



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 89108172.0

[51] Int.Cl⁵

C10G 47/06

[43] 公开日 1990年5月16日

[22] 申请日 89.9.12

[30] 优先权

[32] 88.9.12 [33] CA [31] 577,161

[71] 申请人 加拿大石油有限公司

地址 加拿大安大略省

[72] 发明人 基思·贝林科

钱德拉·普拉卡什·库尔比

安尼尔·K·简恩

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 李若娟

说明书页数: 18 附图页数:

[54] 发明名称 在超细硫酸铁存在下重质油的加氢裂化

[57] 摘要

本文叙述了一种加氢转化过程, 在该过程中含有重质烃油和铁化合物添加剂的进料油浆在加氢转化区在加氢转化条件下与含氢气体接触, 将至少部分油转化成低沸点产物, 该过程的特征在于使用了一种粒径小于 45 μm , 最好至少 50% (重) 颗粒的粒径小于 5 μm 的铁化合物。

< 22 >

权 利 要 求 书

1. 一种加氢转化方法, 其中含有重质烃油和铁化合物添加剂的进料油浆在加氢转化区中在加氢转化条件下与含氢气体接触, 使至少一部分所说的油转化成了较低沸点的产物, 其特征在于铁化合物具有小于 $45 \mu\text{m}$ 的粒径。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中至少 50% (重) 的颗粒小于 $1.0 \mu\text{m}$ 。

3. 根据权利要求 2 的方法, 其中至少 50% (重) 的颗粒小于 $5 \mu\text{m}$ 。

4. 根据权利要求 1, 2 或 3 的方法, 其中铁化合物是硫酸铁。

5. 根据权利要求 1, 2 或 3 的方法, 其中铁化合物是轧钢厂或氧化铝厂的废物。

6. 根据权利要求 1, 2, 或 3 的方法, 其中铁化合物是天然形成的矿石。

7. 根据权利要求 1, 2 或 3 的方法, 其中铁化合物的存在量小于 5% (重) (以进料计)。

8. 根据权利要求 1, 2 或 3 的方法, 其中重质烃油含有至少 10% (重) 沸点约 524°C 的物质。

在超细硫酸铁存在下重质油的加氢裂化

本发明涉及烃油的处理，更确切地说，是在非常细的铁化合物存在下重质烃油的加氢处理。

将重质烃油转化成对重整原料、燃料油和粗柴油来说是高质量的轻粗汽油和工业溶剂油的加氢裂化方法是众所周知的。这些重质烃油可以是如下物质：原油、常压塔底产物、减压塔底产物、重质循环油、页岩油、由煤产生的液体、原油残油、拔顶原油和从油沙抽提出的重质沥青油。最好是含有大量沸点高于 524°C （相当常压沸点）的物质的油。

由于普通原油的储量降低，因此必须提高这些重质油的质量以满足需要。在这个提高质量的过程中，较重物质转化成了较轻的馏份，并且必须从中除去大多数的硫、氮和金属。

已经通过焦化过程（如延迟焦化或流化焦化）或加氢过程（如热加氢裂化或催化加氢裂化）来提高重质油的质量。焦化过程产生的馏出物约70%（重），并且该过程产生了大量的低热值气体和焦炭作为副产物。

目前也已经进行了另一种加工方法，该方法包括在高压和高温下加氢，并且发现该方法很有前途。在热加氢裂化中，主要问题是反应器中的焦炭或固体沉积，特别是在较低的压力下操作时，这样可能导致高代价的停工。较高的压力减少了反应器的积垢，但是装置在高压下操作需要较高的投资和操作费用。

已经完全证实原料中所存在的矿物质对焦炭沉积起着重要的作用。

Chervenak 等人的美国专利 3 7 7 5 2 9 6 说明了含有高含量 (3.8% (重)) 矿物质的原料在反应器中形成焦炭的可能性比含较少矿物质 (<1% (重)) 的原料要小。Schuman 等人的美国专利 3 1 5 1 0 5 7 提出加入焦炭载体, 并建议使用“吸收剂”, 如沙、石英、矾土、氧化镁、锆石、绿柱石或铁铝氧石。Ternan 等人的加拿大专利 1 0 7 3 3 8 9 和 Ranganathan 等人的美国专利 4 2 - 14 9 7 7 提出了加入煤和煤基催化剂来减少加氢裂化中焦炭的沉积。

