

[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 200580020106.7

[51] Int. Cl.

C10G 65/12 (2006.01)

B01J 35/10 (2006.01)

B01J 23/85 (2006.01)

B01J 35/00 (2006.01)

B01J 21/12 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 7 月 11 日

[11] 公开号 CN 1997724A

[22] 申请日 2005.6.14

[21] 申请号 200580020106.7

[30] 优先权

[32] 2004.6.17 [33] US [31] 60/580,607

[86] 国际申请 PCT/US2005/021149 2005.6.14

[87] 国际公布 WO2006/009742 英 2006.1.26

[85] 进入国家阶段日期 2006.12.18

[71] 申请人 埃克森美孚研究工程公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 丰岛启志 阿部聪

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司

代理人 郭国清 樊卫民

权利要求书 3 页 说明书 23 页

[54] 发明名称

催化剂组合物和重质烃油的两步加氢处理方法

[57] 摘要

公开了一种加氢处理重质烃油的方法，包括在含催化剂(1)的第一反应区中，在氢存在下，使重质烃油与具有特定比表面积和孔径分布的催化剂(1)接触的第一加氢处理步骤，和在含催化剂(2)的第二反应区，在氢存在下，使用由第一反应区获得的加氢处理油与具有特定比表面积和孔径分布的催化剂(2)接触的第二加氢处理步骤。所述方法的改进在于减少或者抑制沉积物形成，同时高度加氢处理含大量杂质比如硫，微量炭渣(MCR)，金属，氮和沥青烯的重质烃油，尤其是含大量重质减压渣油的重油，以充分除去杂质。

1. 一种加氢处理重质烃油的方法，包括：

(a) 在第一加氢处理步骤中使重质烃油在催化有效量的第一催化剂存在下与氢接触，所述的第一催化剂具有加氢裂化重质烃油中沥青烯的活性，以生产加氢处理的具有比所述重质原料更少的沥青烯的重质烃油，和

(b) 在第二独立选择的具有加氢脱硫加氢处理过的重质原料的活性的催化剂存在下，使所述加氢处理过的重质烃油与氢接触；

其中

(i) 第二催化剂是负载催化剂，其中载体含基于载体总重量 2wt%-40wt%的二氧化硅，

(ii) 第二催化剂的特征在于，在峰位直径 40Å-200Å 范围内的第一峰的孔径分布，其中第一峰代表总共占催化剂总孔体积的 35%-90%的孔，和

(iii) 峰位 $\pm 20\text{\AA}$ 直径范围内的第一峰的孔占直径范围在 40-200Å 内的孔体积的至少 50%。

2. 一种复合催化剂，包括：

第一催化剂和第二催化剂，其中

(a) 第一催化剂包括多孔无机载体，所述无机载体负载有 7-20wt%至少一种周期表 VI(b)族金属的氧化物，和 0.5-6wt%的至少一种周期表 VIII 族金属的氧化物；所述重量百分数基于催化剂的重量；

(b) 第二催化剂是负载催化剂，其中载体含基于载体总重量 2wt%-40wt%的二氧化硅；

(c) 第二催化剂的特征在于具有峰位在直径 40Å-200Å 范围内的第一峰的孔径分布，其中第一峰代表总共占催化剂总孔体积的 35%-90%的孔，和

(d) 峰位 $\pm 20\text{\AA}$ 直径范围内的第一峰的孔占直径范围在 40-200Å 内的孔体积的至少 50%。

3. 权利要求 1 的方法，其中第一催化剂包括负载有 7-20wt%至少一种周期表 VI(b)族金属的氧化物，和 0.5-6wt%的至少一种周期表 VIII 族金属的氧化物的多孔无机载体；所述重量百分数基于催化剂的重量。

4. 前述任一权利要求的方法，其中第一催化剂的特征在于，(a)比表面积为 $100-180\text{m}^2/\text{g}$ ，(b)总孔体积至少为 0.55ml/g 。

5. 前述任一权利要求的方法，其中第一催化剂的特征在于，其孔径分布中，直径至少为 $200\text{\AA}$ 的孔的体积比例基于总孔体积至少为 50%，和其中直径至少为 $2000\text{\AA}$ 的孔体积的比例基于总孔体积为 10%-30%。

6. 前述任一权利要求的方法，其中第二催化剂包括 5-30wt%至少一种周期表 VI(b)族金属的氧化物，和 0.5-30wt%的至少一种周期表 VIII 族金属的氧化物；所述 VI(b)族和 VIII 族金属氧化物的重量百分数基于催化剂重量。

7. 前述任一权利要求的方法，其中第二催化剂的特征在于比表面积为 $150-400\text{m}^2/\text{g}$ ，总孔体积为 $0.3-1.2\text{ml/g}$ 。

8. 前述任一权利要求的方法，其中第二催化剂的特征在于，其孔径分布中：

第二峰代表直径范围为 $200\text{\AA}-2000\text{\AA}$ 的孔；

直径范围为 $200\text{\AA}-1000\text{\AA}$ 的孔，其中直径范围在 $200\text{\AA}-1000\text{\AA}$ 范围内的孔占所述催化剂总孔体积的 10%-60%；且

其中直径至少为 $1000\text{\AA}$ 的孔占催化剂总孔体积的 20%或更少，其中催化剂的平均孔径为 $70-180\text{\AA}$ 。

9. 前述任一权利要求的方法，其中在第一和第二反应区中，在 $350^\circ\text{C}-450^\circ\text{C}$ 的温度下和 $5-25\text{MPa}$ 的压力下进行所述加氢处理。

10. 前述任一权利要求的方法，其中所述重质烃油作为沸腾床与加氢处理催化剂接触。

11. 前述任一权利要求的方法，其中所述原料是含 30wt%或更多沸点大于 538℃组分的常压渣油。

12. 前述任一权利要求的方法，其中所述原料是含 60wt%或更多沸点大于 538℃组分的减压渣油。

催化剂组合物和重质烃油的两步加氢处理方法

发明领域

本发明涉及一种加氢处理重质烃油的方法。更具体的，本发明涉及使用独立选择的催化剂的组合来加工重油比如减压渣油的方法。

发明背景

常压渣油(“AR”)是包含 30wt%或更多具有 540℃和更高的常压沸点的这类物质的重油。减压渣油(“VR”)是包含 60wt%或更多这类物质的重油。这样的重油可以进行加氢处理以除去杂质比如硫，以转化为有价值的轻油。通常，利用加氢处理除去微量的残炭(“MCR”), 硫，不同的金属，氮和沥青烯。

