



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109486519 A

(43)申请公布日 2019.03.19

(21)申请号 201710814204.2

(22)申请日 2017.09.11

(71)申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

申请人 中国石油化工股份有限公司石油化
工科学研究院

(72)发明人 申海平 侯焕娣 董明 王子军
戴立顺 龚剑洪 李吉广 陶梦莹
许可 赵飞

(74)专利代理机构 北京英创嘉友知识产权代理
事务所(普通合伙) 11447

代理人 周建秋 郑永胜

(51)Int.Cl.

C10G 67/04(2006.01)

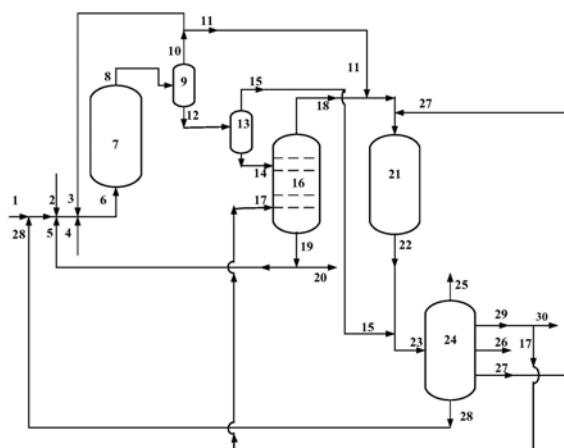
权利要求书2页 说明书22页 附图1页

(54)发明名称

一种由低品质油生产高辛烷值汽油的改质方法和系统

(57)摘要

本发明涉及一种由低品质油生产高辛烷值汽油的改质方法和系统,该方法包括:(1)将作为改质原料的低品质油在临氢条件下在转化反应器中进行转化反应,得到转化产物;(2)将所得转化产物进行分离处理,至少得到第一分离产物;(3)将第一分离产物进行萃取分离,得到改质油和残渣;(4)将残渣返回进行所述转化反应或者进行外甩;或者,将部分残渣返回步骤(1)中进行所述转化反应,剩余部分残渣进行外甩;(5)将所得改质油进行加氢处理,得到加氢后改质油;将所得加氢后改质油进行催化裂化反应。本发明提供的改质方法和系统在外甩残渣尽可能少的情况下维持系统长时间的运转,且能够多产高辛烷值汽油。



1. 一种由低品质油生产高辛烷值汽油的改质方法,该方法包括:

(1) 将作为改质原料的低品质油在临氢条件下在转化反应器中进行转化反应,得到转化产物;其中,所述改质原料包括选自沥青质、沥青烯和前沥青烯中的至少一种沥青组分,所述转化反应的转化率为30-70重量%,所述转化反应的转化率=(改质原料中馏程在524℃以上组分的重量-转化产物中馏程在524℃以上组分的重量)/改质原料中馏程在524℃以上组分的重量×100重量%;

(2) 将步骤(1)中所得转化产物进行分离处理,至少得到第一分离产物;其中,所述第一分离产物中,馏程在350℃以下组分的含量不大于5重量%,馏程在350-524℃之间组分的含量为20-60重量%;

(3) 将步骤(2)中所得第一分离产物在萃取分离单元中采用萃取溶剂进行萃取分离,得到改质油和残渣;

(4) 将步骤(3)中所得的残渣返回步骤(1)中进行所述转化反应;或者,将步骤(3)中所得的残渣进行外甩;或者,将部分步骤(3)中所得的残渣返回步骤(1)中进行所述转化反应,剩余部分残渣进行外甩;

(5) 将步骤(3)中所得改质油进行加氢处理,得到加氢后改质油;将所得加氢后改质油进行催化裂化反应,得到干气、液化气、汽油、循环油和油浆。

2. 根据权利要求1所述的改质方法,其中,将所得循环油单独进行加氢处理或者将所得循环油与所述改质油一起进行加氢处理,所得加氢处理油进行催化裂化反应,得到干气、液化气、汽油、循环油和油浆;和/或

将所得油浆返回步骤(1)进行转化反应;和/或

将所得液化气送至步骤(3)中作为萃取溶剂使用。

3. 根据权利要求1所述的改质方法,步骤(1)中,所述转化反应的转化率为30-60重量%。

4. 根据权利要求1所述的改质方法,步骤(1)中,所述转化反应器为流动床反应器;

所述转化反应在转化催化剂存在或不存在的条件下进行,所述转化催化剂含有选自第VB族金属化合物、第VIB族金属化合物和第VIII族金属化合物中的至少一种;

所述转化反应的条件包括:温度为380-470℃,氢分压为10-25兆帕,改质原料的体积空速为0.01-2小时⁻¹,氢气与改质原料的体积比为500-5000,以所述转化催化剂中金属计并以改质原料的重量为基准,所述转化催化剂的用量为10-50000微克/克。

5. 根据权利要求1所述的改质方法,步骤(1)中,所述改质原料包括选自劣质原油、重油、脱油沥青、煤衍生油、页岩油和石化废油中的至少一种。

6. 根据权利要求1所述的改质方法,所述改质原料满足选自API度小于27、馏程大于350℃、沥青组分含量大于2重量%、以及以镍和钒的总重量计的重金属含量大于100微克/克中的一项或多项指标。

7. 根据权利要求1所述的改质方法,步骤(2)中,所述第一分离产物中,馏程在350℃以下组分的含量小于3重量%,馏程在350-524℃之间组分的含量为25-55重量%。

8. 根据权利要求1所述的改质方法,步骤(2)中,所述分离处理包括:

(2-1) 将步骤(1)中所得转化产物在第一压力和第一温度下进行分离,得到气体组分和液体组分;

(2-2) 将液体组分在第二压力和第二温度下进行分离,得到所述第一分离产物和第二分离产物;其中,所述第一压力大于所述第二压力。

9. 根据权利要求8所述的改质方法,其中,所述第一压力为10-25兆帕,第一温度为380-470℃;所述第二压力为0.1-5兆帕,第二温度为150-390℃。

10. 根据权利要求8所述的改质方法,其中,所述分离处理还包括:

(2-3) 将步骤(2-2)中所得第二分离产物进行切割,得到石脑油和常压瓦斯油;和/或

(2-4) 将步骤(2-1)中所得气体组分返回步骤(1)中进行转化反应和/或步骤(5)进行加氢处理。

11. 根据权利要求10所述的改质方法,其中,将所述第二分离产物和/或常压瓦斯油与所述加氢后改质油一起进行催化裂化处理。

12. 根据权利要求1、2或11所述的改质方法,其中,所述加氢处理在加氢催化剂存在的条件下进行,该条件包括:氢气分压为5.0-20.0兆帕,反应温度为330-450℃,体积空速为0.1-3小时⁻¹,氢油体积比为300-3000;

所述催化裂化反应在催化裂化催化剂存在的条件下进行,该条件包括:反应温度为450-650℃,反应压力为0.15-0.4兆帕,反应时间为0.1-10秒,剂油比为3-30,水油比为0.05-0.6。

13. 根据权利要求1所述的改质方法,步骤(3)中,所述萃取分离在第三温度和第三压力下的萃取溶剂中进行;其中,所述第三压力为3-12兆帕,第三温度为55-300℃,所述萃取溶剂为C₃-C₇烃,所述萃取溶剂与所述第一分离产物的重量比为(1-7):1。

14. 根据权利要求1所述的改质方法,步骤(3)中,所述残渣的软化点小于150℃。

15. 根据权利要求1所述的改质方法,步骤(4)中,返回步骤(1)中的残渣的比例大于80重量%。

16. 根据权利要求1所述的改质方法,步骤(4)中,将部分残渣外甩,外甩的残渣占所述改质原料的比例小于10重量%。

17. 一种由低品质油生产高辛烷值汽油的改质系统,该系统包括转化反应器(7)、分离处理单元、萃取分离单元(16)、加氢处理单元(21)和催化裂化单元(24);

所述转化反应器(7)设置有反应物料入口和转化产物出口,所述分离处理单元设置有处理原料入口和第一分离产物出口,所述萃取分离单元(16)设置有萃取溶剂入口、萃取原料入口、改质油出口和残渣出口,所述加氢处理单元(21)设置有原料入口和产物出口,所述催化裂化单元(24)设置有原料入口和产物出口;

