

ZHONGYOU
JIA GONG
YI WEN JI

重油加工 译文集

ZHONGYOUJIA GONG YI WEN JI

石油化工科学研究院情报室 译

中国石化出版社



81.7.12
161

重油加工译文集

石油化工科学研究院情报组

~~204/5~~

81.7.12/5

中 国 石 化 出 版 社



25

内 容 提 要

本书选译了国外近十年来发表的有关重油加工方面的59篇文献,汇成专集,对各个工艺过程的特点、技术关键、工艺条件、技术经济等作了较系统的介绍,反映了国外重油加工的技术水平及发展趋势,可供从事炼油和石油化工的科研、生产、设计人员、大专院校师生及有关行业的人员参
考

重油加工译文集

石油化工科学研究院情报组

中国石化出版社出版

(北京朝阳区太阳宫路甲1号 邮政编码:100029)

海丰印刷厂排版

海丰印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米 16开本 40¹/₄印张 1034千字 印1—1000

1990年12月北京第1版 1990年12月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-103-7/TE·011 定价:16.70元

译 者 的 话

近年来,随着原油的重质化以及石油价格、重油销路等因素的影响,许多国家纷纷从重油加工找出路,因而使得在70年代末和80年代初出现了一个发展重油加工技术的高潮。其表现是:除原有的一些重油加工过程得到进一步的发展和改进外,还涌现出了一些新的重油加工过程。

众所周知,我国原油资源有限,原油偏重,发展重油加工以提高单位原油的轻质油产率势在必行。

为了配合我国重油加工技术的发展,我们从近年国外发表的有关重油加工的文献中,精选出有代表性的文章,编译成这本《重油加工译文集》。

此译文集所涉及的内容广泛,既包括延迟焦化、减粘、流化焦化和溶剂脱沥青等一些老工艺过程,又包括重油催化裂化、加氢和热加工等方面的各种新工艺过程。对前者侧重介绍其改进技术;对后者侧重于其特点和效果。此译文集的内容可较完整地反映出当代重油加工技术的水平和趋势。

由于水平有限,错误和不妥之处在所难免,敬请读者指正。

石油化工科学研究院情报组

目 录

重质油加氢脱金属反应	1
加氢脱金属操作模型	7
海湾石油公司渣油加氢脱硫在改质特重原油中的可能作用	15
石油沥青质的加氢	24
石油渣油与重油的加氢裂解	30
加工重质原油的渣油加氢裂化	38
常压渣油加氢裂化反应	47
极重油料加工中高沥青渣油裂化工艺的可能应用	79
重油和沥青深度转化的韦伯联合裂化法	89
重质渣油深度转化的VLC/VCC法	96
从渣油生产馏分油的出光加氢裂化法	104
渣油缓和加氢裂化生产中间馏分油	109
CANMET加氢裂化法	115
渣油原料加氢过程	125
油砂沥青及重质原油改质的新途径——奥拉邦过程：工艺介绍	159
油砂沥青及重质原油改质的新途径——奥拉邦过程：产品加工	165
油砂沥青及重质原油改质的新途径——奥拉邦过程：炼厂经济	170
重油改质的ASVAHL催化加氢过程	177
重质原油加工改质的HDH过程	185
重油深度裂化的联合过程	198
用尤尼裂化/HDS过程把加利福尼亚重质原油改质成为低硫合成原油	204
双峰型细孔脱硫脱金属重油加氢处理催化剂的开发	212
加氢脱硫催化剂和加氢脱金属催化剂的组合催化剂用于重质渣油加氢脱金属的中型 试验结果	227
加氢脱金属催化剂的新粒形	231
高沸点石油馏分脱硫和脱金属催化剂的发展	235
改进型Co-Mo催化剂加氢脱金属反应的选择性	240
脱硫活性损失最小的渣油脱金属催化剂	245
渣油加氢脱金属催化剂的特性	249
新型HDM催化剂的设计及其脱金属和转化性能	253
重油加氢脱硫反应	258
重油加氢脱氮	291
原料性质对渣油裂化产率的影响	336
渣油加氢脱硫过程的工艺和设备形式	347
沥青渣油处理 (ART) 过程应用于重油加工	379

