



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103102907 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 31

(21) 申请号 201110353669. 5

(22) 申请日 2011. 11. 10

(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抚顺
石油化工研究院

(72) 发明人 刘涛 孙士可 李宝忠 白振民
刘继华

(51) Int. Cl.
C10G 3/00(2006. 01)

(56) 对比文件
CN 101617029 A, 2009. 12. 30, 说明书第 2 页
第 4-6 段、第 3 页第 5 段、第 4 页第 4、6、8、9 段、
第 5 页第 1、3、6 段、第 5 页最后 1 段 - 第 6 页第 4

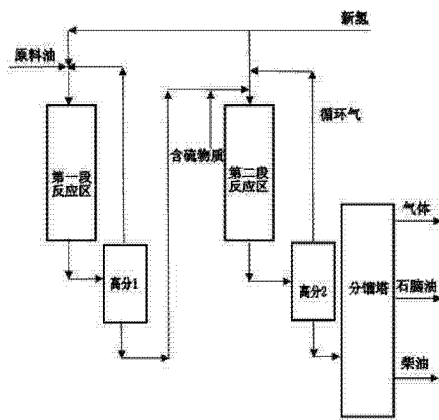
段、第 7 页第 2、4 段。
CN 1646665 A, 2005. 07. 27, 全文。
向汉江等. 两段加氢技术生产低芳溶剂油兼
产 3 号喷气燃料. 《武汉工业学院学报》. 2005, 第
24 卷 (第 4 期), 第 59-62 页。

审查员 郑晓晓

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 2 页

(54) 发明名称
一种生物油脂生产低芳烃溶剂油的两段法加
氢方法

(57) 摘要
本发明涉及一种生物油脂生产低芳烃溶剂油
的两段法加氢方法, 包括: 以生物油脂为原料油,
在加氢条件下, 原料油与氢气混合通过第一段加
氢反应区, 加氢生成物流分离得到的富氢气体在
第一段循环利用, 分离得到的液体进入第二段加
氢裂化反应区, 第二段加氢生成油分离得到的副
氢气体在第二段循环使用, 分离得到的液体产品
分馏得到各种低芳烃溶剂油, 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 中一种或几种, 第二段使用的
加氢催化剂的加氢活性组分为硫化态的 W、Mo、Ni
和 Co 中一种或几种。与现有技术相比, 本发明方
法增加了低芳烃溶剂油的生产方法, 并能够保证催
化剂的活性稳定性和装置长周期稳定运行。



1. 一种生物油脂生产低芳烃溶剂油的两段法加氢方法,其特征在于包括如下内容:

(a) 生物油脂中的一种或几种为原料油;

(b) 在加氢操作条件下,原料油与氢气通过第一段反应区,第一段反应区包含至少两个加氢活性组分含量依次升高的加氢催化剂床层,原料油和氢气首先通过加氢活性组分含量低的催化剂床层,然后通过加氢活性组分含量高的催化剂床层,在反应状态下,加氢活性组分为还原态的 W、Mo、Ni 和 Co 中一种或几种,反应物料首先通过的催化剂床层中,加氢活性组分以氧化物计的重量含量为 3%~10%,反应物料通过的下游催化剂的加氢活性组分以氧化物重量计比相邻上游催化剂增加 3~25 个百分点;

(c) 第一段反应区加氢流出物分离为气相和液相,气相脱水处理后在第一段反应区循环使用,液相与循环气混合后进入使用加氢裂化催化剂的第二段反应区,在反应状态下,加氢裂化催化剂的活性金属组分为硫化态的 W、Mo、Ni 和 Co 中一种或几种;

(d) 第二段反应区生成物流气液分离得到的气相在第二段反应区循环使用,第二段反应区生成物流气液分离得到的液相在分馏塔中分馏得到低芳烃溶剂油;

(e) 在第二段反应区反应物料中补充含硫物质,以维持第二段反应区循环气中硫化氢含量。

2. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:步骤 (a) 中,使用的生物油脂包括植物油或动物油脂。

3. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:步骤 (b) 中,第一段反应区的反应压力为 3.0MPa~20.0MPa,氢油体积比为 200:1~3000:1,体积空速为 0.1h^{-1} ~ 6.0h^{-1} ,平均反应温度 180°C ~ 465°C 。

4. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:步骤 (b) 中,第一段反应区的反应压力 3.0MPa~18.0MPa,氢油体积比 300:1~2500:1,体积空速 0.2h^{-1} ~ 4.0h^{-1} ,平均反应温度 200°C ~ 445°C 。

