



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 91105302.6

[51] Int.Cl<sup>5</sup>

C10G 45/08

[43] 公开日 1992年3月18日

[22] 申请日 91.7.5

[30] 优先权

[32]90.7.5 [33]US [31]548,157

[32]90.9.21 [33]US [31]586,622

[32]90.12.3 [33]US [31]621,501

[71] 申请人 切夫里昂研究和技术公司

地址 美国加利福尼亚州

[72] 发明人 结·罗皮咨 汉·K·里斯

白·G·丝皮尔斯 约·A·撒卡里兰

托·P·西德尔

[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 孙爱

C10G 45/18

说明书页数: 33

附图页数: 7

[54] 发明名称 高活性浆液催化工艺

[57] 摘要

本发明公开了通过使用一高活性浆液催化剂方法由重油生产一高粘度指数润滑油。催化剂通过硫化第VIB族金属化合物液体混合物至一大于8SCF硫化氢/磅第VIB族金属之剂量而制备。该第VIB族金属可用第VII族金属助进以增强其活性。对于重烃油加氢作用有高活性的浆液催化剂的制备。该高活性浆液催化剂改进了重油加氢工艺。

< 22 >

1、一种制备用于烃油加氢过程的分散的第VI B族金属硫化物催化剂的方法,包括:

(a)用一含硫化氢的气体硫化一第VI B族金属化合物的液体混合物,到剂量大于 8SCF 硫化氢/磅第VI B族金属,形成浆液;

(b)在加温加压下将所说之浆液与原料油和一含氢气体混合。

2、根据权利要求1所述之方法,其特征在于:所说之硫化氢剂量为约 8—14SCF 硫化氢/磅第VI B族金属。

3、根据权利要求1所述之方法,其特征在于:所说之第VI B族金属是一氧化物。

4、根据权利要求1所述之方法,其特征在于:所说之第VI B族金属是钼。

5、根据权利要求1所述之方法,其特征在于:所说之第VI B族金属化合物是氧化钼。

6、根据权利要求1所述之方法,其特征在于:所说之第VI B族金属化合物是一氮化的盐。

7、根据权利要求1所述之方法,其特征在于:所说之第VI B族金属化合物是一钼酸铵。

8、根据权利要求1所述之方法,其特征在于:所说之第VI B族金属化合物的液体混合物是通过用氨水处理一第VI B族金属氧化物得到的。

9、根据权利要求1所述之方法,其特征在于:所说之第VI B

族金属化合物的液体混合物是通过用氨水处理氧化钼得到的。

10、根据权利要求 1 所述之方法,其特征在于:所说之加温为至少约 350F。

11、根据权利要求 1 所述方法,其特征在于:与原料油混合之前,所说之浆液处于初始凝胶阶段。

12、根据权利要求 1 所述之方法,其特征在于:所说之硫化是用一含氢分压的气体来完成的,且其硫化氢的剂量在约 12—14SCF 硫化氢/磅第 VI B 族金属的范围内。

13、根据权利要求 1 所述之方法,其特征在于:所说之硫化是在无氢下完成的,且其硫化氢的剂量在约 8—10SCF 硫化氢/磅第 VI B 族金属的范围内。

14、一种制备用于烃油加氢处理的分散的第 VI B 族金属硫化物催化剂的方法,包括:

(a)用一含硫化氢的气体硫化一第 VI B 族金属化合物的液体混合物,至一约 8—14SCF 硫化氢/磅第 VI B 族金属的剂量,形成浆液;

(b)将一第 VIII 族金属化合物加入所说之浆液之中;和

c)在加温加压下将所说之浆液和第 VIII 族金属化合物与一原料油和一含氢气体混合。

15、根据权利要求 14 所述之方法,其特征在于:所说之浆液处于初始凝胶形成阶段。

16、根据权利要求 14 所述之方法,其特征在于:所说之第 VIII 族金属化合物在浆液的 PH 小于约 8 的条件下加入到所说之浆液之中。

17、根据权利要求 14 所述之方法,其特征在于:所说之第 VIII

族金属与第VIB族金属之重量比为约1:2至约1:100。

18、根据权利要求14所述之方法,其特征在于:所说之第VIB族金属是钼。

19、根据权利要求14、15、16、17或18所述之方法,其特征在于:所说之第VIII族金属是镍。

20、根据权利要求14所述之方法,其特征在于:所说之第VIII族金属化合物是硫酸盐、硝酸盐或碳酸盐。

21、根据权利要求14、15、16、17或18所述之方法,其特征在于:所说之第VIII族金属是钴。

22、一种加氢处理重碳氢化物原料的方法,包括:在加温加压下将所说之原料与权利要求1之催化剂在氢存在下接触。

23、一种从重油生产高粘度指数润滑油的方法,包括以下步骤:

(a)用一含硫化氢的气体硫化一第VIB族金属化合物的液体混合物,剂量大于8SCF硫化氢/磅第VIB族金属;

(b)使(a)步的产品在加温加压下,形成一产品;

(c)从(b)步的产品中分离出沸点大于约650F的馏分,和

(d)对所说之馏分脱蜡以生产所说之润滑油。

24、根据权利要求23所述之方法,其特征在于:所说之重油原料与(a)步产品的接触是在温度约775F,或更高,和约700—4500psi氢分压下进行的。

25、根据权利要求23的方法所生产的在润滑油沸点范围内的产品在催化脱蜡之前进行加氢处理。

26、一种由重油生产一高粘度指数润滑油的方法，包括如下步骤：

(a)用一含硫化氢的气体硫化一第VI B族金属化合物的液体混合物至一大于 8SCF 硫化氢/磅第VI B族金属的剂量；

(b)将一第VII族金属化合物加入该(a)步的产品中；

(c)在加温加压下且在 0.01%(重量)第VI B族金属/(重量)所说之原料更大的浓度下，使(b)步的产品与重油原料和一含氢气体相接触，生成一产品；

(d)从(c)步的产品中分离出沸点高于约 650 F 馏分；和

(e)对所说之馏分脱蜡以生产润滑油。

27、根据权利要求 26 所述之方法，其特征在于：(a)步的产品处于初始凝胶形成阶段。

28、一种含金属污染物的重烃油的加氢处理方法，包括在加温加压下将所说的油、活性催化剂浆液和一含氢气体引入一固定或流化床，该床装有在大于约 700 F 温度下加氢脱硫一加氢脱金属催化剂，其特征在于：

所说的活性催化剂浆液通过用一含硫化氢气体硫化一第VI B族金属化合物的液体混合物至一大于 8SCF 硫化氢/磅第VI B族金属之剂量而制备。

29、一种加氢处理含金属污染物的重烃油的方法，包括在加温加压下将所说的油、活性催化剂浆液、多孔接触颗粒、和一含氢气体引入一装有在高于约 700 F 温度下加氢脱硫一加氢脱金属催化剂的固定或流化床中，其特征在于：

所说之活性催化剂浆液是通过用一含硫化氢气体硫化一第VI B族金属化合物的液体混合物至一大于 8SCF 硫化氢/磅第VI

**B 族金属之剂量而制备的。**

**30、一种加氢处理含金属污染物的重烃油的方法，包括：**

**(a)在第一步中将所说之油在一温度下与一活性催化剂浆液和氢接触一充足的时间以使该产品气适当的裂解；和**

**(b)在第二步中，使所说的产品气和氢在一装有高于约 700F 温度下加氢脱硫—加氢脱金属催化剂的固定或流化床中接触。**

**其特征在于：所说之活性催化剂浆液是通过用一含硫化氢气体硫化一第 VIB 族金属化合物的水合物至一大于 8SCF 硫化氢/磅第 VIB 族金属的剂量制备的。**

**31、根据权利要求 28、29 或 30 所述之方法，其特征在于：其油是向上流动通过所说之固定床的。**

**32、根据权利要求 28、29 或 30 所述之方法，其特征在于：所说之重油的 1000F<sub>+</sub> 馏分的转化小于 50%，镍或钒的脱金属百分数大于 30%，和该浆液催化剂在所说之重油中的浓度为约 100—10,000ppm。**

**33、根据权利要求 28、29 或 30 所述之方法，其特征在于：在一浆液催化剂在所说之重油中的浓度约为 100—10,000ppm 的条件下，所说之重油的 1000F<sub>+</sub> 馏分的转化大于 50%，和其焦炭产量小于约 2.5%。**

**34、根据权利要求 31 或 32 所述之方法，其特征在于：该浆液催化剂的浓度小于约 500ppm。**

**35、根据权利要求 31 或 32 所述之方法，其特征在于：该浆液催化剂的浓度小于约 200ppm。**

**36、根据权利要求 28、29 或 30 所述之方法，其特征在于：所说之浆液中加入一第 VIII 族金属化合物。**

高活性浆液催化工艺

本申请是美国申请日为 1990 年 7 月 5 日,申请号 548,157,申请日为 1990 年 9 月 21 日,申请号 586,622,和申请日为 1990 年 12 月 3 日,申请号 621,501 的部分继续。

本申请还是美国申请日为 1989 年 8 月 2 日,申请号 388,790 的部分继续,而该申请是美国申请日为 1983 年 8 月 29 日,申请号为 527,414 的部分继续。本申请还是美国申请日为 1988 年 9 月 30,申请号 252,839 的部分继续,该申请是美国申请日为 1986 年 12 月 15 日,申请号 941,456(现 US4,857,496)的部分继续,而它又是美国申请日为 1985 年 8 月 21 日,申请号 767,767 的部分继续。本申请是美国申请日为 1988 年 11 月 22 日,申请号 275,235 的部分继续,该申请是美国申请日 1985 年 8 月 21 日,申请号 767,822(放弃)的部分继续,它是美国申请日为 1983 年 8 月 29 日,申请号 527,414(现 US4,557,821)的部分继续。相关申请包括美国申请日为 1985 年 8 月 21 日,申请号 767,760(现 US4,824,821)的申请,它也是美国申请日 1983 年 8 月 29 日,申请号 527,414 的部分继续;包括美国申请日 1985 年 8 月 21 日,申请号 767,768(现 US4,710,486)的申请,也是美国申请日 1983 年 8 月 29 日,申请号 527,414 的部分继续,以及包括美国申请日为 1985 年 8 月 21 日,申请号 767,821(现 US4,762,812)的申请,亦是美国申请日为 1983 年 8 月 29 日,申请号 527,414 的部分继续。