渣油流化催化裂化的新进展·····	390
有关渣油流化催化裂化的一些新见解·····	399
重油催化裂化热平衡的关键问题·····	407
分子筛裂化催化剂的金属中毒·····	417
重金属对分子筛FCC催化剂活性和选择性的影响·····	425
戴维森公司的净钨剂·····	433
沸石裂化催化剂的抗金属性·····	438
延迟焦化工艺的现状和进展·····	444
重质油焦化反应模型·····	453
减粘与延迟焦化·····	464
改进焦化设计可提高液体产物收率·····	475
重油热裂化与利用其副产焦炭制造还原铁工艺的开发·····	482
KKI工艺——重质渣油热裂化和生产还原铁的联合工艺, 利用重质渣油热裂化生成 的焦炭作为还原剂生产还原铁·····	490
重质石油渣油的热接触裂化·····	499
热裂化装置——有关设计尤利卡工艺反应操作的一些考虑·····	530
同时生产氢气的渣油裂化工艺·····	535
常压渣油减粘裂化反应·····	544
渣油加工及生产优质流化催化裂化原料的溶剂脱沥青过程·····	568
减粘裂化与溶剂脱沥青联合以提高供FCC装置作原料用的瓦斯油的产率·····	582
应用高转化率连续热裂化——罗斯超临界连续抽提(HSC-ROSE)联合工艺改质冷 湖沥青·····	590
各种原油的常压渣油及减压渣油的性质·····	599
国外重质油裂化的加工动向·····	604
重质油的结构与反应性·····	618
重油的化学脱金属·····	626
石油渣油的非加氢改质·····	631

重质油加氢脱金属反应——担体上不同 金属组分对催化剂活性的影响

梅山 晓 等著

李玉相 译
李永存 校

前 言

钒等重金属含量高的劣质重油在直接加氢脱硫处理之前,很重要的一步是对这类重油进行加氢脱金属预处理。近年来,日本为解决油品需求轻质化和进口原油重质化的矛盾,渣油加氢裂化、催化裂化工艺引起了人们的关注,为防止重金属使所用催化剂中毒,加氢脱金属过程作为一种预处理方法而受到了广泛重视。迄今,已开发出不少有关重质油加氢脱金属过程的先进工艺技术,有些业已实现工业化。

很多专利都述及了加氢脱金属过程使用的催化剂,报道最多的一般是以氧化铝等为担体的钴钼或钴镍催化剂,但由于对担体上担载的多种金属组分进行分析比较的实例少,所以这些报道未能说明担体上的金属组分组合是否是最适宜的。Rovesti等人对以铝钒土的担体的单一组分催化剂的脱金属活性进行了比较,这些金属组分分别为Mo、Fe、Co、Ni、V、Cr、Zn、P等的氧化物。结果表明,钼的活性最高。但由于使用的金属种类有局限性,且对双组分催化剂未做任何研讨,所以有些问题尚须进一步研究。本报告的目的旨在较广泛地研究对脱金属反应颇为有效的担载金属组分的组合并对比研究了各种单组分系和双组分系催化剂的脱金属活性,本报告指出了所发现的对脱金属反应有效的催化剂。

1. 试验

1.1 原料油

试验用的原料油是哈夫杰常压渣油,其性质示于表1。

表 1 哈夫杰常压渣油的性质

比重(25/25℃)	0.963
运动粘度(50℃), 厘斯(10^{-6} 米 ² /秒)	478
硫含量, %(重)	4.03
镍含量, ppm	24
钒含量, ppm	87
沥青质含量, %(重)	11.9
氮含量, %(重)	0.27

1.2 催化剂

所用 γ - Al_2O_3 担体的总孔体积为0.93毫升/克,表面积为114米²/克,粒径为100/200目。如图1所示,孔径为200~300 Å左右的细孔是集成的。

只担载一种金属氧化物金属组分〔担载的金属量为2%(重)〕的催化剂(单组分系),用下述方法制得,即:先用计算量的金属盐水溶液把担体浸渍一个晚上,接着用回转式蒸发

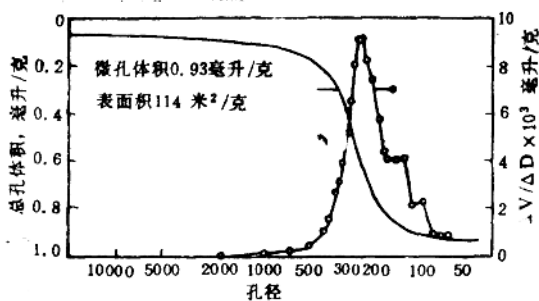
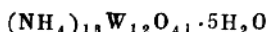
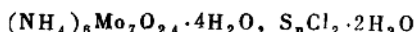


图1 Al_2O_3 担体的孔径分布



对于担载K的催化剂,考虑到硝酸盐的分解温度,宜在 600°C 温度下煅烧4小时,担载Sn或Ti的催化剂,需要用Sn或Ti的氯化物水溶液浸渍担体一小时,接着进行蒸发干固处理,然后再把所得到的产物放到稀氨水中浸渍一个晚上,过滤后进行水洗,洗至检不出氯离子时为止,干燥后在 500°C 温度下煅烧3小时。

制备担载钼和另一种金属氧化物的催化剂(双组分催化剂)采用与制备单组分催化剂相同的方法,先制得含钼3%(重)的催化剂,再用两段浸渍法把另一种金属氧化物(金属组分,金属量为1%重)载到钼催化剂上。

