



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106062142 A

(43)申请公布日 2016.10.26

(21)申请号 201580007658.8

(22)申请日 2015.02.12

(30)优先权数据

61/939,050 2014.02.12 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.08.08

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2015/053009 2015.02.12

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/121370 EN 2015.08.20

(71)申请人 BP欧洲公司

地址 德国汉堡

(72)发明人 安德里亚斯·施莱费尔 杨红

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 刘慧 杨青

(51)Int.Cl.

C10G 47/02(2006.01)

权利要求书2页 说明书11页

(54)发明名称

利用添加剂加氢裂化重油和残渣油的方法

(57)摘要

本发明公开了一种用于加氢处理重油和/或残渣油的方法,所述方法包括在250℃~600℃的温度下在存在含氢气体的条件下使重油和/或残渣油与非金属化碳质添加剂接触的步骤,其中所述非金属化碳质添加剂的累积孔体积的至少80%来自孔尺寸为至少2nm的孔,其中所述非金属化碳质添加剂的累积孔体积的至少50%来自孔尺寸为至少5nm的孔,和/或其中所述非金属化碳质添加剂的累积孔体积的至少30%来自孔尺寸为至少10nm的孔。

1. 一种用于加氢处理重油和/或残渣油的方法,所述方法包括如下步骤:

(a)在250℃~600℃的温度下在存在含氢气体的条件下使所述重油和/或残渣油接触非金属化碳质添加剂;

其中所述非金属化碳质添加剂的累积孔体积的至少80%来自孔尺寸为至少2nm的孔,

其中所述非金属化碳质添加剂的累积孔体积的至少50%来自孔尺寸为至少5nm的孔,
和/或

其中所述非金属化碳质添加剂的累积孔体积的至少30%来自孔尺寸为至少10nm的孔。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述非金属化碳质添加剂具有至少2nm、优选2nm~10nm、更优选2.25nm~8nm、甚至更优选2.5nm~6nm且甚至还更优选3nm~5nm的平均孔尺寸。

3. 根据前述权利要求任一项所述的方法,其中所述非金属化碳质添加剂选自:无烟煤焦炭、褐煤焦炭、炭黑、活性焦炭、石油焦炭、炉灰、来自煤的温克勒气化的灰、红泥、静电过滤器灰尘和旋风灰尘,优选其中所述非金属化碳质添加剂为褐煤焦炭。

4. 根据前述权利要求任一项所述的方法,其中所述非金属化碳质添加剂包含按所述非金属化碳质添加剂的重量计结合量为至少6000ppm、优选6000ppm~100000ppm、更优选7000ppm~30000ppm、甚至更优选8000ppm~20000ppm、甚至还更优选9000ppm~15000ppm且还又更优选10000ppm~13000ppm的一种或多种金属。

5. 根据权利要求4所述的方法,其中所述一种或多种金属选自族VB(5)、VIB(6)和VIII(8)的金属,优选选自族VIII(8)的金属,并且更优选所述金属为铁。

6. 根据前述权利要求任一项所述的方法,其中所述非金属化碳质添加剂在所述孔尺寸分布方面包含至少两种模式。

7. 根据前述权利要求任一项所述的方法,其中所述非金属化碳质添加剂的累积孔体积的至少80%、优选至少90%来自孔尺寸为至少2nm的孔。

8. 根据前述权利要求任一项所述的方法,其中所述非金属化碳质添加剂的累积孔体积的至少50%、优选至少75%来自孔尺寸为至少5nm的孔。

9. 根据前述权利要求任一项所述的方法,其中所述非金属化碳质添加剂的累积孔体积的至少30%、优选至少50%来自孔尺寸为至少10nm的孔。

10. 根据前述权利要求任一项所述的方法,其中所述非金属化碳质添加剂具有100m²/g~3000m²/g、优选200m²/g~1000m²/g、更优选300m²/g~800m²/g、甚至更优选350m²/g~700m²/g、例如400m²/g~650m²/g.的表面面积。

11. 根据前述权利要求任一项所述的方法,其中所述非金属化碳质添加剂具有0.1cm³/g~5cm³/g、优选0.2cm³/g~2cm³/g、更优选0.3cm³/g~1.5cm³/g、甚至更优选0.5cm³/g~1.25cm³/g且甚至还更优选0.7cm³/g~1cm³/g的总孔体积。

12. 根据前述权利要求任一项所述的方法,所述方法在步骤(a)前还包括以下步骤:

(i)在至少120℃的温度下使非金属化碳质材料接触含氧气体以形成非金属化碳质添加剂;

13. 根据权利要求12所述的方法,其中所述非金属化碳质材料在200℃~600℃、优选250℃~450℃、更优选300℃~400℃且甚至还更优选330℃~370℃的温度下接触所述含氧气体。

14. 根据权利要求12或13所述的方法, 其中所述非金属化碳质材料在分批过程中与所述含氧气体接触优选至少1小时、更优选1小时~24小时、甚至更优选2小时~12小时、甚至还更优选3小时~10小时且又更优选4小时~5小时的时段。

15. 根据权利要求12或13所述的方法, 其中所述非金属化碳质材料在连续过程中接触所述含氧气体。

16. 根据权利要求12~15任一项所述的方法, 其中在步骤(i)中的所述氧分压为约-999毫巴表压~约20巴表压、约-500毫巴表压~约10巴表压、约-250毫巴表压~约5巴表压、约-200毫巴表压~约2巴表压、约-150毫巴表压~约1巴表压或约-100毫巴表压~约500毫巴表压。

17. 根据前述权利要求任一项所述的方法, 该方法还包括以下步骤:

在步骤(a)前使所述非金属化碳质材料或添加剂与酸接触, 优选其中所述方法根据权利要求12~16任一项进行, 并且更优选其中所述方法根据权利要求12~16任一项进行, 并且所述使所述非金属化碳质材料接触酸的步骤在步骤(i)之前。

