



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109777504 B

(45) 授权公告日 2021.01.05

(21) 申请号 201711118836.1

(56) 对比文件

(22) 申请日 2017.11.14

CN 104560132 A, 2015.04.29

CN 101880549 A, 2010.11.10

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 102268293 A, 2011.12.07

申请公布号 CN 109777504 A

审查员 方正

(43) 申请公布日 2019.05.21

(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

专利权人 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 刘涛 张学辉 李宝忠 彭绍忠

乔凯 黄新露

(51) Int. Cl.

C10G 67/02 (2006.01)

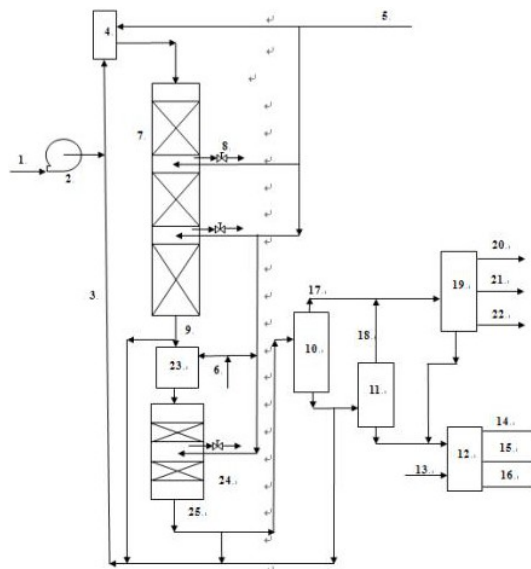
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

炼厂气体加氢组合方法

(57) 摘要

本发明公开一种炼厂气加氢组合方法,包括如下内容:(a)蜡油原料油与循环油在溶氢设备中与氢气混合,然后进入蜡油加氢反应器内的加氢催化剂床层在液相加氢操作条件下进行反应;(b)步骤(a)得到的反应物流在溶气设备中与炼厂气和氢气混合后进入补充加氢反应器内的加氢催化剂床层在液相加氢操作条件下进行反应;(c)步骤(b)加氢反应流出物分离为气相和液相,分离得到的气相脱除硫化氢后继续分离得到氢气、加氢处理后的炼厂气,分离得到的液相分馏得到石脑油、柴油和加氢蜡油产品,部分步骤(a)得到的加氢反应流出物和/或部分步骤(b)得到的加氢反应物流和/或部分高压分离器分离得到的液相作为循环油返回溶氢设备中。该方法能够同时加氢处理炼厂气和生产加氢蜡油。



1. 炼厂气加氢组合方法,其特征在于:包括如下内容:

(a) 蜡油原料油与循环油在溶氢设备中与氢气混合,然后进入蜡油加氢反应器内的加氢催化剂床层在液相加氢操作条件下进行反应;

(b) 步骤(a)得到的反应物流在溶气设备中与炼厂气和氢气混合后进入补充加氢反应器内的加氢催化剂床层在液相加氢操作条件下进行反应;

(c) 步骤(b)加氢反应流出物分离为气相和液相,分离得到的气相脱除硫化氢后继续分离得到氢气、加氢处理后的炼厂气,分离得到的液相分馏得到石脑油、柴油和蜡油产品,部分步骤(a)得到的加氢反应流出物和/或部分步骤(b)得到的加氢反应物流和/或部分高压分离器分离得到的液相作为循环油返回溶氢设备中,

其中,蜡油加氢反应器内设置三个催化剂床层,补充加氢反应器内设置二个催化剂床层,所述床层间设置溶气设备,氢气进入蜡油加氢反应器床层间的溶气设备,氢气和炼厂气进入补充加氢反应器床层间的溶气设备;同时引入氢气和炼厂气时,引入的氢气与炼厂气体积比为1:1~100:1。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:蜡油原料油为直馏蜡油、焦化蜡油、热裂化蜡油、合成蜡油、煤焦油蜡油馏分、煤直接液化蜡油、页岩油蜡油中的一种或几种,或者在蜡油原料油中混合部分催化裂化轻循环油、环烷基直馏柴油、煤焦油柴油馏分中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:蜡油加氢操作条件为反应压力3.0MPa~20.0MPa,蜡油原料油体积空速为 $0.2\text{h}^{-1}$ ~ $8.0\text{h}^{-1}$ ,平均反应温度 $180^{\circ}\text{C}$ ~ $450^{\circ}\text{C}$ ,循环油与蜡油原料油的比例为0.5:1~10:1。

