



国外炼油化工新技术丛书

# 重油转化催化剂

〔加〕 爱德华·富里姆斯凯 著  
高雄厚 等译

**CATALYSTS FOR  
UPGRADING  
HEAVY OIL  
FEEDS**

石油工业出版社

国外炼油化工新技术丛书

# 重油转化催化剂

CATALYSTS FOR UPGRADING  
HEAVY PETROLEUM FEEDS

[加] 爱德华·富里姆斯凯 著  
高雄厚 等译

石油工业出版社

图书在版编目 ( CIP ) 数据

重油转化催化剂 / [ 加 ] 富里姆斯凯 ( Furimsky, E. ) 著; 高雄厚等译.  
北京: 石油工业出版社, 2010. 11  
( 国外炼油化工新技术丛书 )  
书名原文: Catalysts for Upgrading Heavy Petroleum Feeds  
ISBN 978-7-5021-7847-5

I . 重…  
II . ①富… ②高…  
III . 加氢催化剂  
IV . TE624.9

中国版本图书馆 CIP 数据核字 ( 2010 ) 第 230287 号

ISBN: 9780444530844

Copyright©2007by Elsevier. All rights reserved.

Authorized Simplified Chinese translation edition published by the Proprietor.

ISBN: 9789812724731

Copyright©2010by Elsevier(Singapore)Pte Ltd. All rights reserved

Printed in China by Petroleum Industry Press under special arrangement with Elsevier(Singapore)Pte Ltd..This edition is authorized for sale in China only,excluding Hong Kong SAR and Taiwan.

Unauthorized export of this edition is a violation of the Copyright Act. Violation of this Law is subject to Civil and Criminal Penalties.

本书简体中文版由 Elsevier(Singapore)Pte Ltd. 授予石油工业出版社在中华人民共和国境内 ( 不包括香港、澳门特别行政区以及台湾地区 ) 发行与销售。未经许可之出口, 视为违反著作权法, 将受法律之制裁。

著作权合同登记号图字: 01-2009-6031。

本书封底贴有 Elsevier 防伪标签, 无标签者不得销售。

---

出版发行: 石油工业出版社

( 北京安定门外安华里 2 区 1 号 100011 )

网 址: www. petropub. com.cn

编辑部: ( 010 ) 64523735 发行部: ( 010 ) 64523620

经 销: 全国新华书店

印 刷: 石油工业出版社印刷厂

---

2010 年 12 月第 1 版 2010 年 12 月第 1 次印刷

787×1092 毫米 开本: 1/16 印张: 19.25

字数: 488 千字

---

定价: 80.00 元

( 如出现印装质量问题, 我社发行部负责调换 )

版权所有, 翻印必究

## 翻 译 人 员

主 译：高雄厚

参加翻译人员（按姓氏笔划排序）：

|     |     |     |     |     |
|-----|-----|-----|-----|-----|
| 丁 雪 | 亓荣彬 | 文尧顺 | 王 伟 | 王建明 |
| 王 鹏 | 任文坡 | 刘英杰 | 毕研涛 | 张忠东 |
| 张 懿 | 李文乐 | 李泽坤 | 李 琰 | 杨光福 |
| 杨朝合 | 汪 威 | 胡晓燕 | 高金森 |     |

## 组织翻译单位

中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院

# 前 言

由于工业化国家的可采量降低及低硫原油产国的政治不稳定性，使得常规原油的供给逐渐减少。在这些工业化地区，大量重质原油存在于陆地、近海以及沥青砂中。北美和拉丁美洲正在建设以这些原油作为原料的几个百万吨的大项目，还有其他一些项目也处于不同的建设准备阶段。重质原油的黏度很大，因此必须在产出地或是附近进行加工才可以进行管输，或者添加更轻的馏分降低其黏度达到管输的要求。加拿大油砂沥青生产合成原油是现场加工的一个例子，这些油砂沥青来源于加拿大北部的阿尔伯塔省 Athabasca 地区。在这种情况下，焦化过程（延迟焦化和灵活焦化）以及催化加氢过程是主要的加工手段。焦化过程所得到的产品经加氢处理进行再加工，使其达到合成原油的性能要求，然后通过管输到炼厂进行深加工。

本书中以常压渣油（沸点高于 350℃）作为定义重质原料的基础。对常压渣油进行减压蒸馏可以得到重质原料，如减压瓦斯油及减压渣油。而减压渣油和常压渣油通过脱沥青可以得到脱沥青油。石脑油和重瓦斯油馏分是焦化过程的主要产物。大部分重瓦斯油的沸点与减压瓦斯油的沸点是一样的。

为了能够处理日益增加的常规原油的蒸馏残渣，传统炼厂的结构也在不断发生变化。主要目的是为了最大化的得到更多目标产品，如运输燃料。因此，通常将减压渣油和重瓦斯油转变成中间馏分，从而提高燃料的总收率。减压渣油的加工过程通常分为催化和非催化两种工艺。这两种加工方式得到的主要产品均需要经过加氢过程才能满足产品的市场要求。

采用加氢方法处理常压渣油和减压渣油的几种催化改质工艺系统已工业应用数十年。加工源自常规原油的渣油的催化剂的性质多种多样。源自 Boscan、Orinoco 和 Maya 等地重质原油的相似渣油中，金属含量（如钒、镍）及沥青质的含量分别超过 1000  $\mu\text{g/g}$  和 20%（质量分数）。开发适用于这些重质原料的催化剂或催化过程具有很大的挑战性。虽然已经取得了一些进展，但是在进行加氢处理之前，必须添加一些轻质馏分以降低重质原料的黏度或达到进入反应装置必备的泵可抽性。否则，就应该考虑使用脱碳工艺进行加工。

为了加工越来越多的常压渣油及由它得到的减压瓦斯油、脱沥青油和减压渣油等重质原料，研发工作集中在改进传统催化剂和研发新的催化剂方面。对于减压渣油和重瓦斯油来说，复合催化剂必须具有去除杂质如硫、氮、胶质以及一些微量的金属和沥青质的功能。理想的结果是烃类的加氢、异构、脱蜡及加氢裂化作用同步发生，并获得高目的产物（如柴油、润滑油基础油等）。但是

