



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103074102 A

(43) 申请公布日 2013. 05. 01

(21) 申请号 201110326866. 8

(22) 申请日 2011. 10. 25

(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石油化  
工科学研究院

(72) 发明人 丁石 高晓冬 王哲 陈若雷

郭润海 王子文 刘学芬

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公  
司 72001

代理人 王景朝 庞立志

(51) Int. Cl.

C10G 65/02(2006. 01)

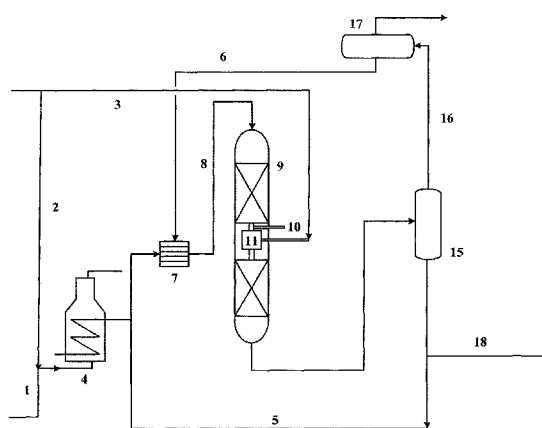
权利要求书1页 说明书10页 附图1页

## (54) 发明名称

一种连续液相烃油加氢处理方法

## (57) 摘要

一种连续液相烃油加氢处理方法, 反应器内  
有多个催化剂床层, 床层之间设置有混合器, 能够  
将反应器内物流与氢气进行混合。反应器的多个  
混合器并不同时使用, 而是根据所加工原料油的  
性质与产品的要求, 选择向不同的混合器内通入  
氢气进行混合。同现有的两相加氢工艺相比, 本发  
明对原料油的适应性更强, 能够在保证整个反应  
器内的加氢反应具有较高的反应速率和催化剂稳  
定性, 同时烃油与氢气的混合次数达到最少, 从而  
降低了加工成本。



1. 一种连续液相烃油加氢处理方法,其特征在于,反应器内设置  $n$  个催化剂床层,相邻催化剂床层之间设置有混合器,在混合器内,反应器内物流与外来的氢气进行混合,反应器的  $n-1$  个混合器并不同时使用,而是根据反应器内物流中氢气的浓度,选择在不同的混合器内与通入的氢气进行混合,其中  $2 \leq n \leq 10$ 。

2. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,当反应器内物流中氢气的浓度大于  $5 \times 10^{-4} \text{gH}_2/\text{g}$  时,其不需要与外来通入的氢气在混合器内进行混合。

3. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 在进入反应器前在压力恒定的环境中将原料油、反应器流出物和氢气进行混合,将混合后的物质引入装有加氢催化剂的反应器;

(2) 步骤 (1) 所述的反应器内有  $n$  个催化剂床层,沿着反应器物流方向,依次为第 1 个、第 2 个... 第  $n$  个催化剂床层,在相邻催化剂床层之间设置有  $n-1$  个混合器,沿着反应物流方向,依次为第 1 个、第 2 个... 第  $n-1$  个混合器,在第 1 个到第  $n-1$  个催化剂床层底部设置采样口,可抽取催化剂床层出口处的部分反应器内物流,进行氢气浓度测定,

(3) 当测定步骤 (2) 所抽出第  $m$  层催化剂床层出口处的反应器内物流中氢气的浓度处于  $2 \times 10^{-4} \text{gH}_2/\text{g} \sim 5 \times 10^{-4} \text{gH}_2/\text{g}$ , 则将该反应器内物流在第  $m$  个混合器内与氢气进行混合,其中  $1 \leq m < n$ ,

(4) 当测定步骤 (2) 所抽出第  $m$  层催化剂床层出口处的反应器内物流中氢气的浓度小于  $2 \times 10^{-4} \text{gH}_2/\text{g}$ , 则将该反应器内物流在第  $m-1$  个混合器内与氢气进行混合,

(5) 当测定步骤 (2) 所抽出第  $m$  层催化剂床层出口处的反应器内物流中氢气的浓度大于  $5 \times 10^{-4} \text{gH}_2/\text{g}$  时,该反应器内物流不需要与氢气混合,则直接流向第  $m+1$  个催化剂床层。

4. 按照权利要求 1 或 2 或 3 所述的方法,其特征在于,反应器底部流出物进入高压分离器进行气液分离,得到第一气相和第一液相,所得的第一气相经过换热后,得到第二气相和第二液相,其中第二气相排放,第二液相可作为反应器流出物与原料和氢气进行混合;第一液相部分作为反应器排出物与原料和氢气进行混合,剩余部分经过换热后作为产品出装置。

5. 按照权利要求 1 或 2 或 3 所述的方法,其特征在于,反应条件为:反应温度  $250 \sim 450^\circ\text{C}$ ,系统压力  $1.0 \sim 18.0 \text{MPa}$ ,液时体积空速  $0.1 \sim 9.0 \text{h}^{-1}$ 。