本发明涉及重烃油的催化加氢工艺,重烃油包括原油,重原

油和残油以及耐熔的重馏分,包括 FCC 倾析油和润滑油。本发明还涉及页岩油,落沙油(焦油),煤制出的液体的加氢工艺。本发明还涉及此类烃原料的加氢工艺中的催化剂,该催化剂的应用及其制备。

美国申请日为 1983 年 8 月 29 日,申请号 527,414 的申请(现 US4,557,821),本申请的母申请,其中揭示了采用循环浆液催化剂进行重油加氢的催化方法,该催化剂包括二硫化钼的分散形态,它是通过将 氨水与氧化钼反应形成液状钼酸铵,再与硫化氢反应形成起始浆液而制备。起始浆与原料油、氢和硫化氢混合并且在一定条件下加热。按每磅钼中硫化氢的 SCF 表示的各种剂量硫化氢被认为适用于起始浆液(第 3 栏)。优选 SCF/LB 为 2—8(第 4 栏)。我们发现为了获得催化活性的浆液催化剂,有必要在氢和硫化氢都存在下混合浆液和油(第 11—12 栏)。然后油—浆混合物在一定条件下,于至少 2 个温度下(第 24 栏)用氢和硫化氢硫化。原料、催化剂和加入的水装入氢化加工反应器。加水被认为有益于某些目的,而且镍加入到浆液催化剂中也有益(第 42—44 栏)。

美国申请日 1986 年 12 月 15 日,申请号 941,456(现 US4,857,496)的申请,本申请的母申请,其中描述了一种硫化方法,在随原料到较高温度的加氢反应区之前采用 2 个或 3 个加热步骤提供时间——温度结果,以完成最终催化剂的制备。每个硫化步骤操作温度都高于产物母体。在加入原料油和进一步硫化之前,将氨从催化剂制备中间阶段除去。

美国申请日为 1985 年 8 月 21 日,申请号 767,760(现 US4,824,821)的申请,亦是美国申请日为 1983 年 8 月 29,申请号

527,414 的部分继续,其中描述了VIB族浆液催化剂改进方法,它是通过开始硫化之后,将VIII族金属如镍或钴加入到液氨水化合物中。

美国专利申请日 1985 年 8 月 21 日,申请号 767,768(现 US4,710,486),是申请日为 1983 年 8 月 29 日,申请号 527,414 的部分继续,其中描述了中等温度硫化步骤中存在的硫化量的具体规则,它借助于用硫对与VIB族金属有关的氧取代进行化学计算,其取代值可达 50 至 95%。至少 3 个硫化步骤优选于高温步骤中用硫进行氧的附加取代。

美国申请日 1985 年 8 月 21 日,申请号 767,821(现 US4,762,812),是申请日为 1983年8月29日,申请号为527,414的部分继续,其中描述了用钼催化剂之回收方法。

本申请的母申请,即申请日为 1988 年 11 月 22 日,申请号 275,235 的申请公开了VIB族金属硫化物浆液催化剂用于重油或残油的氢化加工,该催化剂在 10—300 埃(A)半径孔型的孔体积范围至少 0.1CC/g。

US4,376,037 和 US4,389,301 中,重油采用 1 个或 2 个步骤进行氢化,在加入的悬浮于油中之已分散的催化剂存在下,以及其它多孔的固体接触颗粒存在下,通过将油和氢接触来实现。在两步骤法中,第一步的普通液体产品在催化氢化反应器中氢化。分散的催化剂可以油/水乳液加入,它通过在油中分散一种或多种过渡元素的水溶性盐而制备。多孔接触颗粒优选为价廉材料如氧化铝,多孔硅胶,以及天然存在或处理过的粘土。适宜的过渡金属化合物例子包括 $(NH_4)_2M_2O_7$ ,七钼酸铵和铁、钴、镍的硫化物和氧化物。第二反应区优选包含一个催化剂的填充床

或固定床,进入第二反应区的全部原料优选物为向上经由第二区。

US4,564,439 中,重油采用两个步骤,紧密连接的方法被转变成运输燃料,其中第一步是一个水热处理区,在此将原料与具有焦碳抑制活性的已分散的脱金属接触颗粒和氢混合,第二步与第一步紧接,为一氢化催化反应器。

所有前述的美国专利申请说明书收编于此作参考。

石油精炼者逐渐发现在加工中需要利用较重或质量较差的原料。随着该需要的增加,对于高温沸腾的那些劣质原料,特别是温度在 1000 F 以上的那些原料进行加工的需要也增加,它们含有大量污染物,如不受欢迎的金属、硫以及形成焦碳之反应母体。用普通氢化加工方法,这些污染物极大地干扰重馏分的氢化加工。这些烃馏分中最普遍的金属污染物包括镍、钒,和铁。各种金属沉积物本身附于氢化裂化催化剂上,趋向使那些催化剂中毒或失去活性。此外,金属和沥青烯以及焦碳反应母体能导致催化剂床 空隙阻塞,减少催化剂寿命和作用长度。更进一步,沥青烯还倾向于减少烃对脱硫加工的灵敏度。此种失活或阻塞的催化剂床被过早地进行了替换。

作为颗粒物质,在固定床残油脱硫工序中,作用长度被附着催化剂的焦碳和/或金属填料所限制。借助减少金属和焦碳反应母体量,它们阻塞孔隙和/或渗透含活性催化部分的催化剂孔体积,可以获得改进的固定床性能和催化剂寿命并改善 1000 F 转化率。

对常规加工工艺进行最小的改造,费用最低来解决这些问题最为有利。例如,如果应用分散和可消耗的催化剂,在可能的

最低浓度下,催化剂将是有效的,从而降低催化处理成本。

对于重油加工其特征在于氢碳比率低(即小于大约 1/8,以重量计)和高碳残渣、沥青烯,氮、硫和金属污染物,对于高活性浆液催化剂的制备而言,如果知道这些特点,那将是有利的。

如果通过使用浆液催化剂能增加现有固定床反应器的性能,那也是有利的。

润滑油基原料在大约 500F 以上,1300F 以下沸腾,通常运动粘度大于大约 2CS(于 100°C 测量)。优选大约 90 或更高的粘度指数(ASTM D 2270—86)。润滑油基原料可从上级区域作为馏出物或馏分回收,包括氢化裂解或溶剂萃取之类的方法。由烃原料制备的沸点高于 1000F 的润滑油基料在进入上级区域前需要预处理。一种预处理方法是溶剂脱沥青,它可除去重烃组分,否则这些组分在润滑油加工中会形成沉淀。这些预处理方法的应用加之本发明方法上的附加加工步骤,导致降低润滑油原料产率。

适用作润滑油基料的馏出物可进一步处理以满足特殊质量规格。为降低倾点可将蜡除去。脱蜡采用现有技术中常规方法进行,如通过溶剂脱蜡或通过催化脱蜡。从上级区域回收的馏出物可在氢存在下进一步用催化剂处理从而除去烃组分,它们在储存中会氧化和形成有色物质。

如果一种浆液催化方法能从重油生产高粘度指数的润滑油基料,那是有利的。

本发明提供一种用于氢化加工的高活性催化剂,它通过将浆状催化剂分散于烃油中制成。本方法比传统方法优越,较固定床残油脱硫化、热法或现有浆液方法获得了更高的氮、硫、金属

和残油的转化率。

本方法包括：用一种含硫化氢的气体硫化一种VIB族金属化合物的液态混合物，硫化氢用量为大于大约8左右，优选为大于8左右呈14SCF的硫化氢（每磅VIB族金属），由此形成浆液，在高温高压下，将浆液与原料油和含氢气体混合。12SCF硫化氢对应于每3摩尔硫大约1摩尔钼。

本发明还包括通过将VIB族金属化合物与含氢和硫化氢气体的水混合物进行硫化制备分散的VIB族金属硫化物催化剂，每磅VIB族金属气体剂量大于8至大约14SCF的硫化氢，由此形成浆液；该浆液中加入VIII族金属化合物，在高温高压下浆液和VIII族金属化合物与原料油和含氢气体混合。掺入VIII族金属化合物改进了浆液催化剂的脱氮能力。

高粘度指数润滑油通过采用本发明高活性浆液催化剂方法由重油生产。生产出的润滑油具有意想不到的高粘度指数和良好的粘性。在我们的方法中，高活性VIB族金属硫化物催化剂浆液于高温高压下与原料油和含氢气体接触；从产物中分离出一种沸点高于大约650F的油馏分，然后进行脱蜡。本方法还包括将VIII族金属化合物加入到浆液中；高温高压下将含有VIB族和VIII族金属的浆液催化剂与原料油和含氢气体接触，以有效的氢化加工所说的原料油。分离出沸点高于大约650F的润滑油基料产品，最好接着进行脱蜡。

润滑油馏分具有高粘度指数和良好的粘性，适用于作润滑油基料。

采用活性催化剂浆液的另一方法包括，将重油，活性催化剂浆液和含氢气体于高温高压下引入一固定床或沸腾床，该床具

有硫化脱硫—硫化脱金属催化剂粒子,在温度大于大约 700F 时,最好以向上流动(逆流)方式与该床接触。优选将Ⅷ族金属化合物加入浆液中再与重原料油混合。分离的多孔接触颗粒可加入到重原料油中。

在本发明的两步法实施例中,重油于第一步在某一温度下与活性催化剂浆液和氢气接触,保持一定时间使之足以在产物流中获得可测量的热裂解。然后在第二步中,第一步的流体与具有脱硫脱金属催化剂的固定床或沸腾床和氢气接触。第二步催化剂床能通过催化剂活度和/或温度分布来级分以便使金属均匀沉积,流出液流优选为向上(逆流)通过第二步的催化剂床。在沸腾床中,催化剂由各步反应器级分。本方法中金属沉积在浆液催化剂上,该催化剂提供脱金属优势,重油的 1000F<sub>+</sub>馏分转化处于较低水平。

本方法具有这种优越性,即当重原料油 1000F 转化率小于 70%时,焦碳产率小于 1.0%左右。甚至转化率高达 90%,浆液催化剂浓度低(100—1000ppm)时,焦碳产率仍小于 2.5%。

