



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101020843 B

(45) 授权公告日 2010.08.25

(21) 申请号 200610007532.3

审查员 张建国

(22) 申请日 2006.02.14

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号

专利权人 中国石油化工股份有限公司石油  
化工科学研究院

(72) 发明人 刘涛 牛传峰 戴立顺 杨清河

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公  
司 72001

代理人 徐舒 庞立志

(51) Int. Cl.

C10G 45/02 (2006.01)

C10G 45/08 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1313379 A, 2001.09.19, 说明书全文.

权利要求书 1 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

一种生产催化裂化原料的加氢方法

(57) 摘要

一种生产催化裂化原料的加氢方法,原料油与氢气的混合物依次接触加氢保护剂、渣油加氢脱金属剂和渣油加氢脱硫剂进行反应,其反应生成物经冷却分离后得到富氢气体和液体产物。以整体催化剂体积为基准,其中加氢保护剂、渣油加氢脱金属剂和渣油加氢脱硫剂的装填体积百分数分别为 2~10 体积%,5~70 体积%,20~93 体积%。本发明可以在瓦斯油中掺炼 5~50 重%的渣油,生产出优质的催化裂化原料,不但拓宽了催化裂化原料来源,还提高了渣油的加工深度。本发明流程简单,操作方便,投资费用和操作费用低,原料杂质脱除率高,装置运转稳定性好,运转周期长。

1. 一种生产催化裂化原料的加氢方法,原料油与氢气的混合物在加氢催化剂的作用下进行加氢处理反应,其反应生成物经冷却分离后得到富氢气体和液体产物,其特征在于所述的原料油为瓦斯油与渣油的混合物,加氢催化剂由加氢保护剂、渣油加氢脱金属剂和渣油加氢脱硫剂组成,以整体催化剂体积为基准,其中加氢保护剂、渣油加氢脱金属剂和渣油加氢脱硫剂的装填体积百分数分别为 2 ~ 10 体积%,5 ~ 70 体积%,20 ~ 93 体积%;所述的加氢处理的反应条件为:氢分压 4.0 ~ 12.0MPa,反应温度 330 ~ 420℃,氢油体积比 100 ~ 1200Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>,体积空速 0.1 ~ 1.5h<sup>-1</sup>。

2. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述的瓦斯油为常压瓦斯油、减压瓦斯油、焦化瓦斯油和脱沥青油中的一种或一种以上的混合物;所述的渣油为常压渣油和减压渣油中的一种或一种以上的混合物。

3. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述原料油中,以整体原料油的重量为基准,渣油的重量百分比为 5 ~ 50 重%。

4. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述的加氢处理的反应条件为:氢分压 6.0 ~ 11.0MPa,反应温度 340 ~ 410℃,氢油体积比 200 ~ 1000Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>,体积空速 0.2 ~ 1.2h<sup>-1</sup>。

5. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述的加氢保护剂含有一种氧化铝载体和负载在该氧化铝载体上的钼和 / 或钨,以及镍和 / 或钴,以催化剂的总重量为基准,并以氧化物计,钼和 / 或钨的含量为 1 ~ 10 重%,镍和 / 或钴的含量为 0.5 ~ 3 重%。

6. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述的渣油加氢脱金属剂含有一种氧化铝载体和负载在该载体上的钼和 / 或钨,以及镍和 / 或钴,以催化剂的总重量为基准,并以氧化物计,钼和 / 或钨的含量为 0.5 ~ 18 重%,镍和 / 或钴的含量为 0.3 ~ 8 重%,该载体的孔分布为孔直径为 100-200 埃的孔容占总孔容的 70%至 98%。

7. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述的渣油加氢脱硫剂含有一种载体和负载在该载体上的钼和 / 或钨,以及镍和 / 或钴,以催化剂的总重量为基准,并以氧化物计,钼和 / 或钨的含量为 8 ~ 20 重%,镍和 / 或钴的含量为 0.3 ~ 8 重%,载体为氧化铝和任选的氧化硅。