把硼或磷载到Co-Mo/ Al_2O_3 、Ni-Mo/ Al_2O_3 上的催化剂(三组分系)制备方法是要把Co-Mo/ Al_2O_3 、Ni-Mo/ Al_2O_3 催化剂在给定量的硼酸或磷酸水溶液中浸渍一个晚上,蒸发干固后,于空气中在 500°C 温度下煅烧两小时。

1.3 反应

加氢脱金属反应是在内体积为300毫升的电磁搅拌式高压釜内进行的,加入的原料油为70克,催化剂为5克,氢初压(常温下)为10兆帕,历时50分钟升温到 400°C 后,维持反应温度为 400°C ,反应时间为1小时,搅拌速度600转/分。反应结束后,待高压釜内温度降至 80°C ,放掉反应中生成的气体,取生成油和催化剂进行称量,然后用离心分离法分离催化剂和生成油。催化剂可以不经预硫化而照样使用。

1.4 分析

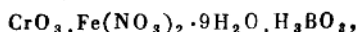
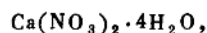
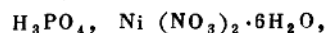
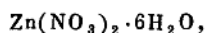
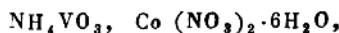
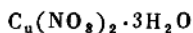
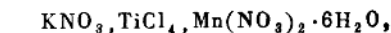
根据石油学会标准JPI-5T-1-59T和JPI-5S-10-73 分别测定生成油中的钒含量和镍含量。用理学电机(株)制造的X型测硫仪测定硫含量。沥青质定量法是把相当于试料油30倍量的正戊烷加到试料油中进行搅拌回流,其不溶物含量则为沥青质含量。催化剂上积炭量测定法,使用苯溶液,用索格利特(Soxhlety)萃取器把附着在催化剂上的油分离出去,待催化剂干燥后,用帕肯艾姆(パキンエルマ)公司制造的元素分析仪测出催化剂上的积炭堆量。担体的细孔分布是用阿明克(アルンエ)公司制造的2.72万千克水银孔隙率测定仪测出的。

2. 结果和考察

2.1 单组分系催化剂

把分别载有不同金属氧化物的氧化铝(单组分催化剂)与单纯的担体氧化铝脱硫率、脱沥青质率的对比结果示于图2、3。几乎全部所担载的金属组分都显示出了脱钒脱镍效果,其

器进行蒸发干固,然后在空气中于 500°C 温度下煅烧三个小时。制备催化剂所用的金属盐如下:



中钼和镍对脱钒显示出更高的活性；在脱镍反应中，钼的效果更佳。在脱沥青质反应中，

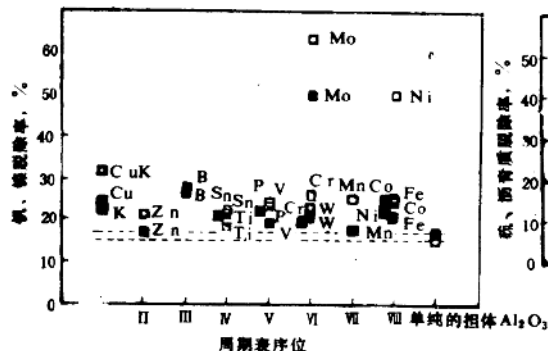


图 2 单组分催化剂的脱钒和脱镍率比较

□—脱钒 ■—脱镍

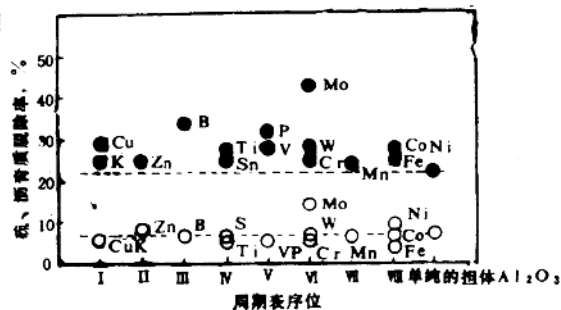


图 3 单组分催化剂的脱硫和脱沥青质率比较

○—脱硫 ●—脱沥青质

钼的活性也很高，硼和磷次之。在脱硫反应中，钼的活性也最好。其他金属组分的反应率低，难于进行比较。综上所述，可以看出钼对于任何反应都显示出最高活性。

图4示出使用不同金属组分催化剂时的生成油粘度和使用后的催化剂上积炭量。如图4所示，使用载有铜、钼及第Ⅶ族金属组分的催化剂与其他金属组分的催化剂相比，其生成油粘度较大，原料油的裂化受到抑制，其原因在于这些金属具有加氢作用，致使在热反应中生成的

