

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680014694.8

[51] Int. Cl.

C10G 45/00 (2006.01)

C10G 45/04 (2006.01)

C10G 45/08 (2006.01)

C10G 47/02 (2006.01)

C10G 47/12 (2006.01)

C10G 49/02 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 4 月 23 日

[11] 公开号 CN 101166807A

[51] Int. Cl. (续)

C10G 49/04 (2006.01)

[22] 申请日 2006.4.7

[21] 申请号 200680014694.8

[30] 优先权

[32] 2005.4.11 [33] US [31] 60/670,138

[86] 国际申请 PCT/US2006/013327 2006.4.7

[87] 国际公布 WO2006/110659 英 2006.10.19

[85] 进入国家阶段日期 2007.10.29

[71] 申请人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72] 发明人 欧平德·契斯汉·班

[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 龙传红

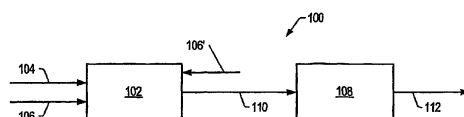
权利要求书 2 页 说明书 47 页 附图 3 页

[54] 发明名称

生产原油产品的系统、方法和催化剂

[57] 摘要

描述了使原油原料与一种或多种催化剂接触以生产包含原油产品的总产品的方法，其中至少一种催化剂包含每克催化剂至少 0.3g 第 6-10 列金属和/或金属化合物及粘结剂。至少一种催化剂是本体金属催化剂。原油产品在 25℃ 和 0.101MPa 下是液体混合物。原油产品的 MCR 含量为原油原料 MCR 含量的至多 90%。原油产品的一种或多种其它性能可以相对于原油原料的各性能变化至少 10%。



1. 一种生产原油产品的方法，所述方法包括：

使原油原料与一种或多种催化剂接触以产生包含原油产品的总产品，其中所述原油产品在 25℃ 和 0.101 MPa 下是液体混合物，所述原油原料的微残碳 (MCR) 含量为每克原油原料至少 0.0001 克，和至少一种催化剂是第 6-10 列金属催化剂，所述第 6-10 列金属催化剂包含每克催化剂至少 0.3 克周期表第 6-10 列的一种或多种金属和/或周期表第 6-10 列的一种或多种金属的一种或多种化合物及粘结剂；和

控制接触条件温度、压力、原油原料流量或其组合，使得所述原油产品的 MCR 含量为所述原油原料 MCR 含量的至多 90%，其中 MCR 含量由 ASTM 方法 D4530 测定。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述第 6-10 列金属催化剂包含周期表第 6 列的一种或多种金属和/或周期表第 6 列的一种或多种金属的一种或多种化合物。

3. 权利要求 1 或 2 的方法，其中所述第 6-10 列金属催化剂包含周期表第 7-10 列的一种或多种金属和/或周期表第 7-10 列的一种或多种金属的一种或多种化合物。

4. 权利要求 1-3 任一项的方法，其中所述粘结剂包括二氧化硅、氧化铝、二氧化硅/氧化铝、氧化钛、氧化锆或其混合物。

5. 权利要求 1-4 任一项的方法，其中所述第 6-10 列金属催化剂是无定形的。

6. 权利要求 1-5 任一项的方法，其中所述原油产品的 MCR 含量是所述原油原料 MCR 含量的至多 80%、至多 50%、至多 30% 或至多 10%。

7. 权利要求 1-6 任一项的方法，其中所述原油原料具有每克原油原料 0.0001-0.5 克、0.005-0.1 克或 0.01-0.05 克 MCR。

8. 权利要求 1-7 任一项的方法，其中所述原油产品具有每克原油产品 0.00001-0.1 克、0.0001-0.05 克或 0.001-0.005 克 MCR。

9. 权利要求 1-8 任一项的方法，其中所述原油原料还具有 C₅ 沥青

质含量和所述原油产品的 C_5 沥青质含量为原油原料 C_5 沥青质含量的至多 90%、至多 80%、至多 70%、至多 50%、至多 30%或至多 10%，其中 C_5 沥青质含量由 ASTM 方法 D2007 测定。

10. 权利要求 1-9 任一项的方法，其中在氢源存在下实施所述接触，和控制接触条件氢源流量以产生所述原油产品。

11. 权利要求 1-10 任一项的方法，其中接触条件包括：50-500℃ 的温度、0.1-20MPa 的总压力、至少 $0.05h^{-1}$ 的液时空速和 $0.1-100,000Nm^3/m^3$ 的气体氢源与原油原料的比例。

12. 权利要求 1-11 任一项的方法，其中所述一种或多种催化剂另外包含第一附加催化剂，和所述第一附加催化剂的中值孔径为至少 100 Å。

13. 权利要求 12 的方法，其中所述一种或多种催化剂另外包含第二附加催化剂，和所述第二附加催化剂的中值孔径为至少 180 Å。

14. 权利要求 1-13 任一项的方法，其中所述方法还包括使与所述原油原料相同或不同的原油与所述原油产品混合以形成共混物。

15. 权利要求 1-14 任一项的方法，还包括处理所述原油产品或共混物以生产运输燃料、加热燃料、润滑剂或化学品的步骤。

生产原油产品的系统、方法和催化剂

技术领域

本发明大体涉及处理原油原料的系统、方法和催化剂。更具体地，在此所述的某些实施方案涉及使原油原料转化成总产品的系统、方法和催化剂，其中总产品包括在 25℃ 和 0.101 MPa 下是液体混合物及一种或多种性能相对于原油原料的各性能已经变化的原油产品。

背景技术

具有一种或多种不允许使用常规设施经济地运输或加工原油的不适合性能的原油通常称为“不利原油”。

不利原油可包含对原油原料的总酸值(“TAN”)有贡献的酸性组分。具有相对高 TAN 的不利原油可引起不利原油的运输和/或处理期间金属组分的腐蚀。从不利原油脱除酸性组分可涉及采用各种碱化学中和酸性组分。替代地，耐腐蚀金属可用于运输设备和/或处理设备。耐腐蚀金属的使用通常涉及较大的支出，和因此可能不希望在现有设备中使用耐腐蚀金属。抑制腐蚀的另一种方法可涉及在不利原油的运输和/或处理之前向不利原油中加入防蚀剂。防蚀剂的使用可消极地影响用于处理原油的设备和/或从原油生产的产品的质量。

不利原油通常包含相对高含量的渣油。使用常规设施运输和/或处理具有高渣油含量的不利原油倾向于较为困难和昂贵。不利原油通常包含有机结合的杂原子(例如硫、氧和氮)。有机结合杂原子在一些情况下可对用于处理不利原油的催化剂具有不利影响。

不利原油可包含相对高数量的金属污染物例如镍、钒和/或铁。在这种原油的处理期间，金属污染物和/或金属污染物的化合物可能在催化剂的表面上沉积或在催化剂的空隙体积中沉积。这种沉积物可引起催化剂活性的下降。

不利原油可含有导致不利原油焦化和/或热降解的组分。焦化和/

或热降解的组分可能在不利原油的处理期间快速地在催化剂表面上形成和/或沉积。可能要较为昂贵地再生由焦炭和/或热降解原油污染的催化剂的催化活性。另外在催化剂再生期间使用的高温也可能降低催化剂的活性和/或使催化剂劣化。

不利原油可能包含有机酸金属盐中的金属(例如钙、钾和/或钠)。典型地不通过常规生产处理例如脱盐和/或酸洗涤从不利原油中分离有机酸金属盐中的金属。

当存在有机酸金属盐中的金属时,通常在原油的常规催化处理中遇到问题。与典型地靠近催化剂的外表面沉积的镍和钒形成对比,有机酸金属盐中的金属可优先在催化剂颗粒之间的空隙体积中、特别地在催化剂床层的顶部沉积。污染物例如有机酸金属盐中的金属在催化剂床层顶部的沉积通常导致通过床层的压降增加和可能有效地堵塞床层。另外,有机酸金属盐中的金属可引起催化剂的快速失活。

不利原油可包含有机氧化合物。处理氧含量为每克不利原油至少0.002克氧的不利原油的处理设施可能在处理期间遇到问题。有机氧化合物当在处理期间被加热时可形成更高程度氧化的化合物(例如由醇的氧化形成的酮和/或酸和/或由醚的氧化形成的酸),这些化合物难以从处理的原油中脱除和/或可能在处理期间腐蚀/污染设备和引起运输管线中的堵塞。

不利原油可包含贫氢烃。当处理贫氢烃时通常需要加入一致量的氢,特别是如果产生来自裂化工艺的不饱和链段时。可能需要典型地涉及使用活性加氢催化剂的处理期间的加氢,以抑制不饱和链段形成焦炭。氢的生产和/或运输到处理设施较昂贵。

不利原油也倾向于在常规设施中的处理期间显示不稳定性。原油不稳定性倾向于导致处理期间组分的相分离和/或形成不希望的副产品(例如硫化氢、水和二氧化碳)。

处理不利原油的常规工艺可降低引起高粘度、不利原油的热降解和/或焦化的组分的数量。但是这些组分的脱除可引起原油中的不稳定性,因此引起在运输期间原油的分离。在常规处理期间,当采用具有

大孔径、高表面积和低加氢处理活性的催化剂处理原油时，典型地脱除引起高粘度和/或焦化的组分。然后可以进一步处理获得的原油以脱除原油中其它不希望的组分。

改进原油质量的一些方法包括向不利原油中加入稀释剂以降低引起不利性能的组分的重量百分比。但是加入稀释剂通常由于稀释剂的成本和/或处理不利原油的成本增加而增加处理不利原油的成本。向不利原油中加入稀释剂在一些情况下可能降低这种原油的稳定性。

Sudhakar 等人的 U.S. 专利 No. 6, 547, 957、Myers 等人的 U.S. 专利 6, 277, 269、Harle 等人的 U.S. 专利 6, 203, 695、Grande 等人的 U.S. 专利 6, 063, 266、Bearden 等人的 U.S. 专利 5, 928, 502、Bearden 等人的 U.S. 专利 5, 914, 030、Trachte 等人的 U.S. 专利 5, 897, 769、Boon 等人的 U.S. 专利 5, 744, 025、Hensley, Jr. 的 U.S. 专利 4, 212, 729 和 Riley 的 U.S. 专利 4, 048, 060、和 Schulz 等人的 U.S. 专利申请公开 No. US 2004/0106516 描述了处理原油的各种方法、系统和催化剂。但是这些专利中描述的方法、系统和催化剂由于以上所述的技术问题而具有有限的应用性。

总而言之，不利原油通常具有不希望的性能(例如相对高的 TAN、在处理期间变不稳定的倾向和/或在处理期间消耗相对大量氢的倾向)。不利原油也可包含相对高数量的不希望组分(例如引起热降解的组分、渣油、有机结合杂原子、金属污染物、有机酸金属盐中的金属和/或有机氧化合物)。这些性能和组分倾向于在常规运输和/或处理设施中引起问题，包括处理期间增加的腐蚀、降低的催化剂寿命、工艺堵塞和/或氢的用量增加。因此在经济和技术上特别需要使不利原油转化成具有更希望的性能的原油产品的改进系统、方法和/或催化剂。也在经济和技术上特别需要可以改变不利原油中选择性能同时最小化对不利原油中其它性能的改变的系统、方法和/或催化剂。

发明内容

在一些实施方案中，本发明提供一种生产原油产品的方法，所述方法包括：使原油原料与一种或多种催化剂接触以产生包含原油产品

的总产品,其中所述原油产品在 25℃和 0.101 MPa 下是液体混合物;所述原油原料的微残碳(“MCR”)含量为每克原油原料至少 0.0001 克;和至少一种催化剂是第 6 列金属催化剂,其包含周期表第 6 列的一种或多种金属和/或周期表第 6 列的一种或多种金属的一种或多种化合物、孔径分布的中值孔径大于 110 Å 和其孔体积中孔径为至少 350 Å 的孔提供至多 10%的孔体积,其中孔体积和孔径由 ASTM 方法 D4282 测定;和控制接触条件使得所述原油产品的 MCR 含量为所述原油原料 MCR 含量的至多 90%,其中 MCR 含量由 ASTM 方法 D4530 测定。

在一些实施方案中,本发明还提供一种催化剂,所述催化剂包含:载体;和周期表第 6 列的一种或多种金属和/或周期表第 6 列的一种或多种金属的一种或多种化合物;其中所述催化剂具有中值孔径大于 110 Å 的孔径分布和其孔体积中孔径为至少 350 Å 的孔提供至多 10%的孔体积,其中孔径和孔体积由 ASTM 方法 D4282 测定。

在一些实施方案中,本发明还提供一种制备催化剂的方法,所述方法包括混合载体与包含周期表第 6 列的一种或多种金属和/或周期表第 6 列的一种或多种金属的一种或多种化合物的金属溶液,其中所述载体的平均孔径为至少 90Å 和其孔体积中孔径为至少 350 Å 的孔提供至多 15%的所述载体孔体积,其中孔径和孔体积由 ASTM 方法 D4282 测定。

在一些实施方案中,本发明还提供一种生产原油产品的方法,所述方法包括:使原油原料与一种或多种催化剂接触以产生包含原油产品的总产品,其中所述原油产品在 25℃和 0.101 MPa 下是液体混合物;所述原油原料的 MCR 含量为每克原油原料至少 0.0001 克,和至少一种催化剂是第 6-10 列催化剂,其含有每克催化剂至少 0.3 克周期表第 6-10 列的一种或多种金属和/或周期表第 6-10 列的一种或多种金属的一种或多种化合物及粘结剂;和控制接触条件使得所述原油产品的 MCR 含量为所述原油原料 MCR 含量的至多 90%,其中 MCR 含量由 ASTM 方法 D4530 测定。

在一些实施方案中,本发明还提供一种生产原油产品的方法,所

述方法包括：使原油原料与一种或多种催化剂接触以产生包含原油产品的总产品，其中所述原油产品在 25℃ 和 0.101 MPa 下是液体混合物，所述原油原料包含一种或多种有机酸的一种或多种碱金属盐、一种或多种有机酸的碱土金属盐或其混合物，原油原料具有每克原油原料至少 0.00001 克的有机酸金属盐中的碱金属和碱土金属总含量，和至少一种催化剂是第 5-10 列金属催化剂，其包含载体（所述载体包括 θ 氧化铝）和周期表第 5-10 列的一种或多种金属和/或周期表第 5-10 列的一种或多种金属的一种或多种化合物；和控制接触条件使得原油产品的有机酸金属盐中的碱金属和碱土金属总含量为原油原料中有机酸金属盐中的碱金属和碱土金属含量的至多 90%，其中有机酸金属盐中的碱金属和碱土金属的含量由 ASTM 方法 D1318 测定。

在一些实施方案中，本发明还提供一种生产原油产品的方法，所述方法包括：使原油原料与一种或多种催化剂接触以产生包含原油产品的总产品，其中所述原油产品在 25℃ 和 0.101 MPa 下是液体混合物；原油原料的氮含量为每克原油原料至少 0.0001 克；和至少一种催化剂是第 6 列金属催化剂，其包含周期表第 6 列的一种或多种金属和/或周期表第 6 列的一种或多种金属的一种或多种化合物、孔径分布的中值孔径大于 110 Å 和其孔体积中孔径为至少 350 Å 的孔提供至多 10% 的孔体积，其中孔径和孔体积由 ASTM 方法 D4282 测定；和控制接触条件使得原油产品的氮含量为原油原料氮含量的至多 90%，其中氮含量由 ASTM 方法 D5762 测定。