在目前的工艺水平及催化剂状况下，单级系统不能实现上述目标。由于来源不同，适用于脱沥青油的催化剂与减压瓦斯油和重瓦斯油的催化剂（如果需要的话）不同。因此，为了使常压渣油和减压渣油朝着想要的方向转化就需要使用多级催化系统，在这种情况下，需要细心选择适合每一级的催化剂。

催化剂的价格是最终决定使用催化过程还是非催化过程进行加工的重要因素。而且，这也取决于当今世界的发展趋势，表明经济效益的增长随着石油炼厂规模的增加而加快。这种情形有利于石油炼制和其他市场产品的生产结合，如电力、区域供热蒸汽、化肥合成氨生产、烯烃聚合、乙醇等。这种情况下，石油炼制的“总消耗”模型指的是进入炼厂的原料完全转化为可用产品。气化过程作为石油精制的一个整体部分用于将原料（如石油焦、沥青和泥浆）转化为合成气，这种合成气可以用于生产多种工业产品。例如通过费托合成反应可以将利用石油焦通过气化工艺得到的合成气转化成几乎不含硫的液体产品。经过气化和燃烧留下的高含量的钒和镍应该进行金属回收。

作者在组织这本书的材料时遇到了一些问题。鉴于适合重质原料的催化剂性质的多样性，作者存在两种选择。一种是分别讨论不同组的催化剂，每个组包括所有的重质原料；另一种是针对于单一重质原料的催化剂的开发和测试。结果表明后一种方式可以得到更多的有用信息。从而进一步证实了本书中的专利基于重质原料加工的实用性。

本书中，脱蜡独立分章，减压瓦斯油、重瓦斯油和脱沥青油是主要的原料。脱蜡过程的条件一般与加氢工艺的条件相似。但是，脱蜡得的产品性质与普通加氢所得产品的性质存在较大的差异，而且，脱蜡催化剂的配方与普通催化剂也存在很大的差异。

本书中讨论的非常规加氢过程及催化剂处于发展早期。从而井下工艺、生物工艺和悬浮床工艺受到了广泛重视。一些过程已经接近商业化，而其他的一些却离商业化很远。因此，可以认为新的重油加工工艺和催化剂比传统工艺和催化剂将具有更好的前景。

# 目 录

|       |                 |     |
|-------|-----------------|-----|
| 第 1 章 | 简介              | 1   |
| 第 2 章 | 重质原料的性质         | 3   |
| 2.1   | 重质原料的组成         | 6   |
| 2.2   | 重质原料中的金属        | 12  |
| 2.3   | 物理性质            | 14  |
| 第 3 章 | 重质原料加氢催化剂的性质    | 17  |
| 3.1   | 化学组成            | 17  |
| 3.2   | 物理性质            | 20  |
| 3.3   | 机械性能            | 28  |
| 3.4   | 催化剂颗粒形状和大小的影响   | 29  |
| 第 4 章 | 研究用加氢反应器的选择     | 32  |
| 4.1   | 间歇反应器           | 32  |
| 4.2   | 连续反应器           | 32  |
| 第 5 章 | 催化剂的开发和表征       | 35  |
| 5.1   | 常规催化剂           | 35  |
| 5.2   | 常规催化剂改性         | 54  |
| 5.3   | 新型催化剂           | 69  |
| 第 6 章 | 加氢处理反应          | 72  |
| 6.1   | 加氢处理反应动力学       | 72  |
| 6.2   | 加氢处理反应机理        | 92  |
| 第 7 章 | 催化剂失活           | 108 |
| 7.1   | 催化剂结构改变引起失活     | 110 |
| 7.2   | 结焦及碱氮引起的失活      | 110 |
| 7.3   | 结焦和金属沉积对失活的协同作用 | 114 |
| 7.4   | 催化剂的机械性能对失活的影响  | 129 |
| 7.5   | 催化剂失活动力学        | 130 |
| 7.6   | 催化剂失活机理         | 135 |
| 7.7   | 催化剂失活预测模型的研究进展  | 148 |
| 第 8 章 | 工业加氢处理反应器催化剂的选择 | 167 |
| 8.1   | 固定床反应器体系        | 169 |
| 8.2   | 工业化固定床反应器工艺     | 170 |
| 8.3   | 移动床反应器          | 174 |
| 8.4   | 沸腾床反应器          | 175 |
| 8.5   | 使用廉价催化剂的浆液床反应器  | 178 |
| 8.6   | 加氢处理反应器之间的对比    | 180 |



|                                    |     |
|------------------------------------|-----|
| <b>第 9 章 有关加氢处理催化剂和反应器的专利</b>      | 181 |
| 9.1 催化剂研发                          | 181 |
| 9.2 催化反应器和催化体系的构造                  | 184 |
| <b>第 10 章 失活的加氢处理催化剂</b>           | 190 |
| 10.1 烧焦再生                          | 190 |
| 10.2 脱金属再生                         | 195 |
| 10.3 金属回收                          | 199 |
| 10.4 失活加氢处理催化剂的其他用途                | 204 |
| 10.5 处理和储存                         | 205 |
| <b>第 11 章 加氢处理 VGO 和 DAO 生产润滑油</b> | 207 |
| 11.1 催化脱蜡                          | 208 |
| 11.2 VGO/DAO 加氢生成润滑油基础油            | 210 |
| 11.3 脱蜡催化剂的设计                      | 211 |
| 11.4 专利文献报道的催化剂和催化体系               | 212 |
| 11.5 脱蜡用过的催化剂                      | 217 |
| <b>第 12 章 重质油的非传统催化改质过程</b>        | 219 |
| 12.1 井下改质                          | 219 |
| 12.2 应用溶解 / 分散型催化剂的过程              | 220 |
| 12.3 重质原料的生物催化改质                   | 226 |
| <b>第 13 章 催化裂化渣油改质</b>             | 229 |
| 13.1 催化裂化工艺                        | 229 |
| 13.2 FCC/RFCC 催化剂                  | 236 |
| 13.3 RFCC 工艺排放                     | 242 |
| 13.4 专利文献                          | 247 |
| <b>第 14 章 脱碳工艺</b>                 | 250 |
| 14.1 热处理过程                         | 250 |
| 14.2 脱沥青脱碳工艺                       | 254 |
| <b>第 15 章 重油改质的非常规方法</b>           | 257 |
| <b>第 16 章 结论和展望</b>                | 258 |
| <b>参考文献</b>                        | 262 |
| <b>缩略语列表</b>                       | 296 |