所述转化反应器(7)的转化产物出口与所述分离处理单元的处理原料入口相连通,所述分离处理单元的第一分离产物出口与所述萃取分离单元(16)的萃取原料入口相连通,所述萃取分离单元(16)的残渣出口与所述转化反应器(7)的反应物料入口可选地相连,所述加氢处理单元(21)的原料入口与所述萃取分离单元(16)的改质油出口相连,所述催化裂化单元(24)的原料入口与所述加氢处理单元(21)的产物出口相连。

18. 根据权利要求17的系统,其中,所述分离处理单元包括高压分离单元(9)和低压分离单元(13),所述高压分离单元(9)设置有气体组分出口、液体组分出口和所述处理原料入口,所述低压分离单元(13)设置有低压原料入口、第二分离产物出口和所述第一分离产物出口,所述高压分离单元(9)的液体组分出口与所述低压分离单元(13)的原料入口相连通。

一种由低品质油生产高辛烷值汽油的改质方法和系统

技术领域

[0001] 本发明涉及一种由低品质油生产高辛烷值汽油的改质方法和系统。

背景技术

[0002] 随着经济发展,对石油资源逐年增加的需求量与不可再生石油资源重质化、劣质化之间的矛盾日益加剧;同时汽车产业迅速发展和环保法规的日益严格,市场对于优质汽柴油产品的需求量逐年增加。因此,如何将高沸点、强极性的重质物流(重/渣油)高效加工生产高品质汽油产品是炼油业研究重点。

[0003] 中国专利CN1119397A公开了一种重质油加氢处理-催化裂化组合工艺方法。渣油和澄清油一起进入渣油加氢处理装置,在氢气和加氢催化剂存在下进行加氢反应;所得的加氢渣油进入催化裂化装置,在裂化催化剂存在下进行裂化反应;所得的重循环油在催化裂化装置内进行循环,所得油浆经分离器分离得到澄清油返回至加氢装置。由于油浆全馏分进入渣油加氢处理装置,会增加加氢催化剂的积炭,降低了加氢催化剂的活性和操作周期,同时未加氢重循环油在催化裂化装置中进一步加工将导致催化裂化装置生焦率增加。

[0004] 美国专利US20130112593A1公开了一种重质原油、蒸馏渣油转化方法,该方法是将溶剂脱沥青、加氢处理、蒸馏和气化组合来进行重质油改质。重质原料油经溶剂经抽提得到的脱沥青油和脱油沥青,脱沥青油进入加氢处理装置,在氢气和加氢催化剂存在下反应,分离得到气体、石脑油、加氢馏分油和加氢未转化油,其中加氢未转化油循环至加氢处理装置进一步转化;脱油沥青与未循环回加氢装置的加氢未转化油一起进入气化装置产生合成气,产生的氢气可用于加氢装置。本发明方法加工重质渣油的改质油收率较低,仅有75%~85%,同时该改质油中金属(Ni+V)含量 $>100\mu\text{g/g}$,固定床加氢装置催化剂的寿命较短;另外本发明方法不直接生产满足市场需求的汽柴油产品。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种由低品质油生产高辛烷值汽油的改质方法和系统,本发明提供的改质方法和系统在外甩残渣尽可能少的情况下维持系统长时间的运转,且能够多产高辛烷值汽油。

[0006] 为了实现上述目的,本发明提供一种由低品质油生产高辛烷值汽油的改质方法,该方法包括:

[0007] (1) 将作为改质原料的低品质油在临氢条件下在转化反应器中进行转化反应,得到转化产物;其中,所述改质原料包括选自沥青质、沥青烯和前沥青烯中的至少一种沥青组分,所述转化反应的转化率为30-70重量%,所述转化反应的转化率=(改质原料中馏程在 524°C 以上组分的重量-转化产物中馏程在 524°C 以上组分的重量)/改质原料中馏程在 524°C 以上组分的重量 $\times 100$ 重量%;

[0008] (2) 将步骤(1)中所得转化产物进行分离处理,至少得到第一分离产物;其中,所述第一分离产物中,馏程在 350°C 以下组分的含量不大于5重量%,馏程在 $350-524^{\circ}\text{C}$ 之间组分

的含量为20-60重量%；

[0009] (3) 将步骤(2)中所得第一分离产物在萃取分离单元中采用萃取溶剂进行萃取分离,得到改质油和残渣；

[0010] (4) 将步骤(3)中所得的残渣返回步骤(1)中进行所述转化反应;或者,将步骤(3)中所得的残渣进行外甩;或者,将部分步骤(3)中所得的残渣返回步骤(1)中进行所述转化反应,剩余部分残渣进行外甩；

[0011] (5) 将步骤(3)中所得改质油进行加氢处理,得到加氢后改质油;将所得加氢后改质油进行催化裂化反应,得到干气、液化气、汽油、循环油和油浆。

[0012] 本发明还提供一种由低品质油生产高辛烷值汽油的改质系统,该系统包括转化反应器、分离处理单元、萃取分离单元、加氢处理单元和催化裂化单元;所述转化反应器设置有反应物料入口和转化产物出口,所述分离处理单元设置有处理原料入口和第一分离产物出口,所述萃取分离单元设置有萃取溶剂入口、萃取原料入口、改质油出口和残渣出口,所述加氢处理单元设置有原料入口和产物出口,所述催化裂化单元设置有原料入口和产物出口;所述转化反应器的转化产物出口与所述分离处理单元的处理原料入口相连通,所述分离处理单元的第一分离产物出口与所述萃取分离单元的萃取原料入口相连通,所述萃取分离单元的残渣出口与所述转化反应器的反应物料入口可选地相连,所述加氢处理单元的原料入口与所述萃取分离单元的改质油出口相连,所述催化裂化单元的原料入口与所述加氢处理单元的产物出口相连。

[0013] 与现有技术相比,本发明具有如下优点:

[0014] 1、能够将改质原料高效率、最大量地改质为富含饱和结构、基本上不含重金属且基本上不含沥青质的改质油。在优选的情况下,改质原料的转化率一般大于90重量%,优选大于95重量%,所得改质油中重金属(以镍和钒的总重量计)的含量一般小于10微克/克,优选小于1微克/克,并且改质油中沥青质的含量一般小于2.0重量%,优选小于0.5重量%。

[0015] 2、本发明提供的改质方法和改质系统具有操作稳定、改质效率高、三废排放较少、绿色环保、焦炭产率低、改质油收率高和改质油中甲苯不溶物收率低等优点。

[0016] 3、本发明一方面能够在实现改质原料高转化率的前提下维持转化反应器长时间运转,减少外甩残渣,提高资源有效利用率,另一方面通过优化第一分离产物的组成,能够防止第一分离产物中小于350℃的轻组分过多,污染溶剂,进而导致萃取分离过程产生黑油,并维持第一分离产物中馏程在350-524℃之间组分在合理范围之内,防止残渣返回进行转化反应时出现流动性差和难以溶解的问题。

[0017] 4、本发明能够将改质油进行进一步加工,以满足国VI标准要求的高辛烷值汽油,且汽油收率优选大于50重量%。

[0018] 本发明的其他特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

附图说明

[0019] 附图是用来提供对本发明的进一步理解,并且构成说明书的一部分,与下面的具体实施方式一起用于解释本发明,但并不构成对本发明的限制。在附图中:

[0020] 图1包括本发明方法一种具体实施方式的流程示意图,也包括本发明系统一种具体实施方式的结构示意图。

| | | | |
|--------|----------|------|----------|
| [0021] | 附图标记说明 | | |
| [0022] | 1管线 | 2管线 | 3管线 |
| [0023] | 4管线 | 5管线 | 6管线 |
| [0024] | 7转化反应器 | 8管线 | 9高压分离单元 |
| [0025] | 10管线 | 11管线 | 12管线 |
| [0026] | 13低压分离单元 | 14管线 | 15管线 |
| [0027] | 16萃取分离单元 | 17管线 | 18管线 |
| [0028] | 19管线 | 20管线 | 21加氢处理单元 |
| [0029] | 22管线 | 23管线 | 24催化裂化单元 |
| [0030] | 25管线 | 26管线 | 27管线 |
| [0031] | 28管线 | 29管线 | 30管线 |

具体实施方式

[0032] 以下结合附图对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是,此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明,并不用于限制本发明。