图 1 表示在基本上相同钨钼比率预处理,但硫化程度不同情况下各种催化剂为脱氮活性。图 2—3 表示脱氮率不变,API 重力增加,它们分别作为硫化程度的函数。图 4 表明产生活性催化剂的钨硫化催化剂母体为液状胶体。图 5 表示采用Ⅷ族金属提高本发明催化剂活性的效益。图 6 绘出由本发明产生的焦碳量和一比较方法中产生的焦碳量,按焦碳产率(重量百分数),相对转化为较轻产物的残余物 1000F<sub>+</sub>馏分的量,按体积百分数作图。

图 7 为由本发明和一比较方法从残余物除去钨的百分数

相对残余的 1000F<sub>+</sub> 馏分转化率绘制图。

VI B 族金属浆液催化剂的活性是制备条件的函数。较好的 VI B 族金属为钼，但钨化合物也是常用的催化剂。在此使用钼为了举例之目的，但不排除其它 VI B 族化合物。本发明使用的高活性浆液催化剂在美国申请日 1990 年 7 月 5 日，申请号 548,157 的申请之中，已有描述，此文在此通过参考引入。

在适于制备钼硫化物浆液催化剂的改进方法中，通过氧化钼和氨水的预处理形成的液体溶液之硫化是按每磅钼至少 8SCF 硫化氢剂量进行。当采用此用量的硫化氢时，在硫化加工中在再循环气流中，就不需要有硫化氢的存在。此外，该催化剂的活性似乎与用于形成液体混合物的氨钼比率无关。

#### 高活性催化剂

我们发现最后的 VI B 族金属催化剂活性是用于将起始 VI B 族化合物转变成最后活性催化剂之活化条件的特殊函数。下面参考优选的 VI B 族金属，钼及其化合物作为典型的浆液催化剂来进行举例并讨论。然而，参考钼只是作为优选方案和举例，并不排除其它 VI B 族金属及其化合物。

作为本发明制备催化剂的其它改进方法，我们发现通过硫化用氨水预处理形成的液体溶液至每磅钼至少 8SCF 硫化氢，则可出现催化剂的活化。具有这个硫化程度后就不再需要在硫化加工中将硫化氢加入循环气流中。此外，获得催化剂的活化与形成液体混合物所用氨对钼之比率相对无依赖关系。

硫化：

当硫化程度为每磅钼大于大约 8 至大约 14SCF 硫化氢时能获得催化剂活性。该硫化剂量产生了催化剂母体，其特征在于

硫对钼的摩尔比为 3 左右。硫化对催化剂的效果在第一组例子中证明。在这些例子中,两类催化剂首先通过将氧化钼与氨水于相似的条件和相同氨用量下进行反应来制备。液体混合物然后在不添加油条件下硫化。催化剂不同之处在于所提供的硫化程度。第一类催化剂硫化到剂量为每磅钼 2.7SCF 硫化氢(SC-21)。第二类催化剂硫化到每磅钼小于 12SCF 硫化氢(SC-25-2)。用氨预处理和催化剂硫化的条件总结如下:

催化剂制备:

催化剂, SC:	-21	-25-2
预处理	—	—
NH <sub>3</sub> /MO, 1b/1b	0.23	0.23
硫化:		
H <sub>2</sub> S/MO, SCF/1b	2.7	14.0
温度, F	150	150
压力, 磅/英寸 <sup>2</sup> (psig)	30	400
硫化气体:		
组成, %		
H <sub>2</sub> S	8-10	8-10
氢气	88-90	88-90

表 I A— I B 比较了同样原料,相似条件下用低硫化催化剂 SC-21 和催化剂 SC-25-2 进行两次操作的结果。由氢消耗、脱氮、脱硫、脱金属和 975 F<sub>+</sub> 转化率结果,可明显看出催化剂的活化作用。氢消耗从每桶 584 增加到 1417SCF,脱硫化从 38wt% 增加到 89wt%,脱氮化从 21 增加到 84 重量百分数,脱金属化从 66 增加到 99 重量百分数,975 F<sub>+</sub> 转化率从 77 增加到 92 体

积百分数。

表 I A  
操作条件

原料	←.....重油,阿拉伯的.....→	
催化剂	SC-21	SC-25-2
催化剂与油之比 钼,重量/重量	0.0213	0.0193
LHSV	0.59	0.56
温度,F		
预处理器	682	682
反应器	808	811
压力		
R <sub>x</sub> 进入通路,磅/英寸 <sup>2</sup>	2842	2748
H <sub>2</sub> 分压,磅/英寸 <sup>2</sup>	1958	1498
H <sub>2</sub> S 分压,磅/英寸 <sup>2</sup>	150	365
循环气体		
气体比率,SCF/Bbl	6650	5419

表 I B  
转化体

原料	←.....重油,阿拉伯的.....→	
转化率:		
氧消耗,SCFB:	584	1417
转化率:		

真空残油%	53.7	71.4
975F + 体积%		
总量	76.6	92.1
脱硫, 重量%	38	89
脱氮, 重量%	21	84
脱金属, 重量%	66	99
除去镍, 重量%	61	99
除去钒, 重量%	67	99

当进行批量操作试验时, 硫化剂量高于每磅钼 12—14SCF 硫化氢的催化剂既不产生较高也不产生较低的催化剂活性。图 1 表示基本上相同钼钨比预处理, 但用不同剂量硫化氢预硫化的催化剂, 其脱氮活性不同。这些经预处理和硫化的催化剂被隔离于没有硫化氢加入且进料中几乎不含硫的间歇反应器中, 催化剂不再硫化, 而是在没有油的预硫化步骤中完成硫化。图 1 所示的结果表明硫化此催化剂至大于每磅钼 8SCF 硫化氢。

#### 氨预处理:

在宽范围的钼钨比下, 用无氨制备的原料(钼钨比为 0)预处理催化剂, 到预处理的催化剂每磅钨含 0.35 磅氨。结果表明催化剂活性与用于形成浆液催化剂的钼钨比无关。尽管钼钨比约为 0.16 时有一微弱的最佳点, 但当氧化钨液浆在不经氨预处理的情况下适当硫化时也可生产催化剂。但是, 由于当氧化钨溶于氨水时能更好地控制颗粒尺寸, 所以优选有氨时预处理。

#### 加氢过程中需要的硫化氢:

在现有技术中,包括从加氢区分离出的氢—硫化氢气流的再循环需要硫化氢,在此,硫化氢分压至少为 20psi,硫化氢的循环大于 5SCF/磅钼。但在本发明中,通过增加硫化剂用量,在无油、硫化氢为约 8—约 14SCF/磅钼的条件下,不仅可生产活性的浆液催化剂,而且在再循环气流中要求有硫化氢存在的需要也取消了。

表 II 表示并比较用未硫化的催化剂和本发明的催化剂进行的不同过程。可见,在宽范围的反应器入口处的硫化氢分压和循环比下都能得到稳定且高活性的催化剂。在硫化氢分压为 271psi 至 3.5,循环比为 78 到低至 5SCF 硫化氢/磅钼的条件下,可得到活性催化剂。

#### 硫化过程中氢气分压的影响:

在以上所给的例子中,催化剂都是用含在氢气中的硫化氢硫化的。本人现在已经证明,当硫化步骤是在无氢下完成时,可生产活性硫化钼催化剂。为研究这一影响,用不含氢的不同硫化剂制备一系列催化剂。除硫化气流中不含氢外,催化剂采用背景技术中所述的传统硫化技术制备。硫化气由 20%mol 硫化氢和 80%氮气组成。所得催化剂在一间歇微活性设备中试验其脱氮、加氢、及脱硫活性。催化剂是在典型的催化剂条件下用纯氢气试验的,研究结果与用在氢分压下硫化的催化剂所得结果相比较。

图 2—3 表明脱氮速率常数和 API 重量随硫化程度而增加。也表明,采用如研究中所用的有相同硫化氢组成的硫化氢和氢的气体混合物所硫化的催化剂,所得结果相似,从脱氮结果可明显看出,活性催化剂与氢分压无关。

尽管在两种条件下均可生产活性催化剂,但在无氢分压下

生产催化剂时,浆液催化剂的活化发生在较低的硫化剂用量时,即在 8—10SCF 硫化氢/磅钼。在一值比在氢分压下活化催化剂所需的硫化剂量(即 12—14SCF 硫化氢/磅钼)略低些。使用较高的 API 重量和氢气量以改进在氢分压下用硫化的催化剂所得的液体产品。

表 II  
具有高活性浆液系统的残油的浆液催化处理

运转小时	.....	173	150	173	341	150
原料	←.....阿拉伯重油 650F+.....→					
重料:	100.	100.	100.	100.	100.	91.25
表面活性剂:	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	8.75
催化剂	SC-21-1	SC-25-2	SC-27-3	SC-27-3	SC-28-3	SC-28-3

SC-28-3

操作条件

催化剂与油之比率

铜, %(重量/重量)

预处理, lb, NH<sub>3</sub>/lb, Mo.硫化, SCF H<sub>2</sub>S/lb, Mo.

镍, %(重量/重量)

LHSV

温度

预处理器, F

反应器, F

压力, 进口, psig

H<sub>2</sub>分压:

铜, %(重量/重量)	2.13	1.91	1.75	1.55	1.77	1.77	1.11
预处理, lb, NH <sub>3</sub> /lb, Mo.	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
硫化, SCF H <sub>2</sub> S/lb, Mo.	2.7	14.0	13.5	13.5	13.5	13.5	12.5
镍, %(重量/重量)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10
LHSV	0.590	0.560	0.694	0.698	0.495	0.501	0.1907
预处理器, F	682.	682.	685.	685.	678.	678.	440.
反应器, F	808.	811.	813.	826.	837.	839.	836.
压力, 进口, psig	2842.	2748.	2500.	2500.	2500.	2500.	2500.
H <sub>2</sub> 分压:							

反应器平均值,	1958.	1498.	1665.	1846.	1830.	1795.	2094.
反应器气体:							
气速, SCF/BbL	6650.	5419.	6656.	6409.	7494.	7494.	14182.
H <sub>2</sub> S分压, psi.	167.	271.	68.	22.	28.	32.	3.5
H <sub>2</sub> S/破催化剂, SCF/#	52.	78.	30.	11.	13.	18.	5
转化:							
氢消耗, SCF/BbL;	584	1417	1279	1304	1356	1306	1838
脱碳, 重量%:	38.2	89.1	89.5	87.3	87.4	85.9	98.7
脱氮, 重量%:	21.4	83.8	80.8	73.0	71.3	61.5	99.2
脱金属:	65.6	99.3	98.3	98.4	98.4	98.5	100.0
1000F <sub>+</sub> 的转化, %	53.7	71.4	62.0	69.9	78.5	82.8	100.0
产率:							
体积%, 新进料, LPG, C <sub>1</sub> /C <sub>1</sub> :	2.72	4.28	3.58	3.90	6.09	5.71	14.15
C <sub>1</sub> -350F 产率	9.96	15.77	7.33	15.27	14.24	15.94	35.06
350--650F 产率	20.10	30.77	28.76	28.77	35.88	33.69	43.61
650--1000F 产率	43.68	41.21	48.66	45.71	45.05	43.84	26.91
1000F <sub>+</sub> 残留	26.00	16.08	18.23	14.43	10.33	8.75	0.00
总和	102.46	108.12	106.56	108.14	108.14	107.93	119.81