沥青烯是缩合的芳香类物质的聚集体，其可溶解或者悬浮在重油中。如果沥青烯在加氢处理期间被过分裂化，裂化的片段发生内聚形成粒状物质，例如淤泥和/或沉积物(sediment)。

沉积物是可根据 ShellHot Filtration Solid Test (SHFST) (参见 van Kerkvoort et al., J. Ins. Pet., 37 pages 596-604 (1951)), 通过测试样品而测定的沉着物。沉积物通常包括常压沸点为 340℃或更高的物质，并且在炼制过程中当从闪蒸罐塔底产物中收集时，基于塔底产物的重量占 0.19-1wt%。在炼油期间沉积物可以沉降在设备比如热交换器，反应器和下游的过滤器中，会不希望地限制流动。

特别是在包含大量减压渣油的重油的加氢处理中，将形成更大量的沉积物，因此，希望改善加氢处理催化剂和加氢处理方法以实现所需水平的杂质去除，同时保持尽可能低的沉积物形成。

在重烃加氢处理中,已知(即常规)如果以组合方式使用具有不同作用的催化剂,则相对于单独催化剂所显示出的特性而言,它们能够表现出改进的特性。当将具有特定孔径大小的独立选择的催化剂组合物用于两段式加氢转化法中时,包含重质馏分的减压渣油可以被高度氢化处理产生具有经济上高附加值的轻油,同时抑制沉积物的产生。

因此,常规的重油加工通常包括两个催化步骤。在第一步中,使用具有裂解沥青烯的活性和任选的去除金属的活性的催化剂,以减少沥青烯含量而抑制沉积物的形成。第二步骤(最终的步骤)使用具有高脱硫活性的催化剂加氢脱硫第一步的产物,以产生脱硫的油。

例如,JP7-65055B(“055”公报)公开了一种至少在两步内转化包含硫杂质和金属杂质的烃油重质部分的加氢处理方法。该技术涉及加氢处理方法,所述方法在第一步中使用包含 0.1-5wt%用于加氢脱金属的金属氧化物的催化剂,随后在第二步中使用包含 7-30wt%的金属氧化物的加氢脱硫催化剂。在该方法的情况下,据称在第一步骤中进行脱金属和加氢裂化,在第二步中通过脱硫作用加工渣油是有益的。所述文献中公开了这样的催化剂组合物,其中第一步催化剂具有“海胆”结构,第二步催化剂为氧化铝内聚状态。然而,因为第一步中所用的催化剂量少,所以尽管改进了第一步骤中要求的脱金属作用,但却降低了脱硫作用和氢化作用。因此,在第二步骤中,因为需要高的脱硫作用,所以与第一步相比使用更大量的催化剂。因为在第二步骤中需要高的脱硫作用,所以采用导致更高的裂解速率的更高的温度,从而,沥青烯产生沉淀。

专利申请 JP8-325580A,(“580”公报)公开了一种催化加氢转化重质原料的方法。所述'550 文献公开了一种使用第一步骤催化剂的方法,所述催化剂中的载体材料选自氧化铝,二氧化硅及其组合物,,二氧化硅所述载体材料负载有总共 2-25wt%的选自镉,铬,钴,铁,钼,镍,锡,钨,及其组合的活性金属的氧化物。第一步骤中的反应条件

包括反应温度为 438°C - 468°C , 氢分压为 $105\text{-}245\text{kg/cm}^2$, 空速为 $0.3\text{-}1.0(\text{Vf/hr/Vr})$ 。第二步骤中使用类似的催化剂, 其中反应条件包括反应温度为 371°C - 427°C , 氢分压为 $105\text{-}245\text{kg/cm}^2$, 空速为 $0.1\text{-}0.8(\text{Vf/hr/Vr})$ 。

所述'580 专利申请公开了一种用于重烃改质升级的改进的催化加氢转化法(即 H-OilTM, 可以从 AXENS 获得)。所述改进借助于再循环解决了催化剂的有效利用, 产品质量, 和未反应的残余物的处理问题。所述的'580 专利公开了第一步骤中的更高反应温度和更低的催化剂活性, 和第二步骤中的更低反应温度和更高的催化剂活性。不利的是, 第一步中的高温反应会导致沥青烯和分子碎片比如石油的热缩合。这样的沥青烯和树脂可导致第二段催化剂不希望的焦化。此外, 根据'580 的公开, 第二段催化剂不是非常适用于防止在第二步骤中形成的沥青烯的内聚和沉淀。

专利申请 JP6-53875B, ("875" 公报)同样涉及多步的催化重烃转化方法。在第一步骤中, 在反应温度为 415°C - 455°C , 氢分压为 $70\text{-}211\text{kg/cm}^2$, 和空速为 $0.2\text{-}2.0(\text{Vf/hr/Vr})$ 下操作固定床或者沸腾床反应器。在第二步骤中, 在反应温度为 415°C - 455°C , 氢分压为 $70\text{-}211\text{kg/cm}^2$, 和空速为 $0.2\text{-}2.0(\text{Vf/hr/Vr})$ 下使用沸腾床反应器。所述催化剂载体包含氧化铝, 二氧化硅和其混合物。在所述载体上存在选自镉, 铬, 钴, 铁, 钼, 镍, 锡, 钨, 和其混合物的催化活性金属的氧化物。

所述'875 专利公开了再循环减压渣油以实现高的裂解速率, 没有考虑沥青烯的内聚。公开了对高度裂解速率操作的不利因素。第一段的目的是催化脱金属, 而非防止沥青烯的沉淀。

