



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103102959 B

(45) 授权公告日 2015. 04. 15

(21) 申请号 201110353699. 6

第 [0012] 段 - 第 [0015] 段、第 3 页第 [0028] 段 .

(22) 申请日 2011. 11. 10

CN 101321847 A, 2008. 12. 10, 全文 .

EP 1693432 A1, 2006. 08. 23, 全文 .

(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

审查员 孟令柱

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

(72) 发明人 李洪广 刘铁斌 耿新国 张庆军

蒋立敬 王刚 翁延博

(51) Int. Cl.

C10G 67/02(2006. 01)

C10G 3/00(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101617029 A, 2009. 12. 30, 说明书第 2 页
第 3 段、第 5 页倒数第 1 段、第 6 页倒数第 1 段、第
7 页第 2 段、实施例 1.

CN 102041023 A, 2011. 05. 04, 说明书第 2 页

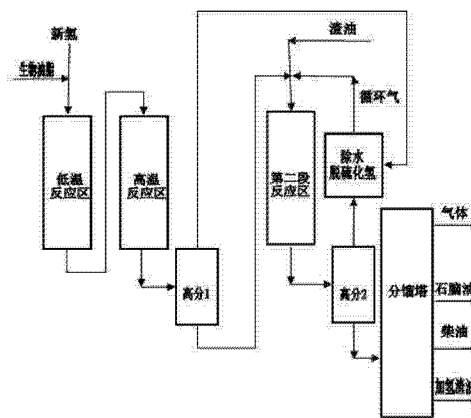
权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

多产优质柴油的渣油加氢方法

(57) 摘要

本发明涉及一种多产优质柴油的渣油加氢方法。首先在加氢条件下,生物油脂与新氢混合通过第一段加氢反应区,加氢生成物流分离得到的富氢气作为第二段补充氢使用,分离得到的液体与渣油混合进入第二段渣油加氢反应区,第二段加氢生成油分离得到的副氢气在第二段循环使用,分离得到的液体产品分馏得到石脑油、优质柴油和加氢渣油,在反应状态下,第一段使用的加氢催化剂的加氢活性组分均为还原态的 W、Mo、Ni 和 Co 中的一种或几种。与现有技术相比,本发明方法可以在渣油加氢装置上副产优质柴油,同时催化剂的活性稳定性好和装置长周期稳定运行。



1. 一种多产优质柴油的渣油加氢方法,其特征在於包括如下内容:
 - (a) 以渣油为原料油,以生物油脂中的一种或几种为辅助原料;
 - (b) 在加氢操作条件下,生物油脂与氢气通过至少两个加氢反应器的第一段反应区,加氢反应器中装填加氢催化剂,生物油脂和氢气首先通过低温操作的加氢反应器,然后通过高温操作的加氢反应器,在反应状态下,加氢催化剂的活性组分为还原态的 W、Mo、Ni 和 Co 中的一种或几种;所述加氢催化剂的载体为氧化铝;
 - (c) 第一段反应区加氢流出物不经降温分离为气相和液相,气相与步骤(d)中第二段反应区生成物流气液分离得到的气相混合,混合气相进行除水及脱硫化氢处理后做为循环气用于第二段反应区,液相与渣油原料及循环气混合后进入使用渣油加氢处理催化剂的第二段反应区;
 - (d) 第二段反应区生成物流气液分离的气相在第二段循环使用,第二段反应区生成物流气液分离的液相在分馏塔中分馏得到石脑油、优质柴油和加氢渣油。
2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在於:步骤(a)中,使用的生物油脂包括植物油或动物油脂。
3. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在於:步骤(b)中,低温操作的加氢处理反应器的反应压力 3.0MPa~20.0MPa,氢油体积比为 200:1~3000:1,体积空速为 0.5h^{-1} ~ 6.0h^{-1} ,平均反应温度 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ~ $280\text{ }^{\circ}\text{C}$;高温操作的加氢处理反应器的操作条件为反应压力 3.0MPa~20.0MPa,氢油体积比 200:1~3000:1,体积空速 0.5h^{-1} ~ 6.0h^{-1} ,平均反应温度比低温操作的加氢处理反应器高 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ~ $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
4. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在於:步骤(b)中,高温操作的加氢处理反应器的平均反应温度比低温操作的加氢处理反应器高 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ~ $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
5. 根据权利要求 1 或 3 所述的方法,其特征在於:步骤(b)中,反应物料首先通过的低温操作的加氢反应器中,加氢活性组分以氧化物计的重量含量为 3% ~ 10%。
6. 按照权利要求 5 所述的方法,其特征在於:高温操作的加氢反应器中催化剂的活性组分含量以元素质量计,高于低温操作加氢反应器中的催化剂 3~25 个百分点。
7. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在於:步骤(c)中,第二段反应区的反应压力为 8.0MPa~20.0MPa,氢油体积比为 300:1~3000:1,体积空速为 0.1h^{-1} ~ 4.0h^{-1} ,平均反应温度 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ ~ $465\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
8. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在於:步骤(c)中,第二段反应区的反应压力为 10.0MPa~20.0MPa 氢油体积比为 500:1~2500:1,体积空速为 0.1h^{-1} ~ 2.0h^{-1} ,平均反应温度为 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ~ $460\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
9. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在於:步骤(c)中,第二段反应区的渣油加氢系列催化剂包括保护剂、加氢脱金属催化剂、加氢脱硫催化剂和加氢脱残炭催化剂。
10. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在於:第一段反应区生成油占第二段反应区液相进料重量的 5% ~ 40%。
11. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在於:第一段反应区生成油占第二段反应区液相进料重量的 10% ~ 30%。
12. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在於:第一段反应区生物油脂原料的脱氧率控制为 40% ~ 95%。

13. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于: 第一段反应区生物油脂原料的脱氧率控制为 60% ~ 90%。

多产优质柴油的渣油加氢方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种加氢方法,特别是一种可以多产优质柴油的渣油加氢方法。

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。对于渣油的转化主要有渣油加氢和焦化两种途径,其中渣油加氢是生产清洁燃料的重要技术,加氢渣油为催化裂化提供优质进料,可以降低催化裂化装置操作过程烟气中 SO_x 和 NO_x 的排放,而且增加轻油收率和有效降低催化汽油中的硫含量。

[0003] 生物油脂作为可再生资源,得到世界的广泛重视,各研究单位和企业都在努力进行其作为清洁能源的研究。利用酯交换的方法生产生物柴油(一般为脂肪酸甲酯)已经是成熟的技术,但是由于脂肪酸甲酯氧含量高,尽管许多国家和地区陆续出台了生物柴油的标准,但是并不适宜所有的内燃机。生物油脂通过加氢的方法生产马达燃料,即将氧全部除去或者部分除去生产符合马达燃料标准的产品,这种方法可以直接满足现有市场的要求。

[0004] 现有的动植物油脂加氢法生产马达燃料的加工技术,US20060186020、EP1693432、CN101321847A、CN200710012090.6、CN200680045053.9、CN200710065393.4、CN200780035038.0、CN200710012208.5、CN200780028314.0 和 CN101029245A 等公开了植物油加氢转化工艺,采用焦化汽油馏分、柴油馏分(直馏柴油、LCO 和焦化瓦斯油),蜡油馏分等石油烃类馏分与生物油脂混合进入加氢催化剂床层,生产柴油产品或者蒸汽裂解制乙烯原料等。US5705722 公开了含不饱和脂肪酸、脂等植物油和动物油混合后加氢生产柴油馏分范围的柴油调和组分。EP1741767 和 EP1741768 公开了一种以动植物油脂生产柴油馏分的方法,主要为动植物油脂首先经过加氢处理,然后通过异构化催化剂床层,得到低凝点柴油组分,但是由于加氢处理过程中生成水,对异构化催化剂造成非常不利的影 响,装置不能长周期稳定运行。

