



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102027096 A

(43) 申请公布日 2011.04.20

(21) 申请号 200980117305.8

代理人 林柏楠 彭立兵

(22) 申请日 2009.03.13

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C10G 67/02(2006.01)

61/037,124 2008.03.17 US

C10G 5/00(2006.01)

C10L 1/08(2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.11.16

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/037072 2009.03.13

(87) PCT申请的公布数据

W02009/151692 EN 2009.12.17

(71) 申请人 环球油品公司

地址 美国伊利诺伊

(72) 发明人 A·阿努玛康达 M·J·麦卡尔

T·A·布兰德沃尔德 J·A·科贾尔

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

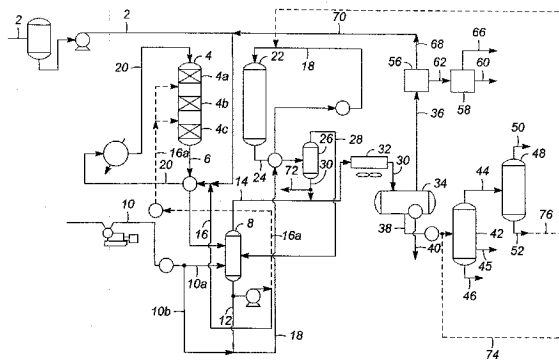
权利要求书 1 页 说明书 15 页 附图 2 页

(54) 发明名称

由可再生原料控制生产运输燃料

(57) 摘要

用于控制由可再生原料如植物油和动物油同时生产柴油范围烃和航空范围烃二者的方法。该方法包括确定期望产物的所需规格以及仍满足所述规格的产物期望的相对产率。为了形成满足所需产物规格和产率的链烷烃混合物,确定必要的异构化和选择性加氢裂化区条件。确定必要的分馏区条件以分离期望的产物。将可再生原料(2)通过氢化和脱氧(4)进行处理以提供包含链烷烃的流出物(6),在预定条件下将至少一部分链烷烃异构化和选择性氢化(22),并在预定分馏条件下通过分馏(42)进行分离,由此产生柴油范围烃产物(46)和航空范围烃产物(45)。



1. 一种用于控制由可再生原料生产包含沸点在柴油燃料范围内的烃的柴油组分和包含沸点在航空燃料范围内的航空组分的方法，其包括：

确定柴油组分和航空组分所需的规格；

确定柴油组分和航空组分所需的且满足所需规格的产率；

确定在获得柴油组分和航空组分所需的预定产率的异构化和选择性加氢裂化区中所需的异构化和选择性裂化条件，其中柴油组分和航空组分进一步满足确定的规格；

确定在所需产率下获得柴油组分和航空组分的分离的分馏区操作条件；

通过使原料在氢化和脱氧区中与氢化和脱氧催化剂在氢化和脱氧条件下进行接触，使可再生原料氢化和脱氧，由此提供包含正链烷烃的氢化和脱氧区流出物；

通过与异构化和选择性加氢裂化催化剂在预定的异构化条件下在异构化和选择性加氢裂化区中接触，使氢化和脱氧区流出物中的至少一部分正链烷烃异构化和选择性加氢裂化，由此形成在异构化和选择性加氢裂化区流出物中的支化链烷烃；和

在分馏区中在预定的分馏区操作条件下分馏异构化和选择性加氢裂化区流出物，由此提供包含柴油组分的第一产物流和包含航空组分的第二产物流。

2. 权利要求 1 的方法，进一步包括定期重复该方法。

3. 权利要求 1 的方法，其中该规格是工业标准、政府、或军用燃料标准要求中确定的那些。

4. 权利要求 1 的方法，其中柴油组分所需的产率是 30-70 重量%，且航空组分所需的产率是 10-35 重量%。

5. 权利要求 1 的方法，其中该可再生原料包含选自下列的至少一种组分：脂肪酸烷基酯、菜籽油、玉米油、大豆油、菜油、大豆油、菜子油、妥尔油、向日葵油、大麻籽油、橄榄油、亚麻籽油、椰子油、蓖麻油、花生油、棕榈油、芥子油、棉籽油、牛脂、黄色和棕色油脂、猪油、鲸油、牛奶中的脂肪、鱼油、藻类油、下水道污泥、萼距花油、亚麻荠油、小桐子油、麻风树油、巴巴苏油、棕榈油、海甘蓝油、和核油。

6. 权利要求 1 的方法，其进一步包括将一部分氢化和脱氧区流出物循环到氢化和脱氧区，其中循环物与原料烃体积比范围为 2 : 1 ~ 8 : 1。

7. 权利要求 1 的方法，其进一步包括与可再生原料一起共进料或混合选自下列的组分：石油烃原料，源于煤气化或天然气然后下游液化的液体，源于废弃塑料的热或化学解聚的液体，以及石化和化学工艺中作为副产物形成的其它合成油。

8. 权利要求 1 的方法，其中氢化和脱氧进一步产生至少丙烷，将其与氢化和脱氧区流出物分离并送至蒸汽重整区以产生至少氢气，且将所述氢气循环到至少氢化和脱氧区。

9. 权利要求 1 的方法，其中选择性加氢裂化进一步提供具有 8 个或更少碳原子的烃，将其与具有 9 个或更多碳原子的烃分离，将具有 8 个或更少碳原子的烃送至蒸汽重整区以产生至少氢气，将所述氢气循环到至少氢化和脱氧区。

10. 通过权利要求 1 的方法制得的柴油燃料或柴油燃料混合组分和航空燃料或航空燃料混合组分。

由可再生原料控制生产运输燃料

[0001] 本发明是在美国政府、美国军队研究办公室的支助下完成的，得到了来自 DARPA 的资金支助，协议号为 W911NF-07-C-0049。美国政府享有本发明中的一些权利。

[0002] 发明背景

[0003] 本发明涉及用于控制由可再生原料如植物油、鱼油、动物脂肪、和油脂中发现的甘油酯和游离脂肪酸生产适合作为运输燃料（包括柴油燃料和航空燃料）的烃的方法。该方法包括在一个或多个步骤中的氢化、脱羧基、脱羰基、和 / 或加氢脱氧和任选地加氢异构化、裂化、或选择性裂化。确定期望的产物规格和产率并设定反应和分馏条件以实现该规格和产率。

[0004] 随着世界范围内对运输燃料的需求增加，对于用于生产柴油和航空燃料的石油原油之外的来源存在日益增加的兴趣。一种这类来源称之为可再生原料。这些可再生原料包括诸如植物油如玉米、油菜籽、菜籽油、大豆和藻类油，动物脂肪和油诸如牛脂，鱼油和各种废弃物流诸如黄色和棕色油脂和下水道污泥的实例。这些原料的共同特征是它们包含甘油酯和游离脂肪酸 (FFA)。另一类适合于这些工艺的化合物是脂肪酸烷基酯 (FAAE)，诸如脂肪酸甲基酯 (FAME)。这些类型的化合物含有通常具有 8 ~ 24 个碳原子的脂肪族碳链。甘油酯、FFA、或 FAAE 中的脂肪族碳链可以是饱和的或者单 -、二 - 或多 - 不饱和的。可再生原料中的大多数甘油酯是三甘油酯，但是可再生原料中的一些甘油酯可以是单甘油酯或二甘油酯。单甘油酯和二甘油酯可以与三甘油酯一起进行加工。

[0005] 现有技术中存在公开了由植物油制备烃的报道。例如，US 4 300 009 公开了使用结晶铝硅酸盐沸石将植物油如玉米油转化为烃如汽油和化学品如对二甲苯。US 4 992 605 公开了通过加氢处理植物油如菜籽油或向日葵油制备柴油沸程范围内的烃产物。最后，US 2004/0230085 A1 公开了通过加氢脱氧之后异构化来处理生物来源的烃组分的方法。

[0006] 本文中的方法包括任选的预处理步骤，以及一个或多个用于氢化、脱氧、加氢异构化和任选地选择性加氢裂化可再生原料的步骤，由此形成柴油燃料组分和航空燃料组分二者。确定柴油组分和航空组分的规格和相对产率，并确定异构化和选择性加氢裂化区的操作条件，以便满足产物的规格和产率。确定分馏区条件，从而以期望的产率分离期望的产物。该柴油组分和航空组分可以适合作为燃料，用作混合池的组分，或者可以具有一种或多种在用作燃料之前结合的添加剂。

