



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104927902 A

(43) 申请公布日 2015. 09. 23

(21) 申请号 201410108494. 5

(22) 申请日 2014. 03. 21

(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长岭分  
公司

湖南长岭石化科技开发有限公司

(72) 发明人 李华 刘建平 余喜春 贺晓军

李庆华 陈庆岭 江磊 刘呈立

曾志煜 杨清贫

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限

公司 11283

代理人 李婉婉 张苗

(51) Int. Cl.

C10G 49/00(2006. 01)

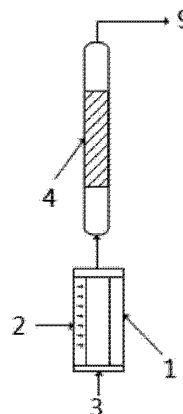
权利要求书1页 说明书11页 附图2页

(54) 发明名称

一种蜡油加氢处理方法

(57) 摘要

本发明提供了一种蜡油加氢处理方法,包括:将氢气通过平均孔径为纳米尺寸的孔送入蜡油原料中,得到含氢蜡油;将所述含氢蜡油送入管式反应器中,在液相加氢处理条件下与装填在所述管式反应器中的加氢催化剂接触。本发明即使以较低的氢油比并在较高的空速下,也能够有效地脱除蜡油中的硫和氮并使部分芳烃饱和,提高蜡油的氢碳原子比,从而获得优质的催化裂化装置原料。



1. 一种蜡油加氢处理方法,该方法包括:将氢气通过平均孔径为纳米尺寸的孔送入蜡油中,得到含氢蜡油;将所述含氢蜡油送入管式反应器中,在液相加氢处理条件下与装填在所述管式反应器中的加氢催化剂接触。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述平均孔径为纳米尺寸的孔的平均孔径为1-1000nm。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中,将氢气送入温度为330-420℃且压力为4-20MPa的蜡油中。

4. 根据权利要求1或3所述的方法,其中,氢气的送入量与所述蜡油的体积比为30-180。

5. 根据权利要求1-3中任意一项所述的方法,其中,将氢气通过一种气液混合器注入所述蜡油中,从而得到所述含氢蜡油,所述气液混合器包括至少一个用于容纳所述蜡油的液体通道和至少一个用于容纳所述氢气的气体通道,所述液体通道和所述气体通道之间通过一构件邻接,所述构件的至少部分为有孔区,所述有孔区具有所述平均孔径为纳米尺寸的孔,所述氢气通过所述平均孔径为纳米尺寸的孔被注入所述蜡油中。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中,所述构件为具有至少一个通道的管道,所述管道的管壁上具有通孔,所述通孔为平均孔径为纳米尺寸的孔;或者所述管道的通道的内壁和/或管道的外壁上附着有多孔膜,所述管道的管壁具有通孔,所述多孔膜上的孔为平均孔径为纳米尺寸的孔。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中,所述气液混合器还包括壳体,所述壳体具有气体入口、液体入口和液体出口,所述壳体的内部设置有至少一个所述管道,所述管道的外壁与所述壳体的内壁之间存在空间,所述管道上的通道作为所述液体通道,所述管道的外壁与所述壳体的内壁形成的空间作为所述气体通道,所述液体通道的两端分别与所述液体入口和所述液体出口连通,所述气体通道与所述气体入口连通。

8. 根据权利要求5所述的方法,其中,所述气液混合器设置在所述管式反应器的入口端。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述蜡油为直馏蜡油、焦化蜡油、减粘蜡油和脱沥青蜡油中的一种或多种。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述管式反应器的高径比为5-200:1。

11. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述液相加氢处理条件包括:温度为330-420℃,压力为4-20MPa,以及所述含氢蜡油的体积空速为0.5-5h<sup>-1</sup>。

## 一种蜡油加氢处理方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种蜡油加氢处理方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,随着石油资源的日益匮乏,原油重质化、劣质化趋势日趋严重,而随着经济的发展,对轻质油品的需求日趋增加,因此,重质油最大量轻质化、效益最大化成为炼油企业追求的目标。

[0003] 重质油加工处理的主要手段有加氢裂化、催化裂化和延迟焦化。加氢裂化由于投资较大,操作成本高,难以加工焦化蜡油和渣油限制了其应用,延迟焦化由于液体收率低,产品质量差等因素应用也受到了限制。催化裂化操作费用低,轻质油品收率高,汽油产品质量好,可加工蜡油和渣油等重劣质原料,从而得到了广泛的工艺应用。

[0004] 随着我国对汽柴油产品质量标准越来越严,如何解决催化裂化汽油硫含量高,催化裂化柴油硫和芳烃含量高、十六烷值低的问题成为近年来研究的热点。目前已开发了很多催化裂化催化剂、助剂和工艺技术,其中催化裂化原料预加氢技术成为解决催化汽油硫含量高有效手段。催化裂化原料预加氢不仅降低了硫、氮和芳烃含量,还有利于提高催化裂化转化率,增加催化裂化轻收,降低汽油硫含量,汽油烯烃和柴油十六烷值也有所改善。

