



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105623718 B

(45)授权公告日 2018.05.18

(21)申请号 201410586795.9

B01J 31/34(2006.01)

(22)申请日 2014.10.28

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

CN 102851070 A,2013.01.02,

申请公布号 CN 105623718 A

CN 102051217 A,2011.05.11,

(43)申请公布日 2016.06.01

审查员 袁凡

(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石油  
化工科学研究院

(72)发明人 鞠雪艳 张乐 牛传峰 张锐

丁石 王哲

(51)Int.Cl.

C10G 45/04(2006.01)

C10G 45/08(2006.01)

权利要求书1页 说明书8页

(54)发明名称

一种生产清洁柴油的加氢方法

(57)摘要

一种生产清洁柴油的加氢方法。柴油馏分原料油与氢气混合后进入反应器,依次与加氢精制催化剂I和加氢精制催化剂II接触反应,其反应流出物进行分离和分馏,得到柴油产品;所述的加氢精制催化剂I是活性金属组元为钴-钼的负载型加氢精制催化剂,所述加氢精制催化剂II是体相加氢精制催化剂。采用本发明提供的方法,在缓和条件下处理劣质柴油馏分,能得到低硫或超低硫的清洁柴油产品。本发明同现有技术相比,能在缓和的操作条件下,得到硫含量满足欧V标准的超低硫柴油,同时催化剂体系具有良好的稳定性。

1. 一种生产清洁柴油的加氢方法, 柴油馏分原料油与氢气混合后进入反应器, 在加氢精制反应条件下, 依次与加氢精制催化剂I和加氢精制催化剂II接触反应, 其反应流出物进行分离和分馏, 得到柴油产品; 所述的加氢精制催化剂I是活性金属组元为钴-钼的负载型加氢精制催化剂, 所述加氢精制催化剂II是体相加氢精制催化剂, 其特征在于, 所述加氢精制催化剂I含有载体以及负载在所述载体上的钴和钼, 所述载体为氧化铝和/或氧化硅-氧化铝, 所述加氢精制催化剂I采用包括以下步骤的方法制得: 用一种浸渍液浸渍载体, 将浸渍得到固体物质进行干燥, 所述浸渍液含有至少一种含钴化合物、至少一种含钼化合物、至少一种含磷化合物和柠檬酸, 所述浸渍液中以钴元素计的含钴化合物的浓度为0.01-0.1g/mL, 以钼元素计的含钼化合物的浓度为0.05-0.4g/mL, 以磷元素计的含磷化合物的浓度为0.005-0.1g/mL, 柠檬酸的浓度为0.05-0.5g/mL, 以紫外-可见光谱分析表征, 所述浸渍液的 $\lambda \leq 1$ ,  $\lambda$ 为紫外-可见光谱中 $517 \pm 10\text{nm}$ 处谱峰峰高与 $772 \pm 10\text{nm}$ 处谱峰峰高的比值; 所述浸渍液采用以下方法制备: (1) 将含钴化合物、含钼化合物、含磷化合物和柠檬酸与水混合, 溶解反应成溶液; (2) 将步骤(1)得到的溶液在60-300°C温度下反应0.5小时-200小时;

所述的加氢精制催化剂II含有至少一种VIII族金属组分、至少两种VIB族金属组分和有机添加剂, 其中, 一种VIII族金属组分、至少两种VIB族金属组分和有机添加剂的含量满足:  $mR: [\text{VIII}_x (\text{VIB}-1)_y (\text{VIB}-2)_z] \text{O}_2$ ; 其中, 以VIB-1代表一种VIB族金属组分, VIB-2代表另一种VIB族金属组分, R代表至少一种有机添加剂, m表示每摩尔 $[\text{VIII}_x (\text{VIB}-1)_y (\text{VIB}-2)_z] \text{O}_2$ 中所含有机添加剂的摩尔数, m的取值范围为0.1~2, 以VIII族金属组分、VIB-1金属组分和VIB-2金属组分的总量为基准, x, y, z分别代表VIII族金属组分, VIB-1金属组分, VIB-2金属组分的摩尔分数, x, y, z的取值范围满足 $(y+z): x = 10:1 \sim 1:10$ 。

