

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C10G 67/04 (2006.01)

C10G 47/06 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580046209.0

[43] 公开日 2008年1月2日

[11] 公开号 CN 101098949A

[22] 申请日 2005.12.19

[21] 申请号 200580046209.0

[30] 优先权

[32] 2004.12.22 [33] IT [31] MI2004A002446

[86] 国际申请 PCT/EP2005/013684 2005.12.19

[87] 国际公布 WO2006/066857 英 2006.6.29

[85] 进入国家阶段日期 2007.7.9

[71] 申请人 艾尼股份公司

地址 意大利罗马

共同申请人 斯南普罗吉蒂联合股票公司

[72] 发明人 R·蒙塔纳利 M·玛奇昂纳

S·罗丝 N·帕纳利蒂

A·迪尔彼安科

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 孙 爱

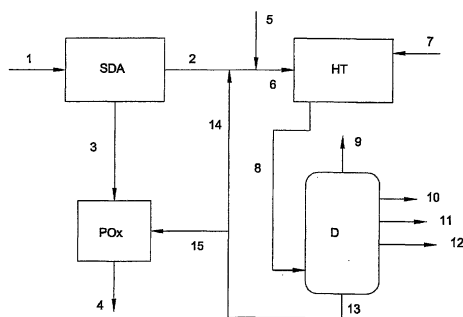
权利要求书 3 页 说明书 12 页 附图 1 页

[54] 发明名称

用于重质原料例如重质原油和蒸馏渣油转化的方法

[57] 摘要

通过组合使用以下至少三个工艺单元：溶剂脱沥青(SDA)、浆相催化剂加氢转化(HT)、蒸馏或闪蒸(D)的重质原料转化的方法，其特征在于，所述的方法包括以下步骤：将重质原料送入脱沥青段(SDA)；将由脱沥青油(DAO)组成的物流与适宜的加氢催化剂前体混合，然后将得到的混合物送入加氢处理反应器(HT)；将含有加氢处理反应产物和分散相中的催化剂的物流送入一个或多个蒸馏或闪蒸(D)步骤，将至少一部分蒸馏渣油(焦油)或来自闪蒸单元的液体进行循环。



1. 通过组合使用至少三个以下工艺单元：溶剂脱沥青(SDA)、使用淤浆相催化剂的加氢转化(HT)、蒸馏或闪蒸(D)的重质原料转化的方法，所述的重质原料选自重质原油和超重质原油、蒸馏渣油、来自催化处理的重油、热焦油、油砂沥青、不同来源的炭以及其它称为“黑油”的烃源的高沸点原料，其特征在于所述的方法包括以下步骤：

● 将重质原料送入溶剂存在下的脱沥青段(SDA)，得到两种物流，一种由脱沥青油(DAO)组成，另一种含沥青质；

● 将由脱沥青油(DAO)组成的物流与适宜的加氢催化剂前体混合，并将所得的混合物送入加氢处理反应器(HT)，将氢或含氢和 H_2S 的混合物送入同一反应器；

● 将含有加氢处理反应产物和分散相中的催化剂的物流送入一个或多个蒸馏或闪蒸(D)步骤，从而将大部分挥发性馏分与蒸馏渣油(焦油)或来自闪蒸单元的液体分离，所述大部分挥发性馏分中包括加氢处理反应中产生的气体；

● 将至少一部分蒸馏渣油(焦油)或来自闪蒸单元的液体循环到加氢处理段(HT)，所述的蒸馏渣油或来自闪蒸单元的液体含有分散相中的催化剂、富含由原料脱金属反应而产生的金属硫化物以及可能还有焦炭。

2. 根据权利要求1的方法，其中将脱沥青段(SDA)得到的含沥青质的物流与未循环到加氢处理段(HT)的剩余蒸馏渣油(焦油)或来自闪蒸单元的液体混合。

3. 根据权利要求1或2的方法，其中将脱沥青段(SDA)得到的含沥青质的物流送入气化段(PO_x)，以便制得 H_2 和CO的混合物。

4. 根据权利要求1或2的方法，其中将脱沥青段(SDA)得到的含沥青质的物流送入焦化段或减粘段。

5. 根据权利要求1或2的方法，其中将脱沥青段(SDA)得到的含沥青质的物流用于配制燃料或作为电力生产的燃料或用于水泥厂。

6. 根据权利要求 3 的方法,其中通过除所述原料外还将氧和水蒸气送入气化单元来进行气化,在 $>1300^{\circ}\text{C}$ 和 30-80 巴的放热条件下反应,以便主要生成 H_2 和 CO 。