[0005] 在直馏蜡油轻质化的各种方法中,蜡油加氢作为催化裂化原料的工艺是一条很好的工艺路线。蜡油经过加氢处理后脱除了大部分硫、氮杂质,并饱和部分芳烃,提高了氢含量,进而能够提高催化裂化的原料转化率,降低焦炭产率,提高催化裂化轻质油收率,得到质量改善的产品,得到的汽油的硫含量低,汽油烯烃和柴油十六烷值也有所改善;同时,蜡油加氢处理还可副产 15% 低硫柴油,提高炼厂的柴汽比。因此蜡油加氢处理生成油作为催化裂化原料的工艺也得到普遍的工艺应用。

[0006] 焦化蜡油硫、氮含量高,特别是碱性氮含量高,残炭高,芳烃含量高,直接进入催化裂化装置加工容易使催化剂失去催化活性,造成催化剂严重失活,从而导致催化裂化装置汽油收率低,焦炭产率上升,因此焦化蜡油进行加氢预处理相对于其它蜡油组分更有必要。

[0007] CN1313379A 公开了一种劣质催化裂化原料加氢预处理的方法,该方法将原料依次与加氢保护剂、加氢脱金属催化剂和加氢精制催化剂接触,在氢分压为 5.0-10.0 兆帕、温度为 330-420℃、氢油体积比为 300-1000:1、液时空速为 0.2-1.2 小时<sup>-1</sup>的条件下与氢气反应,反应后的流出物经冷却分离,含氢气体循环使用,液体产物进入分馏系统。原料经加氢后硫、氮和金属含量均降低,可以直接作为催化裂化原料使用。

[0008] CN101007964A 公开了一种生产优质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改质反应,其反应生成物经冷却分离后得到石脑油馏分、柴油馏分和瓦斯油馏分,其中,加氢催化剂由加氢保护剂、任选的加氢脱金属催化剂和加氢处理催化剂组成,以整体催化剂体积为基准,其中加氢保护剂、加氢脱金属催化剂和加氢处理催化剂的装填体积百分数分别为 2-15 体积%、0-30 体积% 和 55-95 体积%。

[0009] CN102344826A 公开了一种生产催化原料与优质柴油的加氢组合方法。该方法设置

两个平行进料的加氢反应区,一个共用的氢气系统和一个共用的后分离系统,其中第一加氢反应区的进料为蜡油原料,第二加氢反应区的进料为柴油原料。两个反应过区的入口氢分压均为 5.0-11.0MPa。

[0010] CN1896192A 公开了一种蜡油加氢处理和催化裂化双向组合工艺方法,其中,蜡油和催化裂化重循环油、催化裂化柴油一起进入加氢处理装置,在氢气和加氢催化剂存在下进行加氢反应,分离反应产物得到气体、加氢石脑油、加氢柴油和加氢尾油,加氢尾油进入催化裂化装置,在催化裂化催化剂存在下进行裂化反应,经分离后得到干气、液化气、催化裂化汽油、催化裂化柴油、催化裂化重循环油和油浆,催化裂化柴油和催化裂化重循环油循环至加氢处理装置。

[0011] 尽管采用上述方法催蜡油进行加氢处理,能够为催化裂化提供合格的原料;但是上述方法均是采用常规的滴流床加氢工艺,需要循环氢及其循环装置,且装置的运行时的空速低,导致设备投资和运行成本较高。

### 发明内容

[0012] 本发明的目的在于克服现有的蜡油加氢处理工艺存在的需要循环氢且需要在低空速下运行的技术问题,提供一种蜡油加氢处理方法,采用该方法对蜡油进行加氢处理,即使以较低的氢油比在较高的空速下进行,也能获得较好的加氢处理效果,得到满足作为催化裂化原料的要求的加氢后蜡油。

[0013] 本发明提供了一种蜡油加氢处理方法,该方法包括:将氢气通过平均孔径为纳米尺寸的孔送入蜡油中,得到含氢蜡油;将所述含氢蜡油送入管式反应器中,在液相加氢处理条件下与装填在所述管式反应器中的加氢催化剂接触。

[0014] 采用本发明的方法对蜡油进行处理,即使以较低的氢油比并在较高的空速下,也能够有效地脱除蜡油中的硫、氮,并使部分芳烃饱和,提高加氢后蜡油的氢碳原子比,从而获得优质的催化裂化原料。

[0015] 采用本发明的方法将氢气通过平均孔径为纳米尺寸的孔送入蜡油中,能够将更多的氢气溶解在蜡油中,未溶解的氢气则能高度分散在蜡油中,这样能够确保加氢反应在液相中进行,提高加氢反应速率,降低催化剂生焦的趋势,使催化剂保持较高的催化活性,延长催化剂的使用寿命,从而延长加氢装置的稳定运行周期。

### 附图说明

[0016] 附图是用来提供对本发明的进一步理解,并且构成说明书的一部分,与下面的具体实施方式一起用于解释本发明,但并不构成对本发明的限制。

[0017] 图 1 用于示意性地说明本发明使用的气液混合器中邻接液体通道和气体通道的构件的一种优选实施方式。

[0018] 图 2 为图 1 示出的构件的一种横截面示意图。

[0019] 图 3 为图 1 示出的构件的另一种横截面示意图。

[0020] 图 4 为本发明使用的气液混合器的结构示意图。

[0021] 图 5 为本发明的蜡油加氢处理方法的一种实施方式。

[0022] 图 6 为本发明的蜡油加氢处理方法的另一种实施方式。

- [0023] 图 7 为本发明的蜡油加氢处理方法的又一种实施方式。
- [0024] 图 8 用于说明气液混合器与管式反应器之间的连接关系。
- [0025] 附图标记说明
- |        |           |           |
|--------|-----------|-----------|
| [0026] | 1 : 气液混合器 | 10 : 构件   |
| [0027] | 101 : 管壁  | 102 : 通道  |
| [0028] | 103 : 多孔膜 | 11 : 气体入口 |
| [0029] | 12 : 液体入口 | 13 : 液体出口 |
| [0030] | 14 : 壳体   | 2 : 氢气    |
| [0031] | 3 : 蜡油    | 4 : 管式反应器 |
| [0032] | 5 : 法兰盘   | 6 : 法兰盘   |
| [0033] | 7 : 法兰盘   | 8 : 法兰盘   |
| [0034] | 9 : 加氢后蜡油 |           |

