

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **044141**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.07.26

(51) Int. Cl. **C10G 65/10** (2006.01)
C10G 65/14 (2006.01)

(21) Номер заявки
202190944

(22) Дата подачи заявки
2019.10.23

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНОЙ ФРАКЦИИ, ПРИГОДНОЙ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ ТОПЛИВА ДЛЯ РЕАКТИВНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ, И ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ УСТАНОВКА**

(31) **РА 2018 00767; РА 2019 00851; РА 2019 00852**

(56) **US-B2-9039790
US-B2-7846323
US-A1-2014148626**

(32) **2018.10.24; 2019.07.09; 2019.07.09**

(33) **DK**

(43) **2021.07.28**

(86) **PCT/EP2019/078896**

(87) **WO 2020/083994 2020.04.30**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ХАЛЬДОР ТОПСЁЭ А/С (DK)

(72) Изобретатель:
**Андерссон Асбьерн Суне, Алкильде
Оле Фрей, Дьенг Тхай Хонг Дип (DK)**

(74) Представитель:
Юрчак Л.С. (KZ)

(57) Изобретение относится к технологической установке и способу получения углеводородов, пригодных для использования в качестве топлива для реактивных двигателей, из исходного сырья, являющегося возобновляемым сырьем или обогащенным кислородом сырьем, включающему стадии объединения возобновляемого сырья с некоторым количеством промежуточного продукта гидрокрекинга, направления его для контактирования с материалом, каталитически активным в процессе гидродеоксигенирования в условиях гидродеоксигенирования, для получения промежуточного продукта гидродеоксигенирования, фракционирования указанного гидродеоксигенированного промежуточного продукта по меньшей мере на две фракции, включающие первую фракцию, по меньшей мере 90% которой имеют температуру кипения ниже указанной заданной температуры кипения, и вторую фракцию, по меньшей мере 90% которой имеют температуру кипения выше указанной заданной температуры кипения, направления, по меньшей мере, некоторого количества указанной второй фракции для контактирования с материалом, каталитически активным в процессе гидрокрекинга в условиях гидрокрекинга, для получения промежуточного продукта гидрокрекинга с соответствующим преимуществом такого способа, который хорошо подходит для эффективного преобразования верхней температуры кипения обогащенного кислородом сырья, такого как возобновляемое сырье, в продукт с более низкой температурой кипения, такой как неископаемый керосин.

B1

044141

044141

B1

Конверсия возобновляемых энергоносителей в процессе гидроочистки до сих пор в основном применялась для производства дизельного топлива, поскольку парафины, соответствующие типичным жирным кислотам биологических материалов, таких как растительные масла и животные жиры (C14, C16 и C18), с характерной для них температурой кипения в диапазоне от 250 до 320°C, хорошо соответствуют температуре кипения дизельного топлива в диапазоне от 150 до 380°C. Для кипения реактивных топливных продуктов требуется температура в диапазоне от 120 до 300°C или 310°C. Это означает, что тяжелая часть парафинов из возобновляемого сырья должна быть преобразована в более легкие материалы для производства только реактивного топлива. Еще одним стимулом в производстве реактивного топлива из возобновляемых энергоносителей является открытие удивительно высокопродуктивного производства ароматических соединений при гидроочистке возобновляемого сырья. Настоящее раскрытие относится к способу, имеющему высокий выход возобновляемого реактивного топлива, отвечающего стандартным требованиям продукта, путем преобразования тяжелого материала в более легкий материал и ограничения количества ароматических соединений в продукте.

Известно, что топливо для реактивных двигателей получают из возобновляемого сырья путем совместного производства некоторого количества реактивного топлива в установке, предназначенной для производства дизельного топлива. Однако существует интерес к полной конверсии возобновляемого сырья с температурой кипения, в основном, в диапазоне кипения дизельного топлива, в реактивные топливные продукты, что требует значительного преобразования.

Стандартом, регулирующим качество реактивного топлива, получаемого из гидроочищенных кислородсодержащих соединений, таких как сложные эфиры и жирные кислоты, является ASTM D7566, A2.1, который, в частности, определяет кривую температуры кипения и состав. Большинство из требуемых свойств можно достичь путем гидроочистки и фракционирования. Однако необходимо соблюдать особую осторожность, чтобы соответствовать требованиям в отношении температуры замерзания (FP) не более -40°C и общему содержанию ароматических соединений не более 0,5 вес.%. Кроме того, в соответствии с данным стандартом, требуется некоторое количество продукта с низкой температурой кипения, так как необходимо, чтобы T10, то есть температуры, при которых 10% дистиллируется в соответствии со стандартом ASTM D86, были ниже 205°C. Конечная температура кипения (FBP) определяется как 300°C в соответствии с требованиями стандарта ASTM D86, что означает, что весь материал, дистиллируемый выше 300°C в соответствии с требованиями данного стандарта, должен быть преобразован в более легкие компоненты, чтобы попасть в диапазон температур реактивного топлива.

Согласно настоящему раскрытию предлагается осуществлять производство топлива для реактивных двигателей в двухступенчатой обратной конфигурации, при которой сырье гидродеоксигенируется, и, в некоторых случаях, изомеризуется на первой стадии, а после удаления кислых газов продукт фракционируется и керосиновая фракция гидродеароматизируется и, в некоторых случаях, изомеризуется на второй стадии. Тяжелая фракция направляется на предварительную стадию конверсии над катализатором гидрокрекинга. Благодаря этому процессу потери выхода снижаются, так как с катализатором гидрокрекинга контактирует только поток тяжелее керосина. Изомеризацию для повышения температуры замерзания керосиновой фракции можно проводить на первой стадии, второй стадии или на обеих стадиях. В дальнейшем термин "стадия" используется для отрезка способа, который неразделим.

В дальнейшем аббревиатура "ppm_{molar}" используется для обозначения атомных частей на миллион.

В дальнейшем аббревиатура "ppm_v" используется для обозначения объемных частей на миллион, например молярной концентрации газа.

В дальнейшем для обозначения весового процентного содержания используется аббревиатура "вес.%".

В нижеследующем аббревиатура "% об./об." используется для обозначения процентного объема газа.

Далее термин "возобновляемое сырье" или "углеводород" используется для обозначения сырья или углеводородов, происходящих из биологических источников или рецикла отходов. Переработанные отходы ископаемого происхождения, такие как пластик, также должны рассматриваться как возобновляемые энергоносители.

В дальнейшем термин "гидродеоксигенация" используется для обозначения удаления кислорода из кислородсодержащих соединений путем образования воды в присутствии водорода, а также удаления кислорода из кислородсодержащих соединений путем образования оксидов углерода в присутствии водорода.

Далее термин "топология молекулярного сита" используется в том смысле, который описан в издании "Atlas of Zeolite Framework Types," Sixth Revised Edition, Elsevier, 2007 ("Атлас типов цеолитовых каркасов", шестое пересмотренное издание "Elsevier", 2007 г.), и в соответствии с этим используются трехбуквенные коды типов каркасов.

В широком аспекте настоящее раскрытие относится к способу получения углеводородной фракции, пригодной для использования в качестве топлива для реактивных двигателей (86, 218), из обогащенного кислородом сырья (2, 202), включающему следующие стадии:

а. объединение исходного сырья (2, 202) с, по меньшей мере, частью промежуточного продукта

гидрокрекинга (14, 206) с образованием комбинированного сырья (6, 204), направление комбинированного сырья (6, 204) для контактирования с материалом, каталитически активным в процессе гидродеоксигенирования (HDO), содержащим один или несколько сульфидированных основных металлов, выбранных из группы никеля, кобальта, вольфрама или молибдена, нанесенных на аморфную подложку, содержащую один или несколько огнеупорных оксидов, в условиях гидродеоксигенирования, для получения промежуточного продукта гидродеоксигенирования (22, 212);

b. определение температуры кипения при фракционировании, фракционирование указанного промежуточного продукта гидродеоксигенирования (22, 212) по меньшей мере на две фракции, причем по меньшей мере 90% первой фракции (80, 224) имеет температуру кипения ниже указанной заданной температуры кипения при фракционировании, и по меньшей мере 90% второй фракции (72, 226) имеет температуру кипения выше указанной заданной температуры кипения при фракционировании;

c. направление, по меньшей мере, части указанной второй фракции (72, 226) для контактирования с материалом, каталитически активным в процессе гидрокрекинга (HDC), содержащим один или несколько элементарных благородных металлов, выбранных из группы платины или палладия, или один или несколько сульфидированных основных металлов, таких как никель, кобальт, вольфрам и/или молибден, кислотную подложку и огнеупорную подложку, в условиях гидрокрекинга, для получения промежуточного продукта гидрокрекинга (14, 206);

d. направление, по меньшей мере, части указанной первой фракции (80, 224) для контактирования с материалом, каталитически активным в процессе изомеризации (ISOM), содержащим один или несколько элементарных благородных металлов, молекулярное сито и аморфную огнеупорную подложку, в условиях изомеризации для получения углеводородной фракции, пригодной для использования в качестве топлива для реактивных двигателей (86, 218)

с сопутствующим преимуществом такого способа, который хорошо подходит для эффективного преобразования более высокой температуры кипения обогащенного кислородом сырья, такого как возобновляемое сырье, в продукт с более низкой температурой кипения, такой как неископаемый керосин.

