



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117321177 A

(43) 申请公布日 2023. 12. 29

(21) 申请号 202280035048.9

(22) 申请日 2022.03.18

(30) 优先权数据

63/174,644 2021.04.14 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.11.14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2022/020940 2022.03.18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/220991 EN 2022.10.20

(71) 申请人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

(72) 发明人 B·A·帕特尔 C·M·布查南

S·S·马杜斯卡尔 B·A·莱施

F·A·贝尔纳茨 C·M·迪亚兹

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

专利代理师 张博媛

(51) Int.Cl.

C10G 1/00 (2006.01)

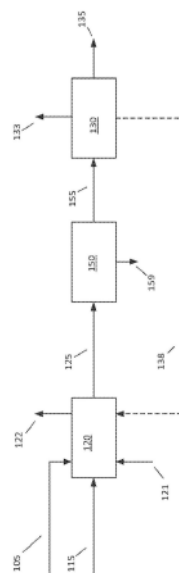
权利要求书2页 说明书23页 附图9页

(54) 发明名称

用于塑料废物转化的氯化物去除

(57) 摘要

提供用于减少或最小化精炼工艺中塑料原料(例如塑料废物)的共同加工期间产生的产物的氯化物含量的系统和方法。如下来实现氯化物的减少:混合塑料原料与一种或多种另外的原料用于在混合和/或贮存容器中共同加工,所述容器维持在允许来自塑料原料的氯分解从而形成HCl的脱氯温度下,同时减少或最小化塑料原料和/或另外的原料的其他转化。可将吹扫气体通过混合/贮存容器以从容器去除释放的HCl。因为选择脱氯温度来减少或最小化混合物中原料的转化,所以可减少或最小化使用吹扫气体去除的含碳产物的量。可然后在方便的精炼工艺例如热裂化工艺(例如焦化、减粘裂化或其他类型的热解)或催化转化工艺(例如流化催化裂化)中加工塑料原料和另外的原料(一种或多种)的脱氯混合物。



1. 共同加工塑料原料的方法, 包括:

混合包含平均直径为10cm或更小的塑料颗粒的塑料原料与一种或多种另外的原料以形成原料混合物, 所述塑料原料包含含氯聚合物, 原料混合物相对于原料混合物重量包含1.0重量%至50重量%的塑料原料, 一种或多种另外的原料的T5蒸馏点高于170℃至250℃的脱氯温度;

维持原料混合物在容器中的脱氯温度下持续1.0分钟至240分钟以形成脱氯的原料混合物;

将包含吹扫气体的吹扫料流通过容器以形成包含吹扫气体的至少一部分的吹扫排气料流; 和

在共同加工级中加工脱氯的原料混合物, 使脱氯的原料混合物的至少一部分转化从而形成转化流出物。

2. 根据权利要求1所述的方法, 其中共同加工级包括热解级、延迟焦化级、流化焦化级和减粘裂化级中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的方法, 其中共同加工级包括流化催化裂化级。

4. 根据权利要求1所述的方法, 还包括分离转化流出物以形成至少一种产物馏分和至少一种再循环馏分, 该方法还包括组合至少一种再循环馏分与a) 进入容器前的一种或多种另外的原料, b) 容器中的原料混合物, c) 离开容器之后和在共同加工级中加工脱氯的原料混合物前的脱氯的原料混合物, 或d) a) -c) 中的两种或更多种的组合。

5. 根据权利要求1所述的方法, 其中脱氯温度为170℃至230℃。

6. 根据权利要求1所述的方法, 其中脱氯的原料混合物包含相对于脱氯的原料混合物的重量1000wppm或更少的Cl。

7. 根据权利要求1所述的方法, 其中吹扫气体包含O₂, 或者其中将原料混合物维持在脱氯温度下同时暴露于一种或多种分解添加剂, 或它们的组合。

8. 根据权利要求1所述的方法, 其中将原料混合物维持在容器中还包括形成HCl, 并且其中吹扫排气料流还包含形成的HCl的至少一部分。

9. 根据权利要求1所述的方法, 其中塑料原料包含生物质衍生部分, 塑料原料占原料混合物的1.0重量%至30重量%。

10. 根据权利要求1所述的方法, 其中一种或多种另外的原料具有大于260℃的T5蒸馏点, 或者其中一种或多种另外的原料具有大于260℃的初始沸点。

11. 根据权利要求1所述的方法, 其中吹扫排气料流相对于原料混合物的重量包含5.0重量%或更少的挥发性有机化合物。

12. 根据权利要求11所述的方法, 该方法还包括对吹扫排气料流进行杂质去除。

13. 根据权利要求1所述的方法, 其中含氯聚合物包含PVC、PVDC、氯化的PVC、或它们的组合。

14. 根据权利要求1所述的方法, 其中塑料原料包含1.0重量%至30重量%的含氯聚合物。

15. 根据权利要求1所述的方法, 其中方法还包括通过物理加工塑料颗粒以减小塑料颗粒的中值粒度至10cm或更小以形成塑料原料; 或者其中方法还包括通过物理加工块体塑料以形成塑料颗粒; 或它们的组合。

16. 根据权利要求1所述的方法,还包括在加工前混合脱氯混合物与补充原料,在混合脱氯混合物与补充原料前脱氯混合物包含2500wppm或更少的氯,在混合脱氯混合物与补充原料之后脱氯混合物包含1000wppm或更少的氯。

17. 用于共同加工塑料原料的系统,包括:

物理加工级,所述物理加工级包括塑料入口和物理加工的塑料出口;

混合容器,所述混合容器包含塑料原料入口、至少一个另外的原料入口、吹扫气体入口、吹扫排气装置和脱氯原料出口,塑料原料入口与物理加工的塑料出口固体流动连通;和与脱氯原料出口流体连通的流化催化裂化级。

18. 用于共同加工塑料原料的系统,包括:

物理加工级,所述物理加工级包括塑料入口和物理加工的塑料出口;

混合容器,所述混合容器包含塑料原料入口、至少一个另外的原料入口、吹扫气体入口、吹扫排气装置和脱氯原料出口,塑料原料入口与物理加工的塑料出口固体流动连通;和与脱氯原料出口流体连通的热解级。

19. 根据权利要求18所述的系统,其中热解级包括流化焦化级和延迟焦化级中的至少一种。

20. 根据权利要求18所述的系统,其中热解级包括热解出口,并且其中至少一个另外的原料入口与热解出口流体连通。

21. 共同加工塑料原料的方法,包括:

混合包含平均直径为10cm或更小的塑料颗粒的塑料原料与一种或多种另外的原料以形成原料混合物,所述塑料原料包含含氯聚合物,原料混合物相对于原料混合物重量包含1.0重量%至50重量%的塑料原料,一种或多种另外的原料的T10蒸馏点高于170℃至300℃的脱氯温度;

维持原料混合物在容器中在脱氯温度下持续1.0分钟至240分钟以形成脱氯的原料混合物;

将包含吹扫气体的吹扫料流通过容器以形成包含吹扫气体的至少一部分的吹扫排气料流;和

在共同加工级中加工脱氯的原料混合物,使脱氯的原料混合物的至少一部分转化从而形成转化流出物,共同加工级中的加工包括a) 475℃或更高的温度,b) 比脱氯温度高200℃或更多的温度,或c) a) 和b) 的组合。

22. 根据权利要求21所述的方法,其中一种或多种另外的原料具有高于脱氯温度的T5蒸馏点,或者其中一种或多种另外的原料具有高于脱氯温度的初始沸点。

23. 根据权利要求21所述的方法,该方法还包括对吹扫排气料流进行杂质去除。

24. 根据权利要求21所述的方法,还包括分离转化流出物以形成至少一种产物馏分和至少一种再循环馏分,该方法还包括组合至少一种再循环馏分与a) 进入容器前的一种或多种另外的原料,b) 容器中的原料混合物,c) 离开容器之后和在共同加工级中加工脱氯的原料混合物前的脱氯的原料混合物,或d) a) -c) 中的两种或更多种的组合。

25. 根据权利要求21所述的方法,其中含氯聚合物包含PVC、PVDC、氯化的PVC、或它们的组合,塑料原料包含1.0重量%至30重量%的含氯聚合物。

用于塑料废物转化的氯化物去除

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2021年4月14日提交的USSN 63/174,644的优先权权益,其通过引用并入本文。

技术领域

[0003] 提供用于塑料废物的加工期间氯化物去除的系统和方法。

背景技术

[0004] 再循环塑料废物的一种途径是组合塑料废物与常规石油原料,用于在常规精炼工艺例如热转化工艺(例如焦化、减粘裂化或其他热解)和/或催化转化工艺(例如流化催化裂化)中共同加工。然而,将塑料废物合并至常规精炼工艺流的尝试中会提出各种挑战。

[0005] 一个困难是适应许多塑料在室温下对应于固体的事实。会期望具有用于加工塑料废物的系统和方法,使得用于加工的另外的反应器容器的量减少或最小化。特别是,期望最小化专用于仅处理塑料废物的反应器容器的数量。

[0006] 另一困难在于塑料废物倾向对应不同类型的塑料废物的混合物。塑料废物常常包括各种类型的聚合物,包括聚烯烃(例如低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、聚丙烯)、聚酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚苯乙烯和含氯聚合物。含氯聚合物可包括例如聚氯乙烯(PVC)、聚偏二氯乙烯(PVDC)、和PVC,其随后进一步氯化从而形成氯化PVC。

[0007] 聚合物内含有的氯会对常规的精炼加工设备提出挑战。加工过程中,含氯聚合物内含有的氯可被释放,导致反应器容器、管道和/或其他下游设备的腐蚀。另外,如果加工之后产物内保留氯化物,这样的氯化物会与最终产物的目标规格不相符。注意氯的重量可对应于含氯聚合物的总重量的大部分。例如,氯对应于大约PVC的重量的57%和VDC的重量的73%。因此,即使塑料废物原料中含氯聚合物的相对量小,加工过程中释放的氯的量也会快速变成大量的。

[0008] 减轻氯化物对下游设备的影响以及从可能的产物去除氯化物的一种常规选择是增加用于氯化物去除的反应步骤。例如,美国专利申请公开2019/0062646描述了处理通过热解包括氯的塑料废物形成的热解流出物的方法。包括含氯化物的热解油的原料在存在氢的情况下暴露于包括所选择过渡金属的催化剂从而形成加氢处理的液体产物和包括HCl的气相产物。虽然这会是有效的,但是使用下游加氢处理级用于氯化物去除会具有若干缺点。首先,加氢处理级代表大量资本投资,并且会是操作成本高的,这归因于为了反应环境需要提供升高的温度和氢处理气体的需要。另外,加氢处理级在形成含氯化物的热解油的热解级下游。这意味着加工系统的至少一部分在下游加氢处理级前暴露于含氯化物的热解油。最后,下游加氢处理级代表向反应系统添加单独的专用级用于氯化物去除。

[0009] 由于对于加工设备和最终产物而言由氯化物提出的潜在困难,会期望具有在将含塑料废物的原料引入常规精炼工艺流前减少或最小化这样的原料中氯化物含量的系统和方法。另外,就处理塑料固体而言,会期望减少或最小化用于加工以去除氯化物的另外的反

反应器容器的量。特别是,会期望最小化氯化物去除加工期间专用于仅处理塑料废物的反应器容器的数量。

[0010] 美国专利10,829,696描述了使用下游工艺来处理氯化物去除的另一变体。在美国专利10,829,696中,在进行热解从而产生含氯化物的烃料流之后,将含氯化物的烃料流与沸石催化剂和氢处理气体一起送至脱挥发分挤出机中。虽然脱挥发分挤出机可位于热解级的紧邻下游,但是出于氯化物去除目的,挤出机仍代表另外的单独的加氢处理级。

[0011] 中国专利CN101230284描述了焦化塑料废物的方法。将塑料废物粉碎以形成小颗粒。使用螺杆挤出传送装置使所得的颗粒流化,之后加热并挤出以将塑料废物转化成半流体状态。加热和挤出的塑料废物然后储存在290℃至320℃的温度下以维持塑料处于液体状态。然后将液体塑料废物任选与共进料一起泵入焦化炉。

[0012] 美国专利9,920,255描述了塑料材料解聚的方法。该方法包括熔融和脱气塑料进料以形成熔融塑料。然后向熔融塑料加入液体粗馏分以降低粘度,之后将熔融塑料和液体粗产物的混合物引入热解反应器。应指出在组合塑料与任何常规的共进料前将塑料熔融并脱气,由此提高整合塑料废物与常规共进料需要的单独的反应器容器的数量。

[0013] 美国专利6,861,568描述了对在油介质中溶解的塑料废物进行自由基引发热解的方法。在混合塑料废物与油之后,将混合物传输至热解容器。热解温度通常描述为300℃-375℃,但是提供了在275℃下部分反应的实例。基于热解条件,两种主要产物之一是包括期望的蒸馏产物的反应器顶部料流和不可压缩的顶部气体产物。在冷凝出期望的蒸馏产物之后,剩余顶部气体产物可用水洗涤处理,为了去除可能存在的任何HCl。因此,使用单独的另外的水洗涤级完成HCl去除。

发明内容

[0014] 在一方面,提供了共同加工塑料原料的方法。该方法包括混合含有平均直径为10cm或更小的塑料颗粒的塑料原料与一种或多种另外的原料以形成原料混合物。塑料原料可包括含氯聚合物。原料混合物可相对于原料混合物重量包括1.0重量%至50重量%的塑料原料。一种或多种另外的原料的T5蒸馏点可高于170℃至250℃的脱氯温度。方法还可包括维持原料混合物在容器中在脱氯温度下持续1.0分钟至240分钟以形成脱氯的原料混合物。方法还可包括将包含吹扫气体的吹扫料流通过容器以形成含有吹扫气体的至少一部分的吹扫排气料流。另外,方法可包括在共同加工级中加工脱氯的原料混合物,使脱氯的原料混合物的至少一部分转化从而形成转化流出物。

[0015] 在另一方面,提供了共同加工塑料原料的方法。该方法包括混合包含平均直径为10cm或更小的塑料颗粒的塑料原料与一种或多种另外的原料以形成原料混合物。塑料原料可包括含氯聚合物。原料混合物可相对于原料混合物重量包括1.0重量%至50重量%的塑料原料。一种或多种另外的原料的T10蒸馏点(或任选T5蒸馏点)可高于170℃至300℃的脱氯温度。方法还可包括维持原料混合物在容器中在脱氯温度下持续1.0分钟至240分钟以形成脱氯的原料混合物。方法还可包括将包含吹扫气体的吹扫料流通过容器以形成包含吹扫气体的至少一部分的吹扫排气料流。另外,方法可包括在共同加工级中加工脱氯的原料混合物,使脱氯的原料混合物的至少一部分转化从而形成转化流出物。加工条件可包括a) 475℃或更高的温度,b) 比脱氯温度高200℃或更多的温度,或c) a) 和b) 的组合。

[0016] 在再一方面,提供了共同加工塑料原料的系统。系统可包括物理加工级,其包括塑料入口和物理加工的塑料出口。系统还可包括混合容器,其包括塑料原料入口、至少一个另外的原料入口、吹扫气体入口、吹扫排气装置和脱氯原料出口。塑料原料入口可与物理加工的塑料出口固体流动连通。另外,方法可包括与脱氯原料出口流体连通的流化催化裂化级和热解级中的至少一个。