美国专利 3 7 7 5 2 8 6 描述了一种煤加氢的方法, 在这个方法中, 煤用水合氧化铁浸渍, 或者干燥的水合氧化铁粉末与粉末状煤物理混合。加拿大专利 1 2 0 2 5 8 8 描述了一种在添加剂存在下加氢裂化重质油的方法, 该添加剂是以煤和铁盐 (如硫酸铁) 的干燥混合物形式存在。

煤的干磨和/或浸渍有铁盐的煤的干燥和/或煤和铁化合物的混合物的干燥是一个危险的和困难的步骤。为了克服这个问题, 在 Khulbe 等人的系列号为 5 5 7 9 8 8 的加拿大专利申请 (1988 年 2 月 2 日申请) 中描述了一种方法, 这种方法通过在油中研磨煤和铁化合物混合物而形成一种添加剂。虽然该方法避免了煤粒的湿浸渍和随后的干燥问题, 但仍有煤和煤尘的处理问题。

本发明涉及一种加氢转化过程, 在该过程中含有重质烃油和单一组分铁化合物添加剂的进料油浆在加氢转化区在转化条件下与含氢气体接触, 至少部分油转化成了较低沸点的产物, 从而生成了加氢转化油。铁化合物在进料油浆中的存在量高达 5% (重) (以油计), 并且铁化合物可从多种铁物质中选择, 如轧钢机的废物, 如电弧炉的烟道尘、氧化铝工业废物等。特别优选铁盐, 如硫酸铁。根据本发明要

特别重视的是铁化合物必须有很小的粒径，如大部分铁化合物的粒径小于 $4.5\ \mu\text{m}$ ，最好小于 $1.0\ \mu\text{m}$ 。至少50%的颗粒粒径小于 $5\ \mu\text{m}$ 是特别有利的。

本发明的方法基本上防止了反应器中碳沉积物的形成。这些含有喹啉和苯不溶性有机物、矿物质、金属、硫和少量苯可溶性有机物的碳沉积在下文中将被称为“焦炭”沉积物。

根据本发明使用单一组分磨细的铁化合物有许多优点。例如，添加剂制备成本降低了，煤处理的危险避免了，副产物焦油沥青的固体含量降低了，同时焦油沥青的转化和液体收率改善了。

本发明的方法特别适合处理含有至少10%，最好至少50%（重）的沸点高于 $524\ ^\circ\text{C}$ 的重质油，并且该重质油可含有从粗汽油到煤油，粗柴油和焦油沥青的宽沸程物质。该过程可在特别适度的压力，最好在3.5到24 MPa下操作，并且在加氢裂化区中没有焦炭形成。反应器温度一般在350到600 $^\circ\text{C}$ 范围内，优选的温度为400—450 $^\circ\text{C}$ 。液时空速一般在0.1~3.0 h^{-1} 范围内。

虽然加氢裂化可在各种已知的上流式或下流式反应器中进行，但它特别适合在管式反应器中进行，在管式反应器中进料和气体向上流动通过反应器。顶部的流出物最好在热分离器中分离，热分离器中分离出的气态物流可送到低温—高压分离器中，在此气态物流被分离成含氢气和少量气态烃的气体物流和含有轻质油产物的液体产物物流。

根据一个优选实施方案，铁化合物颗粒与重质烃油进料混合，然后与氢气一起泵送通过立式反应器。来自加氢裂化区顶部的液—气混合物可用许多不同的方法分离。一种可行的方法是在温度保持在200~470 $^\circ\text{C}$ 、压力为加氢裂化反应压力的热分离器中分离液—气混合

