



[12] 发明专利申请公开说明书

[11] CN 87 1 00834 A

[43] 公开日 1987 年 9 月 16 日

(21) 申请号 87 1 00834

(22) 申请日 87.1.2

(30) 优先权

(32)86.1.3 (33)US (31)816,092

(71) 申请人 无比石油公司

地址 美国弗吉尼亚州

(72) 发明人 肯尼斯·理查德·格拉齐亚尼

斯图尔特·石宪三

全川本璋

雷蒙德·迈克尔·索威亚克

(74) 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 刘元金

(54) 发明名称 加氢脱蜡方法和装置

(57) 摘要

本发明为烃原料加氢脱蜡的多床加氢脱蜡方法和装置。H₂和液态烃的两相混合物通过一系列隔开的催化剂床，含烯烃的气相反应产物在床层之间排出。最好气液分离在中间的两个脱蜡反应器床进行，分离后加入 H₂，接着液体重新分配。最好含烯烃的气相产物通过低聚转化成润滑油料。

1. 含蜡烃原料的加氢脱蜡方法，其特征在于：

(a) 在第一脱蜡反应器中，用常规的脱蜡催化剂，在常规的脱蜡条件下，原料进行催化加氢脱蜡，产生蜡含量减少的并且含有由蜡裂解形成的裂解烯烃产物的重液态第一流出物流，

(b) 将该流出物流分成主要含裂解烯烃产物的气相馏分和沸点范围与原料类似的重液体馏分，

(c) 在第二脱蜡反应器中，用常规的脱蜡催化剂，在常规的脱蜡条件下，该重液体馏分进行催化加氢脱蜡，生成脱蜡的液体，

(d) 在常规的低聚装置中，用常规的低聚催化剂，在常规的低聚条件下，至少一部分气相馏分进行催化低聚，生成润滑油沸点范围的液体产物。

2. 含蜡烃原料的加氢脱蜡方法，在常规的脱蜡条件下，含蜡原料和 H_2 ，通过一般的脱蜡催化剂床，生成蜡含量减少的并且含有裂解烯烃气相产物的脱蜡产物，其特征在于含蜡原料和 H_2 ，通过含有至少两个邻近催化剂床的脱蜡反应器，这些催化剂床是串联的并且彼此由收集器塔板下面的收集器塔板分开，在催化剂床的下面液相收集器塔板的上面排出裂解的烯烃气相，并在液相收集器塔板的下面和下一个催化剂床的上面加入 H_2 。

3. 按照权利要求 2 的方法，其特征还在于从催化剂床来的液相收集在液相收集器塔板，并加到收集器塔板下面及接续催化剂床上面的液体分配塔板。

4. 按照权利要求 2 或 3 的方法，其特征还在于排出的烯烃气相包含正常沸点为 $321^{\circ}C$ ($610^{\circ}F$) 或低于 $321^{\circ}C$ 的烃类。

5. 按照权利要求 2 至 4 的方法, 其特征还在于催化低聚排出的烯烃, 生产润滑油沸点范围的烃类。

6. 按照权利要求 5 的方法, 其特征还在于在 $177 \sim 316^{\circ}\text{C}$ ($350 \sim 600^{\circ}\text{F}$)、 $800 \sim 21000$ 千帕 ($100 \sim 300$ 磅/吋² (表压)) 和 $LHSV$ 为 $0.1 \sim 5.0$ 时⁻¹ 的条件下进行低聚。

7. 含蜡烃原料两相加氢脱蜡的装置包括第一脱蜡催化剂床、第一催化剂床之下的收集器塔板收集第一催化剂床的液体并把其加到分配器塔板然后分配液体到第二催化剂床、第一催化剂床床下的气相出口从装置除去蒸汽和第二催化剂床之上的气相入口把富氢气体引入第二催化剂床。

8. 按照权利要求 7 的装置, 其特征还在于反应器有许多脱蜡催化剂床, 这些催化剂床被第一空间、至少有一个溢流液体出口的收集器塔板、第二空间和有许多溢流液体出口的分配器塔板分开。

9. 按照权利要求 7 或 8 的装置, 其特征还在于所有催化剂床含有在一个立式反应器塔器中。

加氢脱蜡方法和装置

本发明是关于馏分油和脱沥青的残渣液态烃脱蜡的方法和装置。

虽然现在可选择使用择形催化剂，例如ZSM—5催化剂，有选择性地使多数使其倾点变高的烷烃转化成较小的链分子的方法比其他方法有很多优点，但是烃类脱蜡得到较低倾点的液态烃是工业上很有意义的方法。

U. S. Re 28, 398 公开了用ZSM—5和一种加氢/脱氢组分的催化脱蜡，U. S. 3, 956, 102公开了瓦斯油用ZSM—5加氢脱蜡，U. S. 4, 100, 056公开了丝光沸石与VI族或VIII族金属可以用于由含蜡原油得到的馏分油的脱蜡，U. S. 3, 755, 138公开了轻度的溶剂脱蜡从润滑油料中除去高质量的蜡，然后催化脱蜡得到合格的倾点。

催化脱蜡可以后接加氢脱硫和脱氮以提高产品质量。U. S. 3, 668, 113公开了丝光沸石脱蜡后接用氧化铝基催化剂的加氢脱硫，U. S. 4, 400, 265公开了用ZSM—5催化脱蜡后接串级系统中的加氢脱硫。

Shu 等人在U. S. 4, 428, 819中公开了催化脱蜡油的加氢精制。脱蜡油中所含的残余蜡用加氢异构化催化剂进行异构化。

在用择形催化剂的催化脱蜡中，蜡的组分特别是正构烷烃裂化成含烯烃的较轻产物，这些较轻产物的沸点主要为 321°C (610°F)。烯烃不稳定易氧化，所以脱蜡的油可以接着加氢以饱和烯烃。一般所用的加氢催化剂是轻度的加氢催化剂，例如CoMo/Al₂O₃型。在该加氢精制过程中油的颜色也可以得到改善。

当择形催化剂，例如H ZSM—5，用于这些原料的脱蜡时，正

构烷烃比支链烷烃和环烷烃的裂化快的多。HZSM-5型是ZSM-5的一种，只是氢在沸石中心上，即不加金属。

较高沸点或残渣原料的脱蜡比较轻的馏分油原料的脱蜡产生的问题更多，较重的原料使催化剂的活性损失的更快。

需要找一种方法，在低费用下延长加氢脱蜡催化剂的活性。

近期在沸石催化剂和烃转化方法及装置方面的发展也引起用烯烃原料作为其他一般用场的兴趣。

用一种酸性结晶沸石，例如ZSM-5，通过催化低聚可以把烯烃催化转化成较重的烃类。工艺条件可以改变，以利于形成或者汽油，馏分油或润滑油范围的产物。Plank等人的U. S. 3, 960, 978和4, 021, 502公开了用结晶沸石催化剂把 $C_2 \sim C_8$ 烯烃单独或与烷烃一起转化成较重的烃类。Garwood等人的U. S. 4, 150, 062、4, 211, 640和4, 227, 992公开了加工技术。Marsh等人的U. S. 4, 456, 781公开了烯烃低聚的加工技术。Tabak的U. S. 4, 433, 185公开了用ZSM-5或ZSM-11在二段系统中把烯烃转化形成汽油或馏分油。

烯烃可由多种来源得到，包括如气体分离装置，从裂化的 C_2^+ 烃类如LPG（液化石油气）、从煤副产物和从各种合成燃料加工物流得到。

虽然用现有技术的方法可以由烯烃生产润滑油，但是这种方法和催化加氢脱蜡没有结合在一起，加氢脱蜡的原料通常要加氢处理使所有烯烃饱和而不是回收烯烃。

催化加氢脱蜡的副产物的烯烃中间产物可能进行第二次反应形

成多环芳烃，然后其使催化剂结焦或使产品降级。烯烃抑制加氢脱蜡反应。烯烃主要存在于馏分油和较轻的馏分中。烯烃可能导致反应器的性能不能控制，例如出现温度过热部位。烯烃是大部分催化剂失活的原因。

如果能用一种方法或装置除去在加氢脱蜡过程中形成的烯烃，那或许是有利的，这可使开工循环温度低和较宽的操作温度间隔，由此使催化剂的周期寿命加长。

除去在加氢脱蜡过程中形成的烯烃中间物，应容许其进到催化低聚装置，使其转化成另外的低倾点的高质量润滑油。把该低倾点的低聚润滑油掺合到润滑油产物流中，也降低为满足给定的指标倾点所需要的加氢脱蜡的苛刻条件。

因此，本发明提供一种含蜡烃原料的加氢脱蜡方法，其特征在于在第一脱蜡反应器中，在常规的脱蜡条件下，用常规的脱蜡催化剂，原料进行催化加氢脱蜡，生成蜡含量减少的并且含有由蜡裂解形成的裂解烯烃产物的重液体第一流出物流，分离该流出物流成主要含裂解烯烃产物的气相馏分和沸点范围与原料类似的重液体馏分；在第二脱蜡反应器中，在常规的脱蜡条件下，用常规的脱蜡催化剂，该重的液体馏分进行催化加氢脱蜡，生成脱蜡的液体；在常规的低聚装置中，在常规的条件下，用常规的低聚催化剂，至少一部分气相馏分进行催化低聚，生成润滑油沸点范围的液体产物。在另一实施方案中，本发明也提供一种含蜡原料加氢脱蜡方法，使含蜡的原料和 H_2 通过一个常规的脱蜡催化剂床，在惯用的脱蜡条件下进行加氢脱蜡，生成蜡含量减少的并且含有裂解烯烃气相产物的脱蜡的产物，其特征在于含蜡的烃原料与 H_2 通过一个至少含两个相邻的催化剂床的脱蜡反应器，

