



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102099112 B

(45) 授权公告日 2013. 11. 20

(21) 申请号 200980127584. 6

(22) 申请日 2009. 06. 24

(30) 优先权数据

08158917. 8 2008. 06. 25 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 01. 17

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2009/057918 2009. 06. 24

(87) PCT申请的公布数据

W02009/156452 EN 2009. 12. 30

(73) 专利权人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

(72) 发明人 J·梵贝纳姆 E·J·克雷格滕

A·H·詹森

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 王长青

(51) Int. Cl.

B01J 23/755(2006. 01)

B01J 23/883(2006. 01)

C10G 65/04(2006. 01)

C10G 45/08(2006. 01)

C10G 45/02(2006. 01)

C10G 45/62(2006. 01)

C10G 45/64(2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2008058664 A1, 2008. 05. 22, 实施例 2, 3, 说明书第 18 页最后 1 段 - 第 19 页第 1 段, 第 12 页第 3 段, 第 7 页第 1 段.

US 3523912 A, 1970. 08. 11, 实施例.

FR 2910017 A, 2008. 06. 20, 实施例.

审查员 李娇

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

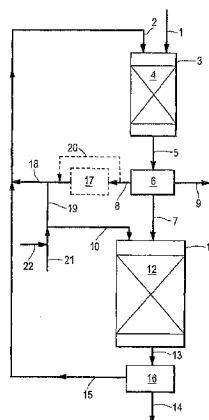
(54) 发明名称

制备链烷烃的方法

(57) 摘要

一种由包含三甘油酯、二甘油酯、单甘油酯和 / 或脂肪酸的原料制备链烷烃的方法, 所述方法包括如下步骤: (a) 通过在 250-380°C 的温度下和 20-160bar(绝压) 的总压下使氢和原料与加氢催化剂接触而使原料中的三甘油酯、二甘油酯、单甘油酯和 / 或脂肪酸加氢脱氧, 以得到包含链烷烃和水的流出物; (b) 从步骤 (a) 中得到的流出物中分离出富含链烷烃的液态物流; 和 (c) 通过在 280-450°C 的温度下和 20-160bar(绝压) 的总压下使氢和富含链烷烃的液态物流与加氢处理催化剂接触而使所述液态物流中的链烷烃加氢异构化, 其中所述加氢处理催化剂包含在载体上的硫化 Ni 和硫化 W 或 Mo 作为加氢组分, 和所述载体包含无定形二氧化硅 - 氧化铝和 / 或沸石化合物。

CN 102099112 B



1. 一种由包含三甘油酯、二甘油酯、单甘油酯和 / 或脂肪酸的原料制备链烷烃的方法, 所述方法包括如下步骤:

(a) 通过在 250-380°C 的温度下和 20-160bar 绝压的总压下使氢和原料与硫化加氢催化剂接触而使原料中的三甘油酯、二甘油酯、单甘油酯和 / 或脂肪酸加氢脱氧, 以得到包含链烷烃、硫化氢和水的流出物, 其中通过在方法的操作过程中向硫化加氢催化剂供应硫源以使所述催化剂保持硫化形式;

(b) 从步骤 (a) 中得到的流出物中分离出富含链烷烃的液态物流, 在步骤 (c) 中与加氢异构化催化剂接触之前, 不需要从所述液态物流中完全脱除硫化氢, 以得到富含链烷烃且包含溶解的硫化氢的液态物流; 和

(c) 通过在 280-450°C 的温度下和 20-160bar 绝压的总压下使氢和富含链烷烃且包含溶解的硫化氢的液态物流与加氢处理催化剂接触而使所述液态物流中的链烷烃加氢异构化, 其中所述加氢处理催化剂包含在载体上的硫化 Ni 和硫化 W 或 Mo 作为加氢组分, 和所述载体包含无定形二氧化硅-氧化铝和 / 或沸石化合物, 和其中基于所提供的氢体积计, 向步骤 (c) 提供 100-5000ppmv 的硫化氢或者等效量的硫化氢前体。

2. 权利要求 1 的方法, 其中在步骤 (b) 中, 在低温高压分离器中从步骤 (a) 中得到的流出物中分离出贫含水的气态物流、富含水的液态物流和富含链烷烃且包含溶解的硫化氢的液态物流。

