



- (21) 申請案號：111146164 (22) 申請日：中華民國 111 (2022) 年 12 月 01 日
- (51) Int. Cl. : *C10G1/00 (2006.01)* *C10G1/10 (2006.01)*
C10G25/00 (2006.01) *C10G45/38 (2006.01)*
C10G47/00 (2006.01) *C10G49/04 (2006.01)*
C10G65/12 (2006.01) *C10G67/06 (2006.01)*
- (30) 優先權：2021/12/03 法國 2112908
- (71) 申請人：法商 I F P 新能源公司 (法國) IFP ENERGIES NOUVELLES (FR)
 法國
- (72) 發明人：懷斯 威佛瑞德 WEISS, WILFRIED (FR)；戴科丁尼斯 多明尼科 DECOTTIGNIES, DOMINIQUE (FR)；伯納度 傑洛米 BONNARDOT, JEROME (FR)；莉貝斯 山谷沙 伊尼果 RIBAS SANGUESA, INIGO (ES)；桑托斯 馬丁內斯 馬丁 SANTOS MARTINEZ, MARTIN (ES)；卡拉斯科 埃爾南德斯 希拉 CARRASCO HERNANDEZ, SHEYLA (ES)
- (74) 代理人：陳長文
- 申請實體審查：無 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：2 共 65 頁

(54) 名稱

包括氫化階段及熱分離之塑料熱解油的處理方法

(57) 摘要

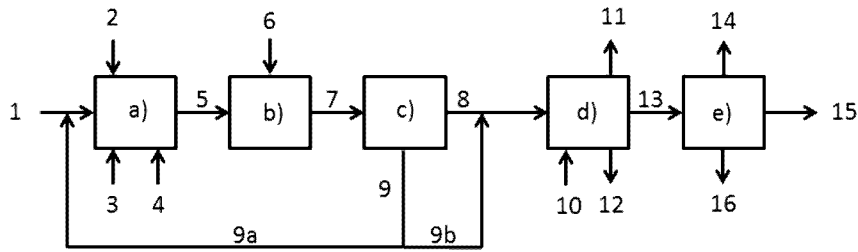
本發明係關於一種塑料熱解油的處理方法，其包含：

- 對呈混合物形式的該原料與至少一部分由階段 c) 產生之液體流出物且在氫氣及催化劑存在下在 140°C 與 340°C 之間的溫度下進行氫化；
- 在氫氣及催化劑存在下加氫處理該氫化流出物；
- 在高溫及高壓下操作該加氫處理流出物之分離，以便獲得氣體流出物及液體流出物，該液體流出物之一部分再循環至階段 a) 上游，
- 在低溫及高壓下操作分離，且饋入由階段 c) 產生之該氣體流出物及該液體流出物之另一部分以及水溶液，以便獲得烴流出物。

The present invention relates to a process for the treatment of a plastics pyrolysis oil, comprising:

- the hydrogenation of said feedstock as a mixture with at least a part of the liquid effluent resulting from stage c) and in the presence of hydrogen and of a catalyst at a temperature between 140 and 340°C;
- the hydrotreating of said hydrogenated effluent in the presence of hydrogen and of a catalyst;
- a separation of the hydrotreated effluent operated at high temperature and high pressure, in order to obtain a gaseous effluent and a liquid effluent, a part of which is recycled upstream of stage a),
- a separation operated at low temperature and high pressure and fed with the gaseous effluent and the other part of the liquid effluent resulting from stage c) and an aqueous solution, in order to obtain a hydrocarbon effluent.

指定代表圖：



【圖1】

符號簡單說明：

1:原料

2:富氮氣體

3:物料流/胺流

4:物料流

5:氮化流出物

6:氮氣

7:加氮處理流出物

8:第一氣體流出物

9:液體流出物

9a:液體流出物之一部分/熱再循環物

9b:液體流出物之另一部分

10:水溶液/水流

11:包含氮氣之第二氣體流出物

12:含有溶解鹽之水性流出物

13:(液體)烴流出物

14:第三氣體流出物

15:第一烴餾份

16:第二烴餾份

a):氮化階段/階段

b):加氮處理階段/階段

c):分離階段/階段

d):分離階段/階段

e):分餾階段/階段

【發明摘要】

【中文發明名稱】

包括氫化階段及熱分離之塑料熱解油的處理方法

【英文發明名稱】

PROCESS FOR THE TREATMENT OF PLASTICS PYROLYSIS
OILS INCLUDING A HYDROGENATION STAGE AND A HOT
SEPARATION

【中文】

本發明係關於一種塑料熱解油的處理方法，其包含：

- a) 對呈混合物形式的該原料與至少一部分由階段c)產生之液體流出物且在氫氣及催化劑存在下在140°C與340°C之間的溫度下進行氫化；
- b) 在氫氣及催化劑存在下加氫處理該氫化流出物；
- c) 在高溫及高壓下操作該加氫處理流出物之分離，以便獲得氣體流出物及液體流出物，該液體流出物之一部分再循環至階段a)上游，
- d) 在低溫及高壓下操作分離，且饋入由階段c)產生之該氣體流出物及該液體流出物之另一部分以及水溶液，以便獲得烴流出物。

【英文】

The present invention relates to a process for the treatment of a plastics pyrolysis oil, comprising:

- a) the hydrogenation of said feedstock as a mixture with at least a part of the liquid effluent resulting from stage c) and in the presence of hydrogen and of a catalyst at a temperature between 140 and 340°C;
- b) the hydrotreating of said hydrogenated effluent in the presence of hydrogen

and of a catalyst;

c) a separation of the hydrotreated effluent operated at high temperature and high pressure, in order to obtain a gaseous effluent and a liquid effluent, a part of which is recycled upstream of stage a),

d) a separation operated at low temperature and high pressure and fed with the gaseous effluent and the other part of the liquid effluent resulting from stage c) and an aqueous solution, in order to obtain a hydrocarbon effluent.

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

- 1:原料
- 2:富氫氣體
- 3:物料流/胺流
- 4:物料流
- 5:氫化流出物
- 6:氫氣
- 7:加氫處理流出物
- 8:第一氣體流出物
- 9:液體流出物
- 9a:液體流出物之一部分/熱再循環物
- 9b:液體流出物之另一部分
- 10:水溶液/水流
- 11:包含氫氣之第二氣體流出物

12:含有溶解鹽之水性流出物

13:(液體)烴流出物

14:第三氣體流出物

15:第一烴餾份

16:第二烴餾份

a):氫化階段/階段

b):加氫處理階段/階段

c):分離階段/階段

d):分離階段/階段

e):分餾階段/階段

【發明說明書】

【中文發明名稱】

包括氫化階段及熱分離之塑料熱解油的處理方法

【英文發明名稱】

PROCESS FOR THE TREATMENT OF PLASTICS PYROLYSIS
OILS INCLUDING A HYDROGENATION STAGE AND A HOT
SEPARATION

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種塑料熱解油之處理方法，以便獲得烴流出物，烴流出物可在用於儲存石油、噴射液或製氣油燃料之單元中提純或作為用於蒸汽裂解單元之原料提純。更具體言之，本發明係關於一種處理由塑料廢料熱解產生之原料的方法，以便至少部分地移除該原料可以相對較高量含有的雜質。

【先前技術】

【0002】 由收集及分選渠道產生之塑料可經歷熱解階段，以便尤其獲得熱解油。通常焚燒此等塑料熱解油以便產生電力及/或用作工業或城市供熱鍋爐中之燃料。

【0003】 另一用於提純塑料熱解油之途徑為使用此等塑料熱解油作為蒸汽裂解單元之原料以便(再)產生烯烴，該等烯烴為某些聚合物之組成單體。然而，塑料廢料通常為若干聚合物之混合物，例如聚乙烯、聚丙烯、聚對苯二甲酸伸乙酯、聚氯乙烯或聚苯乙烯之混合物。此外，視用途而定，除聚合物之外，塑料可含有其他化合物，諸如塑化劑、顏料、染料或亦有聚合催化劑殘餘物。塑料廢料可另外含有少量源自例如家庭廢料之

生質。一方面，廢料之處理，尤其是儲存、機械處理、分選、熱解，以及亦在另一方面，熱解油之儲存及輸送亦可引起腐蝕。因此，由塑料廢料熱解產生之油包含許多雜質，尤其二烯烴；金屬，特別是鐵、矽；或亦有鹵化化合物，尤其基於氯之化合物；雜元素，諸如硫、氧及氮；及不溶物質，其含量常常較高且與蒸汽裂解單元或位於蒸汽裂解單元下游之單元(尤其聚合過程及選擇性氫化過程)不相容。此等雜質可導致可操作性問題，且尤其導致腐蝕、焦化或催化劑失活問題，或亦導致目標聚合物使用中的不相容性問題。二烯烴之存在亦可導致熱解油之不穩定性問題，其特徵在於形成膠狀物。熱解油中可能存在之膠狀物及不溶物質可導致過程中之堵塞問題。

【0004】 此外，在蒸汽裂解階段期間，石化工業所需之輕烯烴，尤其乙烯及丙烯之產率很大程度上取決於送至蒸汽裂解之原料的品質。礦物局相關指數(Bureau of Mines Correlation Index；BMCI)通常用於表徵烴餾份(hydrocarbon cuts)。針對由原油產生之烴產物而來之此指數係自密度及平均沸點之量測結果計算：該指數對於線性石蠟等於0，且對於苯等於100。因此，其值隨著所分析產物具有縮合芳族結構而成比例地增加，環烷具有介於石蠟與芳族物之間的中間BMCI。總體而言，輕烯烴之產率在石蠟含量增加時增加，且因此在BMCI降低時增加。反之，非所需重化合物及/或焦炭之產率在BMCI增加時增加。

【0005】 文獻WO 2018/055555提出一種用於再循環塑料廢料之總體方法，其極其普遍且相對複雜，範圍自熱解塑料廢料之階段至蒸汽裂解階段不等。申請案WO 2018/055555之方法尤其包含：較佳地在相當嚴格之條件下，尤其在溫度方面，例如在260°C與300°C之間的溫度下，對直

接自熱解產生之液相進行加氫處理的階段；分離加氫處理流出物之階段；及隨後較佳地在例如260°C與400°C之間的高溫下對分離出之重流出物進行加氫去烷基化的階段。

【0006】 未公開之專利申請案FR 21/00.026描述一種處理塑料熱解油之方法，其包含：

a)在至少氫氣及至少一種氫化催化劑存在下在140°C與340°C之間的平均溫度下氫化該原料，階段a)之出口溫度至少比階段a)之入口溫度高15°C，以便獲得氫化流出物；

b)在至少氫氣及至少一種加氫處理催化劑存在下加氫處理該氫化流出物，以便獲得加氫處理流出物，階段b)之平均溫度大於階段a)之平均溫度；

c)在水性物料流存在下在50°C與370°C之間的溫度下分離加氫處理流出物，以便獲得至少一種氣體流出物、水性液體流出物及烴類液體流出物。

【0007】 在此申請案FR 21/00.026中，二烯烴之氫化及一部分加氫處理反應，尤其一部分烯烴氫化及加氫去金屬反應，尤其矽之保留係在同一個階段(階段a))中且在足以限制催化劑失活的溫度下進行。此同一階段亦使得有可能受益於來自氫化反應，尤其一部分二烯烴之氫化反應之熱，以便在此階段中具有不斷上升之溫度曲線，且因此能夠消除對在催化氫化區段與催化加氫處理區段之間的加熱裝置的需求。

【0008】 溫度之控制在階段a)中至關重要且必須滿足拮抗性約束。一方面，入口溫度及在整個氫化反應區段中之溫度必須足夠低以便使得有可能在氫化反應區段開始時氫化二烯烴及烯烴。另一方面，氫化反應區段

之入口溫度必須足夠高以便防止催化劑失活。由於氫化反應，尤其一部分烯烴及二烯烴之氫化為高度放熱的，所以隨後在氫化反應區段中觀測到上升之溫度曲線。在該區段結束時之此較高溫度使得有可能進行加氫去金屬及加氫去氯反應。

【0009】 因此，歸因於在此階段a)中進行之所有反應的高度放熱性質，對反應介質之溫度的控制被證明為極其重要的，因為過高的溫度水平會導致：

- 藉由動力學之熱加速效應，反應自我維持(self-sustainment)，實際上甚至失控，
- 非所需副反應，諸如催化劑之聚合、焦化或亦有裂解反應。

【0010】 已知將所獲得之一部分產物再循環至至少一個反應階段或至少一個反應階段上游有利地使得有可能一方面稀釋雜質，且另一方面控制反應階段中之溫度，反應階段中所涉及之反應可高度放熱。因此，申請案FR 21/00.026描述使在分離及用水洗滌之階段c)之後所獲得之一部分產物再循環(在低溫條件下再循環)的可能性。

【0011】 本發明藉由提供用於處理包含塑料熱解油之原料的方法流程來提供對此關於再循環中放熱性之控制的原理的改良，該方法流程藉由在氫化階段a)之入口處使用熱液體之再循環、對溫度之精確控制、對放熱性及在不同催化區中發生之不同反應的改良管理來實現改良的可能。

【發明內容】

【0012】 更特定言之，本發明係關於一種處理包含塑料熱解油之原料的方法，其包含：

- a)在氫化反應區段中進行之氫化階段，該氫化反應區段採用至少一個

具有 n 個催化床之固定床反應器， n 為大於或等於1之整數，各催化床包含至少一種氫化催化劑，向該氫化反應區段至少饋入呈混合物形式的該原料與至少一部分由分離階段c)產生之液體流出物及包含氫氣之第一氣流，在 140°C 與 400°C 之間的平均溫度、 1.0 與 10.0 MPa abs. 之間的氫氣分壓及 0.1 與 10.0 h^{-1} 之間的小時空間速度下採用該氫化反應區段，以便獲得氫化流出物，

b)在加氫處理反應區段中進行之加氫處理階段，該加氫處理反應區段採用至少一個具有 n 個催化床之固定床反應器， n 為大於或等於1之整數，各催化床包含至少一種加氫處理催化劑，向該加氫處理反應區段至少饋入由階段a)產生之該氫化流出物及包含氫氣之第二氣流，在 250°C 與 430°C 之間的平均溫度、 1.0 與 10.0 MPa abs. 之間的氫氣分壓及 0.1 與 10.0 h^{-1} 之間的小時空間速度下採用該加氫處理反應區段，以便獲得加氫處理流出物，

c)分離階段，饋入由階段b)產生之該加氫處理流出物，在 200°C 與 450°C 之間的溫度下及與階段b)之壓力實質上一致的壓力下進行該分離階段，以便獲得至少一種第一氣體流出物及該液體流出物，該液體流出物之一部分再循環至階段a)上游，

d)分離階段，饋入由階段c)產生之該第一氣體流出物及該液體流出物之另一部分以及水溶液，在 20°C 與小於 200°C 之間的溫度下及與階段c)之壓力實質上一致或小於該壓力的壓力下進行該分離階段，以便獲得至少一種第二氣體流出物、水性流出物及烴流出物，

e)視情況選用之對全部或部分的由階段d)產生之該烴流出物進行之分餾階段，以便獲得至少一種第三氣體流出物及至少一種包含沸點小於或等

於175°C之化合物的第一烴餾份及包含沸點大於175°C之化合物的第二烴餾份，

f)視情況，在加氫裂解反應區段中進行之加氫裂解階段，該加氫裂解反應區段採用至少一個具有n個催化床之固定床反應器，n為大於或等於1之整數，各催化床包含至少一種加氫裂解催化劑，向該加氫裂解反應區段饋入至少一部分由階段d)產生之該烴流出物及/或至少一部分包含沸點大於175°C之化合物的由階段e)產生之該第二烴餾份以及包含氫氣之第三氣流，在250°C與450°C之間的平均溫度、1.5與20.0 MPa abs.之間的氫氣分壓及0.1與10.0 h⁻¹之間的小時空間速度下採用該加氫裂解反應區段，以便獲得第一加氫裂解流出物。

