



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103890142 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 06

(21) 申请号 201280046545. 5

(22) 申请日 2012. 06. 26

(30) 优先权数据

61/513, 473 2011. 07. 29 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 03. 25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/044212 2012. 06. 26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/019335 EN 2013. 02. 07

(73) 专利权人 沙特阿拉伯石油公司

地址 沙特阿拉伯达兰

(72) 发明人 O·R·克塞奥卢

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038

代理人 柳冀

(51) Int. Cl.

C10B 57/06(2006. 01)

C10B 55/02(2006. 01)

C10G 9/00(2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2011005400 A1, 2011. 01. 13, 附图 1、权利要求 12-28、说明书第 2 页第 20-25 行、第 3 页第 5 行 - 第 4 页第 27 行、第 6 页第 31 行 - 第 7 页第 32 行、第 9 页第 4-34 以及实施例。

审查员 潘超

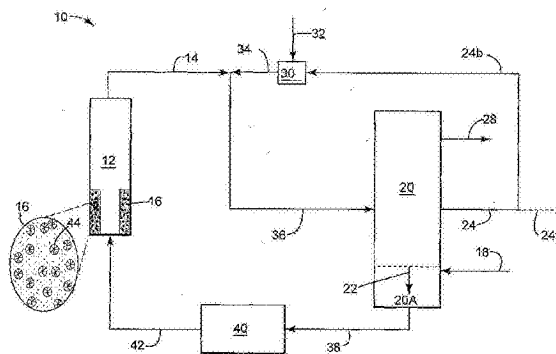
权利要求书3页 说明书11页 附图5页

(54) 发明名称

利用吸附剂材料的延迟焦化方法

(57) 摘要

一种用于延迟焦化装置中的延迟焦化方法，该焦化装置包括至少一个罐 (12)，该焦化装置产生了保留在罐内的焦炭产物 (16) 和焦化产物流 (14)，将该焦化产物流 (14) 引入焦化产物分馏器 (20) 以产生至少底部产物馏分 (22)、中间馏分 (24) 和轻质馏分 (28)，该方法包括步骤：a. 将含有不期望的硫和 / 或氮化合物的新鲜烃原料 (18) 引入焦化产物分馏器 (20) 的下部以预热；b. 将中间馏分 (24) 的至少一部分 (24b) 和选择性吸附含硫和 / 或含氮化合物的至少一种吸附剂材料 (32) 引入混合区 (30) 以形成吸附剂浆料流 (34)；c. 从分馏器 (20) 排出底部产物馏分 (22)；d. 将全部或部分浆料流 (34) 加入到底部产物馏分 (22) 中以形成混合焦化装置进料流 (38)；e. 将包含吸附剂材料的混合焦化装置进料流 (38) 引入焦化装置炉 (40) 以加热到预定的焦化温度；和 f. 将经加热的混合进料流 (42) 送至延迟焦化罐 (12) 是产生延迟焦化产物流 (14)，和将该具有吸附的硫和 / 或氮化合物的吸附剂材料 (44) 和焦炭 (16) 沉积到延迟焦化装置罐 (12) 的内面上。



1. 一种用于延迟焦化装置中的延迟焦化方法,该焦化装置包括至少一个罐,该焦化装置产生延迟焦化装置产物流和保留在罐内的焦炭产物,将焦化装置产物流引入焦化产物分馏器以产生至少底部产物馏分、中间馏分和轻质馏分,该方法包括:

a. 将选择性吸附含硫和 / 或含氮化合物的至少一种吸附剂材料与从焦化产物分馏器取出的至少一部分中间馏分一起引入混合区,以产生吸附剂浆料;

b. 将所述吸附剂浆料与含有不期望的含硫和 / 或含氮化合物的焦化装置产物流合并,并且混合以形成焦化产物分馏器进料流;

c. 将焦化产物分馏器进料流送至分馏器以从分馏器回收具有降低量的含硫和 / 或含氮化合物的轻质产物流;

d. 将含有含硫和 / 或含氮化合物的新鲜烃原料引入焦化产物流分馏器下部以预热;

e. 将含有吸附的含硫和 / 或含氮化合物的所述吸附剂材料送至分馏器底部,并且将它与分馏器底部产物和新鲜烃原料混合;

f. 从分馏器排出含有至少一种吸附剂材料和新鲜烃原料的底部产物馏分,以形成混合焦化装置进料流;

g. 将包含吸附剂材料的混合焦化装置进料流引入焦化装置炉,并将混合焦化装置进料流加热至预定的焦化温度;和

h. 将经加热的混合焦化装置进料流从炉送至延迟焦化罐,以产生延迟焦化产物流,并且将具有吸附的含硫和 / 或含氮化合物的吸附剂材料与焦炭一起沉积在延迟焦化罐的内面上。

2. 根据权利要求 1 所述的延迟焦化方法,其中吸附剂材料吸附焦化装置分馏器底部产物中存在的含硫和 / 或含氮的重质多环芳族化合物。

3. 根据权利要求 1 所述的延迟焦化方法,其包括步骤:在处理前分析该新鲜原料,以确定该烃原料中存在的具体的含硫和 / 或含氮的重质多环芳族化合物,并且基于吸附剂材料吸附具体的含硫和 / 或含氮的重质多环芳族化合物的能力来选择至少一种或多种吸附剂材料。

4. 根据权利要求 1 所述的延迟焦化方法,其中从分馏器取出的中间馏分包括重质粗柴油。

5. 根据权利要求 1 所述的延迟焦化方法,其中从分馏器取出的轻质馏分包括石脑油和轻质粗柴油。

6. 根据权利要求 5 所述的延迟焦化方法,其中石脑油和轻质粗柴油作为单独的流从分馏器回收。

7. 根据权利要求 1 所述的延迟焦化方法,其中步骤 (g) 包括将包含吸附剂材料的排出的底部产物馏分和新鲜烃原料的混合进料流加热到一定温度,该温度将优化含硫和 / 或含氮的重质多环化合物在吸附剂材料上的保持力,并优化它们与焦炭一起在焦炭罐中的沉积。

8. 根据权利要求 7 所述的延迟焦化方法,其中将原料加热到 440°C – 530°C 的温度,并保持在 $1\text{--}5\text{Kg}/\text{cm}^2$ 的压力。

9. 根据权利要求 1 所述的延迟焦化方法,其中吸附剂材料的比例是焦化装置原料的 $0.1\text{wt}\%$ – $20\text{wt}\%$ 。

10. 根据权利要求 1 所述的延迟焦化方法,其中烃原料是选自以下的未精炼的烃源:原油、沥青、沥青砂、页岩油、煤液化液及其组合。

11. 根据权利要求 1 所述的延迟焦化方法,其中烃原料是选自以下的精炼的烃源:常压渣油、减压渣油、减粘裂化炉产物、流体催化裂化产物或副产物及其组合。

12. 根据权利要求 1 所述的延迟焦化方法,其中烃原料是在 36℃ -2000℃ 沸腾的混合物。

13. 根据权利要求 1 所述的延迟焦化方法,其中吸附剂材料选自分子筛、硅胶、活性炭、活性氧化铝,二氧化硅-氧化铝凝胶、氧化锌、粘土及其组合。

14. 根据权利要求 1 所述的延迟焦化方法,其包括将固体催化剂加入混合焦化装置进料流中,该催化剂选自用过的催化剂、新鲜催化剂、再生的催化剂及其混合物。

15. 根据权利要求 1 所述的延迟焦化方法,其中吸附剂材料的粒度是 0.01mm-4mm。

16. 根据权利要求 1 所述的延迟焦化方法,其中吸附剂材料的孔径是 5nm-5000nm。

17. 根据权利要求 1 所述的延迟焦化方法,其中吸附剂材料的孔体积是 0.1cc/g-0.5cc/g。

18. 一种延迟焦化方法,其连续应用于具有至少两个延迟焦化罐的延迟焦化装置中以产生延迟焦化产物流和焦炭产物,该方法包括:

a. 将包含含硫和 / 或含氮化合物的新鲜烃原料的至少一部分引入焦化产物流分馏器下部以预热;

b. 运行该分馏器以产生至少底部产物馏分、中间馏分和轻质馏分;

