

[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 200680024296.4

[51] Int. Cl.

C10G 69/04 (2006.01)

C10G 69/06 (2006.01)

[43] 公开日 2008年7月2日

[11] 公开号 CN 101213272A

[22] 申请日 2006.5.11

[21] 申请号 200680024296.4

[30] 优先权

[32] 2005.5.11 [33] US [31] 60/679,903

[86] 国际申请 PCT/US2006/018317 2006.5.11

[87] 国际公布 WO2006/122275 英 2006.11.16

[85] 进入国家阶段日期 2008.1.2

[71] 申请人 沙特阿拉伯石油公司

地址 沙特阿拉伯宰赫兰

共同申请人 阿拉姆科服务公司

[72] 发明人 M·R·汗

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘冬范 赤

权利要求书4页 说明书22页 附图1页

[54] 发明名称

从含硫原油中制造更高价值产品的方法

[57] 摘要

本发明公开了一种将含高浓度硫的重烃原油改质或精制成具有更低硫浓度的更轻的油，得到更高价值产品的方法。该方法包括将所述含高浓度硫的重烃原油在存在催化剂时和低压的氢反应以产生反应产品流，所述轻油被从中回收。部分所述反应产物被分离并经历进一步的改质以产生硫含量更低的油产品，以用作馏出物燃料。所述改质过程也产生适于制造烯烃、碳纤维或道路沥青的残油。用于本发明方法中的催化剂可包括含过渡金属的化合物，所述金属选自周期表中的第V族、第VI族和第VIII族，以及这些金属的混合物。

- 1.一种精制含硫重烃原油的方法，其包括以下步骤：
 - a)将一部分所述重烃原油与油溶性催化剂混合以形成反应混合物，其中所述催化剂能氢化至少一部分所述重烃原油；
 - b)加热并混合所述反应混合物足够长的时间以形成预处理的原油，其中所述预处理的原油中的至少一部分所述重烃原油经历剪切；
 - c)将含氢气体与所述预处理的原油混合以形成预处理的原料；
 - d)使所述预处理的原料在相对低的氢压力下反应足够长的时间以形成产品流，其中第一部分的所述产品流包括 API 比重大于所述重烃原油的 API 比重，且硫浓度低于所述重烃原油的轻油，第二部分的所述产品流包括重质原油残油，且第三部分的所述产品流包括轻质烃气体；
 - e)将所述产品流分离成轻质烃气体流、轻油流和重质原油残油流；和
 - f)将一部分所述轻质烃气体流注入裂化装置以产生含氢和至少一种烯烃的流体。
- 2.权利要求 1 的方法，进一步包括将硫化氢与所述催化剂接触，其中至少一部分所述催化剂被硫化。
- 3.权利要求 2 的方法，进一步包括，在将所述催化剂与硫化氢接触前，形成具有所述原油和分散的催化剂的原油原料分散体。
- 4.权利要求 1 的方法，其中所述含氢气体包括至少 90%重量的氢。
- 5.权利要求 1 的方法，其中所述催化剂至少部分地溶于所述重烃原油中，且包含过渡金属，该过渡金属选自周期表第 V 族、第 VI 族和第 VIII 族中的元素和它们的混合物。
- 6.权利要求 5 的方法，其中所述催化剂是过渡金属化合物，其中所述金属选自钼、铁、钴、镍和它们的组合。
- 7.权利要求 1 的方法，其中所述催化剂选自环烷酸铁、环烷酸钼、

石油加工油中有机酰胺的有机钼复合物、钼酸铵、2-乙基己酸钼、钼乙二醇醚混合物和它们的组合。

8.权利要求 1 的方法，其中所述重烃原油和所述催化剂是利用转子定子系统或超声装置来混合的。

9.权利要求 1 的方法，其中所述重烃原油和所述催化剂是利用超声装置来混合的。

10.权利要求 1 的方法，其中所述预处理的原料是在约 400°C 到约 500°C 的温度和约 500 psi 到约 2200 psi 的压力下反应的。

11.权利要求 1 的方法，其中所述重烃原油包括第一硫浓度，且所述轻油包括第二硫浓度，其中所述第二硫浓度小于所述第一硫浓度。

12.权利要求 1 的方法，其中所述轻油被进一步精制以形成燃料。

13.权利要求 12 的方法，其中所述燃料被均质化，从而增加所述燃料的稳定性。

14.权利要求 1 的方法，其中通过将部分所述重质原油残油与所述反应混合物混合，使得至少一部分重质原油残油被再循环以进一步精制。

15.权利要求 1 的方法，其中至少一部分所述重质原油残油被进一步处理以形成碳纤维。

16.权利要求 1 的方法，其中一部分所述重质原油残油被进一步处理以形成沥青。

17.权利要求 16 的方法，其中所述一部分重质原油残油被进一步处理以形成沥青，包括将硫与所述一部分重质原油残油混合。

18.权利要求 1 的方法，进一步包括以下步骤：从所述预处理的原料中分离出至少一种废气。

19.权利要求 18 的方法，其中所述至少一种废气中的至少一种是含氢废气。

20.权利要求 19 的方法，其中通过将一部分所述含氢废气与所述

预处理的原料混合而将所述含氢废气再循环。

21.权利要求 19 的方法，其中所述含氢废气包括至少 90%重量的氢。

22.权利要求 19 的方法，其中所述含氢废气是硫化氢。

23.权利要求 18 的方法，进一步包括以下步骤：将所述至少一种废气中的至少一种注入贮存器中。

24.权利要求 1 的方法，进一步包括以下步骤：将一部分沸点低于 1000°F 的产品流氢化。

25.权利要求 1 的方法，其中所述重烃原油包括选自全原油、脱盐原油、拔顶原油、脱沥青油、真空瓦斯油、石油残渣、原油分散体、原油重烃馏分的分散体及其混合物的油。

26.权利要求 1 的方法，其中所述催化剂是加氢处理催化剂。

27.权利要求 1 的方法，其中所述催化剂在所述反应混合物中被硫化。

28.权利要求 1 的方法，其中所述催化剂在与所述重烃原油混合之前被硫化。

29.权利要求 1 的方法，其中通过在混合和加热所述反应混合物之前向所述反应混合物中加入可分解的硫化合物而使所述催化剂在原位被硫化。

30.权利要求 1 的方法，进一步包括以下步骤：热浸泡所述轻油。

31.权利要求 1 的方法，其中所述催化剂进一步包括至少一种助催化剂。

32.权利要求 31 的方法，其中所述助催化剂选自磷、二氧化硅、沸石、碱金属氧化物、碱土金属氧化物和它们的组合。

33.一种含硫原油脱硫方法，其包括：

(a)通过在原油脱硫装置中使用油溶性催化剂而加氢脱硫含硫原油原料，以获得脱硫原油；

(b)将所述脱硫原油分离成轻质气体馏分、轻油馏分、重油馏分

和残余馏分;

