

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C10G 65/12 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02157018.3

[45] 授权公告日 2008 年 2 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 100368511C

[22] 申请日 2002.12.18 [21] 申请号 02157018.3

[30] 优先权

[32] 2001.12.19 [33] US [31] 10/028, 557

[73] 专利权人 切夫里昂美国公司

地址 美国加利福尼亚

[72] 发明人 D·R·凯什 A·J·戴尔博格

[56] 参考文献

US 6224747B1 2001.5.1

US 6096190A 2000.8.1

审查员 王 涛

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 郭建新

权利要求书 3 页 说明书 14 页 附图 2 页

[54] 发明名称

最大量生产具有改进的芳烃饱和度的柴油的
加氢裂化方法

[57] 摘要

VGO 物流首先在联合加氢转化法的加氢裂化反应区中加氢裂化。将加氢裂化反应区的流出物与含芳族化合物的轻质进料物流合并，然后将掺混的物流在加氢处理反应区中加氢处理。换热发生在加氢裂化反应区和加氢处理反应区之间，可允许最初加氢裂化区的温度控制。联合反应系统为两个反应过程提供了单一的供氢和循环系统。

1. 一种有至少两段的联合加氢转化方法，每一段有至少一个反应区，所述的方法包括：

(a) 将第一炼油厂物流与第一富氢气体物流合并，形成第一原料；

(b) 将第一原料通过第一段的反应区，该反应区维持在足以进行沸程转变的条件下，生成包含通常液相的组分和通常气相的组分的第一反应区流出物；

(c) 将步骤(b)的第一反应区流出物送入换热器或换热器组，在那里它与第二炼油厂物流换热；

(d) 将步骤(b)的第一反应区流出物与步骤(c)的第二炼油厂物流合并，形成第二原料；

(e) 将步骤(d)的第二原料送入第二段的反应区，形成第二反应区流出物，所述反应区维持在足以使第二炼油厂物流中所含的至少一部分芳族化合物转化的条件下；

(f) 将步骤(e)的第二反应区流出物分离成包含产品的液体物流和第二富氢气体物流；

(g) 将至少一部分步骤(f)的第二富氢气体物流循环到第一段的反应区；以及

(h) 将步骤(f)的包含产品的液体物流送入分馏塔，其中产品物流包括塔顶回收的气体或石脑油物流、一种或多种中间馏分油物流以及适合进一步加工的塔底产物物流。

2. 根据权利要求1的方法，其中将步骤1(b)的反应区维持在足以使至少约25%体积的第一炼油厂物流进行沸程转变的条件下。

3. 根据权利要求2的方法，其中将步骤1(b)的反应区维持在足以使30-90%体积的第一炼油厂物流进行沸程转变的条件下。

4. 根据权利要求1的方法，其中步骤1(a)的第一炼油厂物流的标准沸程为500-1100°F (262-593°C)。

5. 根据权利要求1的方法, 其中步骤1(a)的第一炼油厂物流为VGO。

6. 根据权利要求1的方法, 其中至少约80%体积的步骤1(c)的第二炼油厂物流在小于约1000°F的温度下沸腾。

7. 根据权利要求1的方法, 其中至少约50%体积的步骤1(c)的第二炼油厂物流的标准沸点在中间馏分油范围内。

8. 根据权利要求6的方法, 其中至少约80%体积的步骤1(c)的第二炼油厂物流在250-700°F下沸腾。

9. 根据权利要求1的方法, 其中步骤1(c)的第二炼油厂物流为合成裂化原料。

10. 根据权利要求1的方法, 其中步骤1(c)的第二炼油厂物流选自轻循环油、轻瓦斯油和常压瓦斯油。

11. 根据权利要求1的方法, 其中步骤1(c)的第二炼油厂物流的芳族含量大于约50%体积。

12. 根据权利要求11的方法, 其中步骤1(c)的第二炼油厂物流的芳族含量大于约70%体积。

13. 根据权利要求1的方法, 其中将步骤1(b)的反应区维持在加氢裂化反应条件下, 包括反应温度约340至约455°C(644-851°F)、反应压力约3.5-24.2兆帕(500-3500psi)、进料速率(油体积/催化剂体积·小时)约0.1至约10小时⁻¹和氢循环速率约350-1780标升H₂/公斤油(2310-11750标立方英尺/桶)。

14. 根据权利要求1的方法, 其中将步骤1(e)的反应区维持在加氢处理反应条件下, 包括反应温度约250至约500°C(482-932°F)、反应压力约3.5至24.2兆帕(500-3500psi)、进料速率(油体积/催化剂体积·小时)约0.1至约20小时⁻¹和氢循环速率约350-1780标升H₂/公斤油(2310-11750标立方英尺/桶)。