该方法特征在于:

c. 将至少一部分底部产物馏分排放到混合区;

d. 在混合区中将至少一部分新鲜烃原料与吸附含硫和 / 或含氮的烃化合物的至少一种吸附剂材料和至少一部分底部产物馏分混合以产生吸附剂浆料;

e. 排出至少一部分底部产物馏分,并将其与吸附剂浆料混合以形成混合焦化装置进料流;

f. 将混合焦化装置进料流引入焦化装置炉,并将含有吸附剂材料的混合焦化装置进料流在焦化炉中加热至预定的焦化温度;

g. 将含有吸附剂材料的经加热的混合焦化装置进料流送至至少两个延迟焦化罐中的第一个,以产生延迟焦化产物流,并且将含有吸附的含硫和 / 或含氮化合物的吸附剂材料与焦炭一起沉积在第一延迟焦化罐内,直到形成预定量的焦炭;

h. 将混合焦化装置进料流转向到至少两个延迟焦化罐的另一个;

i. 从第一延迟焦化罐除去含有吸附剂材料的焦炭;和

j. 重复步骤 (g) 至 (i)。

19. 根据权利要求 1 所述的方法,其包括另外的步骤:将催化剂和 / 或添加剂加入到混合焦化装置进料流中以调整焦炭的性能。

20. 一种用于延迟焦化的设备,其包括:

a. 炉,其用于接收焦化装置进料流并加热到预定的焦化温度;

b. 至少一个延迟焦化罐,其用于接收处于所述焦化温度的所述焦化装置进料流并产生延迟焦化装置产物流,并且将含有吸附的含硫和 / 或含氮化合物的吸附剂材料与焦炭一起

沉积在延迟焦化罐内；

c. 分馏器,其与焦化装置流体连通以接收延迟焦化装置产物流,和经配置以产生至少底部产物馏分、中间馏分和轻质馏分；

d. 混合区,其与分馏器流体连通,用于接收至少一部分中间馏分,并且将其与吸附含硫和 / 或含氮烃的吸附剂材料混合以形成吸附剂浆料 ;和

e. 入口,其与混合区流体连通,用于将吸附剂浆料加入到延迟焦化装置产物流中以形成延迟分馏器进料流 ;和

f. 流体管道,其与入口和分馏器连通,用于将延迟分馏器进料流送至分馏器。

21. 根据权利要求 18 所述的方法,其中将吸附剂浆料从混合区送到存储槽,从该存储槽将吸附剂浆料计量加入底部产物馏分以形成混合焦化装置进料流。

利用吸附剂材料的延迟焦化方法

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求 2011 年 7 月 29 日提交的美国临时专利申请 61/513,473 的权益,其公开内容在此引入作为参考。

发明领域

[0003] 本发明涉及一种延迟焦化方法,用于处理含有不期望的硫和氮化合物的重质烃油。

[0004] 发明背景

[0005] 延迟焦化已经实践了许多年。该方法利用重质液态烃的热分解以产生焦炭、气体和不同沸点范围的液态产物流。所形成的焦炭通常作为低价值副产物来处理,但是根据它的品质回收用于各种用途。

[0006] 在许多精炼厂中越来越多地使用具有高金属和硫含量的重质原油,并且延迟焦化操作对于精炼厂商来说日益重要。使空气污染最小化的目标是在延迟焦化装置中处理残渣的另一动机,因为所产生的气体和液体包含能够相对容易除去的形式硫。

[0007] 焦化是脱碳(carbon rejection)方法,其中低价值的常压或者减压蒸馏底部产物被转化成更轻质的产物,其接着可以加氢处理以产生运输燃料,例如汽油和柴油。对来自重质高硫(或酸性)原油的残渣进行焦化,主要作为通过将部分材料转化成更有价值的液体和气体产物以利用这种低价值烃流的手段。

[0008] 在延迟焦化方法的商业实践中,原料首先引入分馏塔,在这里从顶部回收轻质物料,然后将底部产物送至焦化炉,在这里它们迅速加热到 480° -530℃ 的焦化温度,然后进料到焦化罐。焦化装置典型地配置有两个并行的罐,并且以摆动模式操作。当一个罐填满了焦炭时,将进料转移到空的并行罐中。将来自焦炭罐的液体和气体流进料到焦化产物分馏器。

[0009] 保留在焦炭罐中的任何烃蒸气通过蒸汽注入除去。将焦炭用水冷却,然后从焦炭罐中使用水力和/或机械手段除去。

[0010] 在燃料等级焦炭的延迟焦化生产中,并且在某些程度上甚至在阳极或铝等级焦炭的生产中,令人期望的是使焦炭的产率最小和使液体产物产率最大,因为液体的价值大于焦炭。还令人期望的是产生挥发性物质含量不大于约 15 重量%的焦炭,优选 6-12 重量%。

[0011] 在常规的延迟焦化方法中,将新鲜原料引入焦化分馏器的下部,用于预热和混合分馏器底部产物(其包含重质再循环物料),和在焦化炉中将新鲜原料加热到焦化温度。将热的混合的新鲜和再循环进料流引入保持在焦化条件的温度和压力的焦炭罐中,在这里进料分解或者裂化以形成焦炭和挥发性组分。挥发性组分作为蒸气回收,并且转移到焦化装置产物分馏器。将来自分馏器的重质粗柴油加入到分馏器的闪蒸区,以来自冷凝焦化装置产物蒸气的最重质的组分。焦炭罐蒸气中最重质的馏分可以通过其他技术(例如热交换)来冷凝,但是在商业操作中,它通常在焦化装置产物分馏器中与进入的蒸气和重质粗柴油接触。常规的重质再循环油包含冷凝的焦化装置产物蒸气和未闪蒸的重质粗柴油。当焦炭

罐充满焦炭时,将进料切换到另一个罐,并且冷却填满的罐和通过上述常规方法来清空。

[0012] 还已知的是在将进料流在焦化装置炉中加热之前,加入一种或多种催化剂和添加剂到该新鲜进料和 / 或新鲜和再循环油混合物中。催化剂用于促进重质烃化合物裂化和形成更具价值的液体,其可以经历下游加氢处理方法以形成运输燃料。如果催化剂和任何添加剂是固体或者存在于固体载体上,则它们与焦炭一起保留在焦化装置罐中;如果催化剂和添加剂可溶于油中,则它们被蒸气携带并保留在液体产物中。

[0013] 已经公开了用于对焦化装置中形成的焦炭进行改性以获得特定的焦炭产物的方法。例如 USP4, 713, 168 中描述了一种延迟焦化方法,其中使用路易斯酸(例如氯化铝、溴化铝、氟化硼、氯化锌和氯化锡)来获得粒度增大的优质焦炭。将添加剂和原料一起引入焦化罐中。如果原料处于高于添加剂熔点的温度,则添加剂可以是粉末形式或液体形式。添加剂的量是所用原料和所采用焦化条件的函数。例如,使用基于原料的 0.01- 约 5.0 重量% 的添加剂。

