



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110892041 A

(43)申请公布日 2020.03.17

(21)申请号 201880046967.X

(22)申请日 2018.07.13

(30)优先权数据

62/533,416 2017.07.17 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.01.15

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2018/042020 2018.07.13

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/018225 EN 2019.01.24

(71)申请人 沙特阿拉伯石油公司

地址 沙特阿拉伯达兰

(72)发明人 卡里穆丁·沙克 丁连辉

马津·塔米 易卜拉欣·阿巴

阿布德努尔·布兰

(74)专利代理机构 北京志霖恒远知识产权代理
事务所(普通合伙) 11435

代理人 胡少青 许媛媛

(51)Int.Cl.

C10G 45/08(2006.01)

C10G 47/20(2006.01)

C10G 69/06(2006.01)

C10G 65/12(2006.01)

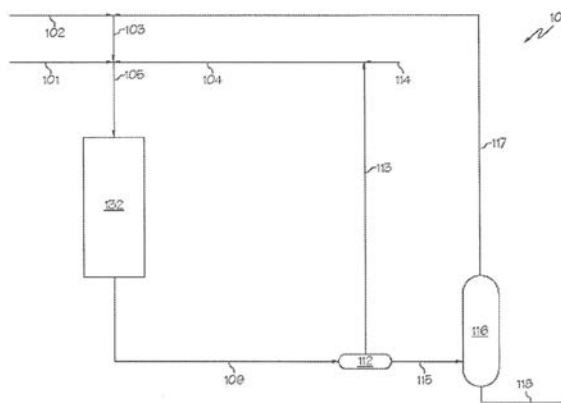
权利要求书2页 说明书23页 附图7页

(54)发明名称

加工重油的系统和方法

(57)摘要

根据一个实施例,可以通过一种方法来加工重油,所述方法可以包含:对重油的至少一部分进行提质以形成提质油,其中提质包括使重油与加氢脱金属催化剂、过渡催化剂、加氢脱氮催化剂、第一氢化裂解催化剂和所述第一氢化裂解催化剂下游的第二氢化裂解催化剂接触,以从重油中除去至少一部分金属、氮或芳烃含量并形成提质油。提质油的终沸点可以小于或等于540℃。第二氢化裂解催化剂使重油中的至少一部分减压瓦斯油裂解。第一氢化裂解催化剂可以包括比第二氢化裂解催化剂更大的平均孔径。



1. 一种加工重油的方法,所述方法包括:

对所述重油的至少一部分进行提质以形成提质油,所述提质包括使所述重油与加氢脱金属催化剂、过渡催化剂、加氢脱氮催化剂、第一氢化裂解催化剂和所述第一氢化裂解催化剂下游的第二氢化裂解催化剂接触,以从所述重油中除去至少一部分金属、氮或芳烃含量并形成所述提质油;

其中所述提质油的终沸点小于或等于540℃;

其中所述第二氢化裂解催化剂使所述重油中的至少一部分减压瓦斯油裂解;并且

其中所述第一氢化裂解催化剂包括比所述第二氢化裂解催化剂更大的平均孔径。

2. 根据权利要求1所述的方法,其进一步包括将所述提质油传递至蒸汽裂解器并蒸汽裂解所述提质油以形成蒸汽裂解的流出物。

3. 一种加工重油的方法,所述方法包括:

对所述重油的至少一部分进行提质以形成提质油,所述提质包括使所述重油与加氢脱金属催化剂、过渡催化剂、加氢脱氮催化剂、第一氢化裂解催化剂和所述第一氢化裂解催化剂下游的第二氢化裂解催化剂接触,以从所述重油中除去至少一部分金属、氮或芳烃含量并形成所述提质油;以及

将所述提质油传递至蒸汽裂解器并蒸汽裂解所述提质油以形成蒸汽裂解的流出物料流;

其中所述第二氢化裂解催化剂使所述重油中的至少一部分减压瓦斯油裂解;并且

其中第一氢化裂解催化剂包括比所述第二氢化裂解催化剂更大的平均孔径。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其进一步包括:

将原料油分离成重原料馏分和轻原料馏分;以及

将所述轻原料馏分传递至所述蒸汽裂解器;

其中所述重原料馏分是被提质的所述重油。

5. 根据权利要求4所述的方法,其中所述轻原料馏分相对于所述重原料馏分的分馏点为300℃至400℃。

6. 根据权利要求4所述的方法,其中所述轻原料馏分和所述重原料馏分的分馏点为120℃至230℃。

7. 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、所述过渡催化剂和所述加氢脱氮催化剂在多个反应器中串联放置;并且

所述第一氢化裂解催化剂所述第二氢化裂解催化剂或两者位于所述多个反应器下游的一个或多个反应器中。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中位于所述多个反应器下游的所述一个或多个反应器是单填充床反应器。

9. 根据权利要求2所述的方法,其进一步包括蒸汽裂解凝析油与所述提质油。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述第一氢化裂解催化剂包含比所述第二氢化裂解催化剂更大的平均孔隙容积。

11. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述第一氢化裂解催化剂包含比所述第二氢化裂解催化剂更小的酸度。

12. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中所述第一氢化裂解催化剂包含比所述第二氢化裂解催化剂更小的表面积。

13. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中所述第一氢化裂解催化剂包括中孔沸石和一种或多种金属, 其中所述中孔沸石的平均孔径为2nm至50nm。

14. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中所述加氢脱氮催化剂包括位于氧化铝载体上的一种或多种金属, 所述氧化铝载体的平均孔径为2nm至50nm。

15. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中所述原料油是具有25度至50度的美国石油学会 (API) 比重度的原油。

加工重油的系统和方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2017年7月17日提交的美国临时专利申请第62/533,416号的优先权，其全部内容通过引用并入本文。

技术领域

[0003] 本公开涉及用于加工基于石油的原料的方法和设备。更具体地，本公开的实施例涉及对包括原油在内的重油的加工，以形成化学产品和中间体。

背景技术

[0004] 石油化学原料，例如原油，可以转化为化学中间体，例如乙烯、丙烯、丁烯、丁二烯，和芳烃化合物，例如苯、甲苯和二甲苯，它们是用于大部分石油化学工业的基本中间体。它们主要通过石油气和馏分油（例如石脑油、煤油或甚至瓦斯油）的热裂解（有时称为“蒸汽热解”或“蒸汽裂解”）获得。另外，石油化学原料可以转化为运输燃料，例如汽油，柴油等。然而，随着对这些基本中间体化合物和燃料的需求增加，除传统的精炼操作外，还必须考虑其它生产方法。

发明内容

[0005] 需要从诸如原油的重油原料中生产化学中间体，例如乙烯、丙烯、丁烯、丁二烯，和芳烃化合物，例如苯、甲苯和二甲苯的方法。在一个或多个实施例中，公开了催化处理方法（在本文中有时被称为预处理、加氢处理 (hydroprocessing) 或加氢处理 (hydrotreating)）和在此类方法中使用的催化剂。在一个或多个实施例中，用于在此类方法中使用的催化剂具有增强的催化功能，特别是具有增强的芳烃裂解功能，并且通过此类催化处理方法，重油可以被提质并通过随后的加工，如蒸汽裂解转化为至少化学中间体。可以在没有降低提质油的终沸点的任何中间步骤的情况下进行蒸汽裂解。在其他实施例中，可以将提质油直接分离成运输燃料。

[0006] 就降低至少原油原料中的芳烃含量、金属含量和氮含量而言，根据一个或多个实施例，当前描述的催化处理方法（例如，提质）可以具有增强的催化功能，原油原料随后可以通过本文公开的多种不同过程被精炼成期望的石油化学产品。根据一个或多个实施例，可以通过串联布置的五种催化剂来处理重油，其中第一催化剂（即加氢脱金属催化剂）的主要功能是从重油中去除金属；第二催化剂（即过渡催化剂）的主要功能是从重油中去除金属、硫和氮并在第一和第三催化剂之间提供过渡区域；第三催化剂（即加氢脱氮催化剂）的主要功能是进一步除去氮、硫或两者，并使重油中的芳烃饱和；第四催化剂（即第一氢化裂解催化剂）的主要功能是降低重油中的芳烃含量；以及第五催化剂（即第二氢化裂解催化剂）的主要功能是进一步降低重油中的芳烃含量（尤其重油的减压瓦斯油成分的芳烃含量）。整个预处理过程可能导致石蜡浓度升高、多核芳烃类浓度降低和预处理油相对于重油原料的终沸点降低中的一种或多种。

[0007] 不受理论的束缚,据信第一氢化裂解催化剂和第二氢化裂解催化剂可一起用于裂解重油料流的油组分以产生提质油。第二氢化裂解催化剂可以使原料油中的减压瓦斯油组分裂解为目标。不受理论的束缚,还据信当前所描述的一个或多个实施例的第一氢化裂解催化剂的相对较大尺寸的孔(即中孔)允许较大的原油分子在载体内扩散,这被认为增强了催化剂的反应活性和选择性。与本文所述的第一氢化裂解催化剂相比,第二氢化裂解催化剂可以具有较小的平均孔径、较小的孔隙容积、较大的表面积或较大的酸度中的一个或多个,这可以使第二氢化裂解催化剂更适合于促进进一步裂解减压瓦斯油分子的反应。与第一氢化裂解催化剂的一些实施例相比,至少由于额外的微孔位点的存在,可以通过第二氢化裂解催化剂有效地裂解减压瓦斯油的分子。另外,通过第二氢化裂解催化剂转化的提质油可以更适合于下游加工,例如蒸汽裂解。

[0008] 根据一个实施例,可以通过一种方法来加工重油,所述方法可以包含:对重油的至少一部分进行提质以形成提质油,其中提质可以包括使重油与加氢脱金属催化剂、过渡催化剂、加氢脱氮催化剂、第一氢化裂解催化剂和所述第一氢化裂解催化剂下游的第二氢化裂解催化剂接触,以从重油中除去至少一部分金属、氮或芳烃含量并形成提质油。提质油的终沸点可以小于或等于540℃,并且第一氢化裂解催化剂可以包括比第二氢化裂解催化剂更大的平均孔径。

[0009] 根据另一个实施例,可以通过一种方法来加工重油,所述方法可以包含:对重油的至少一部分进行提质以形成提质油,其中提质包括使重油与加氢脱金属催化剂、过渡催化剂、加氢脱氮催化剂、第一氢化裂解催化剂和所述第一氢化裂解催化剂下游的第二氢化裂解催化剂接触,以从重油中除去至少一部分金属、氮或芳烃含量并形成提质油。该方法可以进一步包括将所述提质油传递至蒸汽裂解器并蒸汽裂解所述提质油以形成蒸汽裂解的流出物料流。将提质油的至少最重组分传递至蒸汽裂解器,并且第一氢化裂解催化剂可以包括比第二氢化裂解催化剂更大的平均孔径。

[0010] 在下面的详细描述中将阐明本公开中描述的技术的其它特征和优点,并且对于本领域技术人员而言,根据描述这些在某种程度上将是显而易见的,或者可以通过实践本公开中描述的技术,包括以下的详细说明、权利要求以及附图得以认识。

附图说明

[0011] 当结合以下附图阅读时,可以最好地理解对本公开的特定实施例的以下详细描述,其中相同的结构用相同的附图标记表示,并且其中:

[0012] 图1示出了根据本公开中所描述的一个或多个实施例的化学预处理系统的概图;

[0013] 图2示出了根据本公开中所描述的一个或多个实施例的化学预处理系统的概图,其包括加氢脱金属(HDM)催化剂、过渡催化剂、加氢脱氮(HDN)催化剂、第一氢化裂解催化剂和第二氢化裂解催化剂;

[0014] 图3示出了根据本公开中所描述的一个或多个实施例的化学预处理系统的概图,其包括加氢脱金属(HDM)催化剂、过渡催化剂和加氢脱氮(HDN)催化剂,以及包括第一氢化裂解催化剂和第二氢化裂解催化剂的下游填充床预处理反应器;

[0015] 图4示出了根据本公开中所描述的一个或多个实施例的在化学预处理系统之后使用的化学加工系统的概图,其中将提质重油引入到分馏器,并且将一些所得料流送到氢化

裂解器。

[0016] 图5示出了根据本公开中所描述的一个或多个实施例的在化学预处理系统之后使用的另一种化学加工系统的概图,其中将提质重油引入到精炼厂分馏器,并且将一些所得料流送到流体催化裂解(FCC)转化单元。

[0017] 图6示出了根据本公开中所描述的一个或多个实施例的在化学预处理系统之后使用的化学加工系统的概图,其中将提质重油引入到蒸汽裂解器;

[0018] 图7示出了根据本公开中所描述的一个或多个实施例的在化学预处理系统之后使用的化学加工系统的概图,其中将提质重油的轻馏分直接引入到蒸汽裂解器并将提质重油的重馏分再循环到预处理系统;并且