因此, 本领域存在对可抑制对重油加氢裂化操作有害的沉积物形成, 同时可实现足够水平的脱硫和裂解的重烃加氢转化法的需要。

同样需要一种利用催化剂的组合物对包含大量杂质比如硫，微量残炭(“MCR”)，金属，氮和沥青烯的重质烃油进行加氢处理的有效加氢处理方法。

还需要一种具有改进的沥青烯裂解的加氢转化工艺，和催化剂的组合物，其在能够生产高脱硫油的同时减少沉积物形成并增加转化率。

发明内容

在一个实施方式中，本发明涉及两步的重油催化加氢裂化方法。具有特定孔径分布的第一催化剂用于第一反应步骤(或者段或者区)中以减少重质烃油中的杂质。在第一步骤中除去金属和有效去除沥青烯可有效防止沥青烯的沉淀。在第二反应阶段(或者段或者区)中，使用独立选择的、具有不同于第一反应区第一催化剂的催化剂组成和孔径分布的第二催化剂，以在更大程度地脱硫和氢化的同时抑制由于沥青烯沉淀形成的沉积物。

本发明部分地基于如下的发现：(i)当将具有特定孔径分布的催化剂用于第一反应区时，和(ii)当将具有不同于用于第一反应区催化剂的催化剂组成和孔径分布的催化剂用于第二反应区时，则所述催化剂组合物可提供更稳定的运行或者沥青烯沉淀减少的工艺。此外，在第一和第二区域使用独立选择的催化剂会导致在工艺中产生更大程度的脱硫和氢化，和较少的沉积物形成。

更具体的，在两步重质烃油改质升级工艺中，在第一反应区中提供具有特定孔径分布的催化剂以有效裂化重质烃油原料中的沥青烯。在没有该裂解的情况下，所述沥青烯将形成沉积物。除沥青烯裂解之外，在第一阶段中发生中等程度的原料氢化。然后将来自第一阶段的流出物导入第二反应步骤中，其中利用具有用于改进脱硫特性的催化剂组成和孔径分布的催化剂，用于油的脱硫和用于抑制沉积物的形成。

在第一反应阶段中沥青烯的大量去除使得可以在第二反应阶段中更大量地去除硫，并抑制在所述催化剂上产生不希望的焦炭沉积，否则所述的焦炭沉积将导致催化剂性能的下降。

在一个实施方式中，提供了一种加氢处理重质烃油的方法，包括：在加氢处理装置的第一反应区中，在氢存在下，使重质烃油与第一催化剂(“催化剂(I)”)接触的第一加氢处理步骤，和

在第二反应区中，在氢存在下，使在所述的第一反应区中获得的加氢处理的油与独立选择的第二催化剂(“催化剂(2)”)接触的第二加氢处理步骤。

催化剂(1)是加氢处理催化剂，其中基于催化剂重量，多孔的无机载体〔carrier〕(同样称作“载体〔support〕”)分别负载有 7-20wt%的周期表 VI(b)族金属的氧化物，和 0.5-6wt%的元素周期表(Sargent-Welch Scientific Company, No.S-18806, 1968; “周期表”)VIII 族金属的氧化物；所述的催化剂(a)比表面积为 100-180m²/g，(b)总的孔体积为 0.55ml/g 或更高，和(c)这样的孔径分布，其中(i)基于总的孔体积，直径为 200Å 和更大的孔的体积比例为 50%或更高，和(ii)基于总的孔体积，直径为 2000Å 和更大的孔的体积比例是 10-30%。所述孔径分布比如通过压汞法确定。

催化剂(2)是加氢处理催化剂，其具有二氧化硅-氧化铝类型的载体〔carrier〕(或者载体〔support〕)，比如在氧化铝表面形成二氧化硅层的那些。基于载体总重量所述载体包含 2-40wt%的二氧化硅。分别基于催化剂重量，所述载体负载有 7-20wt%的周期表 VI(b)族金属的氧化物，和 0.5-6wt%的周期表 VIII 族金属的氧化物。所述催化剂的比表面积为 150-400m²/g，总孔体积为 0.3-1.2ml/g。通过比如压汞法测定的孔径分布应使得所述催化剂的孔径分布的第一峰在直径 40Å-200Å 的范围，其比例为总孔体积的 35%-90%，所述孔径分布的第二峰在 200Å-2000Å 的范围内。所述催化剂包含的直径为 200Å-1000Å 的孔占总孔体积的

10%-60%，和直径为 1000Å 或者更大的孔占所述总孔体积的 20%或更小的体积；对应于直径范围为 40Å-200Å 第一峰位置的 $\pm 20\text{\AA}$ 的孔径范围的孔体积，是直径范围为 40Å-200Å 孔体积的 50%或更高。所述催化剂的平均孔径为 70Å-180Å。

在一个实施方式中，在第一和第二反应区中，所述加氢处理在 350℃-450℃温度和 5-25MPa 的压力下进行，而且所述重质烃油作为流化床与加氢处理催化剂接触。

在一个实施方式中，加入第一步中的原料包含 30wt%或更多的常压渣油(AR)，和/或包含 60wt%或更多的沸点例如为 538℃和更高的组分的减压渣油(VR)。这样的原料通常称作重质烃油。

本发明的详细说明

在一个实施方式中，本发明涉及催化加工重油比如减压渣油的两段工艺。第一和第二段的催化剂是独立选择的。

更特别，本发明涉及一种加氢处理包含杂质比如硫，金属和沥青烯的重质烃油的方法。可实现原料加氢脱硫(“HDS”)，原料加氢脱金属(“HDM”)，和从原料中去除沥青烯，同时在氢化期间抑制热交换器中的沉积物形成。所述工艺可有效生产轻油产品。

所述工艺对于加氢处理包含大量杂质比如硫，MCR，金属，氮和沥青烯的重质烃油，尤其是包含 80%或更高的减压渣油馏分的重油是有效的，同时可抑制由于例如沥青烯内聚而导致的沉积物形成。

第一和第二反应区催化剂

用于第一反应区的加氢处理催化剂(即催化剂(I))和用于第二反应区的加氢处理催化剂(即催化剂(2))是包括具有氢化和/或加氢裂化活性的金属氧化物和载体(同样称作“载体”)的催化组合物，所述载体负载有催化组合物。

用于催化组合物的金属物质选自一种或多种周期表 VI(b)族金属的氧化物和/或一种或多种周期表 VIII 族金属的氧化物。

VI(b) 族和 VIII 族同样分别对应于 IUPAC 周期表 18-族长形式的 6 族和 8-10 族(参见,例如, the "MERCK INDEX, S. Budavari (ed.); Merck & Co., Inc., 1966)。

