(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117321176 A
(43)申请公布日 2023.12.29

(21)申请号 202280033640.5
(22)申请日 2022.04.28
(30)优先权数据
2104874 2021.05.07 FR
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.11.07
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2022/061287 2022.04.28
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/233688 FR 2022.11.10
(71)申请人 IFP 新能源公司
地址 法国吕埃—马迈松
(72)发明人 M·德苏萨杜阿尔特
D·德科蒂尼斯 V·苏雄
W·维斯 J·博纳尔多特
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
专利代理师 郭佩 林毅斌
(51)Int.Cl.
C10G 1/00(2006.01)

权利要求书3页 说明书29页 附图1页

(54)发明名称

同时处理塑料热解油和源自可再生资源的原料的方法

(57)摘要

本发明涉及处理包含塑料热解油的原料和源自可再生资源的原料的方法,其包括:a)任选地,包含塑料热解油的原料的选择性加氢步骤,b)包含塑料热解油的原料或步骤a)的流出物的加氢脱金属,c)从步骤b)获得的所述流出物的加氢处理,并且其中所述源自可再生资源的原料在步骤a)和/或步骤b)和/或步骤c)中引入,包含塑料热解油的原料的流量与引入的源自可再生资源的原料的流量之间的重量比为0.05至20,d)在含水物流存在下的分离。

CN 117321176 A

1.处理包含塑料热解油的原料和源自可再生资源的原料的方法,其包括:

a)任选地,在至少进料有所述包含塑料热解油的原料和包含氢气的气体物流的反应段中,在至少一种选择性加氢催化剂的存在下,在80至280℃的温度下,在1.0至20.0MPa绝对压力的氢气分压下和0.3至10.0h^{-1}的时空速下进行的选择性加氢步骤,以获得加氢流出物,

b)在包含至少一种加氢脱金属催化剂的加氢脱金属反应段中进行的加氢脱金属步骤,所述加氢脱金属反应段至少进料有包含塑料热解油的原料和/或从步骤a)获得的加氢流出物和包含氢气的气体物流,所述加氢脱金属反应段在140至400℃的平均温度下、1.0至20.0MPa绝对压力的氢气分压下和0.1至10.0h^{-1}的时空速下进行,以获得脱金属流出物,

c)在包含至少一种加氢处理催化剂的加氢处理反应段中进行的加氢处理步骤,所述加氢处理反应段至少进料有从步骤b)获得的所述脱金属流出物和包含氢气的气体物流,所述加氢处理反应段在250至450℃的温度下,1.0至10.0MPa绝对压力的氢气分压下和0.1至10.0h^{-1}的时空速下使用,以获得加氢处理流出物;

并且其中所述源自可再生资源的原料在步骤a)和/或在步骤b)和/或在步骤c)中任选地作为与所述包含塑料热解油的原料的混合物引入,

包含塑料热解油的原料的流量与引入的源自可再生资源的原料的流量之间的重量比为0.05至20,

c′)任选地,在包含至少一种加氢裂化催化剂的加氢裂化反应段中进行的加氢裂化步骤,所述加氢裂化反应段至少进料有从步骤c)获得的所述加氢处理流出物和/或从步骤e)获得的包含沸点高于175℃的化合物的馏分和包含氢气的气体物流,所述加氢裂化反应段在250至450℃的平均温度下,1.5至20.0MPa绝对压力的氢气分压下和0.1至10.0h^{-1}的时空速下使用,以获得加氢裂化流出物,将其送至分离步骤d),

d)分离步骤,其进料有从步骤c)获得的加氢处理流出物和/或从步骤c′)获得的加氢裂化流出物和水溶液,所述步骤在50至450℃的温度下进行,以获得至少一种气态流出物、含水流出物和基于烃的流出物,

e)任选地分馏从步骤d)获得的全部或部分基于烃的流出物的步骤,以获得至少一种气态流出物和至少一种包含沸点低于或等于175℃的化合物的馏分和一种包含沸点高于175℃的化合物的烃馏分。

2.根据权利要求1所述的方法,其包括分馏步骤e)。

3.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其包括加氢裂化步骤c′)。

4.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其包括所述选择性加氢步骤a)。

5.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中源自可再生资源的原料是包含植物和/或动物来源的油和/或脂肪的原料。

6.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中至少一部分源自可再生资源的原料被引入步骤c)中。

7.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中步骤c)的反应段的温度高于步骤b)的加氢脱金属反应段的温度。

8.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中将从分离步骤d)获得的基于烃的流出物的至少一部分或从分馏步骤e)获得的包含沸点低于或等于175℃的化合物的馏分的至少一部分作为再循环物流送至选择性加氢步骤a)和/或加氢脱金属步骤b)和/或加氢处理步

骤c)。

9.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中将从分馏步骤e)获得的包含沸点高于175℃的化合物的馏分的至少一部分作为再循环物流送至加氢脱金属步骤b)和/或加氢处理步骤c)和/或加氢裂化步骤c′)。

10.根据权利要求8或9所述的方法,其中再循环物流与包含塑料热解油的原料和来自可再生资源的原料之间的重量比小于或等于10。

11.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其包括预处理原料的步骤a0),所述预处理步骤在选择性加氢步骤a)的上游进行并且包括过滤步骤和/或静电分离步骤和/或通过水溶液洗涤的步骤和/或吸附步骤。

12.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中将从分离步骤d)获得的基于烃的流出物或从步骤e)获得的两种基于烃的液体物流中的至少一种全部或部分送至在至少一个热解炉中,在700至900℃的温度下和0.05至0.3MPa相对压力下进行的蒸汽裂化步骤f)。

13.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述选择性加氢催化剂包含选自氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、氧化镁、粘土及其混合物的载体和包含至少一种第VIII族元素和至少一种第VIB族元素,或包含至少一种第VIII族元素的加氢脱氢功能物。

14.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述加氢脱金属催化剂和所述加氢处理催化剂包含选自氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、氧化镁、粘土及其混合物的载体和包含至少一种第VIII族元素和/或至少一种第VIB族元素的加氢脱氢功能物。

15.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其还包括在包含至少一种加氢裂化催化剂的加氢裂化反应段中进行的第二加氢裂化步骤c”),所述加氢裂化反应段进料有由步骤e)获得的包含沸点高于175℃的化合物的馏分和包含氢气的气体物流,所述加氢裂化反应段在250至450℃的温度下,1.5至20.0MPa绝对压力的氢气分压下和0.1至10.0h^{-1}的时空速下使用,以获得加氢裂化流出物,将其送至分离步骤d)。

16.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述加氢裂化催化剂包含选自卤化氧化铝、硼和铝的氧化物的组合、无定形二氧化硅-氧化铝和沸石的载体和包含至少一种选自单独或作为混合物的铬、钼和钨的第VIB族金属和/或至少一种选自铁、钴、镍、钌、铑、钯和铂的第VIII族金属的加氢脱氢功能物。

17.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中原料具有以下性质:

-芳族化合物的含量为0至90重量%,

-卤化化合物的含量为2至5000重量ppm,

-金属元素的含量为10至10000重量ppm,

-包括0至100重量ppm的铁元素含量,

-硅元素的含量为0至1000重量ppm。

18.通过根据权利要求1至17中任一项所述的方法获得的产物。

19.根据权利要求18的产物,相对于产物的总重量,所述产物的:

-金属元素的总含量为小于或等于5.0重量ppm,

-包括小于或等于100重量ppb的铁元素含量,

-硅元素的含量为小于或等于1.0重量ppm,

-硫含量为小于或等于500重量ppm,

-氮含量为小于或等于100重量ppm，

-氯元素的含量为小于或等于10重量ppm。

同时处理塑料热解油和源自可再生资源的原料的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及同时处理塑料热解油和源自可再生资源的原料的方法以获得基于烃的流出物,所述流出物可通过直接并入石脑油或柴油池中或作为蒸汽裂化单元的原料来改质。更具体地,本发明涉及同时处理源自塑料废弃物热解的原料和源自可再生资源的原料的方法,以便至少部分地除去这些原料可能以相对大量含有的杂质。

现有技术

[0002] 由收集和分拣渠道产生的塑料可以经历热解步骤,以尤其获得热解油。这些塑料热解油通常被焚烧以发电和/或用作工业或城市供暖锅炉的燃料。

[0003] 改质塑料热解油的另一途径是使用这些塑料热解油作为蒸汽裂化单元的原料以(再)产生烯烃,所述烯烃是某些聚合物的组成单体。然而,塑料废弃物通常是几种聚合物的混合物,例如聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚氯乙烯和聚苯乙烯的混合物。此外,根据应用,除了聚合物之外,塑料还可以包含其它化合物,例如增塑剂、颜料、染料或聚合催化剂残留物。塑料废弃物还可能含有少量的可再生资源,例如源自家庭垃圾。一方面,废弃物的处理,尤其是储存、机械处理、分拣、热解,另一方面,热解油的储存和运输也会引起腐蚀。因此,从塑料废弃物热解获得的油包含大量杂质,特别是二烯烃、金属、准金属,特别是铁、硅或卤化化合物,特别是基于氯的化合物、杂元素,例如硫、氧和氮,和不溶物,其含量通常高且与蒸汽裂化单元或位于蒸汽裂化单元下游的单元,特别是聚合过程和选择性加氢过程不相容。这些杂质可能引起操作性问题,尤其是腐蚀、焦化或催化失活问题,或者目标聚合物应用中的不相容性问题。二烯烃的存在还可能导致热解油不稳定的问题,其特征在于形成胶质。热解油中可能存在的胶质和不溶物可能会导致方法中的堵塞问题。

[0004] 此外,在蒸汽裂化步骤期间,石油化学所需的轻质烯烃(特别是乙烯和丙烯)的产率很大程度上取决于送至蒸汽裂化的原料的品质。BMCI(矿业局相关指数)通常用于表征烃馏分。该指数是针对从原油中产生的基于烃的产物而开发的,通过密度和平均沸点的测量来计算:对于直链烷烃来说其等于0,对于苯来说其等于100。因此,如果分析的产物具有稠合芳族结构时,其值一直较高,环烷烃具有链烷烃和芳族化合物之间的中间BMCI。总体而言,当链烷烃含量增加并因此当BMCI降低时,轻质烯烃的产率增加。相反,当BMCI增加时,不期望的重质化合物和/或焦炭的产率增加。

[0005] 因为化石材料的成本增加以及期望减少运输碳足迹,在过去的几十年里,对集成到源自木质纤维素可再生资源的转化或源自植物油或动物脂肪的生产的植物来源的新产物的精炼过程中的兴趣得到了极大的恢复。因此,许多生物燃料(主要是乙醇、植物油的甲基酯、加氢处理植物油)已经获得了作为燃料池中石油基料的补充的真正地位。

[0006] 源自生物和/或动物来源的原料的甘油三酯和脂肪酸的加氢处理使得可以获得长链烷烃,其可以任选地被加氢异构化,以将它们并入喷气燃料或柴油类型的燃料池中。

[0007] 然而,陆基运输车辆的快速电气化可能会限制未来几年对生物来源原料的利用。因此,寻找新的改质方法是有优势的。

[0008] 文献WO2018/055555提出了用于塑料废弃物回收的整体方法,该方法非常通用且相对复杂,范围从塑料废弃物的热解步骤一直到蒸汽裂化步骤。申请WO2018/055555的方法尤其包括加氢处理直接由热解产生的液相的步骤,优选在相当严格的条件下,特别是在温度方面,例如在260至300℃的温度下,分离加氢处理流出物的步骤,然后是在优选高温,例如260℃至400℃下对分离的重质流出物进行加氢脱烷基化的步骤。

[0009] 未公开的专利申请FR20/01758描述了处理塑料热解油的方法,包括:

[0010] a)在氢气和选择性加氢催化剂存在下选择性加氢所述原料以获得加氢流出物;

[0011] b)在氢气和加氢处理催化剂存在下对所述加氢流出物进行加氢处理,以获得加氢处理流出物;

[0012] c)在含水物流存在下,在50至370℃的温度下分离加氢处理流出物,以获得气态流出物、含水液体流出物和基于烃的液体流出物;

[0013] d)任选地,对从步骤c)获得的全部或部分基于烃的流出物进行分馏步骤,以获得气体物流和至少两种基于烃的物流,所述基于烃的物流可以是石脑油馏分和较重质馏分;

[0014] e)再循环步骤,包括将从分离步骤c)获得的基于烃的流出物的一部分或从分馏步骤d)获得的基于烃的物流的一部分和/或至少一种再循环到选择性加氢步骤a)和/或加氢处理步骤b)的阶段。

[0015] 文献FR2910017提出了用于处理石油基原料和生物来源的原料的方法,其中将石油基原料注入位于生物来源的原料的注入点上游的催化段中。文献FR2910017中提出的解决方案不能处理与生物来源的原料混合的塑料热解油。

[0016] 因此,塑料热解油和源自可再生资源的原料的同时处理允许通过有效地处理存在的杂质并将原料转化为可改质产物来优化两种原料的处理。这些产物特别可以用作蒸汽裂化单元原料,以生产烯烃,所述烯烃在聚合后不仅可以获得由于热解油的塑料来源而被回收的聚合物,而且可以获得由于生物来源而减少了对环境的影响的聚合物。这些产物还可以改质为燃料池的基料。

发明内容

[0017] 本发明涉及处理包含塑料热解油的原料和源自可再生资源的原料的方法,其包括:

[0018] a)任选地,在至少进料有所述包含塑料热解油的原料和包含氢气的气体物流的反应段中,在至少一种选择性加氢催化剂的存在下,在80至280℃的温度下,在1.0至20.0MPa绝对压力的氢气分压下和0.3至10.0h^{-1}的时空速下进行的选择性加氢步骤,以获得加氢流出物,

[0019] b)在包含至少一种加氢脱金属催化剂的加氢脱金属反应段中进行的加氢脱金属步骤,所述加氢脱金属反应段至少进料有包含塑料热解油的原料和/或从步骤a)获得的加氢流出物和包含氢气的气体物流,所述加氢脱金属反应段在140至400℃的平均温度下、1.0至20.0MPa绝对压力的氢气分压下和0.1至10.0h^{-1}的时空速下进行,以获得脱金属流出物,