[0019] 图8示出了根据本公开中所描述的一个或多个实施例的在化学预处理系统之后使用的化学加工系统的概图,其中将提质重油直接引入蒸馏塔以回收运输燃料。

[0020] 出于对图1至图8简化示意说明和描述的目的,未包含可能被采用且对于特定化学加工操作领域的普通技术人员熟知的多种阀门、温度传感器、电子控制器等。此外,未示出通常包含在常规化学加工操作中的随附部件,例如精炼厂、空气源、催化剂料斗和烟道气处理装置。众所周知,这些部件包含在所公开的本实施例的精神和范围内。然而,诸如本公开中描述的那些操作部件可以被添加到本公开中所描述的实施例中。

[0021] 还应当注意,附图中的箭头指的是加工料流。然而,箭头可以等效地指代传输线,其可以用于在两个或更多个系统部件之间传输加工蒸汽。此外,连接到系统部件的箭头定义了每个给定系统部件中的入口或出口。箭头方向通常对应于包含在由箭头表示的物理传输线内的料流的材料的主运动方向。此外,未连接两个或更多个系统部件的箭头表示可以离开所示系统的产物料流或可以进入所示系统的系统入口料流。产物料流可以在随附的化学加工系统中进一步加工或可以商业化为最终产物。系统入口料流可以从随附化学加工系统转移来的料流,或者可以是未经处理的原料流。另外,虚线或点划线可以表示任选的步骤或料流。例如,系统中的再循环料流可以是任选的。然而,应当理解,并非所有的实线都可以代表所需的传输线或化学料流。

[0022] 现在将更详细地参考各种实施例,在附图中示出了其中的一些实施例。只要有可能,在所有附图中将使用相同的附图标记指代相同或相似的部件。

具体实施方式

[0023] 通常,在本公开中描述了用于加工诸如原油的重油的系统和方法的各种实施例。根据一个或多个实施例,重油加工可包括在提质过程之后进行下游加工,例如蒸汽裂解。通常,提质过程可以从重油中除去至少一部分氮、硫和一种或多种金属中的一种或多种,并且可以额外地破坏重油中的芳烃部分。根据一个或多个实施例,可以用加氢脱金属催化剂(在本公开中有时称为“HDM催化剂”)、过渡催化剂、加氢脱氮催化剂(在本公开中有时称为“HDN”催化剂)、第一氢化裂解催化剂和第二氢化裂解催化剂来处理重油。如本文所述,“第一氢化裂解催化剂”和“第二氢化裂解催化剂”不是相同的催化剂。例如,它们可以根据组成、孔隙率或两者而变化。然而,应当理解,“第一”和“第二”未必指所描述的系统的定位。HDM催化剂、过渡催化剂、HDN催化剂、第一氢化裂解催化剂和第二氢化裂解催化剂可以串联放置,或者包含在单个反应器中,例如具有多个床的填充床反应器中,或者包含在串联排列

的两个或更多个反应器中。

[0024] 本文中描述了预处理过程以及预处理过程之后的其它过程的实施例。在预处理之后可以利用的系统可以被称为“化学加工系统”，或者可替代地被称为“预处理后加工”或“下游加工”。应当理解的是，所公开的任何化学加工系统都可以与本文所述的任何预处理过程结合实践。例如，图1至图3示出了预处理加工的实施例，而图4至图8示出了通过蒸汽裂解的化学加工系统（例如，预处理后加工）的实施例。应当理解，预处理系统的任何实施例，例如图1至图3中所描述的或相对于图1至图3所描述的那些，都可以与本文描述的任何下游加工配置一起使用，例如图4至图8中任一个的或相对于图4至图8所描述的任何其它加工配置。

[0025] 如本公开中所使用的，“反应器”是指其中任选地在存在一种或多种催化剂的情况下在一种或多种反应物之间可以发生一种或多种化学反应的任何器皿（vessel）、容器（container）等。例如，反应器可以包括罐或管式反应器，其被配置为用作间歇反应器、连续搅拌釜式反应器（CSTR）或活塞流反应器。示例性反应器包括填充床反应器，例如固定床反应器和流化床反应器。可以在反应器中设置一个或多个“反应区”。如本公开中所使用的，“反应区”是指在反应器中发生特定反应的区域。例如，具有多个催化剂床的填充床反应器可以具有多个反应区，其中每个反应区由每个催化剂床的面积限定。

[0026] 如本公开中所使用的，“分离单元”指的是至少部分地分离一种或多种彼此混合在加工料流中的化学物质的任何分离装置。例如，分离单元可以选择性地彼此分离不同的化学物种，从而形成一个或多个化学馏分。分离单元的实例包括但不限于蒸馏塔、闪蒸鼓、分离鼓、分离罐、离心机、过滤装置、收集器、洗涤器、膨胀装置、膜、溶剂萃取装置等。应当理解，在本公开中描述的分离方法可能不能将所有一致的化学物质与所有其它化学成分完全分离。应当理解，在本公开中描述的分离方法“至少部分地”将不同的化学组分彼此分离，并且即使没有明确说明，应当理解分离也可以仅包括部分分离。如本公开中所使用的，可以将一种或多种化学成分与加工料流“分离”以形成新的加工料流。通常，加工料流可以进入分离单元并且被分成或分离成具有期望组成的两种或更多种加工料流。此外，在一些分离过程中，“轻馏分”和“重馏分”可独立地离开分离单元。通常，轻馏分料流的沸点低于重馏分料流。另外应当理解，在附图中仅示出或描述了一个分离单元的情况下，可以采用两个或更多个分离单元来进行相同或基本相同的分离。例如，在描述具有多个出口的蒸馏塔的情况下，可以设想，串联布置的若干分离器可以均等地分离原料流，并且此类实施例也在当前描述的实施例的范围内。

[0027] 应当理解的是，“反应流出物”通常是指在特定反应或分离之后离开分离单元、反应器或反应区的料流。通常，反应流出物的组成与进入分离单元、反应器或反应区的料流不同。应当理解的是，当流出物被传递至另一系统单元时，可以仅传递该系统料流的一部分。例如，滑流可能会将一些流出物带走，这意味着仅有一部分流出物进入下游系统单元。

[0028] 如本公开中所使用的，“催化剂”是指促进特定化学反应速率的任何物质。本公开中所描述的催化剂可用于促进各种反应，例如但不限于加氢脱金属、加氢脱硫、加氢脱氮、加氢脱芳烃、芳烃裂解或其组合。如本公开中所使用的，“裂解”通常是指其中具有碳-碳键的分子通过一个或多个碳-碳键的断裂而分解成超过一个分子的化学反应；其中包括环状部分的化合物，例如芳烃，被转化为不包括环状部分的化合物；或其中具有碳-碳双键的分

子被还原为碳-碳单键。一些催化剂可能具有多种形式的催化活性,并且通过一种特定的功能调用催化剂不会使该催化剂对其它功能失去催化活性。

[0029] 应当理解,当两条或更多条线在图1至图8的示意性流程图中相交时,两个或更多个加工料流被“混合”或“组合”。混合或组合还可以包括通过将两种料流直接引入同一反应器、分离单元或其它系统部件中来进行混合。

[0030] 应当理解,如本公开中所述,由催化剂促进的反应可以从加工料流中去除化学成分,例如仅一部分化学成分。例如,加氢脱金属 (HDM) 催化剂可以以有效量存在以促进从加工料流中除去一种或多种金属的一部分的反应。加氢脱氮 (HDN) 催化剂可以以有效量存在以促进除去加工料流中存在的氮的一部分的反应。加氢脱硫 (HDS) 催化剂可以以有效量存在以促进除去加工料流中存在的硫的一部分的反应。另外,第一氢化裂解催化剂,例如加氢脱芳烃 (HDA) 催化剂可以以有效量存在,以促进通过饱和并裂解那些芳烃部分而减少加工料流中芳烃部分的量的反应,并且第二氢化裂解催化剂可以以有效量存在,以促进通过进一步饱和并裂解芳烃部分而进一步减少第一氢化裂解区后加工料流中芳烃部分的量的反应。应当理解,在整个本公开中,当特定催化剂被称为具有特定功能时,其功能性不必限于对特定化学成分或部分的去除或裂解。例如,在本公开中被标识为HDN催化剂的催化剂可以额外提供HDA功能、HDS功能或两者兼具。

[0031] 还应当理解,可以针对料流的组分命名料流,并且针对其命名料流的组分可以是料流的主要组分(例如包括料流的含量的50重量% (wt. %)、70重量%、90重量%、95重量%或甚至95重量%至料流含量的100重量%)。

[0032] 应当理解,除非另外指明,否则贯穿本公开内容使用的孔径是指平均孔径。平均孔径可以通过比表面积测试(Brunauer-Emmett-Teller) (BET) 分析来测定。此外,可以通过透射电子显微镜(TEM)表征来确定平均孔径。

[0033] 现在参考图1,示出了预处理系统100,其包括广义的加氢处理催化剂系统132。应当理解,在图2至图3中详细描述了图1的加氢处理催化剂系统132的另外的实施例。然而,应当理解,图1的广义预处理系统100的原料、产物、再循环料流等也适用于关于图2至图8所描述的实施例。

[0034] 参考图1,根据本公开的实施例,可以将重油原料流101与氢料流104混合。氢料流104可以包含来自再循环过程气体组分料流113的未消耗氢气、来自氢原料流114的补充氢气或二者兼有,以与重油原料流101混合并形成预处理催化剂输入料流105。在一个或多个实施例中,可以将预处理催化剂输入料流105加热至从350摄氏度(°C)至450°C的加工温度。预处理催化剂输入料流105可以进入并通过加氢处理催化剂系统132。如本文所述,加氢处理催化剂系统132可以包括一系列反应区,包括HDM反应区、过渡反应区、HDN反应区、第一氢化裂解反应区和第二氢化裂解反应区。

[0035] 所描述的系统和方法可适用于多种重油原料(在重油原料流101中),包括使用催化加氢处理预处理工艺的原油、减压渣油、焦油砂、沥青和减压瓦斯油。如果重油原料是原油,则其可以具有从25度至50度的美国石油学会(API)比重度。例如,所利用的重油原料可以是阿拉伯重质原油。表1示出了阿拉伯重质原油的典型特性。

[0036] 表1-阿拉伯重质出口原料

	分析	单位	值
[0037]	美国石油学会 (API) 比重度	度	27
	密度	克/立方厘米 (g/cm ³)	0.8904
	硫含量	重量百分比 (重量%)	2.83
	镍	百万分之一重量份 (ppmw)	16.4
	钒	ppmw	56.4
	NaCl 含量	ppmw	<5
	康拉德逊碳	重量%	8.2
	残留物 (CCR)		
[0038]	C5 沥青质	重量%	7.8
	C7 沥青质	重量%	4.2

[0039] 仍然参考图1,可以通过预处理催化剂输入料流105与加氢处理催化剂系统132的相互作用来形成预处理催化剂反应流出物料流109。预处理催化剂反应流出物料流109可以进入分离单元112,并可以被分离成再循环加工气体组分料流113和中间液体产物料流115。在一个实施例中,预处理催化剂反应流出物料流109也可以被纯化以除去硫化氢和其它加工气体,从而增加要在再循环加工气体组分料流113中再循环的氢的纯度。该过程中消耗的氢可以通过添加来自补充氢原料流114的新鲜氢来补偿,该补充氢原料流114可以来自蒸汽或石脑油重整器或其它来源。再循环加工气体组分料流113和补充氢原料流114可以合并形成氢料流104。在一个实施例中,中间液体产物料流115可以在分离单元116中分离以分离轻烃馏分料流117和预处理最终液体产物料流118;然而,应当理解,此分离步骤是任选的。在另外的实施例中,分离单元116可以是闪蒸容器。在一个实施例中,轻烃馏分料流117用作再循环物,并与新鲜的轻烃稀释剂料流102混合以产生轻烃稀释剂料流103。可以根据需要使用新鲜的轻烃稀释剂料流102,以向该过程提供补充稀释剂,从而帮助进一步减少加氢处理催化剂系统132中一种或多种催化剂的失活。

[0040] 在一个或多个实施例中,与重油原料流101相比,预处理催化剂反应流出物料流109、中间液体产物料流115和预处理最终液体产物料流118中的一种或多种可具有降低的芳烃含量。另外,在实施例中,与重油原料流101相比,预处理催化剂反应流出物料流109、中间液体产物料流115和预处理最终液体产物料流118中的一种或多种可以具有显著降低的硫、金属、沥青质、康拉德逊碳、氮含量或其组合,以及增大的API比重度和增大的柴油和真空馏出物产率。

