(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118891343 A
(43)申请公布日 2024.11.01

(21)申请号 202380028342.1

(22)申请日 2023.03.08

(30)优先权数据
FR2202343 2022.03.17 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.09.18

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2023/055822 2023.03.08

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/174767 FR 2023.09.21

(71)申请人 IFP 新能源公司
地址 法国吕埃—马迈松

(72)发明人 M·德雷亚尔 J·马克斯 W·维斯 D·阮-洪

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
专利代理师 郭佩 林毅斌

(51)Int.Cl.
C10G 1/00(2006.01)
C10G 1/10(2006.01)
C10G 65/02(2006.01)
C10G 65/12(2006.01)
C10B 53/00(2006.01)
C10G 49/04(2006.01)
C10G 49/10(2006.01)
C10G 69/02(2006.01)
C10B 53/07(2006.01)

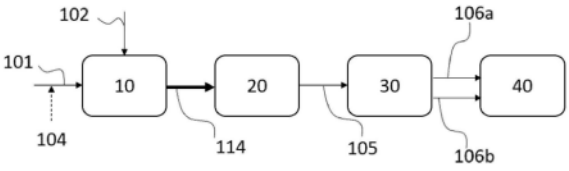
权利要求书2页 说明书27页 附图1页

(54)发明名称

包含塑料热解油和/或固体回收燃料馏分的原料的沸腾床或混合沸腾床加氢转化

(57)摘要

本发明涉及原料的加氢转化方法,所述原料包含小于50重量%的塑料和/或SRF热解油馏分(102)和含有至少50重量%具有至少300℃的沸点的部分的重质烃馏分(101),并且包含硫和氮。所述加氢转化使用一个或多个沸腾床或混合沸腾-夹带床反应器(20),并优选使用两个连续的加氢转化步骤。根据本发明的方法,可以生产出品质较高、沸点较低的材料,例如用于生产石油化工行业用的燃料或化合物,并提高某些馏分的收率,同时促进在下游步骤(例如固定床加氢处理)中对加氢转化产物的处理,并保持未转化馏分的良好稳定性。



CN 118891343 A

1.原料的加氢转化方法,所述原料包含塑料和/或固体回收燃料热解油馏分(102)和含有至少50重量%具有至少300℃的沸点的部分的化石基重质烃馏分(101),并且包含硫和氮,所述热解油馏分(102)占所述原料的小于50重量%,所述方法包括:

(a)调理所述原料并将其引入第一加氢转化段(20),所述第一加氢转化段包括至少第一沸腾床或混合沸腾-夹带床加氢转化反应器,所述反应器包含第一多孔负载型加氢转化催化剂;

(b)在所述第一加氢转化段(20)中、在氢气的存在下将所述原料加氢转化的第一步骤,以获得第一加氢转化流出物(105);

(c)任选地,分离由步骤(b)产生的所述第一流出物的一部分或全部的步骤,以形成至少一种主要在大于或等于350℃的温度下沸腾的重质馏分;

(d)任选地,在包括至少第二沸腾床或混合沸腾-夹带床加氢转化反应器的第二加氢转化段中的由步骤(b)产生的所述第一流出物的一部分或全部或任选的由步骤(c)产生的所述重质馏分的一部分或全部的第二加氢转化步骤,所述第二加氢转化反应器包含第二多孔负载型催化剂并在氢气的存在下运行,以产生第二加氢转化流出物;

步骤(b)和任选的步骤(d)在2MPa至38MPa的绝对压力下、在300℃至550℃的温度下、在0.05h^{-1}至10h^{-1}的时空速下和在50Nm^3/m^3至5000Nm^3/m^3的氢气量下进行;

(e)在分馏段(30)中分馏来自步骤(b)的所述第一加氢转化流出物的一部分或全部或来自步骤(d)的所述第二加氢转化流出物的一部分或全部的步骤,以产生至少一种主要在大于或等于350℃的温度下沸腾的重质液体产物(106b),所述重质液体产物含有沸点大于或等于540℃的渣油馏分。

2.如权利要求1所述的方法,其中,在步骤(a)中,在被引入第一加氢转化段(20)的所述至少一个第一加氢转化反应器之前,将所述原料的热解油馏分(102)和重质烃馏分(101)预先混合。

3.如权利要求1所述的方法,其中,在步骤(a)中,将所述原料的热解油馏分(102)与重质烃馏分(101)分别引入第一加氢转化段(20)的所述至少一个第一加氢转化反应器中。

4.如前述权利要求中任一项所述的方法,其中步骤(a)包括在将原料引入第一加氢转化段(20)的第一加氢转化反应器之前,预热所述重质烃馏分(101)的步骤,优选预热至280℃至450℃的温度,以及任选地预热热解油馏分(102)的步骤。

5.如前述权利要求中任一项所述的方法,其中热解油馏分(102)占所述原料的1重量%至45重量%,优选占所述原料的2重量%至30重量%,优选占所述原料的2重量%至25重量%,更优选占所述原料的3重量%至20重量%。

6.如前述权利要求中任一项所述的方法,其中原料由所述热解油馏分(102)和所述重质烃馏分(101)构成,所述热解油馏分(102)占所述原料的1重量%至45重量%,优选占2重量%至30重量%,所述重质烃馏分(101)占所述原料的55重量%至99重量%,优选占70重量%至98重量%。

7.如前述权利要求中任一项所述的方法,其中热解油馏分(102)是塑料热解油。

8.如前述权利要求中任一项所述的方法,其中重质烃馏分(101)选自原油、拔顶原油、由原油或产生自热转化单元、加氢处理单元、加氢裂化单元或加氢转化单元的流出物的常压蒸馏和/或减压蒸馏产生的常压渣油或减压渣油、提取自润滑剂生产单元的芳族馏分、产

生自脱沥青单元的脱沥青油、产生自脱沥青单元的沥青、产生自煤直接液化的渣油馏分、产生自煤直接液化的减压馏出物、或其混合物。

9.如权利要求8所述的方法,其中重质烃馏分(101)是减压渣油,优选产生自原油初级分馏。

10.如前述权利要求中任一项所述的方法,其包括分离由步骤(b)产生的第一加氢转化流出物(105)的一部分或全部的分离步骤(c),以至少产生主要在大于或等于350℃的温度下沸腾的重质馏分,还包括所述重质馏分的第二加氢转化步骤(d)。

11.如前述权利要求中任一项所述的方法,其中步骤(b)中的第一加氢转化段(20)以及任选的加氢转化步骤(d)中的一个或多个加氢转化反应器为混合沸腾-夹带床反应器,所述方法还包括在将所述原料注入第一加氢转化段(20)的所述至少一个第一混合沸腾-夹带床反应器之前,以当所述原料与硫反应时形成胶体或分子催化剂的方式将催化剂前体(104)引入所述原料中的步骤,所述催化剂前体(104)优选包含2-乙基己酸钼,所述胶体或分子催化剂优选包含二硫化钼。

12.如前述权利要求中任一项所述的方法,其中第一加氢转化催化剂和任选的第二加氢转化催化剂包含至少一种选自镍和钴,优选镍的第VIII族非贵金属,和至少一种选自钼和钨,优选钼的第VIB族金属,并且包含无定形载体、优选氧化铝。

13.如前述权利要求中任一项所述的方法,其中步骤(b)和任选步骤(d)在405℃至450℃的温度下进行。

14.如前述权利要求中任一项所述的方法,其中任选的中间分离步骤(c)在分离段中进行,并且其中所述分离段和/或步骤(e)中的分馏段(30)包括用于通过与水溶液接触洗涤至少一种分离馏分的装置。

15.如前述权利要求中任一项所述的方法,所述方法还包括进一步处理来自分馏步骤(e)的重质液体产物(106b)和/或其他一种或多种产物的步骤(f),所述步骤(f)包括至少一个选自:加氢处理、蒸汽裂化、流化床催化裂化、加氢裂化、脱沥青、润滑油提取的步骤、以及优选在加氢处理段中的固定床加氢处理步骤(f2),所述加氢处理段优选包括至少一个固定床反应器,所述反应器包括n个催化床,n为大于或等于1的整数,每个催化床包含至少一种加氢处理催化剂,所述加氢处理段进料有来自步骤e)的液体产物的至少一部分和包含氢气的气态物流,以获得加氢处理流出物。

16.通过权利要求1-15之一所述方法获得的产物。

17.如权利要求16所述的加氢转化流出物,其在第一加氢转化步骤(b)或第二加氢转化步骤(d)结束时获得,并且包含液体部分,相对于所述流出物的所述液体部分的总重量,所述液体部分具有小于或等于5重量ppm的硅含量和/或小于或等于10重量ppm的氯元素含量。

包含塑料热解油和/或固体回收燃料馏分的原料的沸腾床或混合沸腾床加氢转化

技术领域

[0001] 本发明涉及主要包含重质烃馏分,特别是含有至少50重量%、优选至少80重量%具有至少300℃的沸点的部分的重质烃馏分和少量塑料热解油和/或固体回收燃料(SRF)热解油馏分、以及杂质的原料的加氢转化领域。所述重质烃馏分可以是原油,或者可以产生自原油的蒸馏和/或精炼,通常是拔顶原油、来自原油的常压蒸馏和/或减压蒸馏的渣油。所述重质烃馏分优选属于减压渣油的类型,其包含至少50重量%、优选至少80重量%具有至少450℃的沸点的烃。

[0002] 具体而言,本发明涉及对这样的混合原料进行加氢转化的方法,所述方法包括至少一个加氢转化步骤,该步骤使用一个或多个在沸腾床或混合沸腾-夹带床中运行的反应器,以及优选两个连续的加氢转化步骤,其目的是生产品质较高、沸点较低的材料,例如用于生产燃料或生产化学产品,同时能够去除来自塑料热解油和/或SRF热解油的杂质。

现有技术

[0003] 在过去的几年中,燃料和化学行业出现了一些方法,在这些方法中引入了非传统石油产品的产品,例如可再生来源产品(如植物油和动物油)或来自废弃材料(如塑料或废油)的油作为化石来源产品的补充或替代。

[0004] 具体而言,来自收集和分拣行业的塑料可经过热解步骤,以尤其获得热解油。这些塑料热解油通常被焚烧以发电和/或用作工业锅炉或城市供暖锅炉的燃料。

[0005] 固体回收燃料(SRF),也称为垃圾衍生燃料(RDF),是准备进行能量回收的固体无害废物,无论它们来自家庭和类似废物、来自经济活动废物还是来自拆建废物。SRF通常是任何可燃废物的混合物,例如旧轮胎、食品副产品(脂肪、动物肉粉等)、粘胶和木材废物、来自切碎机的轻质成分(light fractions)(例如来自旧车辆、电气和电子设备(WEEE))、家庭和商业废物、来自各种类型废物的回收的残留物,包括某些城市废物、塑料废物、纺织品或木材等。SRF通常含有塑料废物。现今,SRF主要作为能量提质。它们可以直接用作共焚烧设施(煤和褐煤发电站、水泥厂、石灰窑)或家庭垃圾焚烧单元中的化石燃料替代品,或者间接用在专用于能量提质的热解单元中:SRF热解油因此通常进行燃烧以发电,或甚至用作工业锅炉或城市供热锅炉中的燃料。

[0006] 塑料热解油和SRF热解油还可以通过精炼工艺进行提质,以生产诸如汽油或柴油的燃料和/或诸如烯烃的化学品,以用于生产化工行业的各种聚合物。

[0007] 然而,对塑料热解油和SRF热解油进行提质的该另一条途径面临着这些油的特定组成所带来的问题,特别是它们所含的杂质,这些油的组成本身与塑料废物或SRF的组分的多样性有关。

[0008] 具体来说,塑料废物或SRF通常是若干种聚合物的混合物,例如聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚氯乙烯和聚苯乙烯的混合物。此外,根据用途,除聚合物之外,塑料还可能含有其他化合物,例如增塑剂、颜料、染料或聚合催化剂残留物,以及来自分拣中心

分离操作的其他非常多样化的有机和无机杂质,该操作的选择性可能不是完全的。

[0009] 因此,由塑料热解或SRF热解获得的油通常包含大量二烯烃和杂质、特别是金属、硅或卤化化合物、尤其是氯基化合物、异质元素(heteroelement)(例如硫、氧和氮)、不溶物,其含量通常高并且可能与某些精炼单元、例如固定床加氢处理单元不相容。

[0010] 这些油的处理可造成可操作性问题,特别是腐蚀、焦化或催化剂失活的问题,或在目标聚合物的用途中的不相容性问题。二烯烃的存在例如经常引起热解油的不稳定性问题,这种不稳定性通过胶质(gums)的形成来表征。可能存在于热解油中的胶质和不溶物会在设备项中引起堵塞问题。

