



(10) 申请公布号 CN 118591611 A

(43) 申请公布日 2024.09.03

(21) 申请号 202280088659.X

(22) 申请日 2022.11.14

(30) 优先权数据

21383031.8 2021.11.12 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.07.11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2022/081836 2022.11.14

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2023/084092 EN 2023.05.19

(71) 申请人 西班牙石油股份公司

地址 西班牙马德里

(72) 发明人 R·拉腊斯·莫拉

C·阿尤索·马丁

J·M·弗朗特拉·德尔加多

F·A·罗德里格斯·德·拉·努埃斯

(74) 专利代理机构 上海弼兴律师事务所 31283  
专利代理师 高晓莉 徐婕超

(51) Int.Cl.

C10G 3/00 (2006.01)

C10G 47/14 (2006.01)

C10G 47/18 (2006.01)

C10G 45/48 (2006.01)

C10G 45/52 (2006.01)

C10G 45/62 (2006.01)

C10G 45/64 (2006.01)

C10G 65/12 (2006.01)

C10G 65/14 (2006.01)

权利要求书3页 说明书23页 附图20页

(54) 发明名称

将含氧化合物原料升级为烃馏分的工艺及其他应用

(57) 摘要

本公开涉及一种用于从含氧化合物原料(例如可再生原料)生产正链烷烃的烃馏分的工艺设备和工艺,其包括以下步骤:对原料进行加氢脱氧,然后对由此获得的产物进行分馏以提供至少两种馏分,其中将重馏分再循环至位于分馏部分下游的加氢裂化反应器,并分离较轻馏分以提供指定碳范围的富正链烷烃的烃馏分。任选地,可通过所提供的工艺和设备获得的其它烃馏分可进一步转化成喷气燃料或其它有价值的产品。

1. 一种由含氧化合物原料(202)生产正链烷烃的烃馏分(229)的工艺,包括:

a. 将原料(202)与一定量的加氢裂化中间产物(206,206')或另一种淬灭产物(203)合并以形成合并原料(204),引导合并原料(204)在加氢脱氧条件下与在加氢脱氧(HDO)中具有催化活性的材料接触,以提供加氢脱氧中间产物(212),

b. 分馏至少一定量的所述加氢脱氧中间产物(212),任选地与一定量的加氢裂化中间产物(206,206'')合并,在

b1. 至少两个馏分,包括第一馏分(226),其中至少90%沸点高于规定沸点(bp1);第二馏分(224),其中至少90%沸点低于所述规定沸点(bp1);以及任选的石脑油馏分(222),或

b2. 至少三个馏分,包括第一馏分(226),其中至少90%沸点高于规定的较高沸点(bp1);第二馏分(224'''),其中至少90%沸点低于所述规定的较高沸点(bp1),至少90%沸点高于规定的较低沸点(bp2);第三馏分(227),其中至少90%沸点低于所述规定的较低沸点(bp2);以及任选的石脑油馏分(222);

c. 在加氢裂化条件下,引导至少一定量的所述第一馏分(226)与在加氢裂化(HDC)中具有催化活性的材料接触,以提供加氢裂化中间产物(206),其中所述加氢裂化中间产物(206)是

c1. 与含氧化合物原料(202)合并以形成如步骤a中定义的合并原料(204),或

c2. 与步骤b中定义的加氢脱氧中间产物(212)合并,或

c3. 分成加氢裂化中间产物的两个馏分(206'和206''),其中加氢裂化中间产物(206')与含氧化合物原料(202)合并以形成如步骤a中定义的合并原料(204),加氢裂化中间产物(206'')与如步骤b中定义的加氢脱氧中间产物(212)合并,

d. 如果步骤b如b1中所定义,任选地将第二馏分(224)分成至少两个馏分(224',224''),并且

e. 分离馏分(224)、(224')或(227),以提供指定碳范围的富正链烷烃的烃馏分(229)和富异链烷烃的烃馏分(228)。

2. 根据权利要求1的工艺,其中

将至少一定量的石脑油馏分(222)和至少一定量的富异链烷烃的烃馏分(228)合并,或者将选自至少一定量的馏分(224''')、至少一定量的石脑油馏分(222)和至少一定量的富含异链烷烃的烃馏分(228)的至少两种馏分合并,

并且所得产物在没有加氢异构化和/或加氢脱芳构化的情况下适合用作喷气燃料或喷气燃料混合物组分。

3. 根据权利要求1的工艺,其中至少一定量的馏分(224'')或(224'''),任选与至少一定量的石脑油馏分(222)合并,被引导与在加氢异构化条件下加氢异构化(HDI)催化活性材料和在加氢脱芳构化条件下加氢脱芳构化(HDA)催化活性的材料接触,或者在加氢异构化条件下和在加氢脱芳构化条件下,与加氢异构化(HDI)催化活性材料和加氢脱芳构化(HDA)催化活性材料接触,以提供加氢异构化和加氢脱芳构化产物(218),其任选与至少一定量的异链烷烃的烃馏分(228)合并和/或不衍生自加氢脱氧中间产物(212)的外部富异链烷烃的烃馏分和/或至少一定量的石脑油馏分(222)以提供烃产物(218'),其中所述产物(218)或(218')适于用作喷气燃料或喷气燃料混合物组分。

4. 根据权利要求1的工艺,其中至少一定量的馏分(224'')或(224''')和/或不衍生自加

氢脱氧中间产物(212)的外部链烷烃馏分,任选与至少一定量的异链烷烃的烃馏分(228)和/或与至少一定量的石脑油馏分(222)合并以形成合并馏分(230),被引导与加氢异构化条件下加氢异构化(HDI)催化活性材料和在加氢脱芳构化条件下加氢脱芳构化(HDA)催化活性材料接触,或者被引导在加氢异构化条件下和在加氢脱芳构化条件下,与加氢异构化(HDI)催化活性材料和加氢脱芳构化(HDA)催化活性材料接触,以提供加氢异构化和/或加氢脱芳构化产物(218),其任选与至少一定量的石脑油馏分(222)合并,以提供烃产物(218'),其中所述产物(218)或(218')适于用作喷气燃料或用作喷气燃料混合物组分。

5.根据权利要求3或4的工艺,其中所述加氢异构化和加氢脱芳烃产物(218,218')包含小于1wt/wt%、0.5wt/wt%或0.1wt/wt%的芳烃分子,按照芳烃分子的总质量相对于所述料流中所有烃计算。

6.根据前述权利要求中任一项所述的工艺,其中步骤b1包括根据沸点分离所述加氢脱氧中间产物(212),以提供根据ASTM D86具有高于205°C的T10和低于300°C的最终沸点的中间喷射产物(224)。

7.根据权利要求1至5中任一项所述的工艺,其中步骤b2包括根据沸点分离所述加氢脱氧中间产物(212),以提供较轻的中间喷气产物(227)和较重的中间喷气产物(224''),根据ASTM D86,两者都具有高于205°C的T10和低于300°C的最终沸点。

8.根据前述权利要求中任一项所述的工艺,其中硫化氢的总体积相对于被引导与加氢脱氧催化活性材料接触的总料流(204)的气相中的分子氢的体积为至少50ppm<sub>v</sub>、100ppm<sub>v</sub>或200ppm<sub>v</sub>,可能源自包含一种或多种硫化物(例如二甲基二硫或化石燃料)的添加料流。

9.根据前述权利要求中任一项所述的工艺,其中所述原料(202)包含天然油或脂肪,所述原料优选包含至少50%wt的甘油三酯或脂肪酸。

10.根据前述权利要求中任一项所述的工艺,其中加氢脱氧条件包括在250-400°C区间内的温度、在30-150Bar区间内的压力和和0.1-2.2区间内的液时空速(LHSV),并且其中加氢脱氧催化活性材料包含钼或可能的钨,任选地与镍和/或钴组合,负载在包含一种或多种难熔氧化物(例如氧化铝、二氧化硅或二氧化钛)的载体上。

11.根据前述权利要求中任一项所述的工艺,其中加氢裂化条件包括在250-410°C区间内的温度、在30-150Bar区间内的压力和和0.5-4区间内的液时空速(LHSV),任选与通过用冷的氢气、进料或产物淬灭的中间冷却一起,并且其中加氢裂化催化活性材料包含(a)一种或多种选自铂、钨、镍、钴、钨和钼的组的活性金属,(b)酸性载体,选自显示高裂化活性并具有诸如MFI、BEA和FAU拓扑结构和具有无定形酸性氧化物的分子筛的组,和(c)耐火载体,如氧化铝、二氧化硅或二氧化钛或其组合。

12.根据前述权利要求中任一项所述的工艺,其中选择所述工艺条件,使得转化率高于20%、50%或80%,所述转化率定义为所述加氢裂化中间产物(206)中沸点高于300°C的物料的量与所述馏分(226)中沸点高于300°C的物料的量之差,相对于所述第一馏分(226)中沸点高于300°C的物料的量。

13.根据权利要求3-12中任一项所述的工艺,其中加氢脱芳构化条件包括在200-350°C区间内的温度、在20-100Bar区间内的压力和和0.5-8区间内的液时空速(LHSV),并且其中加氢脱芳构化催化活性材料包含选自铂、钨、镍、钴、钨和钼的组的活性金属,优选一种或多种元素贵金属,如铂或钨,和难熔载体,优选无定形二氧化硅-氧化铝、氧化铝、二氧化硅或

二氧化钛,或其组合。

14. 根据权利要求3至13中任一项所述的工艺,其中包含至少90vol/vol%氢气的富氢气流被引导与加氢脱芳构化(HDA)催化活性材料接触。

15. 根据权利要求3至14中任一项所述的工艺,其中加氢异构化条件包括在250-350°C区间内的温度,在20-100Bar区间内的压力,在0.5-8区间内的液时空速(LHSV),其中异构化催化活性材料包含选自铂、钨、镍、钴、钨和钼的组的活性金属,优选一种或多种元素贵金属,如铂或钨,酸性载体优选分子筛,更优选具有选自MOR、FER、MRE、MWW、AEL、TON和MTT的组的拓扑结构和具有包含一种或多种选自氧化铝、二氧化硅和二氧化钛的组的氧化物的无定形耐火载体。

16. 根据权利要求3至15中任一项所述的工艺,其中将所述经处理的产物(218,218')导入气/液分离器,以提供气态馏分和经处理的中间喷气产物,其被导入进一步的分离装置,以提供适合用作喷气燃料或喷气燃料混合物组分的所述烃馏分和经处理的产物废气,或

根据权利要求2的工艺,其中将所得产物导入气/液分离器,以提供气态馏分和经处理的中间喷气产物,其被导入进一步的分离装置,以提供适合用作喷气燃料或喷气燃料混合物组分的所述烃馏分和经处理的产物废气。

17. 一种用于从含氧化合物原料(202)生产正链烷烃的烃馏分(229)的工艺设备,所述工艺设备包括加氢脱氧部分(HDO)、加氢裂化部分(HDC)、分馏部分(FRAC)和分离器部分(N/I SEP),所述工艺设备被配置用于a.将原料(202)和一定量的加氢裂化中间产物(206、206')或另一淬灭产物(203)引导至加氢脱氧部分(HDO)以提供加氢脱氧中间产物(212),b.将加氢脱氧的中间产物(212)和任选一定量的加氢裂化的中间产物(206,206')引导至所述分馏部分(FRAC)以提供

b1.至少两种馏分,包括高沸点产物馏分(226)和低沸点产物馏分(224),  
或

b2.至少三种馏分,包括高沸点产物馏分(226)、中沸点产物馏分(224'')  
和低沸点产物馏分(227),

c.将至少一定量的所述高沸点产物馏分(226)引导至所述加氢裂化部分(HDC)以提供加氢裂化中间产物(206),其

c1.如步骤a中所定义的,被引导至加氢脱氧部分(HDO),或

c2.如步骤b中所定义的,被引导至分馏部分(FRAC),或

c3.被分成加氢裂化中间产物的两个馏分(206'和206''),其中加氢裂化中间产物(206')被引导至步骤a中定义的加氢脱氧部分(HDO),加氢裂化中间产物(206'')被引导至如步骤b中定义的分馏部分(FRAC),

d.如果步骤b如b1中所定义,任选将低沸点产物馏分(224)分成至少两种馏分(224'和224''),并且

e.将馏分(224)、(224')或(227)引导至分离器部分(N/ISEP)以提供指定碳范围的富正链烷烃的烃馏分(229)和富异链烷烃的烃馏分(228)。

## 将含氧化合物原料升级为烃馏分的工艺及其他应用

### 技术领域

[0001] 本发明应用于石化及相关行业。更具体地,本发明涉及从含氧化合物原料生产富含正链烷烃的馏分的工艺和设备。所提供的工艺和设备也可适用于生产其它烃馏分,例如旨在获得喷气燃料的馏分。

### 背景技术

[0002] 正链烷烃,即直链烷烃,是制造可生物降解的洗涤剂、合成脂肪酸、仲醇、氯化石蜡、单细胞蛋白、某些药物产品和许多其他工业产品的重要原料。

[0003] 传统上,正链烷烃是由从原油中提取的煤油生产的。由于对化石燃料开采的环境问题和化石燃料蕴藏枯竭的经济问题日益关注,已经提议使用可再生资源生产直链烷烃。例如,W02013141979 A1公开了一种从天然油生产直链烷烃的工艺,该工艺包括将天然油脱氧以形成包含链烷烃的料流,纯化包含链烷烃的料流以形成包含链烷烃的纯化料流,并从包含链烷烃的纯化料流中分离出第一馏分链烷烃产物。该工艺可以制备与所用起始油长度相同的链烷烃。

[0004] 如果希望获得比给定原料短的链烷烃,必须进行加氢裂化阶段。然而,据报道,从较长的链长加氢裂化至较低的碳链长度是生产直链烷烃的非常低效的方式。特别地,已经发现加氢裂化几乎只产生支链烷烃,因此加氢裂化产物材料中很少会产生正链烷烃。因此,为了生产“短”链(例如C10-C13)的直链烷烃,非常优选的是使用具有大量C10、C12和C14碳链长度脂肪酸的油,例如椰子油、棕榈仁油和巴巴苏油(参见W02014200897 A1)。

[0005] 另一方面,加氢处理中可再生能源的转化通常集中在制造柴油上,因为与植物油和动物脂肪(C14、C16和C18)等生物材料的典型脂肪酸相对应的链烷烃通常沸点为250°C至320°C,与沸点为150°C至380°C的典型柴油产品非常一致。然而,喷气燃料产品的沸点范围为120°C至300°C或310°C,这意味着来自可再生原料的链烷烃的重质部分需要转化为较轻的材料才能仅生产喷气燃料。

### 发明内容

[0006] 本公开涉及主要旨在从含氧化合物原料生产直链烷烃的工艺和设备。任选地,通过所提供的工艺和设备获得的其它烃馏分可进一步转化成喷气燃料或其它有价值的产品。

[0007] 现在根据本公开,建议以创新的配置进行正链烷烃生产,其中在第一阶段对进料进行加氢脱氧,并且在除去酸性气体后,对产物进行分馏,使得重馏分被引导至在加氢裂化催化剂上进行转化的预阶段,而至少一种煤油馏分被引导至分离步骤,以提供富含正链烷烃的烃馏分和富含异链烷烃的烃馏分。一定量的煤油馏分可在任选的进一步阶段用于生产喷气燃料,所述进一步阶段通常包括加氢脱芳构化和/或加氢异构化,以提高煤油馏分的凝固点。此外,富含异链烷烃的烃馏分也可以任选地在任选的加氢脱芳构化和/或加氢异构化阶段之前或之后与煤油馏分合并,目的是确保喷气燃料的质量。通过该工艺,实现了生产正链烷烃和任选喷气燃料的非常有效的技术,因为只有比煤油重的料流与加氢裂化催化剂接

触。

[0008] 在下文中,缩写 $\text{ppm}_{\text{molar}}$ 用于表示百万分之一的原子份数。

[0009] 在下文中,缩写 $\text{ppm}_v$ 用于表示百万分之一的体积份数,例如摩尔气体浓度。

[0010] 在下文中,缩写%wt用于表示重量百分比。

[0011] 在下文中,缩写vol/vol%用于表示气体的体积百分比。

[0012] 在下文中,术语可再生原料或烃用于表示源自生物源或废物回收的原料或烃。化石来源的回收废物,如塑料,也应被视为可再生的。

[0013] 在下文中,术语加氢脱氧用于表示在氢气存在下通过形成水从含氧化物中除去氧,以及在氢气存在下通过形成碳氧化物从含氧化物中除去氧。

[0014] 在下文中,术语分子筛拓扑结构按照“沸石骨架类型图集(Atlas of Zeolite Framework Types)”,第六修订版,Elsevier,2007中所述的含义使用,并且据此使用三个字母的骨架类型代码。

[0015] 如本文所用,对于给定化合物(烃、链烷烃……),提及碳原子范围(例如Ca-Cb;Ca或更短)的任何表达是指具有在该范围内的碳原子数的至少单一化合物,或此类化合物的混合物。举例来说,C10-C13范围内的链烷烃包括C10链烷烃、C11链烷烃、C12链烷烃、C13链烷烃或一种或多种这样的链烷烃。

[0016] 本公开的广义方面涉及从含氧化合物原料生产正链烷烃的烃馏分(229)的工艺,包括以下步骤:

[0017] a.将原料(202)与一定量的加氢裂化中间产物(206,206')或另一种淬灭产物(203)合并以形成合并原料(204),引导合并原料(204)在加氢脱氧条件下与在加氢脱氧(HDO)中具有催化活性的材料接触,以提供加氢脱氧中间产物(212),

[0018] b.分馏至少一定量的所述加氢脱氧中间产物(212),任选地与一定量的加氢裂化中间产物(206,206'')合并,在

[0019] b1.至少两个馏分,包括第一馏分(226),其中至少90%沸点高于规定沸点(bp1);第二馏分(224),其中至少90%沸点低于所述规定沸点(bp1);以及任选的石脑油馏分(222),或

[0020] b2.至少三个馏分,包括第一馏分(226),其中至少90%沸点高于规定的较高沸点(bp1);第二馏分(224''),其中至少90%沸点低于所述规定的较高沸点(bp1),至少90%沸点高于规定的较低沸点(bp2);第三馏分(227),其中至少90%沸点低于所述规定的较低沸点(bp2);以及任选的石脑油馏分(222);

[0021] c.在加氢裂化条件下,引导至少一定量的所述第一馏分(226)与在加氢裂化(HDC)中具有催化活性的材料接触,以提供加氢裂化中间产物(206),其中所述加氢裂化中间产物(206)是

[0022] c1.与含氧化合物原料(202)合并以形成如步骤a中定义的合并原料(204),或

[0023] c2.与步骤b中定义的加氢脱氧中间产物(212)合并,或

[0024] c3.分成加氢裂化中间产物的两个馏分(206'和206''),其中加氢裂化中间产物(206')与含氧化合物原料(202)合并以形成如步骤a中定义的合并原料(204),加氢裂化中间产物(206'')与如步骤b中定义的加氢脱氧中间产物(212)合并,

[0025] d.如果步骤b如b1中所定义,任选地将第二馏分(224)分成至少两个馏分(224'和

224''), 并且

[0026] e. 分离馏分 (224)、(224') 或 (227), 以提供指定碳范围的富正链烷烃的烃馏分 (229) 和富异链烷烃的烃馏分 (228)。

[0027] 该工艺的相关优点是非常适合将含氧化合物原料 (如可再生原料) 的高沸点有效转化为低沸点产物 (如非化石煤油)。此外, 基于含氧化合物原料和所用的加氢裂化条件, 可以从具有较长链长的原料获得具有任何所需链长的链烷烃。在这种情况下, 与现有技术教导 (例如 W02014200897 A1) 相反, 可以调节加氢裂化条件以产生相当大比例的直链组分 (正链烷烃)。所提出的工艺的另一个好处是低沸点产品的馏分和富含异链烷烃的烃馏分可以用于生产喷气燃料。

[0028] 步骤 b 包括根据沸点对来自加氢脱氧的中间产物 (212) 单独或与一定量的来自加氢裂化的加氢裂化中间产物 (206, 206'') 合并进行分离, 以提供包含指定碳范围的链烷烃的馏分 (224, 227)。沸点界限将根据正链烷烃所需的长度进行调整。

[0029] 在步骤 b1 的另一个实施方案中, 沸点 (bp1) 为约 300°C, 从而获得主要包含 C<sub>16</sub> 链烷烃或更短的馏分 (224)。

[0030] 在步骤 b1 的另一个实施方案中, 沸点 (bp1) 为约 271°C, 从而获得主要包含 C<sub>15</sub> 或更短链烷烃的馏分 (224)。

[0031] 在步骤 b1 的另一个实施方案中, 沸点 (bp1) 为约 234°C, 从而获得主要包含 C<sub>13</sub> 或更短链烷烃的馏分 (224)。