6. 按照权利要求 1 或 2 或 3 所述的方法,其特征在于,反应条件为:反应温度  $280 \sim 430^\circ\text{C}$ ,系统压力  $3.0 \sim 15.0 \text{MPa}$ ,液时体积空速  $0.3 \sim 6.0 \text{h}^{-1}$ 。

7. 按照权利要求 3 所述的方法,其特征在于,循环的反应器流出物:原料油进料 =  $1 : 1 \sim 10 : 1$ 。

8. 按照权利要求 3 所述的方法,其特征在于,循环的反应器流出物:原料油进料 =  $1 : 1 \sim 3 : 1$ 。

9. 按照权利要求 3 所述的方法,其特征在于,所述的原料油选自于直馏柴油、催化裂化柴油、焦化柴油、减粘柴油、减压瓦斯油中的一种或几种。

10. 按照权利要求 3 所述的方法,其特征在于,原料油、反应器流出物和氢气的混和物从反应器底部进入。

## 一种连续液相烃油加氢处理方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于在氢气存在的情况下烃油的处理方法,更具体地说,是一种无氢气循环的烃油加氢处理方法。

### 背景技术

[0002] 随着世界范围环保要求的日益严格,人们对石油产品质量的要求也越来越苛刻。欧盟国家从 2009 年开始实施了欧 V 排放标准,美国、日本等发达国家也颁布了各自的汽、柴油产品指标。中国也从 2010 年开始实施了相当于欧 III 排放标准的国 III 标准,在北京、上海已经开始实施相当于欧 IV 排放标准的地方汽、柴油产品指标。

[0003] 目前生产满足欧 IV、欧 V 排放标准的汽、柴油采用的加氢处理技术大都是滴流床加氢反应器,即反应器内的气相为连续相,液相被气相空间所包围以液滴或液膜的形式存在。研究表明,在滴流床反应器中,氢气从气相扩散并溶解到油中的速度是整个加氢反应的控制步骤。传统的滴流床反应采用较高的氢油比的原因之一就是强化气液传质,加速氢气的溶解,从而提高加氢脱硫、脱氮反应的反应速率。另外,加氢反应是一个强放热反应,为了维持催化剂床层温度,需要利用大量的过量氢通过催化剂床层带走反应产生的热量。因此,传统的滴流床加氢工艺反应物中氢气和原料油的初始体积比较大(标准状态氢油体积比一般为化学氢耗量的 4~8 倍)。这些没有参与化学反应的过量的氢气需要不断地循环使用,这就造成加氢精制装置的投资费用和操作成本大幅度提高。

[0004] 为了解决氢气大量循环的问题,各专利商开始考虑利用烃油作为溶氢介质为加氢过程供氢。US4857168 公开了重馏分油的加氢裂化方法。该方法采用稀释剂和氢气两者来给裂化过程供应氢。稀释剂的添加将限制焦炭在催化剂上的形成,并且可以基本上或者完全消除焦炭的形成。但是稀释剂需要不断地再生,再生需要在另一个含有催化剂的反应器内进行。

[0005] US6123835 公开了两相加氢处理方法。该工艺将原料油、稀释剂和氢气充分混合,使得原料油和稀释剂均与混合,并且氢气充分溶解于原料油和稀释剂的混合溶液。然后进行气液分离,使液相部分进入反应器,发生加氢反应。反应器出口的烃油分为两部分,部分作为稀释剂与原料油混合,部分进入后续单元,两者的比值称为循环比,该工艺的循环比为 1:1~2.5:1。该方法无需氢气循环,避免了循环氢压缩机的使用。但由于原料油和稀释剂的溶氢能力有限,对于处理化学氢耗较大的原料油存在困难。

[0006] US6428686、US6881326、US7291257 和 US7569136 对 US6123835 的内容进行了补充,这些专利指出可以从反应器中部将烃油抽出,与氢气充分混合后将烃油返回反应器继续反应;或者在反应器内部增加气液混合装置,烃油与氢气在该装置内充分混合后,再让烃油进入催化剂床层继续反应。这一设计使得原料油和稀释剂能够多次与氢气充分混合,烃油能够溶解更多的氢气,该工艺可以处理化学氢耗较大的原料油,拓宽了该工艺的应用范围。但这些专利中没有明确的指出烃油与氢气混合的位置,混合位置选择不恰当可能导致混合次数过多、产品质量下降或者催化剂失活。

[0007] US2009/0321310A1 公开了没有气体循环压缩机的三相加氢处理方法。该方法采用两反应器串联操作,原料油与一反出口的部分烃油以及二反尾部的高压分离罐分离得到的富氢气体进行混合,混合后的烃油进入一反进行加氢反应。一反出口烃油部分循环与原料油混合,另一部分烃油与新氢一同进入二反,二反为气液固三相共存的滴流床反应器,在该反应器内烃油深度加氢得到产品。该方法与传统的滴流床工艺相比无需循环氢压缩机,节省了投资;与纯粹的两相加氢相比,采用滴流床作为二反进行深度加氢,解决了硫化氢溶解于烃油中,不利于脱硫反应进行的问题。但该工艺存在烃油溶氢能力有限的问题,对于处理化学氢耗较大的原料油存在困难。