(c)将一部分所述轻油馏分和一部分所述重油馏分连同氢通入二级改质装置反应区;

(d)在所述二级改质装置反应区中将所述一部分轻油馏分和所述一部分重油馏分氢化裂解以产生流出液;

(e)将一部分所述残余馏分和一部分所述轻质气体馏分通过流化床催化裂化装置; 和

(f)在所述流化床催化裂化装置中将所述一部分残余馏分和所述一部分轻质气体馏分裂化以产生至少一种轻质烯烃和至少一种芳香族产物。

34.一种提供硫含量减少的燃料和化学原料产品的方法, 所述方法包括:

(a)通过在原油脱硫装置中使用油溶性催化剂而加氢脱硫原油原料, 以获得脱硫的加氢处理的原油;

(b)将所述加氢处理的原油分馏成至少一种产物气体、轻油馏分和重油馏分;

(c)在流化床催化裂化装置的提升管反应器中, 在存在裂化催化剂和脱硫催化剂时, 裂化所述重油馏分连同所述至少一种轻质气体中的每种, 以产生至少一种裂化产物和废催化剂;

(d)在分离器中将所述至少一种裂化产物从所述废催化剂中分离; 和

(e)将所述至少一种裂化产物分馏以产生含氢气流、硫含量减少的汽油流、烯烃原料流和比汽油重的流。

35.权利要求 34 的方法, 进一步包括以下步骤:

(a)由步骤(e)的所述分馏获得重石脑油并将所述重石脑油再循环至所述提升管反应器中; 和

(b)由所述分馏获得含氢气体并将所述含氢气体与脱硫的加氢处理的原油混合。

从含硫原油中制造更高价值产品的方法

相关申请

本申请要求 2005 年 5 月 11 日递交的美国临时申请系列第 60/679,903 号的优先权。

发明背景

1. 发明领域

本发明大体上涉及处理高密度高含硫量原油或重烃原油。更具体地，本发明是关于一种改良的方法，该方法用来将重烃原油原料 (feedstock) 改质 (upgrading) 为较低密度或较轻的、硫含量比原始重烃原油原料低的油，同时制造例如烯烃和芳香族化合物的价值更高的材料。

2. 相关技术的描述

本发明大体上涉及一种处理重烃原油 (此处也称为“原油”) 的方法。更具体地，此处所述的方法涉及通过加氢操作 (hydroprocessing) 催化剂辅助的加氢处理 (hydrotreatment) 来改质重烃原油原料。虽然术语氢化裂解 (hydrocracking) 通常用于这些类型的方法中，但为避免与普通气油氢化裂解混淆，此文将使用术语加氢转化 (或加氢操作或加氢处理)。

重质原油化学上由分子量 (MW) 和化学性质差异很大的很宽范围的分子组成。另外，从不同地岩层 (formations) 和世界各地获得的重质原油都具有不同的特性。由于世界各地重质原油的很多可变特性，使得难以简单地根据各种分子成分来定义重质原油。取而代之的是，各种分离程序被用来将所述原料分解成许多较小的馏分，这些馏分可更加一致地加以鉴别。一种这样的技术包括使用不同极性的溶剂

将原料分离成不同溶解度的部分并使用柱色谱法进一步分离。随后，通过核磁共振(NMR)或其他本领域技术人员已知的分析技术，可进一步鉴定这些馏分的平均结构(average structure)。

尽管重质原油在他们的组成、物理性质和化学性质上相差很大，但通常它们的特点是具有相对高的粘度、高沸点、高康拉逊残炭值、低 API 比重(一般低于 25)和高浓度的硫、氮和金属杂质。另外，重质原油的氢碳比要比理想的低。此外，世界各地的许多原油也含有相对高浓度的硫。此处所用的术语原油或重质原油要理解为包括重烃原油、焦油砂、沥青和残油(即桶底油(bottom of the barrel)或真空底油(vacuum bottom oils))。

一般来说，重质原油由链烷烃、环烷烃和芳香族化合物组成，所述芳香族化合物具有不同的环大小、脂肪链取代程度、极性和含有硫、氮的杂环含量。重质原油的分子量高达数千道尔顿，沸点达到 700°C 或更高。大多数原油被认为是具有高 MW 极性成分(沥青质)的胶束(micelles)的胶体体系，其由具有中间极性的成分(树脂)来稳定。所述沥青质成分含有由例如卟啉的多齿 N 和 S 配体络合的大部分金属(V、Ni 和 Fe)。

在过去的二十年中，出于环境和经济上的考虑，要求开发出从所述重烃原油原料中除去杂原子，例如，硫、氮、氧和金属杂质的方法；和开发出将所述重烃原油原料转化以降低它们沸点的方法。这样的方法一般使所述重烃原油或它们的馏分经历热解或氢化裂解，以使沸点较高的馏分转化成沸点较低的馏分，任选地，其后通过加氢处理来除去所述杂原子。

所有的加氢转化方法的主要特征都是相似的。重质原油原料被预热、在压力下与氢混合，且被通入到保持在反应温度的反应器内。有时，部分或全部的氢被直接加入到所述反应器中。液体在反应器中的停留时间通常可为 1 到 10 小时。

随后，将经加氢操作的产品通过一系列的一个或多个汽/液分离

器。通常，热的高压分离器除去含重质液体的沥青，而蒸汽通至冷的高压分离器以从馏出产物(distillate product)中释放出气体。中间的分分离器可被用来逐步减少温度和压力。在某些方法中，在蒸汽进入所述冷分离器之前，使用汽相加氢装置来进一步处理所述蒸汽。来自所述冷分离器的气体随后被送入洗涤器或 PSA 装置，以除去 H_2S 和 NH_3 和轻质烃(用作可燃气体)，且氢气随后被再循环到所述反应器中。新鲜氢(通常由甲烷的蒸汽转化产生)被加入以补偿氢的消耗。

改质重质原油(包括沥青和残油)以提供较轻的和更有用的油和烃的技术，可被宽泛地分为两种类型的方法：排碳法(carbon rejection process)和加氢法 (hydrogen addition process)。这两种方法都使用高温(通常高于 $400^\circ C$)来“裂化”组成重质原油的烃的长链或支链。在排碳法中，所述重质原油被转化成更轻的油和焦炭。在某些排碳法中，所述焦炭被用于精炼厂的其他地方，来为其他方法提供热量或燃料。