在一些实施方案中，本发明还提供一种生产原油产品的方法，所述方法包括：使原油原料与一种或多种催化剂接触以产生包含原油产品的总产品，其中所述原油产品在 25℃ 和 0.101 MPa 下是液体混合物；原油原料的氮含量为每克原油原料至少 0.0001 克；其中至少一种催化剂是可以在一种或多种含硫化合物存在下在低于约 500℃ 的温度下通过加热第 6 列金属催化剂前体而获得的第 6 列金属催化剂，其中第 6 列金属催化剂前体包含：周期表第 6 列的一种或多种金属和/或周期表第 6 列的一种或多种金属的一种或多种化合物；和载体；和控制接触

条件使得原油产品的氮含量为原油原料氮含量的至多 90%，其中氮含量由 ASTM 方法 D5762 测定。

在一些实施方案中，与一个或多个以上实施方案相结合本发明还提供第 6 列金属催化剂：(a) 其中孔径为至少 350Å 的孔提供至多 5%、至多 3%、至多 1% 或至多 0.5% 的孔体积；(b) 具有中值孔径为至少 120Å、至少 130Å、至少 150Å、至少 180Å、至少 200Å、至少 250Å 或至多 300Å 的孔径分布，其中孔径分布由 ASTM 方法 D4282 测定；和/或 (c) 其孔径分布使得孔径分布孔总数的至少 60 % 在孔径分布的中值孔径的约 45 Å、约 35 Å 或约 25 Å 之内。

在一些实施方案中，与一个或多个以上实施方案相结合本发明还提供第 6 列金属催化剂：(a) 含有每克催化剂约 0.0001-0.3 克、约 0.005-0.2 克或约 0.01-0.1 克一种或多种第 6 列金属和/或一种或多种第 6 列金属化合物，作为第 6 列金属的总重量计算；(b) 包含周期表第 7-10 列的一种或多种金属和/或周期表第 7-10 列的一种或多种金属的一种或多种化合物；和含有每克催化剂约 0.001-0.1 克或约 0.01-0.05 克一种或多种第 7-10 列金属和/或一种或多种第 7-10 列金属化合物，作为第 7-10 列金属的总重量计算；(c) 包含周期表第 10 列的一种或多种金属和/或周期表第 10 列的一种或多种金属的一种或多种化合物；(d) 包含钼和/或钨；(e) 包含镍和/或钴；(f) 包含镍和/或铁；(g) 包含周期表第 15 列的一种或多种元素和/或周期表第 15 列的一种或多种元素的一种或多种化合物；和含有每克催化剂约 0.000001-0.1 克、约 0.00001-0.06 克、约 0.00005-0.03 克或约 0.0001-0.001 克一种或多种第 15 列元素和/或一种或多种第 15 列元素化合物，作为第 15 列元素的总重量计算；(h) 包含磷；和/或 (i) 含有每克催化剂至多 0.001 克周期表第 5 列的一种或多种金属和/或周期表第 5 列的一种或多种金属的一种或多种化合物，作为第 5 列金属的总重量计算。

在一些实施方案中，与一个或多个以上实施方案相结合本发明还提供第 6 列金属催化剂或第 6 列金属溶液，每克催化剂或第 6 列金属

溶液含有：(a) 约 0.01-0.15 克钼和/或一种或多种钼化合物，作为钼的总重量计算；和约 0.001-0.05 克镍和/或一种或多种镍化合物，作为镍的总重量计算；和 (b) 任选地约 0.001-0.05 克铁和/或一种或多种铁化合物，作为铁的总重量计算；和 (c) 任选地约 0.0001-0.05 克磷和/或一种或多种磷化合物，作为磷的总重量计算。

在一些实施方案中，与一个或多个以上实施方案相结合本发明还提供第 5-10 列金属催化剂：(a) 包含钼；(b) 包含钨；(c) 包含钒；(d) 含有每克催化剂约 0.001-0.1 克或约 0.01-0.05 克周期表第 7-10 列的一种或多种金属和/或周期表第 7-10 列的一种或多种金属的一种或多种化合物；(e) 包含周期表第 15 列的一种或多种元素和/或周期表第 15 列的一种或多种元素的一种或多种化合物；(f) 包含磷；和/或 (g) 具有中值孔径为至少 180 Å、至少 200 Å、至少 230 Å、至少 250 Å 或至少 300 Å 的孔径分布。

在一些实施方案中，与一个或多个以上实施方案相结合本发明还提供为负载催化剂的第 6 列金属催化剂，其中载体含有每克载体：(a) 至少 0.8 克、至少 0.9 克或至少 0.95 克 γ 氧化铝；(b) 至多 0.1 克、至多 0.08 克、至多 0.06 克、至多 0.04 克或至多 0.02 克二氧化硅；或 (c) 至少 0.3 克或至少 0.5 克 θ 氧化铝。

在一些实施方案中，与一个或多个以上实施方案相结合本发明还提供的是使原油原料与其中至少一种或多种催化剂是第 6 列金属催化剂的一种或多种催化剂接触，所述第 6 列金属催化剂可通过混合混合物与一种或多种第 6 列金属和/或一种或多种第 6 列金属化合物而获得，和所述混合物包含：周期表第 7-10 列的一种或多种金属和/或周期表第 7-10 列的一种或多种金属的一种或多种化合物；和载体。在一些实施方案中，与一个或多个以上实施方案相结合，至少一种第 7-10 列金属包括镍、钴、铁或其混合物。

在一些实施方案中，与一个或多个以上实施方案相结合本发明还提供具有如下性质的原油原料：(a) 每克原油原料约 0.0001-0.5 克、约 0.005-0.1 克或约 0.01-0.05 克 MCR；(b) 每克原油原料约

0.0001-0.1 克、约 0.001-0.05 克或约 0.005-0.01 克氮；和/或(c) 每克原油原料约 0.00001-0.005 克、约 0.00005-0.05 克或约 0.0001-0.01 克有机酸金属盐中的碱金属和碱土金属。

在一些实施方案中，与一个或多个以上实施方案相结合本发明还提供具有如下性质的原油产品：(a) MCR 含量为原油原料 MCR 含量的至多 80%、至多 50%、至多 30%或至多 10%；(b) 氮含量为原油原料氮含量的至多 80%、至多 50%、至多 30%或至多 10%；(c) 原油产品中有机酸金属盐中的碱金属和碱土金属的总含量为原油原料中有机酸金属盐中的碱金属和碱土金属含量的至多 80%、至多 50%、至多 30%或至多 10%；(d) MCR 含量为原油原料 MCR 含量的约 0.1-75%、约 0.5-45%、约 1-25%或约 2-9%；(e) 氮含量为原油原料氮含量的约 0.1-75%、约 0.5-45%、约 1-25%或约 2-9%；(f) 原油产品中有机酸金属盐中的碱金属和碱土金属的总含量为原油原料中有机酸金属盐中的碱金属和碱土金属含量的约 0.1-75%、约 0.5-45%、约 1-25%或约 2-9%；(g) 每克原油产品约 0.00001-0.1 克、约 0.0001-0.05 克或约 0.001-0.005 克 MCR；(h) 每克原油产品约 0.00001-0.05 克、约 0.0001-0.01 克或约 0.0005-0.001 克氮；(i) 每克原油产品约 1×10^{-7} - 5×10^{-5} 克、约 5×10^{-7} - 1×10^{-5} 克或约 1×10^{-6} - 5×10^{-6} 克有机酸金属盐中的碱金属和碱土金属；(j) 在 37.8°C (100°F) 下的粘度为原油原料在 37.8°C (100°F) 下粘度的至多 90%、至多 80%、至多 70%、至多 50%、至多 30%或至多 10%，其中粘度由 ASTM 方法 D445 测定；(k) C_5 沥青质含量为原油原料的 C_5 沥青质含量的至多 90%、至多 80%、至多 70%、至多 50%、至多 30%或至多 10%，其中 C_5 沥青质含量由 ASTM 方法 D2007 测定；(l) 渣油含量为原油原料渣油含量的至多 90%、至多 80%、至多 70%、至多 50%、至多 30%或至多 10%，其中渣油含量由 ASTM 方法 D5307 测定；和/或(m) 硫含量为原油原料硫含量的至多 90%、至多 80%、至多 70%、至多 50%、至多 30%或至多 10%，其中硫含量由 ASTM 方法 D4294 测定。

在一些实施方案中，与一个或多个以上实施方案相结合本发明还提供的是使原油原料与一种或多种催化剂和一种或多种附加催化剂接

触,至少一种催化剂是第6列金属催化剂,和一种或多种附加催化剂的中值孔径为至少60Å、至少90Å、至少110Å、至少180Å、至少200Å或至少250Å;和在原油原料与至少一种附加催化剂接触之前和/或之后使第6列金属催化剂与原油原料接触。

在一些实施方案中,与一个或多个以上实施方案相结合本发明还提供的是至少一种催化剂是第5-10列金属催化剂;和使原油原料与中值孔径为至少60Å的附加催化剂接触,和在原油原料与第5-10列金属催化剂之后使附加催化剂与原油原料接触。

在一些实施方案中,与一个或多个以上实施方案相结合本发明还提供的是使原油原料与一种或多种催化剂接触以产生总产品,其中在接触期间原油原料/总产品混合物的P-值为至少1.5。

在一些实施方案中,与一个或多个以上实施方案相结合本发明还提供在氢源存在下的接触。

在一些实施方案中,与一个或多个以上实施方案相结合本发明还提供接触条件,所述接触条件包括:(a)约50-500℃的温度;(b)至多430℃、至多420℃或至多410℃的温度;(c)约0.1-20MPa的总压力;(d)至多18MPa、至多16MPa或至多14MPa的总压力;(e)至少0.05h⁻¹的液时空速;和/或(f)约0.1-100,000Nm³/m³的气体氢源与原油原料的比例。

在一些实施方案中,与一个或多个以上实施方案相结合本发明还提供一种方法,所述方法包括使原油原料与一种或多种催化剂接触以产生包含原油产品的总产品,所述方法还包括使与所述原油原料相同或不同的原油与原油产品混合以形成适于运输的共混物。

在一些实施方案中,与一个或多个以上实施方案相结合本发明提供一种制备催化剂的方法,所述方法包括混合载体与第6列金属溶液,所述第6列金属溶液:(a)具有至多约3的pH;(b)具有约1-3的pH;(c)其中选择金属溶液中第6列金属的量,使得催化剂含有每克催化剂约0.0001-0.3克、约0.005-0.2克或约0.01-0.1克一种或多种第6列金属和/或一种或多种第6列金属化合物,作为第6列金属的总重量

计算; (d) 包含周期表第 7-10 列的一种或多种金属和/或周期表第 7-10 列的一种或多种金属的一种或多种化合物; 和其中选择第 7-10 列金属的量, 使得催化剂含有每克催化剂约 0.001-0.1 克或约 0.01-0.05 克一种或多种第 7-10 列金属和/或一种或多种第 7-10 列金属化合物, 作为第 7-10 列金属的总重量计算; (e) 包含周期表第 10 列的一种或多种金属和/或周期表第 10 列的一种或多种金属的一种或多种化合物; (f) 包含钼和/或钨; (g) 包含镍和/或钴; (h) 包含镍和铁; (i) 包含周期表第 15 列的一种或多种元素和/或周期表第 15 列的一种或多种元素的一种或多种化合物; 和其中选择第 15 列元素的量, 使得催化剂含有每克催化剂约 0.000001-0.1 克、约 0.00001-0.06 克、约 0.00005-0.03 克或约 0.0001-0.001 克一种或多种第 15 列元素和/或一种或多种第 15 列元素化合物, 作为第 15 列元素的总重量计算; (j) 包含磷; (k) 包含一种或多种无机酸; (l) 包含一种或多种有机酸; (m) 包含过氧化氢; 和/或 (n) 包含胺。

在一些实施方案中, 与一个或多个以上实施方案相结合本发明提供一种制备催化剂的方法, 所述方法包括在约 40-400°C、约 60-300°C 或约 100-200°C 的温度下热处理负载的金属; 和任选地在至少 400°C 的温度下进一步热处理负载的金属。

在一些实施方案中, 与一个或多个以上实施方案相结合本发明提供第 6-10 列金属催化剂, 所述第 6-10 列金属催化剂: (a) 包含周期表第 6 列的一种或多种金属和/或周期表第 6 列的一种或多种金属的一种或多种化合物; (b) 包含周期表第 7-10 列的一种或多种金属和/或周期表第 7-10 列的一种或多种金属的一种或多种化合物; (c) 包含钼和/或钨; (d) 包含镍和/或钴; (e) 其中粘结剂包括二氧化硅、氧化铝、二氧化硅/氧化铝、氧化钛、氧化锆或其混合物; 和/或 (f) 是无定形的。

在进一步的实施方案中, 可以使具体实施方案的特征与其它实施方案的特征结合。例如可以使一个实施方案的特征与任何其它实施方案的特征结合。

在进一步的实施方案中, 可以由在此所述的任何方法和系统获得

原油产品。

在进一步的实施方案中，可以向在此所述的具体实施方案增加另外的特征。

在进一步的实施方案中，运输燃料、加热燃料、润滑剂或化学品可以由在此所述的任何方法和系统获得的原油产品或共混物获得。

附图说明

得益于如下的详细描述和在参考附图时，本发明的优点对本领域技术人员是显然的，其中：

图 1 是接触系统的实施方案的简图。

图 2A 和 2B 是包含两个接触区的接触系统的实施方案的简图。

图 3A 和 3B 是包含三个接触区的接触系统的实施方案的简图。

图 4 是与接触系统结合的分离区的实施方案的简图。

图 5 是与接触系统结合的共混区的实施方案的简图。

图 6 是分离区、接触系统和共混区的组合的实施方案的简图。

尽管本发明容许各种改进和替代形式，在附图中通过实施例给出其具体实施方案。附图不按比例。应当理解附图和对其详细描述不希望限制本发明到公开的特定形式，相反希望覆盖由所附权利要求定义的本发明的精神和范围内的所有改进、同等方案和替代方案。

具体实施方式

以上问题可以使用在此所述的系统、方法和催化剂解决。例如通过使原油原料与催化剂接触而生产相对于原油原料的 MCR 含量和/或氮含量具有降低 MCR 含量和/或降低氮含量的原油产品，所述催化剂具有中值孔径大于 $110\text{\AA}$ 的孔径分布和其孔体积中孔径为至少 $350\text{\AA}$ 的孔提供至多 10% 的孔体积。通过使原油原料与未煅烧的催化剂接触而生产相对于原油原料的氮含量具有降低氮含量的原油产品。通过使原油原料与包含第 5-10 列金属和 θ 氧化铝的催化剂接触而生产相对于原油原料的有机酸金属盐中的金属含量具有降低的有机酸金属盐中的金属含量的原油产品。通过使原油原料与本体金属催化剂接触而生产相对于原油原料的 MCR 含量具有降低 MCR 含量的原油产品。

U.S. 申请系列 Nos. 11/014,335、11/013,553、11/014,386、11/013,554、11/013,629、11/014,318、11/013,576、11/013,835、11/014,362、11/014,011、11/013,747、11/013,918、11/014,275、11/014,060、11/014,272、11/014,380、11/014,005、11/013,998、11/014,406、11/014,365、11/013,545、11/014,132、11/014,363、11/014,251、11/013,632、11/014,009、11/014,297、11/014,004、11/013,999、11/014,281、11/013,995、11/013,904、11/013,952、11/014,299、11/014,381、11/014,346、11/014,028、11/013,826、和 11/013,622 也讨论了解决以上问题的系统、方法和催化剂,虽然涉及的原油原料可能与在此所述根据本发明处理的原油原料在某些方面不同。

