

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C10G 65/00 (2006.01)

C10G 45/02 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03133543.8

[45] 授权公告日 2007 年 5 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1313574C

[22] 申请日 2003.5.31 [21] 申请号 03133543.8

[73] 专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号

共同专利权人 中国石油化工股份有限公司抚顺石油化工研究院

[72] 发明人 韩保平 李士才 方向晨 曾榕辉

[56] 参考文献

WO 0034416A1 2000.6.15

CN 1417301A 2003.5.14

US 6514403B1 2003.2.4

CN 1415706A 2003.5.7

US 5183556A 1993.2.2

审查员 张 艳

[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

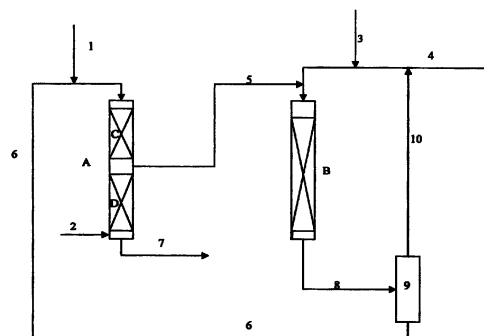
权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 3 页

[54] 发明名称

一种柴油深度脱硫和脱芳烃工艺

[57] 摘要

本发明涉及一种柴油深度脱硫和脱芳烃的工艺，将常规并流加氢精制反应器与深度加氢脱硫和脱芳烃反应器有机结合起来，原料油首先通过常规加氢精制反应器，反应后的液相物料和新氢混合从深度加氢脱硫、脱芳烃反应器顶部进入反应器，进行气液并流加氢反应，反应后物料在气液分离区内分离，气相排出并进入常规加氢精制反应器，液相向下流动与从反应器底部引入的新氢逆流接触，精制产物最终从反应器底部排出。本发明工艺解决了现有工艺中深度加氢脱硫和脱芳烃反应系统中硫化氢等杂质对芳烃饱和反应的影响，充分利用了系统新氢资源，提高了系统的反应活性。另外本发明工艺具有更大的灵活性，提高了不同原料油的适用性，特别是提高了逆流加氢反应的可操作性和稳定性。



1、一种柴油深度脱硫和脱芳烃工艺，包括气液并流加氢精制反应器和深度加氢脱硫和脱芳烃反应器，其特征在于采用如下技术方案：

(1) 原料油与氢气以并流方式通过加氢精制反应器进行加氢反应，反应流出物进入高压分离器进行气液分离；

(2) 步骤(1)中的高压分离器的液相物料，与新氢混合后从顶部进入深度加氢脱硫和脱芳烃反应器，深度加氢脱硫和脱芳烃反应器上部为气液并流反应，反应后物料在气液分离区内分离，含有反应产生的 H_2S 、 NH_3 的氢气和汽化的气相物料引出，进入步骤(1)中的加氢精制反应器；

(3) 步骤(2)中气液分离区分离出的未汽化的物料继续向下流动，在深度加氢脱硫和脱芳烃反应器下部与从反应器底部引入的新氢逆流接触进行加氢反应，向上流动的氢气及汽化的物料在气液分离区内与并流反应分离的气相共同引出反应器，向下流动的液相由反应器的底部排出得到清洁产品。

2、按照权利要求1所述的工艺，其特征在于所述的并流加氢精制反应器的反应操作条件为：反应温度 $240\sim 427^{\circ}C$ ，反应压力为 $1.0\sim 20.0MPa$ ，氢油体积比为 $100\sim 1000$ ，液时体积空速为 $0.1\sim 7.5h^{-1}$ 。

3、按照权利要求2所述的工艺，其特征在于所述的并流加氢精制反应器的反应操作条件为：反应温度 $280\sim 395^{\circ}C$ ，反应压力为 $3.0\sim 12.0MPa$ ，氢油体积比为 $300\sim 800$ ，液时体积空速为 $0.5\sim 4.5h^{-1}$ 。

