

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷
C10G 69/02



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98121075.9

[43] 授权公告日 2003 年 6 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1111586C

[22] 申请日 1998.12.16 [21] 申请号 98121075.9
[71] 专利权人 中国石油化工集团公司
地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号
共同专利权人 中国石油化工总公司抚顺石油化工研究院
[72] 发明人 彭 焱 孟祥兰 张立休 刘丽芝
李锡均 刘 涛
审查员 张建国

[74] 专利代理机构 抚顺宏达专利代理有限责任公司
代理人 李 微 洪恩山

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 一种由馏分油生产优质低凝柴油的方法

[57] 摘要

本发明公开了一种由馏分油生产优质低凝柴油的方法：将临氢降凝与加氢精制直接串联，实现加氢精制—临氢降凝一段串联流程，并进一步采用 NiO 含量较高抗结焦性能好的加氢精制催化剂和酸性适宜抗 NH₃ 和 H₂S 能力强的临氢降凝催化剂，使得本发明流程简化，操作简单，原料适应性强，柴油产品质量得到改善。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种由馏分油生产低凝柴油的方法, 包括加氢精制和临氢降凝两种工艺过程, 馏分油首先进行加氢精制, 然后进入临氢降凝反应床层, 其特征在于:

所述的加氢精制过程采用的反应条件为:

催化剂: 加氢精制催化剂;

反应温度: $300\sim 420^{\circ}\text{C}$;

氢分压: $2.0\sim 8.0\text{MPa}$;

氢油体积比: $200\sim 800$;

体积空速: $0.5\sim 4.0\text{h}^{-1}$;

所述的临氢降凝过程的反应条件为:

催化剂: 含有加氢组分的分子筛催化剂;

反应温度: $300\sim 420^{\circ}\text{C}$;

氢分压: $2.0\sim 8.0\text{MPa}$;

氢油体积比: $200\sim 800$;

体积空速: $0.2\sim 4.0\text{h}^{-1}$ 。

2. 按照权利要求 1 所述的馏分油生产低凝柴油的方法, 其特征是所述加氢精制催化剂的加氢组分是元素周期表中的第 VI 族组分和第 VIII 族组分, 载体为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 或含有少量 SiO_2 的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

3. 按照权利要求 1 所述的由馏分油生产低凝柴油的方法, 其特征在于所述临氢降凝过程中所采用分子筛催化剂的活性金属组分为元素周期表中第 VIII 族组分, 载体为 ZSM 系列分子筛与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 或含有少量 SiO_2 的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的混合物。

4. 按照权利要求 1 所述的馏分油生产低凝柴油的方法, 其特征在于所述的加氢精制催化剂的加氢组分是钨和镍、或钼和镍。

5. 按照权利要求 1 所述的馏分油生产低凝柴油的方法, 其特征在于所述的临氢降凝过程中所采用分子筛催化剂的活性组分是镍或钴。

6. 按照权利要求 1 所述的馏分油生产低凝柴油的方法, 其特征在于所述的加氢精制过程的反应温度为 $340\sim 380^{\circ}\text{C}$, 氢分压为 $4.0\sim 6.0\text{MPa}$, 氢油体积比为

400~600, 体积空速为 $0.8 \sim 3.0 \text{ h}^{-1}$ 。

7. 按照权利要求 1 所述的馏分油生产低凝柴油的方法, 其特征在于所述的临氢降凝过程所采用的反应温度 $340 \sim 380^\circ\text{C}$, 氢分压为 $4.0 \sim 6.0 \text{ MPa}$, 氢油体积比 400~600, 体积空速为 $0.5 \sim 3.0 \text{ h}^{-1}$ 。

8. 按照权利要求 1 或 4 所述的馏分油生产低凝柴油的方法, 其特征在于所述的加氢精制催化剂中, 以催化剂的重量百分比为基准, WO_3 或 MoO_3 占 20%~30%, NiO 为 8~12%。