5. 按照权利要求 1 或 3 所述的方法,其特征在于:步骤 (b) 中,第一段反应区催化剂床层设置 2~5 个,反应物料首先通过的加氢催化剂占第一段反应区所有加氢催化剂体积的 10%~80%。

6. 按照权利要求 5 所述的方法,其特征在于:步骤 (b) 第一段反应区中,反应物料首先通过的加氢催化剂占第一段反应区所有加氢催化剂体积的 20%~70%,反应物料通过的下游催化剂的加氢活性组分以元素质量计比相邻上游催化剂增加 5~10 个百分点。

7. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:步骤 (c) 中,第二段反应区的反应压力为 3.0MPa~20.0MPa,氢油体积比为 200:1~3000:1,体积空速为 0.3h^{-1} ~ 6.0h^{-1} ,平均反应温度 180°C ~ 465°C 。

8. 按照权利要求 7 所述的方法,其特征在于:步骤 (c) 中,第二段反应区的反应压力为 3.0MPa~18.0MPa 氢油体积比为 300:1~2500:1,体积空速为 0.4h^{-1} ~ 4.0h^{-1} ,平均反应温度为 200°C ~ 445°C 。

9. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:步骤 (c) 中,第二段反应区的加氢裂化催化剂具有裂解功能,加氢裂化催化剂含有 Y 型分子筛和 / 或 ZSM-5 分子筛组分;加氢裂化催化剂的加氢活性金属组分以氧化物计的重量含量为 5%~40%,分子筛组分在加氢裂化催化剂中的重量含量为 5%~60%。

10. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:第二段反应区反应物料中补充的含硫介质是含硫的化合物,或者是含硫的石油轻质产品。

11. 按照权利要求 1 或 10 所述的方法,其特征在于:第二段反应区中循环气中硫化氢含量不小于 0.005v%。

一种生物油脂生产低芳烃溶剂油的两段法加氢方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种加氢方法,特别是一种以生物油脂为原料油,直接生产低芳烃溶剂油的两段法加氢方法。

背景技术

[0002] 世界经济持续发展,目前全球范围内化工产品的主要来源为化石能源,其中最主要的是石油和煤炭。这两种化石能源均属于不可再生能源,不但资源日益枯竭,而且重质化和劣质化加剧,加工难度和加工成本逐渐增加,除了对现有的炼油技术进行完善外寻找新的石油替代品,以最低的成本生产出符合要求的产品,尤其是可再生资源的开发和利用得到越来越广泛的重视。

[0003] 生物油脂作为可再生资源,主要组成是碳、氢和氧,与烷烃、醇、醚等的组成极为相似,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,但是并不适用于所有的内燃机。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低凝点柴油馏分的方法。

[0005] 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,而且这些技术的主要目的产品为马达燃料。

[0006] 溶剂油是重要的石油产品,其附加值高于燃料产品,特别是高档低芳烃溶剂油的附加值更高。目前高档的低芳烃溶剂油生产原料有限(一般仅限于石蜡基原油的汽油馏分或煤油馏分,或者重整抽余油等),由于要求芳烃含量较低(有些溶剂油指标要求芳烃含量低于0.1%),因此需要采用复杂的加工路线,条件苛刻,生产成本高,限制了高档低芳烃溶剂油的生产。

发明内容

[0007] 针对现有技术的不足,本发明提供一种生物油脂生产低芳烃溶剂油的两段法加氢方法,单独以生物油脂为原料油,第一段使用还原态的加氢催化剂,第二段使用硫化态加氢裂化催化剂,在加氢的条件下直接生产低芳烃溶剂油的方法,具有加氢工艺过程稳定,运转

周期长等特点。

[0008] 本发明一种生物油脂生产低芳烃溶剂油的两段法加氢方法包括如下内容：

[0009] (a) 生物油脂中的一种或几种为原料油；

[0010] (b) 在加氢操作条件下，原料油与氢气通过第一段反应区，第一段反应区包含至少两个加氢活性组分含量依次升高的加氢催化剂床层，原料油和氢气首先通过加氢活性组分含量低的催化剂床层，然后通过加氢活性组分含量高的催化剂床层，在反应状态下，加氢活性组分为还原态的 W、Mo、Ni 和 Co 中一种或几种；

[0011] (c) 第一段反应区加氢流出物分离为气相和液相，气相脱水处理后在第一段反应区循环使用，液相与循环气混合后进入使用加氢裂化催化剂的第二段反应区，在反应状态下，加氢裂化催化剂的活性金属组分为硫化态的 W、Mo、Ni 和 Co 中一种或几种；