物。来自热分离器的重质烃油产物可以循环或送往第二级处理。

来自热反应器并含有烃气体和氢气的混合物的气态物流进一步冷却，并在低温—高压分离器中分离、分离器出口得到的气态物流主要含有带有一些杂质（如硫化氢）的氢气和轻质烃气体。该气态物流通过气体洗涤塔，洗涤过的氢气可作为部分氢气进料循环到加氢裂化过程中。氢气可通过调节洗涤条件和加入补充氢气来保持其纯度。

来自低温—高压分离器的液体物流是本过程的轻质烃油产物，并且该轻质烃油产物能够送去进行二次处理。

在加氢裂化条件下，金属盐转化成了金属硫化物。一些铁化合物添加剂和所有的金属硫化物将最后进入 524°C +焦油沥青馏分中，但是，因为该添加剂是非常便宜的，所以不需要回收 并且它可与焦油沥青一起燃烧或气化。

为了更好地了解本发明，可参考附图，该附图图解地说明了本发明的一个优选实施方案，图1是显示了加氢裂化过程的示意流程图。

在图1所示的加氢裂化过程中，铁盐添加剂与重质烃油进料在进料罐10中混合形成油浆。该油浆经过进料泵11泵送通过入口管线12进入空塔13的底部。循环氢气和从管线12来的补充氢气通过管线12同时送入塔中。气—液混合物经管线14从塔顶取出并送入热分离器15。在热分离器中塔13的流出物被分离成气态物流18和液体物流16。液体物流16以重质油的形式收集在17中。

来自热分离器15的气态物流由管线18送入高压—低温分离器19。在该分离器中产物被分离成由管线22取出的富氢气态物流和由管线20取出的油产物并收集在21中。

富氢物流22通过填料洗涤塔23，在该塔中富氢物流22用洗

涤液 2 4 洗涤，该洗涤液 2 4 利用泵 2 5 和循环回路 2 6 循环通过塔。洗涤过的富氢物流经管线 2 7 由洗涤器流出，并与由管线 2 8 加入的新鲜补充氢气混合，然后通过循环气体泵 2 9 和管线 3 0 循环回塔 1 3 中。

本发明的优选实施方案在一系列非限定实施例中得到了说明。在这些实施例中，制备了一系列添加剂，其中有些是代表现有技术的添加剂，有些是代表本发明的添加剂。所用的添加剂如下：