3. 权利要求 2 的方法, 其中在步骤 (b) 中, 首先将流出物冷却至 10-150°C 的温度, 然后在分离容器中在比步骤 (a) 的总压低 0.5-10bar 的压力下, 将冷却后的流出物分离为贫含水的气态物流、富含水的液态物流和富含链烷烃且包含溶解的硫化氢的液态物流。

4. 权利要求 1 的方法, 其中在步骤 (b) 中, 在高温高压分离器中从步骤 (a) 中得到的流出物中分离出富含水的气态物流和富含链烷烃且包含溶解的硫化氢的液态物流。

5. 权利要求 4 的方法, 其中从富含水的气态物流中脱除水, 以得到贫含水的气态物流。

6. 权利要求 5 的方法, 其中在低温高压分离器中从富含水的气态物流中脱除水。

7. 权利要求 2、3 和 5 任一项的方法, 其中将贫含水的气态物流循环回步骤 (a) 和 / 或步骤 (c)。

8. 权利要求 7 的方法, 其中在循环回步骤 (a) 和 / 或步骤 (c) 之前, 将至少部分贫含水的气态物流在纯化装置中纯化。

9. 权利要求 8 的方法, 其中将至少部分贫含水的气态物流在变压吸收器或胺洗涤器中纯化。

10. 权利要求 9 的方法, 其中纯化装置为变压吸收器, 和部分贫含水的气态物流旁通过变压吸收器。

11. 权利要求 1 的方法, 其中所述原料包含植物油、动物油或它们的一种或多种的组合。

12. 权利要求 11 的方法, 其中所述原料包含鱼油。

13. 权利要求 11 的方法, 其中所述原料为菜籽油和 / 或棕榈油。

14. 权利要求 1 的方法, 其中将步骤 (c) 的流出物分离为气态流出物和包含沸点在柴油范围内的链烷烃的液态流出物。

制备链烷烃的方法

技术领域

[0001] 本发明提供一种由包含三甘油酯、二甘油酯、单甘油酯和 / 或脂肪酸的原料 (特别是由植物油、动物油或鱼油) 制备链烷烃的方法。

背景技术

[0002] 已知的是沸点在柴油范围内的链烷烃可以由来自生物源如植物油、动物油或鱼油的包含三甘油酯的原料来制备。

[0003] 例如在 US 4, 992, 605 中公开了一种制备在柴油沸程内的烃产品、主要为 C₁₅-C₁₈ 直链链烷烃的方法。所述方法包括在能有效引起原料加氢、加氢处理和加氢裂化的条件下 (温度为 350-450°C、压力为 4. 8-15. 2MPa、液时空速为 0. 5-5. 0hr⁻¹), 应用可商购的加氢处理催化剂加氢处理植物油或一些脂肪酸。作为合适的催化剂提到钴 - 钼和镍 - 钼加氢处理催化剂。在实施例中列举了 Co-Mo 和 Ni-Mo 催化剂。在 US4, 992, 605 的方法中, 产生的直链链烷烃具有不理想的冷流动性能, 即相对高的倾点和浊点。

[0004] 在 US 5, 705, 722 中公开了由具有相对高的不饱和化合物含量的包含牛油的生物质原料制备沸点在柴油燃料范围内的液态烃的方法。在至少 350°C 的温度下加氢处理所述原料。作为合适的催化剂提到钴 - 钼和镍 - 钼加氢处理催化剂。在实施例中列举了 Co-Mo 和 Ni-Mo 催化剂。同样在 US 5, 705, 722 的方法中, 所产生的主要为具有不理想的冷流动性能即相对高的倾点和浊点的正构烷烃。

[0005] EP 1396531 公开了将选自植物油、动物油或鱼油的原料转化为液态烃的方法, 所述方法包括加氢脱氧步骤, 之后是加氢异构化步骤。按这种方式, 产生了具有理想的冷流动性能的支链烃。加氢异构化步骤应用逆流流动原理操作。提到加氢脱氧步骤通常应用 NiMo 或 CoMo 催化剂。对于加氢异构化步骤, 催化剂可以包含 Pt、Pd 或还原态 Ni。贵金属加氢异构化催化剂 (Pt 或 Pd) 是优选的且进行了例举。在加氢脱氧步骤之前, 原料优选在温和条件下进行预加氢。