[0032] 在另一个实施方案中, 步骤 b1 包括根据沸点分离加氢脱氧的中间产物 (212), 任选地与一定量的加氢裂化的中间产物 (206, 206'') 合并, 以提供根据 ASTM D86 具有高于 174°C 的 T10 且低于 300°C 的最终沸点 (bp1) 的中间馏分 (224), 其基本上对应于 C<sub>10-16</sub> 链烷烃, 这种工艺的产物的相关益处是满足可再生喷气燃料规范 ASTM D7566 的沸点规范。

[0033] 在另一个实施方案中, 步骤 b1 包括根据沸点分离加氢脱氧的中间产物 (212), 任选地与一定量的加氢裂化的中间产物 (206, 206'') 合并, 以提供根据 ASTM D86 具有高于 174°C 的 T10 且低于 271°C 的最终沸点 (bp1) 的中间馏分 (224), 其基本上对应于 C<sub>10-15</sub> 链烷烃。

[0034] 在另一个实施方案中, 步骤 b1 包括根据沸点分离加氢脱氧的中间产物 (212), 任选地与一定量的加氢裂化的中间产物 (206, 206'') 合并, 以提供根据 ASTM D86 具有高于 174°C 的 T10 且低于 234°C 的最终沸点 (bp1) 的中间馏分 (224), 其基本上对应于 C<sub>10-13</sub> 链烷烃。

[0035] 在步骤 b2 的另一个实施方案中, 沸点 (bp1) 为约 300°C, 沸点 (bp2) 为约 271°C, 从而获得主要包含 C<sub>15</sub> 或更短链烷烃的馏分 (227) 和主要包含 C<sub>16</sub> 链烷烃的馏分 (224'')。

[0036] 在步骤 b2 的另一个实施方案中, 沸点 (bp1) 为约 300°C, 沸点 (bp2) 为约 234°C, 从而获得主要包含 C<sub>13</sub> 或更短链烷烃的馏分 (227) 和主要包含碳范围为 C<sub>14</sub>-C<sub>16</sub> 的链烷烃的馏分 (224'')。

[0037] 在步骤 b2 的另一个实施方案中, 沸点 (bp1) 为约 271°C, 沸点 (bp2) 为约 234°C, 从而获得主要包含 C<sub>13</sub> 或更短链烷烃的馏分 (227) 和主要包含碳范围为 C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub> 的链烷烃的馏分 (224'')。

[0038] 在另一个实施方案中, 步骤 b2 包括根据沸点分离加氢脱氧的中间产物 (212), 任选地与一定量的加氢裂化的中间产物 (206, 206'') 合并, 以提供根据 ASTM D86 具有高于 271°C 的 T10 且低于 300°C 的最终沸点的中间产物 (224''), 其基本上对应于 C<sub>16</sub> 链烷烃, 以及根据

ASTM D86具有高于174℃的T10且低于271℃的最终沸点的中间产物(227),其基本上对应于C<sub>10-15</sub>链烷烃。

[0039] 在另一个实施方案中,步骤b2包括根据沸点分离加氢脱氧的中间产物(212),任选与一定量的加氢裂化的中间产物(206,206”)合并,以提供根据ASTM D86具有高于234℃的T10且低于300℃的最终沸点的中间产物(224”)”,其基本上对应于C<sub>14-16</sub>链烷烃,以及根据ASTM D86具有高于174℃的T10且低于234℃的最终沸点的中间产物(227),其基本上对应于C<sub>10-13</sub>链烷烃。

[0040] 在另一个实施方案中,步骤b2包括根据沸点分离加氢脱氧的中间产物(212),任选与一定量的加氢裂化的中间产物(206,206”)合并,以提供根据ASTM D86具有高于234℃的T10且最终沸点为271℃的中间产物(224”)”,其基本上对应于C<sub>14-15</sub>链烷烃,以及根据ASTM D86具有高于174℃的T10且最终沸点低于234℃的中间产物(227),其基本上对应于C<sub>10-13</sub>链烷烃。

[0041] 在进一步的实施方案中,步骤b1中的馏分(224)或步骤b2中的馏分(227)包含主要在碳范围C<sub>10-13</sub>或C<sub>10-15</sub>或C<sub>10-16</sub>的链烷烃。

[0042] 在另一个实施方案中,步骤b1包括根据沸点分离加氢脱氧的中间产物(212),任选与一定量的加氢裂化的中间产物(206,206”)合并,以提供至少下列馏分:至少90%在规定沸点(bp1)以上沸腾的第一馏分(226),至少90%在所述规定沸点(bp1)以下沸腾的第二馏分(224),石脑油馏分(222)和轻质塔顶馏分(220)。

[0043] 在另一个实施方案中,步骤b2包括根据沸点分离加氢脱氧的中间产物(212),任选与一定量的加氢裂化的中间产物(206,206”)合并,以提供至少以下馏分:至少90%在规定的较高沸点(bp1)以上沸腾的第一馏分(226),至少90%在所述规定的较高沸点(bp1)以下沸腾且至少90%在规定的较低沸点(bp2)以上沸腾的第二馏分(224”)”,至少90%在所述规定的低沸点(bp2)以下沸腾的第三馏分(227),石脑油馏分(222)和轻质塔顶馏分(220)。

[0044] 如本文所用,石脑油馏分(222)是比(224)或(227)更轻(即链更短,沸点更低)且比轻质塔顶馏分(220)更重(即链更长,沸点更高)的馏分。

[0045] 在另一个实施方案中,相对于与加氢脱氧催化活性材料接触的总料流的气相中分子氢的体积,硫化氢的总体积为至少50ppm<sub>v</sub>、100ppm<sub>v</sub>或200ppm<sub>v</sub>,其可能源自包含一种或多种硫化合物(例如二甲基二硫化物或化石燃料)的添加料流,如果原料包含不足量的硫,其相关的益处是确保包含硫化贱金属的加氢脱氧催化活性材料的稳定操作。

[0046] 在进一步的实施方案中,所述含氧化合物原料(202)由可再生原料组成或包含可再生原料,所述可再生原料包含天然油或脂肪。优选地,所述可再生原料包含至少50wt%的甘油三酯或脂肪酸,这种原料的相关优点是比完全化石原料更环境友好并且非常适合提供具有优异性能的喷气燃料。

[0047] 所述含氧化合物原料(202)必须包含链长长于目标富正链烷烃的烃馏分(229)的烃部分。举例来说,含氧化合物原料例如,包含14个或更多碳原子的烃部分的可再生原料特别适合于生产C10-C13范围内的正链烷烃,16个或更多的碳原子的烃部分特别适合于生产C10-C15范围内的正链烷烃,以及17个或更多碳原子的烃部分特别适合于生产C10-C16范围内的正链烷烃。

[0048] 在另一个实施方案中,加氢脱氧条件涉及在250-400℃(例如350-390℃或350-375



°C) 区间内的温度, 在30-150Bar (例如50-100或50-75Bar) 区间内的压力, 和在0.1-2.2 (例如1-2或1.5-2) 区间内的液时空速 (LHSV), 其中在加氢脱氧中具有催化活性的材料包含钼或可能的钨, 任选地与镍和/或钴组合, 其负载在包含一种或多种难熔氧化物 (例如氧化铝、二氧化硅或二氧化钛) 的载体上, 具有这样的工艺条件的相关益处是非常适合于从可再生原料中成本有效地除去杂原子, 尤其是氧。用于加氢脱氧的特定催化剂是含有Co和Mo的氧化铝。

[0049] 在另一个实施方案中, 加氢裂化条件涉及在250-410°C (例如350-405°C) 的温度, 在30-150Bar (例如50-100或50-75Bar) 的区间内的压力, 以及在0.5-4 (例如0.75-2) 的区间内的液时空速 (LHSV), 任选地与通过用冷氢气、进料或产物淬灭进行的中间冷却一起, 并且其中加氢裂化催化活性材料包含 (a) 一种或多种选自铂、钨、镍、钴、钨和钼的组的活性金属, (b) 酸性载体, 其选自表现出高裂化活性并具有拓扑结构 (如MFI、BEA和FAU) 和具有无定形酸性氧化物 (如二氧化硅-氧化铝) 的分子筛的组, 和 (c) 耐火载体, 如氧化铝、二氧化硅或二氧化钛或其组合, 这种工艺条件的相关益处是非常适合于调节产品的沸点以匹配煤油沸点范围。用于加氢裂化的具体催化剂是含Ni、Mo和氧化铝作为粘合剂的Y沸石; 含Ni和Mo的氧化铝; 以及含Ni和W以及二氧化硅作为粘合剂的Y沸石。

[0050] 在另一个实施方案中, 选择工艺条件使得转化率 (定义为所述加氢裂化中间产物 (206) 中沸点高于300°C的物料的量与馏分 (226) 中沸点高于300°C的物料的量之差, 相对于馏分 (226) 中沸点高于300°C的物料的量) 高于20%、50%或80%, 这样做的相关益处是提供一种具有完全或基本完全总体转化的工艺, 同时避免过度的条件和过度的产率损失。

[0051] 当步骤b如b1中所定义时, 来自分馏步骤的第二馏分 (224) 可以分成至少两种馏分 (224' 和224'')。然后将馏分 (224) 或馏分 (224') 引导至分离器部分 (N/I SEP)。当步骤b如b2中所定义时, 将第三馏分 (227) 引导至分离器部分 (N/I SEP)。在分离器部分 (N/I SEP) 中, 馏分 (224)、(224') 或 (227) 被分离, 以提供富正链烷烃的烃馏分 (229) 和富异链烷烃的烃馏分 (228)。通过分子筛等吸附工艺, 可方便地按支化程度对烃进行选择分离。该技术允许根据分子大小的差异选择性分离正链烷烃和异链烷烃。本领域已知的其他分离器也适用于此。

[0052] 富正链烷烃的烃馏分 (229) 的表述应广义地理解为表示相对于分离步骤e之前的前体馏分 (224)、(224') 或 (227), 所述馏分富含正链烷烃 (并因此贫含异链烷烃)。例如, 基于链烷烃 (正链烷烃和异链烷烃) 的总含量, 所得的富正链烷烃的烃馏分 (229) 可包含高于或等于约5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%或甚至100%的正链烷烃。

[0053] 类似地, 富含异链烷烃的烃馏分 (228) 的表述应广义地理解为表示相对于分离步骤e之前的前体馏分 (224)、(224') 或 (227), 所述馏分富含异链烷烃 (并且因此贫含正链烷烃)。例如, 基于链烷烃 (正链烷烃和异链烷烃) 的总含量, 所得的富含异链烷烃的烃馏分 (228) 可包含高于或等于约5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%或甚至100%的异链烷烃。

[0054] 本发明还涉及由满足标准喷气燃料规格 (如ASTM D7566) 的含氧化合物原料 (202) 共同生产正链烷烃的烃馏分 (229) 和喷气燃料或喷气燃料混合物组分。

[0055] 在一个具体实施方案中, 至少一定量的所述馏分 (224'') 或 (224''') 和/或不衍生自

加氢脱氧中间产物(212)的外部链烷烃馏分任选地与至少一定量的异链烷烃的烃馏分(228)和/或至少一定量的石脑油馏分(222)合并,然后加氢异构化和加氢脱芳构化,并且所得产物适合用作喷气燃料或喷气燃料混合物组分。参见图2、5、7和9。

[0056] 在另一个实施方案中,将至少一定量的所述馏分(224'')或(224''')和/或不衍生自加氢脱氧中间产物(212)的外部链烷烃馏分任选地与至少一定量的异链烷烃的烃馏分(228)和/或与至少一定量的石脑油馏分(222)合并以形成合并馏分(230),在加氢脱芳构化条件下与加氢脱芳构化(HDA)催化活性材料接触以提供加氢脱芳构化产物,其可以在加氢异构化条件下与加氢异构化(HDI)催化活性材料接触,以提供加氢异构化和加氢脱芳构化产物(218)。加氢异构化(HDI)在图中被称为ISOM。

[0057] 在另一个实施方案中,将至少一定量的所述馏分(224'')或(224''')和/或不衍生自加氢脱氧中间产物(212)的外部链烷烃馏分,任选地与至少一定量的异链烷烃的烃馏分(228)和/或与至少一定量的石脑油馏分(222)合并以形成合并馏分(230),在加氢异构化条件下与加氢异构化(HDI)催化活性材料接触以提供加氢异构化产物,其可以在加氢脱芳构化条件下与加氢脱芳构化(HDA)催化活性材料接触,以提供加氢异构化和加氢脱芳构化产物(218)。

[0058] 在另一个实施方案中,将至少一定量的所述馏分(224'')或(224''')和/或不衍生自加氢脱氧中间产物(212)的外部链烷烃馏分,任选地与至少一定量的异链烷烃的烃馏分(228)和/或与至少一定量的石脑油馏分(222)合并以形成合并馏分(230),在加氢异构化条件下和在加氢脱芳构化条件下,与加氢异构化(HDI)和加氢脱芳构化(HDA)催化活性材料接触,以提供加氢异构化和/或加氢脱芳构化产物(218)。

[0059] 另外或可选地,石脑油馏分(222)可以在加氢异构化(HDI)和加氢脱芳构化(HDA)部分的下游用于喷气燃料生产。

[0060] 在一个具体的实施方案中,至少一定量的所述馏分(224'')或(224''')和/或不衍生自加氢脱氧中间产物(212)的外部链烷烃馏分任选与至少一定量的异链烷烃的烃馏分(228)合并,然后加氢异构化和加氢脱芳构化,然后任选与至少一定量的石脑油馏分(222)合并,所得产物适合用作喷气燃料或喷气燃料混合物组分。

[0061] 在另一个实施方案中,至少一定量的所述馏分(224'')或(224''')和/或不衍生自加氢脱氧中间产物(212)的外部链烷烃馏分,任选地与至少一定量的异链烷烃的烃馏分(228)合并以形成合并馏分(230),在加氢脱芳构化条件下与加氢脱芳构化(HDA)催化活性材料接触以提供加氢脱芳构化产物,其可以在加氢异构化条件下与加氢异构化(HDI)催化活性材料接触以提供加氢异构化和加氢脱芳构化产物(218),其可以任选地与至少一定量的石脑油馏分(222)合并以提供进一步的加氢异构化和加氢脱芳构化产物(218')。

[0062] 在另一个实施方案中,至少一定量的所述馏分(224'')或(224''')和/或不衍生自加氢脱氧中间产物(212)的外部链烷烃馏分(212),任选地与至少一定量的异链烷烃的烃馏分(228)合并以形成合并馏分(230),在加氢异构化条件下与加氢异构化(HDI)催化活性材料接触以提供加氢异构化产物,其可以在加氢脱芳构化条件下与加氢脱芳构化(HDA)催化活性材料接触以提供加氢异构化和加氢脱芳构化产物(218),其可以任选地与至少一定量的石脑油馏分(222)合并以提供进一步的加氢异构化和加氢脱芳构化产物(218')。

[0063] 在另一个实施方案中,至少一定量的所述馏分(224'')或(224''')和/或不衍生自加

氢脱氧中间产物(212)的外部链烷烃馏分,任选地与至少一定量的异链烷烃的烃馏分(228)合并以形成合并馏分(230),涉及在加氢异构化条件下和在加氢脱芳构化条件下,与加氢异构化(HDI)和加氢脱芳构化(HDA)催化活性材料接触,以提供加氢异构化和/或加氢脱芳构化产物(218),其可任选地与至少一定量的石脑油馏分(222)合并以提供进一步的加氢异构化和加氢脱芳构化产物(218')。

[0064] 在一个具体实施方案中,至少一定量的所述馏分(224")或(224'"),任选地与至少一定量的石脑油馏分(222)合并,被加氢异构化和/或加氢脱芳构化,然后任选地与至少一定量的异链烷烃的烃馏分(228)和/或不衍生自加氢脱氧中间产物(212)的外部富异链烷烃的烃馏分合并,并且所得产物适合用作喷气燃料或喷气燃料混合物组分。参见图3、6、8和10。

[0065] 在另一个实施方案中,至少一定量的所述馏分(224")或(224'"),任选地与至少一定量的石脑油馏分(222)合并,在加氢脱芳构化条件下与加氢脱芳构化(HDA)催化活性材料接触,以提供加氢脱芳构化产物,其可以在加氢异构化条件下与加氢异构化(HDI)催化活性材料接触以提供加氢异构化和加氢脱芳构化产物(218),其可以任选地与富含异链烷烃的烃馏分(228)和/或不衍生自加氢脱氧中间产物(212)的外部富异链烷烃的烃馏分合并以提供进一步的加氢异构化和加氢脱芳构化产物(218')。

[0066] 在另一个实施方案中,至少一定量的所述馏分(224")或(224'"),任选地与至少一定量的石脑油馏分(222)合并,在加氢异构化条件下与加氢异构化(HDI)催化活性材料接触,以提供加氢异构化产物,其可以在加氢脱芳构化条件下与加氢脱芳构化(HDA)催化活性的材料接触,以提供加氢异构化和加氢脱芳构化产物(218),其可以任选地与富异链烷烃的烃馏分(228)和/或不衍生自加氢脱氧中间产物(212)的外部富异链烷烃的烃馏分合并,以提供进一步的加氢异构化和加氢脱芳构化产物(218')。

[0067] 在另一个实施方案中,至少一定量的所述馏分(224")或(224'"),任选地与至少一定量的石脑油馏分(222)合并,在加氢异构化条件下和在加氢脱芳构化条件下,与加氢脱芳构化(HDI)和加氢脱芳构化催化活性的材料接触,以提供加氢异构化和加氢脱芳构化产物(218),其可以任选地与富异链烷烃的烃馏分(228)和/或不衍生自加氢脱氧的中间产物(212)的外部富异链烷烃的烃馏分(218')合并,以提供进一步的加氢异构化和加氢脱芳构化的产物(218')。

[0068] 另外或可选地,石脑油馏分(222)可以在加氢异构化(HDI)和加氢脱芳构化(HDA)部分的下游用于喷气燃料生产。

[0069] 在一个具体实施方案中,至少一定量的所述馏分(224")或(224'")被加氢异构化和/或加氢脱芳构化,然后任选地与至少一定量的异链烷烃的烃馏分(228)和/或不衍生自加氢脱氧中间产物的外部富异链烷烃的烃馏分(212)和/或至少一定量的石脑油馏分(222)合并,并且所得产物适合用作喷气燃料或喷气燃料混合物组分。

[0070] 在另一个实施方案中,至少一定量的所述馏分(224")或(224'")在加氢脱芳构化条件下与加氢脱芳构化(HDA)催化活性材料接触以提供加氢脱芳构化产物,其可以在加氢异构化条件下与加氢异构化(HDI)催化活性材料接触以提供加氢异构化和加氢脱芳构化产物(218),其可以任选地与富异链烷烃的烃馏分(228)和/或不衍生自加氢脱氧中间产物(212)的外部富异链烷烃的烃馏分和/或至少一定量的石脑油馏分(222)合并以提供进一步

的加氢异构化和加氢脱芳构化的产物(218')。

[0071] 在另一个实施方案中,至少一定量的所述馏分(224")或(224'")在加氢异构化条件下与加氢异构化(HDI)催化活性材料接触以提供加氢异构化产物,其可以在加氢脱芳构化条件下与加氢脱芳构化(HDA)催化活性材料接触以提供加氢异构化和加氢脱芳构化产物(218),其可以任选地与富异链烷烃的馏分(228)和/或不衍生自加氢脱氧中间产物(212)的外部富异链烷烃的馏分和/或至少一定量的石脑油馏分(222)合并以提供进一步的加氢异构化和加氢脱芳构化的产物(218')。

[0072] 在另一个实施方案中,至少一定量的所述馏分(224")或(224'")在加氢异构化条件下和在加氢脱芳构化条件下,与加氢异构化(HDI)和加氢脱芳构化(HDA)催化活性的材料接触,以提供加氢异构化和加氢脱芳构化产物(218),其可以任选地与富异链烷烃的馏分(228)和/或不衍生自加氢脱氧的中间产物(212)和/或至少一定量的石脑油馏分(222)合并以提供进一步的加氢异构化和加氢脱芳构化的产物(218')。

[0073] 加氢异构化和加氢脱芳构化产物(218,218')可适合用作满足标准喷气燃料规格(如ASTM D7566)的喷气燃料或喷气燃料混合物组分。

[0074] 在另一个实施方案中,加氢异构化和加氢脱芳构化产物(218,218')包含小于1wt/wt%、0.5wt/wt%或0.1wt/wt%的芳族分子,以相对于料流中所有烃的芳族分子总质量计算,这种工艺的产物的相关益处是满足ASTM D7566喷气燃料规格。

[0075] 加氢异构化的相关优点是提供符合喷气燃料冷流性能要求的产品。

[0076] 在另一个实施方案中,加氢脱芳构化条件包括在200-350°C区间内的温度、20-100Bar区间内的压力和0.5-8区间内的液时空速(LHSV),并且其中,所述加氢脱芳构化催化活性材料包含选自铂、钨、镍、钴、钨和钼的组的活性金属,优选一种或多种单质贵金属(如铂或钨)和难熔载体,优选无定形二氧化硅-氧化铝、氧化铝、二氧化硅或二氧化钛,或其组合,所述工艺条件的相关益处是适用于芳烃的氢化。所述在加氢脱芳构化条件下加氢脱芳构化催化活性材料可以是在加氢裂化中具有催化活性的材料或在适中的温度下操作有利于加氢脱芳构化的加氢异构化催化活性材料。加氢脱芳构化的条件优选包括至少50%或80%的芳烃转化率。