[0020] c)在包含至少一种加氢处理催化剂的加氢处理反应段中进行的加氢处理步骤,所述加氢处理反应段至少进料有从步骤b)获得的所述脱金属流出物和包含氢气的气体物流,所述加氢处理反应段在250至450℃的温度下,1.0至10.0MPa绝对压力的氢气分压下和0.1

至10.0h^{-1}的时空速下使用,以获得加氢处理流出物;

[0021] 并且其中所述源自可再生资源的原料在步骤a)和/或在步骤b)和/或在步骤c)中任选地作为与所述包含塑料热解油的原料的混合物引入,

[0022] 包含塑料热解油的原料的流量与引入的源自可再生资源的原料的流量之间的重量比为0.05至20,

[0023] c')任选地,在包含至少一种加氢裂化催化剂的加氢裂化反应段中进行的加氢裂化步骤,所述加氢裂化反应段至少进料有从步骤c)获得的所述加氢处理流出物和/或从步骤e)获得的包含沸点高于175℃的化合物的馏分和包含氢气的气体物流,所述加氢裂化反应段在250至450℃的平均温度下,1.5至20.0MPa绝对压力的氢气分压下和0.1至10.0h^{-1}的时空速下使用,以获得加氢裂化流出物,将其送至分离步骤d),

[0024] d)分离步骤,其进料有从步骤c)获得的加氢处理流出物或从步骤c')获得的加氢裂化流出物和水溶液,所述步骤在50至450℃的温度下进行,以获得至少一种气态流出物、含水流出物和基于烃的流出物,

[0025] e)任选地分馏从步骤d)获得的全部或部分基于烃的流出物的步骤,以获得至少一种气态流出物和至少一种包含沸点低于或等于175℃的化合物的馏分和一种包含沸点高于175℃的化合物的烃馏分。

[0026] 根据本发明的方法的一个优点是同时纯化包含由塑料废弃物热解获得的油的原料和源自可再生资源的原料,以至少部分地除去杂质并加氢这些原料,从而能够改质获得的产物,特别是通过将它们直接并入燃料池中和/或通过使它们与蒸汽裂化单元中的处理相容,以便能够以增加的产率特别获得轻质烯烃,其可以用作聚合物制造中的单体。

[0027] 根据本发明的方法显著地凭借极大的灵活性而突出,使得可以在该方法的各种步骤中根据其杂质引入源自可再生资源的原料。事实上,当源自可再生资源的原料含有许多杂质时,可以将其部分或全部引入步骤a)和/或步骤b)中。当不需要这种处理时,源自可再生资源的原料也可以部分或全部引入步骤c)中。

[0028] 本发明的另一个优点是限制活塞流反应器(例如固定床)的入口和出口之间的温度升高,该温度升高特别是由源自可再生资源的原料的加氢处理所放出的热量引起的,该热量部分被同时处理的塑料热解油吸收。这产生了优化的工艺,其限制了对流出物的再循环和/或气态和/或液体冷却物流的大量利用。

[0029] 因此,本发明的方法使得可以获得从塑料热解油和源自可再生资源的原料获得的基于烃的流出物,并且起始杂质已至少部分从塑料热解油和源自可再生资源的原料除去,从而限制了可操作性问题,例如这些杂质可能引起的腐蚀、焦化或催化失活问题,特别是在蒸汽裂化单元中和/或位于蒸汽裂化单元下游的单元中,尤其是聚合和加氢单元中。从由塑料废弃物热解获得的油和源自可再生资源的原料中除去至少一部分杂质也将使得可以增加目标聚合物的应用范围,减少应用不相容性。

[0030] 根据一种变体,根据本发明的方法包括分馏步骤e)。

[0031] 根据一种变体,根据本发明的方法包括加氢裂化步骤c')。

[0032] 根据一种变体,根据本发明的方法包括所述选择性加氢步骤a)。

[0033] 根据一种变体,源自可再生资源的原料是包含植物和/或动物来源的油和/或脂肪的原料。

[0034] 根据一种变体,至少一部分源自可再生资源的原料被引入步骤c)中。

[0035] 根据一种变体,步骤c)的反应段的温度高于步骤b)的加氢脱金属反应段的温度。

[0036] 根据一种变体,将从分离步骤d)获得的基于烃的流出物的至少一部分或从分馏步骤e)获得的包含沸点低于或等于175℃的化合物的石脑油馏分的至少一部分作为再循环物流送至选择性加氢步骤a)和/或加氢脱金属步骤b)和/或加氢处理步骤c)。

[0037] 根据一种变体,将从分馏步骤e)获得的包含沸点高于175℃的化合物的馏分的至少一部分作为再循环物流送至加氢脱金属步骤b)和/或加氢处理步骤c)和/或加氢裂化步骤c')。

[0038] 根据一种变体,再循环物流与包含塑料热解油的原料和来自可再生资源的原料之间的重量比小于或等于10。

[0039] 根据一种变体,根据本发明的方法包括预处理原料的步骤a0),所述预处理步骤在选择性加氢步骤a)的上游进行并且包括过滤步骤和/或静电分离步骤和/或通过水溶液洗涤的步骤和/或吸附步骤。

[0040] 根据一种变体,将从分离步骤d)获得的基于烃的流出物或从步骤e)获得的两种基于烃的液体物流中的至少一种全部或部分送至在至少一个热解炉中,在700至900℃的温度下和0.05至0.3MPa相对压力下进行的蒸汽裂化步骤f)。

[0041] 根据一种变体,所述选择性加氢催化剂包含选自氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、氧化镁、粘土及其混合物的载体和包含至少一种第VIII族元素和至少一种第VIB族元素,或包含至少一种第VIII族元素的加氢脱氢功能物(function)。

[0042] 根据一种变体,所述加氢脱金属催化剂和所述加氢处理催化剂包含选自氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、氧化镁、粘土及其混合物的载体和包含至少一种第VIII族元素和/或至少一种第VIB族元素的加氢脱氢功能物。

[0043] 根据一种变体,根据本发明的方法还包括在包含至少一种加氢裂化催化剂的加氢裂化反应段中进行的第二加氢裂化步骤c"),所述加氢裂化反应段进料有由步骤e)获得的包含沸点高于175℃的化合物的馏分和包含氢气的气体物流,所述加氢裂化反应段在250至450℃的温度下,1.5至20.0MPa绝对压力的氢气分压下和0.1至10.0h^{-1}的时空速下使用,以获得加氢裂化流出物,将其送至分离步骤d)。

[0044] 根据一种变体,所述加氢裂化催化剂包含选自卤化氧化铝、硼和铝的氧化物的组合、无定形二氧化硅-氧化铝和沸石的载体和包含至少一种选自单独或作为混合物的铬、钼和钨的第VIB族金属和/或至少一种选自铁、钴、镍、钌、铑、钯和铂的第VIII族金属的加氢脱氢功能物。

[0045] 根据一种变体,原料具有以下性质:

[0046] -芳族化合物的含量为0至90重量%,

[0047] -卤化化合物的含量为2至5000重量ppm,

[0048] -金属元素的含量为10至10000重量ppm,

[0049] -包括0至100重量ppm的铁元素含量,

[0050] -硅元素的含量为0至1000重量ppm。

[0051] 本发明还涉及可以通过根据本发明的处理方法获得的产物。

[0052] 根据一种变体,相对于产物的总重量,该产物的:

[0053] -金属元素的总含量为小于或等于5.0重量ppm,

[0054] -包括小于或等于100重量ppb的铁元素含量,

[0055] -硅元素的含量为小于或等于1.0重量ppm,

[0056] -硫含量为小于或等于500重量ppm,

[0057] -氮含量为小于或等于100重量ppm,

[0058] -氯元素的含量为小于或等于10重量ppm。

[0059] 根据本发明,除非另有说明,压力是绝对压力,也写为abs.,并且以MPa绝对压力(或MPa abs.)给出。

[0060] 根据本发明,表述“在……和……之间”和“……和……之间”是等效的并且意味着间隔的限值被包括在所描述的值的范围内。如果情况并非如此并且如果限值不包括在所描述的范围内,则本发明将引入这样的澄清。

[0061] 为了本发明的目的,给定步骤的各种参数范围,例如压力范围和温度范围,可以单独或组合使用。例如,为了本发明的目的,一系列优选的压力值可以与一系列更优选的温度值组合。

[0062] 在下文中,可以描述本发明的特定和/或优选实施方案。它们可以单独实施或组合在一起实施,在技术可行的情况下不限制组合。

[0063] 随后,根据CAS分类(CRC Handbook of Chemistry and Physics,由CRC Press出版,主编D.R.Lide,第81版,2000-2001年)给出化学元素的族。例如,根据CAS分类的第VIII族对应于根据新的IUPAC分类的第8、9和10列金属。

[0064] 通过X射线荧光测量金属含量。

[0065] 详细描述

[0066] 原料

[0067] 根据本发明,在根据本发明的方法中处理的原料是包含塑料热解油的原料和源自可再生资源的原料。

[0068] “塑料热解油”是源自塑料、优选特别源自收集和分拣行业的塑料废弃物的热解的油。其特别包含基于烃的化合物的混合物,特别是链烷烃、单烯烃和/或二烯烃、环烷烃和芳族化合物。至少80重量%的这些基于烃的化合物优选具有低于700℃、优选低于550℃的沸点。特别地,根据热解油的来源,所述油包含最多70重量%的链烷烃、最多90重量%的烯烃和最多90重量%的芳族化合物,应理解的是,链烷烃、烯烃和芳族化合物的总和是100重量%的基于烃的化合物。

[0069] 根据ASTM D4052方法在15℃下测量的热解油的密度通常为0.75至0.99g/cm^3,优选为0.75至0.95g/cm^3。

[0070] 塑料热解油还可以包含,并且通常确实包含杂质,例如金属,尤其是铁、硅或卤化化合物,尤其是氯化化合物。这些杂质可以高含量存在于塑料热解油中,例如高达350重量ppm或甚至700重量ppm或甚至1000重量ppm的由卤化化合物提供的卤素元素(特别是铝)、高达100重量ppm、或甚至200重量ppm的金属或半金属元素。碱金属、碱土金属、过渡金属、后过渡金属和准金属可与金属性质的污染物类似,称为金属或金属元素或半金属元素。特别地,可包含在由塑料废弃物热解获得的油中的金属或金属元素或半金属元素包括硅、铁或这两种元素。热解油还可以包含其它杂质,例如特别由硫化合物、氧化合物和/或氮化合物提供

的杂元素,其含量通常小于10000重量ppm的杂元素,优选小于4000重量ppm的杂元素。

[0071] 塑料热解油可以通过热、催化热解处理获得或者可以通过加氢热解(在催化剂和氢气存在下的热解)来制备。

[0072] 在根据本发明的方法中处理的原料还包含源自可再生资源的原料。

[0073] 根据第一变体,源自可再生资源的原料有利地选自植物和/或动物来源的油或脂肪。本发明中使用的植物和/或动物来源的油或脂肪含有甘油三酯和/或游离脂肪酸和/或酯。植物油可以有利地是粗制的或完全或部分精炼的,并且源自以下植物:油菜籽、向日葵、大豆、棕榈、棕榈仁、橄榄、椰子、麻风树,该列表不是限制性的。藻油或鱼油也是适宜的。动物脂肪有利地选自猪油或由来自食品行业或源自餐饮行业的残余物组成的脂肪。

[0074] 这些原料基本上含有甘油三酯类型的化学结构,本领域技术人员也将其称为脂肪酸三酯和/或游离脂肪酸。因此,脂肪酸三酯由三个脂肪酸链组成。这些三酯形式或游离脂肪酸形式的脂肪酸链每条链具有许多不饱和度,也称为每条链的碳-碳双键的数量,通常为0至3,但可能更高,特别是对于源自藻类的油,其每条链通常具有5至6个不饱和度。

[0075] 因此,本发明中使用的包含植物和/或动物来源的油或脂肪的原料中存在的分子每分子具有有利地为0至18的不饱和度。在这些原料中,所有分子的不饱和度之和与分子数之间的比率有利地为0至6。

[0076] 根据第二变体,源自可再生资源的原料有利地选自源自木质纤维素生物质的热和/或催化转化方法的原料,例如由木质纤维素生物质通过各种液化方法,例如水热液化或热解产生的油。术语“生物质”是指源自最近活的生物体的材料,其包括植物、动物及其副产物。术语“木质纤维素生物质”表示源自植物或其副产物的可再生资源。木质纤维素可再生资源由碳水化合物聚合物(纤维素、半纤维素)和芳族聚合物(木质素)组成。

[0077] 这些源自可再生资源的原料可以是粗制的、精炼的或半精炼的,并且它们还含有杂质,特别是磷脂、碱金属、碱土金属,特别是铁、磷、钠、钙、镁。

[0078] 优选地,源自可再生资源的原料是包含植物和/或动物来源的油或脂肪的原料。

[0079] 根据本发明的方法的原料包含至少一种塑料热解油和至少一种源自可再生资源的原料。所述原料可以仅由一种或多种塑料热解油和一种或多种源自可再生资源的原料组成。优选地,所述原料包含至少50重量%、优选75重量%至100重量%的一种或多种塑料热解油和一种或多种源自可再生资源的原料,也就是说优选50重量%至100重量%,优选70重量%至100重量%的塑料热解油和一种或多种源自可再生资源的原料。

[0080] 包含塑料热解油的原料的流量与引入到根据本发明的方法中的一种或多种源自可再生资源的原料的流量之间的重量比通常为0.02至50,通常为0.05至20,并且优选0.1至10。该术语“重量比”旨在表示引入到根据本发明的方法中的总重量比,而不管其中引入源自可再生资源的原料的步骤如何。