### 具体实施方式

[0035] 本发明提供了一种蜡油加氢处理方法,该方法包括:将氢气通过平均孔径为纳米尺寸的孔送入蜡油中,得到含氢蜡油;将所述含氢蜡油送入管式反应器中,在液相加氢处理条件下与装填在所述管式反应器中的加氢催化剂接触。

[0036] 本发明中,所述平均孔径为纳米尺寸的孔的平均孔径一般可以为 1nm 至 1000nm,优选为 30nm 至 1000nm,更优选为 30nm 至 800nm,进一步优选为 50nm 至 500nm。所述平均孔径采用扫描电镜法测定。

[0037] 从进一步提高氢气在所述蜡油中的分散混合效果,进而使得氢气能更快更均匀地分散在所述蜡油中的角度出发,孔径处于 50-500nm 范围内的孔的数量占总孔数量的比例为 95% 以上,例如 95-98%。

[0038] 可以将氢气注入为静止的蜡油中,也可以将氢气注入处于流动状态的蜡油中。优选将氢气注入处于流动状态的蜡油中,这样能够在运输蜡油的同时,将氢气注入蜡油中,从而获得进一步提高的生产效率。在将氢气注入处于流动状态的蜡油中时,所述氢气的注入速度为  $v_1$  并以  $g \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$  (表示在单位时间内,通过单位面积上孔的氢气的总量)计,所述蜡油的流速为  $v_2$  并以  $kg \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$  (表示单位时间内单位截面上通过的蜡油的质量)计,  $v_1/v_2$  优选为 0.000625-0.09,这样能够获得进一步提高的氢气分散溶解效果。更优选地,  $v_1/v_2=0.005-0.06$  (如 0.005-0.01),这样不仅能够获得好的氢气分散溶解效果,而且能够获得较高的生产效率。

[0039] 可以采用各种方法将氢气通过平均孔径为纳米尺寸的孔注入所述蜡油中。

[0040] 在本发明的一种优选实施方式中,氢气通过一种气液混合器被注入所述蜡油中,所述气液混合器包括至少一个用于容纳所述蜡油的液体通道和至少一个用于容纳所述氢气的气体通道,所述液体通道和所述气体通道之间通过一构件邻接,所述构件的至少部分为有孔区,所述有孔区具有所述平均孔径为纳米尺寸的孔,所述氢气通过所述平均孔径为纳米尺寸的孔被注入所述蜡油中。本发明中,术语“液体通道”是指能够容纳蜡油的空间;术语“气体通道”是指能够容纳氢气的空间。

[0041] 所述构件的至少部分为有孔区,所述有孔区沿所述构件的长度方向延伸。优选地,

所述有孔区覆盖整个构件(即,所述液体通道和所述气体通道之间通过具有所述平均孔径为纳米尺寸的孔的构件邻接,所述氢气通过所述孔而被注入到所述蜡油中)。所述有孔区具有所述平均孔径为纳米尺寸的孔,以使氢气通过所述具有平均孔径为纳米尺寸的孔被注入到所述蜡油中。所述有孔区的孔隙率优选为5-75%,这样能够将足量的氢气更好地分散并溶解在蜡油中。所述有孔区的孔隙率更优选为10-45%(如20-25%)。所述孔隙率是指有孔区中的孔隙体积占有孔区的总体积的百分数,采用氮气吸附法测定。

[0042] 所述构件可以为各种能够使容纳于所述气体通道内的氢气通过所述平均孔径为纳米尺寸的孔而进入容纳于所述液体通道内的蜡油中的构件。在一个实例中,所述构件由多孔材料形成,其中的孔的平均孔径为纳米尺寸。在另一个实例中,所述构件包括基体(即,管壁)以及附着在所述基体上的多孔膜,所述基体具有通孔,所述多孔膜可以位于所述基体的与容纳于所述液体通道内的蜡油接触的表面上和/或位于所述基体的与容纳于所述气体通道内的氢气接触的表面上。优选地,所述多孔膜位于所述基体的与容纳于所述液体通道内的蜡油接触的表面上。所述多孔膜中的孔为前文所述的平均孔径为纳米尺寸的孔。所述基体上的通孔的平均孔径没有特别限定,只要能够通过气体即可。优选地,所述基体上的通孔的平均孔径为1nm至1000 $\mu$ m(如50-200 $\mu$ m)。