В следующем воплощении стадия b включает разделение промежуточного продукта гидрокрекинга (22, 212) в соответствии с температурой кипения для получения промежуточного реактивного топливного продукта гидрокрекинга (80, 224), имеющего T10 выше 205°C и конечную температуру кипения ниже 310°C в соответствии с требованиями стандарта ASTM D86, с соответствующим преимуществом продукта, получаемого таким способом, удовлетворяющим требованиям к температуре кипения спецификации возобновляемого топлива для реактивных двигателей стандарта ASTM D7566.

В следующем воплощении общий объем сероводорода относительно объема молекулярного водорода в газовой фазе общего потока, направляемого для контактирования с материалом, каталитически активным в процессе гидродеоксигенирования, составляет по меньшей мере 50 ppm_v, 100 ppm_v или 200 ppm_v, возможно, происходящего из добавленного потока, содержащего одно или несколько соединений серы, таких как диметилдисульфид или ископаемое топливо, с соответствующим преимуществом обеспечения стабильного действия материала, каталитически активного в процессе гидродеоксигенирования, содержащего сульфидированный основной металл, если исходное сырье содержит недостаточное количество серы.

В следующем воплощении упомянутое возобновляемое сырье содержит по меньшей мере 50 вес.% триглицеридов или жирных кислот, причем попутное преимущество использования такого сырья заключается в том, что оно очень подходит для получения топлива для реактивных двигателей с превосходными свойствами.

В следующем воплощении условия гидродеоксигенирования включают температуру в диапазоне 250-400°C, давление в диапазоне 30-150 бар и часовую объемную скорость жидкости (LHSV) в диапазоне от 0,1 до 2, причем материал, каталитически активный в процессе гидродеоксигенирования, содержит молибден или, возможно, вольфрам, необязательно в сочетании с никелем и/или кобальтом, нанесенный на носитель, содержащий один или несколько огнеупорных оксидов, таких как оксид алюминия, диоксид кремния или оксид титана, с сопутствующим преимуществом таких условий способа, который хорошо подходит для экономически эффективного удаления гетероатомов, особенно кислорода из возобновляемого сырья.

В следующем воплощении условия гидрокрекинга включают температуру в диапазоне 250-400°C, давление в диапазоне 30-150 бар и часовую объемную скорость жидкости (LHSV) в диапазоне от 0,5 до 4, при необходимости вместе с промежуточным охлаждением путем закаливания (резкого охлаждения) холодным водородом, сырьем или продуктом и при этом материал, каталитически активный при гидрокрекинге, содержит: (a) один или несколько активных металлов, выбранных из группы, включающей платину, палладий, никель, кобальт, вольфрам и молибден, (b) кислотную подложку, выбранную из группы молекулярного сита, проявляющую высокую крекирующую активность и имеющую такую топологию, как MFI, BEA и FAU, а также аморфные кислотные оксиды, такие как алюмосиликат, и (c) огнеупорную подложку, такую как оксид алюминия, диоксид кремния или оксид титана, или их комбинации, с сопутствующим преимуществом таких условий способа, который хорошо подходит для регулирования температуры кипения продукта в соответствии с диапазоном температур кипения керосина.

В следующем воплощении условия способа выбираются таким образом, чтобы конверсия, определяемая как разница между количеством материала с температурой кипения выше 310°C в указанном промежуточном продукте гидрокрекинга и количеством материала с температурой кипения выше 310°C в указанной второй фракции, относительно количества материала с температурой кипения выше 310°C в указанной второй фракции, была выше 20%, 50% или 80%, с сопутствующим преимуществом обеспечения способа в целом с полным или по существу полным преобразованием, исключая при этом избыточные условия и чрезмерные потери выхода.

В следующем воплощении, по меньшей мере, часть указанной первой фракции направляется для контактирования с материалом, каталитически активным в процессе гидродеароматизации в условиях гидродеароматизации, для получения гидродеароматизированного продукта, содержащего менее 1% вес./вес., 0,5% вес./вес. или 0,1% вес./вес., рассчитанных по общей массе ароматических молекул относительно всех углеводородов в потоке, с соответствующим преимуществом продукта такого способа, удовлетворяющего спецификации реактивного топлива стандарта ASTM D7566.

В следующем воплощении условия гидродеароматизации включают температуру в диапазоне 200-350°C, давление в диапазоне 20-100 бар и часовую объемную скорость жидкости (LHSV) в диапазоне от 0,5 до 8, причем указанный материал, каталитически активный в процессе гидродеароматизации, содержит активный металл, выбранный из группы, включающей платину, палладий, никель, кобальт, вольфрам и молибден, предпочтительно один или несколько элементарных благородных металлов, таких как платина или палладий, и огнеупорную подложку, предпочтительно аморфный алюмосиликат, оксид алюминия, диоксид кремния или оксид титана, или их комбинации, с сопутствующим преимуществом таких условий способа, подходящего для гидрирования ароматических соединений. Указанный материал, каталитически активный при гидродеароматизации в условиях гидродеароматизации, может быть материалом, каталитически активным при гидрокрекинге, или материалом, каталитически активным в процессе изомеризации, действующим при умеренных температурах, способствующих гидродеароматизации. Условия гидродеароматизации предпочтительно включают по меньшей мере 50% или 80% конверсии ароматических соединений.

В следующем воплощении обогащенный водородом поток, содержащий по меньшей мере 90% об./об. водорода, направляется для контактирования с материалом, каталитически активным в процессе гидродеароматизации, с сопутствующим преимуществом направления водорода высокой чистоты, необходимого для данного способа в целом, на стадию гидродеароматизации, способствуя смещению равновесия в сторону от ароматических соединений.

В следующем воплощении, по меньшей мере, часть указанной первой фракции или указанного продукта гидродеароматизации направляется для контактирования с материалом, каталитически активным в процессе изомеризации в условиях изомеризации, с сопутствующим преимуществом такого способа, обеспечивающего получение продукта, соответствующего требованиям к свойствам холодного потока для реактивных топлив.

В следующем воплощении условия изомеризации включают температуру в диапазоне 250-350°C, давление в диапазоне 30-150 бар и часовую объемную скорость жидкости (LHSV) в диапазоне от 0,5 до 8, и при этом материал, каталитически активный в процессе изомеризации, содержит активный металл, выбранный из группы, включающей платину, палладий, никель, кобальт, вольфрам и молибден, предпочтительно один или более элементарных благородных металлов, таких как платина или палладий, кислотную подложку, предпочтительно молекулярное сито, более предпочтительно имеющую топологию, выбранную из группы, включающей MOR, FER, MRE, MWW, AEL, TON и MTT, и аморфную огнеупорную подложку, содержащую один или несколько оксидов, выбранных из группы, включающей оксид алюминия, диоксид кремния и оксид титана, с сопутствующим преимуществом таких условий и материалов, являющихся экономически эффективным и селективным способом регулирования свойств холодного потока продукта.