[0014] USP7, 658, 838 中描述了使用基于分子量为 1,000- 约 30,000g/gmol 的聚合物材料的添加剂。该聚合物材料选自聚氧乙烯、聚氧丙烯、聚氧乙烯-聚氧丙烯共聚物、聚氧乙烯醇的乙二胺四烷氧基化醇、聚氧丙烯-聚氧乙烯醇的乙二胺四烷氧基化醇及其混合物,并且分子量是约 1,000- 约 30,000。将聚合物添加剂(其对形成基本上自由流动的球状焦炭(shot coke)有效)在第二加热区上游某处、第二加热区和焦化区之间或者二者处引入原料中。

[0015] USP7, 303, 664 描述了一种延迟焦化方法,其使用金属配合物,其中该金属选自钒、镍、铁、锡、钼、钴和钠。该添加剂增强了延迟焦化过程中自由流动的球状焦炭的生产。在有效的温度(即 70°C -500°C)用一种或多种添加剂对原料进行处理。该添加剂可以是液体或固体形式。该添加剂包括金属氢氧化物、环烷酸盐和 / 或羧酸盐、金属乙酰丙酮化物、路易斯酸、金属硫化物、金属乙酸盐、金属碳酸盐、高表面积含金属固体、无机氧化物和氧化物的盐,它们的碱式盐是优选的添加剂。

[0016] USP7, 645, 375 描述了一种方法,其中使用了低分子量烃作为添加剂以产生自由流动的球状焦炭。在有效温度 70°C -500°C 用一种或多种添加剂对原料进行处理。该添加剂包括单环和二环芳族体系,其具有约 1-4 个烷基取代基,该烷基取代基包含约 1-8 个碳原子,优选约 1-4 个原子。该一个或多个环可以仅是芳环或者是含有氮、氧、硫的芳环。添加剂包括苯、甲苯、二甲苯、甲基萘、萘甲酸二甲酯(dimethylnaphthate)、茚满、甲基茚满、吡啶、甲基吡啶、喹啉和甲基喹啉,使用浓度是 10ppmw-30,000ppmw。

[0017] USP7, 306, 713 描述了一种延迟焦化方法,其中使用无金属的添加剂来产生自由流动的球状焦炭。该添加剂包括单质硫、高表面积基本无金属的固体例如稻壳、糖、纤维素、研磨的煤、研磨的车胎;无机氧化物例如气相法二氧化硅;氧化物的盐,例如硅酸铵和无机酸例如硫酸、磷酸和酸酐。

[0018] 美国专利 6, 387, 840、6, 193, 875 和 6, 169, 054 描述了一种用于延迟焦化方法的添加剂制备方法和应用。该添加剂包括金属盐,其含有选自碱金属、碱土金属及其混合物的金属。

[0019] 气态氢和氢供体溶剂也用于增强焦化装置产物产率和品质。氢用于使所形成的自由基稳定化以提高液体产率,并且作为必需的结果,以降低焦炭产率。

[0020] 美国专利 4,698,147 和 4,178,229 描述了一种延迟焦化方法,其中将重质烃油与沸点为 200–540℃ 的氢供体稀释剂混合。将用过的氢供体与延迟焦化器产物分离,再生,然后再循环回焦化装置。

[0021] USP4,797,197 描述了一种延迟焦化方法,其中注入氢气以使不能与另一自由基进一步发生双分子反应的烃化合物稳定化。该反应是焦化反应的逆反应,因此使得焦炭产生最小化。

[0022] 上面所讨论的参考文献使用添加剂 / 催化剂来改进焦炭品质,但是没有参考文献公开了合适的、成本有效的添加剂、催化剂或吸附剂,其能够选择性除去液体焦化装置产物中的 HPNA 分子,由此增强那些产物的品质。因此对于从 HPNA 分子低的残留原料生产运输燃料来说,存在问题。当原料包含金属化合物,该金属化合物保留在焦化装置产物流中,并且优选在不同的分馏器流进一步处理之前被除去或者减少时,存在另一问题。

发明内容

[0023] 本发明大致上包括一种用于提高回收自焦化装置产物流分馏器的产物品质的方法,该方法通过将一种或多种吸附剂加入该焦化装置产物流以吸附重质多环芳族化合物和包括不期望的硫和 / 或氮成分的其他极性化合物。

[0024] 在一种实施方案中,该一种或多种固体吸附剂材料与从焦化产物分馏器取出的中间馏分混合,以形成浆料,并且将该吸附剂浆料与焦化产物流合并,然后将它引入焦化产物分馏器。该固体吸附剂下降到分馏器底部,在这里它与分馏器底部产物混合。将含有固体吸附剂的分馏器底部产物与新鲜烃原料混合,此后将其引入焦化炉中,加热到预定的焦化温度并引入焦化装置罐中。将具有吸附的含硫和含氮化合物的固体吸附剂在罐中沉积,并最终与焦炭一起除去。

[0025] 固体吸附剂材料与来自焦化产物分馏器的部分中间馏分的混合可以在混合区中完成,该混合区与焦化产物流流体连通。该设备可以包括管线内混合器。吸附剂可以在具有机械或者循环类型的连续混合器的间歇式混合容器中,在适当的输送流体中制浆。该浆料然后以预定的速率泵送至焦化方法进料流中,以获得进料中吸附剂的所需浓度。

[0026] 在第二实施方案中,将吸附剂材料与焦化装置进料流在处于焦化产物分馏器下游的混合区中混合,然后将它引入焦化炉。该吸附剂材料可以与焦化进料流的另一组分的一部分混合,例如来自于焦化生产分馏器的底部产物或新鲜烃原料,或者含有二者的侧线馏分,以形成彻底混合的浆料。该浆料可以存储在容器中,用于以预定的速率计量而与焦化装置进料流混合。在该后者的实施方案中,混合区包括两个步骤:制备吸附剂浆料,和随后将它引入并与焦化装置进料流的其他组分混合。

[0027] 所吸附的不期望的重质多环芳族 (HPNA) 化合物可以如下来转化:将焦化炉中的温度增加到较大的 HPNA 分子或者裂化成较小的分子。这些较大的 HPNA 分子具有更大的被吸附剂保留的倾向,并且将仅解吸到有限的程度。这些分子将最终在罐中作为焦炭与吸附剂材料一起沉积。

[0028] 用于本发明方法实践中的吸附剂材料包括分子筛、硅胶、活性炭、活性氧化铝、二氧化硅-氧化铝凝胶、粘土、来自精炼操作的用过的催化剂和两种或更多种这些材料的混合物。可以加入氧化锌以增强除硫。

[0029] 在延迟焦化方法中包括用过的催化剂会产生除去不期望的氮化合物的有益效果。可以除去 20% -90% 的氮,并通过焦炭有效处置。已知的是氢化裂化方法和 FCC 装置中所用类型的酸性精炼催化剂是强的氮吸附剂。即使用过的催化剂由于焦炭形成而遭受催化活性的明显损失,但是这些用过的催化剂材料仍然具有足够数目的酸性位,足以使它们用于经济地和技术实用地除氮。在本发明中使用这些用过的催化剂材料提供了一种有用的和环境优选的选项,用于在垃圾填埋场等简单地处置它们。

[0030] 除了使用用过的催化剂,确定已经用于其他精炼方法中,并且其不能经济地再生以用于再循环或者进一步用于那些方法中的其他材料也可以在本发明的方法中获得效用。作为本领域技术人员将明了的,吸附能力已经从其初始或者新制造的条件降低的吸附剂材料的量必须以大于新鲜材料的比例来使用。