[0043] 所述构件的形状可以根据液体通道和气体通道的位置关系进行选择,以能够使得所述液体通道和所述气体通道通过该构件邻接为准。

[0044] 在本发明的一种实施方式中,所述构件为具有至少一个通道的管道。所述管道的管壁上具有孔,且所述孔的平均孔径为前文所述的纳米尺寸。

[0045] 在本发明的另一种实施方式中,所述构件为具有至少一个通道的管道,所述管道的通道的内壁和/或管道的外壁上附着有多孔膜,所述管道的管壁具有通孔,所述多孔膜上的孔为平均孔径为纳米尺寸的孔,以下将具有这种结构的构件称为膜管。具体地,如图1-3所示,所述构件为具有至少一个通道的膜管。所述膜管以管壁101上具有通孔的管道作为基体,管道具有至少一条通道102,管道的通道102的内壁和/或管道的外壁上附着有多孔膜103。管壁上的通孔的平均孔径没有特别限定,只要能使氢气通过即可,一般地可以为1nm至1000 $\mu$ m(如50-200 $\mu$ m);所述多孔膜上的孔为前文所述的平均孔径为纳米尺寸的孔。

[0046] 在上述两种实施方式中,所述管道或所述膜管上的通道的数量优选为至少两条,如4-20条。

[0047] 在实际操作过程中,在所述构件为管道或膜管时,所述气液混合器还可以包括壳体,所述壳体的内部设置有至少一个所述管道,所述管道的外壁与所述壳体的内壁之间存在空间。具体地,如图4所示,构件10可以与壳体14配合使用。即,将至少一个构件10置于壳体14中,并使构件10的外壁与壳体14的内壁之间存在空间。所述构件上的通道作为用于容纳蜡油的所述液体通道,所述构件的外壁与所述壳体的内壁形成的空间作为用于容纳氢气的所述气体通道;或者,所述构件上的通道作为用于容纳氢气的所述气体通道,所述构件的外壁与所述壳体的内壁形成的空间作为用于容纳蜡油的所述液体通道。优选地,所述构件上的通道作为用于容纳蜡油的所述液体通道,所述构件的外壁与所述壳体的内壁形成的空间作为用于容纳氢气的所述气体通道。

[0048] 所述构件在所述壳体中的填充率一般可以为10-90%,如50-70%。所述填充率是指

构件占据的空间与壳体的总容积的百分比值。

[0049] 在所述构件上的通道作为用于容纳蜡油的所述液体通道,所述构件的外壁与所述壳体的内壁形成的空间作为用于容纳氢气的所述气体通道时,如图 4 所示,可以在壳体 14 上设置气体入口 11、液体入口 12 和液体出口 13,所述液体通道的两端分别与液体入口 12 和液体出口 13 连通,所述气体通道与气体入口 11 连通。将氢气通过气体入口 11 送入壳体 14 中,将蜡油送入构件 10 的通道中,在压力差的作用下,使氢气通过管壁上的孔进入所述蜡油中,从而得到含氢蜡油。

[0050] 形成所述构件的材料可以为无机材料(如无机陶瓷),也可以为有机材料,只要形成所述构件的材料不会与氢气以及蜡油发生化学相互作用即可。

[0051] 送入所述蜡油中的氢气的量可以根据所述蜡油中的杂质含量进行选择。现有的蜡油加氢工艺中,氢气的用量大,氢气与蜡油的体积比一般为 500 以上。本发明的方法将氢气通过平均孔径的纳米尺寸的孔送入所述蜡油中,能够使氢气高度分散并溶解在所述蜡油中,从而为加氢反应提供足够的氢源;并且,本发明的方法中,加氢反应在液相中进行,能够将反应热及时带出。因此,本发明的方法即使降低送入所述蜡油中的氢气量,也能获得良好的加氢处理效果,并降低催化剂生焦的趋势。根据本发明方法,所述氢气的送入量与所述蜡油的体积比(即,氢油体积比)可以为 30-180,优选为 90-150。

[0052] 根据本发明的方法,优选将氢气送入加热的蜡油中,这样能够使氢气更好地溶解并分散在蜡油中,并且也有利于蜡油的输运。优选地,将氢气送入温度和压力处于加氢温度和加氢压力下的蜡油中,这样能够进一步降低氢气从含氢蜡油中逸出的趋势。具体地,可以将氢气送入温度为 330-420°C 且压力为 4-20MPa (如 10-20MPa) 的蜡油中。

[0053] 所述管式反应器是指具有较大高径比的反应器。具体地,所述管式反应器的高度与内径的比值可以为 5-200:1 (如 10-20:1)。所述管式反应器的内径可以为常规选择,例如可以为 20-2000mm (如 50-500mm)。与釜式反应器相比,采用管式反应器一方面能够减少反应器的体积,另一方面在通过前文所述的气液混合器(特别是在所述构件为管道或膜管)时,直接将所述气液混合器设置在所述管式反应器的物料入口管路上即可,操作灵活且方便。

[0054] 根据本发明的方法,含氢蜡油可以以向上流动的方式送入管式反应器中,也可以以向下流动的方式送入管式反应器中。优选地,将所述含氢蜡油以向上流动的方式送入管式反应器中,这样在反应过程中,溶解并分散在蜡油中的氢气基本不会聚集形成大的气泡并逸出,为加氢反应提供足够的氢源,获得较好的加氢处理效果,并进一步降低催化剂生焦的趋势,使催化剂保持较高的催化活性,进一步延长催化剂的使用寿命,从而进一步延长加氢装置的稳定运行周期。