4、按照权利要求1所述的工艺，其特征在于所述的深度加氢脱硫和脱芳烃上部的气液并流反应段的操作条件为：反应温度 $240\sim 427^{\circ}C$ ，反应压力为 $1.0\sim 20.0MPa$ ，氢油体积比为 $100\sim 1000$ ，液时体积空速为 $0.1\sim 10.0h^{-1}$ 。

5、按照权利要求4所述的工艺，其特征在于所述的深度加氢脱硫和脱芳烃上部的气液并流反应段的操作条件为：反应温度 $240\sim 390^{\circ}C$ ，反应压力为 $3.0\sim 12.0MPa$ ，氢油体积比为 $100\sim 500$ ，液时体积空速为 $0.5\sim 7.5h^{-1}$ 。

6、按照权利要求1所述的工艺，其特征在于所述的深度加氢脱硫和脱芳烃下部

的气液逆流反应段的操作条件为：反应温度 200~427℃，反应压力为 1.0~20.0MPa，氢油体积比为 50~1000，液时体积空速为 0.1~10.0h⁻¹。

7、按照权利要求 6 所述的工艺，其特征在于所述的深度加氢脱硫和脱芳烃下部的气液逆流反应段的操作条件为：反应温度 200~380℃，反应压力为 3.0~12.0MPa，氢油体积比为 50~500，液时体积空速为 0.5~7.5h⁻¹。

8、按照权利要求 1 所述的工艺，其特征在于所述的深度加氢脱硫和脱芳烃反应器下部气液逆流反应段装填的催化剂氧化铝、氧化硅、氧化铝-氧化硅和/或沸石分子筛为载体，活性组分为第 VIB 族和/或 VIII 族金属，其存在形式是它们的还原态、硫化物、氮化物或碳化物。

9、按照权利要求 1 所述的工艺，其特征在于所述的深度加氢脱硫和脱芳烃反应器的逆流反应区使用急冷油降温，急冷油为反应馏出物。

10、按照权利要求 1 所述的工艺，其特征在于所述的原料油包括催化裂化柴油、焦化柴油、直馏柴油或它们的混合物。

11、按照权利要求 1 所述的工艺，其特征在于步骤（3）中从加氢脱硫和脱芳烃反应器底部排出的产品与步骤（1）中的高压分离器分出的气相烃类混合组成全馏分。

一种柴油深度脱硫和脱芳烃工艺

技术领域

本发明涉及一种烃类加氢处理工艺方法，具体的说是一种气、液、固三相柴油馏分的加氢工艺改进方法。

背景技术

随着人们环保意识的不断加强及柴油发动机日益对其所用燃料提出更高要求，生产和使用清洁燃料在世界范围内呈现加速发展趋势。柴油清洁化过程最关键和最难的是深度脱除其中的硫和芳烃。为适应市场需求，世界各大炼油公司都在积极开发和研究能深度脱除柴油硫和芳烃的工艺技术。

目前，柴油加氢工艺较多采用氢气与烃类原料并流向下流动，同催化剂床层接触并进行催化反应的固定床加氢工艺，但反应过程中生成的硫化氢、氨气及烃类小分子会对该工艺进一步的反应，如脱硫、脱氮、芳烃饱和及加氢裂化等有较大的抑制作用，使反应速率下降。因此分段加氢和/或气液逆流加氢工艺越来越成为石油炼制领域研究的重点，该工艺可以增大反应的氢分压，及时除掉反应产生的 H_2S 、 NH_3 。

