



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111097552 A

(43)申请公布日 2020.05.05

(21)申请号 201811264049.2

(22)申请日 2018.10.29

(71)申请人 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

申请人 中国石油化工股份有限公司大连石  
油化工研究院

(72)发明人 曹正凯 王仲义 崔哲 唐兆吉

(51)Int.Cl.

*B01J 38/00*(2006.01)

*B01J 38/56*(2006.01)

*B01J 38/02*(2006.01)

*C10G 45/08*(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种低活性加氢改质催化剂活性恢复的方法

(57)摘要

本发明公开一种低活性加氢改质催化剂活性恢复方法。所述方法如下：向低活性加氢改质催化剂床层中通入氮含量为0~10 μg/g的精制油，同时调整改质段反应温度使<175℃的轻油质量收率恒定为40%~50%，恒定时间为24~48小时，恒定结束后调整至加氢改质条件进行反应；所述低活性加氢改质催化剂中按重量含量计含有50%~70%的分子筛，0.25%~0.45%的氮元素，所述分子筛包括Y型或USY分子筛中的至少一种。该方法具有过程简单、操作平稳，解决了加氢改质催化剂活性降低如何恢复的问题。

1. 一种低活性加氢改质催化剂活性恢复的方法,其特征在于:向低活性加氢改质催化剂床层中通入氮含量为0~10 $\mu\text{g/g}$ 的精制油,同时调整改质段反应温度使 $<175^{\circ}\text{C}$ 的轻油质量收率恒定为40%~50%,恒定时间为24~48小时,恒定结束后调整至加氢改质条件进行反应;所述低活性加氢改质催化剂中按重量含量计含有50%~70%的分子筛,0.25%~0.45%的氮元素,所述分子筛包括Y型或USY分子筛中的至少一种。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:向低活性加氢改质催化剂床层中通入氮含量小于5 $\mu\text{g/g}$ 的精制油。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述低活性加氢改质催化剂中氮元素来源于有机氮化物,所述有机氮化物为碱性有机氮化物和非碱性有机氮化物。

4. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于:来源于碱性有机氮化物的氮元素比例大于70%。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:加氢改质条件中加氢改质进料为经过加氢精制处理的柴油原料,所述柴油原料终馏点为300~420 $^{\circ}\text{C}$ ,密度在0.96 $\text{g/cm}^3$ 以下,氮含量在0.1wt%以下。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于:所述柴油原料终馏点为320~400 $^{\circ}\text{C}$ ,密度在0.94 $\text{g/cm}^3$ 以下,氮含量在0.08wt%以下。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:调整反应温度使 $<175^{\circ}\text{C}$ 的轻油质量收率依次恒定为10%~20%、大于20%至30%以下、大于30%至40%以下、大于40%至50%,每个阶段的恒定时间为24~48小时。

8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:加氢改质反应条件为操作压力6.0~13.0 MPa,氢油体积比300:1~1000:1,体积空速为0.1~5.0  $\text{h}^{-1}$ 。

9. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于:加氢改质反应条件为操作压力7.0~12.0 MPa,氢油体积比400:1~700:1。

10. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述的加氢改质催化剂按重量含量计含有10%~30%活性金属氧化物,所述活性金属包括W<sub>o</sub>、Mo、Co、Ni中的一种或几种。

## 一种低活性加氢改质催化剂活性恢复的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种低活性加氢改质催化剂活性恢复方法,具体地说涉及一种长期低温操作引起加氢改质催化剂活性降低的加氢改质催化剂活性恢复方法。

### 背景技术

[0002] 加氢裂化技术是指通过加氢反应使原料中有10wt%以上的分子变小的加氢工艺,是在临氢、高温、高压条件和催化剂的作用下,使重馏分油(VGO、CGO、DAO)加氢脱硫、加氢脱氮、多环芳烃加氢饱和及开环裂化,转化为轻油和中间馏分油等目的产品的过程。加氢裂化技术具有原料适应性强、产品方案灵活、液体产品收率高、产品质量好等诸多优点,一直受到世界各国炼油企业的青睐,并有逐年递增的趋势。尤其是在环保法规日益严格,产品质量要求日渐提高的今天,加氢裂化已经成为炼油工艺大家庭中的不可替代的重要成员,其可以加工的原料范围很宽,包括直馏汽油、柴油、减压蜡油、常压渣油、减压渣油以及其他二次加工过程得到的原料,如催化柴油、催化澄清油、焦化柴油和焦化蜡油等。