В следующем воплощении очищенный продукт направляют в газожидкостный сепаратор для получения газовой фракции второй ступени и очищенного промежуточного продукта реактивного топлива, который направляют в дополнительное средство отделения, чтобы обеспечить получение указанной углеводородной фракции, подходящей для использования в качестве реактивного топлива, и отходящий газ очищенного продукта, с сопутствующим преимуществом такой стадии стабилизации, обеспечивающей получение продукта реактивного топлива в соответствии с требованием температуры вспышки реактивного топлива.

Еще один аспект настоящего раскрытия относится к технологической установке для получения углеводородной фракции (86, 218) из обогащенного кислородом сырья (2, 202), включающей секцию гидродеоксигенирования (HDO), содержащую материал, каталитически активный в процессе гидродеоксигенирования (HDO), содержащий один или несколько сульфидированных основных металлов, выбранных из группы никеля, кобальта, вольфрама или молибдена, нанесенных на аморфную подложку, содержащую один или несколько огнеупорных оксидов, причем указанная секция гидродеоксигенирования (HDO) выполнена с возможностью сообщения по потоку с секцией гидрокрекинга (HDC), содержащей материал, каталитически активный в процессе гидрокрекинга (HDC), содержащий один или несколько

элементарных благородных металлов, выбранных из группы платины или палладия, или один или несколько сульфидированных основных металлов, таких как никель, кобальт, вольфрам и/или молибден, кислотную подложку и огнеупорную подложку, причем указанная секция гидрокрекинга (HDC) выполнена с возможностью сообщения по потоку с секцией фракционирования (FRAC), выполненной с возможностью сообщения по потоку с указанной секцией гидрокрекинга (HDC) и секцией изомеризации (ISOM), содержащей материал, каталитически активный в процессе изомеризации (ISOM), содержащий один или несколько элементарных благородных металлов, молекулярное сито и аморфную огнеупорную подложку, при этом указанная технологическая установка выполнена с возможностью:

a. направления исходного сырья (2, 202) и определенного количества промежуточного продукта гидрокрекинга (14, 206) в секцию гидродеоксигенирования (HDO) для получения промежуточного продукта гидродеоксигенирования (22, 212);

b. разделения промежуточного продукта гидродеоксигенирования (22, 212) в указанной секции фракционирования (FRAC) для получения по меньшей мере двух фракций, включающих фракцию продукта с низкой температурой кипения (80, 224) и фракцию продукта с высокой температурой кипения (68, 226);

c. направления, по меньшей мере, части фракции продукта с высокой температурой кипения (68, 226) в секцию гидрокрекинга (HDC) для получения промежуточного продукта гидрокрекинга (14, 206);

d. направления, по меньшей мере, части указанного промежуточного продукта гидрокрекинга (14, 206) в качестве указанного дополнительного сырья;

e. направления, по меньшей мере, части указанной фракции продукта с низкой температурой кипения (80, 224) для контактирования с материалом, каталитически активным в процессе изомеризации (ISOM),

с соответствующим преимуществом такой технологической установки, подходящей для осуществления раскрытого способа экономически эффективного и селективного производства топлива для реактивных двигателей в соответствии со спецификацией стандарта ASTM D7566, A2.1.

Способами, описанными в настоящем раскрытии, получают возобновляемое сырье и/или обогащенное кислородом сырье, которое содержит один или несколько кислородсодержащих соединений, взятых из группы, состоящей из триглицеридов, жирных кислот, смоляных кислот, кетонов, альдегидов, спиртов, фенолов и ароматических карбоновых кислот, при этом указанные кислородсодержащие соединения происходят из одного или нескольких биологических источников, процесса газификации, процесса пиролиза, синтеза Фишера-Тропша, синтеза на основе метанола или другого процесса синтеза, особенно полученных из сырья возобновляемого происхождения, такого как полученное из растений, водорослей, животных, рыбы, переработки растительного масла, бытовых отходов, отработанного пищевого масла, пластиковых отходов, резиновых отходов или промышленных органических отходов, таких как талловое масло или черный щелок. Некоторые из этих видов сырья могут содержать ароматические соединения; особенно продукты, полученные пиролизом или другими процессами, например, из лигнина и древесины, или отходов, например, из масла для жарки. В зависимости от источника кислородсодержащее сырье может составлять от 1 до 40% вес./вес. Биологические источники обычно составляют около 10% вес./вес., а производные - от 1 до 20% вес./вес. или даже 40% вес./вес.

Для конверсии возобновляемого сырья и/или обогащенного кислородом сырья в углеводородные транспортные топлива, сырье вместе с водородом направляют для контактирования с материалом, каталитически активным в процессе гидроочистки, особенно гидродеоксигенирования. Главным образом при повышенных температурах в процессе каталитического гидродеоксигенирования могут наблюдаться побочные реакции, образующие тяжелый продукт, например, из олефиновых молекул в исходном сырье. Чтобы уменьшить выделение тепла, можно добавить жидкий углеводород, например, поток жидкого рецикла или подаваемый извне разбавитель. Если данный способ предназначен для совместной переработки ископаемого сырья и возобновляемого сырья, то удобно использовать ископаемое сырье в качестве разбавителя, так как при переработке ископаемого сырья выделяется меньше тепла, меньше гетероатомов и насыщается меньше олефинов. В дополнение к снижению температуры, рецикл или разбавитель также имеет эффект снижения способности олефинового материала к полимеризации, что ведет к образованию нежелательной тяжелой фракции в продукте. Полученный в результате поток продукта представляет собой поток промежуточного продукта гидродеоксигенирования, содержащий углеводороды, обычно n-парафины, и кислые газы, такие как CO, CO₂, H₂O, H₂S, NH₃, а также легкие углеводороды, в особенности C₃ и метан. Особенно при повышенных температурах в процессе каталитического гидродеоксигенирования могут наблюдаться побочные реакции с образованием ароматических соединений. Если исходное сырье содержит азот, может образовываться аммиак, который, в свою очередь, может дезактивировать каталитически активный материал, что требует таких повышенных температур, с последующим образованием ароматических соединений в количествах, превышающих предел стандарта ASTM D7566, определяющего технические требования к топливу для реактивных двигателей.

Материал, каталитически активный в процессе гидродеоксигенирования, обычно содержит активный металл (один или несколько сульфидированных основных металлов, таких как никель, кобальт, вольфрам или молибден, но, возможно, также элементарные благородные металлы, такие как платина

и/или палладий) и огнеупорную подложку (такую как оксид алюминия, диоксид кремния или оксид титана или их комбинации).

Гидродеоксигенирование включает направление исходного сырья для контактирования с каталитически активным материалом, обычно содержащим один или несколько сульфидированных основных металлов, таких как никель, кобальт, вольфрам или молибден, но, возможно, также элементарные благородные металлы, такие как платина и/или палладий, нанесенные на подложку, содержащую один или несколько огнеупорных оксидов, обычно оксид алюминия, но, возможно, диоксид кремния или оксид титана. Подложка, как правило, аморфная. Каталитически активный материал может содержать дополнительные компоненты, такие как бор или фосфор. Условия - это обычно температура в диапазоне 250-400°C, давление в диапазоне 30-150 бар и часовая объемная скорость жидкости (LHSV) в диапазоне от 0,1 до 2. Гидродеоксигенирование обычно экзотермический процесс, и в присутствии большого количества кислорода данный процесс может включать промежуточное охлаждение, например, путем закалки холодным водородом, сырьем или продуктом. Исходное сырье может предпочтительно содержать некоторое количество серы для обеспечения сульфидирования металлов с целью поддержания их активности. Если газовая фаза содержит менее 10, 50 или 100 ppm_v серы, в сырье может быть добавлен донор сульфида, такой как диметилдисульфид (DMDS).

Промежуточный продукт гидродеоксигенирования в основном имеет ту же структуру, что и углеродный скелет кислородсодержащих соединений исходного сырья, или если исходное сырье содержит триглицериды, n-парафины, но, возможно, меньшую длину, чем жирные кислоты. Как правило, в промежуточном продукте гидродеоксигенирования преобладают линейные алканы с температурой кипения в диапазоне (от 250 до 320°C) и температурой замерзания (от 0 до 30°C), непригодные для использования в качестве реактивного топлива. Некоторые тяжелые компоненты и ароматические соединения также могут образовываться на стадии гидродеоксигенирования, если ненасыщенные жирные кислоты полимеризуются и образуют ароматические структуры даже для кислородсодержащего сырья, содержащего менее 1% ароматических соединений.