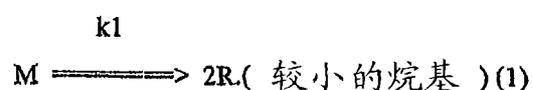
加氢法包括将重质原油和外源氢反应，以导致总体的氢碳比增加。与排碳法相比，加氢法的一个好处在于，在加氢法中，通过加入高压氢而阻止焦炭的形成。加氢法的例子包括：利用活性 HDS 催化剂的催化加氢转化(氢化裂解)；固定床催化加氢转化；沸腾催化床加氢转化；热浆加氢转化(氢化裂解)；加氢减粘裂化(hydrovisbreaking)；和加氢热解。

改质重质原油的主要目的是减少大分子的分子量，以产生沸点和氢碳比适合液体燃料的成分。同时，污染物例如硫、氮和金属必须被除去，且必须使芳香族化合物饱和。一般，这些不同的改质“步骤”需要不同的方法和处理条件以达到想要的性质。例如，芳香族化合物的氢化最好在温和的温度下、使用金属催化剂、在没有硫化物和氮化合物存在下进行，而除去硫和氮要使用基于金属硫化物的 HDS 催化剂，该催化剂需要硫并在较高的温度起作用。所以，整个方法一般包括许多步骤，以将所述重质原油分离成化学上不同的成分，且每个步骤都采用最合适的方法来处理这些成分。但是，经济

上的约束限制了这个方法的使用。所以，通常实行的唯一分离是蒸馏(以除去轻馏分)或溶剂脱沥青(以除去沥青质)。由于此文所讨论的原因，我们相信本发明能克服这些经济上的约束。

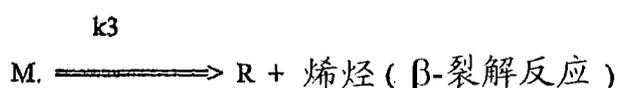
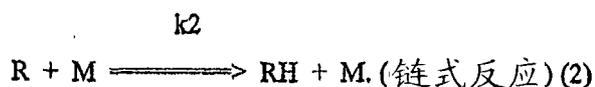
改质重油和残油导致自由基链式反应的形成。自由基是具有不成对电子的高活性中间体。叔烷基自由基比仲烷基自由基更稳定，而仲烷基自由基比伯烷基自由基更稳定。所以，叔丁基(叔基团(tertiary radical))要比乙基在能量上更稳定。自由基反应途径的一个例子如下：

1.开始:

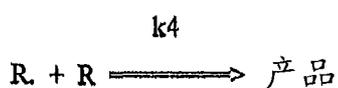


(M= 母分子)

2.扩展:



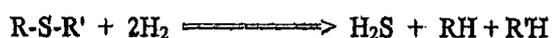
3.终止:



自由基反应受反应器压力，特别是氢压力的影响。因此，氢压力对于加氢操作系统很重要。在提高的压力下，即高于 7 MPa 下，在低压下进行的反应通常不继续进行。在提高的氢压力下，更有助于加氢反应。此外， β -裂解反应在提高的压力下较不明显。因此，在提高的压力下，在单个步骤中使自由基稳定且未形成烯烃，而不是通过形成烯烃来在多级裂化中使自由基稳定。在 3-7 MPa 的中等压

力范围内，可能有复杂的两步机制。在较低的压力时，裂化反应形成可用作流化床催化裂化原料的烯烃。

硫醇，脂肪族硫化物(硫醚)和二硫化物在加热条件下非常有活性，且在许多重质原油沥青(heavy crude oils bitumens)和沥青(asphalts)中，总硫含量可高达 50%。这些类型硫的热反应是顺利的，因为碳-硫键比其他碳-碳键弱。例如，



当在氢和催化剂存在下发生热解时，反应路径显著改变。虽然热解仍然发生，但氢化和氢解也并行地发生，从而改变了被裂化的分子的化学性质。硫和氮被从杂环中除去，产生 H_2S 和 NH_3 并形成碳-氢键。所产生的脂肪链随后可被裂化以产生例如甲烷、乙烷等的轻质烃。

氢也可封闭(cap)基团并终止聚合反应，从而减少或消除焦炭的形成。所以，已发现分压和氢的纯度是重要的。如此文所讨论的，在加氢操作装置中维持高氢压力是需要的。但是，氢的分压也是重要的。因此，降低杂质浓度(轻质烃气体)以在所述加氢处理装置中维持高氢压力是理想的。

通常用于加氢处理中的催化剂是基于金属硫化物的，它们极大地加速了加氢脱硫反应，导致产生低硫产品。虽然人们认为，所述催化剂不会直接显著地催化裂化反应，且已知催化剂很容易被通常存在于重质原油中的金属毒害，但所述催化剂仍能被设计来加速裂化反应。而且，即使金属硫化物催化芳香族化合物的氢化，但因为该反应是可逆的且是放热的，通常用来实现原料的高转化率的温度很高，例如，约 450°C 或更高，因此，倾向于促成所述可逆反应(芳香族化合物的脱氢作用)。

如果不在高 H_2 压力 and 低 LHSV 时操作(以减小温度并仍能获得高转化率)，大多数改质方法只能达到低水平到中等水平的芳香族化合物的饱和度。这导致产生 C_1 到 C_5 的烃气，其可达到原料的 10 wt%。

本发明的一个好处是从这些烃气中实现价值。因为每摩尔气体消耗约 1 摩尔的氢，在相对高压力的方法中，总的氢消耗可达到原料的 3 wt%(约 2000 scf/bbl)。

所有前述的方法都包括将重质原油与氢在高于约 1000 psi 的压力和高达 470°C 的温度时接触。所述重质原油原料被热解和氢化，以产生具有增加的氢碳比、减小的硫和氮含量和适于精制成各种液体燃料的沸点的产品。一般，所述方法可被分为使用基于例如 Co、Mo 和 Ni 的金属的高活性 HDS 催化剂的方法(其产生低硫产品)，和使用具较低催化活性的添加剂或使用很低浓度的较高活性的催化剂(用于焦炭抑制和脱金属作用)的方法(其生产较高硫含量的产品，需要大量的加氢处理)。助催化剂例如磷、二氧化硅、碱金属和碱土金属也是有用的。

现有的方法也遭遇到改质过程中的传输限制(transport limitations)。通常，有两种普通形式的三相(气体、液体和固体催化剂)反应器，即淤浆反应器和滴流床反应器(液体和气体在催化剂床上逆流)。通常假设系统是充分混合的。实际上，该系统并未充分混合。事实上，氢气泡的形成可阻止将氢传质到催化剂表面。为说明此问题，整个反应由以下顺序的事项组成：从气泡中的主体浓度传质到气泡-液体界面；从气泡界面传质到主体液相(bulk liquid phase);在主体液体(bulk liquid)中混合并扩散；传质到催化剂粒子的外表面上；和在催化剂表面反应。虽然有人预期引入混合物将在所述主体液体中获得均质条件(uniform conditions)，但通常这样的气-液混合是有限的。所以，本发明通过在改质过程中提供改良的传质而克服这个缺点。