18. 根据权利要求17所述的方法, 其中所述酸呈水溶液的形式, 在所述水溶液中所述酸按所述水溶液的重量计以1%~99%、优选5%~95%、更优选10%~90%、甚至更优选20%~70%、甚至还更优选25%~50%且又更优选30%~35%的量存在。

19. 根据权利要求17或18所述的方法, 其中所述酸为无机酸, 优选其中所述酸选自钨酸、硫酸、磷酸、硝酸、盐酸和其混合物, 更优选其中所述酸为硝酸。

20. 一种用于加氢处理重油和/或残渣油的非金属化碳质添加剂, 其中所述非金属化碳质添加剂的累积孔体积的至少80%来自孔尺寸为至少2nm的孔, 所述非金属化碳质添加剂的累积孔体积的至少50%来自孔尺寸为至少5nm的孔, 和/或所述非金属化碳质添加剂的累积孔体积的至少30%来自孔尺寸为至少10nm的孔。

利用添加剂加氢裂化重油和残渣油的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及将重油和残渣油如减压瓦斯油、常压渣油和减压渣油加氢裂化为实用性更大的较小分子的物质的方法。

背景技术

[0002] 重油和/或残渣油的加氢处理(hydroprocessing)(也可以称为加氢裂化、加氢处理(hydrotreating)、加氢转化、加氢转换或氢化裂化/处理/转化/转换/处理(treating)/处理(treatment))是可以用于从具有高初始沸点(即,典型地对于常压渣油大于约385℃,对于减压渣油大于约525℃,对于减压瓦斯油在约350℃和约525℃之间)的原油组分形成有用的材料的已知方法。为了制造更经济上可行的加氢处理条件,可以使用金属催化剂来促进加氢处理。参见例如US4770764、US 8372776和US 20110017636。然而,这种金属催化剂是昂贵的并且容易失活。或者,可以使用非金属(也就是说,非金属化)碳质材料如褐煤焦炭作为添加剂代替金属催化剂。参见US5064523。然而,这种碳质添加剂在加氢处理包括分子如沥青质的较大烃分子时通常是非常低效的,这不利地在处理中导致未转化的重油和/或残渣油,并且不利地导致不完全的加氢处理(包括焦炭形成)。更糟的是,未处理的沥青质(和焦炭)还可能粘附至添加剂粒子,由此阻止其在处理中的进一步效用。

[0003] 因此存在对于如下方法的需求,所述方法将重油和残渣油如减压瓦斯油、常压渣油和减压渣油加氢处理为实用性更大的较小分子的物质,同时提供尤其是涉及加氢裂化沥青质时避免与提高的处理效率相伴的金属催化剂的成本效益。

发明内容

[0004] 令人惊讶地,申请人现在已经发现可以通过提供如下用于重油和/或残渣油的加氢处理的方法解决上述问题,所述方法包括在250℃~600℃的温度下在存在含氢气体的条件下使重油和/或残渣油与非金属化碳质添加剂接触的步骤,其中所述非金属化碳质添加剂的累积孔体积的至少80%来自孔尺寸为至少2nm的孔,其中所述非金属化碳质添加剂的累积孔体积的至少50%来自孔尺寸为至少5nm的孔,和/或其中所述非金属化碳质添加剂的累积孔体积的至少30%来自孔尺寸为至少10nm的孔。

[0005] 还令人惊讶地,申请人已经发现利用用于重油和/或残渣油的加氢处理的非金属化碳质添加剂可以解决上述问题,所述非金属化碳质添加剂中所述非金属化碳质添加剂的累积孔体积的至少80%来自孔尺寸为至少2nm的孔,所述非金属化碳质添加剂的累积孔体积的至少50%来自孔尺寸为至少5nm的孔,和/或所述非金属化碳质添加剂的累积孔体积的至少30%来自孔尺寸为至少10nm的孔。

[0006] 发明详述

[0007] 本发明的方法和材料涉及重油和/或残渣油的加氢处理。这种方法在本领域中是已知的并且通常涉及在升高的温度和压力下在氢的存在下使重油或残渣油反应。因此,本发明的方法包括如下步骤:在约250℃~约600℃(优选约250℃~约500℃)的温度下在含氢

气体(即,如本文中所使用的,包含分子氢(H_2)的气体)的存在下使重油和/或残渣油接触非金属化碳质添加剂。如在本文中所用的“重油或残渣油”是指重质原油或超重质原油,包括但不限于渣油、煤、沥青、页岩油、焦油砂等和其组分。因此重油可以为液体、半固体和/或固体。可以进行加氢处理的重油的非限制性实例包括加拿大焦油砂,来自巴西桑托斯和坎波斯(Campos)盆地、苏伊士的Egyptial海湾、乍得、委内瑞拉苏利亚、马来西亚和印度尼西亚苏门答腊岛的减压渣油。重油和/或残渣油的其它实例在本文中的别处描述并且还包括但不限于桶底残油和从炼油过程留下的残渣。具体的非限制性实例包括通常具有至少约343℃的沸点的常压塔底,通常具有至少约524℃的沸点的减压塔底,和可以具有约524℃以上的沸点的沥青渣和减压渣油。

[0008] 在氢的存在下重油或残渣油的升级或处理在本文中通常称为“加氢处理”。加氢处理包括但不限于氢化、加氢处理、加氢转化、加氢裂化(包括选择性加氢裂化)、加氢异构、加氢脱蜡、加氢脱芳、加氢脱硫、加氢脱氮、加氢脱金属。与本发明特别相关的是其中加氢处理是指加氢转化或加氢裂化的情况,即,处理重油和/或残渣油以降低重油和/或残渣油中沥青质的分子量和/或沸点和/或浓度。在本方法中,使用非金属化碳质材料作为加氢处理中的添加剂。