2. 根据权利要求1所述的方法, 其特征在于, 所述加氢精制催化剂I与加氢精制催化剂II的装填体积比为20:80-80:20。

3. 根据权利要求1所述的方法, 其特征在于, 所述浸渍液中以钴元素计的含钴化合物的浓度为0.02-0.09g/mL, 以钼元素计的含钼化合物的浓度为0.08-0.35g/mL, 以磷元素计的含磷化合物的浓度为0.007-0.08g/mL, 柠檬酸的浓度为0.05-0.4g/mL, 以紫外-可见光谱分析表征, 所述浸渍液的 $\lambda = 0-0.95$ 。

4. 根据权利要求1所述的方法, 其特征在于, 所述载体为氧化硅-氧化铝, 所述氧化硅-氧化铝中的氧化硅含量为2-45重量%, 氧化铝的含量为55-98重量%。

5. 根据权利要求1、3或4所述的方法, 其特征在于, 以所述加氢精制催化剂I的总量为基准, 以氧化物计, 钴的含量为1-10重量%, 钼的含量为5-50重量%。

6. 按照权利要求1所述的方法, 其特征在于, 所述的加氢精制催化剂II中, 第VIII族金属组分选自铁、钴、镍中的一种或几种, 第VIB族金属组分选自铬、钼和钨中的至少两种, 所述x, y, z的取值范围满足 $(y+z): x = 5:1 \sim 1:5$ , 且 $y: z = 5:1 \sim 1:5$ 。

7. 按照权利要求1所述的方法, 其特征在于, 所述的加氢精制催化剂II中, 所述有机添加剂选自有机铵化合物, 磺酸盐和有机磷酸盐中的一种或几种。

8. 按照权利要求1所述的方法, 其特征在于, 所述加氢精制反应条件为: 反应温度250~430°C, 氢分压1.0~12.0MPa, 液时体积空速 $0.1 \sim 9.0\text{h}^{-1}$ , 氢油体积比 $100 \sim 1500\text{Nm}^3/\text{m}^3$ 。

9. 按照权利要求1所述的方法, 其特征在于, 所述加氢精制反应条件为: 反应温度280~390°C, 氢分压2.0~8.0MPa, 液时体积空速 $0.3 \sim 6.0\text{h}^{-1}$ , 氢油体积比 $150 \sim 1000\text{Nm}^3/\text{m}^3$ 。

## 一种生产清洁柴油的加氢方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于一种在存在氢的情况下精制烃油的方法,更具体地说,是一种生产清洁柴油的加氢方法。

### 背景技术

[0002] 随着环境保护要求的不断提高,人们对车用燃料规格要求也越来越高。在世界范围内最新的燃料规格中,对柴油指标做出了严格的控制。其中主要对柴油硫含量有了比以往更为严格的要求。欧盟国家从2009年开始实施了欧V排放标准,该标准将柴油产品的硫含量限制在 $10\mu\text{g/g}$ 以下。中国从2010年开始实施相当于欧III排放标准(硫含量小于 $350\mu\text{g/g}$ )的国III标准,北京地区于2008年率先实行相当于欧IV的排放标准,规定柴油硫含量小于 $50\mu\text{g/g}$ ,2012年开始实施相当于欧V的排放标准,规定柴油硫含量小于 $10\mu\text{g/g}$ 。

[0003] 用现有的技术生产超低硫清洁柴油(硫含量小于 $10\mu\text{g/g}$ ),必须在原有的加工工艺下,提高操作的苛刻度。通常采取的措施包括提高反应温度、提高反应氢分压和降低空速等。但提高反应温度,不仅严重影响催化剂使用寿命,使装置运行周期缩短,而且会产生大量的裂解产物,带来收率下降,以及产品颜色变深和色度不稳定的问题。而高的氢分压对设备提出了更多的要求,导致生产成本大幅度上升;降低体积空速意味着降低装置处理量,或者加大反应器体积。因此,如何经济可行地生产超低硫柴油是一个重要难题。