### 连续操作时硫化的影响：

我们已经证明浆液催化剂可通过硫化钼酸铵和氧化钼的液体溶液或混合物而活化，活性随硫化程度的增加而增加，当硫化程度约为 12SCF 硫化氢/磅钼时活性最大。在间歇试验中，催化剂母体在大于约 14SCF/硫化氢/磅钼的硫化剂量下硫化可得到既不高也不低的活性。由于间歇和连续操作之间的差别很重要，所以研究重油连续进料时硫化剂量对系统活性的影响。与间歇操作的结果相似，当催化剂被硫化至约 12SCFH<sub>2</sub>S/lb. Mo. 时催化剂活性最大，但与间歇操作研究获得的结果不同的是，连续操作中当催化剂母体被硫化至大于约 14SCF H<sub>2</sub>S/lb. Mo. 时催化剂系统的活性减小。

对在钼重量比为 0.23 下预处理的催化剂，在硫化剂量约为 12—14SCF H<sub>2</sub>S/lb. Mo. 时出现初期胶体。硫化剂量增至超过此值时，催化剂母体的液体凝胶变稠。增加硫化过程超过此值后不再有硫被吸收。我们不赞同也不打算被任何理论所限制，但我们认为在连续操作中较高硫化剂量时所观察到的活性损失是由于在较高的硫化剂量下产生的较大颗粒引起的。因此，认为在高硫化剂量下的催化剂活性损失是由于催化剂堆积引起反应体积减少和大催化剂颗粒的表面积较小所致。

### 材料的组成：

尽管活性催化剂母体的特征在于硫钼摩尔比约为 3，但相信最终的催化剂是二硫化钼的活性形式，在重油供给常用的预热器的典型条件下，催化剂母体分解成最终的催化剂，对于活化作用而言，不需要进一步的硫化。更进一步地，平衡计算表明在用于浆液操作的反应器条件下，二硫化钼是较优的物质。

生产活性催化剂的硫化钼催化剂母体是水溶胶(图 4),表现为由超微颗粒以网状被分散或排列于其中的液体介质组成的弹性凝结块。进一步地,由于得到的液体母体的 PH 值变化范围较宽,所以催化剂活性与 PH 值无关。

当催化剂母体硫化至初始凝胶形成点时催化剂活性最佳。超过此点,继续硫化则生成难于分散重油中的稠凝胶。当水从凝胶中蒸发而催化剂输入油中时稠凝胶趋于生成大的干凝胶,大的干凝胶较之由初始凝胶形成点生产的原料制备的那些干凝胶易于形成大的固体颗粒。干凝胶定义为不含有或几乎不含有所用分散介质的凝胶。

#### 第Ⅷ族金属的促进作用:

由于本发明活性浆液催化剂 脱氮活性的提高,在加温加压下将浆液与原料油及含氢气体混合之前将一第Ⅷ族金属化合物加入浆液中是较好的。这里第Ⅷ族金属以镍和钴为例。较好的镍钼或钴钼重量比为约 1:100 至约 1:2。最优选的是镍钼重量比为约 1:25 至 1:10,即助催化剂/钼比为 4—10%重量。第Ⅷ族金属,以镍为例,通常以硫化物形式加入,较好地是在 PH 值约为 10 或更低而优选 PH 值约 8 或更低条件下硫化以后加入浆液中。第Ⅷ族金属的硝酸盐,碳酸盐或其它化合物也可使用。第Ⅷ族金属化合物促进的优点将在下面的例子中说明。由于本发明浆液催化剂的高活性,通过第Ⅷ族金属化合物的进一步促进效果尤佳。

为证明加Ⅷ族金属到硫化催化剂中的促进作用,将不同量的镍和钴加入到硫化钼催化剂凝胶中,如可溶的镍或钴的硫酸盐,并混合。通过计算其加氢处理一高氮芳香族 FCC 循环油的

能力试验这些已加助进剂的催化剂的加氢/脱氮和脱硫活性。该循环油具有下列检验特征：

原料检验	
FCC 重循环油	
API 重循环油	4.2
硫,重量%	0.54
氮,ppm	2928
碳,重量%	90.24
氢,重量%	8.64

图 5 表明镍用于脱硫和脱氮反应所得的促进作用。

表 III 概括了操作条件和由镍和钴促进的本发明活性浆液催化剂的结果。

表 III

原料	←.....FCC 重循环油.....→
<u>催化剂</u>	
氮预处理	←.....0.221b. NH <sub>3</sub> /1b. Mo. ....→
硫化剂量	←.....13.5 SCFH <sub>2</sub> S/1b. Mo. ....→
<u>反应器</u>	
氢,psi	←.....1950.....→
H <sub>2</sub> S,psi	←.....0.....→
温度	←.....725 F .....→
<u>催化剂与油之比</u>	
钼,重量%进料	←.....1.2.....→

镍,重量%Mo	0	2.3	0	9.1	0
钴,重量%Mo	0	0	2.1	0	8.8
脱硫,重量%	65.6	76.2	75.0	84.5	83.6
脱氮,重量%	71.2	77.6	72.2	80.8	75.4
H <sub>2</sub> 消耗,SCF/Bbl.	1162	1155	1136	1300	1075

### 重油原料:

本发明还涉及从以低氢碳比(即小于约 1 : 8 重量)和高碳残留物、沥青烯、氮、硫和金属含量为特点的重油生产润滑油基料。通常,重油是指沸点高于 650F 的原油部分,重油也是那些含有 5%或更多沸点高于 1000°F 馏分的油,这些重油的例子中包括常压和真空残余的脱沥青油和重气油。

### 催化剂与原料油之比:

将催化剂浆液/凝胶泵入加氢反应器中,与重油和氢气接触。当使用高活性浆液催化剂系统生产润滑油时,催化剂在油中的浓度以约 0.05 至约 2.0 重量% 钼/原料较好,更优选的是约 0.3—2.0%,最优选的是约 1%。

### 加氢处理:

催化剂和重油在加温加压下接触,该混合物在高温和高氢分压下反应,一般在约 775 F 或更高和约 700—4500psi 的氢分压下,优选约 830 F 和 2000psi。在这些条件下发生高水平的加氢、脱金属、脱氮、脱硫和转化。当与等量的催化剂与油之比率下用常规的固定床技术所得之结果相比较时,意外地观察到转化率高达 100%。这些惊人的转化率水平生产最初的精馏产品。特别地,650 F<sub>+</sub> 产品有特别优良的润滑油特性是令人吃惊的。沸

点高于约 650F 的润滑油馏分从产品中分离出,这种适于润滑油基料生产的馏分随后被脱蜡。该馏分的附加的脱氮也被推荐,其中可采用常规技术进一步氢化。

### 脱蜡:

高活性催化剂氢化处理的产品可能含有太多蜡以致不能成为满意的润滑油基料,即有低凝固点,因此脱蜡成为本工艺过程的一个组成部分。脱蜡可用常规的方法进行,如溶剂脱蜡或催化脱蜡。为便于催化脱蜡必须从润滑油馏分中除去附加的氮,脱蜡之前,氢化或加氢步骤应并入整个工艺过程中。

已发现该工艺的最终产品将有超常高的粘度指数,特别是原料的性质。一般地,当使用重油为原料的润滑油基料的粘度指数约为 100,而本工艺所得的数字都超过此值。

### 例 I

为确定高活性浆液催化剂工艺对润滑油基料生产的适用性,采用洪都拉斯(Hondo)常压残油作为该工艺的原料。原料在催化剂在油中的浓度为 1.1%重量钼/鲜料的条件下处理,催化剂由 10%重量钼的镍助进。将产品精馏以生产 C5—650F 产品和 650F<sub>+</sub>产品。将 650F<sub>+</sub>产品作为润滑油基料。表 IV 为所用操作条件和得到的产率的一览表。表 V 为进料和产品检验的一览表。表 VI 为润滑油试验程序所得结果的一览表。

表 IV 高活性操作  
操作条件和产率

催化剂	Mo/Ni
催化剂在油中浓度	

钼,重量/重量,%	1.11	
镍,重量/重量,%	.11	
操作条件		
水与油之比率,重量/重量,%	12.6	
LHSV Vol. F. F/Hr/Vol. Rx	0.202	
反应温度, F, 平均	826	
H <sub>2</sub> 分压:		
进口, psi	2235.8	
出口, psi	1948.4	
氢消耗, SCFB	2272	
产率, %每重理(或体积)F. F.		
氢	-3.48	
硫化氢	5.80	
氨	1.10	
C <sub>1</sub> +C <sub>2</sub>	3.05	
C <sub>3</sub> +C <sub>4</sub>	4.92	(9.2)
C <sub>5</sub> -650 F 馏分	66.07	(81.0)
650 F +	22.86	(27.0)
1000 F +	0.00	(0.0)
焦炭	0.67	
总计	100.00	(117.2)
转化:		
脱硫,重量%	98.9	
脱氮,重量%	97.9	
脱金属,重量%	100.0	

100 F <sub>+</sub> 的转化, %	100.0
碳残余物转化, %	100.0

表 V 高活性操作  
原料和产品质量

	←.....产品.....→		
	进料		
	Hondo 650 F <sub>+</sub>	C5-650 F	650 F <sub>+</sub>
重量, API	8.1	42.3	33.4
硫, 重量%	5.67	0.08	0.03
氮, ppm	9600	150	424
烃类,		体积%	重量%
芳香类型:	.....	19.3	24.2
饱和型:	.....	80.7	75.0
烷烃:	.....	48.1	31.7
环烷烃:	.....	32.6	43.3
含硫化合物:	.....	.....	0.8
总计	.....	100.00	100.00
精馏, F	D-1160	TBP	D-2887
I BP	667	83	614
10%	767	250	652
30%	914	364	687
50%	1032	445	719
70%		521	758
90%		604	828
EP%		666	938

