



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104650971 B

(45) 授权公告日 2016. 08. 17

(21) 申请号 201310584307. 6

(22) 申请日 2013. 11. 20

(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 王喜彬 贾丽 郭蓉 曾榕辉
蒋立敬

(51) Int. Cl.

C10G 65/12(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101942333 A, 2011. 01. 12,

CN 1955263 A, 2007. 05. 02,

US 6153087 A, 2000. 11. 28,

审查员 吕爱花

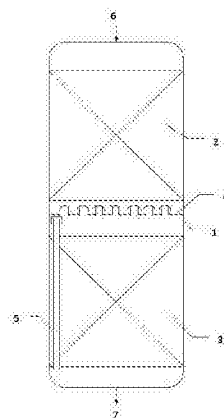
权利要求书2页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种加氢裂化方法

(57) 摘要

本发明涉及一种加氢裂化方法,特别是增加加氢裂化反应液相产品收率的方法。在加氢裂化反应器的下部催化剂床层设置气相通道,上部催化剂床层物流中,部分已经裂化的气相轻组分和氢气经过气相通道直接引出反应器,液相和剩余气相混合物流向下接触催化剂,进行加氢裂化反应。部分已经裂化的气相轻组分直接引出反应器,减少了二次或多次裂化反应,可以增加加氢裂化液收。



1. 一种加氢裂化方法,其特征在于包括如下内容:

a)原料和反应所需氢气混合后,进入加氢精制反应器,在加氢精制催化剂存在和加氢精制条件下进行加氢精制反应;

b)步骤a)加氢精制后的原料进入加氢裂化反应器,在加氢裂化催化剂存在和加氢裂化条件下进行加氢裂化反应;加氢裂化反应器中至少设置两个催化剂床层,在加氢裂化反应器除顶部催化剂床层之外的至少一个催化剂床层内部设置贯穿催化剂床层的气相通道,将部分气相物流经过气相通道穿过催化剂床层,液相和剩余气相混合物通过催化剂床层进行加氢裂化反应;

c)加氢裂化反应后物料进行产物回收系统,未反应的氢气作为循环氢循环回加氢精制反应器和/或加氢裂化反应器;

步骤b)中,气相通道上部开口接近所在催化剂床层上部的气液分配盘;气液分配盘下部会形成一个气相空间,气相通道上部开口设置在该气相空间中。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤a)中所说原料为直馏馏分油、焦化馏分油、催化馏分油、页岩油、煤焦油中的一种或几种。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于:原料的馏程范围在150℃~600℃范围内。

4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于:原料的馏程范围在200℃~540℃范围内。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤b)中所述的加氢裂化反应器内设置2~8个催化剂床层。

6. 根据权利要求1或5所述的方法,其特征在于:在反应条件下原料反应后气化率超过30%的催化剂床层设置气相通道;气化率指在反应条件下,转化为气相的原料占原料总质量的比例,不含氢气。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤b)中所说的气相通道为贯穿催化剂床层的直通管,设置一根或者若干根。

8. 根据权利要求1或7所述的方法,其特征在于:气相通道设置在催化剂床层的中间位置,或者设置在靠近反应器壁的位置。

9. 根据权利要求1或7所述的方法,其特征在于:气相通道上部开口接近所在催化剂床层上部的气液分配盘,下部开口与催化剂床层底部平齐或略低于催化剂床层底部。

10. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:气相通道的总气相流通截面积为循环氢管路截面积的5%~60%。

11. 根据权利要求10所述的方法,其特征在于:气相通道的总气相流通截面积为循环氢管路截面积的10%~40%。

12. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于:气相通道上部开口与加氢裂化反应器气液分配盘间气相流通截面积不低于气相通道的气相流通截面积。

13. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:加氢精制反应器的操作条件为:反应温度300~450℃;反应压力6.0~18.0MPa;体积空速0.2~4.0h⁻¹;氢油体积比500:1~1500:1;加氢裂化反应器的操作条件为:反应温度300~450℃;反应压力6.0~18.0MPa;体积空速0.2~4.0h⁻¹;氢油体积比700:1~3000:1。