[0011] 例如,专利申请WO2018/055555提出一种用于回收塑料废物的整体方法,其非常通用且相对复杂,包括从塑料废物的实际热解步骤到蒸汽裂化步骤,该方法可以生产在石化领域可高度提质的产品,例如烯烃和芳族化合物。该方法尤其包括对热解直接产生的液相进行加氢裂化的步骤,优选是在固定床中进行。

[0012] 专利申请FR3107530、专利申请FR3113060和专利申请FR3113061描述了处理塑料热解油的方法,其尤其包括塑料热解油的选择性加氢步骤和加氢流出物的固定床加氢处理。可以将经加氢处理的流出物用水进行特定分离、再对分离的烃物流进行分馏后产生的石脑油馏分输送到蒸汽裂化器或用作燃料基料。根据专利申请FR3113060和专利申请FR3113061,该方法在加氢处理步骤之后,加入了在固定床中的一个或两个加氢裂化步骤,以便通过加氢裂化将重质馏分至少部分地转化为石脑油馏分,从而使重质馏分的收率最小化,并使石脑油的收率最大化,石脑油馏分是通常有利于蒸汽裂化单元的馏分。

[0013] 由于塑料热解油中的杂质含量,尤其是当它们的杂质含量高时,可以观察到以固定床运行的加氢处理单元的催化剂失活,这缩短了循环时间。实际上,固定床单元的主要限制因素是该单元必须停工以更换催化剂的事实。此外,塑料热解油,尤其是含有大量二烯烃和杂质的塑料热解油,可能造成堵塞问题,尤其是在预热炉、原料/流出物换热器中或在固定床催化反应器的床顶部。

[0014] 未公开专利申请FR20/09750描述了处理塑料热解油和/或SRF热解油的方法,其尤其包括对任选地经预加氢的原料进行沸腾床、夹带床和/或移动床加氢转化。该原料含有至少50重量%的塑料热解油和/或SRF热解油,优选由塑料热解油和/或SRF热解油组成。经过连续的用水分离、分离的基于烃的物流的分馏、385℃-馏分的加氢处理和经加氢处理的物流的分馏步骤之后,获得适用于蒸汽裂化单元的液体流出物。使用沸腾床、夹带床和/或移动床加氢转化步骤可延长加氢转化单元的循环时间,这是因为在这类单元中通常使用一个系统来添加新鲜的催化剂,并在不停止单元的情况下取出废催化剂。这补偿了因原料杂质可能造成的催化剂失活,而固定床反应器则不同,在固定床反应器中,催化剂床的堵塞是一个问题。此外,在加氢处理上游的该加氢转化步骤可以通过部分地在加氢转化单元上游进行的加氢处理反应来延长加氢处理单元循环时间,并且由于在加氢转化过程中将至少一部分的重质化合物转化为更轻质化合物,加氢处理也变得更简单。

[0015] 未公开专利申请FR21/04873描述了一种处理塑料热解油和/或SRF热解油的方法,该方法与专利申请FR20/09750的方法类似,其中特别地,加氢转化步骤和加氢处理步骤之间没有分离步骤。

[0016] 未公开专利申请FR21/04874描述了一种同时处理塑料热解油和来自可再生资源

的原料(例如植物油)的方法,该方法与专利申请21/04873的方法类似,其中将塑料热解油(任选地被预先加氢)送至加氢脱金属步骤,然后将脱金属流出物送至加氢处理步骤。加氢脱金属步骤和加氢处理步骤可在沸腾床中进行。将来自可再生资源的原料进料至加氢步骤和/或加氢脱金属步骤和/或加氢处理步骤。

[0017] 发明主题和概述

[0018] 本发明属于将难以提质的重质原料(例如石油渣油)提质的领域,这些原料通常含有高水平的杂质,例如金属、硫、氮、康拉逊残炭和沥青质,其目的是将它们转化为可提质为燃料的轻质产品,例如用于生产汽油或瓦斯油、或石化工业用原料。

[0019] 本发明人已经以令人惊讶的方式证明,可以将少量的含杂质的塑料热解油和/或SRF热解油馏分加入到化石基重质烃原料(通常是减压渣油)中,这种原料传统上是在沸腾床或混合沸腾-夹带床加氢转化方法中进行处理,从而提高燃料基料和/或其他可提质烃的产量,同时在加氢转化步骤的负载型催化剂中清除最初存在于热解油中的杂质,例如硅,从而使下游步骤(例如固定床加氢处理)中的产品处理起来更容易,同时保持未转化馏分的良好稳定性。

[0020] 因此,本发明提出了在沸腾床或混合沸腾-夹带床中对化石基重质烃原料(尤其是减压渣油类型的原料)进行加氢转化的方法,所述原料包含少量塑料热解油和/或SRF热解油馏分,从而可以生产燃料基料和其他可提质烃,由此实现所述馏分的提质。

[0021] 因此,为了克服上述现有技术中存在的问题,并实现上述目标中的至少一个目标,根据第一方面,本发明提出了原料的加氢转化方法,所述原料包含塑料热解油和/或固体回收燃料热解油馏分和含有至少50重量%具有至少300℃的沸点的部分的化石基重质烃馏分,并且包含硫和氮,所述热解油馏分占所述原料的小于50重量%,所述方法包括:

[0022] (a)调理所述原料并将其引入第一加氢转化段,所述第一加氢转化段包括至少第一沸腾床或混合沸腾-夹带床加氢转化反应器,所述反应器包含第一多孔负载型加氢转化催化剂;

[0023] (b)在所述第一加氢转化段中、在氢气的存在下将所述原料加氢转化的第一步骤,以获得第一加氢转化流出物;

[0024] (c)任选地,分离由步骤(b)产生的所述第一流出物的一部分或全部的步骤,以形成至少一种主要在大于或等于350℃的温度下沸腾的重质馏分;

[0025] (d)任选地,在包括至少第二沸腾床或混合沸腾-夹带床加氢转化反应器的第二加氢转化段中的由步骤(b)产生的所述第一流出物的一部分或全部或任选的由步骤(c)产生的所述重质馏分的第二加氢转化步骤,所述第二加氢转化反应器包含第二多孔负载型催化剂并在氢气的存在下运行,以产生第二加氢转化流出物;

[0026] 步骤(b)和任选的步骤(d)在2MPa至38MPa的绝对压力下、在300℃至550℃的温度下、在0.05h^{-1}至10h^{-1}的时空速下和在50Nm^3/m^3至5000Nm^3/m^3的氢气量下进行;

[0027] (e)在分馏段中分馏来自步骤(b)的所述第一加氢转化流出物的一部分或全部或来自步骤(d)的所述第二加氢转化流出物的一部分或全部的步骤,以产生至少一种主要在大于或等于350℃的温度下沸腾的重质液体产物,所述重质液体产物含有沸点大于或等于540℃的渣油馏分。

[0028] 根据本发明的一个或多个实施方案,在步骤(a)中,在被引入第一加氢转化段的所

述至少一个第一加氢转化反应器之前,将所述原料的热解油馏分和重质烃馏分预先混合。

[0029] 根据本发明的一个或多个实施方案,在步骤(a)中,将所述原料的热解油馏分与重质烃馏分分别引入第一加氢转化段的所述至少一个第一加氢转化反应器中。

[0030] 根据本发明的一个或多个实施方案,步骤(a)包括在将原料引入第一加氢转化段的第一加氢转化反应器之前,预热所述重质烃馏分的步骤,优选预热至280℃至450℃的温度,以及任选地预热热解油馏分的步骤。

[0031] 根据本发明的一个或多个实施方案,热解油馏分占所述原料的1重量%至45重量%,优选占所述原料的2重量%至30重量%,更优选占所述原料的2重量%至25重量%,甚至更优选占所述原料的3重量%至20重量%。

[0032] 根据本发明的一个或多个实施方案,原料由所述热解油馏分和所述重质烃馏分构成,所述热解油馏分占所述原料的1重量%至45重量%,优选占2重量%至30重量%,所述重质烃馏分占所述原料的55重量%至99重量%,优选占70重量%至98重量%。

[0033] 根据本发明的一个或多个实施方案,所述热解油馏分是塑料热解油。

[0034] 根据本发明的一个或多个实施方案,所述重质烃馏分选自原油、拔顶原油、由原油或产生自热转化单元、加氢处理单元、加氢裂化单元或加氢转化单元的流出物的常压蒸馏和/或减压蒸馏产生的常压渣油或减压渣油、提取自润滑剂生产单元的芳族馏分、产生自脱沥青单元的脱沥青油、产生自脱沥青单元的沥青、产生自煤直接液化的渣油馏分、产生自煤直接液化的减压馏出物、或其混合物。

[0035] 根据本发明的一个或多个实施方案,所述重质烃馏分是减压渣油,优选产生自原油初级分馏的减压渣油。

[0036] 根据本发明的一个或多个实施方案,所述方法包括分离来自步骤(b)的第一加氢转化流出物的一部分或全部的分离步骤(c),以至少产生主要在大于或等于350℃的温度下沸腾的重质馏分,还包括所述重质馏分的第二加氢转化步骤(d)。

[0037] 根据本发明的一个或多个实施方案,步骤(b)中的第一加氢转化段以及任选的加氢转化步骤(d)中的一个或多个加氢转化反应器为混合沸腾-夹带床反应器,所述方法还包括在将所述原料注入第一加氢转化段的所述至少一个第一混合沸腾-夹带床反应器之前,以当所述原料与硫反应时形成胶体或分子催化剂的方式将催化剂前体引入所述原料中的步骤,所述催化剂前体优选包含2-乙基己酸钼,所述胶体或分子催化剂优选包含二硫化钼。

[0038] 根据本发明的一个或多个实施方案,第一加氢转化催化剂和任选的第二加氢转化催化剂包含至少一种选自镍和钴,优选镍的第VIII族非贵金属,和至少一种选自钼和钨,优选钼的第VIB族金属,并且包含无定形载体、优选氧化铝。

[0039] 根据本发明的一个或多个实施方案,步骤(b)和任选步骤(d)在405℃至450℃的温度下进行。

[0040] 根据本发明的一个或多个实施方案,任选的中间分离步骤(c)在分离段中进行,并且其中所述分离段和/或步骤(e)中的分馏段包括用于通过与水溶液接触洗涤至少一种分离馏分的装置。

[0041] 根据本发明的一个或多个实施方案,所述方法还包括进一步处理来自分馏步骤(e)的重质液体产物和/或其他一种或多种产物的步骤(f),所述步骤(f)包括至少一个选自:加氢处理、蒸汽裂化、流化催化裂化、加氢裂化、脱沥青、润滑油提取的步骤、以及优选在

加氢处理段中的固定床加氢处理步骤(f2),所述加氢处理段优选包括至少一个固定床反应器,所述反应器包括n个催化床,n为大于或等于1的整数,每个催化床包含至少一种加氢处理催化剂,所述加氢处理段进料有来自步骤e)的液体产物的至少一部分和包含氢气的气态物流,以获得加氢处理流出物。

[0042] 根据第二方面,本发明涉及通过根据本发明的方法获得的产物。

[0043] 根据一个或多个实施方案,所述产物是在第一加氢转化步骤(b)或第二加氢转化步骤(d)结束时获得的加氢转化流出物,并且包含液体部分,相对于所述流出物的所述液体部分的总重量,所述液体部分具有小于或等于5重量ppm的硅含量和/或小于或等于10重量ppm的氯元素含量。

[0044] 本发明的其他主题和优点将在阅读下文对本发明的具体示例性实施方案的描述后变得清晰可见,具体实施方案作为非限制性实例给出,并参考下文所述的附图进行描述。

附图说明

[0045] 图1图示说明根据本发明的加氢转化方法的一个实施方案。

[0046] 图2图示说明根据本发明的加氢转化方法的另一个实施方案。

[0047] 在附图中,相同的附图标记表示相同或相似的要素。

[0048] 实施方案的描述

[0049] 现在将详细描述根据本发明的方法的实施方案。在下文的详细描述中,公开许多具体细节,以加深对本发明方法的理解。然而,对于本领域的技术人员显而易见的是,可以在没有这些具体细节的情况下实施本发明方法。在其他情况下,众所周知的特性不再详细描述,以免不必要地使描述复杂化。

[0050] 下文给出了一些定义,以便更好地理解本发明。

[0051] 在本说明书中,术语“包括”与“包含”和“含有”同义(意思相同),并且是包容性或开放性的,不排除其他未提及的要素。可以理解的是,术语“包括”包含排他性的封闭术语“由.....组成”。