7. 根据权利要求 1 的方法,其中将至少 80 wt%的蒸馏渣油或来自闪蒸单元的液体循环到加氢处理段(HT)。

8. 根据权利要求 7 的方法,其中将至少 90 wt%的蒸馏渣油或来自闪蒸单元的液体循环到加氢处理段(HT)。

9. 根据权利要求 8 的方法,其中将至少 99 wt%的蒸馏渣油(焦油)或来自闪蒸单元的液体循环到加氢处理段(HT)。

10. 根据权利要求 3 的方法,其中将所述气化段(PO_x)得到的一部分氢送入加氢处理(HT)步骤。

11. 根据权利要求 1 的方法,其中所述蒸馏步骤在 0.001-0.5 MPa 的减压下进行。

12. 根据权利要求 11 的方法,其中所述蒸馏步骤在 0.01-0.3 MPa 的减压下进行。

13. 根据权利要求 1 的方法,其中所述加氢处理(HT)步骤在 $360-450^{\circ}\text{C}$ 的温度和 3-30 MPa 的压力下进行。

14. 根据权利要求 13 的方法,其中所述加氢处理(HT)步骤在 $380-440^{\circ}\text{C}$ 的温度和 10-20 MPa 的压力下进行。

15. 根据权利要求 1 的方法,其中所述脱沥青(SDA)步骤在 $40-200^{\circ}\text{C}$ 的温度和 0.1-7 MPa 的压力下进行。

16. 根据权利要求 1 的方法,其中所述脱沥青(SDA)步骤的溶剂为 C_3-C_6 轻质链烷烃。

17. 根据权利要求 16 的方法,其中所述脱沥青溶剂为 C_4-C_5 轻质链烷烃。

18. 根据权利要求 1 的方法,其中所述脱沥青(SDA)步骤与在超临界相中溶剂回收一起进行。

19. 根据权利要求 1 的方法,其中在送入一个或多个蒸馏或闪蒸步骤以前,将所述含有加氢处理反应产物和分散相中的催化剂的物流送入

在高压下进行的预分离步骤，以便制得轻质馏分和重质馏分，仅将所述的重质馏分送入所述的一个或多个蒸馏(D)步骤。

20. 根据权利要求 19 的方法，其中将所述高压分离步骤得到的所述轻质馏分送入第二后处理加氢步骤，从而生成含有 C_1-C_4 气体和 H_2S 的较轻馏分和含有加氢处理过的石脑油和瓦斯油的较重馏分。

21. 根据权利要求 20 的方法，其中所述后处理加氢反应在 7-14 MPa 的压力下进行。

22. 根据权利要求 1 的方法，其中加氢催化剂为易于分解的前体或基于一种或多种过渡金属的预制化合物。

23. 根据权利要求 22 的方法，其中所述过渡金属是钼。

24. 根据权利要求 1 的方法，其中按存在的一种或多种金属浓度计，加氢转化反应器中的催化剂浓度为 350-30000 ppm。

25. 根据权利要求 24 的方法，其中加氢转化反应器中的催化剂浓度为 3000-20000 ppm。

26. 根据权利要求 25 的方法，其中加氢转化反应器中的催化剂浓度为 5000-15000 ppm。

用于重质原料例如重质原油和蒸馏渣油转化的方法

本发明涉及一种通过至少三个工艺单元：脱沥青、用相分散的催化剂对原料加氢转化以及蒸馏来转化重质原料的方法，其中重质原料包括重质原油、油砂沥青和蒸馏渣油。

基本上可用两种方法将重质原油、油砂沥青和石油渣油转化成液体产物：一种方法仅热处理，而另一种方法用加氢处理。

目前的研究主要针对加氢处理，因为热处理方法产生一些与副产物（例如特别是焦炭，按原料计其数量甚至大于 30 wt%）的处置以及与转化产物的质量差有关的问题。

加氢法为在氢和适合催化剂存在下处理原料。

目前市场上的加氢转化技术使用固定床反应器或流化床反应器，并使用通常由一种或多种负载在氧化硅/氧化铝（或同等材料）上的过渡金属（Mo、W、Ni、Co 等）所组成的催化剂。