15. 根据权利要求1的方法, 用于生产至少一种沸程在250-700°F范围内的中间馏分油物流。

16. 一种有至少两段的联合加氢转化方法, 每一段有至少一个反

应区，所述的方法包括：

(a) 将第一炼油厂物流与第一富氢气体物流合并，形成第一原料；

(b) 将第一原料送入第一段的反应区，该反应区维持在足以进行沸程转变的条件下，生成包含通常液相的组分和通常气相的组分的第一反应区流出物；

(c) 将步骤(b)的第一反应区流出物送入换热器或换热器组，在那里它与其他炼油厂物流换热；

(d) 将步骤(c)的流出物送入热的高压分离器，在那里将它分离成送去分馏的液体物流以及气体物流，将后者与包含轻循环油、轻瓦斯油、常压瓦斯油或三者的混合物的第二炼油厂物流合并；

(e) 将步骤(d)的合并气体物流送入第二段的反应区，该反应区维持在足以使第二炼油厂物流中存在的至少一部分芳族化合物转化的条件下，生成第二反应区流出物；

(f) 将步骤(e)的第二反应区流出物分离成包含产品的液体物流以及第二富氢气体物流；

(g) 将至少一部分步骤(f)的第二富氢气体物流循环到第一段的反应区；以及

(h) 将步骤(f)的包含产品的液体物流送入分馏塔，其中产品物流包括从塔顶除去的气体或石脑油物流、一种或多种中间馏分油物流和适合进一步加工的塔底物流。

最大量生产具有改进的芳烃饱和度的柴油的加氢裂化方法

发明背景

许多炼油厂加工过程涉及炼油厂物流在氢气气氛中的反应。为了使转化效率最大化以及为了维持催化剂的寿命，通常在催化转化过程中使用过量的氢，并将未反应的氢回收、净化和再加压用作循环物流。这样的循环过程在能耗和设备方面都是昂贵的。人们已在开发在有至少两段的反应过程中使用单一氢回路的方法方面取得了一些进展。

在传统的加氢处理中，需要将氢从气相转移到液相中，在液相中氢可用于在催化剂表面上与石油分子反应。这通过很大数量的氢气和油通过催化剂床层循环而实现。油和氢通过床层流动，而氢吸收在分布在催化剂上的油膜中。因为所需的氢气数量是巨大的（1000-5000标立方英尺/桶液体）和所需的催化剂量也可能是巨大的，所以反应器很大并可能在苛刻的条件下操作，即数百 psi 至高达 5000psi 和约 400-900°F。

U. S. 6224747 公开了在一联合加氢转化法中 VGO(减压瓦斯油)物流在加氢裂化反应段中加氢裂化。将加氢裂化反应段的流出物与含芳烃的轻质进料物流合并，并将混合物流在加氢处理反应段中加氢处理。加氢裂化流出物作为加氢处理反应段的吸热剂。联合反应系统提供了用于两个反应体系中的一个单一的供氢和氢循环系统。但是，在加氢裂化反应段和加氢处理反应段之间没有温度控制。

U. S. 3592757(Baral)公开了在两段之间通过换热器的温度控制，如在本发明中那样。但 Baral 没有如在本发明中那样使用单一的氢回路。Baral 公开了一种与加氢裂化反应器串联操作的加氢精制反应器(类似于加氢处理反应器)，一部分产物送入加氢反应器。瓦斯油进料与补充氢和循环氢一起送入加氢精制反应器。将循环物流和另外的循环

氢加到加氢精制产物流中，然后将混合物送入加氢裂化反应器。将加氢裂化反应器产物流冷却，然后分离成蒸气物流和液体物流。将蒸气物流通过循环氢压缩机送入加氢精制反应器。将液体物流分馏成塔顶、塔中和塔底物流。将塔底物流循环到加氢裂化反应器。将塔中物流与来自补充氢压缩机的氢混合，并送至加氢反应器。由加氢反应器回收的氢在补充氢压缩机段中压缩并送至加氢精制反应器。

U. S. 5114562 (Haun 等)公开了一种用于馏分油烃类的两段加氢脱硫（类似于加氢处理）和加氢的方法。在两段之间有换热，但未采用单一的氢回路。采用两个串联的独立反应段，第一段用于加氢脱硫和第二段用于加氢。将进料与循环氢混合，并送入脱硫反应器。用逆流氢从脱硫反应器产物中汽提硫化氢。将这一汽提操作得到的液体产物流与相对清洁的循环氢混合，然后将混合物送入加氢反应段。从加氢反应器回收氢，然后作为分物流循环到脱硫反应器和加氢反应器。将汽提操作得到的氢通过分离塔，与送至加氢反应器的部分循环氢混合，压缩，通过处理步骤并循环到加氢反应器。因此，烃类进料物流串联通过脱硫反应器和加氢反应器，相对低压的氢用于脱硫步骤，而相对高压的氢用于加氢步骤。