[0007] 发明概述

[0008] 本文中的方法是用于控制由可再生原料生产包含沸点在柴油燃料范围内的烃的柴油组分和包含沸点在航空燃料范围内的航空组分的方法。该方法开始于确定柴油组分和航空组分所需的规格；确定柴油组分和航空组分所需的且满足所需规格的产率；确定在获得柴油组分和航空组分所需的预定产率的异构化和选择性加氢裂化区中所需的异构化和选择性裂化条件，其中柴油组分和航空组分进一步满足确定的规定；确定在所需产率下获得柴油组分和航空组分的分离的分馏区操作条件。该方法进一步包括通过使原料在氢化和脱氧区中与氢化和脱氧催化剂在氢化和脱氧条件下进行接触，使可再生原料氢

化和脱氧，由此提供包含正链烷烃的氢化和脱氧区流出物；通过与异构化和选择性加氢裂化催化剂在预定的异构化条件下在异构化和选择性加氢裂化区中接触，使氢化和脱氧区流出物中的至少一部分正链烷烃异构化和选择性加氢裂化，由此在异构化和选择性加氢裂化区流出物中形成支链烷烃；和在分馏区中在预定的分馏区操作条件下分馏异构化和选择性加氢裂化区流出物，由此提供包含柴油组分的第一产物流和包含航空组分的第二产物流。

附图说明

[0009] 图 1 是本发明的一种实施方式的一般流程图。

[0010] 图 2 是本发明的一种实施方式的一般示意图，由此演示对于该方法中实施的可能的控制行为以及它们对期望产物的潜在影响。

[0011] 发明详述

[0012] 如前所述，本发明涉及用于由可再生原料如源于植物或动物的那些制备可作为柴油燃料或柴油燃料混合组分的第一烃产物流和可作为航空燃料或航空燃料混合组分的第二烃产物流的方法。本发明包括控制这种制备方法，以便制得以工业、政府、或军事标准提供的期望燃料。可以制得不同类型的柴油燃料或航空燃料，且控制的方法提供了能使操作者以不同时间或者在不同时间下不同相对产率制得不同燃料类型的技术。例如，对于航空燃料的需求相对于柴油燃料增加时，该控制方法容许操作者调整航空燃料和柴油燃料的相对产率以满足变化的需求。

[0013] 术语可再生原料表示包括直接由石油原油获得的那些之外的原料。用于描述至少一部分这类原料的另一术语是生物可再生原料。本发明中可以使用的可再生原料包括含有甘油酯、脂肪酸烷基酯 (FAAE)、和游离脂肪酸 (FFA) 的那些中的任何物质。这些进料的实例包括、但并非限于菜籽油、玉米油、大豆油、油菜籽油、大豆油、菜油 (colza oil)、妥尔油、向日葵油、大麻将油、橄榄油、亚麻籽油、椰子油、蓖麻油、花生油、棕榈油、芥子油、棉籽油、牛脂、黄色和棕色油脂、猪油、鲸油、牛奶中的脂肪、鱼油、藻类油、下水道污泥、萼距花 (cuphea) 油、亚麻荠油 (camelina oil)、小桐子 (jatropha) 油、麻风树 (curcas) 油、巴巴苏油 (babassu oil)、棕榈油、海甘蓝油、脂肪酸甲基酯、猪油等。典型植物或动物脂肪的甘油酯、FAAE 和 FFA 含有脂肪族烃链，其在它们的结构中具有 8 ~ 24 个碳原子，其中许多油含有高浓度的具有 16 和 18 个碳原子的脂肪酸。可再生原料和石油衍生的烃的混合物或共进料也可以用作该原料。可以使用的其它原料组分，特别是作为与上述可再生原料组合的共进料组分，包括用过的机油和工业润滑剂，用过的固体石蜡，衍生自生物质、煤的气化、或天然气、随后经过下游液化步骤如费托技术的液体，衍生自废弃塑料如聚丙烯、高密度聚乙烯、和低密度聚乙烯的热或化学解聚的液体，以及作为石化和化学工艺中的副产物形成的其它合成油。上述原料的混合物也可用作共进料组分。使用共进料组分的一个优点是基于石油的工艺中已被认为是废弃产品的那些转变为本方法的有价值的共进料组分。另一种选择是通过降低脱氧反应器周围的循环比来降低操作成本。

[0014] 本方法产生两种烃产物，柴油组分和航空组分。柴油组分包含沸点在柴油范围内的烃，且可以直接用作燃料，可以在用作柴油燃料之间与其它组分混合，或者可以

在用作柴油燃料之前接收添加剂。航空组分包含沸点在航空范围（包括喷气范围）内的烃，且可以直接用作航空燃料或者可以用作混合组分以满足对于特定类型航空燃料的规格，或者可以在用作航空燃料之前接收添加剂。取决于应用，可以将各种添加剂与产生的航空组分或柴油组分混合，以满足对于不同特定燃料的所需规格。特别地，本文中产生的航空燃料组分符合下列的至少一种，是用于下列的至少一种的混合组分，或者可以与一种或多种添加剂混合以满足下列的至少一种：ASTM D1655 Specification for Aviation Turbine Fuels Defense Stan 91-91 TurbineFuel, Aviation Kerosene Type, Jet A-1 NATO code F-35、F-34、F-37 Aviation Fuel Quality Requirements for Jointly Operated Systems (Joint Checklist) A combination of ASTM and Def Stan requirements GOST 10227 Jet Fuel Specifications (俄国) 加拿大 CAN/CGSB-3.22 Aviation Turbine Fuel, Wide Cut Type 加拿大 CAN/CGSB-3.23 Aviation TurbineFuel, Kerosene Type MIL-DTL-83133、JP-8、MEL-DTL-5624、JP-4、JP-5 QAV-I (巴西) Especificacao de Querosene de Aviacao No.3 Jet Fuel (中国), 依据 GB6537 DCSEA 134A (法国) Carbureacteur Pour Turbomachines D' Aviation, 其它国家的 Type Kerosene Aviation Turbine, 满足对于 Jet A、Jet A-1、Jet B、和 TS-1 燃料的一般等级要求, 如 IATA Guidance Material for Aviation Turbine Fuel Specifications 中所述。航空燃料在本发明中通常称为“喷气燃料”, 且术语“喷气燃料”表示包括满足上述规格的航空燃料, 以及表示包括用作满足上述规格的航空燃料的混合组分的航空燃料。可以在喷气燃料中加入添加剂, 以便满足特定规格。一种特定类型的喷气燃料是 JP-8, 由 Military Specification MIL-DTL-83133 所定义, 其是美国政府规定的军事等级类型的高精制的煤油基喷气推进剂。如本文中所述, 由甘油酯或 FAA 制得的燃料非常类似于异链烷烃煤油或 iPK, 也公知为合成链烷烃煤油 (SPK) 或合成喷气燃料。

[0015] 该方法的控制容许操作者选择待制备的特定类型的航空燃料或混合组分或者柴油燃料或混合组分, 并且由此选择燃料 / 组分的规格和各自的相对产率, 只要所选的产率容许规格得以满足。那么确定如下所述的异构化和选择性加氢裂化区的操作条件, 使得该区流出物包含满足所期望的燃料规格所必需的烃。确定也如下所述的分馏区的操作条件, 使得异构化和加氢裂化区中制得的烃分离为两个产物流, 包含柴油沸程范围内的烃且满足对于柴油组分所选的规格的第一产物流, 以及包含航空沸程范围内的烃且满足对于航空组分所选的规格的第二产物流。也产生少量轻质烃的副产物流。如果期望的话, 可以通过标准蒸汽重整将该物流转化为有用的氢气。

[0016] 该控制方法给操作者提供了很大的灵活性。可以在市场需求变化时在不同时间制备不同品级的标准燃料, 且也可以随市场需求来改变柴油组分和航空组分的相对产率。原料可获得性和定价也可以导致对控制该方法的需要。可以在操作者期望时定期进行该控制方法的步骤, 以便适应对于不同燃料规格或产率的改变需求。

[0017] 本发明中使用的可再生原料可以含有各种杂质。例如, 妥尔油是木材加工业的副产物, 妥尔油除 FFA 之外还含有酯和松香酸。松香酸是环羧酸。可再生原料还可能含有污染物, 例如碱金属 (例如钠和钾)、磷以及固体、水和洗涤剂。任选的第一步骤是尽可能多地除去这些污染物。一种可行的预处理步骤包括在预处理区中在预处理条件下使该可再生原料与离子交换树脂接触。该离子交换树脂是酸性离子交换树脂, 例如