## 发明内容

[0008] 现有技术是将氢气、烃油和反应器流出物在反应器外混合后进入反应器,依靠烃油和反应器流出物中溶解的氢气维持加氢反应的进行。反应器流出物部分循环,这部分流出物不仅可以溶解氢气供给加氢反应,还可以带走加氢过程产生的热量,避免催化剂床层温升过大。从这一角度来考虑,反应器流出物的循环量越大,越有利于加氢反应的进行。然而在实际生产过程中,受能耗等因素制约,反应器流出物循环量不宜过大,一般为原料油进料量的 1~5 倍,更优的是 1.5~2.5 倍。对于化学氢耗较大的烃油加氢过程,烃油中溶解的氢气不足以供给加氢反应所需,导致加氢深度不够甚至造成催化剂失活。

[0009] 现有技术为解决这一矛盾,在反应器中段将烃油抽出与氢气混合或者在反应器内部加混合器进行烃油和氢气的混合,使得烃油与氢气能够多次混合,增大了烃油携带氢气的总量。但是,这些现有技术中没有对烃油与氢气的混合位置进行考察。混合位置选择不恰当将导致混合次数过多、产品质量下降或者催化剂失活。

[0010] 本发明的目的是提供一种与常规滴流床加氢方法相比,可取消氢气循环压缩机实现烃油的加氢处理,该方法可以在较低反应器流出物循环的条件下,实现不同原料油的加氢处理。

[0011] 本发明提供的方法包括:

[0012] 反应器内设置  $n$  个催化剂床层,相邻催化剂床层之间设置有混合器,在混合器内,反应器内物流与外来的氢气进行混合,反应器的  $n-1$  个混合器并不同时使用,而是根据反应器内物流中氢气的浓度,选择在不同的混合器内与通入的氢气进行混合,其中  $2 \leq n \leq 10$ 。

[0013] 当反应器内物流中氢气的浓度大于  $5 \times 10^{-4} \text{gH}_2/\text{g}$  时,其不需要与外来通入的氢气在混合器内进行混合。只有当反应器内物流中氢气的浓度低于一定程度才需要通过混合器。在保持高加氢反应速率和好的催化剂稳定性的情况下,使得反应器内物流与氢气的混合次数达到最少,从而压降低,能耗低,降低了加工成本。

[0014] 在本发明优选的一个实施方案中,包括如下步骤:

[0015] (1) 在进入反应器前在压力恒定的环境中将原料油、反应器流出物和氢气进行混合,将混合后的物质引入装有加氢催化剂的反应器;

[0016] (2) 步骤 (1) 所述的反应器内有  $n$  个催化剂床层,沿着反应器物流方向,依次为第 1 个、第 2 个... 第  $n$  个催化剂床层,在相邻催化剂床层之间设置有  $n-1$  个混合器,沿着反应物流方向,依次为第 1 个、第 2 个... 第  $n-1$  个混合器,在第 1 个到第  $n-1$  个催化剂床层底

部设置采样口,可抽取催化剂床层出口处的部分反应器内物流,进行氢气浓度测定,

[0017] (3) 当测定步骤(2)所抽出第  $m$  层催化剂床层出口处的反应器内物流中氢气的浓度处于  $2 \times 10^{-4} \text{gH}_2/\text{g} \sim 5 \times 10^{-4} \text{gH}_2/\text{g}$ , 则将该反应器内物流在第  $m$  个混合器内与氢气进行混合, 其中  $1 \leq m < n$ ,

[0018] (4) 当测定步骤(2)所抽出第  $m$  层催化剂床层出口处的反应器内物流中氢气的浓度小于  $2 \times 10^{-4} \text{gH}_2/\text{g}$ , 则将该反应器内物流在第  $m-1$  个混合器内与氢气进行混合,

[0019] (5) 当测定步骤(2)所抽出第  $m$  层催化剂床层出口处的反应器内物流中氢气的浓度大于  $5 \times 10^{-4} \text{gH}_2/\text{g}$  时, 该反应器内物流不需要与氢气混合, 则直接流向第  $m+1$  个催化剂床层。

[0020] 采用本发明提供的方法, 不需要循环压缩机, 根据烃油中氢气的浓度, 控制烃油和氢气混合位置, 能够在较低反应器流出物循环的条件下, 处理直馏柴油或劣质二次加工柴油。本发明同传统的滴流床工艺相比, 不需要循环压缩机, 设备投资及操作费用均较低。同现有的两相加氢工艺相比, 对原料油的适应性更强, 能够在保证整个反应器内的加氢反应具有较高的反应速率和催化剂稳定性, 同时烃油与氢气的混合次数达到最少, 从而降低了加工成本。