固定床技术特别是在处理含有高百分数杂原子、金属和沥青质的重质原料中存在一些问题，因为这些杂质使催化剂迅速失活。

已开发并工业化了各种处理这些原料的流化床技术，它们提供了一些值得注意的性能，但它们是复杂的和昂贵的。

使用分散相催化剂的加氢处理技术可代表一种对固定床技术和流化床技术缺点的值得注意的解决办法。事实上，浆法将原料的高度灵活性的优点与转化率和品质提升的高性能相结合，从工艺的观点看，至少在原则上是更简单的技术。

浆技术的特征在于有很小的平均尺寸并适合在介质中分散的催化剂颗粒物存在：由于这个原因，在反应器的所有部分中，加氢过程更容易和更迅速。焦炭的生成量显著减少，而原料的品质提升程度更高。

可将催化剂以足够小尺寸的粉末（US 4303634）或以油溶性前体（US 5288681）送入。在后一情况中，在反应过程中或在适当预处理（US

4470295)以后,通过所用化合物的热分解来原位生成活性形式的催化剂(通常为金属硫化物)。

分散的催化剂的金属组分通常为一种或多种过渡金属(优选 Mo、W、Ni、Co 或 Ru)。与镍、钴或钨相比,甚至与钒和铁相比,钼和钨有更满意的性能(N. Panariti et al., Appl. Catal. A: Gen. , 2000, 204, 203)。

即使分散催化剂的应用解决了上述技术的大部分问题,但它仍有一些缺点,主要是由于催化剂的寿命以及制得产品的质量。

从经济性和环境的观点出发,使用这些催化剂的方式(前体的类型、浓度等)是十分重要的。

催化剂可在低浓度(数百 ppm)下以“一次通过”的方式使用,但在这种情况下,反应产物的品质提升程度通常不令人满意(N. Panariti et al., Appl. Catal. A: Gen. , 2000, 204, 203 and 215)。如果使用很高活性的催化剂(例如钼)以及更高的催化剂浓度(数千 ppm 的金属),制得产品的质量的确更高,但需要进行催化剂的循环。

用传统的方法例如倾析、离心分离或过滤(US 3240718、US 4762812),将加氢处理得到的产物(优选从反应器下游的蒸馏塔底制得)分离来回收反应器出口处的催化剂,但是如果用于富含毒物的重质原料,这相当复杂。

就转化过程的化学描述来说,引入稳定性概念是十分有用的,对于原油或渣油,稳定性表示沥青质组分沉积的倾向,该沉积由于操作条件的变化引起,或由用烃类馏分稀释或裂化过程、加氢等引起的化学转变以后油品和/或沥青质化学组成的变化(不相容性)引起。

传统上,沥青质为用 C₃-C₇ 链烷烃例如正庚烷在技术规定 IP-143 提供的标准条件下处理而可从原油或渣油中沉积的烃类。

从质量的观点出发,可认定,当在软沥青质组分即非沥青质组分方面具有十分不同特性的产物混合时,正如烷族原油与芳族原油混合或用烷族性质的馏分原料稀释渣油的情况下(典型的情况是用低芳族瓦斯油稀释减粘焦油),会出现不相容现象。

在渣油、油砂沥青和重质原油生成馏分油的转化过程中，最大转化率水平受到得到的渣油稳定性的限制。事实上，这些过程使油品和沥青质的化学性质改变，导致了稳定性随着苛刻度的提高而逐渐下降。超过某一极限，原料中沥青质的相分离程度增加（即沉积），并因此引发焦炭生成过程。

从物理-化学观点出发，相分离现象可用这一事实来解释：随着转化反应的进行，由于脱烷基反应和缩合反应的影响，沥青质相变得越来越芳族化。

因此，超过某一程度，沥青质就不再溶于软沥青相中，同时还因为后者变得更加“链烷烃化”。

所以，为了得到最大的转化程度而又不因生成焦炭或结垢而产生问题，在热转化和/或催化转化过程中，控制重质原料稳定性的损失是十分重要的。

在“一次通过”的过程中，最佳操作条件（主要为反应温度和停留时间）在反应器流出物稳定性的基础上通过直接测量未转化渣油（P值、热过滤试验、点滴试验等）来简单地决定。

根据使用的原料和工艺，所有这些过程允许达到更高或次高的转化率水平，在任何情况下，在稳定性范围内生成未转化渣油，我们将它称为焦油，在不同的情况下，它可为初始原料的30-85%。这种产物用于生产可燃油、沥青，或它可用作气化工艺的原料。