[0055] 所述含氢蜡油与加氢催化剂的接触可以在液相加氢处理条件下进行。所述液相加氢处理是指在加氢处理条件下的连续相为液相,全部或基本全部气相作为分散相分散在液相中。一般地,温度可以为 330-420°C;以表压计,压力可以为 4-20MPa (如 10-20MPa)。所述含氢蜡油的空速也可以为常规选择。本发明的方法,即使所述含氢蜡油以较高的空速通过所述加氢催化剂,也能获得较好的加氢效果。因此,本发明的方法中含氢蜡油的体积空速优选为 0.5-5h<sup>-1</sup> (如 2-4h<sup>-1</sup>)。

[0056] 根据本发明的方法,所述管式反应器的数量可以为 1 个,也可以为 2 以上。在所述

管式反应器的数量为 2 个以上时,所述管式反应器可以为串联连接,也可以为并联连接,还可以为串联与并联的组合。所述串联连接是指前一个管式反应器输出的加氢后物流为下一个管式反应器的进料;所述并联连接是指管式反应器之间没有物料交换。

[0057] 在采用前文所述的气液混合器将氢气注入蜡油,以得到含氢蜡油,并将含氢蜡油送入管式反应器时,所述气液混合器上用于输出含氢蜡油的出口的内径为  $r_1$ ,所述反应器上用于输入含氢蜡油的入口的内径为  $r_2$ , $r_1/r_2=0.6-1$ (如  $0.85-1$ )。连接所述出口和所述入口的管的内径为  $r_3$ , $r_1/r_3=0.85-1.5$ (如  $0.85-1$ )。这样含氢蜡油在输运过程中更为稳定,能够获得更好的加氢效果。

[0058] 本发明的方法可以对各种来源的蜡油进行加氢处理。一般地,所述蜡油为常压蒸馏过程中,馏出温度在  $350-520^{\circ}\text{C}$  内的减压馏分油,可以为直馏蜡油、焦化蜡油、减粘蜡油和脱沥青蜡油中的一种或两种以上。

[0059] 所述加氢催化剂可以为蜡油加氢领域常用的各种具有加氢催化作用的催化剂。一般地,所述加氢催化剂含有载体以及负载在所述载体上的第 VIB 族金属和第 VIII 族金属,所述第 VIB 族金属优选为钼和 / 或钨,所述第 VIII 族金属优选为钴和 / 或镍。所述第 VIB 族金属和第 VIII 族金属在所述载体上的负载量可以根据加氢催化剂的种类进行选择。一般地,以所述加氢催化剂的总量为基准并以氧化物计,所述第 VIB 族金属的含量可以为  $1-15$  重量%,所述第 VIII 族金属的含量可以为  $0.5-8$  重量%。所述载体可以为各种适于作为加氢催化剂的载体的耐热无机氧化物,例如氧化硅和 / 或氧化铝。所述加氢催化剂的载体上还可以负载有常用的各种助剂,本文不再详述。

[0060] 图 5 所示是根据本发明的方法的一种优选的实施方式。在该实施方式中,在气液混合器 1 中将氢气 2 注入蜡油 3 中,得到含氢蜡油。含氢蜡油进入管式反应器 4 中与加氢催化剂接触,从而进行加氢反应,得到加氢后蜡油 9。根据该实施方式,可以设置多个管式反应器,多个管式反应器之间可以为串联连接,也可以为并联连接,还可以为串联与并联的组合。在多个管式反应器串联连接时,沿物料的流动方向,可以将气液混合器设置在第一个管式反应器的入口端;也可以如图 6 所示,在每个管式反应器 4 的入口端分别设置气液混合器 1。在多个管式反应器并联连接时,可以仅设置一个气液混合器,将蜡油与氢气混合,然后将得到的含氢蜡油分别送入并联连接的多个管式反应器中;也可以如图 7 所示在每个管式反应器 4 的入口端分别设置气液混合器 1。

[0061] 可以采用各种方式将气液混合器 1 连接在入口管路上,例如:可以在气液混合器 1 的两端各设置一个法兰盘(图 8 示出了其中一个法兰盘 5),各自与相应的入口管路上的法兰盘密封连接(如图 8 所示,气液混合器一端的法兰盘 5 与入口管路上的法兰盘 6 密封连接);入口管路的另一端通过法兰盘 7 与管式反应器 4 的入口端的法兰盘 8 相连。

[0062] 由本发明的方法得到的加氢后蜡油适于作为催化裂化的原料,因此本发明的方法适于与蜡油催化裂化工艺联用。

[0063] 以下结合实施例和对比例对本发明进行详细说明,但是并不因此限制本发明的范围。

[0064] 以下实施例和对比例中,采用扫描电镜法来测定平均孔径,压力均以表压计。

[0065] 实施例 1-3 用于说明本发明的方法。

[0066] 实施例 1



[0067] 本实施例中使用的蜡油原料为减二线直馏蜡油,其性质在表 1 中列出。

[0068] 本实施例采用图 5 所示的方法对蜡油进行加氢处理。其中,气液混合器的结构如图 4 所示,气液混合器中用于邻接液体通道和气体通道的构件的结构为由多孔材料形成的管道(商购自北京中天元环境工程有限责任公司,管道上均匀分布有 19 个通道,每个通道的内径为 3.3mm,管壁上的孔的平均孔径为 50nm,孔径处于 50-55nm 范围内的孔数量的占总孔数量的比例为 98%,管壁的孔隙率为 20%);管道上的通道作为液体通道,管道的外壁与壳体的内壁形成的空间作为气体通道,管道在壳体中填充率为 60%。

