

1. 淤浆加氢裂化方法,其包括:

将一种或多种具有至少340℃的初沸点温度的烃化合物和淤浆催化剂供入淤浆加氢裂化区中,其中淤浆催化剂包含:

- 1) 32-50重量%铁;
- 2) 3-14重量%铝;
- 3) 不多于10重量%钠;和
- 4) 2-10重量%钙;

其中所有催化组分百分数作为金属且基于干淤浆催化剂的重量。

2. 根据权利要求1的淤浆加氢裂化方法,其中淤浆加氢裂化区包含上流式管式反应器。

3. 根据权利要求1或2的淤浆加氢裂化方法,其中铁、铝、钠和钙作为氧化物、氢氧化物或氧化物水合物存在。

4. 根据权利要求1或2的淤浆加氢裂化方法,其中淤浆催化剂包含作为金属且基于干淤浆催化剂的重量为40-50重量%的铁。

5. 根据权利要求1或2的淤浆加氢裂化方法,其中干淤浆催化剂包含不多于1重量%的水。

6. 根据权利要求1或2的淤浆加氢裂化方法,其中干淤浆催化剂具有在900℃下不多于0.01重量%的烧失量。

7. 根据权利要求1或2的淤浆加氢裂化方法,其中一种或多种烃包含轻减压瓦斯油、重减压瓦斯油或沥青。

8. 根据权利要求1或2的淤浆加氢裂化方法,其中淤浆催化剂包含红泥。

9. 根据权利要求1或2的淤浆加氢裂化方法,其中淤浆催化剂具有不多于75μm的平均粒度。

10. 根据权利要求1或2的淤浆加氢裂化方法,其中淤浆催化剂包含作为金属且基于干淤浆催化剂的重量为45-50重量%的铁。

淤浆加氢裂化方法

[0001] 要求早期国家申请的优先权

[0002] 本申请要求2012年10月15日提交的美国申请No.13/652,439的优先权。

发明领域

[0003] 本发明一般性地涉及淤浆加氢裂化方法。

[0004] 相关技术描述

[0005] 催化剂通常用于加氢转化方法中。在重质油、生物燃料和煤液体的加氢转化中,通常使用具有大量催化剂的催化淤浆体系。

[0006] 通常,这些催化剂是较便宜的且不包含有价值的金属,例如8-10族金属。一般而言,催化剂大量使用,且有效性和成本是个问题。因此,找到可大量得到的便宜催化剂的另一合适来源是理想的。

[0007] 发明概述

[0008] 一个示例实施方案可以为淤浆加氢裂化方法。该方法可包括将一种或多种具有至少340℃的初沸点温度的烃化合物和淤浆催化剂供入淤浆加氢裂化区中。淤浆催化剂可具有32-50重量%铁;3-14重量%铝;不多于10重量%钠;和2-10重量%钙。通常,所有催化组分百分数作为金属且基于干淤浆催化剂的重量。

[0009] 另一示例实施方案可以为淤浆加氢裂化方法。该方法可包括将一种或多种具有至少340℃的初沸点温度的烃化合物和淤浆催化剂供入淤浆加氢裂化区中。通常,淤浆催化剂包含15-25重量%铁;1.5-7重量%铝;不多于5重量%钠;和大于1-5重量%钙。通常,所有催化组分百分数作为金属且基于具有在900℃下40-60重量%的烧失量的淤浆催化剂的重量。

[0010] 另一示例实施方案可以为淤浆加氢裂化方法。该方法包括将一种或多种具有至少340℃的初沸点温度的烃化合物和淤浆催化剂供入淤浆加氢裂化区中。通常,淤浆催化剂包含46-72重量%氧化铁;6-27重量%氧化铝;不多于14重量%氧化钠;和3-14重量%氧化钙。通常,所有催化组分百分数作为氧化物并基于干淤浆催化剂的重量。

