



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103374378 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 30

(21) 申请号 201210130676. 3

2、4 段。

(22) 申请日 2012. 04. 29

WO 2011112660 A2, 2011. 09. 15, 说明书第 [0017]、[0029]、[0033]、[0040]、[0043]、[0045]、[0047]- [0049]、[0053] 段。

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司  
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街 22 号

审查员 郑晓晓

专利权人 中国石油化工股份有限公司抚顺  
石油化工研究院

(72) 发明人 刘涛 李宝忠 韩照明 郭蓉  
牛世坤

(51) Int. Cl.

C10G 3/00(2006. 01)

C10G 67/02(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101617029 A, 2009. 12. 30, 说明书第 2 页第 4-6 段、第 3 页第 5 段、第 4 页第 4 段、第 5 页第 3 段、第 5 页最后 1 段 - 第 6 页第 4 段、第 7 页第

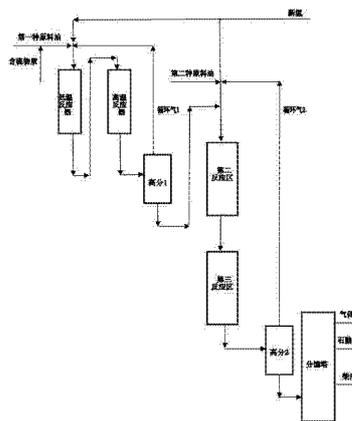
权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种生产优质低凝点柴油的加氢方法

(57) 摘要

本发明涉及一种生产优质低凝点柴油的加氢方法。首先在加氢的条件下,生物油脂与循环氢混合通过加氢处理反应区,加氢处理生成物流分离得到的气体循环使用,分离得到的液体与柴油原料油及循环氢混合通过加氢精制反应区,然后进入至少包含加氢异构性能催化剂的加氢改质反应区,加氢改质生成物流分离得到的液体继续分馏得到石脑油和低凝点柴油产品,在反应状态下,加氢处理反应区使用的加氢催化剂的加氢活性组分均为硫化态的 W、Mo、Ni 和 Co 中的一种或几种。与现有技术相比,本发明方法不但可以有效改善生物油脂作为燃料油时的贮存安定性,还可以直接生产优质低凝点清洁柴油。



1. 一种生产优质低凝点柴油的加氢方法,其特征在於包括如下内容:

(a) 生物油脂中的一种或几种为第一种原料油,直馏柴油或者二次加工柴油馏分的一种或几种为第二种原料油;

(b) 在加氢处理操作条件下,第一种原料油通过至少两个加氢反应器的第一反应区,加氢反应器中装填加氢催化剂,生物油脂和氢气首先通过低温操作的加氢反应器,然后通过高温操作的加氢反应器,在反应状态下,加氢催化剂的活性组分为硫化态的 W、Mo、Ni 和 Co 中的一种或几种,第一反应区加氢流出物分离为气相和液相,气相脱水处理后循环使用,其中,反应物料首先通过的低温操作的加氢反应器中,加氢活性组分以氧化物计的重量含量为 3% ~ 10%,高温操作的加氢反应器中催化剂的活性组分含量以元素质量计,高于低温操作加氢反应器中的催化剂 3 ~ 25 个百分点;

(c) 在加氢精制操作条件下,步骤(b)分离得到液体与第二种原料油在加氢条件下通过装填加氢精制催化剂的第二反应区,然后在加氢异构条件下继续进入至少包含加氢异构催化剂的第三反应区;

(d) 第三反应区反应流出物的气相循环使用,第三反应区反应流出物的液相进行蒸馏分离得到石脑油和优质超低硫、低凝点柴油产品馏分;

(e) 在第一反应区中补充含硫物质,以维持循环气中硫化氢含量;

步骤(b)中,低温操作的加氢反应器的平均反应温度 120℃ ~ 280℃,高温操作的加氢反应器的平均反应温度比低温操作的加氢反应器高 50℃ ~ 300℃。

2. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在於:步骤(a)中,使用的生物油脂包括植物油或动物油脂。

3. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在於:步骤(a)中,使用的直馏柴油包括石油常减压蒸馏得到的柴油馏分,二次加工柴油通常为二次石油加工过程加氢裂化、催化裂化、加氢处理、焦化、热裂化、减粘裂化或乙烯工艺过程得到的柴油馏分,或者煤焦油柴油馏分。

4. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在於:步骤(b)中,低温操作的加氢反应器的反应压力 3.0MPa ~ 20.0MPa,氢油体积比为 200:1 ~ 3000:1,体积空速为 0.5h<sup>-1</sup> ~ 6.0h<sup>-1</sup>;高温操作的加氢反应器的操作条件为反应压力 3.0MPa ~ 20.0MPa,氢油体积比 200:1 ~ 3000:1,体积空速 0.5h<sup>-1</sup> ~ 6.0h<sup>-1</sup>。

5. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在於:步骤(b)中,高温操作的加氢反应器的平均反应温度比低温操作的加氢反应器高 80 ~ 220℃。

6. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在於:步骤(c)中,第二反应区的反应压力为 3.0MPa ~ 20.0MPa,氢油体积比为 200:1 ~ 3000:1,体积空速为 0.3h<sup>-1</sup> ~ 6.0h<sup>-1</sup>,平均反应温度为 180℃ ~ 465℃。

7. 按照权利要求 6 所述的方法,其特征在於:步骤(c)中,第二反应区的反应条件为:氢油体积比为 300:1 ~ 2500:1,体积空速为 0.4h<sup>-1</sup> ~ 5.0h<sup>-1</sup>,平均反应温度为 200℃ ~ 445℃。

8. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在於:步骤(c)中,第三反应区的反应压力为 3.0MPa ~ 20.0MPa,较第二反应区的反应压力低 0MPa ~ 2.0MPa,氢油体积比为 200:1 ~ 3000:1,体积空速为 0.3h<sup>-1</sup> ~ 6.0h<sup>-1</sup>,平均反应温度为 180℃ ~ 465℃。

9. 按照权利要求 8 所述的方法,其特征在於:步骤(c)中,第三反应区的反应条件为:

氢油体积比为 300:1 ~ 2500:1, 体积空速为  $0.4\text{h}^{-1}$  ~  $4.0\text{h}^{-1}$ , 平均反应温度为  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  ~  $445\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

10. 按照权利要求 1 所述的方法, 其特征在于: 步骤(c)中, 第三反应区的加氢异构催化剂含有  $\beta$  分子筛、SAPO-11 分子筛、SAPO-41、NU-10 分子筛或 ZSM-22 分子筛, 加氢异构催化剂的加氢活性金属组分以氧化物计的重量含量为 10% ~ 40%。

11. 按照权利要求 1 所述的方法, 其特征在于: 步骤(e)中, 反应物料中补充的含硫介质是含硫的化合物, 或者将第三反应区中的含硫气相引入第一反应区, 保证循环气中的硫化氢含量不小于 0.005v%。

12. 按照权利要求 1 所述的方法, 其特征在于: 其特征在于步骤(a)中, 第一种原料油与第二种原料油的体积比例为 10:90 ~ 90:10。

## 一种生产优质低凝点柴油的加氢方法

### 技术领域

[0001] 本发明属可再生能源的加工方法,涉及一种加氢方法,特别是一种以生物油脂和柴油馏分为原料油,直接生产优质低凝点柴油的加氢方法。

### 背景技术

[0002] 目前全球范围内的能源主要来源于化石能源,主要包括煤和石油,而车用马达燃料主要来源于石油。化石能源属于不可再生能源,资源日益枯竭,而石油更有重质化和劣质化程度加剧的趋势。随着世界的经济持续发展、环保法规日益严格,排放标准越来越高,各国对轻质清洁燃料的需求非常旺盛,这些都要求石油公司和科研单位对现有的炼油技术进行完善和改进的同时不断寻找新的石油替代品,并以最低的成本生产出符合要求的产品,尤其是可对再生资源的开发和利用。

[0003] 生物油、脂是可再生资源,它的综合利用也因此得到世界范围的广泛重视,全力致力于以其为原料生产清洁产品的研究。通过利用酯交换的方法来生产生物柴油(一般为脂肪酸甲酯)的第一代生物柴油已经是成熟的技术。但是由于这类生物柴油中氧含量高,尽管许多国家和地区陆续出台了生物柴油的标准,但是并不能适用于所有的内燃机。若将生物油、脂通过深度加氢的方法生产马达燃料,即将氧全部除去或者大部分除去生产符合马达燃料标准的产品,这种方法可以直接满足现有市场的要求。