该相邻催化剂床是串联由一个收集器塔板和一个在收集器塔板之下的分配器塔板彼此分开的；在催化剂床之下及液体收集器塔板之上排出裂解的气相烯烃；并在该液体收集器塔板的下面及下一个催化剂床的上面加入 H_2 。

在另一实施方案中，本发明提供含蜡的原料的加氢脱蜡的装置，包括第一脱蜡催化剂床，第一催化剂床之下的收集器塔板，该收集器塔板收集第一催化剂床的液体并把其排放到分配器塔板，该分配器塔板分配液体到第二催化剂床，在第一催化剂床下面有一气相出口，由此出口可除去装置的轻的裂解的蒸气，和一个分配器塔板，其分配液体到第二催化剂床。

图 1 是第一加氢脱蜡反应器、分离器和第二加氢脱蜡反应器的方框流程图。

图 2 是第一加氢脱蜡反应器、第一分离器、第二加氢脱蜡反应器、第二分离器和烯烃低聚装置的方框流程图。

图 3 是表示烯烃对加氢脱蜡催化剂的抑制作用的中型装置脱蜡数据的曲线图。

图 4 是由轻中性原料加氢脱蜡得到的各种产物的馏分的烯烃含量与 $1/LHSV$ (液时空速) 关系的曲线图。

图 5 是在模拟的催化加氢脱蜡反应器中温度分布与分馏床长度的关系的曲线图，其说明反应器温度失去控制的分布情况。

图 6 表示在中型装置有交替的脱蜡和加氢处理催化剂层的层叠床反应器中催化剂的老化速率。

图 7 是有间隔的催化剂床的单个脱蜡反应器与加氢处理装置结合在一起的方框流程图。

图8是图7的脱蜡反应器的局部放大图。

图9是图7的反应器的改进部分的另一放大图。

图10是由丙烯形成低分子量芳烃产物与停留时间的关系的曲线图。

图11是类似于图10的曲线图。

本发明的方法可用于沸点为 204°C (400°F)，特别是沸点为 321°C (610°F)的烃原料的脱蜡，这些原料可以是直馏或预分馏的烃类。

如图1所示，把最好倾点大于 27°C (80°F)的含蜡原料2通过一个预热器(没画出)，并在第一加氢脱蜡反应器10与加氢脱蜡催化剂接触。反应器10的操作条件：温度为 $204\sim 427^{\circ}\text{C}$ ($400\sim 800^{\circ}\text{F}$)，较好为 $260\sim 357^{\circ}\text{C}$ ($500\sim 675^{\circ}\text{F}$)；压力为 $800\sim 14000$ 千帕 ($100\sim 2000$ 磅/吋²(表压))，最好 $2500\sim 4600$ 千帕 ($350\sim 650$ 磅/吋²(表压))；氢与烃原料的比为 $90\sim 1780$ 标准升/升 ($500\sim 10000$ 标准立方呎/桶)，最好 $270\sim 700$ 标准升/升 ($1500\sim 4000$ 标准立方呎/桶)。氢与补充 H_2 流4的第一部分6和任意的第一循环 H_2 流52与原料2混合加入到反应器10中。补充 H_2 和循环 H_2 流可含少量饱和的轻烃。原料2在反应器10通过裂解原料中的烷烃而催化加氢脱蜡，形成较轻的产物，例如 C_4 气和轻烷烃及烯烃生成物。一部分裂解的物料沸点在润滑油的沸点范围 321°C (610°F)，但是大部分低于润滑油的沸点范围。

反应器10的第一流出物流12通过第一分离器20，把该物流分离成气相物流22和液相物流24。分离器10可以在系统压力或

在减压下操作，分离器10除去沸点低于 166°C (330°F)的气相物料，且最好除去大量的沸点为 321°C (610°F)的物料。轻中性油、重中性油和光亮油料的标准切割点分别为 321°C 、 343°C 和 427°C (610°F 、 650°F 和 800°F)。第一流出物流12的倾点将常常为 $-1^{\circ}\sim 38^{\circ}\text{C}$ ($30^{\circ}\sim 100^{\circ}\text{F}$)，最好 $10^{\circ}\sim 21^{\circ}\text{C}$ ($50^{\circ}\sim 70^{\circ}\text{F}$)。液体物流24和第一气相物流22的组合物可以通过调整分离器20的温度和压力进行调整。一般地，流出物流12的倾点低于液体物流24的倾点。

第一气相物流22可以送到轻产物回收装置(没标出)，而液体物流24进到第二加氢脱蜡反应器30。反应器30可以在与反应器10相同的温度和氢循环速率下操作。氢可通过补充 H_2 流4和任意的循环 H_2 流52的管线8加到反应器30中。

第一和第二加氢脱蜡反应器10和30的总的液时空速(LHSV)较好为 $0.25\sim 4\text{时}^{-1}$ ，最好为 $0.25\sim 1.0\text{时}^{-1}$ 。在反应器10的LHSV对反应器30中的LHSV的比可以为 $1:9\sim 9:1$ ，最好为 $3:7\sim 7:3$ 。

在反应器30中液体物流24进行催化加氢脱蜡，生成倾点较好小于 -1°C (30°F)，最好小于约 -7°C (20°F)的第二流出物流32。反应器30的流出物流32和任意的物流34进到加氢处理装置40使烯烃饱和。一般地，加氢处理不改变倾点。

气相物流22通过管线34可以与流出物流32混合并进到加氢处理装置40。气相物流22可以作为物流28送到轻产物回收/加工装置(未标出)。物流22含烯烃。氢通过含有由物流8来的未消耗的氢的物流32加到加氢处理装置40。加氢处理饱和烯烃和二烯

烃并增加所生成的所有馏分油的十六烷值。用于加氢处理的氢可由常规氢源得到。加氢处理是公知的。它用惯用的催化剂，例如无定形载体担载Co—Mo或Ni—W的催化剂。常规加氢条件包括：温度 $260^{\circ}\sim 371^{\circ}\text{C}$ ($500^{\circ}\sim 700^{\circ}\text{F}$)、压力 $800\sim 3500$ 千帕 ($100\sim 500$ 磅/吋² (表压))、LHSV $0.5\sim 5.0$ 、 H_2 $90\sim 900$ 标准升/升 ($500\sim 5000$ 标准立方呎/桶)。

加氢处理过的流出物流44进到气/液分离器和分馏装置50，把该物流分离成C₅—物流54、石脑油流56、馏分油流58、规格润滑油产品38和任意循环氢气流52，其可通过压缩机55通到补充氢气流4中。

循环液体物流26可以从液体物流24分开，并通过泵14与原料混合循环到反应器10。循环液体降低反应器10中烯烃的分压，并把第二次烯烃反应减到最小。

反应器10和30如单反应器所示，每一反应器可以包括许多并联或串联的反应器，或每一反应器可以在同样的反应器皿中含有一个催化剂床。带有段间分离的串联的两个以上的反应器可以用于脱蜡。

固定床反应器较好，但是其它类型的反应器，例如连续搅拌的罐式反应器(CSTR)、油浆反应器等可以使用。

图1的方法除去烯烃和其它抑制加氢脱蜡的轻(小于 321°C (610°F)沸点)产物。脱蜡是吸热的，而烯烃加氢是放热的。在加氢脱蜡反应器中加氢可能导致大的温升，在最坏的情况下温度会失控。大的温升减少润滑油产率并使润滑油产品降级。从分离器20除去作为气相的轻的初级副产物，并除去烯烃。这样就更可以控制反

应器使减少潜在的温度失控。

图 2 表示一种实施方案，其中第二流出物流 3 2 通到第二分离器 6 0，分离器 6 0 的操作条件很象上述的分离器 2 0。分离器 6 0 把流出物流 3 2 分离成气相物流 6 2 和液体物流 6 4。分离器 6 0 较好除去 166°C (330°F) 的物料，最好除去所有的 321°C (610°F) 的物料。气相物流 2 2 和气相物流 6 2 混合，并通到一个烯烃异构化装置 7 0 (在下面较详细的介绍)。

在装置 7 0 中物流 2 2 和 6 2 中的烯烃通过催化低聚转化形成较重的烃类，其包括润滑油范围的烃类。装置 7 0 含有分离设备，以回收 C_5 物流 7 4、石脑油流 7 6、馏分油流 7 8、润滑油流 8 0 和任意地循环氢气流 7 2。循环氢气流 7 2 可以通过循环压缩机 7 5 压缩并与补充氢气流 4 混合，循环到加氢脱蜡反应器 1 0、3 0。润滑油流 8 0 可以与液体物流 6 4 混合形成混合物流 8 2，它与氢气流 9 2 通过加氢处理装置 9 0 形成加氢处理的流出物流 9 4，物流 9 4 通到分离装置 1 0 0，在此，其被分离成 C_5 流 1 0 4、石脑油流 1 0 6、馏分油流 1 0 8、规格润滑油产物流 1 1 0 和任意地循环氢气流 1 0 2，其可与补充氢气流 4 混合。

在装置 7 0 中为了生产润滑油沸点范围的物料，一般的操作参数包括：压力 $800 \sim 21000$ 千帕 ($100 \sim 3000$ 磅/吋² (表压))，最好 $5600 \sim 14000$ 千帕 ($800 \sim 2000$ 磅/吋² (表压))，温度 $177^{\circ} \sim 316^{\circ}\text{C}$ ($350^{\circ} \sim 600^{\circ}\text{F}$)，重时空速 (WHSV) $0.1 \sim 5$ 。WHSV 代表 (公斤反应物/小时) 每 (公斤催化剂)。烯烃转化成较重产物 (例如馏分油) 的转化率一般大于 90%。烯烃转化成润滑油的合适的体系在 U. S.