USP 5,985,135 提出一种上流式反应器与下流式反应器的两段加氢方法，其中在一段反应器后面接一个汽提装置。但该工艺仍没有从根本上解决有害气体的脱除问题，且投资较大。为了从根本上解决有害气体的脱除问题，更多的炼油公司在研究气液逆流加氢工艺。USP 5,183,556 中提出了逆流加氢精制技术：原料油与氢气首先并流进入第一反应区进行反应，在反应器中间某部位将含有反应产生的 H_2S 、 NH_3 的氢气和汽化的进料引出，未汽化进料进入第二反应区，与反应器底部引入的氢气逆流接触进行反应。引出的气相料经冷却后进入分离器将油气进行分离，含氢气体净化后作为循环氢使用，而液相则返回反应器的第一反应区或第二反应区继续反应。这种工艺大大提高了柴油的脱硫率和脱芳

率。但这种工艺也存在缺点，即没有仔细考虑脱硫和脱芳反应的动力学行为。试验结果表明：一般脱硫率在 98%左右时，原料油的脱芳率仅为 55%~60%左右，也就是说硫要比芳烃容易脱除。因此，在 USP 5,183,556 提出的工艺技术中，第一反应区的 H_2S 等浓度会较高，大大影响原料油中的芳烃脱除，若要完成芳烃的深度脱除，势必会大大提高第二反应区的加工处理负荷，不是增加催化剂装填体积，就是增大催化剂的装填密度，这种操作方式反过来又对气液逆流操作是不利的。

发明内容

为了改进现有的烃类原料气液逆流加氢工艺的不足，本发明从脱硫和脱芳反应速率不同的角度出发提出了一种新型气液逆流加氢工艺，本发明工艺具有更高的脱硫、脱氮和芳烃饱和功能。

本发明柴油深度脱硫和脱芳烃工艺包括常规气液并流加氢精制反应器和深度加氢脱硫和脱芳烃反应器，具体技术方案如下：

(1) 原料油与氢气以并流方式通过加氢精制反应器进行加氢反应，反应流出物进入高压分离器进行气液分离。根据所需产品性质来决定高压分离器的液相分离量。

(2) 步骤(1)中的高压分离器的液相物料，与新氢混合后从顶部进入深度加氢脱硫和脱芳烃反应器。深度加氢脱硫和脱芳烃反应器上部为气液并流反应，反应后物料在气液分离区内分离，含有反应产生的 H_2S 、 NH_3 的氢气和汽化的气相物料引出，进入步骤(1)中的加氢精制反应器进行加氢反应。

(3) 步骤(2)中气液分离区分离出的未汽化的物料继续向下流动，在深度加氢脱硫和脱芳烃反应器下部与从反应器底部引入的新氢逆流接触进行加氢反应，向上流动的氢气及汽化的物料在汽液分离区内与并流反应分离的气相共同引出反应器，向下流动的液相由反应器的底部排出得到清洁产品。

本发明中，从加氢脱硫和脱芳烃反应器底部排出的产品还可以与步骤(1)中的高压分离器分出的气相烃类再混合在一起，组成全馏分。

本发明方法将常规加氢精制过程与深度加氢脱硫和脱芳烃过程有机结合起

来，一方面增大了脱硫和脱芳烃深度，另一方面可有效减少逆流反应区催化剂装填量，大大提高逆流操作的灵活性和稳定性。本发明工艺解决了现有工艺中深度加氢脱硫和脱芳烃反应系统中硫化氢等杂质对芳烃饱和反应的影响，充分利用了系统新氢资源，提高了系统的反应活性。本发明工艺流程灵活，可以加工各种性质的原料油，提高了该工艺的适用性。

附图说明

图 1 是本发明一种工艺流程示意图，和图 2 是本发明另两种工艺流程示意图，图 3 是本发明比较例中所采用的逆流加氢的工艺流程示意图。

具体实施方式

本发明工艺中的常规并流加氢反应器中装填的催化剂是具有较强的加氢脱硫、加氢脱氮、加氢饱和芳烃和/或加氢裂化功能的催化剂。这类催化剂一般都是以多孔无机氧化物如氧化铝、氧化硅、氧化铝-氧化硅和/或沸石分子筛，如超稳 Y、 β 、X 型、Y 型和丝光沸石等为载体，也可以是前述物质的混合物。活性组分为第 VIB 族和/或 VIII 族金属如 W、Mo、Co、Ni 等，也可以选择性地加入其它各种助剂如 P、Ti、F、B 等元素的催化剂。