本发明涉及在加氢裂化段和加氢处理段之间的温度控制，采用单一的氢回路。

发明概述

VGO 物流首先在联合加氢转化法中的第一段加氢裂化反应区中加氢裂化。联合加氢转化法有至少一个加氢裂化段和至少一个加氢处理段。将第一段加氢裂化反应区得到的流出物与含芳烃的轻质进料物流合并，并将混合物流在第二段中加氢处理，第二段包含加氢处理反应区。换热发生在第一段加氢裂化反应区和第二段加氢处理反应区之间，可进行第一段加氢处理区的温度控制。第一段加氢处理反应器的温度低于第一段加氢裂化反应器的温度。这样就使转化的烃类的芳烃饱和度提高，也使第一段加氢处理区的催化剂不同于随后可能存在的加氢裂化段的催化剂。在一个实施方案中，将第一段加氢处理反应器的流

出物在换热器中加热，然后送入热的高压分离塔，在那里除去塔顶轻质馏分，然后通过冷的高压分离塔。在冷的高压分离塔中，从塔顶除去氢和硫化氢气体，而将汽油和柴油沸程的物料送入分馏塔。然后在吸收塔中除去硫化氢，而氢被压缩和循环作为床层间急冷物，以及与VGO进料混合。

热的高压分离塔的液体流出物（它可能含有柴油沸程的物料）也送入分馏塔。随后可将分馏塔塔底物加氢裂化，然后可将产物在装置（未示出）中加氢处理。

本发明提供了几个显著的好处。本发明提供一种使用单一的供氢系统和单一的氢回收系统加氢处理两个炼油厂物流的方法。此外，本发明还提供一种用共同的供氢进料使一炼油厂物流被加氢裂化和使第二种炼油厂物流被加氢处理的方法。加氢裂化反应区的进料不被加氢处理反应区的进料中存在的杂质中毒。本发明还涉及在联合加氢转化工艺中加氢处理两种或两种以上不同的炼油厂物流，同时维持良好的催化剂寿命和高的目的产品产率，特别是馏分油范围的炼油厂产品。这样的不同炼油厂物流来自不同的炼油厂工艺，例如由VGO加氢处理反应器流出物得到的VGO（它含有相对很少的催化剂污染物和/或芳烃），以及FCC循环油或直馏柴油（它含有大量芳烃化合物）。

附图简介

图1图示了用换热器分开的在单一氢回路中串联的加氢裂化反应器和加氢处理反应器。轻质物料和重质物料彼此分离。氢和硫化氢可从轻质产物中除去。氢被压缩和循环。产物送至分馏塔。

图2图示了加氢裂化步骤接着分离和分馏。将塔顶除去的物料与轻芳烃物流合并，并加氢处理。从加氢处理的流出物中分离氢并将它循环。将产物送至分馏塔。

发明详述

本发明涉及使用两种不同进料的两种反应过程，使用单一的供氢和回收系统将它们组合成单一的联合反应方法。在这一方法中，较重的进料经加氢裂化，制得中间馏分油和/或汽油产品，而较轻的进料经

加氢处理使较轻进料的燃料性质提高。所述的方法特别适用于处理沸程通常低于第一炼油厂物流的第二炼油厂物流或要在进一步加工以前被处理以除去芳烃的进料物流。

在本方法的一个实施方案中，第一炼油厂物流例如 VGO 在氢存在下，在第一段加氢裂化区中所装的加氢裂化催化剂上，在足以从第一炼油厂物流中除去至少一部分含氮化合物和足以进行沸程转变的条件下加氢裂化。然后将第一反应区的整个流出物与送入的物流换热，再与第二炼油厂物流合并。将合并的原料与任选的另外的富氢气体一起送入第二段反应区，将所述的反应区维持在足以从第二炼油厂物流中除去至少一部分芳香化合物的加氢处理条件下。原料可以重力流向下方向或反重力向上方向流过一个或两个反应区。这一方法与传统的将第二炼油厂物流与第一炼油厂物流合并并将混合物一并加氢裂化的实践不同。另一供选择的传统实践是在分开的过程中处理两种原料，并有单独分开的供氢、回收和循环系统。

第一加氢处理区的流出物与送入的 VGO 进料换热，然后在分离器中除去氢。然后将流出物送入分馏塔，将塔底产物送入另一加氢裂化区（未示出）以及将柴油送入另一加氢处理区（未示出）。

在一供选择的实施方案中，分离可在第一加氢裂化段以后进行。液体流出物可送去分馏，而较轻的物料与轻芳烃进料合并，随后加氢处理。从加氢处理流出物中分离氢，并循环。产物送分馏塔。

进料和流出物的特性——加氢裂化段

VGO 为优选的第一炼油厂物流，合成的或直馏的中间馏分油为优选的第二炼油厂物流。由重质原料裂化生成的合适的合成中间馏分油可能含有高含量的氮。第二炼油厂物流在进入加氢处理段以前加到加氢裂化流出物中，它通常在中间馏分油沸程范围沸腾，经加氢处理除去氮和/或芳香化合物，但没有过度的裂化。优选的第一段装有加氢裂化催化剂，并维持在加氢裂化条件下。同样，优选的第二段装有加氢处理催化剂，并维持在加氢处理反应条件下。在所述的方法中，第一段和第二段包含在用换热器分开的两个紧密连接的反应器中，这两段