Для использования промежуточного продукта гидродеоксигенирования в качестве топлива на практике необходимо регулировать температуру замерзания. Температура замерзания регулируется изомеризацией n-парафинов в изо-парафины направлением промежуточного продукта гидродеоксигенирования для контактирования с материалом, каталитически активным в процессе изомеризации.

Материал, каталитически активный в процессе изомеризации, обычно содержит активный металл (либо элементарные благородные металлы, такие как платина и/или палладий, либо сульфидированные основные металлы, такие как никель, кобальт, вольфрам и/или молибден), кислотную подложку (обычно молекулярное сито, обладающее высокой селективностью по форме и имеющее топологию, такую как MOR, FER, MRE, MWW, AEL, TON и MTT) и обычно аморфную огнеупорную подложку (такую как оксид алюминия, диоксид кремния или оксид титана или их комбинации). Каталитически активный материал может содержать дополнительные компоненты, такие как бор или фосфор. Предпочтительными катализаторами изомеризации являются молекулярные сита, такие как EU-2, ZSM-48, бета-цеолит и комбинированный бета-цеолит и цеолит Y.

Изомеризация включает в себя направление промежуточного сырья гидродеоксигенирования для контактирования с материалом, каталитически активным в процессе изомеризации. Условия - обычно это температура в диапазоне 250-350°C, давление в диапазоне 30-150 бар и часовая объемная скорость жидкости (LHSV) в диапазоне от 0,5 до 8. Изомеризация по существу является термически нейтральным процессом, в котором потребляется только водород в побочных реакциях гидрокрекинга, поэтому в секцию изомеризации добавляется только умеренное количество водорода. Когда активный металл на материале, каталитически активном в процессе изомеризации, является благородным металлом, гидродеоксигенированное сырье обычно очищают путем газожидкостного разделения, чтобы снизить содержание потенциальных ядов катализатора до низких уровней, таких как уровни оксидов серы, азота и углерода ниже 1-10 ppm_{molar}. В случае, когда активный металл является основным металлом, газовая фаза промежуточного продукта гидродеоксигенирования сырья предпочтительно содержит не менее 50 ppm_v серы.

Для использования потока промежуточного продукта гидродеоксигенирования в качестве керосиновой фракции необходимо отрегулировать диапазон температур кипения. Температура кипения регулируется гидрокрекингом длинных парафинов в более короткие парафины направлением промежуточного продукта гидродеоксигенирования для контактирования с материалом, каталитически активным в процессе гидрокрекинга.

Материал, каталитически активный в процессе гидрокрекинга, имеет природу, аналогичную природе материала, каталитически активного в процессе изомеризации, и он обычно содержит активный металл (либо элементарные благородные металлы, такие как платина и/или палладий, либо сульфидированные основные металлы, такие как никель, кобальт, вольфрам и/или молибден), кислотную подложку (обычно молекулярное сито, проявляющую высокую крекирующую активность и имеющую топологию, такую как MFI, BEA и FAU, но также могут использоваться аморфные кислотные оксиды, такие как алумосиликат) и огнеупорную подложку (такую как оксид алюминия, диоксид кремния или оксид титана или их комбинации). Отличие от материала, каталитически активного в процессе изомеризации,

обычно заключается в природе кислотной подложки, которая может иметь различную структуру (даже аморфный алюмосиликат) или иметь различную кислотность, например, из-за соотношения диоксид кремния:оксид алюминия. Каталитически активный материал может содержать дополнительные компоненты, такие как бор или фосфор. Предпочтительными катализаторами гидрокрекинга являются молекулярные сита, такие как ZSM-5, цеолит Y или бета-цеолит.

Гидрокрекинг включает в себя направление углеводородов для контактирования с материалом, каталитически активным в процессе гидрокрекинга. Условия - обычно это температура в диапазоне 250-400°C, давление в диапазоне 30-150 бар и часовая объемная скорость жидкости (LHSV) в диапазоне от 0,5 до 4. Поскольку гидрокрекинг является экзотермическим процессом, данный способ может включать промежуточное охлаждение, например, путем закалки холодным водородом, сырьем или продуктом. Когда активный металл на материале, каталитически активном в процессе изомеризации, является благородным металлом, гидродеоксигенированное сырье обычно очищают путем газожидкостного разделения, чтобы снизить содержание потенциальных ядов катализатора до низких уровней, таких как уровни оксидов серы, азота и углерода ниже 1-10 ppm_{molar}. Когда активный металл является основным металлом, газовая фаза углеводородов предпочтительно содержит не менее 50 ppm_v серы.

В процессе гидродеоксигенирования ненасыщенных жирных кислот и гидрокрекинга также могут образовываться ароматические соединения в качестве побочной реакции, особенно если температура и/или степень конверсии высокие. Поэтому, как правило, желательна низкая конверсия при гидрокрекинге, препятствующая полной конверсии в керосиновую фракцию. Одним из соображений увеличения конверсии является рециркуляция промежуточного продукта гидрокрекинга для дополнительного контактирования с материалом, каталитически активным в процессе гидрокрекинга, но даже это может привести к образованию большого количества ароматических соединений.

Поэтому может возникнуть дальнейшая необходимость направить промежуточный продукт гидрокрекинга для контактирования с материалом, каталитически активным в процессе гидродеароматизации, что удивительно, поскольку возобновляемое сырье не содержит или содержит малое количество ароматических соединений.

В некоторых случаях гидродеароматизация может быть удовлетворительно проведена в присутствии материала, каталитически активного в процессе гидроизомеризации, но также возможно потребуется отдельный реактор или реакторный слой с материалом, каталитически активным в процессе гидродеароматизации.

Материал, каталитически активный в процессе гидродеароматизации, обычно содержит активный металл (обычно элементарные благородные металлы, такие как платина и/или палладий, но, возможно, также сульфидированные основные металлы, такие как никель, кобальт, вольфрам и/или молибден) и огнеупорную подложку (такую как аморфный алюмосиликат, оксид алюминия, диоксид кремния или оксид титана или их комбинации). Гидродеароматизация контролируется равновесием, при высоких температурах предпочтительно образуются ароматические соединения, поэтому в качестве активного металла следует применять благородные металлы, поскольку они активны при более низких температурах по сравнению с неблагородными металлами.

Гидродеароматизация включает в себя направление промежуточного продукта для контактирования с материалом, каталитически активным в процессе гидродеароматизации. Предпочтительно, чтобы температура была умеренной, поскольку при повышенных температурах равновесие между ароматическими соединениями и молекулами насыщения смещается в сторону ароматических соединений. Условия - обычно это температура в диапазоне 200-350°C, давление в диапазоне 30-150 бар и часовая объемная скорость жидкости (LHSV) в диапазоне от 0,5 до 8. Поскольку предпочтительным активным металлом на материале, каталитически активном при гидродеароматизации, является благородный металл, промежуточный продукт гидрокрекинга обычно очищается газожидкостным разделением для снижения содержания серы до уровня ниже 1-10 ppm.

Это создает необходимость комбинирования 3 или 4 каталитически активных материалов для конверсии возобновляемого сырья в реактивное топливо, естественно, усложняет схему технологического процесса, и последовательность материалов должна быть тщательно продумана. Кроме того, рецикл может быть использован для трех различных целей: рецикл газа для эффективного использования водорода, рецикл жидкости вокруг материала, каталитически активного в процессе гидрокрекинга, чтобы максимизировать выход керосиновой фракции, и рецикл жидкости вокруг материала, каталитически активного в процессе гидродеоксигенирования, чтобы ограничить повышение температуры из-за экзотермических реакций гидродеоксигенирования.

В соответствии с настоящим описанием температура кипения данного продукта регулируется гидрокрекингом в так называемой "схеме обратной стадийности" (reverse staging layout). Здесь исходное сырье объединяют с углеводородом гидрокрекинга и направляют в реактор гидродеоксигенирования. Поток гидродеоксигенированного продукта разделяется в соответствии с температурой кипения, и, по меньшей мере, часть продукта с температурой кипения выше диапазона реактивного топлива рециркулируется в реактор гидрокрекинга, расположенный выше по ходу потока реактора гидродеоксигенирования. Коэффициент рециркуляции может быть максимизирован для обеспечения полной конверсии в продукт с

температурой кипения в диапазоне реактивного топлива или может быть выбран более низкий коэффициент рециркуляции при продувке части продукта с температурой кипения выше диапазона реактивного топлива, например, для использования в качестве дизельного топлива.