4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于:蜡油加氢操作条件为反应压力4.0MPa~18.0MPa,蜡油原料油体积空速为 $0.5\text{h}^{-1}$ ~ $6.0\text{h}^{-1}$ ,平均反应温度 $200^{\circ}\text{C}$ ~ $440^{\circ}\text{C}$ ,循环油与蜡油原料油的比例为0.6:1~8:1。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:补充加氢操作条件为反应压力3.0MPa~20.0MPa,蜡油原料油体积空速为 $0.3\text{h}^{-1}$ ~ $40.0\text{h}^{-1}$ ,平均反应温度 $180^{\circ}\text{C}$ ~ $450^{\circ}\text{C}$ 。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于:补充加氢操作条件为反应压力4.0MPa~18.0MPa,蜡油原料油体积空速为 $0.5\text{h}^{-1}$ ~ $30.0\text{h}^{-1}$ ,平均反应温度 $200^{\circ}\text{C}$ ~ $440^{\circ}\text{C}$ 。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:蜡油加氢反应器内使用的加氢催化剂与补充加氢反应器内使用的加氢催化剂加氢活性组分为Co、Mo、W、Ni中的一种或几种,以氧化物计的重量含量为5%~70%,加氢催化剂的载体为氧化铝、无定型硅铝、氧化硅、氧化钛中的一种或几种。

8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述的炼厂气为干气、液化气中的一种或者几种,气体来源于焦化、催化裂化、热裂化反应中的一种或几种。

## 炼厂气体加氢组合方法

### 技术领域

[0001] 本发明属炼油技术的加氢工艺,涉及一种炼厂气加氢组合方法,具体地说涉及一种炼厂气加氢处理和生产加氢蜡油的加氢组合方法。

### 背景技术

[0002] 目前全球范围内的能源主要来源于化石能源,其中石油是马达燃料的最主要来源。石油属于不可再生能源,不但资源日益枯竭,而且重质化和劣质化趋势加剧,而世界经济持续发展、环保法规日益严格需要生产大量轻质清洁燃料,这些都要求对现有的炼油技术进行完善和改进的同时增加新的石油替代品,以最低的成本生产出符合要求的产品。催化裂化是重质油轻质化的重要手段之一,但是随着催化裂化加工原料的劣质化和重质化,其操作条件越来越苛刻,轻质产品收率和产品性质变差,而催化裂化原料加氢处理技术不仅可以除去硫、氮、金属等杂质的含量,还可改善进料的裂化性能,降低FCC操作苛刻度;改善产品分布,提高目的产品选择性;降低干气和焦炭产率,提高FCC装置的经济性;降低目的产品硫含量;减少再生烟气中SO<sub>x</sub>及NO<sub>x</sub>含量等。

[0003] 蜡油加氢技术是提高催化裂化产品质量和清洁生产的最重要手段,液相蜡油加氢技术可以在大幅度降低能耗的情况下达到清洁柴油生产的要求。US6213835和US6428686公开了一种预先溶氢的加氢工艺,CN104560132A公开了一种连续液相蜡油加氢处理方法,CN104927902A公开了一种蜡油加氢处理方法,该方法更着重于氢气溶解于蜡油原料中,这些方法都是将氢气溶于蜡油原料中进行加氢反应,并没有对反应剩余的氢气进行利用,分离后直接另外处理。

[0004] 炼厂气一般包括干气和液化气等,它的利用有多种路径。其中主要的用途包括干气加氢后作为蒸汽裂解制乙烯的原料,液化气加氢后作为蒸汽裂解制乙烯的原料、合成顺酐的原料、车用液化气等。现有的炼厂气加氢技术中,CN201410271572.3公开了一种焦化干气加氢催化剂及催化剂级配方法。该方法只是解决了焦化干气加氢时反应温度的控制方法,但是反应过程温升较大。CN201010221244.4 公开了一种液化石油气加氢制备乙烯裂解料的方法,设置两个反应器,反应器之间设置冷却设施,CN201310628425.2公开了一种液化气物料的高温加氢净化工艺,通过加氢的方法进行烯烃饱和及加氢脱除杂质。众所周知,烯烃、二烯烃、炔烃等不饱和烃的加氢反应是强放热反应,气体加氢过程中温升都非常大,通常100~200℃,随着温度的升高破坏了加氢反应的平衡,而且严重增加了积碳的生成,从而降低了催化剂的使用周期。