有单一的联合供氢和回收系统。所述的方法用于防止第二炼油厂物流中存在的杂质污染第一反应区中的催化剂。

一种适合的第一炼油厂物流为沸程从 500°F (260°C) 以上开始的 VGO, 通常沸程为 500-1100°F (260-593°C)。一种其中 75% 体积的炼油厂物流在 650-1050°F 范围内沸腾的炼油厂物流为第一反应段原料的一个例子。第一炼油厂物流可含有氮, 通常作为有机含氧化合物存在。第一反应段的 VGO 进料物流含有小于约 200ppm 氮和小于 0.25% (重量) 硫, 虽然含有更高含量的氮和硫的进料, 包括含有高达 0.5% (重量) 和更高的氮和高达 5% (重量) 和更高的硫的进料都可在本方法中处理。第一炼油厂物流还优选为低沥青质物流。适合的第一炼油厂物流含有小于约 500ppm 沥青质, 优选小于约 200ppm 沥青质, 更优选小于约 100ppm 沥青质。物流的例子包括轻瓦斯油、重瓦斯油、直馏瓦斯油、脱沥青油等。第一炼油厂物流可在本方法以前用如加氢处理进行加工, 以便减少或基本上除去其杂原子含量。第一炼油厂物流可含有循环组分。

在第一加氢裂化反应区中, 加氢裂化反应步骤从第一炼油厂进料物流除去氮和硫, 并进行沸程转变, 以致第一加氢裂化反应段流出物的液体部分的标准沸程低于第一炼油厂原料的标准沸程。所谓“标准”是指在一个大气压下蒸馏的基础上的沸点或沸程, 例如 D1160 蒸馏测定的。除非另加说明, 在这里所列的所有蒸馏温度都指标准沸点和标准沸程温度。在第一加氢裂化反应段中的过程可控制到某一裂化转化率或所需的产物硫含量或氮含量或两者。转化率通常与某一参考温度有关, 例如加氢裂化原料的最低沸点温度。转化程度涉及在参考温度以上沸腾的原料转化成低于参考温度沸腾的产物的百分数。

加氢裂化反应段流出物包括通常液相的组分 (例如反应产物和第一炼油厂物流的未反应组分) 和通常气相的组分 (例如气态反应产物和未反应的氢)。在本方法中, 将加氢裂化反应区维持在按参考温度 650°F 计至少约 25% 的第一炼油厂物流进行沸程转变的条件下。因此, 第一炼油厂物流中至少 25% 体积的沸点高于约 650°F 的组分在第一加

氢裂化反应段中转化成沸点低于约 650°F 的组分。在转化率高达 100% 条件下操作也在本发明的范围内。沸程转化率可以是例如约 30-90% 或约 40-80%。加氢裂化反应段流出物还降低氮和硫的含量，第一炼油厂物流中至少约 50% 的含氮分子在加氢裂化反应段中转化。优选的是，在加氢裂化反应段流出物中存在的通常液体的产物含有小于约 1000ppm 硫和小于约 200ppm 氮、更优选小于约 250ppm 硫和约 100ppm 氮。

条件——加氢裂化段

在加氢裂化反应区中的反应条件包括约 250 至约 500°C (482-932°F) 的反应温度，约 3.5 至约 24.2 兆帕 (500-3500psi) 的压力和约 0.1 至约 20 小时⁻¹ 的进料速率 (油体积/催化剂体积·小时)。氢循环速率通常为约 350 至 1780 标升 H₂/公斤油 (2310-11750 标立方英尺/桶)。优选的反应温度为约 340 至约 455°C (644-851°F)。优选的反应总压为约 7.0 至约 20.7 兆帕 (1000-3000psi)。对于优选的催化剂体系来说，已发现优选的工艺条件包括石油原料与氢在以下加氢裂化条件下接触：压力为约 13.8 至约 20.7 兆帕 (2000-3000psi)、气/油比为约 379-909 标升 H₂/公斤油 (2500-6000 标立方英尺/桶)，LHSV 为约 0.5-1.5 小时⁻¹ 以及温度为 360-427°C (680-800°F)。

催化剂——加氢裂化段

加氢裂化段和加氢处理段可各装有一种或多种催化剂。如果一种以上不同的催化剂存在于两段中任何一段中，那么它们可混合在一起或作为不同的层存在。层状催化剂系统例如在 U.S. 4990243 中公开，其公开内容在这里作为参考全部并入。适用于第一段的加氢裂化催化剂是大家熟悉的。通常，加氢裂化催化剂包含在氧化物载体材料或粘合剂上的裂化组分和加氢组分。裂化组分可包括无定形裂化组分和/或沸石，例如 Y 型沸石、超稳 Y 型沸石或脱铝沸石。适合的无定形裂化组分为二氧化硅-氧化铝。