## 一种生产催化裂化原料的加氢方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于一种在存在氢的情况下精制烃油的方法,更具体地说,是一种生产催化裂化原料的加氢方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,随着国民经济的迅速发展,石油消费呈现剧增之势,供求矛盾较为突出,重油需求量日益减少,轻油需求量不断增加,因此为了充分合理地利用石油资源,炼油行业必须向深度加工方向发展。为了提高原油加工深度,增加轻质油收率,重油轻质化便成为炼油行业目前和将来的主要任务之一。催化裂化是最重要的原油二次加工工艺方法之一,但目前随着越来越多加氢裂化装置的建设,出现了加氢裂化和催化裂化互争原料的矛盾,导致催化裂化的主要原料减压瓦斯油的短缺。与此同时,随着燃料油需求的减少,渣油正面临进一步加工的强烈要求。因此用现有的催化裂化装置处理一部分渣油,成为解决上述问题的有效方法之一。但是由于渣油中一般含有镍、钒等重金属及沥青质,会对裂化催化剂产生污染并生成大量焦炭,所以需要渣油原料进行预处理,以减少原料中特别是硫、氮、金属等杂质含量以及降低残炭值。

[0003] 此外,随着环保法规的日趋严格,对汽油产品的硫含量要求越来越高,目前我国已在部分城市实行的欧 III 排放标准就要求汽油的硫含量低于 150ppm。在我国催化裂化汽油占汽油总量的 80 重量%左右,同时也是汽油中硫的主要来源。为了生产低硫的催化裂化汽油,通常要求催化裂化原料中的硫含量低于 0.30 重%,而掺入渣油后的催化裂化原料的硫含量通常高于 2.0 重%,因此必须将掺入渣油后的催化裂化原料中 80 重%的含硫化合物脱除后,才能满足这一要求。

[0004] US4534852 公开了一种催化裂化原料的加氢预处理方法,该方法能处理渣油和瓦斯油混合原料,其中渣油的比例为 5 ~ 60 体积%,混合原料依次与两种加氢催化剂接触后进行加氢反应,反应生成物经分离后得到低硫、低金属含量的催化裂化原料。该方法采用两种催化剂组合装填方式,上部装填的催化剂与下部装填的催化剂相比,活性金属含量高、比表面积小、堆积大、磷含量高。但是该方法的脱硫率较低,为 45 ~ 75 重%。

[0005] CN1100122C 公开了一种对劣质瓦斯油进行加氢处理生产催化裂化进料的方法,该方法采用一种加氢保护剂 / 加氢脱金属剂 / 加氢精制催化剂的催化剂组合,使劣质瓦斯油原料的金属含量、硫含量、氮含量大幅度降低,可满足催化裂化装置对进料的要求。但该方法所处理的原料是焦化瓦斯油、脱沥青油和减压瓦斯油的混合物,不能处理将渣油掺入瓦斯油后的混合原料。

[0006] CN1382776A 公开了一种渣油加氢处理与重油催化裂化联合的方法,该方法将渣油在加氢处理装置进行加氢反应,所得的加氢渣油与任选的减压瓦斯油一起进入催化裂化装置进行裂化反应,催化裂化的重循环油返回加氢处理装置,蒸馏油浆得到的蒸出物返回加氢处理装置。该方法将两个装置有机地联合起来,能将渣油、重循环油和油浆转化为轻质油品。但是此方法需要有渣油加氢装置,因此投资费用和操作费用高。