[0009] 如在本文中所使用的,术语“非金属化”包括没有从外源添加的(例如,负载的)来自族VB(5)(例如V、Nb、Ta),VIB(6)(例如Cr、Mo、W)和VIII(8)(例如Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt)的金属的材料,例如没有从外源添加的(例如,负载的)过渡金属的材料,或例如没有从外源添加的(例如,负载的)金属的材料。如在本文中所使用的,在本发明中处理的重油和/或残渣油被从对外源的提及中排除,即,添加剂可以从重油和/或残渣油中例如原位清除任何上述类别的金属这一点是在本发明的意图之内的。相称地,根据如在本文中所使用的“非金属化”的定义,虽然添加剂可以另外包含包括金属的材料,但是非金属化碳质材料不可以具有另外添加至其(例如,负载至其)的金属。因此应理解并接受粗碳质材料可能以其自然状态含有金属(例如,痕量的金属如铁、镍或钒),类似于一块水果虽然不被固有地认为是金属的或金属化的,但是可能含有金属原子(例如,呈其自然状态的香蕉一般不被认为是“金属化的”但是被广泛地被认为包含钾)。

[0010] 根据本发明所用的非金属化碳质添加剂可以呈任何形式,例如所述添加剂可以包含或选自无烟煤焦炭、褐煤焦炭、炭黑、活性焦炭、石油焦炭、炉灰、来自煤的温克勒气化的灰、红泥、静电过滤器灰尘、旋风灰尘和其混合物中的一种或几种,而所述非金属化碳质材料优选包含或优选是褐煤焦炭。虽然在本文中尤其是涉及两种物质的特征或性质时基本上可以互换,术语“添加剂”通常是指为在根据本发明的方法中使用而经过准备的物质,而“材料”通常是指构成添加剂(经过准备)的物质,或在为根据本发明的方法进行这种准备之前的添加剂。

[0011] 非金属化碳质添加剂(即,根据本发明)中的较大孔的存在被认为是特别有利的。在不希望被理论束缚的情况下,申请人相信较大孔的比例的提高能提高添加剂处理沥青质的能力,因为它们能进入添加剂粒子而不仅附着至其中大沥青质分子可以简单地堵塞一个或多个孔的表面。可以通过成熟的布鲁诺尔-埃米特-特勒(Brunauer-Emmett-Teller)(BET)方法(ASTM D3663(例如版本03,2008重新核准))测定非金属化碳质添加剂的包括平均孔尺寸的孔尺寸(和比表面积),所述布鲁诺尔-埃米特-特勒(BET)方法在液氮温度(例

如-196℃)下通过氮多层吸附/脱附等温线评价多孔材料的外部表面面积、孔尺寸和孔内部的表面面积。如在本文中使用的,“总孔体积”是使用BET方法确定的对材料测定的整体孔体积。巴雷特-乔伊纳-哈莱达(Barrett-Joyner-Halenda)(BJH)方法被用于从实验解吸等温线评价孔尺寸分布。如在本文中使用的,“累积孔体积”是使用BJH方法确定的材料的集合孔体积。

[0012] 可以通过材料中作为整体来自特定尺寸的孔的孔体积的比例考虑较大孔的优点。基于通过BJH测定的累积孔体积(即,使用该方法确定的所有孔的孔体积的和),根据本发明的一些实例包括其中至少约80%的累积孔体积来自孔尺寸为至少约2nm的孔的非金属化碳质添加剂,另外地或可选地其中至少约50%的累积孔体积来自孔尺寸为至少约5nm的孔的非金属化碳质添加剂,另外地或可选地其中至少约30%的累积孔体积来自孔尺寸为至少约10nm的孔的非金属化碳质添加剂,和另外地或可选地其中至少约50%的累积孔体积来自孔尺寸为至少约10nm的孔的非金属化碳质添加剂,或其任何组合。

[0013] 作为另外的孔尺寸分布的非限制性实例,至少约90%的累积孔体积可以来自孔尺寸为至少约2nm的孔,另外地或可选地至少约75%的累积孔体积可以来自孔尺寸为至少约5nm的孔,另外地或可选地约50%的累积孔体积可以来自孔尺寸为至少约10nm的孔,或其任何组合。

[0014] 有利地,非金属化碳质添加剂具有至少约2nm、优选至少约2.25nm、更优选至少约2.5nm且甚至还更优选至少约3nm、例如约2nm~约10nm、优选约2.25nm~约8nm、更优选约2.5nm~约6nm且甚至更优选约3nm~约5nm的平均孔尺寸。如在本文中所使用的,术语“平均孔尺寸”是指碳质材料中孔的平均内半径。相应地,“孔尺寸”或“多个孔尺寸”分别是指例如对给定的一个孔或一组孔测定的内半径/多个内半径。在不希望被理论束缚的情况下,申请人相信采用以上孔尺寸促进沥青质和其它大的烃进入添加剂从而促进这些较大分子的加氢处理。该范围也可以在上端有界限,因为太大的孔尺寸可能降低添加剂的整体表面面积和物理强度,因此潜在地可能对非金属化碳质添加剂的效力有害。本文中所描述的孔尺寸可能转而使得能够对加氢处理步骤使用较温和的条件。虽然使用苛刻条件可以裂化大的烃分子如沥青质,但是使用更苛刻的条件也导致加氢处理产物中更普遍的小烃分子,这在两方面是不被期望的。首先,较小的分子(例如,甲烷和乙烷)本身是不被期望的,因为它们与较大烃分子(例如,辛烷和癸烷)相比因为较低的能量密度而缺少价值;第二,对于较小的分子而言氢对碳的比更大,这意味着在加氢处理过程中更多的氢被消耗,因此是浪费的并且增加与该过程相关的成本。

[0015] 因此,孔尺寸分布有利地可以延伸至高达约50nm或高达约30nm,并且这可以与以上公开的任何平均孔尺寸结合。因此,例如,孔尺寸分布可以有利地延伸至约40nm,这意味着孔尺寸的最高纪录值为约40nm(相应地对其它值也一样)。或者,孔尺寸分布可以在两个值之间延伸(即,孔尺寸分布可以具有最低纪录值和最高纪录值)。这种有利的孔尺寸分布的非限制性实例可以为从约1.5nm延伸至约50nm、或优选地从约2nm延伸至约30nm的那些孔尺寸分布。孔尺寸分布的另一个有利的方面可以为增加的较大孔的比例,如孔尺寸为至少约5nm、或至少约8nm、或至少约10nm的孔的存在。孔尺寸分布通常具有至少一种模式,并且有利地具有至少两种模式(即,位于特定的孔尺寸的分布中的最大值),例如2、3、4、5、6、7、8、9种或更多种模式。