[0005] CN201010221263.7公开了一种液化石油气-焦化汽油加氢组合工艺方法,该方法为组合方法,但并不是使用液相加氢的方法,焦化汽油首先与氢气混合进行固定床加氢反应,加氢生成物与液化气混合进入另外的反应器,仅仅解决了液化气加氢温升的问题。

[0006] 综上所述,现有技术中炼厂气加氢处理过程均为气相反应,蜡油加氢为液相反应,二者反应类型完全不同,因此,炼厂气加氢处理和蜡油液相加氢组合方法鲜有报道。

## 发明内容

[0007] 针对现有技术的不足,本发明提供一种加氢组合方法。该方法能够同时加氢处理炼厂气和生产加氢蜡油。在进一步提高蜡油产品质量的前提下提高氢气的利用效率并有效解决了炼厂气加氢处理过程中的温升问题,总体减少设备投资和降低操作能耗。

[0008] 本发明炼厂气加氢组合方法,包括如下内容:

[0009] (a) 蜡油原料油与循环油在溶氢设备中与氢气混合,然后进入蜡油加氢反应器内的加氢催化剂床层在液相加氢操作条件下进行反应;

[0010] (b) 步骤(a)得到的反应物流在溶气设备中与炼厂气和氢气混合后进入补充加氢反应器内的加氢催化剂床层在液相加氢操作条件下进行反应;

[0011] (c) 步骤(b)加氢反应流出物分离为气相和液相,分离得到的气相脱除硫化氢后继续分离得到氢气、加氢处理后的炼厂气,分离得到的液相分馏得到石脑油、柴油和蜡油产品,部分步骤(a)得到的加氢反应流出物和/或部分步骤(b)得到的加氢反应物流和/或部分高压分离器分离得到的液相作为循环油返回溶氢设备中。

[0012] 上述方法中,使用的蜡油原料油可以包括直馏蜡油、焦化蜡油、热裂化蜡油、减粘裂化蜡油、合成蜡油、煤焦油蜡油馏分、煤直接液化蜡油、页岩油蜡油等蜡油馏分中的一种或几种,也可以在蜡油原料油中混合一部分催化裂化轻循环油、环烷基直馏柴油、煤焦油柴油馏分等劣质柴油馏分。

[0013] 上述方法中,加氢操作条件一般为反应压力3.0MPa~20.0MPa,蜡油原料油体积空速为 $0.2\text{h}^{-1}$ ~ $8.0\text{h}^{-1}$ ,平均反应温度 $180^{\circ}\text{C}$ ~ $450^{\circ}\text{C}$ ,循环油与蜡油原料油的比例为0.5:1~10:1;优选的操作条件为反应压力4.0MPa~18.0MPa,蜡油原料油体积空速为 $0.5\text{h}^{-1}$ ~ $6.0\text{h}^{-1}$ ,平均反应温度 $200^{\circ}\text{C}$ ~ $440^{\circ}\text{C}$ ,循环油与蜡油原料油的比例为0.6:1~8:1。

[0014] 上述方法中,补充加氢操作条件一般为反应压力3.0MPa~20.0MPa,蜡油原料油体积空速为 $0.3\text{h}^{-1}$ ~ $40.0\text{h}^{-1}$ ,平均反应温度 $180^{\circ}\text{C}$ ~ $450^{\circ}\text{C}$ ;优选的操作条件为反应压力4.0MPa~18.0MPa,蜡油原料油体积空速为 $0.5\text{h}^{-1}$ ~ $30.0\text{h}^{-1}$ ,平均反应温度 $200^{\circ}\text{C}$ ~ $440^{\circ}\text{C}$ 。

[0015] 上述方法中,加氢催化剂中加氢活性组分为Co、Mo、W、Ni中的一种或几种,以氧化物计的重量含量为5%~70%,加氢催化剂的载体一般为氧化铝、无定型硅铝、氧化硅、氧化钛等,同时可以含有其它助剂,如P、Si、B、Ti、Zr等。可以采用市售催化剂,也可以按本领域现有方法制备。加氢活性组分为氧化态的催化剂,在使用之前进行常规的硫化处理,使加氢活性组分转化为硫化态。商业加氢催化剂主要有,如抚顺石油化工研究院(FRIPP)研制开发的3926、3936、CH-20、FF-14、FF-18、FF-24、FF-26、FF-36、FF-46、FF-56、FH-98、FH-UDS、FZC-41等加氢催化剂,IFP公司的HR-406、HR-416、HR-448等加氢催化剂,CLG公司的ICR154、ICR174、ICR178、ICR179等加氢催化剂,UOP公司新开发了HC-P、HC-K UF-210/220,Topsor公司的TK-525、TK-555、TK-557等加氢催化剂,AKZO公司的KF-752、KF-756、KF-757、KF-840、KF-848、KF-901、KF-907等加氢催化剂。

