



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101040032 B

(45) 授权公告日 2010.05.05

(21) 申请号 200580034529.4

(22) 申请日 2005.08.24

(30) 优先权数据

248123/2004 2004.08.27 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.04.10

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2005/015829 2005.08.24

(87) PCT申请的公布数据

W02006/022419 JA 2006.03.02

(73) 专利权人 新日本石油株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 佐原涉 福井义明

(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 11038

代理人 孙爱

(51) Int. Cl.

C10G 45/08 (2006.01)

B01J 23/88 (2006.01)

B01J 35/10 (2006.01)

(56) 对比文件

JP 4-356590 A, 1992.10.12, 说明书全文.

CN 1102663 A, 1995.05.17, 说明书全文.

审查员 张建国

权利要求书 1 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

重质烃油加氢处理的方法

(57) 摘要

按照现有技术,通过将自硫和金属含量大于普通原油且API度数为30或更小的重质原油所得的重质烃油组成的原料油进行加氢精制来生产硫含量低至1%(质量)或更低的重质燃料的方法要求较高反应温度且伴随有催化剂失活速率显著增加致使催化剂寿命缩短的现象,因而不能达到加氢精制的目的。按照本发明,通过将100体积份上述API度数为30或更小的重质原油得到的重质烃油与30到1000体积份API度数为35或更大的轻质原油得到的重质烃油混合并将所得的混合油加氢精制的方法可在不降低脱金属率同时减慢催化剂失活速率的条件下有效生产硫含量低至1%(质量)或更少的重质燃料。

1. 重质烃油的加氢处理方法,包括将 100 体积份 API 度数为 30 或更小的重质原油衍生的重质烃油与 30 到 1000 体积份 API 度数为 35 或更大的轻质原油衍生的重质烃油的混合油在氢分压为 7 到 25MPa、LHSV 为 0.01 到 10h^{-1} 、反应温度为 250 到 450°C 和氢 / 油比为 500 到 8000SCF/BBL 的条件下加氢处理以便生产硫含量为 1 质量%或更少的低硫重质燃料油。

2. 重质烃油的加氢处理方法,包括将 100 体积份 API 度数为 30 或更小的重质原油衍生的重质烃油与 30 到 1000 体积份 API 度数为 35 或更大的轻质原油衍生的重质烃油的混合油通过使用至少一个催化剂层加氢处理以便生产硫含量为 1 质量%或更少的低硫重质燃料油,所述催化剂层包含表面积为 1.0×10^7 到 $1.0 \times 10^9\text{m}^2/\text{m}^3$ 和孔体积为 0.20 到 $0.60\text{m}^3/\text{m}^3$ 的催化剂,所述催化剂通过将 0.03 到 10 摩尔%选自周期表 VIII 族金属的至少一种金属和 0.1 到 10 摩尔%选自周期表 VI B 族金属的至少一种金属负载于主要由氧化铝组成的催化剂载体上来制备。

3. 重质烃油的加氢处理方法,包括将 100 体积份 API 度数为 30 或更小的重质原油衍生的重质烃油与 30 到 1000 体积份 API 度数为 35 或更大的轻质原油衍生的重质烃油的混合油在氢分压为 7 到 25MPa、LHSV 为 0.01 到 10h^{-1} 、反应温度为 250 到 450°C 和氢 / 油比为 500 到 8000SCF/BBL 的条件下,通过使用至少一个催化剂层加氢处理以便生产硫含量为 1 质量%或更少的低硫重质燃料油,所述催化剂层包含表面积为 1.0×10^7 到 $1.0 \times 10^9\text{m}^2/\text{m}^3$ 和孔体积为 0.20 到 $0.60\text{m}^3/\text{m}^3$ 的催化剂,所述催化剂通过将 0.03 到 10 摩尔%选自周期表 VIII 族金属的至少一种金属和 0.1 到 10 摩尔%选自周期表 VIB 族金属的至少一种金属负载于主要由氧化铝组成的催化剂载体上来制备。

重质烃油加氢处理的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种重质烃油的加氢处理方法。更具体地说,本发明涉及一种能够在较低的成本下,由 API 度数为 30 或更小的重质原油所衍生的重质烃油组成的原料来生产硫含量为 1% (质量) 或更少的低硫重质燃料油同时不降低脱金属程度的加氢处理方法。