[0052] 在本说明书中,表述“……至……”意味着区间的限值被包含在所描述的值范围内,除非另有说明。

[0053] 在本发明中,给定参数的不同取值范围可以单独使用或组合使用。例如,压力值的优选范围可以与温度值的更优选范围组合,或者一种化合物或元素的优选值范围可以与另一种化合物或元素的更优选值范围组合。

[0054] 术语“加氢转化”是指一种方法,其主要目的是降低原料的沸程,并在这样的方法中将很大一部分的原料转化为沸程低于起始原料的沸程的产物,原料中含有至少50%具有至少300℃、或至少450℃的沸点的重质烃馏分。加氢转化通常涉及将较大的烃分子分裂,以得到具有较少碳原子数和较高氢/碳比的较小分子片段。加氢转化过程中实施的反应可以减小烃分子的尺寸,主要是通过氢气的存在下使碳-碳键断裂,从而使断裂的键和芳环饱和。发生加氢转化的机理通常涉及在主要通过热裂化的分裂过程中形成烃自由基,然后在活性催化剂位点的存在下用氢将自由基的末端或片段封端。当然,在加氢转化过程中,可能发生通常与加氢处理相关的其他反应,例如,从原料中去除硫或氮,或使烯烃饱和,下文将对这些反应进行更广泛的定义。

[0055] 术语“加氢处理”(通常称为“HDT”)是指一种较温和的操作,其主要目的是从原料中去除杂质,例如硫、氮、氧、卤化物和痕量金属,和使烯烃饱和和/或通过使烃自由基与氢气反应而不是让它们与自身反应来稳定烃自由基。主要目的是不改变原料的沸程。因此,加氢处理主要包括加氢脱硫(俗称“HDS”)反应、加氢脱氮(俗称“HDN”)反应和加氢脱金属(俗称“HDM”)反应,伴随有加氢、加氢脱氧(俗称“HDO”)、加氢脱芳烃、加氢异构化、加氢脱烷基、加氢裂化或加氢脱沥青反应以及康拉逊残炭的降低。加氢处理通常使用固定床反应器进行,但也可使用其他反应器进行加氢处理,例如沸腾床加氢处理反应器。

[0056] 术语“加氢转化反应器”是指任何以原料的加氢转化为主要目的的容器,例如在氢气和加氢转化催化剂的存在下对原料进行裂化(即降低沸程)。加氢转化反应器通常包括至少一个输入口,通过该输入口可以引入原料和氢气,以及至少一个输出口,通过该输出口可以取出经提质的材料。具体而言,加氢转化反应器的特点还在于它们具有足够的热能,以通过热分解使较大的烃分子分裂成较小的分子。加氢转化反应器的实例包括(但不限于)夹带床反应器,也称为浆态反应器(具有液、气、固三相的反应器,其中固相和液相可以表现为均相)、沸腾床反应器(具有三相的流化反应器)、移动床反应器(具有三相的反应器,其中固体催化剂向下移动,液体和气体向上或向下流动)和固定床反应器(具有三相的反应器,其中液体原料在负载型催化剂的固定床上向下滴流,氢气通常与液体并向流动,但在某些情况下可以是逆向流动)。

[0057] 对于加氢转化反应器而言,术语“混合床”、“混合沸腾床”和“混合沸腾-夹带床”是指沸腾床加氢转化反应器,其除保持在沸腾床反应器中的多孔负载型催化剂之外,还包含夹带催化剂。类似地,对于加氢转化方法而言,这些术语从而是指至少在同一加氢转化反应器中包括沸腾床和夹带床的混合操作的方法。混合床是粒度和/或密度必然不同的两类催化剂的混合床,其中一类催化剂-“多孔负载型催化剂”保持在反应器中,而另一类催化剂一“夹带催化剂”,通常也称为“浆态催化剂”则随流出物(经提质的原料)一起被夹带出反应器。在本发明中,夹带催化剂是如下文定义的胶体催化剂或分子催化剂。

[0058] 术语“胶体催化剂”和“胶体分散催化剂”是指具有胶体粒度的催化剂颗粒,例如尺寸(直径)小于1μm,优选尺寸小于500nm,更优选尺寸小于250nm,或尺寸小于100nm,或尺寸小于50nm,或尺寸小于25nm,或尺寸小于10nm,或尺寸小于5nm。术语“胶体催化剂”包括但不限于分子或分子分散催化剂化合物。

[0059] 术语“分子催化剂”和“分子分散催化剂”是指基本上“溶解的”或与其中存在催化剂的原料、非挥发性液体馏分、塔底馏分、渣油或其他原料或产物中的其他催化剂化合物或分子完全解离的催化剂化合物。它们还指含有几个连接在一起的催化剂分子(例如15个分子或更少)的极小催化剂颗粒或薄片。

[0060] 术语“多孔负载型催化剂”、“固体负载型催化剂”和“负载型催化剂”是指通常用于传统沸腾床和固定床加氢转化系统的催化剂,包括主要为加氢裂化或加氢脱金属设计的催化剂和主要为加氢处理设计的催化剂。这样的催化剂通常包含:(i)催化剂载体,其具有大表面积和许多相互连接的通道或孔隙;(ii)分散在孔隙中的活性催化剂的细颗粒,例如钴、镍、钨或钼的硫化物,或这些元素的混合硫化物(例如NiMo、CoMo等)。负载型催化剂通常以圆柱形挤出物(丸粒)或球形固体的形式生产,但是也可以采用其他形式。

[0061] 在下文中,除非另有说明,术语“热解油”是指从塑料和/或SRF的热解获得的油。另

外,为简单起见,除非另有说明,原料的术语“重质烃馏分”指化石基重质烃馏分。

[0062] 下文将更详细地描述根据本发明的方法及其实施,特别是参考图1和图2,图1和图2是根据本发明的方法的示例性实施方案的图示,以便更好地理解本发明,但本发明并不局限于这些实例。

[0063] 本发明的目的是提出原料的加氢转化方法,所述原料包含塑料和/或SRF热解油馏分102和含有至少50重量%具有至少300℃的沸点的部分的化石基重质烃馏分101,并且包含硫和氮,所述热解油馏分占所述原料的小于50重量%,所述方法包括以下步骤:

[0064] (a)调理所述原料并将其引入第一加氢转化段20,所述第一加氢转化段包括至少第一沸腾床或混合沸腾-夹带床加氢转化反应器,所述反应器包含第一多孔负载型加氢转化催化剂;

[0065] (b)在所述第一加氢转化段中、在氢气的存在下将所述原料加氢转化的第一步骤,以获得第一加氢转化流出物;

[0066] (c)任选地,分离由步骤(b)产生的所述第一流出物的一部分或全部的步骤,以形成至少一种主要在大于或等于350℃的温度下沸腾的重质馏分;

[0067] (d)任选地,在包括至少第二沸腾床或混合沸腾-夹带床加氢转化反应器的第二加氢转化段中的由步骤(b)产生的所述第一流出物的一部分或全部或任选的由步骤(c)产生的所述重质馏分的一部分或全部的第二加氢转化步骤,所述第二加氢转化反应器包含第二多孔负载型催化剂并在氢气的存在下运行,以产生第二加氢转化流出物;

[0068] 步骤(b)和任选的步骤(d)在2MPa至38MPa的绝对压力下、在300℃至550℃的温度下、在0.05h^{-1}至10h^{-1}的时空速下和在50Nm^3/m^3至5000Nm^3/m^3的氢气量下进行;

[0069] (e)在分馏段30中分馏来自步骤(b)的所述第一加氢转化流出物的一部分或全部或来自步骤(d)的所述第二加氢转化流出物的一部分或全部的步骤,以产生至少一种主要在大于或等于350℃的温度下沸腾的重质液体产物,所述重质液体产物含有沸点大于或等于540℃的渣油馏分。

[0070] 原料

[0071] 根据本发明的一个基本方面,所述原料主要包含化石基重质烃馏分和少量塑料热解油和/或SRF热解油馏分。

[0072] 根据本发明的一个优选实施方案,所述原料由所述少量塑料热解油和/或SRF热解油馏分以及化石基重质烃馏分组成。

[0073] 因此,根据本发明的方法特别用于低含量塑料热解油和/或SRF热解油与化石基重质烃馏分的混合物的加氢转化。

[0074] 塑料热解油和/或SRF热解油馏分占原料(原料的总重量)的小于50重量%,优选占原料的1重量%至45重量%,更优选占原料的2重量%至30重量%,更优选占原料的2重量%至25重量%,更优选占原料的3重量%至20重量%,更优选占原料的5重量%至20重量%,甚至占原料的5重量%至15重量%。

[0075] 原料可以仅由这两种馏分组成:热解油馏分和重质烃馏分,热解油馏分和重质烃馏分的总和形成原料的100重量%。当原料由所述重质烃馏分和热解油馏分组成时,重质烃馏分可优选占原料的55重量%至99重量%,优选占原料的70重量%至98重量%,更优选占原料的75重量%至98重量%,甚至更优选占原料的80重量%至97重量%,甚至更优选占原

料的80重量％至95重量％，甚至更优选占原料的85重量％至95重量％。

[0076] 根据本发明，“塑料热解油或SRF热解油”是有利地在室温下为液体形式的油，其获自塑料的热解，优选尤其源自收集和分拣渠道的塑料废物的热解，或源自SRF的热解。其特别包含烃化合物的混合物，尤其是链烷烃、烯烃、环烷烃和芳烃。这些烃化合物的至少80重量％优选具有低于700℃，且优选低于550℃的沸点。特别地，根据热解油的来源，所述油可包含多至70重量％的链烷烃、多至90重量％的烯烃和多至90重量％的芳烃，应当理解的是，链烷烃、烯烃和芳烃的总和为烃化合物的100重量％。

[0077] 根据ASTM D4052方法在1 5℃下测量的热解油的密度通常为0.75g/cm^3至0.99g/cm^3，优选为0.75g/cm^3至0.95g/cm^3。

[0078] 热解油可能包含并且通常确实包含杂质，例如金属，尤其是铁、硅，或卤化物，尤其是氯化物。这些杂质可以以高含量存在于热解油中，例如多至500重量ppm或甚至1000重量ppm或甚至5000重量ppm的由卤化物(例如氯化物)提供的卤元素(例如氯)、多至2500重量ppm或甚至10000重量ppm的金属或半金属元素。碱金属、碱土金属、过渡金属、后过渡金属和准金属可归入与金属性质的污染物相同的类别，称为金属或金属元素或半金属元素。热解油可包含多至200重量ppm或甚至1000重量ppm的硅，和多至15重量ppm或甚至100重量ppm的铁。热解油还可包含其他杂质，例如异质元素，特别是由硫化物、氧化物和/或氮化物提供的异质元素，含量通常为小于20000重量ppm的异质元素，优选小于10000重量ppm的异质元素。

[0079] 根据本发明的方法特别适用于处理含有杂质的热解油与下文更详细定义的重质烃原料的组合。术语“含有杂质”是指热解油具有以下特性：

[0080] -芳族化合物的含量为0至90重量％，通常为20重量％至90重量％，可能为50重量％至90重量％；

[0081] -卤化物的含量为2重量ppm至5000重量ppm，通常为200重量ppm至5000重量ppm，可能为500重量ppm至5000重量ppm；

[0082] -金属元素的含量为10重量ppm至10000重量ppm，通常为2000重量ppm至10000重量ppm，可能为2250重量ppm至5000重量ppm；

[0083] -铁元素的含量为0重量ppm至100重量ppm，通常为10重量ppm至100重量ppm，可能为15重量ppm至100重量ppm；

[0084] -硅元素的含量为0重量ppm至1000重量ppm，通常为50重量ppm至1000重量ppm，甚至为80重量ppm或100重量ppm至1000重量ppm，可能为200重量ppm至1000重量ppm。

[0085] 根据本发明的方法特别适用于处理含有大量杂质的热解油与下文更详细定义的重质烃原料的组合。术语“含有大量杂质”是指热解油具有以下特性：

[0086] -芳族化合物的含量为35重量％至70重量％；

[0087] -卤化物的含量为500重量ppm至5000重量ppm；

[0088] -金属元素的含量为300重量ppm至5000重量ppm；

[0089] -铁元素的含量为15重量ppm至100重量ppm；

[0090] -硅元素的含量为200重量ppm至1000重量ppm。

[0091] SRF热解油和/或塑料热解油可获自加热热解处理或催化热解处理或可通过加氢热解(在催化剂和氢气存在下的热解)制备。

[0092] 根据本发明的方法的原料中的化石基重质烃馏分是一种重质烃馏分，其包含至少

50重量%、优选至少80重量%具有至少300℃、优选至少350℃、甚至更优选至少375℃的沸点的部分。

[0093] 原料中的这种重质烃馏分可以是原油,或源自于炼油厂中原油的精炼或对其他化石烃源的加工。

[0094] 所述原料中的重质烃馏分可以是原油、拔顶原油,或者可以包含原油的常压蒸馏和/或减压蒸馏产生的常压渣油或减压渣油或由其组成。

[0095] 所述原料中的重质烃馏分还可以由通过源自热转化、加氢处理、加氢裂化和/或加氢转化单元的流出物的常压蒸馏和/或减压蒸馏产生的常压渣油或减压渣油组成。

[0096] 优选地,所述原料中的重质烃馏分是含有至少50重量%、甚至至少80重量%具有至少450℃、优选至少500℃、更优选至少540℃的沸点的部分的重质烃馏分,例如减压渣油。

