

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202491529 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2024.10.03(22) Дата подачи заявки
2022.12.20(51) Int. Cl. C10G 3/00 (2006.01)
C10G 65/02 (2006.01)
C07C 29/132 (2006.01)
C10G 1/00 (2006.01)
C10B 53/02 (2006.01)

(54) СПОСОБ ГИДРООЧИСТКИ ЖИДКОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

(31) 22151138.9

(32) 2022.01.12

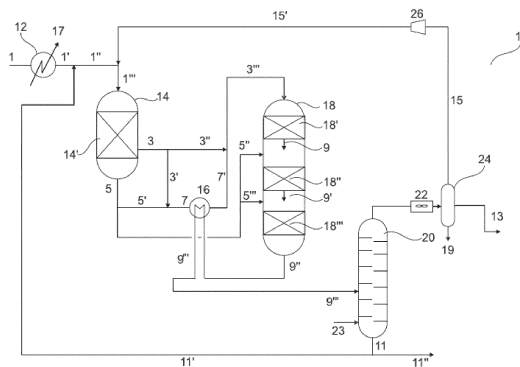
(33) EP

(86) PCT/EP2022/086864

(87) WO 2023/134974 2023.07.20

(71) Заявитель:
ТОПСЕЭ А/С (DK)(72) Изобретатель:
Андерсен Стефан (DK)(74) Представитель:
Беляев С.Б. (BY)

(57) Способ и установка для гидроочистки потока жидкого нефтяного сырья, включающие следующие этапы: i) подачу потока жидкого нефтяного сырья на этап стабилизации путем взаимодействия потока жидкой нефти с водородом в присутствии катализатора для получения стабилизированной композиции и выделение из нее: стабилизированного потока, содержащего газовую фазу, и стабилизированного потока жидкой нефти; ii) проведение основного этапа гидродеоксигенации (ГДО), включающего: ii)-1 подачу по меньшей мере части указанного стабилизированного потока, содержащего газовую фазу, или стабилизированного потока сырья, объединяющего по меньшей мере часть указанного стабилизированного потока, содержащего газовую фазу, и часть указанного стабилизированного потока жидкой нефти, на основной этап гидродеоксигенации (ГДО) в первом слое, который является активным при проведении гидродеоксигенации (ГДО), с получением вследствие этого первого основного гидроочищенного выходящего потока; ii)-2 объединение по меньшей мере части указанного стабилизированного потока жидкой нефти с указанным первым основным гидроочищенным выходящим потоком с получением вследствие этого первого смешанного стабилизированного газожидкостного потока нефти; ii)-3 подачу указанного первого смешанного стабилизированного газожидкостного потока нефти на следующий слой, который является активным при проведении ГДО, с получением вследствие этого основного гидроочищенного выходящего потока.



A1

202491529

202491529

A1

Способ гидроочистки жидкого нефтяного сырья

Изобретение относится к области гидропереработки реакционноспособной жидкой нефти, такой как жидкая нефть, полученная путем гидротермального сжижения или пиролиза, то есть пиролизное масло, в частности, к стабилизации жидкой нефти путем гидроочистки перед повышением его свойств за счет последующей гидродеоксигенации (ГДО).

Область возобновляемого сырья является предметом большого внимания не только в Европе, но также в США и Китае. Использование возобновляемого сырья позволяет получить устойчивый подход к производству углеводородных продуктов с температурами кипения в диапазоне транспортного топлива, в частности, любого из дизельного, авиационного топлива и нефти.

Прогнозируется повышение спроса на гидропереработку более сложных видов возобновляемого сырья, такого как пиролизное масло, получаемое из твердого возобновляемого сырья. Пиролизное масло может иметь очень высокое содержание кислорода, которое необходимо снизить, прежде чем его можно будет использовать в качестве жидкого топлива, т.е. в качестве углеводородного топлива с температурой кипения в диапазоне значений транспортного топлива. Кислород обычно удаляют путем гидропереработки при проведении каталитической гидродеоксигенации (ГДО) при высоком давлении (100 - 200 бар) и высокой температуре (350 - 400°C). При необходимости, рабочей температурой ГДО является 280 - 330°C, а рабочим давлением – 60 - 80 бар. При этом жидкая нефть, такая как масло, получаемое в результате гидротермального сжижения (далее по тексту также именуемое маслом ГТЖ) или пиролизное масло, является очень нестабильной и при нагревании имеет тенденцию к полимеризации, что приводит к быстрой дезактивации катализатора и закупорке реактора ГДО в результате коксования. Таким образом, известно, что пиролизные масла стабилизируются, в частности, за счет преобразования карбониллов в спирты.

Например, US 2014/0275666 A1 раскрывает двухстадийный способ производства возобновляемого топлива из пиролизного масла. На первом этапе органические реакционноспособные молекулы восстанавливаются без значительной гидродеоксигенации органических реакционноспособных молекул.

Полученный поток затем подают на вторую стадию, где происходит деоксигенация.

Одновременно находящаяся на рассмотрении заявка заявителя EP 21152117.4 раскрывает способ гидроочистки потока жидкой нефти, такой как поток пиролизного масла, путем непрерывной реакции потока жидкой нефти с водородом в присутствии катализатора на основе никель-молибдена (Ni-Mo), с образованием, соответственно, стабилизированной жидкой нефти. Способ может дополнительно включать прохождение потоком стабилизированной жидкой нефти этапа гидродеоксигенации (ГДО).

US 20170253808 раскрывает одноэтапный каталитический способ получения авиационного топлива с высоким содержанием ароматических соединений из возобновляемых источников в присутствии потока водорода и одного или более катализаторов гидрообработки со смешанными горячими и холодными потоками возобновляемого сырья. Две части дезоксигенированного сырья, а именно холодное жидкое сырье и горячее жидкое сырье, подают в разные секции каталитического реактора для регулирования температуры.

US 20150166473 раскрывает способ получения соединений поверхностно-активных веществ из сырья, полученного из возобновляемых источников, включающий гидроочистку сырья в реакторе с неподвижным слоем, имеющем множество расположенных последовательно каталитических зон. Сырье подают в шахматном порядке и вводят в возрастающих пропорциях с тем, чтобы получить выходящий поток, содержащий, по меньшей мере, углеводородные соединения, содержащие линейные парафины.

US 2008050792 раскрывает способ преобразования лигнина в жидкие продукты, такие как биотопливо и топливные добавки. Способ включает стадию стабилизации/частичной гидродеоксигенации (ГДО), за которой следует стадия гидрообработки, включающая конечную ГДО и мягкий гидрокрекинг.

Стабилизированная жидкая нефть по-прежнему обладает высокой реакционной способностью, поэтому сложно контролировать максимальное выделение тепла на последующих этапах, в частности, при проведении гидродеоксигенации (ГДО), включающей каталитический слой (неподвижный слой) после стабилизации жидкой нефти. Таким образом, целесообразно работать

с максимальным повышением температуры в слое на 50 °С или менее, при этом реактивное сырье, т.е. жидкая нефть, даже после предварительной стабилизации, будет иметь тенденцию к гораздо более высокому росту температуры, тем самым увеличивая температуру на выходе ГДО, куда поступает стабилизированная жидкая нефть, что приводит к закупорке из-за коксования.

Соответственно, целью настоящего изобретения является способность контролировать выделение тепла из химически активного жидкого сырья, в частности, жидких масел, таких как масла ГТЖ или пиролизные масла, в частности, после их стабилизации в реакторе стабилизации.

Еще одной целью настоящего изобретения является снижение необходимости использования потоков рециркуляции для регулирования выделения тепла из реакционноспособного жидкого сырья, в частности, жидких масел, таких как масла ГТЖ или пиролизные масла, в частности, после их стабилизации в реакторе стабилизации.

Целью настоящего изобретения является решение этих и других задач.