[0077] 在另一个实施方案中,将包含至少90vol/vol%氢气的富氢气流引导至与加氢脱芳构化催化活性材料接触,相关益处为将整个工艺所需的高纯度氢气引导至加氢脱芳构化步骤,有助于使平衡远离芳烃。

[0078] 在另一个实施方案中,加氢异构化条件包括温度在250-350°C区间内,压力在30-150Bar区间内,液时空速(LHSV)在0.5-8区间内,其中加氢异构化催化活性材料包含选自铂、钨、镍、钴、钨和钼的组的活性金属,优选一种或多种元素贵金属,如铂或钨,酸性载体优选分子筛,更优选具有选自MOR、FER、MRE、MWW、AEL、TON和MTT的组的拓扑结构和具有包含一种或多种选自氧化铝、二氧化硅和二氧化钛的组的氧化物的无定形耐火载体,这些条件和材料的相关益处是调节产品冷流性能的成本有效和选择性工艺。

[0079] 在另一个实施方案中,将经处理的产物(218,218')导入气/液分离器,以提供气态馏分和经处理的中间喷气产物,其被导入进一步的分离装置,以提供适合用作喷气燃料的所述馏分和经处理的产物废气,这种稳定化步骤的相关益处是提供符合喷气燃料闪点要求的喷气燃料产物。

[0080] 本发明还涉及由满足标准喷气燃料规格(如ASTM D7566)的含氧化合物原料(202)共同生产正链烷烃的烃馏分(229)和喷气燃料或喷气燃料混合物组分,相关益处是避免加氢异构化和/或加氢脱芳构化。

[0081] 在一个特定的实施方案中,将至少一定量的石脑油馏分(222)和至少一定量的富异链烷烃的烃馏分(228)合并,并且有利地,所得产物在没有加氢异构化和/或加氢脱芳构化的情况下适合用作满足标准喷气燃料规格(例如ASTM D7566)的喷气燃料或喷气燃料混合物组分。

[0082] 在一个具体实施方案中,将选自至少一定量的馏分(224'')、至少一定量的石脑油馏分(222)和至少一定量的富异链烷烃的烃馏分(228)的至少两种馏分合并,并且有利地,所得产物在没有加氢异构化和/或加氢脱芳构化的情况下适合用作满足标准喷气燃料规格(例如ASTM D7566)喷气燃料或的喷气燃料混合物组分。

[0083] 在另一个实施方案中,由至少一定量的石脑油馏分(222)和至少一定量的富异链烷烃的烃馏分(228)的合并,或由选自至少一定量的馏分(224'')、至少一定量的石脑油馏分(222)和至少一定量的富异链烷烃的烃馏分(228)的至少两种馏分合并得到的产物,被引导至气/液分离器,以提供气态馏分和经处理的中间喷气产物,其被引导至进一步的分离装置,以提供适合用作喷气燃料的所述烃馏分和经处理的产物废气,这种稳定化步骤的相关益处是提供符合喷气燃料闪点要求的喷气燃料产物的。

[0084] 本公开的另一方面涉及一种用于从含氧化合物原料(202)生产正链烷烃的烃馏分(229)的工艺设备,所述工艺设备包括加氢脱氧部分(HDO)、加氢裂化部分(HDC)、分馏部分(FRAC)和分离器部分(N/I SEP),所述工艺设备被配置用于

[0085] a. 将原料(202)和一定量的加氢裂化中间产物(206、206')或另一淬灭产物(203)引导至加氢脱氧部分(HDO)以提供加氢脱氧中间产物(212), b. 将加氢脱氧的中间产物(212)和任选一定量的加氢裂化的中间产物(206、206')引导至所述分馏部分(FRAC)以提供

[0086] b1. 至少两种馏分,包括高沸点产物馏分(226)和低沸点产物馏分(224),或

[0087] b2. 至少三种馏分,包括高沸点产物馏分(226)、中沸点产物馏分(224'')和低沸点产物馏分(227),

[0088] c. 将至少一定量的所述高沸点产物馏分(226)引导至所述加氢裂化部分(HDC)以提供所述加氢裂化中间产物(206),其

[0089] c1. 如步骤a中所定义的,被引导至加氢脱氧部分(HDO),或

[0090] c2. 如步骤b中所定义的,被引导至分馏部分(FRAC),或

[0091] c3. 被分成加氢裂化中间产物的两个馏分(206'和206''),其中加氢裂化中间产物(206')被引导至步骤a中定义的加氢脱氧部分(HDO),加氢裂化中间产物(206'')被引导至步骤b中定义的分馏部分(FRAC),

[0092] d. 如果步骤b如b1中所定义,任选将低沸点产物馏分(224)分成至少两种馏分(224'和224''),并且

[0093] e. 将馏分(224)、(224')或(227)引导至分离器部分(N/I SEP)以提供指定碳范围的富正链烷烃的烃馏分(229)和富异链烷烃的烃馏分(228)。

[0094] 所述工艺设备具有适合于进行所公开的工艺的相关益处,该工艺用于成本有效且选择性生产正链烷烃,并且如果需要的话,还生产喷气燃料或喷气燃料混合物组分。

[0095] 在某些实施方案中, b1和b2进一步包括石脑油馏分(222)。在某些实施方案中, b1和b2进一步包括石脑油馏分(222)和轻质塔顶馏分(220)

[0096] 本公开中描述的工艺接收含氧化合物原料(例如由可再生原料组成或包含可再生原料的原料), 其包含一种或多种选自甘油三酯、脂肪酸、树脂酸、酮、醛、醇、酚和芳族羧酸的含氧化合物, 其中所述含氧化合物源自生物来源、气化过程、热解过程、费-托合成、基于甲醇的合成或进一步合成过程中的一种或多种, 特别是从可再生来源的原料获得, 例如来自植物、藻类、动物、鱼、植物油精炼、生活垃圾、废食用油、塑料垃圾、橡胶垃圾或工业有机垃圾(如妥尔油或黑液)。这些原料中的一些可能含有芳烃; 尤其是通过热解或其它过程从例如木质素和木材中得到的产品, 或者来自例如煎炸油的废弃产品。根据来源的不同, 含氧化合物原料的含量可占1wt/wt%至40wt/wt%。生物来源通常占10wt/wt%左右, 衍生产品占1wt/wt%至20wt/wt%或甚至40wt/wt%。

[0097] 为了将可再生原料和/或含氧化合物原料转化为烃运输燃料, 原料与氢气一起被引导与加氢处理(特别是加氢脱氧)催化活性材料接触。特别是在高温下, 催化加氢脱氧工艺可能具有形成重质产物(例如来自原料中的烯烃分子)的副反应。为了缓和热量的释放, 可以加入液态烃, 例如液体循环流或外部稀释剂进料(淬灭产物(203))。如果该工艺被设计用于化石原料和可再生原料的共加工, 则使用化石原料作为稀释剂或淬灭产物是方便的, 因为在化石原料的加工过程中释放的热量较少, 因为释放的杂原子较少并且饱和的烯烃较少。除了缓和温度之外, 再循环或稀释剂还具有降低烯烃材料聚合可能性的作用, 这会在产物中形成不希望的重馏分。所得产物流将是加氢脱氧中间产物流, 其包含烃(通常为直链烷烃)和酸性气体(例如CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>S、NH<sub>3</sub>)以及轻质烃(尤其是C<sub>3</sub>和甲烷)。特别是在高温下, 催化加氢脱氧过程可能导致形成芳烃的副反应。如果原料包含氮, 则可能形成氨, 这可能具有使催化活性材料失活的作用, 因此需要这种高温, 从而形成芳烃, 其量超过ASTM D7566定义的喷气燃料规格的极限。

[0098] 加氢脱氧催化活性材料通常包含活性金属(一种或多种硫化的贱金属, 例如镍、钴、钨或钼, 但也可能是元素贵金属, 例如铂和/或钯)和耐火载体(例如氧化铝、二氧化硅或二氧化钛或其组合)。

[0099] 加氢脱氧包括引导原料与催化活性材料接触, 所述催化活性材料通常包含一种或多种硫化的贱金属, 例如镍、钴、钨或钼, 但也可能包含元素贵金属, 例如铂和/或钯, 其负载在包含一种或多种难熔氧化物的载体上, 所述难熔氧化物通常为氧化铝, 但也可能是二氧化硅或二氧化钛。载体通常是无定形的。催化活性材料可以包含其他组分, 例如硼或磷。条件通常是在250-400℃(例如350-390℃或350-375℃)区间内的温度, 压力在30-150Bar(例如50-100或50-75Bar)区间内的压力, 在0.1-2.2(例如1-2或1.5-2)区间内的液时空速(LHSV)。加氢脱氧通常是放热的, 并且在存在大量氧气的情况下, 该过程可能涉及中间冷却, 例如通过用冷的氢气、进料或产物淬灭。原料可以优选含有一定量的硫, 以确保金属的硫化, 从而保持它们的活性。如果气相包含少于10、50或100ppm<sub>v</sub>的硫, 可以向进料中加入硫化物供体, 例如二甲基二硫化物(DMDS)。

[0100] 加氢脱氧中间产物将主要与原料含氧化合物的碳骨架具有相同的结构, 或者如果原料包含甘油三酯、直链烷烃, 但长度可能比脂肪酸短。通常, 加氢脱氧中间产物的沸点范围(250℃至320℃)和凝固点(0℃至30℃)不适合用作喷气燃料。如果不饱和脂肪酸聚合并

形成芳族结构,甚至对于包含少于1%芳族化合物的含氧化合物原料,在加氢脱氧步骤中也可能形成一些重质组分和芳族化合物。

[0101] 对于用作正链烷烃回收(以及,如果方便的话,喷气燃料生产)的煤油馏分的加氢脱氧中间产物流,必须调节沸点范围。通过将长链烷烃加氢裂化成短链烷烃,通过将加氢脱氧的中间产物与加氢裂化催化活性材料接触,来调节沸点。

[0102] 加氢裂化催化活性材料具有类似于加氢异构化催化活性材料的性质,并且其通常包含活性金属(元素贵金属如铂和/或钯或硫化的贱金属如镍、钴、钨和/或钼)、酸性载体(通常为显示高裂化活性的分子筛,并且具有拓扑结构如MFI、BEA和FAU,但也可以使用无定形酸性氧化物如二氧化硅-氧化铝)和耐火载体(如氧化铝、二氧化硅或二氧化钛,或其组合)。加氢异构化催化活性材料的区别通常在于酸性载体的性质,其可以具有不同的结构(甚至无定形二氧化硅-氧化铝)或例如由于二氧化硅:氧化铝的比例而具有不同的酸度。催化活性材料可以包含其他组分,例如硼或磷。优选的加氢裂化催化剂包括分子筛,例如ZSM-5、Y沸石或 $\beta$ 沸石。

[0103] 加氢裂化包括引导烃与加氢裂化催化活性材料接触。条件通常是在250-410°C(例如350-405°C)区间内的温度,在30-150Bar(例如50-100或50-75Bar)区间内的压力,在0.5-4(例如0.75-2)区间内的液时空速(LHSV)。由于加氢裂化是放热的,该过程可能涉及中间冷却,例如通过用冷的氢气、进料或产物淬灭。当加氢异构化催化活性材料上的活性金属是贵金属时,加氢脱氧原料通常通过气/液分离来纯化,以将潜在催化剂毒物的含量降至低水平,例如硫、氮和碳氧化物的水平降低到1-10ppm<sub>molar</sub>以下。当活性金属是贱金属时,烃的气相优选含有至少50ppm<sub>v</sub>的硫。

[0104] 为了回收正链烷烃,将馏分(224)、(224')或(227)导入分离器部分(N/I SEP),其中分离可以根据本领域众所周知的技术进行。例如,直链烷烃可以从主要由直链烷烃和支链烷烃组成的混合物中分离出来,通过直链烷烃选择性吸附在分子筛上,然后借助氢气将直链烷烃从分子筛上解吸。

[0105] 不饱和脂肪酸的加氢脱氧和加氢裂化也可能产生芳烃作为副反应,特别是在温度和/或转化率高的情况下。因此,加氢裂化过程中通常需要低转化率,阻碍煤油馏分的完全转化。提高转化率的一个考虑因素是循环加氢裂化的中间产物,以与加氢裂化催化活性材料额外接触,但即使这样也可能产生大量的芳烃。

[0106] 为了符合喷气燃料的规格,需要低含量的芳烃。因此,对于喷气燃料的生产,在分馏部分的下游,可能还需要引导喷气范围中间产物与加氢脱芳构化催化活性材料接触,这是令人惊讶的,因为可再生原料不含或几乎不含芳烃。

[0107] 在一些情况下,加氢脱芳构化可以在加氢异构化催化活性材料的存在下令人满意地进行,但是也可能需要具有单独的反应器或反应器床,其中装有加氢脱芳构化催化活性材料。

[0108] 在加氢脱芳构化中具有催化活性的材料通常包含活性金属(通常是元素贵金属如铂和/或钯,但也可能是硫化的贱金属如镍、钴、钨和/或钼)和耐火载体(如无定形二氧化硅-氧化铝、氧化铝、二氧化硅或二氧化钛,或其组合)。加氢脱芳构化是平衡控制的,高温有利于芳烃,贵金属优选作为活性金属,因为它们与贱金属相比,它们在较低温度下具有活性。

[0109] 加氢脱芳构化包括引导中间产物与加氢脱芳构化催化活性材料接触。随着芳烃和

饱和分子之间的平衡在高温下向芳烃移动,优选温度适中。条件通常是在200-350℃区间内的温度,在30-150Bar区间内的压力,在0.5-8区间内的液时空速(LHSV)。由于加氢脱芳构化催化活性材料上的优选活性金属是贵金属,加氢裂化的中间产物通常通过气/液分离来纯化,以将硫含量降低到1-10ppm以下。

[0110] 为了将可再生原料转化为直链烷烃和喷气燃料,需要结合2、3或4种催化活性材料,这自然使工艺布局变得复杂,并且必须仔细考虑材料的顺序。此外,再循环可用于三种不同的目的;为了有效利用氢气的气体循环、在加氢裂化催化活性材料周围的液体循环以最大化煤油馏分的产率,以及在加氢脱氧催化活性材料周围的液体循环以限制由于放热加氢脱氧反应引起的温度升高。

[0111] 根据本公开内容,产品的沸点通过所谓的反向分级布局中的加氢裂化来调节。这里,原料与加氢裂化的烃或另一种淬灭产物合并,并被引入加氢脱氧反应器。根据沸点将加氢脱氧产物流分流,并将至少一定量的沸点高于喷射范围的产物再循环至加氢脱氧反应器上游的加氢裂化反应器。循环比可以最大化以确保完全转化为在喷射范围内沸腾的产物,或者可以选择较低的循环比,同时清除一定量的在喷射范围以上沸腾的产物,例如用作柴油。

[0112] 加氢脱芳构化通常需要低硫条件,因为催化剂通常包含在较低温度下操作的贵金属,因此利用了加氢脱芳构化反应的平衡在低温下远离芳烃的事实。因此,可以在加氢脱芳构化之前进行气体分离,并且任选地根据沸点分离中间加氢裂化产物,使得只有沸点在煤油范围内的中间加氢裂化产物接触加氢脱芳构化催化活性材料。

[0113] 对于在实践中用作燃料的加氢脱氧中间产物,必须调节凝固点。通过降低正链烷烃的含量或将正链烷烃异构化为异链烷烃,通过将喷射范围的中间产物与加氢异构化催化活性材料接触来调节凝固点。

[0114] 加氢异构化可以与加氢脱芳构化合并进行。加氢异构化催化活性材料可以位于加氢脱芳构化催化活性材料的上游或下游。

[0115] 加氢异构化催化活性材料通常包括活性金属(元素贵金属如铂和/或钯或硫化贱金属如镍、钴、钨和/或钼)、酸性载体(通常是显示高形状选择性并具有拓扑结构如MOR、FER、MRE、MWW、AEL、TON和MTT的分子筛)和通常无定形耐火载体(例如氧化铝、二氧化硅或二氧化钛,或其组合)。催化活性材料可以包含其他组分,例如硼或磷。优选的加氢异构化催化剂包括分子筛,例如EU-2、ZSM-48、 $\beta$ 沸石以及 $\beta$ 沸石和Y沸石的组合

[0116] 加氢异构化包括引导中间加氢脱氧原料与加氢异构化催化活性材料接触。条件通常是在250-350℃区间内的温度,在30-150Bar区间内的压力,在0.5-8区间内的液时空速(LHSV)。加氢异构化基本上是热中性的,并且在加氢裂化副反应中仅消耗氢气,因此在加氢异构化部分仅加入适量的氢气。当在加氢异构化中具有催化活性的材料上的活性金属是贵金属时,加氢脱氧原料通常通过气/液分离来纯化,以将潜在催化剂毒物的含量降低到低水平,例如硫、氮和碳氧化物的水平降低到1-10ppm<sub>molar</sub>以下。当活性金属是贱金属时,中间加氢脱氧原料的气相优选含有至少50ppm<sub>v</sub>的硫。

[0117] 用循环操作加氢裂化催化活性材料允许在中等温度下完全转化,从而保持煤油的高产率并最小化过度裂化成石脑油和更轻的产品。使用加氢异构化催化剂来提高喷气燃料的凝固点,允许提高喷气燃料的蒸馏终点,同时仍然满足凝固点要求。最后,由于加氢脱芳



构化阶段将使芳烃饱和,因此初始阶段(加氢脱氧、加氢裂化)不需要满足任何芳烃要求,这允许最初处理较重和/或更多的芳烃、环烷烃或不饱和原料以及例如废食用油、热解产物或妥尔油沥青等的原料,已知这些原料在典型的加氢处理条件下产生少量的芳烃,因为这些芳烃将在随后的HDA阶段饱和。

[0118] 根据本公开内容的一个实施方案对应于一种工艺,其中将包含含氧物和加氢裂化再循环烃并且还包含一定量硫的料流引导至包含催化活性材料的加氢脱氧反应器,所述催化活性材料包含一种或多种贱金属和具有低酸度的耐火载体。这种材料在加氢脱氧和去除杂原子和双键的其它加氢处理反应中具有活性。一定量的硫化物必须存在于加氢脱氧反应器的进料流中,或者作为加氢裂化再循环烃的一部分,或者作为添加到加氢脱氧反应器的进料流中的硫化物。加氢裂化的再循环烃起到吸热器的作用,吸收加氢脱氧反应释放的反应热,从而保持加氢脱氧反应器中的适中温度。该步骤提供了包含大量饱和直链烷烃以及一定量的水、硫化氢和氨的料流。

[0119] 将加氢处理过的料流导向分馏器(在分离器组中适当除去气相之后),并且至少取出加氢处理过的料流的气体馏分、中间馏分和底部馏分。所有流出分馏塔的料流都含有非常低含量的水、硫化氢和氨。底部馏分太重,不能用作喷气产品,因此被循环使用。

[0120] 加氢处理料流的底部馏分被引导至包含催化活性材料和高酸性耐火载体的加氢裂化反应器,所述催化活性材料包含一种或多种贱金属或一种或多种贵金属。这种材料在加氢裂化中是有活性的,并且该步骤提供了较高沸点烃转化为较低沸点烃的料流。

[0121] 出于成本的原因,贱金属材料可能是优选的,并且在这种情况下,需要在加氢裂化反应器的入口处添加一定量的硫,例如DMDS。或者,可以优选使用更昂贵和更有选择性的贵金属材料进行操作;在这种情况下,不需要添加硫。加氢裂化过程的严格程度将决定产品的沸点特性,并且通常在沸点高于柴油范围的馏分完全转化的情况下进行操作。如果选择加氢裂化强度以使沸点高于喷气范围的馏分完全转化,则气体和石脑油的产率损失通常会更高。

[0122] 如果加氢裂化催化活性材料包含贵金属,则有必要在加氢脱氧反应器之前加入硫化氢或二甲基二硫化物(DMDS)形式的硫化物。

[0123] 中间加氢处理馏分包含正链烷烃和异链烷烃的混合物,其可以在分离器部分中分离。

[0124] 中间加氢处理馏分具有适合用作喷气燃料的沸程,但是芳烃含量和凝固点不在规格范围内。因此,将该馏分引入加氢异构化反应器,该反应器含有加氢异构化催化活性材料和加氢脱芳构化催化活性材料。这两种材料都基于与酸性载体结合的贵金属催化剂,例如铂、钨或其组合。对于加氢异构化,酸性载体优选是形状选择性的,例如沸石,以提供选择性异构化,将直链烷烃重排为支链烷烃,产生最少的轻质烃。对于加氢脱芳构化,酸性载体也有助于反应,此外,由于贵金属的活性高于贱金属,反应将在较低温度下进行。当芳族化合物和非芳族化合物之间的平衡在低温下远离芳族化合物时,贵金属的优势在于提供了较低温度匹配平衡。加氢脱芳构化甚至可以在加氢异构化催化活性材料上进行,该材料通常具有一些加氢脱芳构化活性。在异构化反应器中可能发生一定量的加氢裂化,因此优选加氢裂化料流比喷气规格稍重。

