

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C10G 65/00 (2006.01)

C10G 65/02 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03807815.5

[45] 授权公告日 2009 年 7 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 100506952C

[22] 申请日 2003.4.7 [21] 申请号 03807815.5

[30] 优先权

[32] 2002.4.5 [33] EP [31] 02076335.5

[86] 国际申请 PCT/NL2003/000260 2003.4.7

[87] 国际公布 WO2003/087272 英 2003.10.23

[85] 进入国家阶段日期 2004.10.8

[73] 专利权人 英格哈得公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 马里厄斯·瓦尔坎浦 迟中明

许贝特斯·阿德里亚努斯·堆因达姆

[56] 参考文献

EP 0280476A 1988.8.31

CN 117430A 1998.1.28

CN 1051751A 1991.5.29

审查员 宋 岩

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 郭国清 樊卫民

权利要求书 3 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

烃类原料的加氢处理

[57] 摘要

本发明涉及含有硫和/或氮污染物的烃类原料的加氢处理方法，此方法包括在至少一种负载于第一酸性载体上的第一组 VIII 族金属催化剂存在下，烃类原料与氢气进行第一次接触反应，然后在至少一种负载于酸性较弱载体上的第二组 VIII 族金属催化剂存在下，烃类原料与氢气进行第二次接触反应。

1. 一种含有硫和/或氮污染物的烃类原料的加氢处理方法，此方法包括在至少一种负载于选自沸石和含有沸石的第一酸性载体上的第一组 VIII 族金属催化剂存在下，烃类原料与氢气进行第一次接触反应，然后在至少一种负载于选自氧化硅-氧化铝和其他非沸石的酸性较弱载体上的第二组 VIII 族金属催化剂存在下，烃类原料与氢气进行第二次接触反应，其中第一组和第二组催化剂的 VIII 族金属，彼此独立地选自 Pt 和/或 Pd，其中上游材料的酸性至少为 $25\mu\text{mol/g}$ ，下游材料的酸性小于 $10\mu\text{mol/g}$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述的加氢处理包括石油原料的加氢。

3. 根据权利要求 2 所述的方法，其中所述的加氢处理包括石油原料的加氢转化、加氢精制和氢化提纯。

4. 根据权利要求 2 所述的方法，其中所述的加氢处理包括石油原料的加氢裂化和加氢异构化。

5. 根据权利要求 2 所述的方法，其中所述的石油原料选自溶剂油和中间馏分油。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其中所述的至少一种第一组 VIII 族金属催化剂的载体选自沸石和含沸石的载体。

7. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述的至少一种第二组 VIII 族金属催化剂载体选自氧化铝-氧化硅和它的非沸石载体。

8. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述的强酸性载体的酸度，

至少为 $5\mu\text{mol/g}$ 。

9. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述的较弱酸性载体的酸度,最多为 $10\mu\text{mol/g}$,条件是酸度要低于至少一种第一催化剂载体的酸度。

10. 根据权利要求 1 所述的方法,其中基于第一和第二催化剂中金属与载体的结合量计算,第一和第二催化剂的 VIII 族金属的量彼此独立地为 $0.001\%\sim 2.5\text{wt}\%$ 。

