



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) **ЗАЯВКА НА ИЗОБРЕТЕНИЕ**

(21)(22) Заявка: 2017140937, 27.04.2016

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
27.04.2015 US 14/696,632

(43) Дата публикации заявки: 27.05.2019 Бюл. № 15

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 27.11.2017(86) Заявка РСТ:
US 2016/029445 (27.04.2016)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2016/176255 (03.11.2016)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, строение 3,
ООО "Юридическая фирма Городиский и
Партнеры"

(71) Заявитель(и):

ГЭЗ ТЕКНОЛОДЖИ ИНСТИТЮТ (US)

(72) Автор(ы):

ЛИНК Мартин Б. (US),
МАРКЕР Терри Л. (US),
РОБЕРТС Майкл Дж. (US),
ФЕЛИКС Ларри Дж. (US)(54) **СОВМЕСТНАЯ ОБРАБОТКА ДЛЯ КОНТРОЛЯ СПОСОБОВ ГИДРОПИРОЛИЗА И ИХ ПРОДУКТОВ**

(57) Формула изобретения

1. Способ получения жидких углеводородных продуктов, включающий:

а) гидропиролиз сырья, содержащего биомассу, в реакционном сосуде гидропиролиза, содержащем водород и катализатор деоксигенации, с получением выходящего потока реактора гидропиролиза, содержащего по меньшей мере один неконденсируемый газ, частично деоксигенированный продукт гидропиролиза и частицы угля;

б) гидроконверсию по меньшей мере части частично деоксигенированного продукта гидропиролиза в реакционной зоне гидроконверсии, содержащей по меньшей мере один реакционный сосуд гидроконверсии, содержащий катализатор гидроконверсии, с получением выходящего потока реактора гидроконверсии; и

с) выделение по существу полностью деоксигенированного жидкого углеводорода и газообразной смеси из выходящего потока реактора гидроконверсии,

где (i) рабочие условия в реакторе гидропиролиза, (ii) рабочие условия в реакторе гидроконверсии, (iii) свойство по существу полностью деоксигенированного жидкого углеводорода, или (iv) любая комбинация (i), (ii) и/или (iii) улучшаются благодаря совместной обработке предшественника алифатического углеводорода или предшественника ароматического углеводорода по меньшей мере в одном из реакционного сосуда гидропиролиза и реакционного сосуда гидроконверсии.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанный предшественник алифатического

углеводорода содержит (1) компонент, содержащий триглицерид, или (2) продукт синтеза Фишера-Тропша (ФТ).

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что указанный компонент, содержащий триглицерид, или продукт синтеза Фишера-Тропша (ФТ) подвергают предварительной обработке.

4. Способ по п. 2 или 3, отличающийся тем, что указанный компонент, содержащий триглицерид, содержит растительное масло или животный жир.

5. Способ по любому из пп. 1-4, отличающийся тем, что указанный предшественник ароматического углеводорода содержит (1) неочищенную пиролизную нефть, (2) побочный продукт крафт-процесса или сульфатной варки, (3) продукт, полученный из биомассы, или (4) лигнин.

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что неочищенную пиролизную нефть, побочный продукт крафт-процесса или сульфатной варки, продукт, полученный из биомассы, или лигнин подвергают предварительной обработке.

7. Способ по любому из пп. 1-6, включающий совместную обработку предшественника алифатического углеводорода, где указанное свойство представляет собой повышенное цетановое число фракции с интервалом кипения дизеля деоксигенированного жидкого углеводорода.

8. Способ по любому из пп. 1-7, включающий совместную обработку предшественника алифатического углеводорода, где указанное свойство представляет собой повышенный выход фракции с интервалом кипения дизеля деоксигенированного жидкого углеводорода.

9. Способ по любому из пп. 1-8, включающий совместную обработку предшественника алифатического углеводорода, где указанное свойство представляет собой повышенный выход фракции с интервалом кипения топлива для реактивных двигателей деоксигенированного жидкого углеводорода.

10. Способ по любому из пп. 1-9, включающий совместную обработку предшественника ароматического углеводорода, где указанное свойство представляет собой повышенное октановое число фракции с интервалом кипения бензина деоксигенированного жидкого углеводорода.

11. Способ по любому из пп. 1-10, включающий совместную обработку предшественника ароматического углеводорода, где указанное свойство представляет собой повышенный выход фракции с интервалом кипения бензина деоксигенированного жидкого углеводорода.

12. Способ по любому из пп. 1-11, отличающийся тем, что указанный реакционный сосуд гидропиролиза представляет собой реактор с псевдооживленным слоем, реакционный сосуд гидроконверсии представляет собой реактор с неподвижным слоем, и частицы угля удаляют из частично деоксигенированного продукта гидропиролиза перед стадией гидроконверсии (b).