9. 按照权利要求 1 或 4 所述的馏分油生产低凝柴油的方法, 其特征在于所述的临氢降凝催化剂中, 以催化剂的重量百分比为基准, NiO 或 CoO 为 1.0~3.0%。

10. 按照权利要求 1 或 4 所述的馏分油生产低凝柴油的方法, 其特征在于所述的临氢降凝催化剂具有以下的 NH_3 -TPD 酸分布:

$160^\circ\text{C}: 0.150 \sim 0.185 \text{ mmol/g};$

$250^\circ\text{C}: 0.115 \sim 0.145 \text{ mmol/g};$

$350^\circ\text{C}: 0.060 \sim 0.105 \text{ mmol/g};$

$450^\circ\text{C}: 0.045 \sim 0.065 \text{ mmol/g};$

$530^\circ\text{C}: 0.005 \sim 0.020 \text{ mmol/g}。$

11. 按照权利要求 1 所述的由馏分油生产低凝柴油的方法, 其特征在于所述的加氢精制过程和临氢降凝过程可在一个反应器的两个床层中进行, 也可以在两个串联的反应器中分别进行。

一种由馏分油生产优质低凝柴油的方法

本发明涉及柴油的生产方法，特别是由劣质馏分油生产优质低凝柴油的方法。

近年来，由于原油资源日益劣质化，以及重渣油的加工深度不断提高等原因，造成馏分油质量不断下降，加之环保法规对产品质量的要求更加严格，因而人们亟待寻找一种能够由劣质馏分油生产优质低凝柴油的新工艺技术。

目前加工劣质馏分油的常用方法是加氢精制，这种工艺投资低，技术成熟，是提高油品质量的重要手段，已在工业上广泛应用，常用的加氢精制催化剂以 γ - Al_2O_3 为载体基质，含有 MoO_3 （或 WO_3 ）10~25%（重）， NiO （或 CoO ）3~5%（重）。但该工艺却存在着不能有效地降低柴油凝点以生产低凝优质柴油的缺点。

而临氢降凝工艺却能在临氢条件下，利用分子筛催化剂的独特孔道和适当的酸性中心，在一定的温度和氢分压下，使原料中的链烷烃、带短侧链烷烃和带长侧链的环烷烃等高凝点组分选择性地裂解成小分子，从而降低油品的凝固点。但是却存在着产品硫含量高，产品安定性差的缺点，不能满足柴油产品新规格要求。另外，由于临氢降凝催化剂只具有弱的加氢活性，当其处理劣质馏分油时，原料中的毒性杂质会使催化剂失活速度相对变快，造成催化剂使用寿命较短。

美国专利 US4, 436, 614 介绍了一种由馏分油生产低凝润滑油基础油或中间馏分油的方法，该方法采用脱硫脱蜡一段串联的工艺流程，馏分范围 200~600℃ 的烃类原料，在同一个反应器中，反应器的上床层进行脱硫反应，向反应器中通入惰性稀释气体以降低烃类气体的分压，反应所用催化剂为脱硫催化剂，反应的烃类气体分压为 0.2Mpa；然后在反应器的下层进行脱蜡反应，反应所用催化剂为非临氢降凝分子筛催化剂，反应的烃类气体分压不超过 0.2Mpa。由于反应器下层脱蜡反应属于非临氢降凝反应，没有氢气存在，催化剂中不含加氢组分，不能将产品中的烯烃和非烃加氢饱和，尤其临氢降凝过程产生的烯烃较多，会导致油品的颜色变深，不仅得到的产品安定性差，而且在非临氢催化中有大量焦炭生成，使催化剂的运转周期大大缩短。

1994 年世界 NPRA 年会上发表了一篇题为《CATALYTIC DEWAXING OF VGO AND DIESEL AT OMV'S SCHWECHAT》一文中介绍了一种由馏分油生产低凝润滑油基础油和柴油的方法,该方法采用一段串联的工艺流程,将高粘度指数的 VGO 或含蜡馏分油,首先在第一反应器中进行加氢精制反应,为了进一步降低油品的凝点,第二反应器是临氢降凝,可生产出倾点 -20°C 的高粘低凝柴油。但该文中并未介绍具体的实施方案,也未提及所采用的反应压力、空速及氢油比这些重要工艺参数。

