



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102311804 B

(45) 授权公告日 2014. 05. 21

(21) 申请号 201010222054. 4

3 页第 1 行 .

(22) 申请日 2010. 07. 07

CN 1339984 A, 2002. 03. 13, 说明书第 5 页第 20-24 行 .

(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

CN 1769395 A, 2006. 05. 10, 全文 .

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

审查员 吴成

(72) 发明人 李殿昭 袁平飞 王士新 姚春雷
刘平 李景斌 张造根

(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 73/44 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101147866 A, 2008. 03. 26, 说明书第 1 页
第 10-11 行, 第 2 页第 6-8 行, 第 2 页第 24 行 - 第
3 页第 1 行 .

CN 101147866 A, 2008. 03. 26, 说明书第 1 页
第 10-11 行, 第 2 页第 6-8 行, 第 2 页第 24 行 - 第

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种石蜡加氢精制的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种石蜡一段加氢的方法, 以粗石蜡为原料, 使用还原型催化剂, 采用一种还原型催化剂完成脱硫、氮、氧及芳烃饱和反应, 加氢反应条件为: 反应压力 4MPa ~ 10MPa, 温度 200 ~ 300°C, 体积空速 0.2 ~ 3.5h⁻¹, 氢油体积比 100 : 1 ~ 800 : 1; 还原型催化剂为还原型镍催化剂。本发明方法具有流程短、操作简单灵活、成本低、环境友好等优点。

1. 一种石蜡一段加氢的方法,以粗石蜡为原料,其特征在于:使用还原型催化剂,采用一种还原型催化剂完成脱硫、氮、氧及芳烃饱和反应,加氢反应条件为:反应压力 4MPa ~ 10MPa,温度 200 ~ 300℃,体积空速 0.2 ~ 3.5h⁻¹,氢油体积比 100 : 1 ~ 800 : 1;还原型催化剂为还原型镍催化剂;还原型镍催化剂为 Ni/Al₂O₃ 催化剂,即活性组分镍担载在氧化铝载体上,以氧化镍计催化剂含镍为 20wt% ~ 70wt%,余量为载体;Ni/Al₂O₃ 催化剂使用前对催化剂进行还原处理,还原过程在 2 ~ 5MPa 下,在 120 至 300℃ 范围内,用氢气处理 18 到 30 小时。

2. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:Ni/Al₂O₃ 催化剂的性质如下:比表面积 120 ~ 200m²/g,孔容 0.2 ~ 0.4ml/g。

3. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:还原过程在 3 ~ 5MPa 下进行。

4. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于加氢反应条件为:反应压力为 5MPa ~ 9MPa,温度为 230 ~ 290℃,体积空速 0.5 ~ 1.5h⁻¹,氢油体积比 200 ~ 500 : 1。

一种石蜡加氢精制的方法

技术领域

[0001] 本发明叙述了一种石蜡加氢精制的方法,特别是使用还原型催化剂一段加氢生产食品石蜡的方法。

背景技术

[0002] 石蜡是由减压馏分油经溶剂脱蜡脱油后得到的固体石油产品,以正构烷烃为主,碳数通常在 C20 ~ C40 之间。以其固有的特殊物化性能而被广泛应用。但未精制的石蜡含有少量的杂质及稠环芳烃,对人们的健康不利。因此,石蜡需要适宜的精制过程。

[0003] 早期的石蜡精制采用白土吸附的方法,但因其工艺落后、产品质量差、污染环境等缺点已逐渐被加氢精制所取代。

[0004] 石蜡加氢精制是在含油量、针入度、熔点等性质不发生变化的同时脱除其中的硫、氮等杂原子并饱和稠环芳烃。因此,工艺流程、催化剂及操作条件对产品质量均有很大的影响。

[0005] CN02109666. X 公开了一种石蜡加氢精制的方法,采用单段、两种催化剂串联级配装填的方式。在适当条件下,石蜡原料先与 Mo-Ni 催化剂接触,然后与冷氢混合再与 W-Ni 催化剂接触,所得产物经分离、脱味后,得到石蜡产品。但该方法采用硫化态催化剂,并在两催化剂床层之间利用冷氢来降低物流温度,硫化型催化剂通常情况下的芳烃饱和活性并不能满足要求,若要使芳烃更好地饱和,就要提高操作苛刻度,比如提高反应压力,降低空速;而利用冷氢来降低物流温度也较难控制。

发明内容

[0006] 针对现有技术的不足,本发明提供了一种一段加氢生产食品石蜡的方法。

[0007] 本发明石蜡一段加氢的方法是以粗石蜡为原料,使用还原型催化剂,采用单段中压加氢技术生产高等级石蜡,采用一种还原型催化剂完成脱硫、氮、氧及芳烃饱和反应。

[0008] 催化剂为还原型镍催化剂。优选 Ni/Al₂O₃ 催化剂,即活性组分镍担载在氧化铝载体上,催化剂含镍(以氧化镍计)一般为 20wt% ~ 70wt%,余量为载体。所述的 Ni/Al₂O₃ 催化剂的性质如下:比表面积 120 ~ 200m²/g,孔容 0.2 ~ 0.4ml/g。该 Ni/Al₂O₃ 催化剂使用前对催化剂进行还原处理,还原过程是在 2 ~ 8MPa 优选在 3 ~ 5MPa 下,在 120 至 300℃ 范围内,用氢气处理 18 到 30 小时。

[0009] 反应条件一般为:控制床层压力 4MPa ~ 10MPa,最好 5MPa ~ 9MPa;温度 200 ~ 300℃,最好为 230 ~ 290℃,体积空速 0.2 ~ 3.5h⁻¹,优选为 0.5 ~ 1.5h⁻¹ 氢油体积比 100 : 1 ~ 800 : 1,优选 200 : 1 ~ 500 : 1;反应产物分离、脱味后即得到食品石蜡产品。