深度加氢脱硫和脱芳烃反应器中上部并流反应段装填的催化剂是具有加氢脱硫、加氢脱氮、加氢饱和芳烃和/或加氢裂化功能的催化剂。这类催化剂一般都是以多孔无机氧化物如氧化铝、氧化硅、氧化铝-氧化硅和/或沸石分子筛，如超稳 Y、 β 、X 型、Y 型和丝光沸石等为载体，也可以是前述物质的混合物。活性组分为第 VIB 族和/或 VIII 族的金属如 W、Mo、Co、Ni 等，其存在形式主要为硫化物形态。

深度加氢脱硫和脱芳烃反应器下部气液逆流反应段装填的催化剂是具有加氢脱硫、加氢脱氮、加氢饱和芳烃和/或加氢裂化功能的催化剂。这类催化剂一般都是以多孔无机氧化物如氧化铝、氧化硅、氧化铝-氧化硅和/或沸石分子筛，

如超稳 Y、 β 、X 型、Y 型和丝光沸石等为载体，也可以是前述物质的混合物。活性组分为第 VIB 族和/或 VIII 族的金属，其存在形式可以是它们的还原态、硫化物、氮化物或碳化物等。

本发明的操作条件是适合烃类加氢的工艺条件。常规并流加氢精制反应器的反应操作条件一般为：反应温度 240~427℃；反应压力为 1.0~20.0MPa；氢油体积比为 100~1000；液时体积空速为 0.1-7.5h⁻¹。最好为：反应温度 280~395℃；反应压力为 3.0~12.0MPa；氢油体积比为 300~800；液时体积空速为 0.5-4.5h⁻¹。

深度加氢脱硫和脱芳烃上部的气液并流反应段的操作条件一般为：反应温度 240~427℃；反应压力为 1.0~20.0MPa；氢油体积比为 100~1000；液时体积空速为 0.1-10.0h⁻¹。最好为：反应温度 240~390℃；反应压力为 3.0~12.0MPa；氢油体积比为 100~500；液时体积空速为 0.5-7.5h⁻¹。

深度加氢脱硫和脱芳烃下部的气液逆流反应段的操作条件一般为：反应温度 200~427℃；反应压力为 1.0~20.0MPa；氢油体积比为 50~1000；液时体积空速为 0.1-10.0h⁻¹；最好为：反应温度 200~380℃；反应压力为 3.0~12.0MPa；氢油体积比为 50~500；液时体积空速为 0.5-7.5h⁻¹。

上述催化剂及工艺条件均为该领域的一般选择，具体催化剂和操作条件可以根据具体的原料油馏程范围、性质及加工目的进行调整。一般轻质馏分加氢处理的温度、压力、氢油比较低，空速较大，重质馏分加氢处理的温度、压力、氢油比较高，空速较小。另外，催化剂的具体选择也可以根据原料中的硫含量、芳烃含量、产品性质要求等确定。

由于本发明的反应都是强放热反应，因此为了保证装置的平稳操作，在装置的不同反应段应打入冷却剂，以降低反应器内的反应温差。步骤（1）中的常规加氢精制反应器可以使用冷氢来降温，步骤（2）中深度加氢脱硫和脱芳烃反应器的并流反应区可以使用冷氢或急冷油降温，逆流反应区最好使用急冷油降温。本发明所述的急冷油可以是任何柴油馏分，但最好是本发明加氢装置的反应馏出物。

