



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103102923 B

(45) 授权公告日 2015. 04. 01

(21) 申请号 201110353847. 4

(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 曾榕辉 孙士可 赵玉琢  
李扬

(51) Int. Cl.

C10G 3/00(2006. 01)

(56) 对比文件

US 5705722 A, 1998. 01. 06,

CN 102057019 A, 2011. 05. 11,

审查员 张建国

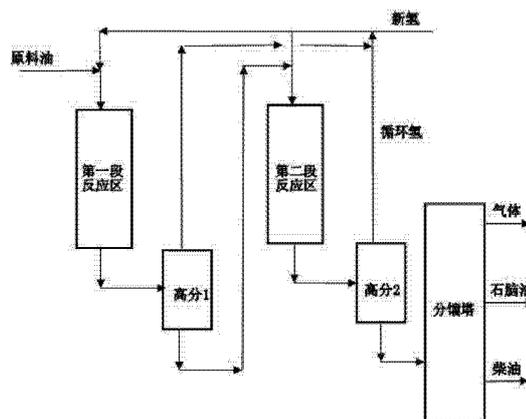
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种生物油脂生产优质低凝点马达燃料的加氢方法

(57) 摘要

本发明涉及一种生物油脂生产优质低凝点马达燃料的加氢方法,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循环利用,分离得到的液体进入第二段加氢改质反应区,第二段加氢生成油分离得到的副氢气体循环使用,分离得到的液体产品分馏得到石脑油和低凝点柴油,在反应状态下,第一段和第二段使用的加氢催化剂的加氢活性组分均为还原态的 Pt 和 / 或 Pd。与现有技术相比,本发明方法可以在生产低凝点马达燃料的同时保证催化剂的活性稳定性和装置长周期稳定运行。



1. 一种生物油脂生产优质低凝点马达燃料的加氢方法,其特征包括如下内容:

(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 Pt 和 / 或 Pd;

(c) 第一段反应区加氢流出物分离为气相和液相,气相脱水处理后循环使用,液相与循环气混合后进入使用加氢改质催化剂的第二段反应区,在反应状态下,加氢改质催化剂的活性金属组分为还原态的 Pt 和 / 或 Pd;

(d) 第二段反应区生成物流的气相循环使用,第二段反应区生成物流的液相在分馏塔中分馏得到石脑油和低凝点柴油;

其中步骤(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催化剂床层中,以贵金属 Pt 和 / 或 Pd 的元素质量计,贵金属加氢活性组分的含量为 0.01%~0.50%,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%;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 0.05~3.0 个百分点。

2. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征是: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,其特征是: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  $0.1\text{h}^{-1}$ ~ $6.0\text{h}^{-1}$ ,平均反应温度  $180^{\circ}\text{C}$ ~ $465^{\circ}\text{C}$ 。

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

5. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征是: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 0.1~1.0 个百分点。

6. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征是: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  $0.3\text{h}^{-1}$ ~ $6.0\text{h}^{-1}$ ,平均反应温度  $180^{\circ}\text{C}$ ~ $465^{\circ}\text{C}$ 。

7. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征是:步骤(c)中,第二段反应区的氢油体积比为 300:1~2500:1,体积空速为  $0.4\text{h}^{-1}$ ~ $4.0\text{h}^{-1}$ ,平均反应温度为  $200^{\circ}\text{C}$ ~ $445^{\circ}\text{C}$ 。

8. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征是:步骤(c)中,第二段反应区的加氢改质催化剂具有异构功能,加氢改质催化剂含有  $\beta$  分子筛、SAPO-11 分子筛、SAPO-41、NU-10 分子筛或 ZSM-22 分子筛组分。

9. 按照权利要求 1 或 8 所述的方法,其特征是:步骤(c)中,加氢改质催化剂以贵金属 Pt 和 / 或 Pd 的元素质量计,贵金属加氢活性组分的含量为 0.01%~1.5%。