已提出用于提高裂化工艺的总转化率水平的流程图，它包括更多或更少的显著数量的焦油在裂化单元中的循环。

在浆相中使用分散催化剂的加氢转化工艺的情况下，焦油的循环也允许催化剂的回收，在这方面，相同的申请人已在专利申请IT-95A001095中描述了一种方法，它允许回收的催化剂循环到加氢处理反应器，而不需要另一再生步骤，同时制得良好质量的产物，而不生成渣油（“零渣油炼油厂”）。

这一方法包括以下步骤：

- 重质原油或蒸馏渣油与适合的加氢催化剂混合，然后将得到的

混合物送入加氢处理反应器，同时将氢或氢和 H_2S 的混合物加到加氢处理反应器中；

- 将含有加氢处理反应产物和分散相中的催化剂的物流送入蒸馏段，在蒸馏段中分离大部分挥发性馏分；

- 将蒸馏步骤中得到的高沸点馏分送入脱沥青步骤，随后生成两种物流：一种由脱沥青油 (DAO) 组成；另一种由沥青、分散相中的催化剂和可能的焦炭组成，并富含来自初始原料的金属；

- 将至少 60% 优选至少 80% 的由沥青、分散相中的催化剂和可能的焦炭组成的富含金属的物流循环到加氢处理段。

相同申请人在随后的专利申请 IT-MI2001A001438 中描述了与上述不同的工艺结构。

上述申请的方法组合使用以下三个工艺单元：使用浆相中的催化剂的加氢转化 (HT)、蒸馏或闪蒸 (D)、脱沥青 (SDA)，所述方法的特征在于，三个单元对含有新鲜原料和循环物流的混合物流进行操作，使用以下步骤：

- 将至少一部分重质原料送入在溶剂存在下的脱沥青段 (SDA)，得到两种物流，一种由脱沥青油 (DAO) 组成，另一种由沥青组成；

- 将沥青与适合的加氢催化剂以及可能还与未送入脱沥青段的重质原料的剩余部分相混合，然后将得到的混合物送入加氢处理反应器 (HT)，将氢或氢和 H_2S 的混合物送入相同的反应器；

- 将含有加氢处理反应产物和分散相中的催化剂的物流送入一个或多个蒸馏或闪蒸 (D) 步骤，从而分离出大部分挥发性馏分，其中包括加氢处理反应中生成的气体；

- 将至少 60 wt% 的蒸馏渣油 (焦油) 或来自闪蒸单元的液体循环到脱沥青段，所述的蒸馏渣油或液体含有分散相中的催化剂、富含由原料脱金属反应产生的金属硫化物以及可能还有焦炭。

就所述的结构来说，可得到以下优点：

- 生成可蒸馏产物 (由常压和真空蒸馏得到的衍生物) 和脱沥青油 (DAO) 的转化的产率最大化，在大多数情况下，按原料计，转化的产

率可超过 95%;

- 原料品质提升的程度也就是除去存在的毒物(金属、硫、氮、残炭)最大化,使焦炭的产量最少;

- 在处理在烃类组分(密度)和存在的污染物含量方面性质不同的原料时有最大的灵活性;

- 加氢催化剂不需要再生而完全循环的可能性。

用溶剂脱沥青法处理重质烃类原料能分离传统上定义为脱沥青油(DAO)和沥青质 C_n 的两种拟组分(其中 n 表示用于脱沥青操作的链烷烃的碳原子数(通常为 3-6))。

我们吃惊地发现,如果 DAO 送入加氢处理段,而沥青质送入气化段,可减少催化剂的补充量,并明显减少为除去加氢处理的进料物流中存在的重金属(Ni、V、Fe 等)所必需的清洗量。

通过组合使用至少三个以下工艺单元:溶剂脱沥青(SDA)、浆相中的催化剂上的加氢转化(HT)、蒸馏或闪蒸(D)来进行重质原料和超重质原料转化的方法(即本发明的目的)的特征在于,它包括以下步骤:

- 重质原料送入在溶剂存在下的脱沥青段(SDA),得到两种物流,一种物流由脱沥青油(DAO)组成,另一种物流含沥青质;

- 将由脱沥青油(DAO)组成的物流与适合的加氢催化剂前体混合,然后将得到的混合物送入加氢处理反应器(HT),将氢或含氢和 H_2S 的混合物送入同一反应器;

- 将含有加氢处理反应产物和分散相中的催化剂的物流送入一个或多个蒸馏或闪蒸(D)步骤,从而将大部分挥发性馏分与含有分散相中的催化剂、富含由原料脱金属生成的金属硫化物以及可能还含有焦炭的蒸馏渣油(焦油)或来自闪蒸单元的液体分离,所述大部分挥发性馏分中包括在加氢处理反应中产生的多种气体;