VIII 族金属至少是一种选自铁, 钴和镍的元素。钴或者镍是优选的, 镍是更优选的。VI(b)族金属至少是选自铬, 钼, 和钨的一种元素。钼是优选的。

基于各完整催化剂的重量(100wt%), 各个金属氧化物的负载量如下所述。

负载于催化剂(1)上的 VI(b)族金属氧化物的量为 7wt%-20wt%, 优选为 8wt%-16wt%。对于催化剂(2), 负载于催化剂(2)上的 VI(b)族金属氧化物的量为 5wt%-30wt%, 优选 8wt%-25wt%。已经发现对于催化剂(1)和催化剂(2), 这些金属负载量代表了催化活性和沉积物形成之间最好的平衡。

通常负载于催化剂(1)载体上的 VIII 族金属氧化物的量为 0.5wt%-6wt%, 优选 1wt%-5wt%。对于催化剂(2), 负载的 VIII 族金属氧化物量为 0.5wt%-30wt%, 优选 1wt%-10wt%。这些金属负载量代表了催化剂(1)和催化剂(2)的催化活性和沉积物形成之间最好的平衡。

用于所述催化剂的载体(同样本领域的普通技术人员也称作为“载体”(supports))描述如下。

催化剂(1)负载于多孔无机氧化物载体上, 所述的载体通常包括一

种或多种氧化铝，二氧化硅，二氧化硅-氧化铝，在其中二氧化硅-分散有二氧化硅-氧化铝的氧化铝，二氧化硅涂敷的氧化铝，氧化镁，氧化锆，氧化硼（boria）和二氧化钛及这些氧化物混合物。优选载体包含 80%的氧化铝，更优选至少 90%，更优选至少 95%。优选载体基本上由氧化铝组成，措辞“基本上由...组成”意指可以存在微量的其它组分，只要它们不会本质上影响所述催化剂的特性。通常，可以使用通过铝酸钠和硫酸铝共沉淀得到的多孔氧化铝。在这种情况下干燥、挤出和焙烧获得的凝胶(假勃姆石)，得到氧化铝载体。

所述催化剂载体(2)优选负载于包含 20wt%-40wt%二氧化硅的二氧化硅-氧化铝载体上。如所已知的，可以在一种方法中通过控制条件和操作获得二氧化硅-氧化铝，该方法中预先制备二氧化硅水合物凝胶和氧化铝水合物凝胶。混合所述凝胶，并将碱性的或者酸性物质加入到均匀混合的含有水可溶性铝化合物和水可溶性硅化合物的溶液中，以共沉淀这些化合物。在一个实施方式中，形成氧化铝水合物凝胶，然后将二氧化硅水合物凝胶沉淀在氧化铝水合物凝胶上。

通过例如记载于日本专利公开 No.H2-237640 中的 ^{29}Si -NMR 测量方法，通过观察二氧化硅和氧化铝之间的结合情况测定在氧化铝上的二氧化硅分散体。

催化剂(1)和催化剂(2)可以如下制备。

首先，将铝酸钠，氢氧化铵，氢氧化钠等的碱溶液置于含有自来水(任选加热)的容器中，然后将硫酸铝，硝酸铝等的酸性铝溶液加入水中。

碱金属硅酸盐，四烷氧基硅烷，原硅酸酯等，可以用作二氧化硅源制备催化剂(2)的载体。优选使用硅酸钠(例如水玻璃)作为碱金属硅酸盐，其中 Na_2O 与 SiO_2 的摩尔比为 1-2 到 1-4。

混合溶液的氢离子浓度(pH)随反应进行而变化。优选,当酸性铝溶液加入完成时,pH是7-9,而且对于催化剂(1)的混合温度为70℃-85℃,对于催化剂(2)为55℃-70℃。优选保留时间为0.5-1.5小时,更优选40-80分钟,以得到希望的氧化铝水合物凝胶或者二氧化硅-氧化铝凝胶。

在所述氧化铝水合物凝胶或者二氧化硅-氧化铝凝胶从溶液中分离之后,例如通过常规的自来水(任选加热)洗涤,除去凝胶中的杂质。

然后使用例如捏和机捏制凝胶以改善凝胶的可塑性,然后使用挤出机挤出为所需的形式。优选挤出为所需的形式之后负载金属组分。所述粒子可具有常规的形状和大小,即本领域熟知的那些。例如,所述粒子可以是圆球形的,圆柱的,或者多叶形,直径范围为0.5毫米-10毫米。直径为0.5毫米-3毫米,优选0.7毫米-1.2毫米,例如0.9毫米-1.1毫米,和长度2毫米-10毫米,例如2.5毫米-4.5毫米的粒子是优选的。圆柱的粒子优选用于沸腾床操作。

最后,干燥和焙烧挤出的氧化铝凝胶颗粒或者二氧化硅-氧化铝凝胶颗粒。所述干燥处理在室温-200℃下,在空气存在下进行,所述焙烧处理在300-950℃,优选600-900℃下,在空气存在下进行30分钟-2小时。在焙烧处理期间,也可以引入水蒸气以控制氧化铝微晶或者二氧化硅-氧化铝颗粒的生长。

以上生产方法可以提供具有所需表面积和孔径分布的所需的氧化铝载体或者二氧化硅-氧化铝载体。在捏制和挤出期间,酸比如硝酸,乙酸或者蚁酸可以作为挤出助剂加入,或者加入水调整所述氧化铝凝胶或者二氧化硅-氧化铝凝胶的水含量以充分地调节孔径分布。

在一个实施方式中,催化剂(1)的氧化铝载体的比表面积为

100m²/g-200m²/g, 优选 130m²/g-190m²/g, 总孔体积为 0.55ml/g-1.2ml/g, 优选 0.7ml/g-1.1ml/g。

在一个实施方式中, 催化剂(2)的二氧化硅-氧化铝载体的比表面积为 150m²/g-400m²/g, 优选 160m²/g-370m²/g, 总孔体积为 0.3ml/g-1.2ml/g, 优选 0.35ml/g-0.95ml/g。催化剂(2)的二氧化硅-氧化铝载体中的二氧化硅含量基于载体物质的重量(100wt%)为 2.0wt%-40.0wt%, 优选 5.0wt%-25.0wt%。