## 第1章 简介

全球原油供给趋势表明传统原油的可采量逐渐下降,而越来越多的重质产品正好弥补了这一不足。对重质原料来说,加工蒸馏残渣可以提高馏分油的产率。近几十年来,热过程(如减黏裂化、延迟焦化、流化焦化及灵活焦化)及分离金属沥青的过程(如脱沥青),即所谓的脱碳过程得到广泛应用<sup>[1, 2]</sup>。同样也可以通过加氢处理对重质油进行加工,即所谓的加氢处理<sup>[3, 4]</sup>。这种过程需要氢气及一种活性催化剂的存在。加氢过程比热加工过程更灵活,且能得到更多的液体产品。然而,高的液体产品产率和质量却是以加氢过程必需的高额高压设备及催化剂和氢气的费用为代价的。根据重质油的不同性质选择不同的反应器及催化剂可以达到最优的加氢效果。一般广泛应用的催化反应装置有固定床反应器、移动床反应器及沸腾床反应器。此外,为了提高重油加氢利用效率,新的催化剂及反应器的研制一直受到广泛重视。

重质油与轻质油的加氢过程存在明显的差异,这是由于重质油中含有大相对分子质量的沥青质和胶质及有机金属化合物。一些重质原料中也可能含有黏土状矿物质及可溶盐,它们以细小的分散乳胶形式存在。早在40多年前Beuther和Schmid就在文献中指出了重质油与轻质油加氢过程中的差异<sup>[5]</sup>。近年来,Oelderik等<sup>[6]</sup>、Beaton和Bertolacini等<sup>[7]</sup>又分别从Shell及Amoco的观点讨论了这个问题,他们指出制备加氢催化剂必须考虑金属(大多数是V及Ni)及重组分(如胶质和沥青质)的存在。正如先前文献中报道的加氢脱金属(HDM)一样<sup>[8-11]</sup>,金属的去除包含一系列复杂的反应。同样,加氢脱金属过程中也存在沥青质的高效转化如加氢脱沥青过程(HDAs)<sup>[12-14]</sup>。因此,重质原料加氢过程催化剂的选择及设计就要比轻质原料困难得多<sup>[15, 16]</sup>。此外,选择合适的催化剂表征方法有利于获得催化剂挑选的有用信息<sup>[17]</sup>。因此,轻油加氢过程催化剂的评价方法必须经过调整才能适用于重油加氢过程催化剂的评价。

在制备重油加氢催化剂时,必须注意催化剂的表面性质,如孔径、孔体积分布等才能得到催化剂孔性质与活性表面的最优组合。不同原料的催化剂具有不一样的最佳参数,也就是说,催化剂的表面性质对某种特殊的原料来说是最优的,但是一旦原料改变这个最佳参数也就改变了。催化剂颗粒的大小、形状及良好的催化床层性能是确保催化剂有效利用的重要参数,尤其是对于固定床显得更为重要。

重油加氢过程的催化剂需要具备抗焦炭及金属沉积引起的失活能力。对于抗金属失活来说,催化剂要有一定的金属存储能力。与轻质原料加工一样,重质原油的加氢过程中同样存在碱性氮使催化剂中毒,但是对重质油加氢过程的影响要小得多。例如,利用固定床处理含有沥青质及金属的原料时,从入口到出口,氮化物引起的中毒是逐渐增加的。在多级反应系统中,氮化物引起的中毒也往往在最后阶段最为严重。

为了防止催化剂在重质原料加氢过程中可能遇到的问题,在催化剂替换之前需要考察催化剂商业运行的周期。例如,当使用直馏石脑油作为原料时,在不发生意外的情况下,加氢过程的周期可以达到5年。利用固定床处理常压蜡油或是直馏蜡油时,一般情况下其运转周期只有两年。如果是利用固定床处理高沥青和金属原料时要使运转周期到达一年以

上,需要对加氢过程进行巨大的改造优化。由此可见,重质原料加氢处理催化剂的结构与轻质原料加氢催化剂的结构明显不同。因此,如果将石脑油加氢催化剂用于含金属及沥青质的重质原料的加氢过程,运行数周内就会观察到总活性损失。

由于含有金属及沥青质的重质原料的加氢催化剂的制备过程中需要考虑更多的因素,它们的成本要比传统的轻质原料加氢催化剂高得多。研究者在提高催化剂的抗失活能力(例如延长投产周期)等方面作了大量的努力,包括改善目前使用的以 Co (Ni) Mo (W) /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为基础的催化剂以及开发一种全新的催化剂。有关催化剂制备条件及不同单体对催化剂性能的重要性已经得到了认识。本文综述了已有文献中报道的重油加氢过程中待生剂的再生及利用方面的新知识。利用单程低成本的催化剂可以减轻重质原料加氢过程中存在的一些问题。研究者大多只注重来源于石油的重质原料加氢催化剂的设计及测试,而其他类型的重质原料,例如来源于煤,页岩油以及生物都没有引起重视。

催化脱蜡的工艺操作条件类似于传统的加氢过程。然而,脱蜡催化剂的结构与一般的加氢催化剂有明显的不同。减压蜡油及脱沥青油等重质原料通过催化脱蜡过程处理可以得到柴油和生产润滑剂的润滑油基础油。脱蜡的主要目的是改善产品的低温流动性能。环烷烃化合物的黏度指数较大,因此将润滑油基础油中的芳烃转化成环烷烃可以提高它的黏度指数,并且可以通过催化加氢异构反应使正构烷烃转化成异构烷烃,从而去除影响润滑油和柴油倾点和凝点的长链烷烃。第 11 章详细介绍了减压蜡油及脱沥青油催化脱蜡过程,以便比较脱蜡催化剂与传统加氢催化剂的结构差异。

