C_{20} углеводородов, предпочтительно по меньшей мере 90% C_8-C_{20} углеводородов и более предпочтительно по меньшей мере 95% C_8-C_{20} углеводородов. В некоторых вариантах осуществления возобновляемый парафиновый промежуточный продукт или смесь по существу свободны от ароматических соединений и серы. В некоторых аспектах возобновляемый парафиновый промежуточный продукт или смесь имеет температуру застывания в интервале от -18 до 50°C. В некоторых вариантах осуществления возобновляемый парафиновый промежуточный продукт или смесь имеют температуру вспышки больше чем 20°C. В других вариантах осуществления возобновляемый парафиновый промежуточный продукт или смесь имеют сертифицированное значение углеродоемкости LCFS, полученное Калифорнийским советом по охране воздушных ресурсов (California Air Resource Board), меньше чем 55, как определено на сайте: https://www.arb.ca.gov/fuels/lcfs/fuelpathways/pathwaytable.htm.

Необязательно поток возобновляемого промежуточного продукта может быть дополнительно переработан, чтобы понизить температуру застывания промежуточного продукта перед направлением на установку крекинга. Переработка может включать общеизвестные стадии очистки, такие как депарафини-

зация, изомеризация и/или гидрокрекинг. С другой стороны, возобновляемый промежуточный продукт может быть смешан с другими нефтяными или возобновляемыми материалами, чтобы понизить точку застывания смеси перед направлением на установку флюид-каталитического крекинга (ФКК (FCC)). Понижение точки застывания до интервала от -18 до 50°С будет способствовать снижению гелеобразования или затвердевания, которые в противном случае могут происходить перед крекингом на установке ФКК.

В некоторых аспектах условия, достаточные для крекинга, по меньшей мере, части возобновляемого парафинового промежуточного продукта или смеси, включают взаимодействие промежуточного продукта или смеси в установке крекинга, такой как установка флюид-каталитического крекинга или установка гидрокрекинга. В некоторых аспектах условия, достаточные для крекинга, по меньшей мере, части возобновляемого парафинового промежуточного продукта или смеси, включают введение в контакт возобновляемого парафинового промежуточного продукта или смеси с катализатором флюид-каталитического крекинга в реакторе флюид-каталитического крекинга при повышенных температуре и давлении. В некоторых аспектах температура может находиться в интервале от 400 до 800°С. В других вариантах осуществления температура может находиться в интервале приблизительно от 475 до 600°С, предпочтительно приблизительно от 490 до 600°С и более предпочтительно приблизительно от 500 до 550°С. В некоторых вариантах осуществления давление может находиться в интервале от больше чем 0 до 80 фунт/кв.дюйм (0-0,55 МПа). В других вариантах осуществления давление может находиться в интервале приблизительно от 5 до 80 фунт/кв.дюйм (0,03-0,55 МПа), предпочтительно приблизительно от 10 до 55 фунт/кв.дюйм (0,07-0,38 МПа). Катализатор может представлять собой алюмосиликатный катализатор, такой как цеолитный катализатор, или другой катализатор, обычно используемый в реакторе флюид-каталитического крекинга. В некоторых вариантах осуществления отношение катализатора к масляному сырью может находиться в интервале приблизительно от 2:1 до 20:1 мас., предпочтительно приблизительно от 4:1 до 10:1. В некоторых аспектах отношение отпарной пар/катализатор в реакторе находиться в интервале приблизительно от 0,5 до 6 фунтов пара/1000 фунтов катализатора (0,23-0,27 кг/453,6 кг), предпочтительно приблизительно 2 фунта пара/1000 фунтов катализатора (0,91 кг/453,6 кг). В некоторых вариантах осуществления композиция имеет отношение катализатора к исходному сырью в интервале от 2:1 до 10:1 мас., и возобновляемый парафиновый промежуточный продукт или смесь, поданные в реактор, имеют содержание кислорода меньше чем 11% и по существу не содержат жирные кислоты и/или жирные сложные эфиры. В некоторых вариантах осуществления количество композиции составляет больше чем 100 кг.