#### 附图说明

[0021] 附图是本发明提供的液相加氢处理方法示意图。

#### 具体实施方式

[0022] 本发明将原料油、反应器流出物和氢气充分混合, 溶解了氢气的混合物进入反应器。整个反应器设有多个床层, 床层之间有混合器, 能够将混合物与氢气进行混合, 每个床层底部设有采样口, 能够测定该床层出口处反应器内物流中氢气的浓度。反应器内的多个混合器在实际生产过程中并不一定同时使用, 而是根据所加工原料油的性质与产品的要求, 反应器内物流选择在不同的混合器内与外来通入的氢气进行混合, 本发明的具体实施方式如下:

[0023] 在步骤(1)中, 在进入反应器前在压力恒定的环境中将原料油、反应器流出物和氢气进行混合, 将混合后的物质引入装有加氢催化剂的反应器。

[0024] 在步骤(2)中, 根据原料油组成性质和对产品的不同质量要求, 可将加氢催化剂分为  $n$  个床层, 沿着反应器物流方向, 依次为第 1 个、第 2 个... 第  $n$  个催化剂床层, 在相邻催化剂床层之间设置有  $n-1$  个混合器, 沿着反应物流方向, 依次为第 1 个、第 2 个... 第  $n-1$  个混合器, 在第 1 个到第  $n-1$  个催化剂床层底部设置采样口, 可抽取催化剂床层出口处的部分反应器内物流, 进行氢气浓度测定。测定的是步骤(1)所述的混合物质和上述混合物质发生化学反应后生成物的液相部分中氢气的浓度。

[0025] (3) 当测定步骤(2)所抽出第  $m$  层催化剂床层出口处的反应器内物流中氢气的浓度处于  $2 \times 10^{-4} \text{gH}_2/\text{g} \sim 5 \times 10^{-4} \text{gH}_2/\text{g}$ , 则将该反应器内物流在第  $m$  个混合器内与氢气进行混合, 即在最邻近采样口的混合器内混合, 其中  $1 \leq m < n$ ,

[0026] (4) 当测定步骤(2)所抽出第  $m$  层催化剂床层出口处的反应器内物流中氢气的浓度小于  $2 \times 10^{-4} \text{gH}_2/\text{g}$ , 则将该反应器内物流在第  $m-1$  个混合器内与氢气进行混合, 即在最邻

近采样口的混合器上游的相邻混合器处进行混合。

[0027] (5) 当测定步骤 (2) 所抽出第  $m$  层催化剂床层出口处的反应器内物流中氢气的浓度大于  $5 \times 10^{-4} \text{gH}_2/\text{g}$  时, 该反应器内物流不需要与氢气混合, 则直接流向第  $m+1$  个催化剂床层。不通过混合器而经过旁路进入下一床层。

[0028] 上述混合器的选用是根据反应器内物流中氢气的浓度来确定的。由于烃油的氢气饱和和溶解度较低, 当烃油中溶解氢气的浓度较大时, 烃油与氢气再次混合时受到饱和和溶解度的限制, 烃油中溶解氢气的浓度增幅很小, 不具有实际操作意义。然而, 烃油所溶解氢气的浓度较低时, 加氢反应速率缓慢, 当烃油所溶解氢气的浓度小于  $2 \times 10^{-4} \text{gH}_2/\text{g}$  时, 催化剂快速失活。通过研究可知, 在上述混合物以及反应生成物的液相中氢气的浓度为  $2 \times 10^{-4} \text{gH}_2/\text{g} \sim 5 \times 10^{-4} \text{gH}_2/\text{g}$  的范围内将其与氢气再次混合, 能够实现混合次数少、产品质量高和催化剂稳定性好。

[0029] 本发明适时地监控反应器内物流中的氢气的浓度, 当氢气的浓度在  $2 \times 10^{-4} \text{gH}_2/\text{g} \sim 5 \times 10^{-4} \text{gH}_2/\text{g}$  的范围内将反应器内物流与氢气的混合, 保证整个反应器内的加氢反应具有较高的反应速率和催化剂稳定性, 同时烃油与氢气的混合次数达到最少。本发明能够在较低反应器流出物循环的条件下, 实现不同原料油的加氢处理。

[0030] 原料油在加氢催化剂的作用下进行加氢脱硫、加氢脱氮、烯烃饱和、芳烃饱和以及裂化等反应。反应条件为: 反应温度  $250 \sim 450^\circ\text{C}$ , 优选  $280 \sim 430^\circ\text{C}$ , 系统压力  $1.0 \sim 18.0 \text{MPa}$ , 优选  $3.0 \sim 15.0 \text{MPa}$ , 液时体积空速  $0.1 \sim 9.0 \text{h}^{-1}$ , 优选  $0.3 \sim 6.0 \text{h}^{-1}$ , 循环的反应器流出物: 原料油进料 =  $1 : 1 \sim 10 : 1$ , 优选  $1 : 1 \sim 3 : 1$ 。