此外，重烃原油和其他类似原料的热重排和催化重排的方法已在 Bruijn 等的美国专利第 5,104,516 和 5,322,617 中描述过，据此通过引用将它们的内容合并到此文中。在所揭露的方法中，重烃原油或重烃原油原料分散体与合成气在存在催化剂时反应，以减小重烃

原油的粘度和密度，从而使其更容易通过管道运输。在 Bruijn 等的专利中揭露的方法可回收氢和作为副产品的二氧化碳气体，且将一氧化碳再循环至所述重排过程中。在该专利中描述了在促进气体变换反应(gas shift reaction)和烃的重排的条件和压力下使用双官能催化剂(存在量为约 0.03 到约 15%)。所述双官能催化剂包括无机碱和含有例如铁、铬、钼或钴的过渡金属的催化剂。

所述气体变换反应是一个工业方法，其中一氧化碳(CO)和水(H₂O)(蒸汽形式)，在存在催化剂时反应，以产生二氧化碳(CO₂)和氢(H₂)，如以下方程式所示：



在 Bruijn 等揭露的方法中，所述气体变换反应被用来产生氢，用于重排所述原料中的烃，且也用来产生作为副产品回收的过量气体。如 Bruijn 等所揭露的，CO 来源可以是与合成气混合的一氧化碳，或就地由甲醇分解中产生。

合成气是氢(H₂)与一氧化碳(CO)的混合物，通常的比例在约 0.9 到约 3.0 之间。其普遍由受控制的甲烷、煤或石脑油与氧的燃烧以产生气体混合物而制备，所述气体混合物包括氢(H₂)、一氧化碳(CO)、二氧化碳(CO₂)、硫化氢(H₂S)、硫化羰(COS)和其他物质。通常要“清理(clean-up)”所产生的燃烧气体以提供纯净的合成气。在由过渡金属元素催化的反应中使用合成气的一个关键性先决条件是除去由天然烃或煤中的硫化合物(sulfur compounds)形成的含硫化合物，例如 H₂S 或 COS。

Bruijn 等揭露的方法，也称为 CANMET 技术，当以工业规模实施时，有大量缺陷。具体地，所述 CANMET 技术：在工艺流程中缺少合适的合成气来源；产生例如焦炭、重烃原油残油(residues)和废催化剂的废弃物，它们必须以环保的方式被处理；产生被烃高度污染的副产品，在被释放到环境之前，其需要大量处理；需要用于改质/重排反应的经济的热源；优选使用独立的硫化步骤来活化用于所述

改质/重排反应中的催化剂；受气体变换反应的缓慢动力学的限制；且在所述重烃原油和重烃原油原料分散体的稳定性和分解上存在问题。

后来的 Khan 等在美国专利第 5,935,419 号(名称为“methods for adding value to heavy oil utilizing a soluble metal catalyst(使用可溶性金属催化剂来增加重油价值的方法)”)和美国专利第 6,059,957 号(名称为“methods for adding value to heavy oil(增加重油价值的方法)”)中揭露的内容为上述问题提供了解决方案。但是，这两个专利包括在原料中使用水和重质原油来特定地将所述改质过程和气化过程整合在一起。在原油中使用水，虽然在特定气化条件下是有利的，但可在改质装置中产生严重的操作困难。这样的困难包括：水在世界上许多地方都是稀缺资源，特别是在中东。第二，在加压的改质装置中使用水可因水蒸发并膨胀进入反应而引起严重的操作问题。

所以，本发明的一个优势是能确定一个更好的方法，在较低操作压力下处理重质原油时利用氢。此外，优选用于所述改质方法中的含氢气体具有高纯度(> 90% H₂)，从而改善了整个的反应。以前的改质方法并未提出在维持相对低的操作压力时，改质过程中氢纯度质量的重要性。本发明也教导了油溶性催化剂(也称为纳米催化剂)的好处。不像多相催化剂，油溶性均相催化剂在原油处理期间充分分散且不会沉淀。

本发明也涉及，通过在改质原油的充分混合的反应器系统中的反应发生之前，将所述气体和液体与分散的催化剂预混合，来改善传质。改质的产品随后被分离和进一步地处理以改善质量。随后各种馏分可被分离，且可以最经济的方式被使用。在所述原油改质期间产生的 H₂S 和 CO₂ 也可被注入到贮存器中以重复使用。

改质过程中产生的残渣一般都是低价值的。另外，所产生的轻质气体，例如甲烷、乙烷和丙烷都不具有高价值。本发明的一个目的是使用所述残渣连同所述轻质气体，在流化床催化裂化(“FCC”)装

置中使这些材料成为价值提高的产品，例如芳香族化合物和烯烃。所述 FCC 装置是碳排出(carbon rejection)和氢转移装置。所述 FCC 方法基于原料中的烃结构和裂化过程中向平衡的驱动(drive)来调整碳分布。所述 FCC 装置曾被视为汽油和轻质烯烃相对便宜的产生装置，而现在作为残油改质装置具有重要的应用。所述 FCC 装置及其组成部分在本领域是熟知的。FCC 装置的例子可在美国专利第 2,737,479 号中找到。某些 FCC 装置可适用于炼油厂残渣和/或重油。

烃催化裂化方法逐渐多地使用这样的系统：使烃原料在存在高活性裂化催化剂时、在提升管(riser-type)反应器中被裂化。通常，所述 FCC 方法按如下进行：将热再生催化剂与烃原料在反应区、在适合裂化的条件下接触；利用总切割分离器(gross cut separator)，再用常规的旋风分离器，来从废催化剂中分离裂化的烃气体；汽提所述废催化剂以除去烃；随后将所述汽提过的废催化剂输送到再生室中，其中引入控制量的空气来燃烧所述催化剂中的碳质沉积；并将再生的催化剂返回到所述反应区。

大多数 FCC 装置使向汽油的转化率最大化，特别是当建立最大季节性需求(peak season demand)所需的汽油库存时。特定原料的最大转化率通常受 FCC 装置设计约束(design constraints)(即，再生器温度、湿气容量等)和处理目标的限制。但是，在这些限制下，FCC 装置操作员有许多操作变量和催化剂性质变量可以选择，以实现最大的转化率。对于给定的原料质量，为实现最大装置转化率，FCC 装置操作员可用到的主要变量可被分为两组，催化变量(催化剂活性、设计)和工艺变量(温度、压力、反应时间、催化剂再生的程度等)。这些变量并非总是可用来使转化率最大化，因为大多数 FCC 装置已经在最适的转化率水平操作，该转化率水平对应于一种或多种装置约束(例如，湿气压缩机容量、分馏容量、鼓风机容量、反应器温度、再生器温度、催化剂循环)下的给定的进料速度、处理条件组合和催化剂。所以，操作员只有少量的操作变量来调整。一旦找到最适的转化率