【0013】 本發明目標之一為控制氫化階段a)中之反應進展及放熱性，同時保證為不同反應且尤其在溫度方面需要特定操作條件的階段a)中之氫化的起始及控制所必需之熱量供應。

【0014】 本發明之另一目標為藉由在熱條件下及在高壓下使由階段c)產生之一部分液體流出物再循環來最大化能量之回收。此係因為為了達到階段a)中必需之入口溫度的能量至少部分地由由階段c)產生之一部分液體流出物之熱量提供，此使得有可能實現成本節省且亦降低CO₂排放。

【0015】 在階段a)上游混合原料與一部分液體流出物使得有可能稀釋原料中之雜質，且亦使得有可能對原料進行間接加熱。原料之間接加熱使得有可能避免在與壁接觸時直接加熱至高於200°C之溫度，該直接加熱會引起該原料之熱點，此會引起膠狀物及/或焦碳之形成且會引起積垢及用於加熱原料之系統以及催化劑床之壓降增加。

【0016】 本發明因此係關於一種加氫處理過程方案，同時使得可能

精確地控制氫化階段a)中所採用之反應溫度，且另外較佳地使得藉由使用氫化階段a)上游之熱液體的再循環而可能以間接方式加熱系統。

【0017】 根據本發明之方法之另一優點為藉由熱分離階段c)接著冷分離/洗滌階段d)之組合移除呈氯化銨鹽形式之氯。在階段a)及b)期間藉由氫化呈HCl形式之氯化化合物而釋放的氯離子(加氫去氯)及尤其在階段b)期間藉由氫化呈NH₃形式之含氮化合物而產生的氨(加氫去氮)藉助於階段c)之熱分離而在氣體流出物中留有極大部分。此係因為此分離階段c)之高溫防止藉由氯離子與銨離子之間的反應形成之氯化銨鹽沈澱。在階段d)中在較低溫度下分離出氣體流出物及一部分液體流出物引起此等氯化銨鹽沈澱。此階段d)用水洗滌使得有可能將此等鹽溶解於水性流出物中。因此獲得不含氯之烴流出物。

【0018】 根據本發明之方法的一個優點在於純化由塑料廢料熱解產生之油的其至少一部分雜質，使得有可能藉由將油直接併入燃料儲存單元或另外藉由使油與蒸汽裂解單元中之處理可相容來使油氫化並因此尤其能夠將其提純，以便尤其能夠以提高之產率獲得輕烯烴，該等輕烯烴可在聚合物製造中用作單體。

【0019】 本發明之另一優勢在於防止進行本發明方法的處理單元之阻塞及/或腐蝕風險，該等風險因塑料熱解油中存在(通常為大量)二烯烴、金屬及鹵化化合物而加劇。

【0020】 因此，本發明之方法使得有可能獲得由至少部分不含起始塑料熱解油之雜質的塑料熱解油產生之烴流出物，因此限制了此等雜質可尤其在蒸汽裂解單元及/或位於蒸汽裂解單元下游之單元(尤其聚合及氫化單元)中引起的可操作性問題，諸如腐蝕、焦化或催化劑失活問題。自由

塑料廢料熱解產生之油移除至少一部分雜質亦將使得有可能增大目標聚合物之應用範圍，用途之不相容性得以減少。

【0021】 根據一替代形式，該方法包含分餾階段e)。

【0022】 根據一替代性形式，該方法包含加氫裂解階段f)。

【0023】 根據一替代形式，在階段a)中，氫氣覆蓋度介於每 m^3 原料250與800 Sm^3 氫氣之間(Sm^3/m^3)。

【0024】 根據一替代形式，由分離階段c)產生之至少一部分液體流出物在再循環至氫化階段a)上游之前經預加熱。

【0025】 根據一替代形式，由階段c)產生的在階段a)中再循環之液體流出物與包含塑料熱解油之原料的重量比介於0.01與10之間。

【0026】 根據一替代形式，該方法包含預處理包含塑料熱解油之原料的階段a0)，預處理階段在氫化階段a)上游進行，且包含過濾階段及/或靜電分離階段及/或藉助於水溶液之洗滌階段及/或吸附階段。

【0027】 根據一替代形式，將由該分離階段d)產生之該烴流出物或由階段e)產生之該兩種液體烴餾份中之至少一者全部或部分送至蒸汽裂解階段g)中，該蒸汽裂解階段在至少一個熱解鍋爐中在700°C與900°C之間的溫度及0.05 MPa與0.3 MPa相對壓力之間的壓力下進行。

【0028】 根據一替代形式，階段a)之反應區段採用至少兩個在可置換模式下操作之反應器。

【0029】 根據一個替代形式，在階段a)上游注入含有胺及/或硫化化合物的物料流。

【0030】 根據一替代形式，使由階段c)、d)及/或e)產生之該氣體流出物及/或來自階段c)之該液體流出物及/或由階段d)產生之該烴流出物及/

或由階段e)產生之該第一烴餾份及/或該第二烴餾份經歷重金屬吸附階段。

【0031】 根據一替代形式，該氫化催化劑包含載體及加氫去氫功能體(hydro-dehydrogenating function)，該載體選自氧化鋁、二氧化矽、二氧化矽-氧化鋁、氧化鎂、黏土及其混合物，該加氫去氫功能體一方面包含至少一種VIII族元素及至少一種VIB族元素，或另一方面至少一種VIII族元素。

【0032】 根據一替代形式，該加氫處理催化劑包含載體及加氫去氫功能體，該載體選自由氧化鋁、二氧化矽、二氧化矽-氧化鋁、氧化鎂、黏土及其混合物組成之群，該加氫去氫功能體包含至少一種VIII族元素及/或至少一種VIB族元素。

【0033】 根據一替代形式，該方法另外包含在加氫裂解反應區段中進行之第二加氫裂解階段f')，該第二加氫裂解反應區段採用至少一個具有n個催化床之固定床反應器，n為大於或等於1之整數，各催化床包含至少一種加氫裂解催化劑，向該加氫裂解反應區段饋入至少一部分由該第一加氫裂解階段f)產生之該第一加氫裂解流出物及包含氫氣之氣流，在250°C與450°C之間的溫度、1.5與20.0 MPa abs.之間的氫氣分壓及0.1與10.0 h⁻¹之間的小時空間速度下採用該加氫裂解反應區段，以便獲得第二加氫裂解流出物。

【0034】 根據一替代形式，該加氫裂解催化劑包含載體及加氫去氫功能體，該載體選自鹵化氧化鋁、氧化硼及氧化鋁之組合、非晶形二氧化矽-氧化鋁及沸石，該加氫去氫功能體包含至少一種選自單獨的或呈混合物形式的鉻、鋁及鎢的VIB族金屬及/或至少一種選自鐵、鈷、鎳、鈦、

銻、鈮及鉑的VIII族金屬。

【0035】 本發明亦關於能夠藉由根據本發明之方法獲得且較佳藉此獲得的產物。

【0036】 根據此替代形式，相對於產物之總重量，產物包含：

- 以重量計小於或等於10.0 ppm之金屬元素總含量，
- 包括以重量計小於或等於200 ppb之鐵元素含量，及/或
- 以重量計小於或等於5.0 ppm之矽元素含量，及/或
- 以重量計小於或等於500 ppm之硫含量，及/或
- 以重量計小於或等於100 ppm之氮含量，及/或
- 以重量計小於或等於10 ppm之氯元素含量，及/或
- 以重量計小於或等於5 ppb之汞含量。

【0037】 根據本發明，除非另有指示，否則壓力為絕對壓力，亦書寫為abs.且以MPa絕對壓力(或MPa abs.)形式給出。

【0038】 根據本發明，「介於…與…之間」的表述及「在…與…之間」的表述等同且意謂區間之極限值包括於所描述的數值範圍中。若情況並非如此且若極限值不包括在所描述之範圍內，則將由本發明引入此類澄清。

【0039】 在本發明之含義中，給定階段之各種參數範圍，諸如壓力範圍及溫度範圍可單獨或以組合形式使用。舉例而言，在本發明之含義中，較佳壓力值範圍可與更佳溫度值範圍組合。

【0040】 在本發明之延續部分中，可描述本發明之特定及/或較佳實施例。當技術上可行時，該等實施例可分開實施或組合在一起而不受組合之限制。

【0041】 在下文中，根據CAS分類(CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press出版, D.R. Lide主編, 第81版, 2000-2001)給出化學元素族。舉例而言，根據CAS分類之VIII族對應於根據新IUPAC分類之8、9及10行金屬。

【0042】 金屬含量藉由X射線螢光量測。

【圖式簡單說明】

【0043】

圖1至圖2中提及之元件細節使得較好地理解本發明成為可能，而較好地理解本發明不受圖1至圖2中所繪示之特定實施例之限制。所呈現之各種實施例可單獨或彼此組合使用，而不受組合之限制。

圖1展現本發明之方法之特定實施例的圖式，該方法包含：

-對呈混合物形式的由塑料1熱解產生之烴原料與至少一部分由階段c)產生之再循環液體流出物9a且在富氫氣體2及視情況之由物料流3提供之胺以及視情況之由物料流4提供之硫化物存在下進行氫化之階段a)，其在至少一個包含至少一種氫化催化劑之固定床反應器中進行，以便獲得氫化流出物5；

-在氫氣6存在下加氫處理由階段a)產生之氫化流出物5的階段b)，其在至少一個包含至少一種加氫處理催化劑之固定床反應器中進行，以便獲得加氫處理流出物7；

分離該加氫處理流出物7之階段c)，其在高壓及高溫(HHPS)下進行，以便獲得至少一種第一氣體流出物8及液體流出物9，該液體流出物之一部分9a再循環至階段a)上游，

-分離階段d)，其在高壓及低溫(CHPS)下進行且饋入由階段c)產生之

第一氣體流出物8及液體流出物之另一部分9b以及水溶液10，使得有可能獲得至少一種包含氫氣之第二氣體流出物11、含有溶解鹽之水性流出物12及烴流出物13；

-視情況選用之分餾該烴流出物13之階段e)，其使得有可能獲得至少一種第三氣體流出物14、包含沸點小於或等於175°C之化合物的第一烴餾份15 (石腦油餾份)及包含沸點大於175°C之化合物的第二烴餾份16 (中間餾出物餾份)。

在階段e)結束時，可將包含沸點低於或等於175°C之化合物的第一烴餾份15之一部分送至蒸汽裂解過程中(未展現)。可將第一烴餾份15之另一部分饋入氫化階段a)及/或加氫處理階段b) (未展現)。

圖2展現基於圖1之圖式的本發明之方法之另一特定實施例的圖式。此圖式尤其包含加氫裂解階段f)，其中將由階段e)產生的包含沸點大於175°C之化合物的第二烴餾份16之至少一部分饋入此加氫裂解階段f)，在至少一個包含至少一種加氫裂解催化劑之固定床反應器中進行該加氫裂解階段且饋入氫氣17。將加氫裂解流出物18再循環至分離階段d)上游。

代替在氫化階段a)之入口處注入胺流3，而有可能在加氫處理階段b)之入口處、在分離階段c)之入口處、在加氫裂解階段f)之入口處注入該胺流，其何時存在或者不注入該胺流視原料之特性而定。

圖1及圖2中僅展現主要階段及主要物料流，以便使得較好地理解本發明成為可能。應清楚地理解，即使未展現，工序所需之所有設備物件均存在(滾筒、泵、交換器、烘箱、塔及其類似物)。亦應理解，如上文所描述之富氫氣流(供應或再循環)可注入至各反應器或催化床之入口處或兩個反應器或兩個催化床之間。亦可採用熟習此項技術者熟知用於純化及再循

環氫氣之構件。

【實施方式】

【0044】

原料

根據本發明，「塑料熱解油」為由塑料(較佳地尤其來源於收集及分選渠道之塑料廢料)之熱解產生的在環境溫度下有利地呈液體形式之油。其亦可由磨損輪胎之熱解產生。

【0045】 其尤其包含烴化合物，特別是石蠟、單烯烴及/或二烯烴、環烷及芳族物之混合物。至少80重量%之此等烴化合物之沸點較佳低於700°C且較佳低於550°C。具體言之，根據熱解油來源，熱解油可包含至多70重量%之石蠟、至多90重量%之烯烴及至多90重量%之芳族物，應理解，石蠟、烯烴及芳族物之總和為100重量%之烴化合物。

【0046】 根據ASTM D4052方法在15°C下量測的熱解油之密度一般介於0.75與0.99 g/cm³之間，較佳介於0.75與0.95 g/cm³之間。

【0047】 塑料熱解油可另外包含且一般包含雜質，諸如金屬，尤其鐵、矽或鹵化化合物，尤其氯化化合物。此等雜質可以較高含量存在於塑料熱解油中，例如由鹵化化合物提供之以重量計至多350 ppm或甚至以重量計700 ppm、實際上甚至以重量計1000 ppm之鹵元素(尤其氯)，及以重量計至多100 ppm、實際上甚至以重量計200 ppm之金屬或半金屬元素。鹼金屬、鹼土金屬、過渡金屬、p區塊金屬及類金屬可類似於金屬性質之污染物，稱為金屬或金屬元素或半金屬元素。具體言之，由塑料廢料熱解產生的可能包含於油中之金屬或金屬元素或半金屬元素包含矽、鐵或此等兩種元素。塑料熱解油亦可包含其他雜質，諸如尤其由硫化物、氧化合