[0017] 附图简要说明

[0018] 图1显示用于在焦化级中共同加工前将原料混合物脱氯的工艺配置的实例。

[0019] 图2显示用于在流化催化裂化级中共同加工前将原料混合物脱氯的工艺配置的实例。

[0020] 图3显示流化焦化级配置的实例。

[0021] 图4显示流化焦化级配置的另一实例。

[0022] 图5显示在各种含PVC的样品的热重分析期间的重量损失。

[0023] 图6显示在各种含PVC的样品的脱氯期间的重量损失。

[0024] 图7显示在各种含PVC和/或CaO的样品的热重分析期间的重量损失。

[0025] 图8显示在各种含PVDC和/或CaO的样品的热重分析期间的重量损失。

[0026] 图9显示在各种含PVC和/或硬脂酸铁的样品的热重分析期间的重量损失。

[0027] 详述

[0028] 在本文详细描述和权利要求书内的所有数值都是由“约”或“大约”所指出的值修饰,并且考虑了本领域普通技术人员所预期的实验误差和偏差。

[0029] 在各个方面,提供了用于减少或最小化精炼工艺中塑料原料(例如塑料废物)的共同加工期间产生的产物的氯化物含量的系统和方法。如下来实现氯化物的减少:混合塑料原料与一种或多种另外的原料用于在混合和/或贮存容器中共同加工,所述容器维持在允许来自塑料原料的氯分解从而形成HCl的脱氯温度下,同时减少或最小化塑料原料和/或另外的原料的其他转化。可将吹扫气体通过混合/贮存容器以从容器去除释放的HCl。因为选择脱氯温度来减少或最小化混合物中原料的转化,所以可减少或最小化使用吹扫气体去除的含碳产物的量。然后可以在方便的精炼工艺例如热裂化工艺(例如焦化、减粘裂化或其他类型的热解)或催化转化工艺(例如流化催化裂化)中加工塑料原料和另外的原料(一种或多种)的脱氯混合物。

[0030] 聚氯乙烯(PVC)是包括氯的常见类型的工业塑料。由于商购聚合物配制物中包括的稳定剂,单独PVC的直接热降解可能需要高达250°C的温度。然而,已经出乎意料地发现,如果将聚合物废物溶解在用于共同加工的另外的原料中,可在170°C至250°C的温度下进行含有PVC的聚合物废物(和/或其他含氯化物塑料)的大量脱氯。

[0031] 基于以上,通过在170°C至250°C的温度下混合塑料废物(或更通常地塑料原料)与共同原料同时吹扫混合发生的容器从而进行脱氯可提供各种优势。首先,可在用于混合塑料原料和另外的原料的容器中进行脱氯。这样的混合容器通常包括在共同加工系统中,所以不需要额外的反应器来进行脱氯。其次,通过在250°C或更低的温度下进行脱氯,可完成脱氯同时减少或最小化在脱氯工艺期间形成的挥发性有机化合物(例如轻质馏分或低沸点石脑油化合物)的量。通过大幅避免形成除HCl之外的低沸点化合物,可从脱氯环境去除HCl同时减少或最小化将含碳化合物并入来自脱氯环境的吹扫排气料流。这可避免加工含有

HCl的吹扫排气料流的需要,以便回收期望的含碳产物。另外,在混合容器中进行脱氯意味着在共同加工前去除氯化物,因此减少或最小化下游设备腐蚀的可能。

[0032] 注意可在容器中在高于250℃的脱氯温度下进行塑料原料与一种或多种另外的原料的脱氯。例如,脱氯温度可为高达300℃或可能再更高。然而,使用高于250℃的脱氯温度可减少或最小化在共同加工前进行脱氯的益处之一。特别是,在共同加工之后进行脱氯的困难之一在于在脱氯期间释放的所得氯物质(例如HCl)与其他含碳产物混合。虽然HCl可与吹扫气体排出物中的产物分离,但是需要从HCl分离期望的含碳产物意味着反应系统中增加数量的部件将暴露于HCl的潜在腐蚀性影响。在共同加工前在容器中进行脱氯可通过减少或最小化在吹扫气体排出物中可与HCl一起夹带的含碳产物的量从而减少或最小化这种困难。使用250℃或更低的脱氯温度协助实现这个有价值的特征,因为使用低的脱氯温度可减少或最小化脱氯期间一种或多种另外的原料的分解量。

[0033] 不受任何特定理论的束缚,据信因为在脱氯期间使用高于250℃的温度,所以越来越有可能在脱氯期间形成的自由基将导致一种或多种另外的原料的大量转化,总而导致在脱氯温度下挥发性的石脑油沸程化合物和/或轻质馏分的产生。如果这样的石脑油和/或轻质馏分化合物被夹带在吹扫气体排出物中,要么收率将降低(如果没有从吹扫气体排出物回收化合物),要么吹扫气体排出物将需要新的单独的工艺机组,相应增加加工系统中暴露于吹扫气体排出物的腐蚀性质的部件数量。维持250℃或更低的脱氯温度允许减少或最小化吹扫气体排出物中含碳产物的损失,并由此简化潜在腐蚀性吹扫气体排出物的处理。

[0034] 虽然维持250℃或更低的脱氯温度会是有益的,但是使用更高的脱氯温度仍可提供一些优势。例如,使用250℃至300℃的脱氯温度可提高从原料混合物的除氯速率。虽然可能的是250℃至300℃的脱氯温度可能引起一种或多种另外的原料的一些另外的转化,但是这一提高的除氯速率可减少停留时间,由此可能提高可在系统内加工的原料混合物的体积。在其中期望提高脱氯温度的方面,脱氯温度是所期望的,脱氯温度可范围为170℃-300℃、或200℃-300℃、或250℃-300℃、或170℃-280℃、或200℃-280℃、或250℃-280℃。

[0035] 在进行脱氯之后,然后可将已脱氯混合物送至另一类型的原料转化工艺。在一些方面,可在450℃或更高、或475℃或更高、或500℃或更高,例如高达650℃或可能再更高的温度下进行另一类型的原料转化工艺。另外或供选择地,可在比脱氯温度高200℃或更多、或225℃或更多,例如高于脱氯温度高达550℃(或可能再更高)的温度下进行另一类型的原料转化工艺中的温度。

[0036] 塑料原料

[0037] 在一些方面,用于共同加工的塑料原料可包括一种或多种类型的聚合物例如对应于塑料废物的聚合物或基本上由其组成。本文描述的系统和方法可适用于加工对应于单一类型的烯属聚合物的塑料废物和/或对应于多种烯属聚合物的塑料废物。在其中塑料原料基本上由聚合物组成的方面,原料可包括一种或多种类型的聚合物以及任何添加剂、改性剂、包装染料和/或在配制期间和/或之后通常添加至聚合物的其他组分。原料还可包括通常在聚合物废物中可见的任何组分。

[0038] 塑料原料可以由各种来源获得,包括来自各种分类和未分类来源的塑料。例如,塑料原料可以由城市来源或工业来源获得,例如工业废料和不合规格的材料。

[0039] 在各个方面,塑料原料可包括氯化物,例如氯化物,一种或多种含氯聚合物或其他

来源(包括来自聚合催化剂和添加剂例如增塑剂)。含氯聚合物的实例包括PVC(聚氯乙烯)和PVDC(聚偏二氯乙烯)。在一些方面,基本上全部的塑料原料可对应于含氯聚合物。更通常,含氯聚合物可对应于塑料原料的0.001重量%至100重量%、或0.001重量%至50重量%、或10重量%至100重量%、或10重量%至50重量%、或25重量%至100重量%、或25重量%至50重量%。在一些方面,含氯聚合物可对应于总塑料原料的较小部分,例如塑料原料的0.001重量%至15重量%(相对于塑料原料的重量),或0.1重量%至15重量%、或1.0重量%至15重量%、或0.001重量%至10重量%、或0.1重量%至10重量%、或1.0重量%至10重量%、或0.001重量%至5.0重量%、或0.001重量%至1.0重量%。

[0040] 在一些方面,聚合物原料可包括聚乙烯和聚丙烯中的至少一种。聚乙烯可对应于任何方便类型的聚乙烯,例如聚乙烯的高密度或低密度形式。类似地,可使用任何方便类型的聚丙烯。另外或供选择地,塑料原料可包括聚苯乙烯、聚酰胺(例如尼龙)、聚对苯二甲酸乙二醇酯和乙烯乙酸乙烯酯中的一种或多种。再其他聚烯烃可对应于丁二烯、异戊二烯和异丁烯的聚合物(包括共聚物)。在一些方面,聚乙烯和聚丙烯可作为乙烯和丙烯的共聚物存在于混合物中。更通常,聚烯烃可包括各种烯烃例如乙烯、丙烯、丁烯、己烯和/或适合于聚合的任何其他烯烃的共聚物。

[0041] 在这个讨论中,除非另外规定,原料中聚合物的重量对应于相对于原料中总聚合物含量的重量。在这个重量中包括配制聚合物中包括的任何添加剂和/或改性剂和/或其他组分。然而,本文描述的重量百分比排除可任选用于促进聚合物传输至初始热解级中的任何溶剂或载体。

[0042] 在一些方面,塑料原料可包括0.01重量%至35重量%的聚苯乙烯、或0.1重量%至35重量%、或1.0重量%至35重量%、或0.01重量%至20重量%、或0.1重量%至20重量%、或1.0重量%至20重量%、或10重量%至35重量%、或5重量%至20重量%。在一些方面,塑料原料可任选包括0.1重量%至1.0重量%聚酰胺。

[0043] 在各个方面,可通过使用一种或多种物理方法将塑料原料转化成颗粒和/或减小塑料颗粒的粒度从而制备塑料废物用于作为共同加工的塑料原料引入。

[0044] 对于初始不处于颗粒形式的塑料原料而言,第一加工步骤可为将塑料原料转化成颗粒和/或减小粒度的步骤。这可使用任何方便类型的物理加工,例如切碎、粉碎、研磨、撕碎或另外类型的塑料固体物理转化成颗粒来完成。应指出可以期望将塑料转化成具有第一平均和/或中值尺寸的颗粒,之后另外的物理加工以减少颗粒的尺寸。

[0045] 具有小粒度可促进在期望的时间框架内塑料颗粒的溶解和/或塑料颗粒分布在淤浆内。因此,可任选进行物理加工以减小塑料颗粒的中值粒度至10cm或更小、或3.0cm或更小、或2.5cm或更小、或2.0cm或更小、或1.0cm或更小,例如低至0.01cm或可能再更小。对于测定中值粒度,将粒度定义为含有该颗粒的最小包围球的直径。

[0046] 另外的原料和形成脱氯的原料混合物

[0047] 在各个方面,可通过在混合容器中混合塑料原料与一种或多种另外的原料以形成原料混合物来形成用于共同加工的脱氯的原料混合物。原料混合物可然后维持在脱氯温度下以允许在进行共同加工前将原料混合物脱氯(和由此形成脱氯的原料混合物)。一种或多种另外的原料可包括适合于共同加工类型的任何类型的常规进料,例如适合于焦化、流化催化裂化或另外类型的共同加工的矿物进料。

[0048] 为了形成原料混合物,塑料原料的塑料颗粒可与一种或多种另外的原料混合。在一些方面,塑料原料可对应于原料混合物的总重量的1.0重量%至50重量%,或1.0重量%至30重量%、或1.0重量%至15重量%、或5.0重量%至50重量%、或5.0重量%至30重量%、或5.0重量%至15重量%、或10重量%至50重量%、或10重量%至30重量%。这将经常导致在一种或多种另外的原料中形成塑料原料的溶液。

[0049] 混合可在混合容器中进行。在混合之后,可将原料混合物维持在170℃至250℃、或190℃至250℃、或170℃至230℃、或190℃至230℃、或170℃至210℃的脱氯温度下。任选地,在一些方面,可使用较高的脱氯温度,对应于高达280℃或高达300℃的温度。可将原料混合物维持在脱氯温度下足够的时间段以允许脱氯。根据这方面,可将原料混合物维持在脱氯温度下1.0分钟至240分钟、或1.0分钟至120分钟、或1.0分钟至60分钟、或5.0分钟至240分钟、或5.0分钟至120分钟、或5.0分钟至60分钟、或10分钟至240分钟、或10分钟至120分钟、或10分钟至60分钟、或1.0分钟至30分钟。应指出在连续或半连续工艺中,混合容器中原料混合物的平均停留时间本文限定为在作为脱氯的原料混合物的一部分离开容器前原料混合物维持在脱氯温度下的时间量。应指出塑料原料和一种或多种另外的原料可最初在脱氯温度下混合,或混合原料的混合温度可不同于脱氯温度。如果混合温度不同于脱氯温度,则可将原料混合物加热至脱氯温度并维持在脱氯温度下期望的时间段。虽然将可在高于脱氯温度的温度下混合原料,但是这通常较不优选,因为如果混合温度高于250℃,一种或多种另外的原料的另外不期望的转化可能在混合首先发生时和原料混合物冷却至脱氯温度时之间的时间段内发生。

[0050] 在一些方面,可将原料混合物维持在脱氯温度下足够的时间段,使得所得的脱氯的原料混合物是基本上脱氯的。在这个讨论中,基本上脱氯的进料定义为包括0.005重量%或更少的氯的进料(相对于脱氯进料的总重量),如通过元素分析测定,例如低至在检测极限内没有氯含量。例如,可使用燃烧离子色谱法根据ASTM D7359来测量样品中的总氯化物。在其他方面,可将原料混合物维持在脱氯温度下直至脱氯混合物含有2500wppm或更少的氯、或1000wppm或更少的氯、或500wppm或更少的氯、或100wppm或更少的氯,例如低至在检测极限内基本上没有氯含量。在再其他方面,脱氯的原料混合物中剩余的氯的量可对应于原料混合物中氯的原始重量的20重量%或更少,或10重量%或更少、或5.0重量%或更少、或1.0重量%或更少,例如低至原料混合物中氯的原始重量的0.01重量%,或可能再更低。

[0051] 在混合期间和/或混合之后,可将吹扫气体通过原料混合物以去除形成的HCl,同时维持原料混合物在170℃至250℃(或供选择地170℃和300℃)之间的温度下。吹扫气体和HCl可从混合容器作为吹扫排气料流离开。优选地,可将吹扫气体送至用于维持原料混合物在170℃至250℃(或供选择地170℃至300℃)的温度下的同一容器。在一些供选择方面,可在一个或多个容器中混合和/或维持原料在170℃至250℃(或供选择地170℃至300℃)的温度下,并然后将其送至单独的容器或导管中,在其中使用吹扫气体来去除HCl。

[0052] 通常,一种或多种另外的原料可具有高于脱氯工艺期间的脱氯温度的T5蒸馏点和/或初始沸点。另外或供选择地,一种或多种另外的原料可具有250℃或更高、或260℃或更高、或270℃或更高、或300℃或更高的T5蒸馏点,例如具有高达500℃或可能再更高的T5蒸馏点。此外另外或供选择地,一种或多种另外的原料可具有250℃或更高、或260℃或更高、或270℃或更高、或300℃或更高的初始沸点,例如具有高达500℃或可能再更高的初始

沸点。一种或多种另外的原料通过具有足够高的T5蒸馏点和/或初始沸点,可减少或最小化变为吹扫排气料流的一部分的原料混合物的量。应指出在其中可能使脱氯温度高于250℃的一些任选方面,一种或多种另外的原料可具有高于脱氯温度的T10蒸馏点。