4, 413, 153 中作了介绍。

由于轻烯烃的分压较低，所以第二实施方案的优点包括提高了脱蜡催化剂活性，并减缓催化剂老化速率。由于低倾点低聚润滑油产物和主润滑油产物混合的影响，为了满足同样规格的倾点，要求低苛刻度脱蜡。由于运转周期温度较低，所以脱蜡催化剂的使用周期较长。为了达到同样规格的倾点，低苛刻度的脱蜡使得润滑油产率较高。降低的烯烃分压使得反应器更容易控制且减少了可能的温度失控。另外，对润滑油加氢脱蜡，因为在加氢处理之前除去了烯烃，所以需要的 H_2 很少。

在本发明的一个比较好的实施方案中，含蜡烃原料在单个催化脱蜡反应器中脱蜡，如图7所示。所示的单个反应器不仅除去轻烯烃，而且也减少投资，并且便于容易改型成现有的脱蜡反应器。该反应器由一系列隔开的相邻的催化剂床组成。每一催化剂床由第一空间、带有一个或多个溢流管的无孔收集器塔板、第二空间和带有许多堰的多孔分配器塔板分开。因为原料被脱蜡，所以从催化剂床和收集器塔板之间的空间排出产生的含烯烃的气相物流。同时把富氢气体注入收集器塔板和分配器塔板之间的空间。这样排出烯烃并补充氢气，就降低了烯烃的浓度，以改善整个脱蜡方法。

参考图7和8，将典型地具有原始倾点大于 $27\text{ }^\circ\text{C}$ ($80\text{ }^\circ\text{F}$)，干点大于 $321\text{ }^\circ\text{C}$ ($610\text{ }^\circ\text{F}$)的含蜡烃原料102经过预热器（未标出）通到带有间隔的催化剂床130、150和170的脱蜡反应器110的顶部。床的数目不限于3个，2、3、4、5或更多都可以用。原料不限于润滑油型原料，馏分油燃料等可以做原料。含蜡原料的干点可以小于 $321\text{ }^\circ\text{C}$ ($610\text{ }^\circ\text{F}$)。

反应器 110 在惯用的脱蜡条件下操作。氢可以为新鲜氢 104 或与循环氢 205 混合形成氢气流 106 加到反应器 110。原料流 102 和氢气流 104 或 106 在第一催化剂床 130 接触，催化剂床 130 最好含有脱蜡催化剂，脱蜡催化剂含有具有 ZSM-5 结构的结晶形物质，并含有加氢/脱氢组分。原料进行催化脱蜡，产生精制液体 124 和大量的气相 122。精制液体 124 的倾点已降低。气相中含有轻的气体，如 $C_1 \sim C_4$ 气体和烯烃生成物，其某些在润滑油的沸点范围，但大部分的沸点低于润滑油的沸点范围。气相中可能含有恰巧是原料中的轻组分。

气相 122 和精制液体 124 由催化剂床 130 通到至少有一个溢流管 132 的收集器塔板 131。精制液体 124 升到溢流管 132 的水平并通过溢流管作为收集器塔板流出物 133。气相 122 收集在床 130 和收集器塔板 131 之间的空间 134，并通过气相管线 135 排出，也可与气相排出管线 155 排出的气相混合形成混合气相流 162。排出的气相可加到加氢处理装置 180 或产品回收装置 200。排出的气相可以送到烯烃低聚装置（未标出）并转化成润滑油产品。在排出的气相中可能带走精制液体 124。如果原料是含蜡重馏分油，如光亮油，精制液体 124 a 将不会满足倾点的规格，其就要通过循环泵 191 和管线 192 循环到反应器 110 的顶部。精制液体 124 a 可任意地进到分离器 190 中。在高压分离器或闪蒸装置中，从轻烯烃中分离出该精制原料，精制原料也可加到反应器 110 中的任一其它催化剂床。分离的烯烃可作为物流 162 a 通过管线 168 送回物流 162。如果在管线 124 a 中的精制原料是合格的，例如它的倾点小于 -7°C (20°F)，可

以不用分离烯烃就把它送到加氢处理装置 1 8 0。

把收集器塔板流出物 1 3 3 送到一个具有常规液体分配器，而且最好有许多管堰 1 3 7 的多孔分配器塔板 1 3 6。流出物 1 3 3 升到堰的水平，就通过堰作为分配器塔板流出物 1 3 8。在位于第一收集器塔板 1 3 3 和第一分配器塔板 1 3 6 之间的空间 1 3 9，最好通过管线 1 4 1 注入富 H_2 气体。加入这种气体，以提供足够的 H_2 到下一个床层并保持系统压力。可以通过富 H_2 气流 1 0 4 或把气流 1 0 4 或 2 0 5 混合形成气流 1 0 7 提供富 H_2 气体，这种气体可以与排出的气相 1 2 2 热交换，使富 H_2 气体在系统温度注入反应器。

如图 8 所示，可以用差压 (D P) 变送器监测液面，控制 H_2 的注入及排出气相。

塔板流出物 1 3 8 的倾点大约等于精制原料及收集器塔板流出物的倾点。通过中间分离装置 1 3 5 除去轻烯烃，所以流出物 1 3 8 是下一催化剂床的最好的原料。流出物 1 3 8 通过管堰 1 3 7 到第二脱蜡催化剂床 1 5 0。在催化剂床 1 5 0，最好在与所说的第一催化剂床相同的反应条件下进行脱蜡。将氢气通过管线 1 4 1 供给到收集器塔板 1 3 1 和分配器塔板 1 3 6 之间。分配器塔板流出物催化脱蜡，脱蜡的流出物产生轻烯烃生成物气相流 1 4 2 和降低了倾点的液体流 1 4 4。

降低了倾点的液体 1 4 4 可从催化剂床 1 5 0 通到至少有一个溢流管 1 5 2 的收集器塔板 1 5 1。该液体液位升高并通过溢流管 1 5 2 作为收集器塔板流出物 1 5 3。气相 1 4 2 收集在床 1 5 0 和塔板 1 5 1 之间的空间 1 5 4。气相 1 4 2 由管线 1 5 5 排出，并且可与其它排出的气相汇合形成气相流 1 6 2。可把气相流 1 6 2 送到任意

的 V/2 分离器。回收的液体可循环到反应器顶部或送到加氢处理装置 180。

塔板流出物 153 通到有管堰 157 的多孔分配器塔板 156。流出物 153 升高到堰的平面并穿过它们作为分配器塔板流出物 158。在塔板 153 和塔板 156 之间的空间 159，通过管线 161 加入富 H_2 气体。这种气体可以来自补充氢气流 104 或气流 104 和 205 混合形成的气流 107。这种气体可以与排出的气相热交换。

塔板流出物 158 可通过管堰 157 通到接连的催化剂床和中间分离器，在上述条件下进一步反应，产生所需倾点的脱蜡油料。然后，这种脱蜡油料从反应器 110 通过管线 168 通到加氢处理装置 180 改善质量。

加氢处理装置 180 是一个常规的加氢处理装置，操作如图 1 所示。加氢处理流出物 184 通到分离器/分馏装置 200，并分离成 C_5 流 201、石脑油流 202、馏分油流 203、润滑油产物 204 和循环 H_2 气流 205。循环 H_2 通过压缩机 210，并与补充 H_2 气流 104 混合，形成氢气流 106 或 107。

图 9 表示除去轻烯烃气相的另外一种方法。气相 122' 经过管线 135' 排出，气相 122' 可含携带的液体 124 a'。该气相进到有破沫器的分离器 190'，该破沫器除去携带的液体并把其送回到分离器 190' 的底部。含烯烃的气相 162' a 可进一步加工。携带的液体 124' a 可经过管线 192' 送回到反应器 110。如果液体 124' a 合格，可把其送到加氢处理装置（未标出）。如图 9，在收集器塔板 131' 和分配器 333' 之间的空间 139' 注入氢气。差压变送器监控液面。

催化剂

在反应器 10 和 30 或 110, 150 和 170 中的脱蜡催化剂, 可以是相同的, 或不同的。每个反应器可装有多于一种的脱蜡催化剂。催化剂最好具有择形裂化石蜡性能, 例如某些结晶沸石催化剂和结晶硅铝磷酸盐 (SAPO) 催化剂。这些物质可以是游离的或在一混合基体中, 例如二氧化硅, 氧化铝或二氧化硅或氧化铝的单独的混合物。上述催化剂可含有直至 15% 的金属, 公知这些金属具有加氢性能。较佳的加氢组分是 VIII 族的贵金属, 特别是铂和钯, 但也可以用其它贵金属, 例如铱, 钌或铑。可以用贵金属与非贵金属的组合物, 例如镍, 铈, 钨, 铬和钼。可以用 VIB 族和 VIII 族的金属组合物。也可用碱金属加氢组分, 特别是镍, 钴, 钼, 钨, 铜或锌。

用常规方法, 例如浸渍或离子交换, 可将金属结合到催化剂上。金属作为阳离子, 阴离子或中性络合物可以被结合, 例如:

$Pt(NH_3)_4^{2+}$, 这种类型的阳离子络合物能方便地将金属交换到沸石上。

由于本发明除去了烯烃, 据认为该烯烃对大部分加氢脱蜡催化剂的加氢脱蜡活性有抑制作用, 因此本发明改善了中等孔隙和大孔隙沸石的性能。

中等孔隙沸石的特征是其有效孔隙尺寸小于 7 (Å), 孔隙孔是由十节环构成的。这些沸石具有 ZSM-5, ZSM-11, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-38, ZSM-48 和 TMA (四甲基铵) 菱钾沸石的结构。

当沸石为氢型时, 这些沸石具有有效孔径为 5—6.5 (Å)。不同的小孔隙沸石, 例如毛沸石和菱沸石, 允许一些支链烃类进入分

子筛。不同的较大孔隙沸石，例如八面沸石，它们把 n -烷烃和稍有一点支链的烷烃和季碳原子区分开。

用标准的吸附技术和公知的最小动力直径的化合物能测定沸石的有效孔隙大小。参见 Breck，沸石分子筛，1974（特别是第八章）Anderson 等人催化剂月刊 58，114（1979）。