[0016] 上述关于孔尺寸的各种范围也可以形成任何算数上合理的组合。因此,为了提供一个这种可能的组合的非限制性实例,根据本发明的非金属化碳质添加剂可以具有延伸至30nm的孔尺寸分布,30%的来自孔尺寸为至少10nm的孔的累积孔体积,和75%的来自孔尺寸为至少5nm的孔的累积孔体积。

[0017] 本发明中使用的非金属化碳质添加剂可以有利地具有大于形成非金属化碳质添加剂的碳质材料的总孔体积的总孔体积,即大于当材料呈其自然形态时的总孔体积的总孔体积(根据BET方法测定(ASTM D3663(例如版本03,2008年重新核准)))。总孔体积的范围可以为约 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$ ~约 $5\text{cm}^3/\text{g}$,优选约 $0.2\text{cm}^3/\text{g}$ ~约 $2\text{cm}^3/\text{g}$,更优选约 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ ~约 $1.5\text{cm}^3/\text{g}$,甚至更优选约 $0.5\text{cm}^3/\text{g}$ ~约 $1.25\text{cm}^3/\text{g}$ 并且甚至还更优选约 $0.7\text{cm}^3/\text{g}$ ~约 $1\text{cm}^3/\text{g}$ 。在不希望被理论束缚的情况下,申请人相信这种总孔体积为烃分子扩散到添加剂中提供更多的空间,因此进一步提高效力。

[0018] 此外,非金属化碳质添加剂可以有利地具有大于形成非金属化碳质添加剂的碳质材料的比表面积,即大于当材料呈其自然形态时的比表面积(根据BET方法测定)。比表面积的范围可以为约 $100\text{m}^2/\text{g}$ ~约 $3000\text{m}^2/\text{g}$,优选约 $200\text{m}^2/\text{g}$ ~约 $1000\text{m}^2/\text{g}$,更优选约 $300\text{m}^2/\text{g}$ ~约 $800\text{m}^2/\text{g}$,甚至更优选约 $350\text{m}^2/\text{g}$ ~约 $700\text{m}^2/\text{g}$,例如约 $400\text{m}^2/\text{g}$ ~约 $650\text{m}^2/\text{g}$ 。在不希望被理论束缚的情况下,这种比表面积提供提高的添加剂表面的可用性,从而促进重油和/或残渣油的加氢处理。特别是与本文中描述的孔尺寸分布的任何方面结合的情况下,高表面面积可能也意味着相等的加氢处理效率所需的添加剂更少。

[0019] 用在本发明中的非金属化碳质添加剂有利地是粉末。在本发明中,该粉末原则上可以具有任何粒度。期望地,粒度为约 $1\mu\text{m}$ ~约 $100\mu\text{m}$,优选约 $10\mu\text{m}$ ~约 $90\mu\text{m}$,更优选约 $20\mu\text{m}$ ~约 $80\mu\text{m}$,甚至更优选约 $30\mu\text{m}$ ~约 $70\mu\text{m}$ 且甚至还更优选约 $40\mu\text{m}$ ~约 $60\mu\text{m}$ 。

[0020] 如在本文中“非金属化”的定义中所考虑的,非金属化碳质添加剂可以固有地包含一些金属。在不希望被理论束缚的情况下,申请人相信一些金属特别是过渡金属如铁通过催化烃的裂化(直接地或通过作为催化剂前体),可以改进加氢处理。因此,非金属化碳质添加剂(尤其是焦炭并且更尤其是褐煤焦炭)按非金属化碳质添加剂的重量计有利地包含(例如,固有地包含)至少约6000ppm的金属,例如约6000ppm~约100000ppm,优选约7000ppm~约30000ppm,更优选约8000ppm~约20000ppm,甚至更优选约9000ppm~约15000ppm且甚至还更优选约10000ppm~约13000ppm。优选地,以上任何范围可以仅基于存在的过渡金属的量,更优选地基于来自族VB(5)(例如V、Nb、Ta),VIB(6)(例如Cr、Mo、W)和VIII(8)(例如Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt)的金属的量,甚至更优选地基于来自族VIII(8)的金属的量并且甚至还更优选地基于在非金属化碳质添加剂中存在的铁的量,而应用至非金属化碳质添加剂。这些范围可以在不从外源添加(例如负载)任何金属的情况下例如在非金属化碳质材料的自然状态下应用至非金属化碳质添加剂。或者,这可以简单地通过选择待用于非金属化碳质添加剂的材料来实现。任何来自重油和/或残渣油的金属的清除可以在这些范围之外,或者所述范围可以描述在这种清除之后的金属含量。所述范围可以当然地描述正要与重油和/或残渣油接触时的添加剂,因此例如,在本文中描述的其它处理步骤如在含氧气体的存在下进行加热和/或利用酸进行处理已经发生之后的添加剂。在不希望被理论束缚的情况下,申请人相信虽然可燃材料通常应用本文中描述的本发明的方面中从非金属化碳质添加剂中被除去,但是金属没有被除去,因此添加剂中潜在的催化物质的比例增加,由此