以下方法描述使用如上所述制备的载体制备成品催化剂的方法。所述方法适用于催化剂(1)和催化剂(2)。

碱或者酸性金属盐类可以用作金属前体。使用比如浸没, 浸渍和吸附平衡方法, 将由金属盐类的水溶液制成的浸渍液负载到催化剂(1)或者催化剂(2)的载体上。例如, 包含两种或三种金属盐的混合水溶液可以同时浸渍到所述载体上, 或者可以顺序浸渍金属盐水溶液。为稳定浸渍溶液, 优选加入少量氨水, 过氧化氢水, 葡糖酸, 酒石酸, 柠檬酸, 苹果酸或者 EDTA(乙二胺四乙酸)等等。

对于 VIII 族金属, 可以使用氧化物, 氢氧化物, 碳酸盐, 硝酸盐, 氯化物, 和/或有机酸盐的金属水溶液。金属碳酸盐和硝酸盐是优选的。例如, 在硝酸镍水溶液情况下, 可以使用 10wt%-40wt%的水溶液, 优选使用 25wt%的水溶液。对于 VI 族金属, 氧化物, 铵盐, 钠盐等可以用作原料; 水可溶的铵盐和钠盐是优选的。例如, 在水可溶的钼酸铵情况下, 可以使用 10wt%-25wt%的水溶液; 优选使用 15wt%的水溶液。

可以使用以上提到的水溶液, 将金属盐的水溶液浸渍在载体中 30-60 分钟, 然后所述载体可以在环境温度和 200℃之间, 在流动空气中干燥 0.5 小时-16 小时。然后可将所述催化剂在 200℃-800℃, 优选

450°C-650°C在流动空气中焙烧 1-3 小时。

为在所述工艺中产生更好的性能，催化剂(1)和催化剂(2)应该具有以下所需的表面积和孔径分布。

所述催化剂(1)的所需的表面积为 $100\text{m}^2/\text{g}$ - $180\text{m}^2/\text{g}$ ，优选 $150\text{m}^2/\text{g}$ - $170\text{m}^2/\text{g}$ 。可以使用大于 $180\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积，尽管更高的表面积可以增加加氢活性，但会增加沉积。

所述催化剂(2)的希望的表面积为 $150\text{m}^2/\text{g}$ - $400\text{m}^2/\text{g}$ ，优选 $160\text{m}^2/\text{g}$ - $370\text{m}^2/\text{g}$ 。

可以通过基于氮(N_2)吸附作用的 BET 法测定所需的表面积。

催化剂(1)的总孔体积(通过压汞法测定)为 0.55ml/g 或更高，优选 0.6ml/g - 1.2ml/g ，更优选 0.6ml/g - 1.1ml/g ，最优选 0.6ml/g - 0.9ml/g 。催化剂(2)的总孔体积为 0.3ml/g - 1.2ml/g 或更高，优选 0.35ml/g - 0.95ml/g 。当总孔体积为 0.3ml/g 或更小时，催化性能降低。总孔体积为 1.2ml/g 或更高，则会不希望地影响所述催化剂的机械强度。

例如使用水银孔隙度测量仪器比如 Micrometrics 生产的“Auto Pore IITM”以 140° 的接触角和 480dyn/cm 的表面张力，利用压汞法测量孔体积。

对于催化剂(1)，基于总孔体积，直径为 $200\text{\AA}$ 及更大的孔的体积比例为 50%或更高，优选 60%-80%(在本说明书中，符号 $\text{\AA}$ 表示埃； $1\text{\AA}=10^{-10}\text{m}$)。如果直径为 $200\text{\AA}$ 及更大的孔的体积比例基于总孔体积小于 50%，则催化性能下降，尤其是沥青烯裂解性能，会不利地影响对沉积物形成的抑制。

对于基础载体(即,尚未负载催化金属氧化物),总孔体积的比例基于总孔体积为 43%或更高,优选 47%-70%。

在催化剂(1)的实施方式中,直径为 2000Å 及更大的孔的体积比例基于总孔体积为 10%-30%。如果该比例小于 10%,在反应器最后出口处的沥青烯去除性能可能下降,这会引起沉积物形成的增加。如果所述比例大于 30%,所述催化剂的机械强度会受到不利的影响。优选,直径为 10,000Å 及更大的孔的体积比例基于总孔体积为 0%-1%。

特别是在待加工的原料包含大量减压渣油的情况下,例如多于 30%,尤其是多于 60%,优选催化剂(1)的直径为 100-1200Å 孔的总体积比例基于总孔体积为 82%或更小,更优选 80%或更小。如果所述比例大于 82%,则直径为 2000Å 及更大的孔的总体积比例减少,导致额外的重馏分向第一反应区催化剂孔中的不充分扩散。这随后又导致减压渣油馏分裂解速率的下降。

对于催化剂(1),直径为 500-1500Å 的孔的总体积优选小于 0.2ml/g。当这样的孔的总体积大于 0.2ml/g 时,催化性能和催化剂寿命受到不利的影响。同样优选所述孔径分布使得直径为 100Å 及更小的孔体积比例基于总孔体积为 25%或更小。大于 25%的比例会导致沉积物形成的增加。

对于催化剂(2),优选在 40Å-200Å 的直径范围内具有孔径分布的第一峰,基于总孔体积,所述的峰代表的孔体积为 35%-90%,优选 40%-80%。在 200Å 或者更大的直径范围内的第一峰由于比表面积的减少,会导致活性的减少。第一峰值(存在于 40Å-200Å 的直径范围内)可以具有两个或多个局部最大值,即它不必是单峰。小于 35%的孔体积导致大孔区域的增加,这将导致催化剂机械性损失。当孔体积大于 90%时,催化活性受到不利的影响。

除第一峰值之外，催化剂(2)的孔径分布可具有在 200Å-1000Å 直径范围内的第二峰，基于总孔体积，这样的孔体积比例为 10%-60%，更优选 20%-50%。尽管不希望被任何理论或者模型束缚，认为在所述孔径分布中的第二峰的存在导致大分子的物质，比如沥青烯和树脂的选择加氢裂化其反过来导致沉积物形成的减少。