[0006] 在 EP 1396531 的方法中, 在加氢异构化步骤中使用昂贵的贵金属催化剂。由于贵金属催化剂对催化剂毒物非常敏感, 因此必须从加氢脱氧步骤的流出物中脱除杂质。通过加氢异构化步骤的逆流操作和 / 或加氢脱氧和加氢异构化步骤之间的汽提步骤可以实现此目的。

[0007] 在 W02008/058664 中公开了一种用于制备可用作柴油燃料或柴油燃料组分的烃馏分的方法, 所述方法由可能含有一定量自由脂肪酸的包含脂肪酸酯的生物来源混合物开始。W02008/058664 中公开的方法包括应用加氢催化剂的脱氧步骤、包括分离来自步骤 (a) 中的液体馏分的纯化步骤和洗涤步骤、以及加氢异构化步骤。例举用于加氢异构化步骤的催化剂包含在氧化铝上的铂, 因此为需要纯化步骤的对催化剂中毒敏感的贵金属催化剂。

发明内容

[0008] 现在已经发现, 通过应用加氢脱氧 / 加氢异构化过程, 包含三甘油酯、二甘油酯、

单甘油酯和 / 或脂肪酸的原料可以转化为具有极好的冷流动性能的链烷烃柴油组分, 其中在加氢异构化步骤中应用的加氢处理催化剂包含在酸性催化剂载体上的硫化 Ni 或硫化 W 或 Mo 作为加氢组分。在加氢异构化步骤中, 通过应用包含硫化 Ni 和硫化 W 或 Mo 作为加氢组分的催化剂替代应用贵金属加氢组分的催化剂, 在与加氢异构化催化剂接触之前, 不再需要从加氢脱氧步骤的流出物中完全脱除杂质如硫化氢、氨和水。对于优化加氢异构化催化剂的稳定性来说, 脱除大部分水看起来就足够了。

[0009] 因此, 本发明提供一种由包含三甘油酯、二甘油酯、单甘油酯和 / 或脂肪酸的原料制备链烷烃的方法, 所述方法包括如下步骤:

[0010] (a) 通过在 250-380°C 的温度下和 20-160bar (绝压) 的总压下使氢和原料与加氢催化剂接触而使原料中的三甘油酯、二甘油酯、单甘油酯和 / 或脂肪酸加氢脱氧, 以得到包含链烷烃和水的流出物;

[0011] (b) 从步骤 (a) 中得到的流出物中分离出富含链烷烃的液态物流; 和

[0012] (c) 通过在 280-450°C 的温度下和 20-160bar (绝压) 的总压下使氢和富含链烷烃的液态物流与加氢处理催化剂接触而使所述液态物流中的链烷烃加氢异构化, 其中所述加氢处理催化剂包含在载体上的硫化 Ni 和硫化 W 或 Mo 作为加氢组分, 和所述载体包含无定形二氧化硅 - 氧化铝和 / 或沸石化合物。

[0013] 本发明方法的一个重要优点是加氢异构化步骤不需要昂贵的贵金属催化剂。

[0014] 由于与现有技术的加氢脱氧 / 加氢异构化方法中的加氢异构化步骤中应用的贵金属催化剂相比, 包含硫化 Ni 和硫化 W 或 Mo 的催化剂对中毒不太敏感, 因此不需要将提供给加氢异构化步骤的那部分加氢脱氧流出物完全脱除杂质和 / 或逆流操作加氢异构化步骤。

[0015] 在加氢脱氧流出物中存在的大部分水即通常为至少 70% 将不在提供给加氢异构化步骤 (c) 的液态物流中存在。取决于分离步骤 (b) 的实施温度, 大部水将进入气态物流 (如果步骤 (b) 在高温下实施), 或者进入第二液态物流 (如果步骤 (b) 在低温下实施)。

[0016] 如硫化氢、氨、碳氧化物、轻烃和一些水的其它杂质可能在一定程度上保留在富含烃的液态物流中, 所述物流与加氢异构化催化剂接触, 而不会对催化剂具有负面影响。

