



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106062143 A

(43)申请公布日 2016.10.26

(21)申请号 201580008505.5

(22)申请日 2015.02.12

(30)优先权数据

61/939,100 2014.02.12 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.08.12

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2015/053010 2015.02.12

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/121371 EN 2015.08.20

(71)申请人 BP欧洲公司

地址 德国汉堡

(72)发明人 安德里亚斯·施莱费尔 杨红

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 杨青 穆德骏

(51)Int.Cl.

C10G 47/02(2006.01)

权利要求书2页 说明书11页

(54)发明名称

用非金属化含碳添加剂加氢裂化重油和残油的方法

(57)摘要

加氢处理重油和/或残油的方法,所述方法包含以下步骤:将非金属化含碳材料与含氧气体在至少120℃的温度下接触以形成非金属化含碳添加剂,和将所述重油和/或残油与所述非金属化含碳添加剂在含氢气体存在下在250℃至600℃的温度下接触。

1. 加氢处理重油和/或残油的方法,所述方法包含以下步骤:

(a)将非金属化含碳材料与含氧气体在至少120℃的温度下接触以形成非金属化含碳添加剂;和

(b)将所述重油和/或残油与所述非金属化含碳添加剂在含氢气体存在下在250℃至600℃的温度下接触。

2. 根据权利要求1的方法,其中所述非金属化含碳添加剂的平均孔径为至少2nm,优选从2nm至10nm,更优选从2.25nm至8nm,更加优选从2.5nm至6nm,并愈加优选从3nm至5nm。

3. 根据前述权利要求任一项的方法,其中所述非金属化含碳材料选自无烟煤焦、褐煤焦、炭黑、活性焦、石油焦、炉灰、来自煤的温克勒气化的灰尘、红泥、静电过滤器灰尘和旋风除尘器灰尘,优选其中所述非金属化含碳材料是褐煤焦。

4. 根据前述权利要求任一项的方法,其中所述非金属化含碳添加剂包含一种或多种金属,按所述非金属化含碳添加剂的重量计,所述一种或多种金属合并的量为至少6000ppm,优选从6000ppm至100000ppm,更优选从7000ppm至30000ppm,更加优选从8000ppm至20000ppm,愈加优选从9000ppm至15000ppm,并还更优选从10000ppm至13000ppm。

5. 根据权利要求4的方法,其中所述一种或多种金属选自VB(5)、VIB(6)和VIII(8)族的金属,优选选自VIII(8)族金属,并更优选所述金属是铁。

6. 根据前述权利要求任一项的方法,其中所述非金属化含碳添加剂在孔径分布中包含至少两个峰。

7. 所述非金属化含碳添加剂的累计孔体积的至少90%由具有至少2nm孔径的孔隙产生。

8. 根据前述权利要求任一项的方法,其中所述非金属化含碳添加剂的累计孔体积的至少50%、优选至少75%由具有至少5nm孔径的孔隙产生。

9. 根据前述权利要求任一项的方法,其中所述非金属化含碳添加剂的累计孔体积的至少30%、优选至少50%由具有至少10nm孔径的孔隙产生。

10. 根据前述权利要求任一项的方法,其中所述非金属化含碳添加剂的表面积从100m²/g至3000m²/g,优选从200m²/g至1000m²/g,更优选从300m²/g至800m²/g,更加优选从350m²/g至700m²/g,例如从400m²/g至650m²/g。

11. 根据前述权利要求任一项的方法,其中所述非金属化含碳添加剂的总孔体积从0.1cm³/g至5cm³/g,优选从0.2cm³/g至2cm³/g,更优选从0.3cm³/g至1.5cm³/g,更加优选从0.5cm³/g至1.25cm³/g,并愈加优选从0.7cm³/g至1cm³/g。

12. 根据前述权利要求任一项的方法,其中所述重油和/或残油与非金属化含碳添加剂在含氢气体存在下在从250℃至500℃、优选从400℃至490℃、更优选从425℃至485℃、更加优选从440℃至480℃并愈加优选从450℃至475℃的温度下接触。

13. 根据前述权利要求任一项的方法,其中所述非金属化含碳材料在200℃至600℃、更优选从250℃至450℃、更加优选从300℃至400℃并愈加优选从330℃至370℃的温度下与含氧气体接触。

14. 根据前述权利要求任一项的方法,其中所述非金属化含碳材料在分批方法中与含氧气体接触优选至少1小时、更优选从1小时至24小时、更加优选从2小时至12小时、愈加优选从3小时至10小时并还更优选从4小时至5小时的时间段。

15. 根据前述权利要求任一项的方法,其中所述非金属化含碳材料在连续方法中与含氧气体接触。

16. 根据前述权利要求任一项的方法,其中步骤(i)中氧分压是从约-999mbarg至约20barg,从约-500mbarg至约10barg,从约-250mbarg至约5barg,从约-200mbarg至约2barg,从约-150mbarg至约1barg或从约-100mbarg至约500mbarg。

17. 根据前述权利要求任一项的方法,其还包含以下步骤:在步骤(b)之前,优选在步骤(a)之前,将所述非金属化含碳材料和/或添加剂与酸接触。

18. 根据权利要求17的方法,其中所述酸为水溶液的形式,其中按所述水溶液的重量计,所述酸的存在量从1%至99%,优选从5%至95%,更优选从10%至90%,更加优选从20%至70%,愈加优选从25%至50%并且还更优选从30%至35%。

19. 根据权利要求17或权利要求18的方法,其中所述酸是无机酸,优选其中所述酸选自钨酸、硫酸、磷酸、硝酸、盐酸及其混合物,更优选其中所述酸是硝酸。

20. 用于加氢处理重油和/或残油的非金属化含碳添加剂,其中所述非金属化含碳添加剂包含非金属化含碳材料或由其组成,所述非金属化含碳材料在至少120℃的温度下已与含氧气体接触从而形成了所述非金属化含碳添加剂。