物及/或氮化合物提供之異源元素，以重量計含量一般小於10,000 ppm之異源元素且較佳以重量計小於4000 ppm之異源元素。塑料熱解油亦可包含其他雜質，諸如重金屬，例如汞、砷、鋅及鉛，例如以重量計至多100 ppb亦或以重量計200 ppb之汞。

【0048】 根據本發明之方法之原料包含至少一種塑料熱解油。該原料可僅由塑料熱解油組成。較佳地，相對於原料之總重量，該原料包含至少50重量%，較佳在70重量%與100重量%之間的塑料熱解油，亦即較佳在50重量%與100重量%之間，且較佳在70重量%與100重量%之間的塑料熱解油。

【0049】 根據本發明之方法之原料除塑料熱解油以外亦可包含習知石油原料或由生質轉化產生之原料，其隨後與原料之塑料熱解油進行共處理。

【0050】 習知石油原料可有利地為石腦油、製氣油或真空製氣油型之餾份或餾份混合物。

【0051】 由生質轉化產生之原料宜選自植物油、海藻油或藻類油、魚油、廢食品油及植物或動物來源之脂肪，或此類原料之混合物。該植物油可有利地為完全或部分地原始或精煉的，且由選自以下之植物產生：油菜、向日葵、大豆、棕櫚、橄欖、椰子、椰子核、蓖麻油植物、棉花植物、花生油、亞麻籽油及海芥藍油，及所有例如藉由基因修飾或雜交由向日葵或油菜產生之油，此清單並非限制性的。該等動物脂肪宜選自鯨脂及由來自食品行業或由餐飲行業產生之殘餘物構成的脂肪。亦可使用炸油，各種動物油，諸如魚油、牛脂或豬油。

【0052】 由生質轉化產生之原料亦可選自來源於用於熱或催化轉化

生質之方法的原料，諸如藉由各種液化方法，諸如水熱液化或熱解由生質，尤其木質纖維素生質產生之油。術語「生質」係指來源於近來活生物體之材料，其包含植物、動物及其副產物。術語「木質纖維素生質」表示來源於植物或其副產物之生質。木質纖維素生質由碳水化合物聚合物(纖維素、半纖維素)及芳族聚合物(木質素)構成。

【0053】 由生質轉化產生之原料亦可有利地選自由紙張製造行業產生之原料。

【0054】 塑料熱解油可由熱或催化熱解處理產生亦或由熱解(在催化劑及氫氣存在下熱解)製備。

【0055】

預處理(視情況選用)

包含塑料熱解油之該原料可有利地在氫化階段a)之前的視情況選用之預處理階段a0)中經預處理，以便獲得饋入階段a)的經預處理之原料。

【0056】 此視情況選用之預處理階段a0)使得有可能減少可能存在於包含塑料熱解油之原料中的污染物及固體顆粒之量，尤其鐵及/或矽及/或氯之量。因此，特別是在該原料以重量計包含大於10 ppm、尤其以重量計大於20 ppm、更尤其以重量計大於50 ppm之金屬元素及/或固體顆粒時，且特別是在該原料以重量計包含大於5 ppm之矽、更尤其以重量計大於10 ppm、實際上以重量計甚至大於20 ppm之矽時，宜進行對包含塑料熱解油之原料預處理的視情況選用之階段a0)。同樣地，特別是在該原料以重量計包含大於10 ppm、尤其以重量計大於20 ppm、更尤其以重量計大於50 ppm之氯時，宜進行對包含塑料熱解油之原料預處理的視情況選用之步驟a0)。

【0057】 該視情況選用之預處理階段a0)可藉由熟習此項技術者已知之任何使得有可能減少污染物之量的方法進行。其可尤其包含過濾階段及/或靜電分離階段及/或藉助於水溶液之洗滌階段及/或吸附階段。

【0058】 該視情況選用之預處理階段a0)宜在0°C 與150°C 之間、較佳5°C 與100°C 之間的溫度下且在0.15與10.0 MPa abs.之間、較佳在0.2與1.0 MPa abs.之間的壓力下進行。

【0059】 根據一替代形式，該視情況選用之預處理階段a0)在吸附區段中進行，該吸附區段在至少一種比表面積大於或等於100 m²/g、較佳地大於或等於200 m²/g之吸附劑(較佳為氧化鋁型)存在下操作。該至少一種吸附劑之比表面積宜小於或等於600 m²/g，尤其小於或等於400 m²/g。吸附劑之比表面積為藉由BET方法量測之表面積，亦即根據自週期性雜誌 *The Journal of the American Chemical Society*, 6Q, 309 (1938)中描述的 Brunauer-Emmett-Teller法制定的標準ASTM D 3663-78，藉由氮吸附測定比表面積。

【0060】 有利地，該吸附劑包含小於1重量%之金屬元素且較佳不含金屬元素。吸附劑之金屬元素應理解為意謂元素週期表第6族至第10族之元素(新IUPAC分類)。吸附區段中原料之滯留時間一般在1與180分鐘之間。

【0061】 視情況選用之階段a0)之該吸附區段包含含有該吸附劑的至少一個吸附塔，較佳地包含至少兩個吸附塔，較佳地二至四個吸附塔。當吸附區段包含兩個吸附塔時，一個操作模式可以是「擺動(swing)」操作，其中塔之一為在線的，亦即處於操作狀態，而另一塔為備用的。當在線塔中之吸附劑耗費時，將此塔隔離，而使備用塔在線，亦即處於操作狀

態。耗費之吸附劑可隨後在原處再生及/或用新鮮吸附劑替換，以便使含有該吸附劑之塔在另一塔已經隔離後又能夠恢復在線。

【0062】 另一操作模式為使至少兩個塔在串聯下操作。當置於頭端之塔之吸附劑耗費時，隔離此第一塔，且耗費之吸附劑在原處再生或用新鮮吸附劑替換。隨後使最末位置之塔恢復在線，以此類推。此操作被稱為可置換模式，或根據可置換反應器系統(Permutable Reactor System)之術語PRS，亦或「搖曳(lead and lag)」。至少兩個吸附塔之組合可克服歸因於可存在於待處理塑料熱解油中的金屬污染物、二烯烴、由二烯烴產生之膠狀物及不溶物質的聯合作用所致的吸附劑之可能潛在快速毒化及/或堵塞。此原因在於，存在至少兩個吸附塔有助於有利地在不停止預處理單元，實際上甚至該過程之情況下替換及/或再生吸附劑，因此使得有可能降低堵塞風險且因此避免由於堵塞停止單元，從而控制成本及限制吸附劑消耗。

【0063】 根據另一替代形式，該視情況選用之預處理階段a0)在用水溶液(例如水)或酸性或鹼性溶液進行洗滌之區段中進行。此洗滌區段可包含設備之物件，其使得有可能使原料與水溶液接觸且分離各相以便一方面獲得經預處理之原料，且另一方面獲得包含雜質之水溶液。在此等設備之物件中，可存在例如攪拌反應器、傾析器、混合器傾析器及/或並流或逆流洗滌塔。

【0064】 該視情況選用之預處理階段a0)亦可視情況饋入至少一部分由該方法之階段c)產生之液體流出物，及/或一部分由階段e)產生之包含沸點小於或等於175°C之化合物的第一烴餾份，及/或一部分由階段e)產生之包含沸點大於175°C之化合物的第二烴餾份，其與包含塑料熱解油之原料

呈混合物形式，或與該原料分離。再循環至少一部分由階段c)產生之液體流出物使得有可能尤其增加沈降且因此在視情況選用之過濾之後改良原料之預處理。

【0065】 因此，該視情況選用之預處理階段a0)使得有可能獲得經預處理之原料，其隨後饋入氫化階段a)。

【0066】

氫化階段a)

根據本發明，該方法包含在氫化反應區段中進行之氫化階段a)，該氫化反應區段採用至少一個具有n個催化床之固定床反應器，n為大於或等於1之整數，各催化床包含至少一種氫化催化劑，向該氫化反應區段至少饋入呈混合物形式的視情況經預處理之該原料與至少一部分由階段c)產生之液體流出物及包含氫氣之第一氣流，在140°C與400°C之間的平均溫度、1.0與10.0 MPa abs.之間的氫氣分壓及0.1與10.0 h⁻¹之間的小時空間速度下採用該氫化反應區段，以便獲得氫化流出物，

【0067】 階段a)尤其在使得有可能在氫化反應區段開始時進行二烯烴及烯烴之氫化的溫度及氫氣壓力條件下進行，同時藉由溫度曲線之上升，使得有可能進行加氫去金屬及加氫去氯，尤其是在氫化反應區段結束時進行。注入所需量之氫氣以便使得有可能塑料熱解油中所存在之二烯烴及烯烴的至少一部分氫化、金屬之至少一部分之加氫去金屬、尤其矽之保留以及氯之至少一部分之轉化(得到HCl)。因此，二烯烴及烯烴之氫化使得有可能避免或至少限制「膠狀物」之形成，亦即二烯烴及烯烴之聚合及因此可阻塞加氫處理階段b)之反應區段的寡聚物及聚合物之形成。在階段a)期間氫化、加氫去金屬及尤其保留矽，同時使得有可能限制加氫處理階

段b)之反應區段的催化劑失活。此外，階段a)之條件使得有可能轉化至少一部分氯。

【0068】 溫度之控制在此階段為重要的且必須滿足拮抗約束。一方面，入口溫度及在整個氫化反應區段中之溫度必須足夠低以便使得有可能在氫化反應區段開始時氫化二烯烴及烯烴。另一方面，氫化反應區段之入口溫度必須足夠高以防止催化劑失活。由於氫化反應，尤其一部分烯烴及二烯烴之氫化為高度放熱的，所以隨後在氫化反應區段中觀測到上升之溫度曲線。在該區段結束時之此較高溫度使得有可能進行加氫去金屬及加氫去氯反應。因此，階段a)之反應區段的出口溫度大於階段a)之反應區段的入口溫度，通常大至少3°C，較佳至少5°C。

【0069】 階段a)中之溫度，不論此溫度為反應區段之平均溫度(WABT)、入口溫度亦或階段a)中反應區段之入口與出口之間的升高之溫度，可尤其藉由一部分由階段c)產生之液體流出物之再循環速率及/或再循環流出物之溫度來控制。

【0070】 階段a)之反應區段之入口與出口之間的溫度差與氣體(氫氣)或液體冷卻流，尤其一部分由階段c)產生之液體流出物的注入可相容。

【0071】 階段a)之反應區段之入口與出口之間的溫度差僅僅歸因於反應區段中進行之化學反應之放熱性且因此在不使用加熱構件(烘箱、熱交換器等)之情況下可相容。

【0072】 階段a)之反應區段的入口溫度介於135°C與397°C之間，較佳介於240°C與347°C之間。

【0073】 階段a)之反應區段的出口溫度介於138°C與400°C之間，較

件下獲取)體積流動速率相對於「新鮮」原料(亦即待處理之原料，視情況為經預處理之原料，不考慮再循環餾份(fraction)，且尤其不考慮由階段c)產生之再循環液體流出物)體積流動速率之比(單位為每 m^3 原料 H_2 之標準 m^3 ，表示 Sm^3)。

【0079】 饋入階段a)之該反應區段的包含氫氣(H_2)之氣流的量有利地使得氫氣覆蓋度在每 m^3 原料100與1500 Sm^3 氫氣之間(Sm^3/m^3)，較佳地每 m^3 原料200與1000 Sm^3 氫氣之間(Sm^3/m^3)，較佳地每 m^3 原料250與800 Sm^3 氫氣之間(Sm^3/m^3)。

【0080】 有利地，該階段a)之反應區段包含1與5個之間的反應器，較佳2與5個之間的反應器，且尤其較佳其包含兩個反應器。包含若干反應器之氫化反應區段之優點在於原料之最佳化處理，同時使得有可能降低催化床之堵塞風險並因此避免單元歸因於堵塞而停止。

【0081】 根據一較佳替代形式，此等反應器在可置換模式下操作，稱為可置換反應器系統之PRS，亦或為「搖曳」。至少兩個PRS模式下之反應器的組合使得有可能在不停止過程之情況下隔離反應器、排出耗費的催化劑、用新鮮催化劑再裝填反應器及使該反應器返回工作。PRS技術尤其描述於專利FR 2 681 871中。

【0082】 根據一尤其較佳替代形式，階段a)之氫化反應區段包含兩個在可置換模式下操作之反應器。

【0083】 有利地，例如過濾板類型之反應器內部件可用於防止反應器阻塞。過濾板之實例描述於專利FR 3 051 375中。

【0084】 有利地，該氫化催化劑包含載體，較佳無機載體，及加氫去氫功能體。

【0085】 根據一替代形式，加氫去氫功能體尤其包含至少一種VIII族元素，較佳選自鎳及鈷，及至少一種VIB族元素，較佳選自鉬及鎢。根據此替代形式，相對於催化劑之總重量，VIB及VIII族金屬元素之總含量(表述為氧化物)較佳介於1重量%與40重量%之間，較佳5重量%至30重量%。當金屬為鈷或鎳時，金屬含量分別表述為CoO及NiO。當金屬為鉬或鎢時，金屬含量分別表述為MoO₃及WO₃。

【0086】 VIB族金屬(一或多種金屬)相對於VIII族金屬(一或多種金屬)的重量(表述為金屬氧化物)比較佳介於1與20之間且較佳介於2與10之間。

【0087】 根據此替代形式，該階段a)之反應區段包含例如氫化催化劑，該氫化催化劑包含在較佳無機載體，較佳氧化鋁載體上的0.5重量%至12重量%之鎳(較佳0.9重量%至10重量%之鎳)(表述為氧化鎳NiO相對於該催化劑之重量)及1重量%至30重量%之鉬(較佳3重量%至20重量%之鉬)(表述為氧化鉬MoO₃相對於該催化劑之重量)。

【0088】 根據另一替代形式，加氫去氫功能體包含且較佳由至少一種VIII族元素，較佳鎳組成。根據此替代形式，氧化鎳之含量相對於該催化劑之重量較佳在1重量%與50重量%之間，較佳在10重量%與30重量%之間。此類型之催化劑較佳以其還原形式用於較佳無機載體上，較佳用於氧化鋁載體上。

【0089】 該氫化催化劑之載體較佳選自氧化鋁、二氧化矽、矽氧化鋁、氧化鎂、黏土及其混合物。該載體可包括摻雜化合物，尤其選自以下之氧化物：氧化硼(尤其三氧化二硼)、氧化鋯、二氧化鈾、氧化鈦、五氧化二磷及此等氧化物之混合物。較佳地，該氫化催化劑包含視情況摻雜有