[0053] 吹扫气体可对应于足量的吹扫气体以随着HCl在脱氯工艺期间释放而去除HCl。另外或供选择地,吹扫气体可协助塑料原料和一种或多种另外的原料在容器中的混合,这可促进塑料原料的完全溶解。吹扫气流的合适速率的实例可范围为10,000标准立方英尺的吹扫气体/公吨的氯化聚合物至2,000,000标准立方英尺的吹扫气体/公吨的氯化聚合物。这可供选择地写作10-2000kSCF吹扫气体/公吨氯化聚合物。任何方便的气体可用作吹扫气体。为了最小化成本,气体例如氮气或蒸汽可为合适的选择。其他吹扫气体选择可对应于来自精炼工艺的轻质精炼或工艺气流,例如轻质馏分料流(即C₄料流)。优选地,吹扫气体可包括减少或最小化量的杂质,例如NH₃或H₂S,或可基本上不含这样的杂质。吹扫气体可然后离开混合容器(和/或其他单独的容器),作为包括至少吹扫气体和脱氯期间产生的HCl的吹扫排气料流。在脱氯之后,混合容器中剩余的液体产物可离开然后送至共同加工级中的脱氯的原料混合物。

[0054] 在一些方面,可选择混合容器中的温度,使得产生减少或最小化不同于HCl的挥发性(有机)产物的形成量。在混合容器中,挥发性有机化合物可对应于具有沸点低于脱氯温度(即低于170℃-250℃)的化合物(例如轻气体和/或石脑油沸程化合物)。特别是,可减少或最小化脱氯期间在混合容器中形成的在低于脱氯温度下沸腾的轻气体和/或石脑油沸程化合物的量。在一些方面,混合容器中一种或多种另外的原料的转化可足够低,使得形成5.0重量%或更少的在低于脱氯温度的温度下沸腾的有机化合物(相对于原料混合物的重量),或3.0重量%或更少、或1.0重量%或更少,例如低至基本上不形成在低于脱氯温度的温度下沸腾的有机化合物。减少或最小化挥发性有机化合物的形成是有益的,因为混合容器中形成的任何挥发性有机物质将有趋势通过吹扫气体作为吹扫排气料流的一部分与HCl一起从混合容器去除。这意味着回收这样的有机化合物作为产物需要净化来自混合容器的吹扫排气。在其中单独的容器或导管用于使原料混合物暴露于吹扫气体的方面,单独的容器或导管中的混合物的温度也可维持在170℃至250℃的温度下,以减少或最小化也将通过吹扫气体作为吹扫排气的一部分去除的挥发性有机产物的形成。

[0055] 在一些供选择方面,如果期望从吹扫排气回收有机化合物,则应指出可对吹扫排气料流进行杂质去除以便回收挥发性有机产物。可通过任何方便的方法对吹扫排气料流进行任选的杂质去除。例如,常规的胺洗涤(溶解在水中的胺)可用于从吹扫排气料流去除HCl。

[0056] 脱氯期间混合容器中的压力可为任何方便的压力。在一些方面,大于100kPa-a的压力可用于进一步协助减少或最小化从混合容器作为吹扫气体的一部分离开的挥发性有机产物的量。在这样的方面中,脱氯工艺期间混合容器中的压力可为150kPa-a至1000kPa-a。

[0057] 应指出在脱氯之后,脱氯的原料混合物可任选与适合于引入共同加工级的另外的补充常规原料(一种或多种)组合。另外或供选择地,如果使用来自共同加工级的产物的再循环,则可将至少一部分的再循环料流加入脱氯的原料混合物作为补充原料。在这样的方面中,在添加另外的常规原料和/或再循环料流之后,所得混合物的氯含量可为1000wppm或

更少、或500wppm或更少、或100wppm或更少、或50wppm或更少,例如低至在检测极限内没有氯含量。在其中脱氯之后没有添加另外的原料和/或再循环的方面,优选脱氯混合物在脱氯之后含有1000wppm或更少的氯、或500wppm或更少、或100wppm或更少、或50wppm或更少,例如低至在检测极限内没有氯含量。

[0058] 在各个方面,另外的原料中的至少一种可对应于基于将进行的随后加工类型的常规类型的原料。例如,如果共同加工对应于焦化,则可将塑料原料与至少一种常规焦化原料混合。类似地,如果共同加工对应于流化催化裂化(FCC),则可将塑料原料与至少一种常规FCC原料混合。任选地,一种或多种另外的原料的一部分可对应于来自共同加工的再循环料流。例如,来自共同加工的重产物和/或未转化的产物的一部分可再循环用于与一种或多种另外的原料和/或塑料原料和/或原料混合物组合。当使用再循环时,再循环料流可对应于原料混合物的总重量的1.0重量%至50重量%。

[0059] 作为再另外的选项,在一些供选择方面,“共同加工”级可为热解级,其中再循环来自“共同加工”级的足够部分的液体产物以允许塑料原料溶解在再循环的液体产物中。在这个类型的配置中,一种或多种另外的原料可实际上对应于液体产物的再循环部分。在这样的方面中,热解级可用于“共同加工”。在这样的方面中,可以需要一些类型的矿物进料和/或其他单独的进料从而最初开始热解工艺,因为需要一些类型的液体共进料来将新鲜的塑料进料颗粒溶解在混合容器中。一旦足量的再循环液体产物变得可用,则可减少、最小化或可能消除矿物进料和/或其他单独的进料的量。这可允许使用对应于来自塑料进料的热解的再循环液体产物的“共进料”来稳态加工塑料进料。在其中再循环料流对应于基本上全部的原料混合物中包括的一种或多种另外的进料的方面,再循环料流可对应于原料混合物的至少50重量%。

[0060] 对原料混合物进行共同加工的一种选项是使用一些类型的热裂化或热解。焦化、减粘裂化或其他类型的热解是可用于共同加工对应于塑料原料和一种或多种另外的原料的混合物的进料的热裂化工艺的实例。

[0061] 在其中共同加工对应于热裂化或热解的方面,常规的焦化器原料是用作另外的原料中的至少一种的合适类型原料的实例。常规焦化器原料可对应于具有在焦化器中加工的合适沸程的一种或多种类型的石油和/或可再生进料。在一些方面,用于共同加工的焦化器原料可对应于相对高沸点的馏分,例如重油进料。例如,进料的焦化器原料部分可具有343℃或更高、或371℃或更高的T10蒸馏点。用于包括在焦化器原料中的合适的重油的实例包括但不限于减压(reduced)原油;石油常压蒸馏底部物;石油真空蒸馏底部物,或渣油;沥青(pitch);地沥青(asphalt);石油沥青(bitumen);其他重质烃残余物;沥青砂油;页岩油;或者甚至煤浆或煤液化产物,例如煤液化底部物。这样的进料将通常具有至少5重量%、通常5-50重量%的Conradson残炭(ASTM D189-165)。在一些优选方面,进料是石油真空渣油。

[0062] 适合于在延迟焦化器或流化床焦化器中加工的常规石油进料的一些实例可具有在以下表1中列出范围内的组成和性质。

[0063] 表1:焦化器原料的实例

[0064]

Conradson 残炭	5 至 40	重量%
API 比重	-10 至 35°	
沸点	340℃至 650℃+	
硫	1.5 至 8	重量%
氢	9 至 11	重量%
氮	0.2 至 2	重量%
碳	80 至 86	重量%
金属	1 至 2000	wppm

[0065] 除了石油进料,还可使用具有合适沸程的来源于生物质的可再生原料作为焦化器进料的一部分。这样的可再生原料包括具有T10沸点为340℃或更大和T90沸点为600℃或更小的原料。来源于生物质的合适的可再生原料的实例可为至少部分来源于生物质的热解油原料。

[0066] 共同加工原料混合物的另一选择是使用催化裂化工艺。流化催化裂化是可用于这样的共同加工的催化裂化工艺的实例。

[0067] 广泛的石油和化学原料可直接用作FCC输入进料和/或进行加氢处理从而形成FCC输入进料。合适的原料包括全原油和减压原油、常压、循环油、瓦斯油(包括真空瓦斯油和焦化瓦斯油)、轻质到重质馏分(包括未加工的直馏馏分)、加氢裂化油、加氢处理油、提取物、疏松石蜡、费-托蜡、残油液和这些材料的混合物。

[0068] 用作FCC输入进料和/或用于加氢处理形成FCC输入进料的合适进料可包括例如具有初沸点和/或T5沸点和/或T10沸点为至少~600°

[0069] F(~316℃)、或至少~650°F(~343℃)、或至少~700°F(371℃)、或至少~750°F(~399℃)的进料。另外或供选择地,进料的终沸点和/或T95沸点和/或T90沸点可为~1100°F(~593℃)或更小、或~1050°F(~566℃)或更小、或~1000°F(~538℃)或更小、或~950°F(~510℃)或更小。特别是,进料可具有~316℃至~593℃的T5至T95沸程、或~343℃至~566℃的T5至T95沸程、或~343℃至~566℃的T10至T90沸程。任选地,可使用包括较低沸程部分的进料。这样的进料可具有初沸点和/或T5沸点和/或T10沸点为至少~350°F(~177℃)、或至少~400°F(~204℃)、或至少~450°F(~232℃)。特别是,这样的进料可具有~177℃至~593℃的T5至T95沸程、或~232℃至~566℃的T5至T95沸程、或~177℃至~566℃的T10至T90沸程。

[0070] 在一些方面,FCC输入进料和/或用于加氢处理形成FCC输入进料的进料可具有~500wppm至~50000wppm或更大、或~500wppm至~20000wppm、或~500wppm至~10000wppm的硫含量。另外或供选择地,这样的进料的氮含量可为~20wppm至~8000wppm、或~50wppm至~4000wppm。在一些方面,进料可对应于“脱硫(sweet)”进料,使得进料的硫含量可为~10wppm至~500wppm和/或氮含量可为~1wppm至~100wppm。

[0071] 在一些方面,在FCC加工前,用于共同加工的原料可为加氢处理的。合适类型的加氢处理的实例可为在喷淋床条件下加氢处理。可使用加氢处理,任选结合其他加氢加工,以形成基于初始进料的用于FCC加工的输入进料。

[0072] 可在存在氢的情况下进行加氢加工(例如加氢处理)。可将氢料流加料或注射至对应于加氢处理催化剂位置的容器或反应区或加氢处理区。可向反应区域提供氢“处理气体”中含有的氢气。处理气体(如本文提及的)可要么是纯的氢气要么是含有用于预期反应(一种或多种)的量的氢气的含氢气流。处理气体可任选包括没有不利地干扰或影响反应或产物的一种或多种其他气体(例如氮气和轻质烃例如甲烷)。杂质(例如 H_2S 和 NH_3)是不期望的并可通常在将处理气体导入反应器之前从处理气体去除。在其中处理气流可不同于基本上由氢气组成(即至少99体积%氢气)的料流的方面,引入反应级的处理气流可含有至少50体积%、或至少75体积%氢气、或至少90体积%氢气。

[0073] 在加氢处理期间,可将原料与加氢处理催化剂在有效的加氢处理条件下接触,所述条件包括温度在 450°F 至 800°F ($\sim 232^\circ\text{C}$ 至 $\sim 427^\circ\text{C}$)、或 550°F 至 750°F ($\sim 288^\circ\text{C}$ 至 $\sim 399^\circ\text{C}$)的范围内;压力在1.5MPag至20.8MPag(~ 200 至 $\sim 3000\text{psig}$)、或2.9MPag至13.9MPag(~ 400 至 $\sim 2000\text{psig}$)的范围内;液时空速(LHSV)为 $0.1\text{-}10\text{hr}^{-1}$ 、或 $0.1\text{-}5\text{hr}^{-1}$;和氢处理气体速率为 $430\text{-}2600\text{Nm}^3/\text{m}^3$ (~ 2500 至 $\sim 15000\text{SCF/bbl}$)、或 $850\text{-}1700\text{Nm}^3/\text{m}^3$ (~ 5000 至 $\sim 10000\text{SCF/bbl}$)。

[0074] 在一方面,加氢处理步骤可以包括至少一个加氢处理反应器,和任选可以包括两个或更多个以串流布置的加氢处理反应器。可任选在每个加氢处理反应器之后包括蒸气分离鼓以从反应器流出物(一种或多种)去除气相产物。气相产物可包括氢气、 H_2S 、 NH_3 、和含有四(4)个或更少碳原子的烃(即“ C_4 -烃”)。任选地,可将 C_3 和/或 C_4 产物的一部分冷却以形成液体产物。有效的加氢处理条件可适合于从所得液体产物去除进料料流中的硫含量的至少约70重量%、或至少约80重量%、或至少约90重量%。另外或供选择地,可从所得液体产物去除进料料流中的氮含量的至少约50重量%、或至少约75重量%。在一些方面,来自加氢处理装置的最终液体产物可含有小于约1000ppmw硫、或小于约500ppmw硫、或小于约300ppmw硫、或小于约100ppmw硫。

[0075] 有效加氢处理条件可任选适合于将大量另外的氢气并入加氢处理的流出物。在加氢处理期间,为了形成加氢处理的流出物,进料的氢消耗可对应于至少 1500SCF/bbl ($\sim 260\text{Nm}^3/\text{m}^3$)的氢、或至少 1700SCF/bbl ($\sim 290\text{Nm}^3/\text{m}^3$)、或至少 2000SCF/bbl ($\sim 330\text{Nm}^3/\text{m}^3$)、或至少 2200SCF/bbl ($\sim 370\text{Nm}^3/\text{m}^3$),例如至多 5000SCF/bbl ($\sim 850\text{Nm}^3/\text{m}^3$)或更多。特别是,氢消耗可为 1500SCF/bbl ($\sim 260\text{Nm}^3/\text{m}^3$)至 5000SCF/bbl ($\sim 850\text{Nm}^3/\text{m}^3$)、或 2000SCF/bbl ($\sim 340\text{Nm}^3/\text{m}^3$)至 5000SCF/bbl ($\sim 850\text{Nm}^3/\text{m}^3$)、或 2200SCF/bbl ($\sim 370\text{Nm}^3/\text{m}^3$)至 5000SCF/bbl ($\sim 850\text{Nm}^3/\text{m}^3$)。

[0076] 适合于本文使用的加氢处理催化剂可包括含有至少一种第VIA族金属和至少一种第VIII族金属的催化剂,包括它们的混合物。合适的金属的实例包括Ni、W、Mo、Co和它们的混合物,例如CoMo、NiMoW、NiMo或NiW。这些金属或金属的混合物通常作为氧化物或硫化物存在于难熔金属氧化物载体上。负载的加氢处理催化剂的金属(单独地或在混合物中)的量可范围从 ~ 0.5 至 ~ 35 重量%,基于催化剂的重量。另外或供选择地,对于第VIA族和第VIII族金属的混合物,第VIII族金属可基于催化剂以从 ~ 0.5 至 ~ 5 重量%的量存在,和第VIA族金属可基于催化剂以 $5\text{-}30$ 重量%的量存在。金属的混合物还可以作为块体金属催化剂存在,其中金属的量可占 ~ 30 重量%或更大,基于催化剂重量。加氢处理催化剂的合适金属氧化物载体包括氧化物例如二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、氧化钛或氧化锆。适合用作