[0010] 使用本发明方法生产的石蜡,满足中华人民共和国食品石蜡标准要求。

[0011] 在石蜡加氢精制过程中,硫、氮、氧等杂质的脱除反应主要受动力学控制,温度是决定脱硫、脱氮、脱氧反应速度的关键因素,即温度越高越有利;而芳烃饱和反应为放热反应,受热力学和动力学共同控制,反应温度高,芳烃饱和反应平衡转化率低。现有技术难以

满足精制要求。原料中的硫一般情况下为还原型镍催化剂的毒物,本发明方法在适宜条件(低压低温)下还原得到的还原型镍催化剂具有一定的耐硫效果,可以实现一段加氢精制生产高质量石蜡。

[0012] 与现有技术相比,本发明方法使杂质脱除和芳烃饱和反应都在最佳条件下进行,具有流程短、操作简单灵活、成本低、环境友好的优点。

具体实施方式

[0013] 下面将结合实施例进一步阐述本发明的内容。本发明实施例和比较例采用的石蜡原料是大庆原油 58 号蜡、60 号蜡和 66 号蜡。原料蜡性质见表 1。

[0014] 本发明实施例和比较例的稠环芳烃含量以简易法紫外吸光度表征。

[0015] 本发明实施例中,催化剂的组成及性质如下: Ni 的含量为 47.76wt%, 余量为载体 Al_2O_3 , 比表面积 $172m^2/g$, 孔容 $0.246ml/g$ 。

[0016] 实施例 1

[0017] 采用一段加氢工艺处理含油 0.43wt% 的大庆原油 58 号蜡, 催化剂还原过程是在压力 3MPa 下, 在 200℃ 用氢气处理 12 小时, 在 300℃ 处理 12 小时。

[0018] 催化剂还原处理后, 调整工艺条件进行石蜡的加氢, 所采用的工艺条件及产品性质见表 2, 所得产品满足食品石蜡国家标准要求。

[0019] 实施例 2

[0020] 本实施例所处理的原料蜡为含油 0.47wt% 的 60 号粗石蜡, 所用的工艺条件见表 2, 催化剂还原过程是在压力 4MPa 下和温度 220℃ 下进行 20 小时, 其余的同实施例 1, 所得产品性质见表 2。

[0021] 实施例 3

[0022] 本实施例所处理的原料蜡为含油 0.40wt% 的 66 号粗石蜡, 所用的工艺条件见表 2, 催化剂还原过程是在压力 5MPa 和温度 180℃ 下进行 24 小时, 其余的同实施例 1, 所得产品性质见表 2。

[0023] 比较例 1

[0024] 用 CN02109666.X 实施例 2 的一段串联工艺及催化剂, 第一催化剂床层采用 Mo-Ni 催化剂, 第二催化剂床层采用 W-Ni 催化剂, 处理本发明实施例 1 中的原料, 工艺条件与产品性质见表 3。

[0025] 比较例 2

[0026] 用 CN02109666.X 实施例 2 的一段串联工艺及催化剂, 第一催化剂床层采用 Mo-Ni 催化剂, 第二催化剂床层采用 W-Ni 催化剂, 处理本发明实施例 2 中的原料, 工艺条件与产品性质见表 3。

[0027] 比较例 3

[0028] 用 CN02109666.X 实施例 2 的一段串联工艺及催化剂, 第一催化剂床层采用 Mo-Ni 催化剂, 第二催化剂床层采用 W-Ni 催化剂, 处理本发明实施例 3 中的原料, 工艺条件与产品性质见表 3。

[0029] 表 1 石蜡原料性质

[0030]

项 目	58号石蜡	60号石蜡	66号石蜡
熔点, °C	59.45	60.85	66.30
含油量, wt%	0.43	0.47	0.40
光安定性, 号	>9	>9	>9
色度 D1500	6	4	5
S, µg/g	31	41	48
紫外吸光度 (简易法)			
280 nm	1.353	1.446	1.138
290 nm	0.976	1.136	0.839

[0031] 表 2 实施例产品性质

项 目	实施例1	实施例2	实施例3
操作条件			
氢分压, MPa	6.0	6.0	6.0
反应温度, °C	240	250	260
总体积空速, h ⁻¹	1.0	1.0	1.0
氢蜡体积比	300	400	300
产品质量			
熔点, °C	59.45	60.85	66.30
含油量, wt%	0.43	0.47	0.40
光安定性, 号	4	5	5
颜色(赛), 号	+29	+30	+30
紫外吸光度 (简易法)			
280 nm	0.113	0.133	0.127
290 nm	0.085	0.106	0.104

[0033] 表 3 比较例产品性质

项 目	比较例1	比较例2	比较例3
操作条件			
氢分压, MPa	6.0	6.0	6.0
第一催化剂床层温度, °C	280	290	300
第二催化剂床层温度, °C	260	260	270
总体积空速, h ⁻¹	1.0	1.0	1.0
氢蜡体积比	300	300	300
[0034] 产品质量			
熔点, °C	59.45	60.85	66.30
含油量, wt%	0.43	0.47	0.40
光安定性, 号	5	5~6	5~6
颜色(赛), 号	+26	+28	+27
紫外吸光度 (简易法)			
280 nm	0.134	0.154	0.145
290 nm	0.116	0.129	0.124

[0035] 从实施例和比较例可以看出, 处理相同的原料时, 均在适宜的条件下, 本发明方法得到的加氢产物的紫外吸光度 (表示多还芳烃加氢深度) 明显低于比较例 (一般低 10% 以上)。