本发明适用于各类柴油的深度加氢脱硫和脱芳，如催化裂化柴油、焦化柴油、直馏柴油等以及它们的混合物。

以下结合附图和实施例对本发明进行详细说明。

本发明实施例中所述逆流加氢的工艺流程示意图具体情况如下：从压缩机来的新氢分为三路 1、2、3，其中 3 是循环氢的补充氢，必要时才用。原料油 4 与循环氢 10 混合后首先进入常规并流加氢反应器 B。在该反应器反应结束后，反应物流经管线 8 进入分离器 9 进行气液分离，富氢气体经净化处理后作为循环氢使用，而分离后的液相烃类经由管线 6 再与新氢 1 混合后进入深度加氢脱硫和脱芳烃反应器 A 中的并流反应区 C 继续加氢反应。反应结束后将来自反应区 C 的含有反应产生的 H_2S 、 NH_3 的氢气和汽化的烃类经管线 5 引出，与原料油 4 一起进入常规加氢精制反应器 B 继续进行加氢反应。而并流反应区 C 流出的液相烃类继续向下流动，进入深度加氢脱硫和脱芳反应器 A 的逆流反应区 D 与反应器底部引入的新氢逆流接触进行催化反应，进一步深度脱除残留的硫和芳烃等物质。最终清洁产品经由深度加氢脱硫和脱芳烃反应器 A 底部管线 7 排出。

当然本发明可以根据工艺需要将图 1 的流程更改为图 2 的流程。

图 2 是炼厂需要时，可将图 1 中的分离器 9 分为两个 9，11，其中分离器 11 用于分离出较轻的烃类 12，它可以返回逆流反应器 A 的并流反应区 C，也可以作为冷油返回逆流反应器 A 的逆流反应区 D。

下面实施例是对本发明的进一步说明，实施例使用图 1 所示的工艺流程，比较例使用图 3 所示的工艺流程。

实施例 1~3 与比较例 1~3

本试验主要考察本发明加氢工艺与现有逆流加氢工艺的加氢效果。以柴油脱硫和脱芳为例。本试验中所用催化剂物化性质见表~1，原料油性质见表~2。本试验均在连续试验装置上进行加氢反应。实施例见表~3，比较例见表~4。

表~1 催化剂物化性质

催化剂编号	CAT1	CAT2	CAT3
催化活性组分	Mo、W(硫化物)(原子比 1: 1)	Pt、Pd (原子比 1: 1)	CoMoN _x (Co 与 Mo 原子比 1: 3)
形状	三叶草	条形	条形
直径,mm	3.08	1.9	1.9
比表面积,m ² /g	125	140	158
金属组分, w%	29	0.8	26
载体	氧化铝	USY 分子筛	含二氧化硅 4w%氧化铝

表~2 原料油主要性质

密度,g/cm ³	0.8824
S,μg/g	6979
N,μg/g	1014
芳烃, w%	48.6
馏程, °C	185~373

表~3 实施例实验结果

实施例	1			2			3		
	B	C	D	B	C	D	B	C	D
反应区									
催化剂	CAT1	CAT1	CAT2	CAT1	CAT1	CAT2	CAT1	CAT1	CAT2
操作条件									
反应压力,MPa	4.0			6.0			8.0		
反应温度,°C	340	350	340	360	340	340	380	360	350
空速,h ⁻¹	1.8	4.0	2.0	1.8	4.0	2.0	1.8	4.0	2.0
氢油体积比	300	200	200	400	200	200	500	150	150
生成油性质									
密度,g/cm ³	0.8358			0.8358			0.8359		
S,μg/g	2.2			1.6			1.0		
N,μg/g	1.0			1.0			1.0		
芳烃, w%	11.3			10.1			9.8		

表~4 比较例实验结果

比较例	1			2			3		
反应区	B	C	D	B	C	D	B	C	D
催化剂	CAT1	CAT1	CAT2	CAT1	CAT1	CAT2	CAT1	CAT1	CAT2
操作条件									
压力,MPa	4.0			6.0			8.0		
反应温度,℃	340	350	340	360	340	340	380	360	350
空速,h ⁻¹	1.8	4.0	2.0	1.8	4.0	2.0	1.8	4.0	2.0
氢油体积比	300	200	200	400	200	200	500	150	150
生成油性质									
密度,g/cm ³	0.8356			0.8356			0.8357		
S,μg/g	19.9			18.7			15.9		
N,μg/g	1.0			1.0			1.0		
芳烃, w%	16.8			14.6			13.8		