[0033] 本发明中,馏程是指在常压(101325Pa)下蒸馏油品所得的沸点范围。

[0034] 本发明中,若无特殊说明,压力均指表压。

[0035] 本发明提供一种由低品质油生产高辛烷值汽油的改质方法,该方法包括:(1)将作为改质原料的低品质油在临氢条件下在转化反应器中进行转化反应,得到转化产物;其中,所述改质原料包括选自沥青质、沥青烯和前沥青烯中的至少一种沥青组分,所述转化反应的转化率为30-70重量%,所述转化反应的转化率=(改质原料中馏程在524℃以上组分的重量-转化产物中馏程在524℃以上组分的重量)/改质原料中馏程在524℃以上组分的重量×100重量%;(2)将步骤(1)中所得转化产物进行分离处理,至少得到第一分离产物;其中,所述第一分离产物中,馏程在350℃以下组分的含量不大于5重量%,优选小于3重量%,馏程在350-524℃(优选为355-500℃或380-524℃,进一步优选为400-500℃)之间组分的含量为20-60重量%,优选为25-55重量%,所述第一分离产物的初馏点一般不低于300℃,优选不低于330℃,更优选不低于350℃;(3)将步骤(2)中所得第一分离产物在萃取分离单元中采用萃取溶剂进行萃取分离,得到改质油和残渣;(4)将步骤(3)中所得的残渣返回步骤(1)中进行所述转化反应;或者,将步骤(3)中所得的残渣进行外甩;或者,将部分步骤(3)中所得的残渣返回步骤(1)中进行所述转化反应,剩余部分残渣进行外甩;(5)将步骤(3)中所得改质油进行加氢处理,得到加氢后改质油;将所得加氢后改质油进行催化裂化反应,得到干气、液化气、汽油、循环油和油浆。

[0036] 本发明在尽可能减少残渣外甩,提高资源利用率的情况下,可以维持系统的长时间运转,而转化反应器和萃取分离单元是决定是否能够长期运转的关键,转化反应器的转化率在体系稳定性允许的情况下应该尽可能高,而进入萃取分离单元中的第一分离产物中小于350℃的轻组分不宜过多,否则会污染溶剂,造成萃取分离过程产生黑油,馏程在350-524℃的组分应当多一些,否则容易造成残渣不容易流动和在转化反应器中不易进行转化反应。

[0037] 根据本发明,转化反应的转化率过高容易生焦,从而降低系统运转时间,而转化率

过低则容易使外甩残渣过多并降低单位时间改质效率,发明人经过大量实验发现,本发明所述转化反应的转化率可以为30-70重量%,优选为30-60重量%。

[0038] 根据本发明,转化反应本质上是热转化反应,是指将改质原料在临氢条件下进行热转化,并得到至少含有第一分离产物的转化产物,转化产物还可以含有气体组分和馏程低于第一分离产物的初馏点的液体产物。本发明对转化反应的条件、催化剂和反应器并无特殊限制,只要能够达到上述转化率即可。

[0039] 一种实施方式,转化反应采用固液悬浮物作为催化剂在流动床反应器中进行,因此所述转化反应器可以为流动床反应器,流动床反应器是反应原料与催化剂均在流动状态下进行反应的反应器,一般包括浆态床反应器和沸腾床反应器,本发明优选为浆态床反应器。

[0040] 一种实施方式,所述转化反应在转化催化剂存在或不存在的条件下进行,所述转化催化剂可以含有选自第VB族金属化合物、第VIB族金属化合物和第VIII族金属化合物中的至少一种,优选为Mo化合物、W化合物、Ni化合物、Co化合物、Fe化合物、V化合物和Cr化合物中的至少一种;所述转化反应的条件可以包括:温度为380-470℃,优选为400-440℃,氢分压为10-25兆帕,优选为13-20兆帕,改质原料的体积空速为0.01-2小时⁻¹,优选为0.1-1.0小时⁻¹,氢气与改质原料的体积比为500-5000,优选为800-2000,以所述转化催化剂中金属计并以改质原料的重量为基准,所述转化催化剂的用量为10-50000微克/克,优选为30-25000微克/克。

[0041] 根据本发明,改质原料可以包括选自沥青质、沥青烯和前沥青烯中的至少一种沥青组分,优选包括沥青质和/或前沥青烯,更优选包括沥青质。沥青质是指改质原料中不溶于非极性的小分子正构烷烃(比如正戊烷或者正庚烷)而溶于苯或者甲苯的物质,沥青烯是指改质原料中的甲苯可溶而正己烷不溶的物质,前沥青烯是指改质原料中四氢呋喃可溶而甲苯不溶的物质。所述改质原料优选满足选自API度小于27、馏程大于350℃(优选为大于500℃,更优选大于524℃)、沥青质含量大于2重量%(优选大于5重量%,更优选大于10重量%,进一步优选大于15重量%)、以及以镍和钒的总重量计的重金属含量大于100微克/克中的一项或多项指标。具体地,所述改质原料可以包括选自劣质原油、重油、脱油沥青、煤衍生油、页岩油和石化废油中的至少一种;所述重油是指沸点在350℃以上的馏分油或者渣油,馏分油一般指的是原油或二次加工油经常压精馏和减压精馏得出的馏分产品,比如重柴油、重瓦斯油、润滑油馏分或者裂化原料等;渣油是指原油经过常减压蒸馏得到的塔底馏出物,一般将常压蒸馏塔底馏出物称为常压渣油(一般为沸点大于350℃的馏分),一般将减压蒸馏塔底馏出物称为减压渣油(一般为沸点大于500℃或524℃的馏分),渣油可以为选自拔头原油、由油砂沥青得到的重油和初馏点大于350℃的重油中的至少一种,拔头原油是指在常减压蒸馏工艺中对原油进行分馏时,从初馏塔的塔底或者闪蒸塔的塔底排出的油;劣质原油例如为稠油,稠油是指沥青质和胶质含量较高、黏度较高的原油,一般将地面20℃密度大于0.943克/厘米³、地下原油黏度大于50厘泊的原油叫稠油;脱沥青油是指原料油在溶剂脱沥青装置中,通过与溶剂接触、溶解分离、萃取塔塔底得到的富沥青质、富含芳香组分的萃余物,根据溶剂种类的不同,可分为丙烷脱油沥青、丁烷脱油沥青、戊烷脱油沥青等;煤衍生油是指以煤为原料,经过化学加工得到的液体燃料,可以为选自煤液化产生的煤液化油和煤热解生成的煤焦油中的至少一种;页岩油是指将油母页岩经低温干馏时获得的褐色

黏稠状膏状物,有刺激性臭味,氮含量较高;所述石化废油可以为选自石化废油泥、石化油渣及其炼制产品中的至少一种。本领域技术人员所熟知的其它低品质油也可以单独或混合后作为改质原料进行转化反应,本发明不再赘述。

[0042] 根据本发明,第一分离产物一般由转化产物中馏程最高的产物所组成,其包括步骤(3)中的残渣,残渣主要成分是沥青质,其中也包括保持流动性所必须的一些胶质和芳香组分,第一分离产物中除了残渣以外还包括改质油,从第一分离产物中通过萃取分离后可以作为后续处理优质的原料进行加工得到其它油品,转化产物中其余馏程较低的组分可以与第一分离产物分离,例如标准状态下的气体产物(例如干气和液化气等)以及馏程在350℃以下的其它组分。

[0043] 根据本发明,步骤(2)所述的分离处理用于获得符合上述馏程组成的第一分离产物,本发明对其具体实施方式并无特殊限定,具体地,该步骤中的分离处理通常指的是物理分离,比如萃取、分液、蒸馏、蒸发、闪蒸和冷凝等。

[0044] 一种具体实施方式,步骤(2)中,所述分离处理包括步骤(2-1)和步骤(2-2):

[0045] (2-1)将步骤(1)中所得转化产物在第一压力和第一温度下进行分离,得到气体组分和液体组分;步骤(2-1)中优选分离出氢气等气体产物,气体组分富含氢气,优选氢气含量在85重量%以上;例如所述第一压力可以为10-25兆帕,优选为13-20兆帕,为了方便测量,该第一压力一般指气体组分离开分离装置时的出口压力,第一温度可以为380-470℃,优选为400-440℃,为了方便测量,该第一温度一般指液体组分离开分离装置时的出口温度;该步骤中分离的方式可以为蒸馏、分馏和闪蒸等,优选为蒸馏,该蒸馏可以在蒸馏塔中进行,气体组分可以从蒸馏塔塔顶得到,而液体组分可以从蒸馏塔塔底得到;