- 将至少一部分含有分散相中的催化剂、富含由原料脱金属生成的金属硫化物以及可能还含有焦炭的蒸馏渣油(焦油)或来自闪蒸单元的液体循环到加氢处理段(HT)。

处理过的重质原料可具有不同的性质:它们可选自重质原油、蒸

馏渣油、催化处理得到的重油，例如来自固定床或流化床加氢处理的“未转化的油”、来自催化裂化处理的“重循环油”、“热焦油”（例如来自减粘或类似的热过程）、“油砂”沥青、各种类型的煤以及任何其它高沸点的烃源原料（通常在本领域中称为“黑油”）。

可任选将含有在脱沥青段 (SDA) 中得到的沥青质的物流与未循环到加氢处理段 (HT) 的剩余部分的蒸馏渣油 (焦油) 或来自闪蒸单元的液体混合。

所述的含有沥青质的、混有或未混有部分蒸馏渣油 (焦油) 或来自闪蒸单元的液体的物流可被：

- 送入气化段 (PO_x)，从而制得 H_2 和 CO 的混合物；
- 送入焦化段或减粘段；
- 用于燃料油配方或作为生产电力的燃料；
- 用于水泥厂。

至少一部分、优选至少 80 wt%、更优选至少 90 wt%、甚至更优选至少 99 wt% 的蒸馏渣油 (焦油) 或来自闪蒸单元的液体循环到加氢处理段 (HT) 是适当的，而将可能的剩余部分送入气化段 (PO_x)。气化可通过将进料以及氧和水蒸汽送入气化单元来进行，在放热条件下在 >1300 °C 的温度和 30-80 巴的压力下反应，主要生成 H_2 和 CO 。

合成气或 H_2 和 CO 的混合物可由气化段制得，它还可通过带组合循环 (IGCC) 的燃烧用作燃料，或通过费-托合成转化成链烷烃类或转化成甲醇、二甲醚、甲醛以及更通常转化成衍生自 $C1$ 化学的全系列产物。

通过费-托合成得到的相同的链烷烃类可与蒸馏或闪蒸步骤得到的各种馏分混合，以改进其组成特性。

使用的催化剂前体可选自易分解的油溶性前体 (金属环烷酸盐、磷酸的金属衍生物、金属羰基化合物等) 或由基于一种或多种过渡金属例如 Ni、Co、Ru、W 和 Mo 的预制化合物所得到的那些：由于更高的催化活性，后者是优选的。

按加氢转化反应器中存在的一种或多种金属的浓度计，催化剂的浓度为 350-30000 ppm，优选 3000-20000 ppm，更优选 5000-15000 ppm。

加氢处理步骤(HT)优选在 360-450℃、更优选 380-440℃和 3-30 MPa、优选 10-20 MPa 下进行。

将氢送入反应器,反应器可以下降流方式且优选上升流方式操作。可将所述的气体送入反应器的不同段中。

蒸馏步骤优选在减压下进行,压力为 0.001-0.5 MPa、优选 0.1-0.3 MPa。

加氢处理步骤(HT)可由一个或多个在上述条件范围内操作的反应器组成。可将一部分在第一个反应器中生成的馏出物循环到同一步骤的后续反应器中。

借助溶剂(或者是烃类溶剂或者非烃类溶剂)萃取进行的脱沥青步骤(SDA)通常在 40-200℃和 0.1-7 MPa 下进行。

它还可由一个或多个用相同溶剂或不同溶剂操作的段组成;溶剂回收可在亚临界或超临界多步骤条件下进行,从而能在脱沥青油和树脂之间进行进一步分馏。

这一脱沥青步骤的溶剂选自 C_3 - C_6 、优选 C_4 - C_5 、更优选 C_5 轻质链烷烃是适当的。

通过使用气化步骤(PO_x),除了整个联合装置的清洗量得到明显下降外,还生成氢气,其中一部分可用于加氢处理反应(HT)。

在本发明的方法中,可任选地提供了进一步的第二段,用于对来自蒸馏上游的高压分离器段的 C_2 -500℃馏分、优选 C_5 -350℃馏分的后处理加氢。

在这种情况下,在送入一个或多个蒸馏或闪蒸步骤以前,含加氢处理反应产物和分散相中的催化剂的物流在高压下进行预分离步骤,从而制得轻质馏分和重质馏分,仅仅将该重质馏分送入所述的蒸馏(D)步骤。