[0004] 在柴油馏分中各类硫化物随着分子大小、分子结构、取代基的数量以及取代基位置的不同,其加氢脱硫活性差别很大。硫醇、二硫化物和噻吩的反应活性远高于的二苯并噻吩类硫化物的,在缓和的加氢反应条件下就能脱除掉;而在硫原子的邻位上有取代基的二苯并噻吩类硫化物,由于具有空间位阻效应,其加氢脱硫活性是最低的,在较苛刻的反应条件下其加氢脱硫的速率也很低。但是如果满足超低硫柴油的要求,就必须将这些难反应的多取代基的二苯并噻吩类硫化物脱除掉。

[0005] CN102876374A公开了一种劣质馏分油加氢精制脱硫的方法,原料柴油和氢气混合后依次通过四个反应区,反应产物经冷却进入分离系统,得到液体产物和富氢气体;第一反应区装填第一类催化剂,在第二反应区内装填第一类催化剂和第二类催化剂的混合物,在第三反应区内装填第二类催化剂,在第四反应区内装填第一类催化剂,其中第一类催化剂为Mo-Co催化剂,第二类催化剂为W-Mo-Ni催化剂或W-Ni催化剂。该方法只能生产国IV标准的柴油产品。

[0006] US 200610196809A1公开了一种利用不同反应区进行柴油加氢精制或加氢裂化的方法,该方法采用两个反应器,在两个反应器间加入高压分离器,以除去第一反应器生成的硫化氢和氨等气相杂质,进而提高加氢精制效果,但该方法中设置高压氢气提塔,投资成本和操作成本高。

### 发明内容

[0007] 本发明的目的是在现有技术的基础上提供一种生产清洁柴油的加氢方法,所要解

决的是现有技术生产清洁柴油时,操作条件苛刻,催化剂稳定性差等问题。

[0008] 本发明提供的方法为:柴油馏分原料油与氢气混合后进入反应器,在加氢精制反应条件下,依次与加氢精制催化剂I和加氢精制催化剂II接触反应,其反应流出物进行分离和分馏,得到柴油产品;所述的加氢精制催化剂I是活性金属组元为钴-钼的负载型加氢精制催化剂,所述加氢精制催化剂II是体相加氢精制催化剂,其特征在于,所述加氢精制催化剂I含有载体以及负载在所述载体上的钴和钼,所述载体为氧化铝和/或氧化硅-氧化铝,所述加氢精制催化剂采用包括以下步骤的方法制得:用一种浸渍液浸渍载体,将浸渍得到固体物质进行干燥,所述浸渍液含有至少一种含钴化合物、至少一种含钼化合物、至少一种含磷化合物和柠檬酸,所述浸渍液中以钴元素计的含钴化合物的浓度为0.01-0.1g/mL,以钼元素计的含钼化合物的浓度为0.05-0.4g/mL,以磷元素计的含磷化合物的浓度为0.005-0.1g/mL,柠檬酸的浓度为0.05-0.5g/mL,以紫外-可见光谱分析表征,所述浸渍液的 $\lambda \leq 1$ , $\lambda$ 为紫外-可见光谱中517±10nm处谱峰峰高与772±10nm处谱峰峰高的比值。

[0009] 所述加氢精制催化剂I与加氢精制催化剂II的装填体积比为20:80-80:20。

[0010] 所述加氢精制催化剂I含有载体以及负载在所述载体上的钴和钼,所述载体为氧化硅-氧化铝。以所述加氢精制催化剂I的总量为基准,以氧化物计,钴的含量为1-10重量%,钼的含量为5-50重量%。优选地,钴的含量为1-7重量%,钼的含量为8-45重量%。进一步优选地,钴的含量为3-7重量%,钼的含量为12-30重量%。

[0011] 所述加氢精制催化剂I采用包括以下步骤的方法制得:用一种浸渍液浸渍载体,将浸渍得到固体物质进行干燥,所述浸渍液含有至少一种含钴化合物、至少一种含钼化合物、至少一种含磷化合物和柠檬酸,所述浸渍液中以钴元素计的含钴化合物的浓度为0.01-0.1g/mL,以钼元素计的含钼化合物的浓度为0.05-0.4g/mL,以磷元素计的含磷化合物的浓度为0.005-0.1g/mL,柠檬酸的浓度为0.05-0.5g/mL,以紫外-可见光谱分析表征,所述浸渍液的 $\lambda \leq 1$ , $\lambda$ 为紫外-可见光谱中517±10nm处谱峰峰高与772±10nm处谱峰峰高的比值。