用非金属化含碳添加剂加氢裂化重油和残油的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及将重油和残油例如减压瓦斯油、常压渣油和减压渣油加氢裂化成具有实用性更高的较小分子的物质的方法。

背景技术

[0002] 重油和/或残油的加氢处理(其也可以称为加氢裂化、加氢精制、加氢转化、或氢化裂化/处理/转化/精制)是已知的工艺,其可以用来从具有高的初始沸点的原油组分(即通常对于常压渣油而言大于约385°C,对于减压渣油而言大于约525°C,和对于减压瓦斯油而言在约350°C和约525°C之间)形成有用的材料。为了使得加氢处理条件更经济可行,金属催化剂可以用于促进所述加氢处理。参见,例如US4770764,US 8372776和US 20110017636。然而,这样的金属催化剂是昂贵的并且可能有失活的倾向。或者,非金属的(就是说非金属化的)含碳材料例如褐煤焦可以代替金属催化剂用作添加剂。参见US5064523。然而,这样的含碳添加剂通常在加氢处理较大的烃分子、包括例如沥青烯这样的分子时非常低效,令人遗憾地在所述工艺中产生未转化的重油和/或残油,以及加氢处理不完全(包括结焦)。使情况更糟的是,未加工的沥青烯(和焦)还可以附着于添加剂粒子,从而阻止了它们在工艺中的进一步效用。

[0003] 因此仍然需要将重油和残油例如减压瓦斯油、常压渣油和减压渣油加氢处理成具有实用性更高的较小分子的物质的方法,所述方法同时提供免用金属催化剂的成本效益以及改善的工艺效率,尤其就加氢裂化沥青烯而论。

发明内容

[0004] 意外的是,申请人现在已经发现上述问题可以通过提供一种加氢处理重油和/或残油的方法来解决,所述方法包括以下步骤:将非金属化含碳材料与含氧气体在至少120°C的温度下接触以形成非金属化含碳添加剂,和将所述重油和/或残油与所述非金属化含碳添加剂在含氢气体存在下在250°C至600°C的温度下接触。

[0005] 还意外地,申请人已经发现,上述问题可以通过一种用于加氢处理重油和/或残油的非金属化含碳添加剂来解决,其中所述非金属化含碳添加剂包含非金属化含碳材料或由其组成,所述非金属化含碳材料在至少120°C温度下已与含氧气体接触从而形成了所述非金属化含碳添加剂。

具体实施方式

[0006] 本发明的方法和材料与重油和/或残油的加氢处理相关。这样的方法是本领域已知的并且通常包括使重油或残油在升高的温度和压力下在氢存在下反应。因此,本发明的方法包括将所述重油和/或残油与非金属化含碳添加剂在含氢气体(即,用在本文中时,包含分子氢(H₂)的气体)存在下,在从约250°C至约600°C(优选至约500°C)的温度下接触的步骤。用在本文中时,“重油或残油”是指重质和超重原油,包括但不限于渣油、煤、沥青、页岩

油、沥青砂等及其馏分。所述重油因此可以是液体、半固体和/或固体。可以进行加氢处理的重油的非限制性例子包括加拿大沥青砂、来自巴西的桑多斯(Santos)和坎波斯(Campos)盆地、苏伊士的埃及湾、乍得、委内瑞拉的苏利亚(Zulia)、马来西亚和印尼苏门答腊的减压渣油。重油和/或残油的其他例子在本文中的别处描述,并且还包括但不限于油桶的油脚和炼油厂加工留下的渣油。具体的非限制性例子包括常压塔底残油,其通常具有至少约343℃的沸点,减压塔底残油,其通常具有至少约524℃的沸点,和可以具有约524℃或更高沸点的沥青渣和减压渣油。

[0007] 重油或残油在氢存在下的升级或处理在本文中一般称作“加氢处理”。加氢处理包括任何这样的方法,所述方法包括但不限于氢化、加氢精制、加氢转化、加氢裂化(包括选择性加氢裂化)、加氢异构化、加氢脱蜡、加氢脱芳烃、加氢脱硫、加氢脱氮、加氢脱金属。与本发明特别相关的是其中加氢处理被认为是指加氢转化或加氢裂化,即处理重油和/或残油以便降低所述重油和/或残油中沥青烯的分子量和/或沸点和/或浓度。在本方法中,非金属化含碳材料用作所述加氢处理中的添加剂。

[0008] 用在本文中时,术语“非金属化的”包括没有添加(例如负载)来自外源的VB(5)(例如V,Nb,Ta)、VIB(6)(例如Cr,Mo,W)和VIII(8)(例如Fe,Co,Ni,Ru,Rh,Pd,Os,Ir,Pt)族金属的材料,例如没有添加(例如负载)来自外源的过渡金属的材料、或者例如没有添加(例如负载)来自外源的金属的材料。用在本文中时,在本发明中处理的重油和/或残油可以排除在所提到的外源之外,即所述添加剂可以从所述重油和/或残油中清除、例如原位清除任何上述金属种类,是在本发明的考虑范畴之内。相称地,根据用在本文中时“非金属化”的定义,虽然所述添加剂可以包含其他材料,包括金属,但所述非金属化含碳材料可能不会已经具有添加给它(例如负载到它上面)的另外的金属。因此要理解并接受,原含碳材料在它的天然状态可以含有金属(例如痕量的金属如铁、镍或钒),这与一块水果类似,所述水果虽然并非天生被视为是金属的或金属化的,但仍然可以含有金属原子(例如天然状态的香蕉平常不认为是“金属化的”,然而却被广泛认为包含钾)。