В конкретном варианте осуществления крекинг возобновляемого парафинового промежуточного продукта проводят в реакторе с псевдоожиженным слоем с катализатором, приготовленным из тонкоизмельченного твердого материала или твердого материала в форме частиц. В конкретном аспекте крекинг возобновляемого парафинового промежуточного продукта проводят на установке флюид-каталитического крекинга (ФКК (FCC)). В установке флюид-каталитического крекинга катализатор суспендируют в реакционной зоне путем пропускания жидкости, газа и/или пара через частицы катализатора. Возобновляемый парафиновый промежуточный продукт вступает в контакт с частицами псевдоожиженного катализатора, который катализирует реакцию расщепления. Условия расщепления (температура, давление, отношение катализатора к маслу) может быть скорректировано так, чтобы процесс крекинга (выход, конверсия, селективность и др.) соответствовали требованиям производства. Во время процесса крекинга кокс (твердый углеродистый материал) осаждается на частицах катализатора. Частицы катализатора частично деактивируются осадком кокса и могут быть транспортированы в отпарную зону для удаления адсорбированных углеводородов и газов из катализатора. Отпаренные частицы катализатора транспортируют в зону регенерации для окислительного удаления кокса с использованием воздуха или обогащенного кислородом воздуха. Частицы регенерированного катализатора затем могут быть повторно введены в реакционную зону для продолжения каталитического крекинга. Процесс крекинга может включать циклически повторяющиеся стадии крекинга и регенерации катализатора, чтобы непрерывно производить возобновляемый углеводородный топливный продукт. В конкретном варианте осуществления процесс протекает непрерывно в течение по меньшей мере 1 месяца, предпочтительно, по меньшей мере, 6 месяцев. В разных вариантах осуществления стадия взаимодействия или крекинга дает возобновляемый углеводородный топливный продукт в количестве по меньшей мере 100 литров в день.

Если рассматривать фиг. 1, то блок-схема изображает вариант осуществления стадий, вовлеченных в производство возобновляемого углеводородного топливного продукта, который дополнительно может быть очищен или дополнительно смешан с получением возобновляемого смешанного продукта или частично возобновляемого смешанного продукт, например, возобновляемого бензина. В этом варианте осуществления возобновляемое животное или растительное исходное сырье, такое как жир, подвергают гидроочистке, то есть расщеплению триглицеридов и декарбоксилированию жирных кислот в условиях восстановительного гидрирования. Дополнительные компоненты, добавленные на стадии гидроочистки, могут включать дизельное топливо или газойль. Исходное сырье необязательно может быть подвергнуто предварительной обработке перед гидроочисткой, чтобы улучшить процесс гидроочистки. Промежуточный продукт от гидроочистки необязательно может быть подвергнут предварительной обработке или гидроочистке сырья крекинг-установки, включая смешение с другими углеводородными компонентами,

такими как газойль или АТВ (кубовые остатки атмосферной колонны). Полученный промежуточный продукт транспортируют на установку флюид-каталитического крекинга и вводят в реакцию с катализатором крекинга при подходящих условиях крекинга, получают возобновляемый углеводородный топливный продукт со свойствами, аналогичными свойствам компонентов, полученных из нефти.

Некоторые аспекты изобретения относятся к углеводородному топливному продукту, производимому в промышленно значимых количествах путем крекинга, предпочтительно флюид-каталитического крекинга (ФКК), возобновляемого промежуточного сырья, как описано в документе, где возобновляемого промежуточное сырье может быть переработано на установке крекинга по существу само по себе или переработано совместно в виде смеси с потоком дополнительного исходного сырья. В таких случаях продукт с установки крекинга представляет собой возобновляемый углеводородный топливный продукт, произведенный в промышленно значимом количестве с помощью способа, описанного в данном документе. Под "промышленно значимым количеством" понимают количества, которые поступают на потребительский рынок, а не количества лабораторного масштаба. В одном примере промышленно значимые количества производят непрерывно при количестве возобновляемого углеводородного топливного продукта больше чем 100 литров в день в течение временного периода, по меньшей мере, один месяц.