背景技术

[0002] 生产低硫重质燃料油的方法是已知的,其中将含较多硫和金属组分的重质烃油组成的原料通过一个装填两种催化剂即脱金属催化剂和脱硫催化剂的固定床反应器来降低原料中的硫含量。

[0003] 当重质烃油(原料)与加氢处理催化剂接触时,发生脱硫反应,从而除去原料中的硫组分,即从有机硫化物例如苯并噻吩、二苯并噻吩、硫醇、硫醚和二硫醚中除去硫组分。除了脱硫反应之外,同时还发生除去金属组分例如镍、钒、铁和钠的脱金属反应、裂化反应、脱氮反应。但是,当进行这些反应时,它们会二次形成焦炭和金属,沉积于加氢处理催化剂的孔隙中或表面上。这些沉积物使加氢处理催化剂的活性位点中毒并导致催化剂活性例如脱硫活性的降低。并且,这些沉积物会逐渐累积并堵塞催化剂的孔隙而导致催化剂活性的降低。通常,原料的 API 度数越低,原料所衍生的重质烃油中含有的硫化物和金属例如镍和钒就越多,则使得催化剂失活速率加快。因此,当处理低 API 度数原料衍生的重质烃油时,必定会大幅度地降低生产能力。重质烃油中含金属的分子尺寸大且活性差,因而脱金属程度较低并对后续设备有不利的影响。

[0004] 低硫重质燃料油用于发电厂、锅炉、船舶和工业炉。当试图通过常规方法从硫和金属组分含量大于普通原油并具有 30 或更小 API 度数的重质原油衍生的重质烃油原料中收集低硫重质燃料油时,要求较高的反应温度且伴随有催化剂失活速率显著加快的现象,致使催化剂寿命显著缩短。因此,我们认为通过常规方法实际上不可能生产硫含量为 1% (质量) 或更少的低硫重质燃料。因此,所带来的问题是低 API 度数的重质原油不能有效得以利用。

发明内容

[0005] 作为大量调查和研究的结果,在发现生产硫含量为 1% (质量) 或更少的低硫燃料油方法的基础上得以有效完成本发明,所述方法通过将按指定数量混合的 API 度数为 30 或更小的重质原油衍生的重质烃油与 API 度数为 35 或更大的轻质原油衍生的重质烃油的混合油进行加氢处理而使曾认为不可能处理的 API 度数为 30 或更小的重质原油衍生的重质烃油进行处理成为可能,不会降低脱金属程度同时减慢了催化剂失活速率。

[0006] 即,本发明涉及一种重质烃油加氢处理方法,包括将 100 体积份 API 度数为 30 或更小的重质原油衍生的重质烃油与 30 到 1000 体积份 API 度数为 35 或更大的轻质原油衍生的重质烃油的混合油加氢处理以便生产硫含量为 1% (质量) 或更少的低硫重质燃料油。

[0007] 本发明还涉及前述方法,其中混合油是在氢分压为 7 到 25MPa、LHSV 为 0.01 到

10h⁻¹、反应温度为 250 到 450℃和氢 / 油比为 500 到 8000SCF/BBL 的条件下进行加氢处理的。

[0008] 进而,本发明还涉及前述方法,其中使用表面积为 1.0×10^7 到 $1.0 \times 10^9 \text{m}^2/\text{m}^3$ 和孔体积为 0.20 到 $0.60 \text{m}^3/\text{m}^3$ 的催化剂,通过组构 (building up) 一或多种每种包括 0.03 到 10% (摩尔) 选自周期表 VIII 族金属的至少一种金属和 0.1 到 10% (摩尔) 选自周期表 VIB 族金属的至少一种金属负载于主要由氧化铝组成的催化剂载体的催化剂来形成催化剂。

[0009] 下面将更详细地描述本发明。

[0010] 本文所用的 API 度数为 30 或更小的重质原油表示 API 度数按以下公式计算为 30 或更小的原油: $\text{API 度数} = 141.5 / (\text{比重 } 60/60^\circ \text{ F}) - 131.5$ 。

[0011] 上式中的比重表示按 JIS K2249 “原油和石油产品 - 基于标准温度 (15℃) 的密度和石油测量表的测定方法”所测定的比重。

[0012] 用于本发明的重质原油的 API 度数为 30 或更小、优选 29 或更小且更优选 28 或更小。API 度数大于 30 的重质原油可不用本发明方法处理,因为由该原油衍生的重质烃有足够高的反应性。