14. 根据权利要求13所述的方法,其特征在于:加氢精制反应器的操作条件为:反应温度330~400℃;反应压力10.0~16.0MPa;体积空速0.6~2.0h⁻¹;氢油体积比600:1~1200:

1;加氢裂化反应器的操作条件为:反应温度330~400℃;反应压力10.0~16.0MPa;体积空速0.6~2.0h⁻¹;氢油体积比800:1~1500:1。

15.根据权利要求13所述的方法,其特征在于:加氢裂化反应器的氢油比高于加氢精制反应器的氢油比200~800。

16.根据权利要求15所述的方法,其特征在于:加氢裂化反应器的氢油比高于加氢精制反应器的氢油比300~600。

一种加氢裂化方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种加氢裂化的方法,特别是增加加氢裂化产品液收的方法,属于石油化工领域。

背景技术

[0002] 加氢裂化是重质馏分油深度加工的主要工艺之一,它不仅是炼油工业生产轻质油品的重要手段,而且已成为石油化工企业的关键技术,发挥着其他工艺不可替代的作用。

[0003] 加氢裂化产品中 $C_1\sim C_4$ 产品的经济价值较低,消耗氢气量大,所以工艺人员会在保证操作平稳和产品质量的前提下,尽量降低气体产率,增加液体收率。

[0004] 加氢裂化工艺气体产率通常为4%~6%(按原料油质量计)。根据原料性质、需要的目的产品和工艺条件不同,气体产率也会不同。一般情况下,气体产率随着转化率的提高而增加。

[0005] 加氢精制和加氢裂化就总体过程而言是放热过程,在工业运转条件下,加氢反应器为绝热反应器,所以反应器内各床层会产生温升。同时沿着反应物流的方向,精制和裂化反应不断加深,中间产物的分子量逐渐变小,相对挥发度增高,导致物流的气化率增加。精制反应器中温升是造成气化率逐渐增高的主要原因,进出口变化率较小。裂化反应器中大量易挥发的裂解产物是造成出口气化率大幅增加的主要原因。

[0006] 不同条件下,加氢裂化工艺反应器内的气化率不同。以一段串联加氢裂化工艺为例,当原料性质相同时,生产重石脑油与生产中间馏分油方案相比,精制反应器入口、出口的气化率变化基本相同,为10%左右。裂化反应器的气化率变化差别很大,生产重石脑油方案的裂化反应器出口气化率可以达到100%,表明该反应器下部床层已经没有液相了,发生的是典型的气-固反应。生产中间馏分油方案的裂化反应器气化率由入口的10%左右增加到出口的60%左右。采用一次通过和循环操作方式相比,前者裂解深度较低,相应的裂化反应器的气化率稍低一些。

[0007] 加氢裂化反应器中的气化率较高,特别是在裂化反应器下部催化剂床层中,很多一次裂化的轻组分不能及时导出反应器,进行二次或多次裂化生成 $C_1\sim C_4$ 产品,降低了加氢裂化液收。而且随着气相轻组分的增加和多次裂化反应的增加,加氢裂化反应器中催化剂床层由上至下积炭也逐渐增加。

发明内容

[0008] 针对现有技术的不足,本发明涉及一种加氢裂化的方法,特别是增加加氢裂化液收的方法。

[0009] 本发明一种加氢裂化的方法,包括如下内容:

[0010] a)原料和反应所需氢气混合后,进入加氢精制反应器,在加氢精制催化剂存在和加氢精制条件下进行加氢精制反应;

[0011] b)步骤a)加氢精制后的原料进入加氢裂化反应器,在加氢裂化催化剂存在和加氢

裂化条件下进行加氢裂化反应；加氢裂化反应器中至少设置两个催化剂床层，在加氢裂化反应器除顶部催化剂床层之外的至少一个催化剂床层内部设置贯穿催化剂床层的气相通道，将部分气相物流经过气相通道穿过催化剂床层，液相和剩余气相混合物通过催化剂床层进行加氢裂化反应；