[0005] 对于渣油加氢技术来说,主要是针对渣油的特点,选用级配的催化剂装填技术和优化的操作条件,为催化裂化装置提供加氢后的原料。CN200810246649.6 公开了一种渣油的加氢方法,CN200610007532.3 公开了一种生产催化裂化原料的加氢方法,CN02133138.3 公开了一种重烃类加氢处理方法,CN01114166.2 公开了一种渣油加氢处理方法,US20050311134 公开了一种重渣油的加氢转化方法,EP19930201257 公开了一种加氢处理方法,即渣油馏分的加氢处理方法,这些方法副产的柴油产品的密度 $0.845 \sim 0.870 \text{g/cm}^3$,十六烷值 $40 \sim 48$,硫含量 $100 \sim 600 \mu\text{g/g}$,不能满足欧IV标准或者更高标准的要求。另外,针对渣油加氢副产的柴油进行改质的方法主要为 CN01123761.9 公开了一种在渣油加氢装置中降低柴油芳烃含量的方法,该方法仅仅是对副产的柴油进行加氢脱芳烃,没有可再生原料的引入,增加了操作费用。

[0006] CN200910187930.1 公开了一种掺炼生物油脂改进渣油加氢的方法,主要是将生物油脂直接掺炼至渣油加氢装置,然后通过分馏得到改善性质的加工方法。但是生产过程中生成的 H_2O 对渣油加氢催化剂有不利的影响,而且反应生成 CO 和 CO_2 对催化剂性能产生影响,而且会发生甲烷化反应,生成的甲烷难以排出系统,从而大大降低了反应系统的氢分压,或者通过排放的方法排出甲烷,这样大幅度增加了装置的氢耗。

[0007] 包括上述方法的生物油脂加氢过程中,遇到的主要问题之一是床层积碳引起运转周期缩短,需要经常停工更换催化剂,特别是单独以生物油脂为原料或生物油脂混合比例较高时,加氢催化剂的运转周期更受到明显的影响。而对于掺炼生物油脂的加氢装置,反应过程生成的 H_2O 、 CO 和 CO_2 以及 CH_4 等对现有的加氢催化剂体系会产生非常不利的影响。

发明内容

[0008] 针对现有技术的不足,本发明提供一种以生物油脂和渣油为原料油多产优质柴油的加氢方法,首先生物油脂与新氢通过装填还原态催化剂第一段反应区,然后液体与渣油混合进入装填渣油加氢系列催化剂的第二段反应区,可以直接生产优质柴油和加氢渣油,具有加氢工艺过程稳定,运转周期长,对渣油加氢反应区影响小等特点。

[0009] 本发明副产优质柴油的渣油加氢方法包括如下内容:

[0010] (a) 以渣油为原料油,以生物油脂中的一种或几种为辅助原料;

[0011] (b) 在加氢操作条件下,生物油脂与氢气通过至少两个加氢反应器的第一段反应区,加氢反应器中装填加氢催化剂,生物油脂和氢气首先通过低温操作的加氢反应器,然后通过高温操作的加氢反应器,在反应状态下,加氢催化剂的活性组分为还原态的 W 、 Mo 、 Ni 和 Co 中一种或几种;

[0012] (c) 第一段反应区加氢流出物不经降温分离为气相和液相,气相与步骤(d)中第二段反应区生成物流气液分离得到的气相混合,混合气相进行除水及脱硫化氢处理后做为循环气用于第二段反应区,液相与渣油原料及循环气混合后进入使用渣油加氢处理催化剂的第二段反应区;

[0013] (d) 第二段反应区生成物流气液分离的气相在第二段循环使用,第二段反应区生成物流气液分离的液相在分馏塔中分馏得到石脑油、优质柴油和加氢渣油。

[0014] 本发明方法步骤(a)中,使用的生物油脂可以包括植物油或动物油脂,植物油包括大豆油、花生油、蓖麻油、菜籽油、玉米油、橄榄油、棕榈油、椰子油、桐油、亚麻油、芝麻油、棉籽油、葵花籽油和米糠油等中的一种或几种,动物油脂包括牛油、猪油、羊油和鱼油等中的一种或几种。渣油可以为常压渣油或者减压渣油,也可以混合其他馏分范围相近的其他馏分。本发明方法中,第一段反应区生成油占第二段反应区液相进料重量的 5%~40%,优选为 10%~30%。