附图说明

[0017] 附图示意性给出了本发明一种实施方案的工艺流程, 其中在步骤 (b) 中应用低温、高压分离器。

具体实施方式

[0018] 在本发明的方法中, 氢气与包含三甘油酯、二甘油酯、单甘油酯和 / 或脂肪酸的原料首先在加氢脱氧条件下与加氢催化剂接触 (步骤 (a))。在加氢脱氧步骤 (a) 中, 原料中的三甘油酯、二甘油酯、单甘油酯和 / 或自由脂肪酸转化为烃、水和碳氧化物。所发生的脱羧基程度取决于所应用的加氢催化剂和所应用的工艺条件。

[0019] 加氢脱氧条件包括 250-380°C 的温度和 20-160bar (绝压) 的压力。步骤 (a) 中的加氢脱氧温度优选为 280-340°C。这里所提到的加氢脱氧温度为加氢脱氧步骤 (a) 中发生的最大温度。由于加氢脱氧反应为强放热反应, 因此催化剂床层底部的温度通常比催化剂

床层上部的温度高。

[0020] 在步骤 (a) 中得到包含链烷烃和水的流出物。所述流出物还包含碳氧化物、未转化的氢以及如果原料含有含硫和 / 或含氮化合物时的硫化氢和 / 或氨。

[0021] 加氢催化剂优选包含硫化的加氢化合物,通常为与硫化钼或钨组合的硫化镍或钴。当应用这种硫化加氢催化剂时,为了在加氢脱氧步骤 (a) 的过程中保持催化剂处于硫化形式,通常向加氢催化剂提供硫源。结果,步骤 (a) 的流出物将包含硫化氢。

[0022] 步骤 (a) 的加氢催化剂可以为本领域中已知的适合于加氢脱氧的任何加氢催化剂,通常为包含元素周期表第 VIII 族和 / 或第 VIB 族金属或它们的化合物的催化剂。这种催化剂的例子为包含在载体上的 Pd、Pt、还原态 Ni、或硫化 CoMo、NiMo 或 NiW 作为加氢组分的催化剂。所述载体通常包含难熔氧化物,优选为氧化铝、无定形二氧化硅 - 氧化铝、二氧化钛或二氧化硅。所述载体可以包含沸石化合物。

[0023] 如果应用包含硫化 CoMo、NiMo 或 NiW 的催化剂,则催化剂可以原料或非原位硫化。原位硫化可以通过在方法的操作过程中向步骤 (a) 的催化剂提供硫源实现,所述硫源通常为硫化氢或硫化氢前体即易于分解为硫化氢的化合物,如二甲基二硫醚、二 - 叔 - 壬基多硫醚或二 - 叔 - 丁基多硫醚。硫源可以与原料、氢一起提供或单独提供。一种替代的合适硫源为沸点在柴油或煤油沸程范围内打算与原料共同进料的包含硫的烃物流。基于所提供的氢体积计,优选向步骤 (a) 提供 100-5,000ppmv 的硫化氢,更优选为 500-1,000ppmv,或者等效量的硫化氢前体。

[0024] 在分离步骤 (b) 中,从步骤 (a) 中得到的流出物中分离富含链烷烃的液态物流。分离步骤 (b) 优选在高压下实施,即其压力比其中实施步骤 (a) 的反应容器的出口压力低 0.5-10bar,优选为低 1-5bar。

[0025] 步骤 (b) 可以在低温、高压分离器中实施,以从步骤 (a) 中得到的流出物中分离出贫含水的气态物流、富含水的液态物流和富含链烷烃的液态物流。低温高压分离器在本领域中是已知的。在低温高压分离器中,首先将步骤 (a) 的流出物冷却,优选冷却至 10-150°C 的温度,然后在分离容器中将冷却后的流出物分离为贫含水的气相和液相。由于密度不同,液相分离为富含水的液相和富含烃的液相。分离容器中的压力优选比其中实施步骤 (a) 的反应容器的出口总压低 0.5-10bar,更优选低 1-5bar。

[0026] 可以将步骤 (b) 的低温高压分离器中获得的贫含水的气态物流循环回步骤 (a) 和 / 或步骤 (c),任选在脱除如硫化氢、氨、碳氧化物、轻烃或蒸汽等杂质之后循环,以提供步骤 (a) 和 / 或步骤 (c) 中需要的部分氢。