1. 塔盘干燥添加剂。

这是一种浸渍有硫酸铁的普通煤，它经过塔盘干燥成为干燥颗粒。该产品在美国专利 4 2 1 4 9 0 7 中有叙述。

2. 油共磨添加剂。

这是一种在油中研磨煤和铁化合物混合物而制得的油浆，如加拿大专利申请 5 5 7 9 8 8 所述。

3. 按来样计算的 1 0 0 目的 FeSO_4 。

这是一种市售的硫酸铁，它经过了 1 0 0 目的筛子。

4. 干磨破坏装置 FeSO_4 。

按来样计算的 FeSO_4 在搅拌锤式研磨机中干磨。

5. 湿式实验室研磨的 FeSO_4 。

按来样计算的 FeSO_4 在搅拌球磨机中在油中湿磨。

6. 湿磨 FeSO_4 。

按来样计算的 FeSO_4 在搅拌球磨机中在油中湿磨。

7. 按来样计算的 3 2 5 目 FeSO_4 。

这是一种经过 3 2 5 目筛子的市售硫酸铁。

8. 超细湿研磨 FeSO_4 。

按来样计算的 FeSO_4 在搅拌球磨机中在油中二级湿磨。
上述添加剂的颗粒大小分布列于下表 1 中。

表 剂 粒 分 布

添加剂序号	1	2	3	4	5	6	7	8
塔盘干燥 添加剂	70	油/共磨 添加剂	按来样计算 的100目 FeSO ₄	干磨破坏 装置 FeSO ₄	湿实验 室研磨 FeSO ₄	湿磨 FeSO ₄	按来样计算 的325目 FeSO ₄	超细 FeSO ₄
煤	70	30	100	100	100	100	100	100
重量%								
FeSO ₄ ·H ₂ O	30							
重量%								
粒径								
体积%								
3	0.5		0.4	2.6			0.9	85.5
5	4.0	2.9	1.0	9.5	50.1	11.6	2.2	9.0
10	14.2	9.7	6.4	32.3	36.4	34.1	14.2	5.5
20	26.4	24.4	22.5	46.6	9.3	38.4	50.0	-
45	27.8	49.3	14.2	8.1	2.2	15.8	31.5	-
150	31.6	13.7	55.5	0.9	2.2	0.1	1.2	-
平均	25	27	55	11	< 5	11	16.5	1.3
d	16	19	26	8.5	5.5	9.5	13.6	0.6

$\bar{d} = \frac{100}{\sum \frac{x}{dm}}$
 \bar{d} = 平均粒径
 dm = 粒度分布 (PSD) 范围的中间点, μm
 x = 在每个粒度分布范围中样品的量, %

实 施 例 1

使用上述某些添加剂进行一系列对比试验。这些试验是在一个连续流动的试验室规模系统中进行，该系统具有一个如图1所示的300 c.c. 反应器。这些试验是这样设计的：装置在稳定状态下操作40小时，添加剂减少固定沉积的效果是通过测定无问题操作的总时间和运转结束时反应器中固体沉积物的量来确定的。如果反应器中沉积的固体少于10克，则认为运转是成功的。

对于这些试验，所用的进料是省际管道原油的减压塔底产物 (IPLVTB) 和轻质阿拉伯原油的减压塔底产物 (LAVBVTB)。进料具有下列性质：

表 2
进料的性质

		IPL VTB	LAVB VTB
比重		1.019	1.019
比重	⁶ API	7.5	7.4
C	重量%	86.4	85.02
H	重量%	10.2	10.17
N	重量%	0.47	0.26
S	重量%	2.45	4.34
Ash	重量%	0.04	0.03
PI	重量%	20.2	13.55
TI	重量%	0.7	0.01
CCR/RCR	重量%	(RCR)	22.3
金属	ppm	20.4	
V	ppm	102	102
Ni	ppm	55	25
Fe		124	28

P I = 戊烷不溶物

T I = 甲苯不溶物

C C R = 康拉逊残炭

R C R = 兰氏残炭

添加剂的量、进料、加工条件和得到的结果都列于下面表 3 中。

表 3
实验室规模加氢裂化器结果

实验	1	2	3	4	5	6	7	8	9
操作条件									
进料	IPL VTB #1	IPL VTB #1	IPL VTB #2	IPL VTB #2	IPL VTB #3	LAVB #3	IPL VTB #6	IPL VTB #6	IPL VTB #5
添加剂型号									
粒径	75	75	75	75	150	150	75	75	< 1.00
浓度	0.5	1.0	1.0	1.0	0.40	0.33	0.3	0.6	0.30
Fe% 重量% (以进料计)	0.045	0.09	0.09	0.09	0.12	0.10	0.09	0.13	0.09
温度	450	450	450	450	440	450	450	450	450
压力	11.8	11.8	11.8	11.8	11.8	11.8	11.8	11.8	11.8
液时空速	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55
时间	38	40	40	40	13	6	7	40	40
结果									
焦油沥青转化率	81.9	78.4	75.5	81.2	70.4	73.0	72.3	81.6	85.3
气体产率	5.1	4.7	4.4	5.0	3.9	4.0	4.1	5.0	5.5
粗汽油	21.2	21.5	14.8	17.1	22.9	18.9	20.6	19.4	21.7
轻质粗柴油	29.2	26.3	25.3	26.6	22.9	27.5	24.8	27.3	29.9
重质粗柴油	28.0	26.7	32.5	33.3	23.2	26.6	24.9	30.9	29.6
焦油沥青	16.5	20.8	23.0	18.0	27.1	23.0	25.6	17.4	13.2
运转结果时反应器中的焦炭	27	2	2	1	129	155	167	1	3
试验结果	F	P	P	P	F	F	F	P	P