[0041] 根据一个或多个实施例,相对于重油原料流101,预处理催化剂反应流出物料流109的氮可以减少至少约80重量%、减少至少90重量%或甚至减少至少95重量%。根据另一个实施例,相对于重油原料流101,预处理催化剂反应流出物料流109的硫可以减少至少约85重量%、减少至少90重量%或甚至减少至少99重量%。根据另一个实施例,相对于重油原料流101,预处理催化剂反应流出物料流109的芳烃含量可以减少至少约70重量%、减少至少80重量%或甚至减少至少85重量%。根据另一个实施例,相对于重油原料流101,预处理催化剂反应流出料流109的金属可以减少至少约80重量%、减少至少90重量%或甚至减少至少99重量%。

[0042] 仍参考图1,在各种实施例中,预处理催化剂反应流出物料流109、中间液体产物料流115和预处理最终液体产物料流118中的一种或多种可以适合用作下游加工的提质油料

流220,所述下游加工的实施例随后描述于本公开中。如本公开中所使用的,预处理催化剂反应流出物料流109、中间液体产物物料流115和预处理最终液体产物物料流118中的一种或多种可以被称为“提质油”,其可以由至少图4至图8的下游系统在下游加工。在一些实施例中,提质油的终沸点可以小于或等于540℃,这可以提高下游蒸汽裂解中的效率或进一步转化。在另外的实施例中,至少90重量%、至少95重量%或甚至至少99重量%的提质油的沸点可以小于或等于540℃。在另外的实施例中,提质油的终沸点可以小于或等于520℃、500℃、480℃、460℃、440℃、420℃、400℃、380℃、360℃、340℃、320℃或甚至300℃。应当理解,提质油的终沸点等于预处理反应催化剂流出物料流109的终沸点,因为通过在预处理系统100中随后的任选分离仅除去了轻质馏分。

[0043] 现在参考图2,根据一个或多个实施例,加氢处理催化剂系统132可以包括或由串联布置的多个填充床反应区(例如,HDM反应区106、过渡反应区108、HDN反应区110、第一氢化裂解反应区120以及第二氢化裂解反应区125)组成,并且这些反应区中的每一个可以包括催化剂床。这些反应区中的每一个可以包含在单个反应器中作为具有多个串联床的填充床反应器,如图2中的预处理反应器130所示。在此类实施例中,预处理反应器130包括在HDM反应区106中包含HDM催化剂的HDM催化剂床、在过渡反应区108中包含过渡催化剂的过渡催化剂床、在HDN反应区110中包含HDN催化剂的HDN催化剂床,在氢化裂解反应区120中包含第一氢化裂解催化剂的第一氢化裂解催化剂床以及在第二氢化裂解反应区125中包含第二氢化裂解催化剂的第二氢化裂解催化剂床。在其它实施例中,HDM反应区106、过渡反应区108、HDN反应区110和氢化裂解反应区120可各自包含在串联布置的多个填充床反应器中。在进一步的实施例中,每个反应区包含在单独的单填充床反应器中。应当理解的是,所设想的实施例包括其中串联布置的填充催化剂床容纳在单个反应器中或在各自包含一个或多个催化剂床的多个反应器中的实施例。应当理解,当需要相对大量的催化剂时,可能希望将那些催化剂容纳在单独的反应器中。

[0044] 根据一个或多个实施例,将包含重油的预处理催化剂输入料流105引入HDM反应区106,并与HDM催化剂接触。HDM催化剂与预处理催化剂输入料流105的接触可以促进除去存在于预处理催化剂输入料流105中的至少一部分金属的反应。在与HDM催化剂接触之后,预处理催化剂输入料流105可以被转化为HDM反应流出物。与预处理催化剂输入料流105的含量相比,HDM反应流出物可以具有降低的金属含量。例如,HDM反应流出物可具有比预处理催化剂输入料流105少至少70重量%、少至少80重量%、或甚至至少95重量%的金属。

[0045] 根据一个或多个实施例,HDM反应区106可以具有350℃至450℃的加权平均床温度,例如370℃至415℃,并且可以具有30巴至200巴的压力,例如90巴至110巴。HDM反应区106包括HDM催化剂,并且HDM催化剂可以填充整个HDM反应区106。

[0046] HDM催化剂可以包括一种或多种来自元素周期表的国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)第5、6或8-10族的金属。例如,HDM催化剂可以包括钼。HDM催化剂可以进一步包括载体材料,并且金属可以设置在载体材料上。在一个实施例中,HDM催化剂可以包括位于氧化铝载体上的钼金属催化剂(有时称为“Mo/Al₂O₃催化剂”)。应当理解,在整个本公开中任何公开的催化剂中所含的金属可以以硫化物或氧化物或甚至其它化合物的形式存在。

[0047] 在一个实施例中,HDM催化剂可在载体材料上包括金属硫化物,其中金属选自自由元素周期表的IUPAC第5、6和8-10族元素及其组合组成的群组。载体材料可以是γ-氧化铝或

二氧化硅/氧化铝挤出物、球体、圆柱体、珠粒、丸粒及其组合。

[0048] 在一个实施例中，HDM催化剂可以包含 γ -氧化铝载体，其表面积为 $100\text{m}^2/\text{g}$ 至 $160\text{m}^2/\text{g}$ （例如，从 $100\text{m}^2/\text{g}$ 至 $130\text{m}^2/\text{g}$ 或从 $130\text{m}^2/\text{g}$ 至 $160\text{m}^2/\text{g}$ ）。HDM催化剂可被最佳描述为具有相对较大孔隙容积，例如至少 $0.8\text{cm}^3/\text{g}$ （例如，至少 $0.9\text{cm}^3/\text{g}$ ，或甚至至少 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$ ）。HDM催化剂的孔径可以主要是大孔的（即，具有大于 50nm 的孔径）。这可以为HDM催化剂表面上的金属和任选的掺杂剂提供大的摄取能力。在一个实施例中，掺杂剂可以选自由硼、硅、卤素、磷及其组合组成的群组。

[0049] 在一个或多个实施例中，HDM催化剂可以包含0.5重量%至12重量%的钼氧化物或硫化物（例如2重量%至10重量%或3重量%至7重量%的钼氧化物或硫化物），以及88重量%至99.5重量%的氧化铝（例如90重量%至98重量%或93重量%至97重量%的氧化铝）。

[0050] 不受理论的束缚，在一些实施例中，据信在HDM反应区106中的反应期间，HDM催化剂经由氢促进存在于重油中的卟啉型化合物的氢化以产生中间体。在该初级氢化之后，中间体中卟啉分子中心存在的镍或钒被氢还原，然后被硫化氢（ H_2S ）进一步还原为相应的硫化物。最终的金属硫化物沉积在HDM催化剂上，从而从天然原油中除去金属硫化物。硫也可以通过平行途径从含硫有机化合物中去除。这些平行反应的速率可能取决于所考虑的硫种类。总体而言，氢被用于提取硫，硫在此过程中转化为 H_2S 。剩余的无硫烃片段保留在液态烃料流中。

[0051] HDM反应流出物可以从HDM反应区106传递过渡反应区108，并在过渡反应区108中与过渡催化剂接触。过渡催化剂与HDM反应流出物的接触可以促进除去存在于HDM反应流出物料流中的至少一部分金属的反应，以及可以除去存在于HDM反应流出物料流中的至少一部分氮的反应。在与过渡催化剂接触之后，HDM反应流出物转化为过渡反应流出物。与HDM反应流出物相比，过渡反应流出物可以具有降低的金属含量和氮含量。例如，过渡反应流出物可具有比HDM反应流出物少至少50重量%、少至少80重量%、或甚至至少90重量%的金属含量。另外，过渡反应流出物可具有比HDM反应流出物少至少10重量%、少至少15重量%、或甚至至少20重量%的氮。

[0052] 根据实施例，过渡反应区108具有约 370°C 至 410°C 的加权平均床温度。过渡反应区108包括过渡催化剂，并且过渡催化剂可以填充整个过渡反应区108。

[0053] 在一个实施例中，过渡反应区108可操作为从HDM反应流出物料流中除去一定量的金属组分和一定量的硫组分。过渡催化剂可以包含呈挤出物形式的基于氧化铝的载体。

[0054] 在一个实施例中，过渡催化剂包含一种来自IUPAC第6族的金属和一种来自IUPAC第8-10族的金属。IUPAC第6族金属的实例包括钼和钨。IUPAC第8-10族金属的实例包括镍和钴。例如，过渡催化剂可以在二氧化钛载体上包含Mo和Ni（有时称为“Mo-Ni/ Al_2O_3 催化剂”）。过渡催化剂还可以包含选自由硼、磷、卤素、硅及其组合组成的群组的掺杂剂。过渡催化剂的表面积可以为 $140\text{m}^2/\text{g}$ 至 $200\text{m}^2/\text{g}$ （例如，从 $140\text{m}^2/\text{g}$ 至 $170\text{m}^2/\text{g}$ 或从 $170\text{m}^2/\text{g}$ 至 $200\text{m}^2/\text{g}$ ）。过渡催化剂的中间孔隙容积可以为从 $0.5\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $0.7\text{cm}^3/\text{g}$ （例如 $0.6\text{cm}^3/\text{g}$ ）。过渡催化剂通常可以包括具有在 12nm 至 50nm 范围内的孔径的中孔结构。这些特性在HDM和HDS方面提供了平衡活性。

[0055] 在一个或多个实施例中，过渡催化剂可以包含10重量%至18重量%的钼氧化物或硫化物（例如11重量%至17重量%或12重量%至16重量%的钼氧化物或硫化物）、1重量%

至7重量%的镍氧化物或硫化物(例如2重量%至6重量%或3重量%至5重量%的镍氧化物或硫化物),以及75重量%至89重量%的氧化铝(例如77重量%至87重量%或79重量%至85重量%的氧化铝)。

[0056] 过渡反应流出物可以从过渡反应区108传递至HDN反应区110,并在HDN反应区110中与HDN催化剂接触。HDN催化剂与过渡反应流出物的接触可以促进除去存在于过渡反应流出物料流中的至少一部分氮的反应。在与HDN催化剂接触之后,过渡反应流出物可以转化为HDN反应流出物。与过渡反应流出物相比,HDN反应流出物可以具有降低的金属含量和氮含量。例如,相对于过渡反应流出物,HDN反应流出物的氮含量可以减少至少80重量%、至少85重量%或甚至至少90重量%。在另一个实施例中,相对于过渡反应流出物,HDN反应流出物的硫含量可以减少至少80重量%、至少90重量%或甚至至少95重量%。在另一个实施例中,相对于过渡反应流出物,HDN反应流出物的芳烃含量可以减少至少25重量%、至少30重量%或甚至至少40重量%。

[0057] 根据实施例,HDN反应区110具有370℃至410℃的加权平均床温度。HDN反应区110包括HDN催化剂,并且HDN催化剂可以填充整个HDN反应区110。

[0058] 在一个实施例中,HDN催化剂在载体材料上包括金属氧化物或硫化物,其中金属选自自由元素周期表的IUPAC第5、6和8-10族及其组合组成的群组。载体材料可以包括呈挤出物、球体、圆柱体和丸粒形式的 γ -氧化铝、中孔氧化铝、二氧化硅或两者。

[0059] 根据一个实施例,HDN催化剂包含基于 γ 氧化铝的载体,其表面积为 $180\text{m}^2/\text{g}$ 至 $240\text{m}^2/\text{g}$ (例如,从 $180\text{m}^2/\text{g}$ 至 $210\text{m}^2/\text{g}$ 或从 $210\text{m}^2/\text{g}$ 至 $240\text{m}^2/\text{g}$)。HDN催化剂的相对较大表面积允许较小的孔隙容积(例如,小于 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$,小于 $0.95\text{cm}^3/\text{g}$,或者甚至小于 $0.9\text{cm}^3/\text{g}$)。在一个实施例中,HDN催化剂包含至少一种来自IUPAC第6族的金属,例如钼,以及至少一种来自IUPAC第8-10族的金属,例如镍。HDN催化剂还可包含至少一种选自自由硼、磷、硅、卤素及其组合组成的群组的掺杂剂。在一个实施例中,HDN催化剂可以包含钴,其进一步促进脱硫作用。在一个实施例中,与HDM催化剂相比,HDN催化剂对于活性相具有更高的金属负载。金属负载的增加可能导致催化活性增加。在一个实施例中,HDN催化剂包含镍和钼,并且镍与钼的摩尔比($\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo})$)为0.1至0.3(例如0.1至0.2或0.2至0.3)。在包含钴的实施例中, $(\text{Co}+\text{Ni})/\text{Mo}$ 的摩尔比可以在0.25至0.85的范围内(例如从0.25至0.5或从0.5至0.85)。

