



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110462004 A

(43)申请公布日 2019.11.15

(21)申请号 201880018929.3

(74)专利代理机构 北京清亦华知识产权代理事务所(普通合伙) 11201

(22)申请日 2018.02.12

代理人 宋融冰

(30)优先权数据

62/458,002 2017.02.12 US

62/589,479 2017.11.21 US

(51)Int.Cl.

C10L 1/04(2006.01)

C10L 1/183(2006.01)

C10G 45/04(2006.01)

F23C 13/08(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.09.17

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2018/017855 2018.02.12

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/148675 EN 2018.08.16

(71)申请人 麦格玛科技有限责任公司

地址 美国德克萨斯州

(72)发明人 伯特兰·R·克鲁斯曼

迈克尔·J·摩尔

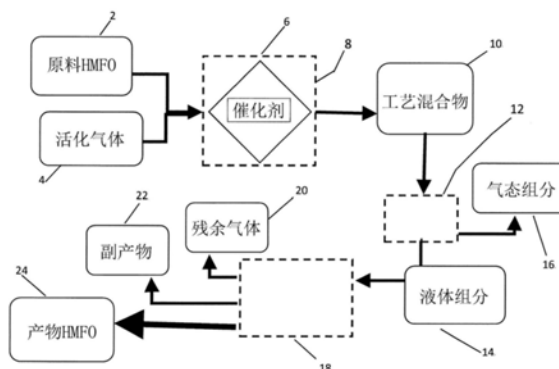
权利要求书3页 说明书25页 附图3页

(54)发明名称

减少重质船用燃料油中的环境污染物的工艺和装置

(57)摘要

一种用于减少符合ISO 8217规定的原料重质船用燃料油中的环境污染物的工艺和装置,该工艺包括:将一定量的原料重质船用燃料油与一定量的活化气体混合物混合以得到原料混合物;将原料混合物与一种或多种催化剂接触以由原料混合物形成工艺混合物;将工艺混合物的产物重质船用燃料油液体组分与工艺混合物的气态组分和副产物烃组分分离,并排出产物重质船用燃料油。产物重质船用燃料油符合ISO 8217对残余船用燃料油的规定,并具有最大硫含量(ISO 14596或ISO 8754)在0.05重量%至0.5重量%的范围之间的硫含量。产物重质船用燃料油可用作符合ISO 8217规定,符合IMO MARPOL附则VI(修订版)规定的低硫或超低硫重质船用燃料油,或用作符合S0 8217规定,符合IMO MARPOL附则VI(修订版)规定的低硫或超低硫重质船用燃料油的共混料。



1. 一种用于减少原料重质船用燃料油中的环境污染物的工艺,所述工艺包括:将一定量的原料重质船用燃料油与一定量的活化气体混合物混合以得到原料混合物;将所述原料混合物与一种或多种催化剂接触以由所述原料混合物形成工艺混合物;接收所述工艺混合物并将所述工艺混合物的产物重质船用燃料油液体组分与所述工艺混合物的气态组分和副产物烃组分分离,并排出所述产物重质船用燃料油。

2. 根据权利要求1所述的工艺,其中所述原料重质船用燃料油具有符合ISO 8217:2017的主要性质,并具有5.0重量%至1.0重量%的范围之间的硫含量(ISO 14596或ISO 8754)。

3. 根据权利要求1所述的工艺,其中所述产物重质船用燃料油具有符合ISO 8217:2017的主要性质,并具有0.05重量%至1.0重量%范围之间的最大硫含量(ISO 14596或ISO 8754)。

4. 根据权利要求1所述的工艺,其中所述催化剂包括:多孔无机氧化物催化剂载体和过渡金属催化剂,其中所述多孔无机氧化物催化剂载体是至少一种选自由氧化铝、氧化铝/氧化硼载体、含有含金属的硅铝酸盐的载体、氧化铝/磷载体、氧化铝/碱土金属化合物载体、氧化铝/二氧化钛载体和氧化铝/氧化锆载体组成的组的载体,并且其中所述过渡金属催化剂是一种或多种选自由周期表第6、8、9和10族组成的组的金属。

5. 根据权利要求1所述的工艺,其中所述活化气体选自氮气、氢气、二氧化碳、气态水和甲烷的混合物,使得所述活化气体具有大于活化气体混合物总压力(P)的80%的理想的氢气气体分压(p_{H_2}),并且其中所述活化气体的量与所述原料重质船用燃料油的量的比率在250scf气体/bbl原料重质船用燃料油至10,000scf气体/bbl原料重质船用燃料油的范围内;其中第一容器中的总压力在250psig至3000psig之间;并且其中所述第一容器内的指示温度在500°F至900°F之间,并且其中所述第一容器内的液时空速在0.05油/小时/ m^3 催化剂至1.0油/小时/ m^3 催化剂之间。

6. 一种用于减少原料重质船用燃料油中的环境污染物的工艺,所述工艺包括:将一定量的原料重质船用燃料油与一定量的活化气体混合物混合以得到原料混合物;将所述原料混合物与一种或多种催化剂接触以由所述原料混合物形成工艺混合物;接收所述工艺混合物并将所述工艺混合物的液体组分与所述工艺混合物的大部分气态组分分离;接收所述液体组分并将任何残余的气态组分和副产物烃组分与产物重质船用燃料油分离;并排出所述产物重质船用燃料油。

7. 根据权利要求6所述的工艺,其中所述原料重质船用燃料油具有符合ISO 8217:2017的主要性质,并且具有5.0重量%至1.0重量%的范围之间的硫含量(ISO 14596或ISO 8754)。

8. 根据权利要求7所述的工艺,其中所述原料重质船用燃料油具有:50°C(ISO 3104)下的在 $180mm^2/s$ 至 $700mm^2/s$ 的范围之间的最大运动粘度,15°C(ISO 3675)下的在 $991.0kg/m^3$ 至 $1010.0kg/m^3$ 的范围之间的最大密度,在780至870的范围内的CCAI,不低于60.0°C的闪点(ISO 2719),0.10重量%的最大总沉积物-老化(ISO 10307-2),在18.00重量%至20.00重量%的范围之间的最大碳残余-微量方法(ISO 10370),在350mg/kg至450ppm mg/kg的范围之间的最大钒含量(ISO 14597)和60mg/kg的最大铝加硅(ISO 10478)含量。

9. 根据权利要求7所述的工艺,其中所述活化气体选自氮气、氢气、二氧化碳、气态水和甲烷的混合物,使得所述活化气体具有大于活化气体混合物总压力(P)的90%的理想的氢

气气体分压 (p_{H_2})。

10. 根据权利要求7所述的工艺,其中所述活化气体的量与所述原料重质船用燃料油的量的比率在250scf气体/bbl原料重质船用燃料油至10,000scf气体/bbl原料重质船用燃料油的范围内;其中第一容器中的总压力在250psig至3000psig之间;并且其中所述第一容器内的指示温度在500°F至900°F之间,并且其中所述第一容器内的液时空速在0.05油/小时/ m^3 催化剂至1.0油/小时/ m^3 催化剂之间。

11. 根据权利要求6所述的工艺,其中所述一种或多种催化剂选自由以下组成的组:沸腾床负载的过渡金属非均相催化剂、固定床负载的过渡金属非均相催化剂以及沸腾床负载的过渡金属非均相催化剂和固定床负载的过渡金属非均相催化剂的组合。

12. 根据权利要求11所述的工艺,其中所述过渡金属非均相催化剂包括:多孔无机氧化物催化剂载体和过渡金属催化剂,其中所述多孔无机氧化物催化剂载体是至少一种选自由氧化铝、氧化铝/氧化硼载体、含有含金属的硅铝酸盐的载体、氧化铝/磷载体、氧化铝/碱土金属化合物载体、氧化铝/二氧化钛载体和氧化铝/氧化锆载体组成的组的载体,并且其中所述过渡金属催化剂是一种或多种选自由周期表第6、8、9和10族组成的组的金属。

13. 根据权利要求12所述的工艺,其中所述过渡金属非均相催化剂包括:多孔无机氧化物催化剂载体和过渡金属催化剂,其中优选的多孔无机氧化物催化剂载体是氧化铝,并且其中优选的过渡金属催化剂是Ni-Mo、Co-Mo、Ni-W或Ni-Co-Mo。

14. 根据权利要求6所述的工艺,其中所述产物重质船用燃料油具有符合ISO 8217:2017的主要性质,并具有0.05重量%至0.5重量%的范围之间的最大硫含量(ISO 14596或ISO8754)。

15. 根据权利要求6所述的工艺,其中所述产物重质船用燃料油具有:50°C (ISO 3104)下的在180 mm^2/s 至700 mm^2/s 的范围之间的最大运动粘度;15°C (ISO 3675)下的在991.0 kg/m^3 至1010.0 kg/m^3 的范围之间的最大密度;在780至870的范围内的CCAI;不低于60.0°C的闪点(ISO 2719),0.10重量%的最大总沉积物-老化(ISO 10307-2),和在18.00重量%至20.00重量%的范围之间的最大碳残余-微量方法(ISO 10370),在0.05重量%至1.0重量%的范围之间的最大硫含量(ISO 14596或ISO 8754),在350 mg/kg 至450 $ppm mg/kg$ 的范围之间的最大钒含量(ISO 14597)和60 mg/kg 的最大铝加硅(ISO 10478)含量。

16. 一种用于减少原料重质船用燃料油中的环境污染物的装置,所述装置包括:第一容器,用于接收混合有一定量的活化气体的一定量的原料重质船用燃料油,并将混合物与一种或多种催化剂接触以形成工艺混合物;与所述第一容器流体连通的第二容器,所述第二容器用于从所述第一容器接收所述工艺混合物,其中所述第二容器将所述工艺混合物的液体组分与所述工艺混合物的大部分气态组分分离;与所述第二容器流体连通的第三容器,所述第三容器用于接收所述工艺混合物的所述液体组分,其中所述第三容器从所述工艺混合物的所述液体组分中除去残余的气态组分和副产物烃组分以形成产物重质船用燃料油;和用于排出所述产物重质船用燃料油的设备。

17. 根据权利要求16所述的装置,其中所述原料重质船用燃料油具有符合ISO 8217:2017的主要性质,并具有5.0重量%至1.0重量%的范围之间的硫含量(ISO 14596或ISO8754)。

18. 根据权利要求17所述的工艺,其中过渡金属非均相催化剂包括:多孔无机氧化物催

化剂载体和过渡金属催化剂,其中优选的多孔无机氧化物催化剂载体是氧化铝,并且其中优选的过渡金属催化剂是Ni-Mo、Co-Mo、Ni-W或Ni-Co-Mo。

19.根据权利要求16所述的装置,其中所述产物重质船用燃料油的最大硫含量(ISO14596或ISO 8754)在所述原料重质船用燃料油的最大硫含量的1%至10%之间。