在此更详细地描述本发明的某些实施方案。在此使用的术语定义如下。

"ASTM"指美国标准试验和材料。

"API 比重"指在 15.5℃ (60°F) 下的 API 比重。API 比重由 ASTM 方法 D6822 测定。

原油原料和原油产品的原子氢百分比和原子碳百分比由 ASTM 方法 D5291 测定。

除非另外提及,原油原料、总产品和/或原油产品的沸程分布由 ASTM 方法 D5307 测定。

"粘结剂"指将更小颗粒结合在一起以形成更大物质(例如块状物或粒料)的基质。

"本体金属催化剂"指包含至少一种金属和不要求承载体或载体的催化剂。

"C₅ 沥青质"指不溶于戊烷的沥青质。C₅ 沥青质含量由 ASTM 方法 D2007 测定。

"第 X 列金属"指周期表第 X 列的一种或多种金属和/或周期表第 X 列的一种或多种金属的一种或多种化合物,其中 X 相应于周期表的列数(例如 1-12)。例如"第 6 列金属"指周期表第 6 列的一种或多种金属

和/或周期表第 6 列的一种或多种金属的一种或多种化合物。

"第 X 列元素"指周期表第 X 列的一种或多种元素和/或周期表第 X 列的一种或多种元素的一种或多种化合物,其中 X 相应于周期表的列数(例如 13-18)。例如"第 15 列元素"指周期表第 15 列的一种或多种元素和/或周期表第 15 列的一种或多种元素的一种或多种化合物。

在本申请的范围中,将周期表的金属的重量、周期表的金属的化合物的重量、周期表的元素的重量或周期表的元素的化合物的重量计算为金属的重量或元素的重量。例如如果每克催化剂使用 0.1 克 MoO_3 ,计算的催化剂中钼金属的重量是每克催化剂 0.067 克。

"含量"指基于基质的总重量,表达为重量分率或重量百分比的基质(例如原油原料、总产品或原油产品)中组分的重量。"ppmw"指按重量计百万分之一份。

"原油原料/总产品混合物"指在处理期间接触催化剂的混合物。

"馏出物"指在 0.101 MPa 下沸程分布在 204°C (400°F) 和 343°C (650°F) 之间的烃。馏出物含量由 ASTM 方法 D5307 测定。

"杂原子"指烃的分子结构中包含的氧、氮和/或硫。杂原子含量由用于氧的 ASTM 方法 E385、用于总氮的 D5762 和用于硫的 D4294 测定。"总碱性氮"指 pKa 小于 40 的氮化合物。碱性氮("bn")由 ASTM 方法 D2896 测定。

"氢源"指氢、和/或当在原油原料和催化剂存在下反应以提供氢到原油原料中化合物的一种化合物和/或多种化合物。氢源可包括但不限于烃(例如 C_1 至 C_4 烃如甲烷、乙烷、丙烷、丁烷)、水或其混合物。可以执行质量平衡以评定提供到原油原料中化合物的氢的净数量。

"平板抗碎强度"指压碎催化剂需要的压力。平板抗碎强度由 ASTM 方法 D4179 测定。

"LHSV"指单位催化剂总体积的液体体积进料流量和以小时(h^{-1})表达。催化剂的总体积由接触区中所有催化剂体积的总和计算,如在此所述。

"液体混合物"指包含一种或多种在标准温度和压力(25°C、0.101

MPa, 以下称为"STP")下为液体的化合物的组合物或包含一种或多种在 STP 下为液体的化合物与一种或多种在 STP 下为固体的化合物的组合的组合物。

"周期表"指由国际理论和应用化学联合会(IUPAC)2003年11月规定的周期表。

"有机酸金属盐中的金属"指碱金属、碱土金属、锌、砷、铬或其组合。有机酸金属盐中的金属含量由 ASTM 方法 D1318 测定。

"MCR"含量指在基质蒸发和热解之后剩余的残碳量。MCR 含量由 ASTM 方法 D4530 测定。

"石脑油"指在 0.101 MPa 下沸程分布在 38℃ (100°F) 和 200℃ (392°F) 之间的烃组分。石脑油含量由 ASTM 方法 D5307 测定。

"Ni/V/Fe"指镍、钒、铁或其组合。

"Ni/V/Fe 含量"指镍、钒、铁或其组合的含量。Ni/V/Fe 含量由 ASTM 方法 D5708 测定。

"Nm³/m³"指每立方米原油原料的气体标准立方米数。

"非含羧基的有机氧化合物"指不含有羧基(-CO₂-)的有机氧化合物。非含羧基的有机氧化合物包括但不限于不含有羧基的醚、环醚、醇、芳族醇、酮、醛或其组合。

"不可冷凝气体"指在 STP 下为气体的组分和/或组分混合物。

"P(胶溶)值"或"P-值"指代表原油原料中沥青质的絮凝倾向的数值。P-值的测定由 J. J. Heithaus 在"Measurement and Significance of Asphaltene Peptization", *Journal of Institute of Petroleum*, Vol. 48, 458 号, 1962 年 2 月, pp. 45-53 中描述。

"孔径"、"平均孔径"、"中值孔径"和"孔体积"指由 ASTM 方法 D4284(在等于 140°的接触角下的汞孔隙率法)测定的孔径、平均孔径、中值孔径和孔体积。Micromeritics®A9220 仪器(Micromeritics Inc., Norcross, 佐治亚, U. S. A.)可用于测定这些数值。孔体积包含催化剂中所有孔的体积。中值孔径表示孔径中孔总数的 50%孔的孔径大于中值孔径和孔总数的 50%孔的孔径小于中值孔径。以埃单位(Å)表达的

平均孔径使用如下公式确定:

平均孔径 = $(40,000 \times \text{以 cm}^3/\text{g 计的总孔体积}) / (\text{以 m}^2/\text{g 计的表面积})$ 。

"渣油"指由 ASTM 方法 D5307 测定的沸程分布大于 538°C (1000°F) 的组分。

"SCFB"指每桶原油原料的标准立方英尺气体。

催化剂的"表面积"由 ASTM 方法 D3663 测定。

"TAN"指以每克("g")样品的毫克("mg")KOH 表达的总酸值。TAN 由 ASTM 方法 D664 测定。

"VGO"指在 0.101 MPa 下沸程分布在 343°C (650°F) 和 538°C (1000°F) 之间的烃。VGO 含量由 ASTM 方法 D5307 测定。

"粘度"指在 37.8°C (100°F) 下的运动粘度。粘度使用 ASTM 方法 D445 测定。

在本申请的上下文中,应理解如果对于测试的基质性能获得的数值在测试方法的界限以外,可以使测试方法改进和/或再校准以测试这种性能。

可以将原油从含烃地层生产和/或干馏和然后稳定。原油通常是固体、半固体和/或液体。原油可包括原油(crude oil)。稳定可包括但不限于从原油脱除不可冷凝气体、水、盐、固体或其组合以形成稳定的原油。这种稳定化可通常在生产和/或干馏位置或接近生产和/或干馏位置进行。

稳定的原油包括还没有在处理设施中蒸馏和/或分馏以生产具有具体沸程分布的多种组分(例如石脑油、馏出物、VGO 和/或润滑油)的原油。蒸馏包括但不限于常压蒸馏方法和/或减压蒸馏方法。未蒸馏和/或未分馏的稳定的原油可包含每克原油数量为至少 0.5 克的碳原子数大于 4 的组分。稳定的原油也包括来自表面干馏工艺的原油。例如也可以将加拿大沥青砂开采出来和然后在表面干馏工艺中处理。从这种表面干馏生产的原油可以是稳定的原油。稳定的原油的例子包括全原油、拔顶原油、脱盐原油、脱盐拔顶原油、干馏原油或其混合物。"

拔顶"指已经被处理从而已经脱除至少一部分在 0.101 MPa 下沸点小于 35℃ (1 atm 下约 95°F) 的组分的原油。典型地, 拔顶原油将具有每克拔顶原油至多 0.1 克、至多 0.05 克或至多 0.02 克这种组分的含量。

一些稳定的原油具有允许稳定的原油由运输工具(例如管道、卡车或船舶)运输到常规处理设施的性能。其它原油具有一种或多种使它们不利的不合适性能。不利原油对于运输工具和/或处理设施可能是不可接受的, 因此对不利原油赋予低经济价值。经济价值可能使得包含不利原油的贮层的开采、运输和/或处理被认为是太昂贵。

不利原油的性能可包括但不限于: a) 至少 0.1 或至少 0.3 的 TAN; b) 至少 10 cSt 的粘度; c) 至多 19 的 API 比重; d) 每克不利原油至少 0.00002 克或至少 0.0001 克 Ni/V/Fe 的总 Ni/V/Fe 含量; e) 每克不利原油至少 0.005 克杂原子的总杂原子含量; f) 每克不利原油至少 0.01 克渣油的渣油含量; g) 每克不利原油至少 0.04 克 C₅ 沥青质的 C₅ 沥青质含量; h) 每克不利原油至少 0.0001 克 MCR 的 MCR 含量; i) 每克不利原油至少 0.00001 克金属的有机酸金属盐中的金属含量; 或 j) 其组合。在一些实施方案中, 不利原油包含每克不利原油至少 0.2 克渣油、至少 0.3 克渣油、至少 0.5 克渣油或至少 0.9 克渣油。在一些实施方案中, 不利原油的 TAN 为约 0.1-20、约 0.3-10 或约 0.4-5。在一些实施方案中, 不利原油的硫含量为每克不利原油至少 0.005、至少 0.01 或至少 0.02 克。

在一些实施方案中, 不利原油的 MCR 含量为每克不利原油至少 0.0001 克、至少 0.001 克、至少 0.003 克、至少 0.005 克、至少 0.01 克、至少 0.1 克或至少 0.5 克。不利原油的 MCR 含量可以为每克不利原油约 0.0001-0.5 克、约 0.005-0.1 克或约 0.01-0.05 克。

在一些实施方案中, 不利原油的氮含量为每克不利原油至少 0.0001 克、至少 0.001 克、至少 0.01 克、至少 0.05 克或至少 0.1 克。不利原油的氮含量可以为每克不利原油约 0.0001-0.1 克、约 0.001-0.05 克或约 0.005-0.01 克。

在一些实施方案中, 不利原油含有至少 0.00001 克、至少 0.0001

克、至少 0.001 克或至少 0.01 克有机酸金属盐中的碱金属和碱土金属。不利原油的有机酸金属盐中的金属的含量可以为约 0.00001-0.003 克、约 0.00005-0.005 克或约 0.0001-0.01 克有机酸金属盐中的碱金属和碱土金属。

在一些实施方案中，不利原油具有的性能包括但不限于：a) 至少 0.5 的 TAN；b) 每克原油原料至少 0.005 克氧的氧含量；c) 每克原油原料至少 0.04 克 C_5 沥青质的 C_5 沥青质含量；d) 高于所需的粘度（例如对于 API 比重为至少 10 的原油原料大于或等于 10 cSt）；e) 每克原油至少 0.00001 克碱金属和碱土金属的有机酸金属盐中的金属的含量；或 f) 其组合。

不利原油可包含每克不利原油：至少 0.001 克、至少 0.005 克或至少 0.01 克在 0.101 MPa 下的沸程分布在约 95°C 和约 200°C 之间的烃；至少 0.001 克、至少 0.005 克或至少 0.01 克在 0.101 MPa 下的沸程分布在约 200°C 和约 300°C 之间的烃；至少 0.001 克、至少 0.005 克或至少 0.01 克在 0.101 MPa 下的沸程分布在约 300°C 和约 400°C 之间的烃；和至少 0.001 克、至少 0.005 克或至少 0.01 克在 0.101 MPa 下的沸程分布在约 400°C 和约 650°C 之间的烃。

不利原油可包含每克不利原油：至少 0.001 克、至少 0.005 克或至少 0.01 克在 0.101 MPa 下的沸程分布为至多 100°C 的烃；至少 0.001 克、至少 0.005 克或至少 0.01 克在 0.101 MPa 下的沸程分布在约 100°C 和约 200°C 之间的烃；至少 0.001 克、至少 0.005 克或至少 0.01 克在 0.101 MPa 下的沸程分布在约 200°C 和约 300°C 之间的烃；至少 0.001 克、至少 0.005 克或至少 0.01 克在 0.101 MPa 下的沸程分布在约 300°C 和约 400°C 之间的烃；和至少 0.001 克、至少 0.005 克或至少 0.01 克在 0.101 MPa 下的沸程分布在约 400°C 和约 650°C 之间的烃。

除高沸点组分以外，一些不利原油可包含每克不利原油至少 0.001 克、至少 0.005 克或至少 0.01 克在 0.101 MPa 下的沸程分布为至多 100°C 的烃。典型地，不利原油的这些烃的含量为每克不利原油至多 0.2 克或至多 0.1 克。

一些不利原油可包含每克不利原油至少 0.001 克、至少 0.005 克或至少 0.01 克在 0.101 MPa 下的沸程分布小于 200℃的烃。

在一些实施方案中，不利原油包含每克不利原油至多 0.9 克或至多 0.99 克沸程分布大于 300℃的烃。在一些实施方案中，不利原油还包含每克不利原油至少 0.001 克沸程分布大于 650℃的烃。在一些实施方案中，不利原油包含每克不利原油至多约 0.9 克或至多约 0.99 克沸程分布在约 300℃和约 1000℃之间的烃。

可以使用在此所述的工艺处理的不利原油的例子包括但不限于来自世界上如下地区的原油：U.S. Gulf Coast、加利福尼亚南部 (southern California)、阿拉斯加北坡 (north slope of Alaska)、加拿大沥青砂、加拿大亚伯达区域 (Canadian Alberta region)、墨西哥坎佩切湾 (Mexico Bay of Campeche)、阿根廷 San Jorge 盆地 (Argentinean San Jorge basin)、巴西桑托斯和坎普斯盆地 (Brazilian Santos and Campos basins)、埃及苏伊士海湾 (Egyptian Gulf of Suez)、乍得 (Chad)、英国北海 (United Kingdom North Sea)、安哥拉近海 (Angola Offshore)、中国渤海湾 (China Bohai Bay)、中国克拉玛依 (China Karamay)、伊拉克扎格罗斯 (Iraq Zagros)、哈萨克斯坦里海 (Kazakhstan Caspian)、尼日利亚近海 (Nigeria Offshore)、马达加斯加西北部 (Madagascar northwest)、阿曼 (Oman)、荷兰 Schoonebek (Netherlands Schoonebek)、委内瑞拉 Zulia (Venezuelan Zulia)、马来西亚 (Malaysia) 和印尼苏门答腊 (Indonesia Sumatra)。不利原油的处理可提高不利原油的性能使得原油对于运输和/或处理是可接受的。要在此处理的原油和/或不利原油称为"原油原料"。原油原料可以如在此所述进行拔顶。原油原料可以通过在此所述的方法获得，但不限于在此所述的方法。在此所述的来自原油原料处理的原油产品通常适于运输和/或处理。如在此所述生产的原油产品的性能比原油原料更接近 West Texas 中间原油的相应性能或比原油原料更接近 Brent 原油的相应性能，因此提高原油原料的经济价值。可以将这种原油产品利用与来自不利原油原料的其它原油产