**表 VI 高活性操作  
650 F<sub>+</sub> 产品的润滑油加工**

**溶剂脱蜡**

**产率, 重量%**

油 75.2

蜡 24.8

**已脱蜡的油:**

凝固点, F 5

粘度, CS

@40°C (104 F) 15.99

@100°C (212 F) 3.789

粘度指数 (VI) 130

值得注意的是 1000 F 一产品 100% 转化。分析结果显示出高链烷烃且低芳烃水平。氮的含量表明该产品很可能需要加氢处理以去氮并且提供好的稳定性。在除氮方面, 富蜡油是沸石脱蜡的优选物。特别值得注意的是粘度指数为 130 的脱蜡油的高产率。

这一粘度指数是极高的, 特别是由于该油的粘度如此高 (即 16CS@40°C)。一般粘度指数与低值的低粘度油严格地成比例。

两步工艺:

本发明的一个实施是一由浆液加氢阶段和一固定或流化床的脱硫和脱金属工艺阶段组成的两步工艺过程, 其浆液加氢工艺是在温度高于重油的初始裂解温度下操作, 一般温度高于

700F, 优选 800—960F, 最优选 830—870F。第二步或脱硫反应器优选以上流方式操作以使浆液催化剂在床中的堆积最小。该工艺中通过浆液反应器或重油脱硫工艺之前的第一阶段大批量地脱金属和碳残渣的转化可得到较好的性能。浆液反应器优选在高于原料的初始裂解温度下操作以达到这种脱金属和碳残渣转化的目的。

### 浆液加氢工艺:

第一阶段或浆液加氢工艺可在鼓泡式上流反应器, 盘管裂化炉或流化床反应器中进行。浆液催化剂系统包括小颗粒, 或在反应器条件下产生小颗粒的可溶性化合物组成并分散于进料中。我们区别重油加氢工艺中浆液系统的几种重要类型。首先, 用于浆液系统的小固体颗粒(直径小于 20—50 微米)可以是对芳香族碳氢化作用有催化活性或无催化活性的, 也可以是对脱金属自催化的, 或是两者的结合。

非活性浆液系统是那些对芳香族碳氢化作用和脱氮作用无活性的颗粒。这种材料的一些例子是矿物废料和废的 FCC 催化剂或粉。一种已知的用于浆液系统矿物废料是“红泥”。在本发明的另一实施例中, 多孔接触颗粒(即非活性的)在加氢工艺之前分散地加入到重油原料中。这种多孔接触颗粒的实例中包括废的 FCC 催化剂颗粒或粉。

浆液催化剂系统可在加氢工艺过程中通过热解或与氢/硫化氢气体混合物反应制备。这些系统由油或水溶性金属化合物组成。水溶性化合物可直接混合于油中, 也可加入表面活性剂使其乳化。一般地, 由于与有机化合物相比水溶性化合物成本较低, 所以优选水溶性化合物。

对于脱金属反应的自催化浆液系统以可作脱金属催化剂使用的镍/氧化钒或硫化钒或氧硫化钒这样的材料为例说明,并且因此可被分入自催化材料类。将镍和硫化钒加入油中不仅可增加脱金属反应,还可产生自催化脱金属反应。

但是,本发明的活性第VIB族金属浆液催化剂,优选第VIII族金属化合物作助催化剂,对浆液催化剂系统的加氢、脱氮、碳残渣转化和脱金属性能提供实质性的改进,通过用本发明的方法制备的催化剂母体具有极好的小颗粒尺寸分布的特点。这些颗粒的尺寸在亚微级范围内。

#### 工艺条件:

本发明的一个实施例是以一或二步操作。在一级操作中,重油在加温加压下与活性催化剂浆液和一含氢体接触,并直接进入一固定或流化床催化反应器,在该催化反应中停留足够的时间且在足够的温度下以取得适当的热裂解速度。该工艺也可采用二级操作,其中第一段包括活性催化剂浆液与重油和含氢气体以足够的时间和温度在一热处理反应器中接触,如热盘管或鼓泡上流塔或流化反应器,以达到合理的热裂解速度。对于重油原料此温度一般在约700°F以上,优选750°F以上。

在重油中活性浆液催化剂的浓度一般约为100—10,000ppm,以重量金属(钼)/重量重油原料表示。当催化剂浓度在此范围内时,令人吃惊地,甚至当催化剂浓度少于约500ppm或更甚200ppm时,在少于50%的1000°F+馏分转化下甚至可得到重油中脱除多于30%金属的脱金属程度。如果重油中的1000°F+馏分转化少于70%,则焦炭产率可保持在低于约1%,而令人吃惊地,甚至在转化高达90%和低的浆液催化剂浓度

(100—1000ppm)下焦碳产率可保持在低于约 2.5%。

第二段或固定床反应器的工艺条件是除流动方式优选 并流上流以使床中固体堆积最小外,其余均同重油脱硫的典型条件。该第二级反应器可以是固定床、流化床或移动床反应器。用于该反应器中的催化剂是加氢脱硫脱金属催化剂如那些含有沉积于一耐火金属氧化物之上的一第VI族和/或一第VIII族金属。这种催化剂的例子在美国专利 4,456,701 和 4,466,574 中有描述在此可结合参考。典型的一级和二级操作的工艺条件列于表VII中。

表 VII  
浆液加氢阶段

反应器:	热盘管	鼓泡上流或流化床
流动状态:	分散的泡	.....
条件(典型的)		
催化剂与油之比, 金属重量%:	←...约 0.01 至约 10...→	
温度:	750—1000 F	750—875 F
压力		
总压:	←.....500—4500psig.....→	
H <sub>2</sub> 分压:	←.....200—4500psig.....→	
再循环气速:	500—2500SCFB	1500—15000SCFB
LHSV, Vol/Hr/ Vol:	.....	0.10—6.0l/Hr
盘管体积, Cu. Ft/Bbl. /Day:	0.005—0.045.....	

## 固定床加氢阶段

流动状态：	优选上流
条件(典型的)	
温度：	625—810F
总压：	1500—4500psig
H <sub>2</sub> 分压：	1000—4500psig
再循环气速：	1500—15000SCFB
LHSV, Vol/Hr/Vol:	0.10—2.01/Hr

### 活性与非活性浆液催化剂比较：

在重油的热处理过程中常形成大于2.5%重量鲜料的焦碳。该焦碳阻塞在固定床反应器中造成不期望的反应器压降增大、催化活性损失,甚至导致反应器关闭。因此希望固定床催化加氢反应器中及该段之前任何热处理中焦碳的生成量最小。

本工艺的活性催化剂浆液在预热处理阶段的应用导致与使用其它活性相对低的浆液催化剂如七钼酸铵的预处理相比,焦碳的生成量低得多。表Ⅷ的比较实例中说明了这一点。表Ⅷ中, TCHC 代表一使用相对低活性七钼酸铵浆液催化剂的热催化氢转化工艺过程,在表Ⅷ中, ACTIVE 代表使用本发明的活性催化剂浆液的工艺。在热催化氢转化工艺(表Ⅷ中 TCHC)中,其相对的非活性浆液催化剂是一混有琥珀酰亚胺表面活性剂的水溶性七钼酸铵。用于活化工艺的反应器是一长,直径比为2.6的搅拌高压釜。热催化氢转化(TCHC)的研究是在一长直径比为20的无搅拌反应器中进行。用于两项研究中的 Maya 原料除1000F-馏分的含量有微小差别以外别的实质上是相同的。当 Maya 真

空残油用热催化氢转化工艺 (TCHC) (例如, USP4,564,439, USP4,761,220, USP4,389,301) 处理时, 在采用相对的非活性浆液催化剂的一级工艺条件下, 在 85%1000F<sub>+</sub> 馏分转化下观察到焦碳的产率为 4.5%。当用本工艺的活性催化剂浆液代替该相对非活性催化剂时, 在 88%1000F<sub>+</sub> 馏分转化下观察到焦碳的产率仅为 1.6%。如图 6 所示, 焦碳产率的这种下降在宽范围的浆液催化剂浓度和热强度下均可观察到。在图 6 中对比 1 在宽范围热强度 (用 1000F 馏分的转化表示) 下采用本发明的工艺和 TCHC 工艺的焦油产率。采用本发明工艺的活性浆液催化剂其焦碳产率比采用相对非活性 TCHC 工艺的低得多。

**表 VIII**  
**使用活性或非活性 (TCHC) 浆液催化剂的**  
**浆液加氢工艺所得产品的对比**

试验标志:	ACTIVE	TCHC
原料特性		
进料	Maya 900 F <sub>+</sub>	Maya 975 F <sub>+</sub>
碳, 重量%	83.73	83.89
氢, 重量%	9.83	9.85
氮, ppm	7000	6900
硫, 重量%	4.99	5.15
镍, ppm	118	112
钒, ppm	590	600
试验条件		
温度, F	836	835

压力,psig	2402	2400
气体循环,scf/bbl	7052	6500
LHSV,Vol/hr/vol	0.10	0.39
浆液催化剂		
催化剂浓度,ppm(Mo)	1000	1000
镍浓度,ppm	100	0
氢消耗,scf/bbl	1949	1500
油的化学转化		
1000+,体积%	88	85
氮,重量%	54	25
硫,重量%	80	70
镍,重量%	96	89
钒,重量%	99	97
焦炭产率,重量%	1.6	4.5

在其它的优点中,表Ⅷ表明本发明工艺有比其它工艺更有效的去除重油中金属的能力。这种较高去除金属的优点是由于增加了催化剂寿命,而改善了催化加氢工艺的第二步操作。而且,在较低热强度,因而催化加氢工艺之前原料的失稳作用较低的情况下实现了脱金属。

图7清楚地表明本工艺与热催化氢转化工艺之间的差别,图7表明本发明的活性催化剂工艺可在比非活性浆液催化剂工艺低的转化水平下脱金属。转化较低导致催化加氢工艺之前的原料的失稳作用较低。原料的热处理强度越小,所得产品越稳定。