非传统加氢工艺方法处于不同的发展阶段。催化剂以溶解状态或是粉粒状态存在,容易与重质原料很好地混合;也可以把催化剂的前体溶解于油或是水中,然后把这些溶液与重质原料混合。当把这些溶液加入到重质原料中时,溶解的前体就形成了催化剂的活性位。与分子尺寸差不多的催化剂活性位可以确保催化剂在浆态床中的有效利用,特别是以过渡金属为主的催化剂。尽管经过了几十年的研究,非传统方法如生物加工仍然处于初级发展阶段。本书中对于这些过程的解释相对粗略,但却提供了足够信息用以评价即将涌现工艺相对已工业化加氢过程的生命力。此外,本书中还参考了最近 10 年来发表的大量文章及综述,可以帮助对这个领域感兴趣的研究者得到大量有用信息。

流化催化裂化(FCC,简称催化裂化)是一种加工重质原料的重要的非加氢处理过程。研究者在利用这种过程加工含有沥青质和金属的重质原料方面做出了很大努力。然而,利用这个过程实现重质原料的加工不仅需要的催化剂与传统的 FCC 催化剂不同,并且需要对装置的构成进行重大改造。尽管取得了一些进展,然而,利用改进的 FCC 过程(例如 RFCC)加工 V 和 Ni 的总含量大于 50 μg/g 的重质原料时,仍存在很大的困难。为了与传统的或是非传统的加氢过程比较,我们在第 13 章中介绍了 FCC/RFCC 过程,介绍了它们加工重质原料的不同之处。从而可以说明加氢过程是一种更灵活的重质原料加工过程,与 RFCC 相比,它更适合于处理沥青质与金属含量更宽泛的重质原料。这意味着该 RFCC 加工渣油也许是不准确的。

在最后的几章中我们讨论了利用热过程(如焦化过程)及分离过程(脱沥青过程)处理重质原料。这些被认为是必需的过程的粗略解释可以帮助读者识别处理重质原料合适的非催化过程,同时也指出了与脱碳过程相比已经不存在吸引力的催化过程的限制。而且,本书中还讨论了一些来源于非加氢过程的重质原料,例如,分别来自焦化及脱沥青质过程的重瓦斯油(HGO)和脱沥青油(DAO)。

## 第2章 重质原料的性质

图 2.1 是炼油厂简化流程图，从图中可以看出存在几个加氢处理单元。基于本书的目的，将沸点高于  $350^{\circ}\text{C}$  的常压渣油（AR）作为基础重质原料，其他几种重质原料可以通过常压渣油得到，因此 AR 会经历脱沥青、加氢及减压蒸馏等几种处理过程。通过减压蒸馏可以得到减压渣油（VR）和减压蜡油（VGO）。与 AR 一样，VR 同样可以作为脱沥青质生产脱沥青油和沥青质或是直接用于加氢处理的原料。而 VGO 通常作为加氢或是催化裂化生产轻、中间馏分油的原料。从 VGO 得到的其他石油产品包括润滑油基础原料，用于制备润滑油。图 2.1 中标出的馏分产品只有焦化过程中的重蜡油（HGO）是本书中的重点，由图 2.1 可知以前的产品主要由常压蒸馏和催化裂化得到。

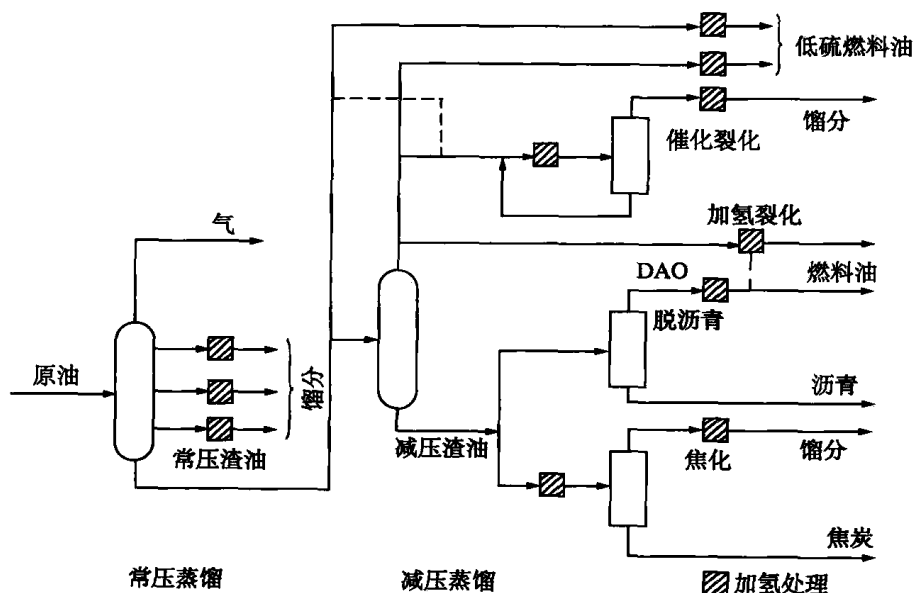


图 2.1 炼油厂的简化流程图

加工重质原料的 FCC 和焦化过程是大多炼油厂的主要组成部分。原始的 VGO、经过预处理的脱沥青油及重质蜡油等是催化裂化的主要原料。但是，传统催化裂化装置经过改造后，来自于低硫原油的未预处理的 DAO 及 AR 也可以作为 RFCC 过程的原料。而加氢过程通常用来处理更重的 AR、VR 以及拔顶重质石油。焦化过程则用来处理更差的重质原料。在第 14 章中给出了焦化过程的简化流程图及介绍。这些过程不仅不需要  $\text{H}_2$  作为反应物，反而生成副产品  $\text{H}_2$ 。作为焦化过程竞争对手的脱沥青过程，使用脂肪族烃作为溶剂沉淀其中大多数的金属和沥青质，从而生产出低金属及沥青质含量的原料，这些溶剂可以是庚烷、正己烷、戊烷及丁烷等。在第 14 章中，同样介绍了这一过程的基本特点。

沥青和焦炭是炼油厂的最终残渣，它们的产量对炼油厂的总体效益存在影响。碳脱除过程中这些残渣的产量要远远高于加氢过程。只有找到焦炭和沥青的有效利用方法，它们才可以直接作为炼油厂的燃料或是用于发电、生产蒸汽和氢气，从而满足炼油厂的需求，