由实验结果可见,本发明的加氢效果大于现有逆流加氢工艺。

实施例4~6与比较例4~6

本试验主要考察本发明加氢工艺与现有逆流加氢工艺的加氢效果。以柴油脱硫和脱芳为例。本试验中所用催化剂物化性质见表~1,原料油性质见表~2。本试验均在连续试验装置上进行加氢反应。实施例见表~5,比较例见表~6。

表~5 实施例实验结果

实施例	4			5			6		
反应区	B	C	D	B	C	D	B	C	D
催化剂	CAT1	CAT1	CAT3	CAT1	CAT1	CAT3	CAT1	CAT1	CAT3
操作条件									
压力,MPa	4.0			6.0			8.0		
温度,℃	340	350	340	360	340	340	380	360	350
空速,h ⁻¹	1.8	4.0	2.0	1.8	4.0	2.0	1.8	4.0	2.0
氢油比	300	200	200	400	200	200	500	150	150

生成油性质			
密度, g/m ³	0.8358	0.8358	0.8359
S, μg/g	12.5	11.9	11.3
N, μg/g	1.0	1.0	1.0
芳烃, w%	11.7	10.8	10.2

表~6 比较例实验结果

比较例	4			5			6		
反应区	B	C	D	B	C	D	B	C	D
催化剂	CAT1	CAT1	CAT3	CAT1	CAT1	CAT3	CAT1	CAT1	CAT3
操作条件									
反应压力	4.0			6.0			8.0		
反应温度	340	350	340	360	340	340	380	360	350
空速	1.8	4.0	2.0	1.8	4.0	2.0	1.8	4.0	2.0
氢油比	300	200	200	400	200	200	500	150	150
生成油性质									
密度, g/cm ³	0.8356			0.8352			0.8359		
S, μg/g	20.5			17.2			17.5		
N, μg/g	3.8			2.4			1.0		
芳烃, w%	18.2			16.6			15.2		