[0012] c)加氢裂化反应后物料进入产物回收系统，未反应的氢气作为循环氢循环回加氢精制反应器和/或加氢裂化反应器。

[0013] 步骤a)中所说原料可以是直馏馏分油、焦化馏分油、催化馏分油、页岩油、煤焦油等的一种或几种，馏程范围一般在150℃~600℃范围内，优选在200℃~540℃范围内。

[0014] 步骤b)中所说的加氢裂化反应器为常规的加氢裂化反应器，加氢裂化反应器内一般设置2~8个催化剂床层，根据目前的装置规模，一般设置4个催化剂床层。一般情况下，在反应条件下原料反应后气化率(气化率指在反应条件下，转化为气相的原料占原料总质量的比例，不含氢气)超过30%(质量)的催化剂床层设置气相通道。

[0015] 步骤b)中所说的气相通道为贯穿催化剂床层的直通管，可以设置一根，也可以设置若干根。可以设置在催化剂床层的中间位置，也可以设置在靠近反应器壁的位置。气相通道上部开口接近所在催化剂床层上部的气液分配盘，下部开口与催化剂床层底部平齐或略低于催化剂床层底部。正常操作时，气液分配盘下部会形成一个气相空间，气相通道上部开口设置在该气相空间中，液相物料基本不进入气相通道。气相通道上部开口上部优选设置冒罩结构，防止液相进入气相通道。冒罩结构最优选设置切线进气口或旋流挡板，使进入冒罩结构的物料形成旋流的流动状态，将夹带的液滴旋流分离出来。

[0016] 步骤b)中所说的气相通道的总气相流通截面积为循环氢管路截面积的5%~60%，优选为10%~40%。

[0017] 步骤b)中所说的气相通道上部开口与加氢裂化反应器气液分配盘间气相流通截面积不低于气相通道的气相流通截面积。

[0018] 上述步骤加氢精制反应器的操作条件为：反应温度300~450℃，优选330~400℃；反应压力6.0~18.0MPa，优选10.0~16.0MPa；体积空速0.2~4.0h⁻¹，优选0.6~2.0h⁻¹；氢油体积比500:1~1500:1，优选600:1~1200:1。加氢裂化反应器的操作条件为：反应温度300~450℃，优选330~400℃；反应压力6.0~18.0MPa，优选10.0~16.0MPa；体积空速0.2~4.0h⁻¹，优选0.6~2.0h⁻¹；氢油体积比700:1~3000:1，优选800:1~1500:1。优选加氢裂化反应器的氢油比高于加氢精制反应器的氢油比200~800，最优选300~600。

[0019] 上述步骤所使用的催化剂为本领域常规催化剂。加氢精制催化剂的活性金属组分可以为镍、钴、钼或钨等一种或几种，催化剂在使用前进行硫化处理，将活性金属组分转化为硫化态。加氢精制催化剂组成以重量百分比计可以包括：镍或钴为0.5%~10%(按其氧化物来计算)，钼或钨为1%~25%(按其氧化物来计算)，载体可以为氧化铝，氧化硅，氧化铝-氧化硅，氧化钛等一种或几种。催化剂为挤出物或球形。催化剂的堆密度为0.5~1.1g/cm³，催化剂颗粒直径(球形直径或条形直径)为0.4~3.0mm，比表面积为80~350m²/g。加氢精制催化剂的活性金属组分可以为镍、钴、钼或钨等一种或几种，催化剂在使用前进行硫化处理，将活性金属组分转化为硫化态。加氢裂化催化剂组成以重量百分比计可以包括：镍或钴为0.5%~10%(按其氧化物来计算)，钼或钨为1%~25%(按其氧化物来计算)，载体中包括分子筛和/或无定形硅铝等裂化组分，同时可以为氧化铝，氧化硅，氧化铝-氧化硅，氧化钛等一种或几

种。催化剂为挤出物或球形。催化剂的堆密度为 $0.5\sim 1.1\text{g}/\text{cm}^3$ ，催化剂颗粒直径(球形直径或条形直径)为 $0.4\sim 3.0\text{mm}$ ，比表面积为 $150\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0020] 本发明的优点是：