[0011] 本文所述实施方案可提供使低甲苯不溶性有机残余物(包括中间相)最小化的淤浆加氢裂化催化剂。一个可能的优点可提供产物中具有较低的总固体(包括来自催化剂的材料)的重量的产物。一般而言,红泥用作催化剂是特别有利的,因为红泥目前不具有经济价值且通常被填埋。

[0012] 定义

[0013] 如本文所用,术语“料流”可包括各种烃分子,例如直链、支化或环状烷烃、烯烃、二烯烃和炔烃,和任选其它物质,例如气体如氢气,或杂质如重金属,以及硫和氮化合物。料流还可包含芳族和非芳族烃。此外,烃分子可简写为C₁、C₂、C₃...C_n,其中“n”表示一个或多个烃分子中的碳原子数。术语“料流”还可包括催化剂。

[0014] 如本文所用,术语“区”可指包括一个或多个设备件和/或一个或多个分区的区域。设备件可包括一个或多个反应器或反应容器、加热器、交换器、管、泵、压缩机和控制器。另外,设备件如反应器、干燥器或容器可进一步包括一个或多个区或分区。

[0015] 如本文所用,术语“基本”可意指通常至少80%,优选90%,最佳地99重量%化合物、化合物类或催化剂的量。

[0016] 如本文所用,术语“烧失量”可缩写为“LOI”并通过UOP275-98用感应耦合等离子体(在本文中可缩写为“ICP”)分析测定。所有组分以重量%提供。

[0017] 如本文所用,术语“轻减压瓦斯油”在下文中可简写为“LVGO”并且可意指沸点为343-427℃的烃材料。

[0018] 如本文所用,术语“重减压瓦斯油”在下文中可简写为“HVGO”并且可意指沸点为427-524℃的烃材料。

[0019] 如本文所用,沸点温度可以为例如使用ASTM D1160-06中提供的方程式由观察到的沸点温度和蒸馏压力计算的常压等效沸点。

[0020] 如本文所用,术语“干淤浆催化剂”可意指已干燥除去一种或多种液体的淤浆催化剂。

[0021] 如本文所用,术语“沥青”或“减压底部产物”可意指沸点为524℃以上的烃材料,且可包括一种或多种C₄₀⁺烃。

[0022] 如本文所用,术语“千帕斯卡”可缩写为“kPa”,“兆帕斯卡”可缩写为“MPa”,且本文公开的所有压力为绝对压力。

[0023] 如所述,图中的工艺流程线可互换地称为例如管线、管、淤浆、进料、产物或料流。

[0024] 附图简述

[0025] 附图为一个示例烃转化区的示意性描述。

[0026] 详述

[0027] 参考附图,一个示例的烃转化区100可以为淤浆反应或泡罩塔系统,其包含储蓄器120、贮槽130、加热器140和加氢加工反应区150。示例系统公开于例如US 5,755,955和US 5,474,977中。

[0028] 通常可提供烃进料104,其可以为轻减压瓦斯油、重减压瓦斯油、减压渣油、流化催化裂化淤浆油、沥青或其它重质烃衍生油。作为选择,烃进料104可以为以下原料中的至少一种:煤液体或生物燃料原料如木质素、一种或多种植物部分、一种或多种果实、一种或多种蔬菜、植物加工废物、一种或多种木片、谷壳、一种或多种谷粒、一种或多种禾草、玉米、一种或多种玉米壳、一种或多种杂草、一种或多种水生植物、干草、纸和任何含纤维素生物材料。烃进料104可包含一种或多种具有至少340℃的初沸点温度的烃化合物。

[0029] 储蓄器120可提供待与烃进料104结合的催化剂。所得淤浆108,即具有0.01-10重量%的固体含量的催化剂和烃进料104的组合,可在与气体112结合以前进入贮槽130中。通常,淤浆催化剂具有不大于75μm或者10-75μm的平均粒度。催化剂可包括红泥,其可以为来自铝土过程的废物流。