[0125] 因此,由于所有重质产品被再循环和加氢裂化,该布局提供了原料到喷射范围或

更轻产品的完全转化。喷射范围产率高于所有烃都被加氢裂化的布局,因为加氢脱氧物流的喷射范围馏分没有再循环到加氢裂化器,而只有来自分馏器的底部馏分。

[0126] 此外,通过降低正链烷烃含量以及通过在贵金属催化剂上加氢异构化来选择性地调节凝固点,而与加氢裂化条件无关,并且最终加氢脱芳构化可以在与加氢异构化相同的反应器中并且甚至可能在相同的催化活性材料中在中等温度下有效地进行。

[0127] 如前所述,在本发明的某些情况下,不需要对喷气燃料生产进行加氢异构化和/或加氢脱芳构化。在这方面,至少一定量的石脑油馏分(222)和至少一定量的富异链烷烃的烃馏分(228)的合并或选自至少一定量的馏分(224'')、至少一定量的石脑油馏分(222)和至少一定量的富异链烷烃的烃馏分(228)的至少两种馏分的合并可产生具有足够凝固点的产品,以用作满足标准喷气燃料规格(例如ASTM D7566)的喷气燃料或喷气燃料混合物组分。

[0128] 如果需要生产柴油而不是喷气燃料,则不需要加氢裂化。在这种情况下,可以优选绕过加氢裂化反应器或者在该反应器之前冷却产物,以使其失活。所述工艺设备可以被配置为允许在短时间内进行这种配置,例如通过在控制室中设置适当的设备和控制。

[0129] 正链烷烃的烃馏分(229)可以用于例如在包括以下步骤的工艺中生产直链烷基苯产品:

[0130] i. 将至少一定量的正链烷烃的烃馏分(229)脱氢以提供直链单烯烃中间产物;和

[0131] ii. 用苯烷基化直链单烯烃中间产物以提供直链烷基苯产物。

## 附图说明

[0132] 图1-10显示了根据本公开内容的不同工艺方案的示例性实施例。

[0133] 图1是显示根据本发明从含氧化合物原料(202)生产正链烷烃的烃馏分(229)的工艺流程图,为简单起见,省略了气态流的供应和分离的细节。将可再生原料(202)与加氢裂化中间产物(206,206')或另一种淬灭产物(203)合并,并作为加氢脱氧进料流(204)与一定量的富氢料流(未显示)一起引入加氢脱氧部分(HDO),在此它与在加氢脱氧条件下的加氢脱氧催化活性材料接触。这提供了加氢脱氧的中间产物(212)。加氢脱氧中间产物(212),任选与一定量的加氢裂化中间产物(206,206'')合并,被引导至分馏部分(FRAC),为简单起见显示为单一单元,将加氢脱氧中间产物分离成轻质塔顶料流(220)、石脑油料流(222)、加氢脱氧中间喷气产物(224)和高沸点产物馏分(226)。

[0134] 高沸点产物馏分(226)作为循环料流被引导至在加氢裂化条件下操作的加氢裂化部分(HDC),提供加氢裂化中间产物(206),如上所述,其可以与可再生原料(202)或加氢脱氧中间产物(212)或两者合并。加氢脱氧中间喷气产物(224)被引导至分离器部分,以提供指定碳范围的富正链烷烃的烃馏分(229)和富异链烷烃的烃馏分(228)。

[0135] 图2是显示由图1的含氧化合物原料(202)生产正链烷烃的烃馏分(229)的工艺布局的图,并且还包括后处理部分(PT)。在这种情况下,加氢脱氧中间喷气产物(224)被分成两个馏分(224'和224''),其中馏分(224')被引导至分离器部分以提供指定碳范围的富正链烷烃的烃馏分(229)和富异链烷烃的烃馏分(228)。富异链烷烃的烃馏分(228)与馏分(224'')合并以形成合并馏分(230),其作为进料被引导至后处理段(PT),其中该合并馏分与在加氢异构化条件下加氢异构化(ISOM)催化活性材料和在加氢脱芳构化条件下加氢脱芳构化(HDA)催化活性材料接触,从而提供经处理的喷气燃料产品(218)。在其它实施方案中,

馏分(224'')不与富异链烷烃的烃馏分(228)合并,而是直接引导至后处理部分(PT)。

[0136] 图3是显示由根据本发明的含氧化合物原料(202)生产正链烷烃的烃馏分(229)的工艺布局的图,类似于图2,但是使用不同的PT设置。在这种情况下,加氢脱氧中间喷气产物(224)被分成两个馏分(224'和224''),其中馏分(224')被引导至分离器部分以提供指定碳范围的富正链烷烃的烃馏分(229)和富异链烷烃的烃馏分(228),而馏分(224'')作为进料被引导至后处理部分(PT),在此它与在加氢异构化条件下加氢异构化(ISOM)催化活性材料和在加氢脱芳构化条件下加氢脱芳构化催化活性材料接触,从而提供经处理的喷气燃料产物(218)。该喷气产物与富异链烷烃的烃馏分(228)合并,以提供喷气燃料产物(218')。在其它实施方案中,产物(218)满足标准喷气燃料规格,例如ASTM D7566,而不与富异链烷烃的烃馏分(228)合并。

[0137] 图4是显示根据本发明从含氧化合物原料(202)生产正链烷烃的烃馏分(229)的工艺流程图,为简单起见,省略了气态流的供应和分离的细节。将可再生原料(202)与加氢裂化中间产物(206,206')或另一种淬灭产物(203)合并,并作为加氢脱氧进料流(204)与一定量的富氢料流(未显示)一起引入加氢脱氧部分(HDO),在此它与在加氢脱氧条件下加氢脱氧催化活性材料接触。这提供了加氢脱氧的中间产物(212)。加氢脱氧中间产物(212),任选与一定量的加氢裂化中间产物(206,206'')合并,被引入分馏部分(FRAC),为简单起见显示为单一单元,将加氢脱氧中间产物分离成轻质塔顶料流(220)、石脑油料流(222)、加氢脱氧中间喷气产物(227)、较重的加氢脱氧中间喷气产物(224'')和高沸点产物馏分(226)。

[0138] 高沸点产物馏分(226)作为循环料流被引导至在加氢裂化条件下操作的加氢裂化部分(HDC),提供加氢裂化中间产物(206),如上所述,其可以与可再生原料(202)或加氢脱氧中间产物(212)或两者合并。加氢脱氧中间喷气产物(227)被引导至分离器部分,以提供指定碳范围的富正链烷烃的烃馏分(229)和富异链烷烃的烃馏分(228)。

[0139] 图5是显示由图4的含氧化合物原料(202)生产正链烷烃的烃馏分(229)的工艺布局的图,并且还包括后处理部分(PT)。在这种情况下,富含异链烷烃的烃馏分(228)与馏分(224'')合并以形成合并馏分(230),该合并馏分作为进料被引入后处理部分(PT),在此它与在加氢异构化条件下在加氢异构化(HDI)催化活性材料和在加氢脱芳构化条件下加氢脱芳构化(HDA)催化活性材料接触,提供经处理的喷气燃料产品(218)。在其它实施方案中,馏分(224'')不与富异链烷烃的烃馏分(228)合并,而是直接引导至后处理部分(PT)。

[0140] 图6是显示由根据本发明的含氧化合物原料(202)生产正链烷烃的烃馏分(229)的工艺布局图,类似于图5,但是使用不同的PT设置。在这种情况下,富异链烷烃的烃馏分(228)不进行加氢异构化和加氢脱芳构化,而是与加氢异构化和加氢脱芳构化的产物(218)合并以提供喷气燃料产物(218')。在其它实施方案中,产物(218)满足标准喷气燃料规格,例如ASTM D7566,而不与富异链烷烃的烃馏分(228)合并。

[0141] 图7是显示由根据本发明的含氧化合物原料(202)生产正链烷烃的烃馏分(229)的工艺布局图,类似于图2,但是使用不同的PT设置。在这种情况下,富异链烷烃的烃馏分(228)与馏分(224'')以及石脑油馏分(222)合并以形成合并馏分(230),该合并馏分作为进料被引入后处理部分(PT),在此它与在加氢异构化条件下加氢异构化(ISOM)催化活性材料和在加氢脱芳构化条件下加氢脱芳构化(HDA)催化活性材料接触,提供经处理的喷气燃料产品(218)。在其它实施方案中,石脑油馏分(222)不与富异链烷烃的烃馏分(228)和馏分

(224'')合并,而是在后处理部分(PT)下游与经处理的喷气燃料产品(218)合并,以提供喷气燃料产品(218')。

[0142] 图8是显示由根据本发明的含氧化合物原料(202)生产正链烷烃的烃馏分(229)的工艺布局图,类似于图3,但是使用不同的PT设置。在这种情况下,将馏分(224'')与石脑油馏分(222)合并,并将合并馏分作为进料引入后处理部分(PT),在此它与在加氢异构化条件下加氢异构化(ISOM)催化活性材料和在加氢脱芳构化条件下加氢脱芳构化(HDA)催化活性材料接触,提供经处理的喷气燃料产品(218)。该喷气产物与富异链烷烃的烃馏分(228)合并,以提供喷气燃料产物(218')。在其它实施方案中,石脑油馏分(222)不与馏分(224'')合并,而是与后处理段(PT)下游的处理过的喷气燃料产物(218)和富异链烷烃的烃馏分(228)合并,以提供喷气燃料产物(218')。

[0143] 图9是显示由根据本发明的含氧化合物原料(202)生产正链烷烃的烃馏分(229)的工艺布局图,类似于图5,但是使用不同的PT设置。在这种情况下,富异链烷烃的烃馏分(228)与馏分(224''')以及石脑油馏分(222)合并,形成合并馏分(230),将其作为进料引入后处理部分(PT),在此它与在加氢异构化条件下加氢异构化(HDI)催化活性材料和在加氢脱芳构化条件下加氢脱芳构化(HDA)催化活性的材料接触,提供经处理的喷气燃料产品(218)。在其它实施方案中,石脑油馏分(222)不与富异链烷烃的烃馏分(228)和馏分(224''')合并,而是与后处理部分(PT)下游的经处理的喷气燃料产品(218)合并,以提供喷气燃料产品(218')。

[0144] 图10是显示由根据本发明的含氧化合物原料(202)生产正链烷烃的烃馏分(229)的工艺布局图,类似于图6,但是使用不同的PT设置。在这种情况下,将馏分(224''')与石脑油馏分(222)合并以形成合并馏分,将其作为进料引入后处理部分(PT),在此它与在加氢异构化条件下加氢异构化(HDI)催化活性材料和在加氢脱芳构化条件下加氢脱芳构化(HDA)催化活性材料接触,提供经处理的喷气燃料产品(218)。该喷气产物与富异链烷烃的烃馏分(228)合并,以提供喷气燃料产物(218')。在其它实施方案中,石脑油馏分(222)不与馏分(224''')合并,而是在后处理部分(PT)的下游与经处理的喷气燃料产品(218)和富异链烷烃的烃馏分(228)合并,以提供喷气燃料产物(218')。

[0145] 图11-13分别示出了实施例1中在不同条件下从亚麻荠油获得的加氢脱氧和加氢裂化产物的C6-C9、C10-C13和C14-C21链烷烃含量(%),包括正链烷烃、异链烷烃和总链烷烃的%。

[0146] 图14和15显示了实施例1中在不同条件下从亚麻荠油获得的加氢脱氧和加氢裂化产物的正链烷烃对异链烷烃C6-C21含量(%)和碳范围分布。

[0147] 图16-18分别显示了实施例2中在不同条件下由用过的烹饪油(UCO)获得的加氢脱氧和加氢裂化产物的C6-C9、C10-C13和C14-C21链烷烃含量(%),包括正链烷烃、异链烷烃和总链烷烃的%。

[0148] 图19和20显示了实施例2中由废食用油(UCO)在不同条件下获得的加氢脱氧和加氢裂化产物的正链烷烃对异链烷烃C6-C21含量(%)和碳范围分布。

## 具体实施方式

[0149] 在下文中,缩写wt用于表示重量。

[0150] 在下文中,短语催化剂体积(cc):dil.50%CSi用于表示催化剂与惰性物质(碳化硅)的体积比。

[0151] 在下文中,缩写T用于表示温度。

[0152] 在下文中,缩写LHSV(h-1)用于表示液时空速。

[0153] 在下文中,缩写H<sub>2</sub>/H<sub>c</sub>比(1H<sub>2</sub>/1油)用于表示相对于流向反应器的油流量的氢气流量(气液比)。

[0154] 在下文中,短语油/稀释剂比(Wt)用于表示相对于进入反应器的稀释剂的油流量(反应物与稀释剂比)。

[0155] 实施例1-由亚麻荠油生产链烷烃

[0156] 选择亚麻荠油作为含氧化合物原料,因为它是具有重链烷烃的天然油,因此根据工艺条件可以获得不同范围的链烷烃。亚麻荠油不是从粮食作物中提取的,所以它不是一种食用油。

[0157] 在第一步中,在实验室固定床中试装置(实验室规模)中,在表1中描述的条件下,对亚麻荠油进行加氢处理(即加氢脱氧)。

[0158] 加氢脱氧和加氢裂化反应是高度放热的。为了确保中试装置中的流量和热量分布,用惰性物质稀释催化剂非常方便。用惰性物质(碳化硅)稀释催化剂进行试验。催化剂与SiC的体积比为50:50

[0159] 表1加氢脱氧条件

油	亚麻荠油	亚麻荠油
催化剂	含钴和钼的氧化铝	含钴和钼的氧化铝
催化剂体积(cc):dil.50%CSi	120-130	126.8
压力(Bar)	55	55
T(°C)	357	372
LHSV(h-1)	1.99	2.00
H <sub>2</sub> /H <sub>c</sub> 比(1H <sub>2</sub> /1油)	340	340
油/稀释剂比(Wt)	40/60	40/60
稀释剂	正十四烷	正庚烷

[0161] 使用气相色谱法(GC)和气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)对加氢脱氧和加氢裂化产物进行了表征。

[0162] 使用条件:

[0163] • 设备:HP/Agilent 5890系列II

[0164] • 柱子:HP-1/HP-5

[0165] • 长度:30m,内径0.25mm,膜厚0.25μm

[0166] • 以5°C/分钟的速度从60°C升温至300°C(最终时间为10分钟)

[0167] • 扫描模式m/c=50-400(GC-MS)

[0168] • 通过计算消除稀释剂。

[0169] 然后,在表2中描述的不同条件下,加氢裂化从亚麻荠油(HVO Cam)获得的经加氢处理的植物油或经加氢脱氧的植物油

[0170] 表2加氢裂化条件

	HyC1	HyC2	HyC3	HyC4	HyC5
催化剂	以 Ni、Mo 和氧化铝为粘合剂的 Y 沸石	含镍和钼的氧化铝	以 Ni、W 和二氧化硅为粘合剂的 Y 沸石	以 Ni、Mo 和氧化铝为粘合剂的 Y 沸石	以 Ni、W 和二氧化硅为粘合剂的 Y 沸石
催化剂体积 (cc)	-	124.4	121.8	124.4	121.9
[0171] 压力 (Bar)	55	55	55	55	55
H <sub>2</sub> /H <sub>c</sub> 比 (1 H <sub>2</sub> /1 油)	1000	1000	1000	1000	1000
T (°C)	395   405	390   400	390   400	350   370   390	360   405
LHSV (h <sup>-1</sup> )	0.75	1.52	1.47	1.1   1.1   1.03	1.2
HVO/ 稀释剂比 (Wt)	40/60	40/60	40/60	40/60	40/60
稀释剂	正庚烷	正十四烷	正十四烷	正庚烷	正庚烷

[0172] 每次实验上加氢裂化过程都是在不同温度下连续获得产物。

[0173] 表3和表4显示了使用不同的加氢裂化条件对正链烷烃含量产生的不同结果,变化范围在13.24%和82.16%之间。链长也会发生类似的情况,C6-C9的含量在0.12%到42.81%之间变化(正链烷烃C6-C9在0.12%到25.70%之间变化),C10-C13的含量在2.37%到75.77%之间变化(正链烷烃C10-C13含量在2.37%到18.85%之间),C14-C21含量在10.18%到82.76%之间(正链烷烃C14-C21含量在0.20%到79.36%之间)。参见图11-15。

[0174] 结果表明,根据所选择的条件,可以在所需的链长范围内最大化正链烷烃的含量。

[0175]

表 3 加氢处理和加氢裂化产品的组成

	HVO Cam	HyC1 395° C	HyC1 405° C	HyC2 390° C	HyC2 400° C	HyC3 390° C	HyC3 400° C	HyC4 350° C	HyC4 370° C	HyC4 390° C	HyC5 360° C	HyC5 405° C
轻质化合物		0.07		0.49	0.49	0.59	0.01	0.01	0.01	0.90	3.00	
异 C6 (iso C6)										0.10	0.60	
正 C6 (n C6)			0.64	1.36	1.39	1.77	0.13	0.35	13.82	1.10	3.00	
异 C7 (iso C7)			0.20	0.41	0.49	0.68	0.01	0.28	7.59	0.30	1.10	
正 C7(n C7)	0.00		1.58	2.20	1.68	2.05	0.03	1.06	5.16	1.20	3.00	
异 C8 (iso C8)			0.24	0.35	0.60	0.86	0.47	12.00	9.52	0.20	1.10	0.18
正 C8(n C8)	0.13		0.11	0.16	0.12	0.16	0.02	0.02	6.71	1.50	3.00	0.73
异 C9 (iso C9)			0.26	0.31	0.31	0.42	3.89	24.70	17.96	1.30	2.50	4.09
正 C9(n C9)	0.30		2.17	2.46	2.05	2.41	1.29	4.59	3.46	1.30	1.80	4.90
异 C10 (iso C10)			6.59	0.99	1.22	1.64	3.68	14.70	7.69	0.40	2.00	8.67
正 C10 (n C10)	0.41		5.82	1.97	1.66	1.99	0.95	2.92	1.36	0.90	1.10	7.29
异 C11 (iso C11)			6.44	1.43	1.44	1.81	3.52	14.04	8.35	0.10	1.90	9.43
正 C11(n C11)	0.46		3.53	1.56	1.35	1.57	1.17	2.57	1.43	0.90	1.40	3.80
异 C12 (iso C12)			4.85	1.34	2.02	2.59	3.48	10.72	5.89	0.20	1.50	3.08
正 C12(n C12)	0.53		2.15	1.68	1.89	2.09	0.09	1.53	0.84	0.70	1.50	2.87
异 C13 (iso C13)			7.02	5.11	7.99	8.09	2.97	6.17	4.08	0.70	1.70	10.03
正 C13(n C13)	0.97		7.05	37.85	35.63	36.85	0.81	0.03	0.18	1.80	2.00	0.39
异 C14 (iso C14)			10.10	2.61	2.67	3.09	2.66	2.15	2.15	0.20	4.30	16.46
正 C14 (n C14)	12.15		4.75	4.68	4.50	4.23	4.78	0.06	0.36	5.70	1.80	5.36
异 C15 (iso C15)			8.16	1.86	1.89	2.45	6.00	1.16	1.19	0.10	2.10	8.88
正 C15 (n C15)	5.18		0.78	1.67	1.52	1.46	2.58	0.07	0.15	2.20	3.90	
异 C16 (iso C16)			6.34	2.80	3.46	3.06	10.21	0.67	0.90	3.00	8.60	13.84
正 C16 (n C16)	1.95		4.17	5.83	5.85	4.47	22.49	0.03	0.11	23.10	4.20	
异 C17 (iso C17)			17.64	3.01	2.62	3.22	6.38	0.19	0.24	2.80	3.80	
正 C17 (n C17)	29.73		3.21	2.72	2.32	1.99	7.85	0.01	0.02	7.70	3.90	
异 C18 (iso C18)			2.21	1.60	2.15	2.65	3.35		0.26	1.90	5.50	
正 C18 (n C18)	12.58		3.56	2.91	2.95	2.21	5.75		0.01	14.10	4.00	

[0176]

异 C19 (iso C19)					0.56	0.60	0.48	0.67	0.40		0.49	3.20	1.80	
正 C19 (n C19)	11.02		0.53	0.39	0.51	0.48	0.48	1.71			0.03	4.20	6.00	
异 C20 (iso C20)			4.31	3.75	4.18	3.90	3.90	2.23				5.70	1.00	
正 C20 (n C20)	4.60		0.92	0.56	0.80	0.76	0.56	0.50			0.01	3.00	10.50	
异 C21 (iso C21)			0.07	0.59	0.49	0.49	0.49	0.01	0.01		0.01	0.90	3.00	
正 C21 (n C21)	2.15											0.10	0.60	
正 C22 (n C22)	8.69													