[0003] 加氢改质技术在原则上可以归纳为特殊的加氢裂化过程,其主要区别在于原料、反应条件以及转化深度上,但核心使用的催化剂在某种程度上可以互通,加氢改质技术的原料为直馏柴油、焦化柴油、催化柴油等等,反应压力一般为中压、空速略高于加氢裂化技术,氢油比略低于加氢裂化技术,其生产目的也比较灵活,有偏重于多产石脑油的、有偏重于多产高质量柴油的,也有介于二者之间的、还有生产低凝柴油组分的。

[0004] 随着市场需求的变化调整,各炼油生产企业根据自身的原料特性以及加工平衡,可以选择不同类型的加氢改质技术,从而实现提升产品质量,满足环保需求的目的。当市场需求有所变化或者氢气资源紧缺时,企业一般会调整加氢改质类装置的反应温度,使其按照加氢精制的模式运行,这样在较低的反应温度下,加氢改质催化剂的活性会明显降低。如何提高加氢改质催化剂的活性现有技术并没有很好地解决。

### 发明内容

[0005] 针对现有技术中存在的问题,本发明提供一种低活性加氢改质催化剂活性恢复方法。该方法具有过程简单、操作平稳,解决了长期按照加氢精制模式运行时造成的加氢改质催化剂活性降低如何恢复的问题。

[0006] 一种低活性加氢改质催化剂活性恢复的方法,向低活性加氢改质催化剂床层中通入氮含量为0~10 $\mu$ g/g,优选小于5 $\mu$ g/g的精制油,同时调整改质段反应温度使<175 $^{\circ}$ C的轻油质量收率恒定为40%~50%,恒定时间为24~48小时,恒定结束后调整至加氢改质条件进行反应;所述低活性加氢改质催化剂中按重量含量计含有50%~70%的分子筛,0.25%~0.45%的氮元素,所述分子筛包括Y型或USY分子筛中的至少一种。

[0007] 上述方法中,所述低活性加氢改质催化剂中氮元素来源于有机氮化物,所述有机氮化物可为碱性有机氮化物和非碱性有机氮化物,优选来源于碱性有机氮化物的氮元素比例大于70%,进一步优选大于80%,可以来自于各种加氢改质原料中的氮化物。

[0008] 上述方法中,所述低活性加氢改质催化剂氮含量的测定过程如下:对低活性加氢改质催化剂进行有机溶剂(石油醚、乙醇或苯等)的洗涤过程,洗涤至催化剂外表及孔道内没有油品、进行干燥后测定。

[0009] 上述方法中,加氢改质条件中加氢改质进料为经过加氢精制处理的柴油原料,所述柴油原料终馏点一般为300~420℃,优选320~400℃,密度一般在0.96g/cm<sup>3</sup>以下,优选0.94g/cm<sup>3</sup>以下,氮含量一般在0.1wt%以下,优选为0.08wt%以下,硫含量无特殊要求。所述的柴油原料可以为加工环烷基原油、中间基原油或石蜡基原油得到的各种直馏或者二次加工的柴油等,也可以是上述各种柴油混合后油品,只要是适合作为加氢改质装置原料的任何液相油品均在适用范围内。

[0010] 上述方法中,调整反应温度使<175℃的轻油质量收率依次恒定为10%~20%、大于20%至30%以下、大于30%至40%以下、大于40%至50%,原则上每个阶段并不需要限定严格的恒定时间,应以在该阶段反应温度不变时轻油质量收率不再上升为终点进行判断后再继续调整,但根据实际应用经验,每个阶段的恒定时间一般为24~48小时即可。