对于催化剂(2)，孔径为 1000Å 或者更大的孔的体积比例基于总孔体积控制为 20%或更小，优选 15%或更小。当孔径为 1000Å 或者更大的孔的体积比例大于 20%时，则很难防止催化剂强度的劣化。

如所讨论的，催化剂(2)的特征在峰位 40Å-200Å 直径范围内的第一峰的孔径分布，其中第一峰值代表的孔总共占催化剂总的孔体积 35%-90%。优选在峰位 $\pm 20\text{\AA}$ 的直径范围内的第一峰的孔至少占位于 40-200Å 直径范围内的峰的孔体积的 50%。优选，在峰位 $\pm 10\text{\AA}$ 直径范围的第一峰的孔至少占直径范围为 40-200Å 的孔体积的 30%。

这样的孔的特性表明孔体积分布与在 40Å-200Å 直径范围内的第一峰关系如下：，即均匀的孔存在于具有对应于峰位的直径的孔的周围。第一峰的半值宽优选为 70Å 或更小，更优选 50Å 或更小。当对应于第一峰位置的、孔径范围为 $\pm 20\text{\AA}$ 的孔体积显著小于 50%时，不适当直径的孔的过多增加会导致强度劣化，并产生 ΔP ，由于催化剂粉碎而淤塞。当峰具有局部最大值时，利用对应于较大值的孔径来计算孔径为 $\pm 20\text{\AA}$ ，或者优选 $\pm 10\text{\AA}$ 的孔体积。

催化剂(2)应该具有的平均孔径为 70Å-180Å，优选 75Å-175Å。小于 70Å 的孔径会阻止重油在催化剂孔中的扩散，导致加氢处理的困难。当平均孔径大于 180Å 时，具有第一和第二峰的孔体积的不平衡会导致很难实现所需水平的加氢脱硫。

加氢过程

待通过本发明加氢处理的重质烃油包括重馏分油，渣油，溶剂脱沥青油，煤液化油，页岩油，焦油砂油等等，通常常压渣油(AR)，真空瓦斯油(VGO)，减压渣油(VR)，和其混合物。优选，所述原料包含减压渣油。

在一个实施方式中，所述原料包含包括 30wt%或更多的常压渣油(AR)和包含 60wt%或更多沸点例如为 538℃和更高组分的减压渣油(VR)。所述“原料(feedstock)”(同样称作“原料”(feed))通常包括至少 2wt%的硫和至少 1wt%的 MCR(微量炭渣)。所述原料的硫含量可以高于 3wt%。其 MCR 含量可以高于 2wt%。所述原料可以包含污染物金属，比如镍和钒。如果金属存在于所述原料中，以 Ni 和 V 的总量计算，它们通常的含量为至少 20wtppm，更具体含量至少为 30wtppm。MCR 可以根据 ASTM D4530-03 测定。

用于加氢处理的装置是设置有固定床，移动床，流化床或者沸腾床的反应器。因为希望保持反应温度均一，优选在沸腾床中进行加氢处理。

在一个实施方式中，本发明涉及一种加氢处理方法，该方法通过具有第一反应区和第二反应区的反应装置实现。在所述反应装置中的第一反应区和第二反应区可以设置于单一反应器中，或者可以通过联合在独立反应器中具有催化剂(1)和催化剂(2)的两个或多个反应器而提供。当在一个反应器中设置第一和第二反应区时，所述区之间可能需要边界。为除去原料中的悬浮物，希望使用一种或多种另外的具有不同于第一反应区上游的催化剂(1)或者催化剂(2)的形状和尺寸的加氢处理催化剂。当使用另外的催化剂时，该另外的催化剂基于催化剂(1)和催化剂(2)的总量的存在量为 10vol%或更小。

在所述工艺中催化剂(1)和催化剂(2)优选的体积比为 10-90:90-10，优选 30-70:70-30，更优选 40-60:60-40。

在烃油的加氢处理中，催化剂(1)和催化剂(2)可作为氧化物用于反应器中；然而，优选预先使用含硫的烃油，有机硫化物，有机多硫化物，二硫化碳，硫化氢等，在氢存在下进行初步的硫化。所述初步硫化方法可以在所述将要进行加氢处理的反应器中实施(原位)，或者可以在反应器外部进行(外部)。

在一个实施方式中，本发明涉及一种方法，该方法在液时空速(LHSV)为 $0.1-3\text{hr}^{-1}$ ，优选 $0.3-2.0\text{hr}^{-1}$ ，在氢与烃油的流速比($\text{H}_2/\text{油}$)为 $300-1500\text{NL/L}$ ，优选 $600-1000\text{NL/L}$ 的氢存在下，在压力为 $5-25\text{MPa}$ ，优选 $14-19\text{MPa}$ ，在 $350^\circ\text{C}-450^\circ\text{C}$ ，优选 $400^\circ\text{C}-440^\circ\text{C}$ 温度下进行反应。

实施例

以下以非限制性实施例的方式描述本发明选择的实施方式。

实施例 1-催化剂 A(对应于“催化剂(I)”)的生产载体的生产

将铝酸钠溶液和硫酸铝溶液同时滴加入含自来水的槽中，混合。在混合期间，pH 保持为 8.5，温度保持为 77°C 。保留时间为 70 分钟。所述的加入和混合产生氧化铝水合物凝胶。

将上述步骤中获得的氧化铝水合物凝胶从溶液中分离，用热水洗涤除去凝胶中的杂质。

继洗涤之后，使用捏和机捏制凝胶 20 分钟，以改善凝胶的可塑性，然后使用挤出机挤出成直径为 0.9-1 毫米、长度为 3.5 毫米的圆柱颗粒。

最后，挤出的氧化铝凝胶在空气存在下、在 120°C 干燥 16 小时，在 800°C 焙烧 2 小时得到氧化铝载体。

催化剂 A 的生产

在 25℃，将 100ml 含 17.5g 钼酸铵四水合物和 9.8g 硝酸镍六水合物的柠檬酸溶液浸渍到一百克上述步骤中获得的铝载体中 45 分钟，得到负载有金属组分的载体。