Соответственно, предусмотрен способ гидроочистки потока жидкого нефтяного сырья, включающий следующие этапы:

i) подачу потока жидкого нефтяного сырья на этап стабилизации путем взаимодействия потока жидкой нефти с водородом в присутствии катализатора для получения стабилизированной композиции и выделение из нее:

- стабилизированного потока, содержащего газовую фазу, и
- стабилизированного потока жидкой нефти;

ii) проведение основного этапа гидродеоксигенации (ГДО), включающего:

ii)-1 подачу, по меньшей мере, части указанного стабилизированного потока, содержащего газовую фазу, или стабилизированного потока сырья, объединяющего, по меньшей мере, часть указанного стабилизированного потока, содержащего газовую фазу, и часть указанного стабилизированного потока жидкой нефти, на основной этап гидродеоксигенации (ГДО) в первом слое, который является активным при проведении гидродеоксигенации (ГДО), с получением вследствие этого первого основного гидроочищенного выходящего потока;

ii-2) объединение, по меньшей мере, части указанного стабилизированного потока жидкой нефти с указанным первым основным

гидроочищенным выходящим потоком, с получением вследствие этого первого смешанного стабилизированного газожидкостного потока нефти;

ii-3) подачу указанного первого смешанного стабилизированного газожидкостного потока нефти на следующий слой, который является активным при проведении ГДО, с получением вследствие этого основного гидроочищенного выходящего потока;

причем этап ii-1) включает отведение части указанного стабилизированного потока жидкой нефти с этапа i) и объединение его с первой частью указанного стабилизированного потока, содержащего газовую фазу, с этапа i), с получением вследствие этого стабилизированного газожидкостного потока; предварительный нагрев указанного стабилизированного газожидкостного потока и объединение его со второй частью указанного стабилизированного потока, содержащего газовую фазу, с этапа i), для образования указанного стабилизированного потока сырья.

Следует понимать, что в контексте настоящего изобретения термин «последующий» означает один или более, например второй, или третий, или четвертый и т.д.

На этапе ii-2), по меньшей мере, часть указанного стабилизированного потока жидкой нефти предпочтительно представляет собой другую часть стабилизированного потока жидкой нефти, полученного на этапе i).

Следует понимать, что в контексте настоящего изобретения термин «соответственно» означает при необходимости, т.е. необязательный вариант осуществления изобретения.

Термин «настоящее изобретение» или «изобретение» может использоваться взаимозаменяемо соответственно с термином «настоящая заявка» или «заявка».

Таким образом, простым способом контролируют и, соответственно, уменьшают нежелательное выделение тепла стабилизированной жидкой нефти:

после этапа стабилизации, на котором удаляют диолефины, карбонилы, частично олефины, стабилизированную композицию разделяют на стабилизированный поток, содержащий газовую фазу; или стабилизированный поток, содержащий газовую фазу плюс часть стабилизированного жидкого потока, а также остальную часть стабилизированного жидкого потока. Стабилизированный поток, содержащий газовую фазу, подают на основной этап ГДО вместе с частью

оставшейся жидкости, т.е. стабилизированный поток жидкой нефти затем разделяют и распределяют по последующим слоям при проведении указанного основного этапа ГДО с тем, чтобы контролировать выделение тепла и избежать предварительного нагрева всей стабилизированной жидкости, полученной в реакторе стабилизации при проведении указанного этапа стабилизации. Таким образом, изобретение обеспечивает жидкостное охлаждение между каталитическими слоями основного этапа ГДО.

Решение проблемы неконтролируемого повышения температуры в основной установке ГДО (реакторе ГДО) для проведения этапа ГДО далее по ходу процесса после реактора стабилизации, таким образом, решается гораздо более простым способом, чем в предшествующем уровне техники, который обычно предусматривает добавление рециркуляционного потока в данный реактор (установку) гидроочистки, такой как основной реактор ГДО, для ограничения в нем повышения температуры в каталитическом слое. Настоящее изобретение снижает необходимость использования рециркуляционного потока для снижения риска экзотермичности в слое ГДО-реактора. Альтернативы согласно предшествующему уровню техники также предусматривают разделение сырья для подачи в реактор стабилизации, что отличается от настоящего изобретения, в котором вместо этого разделяется поток, выходящий из реактора с этапа стабилизации. При обработке жидкой нефти, такой как пиролизное масло, было обнаружено, что разделять поток жидкого нефтяного сырья невыгодно, поскольку необходима его стабилизация перед его подачей на последующий основной этап ГДО. При разделении сырья для подачи в реактор стабилизации реакции будут протекать при низкой температуре, но когда будут достигнуты более высокие температуры, вся жидкая нефть вступит в реакцию и, таким образом, обеспечит очень большую экзотерму. Кроме того, часто нежелательно использовать рециркуляцию, поскольку часть последующего продукта, которая рециркулируется, может быть несмешиваемой с жидким нефтяным сырьем.

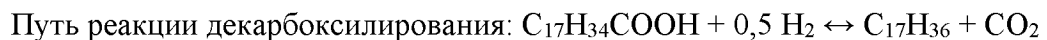
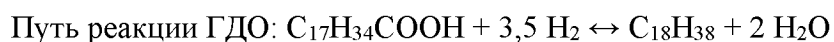
Следует понимать, что термин «гидроочистка» означает реакцию органических соединений в присутствии водорода для удаления кислорода (деоксигенация, декарбоксилирование) и/или других гетероатомов. В контексте настоящей заявки термин «гидроочистка» включает этап стабилизации, этап очистки и основной этап ГДО.

В контексте настоящей заявки термин «гидропереработка» включает гидроочистку, а также любые другие этапы, которые не являются упомянутым этапом стабилизации, этапом очистки и основным этапом ГДО. В частности, «гидропереработка» также включает гидродепарафинизацию, гидрокрекинг, изомеризацию или гидродеароматизацию.

Определения терминов гидродеоксигенация (ГДО), гидродепарафинизация, гидрокрекинг, изомеризация, гидродеароматизация приведены ниже.

Соответственно, основной этап ГДО проводят в одном или более слоях, которые являются активными при проведении гидродеоксигенации (ГДО), т.е. в неподвижном слое, содержащем катализатор, который является активным при проведении ГДО. На этапе ГДО удаляют любой органический азот, присутствующий в стабилизированном жидком нефтяном потоке, например потоке пиролизного масла, и образуется гидроочищенный выходящий поток, который может быть подвергнут дальнейшей обработке и разделен на углеводородные продукты с температурой кипения в диапазоне значений транспортного топлива, такие как дизельное топливо, авиационное топливо и нефть. Дополнительная обработка может включать любую из: гидродепарафинизации, гидрокрекинга, изомеризации или гидродеароматизации, как хорошо известно специалистам в области переработки ископаемой нефти.

Оставшиеся на этапе стабилизации спирты и кислоты, а также другие соединения, имеющие карбонильные группы, преобразуются в парафины в первую очередь на основном этапе ГДО по путям реакции ГДО и декарбоксилирования:



В одном из вариантов осуществления на этапе ii-1) указанный предварительный нагрев стабилизированного газожидкостного потока осуществляют посредством теплообмена с указанным основным потоком гидроочищенных выходящих потоков в первом теплообменнике подачи/выходящего потока (далее по тексту именуемом ТО П/ВП).

Ввиду того, что стабилизированная композиция разделена на газовую и жидкую фазы (фракции), нагрев может осуществляться отдельно по газу и жидкости. Поскольку жидкое нефтяное сырье обычно является

высококоррозионным и нестабильным, преимуществом является то, что настоящее изобретение обеспечивает предварительный нагрев в указанном ТО П/ВП только газа в составе стабилизированного газа-жидкости, позволяя, тем самым, избежать загрязнения и слишком сильного предварительного нагрева жидкости. Жидкая фаза, то есть стабилизированный поток жидкой нефти, в конечном итоге достигнет температуры реактора на входе, но не достигнет высоких температур стенок, а время нахождения перед тем, как она попадет на катализатор реактора, будет сведено к минимуму. Следует понимать, что здесь имеется ввиду реактор ГДО, содержащий указанный первый и последующий(-е) слой(-и), который(-ые) является(-ются) активным(-и) при проведении ГДО. Таким образом, часть стабилизированной газовой фазы не участвует в техпроцессе, что позволяет лучше контролировать температуру. Кроме того, поскольку стабилизированная композиция разделена на газовую фазу и жидкую фазу, температуру на входе в слой(-и), который(-ые) является(-ются) активным(-и) при проведении ГДО, можно легко контролировать, поскольку часть стабилизированного потока, содержащего газовую фазу, может обходить ТО П/ВП. Это невозможно при двухфазной компоновке, в которой ни одна часть стабилизированного потока, содержащего газовую фазу, не обходит холодный ТО П/ВП.