表 4 加氢处理和加氢裂化产品的组成

	HVO Cam	HyC1 395° C	HyC1 405° C	HyC2 390° C	HyC2 400° C	HyC3 390° C	HyC3 400° C	HyC4 350° C	HyC4 370° C	HyC4 390° C	HyC5 360° C	HyC5 405° C
总正链烷烃	24.78	82.16	25.33	31.45	70.78	68.85	64.64	64.80	50.15	13.24	33.66	70.30
总异链烷烃	11.79	0.00	74.67	68.55	24.96	26.59	31.25	34.97	49.26	86.78	66.32	20.20
正链烷烃 C6-C9	0.02	0.43	0.73	0.12	2.40	4.20	3.68	4.57	0.19	1.44	25.70	4.70
异链烷烃 C6-C9	0.12	0.00	0.18	0.00	0.44	0.88	1.30	1.78	0.48	12.28	17.11	0.60
总 C6-C9	0.14	0.43	0.91	0.12	2.84	5.08	4.98	6.35	0.67	13.72	42.81	5.30
正链烷烃 C10-C13	20.35	2.37	18.85	14.57	6.84	7.67	6.95	8.07	3.50	11.61	7.10	3.80
异链烷烃 C10-C13	11.79	0.00	25.28	19.28	3.30	4.07	5.00	6.46	14.57	64.16	39.90	2.00
总 C10-C13	32.14	2.37	44.13	33.85	10.14	11.74	11.95	14.53	18.08	75.77	47.00	5.80
正链烷烃 C14-C21	4.42	79.36	5.75	16.75	61.54	56.97	54.01	52.17	46.46	0.20	0.87	61.80
异链烷烃 C14-C21	0.00	0.00	49.21	49.27	21.22	21.77	25.16	26.97	34.21	10.34	9.31	17.60
总 C14-C21	4.42	79.36	54.97	66.02	82.76	78.75	79.18	79.14	80.66	10.54	10.18	79.40

[0177] 实施例2利用废食用油 (UCO) 生产链烷烃

[0178] 在该实施例中,废食用油用作含氧化合物原料。该产品是家庭使用残留物,可被视



为第二代油。

[0179] 在第一步中,在固定床中试装置(实验室规模)中,在表5中描述的条件下,将用过的植物油加氢处理(即加氢脱氧)。

[0180] 加氢脱氧和加氢裂化反应是高度放热的。为了确保中试装置中的流量和热量分布,用惰性物质稀释催化剂非常方便。用惰性物质(碳化硅)稀释催化剂进行试验。催化剂与SiC的体积比为50:50

[0181] 表5加氢脱氧条件

	油	UCO
	催化剂	含钴和钼的氧化铝
	催化剂体积(cc): dil.50 % CSi	125
	压力(Bar)	55
[0182]	T (°C)	366
	H <sub>2</sub> /H <sub>c</sub> 比 (L H <sub>2</sub> /l 油)	340
	LHSV (h <sup>-1</sup> )	1.99
	油/稀释剂比(Wt)	40/60
	稀释剂	正庚烷

[0183] 使用气相色谱法(GC)和气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)对加氢脱氧和加氢裂化产物进行了表征。

[0184] 使用条件:

[0185] • 设备:HP/Agilent5890系列II

[0186] • 柱子:HP-1/HP-5

[0187] • 长度:30m,内径0.25mm,膜厚0.25μm

[0188] • 以5°C/分钟的速度从60°C升温至300°C(最终时间为10分钟)

[0189] • 扫描模式m/c=50-400(GC-MS)

[0190] • 通过计算消除稀释剂。

[0191] 然后在表6中描述的不同条件下将从废食用油(HVO UCO)获得的HVO加氢裂化。

[0192] 表6加氢裂化条件

		HyC7				
	催化剂	以 Ni、Mo 和氧化铝为粘合剂的 Y 沸石				
	压力(Bar)	55				
[0193]	H <sub>2</sub> /H <sub>c</sub> 比(L H <sub>2</sub> /l 油)	1000				
	T (°C)	362	369	376	382	389
	LHSV (h <sup>-1</sup> )	1.0				
	HVO/稀释剂比(Wt)	40/60				
	稀释剂	正庚烷				

[0194] 每次实验均在不同温度下连续进行加氢裂化过程以获得产物。

[0195] 表7和表8显示了使用不同的加氢裂化条件对正链烷烃含量产生的不同结果,变化范围在36.00%和52.09%之间。链长也会发生类似的情况,C6-C9的含量在19.12%到38.01%之间变化(正链烷烃C6-C9 13.44%到25.55%),C10-C13的含量在16.17%到24.57%之间变化(正链烷烃C10-C13含量在4.41%至8.40%之间),C14-C21含量在12.62%至57.70%之间(正链烷烃C14-C21含量在7.32%至32.39%之间)。参见图16-20。

[0196] 结果表明,根据所选择的条件,可以在所需的链长范围内最大化正链烷烃的含量。

[0197] 表7加氢处理和加氢裂化产品的组成

	HVO UCO	HyC7 362° C	HyC7 369° C	HyC7 376° C	HyC7 382° C	HyC7 389° C
轻质化合物		5.01	10.13	23.49	17.70	11.56
异 C6 (iso C6)						
正 C6 (n C6)		3.97	9.32	13.68	10.99	8.88
异 C7 (iso C7)		0.00	2.49	2.73	1.96	1.43
正 C7 (n C7)		3.18	6.52	3.69	6.43	6.31
[0198] 异 C8 (iso C8)		2.58	0.34	3.68	1.52	2.32
正 C8 (n C8)	0.73	2.89	3.73	4.18	3.97	3.82
异 C9 (iso C9)		3.10	7.46	7.33	6.41	3.88
正 C9 (n C9)	1.19	3.40	4.48	2.72	4.16	4.18
异 C10 (iso C10)		3.08	5.86	5.26	3.97	3.45
正 C10 (n C10)	0.92	2.39	3.12	1.56	2.84	2.96
异 C11 (iso C11)		2.46	4.44	3.44	3.03	2.91
正 C11 (n C11)	0.55	1.47	1.90	1.26	1.82	2.13
异 C12 (iso C12)		2.55	3.97	3.34	2.78	2.89
正 C12 (n C12)	0.37	1.30	1.68	0.92	1.49	1.78
异 C13 (iso C13)		1.82	2.35	1.71	1.55	1.90
正 C13 (n C13)	0.34	1.10	1.25	0.67	1.27	1.53
异 C14 (iso C14)		1.82	2.45	1.41	1.72	1.63
正 C14 (n C14)	0.34	1.41	1.33	1.74	1.06	1.48
异 C15 (iso C15)		2.81	2.61	0.68	2.30	2.72
正 C15 (n C15)	9.26	7.27	3.81	4.21	3.76	5.74
[0199] 异 C16 (iso C16)		5.78	4.06	1.30	2.95	3.57
正 C16 (n C16)	5.94	3.73	1.90	1.11	1.99	2.89
异 C17 (iso C17)		9.64	3.34	1.30	4.06	5.36
正 C17 (n C17)	46.86	14.94	3.84	0.26	4.20	7.27
异 C18 (iso C18)		4.03	1.26	0.40	1.96	2.63
正 C18 (n C18)	27.51	4.50	1.01	0.00	1.47	1.70
异 C19 (iso C19)		0.64	0.07	0.14	0.52	0.72
正 C19 (n C19)	0.00	0.40	0.06	0.00	0.05	0.02
异 C20 (iso C20)		0.59	0.03	0.07	0.20	0.51
正 C20 (n C20)	0.00	0.14	0.00	0.00	0.03	0.03

[0200] 表8加氢处理和加氢裂化产品的组成

[0201]

	HVO UCO	HyC7 362° C	HyC7 369° C	HyC7 376° C	HyC7 382° C	HyC7 389° C
总正链烷烃	94.01	52.09	43.95	36.00	45.53	50.72
总异链烷烃	0.00	40.90	40.73	32.79	34.93	35.92
正链烷烃 C6-C9	1.92	13.44	24.05	24.27	25.55	23.19
异链烷烃 C6-C9	0.00	5.68	10.29	13.74	9.89	7.63
总 C6-C9	1.92	19.12	34.34	38.01	35.44	30.82
正链烷烃 C10-C13	2.18	6.26	7.95	4.41	7.42	8.40
异链烷烃 C10-C13	0.00	9.91	16.62	13.75	11.33	11.15
总 C10-C13	2.18	16.17	24.57	18.16	18.75	19.55
正链烷烃 C14-C21	89.91	32.39	11.95	7.32	12.56	19.13
异链烷烃 C14-C21	0.00	25.31	13.82	5.30	13.71	17.14
总 C14-C21	89.91	57.70	25.77	12.62	26.27	36.27