品相比较少的预处理或无预处理而精炼，因此提高精炼效率。预处理可包括脱硫、脱金属和/或常压蒸馏以脱除杂质。

在此所述的本发明的原油原料的处理可包括在接触区和/或两个或更多个接触区的组合中使原油原料与催化剂接触。在接触区中，通过原油原料与一种或多种催化剂接触可以相对于原油原料的相同性能改变原油原料的至少一种性能。在一些实施方案中，接触在氢源存在下实施。在一些实施方案中，氢源是一种或多种在一定接触条件下反应以提供相对少量氢到原油原料中化合物的烃。

图1是包含上游接触区102的接触系统100的简图。原油原料通过原油原料管道104进入上游接触区102。接触区可以是反应器、反应器的一部分、反应器的多个部分或其组合。接触区的例子包括叠置床反应器、固定床反应器、沸腾床反应器、连续搅拌釜反应器("CSTR")、流化床反应器、喷雾反应器和液/液接触器。在一些实施方案中，使接触系统在近海设施上或连接到近海设施。原油原料与催化剂在接触系统100中的接触可以是连续工艺或间歇工艺。

接触区可包括一种或多种催化剂(例如两种催化剂)。在一些实施方案中，原油原料与两种催化剂的第一催化剂的接触可降低原油原料的有机酸金属盐中的金属。具有降低金属盐的原油原料与第二催化剂的随后接触可降低MCR含量和/或杂原子含量。在其它实施方案中，在原油原料与一种或多种催化剂接触之后，原油产品的TAN、粘度、Ni/V/Fe含量、杂原子含量、渣油含量、API比重或这些性能的组合相对于原油原料的相同性能变化至少10%。

在一些实施方案中，接触区中催化剂的体积为接触区中原油原料总体积的约10-60 vol%、约20-50 vol%或约30-40 vol%。在一些实施方案中，催化剂和原油原料的浆料可包含每100克接触区中的原油原料约0.001-10克、约0.005-5克或约0.01-3克催化剂。

接触区中的接触条件可包括但不限于温度、压力、氢源流量、原油原料流量或其组合。控制一些实施方案中的接触条件以生产具有具体性能的原油产品。接触区中的温度可以为约50-500℃、约60-440

℃、约 70-430℃或约 80-420℃。接触区的压力可以为约 0.1-20 MPa、约 1-12 MPa、约 4-10 MPa 或约 6-8 MPa。原油原料的 LHSV 通常为约 0.05-30 h⁻¹、约 0.5-25 h⁻¹、约 1-20 h⁻¹、约 1.5-15 h⁻¹或约 2-10 h⁻¹。在一些实施方案中，LHSV 为至少 5 h⁻¹、至少 11 h⁻¹、至少 15 h⁻¹或至少 20 h⁻¹。在一些实施方案中，总压力为至多 18 MPa、至多 16 MPa、至多 14 MPa、至多 12 MPa、至多 10 MPa 或至多 8 MPa。在一些实施方案中，温度为至多 430℃、至多 420℃、至多 410℃或至多 400℃。

在其中将氢源作为气体(例如氢气)提供的实施方案中，与催化剂接触的气体氢源与原油原料的比例典型地为约 0.1-100,000 Nm³/m³、约 0.5-10,000 Nm³/m³、约 1-8,000 Nm³/m³、约 2-5,000 Nm³/m³、约 5-3,000 Nm³/m³或约 10-800 Nm³/m³。在一些实施方案中，将氢源与载气混合和通过接触区再循环。载气可以是例如氮气、氨气和/或氩气。载气可促进接触区中原油原料的流动和/或氢源的流动。载气也可增强接触区中的混合。在一些实施方案中，可以使氢源(例如氢气、甲烷或乙烷)用作载气和通过接触区再循环。

氢源可以在原油原料管道 104 中与原油原料并流或单独地通过气体管道 106 进入上游接触区 102。在上游接触区 102 中，原油原料与催化剂的接触产生包含原油产品和在一些实施方案中的气体的总产品。在一些实施方案中，将载气与原油原料和/或氢源在管道 106 中混合。总产品可通过总产品管道 110 离开上游接触区 102 和进入下游分离区 108。

在下游分离区 108 中，可以使用通常已知的分离技术例如气液分离使原油产品和气体从总产品中分离。可以使原油产品通过原油产品管道 112 离开下游分离区 108 和然后运输到运输工具、管道、贮存容器、精炼厂、其它处理区或其组合。气体可包括处理期间形成的气体(例如硫化氢、二氧化碳和/或一氧化碳)、过量气体氢源和/或载气。可以使过量气体循环到接触系统 100、纯化、运输到其它处理区、贮存容器或其组合。

在一些实施方案中，使原油原料与催化剂接触以生产总产品在两

个或更多个接触区中实施。可以使总产品分离以形成原油产品和气体。

图 2-3 是包含两个或三个接触区的接触系统 100 的实施方案的简图。在图 2A 和 2B 中, 接触系统 100 包含上游接触区 102 和下游接触区 114。图 3A 和 3B 包括接触区 102、114、116。在图 2A 和 3A 中, 将接触区 102、114、116 描述为一个反应器中的单独接触区。原油原料通过原油原料管道 104 进入上游接触区 102。

在一些实施方案中, 将载气与氢源在气体管道 106 中混合和作为混合物引入接触区。在图 1、3A 和 3B 所示的某些实施方案中, 氢源和/或载气可以与原油原料分开通过气体管道 106 和/或在逆着原油原料流动的方向通过例如气体管道 106' 进入一个或多个接触区。与原油原料逆流的氢源和/或载气的加入可提高原油原料与催化剂的混合和/或接触。

原油原料与催化剂在上游接触区 102 中的接触形成进料物流。进料物流从上游接触区 102 流动到下游接触区 114。在图 3A 和 3B 中, 进料物流从下游接触区 114 流动到另外的下游接触区 116。

接触区 102、114、116 可包括一种或多种催化剂。如图 2B 所示, 进料物流通过进料物流管道 118 离开上游接触区 102 和进入下游接触区 114。如图 3B 所示, 进料物流通过管道 118 离开下游接触区 114 和进入另外的下游接触区 116。

可以使进料物流与另外的催化剂在下游接触区 114 和/或另外的下游接触区 116 中接触以形成总产品。总产品离开下游接触区 114 和/或另外的下游接触区 116 和通过总产品管道 110 进入下游分离区 108。使原油产品和/或气体从总产品中分离。原油产品通过原油产品管道 112 离开下游分离区 108。

图 4 是在接触系统 100 上游的分离区的实施方案的简图。(拨顶或未拨顶的) 不利原油通过原油管道 122 进入上游分离区 120。在上游分离区 120 中, 使用本领域已知的技术(例如喷射、膜分离、减压、过滤或其组合)分离至少一部分不利原油以生产原油原料。例如可以在上游分离区 120 中使水至少部分地从不利原油中分离。在另一个例子中,

可以在上游分离区 120 中使沸程分布小于 95°C 或小于 100°C 的组分至少部分地从不利原油中分离以生产原油原料。在一些实施方案中,使至少一部分石脑油和挥发性大于石脑油的化合物从不利原油中分离。在一些实施方案中,至少一部分分离的组分通过管道 124 离开上游分离区 120。

从上游分离区 120 获得的原油原料在一些实施方案中包含沸程分布为至少 100°C 的组分的混合物,或在一些实施方案中包含沸程分布为至少 120°C 的组分的混合物。典型地,分离的原油原料包含沸程分布为约 $100\text{--}1000^{\circ}\text{C}$ 、约 $120\text{--}900^{\circ}\text{C}$ 或约 $200\text{--}800^{\circ}\text{C}$ 的组分的混合物。至少一部分原油原料通过另外的原油原料管道 126 离开上游分离区 120 和进入接触系统 100 (参见例如图 1-3 中的接触区) 以进一步处理从而形成原油产品。在一些实施方案中,上游分离区 120 可位于脱盐单元的上游或下游。在一些实施方案中,上游分离区 120 可位于沥青、油页岩和/或沥青砂的干馏工艺的下游。在处理之后,原油产品通过原油产品管道 112 离开接触系统 100。

在一些实施方案中,使与原油原料相同或不同的原油与原油产品共混。例如可以使原油产品与具有不同粘度的原油混合,因此得到粘度在原油产品粘度和原油粘度之间的共混产品。在另一个例子中,可以使原油产品与具有不同 TAN 和/或 MCR 含量的原油共混,因此生产 TAN 和/或 MCR 含量在原油产品和原油的 TAN 和/或 MCR 含量之间的产品。共混的产品可适于运输和/或处理。

如图 5 所示,在一些实施方案中,原油原料通过原油原料管道 104 进入接触系统 100,和使至少一部分原油产品通过管道 128 离开接触系统 100 和引入共混区 130。在共混区 130 中,使至少一部分原油产品与一个或多个工艺物流(例如烃物流如由一种或多种原油原料的分离生产的石脑油)、原油、原油原料或其混合物混合以生产共混产品。将工艺物流、原油原料、原油或其混合物直接引入共混区 130 或通过物流管道 132 引入这个共混区的上游。混合系统可位于共混区 130 中或接近共混区 130。共混产品可满足由精炼厂和/或运输工具指定的产

品规格。产品规格包括但不限于 API 比重、TAN、粘度或其组合的范围或界限。使共混产品通过共混物管道 134 离开共混区 130 以运输或处理。

在图 6 中,不利原油通过原油管道 122 进入上游分离区 120,和使不利原油如先前所述分离以形成原油原料。原油原料然后通过另外的原油原料管道 126 进入接触系统 100。来自不利原油的至少一部分组分通过管道 124 离开分离区 120。至少一部分原油产品通过原油产品管道 128 离开接触系统 100 和进入共混区 130。使其它工艺物流和/或原油直接或通过物流管道 132 进入共混区 130 且与原油产品混合以形成共混产品。共混产品通过共混物管道 134 离开共混区 130。

在一些实施方案中,将原油产品和/或共混产品运输到精炼厂和蒸馏和/或分馏以生产一个或多个馏出物馏分。可以处理馏出物馏分以生产商品如运输燃料、润滑剂或化学品。

在一些实施方案中,在原油原料与催化剂接触之后,原油产品的 TAN 为原油原料的 TAN 的至多 90%、至多 50%、至多 30%或至多 10%。在一些实施方案中,原油产品的 TAN 为至多 1、至多 0.5、至多 0.3、至多 0.2、至多 0.1 或至多 0.05。原油产品的 TAN 通常为至少 0.0001 和更通常地至少 0.001。在一些实施方案中,原油产品的 TAN 可以为约 0.001-0.5、约 0.01-0.2 或约 0.05-0.1。

在一些实施方案中,原油产品的总 Ni/V/Fe 含量为原油原料的 Ni/V/Fe 含量的至多 90%、至多 50%、至多 30%、至多 10%、至多 5%或至多 3%。在一些实施方案中,原油产品的总 Ni/V/Fe 含量为每克原油产品约 1×10^{-7} - 5×10^{-5} 克、约 3×10^{-7} - 2×10^{-5} 克或约 1×10^{-6} - 1×10^{-5} 克。在一些实施方案中,原油产品含有每克原油产品至多 2×10^{-5} 克 Ni/V/Fe。在一些实施方案中,原油产品的总 Ni/V/Fe 含量为原油原料的 Ni/V/Fe 含量的约 70-130%、约 80-120%或约 90-110%。

在一些实施方案中,原油产品的有机酸金属盐中的金属总含量为原油原料中有机酸金属盐中的金属总含量的至多 90%、至多 50%、至多 30%、至多 10%或至多 5%。在一些实施方案中,有机酸金属盐中的金属

的总含量为原油原料的有机酸金属盐中的金属含量的约 0.1-75%、约 0.5-45%、约 1-25%或约 2-9%。通常形成金属盐的有机酸包括但不限于羧酸、硫醇、酰亚胺、磺酸和磺酸酯。羧酸的例子包括但不限于环烷酸、菲甲酸(phenanthrenic acids)和苯甲酸。金属盐的金属部分可包括碱金属(例如锂、钠和钾)、碱土金属(例如镁、钙和钡)、第 12 列金属(例如锌和镉)、第 15 列金属(例如砷)、第 6 列金属(例如铬)或其混合物。

在一些实施方案中,原油产品的有机酸金属盐中的碱金属和碱土金属总含量为原油原料中有机酸金属盐中的碱金属和碱土金属含量的至多 90%、至多 80%、至多 50%、至多 30%、至多 10%或至多 5%。在一些实施方案中,原油产品中有机酸金属盐中的碱金属和碱土金属总含量为原油原料中有机酸的碱金属和碱土金属盐总含量的约 0.1-75%、约 0.5-45%、约 1-25%或约 2-9%。

在一些实施方案中,原油产品的一种或多种有机酸锌盐总含量为原油原料中一种或多种有机酸锌盐含量的至多 90%、至多 80%、至多 50%、至多 30%、至多 10%或至多 5%。在一些实施方案中,原油产品中有机酸锌盐的总含量为原油原料中有机酸锌盐总含量的约 0.1-75%、约 0.5-45%、约 1-25%或约 2-9%。

在一些实施方案中,原油产品的有机酸金属盐中的铬和或砷总含量为原油原料中有机酸金属盐中的铬和或砷含量的至多 90%。

在一些实施方案中,原油产品含有每克原油产品约 1×10^{-7} - 5×10^{-5} 克、约 5×10^{-7} - 1×10^{-5} 克或约 1×10^{-6} - 5×10^{-6} 克有机酸金属盐中的碱金属和碱土金属。

在一些实施方案中,在接触条件下从原油原料与催化剂的接触生产的原油产品的 API 比重为原油原料的 API 比重的约 70-130%、约 80-120%、约 90-110%或约 100-130%。在一些实施方案中,原油产品的 API 比重为约 14-40、约 15-30 或约 16-25。

在一些实施方案中,原油产品的粘度为原油原料粘度的至多 90%、至多 80%、至多 70%、至多 50%、至多 30%、至多 10%或至多 5%。在一

些实施方案中，原油产品的粘度为原油原料的粘度的至多 90%，而原油产品的 API 比重为原油原料 API 比重的约 70-130%、约 80-120%或约 90-110%。

在一些实施方案中，原油产品的总杂原子含量为原油原料的总杂原子含量的至多 90%、至多 50%、至多 30%、至多 10%或至多 5%。在一些实施方案中，原油产品的总杂原子含量为原油原料的总杂原子含量的至少 1%、至少 30%、至少 80%或至少 99%。

在一些实施方案中，原油产品的硫含量可以为原油原料硫含量的至多 90%、至多 50%、至多 30%、至多 10%或至多 5%。在一些实施方案中，原油产品的硫含量为原油原料硫含量的至少 1%、至少 30%、至少 80%或至少 99%。

在一些实施方案中，原油产品的总氮含量可以为原油原料总氮含量的至多 90%、至多 80%、至多 70%、至多 50%、至多 30%或至多 10%或至多 5%。在一些实施方案中，原油产品的总氮含量为原油原料总氮含量的至少 1%、至少 30%、至少 80%或至少 99%。在一些实施方案中，原油产品的总氮含量为原油原料总氮含量的约 0.1-75%、约 0.5-45%、约 1-25%或约 2-9%。在一些实施方案中，原油产品的总氮含量为每克原油产品约 0.00001-0.05 克、约 0.0001-0.01 克或约 0.0005-0.001 克。

在一些实施方案中，原油产品的碱性氮含量可以为原油原料碱性氮含量的至多 95%、至多 90%、至多 50%、至多 30%、至多 10%或至多 5%。在一些实施方案中，原油产品的碱性氮含量为原油原料碱性氮含量的至少 1%、至少 30%、至少 80%或至少 99%。