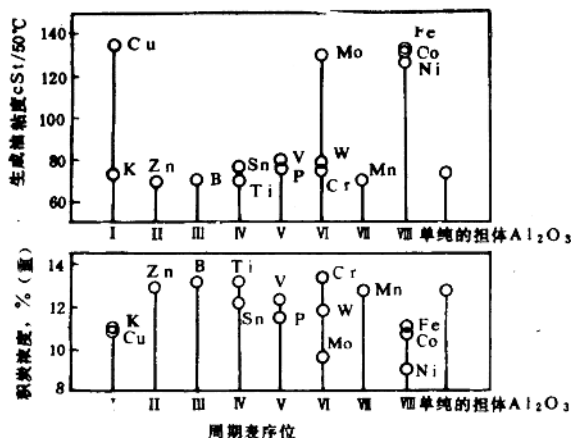


图 4 使用单组分催化剂时的生成油粘度和用过的催化剂上的积炭浓度

自由基变得稳定了，结果使得赖以自由基连锁反应的原料油裂化受到了抑制。从图4还可看出：Cu、Mo及Ⅶ族金属组分催化剂上积炭量比较少，据认为这一点也可以归因于它们的加氢性能。其中，钼、镍单组分催化剂上积炭量更少，由此可以判定钼和镍的加氢功能比其他金属组分催化剂的加氢功能更优越。前边曾提及钼和镍对脱钒反应显示出高活性，催化剂上积炭量少又证实钼、镍加氢功能优于其他金属，所以完全可以说，为了提高钒的脱除率，所用催化剂必须具有较高的加氢功能。

渣油中的钒大多是以卟啉络合物形式存在的。龟山等人研究四氢化萘中钒四苯基卟啉络合物反应的结果发现，脱钒反应是经过卟啉环的逐步加氢而进行的，这个事实也证明了脱钒反应所用的催化剂必须具有加氢功能。

2.2 双金属组分催化剂

单金属组分催化剂中, 钼催化剂在很多反应中显示出高活性, 进而研究了把多种别的金属组分载到钼催化剂上的添加效果, 其结果见图5、6。在脱钒反应中, 磷、镍的添加效果好。钴、钼次之, 其他金属组分几乎不起作用。在钼催化剂上添加铜、锌、锡等金属组分后, 催化活性反倒比不添加这些金属组分时降低了。在脱镍反应中, 添加钴、铁、钼是有效的, 添加磷效果甚微, 添加镍时, 催化剂脱镍活性非常低, 这一点后边还要讨论。在脱沥青反应中,

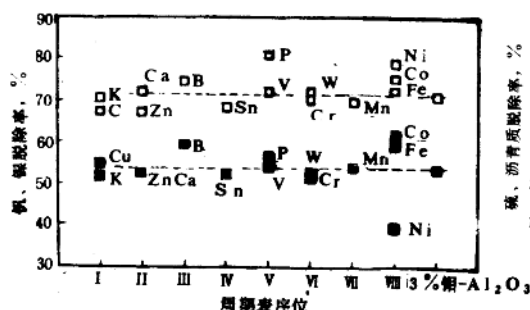


图5 双组分催化剂的脱钒脱镍率

□—脱钒 ■—脱镍

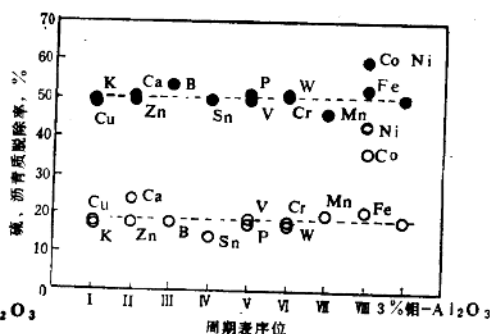


图6 双组分催化剂的脱硫率, 脱沥青质率

○—脱硫 ●—脱沥青质

钴、镍的添加效果显著, 钼次之。脱硫时, 镍钴相加效果最好。

可见, 钴和镍在脱金属 (V+Ni), 脱沥青, 脱硫中皆表现出良好的相加效果 (脱镍反应中镍的相加效果除外) 这大概是添加钴或镍后, 催化剂的加氢裂化活性有所提高的缘故, 因为催化剂加氢裂化活性提高了, 脱硫、脱沥青质率都会提高, 脱沥青质率提高了, 脱除浓缩在沥青质中的钒和镍的效率也相应跟着提高了。尽管在钼催化剂上添加磷或钼后脱沥青质率和脱硫率几乎没什么提高, 但磷在脱钒反应中, 钼在脱镍反应中还是显示出良好的相加效果的, 产生这种现象的原因目前尚不清楚, 但不妨这样设想, 即添加磷或钼后, 催化剂对钒或镍的化合物的吸附作用增强了, 或者说钼的加氢功能提高了。明确的答案有待于今后的研究探讨。

与上面提到的使用镍钼催化剂一样, 原料油脱镍率异常低的现象, 在镍-钒、铜-镍、镍-钨等含镍催化剂上也都有体现。特别是使用镍-钨催化剂, 生成油中的镍含量反比原料油中的镍含量高, 其原因可能是 (1) 生成油中残存有微粒状催化剂 (2) 催化剂中的一部分镍变成了油溶性化合物, 溶于生成油中。