[0046] (2-2)将液体组分在第二压力和第二温度下进行分离,得到所述第一分离产物和第二分离产物;步骤(2-2)中优选分离出馏程在350℃以下组分而尽量保留馏程在350-524℃的组分;所述第一压力优选大于所述第二压力,所述第一压力进一步优选比第二压力大4-24兆帕,更优选大7-19兆帕;具体地,所述第二压力可以为0.1-5兆帕,优选为0.1-4兆帕,为了方便测量,该第二压力一般指第二分离产物离开分离装置时的出口压力,第二温度可以为150-390℃,优选为200-370℃,为了方便测量,该第二温度一般指第一分离产物离开分离装置时的出口温度;该步骤中的分离可以为蒸馏和/或分馏,优选为常压或加压分馏,可以在常压蒸馏罐或加压蒸馏塔中进行。

[0047] 一种可选实施方式,所述分离处理还包括步骤(2-3)和/或步骤(2-4):

[0048] (2-3)将步骤(2-2)中所得第二分离产物进行切割,得到石脑油和常压瓦斯油,该切割的方式可以采用分馏或蒸馏,优选为分馏,例如在分馏塔中进行,其操作压力可以为0.05-2.0兆帕,优选为0.1-1.0兆帕,操作温度可以为50-350℃,优选为150-330℃;和/或

[0049] (2-4)将步骤(2-1)中所得气体组分返回步骤(1)中进行转化反应和/或步骤(5)进行加氢处理,该气体组分可以直接或经分离作为循环氢气使用。

[0050] 根据本发明,萃取分离用于将第一分离产物中的易于加工的改质油分离,而将残渣进行外甩或返回进行转化反应,具体地,步骤(3)中,所述萃取分离可以在第三温度和第三压力下的萃取溶剂中进行,优选萃取溶剂与第一分离产物逆流接触萃取,可以在任意萃取装置中进行,例如萃取塔;其中,所述第三压力可以为3-12兆帕,优选为3.5-10兆帕,第三温度可以为55-300℃,优选为70-220℃,萃取溶剂可以为C₃-C₇烃,优选为C₃-C₅烷烃和C₃-C₅

烯烃中至少一种,进一步优选为C₃-C₄烷烃和C₃-C₄烯烃中至少一种,所述萃取溶剂与所述第一分离产物的重量比为(1-7):1,优选为(1.5-5):1。本领域技术人员也可以采取其它常规的萃取方式进行萃取,本发明不再赘述。

[0051] 根据本发明,残渣是转化产物中馏程最高的组分,其软化点越高则转化产物中易于加工的组分则分离得越完全,但是为了维持残渣在管线输送时的流动性以及返回转化反应器时的溶解性,步骤(3)中,所述残渣的软化点优选小于150℃,更优选小于120℃。

[0052] 根据本发明,若本发明转化反应在流动床反应器中进行,则其中的转化催化剂会随着转化产物一起进行后续的分选并保留在残渣中,并随着催化剂加入量的增加以及改质原料中金属组分的累积,整个改质系统中的金属会不断增加。为了维持改质系统中金属的平衡,需要间断或持续地将残渣进行外排,同时为了使改质原料得到充分使用,步骤(4)中,将部分残渣外甩,外甩的残渣占所述改质原料的比例小于10重量%;返回步骤(1)中的残渣的比例优选大于80重量%,优选大于90重量%,更优选大于95重量%。本领域技术人员也可以根据不同金属含量的改质原料进行调整残渣外甩的比例,本发明不再赘述。

[0053] 根据本发明,为了方便生产高辛烷值汽油,可以将所得循环油单独进行加氢处理或者将所得循环油与所述改质油一起进行加氢处理,所得加氢处理油进行催化裂化反应,得到干气、液化气、汽油、循环油和油浆;和/或将所得油浆返回步骤(1)进行转化反应;和/或将所得液化气送至步骤(3)中作为萃取溶剂使用。同时,也可以在步骤(5)中,将所述第二分离产物和/或常压瓦斯油与所述加氢后改质油一起进行催化裂化处理。步骤(5)和上述步骤可以最大化地生产高辛烷值汽油,提高改质油和第二分离产物的利用率。所述循环油一般包括轻循环油和重循环油,轻循环油也可以称为柴油,是指催化裂化反应所得馏程介于205℃至350℃之间的馏分,重循环油是指馏程介于343℃至500℃之间的馏分,油浆一般是指催化裂化反应的分馏步骤获得的塔底油,经过沉降器分离后,从沉降器底部排出的产品,而从沉降器上部排出的产品一般称为澄清油。本发明能够将循环油进行加氢从而多产高辛烷值汽油。而将油浆进行返回转化反应,一方面可提高原料利用率,将低附加值的油浆转化为高附加值的汽油产品;另一方面,由于油浆中富含芳烃组分,可提高转化单元稳定性,延长装置操作周期。

[0054] 根据本发明,加氢处理和催化裂化反应是本领域技术人员所熟知的,加氢处理可以按照本领域已知的任何方式进行,并没有特别的限定,可以在本领域已知的任何加氢处理装置(比如固定床反应器、流化床反应器)中进行,本领域技术人员可以对此进行合理选择。例如所述加氢处理在加氢催化剂存在的条件下进行,该条件包括:氢气分压为5.0-20.0兆帕,优选为8-15兆帕,反应温度为330-450℃,优选为350-420℃,体积空速为0.1-3小时⁻¹,优选为0.3-1.5小时⁻¹,氢油体积比为300-3000,优选为800-1500;作为所述加氢催化剂,比如可以举出本领域为此目的而常规使用的任何加氢催化剂或者可以按照本领域常规已知的任何制造方法进行制造,而且所述加氢催化剂在所述步骤中的用量可以参照本领域的常规认识,并没有特别的限定。具体举例而言,所述加氢催化剂一般包含载体和活性金属组分。更为具体而言,作为活性金属组分,比如可以举出元素周期表第VIB族金属以及元素周期表第VIII族非贵金属等,特别是镍与钨的组合,镍、钨与钴的组合,镍与钼的组合,或者钴与钼的组合。这些活性金属组分可以单独使用一种,或者以任意的比例组合使用多种。另外,作为载体,比如可以举出氧化铝、二氧化硅和无定形硅铝等。这些载体可以单独使用一

种,或者以任意的比例组合使用多种。本发明对载体和活性金属组分各自的含量没有特别的限定,可以参照本领域的常规认识。所述催化裂化反应在催化裂化催化剂存在的条件下进行,该条件可以包括:反应温度为450-650℃,优选为480-560℃,反应压力为0.15-0.4兆帕,反应时间为0.1-10秒,优选为0.2-4秒,剂油比为3-30,优选为5-15秒,水油比为0.05-0.6,优选为0.05-0.5秒。催化裂化可以在本领域已知的任何催化裂化装置(比如流化床反应器)中进行,催化裂化一般在催化裂化催化剂的存在下进行。在此,作为所述催化裂化催化剂,比如可以举出本领域为此目的而常规使用的任何催化裂化催化剂或者可以按照本领域常规已知的任何制造方法进行制造,并没有特别的限定。具体举例而言,所述催化裂化催化剂一般是固体酸催化剂,优选包含裂化活性组元和载体。更为具体举例而言,作为裂化活性组元,比如可以举出沸石,特别是任选含有稀土元素的Y型沸石、任选含有稀土元素的HY型沸石、任选含有稀土元素的超稳Y型沸石以及任选含有稀土元素的β型沸石等。这些裂化活性组元可以单独使用一种,或者以任意的比例组合使用多种。另外,作为载体,比如可以举出难熔无机氧化物、天然粘土、氧化铝、二氧化硅和无定形硅铝等。这些载体可以单独使用一种,或者以任意的比例组合使用多种。本发明对裂化活性组元和载体各自的含量没有特别的限定,可以参照本领域的常规认识。催化裂化产物可以按照本领域已知的任何方法和任何方式进行分离,具体比如可以举出蒸馏和分馏等,特别是分馏。需要说明的是,上述加氢处理和催化裂化反应的条件、催化剂和装置对不同加氢处理原料和催化裂化原料均适用,且不同加氢处理原料和催化裂化原料可以各自选择最优的条件、催化剂和装置进行反应。