F = 失败
P = 通过

上面的结果清楚地显示了本发明的优点。试验 1 和 2 显示了：一个成功的运转需要 1%（重）普通塔盘干燥硫酸铁浸渍的煤。试验 3 和 4 显示了加入 1%（重）铁—煤共磨物得到了一个良好的结果。在试验 5 和 6 中硫酸铁简单地筛成 325 目，这时既使在增加铁浓度的情况下结果也是失败的。在实验 7 和 8 中，硫酸铁具有最大粒径 45 μm ，在铁浓度为 0.18% 下实验是成功的。试验 9 也使用了具有最大粒径 45 μm 的硫酸铁，但在这种情况下约 50% 的颗粒的粒径小于 5 μm 。该添加剂在铁浓度仅为 0.09%（重）时特别有效，焦油沥青的转化比用任何其他添加剂要好，并在反应器中仅有很少量的残余物。

实 施 例 2

该试验所用的反应器与实施例 1 中所用的反应器类似。然而，该反应器装有一个 1 升的反应器，并包括抽取样品的设备，以便在操作期间取得反应器的含量样品（content sample）。

进行一组实验，来测定操作期间添加剂粒径对反应器中 T I O R（甲苯不溶性有机残余物）的量的影响。在测定时间间隔内取出反应器的含量样品（content sample），对 T I（甲苯不溶物）和灰尘进行分析，由此计算出 T I O R 的量。

反应器的操作条件列于下面表 4：

表 4
加氢裂化器操作条件

试验序号		1	2	3
进料		IPPL VTB	IPPL VTB	IPPL VTB
液时控速	时 ⁻¹	0.55	0.55	0.55
压力	M Pa	13.89	13.89	13.89
温度	°C	430-450	430-450	430-445
添加剂类型		#3	#4	#4
浓度 % (以进料计)		1.5	1.5	0.7
Fe % (以进料计)		0.5	0.5	0.23
最大粒径	μm	150	150	150
平均	μm	50	8	8
总运转时间	小时	193	224	190
运转结束时反应器 中固体焦炭	克	106	连接到 其它运转 系统 10 克	连接到 其它运转 系统 16 克

加氢裂化过程的性能取决于反应器中T I O R的量，因为该物质转化成所谓的“中间相”，它是主要的焦炭前身，并最终转化成焦炭。随着反应器中T I O R量的提高，反应器中焦炭的形成也将增加，最终导致装置停工。因此有效的添加剂必须降低操作期间T I O R的形成速度，从而使装置在高选择性和/或长期不出现操作问题下操作。在不同添加剂量和不同操作温度下T I O R的结果列于下表 5：

表 5
加氢裂化器结果

试验序号		1	2	3
T=430 °C				
焦油沥青转化率	重量%	50	48	54
时间	小时	72	24	72
TIOR,在反应器底部	重量%	7.9	2.3	5.0
中部	重量%	2.5	1.2	3.6
TI,在反应器底部	重量%	18.1	6.6	8.1
中部	重量%	4.1	2.8	5.1
样品比例				
总的	重量%(以进料计)	4.5	2.7	1.8
底部	重量%(以进料计)	1.9	1.3	1.0
T=440 °C				
焦油沥青转化率	重量%	65	72	70
时间	小时	60	63	70
TIOR,在反应器底部	重量%	12.8	3.3	18.6
中部	重量%	5.8	2.2	6.1
TI,在反应器底部	重量%	30.2	8.8	22.6
中部	重量%	10.4	5.0	8.1
样品比例				
总的	重量%(以进料计)	3.8	1.9	2.0
底部	重量%(以进料计)	1.9	1.0	1.1

续 (表 5)

试验序号

T=445 °C

焦油沥青转化率	重量%	77	68	72
时间	小时	29	69	28
TIOR在反应器底部	重量%	15.5	8.0	20.2
中部	重量%	5.0	4.1	
TI, 在反应器底部	重量%	27.5	13.8	24.5
中部	重量%	8.0	7.5	7.0
样品比例				
总的	重量%(以进料计)	4.0	1.7	2.3
底部	重量%(以进料计)	3.5	0.9	1.9