[0004] 现有的生物油、脂加氢法生产马达燃料的加工技术,US20060186020、EP1693432、CN101321847A、CN200710012090.6、CN200680045053.9、CN200710065393.4、CN200780035038.0、CN200710012208.5、CN200780028314.0和CN101029245A等公开了植物油加氢转化工艺,采用焦化汽油馏分、柴油馏分(直馏柴油、LCO和焦化瓦斯油)、蜡油馏分或渣油馏分等石油烃类馏分与生物油、脂直接混合进入加氢反应区,在氢气的作用下通过催化剂床层,生产柴油产品或者蒸汽裂解制乙烯的原料等。US5705722公开了含不饱和脂肪酸、脂等植物油和动物油混合后加氢生产柴油馏分范围的柴油调和组分。

[0005] EP1741767和EP1741768公开了一种以动植物油脂生产柴油馏分的方法,主要为动植物油脂首先经过加氢处理,然后通过异构化催化剂床层,得到低凝点柴油组分,但是由于加氢处理过程中生成水,对异构化催化剂造成非常不利的影响,装置不能长周期稳定运行。

[0006] 包括上述方法的生物油脂加氢过程中,遇到的主要问题之一是床层积碳引起压降上升使运转周期缩短,需要经常停工更换催化剂。特别是单独以生物油、脂为原料或生物油脂混合比例较高时,加氢催化剂的运转周期更受到明显的影响。按照本领域常识进行常规的原料加氢预处理(如常规的加氢饱和或浅度加氢精制等),虽然运转周期有所延长(一般可以达到500小时),但仍不能解决长周期稳定运转问题。生物油脂中含有多种不同的有机官能团,这些有机官能团在加氢过程中的反应较为复杂,不同的反应之间相互影响,影响生物油脂原料加氢过程稳定性的主要原因仍不明确,因此提高运转稳定性是本领域需要解决的重要问题。同时在生产低凝点柴油馏分时也因催化剂活性受到影响导致的运转周期短等

缺点。

### 发明内容

[0007] 针对现有技术的不足,本发明提供一种生产优质低凝点柴油的加氢方法,以生物油脂和柴油馏分为原料油,在加氢的条件下直接生产超低硫、低凝点的柴油产品,具有加氢工艺过程稳定,运转周期长等特点。

[0008] 本发明一种生产优质低凝点柴油的加氢方法,其特征在于包括如下内容:

[0009] (a) 生物油脂中的一种或几种为第一种原料油,直馏柴油或者二次加工柴油馏分的一种或几种为第二种原料油;

[0010] (b) 在加氢处理操作条件下,第一种原料油通过至少两个加氢反应器的第一段反应区,加氢反应器中装填加氢催化剂,生物油脂和氢气首先通过低温操作的加氢反应器,然后通过高温操作的加氢反应器,在反应状态下,加氢催化剂的活性组分为硫化态的 W、Mo、Ni 和 Co 中的一种或几种,第一反应区加氢流出物分离为气相和液相,气相脱水处理后循环使用;

[0011] (c) 在加氢精制操作条件下,步骤(b)分离得到液体与第二种原料油在加氢条件下通过装填加氢精制催化剂的第二反应区,然后在加氢异构条件下继续进入至少包含加氢异构催化剂的第三反应区;

[0012] (d) 第三反应区反应流出物的气相循环使用,第三反应区反应流出物的液相进行蒸馏分离得到石脑油和优质超低硫、低凝点柴油产品馏分;

[0013] (e) 在第一反应区中补充含硫物质,以维持循环气中硫化氢含量。

[0014] 本发明方法步骤(a)中,使用的生物油、脂可以包括植物油或动物油脂,植物油包括大豆油、花生油、蓖麻油、菜籽油、玉米油、橄榄油、棕榈油、椰子油、桐油、亚麻油、芝麻油、棉籽油、麻风油、葵花籽油和米糠油中的一种或几种,动物油脂包括牛油、猪油、羊油、鱼油及烧烤其他动物得到的油脂等中的一种或几种。

[0015] 本发明方法步骤(a)中,直馏柴油通常为常减压分馏得到的柴油馏分,优选中间基原油和环烷基原油的直馏柴油。二次加工柴油通常为二次石油加工过程,如加氢裂化、催化裂化、加氢处理、焦化、热裂化、减粘裂化、乙烯等工艺过程得到的柴油馏分,以及煤焦油柴油馏分。