[0055] 如图1所示,本发明还提供一种由低品质油生产高辛烷值汽油的改质系统,该系统包括转化反应器7、分离处理单元、萃取分离单元16、加氢处理单元21和催化裂化单元24;所述转化反应器7设置有反应物料入口和转化产物出口,所述分离处理单元设置有处理原料入口和第一分离产物出口,所述萃取分离单元16设置有萃取溶剂入口、萃取原料入口、改质油出口和残渣出口,所述加氢处理单元21设置有原料入口和产物出口,所述催化裂化单元24设置有原料入口和产物出口;所述转化反应器7的转化产物出口与所述分离处理单元的处理原料入口相连通,所述分离处理单元的第一分离产物出口与所述萃取分离单元16的萃取原料入口相连通,所述萃取分离单元16的残渣出口与所述转化反应器7的反应物料入口可选地相连,所述加氢处理单元21的原料入口与所述萃取分离单元16的改质油出口相连,所述催化裂化单元24的原料入口与所述加氢处理单元21的产物出口相连。

[0056] 本发明提供的系统用于进行本发明所提供的改质反应,例如如图1所示,所述分离处理单元包括高压分离单元9和低压分离单元13,所述高压分离单元9设置有气体组分出口、液体组分出口和所述处理原料入口,所述低压分离单元13设置有低压原料入口、第二分离产物出口和所述第一分离产物出口,所述高压分离单元9的液体组分出口与所述低压分离单元13的低压原料入口相连通。该高压分离单元和低压分离单元均可以为蒸馏单元或分馏单元,例如蒸馏塔等,二者通过操作压力加以区分,高压分离单元的操作压力高于低压分离单元。

[0057] 根据本发明,为了将气体组分进行回用,如图1所示,所述高压分离单元9的气体组分出口与所述转化反应器7的反应物料入口相连。

[0058] 下面将通过具体实施方式来进一步说明本发明,但是本发明并不因此而受到任何

限制。

[0059] 如图1所示,改质原料经管线1、转化催化剂经管线2、循环氢气经管线3、新鲜氢气经管线4以及残渣经管线5输送至转化反应器7中进行转化反应。转化产物经管线8输送至高压分离单元9进行加压蒸馏,分离为气体组分和液体组分,然后将气体组分作为循环氢气先后经管线10、管线3、管线6输送至转化反应器7,或作为氢源先后经管线10、管线11输送至加氢处理单元21。液体组分经管线12输送至低压分离单元13进行压力骤降,分离为第二分离产物和第一分离产物。第二分离产物经管线15、管线23进入催化裂化单元24,第一分离产物经管线14输送至萃取分离单元16与来自管线17的萃取溶剂逆流接触而进行萃取分离,得到改质油和残渣。残渣的一部分先后经管线19、管线20外甩,其余部分作为改质原料先后经管线19、管线5、管线6循环至转化反应器7与改质原料一起继续进行转化反应。或者,也可以将全部残渣先后经管线19、管线20外甩而不进行循环。改质油经管线18引向加氢处理单元21进行加氢处理,加氢后改质油经管线22与来管线15的第一分离产物混合后经管线23送入催化裂化单元24中,得到的干气从管线25引出,得到的液化气从管线29引出经管线30送出改质系统或经管线17送入萃取分离单元16作为萃取溶剂使用,得到的高辛烷值汽油作为汽油产品从管线26引出,得到的循环油从管线27引出并与管线18的改质油一起送入加氢处理单元21进行加氢处理,得到的油浆经管线28引出并作为改质原料返回转化反应器7中进行转化反应。

[0060] 以下采用实施例进一步详细地说明本发明,但本发明并不限于这些实施例。

[0061] 在本发明的上下文中以及包括在以下的实施例和对比例中:

[0062] 油品中重金属(以镍和钒的总重量计)含量的测定方法按照ASTM D5708;

[0063] 油品中沥青质含量的测定方法按照SH/T 0266-92(1998);

[0064] 改质原料转化率 = $(1 - \text{残渣外甩率}) \times 100\%$ 重量%, 残渣外甩率 = $\text{外甩残渣重量} / \text{改质原料重量} \times 100\%$;

[0065] 改质油收率 = $\text{改质油重量} / \text{改质原料重量} \times 100\%$;

[0066] 改质油中甲苯不溶物收率 = $\text{甲苯不溶物重量} / \text{改质油重量} \times 100\%$;

[0067] 残渣软化点采用GB/T 4507-84方法进行测定;

[0068] 特别组分是指第一分离产物中馏程在350-524℃之间的组分;

[0069] 汽油收率 = $\text{汽油重量} / \text{催化裂化原料油重量} \times 100\%$ 重量%。

[0070] 改质过程的操作稳定性用改质系统的稳定运行天数来进行评价。具体而言,改质系统出现以下状况中的任何一个,则判定其不能稳定运行:

[0071] (1) 转化反应器内部不同温度测量点的最大温差 ΔT (绝对值)大于5℃; (2) 改质油呈现为黑色,其在正常情况下呈现为黄色或黄绿色。

[0072] 以下的实施例和对比例,按照前述图1的实施方式进行改质处理。

[0073] 在以下的实施例和对比例中,作为改质原料,改质原料A和改质原料B是减压渣油,改质原料C是委内瑞拉稠油减渣,改质原料D是高温煤焦油,改质原料E是脱油沥青,这五种改质原料的性质见表1。

[0074] 实施例1-5

[0075] 在中型装置上,首先使改质原料进行转化反应,然后进行转化产物的分离处理,分离处理在两个分馏塔中进行,得到第一分离产物和第二分离产物,转化反应和分离处理的

具体条件和结果列于表2。

[0076] 实施例6-8

[0077] 在中型装置上,首先使改质原料进行转化反应,然后进行分离处理,分离处理在两个分馏塔中进行,得到第一分离产物和第二分离产物,转化反应和分离处理的具体条件和结果列于表3。

[0078] 实施例9-11

[0079] 在中型装置上,分别将实施例2、实施例4以及实施例7得到的第一分离产物进行萃取分离,萃取分离的具体条件和结果列于表4。

[0080] 实施例12-13

[0081] 在中型装置上,以改质原料B和改质原料C为原料进行转化反应,然后进行分离处理,分离处理在两个分馏塔中进行,得到第一分离产物和第二分离产物。第一分离产物再进行萃取分离(萃取分离条件同实施例12),得到改质油和残渣。残渣的一部分循环,其余部分外甩。将循环的残渣分别与改质原料B和改质原料C混合后进行转化反应,其后依次进行分离处理、萃取分离(萃取分离条件同实施例12),得到改质油和残渣。将获得的第二分离产物进行分离,得到石脑油馏分和常压瓦斯油。各步骤的具体条件和结果列于表5-1和表5-2。

[0082] 对比表4、表5-1和表5-2的结果可知,将残渣进行循环,有利于提高改质原料转化率和改质油收率。

[0083] 实施例14

[0084] 在中型装置上,以改质原料B为改质原料进行转化反应,然后进行分离处理,分离处理在两个分馏塔中进行,得到第一分离产物和第二分离产物。第一分离产物再进行萃取分离(萃取分离条件同实施例12),得到改质油和残渣。残渣的一部分作为循环物料,与新鲜改质原料B混合后一起进行转化反应,其余部分残渣外甩。混合原料的转化产物依次在两个分馏塔中分离,进行萃取分离(萃取分离条件同实施例12),得到改质油和残渣。同时将获得的第二分离产物进行分离,得到石脑油馏分和常压瓦斯油。各步骤的具体条件和结果列于表6-1和表6-2。

[0085] 对比例1至对比例4

[0086] 与实施例14的基本流程相同,只不过按照表7-1进行改变,萃取分离条件同实施例12。

[0087] 表7-2结果显示,当转化反应的转化率、第一分离产物小于350℃组分含量、特别组分含量中有一项不满足本发明的相应要求时,将会使得改质原料转化率降低6-12个百分点,改质油收率下降5-16个百分点,甲苯不溶物收率提高1-4.5个百分点,并且由于 $\Delta T > 5^\circ\text{C}$ 或改质油呈现为黑色,改质系统的稳定运行天数大幅下降。