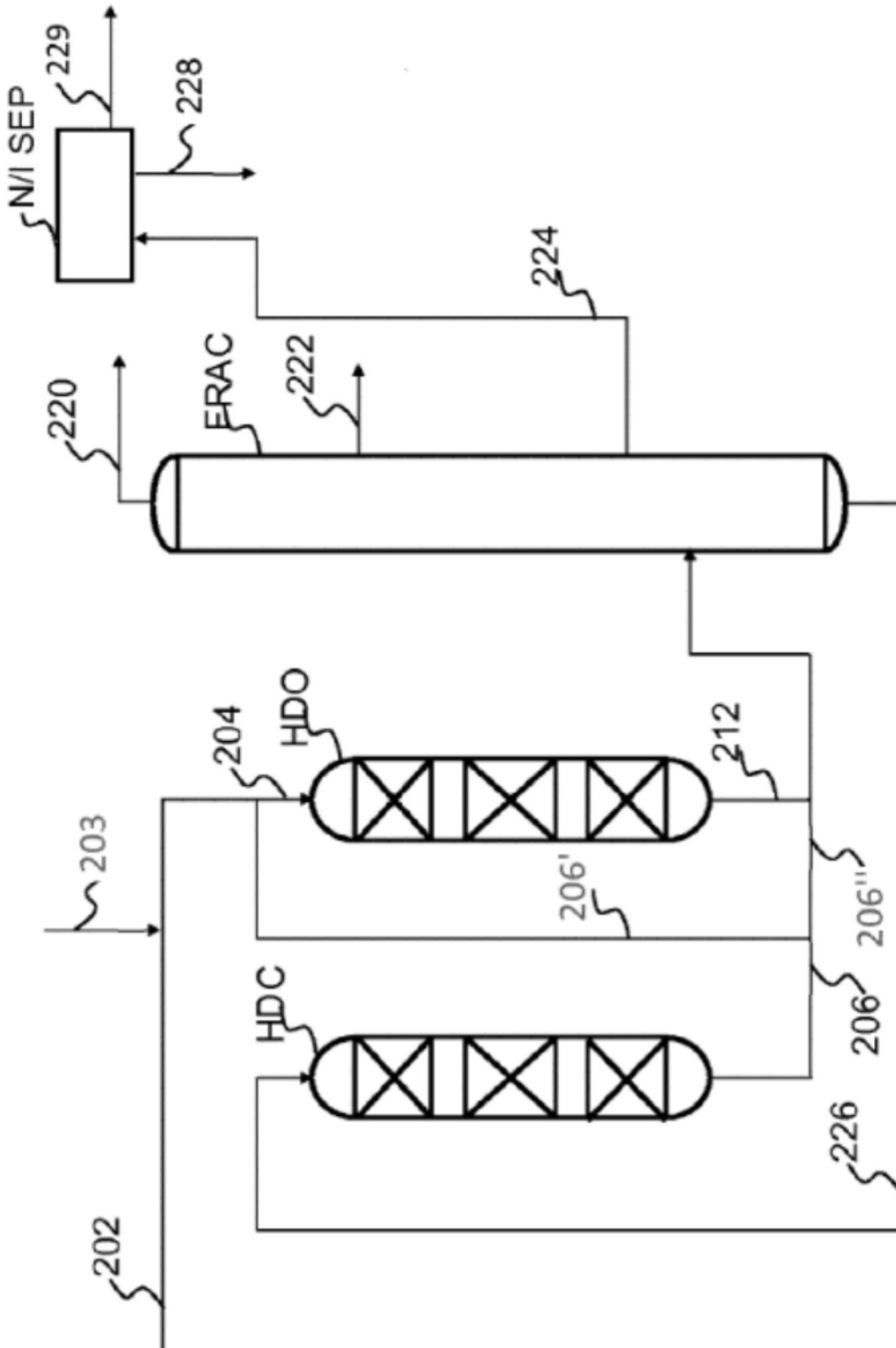


图1

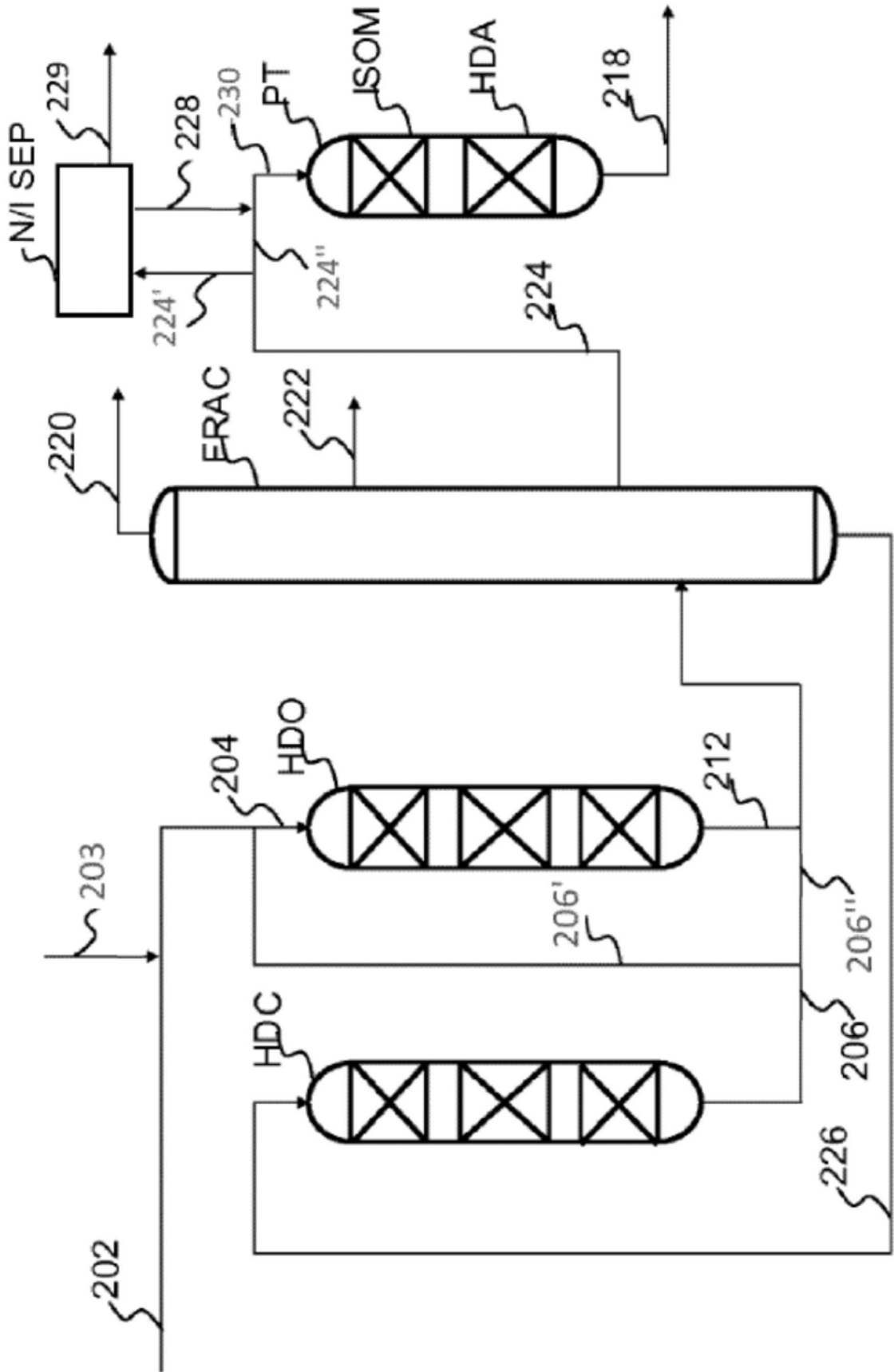


图2

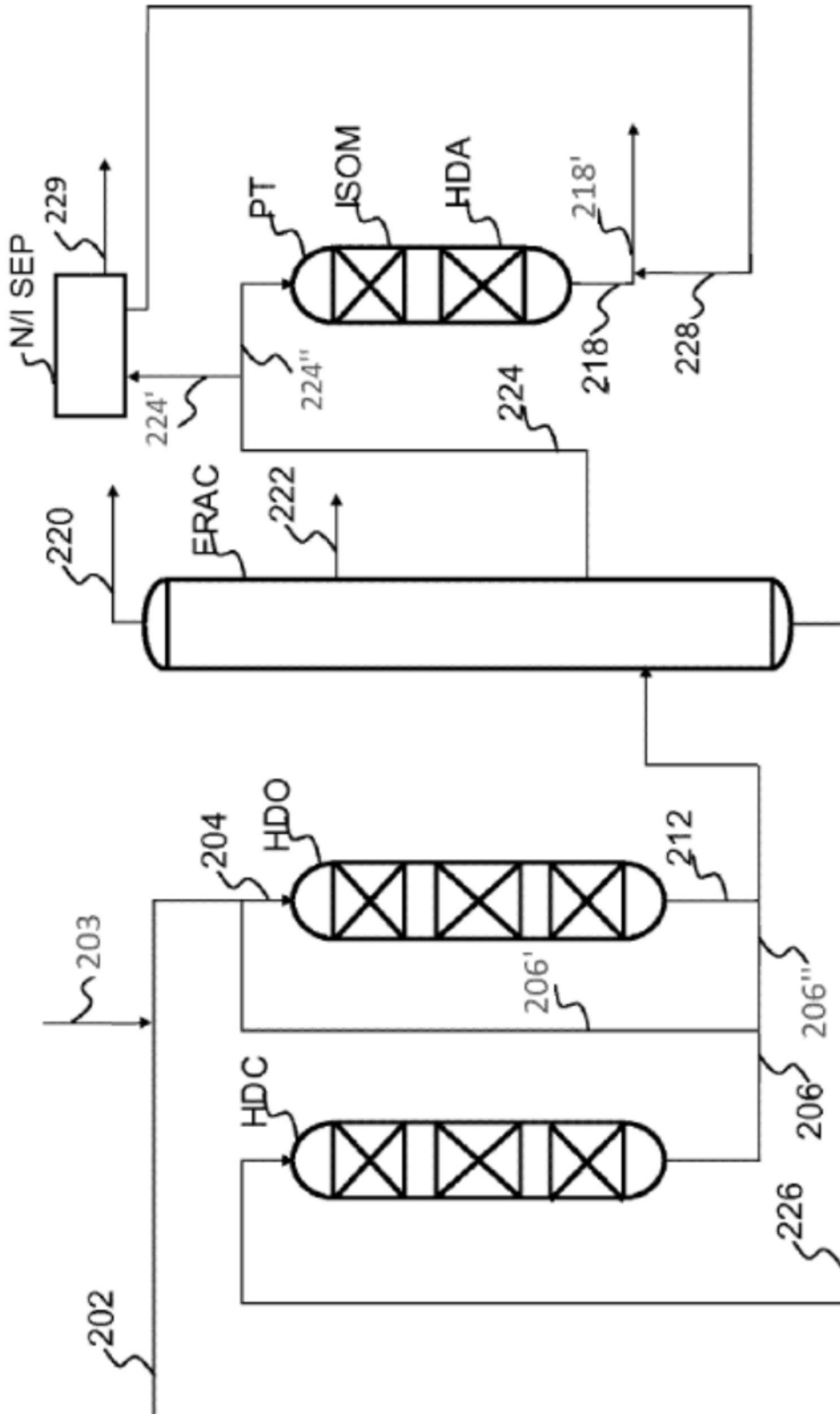


图3

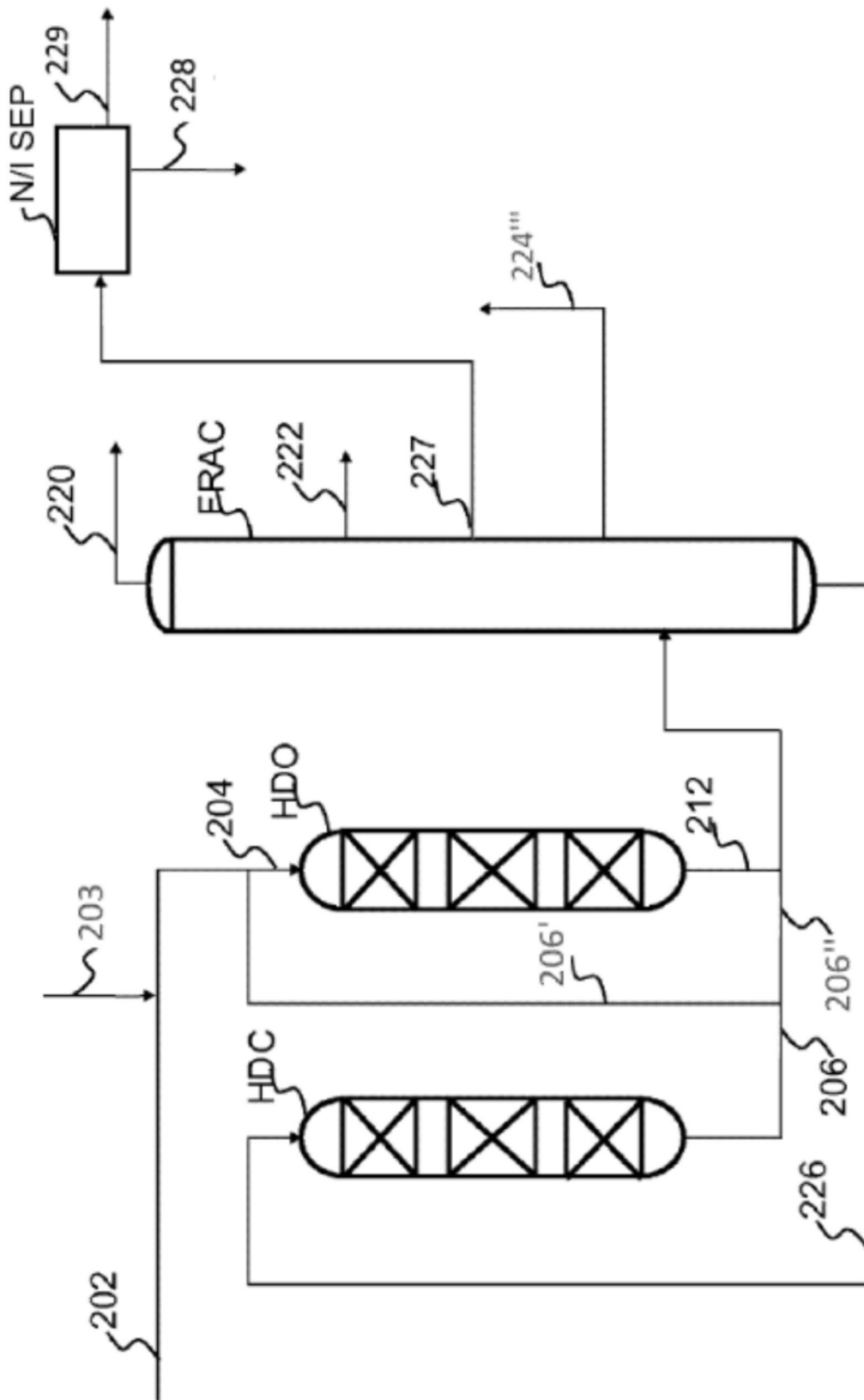


图4

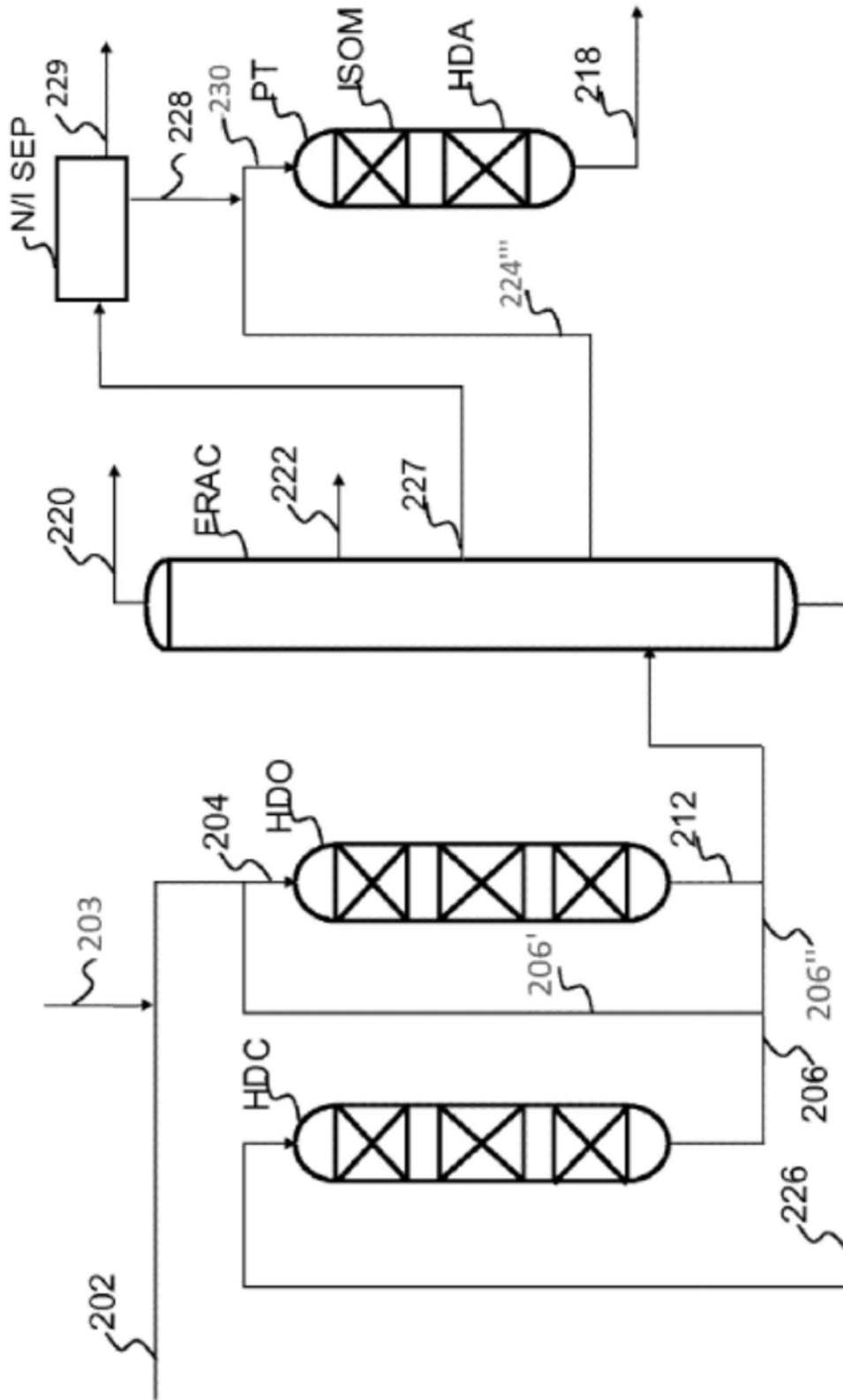


图5



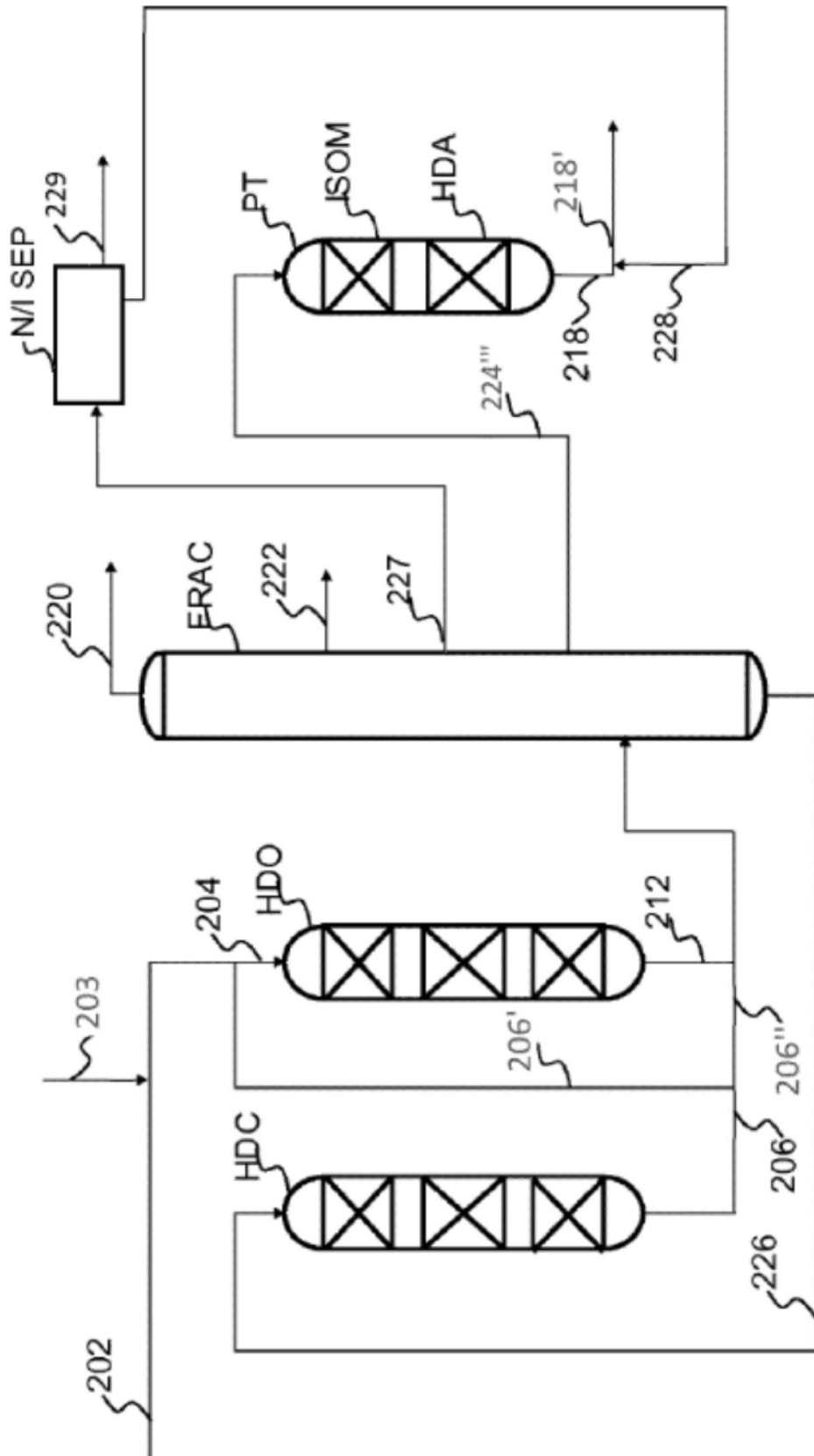


图6

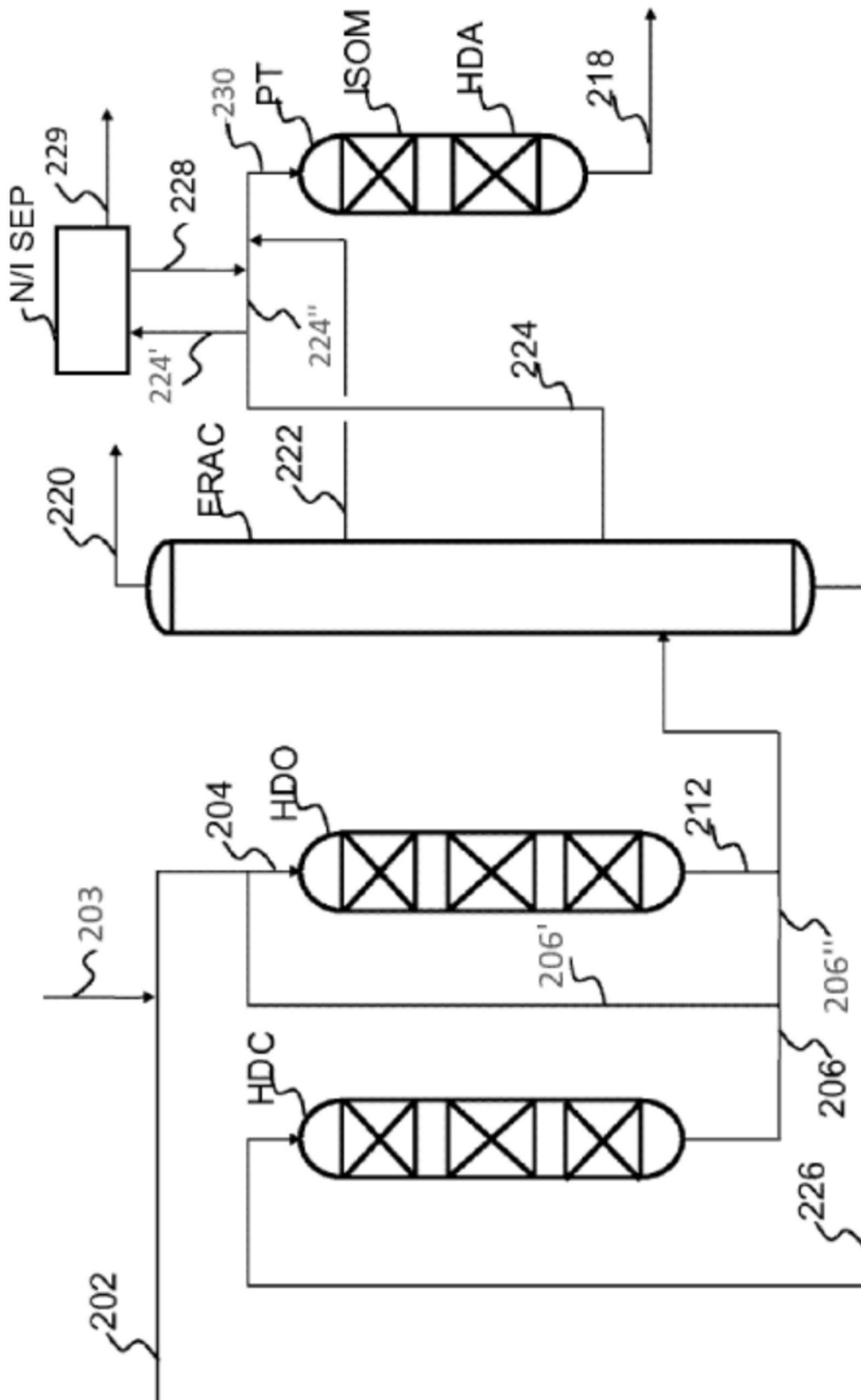