[0021] 1、本发明工艺简单，易于操作，可以在加氢裂化装置中简单改动即可实现。

[0022] 2、由于部分已经裂化的气相轻组分直接通过加氢裂化催化剂床层，减少了轻组分的二次或多次裂化反应，可以提高加氢裂化的液体产品收率。

[0023] 3、通过提高裂化反应器的氢油比，更多携带轻组分排出反应器，进一步减少轻组分的二次或多次裂化反应，进而增加加氢裂化液收。

[0024] 4、加氢裂化反应器下部催化剂床层中轻组分的二次或多次裂化反应减少，可以降低催化剂床层的积炭，延长装置的运转周期。

附图说明

[0025] 图1是本发明一种加氢裂化反应器构成示意图。

[0026] 其中：1-加氢裂化反应器，2-上部催化剂床层，3-下部催化剂床层，4-气液分配盘，5-气相通道，6-加氢裂化反应器进料，7-加氢裂化反应器出料。

具体实施方式

[0027] 本发明方法中，在加氢裂化反应器的下部催化剂床层设置气相通道，上部催化剂床层物流中，部分已经裂化的气相轻组分和氢气经过气相通道直接通过催化剂床层，液相和剩余气相混合物流向下接触催化剂，进行加氢裂化反应。部分已经裂化的气相轻组分直接引出反应器，减少了进行二次或多次裂化反应，可以增加加氢裂化液收，降低氢耗，延长催化剂使用寿命。

[0028] 下面对本发明一种加氢裂化的方法予以进一步说明。

[0029] 在加氢裂化反应器1的下部催化剂床层3设置气相通道5，上部催化剂床层2流出物中，部分已经裂化的气相轻组分和氢气经过气相通道5直接通过下部催化剂床层，液相和剩余气相混合物流向下接触催化剂，进行加氢裂化反应。部分已经裂化的气相轻组分直接引出反应器，减少了进行二次或多次裂化反应，可以增加加氢裂化液收。

[0030] 为进一步说明本发明的方案，列举以下实施例：

[0031] 实施例1

[0032] 采用一段串联一次通过工艺流程，加氢裂化反应器设置2个催化剂床层，下部催化剂床层设置气相通道的截面积为循环氢压缩机出口管线截面积的25%。原料性质见表1，催化剂、工艺条件及结果见表2。催化剂FF-26为抚顺石油化工研究院研制生产的商品加氢精制催化剂，FC-24为抚顺石油化工研究院研制生产的商品加氢裂化催化剂。

[0033] 比较例1

[0034] 比较例采用的工艺流程、催化剂和原料与实施例相同，只是取消下部催化剂床层中的气相通道。原料性质见表1，催化剂、工艺条件及结果见表2。

[0035] 表1 原料性质

项目	数据
密度(20℃)/kg·m ⁻³	907.2
硫/质量%	1.98
氮/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	1225
残炭/%	0.21
馏程/℃	138
IBP/10%	305/361
30%/50%	394/417
70%/90%	445/482
95%/EBP	508/532

[0037] 表2 工艺条件及结果

项目	实施例		比较例	
	精制	裂化	精制	裂化
反应压力/MPa	15.8		15.8	
反应器	精制	裂化	精制	裂化
催化剂	FF-26	FC-24	FF-26	FC-24
体积空速/h ⁻¹	1.0	2.0	1.0	2.0
氢油体积比	850:1	1200:1	850:1	1200:1
反应温度/℃	388	380	388	382
加氢裂化转化率, 质量%	/	80	/	80
C ₅ ⁺ 液收/质量%	95.96		94.23	

[0039] 以上结果可以看出,在工艺条件相同的条件下,采用本发明方法,在原料转化率相同的条件下,加氢裂化产品中C₅⁺液收增加1.73个百分点,经济效益明显。同时反应温度可以进一步降低,也可以在相同操作条件下,提高处理量。

