

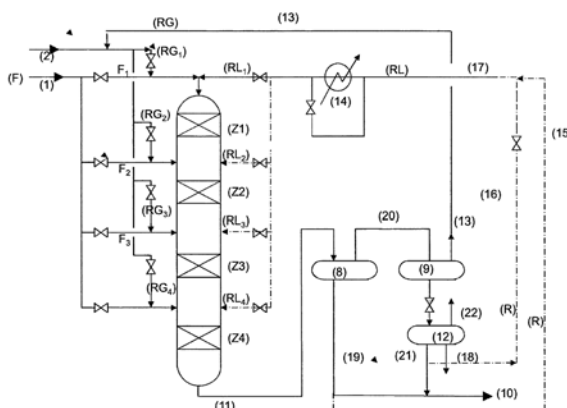


(45) 授权公告日 2020.12.29

审查员 韩翻珍

权利要求书2页 说明书20页 附图2页

本发明涉及加氢处理获自可再生来源的进料的方法,其中将进料总物流F分成等于催化区数n的多个不同的进料的部分物流F1至Fn,其中n为1-10的整数,送至第一催化区的氢气的质量流量占加氢处理方法中所用氢气的总质量流量的超过80wt%以在反应器出口产生至少一种含链烷烃的流出物,获自步骤a)的所述流出物经历至少一个分离步骤,将至少一部分含链烷烃的所述液体馏分以如下方式再循环到第一催化区和下面的催化区:各床的局部再循环比率即所述液体再循环馏分的物流和引入催化区的进料的部分物流Fn的重量比为2或更小,各床的局部稀释比率即引入催化区n的液体和气体物流量与引入该催化区的进料的部分物流Fn的重量比为小于4。



1. 一种加氢处理获自可再生来源的进料以生产链烷烃的方法,所述方法在固定床反应器中在氢气存在下进行,所述固定床反应器具有多个串联布置的催化区并且每个含有至少一种加氢处理催化剂,其中:

a) 将进料的总物流F分成等于催化区数目n的多个不同的进料的部分物流F1至Fn,其中n为1-10的整数,在反应器中,进料的第一部分物流F1注入到第一催化区Z1,进料的第二部分物流F2注入到第二催化区Z2,如果n大于2,依此类推,所述加氢处理方法在180℃-400℃的温度下、在0.1MPa-15MPa的压力下、在 0.1h^{-1} - 10h^{-1} 的时空速下操作,并且其中氢气流量与进料流量的比率在 $150\text{--}1500\text{Nm}^3/\text{m}^3$ 的范围内,送至第一催化区的氢气的质量流量占加氢处理方法中使用的氢气的总质量流量的超过80wt%,以在反应器出口产生至少一种含有链烷烃的流出物,

b) 获自步骤a)的所述流出物经历至少一个分离步骤,以分离至少一种气体馏分和至少一种含有链烷烃的液体馏分;

c) 将至少一部分含有链烷烃的所述液体馏分以使得如下的方式再循环到所述第一催化区和下面的催化区,所述方式使得:

-每个床的局部再循环比率,即在液体再循环馏分的物流和引入到催化区的进料的部分物流Fn之间的重量比为2或更小,

-在每个床上的局部稀释比率,即在引入到催化区n的液体和气体稀释物流的量与引入到该催化区的进料的部分物流Fn之间的重量比为小于4。

2. 根据前述权利要求所述的方法,其中获自可再生来源的进料选自植物油、来自藻类的油、鱼油、废食用油和植物或动物来源的脂肪,或这样的进料的混合物,其包含甘油三酯和/或游离脂肪酸和/或酯。

3. 根据权利要求1或权利要求2所述的方法,其中送至第一催化区的氢气的质量流量占加氢处理方法中使用的氢气的总质量流量的超过90wt%。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中将加氢处理方法中使用的氢气的全部质量流量送至第一催化区Z1。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中在每个床上的局部再循环比率,即在所述液体再循环馏分的物流和引入到催化区的进料的部分物流Fn之间的重量比小于或等于1.7。

6. 根据权利要求3所述的方法,其中在每个床上的局部再循环比率,即在所述液体再循环馏分的物流和引入到催化区的进料的部分物流Fn之间的重量比小于或等于1.5。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述加氢处理催化剂包含起到加氢脱氢作用的活性组分,其包含至少一种来自第VIII族的金属,选自镍和钴,单独或者作为混合物使用,任选地与至少一种来自第VIB族的金属组合,选自钼和钨,单独或者作为混合物使用,和选自氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、氧化镁、粘土和这些矿物中至少两种的混合物的载体。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中分离步骤b)以至少两个步骤进行,在高温高压分离器中以分离含有 CO_2 、 H_2S 、轻质气体和在加氢脱氧反应期间形成的水的气体馏分和含有链烷烃的液体馏分,然后将所述气体馏分送至低温高压分离器以分离含有氢气、 CO 、 CO_2 、 H_2S 、轻质气体和在加氢脱氧反应期间形成的水的气体馏分和含有链烷烃的液体馏分。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中所述轻质气体包括氢气和 CO 。

10. 根据权利要求1所述的方法, 其中分离步骤b) 以两个步骤进行, 第一分离在低温高压分离器中进行, 随后是用于分离至少一部分形成的水的步骤。

11. 根据权利要求1所述的方法, 其中将在步骤b) 结束时分离的并包含氢气的所述气体馏分再循环至步骤a)。

12. 根据权利要求1所述的方法, 其中使获自分离步骤b) 的至少一部分含有链烷烃的液体馏分在加氢异构化催化剂存在下进行加氢异构化。

13. 根据权利要求12所述的方法, 其中所述加氢异构化步骤在150°C到500°C的温度下、在1MPa到10MPa的压力下、有利地在 0.1h^{-1} 到 10h^{-1} 的时空速下, 和以使得氢气/烃的体积比有利地在70到1000Nm³/m³进料的氢气流量下操作。

14. 根据权利要求12或权利要求13所述的方法, 其中所述加氢异构化催化剂包含至少一种来自第VIII族的金属, 其选自以它们的还原形式具有活性的铂和钯和以它们的硫化物形式使用的镍和钴, 和/或至少一种来自第VIB族的金属, 其选自钼和钨, 和至少一种分子筛或无定形矿物载体。

15. 根据权利要求12所述的方法, 其中来自加氢异构化步骤的流出物经历至少一个分离步骤和至少一个分馏步骤, 以获得气体馏分、汽油馏分和至少一种含有煤油和/或柴油的中间馏出物馏分。

具有优化气体再循环的加氢处理可再生材料的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种由可再生材料制备链烷烃作为燃料使用的方法,所述可再生材料例如为植物或动物来源的油和脂肪。

背景技术

[0002] 当前国际环境的特点首先在于对燃料特别是瓦斯油(gas oil)基料和煤油需求的快速增加,其次在于与全球变暖和温室气体排放相关的问题的尺度(scale)。这导致了期望减少关于化石来源的原材料的能源依赖以及减少CO₂的排放量。在这种情况下,寻找源自可再生来源的新型进料构成了一种日益重要的挑战。可以提及的这类进料的实例是植物油(食品或其它)或源自藻类的油和动物脂肪。

[0003] 这些进料主要由甘油三酯和游离脂肪酸组成,这些分子包含含有4到24个碳原子和通常0到3的不饱和键的数目的脂肪酸链,例如对于海藻油具有更高的数目。所述可再生进料包含杂质如含氮化合物和以磷脂形式的金属,所述磷脂含有元素如磷、钙、镁、铁、钾和钠。

[0004] 所考虑的甘油三酯的非常高的分子质量(>600g/mol)和进料的高粘度意味着直接或作为混合物在燃料基料中使用它们都对于现代发动机是有问题的。但是,构成甘油三酯的链基本是直链并且它们的长度(碳原子数)与所述燃料基料中存在的烃相容。

[0005] 因此,有必要转化这些进料以获得特别是直接符合规格或与源自原油的其它馏分混合后符合的良好品质的燃料基料(包括柴油和煤油)。柴油必须符合规格EN590和煤油必须符合“国际航空运输协会(IATA)指导材料对于航空涡轮燃料规格(International Air Transport Association(IATA) Guidance Material for Aviation Turbine Fuel Specifications)”中限定的要求,例如ASTM D1655。

[0006] 一种可能的策略是在氢气的存在下将甘油三酯催化转化成脱氧链烷烃燃料(加氢处理)。

[0007] 在加氢处理期间,包含甘油三酯的进料所经历的反应如下所示:

[0008] ●甘油三酯和酯的脂肪酸的链的不饱和键的加氢反应;

[0009] ●脱氧反应,根据以下两个反应途径:

[0010] 加氢脱氧(HDO),导致通过氢气的消耗形成水和形成具有与初始脂肪酸链相同的碳原子数(C_n)的烃;脱羧/脱羰,导致形成碳氧化物(一氧化碳和二氧化碳:CO和CO₂)和导致形成具有与初始脂肪酸链相比少一个碳原子(C_{n-1})的烃;

[0011] ●加氢脱氮反应(HDN),其表示可以从所述进料除去氮并产生NH₃的反应。

[0012] 链的不饱和键(碳-碳双键)的加氢是高度放热的,并且由热量释放引起的温度增加可以导致在该温度下脱羧反应的部分变得显著。加氢脱氧反应和脱羧反应也是放热反应。与脱羧/脱羰相比,通常在较低的温度下利于加氢脱氧,这导致了产率的损失。加氢脱氮反应是更困难的并且与加氢和加氢脱氧相比需要更高的温度。