减少重质船用燃料油中的环境污染物的工艺和装置

背景技术

[0001] 有两种船用燃料油类型,基于馏分油的船用燃料油和基于残余物的船用燃料油。基于馏分油的船用燃料,也称为船用瓦斯油(MGO)或船用柴油(MDO),包括在炼油厂中通过蒸馏工艺从原油中分离的石油馏分。瓦斯油(也称为中等柴油)是沸程中的石油馏分油中间物,粘度在煤油和含有C₁₀₋₁₉烃混合物的润滑油之间。瓦斯油用于家庭供热和用于重型设备,如起重机、推土机、发电机、山猫、拖拉机和联合收割机。通常,从残余物中最大化地回收瓦斯油是炼油厂对材料最经济的使用,因为他们可以将瓦斯油裂化成有价值的汽油和馏分油。柴油非常类似于瓦斯油,其中柴油主要含有C₁₀至C₁₉烃的混合物,柴油包括约64%的脂肪族烃、1-2%的烯烃和35%的芳烃。船用柴油可含有至多15%的残余工艺流,并且可选地含有至多不超过5%体积的多环芳烃(沥青质)。柴油燃料主要用作陆地运输燃料和与煤油共混的组分以形成航空喷气燃料。

[0002] 基于残余物的燃料或重质船用燃料油(HMFO)包括工艺残余物的混合物,该工艺残余物为即使在真空条件下也不会沸腾或蒸发的馏分,并且具有在3至20重量%之间的沥青质含量。沥青质是大而复杂的多环烃,具有形成复杂的蜡状沉淀物的倾向。一旦沥青质沉淀出来,众所周知它们难以再溶解,并被描述为海运业和船用燃料储存行业(marine bunker fueling industry)的燃料箱污泥。

[0003] 大型远洋船舶已依靠HMFO为大型二冲程柴油发动机提供动力超过50年。HMFO是原油精炼工艺中产生的芳烃、馏分油和残余物的共混物。HMFO配方中包含的典型流包括:常压塔底物(即常压残余物)、真空塔底物(即真空残余物)减粘裂化残余物、FCC轻质循环油(LCO)、FCC重质循环油(HCO)(也称为FCC塔底物)、FCC淤浆油、重质瓦斯油和延迟裂化油(DCO)、多环芳烃、再生的陆地运输机油和小部分(小于20体积%)的切削油、煤油或柴油,以达到所需的粘度。HMFO的芳烃含量高于上述船用馏分油燃料。HMFO组合物是复杂的并且随着原油来源和用于从原油桶中提取最大价值的炼油工艺而变化。这些组分的混合物的特征通常为具有粘性、硫和金属含量高以及高沥青质,使得HMFO成为精炼工艺中每桶的价值低于原料原油本身价值的一种产物。

[0004] 行业统计表明,销售的约90%的HMFO含有3.5重量%的硫。据估计,全球每年的HMFO消耗量约为3亿吨,航运业每年产生的二氧化硫估计超过2100万吨。船舶燃烧HMFO产生的排放对全球空气污染和当地空气污染水平的影响很大。

[0005] 由国际海事组织(IMO)管理的国际防止船舶造成污染公约(International Convention for the Prevention of Pollution from Ships)MARPOL是为防止船舶污染而制定的。1997年,MARPOL增加了一个新的附则;防止船舶造成大气污染规则(Regulations for the Prevention of Air Pollution from Ships)-附则VI,以尽量减少船舶的大气排放(SO_x、NO_x、ODS、VOC)及其对空气造成的污染。2008年10月通过了修订后的附则VI,其中收紧了排放限度,并自2010年7月1日起生效(以下称为附则VI(修订版)或简称附则VI)。

[0006] MARPOL附则VI(修订版)为船只在指定排放控制区(ECA)内运行制定了一套严格的排放限度。MARPOL附则VI(修订版)下的ECA是:i)波罗的海区域-如MARPOL附则I中所规定

的-仅限SO_x; ii) 北海区域-如MARPOL附则V中所规定的-仅限SO_x; iii) 北美-如MARPOL附则VI的附录VII中所规定的-SO_x、NO_x和PM; 和 (iv) 美国加勒比海区域-如MARPOL附则VI的附录VII所规定的-SO_x、NO_x和PM。

[0007] 附则VI (修订版) 在美国以防止船舶造成污染法 (Act to Prevent Pollution from Ships, APPS) 编入法典。在APPS的授权下, 美国环境保护署 (EPA) 与美国海岸警卫队 (USCG) 协商, 颁布了一些法规, 其中通过参考引入了MARPOL附则VI (修订版) 的全文。参见40C.F.R. §1043.100 (a) (1)。自2012年8月1日, 在美国水域/ECA运行的船舶上使用的所有船用燃料油的最大硫含量不得超过1.00重量% (10,000ppm), 自2015年1月1日, 在北美ECA中使用的所有船用燃料油的最大硫含量降至0.10重量% (1,000ppm)。在实施时, 美国政府表示船只经营者必须积极为0.10重量% (1,000ppm) 美国ECA船用燃料油硫标准做准备。为了鼓励符合规定, EPA和USCG拒绝将符合规定的低硫燃料油的成本视为声称无法购买符合规定的燃料油的有效依据。在过去五年中, 为满足海洋工业对低硫HMFO的需求, 一直存在很强的经济激励, 但技术上可行的解决方案尚未实现。对制造符合MARPOL附则VI排放要求的低硫HMFO的工艺和方法存在持续和迫切的需求。

[0008] 由于ECA, 所有既在这些ECA外部又在其内部运行的远洋船舶需要使用不同的船用燃料油运行, 以符合各自的限制并实现最大的经济效率。在这种情况下, 在进入ECA之前, 船舶需要完全转换为使用符合ECA规定的船用燃料油, 并在船上实施如何进行这一工作的书面程序。类似地, 从使用符合ECA规定的燃料油转换回HMFO也要直到离开ECA之后才开始。每次转换, 都要求记录船上符合ECA规定的燃料油的量, 以及船舶在进入这些区域前完成转换或在离开这些区域之后开始转换时的日期、时间和位置。这些记录应按照船旗国的规定记入航海日志, 在没有任何具体要求的情况下, 记录可以例如在船舶的附则I油类记录簿中进行。

[0009] 附则VI (修订版) 还对船舶废气和颗粒物的硫氧化物和氮氧化物排放设定了全球限制, 并禁止故意排放消耗臭氧的物质, 如氢氯氟烃。根据修订版的MARPOL附则VI, HMFO的全球硫含量上限降低到3.50重量%, 于2012年1月1日生效; 然后进一步降低到0.50重量%, 于2020年1月1日生效。这项规定一直是海运和船用燃料储存行业 (marine fuel bunkering industry) 多次讨论的主题。在全球限制下, 所有船舶必须使用硫含量不超过0.50重量%的HMFO。IMO已多次向海运业表示, 无论符合规定的燃料可获得性或符合规定的燃料的价格如何, 对HMFO的0.50重量%的硫含量限制的规定都将在2020年1月1日实行, 并且表示IMO希望燃料油市场解决这一要求。为满足国际海洋工业对低硫HMFO的需求, 一直存在很强的经济激励, 但技术上可行的解决方案尚未实现。因此, 对制备符合MARPOL附则VI排放要求的低硫HMFO的工艺和方法存在持续和迫切的需求。

[0010] IMO法规第14条规定了需要遵守的限值和遵守方法。这些可以分为称为初级 (其中避免形成污染物) 或次级 (其中形成了污染物但在将废气流排放到大气之前将污染物除去) 的方法。没有关于任何初级方法的指南 (初级方法可以包括, 例如, 液体燃料油的船载共混或双燃料 (气体/液体) 使用)。在次级控制方法中, 废气净化系统采用了指南 (MEPC.184 (59)); 在使用这种布置时, 除了系统认证之外, 对储存的燃料油的含硫量没有任何限制。由于众多技术和经济原因, 次级控制已被主要航运公司拒绝, 并未在海运业广泛采用。次级控制的使用不被海运业视为实用的解决方案。

[0011] 初级控制解决方案:符合MARPOL要求的重点是基于用替代燃料替代HMF0来降低燃烧前船用燃料组分中硫水平的初级控制解决方案。然而,从HMF0到替代燃料的切换给船舶经营者带来了一系列问题,其中许多还不为航运业或炼油业所理解。由于当船舶切换燃料时船舶推进系统(即燃料系统、发动机等)存在的潜在风险,因此必须安全有效地进行转换过程以避免任何技术问题。然而,适应几十年来海运业所使用的基于HMF0的航运基础设施和储存系统,每种替代燃料都具有经济和技术上的困难。

[0012] LNG:航运业最普遍的初级控制解决方案是采用LNG作为HMF0的主要或添加燃料。越来越多的船舶使用液化天然气(LNG)作为主要燃料。天然气作为燃气涡轮机和柴油发动机的船用燃料导致可忽略不计的硫氧化物排放。在IMO制定使用气体和其它低闪点燃料的船舶国际规则(IGF规则)的过程中已经认可了天然气的好处,该规则于2015年通过。然而,LNG为海洋业带来了经营挑战,包括:在海洋环境中在船上储存低温液体将需要对船舶的燃料储存和燃料输送系统进行广泛的改造和更换;LNG的供应在世界主要港口并不普遍存在;在出海前,需要更新船员资格和对操作LNG或双燃料发动机进行培训。

[0013] 无硫生物燃料:另一个提出获得符合MARPOL要求的初级解决方案是用无硫生物燃料替代HMF0。生物柴油在取代石油衍生柴油方面取得了有限的成功,但供应依然受到限制。甲醇已在北海ECA用于渡轮和其它沿岸船舶的一些短途海洋服务。生物燃料(例如生物柴油或甲醇)的广泛采用给船东和船用燃料储存行业带来了许多挑战。这些挑战包括:需要燃料系统兼容性和现有燃料系统的适应性;长期储存甲醇和生物柴油受水和生物污染的污染;每吨甲醇和生物柴油的热含量远低于HMF0;甲醇具有高蒸气压并且存在严重的闪火安全问题。

[0014] 用船用瓦斯油或船用柴油替代重质燃料油:第三个提出的初级解决方案是简单地用船用瓦斯油(MGO)或船用柴油(MDO)替代HMF0。第一个主要困难是构成MGO和MDO的90体积%以上的馏分油材料的全球供应受到限制。据报道,生产MGO的有效备用产能每年不到1亿公吨,导致每年船用燃料每年缺口超过2亿公吨。炼油厂不仅缺乏增加MGO产量的能力,而且没有经济动力,因为从用于陆地运输系统(即卡车、火车、公共交通系统、重型建筑装置等)的超低硫柴油燃料可以获得更高的价值和更高的利润。