В некоторых аспектах возобновляемый углеводородный топливный продукт имеет соотношение изотопов ^{14}C, характерное для смеси источников нефтяного и не нефтяного происхождения, по меньшей мере, с 1 об.% не нефтяных источников, то есть полученных из возобновляемого промежуточного сырья. В некоторых аспектах изобретения возобновляемый углеводородный топливный продукт содержит приблизительно меньше чем 5% кокса. В некоторых вариантах осуществления возобновляемый углеводородный топливный продукт имеет температуру кипения, находящуюся в интервале от 180 до 400°C. В некоторых аспектах возобновляемый углеводородный топливный продукт имеет удельную плотность приблизительно между 0,55 и 0,92, предпочтительно приблизительно между 0,72 и 0,92. В некоторых вариантах осуществления возобновляемый углеводородный топливный продукт имеет температуру помутнения приблизительно между -20 и 50°C. В некоторых аспектах возобновляемый углеводородный топливный продукт имеет отношение изопарафина к нормальному парафину приблизительно от 0,0 до 9,0. Отношение изопарафина к нормальному парафину, равное 0,0, соответствует возобновляемому углеводородному топливному продукту, по существу не содержащему изопарафин. Возобновляемый углеводородный топливный продукт может иметь меньше чем 20 ч/млн Na, Ca, Mg, K, P, Mg, K или других загрязнителей. В некоторых аспектах возобновляемый углеводородный топливный продукт имеет меньше чем 10 ч/млн Na, Ca, Mg, K, P, Mg, K или других загрязнителей. В некоторых аспектах возобновляемый углеводородный топливный продукт может иметь содержание серы приблизительно меньше чем 0,2 мас.% от общей массы возобновляемого углеводородного топливного продукта. В некоторых аспектах температура замерзания возобновляемого углеводородного топливного продукта может находиться в интервале от -50 до 50°C. В конкретных аспектах температура замерзания возобновляемого углеводородного топливного продукта может находиться в интервале от -20 до 40°C.

Возобновляемый углеводородный топливный продукт может иметь более низкую температуру помутнения и/или температуру замерзания, чем обычный аналог смешанного сырья на основе нефти. В некоторых аспектах возобновляемый углеводородный топливный продукт может быть использован в виде смешанного сырья и объединен с одним или несколькими нефтяными топливными продуктами и/или возобновляемыми видами топлива. При смешении с другими продуктами смешение материалов будет менять свойства возобновляемого углеводородного топливного продукта или смешанного сырья. Примеры возобновляемых видов топлива включают, но без ограничения, этанол, пропанол и бутанол. Примеры потоков на основе нефти включают, но без ограничения, бензин, дизельное топливо, авиационное топливо или другие углеводородные потоки, полученные переработкой нефти. Количество потока на основе нефти, смешанного с возобновляемым углеводородным топливным продуктом, может составлять от больше чем 0% и до меньше чем 99 об.% возобновляемого углеводородного топливного продукта. Эти количества также могут находиться в интервале от больше чем 0% и до меньше чем 80%, от больше чем 0% и до меньше чем 70%, от больше чем 0% и до меньше чем 60%, от больше чем 0% и до меньше чем 50%, от больше чем 0% и до меньше чем 40%, от больше чем 0% и до меньше чем 30%, от больше чем 0% и до меньше чем 20%, и от больше чем 0% и до меньше чем 10%, в каждом случае по объему от возобновляемого углеводородного топливного продукта. В конкретных аспектах возобновляемый углеводородный топливный продукт смешивают, чтобы получить продукт, выбираемый из бензина, авиационного топлива, легкого рециклового газойля и дизельного топлива. Возобновляемый углеводородный топливный продукт или смешанный продукт, используемый для производства бензина или авиационного топлива, может иметь октановое число, лежащее в интервале от 40 до 110, предпочтительно от 50 до 98. В конкретных аспектах октановое число может находиться в интервале от 80 до 95. Октановое число определяют среднечисленное октанового числа по исследовательскому методу (RON) и октанового числа по моторному методу (MON). Некоторые аспекты изобретения относятся к бензину, содержащему по меньшей мере 1 об.% возобновляемого углеводородного топливного продукта, произведенного в промышленно значимом количестве. Некоторые аспекты изобретения относятся к авиационному топливу, содержащему по меньшей мере 1 об.% возобновляемого углеводородного топливного продукта, произ-

веденного в промышленно значимом количестве. Некоторые аспекты изобретения относятся к легкому рецикловому газойлю, содержащему по меньшей мере 1 об.% возобновляемого углеводородного топливного продукта, произведенного в промышленно значимом количестве.