催化剂颗粒的加氢组分选自那些已知能提供催化加氢活性的元素。通常选择至少一种选自第 VIII 族 (IUPAC 命名) 元素和/或第 VI

族 (IUPAC 命名) 元素的金属组分。第 VI 族元素包括铬、钼和钨。第 VIII 族元素包括铁、钴、镍、钌、铑、钯、铱、铂和钨。催化剂中加氢组分的数量宜为约 0.5 至约 10% (重量) 的第 VIII 族金属组分, 和约 5 至约 25% (重量) 的第 VI 族金属组分, 按每 100 份催化剂总重的金属氧化物计, 在这里重量百分数基于形成硫化物前催化剂的重量。催化剂的加氢组分可为氧化形式和/或硫化形式。如果至少一种第 VI 族金属组分和第 VIII 族金属组分的组合物以 (混合) 氧化物存在, 那么在用于加氢裂化以前将进行形成硫化物的处理。催化剂宜含有镍和/或钴中的一种或多种组分, 和钼和/或钨中的一种或多种组分, 或铂和/或钯中的一种或多种组分。特别优选含镍和钼、镍和钨、铂和/或钯的催化剂。

本发明的加氢裂化催化剂颗粒可通过将加氢金属的活性源与粘合剂掺合或共研磨来制备。适合的粘合剂的例子包括二氧化硅、氧化铝、白土、氧化锆、氧化钛、氧化镁和二氧化硅-氧化铝。优选使用氧化铝作为粘合剂。如果需要, 也可加入其他组分例如磷, 以便根据所需的应用来调整催化剂颗粒。然后将掺合的组分成型, 例如挤塑成型, 干燥和在最高达 1200°F (649°C) 下煅烧, 以便生成成品催化剂颗粒。另一方面, 制备无定形催化剂颗粒同样适合的方法包括制备氧化物粘合剂颗粒 (例如挤塑), 干燥和煅烧, 接着用各种方法例如浸渍法将加氢金属沉积在氧化物颗粒上。然后在用作加氢裂化催化剂以前将含有加氢金属的催化剂颗粒进一步干燥和煅烧。

进料和流出物特性——加氢处理反应器段

第二炼油厂进料物流的沸程通常低于第一炼油厂进料物流。事实上, 本发明方法的一个特点是, 第二炼油厂进料物流的主要部分的标准沸程在中间馏分油范围, 以致使沸点下降的裂化是不必要的。因此, 适合的第二炼油厂物流的至少约 75% 体积的标准沸点温度小于约 1000°F。至少约 75% 体积的组分标准沸点温度在 250-700°F 范围内的炼油厂物流为优选的第二炼油厂进料物流的例子。

本发明的方法特别适用于处理不宜作高质量燃料的中间馏分油物

流。例如，本方法适用于处理含有大量氮和/或芳香化合物的第二炼油厂物流，包括含有高达 90%的芳香化合物或更高的物流。适合在本方法中处理的第二炼油厂进料物流的例子包括由原油蒸馏得到的直馏减压瓦斯油（包括直馏柴油馏分）、常压塔塔底产物或合成的裂化物料例如焦化瓦斯油、轻循环油或重循环油。

第一炼油厂进料物流在加氢裂化段中处理以后，将第一加氢裂化反应区流出物与第二原料合并，然后将混合物与氢一起通过在加氢处理段中的催化剂。因为加氢裂化的流出物已含有很少需用加氢处理除去的杂质，所以加氢裂化反应器流出物通过加氢处理反应器没有大的变化。仍然留在加氢处理反应器流出物中的未反应的或未完全反应的进料从加氢裂化段中有效地分离，以便防止其中所装的催化剂受污染。

但是，加氢裂化反应器流出物的存在在联合方法中起重要作用和有意想不到的经济效益。离开加氢裂化反应器时，流出物带有大量的热能。这一热能可在第二进料物流进入加氢处理反应器以前，用来在换热器中加热第二反应器进料物流。这样就允许将比所需的温度更低的第二进料物流加到联合体系中，以及节省了加热炉生产能力和加热费用。

当第二原料通过加氢处理反应器时，由于放热反应在第二段中加热，温度再次趋于升高。在第二原料中的加氢裂化反应器流出物用作受热器，它使通过加氢处理反应器的温升减缓。离开加氢处理反应器的液体反应产物中所含的热能进一步可用于与其他需要加热的物流换热。通常，加氢处理反应器的出口温度高于加氢裂化反应器的出口温度。在这种情况下，本发明提供了使第一加氢裂化反应器进料温度升高以更有效地传热的外加的传热优点。加氢裂化反应器流出物还带有可用于第一段加氢处理反应器的未反应的氢，而不需任何加热或泵送设备来升压。