[0031] 所需的吸附剂的量(作为焦化产物流的百分比或比例)可以基于要除去的不期望的含硫和含氮化合物的量和要使用的吸附剂材料的相对活性而容易地确定。加入到焦化装置的原料中的吸附剂的量是 0.1wt% -20wt%。含硫和含氮化合物的显著降低可以通过加入 5wt% 的吸附剂或吸附剂的组合来获得,其经选择以除去具体的杂环化合物(其已经通过事先的分析而确定为存在)。

[0032] 可以使用具有吸附含硫多环化合物能力的一种或多种材料,和可以使用一种或多种不同的材料来吸附含氮化合物。可以利用各种方法和设备以确保吸附剂和要从焦化产物流中除去的化合物之间的密切接触,以及获得这些不期望的化合物的所需降低所需要的接触时间。优选酸性吸附剂例如天然粘土和合成沸石,因为它们对于除氮而言是更具专门性或选择性;氧化锌对于除硫特别有效。

[0033] 取决于吸附剂材料的性质、待吸附的多环化合物和整个系统的操作条件,令人期望的是降低焦化产物流的温度,以增强这些化合物的吸附和保持。但是,大比例的 HPNA 分子被吸附和保留在吸附剂颗粒上,由此将含氮化合物降低到所需的低水平。可以吸附 20% -90% 的含氮化合物,这取决于用过的催化剂的组成和剩余活性。

[0034] 一旦吸附剂材料和焦化产物流的混合物引入分馏器中,则固体吸附剂将下降到装置的底部。

[0035] 本发明包括以下实施方案:

[0036] 1. 一种用于延迟焦化装置中的延迟焦化方法,该焦化装置包括至少一个罐,该焦化装置产生延迟焦化装置产物流和保留在罐内的焦炭产物,将焦化装置产物流引入焦化产物分馏器以产生至少底部产物馏分、中间馏分和轻质馏分,该方法包括:

[0037] a. 将选择性吸附含硫和 / 或含氮化合物的至少一种吸附剂材料与从焦化产物分馏器取出的至少一部分中间馏分一起引入混合区,以产生吸附剂浆料;

[0038] b. 将所述吸附剂浆料与含有不期望的含硫和 / 或含氮化合物的焦化装置产物流合并,并且混合以形成焦化产物分馏器进料流;

[0039] c. 将焦化产物分馏器进料流送至分馏器以从分馏器回收具有降低量的含硫和 / 或含氮化合物的轻质产物流;

[0040] d. 将含有含硫和 / 或含氮化合物的新鲜烃原料引入焦化产物流分馏器下部以预热;

[0041] e. 将含有吸附的含硫和 / 或含氮化合物的所述吸附剂材料送至分馏器底部,并且

将它与分馏器底部产物和新鲜烃原料混合；

[0042] f. 从分馏器排出含有至少一种吸附剂材料和新鲜烃原料的底部产物馏分，以形成混合焦化装置进料流；

[0043] g. 将包含吸附剂材料的混合焦化装置进料流引入焦化装置炉，并将混合焦化装置进料流加热至预定的焦化温度；和

[0044] h. 将经加热的混合焦化装置进料流从炉送至延迟焦化罐，以产生延迟焦化产物流，并且将具有吸附的含硫和 / 或含氮化合物的吸附剂材料与焦炭一起沉积在延迟焦化罐的内面上。

[0045] 2. 根据实施方案 1 所述的延迟焦化方法，其中吸附剂材料吸附焦化装置分馏器底部产物中存在的含硫和 / 或含氮的重质多环芳族化合物。

[0046] 3. 根据实施方案 1 所述的延迟焦化方法，其包括步骤：在处理前分析该新鲜原料，以确定该烃原料中存在的具体的含硫和 / 或含氮的重质多环芳族化合物，并且基于吸附剂材料吸附具体的含硫和 / 或含氮的重质多环芳族化合物的能力来选择至少一种或多种吸附剂材料。

[0047] 4. 根据实施方案 1 所述的延迟焦化方法，其中从分馏器取出的中间馏分包括重质粗柴油。

[0048] 5. 根据实施方案 1 所述的延迟焦化方法，其中从分馏器取出的轻质馏分包括石脑油和轻质粗柴油。

[0049] 6. 根据实施方案 5 所述的延迟焦化方法，其中石脑油和轻质粗柴油作为单独的流从分馏器回收。

[0050] 7. 根据实施方案 1 所述的延迟焦化方法，其中步骤 (g) 包括将包含吸附剂材料的排出的底部产物馏分和新鲜烃原料的混合进料流加热到一定温度，该温度将优化含硫和 / 或含氮的重质多环化合物在吸附剂材料上的保持力，并优化它们与焦炭一起在焦炭罐中的沉积。

[0051] 8. 根据实施方案 7 所述的延迟焦化方法，其中将原料加热到 440℃ -530℃ 的温度，并保持在 1-5Kg/cm² 的压力。

[0052] 9. 根据实施方案 1 所述的延迟焦化方法，其中吸附剂材料的比例是焦化装置原料的 0.1wt% -20wt%。

[0053] 10. 根据实施方案 1 所述的延迟焦化方法，其中烃原料是选自以下的未精炼的烃源：原油、沥青、沥青砂、页岩油、煤液化液及其组合。

[0054] 11. 根据实施方案 1 所述的延迟焦化方法，其中烃原料是选自以下的精炼的烃源：常压渣油、减压渣油、减粘裂化炉产物、流体催化裂化产物或副产物及其组合。

[0055] 12. 根据实施方案 1 所述的延迟焦化方法，其中烃原料是在 36℃ -2000℃ 沸腾的混合物。

[0056] 13. 根据实施方案 1 所述的延迟焦化方法，其中吸附剂材料选自分子筛、硅胶、活性炭、活性氧化铝，二氧化硅 - 氧化铝凝胶、氧化锌、粘土及其组合。

[0057] 14. 根据实施方案 1 所述的延迟焦化方法，其包括将固体催化剂加入混合焦化装置进料流中，该催化剂选自用过的催化剂、新鲜催化剂、再生的催化剂及其混合物。

[0058] 15. 根据实施方案 1 所述的延迟焦化方法，其中吸附剂材料的粒度是 0.01mm-4mm。

[0059] 16. 根据实施方案 1 所述的延迟焦化方法,其中吸附剂材料的孔径是 5nm- 约 5000nm。

[0060] 17. 根据实施方案 1 所述的延迟焦化方法,其中吸附剂材料的孔体积是 0.1cc/g-0.5cc/g。

[0061] 18. 一种延迟焦化方法,其连续应用于具有至少两个延迟焦化罐的延迟焦化装置中以产生延迟焦化产物流和焦炭产物,该方法包括:

[0062] a. 将包含含硫和 / 或含氮化合物的新鲜烃原料的至少一部分引入焦化产物流分馏器下部以预热;

[0063] b. 运行该分馏器以产生至少底部产物馏分、中间馏分和轻质馏分;

[0064] 该方法特征在于:

[0065] c. 将至少一部分底部产物馏分排放到混合区;

[0066] d. 在混合区中将至少一部分新鲜烃原料与吸附含硫和 / 或含氮的烃化合物的至少一种吸附剂材料和至少一部分底部产物馏分混合以产生吸附剂浆料;

[0067] e. 排出至少一部分底部产物馏分,并将其与吸附剂浆料混合以形成混合焦化装置进料流;

[0068] f. 将混合焦化装置进料流引入焦化装置炉,并将含有吸附剂材料的混合焦化装置进料流在焦化炉中加热至预定的焦化温度;

[0069] g. 将含有吸附剂材料的经加热的混合焦化装置进料流送至至少两个延迟焦化罐中的第一个,以产生延迟焦化产物流,并且将含有吸附的含硫和 / 或含氮化合物的吸附剂材料与焦炭一起沉积在第一延迟焦化罐内,直到形成预定量的焦炭;