Amberlyst™-15, 并可用作反应器中的床, 原料以上行流动或下行流动方式流过该床。另一技术包括使可再生原料与漂白土如膨润土在预处理区中进行接触。

[0018] 除去污染物的另一可行手段是温和酸洗。这通过在反应器中使可再生原料与酸(例如硫酸、硝酸、磷酸、或盐酸)接触来进行。该酸和可再生原料可以在分批法或连续法中接触。通常在环境温度和大气压下用稀酸溶液进行接触。如果以连续方式进行接触, 其通常以对流方式进行。从原料中除去金属污染物的又一可行手段是通过使用本领域公知的保护床。这些可以包括具有或不具有脱金属催化剂(例如镍或钴)的氧化铝保护床。过滤和溶剂萃取技术是可用的其它选择。如 USAN 11/770,826 中所述的加氢处理是可用的另一预处理技术。

[0019] 一旦确定了产物规格, 确定了产物的相对产率, 确定和设定了异构化和选择性加氢裂化区以及分馏区的操作条件, 使原料流到在一个或多个反应器中包含一个或多个催化剂床的反应区。术语原料表示包括未经除去污染物处理的原料, 以及在预处理区或油加工设备中纯化过的那些原料。在反应区中, 使原料在氢化条件下在氢存在下与氢化或加氢处理催化剂接触, 以将脂肪族烃链的烯属或不饱和部分氢化。氢化或加氢处理催化剂是本领域公知的任何这样的催化剂, 例如分散在高表面积载体上的镍或镍/钼。其它氢化催化剂包括分散在高表面积载体上的一种或多种贵金属催化元素。贵金属的非限制性实例包括分散在 γ -氧化铝上的 Pt 和 / 或 Pd。氢化条件包括 200°C 至 300°C 的温度和 1379kPa 绝对压力 (200psia) 至 4826kPa 绝对压力 (700psia) 的压力。氢化区的其它操作条件是本领域公知的。应当指出的是, 由于更高温度加氢处理条件也将导致氢化, 由此较低温度的区并非必须的。

[0020] 上文列举的氢化和加氢处理催化剂还能催化该原料的脱羧基、脱羰基和 / 或加氢脱氧以除去氧。脱羧基、脱羰基和加氢脱氧在本文中统称为脱氧反应。脱氧条件包括 1724kPa 绝对压力 (250psia) ~ 10,342kPa 绝对压力 (1500psia) 的相对较低的压力, 实施范围为 3447kPa (500psia) ~ 6895kPa (1000psia) 或者低于 4826kPa (700psia); 200 ~ 460°C 的温度, 实施范围为 288°C 至 345°C; 以及 0.25 ~ 4hr⁻¹ 的液时空速, 实施范围为 1 至 4hr⁻¹。由于氢化是放热反应, 因此, 当原料流经催化剂床时温度升高, 并开始发生脱羧基、脱羰基、和加氢脱氧。虽然氢化反应是放热的, 但是一些原料可以是高饱和的且不会在内部产生足够热量。由此, 一些实施方式可能需要外部热量输入。因此, 可以想到所有反应在一个反应器中或在一个床中同时发生, 并且该技术方案在本发明的范围内。或者, 可以控制条件, 以便在一个床中主要发生氢化, 在第二个或另外的床中发生脱羧基、脱羰基、和 / 或加氢脱氧。如果仅使用一个床, 则可以这样地操作, 即使得氢化主要发生在床的前部, 而脱羧基、脱羰基和加氢脱氧主要发生在该床的中部和底部。最后, 所需氢化可以在一个反应器中进行, 而脱羧基、脱羰基和 / 或加氢脱氧可以在分开的反应器中进行。但是, 反应顺序对于该方法的成功而言并非关键的。

[0021] 源于氢化和脱氧反应的反应产物将包含液体部分和气态部分二者。液体部分包含烃馏分, 其包含正链烷烃并具有高浓度的在 9 至 18 个碳原子范围内的链烷烃。不同原料将具有不同分布的链烷烃。这种烃馏分的一部分, 在与气态部分分离之后, 可以用作如上所述的烃循环。虽然这种烃馏分适合作为柴油燃料或柴油燃料混合组分, 但是可以采用额外的加工来制备另外的燃料, 如典型地具有一定浓度的在 9 ~ 15 个碳原子范围

内的链烷烃的航空燃料或航空燃料混合组分。另外，由于烃馏分基本上包含全部正链烷烃，因此其将具有差的冷流动性能。许多柴油和航空燃料以及混合组分必须具有更好的冷流动性能，由此使反应产物在异构化条件下进一步反应以使至少一部分正链烷烃异构化为支化链烷烃。

[0022] 氢化和脱氧区之中的反应产物的气态部分包含氢、二氧化碳、一氧化碳、水蒸气、丙烷、氮气或氮化合物，并可能包含硫组分（例如硫化氢）或磷组分（例如磷化氢）。将来自脱氧区的流出物导向热高压氢气提器。热高压氢气提器的一个目的是将该流出物的至少一部分气态部分与该流出物的液态部分选择性地分离。由于氢是昂贵的资源，为了节省成本，将分离的氢循环到含有脱氧反应器的第一反应区。此外，如果未从流出物中除去水、一氧化碳和二氧化碳，可能造成异构化区中差的催化剂性能。在热高压氢气提器中使用氢选择性地汽提水、一氧化碳、二氧化碳、任何氨或硫化氢。用于汽提的氢可以是干燥的，并且不含碳氧化物。温度可以控制在限定范围内以实现所需分离，并且压力可以保持在与两个反应区大致相同的压力下，以使投资和运行成本最小化。热高压氢气提器可以在 689kPa 绝对压力 (100psia) 至 13,790kPa 绝对压力 (2000psia) 的压力和 40℃ 至 350℃ 的温度的条件下运行。在另一实施方式中，热高压氢气提器可以在 1379kPa 绝对压力 (200psia) 至 4826kPa 绝对压力 (700psia)，或 2413kPa 绝对压力 (350psia) 至 4882kPa 绝对压力 (650psia) 的压力，和 50℃ 至 350℃ 的温度的条件下运行。热高压氢气提器可以在与反应区基本相同的压力下运行。“基本”是指热高压氢气提器的操作压力在反应区操作压力的 1034kPa 绝对压力 (150psia) 之内。例如，在一个实施方式中，热高压氢气提器分离区比反应区低不超过 1034kPa 绝对压力 (150psia)。

[0023] 流出物进入热高压汽提器，至少一部分气态组分被氢气提气携带，并被分离到塔顶流中。脱氧区流出物流的其余部分作为热高压氢气提器塔底残留物被移走，并含有具有例如含 8 至 24 个碳原子的直链烃之类的组分的液体烃馏分。热高压氢气提器塔底残留物中的一部分这种液体烃馏分可用作下述烃循环物。

[0024] 氢是上述反应中的反应物，为了发挥作用，溶液中必须存在足够量的氢以最有效地参与催化反应。过去的方法在高压下运行，以使所需量的氢溶解并容易供反应使用。如果氢在催化剂的反应位点处不可得，则会在催化剂上形成焦炭并使催化剂失活。为解决这一问题，通常升高压力以确保可得到足够的氢，避免催化剂上的焦化反应。但是，与它们的较低压力对应方法相比，较高压力的操作在建设和运行上成本较高。本发明容许运行压力为 1379kPa 绝对压力 (200psia) 至 4826kPa 绝对压力 (700psia)，其低于其它早先操作中的压力。在另一实施方式中，运行压力为 2413kPa 绝对压力 (350psia) 至 4481kPa 绝对压力 (650psia)，在仍另一实施方式中，运行压力为 2758kPa 绝对压力 (400psia) 至 4137kPa 绝对压力 (600psia)。此外，反应速率提高，以致在给定期间内通过反应器的材料吞吐量较大。较低的运行压力在增加脱羧基反应并同时减少加氢脱氧反应方面提供了额外的优点。结果是从原料组分中除去氧并制造最终产品所需的氢量减少。氢可能是进料的昂贵组分，氢需求量的减少从经济角度看是有益的。

[0025] 本发明的一种实施方式中，通过采用大的烃循环量，在较低压力下使所需量的氢保持溶解。其它方法利用烃循环控制反应区内的温度，因为该反应是放热反应。但是，根据控制液相中的氢含量和因此降低失活速率的需要，设定此处所用的循环物与原