对于上述的第 (1) 项曾把生成油多次进行离心分离, 发现生成油中的镍浓度几乎不变, 原子吸收光谱法的分析结果表明确实有Al存在。据此, 可判断在生成油中有极微小的催化剂残片存在。但铝的浓度在30ppm以下。如按催化剂平均构成 (Ni/Ae重量比为1/53) 计算, 镍的浓度仅在0.6ppm以下, 不能解释上述生成油中镍浓度那么大这一现象。然而在研究中也发现催化剂残片上的Ni/Ae比所用全部催化剂平均Ni/Ae大的情况, 所以恐怕还不能排除第一种可能性。在对于第二种可能性进行验证的研究中, Hung等人发现, 在有吡啶存在的体系中, 含于高压釜不锈钢材里的镍或Co-Mo-Al₂O₃催化剂中的Co会变成金属吡啶而溶析出来的现象, 根据这一事实, 可以认为在本报告的实验中, 如果原料油中含有吡啶这样的配位体或反应中生成这种物质, 催化剂中的镍溶析出来也是可能的。本报告的实验范围, 未能对上

述脱镍率出现异常情况的原因探求明白,在使用镍系催化剂对重质油进行加氢处理时,反应中是否含有镍溶析出来也还有待今后进行研究。

2.3 三组分催化剂

通过对双组分系催化剂的研究,明确了在钼/氧化铝催化剂上添加钴、镍、磷、硼等组分后,催化剂脱金属活性提高了,在此基础上,为了开发对脱金属反应更为有效的催化剂配方,本试验还对在钴-钼、镍-钼催化剂上添加有磷或硼的三组分催化剂进行了研究,结果示于表2。

表 2 磷或硼的添加效果

催 化 剂 成 分	脱 除 率, %			
	钒	镍	硫	沥青质
1%Co-3%Mo	75	62	37	60
1%P-1%Co-3%Mo	84	65	42	64
1%B-1%Co-3%Mo	82	70	45	67
1%Ni-3%Mo	79	40	44	60
1%P-1%Ni-3%Mo	83	30	43	63
1%B-1%Ni-3%Mo	80	26	44	66

很明显, P-Co-Mo催化剂的脱钒率,脱镍率分别为84%和65%。B-Co-Mo催化剂的脱钒率、脱镍率分别为82%和70%。这些值都比双组分系催化剂的最高脱钒率81%(P-Mo),最大脱镍率62%(Co-Mo)有所提高。值得指出的是,双组分系催化剂上的磷或硼,几乎无助于脱硫率和脱沥青质率的提高,但把磷或硼载到Co-Mo催化剂上构成三组分催化剂,脱硫率、脱沥青质率均有较大提高,特别是添加硼,效果更明显。这种磷或硼在钼催化剂上和 钴-钼催化剂上相加效果完全不同的事实引起科学工作者的浓厚兴趣。Lafitau和Houalla等人的解释是:如在含有Co或Ni(担体为Al₂O₃)的催化剂上加上硼,那末钴或镍与氧化铝间相互作用的强度就会发生变化,这一变化影响了Co-Mo, Ni-Mo催化剂的活性。

表2表示在Ni-Mo催化剂上添加P或B时给脱钒,脱镍效果带来的影响,但P或B添加在Ni-Mo催化剂上的效果不如它们各自添加在Co-Mo催化剂上的效果明显。

结 论

使用在氧化铝载体上担载各种金属氧化物的催化剂,并利用内体积为300毫升的高压釜进行哈夫杰常压渣油的加氢脱金属反应,研究了所担载的金属对催化剂活性的影响。使用的反条件是:原料油70克,催化剂5克,氢初压10.0兆帕,反应温度400℃,反应时间60分钟,所得的结果如下:

- (1) 单组分的催化剂中,钼催化剂对脱钒、脱镍都显出高活性;脱钒反应中,镍的活性次于钼。
- (2) 以钼为基础,添加另一种金属组分所构成的双组分催化剂中,镍和磷在脱钒反应中表现出好的相加效果,添加Co、Fe、B能提高脱镍率。

(3) 把P或B添加到钴-钼催化剂上, 不仅脱金属效率高, 而且对脱硫、脱沥青质也有促进作用, 特别是在脱硫、脱沥青质反应中, 添加硼效果更好。

(译自《石油学会誌》, 1983, 26(5), 404~407)

加氢脱金属操作模型

F. M. Dautzenberg 等著

方保忠 译
熊国卿 校

前言

焦化是目前应用最广泛的基本改质工艺。不过这种工艺会把相当一部分原料转化为气体和焦炭。加氢转化则能回收包括沥青质焦炭的前身在内的全部或接近全部的原料。然而，已推广应用的常规加氢转化工艺不可能与焦化竞争，这主要是由于沥青质中含有镍和钒。热加氢转化工艺对脱金属也起着重要作用。各种加氢转化工艺对沥青质转化和脱金属的有效程度如何，是本文所要讨论的问题。对于催化过程，在选择催化剂和反应器的最佳匹配时，很重要的一点是，充分了解动力学特性是反应器系统的函数这一特征。