[0013] 由此,在加氢处理部分中温度的严格控制是必需的,因为过高的温度会遭受利于

不希望的副反应如聚合、裂解、积炭和催化剂失活的缺点。

[0014] 现有技术

[0015] 因此,文献EP 1 741 768 A1描述了用于含有新鲜植物油进料的进料的加氢处理的方法,其包含大于5wt%的游离脂肪酸并产生不希望的反应。为了减少这个问题,提出了一种生产瓦斯油的方法,其中对进料进行加氢处理,然后异构化,所述进料包含含有大于5wt%的游离脂肪酸的新鲜进料和至少一种稀释剂,所述加氢处理步骤在200℃到400℃的温度和按重量计5到30的所述稀释剂与新鲜进料的比率下进行。所述稀释剂可以为生物来源或者其它来源的烃化合物,并优选地为由该方法获得的再循环产物。文献EP 1 741 768 A1还描述了新鲜进料(植物油)在进入加氢处理步骤的总进料中的量为小于20wt%。

[0016] 然而,争议的是,在加氢处理之前,新鲜进料的非常大的稀释可以用于减少由副反应获得的产物的生产并改进催化剂的使用寿命,从而提供约9个月的稳定操作条件。

[0017] 但是,在EP 1 741 768 A1中提出的方法遭受以下缺点:

[0018] ●用于提供必需量的稀释剂的再循环量非常高。使用高流量的液体导致了高压降并需要待修改的现有单元,以使它们适应所需反应器的尺寸;

[0019] ●通过适当选择加氢处理催化剂通过脱羧反应(形成CO和CO₂)促进脱氧来减少氢气消耗。但是,通过脱羧进行的甘油三酯的脱氧导致链烷烃产率的大幅损失,由于CO的抑制效应导致的催化剂活性损失和由于CO₂的存在导致的增加的腐蚀。

[0020] 文献US 2009/0318737描述了用于生产源自可再生起始材料如植物和动物来源的油和脂肪的燃料(柴油)的方法。所述方法由以下组成:在第一反应区中通过加氢和通过脱氧来处理第一部分可再生起始材料和在第二反应区中通过加氢和通过脱氧来处理第二部分可再生起始材料。将一部分获得的烃液体产物再循环到所述第一反应区以通过使用按体积计2到8(重量比为1.7到6.9)的对于第一部分可再生起始材料的再循环比率来增加反应混合物的氢气溶解度。文献US 2009/0318737因此描述了在第一床上按体积计2到8(重量比为1.7到6.9)的局部再循环比率。液相中氢气的量被最大化的事实意味着可以减小催化剂的失活速率,这意味着可以降低压力,利于脱羧/脱羰反应和减少加氢脱氧反应,并且因此减少氢气消耗。没有提供关于所述起始材料和链烷烃流出物中氮的量的信息。

[0021] 文献US 2009/0082606描述了一种由源自可再生来源如植物油的进料生产瓦斯油的方法。该方法由以下组成:在氢气存在下,在反应区中通过加氢和通过脱氢来处理所述进料,从而生产含有8-24个碳原子的链烷烃。将液体反应产物的一部分以按体积计2-8(重量比为1.7-6.9)的与所述进料的再循环比率再循环至反应区。在气态化合物分离后,将反应产物的液体部分再循环至反应区。文献US 2009/0082606因此描述了按体积计2-8或1.7-6.9(按重量计)的液体再循环比率。

[0022] 申请EP 2226375A1描述了一种连续方法,其用于源自含有甘油三酯的可再生来源的进料在固定床反应器系统中的加氢,所述固定床反应器系统包括多个串联布置的包含加氢催化剂的催化床,其中在加氢条件下,将进料、含氢气体和稀释剂注入催化床中。该进料通过以使得不同催化床在流动方向上接收越来越多的进料的方式的多级注入来引入。仅将稀释剂添加到进入第一催化床的进料和含氢气体的物流中,除添加的所述稀释剂之外,稀释剂由在每个催化床中形成的加氢产物组成,其是通过本发明方法获得的加氢产物的一部分并且其在分离后从反应器出口回收。这种对再循环至反应器的产物的量的限制限制了反

反应器中总流量,以及限定了反应器下游的液压头。因此,向第一催化床供应由进料的部分物流F1,含氢气体的部分物流H1和再循环液体稀释剂组成的混合物。向第二催化剂床供应由进料的部分物流F2,含氢气体的部分物流H2以及由床1获得的加氢产物,含未反应氢气的气体和添加到床1入口的稀释剂组成的混合物。稀释剂与进料的重量比在所有催化床入口处基本上是相同的,并且为4或更小。申请EP 2 226 375A1因此描述了每个床的稀释率,其仅考虑了液体物流,而没有考虑气体物流。

[0023] 高液体再循环比率的使用已知提供更好的放热管理,特别是将每个催化区的出口温度和入口温度之间的温度差保持在对于该方法的工业操作可接受的范围内。

[0024] 然而,本申请人已经证明了使用将进料多级注入不同催化区进行源自可再生来源的进料的加氢处理的方法可以用于提供良好的放热管理,而不以任何方式在不同催化区中施加高液体再循环,这是由于送至第一催化区的氢气的质量流量占加氢处理方法中使用的氢气的总质量流量的超过80wt%。

发明内容

[0025] 本发明的目的因此是提出一种用于可再生进料的加氢处理方法,其可以实现改进的放热管理,同时限制液体再循环的量。

[0026] 因此,本发明涉及一种用于源自可再生来源的进料的加氢处理以制备链烷烃的方法,所述方法在氢气的存在下在具有串联布置的多个催化区并且每个含有至少一种加氢处理催化剂的固定床反应器中进行,其中:

[0027] a) 将进料的总物流F分成等于催化区数目n的进料的多个不同部分物流F1到Fn,其中n为在1-10范围内的整数,在反应器中,将进料的第一部分物流F1注入到第一催化区Z1中,将进料的第二部分物流F2注入到第二催化区Z2中,如果n大于2的话依此类推,加氢处理方法在180°C-400°C的温度下,在0.1MPa-15MPa的压力下,在 0.1h^{-1} - 10h^{-1} 的时空速下操作,并且其中氢气流量与进料流量的比率在 $150\text{-}1500\text{Nm}^3/\text{m}^3$ 的范围内,送至第一催化区的氢气的质量流量占加氢处理方法中使用的氢气的总质量流量的超过80wt%,从而生产来自反应器出口的至少一种含有链烷烃的流出物。

[0028] b) 由步骤a)获得的所述流出物经历至少一个分离步骤,以便分离至少一种气态馏分和至少一种含有链烷烃的液体馏分;

[0029] c) 将至少一部分含有链烷烃的所述液体馏分以使得以下情况的方式再循环到所述第一催化区和下面的催化区:

[0030] -每个床的局部再循环比率,即所述再循环液体馏分的物流和引入到催化区中的进料的部分物流Fn之间的重量比为2或更小,优选地为1.7和更优选地为1.5。

[0031] -在每个床上的局部稀释比率,即引入到催化区n中的液体和气态稀释物流的量与引入到催化区中的进料的部分物流Fn之间的重量比为小于4,优选地小于3.8,更优选地小于3.5,高度优选地小于3,更优选地小于2.5和再更优选地小于2。

[0032] 本发明的一个优点是提供了一种方法,其尽管在每个催化区上都使用了低的液体再循环比率,特别是小于2,但是在各催化区内提供了优化的放热管理,特别是由于在每个催化区上的所述低的再循环比率与第一床入口处的高的氢气流量的结合。

[0033] 本发明的另一个优点在于低的液体再循环的使用,其有利于现有单元的改造

(revamping), 术语“改造”意思是修改设备的设计以增加生产、技术、经济和环保性能以及可靠性, 所述设备已经在操作, 并不一定是用于植物油的加氢处理的单元, 而可以例如是用于柴油型化石进料的加氢处理的单元。

[0034] 本发明的另一个优点在于降低了必需的液体再循环的量, 其限制了压降, 并意味着可以使用具有更小尺寸的反应器, 氢气的注入集中在反应器的头部意味着可以保持催化床上的良好分布。

[0035] 本发明的另一个优点在于, 在其中将100%的再循环富氢气体注入到反应器的头部中的优选情况下, 不必将气体注入到床之间的急冷区中, 这意味着显著地简化了这些区以及这些区周围控制的设计。

[0036] 本发明的另一个优点由利于加氢脱氧途径组成, 其通过在每个催化区入口处控制温度以使其适于加氢脱氧来消除氧并形成水, 而不是经由脱羧反应消除氧。由该解决方案提供的优点是增加了链烷烃的产率并减少了形成的CO/CO₂量, 这意味着可以限制CO对加氢处理催化剂活性的抑制作用, 并因此可以减少使用的催化剂的量。利于所述加氢脱氧途径的事实还意味着减少由于CO₂在反应器中的存在导致的腐蚀, 并减少分离CO₂所需的胺的量。