Охлажденный таким образом основной поток гидроочистки основного этапа ГДО после подачи тепла в указанный ТО П/ВП, при необходимости, после прохождения любого из этапов гидродепарафинизации, гидрокрекинга, изомеризации или гидродеароматизации, при необходимости, также дополнительно охлаждают и подают в секцию сепарации, из которой отводят, по меньшей мере, газовую фазу, углеводородный продукт и поток очищенной воды. В секции сепарации гидроочищенный продукт от основной ГДО или любого из этапов гидродепарафинизации, гидрокрекинга, изомеризации или гидродеароматизации, т.е. гидропереработанный продукт, соответствующим образом подают в сепаратор низкого давления (холодный сепаратор) и/или сепаратор высокого давления (ВД), из которого поток углеводородного продукта выводится и подают в отпарную колонну продукта для сепарации головной фракции. Головную фракцию соответствующим образом направляют в сепаратор верхнего погона, из которого может быть отведен поток отходящих газов, главным образом в виде легких углеводородов с 1-5 атомами углерода, а также жидкая

фракция головного погона, из которой может быть получена нефтя. Из головной фракции также могут быть удалены галогены. Из отпарной колонны продукта нижний поток отводят и, при необходимости, вместе с указанной жидкой фракцией верхнего погона подают на этап фракционирования, например, в установку фракционирования, такую как ректификационная колонна. Как хорошо известно специалистам в данной области техники, из головной фракции установки фракционирования можно получать нефтяный продукт, а из ее средней и нижней фракций – соответственно авиационное и дизельное топливо.

В одном варианте осуществления данный способ включает рециркуляцию на этап стабилизации части указанного стабилизированного потока жидкой нефти, такой как стабилизированный поток жидкой нефти, отделенный от стабилизированной композиции, полученной на этапе стабилизации. Это целесообразно в тех случаях, когда продукт и сырье не смешиваются, что часто происходит при работе с маслом ГТЖ или пиролизным маслом. Поток стабилизированной жидкой нефти из реактора стабилизации не полностью преобразован и все еще имеет химическую природу, аналогичную реактивному сырью (жидкому нефтяному сырью), что делает их смешиваемыми. Разбавленное таким образом сырье, поступающее в реактор стабилизации на этапе стабилизации, является однородным, что дает преимущество для протекающих в нем каталитических реакций, а также в меньшей степени подвержено нежелательной полимеризации.

В сценарии, где продукт и сырье смешиваются, рециркуляцию целесообразно осуществлять из основного потока гидроочищенного выходящего продукта на вход в реактор стабилизации или на вход реактора ГДО. В другом варианте осуществления выполняется рециркуляция на вход (т.е. объединение с жидким сырьем) реактора стабилизации части нижнего потока из отпарной колонны продукта. В другом варианте осуществления происходит рециркуляция на выходе реактора стабилизации (т.е. объединение с выводимым из него стабилизированной жидкой нефтью) части кубового потока из отпарной колонны продукта.

Может быть предусмотрен ряд других потоков рециркуляции, таких как рециркуляция газа из расположенного далее по ходу процесса холодного сепаратора для подачи водорода в реактор стабилизации, а также на основной этап ГДО и на любой последующий(-ие) этап(-ы) гидрообработки; а также такие как рециркуляция жидкости из расположенной далее по ходу процесса установки фракционирования на вышеуказанные этапы и в соответствующие установки для ограничения роста температуры в них.

Изобретение предусматривает использование множества слоев на основном этапе ГДО.

Соответственно, следует понимать, что термин «последующий слой, который является активным при проведении ГДО», означает дальнейший или дополнительный слой(-и), который является активным при проведении ГДО. Таким образом, последующий слой, активный при проведении ГДО, позволяет получить дополнительный основной гидроочищенный выходящий поток, который может быть вторым, или третьим, или четвертым и т.д. основным гидроочищенным выходящим потоком.

Чем больше последующих слоев, которые являются активными при проведении ГДО, и, следовательно, выше общее количество слоев, которые являются активными при проведении ГДО, тем легче обеспечить работу в один цикл на основном этапе ГДО, при условии, что реализовано достаточное количество разделений потока стабилизированной жидкой нефти. Например, при работе с тремя слоями происходит два разделения потока стабилизированной жидкой нефти, как показано на прилагаемой фигуре; при работе с четырьмя слоями происходит три разделения потока стабилизированной жидкой нефти. Использование нескольких слоев выгодно не только с точки зрения уменьшения объема технологического оборудования в результате применения рециркуляции, но и в том случае, когда продукт при проведении основного этапа ГДО и поток жидкого нефтяного сырья или поток стабилизированной композиции реактора стабилизации, не смешиваются. Режим одного цикла при проведении основного этапа ГДО означает, что рециркуляция основного потока гидроочищенных сточных вод не выполняется.

Соответственно, в одном варианте осуществления, основной этап ГДО предусмотрен в формате одного цикла, т.е. рециркуляция основного потока гидроочищенных выходящих потоков на указанный этап ii) не выполняется.

Снижение или исключение рециркуляции в связи с основным этапом ГДО также приводит к тому, что секция последующей сепарации становится меньше и, соответственно, менее затратной с точки зрения капитальных и эксплуатационных затрат. Снижение или исключение рециркуляции в связи с основным этапом ГДО также означает, что интеграция тепла в процесс становится более эффективной, поскольку нет необходимости в предварительном нагреве и охлаждении рециркулируемой среды, что приводит к естественным потерям тепла, которые необходимо восполнить в другом месте. В ситуации отсутствия разделения потока стабилизированной жидкой нефти необходимое дополнительное тепло, вероятно, будет подаваться в режиме работы пламенного нагревателя, что приводит к большим потерям в случае с данной технологической схемой обработки потоков жидкой нефти из особо твердого возобновляемого сырья, поскольку нагреватель прямого нагрева представляет собой большую установку, которая не только является дорогостоящей с точки зрения капитальных и эксплуатационных затрат, но и, как правило, требует использования газов, позволяющих получать CO₂, таких как метан.

В одном из вариантов осуществления разделение стабилизированной жидкой нефти на слои, которые являются активными при проведении ГДО, которое определяется долей потока указанного потока стабилизированной жидкой нефти, направляемого в любой из слоев, которые являются активными при проведении ГДО, увеличивается от первого слоя к последующему слою, т.е. доля указанной стабилизированной жидкости, направляемой в первый слой, меньше доли, которая подается на следующий слой, например второй слой.

Разделение потока стабилизированной жидкой нефти используется для охлаждения слоев, тем самым не только контролируется выделение тепла, но и устраняется необходимость нагревания потока стабилизированной жидкой нефти до температуры на входе последующего слоя, что позволяет экономить площадь теплообменника и снизить сопутствующие капитальные и эксплуатационные затраты.

Соответственно, доля составляет 20 - 40 мас.%, например, 25 - 35 мас.% для первого слоя, активного при проведении ГДО, и 60 - 80 мас.%, например, 65 - 75 мас.% для последующего слоя. Например, этап ГДО (этап ii) может включать два слоя, которые являются активными при проведении ГДО, и процент расщепления составляет 32% - 68%.

Гораздо большая часть стабилизированной жидкой нефти, подаваемая на следующий (расположенный далее по ходу процесса) слой, позволяет приспособить расположенный далее по ходу процесса слой к более высокой теплоемкости благодаря присутствию дополнительного материала в последующем слое(-ях). Например, последний слой (тот, который находится дальше всего по потоку) будет содержать жидкость из слоев, расположенных выше по потоку, и, таким образом, для определенного режима работы повышение температуры будет меньше, чем, например, в первом слое, и, соответственно, в последний слой может подаваться больше стабилизированной жидкости. Кроме того, в последующих слоях наблюдается более высокий эффект разбавления, и, кроме того, некоторые из реакционноспособных соединений представлены в газовой фазе по отношению к первому (расположенному ранее по ходу процесса) слою. Потенциал коксования будет высоким, если химически активные вещества будут иметь более высокую концентрацию. В этом сценарии наибольшее разбавление происходит в последующем, например, последнем слое, и, таким образом, туда можно добавить наиболее реакционноспособное(-ые) соединение(-я), сохраняя при этом тот же потенциал коксования. Таким образом, контроль температуры связан с потенциалом коксования.

В одном варианте осуществления указанный основной этап ГДО осуществляют, по меньшей мере, в трех (3) слоях, которые являются активными при проведении ГДО, например, в четырех (4) слоях, которые являются активными при проведении ГДО. Было установлено, что при работе, по меньшей мере, с тремя металлическими защитными слоями, в частности, с четырьмя металлическими защитными слоями, рециркуляция не требуется, соответственно возможна работа в один цикл.

В одном из вариантов осуществления указанный первый слой, который является активным при проведении ГДО, также является активным при проведении удаления примесей, т.е. металлический защитный слой, который является активным при проведении гидродеметаллизации (ГДМ) и/или ГДО, для получения соответственно указанного первого основного гидроочищенного выходящего потока в качестве первого очищенного основного выходящего гидроочищенного потока.

В одном варианте осуществления указанный основной этап ГДО осуществляют с использованием одиночной установки, т.е. в одном и том же реакторе. Например, в реакторе с неподвижным слоем, включающем несколько слоев, в котором первый (расположенный ранее по ходу процесса) слой представляет собой металлический защитный слой, который является активным при проведении ГДМ и/ГДО, а следующий (расположенный далее по ходу процесса) слой содержит катализатор, который является активным при проведении ГДО.