条件——加氢处理反应器段

将加氢处理反应器维持在足以从第二炼油厂物流中除去至少一部分含氮化合物和至少一部分芳香化合物的条件下。加氢处理反应器在

低于加氢裂化反应器的温度下操作，除由反应区内放热反应加热产生的可能温度梯度外，所述的温度梯度通过将相对较冷的物流添加到一个或多个反应区中而减缓。通过反应区的反应物液体物料的进料速率为 0.1-20 小时⁻¹液时空速。通过加氢处理反应器的进料速率相对于通过加氢裂化反应器的进料速率，由于在第二炼油厂进料物流中的液体进料量而增加，也为 0.1-20 小时⁻¹液时空速。第一反应区所选的这些工艺条件可认为比加氢处理法通常所选的那些条件更苛刻。

无论如何，通常在加氢处理反应器中使用的加氢处理条件包括约 250 至约 500℃ (482-932°F) 的反应温度、约 3.5 至约 24.2 兆帕 (500-3500psi) 的压力和约 0.1 至约 20 小时⁻¹的进料速率 (油体积/催化剂体积·小时)。氢循环速度通常为约 350 至 1780 标升 H₂/公斤油 (2310-11750 标立方英尺/桶)。优选的反应温度为约 340 至约 455℃ (644-851°F)。优选的反应总压为约 7.0 至约 20.7 兆帕 (1000-3000psi)。就优选的催化剂体系来说，已发现优选的工艺条件包括石油原料在层状催化剂体系存在下在以下加氢处理条件下与氢接触：约 16.0 兆帕 (2300psi) 的压力，约 379-909 标升 H₂/公斤油 (2500 至约 6000 标立方英尺/桶) 的气/油比，约 0.5-1.5 小时⁻¹的 LHSV 和 360-427℃ (680-800°F) 的温度。在这些条件下，在加氢处理反应器中，至少约 50% 的芳香化合物从第二炼油厂物流中被除去。预计高达 30-70% 或更多的第二炼油厂物流中所含的氮也在这一过程中被除去。但是，在加氢处理反应器中，裂化转化率通常较低，一般小于 20%。可使用测定炼油厂物流的芳族含量和氮含量的标准方法。它们包括测定含有大于约 1500ppm 氮的物流中氮含量的 ASTM D5291。ASTMD5762 可用来测定含有小于约 1500ppm 氮的物流的氮含量。ASTMD2007 可用来测定炼油厂物流的芳族含量。

第二反应段装有加氢处理催化剂，维持在加氢处理条件下。已知用于加氢处理的催化剂都适用于第一段加氢处理反应器。这样的加氢处理催化剂适用于含有大量硫、氮和/或芳族分子的原料的加氢转化。加氢处理步骤可用来处理含有沥青杂质的原料是本发明的一个特点，

这样的杂质否则会对加氢裂化催化剂的催化性能或寿命有不良的影响。为了将这些杂质去除到低的数值，应选择加氢处理反应器中的催化剂。这样的催化剂通常含有至少一种选自第 VIII 族（IUPAC 命名）元素的金属组分和/或至少一种选自第 VI 族（IUPAC 命名）元素的金属组分。第 VI 族元素包括铬、钼和钨。第 VIII 族元素包括铁、钴和镍。虽然贵金属特别是钯和/或铂可包含在加氢处理催化剂内（单独地或与其他元素组合），但使用贵金属作为加氢组分不是优选的。在催化剂中加氢组分的数量宜为约 0.5 至约 10%（重量）的第 VIII 族金属组分和约 5 至约 25%（重量）的第 VI 族金属组分，按每 100 份催化剂总重的金属氧化物计，在这里重量百分数基于形成硫化物前催化剂的重量。催化剂中的加氢组分可为氧化形式和/或硫化形式。如果至少一种第 VI 族和第 VIII 族金属组分的组合物作为（混合）氧化物存在，那么在它用于加氢裂化以前进行形成硫化物的处理。催化剂宜含有镍和/或钴中的一种或多种组分以及钼和/或钨中的一种或多种组分。含钴和钼的催化剂是特别优选的。

本发明的加氢处理催化剂颗粒宜通过将加氢金属的活性源与粘合剂一起掺合或共研磨来制备。适合的粘合剂的例子包括二氧化硅、氧化铝、白土、氧化锆、氧化钛、氧化镁和二氧化硅-氧化铝。优选使用氧化铝作为粘合剂。如果需要，可将其他组分例如磷加入，以便按所需的应用调整催化剂颗粒。然后将掺合的组分成型（例如挤塑成型），干燥和在高达 1200°F（649℃）下煅烧，以便得到制成品催化剂颗粒。另一方面，同样适合的制备无定形催化剂颗粒的方法包括制备氧化物粘合剂颗粒（例如用挤塑法制备），然后干燥和煅烧，接着采用例如浸渍的方法将加氢金属沉积在氧化物颗粒上。然后将含有加氢金属的催化剂颗粒在用作加氢处理催化剂以前进一步干燥和煅烧。