T=450 °C

焦油沥青转化率	重量%	77	79
时间	小时	26	59
TIOR在反应器底部	重量%	16.6	12.8
中部	重量%	5.3	4.6
TI, 在反应器底部	重量%	27.7	19.9
中部	重量%	7.9	10.2
样品比例			
总的	重量%(以进料计)	6.0	2.4
底部	重量%(以进料计)	4.6	1.6

从表5看出：虽然在所有操作条件下该验2的液体排出率比试验1的小得多，但试验1将导致反应器中T I O R更多的积累和更大的量，但是试验2的反应器中T I O R的量比试验1的要少。试验3显示了降低添加剂浓度和减小细添加剂粒径的效果。在试验3中反应器中的T I O R的量比试验2的多，但比试验1的少得多。这明显地显示了添加剂减少反应器中焦炭形成的特性可通过减小粒径而改善。

实 施 例 3

本试验的目的将普通铁/煤添加剂与本发明的细磨硫酸铁比较。该试验是这样进行的：使用与实施例2相同的反应器，除了分析反应器中T I和灰的含量，还用显微镜分析T I样品，测定其大小和测定中间相和焦炭的浓度。操作条件和分析结果列于表6中：

表 6
HPDU 加氢裂化操作的概括

温度 试验 #	440		445		455	
	1	2	1	2	1	2
液体进料	IPL	VTB	IPL	VTB	IPL	VTB
压力	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8
气体流量	23	23	23	23	23	23
液时空速	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55
添加剂类型	Type #2	Type #8				
添加剂	3.4	1.7	3.4	1.7	3.4	1.7
灰	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85
焦油沥青转化率	73	72	78	77	84	85
固体沉积					72	50
反应器底部						
TI	19.1	7.7	20.0	15.5	24.8	23.6
TIOR	10.4	4.9	10.3	11.3	13.3	17.4
反应器中部						
TI	14.1	7.2	17.4	11.0	22.1	17.0
TIOR	8.4	4.6	10.0	6.8	11.8	9.7
反应器液体抽样比例						
总的	1.8	1.4	1.4	1.2	1.4	1.7
底部	0.8	0.9	1.0	0.7	1.0	1.2

从上表可以看出：当使用非常细磨的硫酸盐添加剂时，反应器中 T I 和 T I O R 的量大大减少了。

显微镜的分析结果列于表 7 中：

表 7		总的显微镜测定数据	
添加剂	试验 1 共磨	试验 2 超细	
反应器	· 直到 450 °C 无新的中间相，	· 在 440, 445 和 450 °C 下	
底部	· 在 450 °C 下新的中间相 < 10 μm 浓度 < 1 %	· 可看到中间相 · 粒径从 440 °C 下的 10 μm 增加到 450 °C 下的 25 μm， 浓度约 1 %	
反应器	· 在 440 和 445 °C 下测定新的中 间相 (< 10 μm, < 1 %)	· 在 440 和 450 °C 下新的中 间相 (10 μm) 浓度很低。	
	· 在 450 °C 下浓度增到 1 ~ 2 %。	· 在 450 °C 下有 0.1 % 的中 间相。	

从上述结果可以看出：在温度低于 450 °C 下反应器底部无中间相出现。可是，在反应器中部，在低温下出现了中间相并浓度增至约 2 %。

对于试验 2，在 440 °C 下在反应器底部看到了中间相，并且其粒径已长到 25 μm。在反应器中部，在 440 °C 下出现了中间相，但既使在 450 °C 下其浓度仍很低。在试验 2 中中间相的总浓度比试验 1 小的多，这表明了含有细磨硫酸铁的添加剂的优秀特性。

因为在垂直上流式反应器中，较大的添加剂颗粒沉到了反应器底部，较小的颗粒流到了反应器的上部区域，所以在试验 1 中看到，较大的添加剂颗粒收集在反应器底部，从而防止了因煤聚结而使中间相长大。