料的比率的范围。循环量不取决于温度控制的要求，而是取决于氢溶解度的要求。氢在烃产物中的溶解度高于在原料中的溶解度。通过采用大的烃循环量，大大提高了反应区中氢在液相中的溶解度，并且无需较高压力来提高溶液中氢的量并避免低压下的催化剂失活。在本发明的一个实施方式中，烃循环物与原料的体积比为 2 : 1 至 8 : 1。另一实施方式中该比例范围为 3 : 1 至 6 : 1，且仍另一实施方式中该比例范围为 4 : 1 至 5 : 1。烃循环物与原料的适宜体积比例范围描述于待审的专利申请 USAN 12/193.149 中。从 2 : 1 到 6 : 1 的循环物 / 进料比例，USAN12/193.149 的模拟显示氢溶解度保持较高。由此，对于这种实施方式而言，基于在脱氧反应区中实现适宜的氢溶解量来确定循环物与进料的具体体积 / 体积比范围。

[0026] 另一实施方式中，代替循环烃，可以使用如上所述的一种或多种共进料组分来提供氢的溶解度和温度控制。依据烃和共进料的相对成本，一种实施方式可以比其它更经济。重要的是，循环或共进料是任选的，且该方法无需循环或共进料。整个脱氧和氢化可以在无循环或共进料组分下实现。仍另一实施方式中，该方法可以采用连续催化剂再生来进行，以便抵销溶液中较低数量的氢或较高操作条件的催化剂失活作用。

[0027] 虽然该烃可以适用作为柴油燃料、或柴油燃料混合组分，由于它们基本上全部由正链烷烃构成，它们将具有差的冷流动性能。为了改进该液体烃馏分的冷流动性质，可以使反应产物与异构化催化剂在异构化条件下在异构化和选择性加氢裂化区中接触以将正链烷烃至少部分异构化成异链烷烃。

[0028] 用于异构化的催化剂和条件是本领域中众所周知的。参见例如 US2004/0230085 A1，将其全部内容引入作为参考。预先确定用于异构化的条件，使得实现适宜程度的异构化和选择性裂化，以满足期望产物的预定规格。异构化可以在如上所述相同反应区即相同反应器的分开的床中进行，或者异构化可以在分开的反应器中进行。使脱氧反应区的产物与异构化催化剂在氢存在下在异构化条件下进行接触，以将正链烷烃异构化成支化链烷烃。一些实施方式中，仅需要最小量的支化，足以克服正链烷烃的冷流动性能。其它实施方式中，期望更大数量的异构化。主要异构化的产物通常是单支化的烃。与异构化一起，将发生烃的一些加氢裂化。异构化区的条件越剧烈，烃加氢裂化的数量越大。异构化区中发生的加氢裂化导致相对于脱氧区获得的那些更宽的烃分布，且加氢裂化程度的增加产生更高的在航空燃料沸程范围内的烃的产率。

[0029] 链烷烃产物的异构化可以以本领域已知的任何方式或使用本领域已知的任何合适的催化剂实现。合适的催化剂包含周期表第 VIII 族 (IUPAC8-10) 的金属和载体材料。合适的第 VIII 族金属包括铂和钯，它们各自可以独自使用或联合使用。载体材料可以是无定形或结晶的。合适的载体材料包括氧化铝、无定形氧化铝、无定形二氧化硅 - 氧化铝、镁碱沸石、ALPO-31、SAPO-11、SAPO-31、SAPO-37、SAPO-41、SM-3、MgAPSO-31、FU-9、NU-10、MU-23、ZSM-12、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-48、ZSM-50、ZSM-57、MeAPO-11、MeAPO-31、MeAPO-41、MeAPSO-11、MeAPSO-31、MeAPSO-41、MeAPSO-46、ELAPO-11、ELAPO-31、ELAPO-41、ELAPSO-11、ELAPSO-31、ELAPSO-41、浊沸石、钙霞石、菱钾铝矿 (offretite)、辉沸石 (stillbite) 的氢形式、丝光沸石的镁或钙形式、和帕水硅铝钙石 (partheite) 的镁或钙形式，它们各自可以独立使用或联合使用。ALPO-31 描述在 US 4,310,440 中。SAPO-11、

SAPO-31、SAPO-37 和 SAPO-41 描述在 US 4,440,871 中。SM-3 描述在 US 4,943,424；US 5,087,347；US 5,158,665；和 US 5,208,005 中。MgAPSO 是一种 MeAPSO，这是金属铝硅磷酸盐分子筛的首字母缩略词，其中金属 Me 是镁 (Mg)。合适的 MeAPSO-31 催化剂包括 MgAPSO-31。MeAPSO 描述在 US 4,793,984 中，且 MgAPSO 描述在 US 4,758,419 中。MgAPSO-31 是优选的 MgAPSO，其中 31 是指具有结构类型 31 的 MgAPSO。具有最初降低的孔径的许多天然沸石，例如镁碱沸石，可以如 US 4,795,623 和 US 4,924,027 中教导的那样通过经铵离子交换除去缔合的碱金属或碱土金属、并煅烧产生基本氢形式来转化成适用于烯烃骨架异构化的形式。在 US 5,510,306、US 5,082,956 和 US 5,741,759 中公开了用于骨架异构化的其它催化剂和条件。

[0030] 该异构化催化剂还可以包含如 US 5,716,897 和 US 5,851,949 中所述的选自自由镧、铈、镨、钕、钐、钷及其混合物组成的组的改性剂。其它合适的载体材料包括 ZSM-22、ZSM-23 和 ZSM-35，它们在 US 5,246,566 和 S.J.Miller 著的题为“New molecular sieve process for lube dewaxing by wax isomerization (通过蜡异构化将润滑油脱蜡用的新型分子筛法)”，Microporous Materials 2 (1994) 439-449 的文章中被描述用于脱蜡。US 4,310,440；US 4,440,871；US 4,793,984；US 4,758,419；US 4,943,424；US 5,087,347；US 5,158,665；US 5,208,005；US 5,246,566；US 5,716,897；和 US 5,851,949 的教导经此引用并入本文。

[0031] US 5,444,032 和 US 5,608,968 教导了由无定形二氧化硅-氧化铝凝胶和一种或多种属于第 VIIIA 族的金属构成的合适的双功能催化剂，其在含有多于 15 个碳原子的长链正链烷烃的加氢异构化中有效。US 5,981,419 和 US 5,908,134 教导了合适的双功能催化剂，其包含：(a) 与 β -沸石同结构的多孔结晶材料，选自硼硅酸盐 (BOR-B) 和硼-铝-硅酸盐 (Al-BOR-B)，其中摩尔比 $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ 高于 300 : 1；(b) 一种或多种属于第 VIIIA 族的金属，选自铂和钯，其量在 0.05 至 5 重量% 的范围内。Article V. Calemma 等人，App. Catal. A : Gen., 190 (2000), 207 教导了另一合适的催化剂。

[0032] 异构化催化剂可以是本领域公知的任何这样的催化剂，例如上文描述和列举的那些。通常，异构化条件包括 150°C 至 360°C 的温度和 1724kPa 绝对压力 (250psia) 至 4726kPa 绝对压力 (700psia) 的压力。在另一实施方式中，异构化条件包括 300°C 至 360°C 的温度和 3102kPa 绝对压力 (450psia) 至 3792kPa 绝对压力 (550psia) 的压力。异构化区的其它操作条件是本领域公知的，且所用的具体操作条件依据所期望的产物规格和产物相对产率来预先确定。

[0033] 适用于链烷烃异构化的催化剂和异构化区条件也操作导致烃的一些加氢裂化。由此，虽然氢化、脱氧、和异构化步骤的主要产物是适合用作柴油燃料或者用作柴油燃料用混合组分的链烷烃馏分，还产生适合用作航空燃料、或者用作航空燃料组分的第二链烷烃。作为这种观点的示例，一定浓度的由可再生原料形成的链烷烃典型地具有 15 ~ 18 个碳原子，但是其它链烷烃可能形成以提供 8 ~ 24 个碳原子的范围。一部分正链烷烃被异构化为支化链烷烃，但是链烷烃的碳原子数范围并非仅随异构化而变化。但是，在异构化的同时将发生一些加氢裂化，产生沸点为 150 ~ 300°C (其低于脱氧反应区中产生的大部分 C15 ~ C18 链烷烃的沸点) 的链烷烃。该 150 ~ 300°C 沸点范围满足许多航空燃料规格，且由此可以在异构化区之后与其它沸点范围分离，由此产生航空燃料。这