[0060] 根据另一个实施例,HDN催化剂可以包含中孔材料,例如中孔氧化铝,其可以具有至少25nm的平均孔径。例如,HDN催化剂可以包含具有至少30nm、或甚至至少35nm的平均孔径的中孔氧化铝。具有相对较小平均孔径(例如小于2nm)的HDN催化剂在本公开中可以被称为常规HDN催化剂,并且与目前公开的具有较大尺寸的孔的HDN催化剂相比,可能具有相对较差的催化性能。具有氧化铝载体的平均孔径为2nm至50nm的HDN催化剂的实施例在本公开中可以被称为“中孔氧化铝载体催化剂”。在一个或多个实施例中,HDN催化剂的中孔氧化铝的平均孔径可以在2nm至50nm、25nm至50nm、30nm至50nm或35nm至50nm的范围内。根据实施例,HDN催化剂可以包括具有相对较大表面积、相对较大孔隙容积或两者兼有的氧化铝。例如,通过具有至少约 $225\text{m}^2/\text{g}$ 、至少约 $250\text{m}^2/\text{g}$ 、至少约 $275\text{m}^2/\text{g}$ 、至少约 $300\text{m}^2/\text{g}$ 或甚至至少约 $350\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积,例如 $225\text{m}^2/\text{g}$ 至 $500\text{m}^2/\text{g}$ 、 $200\text{m}^2/\text{g}$ 至 $450\text{m}^2/\text{g}$ 或 $300\text{m}^2/\text{g}$ 至 $400\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积,中孔氧化铝可以具有相对较大表面积。在一个或多个实施例中,通过具有至少约 $1\text{mL}/\text{g}$ 、至少约 $1.1\text{mL}/\text{g}$ 、至少约 $1.2\text{mL}/\text{g}$ 或甚至至少约 $1.2\text{mL}/\text{g}$ 的孔隙容积,例如 $1\text{mL}/\text{g}$ 至 $5\text{mL}/\text{g}$ 、 $1.1\text{mL}/\text{g}$

至3mL/g或1.2mL/g至2mL/g的孔隙容积,中孔氧化铝可以具有相对较大孔隙容积。不受理论的束缚,据信中孔氧化铝负载的HDN催化剂可以提供额外的活性位点和较大的孔通道,其可促进较大分子转移进出催化剂。额外的活性位点和较大的孔通道可以带来更高的催化活性、更长的催化剂寿命或两者兼具。在一个实施例中,HDN催化剂可以包括掺杂剂,该掺杂剂可以选自自由硼、硅、卤素、磷及其组合组成的群组。

[0061] 根据所描述的实施例,可以通过将诸如氧化铝的载体材料与诸如酸胶溶的氧化铝的粘结剂混合来产生HDN催化剂。可以将水或另一种溶剂添加到载体材料和粘结剂的混合物中以形成可挤出相,然后将其挤出成期望的形状。挤出物可以在升高的温度(例如高于100℃,例如110℃)下干燥,然后在合适的温度(例如在至少400℃或至少450℃的温度下,例如500℃)下煅烧。煅烧的挤出物可以用含有催化剂前体材料的水溶液浸渍,例如包括Mo、Ni或其组合的前体材料。例如,水溶液可以包含庚钼酸铵、硝酸镍和磷酸,以形成包含具有钼、镍和磷的化合物的HDN催化剂。

[0062] 在使用中孔氧化铝载体的实施例中,中孔氧化铝可以通过在60℃至90℃下将勃姆石粉末分散至水中来合成。然后,可以按照 $\text{HNO}_3:\text{Al}^{3+}$ 之比为0.3至3.0的比例将酸(例如 HNO_3)添加到勃姆石水溶液中,并在60℃至90℃下将该溶液搅拌数小时(例如6小时),以获得溶胶。可以在室温下将诸如三嵌段共聚物的共聚物添加至溶胶中,其中共聚物:Al的摩尔比为0.02至0.05,并且老化数小时,例如三小时。将溶胶/共聚物混合物干燥数小时,然后煅烧。

[0063] 根据一个或多个实施例,HDN催化剂可以包含10重量%至18重量%的钼氧化物或硫化物(例如13重量%至17重量%或14重量%至16重量%的钼氧化物或硫化物)、2重量%至8重量%的镍氧化物或硫化物(例如3重量%至7重量%或4重量%至6重量%的镍氧化物或硫化物),以及74重量%至88重量%的氧化铝(例如76重量%至84重量%或78重量%至82重量%的氧化铝)。

[0064] 以与HDM催化剂相似的方式,并且同样不希望受任何理论的束缚,据信加氢脱氮和加氢脱芳烃可以通过相关的反应机理进行。两者均涉及一定程度的氢化。对于加氢脱氮,有机氮化合物通常为杂环结构形式,杂原子为氮。这些杂环结构可以在除去氮的杂原子之前被饱和。类似地,加氢脱芳烃涉及芳环的饱和。这些反应中的每一个可以根据每种催化剂的量或类型以不同的程度发生,因为每种催化剂可以选择性地促进一种类型的转移而超过其它类型,并且因为转移是竞争性的。

[0065] 应当理解,当前描述的方法和系统的一些实施例可以利用包括平均孔径至少为25nm的多孔氧化铝的HDN催化剂。然而,在其它实施例中,多孔氧化铝的平均孔径可以小于约25nm,甚至可以是微孔的(即,具有小于2nm的平均孔径)。

[0066] 仍然参考图2,HDN反应流出物可以从HDN反应区110传递至第一氢化裂解反应区120,所述HDN反应流出物在第一氢化裂解反应区120中与第一氢化裂解催化剂接触。第一氢化裂解催化剂与HDN反应流出物的接触可以促进降低HDN反应流出物中存在的芳烃含量的反应。在与第一氢化裂解催化剂接触之后,HDN反应流出物转化为初级氢化裂解反应流出物。与HDN反应流出物相比,初级氢化裂解反应流出物可具有降低的芳烃含量。例如,初级氢化裂解反应流出物可具有比HDN反应流出物少至少50重量%、少至少60重量%或甚至至少80重量%的芳烃含量。

[0067] 第一氢化裂解催化剂可以包含一种或多种来自元素周期表的IUPAC第5、6、8、9或10族的金属。例如，第一氢化裂解催化剂可以包含一种或多种来自元素周期表的IUPAC第5或6族的金属，以及一种或多种来自IUPAC第8、9或10族的金属。例如，第一氢化裂解催化剂可以包含来自IUPAC第6族的钼或钨和来自IUPAC第8、9或10族的镍或钴。第一氢化裂解催化剂可以进一步包括载体材料，例如沸石，并且金属可以设置在载体材料上。在一个实施例中，第一氢化裂解催化剂可以包括在中孔的沸石载体上的钨和镍金属催化剂(有时称为“W-Ni/中沸石催化剂”)。在另一个实施例中，第一氢化裂解催化剂可以包括在中孔的沸石载体上的钼和镍金属催化剂(有时称为“Mo-Ni/中沸石催化剂”)。

[0068] 根据本公开中描述的加氢处理催化系统的第一氢化裂解催化剂的实施例，可以通过具有2nm至50nm的平均孔径将载体材料(即，中孔沸石)表征为中孔。作为比较，常规的基于沸石的氢化裂解催化剂含有微孔沸石，这意味着它们的平均孔径小于2nm。不受理论的束缚，据信当前所描述的第一氢化裂解催化剂的相对较大尺寸的孔(即中孔)允许较大的分子在沸石内扩散，这被认为增强了催化剂的反应活性和选择性。由于孔径增加，含芳烃的分子可以更容易地扩散到催化剂中，并且可以增加芳烃裂解。例如，在一些常规的实施例中，通过加氢处理催化剂转化的原料可以是减压瓦斯油；来自例如液体催化裂解反应器的轻循环油；或来自例如焦化装置的焦化瓦斯油。这些油中的分子尺寸与诸如原油和渣油的重油的分子尺寸相比相对较小，所述重油可以是本发明方法和系统的原料。重油通常不能在常规沸石内扩散并且不能在位于沸石内的活性位点上转化。因此，具有较大孔径的沸石(即中孔沸石)可以使重油的较大分子克服扩散限制，并且可以促进重油的较大分子的反应和转化。

[0069] 第一氢化裂解催化剂的沸石载体材料不必限于特定类型的沸石。然而，可以设想，诸如Y、 β 、AWLZ-15、LZ-45、Y-82、Y-84、LZ-210、LZ-25、硅质岩或丝光沸石的沸石可以适用于在当前所述的第一氢化裂解催化剂中使用。例如，在至少以下中描述了可以用一种或多种催化金属(例如，W、Ni、Mo或其组合)浸渍的合适的中孔沸石，即美国专利第7,785,563号；Zhang等人，《粉末技术(Powder Technology)》183(2008)73-78；Liu等人，《微孔和中孔材料(Microporous and Mesoporous Materials)》181(2013)116-122；以及Garcia-Martinez等人，《催化科学与技术(Catalysis Science&Technology)》，2012(DOI:10.1039/c2cy00309k)。

[0070] 在一个或多个实施例中，第一氢化裂解催化剂可以包含18重量%至28重量%的钨氧化物或硫化物(例如20重量%至27重量%或22重量%至26重量%的钨氧化物或硫化物)、2重量%至8重量%的镍氧化物或硫化物(例如3重量%至7重量%或4重量%至6重量%的镍氧化物或硫化物)，以及5重量%至40重量%的中孔沸石(例如10重量%至35重量%或10重量%至30重量%的沸石)。在另一个实施例中，第一氢化裂解催化剂可以包含12重量%至18重量%的钼氧化物或硫化物(例如13重量%至17重量%或14重量%至16重量%的钼氧化物或硫化物)、2重量%至8重量%的镍氧化物或硫化物(例如3重量%至7重量%或4重量%至6重量%的镍氧化物或硫化物)，以及5重量%至40重量%的中孔沸石(例如10重量%至35重量%或10重量%至30重量%的中孔沸石)。

[0071] 所描述的第一氢化裂解催化剂可以通过选择中孔沸石并用一种或多种催化金属浸渍中孔沸石或通过将中孔沸石与其它组分混合来制备。对于浸渍方法，可以混合中孔沸石、活性氧化铝(例如勃姆石氧化铝)和粘结剂(例如酸胶溶的氧化铝)。可以添加适量的水

以形成可以使用挤出机挤出的面团。挤出物可以在80℃至120℃下干燥4小时至10小时,然后在500℃至550℃下煅烧4小时至6小时。煅烧的挤出物可以用由包含Ni、W、Mo、Co或其组合的化合物制备的水溶液浸渍。当需要两种催化金属时,可以使用两种或更多种催化金属前体。然而,一些实施例可以仅包括Ni、W、Mo或Co中的一种。例如,如果需要W-Ni氢化裂解催化剂,则可以通过六水合硝酸镍(即, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和偏钨酸铵(即, $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$)的混合物来浸渍催化剂载体材料。浸渍的挤出物可以在80℃至120℃下干燥4小时至10小时,然后在450℃至500℃下煅烧4小时至6小时。对于混合方法,可以将中孔沸石与氧化铝、粘结剂以及包含W或Mo、Ni或Co的化合物(例如,如果需要Mo-Ni,则为 MoO_3 或六水合硝酸镍)混合。

[0072] 应当理解,当前描述的方法和系统的一些实施例可以利用包含中孔沸石(即,具有2nm至50nm的平均孔径)的第一氢化裂解催化剂。然而,在其它实施例中,沸石的平均孔径可以小于2nm(即,微孔)。

[0073] 仍然参考图2,初级氢化裂解反应流出物可以从第一氢化裂解反应区120传递至第二氢化裂解反应区125,所述初级氢化裂解反应流出物在第二氢化裂解反应区125中与第二氢化裂解催化剂接触。第二氢化裂解催化剂与初级氢化裂解反应流出物的接触可以促进降低初级氢化裂解反应流出物中存在的芳烃含量的反应,所述初级氢化裂解反应流出物可包含减压瓦斯油和中间馏出物。在与第二氢化裂解催化剂接触之后,初级氢化裂解反应流出物转化为预处理催化剂反应流出物料流109。与初级氢化裂解反应流出物相比,预处理催化剂反应流出物料流109可具有降低的芳烃含量。例如,预处理催化剂反应流出物料流109可具有比初级氢化裂解反应流出物少至少10重量%、少至少50重量%或甚至至少80重量%的芳烃含量。

[0074] 第二氢化裂解催化剂可以包含一种或多种来自元素周期表的IUPAC第5、6、8、9或10族的金属。例如,第二氢化裂解催化剂可以包含一种或多种来自元素周期表的IUPAC第5或6族的金属,以及一种或多种来自IUPAC第8、9或10族的金属。例如,第二氢化裂解催化剂可以包含来自IUPAC第6族的钼或钨和来自IUPAC第8、9或10族的镍或钴。第二氢化裂解催化剂可以进一步包括载体材料,例如沸石,并且金属可以设置在载体材料上。在一个实施例中,第二氢化裂解催化剂可包含沸石载体上的钨和镍金属催化剂。在另一个实施例中,第二氢化裂解催化剂可包含沸石载体上的钼和镍金属催化剂。第二氢化裂解催化剂可进一步包含氧化铝。