[0031] 所述的原料油选自于直馏柴油、催化裂化柴油、焦化柴油、减粘柴油、减压瓦斯油中的一种或几种。

[0032] 加氢催化剂为常规的具有加氢精制或加氢改质功能的催化剂, 可为负载型加氢催化剂, 也可为非负载型加氢催化剂。

[0033] 反应器底部流出物进入高压分离器进行气液分离, 得到第一气相和第一液相, 所得的第一气相经过换热后, 得到第二气相和第二液相, 其中第二气相排放, 第二液相可作为反应器流出物与原料和氢气进行混合; 第一液相部分作为反应器排出物与原料和氢气进行混合, 剩余部分经过换热后作为产品出装置。

[0034] 在本发明其中一个优选的实施方案中, 原料油、反应器流出物和氢气的混和物可从反应器底部进入。

[0035] 下面通过附图, 对本发明的方法予以进一步地说明, 但并不因此而限制本发明。

[0036] 如附图所示, 原料油经管线 1, 部分新氢经管线 2 与原料油混合, 经加热炉 4 加热, 然后与来自管线 5 的反应器流出物以及来自管线 6 的高分气冷凝液 (第二液相) 在混合器 7 中混合, 混合后的物质由管线 8 进入加氢反应器 9。在加氢反应器中原料油和氢气在加氢催化剂作用下发生反应, 反应器 9 内有两个催化剂床层, 在第一催化剂床层底部有采样口 10。通过采样口 10 取样分析反应器内物流中氢气浓度, 以判定反应器内物流是在混合器 11 内与来自管线 3 新氢混合, 还是不与氢气混合, 直接进入第二催化剂床层。反应后物流进入高压分离器 15 进行气液分离, 高压分离器顶部的气流 (第一气相) 由管线 16 进入冷凝器 17, 冷凝器底顶部气相物流 (第二气相) 作为废气排出, 下部的液相物流 (第二液相) 经管线 6 进入混合器 7。高压分离器底部液相物流 (第一液相) 部分通过管线 18 排出装置, 另

一部分经管线 5 进入混合器 7。

[0037] 下面的实施例将对本发明提供的方法,予以进一步的说明,但并不因此而限制本发明。

[0038] 实施例和对比例所用的负载型加氢精制催化剂的商品牌号为 RS-1000,所用的加氢裂化催化剂的商品牌号为 RHC-5,均为中国石化催化剂分公司生产。

[0039] 实施例 1

[0040] 以一种中东高硫直馏柴油馏分为原料油 1,原料油 1 与反应器流出物、氢气在 6.5MPa 的压力下混合,将混合后的物质引入装有负载型加氢精制催化剂的反应器,在此进行深度加氢脱硫反应,反应条件为:反应温度 355℃,反应器压力 6.4MPa,原料油液时体积空速  $1.5\text{h}^{-1}$ 。反应器均匀分为三个床层,在 2 床层出口处,测得反应器内物流中氢气浓度为  $5 \times 10^{-4}\text{gH}_2/\text{g}$ ,反应器内物流和外来通入的氢气进入 2 床层和 3 床层之间的第二混合器进行混合,混合后进入 3 床层继续进行反应,在 1 床层出口处测得反应器内物流中氢气的浓度大于  $5 \times 10^{-4}\text{gH}_2/\text{g}$ ,因此不需要在第一混合器内与氢气进行混合。本实施例反应器内物流与外来通入氢气混合的次数为 1 次。

[0041] 反应器流出物在高压分离器进行气液分离,经过高压分离器分离所得的气相部分经过换热后,将气相部分排放,冷凝下来的液相可作为反应器流出物与原料和氢气进行混合;高压分离器所得的液相一部分作为反应器排出物与原料和氢气进行混合,另一部分经过换热后作为产品出装置,两部分的质量比为 1 : 1。引出装置的反应生成物进入分馏系统,切割为石脑油馏分、优质柴油馏分。本实施例的原料油 1 主要性质如表 1 所示,反应条件及产品主要性质如表 2 所示。

[0042] 对比例 1

[0043] 原料油 1 与反应器流出物、氢气在 6.5MPa 的压力下混合,将混合后的物质引入装有加氢精制催化剂的反应器、进行深度加氢脱硫反应,反应条件同实施例 1。反应器均匀分为三个床层,反应器内物流与外来通入的氢气在 1 床层和 2 床层之间的第一混合器内进行混合,混合后的物料进入反应器内下一床层进行反应。测得 1 床层出口处反应器内物流中氢气的浓度为  $8 \times 10^{-4}\text{gH}_2/\text{g}$ 。本对比例反应器内物流与外来通入氢气混合的次数为 1 次。

[0044] 反应器流出物在高压分离器进行气液分离,经过高压分离器分离所得的气相部分经过换热后,将气相部分排放,冷凝下来的液相可作为反应器流出物与原料和氢气进行混合;高压分离器所得的液相一部分作为反应器排出物与原料和氢气进行混合,另一部分经过换热后作为产品出装置,两部分的质量比为 1 : 1。引出装置的反应生成物进入分馏系统,切割为石脑油馏分、优质柴油馏分。反应条件及产品主要性质如表 2 所示。

[0045] 表 1 原料油性质

[0046]