[0037] 发明描述

[0038] 根据本发明的方法包括将广泛的可再生来源的进料转化成链烷烃, 更准确地是转化成中间馏出物(煤油和/或瓦斯油), 所述可再生来源的进料基本上由甘油三酯和脂肪酸组成。这些进料的特征通常在于高摩尔质量(通常大于800g/mol), 其中它们包含的脂肪酸链通常含有4-30个碳原子, 或者甚至达到更高的值, 并且每链的不饱和键数目通常为0到3, 对于某些特定进料可能获得更高的值。

[0039] 根据本发明的由可再生来源获得的进料有利地选自植物油、来自藻类的油或者海藻油、鱼油、废食用油、植物或动物来源的脂肪, 或这样的进料的混合物, 其包含甘油三酯和/或游离脂肪酸和/或酯。

[0040] 可以列举的可以通过根据本发明的方法被转化的进料的非穷尽性实例的列表如下: 植物油, 例如菜籽油、麻疯树油、豆油、棕榈油、葵花油、橄榄油、椰子油、亚麻荠油、鱼油或异养或自养海藻油, 或甚至动物脂肪, 例如牛脂(beef suet), 或甚至来自造纸行业的残留物(例如“妥尔油”), 或这些各种进料的混合物。

[0041] 所有这些进料都具有高氧含量, 以及以取决于所述进料来源的高度可变的量的含硫化合物, 还有含氮化合物和金属如磷、钙、镁、钾或钠。金属含量可以高达2500ppm。氮和硫含量取决于它们的性质通常为约1ppm到100ppm, 优选小于100ppm。对于特定进料它们可以高达1wt%。

[0042] 处理的进料可以是未提炼的, 或者其也可以已经经历旨在减少金属含量的精炼或预精炼处理。这种预处理步骤可以已经进行或在放置在加氢处理反应器上游的预处理段中进行。这种任选的预处理步骤可以包括与通过固体如氧化铝或二氧化硅-氧化铝相关的热处理, 或甚至蒸汽处理, 或使用酸如磷酸的处理, 例如, 或甚至使用离子交换树脂的处理, 或甚至多个这些预处理步骤的结合。通常, 所述预处理可以包括本领域技术人员已知的处理精炼油用于食品目的的任何方法(脱胶、除磷等)。

[0043] 加氢处理

[0044] 根据本发明的方法涉及一种用于加氢处理源自可再生来源的进料以在氢气存在

下在固定床反应器中进行生产链烷烃的方法,所述固定床反应器具有多个串联布置的催化区并且每个都包含至少一种加氢处理催化剂。

[0045] 根据本发明,将所述进料与富氢气体混合,所述富氢气体还可以包含与进料成分相反的其它惰性烃化合物,即当它们在加氢处理催化剂上时不会反应的化合物。所述氢气可以有利地通过补充氢气和/或由再循环源自加氢处理步骤下游的分离步骤b)的富氢气体和/或由再循环源自根据本发明的加氢处理方法中的后续步骤的富氢气体供应,并且优选来自后续加氢异构化步骤下游的分离步骤。在实践中,所述补充氢气可以源自蒸汽重整或源自催化重整,并且其氢气纯度通常为75体积%到99.9体积%,其它存在的气体一般是甲烷、乙烷、丙烷和丁烷。源自加氢处理步骤下游的分离步骤b)或甚至源自任选的加氢异构化步骤下游的分离步骤的富氢气体优选在被再循环到所述加氢处理方法和/或优选的加氢异构化步骤之前已经经历一个或多个中间物纯化处理。

[0046] 为了更容易理解本发明,引入以下定义。它们参考图2。根据本发明的方法的加氢处理反应器可以包含可变数目n的催化区。

[0047] 术语“催化区”意味着催化床,每个催化区可以包含一个或多个催化剂层,其可以是相同的或者不同的,任选地由惰性层补充。该催化区可以包括相同或者不同催化剂。

[0048] 根据本发明,该反应器包括数目n的催化区,n为1-10范围内,优选地在1-6范围内,更优选地在2-5范围内,高度优选地在2-4范围内,并且再次更优选地在2-3范围内的整数。

[0049] 在高度优选的实施方案中,反应器包括2个催化区。

[0050] 所有的物流以质量流量表示。

[0051] F:在所述方法中处理的可再生进料的总物流;

[0052] F1:引入第一催化区Z1的进料的部分物流;

[0053] F2:引入第二催化区Z2的进料的部分物流;

[0054] F3:引入第三催化区Z3的进料的部分物流;

[0055] 依此类推.....

[0056] Fn:引入最后催化区Zn的进料的部分物流;

[0057] RL1:再循环至第一催化区Z1的液体再循环物流;

[0058] RL2:再循环至第二催化区Z2的液体再循环物流;

[0059] 依此类推.....

[0060] RLn:再循环至最后催化区Zn的液体再循环物流;

[0061] RG1:再循环至第一催化区Z1的气态物流,该气态物流主要包含氢气;

[0062] RG2:再循环至第二催化区Z2的气态物流,该气态物流主要包含氢气;

[0063] 依此类推.....

[0064] RGn:再循环至最后催化区Zn的气态物流,该气态物流主要包含氢气;

[0065] 当将包含氢气的气体补充供应到任何催化区时,将该补充的质量流量添加到从所述区再循环的气态物流的质量流量,并因此计入RG1,...RGn。

[0066] 在整个本文的其余部分中,术语“在每个催化区上的局部再循环比率(TRn)”意味着供应催化区Z1至Zn-1的液体再循环物流和引入到催化区Zn的液体再循环物流之和与引入到催化区Zn的进料的部分物流(Fn)的重量比。

[0067] 事实上,通过催化区Zn的液体再循环的总量包括引入到催化区Z1至Zn-1的液体再

循环(RL1+RL2+...RLn-1)以及引入到催化区Zn的液体再循环(RLn),所述液体再循环(RL1+RL2+...RLn-1)供应并通过催化区Z1至Zn-1然后是催化区Zn。

[0068] 因此,在每个床上的局部再循环比率由下述公式表示:

$$[0069] \quad TR_n = (RL_1 + RL_2 + \dots + RL_{n-1} + RL_n) / F_n$$

[0070] 关于催化区1,在催化区1上的局部再循环比率为送到第一催化区Z1的液体再循环物流(RL1)和引入到第一催化区1的进料的部分物流(F1)之间的重量比:TR1=RL1/F1。

[0071] 在整个本文的其余部分中,术语“在每个催化区上的进料的稀释程度(TDn)”意味着到达催化区n的稀释液体和气体物流的量与引入到该催化区的进料的部分物流Fn之间的重量比。

[0072] 为了计算稀释程度,将进料通过液体和气态物流的稀释两者纳入考虑。通过催化区n的液体和气体物流的量包括引入到催化区n-1并通过床n的液体再循环(RLn-1),不会在催化区n-1中反应的由含氢气体组成的气体再循环(RGn-1),引入到催化区n的液体和气体再循环(RLn+RGn)以及由催化区n-1获得的加氢处理产物。假设,在每个催化床中的进料的转化率为100%,那么由催化区n-1获得的加氢处理产物的量因此等于引入到催化区n-1的进料(Fn-1)的量。

[0073] 因此,在每个催化区上的稀释程度根据本发明由下述公式限定:

$$[0074] \quad TD_n = ((F_1 + \dots + F_{n-1}) + (RL_1 + \dots + RL_{n-1} + RL_n) + (RG_1 + \dots + RG_{n-1} + RG_n)) / F_n$$

[0075] 具体地,关于催化区1,在催化区1上的进料的稀释程度为送到第一催化区Z1的稀释液体和气体再循环物流(RL1+RG1)与引入到第一催化区1的进料的部分物流(F1)之间的重量比:TD1=(RL1+RG1)/F1。

[0076] 根据本发明的方法的步骤a),将进料的总物流F分成等于反应器中催化区的数目n的多个不同的部分物流F1至Fn,第一部分进料物流F1注入到第一催化区,进料的第二部分物流F2注入到第二催化区,如果n大于2的话依此类推,所述加氢处理方法在180°C-400°C的温度,在0.1MPa-15MPa的压力,在0.1h⁻¹-10h⁻¹的时空速下操作,并且氢气流量与进料流量的比率在150-1500Nm³/m³的范围内,送至第一催化区的氢气的质量流量占加氢处理方法中使用的氢气的总质量流量的超过80wt%,以在反应器出口处产生至少一种含有链烷烃的流出物。

[0077] 除在该方法的开始阶段期间之外,将至少一部分由分离步骤b)获得的含有链烷烃的所述液体馏分再循环至第一催化区Z1和随后的催化区Zn。含有链烷烃的所述液体馏分因而充当用于进料的液体稀释剂。

[0078] 该方法的加氢处理段被设计以完全转化处理的进料,因此所产生的液体再循环是具有非常低并优选低于分析检测极限的氧含量的链烷烃的物流,并基本由链烷烃组成。因此,该液体再循环对于发生在不同催化区中的加氢处理反应是惰性的,并因此仅充当用于进料的稀释液体,这意味着由于发生的反应的放热性导致的第一催化区以及随后的催化区中的温度升高有限。

[0079] 在开始阶段期间,可以注入广泛的烃作为液体稀释剂,例如轻质瓦斯油馏分直到可用于再循环至第一催化区Z1和随后的催化区Zn的无论什么加氢处理产物。

[0080] 根据本发明,所述加氢处理方法在180°C-400°C的温度下,优选地在200°C-350°C的温度下,在0.1MPa-15MPa的压力下,优选地在0.5MPa-10MPa的压力下,和更优选地在