Таким образом обеспечивается более простой способ, поскольку очистка и основные этапы ГДО осуществляют в одном и том же реакторе. Соответствующая жидкостная закалка (с частью потока стабилизированной жидкой нефти) между защитным металлическим слоем и последующим слоем, который является активным при проведении ГДО, соответственно, также осуществляют в этом же реакторе. Все слои в реакторе могут работать при существенно одинаковом давлении и таким образом, что слои находятся в прямом гидравлическом сообщении с последующим слоем, предпочтительно после объединения с частью стабилизированного жидкого потока. Таким образом, возможна гораздо более нецелесообразная конструкция, которая, в частности, обеспечивает значительную экономию как капитальных, так и эксплуатационных затрат.

Термин «металлический защитный слой, который является активным при проведении ГДМ и/или ГДО» по тексту настоящей заявки используется как «металлический защитный слой» и означает слой, т.е. неподвижный слой, который содержит материал, который является активным при проведении ГДМ и/или ГДО, как, например, катализатор, который является активным при проведении ГДМ и/или ГДО, так что помимо удаления, например, фосфора (P), железа (Fe), никеля (Ni), ванадия (V), кремния (Si), галогенидов или их комбинаций, материал также может обладать способностью к дезоксигенации. Подходящим защитным слоем, по

меньшей мере, для удаления Р и Fe, является пористый материал, содержащий оксид алюминия, причем оксид алюминия содержит альфа-оксид алюминия, при этом пористый материал содержит один или более металлов из числа Co, Mo, Ni, W и их комбинаций, а указанный пористый материал с площадью поверхности по БЭТ 1 - 110 м²/г, предпочтительно также с общим объемом пор 0,50 - 0,80 мл/г, по результатам ртутной интрузионной порометрии, а распределение пор по размерам (РПР) на уровне, по меньшей мере, 30 об.% общего объема пор приходится на поры с радиусом $\geq 400\text{\AA}$, предпочтительно поры с радиусом $\geq 500\text{\AA}$, такие как поры с радиусом до 5000 \AA ; как, например, указано в находящейся на рассмотрении патентной заявке РСТ/EP2021/068656. В качестве другого подходящего защитного слоя выступает катализатор, содержащий молибден, нанесенный на оксид алюминия, то есть катализатор Mo/Al₂O₃.

Гидродеметаллизация (ГДМ), как хорошо известно специалистам в данной области техники, означает предварительную обработку, при которой образуются свободные металлы, которые затем реагируют, например, с H₂S, с образованием сульфидов металлов. Специалистам понятно, что она, например, отличается от гидродесульфуризации (ГДС), при которой гетероатом (S) удаляют в виде газа.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения способ дополнительно предусматривает подачу указанного основного гидроочищенного выходящего потока или его части на любой из этапов гидродепарафинизации, гидрокрекинга, изомеризации или гидродеароматизации с получением таким образом гидропереработанного углеводородного продукта. Соответственно, газовую фазу удаляют из основного выходящего гидроочищенного потока, например, газовую фазу, содержащую NH₃, H₂S, CO₂, для защиты катализатора при последующей гидродепарафинизации, гидрокрекинге, изомеризации или гидродеароматизации. Соответственно, этап ГДО и любой из этапов гидродепарафинизации, гидрокрекинга, изомеризации или гидродеароматизации осуществляют в одной установке, т.е. в одном и том же реакторе, например в реакторе с неподвижным слоем, включающем несколько слоев, в которых слой содержит катализатор, который является активным при проведении ГДО, и последующий слой катализатора, который является активным при проведении изомеризации или гидродеароматизации.

Соответственно, основной этап ГДО, включающий предварительное удаление примесей, а также любой из этапов гидродепарафинизации, гидрокрекинга, изомеризации или гидродеароматизации осуществляют в одиночной установке. Например, этапы осуществляют в реакторе с неподвижным слоем, состоящем из нескольких слоев, в которых первый слой представляет собой металлический защитный слой, который является активным при проведении ГДМ и/или ГДО, последующий слой содержит катализатор, который является активным при проведении ГДО, и последующий слой - катализатор, который является активным при проведении, например, изомеризации или гидродеароматизации.

Таким образом, в варианте осуществления одиночная установка содержит один или более металлических защитных слоев, которые являются активными при проведении ГДМ и/или ГДО, один или более слоев, которые являются активными при проведении ГДО, и один или более слоев, которые являются активными при проведении гидродепарафинизации, гидрокрекинга, изомеризации или гидродеароматизации. Следует понимать, что термин «слой, который является активным при проведении ГДО», означает слой, содержащий катализатор, который является активным при проведении ГДО. То же толкование применимо, например, к термину «который является активным при проведении гидродепарафинизации» и т.д.

Это еще больше упрощает способ и интеграцию этапов, поскольку их все осуществляют в одном и том же реакторе.

Материал, каталитически активный при проведении ГДО, обычно содержит активный металл (сульфидированные неблагородные металлы, такие как никель, кобальт, вольфрам и/или молибден, но, возможно, также либо элементарные благородные металлы, такие как платина и/или палладий) и тугоплавкую подложку (такую как оксид алюминия, диоксид кремния или диоксид титана или их комбинации).

Условия ГДО предусматривают температуру в интервале 250 - 400°C, давление в интервале 30 - 150 бар и часовую объемную скорость жидкости (ЧОСЖ) в интервале 0,1 - 2, при необходимости, вместе с промежуточным охлаждением закалкой холодным водородом, сырьем или продуктом

Материал, каталитически активный при проведении гидродепарафинизации, обычно включает активный металл (либо элементарные благородные металлы, такие как платина и/или палладий, либо сульфидированные неблагородные металлы, такие как никель, кобальт, вольфрам и/или молибден), кислотную подложку (обычно молекулярное сито, демонстрирующее высокую селективность формы и наличие топологии, такой как MOR, FER, MRE, MWW, AEL, TON и MTT), и огнеупорную подложку (такую как оксид алюминия, диоксид кремния или диоксид титана или их комбинации).

Условия изомеризации предусматривают температуру в интервале 250 - 400°C, давление в интервале 20 - 100 бар и часовую объемную скорость жидкости (ЧОСЖ) в интервале 0,5 - 8.

Материал, каталитически активный при проведении гидрокрекинга, аналогичен материалу, который является каталитически активным при изомеризации, и обычно содержит активный металл (либо элементарные благородные металлы, такие как платина и/или палладий, либо сульфидированные неблагородные металлы, такие как никель, кобальт, вольфрам и/или молибден), кислотную подложку (обычно молекулярное сито, проявляющее высокую крекинговую активность и имеющий такую топологию, как MFI, BEA и FAU) и огнеупорную подложку (такую как оксид алюминия, диоксид кремния или диоксид титана или их комбинации). Отличие от каталитически активной изомеризации материала обычно заключается в природе кислотной подложки, которая может иметь другую структуру (даже аморфный алюмосиликат) или иметь другую кислотность, например, из-за соотношения диоксида кремния и оксида алюминия.

Условия гидрокрекинга предусматривают температуру в интервале 250 - 400°C, давление в интервале 30 - 150 бар или до 200 бар и объемную скорость жидкости (ЧОСЖ) в интервале 0,5 - 8, при необходимости, вместе с промежуточным охлаждением путем закалки холодным водородом, сырьем или продуктом

Материал, который является каталитически активным при проведении гидродеароматизации (ГДА), как правило, содержит активный металл (обычно элементарные благородные металлы, такие как платина и/или палладий, но, возможно, также сульфидированные неблагородные металлы, такие как никель, кобальт, вольфрам и/или молибден) и тугоплавкую подложку (такую как аморфный

алюмосиликат, оксид алюминия, диоксид кремния или диоксид титана или их комбинации).

Условия гидродеароматизации предусматривают температуру в интервале 200-350°C, давление в интервале 20 - 100 бар и часовую объемную скорость жидкости (ЧОСЖ) в интервале 0,5 - 8.