由实验结果可见, 本发明的加氢效果大于现有逆流加氢工艺。

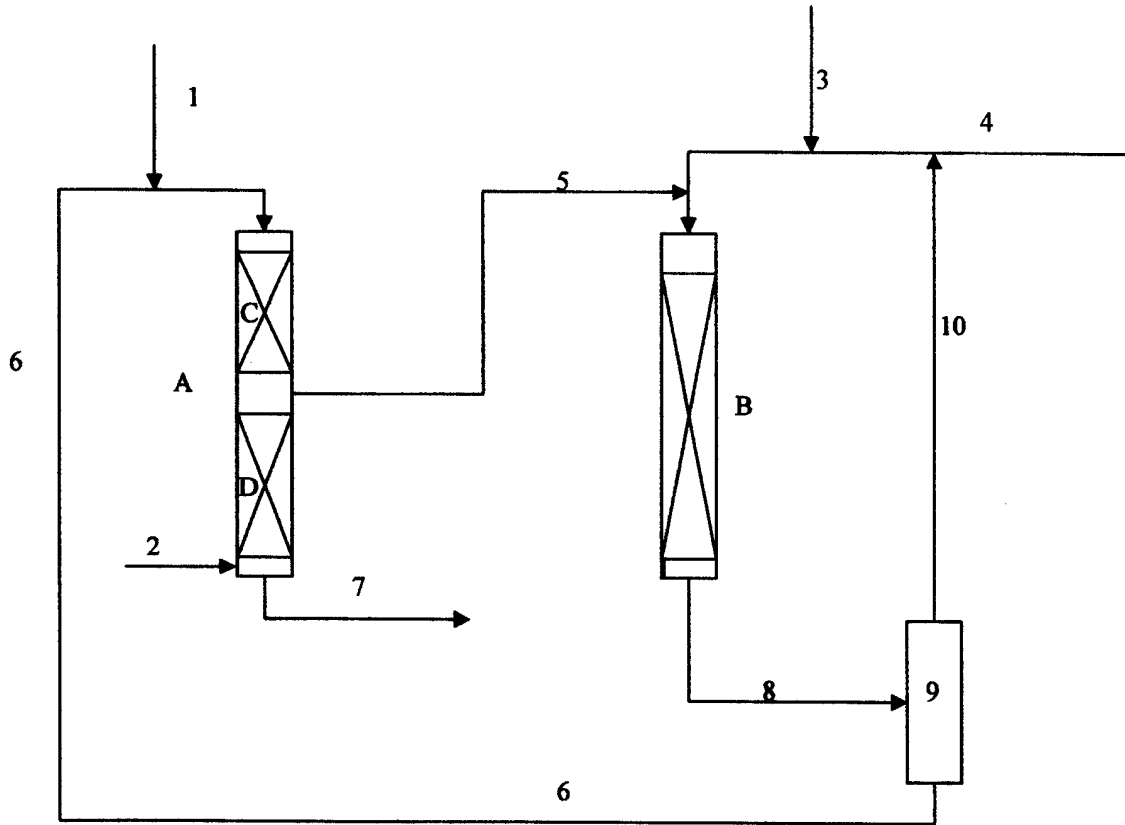


图 1