## 一种生物油脂生产优质低凝点马达燃料的加氢方法

### 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,直接生产优质低凝点马达燃料的加氢方法。

### 背景技术

[0002] 目前全球范围内的能源主要来源于化石能源,其中石油是马达燃料的最主要来源。石油属于不可再生能源,不但资源日益枯竭,而且重质化和劣质化加剧,而世界经济持续发展、环保法规日益严格需要生产大量轻质清洁燃料,这些都要求对现有的炼油技术进行完善和改进的同时增加新的石油替代品,以最低的成本生产出符合要求的产品。

[0003] 生物油脂作为可再生资源,得到世界的广泛重视,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,但是并不适宜所有的内燃机。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。

[0005] EP1741767和EP1741768公开了一种以动植物油脂生产柴油馏分的方法,主要为动植物油脂首先经过加氢处理,然后通过异构化催化剂床层,得到低凝点柴油组分,但是由于加氢处理过程中生成水,对异构化催化剂造成非常不利的影晌,装置不能长周期稳定运行。

[0006] 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。特别是单独以生物油脂为原料或生物油脂混合比例较高时,加氢催化剂的运转周期更受到明显的影晌。

### 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优质低凝点马达燃料的加氢方法,单独以生物油脂为原料油,在加氢的条件下直接生产低凝点马达燃料的方法,可以直接生产超低硫、低密度、低凝点柴油调和产品,使柴油产品不会发生常规动植物油脂制得的生物柴油霉变的情况,加氢工艺过程稳定,运转周期长。

[0008] 本发明一种生物油脂生产优质低凝点马达燃料的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 Pt 和 / 或 Pd ;

[0011] (c) 第一段反应区加氢流出物分离为气相和液相,气相脱水处理后循环使用,液相与循环气混合后进入使用加氢改质催化剂的第二段反应区,在反应状态下,加氢改质催化剂的活性金属组分为还原态的 Pt 和 / 或 Pd ;

[0012] (d) 第二段反应区生成物流的气相循环使用,第二段反应区生成物流的液相在分馏塔中分馏得到石脑油和低凝点柴油。

[0013] 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、葵花籽油和米糠油中的一种或几种,动物油脂包括牛油、猪油、羊油和鱼油中的一种或几种。

[0014] 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  $0.1\text{h}^{-1}$ ~ $6.0\text{h}^{-1}$ ,平均反应温度  $180^{\circ}\text{C}$  ~ $465^{\circ}\text{C}$ ;优选的操作条件为反应压力 4.0MPa~18.0MPa,氢油体积比 300:1~2500:1,体积空速  $0.2\text{h}^{-1}$ ~ $4.0\text{h}^{-1}$ ,平均反应温度  $200^{\circ}\text{C}$  ~ $445^{\circ}\text{C}$ 。

[0015] 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,以贵金属 Pt 和 / 或 Pd 的元素计,贵金属加氢活性组分的含量为 0.01% ~ 0.50%,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%。反应物料通过的下流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 0.05 ~ 3.0 个百分点,优选增加 0.1~1.0 个百分点。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。贵金属催化剂如抚顺石油化工研究院(FRIPP)研制开发 HD0-18 催化剂,也可以按 CN00123141.3 等所述方法制备。

[0016] 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,通常与第一段反应区相同(此处的相同指相同的压力等级,由于物料流动的压力降,第二段反应区反应压力会略低于第一段反应区),氢油体积比为 200:1~3000:1,体积空速为  $0.3\text{h}^{-1}$ ~ $6.0\text{h}^{-1}$ ,平均反应温度  $180^{\circ}\text{C}$  ~ $465^{\circ}\text{C}$ ;优选的操作条件为氢油体积比 300:1~2500:1,体积空速  $0.4\text{h}^{-1}$ ~ $4.0\text{h}^{-1}$ ,平均反应温度  $200^{\circ}\text{C}$  ~ $445^{\circ}\text{C}$ 。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。