[0009] 本发明所使用的非金属化含碳添加剂可以是任何形式的,例如所述添加剂可以包含、或选自无烟煤焦、褐煤焦、炭黑、活性焦、石油焦、炉灰、来自煤的温克勒(Winkler)气化的灰尘、红泥、静电过滤器灰尘、旋风除尘器灰尘、及其混合物中的一种或多种,虽然所述非金属化含碳材料优选包含、或者是褐煤焦。虽然在本文中本质上可互换,尤其在所述两个物种的特征或性质方面,但术语“添加剂”通常是指一旦制备好供本发明的方法中使用,而“材料”通常是指组成所述添加剂(一旦制备好)的物质,或是指在用于本发明的方法的这种制备之前的添加剂。

[0010] 根据本发明,本申请人现在已经发现,在含氧气体存在下加热所述非金属化含碳材料(在本文中,“加热氧化”)增加了平均孔径并加宽孔径分布,提供了本发明的益处。有利地,所述加热是要达到超过约120℃,优选从约200℃至约600℃,更优选从约250℃至约450℃,更加优选从约300℃至约400℃,并愈加优选从约330℃至约370℃的温度,并且在含氧气体存在下所述加热的持续时间是至少约1小时,优选至少约2小时,更优选至少约3小时并更加优选至少约4小时,例如从约1小时至约24小时、从约2小时至约12小时、从约3小时至约10小时或从约4小时至约5小时。或者,在含氧气体存在下加热所述非金属化含碳材料的方法步骤可以是连续的。所述含氧气体可以有利地是氧气、氮气-氧气混合物或空气,并优选是

空气。应该注意,可以使用温度范围、持续时间和含氧气体种类(identity)的任何组合并且本公开旨在包括所述组合。不希望被理论约束,本申请人理解根据以上描述的加热氧化促进从所述非金属化含碳材料孔隙的内部除去易燃材料和/或灰分,从而增加平均孔径并增加可以催化(或直接或通过充当预催化剂)所述加氢处理步骤的痕量金属(例如铁)的利用度。

[0011] 根据一些理想的实施方式,如果存在一些含氧气体的话,在加热氧化期间所述含氧气体的压力原则上可以是任何适当的水平。可以使用的所述含氧气体的压力的非限制性例子包括从约-999mbarg至约20barg,从约-500mbarg至约10barg,从约-250mbarg至约5barg,从约-200mbarg至约2barg,从约-150mbarg至约1barg或从约-100mbarg至约500mbarg。因此可以使用环境压力(约0barg)。或者,上述公开的压力可以是存在于所述含氧气体中的氧气(O₂)的分压。

[0012] 有利地,所述非金属化含碳添加剂具有至少约2nm的平均孔径,优选至少约2.25nm,更优选至少约2.5nm,并更加优选至少约3nm,例如约2nm至约10nm,优选从约2.25nm至约8nm,更优选从约2.5nm至约6nm,并更加优选从约3nm至约5nm。用在本文中时,术语“平均孔径”是指所述含碳材料/添加剂中孔隙的平均内半径。相应地,“孔径”是指内半径,例如,如对于给定的孔隙或孔隙组所测量的。不希望被理论约束,本申请人认为采用上述孔径促进沥青烯和其他大烃进入所述添加剂,以便促进这些较大的分子的加氢处理。所述范围也可以被界定在所述上限,因为孔径太大可能降低所述添加剂的总体表面积和物理强度,从而潜在地可能不利于所述非金属化含碳添加剂的功效。如本文中所述的孔径也可以使得能够对所述加氢处理步骤使用较温和的条件。虽然大的烃分子例如沥青烯可以利用严苛的条件裂化,但使用更严苛的条件也导致在加氢处理产物中小的烃分子更普遍,这在两点上是不受欢迎的。首先,所述较小的分子(例如甲烷和乙烷)本身由于它们与较大的烃分子(例如辛烷和癸烷)相比因为能量密度较低是不合需要的,其次,较小分子的氢碳比较高,意味着在加氢处理工艺期间消耗更多的氢,因此是浪费的,并增加了与所述工艺相关的成本。

[0013] 所述非金属化含碳添加剂的孔径,包括平均孔径(和比表面积),可以通过沿用已久的Brunauer-Emmett-Teller(BET)法(ASTM D3663(例如2008年再许可的03版))测量,所述方法在液氮温度(例如-196℃)下借助氮多层吸附/解吸等温线评估多孔材料的外表面积、孔径和孔隙内表面积。用在本文中时,“总孔体积”是利用所述BET法测定的所述材料的总体孔体积。所述Barrett-Joyner-Halenda(BJH)法用于从所述试验性解吸等温线评估孔径分布。用在本文中时,“累计孔体积”是利用所述BJH法测定的所述材料的总计孔体积。

[0014] 在所述非金属化含碳添加剂中存在较大的孔隙被认为是特别有利的。不希望被理论约束,本申请人相信增加较大孔隙的比例增加所述添加剂加工沥青烯的能力,因为沥青烯能进入添加剂粒子而不是在所述大沥青烯分子可能就阻塞一个或多个孔隙的情况下仅仅附着于表面。因此,并且这可以与上文公开的平均孔径相结合,所述孔径分布可以有利地扩展直至约50nm或直至约30nm。所以,例如,所述孔径分布可以有利地扩展到约40nm,这意味着孔径的最高记录值是约40nm(并且对于其他值而言也是相应的)。或者,所述孔径分布可以在两个值之间扩展(即所述孔径分布可以具有最低记录值和最高记录值)。这种有利的孔径分布的非限制性例子是从约1.5nm扩展到约50nm,或优选从约2nm扩展到约30nm。所述孔径分布的另一个有利的方面可以是增加较大的孔隙的比例、例如孔径至少约5nm、或

