



[12] 发明专利申请公开说明书

[11] CN 87 1 02482 A

CN 87 1 02482 A

[43] 公开日 1987年10月14日

(21) 申请号 87 1 02482

(22) 申请日 87.4.2

(30) 优先权

(32)86.4.4 (33)GB (31)8608301

(71) 申请人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

(72) 发明人 雅洛布斯·亨德里克斯·布鲁克

格里特·万·古斯维里根

约翰尼斯·利奥波德·玛丽赛里亚

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部

代理人 魏永良 罗英铭

(54) 发明名称 制备烃类馏分油和渣油以及含该渣油的沥青组合物的方法

(57) 摘要

制备烃类馏分油和渣油的方法,包括使烃类原料的催化裂化或加氢裂化所得产品的残油和第二种烃类馏分油相混合,第二馏分油的馏程是至少50%(重)的馏出温度在400℃以上,所制得的混合物经负压蒸馏,至少得到一种馏分油和一种渣油。所制备的蒸馏渣油是沥青组合物的合适成分。

1. 制备一种烃类馏出油和烃类渣油的方法，包括下列步骤，使烃类原料催化裂化或加氢裂化所得产品的残渣油与第二种烃类馏分油相混合，第二种馏分的馏程是它的至少50%（重）馏出温度要在400℃以上，将上述混合物进行负压蒸馏，至少得一种馏出油和一种渣油。

2. 权利要求1的方法，其中残渣油来自烃类原料的催化裂化。

3. 权利要求1或2的方法，其中第二种烃类馏分油的馏程是60%（重）以上的馏出温度在460℃以上。

4. 权利要求1至3的任一方法，其中第二种烃类馏分油与烃类原料裂化所得的产品的残渣油馏分的比例是在1：9和9：1之间。

5. 权利要求1至4的任一方法，其中负压蒸馏的操作温度是常压沸点为460℃的烃类在相应的减压的下沸点。

6. 权利要求1至5的任一方法，其中负压蒸馏是一种闪蒸。

7. 按权利要求1至6中任何一项方法制备的烃类蒸出馏分油或烃类渣油。

8. 含有权利要求7的烃类渣油的沥青组合物。

9. 权利要求8的沥青组合物，其中含有50%（重）到99%（重）的权利要求7的渣油。

10. 权利要求8或9的沥青组合物，其中烃类渣油是将润滑油溶剂抽出油或脱沥青油的溶剂抽出油用作第二种烃类馏分油后得到的。

制备烃类馏分油和渣油以及含该渣油的沥青组合物的方法

本发明涉及从烃类原料的催化裂化或加氢裂化所得的残渣油馏分制备烃类馏出油和烃类渣油的方法。

在石油炼制中，裂化是广泛采用的操作。裂化是从相对重的原料获得较轻产品的一种方法。裂化操作包括热裂化、催化裂化和加氢裂化。裂化操作之后，通常用蒸馏的方法，将裂化产物至少分离为一种馏分油和一种残渣油。这种残渣油经常作燃料油组分。

可是，这种残渣油含有若干种相对轻的烃类，这些烃类比燃料油组分有更高的内在价值。特别是加氢裂化和催化裂化操作后得到残渣油，就是这种情况。这些相对轻的烃类是这种残渣油不适合用做沥青组分的主要原因。所以，将这些相对轻的烃类分离是有效益的，因为不但可以得到比较有价值的烃类，而且还得到适用于沥青组合物的一个组分。

因为可能出现结垢和堵塞的问题，用减压蒸馏分离这些相对轻的烃类是存在困难的。这是因为在比较理想的蒸馏条件下，很大一部分残渣蒸发并夹带较重的馏出产品。这不仅造成产品分离不好，而且引起蒸馏塔塔顶馏出管线堵塞。而且塔底油也会出现问题，因为催化裂化和/或加氢裂化的催化剂粉末存在于裂解残油中，并在减压蒸馏的塔底油中浓集，造成这些塔底油粘度增大，导出时会引起导出线堵塞。

本发明提供了解决上述问题的方法。它涉及制备烃类馏分油和烃类渣油的一种方法，包括使烃类原料经催化裂化或加氢裂化所得残渣油与第二种其至少50%（重）馏出温度大于400℃的烃类馏分油混合，将所得混合物进行减压蒸馏，至少得到一种馏分油和一种渣油。