1MPa-10MPa的压力下,在 0.1h^{-1} - 10h^{-1} 的时空速下操作,并且氢气的总流量与进料的总流量的比率在 $150\text{--}1500\text{Nm}^3/\text{m}^3$ 的范围内。

[0081] 如上所述,过量使用氢气。在根据本发明的方法中,所述方法中使用的氢气总量使得氢气的总流量与进料的总流量的比率在 $150\text{--}1500\text{Nm}^3/\text{m}^3$ 的范围内,优选地在 $400\text{--}1200\text{Nm}^3/\text{m}^3$ 的范围内,优选地在 $600\text{--}900\text{Nm}^3/\text{m}^3$ 的范围内。

[0082] 优选地,定义为在加氢处理段中处理的进料的总体积流量和催化剂的总体积之间的比率的时空速,在 $0.1\text{--}5\text{h}^{-1}$ 的范围,优选地在 $0.1\text{--}3\text{h}^{-1}$ 的范围内。

[0083] 根据本发明的加氢处理方法可以有利地以逆流或上流同向模式或者以下流同向模式,优选地以下流同向模式操作。

[0084] 本发明的一个基本标准在于送至第一催化区的氢气的质量流量占加氢处理方法中使用的氢气的总质量流量的超过80wt%,优选地超过90%,更优选所有在该加氢处理方法中使用的氢气的质量流量的事实,所述氢气被送至第一催化区Z1。

[0085] 在第一催化区Z1入口处使用高流量的气体意味着,低流量的液体再循环可以在所有的催化区中使用,特别地在第一区中(随后的区得益于由上游床中处理的进料获得的稀释)。事实上,在第一催化区Z1入口处使用高流量的气体意味着一定体积的反应性气体通过吸收反应的部分放热来加热。非常高的液体再循环流量不再必要以管理放热。这意味着,可以使用具有比得上用于油馏分如瓦斯油的那些加氢处理反应器的尺寸的加氢处理反应器(因此可以限制成本),并且可以限制压降和可以避免反应器堵塞(congestion)现象。

[0086] 在第一催化区中使用大量的氢气还意味着便于将氢气从气相传递到液相,并因此传递到催化剂。事实上,在本发明的方法中并特别在第一催化区中,加氢脱氧反应的整体效率潜在地被该传递的强度限制。事实上,催化剂并不总是以最佳方式在加氢脱氧反应的第一相中使用,因为供应氢气给催化剂存在难度。气体向液体的传递保持高位,但并不总是足以对应转化进料所需求的氢气。在第一催化区中的氢气流量的增加在增加气-液传递的方向上移动,并因此更好的供应氢气给催化剂。因此这是以最佳方式使用,因为反应器的整体效率较少被气-液传递的强度限制。在进料的等转化率(iso-conversion)时,放置在反应器中,特别地在第一催化区中的催化剂的量因此被优化。

[0087] 在其中加氢处理方法中使用的氢气的总质量流量的超过80wt%被送至第一催化区的情况中,可以有利地将一个或多个氢气物流注入到第一区之后的催化区之间。

[0088] 另外,已经发现,以使得将增加的进料比例注入连续的催化区的方式将进料注入不同催化区(质量流量F1注入区Z1,F2注入区Z2等)是有利的。这可以通过以下关系来表述:

[0089] $F(n-1)/F$ 小于或等于 F_n/F ,对于一般情况,其中n为采用的催化区的数目。

[0090] 因此,优选地,将各进料的部分物流以如下方式以增加的比例注入到连续的催化区中,所述方式使得 F_1/F 小于或等于 F_2/F , F_2/F 本身小于或等于 F_3/F ,依此类推,直到 $F(n-1)/F$ 小于或等于 F_n/F 。

[0091] 在各连续的催化区中由这样的进料分布提供的优点在于各区的出口温度遵循递增曲线,这意味着每个催化区的出口温度和入口温度之间的温度差对于每个催化区是可比的。

[0092] 注入到位于第一催化区Z1下游的催化区入口的进料的部分物流可以有利地严格等于注入到区Z1入口的进料物流,还可以为可再生来源的进料,但是为不同性质的。

[0093] 因此,将总进料分配为不同的物流 $F_1, F_2, \dots, F_n$ 供应各连续催化区。可以任选将富氢气体的补充注入第一催化区 Z_1 的上游,以及在第一催化区之后的催化区 Z_n 和 Z_{n+1} 之间。将任选补充有含氢气体的补充的进料物流 F_1 与液体和气体再循环物流(RL_1 和 RG_1)混合,优选地在将所述进料物流 F_1 送至第一催化区 Z_1 之前,或者直接至第一催化区 Z_1 。类似地,在其中没有将加氢处理方法中使用的氢气的质量流量的100%送到第一催化区 Z_1 的情况下,将任选补充有含氢气体的补充的进料物流(F_2)与液体再循环物流 RL_2 和任选的气体物流 RG_2 混合,以此类推,直到 n^{th} 催化区。

[0094] 以相同的方式,将任选补充有含氢气体的补充和混合有相应的液体再循环物流 RL_2 至 RL_n 和任选地气体再循环物流 RG_2 至 RG_n 的注入到第一区下游的催化区的进料的部分物流, F_2 至 F_n ,与获自前面的催化区的化合物混合,优选地在所述催化区之间的混合区中。还可以任选将所述进料的部分物流在混合它们之前直接送至在催化区之间的混合区。

[0095] 因此,进入第二催化区的物流如下所述:

[0096] • 注入区 Z_2 入口的进料(F_2),使得重量比 F_2/F 大于或等于重量比 F_1/F ,

[0097] • 注入区 Z_2 入口的液体再循环(RL_2),几乎仅由链烷烃组成,

[0098] • 注入区 Z_2 入口的气体再循环(RG_2),主要由氢气组成,包括也计算在 RG_2 中的任选的含氢气体的补充,

[0099] • 由催化区获得的液体和气态物流,获自催化区1:($RL_1+RG_1+F_1$ 作为质量流量),其中

[0100] ° RL_1 为注入到区 Z_1 入口的液体再循环,几乎仅由链烷烃组成,并已经通过了区 Z_1 ,

[0101] ° RG_1 为注入到区 Z_1 入口的气体再循环,主要由未在区 Z_1 中反应的氢气组成,

[0102] ° F_1 对应于由区 Z_1 中进料的转化形成的加氢处理流出物,假设施加的操作条件可以用于在每个催化区中获得进料的100%转化。在该流出物中存在的液体烃不含氧,并几乎仅为链烷烃。

[0103] 在引入到加氢处理方法之前,进料的部分物流 $F_1, F_2, \dots, F_n$ 的温度有利地低于150℃。其必须足以使得粘度的充分降低并因此允许从储存罐到加氢处理反应段的充分转移。既不可用也不期望的是在不存在氢气下将进料的温度升高到更高值,以避免由于聚合或焦化导致的进料的任何降解,和例如以控制第一区之后的催化区入口处的温度。

[0104] 以相同的方式,注入的再循环气体 RG_1 至 RG_n 的温度尽可能地低以与操作方法相容,所述再循环气体任选地在催化区 Z_1 至 Z_n 入口处与主要由氢气组成的补充氢气混合,将其与进料的部分物流混合,因为温度低对于该方法有利的是将进料与氢气在低温下混合以便降低通过急冷作用(quench effect)施加到离开各个催化区的烃产物的温度。

[0105] 必须小心调节注入到催化区 Z_1 入口的总物流(进料+液体再循环+气体再循环+任何补充 H_2)(液体+气体)的温度。

[0106] 然而,由于发生在催化区中的加氢脱氧和/或脱羧反应是放热的,随进料在各个催化区中转化而温度增加。

[0107] 优选地,在第一催化区 Z_1 入口处的温度超过180℃,优选地超过200℃,并且在所述第一区出口处的温度优选地低于350℃,更优选地低于320℃,还更优选地低于300℃。

[0108] 在第一区之后的各催化区入口处的温度还必须以使得在前面催化区出口处的混合温度不能太高的方式来控制,以便避免副反应,例如聚合、裂解和催化剂的失活。

[0109] 在第一个区之后的催化区入口处的温度可以有利地高于在前面区入口处的温度，通常低于300℃和优选地低于280℃。

[0110] 在第一个区之后的至少一个催化区出口处的温度优选地高于260℃，优选地高于280℃。在第一个区之后的各催化区出口处的温度优选地低于400℃，更优选地低于380℃，还更优选地低于350℃。

[0111] 通常，将对于各催化区的出口温度和入口温度之间的温差保持在1℃至80℃的范围内，优选地在20℃至78℃的范围内，更优选地在25℃至75℃的范围内。

[0112] 进料的部分物流F2至F_n可以用于降低形成的加氢处理产物的温度并因此控制在下一个催化区入口处的温度，所述进料的部分物流F2至F_n补充有注入到位于第一催化区Z1下游的催化区的液体再循环RL2至RL_n和气体再循环RG2至RG_n，其中它们与来自区n-1的加氢处理流出物混合。相同系列的反应发生在区Z_n和区Z_{n-1}中，与在区Z_{n-1}中相比，区Z_n具有稍微更快的动力学，这是由于平均温度更高。