[0015] 共混:另一种初级解决方案是将HMF0与低硫燃料(例如低硫船用柴油(0.1重量%硫))混合,以获得硫含量为0.5重量%的HMF0产物。在直接共混方法(基于线性共混)中,每1吨HSF0(3.5%硫)需要7.5吨具有0.1重量%S的MGO或MDO材料以达到HMF0的0.5重量%的硫水平。燃料共混领域的技术人员将立即理解的是,共混损害HMF0的关键性质,特别是粘度和密度大幅度改变。此外,共混过程可能导致具有可变粘度和密度的燃料,其可能不再满足HMF0的要求。

[0016] 当将共混HMF0引入到原本为非共混HMF0设计的储存基础设施和船载系统时,可能会出现进一步的复杂情况。当两种燃料混合时存在不兼容的真实风险。将大部分链烷烃型馏分油燃料(MGO或MDO)与具有高芳烃含量的HMF0共混通常与沥青质的溶解性差相关。共混燃料可能导致沥青质和/或高度链烷烃物质从馏分油材料中沉淀,形成难处理的燃料箱污泥。燃料箱污泥导致过滤器和分离器、输送泵和管路堵塞,污泥在储存罐中堆积,燃料喷射泵的粘连(活塞和桶上的沉积物)以及燃料喷嘴堵塞。主推进系统的这种风险对于公海上的货船是不可接受的。

[0017] 最后,将HMFO与船用馏分油产物(MGO或MDO)共混在经济上是不可行的。共混机将采用高价值产品(0.1%S船用瓦斯油(MGO)或船用柴油(MDO))并将其与低价值高硫HMFO按照7.5比1共混,以产生最终IMO/MARPOL符合规定的HMFO(即0.5重量%S低硫重质船用燃料油-LSHMFO)。预计LSHMFO每吨的售价将低于两种共混原料单独的价值。

[0018] 残余油(或称为渣油,residual oil)的加工。在过去的几十年里,与重油(原油、劣质油(distressed oil)或残余油)加工相关的炼油行业研究工作的重点一直是提升这些低价值炼油工艺油的性能,以创造具有更大价值的轻油。挑战在于原油、劣质油和残余物可能不稳定并含有高水平的硫、氮、磷、金属(尤其是钒和镍)和沥青质。与卟啉螯合的大部分镍和钒难以除去。钒和镍卟啉以及其它金属有机化合物是造成炼油厂中催化剂污染和腐蚀问题的原因。除去硫、氮和磷,因为它们众所周知是在常压或真空蒸馏塔下游工艺中使用的贵金属(铂和钯)催化剂的毒物。

[0019] 处理常压或真空残余流的困难已为人所知多年,并且已成为大量研究和调查的主题。已经开发了许多残余油转化工艺,其目标是相同的,1)产生更有价值的,优选馏分油范围的烃产物;2)将污染物(例如硫、氮、磷、金属和沥青质)浓缩成一种形式(焦炭、重质焦化器残渣、FCC淤浆油),以从提炼流中除去。炼油行业众所周知和公认的做法是提高反应强度(升高温度和压力),以生产更轻、更纯的烃类产物,延长催化剂的使用寿命,并从提炼流中除去硫、氮、磷、金属和沥青质。

[0020] 在这些工艺中还众所周知的是,原料的性质对所产生的产物、催化剂寿命以及最终的工艺的经济可行性具有显著影响。在代表性的技术论文Residual-Oil Hydrotreating Kinetics for Graded Catalyst Systems:Effects of Original and Treated Feedstocks中陈述到“取决于用于测试的原料,结果显示活性的显著变化。该研究证明了适当选择用于残余油加氢处理的分级催化剂体系的候选催化剂的性能评价和筛选中所用原料的重要性”。由此,本领域技术人员将理解常压残余物的成功加氢处理所需的条件不适用于真空残余物的成功加氢处理,真空残余物的成功加氢处理不适用于减粘裂化炉残余物的成功加氢处理等等。成功的反应条件取决于原料。因此,现代复杂的炼油厂具有多个加氢处理装置(unit),每个装置都以特定的烃流为目标,重点是产生所需的和有价值的轻质烃,并为下一个下游工艺提供可接受的产物。

[0021] 处理重质油残余物和其它重质烃的另一个困难在于每种中间提炼流的固有不稳定性。本领域技术人员理解,每种提炼流单独处理有许多实际原因。其中一个原因是每个流中含有的沥青质的性质不可预测。沥青质是大而复杂的烃类,倾向于从提炼烃流中沉淀出来。本领域技术人员知晓,即使组分或物理条件(温度、压力)的微小变化也会使原本溶解在溶液中的沥青质沉淀。一旦从溶液中沉淀出来,沥青质可以快速阻塞重要管线、控制阀、涂覆关键传感装置(即温度和压力传感器),并且通常导致严重且非常昂贵的破坏和某个装置或整个炼油厂的关闭。由于这个原因,长期以来炼油厂一直没有将中间产物流(例如常压残余物、真空残余物、FCC淤浆油等)共混,并在不同的反应器中处理各个流。

[0022] 总之,自MARPOL标准宣布降低HMFO中的全球硫水平含量以来,原油精炼厂尚未进行技术努力以创造HMFO的低硫替代品。尽管具有强大的政府和经济激励和国际海运业的需求,但炼油厂几乎没有经济理由来解决从HMFO中除去环境污染物的问题。相反,全球炼油工业一直致力于通过产生轻质烃(即柴油和汽油)并将环境污染物浓缩成越来越低价值的流

(即残余物)和产物(石油焦、HMFO)而从每桶油中产生更大的价值。航运公司专注于短期解决方案,例如安装洗涤装置,或采用有限使用更昂贵的低硫船用柴油和船用瓦斯油作为HMFO的替代品。在公海上,即使不是所有,但大多数主要航运公司继续使用最经济可行的燃料,即HMFO。对于从HMFO中除去环境污染物(即硫、氮、磷,金属,尤其是钒和镍),而不改变使HMFO成为最经济实用的为远洋船舶提供动力的方式的品质和性质的工艺和装置仍然存在长期和未满足的需求。此外,对于符合IMO规定的低硫(即0.5重量%硫)或超低硫(0.10重量%硫)HMFO(其也符合可销售ISO 8217HMFO所需的主要性质)仍存在长期和未满足的需求。

发明内容

[0023] 一般目标是在工艺中减少来自重质船用燃料油(HMFO)的环境污染物,该工艺使HMFO的期望性质的变化最小化并使副产物烃(即具有C1-C8的轻质馏分烃和野生石脑油(C5-C20))的不必要的生产最小化。

[0024] 第一方面和说明性实施方案包括用于减少原料重质船用燃料油中的环境污染物的工艺,该工艺包括:将一定量的原料重质船用燃料油与一定量的活化气体混合物混合以得到原料混合物;将原料混合物与一种或多种催化剂接触以由原料混合物形成工艺混合物;接收所述工艺混合物并将工艺混合物的产物重质船用燃料油液体组分与工艺混合物的气态组分和副产物烃组分分离,并排出产物重质船用燃料油。

[0025] 第二方面和说明性实施方案包括用于减少HMFO中的环境污染物的工艺,其中该工艺包括:将一定量的原料HMFO与一定量的活化气体混合物混合以得到原料混合物;将原料混合物与一种或多种催化剂接触以由原料混合物形成工艺混合物;接收所述工艺混合物并将工艺混合物的液体组分与工艺混合物的大部分气态组分分离;接收所述液体组分并将任何残余的气态组分和副产物烃组分与经过处理的产物HMFO分离;并排出经过处理的产物HMFO。

[0026] 第三方面和说明性实施方案包括用于减少原料HMFO中的环境污染物的装置,该装置具有第一容器、与第一容器流体连通的第二容器和与第二容器流体连通的第三容器和用于从第三容器排出产物HMFO的排出管线。第一容器接收与一定量的活化气体混合物混合的一定量的原料HMFO,并在某些工艺条件下将所得混合物与一种或多种催化剂接触以形成工艺混合物。第二容器从第一个容器接收工艺混合物,并将液体组分与工艺混合物中的大部分气态组分分离。将该大部分气态组分送去进行进一步处理。将液体组分送至第三容器,将任何残余的气态组分和任何副产物烃组分(主要是轻质组分和野生石脑油)与经过处理的产物HMFO分离,并随后将经过处理的产物HMFO排出。

附图说明

[0027] 图1是生产产物HMFO的工艺的工艺流程图。

[0028] 图2是生产产物HMFO的装置(plant)的基本示意图。

[0029] 图3a是在第二说明性实施方案中用于生产产物HMFO的装置中的反应器部分的第一替代变型的基本示意图。

[0030] 图3b是在第二说明性实施方案中用于生产产物HMFO的装置中的反应器部分的第

二替代变型的基本示意图。

具体实施方式

[0031] 如本文所述的发明构思利用了本领域技术人员应该公知的术语,但是使用了具有特定预期含义的某些术语,并且这些术语在下面定义:

[0032] 重质船用燃料油(HMF0)是除了环境污染物的浓度水平外,残余船用燃料的主要性质符合ISO 8217:2017标准的石油产品燃料。

[0033] 环境污染物是HMF0的有机和无机成分,其在燃烧时会导致SO_x、NO_x和颗粒物质的形成。

[0034] 原料HMF0是除了环境污染物的浓度外,残余船用燃料的主要性质符合ISO 8217:2017标准的石油产品燃料,优选地,原料HMF0具有大于0.5重量%硫的全球MARPOL标准的硫含量,优选具有在5.0重量%至1.0重量%硫(ISO 14596或ISO 8754)的范围之间的硫含量(ISO 14596或ISO 8754)。

[0035] 产物HMF0是残余船用燃料的主要性质符合ISO 8217:2017标准的石油产物燃料,并实现了低于0.5重量%硫的全球MARPOL标准(ISO 14596或ISO 8754)的硫含量,优选实现了在0.05重量%至1.0重量%的范围之间的最大硫含量(ISO 14596或ISO 8754)。

[0036] 活化气体:是在工艺中与催化剂组合使用的气体混合物,以从原料HMF0中除去环境污染物。

[0037] 流体连通:是将流体(液体、气体或其组合,可能具有悬浮的固体)从第一容器或位置转移到第二容器或位置地能力,这可能包括由管道(也称为管线)、阀芯(spool)、阀门、中间储罐或缓冲罐(也称为桶)组成的连接。适销质量:是残余船用燃料油的质量水平,以使燃料适合其所服务的普通用途(即用作船舶的残余燃料来源),并且可以在商业上销售,并且与重质或残余船用燃料可互换。