[0016] 本发明方法步骤(a)中,第一种原料油与第二种原料油的体积比例为 1:99~99:1,优选 5:95~95:5,最好 10:90~90:10。

[0017] 低温操作的加氢反应器的加氢操作条件一般为反应压力 3.0MPa~20.0MPa,优选为 4.0MPa~18.0MPa,氢油体积比为 200:1~3000:1,体积空速为  $0.5\text{h}^{-1}$ ~ $6.0\text{h}^{-1}$ ,平均反应温度  $120^{\circ}\text{C}$ ~ $280^{\circ}\text{C}$ ;高温操作的加氢反应器的操作条件为反应压力 3.0MPa~20.0MPa,优选为 4.0MPa~18.0MPa,氢油体积比 200:1~3000:1,体积空速  $0.5\text{h}^{-1}$ ~ $6.0\text{h}^{-1}$ ,平均反应温度比低温操作的加氢反应器高  $50^{\circ}\text{C}$ ~ $300^{\circ}\text{C}$ ,优选高  $80$ ~ $220^{\circ}\text{C}$ 。低温操作的加氢反应器与高温操作的加氢反应器之间设置加热炉或者换热器,以调整高温操作的加氢反应器的反应温度。

[0018] 生物油脂首先通过低温操作的加氢反应器中,加氢活性组分以氧化物计的重量含量为 3%~10%。低温操作的加氢反应器中可以使用多种催化剂级配使用。高温操作的加氢反应器中催化剂的活性组分含量以元素质量计,高于低温操作加氢反应器中的催化剂 3~

25个百分点。加氢催化剂的载体一般为氧化铝、无定型硅铝、氧化硅、氧化钛等,同时可以含有其它助剂,如P、Si、B、Ti、Zr等。可以采用市售催化剂,也可以按本领域现有方法制备。第一反应区使用的商业加氢催化剂主要有,如抚顺石油化工研究院(FRIPP)研制开发的3926、3936、CH-20、FF-14、FF-18、FF-24、FF-26、FF-36、FH-98、FH-UDS、FZC-41等加氢催化剂,IFP公司的HR-416、HR-448等加氢催化剂,CLG公司的ICR174、ICR178、ICR179等加氢催化剂,UOP公司新开发了HC-P、HC-K UF-210/220,Topsor公司的TK-525、TK-555、TK-557等加氢催化剂,AKZO公司的KF-752、KF-840、KF-848、KF-901、KF-907等加氢催化剂。

[0019] 本发明方法步骤(c)中,第二反应区的加氢操作条件一般为反应压力2.0MPa~20.0MPa,可以与第一反应区相同,也可以不相同,氢油体积比为200:1~3000:1,体积空速为 $0.3\text{h}^{-1}$ ~ $6.0\text{h}^{-1}$ ,平均反应温度 $180^{\circ}\text{C}$ ~ $465^{\circ}\text{C}$ ;优选的操作条件为氢油体积比300:1~2500:1,体积空速 $0.4\text{h}^{-1}$ ~ $4.0\text{h}^{-1}$ ,平均反应温度 $200^{\circ}\text{C}$ ~ $445^{\circ}\text{C}$ 。

[0020] 本发明方法步骤(c)中,第二反应区使用的催化剂为常规加氢精制催化剂,商业加氢催化剂主要有,如抚顺石油化工研究院(FRIPP)研制开发的FH-5、FH-5A、FH-98、FH-DS、FH-UDS系列等加氢催化剂,IFP公司的HR-416、HR-448、HR-548、HR-568等加氢催化剂,CLG公司的ICR174、ICR178、ICR179、ICR417等加氢催化剂,UOP公司开发的HC-P、HC-K、UF-210等催化剂,Topsor公司的TK-525、TK-559、TK-574、TK-576、TK-607、TK-907、TK-911等加氢催化剂,AKZO公司的KF-756、KF-757、KF-840、KF-848等加氢催化剂,Criterion公司的DN2531、DN3330和DN2318等加氢催化剂。

[0021] 本发明方法步骤(c)中,第三反应区的加氢操作条件一般为反应压力2.0MPa~20.0MPa,较第二反应区反应压力低0MPa~2.0MPa,氢油体积比为200:1~3000:1,体积空速为 $0.3\text{h}^{-1}$ ~ $6.0\text{h}^{-1}$ ,平均反应温度 $180^{\circ}\text{C}$ ~ $465^{\circ}\text{C}$ ;优选的操作条件为氢油体积比300:1~2500:1,体积空速 $0.4\text{h}^{-1}$ ~ $4.0\text{h}^{-1}$ ,平均反应温度 $200^{\circ}\text{C}$ ~ $445^{\circ}\text{C}$ 。

