

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C10G 47/00

C01B 3/38

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00808875.6

[43] 公开日 2002 年 6 月 26 日

[11] 公开号 CN 1355837A

[22] 申请日 2000.5.9 [21] 申请号 00808875.6

[30] 优先权

[32] 1999.5.13 [33] EP [31] 99303736.5

[86] 国际申请 PCT/EP00/04396 2000.5.9

[87] 国际公布 WO00/69989 英 2000.11.23

[85] 进入国家阶段日期 2001.12.12

[71] 申请人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72] 发明人 J·W·格斯林克

M·J·格罗恩艾维尔德

A·K·诺瓦克

A·A·M·鲁沃斯

[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

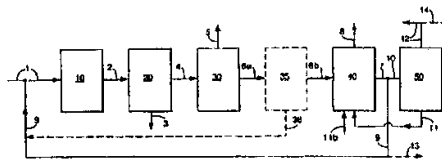
代理人 孙 爱

权利要求书 3 页 说明书 13 页 附图页数 1 页

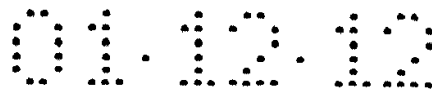
[54] 发明名称 生产氢气、加氢处理烃和电的加氢转化法

[57] 摘要

一种由包含至少一种沸点范围与要生产的加氢处理产品的沸点范围相同或更高的馏分的烃原料生产氢气、电和至少一种加氢处理产品的方法,包括在负载型催化剂存在下用氢气处理所述烃原料,所述氢气至少部分地由沸点范围与由其生产所述加氢处理产品的烃原料的所述馏分的沸点范围不同的加氢处理原料的馏分或由至少一部分所述加氢处理产品生产,回收加氢处理产品时使加氢处理产品与加氢处理原料分离,对部分或全部剩余的加氢处理原料和未回收的加氢处理产品进行处理以生产氢气,对未用于所述氢气处理的部分或全部氢气进行处理以生产电,或者对部分加氢处理原料和未回收的加氢处理产品进行处理以生产电和对剩余的至少一部分进行处理以生产氢气。



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



权利要求书

1. 一种由包含至少一种沸点范围与要生产的加氢处理产品的沸点范围相同或更高的馏分的烃原料生产氢气、电和至少一种加氢处理产品的方法，包括在负载型催化剂存在下用氢气处理所述烃原料，所述氢气至少部分地由沸点范围与由其生产所述加氢处理产品的烃原料的所述馏分的沸点范围不同的加氢处理原料的馏分或由至少一部分所述加氢处理产品生产，回收加氢处理产品时使加氢处理产品与加氢处理原料分离，对部分或全部剩余的加氢处理原料和未回收的加氢处理产品进行处理以生产氢气，对未用于所述氢气处理的部分或全部氢气进行处理以生产电，或者对部分加氢处理原料和未回收的加氢处理产品进行处理以生产电和对剩余的至少一部分进行处理以生产氢气。