В одном варианте осуществления этап стабилизации проводят при температуре 20 - 240°C, давлении 100 - 200 бар и.д., часовой объемной скорости жидкости (ЧОСЖ) 0,1 - 1,1 ч⁻¹ и соотношении водорода к жидкой нефти в диапазоне 1000 - 6000 нл/л, например 2000 - 5000 нл/л, предпочтительно в реакторе с неподвижным слоем, реакторе с суспензионным слоем, реакторе с капельным слоем и реакторе с псевдооживленным слоем, как указано в находящейся на рассмотрении заявке указанного заявителя EP 21152117.4. В конкретном варианте осуществления этап стабилизации осуществляют в реакторе с неподвижным слоем, в котором катализатор представляет собой нанесенный катализатор на основе молибдена (Ni-Mo), имеющий содержание Ni 3 - 5 мас.%, содержание Mo 15 - 25 мас.%, и, при необходимости, также содержание P 1-3 мас.%, из расчета на общую массу катализатора, где носитель выбран из числа оксида алюминия, диоксида кремния, диоксида титана и их комбинаций; необязательно в комбинации с молекулярным ситом, имеющим топологию MFI, BEA или FAU.

Следует понимать, что единица измерения «бар и.д.» обозначает давление выше атмосферного (атмосферное давление: порядка 1 бар). Давление также именуется «давлением водорода».

Принято, что единица НЛ означает «нормальный» литр, т.е. количество газа, поглотившее данный объем при 0°C и давлении в 1 атмосферу.

Следует понимать, что диапазон температур 20 - 240°C включает температуру на входе потока жидкой нефти и температуру на выходе потока стабилизированной жидкой нефти. Например, на входе температура может составлять 20, 40, 60 или 80°C. Процесс является экзотермическим, поэтому происходит повышение температуры примерно на 100°C и более. Чем выше температура на входе, например 80°C, тем легче обеспечить возгорание при проведении процесса для инициирования экзотермы. Температура на выходе может, например, составлять 150, 200 или 240°C.

В более общем смысле, температура на данном этапе или в реакторе (блоке), указанного этапа, например, на этапе стабилизации, означает температуру на входе на адиабатическом этапе или температуру реакции на изотермическом этапе.

Температура на входе может учитывать влияние рециркуляции, дополнительно предусмотренной в виде потока разбавителя. Следовательно, в соответствии с вариантом осуществления, обеспечивающим рециркуляцию на этап стабилизации указанной части стабилизированного потока жидкой нефти, объединенный таким образом поток разбавителя и реактивное сырье, то есть поток жидкого нефтяного сырья, направляют для контакта с катализатором с неподвижным слоем, который во время работы имеет самую низкую температуру, достаточную для инициирования экзотермического гидрирования, например, по меньшей мере, 80°C, по меньшей мере, 150°C или, по меньшей мере, 200°C, и достаточно низкую температуру, чтобы избежать неконтролируемого термического гидрокрекинга, например менее 280°C, менее 200°C или менее 180°C перед объединением с потоком жидкого нефтяного сырья.

Это позволяет обеспечить входной поток в реактор стабилизации, имеющий достаточную температуру для гидроочистки, при этом ограничивая максимальную температуру. Например, для пиролизного масла температура на входе обычно составляет 80 - 180°C, для менее реакционноспособной пиролизного масла, полученной в результате каталитического пиролиза и гидротермального сжижения, 125 - 200°C, а для более стабильных продуктов температура на входе может составлять 200 - 280°C. Самая низкая температура катализатора в неподвижном слое обычно наблюдается на входе в реактор.

Следует понимать, что термин «топология MFI, BEA или FAU» означает структуру, присвоенную и классифицированную Международной структурной комиссией цеолитовой ассоциации в Атласе типов каркасов цеолитов, который доступен по адресу <http://www.iza-structure.org/databases/> или, например, как определено в “Atlas of Zeolite Framework Types” (Атлас типов каркасов цеолитов), авт. Ch. Baerlocher, L.V. McCusker и D.H. Olson (Ч. Баерлохер, Л. В. Маккаскер и Д.Х. Олсон), шестое доработанное издание, 2007 г.

Вышеуказанные условия реактора стабилизации позволяют не только стабилизировать поток жидкой нефти, тем самым избегая проблем с закупоркой, но также выполнить стабилизацию без дезактивации катализатора и без риска

недостаточности водорода. Во время стабилизации могут наблюдаться полимеризация и этерификация, что увеличивает вязкость получаемого продукта. Это серьезная проблема, приводящая к закупорке труб между установкой гидроочистки, используемой для стабилизации, и последующим реактором гидропереработки, например, установкой, содержащей металлические защитные слои, которые являются активными при проведении ГДО, или, в более общем случае, установкой ГДО, расположенной далее по ходу процесса.

Соответственно, этап стабилизации осуществляют в непрерывном режиме, т.е. реактор стабилизации работает непрерывно.

Термин «непрерывный режим» или «непрерывная эксплуатация», как хорошо известно специалистам в данной области техники, означает, что входящий поток жидкой нефти в течение данного производственного цикла является постоянным, так же, как и стабилизированный поток жидкой нефти, выходящий в качестве конечного продукта. В этом состоит отличие от периодического режима, т.е. периодической эксплуатации, которая также хорошо известна специалистам в данной области техники, при котором общее количество жидкой нефти и катализатора вводят в начале процесса, а полученный продукт выводят через определенный период времени.

При проведении настоящего изобретения целесообразно использовать непрерывный режим, поскольку, в отличие от периодического режима, нет зависимости от того, чтобы конечный продукт (стабилизированная жидкая нефть) всегда был жидким. При периодическом режиме жидкая нефть может сначала стать жидким, затем затвердеть в течение некоторого периода времени при первой температуре 150°C, а затем снова стать жидким при нагревании до конечных температур 340 - 400°C. Кроме того, периодический режим дает лишь представление о начальной активности катализатора, поэтому можно легко переоценить активность катализатора, что также имеет решающее значение с точки зрения промышленного применения.

В одном из вариантов осуществления на этапе стабилизации указанную стабилизированную композицию разделяют внутри реактора стабилизации на указанный стабилизированный поток газовой фазы и указанный стабилизированный поток жидкой нефти.

Таким образом, разделение можно сделать простым внутри самого реактора стабилизации, например, отводя поток стабилизированной газовой фазы сразу после неподвижного слоя реактора, в то время как поток стабилизированной жидкой нефти (жидкая фаза) просто отводят в виде кубового потока. Таким образом, исключается необходимость разделения газовой и жидкой фаз вне реактора стабилизации.

В одном варианте осуществления способ включает этап термического разложения твердого возобновляемого сырья для получения указанного потока жидкого нефтяного сырья.

В одном варианте осуществления поток жидкого нефтяного сырья представляет собой поток пиролизного масла, предпочтительно пиролизный поток, получаемый при пиролизе покрышек.

В одном варианте осуществления поток пиролизного масла содержит, по меньшей мере, 0,5 моль/кг одного или более альдегидных соединений, кетонов, спиртов, фурфурола, как определено в заявке ASTM E3146-20.

Используемый по тексту настоящей заявки термин «термическое разложение» для удобства следует использовать в широком смысле для любого процесса разложения, при котором материал частично разлагается при повышенной температуре (обычно 250°C - 800°C или даже 1000°C) в присутствии субстехиометрического количества кислорода (в том числе без кислорода). Продукт обычно представляет собой объединенный газожидкостный и поток, а также некоторое количество твердого угля. Данный термин включает процессы, известные как пиролиз и гидротермальное сжижение, как в присутствии, так и при отсутствии катализатора.

Соответственно, в конкретном варианте осуществления термическое разложение представляет собой пиролиз, такой как быстрый пиролиз, как определено ниже, с получением, таким образом, указанного потока пиролизного масла.

Следует понимать, что термическое разложение проводят в секции термического разложения. Следовательно, пиролиз проводят в секции пиролиза, а гидротермальное сжижение проводят в секции гидротермального сжижения.

Используемый по тексту настоящей заявки термин «секция» означает физический участок, содержащий блок или комбинацию блоков для осуществления одного или более этапов и/или подэтапов.

В контексте настоящего изобретения секция пиролиза позволяет получить два основных потока, а именно поток отходящего пиролизного газа и поток пиролизного масла. Секция пиролиза может иметь форму псевдооживленного слоя, транспортируемого слоя или циркулирующего псевдооживленного слоя, как хорошо известно специалистам в данной области техники. Например, секция пиролиза может включать пиролизную установку (реактор пиролиза), циклон(-ы) для удаления твердых частиц, таких как полукокс, и охлаждающую установку для получения вследствие этого указанного потока отходящего пиролизного газа и указанного потока пиролизного масла, т.е. конденсированного пиролизного масла. Поток отходящих пиролизных газов содержит легкие углеводороды, например углеводороды C1-C4, CO и CO₂. Поток пиролизного масла, также именуемый биомаслом, представляет собой жидкое вещество, насыщенное смесями молекул, обычно состоящее из более чем двухсот различных соединений, включая альдегиды, кетоны и/или другие соединения, такие как фурфурол, имеющие карбонильную группу, образующиеся в результате деполимеризация продуктов, обработанных пиролизом.