[0022] 本发明方法步骤(c)中,第三反应区的加氢异构催化剂具有异构功能(或称为加氢改质催化剂),含有 $\beta$ 分子筛,SAPO-11分子筛、SAPO-41、NU-10分子筛或ZSM-22分子筛等组分,所述分子筛在催化剂中的重量含量一般为3%~30%,优选为5%~20%。加氢改质催化剂的加氢活性金属组分(W、Mo、Ni和Co中的一种或几种)以氧化物计的重量含量一般为10%~40%。第二段反应区使用的商业催化剂主要有,如抚顺石油化工研究院(FRIPP)研制开发的FC-14、FC-16、FC-20等。

[0023] 本发明方法步骤(e)中,第一反应区物料(最适宜添加到原料油中)中补充的含硫介质可以是含硫的化合物,如DMDS、 $\text{CS}_2$ 等。若与第二反应区、第三反应区共用循环氢,则不需另外补硫,但是需要保证循环气中的硫化氢含量不小于0.005v%,优选0.01v%~2.0v%。三个反应区可以使用单独的循环氢系统,也可以共用循环氢系统。

[0024] 本发明方法中,可以在第三反应区加氢改质催化剂床层的最后设置适量补充加氢精制催化剂,将加氢改质过程中可能产生的少量烯烃等物质加氢。本发明方法中,各反应区的催化剂在使用前进行常规的硫化处理。

[0025] 现有技术中生物油脂加氢生产马达燃料的方法,一般需要与较大比例的石油馏分混合加工,否则不能保证运转周期,或者直接通过加氢精制—加氢改质催化剂床层,催化剂裂解活性的组分稳定性差,不能长周期运行。本发明通过优化使用催化剂的级配技术和操作条件,第一反应区加氢精制(级配加氢催化剂和适宜的反应温度),第二反应区柴油加

氢精制,第三反应区加氢改质降凝,可以直接以生物油脂和柴油为原料生产优质低凝点柴油产品,解决了生物油脂加氢装置不能长周期稳定运转的问题,同时可以大幅度降低柴油馏分的凝点。而常规的加氢预处理仍达不到所需的稳定性,常规的加氢预处理一般可以实现 500 小时左右的运转周期,催化剂的使用性能明显下降,使用固定床时的反应系统压力降明显上升,需要更换催化剂。而本发明方案,在稳定运转 1000 小时后,催化剂性能以及反应系统的压力降均没有明显变化,根据该趋势,预计完全可以稳定运转 1~3 年。

### 附图说明

[0026] 图 1 是本发明生产优质低凝点柴油的加氢方法原则流程图。

[0027] 图 2 是本发明生产优质低凝点柴油的加氢方法另一个原则流程图。与图 1 的区别在于第一反应区使用第二、第三反应区的循环氢作为新氢,并相应取消硫化剂的注入。

### 具体实施方式

[0028] 本发明的方法具体如下:以生物油脂中的一种或几种的混合油为原料油,在加氢操作条件下,原料油与氢气通过包含至少两种加氢催化剂的第一反应区,得到的加氢处理生成物流在高压分离器分离得到的气体循环使用,也可以出系统,得到的液体馏分;第一反应区的液体馏分、柴油原料与氢气混合进入包含加氢精制的第二反应区,得到的加氢精制生成物流继续通过包含具有异构性能加氢改质催化剂的第三反应区,得到的加氢改质生成物流在高压分离器中分离得到的气体循环使用,也可以出系统,液体分馏得到下列产品:气体、石脑油、低凝点柴油中的一种或多种。实施例使用的生物油脂为市售产品,使用前滤除固体杂质。

[0029] 下面通过实施例来进一步说明本发明的具体情况。其中的改质催化剂即加氢异构催化剂。

[0030] 表 1 加氢催化剂的主要组成和性质。

[0031]

催化剂	催化剂 1	催化剂 2	催化剂 3	精制催化剂	改质催化剂
催化剂组成					
MoO <sub>3</sub> , wt%	7.8	4.0	21.0	19.0	20.3
NiO, wt%	2.5		4.3	3.5	3.8
CoO, wt%		1.5		1.5	
β 分子筛, wt%					8.4
氧化铝载体, wt%	余量	余量	余量	余量	余量
催化剂的主要性质					
比表面, m <sup>2</sup> /g	>160	>160	>160	>160	>160
孔容, ml/g	>0.30	>0.30	0.33	0.34	>0.34