[0113] 在一个优选变体中，用于调节进料的部分物流、液体再循环和含氢气体的阀可以通过在第一催化区入口处的温度值和在各催化区的出口和入口处的温度差来控制，以便在操作期间调整进料的部分物流和氢气以及液体再循环物流。类似地，可以通过改变进料和/或注入的氢气和/或液体和气体再循环的温度来控制温度。以这种方式，保持了在催化区入口处的期望温度和/或在催化区中的温度差，优选地，调整了在催化区中的上升温度曲线。

[0114] 根据本发明，将含有链烷烃的所述液体馏分的至少一部分以下述方式再循环至第一催化区和下面的催化区中：

[0115] • 在每个床上的局部再循环比率，即在所述液体再循环馏分的物流和引入到催化区的进料的部分物流F_n之间的重量比小于或等于2，优选地小于或等于1.7，更优选地小于或等于1.5。

[0116] 使用高的液体再循环比率已知实现更好的放热管理，特别地将每个区出口和入口之间的温度差保持在对于该方法的工业操作可接受的范围内。令人吃惊地，尽管使用了低的再循环比率，本发明可以用于优化各个催化区中的放热管理，其归功于所述低再循环比率和在第一床入口处的氢气的高流量的组合。

[0117] 另外，使用低的液体再循环有利于改造现有单元。术语“改造”用于表示改变已在使用中的设备的设计以提高生产、技术、经济和环境性能以及可靠性。

[0118] 优选地，每个床上的局部稀释程度，即引入到催化区n的液体和气体物流的量与引入到该催化区的进料的部分物流F_n的重量比低于4，优选地低于3.8，更优选地低于3.5，高度优选地低于3，甚至更选地低于2.5和还优选地低于2。

[0119] 根据本发明，每个催化区包含至少一种加氢处理催化剂。

[0120] 根据本发明的方法中使用的加氢处理催化剂的类型对于本领域技术人员是公知的，并且可以是下述的催化剂的组合。单一催化剂或者多种相同或不同催化剂可以有利地在催化区中使用。还可以将惰性固体添加到催化床的头部和/或底部以确保催化床中的良好的流体动力学。

[0121] 该加氢处理催化剂有利地为包含加氢脱氢(hydrodehydrogenating)官能的加氢处理催化剂，包含至少一种来自第VIII族的金属，优选地选自镍和钴，单独或者作为混合物使用，优选地与至少一种来自第VIB族的金属组合，优选地选自钼和钨，单独或者作为混合

物使用,和选自氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、氧化镁、粘土和这些矿物的至少两种的混合物的载体。该载体还可以有利地包含其它化合物,例如选自氧化硼、氧化锆、氧化钛和磷酸酐的氧化物。优选的载体是氧化铝载体。

[0122] 优选地,在氧化铝载体上使用NiMo型催化剂。

[0123] 来自第VIII族的金属的氧化物(优选氧化镍)的含量有利地为0.5wt%到10wt%的氧化镍(NiO),优选为1wt%到5wt%的氧化镍,和来自第VIB族的金属的氧化物(优选三氧化钼)的量有利地为1wt%到30wt%的氧化钼(MoO_3),优选为5wt%到25wt%,所述百分比相对于总催化剂质量以wt%表示。

[0124] 所述催化剂可以有利地包含选自磷和硼的掺杂元素,单独或作为混合物使用,所述掺杂元素的氧化物的量(按重量计)有利地为相对于总催化剂质量的小于20%,优选小于10%,有利地至少为0.001%。

[0125] 关于硫化物形式的活性催化剂,和通常具有有限的硫含量(通常按重量计少于100ppm,和通常按重量计小于50ppm)的处理的进料,通常适当的是将本领域技术人员已知的含硫化合物添加至进料物流。该手段(device)可以用于将本方法中使用的加氢处理催化剂保持为它们的硫化物形式,并因此在整个循环中保持足够的催化活性。

[0126] 根据本发明的方法的催化区中使用的催化剂的体积和一种或多种催化剂的制剂以使得进料的转化率,即氧消除率在第一个Z1出口处和优选地在下面的催化区中几乎是完全的,更优选地是完全的方式改变。

[0127] 本发明的上下文中包括在根据本发明的方法的加氢处理步骤中,在催化区中同时地或相继地使用单一催化剂或者多种不同的催化剂。

[0128] 根据本发明的方法使用本领域技术人员已知的固定床滴流式反应器。将试剂(进料和氢气)以向下同向流动从反应器的顶部到底部的方式引入到反应器中。这种类型的反应器的实例描述在文献US7 070 745中。

[0129] 可以在各催化区之间注入补充的补充氢气和/或再循环从分离步骤b)中获得的富氢气体,以从急冷作用中获益和在下一个催化区入口处获得期望温度。因此,可以有利地在各催化区之间安装急冷箱,以在整个反应器段和所有催化区上提供更好的温度差的均匀性。

[0130] 以相同方式,可以优选地在各催化区之间的急冷装置下安装分配器,以在整个反应器段和所有催化区上确保液体和气体进料的均匀供应。

[0131] 然而,根据一个优选的变体,其中将100%的富氢气体再循环注入到反应器的头部,仅将液体注入到催化区之间的区中,其显著简化了这些区的设计。

[0132] 根据本发明的方法的一个优点在于其取决于进料来源的极大灵活性。彼此之间显著不同的进料(特别是在其烃链的不同的不饱和度上)关于氧消除(提供在下一个区中的进料的最高稀释效率)和关于氮消除(提供任何下游加氢异构化步骤的更好操作)两者而言均可以被完全转化。

[0133] 任选地,获自可再生来源的进料还可以在根据本发明的方法中作为与油馏分的混合物被处理,所述油馏分例如瓦斯油、煤油或甚至获自炼油工艺的汽油。优选地,该油馏分是中间流出物类型的油进料,其选自直馏常压瓦斯油和/或获自转化过程的煤油,或它们的任何混合物。

[0134] 优选地,该油馏分选自直馏常压瓦斯油,获自转化过程的瓦斯油,例如来自炼焦器、来自固定床加氢转化(例如获自由本申请人开发的用于处理重质馏分的HYVAHL®方法的那些)、来自催化裂化单元(来自FCC的LC0馏分)或来自用于在沸腾床中加氢处理重质馏分的方法(例如获自H-OIL®方法的那些)的那些,或甚至获自脱沥青直馏减压残留物的溶剂脱沥青的油(例如使用丙烷、丁烷或戊烷),或获自用于重质进料的转化方法如HYVAHL®或H-OIL®的残留物。该进料还可以有利地通过混合这些不同的馏分来形成。它们还可以有利地含有具有约100℃到约370℃的蒸馏曲线的轻质瓦斯油或煤油。它们还可以有利地含有在润滑油的制造的情况下获得的芳族提取物和链烷烃。

[0135] 在目前情况下,送至加氢处理段的第一催化区的液体再循环的量可以大大减少或甚至因此免除,在用氢气处理过程中,这些油进料物流与在处理含有大量氧的可再生来源的进料过程中相比释放更少的热量。

[0136] 分离

[0137] 根据本发明,由步骤a)获得的含有链烷烃的流出物经历了至少一个分离步骤b)以分离至少一种气体馏分和至少一种含有链烷烃的液体馏分。

[0138] 所述分离步骤还可以有利地用于分离至少一种含有水的液体馏分。

[0139] 将在步骤b)结束时分离的包含氢气的所述气体馏分再循环至步骤a)。所述气体馏分还有利地包含CO、CO₂、H₂S、轻质气体和可能的水。

[0140] 根据一个变体,分离可以至少两个步骤进行,优选地在高温高压(HTHP)分离器中以分离含有氢气、CO、CO₂、H₂S、轻质气体和在加氢脱氧反应期间形成的大比例的水的气体馏分,和含有链烷烃的液体馏分,然后将该气体馏分送至低温高压分离器以分离含有氢气、CO、CO₂、H₂S、轻质气体和在加氢脱氧反应期间形成的大比例的水的气体馏分,以及含有链烷烃的液体馏分。

[0141] 与加氢处理反应器中的压力相比,高温高压(HTHP)分离器优选地在没有压力大幅降低的情况下操作,即在使得分离的压力比加氢处理步骤中的压力低少于1MPa的压力下,并且在145℃到360℃,优选地在150℃到300℃的范围内的温度下进行。所述高温高压(HTHP)分离可以用于分离含有氢气、CO、CO₂、H₂S、轻质气体和在加氢脱氧反应期间形成的大比例的水的气体馏分,和含有链烷烃的液体馏分。

[0142] 在其中分离步骤b)以至少两个步骤进行的情况下,水分离步骤有利地在所述步骤b)的下游进行,以便分离含有氢气、CO、CO₂、H₂S、轻质气体的气体馏分、含有水的液体馏分和含有链烷烃的液体馏分。所述水分离步骤有利地根据本领域技术人员已知的方法进行,优选地在低温高压分离器中。在低温高压分离器中分离水可以任选地随后是在低温低压分离器中的分离步骤。