[0015] 本发明方法步骤(b)中,低温操作的加氢处理反应器的加氢操作条件一般为反应压力 3.0MPa~20.0MPa,氢油体积比为 200:1~3000:1,体积空速为 $0.5h^{-1}$ ~ $6.0h^{-1}$,平均反应温度 $120^{\circ}C$ ~ $280^{\circ}C$;高温操作的加氢处理反应器的操作条件为反应压力 3.0MPa~20.0MPa,氢油体积比 200:1~3000:1,体积空速 $0.5h^{-1}$ ~ $6.0h^{-1}$,平均反应温度比低温操作的加氢处理反应器高 $50^{\circ}C$ ~ $300^{\circ}C$,优选高 80 ~ $220^{\circ}C$ 。低温操作的加氢处理反应器与高温操作的加氢处理反应器之间设置加热炉或者换热器,以调整高温操作的加氢处理反应器的反应温度。

[0016] 生物油脂首先通过低温操作的加氢反应器中,加氢活性组分以氧化物计的重量含量为 3%~10%。低温操作的加氢反应器中可以使用多种催化剂级配使用。高温操作的加氢反应器中催化剂的活性组分含量以元素质量计,高于低温操作加氢反应器中的催化剂 3~25 个百分点。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。第一反应区使用的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、FH-98、FH-UDS、FZC-41 等加氢催化剂,IFP 公司的 HR-416、HR-448 等加氢催化剂,CLG 公司的 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-840、KF-848、KF-901、KF-907 等加氢催化剂。

[0017] 本发明方法步骤(b)中,催化剂在使用前用氢气在 200℃~500℃温度,优选 220℃~450℃条件下还原。任何时候严禁向系统内注入含硫、含氮的介质,避免催化剂中毒。步骤(b)中使用的氢气为反应系统补充的新氢。

[0018] 本发明方法步骤(c)中,第二段反应区的加氢操作条件一般为反应压力 8.0MPa~20.0MPa,氢油体积比为 200:1~3000:1,体积空速为 0.1h⁻¹~4.0h⁻¹,平均反应温度 280℃~465℃;优选的操作条件为反应压力 10.0MPa~20.0MPa,氢油体积比 500:1~2500:1,体积空速 0.1h⁻¹~2.0h⁻¹,平均反应温度 300℃~460℃。第一段反应区加氢流出物不需降温进行气液分离,反应生成的水进入气相中。第二段反应区的操作压力可以与第一段相同,也可以不同。

[0019] 本发明方法步骤(c)中,第二段反应区的渣油加氢系列催化剂可以使用本领域常规的加氢催化剂,具体可以包括保护剂、加氢脱金属催化剂、加氢脱硫催化剂和加氢脱氮(脱残炭)催化剂等,主要有 CHEVRON 公司开发的 ICR 系列保护剂和 ICR 系列催化剂,CRITERION 公司开发的 RM 系列和 RN 系列催化剂,UOP 公司开发的 RF 系列保护剂、RF 系列催化剂和 RCD 系列催化剂,AKZO 公司开发的 KG 系列保护剂和 KFR 系列催化剂,Haldor Topsoe 公司开发的 TK 系列保护剂和 TK 系列催化剂,RIPP 开发的 RG 系列保护剂和 RDM、RMS、RSN 系列催化剂,FRIPP 开发的 FZC 系列保护剂和 FZC 系列催化剂,如:FZC-100、FZC-101、FZC102、FZC-103、FZC104、FZC-105、FZC106、FZC10、FZC-11、FZC12、FZC13、FZC-14、FZC15 等保护剂、FZC-201、FZC202、FZC-203、FZC-204、FZC-21、FZC22、FZC-23、FZC-24 等加氢脱金属催化剂,FZC301、FZC-302、FZC-303、FZC31、FZC-32、FZC-33、FZC-34 等加氢脱硫催化剂,FZC-40、FZC-41、FZC-41A 等加氢脱氮(脱残炭)催化剂等。

[0020] 本发明方法步骤(c)中,第二段反应区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,或者使用已器外预硫化好的催化剂。

[0021] 现有技术中生物油脂加氢生产马达燃料的方法,一般需要与较大比例的石油馏分(汽油、柴油、蜡油或渣油)混合加工,或者直接通过加氢精制—加氢改质催化剂床层,反应过程生成的 H₂O、CO 和 CO₂ 以及 CH₄ 等对现有的加氢催化剂体系会产生非常不利的影 响,影响装置运行周期或者催化剂的寿命。本发明通过优化使用催化剂的级配技术和操作条件,第一段加氢精制(级配的还原态加氢催化剂以及控制适宜的生物油脂原料脱氧率),第二段第一段加氢生成油与渣油混合加氢处理,可以直接以在生产加氢渣油的同时副产优质柴油,