至少约8nm或至少约10nm的孔隙存在的比例。所述孔径分布通常具有至少一个峰,并有利地具有至少两个峰(即在所述分布中位于特定孔径处的最大值),例如2、3、4、5、6、7、8、9或更多个峰。

[0015] 考虑孔径分布的另一种方式是通过由某些尺寸的孔隙产生的孔体积总体上在所述材料中的比例。基于通过BJH测量的累计孔体积(即利用这种方法测定的所有孔隙的孔体积总和),本发明的一些例子包括其中所述累计孔体积的至少约80%产生于具有至少约2nm孔径的孔隙的非金属化含碳添加剂,附加或替代地,其中所述累计孔体积的至少约50%产生于具有至少约5nm孔径的孔隙的非金属化含碳添加剂,附加或替代地,其中所述累计孔体积的至少约30%产生于具有至少约10nm孔径的孔隙的非金属化含碳添加剂,和附加或替代地,其中所述累计孔体积的至少约50%产生于具有至少约10nm孔径的孔隙的非金属化含碳添加剂,或其任何组合。

[0016] 作为孔径分布的其他非限制性例子,所述累计孔体积的至少约90%可以产生于具有至少约2nm孔径的孔隙,附加或替代地,所述累计孔体积的至少约75%可以产生于具有至少约5nm孔径的孔隙,附加或替代地,所述累计孔体积的至少约50%可以产生于具有至少约10nm孔径的孔隙,或其组合。

[0017] 上述关于孔径的各种范围也可以形成任何在算术上合理的组合。所以,为了提供一种这样可能的组合的非限制性例子,本发明的非金属化含碳添加剂可以具有扩展到30nm的孔径分布,所述累计孔体积的30%产生于具有至少10nm孔径的孔隙并且所述累计孔体积的75%产生于具有至少5nm孔径的孔隙。

[0018] 如本发明中所使用的非金属化含碳添加剂可以有利地具有大于形成所述非金属化含碳添加剂的含碳材料的总孔体积(根据BET法(ASTM D3663(例如2008年再许可的03版))测量),即大于所述材料处于其天然形态时的总孔体积。所述总孔体积的范围可以从约 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$ 至约 $5\text{cm}^3/\text{g}$,优选从约 $0.2\text{cm}^3/\text{g}$ 至约 $2\text{cm}^3/\text{g}$,更优选从约 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 至约 $1.5\text{cm}^3/\text{g}$,更加优选从约 $0.5\text{cm}^3/\text{g}$ 至约 $1.25\text{cm}^3/\text{g}$,并愈加优选从约 $0.7\text{cm}^3/\text{g}$ 至约 $1\text{cm}^3/\text{g}$ 。不希望被理论约束,本申请人相信这样的总孔体积为烃分子扩散到所述添加剂中提供了更多的空间,因此进一步改善功效。

[0019] 另外,所述非金属化含碳添加剂可以有利地具有大于形成所述非金属化含碳添加剂的含碳材料的比表面积(根据BET法测量),即大于所述材料处于其天然形态时的比表面积。所述比表面积的范围可以从约 $100\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $3000\text{m}^2/\text{g}$,优选从约 $200\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $1000\text{m}^2/\text{g}$,更优选从约 $300\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $800\text{m}^2/\text{g}$,更加优选从约 $350\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $700\text{m}^2/\text{g}$,例如从约 $400\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $650\text{m}^2/\text{g}$ 。不希望被理论约束,这样的比表面积提供了添加剂表面的利用度增加,促进了重油和/或残油的加氢处理。高表面积,特别在与本文中所述的任何孔径分布方面相结合的情况下,还可以意味着对于相等的加氢处理效率而言,需要的添加剂较少。

[0020] 本发明中所使用的非金属化含碳添加剂有利地是粉末。在本发明内,这种粉末原则上可以具有任何粒径。可取地,所述粒径是从约 $1\mu\text{m}$ 至约 $100\mu\text{m}$,优选从约 $10\mu\text{m}$ 至约 $90\mu\text{m}$,更优选从约 $20\mu\text{m}$ 至约 $80\mu\text{m}$,更加优选从约 $30\mu\text{m}$ 至约 $70\mu\text{m}$,并愈加优选从约 $40\mu\text{m}$ 至约 $60\mu\text{m}$ 。

[0021] 如本文中“非金属化”的定义中认为的,所述非金属化含碳添加剂可以固有地包含一些金属。不希望被理论约束,本申请人相信一些金属,特别是过渡金属例如铁可以通过催化烃的裂化(或直接或通过充当催化剂前体)来改善加氢处理。因此,所述非金属化含碳添

加剂(尤其是焦并更尤其是褐煤焦)从而有利地包含(例如固有地包含)至少约6000ppm的金属,例如从约6000ppm至约100000ppm,优选从约7000ppm至约30000ppm,更优选从约8000ppm至约20000ppm,更加优选从约9000ppm至约15000ppm,并愈加优选从约10000ppm至约13000ppm,全部按所述非金属化含碳添加剂的重量计。优选地,仅基于存在的过渡金属的量,更优选VB(5)(例如V,Nb,Ta)、VIB(6)(例如Cr,Mo,W)和VIII(8)(例如Fe,Co,Ni,Ru,Rh,Pd,Os,Ir,Pt)族金属的量,更加优选VIII(8)族金属的量,并愈加优选所述非金属化含碳添加剂中存在的铁的量,任何上述范围都可以适用于所述非金属化含碳添加剂,全部按所述非金属化含碳添加剂的重量计。这些范围可以适用于没有从外源添加(例如负载)任何金属的所述非金属化含碳添加剂,例如在所述非金属化含碳材料的天然状态中。或者说,这可以单纯通过选择要用于所述非金属化含碳添加剂的材料来实现。任何从所述重油和/或残油清除的金属可以是在这些范围以外的,或者所述范围可以描述在这种清除后的金属含量。所述范围可以确定地描述在所述添加剂与所述重油和/或残油发生接触的那一刻时的所述添加剂,因此例如,是在其他方法步骤例如在含氧气体存在下加热和/或用本文中描述的酸处理已经发生过之后。不希望被理论约束,本申请人相信虽然在如本文中所述的本发明的应用方面中,易燃材料通常被从所述非金属化含碳添加剂中除去,但金属没有被除去,因此在所述添加剂中潜在催化性物种的比例增加,从而促进方法效率改善。