[0081] 根据本发明的方法的原料还可以包含常规的石油基原料,然后将其与塑料热解油和源自可再生资源的原料进行共处理。常规的石油基原料可以有利地是石脑油、瓦斯油或真空瓦斯油类型的馏分或馏分混合物。在这种情况下,石油基原料可以在步骤a)和/或b)和/或c)和/或c′)中注入,并且优选在步骤c)中注入。

[0082] 预处理(任选的)

[0083] 所述包含塑料热解油的原料和/或源自可再生资源的原料可以有利地在选择性加

氢步骤a)之前在任选的预处理步骤a0)中进行预处理,以获得进料至步骤a)或步骤b)的至少一种经预处理的原料。

[0084] 在任选的步骤a0)中预处理的原料可以特别地包含:

[0085] -塑料热解油和源自可再生资源的原料的混合物,

[0086] -包含塑料热解油的原料,而不含源自可再生资源的原料,

[0087] -源自可再生资源的原料,而不含塑料热解油,

[0088] -两种不同的物流,其中一种包含塑料热解油并且另一种包含源自可再生资源的原料,这两种物流在预处理步骤a0)中在不同的加工条件和操作下并行处理。

[0089] 当在任选的步骤a0)中预处理的原料是包含塑料热解油的原料而不含源自可再生资源的原料时,源自可再生资源的原料可在步骤a)和/或步骤b)和/或步骤c)中引入,而包含塑料热解油的经预处理的原料在任选的步骤a)或步骤b)中引入。

[0090] 当在任选的步骤a0)中预处理的原料是源自可再生资源的原料而不含塑料热解油时,包含塑料热解油的原料可在任选的步骤a)或步骤b)中引入,而源自可再生资源的经预处理的原料可在步骤a)和/或步骤b)和/或步骤c)中引入。

[0091] 该任选的预处理步骤a0)使得可以减少可能存在于包含塑料热解油的原料和/或源自可再生资源的原料中的污染物的量,特别是铁和/或硅和/或氯和/或磷和/或钠和/或钙的量。因此,有利地进行包含塑料热解油的原料和/或源自可再生资源的原料的任选的预处理步骤a0),特别是当所述原料包含大于10重量ppm、特别是大于20重量ppm,更特别是大于50重量ppm的金属元素时,并且特别是当所述原料包含大于5重量ppm的硅、更特别是大于10重量ppm、或甚至大于20重量ppm的硅时。同样,有利地进行任选的预处理步骤a0),特别是当所述原料包含大于10重量ppm、特别是大于20重量ppm、更特别是大于50重量ppm的氯时。同样,有利地进行任选的预处理步骤a0),特别是当所述原料包含大于100重量ppm、特别是大于200重量ppm、更特别是大于500重量ppm的磷时。同样,有利地进行原料的任选的预处理步骤a0),特别是当所述原料包含导致TAN(总酸值)值大于1mg KOH/g、或甚至大于3mg KOH/g,或甚至大于6mgKOH/g的酸性物质时。

[0092] 所述任选的预处理步骤a0)可以通过本领域技术人员已知的用于减少污染物的量的任何方法来进行。其尤其可以包括过滤步骤和/或静电分离步骤和/或通过水溶液洗涤的步骤和/或吸附步骤。

[0093] 所述任选的预处理步骤a0)有利地在0至150℃、优选5至100℃的温度和0.15至10.0MPa绝对压力、优选0.2至1.0MPa绝对压力下进行。

[0094] 根据一种变体,所述任选的预处理步骤a0)在吸附段中进行,所述吸附段在至少一种吸附剂存在下操作,所述吸附剂优选为氧化铝类型,其比表面积大于或等于100m^2/g,优选大于或等于200m^2/g。所述至少一种吸附剂的比表面积有利地小于或等于600m^2/g,特别是小于或等于400m^2/g。吸附剂的比表面积是通过BET方法测量的表面积,即根据由期刊The Journal ofthe American Chemical Society,60,309(1938)中描述的Brunauer-Emmett-Teller方法制定的标准ASTM D3663-78通过氮气吸附测定的比表面积。

[0095] 有利地,所述吸附剂包含小于1重量%的金属元素并且优选不含金属元素。术语“吸附剂的金属元素”应理解为是指来自元素周期表第6族至第10族(新的IUPAC分类)的元素。原料在吸附剂部分的停留时间一般为1至180分钟。

[0096] 任选步骤a0)的所述吸附段包括至少一个吸附塔,优选包括至少两个吸附塔,优选两个至四个吸附塔,其含有所述吸附剂。当吸附段包括两个吸附塔时,一种操作模式可以根据专用术语被称为“摇摆”操作,其中一个塔在线,即运行,而另一个塔备用。当在线塔的吸附剂耗尽时,该塔被隔离,而备用塔被置于在线,即运行。随后可以原位再生用过的吸附剂和/或用新鲜的吸附剂更换,以便在隔离另一个塔后,包含该吸附剂的塔能够再次重新在线。

[0097] 另一种操作模式是具有至少两个串联操作的塔。当位于顶部的塔的吸附剂耗尽时,第一塔被隔离并且原位再生用过的吸附剂或者用新鲜的吸附剂更换。随后该塔将在最后一个位置重新在线,依此类推。这种操作模式被称为可置换模式,或者用于可置换反应器系统的PRS,或者根据专用术语“超前和滞后”。至少两个吸附塔的组合使得可以克服由于待处理的所述原料中可能存在的金属污染物、二烯烃、由二烯烃获得的胶质、磷、钠、钙和不溶物的组合作用导致的吸附剂的可能和潜在的快速中毒和/或堵塞。这是因为至少两个吸附塔的存在有利于吸附剂的更换和/或再生,有利地无需关闭预处理单元,或甚至无需关闭该方法,因此使得可以降低堵塞的风险,从而避免单元因堵塞而关闭,控制成本并限制吸附剂的消耗。

[0098] 根据另一种变体,所述任选的预处理步骤a0)在洗涤段中通过使原料与至少一种洗涤液体接触来进行,所述洗涤液体可以是有机溶剂或水溶液或包含有机化合物的水溶液。优选地,洗涤液体是水溶液,其可以是例如水,优选软化水和充气水,或者酸性或碱性溶液。该洗涤段可以包括用于使原料与洗涤液体接触以及用于分离相的装置,以便一方面获得经预处理的原料,另一方面获得包含杂质的洗涤液体。在这些装置中,可以有例如搅拌反应器、倾析器、混合器-倾析器、并流或逆流洗涤塔。优选地,所述洗涤塔为填料塔、板式塔、搅拌塔或脉冲塔;洗涤液体的量与原料的量之比为0.01至100,优选0.1至10,优选0.15至2。

[0099] 所述任选的预处理步骤a0)还可以任选地进料有至少一部分再循环物流,该再循环物流有利地从该方法的步骤d)或任选的步骤e)获得,作为与包含塑料热解油的原料和/或源自可再生资源的原料的混合物或单独地进料。

[0100] 因此,所述任选的预处理步骤a0)可以获得经预处理的原料,然后将其进料至选择性加氢步骤a)或加氢脱金属步骤b)。

[0101] 选择性加氢步骤a)(任选的)

[0102] 根据本发明,该方法可以包括包含塑料热解油的原料以及任选的源自可再生资源的原料(当将其注入步骤a)中时)的选择性加氢步骤a),所述步骤在氢气存在下、在使得可以将所述原料保持在液相的氢气压力和温度条件下并且具有所述原料中存在的二烯烃的选择性加氢所必需的可溶性氢的量进行。因此,液相中的至少一部分二烯烃的选择性加氢使得可以避免或至少限制“胶质”的形成,即二烯烃的聚合以及由此形成的低聚物和聚合物,其可以堵塞加氢脱金属步骤b)和/或加氢处理步骤c)的反应段。由于乙烯基的双键与芳香核共轭,任选存在于原料中的苯乙烯化合物,特别是苯乙烯在形成胶质方面也可以表现得像二烯烃。所述选择性加氢步骤a)使得可以获得选择性加氢流出物,即具有降低含量的烯烃、特别是二烯烃和任选的苯乙烯的流出物。

[0103] 根据本发明,所述选择性加氢步骤a)在至少进料有所述包含热解油的原料和包含氢气(H_2)的气体物流的反应段中进行,所述原料已任选被预处理。

[0104] 任选地,所述步骤a)的反应段同样也可以进料有源自可再生资源的原料的至少一部分,其已任选被预处理。

[0105] 任选地,所述步骤a)的反应段同样也可以进料有有利地从方法的步骤d)或从任选的步骤e)获得的再循环物流的至少一部分。

[0106] 源自可再生资源的原料和/或再循环物流的进料可以作为与所述包含塑料热解油的原料的混合物进行,或者与所述原料分开进行,有利地直接在步骤a)的反应段的入口处进行。

[0107] 所述反应段涉及选择性加氢,优选在固定床中,在至少一种选择性加氢催化剂存在下,有利地在80至280℃、优选120至260℃、优选130至250℃的平均温度(或如下定义的WABT)下,在1.0至20.0MPa绝对压力,优选5.0至15.0MPa绝对压力的氢气分压下和0.3至10.0h^{-1},优选0.5至5.0h^{-1}的时空速(HSV)下。

[0108] 根据本发明,包括至少一个固定床反应器的反应段的"温度"是包括至少一个固定床反应器的反应段的平均温度并且对应于本领域技术人员公知的根据专用术语的加权平均床温度(WABT)。平均温度有利地根据所使用的催化体系、设备、这些设备的配置来确定。平均温度(或WABT)的计算方式如下:

[0109] $WABT = (T_{入口} + T_{出口})/2$

[0110] 其中$T_{入口}$:反应段入口处的流出物温度,$T_{出口}$:反应段出口处的流出物温度。

[0111] 时空速(HSV)在此定义为进入反应段的原料的每小时体积流量与一种或多种催化剂的体积的比率。表述"进入步骤a)的反应段的原料"意指所有任选经预处理的"新鲜"原料,也就是说至少包含热解油和任选部分或全部源自可再生资源的原料,任选地补充有从步骤d)和/或e)获得的再循环物流。

[0112] 进料至步骤a)的所述反应段的包含氢气(H_2)的气体物流的量有利地使得氢气覆盖率为1至200Nm^3氢气/m^3进入反应段的原料(Nm^3/m^3),优选1至50Nm^3氢气/m^3原料(Nm^3/m^3),优选5至20Nm^3氢气/m^3原料(Nm^3/m^3)。

[0113] 氢气覆盖率定义为在标准温度和压力条件下获得的氢气体积流量与15℃下的进入反应段的任选经预处理的原料的体积流量的比率,而不考虑任何再循环部分,(以标准m^3表示,写为Nm^3 H_2/每m^3原料)。

[0114] 进料至步骤a)的反应段的包含氢气的气体物流可以由氢气供应和/或有利地从步骤d)或从任选的步骤e)获得的再循环氢气组成。

[0115] 选择性加氢步骤a)优选在固定床中进行。其也可以在沸腾床或移动床中进行。

[0116] 有利地,所述步骤a)的反应段包括一至五个反应器。根据本发明的一个具体实施方案,反应段包括两个至五个反应器,其以可置换模式操作,称为根据可置换反应器系统的术语PRS,或者也称为"超前和滞后"。PRS模式的至少两个反应器的组合使得可以隔离一个反应器、排出用过的催化剂、用新鲜催化剂再装填反应器以及使所述反应器重新投入使用而无需关闭该方法。PRS技术在专利FR2681871中有具体描述。

[0117] 根据一种特别优选的变体,步骤a)的选择性加氢反应段包括以可置换模式操作的两个固定床反应器。

[0118] 有利地,可以使用反应器内件,例如过滤板类型的反应器内件来防止一个或多个反应器的堵塞。专利FR3051375中描述了过滤板的实例。

[0119] 有利地,所述选择性加氢催化剂包含载体,优选矿物载体,和加氢脱氢功能物。

[0120] 根据一种变体,加氢脱氢功能物特别包含至少一种第VIII族元素,优选选自镍和钴,和至少一种第VIB族元素,优选选自钼和钨。根据该变体,相对于所述催化剂的总重量,以氧化物表示的来自第VIB族和第VIII族的金属元素的总含量优选为1重量%至40重量%,优选为5重量%至30重量%。当金属为钴或镍时,金属含量分别表示为CoO和NiO。当金属为钼或钨时,金属含量分别表示为MoO_3和WO_3。

[0121] 以金属氧化物表示的一种或多种第VIB族金属相对于一种或多种第VIII族金属的重量比优选为1至20,并且优选为2至10。

[0122] 根据该变体,所述步骤a)的反应段包含例如加氢催化剂,该加氢催化剂包含在载体上,优选在矿物载体上,优选在氧化铝载体上的0.5重量%至12重量%的镍,优选1重量%至10重量%的镍(表示为相对于所述催化剂的重量的氧化镍NiO),以及1重量%至30重量%的钼,优选3重量%至20重量%的钼(表示为相对于所述催化剂的重量的氧化钼MoO_3)。

[0123] 根据另一种变体,加氢脱氢功能物包含至少一种第VIII族元素,优选镍,并且优选由其组成。根据该变体,相对于所述催化剂的重量,以NiO表示的镍含量优选为1重量%至50重量%,并且优选为10重量%至30重量%。这种类型的催化剂优选以其还原形式,在载体上,优选在矿物载体上,优选在氧化铝载体上使用。

[0124] 所述至少一种选择性加氢催化剂的载体优选选自氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、氧化镁、粘土及其混合物。所述载体可以包含掺杂剂化合物,特别是选自氧化硼,尤其是三氧化二硼、氧化锆、二氧化铈、氧化钛、五氧化二磷的氧化物以及这些氧化物的混合物。优选地,所述至少一种选择性加氢催化剂包含任选掺杂有磷和任选硼的氧化铝载体。当存在五氧化二磷P_2O_5时,其浓度相对于氧化铝的重量小于10重量%,并且有利地相对于氧化铝的总重量为至少0.001重量%。当存在三氧化二硼B_2O_3时,其浓度相对于氧化铝的重量小于10重量%,并且有利地相对于氧化铝的总重量为至少0.001重量%。所使用的氧化铝可以例如是γ或η氧化铝。