11. 根据权利要求 1 所述的方法,其中至少一种第一催化剂的体积为第一和第二催化剂总体积的 $10\%\sim 50\%$ 。

12. 根据权利要求 1 所述的方法,其中第一催化剂的入口温度为 $100\sim 400^\circ\text{C}$ 。

13. 根据权利要求 1 所述的方法,其中氢气压力为 $0.5\sim 300$ 巴。

14. 根据权利要求 1 所述的方法,其中加入第二催化剂床层进料中的有机硫含量低于 500 ppm 。

15. 根据权利要求 14 所述的方法,其中加入第二催化剂床层进料中的有机硫含量低于 50 ppm 。

16. 根据权利要求 14 所述的方法,其中加入第二催化剂床层进料中的有机氮含量低于 100 ppm 。

17. 根据权利要求 16 所述的方法,其中加入第二催化剂床层进料中的有机氮含量低于 20 ppm 。

18. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述的第一和第二催化剂

床层在一个反应器中，或者在不同的反应器中。

19. 根据权利要求 1 所述的方法，其中来自所述至少一种第一催化剂尾部的流出物，在与所述负载于较弱酸性载体上的第二催化剂接触之前，流经汽提器。

烃类原料的加氢处理

本发明涉及烃类原料的加氢处理，特别针对炼油厂中液态石油馏分的加氢处理。

当前，石油工业需要越来越严重地依赖于从煤、焦油砂、油页岩和重质原油提炼出的高沸点原料。这些原料一般含有大量的非理想组分，特别是从环保的角度来看更是这样。这些非理想组分包括卤化物、金属和杂原子如硫、氮和氧。另外，燃料、润滑剂和化工产品的标准，对于这些非理想组分的要求越来越严格。因此，这些原料和产品需要更加苛刻的改质，以降低这些非理想组分的含量。当然更加严格的改质，大大增加了这些石油物料的加工费用。

加氢处理包括临氢转化、加氢裂化、加氢处理、加氢、加氢补充精制和临氢异构化，在石油物料改质，应对更加严格的质量需求方面，具有重要的作用。例如，对杂原子脱除率、芳烃饱和、沸点降低的要求正在不断提高。由于对交通用燃料和取暖燃料中杂原子，主要是大量的硫的脱除率要求提高，当前有许多工作由加氢处理方法完成。加氢处理是人们熟悉的技术，一般是在加氢处理条件下，用氢气处理石油物料。

为了适应对加氢处理方法效率更高的要求，在开发活性更高的催化剂和改进反应器设计方面，已经作了大量的工作。

VIII 族金属由于其优异的加氢活性，为人们所熟知。然而由于它们对污染物敏感，应用受到限制，特别在处理上面所述的重质原料时。影响 VIII 族金属催化剂的主要污染物为氮和硫。

近来，能够得到负载于如沸石或含沸石强酸性载体上的 VIII 族金属催化剂。这些贵金属催化剂在加氢处理条件下，可以耐受污染物浓度最高达 1000 ppm 或更高。这些催化剂的缺点是它们表现出裂化反应能力增加的趋势，造成产品收率的降低。

本发明的一个目的是提供上述的这种方法，对污染物如硫和氮，具有更高的耐受能力，进一步的目的是所提供的方法在产率和耐污染能力之间具有更好的平衡，特别是在寿命、活性和生产能力之间有好的平衡。

本发明是基于令人惊奇的事实，即共同使用至少两个催化剂床层，第一床层具有较好的耐有机硫和有机氮化合物的能力，第二床层在裂化反应方面具有好的效果，这些目的可以达到。在共同使用两个床层情况下发现，可以得到优化的结合，污染物含量高的原料可以加工，而且没有发生通常与强酸性载体有关的大量裂化反应。

因此，本发明是关于含有硫和/或氮污染物的烃类原料的加氢处理方法，此方法包括在至少一种第一组负载于酸性载体上的 VIII 族金属催化剂存在下，烃类原料与氢气进行第一次接触反应，然后在至少一种第二组负载于酸性较弱载体上的 VIII 族金属催化剂存在下，烃类原料与氢气进行第二次接触反应。

本发明中加氢处理的意思包括石油原料，如溶剂油和中间馏分油的临氢转化、加氢裂化、加氢处理、加氢、加氢补充精制和临氢异构化方法。

根据本发明，发现此方法特别适合于降低原料中的芳烃化合物含量，且具有很高的选择性。特别是发现在达到这效果的同时可能极大地避免，至少能够减少气态烃类的生成，例如在第一种催化剂床层烃类加氢裂化生成的气态烃类。进一步发现本发明与其它已知方法相