1. 背景

在要求得到相同的液体产品量时，加氢转化所需的原料比脱碳技术所需的要少。在加氢工艺里，可能有各种各样的方法。几种有代表性的加氢工艺的比较见表1。壳牌加氢脱金属/加氢转化 (HDM/HCON) 工艺被当作固定床反应器 (FBR) 渣油加氢工艺的代表，这种工艺完全是使用滴流床反应器。H-Oil与LC-Fining法使用的是返混床反应器 (BMR)。催化法沸腾床工艺用于脱硫和脱金属，而热法沸腾床工艺用于转化。表1所示各工艺的要点是催化的范围，即从催化剂藏量为零的韦伯联合裂化工艺到藏量最大的壳牌公司HDM/HCON工艺。液相反应器的韦伯联合裂化工艺是非催化的热加氢裂化工艺。在3个油浆相工艺中，原

表 1 各种加氢工艺的比较

反应器技术	液相	油浆相	沸腾床	滴流床
已开发的技术	韦伯联合裂化工艺		H-Oil LC-Fining	壳牌 HDM/HCON
正在开发的技术	Gulf-DRB	CANMET Aurabon M-Coke		
转化	←	热加氢裂解	→	催化法
脱硫	←	催化法	→	
金属脱除	集中在反应器底部产品中	“吸附”在反应器底部产物中的催化剂或添加剂上	催化作用	催化作用
催化剂藏量	零	低	中等	最大

料中的金属通过粉状催化剂或添加剂的吸附，最终以浓缩物的形式聚集在反应器底部产物中

而被脱除。

所要提出的问题是，是否能这样推断：重油改质及有关的脱金属和非催化热加氢裂化方法的确是最适合的方法。为了回答这个问题，对表1所列的三种深度加氢工艺进行了定性经济评价比较。因为灵活焦化是最新脱碳工艺，为完整起见，也将其包括在内。假设一套 8.25×10^6 吨/年的合成原油装置，使用加拿大油砂沥青作为原料，各改质联合工艺均包括主要装置和后续辅助性的二次加氢处理装置，以生产组成和质量大体与加拿大工业合成原油相等的合成原油。如果需要的话，用天然气来制氢和补充燃料。假设：装置使用期限为20年，税率50%、折旧余额递减率10%。

这4种工艺的相对经济效益如图1所示。与灵活焦化相比，所有加氢工艺的投资均较少，而操作费用较高。然而，加氢工艺较高的产率就足以补偿较高的操作费用。非催化热加氢裂化方法（韦伯联合裂化）是最有吸引力的，其次是BMR工艺（沸腾床、H-Oil法），再其次是已扩展的一般FBR工艺（壳牌的HDM/HCON）。如果以催化剂藏量作为测量方法也可以得到相同的顺序。

本文研究了（a）所观察到的非催化热加氢工艺具有优越性的主要原因是什么；（b）是否有最适宜用催化加氢/脱金属工艺情况。值得注意的是，开发表1所提到的新近出现的工艺（M-Coke、CANMET和Aurabon）被证明是合理的，而且与观察到的趋势是一致的。热加氢裂化工艺用作转化的基本原理与韦伯联合裂化工艺相似，这些新近出现的工艺都是采用低的催化剂藏量，而且不管怎样，均是以小的“曳流”形式最后脱除系统中的金属。这不是一个偶然的观察结果，而是基于基本的化学理论。对此将在下文予以解释。

2. 沥青质的转化和脱金属

在渣油馏分中没有纯的天然沥青质。沥青质含量的定义是：当油与轻的直链脂肪族溶液（通常是正戊烷）混合时的沉淀物。分子量的测量结果表明，沥青质大小的范围很宽，从600~140000克/摩尔。已报道的沥青质的平均大小约为60~90 Å，且有大量的杂原子聚集在沥青质中。沥青质在油中似乎呈微小的结构，这些结构的溶解度取决于溶剂的情况和温度。沥青质是黑褐色固体且不溶于石油馏分。由于树脂的存在，它们分散在石油的介质之中。显然，