[0032] 表 2 柴油原料油的主要性质。

[0033]

催化剂	催化柴油	混合柴油
密度, g/cm <sup>3</sup>	0.934	0.878
馏分范围, °C	165~375	150~350
硫含量, wt%	1.5	1.0
氮含量, μg/g	680	400
凝点, °C	0	8

十六烷值	22	38
------	----	----

[0034] 表 3 实施例工艺条件和试验结果。

[0035]

第一反应区工艺条件	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
原料油	棉籽油	大豆油	菜籽油	棕榈油
低温操作反应器				
催化剂	催化剂 1	催化剂 1	催化剂 2	催化剂 2/ 催化剂 1
催化剂体积比例	100	100	100	35:65
反应压力, MPa	17.0	12.0	6.0	10.0
入口氢油体积比	1500:1	500:1	2000:1	1000:1
体积空速, h <sup>-1</sup>	2.0	1.5	0.5	1.0
平均反应温度, °C	150	230	200	260
高温操作反应器				
催化剂	催化剂 3	催化剂 3	催化剂 3	催化剂 3
反应压力, MPa	17.0	12.0	6.0	10.0
入口氢油体积比	1500:1	500:1	2000:1	1000:1
体积空速, h <sup>-1</sup>	2.5	1.5	4.0	1.0
平均反应温度, °C	360	335	385	330
含硫介质	CS <sub>2</sub>	DMDS	CS <sub>2</sub>	
循环气中硫化氢含量, μL/L				1000
第二反应区工艺条件				
原料油	第一反应区与催化柴油体积比 50:50	第一反应区与催化柴油体积比 30:70	第一反应区与混合柴油体积比 70:30	第一反应区与混合柴油体积比 20:80
催化剂	精制催化剂	精制催化剂	精制催化剂	精制催化剂
反应压力, MPa	10.0	12.0	8.0	6.0
入口氢油体积比	1000:1	1500:1	400:1	600:1
体积空速, h <sup>-1</sup>	2.0	1.0	2.5	3.5
平均反应温度, °C	350	340	355	360
第三反应区工艺条件				
催化剂	改质催化剂	改质催化剂	改质催化剂	改质催化剂
反应压力, MPa	13.0	12.0	8.0	12.0
入口氢油体积比	1500:1	900:1	600:1	1100:1
体积空速, h <sup>-1</sup>	2.0	1.0	4.5	2.0
平均反应温度, °C	360	350	365	330
柴油产品				
密度, g/cm <sup>3</sup>	0.840	0.845	0.815	0.822
硫含量, μg/g	<5	<5	<5	<5
凝点, °C	-30	-35	-20	-50
十六烷值	53	51	68	60

[0036] 表 4 实施例工艺条件和试验结果。

[0037]

第一反应区工艺条件	实施例 5	比较例 1	比较例 2	比较例 3
低温操作反应器				
催化剂	催化剂 2	催化剂 2/ 精制催化剂 / 改质催化剂	催化剂 2/ 精制催化剂 / 改质催化剂	催化剂 2/ 精制催化剂 / 改质催化剂
催化剂体积比例	100	50:30:20	50:30:20	50:30:20
原料油体积比	菜籽油	菜籽油 / 催化柴油	菜籽油 / 催化柴油	菜籽油 / 催化柴油
原料油比例	100	50:50	50:50	50:50
反应压力, MPa	10.0	10.0	10.0	10.0
入口氢油体积比	1000:1	1000:1	1000:1	1000:1
体积空速, h <sup>-1</sup>	1.6	0.61	0.61	0.61

平均反应温度, °C	245	350	365	385
高温操作反应器		—	—	—
催化剂	催化剂 3			
反应压力, MPa	10.0			
入口氢油体积比	1000:1			
体积空速, h <sup>-1</sup>	1.6			
平均反应温度, °C	330			
含硫介质	CS <sub>2</sub>			
第二反应区工艺条件	实施例 5	—	—	—
原料油	第一反应区与催化柴油体积比 50:50			
催化剂	精制催化剂			
原料油	催化柴油			
反应压力, MPa	9.0			
入口氢油体积比	800:1			
体积空速, h <sup>-1</sup>	1.5			
平均反应温度, °C	340			
第三反应区工艺条件		—	—	—
催化剂	改质催化剂			
反应压力, MPa	9.0			
入口氢油体积比	1000:1			
体积空速, h <sup>-1</sup>	3.0			
平均反应温度, °C	360			
运转时间, h	1000	100	300	500
总压降, MPa	0.06	0.06	0.15	0.28
柴油产品				
密度, g/cm <sup>3</sup>	0.843	0.844	0.869	0.895
硫含量, μg/g	<5	<5	50	450
凝点, °C	-20	-20	-10	5
十六烷值	62	62	55	47