[0070] h. 将混合焦化装置进料流转向到至少两个延迟焦化罐的另一个;

[0071] i. 从第一延迟焦化罐除去含有吸附剂材料的焦炭;和

[0072] j. 重复步骤 (g) 至 (i)。

[0073] 19. 根据实施方案 1 所述的方法,其包括另外的步骤:将催化剂和 / 或添加剂加入到混合焦化装置进料流中以调整焦炭的性能。

[0074] 20. 一种用于延迟焦化的设备,其包括:

[0075] a. 炉,其用于接收焦化装置进料流并加热到预定的焦化温度;

[0076] b. 至少一个延迟焦化罐,其用于接收处于所述焦化温度的所述焦化装置进料流并产生延迟焦化装置产物流,并且将含有吸附的含硫和 / 或含氮化合物的吸附剂材料与焦炭一起沉积在延迟焦化罐内;

[0077] c. 分馏器,其与焦化装置流体连通以接收延迟焦化装置产物流,和经配置以产生至少底部产物馏分、中间馏分和轻质馏分;

[0078] d. 混合区,其与分馏器流体连通,用于接收至少一部分中间馏分,并且将其与吸附含硫和 / 或含氮烃的吸附剂材料混合以形成吸附剂浆料;和

[0079] e. 入口,其与混合区流体连通,用于将吸附剂浆料加入到延迟焦化装置产物流中以形成延迟分馏器进料流;和

[0080] f. 流体管道,其与入口和分馏器连通,用于将延迟分馏器进料流送至分馏器。

[0081] 21. 根据实施方案 18 所述的方法,其中将吸附剂浆料从混合区送到存储槽,从该存储槽将吸附剂浆料计量加入底部产物馏分以形成混合焦化装置进料流。

附图说明

[0082] 将在下面和参考附图来进一步详细描述本发明,其中相同的数字将用于表示相同或相似的元件,其中:

[0083] 图 1 是适于实践本发明方法的工艺流程图的图示,其中吸附剂与产物分馏器的进料进行混合;

[0084] 图 2 是类似于图 1 的用于实践本发明方法的方法的替代实施方案的工艺流程图的图示;

[0085] 图 3 是一种实施方案的工艺流程图的图示,其中吸附剂与处于产物分馏器下游的焦化装置炉的进料进行混合;

[0086] 图 4 是显示实施例的测试样品的热重分析数据图的图表;和

[0087] 图 5 是对应于测试样品的化合物的沸点数据的图表。

具体实施方式

[0088] 现在参见图 1,示意了用于在延迟焦化装置 (10) 中实践本发明的一种方法,该焦化装置 (10) 包括至少一个罐 (12),该焦化装置产生延迟焦化产物流 (14) 和焦炭产物 (16),该焦炭产物 (16) 保留在该罐中。将该焦化产物流 (14) 引入焦化产物分馏器 (20) 中,以产生至少底部产物馏分 (22)、中间馏分 (24) 和轻质馏分 (28)。

[0089] 含有不期望的硫和 / 或氮化合物的烃原料 (18) 初始引入焦化产物分馏器 (20a) 的下部以预热。

[0090] 将中间馏分 (24) 的一部分 (24b) 和至少一种选择性吸附含硫和 / 或含氮化合物的吸附剂材料 (32) 引入混合区 (30) 中以形成吸附剂浆料流 (34)。将该浆料与焦化产物流 (14) 混合,以形成混合的分馏器进料流 (36),将其引入分馏器 (20) 的下部,在这里它与底部产物馏分 (22) 和新鲜烃进料 (18) 混合,并且从分馏器 (20) 排出以形成混合焦化装置进料流 (38)。

[0091] 将包含吸附剂材料的该混合焦化装置进料流 (38) 引入焦化装置炉 (40) 中用于加热到预定的焦化温度,然后作为经加热的混合进料流 (42) 送至延迟焦化罐 (12) 以产生延迟焦化产物流 (14)。将具有吸附的硫和 / 或氮化合物的吸附剂材料 (44) 与焦炭 (16) 一起沉积到延迟焦化罐 (12) 的内表面上。延迟焦化产物流的硫和 / 或氮化合物含量降低,其对应于与焦炭一起沉积在罐 12 中的那些。

[0092] 现在参见图 2,显示了一种替代实施方案,其中根据常规的实践使用了一对焦化罐 (112a) 和 (112b),以允许焦化装置 (110) 连续运行。根据本领域公知的既定实践,将经加热的混合焦化装置进料流 (142) 送至新清洁的焦化罐 (112a),并且持续处理直到罐 (112a) 填满了焦炭。然后将含有吸附剂的热进料流 (142) 转移到另一罐 (112b),并且将罐 (112a) 停止使用,以除去积累的焦炭。重复这种方法,直到罐 (112b) 填满了焦炭。

[0093] 如图 2 进一步所示,将吸附剂 (132) 与一部分分馏器流 (124b) 在例如单独的混合容器 (130) 中混合,以形成浆料流 (134)。在所示的整合方法中,该浆料与从焦化产物分馏 (120) 的侧线馏分 (124) 所取出的一部分 (124b) 来形成。使用该侧线馏分使得吸附剂易于分散,以形成浆料和获得浆料所需的预定粘度。

[0094] 可以使用在 180℃ -500℃ 沸腾的其他可利用的精炼流（例如轻质和重质粗柴油）来制备实施方案中的浆料，其中该吸附剂浆料在焦化产物流进入焦化分馏器之前制备。可以加入 FCC 轻质和重质循环油来混合吸附剂，用于该吸附剂浆料在分馏器下游制备，并且与新鲜烃进料流（118）混合的实施方案。图 2 所示的操作和设备其他方面对应于图 1 的那些。

[0095] 现在参见图 3，混合区（230）接收固体吸附剂进料（232），与产物分馏器底部产物流（222a）、新鲜烃进料（218a）和它们的混合物（229）的一种或者组合的全部但是优选一部分进行混合，以形成浆料（233）。该吸附剂浆料（233）可以从混合区（230）经由三路阀 237 直接引入焦化装置炉进料流（238）中，或者经由三路阀 235 引入存储槽（250）中，由三路阀 235 将它计量加入焦化炉进料流（238）中。图 3 所示的操作和设备其他方面对应于上面就图 1 和 2 所述的那些。

[0096] 实施例 - 美国活性粘土 (attapulugus clay)

[0097] 进行热重分析 (TGA) 以确定使用美国活性粘土的本发明的吸附方法的效果。将来自对减压渣油进行溶剂脱沥青的脱金属油的进料送过美国活性粘土床，其后将该床用链烷烃直馏石脑油清洗，并将该粘土在 20℃ 使用氮气流干燥。然后对干燥粘土进行 TGA，其中将 13.5mg 的粘土样品置于在氦气气氛下的测试容器中，并且以 30℃ /min 的速率均匀加热到 900℃ 的温度。

[0098] 以 1℃ 的间隔，从起始温度 24℃ 到 900℃ 来测量样品的重量损失。转换 TGA 数据，并且显示在图 4 中，作为样品在测试过程中累积重量损失 A（递增线）和差示重量损失 B（多峰）二者的图，省略了范围低于约 150℃ 的下部。TGA 累积重量损失数据的图表显示了作为温度的函数，有多少物料保留在吸附剂上，或者相反，作为温度的函数，从固体孔中释放的烃量。第二图表的差示重量损失相对于图表左侧上的重量百分比标尺来测量，并且显示了在累积重量损失曲线上的点之间的百分比损失。