上述方法中,加氢改质反应条件为操作压力6.0~13.0 MPa,氢油体积比300:1~1000:1,体积空速为0.1~5.0 h<sup>-1</sup>;优选操作压力7.0~12.0 MPa,氢油体积比400:1~700:1。

[0011] 上述方法中,所述的加氢改质催化剂(新鲜催化剂)按重量含量计含有10%~30%,优选为15%~25%活性金属氧化物,所述活性金属包括W<sub>o</sub>、Mo、Co、Ni中的一种或几种。所述的加氢改质催化剂可以选择现有的各种商业催化剂,例如抚顺石油化工研究院(FRIPP)研制开发的FC-24、FC-46、FC-52等加氢改质催化剂;也可以根据需要进行制备。

[0012] 上述方法中,所述的低活性加氢改质催化剂活性提升的过程可以在线进行,例如适用于加氢改质过程长期按照加氢精制模式低温运行,造成加氢改质催化剂活性降低的情况。长期按照加氢精制模式低温运行是指至少连续3个月,在加氢精制条件下进行柴油原料的加氢脱硫过程,该过程对产品氮含量不做任何限制,只需要硫含量满足产品质量要求即可,同时在该过程中改质催化剂床层基本无温升,此外在某些特定时候还可能采用了降压生产操作的方式,由于柴油原料硫氮含量范围较广,故此过程的准确温度并不单一,但精制油氮含量一定已超过改质催化剂本身对于前序进料杂质氮的限制,其数值至少大于50ppm。上述方法中,所述低活性加氢改质催化剂反应温度为330~370℃且任一催化剂床层的入口温度及出口温度差T均低于8℃,同时催化剂中氮重量含量满足0.25%~0.45%的要求。

[0013] 上述方法中,加氢改质正常生产时<175℃的轻油质量收率为0~40%,优选20~35%。

[0014] 针对现有装置运行中出现的问题,本发明进行了极大的创新,开创了加氢改质催化剂活性恢复的独特理念。对于含有分子筛的加氢改质催化剂,氮中毒是影响其活性的关键因素,如在现有的运转过程中,随着运转时间的延长或者运行模式的改变,加氢改质催化剂的保护力度不足,就会遭受到氯化物的毒害,造成催化剂的中毒,一般需要损失其使用活性,存在一定的操作风险,造成了较高的反应温度补偿,造气率增加,产品分布改变,严重时会影响运行周期。如果强制的快速提高其反应温度,那么过于剧烈的反应会造成催化剂活性的永久损伤,导致催化剂使用周期大幅降低。采用分段解析的恢复方式,既避免了剧烈的反应,又能起到活性逐步释放的作用。催化剂活性的增加,意味着更低的反应温度,能耗降低,造气率降低,液收提高,选择性提高,周期延长等多种优势。本发明为了解决现有生产中改质催化剂长期低温运行中毒的问题,将加氢改质催化剂的生产过程突破了固有的限制,

引入了先过渡提温,分段解析“超前”复活的理念,后降温生产,优化工艺参数的先进方法,在生产过程中引入柴油原料并进行温度控制,在升温过程中设定了改质催化剂的低转化率逐步“复活”过程,这样一方面可以在一定温度下使得催化剂中的毒性氮化物进行脱除,另一方面在较低的转化深度下,催化剂表面也不易发生剧烈的化学反应,从而也降低了积碳失活的速率,同时提高了毒物的脱除速度,分段过程使催化剂活性逐步的恢复,按照工艺过程的要求将化学反应拟合到氮化物解析过程中,对催化剂活性的恢复进行了改造创新,可以充分利用原料物性的特点获得理想的综合加工效果,在不影响装置运行的基础上提升了催化剂活性,优化产品结构,解决了运转过程中存在的问题,不仅可以大量的节约人力、物力,同时也提高了加氢改质装置操作的灵活性,延长了运转周期,减少生产过程中低附加值产品的产量。