[0030] 通常,红泥在铝土,本方法中最常用的铝矿石的加工期间作为废物产生。可将矿石洗涤、粉碎并在热和压力下溶于氢氧化钠中。所得产物为铝酸钠液体,可将其进一步加工且大量未溶解的固体废物称为‘红泥’或‘铝土废物’。取决于所用矿石的类型/等级,每吨所制备的氧化铝产生的红泥的量可以从对高级矿石而言0.3吨至对低级矿石而言2.5吨变化。在世界上各个场所每年可产生超过12,000,000吨。目前,存在有限的用途,且通常将大部分填埋。通常,红泥是高碱性的,但可以中和。

[0031] 一个优选的来源为以商品名CAJUNITE由Kaiser Aluminum and Chemical Corporation出售的废铝土产物。Kaiser Aluminum and Chemical Corporation公开了红泥用于工程陶制产品,例如合成填埋覆盖物、路基和堤防建筑材料;农业土壤增强剂、土壤聚结剂和肥料;用于处理流出物的吸收剂和固化剂;和用于回收的填料。

[0032] 红泥取决于来源可具有多种组成。红泥的主要成分可包括氧化铁 (Fe_2O_3)、氧化铝 (Al_2O_3)、二氧化硅 (SiO_2)、二氧化钛 (TiO_2)、氧化钠 (Na_2O)、氧化钙 (CaO) 和氧化镁 (MgO),以及任选大量次要组分如钾、铬、钒、镍、铜、锰和锌,及其氧化物。一般而言,氧化铁 (Fe_2O_3) 是红泥的主要组分并赋予红泥特性红砖色。然而,一些方法产生更水化材料,例如针铁矿 (FeOOH) 和氢氧化铁 (III) ($\text{Fe}(\text{OH})_3$)。金属可以以还原形式,或者作为氧化物、氢氧化物和/或氧化物水合物存在。

[0033] 红泥可包括其它矿物组分,例如赤铁矿 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)、氢氧化铁 ($\text{Fe}(\text{OH})_3$)、磁铁矿 (Fe_3O_4)、金红石 (TiO_2)、锐钛矿 (TiO_2)、三羟铝石 ($\text{Al}(\text{OH})_3$)、多水高岭土 ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)、勃姆石 ($\text{AlO}(\text{OH})$)、水铝石 ($\text{AlO}(\text{OH})$)、三水铝石 ($\text{Al}(\text{OH})_3$)、高岭石 ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)、石英 (SiO_2)、方解石 (CaCO_3)、钙钛矿 (CaTiO_3)、方钠石 ($\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$)、钙霞石 ($\text{Na}_6\text{Ca}_2[(\text{CO}_3)_2|\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{H}_2\text{O}$)、草酸钙石 ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、加藤石 (katoite) ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{1.5}(\text{OH})_6$) 和石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。

[0034] 一种示例的红泥可包含以下组分:

[0035] 表1

[0036]

金属	一般范围 (重量%)	优选范围 (重量%)	最佳范围 (重量%)
铁	32-50	40-50	45-50
铝	3-14	5-12	7-10
钠	不多于10	1-10	4-8
钙	2-10	3-8	4-6
钛	1-10	1-4	2-4

[0037] 所有催化组分百分数可作为金属且基于干淤浆催化剂的重量。因而,干淤浆催化剂可包含不多于1重量%水。作为选择,干淤浆催化剂可具有在900℃下不多于0.01重量%的烧失量。此外,在干燥以后的洗涤淤浆催化剂可具有在900℃下不多于15%,优选5-15%,最佳地12.3%的烧失量。

[0038] 另一示例红泥可包含以下组分:

[0039] 表2

[0040]

金属	一般范围 (重量%)	优选范围 (重量%)	最佳范围 (重量%)
铁	15-25	20-25	22-25
铝	1.5-7	2.5-6	3.5-5
钠	不多于5	0.5-5	2-4
钙	1-5	2-5	2-3
钛	0.5-5	0.5-2	1-2

[0041] 所有催化组分百分数可作为氧化物且基于具有在900℃下50%的烧失量的湿淤浆

催化剂的重量。湿淤浆催化剂可具有在900℃下40-60%，优选50重量%的烧失量。

[0042] 另一示例红泥可包含以下组分：

[0043] 表3

[0044]