样降低了柴油燃料的总产率，但是容许制得两种燃料产物：柴油燃料和航空燃料。异构化区中的工艺剧烈性控制了用于航空燃料的潜在产物产率，并不适合用于柴油燃料或航空燃料的轻质产物的数量，以及航空和柴油范围燃料二者的异/正物质比例。加氢裂化通过催化剂选择和反应条件来控制，以尝试限制发生的加氢裂化的程度。理想地，每种链烷烃分子仅经历单一加氢裂化事件，且理想地单一加氢裂化事件导致至少一种在 C9 ~ C15 碳原子数范围内的链烷烃。催化剂的小心选择和异构化区中工艺条件的控制使航空燃料范围内的链烷烃产物最大化，同时使并不适用于柴油燃料或航空燃料应用的轻质链烷烃生成最小化。

[0034] 燃料规格典型地并非基于碳原子数范围。相反，用于不同类型燃料的规格经常通过可接受范围的燃料化学和物理必要条件来表示。例如，航空涡轮燃料（包括 JP-8 的煤油型燃料）由 MIL-DTL-83133 来规定，JP-4（汽油、煤油和轻质馏出物的混合物）由 MIL-DTL-5624 来规定，且 JP-5（具有低挥发性和高闪点的煤油型燃料）也由 MIL-DTL-5624 来规定，所述每种规格定期修订。经常，从 10% 回收到最终沸点的蒸馏范围用作定义不同类型燃料的关键参数。蒸馏范围典型地通过 ASTM Test Method D 86 或 D2887 来测量。由此，为了满足规格而混合不同组分是很常见的。虽然本发明的航空燃料产物可以满足航空燃料规格，但是预期可能需要该产物与其它混合组分的一些混合，以便满足期望的燃料规格。换句话说，本发明的一种产物是可以与其它组分一起使用以形成满足至少一种航空燃料规格如 JP-8 的燃料的组合物。所期望的航空燃料产物是链烷烃含量为至少 75 体积%的高链烷烃馏出物燃料组分。

[0035] 本发明方法的催化剂可以采用工业标准技术来配制。其可以制造成直径为 0.8 ~ 3.2mm (1/32 ~ 1/8 英寸) 的圆柱形挤出物形式。该催化剂可以制成任意其它期望的形式如球形或丸剂。该挤出物可以是圆柱体之外的形式如众所周知的三叶形或者在降低的扩散距离或压降方面具有优点的其它形状。

[0036] 在进行所有反应之后获得的物流，最终流出物流，通过一个或多个分离步骤进行处理，由此获得至少两种纯化的烃产物流，一种适用作为柴油燃料或柴油燃料混合组分，且第二种适用作为航空燃料或航空燃料混合组分。还分离出至少第三种更轻的物流组分，其并不适用作为柴油或航空燃料。

[0037] 对于包含液体组分和气体组分的异构化和选择性加氢裂化区的流出物流，可以使其多个部分进行循环，可以采用多个分离步骤。例如，可以首先在异构化流出物分离器中分离氢，其中分离的氢以塔顶流移出。异构化流出物分离器的适宜操作条件包括，例如，230℃ 的温度和 4100kPa 绝对压力 (600psia)。如果存在低浓度的碳氧化物，或者碳氧化物被除去，可以将氢循环回到热高压氢汽提器，同时用作精馏气以及与剩余部分结合作为塔底残留物流。将剩余部分通到异构化反应区，并由此氢成为异构化反应区进料流的组分，由此为该反应器提供必要的氢分压。氢也是脱氧反应器中的反应物，且不同原料将消耗不同量的氢。异构化流出物分离器容许该方法灵活地操作，甚至在第一反应区中消耗更大量的氢时。另外，可以将至少一部分剩余部分或异构化流出物分离器的塔底残留物流循环到异构化反应区，由此提高异构化程度。

[0038] 在除去氢之后异构化流出物的剩余部分仍具有液体和气体组分，并通过如空气冷却或水冷却的技术进行冷却并通到冷分离器，在此将液体组分与气体组分分离。冷分

分离器的适宜操作条件包括,例如,20~60°C的温度和3850kPa绝对压力(560psia)。还分离出水副产物流。至少一部分液体组分,在冷却并与气态组分分离之后,可以循环回到异构化区,由此增加异构化程度。在进入冷分离器之前,可以将剩余部分的异构化和选择性加氢裂化区流出物与热高压氢汽提器塔顶物流混合,并可以将所获混合物流引入冷分离器。

[0039] 液体组分含有适用作为柴油燃料和航空燃料的烃(分别命名为柴油燃料范围烃和航空燃料范围烃),以及更少量的石脑油和LPG。分离的液体组分在产物分馏区中进一步纯化,分离出更低沸点组分并将气体溶解到LPG和石脑油物流、航空范围产物、以及柴油范围产物中。产物蒸馏区的适宜操作条件包括塔顶处20~200°C的温度和0~1379kPa绝对压力(0~200psia)。蒸馏区的条件可以调节,以控制在航空范围产物流和柴油范围产物流中所含烃的相对数量。

[0040] LPG和石脑油物流可以在脱丁烷器或脱丙烷器中进一步分离,以便将LPG分离到塔顶物流中,留下石脑油在塔底残留物流中。这个单元的适宜操作条件包括塔顶处20~200°C的温度和0~2785kPa绝对压力(0~400psia)。LPG可以有价值的产品销售,或者可以用于其它工艺如氢生产车间的进料。同样,石脑油可以用于其它工艺,如氢生产车间的进料。

[0041] 另一实施方式中,可以操作单个分馏塔以提供四个物流,其中从塔底移出适合用于柴油燃料的烃,从第一侧线(side-cut)处移出适合用于航空燃料的烃,在第二侧线移出石脑油范围内的烃,以及从塔顶移出丙烷和轻质馏分。仍另一实施方式中,第一分馏塔可以将适用于柴油和航空燃料的烃分离到塔底残留物流中,并将丙烷、轻质馏分、和石脑油分离到塔顶物流中。第二分馏塔可以用于将适合用于柴油燃料的烃分离到塔底残留物流中,并将适合用于航空燃料的烃分离到塔顶部物流中,同时第三分馏塔可以用于将石脑油范围的烃与丙烷和轻质馏分分离。另外,可以采用分隔壁塔。

[0042] 一个或多个分馏塔的操作条件可以用来控制在每个物流中排出的烃的数量,以及每个物流中排出的烃混合物的组成。蒸馏领域中众所周知的典型操作变量包括塔温、塔压(真空到高于大气压)、回流比等。但是,改变塔变量的结果仅是调节了在蒸馏塔顶部的蒸气温度。由此对于特定原料来调节蒸馏变量,以便实现获得满足期望性能的产物的温度截止点。表1显示了通过调节最终沸点对于从两种烃进料获得的产物性能的影响。进料A和B在相同的氢化和脱氧条件下由相同植物进料来加工,但是异构化和选择性加氢裂化条件稍微不同。结果是进料A和B在异/正化合物比例和浊点方面存在不同。航空燃料馏分的初始沸点保持不变(150°C)。表1中实例清楚地显示,实现期望的煤油(喷气燃料)不仅与具体沸点范围而且与异/正链烷烃比例相关。对于特定航空燃料而言,所需凝固点发生变化。例如,JP-8喷气燃料的凝固点规格为-47°C。由此用于异构化反应器和蒸馏塔的期望操作参数必须相对于期望的特定产物而变化。

[0043] 表1

[0044]

例子	进料	航空馏分 终沸点(°C)	航空产物 (异/正)	凝固点 (°C)
1	A	285	n.a.	-32
2	A	270	n.a.	-44
3	A	265	4.4	-48
4	B	275	6.5	-49

[0045] 对于本发明而言，可以回收至少 10 重量%的航空燃料或航空燃料混合组分。柴油燃料的百分比范围为 10 ~ 80 重量%。由此，在柴油范围燃料和航空范围燃料的相对数量方面实现了宽的灵活性。其它产物是石脑油和轻质馏分。通过提高异构化反应器的剧烈性，制得更高数量的航空范围燃料。随着工艺剧烈性增加，在异构化反应区中发生更多加氢裂化，将一部分柴油燃料转换为航空燃料和更轻的材料。剩余的柴油馏分也将具有更高级别的异构化。

[0046] 表 2 显示了提高异构化反应器的工艺条件剧烈性对制得的柴油燃料、航空燃料、和轻质产物的数量的一般性影响。第一种情形下，制得最大量的柴油且航空燃料范围内的所有烃保留在柴油燃料馏分中。第二种情形下异构化剧烈性保持相同，但是此时在分馏区中分离航空燃料。柴油燃料数量降低，同时移出 10 ~ 20 重量%的航空燃料。第三种情形下提高异构化区剧烈性且更高的加氢裂化水平导致更多的航空燃料和更少的柴油。另外，由于加氢裂化反应并不是完全选择性的，轻质产物的量也增加。异构化反应器的剧烈性可以通过许多途径来提高，包括更高的温度、更低的空速、不同的压力、不同的氢浓度、或者这些的任意组合。最后的情形在最高的工艺剧烈性下导致最大量的航空燃料。这些情形下柴油燃料保持很少，同时轻质产物的生成显著增加。