促进处理效率的提高。

[0021] 还根据本发明,重油和/或残渣油的加氢处理过程可以包含如下步骤:在至少约120℃的温度下使非金属化碳质材料接触含氧气体(即,包含分子氧(O_2)的气体)以形成非金属化碳质添加剂(例如,具有根据本发明的孔尺寸分布的一种非金属化碳质添加剂);并且在约250℃~约600℃(优选至约500℃)的温度下在存在含氢气体的条件下在至少约100巴表压的氢分压下使重油和/或残渣油接触非金属化碳质添加剂。虽然最大压力实际上取决于使用的设备,但是氢分压可以为高达约500巴表压、高达约400巴表压或高达约300巴表压,例如约100巴表压~约500巴表压,约150巴表压~约400巴表压或约200巴表压~约300巴表压。注意可以已经使用不同的加热过程以形成非金属化碳质材料(即,根据本发明的呈未处理形态的潜在添加剂)。其非限制性实例为可以使用加热以形成焦炭(非金属化碳质材料),但是然后根据本发明,可以使用另外的加热步骤以将焦炭转化为根据本发明的非金属化碳质添加剂。因此本发明中的加热步骤(即,为形成非金属化碳质添加剂)可以被看成分为用于形成非金属化碳质材料的任何加热(例如,被冷却步骤如将非金属化碳质材料冷却至环境温度的步骤隔开)。作为另一个非限制性实例,加热步骤可以与加氢处理步骤同地协作(例如,在相同的工地)。

[0022] 可以发现在其自然状态下,非金属化碳质材料(例如褐煤焦炭)的平均孔尺寸不仅小于约2nm而且伴随有狭窄的孔尺寸分布,如具有很少较大孔的孔尺寸分布。申请人现在已经发现在含氧气体的存在下加热非金属化碳质材料(在本文中“加热氧化”)增加平均孔尺寸并且扩大孔尺寸分布,提供本发明的利益。有利地,加热至大于约120℃,优选约200℃~约600℃,更优选约250℃~约450℃,甚至更优选约300℃~约400℃并且甚至还更优选约330℃~约370℃的温度,并且在含氧气体的存在下加热持续时间为至少约1小时,优选至少约2小时,更优选至少约3小时并且甚至更优选至少约4小时,例如约1小时~约24小时,约2小时~约12小时,约3小时~约10小时或约4小时~约5小时。或者,在含氧气体的存在下加热非金属化碳质材料的处理步骤可以是连续的。含氧气体可以有利地为氧、氮氧混合物或空气,并且优选为空气。应该注意温度范围、持续时间和含氧气体特性的任何组合可以被使用并且旨在被包含在本公开内容中。在不希望被理论束缚的情况下,申请人理解根据上述描述的加热氧化促进可燃材料和/或灰从非金属化碳质材料的孔内部除去,由此增加平均孔尺寸并且增加可以催化(直接地或通过充当预催化剂)加氢处理步骤的痕量金属(例如铁)的可用性。

[0023] 根据一些期望的实施方式,加热氧化期间含氧气体的压力原则上可以为任何合适的水平,只要一些含氧气体存在。可使用的含氧气体的压力的非限制性实例包括约-999毫巴表压~20巴表压,约-500毫巴表压~约10巴表压,约-250毫巴表压~约5巴表压,约-200毫巴表压~约2巴表压,约-150毫巴表压~约1巴表压或约-100毫巴表压~约500毫巴表压。因此可以使用环境压力(约0巴表压)。或者,以上公开的压力可以为含氧气体中存在的氧(O_2)的分压。

[0024] 在一些有利的实施方式中,利用酸处理非金属化碳质材料,即,所述方法例如除加热氧化之外,可以包含使非金属化碳质材料/添加剂与酸接触的步骤(在本文中称为“酸处理”)。在不希望被理论束缚的情况下,申请人相信上述酸处理可以进一步从非金属化碳质材料的孔内部除去灰、结晶石墨(crystalline graphite)和非金属无机材料,并且可以除

去碱性金属(如族1和2元素,例如Na、K、Ca、Mg),这进一步提高加氢处理步骤中潜在的催化金属(例如过渡金属如铁)的可用性。因此灰含量可以按非金属化碳质添加剂的重量计不大于(或小于)20%,优选不大于(或小于)15%,更优选不大于(或小于)10%且甚至更优选不大于(或小于)5%。由此产生的进一步的利益可能是添加剂被酸处理软化,由此减少处理设备(如加氢处理反应器)中作为使用碳质添加剂的结果可能发生的侵蚀。

[0025] 酸处理步骤可以在本文中描述的加热氧化之前或之后发生,但是优选在加热氧化之前发生,因为这使得加热氧化在增加孔尺寸的同时另外除去来自酸处理的任何残留水分(即,干燥非金属化碳质添加剂)。

[0026] 原则上任何酸都可以用于酸处理步骤。合适的酸的实例包括无机酸如钨酸、硫酸、磷酸、硝酸、盐酸和其混合物,以及有机酸如柠檬酸、乙酸、苯甲酸、水杨酸和其混合物。优选地,用于酸处理步骤的酸包括或为无机酸,更优选所述酸包括或选自硫酸、磷酸、硝酸、盐酸和其混合物,并且甚至更优选所述酸包含或为硝酸。

[0027] 典型地,所述酸将作为水溶液提供至酸处理。在这种溶液中酸的浓度原则上可以为任何值。例如,所述酸可以按溶液的重量计以约1%~约99%的量存在,所述酸按溶液的重量计以优选约5%~约95%,更优选约10%~约90%,甚至更优选约20%~约70%,甚至还更优选约25%~约50%并且又更优选约30%~约35%的量存在。

[0028] 酸处理也可以被加热(例如加热步骤),例如酸处理可以在约25℃~约99℃,优选约30℃~约95℃,更优选约40℃~约90℃,甚至更优选约50℃~约88℃并且甚至还更优选约70℃~约85℃或约75℃~约85℃的温度下发生。有利地,酸处理也可以例如通过搅拌被搅动。

[0029] 在酸处理步骤后,可以期望洗涤非金属化碳质添加剂以除去可能存在的任何过量酸。例如,可以利用水(优选去离子水)洗涤非金属化碳质添加剂,例如直到洗涤水(即在用于洗涤添加剂后采样的水)的pH稳定。

[0030] 在非金属化碳质添加剂的酸处理之后也可以进行另外的干燥步骤,其可以例如为将非金属化碳质添加剂加热至至少约40℃的温度至少2小时的时段。优选地,任选的干燥步骤可以在约120℃下进行约12小时。