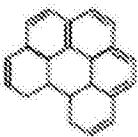
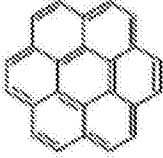
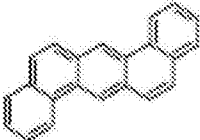
[0099] 极性分子在较低的接触温度被吸附到表面上，并且随着温度升高而逐渐解吸。样品包含在 24℃ -900℃ 沸腾的烃。烃在低温从固体材料中释放，部分因为溶剂石脑油，其用于实验中来清洗固体样品和在存储过程中吸湿。如图 4 的累积重量损失曲线 A 所示，样品包含约 45wt% 的沸点高于 440℃ 的重质分子，该温度是离开延迟焦炭罐的流的温度。这些分子是高度极性的，并且强烈吸附到粘土表面上，甚至当用极性溶剂清洗时也不从表面上解吸。

[0100] 如图 4 的图表所示，美国活性粘土包含约 60wt% 的 275℃ 的烃和约 45wt% 的 440℃ 的烃，后者是根据本发明离开焦化装置的流的温度。

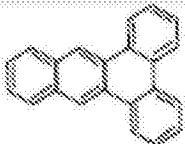
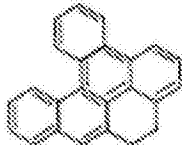
[0101] 现在参见图 5 的图表，显示了脱金属油 (DMO) 和其他通常的精炼流（在 500℃ 及以上）的沸点分布。在 520℃ 的线代表了真空粗柴油和减压渣油之间的名义分馏点。表 1 包括几种类型的多环芳族分子的结构式和相关数据。图 4 和 5 的比较显示了吸附在吸附剂粘土上的分子类型是重质多环芳族 (HPNA) 化合物。

[0102] 表 1

[0103]

名称	结构	沸点 BP, °C
苯并[g,h,i]花		542°C
蔻		525°C
二苯并[a,h]蒽		535°C

[0104]

二苯并[a,c]蒽		535°C
二苯并[a,l]芘		609.5°C

[0105] 对比例

[0106] 将脱金属油与或者不与吸附剂材料一起引入焦化装置中,并且在 496°C 的焦化炉出口温度和大气压进行延迟焦化。将 5wt% 的美国活性粘土(表面积 108m²/g 和孔体积 0.392cm³/g) 加入焦化装置产物流中以形成用于吸附剂焦化实施例的混合物。

[0107] 表 2 中给出了脱金属油的性能。

[0108] 表 2

[0109]

性能	单位	值
API 比重	°	14.1
比重		0.9716
氢	wt%	11.79
硫	wt%	2.9
氮	wt%	0.215
MCR	wt%	7.32
C5-沥青质	ppmw	<500
镍	ppmw	2
钒	ppmw	8
蒸馏		
IBP	°C	355

[0110]

5wt%	°C	473
10wt%	°C	506
30wt%	°C	571
50wt%	°C	614
70wt%	°C	651
85wt%	°C	690

[0111] 延迟焦化装置的工艺流程图类似于图 1,除了将吸附剂与 DMO 混合之外。表 3 汇总了焦化产物流产率和它的特性,其中 LCGO 是“轻质焦化装置粗柴油”和 HCGO 是“重质焦化装置粗柴油”。如该模型的数据所示,吸附剂明显降低了杂原子含量,特别是含氮 HPNA 的含量,和焦化产物蒸汽中的杂原子含量。焦炭产率在损害液体产物产率的情况下增加,因为更多的 HPNA 被从进料流中除去。

[0112] 表 3

[0113]

	焦化装置产率和性能, 无吸附剂				焦化装置产率和性能, 有吸附剂			
产物	产率 wt%	比重	硫 wt%	氮 ppmw	产率 wt%	比重	硫 wt%	氮 ppmw
焦炭	11.7		6.62	11,193	14.9*		7.43	13,404
轻质气体(H ₂ 、 H ₂ S、C ₁ -C ₄)	8.9		1.13		8.4		1.17	
石脑油(36-180)	13.8	0.7423	1.01	33	12.7	0.7423	0.88	16
LCGO(180-350)	36.9	0.8811	2.09	709	37.2	0.8811	1.82	35
HCGO(350-540)	28.7	0.9799	3.39	1394	26.9	0.9799	2.95	697
总计	100.0		2.90	2170	100.0		2.90	1068

[0114] * 注意焦炭产率包括 5wt% 的吸附剂粘土添加剂

[0115] 参考附图和上面的实施例详细描述了本发明。对本领域技术人员来说由本说明书对所述方法进行改变和变化将是清楚的, 并且本发明的保护范围通过所附权利要求书来确定。