[0038] 由实施例可以看出,生物油脂和柴油原料油通过本技术的加氢方法可以生产优质低凝点柴油产品,或者优质低凝点柴油调和组分,并可以实现长周期稳定运行,运转 1000 小时后,反应系统压降基本未上升,催化剂上积碳量只有 3.8wt% 左右,属于平衡积碳量,不影响催化剂使用性能。

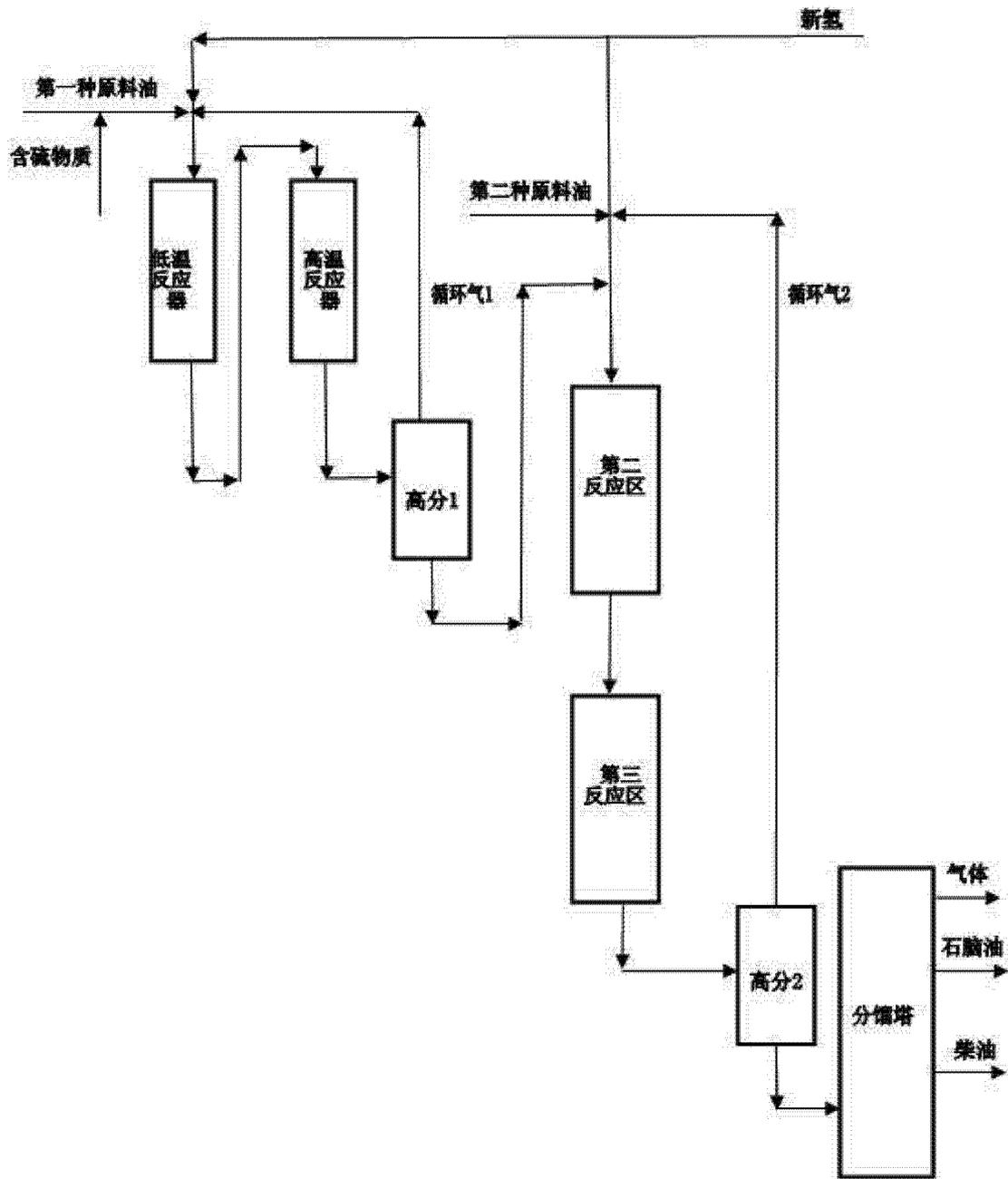


图 1

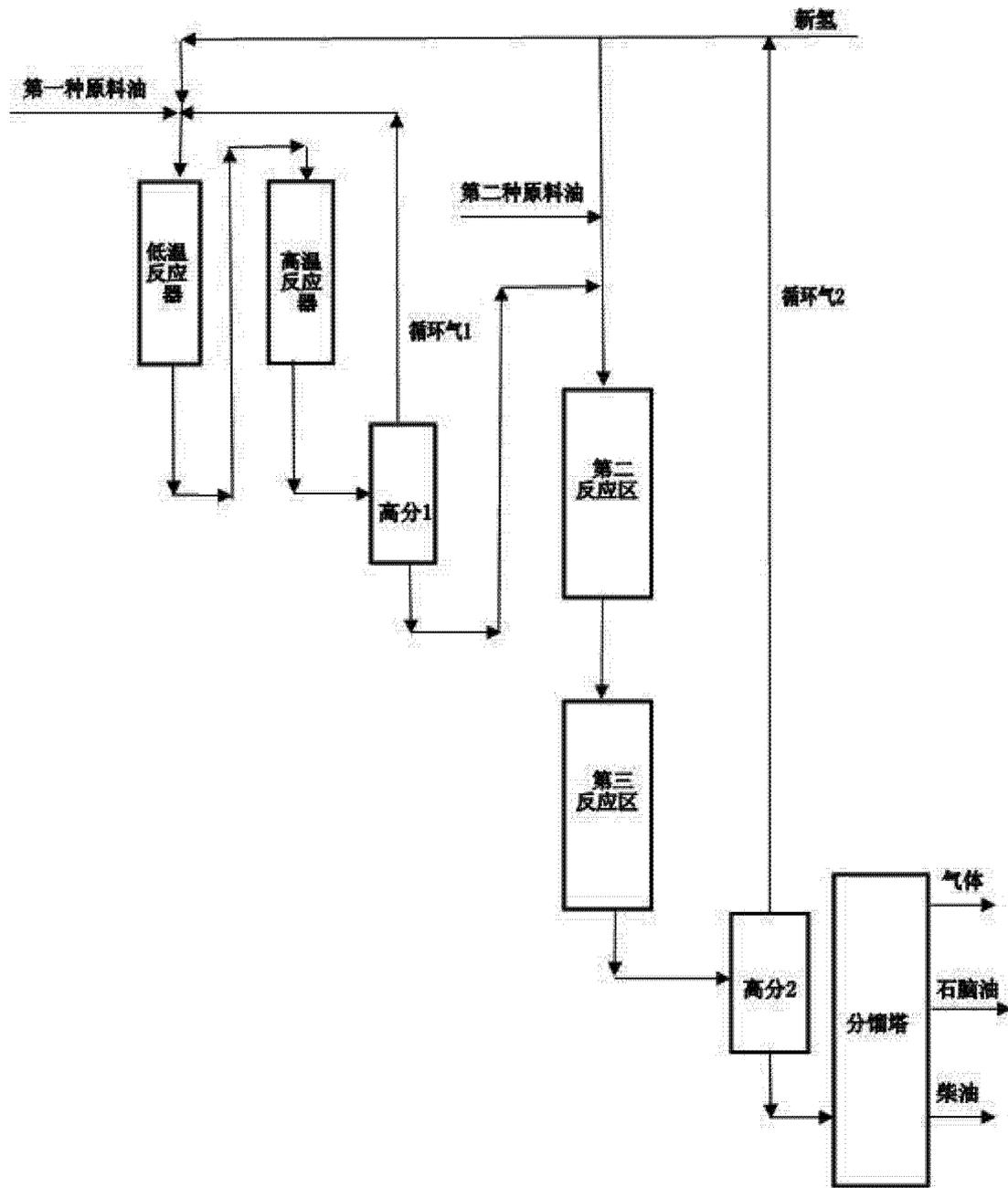


图 2