而过剩的电能不能卖给国家电网用于公众用电。尽管如此，在比较选择脱碳过程和加氢过程时，残渣的最终产量仍是需要考虑的一个因素。

研究中提到的另一种类型的重质原料主要是焦化处理 VR 或是拔顶原油所得的液体产品。焦化过程中的主要液体产品如图 2.1 中所示。基于焦化过程的温度，这些液体产品的终馏点可以达到 850 K。这说明大多液体产品是在比 VGO (约 623K) 更苛刻的条件下产生的。同样也说明了含有更多的难溶化合物及烯烃的 VR 油样需要不同的加氢条件。例如在加拿大的合成工厂中，Athabasca 油砂沥青经流化焦化得到的液体产品送入蒸馏塔中，得到石脑油和重质蜡油，产品的沸点范围大多在 350℃ 以上。经过加氢的石脑油和 HGO 再混合并送入炼油厂从而达到合成原油的详细规格要求。因此，在测试及开发加氢催化剂的研究中通常会考虑 HGO。由于在沸点大于 350℃ 时，HGO 的馏分含量超过 50%，因此目前对 HGO 的研究较多。

沸点范围或许是区别重质原料的最简单参数。HGO, VGO, AR 及 VR 的大致沸点范围分别为 573 ~ 800K (300 ~ 530℃)、620 ~ 850K (350 ~ 580℃)、620K (约 350℃) 以上及 880K (约 600℃) 以上。DAO 的沸点范围与它的来源关系密切，例如由 AR 脱沥青而得到的 DAO 其沸点范围为 620K (约 350℃) 以上，而由 VR 脱沥青得到的 DAO 沸点范围为 880K (约 600℃) 以上。

大量文献报道了重质原料的性质<sup>[1, 18-22]</sup>。因此，本文基于研究的目的仅简单介绍其中与加氢、脱蜡及 RFCC 过程关系密切的相关性质。重质原料中的沥青质与金属的含量决定了加氢过程的难易程度，不同原料加氢过程的难易程度由易到难排列为 VGO/HGO < DAO < AR < VR/重质石油，这与沥青质和金属含量由小到大的顺序是一致的。从而对于不同的原料就需要不同类型的催化剂及反应器。在同一个炼油厂中就有必要存在多种不同的加氢反应器。

金属主要以卟啉结构存在。这些卟啉结构无论在由一般的重质石油得到的 AR 和 VR 中，还是由沥青砂得到的沥青质中都有不同量的存在。在 VGO/HGO 中仍然存在少量的沥青质和金属。DAO 中的沥青质和金属的含量随着脱沥青条件的不同而不同。由 VR 得到的 DAO 中的沥青质和金属的含量比由 AR 得到的 DAO 中的沥青质和金属的含量要多得多。在一些炼油厂中，通常将 VGO 与 DAO 混合进行加氢得到 FCC 或是脱蜡过程的原料。这

表明将 DAO 直接送入 RFCC 装置进行转化的趋势。在这种情况下，由低硫原油得到的 AR 获得的 DAO 是一种理想的原料。

图 2.2 是利用 350℃ +AR 得到重质原料的示意图，这可以作为定义重质原料的基准。在此情况下，AR 既可以通过脱沥青得到 DAO 和沥青质 (方案 1) 也可以经过减压蒸馏得到 VGO 和 VR (方案 2)，然后再对 VR 进行脱沥青处理，从而得到 DAO 和沥青质。由 AR 得到的 DAO 的性质与由 VR 得到的 DAO 的性质相差很大，特别是当 VR 与 AR 都来源于同样的原料时。方案的选择取决于炼油厂的策略<sup>[23-25]</sup>。表

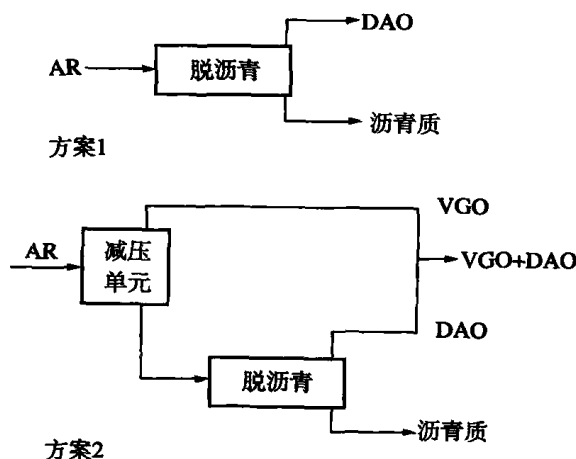


图 2.2 炼油厂中区别重质原料的方案

2.1 中列出了方案 1 及方案 2 得到的 DAO 中其他物质的含量。值得注意的是两种方案得到的 DAO 中的金属含量明显不同。这些重质原料均是由 Venezuela 的 Zuata 重质原油得到的<sup>[25]</sup>。同样,从其他重质原油得到的重质原料也有类似的趋势。表 2.1 中 VR 及 AR 中的康氏残炭 (CCR) 及金属含量数据表明,与脱碳过程相比,这些原料的加氢过程必须仔细考虑。因此,4 个以上的固定床联合或是 3 个以上的沸腾床联合可以使转化朝着理想的方向进行,得到想要的产品。由此可知,催化剂藏量的成本就成为决定选择加氢过程还是脱碳过程的一个重要因素。

表 2.1 Zuata 重质原油根据图 2.2 加工方案得到的重质原料的性质

| 项 目                  | 产率<br>[% (质量分数)] | 密度<br>(kg/L) | CCR<br>[% (质量分数)] | V<br>( $\mu\text{g/g}$ ) | Ni<br>( $\mu\text{g/g}$ ) | S<br>[% (质量分数)] |
|----------------------|------------------|--------------|-------------------|--------------------------|---------------------------|-----------------|
| 重质原油                 | 100              | 1.08         | 13.4              | 384                      | 81                        | 3.4             |
| 方案 1                 |                  |              |                   |                          |                           |                 |
| AR                   | 84               | 1.02         | 15.4              | 448                      | 93                        | 3.8             |
| DAO 正戊烷              | 68               | 0.99         | 8.3               | 130                      | 30                        | 3.4             |
| DAO 正丁烷              | 62               | 0.98         | 4.7               | 13                       | 4                         | 3.0             |
| 方案 2                 |                  |              |                   |                          |                           |                 |
| VR                   | 51               | 1.06         | 28.5              | 706                      | 162                       | 4.6             |
| DAO 正戊烷              | 34               | 1.02         | 13.9              | 175                      | 45                        | 4.3             |
| DAO 正丁烷              | 21               | 0.99         | 7.6               | 40                       | 14                        | 3.8             |
| VGO                  | 33               | 0.98         | 0.1               | 0.4                      | 0.1                       | 3.4             |
| VGO+DAO <sup>①</sup> | 67               | 0.99         | 7.2               | 90                       | 20                        | 3.8             |