[0016] 上述方法中,步骤(a)加氢反应器催化剂床层设置为多层,优选2-8层,相邻催化剂床层间设置溶气设备;引入的氢气在溶气设备内同反应物流混合后进入下一催化剂床层进行反应。

[0017] 上述方法中,补充加氢反应器内可以设置一个催化剂床层,也可以设置多个催化剂床层,优选2-8层。若补充加氢反应器内只设置一个催化剂床层,液相加氢反应物流在溶

气器中与炼厂气混合后进入补充加氢反应器的顶部并通过催化剂床层;若补充加氢反应器内设置多个催化剂床层,床层间设置溶气设备,炼厂气和氢气混合后进入任一相邻催化剂床层间设置的溶气设备,同来自上一催化剂床层的反应物流混合后进入下一催化剂床层进行反应。

[0018] 优选的一种实施方式如下:蜡油加氢反应器催化剂床层设置为三层,补充加氢反应器催化剂床层设置为二层,蜡油加氢反应器第二催化剂和第三催化剂床层之间引入氢气,补充加氢反应器催化剂床层间引入氢气和炼厂气。

[0019] 上述方法中,蜡油原料油与循环油混合后从蜡油加氢反应器的顶部进入,此时溶解了氢气的混合物流可以自上向下下行穿过催化剂床层,蜡油原料油与循环油混合后也可以从加氢反应器的底部进入,此时溶解了氢气的混合物流可以自下向上上行穿过催化剂床层。

[0020] 上述方法中,蜡油加氢反应流出物溶解了炼厂气的混合物流从补充加氢反应器的顶部进入,此时溶解了炼厂气的混合物流可以自上向下下行穿过催化剂床层,蜡油加氢反应流出物溶解了炼厂气的混合物流也可以从补充加氢反应器的底部进入,此时溶解了炼厂气的混合物流可以自下向上上行穿过催化剂床层。

[0021] 上述方法中,所述的上一催化剂床层或下一催化剂床层以反应物流的流动方向为基准,无论是上流式还是下流式加氢反应,相邻床层中与反应物流先接触的床层为上、后接触的为下。

[0022] 上述方法中,所述的炼厂气可以包括干气、液化气等气体中的一种或者几种。气体的来源可以是焦化、催化裂化、热裂化、减粘裂化等反应中的一种或几种。

[0023] 上述方法中,任一过程中若同时引入氢气和炼厂气,引入的氢气与炼厂气体积比为1:1~100:1,优选1:1~50:1。

[0024] 上述方法中,加氢反应流出物分离采用高压分离器和/或低压分离器。所述的高压分离器为常规的气液分离器。所述的加氢反应物流在高压分离器中分离得到气体和液体。所述的低压分离器为常规的气液分离器。所述的高压分离器中分离得到液体在高低压分离器中分离得到气体和液体。

[0025] 上述方法中,分馏采用的分馏系统包括汽提塔和/或分馏塔。所述的低压分离器中分离得到液体在分馏系统中汽提和/或分馏得到石脑油产品、柴油产品和加氢蜡油产品。

[0026] 上述方法中,气体分离所采用的气体分离器为常规的分离器。所述的高压分离器中分离得到的气体和低压分离器中分离得到气体混合并经过脱除硫化氢后在气体分离器中分离得到氢气、干气和液化气等,若有液体产物则直接进入汽提塔和/或分馏塔。

[0027] 气体加氢过程中,因反应放热量大使得催化剂床层的温升大,导致加氢反应温度区间大,不仅影响了加氢反应的效果,而且加速了催化剂积碳的生成,降低了催化剂的使用周期。蜡油液相加氢工艺中通过溶解在油中的氢气来实现加氢反应,达到生产清洁蜡油产品的目的,但是溶解的氢气是过量的,并不能完全反应,反应完成后的加氢生成油中会溶解的氢气,通常可以剩余溶入氢气的20%~70%,从而造成了氢气的无效使用,即增加了能耗。