水平，操作员没有额外的自由度来改变操作变量。但是，操作员可与催化剂供应商合作来重新设计催化剂性质，以除去操作约束，来将操作改变到更高的最佳转化率水平，或者使用低成本原料，其在合适的 FCC 装置中将使每单位成本原料获得的轻质烯烃最大化。

本领域已知，对于结晶硅酸盐，长链烯烃倾向于以比相应的长链链烷烃更高的速度裂化。当结晶硅酸盐被用作催化剂来将链烷烃转化成烯烃时，转化速度随生产时间的增加而减小，这是由焦炭(碳)的形成引起的，所述焦炭沉积在催化剂上。许多先进的商业上可获得的催化剂用来在通常的 FCC 中转化多种原料。主要的裂化催化剂是用沸石和基体(粘土和粘合剂)制成的。为增加 C₂ 和 C₃ 烯烃的产量，也使用 ZSM-5 添加剂。也使用通常的 FCC 减硫添加剂(sulfur reducing additives)，例如来自 AKZO Nobel 的 RESOLVE®(商品名)。

已知的 FCC 方法被用来将重烷烃分子裂化成较轻的分子。但是，当想要生产丙烯时，不但产量低，而且结晶硅酸盐的稳定性也低。例如，在 FCC 装置中，通常的丙烯产量为 3.5 wt%。通过向 FCC 装置中引入 ZSM-5 催化剂以从加入的被裂化的烃原料中“压榨”出更多的丙烯，FCC 装置的丙烯产量最多可增加到约 7-8 wt% 丙烯。不但此产量的增加非常小，而且所述 ZSM-5 催化剂在 FCC 装置中的稳定性很低。

由于丙烯衍生物的增加，石化工业当前在丙烯可获得性方面面临着主要的压力。传统的增加丙烯产量的方法不能完全满足需要。例如，额外的石脑油蒸汽裂化装置(生产约两倍于丙烯的乙烯)是一种生产丙烯的昂贵方式，因为原料是贵重的，且资金投入非常高。通常，石脑油作为蒸汽裂化器原料使用是稀缺的，因为它是精炼厂生产汽油的基础。丙烷脱氢作用提供了高产量的丙烯，但是原料(丙烷)只在每年的有限时期内是具成本效益的，使得此方法很昂贵且限制了丙烯的生产。丙烯从 FCC 装置中获得，但产量较低。已证明，增加产量是昂贵的且是有限的。

所以，需要容易应用于精炼厂或石化工厂的，利用市面上较便宜原料(市场上具有很少的选择)的，高产量的丙烯生产方法。来自改质装置的重质残余馏分和轻质废气，其包含大量的 C_2-C_8 产物(包含芳香族化合物、烯烃和石脑油)，是 FCC 装置生产更高价值产品的极好原料。

发明概述

在本发明方法的一个实施方式中，制造重烃原油或重烃原油原料分散体并将其与高纯度氢在存在过渡金属催化剂时反应，以提供具有更轻的油和重烃原油残油的产品流(product stream)。

本发明涉及将重烃原油改质成更轻的、低硫的和更低密度的油的改良的方法。本发明方法的一个实施方式包括将重烃原油与催化剂接触，其随后与高纯度氢气在相对低的压力下反应，以制造具有更轻的油和重烃原油残油的产品流；和从所述产品流中分离出更轻的油，该更轻的油在另一个改质装置中被进一步处理。优选的低压范围是 500-1500 psi。所述进一步处理可利用催化剂在普通的加氢处理器中进行，以除去额外的残余的紧密结合的硫。轻质气体和重质馏分可被送入普通的流化床催化裂化装置，以将此材料转化成价值更高的产品，例如烯烃和芳香族化合物。所述重烃原油残油也可通过分馏成许多部分而被进一步处理，其中一部分被送去制备用于制造碳基产品(carbon-based products)的原料，所述碳基产品例如碳纤维、用于道路应用的沥青或发电中的燃烧材料(任选地，在制造水-淤浆(water-slurry)之后)。另外，一部分可在该方法开始时被再循环到重烃原油原料流中。所述重烃原油残油也可在高剪切环境中被处理以减小粘度。

在另一方面，本发明涉及形成产品流，其被分离成较轻的油流和重烃原油残油流。一部分所述重烃原油残油流可与所述原料重烃原油混合，以与高纯度氢、在过渡金属催化剂存在时进一步反应，

而剩余的重烃原油残渣可被用来制造道路建设用的或发电中燃烧用的沥青。

在另一实施方式中，本发明涉及含硫原油脱硫方法。所述方法包括以下步骤：利用油溶性催化剂在原油脱硫装置 (crude desulphurization unit) 中将含硫原油原料加氢脱硫，以获得脱硫原油；将所述脱硫原油分离成轻质气体馏分、轻油馏分、重油馏分和残余馏分；将一部分所述轻油馏分、一部分所述重油馏分和氢通入二级改质装置反应区；在所述二级改质装置反应区氢化裂解所述一部分轻油馏分和所述一部分重油馏分，以产生流出液；将一部分所述残余馏分和一部分所述轻质气体馏分通过流化床催化裂化装置；和在所述流化床催化裂化装置中裂化所述一部分残余馏分和所述一部分轻质气体馏分，以生产至少一种轻质烯烃和至少一种芳香族产物。

在又一个方面，本发明涉及提供硫含量减少的燃料和化学原料产品的方法。该方法包括以下步骤：利用油溶性催化剂在原油脱硫装置中将原油原料加氢脱硫，以获得脱硫的、加氢处理的原油；将所述加氢处理的原油分馏成至少一种产物气体、轻油馏分和重油馏分；在流化床催化裂化装置的提升管反应器 (riser reactor) 中，在存在裂化催化剂和脱硫催化剂时，裂化所述重油馏分连同所述至少一种轻质气体中的每种，以产生至少一种裂化产物和废催化剂；在分离器中将所述至少一种裂化产物从所述废催化剂中分离；和将所述至少一种裂化产物分馏以产生含氢气流、硫含量减少的汽油流、烯烃原料流和比汽油重的流。本方法的进一步特点包含以下步骤：从步骤(e)的所述分馏步骤中获得重石脑油并将所述重石脑油再循环至所述提升管反应器中；和从所述分馏步骤中获得含氢气体并将所述含氢气体与脱硫的、加氢处理的原油混合。