[0097] 有利地,所述原料中的重质烃馏分由一种或多种减压渣油组成。所述减压渣油可以直接来自原油,或来自其他精炼单元,例如渣油的加氢处理、渣油的加氢裂化或渣油的减粘裂化等。优选地,所述减压渣油是来自原油的初级(直馏(SR))分馏的减压蒸馏塔的减压渣油。

[0098] 所述原料中的重质烃馏分还可以由提取自润滑剂生产单元的芳族馏分、产生自脱沥青单元的脱沥青油(又称DAO,脱沥青单元提余物)、产生自脱沥青单元的沥青(脱沥青单元残余物)组成。

[0099] 所述原料中的重质烃馏分还可以由倾析油(settling oil)或再循环油(其沸程通常为360℃至550℃)组成,例如FCC流化床催化裂化流出物、如重质循环油(HCO)或淤浆油(SLO)。

[0100] 所述原料中的重质烃馏分还可以是来自煤直接液化的渣油馏分(例如来自H-Coal®工艺的常压渣油和/或减压渣油),或来自煤直接液化(例如H-Coal®工艺)的减压馏出物。

[0101] 所有这些化石来源的馏分可单独地或作为混合物用于构成根据本发明处理的原料的重质烃馏分。

[0102] 根据一个或多个实施方案,所述重质烃馏分包含以下原料中的至少一种(单独或作为混合物)并且可以由其组成:原油、拔顶原油、来自原油的常压蒸馏和/或减压蒸馏的常压渣油或减压渣油(优选来自原油的初级分馏)、通过直接煤液化方法获得的来自常压蒸馏或减压蒸馏的常压渣油或减压渣油,优选是来自原油的减压蒸馏的减压渣油(优选来自原油的初级分馏)。

[0103] 根据本发明处理的原料的重质烃馏分含有杂质,例如硫和氮。它还可以含有诸如金属、康拉逊残炭和沥青质的杂质,特别是不溶于庚烷的C_7沥青质。

[0104] 金属含量可以大于或等于20重量ppm,优选大于或等于100重量ppm。

[0105] 硫含量可以大于或等于0.1重量%,甚至大于或等于0.5重量%或1重量%,也可以大于或等于2重量%。

[0106] 氮含量通常为1重量ppm至8000重量ppm,更通常为200重量ppm至8000重量ppm,例如2000重量ppm至8000重量ppm。

[0107] C_7沥青质(根据ASTM D6560标准,也相当于NFT60-115标准,不溶于庚烷的化合物)的含量可以为至少1重量%,并且通常大于或等于3重量%(主要包含DAO的重质烃馏分除

外)。已知C_7沥青质是抑制渣油馏分转化的化合物,因为它们形成重质烃残留物(通常称为焦炭)的能力,和产生严重限制加氢处理和加氢转化单元的可操作性的沉积物的倾向。

[0108] 康拉逊残炭含量可以大于或等于3重量%,或者甚至至少5重量%。康拉逊残炭的含量是根据ASTM D482标准定义的,对于本领域的技术人员来说,它代表了在标准温度和压力条件下热解后产生的碳残留物的一种众所周知的评估。

[0109] 重质烃馏分中的金属、硫、氮、沥青质和康拉逊残炭的含量以相对于原料的重质烃馏分的总重量的重量%表示。

[0110] 根据一个或多个实施方案,根据本发明方法的原料还可包含低含量(通常为所述原料的1重量%至20重量%,或甚至1重量%至10重量%或5重量%)的植物油和/或动物油或脂肪馏分,和/或由木质素生物质的热转化和/或催化转化方法产生的烃馏分,例如根据各种液化方法(例如水热液化或热解)由木质素生物质产生的油,然后将其与塑料热解油和/或SRF热解油以及化石基重质烃馏分共处理。

[0111] 植物和/或动物来源的油/脂肪含有甘油三酯和/或游离脂肪酸和/或酯。植物油可以有利地是粗制的,或者完全或部分精炼的,并且可以产生自以下植物:油菜、向日葵、大豆、棕榈、棕榈仁、橄榄、椰子、麻风树(法国麻风树)、蓖麻、棉花、落花生、亚麻或海甘蓝,该名单为非限制性的。藻油或鱼油也适用。植物和/或动物来源的油/脂肪可以是废油/废脂肪,例如废烹饪油。动物脂肪可以选自猪油或由食品工业或餐饮业产生的残渣组成的脂肪。

[0112] 术语“木质素生物质”指从植物或其副产品衍生的化合物,包括选自纤维素、半纤维素(碳水化合物聚合物)和/或木质素(芳族聚合物)的成分。

[0113] 根据一个或多个实施方案,根据本发明方法的原料不包含植物油和/或动物油或脂肪馏分,或由木质素生物质的热转化和/或催化转化方法产生的烃馏分(例如生物质热解油)。

[0114] (a)调理原料并将其注入第一加氢转化反应器的步骤

[0115] 根据本发明的方法包括调理所述原料并将其引入第一加氢转化段20的步骤(a),所述第一加氢转化段包括至少第一沸腾床或混合床反应器,该反应器包含第一多孔负载型加氢转化催化剂。

[0116] 术语“调理所述原料”是指将所述原料置于适合加氢转化步骤b)的状态,特别是将其置于适合在第一加氢转化反应器中进行加氢转化的温度和压力条件下,在将所述原料引入反应器之前任选地将塑料热解油和/或SRF热解油馏分与重质烃馏分混合,并可能从塑料热解油和/或SRF热解油馏分中去除固体颗粒(通过过滤、离心、静电分离、用水溶液洗涤、吸附等)。

[0117] 具体来说,塑料热解油和/或SRF热解油馏分102可以在进入第一加氢转化步骤(b)中的第一加氢转化反应器之前与原料中的重质烃馏分101预先混合。在该情况下,可以预先通过本领域技术人员已知的任何加热装置加热这两种馏分,以确保它们在混合前处于液态。或者,可以仅加热重质烃馏分101,特别是如果热解油馏分在室温下是液态且可泵送。这样的混合可以在图1所示的专用容器10中进行,对于该混合而言,可以任选地为主动式混合(例如具有转子搅拌器或叶轮的泵),也可以直接通过两个输送产品的导管的连接进行混合。在后一种情况下,可以通过安装在线静态混合器来确保混合物的均匀性,该技术也是本领域技术人员所熟知的。

[0118] 通过混合馏分,将更均匀的原料114引入第一加氢转化反应器,这例如有利于催化剂的良好流化和反应器的良好的总体流体力学实施。还可以使用常规设备,例如烘箱、原料分配器、用于氢气与原料混合的混合器,例如T型混合器,这可有助于降低投资成本。

[0119] 图2所示的另一种可能性是,在第一加氢转化步骤(b)中,将塑料热解油和/或SRF热解油馏分102以及重质烃馏分101分别注入第一加氢转化反应器。为了防止与两种馏分之间的化学不相容性相关的任何问题(例如相分离或沥青质沉淀的风险),或者为了防止预热炉的可能的加速结垢(塑料热解油和/或SRF热解油中高含量的二烯烃和烯烃会导致胶质的形成),这种注入方式可能是优选的。

[0120] 根据这两个替代实施方案,即在将馏分引入第一加氢转化反应器之前混合或不混合馏分,将所述原料,特别是原料中的重质烃馏分101加热到适合在第一加氢转化反应器中进行加氢转化的温度,也就是说,以便有利地在第一加氢转化反应器中达到目标温度。这在本说明书中称为预热步骤。需要指出的是,加氢转化反应器中的所述目标温度,即加氢转化步骤过程中的温度,通常不是预热温度,后者通常低于加氢转化反应器中的目标温度。

[0121] 重质烃馏分的预热优选在280℃至450℃、甚至更优选在300℃至400℃、甚至更优选在320℃至365℃的温度下进行。

[0122] 这种预热还可以包括加热热解油馏分102,特别是如果将所述馏分与馏分101分别注入第一加氢转化反应器;然而,优选在低于重质烃馏分101的温度下加热。有利地,当将热解油馏分102与重质烃馏分101分别注入第一反应器时,可以将热解油馏分102加热到室温(例如15℃)至350℃、优选100℃至350℃、更优选100℃至250℃、甚至更优选100℃至小于230℃、或甚至150℃至小于200℃的温度。

[0123] 在混合两种馏分的情况下,预热可以在混合之后、之前或期间进行。

[0124] 根据一个实施方案,其中对馏分101和馏分102分别进行预热,然后将馏分101和馏分102混合,将塑料热解油和/或SRF热解油馏分102预热到比重质烃馏分101更低的温度,以限制由于热解油馏分102中存在烯烃和二烯烃而导致的胶质形成和/或预热设备(例如炉和/或换热器)结焦。根据本实施方案,塑料热解油和/或SRF热解油馏分102的预热温度优选低于230℃,优选低于200℃,更优选低于或等于175℃,非常优选低于或等于100℃。根据本实施方案,在与热解油馏分102混合之前,可将重质馏分101预热至280℃至450℃、甚至更优选300℃至400℃、甚至更优选320℃至365℃的温度。

[0125] 根据另一个实施方案,其中将重质烃馏分101和热解油馏分102混合,通过与重质烃馏分101的混合将热解油馏分102间接加热(即通过使具有不同温度的所述两种馏分接触而在它们之间进行的热交换),重质烃馏分101已被预热至优选280℃至450℃、甚至更优选300℃至400℃、甚至更优选320℃至365℃,进而使得可以在第一加氢转化反应器中达到目标加氢转化温度。

[0126] 根据另一个实施方案,对重质烃馏分101和热解油馏分102的混合物进行预热,有利地使用下文所述的加热装置(例如炉、换热器等),优选预热至280℃至450℃、甚至更优选300℃至400℃、甚至更优选320℃至365℃,进而使得可以在第一加氢转化反应器中达到目标加氢转化温度。

[0127] 根据一个实施方案,预热还可包括原料与包含经预热的氢气(图中未显示)的物流之间的热交换,经预热的氢气的温度通常为350℃至560℃,例如约500℃或540℃,进而使得

可以在第一加氢转化反应器中达到目标加氢转化温度。

[0128] 可以使用本领域技术人员已知的任何能够预热所述原料的装置。可以使用至少一个烘箱,通常称为预热炉,其包括例如至少一个加热室,和/或原料在其中流动的管道,原料与H_2混合用的混合器,任何合适类型的换热器,例如原料在其中流动的管式或螺旋式换热器等。

[0129] 在将原料引入第一加氢转化反应器之前,对原料实施加压步骤,以适应第一加氢转化反应器中的压力,例如通过合适的泵。该加压步骤优选在预热步骤之前进行。

[0130] 根据一个或多个实施方案,塑料热解油和/或SRF热解油馏分102可首先经过过滤步骤和/或离心步骤和/或静电分离步骤和/或用水溶液洗涤的步骤和/或吸附步骤,以去除塑料热解油和/或SRF热解油中可能天然存在的杂质,特别是去除固体颗粒。

[0131] 在将原料引入第一加氢转化反应器之前,可将原料与夹带催化剂前体104混合,例如,可将重质烃馏分101与夹带催化剂前体104混合,如图1和图2所示,使得当夹带催化剂形成时,特别是通过与硫反应形成时,夹带催化剂将包含分散在原料中的胶体或分子催化剂。

[0132] 在将热解油馏分102与重质烃馏分101混合之前,也可将夹带催化剂前体104与热解油馏分102混合(图1中未表示),或者可与通过所述馏分101和馏分102的混合形成的原料114混合(图2中未表示),混合方式与下文所述的重质烃馏分101与夹带催化剂前体104的混合方式相同,除了催化剂前体与热解油馏分102的混合温度优选低于230℃,甚至低于200℃(在任何情况下优选低于大部分的催化剂前体开始分解的温度)。

[0133] 需要说明的是,出于本发明的目的,催化剂前体(任选经稀释)不构成上文所定义的包含塑料热解油和/或SRF热解油馏分以及重质烃馏分的原料的一部分。

[0134] 夹带催化剂前体可以选自本领域技术人员已知的任何金属催化剂前体,该夹带催化剂前体能够在氢气和/或H_2S和/或任何其他硫源的存在下形成胶体或分子分散催化剂(即夹带催化剂),并且在注入第一加氢转化反应器后能够对原料进行加氢转化。