[0069] 气液混合器的液体通道中的温度和压力与加氢反应温度和压力相同。气液混合器的物料出口的内径与管式反应器的物料入口的内径的比值为 1,气液混合器的物料出口的内径与连接气液混合器的物料出口与管式反应器的物料入口的管道的内径的比值为 1。

[0070] 具体操作如下:通过气液混合器向蜡油原料中注入氢气(其中,氢气的流速与蜡油原料的流速的比值为 0.006,氢气的流速以  $\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$  计,蜡油原料的流速以  $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$  计),得到含氢蜡油。将含氢蜡油送入管式固定床反应器(内径为 65mm,管式反应器内按照物流的流向,按照 1:2:4:3 的体积比依次装填牌号为 RG-20 的蜡油加氢保护剂、牌号为 RDM-32 的蜡油加氢脱金属剂、牌号为 RVS-420 的蜡油加氢脱硫剂和牌号为 RDA-30 的蜡油加氢脱芳催化剂。其中,蜡油加氢保护剂、蜡油加氢脱金属剂、蜡油加氢脱硫剂和蜡油加氢脱芳催化剂均购自中国石化催化剂长岭分公司,管式反应器中催化剂的装填高径比为 14)中,在表 1 所示的条件下与加氢催化剂接触,得到加氢后蜡油,其性质在表 2 中列出。

[0071] 对比例 1

[0072] 采用与实施例 1 相同的方法对蜡油原料进行加氢处理,不同的是,气液混合器中的构件为由多孔材料形成的管道,该管道的管壁上的孔的平均孔径为  $5 \mu\text{m}$ ,孔隙率为 35%,孔径处于  $5-5.5 \mu\text{m}$  范围内的孔的占总孔的比例为 95%(商购自北京中天元环境工程有限责任公司)。

[0073] 得到的加氢后蜡油的性质在表 2 中列出。

[0074] 对比例 2

[0075] 本对比例采用滴流床加氢工艺对原料油进行加氢处理,使用固定床反应器,反应器内按照物流的流向,按照 1:2:4:3 的体积比依次装填牌号为 RG-20 的蜡油加氢保护剂、牌号为 RDM-32 的蜡油加氢脱金属剂和牌号为 RVS-420 的蜡油加氢脱硫剂,牌号为 RDA-30 的蜡油加氢脱芳催化剂。其中,催化剂的装填高径比为 4。

[0076] 具体操作流程为:将原料油和氢气在 SV 型静态混合器(购自上海沪龙石化工程有限公司)中混合均匀。将得到的混合物从固定床反应器的顶部送入,在表 1 列出的条件下与加氢催化剂接触,进行加氢反应,从固定床反应器的底部得到加氢后蜡油,其性质在表 2 中列出。

[0077] 对比例 3

[0078] 采用与对比例 2 相同的方法对蜡油进行加氢处理,不同的是,反应条件如表 1 所示。得到的加氢后蜡油的性质在表 2 中列出。

[0079] 表 1

[0080]

反应条件	实施例 1	对比例 2	对比例 3
反应压力, MPa	14.0	14.0	14.0
反应空速, h <sup>-1</sup>	1.6	1.6	0.8
反应温度, °C	370	370	370
氢油体积比, V/V	90	90	500

[0081] 表 2

[0082]

项目	减二线蜡油	实施例 1	对比例 1	对比例 2	对比例 3
密度/kg/m <sup>3</sup>	919.2	882.3	901.7	910.5	889.2
初馏点/°C	333	297	324	328	305
10%/°C	400	370	385	388	378
50%/°C	451	431	447	448	441
70%/°C	482	456	472	475	468
80%/°C	502	475	490	495	483
500°C 以下馏分含量/%	79.5	87.0	82.5	80.0	84.5
碳/重量%	86.77	86.51	86.63	86.53	86.61
氢/重量%	12.32	13.35	13.03	12.97	13.12
总硫/重量%	0.6	0.09	0.19	0.28	0.17
总氮/重量%	0.3	0.05	0.15	0.22	0.10
碱性氮/ppm	979.0	222	465	671	355
饱和烃/重量%	64.49	77.27	71.09	68.45	72.43
芳香烃/重量%	28.41	22.03	26.61	27.05	25.67
胶质/重量%	6.9	0.6	2.2	3.6	1.8
沥青质/重量%	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1
残碳/重量%	1.19	0.2	0.5	0.8	0.5
金属/wppm	13.4	1.3	2.5	3.0	2.5

[0083] 实施例 2

[0084] 采用与实施例 1 相同的方法对蜡油原料进行加氢处理, 不同之处如下。

[0085] (1) 本实施例中使用的蜡油原料为焦化重蜡油, 其性质在表 4 中列出。

[0086] (2) 气液混合器中的构件为如图 3 所示的膜管(商购自北京中天元环境工程有限公司; 基体上的孔的平均孔径为 100 μm; 多孔膜上的孔的平均孔径为 500nm, 多孔膜上孔径处于 500-550nm 范围内的孔的占总孔的比例为 95%; 多孔膜的孔隙率为 25%); 多孔膜位于膜管的外壁上; 均匀分布有 7 个通道, 每个液体通道的内径为 6mm; 将膜管上的通道作为液体通道, 将膜管的外壁与壳体的内壁形成的空间作为气体通道, 膜管在壳体中的填充率为 50%。