Для протекания процесса гидродеароматизации требуются обычно условия отсутствия активных соединений серы, поскольку катализатор обычно содержит благородный металл, который действует при более низких температурах, таким образом, используя тот факт, что равновесие реакции гидродеароматизации смещается в сторону от ароматических соединений при низких температурах. В виду этого, перед гидродеароматизацией может быть проведено разделение газов, а также, при необходимости, разделение промежуточного продукта гидрокрекинга по температуре кипения, таким образом, что только промежуточный продукт гидрокрекинга с температурой кипения в диапазоне керосина контактирует с материалом, каталитически активным при гидродеароматизации. Изомеризация может осуществляться либо в связи с гидрокрекингом, либо в связи с гидродеароматизацией. В обоих случаях материал, каталитически активный в процессе изомеризации, может быть расположен выше либо ниже по потоку материала, каталитически активного при гидрокрекинге или гидродеароматизации, соответственно.

Использование материала, каталитически активного в гидрокрекинге с рециклом, позволяет осуществлять полную конверсию при умеренных температурах, сохраняя при этом высокий выход керосина и сводя к минимуму чрезмерный крекинг до нефти и более легкого соединения. Использование катализатора изомеризации для улучшения температуры замерзания реактивного топлива позволяет увеличить конечную точку дистилляции реактивного топлива при сохранении требований к температуре замерзания. Наконец, поскольку на второй стадии происходит насыщение ароматических соединений, не требуется, чтобы к первой стадии применялись какие-либо требования в отношении ароматических соединений, что позволяет на первой стадии обрабатывать более тяжелое и/или более ароматическое, нефтеное или ненасыщенное сырье, а также сырье, такое как отработанное пищевое масло, продукты пиролиза или талловый пек (смола таллового масла), которые, как известно, образуют ароматические соединения в небольших количествах в стандартных условиях гидроочистки, затем эти ароматические соединения насыщаются на второй стадии.

Одно воплощение согласно настоящему раскрытию соответствует процессу, в котором поток, содержащий кислородсодержащие соединения и рециркулированные углеводороды гидрокрекинга, а также содержащий некоторое количество серы, направляется в реактор гидродеоксигенирования, содержащий каталитически активный материал, в состав которого входит один или несколько основных металлов и огнеупорная подложка с низкой кислотностью. Такой материал действует в процессе гидродеоксигенирования и других реакциях гидроочистки, удаляя гетероатомы и двойные связи. Некоторое количество сульфида должно присутствовать в сырьевом потоке в реакторе гидродеоксигенирования либо в составе рециркулированных углеводородов гидрокрекинга, либо в виде сульфида, добавляемого в сырьевой поток, поступающий в реактор гидродеоксигенирования. Рециркулированные углеводороды гидрокрекинга участвуют в реакции в качестве теплопоглотителей, поглощая выделяющуюся теплоту реакции от гидродеоксигенирования, тем самым поддерживая умеренную температуру в реакторе гидродеоксигенирования. Эта стадия обеспечивает поток, содержащий большое количество насыщенных линейных алканов в сочетании с определенным количеством воды, сероводорода и аммиака.

Гидроочищенный поток направляют в ректификатор (установку фракционирования) (после соответствующего удаления газовой фазы в цепочке последовательно соединенных сепараторов) и отводят по меньшей мере газовую фракцию, промежуточную фракцию и донную фракцию гидроочищенного потока. Все потоки, выходящие из ректификатора, имеют очень низкий уровень содержания воды, сероводорода и аммиака. Донная фракция, слишком тяжелая для использования в качестве продукта реактивного топлива, направляется на повторную переработку.

Донная фракция гидроочищенного потока направляется в реактор гидрокрекинга, содержащий каталитически активный материал, содержащий один или несколько основных металлов, либо один или несколько благородных металлов и огнеупорную подложку с высокой кислотностью. Такой материал активен в гидрокрекинге, и эта стадия обеспечивает поток, в котором углеводороды с более высокой температурой кипения превращаются в углеводороды с более низкой температурой кипения.

По соображениям стоимости предпочтительным может быть материал основного металла, и в этом случае на входе реактора гидрокрекинга требуется добавление некоторого количества серы, например в виде диметилдисульфида (DMDS). В качестве альтернативы может быть предпочтительно использован более дорогой и более селективный материал из благородных металлов; в этом случае добавление серы не требуется. Жесткость процесса гидрокрекинга определяет характеристики температуры кипения продукта, и данный процесс, как правило, выполняется с полной конверсией фракции, кипящей выше диапазона дизельного топлива. Если степень гидрокрекинга выбрана для полной конверсии фракции с температурой кипения выше диапазона реактивного топлива, то потери выхода для газов и нефти обычно будут выше.

Если материал, каталитически активный в процессе гидрокрекинга, содержит благородные металлы, то перед реактором гидродеоксигенирования необходимо добавить сульфид в виде сероводорода или диметилдисульфида (DMDS).

Промежуточная гидроочищенная фракция имеет диапазон кипения, который подходит для использования в качестве реактивного топлива, но содержание ароматических веществ и температура замерзания не соответствуют спецификации. Поэтому эту фракцию направляют в реактор изомеризации, содержащий материал, каталитически активный в процессе изомеризации, и материал, каталитически активный в процессе гидродеароматизации. Оба материала представляют собой катализатор из благородных металлов, таких как платина, палладий или их комбинации, в комбинации с кислотной подложкой. Для обеспечения селективной изомеризации, перегруппировки линейных алканов в разветвленные алканы с минимальным образованием более легких углеводородов, кислотная подложка предпочтительно должна быть селективной по форме, например цеолитом. В отношении гидродеароматизации кислотная подложка также участвует в реакции, и, кроме того, поскольку активность благородных металлов выше, чем активность основных металлов, данная реакция будет протекать при более низких температурах. Поскольку равновесие между ароматическими и неароматическими соединениями смещается в сторону от ароматических соединений при низких температурах, благородные металлы обеспечивают то преимущество, что более низкая температура соответствует данному равновесию. Гидродеароматизация может даже происходить на материале, каталитически активном в процессе изомеризации, который часто обладает некоторой гидродеароматирующей активностью. В реакторе изомеризации может происходить также гидрокрекинг, и поэтому может быть предпочтительно, чтобы поток гидрокрекинга был немного тяжелее, чем характеристики реактивного топлива.

Таким образом, данная схема обеспечивает полную конверсию исходного сырья в диапазон реактивного топлива или более легкий продукт, так как весь тяжелый продукт перерабатывается и подвергается гидрокрекингу. Выход диапазона реактивного топлива выше, чем в схеме, где все углеводороды подвергаются гидрокрекингу, поскольку фракция гидродеоксигенированного потока диапазона реактивного топлива не рециклируется в установку гидрокрекинга, а рециклируется только донная фракция из установки фракционирования.

Кроме того, регулирование температуры замерзания осуществляется избирательно путем изомеризации на катализаторе из благородных металлов, независимо от условий гидрокрекинга, и, наконец, гидродеароматизация может быть эффективно проведена при умеренных температурах в том же реакторе и, возможно, даже с тем же каталитически активным материалом, что и изомеризация.

Если требуется производить дизельное топливо, а не реактивное, гидрокрекинг нежелателен. В этом случае может быть предпочтительно либо обойти реактор гидрокрекинга, либо альтернативно охладить продукт перед этим реактором таким образом, чтобы он был неактивен. Технологическая установка может быть сконфигурирована таким образом, чтобы позволить такую схему компоновки в кратчайшие сроки, например, путем установки соответствующего оборудования и управления из диспетчерской.

Фигуры чертежей

На фиг. 1 показан процесс, соответствующий настоящему раскрытию.

На фиг. 2 показана упрощенная иллюстрация процесса в соответствии с настоящим описанием.

На фиг. 3 показана упрощенная иллюстрация процесса в соответствии с предшествующим уровнем техники.