①表示来自于戊烷脱沥青。

脱沥青可以去除渣油中的金属和沥青质。但是,当使用正戊烷脱沥青时(剂油比为 8),所得到的 DAO 中的污染物的含量(在原料中的比例)较高,而如果使用正丁烷时,所得到的 DAO 可以满足工业中加氢过程(例如 UNIBON 过程)的要求。从图 2.3 中可以看出这是以低产率的 DAO 作为代价的<sup>[25]</sup>。因此,灵活的脱沥青过程可以使所得到的 DAO 产品满足加氢过程、RFCC 过程或脱蜡过程的需要。图 2.3 还说明 DAO 中的硫含量随着 DAO 产率的增加要比氮含量增加明显得多。同时可以看出,当 DAO 产率没有达到 60% 之前,几乎没有金属的存在。这说明了重质原料中的金属大多与沥青质结合在一起。图 2.3 的实验结果是由 AR 得到的。同样可以预测 VR 脱沥青的基本趋势是相似的,但是根据表 2.1 中的结果可知,DAO 的总体产率会更低些(例如低于 50%)。从以上的分析可知,VGO 与 DAO 混合进料是一种不错的选择。表 2.1 的数据同时表明,这种混合进料能很好地适合于多级加氢系统。同时可看出,表 2.1 中的 VGO 不用去除其中少量的金属和 CCR,可以直接作为 FCC 的原料。但是在 VGO 直接进料时,通过加氢去除 VGO 中的芳烃化合物可以提高中间馏分油的转化率。同时,为了防止脱蜡催化剂中含有贵金属,在 VGO 脱蜡之前也

必须进行加氢处理。对于一般的原油来说, AR 中的金属及沥青质的含量往往要比表 2.1 中的低得多。例如表 2.2 所示, ARDS 过程可以加氢处理源自 Kuwait 原油的 AR 得到理想的产品, 这个过程不含有脱沥青仅由 4 个连续滴流床组成<sup>[22]</sup>。源自于 North Sea Ekofisk 的 AR 可以直接作为 RFCC 的原料。然而, 源自阿拉伯重质原油的 VR 需要更苛刻的加氢处理(例如包含好几个沸腾床组成的连续过程), 除非 VR 先经过脱沥青处理。

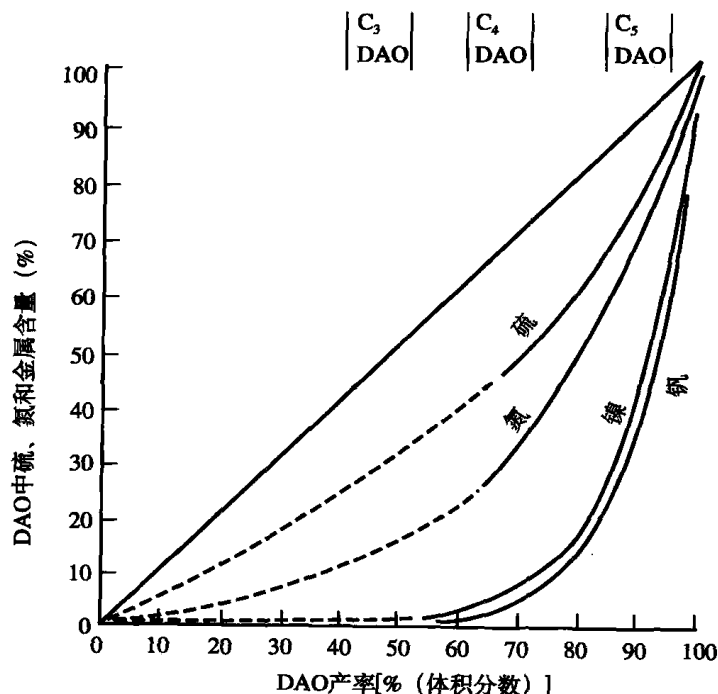


图 2.3 不同烃溶剂对 DAO 产率及质量的影响

通常利用诸如 CCR 之类的参数来表征重质原料及其产品的性质。这些参数是在一定的条件下(例如加热速率、终温、保留时间等), 在惰性氛围中加热定量的样品而得到的。尽管沥青质是残炭的主要贡献者, 但是其他组分的贡献(如胶质、多环芳烃等)也不容忽视。因此, CCR 的值并不与沥青质的含量成正比关系。在不同条件下得到相似的参数包括兰氏残炭值(RBC)和微残炭值(MCR)等。CCR、RBC 及 MCR 等参数均广泛应用于重质原料加氢催化剂的研究。事实上, 在一些动力学研究中这些参数用来表示加氢过程的转化率。

## 2.1 重质原料的组成

根据化学结构可以将 VGO 和 HGO 等看成是由烷基、环烷基及芳香基这 3 种结构组成的。此外由于焦化过程比减压蒸馏过程的条件更为苛刻, HGO 中还含有烯烃。VGO 和 HGO 的来源决定了 3 种结构的比例。例如, 石蜡基原油得到的 VGO 中的烷基比例较高, 而环烷基原油得到 VGO 中环烷基比例较高。由于 HGO 的生产条件较苛刻, 从而可以推测芳烃在 HGO 中的含量要比在 VGO 中的含量大。出于同样的原因, HGO 中的芳烃很少发生烷基化反应或者它们的烷基侧链均较短。一般情况下, 沥青质和金属的含量也均较低。如果利用丙烷为溶剂对渣油(VR 或 AR)进行脱沥青, 所得到的 DAO 的情况也是相似的。由于在脱沥青质过程中的条件比较温和, 与 HGO 相比, DAO 的碳氢组成与 VGO 的组成更加接近。