В контексте настоящего изобретения пиролиз предпочтительно представляет собой быстрый пиролиз, также в данной области техники именуемый флэш-пиролизом. Быстрый пиролиз означает термическое разложение твердого возобновляемого сырья в отсутствие кислорода, при температурах в диапазоне 350 - 650°C, например, порядка 500°C, и времени реакции 10 секунд или меньше, например 5 секунд или меньше, например около 2 секунд. Быстрый пиролиз может быть проведен, например, автотермическим способом, например, в реакторе с псевдооживленным слоем. Последний также именуется автотермическим пиролизом и характеризуется применением воздуха, необязательно с инертным газом или рециркулирующим газом, в качестве псевдооживляющего газа или использованием смеси воздуха и инертного газа или рециркулирующего газа. Таким образом, частичное окисление пиролизных соединений, образующихся в реакторе пиролиза (автотермический реактор), обеспечивает энергию для пиролиза и одновременно улучшает теплообмен. Более подробно автотермический пиролиз

описан, например, в работе “Heterodoxy in Fast Pyrolysis of Biomass” «Гетеродоксия в быстром пиролизе биомассы», авт. Robert Brown (Роберт Браун): <https://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03512>.

Поэтому следует понимать, что в контексте настоящего изобретения используется автотермический пиролиз, т.е. автотермический режим, является частным вариантом проведения быстрого пиролиза.

Существует несколько видов быстрого пиролиза, в которых применяется катализатор. Иногда для облагораживания пиролизных паров в реакторе пиролиза используется кислотный катализатор, такая технология называется каталитическим быстрым пиролизом и может работать как в режиме *in-situ* (катализатор расположен в реакторе пиролиза), так и в режиме *ex-situ* (катализатор помещен в отдельный реактор). Использование катализатора дает преимущество, которое заключается в снижении энергии активации реакции, тем самым значительно снижая необходимую температуру для проведения пиролиза. Кроме того, может быть достигнута повышенная селективность по отношению к нужным соединениям пиролизного масла.

В некоторых случаях, водород добавляют при каталитическом пиролизе, который называется реактивно-каталитическим быстрым пиролизом. Если каталитический пиролиз осуществляют при высоком давлении водорода (~ 5 бар), его часто называют каталитическим гидропиролизом.

В одном варианте осуществления этап пиролиза представляет собой быстрый пиролиз, который проводится без присутствия катализатора и водорода, т.е. этап быстрого пиролиза не является каталитическим быстрым пиролизом, гидропиролизом или каталитическим гидропиролизом. Это позволяет в значительной степени упростить и удешевить способ.

В одном варианте осуществления указанный поток отходящих газов пиролиза содержит CO, CO₂ и легкие углеводороды, такие как C1-C4, а также, при необходимости, H₂S.

В одном из вариантов термическое разложение представляет собой гидротермальное сжижение. Гидротермальное сжижение означает термохимическое преобразование биомассы в жидкое топливо путем обработки в горячей воде под давлением в течение достаточно длительного времени, чтобы

разрушить твердую биополимерную структуру до преимущественно жидких компонентов. Типичными условиями гидротермальной обработки являются температуры в диапазоне 250 - 375°C и рабочее давление в диапазоне 40 - 220 бар. Данная технология дает преимущество работы при более низкой температуре, более высокой энергоэффективности и более низком выходе смолы по сравнению с пиролизом, например, быстрым пиролизом. Более подробно гидротермальное сжижение биомассы описано, например, в работах Golakota et al. (Голакот и др.), «A review of hydrothermal liquefaction of biomass» (Обзор гидротермального сжижения биомассы), «Renewable and Sustainable Energy Reviews» (Обзоры возобновляемых источников энергии и устойчивой энергетики), том 81, часть 1, январь 2018 г., стр. 1378-1392.

В одном из вариантов осуществления термическое разложение дополнительно предусматривает пропускание указанного твердого возобновляемого сырья через секцию подготовки твердого возобновляемого сырья, включающую, например, узел сушки для удаления воды и/или измельчения для уменьшения размера частиц. Любая вода/влаги в твердом возобновляемом сырье, которая испаряется, например, в секции пиролиза, конденсируется в потоке пиролизного масла и, соответственно, участвует в процессе, что может быть нежелательно. Кроме того, тепло, используемое для испарения воды, отнимает тепло, которое в противном случае необходимо для пиролиза. За счет удаления воды, а также обеспечения более мелкого размера частиц в твердом возобновляемом сырье термический КПД секции пиролиза повышается.

В одном из вариантов осуществления твердое возобновляемое сырье представляет собой лигноцеллюлозную биомассу, включающую изделия из древесины, отходы лесного хозяйства и отходы сельского хозяйства. В другом варианте осуществления твердым возобновляемым сырьем являются бытовые отходы, в частности, их органическая часть. В контексте настоящей заявки термин «бытовые отходы» является взаимозаменяемым с термином «твердые бытовые отходы» и означает сырье, содержащее материалы и наименования, выбрасываемых населением, например, смешанные бытовые отходы, которым присвоен код отходов 200301 согласно Европейскому классификатору отходов.

В конкретном варианте осуществления лигноцеллюлозная биомасса представляет собой отходы лесного хозяйства и/или сельскохозяйственные остатки

и включает биомассу, полученную из растений, включая траву, такую как природная трава (трава, происходящая из природного ландшафта), пшеница, например, пшеничная солома, овес, рожь, тростник, бамбук, сахарный тростник или производные сахарного тростника, такие как жом, кукуруза и другие злаки.

Также предусмотрены любые комбинации вышеперечисленного.

Используемый по тексту настоящей заявки термин «лигноцеллюлозная биомасса» означает биомассу, содержащую целлюлозу, гемицеллюлозу и, при необходимости, также лигнин. Лигнин или его значительная часть могли быть удалены, например, на предварительном этапе отбеливания.

В другом аспекте изобретения также предусмотрена установка (т.е. технологическая установка) для осуществления способа согласно любому из приведенных выше или ниже вариантов осуществления, при этом указанная установка содержит:

- реактор стабилизации, выполненный с возможностью приема потока жидкой нефти и вывода:

- стабилизированного потока, содержащего газовую фазу, и
 - стабилизированного потока жидкой нефти;

- точку разделения, выполненную с возможностью отвода части указанного стабилизированного потока жидкой нефти;

- точку разделения, выполненную с возможностью отвода первой части указанного стабилизированного потока, содержащего газовую фазу;

- точку смешивания, такую как соединение, выполненную с возможностью объединения указанной части указанного стабилизированного жидкого потока нефти с указанной первой частью указанного стабилизированного потока, содержащего газовую фазу, и обеспечения подачи стабилизированного газожидкостного потока;

- предварительный нагреватель, выполненный с возможностью предварительного нагрева указанного стабилизированного газожидкостного потока и обеспечения подачи предварительно нагретого стабилизированного газожидкостного потока;

- точку смешивания, такую как соединение, выполненную с возможностью объединения предварительно нагретого стабилизированного газожидкостного

потока со второй частью указанного стабилизированного потока, содержащего газовую фазу, и обеспечения подачи стабилизированного потока сырья;

- основной реактор гидродеоксигенации (ГДО), содержащий первый слой, который является активным при проведении ГДО, выполненный с возможностью приема:

по меньшей мере, части указанного стабилизированного потока, содержащего газовую фазу, или

указанного стабилизированного потока сырья,

и отвода первого основного гидроочищенного выходящего потока;

- точку смешивания, выполненную с возможностью объединения, по меньшей мере, части указанного стабилизированного потока жидкой нефти с указанным первым основным гидроочищенным выходящим потоком и обеспечения подачи первого смешанного стабилизированного газожидкостного потока нефти;

- последующий слой, который является активным при проведении ГДО, расположенный далее по ходу процесса после указанного первого слоя, который является активным при проведении ГДО, в котором расположен указанный последующий слой, который является активным при проведении ГДО, выполнен с возможностью приема указанного первого смешанного стабилизированного газожидкостного потока нефти и отвода основного гидроочищенного выходящего потока.

В контексте настоящего изобретения термин «точка смешивания» может обозначать узел, такой как узел смешивания, или соединение, или физически ограниченную зону. Например, точкой смешивания может быть зона или часть зоны между последовательными слоями основного реактора ГДО, такие как зона или часть зоны между первым активным слоем при проведении ГДО и последующим слоем, который является активным при проведении ГДО, основного реактора ГДО, как показано на прилагаемой фигуре.

Любой из вариантов осуществления и/или связанные с ним преимущества способа по изобретению могут быть использованы в связи с установкой (другой аспект изобретения).