[0047] 表 2

[0048]

情形	工艺 剧烈性	柴油燃料 (重量%)	航空燃料 (重量%)	轻质材料 (重量%)
#1 最大量的柴油燃料	温和	70-80%	0%	20-30%
#2 轻质产物的最小量生成， 同时一些航空燃料生成	温和	60-70%	10-20%	20-30%
#3 更高的航空燃料产率， 同时柴油生成	升高	40-50%	20-25%	25-40%
#4 最高的航空燃料产率， 同时轻质产物最小化	高	30-40%	30-35%	25-40%
#5 最大量的航空燃料	剧烈	< 10%	40-45%	45-50%

[0049] 一部分柴油范围烃产物循环到氢化和脱氧反应区。该循环物流可以从氢化和脱氧反应器和气态组分分离之后的烃产物流中取出，并循环回氢化和脱氧反应器。或者可以从位于脱氧反应区和异构化反应区之间的分离单元如热高压分离器的流出物中取出循环物流。如果必要的话，也可以将例如来自热高压分离器或冷高压分离器的一部分烃物流冷却，并用作脱氧反应区的床之间的冷却液体，由此进一步控制反应热并提供用于紧

急状况的冷却液体。该循环物流可以引入到脱氧反应区的入口和 / 或任意随后的床或反应器。烃循环的一个优点是, 控制了各个床上的温度升高。但是, 如上所述, 此时的烃循环物数量基于反应区中期望的氢溶解度来确定。提高反应混合物中的氢溶解度容许在较低压力下的成功操作, 且由此降低成本。采用高循环来操作并保持液相中高水平的氢, 有助于消除催化剂表面的热点并降低不期望的重质组分(其导致焦化和催化剂失活)的形成。

[0050] 任选地, 该方法可以采用蒸汽重整区, 以便给氢化 / 脱氧区和异构化区提供氢。蒸汽重整工艺是众所周知用于制备氢的化学工艺, 且是制备氢或者氢和碳氧化物的混合物的最常规方法。使烃和蒸汽混合物在高温下催化反应以形成氢、和碳氧化物: 一氧化碳和二氧化碳。由于重整反应是高吸热的, 必须给反应物混合物提供热量, 例如通过加热炉子或重整器中的管路。特定类型的蒸汽重整是自热重整, 也称作催化部分氧化。这种工艺与催化蒸汽重整的区别在于, 通过采用氧或空气的原料部分内部燃烧而非由外部来源来提供热量。通常, 所实现的重整数量取决于离开催化剂的气体的温度, 对于传统烃重整而言典型的出口温度范围为 700 ~ 950°C。压力范围可以高达 4000kPa 绝对压力。蒸汽重整催化剂是众所周知的, 且传统催化剂适合用于本发明。

[0051] 典型地, 天然气是蒸汽重整工艺的最主要原料。但是, 本发明中, 在任意反应区中可能产生对于期望的产物而言过轻的烃。例如, 在脱氧区中, 丙烷是常见副产物。也可能存在其它 C1 ~ C3 链烷烃。这些更轻的组分可以从期望部分的脱氧流出物中分离, 并引到蒸汽重整区用于产生氢。同样, 可以将源于异构化区流出物的具有八个或更少碳原子的链烷烃导到重整区。由此, 将源于脱氧、异构化和加氢裂化区的更轻材料与物流一起导到重整区。在重整区中, 使更轻的烃和蒸汽催化反应以形成氢和碳氧化物。蒸汽重整产物可以循环到任意反应区以对该反应区提供至少氢。任选地, 可以从蒸汽重整区中产生的碳氧化物中分离氢, 并可以将分离的氢循环到任意反应区。由于氢是昂贵的原料, 由不期望的反应区产物产生至少一部分所需的氢可以降低工艺成本。这种特征在外部氢来源不容易获得时变得更有价值。

[0052] 替换的实施方式中, 可以采用催化重整代替蒸汽重整。典型的催化重整区中, 反应包括脱氢、脱氢环化、异构化、和加氢裂化。脱氢反应典型地是将烷基环戊烷脱氢异构化成烷基环己烷, 将链烷烃脱氢成烯烃, 将环己烷脱氢成烷基环烷烃, 以及将脂肪族链烷烃和脂肪族烯烃脱氢环化成芳烃。异构化反应包括将正链烷烃异构化成异链烷烃, 将烯烃加氢异构化成异链烷烃, 以及取代芳烃的异构化。加氢裂化反应包括链烷烃的加氢裂化。正链烷烃芳香化成芳烃通常认为是非常期望的, 因为所获芳烃产物的高辛烷等级。这种应用中, 通过该反应产生的氢也是非常期望的产物, 因为将其循环到至少脱氧区。将产生的氢循环到任意反应区, 氢化 / 脱氧区、异构化区、和 / 或选择性加氢裂化区。

[0053] 参照图 1, 操作者确定待制备的航空组分和柴油组分的规格。随后操作者确定待制备的每种组分的产率, 同时仍满足期望的规格。设定那些参数后, 操作者确定异构化和选择性加氢裂化区的操作条件以及分馏区的操作条件以控制制备并分离的烃的范围, 以满足规格和产率。随后使可以经由任选的进料缓冲桶通过的可再生原料流 2 与循环气流 68 和循环物流 16 结合, 由此形成混合进料流 20, 使其与反应器流出物进行热交换并随

后引入脱氧反应器 4。热交换可以在使循环物与进料结合之前或之后进行。脱氧反应器 4 可以含有显示为 4a、4b、和 4c 的多个床。脱氧反应器 4 含有至少一种能够催化原料的脱羧基和 / 或加氢脱氧以除去氧的催化剂。含有脱羧基和 / 或加氢脱氧反应产物的脱氧反应器流出物流 6 从脱氧反应器 4 中排出，并与含有脱氧反应器进料的物流 20 进行热交换。物流 6 包括主要含有柴油沸程范围内的正链烷烃的液体组分以及主要含有氢、水蒸汽、一氧化碳、二氧化碳和丙烷的气态组分。

[0054] 随后将脱氧反应器流出物流 6 导到热高压氢汽提器 8。补充氢在管线 10 中分成两部分，物流 10a 和 10b。另外将物流 10a 中的补充氢引到热高压氢汽提器 8。在热高压氢汽提器 8 中，利用补充氢 10a 和循环氢 28 从脱氧反应器流出物 6 的液体组分中选择性汽提脱氧反应器流出物 6 的气态组分。包含氢、水蒸汽、一氧化碳、二氧化碳和至少一部分丙烷的溶解的气态组分，选择性分离至热高压氢汽提器塔顶物流 14。脱氧反应器流出物 6 的剩余液体组分（主要包含碳原子数为 8 ~ 24 且辛烷值为 60 ~ 100 的正链烷烃）作为热高压氢汽提器塔底残留物 12 移出。

[0055] 一部分热高压氢汽提器塔底残留物形成循环物流 16，并与可再生原料流 2 结合以形成混合进料 20。另一部分循环物流 16、任选的物流 16a，可以直接导到脱氧反应器 4 并在级间处引入，如床 4a 和 4b 之间和 / 或床 4b 和 4c 之间，以便例如有助于温度控制。物流 12 中剩余的热高压氢汽提器塔底残留物与氢物流 10b 结合以形成混合物流 18，将其引到异构化和选择性加氢裂化反应器 22。可以将物流 18 与异构化反应器流出物 24 进行热交换。

[0056] 含有气态部分的氢和丙烷以及富含支化链烷烃的液体部分的异构化和选择性加氢裂化反应器产物在管线 24 中移出，并在任选的与物流 18 热交换之后，引入氢分离器 26。来自氢分离器 26 的塔顶物流 28 主要含有氢，其可以循环回到热高压氢汽提器 8。来自氢分离器 26 的塔底残留物流 30 采用空气冷却器 32 进行空气冷却，并引入产物分离器 34。在产物分离器 34 中，包含氢、一氧化碳、硫化氢、二氧化碳和丙烷的气态部分物流在物流 36 中移出，同时液体烃部分物流在物流 38 中移出。还可以从产物分离器 34 中移出水副产物流 40。将物流 38 引到产物汽提器 42，在此将具有较高相对挥发性的组分分离至物流 44，在物流 45 中移出在航空燃料沸程范围内的组分，剩余部分，柴油范围组分，在管线 46 中从产物汽提器 42 中排出。将物流 44 引入分馏器 48，其操作以将 LPG 分离至塔顶物流 50，留下石脑油塔底残留物 52。可以采用任选管线 72、74、或 76 中的任一者将至少一部分异构化区流出物循环回到异构化区，由此提高异构化成支化链烷烃的正烷烃数量。