比，原料转化成产品后的沸点变化程度（一般是降低）相对很小。

在本发明中，要进行加氢处理的原料首先在一个或多个催化剂床层与氢气接触，这一个或多个催化剂床层中的催化剂是负载于强酸性载体（后面详述）的 VIII 族金属。如果应用几种负载于强酸性载体的催化剂床层，这些床层的载体酸性可以相同或不同。如果这些负载于强酸性载体的床层催化剂的酸性不同，那最好在第一床层放置酸性最强的，酸性随催化剂床层依次降低。本发明文中所用的 VIII 族金属包括 Pt、Pd、Ir、Rh、Ru 及组合使用（混合物），如最好为 Pt/Pd 混合物。第一种催化剂所用的强酸性载体最好从沸石和含沸石的载体中选择。适合的沸石样品为大孔分子筛，象沸石 Y、超稳 Y 沸石、 β 沸石、丝光沸石、MCM 型材料或晶胞尺寸小于 2 微米的分子筛。并且也可能应用含沸石的载体，如沸石和金属/准金属氧化物的组合物。VIII 族金属的量为催化剂和载体总量的 0.001%~2.5wt%。

从上述负载于酸性载体的催化剂床层的流出物，可以经过汽提后，作为原料进入一个或多个第二中催化剂床层，床层中装有 VIII 族金属催化剂，负载于较弱的酸性载体上。如果应用几个第二种催化剂床层（例如包括负载于较弱酸性载体上催化剂的床层），床层中的载体可以具有相同或不同的酸性。如果这些负载床层催化剂的强酸性载体的酸性不同，那最好在第一床层放置酸性最强的，酸性随催化剂床层依次降低。VIII 族金属选自上述的金属，然而第二种催化剂中的 VIII 族金属不一定与第一种催化剂中相同，第二种催化剂中 VIII 族金属的含量可以与第一种催化剂处于同样的范围，然而数量不必相同。第二种催化剂所用的载体酸性要弱于第一种催化剂的载体，适合的载体材料为氧化硅、氧化铝、氧化硅-氧化铝、氧化钛、氧化锆、弱酸性沸石以及它们的混合物。第一种催化剂（床层）与第二种催化剂（床层）的体积之比，根据原料性质和所需要的加氢处理类型和数量不同，可以在很大的范围变化，一般第一种催化剂的体积最好与第二种催化剂的体积相同，合适的体积比从 1：10 到 10：1，优选为从 1：3 到 3：1，

最优选为 1 : 1。

如前面所述，载体的酸性必须不同。通常酸性由 Brønsted 酸确定，根据首选的具体装置，上游的催化剂的 Brønsted 酸至少为 $5\mu\text{mol/g}$ ，实验部分将详细说明，下限为 $25\mu\text{mol/g}$ ，更优选为 $50\mu\text{mol/g}$ 。下游的载体酸性优选最多为 $10\mu\text{mol/g}$ ，更优选为低于 $4\mu\text{mol/g}$ （实验部分将叙述二者的确定方法）。

本发明在于，当此方法分为两种不同催化剂时，差别主要在于载体性质不同，在加氢处理过程中能够得到产品收率和催化剂的优化平衡。特别是本发明的方法，与只应用下游催化剂相比，对于原料中的污染物不敏感，因而催化剂的寿命提高，而产率不受损失。特别是焦炭产量降低。另外的好处是催化剂总用量较低，因而需要的贵金属较少。这些都具有经济效益。

可以推断在第一种催化剂上，大部分的有机硫和有机氮化合物一方面转化为小分子量的硫和氮化合物，另一方面转化为烃分子。随着与第一种催化剂接触时间相对于总的加氢处理时间的减少，裂化反应的量就会特别少。与全部应用强酸性催化剂的方法相比较，而少的裂化反应是本方法的一个好处。