[0087] (3) 氢气的注入速度与蜡油在液体通道中的流动速度的比值为 0.008。

[0088] (4) 管式反应器的运行条件在表 3 中列出。

[0089] 得到的加氢蜡油的性质在表 4 中列出。

[0090] 表 3

[0091]

反应压力, MPa	16.0
反应空速, h <sup>-1</sup>	2.0
反应温度, °C	370
氢油体积比, V/V	150

[0092] 表 4

[0093]

项目	焦化重蜡油原料	实施例 2
密度 /kg/m <sup>3</sup>	955.3	919.8
初馏点 /°C	327	315
10%/°C	464	438
30%/°C	487	479
520°C以下馏分含量 / 重量 %	38.5	45.5
碳 / 重量 %	87.17	87.03
氢 / 重量 %	10.98	12.38
总硫 / 重量 %	1.12	0.33
总氮 / 重量 %	0.73	0.26
碱氮 /wppm	1824	756
饱和烃 / 重量 %	52.9	63.4
芳香烃 / 重量 %	35.6	33.8
胶质 / 重量 %	11.2	2.6
沥青质 / 重量 %	0.3	0.2
残碳 / 重量 %	3.2	1.0

金属 /wppm	17.2	1.5
----------	------	-----

[0094] 实施例 3

[0095] 采用与实施例 1 相同的方法对蜡油原料进行加氢处理,不同之处如下。

[0096] (1) 本实施例中使用的蜡油原料为减粘蜡油,其性质在表 6 中列出。

[0097] (2) 气液混合器中的构件为如图 2 所示的膜管(商购自北京中天元环境工程有限公司;基体上的孔的平均孔径为 100  $\mu\text{m}$ ;多孔膜上的孔的平均孔径为 250nm,多孔膜上孔径处于 250-260nm 范围内的孔的占总孔的比例为 95%;多孔膜的孔隙率为 25%);多孔膜位于膜管的内壁上;均匀分布有 7 个通道,每个液体通道的内径为 6mm;将膜管上的通道作为液体通道,将膜管的外壁与壳体的内壁形成的空间作为气体通道,膜管在壳体中填充率为 65%。

[0098] (3) 气液混合器的物料出口的内径与管式反应器的物料入口的内径的比值为 0.85,气液混合器的物料出口的内径与连接气液混合器的物料出口与管式反应器的物料入口的管道的内径的比值为 1。

[0099] (4) 氢气的注入速度与蜡油在液体通道中的流动速度的比值为 0.008。

[0100] (5) 管式反应器的运行条件在表 5 中列出。

[0101] 得到的加氢蜡油的性质在表 6 中列出。

[0102] 表 5

[0103]

反应压力, MPa	13.0
反应空速, $\text{h}^{-1}$	3.0
反应温度, $^{\circ}\text{C}$	385
氢油体积比, V/V	120

[0104] 表 6

[0105]

项目	减粘蜡油原料	实施例 3
密度 / $\text{kg}/\text{m}^3$	912.5	894.5
初馏点 / $^{\circ}\text{C}$	229	204
10%/ $^{\circ}\text{C}$	367	337
50%/ $^{\circ}\text{C}$	409	385
95%/ $^{\circ}\text{C}$	446	439
碳 / 重量 %	86.57	86.75
氢 / 重量 %	11.73	12.81

总硫 / 重量 %	0.95	0.23
总氮 / 重量 %	0.75	0.21
碱性氮 / wppm	3328	685
饱和烃 / 重量 %	64.8	70.3
芳香烃 / 重量 %	30.9	28.1
胶质 / 重量 %	4.2	1.5
沥青质 / 重量 %	0.1	0.1
残碳 / 重量 %	0.8	0.2
金属 / wppm	7.5	1.1

[0106] 实施例 1-3 的结果证实,采用本发明的方法对蜡油进行加氢处理,即使以低氢油比并在高空速下进行,也能够有效地脱除蜡油中的硫、氮(包括碱性氮)、金属和残炭,同时饱和部分芳烃,增加蜡油的氢含量。

[0107] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于上述实施方式中的具体细节,在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,这些简单变型均属于本发明的保护范围。

[0108] 另外需要说明的是,在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征,在不矛盾的情况下,可以通过任何合适的方式进行组合,为了避免不必要的重复,本发明对各种可能的组合方式不再另行说明。

[0109] 此外,本发明的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合,只要其不违背本发明的思想,其同样应当视为本发明所公开的内容。