[0075] 根据本公开中所描述的加氢处理催化剂系统的第二氢化裂解催化剂的实施例,当与本文所述的第一氢化裂解催化剂相比时,第二氢化裂解催化剂可具有较小的平均孔径、较小的孔隙容积、较大的表面积或较大的酸度。在另外的实施例中,第二氢化裂解催化剂可包含比第一氢化裂解催化剂更多的微孔率,并且基本上不含中孔。在另外的实施例中,由于第二氢化裂解催化剂基本不含中孔(2-50nm),而第一氢化裂解催化剂包含中孔,因此第二氢化裂解催化剂的平均孔径可以小于第一氢化裂解催化剂。不受理论的束缚,据信第二氢化裂解催化剂的较大酸度和所需孔结构使得第二氢化裂解催化剂更适合于促进转化减压瓦斯油分子的大小的反应。由于孔径,减压瓦斯油的分子可以更容易地扩散到第二氢化裂解催化剂中,并且芳族裂解可能增加。例如,在一些常规的实施例中,通过第二加氢处理催化剂转化的原料可以是来自例如液体催化裂解反应器的轻循环油;或来自例如焦化装置的焦化瓦斯油。这些油中的分子尺寸与诸如原油和渣油的重油以及减压瓦斯油的分子尺寸相

比相对较小,所述重油以及减压瓦斯油可以是本发明方法和系统的原料。

[0076] 在一个或多个实施例中,沸石载体材料可以用于第二氢化裂解催化剂,并且不必限于特定类型的沸石。然而,可以设想,诸如Y、 β 、AWLZ-15、LZ-45、Y-82、Y-84、LZ-210、LZ-25、硅质岩或丝光沸石的沸石可以适用于在当前所述的第二氢化裂解催化剂中使用。如本公开前文中所提及,例如,在至少以下中描述了可以用一种或多种催化金属(例如,W、Ni、Mo或其组合)浸渍的合适的中孔沸石,即美国专利第7,785,563号;Zhang等人,《粉末技术(Powder Technology)》183(2008)73-78;Liu等人,《微孔和中孔材料(Microporous and Mesoporous Materials)》181(2013)116-122;以及Garcia-Martinez等人,《催化科学与技术(Catalysis Science&Technology)》,2012(DOI:10.1039/c2cy00309k)。

[0077] 在一个或多个实施例中,第二氢化裂解催化剂可以包含20重量%至25重量%的钨氧化物或硫化物(例如20重量%至23重量%或22重量%至25重量%的钨氧化物或硫化物)、2重量%至8重量%的镍氧化物或硫化物(例如3重量%至7重量%或4重量%至6重量%的镍氧化物或硫化物),以及20重量%至60重量%的中孔沸石(例如20重量%至40重量%或40重量%至60重量%的沸石)。在另一个实施例中,第二氢化裂解催化剂可以包含12重量%至18重量%的钼氧化物或硫化物(例如13重量%至17重量%或14重量%至16重量%的钼氧化物或硫化物)、2重量%至8重量%的镍氧化物或硫化物(例如3重量%至7重量%或4重量%至6重量%的镍氧化物或硫化物),以及20重量%至60重量%的中孔沸石(例如20重量%至40重量%或40重量%至60重量%的中孔沸石)。

[0078] 所描述的第二氢化裂解催化剂可以通过选择中孔沸石并用一种或多种催化金属浸渍中孔沸石或通过将中孔沸石与其它组分混合来制备。对于浸渍方法,可以混合沸石、活性氧化铝(例如勃姆石氧化铝)和粘结剂(例如酸胶溶的氧化铝)。可以添加适量的水以形成可以使用挤出机挤出的面团。挤出物可以在80℃至120℃下干燥4小时至10小时,然后在500℃至550℃下煅烧4小时至6小时。煅烧的挤出物可以用由包含Ni、W、Mo、Co或其组合的化合物制备的水溶液浸渍。当需要两种催化金属时,可以使用两种或更多种催化金属前体。然而,一些实施例可以仅包括Ni、W、Mo或Co中的一种。例如,如果需要W-Ni氢化裂解催化剂,则可以通过六水合硝酸镍(即, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和偏钨酸铵(即, $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$)的混合物来浸渍催化剂载体材料。浸渍的挤出物可以在80℃至120℃下干燥4小时至10小时,然后在450℃至500℃下煅烧4小时至6小时。对于混合方法,可以将中孔沸石与氧化铝、粘结剂以及包含W或Mo、Ni或Co的化合物(例如,如果需要Mo-Ni,则为 MoO_3 或六水合硝酸镍)混合。

[0079] 应当理解,当前描述的方法和系统的一些实施例可以利用包括微孔沸石(即,具有小于2nm的平均孔径)的第二氢化裂解催化剂。然而,在其他实施例中,沸石的平均孔径可为2nm至50nm(即,中孔)。

[0080] 根据所描述的一个或多个实施例,HDM催化剂:过渡催化剂:HDN催化剂:第一氢化裂解催化剂:第二氢化裂解催化剂的体积比5-20:5-30:30-70:5-30:5-30。催化剂的比例可以至少部分取决于所加工的油原料中的金属含量。

[0081] 根据另外的实施例,加氢处理催化剂系统132可以包括上游填充床加氢处理反应器134和一个或多个另外的下游反应器。例如,下游反应器可以包括罐或管式反应器,其被配置为用作间歇反应器、连续搅拌釜式反应器(CSTR)或活塞流反应器。示例性反应器包括填充床反应器,例如固定床反应器和流化床反应器。一个或多个下游反应器可以具有一个

或多个反应区,包括第一氢化裂解反应区120和第二氢化裂解反应区125。上游填充床加氢处理反应器134可以包括HDM反应区106、过渡反应区108和HDN反应区110。在此类实施例中,HDM反应区106、过渡反应区108、HDN反应区110、第一氢化裂解反应区120和第二氢化裂解反应区125可以利用关于图2的系统公开的相应的催化剂、加工条件等。在此类实施例中,当反应条件,例如但不限于氢含量、温度或压力,对于上游填充床加氢处理反应器134以及下游一个或多个反应器的操作而言不同时,加氢处理催化剂系统132的配置可能是特别有益的。与填充床配置相比,可包含一个或多个流化床反应器的实施例对于特定的第一氢化裂解催化剂、第二氢化裂解催化剂或两者可能是有益的。

[0082] 现在参考图3,根据另外的实施例,加氢处理催化剂系统132可以包括串联布置的多个填充床反应区(例如,HDM反应区106、过渡反应区108和HDN反应区110),并且这些反应区中的每一个可以包括催化剂床。这些区中的每一个都可以包含在单个反应器中作为具有多个串联床的填充床反应器,在图3中显示为上游填充床加氢处理反应器134和下游填充床氢化裂解反应器136。在其它实施例中,HDM反应区106、过渡反应区108和HDN反应区110可以包含在与下游填充床氢化裂解反应器136一起串联布置的多个填充床反应器中。在进一步的实施例中,每个反应区包含在单独的单填充床反应器中。上游填充床加氢处理反应器134或多个上游填充床反应器可以包括HDM反应区106、过渡反应区108和HDN反应区110。下游填充床氢化裂解反应器136可以包括第一氢化裂解反应区120和第二氢化裂解反应区125。在此类实施例中,HDM反应区106、过渡反应区108、HDN反应区110、第一氢化裂解反应区120和第二氢化裂解反应区125可以利用关于图2的系统公开的相应的催化剂、加工条件等。当反应条件,例如但不限于氢含量、温度或压力,对于上游填充床加氢处理反应器134或多个上游填充床反应器以及下游填充床氢化裂解反应器136的操作而言不同时,图3的上游填充床加氢处理反应器134或多个上游填充床反应器的配置可能是特别有益的。在此类实施例中,料流131从上游填充床加氢处理反应器134或多个上游填充床反应器传递至下游填充床氢化裂解反应器136。

[0083] 应当理解,可以设想其他反应器配置,例如每种催化剂在单独的反应器中或一种或多种催化剂共享一个反应器。各种反应器可以作为填充床或流化床操作。然而,在一些实施例中,设想流化床反应器通常仅可包含单一催化剂,使得催化剂基本上不混合。

[0084] 现在参考图4和图5,在所述系统和方法的实施例中,提质油料流220可用作下游精炼厂操作的原料或原料的一部分,所述精炼厂操作例如,如图4中所示的具有氢化裂解工艺单元的焦化精炼厂200或如图5所示的具有流体催化裂解(FCC)转化单元的焦化精炼厂300。在此类实施例中,通过将提质油引入精炼厂分馏器(例如图4和图5中的常压蒸馏塔230),并且随后使精炼厂分馏器的馏分经受精炼加工,例如氢化裂解加工或FCC加工中的一个或多个来加工提质油料流220,以形成一个或多个精炼馏分(例如汽油、馏出油、燃料油或焦炭)。在提质油料流220用作原料的一部分的情况下,原料的余量可以是并非来源于参考图1所描述的预处理步骤的原油。图4中示出了示例性焦化精炼厂的简化示意图。虽然在本公开中参考图4和图5描述了下游精炼加工系统的实施例,但应当理解,这些下游过程不限制参考图1至图3所描述的预处理提质方法。另外,应当理解,尽管图4和图5示出了一些精炼厂系统的表示,但设想其他精炼厂系统,例如当前用于从原油形成运输燃料的任何精炼系统。

[0085] 图4表示延迟焦化精炼厂200的第一实施例,其具有带有氢化裂解工艺单元的焦化

精炼厂。在图4中,提质油料流220可包括来自图1的预处理催化剂反应流出物料流109、中间液体产物料流115或预处理最终液体产物料流118,其进入常压蒸馏塔230,其中所述提质油料流可以分离成至少但不限于三种馏分。三种馏分可包含直馏石脑油料流232、常压瓦斯油料流234和常压渣油料流236。在另一个实施例中,原始原油可与提质油料流220一起加入,作为图4和图5的延迟焦化精炼厂200、300的原料。

[0086] 常压渣油料流236可以进入真空蒸馏塔240,其中常压渣油料流236可以分离成减压瓦斯油料流242和减压渣油料流244。在图4中所示的实施例中,可以从减压渣油料流244中除去滑流246并将其送至燃料油收集罐206。剩余的减压渣油料流244可以进入延迟焦化工艺单元250,其中可以加工减压渣油料流244以产生焦化石脑油料流252、焦化瓦斯油料流254、重质焦化瓦斯油料流256和生焦料流258,其中然后将生焦料流258送至焦炭收集罐208。如本公开中所使用的生焦是更高质量焦炭的另一名称。与较低的焦炭产率相结合,可以观察到更高的液体产率,导致更大量的焦化瓦斯油料流254和重质焦化瓦斯油料流256。所公开的系统和方法中的焦化瓦斯油料流254可以进料到瓦斯油加氢处理器270。根据一些实施例,焦化瓦斯油料流254可具有相对大量的不饱和含量,特别是烯烃,其可能使下游HDN催化剂失活。此料流的产率增加通常会限制瓦斯油加氢处理器270的催化剂循环长度。然而,在所公开的系统和方法的实施例中,由于常压瓦斯油料流234的改进性质(即,原料中较少的硫和芳烃),可以加工这种增加的进入瓦斯油加氢处理器270的原料。

[0087] 仍然参考图4,焦化瓦斯油料流254与常压瓦斯油料流234一起可被送至瓦斯油加氢处理器270,以进一步除去杂质。根据一些实施例,焦化瓦斯油料流254和常压瓦斯油料流234具有大量的不饱和含量,特别是烯烃,其可能使下游HDN催化剂失活。这些料流的产率增加通常会限制瓦斯油加氢处理器270的催化剂循环长度。然而,根据所公开的系统和方法的一个实施例,由于常压瓦斯油料流234和焦化瓦斯油料流254的改进性质,可以加工增加的进入瓦斯油加氢处理器270的原料。离开瓦斯油加氢处理器270的馏出燃料流272被引入馏出燃料收集罐204中。

[0088] 将焦化石脑油料流252与直馏石脑油料流232一起送至石脑油加氢处理器280。由于焦化石脑油料流252和直馏石脑油料流232所具有的硫和芳烃比其在没有参考图1至图3中描述的预处理步骤的情况下将通常含有的硫和芳烃的量更少的事实,石脑油加氢处理器280可以不必进行与通常所需的一样多的加氢脱硫,这允许提高产量并最终提高汽油馏分的产率。

[0089] 所公开的系统和方法的一个实施例的另一个优点是常压瓦斯油料流234可具有显著更低的硫含量的事实,这进一步使延迟焦化工艺单元250中的产量增加。

[0090] 可将减压瓦斯油料流242与重质焦化瓦斯油料流256一起送至氢化裂解器260以提质以形成氢化裂解的石脑油料流262和氢化裂解的中间馏出物料流264,其中氢化裂解的中间馏出物料流264以及馏出燃料流272一起被送至馏出燃料收集罐204。