[0017] 本发明方法步骤(c)中,第二段反应区的加氢改质催化剂具有异构功能,如含有  $\beta$  分子筛,SAPO-11 分子筛、SAPO-41、NU-10 分子筛或 ZSM-22 分子筛等组分。加氢改质催化剂以贵金属 Pt 和 / 或 Pd 的元素质量计,贵金属加氢活性组分的含量为 0.01% ~ 1.5%。加氢改质催化剂中分子筛的质量分数一般为 5% ~ 40%。加氢改质催化剂中的其它组分一般为氧化铝、氧化硅、无定形硅铝等多孔耐熔氧化物。

[0018] 本发明方法中,催化剂在使用前用氢气在  $200^{\circ}\text{C}$  ~  $500^{\circ}\text{C}$  温度,优选  $220^{\circ}\text{C}$  ~  $450^{\circ}\text{C}$  条件下还原。任何时候严禁向系统内注入含硫、含氮的介质,避免催化剂中毒。

[0019] 现有技术中生物油脂加氢生产马达燃料的方法,一般需要与较大比例的石油馏分混合加工,否则不能保证运转周期,或者直接通过加氢精制—加氢改质催化剂床层,催化剂裂解活性的组分稳定性差。本发明通过优化使用催化剂的级配技术和操作条件,第一段加氢精制(级配的加氢催化剂),第二段加氢改质,可以直接以生物油脂为原料生产优质低凝点马达燃料,解决了生物油脂加氢装置不能长周期稳定运转的问题,同时可以大幅度降低柴油馏分的凝点。

#### 附图说明

[0020] 图 1 是本发明生物油脂生产马达燃料的加氢方法原则流程图。

#### 具体实施方式

[0021] 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,得到的加氢处理生成油在高压分离器(简称高分)分离得到的气体循环使用,也可以出系统,得到的液体分馏与氢气混合进入包含具有异构性能加氢改质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)分离得到的气体循环使用,得到的液体分馏得到下列产品:气体、石脑油、柴油中的一种或多种,若进一步提高柴油产品的性质或者延长运行周期,也考虑一部分柴油和未转化油循环回反应系统。实施例使用的生物油脂为市售产品,使用前滤除固体杂质。

[0022] 下面通过实施例来进一步说明本发明的具体情况。

[0023] 表 1 加氢催化剂的主要组成和性质。

[0024]

催化剂	催化剂 1	催化剂 2	催化剂 3	改质催化剂
催化剂组成				
Pt, wt%	0.4	1.2	0.05	1.0
Pd, wt%	0.1		0.1	0.1
$\beta$ 分子筛, wt%				15.0
氧化铝载体, wt%	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
孔容, ml/g	0.33	0.32	0.35	0.34

[0025] 表 2 实施例工艺条件和试验结果。

[0026]

第一段反应区工艺条件	实施例 1	实施例 2	实施例 3
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
催化剂体积比例	15:85	40:60	30:30:40
原料油	棉籽油	大豆油	大豆油
反应压力, MPa	18.0	8.0	4.0
入口氢油体积比	1000:1	1000:1	1000:1
总体积空速, h <sup>-1</sup>	1.5	0.7	0.4
平均反应温度, °C	300	220	150
第二段反应区工艺条件			
催化剂	改质催化剂	改质催化剂	改质催化剂
反应压力, MPa	18.0	8.0	4.0
入口氢油体积比	1500:1	500:1	800:1
体积空速, h <sup>-1</sup>	1.5	3.5	2.2
平均反应温度, °C	280	310	330
柴油产品			
密度, g/cm <sup>3</sup>	0.782	0.781	0.780
硫含量, Hg/g	<1	<1	<1
凝点, °C	-10	-20	-25
十六烷值	>80	>80	>80

[0027] 表 3 实施例工艺条件和试验结果。

[0028]