[0038] Bbl或bbl:是油的标准体积量度;1bbl=0.1589873m³;或1bbl=158.9873升;或1bbl=42.00US液体加仑。

[0039] Bpd:是每天Bbl的缩写。

[0040] SCF:气体的标准立方英尺的缩写;标准立方英尺(在14.73psi和60°F下)等于0.0283058557标准立方米(在101.325kPa和15°C下)。

[0041] 在本说明书中参考附图更详细地说明了本发明构思,其中图1示出了根据第一说明性实施方案的用于减少原料HMF0中的环境污染物并生产产物HMF0的通用工艺流程框图。将预定体积的原料HMF0(2)与预定量的活化气体(4)混合,得到原料混合物。所使用的原料HMF0通常符合除环境污染物外原本符合ISO8217:2017的残余船用燃料油的主要物理性质和某些关键化学性质。更特别地,当环境污染物是硫时,原料HMF0中的硫浓度可以在5.0重量%至1.0重量%的范围之间。原料HMF0应具有符合ISO8217:2017规定的HMF0所需的主要物理性质:50°C(ISO 3104)下在180mm²/s至700mm²/s的范围之间的最大运动粘度,15°C(ISO 3675)下在991.0kg/m³至1010.0kg/m³的范围之间的最大密度,CCAI为780至870,不低于60.0°C的闪点(ISO 2719)。与颗粒材料(PM)的形成相关的原料HMF0的其它性质包括:0.10重量%的最大总沉积物-老化(ISO 10307-2)和在18.00重量%至20.00重量%的范围之间的最大碳残余-微量方法(ISO 10370)和60mg/kg的最大铝加硅(ISO 10478)含量。除硫之外可

能存在于原料HMF0中的超过ISO要求的潜在环境污染物可包括通过本发明的工艺显著减少的钒、镍、铁、铝和硅。然而,本领域技术人员将理解,钒含量用作这些其它环境污染物的一般指标。在一个优选的实施方案中,钒含量符合ISO规定,因此原料MHF0具有在350mg/kg至450ppm mg/kg的范围之间的最大钒含量(ISO 14597)。

[0042] 至于活化气体的性质,活化气体应选自氮气、氢气、二氧化碳、气态水和甲烷的混合物。活化气体中的气体混合物应具有大于活化气体混合物总压力(P)的80%的理想的氢气气体分压(p_{H_2}),更优选地,其中活化气体具有大于活化气体混合物总压力(P)的95%的理想的氢气气体分压(p_{H_2})。本领域技术人员将理解,活化气体的摩尔含量是另一个标准,活化气体应具有在活化气体混合物的总摩尔数的80%至100%之间的范围内氢气摩尔分数,更优选地,其中活化气体具有在活化气体混合物的总摩尔数的80%至99%之间的氢气摩尔分数。

[0043] 使原料混合物(即原料HMF0和活化气体的混合物)达到温度和压力的工艺条件,并将其引入第一容器,优选反应器容器,然后使原料混合物与一种或多种催化剂(8)接触以由原料混合物形成工艺混合物。

[0044] 选择工艺条件,使得活化气体的量与原料HMF0的量的比率为250scf气体/bbl原料HMF0至10,000scf气体/bbl原料HMF0;优选在2000scf气体/bbl原料HMF0之间;1至5000scf气体/bbl原料HMF0;更优选在2500scf气体/bbl原料HMF0至4500scf气体/bbl原料HMF0之间。选择工艺条件,使得第一容器中的总压力在250psig至3000psig之间;优选在1000psig至2500psig之间,更优选在1500psig至2200psig之间。选择工艺条件,使得第一容器内的指示温度在500°F至900°F之间,优选在650°F至850°F之间,更优选在680°F至800°F之间。选择工艺条件,使得第一容器内的液时空速在0.05油/小时/ m^3 催化剂至1.0油/小时/ m^3 催化剂之间;优选在0.08油/小时/ m^3 催化剂至0.5油/小时/ m^3 催化剂之间;更优选在0.1油/小时/ m^3 催化剂至0.3油/小时/ m^3 催化剂之间,以实现产物硫水平低于0.5重量%的脱硫。

[0045] 本领域技术人员将理解,确定工艺条件要考虑装置的液压容量。处理装置的示例性液压容量可以在100bbl的原料HMF0/天至100,000bbl的原料HMF0/天之间,优选在1000bbl的原料HMF0/天至60,000bbl的原料HMF0/天之间,更优选在5,000bbl的原料HMF0/天至45,000bbl的原料HMF0/天之间,甚至更优选在10,000bbl的原料HMF0/天至30,000bbl的原料HMF0/天之间。

[0046] 该工艺可以使用选自由以下组成的组的一种或多种催化剂体系:沸腾床(ebulliated bed)负载的过渡金属非均相催化剂、固定床负载的过渡金属非均相催化剂,以及沸腾床负载的过渡金属非均相催化剂和固定床负载的过渡金属非均相催化剂的组合。本领域技术人员将理解,固定床负载的过渡金属非均相催化剂在技术上最容易实施并且是优选的。过渡金属非均相催化剂包括多孔无机氧化物催化剂载体和过渡金属催化剂。多孔无机氧化物催化剂载体是至少一种选自由氧化铝、氧化铝/氧化硼载体、含有含金属的硅铝酸盐的载体、氧化铝/磷载体、氧化铝/碱土金属化合物载体、氧化铝/二氧化钛载体和氧化铝/氧化锆载体组成的组的载体。催化剂的过渡金属组分是一种或多种选自由周期表第6、8、9和10族组成的组的金属。在优选和说明性实施方案中,过渡金属非均相催化剂是多孔无机氧化物催化剂载体和过渡金属催化剂,其中优选的多孔无机氧化物催化剂载体是氧化铝,优选的过渡金属催化剂是Ni-Mo、Co-Mo、Ni-W或Ni-Co-Mo。

[0047] 将工艺混合物(10)从第一容器(8)和与一种或多种催化剂的接触中移出,并通过流体连通将其送至第二容器(12),优选气液分离器或热分离器和冷分离器,用于将工艺混合物的液体组分(14)与工艺混合物的大部分气态组分(16)分离。在即时工艺的界区外处理气态组分(16)。这些气态组分可包括活化气体组分和较轻质烃(主要是甲烷、乙烷和丙烷,但有一些野生石脑油)的混合物,该混合物可能不可避免地形成为来自该工艺的副产物烃的一部分。

[0048] 将液体组分(16)通过流体连通送至第三容器(18),优选燃料油产物汽提塔系统,用于将任何残余的气态组分(20)和副产物烃组分(22)与产物HMF0(24)分离。残余的气态组分(20)可以是选自由以下组成的组的气体混合物:氮气、氢气、二氧化碳、硫化氢、气态水、C1-C5烃。将该残余的气体与从第二容器(12)的工艺混合物(10)中移除的其它气态组分(16)组合,在即时工艺的界区之外进行处理。液体副产物烃组分,其是在工艺(22)中不可避免地形成的可冷凝的烃,可以是选自由C5-C20烃(野生石脑油)(石脑油-柴油)和其它可冷凝的轻质液体(C4-C8)烃组成的组的混合物,该混合物可用作发动机燃料共混池的一部分,或在公开市场上作为汽油和柴油共混组分出售。

[0049] 经过处理的产物HMF0(24)通过流体连通排出到即时工艺的界区外的储罐中。产物HMF0符合ISO8217:2017标准,其最大硫含量(ISO 14596或ISO 8754)在0.05重量%至1.0重量%的范围之间,优选硫含量(ISO 14596或ISO 8754)在0.05重量%至0.7重量%的范围之间,更优选硫含量(ISO 14596或ISO 8754)在0.1重量%至0.5重量%的范围之间。产物HMF0的钒含量也符合ISO规定,其最大钒含量(ISO 14597)在350mg/kg至450ppm mg/kg的范围之间,优选钒含量(ISO 14597)在200mg/kg至300mg/kg的范围之间,更优选钒含量(ISO 14597)在50mg/kg至100mg/kg的范围之间。

[0050] 原料HFM0应具有符合ISO规定的主要物理性质:50℃(ISO 3104)下的最大运动粘度在180mm²/s至700mm²/s的范围之间,15℃(ISO 3675)下的最大密度在991.0kg/m³至1010.0kg/m³的范围之间,CCAI在780至870的范围内,闪点(ISO 2719)不低于60.0℃,最大总沉积物-老化(ISO 10307-2)为0.10重量%;最大碳残余-微量方法(ISO 10370)在18.00重量%至20.00重量%的范围之间,和最大铝加硅(ISO 10478)含量为60mg/kg。

[0051] 产物HMF0的硫含量(ISO 14596或ISO 8754)在原料重质船用燃料油的最大硫含量的1%至10%之间。也就是说,与原料HMF0相比,产物的硫含量将降低约80%或更多。同样,产物重质船用燃料油的钒含量(ISO 14597)在原料重质船用燃料油的最大钒含量的1%至10%之间。本领域技术人员将理解,上述数据表明硫和钒含量的显著降低,表明该工艺已经实现了来自原料HMF0的环境污染物的显著减少,同时保持了符合ISO规定的HMF0的所需性质。

[0052] 另外,残余的气态组分是选自由以下组成的组的气体混合物:氮气、氢气、二氧化碳、硫化氢、气态水、C1-C5烃。胺洗涤器将有效地除去硫化氢含量,其然后可以使用本领域技术人员公知的技术和工艺进行处理。在一个优选的说明性实施方案中,使用公知的克劳斯工艺(Claus process)将硫化氢转化为元素硫。可选的实施方案利用专用工艺将硫化氢转化为氢硫酸。无论哪种方式,在船舶发动机中燃烧HMF0之前,硫被除去,而不会进入环境。经过净化的气体可以排出、燃烧或更优选地再循环回用作活化气体。

[0053] 副产物烃组分是C5-C20烃(野生石脑油)(石脑油-柴油)的混合物,其可以直接进

入发动机燃料共混池或越界出售给相邻的炼油厂,甚至用于燃烧加热器和燃气轮机而为工艺提供热量和动力。这些由加氢裂化反应产生的副产物烃应小于总体工艺质量平衡的10重量%,优选小于5重量%,更优选小于2重量%。