[0015] 在工艺过程中,本发明方法是将加氢改质的柴油原料经精制过程后引入到后续反应中,直接应用于加氢改质装置的活性恢复过程中,避免额外的投资并且按照要求进行了催化剂的逐步“超前复活”,稳定了催化剂活性,最大限度的利用装置的现有流程对“生病”的改质催化剂进行治愈,解决了催化剂活性不高的根本问题,达到了资源合理利用的目的,同时具有节省能源、不需做任何改造、工艺流程简单、操作便利、环保低碳等优点。

[0016] 此外由于本发明方法对于催化剂的活性恢复效果良好,过程充分,工艺条件适宜,选用方式简单,通过分段过程可以进一步的加速催化剂的活性稳定,使得生产的过程更精细化及标准化,降低了企业装置副产品的生产,创造了较高的经济效益,使得催化剂进入稳定状态的步骤更加简便,过程更加平稳,为灵活生产奠定了基础。

### 具体实施方式

[0017] 下面结合实施例及比较例来进一步说明本发明一种低活性加氢改质催化剂活性恢复方法的作用及效果。下述实施例及比较例中采用原料油的性质见表1,其中所提及的转化率均对应为<175℃馏分的质量收率,使用的催化剂主要物化性质见表2,仅实施例5使用催化剂B,其余实施例及比较例均使用催化剂A,实施例及比较例中均含有加氢精制过程,没有特殊提及时,所述的提高反应温度均指加氢改质段。比较例与实施例寿命评估采用的为平均温度与装置限制使用温度(此处选择使用限制温度为410℃)的差值,可以较好的反应运行情况,差值越接近越说明寿命越短。

[0018] 表1 原料油主要性质

| 项目                   | 原料油     |
|----------------------|---------|
| 类型                   | 混合柴油    |
| 密度/g·cm <sup>3</sup> | 0.8894  |
| 馏程/℃                 | 206~377 |
| S, m%                | 0.48    |
| N/μg·g <sup>-1</sup> | 565     |

表2 催化剂主要性质

| 项目         | A       | B       |
|------------|---------|---------|
| 化学组成       | Mo-Ni   | Mo-Ni   |
| 物理性质       |         |         |
| 外观形状       | 圆柱条     | 圆柱条     |
| 压碎强度, N/cm | >160    | >150    |
| 颗粒直径, mm   | 1.5~1.7 | 1.4~1.6 |

#### 实施例1

向低活性加氢改质催化剂床层中通入经过加氢精制处理后的原料油,加氢精制处理后的原料油氮含量为~10ppm,所述低活性加氢改质催化剂中按重量含量计含有60%的Y分子筛,0.3%的氮元素,提高反应温度至355℃,进行温度调整,控制转化率恒定为15%,稳定36小时;继续调整反应温度,控制转化率恒定为25%,稳定36小时;继续调整反应温度,控制转化率恒定为35%,稳定36小时;继续调整反应温度,控制转化率恒定为45%,稳定36小时;恢复过程结束,调整工艺条件进入正常生产,其控制的转化深度与比较例1相同。

#### [0019] 实施例2

向低活性加氢改质催化剂床层中通入经过加氢精制处理后的原料油,加氢精制处理后的原料油氮含量为~10ppm,所述低活性加氢改质催化剂中按重量含量计含有60%的Y分子筛,0.3%的氮元素,提高反应温度至355℃,进行温度调整,控制转化率恒定为18%,稳定36小时;继续调整反应温度,控制转化率恒定为28%,稳定36小时;继续调整反应温度,控制转化率恒定为38%,稳定36小时;继续调整反应温度,控制转化率恒定为48%,稳定36小时;恢复过程结束,调整工艺条件进入正常生产,其控制的转化深度与比较例2相同。

#### [0020] 实施例3

向低活性加氢改质催化剂床层中通入经过加氢精制处理后的原料油,加氢精制处理后的原料油氮含量为~10ppm,所述低活性加氢改质催化剂中按重量含量计含有60%的Y分子筛,0.33%的氮元素,提高反应温度至355℃,进行温度调整,控制转化率恒定为12%,稳定24小时;继续调整反应温度,控制转化率恒定为25%,稳定24小时;继续调整反应温度,控制转化率恒定为37%,稳定24小时;继续调整反应温度,控制转化率恒定为47%,稳定24小时;恢复过程结束,调整工艺条件进入正常生产,其控制的转化深度与比较例1相同。