本发明的目的是针对上述技术中存在的问题,开发一种简单可行的由劣质馏分油生产优质低凝柴油方法,所生产出的产品质量得到改善,可满足柴油产品新规格要求。

本发明的主要构思是想开发一种加氢精制—临氢降凝一段串联实用工艺,但是为简化设备及使该技术容易操作,当此工艺应用到工业上时,原料油经过加氢精制后无需换热和除去反应生成的 NH_3 和 H_2S , 直接进行临氢降凝。所以为了达到本发明的目的,如能解决以下几个技术问题,效果将更好。第一,降凝催化剂具有较好的抗 NH_3 和 H_2S 性能,即在 NH_3 和 H_2S 存在下的活性及稳定性良好。第二,使加氢精制和降凝反应温度相匹配。在运转过程中,降凝段催化剂逐渐失活,需要提升温度以补偿。如果没有换热,则需提升精制段反应温度以满足降凝段温度要求。这就要求同步提温,同步失活。因此,所使用催化剂如能满足一些特殊要求效果更佳,即对降凝催化剂而言,要求其具有合适的酸性质,以提高抗 NH_3 和 H_2S 性能;对精制段催化剂而言,要求其具有良好的性能,特别是在提高温度后要具有优异的抗结焦能力和稳定性。

因此,基于以上构思,发明人通过大量试验,寻找到适于这一构思的切实可行的条件,该发明方法包括:

- (1) 首先对原料进行加氢精制,选择适宜的反应条件,使原料油和氢气的混合物料与加氢精制催化剂接触,主要目的是进行加氢脱氮、加氢脱硫以及芳烃加氢饱和等反应。
- (2) 然后进行临氢降凝,在适宜的脱蜡反应条件下,使得已经过加氢精制的物料与能有效促进脱蜡反应的催化剂接触,主要进行择形裂解反应,脱出含蜡组分。

具体地说,控制加氢精制过程的操作条件为:反应温度 $300\sim 420^{\circ}\text{C}$, 最佳范

围是 320~380℃；氢分压 2.0~8.0MPa，最佳范围是 3.0~6.0MPa；氢油体积比 200~800，最佳范围是 400~600；体积空速 0.5~4.0h⁻¹，最佳范围是 0.8~3.0h⁻¹。控制临氢降凝过程的操作条件为：反应温度 300~420℃，最佳范围是 340~390℃；氢分压 2.0~8.0MPa，最佳范围是 3.0~6.0MPa；氢油体积比 200~800，最佳范围是 400~600；体积空速 0.2~4.0h⁻¹，最佳范围是 0.5~3.0h⁻¹。

加氢精制过程和临氢降凝过程既可以在一个反应器的两个床层中进行，也可以在两个串联的反应器中进行。

第一反应床层或反应器选用的加氢精制催化剂，以 γ -Al₂O₃ 或含有少量 SiO₂ 的 γ -Al₂O₃ 为载体，催化剂活性组分是元素周期表中的第 VI 族组分和第 VIII 族组分，优选 W(或 Mo)和 Ni 为活性金属组分。以催化剂的重量百分比为基准，如果 WO₃(或 MoO₃)的含量占 20~30%，NiO 占 8~12%，效果更佳。

第二反应床层或反应器选用临氢降凝催化剂，以 ZSM 型分子筛与 γ -Al₂O₃ 或含有少量 SiO₂ 的 γ -Al₂O₃ 共同作为载体，催化剂活性金属组分为元素周期表中第 VIII 族组分，优选 Ni 或 Co 作为活性金属组分。以催化剂重量百分比为基准，如果 NiO 含量为 1.0~3.0%，效果更佳。最好是该临氢降凝催化剂的 NH₃-TPD 酸分布为：

160℃:0.150~0.185 mmol/g;

250℃:0.115~0.145 mmol/g;

350℃:0.060~0.105 mmol/g;

450℃:0.045~0.065 mmol/g;

530℃:0.005~0.020 mmol/g.