可将高压分离步骤得到的轻质馏分送入加氢处理段,生成含有 C_1 - C_4 和 H_2S 气体的更轻馏分和含有加氢处理的石脑油和瓦斯油的次轻馏分。

可能地插入 C_2 -500℃馏分、优选 C_5 -350℃馏分的第二后处理加氢

段，开拓了这一馏分与比较高压下的氢的可用性，比较高压为加氢处理反应器的压力，可得到以下好处：

- 可由极端富含硫的油进料制得符合最严格的硫含量技术规格 (<10-50 ppm 硫) 燃料，并改进涉及到的柴油机瓦斯油的其它特性，例如密度、多环芳烃含量和十六烷值；

- 生产的馏分油不存在稳定性问题。

在固定床上的后处理加氢由加氢处理反应器 (HT) 的反应流出物的预分离组成，该预分离通过在高压和高温下操作的一个或多个分离塔来进行。将塔底取出的重质部分送入主蒸馏单元，而将塔顶取出的部分即 $C_5-350^{\circ}\text{C}$ 馏分在氢（可在高压下得到）存在下送入第二处理段，在那里反应器为固定床形式，并装有典型的脱硫/脱芳烃催化剂，以便制得这样一种产物，就瓦斯油馏分来说，它有相当低的硫含量和较低的氮含量、较低的总密度，同时有提高了的十六烷值。

加氢处理段通常由一个或多个串联反应器组成；随后可将这一体系的产物进一步通过蒸馏来分馏，以便制得在燃料技术规格内的完全脱硫的石脑油和柴油机瓦斯油。

固定床加氢脱硫步骤通常使用用于瓦斯油加氢脱硫的典型的固定床催化剂；所述的催化剂或可能为催化剂的混合物或一系列装有不同性质的多种催化剂的反应器，使轻质馏分深度精制，明显降低硫含量和氮含量，提高原料的加氢程度，从而降低瓦斯油馏分的密度并提高其十六烷值，同时减少焦炭的生成量。

催化剂通常由基于氧化铝、氧化硅、氧化硅-氧化铝和不同无机氧化物的掺合物的无定形部分组成，用几种不同的方法将与加氢产物有关的加氢脱硫组分沉积在上面。除了镍和/或钴外，沉积在无机的无定形载体上的基于钼或钨的催化剂也是用于这类操作的典型催化剂。

后处理加氢反应在稍低于主加氢处理步骤的绝对压力下进行，通常为 7-14 MPa、优选 9-12 MPa；加氢脱硫温度为 250-500 $^{\circ}\text{C}$ 、优选 280-420 $^{\circ}\text{C}$ ；反应温度通常与所需的脱硫程度有关。空速为控制所得的产物质量的另一重要变数：它可为 0.1-5 hr^{-1} 、优选 0.2-2 hr^{-1} 。

与原料混合的氢的量以 $100-5000 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ 、优选 $300-1000 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ 的流速送入。

现借助附后的图 1 提供本发明一个实施方案，它不应作为对本发明范围的限制。

在图 1 中，将重质原料(1)送入脱沥青单元(SDA)：这一操作通过溶剂萃取操作进行。

由脱沥青单元(SDA)制得两种物流：一种物流(2)由脱沥青油(DAO)组成，另一种物流含沥青质(3)。

将含沥青质的物流(3)送入气化段(PO_x)，以便制得合成气，即 H_2 和 CO 的气体混合物(4)。

将由脱沥青油组成的物流(2)与新鲜的补充催化剂(5) (为弥补下文描述的物流(15)造成的损失所必需的)和来自蒸馏或闪蒸塔(D)底部的物流(14) (下文描述)混合，形成送入加氢处理反应器(HT)的物流(6)，将氢(或含氢和 H_2S 的混合物) (7) 送入加氢处理反应器。

送入的氢可为来自气化步骤(PO_x)的一部分氢(在图中未示出)。

含有加氢产物和分散相中的催化剂的物流(8)离开反应器(HT)，它在蒸馏或闪蒸塔(D)中分馏，较轻的馏分(9)从塔中分出，同时将可蒸馏的产物(10)、(11)和(12)与含有分散的催化剂和焦炭的蒸馏渣油分离。

将物流(13) (称为焦油) 的大部分(14)循环到加氢处理单元(HT)，将剩余的部分(15)送入气化段(PO_x)。

为了更好地了解本发明，提供了一个实施例，应认识到不应认为本发明受到了这样或那样的限制。

实施例 1

按照图 1 所示的流程图，进行了以下实验。

脱沥青步骤(SDA)

- 原料：250 g 来自乌拉尔原油的减压渣油(表 1)
- 脱沥青剂：约 2.51 正戊烷

- 温度: 180℃
- 压力: 16 atm.