[0057] 来自产物分离器 34 的蒸气流 36 含有气态部分的异构化流出物，其包含至少氢、一氧化碳、硫化氢、二氧化碳和丙烷，并将其导到胺吸收器系统中，由此从该蒸气流中分离出二氧化碳和硫化氢。由于氢的成本，期望将氢循环到脱氧反应器 4，但是并不期望循环二氧化碳或过量的含硫组分。为了将含硫组分和二氧化碳与氢分离，使蒸气流 36 经由至少两个胺吸收器（也称作洗涤器）的系统，开始于第一胺吸收器区 56。选择用于第一胺洗涤器 56 的胺能够选择性除去至少两种感兴趣的组分，二氧化碳和硫组分如硫化氢。适宜的胺可从 Dow 和 BASF 获得，且一种实施方式中胺是助催化的或活化的甲基二乙醇胺 (MDEA)。参照 US 6,337,059，由此将其全部引入作为参考。从 DOW 获得的适用于

第一胺吸收器区的胺包括 UCARSOL™ AP 系列溶剂, 如 AP802、AP804、AP806、AP810 和 AP814。二氧化碳和硫化氢被胺吸收, 同时氢经由第一胺洗涤器区通过并进入循环到第一反应区的管线 68。使胺再生, 释放出二氧化碳和硫化氢并在管线 62 中移出。在第一胺吸收器区之内, 可以将再生的胺循环用于再次使用。使管线 62 中释放的二氧化碳和硫化氢经由第二胺洗涤器 58 通过, 该第二胺洗涤器含有对硫化氢具有选择性、但是对二氧化碳无选择性的胺。再次, 适宜的胺可从 DOW 和 BASF 获得, 且一种实施方式中该胺是助催化的或活化的 MDEA。从 DOW 获得的适用于第二胺吸收器区包括 UCARSOL™ HS 系列溶剂, 如 HS101、HS 102、HS103、HS104、HS115。由此二氧化碳经由第二胺洗涤器区 58 通过并进入管线 66。可以使胺再生, 将硫化氢释放到管线 60 中。随后再次使用再生的胺, 并可以将硫化氢循环到脱氧反应区。第一洗涤器区的条件包括范围为 30 ~ 60°C 的温度。第一吸收器在与反应区基本上相同的压力下操作。“基本上”的含义是, 第一吸收器的操作压力在反应区操作压力的 1034kPa 绝对压力 (150psia) 之内。例如, 第一吸收器的压力小于反应区压力不超过 1034kPa 绝对压力 (150psia)。第二胺吸收器区在 138kPa 绝对压力 (20psia) 到 241kPa 绝对压力 (35psia) 的压力范围下操作。另外, 至少第一吸收器在比分离器温度高至少 1°C 的温度下操作。保持吸收器比分离器更热地操作, 由此保持任意轻质烃在蒸气相中, 并防止轻质烃冷凝到吸收器溶剂之中。

[0058] 下列实施例以举例说明本发明的方式给出, 且并非旨在过度地限制本发明由权利要求给出的一般性宽范围。

[0059] 通过使油在固定床脱氧催化剂之上向下流动, 在 315°C、3447kPag (500psig)、 1.0h^{-1} 的 LHSV、和 $711\text{std m}^3/\text{m}^3$ (4000scf/bbl) 的 H_2/HC 下, 使精制的、漂白的、和除臭的 (RBD) 大豆油在试验工厂中氢化和脱氧。加入硫源以稳定催化剂。从几乎完全由 C15 ~ C18 正链烷烃组成的链烷烃产物中分离出丙烷、 CO_x 、和水的副产物。脱氧反应器中这种正链烷烃产物的产率为 83%。

[0060] 通过使产物在固定床异构化催化剂之上流动, 在如下表 3 中所示的各种工艺条件下, 使如上所述的链烷烃产物在试验工厂中异构化和加氢裂化。在所有情形下 H_2/HC 为 $444\text{std m}^3/\text{m}^3$ (2500scf/bbl)。表 3 仅显示了异构化反应器中制得的产物数量, 而非在脱氧和异构化二者之后的总数量。情形 1 下, 在分馏区中未移出航空燃料, 且代表了高产率的柴油燃料, 因为用于航空燃料的所有更轻组分保持在柴油产物中。情形 2 在与情形 1 相同的工艺条件下进行, 但是分离航空燃料, 获得 13 重量% 的航空燃料, 相应地柴油燃料产率降低到 71 重量%。对于情形 3, 异构化反应器在更高的床温下进行, 导致增加的异构化和更高数量的加氢裂化。如上所示, 更高的异 / 正链烷烃比例容许对于航空馏分的更宽温度范围, 且提高了航空燃料的总产率。对于情形 4, 通过提高空速来降低异构化区工艺剧烈性, 这样导致更低产率的航空燃料和更高产率的柴油燃料。情形 5 在比情形 4 更高的温度和更低的空速下运行, 导致航空燃料产率数量显著提高, 实质上更少产率的柴油燃料, 以及对于每种燃料而言更高的异构化水平。最后的情形下通过相对于情形 1 更高的温度、更低的空速和更高的压力的组合, 航空燃料最大化到 43%, 同时仅剩余 5% 柴油。轻质材料的生成增加到 > 50%, 且两种燃料的异构化水平非常高。

[0061] 表 3

[0062]

工艺 实施例	温度°C	压力 kPa- 表压(psig)	LHSV (h-1)	柴油 重量 %(i/n)	航空 重量 %(i/n)	轻质 (重量 %)
情形 1	345	4137(600)	1	87%(4.0)	0%	13%
情形 2	345	4137(600)	1	71%(2.9)	13%(4.4)	16%
情形 3	355	4137(600)	1	55%(4.3)	22%(6.5)	23%
情形 4	352	3447(500)	1.7	62%(2.3)	15%(2.3)	23%
情形 5	362	3447(500)	1.6	29%(7.7)	26%(5.2)	45%
情形 6	355	4826(700)	0.7	5%(15)	43%(10)	52%

[0063] 参照图 2，给出了举例说明在工艺操作中可能采用的可能控制行为的示意图。本文中使用的“EBP”表示最终沸点且“IBP”表示初始沸点。表 4 显示了图 2 中可能的控制行为与对产物的可能影响之间的示例关系。图 2 中，该工艺 200 获得两种期望的产物，柴油燃料 204 和航空燃料 206。操作者，在观察和可能地测试柴油燃料 204 之后，将确定柴油产率是否满足目标、问题 210。如果对于问题 210 的答案是否定的，则可以在工艺 200 的操作参数之上执行控制，由此导致柴油燃料 204 的变化。这种情形下，一种选择是降低来自分离区的航空燃料的最终沸点截止点。如果柴油产率目标此时在问题 210 上满足，操作者将继续询问柴油浊点规格是否得以满足，问题 240。如果答案是肯定的，则该柴油产物可以用于销售。如果对于问题 240 的答案是否定的，可以执行另外的控制和调节，如提高异构化反应的剧烈性或者降低从分馏区中航空燃料的最终沸点截止点，使得柴油产物的浊点规格得以满足。

[0064] 类似地，操作者，在观察和可能地测试航空或喷气燃料 206 之后，将确定航空或喷气燃料产率是否满足目标、问题 220。如果对于问题 220 的答案是否定的，则可以在工艺 200 的操作参数之上执行控制，由此导致柴油燃料 204 的变化。这种情形下，一种选择是提高异构化反应操作条件的剧烈性。如果航空或喷气燃料产率目标此时在问题 220 上满足，操作者将继续询问航空或喷气燃料凝固点规格是否得以满足，问题 260。如果对于问题 240 的答案是否定的，可以执行另外的控制和调节，如提高异构化反应的剧烈性或者降低来自分馏区中航空燃料的最终沸点截止点，使得航空或喷气燃料产物的凝固点规格得以满足。一旦航空或喷气燃料的凝固点规格得以满足，则操作者将评价闪点规格是否得以满足，问题 280。如果答案是肯定的，则该航空或喷气燃料可以用于销售。如果答案是否定的，一种选择是提高来自分离区中航空或喷气馏分的初始沸点，使得该航空或喷气燃料产物的闪点规格得以满足。