2. 权利要求1的方法，其中所用原料是从初沸点为环境温度至终沸点为约650℃的那些。

3. 权利要求2的方法，其中所用原料的沸点范围使其90%沸点位于400℃和600℃之间的范围内。

4. 权利要求1-3之一项或多项的方法，其中所用原料的硫含量不多于5%（重），优选低于3%（重）。

5. 权利要求1-4之一项或多项的方法，其中使用包含5至40%（重）沸点范围与要生产的加氢处理产品的沸点范围相同或更高的物质的烃原料。

6. 权利要求5的方法，其中所述原料包含5至40%（重）沸点高于所述加氢处理产品的终沸点的物质。

7. 权利要求1-6之一项或多项的方法，其中从所述加氢处理原料中回收煤油和/或瓦斯油作为加氢处理产品。

8. 权利要求1-7之一项或多项的方法，其中来自所述氢气处理的未回收物质部分或全部经催化氧化过程产生氢气和（二）氧化碳。

9. 权利要求8的方法，其中所述催化氧化过程包括催化部分氧化过程和水煤气变换过程。

10. 权利要求 8 或 9 的方法，其中未用于所述加氢处理步骤的氢气至少部分地通过供入燃料电池用于生产电，所述燃料电池输出电和水（蒸汽）。

11. 权利要求 10 的方法，其中由过量的氢气产生超过所述工艺用电需要的电。

12. 权利要求 10 的方法，其中所述氢气生产装置中所需水蒸汽至少部分由所述燃料电池提供。

13. 权利要求 1-12 之一项或多项的方法，其中仅由所述烃原料和用于所述水煤气变换步骤的水作为原料生产煤油和/或瓦斯油、氢气、二氧化碳和电。

14. 权利要求 1-13 之一项或多项的方法，其中所述氢气处理所产生的硫化氢通过传统装置转化成元素硫。

15. 权利要求 1-14 之一项或多项的方法，其中使用单程能使至少 50%（重）、优选至少 65%（重）的沸点范围与所述加氢处理产品的沸点范围相同或更高的物质转化的催化剂体系。

16. 权利要求 15 的方法，其中所述氢气处理中使用包含 β -沸石作为活性组分的催化剂。

17. 权利要求 16 的方法，其中所述 β -沸石基催化剂单程能使至少 90%（重）的被处理馏分转化获得所述加氢处理产品。

18. 权利要求 15-17 之一项或多项的方法，其中所述氢气处理在 100 和 550℃ 之间、优选 250 和 450℃ 之间的温度下进行。

19. 权利要求 15-18 之一项或多项的方法，其中所述氢气处理在最高达 400 大气压、优选 10 和 200 大气压之间的压力下进行。

20. 权利要求 10-19 之一项或多项的方法，其中所述燃料电池步骤以这样的方式操作以输出过量的电。

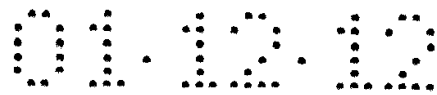
21. 权利要求 9-20 之一项或多项的方法，其中所述催化部分氧化步骤和所述燃料电池步骤以这样的方式操作以产生该工艺内部需要的氢气和电。

22. 权利要求 9-21 之一项或多项的方法，其中所述催化部分氧化

步骤产生的氢气至少部分是由所述烃原料中存在的最多含 4 个碳原子的烃生产或在所述加氢处理步骤期间产生的。

23. 权利要求 22 的方法，其中用于所述催化部分氧化步骤的原料由有 4 或更少碳原子的烃组成。

24. 权利要求 1-23 之一项或多项的方法，其中所述氢气生产步骤之前从加氢处理原料中不回收的加氢处理产品中分离出氢气。



说明书

生产氢气、加氢处理烃和电的加氢转化法

本发明涉及用于生产氢气、电和至少一种加氢处理产品的烃加工。

传统精炼的目的是使烃原料转化成一或多种有用产品。根据原料的可用性和所要产品预定 (slate), 已开发了许多烃转化法。一些方法是非催化法如减粘和热裂化, 催化法的例子是流化床催化裂化 (FCC)、加氢裂化和重整等。FCC 和重整虽然构造不同, 但有两个共同点: 它们都是在催化剂存在下进行, 目的是要生产组成不同于所用原料的烃类材料。

重点是要生产一或多种有价值的烃产品。例如, FCC 和重整是要生产大量汽油作为主要产品的方法 (FCC 操作通常还产生一些低级烯烃, 重整操作还产生一些氢气), 而加氢裂化是要生产石脑油或柴油 (取决于操作条件)。

鉴于烃特别是液态烃作为运输燃料的价值, 显然使单一烃产品 (无论是汽油还是柴油) 的生产最大或在要生产两或多种有价值产品的情况下使产品预定最优化在设计炼油石中很重要, 无论它们是地面炼油石、现有设备改装或添加至现有设备中。因此, 通常使副产品 (如低级烯烃或氢气) 的生产最小, 或者在此产品有特殊需求时, 也总是在不牺牲太多主产品的情况下予以考虑。

当然, 已知低级烯烃和氢气等产品可由特定的烃源生产。但这些方法中, 目的是使此类产品的生产最大, 因而不或实际上不同时产生其它烃产品。

例如, 一种公知的氢气生产方法是通过甲烷的气化或通过水的电解。这些过程不产生有价值的液态烃。低级烯烃如丙烯和丁烯适合通过相应链烷烃 (丙烷和丁烷) 的 (催化) 脱氢生产。这些过程也不产生有价值的液态烃。