[0135] 所述催化剂前体有利地是含有至少一种过渡金属的油溶性催化剂前体。

[0136] 所述催化剂前体优选包含油溶性有机金属化合物或配合物。

[0137] 所述催化剂前体可包含油溶性有机金属或双金属化合物或配合物,其包含下列金属中的一种或两种:Mo、Ni、V、Fe、Co或W,或这些化合物/配合物的混合物。

[0138] 所述油溶性催化剂前体优选具有100℃至350℃、更优选150℃至300℃、最优选175℃至250℃的分解温度(所述催化剂前体在低于该温度的温度下是化学稳定的)。

[0139] 所述油溶性有机金属化合物或配合物优选选自2-乙基己酸钼、环烷酸钼、环烷酸钒、辛酸钒、六羰基钼、六羰基钒和五羰基铁。这些化合物是油溶性催化剂前体的非限制性实例。

[0140] 更优选地,所述催化剂前体包含Mo,例如包含选自2-乙基己酸钼、环烷酸钼和六羰基钼的化合物。

[0141] 目前优选的催化剂前体包含2-乙基己酸钼(通常也称为辛酸钼)或由其组成。通常,2-乙基己酸钼包含15重量%的钼,并具有足够高的分解温度或分解温度范围,以避免与重质烃馏分在低于250℃的温度下混合时发生显著热分解。

[0142] 本领域技术人员可以选择如下混合温度曲线,其使选定的前体的混合在形成胶体或分子催化剂之前不会发生显著热分解。

[0143] 如US2005/0241991、US10822553或US10941353所述并在下文回顾,催化剂前体104(优选油溶性催化剂前体)可与烃稀释剂物流预混合,形成经稀释的前体混合物。

[0144] 催化剂前体104可与稀释剂预混合以形成经稀释的前体混合物,所述预混合优选在比大部分的催化剂前体开始分解的温度低的温度下进行,优选在环境温度(例如15℃)至300℃、更优选在15℃至200℃、甚至更优选在50℃至200℃、甚至更优选在75℃至150℃、甚至更优选在75℃至100℃的温度下进行,并有利地进行1秒至30分钟的时间。

[0145] 通常,催化剂前体稀释剂可以是烃基油,该烃基油由相对于烃基油的总重量的至少50重量%具有180℃至540℃的沸点的烃组成。适用于前体稀释的烃基稀释剂的实例包括但不限于被称为"VGO"的减压瓦斯油(其通常具有360℃至524℃的沸程)、倾析油或再循环油(其通常具有360℃至550℃的沸程),例如FCC流化床催化裂化流出物,例如重质循环油(HCO)或轻质循环油(LCO)、来自加氢裂化器的热解油、轻质瓦斯油(其通常具有200℃至360℃的沸程)、常压渣油、减压渣油(其通常具有等于或大于524℃的沸程)、脱沥青油和树脂。催化剂前体稀释剂优选是常压渣油、减压渣油或VGO。

[0146] 然后,可将经稀释的前体与重质烃馏分101混合,优选在环境温度(例如15℃)至300℃的温度下混合,并有利地进行1秒至30分钟、优选1秒至10分钟、甚至更优选2秒至3分钟的时间。在本说明书中,1秒的混合时间(或混合停留时间)表示瞬时混合。

[0147] 催化剂前体104与烃油稀释剂的质量比优选为约1:500至约1:1,更优选约1:150至约1:2,甚至更优选约1:100至约1:5(例如1:100、1:50、1:30或1:10)。

[0148] 在不与稀释剂混合的情况下,优选确保将组分混合足够长的时间,以在形成夹带催化剂之前将催化剂前体完全/紧密混合到重质烃馏分中。然而,长混合时间,例如24小时,会使某些工业操作的成本过高。

[0149] 将催化剂前体104与烃基稀释剂预混合极大地促进前体彻底和紧密混合到重质烃馏分中,尤其是在经济可行的大规模工业操作所需的相对较短的时间内。

[0150] 经稀释的前体优选与重质烃馏分组合,并混合足够的时间和以将催化剂前体分散到整个重质馏分中的方式混合,从而使催化剂前体与重质烃馏分完全/紧密混合。为了在形成胶体或分子催化剂之前获得充分的混合,更优选将经稀释的前体和重质馏分混合1秒至10分钟的时间,甚至更优选2秒至3分钟的时间。提高混合过程的强度和/或剪切能量通常减少实现完全/紧密混合所需的时间。可用于进行催化剂前体104和重质烃馏分101的完全/紧密混合的混合设备的实例包括但不限于高剪切混合,例如在具有转子搅拌器或叶轮的泵中产生的混合;多个静态在线混合器;多个静态在线混合器与高剪切在线混合器的组合;多个静态在线混合器与高剪切在线混合器的组合;多个静态在线混合器与高剪切在线混合器的组合,然后是在存储罐中的再循环泵送;上述设备的组合,然后是一个或多个多级离心泵。

[0151] 优选在50℃至200℃的温度下、更优选在75℃至175℃的温度下将重质烃馏分101和经稀释的前体混合和调理。优选地,表压为0MPa至25MPa,更优选为0.01MPa至5MPa。

[0152] 在加氢转化步骤(b)中加氢转化反应器的操作条件下,催化剂前体104完全分解,前体金属已与硫(例如存在于原料中的溶解的H_2S,或再循环到加氢转化反应器中的氢气中含的H_2S,或来自存在于原料中,或可能之前引入原料中的有机硫分子的硫)结合,从而得到胶体或分子催化剂。

[0153] 原料中催化剂的金属浓度(优选是Mo)优选为所述原料的5重量ppm至500重量ppm,

更优选为10重量ppm至300重量ppm,更优选为10重量ppm至175重量ppm,甚至更优选为10重量ppm至75重量ppm,甚至更优选为10重量ppm至50重量ppm。

[0154] 优选地,所述胶体或分子催化剂包含二硫化钼或由二硫化钼构成。

[0155] 如上所述,将热解油馏分102(与重质烃馏分101混合或不混合)引入第一加氢转化段20的第一加氢转化反应器中。不过,第一加氢转化步骤可以包括若干个串联的加氢转化反应器,并且可以将热解油馏分102置于第一加氢转化段20的第一加氢转化反应器下游的加氢转化反应器中,而不脱离本发明的上下文范围。

[0156] (b)第一加氢转化步骤

[0157] 将原料与氢气(未示出的物流)一起引入第一加氢转化段20的第一加氢转化反应器,无论组成该原料的馏分是根据步骤(a)分开(101和102)还是混合(114)。所述第一反应器包含第一多孔负载型加氢转化催化剂。

[0158] 第一加氢转化步骤(b)在产生第一加氢转化流出物105的条件下进行。所述第一加氢转化流出物1 05含有转化产物;值得注意的是,所述第一流出物具有至少300℃、或至少350℃、375℃、450℃、500℃、甚至540℃的沸点(取决于原料的性质)的烃的含量降低(相对于原料)。所述第一加氢转化流出物105中的硫含量和/或金属含量和/或硅含量和/或卤化物(例如氯)含量和/或氮含量和/或康拉逊残炭含量和/或沥青质含量(取决于在第一加氢转化反应器中进行的反应和原料的组成)也会降低(相对于原料)。特别是,有利地,所述第一加氢转化流出物105中的硫、金属、硅、卤化物(例如氯)、氮、康拉逊残炭和沥青质的含量会降低(相对于原料)。

[0159] 有利地,相对于原料中相同杂质(即硅和/或卤化物,例如氯)的含量,步骤b)结束时获得的第一加氢转化流出物105中硅和/或卤化物(例如氯)的含量降低。优选地,第一加氢转化流出物105包含液体馏分(PI+馏分),该液体馏分具有:

[0160] -相对于第一加氢转化流出物1 05中所述液体部分的总重量,硅含量小于或等于5重量ppm,优选小于或等于2重量ppm,甚至小于或等于1重量ppm,和/或

[0161] -相对于所述第一加氢转化流出物105中所述液体部分的总重量,氯元素含量小于或等于10重量ppm,优选小于或等于5重量ppm,甚至小于或等于2重量ppm,或甚至1重量ppm。

[0162] 步骤(b)优选在2MPa至38MPa、更优选5MPa至25MPa、更优选6MPa至20MPa的绝对压力下、在300℃至550℃、更优选350℃至500℃、优选370℃至450℃、甚至更优选405℃至450℃、甚至410℃至450℃的温度下进行。

[0163] 时空速(HSV)(相对于每个反应器体积的HSV)优选为$0.05h^{-1}$至$10h^{-1}$。时空速(HSV),也称为液时空速(LHSV),在本文中定义为(送至加氢转化步骤的)液体原料的每小时体积流量与每个加氢转化反应器的体积之间的比率。根据一个优选的实施方案,HSV为$0.1h^{-1}$至$10h^{-1}$,更优选为$0.1h^{-1}$至$5h^{-1}$,甚至更优选为$0.15h^{-1}$至$2h^{-1}$,甚至更优选为$0.15h^{-1}$至$1h^{-1}$。

[0164] 根据另一个实施方案,总体HSV为$0.05h^{-1}$至$0.09h^{-1}$,即如果在步骤b)中使用了若干个加氢转化反应器,总体HSV为送至步骤b)的液体原料流量相对于所有反应器的体积之比。

[0165] 与原料混合的氢气量优选为50至5000标准立方米(Nm^3)/立方米(m^3)液体原料,优选$100Nm^3/m^3$至$2000Nm^3/m^3$,非常优选$200Nm^3/m^3$至$1000Nm^3/m^3$。

[0166] 第一加氢转化段20包括一个或多个沸腾床或混合床反应器,所述反应器含有至少一种第一负载型加氢转化催化剂,所述反应器可串联和/或并联布置。因此,在该步骤中,至少一种第一负载型加氢转化催化剂被保持在一个或多个反应器中。根据本发明的一个或多个实施方案,第一加氢转化段20包括一个或多个加氢转化反应器,所述反应器可以串联和/或并联,作为沸腾床、例如H-Oil®工艺所用的沸腾床来操作,例如,描述在专利US4521295或US4495060或US4457831或US4354852中,描述在论文Aiche,1995年3月19-23日,Houston,Texas,论文编号46d,“Second generation ebullated bed technology”中,或2013年由Technip出版的著作“Catalysis by Transition Metal Sulphides”的第3.5章“Hydroprocessing and Hydroconversion of Residue Fractions”中。根据这个或这些实施方案,每个反应器都作为流化床(即所谓的沸腾床)来操作。每个反应器都有利地包括再循环泵,其可以通过从反应器上部取出液体馏分的至少一部分并将其重新注入反应器下部的这种连续再循环而将多孔负载型固体催化剂保持为沸腾床。

[0167] 所述沸腾床反应器优选包括至少一个位于反应器下部或靠近反应器下部的输入口,通过该输入口将原料和氢气一起引入,特别是在将原料中的热解油馏分102与重质烃馏分101分别引入的这种情况中,则包括两个输入口,所述沸腾床反应器还包括位于反应器上部或靠近反应器上部的输出口,通过该输出口取出第一加氢转化流出物105。所述反应器还优选包括用于负载型催化剂的入口和出口,如在前文关于负载型催化剂的注入和取出装置中已经描述的那样。沸腾床反应器还包括包含多孔负载型催化剂的膨胀催化剂区。沸腾床反应器还包括位于膨胀催化剂区下方的下部无负载型催化剂区,以及位于膨胀催化剂区上方的上部无负载型催化剂区。沸腾床反应器中的原料通过与沸腾泵连通的再循环管,从上部无负载型催化剂区连续再循环到下部无负载型催化剂区。优选在再循环管的上部安装漏斗形再循环杯,通过该再循环杯从上部无负载型催化剂区吸出原料。内部再循环原料与“新鲜”原料和附加氢气混合。

[0168] 在第一加氢转化步骤(b)中使用的第一负载型加氢转化催化剂可以包含沉积在或不沉积在载体上的一种或多种来自元素周期表第4族至第12族的元素。可使用的催化剂有利地包含无定形载体,例如二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、二氧化钛或这些结构体的组合,非常优选是氧化铝。

[0169] 第一负载型催化剂可包含至少一种选自镍和钴,优选是镍的第VIII族非贵金属,所述第VIII族元素优选与至少一种选自钼和钨的第VIB族金属组合使用;优选地,所述第VIB族金属是钼。