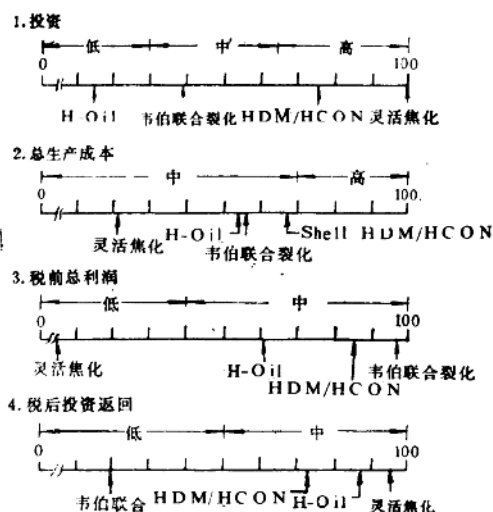


图1 各种改质工艺相对经济效益比较

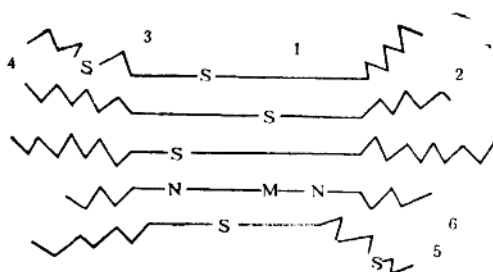


图2 X-射线衍射法测定的沥青质简化结构

- 1—芳香片；2—稠环烷基；3—杂环芳烃硫原子（噻吩硫化物）；4—杂环脂肪族硫原子；
- 5—沥青质的分子单元；
- 6—金属卟啉表现金属和氮原子

树脂的溶解能力要由芳香度和沥青质中杂原子结构的比例来确定。由x射线衍射法测得的简单的沥青质结构如图2所示,在聚集芳烃的片上形成了胶束块,如图3所示。注意,芳香片之间是通过硫键、脂肪桥键和金属卟啉结构来联接的。

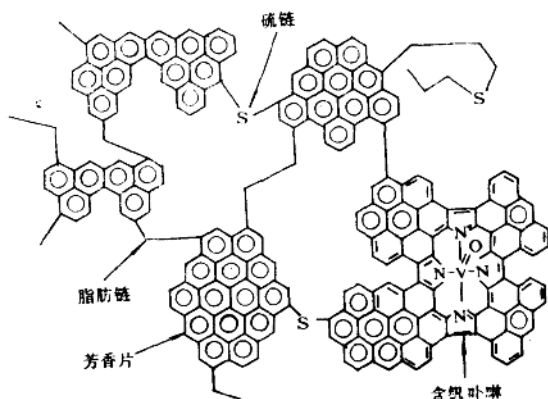
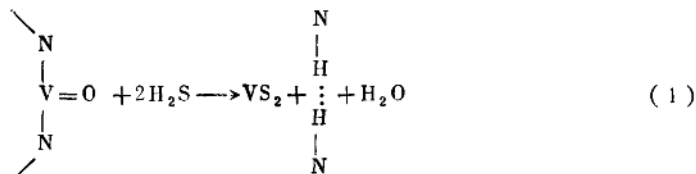
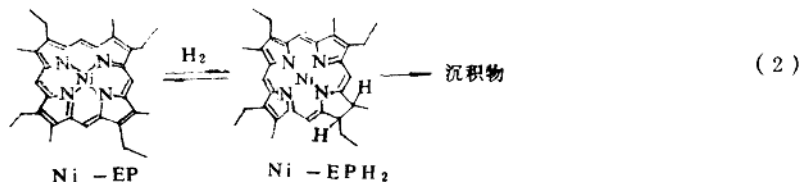


图3 假设的沥青质粒子结构

业已证明,金属卟啉是渣油中主要的含有金属的物质。常见的钒和镍的络合物是正四面体,在同一基准面上有4个(N)给出原子。由于在沥青质中卟啉含tetrapyrrolic芳香结构与芳香片类似,能很容易地混进沥青质的胶束团里去(图3)。众所周知,硫可作为供电子原子,把钒和镍紧紧地结合起来。因此,在 H_2/H_2S 存在下,一般预计会使共价金属与氮键之间削弱,这就可能导致卟啉按反应式(1)脱金属:



有的文献指出,没有必要与硫配位。他们的模型实验表明,金属卟啉脱金属反应是按顺序机理,包括最初对周围双键的加氢以使卟啉活化。继之通过热氢解步骤,以便使分子分裂和脱除金属:



这两个反应可以通过将卟啉吸附在催化剂表面或靠提供足够的热能而得到加速。对于现有的渣油原料,为了抑制焦炭的生成,必须采用高的氢分压。

脱金属以及脱S、N、O被认为是与沥青质转化有关的主要反应。沥青质的裂化模型如图4所示,反应“a”描述了沥青质胶束团的断裂和金属组分的脱除(脱金属)。弱的硫键和脂肪桥键断裂,于是,金属就从卟啉化合物中脱离出来。其次,通过象硫之类残余的杂原子的脱除(反应“b”),分子量进一步减少。所提出的机理表明,沥青质不脱金属,塔底馏分

的深度转化就不可能发生。

3. 基本工艺的选择

催化加氢工艺的研究结果表明,裂化的发生与弱的硫和脂肪族键有关,并没有破坏单个的芳烃片。然而,留在所得产物分子中的氮是很难处理的。另外的结果表明,芳烃片和脱掉金属的卟啉也没有被破坏。在许多催化试验中观察到的其他问题是沥青质的絮凝。这种现象的发生是因为在催化过程中,在380~400℃时,胶质断裂得比沥青质快,因而打破了它们之间溶解度的平衡。