许多工业场所有以互补方式操作的设施。例如, 通过专用气化法生

产氢化过程所需氢气，通过 FCC 装置生产烯烃，它们是例如在相同或相邻场所进行的聚合过程的原料，FCC 装置还产生汽油作为主要产品。

关于电的生产，公知可由各种有机原料（从煤和天然气至油或残余材料）生产电（作为主要产品，许多情况下作为唯一产品）。显然，此过程中也不产生液态烃。

EP-A-435736 中提出由燃料电池生产电，供入使低沸点石油燃料在不超过 $10\text{kg}/\text{cm}^2$ 的压力下在非负载型沸石催化剂存在下经裂化/脱硫处理由升级重整炉燃料生产的氢气。在 EP-435736 中所述条件下，甚至在低至 $5\text{kg}/\text{cm}^2$ 的压力下操作时也形成大量不想要的芳族化合物。

然而，需要能以联合过程生产氢气、电和一或多种（液态）烃产品。特别需要操作者能灵活改变获得这三种关键产品（氢气、电和（液态）烃产品）的相对量的方法。在不能实用和/或互补生产的区域，生产这三种关键产品的联合过程可能是唯一选择。还关注这种联合过程是否能大规模和小规模实行或作为现有设备的附加配套。

现已发现可使生产氢气、电以及至少一种加氢处理烃产品的不同目标相结合。还发现可根据当地需求灵活地改变产品预定（对这三种关键产品），使之应用范围极广。

因此，本发明涉及一种由包含至少一种沸点范围与要生产的加氢处理产品的沸点范围相同或更高的馏分的烃原料生产氢气、电和至少一种加氢处理产品的方法，包括在负载型催化剂存在下用氢气处理所述烃原料，所述氢气至少部分地由沸点范围与由其生产所述加氢处理产品的烃原料的所述馏分的沸点范围不同的加氢处理原料的馏分或由至少一部分所述加氢处理产品生产，回收加氢处理产品时使加氢处理产品与加氢处理原料分离，对部分或全部剩余的加氢处理原料和未回收的加氢处理产品进行处理以生产氢气，对未用于所述氢气处理的部分或全部氢气进行处理以生产电，或者对部分加氢处理原料和未回收的加氢处理产品进行处理以生产电和对剩余的至少一部分进行处理以生产氢气。

根据在其中进行本发明方法的基础结构的具体要求，操作者可选择

生产这三种关键产品（氢气、电和加氢处理产品）的产品预定或使该方法生产两种产品、甚至一种产品。

在氢气和电为所要产品的情况下，不需生产加氢处理产品，全部烃原料（用氢气处理后剩余的和所述加氢处理产品）都作为后面生产氢气和电的原料。

本发明方法的优选特征在于至少生产就用于所述氢气处理的氢气和从实用观点出发运行所述过程所需电而言满足该方法的内需所需量的氢气和电。当然，可由外源供入该方法所需的部分氢气和/或部分电，条件是它们可用。

在保证这些内在需求的情况下，仍可选择使作为主产品的氢气和电的生产最优化。在要求氢气作为主产品的情况下，将仅生产运行这些设备所需电量，在重点是生产电为主要产品的情况下，将仅生产满足内需所需量的氢气（用于氢气处理的氢气），剩余的氢气将作为生产电的原料。

适用于本发明方法的烃原料是从初沸点为环境温度至终沸点为约 650°C （在标准温度和压力条件（ 20°C 和1大气压）下测量）范围内的那些。显然可用于本发明方法的原料不必有如上公开的总范围的沸程图。利于使用90%沸点（即在蒸馏过程中已蒸出90%原料的温度）位于 400 和 600°C 之间范围内的原料。优选90%沸点在 450 和 600°C 之间范围内的原料。使用90%沸点在 475 至 550°C 范围内的原料可获得好结果。

可适用的原料的例子是石脑油、煤油和各种类型的瓦斯油如常压瓦斯油和真空瓦斯油。也可使用循环油。不仅可使用来自矿物源的原料，也可使用来自合成源的原料。从低硫和/或氮的观点出发，优选合成或半合成原料，因为这种原料形成部分升级产品时对脱硫和/或脱氮工艺的需要减小。通过所谓费-托法由合成气生产的烃非常适用于本发明方法，因为该原料不需脱硫和/或脱氮设施。