[0013] 用于本发明的 API 度数为 30 或更小的重质原油的具体例子包括 Khafji 原油、阿拉伯重质原油和 Al Rayyan 原油。

[0014] API 度数为 30 或更小的重质原油衍生的重质烃油表示通过常压或减压蒸馏 API 度数为 30 或更小的重质原油生产的含 70% (质量) 或更多、优选 80% (质量) 或更多、更优选 90% (质量) 或更多且更优选 95% (质量) 或更多蒸馏温度为 300℃或更高馏分的渣油。

[0015] 对于 API 度数为 30 或更小重质原油衍生的重质烃油的特性没有特别的限制。典型的特性如下:

[0016] 比重 (15/4℃): 0.9700 到 1.100

[0017] 硫含量: 4.0 到 8.0% (质量)

[0018] 金属含量 (Ni+V): 70 到 200ppm 质量

[0019] 残碳含量: 10 到 20% (质量)

[0020] 本文所用的蒸馏温度表示按照 JIS K 2254 “石油产品 - 蒸馏特性的测定方法”中描述的“6. 减压蒸馏试验方法”所测定的温度。

[0021] 本文所用的 API 度数为 35 或更大的轻质原油表示 API 度数按上述公式计算为 35 或更大的原油。

[0022] 本发明中使用的轻质原油的 API 度数为 35 或更大、优选为 35.5 或更大和更优选为 36 或更大。API 度数低于 35 的轻质原油不是优选的,因为这样的轻质原油衍生的重质烃油活性低而不能达到减慢催化剂失活的效果。

[0023] 用于本发明的 API 度数为 35 或更大的轻质原油的具体例子包括阿拉伯超轻质原油、低-Zakum 原油和 Murban 原油。

[0024] API 度数为 35 或更大的轻质原油衍生的重质烃油表示通过常压或减压蒸馏 API 度数为 35 或更大的轻质原油生产的含 70% (质量) 或更多、优选 80% (质量) 或更多、更优选 90% (质量) 或更多的馏分和更优选 95% (质量) 或更多蒸馏温度为 300℃或更高馏分

的渣油。

[0025] 对于 API 度数为 35 或更大的轻质原油衍生的重质烃油的特性没有特别的限制。典型的特性如下：

[0026] 比重 (15/4°C) :0.9100 到 0.9500

[0027] 硫含量 :1.1 到 3.0% (质量)

[0028] 金属含量 (Ni+V) :3 到 30ppm 质量

[0029] 残碳含量 :2 到 8% (质量)

[0030] 在本发明中,将 100 体积份由 API 度数为 30 或更小的重质原油衍生的重质烃油与 30 到 1000 体积份、优选 40 到 900 体积份和更优选 100 到 700 体积份 API 度数为 35 或更大的轻质原油衍生的重质烃油混合。如果将超过 1000 体积份 API 度数为 35 或更大的轻质原油衍生的重质烃油与 100 体积份 API 度数为 30 或更小的重质原油衍生的重质烃油混合,由于重质原油衍生的重质烃比例降低,不能获得本发明的效果。如果 API 度数为 35 或更大的轻质原油衍生的重质烃油少于 30 体积份或更少,则不能获得减慢催化剂失活速率的效果。

[0031] 只要对本发明的效果没有不利影响,混合油可以与 API 度数大于 30 且小于 35 的中质原油衍生的重质烃油调合。对这类重质烃油的含量比没有特别的限制。但为使本发明效果能够充分体现,最好 100 体积份总混合物包含 30 体积份这类重质烃油。

[0032] 对于中质原油的特性没有特别的限制。典型的特性如下：

[0033] 比重 (15/4°C) :0.9500 到 0.9700

[0034] 硫含量 :3.0 到 4.0% (质量)

[0035] 金属含量 (Ni+V) :30 到 70ppm 质量

[0036] 残碳含量 :8 到 10% (质量)

[0037] 接下来,将混合油加氢处理。

[0038] 对本发明的加氢处理条件没有特别的限制。氢分压优选为 7 到 25MPa、更优选为 9 到 22MPa 和更优选为 10 到 21MPa。如果入口的氢分压低于 7MPa,由于催化剂上生成过量焦炭,催化剂的寿命将被缩短。如果氢分压大于 25MPa,由于必须大幅增加建造反应塔和外围设备的成本,该方法在经济上将是不切实际的。