酸性催化剂的活性是由催化剂杂志第 VI 卷 278—287 页，（1966）所介绍的 α 标度定义的，上面介绍的 α 标尺用于定义裂化 n -正己烷的活性。 α 值小于 1 的，较好小于 0.5 的催化剂，基本上不具有裂化正己烷的活性。

另一类用来加氢脱蜡的沸石叫做大孔隙沸石。这些沸石的孔隙大小超过 7.5 (Å) 和/或是由 12 节环构成的。大孔隙沸石包括 ZSM-4，ZSM-12，ZSM-20，沸石 β ，丝光沸石，TEA（四乙基铵）丝光沸石，脱钴的 Y，和稀土金属 Y，低钠超高稳定的 Y 分子筛（USY）。一般来说，除了沸石 β 外，大孔隙沸石的加氢脱蜡效能小于中等孔隙沸石。

US 3 9 2 3 6 2 9 介绍了 ZSM-4，

US 3 7 0 2 8 8 6 和 Re 2 9 9 4 8 介绍了 ZSM-5，

US 3 7 0 9 9 7 6 介绍了 ZSM-11，

US 3 8 3 2 4 4 9 介绍了 ZSM-12，

US 3 9 7 2 9 8 3 介绍了 ZSM-20，

US 4 0 7 6 8 4 2 介绍了 ZSM-23，

US 4 0 1 6 2 4 5 介绍了 ZSM-35，

US 4 0 4 6 8 5 9 介绍了 ZSM-38，

US 4 3 9 7 8 2 7 介绍了 ZSM-48，

U S 3 3 0 8 0 6 9 和 R e 2 8 3 4 1 介绍了沸石 β ,

U S 3 2 9 3 1 9 2 和 3 4 4 9 0 7 0 介绍了 U S Y。

较佳的低聚催化剂包含的沸石, 其二氧化硅对氧化铝的比率至少为 1 2, 限制指数为 1—1 2, 高的 α 活性较好为 1 6 0—2 0 0。适用的沸石是 Z S M—5, Z S M—1 1, Z S M—1 2, Z S M—2 3, Z S M—3 5 和 Z S M—3 8。H Z S M—5 与氧化铝粘合剂一起, 作为 1—5 毫米园柱形的挤条很实用。H Z S M—5 是 Z S M—5 与单独的氢在活性催化剂的活性位上, 在这些活性位上没有金属。可以用的其他催化剂包括含硅物质, 其孔隙大小范围为 5—9 (Å)。这些催化剂包含公开在美国专利 4 4 1 4 1 4 3 和 4 4 1 7 0 8 8 上硼硅酸盐, 硅铁酸盐和/或硅铝酸盐。

为了低聚和脱蜡, 沸石要具有二氧化硅对氧化铝的比率至少为 1 2。它们可有异常高的二氧化硅/氧化铝比率, 大于 1 0 0 0 或在 1 5 0 0 以上。用常规分析可测定二氧化硅对氧化铝的比率。这个比率表示在沸石骨架中的比率, 不表示铝在粘合剂中的比率, 或作为碎片在沟道中的比率。

在大气压下用熟知的试验方法将等量的正己烷和 3—甲基戊烷的混合物通过样品沸石来测定限制指数。

一些典型沸石的限制指数 (I C) 值:

沸石	C I
Z S M—4	0 . 5
Z S M—5	8 . 3
Z S M—1 1	8 . 7
Z S M—1 2	2

Z S M—3 5	4.5
Z S M—3 8	2
T M A 菱钾沸石	3.7
β	0.6
I I—分子筛 (Zeolon)	0.4
R E Y	0.4
非晶形二氧化硅—氧化铝	0.6
E ironite	38

实 施 例

下面介绍的试验室的试验是对具有表 1 和表 3 所列特性的原料进行的:

表 I

	光亮油料
A P I	26 °
密度, g / cc	0.898
粘度	
千泊 (在 100 °C)	27.36
千泊 (在 300 °F (149 °C))	8.63
苯胺点	248
元素分析, 重量%	
碳	85.6
氢	13.3
硫	1.1

氮 (PPM)	6.8	
烷烃 重量%	17.8	
单环烷	12.7	
聚环烷	26.5	
芳香族化合物	43.0	
分子量	750	
闪点	290 °C (554 °F)	
溴值	1.2	
倾点	49 °C (120 °F)	
蒸馏		
<u>体积%</u>	<u>°C</u>	<u>°F</u>
初馏点	445	833
5	504	939
10	525	977
20	547	1016
30	562	1044
40	577	1071
50	592	1097
60	603	1117
70	—	—
90	—	—
95	—	—

表 2

催化剂颗粒直径, 英寸	1/32	1/16
mm	0.8	1.6
表面积, m^2/g	357	341
真密度 g/cc	2.61	2.60
颗粒密度, g/cc	0.89	1.08
孔隙体积, g/cc	0.739	0.585
孔隙直径 (\AA)	83	69
α	250	250
镍, 重量%	1.3	0.8
钠, ppm	190	190

表 3

	轻质中性油料
API	30.6
密度, g/cc	0.873
粘度	
千泊 (在 $100^\circ C$)	5.558
千泊 (在 $300^\circ F$ ($149^\circ C$))	2.45
千泊 (在 $40^\circ C$)	30.61
苯胺点	215
元素分析, 重量%	
碳	85.4
氢	14.0

表3 (续)

硫	0.6	
氮 (PPM)	45	
链烷烃, 重量%	38.8	
单环烷	13.8	
聚环烷	22.0	
芳香族化合物	25.4	
分子量	480	
闪点	220 ℃	
(428 °F)		
溴值	1.0	
倾点	35 ℃	
(95 °F)		
蒸馏		
体积%	℃	°F
初馏点	396	745
5	422	792
20	436	816
30	441	826
40	447	836
50	451	844
60	456	853
70	463	865
80	471	879

表3 (续)

90	482	899
95	489	912
干点	506	942

表 4

轻质中性润滑油脱蜡汽-液平衡

(Ni ZSM-5, 液时空速为 1.0,

压力为 2900 KPa 400 Psig)

润滑油倾点 ℃ (°F)	2(35)		2(35)		
脱蜡反应器温度 ℃ (°F)	288(550)		354(670)		
	总	液	汽	液	汽
加工产率, 重量%					
C ₁ —C ₄ (气体)	4.76	0.16	4.60	0.12	4.64
C ₅ —204 (400 °F)(石脑油)	11.96	1.18	10.78	0.73	11.23
204—316 ℃					
(400°—600 °F)(蒸馏 馏出液)	0.27	0.11	0.16	0.06	0.21
316 ℃ (600 °F+)(润 滑油)	83.01	82.05	0.96	76.63	6.38
	100.00				
C ₁ —316 ℃ (600 °F)					
(非润滑油)					
V/L 分离器的分配效率%	8.5	91.5	5.5	94.5	

润滑油倾点, °C (°F)	-15 (5)		-15 (5)		
脱蜡反应器温度 °C (°F)	288 (550)		354 (670)		
	总	液	汽	液	汽
加工产率, 重量%					
气体	4.93	0.16	4.77	0.13	4.80
石脑油	12.13	1.23	10.90	0.75	11.38
馏出液	0.22	0.09	0.13	0.05	0.17
润滑油	82.72	81.80	0.92	76.29	6.43
	100.00				
C ₁ -316°C (600°F)	(非润滑油)				
V/L 分离器的分配效率%	8.5	91.5	5.5	94.5	

实施例 1

实施例 1 表明了烯烃在催化脱蜡方面的抑制效能, 上述试验是在一个长 30 cm (12''), 内直径为 2.2 cm (7/8''), 容积为 100cc 的反应器内进行的。反应器模拟了反应器 10, 表 1 介绍描述了反应器的压力为 2900 千帕 (400 磅/吋² (表压)), 光亮油料的供氢速度为 450 标升/升 (2500 标准立方呎/桶)。流出物含有烯烃的气体 and 降低了倾点的油。

原料接触 0.8 mm (1/32') 未经蒸汽处理的催化剂挤条, 镍—ZSM—5。催化剂基料是 65% 的 ZSM—5 沸石混以 35% 的水合氧化铝 (α 氧化铝—水合物) 干燥基料, 在 538 °C (1000 °F) 的氮气中焙烧, 分解有机物。然后, 在室温, 将基料与硝酸铵水溶液

进行交换，减少沸石中的钠含量使小于500 ppm。将此物质用硝酸镍水溶液($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)浸渍。将生成的组合物干燥，在538℃(1000°F)焙烧。催化剂含有1.3%镍。催化剂的性能列在表2中。

在232—343℃(450—650°F)，用硫化氢硫化催化剂。将反应器定在204℃(400°F)加料。以6℃/时(10°F/时)升高温度，直到所产生的流出物倾点达到-7℃(20°F)。将温度调节到保持在此倾点。图3示出最初流出物的倾点，反应器的平均温度和液时空速对运转天数的关系。从图中看出将15%1-癸烯与作为原料2的光亮油一起进料，流出物12的倾点急剧上升。

实施例2

实施例2表明反应器的流出物在汽/液分离器中除去了大部分烯烃。上述原料列示在表3中。将原料接触1.6mm(1/16")未经蒸汽处理的挤条镍-ZSM-5，用实施例1的方法制备，并列示在表2上。催化剂在用于本实施例之前，先放在脱蜡装置中减活化。氧化再生除去炭。同实施例1一样，把再生的催化剂放在试验反应器中，用光亮油料试验，然后，用表3的轻质中性油。反应器控制在346℃(655°F)。由于催化剂使用前被再生，因此上述催化剂不影响试验的有效性。