本发明还涉及增强重烃原油分散体稳定性的方法，并涉及所产生的稳定的重烃油/分散体燃料的组合物。

附图简述

本发明的这些和其他特点在以下本发明的示例性实施方式的描述中被更充分地阐明。该描述参考附图介绍，其中：

图 1 是本发明示例性实施方式的示意性工艺流程图。

虽然本发明将结合优选实施方式而被描述，但要理解这并非有意将本发明限制到那个实施方式。相反地，本发明预期涵盖所有的改变、修改和等同物，这些可被包括在所附权利要求所定义的本发明的实质和范围内。

发明详述

本发明的实施方式的工艺流程图显示在图 1 中。在此流程图中，应当理解，为使图示简单化，例如改质装置 204 和剪切装置 202 的部件，已被表示为方框。如本领域技术人员充分意识到的一样，这两个装置都包含许多部件，例如改质装置 204 中的反应器以及剪切装置 202 中的加热元件和混合元件。一般，剪切装置 202 也可称为乳液混合器、分散体混合器、声波装置(sonic unit)或预热器。本领域的技术人员应理解并意识到，实际过程的执行将是更详细的且也将取决于，原料的规模、成本、质量和数量和可利用的反应器填充空间(reactor pad space)等等。

如图 1 所示，来自流体(stream)100 的重烃原油(“重质石油”)与来自流体 101 的催化剂混合，以形成反应混合物 200。反应混合物 200 沿流体 102 被转移进入剪切装置 202 中，其中反应混合物 200 被预热且利用转子定子系统(rotor stator system)混合，以形成重烃油分散体。在一个实施方式中，剪切装置 202 是由 Ross 制造的 450X-系列机器，以提供剪切力。不像传统的均化器，所述 450X-系列转子和定子是由联锁通道(interlocking channels)的基体组成。利用转子以高速转动(即，端速高达 17,000 rpm)，所述 450X-系列机器可产生分散体，该分散体可比得上由高压均化器产生的分散体。但要理解的是，各

种商业上可获得的其他装置也可使用于此目的。例如，在剪切装置 202 中的剪切也可通过使用低成本的超声波装置来实现，所述超声波装置例如可从以下公司获得：Hielscher USA, Inc., 19 Forest Road, Ringwood, NJ 07456 USA; Active Ultrasonics, Puits-Godet 6A, CH-2000 Neuchatel, Switzerland; 和 Silverson Machine, Inc., 355 Chestnut St., PO Box 589, East Longmeadow, Massachusetts 01028。

在一个实施方式中，在本发明中使用的剪切装置 202 是一种精密制造的(precision engineered)转子/定子工作台，其远胜于常规的混合器，且减少了多达 90%的处理时间，改善了质量、产品一致性和处理效率。这样的高剪切混合器可从 Silverson Machine, Inc.获得。

在剪切装置 202 中混合所述原油和所述催化剂形成重烃原油分散体，其随后可沿流体 104 被转移到改质装置 204 中。或者，反应混合物 200 在进入剪切装置 202 之前被混合，以形成重烃原油分散体。

通常，反应混合物 200 在剪切装置 202 中被预热到约 300°C 到约 350°C 之间的温度(虽然所述预热步骤可发生在将反应混合物引入到剪切装置 202 之前)。在此步骤期间，我们认为所述催化剂与所述重烃原油中的硫部分相互作用，且所述催化剂在原位被硫化(sulfated)。此文所用的术语“使硫化”和“被硫化”指将元素或化合物与硫或一种或多种含硫化合物结合的化学作用。在这些条件下剪切所述原油导致某些弱键合的力的分离，所以，至少部分的重烃原油的改质发生在剪切装置 202 中。此外，我们认为，在此步骤期间，重烃原油受温度调节(conditioned)，以使所述重烃原油变得适于在改质装置 204 的反应器中使用而不会发生焦化反应或逆反应(retrogressive reaction)。

通常，引入到反应混合物 200 中的催化剂的浓度占原油的约 50 ppm 到约 0.1%之间。已发现，当使用联合催化剂时，加入的催化剂的总量通常少于使用任何单一催化剂时的量。所以，当使用联合催化剂来获得稳定的分散体时，总催化剂浓度通常占所述重质原油原

料的约 100 ppm 到约 0.1%之间。油溶性催化剂要比油不溶性(oil insoluble)催化剂更优选，油不溶性催化剂往往沉淀并堵塞反应器。

在一个特定实施方式中，含氢气体也可与反应混合物 200 混合。如图 1 所示，含氢气体沿流 103 被引入剪切装置 202 中，从而在剪切装置 202 中与所述反应混合物 200 混合。但是，要理解的是，在将反应混合物 200 引入到剪切装置 202 中之前，所述含氢气体可与反应混合物或反应混合物 200 的任何成分混合。或者，所述含氢气体可在改质装置 204 中与所述反应混合物 200 混合。

在重烃油分散体形成后，与含氢气体混合或不与含氢气体混合，所述重烃油分散体经由流体 104 而在合适的位置(取决于装置设计)被引入到改质装置 204 中。含氢气体也可从气体分离器 206 沿流体 106 在合适的位置引入到改质装置 204 中。无论来源，在含氢气体被引入到改质装置 204、剪切装置 202 或反应混合物 200 的任何成分中之前，优选使用本领域技术人员已知的合适的加热装置来预热含氢气体。

用于本发明中的含氢气体可在精炼厂的另一地方产生，例如 FCC 流出液，或者它可从卖主那以现货供应的形式购买。所以，虽然图 1 显示了所述含氢气体来源于流体 103 和气体分离器 206，但要理解，所述含氢气体可从本领域技术人员已知的任何来源引入到剪切装置 202 或改质装置 204 中。

除了从卖主那购买含氢气体，含氢气体另一来源如图 1 所示。其中，所述含氢气体是通过在压力下纯化反应器废气而从改质装置 204 中的反应器获得的，如在 2005 年 9 月 1 日递交的、待审的美国专利申请系列第 10/788,947 号中描述，此处以其整体形式合并到此文中。在一个特定的优选实施方式中，所述含氢气体含有 90%或更多的氢，故被称为“高纯度氢”。加氢处理包括术语例如氢化裂解和加氢。

在改质装置 204 中，反应混合物 200 的原油被转化成所需的轻

油最终产品。改质装置 204 可包括单个或多个反应器装置，当有多个反应器装置时，可以是并行的或连续的。在一个优选实施方式中，改质装置 204 包含两列连续的两个反应器。