原料油	原料油 1	原料油 2	原料油 3
原料类型	直馏柴油	催化柴油	沙轻 VGO
密度 (20℃), $\text{g}/\text{cm}^3$	0.8321	0.8921	0.9098

硫含量, $\mu\text{g/g}$	9700	7700	18000
氮含量, $\mu\text{g/g}$	97	536	986
馏程 ASTM D-86, $^{\circ}\text{C}$			
IBP	188	177	255
10%	224	210	386
50%	277	267	443
90%	338	343	496
FBP	365	374	550

[0047] 表 2

[0048]

工艺条件		
反应器压力, MPa	6.4	
反应温度, $^{\circ}\text{C}$	355	
液时体积空速, $\text{h}^{-1}$	1.5	
反应器内物流与氢气混合点处, 反应器内物流中氢气的浓度	$5 \times 10^{-4} \text{gH}_2/\text{g}$	$8 \times 10^{-4} \text{gH}_2/\text{g}$
产品性质	实施例 1	对比例 1
硫含量, $\mu\text{g/g}$	9	38
氮含量, $\mu\text{g/g}$	0.2	0.9
相对脱硫活性, %	259	100
相对脱氮活性, %	274	100

[0049] 从表 1 可以看出, 原料油 1 为一种高硫直馏柴油馏分, 硫含量为  $9700 \mu\text{g/g}$ , 氮含量为  $97 \mu\text{g/g}$ 。从表 2 可以看出, 采用实施例 1 的方法, 产品的硫含量为  $9 \mu\text{g/g}$ , 硫含量满足欧 V 柴油排放标准, 可作为优质的清洁柴油调和组分。在相同的工艺条件下采用对比例 1 的加氢技术, 得到的产品的硫含量为  $38 \mu\text{g/g}$ 。以对比例 1 的脱硫、脱氮活性作为 100, 计算得到实施例 1 的相对脱硫活性、相对脱氮活性分别为 259 及 274。本发明的提供的方法 (实施例 1) 对反应器内物流与氢气再混合的位置加以控制, 而现有的加氢技术 (对比例 1) 对反应器内物流与氢气再混合的位置不控制。对比两者可以发现, 在相同混氢次数的条件下, 采用本发明的提供的方法可以得到硫含量、氮含量更低的符合清洁柴油标准的产品。

[0050] 实施例 2



[0051] 一种二次加工催化裂化柴油馏分为原料油 2, 原料油 2 与反应器流出物、氢气在 8.2MPa 的压力下混合, 将混合后的物质引入装有负载型加氢精制催化剂的反应器中进行深度加氢脱硫反应, 反应条件为: 反应温度 370℃, 反应器压力 8.0MPa, 原料油液时体积空速  $1.5\text{h}^{-1}$ 。反应器均匀分为五个床层, 在 1 床层出口处测得反应器内物流中氢气浓度为  $3 \times 10^{-4}\text{gH}_2/\text{g}$ , 反应器内物流和氢气在第一混合器内进行混合, 混合后进入 2 床层进行反应; 在 3 床层出口处测得反应器内物流中氢气浓度为  $3 \times 10^{-4}\text{gH}_2/\text{g}$ , 反应器内物流和氢气在第三混合器内进行混合, 混合后进入反应器 4 床层进行反应, 整个过程需混合 2 次。

[0052] 反应器流出物在高压分离器进行气液分离, 经过高压分离器分离所得的气相部分经过换热后, 将气相部分排放, 冷凝下来的液相可作为反应器流出物与原料和氢气进行混合; 高压分离器所得的液相一部分作为反应器排出物与原料和氢气进行混合, 另一部分经过换热后作为产品出装置, 两部分的质量比为 1.5 : 1。引出装置的反应生成物进入分馏系统, 切割为石脑油馏分、优质柴油馏分。本实施例的原料油 2 主要性质如表 1 所示, 反应条件及产品主要性质如表 3 所示。

[0053] 对比例 2a

[0054] 将原料油 2 与反应器流出物、氢气在 8.2MPa 的压力下混合, 将混合后的物质引入装有负载型加氢精制催化剂的反应器中进行深度加氢脱硫反应, 反应条件与实施例 2 相同。反应器均匀分为五个床层, 在 2 床层出口处测得反应器内物流氢气浓度为  $1 \times 10^{-4}\text{gH}_2/\text{g}$ , 反应器内物流和氢气进入第二混合器进行混合, 混合后进入 3 床层进行反应; 在 3 床层出口处测得反应器内物流氢气浓度为  $6 \times 10^{-4}\text{gH}_2/\text{g}$ , 反应器内物流和氢气进入第三混合器进行混合, 混合后进入 4 床层进行反应, 整个过程需混合 2 次。

[0055] 反应器流出物在高压分离器进行气液分离, 经过高压分离器分离所得的气相部分经过换热后, 将气相部分排放, 冷凝下来的液相可作为反应器流出物与原料和氢气进行混合; 高压分离器所得的液相一部分作为反应器排出物与原料和氢气进行混合, 另一部分经过换热后作为产品出装置, 两部分的质量比为 1.5 : 1。引出装置的反应生成物进入分馏系统, 切割为石脑油馏分、优质柴油馏分。本对比例的原料油主要性质如表 1 所示, 反应条件及产品主要性质如表 3 所示。