[0065] 表 4

[0066]

控制类型(如图 2 中所示)	影响
A	更高柴油产率 更低喷气产率 更低柴油浊点
B	更高异/正比例 更多加氢裂化 更低柴油浊点 更低喷气凝固点 更高轻质和石脑油产率 对喷气产率影响可变
C	更高异/正烷烃比例 更多加氢裂化 更低柴油浊点 更低喷气凝固点 更高轻质和石脑油产率 更低柴油产率 更高喷气产率
D	更低喷气产率 更高轻质和石脑油产率

[0067] 图 2 和表 4 仅是举例说明了本发明的一种实施方式，且并非旨在任意方式对本发明进行限定。可以询问其它问题且可以采用其它控制操作，均在本发明的范围之内。

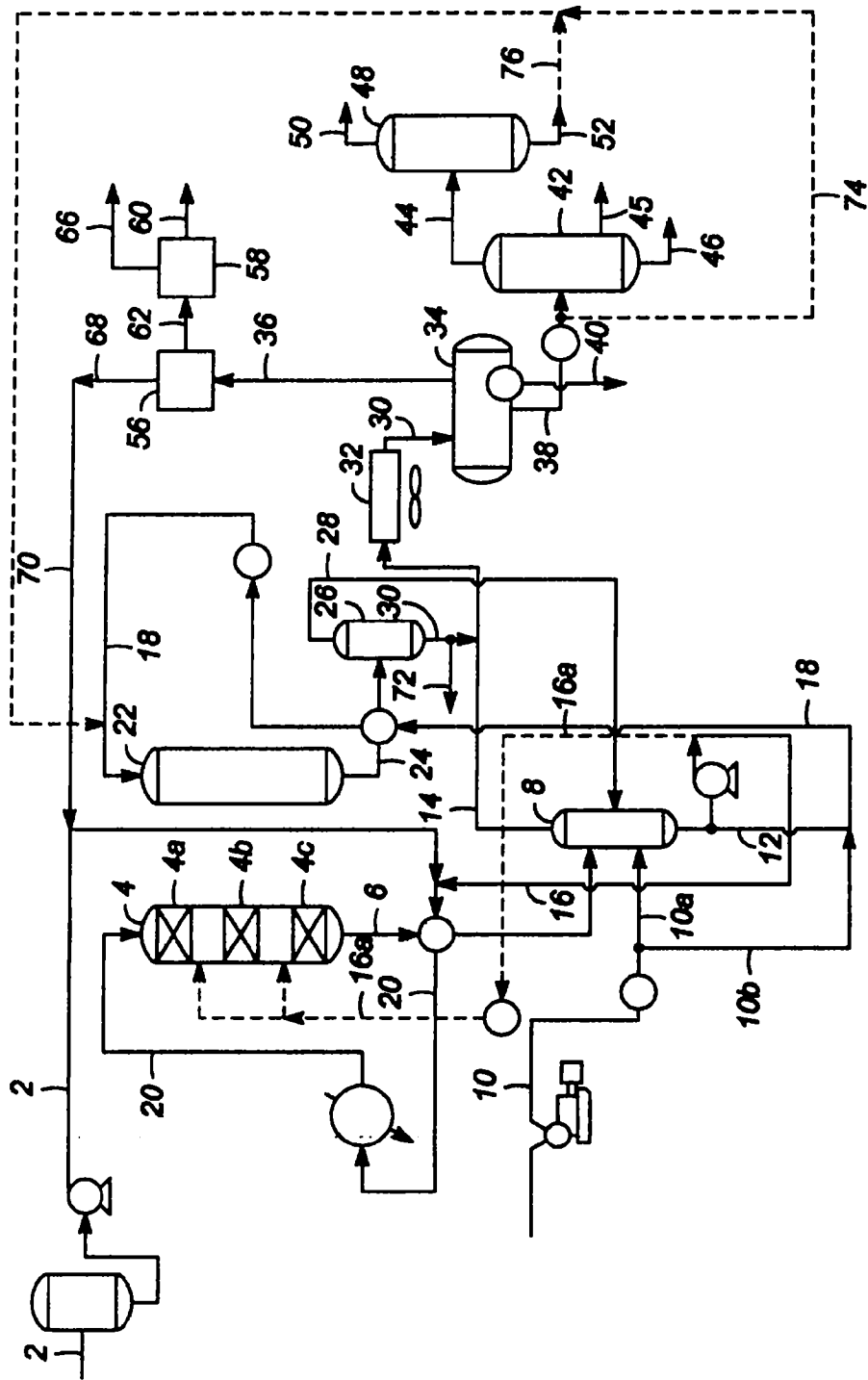


图 1

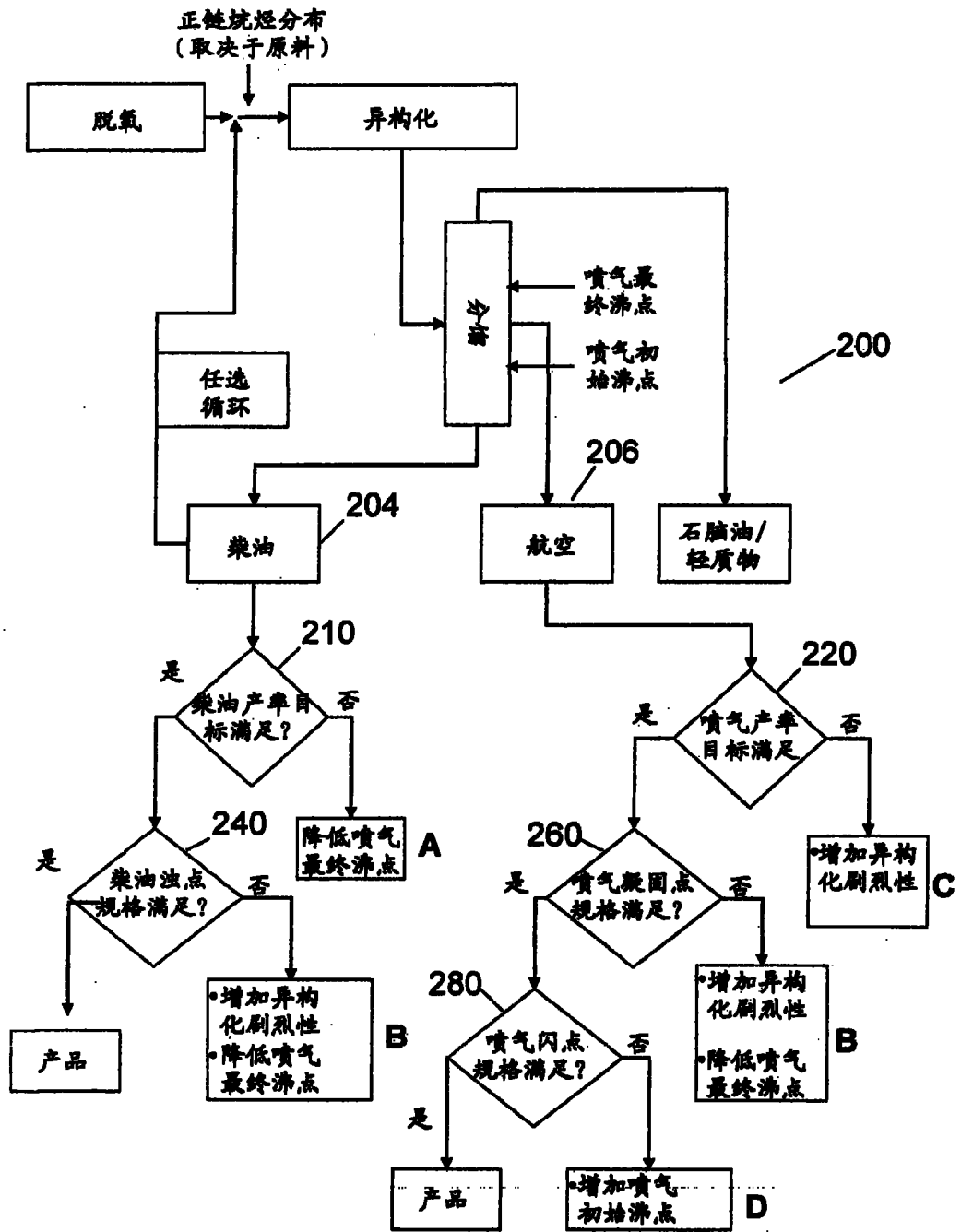


图 2