[0012] (d) 第二段反应区生成物流气液分离得到的气相在第二段反应区循环使用，第二段反应区生成物流气液分离得到的液相在分馏塔中分馏得到低芳烃溶剂油；

[0013] (e) 在第二段反应物料中补充含硫物质，以维持第二段反应区循环气中硫化氢含量。

[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。

[0015] 本发明方法步骤(b)中，第一段反应区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 0.1h⁻¹~6.0h⁻¹，平均反应温度 180℃~465℃；优选的操作条件为反应压力 3.0MPa~18.0MPa，氢油体积比 300:1~2500:1，体积空速 0.2h⁻¹~4.0h⁻¹，平均反应温度 200℃~445℃。

[0016] 本发明方法步骤(b)中，第一段反应区催化剂床层一般可以设置 2~5 个，反应物料首先通过的催化剂床层中，加氢活性组分以氧化物计的重量含量为 3%~10%，反应物料首先通过的加氢催化剂占第一段反应区所有加氢催化剂体积的 10%~80%，优选 20%~70%，最好 30%~60%。反应物料通过的下游催化剂的加氢活性组分以氧化物重量计比相邻上游催化剂增加 3~25 个百分点，优选增加 5~20 个百分点。催化剂床层一般可以设置 2~5 个。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。任何时候严禁向第一段系统内注入含硫、含氮的介质，避免催化剂中毒。

[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 3.0MPa~20.0MPa，氢油体积比为 200:1~3000:1，体积空速为 0.3h⁻¹~6.0h⁻¹，平均反应温度

180℃~465℃;优选的操作条件为反应压力 3.0MPa~18.0MPa,氢油体积比 300:1~2500:1,体积空速 0.4h^{-1} ~ 4.0h^{-1} ,平均反应温度 200℃~445℃。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,第二段反应区的加氢裂化催化剂具有裂解功能,如含有 Y 型分子筛和 / 或 ZSM-5 分子筛等组分。加氢裂化催化剂的加氢活性金属组分以氧化物计的重量含量一般为 5%~40%。分子筛组分在加氢裂化催化剂中的重量含量一般为 5%~60%。加氢裂化催化剂中可以同时含有其它耐熔无机氧化物。第二段反应区使用的商业催化剂主要有,如抚顺石油化工研究院(FRIPP)研制开发的 3971、3976、FC-12、FC-18、FC-24、FC-26、FC-32、FC-46、FC-50、FDW-1 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] 本发明方法步骤(d)中,得到的低芳烃溶剂油为混合溶剂油馏分,可以根据实际需求继续分馏得到植物油抽提溶剂、90 号溶剂油、120 号溶剂油、200 号溶剂油、D30、D40 等等牌号低芳烃溶剂油。具体可以根据混合溶剂油的馏程具体确定。如果存在未转化油,未转化油可以出系统,也可循环回反应系统。

[0022] 本发明方法步骤(e)中反应物料(最适宜添加到第二段反应区的液相进料中)中补充的含硫介质可以是含硫的化合物,如 DMDS, CS_2 等。通过硫的补充,可以保证循环气中的硫化氢含量不小于 0.005v%, 优选 0.01v%~2.0v%。

[0023] 现有技术中生物油脂通常通过单独或者与其他石油产品混合后加氢的方法生产马达燃料的方法。本发明通过优化使用还原态加氢催化剂的级配技术和操作条件,第一段加氢处理(级配的加氢催化剂),第二段加氢裂化,可以直接以生物油脂为原料生产低芳烃溶剂油。本发明扩展了高附加值低芳烃溶剂油的原料来源,并且生产成本低,可以进一步提高产品附加值。

附图说明

[0024] 图 1 是本发明生物油脂生产低芳烃溶剂油的两段法加氢方法原则流程图。

[0025] 图 2 是本发明生物油脂生产低芳烃溶剂油的两段法加氢方法的另外一个原则流程图。

具体实施方式

[0026] 本发明的方法具体如下:以生物油脂中的一种或几种的混合油为原料油,在加氢操作条件下,原料油与氢气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)分离得到的气体在第一段循环使用,得到的液体馏分与氢气混合进入包含具有裂化性能加氢裂化催化剂的第二段反应区,得到加氢改质物流在高压分离器(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低芳烃溶剂油。实施例使用的生物油脂为市售产品,使用前滤除固体杂质。

[0027] 下面通过实施例来进一步说明本发明的具体情况。

[0028] 表 1 加氢催化剂的主要组成和性质。

[0029]