[0039] LHSV 优选为 0.01 到 10h^{-1} 、更优选为 0.02 到 8h^{-1} 和更优选为 0.04 到 6h^{-1} 。如果 LHSV 低于 0.01h^{-1} ,由于必须大幅增加建造反应塔的成本,该方法在经济上将是不切实际的。如果 LHSV 高于 10h^{-1} ,则不能充分发挥催化剂的活性。

[0040] 对反应模式没有特别的限制,可以选自各种方法例如固定床和移动床反应模式。优选使用固定床反应模式。

[0041] 对于本发明使用的催化剂没有特别的限制。优选使用表面积为 1.0×10^7 到 $1.0 \times 10^9 \text{m}^2/\text{m}^3$ 和孔体积为 0.20 到 $0.60 \text{m}^3/\text{m}^3$ 的催化剂,通过组构一或多种每种包括 0.03 到 10% (摩尔) 选自周期表 VIII 族金属的至少一种金属和 0.1 到 10% (摩尔) 选自周期表 VIB 族金属的至少一种金属负载于主要由氧化铝组成的催化剂载体的催化剂来形成催化剂。

[0042] 载体的例子包括氧化铝、氧化铝-氧化硅、氧化铝-氧化硼、氧化铝-氧化钛、氧化铝-氧化锆、氧化铝-氧化镁、氧化铝-氧化硅-氧化锆、氧化铝-氧化硅-氧化钛、各种沸石和通过将多孔性无机化合物例如各种粘土矿物像沸石和蒙脱石加到氧化铝上所生产的

载体。

[0043] 周期表中 VIB 族金属的例子包括铬、钼和钨。周期表中 VIII 族金属的例子包括铁、钴和镍。

[0044] 这些金属通常组合使用。组合的具体的例子包括镍 - 钼、钴 - 钼、镍 - 钨、镍 - 钴 - 钼和钨 - 钴 - 镍。这些金属以金属氧化物或金属硫化物的形式负载。

[0045] 在本发明中,可以通过任何已知的方法生产催化剂。方法的例子包括浸入、浸渍和共沉淀方法。

[0046] 通过本发明方法生产的重质燃料油的硫含量为 1% (质量) 或更少、优选 0.8% (质量) 或更少和更优选 0.6% (质量) 或更少。

[0047] 当所生产的重质燃料油硫含量超过 1% (质量) 时,即使处理 API 度数更小的重质原油衍生的重质烃油,催化剂的失活速率是低的。因而不必将重质烃油与 API 度数大的轻质原油衍生的重质烃油混合,因此不必使用本发明。

[0048] 对于通过本发明生产的低硫重质燃料油的硫含量下限没有特别的限制。但是,为使本发明优异效果得到应用,下限优选为 0.05% (质量) 或更高和更优选 0.1% (质量) 或更高。如果脱硫反应进行到硫含量低于 0.05% (质量),则不管原料的特性如何,催化剂的失活速率迅速增加。

[0049] 本文所用的硫组分 (硫含量) 表示按 JIS K2541 “原油和石油产品 - 硫含量测定方法” 中描述的 “6. 辐射激发法” 所测定的硫含量。

[0050] 工业应用

[0051] 本发明使得从曾认为是不能处理的 API 度数为 30 或更小的重质原油中收集硫含量为 1% (质量) 或更少同时不降低脱金属率的低硫重质燃料油成为可能。由此增加了价廉重质原油的生产能力,从而使炼厂的经济效益增加。

[0052] 实施本发明的最佳方式

[0053] 参考以下实施例但非限定性地来详细描述本发明。

[0054] (实施例 1)

[0055] 使用表 2 所列催化剂体系,在氢分压为 17MPa、氢 / 油比为 5000SCF/BBL、LHSV 为 0.24h^{-1} 和所得油的硫含量为 0.3% (质量) 的反应条件下,对表 1 所列的 100 体积份重质原料 1 (API 度数为 30 或更小的重质原油衍生的重质烃油) 与 400 体积份轻质原料 1 (API 度数为 35 或更大的轻质原油衍生的重质烃油) 的混合物进行加氢处理。结果在表 3 中列出。

[0056] (实施例 2)

[0057] 除了使用按 100 体积份 : 233 体积份比例混合重质原料 1 和轻质原料 1 所生产的原料外,使用与实施例 1 相同的催化剂和反应条件进行加氢处理。结果在表 3 中列出。