[0054] 生产装置描述:现在转到生产装置的更详细的说明性实施方案,图2示出了实施上述根据第二说明性实施方案用于减少原料HMFO中的环境污染物以生产产物HMFO的工艺的生产装置的示意图。在图3a和图3b中提供了其中使用多个反应器的生产装置的可选实施方案,其在本发明的范围内。

[0055] 表2和表3提供了图2中使用的流标识和装置标识。

[0056]

表 2: 图 2 中使用的流标识。

流 ID	名称	描述
A	原料重质船用燃料油 (HMFO)	原料 HMFO 是硫含量大于 10000ppmw 的烃流。烃的范围在 C ₁₂ - C ₇₀₊ 之间。该流的沸程在 350°F 至 1110+°F 之间。
A'	加压的原料 HMFO	达到工艺压力的原料 HMFO
A''	部分加热和加压的原料 HMFO	达到工艺压力且部分加热的原料 HMFO
B	产物 HMFO	产物 HMFO 是硫含量小于 5000 ppmw 的烃流。烃的范围在 C ₁₂ 至 C ₇₀₊ 之间。该流的沸程在 350°F 至 1110+°F 之间。
C	活化气体	活化气体选自氮气、氢气、二氧化碳、气态水和甲烷的混合物,具有大于活化气体混合物总压力 (P)

[0057]

		的 80% 的理想的氢气气体分压 (p_{H_2})
C'	活化气体再循环	由胺吸收器提供且再压缩以再循环进入工艺
C''	活化气体补充	由 OSBL 提供
D	原料混合物	原料 HMFO 和活化气体的混合物
D'	加热的原料混合物	加热至工艺条件的原料 HMFO 和活化气体的混合物
E	反应器系统流出物	来自反应器系统的产物混合物
E'	部分冷却的反应器系统流出物	来自反应器系统的产物混合物
F	反应器系统流出物的气态组分	送到热分离器蒸气空气冷却器
F'	反应器系统流出物的冷却气态组分	送到冷分离器的气态流
F''	来自冷分离器的气态组分	送到胺吸收器的气态流
G	反应器系统流出物的液体组分	送到燃料油产物汽提塔系统的烃流
H	冷分离器烃液体	送到燃料油产物汽提塔系统的烃流
I	来自冷分离器的冷凝液态水	送到 OSBL 进行处理
J	贫胺	贫胺进料至胺吸收器以吸收包含在再循环氢气中的 H ₂ S。
K	富胺	来自胺吸收器的富胺产物含有吸收的硫化氢。
L	洗涤吹扫气体	洗涤吹扫气体含有氢气、烃、水蒸气和 ppm 级别的硫化氢。
M	燃料油汽提塔排出物	燃料油汽提塔排出物含有氢气、硫化氢、蒸汽和烃, 送至 OSBL

[0058]

装置 ID	名称	描述
1	油进料缓冲罐	从 OSBL 接收原料 HMFO 并提供足以确保装置平稳运行的缓冲容积的容器。
1b	从油进料缓冲罐到油进料泵的进料管线	
1c	进料缓冲罐的排水管线	到 OSBL 的排水管线
3	油进料泵	在工艺所需的压力下输送燃料油的泵。
3a	从油进料泵到油进料/产物换热器的管线	
5	油进料/产物换热器	从油产物中回收热量以加热油进料的交叉交换器。
5a	从油进料/产物换热器到反应器进料/流出物换热器的管线	

[0059]

7	反应器进料/流出物换热器	将热量从反应器系统流出物回收到反应器进料中的交叉换热器。
7a	从反应器进料/流出物换热器到混合点 (X) 的管线	
9	反应器进料炉	火焰加热器, 将反应器进料加热到指定的反应器入口温度。
9a	从混合点 (X) 到反应器进料炉的管线	
9b	从反应器进料炉到反应器系统的管线	
11	反应器系统	装有催化剂的容器系统。
11a	从反应器系统到反应器进料/流出物换热器的管线	
11b	从反应器进料/流出物换热器到热分离器的管线	
13	热分离器	接收在反应器进料/流出物换热器中冷却后的反应器系统流出物的容器。
13a	将热分离器连接到管线 17b 和连接至热分离器蒸气空气冷却器的管线	
13b	从热分离器到油产物汽提塔系统的管线	
15	热分离器蒸气空气冷却器	空气冷却的换热器, 冷却来自热分离器的蒸气。
15a	将热分离器蒸气空气冷却器连接到冷分离器的管线	
17	冷分离器	接收热分离器蒸气空气冷却器的流出物的容器。
17a	将冷分离器连接到胺吸收器的管线	
17b	将冷分离器连接到管线 13b 和油产物汽提塔系统的管线	
17c	从冷分离器到 OSBL 的排水管线	
19	油产物汽提塔系统	从产物 HMFO 中除去氢和硫化氢所需的汽提塔以及辅助装置和设施。
19a	从油产物汽提塔到 OSBL 的排出流管线	
19b	用于产物 HMFO 到 OSBL 的排出管线	
21	胺吸收器	吸收塔, 从来自冷分离器的蒸气中除去硫化氢以形成再循环活化气体流。
21a	从 OSBL 的贫胺进料管线	
21b	到 OSBL 的富胺排出管线	
21c	从胺吸收器到再循环压缩机的	

[0060]

	活化气体再循环管线	
21d	到 OSBL 的洗涤吹扫气体流管线	
23	再循环压缩机	用于将再循环的活化气体压缩至适合工艺条件的压力
23a	从再循环压缩机到补充活化气体混合点的活化气体再循环管线	
23b	用于 OSBL 提供的补充活化气体 (C'') 的进料管线, 其连接到活化气体再循环管线 (23a)	
23c	用于将再循环活化气体和补充活化气体的混合物输送到混合点 (X) 的管线	

[0061] 在图2中,原料HMF0 (A) 从界区外部 (OSBL) 进料到油进料缓冲罐 (1), 油进料缓冲罐 (1) 从界区外部 (OSBL) 接收进料并提供足以确保装置平稳运行的缓冲容积。将进料中夹带的水从HMF0中除去, 其中将水以流 (1c) 排出用于OSBL处理。

[0062] 将原料HMF0 (A) 通过油进料泵 (3) 经由管线 (1b) 从油进料缓冲罐 (1) 中排出, 并被加压至该工艺所需的压力。加压的HMF0 (A') 然后通过管线 (3a) 进入油进料/产物换热器 (5), 其中加压的HMF0进料 (A') 被产物HMF0 (B) 部分加热。产物HMF0 (B) 是硫含量小于5000ppmw、优选小于1000ppmw的烃流。原料HMF0和产物HMF0中的烃的范围在C12至C70+之间, 沸程在350°F至1110+°F之间。通过管线 (5a) 的加压的原料HMF0 (A') 在反应器进料/流出物换热器 (7) 中依靠来自反应器系统 (E) 的流出物被进一步加热。

[0063] 然后管线 (7a) 中的加热和加压的原料HMF0 (A'') 与经由管线 (23c) 提供的活化气体 (C) 在混合点 (X) 混合以形成原料混合物 (D)。混合点 (X) 可以是本领域技术人员公知的任何公知的气/液混合系统或夹带机构。

[0064] 原料混合物 (D) 通过管线 (9a) 到达反应器进料炉 (9), 在那里将原料混合物 (D) 加热到指定的工艺温度。反应器进料炉 (9) 可以是火焰加热炉或本领域技术人员已知的任何其它种类或类型的加热器, 条件是它将原料混合物的温度升高到工艺条件的所需温度。

[0065] 完全加热的原料混合物 (D') 经由管线9b离开反应器进料炉 (9) 并进料到反应器系统 (11) 中。完全加热的原料混合物 (D') 进入反应器系统 (11), 在反应器系统 (11) 中将环境污染物, 例如硫、氮和金属优先从完全加热的原料混合物的原料HMF0组分中除去。反应器系统含有催化剂, 该催化剂通过使原料HMF0组分中的硫化物与活化气体中的氢气反应形成硫化氢而优先除去原料HMF0组分中的硫化物。反应器系统还将实现脱金属、脱氮和一定量的复杂芳烃和沥青质的开环氢化, 但是烃加氢裂化的发生应该最低化。将氢气分压、反应压力、温度和通过时空速度测量的停留时间的工艺条件优化以实现所需的最终产物质量。关于反应器系统、催化剂、工艺条件和该工艺的其它方面的更详细讨论包含在下面的“反应器系统描述”中。

[0066] 反应器系统流出物 (E) 经由管线 (11a) 离开反应器系统 (11) 并在反应器进料/流出

物交换器(7)中与加热的原料HMF0(A')进行热交换并部分地加热原料HMF0(A')。然后,部分冷却的反应器系统流出物(E')经由管线(11c)流到热分离器(13)。

[0067] 热分离器(13)将反应器系统流出物的气态组分(F)与反应器系统流出物的液体组分(G)分离,将反应器系统流出物的气态组分(F)引导到管线(13a),将反应器系统流出物的液体组分(G)引导到管线(13b)。管线(13a)中的反应器系统流出物的气态组分在热分离器蒸气空气冷却器(15)中被空气冷却,然后经由管线(15a)流到冷分离器(17)。

[0068] 冷分离器(17)进一步将任何剩余的气态组分与反应器系统流出物(F')的冷却气态组分中的液体组分分离。将来自冷分离器的气态组分(F'')引导到管线(17a)并进料到胺吸收器(21)上。冷分离器(17)还将管线(17b)中任何剩余的冷分离器烃液体(H)与任何冷分离器冷凝液态水(I)分离。将冷分离器冷凝液态水(I)经由管线(17c)送至OSBL进行处理。

[0069] 将管线(13b)中的来自热分离器的反应器系统流出物的烃液体组分(G)和管线(17b)中的冷分离器烃液体(H)合并,并将其进料到油产物汽提塔系统(19)。油产物汽提塔系统(19)将任何残余的氢气和硫化氢从产物HMF0(B)中除去,该产物HMF0(B)在管线(19b)中排出到储存OSBL。可以将管线(19a)中的来自油产物汽提塔的排出流(M)送到OSBL的燃料气体系统或火炬系统。有关油产物汽提塔系统的更详细讨论包含在“油产物汽提塔系统描述”中。

[0070] 管线(17a)中的来自冷分离器的气态组分(F'')含有氢气、硫化氢和轻质烃(主要是甲烷和乙烷)的混合物。该蒸气流(17a)进料到胺吸收器(21)中,在胺吸收器(21)中它与从OSBL经由管线(21a)提供给胺吸收器(21)的贫胺(J)接触,以从构成活化气体再循环流(C')的气体中除去硫化氢。吸收了硫化氢的富胺(K)离开胺吸收器(21)的底部,并经由管线(21b)送至OSBL,用于胺再生和硫回收。