载体的氧化铝的实例可包括多孔氧化铝例如 γ 或 η 。

[0077] 在这个讨论中,提及“ C_x ”馏分、料流、部分、进料或其他量定义为其中50重量%或更多的馏分对应于具有“x”碳数的烃的馏分(或其他量)。当规定范围例如“ C_x-C_y ”时,50重量%或更多的馏分对应于具有碳数在“x”和“y”之间的烃。“ C_{x+} ”(或“ C_{x-} ”)的规定对应于其中50重量%或更多的馏分对应于具有规定的碳数或更多(或者规定的碳数或更少)的烃的馏分。

[0078] 在这个讨论中,石脑油沸程定义为30°C(大约 C_5 烷烃的沸点)至177°C。馏出物沸程定义为177°C至350°C。减压瓦斯油沸程定义为350°C至565°C。渣油沸程定义为565°C+。被称作对应于沸程的馏分本文定义为其中馏分的80重量%或更大(或90重量%或更大,例如直至100重量%)在规定的沸程内沸腾的馏分。因此,石脑油沸程馏分是其中馏分的80重量%或更大(或90重量%或更大)在石脑油沸程内沸腾的馏分。对应于石脑油加上馏出物馏分的馏分可具有80重量%或更大(或90重量%或更大)的在30°C和350°C之间沸腾的化合物。对应于减压瓦斯油加上渣油的馏分可包括80重量%或更大(或90重量%或更大)的具有沸点为350°C或更高的化合物。

[0079] 添加氧和/或分解添加剂

[0080] 任选地,还可将氧来源引入含有原料混合物的容器。在含有原料混合物的环境中包括氧来源也可促进原料混合物的脱氯,同时减少或最小化形成含挥发性碳的产物。

[0081] 在其中将氧引入脱氯环境的方面,氧可处于包括 O_2 的气相料流的形式;或氧可为一种或多种另外的原料之一的一部分,例如衍生自生物质的原料,其具有的氧含量为相对于衍生自生物质的原料的重量的1.0重量%或更大;或氧可以塑料原料一起包括的生物质的颗粒的形式引入。在其中氧处于包括 O_2 的气相料流的形式方面,氧可作为吹扫气体的一部分引入。不受任何特定理论的束缚,据信在容器中存在氧来源与原料混合物可进一步促进协助含氯聚合物分解从而形成HCl的自由基的形成和/或增殖。可使用任何方便量的氧来源。如果期望基于反应条件选择氧来源的量,则一种选项将是使用匹配原料混合物中氯的摩尔量所需要的氧的化学计量量的倍数。例如,传输至反应环境中的氧的量可对应于0.1-10倍原料中存在的氯的摩尔量,或1.0-10倍氯的摩尔量。

[0082] 在一些方面,另外的原料可包括更难以加工的生物质衍生原料,例如对应于固体生物质的颗粒的原料或来源于生物质的热解油。在这样的方面,塑料原料和生物质衍生原料的总量可对应于总原料混合物的1.0重量%至30重量%,或1.0重量%至20重量%、或5.0重量%至30重量%、或5.0重量%至20重量%、或10重量%至30重量%。应指出这样的生物质衍生原料可对应于含氧原料。在其他方面,另外的原料可包括其他类型的含氧原料,例如FAME或各种类型的植物油。在这样的方面,只要沸程合适,任何方便量的含氧原料可被包括作为原料混合物的一部分。

[0083] 另外或供选择地,一种或多种添加剂可包括在原料混合物中以促进脱氯期间塑料原料中氯化物的分解。一些添加剂可对应于试剂添加剂,例如氧化钙或硬脂酸铁。这样的试剂添加剂可倾向作为试剂操作,使得增强氯化物去除基于添加剂与来自塑料原料的氯的反应。这导致随着氯的去除而消耗试剂添加剂。试剂添加剂的实例包括但不限于CaO、硬脂酸铁、 $CaCO_3$ 、 $NaCO_3$ 、 $NaCO_3$ 和 Al_2O_3 的混合物和它们的组合。其他添加剂可对应于可促进沿着自由基反应途径发生的分解反应的添加剂。这样的添加剂可至少部分起到催化作用。这样的

添加剂的实例包括有机过氧化物,例如二叔丁基过氧化物或叔丁基过氧化氢。还可使用包括已知对自由基提供改进稳定性的官能团(类似于叔丁基官能团)的其他有机过氧化物。

[0084] 共同加工配置的实例

[0085] 图1显示在焦化环境中用于共同加工塑料原料的配置的实例。应理解类似类型的配置可用于其他类型的热解。在图1中,在混合容器120中组合塑料原料105和一种或多种另外的焦化原料115。塑料原料105可对应于方便来源的聚合物,例如塑料废物,其包括含氯聚合物的至少一部分。任选但优选地,塑料废物可经历物理加工(未示出),使得塑料原料105对应于目标尺寸的塑料颗粒。任选地,塑料原料105和/或焦化器原料(一种或多种)115还可包括生物质衍生部分和/或另一类型的含氧部分。

[0086] 塑料原料105和焦化原料(一种或多种)115的混合物可保留在混合容器120中在150℃至250℃的温度下持续允许混合物脱氯的时间段。还可将吹扫气体121引入混合容器120从而通过吹扫排气122去除混合容器120中产生的HCl。任选地,吹扫气体121可包括O₂以促进塑料原料105的分解从而形成HCl。任选地,塑料原料105和焦化原料(一种或多种)115的混合物也可保留在混合容器120中足够的时间段以形成塑料原料105在焦化原料(一种或多种)115中的溶液。

[0087] 在脱氯之后,脱氯混合物125可送至焦化级150中。焦化级150可对应于任何方便类型的焦化,例如流化焦化或延迟焦化。脱氯混合物在焦化级150中转化以形成焦化器产物155(液体和气体)和固体焦炭产物159。然后可分馏(或以其他方式分离)130焦化器产物155以形成一种或多种产物。在图1中显示的实例中,分馏/分离130用于分离出至少一种气相产物馏分133(例如C₄产物)、一种或多种液体产物馏分135(例如焦化石脑油、焦化馏出物和/或焦化瓦斯油)和重质产物馏分。在图1中显示的实例中,重质产物馏分用作再循环回混合容器120的再循环馏分138。任选地,再循环馏分138可对应于仅重质产物馏分(未示出)的一部分。在其他方面,可再循环焦化器产物的不同馏分,或可以不使用再循环。在再其他方面,一旦实现稳态,再循环馏分138可对应于引入混合容器120的一种或多种另外的原料的大部分或可能基本上全部,使得可减少、最小化或可能消除新鲜焦化原料(一种或多种)115的量。

[0088] 图2显示用于共同加工塑料原料的配置的另一实例。在图2中,在流化催化裂化(FCC)环境中进行共同加工。在图2中,在混合容器220中组合塑料原料205和一种或多种另外的FCC原料215。塑料原料205可对应于方便来源的聚合物,例如塑料废物,其包括含氯聚合物的至少一部分。任选但优选地,塑料废物可经历物理加工(未示出),使得塑料原料205对应于目标尺寸的塑料颗粒。任选地,塑料原料205和/或FCC原料(一种或多种)215还可包括对应于含氧部分的生物质衍生部分。

[0089] 塑料原料205和FCC原料(一种或多种)215的混合物可保留在混合容器220中在150℃至250℃的温度下持续允许混合物脱氯的时间段。还可将吹扫气体221引入混合容器220从而通过吹扫排气222去除混合容器220中产生的HCl。任选地,吹扫气体221可包括O₂以促进塑料原料205的分解从而形成HCl。任选地,塑料原料205和FCC原料(一种或多种)215的混合物也可保留在混合容器220中足够的时间段以形成塑料原料205在FCC原料(一种或多种)215中的溶液。

[0090] 在脱氯之后,脱氯混合物225可送至FCC级260中。脱氯混合物在FCC级260中转化形

成FCC产物265。这些FCC产物265可包括通过再生装置(其通常作为FCC加工阶段的一部分被包括)产生的任何气相产物。然后可分馏(或以其他方式分离)230FCC产物265以形成一种或多种产物。在图2中显示的实例中,分馏/分离230用于分离出至少一种气相产物馏分233(例如C₄产物)、一种或多种液体产物馏分235(例如FCC石脑油、轻质循环油和/或重质循环油)和重质产物馏分(例如重质循环油和/或催化淤浆油)。在图2中显示的实例中,重质产物馏分用作再循环回混合容器220的再循环馏分238。任选地,再循环馏分238可对应于仅重质产物馏分(未示出)的一部分。在其他方面,可再循环FCC产物的不同馏分,或可以不使用再循环。在再其他方面,一旦实现稳态,再循环馏分138可对应于引入混合容器120的一种或多种另外的原料的大部分或可能基本上全部,使得可减少、最小化或可能消除新鲜FCC原料(一种或多种)115的量。

[0091] 脱氯混合物的共同加工-流化裂化的条件

[0092] 在一些方面,可通过将塑料原料和另外的脱氯的原料混合物暴露于热裂化条件例如焦化、减粘裂化或其他类型的热解来进行共同加工。焦化这里描述为可使用的共同加工条件类型的说明性实例。

[0093] 现代精炼装置中的焦化工艺可通常分类为延迟焦化或流化床焦化。流化床焦化是石油精炼工艺,其中重质石油进料,通常是来自重油分馏的不可蒸馏残余物(残油)通过在升高的反应温度,通常480℃至590℃(~900°F至1100°F)和在大多数情况下500℃-550℃(~930°F至1020°F)下热分解(焦化)转化成更轻、更有用的产物。可以通过流化焦化工艺加工的重油包括重常压残油,石油真空蒸馏底部物,芳族提取物,地沥青,和石油沥青,其来自加拿大(阿尔伯达省阿萨巴斯卡)、特立尼达、南加利福尼亚(拉布雷亚(洛杉矶))、麦基特里克(加利福尼亚州贝克尔斯菲)、卡平特里亚(加利福尼亚州圣巴巴拉县)、贝穆德斯湖(委内瑞拉)的焦油砂、焦油坑和沥青湖,和类似沉积物例如在德克萨斯州、秘鲁、伊朗、俄罗斯和波兰发现的那些。这样的进料可与生物质油共同加工。生物质油和常规进料可单独引入,或者生物质油和常规进料可在引入焦化环境前混合。可以常规方式将生物质油和/或常规进料引入焦化环境。

[0094] 由Exxon Research and Engineering Company开发的Flexicoking™工艺是在包括以下的装置中操作的流化焦化工艺的变体:反应器和加热器,还包括用于气化焦炭产物(通过与空气/蒸汽混合物反应以形成低热值燃料气)的气化器。将焦炭的料流从加热器传递至气化器,其中如下将除一小部分外全部焦炭气化为低BTU气体(~120BTU/标准立方英尺):在缺氧环境中在流化床中添加蒸汽和空气,以形成包含一氧化碳和氢气的燃料气。在常规Flexicoking™配置中,来自气化器的含有夹带的焦炭颗粒的燃料气产物返回加热器以提供在反应器中热裂化所需要的大部分热,余量为加热器中的燃烧供应的反应器热需求。从加热器抽出少量的净焦炭(进料的约1%)来从系统中清除金属和灰。液体收率和性质与来自流化焦化的那些相当。在内部旋风分离器中分离之后从加热器抽出燃料气产物,内部旋风分离器通过它们的料腿使焦炭颗粒返回。

[0095] 在这个描述中,使用术语“Flexicoking”(ExxonMobil Research and Engineering Company的商标)来命名流化焦化方法,其中重质石油进料在加热的固体颗粒的流化床中经受热裂化,以产生较低分子量和沸点的烃以及作为副产物的焦炭,其沉积在流化床中固体颗粒上。然后可通过在升高的温度下在气化反应器(气化器)中与蒸汽和含氧

气体接触将所得的焦炭转化为燃料气。这类配置可更通常被称作流化床焦化与气化的整合。图3和4提供包括气化器的流化焦化反应器的实例。

[0096] 图3显示具有三个反应容器：反应器、加热器和气化器的Flexicoker装置(即包括与流化床焦化器热整合的气化器的系统)的实例。装置包含具有焦化区域和它的关联的汽提和洗涤段(未单独表明)的反应器段10、加热器段11和气化器段12。在例如美国专利号5,472,596中显示反应器段中焦化区域、洗涤区域和汽提区域的关系,引用该专利用于描述Flexicoking装置和它的反应器段。通过管线13将重油进料引入装置并通过管线14抽出裂化的烃产物。通过管线15供应流化和汽提蒸汽。从汽提段在反应器10的底部借助于管线16取出冷的焦炭并传递至加热器11。如应用于抽出焦炭的温度,术语“冷的”当然,显然是相对的,因为它在汽提段的操作温度下远高于环境温度。将热的焦炭从反应器11通过管线17循环至反应器10。将来自加热器11的焦炭通过管线21转移至气化器12,并将热的部分气化的焦炭颗粒从气化器通过管线22循环回到加热器。从加热器11通过管线23抽出过量的焦炭。在常规配置中,提供气化器12,其具有通过管线24的蒸汽和空气供应,并且热的燃料气通过管线25从气化器取出送至加热器。在一些供选择方面,代替经由管线24供应空气至气化器12,可提供具有95体积%纯度或更大的氧气料流,例如来自空气分离装置的氧气料流。在这样的方面,除了供应氧气料流之外,还可通过管线31供应另外的稀释气体料流。另外的稀释气体可对应于例如从气化过程中产生的燃料气分离的 CO_2 。在加热器上将燃料气通过管线26从装置取出;在加热器旋风分离器系统27中从燃料气去除焦炭微粒,加热器旋风分离器系统27包括串联连接的主要和次要旋风分离器,具有使分离的微粒返回加热器中流化床的料腿。来自管线26的燃料气然后可经历进一步加工。例如,在一些方面,来自管线26的燃料气可送至分离阶段中以分离 CO_2 (和/或 H_2S)。这可导致具有提高浓度的合成气的料流,然后可将其送至转化阶段中以将合成气转化为甲醇。

[0097] 应指出在一些任选方面,加热器旋风分离器系统27可位于单独的容器(未示出)中而不是在加热器11中。在这样的方面,管线26可从单独的容器抽出燃料气,并且用于吹扫过量焦炭的管线23可对应于将焦炭微粒运送离开单独的容器的管线。这些焦炭微粒和/或从加热器(或气化器)排放的其他部分气化的焦炭颗粒可相对于原料具有提高的金属含量。例如,从系统排出的焦炭颗粒中金属的重量百分比(相对于排出颗粒的重量)可大于原料中金属的重量百分比(相对于原料的重量)。换句话说,来自原料的金属在排出的焦炭颗粒中浓缩。因为气化器条件不产生炉渣,所以排出的焦炭颗粒对应于从焦化器/气化器环境去除金属的机制。在一些方面,金属可对应于镍、钒和/或铁的组合。另外或供选择地,气化器条件可使得基本上没有金属氧化物沉积在气化器的内壁上,例如引入焦化器/气化器系统的原料中存在的金属的小于0.1重量%、或小于0.01重量%发生沉积。

[0098] 在如图3的配置中,图中显示的系统元件可基于元件之间的流体连通表征。例如,反应器段10与加热器11直接流体连通。反应器段10还与气化器12经由加热器11间接流体连通。