金属氧化物	一般范围 (重量%)	优选范围 (重量%)	最佳范围 (重量%)
氧化铁 (Fe ₂ O ₃)	45-72	57-72	64-72
氧化铝 (Al ₂ O ₃)	5-27	9-23	13-19
氧化钠 (Na ₂ O)	不多于14	1-14	5-11
氧化钙 (CaO)	2-14	4-12	5-9
二氧化钛 (TiO ₂)	1-17	1-7	3-7

[0045] 所有催化组分百分数可作为氧化物且基于干淤浆催化剂的重量。因而，干淤浆催化剂可包含不多于1重量%水。作为选择，干淤浆催化剂可具有在900℃下不多于0.01重量%的烧失量。此外，在干燥以后的洗涤淤浆催化剂可具有在900℃下不多于15%，优选5-15%，最佳地12.3%的烧失量。

[0046] 又一示例红泥可包含以下组分：

[0047] 表4

[0048]

金属氧化物	一般范围 (重量%)	优选范围 (重量%)	最佳范围 (重量%)
氧化铁 (Fe ₂ O ₃)	21-36	28-36	31-36
氧化铝 (Al ₂ O ₃)	2-13	4-12	6-10
氧化钠 (Na ₂ O)	不多于7	0.5-7	2-6
氧化钙 (CaO)	1-7	2-7	2-5
二氧化钛 (TiO ₂)	1-9	1-4	2-4

[0049] 所有催化组分百分数可作为氧化物且基于具有在900℃下50%的烧失量的湿淤浆催化剂的重量。湿淤浆催化剂可具有在900℃下40-60%，优选50重量%的烧失量。

[0050] 气体112通常包含氢气，所述氢气可以为任选不具有显著量的再循环气体的单程氢气 (one-through hydrogen)。作为选择，当氢气在一个或多个加氢加工反应中被消耗时，气体112可包含任选具有加入的氢气的再循环氢气。气体112可以为基本纯氢气或者可包含添加剂如硫化氢或轻质烃，例如甲烷和乙烷。反应性和非反应性气体可与在所需压力下引入加氢加工反应区150中的氢气结合以实现所需产物收率。

[0051] 包含淤浆108和气体112的结合进料116可进入加热器140中。通常，加热器140为使用任何合适的流体如加氢加工反应区150流出物或高压蒸汽以提供所需加热要求的换热器。其后，加热的结合进料116可进入包含上流式管式反应器160的加氢加工反应区150中。通常，淤浆加氢加工使用足以使至少一部分烃进料104裂化成较低沸点产物如一种或多种蒸馏物烃、石脑油和/或C₁-C₄产物的反应器条件进行。加氢加工反应区150中的条件可包括340-600℃的温度，3.5-10.5MPa的氢分压和0.1-30体积烃进料104每小时每反应器或反应区体积的空速。反应产物170可离开加氢加工反应区150。

[0052] 一般而言，作为氧化铁存在于淤浆加氢裂化催化剂中的铁可在加氢加工反应区150中转化成硫化铁，如US 7,820,135所述。通常，氧化铁在氧化铝的存在下在重质烃进料

和氢气的存在下在高温下可快速地转化以将硫化铁活化而不将过量硫引入催化剂中。

[0053] 硫化铁可具有几种分子形式,所以通常由式 Fe_xS 表示,其中 x 可以为0.7-1.3。尽管不愿受理论束缚,基本所有氧化铁可在将烃和催化剂的混合物在氢气和硫的存在下加热至410℃时转化成硫化铁。在该上下文中,“基本所有”意指在强度相对于33.1的 2θ 的XRD图上不产生关于氧化铁的峰,或者转化成硫化铁的不少于99重量%转化率。硫可作为有机硫化物存在于烃进料中。因此,催化剂中的铁可以以+3氧化态,优选作为 Fe_2O_3 加入重质烃进料中。催化剂可加入反应区中或者在进入反应区中以前未经预处理的进料中。在将混合物加热至反应温度以后,进料中的有机硫化物可转化成硫化氢和无硫烃。催化剂中的+3氧化态的铁可在反应温度下与反应区中通过有机硫和氢气的反应而产生的硫化氢快速反应。氧化铁和硫化氢的反应产生硫化铁,其可以为催化剂的活性形式。铁然后可以以+2氧化态存在于反应器中。