[0031] 也可以期望管理非金属化碳质添加剂的密度以改进其在加氢处理步骤中的移动性(即,在加氢处理反应器中的物理移动性,与沉淀的倾向相对),从而改进整体处理效率。特别地,在不希望被理论束缚的情况下,申请人理解通过加热和/或酸处理除去灰可以降低非金属化碳质添加剂的密度,由此提升整体处理效率。因此,添加剂的真密度可以有利地为约1g/cm³~约3g/cm³,优选约1.7g/cm³~约2g/cm³。真密度可以通过He吸收如根据ASTM D2638(例如版本10;ASTM D2638-10)进行测定。

[0032] 本方法包含在存在含氢气体的条件下使重油和/或残渣油与非金属化碳质添加剂接触的步骤,即加氢处理步骤例如加氢裂化步骤。该加氢处理步骤通常在约250℃~约600℃或500℃,优选约400℃~约490℃,更优选约425℃~约485℃,甚至更优选约440℃~约480℃且甚至还更优选约450℃~约475℃的温度下进行。使用约50巴表压~约300巴表压、优选约100巴表压~约250巴表压的氢分压也是通常做法。

[0033] 非金属化碳质添加剂可以按在加氢处理步骤中存在的全部固体和液体材料(例如不包含任何存在的气体)的重量计以约0.1%~约25%的量存在于加氢处理步骤中。有利

地,非金属化碳质添加剂可以按加氢处理步骤中存在的固体/液体材料的重量计以约0.5%~约15%、优选约0.8%~约10%、甚至更优选约1%~约5%的量存在。

[0034] 除了根据本发明的非金属化碳质添加剂外可以添加其它添加剂和/或催化剂。这种添加剂和/或催化剂可以为本领域中已知的任何添加剂和/或催化剂,例如金属催化剂。根据煤液化的一些实施方式,例如,催化剂前体可以用于以约0.25~约5重量%的金属对煤的比(在干燥、无灰的基础上或“daf”基础上)浸渍地面煤(ground coal)。在浸渍后,通过原位硫化形成催化剂。在一些实施方式中,通过如下进行原位硫化:在约0.25:1~约5:1或约0.5~约3:1的范围内的溶剂对煤比下,混合元素硫与催化剂浸渍的煤和溶剂或稀释剂(例如一种或多种FCC型处理油,一种或多种催化裂化轻循环油(light catalytic cycle cracking oil)(LCCO),一种或多种倾析油(DCO))。

[0035] 加氢处理步骤可以包含或为多个单独的加氢处理步骤(即,2个或更多个步骤,例如2、3、4、5、6、7、8、9个或更多个步骤),所述步骤可以相同,或者所述步骤中的至少一个可以以一种或多种方式与另外的至少一个不同。

[0036] 一个或多个加氢处理步骤原则上可以为任何本领域中已知的那些加氢处理步骤,并且决不限于特定的方法或设备。因此加氢处理可以为连续模式、批处理模式或其组合(例如在多个加氢处理步骤的情况下可以存在一个或多个连续步骤和以批处理模式工作的一个或多个其它步骤)。相似地,一个或多个加氢处理步骤可以在混合槽中进行,而其它的可以在流化床反应器或浆床反应器中进行。单级反应器或多级反应器可以用于创造加氢处理过程和反应器类型的组合。在一些实施方式中,对多个步骤涉及一个反应器的批处理过程可以以所述步骤在前一个步骤完成后依次进行的方式进行,或者多个反应器可以串联使得各个步骤在单独的反应器中进行。根据本发明的非限制性连续过程包括如下连续过程,其中来自一个反应器的产物流进入所述过程中的另一个步骤,不管它是另外的反应器,可选步骤(例如蒸馏或冷凝)或处置(例如作为产物流或废物流)。

[0037] 本领域中任何已知的合适装置都可以用于本方法。例如,所述装置可以为沸腾床反应器、混合槽反应器、流化床反应器、浆床反应器或其组合,包括任何前述装置的连续搅拌槽反应器变体。可以通过本领域中已知的任何合适手段例如在线静态混合器(例如使用多个内部挡板或其它搅拌要素)、动态高剪切混合器(例如具有用于非常高湍流、高剪切混合的螺旋桨的容器)、或以上的任何组合,来实现搅拌(其可以在加氢处理之前、期间和/或之后),从而获得湍流混合条件。在一些有利的实施方式中,期望高剪切混合以防止混合物沉淀或增稠。因此,可以期望获得雷诺数(Reynolds number)为至少约2000的流动。在一些实施方式中,混合在高剪切模式下是连续的(例如约100RPM~约1600RPM),并且为获得均匀浆料的目的可以持续约10分钟~约24小时。对于至少约3000、或约3100~约7200的雷诺数,混合可能也是足够的。

[0038] 任何混合都可以在惰性气氛下发生,作为非限制性实例所述惰性气氛可以为:氮、炼厂气、任何其它具有很少氧或无氧的气体和它们的任何混合物。混合也可以在含氢气体压力下进行。有利地,可以添加表面活性剂至重油和/或残渣油(具有或不具有非金属化碳质添加剂)以提高加工性,或对非金属化碳质添加剂及重油和/或残渣油进行活化辐射,例如可以对混合物施加高强度超声或电磁辐射以原位降低非金属化碳质添加剂的粒度。

[0039] 重油和/或残渣油(具有或不具有非金属化碳质添加剂)可能包含水(例如自由

水),可以将所述水除去以防止其占据加氢处理反应器中的空间。例如,可以将重油和/或残渣油(具有或不具有非金属化碳质添加剂)引入高压分离器以在加氢处理前除去水。另外地或可选地,可以在加氢处理前利用氢预处理重油和/或残渣油(具有或不具有非金属化碳质添加剂)。自由水的存在可能是特别不被期望的,因为它可能在反应器中导致起泡,这将降低过程可以连续运行的时间长度。