[0091] 将加氢处理的石脑油料流282和氢化裂解的石脑油料流262引入石脑油重整器290,其中加氢处理的石脑油料流282和氢化裂解的石脑油料流262可以从低辛烷值燃料转化为高辛烷值液体产物,称为汽油292。据信石脑油重整器290可以重新排列或重构石脑油原料中的烃分子,以及将一些分子分解成较小的分子。总体效果可以是产物重整产物包含具有更复杂分子形状的烃,其具有比石脑油原料中的烃更高的辛烷值。在这样做时,石脑油

重整器290将氢原子与烃分子分离并产生非常大量的副产物氢气,用作图1至图3的补充氢气原料流114。

[0092] 通过延迟焦化工艺单元250,常规操作的焦化精炼厂的产量将受到限制。因此,精炼厂的最大产量也将受到延迟焦化处理单元250可能的最大产量的限制。然而,所公开的预处理系统和方法有利地使得能够通过精炼厂加工增加量的重油,具有令人惊讶的改进结果。

[0093] 如果如在所公开的系统和方法的情况下那样,可以在精炼厂配置中处理提质重油,如图4中所示,降低至少硫和芳烃含量将使下游过程的性能受到有利影响。

[0094] 在其中提质的重油与未处理的原油组合作为后续精炼过程(未示出),例如具有延迟焦化工艺单元的延迟焦化设备的原料的实施例中,延迟焦化工艺单元可以以基本上相同的最初设计的焦炭处理能力运行,但所有的液体产品的产率提高和增强了石油焦炭质量(较低的硫和金属)。对延迟焦化工艺单元250的积极影响之一是原料流将具有较少的金属、碳和硫,因为提质的原油充当稀释剂。较少硫的影响将意味着最终的焦炭产品将具有更高的等级,导致生焦料流258的增加。

[0095] 图5中所示的另一个精炼厂实施例300包括具有FCC转化单元的焦化精炼厂,其利用相同的塔底转化但具有不同的减压瓦斯油转化率。在此实施例中,提质油料流220可以如图4中那样进料到此精炼厂。图4和图5的实施例类似,除了图5使用减压瓦斯油加氢处理器255和FCC转化单元265的组合代替氢化裂解器以外。如参考图4中所示过程所描述的,提质油料流220的预处理加工将影响图5的精炼厂配置内的许多或所有工艺单元。延迟焦化工艺单元250所看到的益处可以类似于先前的实施例,例如增加的液体产率和较低的焦炭产量。如前所述,这将实现通过延迟焦化处理单元250的更大产量,从而实现通过精炼厂的更大产量。此外,由于焦化瓦斯油料流254的较低硫含量及其对来自瓦斯油加氢处理器270的降低的HDS要求的影响,在瓦斯油加氢处理器270中进一步加工焦化瓦斯油料流254的能力可能增加。

[0096] 如图5中所示,可以将(来自低压瓦斯油加氢处理器255)的脱硫减压瓦斯油料流257引入FCC单元265,其中所述脱硫减压瓦斯油料流可以裂解以产生多个料流。这些料流可包含轻循环油料流266、FCC汽油料流267和重质循环油料流269。轻循环油料流266可以与瓦斯油加氢处理器270中的常压瓦斯油料流234和焦化瓦斯油料流254组合以形成馏出燃料流272。重质循环油料流269可与滑流246在燃料油收集罐206处组合。FCC汽油料流267可以通过汽油池收集罐202处的汽油料流292连接。

[0097] 现在参考图6,示出了蒸汽裂解和分离系统400。提质油料流303(其可以包含来自图1至图3的预处理系统100的催化剂反应流出物料流109、中间液体产物料流115或预处理最终液体产物料流118中的任何一种或多种)可以被传递至蒸汽裂解器单元348。蒸汽裂解器单元348可以包括对流区350和热解区351。提质油料流303可以与蒸汽305一起进入对流区350。在对流区350中,可以将提质油料流303预加热至期望的温度,例如从400℃至650℃。随后可以将对流区350中存在的提质油料流303的内容物传递至热解区351,并在此将其蒸汽裂解。蒸汽裂解的流出物料流307可以离开蒸汽裂解器单元348并通过热交换器308,在该热交换器308诸如水或热解燃料油的加工液体309对蒸汽裂解的流出物料流307进行冷却以形成冷却的蒸汽裂解的流出物料流310。蒸汽裂解的流出物料流307和冷却的蒸汽裂解的流

出物料流310可以包括裂解的烃基材料的混合物,其可以被分离成一种或多种包含在一种或多种系统产物料流中的石油化工产物。例如,蒸汽裂解的流出物料流307和冷却的蒸汽裂解的流出物料流310可以包括热解燃料油、热解汽油、混合丁烯、丁二烯、丙烯、乙烯、甲烷和氢中的一种或多种,它们可以进一步与来自蒸汽裂解的水进行混合。

[0098] 根据一个或多个实施例,热解区351可在700℃至900℃的温度下操作。热解区351可以以0.05秒至2秒的停留时间运行。蒸汽305与提质油料流303的质量比可为约0.3:1至约2:1。

[0099] 冷却的蒸汽裂解的流出物料流310可被分离单元311分离成系统产物料流。例如,分离单元311可以是一系列分离容器,其将冷却的蒸汽裂解的流出物料流310的内容物分离成燃料油料流312、汽油料流313、混合丁烯料流314、丁二烯料流315、丙烯料流316、乙烯料流317、甲烷料流318和氢料流319中的一种或多种。如本公开中所使用的,系统产物料流(例如燃料油料流312、汽油料流313、混合丁烯料流314、丁二烯料流315、丙烯料流316、乙烯料流317和甲烷料流318)可以称为系统产物,有时在下游化学加工中被用作原料。

[0100] 根据另外的实施例,燃料油料流312的全部或一部分可以再循环到图1至图3的预处理系统100。燃料油料流312可以通过燃料油再循环料流362被输送到预处理系统100。燃料油再循环料流可与预处理系统100中的任何料流组合,该预处理系统通向加氢处理催化剂系统132。

[0101] 在另外的实施例中,凝析油364可以与提质油料流303合并,并且提质油和凝析油进入蒸汽裂解单元348。另选地,凝析油可以直接进入蒸汽裂解单元348。

[0102] 凝析油可以是胡夫(Khuff)地质构造中可获得的凝析油。Khuff凝析油的性质如表2中所示。

[0103] 表2-Khuff凝析油的实例

[0104]	性质	单位	值
	美国石油学会(API)比重度	度	52.8
	密度	克/立方厘米(g/cm ³)	0.7695
	硫含量	重量百分比(重量%)	0.03
	镍	十亿分之一重量份(ppbw)	小于20
	钒	ppbw	小于20
	铁	ppbw	小于20
	铜	ppbw	小于20
	氯化钠(NaCl)含量	ppbw	50
	康拉德逊碳	重量%	0.03
	碱性氮	百万分之一(ppm)	小于10

[0105] 现在参考图7,在另外的实施例中,可以将诸如原油的原料流101分离成轻原料馏分料流372和重原料馏分料流374。分离可以在分离单元376中进行,其可以是闪蒸鼓或其它合适的分离装置。重馏分料流374的重馏分和轻馏分料流372的轻馏分可以通过分馏点划分,其中重馏分的内容物的沸点通常大于分馏点而轻馏分的内容物的沸点通常小于分馏点。根据一个或多个实施例,分离单元376中的分离的分馏点可以是300℃至400℃,例如从325℃至375℃,从340℃至360℃,或从345℃至355℃。根据另外的实施例,分离单元376中

的分离的分馏点可以从120℃至230℃,例如从150℃至210℃,从160℃至200℃,从170℃至190℃,或从175℃至185℃。重馏分料流374可以被传递至图1至图4中任何一个的预处理系统100,其中重馏分料流374通过加氢处理催化剂系统132被加氢处理。轻原料馏分料流可以被直接传递至蒸汽裂解器单元348。在这样的实施例中,原料流中相对较轻的组分可以绕过预处理,由此提高了组合系统的效率。应当注意,尽管图7描绘了轻原料馏分料流372和提质油料流303的组合,但是这些料流也可以单独地传递至蒸汽裂解器单元348。

[0106] 现在参考图8,在一个或多个实施例中,可将提质油(存在于分离输入料流410中)引入分离单元412,其将提质油分离成一种或多种运输燃料。例如,分离输入料流410可以分离成汽油414、煤油416或柴油418中的一种或多种。在一个实施例中,如图8中所示,单个蒸馏塔分离分离输入料流410的内容物。在另外的实施例中,多个分离单元用于将分离输入料流410分离成三个或更多个料流。

[0107] 在另外的实施例中,除了本文所述的运输燃料或与本文所述的运输燃料组合,可以设想其他过程产物。例如,分离输入料流410的一些馏分可以是非运输燃料,其可以被进一步加工或在系统中再循环以用于进一步加工。

[0108] 实例

[0109] 通过以下实例将进一步阐明用于对重质燃料进行提质的方法和系统的各种实施例。实例本质上是说明性的,并且不应被理解为限制本公开的主题。

[0110] 实例1-中孔氢化裂解催化剂的制备

[0111] 合成如本公开中之前所述的包含中孔沸石的第一氢化裂解催化剂。将74.0g市售NaY沸石(可从Zeolyst以CBV-100商购获得)加入400毫升(mL)的3摩尔(M)氢氧化钠(NaOH)溶液中,并在100℃下搅拌12小时。然后,将60.0g的溴化十六烷基三甲铵(CTAB)加入制备的混合物中,同时用3M盐酸溶液将酸度控制在10pH。将混合物在80℃下老化9小时,然后转移到衬有特氟隆的不锈钢高压釜中,并在100℃下结晶24小时。结晶后,将样品用去离子水洗涤,在110℃下干燥12小时,并在550℃下煅烧6小时。将制成的样品在90℃下与2.5M硝酸铵(NH_4NO_3)溶液进行离子交换2小时,之后在500℃下进行蒸汽处理(流速为1毫升每分钟(mL/min))1小时。然后,将样品再次与2.5M NH_4NO_3 溶液进行离子交换。最后,将样品在100℃下干燥12小时,并在550℃下煅烧4小时,以形成中孔沸石Y。在研钵中,将34克(g)中孔沸石Y、15g三氧化钼(MoO_3)、20g六水合硝酸镍(II) ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和30.9g氧化铝(可从Sasol以PURALOX® HP 14/150商购获得)进行均匀混合。然后,加入98.6g由氧化铝制成的粘结剂(可从Sasol以CATAPAL®商购获得)和稀硝酸(HNO_3) (灼烧损失:70重量%),其通过添加适量的水而将混合物糊化以形成面团。用挤出机将面团挤出以形成圆柱形挤出物。将挤出物在110℃下干燥过夜,然后在500℃下煅烧4小时。

[0112] 实例2-常规氢化裂解催化剂的制备

[0113] 常规氢化裂解催化剂(包括微孔沸石)是通过与实例1类似的方法生产的,该方法使用了市售的微孔沸石。在研钵中,将34g微孔沸石(可从Micrometrics以ZEOLYST® CBV-600商购获得)、15g MoO_3 、20g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和30.9g氧化铝(可从sasol以PURALOX® HP 14/150商购获得)进行混合均匀。然后,加入98.6g由勃姆石氧化铝制成的粘结剂(可从Sasol以CATAPAL®商购获得)和稀硝酸(HNO_3) (灼烧损失:70重量%),其

通过添加适量的水而将混合物糊化以形成面团。用挤出机将面团挤出以形成圆柱形挤出物。将挤出物在110℃下干燥过夜,然后在500℃下煅烧4小时。

[0114] 实例3-对制备的氢化裂解催化剂的分析

[0115] 通过BET分析对实例1和2制备的催化剂进行分析以确定表面积和孔隙容积。另外,测定微孔(小于2nm)和中孔(大于2nm)的表面积和孔隙容积。结果在表3中示出,其表明实例1(常规)的催化剂具有比中孔表面积和中孔孔隙容积更大的微孔表面积和微孔孔隙容积。另外,实例2的催化剂具有比微孔表面积和微孔孔隙容积更大的中孔表面积和中孔孔隙容积。这些结果表明,实例1的催化剂是微孔的(即,平均孔径小于2nm),实例2的催化剂是中孔的(即,平均孔径为至少2nm)。

[0116] 表3-对实例1和实例2的催化剂的孔隙率分析

[0117]

样品	实例2的催化剂(常规)	实例1的催化剂
表面积 (m ² /g)	902	895
微孔 (<2nm) (m ² /g)	747	415
中孔 (>2nm) (m ² /g)	155	480
中孔率 (%)	17.2	53.6
孔隙容积, mL/g	0.69	1.05
微孔 (<2nm) (mL/g)	0.41	0.25
中孔 (>2nm) (mL/g)	0.28	0.8
中孔率 (%)	40.6	76.2