[0170] 在本说明书中,化学元素的族根据CAS分类法(CRC Handbook of Chemistry and Physics,由CRCPress出版,主编D.R.Lide,第81版,2000-2001)给出。例如,根据CAS分类法的第VIII族对应于根据新的IUPAC分类法的第8列、第9列和第10列的金属。

[0171] 有利地,在第一加氢转化步骤(b)中使用的第一负载型加氢转化催化剂包含氧化铝载体和至少一种选自镍和钴,优选镍的第VIII族金属,以及至少一种选自钼和钨,优选钼的第VIB族金属。第一负载型加氢转化催化剂优选包含镍作为第VIII族元素和钼作为第VIB族元素。

[0172] 第VIII族非贵金属、特别是镍的含量以金属氧化物(特别是NiO)重量表示,有利地为0.5重量%至10重量%,优选为1重量%至6重量%,并且第VIB族金属、特别是钼的含量以

金属氧化物(特别是三氧化钼MoO_3)重量表示,有利地为1重量%至30重量%,优选为4重量%至20重量%。金属的含量表示为金属氧化物相对于催化剂重量的重量百分数。

[0173] 该第一负载型催化剂有利地以挤出物或珠粒的形式使用。该珠粒具有例如0.4mm至4.0mm的直径。该挤出物具有例如直径为0.5mm至4.0mm且长度为1mm至5mm的圆柱形状。该挤出物也可以是不同形状的物体,例如规则或不规则的三叶形、四叶形或其他多叶形。也可以使用其他形式的多孔负载型催化剂。这些不同形式的多孔负载型催化剂的尺寸可以通过当量直径来表征。当量直径被定义为颗粒体积与颗粒外表面积的比率乘以六。因此,以挤出物、珠粒或其他形式使用的多孔负载型催化剂具有0.4mm至4.4mm的当量直径。这些催化剂是本领域技术人员公知的。

[0174] 根据本发明的一个或多个实施方案,第一加氢转化段20包括一个或多个混合床反应器(即混合沸腾-夹带床),同时包括至少一种保持在反应器中的第一负载型加氢转化催化剂和至少一种夹带催化剂,该夹带催化剂随所述原料进入反应器,并随流出物夹带出反应器。在这种情况下,如上文关于步骤(a)所述的那样,在将原料注入第一加氢转化反应器之前,已经引入了夹带催化剂前体,并且在混合床加氢转化反应器的上游或原位可已经形成了胶体或分子催化剂,也称为分散催化剂、夹带催化剂或浆态催化剂。这些夹带催化剂是本领域技术人员公知的。

[0175] 所述混合床反应器包括固相,其包含膨胀床形式的多孔负载型催化剂;液态烃基相,其包含含有分散在原料中的胶体或分子催化剂的原料;以及气相,其包含氢气。

[0176] 所述混合床反应器是如上所述的沸腾床加氢转化反应器,但除了以膨胀床形式保持在反应器中的多孔负载型催化剂之外,还包含与加氢转化液体流出物105一起夹带出反应器的分子或胶体催化剂。

[0177] 根据一个或多个实施方案,混合床加氢转化反应器的实施是基于已描述的沸腾床反应器的实施,另外还涉及被分散在混合床反应器(包括膨胀催化剂区和无负载型催化剂区)中的整个原料中的胶体或分子催化剂,因此可用于促进提质反应,其构成传统沸腾床反应器中的无催化剂区。

[0178] 混合床反应器中的胶体或分子催化剂的存在在膨胀催化剂区、再循环管以及下部无负载型催化剂区和上部无负载型催化剂区中提供附加催化加氢活性。自由基在多孔负载型催化剂外部的封端使沉积物和焦炭前体的形成最小化,所述沉积物和焦炭前体通常是导致负载型催化剂失活的原因。这可以减少进行所需的加氢转化反应所要的多孔负载型催化剂的用量。这还可以降低需要取出和补充多孔负载型催化剂的速率。在混合床反应器中使用胶体或分子催化剂还可以使加氢转化在高于使用沸腾床反应器(仅含有一种或多种负载型催化剂,无夹带催化剂)时的温度下进行,同时保持在上述对步骤(b)给出的温度范围内。

[0179] 在根据本发明方法的一个实施方案中,可以在第一加氢转化段的每个反应器中使用不同的第一负载型加氢转化催化剂,每个反应器专用的负载型催化剂适用于送至该反应器的原料。在根据本发明方法的一个实施方案中,每个反应器中使用若干种类型的第一负载型催化剂。

[0180] 众所周知并例如在专利FR3033797中所述,当第一负载型加氢转化催化剂用废时,可以通过优选在反应器底部移除废负载型催化剂,并通过在反应器顶部或底部引入替换的负载型催化剂来部分地用新鲜的负载型催化剂和/或虽然用过但是催化活性比待替换的废

负载型催化剂高的废负载型催化剂和/或再生的负载型催化剂和/或复原的负载型催化剂(来自复原区的催化剂,在该复原区中大部分的沉积金属被去除,然后将该用过且复原的催化剂送至再生区,在该再生区中去除催化剂所含的碳和硫,从而提高催化剂的活性)替换该第一负载型加氢转化催化剂。废负载型催化剂的这种替换优选以规则的时间间隔进行,优选分批或基本上连续地进行。取出和替换使用有利地使这一加氢转化步骤连续进行的取出和注入装置进行。

[0181] 通过这种负载型催化剂取出/注入操作模式,从而无需关停单元来替换废催化剂,也无需提高沿循环的反应温度来补偿失活。此外,在恒定的操作条件下工作可以沿循环获得稳定的产品收率和品质。

[0182] 另外,由于负载型催化剂通过显著的液体再循环被保持为搅拌状态,使得反应器的压降保持低且恒定,并且反应放热迅速平均分布于催化床,因此催化床实际上是等温的,无需例如注入冷却物流(淬火)。

[0183] 本发明的一个重要方面在于沸腾床或混合沸腾-夹带床反应器通过高温和催化剂的存在的这种组合将热解油连续转化为较轻质的产物的能力,所述催化剂能够将不饱和分子(烯烃或芳烃)加氢。因此,热解油共处理可以提高加氢转化流出物中获得的某些馏分的收率,特别是汽油馏分。

[0184] 本发明的另一个优点是,通过负载型催化剂去除杂质,例如硅或金属,这与使用在沸腾床或混合沸腾-夹带床中运行的加氢转化反应器对热解油进行共处理有关。这可以获得低杂质的产物,从而其可以更容易在下游方法中进行处理,例如固定床加氢处理方法。沸腾床或混合沸腾-夹带床的优点在于,负载型催化剂被连续替换,并且在必要时,特别是在热解油中含有大量杂质的情况下,容易通过增加催化剂替换来补偿更严重的失活。

[0185] 根据一个或多个实施方案,当步骤(b)在一个或多个混合床反应器中进行时,在将原料引入第一加氢转化段20的第一加氢转化反应器之前,可将所述原料或夹带催化剂前体与有机添加剂预混合,从而特别是在一个或多个混合床反应器中进行加氢转化之前将设备的结垢最小化。在不受限于任何理论的情况下,有机添加剂作为与原料的混合物,可以提高原料中所夹带的催化剂前体的溶解度,避免或减少特别是由于加氢转化反应器上游设备(例如加热设备)中的金属沉积造成的结垢,从而改善夹带催化剂的分散性,由此增加金属活性位点的利用率,促进作为焦炭和沉积物的前体的自由基的加氢,并显著减少设备的结垢。所述有机添加剂既不是催化剂,也不是催化剂前体(例如它不含金属),具有至少一个羧酸官能团和/或至少一个酯官能团和/或至少一个酸酐官能团。它优选包含至少6个或甚至至少8个碳原子、更优选至少8个碳原子。根据一个实施方案,它包含8个碳原子。例如,所述有机添加剂可以是2-乙基己酸、环烷酸、辛酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、辛酸乙酯、2-乙基己酸乙酯、2-乙基己酸2-乙基己酯、2-乙基己酸苄酯、己二酸二乙酯、己二酸二甲酯、己二酸二(2-乙基己基)酯、庚二酸二甲酯、辛二酸二甲酯、辛二酸单甲酯、己酸酐、辛酸酐及其混合物。所述有机添加剂优选在混合步骤过程中加入,从而使有机添加剂与催化剂前体组合物中的一种或多种活性金属(例如Mo)的摩尔比为0.1:1至20:1,更优选为0.75:1至7:1,甚至更优选为1:1至5:1。

[0186] (c)任选的中间分离步骤

[0187] 根据一个或多个优选的实施方案,根据本发明的方法还包括分离步骤(c),该步骤

分离第一加氢转化流出物105的一部分或全部,以产生至少两种馏分,其中的一种馏分是主要在大于或等于350℃的温度下沸腾的重质馏分。

[0188] 另外的一种或多种馏分是一种或多种轻质馏分和中间馏分。由此分离出的轻质馏分主要含有气体(H_2、HCl、H_2S、NH_3和C_1-C_4)、石脑油(或汽油,沸点低于150℃的馏分)、煤油(或瓦斯油,沸程为150℃至250℃的馏分)以及至少一些柴油(沸程为250℃至375℃的馏分)。然后,可以将轻质馏分至少部分地送至分馏单元(图中未表示),在该单元中,从所述轻质馏分中提取轻质气体,例如通过流经膨胀容器。该分馏单元可以是分馏步骤(e)的分馏单元,特别是在其中进行第二加氢转化步骤(d)的情况下,可以有利地将已被送至提纯和压缩设备的由此回收的氢气再循环到第一加氢转化步骤(b)和/或第二加氢转化步骤(d)(如果进行的话)。回收的氢气也可用于其他炼油厂设备中。

[0189] 任选的分离步骤(c)在分离段(图中未表示)中进行,该分离段包括本领域技术人员已知的任何分离装置。所述分离段可包括一个或多个串联布置的膨胀容器和/或一个或多个蒸汽汽提和/或氢气汽提塔和/或常压蒸馏塔和/或减压蒸馏塔,优选由单个膨胀容器构成,通常称为“热分离器”。分离段还可包括通过与水溶液接触来洗涤主要含气体的轻质馏分的装置。

[0190] 根据一个优选的实施方案,任选的分离步骤(c)包括热分离器,其操作温度大于或等于300℃,或甚至大于或等于350℃,以避免在液相中形成氯化铵盐;热分离器中的气相或由来自热分离器的气相的后续分离产生的至少一个相有利地与水或碱性水溶液(例如氢氧化钠溶液、一种或多种胺溶液)接触,以便至少部分去除氯化氢(HCl)和/或至少部分溶解氯化铵盐。分离设备或分离容器可在底部包括用于分别沉降烃馏分和包含氯化盐的水性馏分的区域,或者可以包括用于通过与水或碱性水溶液接触来洗涤气体的塔。

[0191] (d)任选的第二加氢转化步骤

[0192] 根据一个或多个优选实施方案(图中未表示),所述方法还包括第二加氢转化步骤,在氢气的存在下,在至少一个包含第二多孔负载型催化剂的第二沸腾床或混合床反应器中,对由步骤(b)产生的第一流出物105的一部分或全部、或任选的来自步骤(c)的重质馏分进行第二加氢转化。进行第二加氢转化步骤以产生第二加氢转化流出物。所述第二加氢转化流出物有利地含有比第一加氢转化流出物105更大量的转化产物,以及特别是甚至含量更低的具有至少300℃、或至少350℃、375℃、450℃、500℃或540℃的沸点(取决于原料的性质)的烃。相对于第一加氢转化流出物105,第二加氢转化流出物可具有进一步降低的康拉逊残炭,以及任选的进一步降低的硫和/或氮和/或金属和/或硅和/或卤化物(例如氯)和/或沥青质含量。

[0193] 特别是,相对于第一加氢转化流出物105和/或相对于原料,所述第二加氢转化流出物可有利地具有降低的硫、金属、硅、卤化物(例如氯)、氮、康拉逊残炭和沥青质含量。

[0194] 相对于包含在第一加氢转化流出物105和/或原料中的相同杂质(即硅和/或卤化物,例如氯)的含量,步骤d)结束时获得的第二加氢转化流出物中硅和/或卤化物(例如氯)的含量有利地降低。

[0195] 优选地,第二加氢转化流出物包含液体馏分(PI+馏分),该液体馏分具有:

[0196] -相对于所述第二加氢转化流出物的液体部分的总重量,硅含量小于或等于5重量ppm,优选小于或等于2重量ppm,甚至小于或等于1重量ppm,和/或

[0197] -相对于所述第二加氢转化流出物的液体部分的总重量,氯元素含量小于或等于10重量ppm,优选小于或等于5重量ppm,或甚至小于或等于2重量ppm,或甚至1重量ppm。