[0012] 在该优选的实施方式中,优选地,所述浸渍液中以钴元素计的含钴化合物的浓度为0.02-0.09g/mL,如0.05-0.08g/mL;以钼元素计的含钼化合物的浓度为0.08-0.35g/mL,如0.1-0.25g/mL;以磷元素计的含磷化合物的浓度为0.007-0.08g/mL,如0.01-0.03g/mL;柠檬酸的浓度为0.05-0.4g/mL,如0.08-0.25g/mL,以紫外-可见光谱分析表征,所述浸渍液的 $\lambda = 0-0.95$ ,更优选地, $\lambda = 0-0.80$ 。

[0013] 根据该优选的实施方式,所述浸渍液可以采用以下方法制备:(1)将含钴化合物、含钼化合物、含磷化合物和柠檬酸与水混合,溶解反应成溶液;(2)将步骤(1)得到的溶液在60-300℃温度下反应0.5小时-200小时;其中,各组分的用量使最终得到的浸渍液中各组分的含量满足前文所述的要求为准。步骤(2)中,所述温度优选为75-200℃,更优选为80-150℃,如80-120℃。步骤(2)中,所述反应的时间优选为1-100小时,更优选为2-50小时,如1-10h。步骤(2)可以在密闭容器(如高压反应釜)中进行,也可以在开放体系中进行。

[0014] 根据该优选的实施方式,所述含钴化合物选自水溶性的含钴化合物,例如,含钴金属组分的盐、含钴金属组分的氧化物和含钴金属组分的氢氧化物中的一种或两种以上。所述含钴化合物的具体实例可以包括但不限于钴的硝酸盐、钴的氯化物、钴的硫酸盐、钴的甲酸盐、钴的乙酸盐、钴的磷酸盐、钴的柠檬酸盐、钴的草酸盐、钴的碳酸盐、钴的碱式碳酸盐、钴的氢氧化物、钴的磷酸盐、钴的磷化物、钴的硫化物、钴的铝酸盐、钴的钼酸盐、钴的钨酸

盐和钴的氧化物中的一种或两种以上。优选地,所述含钴化合物为钴的草酸盐、钴的碳酸盐、钴的碱式碳酸盐、钴的氢氧化物、钴的磷酸盐、钴的钼酸盐、钴的钨酸盐和钴的氧化物中的一种或两种以上。更优选地,所述含钴化合物为钴的碱式碳酸盐和/或钴的碳酸盐。

[0015] 根据该优选的实施方式,所述含钼化合物选自水溶性的含钼化合物,例如,含钼金属组分的盐和/或含钼金属组分的氧化物。所述含钼化合物的具体实例可以包括但不限于钼酸铵、钼的杂多酸盐和氧化钼中的一种或两种以上。

[0016] 根据该优选的实施方式,所述含磷化合物可以为磷酸、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵、磷酸二氢钠和磷酸氢二钠中的一种或两种以上,优选为磷酸。

[0017] 根据该优选的实施方式,所述氧化硅-氧化铝中氧化硅和氧化铝的含量可以为常规选择。优选地,所述氧化硅-氧化铝中,氧化硅的含量可以为2-45重量%,优选为5-40重量%,进一步优选为5-30重量%,如10-20重量%;氧化铝的含量可以为55-98重量%,优选为60-95重量%,进一步优选为70-95重量%,如80-90重量%。

[0018] 根据该优选的实施方式,所述浸渍可以为饱和浸渍,也可以为过量浸渍。一般地,以体积计的浸渍液与以重量计的载体的比值可以为0.5-10:1,优选为0.7-8:1。当所述浸渍为过量浸渍时,在浸渍得到的混合物中有游离溶液存在的情况下,优选在进行干燥前包括过滤的步骤,以除去游离的溶液。