表 2.2 常压渣油 (AR) 与减压渣油 (VR) 的性质<sup>[22]</sup>

| 项 目                         | Kuwait AR | Arab 重油 VR |
|-----------------------------|-----------|------------|
| 产率 [% (质量分数)]               | 30.5      | 39.4       |
| 密度 (kg/L)                   | 1.021     | 1.023      |
| 硫含量 [% (质量分数)]              | 5.35      | 5.10       |
| 沥青质 <sup>①</sup> [% (质量分数)] | 15.4      | 20.0       |
| Ni ( $\mu\text{g/g}$ )      | 33        | 40         |
| V ( $\mu\text{g/g}$ )       | 87        | 142        |
| 黏度 <sup>②</sup> (cSt)       | 1105      | 1540       |

①戊烷不溶物。

②在 20℃ 条件下的黏度值。

在 VGO 和 HGO 中, 硫、氮及氧大多数以杂原子的形式存在, 但也有少数的以醚、硫醚、氨基及其他形式存在。根据纯化合物的沸点可知, 杂环化合物主要以烷基硫茆 (DBT) 及苯并烷基硫茆的形式存在。油样中的含氮化合物主要以氮、吡啶、吡啶以及它们的烷基衍生物形式存在, 同时还存在烷基喹啉及烷基吲哚等。大分子量的杂环化合物包括苯并吡啶、苯并吡啶及它们的烷基衍生物。

脱沥青的条件决定了由 AR 脱沥青得到的大部分 DAO 的沸点范围与 VGO 和 HGO 的差不多。一般情况下, DAO 制备过程中的条件很温和, 热效应对 DAO 组成的影响比对 VGO 的影响小。例如, DAO 的制备只要一个常压蒸馏过程, 而 VGO 是先经常压蒸馏再减压蒸馏而得到的。然而, 反应条件对由 AR 得到的 DAO 组成的影响比由 VGO 和 HGO 得到的 DAO 要小。

由 VR 和 AR 得到的 DAO 的性质存在明显的差异。例如, 与 AR 相比, 由 VR 制得的 DAO 中含有更多的胶质状的分子, 这些分子包括稠环芳烃以及杂环化合物。而且由 VR 得到的 DAO 的初馏点与由 AR 得到的 DAO 的终馏点存在重叠。同时, 由 VR 得到的 DAO 的轻馏分与 VGO 的重馏分也存在重叠。表 2.1 表明, VR 通过丁烷脱沥青得到的 DAO (方案 2) 适合于多级催化系统的加氢处理, 而来自于 AR 的 DAO 却是 RFCC 过程的优质原料。

众多研究者对原油进行了广泛的组成研究, 奠定了对重质原料的研究基础。例如, Boduszynski<sup>[26, 27]</sup> 研究了沸点对不同馏分油的分子量分布及烃组成变化的影响。图 2.4 表明, 重组分的含量随着馏分的中平均沸点增加而增加, 这些馏分加氢处理的苛刻度也呈现相同的变化趋势。从图 2.5 可知, 重质原料的相对密度是预测沥青质及钒的脱除反应活性又一个合适的参数<sup>[28]</sup>, 结果表明, VR 的反应活性要比 AR 的低得多。这在选择催化过程及催化剂时都是必须考虑的因素。

表 2.3 所示的是蒸馏残渣的产率及污染物的含量, 包括来自著名原油的 345℃ 的 AR 及 565℃ 的 VR, 而其中污染物的含量是影响加氢处理的重要因素<sup>[29]</sup>。原油的起源对炼油厂的结构存在影响。例如, 如图 2.1 所示传统的炼油厂不需要任何的改进就可以处理 Arab 轻质原油。另一方面, 处理 Boscan 的原油则需要在传统炼油厂基础上配置加工重质原料的装



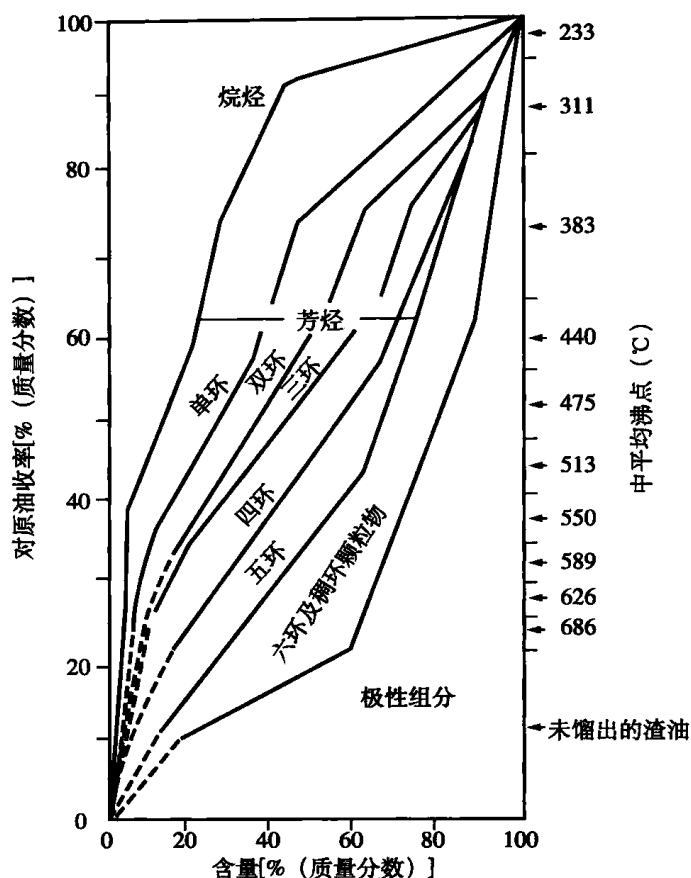


图 2.4 原油中中沸点馏分对烃族组成的影响 [26]