## 发明内容

[0007] 本发明的目的是在现有技术的基础上提供一种生产催化裂化原料的加氢方法。

[0008] 本发明提供的方法包括：原料油与氢气的混合物在加氢催化剂的作用下进行加氢处理反应，其反应生成物经冷却分离后得到富氢气体和液体产物，所述的原料油为瓦斯油与渣油的混合物，加氢催化剂由加氢保护剂、渣油加氢脱金属剂和渣油加氢脱硫剂组成，以整体催化剂体积为基准，其中加氢保护剂、渣油加氢脱金属剂和渣油加氢脱硫剂的装填体积百分数分别为 2 ~ 10 体积%，5 ~ 70 体积%，20 ~ 93 体积%。

[0009] 本发明所提供的方法可以在瓦斯油中掺炼 5 ~ 50 重%的渣油，生产出优质的催化裂化原料，不但拓宽了催化裂化原料来源，还提高了渣油的加工深度。本发明流程简单，操作方便，投资费用和操作费用低，原料杂质脱除率高，装置运转稳定性好，运转周期长。

## 具体实施方式

[0010] 本发明提供的方法是这样具体实施的：

[0011] 原料油与氢气混合物后进入加氢反应器与加氢催化剂接触，在氢分压 4.0 ~ 12.0MPa，优选 6.0 ~ 11.0MPa，反应温度 330 ~ 420℃，优选 340 ~ 410℃，体积空速 0.1 ~ 1.5h<sup>-1</sup>，优选 0.2 ~ 1.2h<sup>-1</sup>，氢油体积比 100 ~ 1200Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>，优选 200 ~ 1000Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> 的反应条件下，进行加氢脱金属、加氢脱残炭、加氢脱硫、加氢脱氮和芳烃饱和反应。其反应生成物经冷却分离后得到富氢气体和液体产物，所得的富氢气体作为循环氢循环使用，所得液体产物为优质的催化裂化原料。加氢催化剂由加氢保护剂、渣油加氢脱金属剂和渣油加氢脱硫剂组成，以整体催化剂体积为基准，其中加氢保护剂、渣油加氢脱金属剂和渣油加氢脱硫剂的装填体积百分数分别为 2 ~ 10 体积%，5 ~ 70 体积%，20 ~ 93 体积%。最佳的装填比例根据原料油的性质、催化剂的性能和要求的运转时间等条件而定。

[0012] 本发明所用的原料油为瓦斯油与渣油的混合物，以整体原料油的重量为基准，渣油的重量百分比为 5 ~ 50 重%。具体的掺渣比例根据原料油的性质、催化剂的性能和要求的运转时间等条件而定。所述的瓦斯油为常压瓦斯油、减压瓦斯油、焦化瓦斯油和脱沥青油中的一种或一种以上的混合物；所述的渣油为常压渣油和减压渣油中的一种或一种以上的混合物。

[0013] 渣油不仅分子量大，而且其残炭值、重金属、硫和氮含量均远高于减压瓦斯油，这些杂质会对催化裂化反应造成诸多不利的影响，因此需要对掺渣后的催化裂化进料进行加氢处理，以减少其杂质含量。残炭值表示原料油中的集中于胶质和沥青质中的多环芳烃含量，在催化裂化过程中，多环芳烃被吸附在催化剂表面，最终形成焦炭，使得催化裂化催化剂失活。重金属主要指镍和钒。镍虽然不能进入催化剂内部，不会降低催化剂的活性，但能促进脱氢反应而生成氢气，促进缩合反应而生成多环芳烃并最终生成焦炭，总的效应使汽油产率降低。钒可以进入催化剂内部，并被氧化成 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>，V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和催化剂中的硅、铝形成共熔物，后者在再生条件下被熔融而破坏分子筛结构。氮化物可中和催化裂化催化剂的酸中心，导致催化剂失活。硫化物影响产品质量和在再生器中生成 SO<sub>x</sub>，污染环境。

[0014] 针对上述渣油上述特性，本发明采用了较为合理的催化剂装填级配方案，即共采用了三种催化剂，装填顺序依次为加氢保护剂、渣油加氢脱金属剂和渣油加氢脱硫剂。这三