第一段反应区工艺条件	实施例 4	比较例 1	比较例 2	比较例 3
催化剂	催化剂 1/ 催化剂 2	催化剂 2/ 改质催化剂	催化剂 2/ 改质催化剂	催化剂 2/ 改质催化剂
催化剂体积比例	40:60			
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 <sup>-1</sup>	0.5	0.4	0.4	0.4
平均反应温度, °C	310	310	310	320
第二段反应区工艺条件				
催化剂	改质催化剂			
反应压力, MPa	10.0			
入口氢油体积比	1000:1			
总体积空速, h <sup>-1</sup>	2.0			
平均反应温度, °C				
运转时间, h	1000	200	400	600
压力降, MPa	0	0.1	0.3	0.6
柴油产品				
密度, g/cm <sup>3</sup>	0.786	0.787	0.810	0.862
硫含量, μg/g	<5	<5	<5	<5
凝点, °C	-20	-19	0	12
十六烷值	>80	>80	78	70

[0029] 比较例催化剂 2 用量与实施例 4 催化剂 1 和催化剂 2 总用量相同,比较例改质催化剂用量与实施例 4 改质催化剂用量相同。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优质低凝点柴油产品,或者优质柴油调和组分,并可以实现长周期稳定运行。

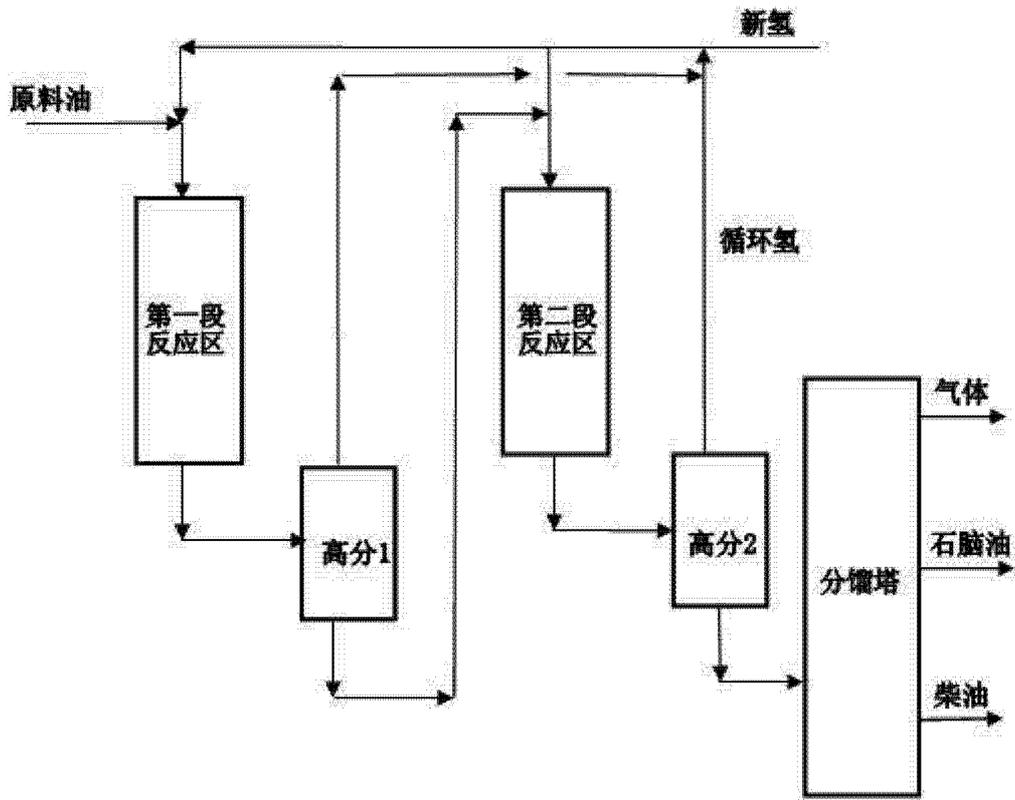


图 1