本方法特别适用于生产在约 250-700°F（121-371℃）内沸腾的中间馏分油馏分，该沸程用适合的 ASTM 试验法测定。所谓的沸程为约 250-700°F 的中间馏分油馏分是指至少 75% 体积、优选 85% 体积的中间馏分油组分的标准沸点大于约 250°F，而且至少约 75% 体积、优选

85% 体积的中间馏分油组分的标准沸点小于 700°F。术语“中间馏分油”包括柴油、航空煤油和煤油沸程的各种分馏。煤油或航空煤油沸程指约 280-525°F (138-274°C) 的温度范围，而术语“柴油沸程”指约 250-700°F (121-371°C) 的烃类沸点。汽油或石脑油通常为 C₅-400°F (204°C) 终馏点的可利用的烃类部分。在任何特定的炼油厂中回收各种产品部分的沸程随这样一些因素变化，如原油来源的特性、炼油厂当地市场、产品价格等。有关煤油和柴油燃料性质的其他详情参考 ASTM 标准 D-975 和 D-3699-83。

随后将加氢处理反应器流出物分馏。分馏塔塔底产物可进行随后的加氢裂化和加氢处理。在随后的处理中使用的反应条件范围和催化剂类型与可用于第一段的那些相同，虽然更通常地可使用含沸石的催化剂。

现参考图 1，图 1 公开了本发明的优选实施方案。在图中未示出各种辅助设备，例如换热器、冷凝器、泵和压缩机，它们对于本发明不是根本的。

在图 1 中，示出两个下流式反应器 5 和 15。在它们之间为换热器 20。每一反应器有至少一个反应区。第一段反应（加氢裂化）发生在反应器 5 中。第二段反应（加氢处理）发生在反应器 15 中。每一反应器有三个催化剂床层。第一反应器 5 用于裂化第一炼油厂物流 1。第二反应器 15 用于从第二炼油厂物流 17 中除去含氮分子和芳族分子。第一反应器中的催化剂体积与第二反应器中的催化剂体积的适合体积比有宽的范围，依第一炼油厂物流与第二炼油厂物流之比而定。典型的比通常为 20: 1 至 1: 20。优选的体积比为 10: 1 至 1: 10。更优选的体积比为 5: 1 至 1: 2。

在联合方法中，将第一炼油厂物流 1 与富氢气体物流 4 合并，形成第一原料 12。将加热炉 30 排出的物流（物流 13）送入第一反应器 5。富氢气体物流 4 含有大于 50% 的氢，其余为不同数量的轻气体，包括烃类气体。图中所示的富氢气体物流 4 为补充氢 3 和循环氢 26 的掺混物。虽然由于经济原因循环氢物流的使用通常是优选的，但它不是

必须的。第一原料 1 在送入优选发生加氢裂化的第一反应器 5 以前，可在一个或多个换热器例如换热器 10 中加热，作为物流 12 流出，然后在一个或多个加热器例如加热器 30 中加热（作为物流 13 流出）。加氢处理优选在反应器 15 中发生。

氢也可作为急冷物流通过管线 6 和 7 以及 9 和 11 加入（它也来自氢物流 4），分别用于第一反应段和第二反应段冷却。加氢裂化段的流出物（物流 14）在换热器 20 中用物流 2 冷却。物流 2 在柴油沸程范围内沸腾，可为轻循环油、轻瓦斯油、常压瓦斯油或三者的混合物。物流 2 作为物流 16 从换热器 20 流出，并与物流 14 合并，形成组合原料 17。物流 8 中的氢在组合原料 17 进入反应器 15 以前与它合并。物流 17 进入反应器 15，进行加氢处理，并作为物流 18 排出。

反应器 15 中的第二反应段装有至少一个催化剂床例如加氢处理催化剂床层，它维持在足以使第二原料中至少一部分含氮化合物和至少一部分芳族化合物转化的条件下。

氢物流 4 可为来自压缩机 40 的循环氢。或者物流 4 可为来自本方法外的氢源的新鲜的氢物流。

物流 18（第二反应区流出物）含有可通过热交换例如在换热器 10 中回收的热能。第二段流出物 18 作为物流 19 从换热器 10 排出，并送入热的高压分离器 25。将热的高压分离器 25 的液体流出物（物流 22）送入分馏塔。分离器 25 的塔顶气体物流（物流 21）与来自用于冷却的物流 23 的水合并。刚冷却的物流 21 进入冷的高压分离器 35。将轻质液体以物流 27 送去分馏（它与物流 22 合并），酸性污水通过物流 34 除去。将塔顶气体物流 24 送入胺吸收器 45，以便除去硫化氢气体。然后将净化的氢通过物流 26 送入压缩机 40，在那里它经再次压缩，并作为循环气送入一个或多个反应器和作为急冷物流用于冷却反应区。氢的这些应用在本领域中是大家熟悉的。