以上所述加氢精制催化剂制备的简要过程可以为：用含催化剂活性金属组分的水溶液喷浸预先制备的氧化铝载体，然后干燥、焙烧。

临氢降凝催化剂制备的简要过程可以为：酸化的氧化铝粘合剂和 ZSM 型分子筛混捏、挤条成型、干燥、焙烧制成担体，再浸渍液、干燥、焙烧、钝化处理，制备出催化剂成品。

与现有技术相比，本发明方法的优点和特点是：

1、劣质馏分油在临氢降凝之前，先进行加氢处理，除去大部分杂质和使部分芳烃加氢饱和，避免了这些杂质和芳烃对临氢降凝催化剂的毒化作用，改善了临氢降凝进料的质量，从而缓和了临氢降凝的操作条件，有利于延长催化剂的使用

周期。

2、由于原料经过加氢精制，原料中含有的硫、氮及芳烃等杂质大部分被除去，使柴油产品的安定性大为改善，硫含量降到 $<500 \mu\text{g/g}$ ，满足柴油产品新规格要求。

3、在处理劣质馏分油时，加氢精制段需要较高的反应温度，通常所用的加氢精制催化剂，Ni 含量较低(NiO 约为 3%~5%，以催化剂的重量百分比为基准)，高温抗结焦能力较差。而本发明提供的较佳实施方案中所用加氢精制催化剂中 Ni 含量较高(NiO 占催化剂总重量的 8%~12%)，这样就容易在其内部形成部分 Ni-Al 尖晶石，其在高温下就会吸收 H_2 ，使催化剂具有较强的抗结焦能力，因此该催化剂在较高的温度下仍具有良好的活性，便于加氢精制段提温以满足临氢降凝段的提温需要，因而两段之间无需换热，即可使加氢精制与临氢降凝两段热量达到良好的匹配。

4、本发明提供的较佳实施方案中临氢降凝催化剂具有特定的酸性质，从而具备良好的抗氨和抗酸性能，反应物料在进入临氢降凝床层之前，无需除去其中的 NH_3 和 H_2S ，因此临氢降凝可与加氢精制直接串联简化设备和操作。

下面结合实施例及比较例进一步阐述。

实施例及比较例试验所用原料油为含蜡馏分油，其性质见表 1。该一段串联工艺过程为：加热到一定温度的含蜡馏分油和氢气混合后首先进入第一反应器，在加氢精制催化剂的作用下，通过控制适宜的反应条件，使原料主要进行加氢脱硫、加氢脱氮及芳烃加氢饱和等反应。第一反应器流出物直接全部进入第二反应器，在催化脱蜡催化剂的作用下，通过控制适宜的反应条件进行择形裂解反应，即可得到优质低凝柴油。试验所用催化剂性质和工艺条件分别列于表 2 和表 3，试验结果见表 4。

表 1 原料油性质

分析项目	原料油	分析方法
密度(20℃), kg/m^3	869.4	GB2540-81
馏程范围, °C	179~365	GB255-77
粘度(20℃), mm^2/s	4.013	GB255-83
硫, $\mu\text{g/g}$	4338	GB/T8025-87
氮, $\mu\text{g/g}$	1168	GB/T8024-87
碱氮, $\mu\text{g/g}$	725	ZBE3000-92
十六烷值	43	GB386
凝点, °C	-1	GB510-77