[0088] 实施例15

[0089] 将实施例12得到的改质油进行加氢处理。该加氢处理的具体条件和结果列于表8-1。

[0090] 由表8-1原料油的性质可知,所述改质油的沥青质含量低于0.5重量%,重金属含量小于2微克/克,表明本发明实现了改质原料的高沥青质转化率和高金属脱除率。改质油经加氢处理后,获得的加氢后改质油的性质满足催化裂化反应的进料要求。

[0091] 将所得的加氢后改质油进行催化裂化反应。该催化裂化的具体条件和结果列于表

8-2。

[0092] 由表8-2结果可知,将加氢后改质油进行催化裂化,可以得到高辛烷值汽油。该高辛烷值汽油的收率为49.40重量%,其研究法辛烷值 (RON) 为92.1。

[0093] 实施例16

[0094] 将实施例15得到的循环油与实施例12得到的改质油一同进行加氢处理,得到的加氢处理油再进行催化裂化,所述加氢处理和催化裂化的具体条件和结果列于表9。由表9结果可知,循环油与改质油一同加氢处理后进行催化裂化,可获得辛烷值 (RON) 大于93的高辛烷值汽油组分,该高辛烷值汽油组分的收率可达56.47%。

[0095] 实施例17

[0096] 在中型装置上,基于实施例12,将实施例15得到的油浆循环回转化反应,与改质原料B和循环残渣混合后作为改质原料一起进行转化反应,然后进行转化产物处理,得到第一分离产物和第二分离产物。第一分离产物再进行萃取分离,得到改质油和残渣。残渣的一部分循环,其余部分外甩。各步骤的具体条件和结果列于表10。

[0097] 表10结果显示,通过油浆循环,有利于提高改质原料转化率、改质油收率分别提高了1.6个百分点和1.3个百分点,甲苯不溶物收率下降了50%,稳定运行天数超过30天,有利于改质系统的长周期稳定运行。

[0098] 表1

[0099]

| 名称 | 改质原 料 A | 改质原 料 B | 改质原 料 C | 改质原 料 D | 改质原 料 E |
|--------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 密度 (20℃) /(千克/米 ³) | 1064.4 | 1060.3 | 1064 | 1083.0 | 1125.0 |
| API 度 | 1.44 | 1.95 | 1.49 | <0 | <0 |
| 残炭值/重量% | 26.3 | 23.2 | 33.0 | 5.5 | 46.0 |
| 元素含量/重量% | | | | | |
| 碳 | 84.20 | 83.87 | 85.84 | 84.73 | 83.62 |
| 氢 | 9.77 | 9.98 | 9.38 | 10.52 | 8.67 |
| 硫 | 5.50 | 4.90 | 3.20 | 0.14 | 6.5 |
| 氮 | 0.38 | 0.34 | 0.69 | 0.47 | 0.29 |
| 氧 | / | / | / | 3.47 | / |
| 四组分组成/ 重量% | | | | | |
| 饱和分 | 8.6 | 9.0 | 10.1 | 36.6 | 0.7 |
| 芳香分 | 51.9 | 53.6 | 38.3 | 21.2 | 27.8 |
| 胶质 | 25.3 | 24.4 | 26.5 | 37.6 | 29.6 |
| 沥青质 | 14.2 | 12.7 | 25.1 | 4.6 | 41.9 |
| 金属含量/ (微克/克) | | | | | |
| Ca | 1.6 | 2.4 | 33.0 | 6.8 | 34 |
| Fe | 9.4 | 23.0 | 15.0 | 78.3 | 45 |
| Ni | 69.7 | 42.0 | 147.0 | 0.5 | 104 |
| V | 230.0 | 96.0 | 621.0 | <0.1 | 326 |
| >524℃组分含量/重量% | 100 | 100 | 100 | 15 | 100 |

[0100] 表2

[0101]

| 项目 | 实施例 1 | 实施例 2 | 实施例 3 | 实施例 4 | 实施例 5 |
|---------------------------|-----------------------------|---------|---------|---------|---------------------------|
| 改质原料 | 改质原料 A | 改质原料 A | 改质原料 B | 改质原料 B | 改质原料 D |
| 转化反应 | | | | | |
| 反应温度/°C | 410 | 420 | 425 | 430 | 440 |
| 反应压力/兆帕 | 16 | 20 | 18 | 17 | 14 |
| 转化催化剂（括号中的数值为催化剂组分的重量百分比） | 环烷酸钼(75%) +环烷酸镍 (25%) | 赤铁矿 | 钼酸铵 | 赤泥 | 有机钼 (80%)+有 机钒(20%) |
| 体积空速/小时 ⁻¹ | 0.2 | 1.0 | 0.15 | 0.5 | 0.6 |
| 催化剂用量/(微克/克) | 100 | 15000 | 10000 | 20000 | 200 |
| 氢气分压/兆帕 | 15 | 19 | 17.4 | 15.8 | 17 |
| 氢气与改质原料的体积比 | 1200 | 1500 | 1300 | 2000 | 1000 |
| 分离处理 | | | | | |
| 第一压力/兆帕 | 16 | 20 | 18 | 17 | 18 |
| 第一温度/°C | 425 | 430 | 435 | 420 | 420 |
| 第二压力/兆帕 | 0.1 | 0.5 | 1.5 | 4.0 | 0.2 |
| 第二温度/°C | 300 | 350 | 320 | 380 | 330 |
| 转化反应的转化率/重量% | 50.9 | 63.1 | 69.3 | 60.7 | 37.8 |
| 产物分布/重量% | | | | | |
| 第一分离产物 | 68.2 | 61.5 | 54.7 | 55.3 | 22.2 |
| 第一分离产物中特别组分的馏程/°C | 350-524 | 350-524 | 350-524 | 350-524 | 350-524 |
| 第一分离产物中特别组分的含量/重量% | 28 | 40 | 44 | 29 | 58 |
| 第一分离产物的初馏点/°C | 300 | 321 | 306 | 334 | 308 |
| 第一分离产物的馏程小于350°C组分含量/% | 5 | 2 | 3 | 1 | 3 |
| 第二分离产物的终馏点/°C | 308 | 346 | 324 | 342 | 335 |

[0102] 表3

[0103]

| 项目 | 实施例 6 | 实施例 7 | 实施例 8 |
|----------------------------|------------------------------|----------------------------|---------|
| 改质原料（括号内是重量百分比） | 改质原料 B (80%)+改质原料 D (20%) | 改质原料 C | 改质原料 E |
| 转化反应 | | | |
| 反应温度/°C | 440 | 420 | 425 |
| 反应压力/兆帕 | 17 | 18 | 20 |
| 转化催化剂（括号中的数值为催化剂组分的重量百分比） | 赤铁矿 | 环烷酸钼 (75%) + 环烷酸镍 (25%) | 钼酸铵 |
| 体积空速/小时 ⁻¹ | 0.5 | 0.4 | 0.15 |
| 催化剂用量/（微克/克） | 12000 | 150 | 8000 |
| 氢气分压/兆帕 | 16.6 | 17.1. | 19.4 |
| 氢气与改质原料的体积比 | 1500 | 1200 | 1000 |
| 分离处理 | | | |
| 第一压力/兆帕 | 17 | 18 | 20 |
| 第一温度/°C | 430 | 410 | 415 |
| 第二压力/兆帕 | 0.1 | 0.5 | 1.5 |
| 第二温度/°C | 360 | 340 | 350 |
| 转化反应的转化率/重量% | 66.2 | 62.7 | 63.1 |
| 产物分布/重量% | | | |
| 第一分离产物 | 46.9 | 58.3 | 56.8 |
| 第一分离产物中特别组分的馏程/°C | 350-524 | 350-524 | 350-524 |
| 第一分离产物中特别组分的含量/重量% | 28 | 36 | 35 |
| 第一分离产物的初馏点/°C | 342 | 328 | 335 |
| 第一分离产物的馏程小于 350°C 组分含量/重量% | 1 | 2 | 1 |
| 第二分离产物的终馏点/°C | 345 | 326 | 332 |