在一个特定的实施方式中，补充量(supplementary charge)的所述重烃原油分散体沿流体 104 在所述连续反应器之间的位置引入到改质装置 204 的反应器中，以便所述两个反应器以大约相同的温度操作。所述反应器一般在约 400°C 到约 500°C 的温度范围、在约 500 psi 和约 2200 psi 的压力范围(优选在 500 psi-1200 psi 之间，最优选在 1000-1200 psi 之间)、以约 5 gal/天到约 100,000 BBL/天的流速操作。在一个优选实施方式中，所述反应器被设计用于上流操作(up-flow operation)，每个反应器都具有其自身的入口分布系统(inlet distributor system)。其他反应器设计也可能是合适的，从而在本发明的范围内使用。

虽然并非有意受任何特殊理论的限制，但我们认为，主要反应发生在改质装置 204 的反应器中，其中组成重烃原油的烃的氢化裂解产生了大部分的产品轻油(product light oil)。

在另一实施方式中，催化剂，或额外的催化剂，可以许多方式被直接引入到改质装置 204 的反应器(图 1 未显示)中，包括但不限于，作为与所述重烃原油原料的混合物而被引入，通过与所述重烃原油原料分散体的共注入(co-injection)而被引入，或通过直接注入到改质装置 204 的反应器中而被引入。

在催化剂流 101 中的催化剂优选包含过渡金属、含过渡金属的化合物，或它们的混合物，其中所述过渡金属选自元素周期表中的 V 族、VI 族和 VIII 族元素。更优选地，所述过渡金属选自钒、钼、铁、钴、镍或它们的组合。分散体和油溶性过渡金属化合物都可被用于催化剂中，包括金属环烷酸盐、金属硫酸盐、多金属阴离子的铵盐、MOLYVAN (TM) 855(有机酰胺的有机钼复合物的专有材料(CAS 注册号 64742-52-5)，其含有 7-15%钼，商业上可从 R. T.

Vanderbilt Company, Inc. of Norwalk, Connecticut 获得)、钼 HEX-CEM(可从 Mooney Chemicals, Inc. of Cleveland Ohio 获得的含有 15% 2-乙基己酸钼的专有混合物)和其他类似化合物。MOLYVAN (TM) 855 含有四个成分系统, 可用作极好的改质催化剂。但是, 要理解的是, 其他合适的可高度溶于油, 同时具有相对高的 Mo 荷载量的催化剂也可作为合适的催化剂。

另外, 含过渡金属的废液流, 例如, 来自聚烯烃/甲基-叔丁基醚过程的、在有机介质中含 2-10%钼(主要含钼乙二醇醚(molybdenum glycol ethers))的废液流, 也是合适的催化剂来源。另外, 向催化剂流 105 中加入某些无机颗粒, 包括镍和钒, 发现可增加最终轻油产品的产量并减小其密度。

原材料重烃原油通常含约 3%的硫。一旦在本发明的所述改质装置 204 中的重烃原油分散体的一部分和钼基催化剂(molybdenum based catalyst), 例如 MOLYVAN (TM)家族的催化剂, 以及含有钒化合物和镍化合物的混合物发生反应后, 硫含量减小到在约 1.2%到约 1.5%的范围内的值。所以, 本发明的方法能够从重质原油中除去硫。

在本发明一个实施方式中, 气体副产品被沿流体 105 从改质装置 204 中除去且被引入到气体分离器 206 中。从所述分离过程中获得的有用气体, 包括氢和气态烃类, 可通过将这些元素和化合物沿流 106 转移到改质装置 204 中而从气体分离器 206 被再循环至改质装置 204 中。或者, 烃气可被送入 FCC 装置中。

在优选的实施方式中, 硫化氢气体(“废气”)从气体分离器 206 中的气体副产品中分离出来并沿流 106 循环回至改质装置 204 中以使改质装置 204 中的催化剂硫化。或者, 所述硫化氢气体可循环回至剪切装置 202 或沿该过程途径的任何其他位置, 以使催化剂硫化。在一个这样的实施方式中, 至少一部分在气体分离器 206 中的反应产物分离过程期间产生的硫化氢气体被再引入到改质装置 204 中。优选地, 此硫化氢气体在注入到改质装置 204 的反应器之前, 即,

在剪切装置 202 中或沿进入改质装置 204 之前的流体 104，与所述重烃原油原料分散体混合。我们认为，硫化的催化剂会增加所需轻油产品(在 1000°F 下沸腾)的产量。此外，这种方式的预硫化(presulfiding)减少了操作开支且被发现改善了总的改质反应化学过程。在反应中缺少 H₂S 或 CS₂ 和存在 H₂S 或 CS₂ 时进行的实验显示，硫化合物的存在改善了轻油产品的质量，例如增加馏出液产量和沥青质含量。

本领域的技术人员将意识到过渡金属催化剂原位活化和硫化带来的成本上的和效果上的好处。在当前的技术下，这些步骤都在所述反应器中或在精炼厂设备的单独部分中作为单独的步骤进行。根据本发明，通过在本位进行活化/硫化步骤，在所述改质反应器自身中进行硫化步骤所需的反应器停机时间和单独设备的资金成本被消除。通过除去涤气步骤(通常在生产合成气中进行)可实现额外的费用节省。

离开改质装置 204 的改质装置产物流 107 是包含重烃原油残油和轻油的混合物。当烯烃是最想要的产品时，流体 107 可被分离成轻油馏分和重油馏分。可使用常规的分离技术来分离改质装置产物流 107 的成分。如图 1 所示，第一个分离器 208 被用来将改质装置产物流 107 分离成轻油流 108 和重油残油流 109。优选地，第二个分离器 210 进一步从重油残油流 109 中分离出轻油。此第二个轻油流 110 随后可与第一个轻油流 108 在二级改质装置 212 中混合而被进一步处理。或者，轻油流 108、110 中的一个或两个都可作为最终产品。

在本发明的优选实施方式中，在重质原油残油流 109 中的重烃原油残油首先在第一个分离器 208(热分离器)中从改质装置产物流 107 中分离出来。轻油也在第一个分离器 208 中分离且沿轻油流 108 运输；但是，大部分所述轻油是在第二个分离器 210(冷分离器)中从重质原油残油流 107 中分离出来的。所述轻油随后沿轻油流 110 而从第二个分离器 210 中除去。

当轻油流 108、110 是最终产品时，可通过将氮或某些其他惰性

气体成泡吹过所述轻油以除去任何溶解的气体，以稳定轻油。作为最终产品的轻油可用于精炼厂设备的其他地方，可在装置内储存以备日后使用，或可被运送到另一精炼厂位置，或可在气体分离器 206 中用作从废气中分离氢的优选溶剂。

另外，轻油流 108、110 可在一个或两个二级改质装置 212 中被进一步处理以形成超清洁的燃料，其沿流体 111 从二级改质装置 212 中除去。所述二级改质可在一步法或两步法中实现。馏出物燃料也可从二级改质装置 212 或流体 111 形成，从而可沿流体 112 从超清洁燃料中分离出来。