[0028] 本发明通过充分利用蜡油液相循环加氢工艺生成油中依然溶解大量氢气的特点,在蜡油加氢反应器后续再设置一台补充加氢反应器,将炼厂气原料溶解于蜡油加氢反应物流中并进入补充加氢反应器催化剂床层,利用溶解的氢气和催化剂的氛围完成气体的加氢

反应,不仅解决了气体加氢温升大的问题,而且将蜡油中溶解的氢气用于气体加氢反应,降低了氢耗;或者更进一步的补充加氢反应器设置多个催化剂床层,将混合气体中的部分干气或者全部干气原料与蜡油加氢生成油混合进入第一催化剂床层,将剩余的气体和/或氢气混合混合物进入后续催化剂床层,这主要是让氢耗低,切最容易反应的干气首先进行加氢反应,然后让氢耗略高的液化气进入后续的催化剂床层进行反应,而且需要补充氢气的时候在后续的催化剂床层入口补充进入。组合方法总体表现为在不影响蜡油产品质量或者进一步提高蜡油产品质量的前提下完成了气体加氢过程,得到蜡油产品和气体产品,而且两种技术优化组合,减低了蜡油产品溶解的氢气即减少了氢耗和能耗,而且节省了设备投资和降低操作费用。

### 附图说明

[0029] 图1是本发明加氢组合方法的流程图。

[0030] 其中:1-原料油,2-原料油泵,3-循环油,4-溶氢器,5-新氢,6-炼厂气原料,7-蜡油加氢反应器,8-排气阀,9-蜡油加氢反应物流,10-高压分离器,11-低压分离器,12-汽提/分馏系统,13-汽提气,14-石脑油,15-柴油,16-加氢蜡油,17-高压分离器气体,18-低压分离器气体,19-气体分离器,20-氢气,21-干气,22-液化气,23-溶气器,24-补充加氢反应器,25-补充加氢反应物流。

### 具体实施方式

[0031] 下面结合实施例来进一步说明本发明加氢组合方法的流程及效果,但以下实施例不构成对本发明方法的限制。

[0032] 本发明一种加氢组合方法具体实施方式如下:原料油1与循环油3混合,混合后的物料与氢气在溶氢器4中混合后进入蜡油加氢反应器7,蜡油加氢反应物流9与炼厂气原料在溶气器23中混合后进入补充加氢反应器24,补充加氢反应流出物25进入高压分离器10,在高压分离器10中分离得到高压分离器气体17和液体,液体进入低压分离器11,在低压分离器11中分离得到低压分离器气体18和液体,液体与气体分离器19分离得到的液体组分混合后进入汽提/分馏系统12,在分馏系统中在汽提气13的作用下分馏得到石脑油14、柴油15和加氢蜡油16,高压分离器气体17和低压分离器气体18混合后进入气体分离器19,在气体分离器19中分离得到氢气、干气和液化气产品。循环油3可以直接从蜡油加氢反应物流9中得到,也可以在高压分离器10分离得到的液体中得到。

[0033] 下面通过实施例来进一步说明本发明的具体情况。使用FRIPP研制开发和生产的FF-24催化剂进行了试验研究。

[0034] 表1 蜡油原料主要性质

蜡油原料	原料油1	原料油2
密度, g/cm <sup>3</sup>	0.923	0.945
馏程范围, °C	345~540	300~600
硫含量, wt%	1.5	2.3

[0036] 表2 炼厂气原料主要性质

炼厂气原料	干气	液化气	混合气体
-------	----	-----	------

气体组成			
H <sub>2</sub>	7.0	0	3.5
CH <sub>4</sub>	12.6	0	2.9
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	55.3	0	27.1
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	5.6	0.1	4.6
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	10.8	16.0	13.6
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	2.7	6.5	4.5
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	0	0	0
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	5.3	34.5	20.5
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0.5	33.1	19.1
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	0	1.2	0.5
C <sub>5</sub> <sup>+</sup>	0.1	8.6	3.6
CO	0.005	0	0.002
CO <sub>2</sub>	0.01	0	0.008

[0038] 表3 实施例工艺条件和主要产品性质

[0039]