[0118] 实例4-中孔HDN催化剂的制备

[0119] 通过所述方法制备中孔HDN催化剂,其中中孔HDN催化剂的平均孔径测量值为29.0nm。首先,通过以下来制备50g的中孔氧化铝:在80℃下于1000mL水中混合68.35g勃姆石氧化铝粉末(可从Sasol以**CATAPAL®**商购获得)。然后,添加378mL的1M HNO₃,其中H⁺与Al³⁺的摩尔比等于1.5,并将混合物在80℃下持续搅拌6小时以获得溶胶。然后,在室温下将113.5g的三嵌段共聚物(可从BASF以**PLURONIC®**P123商购获得)溶解在溶胶中,然后老化3小时,其中共聚物与Al的摩尔比等于0.04)。然后将混合物在110℃下干燥过夜,然后在500℃下煅烧4小时以形成中孔氧化铝。

[0120] 通过以下来由中孔氧化铝制备催化剂:将50g(干基)的中孔氧化铝与41.7g(以干基计为12.5g的氧化铝)酸胶溶的氧化铝(可从Sasol以**CATAPAL®**商购获得)混合。将适量的水添加到混合物中以形成面团,并且将面团材料挤出以形成三叶挤出物。将挤出物在110℃下干燥过夜,并在550℃下煅烧4小时。将煅烧的挤出物用含94.75g庚钼酸铵、12.5g硝酸镍和3.16g磷酸的50mL水溶液进行湿法初期浸渍。将浸渍的催化剂在110℃下干燥过夜,并在500℃下煅烧4小时。

[0121] 实例5-常规HDN催化剂的制备

[0122] 通过以下来由常规氧化铝制备催化剂:将50g(干基)的氧化铝(可以从Sasol以**PURALOX®**HP 14/150商购获得)与41.7g(即以干基计为12.5g的氧化铝)酸胶溶的氧化铝(可从Sasol以**CATAPAL®**商购获得)混合。将适量的水添加到混合物中以形成面团,并且将面团材料挤出以形成三叶挤出物。将挤出物在110℃下干燥过夜,并在550℃下煅烧4小

时。将煅烧的挤出物用含94.75g庚钼酸铵、12.5g硝酸镍和3.16g磷酸的50mL水溶液进行湿法初期浸渍。将浸渍的催化剂在110℃下干燥过夜,并在500℃下煅烧4小时。常规HDN催化剂的平均孔径测量值为10.4nm。

[0123] 实例6-制备的HDN催化剂的催化性能

[0124] 为了比较实例4和实例5的催化剂的反应性能,在固定床反应器中对两种催化剂进行测试。对于每次运行,加载80mL的选定催化剂。原料性质、操作条件和结果总结于表4中。结果表明,实例4的催化剂的加氢脱氮性能优于实例5的常规催化剂的加氢脱氮性能。

[0125] 表4-对实例4和实例5的催化剂的孔隙率分析

[0126]	催化剂	原料油	实例 5 (常规)	实例 4
	条件			
[0127]	温度 (°C)		390	390
	压力 (巴)		150	150
	液时空速 (LHSV) (小时 ⁻¹)		0.5	0.5
	H ₂ /油比 (L/L)		1200	1200
	产品特性			
	密度	0.8607	0.8423	0.8391
	C (重量%)	85.58	86.43	86.51
	H (重量%)	12.37	13.45	13.44
	S (ppmw)	19810	764	298
	N (ppmw)	733	388	169
	C5-180°C (重量%)	20.19	17.00	17.62
	180-350°C (重量%)	30.79	36.93	39.00
	350-540°C (重量%)	30.27	30.65	29.12
	> 540°C (重量%)	18.75	14.32	12.67

[0128] 实例7-HDN和加氢处理催化剂的催化性能

[0129] 为了比较包括实例2的催化剂和实例5的催化剂的常规催化剂系统与包括实例1的催化剂和实例4的催化剂的催化剂系统,在四床反应器单元中进行实验。四床反应器单元包括全部串联的HDM催化剂、过渡催化剂、HDN催化剂和第一氢化裂解催化剂。原料和反应器条件与表4中报告的条件相同。表5显示了样品系统中的组分和每种组分的体积量。测试使用300mL的反应器。

[0130] 表5-催化剂床负载

[0131]		样品系统 1 (常规)	样品系统 2	体积 (mL)
	HDM 催化剂	可商购获得的 HDM 催化剂	可商购获得的 HDM 催化剂	15
	过渡催化剂	可商购获得的具有 HDM 和 HDS 功能的过渡催化剂	可商购获得的具有 HDM 和 HDS 功能的过渡催化剂	15
	HDN 催化剂	实例 5 的催化剂	实例 4 的催化剂	90
	氢化裂解催化剂	实例 2 的催化剂	实例 1 的催化剂	30

[0132] 表6报告了表4的样品系统1和样品系统2在液时空速为0.2时⁻¹和0.3时⁻¹情况下的催化结果。结果表明,包括实例1和实例4的催化剂的催化剂系统(样品系统2)在加氢脱氮、加氢脱硫和540℃+残留物转化方面表现出更好的性能。

[0133] 表6-催化剂性能结果

LHSV (小时 ⁻¹)	0.2		0.3	
	样品系统 1 (常规)	样品系统 2	样品系统 1 (常规)	样品系统 2
产品特性				
密度	0.8306	0.771	0.8442	0.8181
S (ppmw)	73	230	301.7	238
N (ppmw)	5	<5	237.3	23
产品产量, 重量% FF				
C1	0.3	0.4	0.4	0.6
C2	0.3	0.6	0.4	0.3
C3	0.4	2.1	0.8	0.5
nC4	0.1	3.8	0.1	0.1
iC4	0.4	2.7	0.5	0.6
<180°C	18.4	53.3	17.0	24.4
180-350°C	41.4	31.7	37.4	46.1
350-540°C	30.5	3.2	30.6	22.0
> 540°C	8.4	0.0	13.0	3.9
C ₅ +	98.7	88.1	98.1	96.4

[0134] 应当注意,以下权利要求中的一项或多项使用术语“其中”作为过渡短语。出于定义本技术的目的,应注意的是,该术语在权利要求书中作为开放式过渡短语被引入,该过渡短语用于引入对结构的一系列特征的叙述,并且应按照与更常用的开放式前序术语“包括”类似的方式进行解释。

[0136] 应当理解,分配给某特性的任意两个定量值可以构成该特性的范围,并且在本公开中考虑了由给定特性的所有所述定量值形成的范围的所有组合。

[0137] 已经参考特定实施例并详细描述了本公开的主题,但应当注意,本公开中描述的各种细节不应被理解为暗示这些细节与作为本公开中所描述的各种实施例的基本组件的元件有关,甚至在伴随本说明书的每个附图中示出了特定元件的情况下也是如此。相反,所附权利要求书应被视为本公开内容的广度以及本公开中描述的各种实施例的相应范围的唯一表示。此外,显而易见的是,在不脱离所附权利要求的范围的情况下,可以进行修改和变型。

[0138] 本公开包括一个或多个非限制性方面。第一个方面可以包括一种用于加工重油的方法,该方法包括:对重油的至少一部分进行提质以形成提质油,提质包括使重油与加氢脱金属催化剂、过渡催化剂、加氢脱氮催化剂、第一氢化裂解催化剂和所述第一氢化裂解催化剂下游的第二氢化裂解催化剂接触,以从重油中除去至少一部分金属、氮或芳烃含量并形成提质油;并且其中提质油的终沸点小于或等于540°C;其中第二氢化裂解催化剂使重油中的至少一部分减压瓦斯油裂解;并且其中第一氢化裂解催化剂包括比第二氢化裂解催化剂更大的平均孔径。

[0139] 第二方面包括第一方面,其进一步包括将所述提质油传送至蒸汽裂解器并蒸汽裂解所述提质油以形成蒸汽裂解的流出物。

[0140] 第三个方面包括前述方面中的任何一个,其中第一氢化裂解催化剂包括比第二氢化裂解催化剂更大的孔隙容积。

[0141] 第四个方面包括前述方面中的任何一个,其中第一氢化裂解催化剂包含比第二氢化裂解催化剂更小的酸度。

[0142] 第五个方面包括前述方面中的任何一个,其中第一氢化裂解催化剂包括比第二氢化裂解催化剂更小的表面积。

[0143] 第六个方面包括前述方面中的任何一个,其中原料油是具有25度至50度的美国石油学会(API)比重度的原油。

[0144] 第七个方面包括前述方面中的任何一个,其进一步包括:将原料油分离成重原料馏分和轻原料馏分;以及将轻原料馏分传递至蒸汽裂解器;其中重原料馏分是经提质的重油。

[0145] 第八个方面包括第七个方面,其中轻原料馏分相对于重原料馏分的分馏点为300℃至400℃。

[0146] 第九个方面包括第七个方面,其中轻原料馏分相对于重原料馏分的分馏点为120℃至230℃。

[0147] 第十个方面包括前述方面中的任何一个,其中:加氢脱金属催化剂、过渡催化剂和加氢脱氮催化剂在多个反应器中串联放置;并且第一氢化裂解催化剂、第二氢化裂解催化剂或两者位于所述多个反应器下游的一个或多个反应器中。

[0148] 第十一个方面包括第十个方面,其中多个反应器下游的一个或多个反应器是单填充床反应器。

[0149] 第十二个方面包括前述方面中的任何一个,其中第一氢化裂解催化剂包含中孔沸石和一种或多种金属,其中中孔沸石的平均孔径为2nm至50nm;或者加氢脱氮催化剂包括位于氧化铝载体上的一种或多种金属,所述氧化铝载体的平均孔径为2nm至50nm;或两者。

[0150] 第十三个方面包括第二方面,其进一步包括蒸汽裂解凝析油与提质油。

[0151] 第十四个方面可以包括一种用于加工重油的方法,该方法包括:对重油的至少一部分进行提质以形成提质油,提质包括使重油与加氢脱金属催化剂、过渡催化剂、加氢脱氮催化剂、第一氢化裂解催化剂和所述第一氢化裂解催化剂下游的第二氢化裂解催化剂接触,以从重油中除去至少一部分金属、氮或芳烃含量并形成提质油;以及将提质油传递至蒸汽裂解器并蒸汽裂解所述提质油以形成蒸汽裂解的流出物料流;其中第二氢化裂解催化剂使重油中的至少一部分减压瓦斯油裂解;并且其中第一氢化裂解催化剂包括比第二氢化裂解催化剂更大的平均孔径。

[0152] 第十五个方面包括第十四个方面,其进一步包括:将原料油分离成重原料馏分和轻原料馏分;以及将轻原料馏分传递至蒸汽裂解器;其中重原料馏分是经提质的重油。

[0153] 第十六个方面包括第十四方面或第十五方面中的任何一个,其中:加氢脱金属催化剂、过渡催化剂和加氢脱氮催化剂在多个反应器中串联放置;并且第一氢化裂解催化剂、第二氢化裂解催化剂或两者位于所述多个反应器下游的一个或多个反应器中。

[0154] 第十七个方面包括第十六个方面,其中多个反应器下游的一个或多个反应器是填充床反应器。

[0155] 第十八个方面包括第十四方面至第十七方面中的任何一个,其中第一氢化裂解催化剂包含比第二氢化裂解催化剂更大的孔隙容积、更小的酸度和更小的表面积中的一个或多个。

[0156] 第十九个方面包括第十四方面至第十八方面中的任何一个,其中:第一氢化裂解催化剂包含中孔沸石和一种或多种金属,其中中孔沸石的平均孔径为2nm至50nm;或者加氢