图7

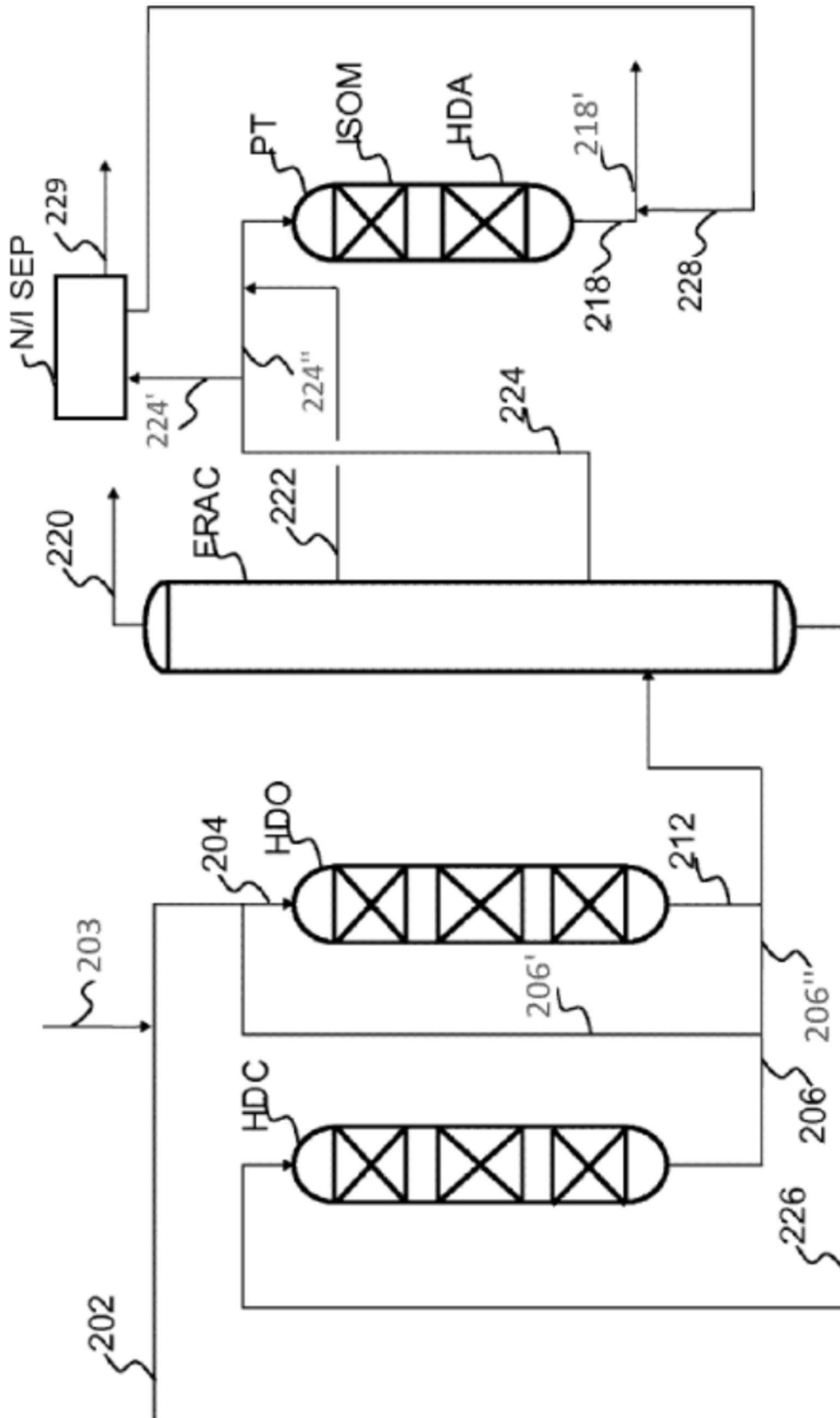


图8

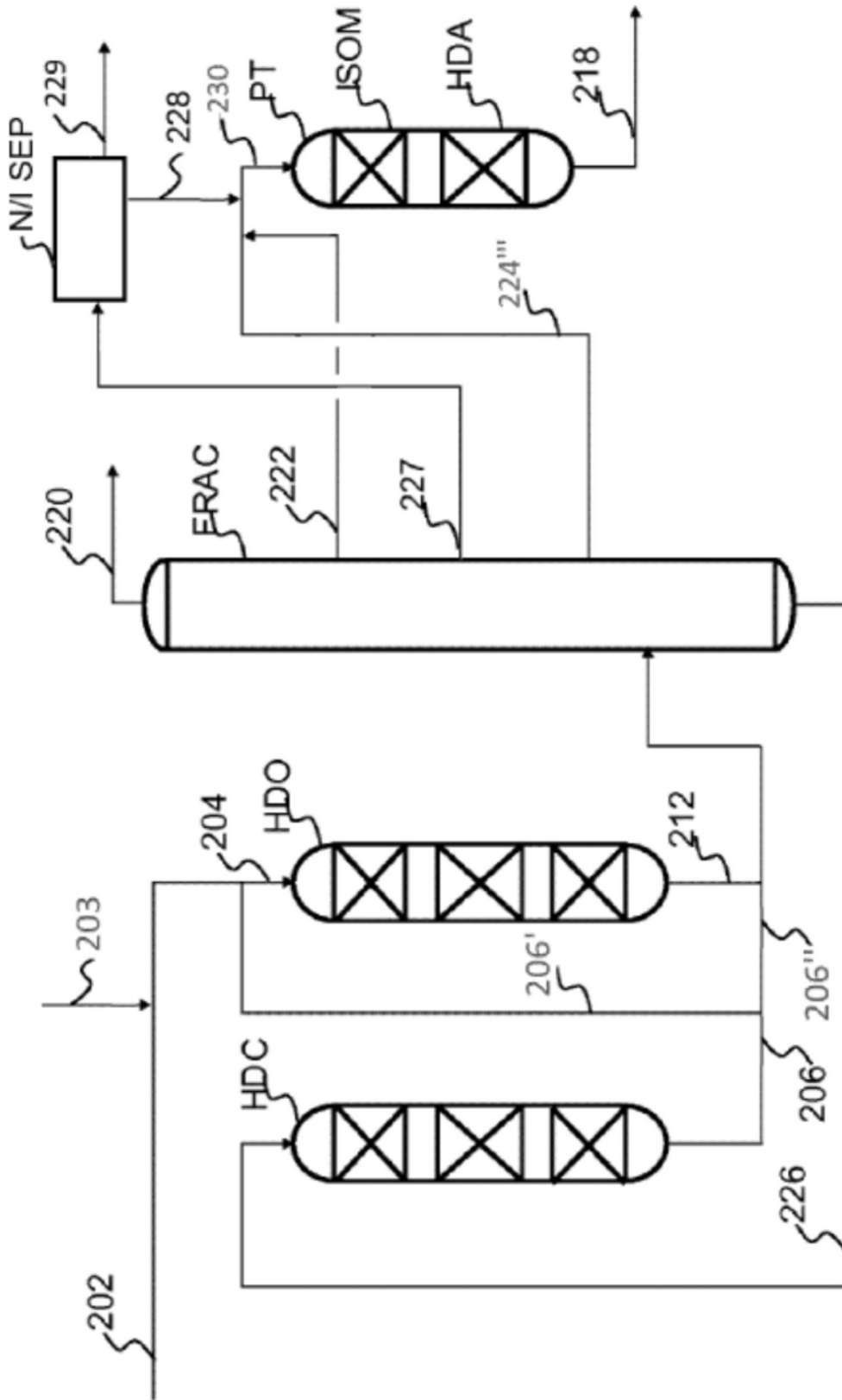


图9

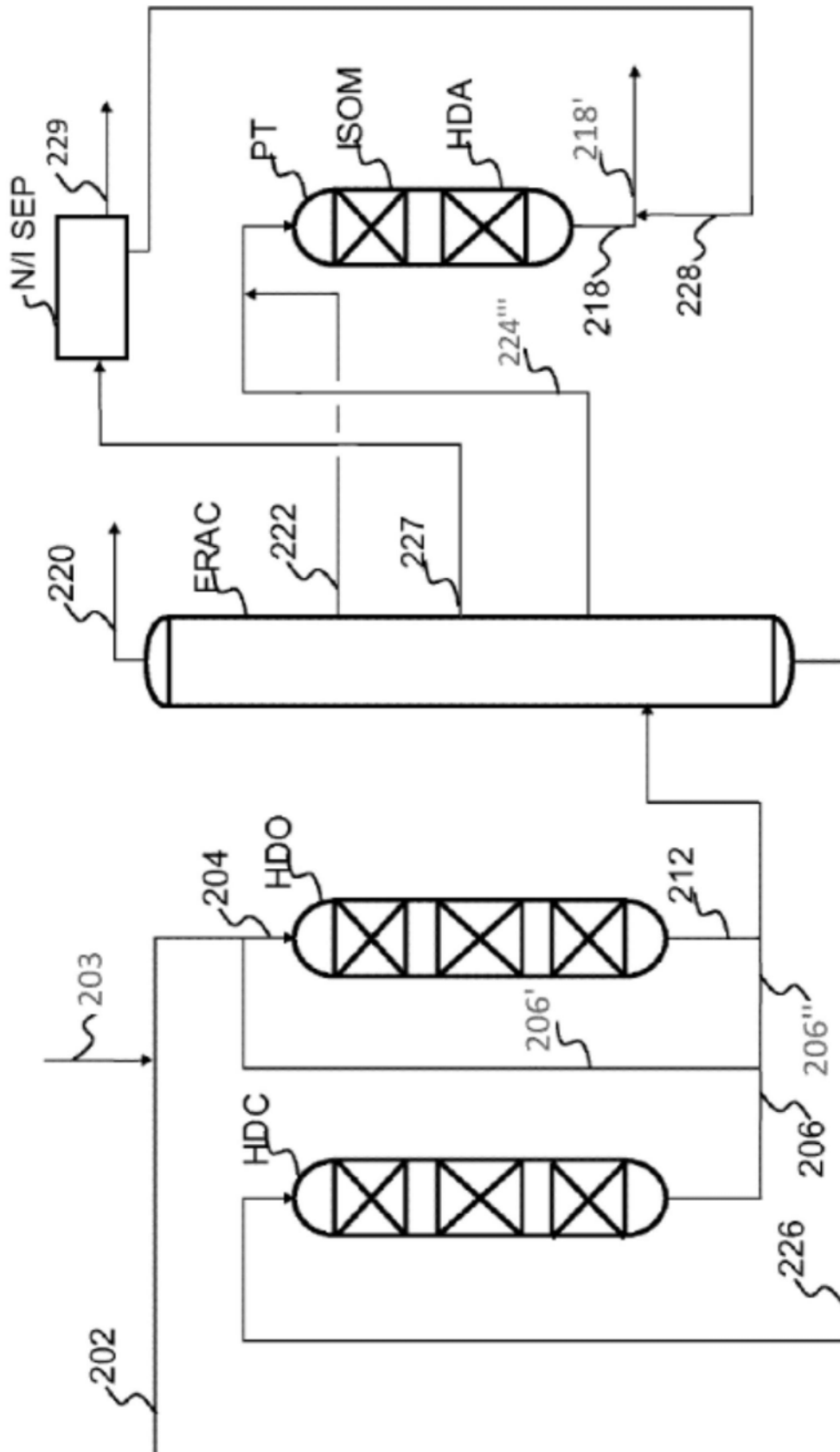


图10

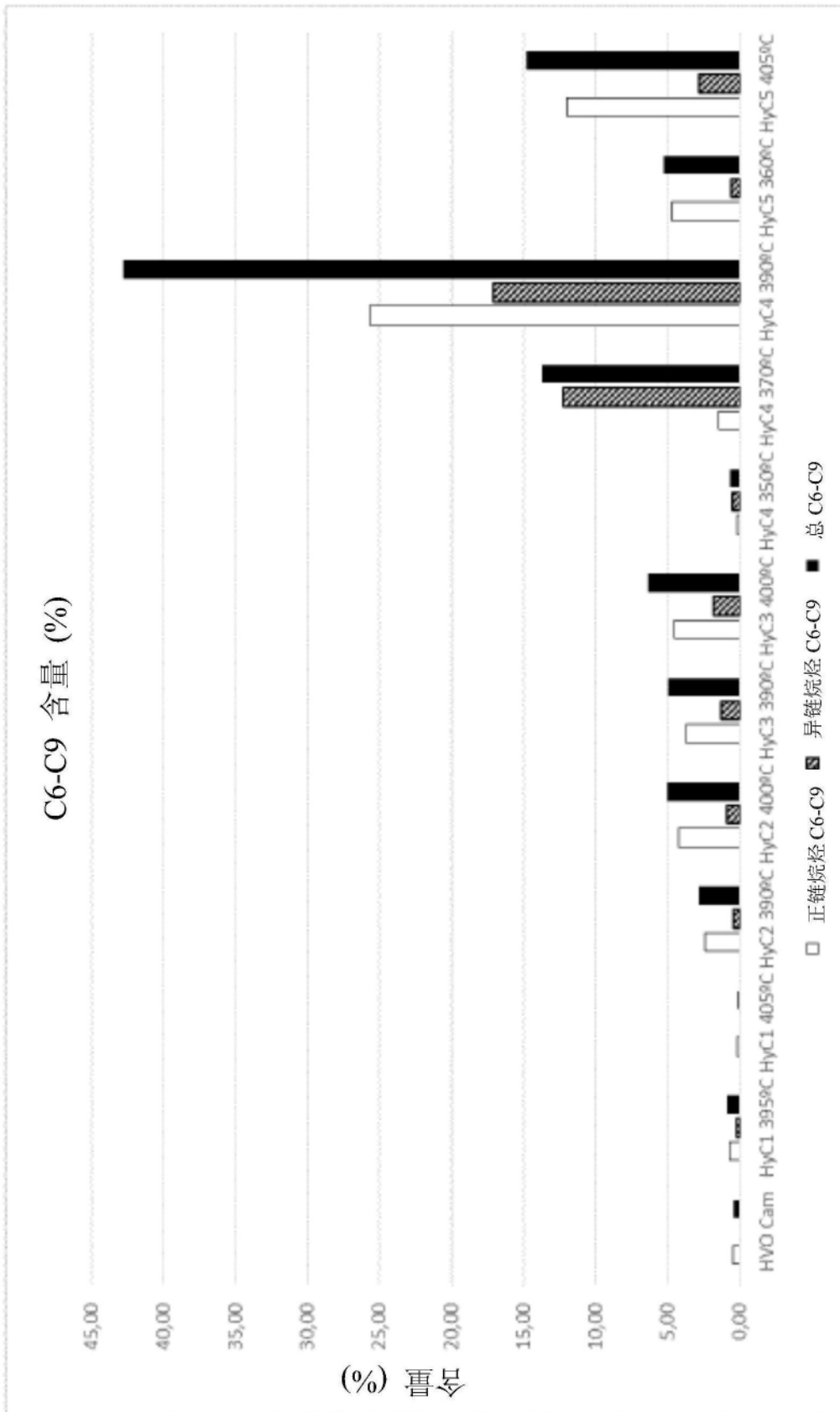


图11

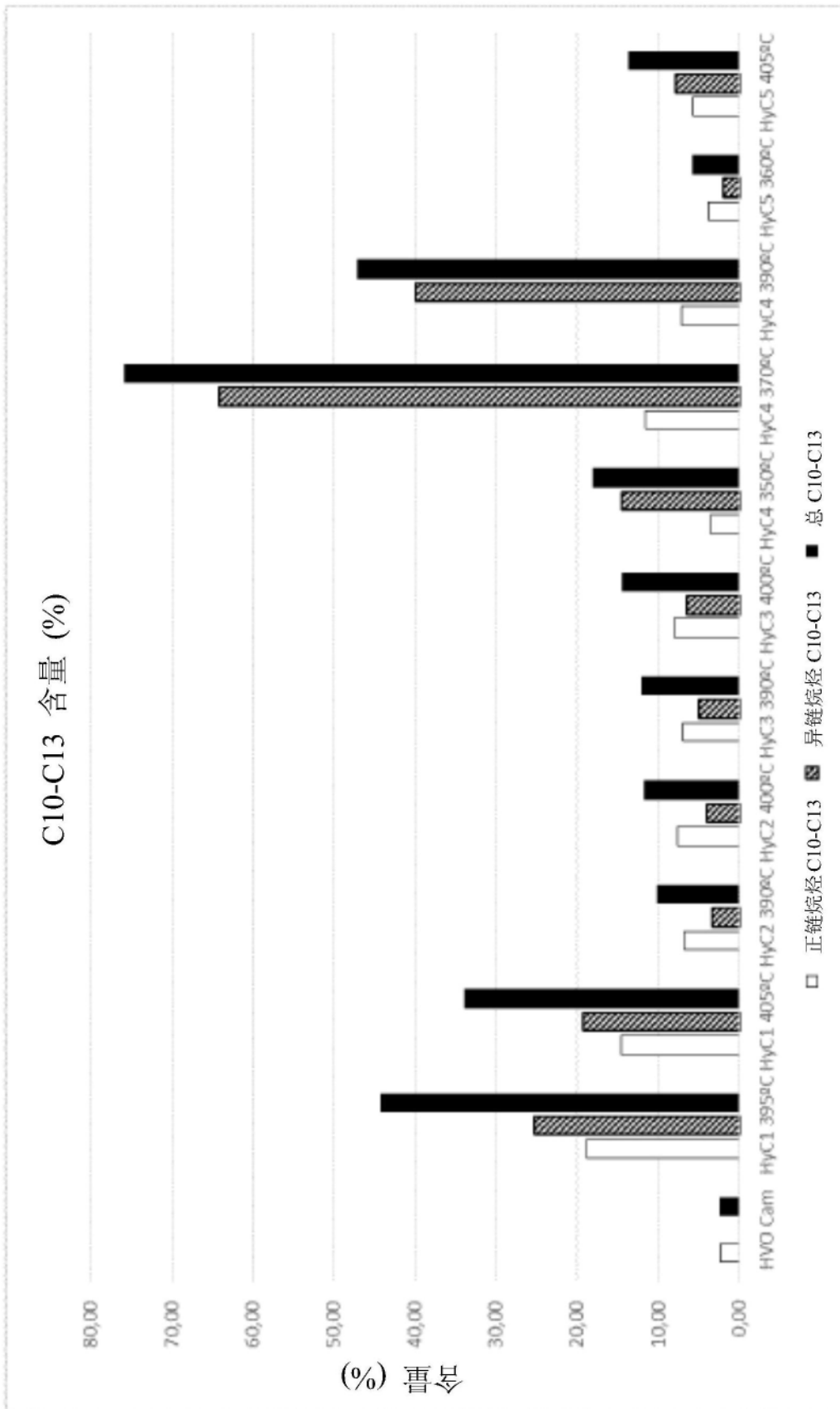


图12

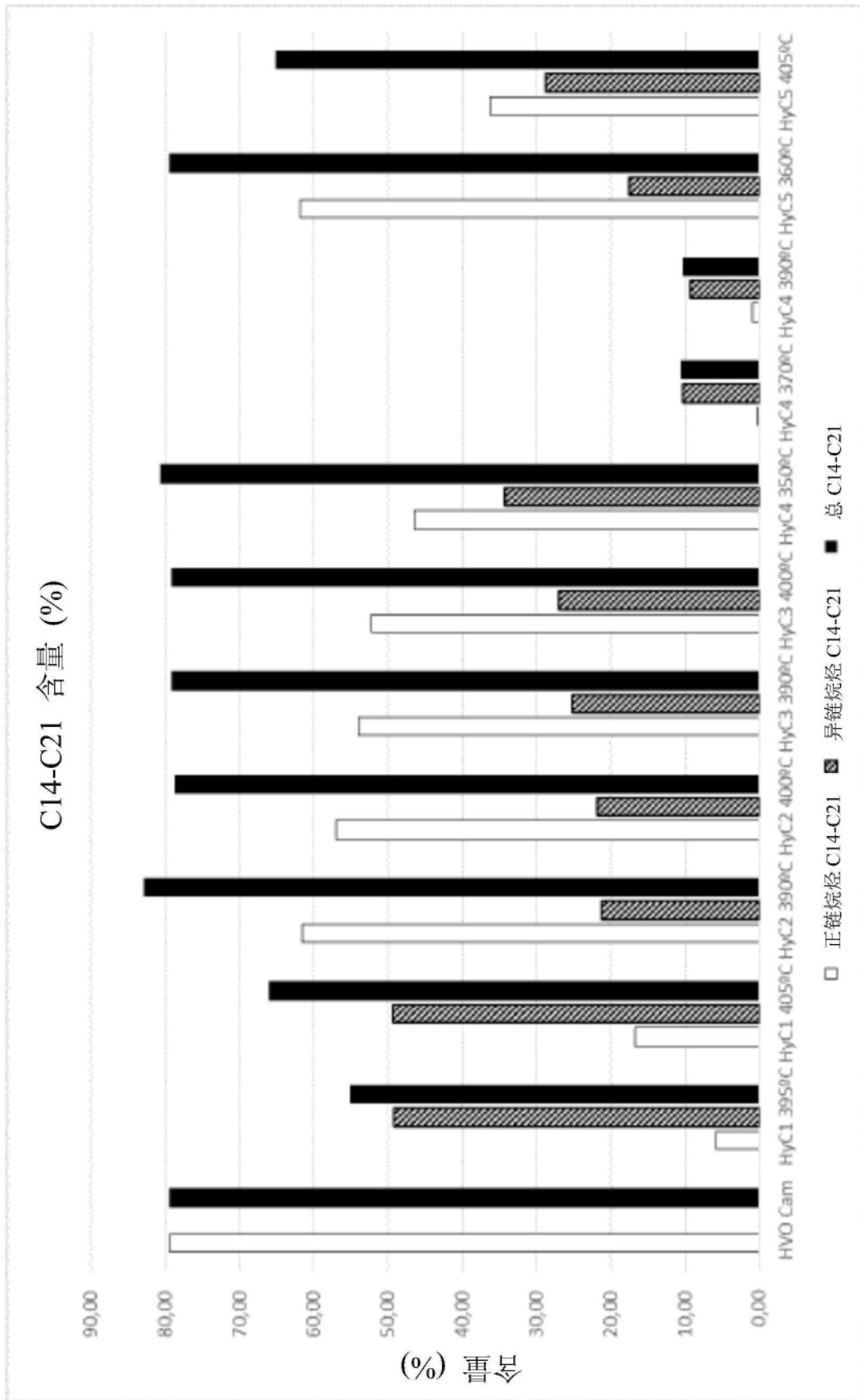


图13