### 在残油加氢工艺中的活性浆液催化剂：

固定床或流化床残油加氢设备中的催化剂寿命受沉积于催化剂上的金属或焦碳的限制。沉积的金属和焦碳阻塞了催化剂的孔并且降低了催化剂对加氢、脱硫和去碳残渣的活性。因而，这些催化剂寿命随着其金属和焦碳去除的比例的增加而增加。该金属和焦碳母体的脱除可通过一活性浆液催化剂来实现，在此一些金属在重油原料与该固定床或流化床催化剂接触之前沉积于所说的浆液催化剂上。另一方面脱金属也可由该固定床或流化床加氢设备中的浆液催化剂来完成。

#### 例 II

下面这一实例说明于残油进入固定床加氢设备之前用一活性浆液催化剂预处理该有高金属含量的重油原料的优越性。原料是由如表 IX 所示之检验的 Arabian 重油的常压残油。表 X 列出了操作条件和在一浆液反应器中和在一由浆液反应器和随后的一上流固定床反应器组成的二级系统中处理这种含活性浆液催化剂的原料时所得的结果。为进行对比，还包括一无该浆液催化剂的固定床反应器中处理该原料所得之结果。

该浆液催化剂通过硫化一含 12% (重量) 钼和一氢钼重量比的钼酸铵液体溶液而制备的。该溶液在 150 F 和 400 psig 下被一相当于每磅钼 13.5 标准立方英尺硫化氢的氢—硫化氢混合物所硫化。将硫酸镍溶液按镍对钼之重量比为 0.1 加入所得之浆液中。将此浆液催化剂以 200 ppm (基于钼之重量) 分散于原料油中。

在两个试验中，固定床反应器都装有一分级的催化剂系统：16.7% (体积) 在氧化铝上含有 1.5% 钴、6% 钼、和 0.8% 三

价磷的催化剂 A, 16.7% (体积) 在氧化铝上含有 1% 钴、3% 钼、和 0.4% 三价磷的催化剂 B, 和 66.6% (体积) 在氧化铝上含有 3% 镍、8% 钼、和 1.8% 三价磷的催化剂 C。放于反应器底部的催化剂 A 其流动方向向上。催化剂 B 放于催化剂 A 之上, 而催化剂 C 放于催化剂 B 之上。使用之前将该催化剂硫化。该浆液反应器是一装有一涡轮以使液体、气体和催化剂充分混合的一高压釜。气体、油和催化剂向上流动。

由此例可见, 该固定床设备当其与一浆液反应器结合时其性能得到改善, 其裂解转化和碳残渣转化明显增加, 从而得到更有价值的产品。由于镍和钒大量沉积于该浆液反应器中的活性催化剂这上, 所以该固定床催化剂的寿命将由于沉积的金属量减少而延长。

增加精馏产量的一有效方法是从加氢步骤到延迟炼焦器或流体炼焦器都加入该不裂解重产品。在这些过程中, 该重进料被裂解成轻的气体、馏分和焦碳。由于该馏分产品一般比焦碳更有价值, 所以希望焦碳产量最低。

如果将上面例子中的 1000F<sub>+</sub> 产品送入一延迟炼焦器中, 则通过于固定床设备中加氢处理之前用该活性浆液催化剂对该原料进行预处理可降低焦碳的产量。没有该浆液催化剂预处理的固定床加氢工艺得到 41.4% (体积) 的 1000F<sub>+</sub> 产品, 而有该活性浆液催化剂的, 仅得到 21.5% (体积) 的 1000F<sub>+</sub> 产品。这些产品分别含有 15.2% 和 20.2% Conradson 碳。因而, 由这些 1000F<sub>+</sub> 产品产生的延迟焦碳将分别为 10.1wt% 和 6.9wt% (计算是以到加氢设备中的鲜料为基准)。由于用该活性浆液催化剂预处理可使焦碳产量减少 31%。

表 IX

进料		Arab 常压重残油
氮	ppm	2824
硫	重量%	4.5
沸点大于 1000 F 的物料	体积%	55
API 重量	API%	11.3
微碳残余物	重量%	14.4
碳	重量%	84.38
氢	重量%	10.82
镍	ppm	27
钒	ppm	100
铁	ppm	3

表 X

实验条件		浆液	浆液+固定床	固定床
浆液催化剂浓度, ppm <sup>(1)</sup>		200	200	无
浆液反应器 LHSV	Vol/Hr/Vol	0.53	0.53	...
浆液反应器温度	F	822	822	...
固定床 LHSV	Vol/Hr/Vol	...	0.37	0.34
固定床温度	F	...	723	718
总压	psia	1720	1690	1901
循环气体	SCF/B	5360	4570	5000
H <sub>2</sub> 消耗	SCF/B	400	1189	850

1000 F 裂解转化	Vol%	50.0	60.9	24.8
<u>液体产品</u>	Vol%			
C5—350 F		4.4	9.8	1.8
350—500 F		4.6	7.6	2.1
500—650 F		10.7	16.2	3.7
650—1000 F	52.9	48.9	53.7	
1000 F +	27.5	21.5	41.4	
总计		100.1	104.0	102.7
<u>转化</u>				
氮		3.0	57.6	54.2
硫		29.8	87.2	86.9
碳残余物		28.0	68.8	59.5
镍		14.7	98.2	75.9
钒		44.4	99.5	90.5
以每鲜料计算的	wt%	.....	6.9	10.1
延迟焦炭产量				