[0027] 替代地,步骤 (b) 可以在高温高压分离器中实施,以从步骤 (a) 中得到的流出物中分离出富含水的气态物流和富含链烷烃的液态物流。高温高压分离器在本领域中是已知的。将会理解的是应选择高温高压分离器中的温度,从而充分分离水和链烷烃,同时所述温度尽可能地少地低于加氢异构化步骤 (c) 的入口温度。典型地,高温高压分离器中的温度为 160-350°C,通常为 180-320°C。富含水的气态物流将含有在步骤 (a) 的流出物中存在的大部分水。如果将气态物流循环回步骤 (a) 和 / 或步骤 (c),因此优选的是在循环之前从中脱除水。从富含水的气态物流中脱除水合适地在低温高压分离器中完成。因此,所得到的贫含水的气态物流可以任选在脱除如硫化氢、氨、碳氧化物、轻烃或蒸汽等杂质后循环回步骤 (a) 和 / 或步骤 (c),以提供步骤 (a) 和 / 或步骤 (c) 中需要的部分氢。

[0028] 分离步骤 (b) 中得到的富含链烷烃的液态物流在步骤 (c) 中进行加氢异构化。优选地,所述液态物流含有的水少于在步骤 (a) 的流出物中包含的水的 30wt%,更优选为少于 10wt%,甚至更优选为少于 5wt%。所述液态物流还可以包含杂质,如丙烷、溶解的硫化氢和碳氧化物。将会理解的是分离步骤 (b) 的温度越低,在富含链烷烃的液态物流中溶解的低分子量化合物的量越高。

[0029] 在加氢异构化步骤 (c) 中,通过在 280-450°C 的温度下和 20-160bar(绝压)的总压下使氢和富含链烷烃的液态物流与加氢处理催化剂接触而使所述液态物流中的链烷烃加氢异构化,其中所述加氢处理催化剂包含在载体上的硫化 Ni 和硫化 W 或 Mo 作为加氢组分,和所述载体包含无定形二氧化硅-氧化铝和 / 或沸石化合物。加氢异构化温度优选为 300-400°C,更优选为 330-380°C。

[0030] 步骤 (a) 和 (c) 每一步的总压优选为 40-120bar(绝压),更优选为 50-80bar(绝压)。这里所提到的转化步骤的总压指该步骤包含催化剂的反应器容器的出口压力。

[0031] 步骤 (c) 的加氢处理催化剂包含在载体上的硫化 Ni 和硫化 W 或 Mo 作为加氢组分,和所述载体包含无定形二氧化硅-氧化铝和 / 或沸石化合物。所述催化剂及其制备在本领域中是公知的。步骤 (c) 的催化剂优选包含硫化 Ni 和硫化 W。所述催化剂可以包含硫化 Ni、W 和 Mo(硫化 NiMoW 催化剂)。步骤 (c) 的加氢处理催化剂可以按照与上面针对步骤 (a) 所述相同的方式原位或非原位硫化。当只有步骤 (c) 应用硫化催化剂时,优选将硫源提供给步骤 (c) 的催化剂床层。

[0032] 步骤 (c) 的催化剂可以包含沸石化合物。可以合适地应用具有加氢异构化活性的任何酸性沸石化合物。这种沸石化合物在本领域中是已知的。这种沸石化合物的例子包括沸石 Y、沸石 β 、ZSM-5、ZSM-12、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-48、SAPO-11、SAPO-41 和镁碱沸石,但不局限于此。

[0033] 从步骤 (a) 的流出物中直接或间接分离得到的贫含水的气态物流优选循环回步骤 (a) 和 / 或 (c),以提供加氢脱氧和 / 或加氢异构化反应需要的氢。可以向步骤 (a) 和 / 或 (c) 提供附加的新鲜氢。所述气态物流可以直接提供给步骤 (a) 和 / 或 (c),即不经过进一步纯化步骤来脱除非氢组分,例如碳氧化物、丙烷、蒸汽或硫化氢。为了防止惰性物质过度累积,优选在循环回步骤 (a) 和 / 或 (c) 之前,从所述气态物流中脱除至少部分碳氧化物。