[0040] 实施例2

[0041] 按照实施例1的方法,下部催化剂床层设置气相通道的截面积为循环氢压缩机出口管线截面积的55%时,C₅⁺液收(质量)为98.24%。下部催化剂床层设置气相通道的截面积为循环氢压缩机出口管线截面积的10%时,C₅⁺液收(质量)为95.47%。

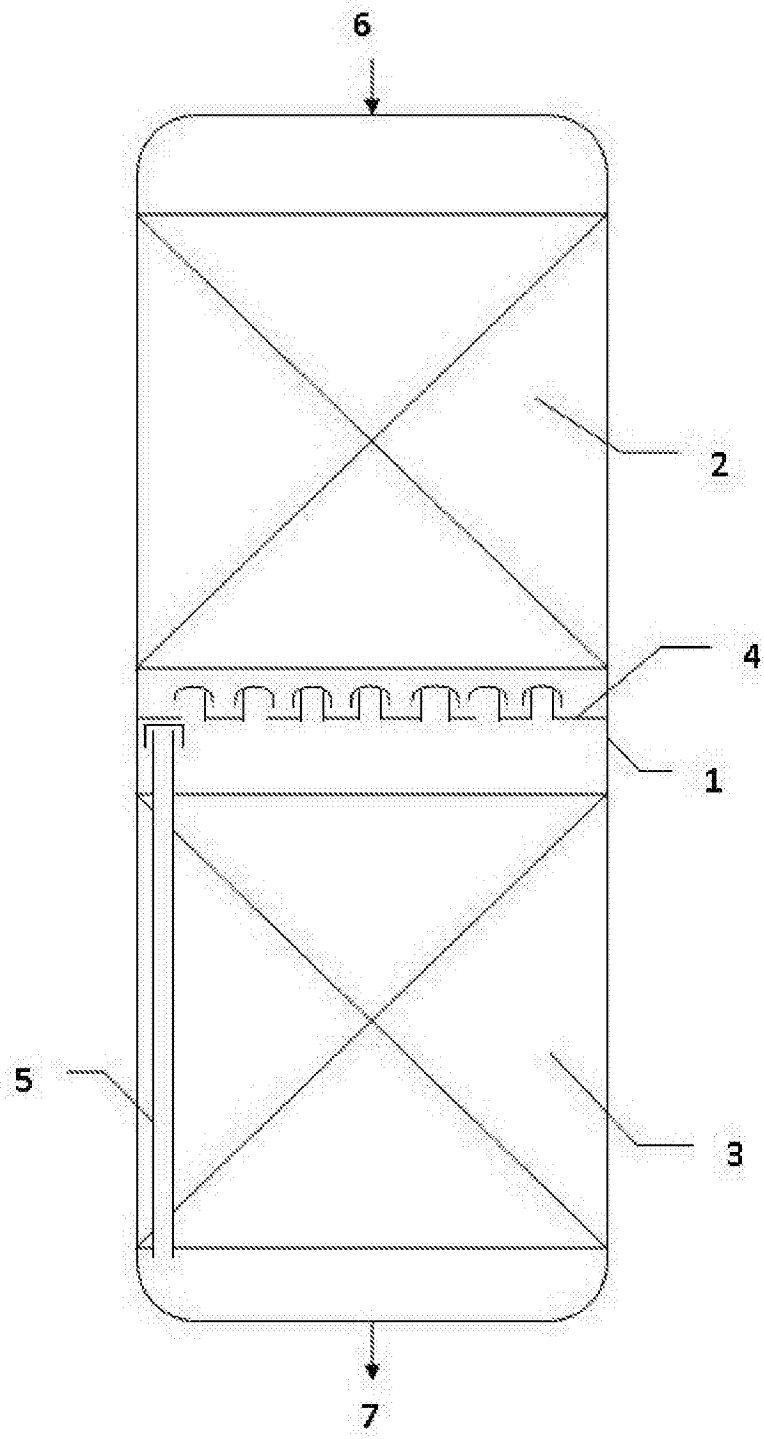


图1