[0198] 第二加氢转化步骤以与第一加氢转化步骤(b)类似的方式进行,在此不再赘述。这特别适用于操作条件、所用设备和所使用的多孔负载型加氢转化催化剂,但下文提到的细节除外。

[0199] 如第一加氢转化步骤(b)那样,第二加氢转化步骤在至少第二沸腾床或混合床反应器中进行。如果第一加氢转化步骤也在一个或多个沸腾床反应器中进行,则第二加氢转化步骤优选在一个或多个沸腾床反应器中进行;如果第一加氢转化步骤在一个或多个混合床反应器中进行,则第二加氢转化步骤优选在一个或多个混合床反应器中进行。

[0200] 在该第二加氢转化步骤中,操作条件可以类似于或不同于加氢转化步骤(d)中的操作条件,温度保持在405℃至550℃、优选405℃至500℃、更优选405℃至450℃、引入反应器的氢气量保持在50Nm^3/m^3至5000Nm^3/m^3液体原料、优选100Nm^3/m^3至3000Nm^3/m^3、更优选200Nm^3/m^3至2000Nm^3/m^3。其他压力和HSV参数的范围与所述加氢转化步骤(d)所述的范围相同。

[0201] 第二加氢转化步骤(d)的操作温度可高于第一加氢转化步骤(b)的操作温度。这样可以使尚未转化的原料得到更完全的转化。来自第一加氢转化步骤的液体产物的加氢转化和原料转化率得到提高,如同加氢处理反应,例如加氢脱硫和加氢脱氮也得到提高。选择操作条件以使固体(如焦炭)的形成最小化。

[0202] 第二加氢转化反应器中使用的第二多孔负载型加氢转化催化剂可以与第一加氢转化段20的一个或多个第一加氢转化反应器中使用的催化剂相同,或可以是也适合于经处理原料的加氢转化的另一种多孔负载型催化剂,如第一加氢转化步骤(b)中使用的第一负载型催化剂所定义的那样。

[0203] 如步骤(a)所述,将原料中的热解油馏分102(与重质烃馏分101混合或不混合)引入第一加氢转化段20的第一加氢转化反应器中。不过,可以将热解油馏分102放入第二加氢转化段20的加氢转化反应器中,而不脱离本发明的上下文范围。

[0204] (e)分馏步骤

[0205] 随后在分馏段30中对来自加氢转化步骤(b)的第一加氢转化流出物105或来自第二加氢转化步骤(d)(如果该步骤进行的话)的加氢转化流出物至少部分地进行分馏步骤(e)。

[0206] 该分馏步骤(e)将所述加氢转化流出物的一部分或全部分离成若干种馏分,包括至少一种重质液体产物106b,其主要在高于350℃、优选高于500℃、更优选高于540℃的温度下沸腾。重质液体产物106b含有在高于540℃的温度下沸腾的部分,其被称为渣油馏分(或减压渣油),即未转化部分。重质液体产物106b可以包含沸程为250℃至375℃的瓦斯油馏分部分和沸程为375℃至540℃的部分(也称为减压馏出物)。

[0207] 因此,该分馏步骤产生至少两种产物,其包括上文所述的重质液体产物106b,另外的一种或多种产物106a为一种或多种轻质馏分和中间馏分。

[0208] 分馏段30包括本领域技术人员已知的任何分离装置。

[0209] 因此,分馏段30可包括一个或多个以下分离装置:一个或多个串联布置的闪蒸容器、优选一组串联的至少两个闪蒸容器、一个或多个蒸汽和/或氢气汽提塔、常压蒸馏塔、减

压蒸馏塔。

[0210] 根据一个或多个实施方案,该分馏步骤(e)通过一组串联的至少两个闪蒸容器进行。

[0211] 根据一个或多个其他的实施方案,该分馏步骤(e)通过一个或多个蒸汽和/或氢气汽提塔进行。

[0212] 根据一个或多个优选的实施方案,该分馏步骤(e)通过常压蒸馏塔进行,更优选通过常压蒸馏塔和接收常压渣油的减压塔进行。

[0213] 根据一个或多个最优选的实施方案,该分馏步骤(e)通过一个或多个闪蒸容器、常压蒸馏塔和接收常压渣油的减压塔进行。这种配置可以减小任何下游脱沥青器的尺寸,从而使投资和运行成本最小化。

[0214] 除了加氢转化液体流出物的一部分或全部之外,分馏段30还可以接收一种或多种附加流出物,例如来自所述方法之外的一种或多种烃原料(例如:常压和/或减压馏出物、常压和/或减压渣油),来自分离步骤(c)(如果进行的话)的重质馏分的一部分、来自分馏步骤(e)的一种或多种中间馏分的一部分、DAO的一部分或DAO的轻质馏分或重质馏分(如果脱沥青步骤(f1)进行的话)。分馏段30还可包括通过与水溶液接触来洗涤一种或多种分离产物的装置。

[0215] 根据一个优选的实施方案,分馏步骤(e)包括热分离器,其运行温度高于或等于300℃,甚至高于或等于350℃,以避免在液相中形成氯化铵盐;使热分离器的气相或由热分离器的气相的后续分离产生的至少一个相、以及热分离器的至少部分液相或由热分离器的液相的后续分离产生的至少一个相有利地与水或碱性水溶液(例如氢氧化钠溶液、胺溶液)接触,以便至少部分地去除氯化氢(HCl)和/或至少部分地溶解氯化铵盐。分离设备或分离容器可在底部包括用于分离沉降烃馏分和包含氯化盐的水性馏分的区域,或者可以包括通过与水或碱性水溶液接触来洗涤气体的塔。

[0216] 根据一个非常优选的实施方案,在进行分离步骤c)时,在步骤c)和步骤e)之间共用至少部分的分离设备。

[0217] (f)一个或多个后续处理步骤

[0218] 可以对分馏步骤(e)产生的重质液体产物106b和/或其他一种或多种产物进行一个或多个后续处理步骤(f)。

[0219] 这样的步骤(f)可以包括至少一个选自:加氢处理、蒸汽裂解、流化床催化裂化、加氢裂化、脱沥青和润滑油提取的步骤。这些后续处理的实例并非穷举的。

[0220] 具体地说,可能在分馏步骤(e)中产生自分馏装置30的各种烃产物可被送至炼油厂的各种方法,如附图中以附图标记40所示,所有这些后处理的细节在此不作描述,因为它们通常为本领域技术人员公知的。例如,气体馏分、石脑油(汽油)、中间馏出物、VGO、DAO可被送至加氢处理、蒸汽裂化、流化床催化裂化(FCC)、加氢裂化、润滑油提取等方法。渣油(常压渣油或减压渣油)也可被后处理,或用于其他用途,例如气化、生产沥青、重质燃料油等。包括渣油的重质馏分也可被再循环到加氢转化方法中,例如再循环到步骤(b)或步骤(d)中的加氢转化反应器中。

[0221] 根据一个或多个实施方案,所述加氢转化方法包括脱沥青步骤(f1),其在脱沥青器中采用至少一种烃基溶剂对分馏步骤(e)中获得的所述重质液体产物106b的一部分或全

部进行脱沥青处理,以产生脱沥青油DAO和残余沥青(“SDA”溶剂脱沥青步骤)。

[0222] 这样的脱沥青步骤(f1)在本领域技术人员熟知的条件下进行。因此,可参考Billon等人于1994年发表在“the Revue de l′InstitutFrançais du Pétrole”第49卷第5期第495至507页的文章,以及J.F.Le Page、S.G.Chatila和M.Davidson所著的“Raffinage et conversion des produits lourds du pétrole”一书(Edition Technip,第17-32页),或参考专利US4239616、US4354922、US4354928、US4440633、US4536283和US4715946。脱沥青可以在一个或多个混合器-沉降器或一个或多个萃取塔中进行。因此,脱沥青器包括至少一个混合器-沉降器或至少一个萃取塔。脱沥青是液-液萃取,其通常在60℃至250℃的平均温度下,使用至少一种低沸点烃基溶剂,优选链烷烃溶剂,优选比丙烷更重质,优选含有3至7个碳原子。优选的溶剂包括丙烷、丁烷、异丁烷、戊烷、异戊烷、新戊烷、己烷、异己烷、C_6烃、庚烷、C_7烃、极性较强或较弱的轻质汽油,以及由上述溶剂得到的混合物。优选地,所述溶剂是丁烷、戊烷或己烷,以及它们的混合物。进入脱沥青器的溶剂/原料(体积/体积)比通常为3/1至16/1,优选为4/1至8/1。优选地,脱沥青器包括至少一个萃取塔,优选仅一个萃取塔((例如在Solvahl™工艺中使用的萃取塔),其中进入脱沥青器的溶剂/原料(体积/体积)比优选较低,通常为4/1至8/1,甚至为4/1至6/1。脱沥青器产生DAO和残余沥青,所述DAO几乎不含C_7沥青质,所述C_7沥青质含量优选低于2重量%,更优选低于0.5重量%,甚至更优选低于0.05重量%,所述残余沥青浓缩了渣油中的大部分杂质,取出所述残余沥青。DAO收率通常为40重量%至95重量%,取决于操作条件和所使用的溶剂,以及送至脱沥青器的原料,尤其是重质液体产物106b的品质。

[0223] 根据一个或多个实施方案,所述加氢转化方法包括至少一个加氢处理步骤(f2),优选在加氢处理段的固定床中对来自分馏步骤(e)的一种或多种液体产物进行加氢处理。加氢处理段可包括至少一个固定床反应器,其包括n个催化床,n为大于或等于1的整数,每个催化床包含至少一种加氢处理催化剂,所述加氢处理反应段进料有由步骤e)获得的液体产物的至少一部分和包含氢气的气态物流,以获得加氢处理流出物。

[0224] 该步骤涉及本领域技术人员熟知的加氢处理反应,更特别是诸如芳烃或烯烃的加氢、加氢脱硫和加氢脱氮的加氢处理反应。

[0225] 所述加氢处理反应段有利地在250℃至430℃、优选300℃至400℃的平均温度(加权平均床温(WABT))下、在1.0MPa绝压至20.0MPa绝压、优选在3.0MPa绝压至15.0MPa绝压的氢气分压下、以0.1h^{-1}至10.0h^{-1}、优选0.1h^{-1}至5.0h^{-1}、优选0.2h^{-1}至2.0h^{-1}、优选0.2h^{-1}至1.0h^{-1}的每体积(一种或多种)催化剂的时空速(HSV)操作。在步骤f2)中,氢气覆盖率有利地为50Nm^3至2000Nm^3,优选为100Nm^3至1000Nm^3,更优选为120Nm^3至800Nm^3氢气/m^3进料至步骤f2)的原料。

[0226] 加氢处理段可包括若干个反应器,优选两个,其可以串联和/或并联运行和/或以本领域技术人员熟知的PRS(超前和滞后)和/或切换模式(swing mode)运行。或者,加氢处理段可以包括单个固定床反应器,其包括n个催化床,n优选为1至10,甚至2至5。

[0227] 可以在加氢处理段的上游或入口处使用回收催化剂细粒和/或来自加氢转化的催化剂的装置,例如一个或多个过滤器,甚至反应器内件,例如过滤板型内件,其实例之一被描述在专利FR3051375中。步骤f2)中使用的固定床加氢处理催化剂可以选自已知的加氢处理催化剂和加氢脱金属催化剂,这些催化剂特别用于加工石油馏分。已知的加氢处理催化

剂是例如专利EP0113297、EP0113284、US6589908、US4818743或US6332976中描述的那些催化剂。已知的加氢脱金属催化剂是例如专利EP0113297、EP0113284、US5221656、US5827421、US7119045、US5622616和US5089463中描述的那些催化剂。

[0228] 具体而言,所述加氢处理催化剂包括载体(优选是矿物载体)和至少一种具有加氢脱氢功能的金属元素。

[0229] 所述具有加氢脱氢功能的金属元素有利地包括至少一种第VIII族元素(优选选自镍和钴)和/或至少一种第VIB族元素(优选选自钼和钨)。相对于加氢处理催化剂的总重量,来自第VIB族和第VIII族的金属元素的氧化物的总含量优选为0.1重量%至40重量%,更优选5重量%至35重量%。以金属氧化物表示的一种或多种第VIB族金属与一种或多种第VIII族金属之间的重量比优选为1至20,更优选为2至10。例如,步骤f2)的加氢处理段包含加氢处理催化剂,其包含矿物载体上的0.5重量%至10重量%的镍、优选1重量%至8重量%的镍(以氧化镍NiO表示,相对于加氢处理催化剂的总重量),和0重量%至30重量%、优选3重量%至29重量%的总的钼和/或钨重量(以氧化钼MoO_3或氧化钨WO_3表示,相对于加氢处理催化剂的总重量)。