[0034] 从贫含水的气态物流中脱除非氢组分可以通过本领域中已知的任何合适技术来完成,例如通过变压吸收或胺洗涤来完成。

[0035] 优选地,在循环回步骤 (a) 和 / 或步骤 (c) 之前,贫含水的气态物流在纯化单元中纯化,更优选在变压吸收器或胺洗涤器中纯化。

[0036] 在步骤 (a) 和 (c) 的每一步中,催化剂通常以单个催化剂床层或两个或更多个催化剂床层串联的形式排布。步骤 (a) 和 (c) 的每一步均在单独反应器容器中实施。优选地,步骤 (a) 和 (c) 的每一步的催化剂床层均包含在单个反应器容器中。如果步骤 (a) 或步骤 (c) 包含两个或更多个串联的催化剂床层,则各催化剂床层可以处于单独的反应器容器中。

[0037] 在步骤 (a) 和步骤 (c) 中,液态物流(即步骤 (a) 中的原料和步骤 (c) 中的富含链烷烃的液态物流)和氢均优选与催化剂并流接触。

[0038] 为了控制步骤 (a) 的催化剂床层的温升,可以分阶段供应原料和 / 或氢。控制催

化剂床层温升的一种替代方法是稀释提供给步骤 (a) 的原料, 优选通过将步骤 (b) 中获得的富含链烷烃的液态物流部分循环回步骤 (a) 来实现。

[0039] 提供给步骤 (a) 的催化剂的氢与原料的比通常为每千克原料 200-10,000 标升 (NL), 即在标准 T 和 p 条件 (0°C 和 1atm) 下的升数, 优选为 500-8,000NL/kg, 更优选为 800-3,000NL/kg。这里所提到的原料指原料和稀释剂的总量, 即如果原料用液态循环物流稀释的话, 则为原料和液态循环的总量。

[0040] 原料通常以每升催化剂每小时 0.1-10kg 原料的重时空速 (WHSV) 提供给步骤 (a) 的催化剂, 优选为 0.2-5.0kg/L.hr, 更优选为 0.5-3.0kg/L.hr。加氢异构化步骤 (c) 的 WHSV 优选为每升催化剂每小时 0.1-2.0kg 原料, 更优选为 0.5-1.0kg/L.hr。由于步骤 (c) 的 WHSV 优选低于步骤 (a) 的 WHSV, 因此步骤 (c) 的催化剂床层优选大于步骤 (a) 的催化剂床层。这里所提到的步骤 (c) 的 WHSV 为每小时每升步骤 (c) 的催化剂的富含链烷烃的液态物流的重量。

[0041] 可以向步骤 (c) 的催化剂加入附加的氢, 其目的是急冷 (冷却) 或向步骤 (c) 提供热量。

[0042] 如果步骤 (c) 是并流操作, 则步骤 (c) 的流出物优选被分离为包含氢、碳氧化物、蒸汽和轻烃的气态流出物和液态流出物。气态流出物中的氢 (优选在脱除其它组分后) 优选循环回步骤 (a) 和 / 或步骤 (c)。液态流出物包含沸点在柴油范围内的链烷烃, 并可以合适地用于柴油燃料中。部分液态流出物可以循环回步骤 (a) 和 / 或步骤 (c), 以帮助控制放热反应的温升。

[0043] 原料包含三甘油酯、二甘油酯、单甘油酯和 / 或脂肪酸。优选地, 原料包含三甘油酯, 更优选包含至少 40wt% 的三甘油酯, 甚至更优选为至少 60wt%。合适地, 原料包含植物油、动物油或鱼油来提供三甘油酯。优选地, 原料为植物油、动物油或鱼油。可以应用植物油、动物油、鱼油的混合物和包含植物油、动物油和 / 或鱼油的混合物。优选地, 植物油、动物油或鱼油为无水或精制形式。油或脂肪可以含有自由脂肪酸和 / 或脂肪酸的单酯 (单甘油酯) 和在油或脂肪中天然存在的其它化合物, 例如类胡萝卜素、磷脂、萜烯、固醇、脂肪醇、维生素 E、聚异戊二烯、糖类和蛋白质。

[0044] 合适的植物油包括菜籽油、棕榈油、椰子油、玉米油、大豆油、红花油、葵花籽油、亚麻籽油、橄榄油和花生油。合适的动物油包括猪肉猪油、牛脂、羊脂和鸡脂。特别优选的原料为菜籽油和棕榈油, 特别是棕榈油。已经发现, 特别地, 使用棕榈油导致所得到的链烷烃具有好的冷流动性能。