在一些实施方案中，原油产品的氧含量可以为原油原料氧含量的至多 90%、至多 50%、至多 30%、至多 10%或至多 5%。在一些实施方案中，原油产品的氧含量可以为原油原料氧含量的至少 1%、至少 30%、至少 80%或至少 99%。在一些实施方案中，原油产品的羧酸化合物总含量可以为原油原料中羧酸化合物含量的至多 90%、至多 50%、至多 30%、至多 10%或至多 5%。在一些实施方案中，原油产品的羧酸化合物总含

量可以为原油原料中羧酸化合物总含量的至少 1%、至少 30%、至少 80% 或至少 99%。

在一些实施方案中,可以减少原油原料中选择的有机氧化合物。在一些实施方案中,可以使羧酸和/或羧酸金属盐在非含羧基的有机氧化合物之前化学减少。可以使用通常已知的光谱方法(例如红外分析、质谱和/或气相色谱)通过原油产品的分析而区分原油产品中的羧酸和非含羧基的有机氧化合物。

原油产品在一些实施方案中的氧含量为原油原料氧含量的至多 90%、至多 80%、至多 70%或至多 50%和原油产品的 TAN 为原油原料 TAN 的至多 90%、至多 70%、至多 50%、至多 30%或至多 40%。在一些实施方案中,原油产品的氧含量可以为原油原料氧含量的至少 1%、至少 30%、至少 80%或至少 99%和原油产品的 TAN 为原油原料 TAN 的至少 1%、至少 30%、至少 80%或至少 99%。

另外,原油产品的羧酸和/或羧酸金属盐含量可以为原油原料的至多 90%、至多 70%、至多 50%或至多 40%和非含羧酸的有机氧化合物的含量在原油原料的非含羧酸的有机氧化合物的约 70-130%、约 80-120% 或约 90-110%之内。

在一些实施方案中,原油产品在它的分子结构中包含每克原油产品约 0.05-0.15 克或约 0.09-0.13 克氢。原油产品可以在它的分子结构中包含每克原油产品约 0.8-0.9 克或约 0.82-0.88 克碳。原油产品原子氢对原子碳(H/C)的比例可以在原油原料的原子 H/C 比例的约 70-130%、约 80-120%或约 90-110%之内。原油产品原子 H/C 比例在原油原料原子 H/C 比例的约 10-30%之内表明工艺中氢的吸收和/或消耗相对小和/或原位产生氢。

原油产品包含具有沸点范围的组分。在一些实施方案中,原油产品包含每克原油产品:至少 0.001 克或约 0.001-0.5 克在 0.101 MPa 的沸程分布为至多 100℃的烃;至少 0.001 克或约 0.001-0.5 克在 0.101 MPa 的沸程分布在约 100℃和约 200℃之间的烃;至少 0.001 克或约 0.001-0.5 克在 0.101 MPa 的沸程分布在约 200℃和约 300℃之间

的烃；至少 0.001 克或约 0.001-0.5 克在 0.101 MPa 的沸程分布在约 300℃和约 400℃之间的烃；和至少 0.001 克或约 0.001-0.5 克在 0.101 MPa 的沸程分布在约 400℃和约 538℃之间的烃。

在一些实施方案中，原油产品包含每克原油产品至少 0.001 克在 0.101 MPa 的沸程分布为至多 100℃的烃和/或至少 0.001 克在 0.101 MPa 的沸程分布在约 100℃和约 200℃之间的烃。

在一些实施方案中，原油产品可含有每克原油产品至少 0.001 克或至少 0.01 克石脑油。在其它实施方案中，原油产品的石脑油含量可以为每克原油产品至多 0.6 克或至多 0.8 克石脑油。

在一些实施方案中，原油产品的馏出物含量为每克原油产品约 0.00001-0.5 克、约 0.001-0.3 克或约 0.002-0.2 克。

在一些实施方案中，原油产品的 VGO 含量为每克原油产品约 0.00001-0.8 克、约 0.001-0.5 克、约 0.005-0.4 克或约 0.01-0.3 克。

在一些实施方案中，原油产品的渣油含量为原油原料渣油含量的至多 90%、至多 70%、至多 50%、至多 30%或至多 10%。在一些实施方案中，原油产品的渣油含量为原油原料渣油含量的约 70-130%、约 80-120%或约 90-110%。原油产品的渣油含量可以为每克原油产品约 0.00001-0.8 克、约 0.0001-0.5 克、约 0.0005-0.4 克、约 0.001-0.3 克、约 0.005-0.2 克或约 0.01-0.1 克。

在一些实施方案中，C₅ 沥青质含量为原油原料 C₅ 沥青质含量的至多 90%、至多 80%、至多 70%、至多 50%、至多 30%或至多 10%。在一些实施方案中，原油产品的 C₅ 沥青质含量为原油原料 C₅ 沥青质含量的至少 10%、至少 60%或至少 70%。原油产品的 C₅ 沥青质含量可以为原油原料 C₅ 沥青质含量的约 0.1-75%、约 0.5-45%、约 1-25%或约 2-9%。在一些实施方案中，原油产品含有每克原油产品约 0.0001-0.1 克、约 0.005-0.08 克或约 0.01-0.05 克 C₅ 沥青质。

在一些实施方案中，原油产品的 MCR 含量为原油原料 MCR 含量的至多 90%、至多 80%、至多 50%、至多 30%或至多 10%。在一些实施方案中，原油产品的 MCR 含量为原油原料 MCR 含量的约 0.1-75%、约

0.5-45%、约 1-25%或约 2-9%。在一些实施方案中，原油产品含有每克原油产品约 0.00001-0.1 克、约 0.0001-0.05 克或约 0.001-0.005 克 MCR。

在一些实施方案中，可以结合 C_5 沥青质含量和 MCR 含量以相对于原油原料中的高粘度组分在原油产品中的高粘度组分之间产生数学关系。例如原油原料 C_5 沥青质含量和原油原料 MCR 含量的总和可以由 S 表示。原油产品 C_5 沥青质含量和原油产品 MCR 含量的总和可以由 S' 表示。可以比较总和 (S' 对 S) 以评定原油原料中高粘度组分的净减少。原油产品的 S' 可以为 S 的约 1-99%、约 10-90%或约 20-80%。在一些实施方案中，原油产品 MCR 含量对 C_5 沥青质含量的比例为约 1.0-3.0、约 1.2-2.0 或约 1.3-1.9。

在一些实施方案中，原油产品包含每克原油产品大于 0 克但小于 0.01 克、约 0.000001-0.001 克或约 0.00001-0.0001 克总催化剂。催化剂可在运输和/或处理期间有助于稳定原油产品。催化剂可抑制原油产品的腐蚀、抑制原油产品的摩擦和/或增加原油产品的水分离能力。可以配置在此所述的方法以在处理期间向原油产品添加在此所述的一种或多种催化剂。

从接触系统 100 (如图 1-6 所示) 生产的原油产品的性能不同于原油原料的性能。这些性能可包括但不限于：a) 降低的 TAN；b) 降低的粘度；c) 降低的总 Ni/V/Fe 含量；d) 降低的硫、氧、氮或其组合的含量；e) 降低的渣油含量；f) 降低的 C_5 沥青质含量；g) 降低的 MCR 含量；h) 增加的 API 比重；i) 降低的有机酸金属盐中的金属含量；j) 增加的相对于原油原料的稳定性；或 k) 其组合。

用于本发明的一个或多个实施方案的催化剂可包含一种或多种本体金属和/或载体上的一种或多种金属。金属可以为元素形式或为金属化合物的形式。可以使在此所述的催化剂作为前体引入接触区和然后在接触区中变为活性的以作为催化剂 (例如当使硫和/或含硫的原油原料与前体接触时)。如在此所述使用的催化剂或催化剂的组合可以是商业催化剂或可以不是商业催化剂。设想如在此所述使用的商业催化剂

的例子包括 HDS22、HDN60、C234、C311、C344、C411、C424、C344、C444、C447、C454、C448、C524、C534、DN120、DN140、DN190、DN200、DN800、DC2118、DC2318、DN3100、DN3110、DN3300、DN3310、RC400、RC410、RN412、RN400、RN410、RN420、RN440、RN450、RN650、RN5210、RN5610、RN5650、RM430、RM5030、Z603、Z623、Z673、Z703、Z713、Z723、Z753 和 Z763，它们获自 CRI International, Inc. (休斯敦，德克萨斯，U. S. A.)。

在一些实施方案中，用于改变原油原料性能的催化剂包含在载体上的一种或多种第 5-10 列金属。第 5-10 列金属包括但不限于钒、铬、钼、钨、锰、锆、铈、铁、钴、镍、钕、钐、镧、铪、铌、钽、锡、锑、碲、硒、砷、钼、钨、铂或其混合物。第 5-10 列金属的化合物包括但不限于第 5-10 列金属的氧化物、硝酸盐、铵盐和碳酸盐。第 5-10 列金属化合物的例子包括但不限于三氧化钼、氧化钼铵、碳酸钼、三氧化钨、氧化镍、碳酸镍、硝酸镍、碳酸钴和氧化钴。

催化剂的第 5-10 列金属总含量可以为每克催化剂至少 0.0001 克、至少 0.001 克、至少 0.01 克、至少 0.3 克、至少 0.5 克、至少 0.6 克、至少 0.8 克或至少 0.9 克。第 5-10 列金属总含量可以为每克催化剂约 0.0001-0.99 克、约 0.0005-0.5 克、约 0.001-0.3 克、约 0.005-0.2 克或约 0.01-0.1 克。在一些实施方案中，除第 5-10 列金属以外，催化剂包含第 15 列元素。第 15 列元素的例子是磷。催化剂的第 15 列元素总含量可以为每克催化剂约 0.000001-0.1 克、约 0.00001-0.06 克、约 0.00005-0.03 克或约 0.0001-0.001 克。在其它实施方案中，催化剂不包含第 15 列元素。

在一些实施方案中，催化剂包含第 6 列金属与一种或多种来自第 5 列和/或第 7-10 列的金属的组合。第 6 列金属对第 5 列金属的摩尔比可以为约 0.1-20、约 1-10 或约 2-5。第 6 列金属对第 7-10 列金属的摩尔比可以为约 0.1-20、约 1-10 或约 2-5。在一些实施方案中，除第 6 列金属与一种或多种来自第 5 列和/或第 7-10 列的金属的组合以外，催化剂包含第 15 列元素。在其它实施方案中，催化剂包含第 6

列金属和第 10 列金属。催化剂中全部第 10 列金属对全部第 6 列金属的摩尔比可以为约 1-10 或约 2-5。在一些实施方案中，催化剂包含第 5 列金属和第 10 列金属。催化剂中全部第 10 列金属对全部第 5 列金属的摩尔比可以为约 1-10 或约 2-5。

在一些实施方案中，催化剂包含第 6 列金属。催化剂的第 6 列金属总含量可以为每克催化剂至少 0.00001 克、至少 0.01 克、至少 0.02 克和/或约 0.0001-0.6 克、约 0.001-0.3 克、约 0.005-0.2 克或约 0.01-0.1 克。在一些实施方案中，催化剂包含每克催化剂约 0.0001-0.2 克、约 0.001-0.08 克或约 0.01-0.06 克第 6 列金属。在一些实施方案中，除第 6 列金属以外，催化剂包含第 15 列元素。

在一些实施方案中，催化剂包含第 6 列金属与一种或多种第 7-10 列的金属的组合。催化剂的第 7-10 列金属总含量可以为每克催化剂约 0.0001-0.1 克、约 0.001-0.05 克或约 0.01-0.03 克。在一些实施方案中，催化剂包含每克催化剂约 0.01-0.15 克钼和约 0.001-0.05 克镍。在一些实施方案中，催化剂还包含每克催化剂约 0.001-0.05 克铁。

在一些实施方案中，催化剂包含每克催化剂约 0.01-0.15 克钼、约 0.001-0.05 克镍、约 0.001-0.05 克铁和约 0.0001-0.05 克磷。

在一些实施方案中，将第 5-10 列金属引入载体中或在载体上沉积以形成催化剂。在一些实施方案中，将第 5-10 列金属与第 15 列元素组合引入载体中或在载体上沉积形成催化剂。在其中负载金属和/或元素的实施方案中，催化剂的重量包括所有载体、所有金属和所有元素。载体可以是多孔的和可包括耐火氧化物、多孔碳基材料、沸石或其组合。耐火氧化物可包括但不限于氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、氧化钛、氧化锆、氧化镁或其混合物。载体可以从商业制造商如 Criterion Catalysts and Technologies LP(休斯敦, 德克萨斯, U.S.A.) 获得。多孔碳基材料包括但不限于活性炭和/或多孔石墨。沸石的例子包括 Y-沸石、 β 沸石、丝光沸石、ZSM-5 沸石和镁碱沸石。沸石可以从商业制造商如 Zeolyst(Valley Forge, 宾夕法尼亚, U.S.A.) 获得。可以基于各种所需的特性制备和/或选择载体。所述特

性的例子包括但不限于孔体积、平均孔径、孔体积分布、表面积和在一定孔径范围之上或之中的孔的百分比。

在一些实施方案中，制备载体使得载体的平均孔径为至少 90 Å、至少 110 Å、至少 130 Å、至少 150 Å、至少 170 Å 或至少 180 Å。在一些实施方案中，通过混合水与载体形成糊剂而制备载体。在一些实施方案中，向糊剂中加入酸以有助于糊剂的挤出。以一定的数量和通过要求的方法加入水和稀酸以使可挤出糊剂具有所需的稠度。酸的例子包括但不限于硝酸、乙酸、硫酸和盐酸。

可以使用通常已知的催化剂挤出方法和催化剂切割方法挤出和切割糊剂以形成挤出物。可以将挤出物在约 65-260°C 或约 85-235°C 的温度下热处理一定时间(例如约 0.5-8 小时)和/或直到挤出物的水分含量达到所需的水平。可以将热处理的挤出物在约 800-1200°C 或约 900-1100°C 的温度下进一步热处理以形成平均孔径为至少 150 Å 的载体。载体的孔体积分布在孔径范围之上。在一些实施方案中，载体包含孔径为至少 350 Å、至少 400 Å、至少 500 Å 或至少 1000 Å 或为约 350-5000 Å、约 400-1000 Å 或约 500-900 Å 的孔，所述孔提供载体总孔体积的至多 15%、至多 10%、至多 5% 至多 3%、至多 1% 或至多 0.5%。

在一些实施方案中，载体包括 γ 氧化铝、θ 氧化铝、δ 氧化铝、α 氧化铝或其组合。由 x 射线衍射测定的每克催化剂载体的 γ 氧化铝、δ 氧化铝、α 氧化铝或其组合的量可以为约 0.0001-0.99 克、约 0.001-0.5 克、约 0.01-0.1 克或至多 0.1 克。在一些实施方案中，载体包含每克载体至少 0.5 克、至少 0.8 克、至少 0.9 克或至少 0.95 克 γ 氧化铝。在一些实施方案中，载体包含每克载体约 0.5-0.99 克、约 0.6-0.9 克或约 0.7-0.8 克 γ 氧化铝。在一些实施方案中，由 x 射线衍射测定的载体单独或与其它形式氧化铝组合的 θ 氧化铝含量为每克载体约 0.1-0.99 克、约 0.5-0.9 克或约 0.6-0.8 克。在一些实施方案中，载体可含有由 x 射线衍射测定的每克载体至少 0.1 克、至少 0.3 克、至少 0.5 克或至少 0.8 克 θ 氧化铝。