13. Способ по п.12, отличающийся тем, что указанный предшественник алифатического углеводорода или предшественник ароматического углеводорода содержит твердые вещества, и проводят его совместную обработку в реакционном сосуде гидропиролиза.

14. Способ по п.12, отличающийся тем, что указанный предшественник алифатического углеводорода или предшественник ароматического углеводорода подвергают совместной обработке в реакторе гидропиролиза, и вещества отравляющие катализатор гидроконверсии удаляют совместно с частицами угля перед стадией гидроконверсии (b).

15. Способ по любому из пп. 1-14, отличающийся тем, что указанный предшественник алифатического углеводорода или предшественник ароматического углеводорода

подвергают совместной обработке в реакционном сосуде гидропириролиза, и улучшенные рабочие условия в реакторе гидропириролиза представляют собой пониженное адиабатическое увеличение температуры.

16. Способ по любому из пп. 1-15, отличающийся тем, что указанный предшественник алифатического углеводорода или предшественник ароматического углеводорода подвергают совместной обработке в реакционном сосуде гидропириролиза, и улучшенные рабочие условия в реакторе гидропириролиза представляют собой пониженную максимальную температуру.

17. Способ по любому из пп. 1-16, отличающийся тем, что указанный предшественник алифатического углеводорода или предшественник ароматического углеводорода подвергают совместной обработке в реакционном сосуде гидроконверсии, и предшественник алифатического углеводорода или предшественник ароматического углеводорода имеет более высокое содержание кислорода по сравнению с частично деоксигенированным продуктом гидропириролиза.

18. Способ по любому из пп. 1-17, дополнительно включающий регулирование количества добавляемого свежего катализатора деоксигенации в реакционный сосуд гидропириролиза в зависимости от количества добавляемого предшественника алифатического углеводорода или предшественника ароматического углеводорода в реакционный сосуд гидропириролиза.

19. Способ по любому из пп. 1-18, отличающийся тем, что указанный предшественник алифатического углеводорода или предшественник ароматического углеводорода подвергают совместной обработке в реакционном сосуде гидропириролиза путем приведения в контакт предшественника алифатического углеводорода или предшественника ароматического углеводорода с биомассой перед введением в реакционный сосуд гидропириролиза.

20. Способ получения жидких продуктов, включающий:

а) гидропириролиз сырья, содержащего биомассу, в реакционном сосуде гидропириролиза, содержащем молекулярный водород и катализатор деоксигенации, с получением выходящего потока реактора гидропириролиза, содержащего по меньшей мере один неконденсируемый газ, частично деоксигенированный продукт гидропириролиза и уголь;

б) удаление по существу всех частиц угля из выходящего потока реактора гидропириролиза с обеспечением очищенного потока паров реактора гидропириролиза, имеющего пониженное содержание угля;

в) гидроконверсию по меньшей мере части очищенного потока паров реактора гидропириролиза и органической жидкости в реакционном сосуде гидроконверсии, содержащем катализатор гидроконверсии, с получением выходящего потока реактора гидроконверсии; и

г) выделение по существу полностью деоксигенированного жидкого углеводорода и газообразной смеси из выходящего потока реактора гидроконверсии, где по существу полностью деоксигенированный жидкий углеводород содержит парафины, образующиеся в результате гидроконверсии органической жидкости в реакционном сосуде гидроконверсии.

21. Способ по п.20, отличающийся тем, что указанная органическая жидкость представляет собой животный жир или растительное масло, содержащее триглицериды или свободные жирные кислоты и их комбинации.

22. Способ по п.21, отличающийся тем, что свободная жирная кислота выбрана из группы, состоящей из темного жира и растительного масла и их комбинаций.

23. Способ по п.22, отличающийся тем, что по меньшей мере некоторые свободные жирные кислоты вводят в виде суспензии в реакционный сосуд гидропириролиза.

24. Способ по любому из пп. 20-23, отличающийся тем, что указанную органическую

жидкость вводят в реакционный сосуд гидроконверсии путем нагнетания или распыления органической жидкости в реакционном сосуде гидроконверсии.

25. Способ по п.24, дополнительно включающий быстрое нагревание органической жидкости до предварительно определенного диапазона температур, где органическая жидкость превращается в парафин в присутствии катализатора гидроконверсии.

26. Способ по любому из пп. 20-25, дополнительно включающий нагревание органической жидкости перед введением органической жидкости в реакционный сосуд гидроконверсии.