用于本发明方法的烃原料也可包含沸点低于环境温度的物质。此类物质可存在于所用原料中或者可加入所述原料中。可提及存在低级烃

或烃馏分如液化石油气。

利于使用包含 5 至 40% (重) 沸点范围与从所述加氢处理原料中回收的加氢处理产品 (可至少部分地用作生产氢气的原料以满足本发明方法的内在需求或作为最终的加氢处理产品) 的沸点范围相同或更高的物质。优选所述原料包含 5 至 40% (重) 沸点范围高于从加氢处理原料中回收的加氢处理产品的最大沸点的物质。

也可处理含有含硫物质的原料。通常, 硫含量不超过 5% (重), 优选不超过 3% (重)。优选含硫量更低或根本不含硫的原料。

至少在启动本发明方法的过程中必须引入外来氢气对于本领域技术人员来说是显而易见的。例如, 可使用储存容器中的备用氢气。本发明方法的加氢处理步骤中消耗的部分或全部氢气将在构成该序列一部分的氢气生产装置中产生。

按本发明方法在负载型催化剂存在下用氢气处理本质上是改变原料组成的一种处理即加氢转化过程。所述加氢处理的苛刻度与要得到的加氢处理产品及待处理原料有关。

本发明方法的加氢处理过程适合在 100 和 550℃ 之间、优选 250 和 450℃ 之间范围内的温度下进行。可使用高达 400 大气压的压力, 优选在 10 和 200 大气压之间范围内的压力。

在本发明方法的目的是生产煤油和/或柴油作为将至少部分地回收而不用用于其它任务 (即主要由剩余的加氢处理原料生产氢气和电) 的加氢处理产品的情况下, 所述氢气处理本质上是以加氢裂化操作方式转化所述原料的较重部分的加氢裂化操作。

同时, 本发明方法中还必须产生用于所述氢气处理的至少一部分氢气。因而, 优选使用不仅能转化部分原料输出所述加氢处理产品而且能使所述原料的其它部分转化以致剩余的加氢处理原料是用于氢气生产的良好来源的催化剂。换言之, 优选除所述加氢处理产品之外还产生大量低沸点物质的催化剂。

可用于本发明方法中所述氢气处理中的负载型催化剂的例子是从传统观点 (其中尽可能仅使输出所要裂化产物的那部分原料裂化而尽

可能多地保持初始原料，或者至少达到保留液态物质而使产生的气态物质最少的程度）出发具有使烃类物质过度裂化倾向的沸石类催化剂。本发明方法中，利于使用除所要产品之外还能产生相当量的低沸点物质的加氢裂化催化剂，从传统加氢裂化的观点出发，这是不优选的。这种催化剂的例子是基于 β -沸石、超稳定的Y-沸石、ZSM-5、毛沸石和菱沸石的。可使用的具体沸石材料和有加氢裂化能力的具体金属对于本领域技术人员来说是显而易见的，优选对相对较轻产品的产率较高的催化剂，因为该产品可降低生产氢气的工艺部分的苛刻度。适合催化剂的例子包括含有一或多种第VI族和/或一或多种第VIII族金属的 β -沸石。第VI族金属的例子包括Mo和W。第VIII族金属的例子包括Ni、Co、Pt和Pd。适用的催化剂包含在2和40%（重）之间的第VI族金属和/或在0.1和10%（重）之间的第VIII族金属。

适合载体材料的例子是氧化铝、氧化硅、氧化硅-氧化铝、氧化镁和氧化锆及这些材料中两或多种的混合物。氧化铝是优选的载体材料，可选地与氧化硅-氧化铝组合。

也可使用两或多种催化剂的组合。催化剂组合的例子包括所谓层叠床催化剂，包括使用填充（不同）催化剂材料的不同床。催化剂床的具体组合的选择取决于所设想的操作方式，为本领域技术人员已知。

可获得50%（重）或更多的单程烃原料转化率。本发明方法中优选使至少65%（重）的原料、最优选90%（重）的原料转化。

所述初始原料的组成和所要产品预定（氢气、电和加氢处理产品-也可部分或全部用于生产氢气和电）还可以这样的方式相关联，以致所述氢气处理不必使所述加氢处理产品的沸点范围降低。换言之，所述原料中可能存在已经具有所设想的加氢处理产品的产品性能的馏分。这意味着所述氢气处理的重点在于剩余加氢处理原料（回收适合的加氢处理产品之后剩余的）的组成。该处理本质上是要使原料中存在的烯属和/或芳族物质饱和，可选地除去含杂原子的物质，可能伴随着少量的加氢裂化。