[0056] 对比例 2b

[0057] 将原料油 2 与反应器流出物、氢气在 8.2MPa 的压力下混合, 将混合后的物质引入装有负载型加氢精制催化剂的反应器中进行深度加氢脱硫反应, 反应条件与实施例 2 相同。反应器均匀分为五个床层, 在 1 床层出口处测得反应器内物流中氢气浓度为  $3 \times 10^{-4}\text{gH}_2/\text{g}$ , 反应器内物流和氢气在第一混合器进行混合, 混合后进入 2 床层进行反应; 在 2 床层出口处测得反应器内物流中氢气浓度为  $7.5 \times 10^{-4}\text{gH}_2/\text{g}$ , 反应器内物流和氢气进入第二混合器进行混合, 混合后进入反应器内 3 床层进行反应, 在 4 床层出口处测得反应器内物流中氢气浓度为  $2 \times 10^{-4}\text{gH}_2/\text{g}$ , 反应器内物流和氢气进入第四混合器进行混合, 混合后进入反应器内 5 床层进行反应, 整个过程需混合 3 次。

[0058] 反应器流出物在高压分离器进行气液分离, 经过高压分离器分离所得的气相部分经过换热后, 将气相部分排放, 冷凝下来的液相可作为反应器流出物与原料和氢气进行混合; 高压分离器所得的液相一部分作为反应器排出物与原料和氢气进行混合, 另一部分经过换热后作为产品出装置, 两部分的质量比为 1.5 : 1。引出装置的反应生成物进入分馏系

统,切割为石脑油馏分、优质柴油馏分。本对比例的原料油主要性质如表 1 所示,反应条件及产品主要性质如表 3 所示。

[0059] 表 3

[0060]

工艺条件			
反应器压力, MPa	8.0		
反应温度, °C	370		
液时体积空速, h <sup>-1</sup>	1.5		
烃油与氢气混合点 1, 烃油中溶解氢气的量	3×10 <sup>-4</sup> g <sub>H2</sub> /g	1×10 <sup>-4</sup> g <sub>H2</sub> /g	3×10 <sup>-4</sup> g <sub>H2</sub> /g
烃油与氢气混合点 2, 烃油中溶解氢气的量	3×10 <sup>-4</sup> g <sub>H2</sub> /g	6×10 <sup>-4</sup> g <sub>H2</sub> /g	7.5×10 <sup>-4</sup> g <sub>H2</sub> /g
烃油与氢气混合点 3, 烃油中溶解氢气的量	不需要	不需要	2×10 <sup>-3</sup> g <sub>H2</sub> /g
产品性质	实施例 2	对比例 2a	对比例 2b
混合次数	2	2	3
硫含量, μg/g	45	103	42
氮含量, μg/g	5.5	6.9	5.4
相对脱硫活性, %	175	100	183
相对脱氮活性, %	119	100	121

[0061]

[0062] 从表 1 可以看出,原料油 2 为一种催化裂化柴油馏分,硫含量为 7700 μg/g,氮含量为 536 μg/g。从表 3 可以看出,采用实施例 2 的方法,产品的硫含量为 45 μg/g,硫含量满足欧 IV 柴油排放标准,可作为优质的清洁柴油调和组分。在相同的工艺条件下采用对比例 2a 的方法,得到的产品的硫含量为 103 μg/g。在相同的工艺条件下采用对比例 2b 的方法,增加一次混氢,得到的产品的硫含量为 42 μg/g。以对比例 2a 的脱硫、脱氮活性作为 100,计算得到实施例 2 的相对脱硫活性、相对脱氮活性分别为 175 及 119,对比例 2b 的相对脱硫活性、相对脱氮活性分别为 183 及 121。本发明所提供的方法对反应器内物流与氢气再混合的位置加以控制,而现有的方法对反应器内物流与氢气再混合的位置和次数不进行控制。对比三者可以发现,在相同混氢次数的条件下,采用本发明的加氢技术可以得到硫含量、氮含量更低的符合清洁柴油标准的产品;或者在达到相同清洁柴油标准的产品时,采用本发明混氢次数更少。