磷及視情況硼之氧化鋁載體。當存在五氧化二磷 P_2O_5 時，其濃度相對於氧化鋁之重量為小於10重量%且有利地相對於氧化鋁之總重量為至少0.001重量%。當存在三氧化二硼 B_2O_3 時，其濃度相對於氧化鋁之重量為小於10重量%且有利地相對於氧化鋁之總重量為至少0.001重量%。所使用之氧化鋁可為例如 γ (gamma)或 η (eta)氧化鋁。

【0090】 該氫化催化劑例如呈擠出物形式。

【0091】 極佳地，除了上文所描述之氫化催化劑以外，階段a)亦可採用至少一種用於階段a)之氫化催化劑，該氫化催化劑包含在氧化鋁載體上的小於1重量%之鎳及至少0.1重量%之鎳(較佳0.5重量%之鎳) (表述為氧化鎳NiO相對於該催化劑之重量)，及小於5重量%之鉬及至少0.1重量%之鉬(較佳0.5重量%之鉬) (表述為氧化鉬 MoO_3 相對於該催化劑之重量)。未高度負載有金屬之此催化劑可較佳置於上文所描述之氫化催化劑上游或下游。

【0092】 該氫化階段a)使得有可能獲得氫化流出物，亦即烯烴，尤其二烯烴及金屬，尤其矽之含量降低的流出物。在階段a)結束時獲得的氫化流出物之雜質(尤其二烯烴)的含量相對於包括於該方法之原料中之相同雜質(尤其二烯烴)的含量有所降低。氫化階段a)一般使得有可能轉化含於初始原料中之至少40%，且較佳至少60%之二烯烴以及至少40%，且較佳至少60%之烯烴。藉由雙鍵飽和而排出之熱量使得有可能升高反應介質之溫度且引發加氫處理反應，尤其至少部分移除其他污染物，諸如矽及氯。較佳地，初始原料之至少50%及更佳至少75%之氯及矽在階段a)期間被移除。在氫化階段a)結束時獲得的氫化流出物較佳地直接送至加氫處理階段b)中。

【0093】**加氫處理階段b)**

根據本發明，處理方法包含在加氫處理反應區段中進行之加氫處理階段b)，該加氫處理反應區段採用至少一個具有n個催化床之固定床反應器，n為大於或等於1之整數，各催化床包含至少一種加氫處理催化劑，向該加氫處理反應區段至少饋入由階段a)產生之該氫化流出物及包含氫氣之第二氣流，在250°C與430°C之間的平均溫度、1.0與10.0 MPa abs.之間的氫氣分壓及0.1與10.0 h⁻¹之間的小時空間速度下採用該加氫處理反應區段，以便獲得加氫處理流出物。

【0094】 有利地，階段b)採用熟習此項技術者熟知的加氫處理反應，且更具體言之，諸如芳族物之氫化、加氫去硫及加氫去氮之加氫處理反應。此外，繼續剩餘鹵化化合物及烯烴之氫化以及加氫去金屬。

【0095】 宜在與氫化階段a)之反應區段中所使用之壓力相等的壓力下，但在比氫化階段a)之反應區段之平均溫度高的平均溫度下採用該加氫處理反應區段。因此，宜在250°C與430°C之間、較佳280°C與380°C之間的平均加氫處理溫度下，在1.0與10.0 MPa abs.之間的氫氣分壓下，且在0.1與10.0 h⁻¹之間、較佳0.1與5.0 h⁻¹之間、較佳0.2與2.0 h⁻¹之間、較佳0.2與1 h⁻¹之間的小時空間速度(HSV)下採用該加氫處理反應區段。階段b)中之氫氣覆蓋度有利地介於每m³饋入階段a)之新鮮原料100與1500 Sm³氫氣之間，較佳每m³饋入階段a)之新鮮原料200與1000 Sm³氫氣之間，且較佳每m³饋入階段a)之新鮮原料250與800 Sm³氫氣之間。平均溫度(WABT)、HSV及氫氣覆蓋度的定義對應於上文所描述之彼等定義。

【0096】 宜在第一操作反應器之第一催化床的水平面上向該加氫處

理反應區段至少饋入由階段a)產生之該氫化流出物及包含氫氣之第二氣流。視情況，亦可另外向該階段b)之反應區段饋入至少一部分由階段c)產生之液體流出物。

【0097】 有利地，該階段b)在包含具有n個催化床之至少一個，較佳在一與五個之間的固定床反應器的加氫處理反應區段中進行，n為大於或等於一、較佳在一與十之間的整數，較佳在二與五之間，該(等)床各自包含至少一種，且較佳不超過十種加氫處理催化劑。當反應器包含若干催化床時，亦即至少兩個，較佳地在兩個與十個之間，較佳在兩個與五個催化床之間，該等催化床在該反應器中較佳地串聯配置。

【0098】 當階段b)在包含若干反應器，較佳兩個反應器之加氫處理反應區段中進行時，此等反應器可串聯及/或並聯操作及/或在可置換(或PRS)模式及/或擺動模式下操作。各種視情況選用之操作模式、PRS模式(或搖曳)及擺動模式已為熟習此項技術者所熟知且有利地在上文進行定義。

【0099】 在本發明之另一實施例中，該加氫處理反應區段包含含有n個催化床之單個固定床反應器，n為大於或等於一、較佳地介於一與十之間的整數，較佳介於二與五之間。

【0100】 在一尤其較佳實施例中，階段a)之氫化反應區段包含在可置換模式下操作之兩個反應器，繼之以包含單個固定床反應器之階段b)之加氫處理反應區段。

【0101】 有利地，用於該階段b)中之該加氫處理催化劑可選自已知的尤其用於處理石油餾份之加氫去金屬催化劑、加氫處理催化劑或矽清除催化劑及其組合。已知加氫去金屬催化劑為例如專利EP 0 113 297、EP 0

113 284、US 5 221 656、US 5 827 421、US 7 119 045、US 5 622 616及US 5 089 463中所描述之彼等催化劑。已知加氫處理催化劑為例如專利EP 0 113 297、EP 0 113 284、US 6 589 908、US 4 818 743或US 6 332 976中所描述之彼等催化劑。已知矽清除催化劑為例如描述於專利申請案CN 102051202及US 2007/080099中之彼等催化劑。

【0102】 具體言之，該加氫處理催化劑包含載體，較佳無機載體，及至少一種具有加氫去氫功能體之金屬元素。具有加氫去氫功能體之該金屬元素有利地包含至少一種VIII族元素，較佳選自由鎳及鈷組成之群，及/或至少一種VIB族元素，較佳選自由鉬及鎢組成之群。相對於催化劑之總重量，VIB及VIII族金屬元素之總含量(表述為氧化物)較佳介於0.1重量%與40重量%之間，較佳5重量%至35重量%。當金屬為鈷或鎳時，金屬含量分別表述為CoO及NiO。當金屬為鉬或鎢時，金屬含量分別表述為MoO₃及WO₃。VIB族金屬(一或多種金屬)相對於VIII族金屬(一或多種金屬)的重量(表述為金屬氧化物)比較佳在1.0與20之間且較佳在2.0與10之間。舉例而言，該方法之階段b)之加氫處理反應區段包含加氫處理催化劑，其包含在無機載體上，較佳在氧化鋁載體上的0.5與10重量%之間的鎳、較佳1與8重量%之間的鎳(表述為氧化鎳NiO相對於加氫處理催化劑之總重量)，及1.0與30重量%之間的鉬、較佳3.0與29重量%之間的鉬(表述為氧化鉬MoO₃相對於加氫處理催化劑之總重量)。

【0103】 該加氫處理催化劑之載體有利地選自氧化鋁、二氧化矽、矽氧化鋁、氧化鎂、黏土及其混合物。該載體可另外包括摻雜化合物，尤其選自以下之氧化物：氧化硼(尤其三氧化二硼)、氧化鋯、二氧化鈾、氧化鈦、五氧化二磷及此等氧化物之混合物。較佳地，該加氫處理催化劑包

含氧化鋁載體，較佳為摻雜有磷及視情況硼之氧化鋁載體。當存在五氧化二磷 P_2O_5 時，其濃度相對於氧化鋁之重量為小於10重量%且有利地相對於氧化鋁之總重量為至少0.001重量%。當存在三氧化二硼 B_2O_3 時，其濃度相對於氧化鋁之重量為小於10重量%且有利地相對於氧化鋁之總重量為至少0.001重量%。所使用之氧化鋁可為例如 γ (gamma)或 η (eta)氧化鋁。

【0104】 該加氫處理催化劑係例如呈擠出物形式。

【0105】 有利地，該方法之階段b)中所用之該加氫處理催化劑呈現大於或等於 $250\text{ m}^2/\text{g}$ 、較佳大於或等於 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 之比表面積。該加氫處理催化劑之比表面積宜小於或等於 $800\text{ m}^2/\text{g}$ ，較佳小於或等於 $600\text{ m}^2/\text{g}$ ，尤其小於或等於 $400\text{ m}^2/\text{g}$ 。加氫處理催化劑之比表面積藉由BET方法量測，亦即根據自週期性雜誌*The Journal of the American Chemical Society*, 6Q, 309 (1938)中描述的Brunauer-Emmett-Teller法制定的標準ASTM D 3663-78，藉由氮吸附測定比表面積。此類比表面積使得有可能進一步改良污染物，尤其金屬，諸如矽之移除。

【0106】 根據本發明之另一態樣，如上文所描述之加氫處理催化劑另外包含一或多種含有氧及/或氮及/或硫之有機化合物。此催化劑通常由術語「加添加劑催化劑」表示。一般而言，有機化合物選自包含一或多種選自以下之化學官能基之化合物：羧基、醇、硫醇、硫醚、磺、亞磺、醚、醛、酮、酯、碳酸酯、胺、腈、醯亞胺、脞、脲及醯胺官能基，亦或包括呋喃環亦或糖之化合物。

【0107】 有利地，加氫處理階段b)使得有可能在氫化階段a)之後氫化至少80%且較佳所有剩餘烯烴，且亦使得原料中存在之其他雜質(諸如芳族化合物、金屬化合物、硫化物、氮化合物、鹵素化合物(尤其氯化

合物)及氧化合物)至少部分轉化。較佳地，階段b)之出口的氮含量以重量計小於100 ppm。階段b)亦可使得有可能進一步減少污染物之含量，諸如金屬之含量，尤其矽含量。較佳地，階段b)之出口處的金屬含量以重量計小於10 ppm且較佳以重量計小於2 ppm，且矽含量以重量計小於5 ppm。

【0108】 視待處理之初始原料中硫化合物之含量而定，含有硫化劑的物料流當存在時，可注入至氫化階段a)及/或加氫處理階段b)上游及/或加氫裂解階段中之一者之上游，較佳在氫化階段a)及/或加氫處理階段b)上游，以便確保足量的硫來形成或維持催化劑之活性實體(呈硫化形式)。此活化或硫化階段藉由熟習此項技術者熟知之方法，且有利地在磺基還原氛圍下在氫氣及硫化氫存在下進行。硫化劑較佳為H₂S氣體、元素硫、CS₂、硫醇、硫化物及/或聚硫化物，鑒於使催化劑硫化，沸點小於400°C之烴餾份含有硫化合物或用於烴原料活化之任何其他含硫化合物。該等含硫化合物有利地選自烷基二硫化物，諸如二硫二甲烷(DMDS)；烷基硫化物，諸如二甲硫；硫醇，諸如正丁基硫醇(或1-丁硫醇)；及三級壬基聚硫化物類型之聚硫化物化合物。催化劑亦可藉由待去硫之原料中所含有的硫發生硫化。較佳地，在硫化劑及烴原料存在下，催化劑在原處發生硫化。極佳地，在添加有添加劑二硫二甲烷之原料的存在下，催化劑在原處發生硫化。

【0109】

分離階段c)

根據本發明，處理方法包含饋入有由階段b)產生之加氫處理流出物的分離階段c)，該階段在200°C與450°C之間的溫度下且在與階段b)之壓力實質上一致的壓力下進行，以便獲得至少第一氣體流出物及液體流出物，

該液體流出物之一部分再循環至階段a)上游。

【0110】 分離階段c)為如下分離階段，其被稱為高壓或中壓高溫分離階段，亦以名稱熱高壓分離器(HHPS)為熟習此項技術者所知。因此，此階段c)較佳採用「熱高壓」分離器，壓力實質上等於階段b)之操作壓力。術語「壓力實質上等於階段b)之壓力」應理解為意謂階段b)之壓力相對於階段b)之壓力的壓力差在0 MPa與1 MPa之間，較佳0.005 MPa與0.3 MPa之間，且尤其較佳0.01 MPa與0.2 MPa之間。較佳地，階段c)之壓力為階段b)由於壓降而降低之壓力。

【0111】 進行分離時之溫度介於200°C與450°C之間，較佳介於220°C與330°C之間，且尤其較佳介於240°C與300°C之間。根據一較佳替代形式，且為了回收最熱，分離在可能最高但低於或等於階段b)之出口溫度的溫度下進行，此使得有可能避免或限制對來自階段b)之流出物之再加熱(且因此需要加熱)。根據另一替代形式，來自階段b)之流出物可在分離之前經再加熱或冷卻。

【0112】 有利地，調節由階段c)產生之再循環液體流出物之量，亦即所獲得之產物之再循環餾份，使得來自階段c)之再循環流與包含塑料熱解油之原料(亦即饋入整個過程的待處理之原料)之重量比小於或等於10，亦即小於或等於7，且較佳大於或等於0.001，較佳大於或等於0.01，且較佳等於或等於0.1。較佳地，調節由階段c)產生之再循環液體流出物之量，使得再循環流與包含塑料熱解油之原料的重量比介於0.01與10之間，較佳介於0.1與7之間，且尤其較佳介於0.2與5之間。此再循環速率使得在階段a)中控制溫度升高成為可能。此係因為當再循環速率較高時，原料之稀釋速率較高，且因此可藉由稀釋作用控制在階段a)之反應區段開始時，

尤其歸因於二烯烴之氫化反應的溫度升高。

【0113】 分離階段可有利地藉由熟習此項技術者已知之任何方法進行，諸如一或多個分離器(滾筒)及/或一或多個汽提塔之組合，該一或多個分離器及/或塔可視情況用汽提氣，例如富氫氣流饋入。較佳地，階段c)藉由單個分離器(滾筒)進行。

【0114】 高壓及高溫分離使得有可能一方面藉由一部分液體流出物之熱再循環使能量之回收最大化。此係因為為了達到階段a)中必需之入口溫度，能量至少部分地由一部分由階段c)產生之液體流出物之熱量提供，且亦使得有可能減少，實際上甚至消除了視情況選用之將原料直接加熱高於超過200°C之溫度的預加熱，以便防止膠狀物形成。此外，在高壓下使至少一部分液體流出物再循環之事實使得有可能節約用於其在階段a)中之加壓的能量。