[0040] 非金属化碳质添加剂对于加氢处理碳质原料是有用的,所述碳质原料包括但不限于常压瓦斯油,减压瓦斯油(VGO),常压渣油,减压渣油,脱沥青油,烯烃,来自焦油砂或沥青的油,来自煤的油,原油(例如重质原油),来自费托(Fischer-Tropsch)方法的合成油和来自回收的废油及聚合物的油。非金属化碳质添加剂对于氢化改质过程如热加氢裂化,加氢处理,加氢脱硫,加氢脱氮和加氢脱金属是有用的,但不限于这些。在一些另外的实施方式中,非金属化碳质添加剂可以用于预处理碳质材料和/或用于液化碳质材料如煤或煤与任何其它上述原料的混合物。

[0041] 非金属化碳质添加剂可以用于处理在宽范围反应条件如约250℃~约500℃的温度、约5~约300巴表压或bara(72~4351psi或0.5~30MPa)的氢压、约0.05~约10h⁻¹液时空速和约35.6~约2670m³/m³(200~15000SCF/B)的氢处理气体流率下的多种进料。

[0042] 在一些实施方式中,加氢处理压力范围为约10MPa(1,450psi)~约25MPa(3,625psi),约15MPa(2,175psi)~约20MPa(2,900psi),小于22MPa(3,190psi),或大于14MPa(2,030psi)。进料的液时空速(LHSV)的范围通常将为约0.05h⁻¹~约30h⁻¹、约0.5h⁻¹~约25h⁻¹、约1h⁻¹~约20h⁻¹、约1.5h⁻¹~约15h⁻¹或约2h⁻¹~约10h⁻¹。在一些实施方式中,LHSV为至少约5h⁻¹,至少约11h⁻¹,至少约15h⁻¹或至少约20h⁻¹。在一些实施方式中,LHSV的范围为约0.25h⁻¹~约0.9h⁻¹。还在一些实施方式中,LHSV的范围为约0.1h⁻¹~约3h⁻¹。加氢温度的范围可以为约410℃(770°F)~约600℃(1112°F),另外地或可选地小于约462℃(900°F)和/或大于约425℃(797°F)。加氢处理可以在一个或多个反应区中进行,并且可以在逆向流动或同向流动模式下进行。逆向流动是指如下过程,其中进料流与含氢处理气体的流逆向流动。同向流动模式是指如下过程,其中进料流与含氢处理气体的流同向流动。加氢处理也可以包括浆床和沸腾床加氢处理过程,以除去硫和氮化合物并且氢化在轻化石燃料如石油中间馏分中存在的芳族分子,例如,采用循环的非金属化碳质添加剂加氢处理重油。

[0043] 用在根据本发明的加氢处理过程中的进料(即,重油和/或残渣油)可以包括但不限于石油和化学原料如烯烃、常压重油、加氢裂化产物、抽余油、加氢油、常压和减压瓦斯油、焦化瓦斯油、常压和减压渣油、脱沥青油、脱蜡油、松蜡、费托蜡(Fischer-Tropsch wax)和它们的混合物。具体实例的范围为从相对轻的馏分直到高沸点物料如全馏分石油、常压重油、减压塔渣油、丙烷脱沥青渣油、光亮油、循环油、硫化催化裂化(FCC)塔底残油、包括焦化瓦斯油和减压瓦斯油的瓦斯油、脱沥青渣油和其它重油。在一个实施方式中,原料为C10+原料。在另一个实施方式中,原料选自馏出物如瓦斯油、煤油、喷气燃料、在230℃以上沸腾的润滑油料、加热油、加氢处理的油料、糠醛提取的润滑油料和其倾点和粘度性质需要保持在特定规格限制内的其它馏分。非金属化碳质添加剂可以在加氢处理之前/期间直接添加至进料,或可以首先混合到溶剂或稀释剂中,(例如石油馏分、一种或多种FCC型处理油、一种或多种催化裂化轻循环油(LCCO),一种或多种倾析油(DCO))。

[0044] 在一些实施方式中,重油和/或残渣油可以含有大量的特别是呈有机氮化合物形

式的含氮化合物,例如按重量计至少约10ppm氮。重油和/或残渣油也可以具有大的硫含量,例如范围为约0.1重量%~约3重量%以上。在一些实施方式中,重油和/或残渣油形成来自原油、页岩油和焦油砂的进料,以及合成进料如来自费托方法的例如具有大于约315℃以上的初始沸点的那些进料。具体非限制性实例包括常压重油、加氢裂化产物、抽余油、加氢油、常压瓦斯油、减压瓦斯油、焦化瓦斯油、常压和减压渣油、脱沥青油、松蜡和费托蜡,以及它们的混合物。在一些实施方式中,原料为来自常规原油的炼焦器和减压蒸馏的瓦斯油的混合物,其来自蒸馏塔(常压和减压),加氢裂化器,加氢处理器和溶剂萃取装置,并且可以具有高达约50%以上的蜡含量。还在一些实施方式中,重油和/或残渣油可以包括来自化石燃料如催化裂化轻循环油(LCCO)的中间馏分;来自石油、煤、沥青、焦油砂或页岩油的馏分;催化裂化重循环油(HCCO)、焦化瓦斯油、来自回收的废油及聚合物的油,减压瓦斯油(VGO)和较重质渣油,其例如可以含有若干百分比(例如高达约15%,约1%~约13%,约3%~约10%约5%~约8或约6%~约7%)3+环芳族化合物,特别是大的沥青质分子。