[0022] 换种描述,所述加氢处理重油和/或残油的方法可以包括以下步骤:将非金属化含碳材料与含氧气体(即包含分子氧(O₂)的气体)在至少约120°C温度下接触以形成非金属化含碳添加剂;和将所述重油和/或残油与所述非金属化含碳添加剂在含氢气体存在下在从约250°C至约600°C温度下接触,氢分压为至少约100barg。虽然最大压力实际上取决于所使用的设备,但氢分压可以直至约500barg、直至约400barg或直至约300barg,例如从约100barg至约500barg、从约150barg至约400barg或从约200barg至约300barg。要注意,为了形成所述非金属化含碳材料(即,本发明的未处理形态的潜在添加剂),可以使用不同的加热过程。它的非限制性例子是可以使用加热来形成焦(非金属化含碳材料),但然后根据本发明,可以利用另一个加热步骤以便将所述焦转变成本发明的非金属化含碳添加剂。本发明的加热步骤(即为了形成所述非金属化含碳添加剂)因此可以被视作与用于形成所述非金属化含碳材料的任何加热分开(例如,通过冷却步骤例如将所述非金属化含碳材料冷却到环境温度的步骤分开)。作为另一个非限制性例子,本发明的加热步骤可以与所述加氢处理步骤位于同一地点(co-located)(例如在相同的工作场所)。

[0023] 可以发现,在其天然状态中,非金属化含碳材料(例如褐煤焦)的平均孔径不仅小于约2nm,而且伴有窄的孔径分布,例如较大孔隙很少的孔径分布。

[0024] 在一些有利的实施方式中,例如除加热氧化以外,所述非金属化含碳材料还用酸处理,即所述工艺可以包括所述非金属化含碳材料/添加剂与酸接触的步骤(在本文中,“酸处理”)。不希望被理论约束,本申请人相信如上所述的酸处理可以从所述非金属化含碳材料的孔隙内进一步除去灰分、结晶形石墨和非金属无机材料并且还可以除去碱性金属(例如1和2族元素,例如Na、K、Ca、Mg),这进一步增加了在所述加氢处理步骤内潜在催化性的金属(例如过渡金属,例如铁)的利用度。所述灰分含量,按所述非金属化含碳添加剂的重量计,因此可以不超过(或小于)20%,优选不超过(或小于)15%,更优选不超过(或小于)10%,并更加优选不超过(或小于)5%。这样产生的另一个益处可以是所述添加剂通过所述

酸处理而软化,从而减少了可能由于使用含碳添加剂而发生的加工设备(例如所述加氢处理反应器)中的侵蚀。

[0025] 酸处理步骤可以在本文中描述的加热氧化之前或之后发生,但优选在加热氧化之前,因为这允许所述加热氧化在增加孔径的同时还除去来自所述酸处理的任何残留水分(即干燥所述非金属化含碳添加剂)。

[0026] 原则上任何酸都可以用于所述酸处理步骤。合适的酸的例子包括无机酸例如钨酸、硫酸、磷酸、硝酸、盐酸及其混合物,以及有机酸例如柠檬酸、乙酸、苯甲酸、水杨酸及其混合物。优选地,用于所述酸处理步骤的酸包含或者无机酸,更优选所述酸包含或者选自硫酸、磷酸、硝酸、盐酸及其混合物,并更加优选所述酸包含或者硝酸。通常,所述酸将作为水溶液提供给所述酸处理。这种溶液中所述酸的浓度原则上可以是任何值。例如,所述酸可以按所述溶液的重量计从约1%至约99%的量存在,优选从约5%至约95%,更优选从约10%至约90%,更加优选从约20%至约70%,愈加优选从约25%至约50%并且还更优选从约30%至约35%,全部按所述溶液的重量计。

[0027] 所述酸处理还可以被加热(例如加热步骤),例如所述酸处理可以在从约25°C至约99°C的温度下发生,优选从约30°C至约95°C,更优选从约40°C至约90°C,更加优选从约50°C至约88°C,并愈加优选从约70°C至约85°C或从约75°C至约85°C。有利地,酸处理也可以被搅动,例如通过搅拌。

[0028] 继所述酸处理步骤之后,冲洗所述非金属化含碳添加剂以便除去可能存在的任何过剩酸,可能是可取的。例如,所述非金属化含碳添加剂可以用水(优选去离子水)冲洗,例如直到冲洗水(即,在用于冲洗所述添加剂后取样的水)的pH稳定这样的时间。

[0029] 另一个干燥步骤也可以接在所述非金属化含碳添加剂的酸处理之后,其可以是,例如,加热所述非金属化含碳添加剂到至少约40°C的温度,为期至少约2小时的时间段。优选地,所述任选的干燥步骤可以在约120°C下进行约12小时。

[0030] 为了改善总体工艺效率,管理所述非金属化含碳添加剂的密度以便改善它在加氢处理步骤内的迁移性(即在加氢处理反应器内的物理迁移性,与沉降趋势相反),也可能是可取的。特别是,并且不希望被理论约束,本申请人理解通过热和/或酸处理除去灰分可以降低所述非金属化含碳添加剂的密度并从而促进总体工艺效率。因此,所述添加剂的真密度可以有利地从约1g/cm³至约3g/cm³,优选从约1.7g/cm³至约2g/cm³。所述真密度可以通过He吸收测量,例如根据ASTM D2638(例如10版;ASTM D2638-10)。