试验反应器相当于反应器10，在2900千帕(400磅/吋²(表压)，450标升/升(2500标准立方英尺/桶)(供料速度)，0.4—0.5液时空速下操作。图4表明了流出物流12的产物馏份的烯烃的含量与1/液时空速的关系。几乎所有的烯烃都在

馏出物和较轻的馏分中。

图4中向下的全黑三角形表示液体总量产物，空心六角形表示石脑油（ 0 — 166°C ）产物。空心正方形表示馏份或 166 — 321°C 的产物。向上的全黑三角形表示在汽相中的少量的润滑油沸点范围物质，即， 366°C^{+} 沸点的物质。

图5表示了由于流量不均匀，模拟反应器的温度失控的情况。脱蜡反应器没有图2的分离器20和60或蒸汽排出装置例如图7的135和155。如果不除去烯烃就会出现温度失控。表3所介绍的模拟试验条件是： 2900 （ 400 磅/吋²（表压）， 1 时⁻¹的LHSV（液时空速）和 450 标升/升日₂（ 2500 标准立方英尺/桶）和轻质中性油物，原料2。模拟再现了没有蒸汽分离器的单个绝热反应器，产生出的倾点为 -7°C （ 20°F ）的润滑油产物（图2的管道32或图7的物流184）。模拟试验把反应器分成一个外环区和中心区，外环区和中心区截面积相同，模拟试验假设有20%的油量通过外环区，而80%的油量通过中心区。

图5表示了汽/液分布不良现象的效果和烯烃的付产品。石蜡吸热裂化成轻烯烃，烯烃加氢放热所引起的问题，有待于研究。随着反应的进行，外环区和中心区的温度差也随之增如图5中点划线的模拟的情况，完全混合的温度逐渐上升，表示了流量的良好分布。当大部分油量通过中心区，大部分气体通过外环层时，在外环区中的烯烃加氢能导致温度升高 75°C （ 135°F ），这样大的温度差，减少了润滑油的产率，并使润滑油产品降级。

实施例3

实施例3表明，在典型的脱蜡反应条件下，90%的非润滑油反应产物是在汽相中，结果列在表4中。

沸点大于 316°C (600°F)，倾点为 2°C (35°F)的轻质中性润滑油在试验反应器中，在2900千帕(400磅/吋²(表压))和0.1液时空速条件下，通过镍ZSM-5催化剂，进行脱蜡。在循环温度开始 288°C (550°F)和在第二批循环温度结束 354°C (670°F)，进行闪蒸计算。

表4表明90%以上的润滑油反应产物在汽相中。在反应器中，在2900千帕(400磅/吋²(表压))和0.1液时空速条件下，将沸点大于 316°C (600°F)，倾点为 -15°C (5°F)的第二产物，通过镍-ZSM-5类型催化剂，进行脱蜡，在循环温度开始 287°C (550°F)，循环温度结束 354°C (670°F)，对这种润滑油进行闪蒸计算。发现90%以上的非润滑油产物在汽相中。

这些非润滑油产物如果不除去，会严重影响上述反应和催化剂的寿命。

实施例4

图6表明，在中试反应器中，使用另一种脱蜡催化剂层(镍/ZSM-5)和加氢催化剂($\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$)，有利于所产生的烯烃的加氢，在标准的反应条件至 -7°C (20°F)倾点，重质中性油料脱蜡的催化剂老化速度，相对于常规反应器的运转操作在标准条件下，减少50%，没有表明除去烯烃的好处。

实施例 5

在工艺中进行各种研究，在烯烃分压为 8.9 千帕 (1.3 磅/吋² (表压)) 和 101 千帕 (14.7 磅/吋² (表压))，重时空速为 0.2—20，温度为 274 °C (525 °F) 的条件下，将丙烯通过催化剂挤条 H Z S M—5。图 10 和 11 表明了短的停留时间，仅有痕量的 C₆—C₁₁ 芳香化合物形成。芳香族产物随停留时间的增加而增加。在最长的停留时间 (0.2 重时空速)，芳香族化合物总计为总产物的 10 (重)%—20 (重)%，不除去烯烃，会导致形成不需要的芳烃产物。

实施例 6

结焦 (镍/Z S M—5) 挤条的甲苯萃取物是用质谱仪分析的。(该催化剂用在 C₆—C₈ 的正烷烃和芳香族化合物工艺中，也可用在操作条件为 316—343 °C (600—650 °F) 和 2900 千帕 (400 磅/吋² (表压)) 的 C₆—329 °C (625 °F) 轻质中性提余液工艺中)，萃取物含有 C₁₆—C₂₁，单一二一，三一，四一和五一芳香族化合物。对环烷苯和二环烷苯也作了测定。

在脱蜡反应器中，高分子芳香族混合物沉积在催化剂上，使得催化剂失活。用反应器加氢脱蜡，该反应器可中间分离含轻产物的烯烃，可除去加氢脱蜡中形成的烯烃，这样能防止形成芳香族产物。提高加氢脱蜡催化剂活性，并控制反应器性能。这样就有一个较低的开始循环温度，并有一较长的催化剂寿命。图 2 的实施方案去掉了这些烯烃，当烯烃形成时，并让烯烃通过一个烯烃低聚装置以制备低聚点，高质量的润滑油。与此同时提高脱蜡催化剂的活性，增加润滑油产量，并

保证反应器的性能受到控制。此外，将低聚润滑油混到主润滑油产物流中，可降低脱蜡需要苛刻度，满足规定的目标倾点。图7提供了工艺和装置，其中是带有空间催化剂床的单个脱蜡反应器，在烃类脱蜡中，可用来除去在床中间的烯烃，这种实施方案使得投资费用节省，并使系统改进更容易制造。