适合在此条件下使用的催化剂包括常用的加氢处理催化剂。该催化

剂的例子包括含有一或多种第 VI 族和/或第 VIII 族金属的氧化铝、氧化硅或氧化硅-氧化铝基加氢处理催化剂。第 VI 族金属的例子包括 Mo 和 W。第 VIII 族金属的例子包括 Ni 和 Co。适用的催化剂体系包括负载于氧化铝或非晶形氧化硅-氧化铝上的 Co 和 Mo 或 Ni 和 Mo。

在炼制者仅选择氢气和/或电作为终产品的情况下，所有加氢处理产品以及加氢处理原料都作为进料用于生产氢气和电。所产生的氢气至少一些用于本发明方法以满足所述氢气处理所需工艺条件的至少一部分，其余可至少部分用于产生该过程所需电的至少一部分，其余将作为终产品或根据当地基础结构至少部分地转化成电。

本发明方法的一个重要实施方案是：其中加氢处理煤油是要从该过程中回收的加氢处理产品，生产满足该过程内部需要量的氢气，产生的电不仅用于运行该过程，而且可用于输出到当地高压输电网。

在加氢处理产品没有直接出口的情况下，可使剩余的加氢处理原料（可选地与部分、甚至全部加氢处理产品混合）经处理以生产氢气，所述氢气至少部分用于满足本发明工艺的氢气需要，或者可使其一部分经处理产生电而剩余部分经处理产生氢气。

供给所述氢气生产设备的原料中已经存在一些氢气时，可将其分离而作为满足该过程所需氢气量的一部分。便于使剩余的加氢处理原料经膜分离，使氢气通过而留下较重的分子。本领域技术人员知道可使用的膜及如何操作该膜。

本领域已知许多方法能由烃原料生产氢气。本领域技术人员知道这些方法及如何操作。一种方便的方法是催化（部分）氧化。其它适用的方法是甲烷蒸汽转化和低级链烷烃如丙烷或丁烷的催化脱氢。

一种优选的氢气生产系统是催化部分氧化与水煤气变换反应组合，后一反应本质上是使在水（在所述工艺条件下为水蒸汽）使所述催化部分氧化反应中与氢气一起产生的一氧化碳转化成氢气和二氧化碳。所述联合催化部分氧化/水煤气变换反应的净结果是使烃转化成氢气和二氧化碳。

通常，所述联合催化部分氧化/水煤气变换过程可以至少 50% 的效

率（基于生产的氢气计算）操作，优选基于产生的氢气（不考虑所述加氢处理原料中存在的氢气）效率为至少 65%。

适用于本发明催化部分氧化过程的催化剂包括负载于载体上的一或多种元素周期表第 VIII 族金属。适用金属的例子包括铈、铈和钕以及一或多种这些金属的组合。尤其可使用高曲率的载体。适合的工艺条件包括：氧：碳之摩尔比在 0.30 和 0.80 之间、优选在 0.45 和 0.75 之间、最优选在 0.45 和 0.65 之间的范围内；温度在 800 和 1200℃ 之间、特别是在 900 和 1100℃ 之间，风速在 100 000 和 10 000 000 l/kg/hr 之间、优选在 250 000 和 2 000 000 l/kg/hr 之间的范围内。

本发明方法的优点在于：生产氢气作为主要产品时，同时产生适量的二氧化碳可用于工业操作如提高油的回收率或在适合的基础结构（如城镇和/或温室农业）可利用的情况下用于加热用途。

本发明方法还可用于生产电。由已经产生的氢气生产电时这可作为本发明方法的最后一步实现，但也可由部分加氢处理原料和未回收的加氢处理产品生产而剩余的至少部分经处理生产氢气。优选在正常操作期间，产生至少足以满足操作需要的电。显然启动本发明工艺的过程中需要外来电。

可通过本领域技术人员已知的许多方法生产电。本领域技术人员也知道如何操作这些方法使氢气转化成电。燃料电池是可用于使氢气转化成电的方法之一例。操作燃料电池时，也将产生水（蒸汽），可方便地用于形成操作按本发明方法与催化部分氧化过程联合产生氢气的水煤气变换反应所需水蒸汽的至少一部分。