### (1)用钼

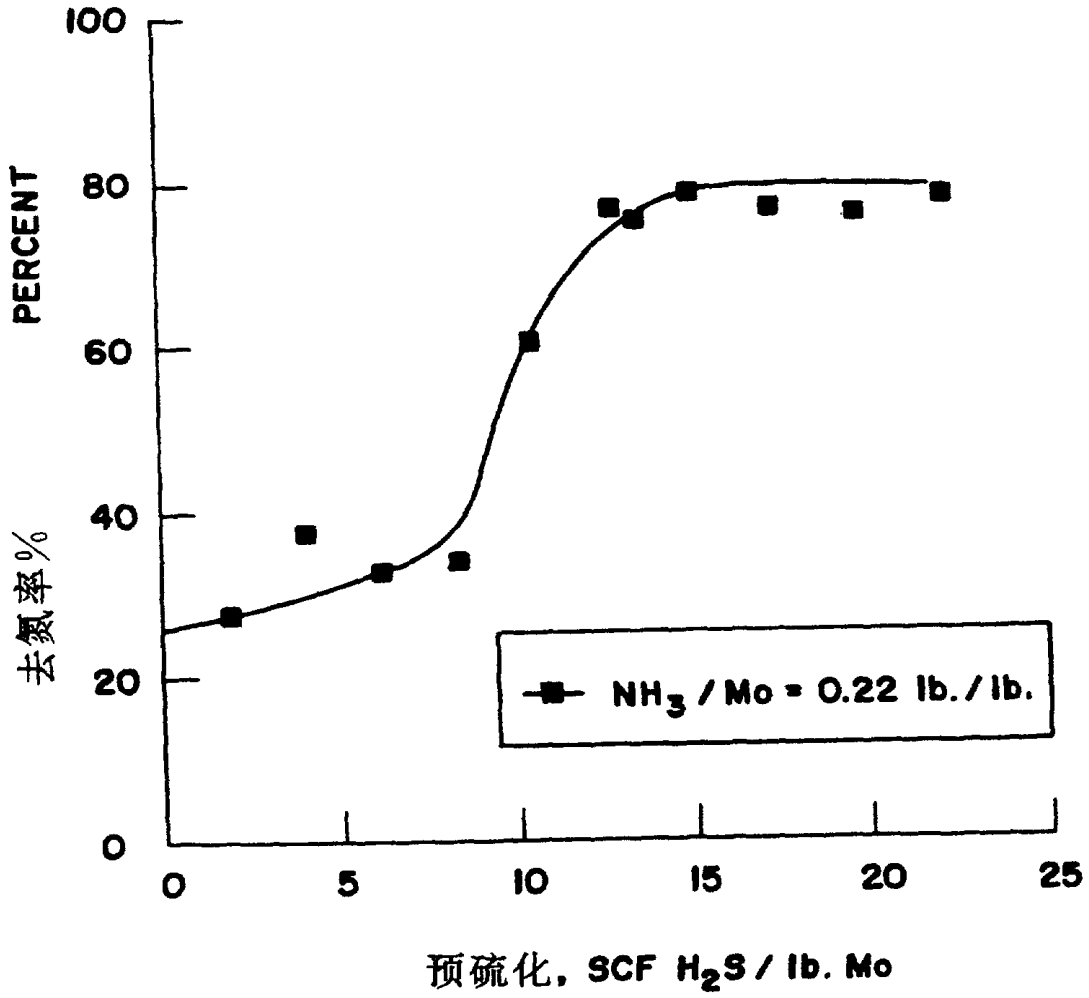


图 1

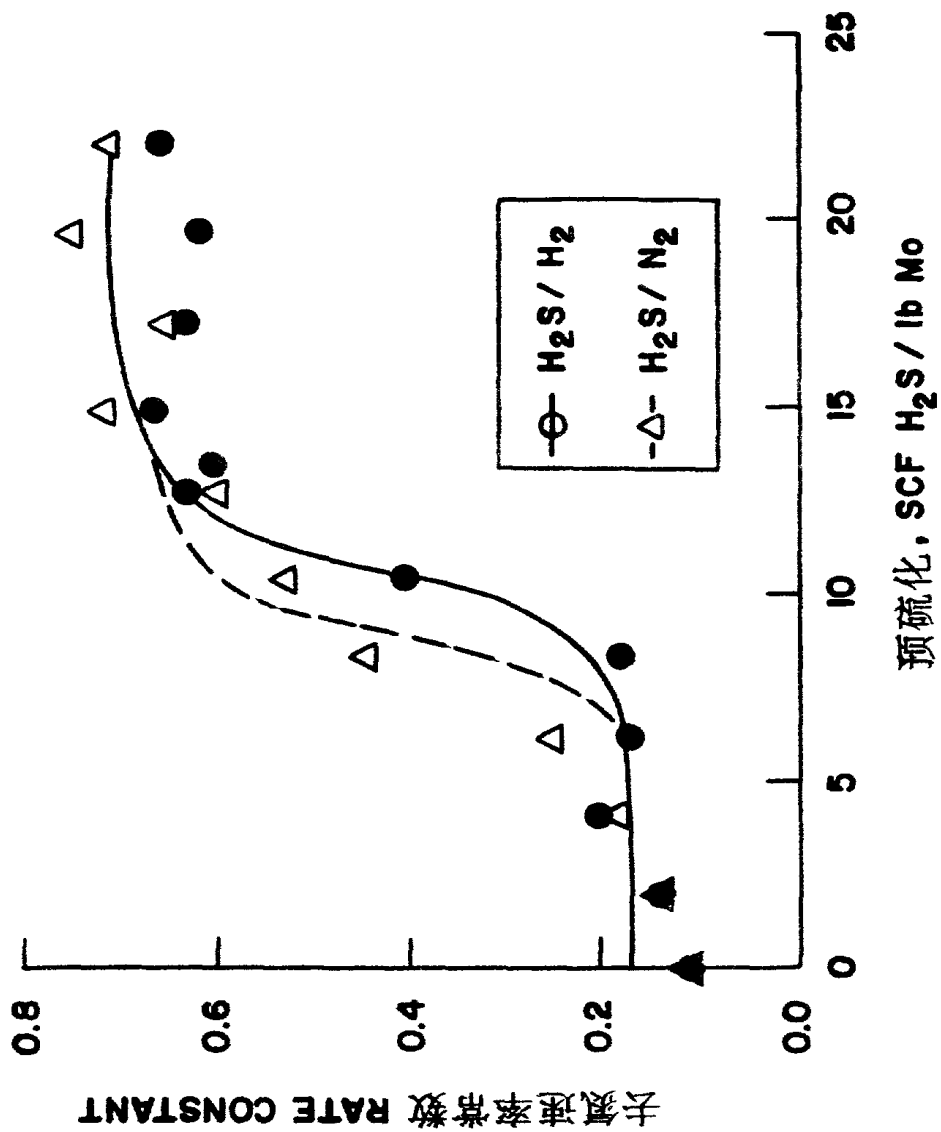


图 - 2

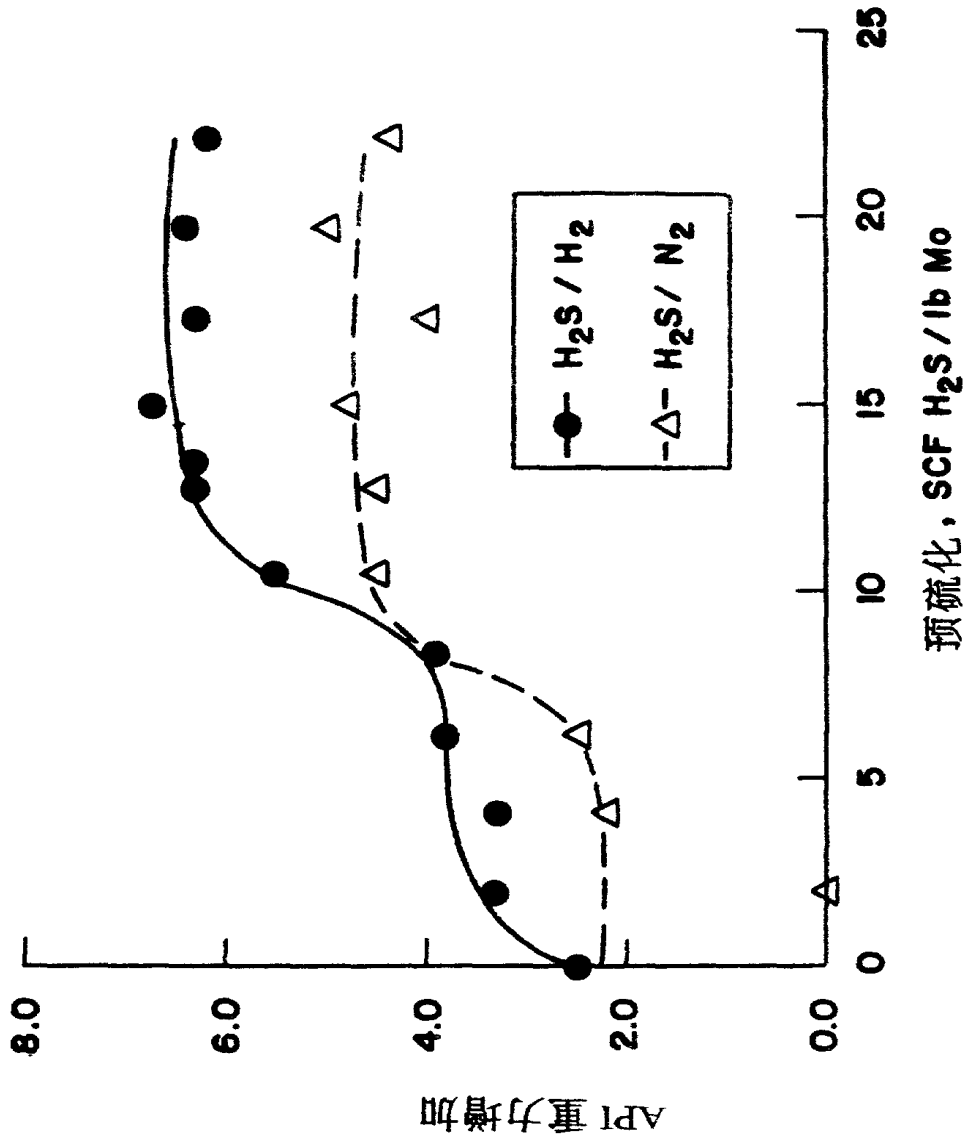
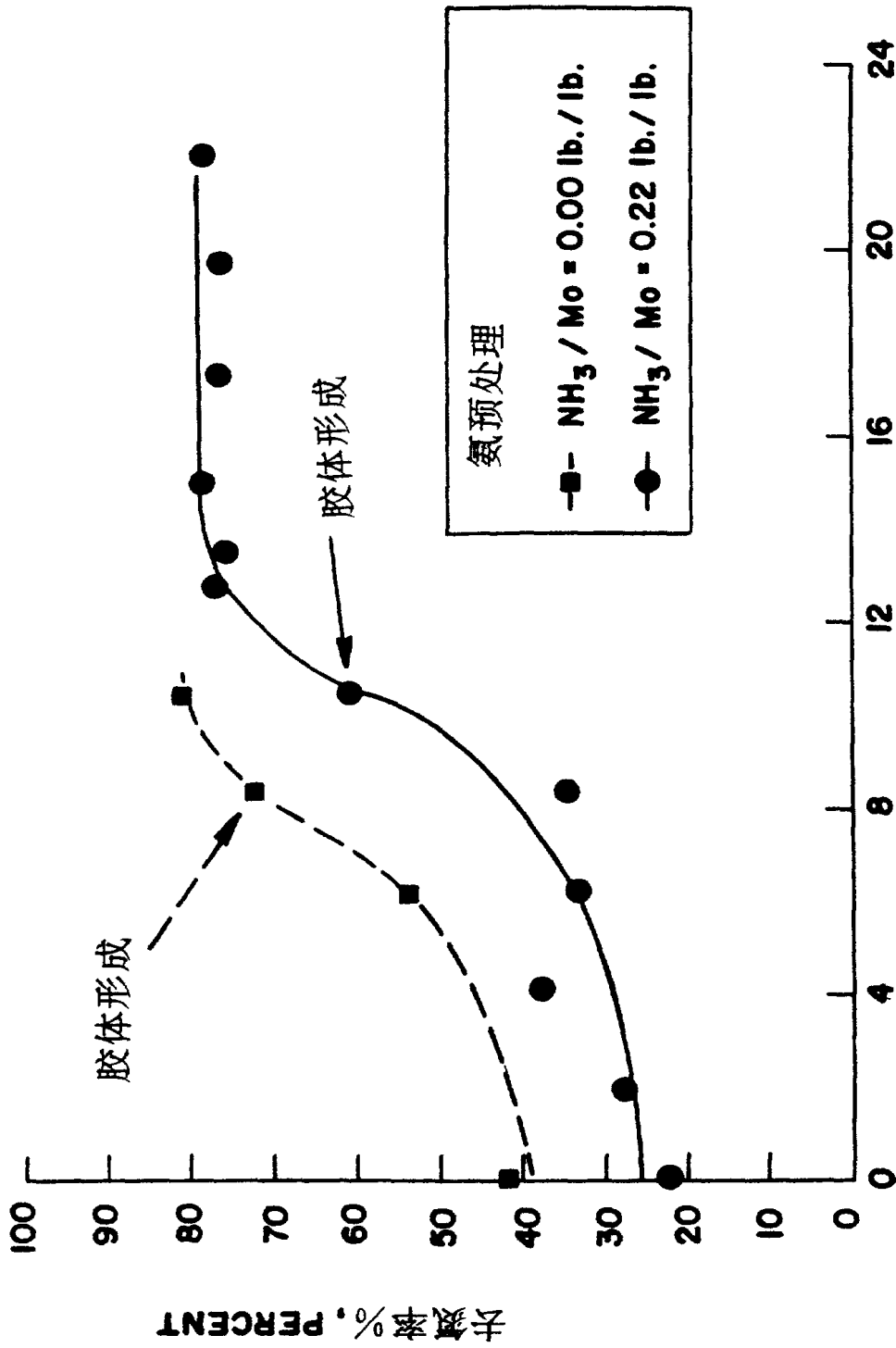