继浸渍之后，使用干燥设备在 120℃干燥负载的载体 30 分钟，在炉中 620℃下焙烧 1.5 小时完成催化剂。

生产的催化剂 A 的各个组分的量和特性如表 1 中所示。

实施例 2-催化剂 B(对应于“催化剂(2)”)的生产 载体的生产

将氢氧化钠水溶液加入含自来水的槽中调整 pH 到 13。将硫酸铝溶液逐滴加入到槽中，加入上述预先制备的加热的氢氧化钠水溶液，进行混合。获得的水溶液进一步与 pH 为 9.5 的氢氧化钠水溶液在 55℃温度下混合并保持 30 分钟。这样的加入和混合产生氧化铝水合物凝胶。

将硅酸钠水溶液加入到含上述氧化铝水合物凝胶的水溶液中，根据需要使用硝酸或者氢氧化钠保持 pH 为 9.0。在将二氧化硅-氧化铝水合物凝胶与溶液分离之后，使用碳酸铵水溶液实施洗涤，以使滤液中钠的余量为 5ppm 或更小除去凝胶中的杂质。

然后使用捏和机捏制凝胶 20 分钟，以改善凝胶的可塑性，然后使用挤出机挤出成直径为 0.9-1 毫米、长度为 3.5 毫米的圆柱颗粒。最后，在 120℃，在空气存在下干燥挤出的二氧化硅-氧化铝凝胶 16 小时，在 900℃焙烧 2 小时得到氧化铝载体。得到的载体中二氧化硅的含量为 11.3 wt.%。

催化剂 B 的生产

在 25℃，将 100ml 含 20.2g 钼酸铵四水合物和 10.9g 硝酸镍六水合物的柠檬酸溶液浸渍到一百克的上述步骤中获得的铝载体中 45 分钟，得到负载有金属组分的载体。然后使用干燥设备在 120℃干燥负载的载体 30 分钟，在炉中 600℃下焙烧 1.5 小时完成催化剂。生产的催化剂 B 的各个组分的量和特性如表 1 中所示。

实施例 3-催化剂 C(对应于所述的“催化剂(2)”)的生产载体的生产

将氢氧化钠水溶液加入含自来水的槽中调整 pH 到 13。将硫酸铝溶液逐滴加入到槽中，加入上述(预先制备的)加热的氢氧化钠水溶液进行混合。获得的水溶液进一步与 pH 为 9.5 的氢氧化钠水溶液在 55℃温度下混合并保持 30 分钟。这样的加入和混合产生氧化铝水合物凝胶。

然后将硅酸钠水溶液加入到含氧化铝水合物凝胶的水溶液中，根据需要使用硝酸或者氢氧化钠保持 pH 为 9.0。将在上述工艺中获得的二氧化硅-氧化铝水合物凝胶与溶液分离之后，使用碳酸铵水溶液实施洗涤，以使滤液中钠的余量为 5ppm 或更小以除去凝胶中的杂质。

然后使用捏和机捏制凝胶 20 分钟，以改善凝胶的可塑性，然后使用挤出机挤出成直径为 0.9-1 毫米、长度为 3.5 毫米的圆柱颗粒。最后，挤出的二氧化硅-氧化铝凝胶在 120℃下、在空气存在下干燥 16 小时，在 900℃焙烧 2 小时得到氧化铝载体。在获得的载体中的二氧化硅含量为 11.3wt%。

催化剂 C 的生产

将 100ml 含 12.6g 钼酸铵四水合物和 8.7g 硝酸镍六水合物的柠檬酸溶液在 25℃浸渍到一百克的上述获得的二氧化硅-氧化铝载体中 45 分钟，得到负载有金属组分的载体。所述负载的载体使用干燥设备在 120℃干燥 30 分钟，在炉中 600℃下焙烧 1.5 小时完成催化剂。催化剂 C 的各个组分的量和特性如表 1 中所示。

实施例 4-催化剂 D 的生产

载体的生产

将铝酸钠溶液置于含自来水的槽中，加入硫酸铝溶液混合，当硫酸铝溶液加入完成时达到 pH 为 8.5。在混合期间温度为 64℃，保留时间为 1.5 小时。加入和混合产生氧化铝水合物凝胶。然后混合作为二氧化硅源的水玻璃(硅酸钠)。所述水玻璃和硫酸铝溶液一起被放入所述的槽中。在这种情况下，在所述氧化铝凝胶水溶液中的硅酸钠浓度设定为 1.6wt%。将所述二氧化硅-氧化铝水合物凝胶与所述溶液分离，用热水洗涤除去凝胶中的杂质。然后使用捏和机捏制凝胶 1 小时，以改善凝胶的可塑性，然后使用挤出机挤出成直径为 0.9-1 毫米、长度为 3.5 毫米的圆柱颗粒。最后，挤出的二氧化硅-氧化铝凝胶在 120℃在空气存在下干燥 16 小时，在 800℃焙烧 2 小时得到二氧化硅-氧化铝载体。在获得的载体中二氧化硅含量为 7wt%。

催化剂 D 的生产

通过将 50ml 25%的氨水加入到 16.4g 钼酸铵四水合物和 9.8g 硝酸镍六水合物中得到溶液，在 25℃将该溶液浸渍到一百克上述得到的二氧化硅-氧化铝载体上 45 分钟，得到负载有金属组分的载体。然后使用干燥设备在 120℃干燥负载的载体 30 分钟，在炉中 540℃下焙烧 1.5 小时完成催化剂。催化剂 D 的各个组分的量和特性如表 1 中所示。

实施例 5-催化剂 E 的生产

载体的生产

硫酸铝溶液和铝酸钠溶液同时逐滴地加入含自来水的槽中混合。混合温度为 70℃，在逐滴加入期间 pH 为 7.5。进一步加入铝酸钠直到最后的 pH 达到 9.5。保留时间为 70 分钟。挤出得到的氧化铝凝胶，如催化剂 D 的载体生产方法的描述进行焙烧得到氧化铝颗粒。

催化剂 E 的生产

100ml 含 17.2g 钼酸铵四水合物和 9.8g 硝酸镍六水合物的柠檬酸溶液在 25℃浸渍到一百克的上述步骤中获得的二氧化硅-氧化铝载体中 45 分钟,得到负载有金属组分的载体。所述负载的载体如催化剂 D 的催化剂生产方法的描述进行干燥和焙烧得到负载金属组份的载体。催化剂 E 的各个组分的量和特性如表 1 中所示。