[0054] 氧化铁转化成硫化铁的效率可以赋予操作而不将硫加入进料中,如果足够有效的硫通常存在于进料中以确保完全转化成硫化铁的话。由于氧化铁和氧化铝在将氧化铁转化成硫化铁中以及在促进淤浆加氢裂化反应中可以是有效的,可将较少的铁加入淤浆加氢裂化反应器中。因此,通常需要较少的硫将氧化铁转化成硫化铁,从而使对硫添加的需要最小化。一般而言,氧化铁和氧化铝未必经受在氢气的存在下的升高温度以得到转化成硫化铁。转化也可在淤浆加氢裂化反应温度以下进行。通过避免热和硫化预处理,可实现方法简化和材料成本降低。另外,可需要较少的氢气并可将较少的硫化氢和其它硫从淤浆加氢裂化产物中除去。

[0055] 通常,上流式管式反应器160中催化剂的铁含量作为金属通常为上流式管式反应器160中的催化剂和液体的0.1-4.0重量%,通常不多于2.0重量%。一般而言,铁含量为催化剂上的铁相对于上流式管式反应器160中的非气体材料的重量比。通常,上流式管式反应器160中的非气体材料为烃液体、固体和催化剂;且不包括反应器和辅助设备。

[0056] 作为选择,可进行用于增强红泥性能的预处理,其可包括加入少量促进剂,与飞灰、碳或者一种或多种铁化合物如硫酸亚铁混合,和/或与其它矿物催化剂混合。另外,可进行用硫酸、磷酸和/或盐酸的彻底酸洗。此外,将红泥预硫化也可增强性能和/或对于低硫进料,如果需要的话将所有氧化铁转化成硫化铁。此外,通过反应后水洗静电分离,可除去阳离子,例如钙和钠,并且可回收固体。

[0057] 如本文所述红泥催化剂可使焦化最小化。通常,红泥催化剂可与其它淤浆加氢裂化催化剂类似地执行,关于可包含焦炭和中间相的甲苯不溶性有机残渣特别如此,如例如US 2012/0085680所述。红泥通常不需要研磨以与进料混合。通常,提供研磨的红泥,因此可降低混合成本。此外,通常需要较少的总催化剂,因为红泥通常具有与其它淤浆加氢裂化催化剂相比基于干基更高的铁浓度。

具体实施方案

[0058] 尽管下文连同具体实施方案一起描述,应当理解该描述意欲阐述且不限制先前描述和所附权利要求书的范围。

[0059] 本发明的第一实施方案为淤浆加氢裂化方法,所述方法包括将一种或多种具有至少340℃的初沸点温度的烃化合物和淤浆催化剂供入淤浆加氢裂化区中,其中淤浆催化剂