[0125] 所述选择性加氢催化剂例如为挤出物的形式。

[0126] 非常优选地,为了尽可能选择性地加氢二烯烃,除了上述选择性加氢催化剂之外,步骤a)还可以使用至少一种用于步骤a)的选择性加氢催化剂,其包含在氧化铝载体上的表示为相对于所述催化剂的重量的氧化镍NiO的小于1重量%的镍且至少0.1重量%的镍,优选0.5重量%的镍,以及表示为相对于所述催化剂的重量的氧化钼MoO_3的小于5重量%的钼且至少0.1重量%的钼,优选0.5重量%的钼。这种少量填充金属的催化剂优选放置在上述选择性加氢催化剂的上游。

[0127] 在步骤a)结束时获得的加氢流出物的杂质,特别是二烯烃的含量相对于该方法的原料中包含的相同杂质,特别是二烯烃的含量降低。选择性加氢步骤a)通常使得可以转化初始原料中所含的至少30%、优选至少40%的二烯烃。将选择性加氢步骤a)结束时获得的加氢流出物送至,优选直接送至加氢脱金属步骤b)。

[0128] 加氢脱金属步骤b)

[0129] 根据本发明,该方法包括在包含至少一种加氢脱金属催化剂的加氢脱金属反应段中进行的加氢脱金属步骤b),所述加氢脱金属反应段至少进料有任选地经预处理的包含塑料热解油的所述原料,和/或从a)获得的加氢流出物,和包含氢气的气体物流,所述加氢脱

金属反应段在140至400℃的平均温度下、1.0至20.0Mpa绝对压力的氢气分压下和0.1至10.0h^{-1}的时空速下进行,以获得脱金属流出物。

[0130] 任选地,所述步骤b)的反应段同样也可以进料有源自可再生资源的原料的至少一部分,其已经任选地经过预处理。

[0131] 任选地,所述步骤b)的反应段同样也可以进料有有利地从该方法的步骤d)或任选的步骤e)获得的再循环物流的至少一部分。

[0132] 取决于原料的组成,加氢脱金属步骤的条件使得可以进行加氢脱金属反应,尤其是硅的截留,加氢反应,尤其是二烯烃和烯烃的加氢反应,加氢处理反应,尤其是氯、氮和硫的转化,酯官能氢解和/或脱羧反应。

[0133] 加氢脱金属步骤b)可以在包含至少一种加氢脱金属催化剂的加氢脱金属反应段中,使用至少一个沸腾床、携带床、移动床和/或固定床反应器进行。

[0134] 根据一种优选的模式,步骤b)在固定床中进行。在固定床中进行的步骤b)特别是在以下条件下进行:使得可以进行至少部分二烯烃和烯烃的加氢的氢气压力和温度条件下,特别是在加氢脱金属反应段的开始处不存在任选的选择性加氢步骤a)的情况下,同时允许升高的温度曲线,使得步骤b)的反应段的出口温度优选比b)的反应段的入口温度高至少15℃。实际上,注入所需量的氢气以允许原料中存在的至少部分二烯烃和烯烃的加氢、至少部分金属和/或类金属的加氢脱金属,尤其是硅的截留,以及至少部分氯的转化(根据加氢脱氯机制转化为HCl)。因此,二烯烃和烯烃的加氢可以避免或至少限制“胶质”的形成,即二烯烃和烯烃的聚合,并因此形成低聚物和聚合物,其会堵塞加氢处理步骤c)的反应段。与加氢并行,加氢脱金属,尤其是步骤b)期间硅的截留,使得可以限制加氢处理步骤c)的反应段的催化失活。此外,步骤b)的条件,尤其是温度和升高的温度曲线,使得可以转化至少部分氯,进行部分加氢处理,并因此除去部分氮和硫,通过酯官能脱羧和/或氢解机制将甘油三酯和/或游离脂肪酸部分转化为基于烃的分子。

[0135] 当步骤b)在固定床中进行时,温度的控制因此在该步骤中很重要并且必须满足对抗约束。一方面,入口处和整个加氢脱金属反应段的温度必须足够低,以允许二烯烃和烯烃在加氢脱金属反应段开始时加氢,特别是在不存在任选的步骤a)的情况下。另一方面,加氢脱金属反应段入口处的温度必须足够高,以避免因在低温下促进的杂质沉积而引起的催化剂失活。由于加氢反应,特别是一部分烯烃和二烯烃的加氢,以及酯官能脱羧和/或氢解反应是高度放热的,因此在加氢脱金属反应段中观察到升高的温度曲线。在所述段末端的较高温度使得可以进行加氢脱金属和加氢脱氯反应。因此,步骤b)的反应段出口处的温度优选比步骤b)的反应段入口处的温度高至少15℃,优选高至少25℃,特别优选高至少30℃。。

[0136] 步骤b)的反应段的入口和出口之间的温度差与任选注入任何气体(氢气)冷却物流或液体冷却物流(例如源自步骤d)和/或e)的物流的再循环)相容。

[0137] 步骤b)的反应段的入口和出口之间的温度差完全是由于反应段中进行的化学反应的放热性造成的,因此在不使用加热装置(烘箱、换热器等)的情况下相容。

[0138] 步骤b)的反应段的入口温度为135℃至385℃,优选210℃至335℃。

[0139] 步骤b)的反应段的出口温度为150℃至400℃,优选225℃至350℃。

[0140] 根据本发明,有利的是在同一个步骤中并在足以限制步骤c)的催化剂失活的温度下至少部分地进行二烯烃和烯烃的加氢、加氢脱金属反应(特别是硅的截留)以及部分加氢

处理反应。该相同的步骤还使得可以受益于来自反应的热量,从而在该步骤中具有升高的温度曲线,并且因此能够消除在用于加氢脱金属的催化段和用于加氢处理的催化段之间对用于加热的装置的需要。

[0141] 所述反应段在至少一种加氢脱金属催化剂存在下,有利地在140至400℃、优选220至350℃、特别优选260至330℃的(平均)温度(或如上文在步骤a)中定义的WABT)下,在1.0至20.0MPa绝对压力,优选1.5至15.0MPa绝对压力的氢气分压下和0.1至10.0h^{-1},优选0.2至5.0h^{-1},非常优选0.3至3.0h^{-1}的时空速(HSV)下进行加氢脱金属

[0142] 进料至步骤b)的所述反应段的包含氢气(H_2)的气体物流的量有利地使得氢气覆盖率为50至1000Nm^3氢气/m^3原料(Nm^3/m^3),优选50至500Nm^3氢气/m^3原料(Nm^3/m^3),优选200至300Nm^3氢气/m^3原料(Nm^3/m^3)。事实上,允许至少一部分二烯烃和烯烃的加氢和至少一部分金属的加氢脱金属,特别是硅的截留,以及至少一部分氯的转化(至HCl)和任选地至少一部分可再生资源的酯的转化所需的氢气量大于使得可以仅进行如FR20/01.758中所述的二烯烃的加氢所需的氢气量。

[0143] 时空速(HSV)和氢气覆盖率如步骤a)中所述定义,其中作为“进入反应段的原料”,所有“新鲜”原料已任选地预处理(步骤a0))并任选地选择性加氢(步骤a)),也就是说包含至少热解油和任选部分或全部源自可再生资源的原料,任选补充有从步骤d)和/或e)获得的再循环物流。

[0144] 有利地,所述步骤b)的反应段包括1至5个反应器,优选2至5个反应器,并且特别优选其包括两个反应器。

[0145] 步骤b)的反应段的一个或多个反应器可以是固定床、沸腾床、携带床和/或移动床反应器类型。

[0146] 根据一种变体,反应段包括沸腾床反应器或移动床反应器,其允许催化剂引入和排出操作以补偿失活。

[0147] 根据另一优选变体,反应段包括固定床反应器和优选两个固定床反应器,其具有n个催化床,n是大于或等于1的整数,每个催化床包含至少一种加氢脱金属催化剂。

[0148] 根据一个具体实施方案,所有或部分原料可以在每个催化床的入口处分阶段注入,以便控制放热,如FR2969642中所述。在这种情况下,总原物物流被分成一定数量的不同部分流,其数量等于反应器中催化床的数量,并且不同部分物流以递增的比例在连续催化床的入口处注入。

[0149] 根据一种变体,催化床反应器以固定床可置换模式运行,也称为可置换反应器系统的“PRS”或“超前和滞后”。PRS模式的至少两个反应器的组合使得可以隔离一个反应器、排出用过的催化剂、用新鲜催化剂再装填反应器以及使所述反应器重新投入使用而无需关闭该方法。PRS技术在专利FR2681871中有具体描述。包括多个可置换模式反应器的加氢脱金属反应段的优点在于优化原料处理,同时可以降低一个或多个催化床堵塞和/或失活的风险,从而避免由于堵塞和/或失活而关闭单元。

[0150] 根据一种特别优选的变体,步骤b)的加氢脱金属反应段包括两个以可置换模式操作的反应器。

[0151] 有利地,可以使用反应器内件,例如过滤板类型的反应器内件来防止一个或多个反应器的堵塞。专利FR3051375中描述了过滤板的实例。

[0152] 有利地,所述加氢脱金属催化剂包含载体,优选矿物载体,和加氢脱氢功能物。

[0153] 根据一种变体,加氢脱氢功能物特别包含至少一种第VIII族元素,优选选自镍和钴,和至少一种第VIB族元素,优选选自钼和钨。根据该变体,相对于所述催化剂的总重量,以氧化物表示的来自第VIB族和第VIII族的金属元素的总含量优选为1重量%至40重量%,优选为5重量%至30重量%。当金属为钴或镍时,金属含量分别表示为CoO和NiO。当金属为钼或钨时,金属含量分别表示为MoO_3和WO_3。

[0154] 以金属氧化物表示的一种或多种第VIB族金属相对于一种或多种第VIII族金属的重量比优选为1至20,并且优选为2至10。

[0155] 根据该变体,所述步骤b)的反应段包含例如加氢脱金属催化剂,该加氢脱金属催化剂包含在载体上,优选在矿物载体上,优选在氧化铝载体上的0.5重量%至12重量%的镍,优选1重量%至10重量%的镍(表示为相对于所述催化剂的重量的氧化镍NiO),以及1重量%至30重量%的钼,优选3重量%至20重量%的钼(表示为相对于所述催化剂的重量的氧化钼MOO_3)。

[0156] 根据另一种变体,加氢脱氢功能物包含至少一种第VIII族元素,优选镍,并且优选由其组成。根据该变体,相对于所述催化剂的重量,氧化镍含量优选为1重量%至50重量%,并且优选为10重量%至30重量%。这种类型的催化剂优选以其还原形式,在载体上,优选在矿物载体上,优选在氧化铝载体上使用。

[0157] 所述加氢脱金属催化剂的载体优选选自氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、氧化镁、粘土及其混合物。所述载体可以包含掺杂剂化合物,特别是选自氧化硼,尤其是三氧化二硼、氧化锆、二氧化铈、氧化钛、五氧化二磷的氧化物以及这些氧化物的混合物。优选地,所述加氢脱金属催化剂包含任选掺杂有磷和任选硼的氧化铝载体。当存在五氧化二磷P_2O_5时,其浓度相对于氧化铝的重量小于10重量%,并且有利地相对于氧化铝的总重量为至少0.001重量%。当存在三氧化二硼B_2O_3时,其浓度相对于氧化铝的重量小于10重量%,并且有利地相对于氧化铝的总重量为至少0.001重量%。所使用的氧化铝可以例如是γ或η氧化铝。

[0158] 所述加氢脱金属催化剂例如为挤出物的形式。

[0159] 非常优选地,除了上述一种或多种加氢脱金属催化剂之外,步骤b)还可以使用至少一种用于步骤b)的加氢脱金属催化剂,其包含在氧化铝载体上的表示为相对于所述催化剂的重量的氧化镍NiO的小于1重量%的镍且至少0.1重量%的镍,优选0.5重量%的镍,以及表示为相对于所述催化剂的重量的氧化钼MoO_3的小于5重量%的钼且至少0.1重量%的钼,优选0.5重量%的钼。这种少量负载金属的催化剂可以优选放置在上述一种或多种加氢脱金属催化剂的上游或下游,优选下游。

[0160] 有利地,在所述步骤b)中使用的所述催化剂可以选自特别是用于处理石油馏分的已知的加氢脱金属催化剂、加氢处理催化剂或硅清除催化剂,及其组合。已知的加氢脱金属催化剂为例如专利EP 0113297、EP 0113284、US 5221656、US 5827421、US 7119045、US 5622616和US 5089463中描述的那些。已知的硅清除催化剂为例如专利申请CN 102051202和US 2007/080099中描述的那些。

[0161] 所述加氢脱金属步骤b)使得可以获得脱金属流出物,即具有降低的硅含量和任选地具有降低的烯烃含量,特别是二烯烃,降低的金属和氯含量。优选地,在步骤b)期间除去

初始原料的至少50％、更优选至少75％的氯和硅。将加氢脱金属步骤b)结束时获得的脱金属流出物送至,优选直接送至加氢处理步骤c)。

[0162] 加氢处理步骤c)

[0163] 根据本发明,该处理方法包括在包含至少一种加氢处理催化剂的加氢处理反应段中进行的加氢处理步骤c),所述加氢处理反应段至少进料有由步骤b)获得的所述脱金属流出物和包含氢气的气体物流,所述加氢处理反应段在250℃至450℃的温度、1.0至20.0MPa绝对压力的氢气分压和0.1至10.0h^{-1}的时空速下使用,以获得加氢处理流出物。

[0164] 任选地,所述步骤c)的反应段同样也可以进料有源自可再生资源的原料的至少一部分,其已经任选地经过预处理。

[0165] 根据一种变体,将至少部分且优选全部源自可再生资源的原料引入步骤c)。

[0166] 任选地,所述步骤c)的反应段同样也可以进料有有利地从该方法的步骤d)或任选的步骤e)获得的再循环物流的至少一部分。

[0167] 有利地,步骤c)实施本领域技术人员公知的加氢处理反应,并且更特别是加氢处理反应,例如芳族化合物的加氢、加氢脱硫和加氢脱氮。此外,继续烯烃和剩余卤化化合物的加氢以及加氢脱金属。步骤c)还进行衍生自源自可再生资源的甘油三酯和/或游离脂肪酸的酯官能团的氢解和/或脱羧反应。