[0058] (实施例 3)

[0059] 除了使用按 100 体积份 : 100 体积份比例混合重质原料 1 和轻质原料 1 所生产的原料外,使用与实施例 1 相同的催化剂和反应条件进行加氢处理。结果在表 3 中列出。

[0060] (实施例 4)

[0061] 除了使用 100 体积份重质原料 2 (API 度数为 30 或更小的重质原油衍生的重质烃油) 与 100 体积份轻质原料 2 (由 API 度数为 35 或更大的轻质原油衍生的重质烃油) 混合

所生产的原料外,使用与实施例 1 相同的催化剂和反应条件进行加氢处理,结果在表 3 中列出。

[0062] (比较实施例 1)

[0063] 除了以表 1 所列的重质原料 1 用做原料外,使用与实施例 1 相同的催化剂和反应条件进行加氢处理,结果在表 3 中列出。

[0064] (比较实施例 2)

[0065] 除了以表 1 中列出的重质原料 1 用做原料和 LHSV 变为 0.12h^{-1} 外,使用与实施例 1 相同的催化剂和反应条件进行加氢处理,结果在表 3 中列出。

[0066] (比较实施例 3)

[0067] 除了以表 1 中列出的重质原料 2 用做原料和 LHSV 变为 0.12h^{-1} 外,使用与实施例 1 相同的催化剂和反应条件进行加氢处理,结果在表 3 中列出。

[0068] 表 1

[0069]

原料	重质原料 1	重质原料	轻质原料	轻质原料
		2	1	2
原料的 API 度数	24.9	27.7	39.6	39
300°C + 馏分体积%	99.9	99.9	99.9	99.9
比重 (15/4°C)	1.007	0.9854	0.9209	0.9388
硫含量质量%	5.4	4.4	2.4	2.6
Ni+V 含量质量 ppm	131	116	25	9
残碳含量质量%	15	13.8	3.8	2.6

[0070] 表 2

[0071]

催化剂层	催化剂	表面积 m^2/m^3	孔体积 m^3/m^3	载体	负载的金属		催化剂层中催 化剂的比例 体积%
					Mo 摩尔%	Ni 摩尔%	
第一催化剂层	A	7.9×10^7	0.34	氧化铝	6.1	3.2	33.3
第二催化剂层	B	1.1×10^8	0.39	氧化铝	8.3	4.5	33.4
第三催化剂层	C	1.4×10^8	0.37	氧化铝	8.3	4.5	33.3

[0072] 表 3

[0073]

	实施例				比较实施例		
	1	2	3	4	1	2	3
混合比 体积%							
重质原料 1	100	100	100	0	100	100	0
重质原料 2	0	0	0	100	0	0	100
轻质原料 1	400	233	100	0	0	0	0
轻质原料 2	0	0	0	100	0	0	0
氢分压 MPa	17	17	17	17	17	17	17
LHSV h ⁻¹	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.12	0.12
氢/油比 SCF/BBL	5000	5000	5000	5000	5000	5000	5000
生产的油的硫含量 质量%	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
加氢处理的初始反应温度 °C	363	368	372	370	390	375	373
催化剂失活速率 °C/天	0.11	0.16	0.19	0.18	0.9	0.42	0.38
平均脱金属率 质量%	83	87	85	84	70	75	74

[0074] 从表 3 中列出的结果明显看出,通过本发明方法,即通过将 API 度数为 30 或更小的重质原油衍生的重质烃油与 API 度数为 35 或更大的轻质原油衍生的重质烃油按预定量混合所生产的原料进行加氢处理的方法能使催化剂失活速率大大减缓。为使操作周期可以达到一年,要求催化剂的失活速率为 0.20°C / 天或更短。关于平均脱金属率,本发明方法可维持在通常要求的 80% 或更高。

[0075] 相反,在使用 API 度数为 24.9 的重质原油衍生的重质烃油的比较实施例 1 中,失活速率达到极高的 0.9°C / 天,脱金属率降低至 70%。

[0076] 在比较实施例 2 中,API 度数为 24.9 的重质原油衍生的重质烃油的生产能力减半,失活速率高达 0.42°C / 天,脱金属率降低至 75%。

[0077] 在比较实施例 3 中,重质烃油衍生自 API 度数为 27.7 的重质原油,失活速率高达 0.38°C / 天,脱金属率降低至 74%。