【0115】 另一方面，高壓及高溫分離使得有可能將階段a)中再循環之液體流出物中所含的輕餾份(包含沸點低於或等於175°C之化合物的烴餾份或石腦油)之量降至最低。在此溫度下，流出物之幾乎所有輕餾份(石腦油)作為氣體流出物離開至分離/洗滌階段d)，然而，主要存在作為液相的原料之重餾份(包含沸點大於175°C之化合物的烴餾份或中間餾出物)。以此方式，在階段a)中pH_{2p}為有利的，因為若在高壓及高溫分離期間未至少部分移除輕餾份(石腦油)，則其可能部分蒸發且降低pH_{2p}。包含石腦油之輕餾份之移除可視情況藉由階段c)中所使用之至少一個分離器上游之略微減壓來增加，即使此用途並非較佳的，因為能量損失與減壓相關。用於提高包含石腦油之輕餾份之移除的另一選項可在於例如藉由在階段c)中注入富氫氣體進行汽提。

【0116】 根據一較佳替代形式，至少一部分由階段c)產生之加氫處理液體流出物在再循環至氫化階段a)上游之前，根據原料及氫氣之溫度及流動速率，可有利地經冷卻或經預加熱(必要時)，或保持在與分離階段c)之出口處相同的溫度下，從而進入的包含呈混合物形式的該原料與至少一部分由階段c)產生之該液體流出物及富氫氣體的材料流之溫度介於140°C與400°C之間，較佳介於220°C與350°C之間，且尤其較佳介於260°C與330°C之間。

【0117】 在至少一部分由分離階段c)產生之液體流出物在再循環至氫化階段a)上游之前經預加熱的情況下，該流出物視情況在再循環至氫化階段a)上游之前通過至少一個交換器及/或至少一個烘箱，以便調節該再循環液體流出物之溫度。

【0118】 在至少一部分由分離階段c)產生之液體流出物在再循環至氫化階段a)上游之前經冷卻的情況下，該流出物視情況在再循環至氫化階段a)上游之前通過至少一個交換器及/或至少一個冷卻塔，以便調節該再循環液體流出物之溫度。

【0119】 使用至少一部分由階段c)產生之液體流出物再循環至氫化階段a)上游，該至少一部分液體流出物可視需要經冷卻或預加熱(必要時)，或保持在與分離階段c)之出口處相同的溫度下，由此使得有可能視需要調節進入階段a)之材料流的溫度。

【0120】 根據一替代形式，原料在與至少一部分由階段c)產生之流出物混合之前可藉由直接加熱至至多200°C，較佳至多180°C，且尤其較佳至多150°C範圍內之溫度來預加熱。高於此溫度時，在直接加熱期間與壁接觸可引起膠狀物及/或焦碳之形成，其可引起積垢及用於加熱原料之

系統以及催化劑之床的壓降增加。將原料加熱至高於 150°C 、較佳高於 180°C 且尤其較佳高於 200°C 之溫度較佳藉由至少一部分由階段c)產生之流出物的間接加熱來進行。

【0121】 因此，藉由與較熱液體混合且不與經加熱壁接觸來使原料之溫度升高於 150°C 、較佳高於 180°C 且尤其較佳高於 200°C 。此使得有可能局部限制高溫。此係因為，在於熱交換器中或烘箱中加熱期間，為了達到給定的設定溫度 T ，熱側上之溫度必定必須大於 T 以便經濟地進行熱傳遞。熟習此項技術者熟知，穿過壁之熱通量首先取決於在該壁兩側上的溫度差及交換表面積。對於給定量之熱交換，冷側與熱側之間的較小溫度差將涉及較大交換表面積。此產生壁與冷流體接觸之溫度，該溫度高於通常稱為表面溫度之所需溫度。因此藉由與熱流體混合加熱使得有可能防止表面溫度效應且因此限制高溫區。藉由與惰性熱液體混合之此類型之加熱因此使得有可能限制非所需反應，諸如二烯烴之聚合(膠狀物之形成)及/或焦碳之形成，及調節階段a)中物料流之入口溫度，以便引發不飽和物之氫化反應，較佳在儘可能低的溫度下，同時藉由反應性實體之稀釋作用控制此等反應之放熱性。

【0122】 根據另一替代形式，原料藉由至少一部分由階段c)產生之流出物的間接加熱而經完全加熱。在此情況下，原料在與至少一部分由階段c)產生之流出物混合之前不經預加熱。

【0123】 因此，反應所必需之能量且更特定言之調節用於使雙鍵飽和之反應活化所必需之最低溫度主要藉由在階段a)上游混合包含塑料熱解油之該原料及富氫氣體與再循環的一部分由分離階段c)產生之液體流出物來達成，該一部分液體流出物已視情況經歷溫度之調節，且較佳已經預加

熱或冷卻，且尤其較佳已經預加熱。

【0124】 另一加熱流宜由源自氫氣供應之富氫氣體流出物及/或由分離階段d)產生之氣體流出物組成。源自氫氣供應之此富氫氣體流出物及/或由分離階段d)產生之氣體流出物的至少一部分宜作為與至少一部分由階段c)產生之液體流出物的混合物或分開地注入至階段a)上游。富氫氣流因此可有利地作為與至少一部分液體流出物之混合物而經預加熱或在混合之前分開預加熱，較佳藉由視情況通過至少一個交換器及/或至少一個烘箱或熟習此項技術者已知之任何其他加熱構件預加熱。

【0125】

分離階段d)

根據本發明，處理方法包含分離階段d)，其宜在至少一個洗滌/分離區段中進行，向該區段饋入由階段c)產生之第一氣體流出物及液體流出物之另一部分以及水溶液，在20°C與小於200°C之間的溫度下且在與階段c)之壓力實質上一致或小於該壓力的壓力下進行該分離階段，以便獲得至少第二氣體流出物、水性流出物及烴流出物。

【0126】 在至少一個液氣分離器中進行分離階段d)，該液氣分離器稱為高壓或中壓低溫液氣分離器，亦以名稱冷高壓分離器(CHPS)為熟習此項技術者所知。因此，此階段d)較佳採用「低溫高壓」分離器，壓力實質上等於階段c)之操作壓力。術語「壓力實質上等於階段c)之壓力」應理解為意謂階段c)之壓力相對於階段c)之壓力的壓力差在0 MPa與1 MPa之間，較佳0.005 MPa與0.3 MPa之間，且尤其較佳0.01 MPa與0.2 MPa之間。較佳地，階段d)之壓力為階段c)由於壓降而降低之壓力。在與階段c)之操作壓力實質上相同的壓力下操作分離階段d)之至少一部分的事實另外

促進氫氣之再循環。

【0127】 分離階段d)亦可在比階段c)之壓力低的壓力下進行。

【0128】 分離階段d)亦可包含在實質上等於階段c)之操作壓力之壓力下進行的(第一)分離階段，繼之以在與階段d)之各前述分離階段相同或更低的溫度下且在低於該階段之壓力下進行的至少一個其他分離階段。

【0129】 進行階段d)之分離時之溫度介於20°C 與小於200°C 之間，較佳介於25°C 與120°C 之間，且尤其較佳介於30°C 與70°C 之間。

【0130】 在歸因於氯化銨鹽之沈澱而在管線中阻塞之風險下在此溫度範圍內操作至關重要(且因此不會過多冷卻加氫轉化流出物)。

【0131】 階段d)之洗滌/分離區段可至少部分在洗滌及分離設備之共同或單獨物件中進行，此等設備之物件為熟知的(可在各種壓力及溫度下操作之液氣分離器、泵、熱交換器、洗滌塔及其類似物)。分離階段d)可例如包含用於自抽取之水性餾份汽提酸水之塔(亦稱為酸水汽提器)、用於洗滌酸氣以在再循環之前純化富氫氣體之塔、用於使經洗滌之液體流出物穩定以移除溶解之氣體的塔。

【0132】 當存在一個(或兩個)加氫裂解階段時(如下所述)，此階段d)可另外饋入有至少一部分由視情況選用之加氫裂解階段產生的加氫裂解流出物。

【0133】 在階段d)結束時獲得之氣體流出物有利地包含氫氣，較佳包含至少80體積%，較佳至少85體積%之氫氣。有利地，該氣體流出物可至少部分地再循環至氫化階段a)及/或加氫處理階段b)及/或加氫裂解階段f)，當其存在時，再循環系統可能包含純化區段。

【0134】 出於回收至少一種富氫氣體及/或輕烴，尤其乙烷、丙烷及

丁烷之目的，氣體流出物亦可形成額外分離之主體，其可有利地分開或以混合物形式送至蒸汽裂解階段g)之一或多個鍋爐中以便提高烯烴之總產率。

【0135】 在階段d)結束時獲得之水性流出物有利地包含銨鹽及/或鹽酸。

【0136】 此分離階段d)尤其使得有可能移除由氯離子與銨離子之間的反應形成的氯化銨鹽，該等氯離子尤其在階段a)及b)期間由呈HCl形式之氯化化合物之氯化及之後的水溶解釋放，該等銨離子尤其在階段b)期間由呈NH₃形式之含氮化合物的氯化產生及/或由胺之注入及之後的水溶解引入，且因此可限制歸因於氯化銨鹽沈澱的阻塞風險，尤其本發明方法之傳送管線及/或區段及/或至蒸汽裂解器之傳送管線中的阻塞風險。亦可移除由氯離子與銨離子之反應形成的鹽酸。

【0137】 視待處理之初始原料中氯化化合物之含量而定，含有胺(諸如單乙醇胺、二乙醇胺及/或單二乙醇胺)之物料流可注入至各催化階段上游，較佳氯化階段a)及/或加氫處理階段b)上游，較佳氯化階段a)上游，以便保證足夠量之銨離子與在加氫處理階段期間形成之氯離子組合，由此使得有可能限制鹽酸之形成，且因此限制下游之分離區段的腐蝕。

【0138】 有利地，分離階段d)包含在洗滌/分離區段之上游將水溶液注入至，較佳將水注入至氣體流出物與由階段c)產生之液體流出物之另一部分的混合物中，以便至少部分溶解氯化銨鹽及/或鹽酸，且因此改良氯化雜質之移除且降低歸因於氯化銨鹽積聚之阻塞風險。

【0139】 在本發明之視情況選用之實施例中，分離階段d)包含將水溶液注入至氣體流出物與由階段c)產生之液體流出物之另一部分的混合物

中，隨後洗滌/分離區段有利地包含分離之階段，該分離之階段使得有可能獲得至少一種帶銨鹽、經洗滌之液體烴流出物及經部分洗滌之氣體流出物的水性流出物。隨後可在液氣分離器中分離帶銨鹽及經洗滌之液體烴流出物之水性流出物，以便獲得該烴流出物及該水性流出物。該部分洗滌之氣體流出物可並行引入洗滌塔中，其中該部分洗滌之氣體流出物相繼循環至較佳具有與注入至加氫處理流出物中之水溶液相同的性質之水性物料流，其使得有可能至少部分且較佳完全移除部分洗滌之氣體流出物中所含有之鹽酸，且因此獲得該氣體流出物，較佳基本上包含氫氣及酸性水性物料流。由液氣分離器產生之該水性流出物可視情況與該酸性水性物料流混合，且視情況呈與該酸性水性物料流之混合物形式用於水再循環迴路中，以向分離階段d)饋入洗滌/分離區段之上游的該水溶液及/或洗滌塔中之該水性物料流。該水再循環迴路可包含水及/或鹼性溶液及/或排出物之供應使得有可能排出溶解之鹽。

【0140】 由分離階段d)產生之烴流出物部分或完全地直接送至蒸汽裂解單元之入口或視情況選用之分餾階段e)。較佳地，液體烴流出物部分或完全、較佳完全送至分餾階段e)。

【0141】

分餾階段e) (視情況選用)

根據本發明之方法可包含分餾全部或部分、較佳全部的由階段d)產生之烴流出物的階段，以便獲得至少第三氣流及至少兩種液體烴流，該兩種液體烴流為至少包含沸點低於或等於175°C，尤其在80°C與175°C之間的化合物之第一烴餾份(石腦油餾份)，及包含沸點高於175°C之化合物之第二烴餾份(中間餾出物餾份)。

【0142】 階段e)使得尤其有可能移除溶解於液體烴流出物中之氣體，諸如氨、硫化氫及具有1至4個碳原子之輕烴。

【0143】 視情況選用之分餾階段e)宜在小於或等於1.0 MPa abs.、較佳在0.1 MPa與1.0 MPa abs.之間的壓力下進行。

【0144】 根據一個實施例，階段e)可在有利地包含至少一個汽提塔的區段中進行，該至少一個汽提塔配備有包含回流槽之回流迴路。該汽提塔饋入有由階段d)產生之液體烴流出物及蒸气流。可在進入汽提塔之前視情況加熱由階段d)產生之液體烴流出物。因此，最輕化合物經夾帶至塔頂部及包含回流槽之回流迴路中，在該回流槽中進行氣體/液體分離。包含輕烴之氣相以氣流形式自回流槽抽取。包含沸點小於或等於175°C之化合物的烴餾份有利地自回流槽抽取。有利地在汽提塔底部抽取包含沸點大於175°C之化合物的烴餾份。

【0145】 根據其他實施例，分餾階段e)可採用汽提塔，繼之以蒸餾塔或僅蒸餾塔。

【0146】 包含沸點小於或等於175°C之化合物的第一烴餾份及包含沸點大於175°C之化合物的第二烴餾份(視情況混合)可完全或部分送至蒸汽裂解單元，在該蒸汽裂解單元之出口處可(再)形成烯烴以參與聚合物之形成。較佳地，僅將一部分該等餾份送至蒸汽裂解單元；該剩餘部分之至少一部分視情況再循環至該方法階段中之至少一者中及/或送至由習知石油原料產生之燃料儲存單元，例如用於儲存石腦油之單元、用於儲存柴油之單元或用於儲存煤油之單元。

【0147】 根據一較佳實施例，包含沸點小於或等於175°C之化合物的第一烴餾份已完全或部分送至蒸汽裂解單元，而包含沸點大於175°C之

化合物的第二烴餾份已送至加氫裂解階段及/或送至燃料儲存單元。

【0148】 在一特定實施例中，視情況選用之分餾階段e)可使得有可能獲得除氣流以外的包含沸點小於或等於175°C、較佳在80°C與175°C之間的化合物之石腦油餾份、包含沸點大於175°C且小於385°C之化合物的中間餾出物餾份及包含沸點大於或等於385°C之化合物的烴餾份，稱為重烴餾份。石腦油餾份可完全或部分地送至蒸汽裂解單元及/或送至用於儲存由習知石油原料產生之石腦油之單元；其亦可經再循環；中間餾出物餾份亦可完全或部分送至蒸汽裂解單元，或送至用於儲存由習知石油原料產生之柴油之單元，或亦經再循環；重餾份就其本身而言當其存在時可至少部分送至蒸汽裂解單元或送至加氫裂解階段。