[0168] 所述加氢处理反应段有利地在与加氢脱金属步骤b)的反应段中使用的压力相同的压力下,但在比加氢脱金属步骤b)的反应段更高的温度下实施。因此,所述加氢处理反应段有利地在250至450℃、优选280至380℃的(平均)加氢处理温度下,在1.0至20.0MPa绝对压力的氢气分压和0.1至10.0h^{-1},优选0.1至5.0h^{-1},优选0.2至2.0h^{-1},优选0.2至1h^{-1}的时空速(HSV)下实施。步骤c)中的氢气覆盖率有利地为50至1000Nm^3氢气/m^3进料至步骤c)的原料(Nm^3/m^3),优选50至500Nm^3氢气/m^3进料至步骤c)的原料(Nm^3/m^3),优选100至300Nm^3氢气/m^3至步骤c)的原料(Nm^3/m^3)。温度(WABT)、HSV和氢气覆盖率的定义如上所述,其中作为“进入步骤c)的反应段的原料”,从步骤b)获得的脱金属流出物和任选部分或全部衍生自可再生资源的原料,任选补充有从步骤d)和/或e)获得的再循环物流。

[0169] 步骤c)的反应段的(平均)温度优选高于步骤b)的加氢脱金属反应段的(平均)温度,优选高至少10℃,优选高至少15℃。

[0170] 进料至步骤c)的反应段的包含氢气的气体物流可以由氢气供应和/或有利地从步骤d)或任选的步骤e)获得的再循环氢气组成。

[0171] 有利地,所述步骤c)的反应段包括1至5个反应器,优选2至5个反应器,并且特别优选其包括两个反应器。

[0172] 步骤c)的反应段的一个或多个反应器可以是固定床、沸腾床、携带床和/或移动床反应器类型。

[0173] 根据一种变体,反应段包括沸腾床反应器或移动床反应器,其允许催化剂引入和排出操作以补偿失活。

[0174] 有利地,所述步骤c)在加氢处理反应段中进行,该加氢处理反应段包括至少一个、优选1至5个包括n个催化床的固定床反应器,n是大于或等于1,优选1至10,优选2至5的整数,所述床各自包含至少一种且优选不大于10种加氢处理催化剂。当反应器包括几个催化床,即至少两个、优选2至10个、优选2至5个催化床时,所述催化床优选串联布置在所述反应

器中。

[0175] 在本发明的一个优选实施方案中,所述加氢处理反应段包括具有n个催化床的单个固定床反应器,n是大于或等于1,优选1至10,优选2至5的整数。

[0176] 根据一个实施方案,全部或部分原料可以在每个催化床的入口处分阶段注入,以便控制放热,如上所述。根据一种变体,特别是当在步骤c)中注入源自可再生资源的原料时,从步骤b)获得的原料(热解油)在所述加氢处理反应段c)的顶部引入,而源自可再生资源的原料以递增的比例在每个催化床的入口处分阶段注入。这使得可以更成功地管理放热。

[0177] 当步骤c)在包括几个反应器、优选两个反应器的加氢处理反应段中进行时,这些反应器可以串联和/或并联和/或以可置换(或PRS)模式和/或以摇摆模式操作。各种任选的操作模式、PRS(或超前和滞后)模式和摇摆模式对于本领域技术人员来说是公知的并且有利地在上文中进行了定义。

[0178] 所述加氢处理催化剂包含载体,优选矿物载体,和至少一种具有加氢脱氢功能的金属元素。所述具有加氢脱氢功能的金属元素有利地包含至少一种第VIII族元素,优选选自镍和钴,和/或至少一种第VIB族元素,优选选自钼和钨。相对于催化剂的总重量,来自第VIB族和第VIII族的金属元素的氧化物的总含量优选为0.1重量%至40重量%,并且优选5重量%至35重量%。当金属为钴或镍时,金属含量分别表示为CoO和NiO。当金属为钼或钨时,金属含量分别表示为MoO_3和WO_3。以金属氧化物表示的一种或多种第VIB族金属相对于一种或多种第VIII族金属之间的重量比优选为1.0至20并且优选为2.0至10。例如,该方法的步骤b)的加氢处理反应段包含加氢处理催化剂,所述加氢处理催化剂包含在矿物载体上,优选在氧化铝载体上的表示为相对于加氢处理催化剂的总重量的氧化镍NiO的0.5重量%至10重量%的镍,优选1重量%至8重量%的镍以及表示为相对于加氢处理催化剂的总重量的氧化钼MoO_3的1.0重量%至30重量%的钼,优选3.0重量%至29重量%的钼。

[0179] 所述加氢处理催化剂的载体有利地选自氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、氧化镁、粘土及其混合物。所述载体还可以有利地包含掺杂剂化合物,特别是选自氧化硼,尤其是三氧化二硼、氧化锆、二氧化铈、氧化钛、五氧化二磷的氧化物以及这些氧化物的混合物。优选地,所述加氢处理催化剂包含氧化铝载体,优选掺杂有磷和任选硼的氧化铝载体。当存在五氧化二磷P_2O_5时,其浓度相对于氧化铝的重量小于10重量%,并且有利地相对于氧化铝的总重量为至少0.001重量%。当存在三氧化二硼B_2O_3时,其浓度相对于氧化铝的重量小于10重量%,并且有利地相对于氧化铝的总重量为至少0.001重量%。所使用的氧化铝可以例如是γ或η氧化铝。

[0180] 所述加氢处理催化剂例如为挤出物的形式。

[0181] 已知的加氢处理催化剂为例如专利EP0113297、EP0113284、US6589908、US4818743或US6332976中描述的那些。

[0182] 有利地,该方法的步骤c)中使用的所述加氢处理催化剂具有大于或等于250m^2/g、优选大于或等于300m^2/g的比表面积。所述加氢处理催化剂的比表面积有利地小于或等于800m^2/g,优选小于或等于600m^2/g,特别是小于或等于400m^2/g。加氢处理催化剂的比表面积是通过BET方法测量的,即根据由期刊The Journal of the American Chemical Society,60,309(1938)中描述的Brunauer-Emmett-Teller方法制定的标准ASTMD3663-78通过氮气

吸附测定的比表面积。这样的比表面积使得可以进一步改善污染物的除去,特别是金属(例如硅)的除去。

[0183] 根据本发明的另一方面,如上所述的加氢处理催化剂还包含一种或多种含有氧和/或氮和/或硫的有机化合物。这种催化剂通常用术语“加添加剂的催化剂”表示。通常,有机化合物选自包含一个或多个选自羧基、醇、硫醇、硫醚、砜、亚砜、醚、醛、酮、酯、碳酸酯、胺、腈、酰亚胺、肟、脲和酰胺官能团的化学官能团的化合物或包含呋喃环的化合物或糖。

[0184] 由于可再生资源的原料含有很少或不含硫,因此根据源自塑料热解的原料的硫含量,可以有利地注入含硫化合物(例如DMDS),以保持硫化物形式的催化剂的活性相。对于其它步骤(步骤a)、b)和/或c′))的催化剂也可以添加含硫化合物。

[0185] 有利地,加氢处理步骤c)允许对加氢脱金属步骤b)后剩余的至少80%的氮进行加氢处理,而且还可以转化至少80%的甘油三酯。步骤c)还允许部分除去原料中存在的其它杂质,例如芳族化合物、金属化合物、含硫化合物、含氮化合物、卤化化合物(尤其是氯化化合物)或含氧化合物。优选地,步骤c)的出口处的氮含量小于10重量ppm。步骤c)还可以甚至进一步降低污染物的含量,例如金属的含量,特别是硅的含量。优选地,步骤c)的出口处的金属含量小于10重量ppm并且硅含量小于5重量ppm。

[0186] 加氢裂化步骤c′)(任选的)

[0187] 根据一种变体,本发明的方法可包括在加氢处理步骤c)之后直接进行,或者在分馏步骤e)之后对包含沸点高于175℃的化合物的烃馏分进行的加氢裂化步骤c′)。

[0188] 有利地,步骤c′)进行本领域技术人员公知的加氢裂化反应,并且更特别地使得可以将重质化合物,例如沸点高于175℃的化合物转化为由步骤c)获得的加氢处理流出物中含有的或在任选的分馏步骤e)期间分离的沸点低于或等于175℃的化合物。之后可以进行其它反应,例如烯烃或芳族化合物的加氢、加氢脱金属、加氢脱硫、加氢脱氮等。

[0189] 沸点高于175℃的化合物具有高BMCI,并且相对于较轻质化合物含有更多的环烷族、环烷芳族和芳族化合物,从而导致较高的C/H比。这种高比率是蒸汽裂化器中结焦的原因,因此需要专门用于这种馏分的蒸汽裂化炉。当需要最小化这些重质化合物(柴油馏分)的产率并最大化轻质化合物(石脑油馏分)的产率时,这些化合物可以通过加氢裂化至少部分转化为轻质化合物,蒸汽裂化单元通常青睐的馏分。

[0190] 因此,本发明的方法可以包括在包含至少一种加氢裂化催化剂的加氢裂化反应段中进行的加氢裂化步骤c′),所述加氢裂化反应段进料有由步骤c)获得的所述加氢处理流出物和/或由步骤e)获得的包含沸点高于175℃的化合物的馏分以及包含氢气的气体物流,所述加氢裂化反应段在250至450℃的(平均)温度下,在1.5至20.0MPa绝对压力的氢气分压下和0.1至10.0h^{-1}的时空速下使用,以获得加氢裂化流出物,将其送至分离步骤d)。

[0191] 因此,所述加氢裂化反应段有利地在250至450℃、优选320至440℃的加氢裂化温度下、1.5至20.0MPa绝对压力、优选2至18.0MPa绝对压力的氢气分压下和0.1至10.0h^{-1},优选0.1至5.0h^{-1},优选0.2至4h^{-1}的时空速(HSV)下实施。步骤c′)中的氢气覆盖率有利地为80至2000Nm^3氢气/m^3进料至步骤c′)的原料,优选200至1800Nm^3氢气/m^3进料至步骤c′)的原料。温度(WABT)、HSV和氢气覆盖率的定义如上所述,其中作为“进入步骤c′)的反应段的原料”,从步骤c)获得的加氢处理流出物和和/或从步骤e)获得的包含沸点高于175℃的化合物的烃馏分。

[0192] 有利地,所述加氢裂化反应段在与加氢脱金属步骤b)或加氢处理步骤c)的反应段中使用的压力相同的压力下实施。根据另一种变体,所述加氢裂化反应段在比加氢脱金属步骤b)或加氢处理步骤c)的反应段中使用的压力更大的压力下实施。

[0193] 步骤c')的反应段的一个或多个反应器可以是固定床、沸腾床、携带床和/或移动床反应器类型,优选固定床类型。

[0194] 有利地,所述步骤c')在加氢裂化反应段中进行,该加氢裂化反应段包括至少一个、优选1至5个包括n个催化床的固定床反应器,n是大于或等于1、优选1至10,优选2至5的整数,所述床各自包含至少一种、优选不大于十种加氢裂化催化剂。当反应器包括几个催化床,即至少两个、优选2至10个、优选2至5个催化床时,所述催化床优选串联布置在所述反应器中。

[0195] 加氢处理步骤c)和加氢裂化步骤c')可以有利地在相同反应器或不同反应器中进行。当它们在同一反应器中进行时,反应器包括几个催化床,第一催化床包含一种或多种加氢处理催化剂,并且随后的催化床包含一种或多种加氢裂化催化剂。

[0196] 加氢裂化步骤可以在一个步骤(步骤c')或两个步骤(步骤c')和c"))中进行。当在两个步骤进行时,对从第一加氢裂化步骤c')获得的流出物进行分馏,使得能够获得步骤d)和e)期间的包含沸点高于175℃的化合物的馏分(柴油馏分),该馏分被引入第二加氢裂化步骤c"),其包括不同于第一加氢裂化反应段c')的专用第二加氢裂化反应段。当需要最大化石脑油馏分时,该配置特别合适。

[0197] 第二加氢裂化步骤c")在加氢裂化反应段中进行,其使用至少一个包括n个催化床的固定床,n为大于或等于1的整数,每个催化床包含至少一种加氢裂化催化剂,所述加氢裂化反应段至少进料有由步骤e)获得的包含沸点高于175℃的化合物的馏分和包含氢气的气体物流,所述加氢裂化反应段在250至450℃的平均温度下,1.5至20.0MPa绝对压力的氢气分压下和0.1至10.0h^{-1}的时空速下使用,以获得加氢裂化流出物,将其送至分离步骤d)。第二加氢裂化步骤中使用的优选操作条件和催化剂是针对第一加氢裂化步骤描述的那些。两个加氢裂化步骤中使用的操作条件和催化剂可以相同或不同。

[0198] 所述第二加氢裂化步骤优选在加氢裂化反应段中进行,该加氢裂化反应段包括至少一个、优选1至5个包括n个催化床的固定床反应器,n是大于或等于1,优选1至10,优选2至5的整数,所述床各自包含至少一种、优选不大于十种加氢裂化催化剂。

[0199] 一个或多个加氢裂化步骤中使用的这些操作条件通常使得可以获得大于15重量%,甚至更优选20重量%至95重量%的转化为具有至少80体积%沸点低于或等于175℃、优选低于160℃,优选低于150℃的化合物的产物的单程转化率。当该方法分两个加氢裂化步骤进行时,第二步骤中的单程转化率保持适中,以便最大化对石脑油馏分化合物(沸点低于或等于175℃,特别是80至小于或等于175℃)的选择性。该再循环比定义为从步骤e)获得的沸点高于175℃的化合物的流量与步骤c)的原料的流量之比;优选地,该比率为0.2至4,优选0.5至2.5。

