



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101942330 A

(43) 申请公布日 2011. 01. 12

(21) 申请号 200910012481. 7

(22) 申请日 2009. 07. 09

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司抚顺石油
油化工研究院

地址 113001 辽宁省抚顺市望花区丹东路东
段 31 号

(72) 发明人 柳伟 王震 宋永一 牛世坤
李士才 徐大海

(74) 专利代理机构 抚顺宏达专利代理有限责任
公司 21102

代理人 李微

(51) Int. Cl.

C10G 65/08 (2006. 01)

C10G 49/02 (2006. 01)

C10G 49/04 (2006. 01)

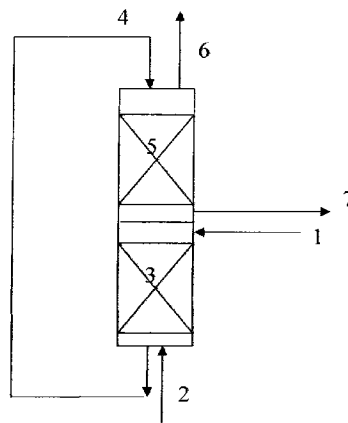
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种柴油深度加氢脱硫、脱芳的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种柴油深度加氢脱硫、脱芳的方法。该方法包括两个反应区，其中柴油原料与氢气先逆流通通过第二反应区，第二反应区的反应流出物由第一反应区上部进料，并与来自第二反应区的氢气进行逆流接触，所得的气体产物由第一反应区顶部排出，液体产物由第一反应区下部排出。该方法中，第一反应区和第二反应区中硫化态催化剂不会出现失硫现象，同时又能保证加氢催化剂的加氢脱硫和芳烃饱和等性能的充分发挥，进而延长了催化剂的使用寿命，减少了生产成本。本发明方法充分利用了第二反应区的反应热，中间不需取热或加入冷介质降温处理，节约资源，降低成本。



1. 一种柴油深度加氢脱硫、脱芳的方法,包括:

(1) 柴油原料从第二反应区上部进入第二反应区,与由第二反应区底部通入的氢气,在硫化态加氢精制催化剂存在下进行气、液逆流的加氢反应,主要进行芳烃饱和及加氢脱硫反应;

(2) 步骤(1)反应后所得的液体产物由第一反应区顶部进入第一反应区,与由第二反应区来的氢气,在硫化态加氢精制催化剂存在下进行气、液逆流的加氢反应,主要进行深度加氢脱硫和芳烃饱和反应,反应后所得的液体产物从第一反应区下部排出,然后进行气液分离,所得的液相全部或部分作为柴油产品,第一反应区所得的气体产物从顶部排出,气体经净化后作为循环氢使用。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于所述的步骤(2)气液分离后所得的液相部分与柴油原料混合,进入第二反应区。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于所述的第二反应区采用的操作条件如下:反应温度 $300^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$,反应压力 $3.0\text{MPa}\sim 10.0\text{MPa}$,液时体积空速 $1.0\text{h}^{-1}\sim 4.0\text{h}^{-1}$,氢油体积比 $200\sim 1000$;所述的第一反应区的操作条件如下:反应温度 $320^{\circ}\text{C}\sim 420^{\circ}\text{C}$,反应压力 $3.0\text{MPa}\sim 10.0\text{MPa}$,液时体积空速 $1.0\text{h}^{-1}\sim 4.0\text{h}^{-1}$,氢油体积比 $200\sim 1000$;其中第二反应区液时体积空速比第一反应区低 $0\sim 3\text{h}^{-1}$,第二反应区的反应温度比第一反应区低 $0\sim 40^{\circ}\text{C}$ 。

4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于所述的第二反应区采用的操作条件如下:反应温度 $320^{\circ}\text{C}\sim 360^{\circ}\text{C}$,反应压力 $4.0\text{MPa}\sim 8.0\text{MPa}$,液时体积空速 $1.5\text{h}^{-1}\sim 3.0\text{h}^{-1}$,氢油体积比 $400\sim 800$;所述的第一反应区的操作条件如下:反应温度 $340^{\circ}\text{C}\sim 380^{\circ}\text{C}$,反应压力 $4.0\text{MPa}\sim 8.0\text{MPa}$,液时体积空速 $1.5\text{h}^{-1}\sim 3.0\text{h}^{-1}$,氢油体积比 $400\sim 800$ 。

5. 根据权利要求1或3所述的方法,其特征在于步骤(1)采用高加氢活性的加氢精制催化剂,步骤(2)采用高加氢脱硫活性的加氢精制催化剂。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于步骤(1)采用Ni-Mo或Ni-W或W-Mo-Ni类加氢精制催化剂,步骤(2)采用Co-Mo类加氢精制催化剂。

7. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于第一反应区与第二反应区硫化态加氢精制催化剂的装填体积比为:1:3~3:1。

8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于步骤(2)所述的第二反应区所得的液体产物不用加热,直接作为第一反应区的进料。

9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于所述的柴油原料中含取代基二苯并噻吩含量较高。

一种柴油深度加氢脱硫、脱芳的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种烃类加氢处理方法,具体的说是一种气、液、固三相柴油馏分的深度加氢脱硫、脱芳的方法。

背景技术

[0002] 随着人们环保意识的提高以及环保法规的日益严格,生产和使用清洁车用燃料越来越成为一种发展趋势。而对于柴油的清洁化来讲,脱硫和脱芳烃是其清洁化的关键。

[0003] 目前,在柴油的脱硫、脱芳技术中,加氢处理技术仍然是主要的、也是最有效的技术手段。加氢处理技术也在不断的完善,先后出现了气、液并流以及气、液逆流等加氢技术。而在柴油的深度脱芳过程中,逆流反应器由于其氢气从底部进入反应器,油品从顶部进入反应器,避免了高体积分数的 H_2S 在床层底部积累的特点有利于柴油馏分的深度脱芳烃。因此,气、液逆流加氢工艺越来越成为石油炼制工业研究的重点。

[0004] USP5183556 提出了逆流加氢技术:原料油与氢气首先并流进入第一反应区进行反应,在反应器中间某部位将含有 H_2S 、 NH_3 的氢气和气化的进料引出,未气化进料进入第二反应区与反应器底部引入的氢气逆流反应。引出的气相料经冷却进入分离器将油、气进行分离,分离气体经净化后作为循环氢使用,而液体则返回第一反应区或第二反应区进一步反应,大幅度提高了脱硫率和脱芳率。这种工艺在第二反应区适宜使用贵金属加氢催化剂,但这样成本就会提高。若在第二反应区使用非贵金属催化剂会存在以下缺点:由于第一反应区域中脱除了大部分的硫,这样第二反应区的进料中硫含量很低,生成的少量 H_2S 部分会被逆流的氢气带走,在这样的低硫环境下,第二反应区采用的非贵金属催化剂中的硫化态活性相中的硫容易流失,从而导致催化剂活性降低。此外,该方法由于加氢脱硫和芳烃饱和均为放热反应,而且第二反应区的温度要求要低于第一反应区,因此,中间必须打入冷介质进行降温处理,这样不但增加生产成本,而且也浪费了热资源。

发明内容

[0005] 针对现有技术中气、液逆流加氢反应工艺的不足,本发明提供了一种柴油深度加氢脱硫、脱芳的方法,该方法能够抑制逆流反应器中硫化态加氢催化剂失硫,从而保证加氢催化剂活性的充分发挥,延长催化剂的使用寿命。此外,该方法还可以利用第二反应区的反应热,节省了热能。

[0006] 本发明的柴油深度加氢脱硫、脱芳的方法,包括:

[0007] (1) 柴油原料从第二反应区上部进入第二反应区,与由第二反应区底部通入的氢气,在硫化态加氢精制催化剂存在下进行气、液逆流的加氢反应,主要进行芳烃饱和及加氢脱硫反应;

[0008] (2) 步骤(1)反应后所得的液体产物由第一反应区顶部进入第一反应区,与由第二反应区来的氢气,在硫化态加氢精制催化剂存在下进行气、液逆流的加氢反应,主要进行深度加氢脱硫和芳烃饱和反应,反应后所得的液体产物从第一反应区下部排出,然后进行

气液分离,所得的液相全部或部分作为柴油产品,第一反应区所得的气体产物从顶部排出,气体经净化后作为循环氢使用。

[0009] 步骤(2)气液分离后所得的液相部分与柴油原料混合,进入第二反应区。

[0010] 第一反应区与第二反应区所用硫化态加氢精制催化剂的装填体积比为1:3~3:1,这需要根据柴油原料的性质、所选择的加氢精制催化剂及产品性质的要求来具体选择装填体积。

[0011] 本发明柴油深度加氢脱硫、脱芳的方法中,第二反应区采用的操作条件如下:反应温度300℃~400℃,优选320℃~360℃,反应压力3.0MPa~10.0MPa,优选4.0MPa~8.0MPa,液时体积空速1.0h⁻¹~4.0h⁻¹,优选1.5h⁻¹~3.0h⁻¹,氢油体积比200~1000,优选400~800。第一反应区的操作条件具体如下:反应温度320℃~420℃,优选340℃~380℃,反应压力3.0MPa~10.0MPa,优选4.0MPa~8.0MPa,液时体积空速1.0h⁻¹~4.0h⁻¹,优选1.5h⁻¹~3.0h⁻¹,氢油体积比200~1000,优选400~800。其中第二反应区液时体积空速比第一反应区低0~3h⁻¹,第二反应区的反应温度比第一反应区低0~40℃。