具有对渣油加氢催化剂影响小,装置运行周期长等优点。生物油脂加氢过程中控制适宜的脱氧率,同时有利于生物油脂加氢过程的稳定性和渣油加氢处理过程的稳定性。

附图说明

[0022] 图 1 是本发明多产优质柴油的渣油加氢方法原则流程图。

具体实施方式

[0023] 本发明的方法具体如下:生物油脂中的一种或几种的混合油与新氢在加氢操作条件下通过包含至少两种加氢催化剂的第一段加氢反应区,得到的加氢生成油在高压分离器(简称高分)分离得到的气体与第二段反应区反应产物的气相混合进行除水和脱硫化氢处理后用于第二段反应区,得到的液体馏分与渣油和循环氢混合进入包含系列渣油加氢催化剂的第二段反应区,得到加氢处理物流在高压分离器(简称高分)分离得到的气体在第二段循环使用,得到的液体分馏得到下列产品:气体、石脑油、优质柴油和加氢渣油。实施例使用的生物油脂为市售产品,使用前滤除固体杂质。

[0024] 下面通过实施例来进一步说明本发明的具体情况。

[0025] 表 1 第一段加氢催化剂的主要组成和性质。

[0026]

催化剂	催化剂 1	催化剂 2	催化剂 3	催化剂 4
催化剂组成				
MoO ₃ , wt%	3.9	7.5	15.2	21.2
CoO, wt%	0.9		3.7	
NiO, wt%		2.6		4.2
氧化铝载体, wt%	余量	余量	余量	余量
催化剂的主要性质				
比表面, m ² /g	>160	>160	>160	>160
孔容, ml/g	>0.30	>0.30	>0.30	>0.30

[0027] 表 2 第二段渣油加氢系列催化剂的主要组成和性质。

[0028]

催化剂	HB1	HB2	HDM1	HDM2	HDS	HDC
催化剂组成						
MoO ₃ , wt%	3.4	7.2	10.8	161	21.5	24.5
NiO, wt%	1.0	2.4	3.1	3.5	4.6	5.2
氧化铝载体, wt%	余量	余量	余量	余量	余量	余量
催化剂的主要性质						
比表面, m ² /g	>100	>110	>130	>130	>150	>160
孔容, ml/g	0.80	0.75	0.60	0.55	0.40	>0.35
配比, 体积%	3	7	11	18	28	33

[0029] 注:HB 指保护剂,HDM 指加氢脱金属催化剂,HDS 指加氢脱硫催化剂,HDC 指加氢脱残炭催化剂。

[0030] 表 3 原料油主要性质。

[0031]

原料油	常渣 1	常渣 2	大豆油	棕榈油
S, wt%	3.9	2.8	<0.001	<0.001
N, wt%	0.267	0.204	<0.001	<0.001
残炭, wt%	11.4	8.3	—	—
Ni+V, $\mu\text{g/g}$	100	85	0	0

[0032] 表 4 实施例和参比例工艺条件和试验结果。

[0033]