27. Способ по п.26, отличающийся тем, что нагревание органической жидкости проводят с применением по меньшей мере теплоты вторичных источников или низкопотенциальной теплоты.

28. Способ по любому из пп. 20-27, отличающийся тем, что указанную органическую жидкость применяют для охлаждения очищенного потока паров реактора гидропиролиза перед гидроконверсией в реакционном сосуде гидроконверсии.

29. Способ по п.28, отличающийся тем, что указанную органическую жидкость добавляют в очищенный поток паров реактора гидропиролиза перед гидроконверсией в реакционном сосуде гидроконверсии.

30. Способ по п.29, отличающийся тем, что указанная органическая жидкость понижает температуру очищенного потока паров реактора гидропиролиза до уровня, достаточного для устранения необходимости применения отдельного теплообменника для охлаждения очищенного потока паров реактора гидропиролиза перед конверсией очищенного потока паров реактора гидропиролиза в реакционном сосуде гидроконверсии.

31. Способ по любому из пп. 20-30, отличающийся тем, что указанный по существу полностью деоксигенированный жидкий углеводород содержит высококачественный дизель, который имеет повышенное цетановое число по сравнению с по существу полностью деоксигенированным жидким углеводородом, получаемым в отсутствие гидроконверсии органической жидкости в реакционном сосуде гидроконверсии.

32. Способ по любому из пп. 20-31, отличающийся тем, что указанная органическая жидкость содержит свободную жирную кислоту или триглицерид, и по существу полностью деоксигенированный жидкий углеводород содержит повышенное количество фракции с интервалом кипения топлива для реактивных двигателей по сравнению с по существу полностью деоксигенированным жидким углеводородом, получаемым в отсутствие гидроконверсии органической жидкости в реакционном сосуде гидроконверсии.

33. Способ получения жидких продуктов, включающий:

а) гидропиролиз первого сырья, содержащего биомассу, и сопутствующего сырья, отличающегося от первого сырья, содержащего биомассу, в реакционном сосуде гидропиролиза, содержащем молекулярный водород и катализатор деоксигенации, с получением выходящего потока реактора гидропиролиза, содержащего по меньшей мере один неконденсируемый газ, частично деоксигенированный продукт гидропиролиза и уголь;

б) удаление по существу всех частиц угля из выходящего продукта реактора гидропиролиза с обеспечением очищенного потока паров реактора гидропиролиза, имеющего пониженное содержание угля;

с) гидроконверсию по меньшей мере части очищенного потока паров реактора гидропиролиза в реакционном сосуде гидроконверсии, содержащем катализатор гидроконверсии, с получением выходящего потока реактора гидроконверсии; и

д) выделение по существу полностью деоксигенированного жидкого углеводорода и газообразной смеси из выходящего потока реактора гидроконверсии;

где сопутствующее сырье выбрано из группы, состоящей из твердых водорослей, высушенных водорослей, гранулированных водорослей, свободной жирной кислоты, триглицерида, пластика и водной суспензии водорослей и их комбинаций;

и по существу полностью деоксигенированный жидкий углеводород имеет повышенное цетановое число по сравнению с по существу полностью деоксигенированным жидким углеводородом, получаемым в отсутствие гидропириролиза сопутствующего сырья в реакционном сосуде гидропириролиза.

34. Способ по п.33, отличающийся тем, что сопутствующее сырье выбрано из группы, состоящей из твердых водорослей с высоким содержанием липидов, высушенных водорослей с высоким содержанием липидов, гранулированных водорослей с высоким содержанием липидов, твердых обезжиренных водорослей, высушенных обезжиренных водорослей и гранулированных обезжиренных водорослей и их комбинаций.

35. Способ по п. 33 или 34, отличающийся тем, что сопутствующее сырье выбрано из группы, состоящей из темного жира и растительного масла и их комбинаций.

36. Способ по любому из пп. 33-35, отличающийся тем, что первое сырье, содержащее биомассу, представляет собой древесную щепу.

37. Способ по любому из пп. 33-36, дополнительно включающий регулирование количества по меньшей мере одного первого сырья, содержащего биомассу, или сопутствующего сырья, вводимого в реакционный сосуд гидропириролиза, благодаря чему по существу полностью деоксигенированный жидкий углеводород имеет заданные свойства.

38. Способ по п.37, отличающийся тем, что указанные заданные свойства представляют собой цетановое число полностью деоксигенированного жидкого углеводорода.

39. Способ по любому из пп. 33-38, отличающийся тем, что указанный по существу полностью деоксигенированный жидкий углеводород имеет повышенное отношение содержания дизеля по массе к содержанию бензина по массе по сравнению с по существу полностью деоксигенированным жидким углеводородом, получаемым в отсутствие гидропириролиза сопутствующего сырья в реакционном сосуде гидропириролиза.