可是,在热加氢工艺条件下,沥青质和胶质的转化是平行进行的,并且不会发生沥青质絮凝。上述转化在温度高于430℃下发生,并发生非催化脱金属,其原因是硫金属的配位和氮-金属键被活性氢破坏。但是,芳香片和原始卟啉均断裂,这就表明留在产物中的氮化物显然不难断裂。总之,热加氢工艺比催化加氢的转化率和金属脱除率较高。

然而,在脱金属、脱硫十分需要而不考虑转化情况下,催化加氢工艺仍然是值得选用的方案,下面就这一点进行说明。以灵活焦化总投资为基准,建造各改质联合装置各设备投资的分布见图5。各加氢工艺的装置外费用大约相同,除非辅助设备部分厂里已经有了或是已对现有设备进行过改造,并消除了有碍部分。如H-Oil工艺,若全部辅助设备是现成的,就要比韦伯工艺更富有吸引力。壳牌HDM/HCON和灵活焦化工艺具有相同的吸引力。显然,如图1所示,尽管独立的、新建沥青改质装置的投资结果可以算出来,但总的结论不可能得到。必须详细研究每个炼厂的改造以便确定哪一工艺能被改造成能与现有设备最好匹配。下一部分将介绍选择最好的催化剂-反应器组合时应考虑的参数。

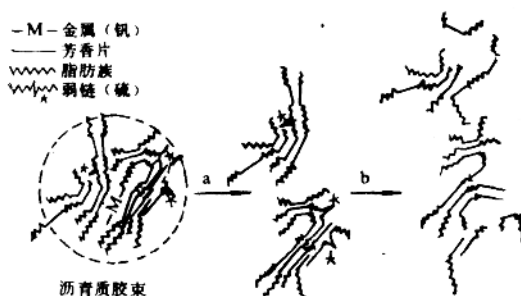


图4 沥青质裂解模型

4. 脱除金属的表观动力学

为了估价脱金属和脱硫的常规反应器技术的优点,必须懂得所波及的不同的反应器系统的加氢脱金属、加氢脱硫的表观动力学。鉴于在重质原油中有多种多样的金属和硫的化合物,可以认为加氢脱金属、加氢脱硫反应都是通过平行、连续和不可逆的反应复杂网络系统进行的。即使认为假均相的动力学一级反应可单独适用于各含污染成分的化合物,但由于含不同的金属和含不同硫的化合物之间的活性差别,用简化的动力学一级反应来说明从原料中除去污染物已不适用。如果仍应用幂律速率模型,那么,在反应器中早期消耗较多的活性化合物和较慢地消失较难反应的化合物,将人为地使得总的反应级数大于1。一些作者已对这样的现象作了理论上的证明。

但是一个常数级的幂律速率模型用于各种操作条件下完全脱除各种污染物的可能性,取决于某些基本假设的可靠性。例如,在活塞流状态下,证明其仅能适用于严格要求所有含污



图 5 使用各种工艺的独立的、新建
改质装置的投资分布

染物的化合物均各自按不可逆一级动力学反应进行的情况，和其活性分布接近于 γ 分布。假设污染物的活性按此分布，Langhout和CO-workers进一步证明在活塞流(n_{PFR})和返混流(n_{BMR})反应器之间具有下面的近似动力学关系：

$$n_{BMR} = 1 + 0.5(n_{PFR}^{-1}) \quad (3)$$

重质原油加氢脱硫的实验数据见表2。表中归纳了在各种操作条件下用不同的反应系统得到的各种动力学级数的数据。公式(3)用于加氢脱金属时的偏差还不十分清楚，但是对于个别含金属原料会由于动力学一级反应的偏差而招致偏差。某些钒和镍的化合物的分级动力学级数已经报道过。

表 2 加氢脱硫和加氢脱金属在活塞流和返混流反应系统中的动力学级数

	HDS	HDM
n_{PFR}	2.0	1.5
n_{BMR}	1.5	1.0

5. 催化剂的选择性和反应器的体积要求

在单一参数就足以描述所用加氢脱金属或加氢脱硫催化剂的选择性的情况下，脱除污染物平均活性的概念是有用的。对于活塞流，例如滴流床反应器，可以取表2中所规定的级数进行估算，可以写成简化的连续方程：

$$V_{PFR} = \frac{F}{k_s} \left(\frac{X_s}{1 - X_s} \right) \quad (4)$$

或

$$V_{PFR} = \frac{2F}{k_m} \left[\frac{1}{(1 - X_m)^{0.5}} - 1 \right] \quad (5)$$

如果要分别考虑脱金属和脱硫误差，消去上式中的反应器体积，然后可得到只跟脱金属和脱硫转化率两者之中的一个有关的关系式：

$$X_m = 1 - \left[\frac{1}{1 + \frac{k_m}{2k_s} \left(\frac{X_s}{1 - X_s} \right)} \right]^2 \quad (6)$$