【0149】 在另一特定實施例中，視情況選用之分餾階段e)可使得有可能獲得除氣流以外的包含沸點小於或等於175°C、較佳在80°C與175°C之間的化合物之石腦油餾份、包含沸點大於175°C且小於或等於280°C之化合物的煤油餾份、包含沸點大於280°C且小於385°C之化合物的柴油餾份及包含沸點大於或等於385°C之化合物的烴餾份，稱為重烴餾份。石腦油餾份、煤油餾份及/或柴油餾份可完全或部分送至蒸汽裂解單元，或分別送至由習知石油原料產生之石腦油、煤油或柴油池，或經再循環。重餾份就其本身而言當其存在時可至少部分送至蒸汽裂解單元或送至加氫裂解階段。

【0150】 在另一特定實施例中，將由階段e)產生的包含沸點小於或等於175°C之化合物的石腦油餾份分餾成包含沸點介於80°C與175°C之間的化合物的重石腦油餾份及包含沸點小於80°C之化合物的輕石腦油餾份，將該重石腦油餾份之至少一部分送至包含至少一個石腦油重整階段的芳族

複合設備中以便產生芳族化合物。根據此實施例，將輕石腦油餾份之至少一部分送至下文所描述之蒸汽裂解階段g)。

【0151】 出於至少回收輕烴(尤其乙烷、丙烷及丁烷)之目的，由分餾階段d)產生之氣體餾份可形成額外純化及分離之主體，該等輕烴可有利地單獨或以混合物形式送至蒸汽裂解階段g)之一或多個鍋爐中以便提高烯烴之總產率。

【0152】

加氫裂解階段f) (視情況選用)

根據一替代形式，本發明之方法可包含在分離階段d)之後進行的加氫裂解階段f)，其中該烴流出物的至少一部分由階段d)產生；或在分餾階段e)之後進行，其中第二烴餾份的至少一部分包含沸點大於175°C之化合物。

【0153】 有利地，階段f)採用熟習此項技術者熟知之加氫裂解反應，且具體言之使得有可能將重化合物(例如沸點大於175°C之化合物)轉化成由分餾階段e)產生之烴流出物中所含的沸點小於或等於175°C之化合物。可實行其他反應，諸如烯烴或芳族物之氫化、加氫去金屬、加氫去硫、加氫去氮及其類似反應。

【0154】 沸點大於175°C之化合物具有高BMCI，且相對於較輕化合物，含有更多環烷、環烷芳族及芳族化合物，因此產生較高C/H比率。此高比率導致蒸汽裂解器中之焦化，因此需要專用於此餾份之蒸汽裂解爐。當需要最小化此等重化合物(中間餾出物餾份)之產率及最大化輕化合物(石腦油餾份)之產率時，此等化合物可至少部分地藉由加氫裂解而轉化成輕化合物，餾份對於蒸汽裂解單元一般為有利的。

【0155】 根據一替代形式，本發明之方法可包含在加氫裂解反應區段中進行之加氫裂解階段f)，該加氫裂解反應區段採用至少一個具有n個催化床之固定床反應器，n為大於或等於1之整數，各催化床包含至少一種加氫裂解催化劑，向該加氫裂解反應區段饋入至少一部分由階段d)產生之該烴流出物及/或至少一部分包含沸點大於175°C之化合物的由階段e)產生之該第二烴餾份以及包含氫氣之第三氣流，在250°C與450°C之間的平均溫度、1.5與20.0 MPa abs.之間的氫氣分壓及0.1與10.0 h⁻¹之間的小時空間速度下採用該加氫裂解反應區段，以便獲得第一加氫裂解流出物。

【0156】 因此，宜在250°C與480°C之間、較佳320°C與450°C之間的平均溫度下，在1.5與20.0 MPa abs.之間、較佳3與18.0 MPa abs.之間的氫氣分壓下，及在0.1與10.0 h⁻¹之間、較佳0.1與5.0 h⁻¹之間、較佳0.2與4 h⁻¹之間的小時空間速度(HSV)下採用該加氫裂解反應區段。階段c)中之氫氣覆蓋度宜介於每m³饋入階段a)之新鮮原料80與2000 Sm³氫氣之間，較佳每m³饋入階段a)之新鮮原料200與1800 Sm³氫氣之間。平均溫度(WABT)、HSV及氫氣覆蓋度的定義對應於上文所描述之彼等定義。

【0157】 有利地，在等效於氫化階段a)或加氫處理階段b)之反應區段中所用之壓力的壓力下採用該加氫裂解反應區段。

【0158】 有利地，該階段f)在加氫裂解反應區段中進行，該加氫裂解反應區段包含至少一個，較佳在一個與五個之間的具有n個催化床之固定床反應器，n為大於或等於一，較佳在一與十之間，較佳在二與五之間的整數，該(等)床各自包含至少一種，且較佳不超過十種加氫裂解催化劑。當反應器包含若干催化床時，亦即至少兩個，較佳地在兩個與十個之間，較佳在兩個與五個催化床之間，該等催化床在該反應器中較佳地串聯

配置。

【0159】 加氫裂解流出物可至少部分地在氫化階段a)及/或在加氫處理階段b)及/或在分離階段d)中再循環。較佳地，其在分離階段d)中再循環。

【0160】 加氫裂解階段可在一個階段(階段f))或兩個階段(階段f)及f'))中進行。當在兩個階段中進行時，進行由第一加氫裂解階段f)產生之流出物的分離，使得可獲得包含沸點大於175°C之化合物的烴餾份(中間餾出物餾份)，將餾份引入至包含不同於第一加氫裂解反應區段f)之專用第二加氫裂解反應區段的第二加氫裂解階段f')中。當需要僅產生石腦油餾份時，此組態尤其合適。

【0161】 第二加氫裂解階段f')在加氫裂解反應區段中進行，採用至少一個具有n個催化床之固定床反應器，n為大於或等於1之整數，各固定床反應器包含至少一種加氫裂解催化劑，向該等加氫裂解反應區段饋入至少一部分由第一加氫裂解階段f)產生之第一加氫裂解流出物及包含氫氣之氣流，在250°C與450°C之間的平均溫度、1.5與20.0 MPa abs.之間的氫氣分壓及0.1與10.0 h⁻¹之間的小時空間速度下採用該加氫裂解反應區段，以便獲得第二加氫裂解流出物。第二加氫裂解階段中使用之較佳操作條件及催化劑為針對第一加氫裂解階段描述之彼等者。兩個加氫裂解階段中使用之操作條件及催化劑可相同或不同。

【0162】 該第二加氫裂解階段較佳在加氫裂解反應區段中進行，該加氫裂解反應區段包含至少一個，較佳在一個與五個之間的具有n個催化床之固定床反應器，n為大於或等於一，較佳在一與十之間，較佳在二與五之間的整數，該(等)床各自包含至少一種，且較佳不超過十種加氫裂解

催化劑。

【0163】 用於加氫裂解階段之此等操作條件一般使得有可能獲得單程產物轉化率，該等產物具有至少80體積%的化合物的沸點小於或等於175°C、較佳小於160°C且較佳小於150°C，大於15重量%且更佳在20重量%與95重量%之間。當在兩個加氫裂解階段中進行該方法時，第二階段中單程轉化率保持中等，以便最大化針對石腦油餾份之化合物的選擇率(沸點低於或等於175°C，尤其在80°C與小於或等於175°C之間)。單程轉化率受到在第二加氫裂解階段之迴路上所使用之高再循環比的限制。此比率定義為階段f)之饋入流動速率與階段a)之原料之流動速率的比率；較佳地，此比率介於0.2與4之間，較佳介於0.5與2.5之間。

【0164】 第二加氫裂解階段f)之加氫裂解流出物可至少部分地在氫化階段a)及/或加氫處理階段b)及/或分離階段d)中再循環。較佳地，其在分離階段d)中再循環。

【0165】 因此，加氫裂解階段不必使得有可能將沸點大於175°C之所有烴化合物(中間餾出物餾份)轉化為沸點小於或等於175°C之烴化合物(石腦油餾份)。在分餾階段e)之後，因此可保留沸點大於175°C之較多或較少顯著比例之化合物。為了增加轉化率，可將至少一部分此未經轉化之餾份引入第二加氫裂解階段f)中。可將另一部分排出。視方法之操作條件而定，相對於進入的原料，該排出物可介於0重量%與10重量%包含沸點大於175°C之化合物的餾份之間，且較佳在0.5重量%與5重量%之間。

【0166】 根據本發明，加氫裂解階段在存在至少一種加氫裂解催化劑之情況下發生。

【0167】 加氫裂解階段中使用之加氫裂解催化劑為熟習此項技術者

已知的組合酸官能性與加氫去氫功能體及視情況至少一種結合基質之雙官能性類型之習知加氫裂解催化劑。酸功能由具有高比表面積(通常為150至800 m²/g)、呈現表面酸性之載體提供，諸如鹵化(尤其氯化或氟化)氧化鋁、氧化鋁及氧化硼之組合、非晶形二氧化矽-氧化鋁及沸石。加氫去氫功能體由至少一種元素週期表VIB族金屬及/或至少一種VIII族金屬提供。

【0168】 較佳地，加氫裂解催化劑包含加氫去氫功能體，包含至少一種選自鐵、鈷、鎳、鈦、銻、鈀及鉑且較佳選自鈷及鎳的VIII族金屬。較佳地，該(等)催化劑亦包含至少一種選自單獨的或呈混合物形式之鉻、鋁及鎢且較佳選自鉻及鎢的VIB族金屬。NiMo、NiMoW或NiW類型之加氫去氫功能體較佳。

【0169】 較佳地，加氫裂解催化劑中之VIII族金屬的含量宜在0.5重量%與15重量%之間，且較佳地在1重量%與10重量%之間，百分比表述為氧化物重量相對於催化劑之總重量的百分比。當金屬為鈷或鎳時，金屬含量分別表述為CoO及NiO。

【0170】 較佳地，加氫裂解催化劑中之VIB族金屬之含量宜在5重量%與35重量%之間，且較佳地在10重量%與30重量%之間，百分比表述為氧化物重量相對於催化劑之總重量的百分比。當金屬為鉻或鎢時，金屬含量分別表述為MoO₃及WO₃。

【0171】 加氫裂解催化劑亦可視情況包含至少一種沈積在催化劑上且選自由磷、硼及矽形成之群的促進劑元素，視情況至少一種VIIA族元素(較佳氯、氟)，視情況至少一種VIIB族元素(較佳錳)，及視情況至少一種VB族元素(較佳鈮)。

【0172】 較佳地，加氫裂解催化劑包含選自單獨或呈混合物形式之

氧化鋁、二氧化矽、二氧化矽-氧化鋁、鋁酸鹽、氧化鋁-氧化硼、氧化鎂、二氧化矽-氧化鎂、氧化鋯、氧化鈦或黏土且較佳選自單獨或作為混合物之氧化鋁或二氧化矽-氧化鋁的至少一種氧化物類型之非晶形或不良結晶之多孔無機基質。

【0173】 較佳地，二氧化矽-氧化鋁含有大於50重量%之氧化鋁，較佳大於60重量%之氧化鋁。

【0174】 較佳地，加氫裂解催化劑亦視情況包含沸石，該沸石選自單獨的或與來自以下之其他沸石組合的Y沸石(較佳USY沸石)：單獨的或呈混合物形式的 β 沸石、ZSM-12沸石、IZM-2沸石、ZSM-22沸石、ZSM-23沸石、SAPO-11沸石、ZSM-48沸石或ZBM-30沸石。較佳地，該沸石為單獨的USY沸石。

【0175】 在該催化劑包含沸石之情況下，加氫裂解催化劑中之沸石之含量宜在0.1重量%與80重量%之間，較佳地在3重量%與70重量%之間，百分比表述為沸石相對於催化劑之總重量的百分比。

【0176】 較佳催化劑包含以下且較佳地由以下組成：至少一種VIB族金屬及視情況選用之至少一種VIII族非貴金屬、至少一種促進劑元素(較佳磷)、至少一種Y沸石及至少一種氧化鋁黏合劑。

【0177】 更佳之催化劑包含鎳、鉬、磷、USY沸石(且視情況亦為 β 沸石)及氧化鋁，且較佳地由以上各者組成。

【0178】 另一較佳催化劑包含鎳、鎢、氧化鋁及二氧化矽-氧化鋁且較佳地由以上各者組成。

【0179】 另一較佳催化劑包含鎳、鎢、USY沸石、氧化鋁及二氧化矽-氧化鋁，且較佳地由以上各者組成。

【0180】 該加氫裂解催化劑例如呈擠出物形式。

【0181】 在一替代形式中，在第二加氫裂解階段中採用之加氫裂解催化劑包含加氫去氫功能體，該加氫去氫功能體包含選自單獨或呈混合物形式之鈀及鉑之至少一種VIII族貴金屬。VIII族貴金屬之含量宜在0.01重量%與5重量%之間，且較佳地在0.05重量%與3重量%之間，百分比表述為氧化物(PtO或PdO)重量相對於催化劑之總重量的百分比。

【0182】 根據本發明之另一態樣，加氫裂解催化劑另外包含一或多種含有氧及/或氮及/或硫之有機化合物。此催化劑通常由術語「加添加劑催化劑」表示。一般而言，有機化合物選自包含一或多種選自以下之化學官能基之化合物：羧基、醇、硫醇、硫醚、砜、亞砜、醚、醛、酮、酯、碳酸酯、胺、脛、醯亞胺、脞、脲及醯胺官能基，亦或包括呋喃環亦或糖之化合物。

【0183】 氫化、加氫處理及加氫裂解階段之催化劑的製備為已知的且一般包含在載體上浸漬VIII族及VIB族金屬(當存在時)及視情況選用之磷及/或硼之階段，隨後乾燥，且隨後視情況進行煅燒。就加添加劑催化劑而言，製備一般藉由在引入有機化合物之後簡單乾燥而不煅燒來進行。術語「煅燒」在本文中應理解為意指在含有空氣或氧氣之氣體下在大於或等於200°C之溫度下的熱處理。在其在方法階段中之使用之前，催化劑一般經歷硫化以便形成活性實體。階段a)之催化劑亦可為以其還原形式使用之催化劑，因此其製備涉及還原階段。

【0184】 饋入氫化、加氫處理及加氫裂解反應區段的包含氫氣之氣流可由氫氣供應器組成及/或可由再循環氫氣(尤其是由分離階段d)產生之氫氣)組成。較佳地，宜在尤其串聯操作的各反應器之入口處及/或自反應