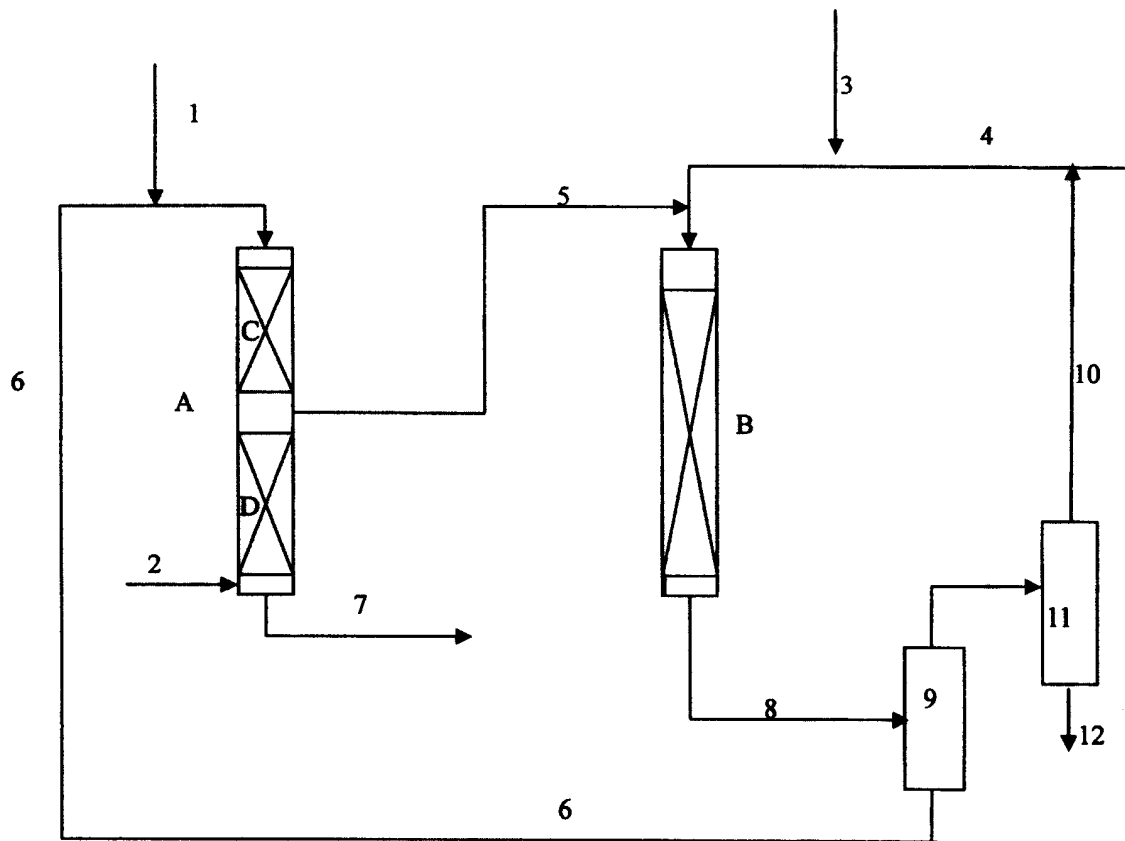


图 2

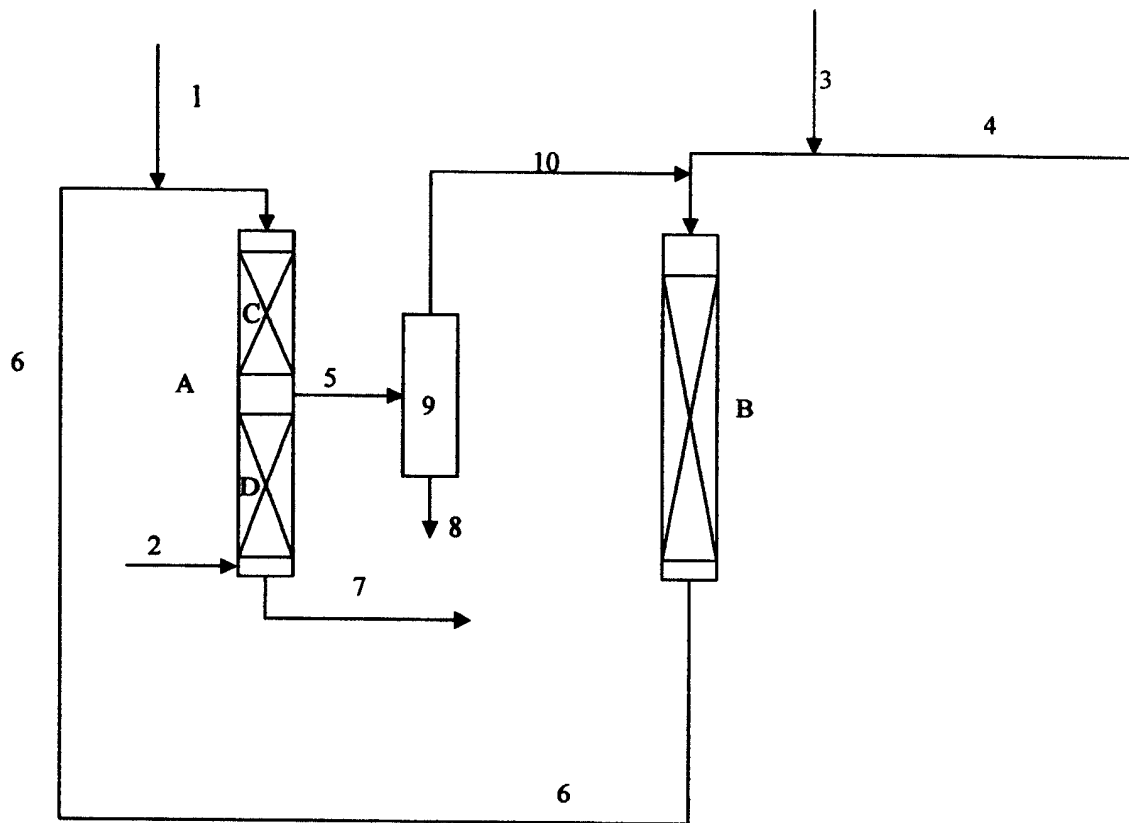


图 3