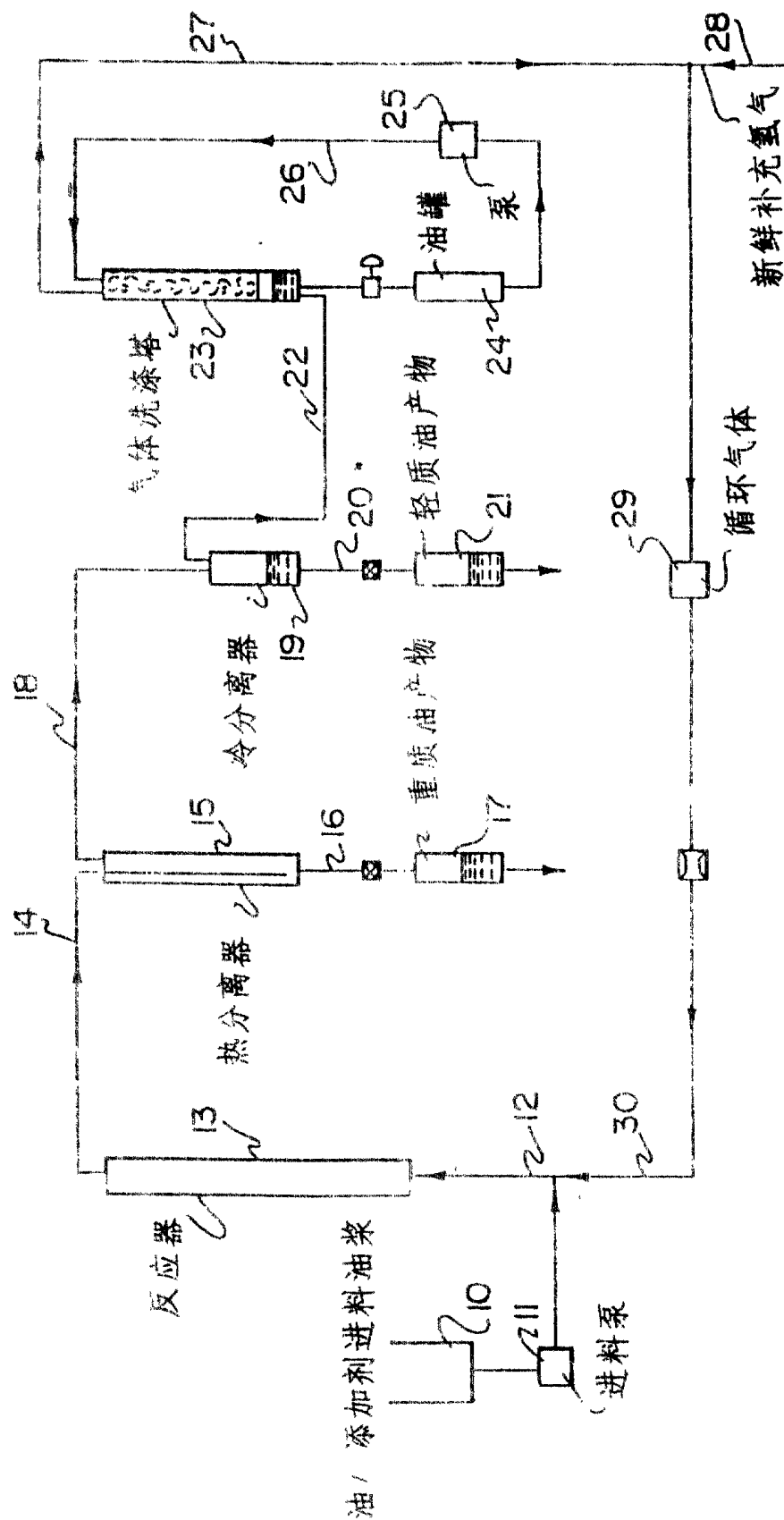


图 1