На единственной прилагаемой фигуре показана схема процесса в соответствии с вариантом осуществления изобретения.

На единственной прилагаемой фигуре показан способ и компоновка установки 10 для гидроочистки реактивного сырья в виде потока 1 жидкого нефтяного сырья. Сырье 1 предварительно нагревают паром 17 в теплообменнике 12, предпочтительно паром, образующимся при проведении технологического процесса. Пар обеспечивает поддержание низкой температуры стенок теплообменника, что позволяет избежать нежелательных реакций сырья. Предварительно нагретый таким образом поток 1' жидкого нефтяного сырья подходящим образом объединяют с рециркулирующим потоком 11' из расположенной далее по ходу процесса секции сепарации, с образованием потока 1'' жидкого нефтяного сырья и/или рециркуляционным потоком 15' из расположенной далее по ходу процесса секции сепарации, с образованием потока 1' жидкого нефтяного сырья. Данное сырье стабилизируется в реакторе 14 стабилизации, имеющем неподвижный слой 14' и содержащем, например, катализатор на основе молибдена (Ni-Mo), который уменьшает или удаляет диолефины, олефины и/или карбонилы, присутствующие в сырье. В результате получают стабилизированную композицию, из которой стабилизированный поток 3, содержащий газовую фазу, и стабилизированный поток 5 жидкой нефти отделяют, соответственно, внутри реактора 14 стабилизации, расположенного далее по ходу процесса после указанного неподвижного слоя 14'. Часть 3' стабилизированного потока 3, содержащего газовую фазу, и стабилизированный поток 5' жидкой нефти, объединяют с образованием стабилизированного газожидкостного потока 7, который направляют в теплообменник 16 подачи/выхода потока ТО П/ВП) для предварительного нагрева, используя основной гидроочищенный выходящий поток 9'' в качестве теплообменной среды. Часть 3'' потока 3, содержащего газовую фазу, для целей контроля температуры пропускается в обход. Предварительно нагретый стабилизированный газожидкостный поток 7' может быть дополнительно объединен с потоком 3'', содержащим газовую фазу, пропускаемым в обход. Полученный стабилизированный поток 3''' сырья который, соответственно, объединяет, по меньшей мере, часть 3', 3'' указанного стабилизированного потока 3, содержащего газовую фазу, и часть 5' указанного потока 5 стабилизированной жидкой нефти, подают в основной реактор 18 ГДО, содержащий множество слоев (18', 18'', 18'''), которые являются активными при проведении ГДО. Следовательно, согласно варианту осуществления, представленному на фигуре, используют три слоя,

которые являются активными при проведении ГДО, где между слоями происходит закалка жидкостью путем объединения, по меньшей мере, части 5", 5''' стабилизированного потока 5 жидкой нефти с первым основным гидроочищенным выходящим потоком 9 и, по меньшей мере, часть 5''' потока 5 стабилизированной жидкой нефти с последующим, в данном случае вторым, основным потоком 9' продуктов гидроочистки. Стабилизированный жидкий поток 5" объединяют с первым основным гидроочищенным выходящим потоком 9, с образованием первого смешанного стабилизированного газожидкостного потока нефти, который затем подают на следующий (в данном случае второй) слой 18", который является активным при проведении ГДО. Стабилизированный жидкий поток 5''' объединяют с последующим (вторым) основным гидроочищенным выходящим потоком 9' с образованием последующего (второго) смешанного стабилизированного газожидкостного потока нефти, который затем подают в следующий (в данном случае третий и последний) слой 18"', который является активным при проведении ГДО. Основной гидроочищенный выходящий поток 9" получают и охлаждают в указанном ТО П/ВП 16 с образованием дополнительно охлажденного основного выходящего гидроочищенного потока 9'''. Основной этап ГДО в основном реакторе ГДО 18 работает в режиме одного цикла, поскольку рециркуляция основного выходящего гидроочищенного потока в реактор 18 ГДО не производится.

Охлажденный основной выходящий гидроочищенный поток 9''' затем подают в секцию сепарации, где его подают в отпарную колонну 20 для отгонки с помощью отпарной среды, такой как водород или пар 23, рециркуляционного потока 15 через воздушный охладитель 22 и верхний сепаратор 24, а также поток 19 воды и углеводородную фракцию 13, из которых углеводородные продукты, такие как нефть, могут быть получены в расположенной далее по ходу процесса установке фракционирования (не показана). Нижний поток 11 отводят из отпарной колонны 20, из которой рециркулирующий поток 11' может быть объединен с жидким нефтяным сырьем 1'. Часть 11" нижнего потока 11 подают в установку фракционирования для получения указанной нефти, а также авиационного и дизельного топлива. Рециркулирующий поток 15, достаточно богатый водородом, подают через рециркуляционный компрессор 26 в качестве рециркуляционного потока 15' в реактор 14 стабилизации.

Формула изобретения

1. Способ гидроочистки потока (1, 1', 1'', 1''') жидкого нефтяного сырья, включающий следующие этапы:

i) подачу потока (1''') жидкого нефтяного сырья на этап стабилизации путем взаимодействия потока жидкой нефти с водородом в присутствии катализатора (14) для получения стабилизированной композиции и выделение из нее:

- стабилизированного потока (3), содержащего газовую фазу, и
- стабилизированного потока (5) жидкой нефти;

ii) проведение основного этапа гидродеоксигенации (ГДО), включающего:

ii-1 подачу, по меньшей мере, части (3'') указанного стабилизированного потока (3), содержащего газовую фазу, или стабилизированного потока (3''') сырья, объединяющего, по меньшей мере, часть (3', 3'') указанного стабилизированного потока (3), содержащего газовую фазу, и часть (5') указанного стабилизированного потока (5) жидкой нефти, на основной этап гидродеоксигенации (ГДО) в первом слое (18'), который является активным при проведении гидродеоксигенации (ГДО), с получением вследствие этого первого основного гидроочищенного выходящего потока (9);

ii-2) объединение, по меньшей мере, части (5'') указанного стабилизированного потока (5) жидкой нефти с указанным первым основным гидроочищенным выходящим потоком (9), с получением вследствие этого первого смешанного стабилизированного газожидкостного потока нефти;

ii-3) подачу указанного первого смешанного стабилизированного газожидкостного потока нефти на следующий слой (18'', 18'''), который является активным при проведении ГДО, с получением вследствие этого основного гидроочищенного выходящего потока (9', 9''); причем этап ii-1) включает отведение части (5') указанного стабилизированного потока (5) жидкой нефти с этапа i) и объединение его с первой частью (3') указанного стабилизированного потока (3), содержащего газовую фазу, с этапа i), с получением вследствие этого стабилизированного газожидкостного потока (7); предварительный нагрев указанного стабилизированного газожидкостного потока и объединение его (7') со второй частью (3'') указанного стабилизированного потока (3), содержащего

газовую фазу, с этапа i), для образования указанного стабилизированного потока (3''') сырья. 2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что на этапе ii-1) указанный предварительный нагрев стабилизированного газожидкостного потока (3''') осуществляют за счет теплообмена с указанным основным гидроочищенным выходящим потоком (9'') в теплообменнике (16) подачи/выхода

2. Способ по п.1, включающий рециркуляцию на этап стабилизации части указанного стабилизированного потока (5) жидкой нефти.

3. Способ по любому из п. 1 - 2, **отличающийся тем**, что основной этап ГДО выполняют в режиме однократного цикла.

4. Способ по любому из п. 1 - 3, **отличающийся тем**, что разделение стабилизированной жидкой нефти на слои, которые являются активными при проведении ГДО, которое определяется долей указанного стабилизированного потока (5', 5'', 5''') жидкой нефти, подаваемого на любой из слоев (18', 18'', 18'''), которые являются активными при проведении ГДО, увеличивается от первого слоя (18') к последующему слою (18'', 18''').

5. Способ по любому из п. 1 - 4, **отличающийся тем**, что указанный основной этап ГДО выполняют, по меньшей мере, в трех (3) слоях (18', 18'', 18'''), которые являются активными при проведении ГДО, например в четырех (4) слоях, которые являются активными при проведении ГДО.

6. Способ по любому из пп. 1 - 5, **отличающийся тем**, что указанный первый слой (18'), который является активным при проведении ГДО, является активным при удалении примесей, т.е. металлический защитный слой, активный при проведении гидродеметаллизации (ГДМ) и/или ГДО, для получения вследствие этого указанного первого основного выходящего гидроочищенного потока (9) в качестве первого очищенного основного выходящего гидроочищенного потока.

7. Способ по любому из пп. 1 - 6, **отличающийся тем**, что указанный основной этап ГДО осуществляют с использованием одиночной установки.