在一些实施方案中，载体含有每克载体至多 0.2 克、至多 0.1 克、

至多 0.08 克、至多 0.06 克、至多 0.05 克、至多 0.04 克、至多 0.03 克、至多 0.02 克或至多 0.01 克二氧化硅。在一些实施方案中，载体含有每克载体约 0.001-0.2 克或约 0.01-0.1 克二氧化硅。在一些实施方案中，载体包括二氧化硅和氧化铝的组合。

负载的催化剂可以使用通常已知的催化剂制备技术制备。催化剂制备的例子描述于 Gabriellov 等人的 U.S. 专利 Nos. 6,218,333; Gabriellov 等人的 6,290,841、Boon 等人的 5,744,025 和 Bhan 的 U.S. 专利申请公开 No. US 2003/0111391 中。

在一些实施方案中，可以将载体与金属结合以形成催化剂。在一些实施方案中，将载体在与金属结合之前在约 400-1200℃、约 450-1000℃或约 600-900℃的温度下热处理。在一些实施方案中，可以在催化剂的制备期间使用浸渍助剂。浸渍助剂的例子包括过氧化氢、有机酸、胺、乙二胺四乙酸(EDTA)、氨或其混合物。胺的例子包括但不限于链烷醇胺、氨、烷基胺、芳族胺和取代铵化合物。有机酸包括但不限于柠檬酸、酒石酸、草酸、丙二酸、苹果酸或其混合物。

在一些实施方案中，可以将载体与 pH 为至多约 3 的金属溶液结合。金属溶液的 pH 可以为约 1-3 或约 1.5-2.5。控制金属溶液的 pH 可促进金属分散入载体中。当在相同接触条件下用于处理原油原料时，与常规催化剂的寿命相比，使用这种 pH 受控条件制备的分散的或基本分散的金属催化剂可具有增加的催化剂寿命。

金属溶液可包含第 6 列金属。在一些实施方案中，金属溶液包含第 6 列金属与第 7-10 列金属的组合。在一些实施方案中，金属溶液包含第 15 列元素与第 6 列金属的组合或与第 6 列金属和第 7-10 列金属的组合。

在一些实施方案中，可以使用无机酸和/或有机酸组分将金属溶液的 pH 调节到至多 pH 3 的所需 pH。无机酸包括但不限于磷酸、硝酸、硫酸或其混合物。

在一些实施方案中，通过混合一种或多种具有不同 pH 值的第 6-10 列金属溶液而制备金属溶液。可以将 pH 为约 4-7 或约 5-6 的第 6-10

列金属溶液与 pH 为约 0.1-4 或约 1-3 的不同第 6-10 列金属溶液混合。在一些实施方案中,第 6-10 列金属溶液包含浸渍助剂、无机酸、有机酸、第 15 列元素或其混合物。

在一些实施方案中,可以通过向载体中按顺序加入或引入多种第 5-10 列金属("覆盖")而形成催化剂。在包含基本均匀浓度的金属的载体顶部上覆盖金属通常提供催化剂的有益催化性能。在金属的每次覆盖之后热处理载体倾向于改进催化剂的催化活性。使用覆盖方法制备催化剂的方法描述于 Bhan 的 U.S. 专利申请公开 No. US 2003/0111391。

在一些实施方案中,通过结合载体与一种或多种第 7-10 列金属而制备载体/第 7-10 列金属混合物。在实施方案中,获得的混合物包含每克载体/第 7-10 列金属混合物约 0.01-0.1 克第 7-10 列金属。可以将载体/第 7-10 列金属混合物在约 50-100°C 或约 60-90°C 的温度下热处理几小时,和然后在约 400-700°C、约 450-650°C 或约 500-600°C 的温度下热处理约 2 小时。可以将得到的含金属的载体与第 6 列金属和任选附加量的第 7-10 列金属结合,使得成品催化剂包含每克催化剂至少 0.3 克、至少 0.1 克或至少 0.08 克第 6 列金属,和每克催化剂全部第 7-10 列金属为约 0.01-0.2 克或约 0.05-0.1 克。可以将得到的催化剂在约 50-100°C 或约 60-90°C 的温度下热处理几小时,和然后在约 350-500°C 或 400-450°C 的温度下热处理约 2 小时。在一些实施方案中,可以将第 15 列元素与载体/第 7-10 列金属混合物和/或与第 6 列金属结合。

典型地,可以将第 5-10 列金属和载体采用合适的混合设备混合以形成第 5-10 列金属/载体混合物。合适混合设备的例子包括滚筒、固定壳或槽、Muller 混合机(例如间歇类型或连续类型)、冲击混合机和合适地提供第 5-10 列金属/载体混合物的任何其它通常已知的混合机或设备。在一些实施方案中,将材料混合直到使第 5-10 列金属在载体中基本均匀地分散。

在一些实施方案中,在结合载体与金属之后,将催化剂在约

150-750℃、约 200-740℃或约 400-730℃的温度下热处理。

在一些实施方案中,可以将催化剂在热空气和/或富氧空气存在下在约 400-1000℃的温度下热处理以脱除挥发性物质使得将至少一部分第 5-10 列金属转化成相应的金属氧化物。

但是在其它实施方案中,可以将催化剂在空气存在下在约 35-500℃的温度下热处理 1-3 小时的时间以脱除大部分挥发性组分而不会明显转化第 5-10 列金属成金属氧化物。通过这种方法制备的催化剂称为"未煅烧的"催化剂。当采用此方式制备催化剂时,与硫化方法结合,可以在载体上基本分散活性金属。这种催化剂的制备描述于 Gabrielov 等人的 U.S. 专利 No. 6,218,333 和 Gabrielov 等人的 U.S. 专利 No. 6,290,841 中。

在一些实施方案中,可以将 θ 氧化铝载体与第 5-10 列金属结合以形成 θ 氧化铝载体/第 5-10 列金属混合物。可以将 θ 氧化铝载体/第 5-10 列金属混合物在至少 400℃的温度下热处理以形成孔径分布的中值孔径为至少 230Å 的催化剂。典型地,这种热处理在至多 1200℃的温度下实施。

在一些实施方案中,用于改变原油原料性能的本体金属催化剂包含一种或多种第 6-10 列金属。本体金属催化剂的第 6-10 列金属总含量可以为每克催化剂至少 0.3 克、至少 0.5 克、至少 0.6 克、至少 0.8 克或至少 0.9 克。第 6-10 列金属总含量可以为每克催化剂约 0.3-0.99 克、约 0.5-0.9 克或约 0.6-0.8 克。

在一些实施方案中,除第 6-10 列金属以外,催化剂包含第 15 列元素。本体金属催化剂的第 15 列元素总含量可以为每克催化剂约 0.000001-0.1 克、约 0.00001-0.06 克、约 0.00005-0.03 克或约 0.0001-0.001 克。

在一些实施方案中,本体金属催化剂可包含粘结剂。粘结剂可以是二氧化硅、氧化铝氧化物、氧化锌、第 6-10 列金属的氧化物、碳、沸石或其混合物。在一些实施方案中,催化剂包含每克催化剂至多 0.2 克、至多 0.1 克、至多 0.05 克、至多 0.01 克或至多 0.005 克粘结剂。

本体金属催化剂可以按照如下文献中所述而制备: Aquedelo 等人的 U.S. 专利 No. 4,937,218; Soled 等人的 6,162,350; 和 Riley 等人的 6,783,663; Domokos 等人的 U.S. 专利申请公开 Nos. US 2004/0182749 和 Domokos 等人的 US 2004/0235653; 和 Landau 等人在 "Hydrosulfurization of Methyl-Substituted Dibenzothiophenes: Fundamental Study of Routes to Deep Desulfurization, *Journal of Catalysis*, 1996, Vol. 159, pp. 236-235 中所述。

在一些实施方案中,将一种或多种第 6-10 列金属在水或其它质子液体中的浆料在约 25-95℃ 的温度下与水、碱性化合物和粘结剂的浆料接触以形成第 6-10 列金属/粘结剂浆料。第 6-10 列金属浆料可包含每克浆料 0.01-0.8 克、0.02-0.5 克或 0.05-0.3 克第 6-10 列金属。在一些实施方案中,碱性化合物是氨。碱性化合物的量可以为每摩尔第 6-10 列金属至少 0.5 摩尔、至少 0.7 摩尔、至少 0.8 摩尔、至少 0.9 摩尔或至多 2 摩尔,基于第 6-10 列金属的氧化物形式计。在一些实施方案中,粘结剂可以是二氧化硅、氧化铝、二氧化硅/氧化铝、氧化钛、氧化锆或其混合物。

可以将第 6-10 列金属/粘结剂浆料在环境温度下和/或在浆料温度下保持一定时间(例如至少 10 分钟、至少 30 分钟或至少 240 分钟)和如需要然后冷却。可以将本体金属催化剂使用通用分离技术(例如过滤、喷雾干燥、闪蒸干燥、蒸发和减压蒸馏)与浆料分离。可以将本体金属催化剂在约 25-95℃、约 55-90℃ 或约 70-80℃ 下热处理。在一些实施方案中,将本体金属催化剂在约 100-600℃、约 120-400℃ 或至多 300℃ 的温度下进一步热处理。在一些实施方案中,本体金属催化剂可以粉末化、成型和/或其它材料结合。

本体金属催化剂可以使用 X 射线衍射方法表征。在一些实施方案中,本体金属催化剂可不显示可归于第 6-10 列金属组分的明显反射。没有由 X 射线衍射方法检测到的明显反射可能表明本体金属催化剂是基本无定形的或无定形的。

在一些实施方案中,可以将载体(商业载体或如在此所述制备的载

体)与负载的催化剂和/或本体金属催化剂结合。在一些实施方案中,负载的催化剂可包含第15列元素。例如可以将负载的催化剂和/或本体金属催化剂转化成平均粒度为约1-50微米、约2-45微米或约5-40微米的粉末。可以将粉末与载体结合以形成嵌入金属催化剂。在一些实施方案中,可以将粉末与载体结合和然后使用标准技术挤出以形成孔径分布的中值孔径为约80-200Å或约90-180Å或约120-130Å的催化剂。使催化剂与载体结合在一些实施方案中允许至少一部分金属在得到的嵌入金属催化剂的表面之下存在,使得与另外在未嵌入金属催化剂中出现的相比在表面上的金属较少。在一些实施方案中,在催化剂表面上具有较少的金属通过在使用期间允许至少一部分金属移动到催化剂表面而延长催化剂的寿命和/或催化活性。金属可以在催化剂与原油原料的接触期间通过催化剂表面的侵蚀而移动到催化剂的表面。

在一些实施方案中,催化剂可以通过孔结构表征。各种孔结构参数包括但不限于孔径、孔体积、表面积或其组合。催化剂可具有孔径总量对孔径的分布。孔径分布的中值孔径可以为约30-1000 Å、约50-500Å或约60-300Å。在一些实施方案中,每克催化剂包含至少0.5克 γ 氧化铝的催化剂的孔径分布的中值孔径为约50-500 Å、约60-200 Å、约90-180 Å、约100-140 Å或约120-130 Å。在其它实施方案中,每克催化剂包含至少0.1克 θ 氧化铝的催化剂的孔径分布的中值孔径为约180-500Å、约200-300Å或约230-250Å。这种中值孔径典型地为至多1000Å。

在一些实施方案中,孔径分布的中值孔径大于110Å、至少120Å、至少130Å、至少140Å、至少150Å、至少200Å或至少250Å。这种中值孔径典型地为至多300Å。孔径分布的中值孔径可以为约115-290Å、约120-190Å、约130-180Å或约140-160Å。

在一些实施方案中,具有孔径分布的催化剂的孔径分布中孔总数的至少60%的孔径在孔径分布的中值孔径的约45 Å、约35 Å、约30 Å、约25 Å或约20 Å之内。在其中孔径分布的中值孔径为至少180 Å、至少200 Å或至少230 Å的实施方案中,孔径分布中总孔数的大于

60%的孔径在中值孔径的约 50Å、约 70Å 或约 90Å 之内。在一些实施方案中，催化剂具有中值孔径为约 180-500 Å、约 200-400 Å 或约 230-300 Å 的孔径分布，及孔径分布中总孔数的至少 60%的孔径在中值孔径的约 50Å、约 70Å 或约 90Å 之内。

在一些实施方案中，孔的孔体积可以为至少 0.3 cm³/g、至少 0.7 cm³/g 或至少 0.9 cm³/g。在一些实施方案中，孔的孔体积可以为约 0.3-0.99 cm³/g、约 0.4-0.8cm³/g 或约 0.5-0.7cm³/g。在一些实施方案中，孔径为至少 350Å、至少 400Å、至少 500Å、至少 1000Å、至少 3000Å 或至少 5000Å 的孔提供催化剂总孔体积的至多 10%、至多 5%、至多 3%、至多 1%或至多 0.5%。这种孔径可以为约 350-5000 Å、约 400-1000 Å 或约 500-900 Å。由具有这种孔径的孔提供的总孔体积可以为约 0-9%、约 0.1-5%或约 0.5-1%。

在一些实施方案中，具有中值孔径为约 60-500 Å 的孔径分布的催化剂的表面积为至少 100 m²/g、至少 120 m²/g、至少 170 m²/g、至少 220 m²/g 或至少 270 m²/g。这种表面积可以为约 100-300 m²/g、约 120-270 m²/g、约 130-250 m²/g 或约 170-220 m²/g。在一些实施方案中，成型本体金属催化剂的表面积为至少 30 m²/g、至少 60 m²/g 或为约 10-350 m²/g。

在一些实施方案中，(在使用之前)使用本领域已知的技术(例如 ACTICAT™ 工艺，CRI International, Inc.)将本体金属催化剂、负载的催化剂和/或催化剂前体硫化以形成金属硫化物。在一些实施方案中，可以将催化剂和/或催化剂前体干燥然后硫化。替代地，可以通过催化剂或催化剂前体与包含含硫化合物的原油原料接触而原位硫化催化剂或催化剂前体。原位硫化可利用氢存在下的气体硫化氢或液相硫化剂如有机硫化物(包括烷基硫化物、多硫化物、硫醇和亚砷)。离位硫化工艺描述于 Seamans 等人的 U.S. 专利 Nos. 5,468,372 和 Seamans 等人的 5,688,736 中。

在一些实施方案中，第一种类型的催化剂("第一催化剂")包含第 5-10 列金属与 γ 氧化铝载体的组合。第一催化剂具有中值孔径为至少

180Å、至少 220Å、至少 230Å、至少 250Å、至少 300Å 或至多 500Å 的孔径分布。载体可包含每克载体至少 0.1 克、至少 0.5 克或至少 0.9 克或至多 0.999 克 θ 氧化铝。在一些实施方案中，载体的 α 氧化铝含量小于每克催化剂 0.1 克 α 氧化铝。在一些实施方案中，催化剂包含每克催化剂至多 0.1 克第 6 列金属和每克催化剂至少 0.0001 克第 6 列金属。在一些实施方案中，第 6 列金属是钼和/或钨。在一些实施方案中，第一催化剂可包含第 5 列金属。第一催化剂可容许脱除有机酸金属盐中的碱金属和碱土金属。第一催化剂通常能够脱除至少一部分有机酸的碱金属和/或碱土金属盐，它可降低原油原料的粘度和/或表面张力。这可使得到的原油原料更容易与位于第一催化剂之后的催化剂接触。