实施例 6-催化剂 F 的生产

载体的生产

根据以下方法生产具有大量孔的载体。

磨碎获得的催化剂 C 的载体,与催化剂 C 的氧化铝凝胶再次捏制,挤出所述混合物,如催化剂 D 载体生产方法的描述进行焙烧,得到具有希望孔径分布的催化剂载体。

催化剂 F 的生产

100ml 的含 17.2g 钼酸铵四水合物和 9.5g 硝酸镍六水合物的柠檬酸水溶液在 25℃浸渍到一百克所述氧化铝载体中 45 分钟,如催化剂 D 生产方法的描述进行干燥和焙烧,得到负载金属组份的载体。催化剂 F 的各个组分的量和特性如表 1 中所示。

表 1 获得的催化剂的各个组分的量和特性

组分	单位	催化剂 A	催化剂 B	催化剂 C	催化剂 D	催化剂 E	催化剂 F
催化剂组分							
氧化钼	Wt%	13.2	15.1	10.0	11.5	13.3	13.0
氧化镍	Wt%	2.0	2.8	2.0	2.1	2.1	2.2
载体组分							
铝	Wt%	余量	余量	余量	余量	余量	余量
硅	Wt%	N.A	9.6	10.6	6.1	N.A.	N.A.
比表面积	m ² /g	161	266	270	214	168	125
总孔体积	ml/g	0.88	0.81	0.82	0.75	0.72	0.80
直径为 40Å-200Å 孔的体积比例	%	37	43	49	75	65	52
直径为 200Å 及以上孔的体积比例	%	63	57	51	25	35	48
直径为 1000Å 及以上孔的体积比例	%	33	9	9	10	16	29
直径为 2000Å 及以上孔的体积比例	%	24	0	0	1	12	21
直径为 4000Å 及以上孔的体积比例	%	16	0	0	0.3	2	18
直径为 10000Å 及以上孔的体积比例	%	0.1	0	0	0	0.5	3.5
直径为 100Å 及以下孔的体积比例	%	0.4	39	37	14	0.4	0.6
直径为 100Å-1200Å 孔的体积比例	%	74	53	56	73	68	55
直径为 200Å-1000Å 孔的体积比例		30	32	42	15	19	19
体积比例 (第一峰孔径±20Å) ÷ (40-200Å 的孔)	%	52	52	54	39	37	-
第一峰的孔径	Å	-	70	75	125	130	150
第二峰的孔径	Å	-	700	700	1100	1500	3100
平均孔径	Å	-	135	133	125	200	230

N.A.:没有得到

实施例 7-加氢处理

表 2 显示出使用的原料特性。所述原料包含 93wt%的沸点高于 538℃的组分，4.9wt%的硫，3300wtppm 的总氮量，109wt.ppm 的钒，46wt.ppm 的镍，和作为正庚烷不溶物 8wt%的沥青烯，所有的都基于原料总重量。

表 2 原料的组成

中东的减压渣油/常压渣油 (VR/AR=90:10)	
硫 (wt%)	4.912
氮 (wt .ppm)	3300
金属 (wt. ppm)	
钒	109
镍	46
微碳残渣 (wt%)	22.5
C ₇ -不溶物* ¹ (wt%)	8.0
减压渣油馏分* ^{2,*3} (wt%)	93
密度 (g/ml; 15°C)	1.0298

*1：正庚烷中不溶解的物质。

*2：沸点为 538℃和更高的减压渣油馏分

*3：根据蒸馏气相色谱法(ASTM D 5307)测定。

用于加氢处理的装填有催化剂 A, B, C, D, E 和 F 组合物的反应器显示于表 3 中。

具有表 2 中表明的特性的液相原料在 16.0MPa 下加入在 415℃加速条件下的超重油中，保持温度为 410℃。然后以提供的氢与原料(H₂/油)的比例为 688NL/L 将氢引入得到的油品中。

收集所述油品并分析得到 VR 转化率(裂解速率)，TLP(总的液体产物)，产生的沉积物量，硫浓度，MCR 量(微炭渣)。所述结果显示于表 3 中。

表 3

测定的催化剂组合物

	实施例 1	实施例 2	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4	对比例 5	对比例 6
装填到第一步中的催化剂	催化剂 A	催化剂 A	催化剂 A	催化剂 A	催化剂 A	催化剂 A	催化剂 D	催化剂 D
装填到第二步中的催化剂	催化剂 B	催化剂 C	催化剂 D	催化剂 E	催化剂 F	催化剂 A	催化剂 E	催化剂 F
在第六天的评价中产品的 VR 转化率 (%)	57.0	60.3	57.1	58.2	56.3	55.4	57.3	60.1
在第六天的评价中 TLP 产品的存在的沉积物 IP-375 (wt%)	0.16	0.17	0.18	0.22	0.17	0.15	0.20	0.35
在第六天的评价中 TLP 产品的存在的沉积物 IP-309 (wt%)	0.48	0.59	0.60	0.83	0.72	0.65	0.74	0.92
在第六天的评价中 343C+产品的存在的沉积物 IP-375 (wt%)	0.06	0.08	0.08	0.09	0.06	0.05	0.08	0.09
在第六天的评价中 343C+产品的存在的沉积物 IP-309A (wt%)	0.69	0.78	0.79	1.12	0.96	0.67	0.88	1.26
在第六天的评价中 TLP 产品的硫含量 (wt%)	0.90	0.89	0.95	0.94	1.01	0.99	0.98	0.88
在第六天的评价中 TLP 产品的 MCR 含量 (wt%)	11.5	11.5	11.7	11.7	12.1	12.1	12.0	11.5

IP-375. IP-390A:

根据分别描述于 IP-375 和 IP-390A 中的方法测定沉积物。

IP-375 和 IP-390A 方法指 the British of Petroleum “Institute of Petroleum” 确定的分析方法中的沉积物分析法(给定的编号为 375 和 390A)。

如从表 3 的减压渣油馏分加工的结果可见，显然与对比例不同的催化剂组合物相比较，实施例 1 和 2 保持高的 MCR 去除以及还实现了高的金属去除和达到高的裂解速率，同时沉积物形成减少。