40. Способ по любому из пп. 33-39, отличающийся тем, что относительное содержание бензина по массе в общем по существу полностью деоксигенированном жидком углеводороде составляет примерно (0,7) (от массового содержания в первом сырье, содержащем биомассу), и относительное содержание дизеля по массе в общем по существу полностью деоксигенированном жидком углеводороде может составлять примерно 1 - (0,7) (от массового содержания в первом сырье, содержащем биомассу).

41. Способ по п.40, отличающийся тем, что первое сырье, содержащее биомассу, представляет собой древесную щепу, и сопутствующее сырье представляет собой растительное масло.

42. Способ получения жидких продуктов, включающий:

а) гидропириролиз сырья, содержащего биомассу, в реакционном сосуде гидропириролиза, содержащем молекулярный водород и катализатор деоксигенации, с получением выходящего потока реактора гидропириролиза, содержащего по меньшей мере один неконденсируемый газ, частично деоксигенированный продукт пириролиза и уголь;

б) удаление по существу всех частиц угля из выходящего потока гидропириролиза с обеспечением очищенного потока паров реактора гидропириролиза, имеющего пониженное содержание угля;

с) гидроконверсию по меньшей мере части очищенного потока паров реактора гидропириролиза в реакционном сосуде гидроконверсии, содержащем катализатор гидроконверсии, с получением выходящего потока реактора гидроконверсии; и

д) выделение по существу полностью деоксигенированного жидкого углеводорода

и газообразной смеси из выходящего потока реактора гидроконверсии;

е) впрыск жидкого сырья в одном или более участках по меньшей мере реакционного сосуда гидропиролиза или реакционного сосуда гидроконверсии, где жидкое сырье отличается от сырья, содержащего биомассу;

где впрыск жидкого сырья в одном или более участках реакционного сосуда гидропиролиза обеспечивает понижение температуры псевдооживленного слоя в реакционном сосуде гидропиролиза рядом с одним или более участками в реакционном сосуде гидропиролиза по сравнению с температурой в реакторе, где впрыск жидкого сырья не проводят;

и впрыск жидкого сырья в реакционный сосуд гидроконверсии позволяет регулировать или поддерживать температурный профиль в реакторе гидроконверсии.

43. Способ по п.42, отличающийся тем, что по меньшей мере часть жидкого сырья объединяют с сырьем, содержащим биомассу, с получением объединенного сырья, и объединенное сырье впрыскивают в реакционный сосуд гидропиролиза.

44. Способ по п. 42 или 43, отличающийся тем, что жидкое сырье выбрано из группы, состоящей из свободной жирной кислоты или триглицерида, и их комбинаций.

45. Способ по любому из пп. 42-44, отличающийся тем, что жидкое сырье впрыскивают в реакционный сосуд гидропиролиза, но не в реактор гидроконверсии, и жидкое сырье выбрано из группы, состоящей из свободной жирной кислоты, триглицерида, пиролизной нефти, черного щелока и водного шлама и их комбинаций.

46. Способ по п.45, отличающийся тем, что указанный водный шлам содержит водоросли.

47. Способ по любому из пп. 42-46, отличающийся тем, что уголь включает кокс, образующийся на внешней поверхности частиц катализатора деоксигенации в реакционном сосуде гидропиролиза, и способ дополнительно включает отмывку кокса из псевдооживленного слоя в реакционном сосуде гидропиролиза.

48. Способ по любому из пп. 42-47, дополнительно включающий удаление по меньшей мере некоторой части отработанного катализатора деоксигенации из псевдооживленного слоя в реакционном сосуде гидропиролиза и добавление активного катализатора деоксигенации в псевдооживленный слой.

49. Способ получения жидких продуктов, включающий:

а) нанесение жидкого сырья на твердое сырье с получением объединенного сырья, где жидкое сырье выбрано из группы, состоящей из свободной жирной кислоты, триглицерида, пиролизной нефти, черного щелока, частично деоксигенированной жидкости и водного шлама и их комбинаций, и твердое сырье представляет собой сырье, содержащее биомассу;

б) гидропиролиз объединенного сырья в реакционном сосуде гидропиролиза, содержащем молекулярный водород и катализатор деоксигенации, с получением выходящего потока реактора гидропиролиза, содержащего по меньшей мере один неконденсируемый газ, частично деоксигенированный продукт гидропиролиза и частицы угля;

с) удаление по существу всех частиц угля из выходящего потока реактора гидропиролиза с обеспечением очищенного потока паров реактора гидропиролиза, имеющего пониженное содержание угля;

д) гидроконверсию по меньшей мере части очищенного потока паров реактора гидропиролиза в реакционном сосуде гидроконверсии, содержащем катализатор гидроконверсии, с получением выходящего потока реактора гидроконверсии; и

е) выделение по существу полностью деоксигенированного жидкого углеводорода и газообразной смеси из выходящего потока реактора гидроконверсии.