种催化剂堆比大小依次为渣油加氢脱硫剂 > 渣油加氢脱金属剂 > 加氢保护剂, 孔容大小依次为加氢保护剂 > 渣油加氢脱金属剂 > 渣油加氢脱硫剂, 活性大小依次为渣油加氢脱硫剂 > 渣油加氢脱金属剂 > 加氢保护剂。

[0015] 本发明中所用的加氢保护剂含有一种氧化铝载体和负载在该氧化铝载体上的钼和 / 或钨, 以及镍和 / 或钴, 以催化剂的总重量为基准, 并以氧化物计, 钼和 / 或钨的含量为 1 ~ 10 重%, 镍和 / 或钴的含量为 0.5 ~ 3 重%。所述的氧化铝为  $\gamma$ -氧化铝。所述的氧化铝载体有如下的孔分布: 孔直径为 100 ~ 200 埃的孔容占总孔容的 50 ~ 90%, 孔直径为 200 ~ 1000 埃的孔容占总孔容的 5 ~ 30%, 孔直径大于 1000 埃的孔容占总孔容的 5 ~ 40%, 其余孔容为直径小于 100 埃的孔所占据。该加氢保护剂的堆比 0.40 ~ 0.65g/cm<sup>3</sup>, 孔容不小于 0.50ml/g, 最好不小于 0.60ml/g。该加氢保护剂具有低的积炭量、低的孔容下降率、好的活性稳定性和高的强度。由于掺渣原料中的金属杂质、机械杂质、胶质及其它颗粒物很容易沉积在催化剂的外表面以及催化剂颗粒之间, 一方面堵塞催化剂孔口, 造成催化剂失活; 另一方面, 又导致床层压降上升, 使工业装置频繁停工和更换催化剂, 这将大大降低工业装置的利用率, 给企业造成较大的经济损失。因此在反应器的顶部装填了孔容较大、活性很低的加氢保护剂, 可以脱除原料中的结垢物, 达到保护主催化剂的目的。

[0016] 本发明中所用的渣油加氢脱金属剂含有一种氧化铝载体和负载在该载体上的钼和 / 或钨, 以及镍和 / 或钴, 以催化剂的总重量为基准, 并以氧化物计, 钼和 / 或钨的含量为 0.5 ~ 18 重%, 镍和 / 或钴的含量为 0.3 ~ 8 重%, 该载体的孔分布为孔直径为 100-200 埃的孔容占总孔容的 70% 至 98%。该渣油加氢脱金属剂的堆比 0.45 ~ 0.70g/cm<sup>3</sup>, 孔容不小于 0.45ml/g, 优选不小于 0.55ml/g。该渣油加氢脱金属剂可以脱除原料中镍、钒等重金属, 由于有效地阻止了这些重金属沉积到下游的渣油加氢脱硫剂上, 从而保证渣油加氢脱硫剂的加氢活性并延长其使用周期。在保护剂的后部装填了孔容较大、活性较低的渣油加氢脱金属剂, 它不仅能脱除进料中的金属杂质, 而且还能尽可能多的容纳这些杂质, 从而延缓催化剂床层压降的上升速度和自身催化剂活性的降低速度。

[0017] 本发明中所用的渣油加氢脱硫剂含有一种载体和负载在该载体上的钼和 / 或钨, 以及镍和 / 或钴, 以催化剂的总重量为基准, 并以氧化物计, 钼和 / 或钨的含量为 8 ~ 20 重%, 镍和 / 或钴的含量为 0.3 ~ 8 重%, 载体为氧化铝和任选的氧化硅。该载体的孔分布为直径为 60 ~ 100 埃的孔容占总孔容的 75 ~ 98%。该渣油加氢脱硫剂的堆比 0.50 ~ 0.75g/cm<sup>3</sup>, 孔容不小于 0.40ml/g, 优选不小于 0.50ml/g。在渣油加氢脱金属剂的后面装填了该孔容较小、活性较高的渣油加氢脱硫剂, 其能有效地脱除渣油中的含硫、氮化合物、胶质和沥青质, 也能有效脱除瓦斯油中的含硫、氮化合物。该渣油加氢脱硫剂即具有高的脱硫活性, 还具有较强的脱金属、容金属能力以及较高的脱残炭性能。