	实施例 1	参比例	实施例 2	实施例 3
原料油	棕榈油		大豆油	大豆油
第一段反应区操作条件				
低温操作反应器				
催化剂	催化剂 1/ 催化剂 2		催化剂 1/ 催化剂 2/ 催化剂 3	催化剂 2
催化剂体积比例	30:70		10:30:60	100
反应压力, MPa	15.0		4.0	15.0
入口氢油体积比	1000:1		1500:1	700:1
总体积空速, h^{-1}	5.0		3.5	2.8
平均反应温度, $^{\circ}\text{C}$	220		240	260
高温操作反应器				
催化剂	催化剂 3		催化剂 4	催化剂 3/ 催化剂 4
催化剂体积比例	100		100	50:50
反应压力, MPa	15.0		4.0	15.0
入口氢油体积比	1000:1		1500:1	800:1
总体积空速, h^{-1}	5.0		2.0	3.0
平均反应温度, $^{\circ}\text{C}$	320		330	340
第一段反应区脱氧率, %	75		80	75
第二段反应区工艺条件				
催化剂	表 2 配比	表 2 配比	表 2 配比	表 2 配比
原料油, 重量	85%渣油 1+15%第一段生成油	85%渣油 1+15%棕榈油	90%渣油 1+10%第一段生成油	80%渣油 2+20%第一段生成油
反应压力, MPa	15.0	15.0	15.0	15.0
入口氢油体积比	1000:1	1000	500:1	800:1
体积空速, h^{-1}	0.40	0.3	0.25	0.30
平均反应温度, $^{\circ}\text{C}$	390	390	380	395
运转 200 小时后循环气中 $\text{CO}+\text{CO}_2+\text{CH}_4$, 体积%	2.9	10.2	1.2	3.1
加氢柴油产品				
收率, wt%	28.4	27.7	29.6	23.9
密度, g/cm^3	0.830	0.831	0.829	0.833
硫含量, $\mu\text{g/g}$	85	87	98	49
十六烷值	72	68	61	75
加氢渣油产品				
硫含量, $\mu\text{g/g}$	3300	3330	3500	1800
氮含量, $\mu\text{g/g}$	1250	1270	2400	500
残炭, %	5.1	5.4	6.5	2.5
金属(Ni+V), $\mu\text{g/g}$	12.0	12.7	15.6	4.8

[0034] 由实施例可以看出,通过本技术的渣油加氢方法可以在生产加氢渣油的前提下副产优质柴油产品,并可以实现长周期稳定运行。

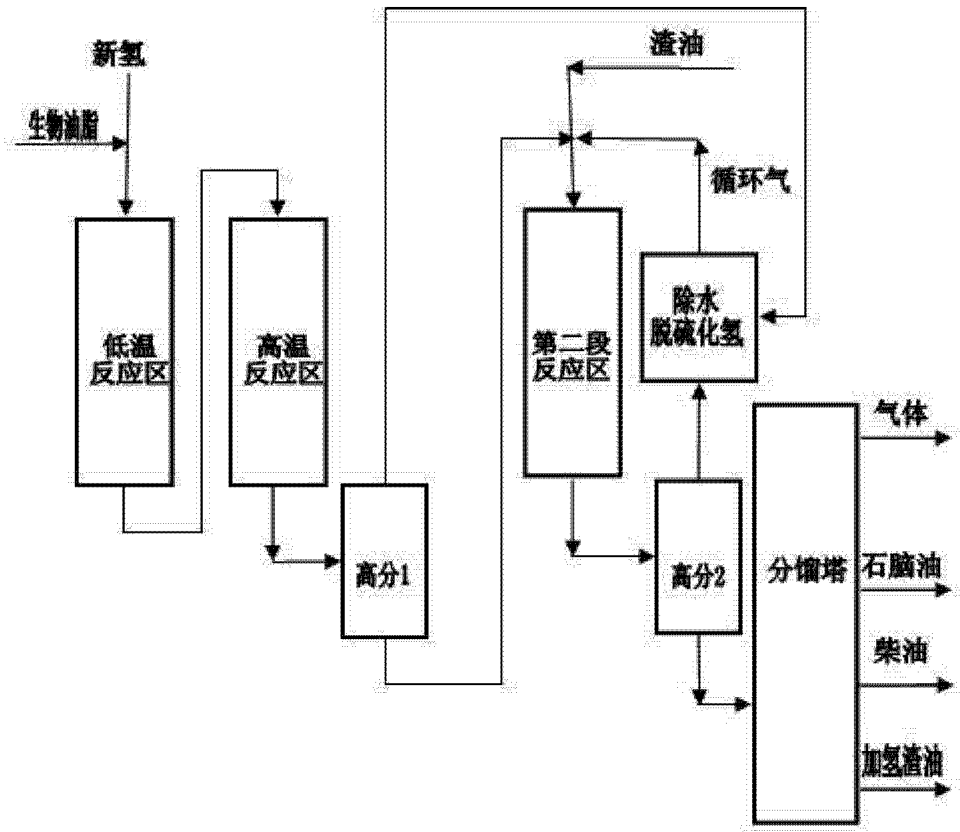


图 1