[0071] 管线(21c)中的胺吸收器顶部蒸气优选经由再循环压缩机(23)和管线(23a)被再循环回到工艺中作为再循环活化气体(C'),在管线(23a)中它与从OSBL通过管线(23b)提供的补充活化气体(C'')混合。再循环活化气体(C')和补充活化气体(C'')的这种混合物经由管线(23c)形成在如上所述的工艺中使用的活化气体(C)。洗涤吹扫气体流(H)取自胺吸收塔顶部蒸气管线(21c)并经由管线(21d)送到OSBL以防止轻质烃或其它不可冷凝物的积聚。

[0072] 反应器系统描述:图2中所示的反应器系统(11)包括装载有工艺催化剂的单反应器容器以及本领域技术人员容易理解的足够的控制装置、阀门和传感器。

[0073] 其中不止一个反应器容器可以如图3a所示并联使用或如图3b所示级联串联使用的可选反应器系统可以很容易地替代图2所示的单反应器容器反应器系统(11)。在图3a中的这种实施方案中,每个反应器容器(11、12a和12b)相似地装载有工艺催化剂,并且可以经由共用管线9b提供加热的进料混合物(D')。来自三个反应器中的每一个的流出物在共用管线(11a)中重新组合,并形成组合的反应器流出物(E),用于如上所述的进一步处理。该说明性的布置将允许三个反应器并联地执行该工艺,从而有效地倍增整个反应器系统的液压容量。控制阀和隔离阀可用于防止进料进入一个反应器容器(11)但不进入另一个反应器容器(12a)或(12b)。以这种方式,一个反应器(11)可以旁通并离线放置以便维护和重新加载催化剂,而剩余的反应器(12a)或(12b)继续接收加热的原料混合物(D')。本领域技术人员将理解,这种并联布置的反应器容器数量不限于三个,而是可以添加多个另外的反应器容器,如虚线反应器(12x)所示。对平行反应器容器数量的唯一限制是区段(plot)间距和向每个

活性反应器提供加热的原料混合物(D')的能力。

[0074] 在图3b所示的实施方案中,级联反应器容器(14、16和18)装载有对待除去的金属、硫或其它环境污染物具有相同或不同活性的工艺催化剂。例如,反应器(14)可以装载高活性的脱金属催化剂,反应器(16)可以装载平衡的脱金属/脱硫催化剂,反应器(18)可以装载高活性脱硫催化剂。这样可以更好地控制和平衡工艺条件(温度、压力、空间流速等),因此可以为每种催化剂量身定制。以这种方式,可以根据进料到该特定反应器/催化剂组合的材料来优化每个反应器中的参数,并使加氢裂化反应最小化。如先前的说明性实施方案,可以并联使用多个级联的反应器系列(即14x、16x和18x),并且以这种方式可以获得这种布置的如上所述的益处(即,允许一个系列“在线”,而其它系列“离线”以进行维护或允许增加装置容量)。

[0075] 形成反应器系统的反应器可以是固定床、沸腾床或淤浆床或这些类型反应器的组合。如所设想的,固定床反应器是优选的,因为它们更易于操作和维护。

[0076] 反应器系统中的反应器容器装载有一种或多种工艺催化剂。工艺催化剂体系的确切设计随原料性质、产物要求和操作限制而变化,并且本领域普通技术人员可以通过常规试验和误差来进行工艺催化剂的优化。

[0077] 工艺催化剂包含至少一种选自由各自属于周期表第6、8、9和10族的金属组成的组的金属,更优选使用混合过渡金属催化剂,例如Ni-Mo、Co-Mo、Ni-W或Ni-Co-Mo。金属优选负载在多孔无机氧化物催化剂载体上。多孔无机氧化物催化剂载体是至少一种选自由氧化铝、氧化铝/氧化硼载体、含有含金属的硅铝酸盐的载体、氧化铝/磷载体、氧化铝/碱土金属化合物载体、氧化铝/二氧化钛载体和氧化铝/氧化锆载体组成的组的载体。优选的多孔无机氧化物催化剂载体是氧化铝。载体上的孔径和金属负载量可以随所需的原料和工艺条件而系统地改变并进行测试,以优化产物HMF0的性质。这些活动对于本领域技术人员来说是公知的和常规的。固定床反应器中的催化剂可以是紧密式装载的或袜带式装载的(sock-loaded)。

[0078] 在反应器系统内和用于装载反应器系统的催化剂选择可优先通过设计催化剂装载方案进行脱硫,该催化剂装载方案导致原料混合物首先接触具有优先进行脱金属的催化剂的催化剂床,然后下游是具有脱金属和脱硫混合活性的催化剂的床,然后下游是具有高脱硫活性的催化剂床。实际上,具有高脱金属活性的第一床用作脱硫床的保护床。

[0079] 反应器系统的目标是以满足产物HMF0规范所需的严格程度处理原料HMF0。当优化工艺条件因此反应器系统的性能达到所需的脱硫水平时,脱金属、脱氮和烃加氢反应也可在一定程度上发生。优选使加氢裂化最小化以减少形成工艺副产物烃的烃体积。该工艺的目的是从原料HMF0中选择性地除去环境污染物并使不必要的副产物烃(C1-C8烃)的形成最小化。

[0080] 每个反应器容器中的工艺条件将取决于原料、所用的催化剂和所需产物HMF0的所需最终性质。本领域普通技术人员可以预期条件的变化,这些变化可以通过该工艺的中试装置测试和系统优化来确定。考虑到这一点,已经发现操作压力、指示操作温度、活化气体与原料HMF0的比率,活化气体中氢气的分压和空速都是需要考虑的重要参数。反应器系统的操作压力应在250psig至3000psig的范围内,优选在1000psig至2500psig之间,更优选在1500psig至2200psig之间。反应器系统的指示操作温度应为500°F至900°F,优选在650°F至

850°F之间,更优选在680°F至800°F之间。活化气体的量与原料HMF0的量的比率应在250scf气体/bbl原料HMF0至10,000scf气体/bbl原料HMF0的范围内,优选在2000scf气体/bbl原料HMF0至5000scf气体/bbl原料HMF0之间,更优选在2500scf气体/bbl原料HMF0至4500scf气体/bbl原料HMF0之间。活化气体应选自氮气、氢气、二氧化碳、气态水和甲烷的混合物,使得活化气体具有大于活化气体混合物总压力(P)的80%的理想的氢气气体分压(p_{H_2}),优选地,其中活化气体具有大于活化气体混合物总压力(P)的95%的理想的氢气气体分压(p_{H_2})。活化气体可具有在活化气体混合物的总摩尔数的80%之间范围内的氢气摩尔分数,更优选地,其中活化气体具有在活化气体混合物的总摩尔数的80%至99%之间的氢气摩尔分数。反应器系统内的液时空速应在0.05油/小时/ m^3 催化剂至1.0油/小时/ m^3 催化剂之间;优选在0.08油/小时/ m^3 催化剂至0.5油/小时/ m^3 催化剂之间,更优选在0.1油/小时/ m^3 催化剂至0.3油/小时/ m^3 催化剂之间,以实现产物硫水平低于0.1ppmw的脱硫。

[0081] 反应器系统的液压容量率应在100bbl的原料HMF0/天至100,000bbl的原料HMF0/天之间,优选在1000bbl的原料HMF0/天至60,000bbl的原料HMF0/天之间,更优选在5,000bbl的原料HMF0/天至45,000bbl的原料HMF0/天之间,甚至更优选在10,000bbl的原料HMF0/天至30,000bbl的原料HMF0/天之间。可以在单反应器容器反应器系统或多反应器容器反应器系统中实现所需的液压容量。

[0082] 油产物汽提塔系统描述:油产物汽提塔系统(19)包括从产物HMF0中除去氢气、硫化氢和比柴油轻的轻质烃所需的汽提塔以及辅助装置和设施。这种系统对于本领域技术人员来说是公知的,本文提供了一般化的功能描述。来自热分离器(13)和冷分离器(7)的液体进料到油产物汽提塔(19)。可以经由再沸器、新鲜蒸汽或其它汽提介质实现氢气和硫化氢以及比柴油轻的轻质烃的汽提。油产物汽提塔系统(19)可以设计有顶部系统,该顶部系统包括顶部冷凝器、回流罐和回流泵,或者它可以设计成不具有顶部系统。可以优化油产物汽提塔的条件以控制产物HMF0的主要性质,更具体地说是粘度和密度。

[0083] 胺吸收器系统描述:胺吸收器系统(21)包括从冷分离器蒸气进料中除去酸性气体(即硫化氢)所需的气液接触塔以及辅助装置和设施,使得得到的洗涤气体可以再循环并用作活化气体。这种系统对于本领域技术人员来说是公知的,本文提供了一般化的功能描述。来自冷分离器(17)的蒸气进料到接触塔/系统(19)。从OSBL提供的贫胺(或其它合适的酸性气体汽提流体或系统)用于洗涤冷分离器蒸气,从而有效地除去硫化氢。胺吸收器系统(19)可设计有气体干燥系统以除去夹带在再循环活化气体(C')中的任何水蒸气。

[0084] 以下示例将为本领域技术人员提供用于进行本文公开和要求保护的工艺的更具体的说明性实施方案:

[0085] 示例1

[0086] 概述:中试试验运行的目的是证明原料HMF0可以在特定条件下通过装载有市售催化剂的反应器进行处理,以从HMF0中除去环境污染物,特别是硫和其它污染物,从而生产出符合MARPOL规定的产物HMF0,即生产低硫重质船用燃料油(LS-HMF0)或超低硫重质船用燃料油(USL-HMF0)。

[0087] 中试装置设置:中试装置设置有两个串联布置的434 cm^3 反应器,以处理原料HMF0。前置反应器装载有市售的加氢脱金属(HDM)催化剂和市售的加氢转化(HDT)催化剂的混合物。本领域技术人员将理解,可以使用HDM和HDS催化剂与惰性材料组合的混合物来形成和

优化HDT催化剂层,以实现所需的中间/过渡活性水平。第二反应器装载有市售的加氢转化(HDT)和市售的加氢脱硫(HDS)的共混物。可选地,可以简单地用市售加氢脱硫(HDS)催化剂装载第二反应器。本领域技术人员将理解,原料HMFO的特定进料性质可影响反应器系统中HDM、HDT和HDS催化剂的比例。测试具有相同进料的不同组合的系统过程将产生针对任何原料和反应条件的优化的催化剂组合。对于该示例,第一反应器装载有2/3的加氢脱金属催化剂和1/3的加氢转化催化剂。第二反应器装载所有的加氢脱硫催化剂。每个反应器中的催化剂将与玻璃珠(约50体积%)混合以改善液体分布并更好地控制反应器温度。对于该中试装置运行,应使用这些市售催化剂:HDM:Albemarle KFR 20系列或同等产品;HDT:Albemarle KFR 30系列或同等产品;HDS:Albemarle KFR 50或KFR 70或同等产品。一旦完成中试装置的设置,可以通过使用二甲基二硫醚(DMDS)以本领域技术人员公知的方式对催化剂进行硫化来活化催化剂。