[0031] 本方法包括将所述重油和/或残油与非金属化含碳添加剂在含氢气体存在下接触的步骤,即加氢处理步骤,例如加氢裂化步骤。该加氢处理步骤通常在从约250°C至约600°C或500°C的温度下进行、优选从约400°C至约490°C、更优选从约425°C至约485°C、更加优选从约440°C至约480°C并愈加优选从约450°C至约475°C。惯例还有利用从约50barg至约300barg的氢分压,优选从约100barg至约250barg。

[0032] 所述非金属化含碳添加剂在所述加氢处理步骤中的存在量可以是以存在于所述加氢处理步骤中的全部固体和液体材料(例如不包括任何存在的气体)的重量计,从约0.1%至约25%。有利地,所述非金属化含碳添加剂可以按存在于所述加氢处理步骤中的固体/液体材料的重量计,以从约0.5%至约15%的量存在,优选从约0.8%至约10%并更加优选从约1%至约5%。

[0033] 除了本发明的非金属化含碳添加剂之外,还可以添加其他添加剂和/或催化剂。这样的添加剂和/或催化剂可以是本领域中任何已知的,例如金属催化剂。根据例如煤液化的一些实施方式,催化剂前体可以用于以金属比煤约0.25至约5wt%的比率(以干燥无灰分(dry, ash-free)为基础计或以“daf”为基础计)浸渍底部煤。浸渍后,所述催化剂然后通过原位硫化而形成。在一些实施方式中,通过混合元素硫以及溶剂比煤的比率为从约0.25:1至约5:1或从约0.5至约3:1的用所述催化剂浸渍过的煤和溶剂或稀释剂(例如FCC型工艺用油、轻质催化循环裂化油(LCCO)、倾析油(DCO)),进行所述原位硫化。

[0034] 所述加氢处理步骤可以是多个单独的加氢处理步骤(即2或更多个步骤,例如2、3、4、5、6、7、8、9或更多个步骤),其可以是相同的或者其中至少一个可以在一种或多种方式上与至少一个其他步骤相异。

[0035] 所述加氢处理步骤原则上可以是那些本领域中已知的任何步骤并且决不限于特定的途径或设备。所述加氢处理因此可以是连续、分批模式或其组合(例如在多个加氢处理步骤的情况下,可以有一个或多个连续的步骤并且其他步骤以分批模式运行)。类似地,一个或多个加氢处理步骤可以在混合罐中进行并且其他在流化床反应器或浆态床反应器中进行。也可以使用单级或多级反应器来产生加氢处理方法和反应器类型的组合。在一些实施方式中,可以进行包括用于多个步骤的一个反应器的分批方法,所述步骤在前面的步骤完成后顺序进行,或者多个反应器可以串联,每个步骤在分开的反应器中进行。本发明的非限制性连续方法包括其中产物流从一个反应器进料到所述方法中下一个步骤的连续方法,不管所述下一个步骤是另一个反应器、另一个步骤(例如蒸馏或冷凝)还是处置(例如作为产物流或废物流)。

[0036] 本方法可以使用本领域中已知的任何合适的仪器。例如,所述仪器可以是沸腾床反应器、混合釜反应器、流化床反应器、浆态床反应器或其组合,包括任何前述项的连续搅拌釜反应器变体。搅拌(其可以在加氢处理之前、期间和/或之后)可以通过任何本领域中已知的合适的方法实现,例如在线静态混合器(例如利用多个内部折流板或其他搅拌元件)、动态高剪切混合器(例如带有用于很高的紊流高剪切混合的浆叶的容器)、或以上的任何组合,以便得到紊流混合条件。在一些有利的实施方式中,为了防止所述混合物沉降或增稠,高剪切混合是理想的。因此,获得雷诺数(Reynolds number)至少约2000的流的混合条件,可能是理想的。在一些实施方式中,所述混合在高剪切模式(例如从约100RPM至约1600RPM)中是连续的并且可以持续约10分钟至约24小时,目标在于得到均质浆料。所述混合也可以足以用于雷诺数至少约3000、或从约3100至约7200。

[0037] 任何混合都可以在惰性气氛下发生,所述惰性气氛,作为非限制例子,可以是:氮气,炼厂气,氧气很少或没有的任何其他气体,及其任何混合物。所述混合也可以在含氢气体压力下进行。向所述重油和/或残油(有或者没有所述非金属化含碳添加剂)添加表面活性剂以便改善加工性能,或将非金属化含碳添加剂和重油和/或残油的混合物进行活化辐射,例如所述混合物可以经受高强度超声或电磁辐射以原位降低所述非金属化含碳添加剂的粒径,可能是有利的。

[0038] 所述重油和/或残油(有或者没有所述非金属化含碳添加剂)可以包含水(例如游离水),所述水可以被除去以防止它占据加氢处理反应器中的空间。例如,所述重油和/或残油(有或者没有所述非金属化含碳添加剂)可以在加氢处理之前通往高压分离器以除去水。

附加地或替代地,所述重油和/或残油(有或者没有所述非金属化含碳添加剂)可以在加氢处理之前用氢气预调节。游离水的存在可能是特别不希望的,因为这可能导致在反应器中起泡,于是减少方法可以连续运转的时间长度。