工艺条件	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5
加氢反应器操作条件					
原料油	原料油1	原料油1	原料油1	原料油2	原料油2
蜡油加氢反应器操作条件					
反应压力,MPa	12.0	8.0	8.0	10.0	16.0
平均反应温度,°C	370	360	360	375	385
新鲜原料油体积空速,h <sup>-1</sup>	2.0	1.0	1.0	0.8	1.5
循环比	3:1	2.5:1	2.5:1	4:1	3:1
补充加氢反应器操作条件					
反应器入口炼厂气原料	干气	混合气体	干气	液化气	混合气体
反应压力,MPa	12.0	8.0	8.0	10.0	16.0
平均反应温度,°C	370	360	360	375	385
新鲜原料油体积空速,h <sup>-1</sup>	20.0	15.0	15.0	25.0	18.0
二床层入口炼厂气原料	—	—	液化气	—	—
二床层入口溶入的氢气与炼厂气原料体积比	—	—	95:5	—	—
干气产品					
烯烃含量,v%	0	0	0	0	0
液化气产品					
烯烃含量,v%	0	0	0	0	0
CO+CO <sub>2</sub> ,μg/g	0	0	0	0	0
石脑油产品					
硫含量,μg/g	0.3	0.4	0.3	0.3	0.4
柴油产品					
密度,g/cm <sup>3</sup>	0.864	0.867	0.867	0.886	0.873
硫含量,μg/g	145	235	227	380	120
蜡油产品					
密度,g/cm <sup>3</sup>	0.885	0.889	0.889	0.912	0.899
硫含量,μg/g	390	1450	1420	1950	290

[0040] 由实施例可以看出,蜡油原料和炼厂气原料通过本技术的加氢组合方法可以直接

生产加氢蜡油产品和清洁气体产品。



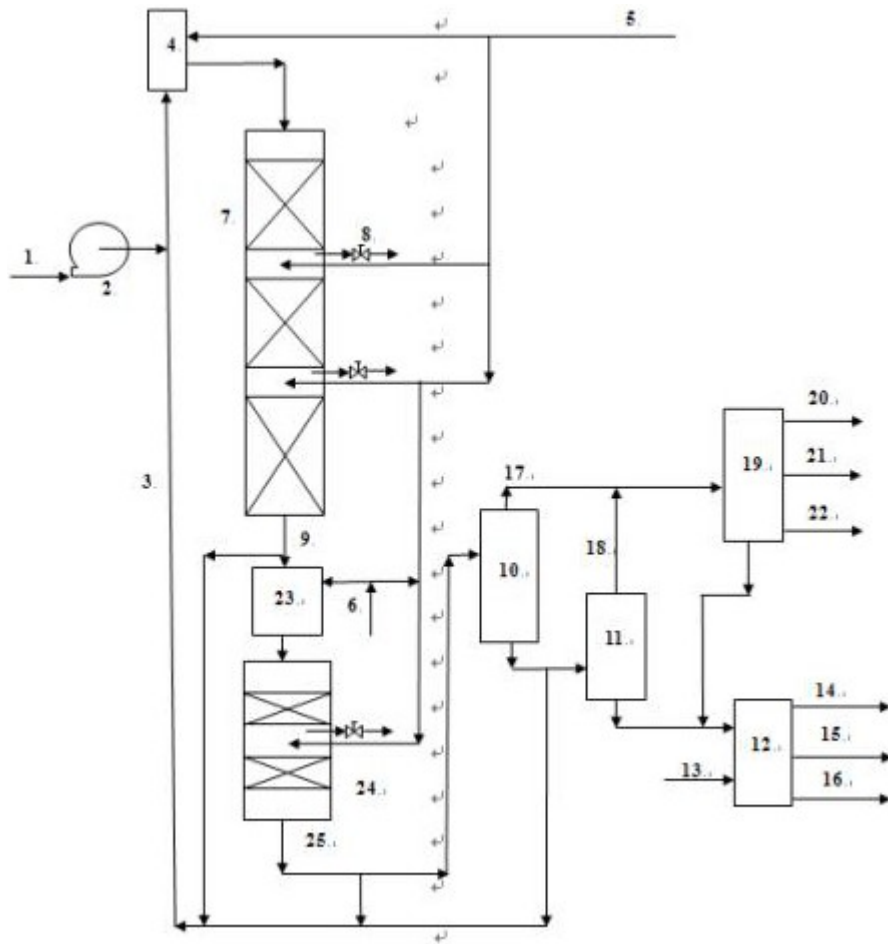


图1