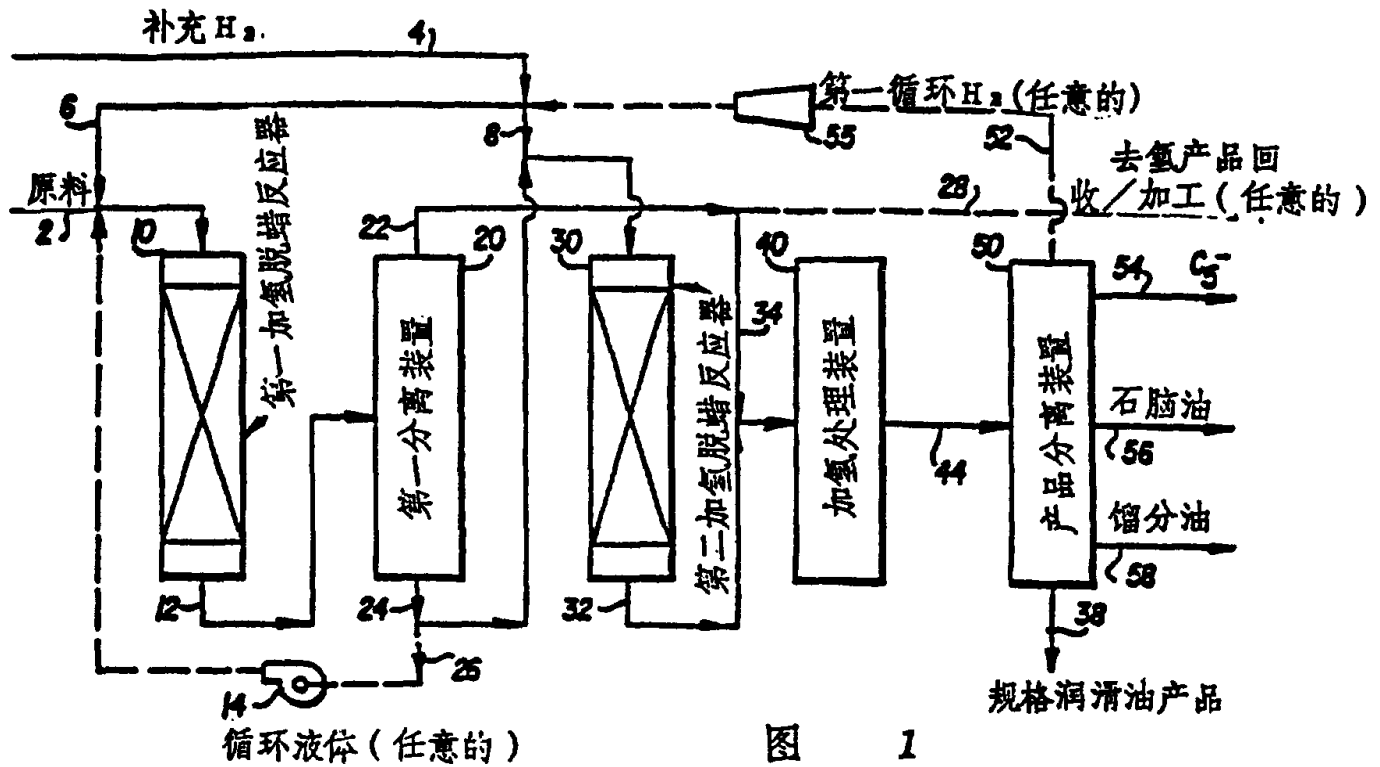


图 1

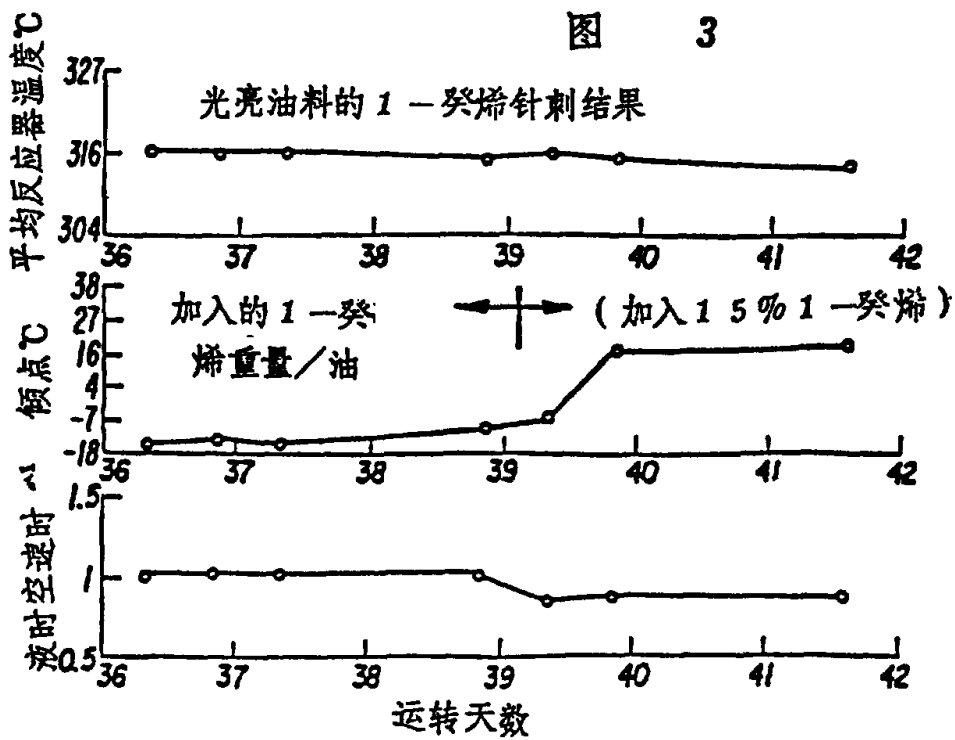


图 3

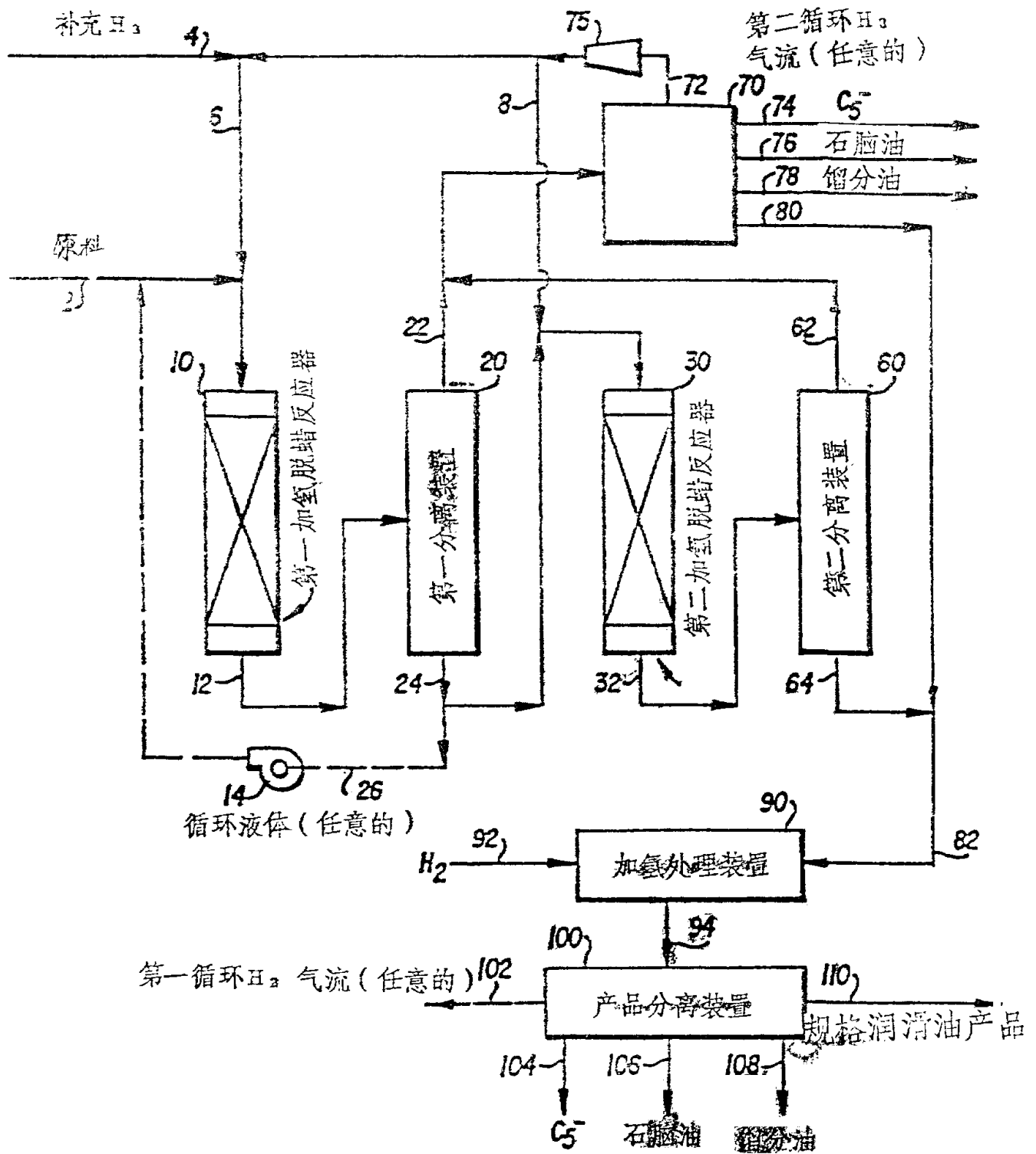


图 2

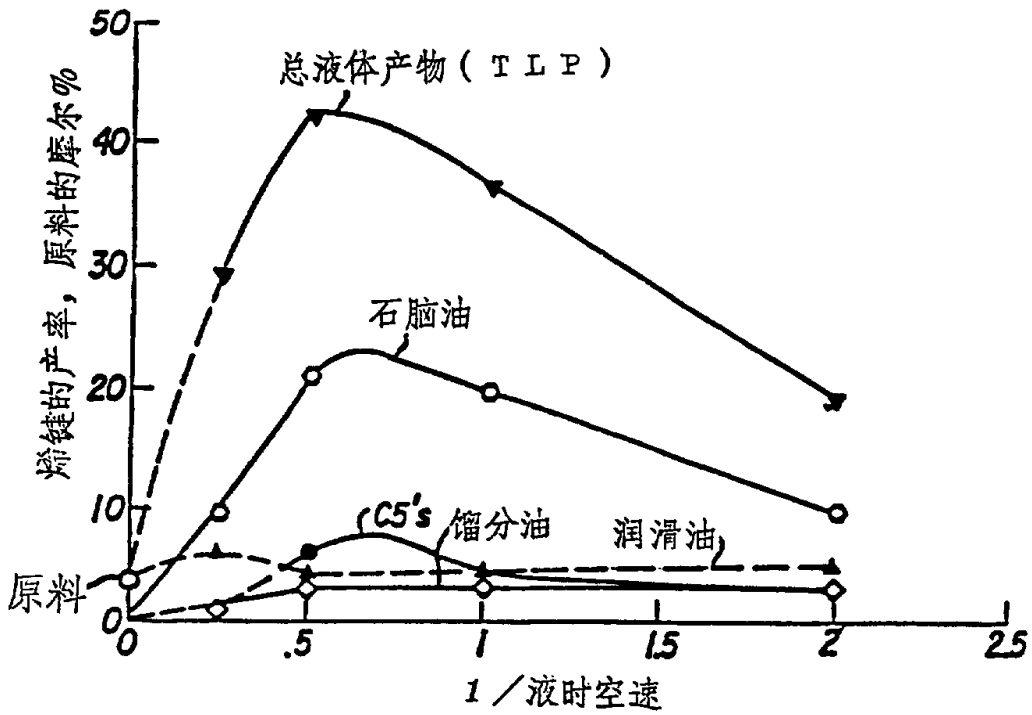
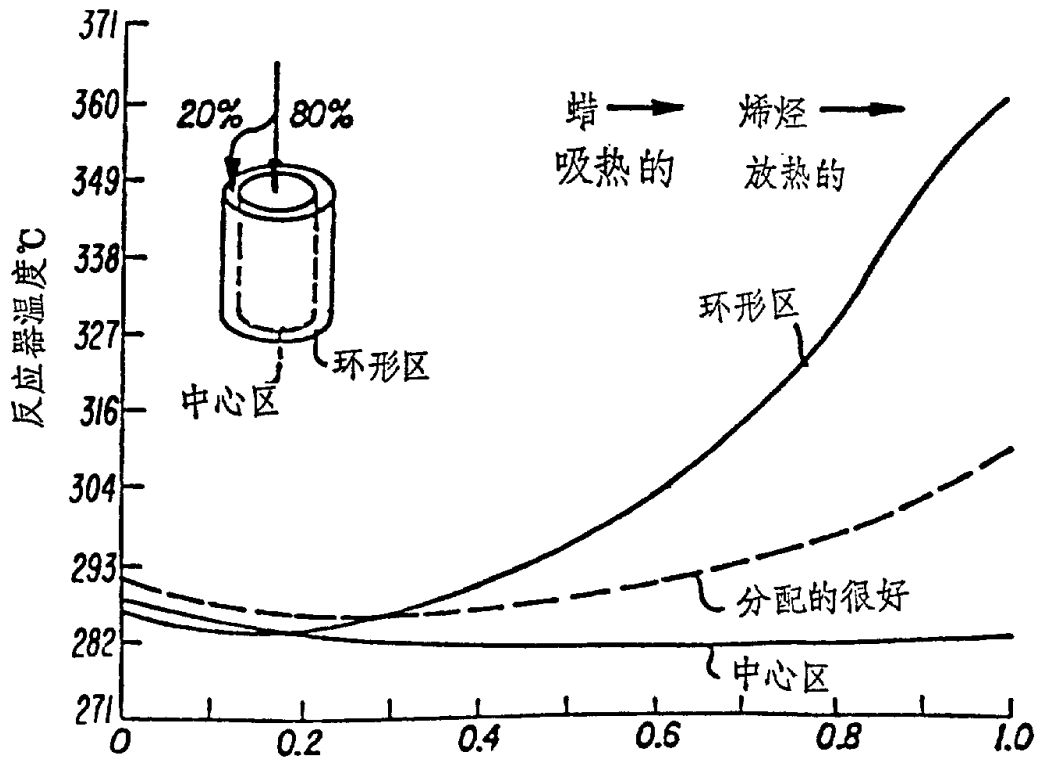