#### [0021] 实施例4

向低活性加氢改质催化剂床层中通入经过加氢精制处理后的原料油,加氢精制处理后的原料油氮含量为~10ppm,所述低活性加氢改质催化剂中按重量含量计含有60%的Y分子筛,0.38%的氮元素,提高反应温度至355℃,进行温度调整,控制转化率恒定为18%,稳定36小时;继续调整反应温度,控制转化率恒定为23%,稳定48小时;继续调整反应温度,控制转化率恒定为34%,稳定24小时;继续调整反应温度,控制转化率恒定为43%,稳定48小时;恢复过程结束,调整工艺条件进入正常生产,其控制的转化深度与比较例1相同。

#### [0022] 实施例5

向低活性加氢改质催化剂床层中通入经过加氢精制处理后的原料油,加氢精制处理后的原料油氮含量为~10ppm,所述低活性加氢改质催化剂中按重量含量计含有70%的Y分子筛,0.40%的氮元素,提高反应温度至355℃,进行温度调整,控制转化率恒定为15%,稳定36

小时；继续调整反应温度，控制转化率恒定为25%，稳定24小时；继续调整反应温度，控制转化率恒定为35%，稳定48小时；继续调整反应温度，控制转化率恒定为45%，稳定24小时；恢复过程结束，调整工艺条件进入正常生产，其控制的转化深度与比较例1相同。

[0023] 比较例1

向低活性加氢改质催化剂床层中通入经过加氢精制处理后的原料油，加氢精制处理后的原料油氮含量为~10ppm，所述低活性加氢改质催化剂中按重量含量计含有60%的Y分子筛，0.38%的氮元素，没有按照本发明方法进行分段恢复的操作，而是按照直接提高反应温度的方式(约3℃/h)恢复活性并进入正常生产。

[0024] 比较例2

向低活性加氢改质催化剂床层中通入经过加氢精制处理后的原料油，加氢精制处理后的原料油氮含量为~10ppm，所述低活性加氢改质催化剂中按重量含量计含有60%的Y分子筛，0.38%的氮元素，没有按照本发明方法进行分段恢复的操作，而是按照直接提高反应温度的方式(约3℃/h)恢复活性并进入正常生产，但其控制的转化率要高于比较例1。

[0025] 将上述实施例与比较例的调整后正常生产时的反应效果进行对比，结果如下：

|         | 实施例  |      |      |      |      | 比较例  |      |
|---------|------|------|------|------|------|------|------|
|         | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 1    | 2    |
| 平均温度, ℃ | 372  | 382  | 373  | 373  | 372  | 383  | 391  |
| 转化率, %  | 31.8 | 39.1 | 32.0 | 32.1 | 38.1 | 32.1 | 39.0 |
| 寿命评估, ℃ | 38   | 28   | 37   | 37   | 38   | 27   | 19   |

从比较例和实施例的寿命评估可以看出，采用本发明方法进行活性恢复的催化剂，与未采用的相比，在达到相同转化深度的条件下，反应温度减少了~10℃，这不仅降低了装置的造气率，提高了经济效益，最大优点在于高活性低温度的催化剂可以极大幅度的延长装置的运行寿命，提升装置的利用率，此外还能优化精制及裂化段的温度匹配。

[0026] 以上的实施例及比较例可以看出，该方法的最大特点是，针对现行的氮中毒催化剂，如因为生产平衡调整造成加氢改质类装置改质催化剂活性损失的问题，尤其是对于生产效益要求高的企业，利用现有的流程及物料改良，配合氮化物的分段解析进行改质剂的活性提升处理，由此可以彻底的解决改质催化剂中毒、活性降低的问题，极大的增强了装置的可操作性以及灵活性并降低了反应温度，提高了液体收率，优化了产品分布，降低了能量消耗，延长了运行周期，消除了催化剂床层中毒带来的隐患，节约投资，在人力、物力上都有很大的优势。