在另一特定实施方式中，所述馏出物燃料的稳定性可由重烃原油残油流 109 和 111 的均化作用来增加。通过以这种方式处理重烃原油残油流 109 和 111，沥青质和其他沉积物的附聚作用的程度被减小，这增加了所述馏出物燃料的稳定性。

在本发明一个实施方式中，所述残油流 109 和 111 的一部分可用作流化床催化裂化(FCC)装置的原料。

在另一实施方式中，所述重烃原油残油流 109、111 和来自改质装置 204 和 212 中的轻质气体被传送到 FCC 装置中以使烯烃转化率最大化。在原油脱硫和改质期间，释放出大量的轻质气体，例如甲烷、乙烷和丙烷。本发明一个目的是将所释放出的轻质气体的益处最大化，这些气体相对例如烯烃的化学原料是低价值的。来自所述 FCC 装置的裂化产物可被分离以获得所述裂化产物和废催化剂。所述裂化产物将至少包含硫含量减少的汽油流(reduced sulfur gasoline stream)、烯烃原料和比汽油流重的流。分馏得到的重石脑油被再循环至所述提升管反应器。

来自第二个分离器 210 的所述重烃原油残油流 111，或者当没有使用第二个分离器 210 时的重烃原油残油流 109，可沿流体 301 而被用于例如原料 A 的价值更高的产品(用于形成碳纤维材料)中。已发现，重烃原油残油流 109 和 111 的沸点在 400°C-520°C 的范围，是制

造碳纤维材料的合适原料。所以，在本发明的另一方面，碳纤维原料也可由重质原油形成。

重烃原油残油流 109 和 111 也可沿流体 302 而被用于例如原料 B 的价值更高的产品，该产品用于制造沥青，用于道路应用或用作发电中的沥青-水淤浆燃烧材料。

众所周知，沥青的质量可通过添加外来的硫来改善。所以，在一个实施方式中，通过添加单质硫而改善分离出的物质的沥青质量，如图 1 中原料 B 所示，该添加单质硫的步骤是制造沥青的方法的一部分，所述沥青用于道路应用或作为发电中的沥青-水淤浆燃烧材料。

或者，重烃原油残油流 109 和 111 可沿流体 303 被反向循环至剪切装置 202 中，以用于进一步精制。

在本发明的一个实施方式中，至少一部分所述轻质气体，例如甲烷，被用作燃烧装置的燃料，该燃烧装置又用来加热改质装置 204 或剪切装置 202。在此实施方式中，使用普通的燃烧装置。或者，所述燃烧在少量的 CaO 引入沥青之后进行，在此情况下，燃烧期间的硫排放会显著减少。

在本发明的又一实施方式中，一部分反应混合物 200 的沸点低于 1000°F。可在这部分仍然热时，使其在被称为二级加氢处理或联合加氢处理(integrated hydrotreating)的过程中经历加氢处理。反应混合物 200 的这部分的所述二级加氢处理可利用本领域技术人员已知的加氢处理条件来完成。一般，二级加氢处理包括在负载的金属氧化物催化剂(supported metal oxide catalyst)存在时、在升高的温度和压力下，将此部分反应混合物 200 与含氢气体反应。可用于此实施方式的所述联合加氢处理过程中的催化剂，可选自许多商品催化剂，这些商品催化剂包括 Criterion TEX-2710 催化剂，它是一种商业上可获得的氧化钨/氧化镍催化剂，其负载在氧化铝上并用二氧化硅辅助；Criterion HDS-2443 催化剂，它是一种商业上可获得的氧化钨/氧化镍催化剂，其负载在氧化铝上并用二氧化硅和氧化磷(phosphorous oxide)

辅助；和 Criterion 424 催化剂，它是一种商业上可获得的氧化钼/氧化镍催化剂，其负载在氧化铝上并用氧化磷辅助，以及其他类似的这样的催化剂。所有前述催化剂都可从 Criterion Catalysts of Houston, Texas 获得。另一种选择是使用具有高活性的 Akzo Nobel 催化剂(称为 Nebula)。

以下的实施例用来展示本发明的各种实施方式。本领域的技术人员应理解，实施例中揭露的技术，其代表发明人发现的在发明的实施中良好运作的技术，因此，可被认为是组成发明实施的优选方式。但是，本领域的技术人员根据本发明揭露的内容应理解，可在已揭露的特定实施方式中作许多改变，且仍能获得相同或相似的结果，而不会背离本发明的实质和范围。

实施例

在以下的实施例中，所述重烃原油原料是具有下表 1 所示特性的重质原油：

表 1

总的油组成：进料油(Feed Oil)	
%总馏出液(BP < 524 °C)	60%
%沥青质	10%
S (% wt)	3.5

此重质原油利用超声和剪切系统在存在氢气时预处理以分散该系统。向此混合物中加入足够量的商业上可获得的 MOLYYAN (TM) 855，以在所述重质原油分散体中提供 100 ppm 的浓度。在完成对所述重质原油分散体的适当调节后，所述分散体与氢气在改质装置 204 的充分混合反应器中，在约 430 °C 的温度和约 1500 psig 的压力下；LHSV 为 1.0 时反应。

所产生的轻油产品随后从所述反应产物中分离出来，以提供具

有表 2 中的性质的油。

表 2

液体产物
%总馏出液>90 (BP < 524°C)
%脱硫>90
S = 0.2 wt%
%沥青质<1%

此实施例的轻油产品是在二级改质装置 212 中加氢处理所述改质的产物后获得的。

此实施例的轻油产品的 API 比重显著增加，显示该产品是更轻的油产品，另外，观察到了沥青质浓度，以及硫和金属两者浓度出现有益的减少。

如以上讨论的，将硫从所述重质原油中除去产生的一种副产品是 H₂S 气体。所以，在另一实施方式中，在该方法中产生的 H₂S 气体被再注入到空贮存器(depleted reservoirs)中，以使总脱硫量或硫工厂的开支最小化。

虽然本发明的组合物和方法已根据优选的实施方式来描述，但对于本领域的技术人员来说，对此文描述的方法作出改变而不背离本发明的构思、实质和范围，将是显而易见的。所有的对于本领域技术人员来说是显而易见的简单替换和修改都被认为是在如权利要求书陈述的本发明的实质、范围和构思之内。例如，所述原油和催化剂可在所述剪切装置中混合以形成反应混合物。另外，含氢气体可在所述反应混合物进入所述改质装置后与所述反应混合物混合。此外，含氢气体可沿流体 103 和/或流体 106 而被引入到本发明的方法中。