[0200] 因此,一个或多个加氢裂化步骤不一定能够将所有沸点高于175℃的化合物(柴油馏分)转化为沸点低于或等于175℃的化合物(石脑油馏分)。因此,在分馏步骤e)之后,可能保留或多或少显著比例的沸点高于175℃的化合物。为了提高转化率,该未转化馏分的至少一部分可以如下所述再循环至步骤c'),或者可以送至第二加氢裂化步骤c")。另一部分可

以被排放。取决于方法的操作条件,相对于进入的原料,所述排放可以是0％重量至10重量％,并且优选0.5重量％至5重量％的包含沸点高于175℃的化合物的馏分。

[0201] 根据本发明,一个或多个加氢裂化步骤在至少一种加氢裂化催化剂存在下进行。

[0202] 一个或多个加氢裂化步骤中使用的一种或多种加氢裂化催化剂是本领域技术人员已知的常规加氢裂化催化剂,其为结合了酸功能与加氢脱氢功能和任选的至少一种粘合基质的双功能类型。酸功能由具有表面酸性的具有高表面积(通常150至800m^2/g)的载体提供,例如卤化(特别是氯化或氟化)氧化铝、铝和硼的氧化物的组合、无定形二氧化硅-氧化铝和沸石。加氢-脱氢功能由至少一种来自周期表第VIB族的金属和/或至少一种来自第VIII族的金属提供。

[0203] 优选地,一种或多种加氢裂化催化剂包含加氢脱氢功能物,所述加氢脱氢功能物包含至少一种选自铁、钴、镍、钌、铑、钯和铂且优选选自钴和镍的第VIII族金属。优选地,所述一种或多种催化剂还包含单独或作为混合物的至少一种选自铬、钼和钨,并且优选选自钼和钨的第VIB族金属。NiMo、NiMoW或NiW类型的加氢脱氢功能物是优选的。

[0204] 优选地,一种或多种加氢裂化催化剂中第VIII族金属的含量有利地为0.5重量％至15重量％,优选为1重量％至10重量％,百分比表示为氧化物相对于催化剂的总重量的重量百分比。当金属为钴或镍时,金属含量分别表示为CoO和NiO。

[0205] 优选地,一种或多种加氢裂化催化剂中第VIB族金属的含量有利地为5重量％至35重量％,优选10重量％至30重量％,百分比表示为氧化物相对于催化剂的总重量的重量百分比。当金属为钼或钨时,金属含量分别表示为MoO_3和WO_3。

[0206] 一种或多种加氢裂化催化剂还可任选地包含至少一种沉积在催化剂上且选自磷、硼和硅,任选至少一种来自第VIIA族的元素(优选氯、氟),任选至少一种来自第VIIB族的元素(优选锰)和任选至少一种来自第VB族的元素(优选铌)的助催化剂元素。

[0207] 优选地,一种或多种加氢裂化催化剂包含至少一种选自氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、铝酸盐、氧化铝-氧化硼、氧化镁、二氧化硅-氧化镁、氧化锆、氧化钛或粘土(单独或作为混合物),并且优选氧化铝或二氧化硅-氧化铝(单独或作为混合物)的氧化物类型的无定形或结晶差的多孔矿物基质。

[0208] 优选地,二氧化硅-氧化铝含有大于50重量％的氧化铝,优选大于60重量％的氧化铝。

[0209] 优选地,一种或多种加氢裂化催化剂还任选地包含选自Y沸石、优选选自USY沸石的沸石,其单独或与来自β、ZSM-12、IZM-2、ZSM-22、ZSM-23、SAPO-11、ZSM-48或ZBM-30沸石(单独或作为混合物)的其它沸石组合。优选地,沸石是单独的USY沸石。

[0210] 在所述催化剂包含沸石的情况下,一种或多种加氢裂化催化剂中沸石的含量有利地为0.1重量％至80重量％,优选3重量％至70重量％,百分比表示为沸石相对于催化剂的总重量的百分比。

[0211] 优选的催化剂包含至少一种来自第VIB族的金属和任选地至少一种来自第VIII族的非贵金属、至少一种助催化剂元素和优选磷、至少一种Y沸石和至少一种氧化铝粘合剂,并且优选由组成。

[0212] 甚至更优选的催化剂包含镍、钼、磷、USY沸石和任选的β沸石和氧化铝,并且优选由其组成。

[0213] 另一种优选的催化剂包含镍、钨、氧化铝和二氧化硅-氧化铝,并且优选由其组成。

[0214] 另一种优选的催化剂包含镍、钨、USY沸石、氧化铝和二氧化硅-氧化铝,并且优选由其组成。

[0215] 所述加氢裂化催化剂例如为挤出物的形式。

[0216] 在一种变体中,步骤c″)中使用的加氢裂化催化剂包含加氢脱氢功能物,所述加氢脱氢功能物包含至少一种选自单独或作为混合物的钯和铂的第VIII族贵金属。第VIII族贵金属的含量有利地为0.01重量%至5重量%,优选为0.05重量%至3重量%,百分比表示为氧化物(PtO或PdO)相对于催化剂的总重量的重量百分比。

[0217] 根据本发明的另一方面,如上所述的加氢裂化催化剂还包含一种或多种含有氧和/或氮和/或硫的有机化合物。这种催化剂通常用术语“加添加剂的催化剂”表示。通常,有机化合物选自包含一个或多个选自羧基、醇、硫醇、硫醚、砜、亚砜、醚、醛、酮、酯、碳酸酯、胺、腈、酰亚胺、肟、脲和酰胺官能团的化学官能团的化合物或包含呋喃环的化合物或糖。

[0218] 步骤a)、b)、c)、c′)或c″)的催化剂的制备是已知的并且通常包括浸渍第VIII族金属和第VIB族金属(当存在时)的步骤,并且任选地将磷和/或硼浸渍到载体上,然后干燥,然后任选地煅烧。在加添加剂的催化剂的情况下,通常在引入有机化合物后通过简单干燥而不进行煅烧来进行制备。术语“煅烧”在此应理解为是指在含有空气或氧气的气体下在大于或等于200℃的温度下的热处理。在用于该方法的步骤之前,催化剂通常进行硫化以形成活性实体。步骤a)的催化剂还可以是以其还原形式使用的催化剂,因此在其制备中涉及还原步骤。

[0219] 进料至a)、b)、c)、c′)或c″)的反应段的包含氢气的气体物流可以由氢气供应和/或有利地从步骤d)和/或任选的步骤e)获得的再循环氢气组成。优选地,在每个反应器(特别是串联操作的反应器)的入口处和/或在从反应段的第二催化床开始的每个催化床的入口处有利地引入包含氢气的附加气体物流。这些附加的气体物流也称为冷却物流。它们使得可以控制反应器中的温度,在该反应器中进行的反应通常是高度放热的。

[0220] 任选地,步骤a)、b)、c)、c′)或c″)中的每一个可使用位于反应段上游的加热段,并且在其中加热进入的流出物以达到合适的温度。因此,所述任选的加热段可以包括一个或多个换热器,优选允许加氢处理和/或加氢裂化流出物与进料至步骤b)、c)和c′)的原料之间的热交换,和/或预热炉。

[0221] 然而,在相对高的温度下以渐增的曲线进行步骤b)任选使得可以消除对加热装置的需要或至少减少步骤b)的加氢脱金属催化段和步骤c)的加氢处理催化剂段之间的热量需求。

[0222] 分离步骤d)

[0223] 根据本发明,该处理方法包括分离步骤d),其有利地在至少一个洗涤/分离段中进行,至少进料有由步骤c)获得的加氢处理流出物,或由任选步骤c′)和c”)获得的加氢裂化流出物和水溶液,以获得至少一种气态流出物、含水流出物和基于烃的流出物。

[0224] 步骤d)结束时获得的气态流出物有利地包含氢气,优选包含至少80体积%、优选至少85体积%的氢气。有利地,所述气态流出物可以至少部分再循环至选择性加氢步骤a)和/或加氢脱金属步骤b)和/或加氢处理步骤c)和/或加氢裂化步骤c′)和/或加氢裂化步骤c″)。

[0225] 步骤d)结束时获得的含水流出物有利地包含铵盐和/或盐酸。

[0226] 该分离步骤d)使得特别可以除去氯化铵盐,并因此限制由于氯化铵盐的沉淀而造成堵塞的风险,特别是在本发明方法的输送管线中和/或段中和/或用于输送至蒸汽裂化器的输送管线中,所述氯化铵盐通过氯离子与铵离子之间的反应形成,所述氯离子通过在步骤c)期间氯化化合物的加氢而释放,特别以HCl的形式,然后溶解在水中,所述铵离子通过含氮化合物的加氢以NH_3形式产生,特别是在步骤c)期间,和/或通过注入胺提供,然后溶解在水中。其还可以除去由氢离子和氯离子反应形成的盐酸。

[0227] 根据待处理的初始原料中的氯化化合物的含量,可以在选择性加氢步骤a)和/或加氢脱金属步骤b)和/或加氢处理步骤c)和/或加氢裂化步骤c′)和/或分离步骤d)的上游或中间,优选在加氢处理步骤c)的上游注入含有胺,例如单乙醇胺、二乙醇胺和/或单二乙醇胺的物流,以确保足够量的铵离子与加氢处理步骤c)期间形成的氯离子结合,从而可以限制盐酸的形成,并因此限制分离段下游的腐蚀。

[0228] 有利地,分离步骤d)包括在洗涤/分离段的上游将水溶液,优选水注入由步骤c)获得的加氢处理流出物或由任选步骤c′)和c″)获得的加氢裂化流出物中,以便至少部分地溶解氯化铵盐和/或盐酸,从而改善氯化杂质的除去并减少由于氯化铵盐的积累而导致的堵塞的风险。

[0229] 分离步骤d)有利地在50至450℃、优选100至440℃、优选200至420℃的温度下进行。重要的是在该温度范围内进行所述步骤(因此不将步骤c)的流出物冷却太多),存在由于氯化铵盐的沉淀而导致管线堵塞的风险。有利地,分离步骤d)在接近于步骤a)、b)和/或c)中使用的压力、优选1.0至20.0MPa的压力下进行,以促进氢气的再循环。

[0230] 步骤d)的洗涤/分离段可以至少部分地在共同的或单独的洗涤和分离设备中进行,这些设备是公知的(可以在各种压力和温度下操作的分离容器、泵、换热器、洗涤塔等)。

[0231] 在本发明的一个任选的实施方案中,分离步骤d)包括将水溶液注入从步骤c)获得的加氢处理流出物中,随后是洗涤/分离段,其有利地包括用于获得至少一种含有铵盐的含水流出物、经洗涤的基于烃的液体流出物和经部分洗涤的气态流出物的分离阶段。随后可以在倾析容器中分离含有铵盐的含水流出物和经洗涤的基于烃的液体流出物,以获得所述基于烃的流出物和所述含水流出物。所述经部分洗涤的气态流出物可以并行地引入到洗涤塔中,其中其相对于含水物流逆流循环,所述含水物流优选与注入加氢处理流出物中的水溶液具有相同性质,这使得至少可以部分且优选完全除去部分洗涤的气态流出物中所含的盐酸和CO_2,从而获得所述气态流出物(优选基本上包含氢气)和酸性含水物流。从倾析容器获得的所述含水流出物可以任选地与所述酸性含水物流混合,并且任选地作为与所述酸性含水物流的混合物用于水再循环回路中,以进料至分离步骤d),进入洗涤/分离段上游的所述水溶液和/或进入洗涤塔中的所述含水物流。所述水再循环回路可以包括水和/或碱性溶液的供应和/或除去溶解的盐的排放。

[0232] 包含氢气的气态流出物的纯化可以通过已知技术(吹扫、胺洗涤、变压吸附或PSA等)进行。优选地,包含氢气的气态流出物的纯化至少通过胺洗涤塔进行,使得能够至少部分地除去在可再生来源的酯官能团的脱羧过程中形成的二氧化碳。单乙醇胺、二乙醇胺和/或单二乙醇胺是可以在塔中用于洗涤气体的胺的实例。

[0233] 在本发明的另一个任选的实施方案中,分离步骤d)可以有利地包括“高压”洗涤/

分离段,其在接近选择性加氢步骤a)和/或加氢脱金属步骤b)和/或加氢处理步骤c)和/或任选的加氢裂化步骤c′)的压力,优选1.0至20.0MPa的压力下操作,以利于氢气的再循环。步骤d)的该任选的“高压”段可以配备“低压”段,以便获得不含在高压下溶解的一部分气体并且旨在直接在蒸汽裂化方法中处理或任选地被送至分馏步骤e)的基于烃的液体馏分。

[0234] 从分离步骤d)获得的一种或多种气体馏分可以进行额外的一次或多次纯化和分离,以回收可以在步骤a)和/或b)和/或c)和/或c′)和/或c″)的上游再循环的至少一种富氢气体和/或轻质烃,尤其是乙烷、丙烷和丁烷,其可有利地单独或作为混合物送入蒸汽裂化步骤f)的一个或多个炉中从而提高烯烃的总产率。

[0235] 将从分离步骤d)获得的基于烃的流出物部分或全部直接送至蒸汽裂化单元的入口,或送至任选的分馏步骤e)。优选地,将基于烃的液体流出物部分或全部、优选全部送入分馏步骤e)。

[0236] 分馏步骤e)(任选的)

[0237] 根据本发明的方法可以包括分馏从步骤d)获得的全部或部分、优选全部基于烃的流出物的步骤,以获得至少一种气体物流和至少两种基于烃的液体物流,所述两种基于烃的液体物流为至少一种包含沸点低于或等于175℃、特别是80℃至175℃的化合物的石脑油馏分,和一种包含沸点高于175℃的化合物的烃馏分。