[0230] 加氢处理催化剂的载体有利地选自氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、氧化镁、粘土及其混合物。所述载体还可含有掺杂剂化合物(例如,选自硼氧化物、特别是三氧化二硼、氧化锆、二氧化铈、氧化钛、五氧化二磷的氧化物和这些氧化物的混合物)。

[0231] 优选地,加氢处理催化剂包含氧化铝载体,优选用磷和任选硼掺杂的氧化铝载体。例如,所用的氧化铝可以是γ(gamma)氧化铝或η(eta)氧化铝。

[0232] 加氢处理催化剂有利地以挤出物或珠粒的形式使用,一般为毫米级,例如当量直径为0.4mm至4.4mm。

[0233] 有利地,在步骤f2)中使用的加氢处理催化剂具有大于或等于250m^2/g、甚至大于或等于300m^2/g且有利地小于或等于800m^2/g、甚至小于或等于600m^2/g、甚至小于或等于400m^2/g的比表面积(根据ASTM D3663标准通过BET氮气吸附测定法测量)。

[0234] 当需要将重质渣油馏分部分(例如重质液体产物106b的部分和/或残余沥青的部分或DAO的部分)再循环至加氢转化系统(例如第一加氢转化反应器或其上游)时,在混合床反应器运行的情况下,将夹带催化剂留在渣油馏分和/或残余沥青馏分中可能是有利的。可以对再循环物流进行排放,通常以防止某些化合物累积到过高的水平。需要说明的是,对于本发明的目的而言,这样的再循环物流并不构成上文所定义的包含热解油馏分102和重质烃馏分101的原料的一部分。

[0235] 使用的分析方法

[0236] 用于确定各种物流、特别是待处理的原料和产生的流出物的特性的分析方法和/或标准是本领域技术人员已知的。下面具体列出了这些方法作为参考。也可以使用其他被认为等效的方法,特别是等效的IP方法、EN方法或ISO方法:

[0237] 表1

[0238]

描述	方法
15℃下的密度	ASTM D4052
硫含量	ISO 20846
氮含量	ASTM D4629
溴值(烯烃含量)	ASTM D1159
基于马来酸酐值的二烯烃含量	MAV 法(1)
含氧分子含量	红外法
链烷烃含量	UOP990-11
环烷烃和烯烃含量	UOP990-11
芳烃含量	UOP990-11
卤素含量	ASTM D7359
氯化物含量	ASTM D7536
金属含量：	ASTM D5185
P	
Fe	
Si	
Na	
C_7沥青质含量	ASTM D6560
康拉逊残炭	ASTM D482
粘度	ASTM D3236

[0239] (1)以下文章中描述的MAV方法:C.L ó pez-Garc í a等人,Near Infrared Monitoring of Low Conjugated Diolefins Content in Hydrotreated FCC Gasoline Streams,Oil&Gas Science and Technology-Rev.IFP,第62卷(2007),第1期,第57-68页。

实施例

[0240] 以下实施例旨在展示根据本发明方法的某些性能品质。

[0241] 这些实施例说明了在H-Oil®型沸腾床加氢转化方法中对塑料热解油进行共处理的可能性,该方法将塑料热解油转化为较轻质的烃,这些烃可用作生产燃料、润滑剂或石油精炼产生的任何其他产物的基料。还证明了H-Oil®方法中存在的负载型催化剂去除热解油中存在的杂质的能力,从而促进这些产物的后处理。

[0242] 这些实施例在代表H-Oil®方法的操作条件的封闭式反应器(称为间歇式反应器)中进行。

[0243] 实施例1是对比例,其说明了不含塑料热解油的参照原料(减压渣油)的加氢转化方法的性能品质。

[0244] 实施例2说明了使用包含塑料热解油馏分和实施例1中使用的参照原料(减压渣油)馏分的原料的H-Oil®方法的性能品质。该混合物在介质均化的预步骤(任选步骤)过程

中使用。

[0245] 原料：

[0246] 原料的重质馏分(I)是直接从石油原油蒸馏中获得的“直馏”减压渣油(SR-VR)。原料的塑料热解油馏分(II)是由塑料混合物产生的热解油并含有大量杂质。

[0247] 原料的这两种馏分的主要特征示于下表2中。

[0248] 表2

[0249]

加氢转化原料		馏分 I	馏分 II
原料	-	SR-VR	塑料热解油
密度	-	1.004	0.834
溴值	g/100 g	-	59
MAV	mg/g	-	36
粘度	cSt	922 (100℃)	2.5 (40℃)
康拉逊残炭	重量%	18.1	-
C_7 沥青质	重量%	6.1	-
镍+钒	重量 ppm	257	< DL*
Si	重量 ppm	< DL*	92
氯	重量 ppm	24	88
氮	重量 ppm	4895	2109
硫	-	3.25 重量%	135 重量 ppm

[0250]

氧	重量%	0.46	0.58
氢	重量%	10.8	11.6
180℃-的含量	重量%	0	51.0
180-350℃的含量	重量%	0	34.0
350-540℃的含量	重量%	13.9	12.1
540℃+的含量	重量%	86.1	2.9

[0251] (*)DL:检测限

[0252] 下表3概述了这些实施例的操作条件。

[0253] 表3

[0254]

实施例		1 参照 100%馏分 I	2 10%塑料热解油
原料		馏分 I (100 重量%)	馏分 I (90 重量%) + 馏分 II (10 重量%)
均质稳定阶段的持续时间	h	NC**	1
均质稳定阶段的温度	℃	NC**	200
反应温度	℃	420	420
反应时间	min	150	150
反应压力	MPa	16	16

[0255] (**)NC:无关的

[0256] 实施例1的步骤:

[0257] 在间歇反应器中装入预定质量的负载于氧化铝的NiMo催化剂和100％的SR-VR(原料的馏分I),预先将其加热至100℃,使其粘度降低。封闭反应器,用氮气吹扫,用氢气吹扫,然后用氢气加压至约3MPa的压力。然后将反应器加热至100℃。在此温度下,开始以500rpm搅拌。温度从100℃逐渐升高到反应温度,同时搅拌从500rpm逐渐增加到1000rpm。当达到反应温度时,通过添加H_2将反应器中的压力瞬间调节到目标值。此时,反应时间开始倒计时。实验时间结束后,迅速冷却反应器以停止反应,当反应器处于室温时停止搅拌,并收集液体流出物和气体用于分析。

[0258] 实施例2的步骤:

[0259] 首先在间歇反应器中装入与实施例1相同质量的负载于氧化铝的NiMo催化剂,并加入90重量％的SR-VR(原料的馏分I),预先将其加热至100℃,使其粘度降低,然后加入10％的塑料热解油(原料的馏分II)。封闭反应器,用氮气吹扫,用氢气吹扫,然后用氢气加压至约3MPa的压力。然后将反应器加热至100℃。在此温度下,开始以500rpm搅拌。温度从100℃逐渐升至200℃,同时搅拌从500rpm逐渐增加到1000rpm。200℃时,反应器中的压力为4MPa。在这一温度下进行一小时的稳定阶段,但这一步骤是任选的,以确保热解油(原料的馏分II)在SR-VR(原料的馏分I)中的良好分散。在这一稳定阶段之后,将间歇反应器加热到反应温度,此时通过添加H_2将反应器中的压力瞬间调节到目标值。此时,反应时间开始倒计时。实验时间结束后,迅速冷却反应器以停止反应,当反应器处于室温时停止搅拌,并收集液体流出物和气体用于分析。

[0260] 总体结果和性能品质:

[0261] 下表4、表5和表6详细列出了与这些实施例的总体液体流出物品质和加氢转化性能品质相关的结果。

[0262] 表4

[0263]

实验		实施例 1(参照100%SR-VR原料)	实施例 2(含 10%塑料热解油)
密度	-	0.8989	0.8782
康拉逊残炭	重量%	4.1	3.2
C_7 沥青质	重量%	0.45	0.43
沉积物(IP-375)	重量%	< DL*	0.04
V	ppm	< 2	2.8
Si	ppm	< DL*	< DL*
氯	ppm	< DL*	< DL*
氮	ppm	2915	2732
硫	重量%	0.5	0.39
氧	重量%	0.22	0.27
氢	重量%	12.25	12.55

[0264] (*)DL:检测限

[0265] (**)NC:无关的

[0266] 表5

[0267]

实验			实施例 1(参照100%SR-VR原料)	实施例 2(含 10%的塑料热解油)
收率				
	H_2S	% 重量/原料	2.9	2.6
	H_2O		0.3	0.3
	NH_3		0.3	0.3
	C_1		0.9	1.0
	C_2		0.5	0.6
	C_3		0.4	0.4
	C_4		0.2	0.2
	$C_1 - C_4$		1.9	2.1
	PI-180℃		8.2	12.0
	180 – 350℃		25.6	25.7
	350 – 540℃		40.1	38.5
	540℃+		22.2	20.1
540℃+ 馏分的转化率		% 重量/540 ℃ + 原料	74.1	74.5

[0268] 表6

[0269]

实施例的变化量			1 - 2
收率			
	H_2S	%重量/原料	-0.3
	H_2O		0.0
	NH_3		0.0
	C_1		0.1
	C_2		0.1
	C_3		0.0
	C_4		0.0
	$C_1 - C_4$		0.2
	PI – 180℃		3.8

[0270]

	180 – 350℃		0.1
	350 – 540℃		-1.6
	540℃+		-2.1

[0271] 540℃+馏分的转化率通过原料和总液体流出物的质量差来计算,如下所示:

[0272] 数学式1

[0273] $$540^+\ ℃转化率\ (\%) = \left(1 - \frac{540^+\ ℃流出物质量}{540^+\ ℃原料质量}\right) x100$$

[0274] 观察到塑料热解油的存在并不影响540℃+的转化率,因此可以显著提高PI-180℃馏分的收率,同时降低重质馏分的收率。

[0275] 还表明,尽管塑料热解油中存在硅,但加氢转化产物中不再含有硅,这表明硅已通过负载型催化剂去除。同样,氯已完全转化。因此,该步骤产生的产物的杂质含量低,可特别进料至固定床加氢处理方法。

[0276] 此外,塑料热解油的共处理似乎并没有明显破坏未转化产物的稳定性,因为沉淀物含量仅为0.04重量%,这在加氢转化方法结束时是一个非常低且完全可以承受的值。加氢处理性能(特别是加氢脱氮和加氢脱硫)也得以保持甚至有所提高。

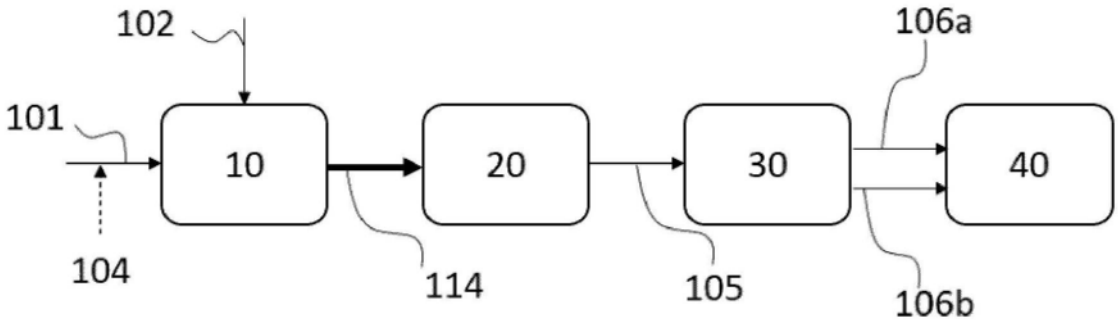

102
101
10
20
30
40
106a
104
114
105
106b

图1

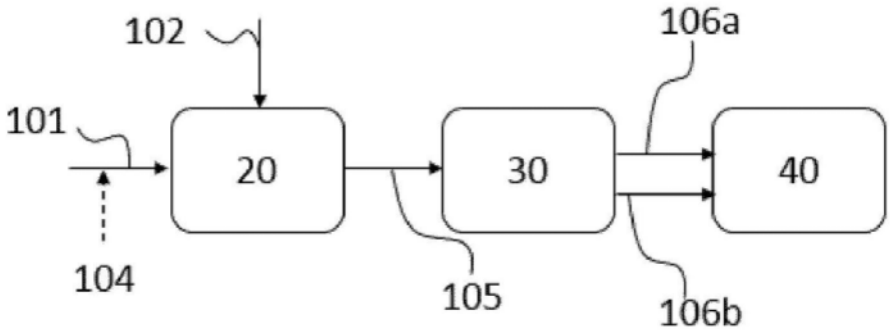

102
106a
101
20
30
40
104
105
106b

图2