在一些实施方案中，第二种类型的催化剂("第二催化剂")包含第 6-10 列金属与载体的组合。第二催化剂的中值孔径大于 110 Å。第二催化剂含有孔径为至少 350 Å 的孔，它们提供第二催化剂孔体积的至多 10%。在一些实施方案中，按每克第二催化剂计，第二催化剂的第 6 列金属总含量为约 0.0001-0.3 克、第 7-10 列金属总含量为约 0.0001-0.1 克和第 15 列元素总含量为约 0.00001-0.1 克。在一些实施方案中，第二催化剂载体含有每克载体至少 0.9 克 γ 氧化铝。第二催化剂通常能够：从原油原料脱除至少一部分引起由 MCR 测量的热降解的组分；脱除至少一部分有机含氮化合物；和从原油原料脱除至少一部分 C_5 沥青质。在一些实施方案中，第二催化剂也脱除至少一部分渣油，脱除至少一部分 Ni/Fe/V，脱除至少一部分引起高粘度的组分，和/或脱除至少一部分引起低 API 比重的组分。

在一些实施方案中，第三种类型的催化剂("第三催化剂")的中值孔径可以为约 250Å。第三催化剂含有孔径为至少 350 Å 的孔，它们提供第三催化剂孔体积的至多 10%。第三催化剂通常能够：从原油原料脱除至少一部分引起由 MCR 测量的热降解的组分；脱除一部分含杂原子的化合物；和/或从原油原料脱除一部分 C_5 沥青质。在一些实施方案中，第三催化剂也脱除引起高粘度和/或低 API 比重的组分。

在一些实施方案中，第二催化剂和第三催化剂具有选择的中值孔

径和具有选择孔径的孔提供孔体积的至多 10%、至多 5%、至多 3%或至多 1%。这些催化剂强化原油原料中 C_5 沥青质含量的减少和/或至少一部分引起由 MCR 测量的原油原料热降解的组分的降低。使用具有选择的中值孔径和选择孔体积的催化剂以减少这些化合物可最小化催化剂的数目。典型地, 将原油原料首先采用具有相对低催化活性的常规催化剂处理以脱除 C_5 沥青质和/或引起热降解的组分。通过允许相对大部分的 C_5 沥青质和/或其它组分进入催化剂的孔和填充孔, 这些类型的常规催化剂通常脱除 C_5 沥青质和/或其它组分。由于孔被填充, 可以将 C_5 沥青质和/或其它组分从原油原料物理脱除。一旦孔被填充和/或堵塞, 常规催化剂的寿命缩短。通过限制进入催化剂孔的 C_5 沥青质和/或其它组分的部分(如果有的话), 具有选择中值孔径和选择孔体积的催化剂脱除 C_5 沥青质和/或引起热降解的其它组分。象这样, 催化剂的寿命不会由于催化剂与 C_5 沥青质和/或其它组分接触而缩短。

在一些实施方案中, 第二催化剂和/或第三催化剂可脱除至少一部分有机酸金属盐中的碱金属和碱土金属。在一些实施方案中, 第二催化剂和/或第三催化剂能够脱除至少一部分有机酸的碱金属和/或碱土金属盐, 这些盐导致形成增加原油原料粘度和/或表面张力的化合物。在一些实施方案中, 第二催化剂和/或第三催化剂能够脱除至少一部分引起原油原料相对高粘度的组分。

在一些实施方案中, 第四种类型的催化剂("第四催化剂")可以通过结合载体与第 6 列金属以生产催化剂前体而获得。典型地, 将催化剂前体加热到至少 100°C 约 2 小时。在一些实施方案中, 第四催化剂的第 15 列元素含量可以为每克第四催化剂约 0.001-0.03 克、0.005-0.02 克或 0.008-0.01 克。当如在此所述用于处理原油原料时, 第四催化剂可显示明显的活性和稳定性。在一些实施方案中, 将催化剂前体在小于 500°C 的温度下在一种或多种硫化合物存在下加热。第四催化剂通常能够从原油原料脱除一部分含氮化合物。相对于原油原料的腐蚀性能, 脱除含氮化合物降低了原油产品的腐蚀性能。第四催化剂可脱除至少一部分引起原油原料 TAN 的组分, 脱除至少一部分有

机酸金属盐中的金属,脱除至少一部分 Ni/V/Fe, 和/或脱除至少一部分引起原油原料高粘度的组分。

在一些实施方案中,第四催化剂也可降低原油原料的至少一部分 MCR 含量,同时保持原油原料/总产品稳定性。在一些实施方案中,第四催化剂的第 6 列金属含量可以为每克第四催化剂约 0.0001-0.1 克、约 0.005-0.05 克或约 0.001-0.01 克和第 10 列金属含量为每克第四催化剂约 0.0001-0.05 克、约 0.005-0.03 克或约 0.001-0.01 克。在约 300-500℃或约 350-450℃的温度和约 0.1-20 MPa、约 1-10 MPa 或约 2-8 MPa 的压力下,第四催化剂可促进原油原料中至少一部分引起 MCR 的组分的降低。

在一些实施方案中,第五种类型的催化剂("第五催化剂")可以为本体金属催化剂。第五催化剂包含每克第五催化剂至少 0.3 克第 6-10 列金属。在一些实施方案中,第五催化剂还包含粘结剂。在一些实施方案中,第五催化剂包含第 6 列金属与第 9 列金属和/或第 10 列金属的组合。第五催化剂通常能够脱至少一部分引起由 MCR 测量的热降解的组分。在一些实施方案中,第五催化剂也能够脱除至少一部分 C₅ 沥青质、至少一部分含杂原子的有机化合物、至少一部分总 Ni/V/Fe 含量、至少一部分引起高粘度的组分和/或至少一部分引起低 API 比重的组分。

在与原油原料接触期间,在至少 370℃、至少 380℃、至少 390℃、至少 400℃或至少 420℃的温度和至少 8 Nm³/m³、至少 10 Nm³/m³或至少 14 Nm³/m³的压力下,第一催化剂、第二催化剂、第三催化剂、第四催化剂和第五催化剂可以稳定至少 3 个月、至少 6 个月或至少 1 年。

在一些实施方案中,原油原料可以在与第一催化剂接触之后与另外的催化剂接触。另外的催化剂可以是一种或多种如下物质:第二催化剂、第三催化剂、第四催化剂、第五催化剂、在此所述的商业催化剂或其组合。

第一催化剂、第二催化剂、第三催化剂、第四催化剂和第五催化剂的其它实施方案也可以与此处所述不同制备和/或使用。

选择本申请的催化剂和控制操作条件可生产相对于原油原料具有改变的 MCR 含量、氮含量、有机酸金属盐中的金属含量和/或选择的性能的原油产品。获得的原油产品可具有相对于原油原料提高的性能，因此对于运输和/或精炼是更可以接受的。

在选择顺序中两种或多种催化剂的排列可控制原油原料的性能改进顺序。例如可以在降低至少一部分引起原油原料中 MCR 和/或杂原子的组分之前降低原油原料中有机酸金属盐中的金属。

在一些实施方案中，催化剂的排列和/或选择可改进催化剂的寿命和/或原油原料/总产品混合物的稳定性。在处理期间改进催化剂寿命和/或原油原料/总产品混合物稳定性可使接触系统操作至少 3 个月、至少 6 个月或至少 1 年而不更换接触区中的催化剂。催化剂的寿命可以由如下方式测定：测量一定时间（例如一个月、两个月、三个月、六个月和/或一年）内接触区的温度变化，同时其它接触条件保持相对恒定使得保持某些产品规格。在处理要求的初始温度以上约 15℃、约 13℃或约 10℃的温度升高要求可表明催化剂的效力降低。

选择的催化剂组合可允许在改变原油原料的其它性能之前从原油原料降低至少一部分 MCR 含量、至少一部分 Ni/V/Fe、至少一部分 C₅ 沥青质、至少一部分的有机酸金属盐中的金属、至少一部分引起 TAN 的组分、至少一部分渣油或其组合，同时保持处理期间原油原料/总产品混合物的稳定性（例如保持大于 1.5 的原油原料 P-值）。替代地，可以通过原油原料与选择的催化剂接触而渐增地降低 C₅ 沥青质、TAN 和/或 API 比重。渐增地和/或选择性地改变原油原料性能的能力可在处理期间保持原油原料/总产品混合物的稳定性。

在一些实施方案中，第一催化剂能够从原油原料脱除至少一部分有机酸金属盐中的金属。例如相对于原油原料降低原油原料/总产品混合物中至少一部分有机酸金属盐中的金属抑制位于下游的其它催化剂的堵塞，和因此增加可以操作接触系统而不补充催化剂的时间长度。在一些实施方案中，从原油原料脱除至少一部分有机酸金属盐中的金属可增加位于第一催化剂之后的一种或多种催化剂的寿命。

第二催化剂、第三催化剂和/或第四催化剂可位于第一催化剂的下游。原油原料/总产品混合物与第二催化剂、第三催化剂和/或第四催化剂的进一步接触可降低MCR含量、降低Ni/V/Fe含量、降低硫含量、降低氧含量、降低粘度和/或进一步降低有机酸金属盐中的金属的含量。

在一些实施方案中，第五催化剂可位于商业催化剂的下游。商业催化剂可用于脱除原油原料中的至少一部分Ni/V/Fe。原油原料/总产品混合物与第五催化剂的进一步接触可降低MCR含量、降低硫含量、降低氮含量和/或降低氧含量。

在一些实施方案中，与受控接触条件(例如温度和/或原油原料流量)组合的催化剂选择和/或催化剂的顺序可有助于降低原油原料的氢吸收，保持处理期间的原油原料/总产品混合物稳定性，和相对于原油原料的各性能改变原油产品的一种或多种性能。原油原料/总产品混合物的稳定性可能受从原油原料/总产品混合物的不同相分离影响。相分离可以由例如原油原料和/或原油产品在原油原料/总产品混合物中的不溶性、沥青质从原油原料/总产品混合物中絮凝、组分从原油原料/总产品混合物中沉淀或其组合而引起。

在接触时期期间的某些时间，可改变原油原料和/或总产品在原油原料/总产品混合物中的浓度。当由于原油产品的形成而改变原油原料/总产品混合物中总产品的浓度时，原油原料的组分和/或总产品的组分在原油原料/总产品混合物中的溶解度倾向于改变。例如在处理开始时原油原料可包含不溶于原油原料的组分。由于原油原料的性能(例如TAN、MCR、C₅沥青质、P-值或其组合)改变，所述组分可倾向于在原油原料/总产品混合物变得更难溶。在一些情况下，原油原料和总产品可形成两个相和/或彼此不溶。溶解度变化也可导致形成两个或更多个相的原油原料/总产品混合物。通过沥青质的絮凝、原油原料和总产品浓度的变化和/或组分沉淀而形成两个相倾向于缩短一种或多种催化剂的寿命。另外，可能降低工艺的效率。例如可能必须重复处理原油原料/总产品混合物以生产具有所需性能的原油产品。

在处理期间,可监测原油原料/总产品混合物的 P-值和可以评定工艺、原油原料和/或原油原料/总产品混合物的稳定性。典型地,至多 1.5 的 P-值表明通常发生沥青质从原油原料中絮凝。如果 P-值初始为至少 1.5 和这个 P-值在接触期间增加或相对稳定,则这表明原油原料在接触期间是相对稳定的。可以通过控制接触条件、通过催化剂选择、通过催化剂选择性排序或其组合而控制由 P-值评定的原油原料/总产品混合物稳定性。接触条件的这种控制可包括控制 LHSV、温度、压力、氢吸收、原油原料流量或其组合。

在此所述的催化剂可在高温和高压下促进 MCR 含量和粘度的降低而同时保持原油原料/总产品混合物的稳定性和保持催化剂的寿命。

在一些实施方案中,控制接触条件使得一个或多个接触区中的温度可以不同。在不同温度下操作允许原油原料性能的选择性变化,同时保持原油原料/总产品混合物的稳定性。原油原料在工艺开始时进入第一接触区。第一接触温度是第一接触区中的温度。其它接触温度(例如第二温度、第三温度、第四温度等)是位于第一接触区之后的接触区中的温度。第一接触温度可以为约 100-420℃,和第二接触温度可以为不同于第一接触温度的约 20-100℃、约 30-90℃或约 40-60℃的范围。在一些实施方案中,第二接触温度大于第一接触温度。具有不同的接触温度可相对于原油原料的 TAN 和/或 C₅ 沥青质含量降低原油产品中的 TAN 和/或 C₅ 沥青质含量,此时的降低程度比第一和第二接触温度相同或彼此在 10℃之内时如果有的 TAN 和/或 C₅ 沥青质的降低程度更大。

实施例

以下给出载体制备、催化剂制备和具有催化剂的选择布置和受控接触条件的系统的非限制性实施例。

实施例 1. 制备本体金属催化剂。如在 Domokos 等人的 U.S. 专利申请公开 No. US 2004/0182749 中所述制备本体金属催化剂。在 5 L 高压釜 (Medimex 实验室高压釜) 中采用搅拌 (800 rpm) 将二钼酸铵 (256.1 克, 每克二钼酸铵含有 0.565 克钼) 和碳酸镍 (220.5 克) 加入水 (2250 克) 中。

在加入金属化合物之后，将高压釜关闭和在压力下加热到约 80℃。

将二氧化硅粉末 (Sipernat®50, Degussa, 德国) 采用氨水溶液 (113 克 25 wt% 氨和 750 克水) 浆化。释放高压釜中的压力，打开高压釜并将二氧化硅浆料加入高压釜的内容物中。将高压釜关闭和在压力下采用搅拌 (700rpm) 加热到约 80℃ 下 30 分钟。将加热的混合物泵送入烧瓶并将固体在喷雾干燥器中在 100-300℃ 的温度下干燥。

将固体通过 1.3mm 模头板挤出和然后在 300℃ 下热处理 1 小时。获得的本体金属催化剂含有每克催化剂 0.53 克三氧化钼、0.27 克氧化镍和 0.20 克二氧化硅氧化物。

实施例 2. 原油原料与本体金属催化剂的接触。

将具有中心布置的热电偶套管的管式反应器装配热电偶以测量整个催化剂床层的温度。通过用催化剂和碳化硅 (20-格, Stanford Materials; Aliso Viejo, CA) 填充在热电偶套管和反应器内壁之间的空间而形成催化剂床层。据信这种碳化硅在此处所述的工艺条件下具有低的催化性能，如果催化性能存在的话。在将混合物放入反应器的接触区部分中之前将所有催化剂与等体积量的碳化硅混合。进入反应器的原油原料流是从反应器的顶部到反应器的底部。将碳化硅布置在反应器的底部以用作底部载体。

将底部催化剂/碳化硅混合物 (36cm³) 布置在碳化硅的顶部以形成底部接触区。如实施例 1 中所述制备底部催化剂。

将中间催化剂/碳化硅混合物 (30cm³) 布置在底部接触区的顶部以形成中间接触区。中间催化剂具有中值孔径为 220.5Å 的孔径分布，及孔径分布中总孔数的 66.7% 的孔径在中值孔径的 71.4Å 之内。中间催化剂包含每克催化剂 0.08 克钼和 0.023 克镍及余量是氧化铝载体。

将顶部催化剂/碳化硅混合物 (16cm³) 布置在中间催化剂的顶部以形成顶部接触区。顶部催化剂具有中值孔径为 117Å 的孔径分布，及孔径分布中总孔数的 66.7% 的孔径在中值孔径的 20Å 之内。顶部催化剂包含每克催化剂 0.04 克钼和 0.01 克镍及余量是氧化铝载体。