脱氮催化剂包括位于氧化铝载体上的一种或多种金属,所述氧化铝载体的平均孔径为2nm至50nm;或两者。

[0157] 第二十个方面包括第十四方面至第十九方面中的任何一个,其中原料油是具有25度至50度的美国石油学会 (API) 比重度的原油。

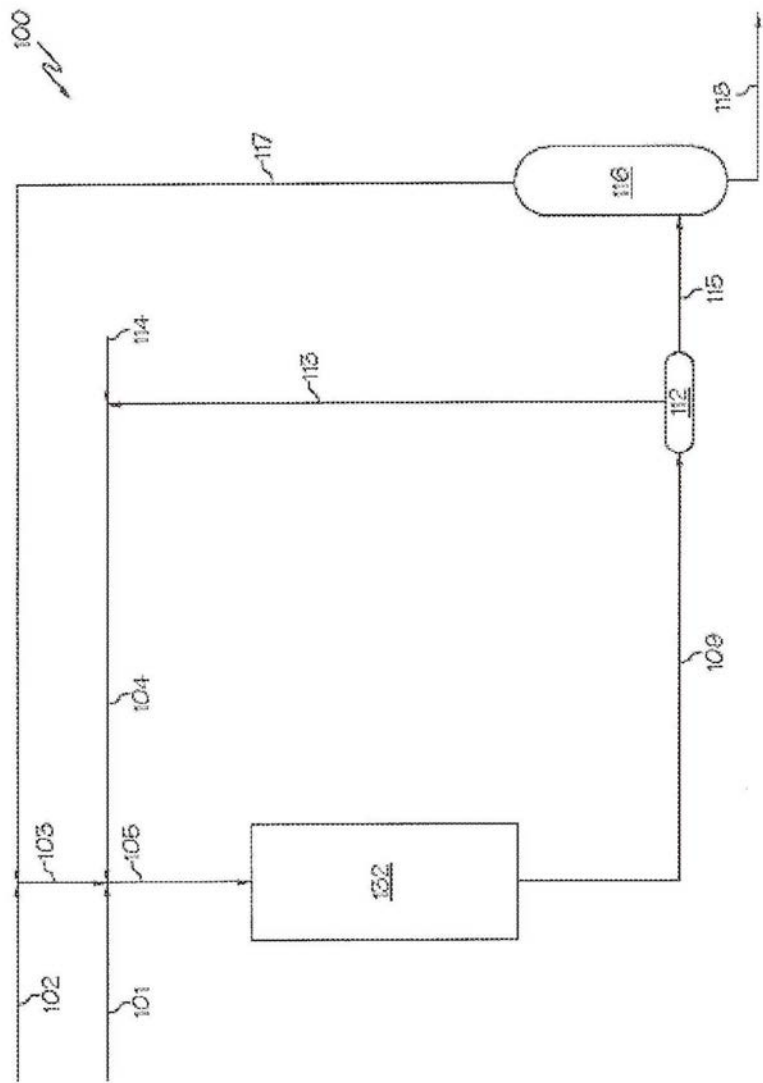


图1

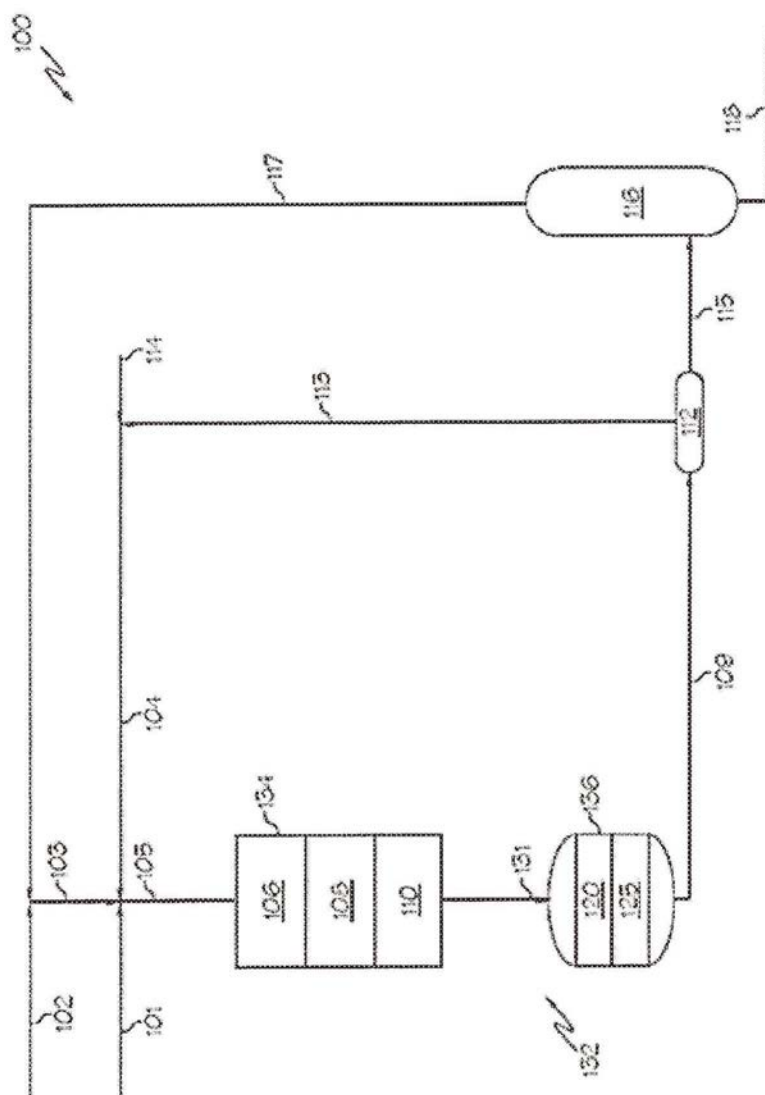


图3

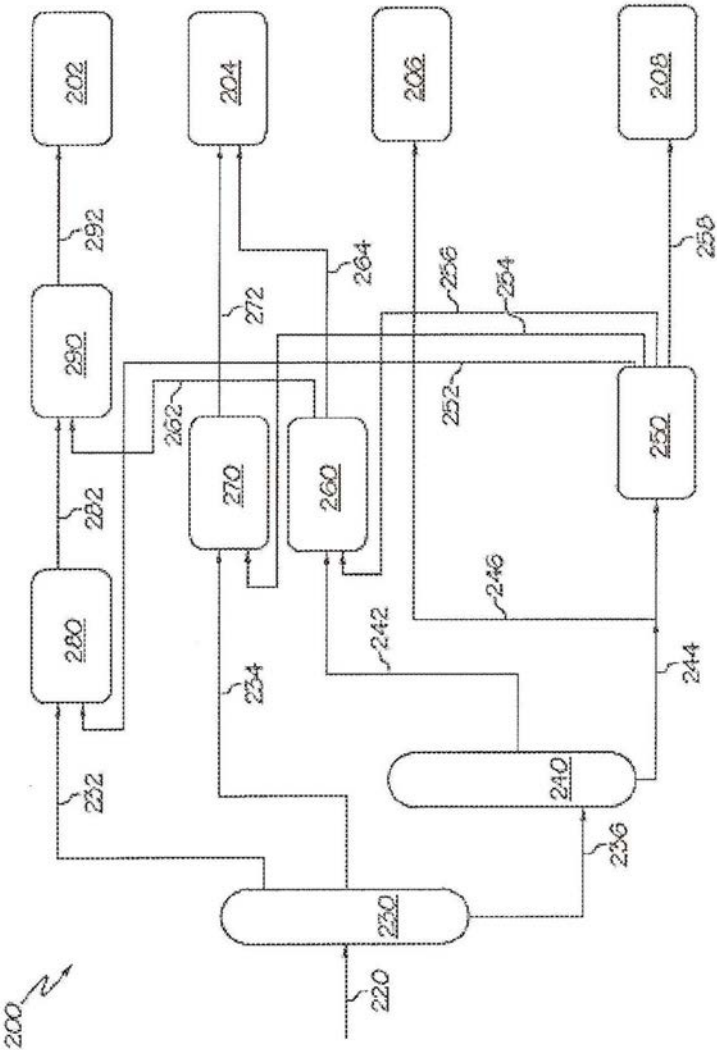


图4

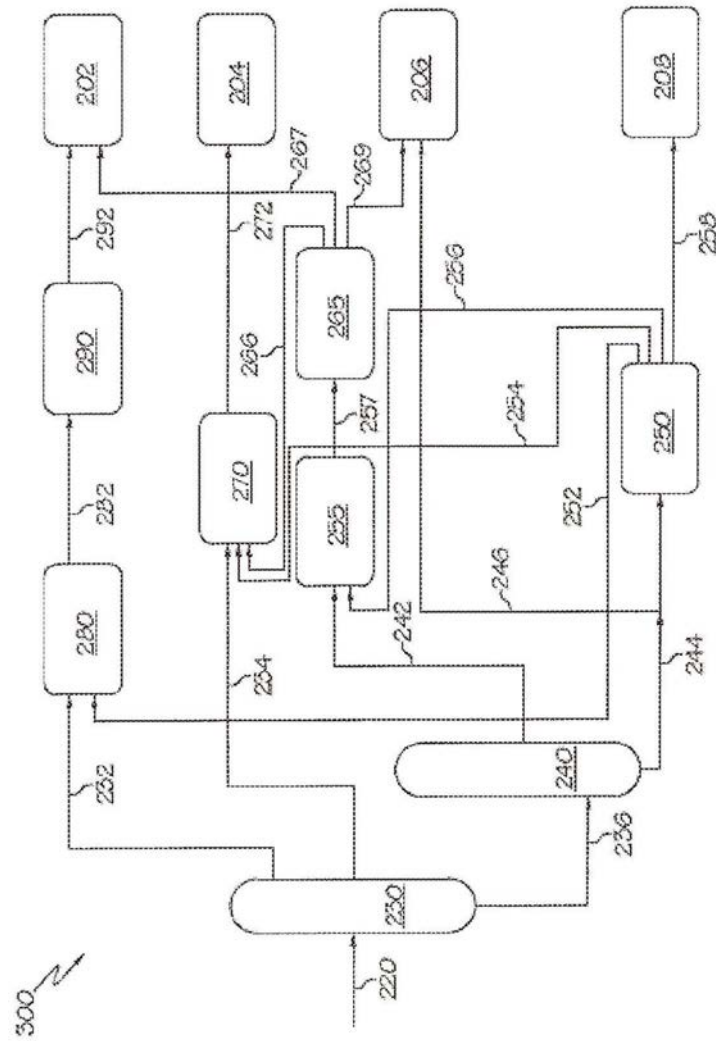


图5

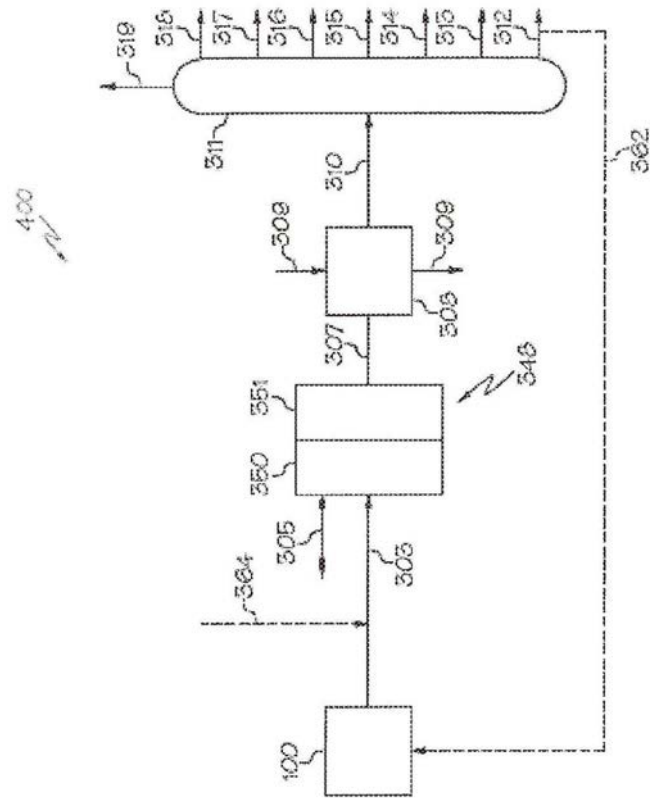


图6

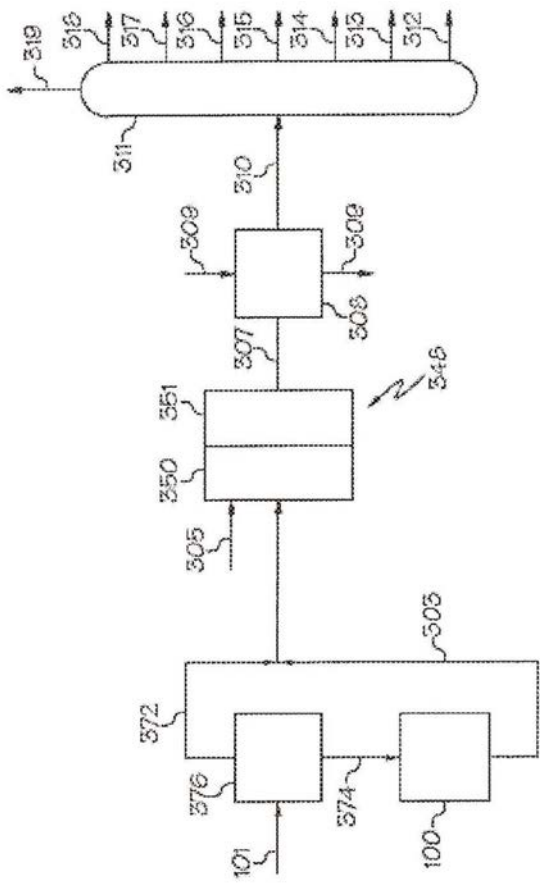


图7

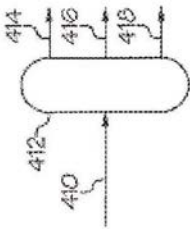


图8