图 4
轻中性油料生成烯键

图 5



NI-ZSM-5/PD-AL₂O₃ 叠层床

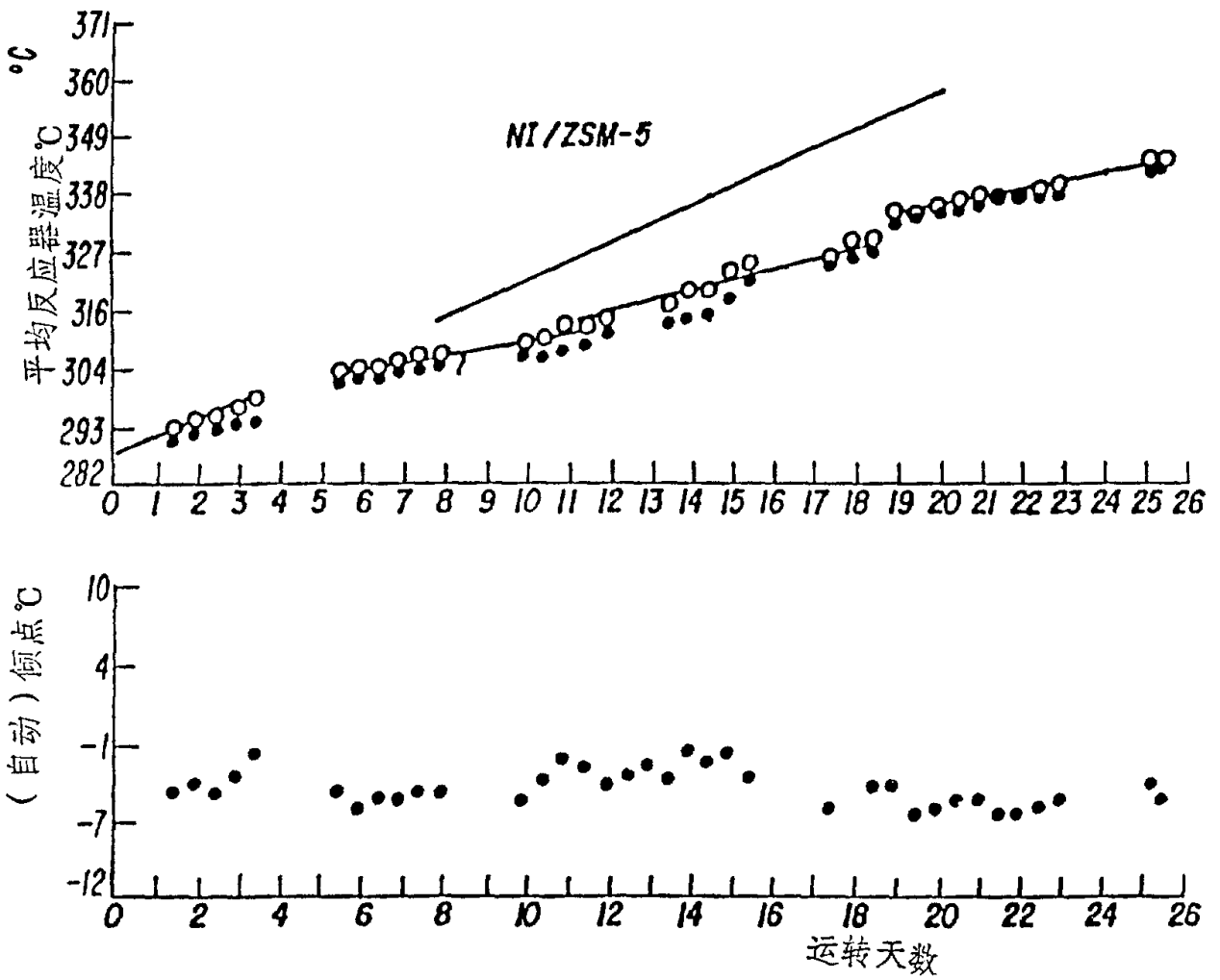


图 6

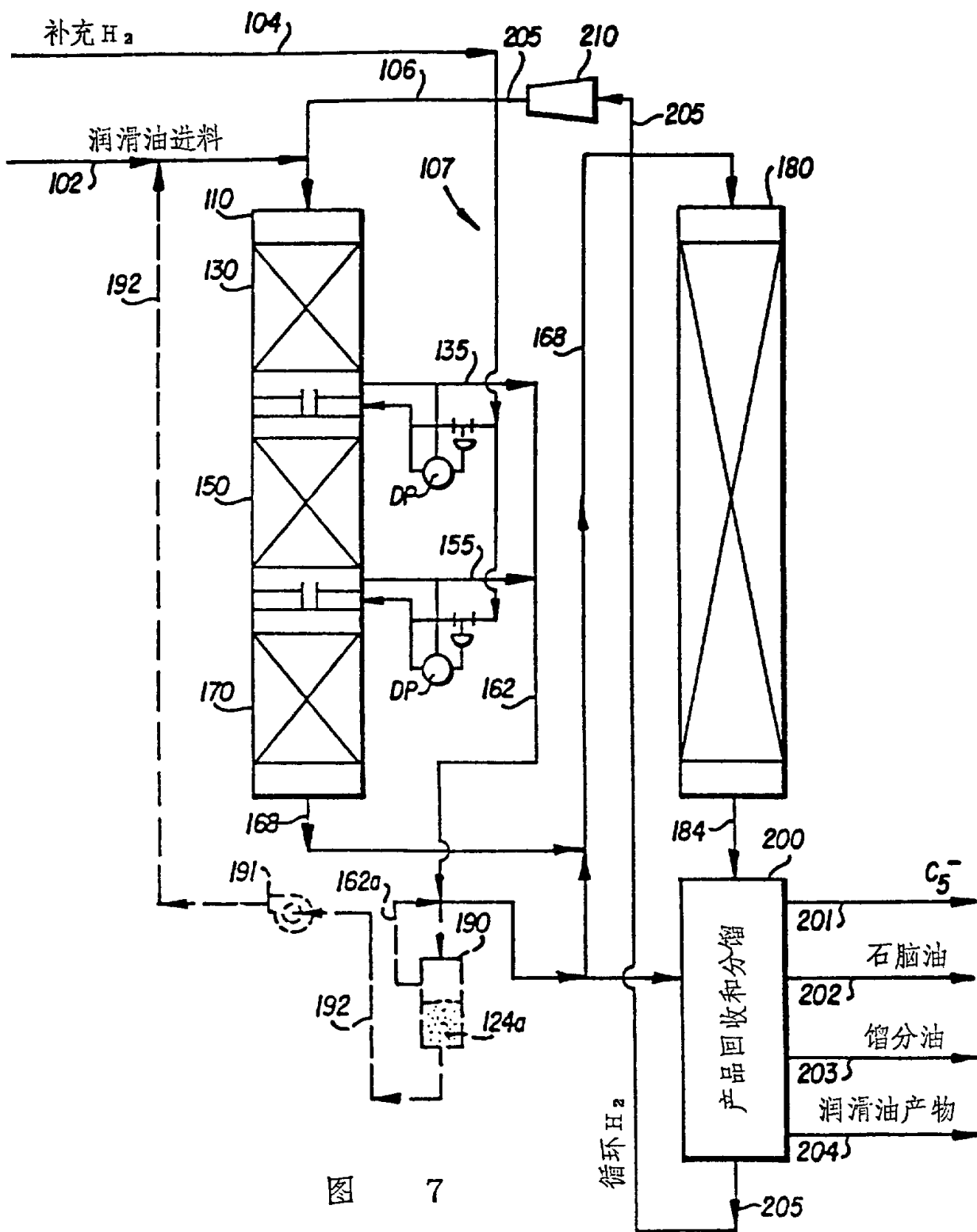


图 7

图 8