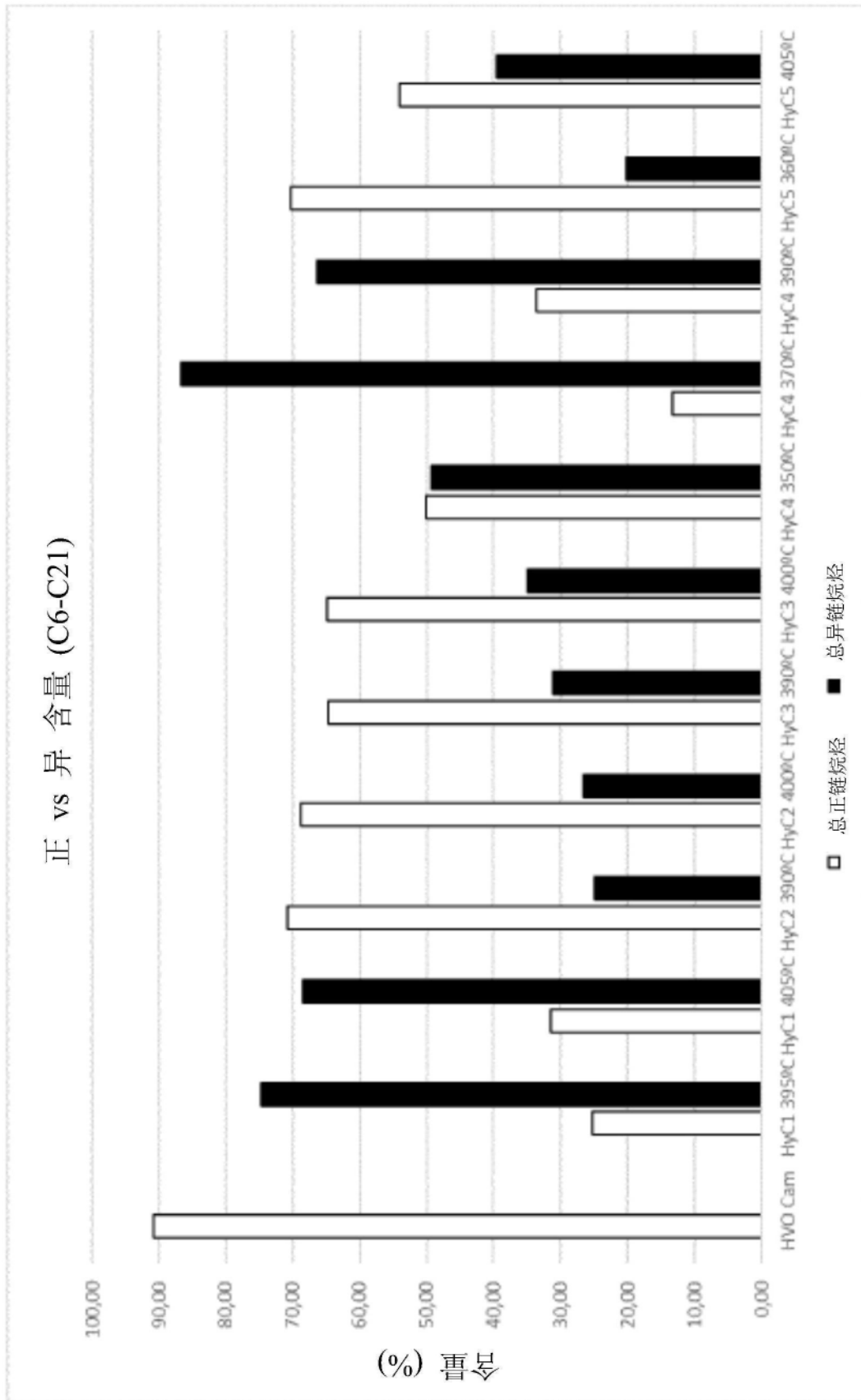


图14

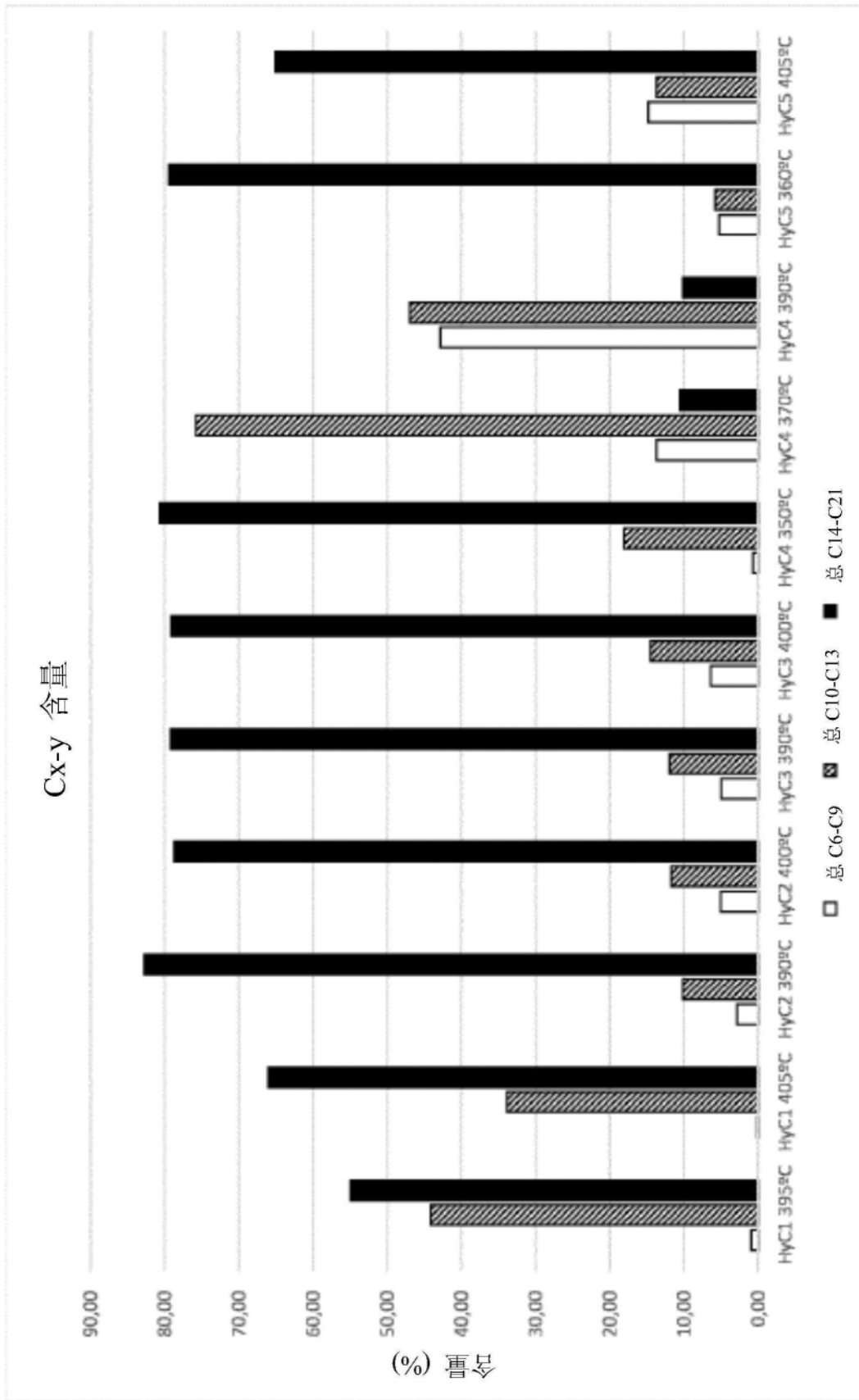


图15

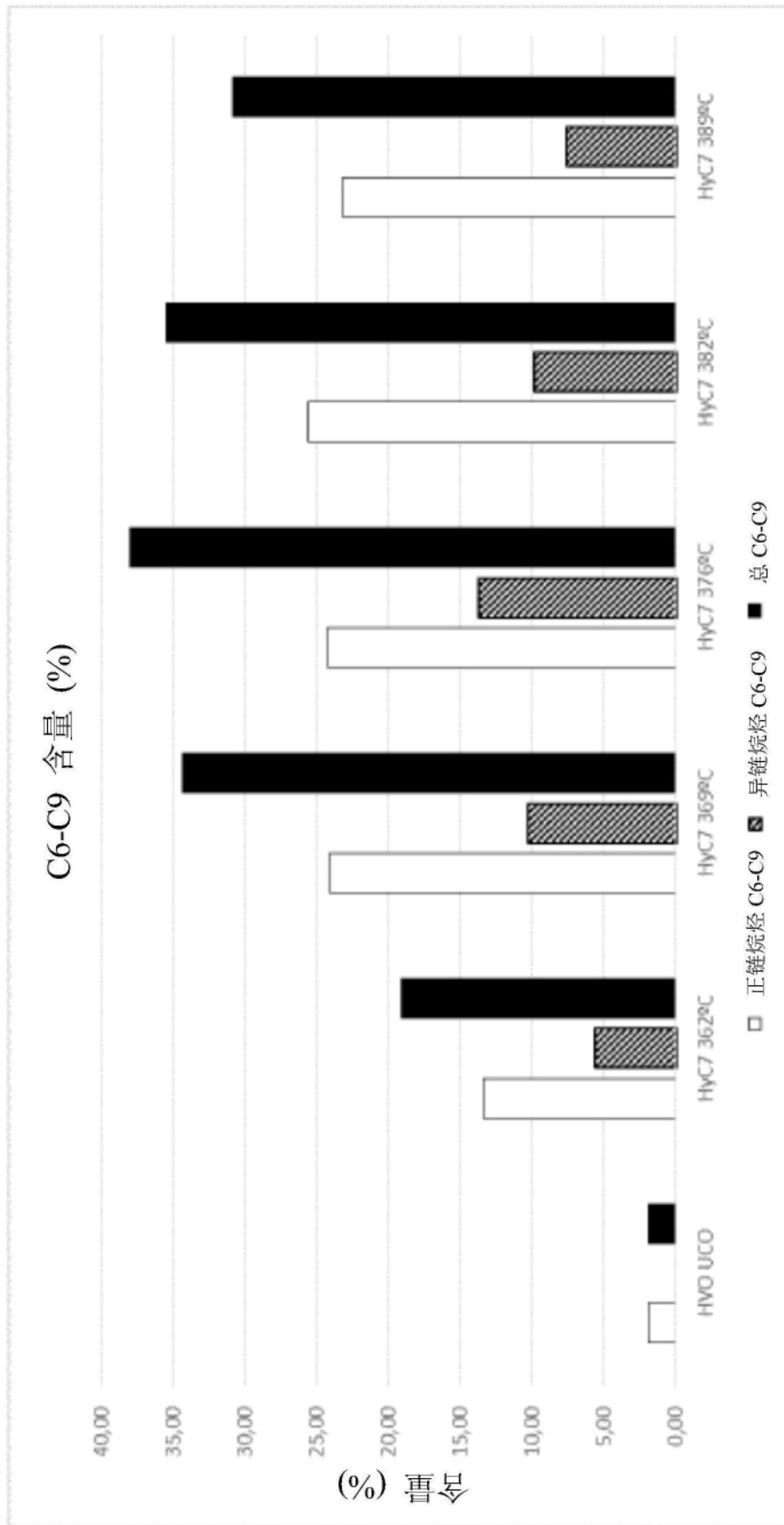


图16

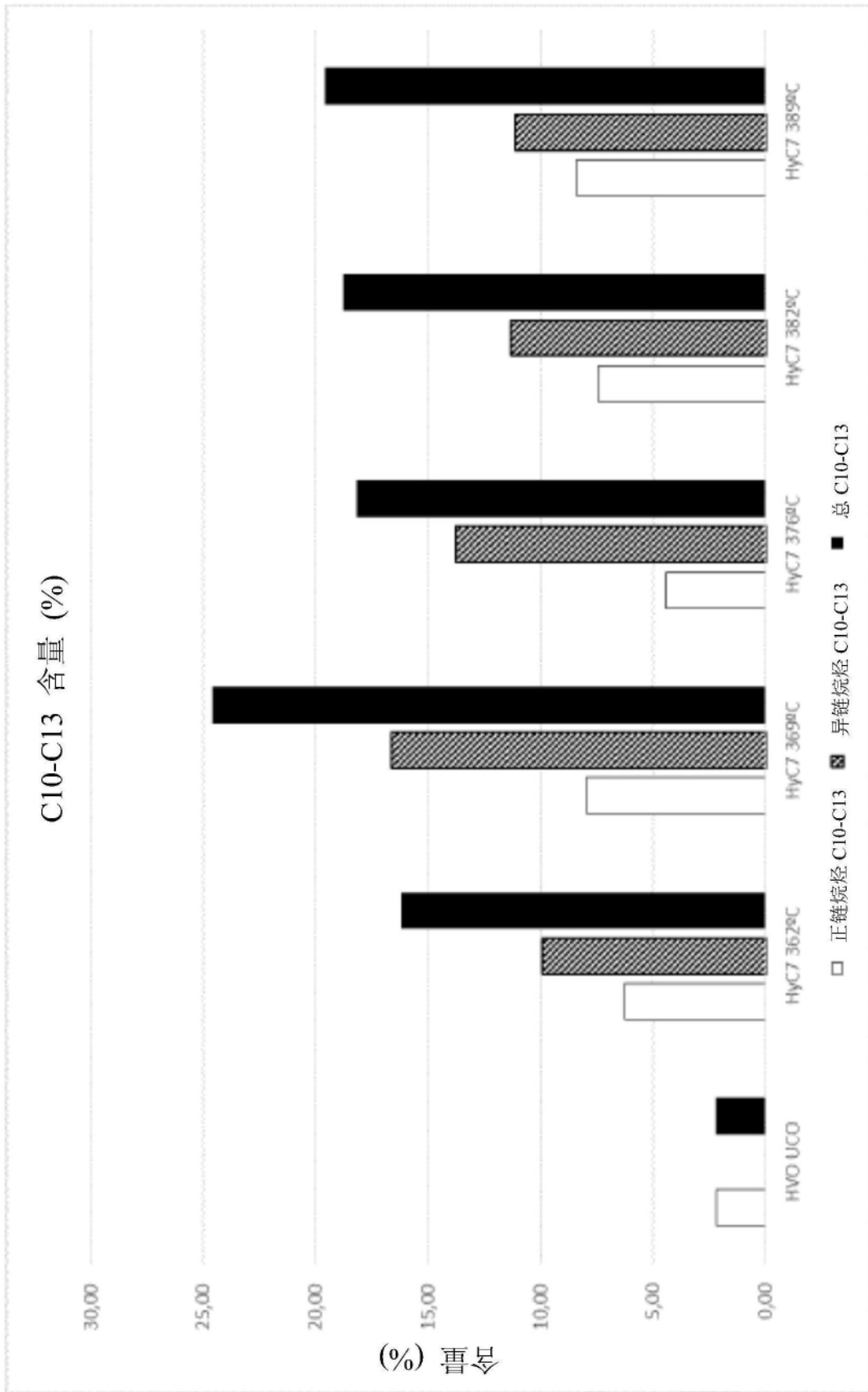


图17

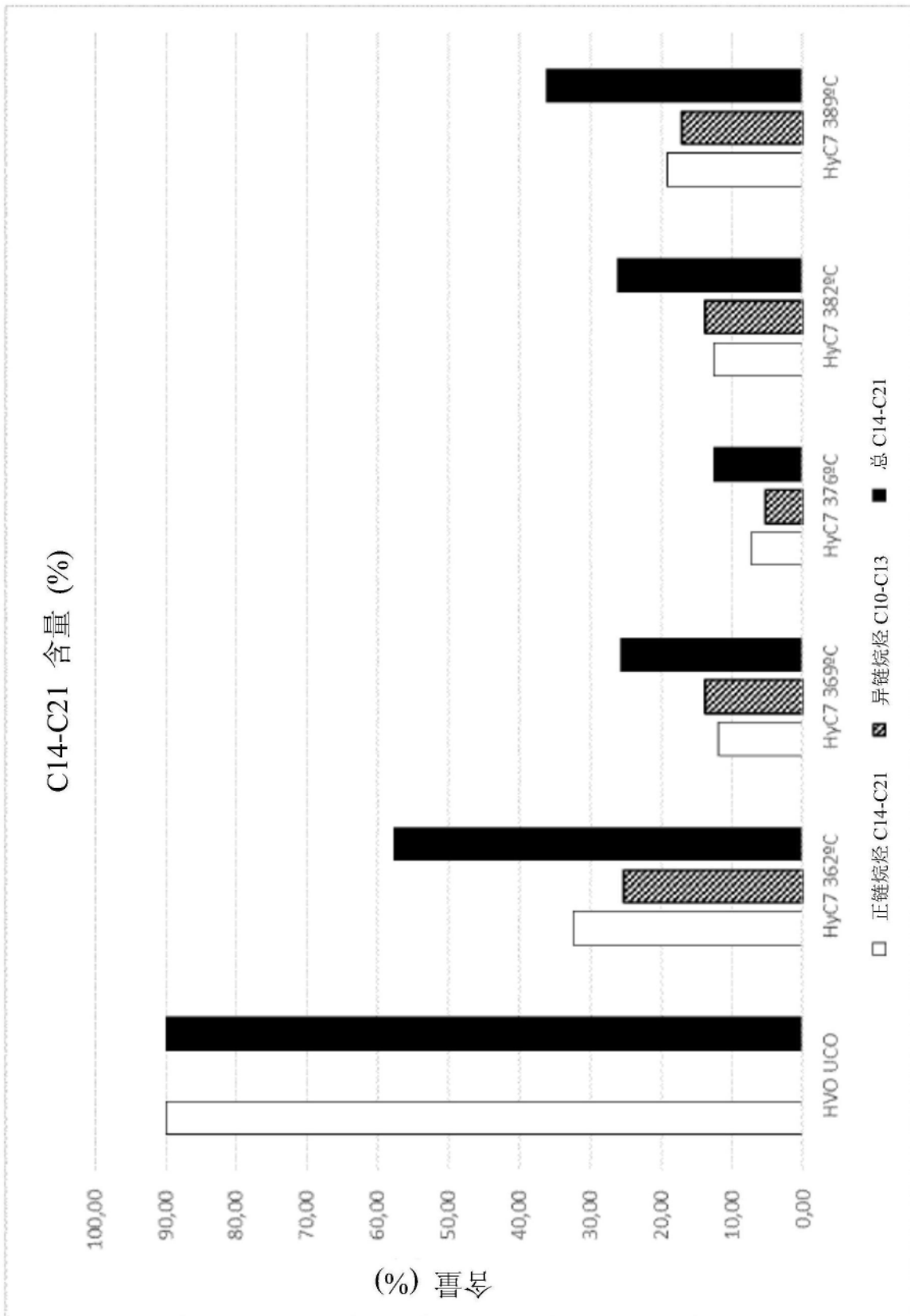


图18

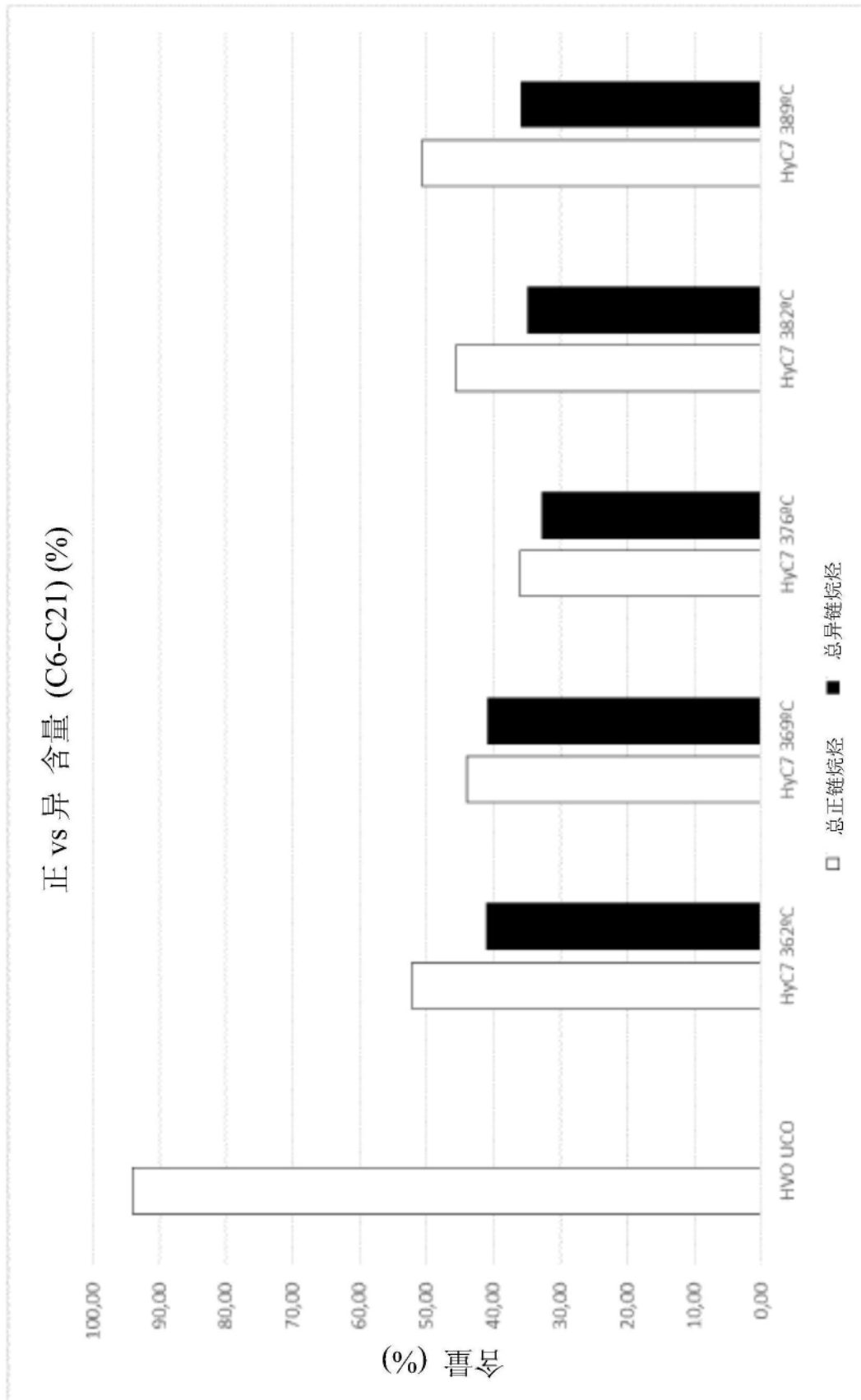


图19

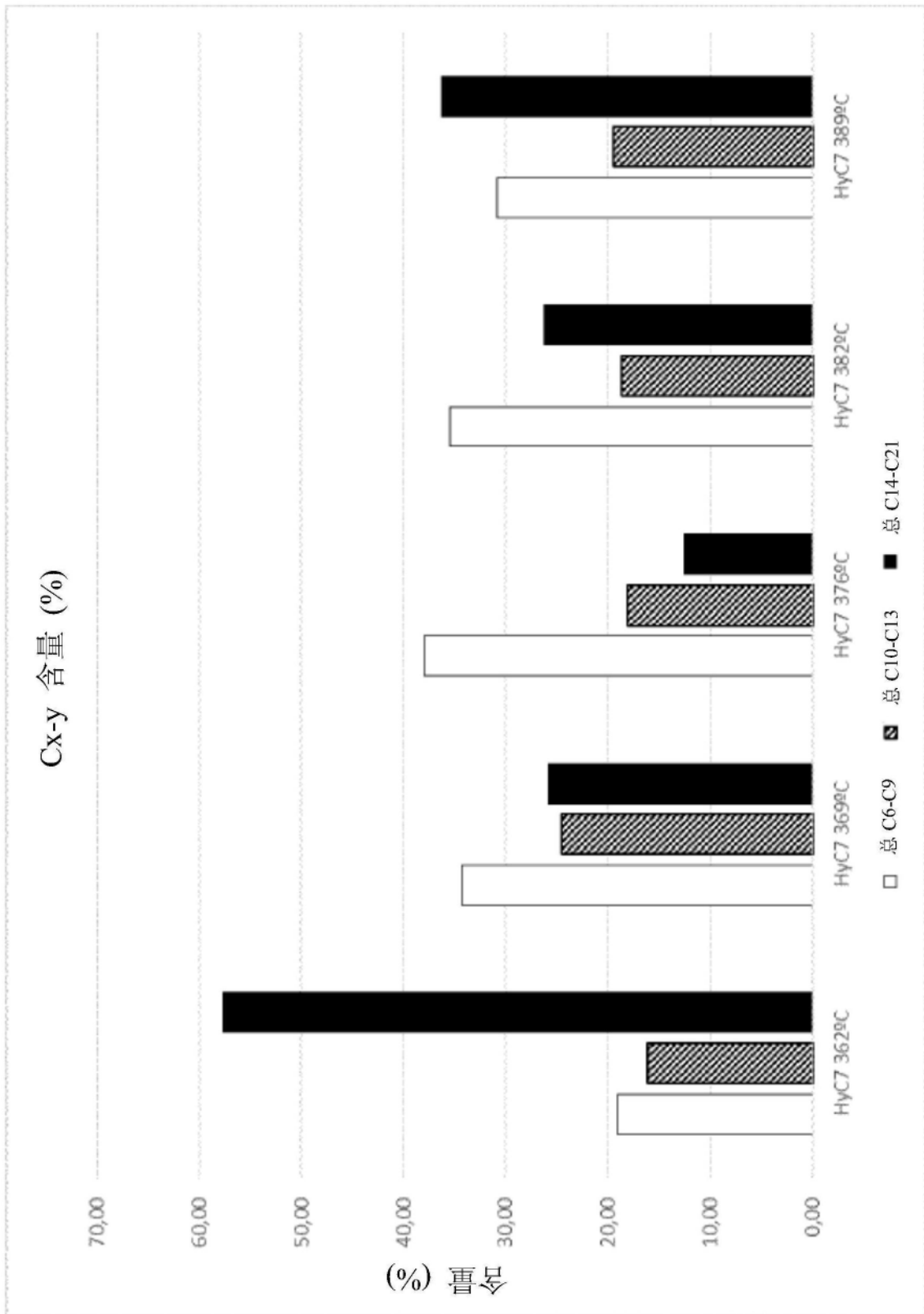


图20