區段之第二個催化床開始的各催化床之入口處引入包含氫氣之額外氣流。此等額外氣流亦稱作冷卻流。冷卻流使得有可能控制所涉及反應通常高度放熱的反應器中之溫度。

【0185】 因此根據本發明之方法藉由處理塑料熱解油獲得之該煙流出物或該煙流呈現與蒸汽裂解單元入口處原料之規格相容的組成物。具體言之，煙流出物或該煙流之組合物較佳使得：

-金屬元素之總含量以重量計小於或等於10.0 ppm，較佳地以重量計小於或等於2.0 ppm，較佳地以重量計小於或等於1.0 ppm，且較佳地以重量計小於或等於0.5 ppm，其中：

矽(Si)元素之含量以重量計小於或等於5.0 ppm，較佳地以重量計小於或等於1 ppm，且較佳地以重量計小於或等於0.6 ppm，及/或鐵(Fe)元素之含量以重量計小於或等於200 ppb，

-硫含量以重量計小於或等於500 ppm，較佳地以重量計小於或等於200 ppm，及/或

-氮含量以重量計小於或等於100 ppm，較佳地以重量計小於或等於50 ppm，且較佳地以重量計小於或等於5 ppm，及/或

-瀝青烯之含量以重量計小於或等於5.0 ppm，及/或

-氯元素之總含量以重量計小於或等於10 ppm，較佳地以重量計小於1.0 ppm，及/或

-汞含量以重量計小於或等於5 ppb，較佳地以重量計小於3 ppb，及/或

-烯烴化合物(單烯烴及二烯烴)之含量小於或等於5.0重量%，較佳地小於或等於2.0重量%，且較佳地小於或等於0.1重量%。

【0186】 相對於考慮中物料流之總重量，以相對重量濃度、重量百分比(%)、重量百萬分率(ppm)或重量十億分率(ppb)形式給出含量。

【0187】 因此，根據本發明之方法使得有可能處理塑料熱解油以便獲得流出物，該流出物可完全或部分地注入至蒸汽裂解單元中。

【0188】

重金屬之吸附階段(視情況選用)

可對由分離階段c)及d)中之至少一者或分餾階段e)產生之任何氣體流出物及/或任何液體流出物進行視情況選用之重金屬之吸附階段。

【0189】 具體言之，氣體流出物可為由階段c)產生之第一氣體流出物及/或由階段d)產生之第二氣體流出物及/或由階段e)產生之第三氣體流出物。

【0190】 液體流出物可尤其為由階段c)產生之液體流出物及/或由階段d)產生之烴流出物及/或由階段e)產生之第一及/或第二烴餾份。

【0191】 視情況選用之吸附階段使得有可能消除或減少可能存在於該等氣體及液體流出物中之金屬雜質之量，尤其重金屬，諸如砷、鋅、鉛，且尤其汞之量。金屬雜質，且尤其重金屬存在於原料中。一些雜質，尤其基於汞，可在根據本發明之方法的一個階段中轉化。其轉化形式更易於截留。當意欲直接地或在已經受一或多個視情況選用之其他階段，諸如分餾階段e)之後將該等氣體及液體流出物中之至少一部分送至對於金屬雜質具有嚴格規定之階段，諸如蒸汽裂解階段時，其消除或還原可尤其為必要的。

【0192】 因此，由階段c)、d)及/或e)產生之氣體流出物、及/或由階段c)產生之液體流出物、及/或由階段d)產生之烴流出物、及/或由階段e)

產生之第一及/或第二烴餾份的視情況選用之吸附階段宜尤其在至少一個此等流出物或原料分別包含以重量計超過20 ppb，尤其以重量計超過15 ppb的重金屬(As、Zn、Pb、Hg及其類似金屬)之金屬元素時，且尤其在至少一個此等流出物或原料分別包含以重量計超過10 ppb的汞，更尤其以重量計超過15 ppb的汞時進行。

【0193】 該視情況選用之吸附階段宜在20°C與150°C之間、較佳在40°C與100°C之間的溫度下且在0.15與10.0 MPa abs.之間、較佳在0.2與1.0 MPa abs.之間的壓力下進行。

【0194】 該視情況選用之吸附階段可藉由熟習此項技術者已知之任何使得有可能減少污染物之量的吸附劑進行。

【0195】 根據一替代形式，在吸附區段中進行該視情況選用之吸附階段，該吸附區段在至少一種吸附劑存在下操作，該吸附劑包含多孔載體及至少一種可基於呈元素形式或呈金屬硫化物或金屬氧化物形式或亦呈元素金屬形式的活性相。

【0196】 多孔載體可經選擇而無需區別於氧化鋁、二氧化矽-氧化鋁、二氧化矽、沸石或活性碳之家族。有利地，多孔載體係基於氧化鋁。載體之比表面積一般在150與600 m²/g之間，較佳在200與400 m²/g之間，更佳在150與350 m²/g之間。吸附劑之比表面積為藉由BET方法量測之表面，如上所述。

【0197】 活性相係基於呈元素形式、或呈金屬硫化物或金屬氧化物形式、亦或呈元素金屬形式之硫。較佳地，活性相呈金屬硫化物形式，尤其是選自以下之群的金屬之硫化物：銅、鉬、鎢、鐵、鎳或鈷。

【0198】 有利地，相對於該吸附劑之總重量，該吸附劑之活性相包

含在1重量%與70重量%之間的硫，較佳在2重量%與25重量%之間，且極佳在3重量%與20重量%之間。

【0199】 有利地，金屬相對於吸附劑之總重量的重量比例通常在1%與60%之間，較佳在2%與40%之間，較佳在5%與30%之間，極佳在5%與20%之間。

【0200】 吸附區段中之滯留時間通常在1與180分鐘之間。

【0201】 該吸附區段可包含一或多個吸附塔。當吸附區段包含兩個吸附塔時，一個操作模式可以是「擺動」操作，其中塔之一為在線的，亦即處於操作狀態，而另一塔為備用的。另一操作模式為使至少兩個塔在可置換模式下操作。

【0202】 較佳地，該吸附區段包含用於氣體流出物之吸附塔及用於液體流出物之吸附塔。

【0203】

蒸汽裂解階段g) (視情況選用)

由分離階段d)產生之烴流出物或由視情況選用之階段e)產生之兩種液體烴流中之至少一者可完全或部分送至蒸汽裂解階段g)。

【0204】 有利地，由分離階段d)及/或分餾階段e)產生且含有乙烷、丙烷及丁烷之氣體餾份亦可完全或部分地送至蒸汽裂解階段g)。

【0205】 該蒸汽裂解階段g)宜在至少一種熱解鍋爐中在700°C與900°C之間、較佳750°C與850°C之間的溫度下且在0.05與0.3 MPa相對壓力之間的壓力下進行。烴化合物之滯留時間通常小於或等於1.0秒(表示為s)，較佳在0.1與0.5 s之間。有利地，在視情況選用之蒸汽裂解階段g)上游且在分離(或分餾)之後引入蒸汽。有利地，呈蒸汽形式引入的水之量宜介於

每公斤階段e)之入口處的烴化合物0.3與3.0 kg水之間。較佳地，視情況選用之階段g)在若干熱解鍋爐中並行地進行，以便使操作條件適應於尤其由階段e)產生之各種流饋入階段g)，且亦管理管道的除焦時間。鍋爐包含一或多個並聯配置之管道。鍋爐亦可表示一組並聯操作之鍋爐。舉例而言，鍋爐可專用於裂解包含沸點低於或等於175°C之化合物的烴餾份。

【0206】 出於構成流出物之目的，通常在分離之前重組來自各種蒸汽裂解鍋爐之流出物。應理解，蒸汽裂解階段g)包含蒸汽裂解鍋爐且亦包含熟習此項技術者所熟知之與蒸汽裂解相關之子階段。此等子階段可尤其包含熱交換器、塔及催化反應器及至鍋爐之再循環物。塔一般使得有可能分餾流出物以便回收至少一種包含氫氣及含有2至5個碳原子之化合物的輕級分及包含熱解石油之餾份，以及視情況存在之包含熱解油之餾份。塔使得有可能分離分餾輕餾份之各種成分以便回收至少一個富乙烯餾份(C₂餾份)及富丙烯餾份(C₃餾份)以及視情況存在之富丁烯餾份(C₄餾份)。舉例而言，催化反應器使得有可能進行C₂、C₃、實際上甚至C₄、餾份及熱解汽油之氫化。有利地，將飽和化合物(尤其含有2至4個碳原子之飽和化合物)再循環至蒸汽裂解鍋爐以便增加烯烴之總產率。

【0207】 此蒸汽裂解階段g)使得有可能以令人滿意之含量，尤其相對於考慮中之蒸汽裂解流出物之重量大於或等於30重量%，尤其大於或等於40重量%，實際上甚至大於或等於50重量%之包含2、3及/或4個碳原子之總烯烴獲得至少一種含有包含2、3及/或4個碳原子之烯烴(亦即C₂、C₃及/或C₄烯烴)的流出物。該等C₂、C₃及C₄烯烴隨後可有利地用作聚烯烴單體。

【0208】 根據本發明之一較佳實施例，用於處理包含塑料熱解油之

原料之方法包含如下聯通之階段、較佳由其組成且較佳按給定次序：

-氫化階段a)、加氫處理階段b)、分離階段c)及分離/洗滌階段d)，

-氫化階段a)、加氫處理階段b)、分離階段c)及分離/洗滌階段d)及分餾階段e)，

-氫化階段a)、加氫處理階段b)、分離階段c)及分離/洗滌階段d)、分餾階段e)及引入烴餾份之階段，烴餾份包含在加氫裂解階段f)處沸點大於175°C之化合物，加氫裂解流出物在階段d)中再循環。

【0209】 所有實施例可另外包含預處理階段a0)且較佳由其組成。

【0210】 所有實施例可另外包含蒸汽裂解階段g)且較佳由其組成。

【0211】 所有實施例包含在階段a)中再循環至少一部分由分離階段c)產生之液體流出物。

【0212】

所用分析方法

熟習此項技術者已知用於判定各種流(尤其待處理的原料及流出物)之特性的分析方法及/或標準。其在下文藉助於資訊特別地列出。亦可使用其他著名等效方法，尤其等效IP、EN或ISO方法：

表1

| 描述 | 方法 |
|------------------|------------|
| 15°C 下之密度 | ASTM D4052 |
| 硫含量 | ISO 20846 |
| 氮含量 | ASTM D4629 |
| 酸值 | ASTM D664 |
| 溴值 | ASTM D1159 |
| 來自順丁烯二酸酐值之二烯烴之含量 | MAV方法(1) |
| 含氧分子含量 | 燃燒+紅外線 |
| 石蠟含量 | UOP990-11 |
| 環烷及烯烴含量 | UOP990-11 |
| 芳族物含量 | UOP990-11 |
| 鹵素含量 | ASTM D7359 |

| | |
|-------|------------|
| 氯含量 | ASTM D7536 |
| 金屬含量： | ASTM D5185 |
| P | |
| Fe | |
| Si | |
| Na | |
| B | |
| 模擬蒸餾 | ASTM D2887 |

(1) MAV方法描述於如下論文中：C. López-García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頁

【0213】

實例

實例1 (根據本發明)

該方法中處理之原料1為呈現表2中所指示之特性的塑料熱解油(亦即，包含100重量%之該塑料熱解油)。

表2：原料特性

| 描述 | 方法 | 單位 | 熱解油 |
|------------------|----------------------|-------------------|-------|
| 15°C 下之密度 | ASTM D4052 | g/cm ³ | 0.820 |
| 硫含量 | ISO 20846 | 以重量計之ppm | 2500 |
| 氮含量 | ASTM D4629 | 以重量計之ppm | 730 |
| 酸值 | ASTM D664 | mg KOH/g | 1.5 |
| 溴含量 | ASTM D1159 | g/100 g | 80 |
| 來自順丁烯二酸酐值之二烯烴之含量 | MAV方法 ⁽¹⁾ | 重量% | 10 |
| 含氧分子含量 | 燃燒+紅外線 | 重量% | 1.0 |
| 石蠟含量 | UOP990-11 | 重量% | 45 |
| 環烷含量 | UOP990-11 | 重量% | 20 |
| 烯烴含量 | UOP990-11 | 重量% | 25 |
| 芳族物含量 | UOP990-11 | 重量% | 10 |
| 鹵素含量 | ASTM D7359 | 以重量計之ppm | 350 |
| 瀝青烯含量 | IFP9313 | 以重量計之ppm | 380 |
| 氯含量 | ASTM D7536 | 以重量計之ppm | 320 |
| 金屬含量： | ASTM D5185 | | |
| P | | 以重量計之ppm | 10 |

| | | | |
|-------|------------|----------|-----|
| Fe | | 以重量計之ppm | 25 |
| Si | | 以重量計之ppm | 45 |
| Na | | 以重量計之ppm | 2 |
| B | | 以重量計之ppm | 2 |
| 模擬蒸餾： | | | |
| 0% | ASTM D2887 | °C | 40 |
| 10% | | °C | 98 |
| 30% | | °C | 161 |
| 50% | | °C | 232 |
| 70% | | °C | 309 |
| 90% | | °C | 394 |
| 100% | | °C | 432 |

(1) MAV方法描述於如下論文中：C. López-García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頁

【0214】原料1及富氫氣體2藉由烘箱預先預加熱至100°C。將一部分由在300°C下進行之分離階段c)產生的液體流出物預加熱至382°C且構成熱液體再循環物9a。將原料1、富氫氣體及熱液體再循環物混合且使其經受氫化階段a)，該氫化階段在表3中所指示之條件下在固定床反應器中及NiMo/氧化鋁型氫化催化劑存在下進行。

【0215】對於原料1之流動速率6.25 T/h及熱再循環物流動速率18.75 T/h，考慮到自300°C至382°C之過量加熱且與冷卻至40°C之液體再循環物相比，藉助於382°C之熱液體再循環物節省下來之熱量為大致3.6 MW。此節省的熱量降低操作成本及該方法所必需的資金成本。出於此原因，由所述方法產生之產物在較低碳足跡(亦即氣體排放及溫室效應，且尤其二氧化碳減少)下獲得。熱液體再循環物之熱提供亦使得有可能不過度加熱原料，此係因為其藉由混合間接加熱；此使得有可能限制膠狀物及/或焦炭在反應器入口處之形成，此長期會引起壓降增加。

表3：氫化階段a)之條件

| | | |
|---|---------------------------------|-----|
| 反應器入口溫度 | °C | 291 |
| 反應器出口溫度 | °C | 311 |
| 平均溫度(WABT) | °C | 301 |
| 氫氣分壓 | MPa abs. | 6.2 |
| H ₂ /HC (相對於原料體積，以體積計之氫氣覆蓋度) | Sm ³ /m ³ | 700 |
| HSV (原料體積/催化劑體積流動速率) | h ⁻¹ | 0.5 |
| 液體再循環物/原料(來自c)至a)之液體再循環物重量流動速率)/至a)之原料重量流動速率)比率 | w/w | 3 |