[0238] 步骤e)尤其可以除去溶解在基于烃的液体流出物中的气体,例如氨、硫化氢和具有1至4个碳原子的轻质烃。

[0239] 任选的分馏步骤e)有利地在小于或等于1.0MPa绝对压力、优选0.1至1.0MPa绝对压力的压力下进行。

[0240] 根据一个实施方案,步骤e)可以在有利地包括至少一个配备有包括回流容器的回流回路的汽提塔的段中进行。所述汽提塔进料有由步骤d)获得的基于烃的液体流出物和蒸汽物流。由步骤d)获得的基于烃的液体流出物可以任选地在进入汽提塔之前被加热。因此,最轻质化合物被夹带至塔顶并进入包括回流容器的回流回路,其中进行气/液分离。包含轻质烃的气相作为气体物流从回流容器中取出。包含沸点低于或等于175℃的化合物的石脑油馏分有利地从回流容器中取出。包含沸点高于175℃的化合物的烃馏分有利地在汽提塔的底部取出。

[0241] 根据其它实施方案,分馏步骤e)可涉及汽提塔,随后是蒸馏塔或仅蒸馏塔。

[0242] 任选混合的包含沸点低于或等于175℃的化合物的石脑油馏分和包含沸点高于175℃的化合物的馏分可全部或部分送至蒸汽裂化单元中,在其出口处,可以(重新)形成烯烃以参与聚合物的形成。优选地,仅将所述馏分的一部分送至蒸汽裂化单元;剩余部分的至少一部分任选地在该方法的至少一个步骤中再循环和/或送至燃料储存单元,例如石脑油储存单元、柴油储存单元或煤油储存单元,所述燃料由传统石油基原料产生。

[0243] 根据一个优选的实施方案,将包含沸点低于或等于175℃的化合物的石脑油馏分全部或部分送至蒸汽裂化单元,而包含沸点高于175℃的化合物的馏分再循环至步骤a)和/或b)和/或c)和/或c′)和/或送至燃料储存单元。

[0244] 在一个具体实施方案中,任选的分馏步骤e)使得除了气体物流之外还可以获得包含沸点低于或等于175℃、优选80至175℃的化合物的石脑油馏分和包含沸点高于175℃且低于385℃的化合物的柴油馏分,以及包含沸点高于或等于385℃的化合物的烃馏分,称为

重质烃馏分。石脑油馏分可以全部或部分地送至蒸汽裂化单元和/或从常规石油基原料获得的石脑油池;它也可以再循环;柴油馏分也可全部或部分送至蒸汽裂化单元,或送至从常规石油基原料获得的柴油池,或可以再循环;重质馏分就其本身而言可以至少部分地被送至蒸汽裂化单元,或者可以再循环,尤其是再循环至步骤c′)或步骤c″)。

[0245] 在另一个具体实施方案中,将由步骤e)获得的包含沸点低于或等于175℃的化合物的石脑油馏分分馏成包含沸点为80℃至175℃的化合物的重质石脑油馏分和包含沸点低于80℃的化合物的轻质石脑油馏分,将至少一部分所述重质石脑油馏分送至芳族联合装置,该芳族联合装置包括至少一个石脑油重整步骤以生产芳族化合物。根据该实施方案,将至少一部分轻质石脑油馏分送至下述的蒸汽裂化步骤f)。

[0246] 由分馏步骤e)产生的一种或多种气体馏分可以经历附加的一个或多个纯化和分离,以回收至少轻质烃,特别是乙烷、丙烷和丁烷,其可以有利地单独或作为混合物被送至蒸汽裂化步骤f)的一个或多个炉,以提高烯烃的总产率。

[0247] 含有沸点高于175℃的化合物的馏分的再循环

[0248] 可以回收从分馏步骤e)获得的包含沸点高于175℃的化合物的馏分的至少一部分以构成再循环物流,将其送至根据本发明方法的至少一个反应步骤的上游或直接送至至少一个反应步骤,特别是选择性加氢步骤a)和/或加氢脱金属步骤b)和/或加氢处理步骤c)和/或加氢裂化步骤c′)和/或加氢裂化步骤c″)。任选地,可以将再循环物流的一部分送至任选的步骤a0)。

[0249] 再循环物流可以以单次注入进料至所述反应步骤a)和/或b)和/或c)和/或c′)和/或c″),或者可以分成几个部分以多次注入进料至反应步骤,即注入到不同的催化床中。

[0250] 有利地,调节包含沸点高于175℃的化合物的馏分的再循环物流的量,使得再循环物流与包含塑料热解油的原料和来自可再生资源的原料(即进料至整个方法的待处理原料)之间的重量比小于或等于10,优选小于或等于5,并且优选大于或等于0.001,优选大于或等于0.01,并且优选大于或等于0.1。非常优选地,调节再循环物流的量使得再循环物流与包含塑料热解油的原料和来自可再生资源的原料之间的重量比为0.2至5。

[0251] 根据一种优选的变体,将由分馏步骤e)获得的包含沸点高于175℃的化合物的馏分的至少一部分送至加氢裂化步骤c′)(当其存在时)。

[0252] 根据另一种优选的变体,将由分馏步骤e)获得的包含沸点高于175℃的化合物的馏分的至少一部分送至第二加氢裂化步骤c″)(当其存在时)。

[0253] 将包含沸点高于175℃的化合物的馏分的一部分再循环至根据本发明方法的至少一个反应步骤中或其上游,并且尤其再循环至加氢裂化步骤c′)和/或c″)有利地使得可以增加沸点低于175℃的石脑油馏分的产率。再循环还使得能够稀释杂质并且此外能够控制一个或多个反应步骤中的温度,所述步骤中所涉及的反应可能是高度放热的。

[0254] 可以在包含沸点高于175℃的化合物的馏分的再循环中设置排放物。取决于该方法的操作条件,所述排放物可以是相对于进入的原料而言,0至10重量%,并且优选0.5重量%至5重量%的包含沸点高于175℃的化合物的馏分。

[0255] 从步骤d)获得的基于烃的流出物和/或从步骤e)获得的沸点低于或等于175℃的石脑油馏分的再循环

[0256] 可以回收从分离步骤d)获得的基于烃的流出物的一部分或从任选的分馏步骤e)

获得的沸点低于或等于175℃的石脑油馏分的一部分以构成再循环物流,将其送至根据本发明方法的至少一个反应步骤的上游或直接送至至少一个反应步骤,特别是选择性加氢步骤a)和/或加氢脱金属步骤b)和/或加氢处理步骤c)。任选地,可以将再循环物流的一部分送至任选的预处理步骤a0)。

[0257] 优选地,将从分离步骤d)获得的基于烃的流出物或从任选的分馏步骤e)获得的沸点低于或等于175℃的石脑油馏分的至少一部分进料至加氢处理步骤c)。

[0258] 有利地,调节再循环物流(即获得的再循环产物的部分)的量,使得再循环物流与包含塑料热解油的原料和来自可再生资源的原料(即进料至整个方法的待处理原料)的重量比小于或等于10,优选小于或等于5,并且优选大于或等于0.001,优选大于或等于0.01,并且优选大于或等于0.1。非常优选地,调节再循环物流的量使得再循环物流与包含塑料热解油的原料和来自可再生资源的原料之间的重量比为0.2至5。

[0259] 有利地,对于该方法的起始阶段,可以使用该方法外部的烃馏分作为再循环物流。本领域技术人员随后将知道如何选择所述烃馏分。

[0260] 将所获得的产物的一部分再循环至根据本发明的方法的至少一个反应步骤中或其上游有利地使得可以首先稀释杂质,其次控制一个或多个反应步骤中的温度,所述反应步骤中所涉及的反应可以是高度放热的。

[0261] 通过根据本发明的方法处理塑料热解油和来自可再生资源的原料而由此获得的所述基于烃的流出物或一个或多个所述基于烃的物流具有与进入蒸汽裂化单元的原料的规格相容的组成。特别地,基于烃的流出物或一个或多个所述基于烃的物流的组成优选使得:

[0262] -金属元素的总含量小于或等于5.0重量ppm,优选小于或等于2.0重量ppm,优选小于或等于1.0重量ppm,并且优选小于或等于0.5重量ppm,其中:

[0263] 硅元素(Si)的含量小于或等于1.0重量ppm,优选小于或等于0.6重量ppm,并且

[0264] 铁元素(Fe)的含量小于或等于100重量ppb,

[0265] -硫含量小于或等于500重量ppm,优选小于或等于200重量ppm,

[0266] -氧含量小于或等于0.5重量%,优选小于0.1重量%,

[0267] -氮含量小于或等于100重量ppm,优选小于或等于50重量ppm,并且优选小于或等于5重量ppm,

[0268] -沥青质含量小于或等于5.0重量ppm,

[0269] -氯元素的总含量小于或等于10重量ppm,优选小于1.0重量ppm,

[0270] -烯属化合物(单烯烃和二烯烃)的含量小于或等于5.0重量%,优选小于或等于2.0重量%,优选小于或等于0.1重量%。

[0271] 含量以相对于考虑的物流的总重量的相对重量浓度、重量百分比(%)、按重量计百万分之几(ppm)或按重量计十亿分之几(ppb)形式给出。

[0272] 因此,根据本发明的方法使得可以一起处理塑料热解油和源自可再生资源的原料以获得可以完全或部分注入蒸汽裂化单元中的流出物。

[0273] 蒸汽裂化步骤f)(任选的)

[0274] 由分离步骤d)获得的基于烃的流出物或由任选步骤e)获得的两种基于烃的液体物流中的至少一种可以完全或部分地送至蒸汽裂化步骤f)。

[0275] 有利地,由分离步骤d)和/或分馏步骤e)获得的且含有乙烷、丙烷和丁烷的一种或多种气体馏分也可以完全或部分地送至蒸汽裂化步骤f)。

[0276] 所述蒸汽裂化步骤f)有利地在至少一个热解炉中,在700至900℃、优选750至850℃的温度和0.05至0.3MPa相对压力下进行。基于烃的化合物的停留时间通常小于或等于1.0秒(记为s),优选0.1至0.5秒。蒸汽有利地在任选的蒸汽裂化步骤f)的上游且在分离(或分馏)之后引入。有利地以蒸汽形式引入的水的量有利地为0.3至3.0kg水/kg进入步骤f)的基于烃的化合物。任选的步骤f)优选在多个并联的热解炉中进行,以便使操作条件适应进料至步骤f)并且特别是从步骤e)获得的各种物流,并且还管理管除焦时间。炉包括一根或多根平行排列的管。炉也可以表示一组并联操作的炉。例如,炉可以专用于裂化包含沸点低于或等于175℃的化合物的石脑油馏分。

[0277] 来自各种蒸汽裂化炉的流出物通常在分离之前重新组合以构成流出物。应当理解,蒸汽裂化步骤f)包括蒸汽裂化炉,而且还包括本领域技术人员公知的与蒸汽裂化相关的子步骤。这些子步骤可特别包括换热器、塔和催化反应器以及再循环到炉中。塔通常使得可以分馏流出物,以回收至少一种包含氢气和含有2至5个碳原子的化合物的轻质馏分、和包含热解汽油的馏分、和任选地包含热解油的馏分。塔使得可以分离分馏轻质馏分的各种成分,以便回收至少一种富含乙烯的馏分(C_2馏分)和富含丙烯的馏分(C_3馏分)和任选富含丁烯的馏分(C_4馏分)。催化反应器尤其使得可以进行C_2、C_3、甚至C_4馏分和热解汽油的加氢。饱和化合物,特别是含有2至4个碳原子的饱和化合物,有利地再循环至蒸汽裂化炉,以提高烯烃的总产率。

[0278] 该蒸汽裂化步骤f)使得可以获得至少一种包含含有2、3和/或4个碳原子的烯烃(即C2、C3和/或C4烯烃)的流出物,其含量令人满意,特别是相对于所考虑的蒸汽裂化流出物的重量,大于或等于30重量%、特别是大于或等于40重量%、或甚至大于或等于50重量%的包含2、3和4个碳原子的总烯烃。所述C_2、C_3和C_4烯烃随后可以有利地用作聚烯烃单体。

[0279] 根据本发明的一个优选实施方案,用于处理包含热解油的原料和源自可再生资源的原料的方法包括以下步骤序列,并且优选由以下步骤序列组成,并且优选按照给定的顺序:

[0280] b)加氢脱金属,c)加氢处理,d)分离,或

[0281] b)加氢脱金属,c)加氢处理,d)分离,e)分馏,或

[0282] b)加氢脱金属,c)加氢处理,d)分离,e)分馏和将包含沸点低于或等于175℃的化合物的馏分再循环至加氢处理步骤c)

[0283] 以便产生流出物,其中至少一部分与蒸汽裂化单元中的处理相容。

[0284] 根据本发明的另一个优选实施方案,处理包含热解油的原料的方法包括以下步骤序列,优选由以下步骤序列组成,并且优选按照给定的顺序:

[0285] b)加氢脱金属,c)加氢处理,c′)加氢裂化,d)分离,或

[0286] b)加氢脱金属,c)加氢处理,c′)加氢裂化,d)分离,e)分馏,或

[0287] b)加氢脱金属,c)加氢处理,c′)加氢裂化,d)所有分离,e)分馏和将包含沸点高于175℃的化合物的馏分再循环至加氢裂化步骤c′)和将包含沸点低于或等于175℃的化合物的馏分再循环至加氢处理步骤c)

[0288] 以便产生流出物,其中至少一部分与蒸汽裂化单元中的处理相容。

[0289] 所有实施方案可以另外包括预处理步骤a0),优选由所述所有步骤组成。

[0290] 所有实施方案可以另外包括选择性加氢步骤a),优选由所述所有步骤组成。

[0291] 所有实施方案可以另外包括蒸汽裂化步骤f),优选由所述所有步骤组成。

[0292] 使用的分析方法

[0293] 用于确定各种物流、特别是待处理原料和流出物的特征的分析方法和/或标准是本领域技术人员已知的。下面特别以信息的方式列出它们。也可以使用其它被认为等效的方法,特别是等效的IP、EN或ISO方法:

[0294] 表1

[0295]