[0045] 加氢步骤 (a) 前, 原料可以经历预加氢步骤, 以使甘油酯的脂肪酸链和自由脂肪酸中的双键饱和。预加氢将减少双键的副反应, 如聚合、成环和芳构化。在该预加氢步骤中, 通常在比步骤 (a) 的加氢脱氧条件更温和的条件下在氢气存在下使原料与加氢催化剂接触。预加氢催化剂可以为本领域中已知的任何加氢催化剂, 优选为包含硫化 Ni 或 Co 和硫化 W 或 Mo 的催化剂。

[0046] 优选地, 将提供给步骤 (a) 的含甘油酯和 / 或自由脂肪酸的原料预热至至多 320°C 的温度。超过 320°C, 可能会发生热降解。

[0047] 附图的详细描述

[0048] 附图示意性给出了本发明的一个实施方案的工艺流程。换热器和压缩机未示出。

[0049] 将植物油物流 1 和包含氢气的气态物流 2 提供给反应器容器 3, 反应器容器 3 包括含硫化的加氢催化剂的催化剂床层 4。在催化剂床层 4 中, 植物油 1 被加氢脱氧, 和得到包含链烷烃和水的流出物 5。将流出物 5 提供给低温高压分离器 6, 并分离为富含链烷烃的液态物流 7、贫含水的气态物流 8 和富含水的液态物流 9。将液态物流 7 和富含氢的气态物流 10 提供给反应器容器 11, 反应器容器 11 包括含硫化 NiW 加氢处理催化剂的催化剂床层 12。在催化剂床层 12 中, 液态物流 7 被加氢异构化, 并得到流出物 13, 流出物 13 在分离器 16 中被分离为液态产物物流 14 和气态物流 15。任选在变压吸收单元 17 中纯化后, 将贫含水的气态物流 8 作为物流 18 和 19 分别循环回催化剂床层 4 和 12。如果在循环回催化剂床层 4 和 / 或 12 之前将气态物流 8 纯化, 则物流 8 的部分 20 可以旁通过变压吸收单元 17 以减少氢气损失。

[0050] 使补充氢 21 与气态循环物流 19 混合, 并作为富含氢的气态物流 10 提供给催化剂床层 12。为了提供所需的硫化氢以保持床层 4 和 12 中的催化剂处于硫化形式, 将气态硫化氢前体 22 例如二甲基二硫醚脉冲加入氢气物流 21 中。替代地, 可以将气态硫化氢前体加入到气态物流 2 中, 即提供给加氢脱氧催化剂床层 4 的含氢的气态物流中, 或者加入到物流 21 和 2 中。

[0051] 加氢异构化步骤的流出物 13 分离后得到的气态物流 15 与循环物流 18 混合, 以作为含氢的气态物流 2 循环回加氢脱氧步骤的催化剂床层 4。

[0052] 实施例

[0053] 通过如下非限定性实施例进一步描述本发明。

[0054] 在第一反应器中, 使精制的棕榈油经硫化加氢催化剂床层加氢脱氧。在高温高压分离器中将第一反应器的流出物分离为富含链烷烃的液态物流和气态物流。富含链烷烃的液态物流具有 20mg/kg (20ppmw) 的水含量, 并以每小时每升催化剂 1.0kg 油的重时空速进料至包含含 75mL 加氢异构化催化剂 (无定形二氧化硅 - 氧化铝上的 5wt% NiO 和 21wt% W₂O₃) 和 75mL 碳化硅小球的催化剂床层的第二反应器中。以每 kg 液态物流 1,500NL 氢的流量向第二反应器提供纯氢物流。为了保持加氢异构化催化剂处于硫化形式, 在将富含链烷烃的液态物流进料至第二反应器之前, 向其中加入以烃的重量计含量等价于 5000ppm 硫的二 - 叔 - 丁基多硫醚。

[0055] 第二反应器中催化剂床层的温度利用烤箱保持为 365°C。第二反应器中的总压为 51bar (绝压)。

[0056] 第二反应器的液态流出物的浊点和倾点分别按 ASTM D 2500 和 ASTM D 97 进行测量。液态流出物的浊点为 -30°C 和倾点为 -35°C。液态流出物中支链链烷烃的重量百分数为 56.3%。