[0088] 中试装置操作:完成活化步骤后,中试装置将准备好接收原料HMFO和活化气体进料。对于本示例,活化气体可以是工业级或更好的氢气。将混合的原料HMFO和活化气体按照规定的速率和操作条件提供给中试装置:油进料速率:108.5毫升/小时(空速=0.25/小时);氢气/油比率:570Nm³/m³(3200scf/bbl);反应器温度:372°C(702°F);反应器出口压力:13.8MPa(g)(2000psig)。

[0089] 本领域技术人员知晓,可以根据进料性质系统地调节和优化速率和条件,以达到所需的产物要求。对于每种条件,装置将达到稳定状态,并采集完整样品,以便完成分析测试。在进入下一个条件之前,应关闭每个条件的物料平衡。

[0090] 对原料HMFO性质的预期影响是:硫含量(重量%):减少至少80%;金属含量(重量%):减少至少80%;MCR/沥青质含量(重量%):减少至少30%;氮含量(重量%):减少至少20%;C1-石脑油产率(重量%):不超过3.0%,优选不超过1.0%。

[0091] 可以根据表4系统地调整中试装置中的工艺条件,以评估工艺条件的影响并优化所用特定催化剂和原料HMFO的工艺性能。

[0092]

实例	HC 进料速率 (毫升/小时), [LHSV (/小时)]	Nm ³ H ₂ /m ³ 油 /scf H ₂ /bbl 油	温度 (°C/°F)	压力 (MPa (g) /psig)
基线	108.5 [0.25]	570/3200	372/702	13.8/2000
T1	108.5 [0.25]	570/3200	362/684	13.8/2000
T2	108.5 [0.25]	570/3200	382/720	13.8/2000
L1	130.2 [0.30]	570/3200	372/702	13.8/2000
L2	86.8 [0.20]	570/3200	372/702	13.8/2000
H1	108.5 [0.25]	500/2810	372/702	13.8/2000
H2	108.5 [0.25]	640/3590	372/702	13.8/2000
S1	65.1 [0.15]	620/3480	385/725	15.2/2200

[0093] 以这种方式,可以优化中试装置的条件以实现小于0.5重量%硫的产物HMFO,优选0.1重量%硫的产物HMFO。生产ULS-HMFO(即0.1重量%硫的产物HMFO)的条件是:原料HMFO进料速率:65.1毫升/小时(空速=0.15/小时);氢气/油比率:620Nm³/m³(3480scf/bbl);反

反应器温度:385°C (725°F);反应器出口压力:15MPa (g) (2200psig)

[0094] 表5总结了对HMFO的关键性质的预期影响。

表 5 工艺对 HMFO 的关键性质的预期影响			
性质	最小值	典型值	最大值
硫转化/除去	80%	90%	98%
金属转化/除去	80%	90%	100%
[0095] MCR 减少	30%	50%	70%
沥青质减少	30%	50%	70%
氮转化	10%	30%	70%
C1 至石脑油产量	0.5%	1.0%	4.0%
氢气消耗量 (scf/bbl)	500	750	1500

[0096] 表6列出了用于表征原料HMFO和产物HMFO而进行的分析测试。分析测试包括ISO对原料HMFO和产物HMFO要求的那些以取得残余船用燃料符合ISO规定的资格和进行商业贸易。提供附加参数使得本领域技术人员能够明白和理解本发明工艺的有效性。

[0097]

表 6 分析测试和测试程序	
硫含量	ISO 8754 或者 ISO 14596 或者 ASTM D4294
在 15°C 下的密度	ISO 3675 或者 ISO 12185
在 50°C 下的运动粘度	ISO 3104
倾点, °C	ISO 3016
闪点, °C	ISO 2719
CCAI	ISO 8217, 附则 B
灰分含量	ISO 6245
总沉积物-老化	ISO 10307-2
微碳残余, 质量%	ISO 10370
H ₂ S, mg/kg	IP 570

[0098]

酸值	ASTM D664
水	ISO 3733
特定的污染物	IP 501 或者 IP 470 (除非另外说明)
钒	或者 ISO 14597
钠	
铝	或者 ISO 10478
硅	或者 ISO 10478
钙	或者 IP 500
锌	或者 IP 500
磷	IP 500
镍	
铁	
蒸馏	ASTM D7169
C:H 比率	ASTM D3178
SARA 分析	ASTM D2007
沥青质, 重量%	ASTM D6560
总氮	ASTM D5762
排出气体成分分析	FID 气相色谱法或类似的

[0099] 表7包含原料HMF0分析测试结果和从本发明工艺预期的产物HMF0分析测试结果, 其表明产生LS HMF0。本领域技术人员将注意到, 在这些条件下, 烃裂化的水平将被最小化至基本上低于总质量平衡的10%, 更优选地低于5%, 甚至更优选地低于1%。

[0100]

表 7 分析结果		
	原料 HMFO	产物 HMFO
硫含量, 质量%	3.0	0.3
在 15℃ 下的密度, kg/m ³	990	950 ⁽¹⁾
在 50℃ 下的运动粘度, mm ² /s	380	100 ⁽¹⁾
倾点, °C	20	10
闪点, °C	110	100 ⁽¹⁾
CCAI	850	820
灰分含量, 质量%	0.1	0.0
总沉积物-老化, 质量%	0.1	0.0
微碳残余, 质量%	13.0	6.5
H ₂ S, mg/kg	0	0
酸值, mg KO/g	1	0.5
水, 体积%	0.5	0
特定的污染物		
钒	180	20
钠	30	1
铝	10	1
硅	30	3
钙	15	1

[0101]

锌	7	1
磷	2	0
镍	40	5
铁	20	2
蒸馏, °C/°F		
IBP	160/320	120/248
5 重量%	235/455	225/437
10 重量%	290/554	270/518
30 重量%	410/770	370/698
50 重量%	540/1004	470/878
70 重量%	650/1202	580/1076
90 重量%	735/1355	660/1220
FBP	820/1508	730/1346
C:H 比率 (ASTM D3178)	1.2	1.3
SARA 分析		
饱和烃	16	22
芳烃	50	50
树脂	28	25
沥青质	6	3
沥青质, 重量%	6.0	2.5
总氮, mg/kg	4000	3000
注意: (1) 通过经由蒸馏或汽提的后处理从产物 HMFO 中除去轻质材料, 预期性质将被调整到更高的值。		

[0102] 通过系统改变工艺参数,例如通过较低的空速或通过使用具有较低初始硫含量的原料HMFO),本发明工艺生产的产物HMFO将达到ULS HMFO限值(即0.1重量%硫的产物HMFO)。

[0103] 示例2:RMG-380HMFO

[0104] 中试装置设置:如上文示例1中所述设置中试装置,其中具有以下改变:第一反应器装载有:70体积%Albemarle KFR 20系列加氢脱金属催化剂作为原料遇到的第一(上)层,和30体积%Albemarle KFR 30系列加氢转化催化剂作为第二(下)层。第二反应器装载有20%Albemarle KFR 30系列加氢转化催化剂作为第一(上)层和80体积%加氢脱硫催化剂作为第二(下)层。通过以本领域技术人员公知的方式用二甲基二硫醚(DMDS)对催化剂进行硫化来活化催化剂。

[0105] 中试装置操作:完成活化步骤后,中试装置准备好接收原料HMFO和活化气体进料。活化气体是工业级或更好的氢气。原料HMFO是市售的且适销的除了高硫含量(2.9重量%)之外符合ISO 8217:2017规定的HMFO。将混合的原料HMFO和活化气体以下表8中规定的速率和条件提供给中试装置。改变条件以优化产物HMFO材料中的硫水平。

[0106]

表 8: 工艺条件					产物 HMFO
实例	HC 进料速率 (毫升/小时), [LHSV (/小时)]	Nm ³ H ₂ /m ³ 油 /scf H ₂ /bbl 油	温度 (°C/°F)	压力 (MPa (g) /psig)	硫重量%
基线	108.5 [0.25]	570/3200	371/700	13.8/2000	0.24
T1	108.5 [0.25]	570/3200	362/684	13.8/2000	0.53
T2	108.5 [0.25]	570/3200	382/720	13.8/2000	0.15
L1	130.2 [0.30]	570/3200	372/702	13.8/2000	0.53
S1	65.1 [0.15]	620/3480	385/725	15.2/2200	0.10
P1	108.5 [0.25]	570/3200	371/700	/1700	0.56
T2/P1	108.5 [0.25]	570/3200	382/720	/1700	0.46

[0107] 以下提供了原料HMFO的代表性样品和产物HMFO的代表性样品的分析数据:

[0108]

	原料	产物	产物
硫含量, 质量%	2.9	0.3	0.1
在 15°C 下的密度, kg/m ³	988	932	927
在 50°C 下的运动粘度, mm ² /s	382	74	47
倾点, °C	-3	-12	-30
闪点, °C	116	96	90
CCAI	850	812	814
灰分含量, 质量%	0.05	0.0	0.0
总沉积物-老化, 质量%	0.04	0.0	0.0
微碳残余, 质量%	11.5	3.3	4.1
H ₂ S, mg/kg	0.6	0	0
酸值, mg KO/g	0.3	0.1	>0.05
水, 体积%	0	0.0	0.0
特定的污染物			
钒	138	15	< 1
钠	25	5	2
铝	21	2	< 1
硅	16	3	1
钙	6	2	< 1
锌	5	< 1	< 1
磷	<1	2	1
镍	33	23	2
铁	24	8	1
蒸馏, °C/°F			
IBP	178/352	168/334	161/322
5 重量%	258/496	235/455	230/446

[0109]

10 重量%	298/569	270/518	264/507
30 重量%	395/743	360/680	351/664
50 重量%	517/962	461/862	439/822
70 重量%	633/1172	572/1062	552/1026
90 重量%	>720/>1328	694/1281	679/1254
FBP	>720/>1328	>720/>1328	>720/>1328
C:H 比率 (ASTM D3178)	1.2	1.3	1.3
SARA 分析			
饱和烃	25.2	28.4	29.4
芳烃	50.2	61.0	62.7
树脂	18.6	6.0	5.8
沥青质	6.0	4.6	2.1
沥青质, 重量%	6.0	4.6	2.1
总氮, mg/kg	3300	1700	1600