Возобновляемый углеводородный топливный продукт может быть продан или дополнительно переработан. Примеры дополнительной переработки включают смешение, гидропроцессинг или алкилирование, по меньшей мере, части возобновляемого углеводородного топливного продукта. Возобновляемый углеводородный топливный продукт может быть разделен на два или несколько потоков составляющих компонентов. Потоки составляющих включают, но без ограничения, поток топочного газа, поток этилена, поток пропилена, поток бутилена, поток СПГ (LPG), поток нафты, поток олефинов, поток дизельного топлива, поток бензина, поток легкого рециклового газойля, поток авиационного бензина, поток кубовых остатков каталитической установки (тяжелый остаток каткрекинга/декантат) и другие углеводородные потоки. В некоторых аспектах поток составляющих компонентов может быть дополнительно переработан. В конкретных вариантах осуществления поток олефиновых составляющих может быть направлен на установку алкилирования и/или на установку процесса "димерсол" для дополнительной переработки. Кроме того, олефины из потоков составляющих компонентов могут быть дополнительно отделены и извлечены для использования в возобновляемых пластиках и продуктах нефтехимии.

В разных вариантах осуществления возобновляемый парафиновый промежуточный продукт, описанный в данном документе, или возобновляемый углеводородный топливный продукт, описанный в данном документе, или оба, могут быть использованы в существующей инфраструктуре для эквивалентов на основе нефти без необходимости модификации существующих физических установок, включая трубопроводы, установки хранения и реакторы.

"Глицерид" является сложным эфиром глицерина и, по меньшей мере, карбоновой кислоты. Глицериды включают моно-, ди- и триглицериды. Термин "по существу" определяют, как являющийся преимущественно, но не обязательно полностью, то, что указано (и включает полностью то, что указано), как это понятно специалисту в данной области техники. В любом описанном варианте осуществления термин "по существу" может быть заменен "в пределах [процент]" того, что определено, где процент включает 0,1, 1, 5 и 10%. Термин "содержать" (и любые формы от "содержать", такие как "содержит" и "содержащий"), "иметь" (и любые формы от "иметь", такие как "имеет" и "имеющий"), "включать" (и любые формы от "включать", такие как "включает" и "включающий") и "содержать в себе" (и любые формы от "содержать в себе", такие как "содержит в себе" и "содержащий в себе") являются неограничивающими связующими глаголами. То есть каталитическая композиция, которая "содержит", "имеет", "включает" или "содержит в себе" один или несколько элементов, обладает этими одним или несколькими элементами, но не ограничивается наличием только этих одного или нескольких элементов. Аналогично, элемент системы или композиции, который "содержит", "имеет", "включает" или "содержит в себе" один или несколько признаков, обладает этими одним или несколькими признаками, но не ограничивается наличием только этих одного или нескольких признаков.

Признак или признаки одного варианта осуществления могут быть применены к другим вариантам осуществления, даже если они не описаны или не проиллюстрированы, когда это явно не запрещается настоящим раскрытием или характером вариантов осуществления. Любой вариант осуществления любых из раскрытых композиции, системы или процесса может состоять или по существу состоять, а не содержать/включать/содержать в себе/иметь, из любых из описанных элементов и/или признаков и/или стадий. Таким образом, в любом из утверждений термин "состоящий из" или "по существу состоящий из" может быть заменен любым из перечисленных выше неограничивающих связующих глаголов, упомянутых выше, для того, чтобы изменить объем данного утверждения по сравнению с тем, что было бы иначе при использовании неограничивающего связующего глагола. Детали, связанные с описанными выше и другими вариантами осуществления, представлены ниже.