将减压渣油与 8-10 倍于渣油体积的正戊烷一起送入高压釜。将原料和溶剂的混合物加热到 180℃, 用机械叶轮搅拌(800 rpm) 30 min。操作结束时, 进行倾析和两相分离, 沥青质相沉积在高压釜的底部, 脱沥青油相稀释在溶剂中。倾析持续约 2 小时。用适合的回收体系将 DAO-溶剂相转移到第二个贮罐中。然后回收 DAO-戊烷相, 随后用蒸发的方法除去溶剂。

按初始减压渣油计, 用上述步骤得到的产率等于脱沥青油的 82 wt%。

乌拉尔减压渣油和脱沥青油(DAO C5)的性质列入表 1。

表 1: 500℃乌拉尔减压渣油和 n-C5 萃取的 DAO 的特性

原料	C (wt%)	H (wt%)	N (wt%)	S (wt%)	康氏残炭 (wt%)	d ²⁰ (g/cm ³)	V (ppm)	Ni (ppm)
乌拉尔减压渣油	84.82	10.56	0.69	2.60	18.9	1.0043	262	80
DAO C5	85.40	11.40	0.43	2.33	9.78	0.9760	71	23

DAO 加氢处理步骤

用 30 cm³ 带搅拌的微型高压釜按以下一般的操作步骤进行催化试验:

- 将约 10 g 原料送入反应器, 然后加入催化剂前体;
- 用氢气将体系加压, 用电加热炉升温;
- 在反应过程中, 通过在旋转速率 900 rpm 下操作的旋转毛细体系使体系保持在搅拌下; 而且, 用所消耗的氢的自动弥补体系将总压保持不变;
- 一旦试验完成就将反应骤冷; 然后将高压釜卸压, 将气体收集在取样袋中; 然后将气体样品送去气相色谱分析;
- 不加任何溶剂, 回收反应器中存在的产物, 分析蒸馏物的分布、

硫含量、氮含量、残炭和金属含量。

按以下步骤，用脱沥青步骤中生产的 DAO 进行加氢处理试验。DAO 和钼化合物装入反应器，然后用氢气加压。在表 2 所列的操作条件下进行反应，表 2 示出有关产物分布和质量的数据。

表 2: 实施例 1 试验的反应产物的特性

wt%	420℃; 3 小时	420℃; 5 小时	430℃; 3 小时
C5-170℃石脑油	2.5	6.7	7.6
170-350℃常压瓦斯油	22.2	29.5	32.8
350-500℃减压瓦斯油	32.9	31.9	32.8
500℃+	39.4	27.6	22.2
气体 (HC+H ₂ S)	3.0	4.3	4.6
S	0.79	0.44	0.48
N	0.35	0.30	0.33
Ni (ppm)	0.9	<0.5	<0.5
V (ppm)	1.1	<0.5	<0.5

实施例 2

按照图 1 所示的流程图，进行了以下实验。

脱沥青步骤 (SDA)

按实施例 1 中所描述的进行。

加氢处理步骤

- 反应器：装有磁力搅拌的 3500 ml 钢制反应器
- 催化剂：3000 ppm Mo/所用原料，使用含有 15 wt% 金属的油溶性有机金属前体

- 温度：430℃
- 压力：16 MPa 氢压
- 停留时间：3 小时。

使用脱沥青步骤生产的 DAO，加氢处理试验按下述步骤进行。将 DAO 和钼化合物装入反应器，然后用氢加压。反应在所述的操作条件下进行。一旦试验完成就将反应骤冷；然后将高压釜卸压，将气体收集在取样袋中用于气相色谱分析。回收反应器中存在的液体产物，然

后进行蒸馏，以便将 500℃+渣油与其它蒸馏馏分分离。再将含催化剂的蒸馏渣油 (500℃+) 送入反应器，并与以前制备的适当数量的 DAO C5 混合，以便使总原料数量保持不变。重复这一步骤，直到所得的渣油质量稳定为止，即直到达到稳定条件为止。