加氢处理的方法条件可以根据原料性质和所需产品性质的不同来选择，方法条件就是加氢、临氢异构化、加氢裂化和/或加氢脱硫原料所应用的人们熟悉的条件。

加氢、临氢异构化、加氢裂化和/或加氢脱硫所用的氢气（分）压，根据原料类型来选择，优选为 0.5 到 300 bar，更优选为 0.9 到 250 bar。

根据本发明，通常合适的本方法的条件还包括温度 $50\sim 450^{\circ}\text{C}$ ，

液时空速 (LHSV) 为 $0.1\sim 25\text{h}^{-1}$ 。

根据原料类型和氢气分压，可在上述的范围内选择温度。特别需要注意的是加氢裂化需要的温度范围最高，例如可以达到 450°C ，而加氢脱硫高到 400°C 就足够了。

加氢和临氢异构化可以在高到 350°C 的温度下操作。

当选用较高的温度时，需要采取较高的压力来防止催化剂上过度积炭，这意味着此方法在催化重整条件下没有效果。

该工艺的设备主要取决于当地情况和方法的实际类型，它可以一个或多个反应器，对每一催化剂也可以在一个或多个反应器中使用一个或多个催化剂床层，也可以在一个反应器中包括两个催化剂床层，一种在另一种之上，或者用合适的装置将其彼此分开。

通常从第一种催化剂出来的流体直接与第二种催化剂接触，然而也可以在二者之间安装一个装置，例如一个汽提段来除去转化了的氮和硫污染物，这些污染物在第一种催化剂上已经转化为挥发性的组分。

本发明的方法所要处理的原料一般为石油基原料，如溶剂油、中间馏分油、柴油、轻循环油、润滑油、白油、GTL 装置的产品，所有这些原料在作为此方法的原料之前，最好经过加氢处理。这些原料的混合物也可以应用。

利用本发明的方法进行加氢、临氢异构化、加氢裂化和/或加氢脱硫 (hydride-sulfurized) 的典型原料中，根据硫相对于原料重量计算，通常硫污染物的含量为 0.1 到 500 ppm，优选为 0.1 到 300 ppm。这种原料的例子为苯、“白油”、汽油、中间馏分油如柴油和煤油、

溶剂油和胶质，以及其它原料。此方法特别是用来加氢处理原料中的芳香化合物，例如可能含有噻吩类硫污染物和/或含氮污染物的脱芳烃原料。

令人惊讶地发现，本发明的方法可以使芳香性原料中的烯烃选择性地加氢，特别是当催化剂中仅含有钨时，芳香性原料中的烯烃加氢效果非常好。

下面将通过一些实例来说明本专利，但这并非要限制本专利的范围。

实施例

催化剂的酸度

吡啶吸附实验在一个安装了 KBr 窗口的漫反射高温箱（光谱技术）中进行，此高温箱连接一气体系统，气体可以流过高温箱，并且高温箱可以抽空。

将样品碾碎成细粉末，放入到铝杯中，在高温箱中一直通入惰性气体，把样品加热到 450°C 并在 450°C 保持至少 1 小时，将其冷却至室温后，通入吡啶和惰性气体的混合气体约 1 分钟，然后停止通吡啶，而继续通入惰性气体，系统在此状态下保持至少 1 小时。最后，样品在一直通入惰性气体情况下加热到 180°C，在 180°C 下保持至少 1 小时，然后冷却至室温。根据在 450°C 脱除气体后和在 180°C 吡啶脱附后，红外光谱的不同，利用相应的吡啶(pyrimidinium)谱带和吡啶 Lewis 酸谱带，通过已知的消光系数，来确定吸附在 Brønsted 和 Lewis 酸中心的吡啶的量。

分散度

分散程度可以通过测量在 25°C、1bar 压力下，还原态的催化剂样品所吸附 CO 的量来确定，方法如下。已知量的催化剂样品放置在

反应器中，在 200℃下用氢气进行还原，冷却至 25℃后，反应器用氮气吹扫至少 30 分钟。然后氮气流用已知量的 CO 脉冲置换 6 次，在反应器出口用热导检测器测量 CO 的浓度。选择催化剂和 CO 的量，使得催化剂在第一次 CO 脉冲后就能够饱和吸附 CO，第二到第六次用来确保 CO 吸附饱和。

分散程度的上限相应于可以与一个贵金属（Pt、Ir、Ru、Rh 或 Pd）原子成键的 CO 分子（atom）数量的理论值，为了实用的目的，通常用数值 1 作为上限比较合适。