[0018] 对催化裂化原料进行加氢预处理具有如下优点: 通过加氢精制能饱和原料中含有的芳烃和烯烃, 提高催化裂化原料的氢含量, 从而有效地降低催化裂化过程中焦炭的生成量, 改善催化裂化进料的裂化性能, 降低催化裂化操作苛刻度, 改善产品分布并提高目的产品选择性。通过加氢精制可以使催化裂化原料的硫含量下降, 从而使催化裂化产品的硫含量下降, 成为达到低硫含量标准要求的清洁燃料。此外, 又由于催化裂化原料的硫和氮含量较低, 故在裂化催化剂表面生成焦炭的硫和氮含量也较低, 催化剂再生过程中产生烟气所含 SO<sub>x</sub> 和 NO<sub>x</sub> 会大幅度的下降, 减少对环境的污染。

[0019] 本发明的优点为：

[0020] 1、本发明能使现有的催化裂化装置掺炼 5 ~ 50 重%的渣油，拓宽了催化裂化原料来源，缓解了加氢裂化和催化裂化争原料的矛盾，同时提高了渣油的加工深度。

[0021] 2、本发明流程简单，操作方便，适用于新建、在建或已建的蜡油中压加氢处理装置，对于已建的装置，只要通过简单改造即可实现。本发明提供的方法与现有的渣油加氢处理技术相比，压力低、体积空速高，投资成本和操作成本低

[0022] 3、本发明原料杂质脱除率高，装置运转稳定性好，运转周期长，可高达 2 年。因为本发明采用适合处理渣油原料的催化剂和合理的催化剂级配方式，即能充分发挥催化剂各自的活性，又能避免催化剂重金属中毒、床层结焦，并延缓反应器压降上升的速度，从而产品质量高、装置运转周期长。

[0023] 下面的实施例将对本发明予以进一步的说明，但并不因此限制本发明。

[0024] 实施例中所用的原料为瓦斯油和渣油的混合油，其中瓦斯油 1 为减压三线馏分油（以下简称减三），瓦斯油 2 为两种减三的混合物，渣油为减压渣油，瓦斯油和渣油的主要性质如表 1 所示，混合油的主要性质如表 2 所示。

[0025] 实施例中所采用的加氢保护剂、渣油加氢脱金属剂和渣油加氢脱硫剂的商品牌号分别为 RG-10B、RDM-2 和 RMS-1，其组成和物化性质如表 3 所示。以上几种催化剂均为中国石化催化剂公司长岭催化剂厂生产。

[0026] 实施例 1

[0027] 本实施例所用的原料油 A 为瓦斯油 1 与渣油的混合原料，其中渣油占原料总重量的 15 重%，原料油 A 的主要性质如表 2 所示。原料油 A 与氢气混合后进入加氢反应器，依次接触加氢保护剂、渣油脱金属催化剂和渣油脱硫催化剂进行反应，其反应生成物经冷却分离后得到富氢气体和液体产物。以整体催化剂体积为基准，其中加氢保护剂、渣油加氢脱金属剂和渣油加氢脱硫剂的装填体积百分数分别为 5 体积%，20 体积%和 75 体积%。本实施例的反应条件和液体产物性质如表 4 所示。

[0028] 从表 4 可以看出，液体产物的硫含量为 0.29 重%，残炭值为 1.65 重%，镍含量为 1.2ppm，钒含量为 1.5ppm，说明此液体产物是催化裂化的优质原料。