由于残渣油与第二种馏分油混合，蒸馏出的混合物的数量相应减少，

因此避免了夹带问题，另一方面，塔底油的相对增加保证催化剂粉末浓度较低并分散得很好，所以再也不发生导出线堵塞问题。

这样得到的塔底渣油作为沥青组分显示出惊人的优良性能。

上面提到的问题在处理催化裂化产品时比处理加氢裂化产品更加突出。本发明的方法适用于处理烃类原料的催化裂化残渣油。

按本发明的方法进行处理残渣油，一般以裂化产品（常压）蒸馏的塔底油形式得到。（常压）蒸馏的条件可能发生变化，所以塔底油的沸程性质也可能变化。而且，并不是所有的塔底油都要按本发明的方法处理。用本方法处理的残渣油，其初馏点至少为200℃为宜。

第二种烃类馏分必须满足其馏程的一些需要。这些要求保证在负压蒸馏时，被蒸出的馏分油量不要太多。因此，它必须有这样的馏程，即至少50%（重）馏出温度要在400℃以上，最好是60%（重量）馏出温度在460℃以上。

第二馏分可以从范围很宽的重质烃类中选择，如常压渣油、减压渣油、热裂化残渣油，润滑油馏分的溶剂抽出物，特别是糠醛、酚或甲基吡咯烷酮抽出物，或二氧化硫抽出物，或二氧化硫/苯抽出物，脱沥青油或脱沥青工艺所得的沥青。脱沥青用低分子烷烃，特别是C₃~C₈烷烃，比如丙烷，丁烷或戊烷。

两种残渣馏分油混合的比例，在很大的程度上取决于它们的馏程性质和负压蒸馏的条件。

在所得的混合物中，第二种馏分油和烃类原料裂化所产生的残渣油比例最好在1：9和9：1的范围内。

负压蒸馏的操作温度应该是相应于具有常压沸点至少为400℃的烃类在负压下的沸点温度。特别是该温度最好高于常压下（一个巴）沸点为460℃的烃类在负压下相应的沸点温度。在这些条件下，渣油具有降低了的挥发度，满足作为沥青组分的标准。蒸馏温度是在一个合适的范围之内，

该温度范围相应于常压沸点在460 °C ~ 550 °C范围内的烃类的减压下的沸点范围。这样保证了渣油的适宜挥发度。

根据Maxwell- Bonnell关系式（见《工业工程化学》49卷1187-1196 页）将负压沸点换算之后，就得出对这种烃类常压(1巴)沸点的对应关系。实际上，这些烃类的沸点是在负压下测定的。因为在许多不同的负压下测得许多不同的沸点，技术熟练的操作人员喜欢用单一的常压沸点。

这种负压蒸馏可以是常规的减压蒸馏。更可取地，是减压闪蒸。即将这两种残渣油馏分的混合物加热到某低压下液体馏程范围的某一温度，并送进减压闪蒸段以得到馏分油和残渣。

许多种负压压力可以在本发明的蒸馏中应用。所选用的每一个压力都确定了适于这种蒸馏操作的温度极限。用于这种蒸馏的实际温度最好不超过400 °C。低于这个温度，混合物中烃类或烃类之间的反应，如裂解反应，基本上不发生。由于在较长的停留时间下，当温度高到400 °C时，裂解反应就可以发生，所以最好采用稍低一些的实际蒸馏温度，具体说在310 ~ 370 °C之间。蒸馏操作压力最好在2 到120 毫米汞柱之间(0.27 至16.0千帕)。

本发明的方法推荐这样的操作，即所配制混合物的20~80%（重）以蒸出馏分油回收，而蒸余物为渣油。这一目的可以通过选择两种残渣馏分的合适比例及选择适当的负压蒸馏条件达到。混合物的比例不仅取决于被混合馏分的蒸馏性质，还取决于它们的粘度。当第二馏分的挥发度低且不使负压蒸馏塔底油的粘度增加时，本方法中第二个馏分的含量要相对的低。当润滑油馏分的溶剂抽出物用作第二种烃类残渣油组分时，就会出现上述的情况。

本发明还涉及含有用前面所述的方法得到的烃类渣油的沥青组合物。这种沥青组合物具有良好的综合性能，特别是附着力好。尽管氧化安定性

已经比较满意，但如果对烃类渣油进行氧化（吹空气）处理，其氧化安定性还可提高。氧化处理可以在与其他沥青组分混合之前或之后。这种氧化处理过程最好在氧化塔内连续进行，液体沥青组分不断进入氧化塔，并不断抽出氧化后的沥青，使塔内液面大致保持恒定。空气从接近底部的分配器吹入并穿过液层。这种氧化处理的合适温度在170 ~ 320 °C，最合适的温度是220 ~ 275 °C。