【0216】 表3中所指示之條件對應於循環開始時之條件且平均溫度(WABT)每月升高1°C以便補償催化失活。

【0217】 在氫化階段a)結束時，所觀測到之轉化程度(=(初始濃度-最終濃度)/初始濃度)指示於表4中。

表4：實體在氫化階段a)期間之轉化

| | | |
|----------|---|------|
| 二烯烴之轉化程度 | % | > 70 |
| 烯烴之轉化程度 | % | > 70 |
| 矽之保留 | % | > 85 |

【0218】 由氫化階段a)產生之氫化流出物5在不分離之情況下直接經歷加氫處理階段b)，其在表5中所展現之條件下在固定床中且在氫氣6及NiMo/氧化鋁型之加氫處理催化劑存在下進行。

表5：加氫處理階段b)之條件

| | | |
|---|---------------------------------|-----|
| 加氫處理平均溫度(WABT) | °C | 303 |
| 氫氣分壓 | MPa abs. | 6.0 |
| H ₂ /HC (相對於原料體積，以體積計之氫氣覆蓋度) | Sm ³ /m ³ | 700 |
| HSV (原料體積/催化劑體積流動速率) | h ⁻¹ | 0.5 |

【0219】 表5中所指示之條件對應於循環開始時之條件且平均溫度(WABT)每月升高1°C以便補償催化失活。

【0220】 使由加氫處理階段b)產生之加氫處理流出物7在與階段b)之壓力實質上相同的壓力下經歷分離階段c)且將其溫度控制在300°C，使得有可能獲得氣體流出物及液體流出物，將液體流出物之一部分加熱至382

°C 且接著再循環至氫化階段a)，此再循環液體部件構成熱再循環物9a。

將由c)產生之第一氣體流出物8及一部分由c)產生的不再循環至階段a)的液體流出物9b混合且隨後經歷分離階段d)：將水流10注入由c)產生之氣體流出物及一部分由c)產生的不再循環至階段a)的液體流出物9b中；最終混合物在與階段c)之壓力實質上相同的壓力下操作的HP冷筒中，在獲得富氫氣體餾份、水性餾份及經洗滌之液體流出物之出口處達到40°C之溫度。富氫氣體餾份在反應區段上游再循環。將由HP冷筒產生之水性餾份送至在大致0.4 MPa abs.下操作之汽提塔中，以便獲得汽提水性餾份及酸氣餾份。經洗滌之液體流出物在大致0.8 MPa abs.下操作之穩定塔中處理，使得有可能獲得輕氣體及穩定液體烴流出物13。輕氣體餾份及酸氣構成第二氣體流出物11。在分離之後獲得之各種餾份的產率展示於表6中(產率對應於以重量計所獲得之各種產物之量相對於階段a)上游之原料重量的比率，表述為百分比且表示為% w/w)。

表6：在分離之後獲得的各種產物之產率

| | | |
|---|-------|-------|
| 氣體餾份11 (NH ₃ + H ₂ S + C ₁ -C ₄) | % w/w | 0.93 |
| 液體餾份13 | % w/w | 99.40 |

【0221】 所獲得之所有或部分液體餾份可隨後出於形成烯烴之目的在蒸汽裂解階段中提純，該烯烴可出於形成再循環塑料之目的聚合。

【0222】 相對於根據先前技術觀測到之催化失活，根據本發明進行之方法在氫化階段a)期間及在加氫處理階段b)期間使得催化失活減少。

【符號說明】

【0223】

1:原料

2:富氫氣體

- 3:物料流/胺流
- 4:物料流
- 5:氫化流出物
- 6:氫氣
- 7:加氫處理流出物
- 8:第一氣體流出物
- 9:液體流出物
- 9a:液體流出物之一部分/熱再循環物
- 9b:液體流出物之另一部分
- 10:水溶液/水流
- 11:包含氫氣之第二氣體流出物
- 12:含有溶解鹽之水性流出物
- 13:(液體)烴流出物
- 14:第三氣體流出物
- 15:第一烴餾份
- 16:第二烴餾份
- 17:氫氣
- 18:加氫裂解流出物
 - a):氫化階段/階段
 - b):加氫處理階段/階段
 - c):分離階段/階段
 - d):分離階段/階段
 - e):分餾階段/階段
 - f):加氫裂解階段/階段

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種處理包含塑料熱解油之原料的方法，其包含：

a)在氫化反應區段中進行之氫化階段，該氫化反應區段採用至少一個具有 n 個催化床之固定床反應器， n 為大於或等於1之整數，各催化床包含至少一種氫化催化劑，向該氫化反應區段至少饋入呈混合物形式的該原料與至少一部分由分離階段c)產生之液體流出物及包含氫氣之第一氣流，在 140°C 與 400°C 之間的平均溫度、 1.0 與 10.0 MPa abs. 之間的氫氣分壓及 0.1 與 10.0 h^{-1} 之間的小時空間速度下採用該氫化反應區段，以便獲得氫化流出物，

b)在加氫處理反應區段中進行之加氫處理階段，該加氫處理反應區段採用至少一個具有 n 個催化床之固定床反應器， n 為大於或等於1之整數，各催化床包含至少一種加氫處理催化劑，向該加氫處理反應區段至少饋入由階段a)產生之該氫化流出物及包含氫氣之第二氣流，在 250°C 與 430°C 之間的平均溫度、 1.0 與 10.0 MPa abs. 之間的氫氣分壓及 0.1 與 10.0 h^{-1} 之間的小時空間速度下採用該加氫處理反應區段，以便獲得加氫處理流出物，

c)分離階段，饋入由階段b)產生之該加氫處理流出物，在 200°C 與 450°C 之間的溫度下及與階段b)之壓力實質上一致的壓力下進行該分離階段，以便獲得至少一種第一氣體流出物及該液體流出物，該液體流出物之一部分再循環至階段a)上游，

d)分離階段，饋入由階段c)產生之該第一氣體流出物及該液體流出物之另一部分以及水溶液，在 20°C 與小於 200°C 之間的溫度下及與階段c)之

壓力實質上一致或小於該壓力的壓力下進行該分離階段，以便獲得至少一種第二氣體流出物、水性流出物及烴流出物，

e)視情況選用之對全部或部分的由階段d)產生之該烴流出物進行之分餾階段，以便獲得至少一種第三氣體流出物及至少一種包含沸點小於或等於175°C之化合物的第一烴餾份及包含沸點大於175°C之化合物的第二烴餾份，

f)視情況，在加氫裂解反應區段中進行之加氫裂解階段，該加氫裂解反應區段採用至少一個具有n個催化床之固定床反應器，n為大於或等於1之整數，各催化床包含至少一種加氫裂解催化劑，向該加氫裂解反應區段饋入至少一部分由階段d)產生之該烴流出物及/或至少一部分包含沸點大於175°C之化合物的由階段e)產生之該第二烴餾份以及包含氫氣之第三氣流，在250°C與450°C之間的平均溫度、1.5與20.0 MPa abs.之間的氫氣分壓及0.1與10.0 h⁻¹之間的小時空間速度下採用該加氫裂解反應區段，以便獲得第一加氫裂解流出物。

【請求項2】

如前述請求項之方法，其包含該分餾階段e)。

【請求項3】

如前述請求項中任一項之方法，其包含該加氫裂解階段f)。

【請求項4】

如前述請求項中任一項之方法，其中在階段a)中，氫氣覆蓋度介於每m³原料250與800 Sm³氫氣之間(Sm³/m³)。

【請求項5】

如前述請求項中任一項之方法，其中至少一部分由該分離階段c)產生

之該液體流出物在再循環至該氫化階段a)上游之前經預加熱。

【請求項6】

如前述請求項中任一項之方法，其中由階段c)產生的在階段a)中再循環之該液體流出物與包含塑料熱解油之該原料的重量比介於0.01與10之間。

【請求項7】

如前述請求項中任一項之方法，其包含預處理包含塑料熱解油之該原料的階段a0)，該預處理階段在該氫化階段a)上游進行，且包含過濾階段及/或靜電分離階段及/或藉助於水溶液之洗滌階段及/或吸附階段。

【請求項8】

如前述請求項中任一項之方法，其中將由該分離階段d)產生之該烴流出物或由階段e)產生之兩種液體烴餾份中之至少一者全部或部分送至蒸汽裂解階段g)中，該蒸汽裂解階段在至少一個熱解鍋爐中在700°C與900°C之間的溫度及0.05 MPa與0.3 MPa相對壓力之間的壓力下進行。

【請求項9】

如前述請求項中任一項之方法，其中階段a)之該反應區段採用至少兩個在可置換模式下操作之反應器。

【請求項10】

如前述請求項中任一項之方法，其中在階段a)上游注入含有胺及/或硫化合物的物料流。

【請求項11】

如前述請求項中任一項之方法，其中使由階段c)、d)及/或e)產生之該氣體流出物及/或來自階段c)之該液體流出物及/或由階段d)產生之該烴

流出物及/或由階段e)產生之該第一烴餾份及/或該第二烴餾份經歷重金屬吸附階段。

【請求項12】

如前述請求項中任一項之方法，其中該氫化催化劑包含載體及加氫去氫功能體(hydro-dehydrogenating function)，該載體選自氧化鋁、二氧化矽、二氧化矽-氧化鋁、氧化鎂、黏土及其混合物，該加氫去氫功能體包含至少一種VIII族元素及至少一種VIB族元素或至少一種VIII族元素。

【請求項13】

如前述請求項中任一項之方法，其中該加氫處理催化劑包含載體及加氫去氫功能體，該載體選自由氧化鋁、二氧化矽、二氧化矽-氧化鋁、氧化鎂、黏土及其混合物組成之群，該加氫去氫功能體包含至少一種VIII族元素及/或至少一種VIB族元素。

【請求項14】

如前述請求項中任一項之方法，其另外包含在加氫裂解反應區段中進行之第二加氫裂解階段f)，該加氫裂解反應區段採用至少一個具有n個催化床之固定床反應器，n為大於或等於1之整數，各催化床包含至少一種加氫裂解催化劑，向該加氫裂解反應區段饋入至少一部分由該第一加氫裂解階段f)產生之該第一加氫裂解流出物及包含氫氣之氣流，在250°C與450°C之間的溫度、1.5與20.0 MPa abs.之間的氫氣分壓及0.1與10.0 h⁻¹之間的小時空間速度下採用該加氫裂解反應區段，以便獲得第二加氫裂解流出物。

【請求項15】

如前述請求項中任一項之方法，其中該加氫裂解催化劑包含載體及

加氫去氫功能體，該載體選自鹵化氧化鋁、氧化硼及氧化鋁之組合、非晶形二氧化矽-氧化鋁及沸石，該加氫去氫功能體包含至少一種選自單獨的或呈混合物形式的鉻、鉬及鎢的VIB族金屬及/或至少一種選自鐵、鈷、鎳、鈦、銻、鈮及鉑的VIII族金屬。

【請求項16】

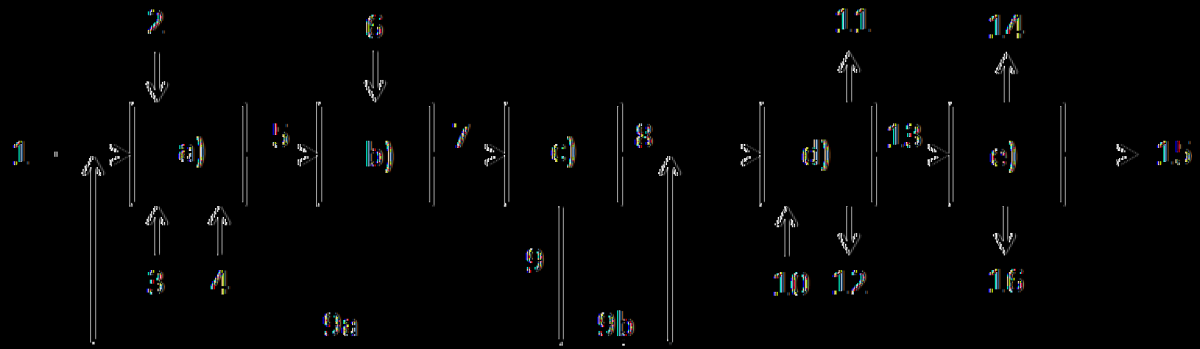
一種產物，其藉由如請求項1至15中任一項之方法獲得。

【請求項17】

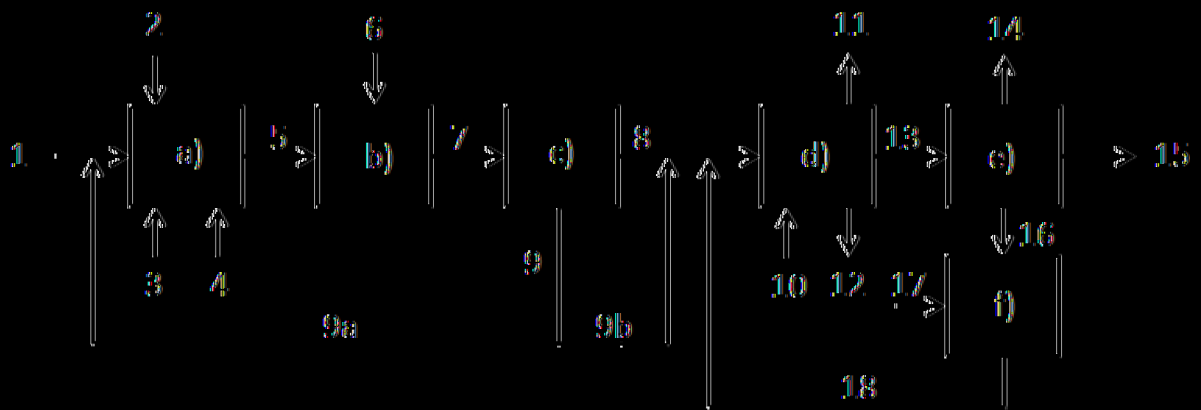
如請求項16之產物，相對於該產物之總重量，其包含：

以重量計小於或等於10.0 ppm之金屬元素總含量，
包括以重量計小於或等於200 ppb之鐵元素含量，及/或
以重量計小於或等於5.0 ppm之矽元素含量，及/或
以重量計小於或等於500 ppm之硫含量，及/或
以重量計小於或等於100 ppm之氮含量，及/或
以重量計小於或等於10 ppm之氯元素含量，及/或
以重量計小於或等於5 ppb之汞含量。

(發明圖式)



(圖1)



(圖2)