[0029] 实施例 2

[0030] 本实施例所用的原料油 B 为瓦斯油 2 与渣油的混合原料，其中渣油占原料总重量的 10 重%，原料油 B 的主要性质如表 2 所示。原料油 B 与氢气混合后进入加氢反应器，依次接触加氢保护剂、渣油脱金属催化剂和渣油脱硫催化剂进行反应，其反应生成物经冷却分离后得到富氢气体和液体产物。以整体催化剂体积为基准，其中加氢保护剂、渣油加氢脱金属剂和渣油加氢脱硫剂的装填体积百分数分别为 5 体积%，45 体积%和 50 体积%。本实施例的反应条件和液体产物性质如表 4 所示。

[0031] 从表 4 可以看出，液体产物的硫含量为 0.29 重%，残炭值为 0.8 重%，镍含量为 0.7ppm，钒含量为 0.8ppm，说明此液体产物是催化裂化的优质原料。

[0032] 表 1

[0033]

原料油名称	瓦斯油 1	瓦斯油 2	渣油
密度 (20℃), g/cm <sup>3</sup>	0.9320	0.9334	1.0108

原料油名称	瓦斯油 1	瓦斯油 2	渣油
粘度 (100℃), mm <sup>2</sup> /s	10.54	12.30	638.0
残炭, 重%	0.66	0.52	19.2
硫, 重%	3.1	3.1	4.3
氮, 重%	0.12	0.13	0.26
碳, 重%	85.49	85.15	84.85
氢, 重%	11.97	11.86	10.48
金属含量, ppm			
镍	0	0	22.9
钒	0	0	75.6
四组分, 重%			
饱和烃	56.4	56.6	15.7
芳烃	39.4	40.2	53.5
胶质	4.1	3.2	24.7
沥青质 (C <sub>7</sub> 不溶物)	0.1	0	6.1

[0034] 表 2

[0035]

混合油名称	A	B
瓦斯油比例, 重%	85 (瓦斯油 1)	90 (瓦斯油 2)
渣油比例, 重%	15	10
密度 (20℃), g/cm <sup>3</sup>	0.9438	0.9566
粘度 (100℃), mm <sup>2</sup> /s	16.48	15.8
残炭, 重%	3.4	2.3
硫, 重%	2.7	3.2
氮, 重%	0.14	0.14
碳, 重%	85.39	85.12
氢, 重%	11.75	11.72
金属含量, ppm		
镍	3.4	2.4
钒	11.3	8.0
四组分, 重%		
饱和烃	50.3	52.5
芳烃	41.5	41.5
胶质	7.2	5.3
沥青质 (C <sub>7</sub> 不溶物)	1.0	0.6

[0036] 表 3

[0037]

催化剂商品名称	RG-10B	RDM-2	RMS-1
化学组成, 重%			
氧化镍	1.5	1.7	-
氧化钴	-	-	4.5
氧化钼	6.2	8.1	13.5
物理性质:			
比表面积, m <sup>2</sup> /g	150	140	260
孔容, ml/g	0.68	0.60	0.55

催化剂商品名称	RG-10B	RDM-2	RMS-1
压碎强度, N/mm	25N/粒	16	12
外径, mm	4.6	1.1	1.1
形状	拉西环	蝶型	蝶型
堆比密度, g/cm <sup>3</sup>	0.50	0.55	0.65

[0038] 表 4

[0039]

编号	实施例 1	实施例 2
反应条件		
氢分压, MPa	10.0	8.0
反应温度, °C	382	385
体积空速, h <sup>-1</sup>	0.5	0.5
氢油体积比, Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	700	700
液体产物性质:		
密度 (20°C), g/cm <sup>3</sup>	0.8964	0.9061
残炭, 重%	1.65	0.80
硫, 重%	0.29	0.29
氮, 重%	0.08	0.11
氢, 重%	12.74	12.50
金属含量, ppm		
镍	1.2	0.7
钒	1.5	0.8