[0104] 表4

[0105]

| 项目 | 实施例 9 | 实施例 10 | 实施例 11 |
|-----------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------|
| 第一分离产物来源 | 实施例 2 | 实施例 4 | 实施例 7 |
| 萃取分离 | | | |
| 萃取溶剂 | i-C ₄ H ₈ | n-C ₄ H ₈ | FCC 液化气 |
| 第三温度/°C | 120 | 130 | 120 |
| 萃取溶剂与第一分离产物重量比 | 3 | 2.5 | 4 |
| 第三压力/兆帕 | 5.0 | 4.0 | 10 |
| 产物分布/重量% | | | |
| 改质油 | 42.4 | 48.4 | 41.6 |
| 残渣 | 57.6 | 51.5 | 58.4 |
| 改质油重金属含量/重量 (微克/克) | <1 | <1 | <1 |
| 改质油沥青质含量/重量% | <0.1 | <0.1 | <0.2 |
| 残渣性质 | | | |
| 软化点/°C | 110 | 118 | 101 |

[0106] 表5-1

[0107]

| 项目 | 实施例 12 | 实施例 13 |
|---------------------------|------------|---------------------|
| 改质原料 | 改质原料 B+残渣 | 改质原料 C+残渣 |
| 残渣来源 | 自身（实施例 12） | 自身（实施例 13） |
| 残渣循环比例/% | 95 | 98 |
| 转化反应 | | |
| 反应温度/°C | 430 | 420 |
| 反应压力/兆帕 | 18 | 19 |
| 转化催化剂（括号中的数值为催化剂组分的重量百分比） | 钼酸铵 | 环烷酸钼(75%)+环烷酸镍（25%） |
| 体积空速/小时 ⁻¹ | 0.2 | 0.3 |
| 催化剂用量/（微克/克） | 1000 | 200 |
| 氢气分压/兆帕 | 17.1 | 17.7 |
| 氢气与改质原料的体积比 | 1200 | 1500 |
| 分离处理 | | |
| 第一压力/兆帕 | 17 | 18 |
| 第一温度/°C | 410 | 415 |
| 第二压力/兆帕 | 0.22 | 0.5 |
| 第二温度/°C | 360 | 380 |

[0108] 表5-2

[0109]

| 项目 | 实施例 12 | 实施例 13 |
|----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 萃取分离 | | |
| 萃取溶剂 | n-C ₄ H ₈ | i-C ₄ H ₈ |
| 第三温度/°C | 130 | 120 |
| 萃取溶剂与第一分离产物重量比 | 2.5 | 4.0 |
| 第三压力/兆帕 | 4.0 | 5.0 |
| 转化反应的转化率/重量% | 56.8 | 41.5 |
| 产物分布/重量% | | |
| 第一分离产物 | 69.4 | 83.6 |
| 第一分离产物中特别组分的馏程/°C | 350-524 | 350-524 |
| 第一分离产物中特别组分的含量/重量% | 38 | 30 |
| 第一分离产物中馏程小于 350°C 组分含量/重量% | 2 | 3 |
| 第二分离产物的终馏点/°C | 348 | 343 |
| 改质结果 | | |
| 改质原料转化率/% | 94.8 | 95.6 |
| 外甩残渣收率/% | 5.2 | 4.4 |
| 改质油收率/% | 89.5 | 90.6 |
| 改质油重金属含量/重量(微克/克) | <1 | <1 |
| 改质油沥青质含量/重量% | <0.1 | <0.1 |
| 甲苯不溶物收率/% | 0.4 | 0.2 |

[0110] 表6-1

[0111]

| | |
|-----------------------|-----------|
| 项目 | 实施例14 |
| 改质原料 | 改质原料B+残渣 |
| 残渣来源 | 自身(实施例14) |
| 转化反应 | |
| 反应温度/°C | 425 |
| 反应压力/兆帕 | 18 |
| 转化催化剂 | 钨酸铵 |
| 体积空速/小时 ⁻¹ | 0.15 |
| 催化剂加入量/(微克/克) | 1000 |
| 氢气分压/兆帕 | 17.4 |
| 氢气与改质原料的体积比 | 1300 |

| | |
|---------|-----|
| 转化产物处理 | |
| 第一压力/兆帕 | 18 |
| 第一温度/°C | 410 |
| 第二压力/兆帕 | 1.5 |
| 第二温度/°C | 320 |

[0112] 表6-2

[0113]

| | |
|--------------------------|---------|
| 项目 | 实施例14 |
| 转化反应的转化率/% | 55.3 |
| 产物分布/重量% | |
| 第一分离产物 | 67.7 |
| 第一分离产物中特别组分的馏程/°C | 350-524 |
| 第一分离产物中特别组分的含量/重量% | 34 |
| 第一分离产物中馏程小于350°C组分含量/重量% | 3 |
| 第二分离产物的终馏点/°C | 324 |
| 改质结果 | |
| 改质原料转化率/% | 92.6 |
| 改质油收率/% | 86.4 |
| 改质油重金属含量/重量(微克/克) | <1 |
| 改质油沥青质含量/重量% | <0.1 |
| 甲苯不溶物收率/重量% | 0.9 |
| 稳定运行天数 | >30天 |

[0114] 表7-1

[0115]

| 项目 | 实施例 14 | 对比例 1 | 对比例 2 | 对比例 3 | 对比例 4 | 对比例 5 |
|-----------------------------------|----------------|---------------|---------------|-----------------------------|---------------|---------------|
| 改质原料 | 改质原料 B+ 残渣 | 改质原料 B+残 渣 | 改质原料 B+残 渣 | 改质原料 B+残 渣 | 改质原料 B+ 残渣 | 改质原料 B+ 残渣 |
| 残渣来源 | 自身(实施 例 14) | 自身(对比例 1) | 自身(对比例 2) | 自身(对比例 3) | 自身(对比例 4) | 自身(对比例 5) |
| 转化反应 | | | | | | |
| 反应温度/℃ | 425 | 410 | 420 | 400 | 425 | 460 |
| 反应压力/兆帕 | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 |
| 转化催化剂(括号 中的数值为催化剂组 分的重量百分比) | 钨酸铵 | 钨酸铵 | 赤铁矿 | 环烷酸钨(75%) +环烷酸镍 (25%) | 钨酸铵 | 赤铁矿 |
| 体积空速/小时 ⁻¹ | 0.15 | 0.15 | 0.3 | 0.2 | 0.15 | 1.0 |
| 催化剂加入量/(微 克/克) | 1000 | 300 | 1500 | 200 | 800 | 2000 |
| 氢气分压/兆帕 | 17.4 | 17.4 | 17.4 | 17.4 | 17.4 | 17.4 |
| 氢气与改质原料 的体积比 | 1300 | 1300 | 800 | 500 | 1000 | 1000 |
| 转化产物处理 | | | | | | |
| 第一压力/兆帕 | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 |
| 第一温度/℃ | 410 | 410 | 390 | 420 | 410 | 410 |
| 第二压力/兆帕 | 1.5 | 0.02 | 5.0 | 0.05 | 6.5 | 1.0 |
| 第二温度/℃ | 320 | 480 | 290 | 500 | 280 | 320 |

[0116] 表7-2

[0117]

| 项目 | 实施例 14 | 对比例 1 | 对比例 2 | 对比例 3 | 对比例 4 | 对比例 5 |
|---------------------------|---------|------------------------------|----------|------------------------------|----------|------------------------------|
| 转化反应器转化率/% | 55.3 | 24.0 | 55.6 | 17.8 | 62.1 | 79.2 |
| 产物分布/重量% | | | | | | |
| 第一分离产物 | 67.7 | 89.4 | 70.4 | 91.3 | 62.7 | 38.4 |
| 第一分离产物中沸点小于 350℃ 组分含量/重量% | 3 | 0 | 15 | 0 | 17 | 3 |
| 第一分离产物中特别组分的馏程/℃ | 350-524 | 350-524 | 350-524 | 350-524 | 350~5524 | 350-524 |
| 第一分离产物中特别组分的含量/重量% | 34 | 15 | 37 | 10 | 48 | 46 |
| 第二分离产物的终馏点/℃ | 324 | 484 | 285 | 505 | 276 | 335 |
| 改质结果 | | | | | | |
| 改质原料转化率/% | 92.6 | 84.8 | 82.4 | 86.5 | 83.7 | 79.7 |
| 改质油重金属含量/重量 (微克/克) | <1 | 5 | 20 | 7 | 30 | 8 |
| 改质油沥青质含量/重量% | <0.1 | 1.3 | 2.8 | 1.8 | 3.1 | 1.4 |
| 外甩量/% | 7.4 | 15.2 | 17.6 | 13.5 | 16.3 | 20.3 |
| 改质油收率/% | 86.4 | 79.6 | 78.2 | 81.5 | 79.3 | 70.7 |
| 甲苯不溶物收率/% | 0.9 | 2.9 | 1.1 | 3.3 | 1.0 | 5.4 |
| 不稳定状况 | 无 | $\Delta T > 5^\circ\text{C}$ | 改质油呈现为黑色 | $\Delta T > 5^\circ\text{C}$ | 改质油呈现为黑色 | $\Delta T > 5^\circ\text{C}$ |
| 稳定运行天数 | >30 天 | <10 天 | <10 天 | <9 天 | <9 天 | <5 天 |