[0143] 然后将包含氢气的所述气体馏分有利地再循环至步骤a)。

[0144] 在另一变体中,分离步骤b)以两个步骤进行,第一分离在低温高压(LTHP)分离器中进行,优选地与加氢处理反应器中的压力相比,没有压力的大幅降低,即在使得分离压力比加氢处理步骤中的压力低少于1MPa的压力下进行,所述第一步骤在25℃到200℃,优选地在50℃到150℃的温度下,和在0.1到15MPa,优选地2到10MPa的压力下操作,第二分离在低温低压(LTLP)分离器中,在25℃到200℃,优选地在50℃到150℃的温度下,和在0.1到8MPa,优选地0.5到5MPa的压力下进行。第一分离步骤(LTHP)可以用于分离包含氢气、CO、CO₂、H₂S

和从水中释放的轻质气体的气体馏分,包含水的液体馏分和包含链烷烃的液体馏分。

[0145] 然后可以将包含氢气的所述气体馏分有利地再循环至步骤a)。

[0146] 该步骤的目的是将水与液体烃流出物分离。术语“水消除”是指消除由所述加氢脱氧(HDO)反应产生的和/或注入到反应段的水。水消除的程度有利地是在本发明的方法之后的任选步骤中使用的加氢异构化催化剂对水的耐受性的函数。可以使用本领域技术人员已知的任何方法和技术来消除水,例如干燥、通过干燥剂、闪蒸、溶剂提取、蒸馏和倾析,或通过组合至少两种这些方法。

[0147] 如果需要,至少部分地有利地分离在根据本发明的分离步骤b)期间分离的和/或来自任选的加氢异构化步骤的含氢气体,以降低其轻质化合物含量(C1至C4)。类似地,有利地经历一个或多个中间体纯化处理,优选地使用至少一种胺的至少一种擦洗(scrub)以排空CO₂,优选地随后通过甲烷化和/或通过变压吸附(PSA)的分离,其在被再循环之前。

[0148] 可以有利地将再循环的氢气(优选经纯化的)与进入根据本发明的方法和/或进入到任选的加氢处理步骤中的进料一起,或以在根据本发明的加氢脱氧催化剂和/或加氢异构化催化剂的床之间的急冷氢气的形式引入。

[0149] 任选地,用于从各种污染物中纯化的最后步骤可以使用本领域技术人员已知的方法来进行,例如,通过蒸汽或氮气汽提或通过聚结和/或使用捕获质量(capture mass),或真空干燥。

[0150] 根据本发明,将至少一部分含有链烷烃的所述液体馏分作为与相应的进料的部分物流的混合物以如上所述的再循环比率和稀释比率再循环至第一催化区和下面的催化区。

[0151] 可以有利地将没有作为液体再循环的形式再循环以补充进料的部分物流(以F1至Fn注入)的液体流出物的部分直接送至燃料池用于并入瓦斯油池,或直接送至任选的加氢异构化步骤(HIS)以制备具有改进的低温性能(cold property)的煤油和/或瓦斯油。

[0152] 加氢异构化

[0153] 根据一个优选的实施方案,使在分离步骤b)结束时获得的至少一部分含有链烷烃的液体馏分在加氢异构化催化剂存在下进行加氢异构化。

[0154] 因而,本发明的方法的任选加氢异构化步骤有利地在150℃至500℃,优选地在150℃至450℃,高度优选地在200℃至450℃,更优选地在250℃至400℃的温度下,在1MPa至10MPa,优选地在2MPa至9MPa和高度优选地在3MPa至7MPa的压力下,在有利地为0.1h⁻¹至10h⁻¹,优选地在0.2h⁻¹至7h⁻¹和高度优选地在0.5h⁻¹至5h⁻¹的时空速下,在使得氢气/烃的体积比有利地为70到1000Nm³/m³,优选为100到1000Nm³氢气/m³进料和高度优选为150到1000Nm³氢气/m³进料的氢气流量下操作。

[0155] 优选地,可以反向或同向模式,优选地以同向模式操作所述加氢异构化步骤。

[0156] 使用的加氢异构化催化剂有利地为双官能型,即它们具有加氢脱氢官能和加氢异构化官能,并且有利地包含至少一种来自第VIII族的金属,其选自以它们的还原形式具有活性的铂和钯,以及优选地以它们的硫化物形式使用的镍和钴,和/或至少一种来自第VIB族的金属,其选自钼或钨作为加氢脱氢官能,和至少一种分子筛或无定形矿物载体作为加氢异构化官能。

[0157] 在其中所述加氢异构化催化剂包含至少一种来自第VIII族的贵金属的情况下,所述加氢异构化催化剂的总贵金属含量有利地为相对于成品催化剂的0.01wt%到5wt%,优

选为0.02wt%到4wt%和高度优选为0.005wt%到2wt%。

[0158] 在其中所述加氢异构化催化剂包含与至少一种来自第VIII族的非贵金属组合的至少一种来自第VIB族的金属的情况下,在所述加氢异构化催化剂中的来自第VIB族的金属的量有利地为相对于成品催化剂的5wt%到40wt%(以氧化物当量计),优选地为10wt%到35wt%和高度优选地为15wt%到30wt%,和所述催化剂的来自第VIII族的金属的量有利地为相对于成品催化剂的0.5wt%到10wt%(以氧化物当量计),优选为1wt%到8wt%和高度优选地为1.5wt%到6wt%。优选地,所述加氢异构化催化剂包含NiW。

[0159] 根据一个优选的实施方案,所述加氢异构化催化剂含有至少一种无定形矿物载体作为加氢异构化官能,所述无定形矿物载体选自掺杂有氟和/或氯的氧化铝、二氧化硅-氧化铝和含硅的氧化铝,优选二氧化硅-氧化铝。高度优选地,所述催化剂包含在二氧化硅-氧化铝上的NiW。

[0160] 根据一个进一步优选的实施方案,所述加氢异构化催化剂包含至少一种分子筛,优选至少一种沸石分子筛和更优选至少一种一维10MR沸石分子筛作为加氢异构化官能。

[0161] 在“Atlas of Zeolite Structure Types”,W.M Meier,D.H.Olson和Ch.Baerlocher,第5修订版,2001,Elsevier中定义了沸石分子筛,本申请也对其进行了引用,并且选自具有结构类型TON,如NU-10,FER,如镁碱沸石,EUO,选自EU-1和ZSM-50的沸石分子筛,单独或作为混合物使用,或沸石分子筛ZSM-48、ZBM-30、IZM-1、COK-7、EU-2和EU-11,单独或作为混合物使用。

[0162] 优选地,所述加氢异构化催化剂还包含由多孔矿物基质构成的粘结剂,所述粘结剂可以有利地在使所述加氢异构化催化剂成型的步骤期间使用。

[0163] 分馏

[0164] 然后部分或者全部加氢异构化的流出物,优选全部有利地经历一个或多个分离。

[0165] 用于分离从加氢异构化步骤获得的流出物的一个或多个步骤有利地以与步骤b)中用于分离加氢处理的流出物的相同方式进行,其具有相同的实施方案。该一个或多个分离步骤可以用于分离至少一种气体馏分、至少一种包含水的液体馏分和至少一种包含烃的馏分。

[0166] 然后包含烃的馏分可以有利地经历分馏步骤,其有利地包括用于将气体与液体分离的闪蒸分离和/或汽提塔或常压蒸馏。优选地,所述分馏步骤包括常压蒸馏。该步骤的目的是将气体与液体分离,并且特别是为了回收富氢气体,所述富氢气体还可含有轻质化合物如C1-C4馏分,汽油馏分(150℃-)和至少一种含有煤油和/或瓦斯油的中间馏出物馏分(150℃+)。

[0167] 升级(upgrade)所述汽油(或石脑油)馏分并不形成本发明的主题,但可以有利地将该馏分送至蒸汽裂化单元用于生产烯烃和相关的氢气,或蒸汽重整用于生产氢气,或催化重整用于生产汽油。可以将由此产生的氢气注入到所述加氢处理步骤a)和/或任选的加氢异构化步骤中。

[0168] 代表期望的燃料基料的所述中间馏出物馏分可以包含含有瓦斯油和煤油的馏分,或可以分别回收该两种馏分。这些产物基于可再生来源并且不包含含硫化合物。

[0169] 可以将一种或多种所述中间馏出物馏分的至少一部分再循环到所述加氢处理步骤作为再循环。

[0170] 根据一个变体,可以将至少一部分所述150°C+馏分再循环到所述加氢异构化步骤。因此,该馏分再次经历异构化,其改进了低温性能。

[0171] 根据另一变体,可以将至少一部分所述300°C+馏分再循环到所述加氢异构化步骤。因此,该馏分再次经历异构化,这意味着可以将该馏分升级成更轻的产物并且可以改进低温性能。

[0172] 在另一变体中,可以将至少一部分所述150°C+馏分再循环到所加氢处理步骤。

附图说明

[0173] 图1示出了包括n个催化区的根据本发明的方法的总体布置。

[0174] 将粗进料(也被称作新鲜进料F)注入到图1中所示的线路1。将进料分成不同物流F1,F2,...Fn供应各连续的催化区。将气体再循环RG与富氢气体2混合。将物流RG(管道13)细分成不同物流RG1,RG2,...RGn。将液体再循环物流17细分成多个物流RL1至RLn。在将所述进料物流F1送至第一催化区Z1之前,经由管道15、16和17将进料物流F1与液体和气体再循环物流RL1和RG1混合。因此,类似地,在其中没有将加氢处理方法中使用的氢气的质量流量的100%送至第一催化区Z1的情况下,将进料物流F2与液体再循环物流RL2和任选的气体再循环物流RG2混合,以此类推直至nth催化区。