[0019] 根据该优选的实施方式,所述干燥可以在常规条件下进行。一般地,所述干燥可以在100-300℃、优选120-280℃的温度下进行。所述干燥的持续时间可以为1-12小时,优选为2-8小时。在在优选的实施方式中,干燥后的产物可以直接作为催化剂使用,也可以进行焙烧后作为催化剂使用。所述焙烧可以在常规条件下进行。一般地,所述焙烧的温度可以为350-550℃,优选为400-500℃。所述焙烧的持续时间可以为1-8小时,优选为2-6小时。

[0020] 在本发明一种优选的实施方式中,所述的加氢精制催化剂I,还可以含有任何不影响催化剂的性能或能改善催化剂性能的物质。如可以含有硼等组分,以元素计并以催化剂为基准,硼的含量不超过10重量%,优选为0.5-6重量%。

[0021] 所述的加氢精制催化剂II含有至少一种VIII族金属组分、至少两种VIB族金属组分和有机添加剂,其中,一种VIII族金属组分、至少两种VIB族金属组分和有机添加剂的含量满足: $mR: [VIII_x (VIB-1)_y (VIB-2)_z] O_2$ ;其中,以VIB-1代表一种VIB族金属组分,VIB-2代表另一种VIB族金属组分,R代表至少一种有机添加剂,m表示每摩尔 $[VIII_x (VIB-1)_y (VIB-2)_z] O_2$ 中所含有机添加剂的摩尔数,m的取值范围为0.1~2,以VIII族金属组分、VIB-1金属组分和VIB-2金属组分的总量为基准,x,y,z分别代表VIII族金属组分,VIB-1金属组分,VIB-2金属组分的摩尔分数,x,y,z的取值范围满足 $(y+z):x=10:1\sim 1:10$ 。

[0022] 所述第VIII族金属组分选自铁、钴、镍中的一种或几种,第VIB族金属组分选自铬、钼和钨中的至少两种,所述x,y,z的取值范围满足 $(y+z):x=5:1\sim 1:5$ ,且 $y:z=5:1\sim 1:5$ 。

[0023] 所述有机添加物选自有机铵化合物,磺酸盐和有机磷酸盐中的一种或几种。有机铵化合物选自四乙基溴化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基溴化铵、四丙基氢氧化铵、六次甲基四胺、十二烷基三甲基氯化铵;磺酸盐选自十二烷基磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠。

[0024] 加氢精制催化剂II中还含有粘结剂,以催化剂为基准,所述粘结剂的含量不超过75重量%。所述的粘结剂选自氧化硅、氧化铝、氧化硅-氧化铝中的一种或几种,优选所述粘结剂的含量不超过50重量%。

[0025] 所述加氢精制催化剂II的制备方法为：将至少一种含第VIII族金属组分的化合物、至少两种含不同VIB族金属组分的化合物、有机添加剂和水混合制备混合液，采用酸或碱调整混合液的PH值为7~11，将所述混合液置于反应釜内于，反应温度为室温至250℃，反应时间为1~24小时，之后过滤并干燥。

[0026] 本发明的体相加氢精制催化剂II同传统负载型加氢催化剂相比，其活性中心密度要高得多，具有较高加氢脱硫、脱氮和芳烃饱和活性。

[0027] 本发明将需进行加氢脱硫的柴油馏分原料油与补充氢及循环氢混合后进入到装有两种加氢精制催化剂的反应器中，反应器上部分装有本发明优选的高活性的负载型加氢精制催化剂I，对易于脱硫的非噻吩类硫化物、噻吩类及苯并噻吩类等硫化物进行脱硫。反应器下部分装有一种更高活性的体相加氢精制催化剂II，对较难脱硫的硫化物进行加氢脱硫，并同时加氢脱氮、烯烃饱和及芳烃饱和等反应。

[0028] 所述加氢精制反应条件为：反应温度250~430℃，优选280~390℃，氢分压1.0~12.0MPa，优选2.0~8.0MPa，液时体积空速0.1~9.0h<sup>-1</sup>，优选0.3~6.0h<sup>-1</sup>，氢油体积比100~1500Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>，优选150~1000Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>。

[0029] 所得的反应流出物经过换热后，依次进入高压分离器和低压分离器进行气液分离，经过高压分离器分离所得的富氢气体经循环氢压缩机升压后大部分返回反应器顶部，少部分作为急冷氢返回到床层间冷氢箱；经低压分离器所得的液相物流进入分馏系统，经分馏后得到石脑油馏分、优质柴油产品。