[0039] 所述非金属化含碳添加剂可用于加氢处理含碳原料,所述含碳原料包括但不限于常压瓦斯油、减压瓦斯油(VGO)、常压渣油、减压渣油、脱沥青油、烯烃、来源于沥青砂或沥青的油、来源于煤的油、原油(例如重质原油)、来自费-托(Fischer-Tropsch)工艺的合成油、和来源于再循环的废油和聚合物的油。所述非金属化含碳添加剂可用于但不限于,氢化升级工艺例如热加氢裂化、加氢精制、加氢脱硫、加氢脱氮和加氢脱金属。在另一些实施方式中,所述非金属化含碳添加剂可以用于预处理含碳材料和/或液化含碳材料例如煤或煤与上面提到的任何其他原料的混合物。

[0040] 所述非金属化含碳添加剂可用于在宽范围反应条件下处理多种进料,所述反应条件例如温度从约200℃至约600℃或至约500℃、氢压从约5至约300barg或bara(72至4351psi或0.5至30MPa)、液时空速从约0.05至约10h⁻¹和氢处理气体率(hydrogen treat gas rates)从约35.6至约2670m³/m³(200至15000SCF/B)。

[0041] 在一些实施方式中,所述加氢处理压力范围从约10MPa(1,450psi)至约25MPa(3,625psi),从约15MPa(2,175psi)至约20MPa(2,900psi),小于22MPa(3,190psi),或大于14MPa(2,030psi)。所述进料的液时空速(LHSV)的范围通常从约0.05h⁻¹至约30h⁻¹,约0.5h⁻¹至约25h⁻¹,约1h⁻¹至约20h⁻¹,约1.5h⁻¹至约15h⁻¹,或约2h⁻¹至约10h⁻¹。在一些实施方式中,LHSV至少约5h⁻¹,至少约11h⁻¹,至少约15h⁻¹,或至少约20h⁻¹。在一些实施方式中,LHSV范围从约0.25h⁻¹至约0.9h⁻¹。还是在一些实施方式中,LHSV范围从约0.1h⁻¹至约3h⁻¹。所述加氢处理温度的范围可以从约410℃(770°F)至约600℃(1112°F),附加或替代地小于约462℃(900°F)和/或大于约425℃(797°F)。所述加氢处理可以在一个或多个反应区中实施并可以逆流或同流模式实施。逆流模式是指其中进料流与含氢处理气流逆向流动的方法。同流模式是指其中进料流与含氢处理气流同向流动的方法。所述加氢处理也可以包括浆态和沸腾床加氢精制工艺,用于除去硫和氮化合物,并氢化轻质化石燃料例如石油中间馏分油中存在的芳族分子,例如,使用循环非金属化含碳添加剂加氢精制重油。

[0042] 用于本发明的加氢处理工艺中的进料(即重油和/或残油)可以包括但不一定限于石油和化学原料,例如烯烃、粗蒸余油、加氢裂化油、提余液、加氢精制油、常压和减压瓦斯油、焦化瓦斯油、常压和减压渣油、脱沥青油、脱蜡油、疏松石蜡、费-托蜡及其混合物。具体的例子范围从较轻质馏分油馏分直至高沸点原料例如全原油、粗蒸余油、减压塔残留物、丙烷脱沥青残留物、光亮油、循环油、流化催化裂化(FCC)塔底残油、瓦斯油包括焦化瓦斯油和减压瓦斯油、脱沥青残留物和其他重油。在一种实施方式中,所述原料是C10+原料。在另一种实施方式中,所述原料选自馏分油原料,例如瓦斯油、煤油、喷气燃料、沸点超过230℃的润滑油料、取暖用油、加氢精制的油料、糠醛提取的润滑油料以及倾点和粘性性质需要保持在一定的规格限之内的其他馏分油馏分。所述非金属化含碳添加剂可以在加氢处理之前/期间直接添加到进料或可以首先混合到溶剂或稀释剂中(例如石油馏分,FCC型工艺用油,轻质催化循环裂化油(LCCO),倾析油(DCO))。

[0043] 在一些实施方式中,所述重油和/或残油可以含有可观量的含氮化合物,例如按重量计至少约10ppm氮,特别是以有机氮化合物的形式。所述重油和/或残油也可以具有显著

的硫含量,例如范围从约0.1wt%至约3wt%,或更高。在一些实施方式中,所述重油和/或残油形成来源于原油、页岩油和沥青砂的进料以及合成进料例如来源于费-托工艺的那些进料,例如具有大于约315°C或更高的初沸点。具体的非限制性例子包括粗蒸余油、加氢裂化油、提余液、加氢精制油、常压瓦斯油、减压瓦斯油、焦化瓦斯油、常压和减压渣油、脱沥青油、疏松石蜡和费托蜡,及其混合物。在一些实施方式中,所述原料是来自炼焦器和来自常规原油减压蒸馏的、来源于蒸馏塔(常压和减压)、加氢裂化器、加氢精制器和溶剂提取装置的瓦斯油的混合物,并且可以具有高达约50%或更多的蜡含量。还有,在一些实施方式中,所述重油和/或残油可以包括来自化石燃料的中间馏分油例如轻质催化循环裂化油(LCCO);来源于石油、煤、沥青、沥青砂或页岩油的馏分油;重质催化裂化循环油(HCCO),焦化瓦斯油,来源于再循环的废油和聚合物的油,减压瓦斯油(VGO)和较重质残油,其例如可以含有几个百分点(例如最高约15%,从约1%至约13%,从约3%至约10%,从约5%至约8%或从约6%至约7%)的3+环芳烃,特别是大的沥青烯分子。