[0175] 将加氢处理的流出物经由线路11排出,并送至第一分离器8以分离气体物流20和链烷烃液体物流19,将所述气体物流送至第二分离器9以便分离经由管道13再循环的气体物流RG,和被送至最后的分离步骤12的液体物流。分离器12可以用于分离水(在18)和第二液体链烷烃物流21和气体物流22,将所述第二液体链烷烃物流的一部分R在被细分之前经由管道16再循环并送至反应器的各催化区。将液体物流21的另一部分收集并与从分离8获得的液体物流19在管道10中混合,用于送至加氢异构化步骤(图1中未示出),或者用于再循环。

[0176] 图2示出了进入和离开加氢处理反应器的物流。将新鲜进料F分成不同物流F1,F2和F3,并分别送至区Z1,Z2和Z3。进料物流F1作为与气体再循环RG1、补充氢气和液体再循环RL1的混合物进入催化床Z1。对于区Z2和Z3以此类推。

实施例

[0177] 实施例1(未根据本发明)

[0178] 实施例1不是根据本发明,因为送至第一催化区Z1的氢气的质量流量占加氢处理方法中使用的氢气的总质量流量的35wt%。

[0179] 待处理的进料是具有表1a中示出的主要特征的棕榈油。使用本领域技术人员已知的方案,该进料已经经历了磷酸的处理和漂白粘土的处理。

[0180] 表1a

[0181] 处理的进料的特征(棕榈油)

[0182]	处理的进料	棕榈油
	在 15℃下的密度 (kg/m ³)	915.5
	氧 (wt%)	11.34
	氢 (wt%)	12.0
	硫 (重量 ppm)	1.7
	氮 (重量 ppm)	1.5
	磷 (重量 ppm)	<0.5
	镁 (重量 ppm)	<0.5
	钠 (重量 ppm)	<0.5
	铁 (重量 ppm)	<0.5

[0183] 在由2个催化床构成的加氢处理反应器中处理100g/h的该进料。

[0184] 每个催化区由一个催化剂床构成。所用的催化剂在所述加氢处理步骤的两个催化区中是相同的,并且包含负载在 γ 氧化铝上的4wt%NiO、21wt%MoO₃和5wt%P₂O₅。所述催化剂具有等于0.4的Ni/Mo原子比。

[0185] 所述负载的催化剂通过氧化物前体在溶液中的干法浸渍,然后在试验之前在350℃的温度下使用补充有来自二甲基二硫化物(DMDS)的2wt%的硫的直馏瓦斯油进料原位硫化来制备。在压力下的单元中原位硫化后,将表1a中描述的进料(获自由棕榈油构成的可再生资源)送至两个催化区的每一个。

[0186] 用于制备所述催化剂的方法并不限制本发明的范围。

[0187] 将总的棕榈油进料(F=100g/h)分成两个物流,40g/h的一个物流F1注入到区Z1中,60g/h的第二物流注入到区Z2中。

[0188] 在区Z1上将使用的液体再循环的量以流量RL1=90g/h与所述进料整体注入。

[0189] 与进料一起注入的气体完全由氢气组成。将该氢气与两个进料物流一起作为整体注入供应区Z1和Z2,其中以使得在各催化区入口处获得相同的比率:RG1/F1=RG2/F2=700Nm³/m³的流量。

[0190] 因此,送至第一催化区Z1的氢气的质量流量占加氢处理方法中使用的氢气的总质量流量的35wt%。

[0191] 总的操作压力为50巴相对压力(5MPa相对压力)。

[0192] 表1b示出了两个进料物流的每一个的流量,以及两个催化区的每一个的液体再循环比率和稀释程度。

[0193] 表1b

[0194] 加氢处理段的操作条件和产生的流出物的特征

参数	计算公式	值
进料的流量, 区 Z1 (F1) (g/h)		40.0
进料的流量, 区 Z2 (F2) (g/h)		60.0 100.0
进料的总流量 (F) (g/h)		
液体再循环流量 (RL1) (g/h)		90.0
液体再循环流量 (RL2) (g/h)		0.0
气体的流量, 区 Z1 (RG1) (g/h)		2.73
气体的流量, 区 Z2 (RG2) (g/h)		4.10
液体再循环比率, 区 Z1 (TR1) (g/g)	RL1/F1	2.25
液体再循环比率, 区 Z2 (TR2) (g/g)	(RL1+RL2) /F2	1.5
稀释比率, 区 Z1 (TD1)	(RL1+RG1) /F1	2.32
稀释比率, 区 Z2 (TD2)	(RL1+RG1+RL2+RG2+F1)/F2	2.28
入口温度, 区 Z1 (°C)		230
出口温度, 区 Z2 (°C)		312
平均温度 (°C)		273
$\Delta T1=Z1$ 出口的 T-Z1 入口的 T		83
$\Delta T2=Z2$ 出口的 T-Z2 入口的 T		70
产生的流出物的特征		
产生的烃的流量 (g/h)		81.0
在 15°C 下的密度 (kg/m ³)		785.5
氧 (wt%)		<0.2

[0197] 在该加氢处理步骤期间氧被完全地消除。获得收率为 81.0wt% 的基本由烃组成的

液体产物。

[0198] 实施例2(根据本发明)

[0199] 在由两个催化区构成的加氢处理反应器中处理与实施例1中相同的进料,所述催化区每个包含与实施例1中相同的催化剂。在本发明的实施例2中,送至第一催化区Z1的氢气的质量流量占加氢处理方法中使用的氢气的总质量流量的80wt%。

[0200] 施用通过硫化来活化催化剂的相同方案,并且总的操作压力为50巴相对压力(5MPa相对压力)。

[0201] 表2示出了两个进料物流的每一个的流量,以及两个催化区的每一个的液体再循环比率和稀释程度。

[0202] 将相同量的液体产物再循环($R=90\text{g/h}$),但是相比于实施例1,将该再循环的一部分送至催化区Z1($RL1=72\text{g/h}$)和其另一部分送至催化区Z2($RL2=18\text{g/h}$)。再循环至加氢处理反应器的气体的性质和流量通常与实施例1的相同(100%氢气, $RG1=5.46\text{ g/h}$,对应于在反应器入口的 H_2 体积/进料体积的比率为 $700\text{Nm}^3/\text{m}^3$)。相反地,将该气流以不同方式分配,因为送至第一催化区Z1的氢气的质量流量占氢气的总质量流量的80wt%。

[0203] 表2

[0204] 加氢处理段的操作条件

[0205] 产生的流出物的收率和特征

参数	计算公式	值
进料的流量, 区 Z1 (F1) (g/h)		40.0
进料的流量, 区 Z2 (F2) (g/h)		60.0
进料的总流量 (F) (g/h)		100.0
液体再循环流量 (RL1) (g/h)		72
液体再循环流量 (RL2) (g/h)		18
气体的流量, 区 Z1 (RG1) (g/h)		5.46
气体的流量, 区 Z2 (RG2) (g/h)		1.36
液体再循环比率, 区 Z1 (TR1) (g/g)	$RL1/F1$	1.80
液体再循环比率, 区 Z2 (TR2) (g/g)	$(RL1+RL2)/F2$	1.50
稀释比率, 区 Z1 (TD1)	$(RL1+RG1)/F1$	1.94
稀释比率, 区 Z2 (TD2)	$(RL1+RG1+RL2+RG2+F1)/F2$	2.28
入口温度, 区 Z1 (°C)		220
出口温度, 区 Z2 (°C)		313
平均温度 (°C)		269
$\Delta T1=Z1$ 出口的 T-Z1 入口的 T		76
$\Delta T2=Z2$ 出口的 T-Z2 入口的 T		65

[0206] 实施例3 (根据本发明)

[0207] 在由两个催化区构成的加氢处理反应器中处理与实施例1中相同的进料, 所述催化区每个包含与实施例1中相同的催化剂。在本发明的实施例3中, 送至第一催化区Z1的氢气的质量流量占加氢处理方法中使用的氢气的总质量流量的100wt%。

[0208] 施用通过硫化来活化催化剂的相同方案, 并且总的操作压力为50巴相对压力 (5MPa相对压力)。

[0210] 表3示出了两个进料物流的每一个的流量,以及两个催化区的每一个的液体再循环比率和稀释程度。

[0211] 将相同量的液体产物再循环 ($R=90\text{g/h}$),但是相比于实施例1,将该再循环的一部分送至催化区Z1 ($RL1=60\text{g/h}$) 和其一部分送至催化区Z2 ($RL2=30\text{g/h}$)。

[0212] 再循环至加氢处理反应器的气体的性质和流量通常与实施例1的相同 (100%氢气, $RG1=6.83\text{ g/h}$,对应于在反应器入口的 H_2 体积/进料体积的比率为 $700\text{Nm}^3/\text{m}^3$)。相反地,将该气流以不同方式分配,因为将其全部送至催化区Z1。

[0213] 表3

[0214] 加氢处理段的操作条件

[0215] 产生的流出物的收率和特征

参数	计算公式	值
进料的流量, 区 Z1 (F1) (g/h)		40.0
进料的流量, 区 Z2 (F2) (g/h)		60.0 100.0
进料的总流量 (F) (g/h)		
[0216] 液体再循环流量 (RL1) (g/h)		60.0
液体再循环流量 (RL2) (g/h)		30.0
气体的流量, 区 Z1 (RG1) (g/h)		6.83
气体的流量, 区 Z2 (RG2) (g/h)		0.00