[0030] 所述的柴油馏分原料油选自于直馏柴油、催化裂化柴油、焦化柴油、减粘柴油中的一种或几种，其馏程范围为180℃~400℃。

[0031] 本发明的优点为：

[0032] 1、本发明将两种高活性的加氢精制催化剂进行级配，将柴油中的硫化物在不同的阶段分步脱除，得到满足欧IV标准或欧V标准的超低硫柴油产品。与现有技术相比，本发明的反应条件缓和，能进一步提高加氢反应的空速，增加装置的处理量和/或缩减装置的规模。

[0033] 2、本发明提供的方法，采用了优选的两种催化剂进行合理级配，不仅能充分发挥二者加氢活性，具有很好的协同作用，而且整个催化剂体系具有更为良好的稳定性，能显著提高装置的运转周期。

## 具体实施方式

[0034] 下面的实施例将对本发明提供的方法，予以进一步的说明，但并不因此而限制本发明。

[0035] 以下实施例和对比例中，紫外-可见光谱分析(UV-Vis)，采用美国Perkin-Elmer公司的Lambda35型多功能紫外-可见分光光度仪，在氙灯光源、测量波长286nm、狭缝宽度1.0nm、样品检测时间4.5min、检测步长2.0s的实验条件下测定溶液在450-900nm范围内的紫外吸收光谱。

[0036] 以下实施例和对比例中，催化剂中各元素的含量进行分析，采用商购自日本理学电机工业株式会社的3271E型X射线荧光光谱仪测定。

[0037] 本实施例中所使用的加氢精制催化剂I采用以下方法制备。

[0038] (1) 分别称取27.2克三氧化钼、9.1克碱式碳酸钴、5.5克磷酸、7.6克柠檬酸放入55mL去离子水中,加热到80℃进行搅拌溶解1小时,得到棕红色澄清溶液。将该溶液放入烧杯中,加热至90℃并在搅拌下恒温8小时,加水至85mL,得到澄清浸渍液S1。浸渍液S1的 $\lambda$ 值、钴(Co)、钼(Mo)、磷(P)和柠檬酸(CTA)的浓度(g/mL)在表1中列出。

[0039] 表1

[0040]

	Co (g/mL)	Mo (g/mL)	P (g/mL)	CTA (g/mL)	$\lambda$
S1	0.05	0.21	0.017	0.09	0.78

[0041] (2) 将2000克氢氧化铝粉(长岭炼化公司催化剂厂生产的干胶粉,干基71重量%) and 1039克硅溶胶(青岛海洋化工厂产品,二氧化硅含量为30重量%)混合均匀。将得到的混合物用挤条机挤成外接圆直径为1.4毫米的蝶形条,并将挤出的湿条在120℃干燥4小时,接着在600℃焙烧3小时,制得载体Z1,载体Z1中氧化硅含量为18.0重量%,氧化铝含量为82.0重量%。Z1的吸水率为0.85。

[0042] (3) 将S1溶液定容至85mL,饱和浸渍100克载体Z12小时,然后依次在120℃干燥2小时,250℃干燥3小时,得到催化剂D1,其组成见表2。

[0043] 表2

[0044]

	MoO <sub>3</sub> (重量%)	CoO (重量%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (重量%)	C (重量%)
D1	20.5	4.0	2.2	1.7

[0045] 实施例中所用加氢精制催化剂II为体相加氢精制催化剂。其组成为,以加氢精制催化剂II为基准,氧化钨21重量%,氧化钼14重量%,氧化镍35重量%,粘结剂为氧化铝,含量为30重量%。

[0046] 对比例中所使用加氢精制催化剂III与专利CN101591566B中所用的催化剂相同,组成为:以氧化物计并以催化剂总重量为基准,钴为3.0重%,钼为13.5重%。加氢精制催化剂III的比表面积为198m<sup>2</sup>/g,孔容为0.35ml/g。该催化剂由包括用浸渍的方法向氧化铝载体中引入钼盐和钴盐,并经过干燥和焙烧制备所述钼盐为钼酸铵、钴盐为硝酸钴。所述干燥温度为100~300℃,干燥时间为1~6小时;焙烧温度为350~550℃,干燥时间为1~6小时,标记为D。