На фиг. 1 показана технологическая схема процесса получения углеводородов, пригодных для использования в качестве реактивного топлива (98), из возобновляемого сырья (2), в которой возобновляемое сырье (2) объединяют с промежуточным продуктом гидрокрекинга (14) и направляют в качестве исходного потока гидродеоксигенирования (6) вместе с некоторым количеством обогащенного водородом потока (12) в секцию гидродеоксигенирования (HDO), где данная смесь контактирует с материалом, каталитически активным в процессе гидродеоксигенирования в условиях гидродеоксигенирования. Это обеспечивает получение промежуточного продукта гидродеоксигенирования (22). Промежуточный продукт гидродеоксигенирования (22) направляется в газожидкостный сепаратор (SEP1), где он разделяется на газообразную фракцию (26) и жидкий промежуточный продукт гидрокрекинга (34). Газообразная фракция (26) разделяется на дополнительную продувку (28) и газ рециркуляции (30), который сжимается под давлением в компрессоре (CM1) и направляется для обеспечения водородом (12) в секцию гидродеоксигенирования (HDO) и секцию гидрокрекинга (HDC). Жидкий промежуточный продукт гидрокрекинга (34) направляется в отпарную колонну (стриппинг-колонна, колонна для отгонки лёгких фракций) (STR), в которую также подают отпаривающую среду (38) и, возможно, рецикл отогнанного растворителя (40). Из отпарной колонны газообразный продукт отпарной колонны (42) направляется в газожидкостный сепаратор (SEP2), из которого отводится парофазный продукт (46) и легкая фракция нефти (48). Некоторое количество легкой нефти отводится в виде продукта (50), некоторое количество (52) может быть при необходимости направлено в качестве сырья (90) в колонну для стабилизации керосина (STAB), а некоторое количество направляется в качестве рецикла отогнанного продукта (40) в отпарную колонну (STR). Жидкий продукт отпарной колонны (54) направляется в установку фракционирования (FRAC), из которой поток легкого верхнего продукта колонны (погон) (58) направляется в колонну верхнего продукта колонны (погона) (OV), из которой извлекается тяжелая нефть (62). Некоторое количество тяжелой нефти (64) отводится в качестве продукта, а оставшееся количество (66) направляется в качест-

ве рецикла установки фракционирования (66). Фракция продукта с высокой температурой кипения (68) разделяется на поток рецикла (72) и поток ребойлера (74). Поток рецикла (72) объединяют с газовой фракцией (78) и направляют в качестве сырьевого потока установки гидрокрекинга (4) в секцию гидрокрекинга (HDC), функционирующую в условиях гидрокрекинга. Из боковой колонны (SC) промежуточный продукт гидродеоксигенирования реактивного топлива (80) отводится и объединяется с обогащенным водородом потоком (84) и направляется в качестве сырья (82) в секцию последующей обработки (PT), где он контактирует с материалом, каталитически активным в процессе изомеризации (ISOM) в условиях изомеризации, и материалом, каталитически активным в процессе гидродеароматизации (HDA) в условиях гидродеароматизации, при необходимости получая дополнительный водород, тем самым, получая очищенный продукт (86), который направляется в газожидкостный сепаратор продукта (SEP4), из которого вторую газообразную фракцию (78) отводят и объединяют с потоком рецикла (72) и подают в качестве подпиточного водорода в сырьевой поток в секцию гидрокрекинга (HDC). Промежуточный продукт реактивного топлива (88) извлекается из газожидкостного сепаратора продукта (SEP4) и направляется на дальнейшее средство разделения (STAB), такое как колонна для стабилизации керосина, из которой жидкий продукт (94) отводится и разделяется на углеводородную фракцию, пригодную для использования в качестве реактивного топлива (98), и жидкость ребойлера (96). Газообразный погон (верхний продукт колонны) из колонны для стабилизации керосина (92) объединяется с газообразным продуктом отпарной колонны (42) и направляется в газожидкостный сепаратор (SEP2).

В следующем воплощении (не показано) вторая газообразная фракция (78) не направляется в качестве подпиточного газа в секцию гидродеоксигенирования, а вместо этого направляется в секцию последующей обработки (PT), для чего требуется дополнительный компрессор, но что также обеспечивает дополнительное упрощение процесса. В этом случае подпиточный водород затем добавляется отдельно в секцию гидродеоксигенирования.

В следующем воплощении газообразный верхний продукт (погон) из установки стабилизации керосина (92) может обрабатываться в отдельном цикле для верхнего продукта, что дает преимущество упрощения процесса и автономности, но за счет дополнительных элементов оборудования для охлаждения, разделения и рефлюксных насосов.

В следующем воплощении секции сепаратора, фракционирования и извлечения легких фракций могут быть сконфигурированы несколькими способами, которые известны специалистам в данной области. Если легкие материалы, такие как сжиженный газ или пропан, являются ценными, их извлечение может быть улучшено с помощью системы поглощения адсорбционного масла, например, с использованием тяжелой нефти из верхнего продукта устройства фракционирования в качестве отбензиненного адсорбционного масла и возвращением обогащенного адсорбционного масла в отпарную колонну.

Фиг. 2 - упрощенное изображение схемы, аналогичной схеме на фиг. 1, на котором для упрощения газообразные сырьевые потоки и подробности процесса отделения не указаны. Возобновляемое сырье (202) объединяют с промежуточным продуктом гидрокрекинга (206) и направляют в качестве сырьевого потока гидродеоксигенирования (204) вместе с определенным количеством обогащенного водородом потока (не показано) в секцию гидродеоксигенирования (HDO), где данная смесь контактирует с материалом, каталитически активным в процессе гидродеоксигенирования в условиях гидродеоксигенирования. Это обеспечивает получение промежуточного продукта гидродеоксигенирования (212). Промежуточный продукт гидродеоксигенирования (212) направляют в секцию фракционирования (FRAC), показанную для упрощения в виде единого блока, разделяя промежуточный продукт гидродеоксигенирования на поток легкого верхнего продукта (220), поток нефти (222), промежуточный продукт гидродеоксигенирования реактивного топлива (224) и фракцию продукта с высокой температурой кипения (226). Фракция продукта с высокой температурой кипения (226) направляется в качестве потока рецикла в секцию гидрокрекинга (HDC), функционирующую в условиях гидрокрекинга с получением промежуточного продукта гидрокрекинга (206), который, как уже упоминалось, объединяется с возобновляемым сырьем (202). Промежуточный продукт реактивного топлива гидродеоксигенирования (224) направляется в качестве сырья в секцию последующей обработки (PT), где он контактирует с материалом, каталитически активным в процессе изомеризации (ISOM), и материалом, каталитически активным в процессе гидродеароматизации (HDA) в условиях гидродеароматизации, с получением очищенного продукта реактивного топлива (218).

На фиг. 3 показан пример предшествующего уровня техники на уровне детализации, аналогичном фиг. 2, без указания газообразных сырьевых потоков и подробностей процесса отделения для упрощения. Возобновляемое сырье (302) объединяют с потоком разбавителя рецикла (310) и направляют в качестве сырьевого потока гидродеоксигенирования (304) вместе с определенным количеством обогащенного водородом потока (не показано) в секцию гидродеоксигенирования (HDO), где данная смесь контактирует с материалом, каталитически активным в процессе гидродеоксигенирования в условиях гидродеоксигенирования. Это обеспечивает получение промежуточного продукта гидродеоксигенирования (306), от которого отделяются газы, например, в отпарной колонне (SEP) с получением не содержащего активных соединений серы промежуточного продукта гидродеоксигенирования (308), который разделяется на указанный поток разбавителя рецикла (310) и сырье изомеризации (312), которое направляется в секцию

гидроизомеризации (ISOM), где контактирует с материалом, каталитически активным в процессе изомеризации в условиях изомеризации, с получением депарафинизированного промежуточного продукта (314). Данный депарафинизированный промежуточный продукт (314) направляется в секцию гидрокрекинга (HDC), где он контактирует с материалом, каталитически активным в процессе гидрокрекинга в условиях гидрокрекинга, с получением продукта гидрокрекинга (316). Продукт гидрокрекинга (316) направляется в секцию фракционирования (FRAC), показанную для упрощения в виде единого блока, в которой продукт гидрокрекинга разделяется на поток легкого верхнего продукта (320), поток нефти (322), продукт реактивного топлива (324) и нижнюю дизельную фракцию (326).