[0099] 作为供选择的方案,还可在没有使用中间加热器的情况下完成流化床焦化器与气化器的整合。在这样的供选择的方面,来自反应器的冷焦炭可直接转移至气化器。这种转移在几乎所有情况下将毫不含糊是直接的,其中管状转移管线的一端连接到反应器的焦炭出口并且它的另一端连接到气化器的焦炭入口,没有中间反应容器即加热器。然而,不排除除

了加热器之外的装置的存在,例如提升气体入口等。类似地,虽然来自气化器的热的部分气化的焦炭颗粒直接从气化器返回反应器,但是这仅表示没有如在常规三容器FlexicokerTM中的中间加热器,而在气化器和反应器之间可以存在其他装置,例如气体提升入口和出口。

[0100] 图4显示流化床焦化器与气化器的整合但没有单独的加热器容器的实例。在图4中显示的配置中,用于分离燃料气与催化剂微粒的旋风分离器位于单独的容器中。在其他方面,旋风分离器可包括在气化器容器41中。

[0101] 在图4中显示的配置中,配置包括反应器40、主要气化器容器41和分离器42。将重油进料通过管线43和流化/汽提气通过管线44引入反应器40;裂化的烃产物通过管线45取出。冷的汽提焦炭通过管线46直接从反应器40输送到气化器41,而热的焦炭在管线47中返回反应器。通过管线48供蒸汽和氧。含有焦炭微粒的气体流通过与主要气化器容器41的气体出口连接的管线49被引导至分离器容器42。将微粒与气流在旋风分离器系统50中分离,旋风分离器系统50包含串联连接的主要和次要旋风分离器,具有使分离的微粒返回分离器容器的料腿。分离的微粒然后通过返回管线51返回主要气化器容器并通过管线52取出燃料气产物。焦炭通过管线53从分离器清除。来自管线52的燃料气然后可经历进一步加工用于分离CO₂ (和/或H₂S) 和将合成气转化为甲醇。

[0102] 可根据所需焦化工艺需要的参数操作焦化器和气化器。因此,重油进料将通常为重(高沸点)低压原油;石油常压蒸馏底部物;石油真空蒸馏底部物,或渣油;沥青;地沥青;石油沥青;其他重质烃残余物;沥青砂油;页岩油;或者甚至煤浆或煤液化产物,例如煤液化底部物。这样的进料将通常具有至少5重量%、通常5-50重量%的Conradson残炭(ASTM D189-165)。优选地,进料是石油真空渣油。

[0103] 流化焦化在具有大反应器的装置中进行,所述大反应器含有热焦炭颗粒,用在容器底部注入的蒸汽使所述热焦炭颗粒维持在流化条件下在所需反应温度下,其中焦炭颗粒的平均运动方向为向下通过床。将重油进料加热至可泵送温度,通常在350℃至400℃ (~660°F至750°F)的范围内,与雾化蒸汽混合,并通过在反应器中以几个连续水平布置的多个进料喷嘴加料。将蒸汽在反应器的底部注入汽提段并向上通过焦炭颗粒,焦炭颗粒下降通过汽提段上方的反应器主体部分中的流化床的致密相。部分进料液体包覆流化床中的焦炭颗粒,并随后裂化成固体焦炭层和较轻产物,其演变为气体或气化液体。进料在焦化区域(其中温度适合于热裂化)的停留时间为1至30秒的量级。反应器压力相对低以便有利于烃蒸气的气化,烃蒸气从焦化区域中的流化床的致密相向上通入稀释相并在焦化区域顶部通入旋风分离器,其中大部分夹带的固体在一个或多个旋风分离器中通过离心力与气相分离并通过重力经过旋风分离器料腿返回致密的流化床。来自反应器的烃蒸气和蒸汽的混合物随后从旋风分离器气体出口排放至位于焦化区域上方并通过分隔与其分开的增压室中的洗涤器段。它在洗涤器段中通过与在棚上下降的液体接触而骤冷。泵循环回路使冷凝液循环至外部冷却器并返回至洗涤器段的顶棚排(top shed row),以提供用于液体产物的最重馏分的骤冷和冷凝的冷却。这种重馏分通常通过加料回到反应器中的焦化区域从而再循环至消失。

[0104] 在流化焦化工艺期间,将预加热至其可流动和可泵送的温度的重油进料通过注射喷嘴朝向反应器容器顶部引入焦化反应器中,该注射喷嘴经配置以产生进入容器中的流化焦炭颗粒床的进料喷雾。反应器的焦化区域中的温度通常在450℃至650℃的范围内,并且

压力保持在相对低的水平,通常在0kPag至700kPag (~0psig至100psig)和最经常35kPag-320kPag (~5psig至45psig)的范围内,以便促进焦炭颗粒的快速干燥,从而防止在颗粒上可导致反应器结垢的粘性粘着的高分子量烃沉积物的形成。在一些方面,焦化区域中的温度可为450℃至600℃、或450℃至550℃。可选择条件使得在流化床反应器中发生期望量的原料转化。例如,可选择条件以实现相对于343℃ (或371℃) 至少10重量%转化、或相对于343℃ (或371℃) 至少20重量%转化、或相对于343℃ (或371℃) 至少40重量%转化,例如至多80重量%转化或可能再更高。焦化(热裂化)反应的轻质烃产物气化,与流化蒸汽混合并向上通过流化床的致密相进入焦炭颗粒的致密流化床上方的稀释相区域。在焦化反应中形成的蒸发的烃产物的这种混合物与蒸汽一起以大约1至2米/秒(~3至6英尺/秒)的临界速度向上流过稀释相,夹带从如以上描述的反应器旋风分离器中的裂解蒸气分离的焦炭的一些细微固体颗粒。在其中蒸汽用作流化剂的方面,可相对于引入反应器的原料的重量选择引入反应器的蒸汽的重量。例如,进入反应器的蒸汽的质量流动速率可对应于原料的质量流动速率的6.0%,或8.0%或更多,例如至多10%或可能再更高。如果活化的轻质烃料流用作反应器中的汽提和/或流化气体的一部分,则可潜在减少蒸汽量。在这样的方面,蒸汽的质量流动速率可对应于原料的质量流动速率的6.0%或更少,或5.0%或更少,或4.0%或更少,或3.0%或更少。任选地,在一些方面,蒸汽的质量流动速率可再更低,例如对应于原料的质量流动速率的1.0%或更少,或0.8%或更少,或0.6%或更少,例如降至基本上全部的蒸汽被活化的轻质烃蒸汽代替。裂化的烃蒸气离开旋风分离器进入反应器的洗涤段并然后至产物分馏和回收。

[0105] 在通常的流化焦化工艺中,在焦化区域中形成的焦炭颗粒在反应器中向下运送并通过汽提段离开反应器容器底部,在汽提段中它们暴露于蒸汽以便去除吸留的烃。主要由碳与较少量的氢、硫、氮和痕量的钒、镍、铁和来源于进料的其他元素组成的来自反应器的固体焦炭通过汽提器并离开反应器容器至燃烧器或加热器,在燃烧器或加热器中固体焦炭在流化床中与空气部分燃烧以将其温度从480℃升高至700℃ (从~900°F升高至1,300°F),从而供应吸热的焦化反应所需的热,在此之后将热的焦炭颗粒的一部分再循环至流化床反应区域从而传热至反应器并充当焦炭形成的核心。余量作为焦炭产物抽出。净焦炭收率仅为通过延迟焦化产生的收率的约65%。

[0106] 对于包括气化区域的焦化工艺而言,在反应器中进行裂化工艺,焦炭颗粒向下通过焦化区域、通过汽提区域,其中通过流化气体(蒸汽)的上升气流汽提吸留的烃。它们然后离开焦化反应器并转到气化反应器(气化器),其含有固体颗粒的流化床并在高于反应器焦化区域的温度下操作。在气化器中,焦炭颗粒通过在升高的温度下与蒸汽和含氧气体反应从而转化为包含一氧化碳和氢气的燃料气。

[0107] 气化区域通常维持在范围为850℃-1,000℃ (~1560°F至1830°F)的高温和范围为0kPag-1000kPag (~0psig至150psig)、优选200kPag-400kPag (~30psig至60psig)的压力下。引入蒸汽和含氧气体以提供流化和气化用氧来源。在一些方面,含氧气体可为空气。在其他方面,含氧气体可具有低氮含量,例如来自空气分离装置的氧气或另外的氧气料流(包括95体积%或更多、或98体积%或更多的氧气)送到气化器中,用于在焦化区域中与固体颗粒反应,所述固体颗粒包含在其上沉积的焦炭。在其中含氧气体具有低氮含量的方面,还可将单独的稀释剂料流,例如来源于由气化器产生的燃料气的再循环的CO₂或H₂S料流,通入气

化器。

[0108] 在气化区域中,焦炭和蒸汽和含氧气体之间的反应产生含氢气和一氧化碳的燃料气和部分气化的残余焦炭产物。相应地选择气化器中的条件以产生这些产物。蒸汽和氧气速率(以及任何任选的 CO_2 速率)将取决于冷焦炭从反应器进入的速率,并且较小程度地取决于焦炭的组成,焦炭的组成转而将根据重油进料的组成和反应器中裂化条件的苛刻度而变化,其中这些根据进料和所需液体产物的范围来选择。来自气化器的燃料气产物可以含有夹带的焦炭固体并且这些通过旋风分离器或装置的气化器段中其他分离技术来去除;旋风分离器可以是主要气化器容器自身中的内部旋风分离器或者在单独的较小容器中外部的旋风分离器,如下所述。燃料气产物作为顶部物从气化器旋风分离器取出。将所得的部分气化的固体从气化器去除并直接引入焦化反应器的焦化区域,其水平位于下部致密相上方的稀释相中。

[0109] 在一些方面,可选择焦化条件以提供相对于 343°C 转化的期望量。通常转化的期望量可对应于相对于 343°C 为10重量%或更大、或50重量%或更大、或80重量%或更大,例如直至基本上完全的原料转化。

[0110] 延迟焦化是用于重油例如石油残余物(还称作“残油”)的热转化以产生液体和蒸气烃产物和焦炭的工艺。通过转化部分残油至更有价值烃产物来进行来自重质和/或酸性(高硫)原油的残油的延迟焦化。所得的焦炭取决于它的等级作为燃料(燃料级焦炭)、铝制造用电极(阳极级电极)等具有一定价值。

[0111] 通常,将残余物馏分例如石油渣油进料泵入预加热器,在预加热器中将其预加热例如至 480°C - 520°C 的温度。预加热的进料然后通过鼓底部的入口导入焦化区域,通常是竖直取向的隔热焦化器容器,例如鼓。鼓中的压力通常相对较低,例如15psig($\sim 100\text{kPa-g}$)至80psig($\sim 550\text{kPa-g}$)、或15psig($\sim 100\text{kPa-g}$)至35psig($\sim 240\text{kPa-g}$),从而使挥发物在顶部去除。鼓通常的操作温度将在大约 475°C 至 525°C 之间。热的进料在焦炭鼓中热裂化一段时间(“焦化时间”),释放主要由烃产物构成的挥发物,其从由通道、孔和通路组成的焦炭床连续提升并在顶部收集。挥发性产物导入焦化器分馏器用于焦化器气体、汽油沸程材料例如焦化器石脑油、轻质瓦斯油和重质瓦斯油的蒸馏和回收。在实施方案中,可捕获引入焦化器分馏器的产物流中存在的重质焦化器瓦斯油的一部分用于再循环并与新鲜进料(焦化器进料组分)组合,由此形成焦化器加热器或焦化炉进料。除了挥发性产物,工艺还导致焦炭在鼓中积累。当焦炭鼓充满焦炭时,将加热的进料转至另一鼓并且从焦炭鼓使用蒸汽清除烃蒸气。然后用水将鼓骤冷以将温度降低到 200°F ($\sim 95^\circ\text{C}$)至 300°F ($\sim 150^\circ\text{C}$),此后排水。当排水步骤完成时,打开鼓并通过钻孔和/或切割使用高速水射流去除焦炭(“水力除焦”)。

[0112] 来自焦炭鼓的挥发性产物从工艺导离用于进一步加工。例如,可将挥发物导入焦化器分馏器用于焦化器气体、焦化器石脑油、轻质瓦斯油和重质瓦斯油的蒸馏和回收。可以共混燃料和润滑油产物例如发动机汽油、发动机柴油、燃料油和润滑油的形式使用这样的馏分,通常但不总是在提质之后使用。提质可包括分离、经由加氢处理和非加氢处理工艺的杂原子去除、脱芳构化、溶剂提取等。该工艺与这样的工艺相容,其中捕获引入焦化器分馏器的产物流中存在的重质焦化器瓦斯油的至少一部分,用于再循环并与新鲜进料(焦化器进料组分)组合,由此形成焦化器加热器或焦化炉进料。组合进料比(“CFR”)是连续延迟

焦化器操作的炉进料(新鲜进料加上再循环油)与新鲜进料的体积比。延迟焦化操作通常采用5体积%至35%体积%的再循环(约1.05至约1.35的CFR)。在一些情况下,可不存在再循环,和有时在专用应用中,再循环可为至多200%。

[0113] 脱氯混合物的共同加工的条件-FCC加工的条件

[0114] 流化催化裂化是可用于共同加工塑料原料和一种或多种另外的原料的另一类型的加工。

[0115] 用于进行FCC工艺的合适的反应器的实例可为提升管反应器。在反应器提升管内,用于共同加工的进料可在裂化条件下与催化裂化催化剂接触,由此导致含有在其上沉积的碳的消耗的催化剂颗粒和较低沸点产物流。裂化条件可包括:900°F-1060°F(~482°C至~571°C)、或950°F至1040°F(~510°C至~560°C)的温度;10-50psia(~70-350kPa-a)、或20-40psia(~140-280kPa-a)的烃分压;和3-8、或5-6的催化剂与进料(wt/wt)比,其中催化剂重量可对应于催化剂复合材料的总重量。料流可以与进料同时引入反应区。料流可以占进料的至多5重量%。在一些方面,反应区中FCC进料停留时间可以是小于5秒、或3-5秒、或2-3秒。

[0116] 适合于在zFCC反应器内使用的催化剂在本文可为流化裂化催化剂,其包含大孔分子筛或至少一种大孔分子筛催化剂和至少一种中孔分子筛催化剂的混合物。适合于本文使用的大孔分子筛可为具有平均孔直径大于~0.7nm的任何分子筛催化剂,其通常用于催化“裂化”烃进料。在各方面,本文使用的大孔分子筛和中孔分子筛两者均选自具有结晶四面体骨架氧化物组分的那些分子筛。例如,结晶四面体骨架氧化物组分可选自沸石、网硅酸盐、四面体铝磷酸盐(ALPO)和四面体硅铝磷酸盐(SAPO)。优选地,大孔和中孔催化剂两者的结晶骨架氧化物组分均可为沸石。更通常,分子筛可对应于具有由国际沸石协会认可的骨架类型的结晶结构。应注意当裂化催化剂包含至少一种大孔分子筛催化剂和至少一种中孔分子筛的混合物时,大孔组分可通常用于催化来自催化裂化反应的主要产物分解为清洁产品,例如石脑油和用于燃料的馏出物和用于化学原料的烯烃。