50. Способ по п.49, дополнительно включающий удаление воды из объединенного

сырья после стадии а) и перед стадией б).

51. Способ по п. 49 или 50, отличающийся тем, что на стадии б) по меньшей мере один материал, выбранный из веществ отравляющих катализатор гидроконверсии или корродирующих частиц, связывается с частицами угля и удаляется совместно с по существу всеми частицами угля из выходящего потока реактора гидропиролиза на стадии с).

52. Способ получения жидких продуктов, включающий:

а) удаление летучих веществ из сырья в предварительном реакционном сосуде, содержащем водород и материал твердой подложки, выбранный из группы, состоящей из катализатора предварительной обработки, сорбента, теплообменной среды и их смесей, с получением потока паров предварительного реактора, содержащего захваченные твердые частицы; и

б) гидропиролиз по меньшей мере части потока паров предварительного реактора в реакционном сосуде гидропиролиза, содержащем водород и катализатор деоксигенации, с получением выходящего потока реактора гидропиролиза, содержащего по меньшей мере один неконденсируемый газ, частично деоксигенированный продукт гидропиролиза и частицы угля;

где сырье содержит жидкое сырье, выбранное из группы, состоящей из свободной жирной кислоты, триглицерида, пиролизной нефти, черного шелока и водного шлама и их комбинаций.

53. Способ по п.52, отличающийся тем, что сырье включает сырье, содержащее биомассу.

54. Способ по п.53, отличающийся тем, что сырье, содержащее биомассу, содержит пластик.

55. Способ по любому из пп. 52-54, дополнительно включающий:

с) удаление по существу всех частиц угля из выходящего потока реактора гидропиролиза с обеспечением очищенного потока паров реактора гидропиролиза, имеющего пониженное содержание угля; и

д) гидроконверсию по меньшей мере части очищенного потока паров реактора гидропиролиза в реакционном сосуде гидроконверсии, содержащем водород и катализатор гидроконверсии, с получением выходящего потока реактора гидроконверсии; и

е) выделение по существу полностью деоксигенированного жидкого углеводорода и газообразной смеси из выходящего потока реактора гидроконверсии.

56. Способ по любому из пп. 52-55, дополнительно включающий перед гидропиролизом на стадии б):

выделение из потока паров предварительного реактора потока, обогащенного твердыми веществами, и очищенного потока паров предварительного реактора, где твердые частицы в потоке, обогащенном твердыми веществами, имеют повышенный средний размер или повышенную среднюю массу по сравнению с твердыми частицами в очищенном потоке паров предварительного реактора, и очищенный поток паров предварительного реактора является частью потока паров предварительного реактора, подвергающегося гидропиролизу на стадии б).

57. Способ по п.56, дополнительно включающий стадию:

ф) парового риформинга по меньшей мере части газообразной смеси с получением водорода путем риформинга.

58. Способ по п.57, дополнительно включающий стадию:

г) введения по меньшей мере первой части водорода, полученного путем риформинга, в реакционный сосуд гидропиролиза для гидропиролиза по меньшей мере части потока паров предварительного реактора.

59. Способ по любому из пп. 55-58, отличающийся тем, что стадии b) и d) проводят в условиях, при которых по меньшей мере примерно 20% кислорода (O) в сырье превращаются в CO и CO₂ после стадий удаления летучих веществ, гидропиролиза и гидроконверсии a), b) и d).

60. Способ по п. 58 или 59, дополнительно включающий стадию:

h) введения второй части водорода, полученного путем риформинга, в предварительный реакционный сосуд.

61. Способ по п.60, дополнительно включающий перед стадией h) нагревание второй части водорода, полученного путем риформинга.

62. Способ по любому из пп. 52-61, отличающийся тем, что стадия удаления летучих веществ a) является эндотермической.

63. Способ по любому из пп. 52-62, отличающийся тем, что стадия гидропиролиза b) является экзотермической.

64. Способ по любому из пп. 52-63, отличающийся тем, что стадия гидроконверсии d) является экзотермической.

65. Способ по любому из пп. 52-64, отличающийся тем, что материал подложки в предварительном реакционном сосуде захватывает вещества отравляющие катализатор и корродирующие частицы.