Примеры

Проведено сравнение функциональных характеристик технологических схем, показанных на фиг. 2 и 3, на основе двух аналогичных сырьевых материалов и технологических условий, оптимизированных для достижения максимального выхода реактивного топлива.

В табл. 1 приведены характеристики возобновляемого сырья, представляющего собой смесь 50% отработанного пищевого масла и 50% животного жира. Исходное сырье содержит 6% ароматических веществ и 80% кипит при температуре выше 500°C; главным образом из-за присутствия триглицеридов с высокой температурой кипения.

Сырье А подвергли очистке в процессе в соответствии с фиг. 2 и 3, результаты этой очистки приведены в табл. 2.

При гидроочистке наблюдается значительное изменение температуры кипения за счет превращения триглицеридов в алканы. Кроме того, некоторое количество конверсии наблюдается в реакторе гидрокрекинга и реакторе изомеризации. Однако истинная конверсия за проход довольно низкая, так как количество рециклов велико.

Результаты обоих примеров показывают получение реактивного топлива с превосходными свойствами, низкой температурой замерзания (-40°C) и низким содержанием ароматических соединений (<0,5 вес.%). В данном примере согласно настоящему раскрытию (фиг. 2) выход реактивного топлива составляет 67% вес./вес., тогда как в примере согласно известному уровню техники (фиг. 3) выход реактивного топлива составляет 58% вес./вес., принимая во внимание, что производится 11% вес./вес. дизельного топлива. Кроме того, нефть производится в обоих сценариях. В процессе, предназначенном для производства реактивного топлива, разница в выходе в 9%, конечно, очень важна.

Конфигурация на фиг. 2, при которой продукт гидродеоксигенирования разделяется на легкую и тяжелую фракции и тяжелая фракция рециркулируется в реактор гидрокрекинга перед гидродеоксигенированием, приводит к полному превращению тяжелого сырья в продукт реактивного топлива, избегая при этом направления легких углеводородов в секцию гидрокрекинга, и, таким образом, более высокому выходу продукта реактивного топлива по сравнению со схемой компоновки на фиг. 3.

Таблица 1

Удельный вес (SG)	0,9209
Ароматические соединения в сырье, % вес./вес.	6
Дистиллирование:	
SimDist (имитационная дистилляция), % вес./вес.	
Температура начала кипения (IBP)	340
5%	365
10%	398
20%	533
30%	582
40%	597
50%	601
60%	602
70%	608
80%	610
90%	611
95%	612
Температура конца кипения (FBP)	695

Таблица 2

Пример	Фиг. 2	Фиг. 3
P	70 бар избыточного давления	70 бар избыточного давления
T (секция гидродеоксигенирования, HDO)	320	320°C
T (секция гидрокрекинга, HDC)	350	310
T(DWX)	330	320
Часовая объемная скорость жидкости (DWX)	2	2
Часовая объемная скорость жидкости HDC	1	1
Температура замерзания реактивного топлива	-40°C	-40°C
Содержание ароматических соединений в диапазоне кипения реактивного топлива	<0,5% вес./вес.	<0,5% вес./вес.
Выход в диапазоне кипения нефти (температура кипения 30-110°C), % вес./вес.	12	11
Выход в диапазоне кипения реактивного топлива (температура кипения 110-310°C), % вес./вес.	67	61
Выход продуктов тяжелее реактивного топлива (температура кипения 310-370°C), % вес./вес.	-	8

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения углеводородной фракции, пригодной для использования в качестве топлива для реактивных двигателей (86, 218), из обогащенного кислородом сырья (2, 202), включающий следующие стадии:

a. объединение исходного сырья (2, 202) с, по меньшей мере, частью промежуточного продукта гидрокрекинга (14, 206) с образованием комбинированного сырья (6, 204), направление комбинированного сырья (6, 204) для контактирования с материалом, каталитически активным в процессе гидродеоксигенирования (HDO), содержащим один или несколько сульфидированных основных металлов, выбранных из группы никеля, кобальта, вольфрама или молибдена, нанесенных на аморфную подложку, содержащую один или несколько огнеупорных оксидов, в условиях гидродеоксигенирования, для получения промежуточного продукта гидродеоксигенирования (22, 212);

b. определение температуры кипения при фракционировании, фракционирование указанного промежуточного продукта гидродеоксигенирования (22, 212) по меньшей мере на две фракции, причем по меньшей мере 90% первой фракции (80, 224) имеют температуру кипения ниже указанной заданной температуры кипения при фракционировании, и по меньшей мере 90% второй фракции (72, 226) имеют температуру кипения выше указанной заданной температуры кипения при фракционировании;

c. направление, по меньшей мере, части указанной второй фракции (72, 226) для контактирования с материалом, каталитически активным в процессе гидрокрекинга (HDC), содержащим один или несколько элементарных благородных металлов, выбранных из группы платины или палладия, или один или несколько сульфидированных основных металлов, таких как никель, кобальт, вольфрам и/или молибден, кислотную подложку и огнеупорную подложку, в условиях гидрокрекинга, для получения промежуточного продукта гидрокрекинга (14, 206);

d. направление, по меньшей мере, части указанной первой фракции (80, 224) для контактирования с материалом, каталитически активным в процессе изомеризации (ISOM), содержащим один или несколько элементарных благородных металлов, молекулярное сито и аморфную огнеупорную подложку, в условиях изомеризации для получения углеводородной фракции, пригодной для использования в качестве топлива для реактивных двигателей (86, 218).

2. Способ по п.1, при котором стадия b включает разделение промежуточного продукта гидрокрекинга (22, 212) по температуре кипения для получения промежуточного реактивного топливного продукта гидрокрекинга (80, 224) с T10 выше 205°C и конечной температурой кипения ниже 310°C в соответствии со стандартом ASTM D86.

3. Способ по п.1 или 2, при котором общий объем сероводорода относительно объема молекулярного водорода в газовой фазе общего потока (4, 204), направляемого для контактирования с материалом, каталитически активным в процессе гидродеоксигенирования, составляет по меньшей мере 50 ppm_v, 100 ppm_v или 200 ppm_v, возможно происходящего из добавленного потока, содержащего одно или несколько соединений серы, таких как диметилдисульфид или ископаемое топливо.

4. Способ по пп.1, 2 или 3, при котором указанное исходное сырье (2, 202) содержит по меньшей мере 50 вес.% триглицеридов или жирных кислот.

5. Способ по пп.1, 2, 3 или 4, при котором условия гидродеоксигенирования включают температуру в диапазоне 250-400°C, давление в диапазоне 30-150 бар и часовую объемную скорость жидкости (LHSV) в диапазоне от 0,1 до 2, и при котором материал, каталитически активный в процессе гидродеоксигенирования, содержит молибден или, возможно, вольфрам, при необходимости в сочетании с никелем и/или кобальтом, нанесенный на подложку, содержащую один или несколько огнеупорных оксидов, таких как оксид алюминия, диоксид кремния или оксид титана.

6. Способ по пп.1, 2, 3, 4 или 5, при котором условия гидрокрекинга включают температуру в диапазоне 250-400°C, давление в диапазоне 30-150 бар и часовую объемную скорость жидкости (LHSV) в диапазоне от 0,5 до 4, при необходимости вместе с промежуточным охлаждением путем закалки холодным водородом, сырьем или продуктом, и при котором материал, каталитически активный в процессе гидрокрекинга, содержит (а) один или несколько активных металлов, взятых из группы платины, палладия, никеля, кобальта, вольфрама и молибдена, (b) кислотную подложку, выбранную из группы молекулярного сита, обладающую высокой крекирующей активностью и имеющую топологию, такую как MFI, BEA и FAU, а также аморфные кислотные оксиды, и (с) огнеупорную подложку, такую как оксид алюминия, диоксид кремния или оксид титана, или их комбинации.