将碳化硅布置在顶部接触区的顶部以填充死区和用作预热区。将催

化剂床层载入包含相应于预热区、顶部、中间和底部接触区、和底部载体的五个加热区的 Lindberg 炉。

在如下条件下通过将氢气和包含每克原料 0.0165 克硫和 0.018 克二甲基二硫化物的原料引入接触区而预热(硫化)催化剂:提供到反应器的氢气与硫化原料的比例— $327 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ (2000 SCFB); $\text{LHSV}=1.5 \text{ h}^{-1}$; 和压力 4.2 MPa (614.7 psi)。在原料离开反应器的底部之后,升温情况如下:在 19.4°C /小时的速率下从环境温度到 135°C ,保持 10 小时,从 135°C 加热到 279°C ,保持 10 小时,增加压力到 6.31 MPa (914.7 psi),加热到 343°C ,保持 3 小时和冷却到 204°C 。在冷却之后,将原油原料(BC-10, 巴西)引入反应器的顶部。

将性能如表 1 所示的原油原料(沥青,加拿大)进料至反应器的顶部。原油原料流过反应器的预热区、顶部接触区、中间接触区、底部接触区和底部载体。在氢气存在下使原油原料与每种催化剂接触。接触条件如下:提供到反应器的氢气与原油原料的比例是 $656 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ (4000 SCFB), LHSV 是 0.2 h^{-1} 和压力是 13.8 MPa (2029.4 psi)。将三个接触区加热到 370°C (700°F) 和在 370°C 下保持 72 小时。然后将三个接触区的温度以 $5^\circ\text{C}/\text{天}$ 的速率增加到 390°C (734°F) 直到温度达到 420°C (788°F),然后在 420°C (734°F) 下保持约 400 小时。

总产品(即原油产品和气体)离开催化剂床层。将总产品引入气液相分离器。在气液分离器中,将总产品分离成原油产品和气体。由质量流量控制器测量进入系统的气体输入。将离开系统的气体冷却到足以从气体脱除碳数为至少 5 的任何液体组分的温度。使用湿测试仪测量分离的气体。定期分析原油产品以确定原油产品的组分的重量百分比。

原油产品性能总结于表 1。

表 1

性能	原油原料	原油产品
TAN	1.17	≤ 0.05
API 比重	9.9	24.3
15.56℃ (60°F) 下的密度, g/cm ³	1.0006	0.9084
氢, wt%	10.6	11.9
碳, wt%	84.63	87.26
硫, wt%	3.9	0.37
氧, wt%	0.4	0.18
氮, wt%	0.37	0.23
镍, ppmw	53	3.1
钒, ppmw	122	1.8
铁, ppmw	2.4	
微残碳, wt%	13.9	4.2
C ₅ 沥青质, wt%	15	2.0
石脑油, wt%	0	7.7
馏出物, wt%	10	33.4
VGO, wt%	36.2	45.7
渣油, wt%	53.8	13.2
37.8℃ (100°F) 下的粘度, cSt	14190	23.1

如表 1 所示, 原油产品含有每克原油产品 0.0023 克氮、0.042 克 MCR 和 0.02 克 C₅ 沥青质。

实施例 2 表明在受控接触条件下使原油原料与一种或多种催化剂接触产生包含原油产品的总产品。至少一种催化剂含有至少 0.3 克第 5-10 列金属和包含粘结剂。原油产品相对于原油原料具有降低的 MCR、降低的 Ni/V/Fe 含量、降低的硫含量、降低的氮含量、降低的 C₅ 沥青质和降低的氧含量。

实施例 3. 原油原料和作为浆料的催化剂的接触。 在一些实施方案中, 可以将本申请中描述的本体金属催化剂和/或其它催化剂 (每 100 克原油原料 0.0001-5 克或约 0.02-4 克催化剂) 利用原油原料形成浆料和在如下条件下反应一定时间: 约 85-425℃ (约 185-797°F) 的温度、约 0.5-10 MPa 的压力和约 16-1600 Nm³/m³ 的氢源与原油原料的比例。在产生原油产品的足够反应时间之后, 使用分离设备如过滤器和/或离心机

将原油产品与催化剂和/或残余原油原料分离。原油产品可具有改变的 TAN、铁、镍和/或钒含量、相对于原油原料的 MCR 含量降低的 MCR 含量、和相对于原油原料的 C_5 沥青质含量降低的 C_5 沥青质含量。

考虑到上述描述，本发明各方面的进一步改进和替代实施方案对本领域技术人员是明显的。因此，所述描述仅为说明性的和其目的在于教导本领域技术人员实施本发明的通用方式。应理解在此给出和描述的本发明形式仅为实施方案的实施例。可以取代在此说明和描述的那些元件和材料，可以将部件和工艺逆转及本发明的某些特征可以独立地采用，在得益于本发明的描述之后，这对本领域技术人员是明显的。可以改变此处描述的要素而不背离如下权利要求描述的本发明的精神和范围。

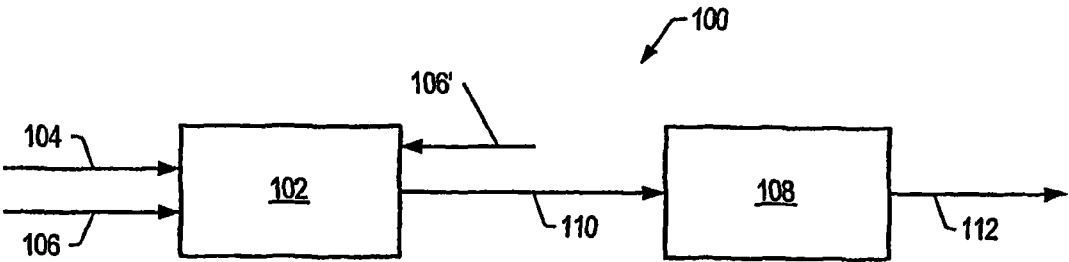


图 1

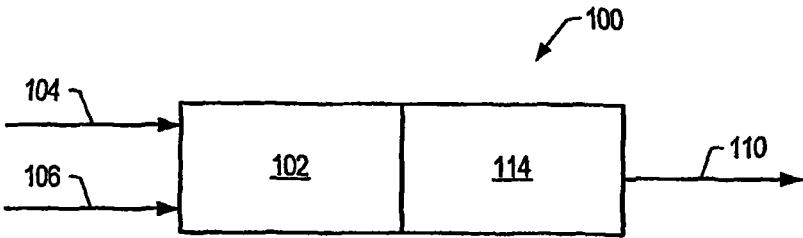


图 2A

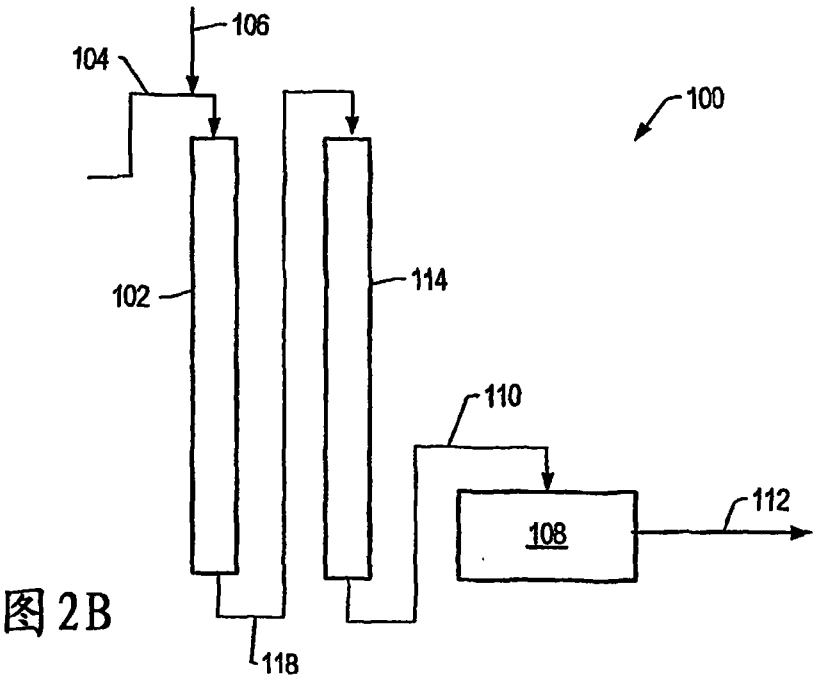


图 2B

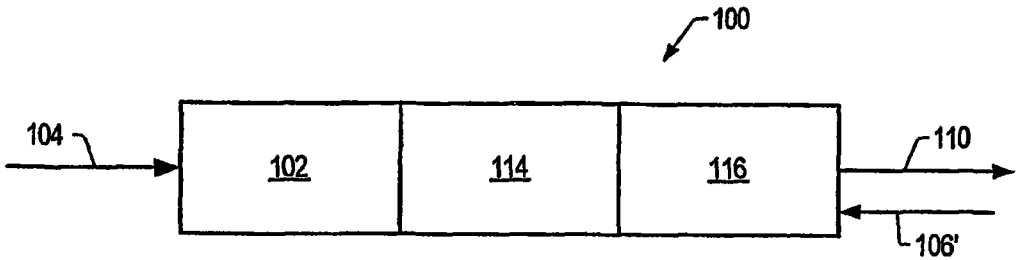


图 3A

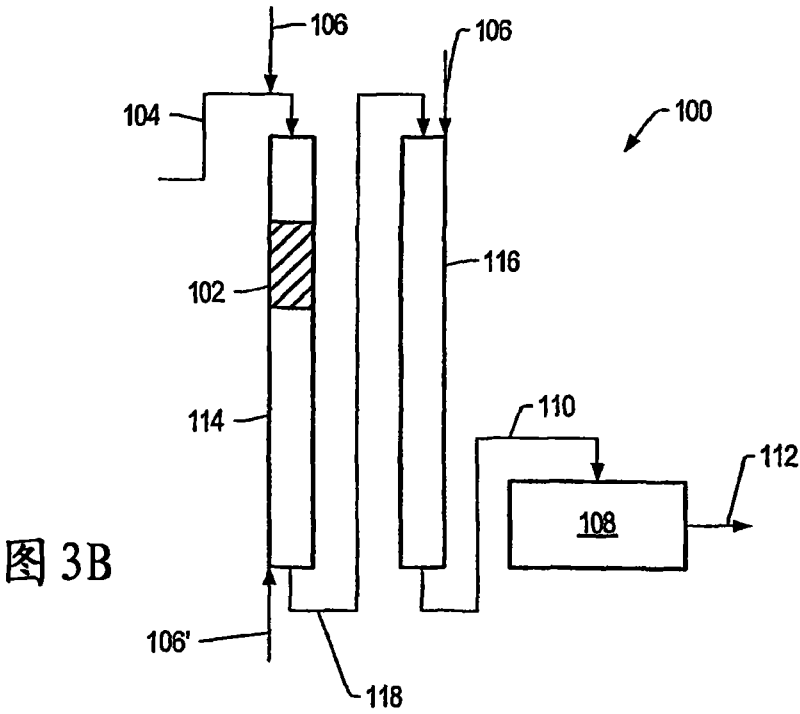


图 3B

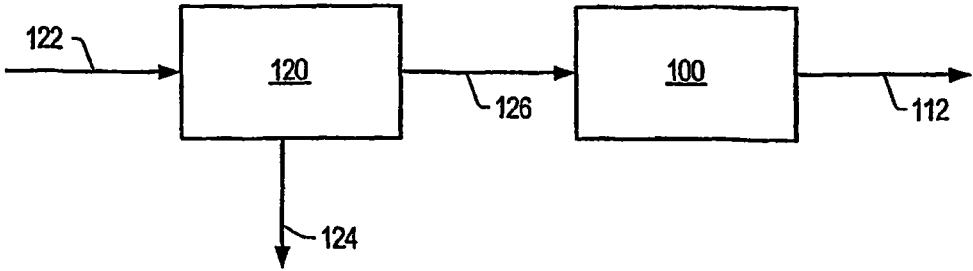


图 4

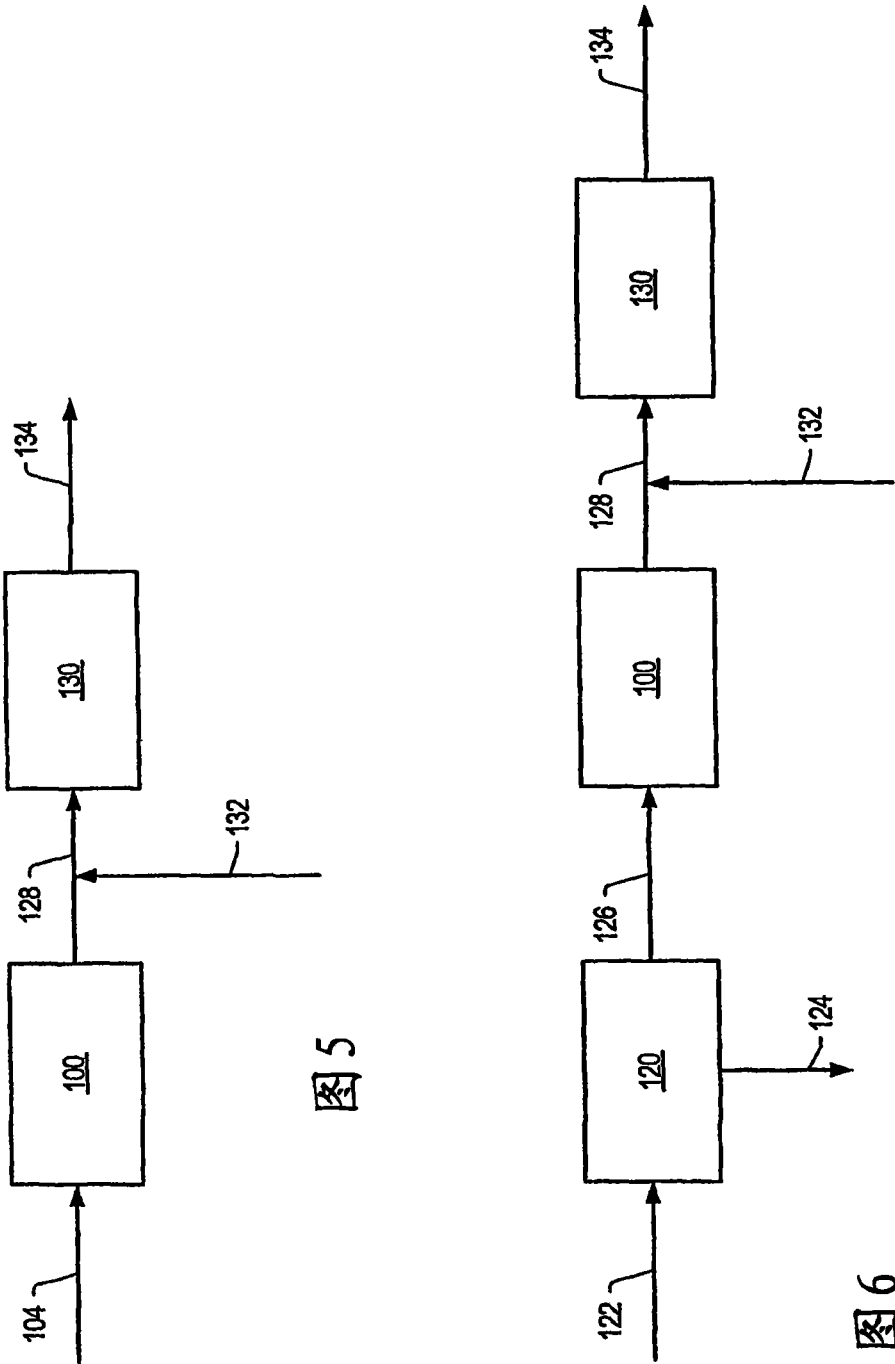


图 5

图 6