图 3

预硫化, SCF H<sub>2</sub>S/lb Mo



预硫化, SCF H<sub>2</sub>S / lb. Mo

图 4

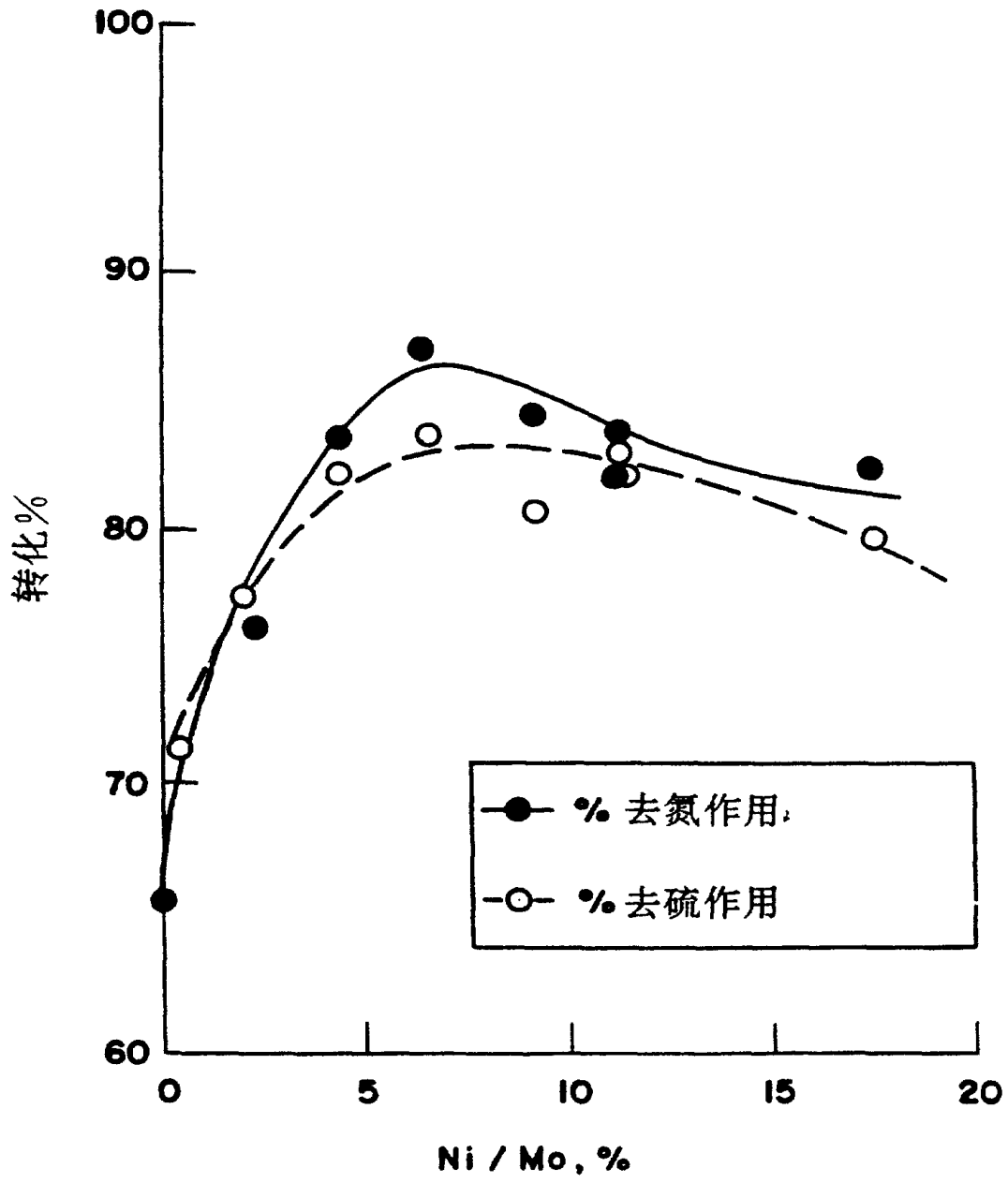
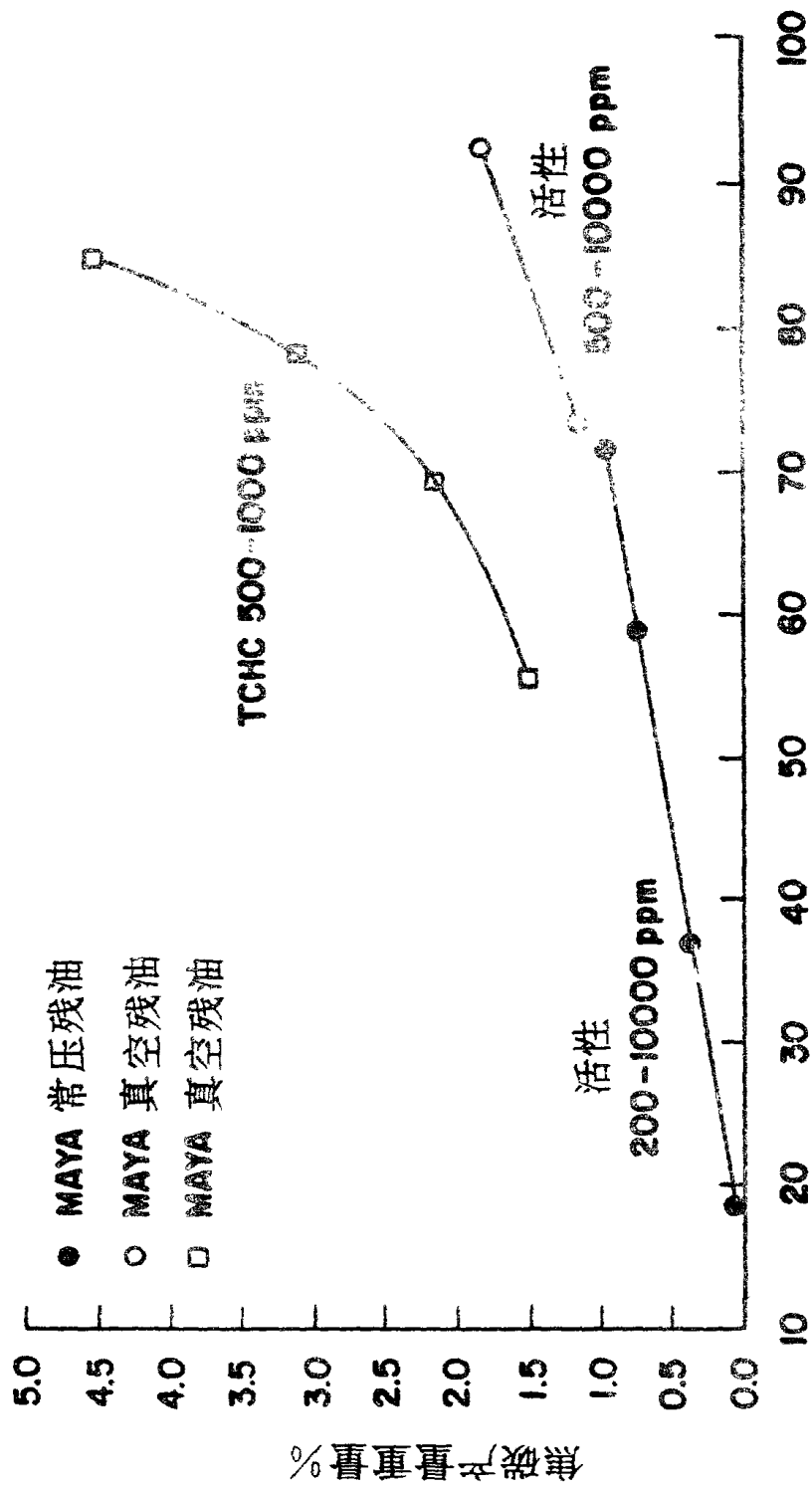


图 - 5



1000° F + 转化率(体積%)

图 6

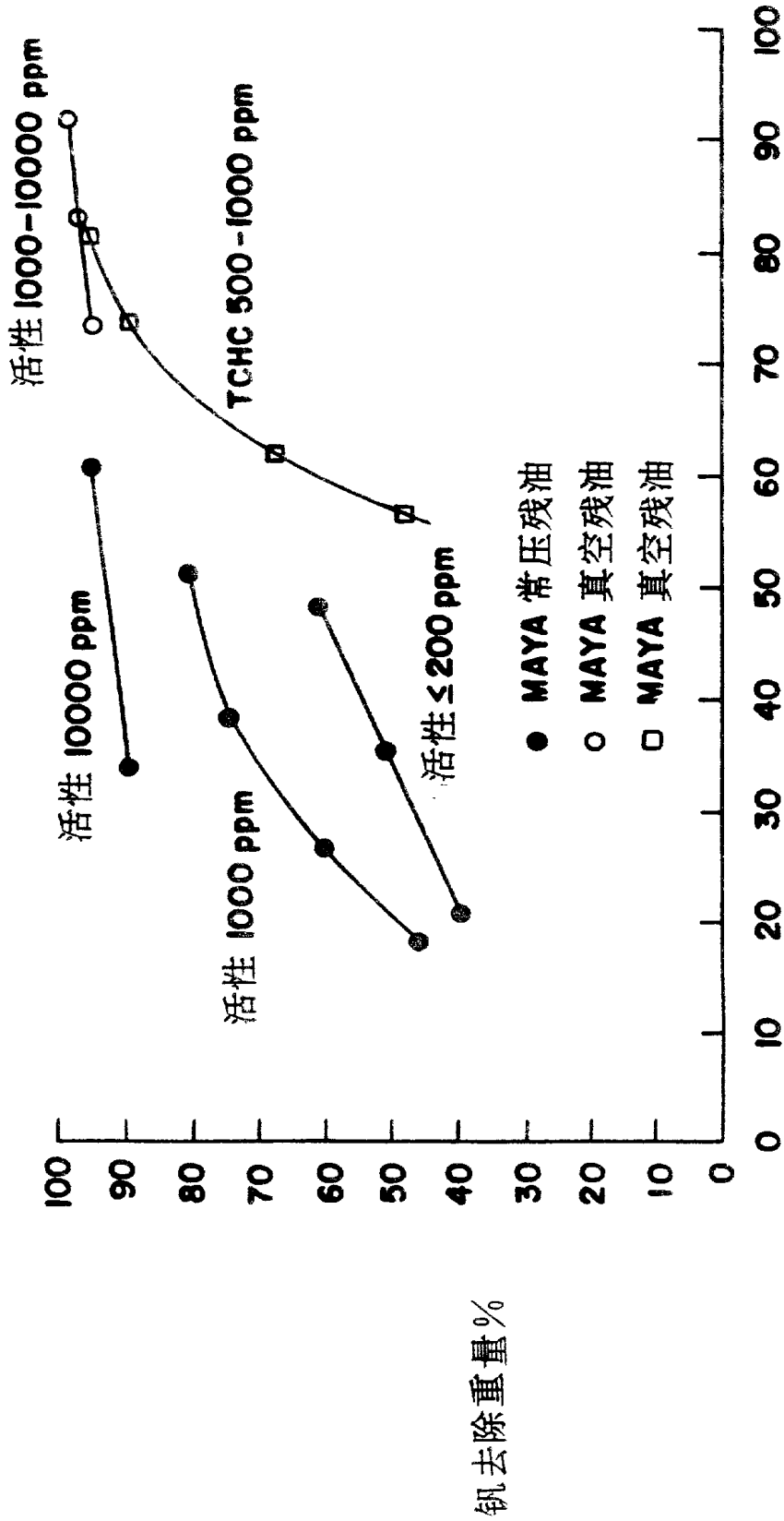


图 7