Примеры

Пример 1.

Возобновляемое промежуточное сырье, произведенное гидроочисткой.

В процессе гидроочистки 100 баррелей (15899 л) возобновляемого триглицерида вводят в реакцию с 1800 ст.куб.фт/(баррель нефти) водорода, получают 106 баррелей смеси углеводородов. В типичном процессе гидроочистки 100 баррелей возобновляемого триглицерида будут давать 106 баррелей углеводородов с удельной плотностью приблизительно 0,78 и небольшое количество легких газов. Процесс гидроочистки дает больше углеводородов на единицу объема исходного триглицерида и не требует источника дополнительного метанола. Кислородсодержащие соединения в значительной степени превращаются в соответствующие углеводороды, воду, CO и CO_2.

Пример 2.

Описание и сравнение возобновляемых продуктов ФКК.

Крекинг нефтяного сырья при ФКК дает более высокое количество кокса по сравнению с возобновляемым промежуточным сырьем. Кокс (мас.%), произведенный во время крекинга нефтяного сырья, составляет больше чем 6 мас.%. Напротив, крекинг возобновляемого промежуточного сырья дает приблизительно 2,2 мас.% кокса. В результате пониженного производства кокса возобновляемый промежуточ-

ный продукт может быть подан на установку крекинга при более высокой скорости, установка крекинга может работать при более жестких реакционных условиях, и отношение катализатора к маслу может быть повышено, что могло бы привести к повышенной конверсии продукта.

Выходы при ФКК нефтяного продукта относительно возобновляемого промежуточного продукта

Выходы при ФКК нефтяного продукта		**Выходы при ФКК возобновляемого полупродукта**	
	Объем жидкости, %		**Объем жидкости, %**
СПГ	33,4	СПГ	39,2
Бензин	47,1	Бензин	40,4
ЛРГ (легкий рецикловый газойль)	21,8	ЛРГ (легкий рецикловый газойль)	35,4
Остаток каткрекинга	6,0	Остаток каткрекинга	1,4
Кокс, % масс.	6,3	Кокс, % масс.	2,2
Всего	108,3	Всего	116,4

Реализация способов производства возобновляемых углеводородов, раскрытых в настоящем документе, дает экономически жизнеспособный, экологически безопасный подход в дополнение к существующим способам производства топлива на основе нефти. Раскрытые здесь способы демонстрируют желаемые условия процесса и позволяют приобретать ценные экологические разрешения для использования и продажи.

Формула изобретения не должна толковаться как включающая ограничения "средство плюс" или "стадия плюс функция", если только в данной формуле изобретения такое ограничение не обозначено явно использованием словосочетания "средство для" или "стадия для" соответственно.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ производства возобновляемого углеводородного топливного продукта, причем способ включает стадии:

гидроочистки возобновляемого сырья, содержащего триглицериды и жирные кислоты, с получением возобновляемого парафинового промежуточного продукта; и

обработки указанного возобновляемого парафинового промежуточного продукта в реакционной зоне в условиях, достаточных для крекинга, по меньшей мере, части указанного возобновляемого парафинового промежуточного продукта с получением возобновляемого углеводородного топливного продукта,

где указанная стадия обработки представляет собой флюид-каталитический крекинг.

2. Способ по п.1, также включающий стадию, по меньшей мере, частичной изомеризации указанного возобновляемого парафинового промежуточного продукта перед указанной стадией обработки.

3. Способ по п.1, также включающий стадию предварительной обработки указанного возобновляемого сырья.

4. Способ по п.3, также включающий стадию смешения указанного возобновляемого сырья с нефтяным сырьем перед или во время проведения указанной стадии предварительной обработки.

5. Способ по п.1, также включающий стадию смешения указанного возобновляемого сырья с нефтяным сырьем перед или во время проведения указанной стадии гидроочистки.

6. Способ по п.1, в котором условия, достаточные для крекинга, по меньшей мере, части указанных возобновляемого парафинового промежуточного продукта или смеси, включают температуру реакции от 400 до 800°С.