[0063] 实施例 3

[0064] 以一种沙特轻质 VGO 为原料油 3,原料油 3 与反应器流出物、氢气在 15MPa 的压力

下混合,将混合后的物质引入装有加氢催化剂的反应器。第一反应器装填负载型加氢精制催化剂,第二反应器装填负载型加氢裂化催化剂。反应条件为:第一反应器温度 380℃,第二反应器温度 395℃,反应器压力 14.5MPa,原料油液时体积空速  $1.2\text{h}^{-1}$ 。每个反应器按照 1.5 : 2 : 1.5 : 2 : 3 的装填比例分为五个床层,在第一反应器的 2 床层出口处测得反应器内物流中氢气浓度为  $4.0 \times 10^{-4}\text{gH}_2/\text{g}$ ,反应器内物流与氢气在第二混合器进行混合,混合后进入第一反应器 3 床层进行反应,在第一反应器 1 床层、3 床层、4 床层出口处测得反应器内物流中氢气的浓度大于  $5 \times 10^{-4}\text{gH}_2/\text{g}$ ,因此不需要在混合器内与氢气进行混合。在第二反应器的 2 床层出口处测得反应器内物流中氢气浓度为  $3.0 \times 10^{-4}\text{gH}_2/\text{g}$ ,反应器内物流和氢气在第二混合器进行混合,混合后进入第二反应器内 3 床层进行反应。在第二反应器 1 床层、3 床层、4 床层出口处测得反应器内物流中氢气的浓度大于  $5 \times 10^{-4}\text{gH}_2/\text{g}$ ,因此不需要在混合器内与氢气进行混合。

[0065] 反应器流出物在高压分离器进行气液分离,经过高压分离器分离所得的气相部分经过换热后,将气相部分排放,冷凝下来的液相可作为反应器流出物与原料和氢气进行混合;高压分离器所得的液相一部分作为反应器排出物与原料和氢气进行混合,另一部分经过换热后作为产品出装置,两部分的质量比为 3 : 1。引出装置的反应生成物进入分馏系统,切割为石脑油馏分、优质柴油馏分。本实施例的原料油 3 主要性质如表 1 所示,反应条件及产品主要性质如表 4 所示。

[0066] 对比例 3

[0067] 原料油 3 与反应器流出物、氢气在 15MPa 的压力下混合,将混合后的物质引入装有加氢催化剂的反应器。第一反应器装填负载型加氢精制催化剂,第二反应器装填负载型加氢裂化催化剂。反应条件与实施例 3 相同。每个反应器按照 1.5 : 2 : 1.5 : 2 : 3 的装填比例分为五个床层,在第一反应器,反应器内物流和氢气在 3 床层和 4 床层之间的第三混合器内进行混合,测得 3 床层出口处反应器内物流中氢气浓度为  $1.3 \times 10^{-4}\text{gH}_2/\text{g}$ ,混合后进入第一反应器 4 床层进行反应;在第二反应器,反应器内物流和氢气在在 3 床层和 4 床层之间的第三混合器内进行混合,测得 3 床层出口处反应器内物流中氢气浓度为  $0.8 \times 10^{-4}\text{gH}_2/\text{g}$ ,混合后进入第二反应器内 4 床层进行反应。

[0068] 反应器流出物在高压分离器进行气液分离,经过高压分离器分离所得的气相部分经过换热后,将气相部分排放,冷凝下来的液相可作为反应器流出物与原料和氢气进行混合;高压分离器所得的液相一部分作为反应器排出物与原料和氢气进行混合,另一部分经过换热后作为产品出装置,两部分的质量比为 3 : 1。引出装置的反应生成物进入分馏系统,切割为石脑油馏分、优质柴油馏分。本对比例的原料油 3 主要性质如表 1 所示,反应条件及产品主要性质如表 4 所示。

[0069] 表 4

[0070]

工艺条件		
反应器压力, MPa	14.5	
反应温度, °C	380/395	
液时体积空速, h <sup>-1</sup>	1.2	
一反物流与氢气混合点处, 反应器内物流中氢气的浓度	4.0×10 <sup>-4</sup> gH <sub>2</sub> /g	1.3×10 <sup>-4</sup> gH <sub>2</sub> /g
二反物流与氢气混合点处, 反应器内物流中氢气的浓度	3.0×10 <sup>-4</sup> gH <sub>2</sub> /g	0.8×10 <sup>-4</sup> gH <sub>2</sub> /g
产品性质	实施例 3	对比例 3
>350°C 转化率	64.1	64.2
维持该转化率需补偿温度, °C		
反应初期	0	0
100 小时	0	1
300 小时	0.5	2.5
500 小时	1	3.5
1000 小时	1.5	6

[0071] 从表 1 可以看出, 原料油 3 为沙特轻质 VGO, 密度为 0.9098g/cm<sup>3</sup>, 硫含量为 18000 μg/g, 氮含量为 986 μg/g。从表 4 可以看出, 采用实施例 3 和对比例 3 的方法, 在反应初期两者 > 350°C 转化率相同。然而, 采用实施例 3 的方法, 维持该转化率运行 1000 小时, 需要补偿温度 1.5°C; 采用对比例 3 的方法, 维持该转化率运行 1000 小时, 需要补偿温度 6°C。这是因为对比例 3 中混合物中液相氢气浓度降低至 1×10<sup>-4</sup>gH<sub>2</sub>/g 才进行补氢, 过低的氢气浓度无法阻止烃油在催化剂表面积炭, 导致催化剂活性下降。可见, 采用本发明的加氢技术与现有的加氢技术相比, 可以在相同工艺条件、相同产品质量的前提下, 提高催化剂寿命。