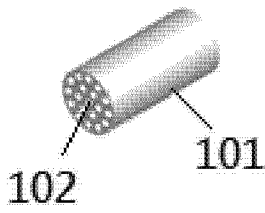


图 1

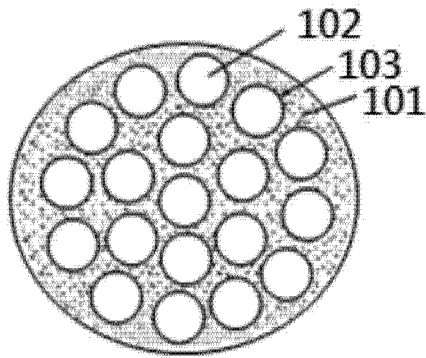


图 2

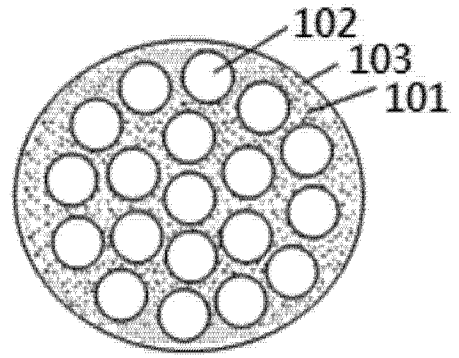


图 3

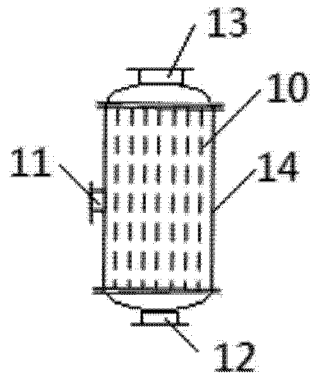


图 4

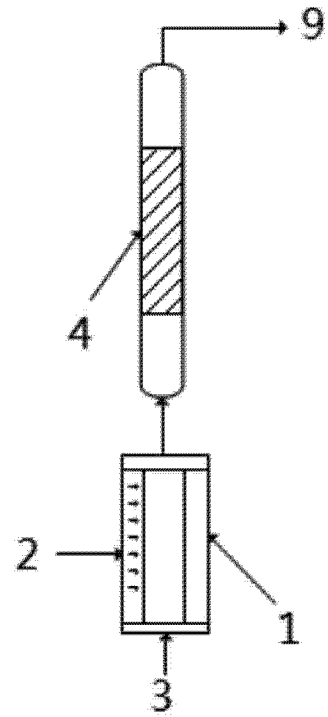


图 5

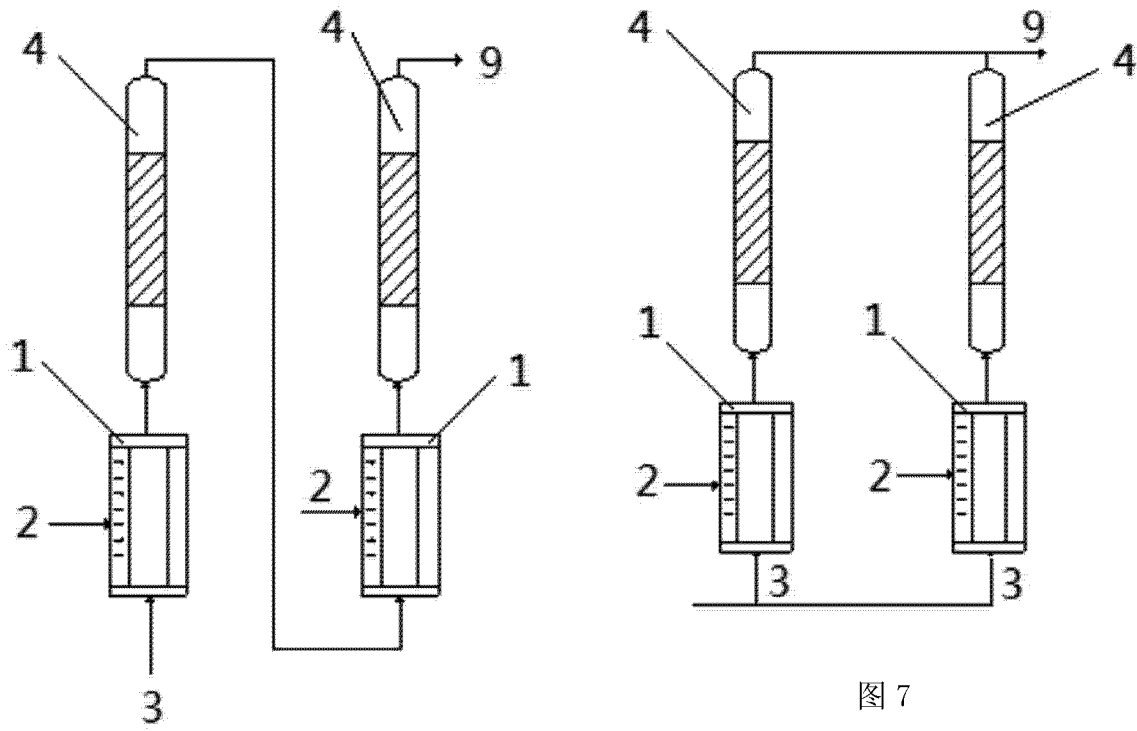


图 6

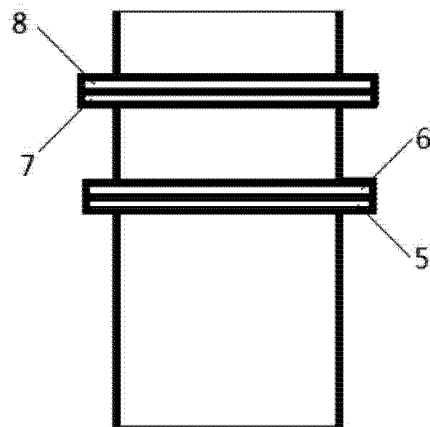


图 8