[0117] 通常使用在商用FCC工艺装置中的大孔分子筛可适合于本文使用。商业使用的FCC装置通常采用常规的裂化催化剂,其包括大孔沸石例如USY或REY。可按照本发明使用的另外的大孔分子筛包括天然和合成的大孔沸石。天然大孔沸石的非限制性实例包括钠菱沸石、菱沸石、环晶石、斜发沸石、八面沸石、片沸石、方沸石、插晶菱沸石、毛沸石、方钠石、钙霞石、霞石、天青石、钙沸石、钠沸石、菱钾沸石、中沸石、丝光沸石、锶沸石和镁碱沸石。合成大孔沸石的非限制性实例是沸石X、Y、A、L、ZK-4、ZK-5、B、E、F、H、J、M、Q、T、W、Z、 α 和 β 、 ω 、REY和USY沸石。在一些方面,本文使用的大孔分子筛可选自大孔沸石。在这样的方面,用于本文使用的合适的大孔沸石可为八面沸石,特别是沸石Y、USY和REY。

[0118] 适合于本文使用的中孔尺寸分子筛包括中孔沸石和硅铝磷酸盐(SAPO)两者。适合于使用在本发明的实践中的中孔沸石描述于“Atlas of Zeolite Structure Types”,编辑W.H.Meier和D.H.Olson, Butterworth-Heinemann, 第三版, 1992, 通过引用并入本文。中孔尺寸沸石通常具有小于约0.7nm, 通常约0.5-约0.7nm的平均孔直径并包括例如MFI、MFS、MEL、MTW、EUO、MTT、HEU、FER和TON结构类型沸石(IUPAC沸石命名委员会)。这样的中孔尺寸沸石的非限制性实例包括ZSM-5、ZSM-12、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-34、ZSM-35、ZSM-38、ZSM-48、ZSM-50、硅质岩和硅质岩2。合适的中孔沸石的实例可为ZSM-5, 描述于(例如)美国专利号3,702,

886和3,770,614。其他合适的沸石可包括ZSM-11,描述于美国专利号3,709,979;美国专利号3,832,449中的ZSM-12;美国专利号3,948,758中的ZSM-21和ZSM-38;美国专利号4,076,842中的ZSM-23;和美国专利号4,016,245中的ZSM-35。如以上提到的,SAP0例如SAP0-11、SAP0-34、SAP0-41和SAP0-42,描述于(例如)美国专利号4,440,871,也可在本文使用。本文可使用的其他中孔分子筛的非限制性实例包括铬硅酸盐(chromosilicate);镓硅酸盐;铁硅酸盐;铝磷酸盐(ALPO),例如ALPO-11,描述于美国专利号4,310,440;钛铝硅酸盐(TASO),例如TASO-45,描述于EP-A No.229,295;硼硅酸盐,描述于美国专利号4,254,297;钛铝磷酸盐(TAPO),例如TAPO-11,描述于美国专利号4,500,651和铁铝硅酸盐。全部以上专利通过引用并入本文。

[0119] 本文使用的中孔尺寸沸石(或其他分子筛)可包括“结晶掺合物”,其被认为是在沸石的合成期间晶体或结晶区域内发生的缺陷的结果。ZSM-5和ZSM-11的结晶掺合物的实例可在美国专利号4,229,424中发现,通过引用并入本文。结晶掺合物自身是中孔尺寸沸石,与以下相对:其中不同沸石的微晶的不同晶体物理上存在于相同催化剂复合材料的沸石的物理掺合物或水热反应混合物。

[0120] 在一些方面,大孔沸石催化剂和/或中孔沸石催化剂可作为“自粘合的”催化剂存在,其中催化剂不包括单独的粘合剂。在一些方面,大孔和中孔催化剂可存在于无机氧化物基体组分中,其将催化剂组分结合在一起,使得催化剂产品可足够硬从而经受住颗粒和反应器壁间碰撞。无机氧化物基体可由无机氧化物溶胶或凝胶制成,可将其干燥从而将催化剂组分“胶合”在一起。优选地,无机氧化物基体可包括硅和铝的氧化物。可优选的是单独的氧化铝相并入无机氧化物基体。可采用氧氢氧化铝(aluminum oxyhydroxide)- γ -氧化铝、勃姆石、水铝石和过渡氧化铝例如 α -氧化铝、 β -氧化铝、 γ -氧化铝、 δ -氧化铝、 ϵ -氧化铝、 κ -氧化铝和 ρ -氧化铝的物质。优选地,氧化铝物质可为三氢氧化铝,例如三水铝石、三羟铝石、诺三水铝石或doyelite。另外或供选择地,基体材料可以含有磷或磷酸铝。任选地,大孔催化剂和中孔催化剂存在于相同或不同的催化剂颗粒中,在所述无机氧化物基体中。

[0121] 在FCC反应器中,裂化的FCC产物可从流化催化剂颗粒去除。优选地这可使用机械分离装置例如FCC旋风分离器来完成。FCC产物可从反应器经过顶部管线去除,冷却并送至分馏器塔用于分离成各种裂化的烃产物流。这些产物流可以包括但不限于轻质气体料流(通常包含 C_4 和更轻的烃材料)、石脑油(汽油)料流、馏出物(柴油和/或喷气燃料)料流和其他各种较重的瓦斯油产物流。一种或多种其他较重的料流可包括底部物料流。

[0122] 在FCC反应器中,在通过机械方式去除大部分的裂化FCC产物之后,可将大部分并优选基本上全部的消耗的催化剂颗粒导入FCC反应器内的汽提区域。汽提区域可通常含有催化剂颗粒的致密床(或“致密相”),其中挥发物的汽提通过使用汽提剂例如蒸汽发生。在汽提区域上方还可存在具有基本上较低的催化剂密度的空间,该空间可被称作“稀释相”。这个稀释相可被认为是反应器或汽提器的稀释相,因为它将通常在通向汽提器的反应器底部。

[0123] 在一些方面,大部分和优选基本上全部的汽提催化剂颗粒随后被导入再生区,其中消耗的催化剂颗粒通过在含氧气体,优选空气的存在下燃烧来自消耗的催化剂颗粒的焦炭从而再生,由此产生再生的催化剂颗粒。这个再生步骤恢复催化剂活性并同时加热催化剂至1200°F-1400°F($\sim 649-760^{\circ}\text{C}$)的温度。大部分并优选基本上全部的热再生的催化剂

颗粒可然后再循环至FCC反应区,在其中它们接触注入的FCC进料。

实施例

[0124] 在以下实施例中,使用热重分析来表征含氯化物聚合物的分解。据信可通过在间歇反应器中在适当混合和使用吹扫气体的情况下分解含氯聚合物从而实现类似的结果。这也通过中试规模间歇反应器中的另外运行证实,在所述反应器中在各种较高沸点原料中溶解的0.4重量%或0.5重量%PVC维持在250℃或更低的温度下同时将吹扫气体穿过间歇反应器。

[0125] 实施例1-含PVC的原料的脱氯

[0126] 使用热重分析对包括聚氯乙烯(PVC)的原料作为进料组分进行一系列运行以测定在升高温度下的重量损失速率。作为开始测试,对a)单独的PVC,和b)与常规的真空渣油沸程原料组合的PVC进行热重分析,以测定作为时间函数的重量损失。在热重分析期间,温度维持在200℃或250℃下同时使吹扫气体流过容器。应指出对于真空渣油中的PVC的混合物,在将样品引入热重分析装置前在大约100℃至120℃下进行在真空渣油中PVC的大量混合,以便改进结果的可重复性。

[0127] 在这个实施例中,dui1PVC或PVC(~10重量%)和真空渣油(~90重量%)的混合物进行热重分析。来自这些运行的结果示于图5和6。在图5和6中,相对于总质量显示热重分析期间质量损失的百分比,与显示去除的氯的百分比相反。应指出在单独的热重分析运行中,将真空渣油单独加热至低于300℃的各温度,并基本上没有观察到重量损失。由于在所有热重分析运行中相对低的温度(300℃或更低),预期全部重量损失是由于PVC(或其他含氯聚合物)的分解,并不是由于真空渣油的分解。

[0128] 图5显示单独PVC和PVC与真空渣油沸程原料的混合物在250℃下进行脱氯的结果。在图5中,相对于脱氯时间量显示剩余PVC的重量的量。线510对应于仅PVC的原料,而线550对应于PVC和真空渣油的混合物。另外,在图5中大约43重量%处包括虚线501。因为PVC有大约57重量%氯,所以43重量%表示如果样品中全部的氯被去除同时保留全部的碳和氢将留下的PVC的重量。虚线502和503分别对应于90%去除和70%去除氯的重量。

[0129] 如图5中所示,在250℃下加热单独的PVC(线510)导致PVC的缓慢分解。在1小时之后,PVC样品中剩余的重量仍接近50重量%,意味着至少一些氯仍可能存在于样品中。应指出在另外的运行中,通过延长运行时间至大约120分钟来实现基本上完全的脱氯。

[0130] 对于线550,剩余的重量显示仅混合物的PVC部分。(如以上指出,假设混合物的真空渣油部分没有重量损失。)相比于单独PVC的分解,对于真空渣油中的PVC的混合物(线550),脱氯显著更快。混合物中剩余的PVC的重量在250℃下大约10分钟的时间之后接近43重量%。在另外的时间中观察到少量的另外重量损失,使剩余PVC的净重量低于40重量%。这被认为是由于从PVC中的碳和氢形成一些轻质气体所致。据信其中小于40重量%的PVC保留在样品中的线550的部分对应于混合物的基本上完全脱氯。因此,通过将PVC溶解在真空渣油中并然后引入吹扫气体,出乎意料地发现了可在相对快速的时间框架中实现PVC的基本上完全脱氯。

[0131] 图6显示可在200℃的温度下实现类似的基本上完全脱氯。用于产生图6的程序类似于图6的程序,但是纯的PVC或PVC(10重量%)和真空渣油(90重量%)的混合物维持在200

℃而不是250℃下。如图6中所示,包括仅PVC的样品(线610)显示仅微小的重量损失。相比之下,对于包括PVC和真空渣油的混合物的样品而言(线660),剩余的PVC的重量在60分钟降至大约43重量%,并持续70分钟或更大的时间降至低于40重量%。这显示在单独PVC显示很少或没有经历脱氯趋势的温度下实现了塑料原料和另外的原料的混合物的基本上完全脱氯的出乎意料的结果。

[0132] 实施例2-在无机添加剂的存在下PVC的分解

[0133] 还在无机添加剂的存在下使用等温热重分析来研究PVC或PVDC(没有另外的原料)的分解。在PVC或PVDC的分解的运行期间,将添加剂添加至PVC或PVDC以形成具有目标添加剂重量百分比的混合物。热重分析可然后用于确定添加剂对去除的PVC或PVDC的重量的影响。在热重分析运行期间,以大约200℃/分钟的速率快速加热样品直至实现热重分析的目标温度。

[0134] 在第一组运行中,研究了在PVC的分解期间添加氧化钙(CaO)。图7显示在250℃下PVC和PVC加上CaO的各种样品的分解的结果。在图7中,附图标记用于指定图中的数据组以及图例的对应部分。如图7中所示,维持PVC在250℃下4小时(线710)导致PVC质量的大约50重量%的损失。应指出这是比图5中所示运行(线510)观察到的单独PVC分解的更慢速率。然而,据信这反映了不同PVC样品的变化以及条件的变化,如果运行继续另外的时间则将实现基本上完全脱氯。出于比较目的,含有仅CaO的样品也暴露于250℃持续4小时。如预期的,没有观察到从CaO的重量损失。

[0135] 还使用包括与PVC混合的10重量%CaO(线772)和50重量%CaO(线774)的混合物进行运行。对于PVC和CaO的混合物,添加CaO倾向降低热重分析期间由样品损失的重量。基于图7中所示结果,据信减少的重量损失仍代表PVC的分解从而去除氯。然而,据信CaO导致CaCl₂的形成作为最终产物,而不是HCl。因为CaCl₂在250℃下是固体,所以来自反应的唯一重量损失是作为反应的副产物产生的水。基于化学计量,1摩尔的CaO可与2摩尔的HCl反应形成一摩尔的CaCl₂和1摩尔的水。完全脱氯之后这个CaCl₂形成量还将导致对应于PVC和CaO的初始化学计量混合物的大约7.4重量%的水的形成。如图7中所示,对于对应于50重量%CaO的混合物而言,热重分析期间重量损失量稍微低于原始样品的7.0重量%,表明脱氯不完全。

[0136] 还对聚偏二氯乙烯(PVDC)在添加和没有添加CaO的情况下的样品进行了热重分析。程序类似于表7中数据的程序,除了使用PVDC。结果示于图8中。

[0137] 如图8中所示,对于PVDC而言在250℃和300℃下都进行热重分解。即使在300℃下,PVDC的重量损失小于70重量%,这低于PVDC中氯的重量(大约73重量%)。这再次说明在没有另外原料的存在的情况下在300℃或更低的温度下在短时间框架内聚合物样品实现基本上完全脱氯的困难。还进行另外的运行,其包括60重量%CaO。类似于PVC,向PVDC添加CaO导致热重分析期间较少的重量损失,由于形成非挥发性CaCl₂代替HCl所致。

[0138] 图9显示PVC分解的更多结果,但是使用硬脂酸铁作为添加剂而不是氧化钙。用于产生图9中所示数据的程序在其他方面类似于用于图7中数据的程序。出于比较目的,还进行了包括仅硬脂酸铁的运行。

[0139] 如图9中所示,单独的硬脂酸铁(线935)能够在250℃下分解,导致大约50重量%的硬脂酸铁的质量损失。还进行了以下运行,其中在与PVC的混合物中包括10重量%(线992)

或50重量% (线994) 的硬脂酸铁。如图9中所示,对于硬脂酸铁和PVC的混合物,来自混合物中两种化合物的质量损失看起来是添加剂。然而,可以存在PVC分解速率的一些提高,可能表明来自添加硬脂酸铁的催化效果。

[0140] 另外的实施方案

[0141] 实施方案1.共同加工塑料原料的方法,包括:混合包含平均直径为10cm或更小的塑料颗粒的塑料原料与一种或多种另外的原料以形成原料混合物,所述塑料原料包含含氯聚合物,原料混合物相对于原料混合物重量包含1.0重量%至50重量%的塑料原料,一种或多种另外的原料的T5蒸馏点高于170℃至250℃的脱氯温度;维持原料混合物在容器中在脱氯温度下持续1.0分钟至240分钟以形成脱氯的原料混合物;将包含吹扫气体的吹扫料流通过容器以形成包含吹扫气体的至少一部分的吹扫排气料流;和在共同加工级中加工脱氯的原料混合物,使脱氯的原料混合物的至少一部分转化从而形成转化流出物。

[0142] 实施方案2.共同加工塑料原料的方法,包括:混合包含平均直径为10cm或更小的塑料颗粒的塑料原料与一种或多种另外的原料以形成原料混合物,所述塑料原料包含含氯聚合物,原料混合物相对于原料混合物重量包含1.0重量%至50重量%的塑料原料,一种或多种另外的原料的T10蒸馏点(或任选T5蒸馏点)高于170℃至300℃的脱氯温度;维持原料混合物在容器中在脱氯温度下持续1.0分钟至240分钟以形成脱氯的原料混合物;将包含吹扫气体的吹扫料流通过容器以形成包含吹扫气体的至少一部分的吹扫排气料流;和在共同加工级中加工脱氯的原料混合物,使脱氯的原料混合物的至少一部分转化从而形成转化流出物,共同加工级中的加工包括a) 475℃或更高的温度,b) 比脱氯温度高200℃或更多的温度,或c) a) 和b) 的组合。