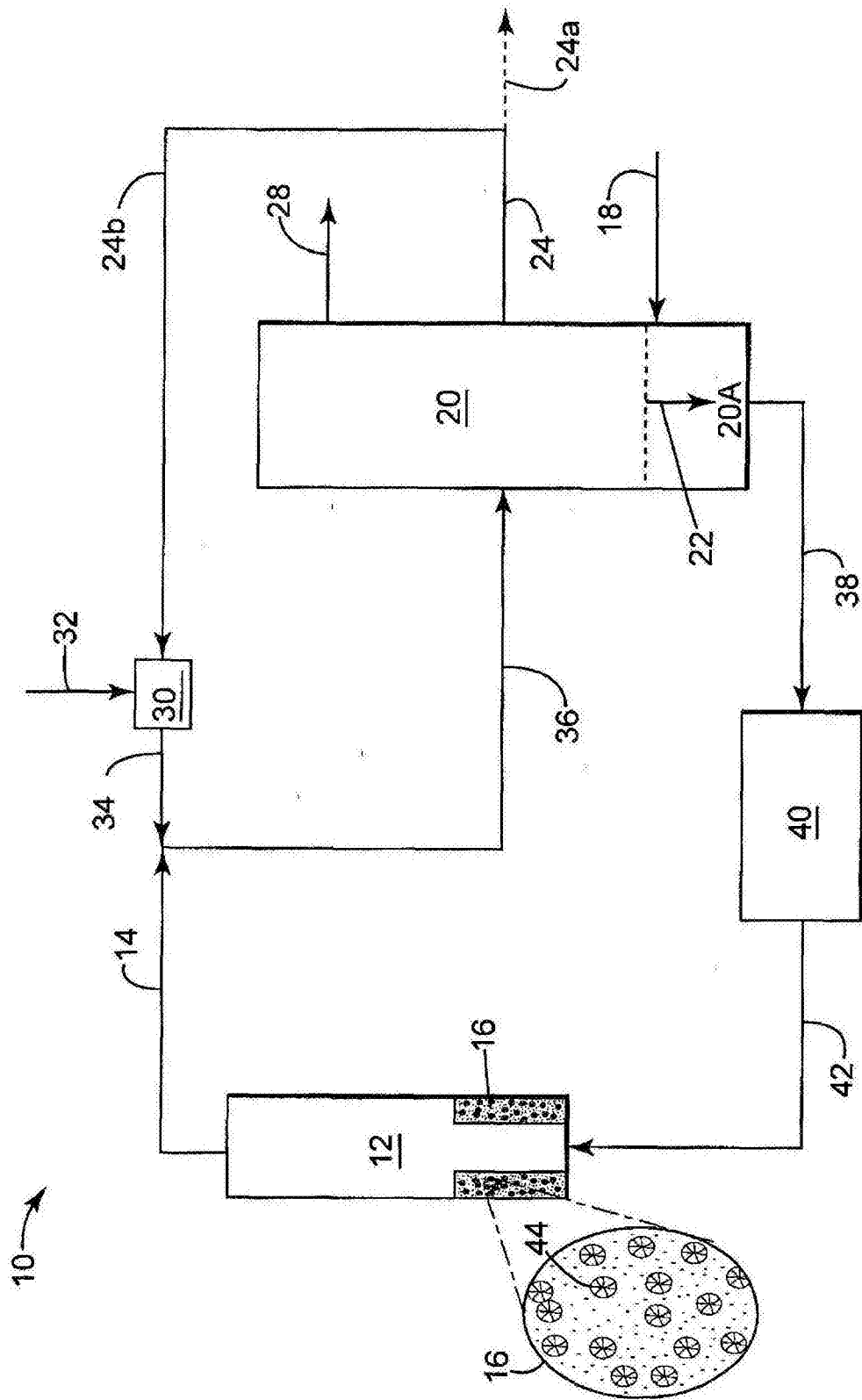


图 1

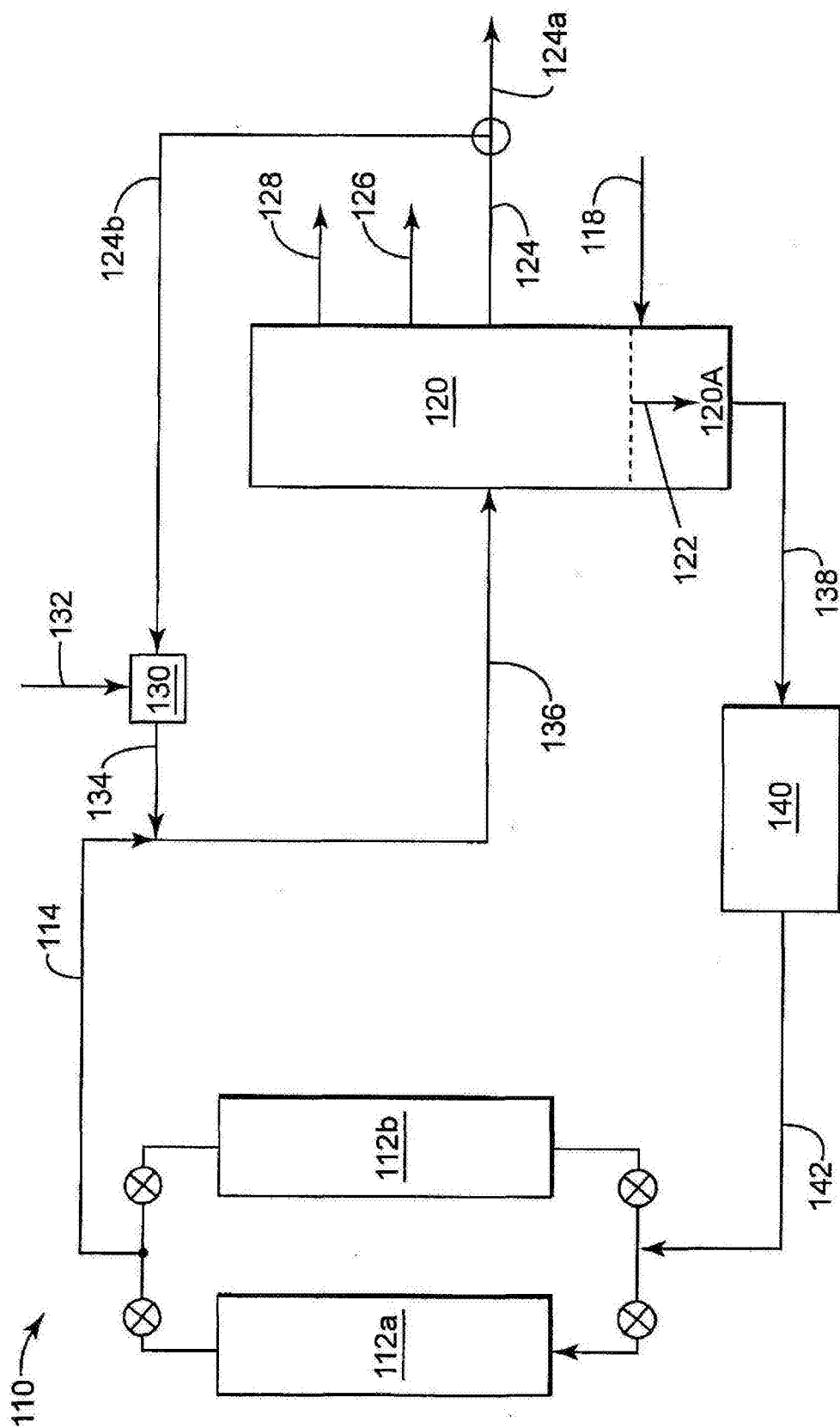


图 2

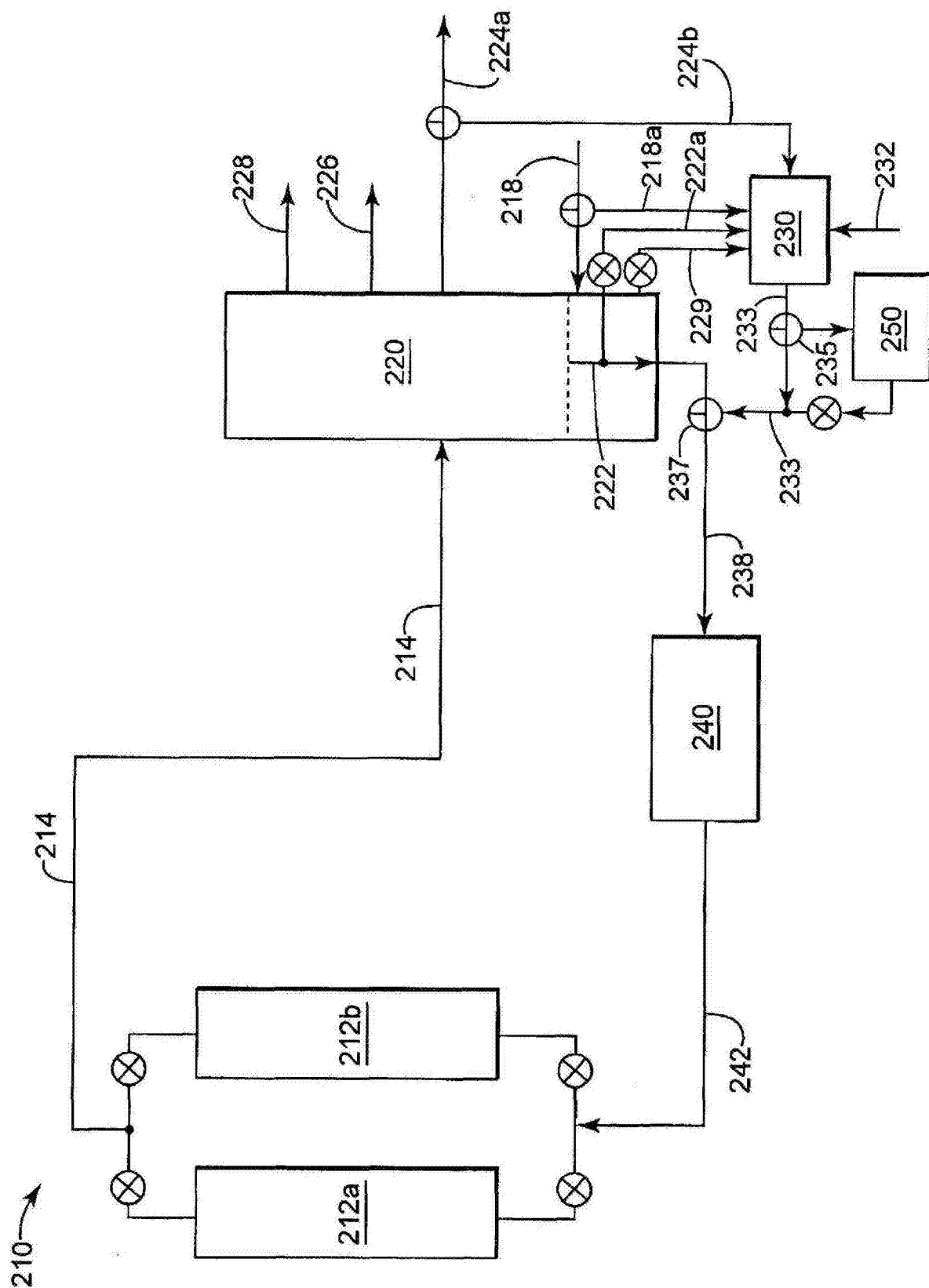