表 2 试验所用催化剂性质

催化剂类型	加氢精制				分析方法
催化剂编号	HT-1	HT-2	HT-3	HT-4	
化学组成, m%					
NiO	8	10	11	4	光电比色法
WO ₃	28	26	25	18	光电比色法
Al ₂ O ₃	余量	余量	余量	余量	
分子筛					
孔容, ml/g	0.34	0.36	0.37	0.35	N ₂ 低温吸附
比表面, m ² /g	242	250	253	249	N ₂ 低温吸附
堆积密度, g/ml	1.02	1.02	1.03	1.01	量筒法
外形	三叶草	三叶草	三叶草	三叶草	目侧
平均粒度, mm	φ1.3×(3~5)	φ1.3×(3~5)	φ1.3×(3~5)	φ1.3×(3~5)	卡尺

续表 2

催化剂类型	临氢降凝				分析方法
催化剂编号	HDW-1	HDW-2	HDW-3	HDW-4	
化学组成, m%					
NiO	1.6	1.5	1.7	1.8	光电比色法
WO ₃					
Al ₂ O ₃	余量	余量	余量	余量	光电比色法
分子筛	ZSM-5	ZSM-5	ZSM-5	ZSM-5	
孔容, ml/g	0.20	0.23	0.25	0.28	N ₂ 低温吸附
比表面, m ² /g	278.9	286.6	288.1	275.2	N ₂ 低温吸附
堆积密度, g/ml	0.76	0.75	0.77	0.72	量筒法
外形	三叶草	三叶草	三叶草	三叶草	目侧
平均粒度, mm	φ1.6×(3~8)	φ1.6×(3~8)	φ1.6×(3~8)	φ1.6×(3~8)	卡尺
TPD 酸分布, mmol/g					
160℃	0.158	0.179	0.183	0.565	程序升温脱附法
250℃	0.110	0.126	0.135	0.440	
350℃	0.075	0.092	0.100	0.326	
450℃	0.050	0.058	0.062	0.246	
530℃	0.008	0.012	0.016	0.155	

表 3 试验的工艺条件

例子		实施例								
试验号		1	2	3	4	5	6	7	8	9
一 反 八 加 氢 精 制 ▽	氢分压, MPa	4.0	6.0	5.0	8.0	4.0	6.0	7.0	6.0	4.0
	氢油体积比	400	400	800	500	500	500	600	500	400
	体积空速, h ⁻¹	1.5	2.0	1.5	2.0	1.0	2.0	1.0	3.0	1.5
	反应温度, °C	370	375	372	370	360	372	355	390	370
	催化剂编号	HT-1	HT-1	HT-2	HT-2	HT-3	HT-3	HT-3	HT-3	HT-4
二 反 八 临 氢 降 凝 ▽	氢分压, MPa	4.0	6.0	5.0	8.0	4.0	6.0	7.0	6.0	4.0
	氢油体积比	400	400	800	500	500	500	600	500	400
	体积空速, h ⁻¹	1.5	2.0	1.5	2.0	1.0	2.0	1.0	3.0	1.5
	反应温度, °C	380	385	382	380	370	385	365	400	385
	催化剂编号	HDW-1	HDW-1	HDW-2	HDW-2	HDW-3	HDW-3	HDW-3	HDW-3	HDW-4
	失活速度, °C/d	0.005	0.006							

续表 3

例子		实施例					比较例	
实验号		10	11	12	13	14	1	2
一 反 八 加 氢 精 制 ▽	氢分压, MPa	6.0	5.0	8.0	7.0	6.0		
	氢油体积比	400	800	500	600	500		
	体积空速, h ⁻¹	2.0	1.5	2.0	1.0	3.0		
	反应温度, °C	375	372	375	355	390		
	催化剂编号	HT-4	HT-4	HT-4	HT-4	HT-4		
二 反 八 临 氢 降 凝 ▽	氢分压, MPa	6.0	5.0	8.0	7.0	6.0	4.0	6.0
	氢油体积比	400	800	500	600	500	400	400
	体积空速, h ⁻¹	2.0	1.5	2.0	1.0	3.0	1.5	2.0
	反应温度, °C	390	387	390	370	405	390	395
	催化剂编号	HDW-4	HDW-4	HDW-4	HDW-4	HT-4	HDW-1	HDW-1
	失活速度, °C/d						0.45	0.49