[0118] 表8-1

[0119]

| | |
|-----------------------|-----------|
| 项目 | 实施例15 |
| 原料油 | 实施例12的改质油 |
| 原料油的性质 | |
| 沥青质含量/重量% | <0.5 |
| 重金属 (Ni+V) / (微克/克) | <2 |
| 加氢处理 | |
| 反应温度/℃ | 375 |
| 反应压力/兆帕 | 14.0 |
| 加氢催化剂牌号 | 标准公司C-424 |
| 体积空速/小时 ⁻¹ | 1.0 |

| | |
|------------------------------|-------|
| 氢油体积比 | 600 |
| 氢气分压/兆帕 | 13.0 |
| 加氢后改质油的性质 | |
| 密度(20℃)/(千克/米 ³) | 910.3 |
| 黏度(50℃)/(毫米 ² /秒) | 5.4 |
| 硫/(微克/克) | 446 |
| Ni+V/(微克/克) | <1 |
| 残炭值/重量% | 0.98 |
| 灰分/重量% | 0.010 |

[0120] 表8-2

[0121]

| | |
|----------------------------------|--------------|
| 项目 | 实施例15 |
| 原料油 | 实施例15的加氢后改质油 |
| 催化裂化 | |
| 反应温度/℃ | 520 |
| 反应压力/兆帕 | 0.4 |
| 反应时间/秒 | 2 |
| 裂化催化剂 | CDOS-B1 |
| 催化剂油比 | 6.0 |
| 水蒸气油比 | 0.3 |
| 原料油转化率/重量% | 71.01 |
| 产物分布/重量% | |
| 干气 | 1.91 |
| 液化气 | 12.84 |
| C ₅ +汽油 | 49.40 |
| 循环油 | 17.33 |
| 油浆 | 11.66 |
| 焦炭 | 6.86 |
| C ₅ ⁺ 汽油性质 | |
| RON | 92.1 |

[0122] 表9

| 项目 | 实施例 16 |
|----------------------------------|-------------------------|
| 原料油 | 实施例 15 的循环油+实施例 12 的改质油 |
| 原料比例 (循环油/改质油) | 0.42 |
| 加氢处理 | |
| 反应温度/°C | 375 |
| 反应压力/兆帕 | 16.0 |
| 氢气分压/兆帕 | 15.2 |
| 加氢催化剂商业牌号 | Axens 公司 LD746 |
| 体积空速/小时 ⁻¹ | 0.6 |
| 氢油体积比 | 1000 |
| 催化裂化 | |
| 反应温度/°C | 500 |
| 反应时间/秒 | 2 |
| 反应压力/兆帕 | 0.2 |
| 裂化催化剂商业牌号 | LDR-100 |
| 体积空速/小时 ⁻¹ | 4.0 |
| 剂油比 | 8.0 |
| 气油比 | 0.2 |
| 催化裂化产物分布/重量% | |
| 干气 | 2.02 |
| 液化气 | 14.16 |
| C ₅ ⁺ 汽油 | 56.47 |
| 循环油 | 12.65 |
| 油浆 | 8.48 |
| 焦炭 | 6.22 |
| C ₅ ⁺ 汽油性质 | |
| RON | 93.1 |

[0123]

[0124] 表10

[0125]

| 项目 | 实施例 12 | 实施例 17 |
|----------------------------|------------|----------------------|
| 改质原料(括号内是重量份) | 改质原料 B+残渣 | 改质原料 B(90)+油浆(10)+残渣 |
| 油浆来源 | — | 实施例 15 |
| 残渣来源 | 自身(实施例 12) | 自身(实施例 17) |
| 转化反应的转化率/重量% | 56.8 | 53.7 |
| 产物分布/重量% | | |
| 第一分离产物 | 69.4 | 76.6 |
| 第一分离产物中特别组分的馏程/°C | 350-524 | 350-524 |
| 第一分离产物中特别组分的含量/重量% | 38 | 42 |
| 第一分离产物中馏程小于 350°C 组分含量/重量% | 2 | 1 |
| 第二分离产物 | 25.8 | 18.6 |
| 第二分离产物的终馏点/°C | 348 | 350 |
| 改质结果 | | |
| 改质原料转化率/重量% | 94.8 | 96.4 |
| 外甩残渣收率/重量% | 5.2 | 3.6 |
| 改质油收率/重量% | 89.5 | 90.8 |
| 改质油重金属含量/重量(毫克/克) | <1 | <1 |
| 改质油沥青质含量/重量% | <0.1 | <0.1 |
| 甲苯不溶物收率/重量% | 0.4 | 0.2 |
| 稳定运行天数 | >30 天 | >30 天 |

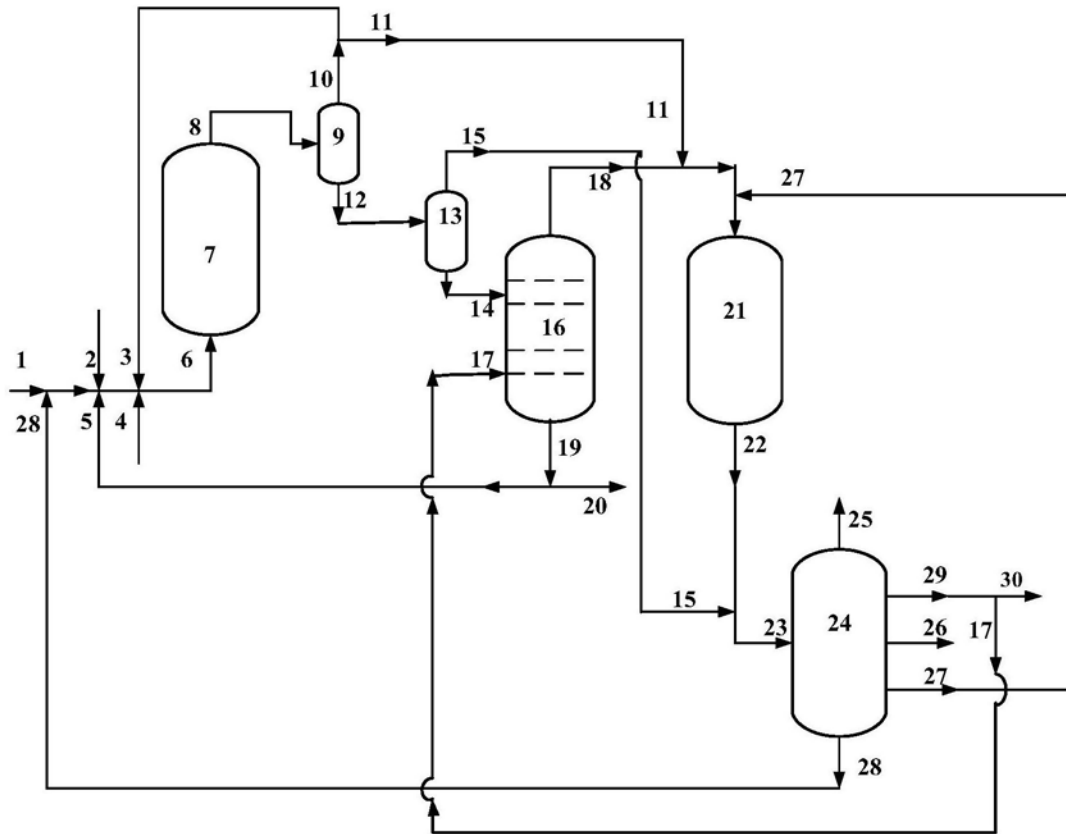


图1