[0047] 实施例中所用的原料油C为一种直馏与催化柴油的混合物,其主要性质如表3所示。

[0048] 表3

[0049]

原料柴油编号	C
密度(20℃), g/cm <sup>3</sup>	0.8588
折光, n <sub>D20</sub>	1.4841
硫含量, $\mu$ g/g	12000
氮含量, $\mu$ g/g	220
溴价, gBr/100g	2.0
馏程ASTM D-1160, °C	

IBP	210
50%	299
90%	355
FBP	383

[0050] 实施例1

[0051] 采用柴油原料C,其中硫含量为12000 $\mu\text{g/g}$ 。原料油C与氢气一起进入加氢反应器,依次与第一反应区的加氢精制催化剂I、第二反应区的加氢精制催化剂II接触反应,加氢精制催化剂I和加氢精制催化剂II的装填体积比为1:1,其反应条件如表4所示,产品性质如表5所示。

[0052] 从表5中可以看出,采用本发明提供的方法,所得到柴油产品硫含量7.9 $\mu\text{g/g}$ ,满足欧V硫含量的标准要求。

[0053] 对比例1

[0054] 采用柴油原料C,其中硫含量为12000 $\mu\text{g/g}$ 。原料油C与氢气一起进入加氢反应器,依次与加氢精制催化剂I和加氢精制催化剂III接触进行反应,加氢精制催化剂I和加氢精制催化剂III的装填体积比为1:1,其反应条件如表4所示,产品性质如表5所示。

[0055] 从表5中可以看出,所得到柴油产品硫含量为36.4 $\mu\text{g/g}$ ,高于实施例1柴油产品的硫含量三倍多。

[0056] 表4

	实施例 1	对比例 1
原料油	C	C
催化剂	加氢精制催化剂 I/ 加氢精制催化剂 II	加氢精制催化剂 I/ 加氢精制催化剂 III
反应条件		
氢分压, MPa	6.4	6.4
反应温度, $^{\circ}\text{C}$	355/355	355/355
总体积空速, $\text{h}^{-1}$	1.5	1.5
氢油体积比, $\text{Nm}^3/\text{m}^3$	300	300

[0057] 表5

[0058] 表5



编号	实施例 1	对比例 1
密度 (20℃), g/cm <sup>3</sup>	0.8306	0.8318
折光, nd <sub>20</sub>	1.4619	1.4623
硫含量, μg/g	7.9	36.4
氮含量, μg/g	<0.2	0.9
馏程 ASTM D-1160, °C		
IBP	185	187
50 %	284	286
90 %	343	346
FBP	376	377

[0060] 实施例2

[0061] 采用与实施例1相同的原料和催化剂装填方案,进行催化剂稳定性试验,在保持表6的工艺条件下,考察柴油产品硫含量的变化,具体数据列于表7。

[0062] 对比例2

[0063] 采用与对比例1相同的原料和催化剂装填方案,进行催化剂稳定性试验,在保持表6的工艺条件下,考察柴油产品硫含量的变化,具体数据列于表7。

[0064] 表6

[0065]

编号	实施例2	对比例2
氢分压,MPa	6.4	6.4
反应温度,°C	355/355	355/355
总体积空速,h <sup>-1</sup>	1.5	1.5
氢油体积比,Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	300	300

[0066] 表7

[0067]

	实施例2	对比例2
运转时间	产品硫含量/μg/g	产品硫含量/μg/g
20h	7.9	36.4
200h	9.0	39.1
500h	10.2	41.3
1000h	12.5	46.7
1500h	13.2	52.4
2000h	14.8	64.8

[0068] 从表7可以看出,运作周期长达2000h后,实施例2中柴油产品的硫含量仍能保持在

较低的水平,而在相同的运转周期时,对比例2中柴油产品的硫含量已经高达64.8 $\mu\text{g/g}$ 。由此可以看出,采用本发明提供的方法,整个催化剂体系具有更加良好的稳定性。