[0143] 实施方案3.以上实施方案中任一项的方法,其中共同加工级包括热解级、延迟焦化级、流化焦化级和减粘裂化级中的至少一种;或者其中共同加工级包括流化催化裂化级。

[0144] 实施方案4.以上实施方案中任一项的方法,还包括分离转化流出物以形成至少一种产物馏分和至少一种再循环馏分,该方法还包括组合至少一种再循环馏分与a) 进入容器前的一种或多种另外的原料,b) 容器中的原料混合物,c) 离开容器之后和在共同加工级中加工脱氯的原料混合物前的脱氯的原料混合物,或d) a) -c) 中的两种或更多种的组合。

[0145] 实施方案5.以上实施方案中任一项的方法,其中脱氯温度为170℃至230℃;或者其中一种或多种另外的原料具有大于260℃的T5蒸馏点,或者其中一种或多种另外的原料具有大于260℃的初始沸点;或它们的组合。

[0146] 实施方案6.以上实施方案中任一项的方法,其中脱氯的原料混合物包含相对于脱氯的原料混合物的重量1000wppm或更少的Cl。

[0147] 实施方案7.以上实施方案中任一项的方法,i) 其中吹扫气体包含O₂;ii) 其中将原料混合物维持在脱氯温度下同时暴露于一种或多种分解添加剂;iii) 其中将原料混合物维持在容器中还包括形成HCl,和吹扫排气料流还包含形成的HCl的至少一部分,其中吹扫排气料流还包含容器中形成的HCl的至少一部分;或iv) i) 、ii) 和iii) 中两种或更多种的组合。

[0148] 实施方案8.以上实施方案中任一项的方法,其中塑料原料包含生物质衍生部分,塑料原料占1.0重量%至30重量%的原料混合物。

[0149] 实施方案9.以上实施方案中任一项的方法,还包括在加工前混合脱氯混合物与补

充原料,在混合脱氯混合物与补充原料前脱氯混合物包含2500wppm或更少的氯,在混合脱氯混合物与补充原料之后脱氯混合物包含1000wppm或更少的氯。

[0150] 实施方案10.以上实施方案中任一项的方法,其中吹扫排气料流包含相对于原料混合物的重量的5.0重量%或更少的挥发性有机化合物,该方法任选还包括对吹扫排气料流进行杂质去除。

[0151] 实施方案11.以上实施方案中任一项的方法,其中含氯聚合物包含PVC、PVDC、氯化的PVC、或它们的组合。

[0152] 实施方案12.以上实施方案中任一项的方法,其中塑料原料包含1.0重量%至30重量%的含氯聚合物。

[0153] 实施方案13.以上实施方案中任一项的方法,其中方法还包括通过物理加工塑料颗粒以减小塑料颗粒的中值粒度至10 μ m或更小以形成塑料原料;或者其中方法还包括通过物理加工块体塑料以形成塑料颗粒;或它们的组合。

[0154] 实施方案14.用于共同加工塑料原料的系统,包括:物理加工级,所述物理加工级包括塑料入口和物理加工的塑料出口;混合容器,所述混合容器包括塑料原料入口、至少一个另外的原料入口、吹扫气体入口、吹扫排气装置和脱氯原料出口,塑料原料入口与物理加工的塑料出口固体流动连通;和与脱氯原料出口流体连通的流化催化裂化级和热解级中的至少一种。

[0155] 实施方案15.实施方案14的系统,其中热解级包含流化焦化级和延迟焦化级中的至少一种;其中热解级包括热解出口,并且其中至少一个另外的原料入口与热解出口流体连通;或它们的组合。

[0156] 另外的实施方案A.根据实施方案1-13中任一项的方法或使用实施方案14-15中任一项的系统制成的共同加工流出物。

[0157] 当本文列出数值下限和数值上限时,涵盖了从任何下限至任何上限的范围。虽然已经具体描述了公开内容的说明性实施方案,但是将理解在不背离本公开内容的精神和范围的情况下,各种其他修改对于本领域技术人员而言将是显而易见的并且可以容易地进行。因此,不意图将所附权利要求的范围限制于本文所阐述的实例和描述,而是权利要求应解释为涵盖本公开内容存在的可取得专利的新颖性的所有特征,包括本公开内容所属领域的技术人员将视为其等效物的所有特征。

[0158] 以上参考许多实施方案和具体实施例描述了本公开内容。根据以上详细描述,本领域技术人员自己将想到许多改变。所有这样的明显改变在所附权利要求书的全部范围内。