描述	方法
密度@15℃	ASTM D4052
硫含量	ISO 20846
氮含量	ASTM D4629
酸值	ASTM D664
溴值	ASTM D1159
基于马来酸酐值的二烯烃含量	MAV 方法(1)
含氧分子含量	燃烧+红外
链烷烃含量	UOP990-11
环烷烃和烯烃含量	UOP990-11
芳族化合物含量	UOP990-11
卤素含量	ASTM D7359
氯化物含量	ASTM D7536
金属含量:	ASTM D5185
P	
Fe	
Si	
Na	
B	
模拟蒸馏	ASTMD2887

[0296] (1)文章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(2007)卷,第1期,第57-68页中描述的MAV方法。

附图说明

[0297] 关于图1至图2中提到的要素的信息使得能够更好地理解本发明,而所述发明不限于图1至图2所示的特定实施方案。所呈现的各种实施方案可以单独使用或彼此组合使用,对组合没有任何限制。

[0298] 图1表示本发明方法的具体实施方案的方案,包括:

[0299] -在富氢气体2和任选的由物流3提供的胺的存在下,在至少一个包含至少一种选择性加氢催化剂的固定床反应器中进行的包含塑料热解油的原料1的任选的选择性加氢步骤a),以获得流出物4;

[0300] -在氢气5的存在下,在至少一个包含至少一种加氢脱金属催化剂的固定床反应器中进行的从步骤a)获得的流出物4的加氢脱金属步骤b),以获得脱金属流出物6;

[0301] -在氢气7的存在下,在至少一个包含至少一种加氢处理催化剂的固定床反应器中进行的从步骤b)获得的流出物的至少一部分的加氢处理步骤c),以获得加氢处理流出物8;

[0302] 并且其中将源自可再生资源的原料20引入加氢处理步骤c)中(该原料也可以部分或全部引入步骤a)和/或b)中(未示出));

[0303] -在氢气9存在下,在至少一个包含至少一种加氢裂化催化剂的固定床反应器中进行的从步骤c)获得的流出物8的至少一部分的任选的加氢裂化步骤c′),以获得加氢裂化流出物10;

[0304] -在洗涤水溶液11的存在下进行的流出物10的分离步骤d),使得可以获得至少一种包含氢气的馏分12、包含溶解的盐的含水馏分13和基于烃的液体馏分14;

[0305] -分馏基于烃的液体馏分14的任选步骤d),使得可以获得至少一种气体馏分15、包含沸点低于或等于175℃的化合物的烃馏分16和包含沸点高于175℃的化合物的烃馏分17。

[0306] 在步骤d)或e)结束时,将至少一部分加氢处理的基于烃的液体流出物16送至蒸汽裂化方法(未示出)。

[0307] 任选地,包含沸点低于或等于175℃的化合物的所述烃馏分16的一部分构成分别进料至步骤a)和/或b)和/或c)的再循环物流16a和/或16b和/或16c。

[0308] 任选地,包含沸点高于175℃的化合物的馏分17的一部分进料至加氢裂化步骤c′)(馏分17a),另一部分17b构成排放物。

[0309] 图2表示本发明方法的另一个具体实施方案的方案,其基于图1的方案。该方案特别包括第二加氢裂化步骤c″),其中将由步骤e)获得的包含沸点高于175℃的化合物的馏分17进料至该第二加氢裂化步骤c")(馏分17a),该第二加氢裂化步骤c")在至少一个包含至少一种加氢裂化催化剂的固定床反应器中进行并进料有氢气18。将加氢裂化流出物19再循环至分离步骤d)。馏分17的另一部分构成排放物17b。

[0310] 代替在选择性加氢步骤a)的入口处注入胺物流3,可以将其注入步骤b)、c)、c′)和d)的入口处或者不注入它,这取决于原料的特性。

[0311] 图1至图2仅示出了主要步骤和主要物流,以便更好地理解本发明。可以清楚地理解,即使没有示出,操作所需的所有设备都存在(容器、泵、换热器、炉、塔等)。还应当理解,如上所述,富含氢气的气体物流(供应或再循环)可以在每个反应器或催化床的入口处或者在两个反应器或两个催化床之间注入。也可以使用本领域技术人员公知的用于纯化和再循环氢气的方法。

实施例

[0312] 实施例1(根据本发明)

[0313] 在该方法中处理的原料1是塑料热解油。在该方法中处理的原料2是源自可再生资

源(菜籽油)的原料。将塑料热解油进料至加氢脱金属步骤b)。将菜籽油进料至加氢处理步骤c)。所述原料的特性如表2所示。

[0314] 表2:原料特性

[0315]

描述	方法	单位	原料1 塑料热解油	原料2 菜籽油
密度@15℃	ASTM D4052	g/cm^3	0.7982	0.9201
硫含量	ISO 20846	重量 ppm	71	4
氮含量	ASTM D4629	重量 ppm	871	18.4

[0316]

溴含量	ASTM D1159	g/100g	50	18.4
含氧分子含量	燃烧+红外	重量%	0.46	11
氯化物含量	ASTM D7536	重量 ppm	95	0
金属含量:	ASTM D5185			
铁			2	<0.5
P		重量 ppm	6.27	10
Si		重量 ppm	22	0
模拟蒸馏	ASTM D2887			
0%		℃	60.0	319.5
10%		℃	133.7	570.7
30%		℃	199.1	600.9
50%		℃	270.5	607.0
70%		℃	334.7	611.7
90%		℃	403.4	616.0
100%		℃	574.5	660.6

[0317] 使原料1经历加氢脱金属步骤b),该步骤在固定床反应器中并在氢气5和氧化铝载CoMo型加氢脱金属催化剂的存在下、在表3中所示的条件下进行。

[0318] 表3:加氢脱金属步骤b)的条件

[0319]

加氢脱金属温度	℃	300
氢气分压	MPa绝对压力	3.1
H_2/HC(相对于原料体积的氢气体积覆盖率)	Nm^3/m^3	300
HSV(原料体积流量/催化剂体积)	h^{-1}	1

[0320] 从加氢脱金属步骤b)获得的流出物(其对应于液体流出物6)的特性示于表4中:

[0321] 表4:从加氢脱金属步骤b)获得的流出物的特性

[0322]

描述	方法	单位	从步骤 b)获得的流出物(6)
密度@15℃	ASTM D4052	g/cm^3	0.7921
硫含量	ASTM D5453	重量 ppm	37.8
氮含量	ASTM D4629	重量 ppm	586.3
溴含量	ASTM D1159	g/100 g	20.13
含氧分子含量	燃烧+红外	重量%	0
氯化物含量	ASTM D7536	重量 ppm	4.7
金属含量:	ASTM D5185		
铁		重量 ppm	1.4
P		重量 ppm	1.4
Si		重量 ppm	< 1

[0323] 由加氢脱金属步骤b)获得的流出物6经历根据本发明的加氢处理步骤c)。源自可再生资源20的原料2也被引入加氢处理步骤c)中。在加氢处理步骤c)中进料的原料是由50重量%由塑料热解油加氢脱金属获得的流出物和50重量%菜籽油组成的混合物。

[0324] 加氢处理步骤c)在固定床反应器中并在氢气7和氧化铝载NiMo型加氢处理催化剂存在下在表5中所示的条件下进行。

[0325] 表5:加氢处理步骤c)的条件

[0326]

加氢处理温度	℃	310
氢气分压	MPa绝对压力	5.1
H_2/HC(相对于原料体积的氢气体积覆盖率)	Nm^3/m^3	700
HSV(原料体积流量/催化剂体积)	h^{-1}	0.5

[0327] 由加氢处理步骤c)获得的流出物8经历根据本发明的分离步骤d),其中将水物流11注入由加氢处理步骤c)获得的流出物中;然后将混合物送入分离步骤d)并在用于洗涤酸性气体的塔中进行处理。在酸性气体洗涤塔的顶部获得气体馏分,而在底部,两相分离容器使得可以分离含水相和液相。气体洗涤塔和两相分离器在高压下运行。然后将液相送入低压容器以回收被排放的第二气体馏分和液体流出物。表6中示出了在加氢处理步骤c)的出口处获得的各种产物和各种馏分的产率(产率对应于获得的各种产物的重量相对于原料的重量的比率,以百分比表示,并以%w/w示出)。

[0328] 表6:在加氢处理步骤c)的出口处获得的各种产物和馏分的产率

[0329]

H2S-NH3	%m/m	0.1
CO	%m/m	0.1
CO_2	%m/m	0.6
H2O[%]	%m/m	4.0
C_1-C_4	%m/m	2.7
PI-180℃馏分	%m/m	11.8
180℃+馏分	%m/m	82.8

总计	%m/m	102.0

[0330] 从分离步骤d)获得的流出物(其对应于液体流出物14)的特性示于表7中:

[0331] 表7:从分离步骤d)获得的流出物14的特性

[0332]

描述	方法	单位	流出物(14)
密度@15℃	ASTM D4052	g/cm3	0.7908
硫含量	ASTM D5453	重量 ppm	4.5
氮含量	ASTM D4629	重量 ppm	2.2
溴含量	ASTM D1159	g/100 g	<0.8
含氧分子含量	燃烧+红外	重量%	<0.1
氯化物含量	ASTM D7536	重量 ppm	未检出
铁含量	ASTM D5185	重量 ppb	未检出
总金属含量		重量 ppm	未检出

[0333] 从分离步骤d)获得的基于烃的流出物14具有与蒸汽裂化单元相容的组成,因为:

[0334] -其不含任何烯烃(单烯烃和二烯烃);

[0335] -其不含任何氯(含量未检出且低于蒸汽裂化原料所需的限值);

[0336] -其不含任何铁(Fe)或任何金属(金属含量未检出且低于蒸汽裂化原料所需的限值,即对于金属≤5.0重量ppm,并且非常优选≤1重量ppm;并且对于Fe≤100重量ppb);

[0337] -最后,其含有极少的硫(5.5重量ppm)和极少的氮(1.8重量ppm),这些含量远低于蒸汽裂化原料所需的限值(对于S和N,≤500重量ppm,优选≤200重量ppm)。

[0338] 从分离步骤d)获得的流出物14包含约11.8%的沸点低于或等于180℃的石脑油类型的化合物。

[0339] 流出物14可以直接送至蒸汽裂化步骤f)。

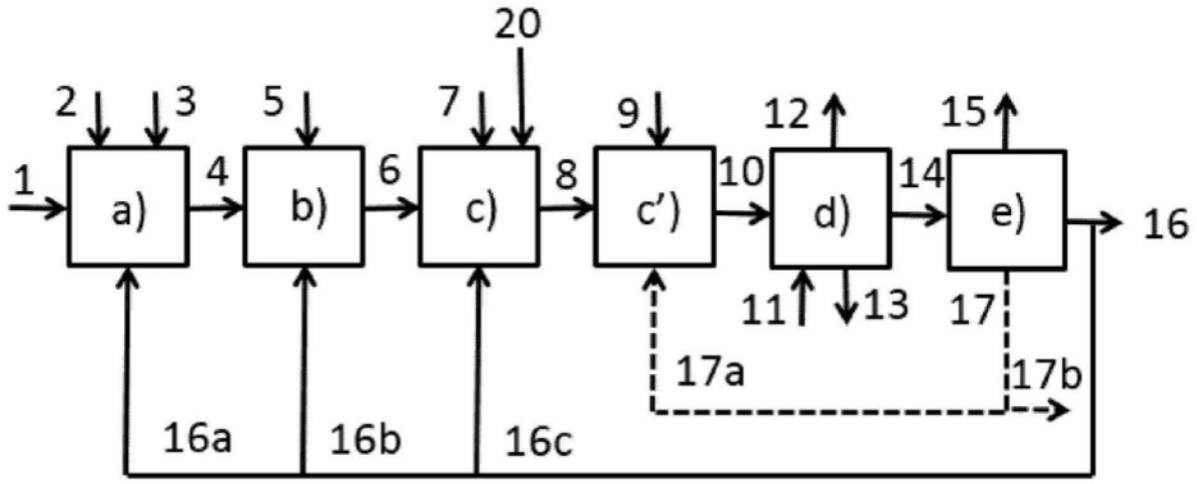

20
2
3
5
7
9
12
15
1
a)
4
b)
6
c)
8
c')
10
d)
14
e)
16
11
13
17
17a
17b
16a
16b
16c

图1

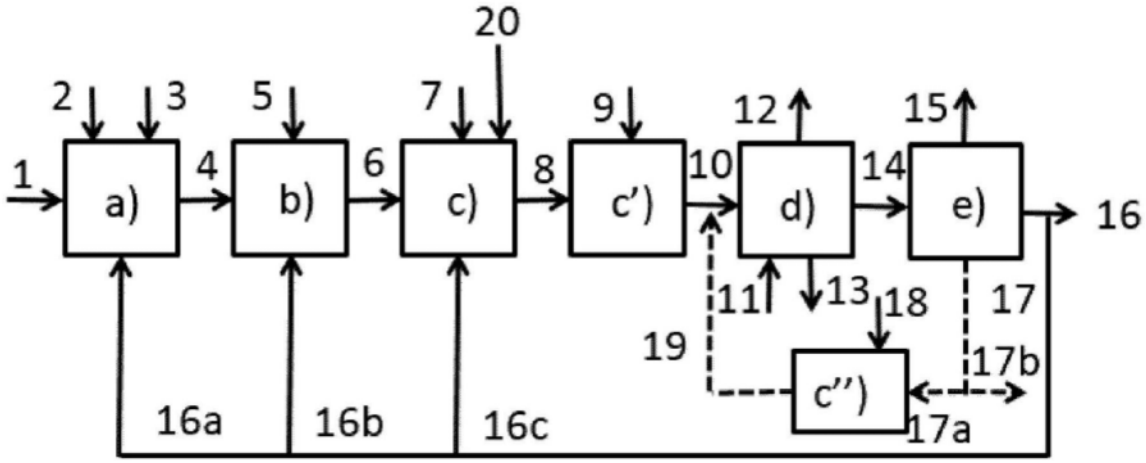

20
2
3
5
7
9
12
15
1
a)
4
b)
6
c)
8
c')
10
d)
14
e)
16
11
13
18
17
19
17b
c'')
17a
16a
16b
16c

图2