7. Способ по пп.1, 2, 3, 4, 5 или 6, при котором условия данного способа выбирают таким образом, что конверсия, определяемая как разница в количестве материала с температурой кипения выше 310°C в указанном промежуточном продукте гидрокрекинга (14, 206) и количестве материала с температурой кипения выше 310°C в указанной второй фракции (72, 226), относительно количества материала с температурой кипения выше 310°C в указанной второй фракции (72, 226), составляет более 20%, 50% или 80%.

8. Способ по пп.1, 2, 3, 4, 5, 6 или 7, при котором, по меньшей мере, часть указанной первой фракции (80, 224) направляют для контактирования с материалом, каталитически активным в процессе гидродеароматизации (HDA) в условиях гидродеароматизации, для получения гидродеароматизированного продукта (86, 218), содержащего менее 1% вес./вес., 0,5% вес./вес. или 0,1% вес./вес., рассчитанных по общей массе ароматических молекул относительно всех углеводов в потоке.

9. Способ по п.8, при котором условия гидродеароматизации включают температуру в диапазоне 200-350°C, давление в диапазоне 20-100 бар и часовую объемную скорость жидкости (LHSV) в диапазоне от 0,5 до 8, и при котором указанный материал, каталитически активный в процессе гидродеароматизации, содержит активный металл, выбранный из группы, включающей платину, палладий, никель, кобальт, вольфрам и молибден, предпочтительно один или несколько элементарных благородных металлов, таких как платина или палладий, и огнеупорную подложку, предпочтительно аморфный алюмосиликат, оксид алюминия, диоксид кремния или оксид титана, или их комбинации.

10. Способ по п.8 или 9, при котором обогащенный водородом поток (84), содержащий по меньшей мере 90% об./об. водорода, направляют для контактирования с материалом, каталитически активным в процессе гидродеароматизации (HDA).

11. Способ по пп.1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 или 10, при котором условия изомеризации включают температуру в диапазоне 250-350°C, давление в диапазоне 20-100 бар и часовую объемную скорость жидкости (LHSV) в диапазоне от 0,5 до 8, и при котором материал, каталитически активный при изомеризации, содержит активный металл, взятый из группы, включающей платину, палладий, никель, кобальт, вольфрам и молибден, предпочтительно один или несколько элементарных благородных металлов, таких как платина или палладий, кислотную подложку, предпочтительно молекулярное сито, более предпочтительно имеющую топологию, взятую из группы, включающей MOR, FER, MRE, MWW, AEL, TON и MTT, и аморфную огнеупорную подложку, содержащую один или несколько оксидов, взятых из группы, включающей оксид алюминия, диоксид кремния и оксид титана.

12. Способ по пп.1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 или 11, при котором гидродеароматизированный продукт (86) направляют в газожидкостный сепаратор (SEP4) для получения газообразной фракции второй степени (78) и очищенный промежуточный продукт реактивного топлива (88), который направляют в дополнительное средство разделения (STAB), для получения указанной углеводородной фракции, пригодной для использования в качестве топлива для реактивных двигателей (96), и отходящего газа очищенного продукта (98).

13. Технологическая установка для получения углеводородной фракции (86, 218) из обогащенного кислородом сырья (2, 202), включающая секцию гидродеоксигенирования (HDO), содержащую материал, каталитически активный в процессе гидродеоксигенирования (HDO), содержащий один или несколько сульфидированных основных металлов, выбранных из группы никеля, кобальта, вольфрама или молибдена, нанесенных на аморфную подложку, содержащую один или несколько огнеупорных оксидов, причем указанная секция гидродеоксигенирования (HDO) выполнена с возможностью сообщения по потоку с секцией гидрокрекинга (HDC), содержащей материал, каталитически активный в процессе гидрокрекинга (HDC), содержащий один или несколько элементарных благородных металлов, выбранных из группы платины или палладия, или один или несколько сульфидированных основных металлов, таких как никель, кобальт, вольфрам и/или молибден, кислотную подложку и огнеупорную подложку, причем

указанная секция гидрокрекинга (HDC) выполнена с возможностью сообщения по потоку с секцией фракционирования (FRAC), выполненной с возможностью сообщения по потоку с указанной секцией гидрокрекинга (HDC) и секцией изомеризации (ISOM), содержащей материал, каталитически активный в процессе изомеризации (ISOM), содержащий один или несколько элементарных благородных металлов, молекулярное сито и аморфную огнеупорную подложку, при этом указанная технологическая установка выполнена с возможностью:

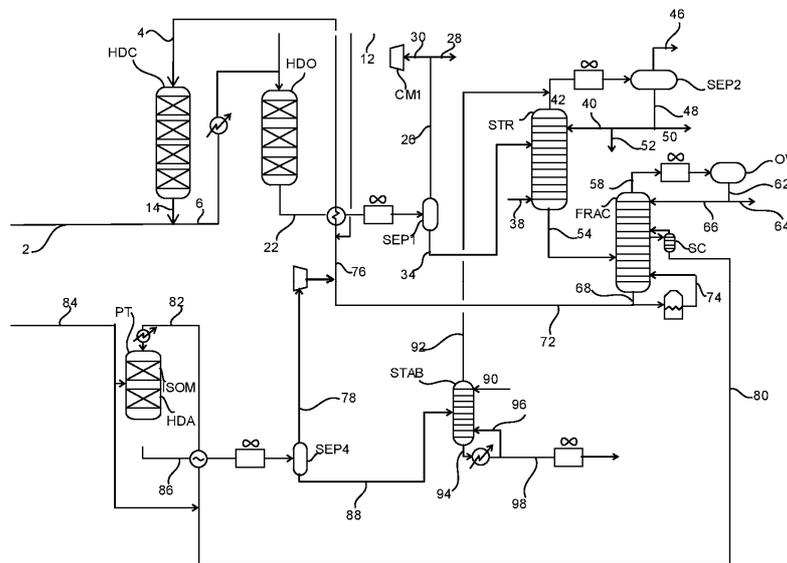
а. направления исходного сырья (2, 202) и определенного количества промежуточного продукта гидрокрекинга (14, 206) в секцию гидродеоксигенирования (HDO) для получения промежуточного продукта гидродеоксигенирования (22, 212);

б. разделения промежуточного продукта гидродеоксигенирования (22, 212) в указанной секции фракционирования (FRAC) для получения по меньшей мере двух фракций, включающих фракцию продукта с низкой температурой кипения (80, 224) и фракцию продукта с высокой температурой кипения (68, 226);

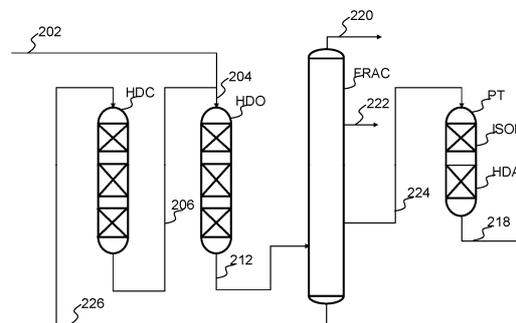
с. направления, по меньшей мере, части фракции продукта с высокой температурой кипения (68, 226) в секцию гидрокрекинга (HDC) для получения промежуточного продукта гидрокрекинга (14, 206);

д. направления, по меньшей мере, части указанного промежуточного продукта гидрокрекинга (14, 206) в качестве указанного дополнительного сырья;

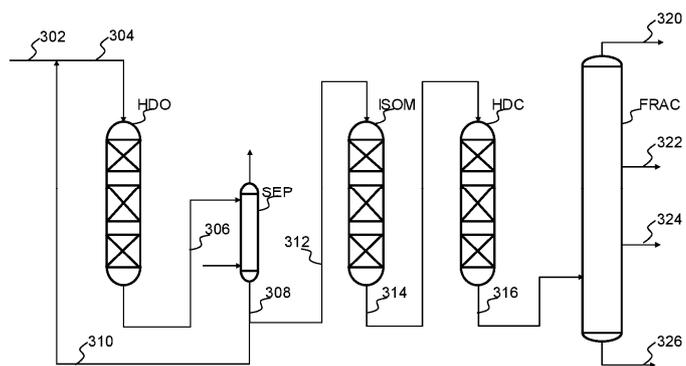
е. направления, по меньшей мере, части указанной фракции продукта с низкой температурой кипения (80, 224) для контактирования с материалом, каталитически активным в процессе изомеризации (ISOM).



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