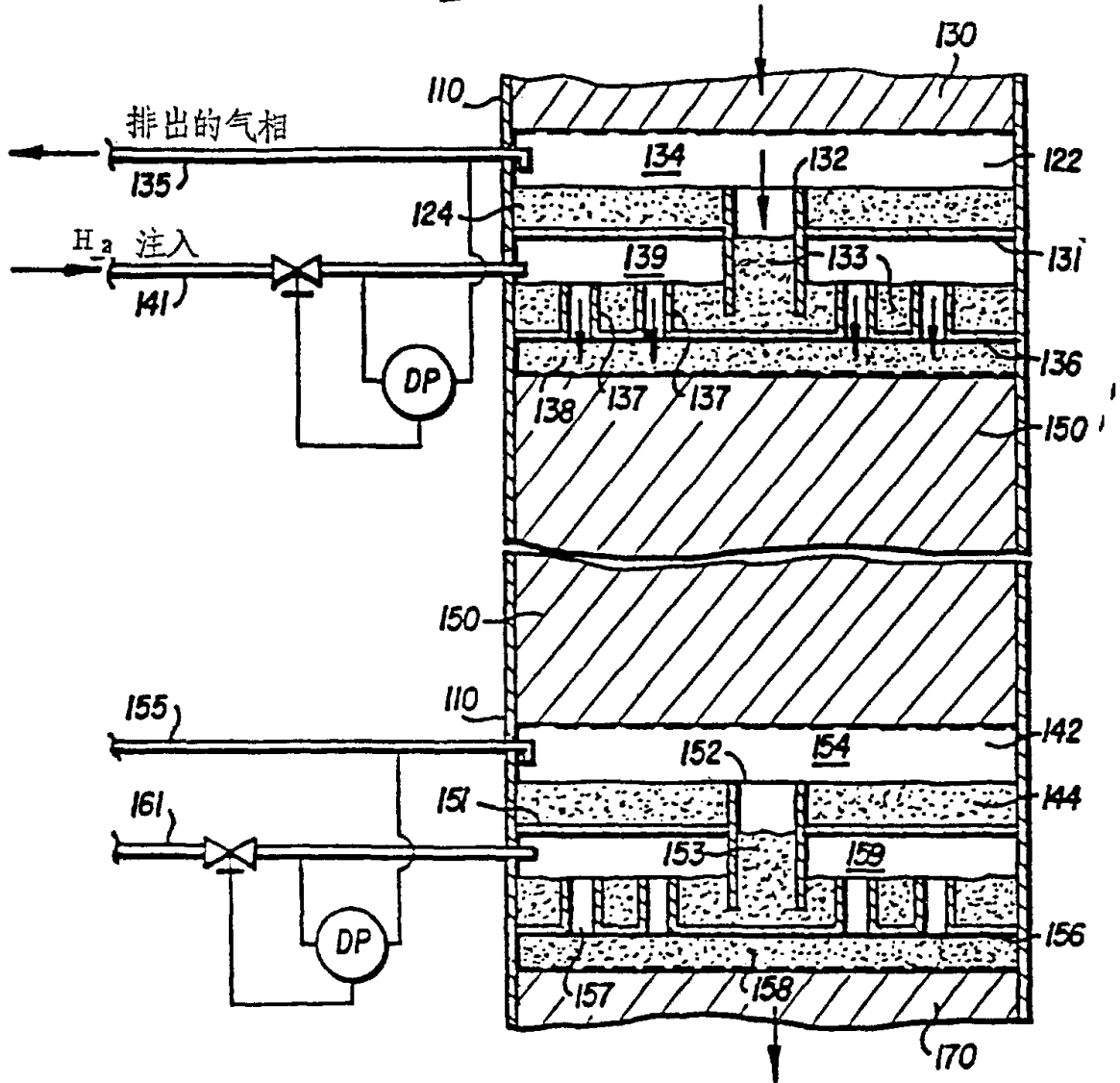
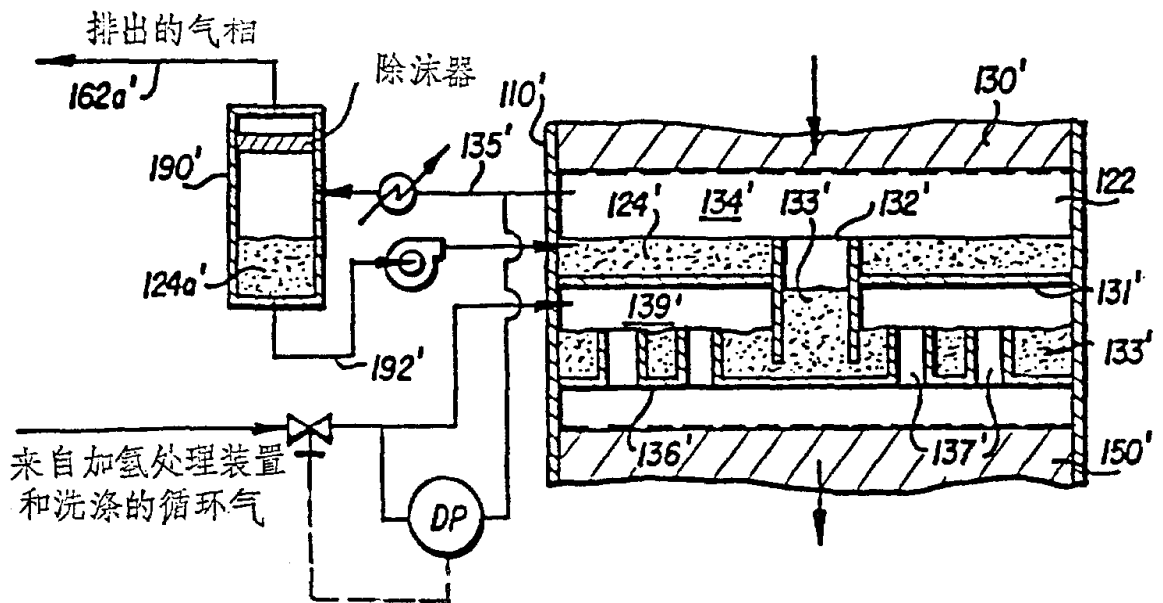


图 9



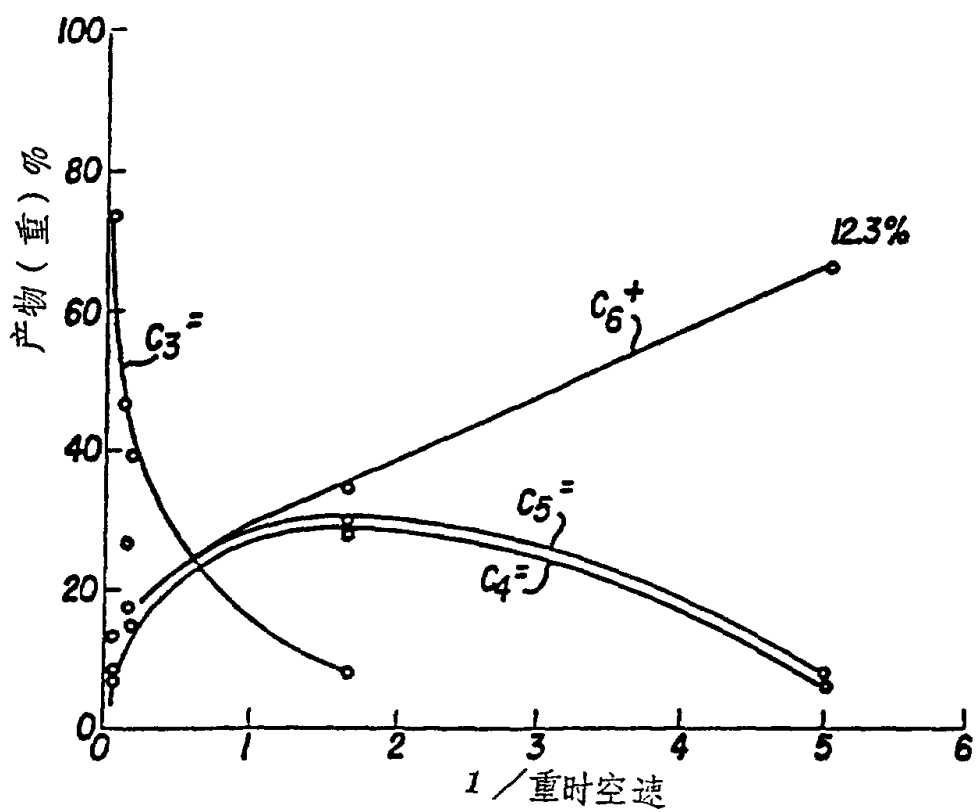


图 10

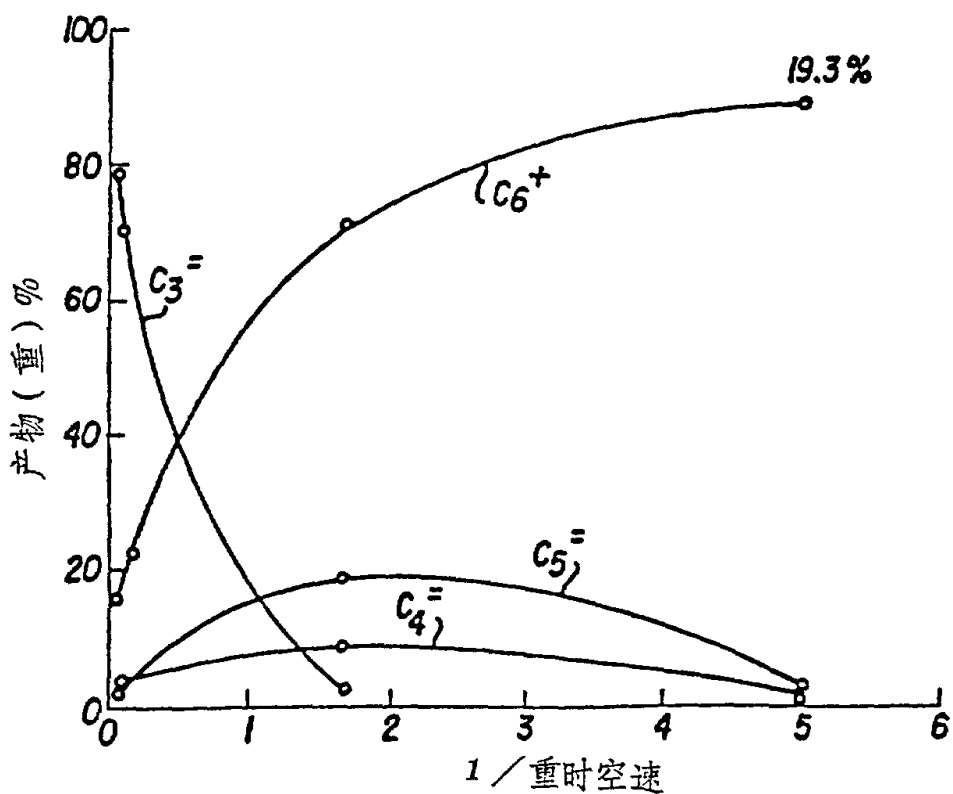


图 11