蒸馏步骤

- 借助用于原料油蒸馏的实验室设备来进行

实验结果

按照上述的步骤，进行了 6 次连续的 DAO C5 加氢处理试验。在这些操作条件下达到的循环渣油的数量与新鲜原料的数量之间的比为 0.47。

下文提供最后一个循环以后有关出口物流的数据 (相对于原料的 wt%):

- 气体: 4%
- 石脑油 (C₅-170℃): 8%
- 常压瓦斯油 (AGO, 170-350℃): 27%
- 减压瓦斯油 (VGO, 350-500℃): 31%
- 减压渣油 (500℃+): 30%

表 3: 实施例 2 中反应产物的特性

	硫 (wt%)	氮 (ppm)	比重 (g/ml)
C5-170℃石脑油	0.03	300	0.7403
170-350℃常压瓦斯油	0.11	1800	0.8451
350-500℃减压瓦斯油	0.41	4400	0.9256

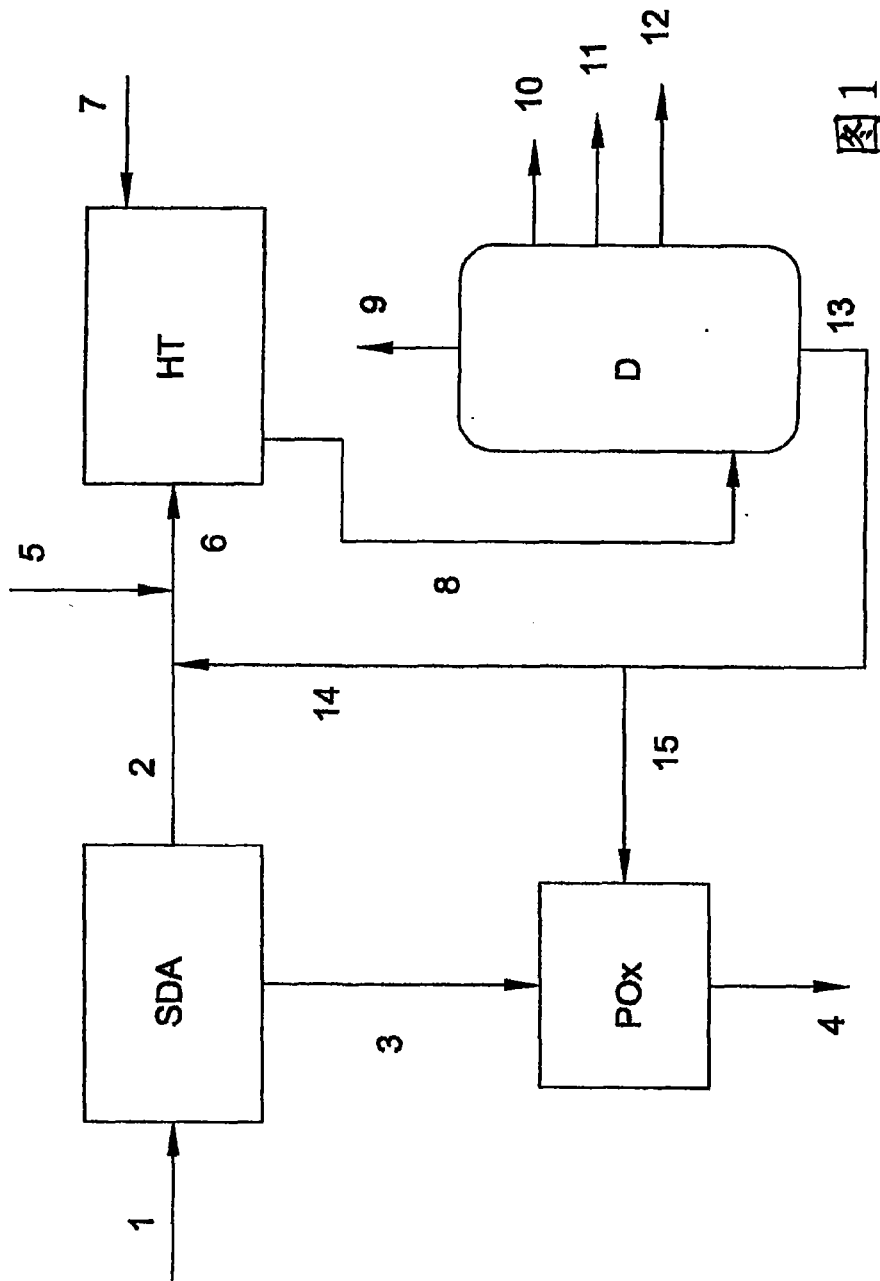


图1