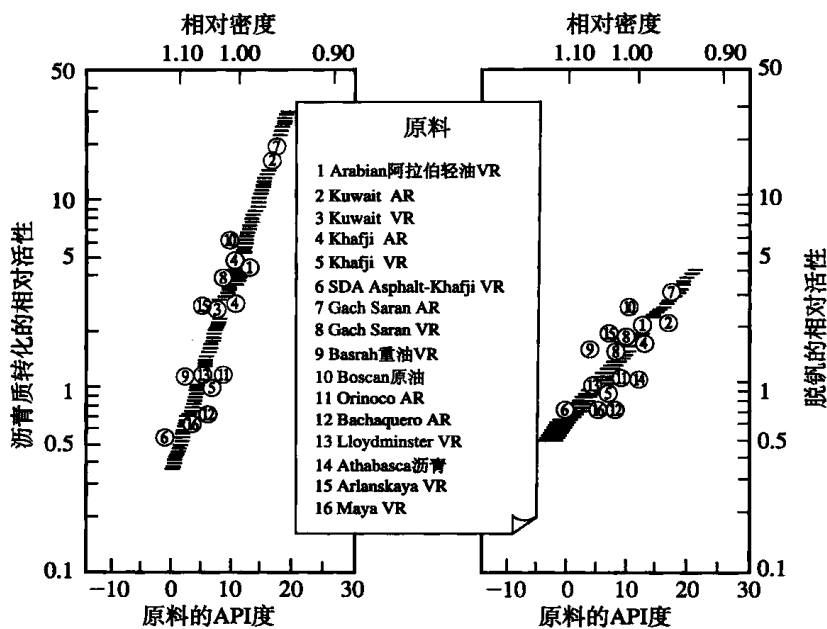


图 2.5 原料相对密度对沥青质转化及钕去除的影响 [28]

置。其中的金属含量表明从经济方面来说；催化和脱沥青过程均不是最佳的处理方法，或许焦化过程才是最好的选择。因此，可以预测传统炼油厂生产的重质原料（VGO，DAO，AR 及 VR）与先进炼油厂利用性质较差的原料生产的重质原料在性质组成上必然存在差

异, 从世界范围可知, 在苛刻条件下加工这些原料的操作已经成为了先进炼油厂的组成部分。

表 2.3 原油中常压渣油 ( $> 345^{\circ}\text{C}$ ) 和减压渣油 ( $> 565^{\circ}\text{C}$ ) 的产率<sup>[29]</sup> 单位: % (体积分数)

| 原 油                     | Arab<br>轻油 | Arab<br>重油 | Maya | Boscan | Cold Lake | 北海<br>Ekotisk | Kuwait<br>出口原油 |
|-------------------------|------------|------------|------|--------|-----------|---------------|----------------|
| $> 345^{\circ}\text{C}$ | 44.6       | 53.8       | 56.4 | 82.9   | 83.1      | 52.6          | 45.9           |
| $> 565^{\circ}\text{C}$ | 14.8       | 23.2       | 31.2 | 63.9   | 50.0      | 18.0          | 21.8           |
| 密度 (kg/L)               | 0.86       | 0.89       | 0.93 | 1.04   | 1.00      | 0.88          | 0.89           |
| S [% (质量分数)]            | 1.8        | 2.9        | 3.8  | 5.2    | 4.9       | 0.4           | 4.1            |
| N [% (质量分数)]            | 0.1        | 0.2        | 0.3  | 0.5    | 0.6       | 0.2           | 0.4            |
| V ( $\mu\text{g/g}$ )   | 18         | 50         | 273  | 1220   | 160       | 4             | 55             |
| Ni ( $\mu\text{g/g}$ )  | 4          | 16         | 50   | 120    | 80        | 2             | 20             |
| CCR [% (质量分数)]          | 3          | 7          | 15   | 20     | 19        | 4             | 11             |

重质原料之间的差异常常用加氢过程中相关的结构参数和性质来区分。例如, 随着油样变重, H/C 比降低。同样, 同一原油的馏分油<sup>[30]</sup> 随着馏分变重, H/C 比也呈现降低的趋势, 例如石脑油、蜡油及 VR 的 H/C 比分别为 1.9, 1.7 及 1.4。一般情况下, 随 H/C 比的下降芳香度逐渐增加。在非催化过程大量应用之前, 加氢操作的复杂性、催化剂和氢的需求及操作苛刻度也呈现增加趋势。

含有金属和沥青质的重质原料可以看成是一种包含 3 相的胶体溶液, 它们的平均相对分子质量从小到大的排列顺序为: 油相 < 胶质 < 沥青质。其中沥青质是最重的部分, 具有较大的相对分子质量, 利用烷基碳氢化合物作为溶剂可以使沥青质沉淀而去除, 这些溶剂包括戊烷、己烷和庚烷。重质原料的主要部分是可溶于油相的胶束。胶束是由沥青质和胶质通过彼此之间的弱物理作用而结合在一起的聚合物。由图 2.6<sup>[31]</sup> 可知, 沥青质占据了胶束的中心, 而胶质吸附在胶束的外表面, 可以看成是油相中沥青质的分散剂。胶质的极性比沥青质的弱, 但是比油相的强, 从而使胶束和周围的油相处于平衡状态, 进而确保胶体系统的稳定。在没有胶质存在的情况下, 重质原料的储存、运输及加氢处理过程中, 沥青质很容易聚合形成沉淀。由图 2.6 还可以看出, 胶束的化学结构呈现一种梯度的变化: 从沥青质组成的核, 到芳香性和极性较低的胶质层, 再到芳香性更低的区域, 再经过一个过渡区域, 最后与油相

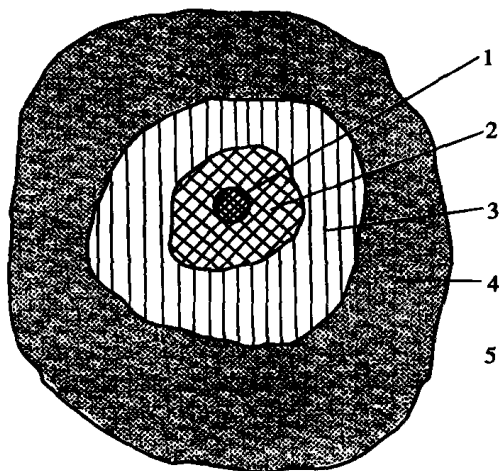


图 2.6 胶体溶液中胶束的组成<sup>[31]</sup>

1—沥青质核; 2—胶质 / 含杂原子的多环芳烃;  
3—带有单芳环的多环芳烃; 4—过渡区域; 5—油相