表 4 各例产品的主要性质

序号	实例 1	实例 2	实例 3	实例 4	实例-5	实例 6	实例 7	实例 8	实例 9
密度(20℃), kg/m ³	855.6	857.2	855.0	856.0	855.9	859.0	856.6	856.0	855.3
收率, m%	86.8	87.5	87.6	87.9	87.6	87.7	87.8	87.9	86.5
馏程范围, °C	180~ 359	184~ 360	188~ 366	183~ 365	180~ 367	185~ 361	182~ 364	180~ 366	179~ 356
粘度(20℃), mm ² /s	3.904	3.892	3.882	3.809	3.800	3.806	3.809	3.799	3.893
硫, μg/g	165	131	155	103	140	133	128	127	230
氮, μg/g	135	117	128	95	102	96	97	95	152
碱氮, μg/g	80	72	76	52	50	53	50	48	102
残余物(乙酸法), m%	0.13	0.10	0.12	0.12	0.13	0.12	0.12	0.10	0.20
十六烷值	45.3	46.3	45.5	45.8	45.7	45.0	45.4	45.9	45.0
凝点, °C	-40	-37	-35	-36	-40	-38	-40	-40	-39
冷滤点, °C	<-30	<-30	<-30	<-30	<-30	<-30	<-30	<-30	<-30

续表 4

序号	实例 10	实例 11	实例 12	实例 13	实例 14	比 较 例 1	比 较 例 2
密度(20℃), kg/m ³	857.0	858.6	856.7	856.8	855.9	855.8	856.9
收率, m%	86.9	87.4	87.5	86.7	87.9	86.7	87.8
馏程范围, °C	183~ 358	181~ 365	180~ 368	180~ 363	181~ 365	183~ 362	180~ 365
粘度(20℃), mm ² /s	3.992	3.810	3.889	3.876	3.889	3.997	3.961
硫, μg/g	288	297	220	253	298	4408	4381
氮, μg/g	171	180	112	166	197	1204	1196
碱氮, μg/g	97	99	87	87	95	762	775
残余物(乙酸法), m%	0.20	0.19	0.18	0.19	0.20	0.38	0.35
十六烷值	45.3	45.3	45.6	45.0	45.4	45.5	46.0
凝点, °C	-35	-38	-35	-35	-40	-38	-35
冷滤点, °C	<-30	<-30	<-30	<-30	<-30	<-30	<-30

附表 柴油规格指标

项目	-20 号轻柴	-35 号轻柴	-20 号宽柴
馏程范围, °C			
10%			≧270
50%	≧300	≧300	≧315
90%	≧355	≧355	≧360 (88%)
粘度 (20°C), mm ² /s	2.5~8.0	2.5~8.0	3.0~10.0
酸度, mgKOH/100ml	≧7.0	≧7.0	
10%蒸余物残炭, m%			≧0.3
硫, μg/g	≧500	≧500	≧500
残余物(乙酸法), m%	≧0.2	≧0.2	≧0.2
十六烷值	≧45	≧45	≧45
凝点, °C	≧-20	≧-35	≧-20
冷滤点, °C	≧-14	≧-29	≧-14

实施例 1~14 是本发明的具体体现, 其中比较例 1~2 是采用单段临氢降凝工艺流程生产低凝柴油的例子。

由表 3 所列临氢降凝催化剂的失活速度上看, 实施例 1、2 的催化剂失活速度明显低于比较例 1、2, 由此体现本发明的先进性。

表 4 中的乙酸法残余物是衡量柴油贮存安定性的指标, 当此值 ≧0.20% 时, 柴油贮存安定性较好。由表 4 可看出, 实施例 1~14 能够得到符合柴油规格要求的优质低凝柴油, 而比较例 1~2 所得产品的安定性差, 硫含量不能满足柴油产品的新规格要求。