在 U. S. 5082551 中公开了一个用于加氢转化法的分离流程图例，其全部公开内容在这里作为参考并入。

吸收器 45 可包括用于使反应流出物 19 的气体组分与溶液例如碱

性水溶液接触的设备，以便除去可能在反应段中产生的和可能在反应流出物 19 中存在的杂质，例如硫化氢和氨。优选在 100-300°F 或 100-200°F 的温度下从分离段中回收富氢的气体物流 24。

液体物流 22 在分馏塔 50 中进一步分离，生成塔顶汽油物流 28、石脑油物流 29、煤油馏分 31、柴油物流 32 和分馏塔塔底产物 33。优选的馏分油产品的沸程为 250-700°F。沸程为 C₅-400°F 的汽油或石脑油馏分也是希望的。

在图 2 中，示出两个下流式反应器 5 和 15。第一段反应（加氢裂化）发生在反应器 5 中。第二段反应（加氢处理）发生在反应器 15 中。每一反应器有至少一个反应区。所示的每一反应器有 3 个催化剂床层。第一反应器 5 用于裂化第一炼油厂物流 1。第二反应器 15 用于从第二炼油厂物流 34 中除去含氮的分子和芳族分子。第一反应器的催化剂体积与第二反应器的催化剂体积的适合体积比有宽的范围，依第一炼油厂物流与第二炼油厂物流的比而定。典型的比通常为 20: 1 至 1: 20。优选的体积比为 10: 1 至 1: 10。更优选的体积比为 5: 1 至 1: 2。

在联合方法中，将第一炼油厂物流 1 与富氢的气体物流 4 合并，形成通到第一反应器 5 的第一原料 12。富氢的气体物流 4 含有大于 50% 的氢，其余为不同数量的轻气体，包括烃类气体。图中所示的富氢气体物流 4 为补充氢 3 和循环氢 26 的掺混物。虽然由于经济原因循环氢物流的使用通常是优选的，但它不是必须的。第一原料 1 可在与富含氢的物流 4 合并成物流 12 以前在一个或多个换热器中或在一个或多个加热器中加热。然后将物流 12 送入第一反应器 5，优选在其中发生加氢裂化的第一段位于第一反应器 5 中。第二段位于优选在其中发生加氢处理的反应器 15 中。

第一段的流出物（物流 14）在换热器 20 中被加热。物流 14 作为物流 17 从换热器 20 排出，并送至“热/热”的高压分离器 55。液体物流 36 从“热/热”的高压分离器 55 排出，并送入分馏塔 60。物流 37 为汽油和石脑油的产品物流，物流 38 为循环回加氢处理反应器 15 的入口的馏分油，而物流 39 为清洁的塔底产物。

气体物流 34 从“热/热”的高压分离器 55 排出，并与物流 2 合并，后者在柴油范围内沸腾，可为轻循环油、轻瓦斯油、常压瓦斯油或三者的混合物。在进入加氢处理的反应器 15 以前，它与富氢的物流 4 合并，并作为物流 18 排出。

反应器 15 中的第二反应区装有至少一个催化剂床层例如加氢处理催化剂床层，它维持在足以将第二原料中至少一部分含氮化合物和至少一部分芳族化合物转化的条件下。

氢物流 4 可为来自压缩机 40 的循环氢。或者，物流 4 可为来源于本方法外的氢源的新鲜氢物流。

物流 18（第二段流出物）含有可通过热交换例如在换热器 10 中回收的热能。第二段流出物 18 作为物流 19 从换热器 10 排出，并送入热的高压分离器 25。将热的高压分离器 25 的液体流出物（物流 22）送入分馏塔。将分离器 25 的塔顶气体物流（物流 21）与用于冷却的物流 23 的水合并。刚冷却的物流 21 进入冷的高压分离器 35。轻质液体以物流 27 送去分馏（它与物流 22 合并），而酸性污水通过物流 41 除去。气体塔顶物流 24 送入胺吸收器 45，以便除去硫化氢气体。然后经净化的氢通过物流 26 送入压缩机 40，在那里经再压缩，然后作为循环料送入一个或多个反应器以及作为急冷物料用于反应区冷却。这些氢的应用在本领域中是大家熟悉的。

吸收器 45 可包括用于使反应流出物 19 的气体组分（物流 24）与溶液例如碱性水溶液接触的设备，以便除去可能在反应区中生成的以及可能在反应流出物 19 中存在的杂质例如硫化氢和氨。优选在 100-300°F 或 100-200°F 下从分离段回收富氢气体物流 24。

将液体物流 22 在分馏塔 50 中进一步分离，以便生产塔顶汽油物流 28、石脑油物流 29、煤油馏分 31、柴油物流 32 和分馏塔塔底产物 33。优选的馏分油产品的沸程为 250-700°F。沸程为 C₅-400°F 的汽油或石脑油馏分也是希望的。

图1