图 3

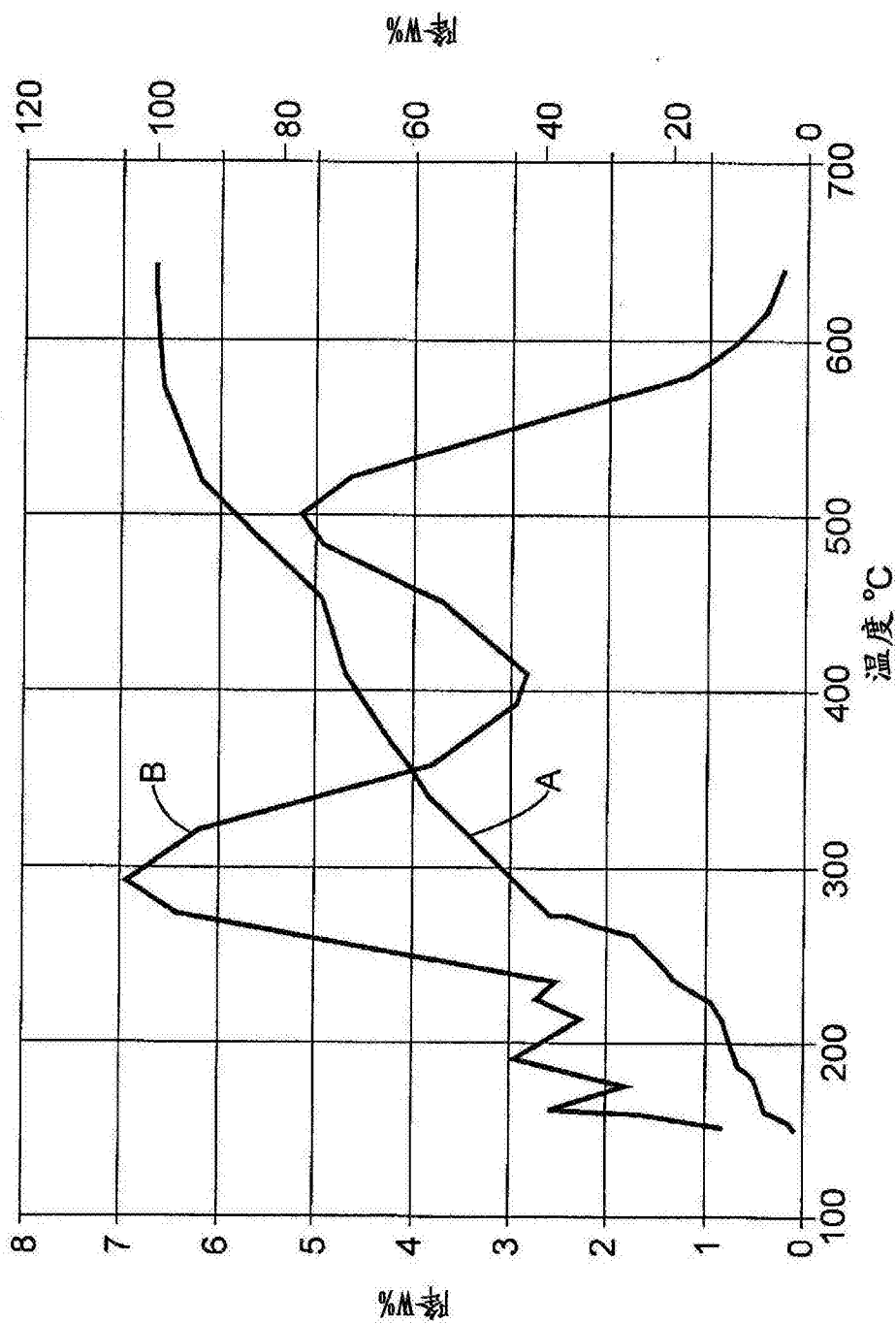


图 4

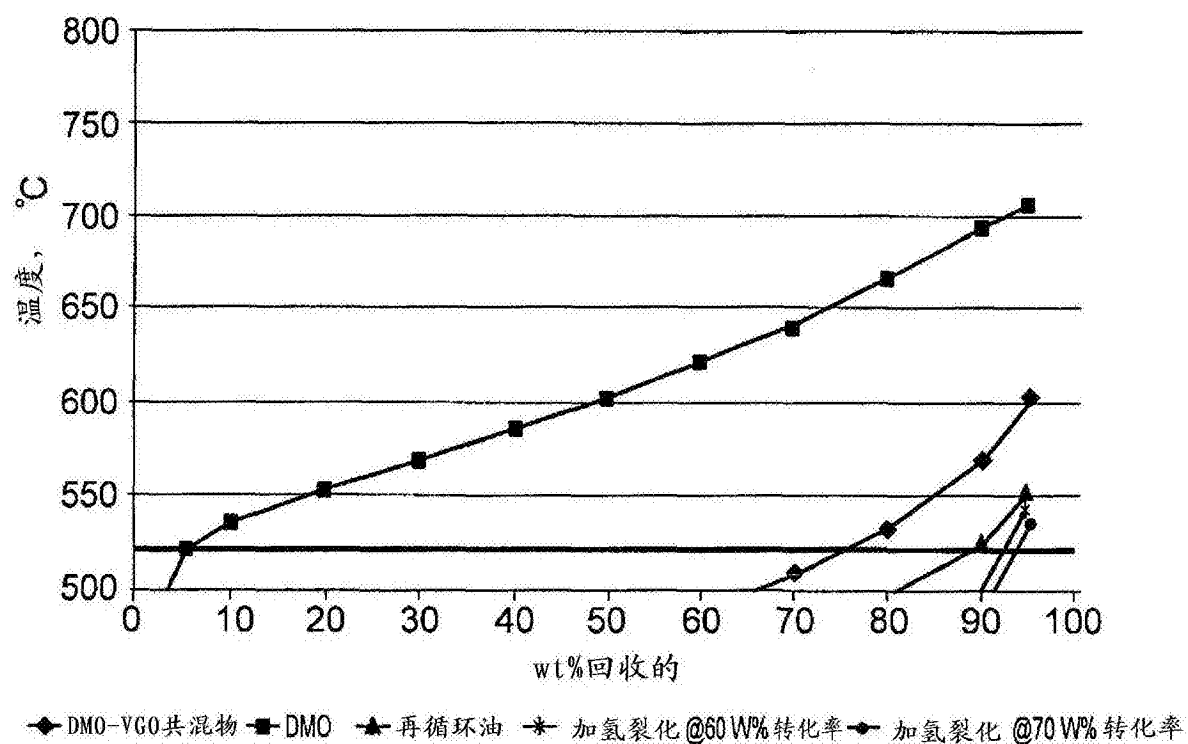


图 5