包含:1) 32-50重量%铁;2) 3-14重量%铝;3) 不多于10重量%钠;和4) 2-10重量%钙;其中所有催化组分百分数作为金属且基于干淤浆催化剂的重量。本发明一个实施方案为从该段中的第一实施方案开始的该段中的一个、任一个或所有先前实施方案,其中淤浆加氢裂化区包含上流式管式反应器。本发明一个实施方案为从该段中的第一实施方案开始的该段中的一个、任一个或所有先前实施方案,其中铁、铝、钠和钙作为氧化物、氢氧化物或氧化物水合物存在。本发明一个实施方案为从该段中的第一实施方案开始的该段中的一个、任一个或所有先前实施方案,其中淤浆催化剂包含作为金属且基于干淤浆催化剂的重量40-50重量%铁。本发明一个实施方案为从该段中的第一实施方案开始的该段中的一个、任一个或所有先前实施方案,其中干淤浆催化剂包含不多于1重量%水。本发明一个实施方案为从该段中的第一实施方案开始的该段中的一个、任一个或所有先前实施方案,其中干淤浆催化剂具有在900℃下不多于0.01重量%的烧失量。本发明一个实施方案为从该段中的第一实施方案开始的该段中的一个、任一个或所有先前实施方案,其中一种或多种烃包含轻减压瓦斯油、重减压瓦斯油或沥青。本发明一个实施方案为从该段中的第一实施方案开始的该段中的一个、任一个或所有先前实施方案,其中淤浆催化剂包含红泥。本发明一个实施方案为从该段中的第一实施方案开始的该段中的一个、任一个或所有先前实施方案,其中淤浆催化剂具有不多于75 μm 的平均粒度。本发明一个实施方案为从该段中的第一实施方案开始的该段中的一个、任一个或所有先前实施方案,其中淤浆催化剂包含作为金属且基于干淤浆催化剂的重量为45-50重量%的铁。

[0060] 本发明的第二实施方案为淤浆加氢裂化方法,所述方法包括将一种或多种具有至少340℃的初沸点温度的烃化合物和淤浆催化剂供入淤浆加氢裂化区中,其中淤浆催化剂包含1) 15-25重量%铁;2) 5-7重量%铝;3) 不多于5重量%钠;和4) 大于1-5重量%钙;其中所有催化组分百分数作为金属且基于具有在900℃下40-60重量%的烧失量的淤浆催化剂的重量。本发明一个实施方案为从该段中的第二实施方案开始的该段中的一个、任一个或所有先前实施方案,其中淤浆催化剂具有在900℃下50重量%的烧失量。本发明一个实施方案为从该段中的第二实施方案开始的该段中的一个、任一个或所有先前实施方案,其中淤浆催化剂包含作为金属且基于淤浆催化剂的重量为2-5重量%钙和5-5重量%的钛。本发明一个实施方案为从该段中的第二实施方案开始的该段中的一个、任一个或所有先前实施方案,其中淤浆加氢裂化区包含上流式管式反应器。本发明一个实施方案为从该段中的第二实施方案开始的该段中的一个、任一个或所有先前实施方案,其中铁、铝、钠和钙作为氧化物、氢氧化物或氧化物水合物存在。本发明一个实施方案为从该段中的第二实施方案开始的该段中的一个、任一个或所有先前实施方案,其中一种或多种烃包含轻减压瓦斯油、重减压瓦斯油或沥青。

[0061] 本发明的第三实施方案为淤浆加氢裂化方法,所述方法包括将一种或多种具有至少340℃的初沸点温度的烃化合物和淤浆催化剂供入淤浆加氢裂化区中,其中淤浆催化剂包含1) 46-72重量%氧化铁;2) 6-27重量%氧化铝;3) 不多于14重量%氧化钠;和4) 3-14重量%氧化钙;其中所有催化组分百分数作为氧化物并基于干淤浆催化剂的重量。本发明一个实施方案为从该段中的第三实施方案开始的该段中的一个、任一个或所有先前实施方案,其中干淤浆催化剂包含不多于1重量%水。本发明一个实施方案为从该段中的第三实施方案开始的该段中的一个、任一个或所有先前实施方案,其中干淤浆催化剂具有在900℃下

不多于0.01重量%的烧失量。本发明一个实施方案为从该段中的第三实施方案开始的该段中的一个、任一个或所有先前实施方案,其中淤浆加氢裂化区包含上流式管式反应器。

[0062] 没有进一步描述,相信本领域技术人员可使用先前的描述,最完整程度地使用本发明。因此,前述优选的具体实施方案应理解为仅是说明性的,且不以任何方式限制公开内容的其余部分。

[0063] 在前文中,除非另有指出,所有温度以℃描述,所有份和百分数为重量计。

[0064] 由先前描述中,本领域技术人员可容易地确定本发明的主要特征,且可不偏离其精神和范围地作出本发明的各种变化和改进以使它适于各种用途和条件。