所述燃料电池优选以这样的方式操作以至少产生满足本发明方法的内部需求所需电量。在不需生产多于满足本发明方法的（部分或全部）内部需求所需氢气的情况下，焦点集中在使作为可直接出售的运输燃料的加氢处理产品的生产最优化（因而产生最小量的内部使用所需氢气和电），或考虑到加氢处理产品的市场需求使电的生产最优化。极端情况是使所有加氢处理产品以及所有剩余的加氢处理原料都转化成氢气，然后使氢气转化成电，而使电成为所述联合法的唯一输出产

品（已满足如上所述氢气和电的内部需求之后）。

① 用于本发明方法的燃料电池的效率应为至少 30%（按氢气原料计算）。优选工艺条件使进入氢气的转化率达到至少 40%、最优选 50%。

由于最多含 5%（重）硫的原料可用于本发明方法，所以所述氢气处理可能产生硫化氢。显然在此情况下将需要另一工艺步骤从所述加氢处理原料中脱除硫化氢而使之转化成硫。分离所述加氢处理产品之前卸压时，硫化氢将优先脱除，可送入另一处理装置如 SCOT-装置中，或者如果硫化氢浓度足够高，则可直接供入 CLAUS-装置。本领域技术人员知道这些处理装置和如何操作。

可通过图 1 示意说明本发明方法的各种实施方案。

图 1 示出一实施方案，其中以这样的方式处理含硫原料以输出作为可出售产品回收的至少一种加氢处理产品以及用于本发明方法的氢气和电。

原料通过管线 1 进入加氢处理装置 10，其中在负载型催化剂存在下用通过管线 9 加入的氢气处理所述原料。来自加氢处理装置 10 的加氢处理原料通过管线 2 送至分离装置 20，得到经管线 3 回收的加氢处理产品和经管线 4 送入脱硫化氢装置 30 的含硫化氢的加氢处理物流。从装置 30 中获得含硫化氢的物流和贫硫化氢的加氢处理物流，含硫化氢的物流经管线 5 送至硫回收装置（未示出）以产生硫，贫硫化氢的加氢处理物流经管线 6a 送入氢气分离装置 35（或者在所述工艺的该部分不分离氢气的情况下直接经管线 6（6a+6b）送入氢气生产装置 40），从中分离出的氢气经管线 36 返回管线 1 作为加氢处理装置 10 中所需氢气的一部分，剩余的贫硫化氢（和可选地贫氢气）的加氢处理原料经管线 6b 送入氢气生产装置 40。在该装置包含催化部分氧化段和水煤气变换段的情况下，将水（或水蒸汽）经管线 11 送入水煤气变换段。需要时，可经管线 11b 向所述水煤气变换段送入附加的水（或水蒸汽）。经管线 8 得到二氧化碳，产生的氢气经管线 7 和 9（可选地与经管线 36 的氢气一起）送回加氢处理装置 10，而生产实际应用所需部分或所有电所需量的氢气经管线 10 送入发电装置 50（适合为

燃料电池)。装置 50 中产生的电经管线 12 送回到该工艺序列的适当位置(未示出),发电装置 50 中产生的水可经管线 11 送回氢气生产装置 40。

图 1 中还给出另外两个实施方案。在要求生产过量氢气(即多于以适当方式操作加氢处理装置 10 所需要的氢气)的情况下,以这样的方式改变所得加氢处理产品与贫硫化氢的加氢处理原料之间的比例以致在氢气生产装置 40 中产生附加量的氢气,经管线 13 回收。同样,在要求生产过量的电(即多于满足设计工艺的操作需求所需要的电)的情况下,改变生产的氢气量(因而改变加氢处理产品的生产)以适合生产过量的电,经管线 14 回收。

图 1 中可说明另一实施方案,其中以这样的方式处理含硫原料以致所有加氢处理原料(包括图 1 所示实施方案中作为加氢处理产品回收的馏分)均用于生产过量的氢气和过量的电,即除硫和二氧化碳之外,只有氢气和电是终产品。该实施方案中,经管线 3 回收的加氢处理产品与经管线 4 的加氢处理原料一起送入脱硫化氢装置 30,其它步骤如图 1 中所示。

另一实施方案是使用不含硫的原料(即合成或半合成原料或已经过加氢脱硫处理的原料)。该实施方案中,不再需要分出含硫化氢的加氢处理原料(或将全部加氢处理原料送入(可选的)氢气分离装置),这意味着图 1 所示工艺在不使用脱硫化氢装置 30 的情况下操作。