[0110] 如上表7中所述,对于适销残余船用燃料油,原料HMFO和产物HMFO均表现出观察到的与ISO 8217:2017一致的主要性质,除了与原料HMFO相比,产物HMFO的硫含量如上所述显著降低。

[0111] 本领域技术人员将理解,通过本发明工艺生产的上述产物HMFO不仅实现了符合ISO8217:2017规定的LS HMFO(即0.5重量%硫),而且还实现了符合ISO 8217:2017规定的ULS HMFO限制(即0.1重量%硫)的产物HMFO。

[0112] 示例3:RMK-500HMFO

[0113] 将上述示例2中使用的中试反应器的原料改变为市售和适销的符合ISO 8217:2017RMK-500规定的HMFO,除了其具有高环境污染物(即硫(3.3重量%))。RMK-500原料高硫HMFO的其它主要特征如下:

[0114]	硫含量, 质量%	3.3
	在 15°C 下的密度, kg/m ³	1006
	在 50°C 下的运动粘度, mm ² /s	500

[0115] 将混合的原料(RMK-500)HMFO和活化气体以一定的速率和条件提供给中试装置,且所得到的硫水平如下表所示。

[0116]

表 9: 工艺条件					产物 (RMK-500)
实例	HC 进料速率 (毫升/小时), [LHSV (/小时)]	Nm ³ H ₂ /m ³ 油 /scf H ₂ /bbl 油	温度 (°C/°F)	压力 (MPa (g) /psig)	硫重量%.
A	108.5 [0.25]	640/3600	377/710	13.8/2000	0.57
B	95.5 [0.22]	640/3600	390 /735	13.8/2000	0.41

[0117]

C	95.5 [0.22]	640/3600	390 /735	11.7/1700	0.44
D	95.5 [0.22]	640/3600	393/740	10.3/1500	0.61
E	95.5 [0.22]	640/3600	393/740	17.2/ 2500	0.37
F	95.5 [0.22]	640/3600	393/740	8.3/1200	0.70
G	95.5 [0.22]	640/3600	416/780	8.3/1200	0.37

[0118] 所得的产物 (RMK-500) HMF0表现出观察到的与原料 (RMK-500) HMF0一致的主要性质,除了如上表所示硫含量显著降低。

[0119] 本领域技术人员将理解,通过本发明工艺生产的上述产物HMF0已经获得了LS HMF0(即0.5重量%硫)产物HMF0,其具有符合ISO 8217:2017规定的RMK-500残余燃料油的主要特征。还应理解,该工艺可在非加氢裂化条件(即较低的温度和压力)下成功进行,这显著减少了原料材料的加氢裂化。应当注意,当条件增加到更高的压力时(实例E),实现了具有更低硫含量的产物,但是观察到轻质烃和野生石脑油产量增加。

[0120] 本领域技术人员将理解,在不脱离其广泛的发明构思的情况下,可以对上述说明性实施方案进行改变。因此,应理解,所公开的发明构思不限于所公开的说明性实施方案或示例,而是旨在覆盖由权利要求限定的发明构思的范围内的修改。

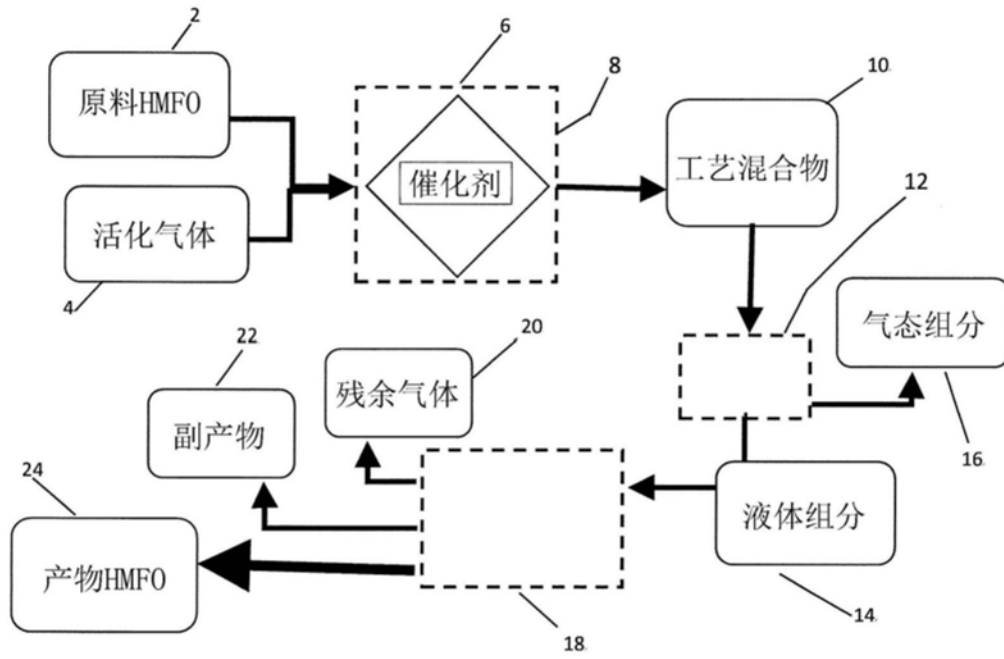


图1

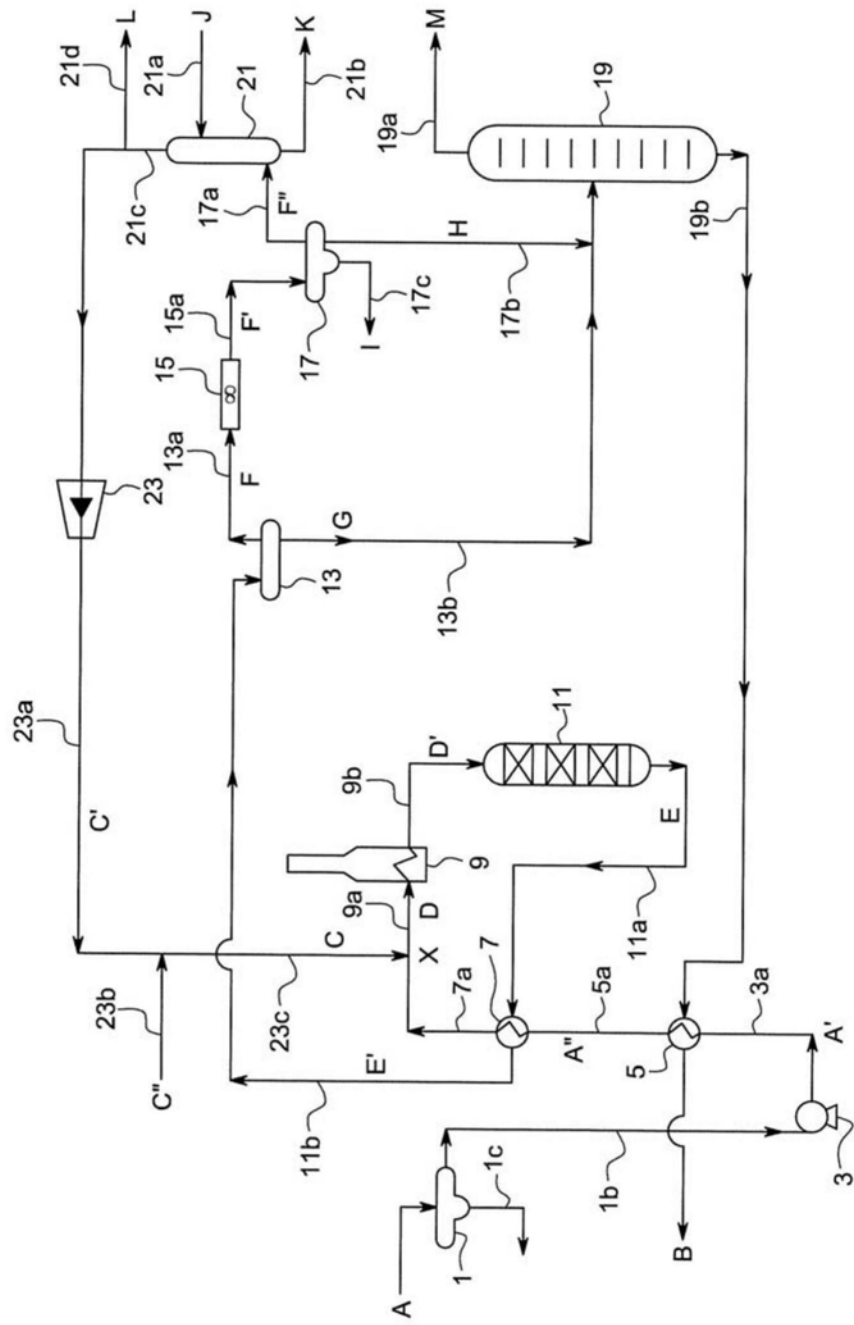


图2

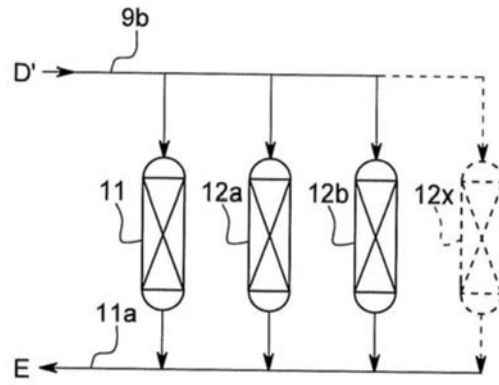


图3A

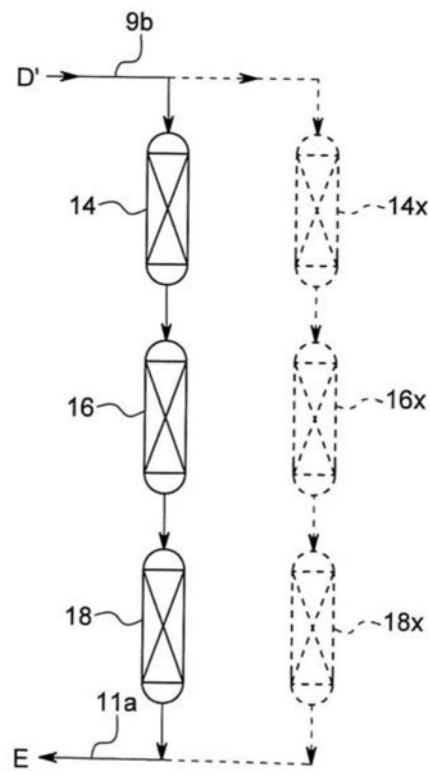


图3B