[0045] 在另一个方面中,本发明提供用于重油和/或残渣油的加氢处理的非金属化碳质添加剂(例如包含非金属化碳质材料),其中所述非金属化碳质添加剂的累积孔体积的至少80%来自孔尺寸为至少2nm的孔,所述非金属化碳质添加剂的累积孔体积的至少50%来自孔尺寸为至少5nm的孔,和/或所述非金属化碳质添加剂的累积孔体积的至少30%来自孔尺寸为至少10nm的孔。因为根据本发明的该方面的添加剂对于在也根据本发明的方法中的使用是可用的,所以本文中关于非金属化碳质添加剂公开的任何特征或特征的组合(包括但不限于密度、金属含量、铁含量、粒度、孔尺寸分布或任何其它方面或它们的组合)都可以应用至本发明的该方面。相似地,本发明涉及如本文中所述的这种非金属化碳质添加剂对于加氢裂化重油和/或残渣油的使用,和制造这种添加剂的方法,由此用于制造这种添加剂的方法包括本文中描述的并且涉及所述非金属化碳质添加剂的一个或多个步骤,如对非金属化碳质材料进行加热氧化和/或酸处理以形成非金属化碳质添加剂。

具体实施方式

[0046] 实施例

[0047] 比较例A

[0048] 将平均粒度<50μm的粉末状褐煤焦炭(如从RWE可获得的“反应性增强的粉末褐煤焦炭(reactivity-enhanced pulverized lignite coke)”选作比较例和以下实施例1和2的起始材料。

[0049] 实施例1

[0050] 将10g的粉末状褐煤焦炭(平均粒度<50μm)在110℃的温度下干燥12小时,然后在流动的空气下在温度为350℃的马弗炉(muff furnace)中进行4小时热处理。

[0051] 实施例2

[0052] 通过在80℃的温度下进行搅拌,将20g的粉末状褐煤焦炭(平均粒度<50μm)在100ml的去离子水和80ml的70重量%硝酸的溶液中进行6小时酸处理。将固体分离并且利用去离子水洗涤直到洗涤水(在洗涤后采样)的pH稳定。将洗涤过的固体过夜放置,然后在110℃下干燥12小时,然后在流动的空气下在350℃下进行4小时热处理。

[0053] 根据上述布鲁诺尔-埃米特-特勒(BET)(ASTM D3663)方法对3个实施例分别进行

表面面积、孔尺寸和孔体积测定,结果如下:

[0054]

实施例	平均孔尺寸(nm)	表面面积(m ² /g)	总孔体积(ml/g)
A	1.87	292.5	0.28
1	3.16	471.5	0.76
2	6.1	405	1.1

[0055] 基于巴雷特-乔伊纳-哈莱达(BJH)方法,实施例的孔尺寸分布的分析导致如下结果:

[0056]

实施例	来自孔的累积孔体积的百分比		
	具有至少 2nm 的平均孔尺寸	具有至少 5nm 的平均孔尺寸	具有至少 10nm 的平均孔尺寸
A	56.7	37.8	23.9
1	81.3	58.2	31.3
2	90.1	77.3	52.6

[0057] 将具有下表中详细列出的性质的减压渣油用于试验以上提供的实施例:

[0058]

减压渣油的性质	单位	值
API比重指数	g/ml	6.82
元素组成	重量%	
C		84.08
H		10.49
N		0.48
O		0.29
S		4.5
沥青质	重量%	17.1
微碳渣油	重量%	22.5
SIMIDIST		
538°C ⁺	重量%	90

[0059] 比较例B

[0060] 首先将50±0.1g的减压渣油添加至300ml高压锅,然后将1.2g的原始的未处理褐煤焦炭(实施例A)添加至渣油。在室温下利用纯氢将高压锅加压至123.14巴表压(1786psig),然后首先将温度升高至120°C,在该温度下在搅拌下保持30分钟以分散添加剂。然后将温度升高至432°C(810°F)并且在搅拌下保持该温度2小时。由这些条件导致的转化程度(525°C+)被(通过经由气相色谱法的高温模拟蒸馏)确定为75-80%。然后将反应器冷却至室温。在除去更少份的样品用于模拟蒸馏分析后,通过利用甲苯洗涤收集包含液体和固体的反应器内容物。在室温下经由0.45μm特氟龙过滤器(Teflon filter)过滤混合物。将混合物块放入300ml的甲苯中并且在超声浴中将混合物超声处理45分钟以除去残留在固

体上的任何可溶于甲苯的材料。然后再次过滤甲苯和固体混合物。在120℃下在N₂流下将从滤纸收集的块干燥至少3小时,并且测定块以获得最终焦炭产率。

[0061] 实施例3

[0062] 在实施例3中使用与比较例B相同的步骤。然而,将如在实施例1中所述的那样处理过的褐煤焦炭用作添加剂来代替比较例A的未处理的褐煤焦炭。

[0063] 实施例4

[0064] 在实施例4中使用与比较例B相同的步骤。然而,将如在实施例2中所述的那样处理过的褐煤焦炭用作添加剂来代替比较例A的未处理的褐煤焦炭。

[0065] 在下表中提供来自比较例B和实施例3及4的结果。

[0066]

实施例	使用的添加剂	焦炭产率(重量%)
B	A	5.64
3	1	3.18
4	2	2.17

[0067] 清楚地显示实施例3和4的处理过的褐煤焦炭添加剂与比较例B相比通过减少焦炭产率而对所述方法提供显著的优点。

[0068] 本文中公开的大小和值不应被理解为严格地限制于列举的确切数值。相反,除非另有说明,这种大小各自旨在表示所列举的值和围绕该值的功能上等价的范围。例如,公布为“40mm”的大小旨在表示“约40mm”。

[0069] 包括任何交叉参考的或相关的专利或申请的本文中所引用的每个文件在此都以其整体并入本文,除非明确排除或另有限制。任何文件的引用并不承认其相对于本文中公开或要求保护的发明是现有技术,也不承认其单独或以与任何其它一个或多个参考结合的方式教导、暗示或公开任何这种发明。此外,在本文件中的任何术语的含义或定义与通过参考并入的文件中的相同的术语的含义或定义冲突的情况下,适用本文中赋予该术语的含义或定义。

[0070] 虽然本发明的具体实施方式已经被说明和描述,但是很明显对于本领域普通技术人员而言在不背离本发明的主旨和范围的情况下可以进行各种其它改变和修改。因此权利要求书旨在覆盖本发明的范围和主旨中的所有这些改变和修改。