[0044] 在另一个方面,本发明提供了用于加氢处理重油和/或残油的非金属化含碳添加剂,其中所述非金属化含碳添加剂包含非金属化含碳材料或由其组成,所述非金属化含碳材料在至少120°C的温度下与含氧气体接触以形成所述非金属化含碳添加剂。因为可将根据本发明这个方面的所述添加剂用于同样根据本发明的工艺中,在本文中关于所述非金属化含碳添加剂所公开的任何特点或特点的组合(包括但不限于密度、金属含量、铁含量、粒径、孔径分布、或其任何其他方面或组合)可适用于本发明的这个方面。类似地,本发明考虑了如本文中所述的这种非金属化含碳添加剂在加氢裂化重油和/或残油中的应用,和制造这种添加剂的方法,因而所述制造这种添加剂的方法包括在本文中描述并且属于所述非金属化含碳添加剂的一个或多个步骤,例如所述加热氧化和/或酸处理非金属化含碳材料以便形成所述非金属化含碳添加剂。

[0045] 实施例

[0046] 比较实施例A

[0047] 平均粒度 $<50\mu\text{m}$ 的粉状褐煤焦(例如可作为“反应性增强的粉化褐煤焦(reactivity-enhanced pulverized lignite coke)”得自RWE)被选为比较例以及下文发明例1和2的起始材料。

[0048] 发明实施例1

[0049] 10g粉状褐煤焦(平均粒度 $<50\mu\text{m}$)在110°C温度下干燥12小时,然后在马弗炉(muff furnace)中在350°C温度和空气流下热处理4小时。

[0050] 发明实施例2

[0051] 20g粉状褐煤焦(平均粒度 $<50\mu\text{m}$)在100ml去离子水和80ml70wt%硝酸的溶液中通过在80°C温度下搅拌6小时的时间段进行酸处理。分离固体并用去离子水洗涤,直到冲洗水(冲洗后取样)的pH稳定为止。洗涤过的固体留置过夜,然后在110°C干燥12小时,然后在350°C和空气流下热处理4小时。

[0052] 所述三个实施例各自根据上文提到的Brunauer-Emmett-Teller(BET)(ASTM D3663)法进行表面积、孔径和孔体积测量,产生以下结果:

实施例	平均孔径 (nm)	表面积 (m ² /g)	总孔体积 (ml/g)
[0053] A	1.87	292.5	0.28
1	3.16	471.5	0.76
2	6.1	405	1.1

[0054] 基于Barrett-Joyner-Halenda(BJH)法分析所述实施例的孔径分布,产生以下结果:

实施例	从下列孔隙产生的累计孔体积的百分比		
	平均孔径至少 2nm	平均孔径至少 5nm	平均孔径至少 10nm
[0055] A	56.7	37.8	23.9
1	81.3	58.2	31.3
2	90.1	77.3	52.6

[0056] 性质在下表中详述的减压渣油被用来测试以上提供的实施例:

减压渣油的性质	单位	值
API 重力	g/ml	6.82
元素组成	wt%	
[0057] C		84.08
H		10.49
N		0.48
O		0.29
S		4.5
[0058] 沥青烯	wt%	17.1
微残炭	wt%	22.5
SIMDIST		
538° C ⁺	wt%	90

[0059] 比较实施例B

[0060] 将50±0.1g减压渣油首先添加到300ml压热器中,然后向所述渣油添加1.2g原始未处理的褐煤焦(实施例A)。在室温下用纯氧将所述压热器加压到123.14barg(1786psig),然后首先将温度提高到120°C,在此在搅拌下保持30分钟以分散所述添加剂。然后将温度升高到432°C(810°F)并在此在搅拌下保持2小时。测得从这些条件产生的转化程度(525°C+) (通过借助气相色谱法的高温模拟蒸馏)为75-80%。然后将所述反应器冷却到室温。取出较小份(aliquat)的样品进行模拟蒸馏分析后,通过用甲苯洗涤收集包括液体和固体的反应

器内容物。在室温下通过0.45 μ m特氟隆(Teflon)过滤器过滤所述混合物。将固体滤饼放到300ml甲苯中,并且将所述混合物在超声浴中声处理45min以除去留在所述固体上的任何甲苯可溶性材料。然后再次过滤所述甲苯和固体混合物。从滤纸收集的焦在N₂流下在120℃下干燥至少3小时,测量质量以获得最终的焦产率。

[0061] 发明实施例3

[0062] 发明实施例4使用与比较实施例B相同的程序。然而,使用如发明实施例1所述处理的褐煤焦代替比较实施例A的未处理的褐煤焦作为添加剂。

[0063] 发明实施例4

[0064] 发明实施例4使用与比较实施例B相同的程序。然而,使用如发明实施例2所述处理的褐煤焦代替比较实施例A的未处理的褐煤焦作为添加剂。

[0065] 下表提供了比较实施例B以及发明实施例3和4的结果。

[0066]

实施例	所用添加剂	焦产率(wt%)
B	A	5.64
3	1	3.18
4	2	2.17

[0067] 它明确证明了发明实施例3和4的处理过的褐煤焦添加剂通过与比较实施例B相比减少焦产率,为所述方法提供了显著的优势。

[0068] 在本文中公开的尺寸和值不应被理解为严格限于所列举的精确数值。反而,除非另作说明,每个这样的尺寸意图是指所列举的值和围绕该值的功能等效范围。例如,公开为“40mm”的尺寸意在是指“约40mm”。

[0069] 本文中引用的所有文件,包括任何交叉参考或相关的专利或申请,在此通过引用整体结合在本文中,除非明确不包括或以其他方式限制。任何文件的引用并非承认它是本文中公开或要求权利的任何发明的先有技术或是承认它单独或与任何其他参考文献相结合,教导、提示或公开了任何这样的发明。另外,在本文件中术语的任何含义或定义与通过引用结合的文件中相同术语的任何含义或定义相冲突的程度上,应该以本文件中指定给该术语的含义或定义为准。

[0070] 虽然已经说明和描述了本发明的具体实施方式,但对本领域技术人员而言,在不背离本发明的精神和范围下可以做出各种其他变化和修改将是显而易见的。因此旨在权利要求中覆盖在本发明的范围和精神之内的所有这样的变化和修改。