实施例

可通过以下实施例说明本发明方法。

实施例 1

使 IBP 为 121℃、90%沸点为 533℃且含有 0.02wt%硫的烃原料在加氢处理装置 10 中在单程使 90wt%原料转化成低沸物的条件下通过(以 10 吨/天的量,与 1.5 吨/天的氢气一起)氧化铝负载的 β -沸石型催化剂。作为产品可得到基于进入的烃原料计算 85wt%的加氢处理产品(包含石脑油、煤油和瓦斯油),剩余的加氢处理原料可送入脱硫化氢装置。分离出所述加氢处理原料中存在的氢气(并使之返回所述原料作

为加氢处理装置中所需氢气的一部分)离开所述脱硫化氢装置之后,基于烃原料计算 15wt%可送入氢气生产装置 40(包含催化氧化装置及水煤气变换反应器),可向该装置中加入 2.1 吨/天的水蒸汽。在此条件下可产生 325 千克/天的氢气(并生成 5.1 吨/天的二氧化碳)。所述氢气生产装置中产生的氢气中,125 千克/天用作发电装置 50(适合为燃料电池)的原料,所述发电装置具有使该氢气以约 40%的效率转化成 70kW 电的能力,产生的电可送至该工艺序列的适当位置,而与所述加氢处理步骤的氢气消耗平衡的 200 千克/天氢气直接送入加氢处理装置(与从氢气分离装置回收的氢气一起)。该工艺中可副产 5.1 吨/天的二氧化碳和 900 千克/天水蒸汽(可用于所述氢气生产装置)。

实施例 2

使如实施例 1 中所定义的烃原料在加氢处理装置 10(耗氢量为 200 千克/天氢气)中在单程使 90%原料转化成低沸物的条件下经实施例 1 中所述处理。在这些条件下可产生 45wt%煤油和瓦斯油作为加氢处理产品。脱除硫化氢并分离出氢气之后,基于初始进料计算 55wt%的含石脑油和低沸物的物流送入氢气生产装置,还向该装置送入 7 吨/天的水蒸汽。正常条件下可产生 1.1 吨/天的氢气,其中 125 千克/天送入发电装置产生 70kW 电,而 775 千克/天的氢气可用于输出,剩余的氢气可用于满足加氢处理装置 10 中的部分需求。该工艺中可副产 17 吨/天的二氧化碳和 900 千克/天的水蒸汽(可用于所述氢气生产装置)。

实施例 3

在实施例 1 所述负载型催化剂存在下用氢气处理实施例 1 中所定义的烃原料,设计生产电用于输出。在耗氢量为 300 千克/天、单程转化率为 90%的情况下,可产生 15wt%(基于初始原料计算)的煤油和瓦斯油。脱除硫化氢并分离出循环氢气之后,基于初始进料计算 85wt%的含石脑油和低沸物的物流送入氢气生产装置,还向该装置送入 11 吨/天的水蒸汽。正常条件下可产生 27 吨/天的二氧化碳及 1.75 吨/天的氢气。可操作发电装置输出 820kW 电,其中 70kW 可用于满足所述工艺序列的应用,750kW 可提供给当地高压输电网。该实施方案中副

产 10.3 吨/天的水。

实施例 4

在实施例 1 所述负载型催化剂存在下用氢气处理实施例 1 中所定义的烃原料，设计生产作为主要产品的氢气（过量）和满足工艺应用的电，而不产生加氢处理终产品。在耗氢量为 400 千克/天、单程转化率为 90% 的情况下，产生加氢处理产品，脱除硫化氢并分离出循环氢气之后全部送入氢气生产装置，还需供入 13 吨/天的水蒸汽。该装置可产生 2.05 吨/天的氢气，其中 1.5 吨/天可用于输出，而 125 千克/天必须送入发电装置以生产需要量的电，其余可送入加氢处理装置供该装置消耗。该工艺中可副产 32 吨/天的二氧化碳和 900 千克/天的水蒸汽（可送入氢气生产装置）。