7. Способ по п.1, в котором условия, достаточные для крекинга, по меньшей мере, части указанных возобновляемого парафинового промежуточного продукта или смеси, включают давление в реакторе, находящееся в интервале от больше чем 0 до 80 фунт/кв.дюйм (0-0,55 МПа).

8. Способ по п.1, также включающий стадию смешения указанного возобновляемого парафинового промежуточного продукта с нефтяным сырьем с получением смеси возобновляемого парафинового промежуточного продукта.

9. Способ по п.8, в котором указанный возобновляемый парафиновый промежуточный продукт, смешанный с указанным сырьем на основе нефти, находится в интервале от больше чем 0% и до меньше чем 99%, от больше чем 0% и до меньше чем 80%, от больше чем 0% и до меньше чем 70%, от больше чем 0% и до меньше чем 60%, от больше чем 0% и до меньше чем 50%, от больше чем 0% и до меньше чем 40%, от больше чем 0% и до меньше чем 30%, от больше чем 0% и до меньше чем 20% или от больше чем 0% и до меньше чем 10 об.% указанного возобновляемого парафинового промежуточного продукта.

10. Способ по п.1, дополнительно включающий стадию смешения указанного возобновляемого углеводородного топливного продукта с нефтяным топливным продуктом и/или с одним или несколькими возобновляемыми видами топлива.

11. Способ по п.1, дополнительно включающий стадию разделения указанного возобновляемого уг-

леводородного топливного продукта на два или несколько потоков составляющих компонентов.

12. Способ по п.11, в котором указанные два или несколько потока составляющих компонентов содержат по меньшей мере два потока из потока топливного газа, потока этилена, потока пропилена, потока бутилена, потока СПГ (LPG), потока нафты, потока олефинов, потока дизельного топлива, потока бензина, потока легкого рециклового газойля, потока реактивного топлива, потока кубовых остатков каталитической установки (тяжелый остаток каталитического крекинга/ декантат).

13. Способ по п.12, в котором по меньшей мере один поток составляющих компонентов представляет собой поток олефинов, и также включающий стадию подачи указанного потока олефинов на установку алкилирования и/или установку процесса "димерсол".

14. Способ по п.1, в котором указанный возобновляемый парафиновый промежуточный продукт содержит пропан.

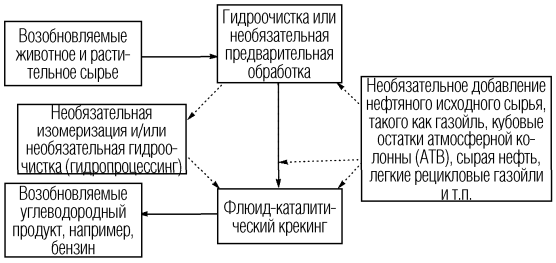
15. Способ по п.14, также включающий стадию отделения указанного пропана от возобновляемого парафинового промежуточного продукта и подачу указанного отделенного пропана на установку крекинга.

16. Способ по п.1, в котором указанный возобновляемый парафиновый промежуточный продукт содержит н-бутан.

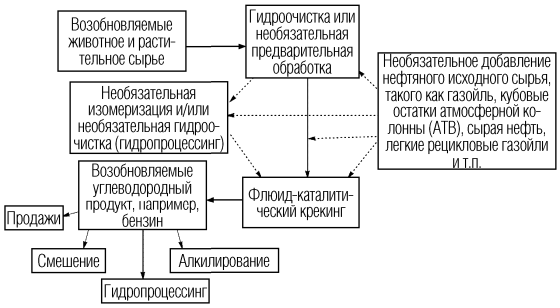
17. Способ по п.16, также включающий стадию отделения указанного н-бутана от указанного возобновляемого парафинового промежуточного продукта и изомеризацию указанного н-бутана в изобутан.

18. Способ по п.1, в котором указанную стадию обработки проводят в отсутствие стадии предварительной обработки для обессеривания указанного возобновляемого парафинового промежуточного продукта.

19. Способ по п.1, дополнительно включающий смешение по меньшей мере 1 об.% указанного возобновляемого парафинового промежуточного продукта с дополнительным сырьем с получением смеси.



Фиг. 1



Фиг. 2