催化剂	催化剂 1	催化剂 2	催化剂 3	裂化催化剂 1	裂化催化剂 2
催化剂组成					
MoO ₃ , wt%	8.5	24.5	3.5	12.2	26.2
CoO, wt%			1.4		4.4
NiO, wt%	2.2	5.1		2.1	
ZSM-5 分子筛, wt%					23.0
Y 分子筛, wt%				12.0	
氧化铝载体, wt%	余量	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	>160
孔容, ml/g	>0.30	>0.30	>0.30	>0.34	>0.34

[0030] 表 2 实施例工艺条件和试验结果。

[0031]

工艺条件	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
第一段反应区工艺条件				
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 1/ 催化剂 2	催化剂 1/ 催化剂 2
催化剂体积比例	10:90	35:65	30:30:40	30:70
原料油	大豆油	菜籽油	大豆油	棉籽油 +20% 循环油
反应压力, MPa	18.0	12.0	4.0	8.0
入口氢油体积比	700:1	3000:1	200:1	10000:1
总体积空速, h ⁻¹	1.6	0.8	0.3	1.2
平均反应温度, °C	370	340	300	330
第二段反应区工艺条件				
催化剂	裂化催化剂 1	裂化催化剂 1	裂化催化剂 2	裂化催化剂 2
反应压力, MPa	18.0	12.0	4.0	4.0
入口氢油体积比	2000:1	500:1	1000:1	1000:1
体积空速, h ⁻¹	1.6	3.0	2.0	2.2
平均反应温度, °C	320	310	300	340
含硫介质	DMS	DMS	CS ₂	CS ₂
第二段循环气中硫化氢含量, mL/L	10000	2000	800	200
溶剂油馏分				
收率, 质量 %	85	81	87	86
芳烃含量	未检出	未检出	未检出	未检出
硫含量, µg/g	未检出	未检出	未检出	未检出
馏程范围, °C	61 ~ 175	62 ~ 145	61 ~ 165	62 ~ 165

[0032] 表 3 实施例工艺条件和试验结果。

[0033]

工艺条件	实施例 5	比较例 1	比较例 2	比较例 3
第一段反应区工艺条件				
催化剂	催化剂 1/ 催化剂 2	催化剂 2	催化剂 2	催化剂 2

催化剂体积比例	30:70	100	100	100
原料油	棉籽油	棉籽油	棉籽油	棉籽油
反应压力, MPa	10.0	10.0	10.0	10.0
入口氢油体积比	1000:1	1000:1	1000:1	1000:1
总体积空速, h ⁻¹	0.5	0.5	0.5	0.5
平均反应温度, °C	310	310	310	320
第二段反应区工艺条件				
催化剂	裂化催化剂 1	裂化催化剂 1	裂化催化剂 1	裂化催化剂 1
反应压力, MPa	10.0	10.0	10.0	10.0
入口氢油体积比	1000:1	1000:1	1000:1	1000:1
体积空速, h ⁻¹	2.0	2.0	2.0	2.0
平均反应温度, °C	310	310	310	310
含硫介质	DMDS	DMDS	DMDS	DMDS
第二段循环气中硫化氢含量, μL/L	500	500	500	500
运转时间, h	1000	200	400	700
压力降, MPa	0	0.1	0.3	0.6
溶剂油馏分				
收率, 质量 %	85	85	50	28
芳烃含量	未检出	未检出	未检出	未检出
硫含量, μg/g	未检出	未检出	未检出	未检出
馏程范围, °C	61 ~ 175	61 ~ 175	61 ~ 175	61 ~ 175

[0034] 收率以第二段反应区进料为基准计算。

[0035] 由实施例可以看出, 生物油脂通过本技术的加氢方法可以直接生产各种低芳烃溶剂油产品, 通过选择不同的生物油脂, 可以生产高质量的低芳烃溶剂油, 并且运转稳定。