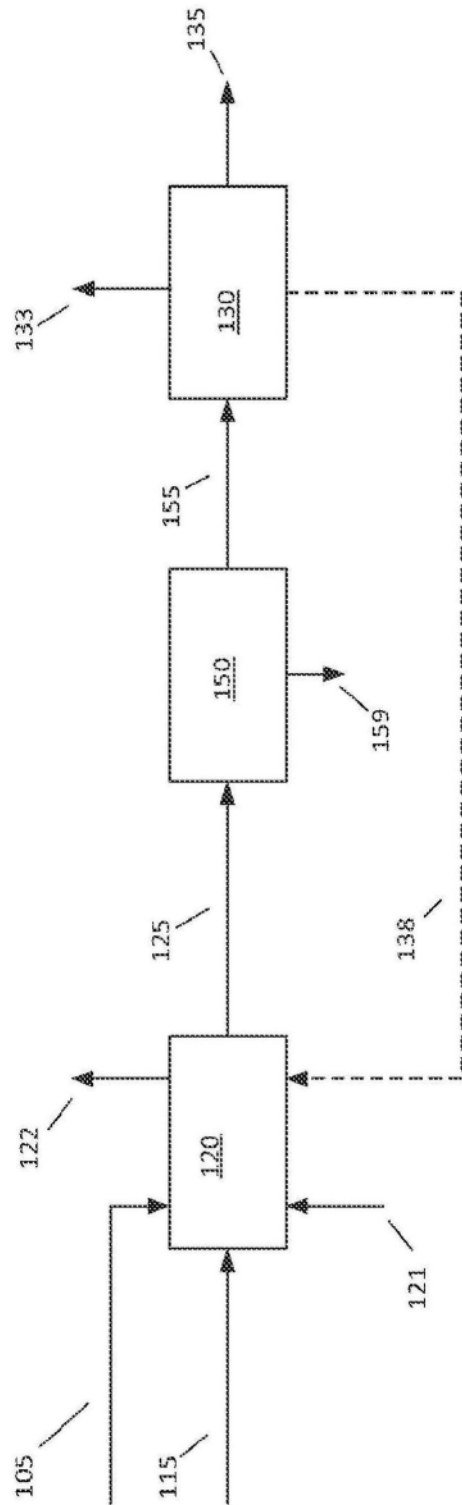


图1

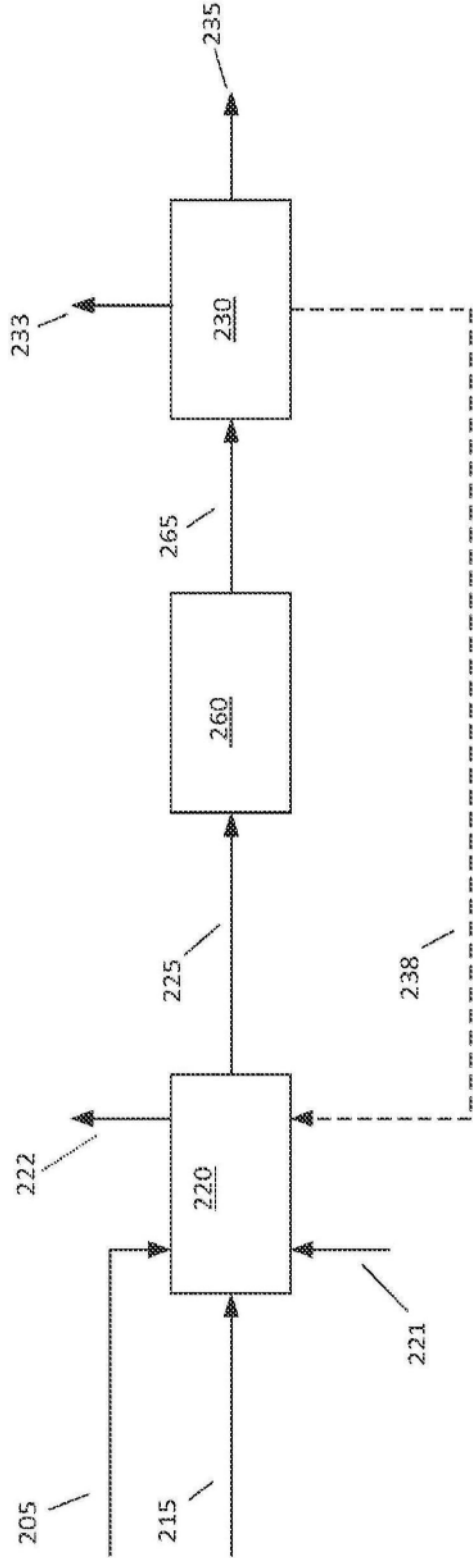


图2

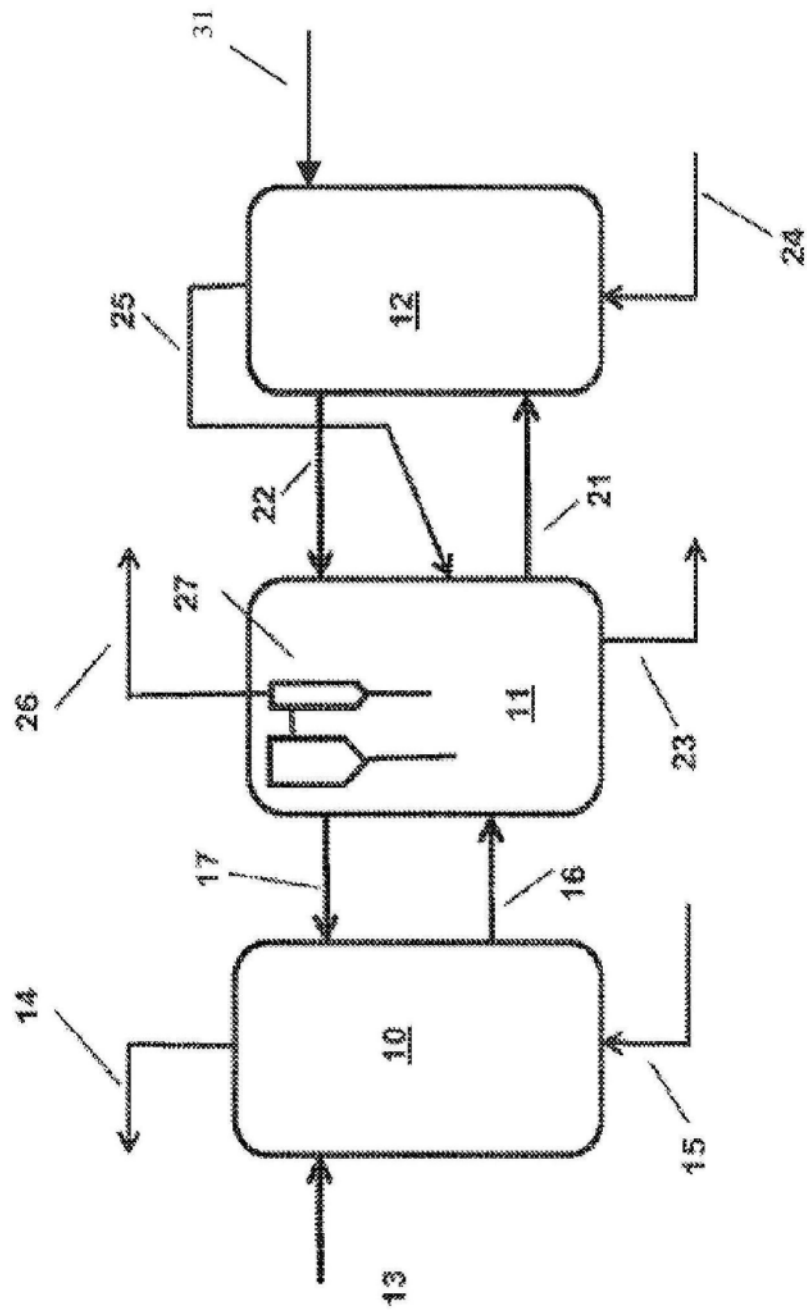


图3

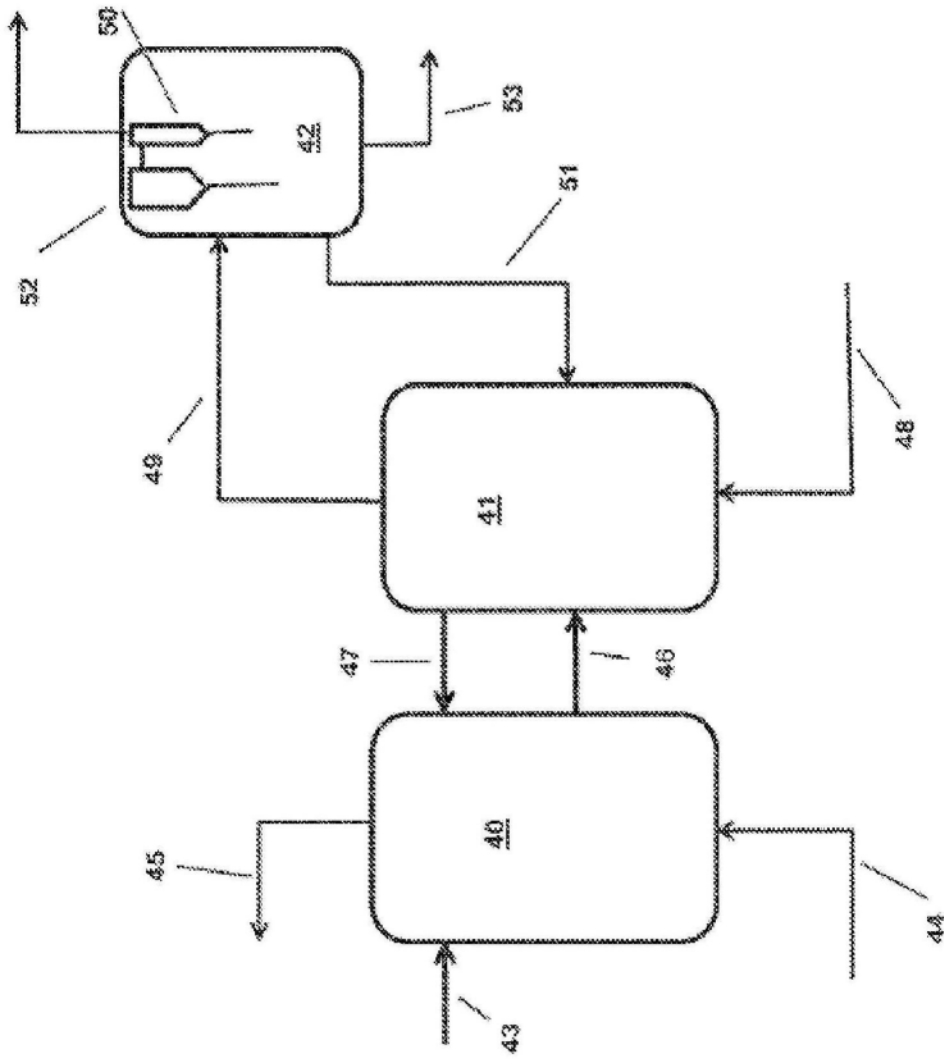


图4

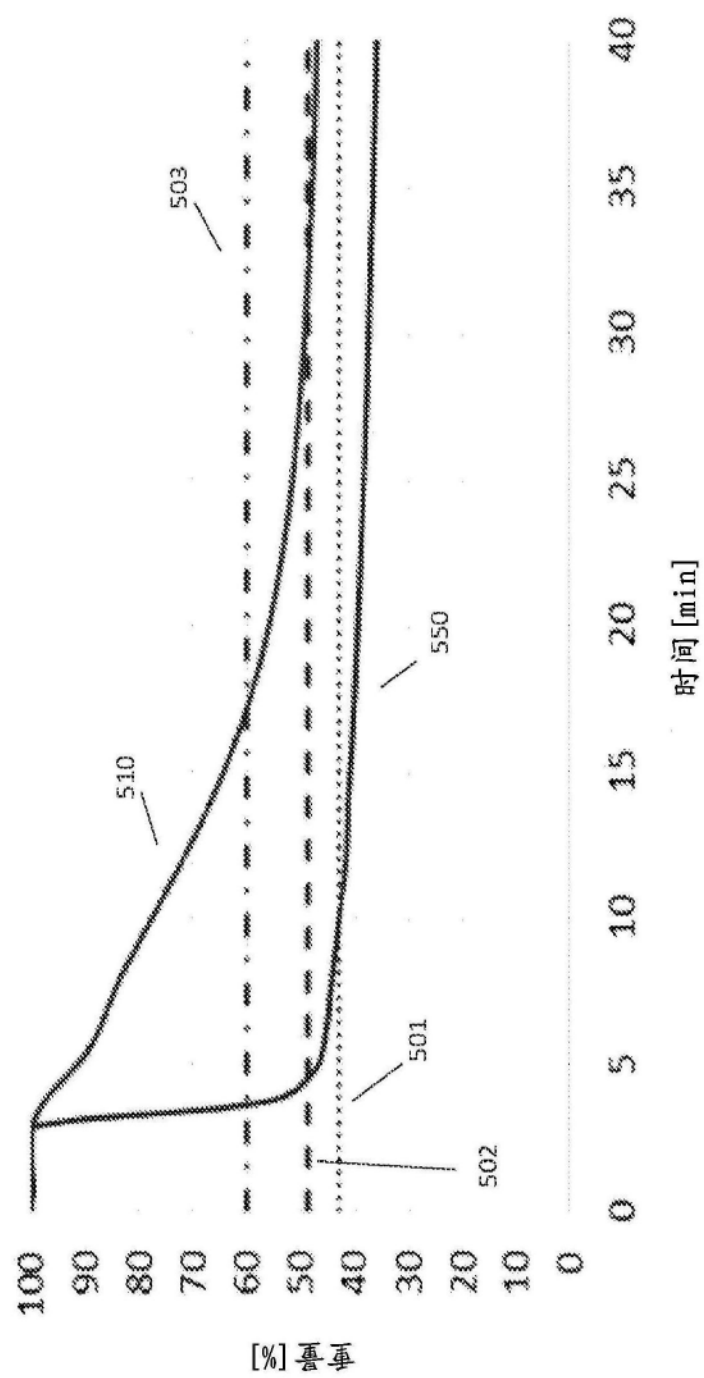


图5

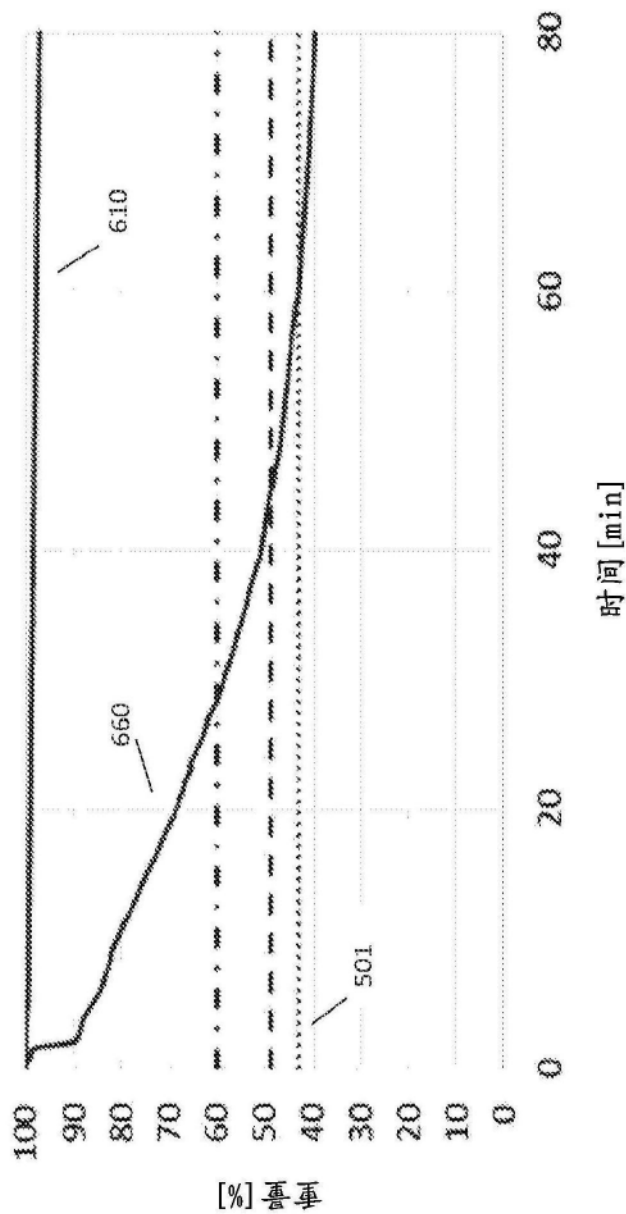


图6

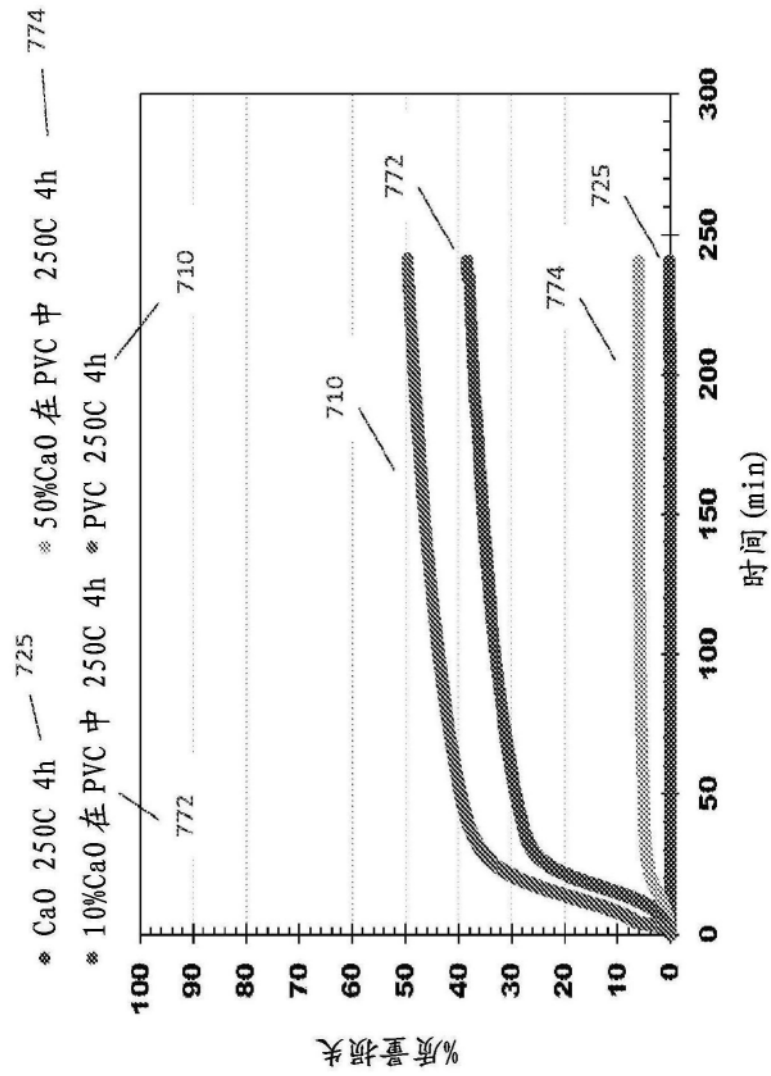


图7

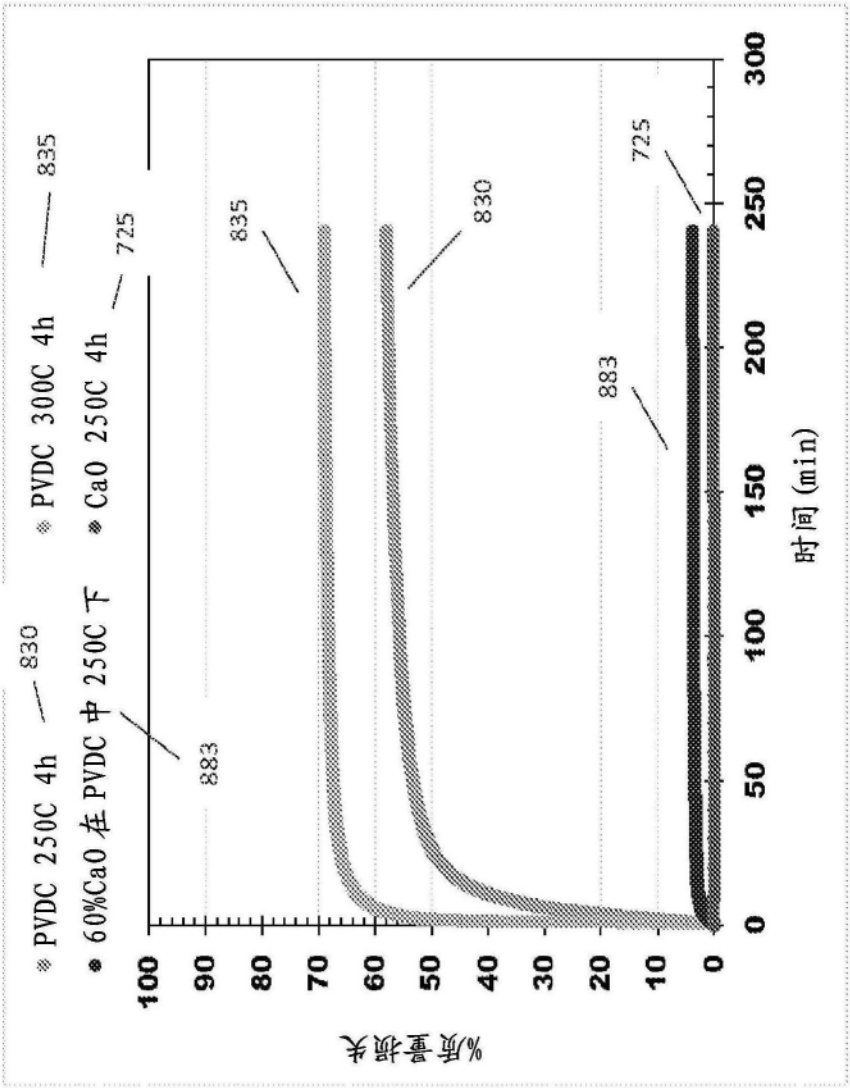


图8

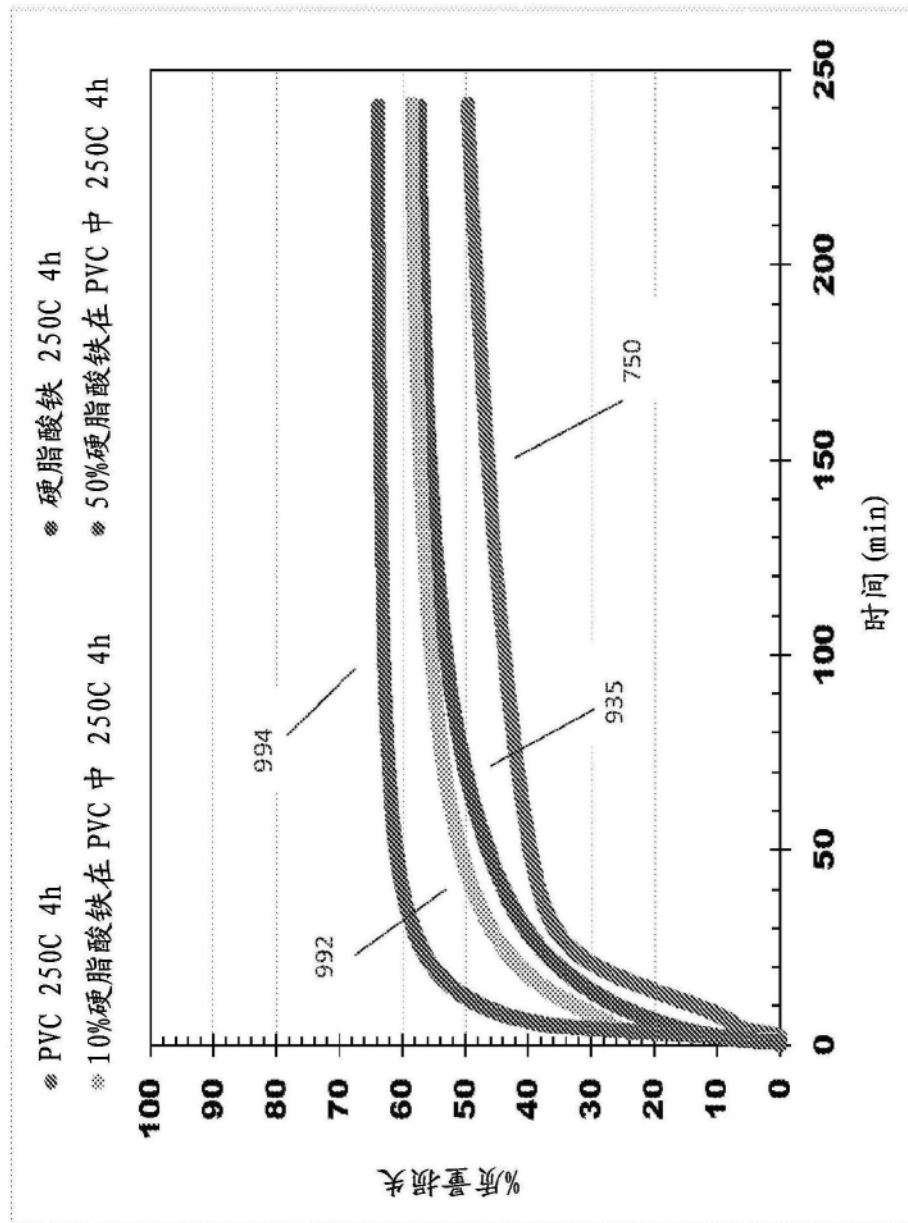


图9