[0217]	液体再循环比率, 区 Z1 (TR1) (g/g)	RL1/F1 (RL1+RL2) /F2	1.50
	液体再循环比率, 区 Z2 (TR2) (g/g)		1.50
	稀释比率, 区 Z1 (TD1)	(RL1+RG1) /F1	1.67
	稀释比率, 区 Z2 (TD2)	(RL1+RG1+RL2+RG2+F1) /F2	2.28
	入口温度, 区 Z1 (°C)		215
	出口温度, 区 Z2 (°C)		313
	平均温度 (°C)		266
	$\Delta T1=Z1$ 出口的 T-Z1 入口 的 T		73
	$\Delta T2=Z2$ 出口的 T-Z2 入口 的 T		65
	产生的流出物的特征		
	产生的烃的流量 (g/h)		83.0
	在 15°C 下的密度 (kg/m ³)		786.3
	氧 (wt%)		<0.2

[0218] 由于将氢气的高流量施用至第一床的入口, 实施例2至3证明了实施本发明意味着可以在所有催化区中采用低的再循环比率, 这与未根据本发明的实施例1相反, 其中在催化床上将氢气以均匀方式分配并且其中没有控制放热, 在催化床的出口和入口之间的温度差太高。

[0219] 另外, 根据本发明的实施例2和3中良好的放热管理, 意味着与未根据本发明的实施例1相比采用更低的平均床温度, 其意味着减少了催化剂的失活, 因此催化剂的使用寿命更长。

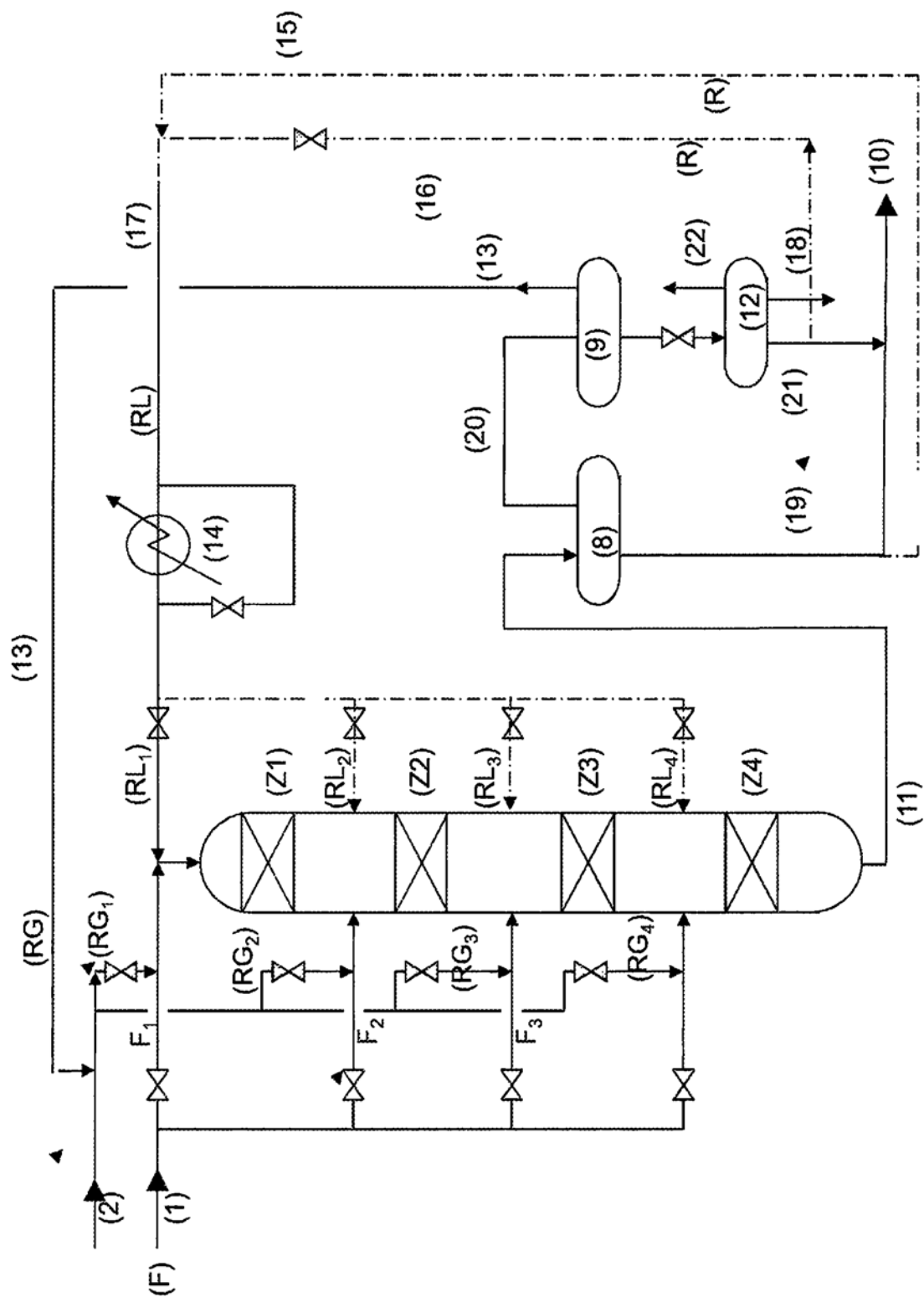


图1

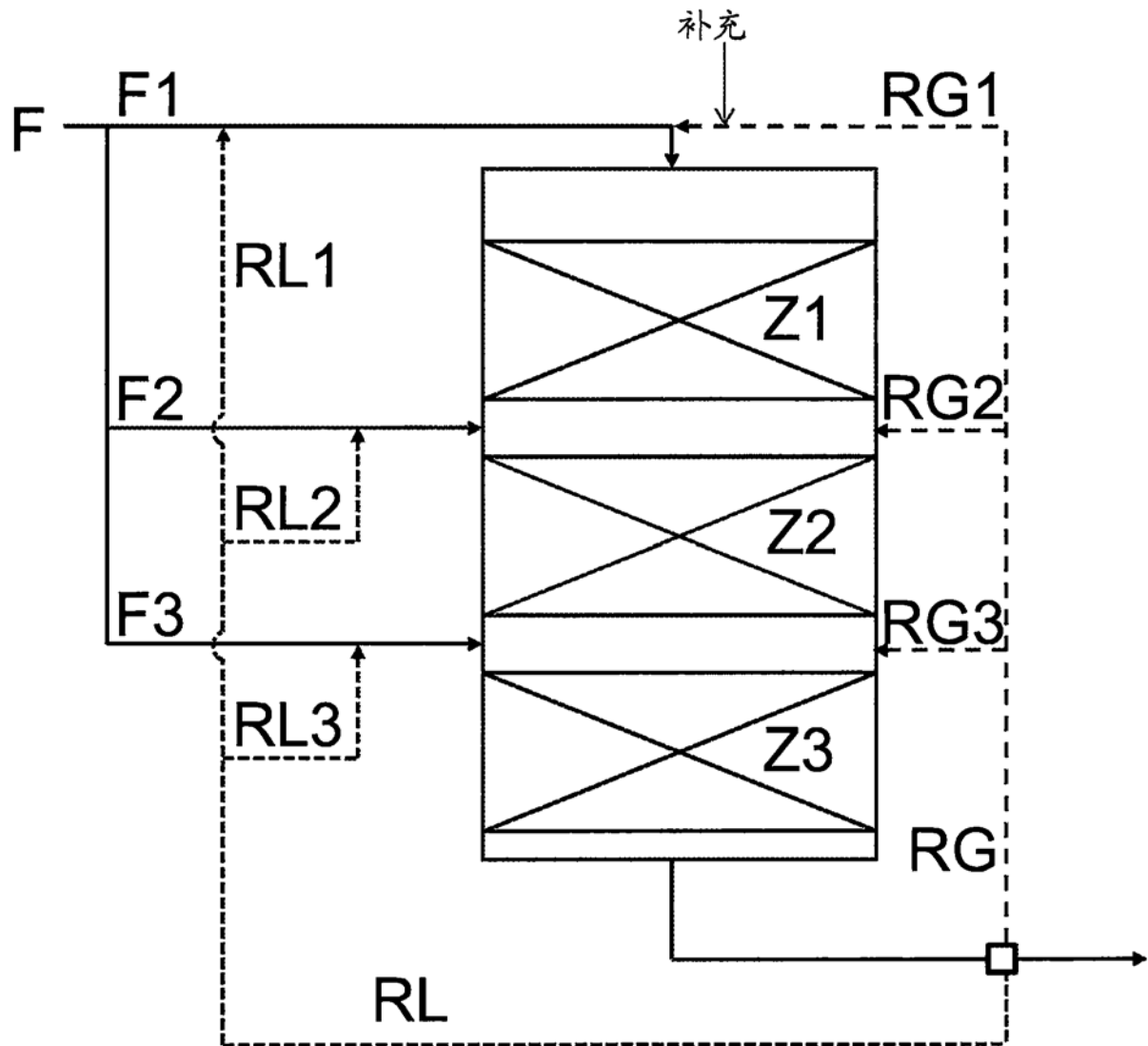


图2