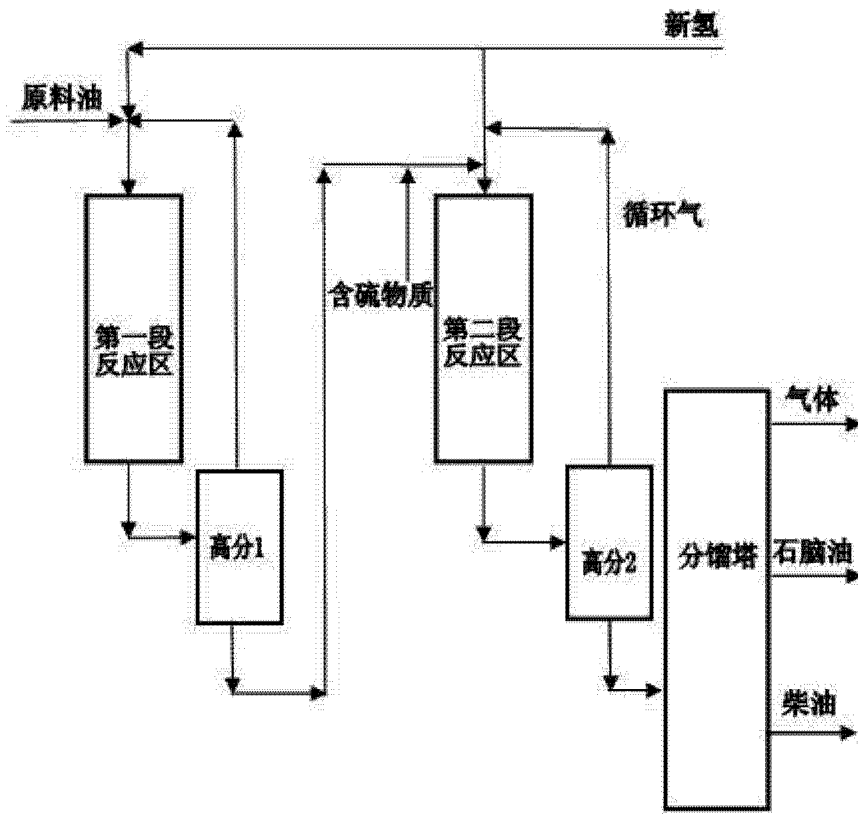


图 1

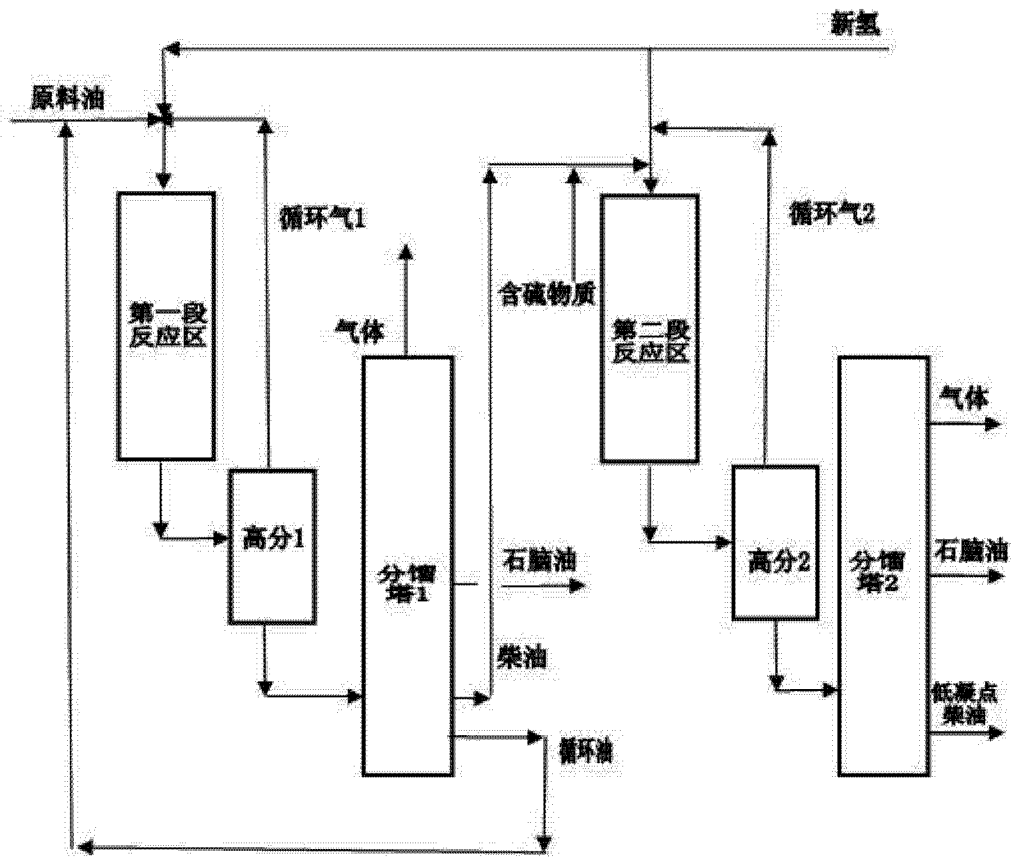


图 2