[0012] 本发明方法中,在第二反应区由于柴油原料中有机含硫化合物含量较高,在有利于芳烃饱和的操作条件下,柴油原料与氢气逆流接触过程中,生成部分硫化氢。这部分硫化氢既可以保证第二反应区中整个床层的硫化态加氢催化剂不失硫,又能够充分发挥催化剂的芳烃加氢饱和性能。而在第一反应区中,来自第二反应区的氢气中含有部分硫化氢,逆流通过第一反应区,在反应物中硫含量不断降低的情况下,也能保证第一反应区中的硫化态催化剂,尤其是下部的硫化态催化剂也不会出现失硫现象,从而保证第一反应区催化剂加氢活性的发挥。第一反应区和第二反应区中硫化态催化剂不会出现失硫现象,保证加氢催化剂的加氢脱硫和芳烃饱和等性能的充分发挥,进而延长了催化剂的使用寿命,减少了生产成本。

[0013] 本发明方法中,在第二反应区主要发生芳烃加氢饱和反应和加氢脱硫反应,上述两个反应均为放热反应,柴油原料在第二反应区反应过程中,不断地吸收反应热,使反应产物出第二反应区后,不用再加热,就可直接作为第一反应区的进料,这样在高温下有利于第一反应区脱硫反应的进行。本发明方法中,充分利用了第二反应区的反应热,中间不需取热或加入冷介质降温处理,节约资源,降低成本。

[0014] 本发明适用于各类柴油馏分的深度加氢脱硫、脱芳,如催化裂化柴油、焦化柴油、直馏柴油等以及它们的混合物。由于柴油中的含硫化合物中最难脱出的是含有甲基的二苯并噻吩类化合物,如4,6-二甲基二苯并噻吩,这是因为甲基造成的空间位阻,使这类含硫化合物中的硫原子难以接近催化剂的活性中心,必须经过加氢路线破除空间位阻才能进行脱硫反应。因此,本发明特别适于加工含取代基二苯并噻吩含量较高的重柴油以及二次加工油。

附图说明

[0015] 图1为本发明柴油深度加氢脱硫、脱芳流程示意图。

具体实施方式

[0016] 本发明柴油深度加氢脱硫、脱芳的方法中,步骤(1)和步骤(2)所述的加氢精制催

化剂是指具有加氢脱硫、烯烃加氢、芳烃加氢饱和功能的非贵金属加氢精制催化剂。该非贵金属催化剂在使用前一般以氧化态形式存在,需要进行预硫化,使非贵金属氧化物转化为硫化物才具有反应活性,因此,非贵金属催化剂在使用过程中要保持硫化态。本发明所用的加氢精制催化剂可采用常规的柴油加氢精制催化剂,一般以VI B族和/或第VIII族金属为活性组分,以氧化铝或含硅氧化铝为载体,第VI B族金属一般为Mo和/或W,第VIII族金属一般为Co和/或Ni。以催化剂的重量为基准,第VI B族金属含量以氧化物计为5wt%~28wt%,第VIII族金属含量以氧化物计为3wt%~15wt%,其性质如下:比表面为100~650m²/g,孔容为0.15~0.6ml/g。步骤(1)和步骤(2)可以采用相同的加氢精制催化剂,最好采用不同的加氢精制催化剂,步骤(1)采用有利于高加氢活性的加氢精制催化剂如Ni-Mo、Ni-W或Ni-W-Mo类加氢精制催化剂,步骤(2)采用有利于加氢脱硫的加氢精制催化剂如Co-Mo类加氢精制催化剂。

[0017] 本发明的工艺流程如图1所示,柴油原料经管线1从第二反应区上部进入第二反应区3,与由第二反应区3底部经管线2向上通入的氢气,在硫化态加氢精制催化剂存在下进行气、液逆流的加氢反应,反应流出物经管线4进入第一反应区5与由第二反应区来的氢气,在硫化态加氢精制催化剂存在下进行气、液逆流的加氢反应,反应产物经管线7流出,然后进入分离系统进行气液分离,所得的液相全部或部分作为柴油产品,剩余部分与柴油原料混合进入第二反应区,气相产物从第一反应区顶部排出,经净化后作为循环氢使用。

[0018] 下面通过实施例和比较例说明本发明方案和效果。

[0019] 实施例1~2采用本发明的流程如图1。比较例1~2采用USP5183556的工艺流程,即该工艺包括两个反应区,原料油与氢气首先并流进入第一反应区进行反应,然后将含有H₂S、NH₃的氢气和气化的进料引出,未气化进料进入第二反应区与反应器底部引入的氢气逆流反应。