实施例 5

在实施例 1 所述负载型催化剂存在下用氢气处理实施例 1 中所定义的烃原料，设计生产作为主要产品的过量的电以及满足工艺需要的氢气而不生产单独的加氢处理产品。在耗氢量为 400 千克/天、用 β -沸石型催化剂获得 90% 的单程转化率的情况下，产生加氢处理原料，脱除硫化氢并分离出循环氢气之后，全部送入氢气生产装置，还需供入 13.5 吨/天的水蒸汽。该装置可产生 2.1 吨/天的氢气，其中满足该工艺内需量的氢气送入所述加氢处理装置（计入生产氢气之前在分离操作中已释放的氢气量）。其余（所生产氢气的大部分）可送入燃料电池，能产生 920kW 电。该实施方案中可副产 32 吨/天的二氧化碳和 12 吨/天的水。

实施例 6

在实施例 1 所述负载型催化剂存在下用氢气处理实施例 1 中所定义的烃原料，设计生产本发明这三种主要产品（加氢处理产品、氢气和电）。以实施例 2 中所述方式，可产生 45wt% 煤油和瓦斯油作为加氢处理产品。基于初始进料计算 55wt% 的含石脑油和低沸物的物流送入氢气生产装置，还向该装置送入 7.1 吨/天的水蒸汽。正常条件下可产生 1.1 吨/天的氢气，其中产生所述应用所需电需要 125 千克/天，125

千克/天的氢气可用于输出，所述氢气生产装置中产生的剩余氢气（已考虑所述加氢处理装置的氢气需求、及所述氢气生产之前分离操作中已释放的氢气）可送入发电装置产生 425kW/天的电。该工艺中可副产 17 吨/天的二氧化碳和 5.6 吨/天的水蒸汽（用于所述氢气生产装置）。

实施例 7

在实施例 1 所述负载型催化剂存在下用氢气处理实施例 1 中所定义的烃原料，设计生产加氢处理产品和过量的电和自用氢气。在耗氢量为 150 千克/天、用 β -沸石型催化剂获得 65%的单程转化率的情况下，产生 72wt%煤油和瓦斯油作为加氢处理产品。基于初始进料计算 28wt%的含石脑油和低沸物的物流送入氢气生产装置，还需供入 3.6 吨/天的水蒸汽。正常条件下产生 550 千克/天的氢气，其中满足该工艺内需量的氢气送入所述加氢处理装置，产生应用所需电需要 125 千克/天的氢气，其余可在发电装置中转化成电（150kW）。该工艺中可副产 8.9 吨/天的二氧化碳和 2.9 吨/天的水蒸汽（可送入氢气生产装置）。

实施例 8

在实施例 1 所述负载型催化剂存在下用氢气处理实施例 1 中所定义的烃原料，设计生产加氢处理产品、氢气和电（超过满足应用所需量），其中氢气和电均由加氢处理原料生产。在耗氢量为 300 千克/天、用 β -沸石型催化剂获得 90%的单程转化率的情况下，可产生 15wt%煤油和瓦斯油作为加氢处理产品。基于初始进料计算 85wt%的含石脑油和低沸物的物流可用于生产氢气和电（由该原料出发）。适合将 17wt%的该原料送入氢气生产装置，并送入 2 吨/天的水蒸汽。正常条件下，可产生 300 千克/天的氢气以满足该工艺的内需，并可副产 4.5 吨/天的二氧化碳。所述石脑油和低沸物总量的 83wt%送入发电装置产生 1 820kW 电，其中典型地 70kW 用于满足工艺需要，1 750kW 可用于输出。该工艺中还副产 22.5 吨/天的二氧化碳。

实施例 9

在实施例 1 所述负载型催化剂存在下用氢气处理实施例 1 中所定义的烃原料，设计生产氢气和电作为产品，这些产品均由加氢处理原料

生产（即该实施方案中不回收加氢处理产品）。在耗氢量为 400 千克/天、用 β -沸石型催化剂获得 90%的单程转化率的情况下，所得加氢处理原料脱除硫化氢并分离出氢气后可用于生产氢气和电。适合将 24wt%的该原料送入氢气生产装置，并送入 2.55 吨/天的水蒸汽。正常条件下，可产生 400 千克/天的氢气以满足该工艺的内需，并可副产 6 吨/天的二氧化碳。76wt%的加氢处理原料送入发电装置产生 2 120kW 电，其中典型地 70kW 用于满足工艺需要，2 050kW 可用于输出。该工艺中还副产 26 吨/天的二氧化碳。

说明书附图