8. Способ по любому из пп. 1 - 7, дополнительно включающий подачу указанного основного гидроочищенного выходящего потока или его части на этап

гидродепарафинизации, гидрокрекинга, изомеризации или гидродеароматизации для получения вследствие этого гидропереработанного углеводородного продукта.

9. Способ по пп. 6 - 8, **отличающийся тем**, что одиночная установка содержит один или более металлических защитных слоев, которые являются активными при проведении ГДМ и/или ГДО, один или более слоев, которые являются активными при проведении ГДО, и один или более слоев, содержащих катализатор, который является активным при проведении гидродепарафинизации, гидрокрекинга, изомеризации или гидродеароматизации.

10. Способ по любому из пп. 1 - 9, **отличающийся тем**, что этап стабилизации осуществляют при температуре 20 - 240°C, давлении 100 - 200 бар и.д., часовой объемной скорости жидкости (ЧОСЖ) 0,1 - 1,1 ч⁻¹, и соотношении водорода к жидкой нефти составляет 1000 - 6000 нл/л, например, 2000 - 5000 нл/л, соответственно в любом из следующих реакторов: в реакторе с неподвижным слоем, реакторе со суспензионным слоем, реакторе с капельным слоем и реакторе с псевдооживленным слоем.

11. Способ по п. 10, **отличающийся тем**, что этап стабилизации осуществляют в реакторе с неподвижным слоем, в котором катализатор (14') представляет собой нанесенный на подложку молибденовый катализатор (Ni-Mo), имеющий содержание Ni 3 - 5 мас.%, содержание Mo 15 - 25 мас.% и, при необходимости, также содержание P 1 - 3 мас.%, из расчета на общую массу катализатора, соответственно причем подложку выбирают из оксида алюминия, диоксида кремния, диоксида титана и их комбинаций; при необходимости, в комбинации с молекулярным ситом, имеющим топологию MFI, BEA или FAU.

12. Способ по любому из пп. 10 - 11, **отличающийся тем**, что на этапе стабилизации указанную стабилизированную композицию разделяют внутри реактора (14) стабилизации на указанный стабилизированный поток (3) газовой фазы и указанный стабилизированный поток (5) жидкой нефти.

13. Способ по любому из пп. 1 - 12, включающий этап термического разложения твердого возобновляемого сырья для получения указанного потока жидкого нефтяного сырья, такой как гидротермальное сжижение или пиролиз.

14. Установка (10) для осуществления способа по любому из пп. 1 - 13, содержащая:

- реактор (14) стабилизации, выполненный с возможностью приема потока (1, 1', 1'') жидкой нефти и вывода:

стабилизированного потока (3), содержащего газовую фазу, и стабилизированного потока (5) жидкой нефти;

- точку разделения, выполненную с возможностью отвода части (5') указанного стабилизированного потока (5) жидкой нефти;

- точку разделения, выполненную с возможностью отвода первой части (3') указанного стабилизированного потока (3), содержащего газовую фазу;

- точку смешивания, такую как соединение, выполненную с возможностью объединения указанной части (5') указанного стабилизированного жидкого потока (5) нефти с указанной первой частью (3') указанного стабилизированного потока (3), содержащего газовую фазу, и обеспечения подачи стабилизированного газожидкостного потока (7);

- предварительный нагреватель (16), выполненный с возможностью предварительного нагрева указанного стабилизированного газожидкостного потока (7) и обеспечения подачи предварительно нагретого стабилизированного газожидкостного потока (7');

- точку смешивания, такую как соединение, выполненную с возможностью объединения предварительно нагретого стабилизированного газожидкостного потока (7') со второй частью (3'') указанного стабилизированного потока (3), содержащего газовую фазу, и обеспечения подачи стабилизированного потока (3''') сырья;

- основной реактор (18) гидродеоксигенации (ГДО), содержащий первый слой (18'), который является активным при проведении ГДО, выполненный с возможностью приема:

по меньшей мере, части (3'') указанного стабилизированного потока (3), содержащего газовую фазу, или

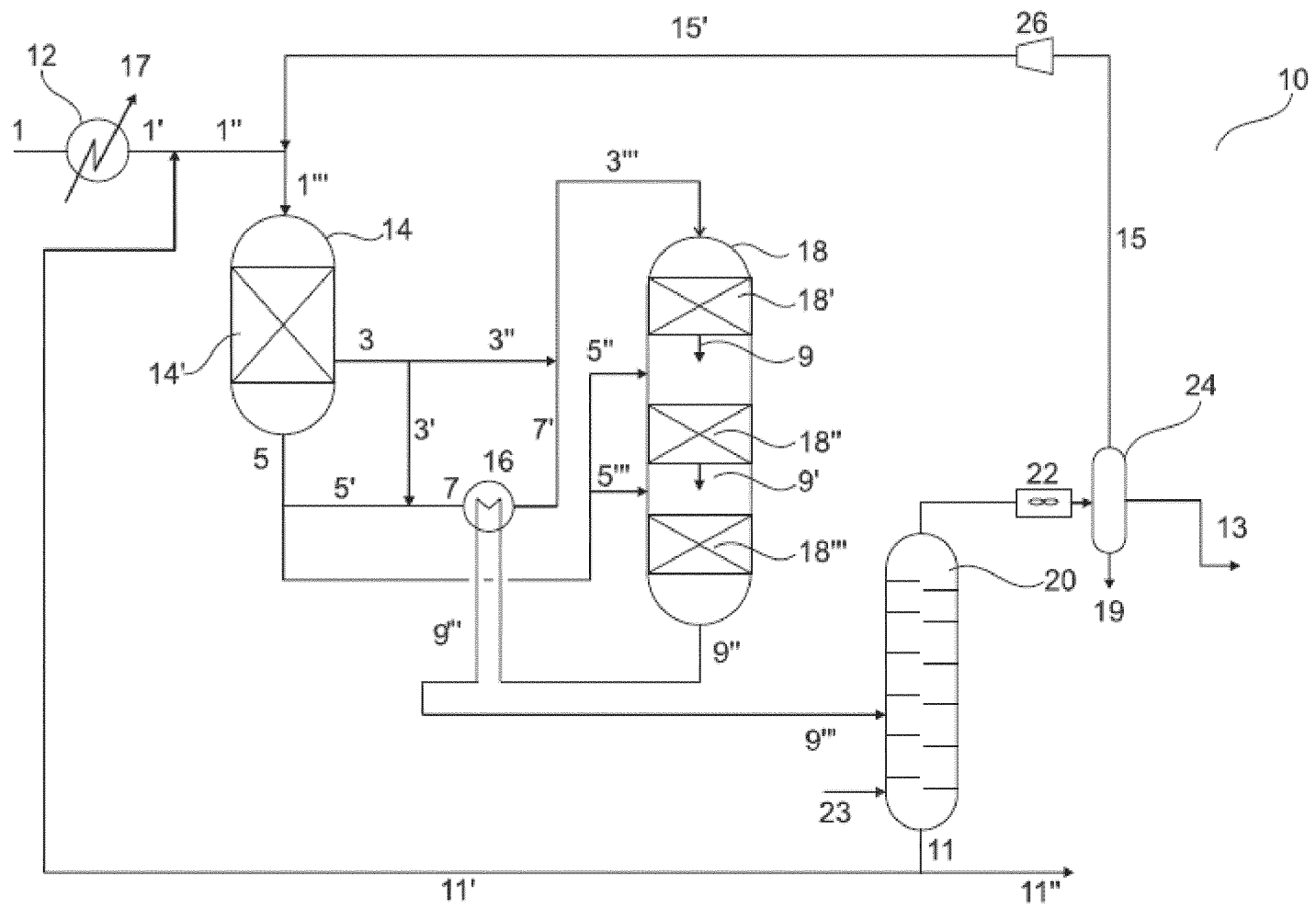
указанного стабилизированного потока (3''') сырья,

и отвода первого основного гидроочищенного выходящего потока (9);

- точку смешивания, выполненную с возможностью объединения, по меньшей мере, части (5'') указанного стабилизированного потока (5) жидкой нефти с указанным первым основным гидроочищенным выходящим потоком (9) и

обеспечения подачи первого смешанного стабилизированного газожидкостного потока нефти;

- последующий слой (18", 18"), который является активным при проведении ГДО, расположенный далее по ходу процесса после указанного первого слоя (18'), который является активным при проведении ГДО, в котором расположен указанный последующий слой (18", 18"), который является активным при проведении ГДО, выполнен с возможностью приема указанного первого смешанного стабилизированного газожидкостного потока нефти и отвода основного гидроочищенного выходящего потока (9', 9").



Фиг.