[0020] 以下实施例和比较例中第一反应区采用钴-钼型加氢精制催化剂(称之为催化剂A),第二反应区采用镍-钨-钼型加氢精制催化剂(称之为催化剂B),各催化剂的组成及性质见表1。所用的原料性质见表2,实施例1~2和比较例1~2所用工艺条件列于表3。实施例1~2和比较例1~2的评价结果见表4。

[0021] 表1 实施例和比较例所用催化剂的组成及主要性质

[0022]

项目	催化剂 A	催化剂 B
化学组成, % (质量分数)		
MoO ₃	19.8	4.2
NiO		9.3
CoO	3.7	
WO ₃		20.2

载体	氧化铝	含硅氧化铝
物化性质		
孔容, ml/g	0.41	0.30
比表面积, m ² /g	235	140

[0023] 表 2 原料油性质

[0024]

原料油	原料油 A	原料油 B
密度, g/cm ³	0.8569	0.9129
馏程, °C	199 ~ 379	160 ~ 373
硫含量, μg/g	8800	14900
氮含量, μg/g	316	407
芳烃含量, wt%	21.5	65.2

[0025] 表 3 实施例 1 ~ 2 和比较例 1 ~ 2 所采用操作条件

[0026]

		实施例 1	比较例 1	实施例 2	比较例 2
原料油		原料油 A	原料油 A	原料油 B	原料油 B
催化剂 A/催化剂 B 装填体积比		1: 1	1: 1	1: 2	1: 2
第一反 应区反 应条件	反应温度, °C	380	380	360	360
	反应压力, MPa	4.0	4.0	8.0	8.0
	体积空速, h ⁻¹	2.0	2.0	1.0	1.0
	氢油体积比	300	300	500	500
第二反 应区反 应条件	反应温度, °C	360	360	335	335
	反应压力, MPa	4.0	4.0	8.0	8.0
	体积空速, h ⁻¹	1.5	1.5	1.0	1.0
	氢油体积比	400	400	800	800

[0027] 表 4 实施例 1 ~ 2 和比较例 1 ~ 2 评价结果

[0028]

	反应时间	实施例 1	比较例 1	实施例 2	比较例 2
芳烃含量, wt%	48h	9.8	7.7	24.3	20.3
	100h	9.5	8.0	25.7	22.7
	500h	11.2	6.9	24.5	19.6
	1000h	10.5	9.7	23.5	21.3
	2000h	13.9	9.6	24.3	21.8
	4000h	13.6	21.0	24.9	33.2
	6000h	12.8	23.2	24.7	38.3
硫含量, μg/g	48h	21.0	22.3	43.6	41.3
	100h	19.3	18.3	42.5	44.3
	500h	22.2	19.2	41.8	42.5
	1000h	21.2	22.1	44.7	50.1
	2000h	25.4	20.3	43.5	40.2
	4000h	22.6	22.4	47.2	41.7
	6000h	22.7	21.3	44.2	45.3

[0029] 由表 4 中实施例和比较例的对比结果可知,该工艺与传统的气液逆流反应器相比起初具有类似的脱硫、脱芳效果,但传统逆流工艺在运转 4000 小时以后脱芳活性显著下降,而本发明方法中的催化剂则具有较好的稳定性,6000 小时内催化剂的脱硫、脱芳活性均未发生明显变化。

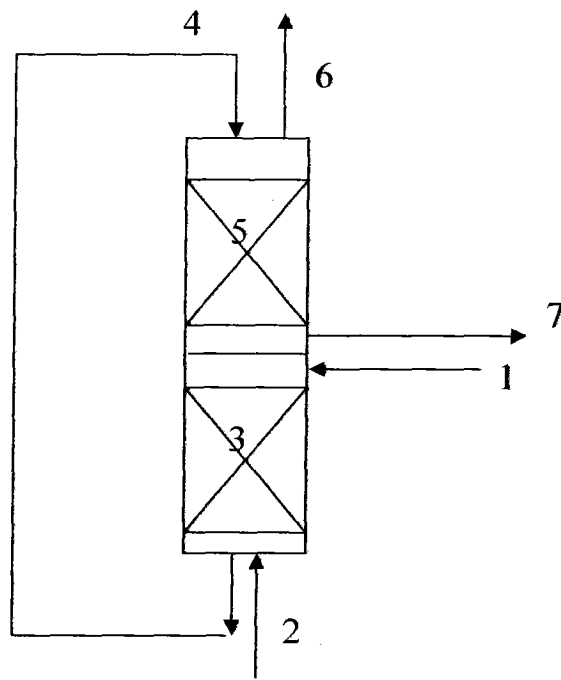


图 1