根据本发明，其沥青组合物可由按本发明制备的渣油单独组成。已知多种沥青组分可以进行调合，以使沥青混合物具有满意的性质。根据本发明，其沥青组合物也可以含有其它的沥青组分。最好含有50% 到99% 的按本发明制备的烃类渣油。

在本发明方法中，用润滑油馏分的溶剂抽出物作为第二种烃类残渣油是较好的，因为这样得到的烃类渣油作为沥青组分非常合适。它不仅具有上述性质，而且还显示出很好的着色性，在颜料浓度相当低时，如占沥青组合物总量的0.1 ~ 2 %（重），就表现出很满意的颜色。适用的颜料包括红的和黄的氧化铁，氧化钛，铬绿，钴兰等。

当最终的沥青组合物用于铺路面时，通常还要加入骨科和填充料各5 ~ 98%（重），最好各加入20 ~ 95%（重），均以沥青组合物为基数计算。合适的骨科是碎石、卵石、石片和砂子；填料是粉尘、白垩和石灰石细粉、滑石等。

可向本发明的沥青组合物中加入添加剂，如天然或合成橡胶，例如任意的氢化，线型或支链的（星状）苯乙烯和共轭二烯（如丁二烯或异戊二烯）的嵌段、标记或无规共聚物；这些添加剂还可以是蜡，如烷烃蜡；聚合物，如聚乙烯、聚丙烯，聚丁（异丁）烯；胶粘剂，如羟基脂肪酸的 C_{10} ~ C_{40} 脂肪酸的锂盐，如羟基硬脂酸锂盐等等。

实施例1:

在本例中，将一种50%（重）馏出温度低于450 °C，76%（重）馏出

温度低于500 °C,其中催化剂粉末含量为0.2 % (重)的催化裂化产品的常压残渣油在一个实验规模的减压闪蒸塔内进行闪蒸,减压塔的进料量为0.6 公斤/小时,压力为29毫米汞柱(3.87 千帕),温度为365 °C,相当于常压下烃的沸点为500 °C。几小时的操作之后(蒸馏收率为73% (重)),闪蒸试验中看到了严重的结垢和堵塞趋势。

分别用含85% 和75% 北海原油的热裂化残油(该热裂化残油的大约18% (重)馏出温度为500 °C)与15% 和25% 的上述的催化裂化产品残油组成原料,重复试验。闪蒸试验有效地持续了60个小时,没有看到任何结垢和堵塞趋势。蒸馏收率分别为25.9% (重)和32.7% (重)。

实施例2

含有闪蒸过的催化裂化残渣油和热裂化残渣油的沥青组合物的性质也进行了测定。闪蒸操作条件相当于烃类的常压沸点为470 °C。在

A S T M D1754薄膜烘箱试验(T F O T)中,对上述组分加热,并通入空气,测定了它们的老化性能。上述试验后,测定了针入度并与原来的针入度进行比较,得到一个保留针入度值(用% 表示)。保留针入度值越高,这个组分的抗热和抗空气氧化的能力越强。在试验中还测定了重量损失,以及用环一球法测定了软化点的变化,(用 $\Delta R\& B$ 表示)。为了比较,试验结果与不含催化裂化渣油的组分一并列于表1。

表 I

原料		A	B	C
催化裂化残渣油, % 重		40	20	0
热裂化残渣油, % 重		60	80	100
针入度/25 °C, dmm		29	45	69
软化点, °C		51.5	49	48
针入度指数,		-1.9	-1.7	-1.0
T F O T (163 °C)				
的加热损失	% m/m	0.04	0.02	0.1
保留针入度	%	51	56	54
△ R & B	°C	7.5	8	9

实施例3

在这个实例中, 光亮油糠醛抽出油 (B F E) 作为第二种馏分。由 25% (重) 的 B F E 和 75% (重) 的催化裂化残渣油组成的混合原料, 在 365 °C 和 1.2 千帕下闪蒸, 相当于常压下烃的沸点为 540 °C 的温度。闪蒸渣油 (22% 重) 的针入度为 21 dmm, 其软化点为 56 °C。

这种闪蒸渣油和中东原油的 B F E 调合并测定了它的性质。结果列于表 II。调合后具有极好的着色性。

表 II

原料		D
闪蒸渣油	% 重	81
中东 B F E	% 重	19
针入度,	dmm	81
软化点	°C	44
针入度指数		-1.7
T F O T (163°C)		
加热损失	% m/m	-0.1
保留针入度	%	65
$\Delta R\& B$	°C	8
