

(12) 发明专利申请公开说明书

(11) CN 87 1 06905 A

[43] 公开日 1988 年 6 月 22 日

[21] 申请号 87 1 06905

[22] 申请日 87.10.14

[30] 优先权

[32] 86.10.17 [33] GB [31] 8624952

[71] 申请人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72] 发明人 彼特鲁斯·马斯亚斯·马里·布拉霍夫

罗伯特·亨德里克·万·当根

埃杜亚德·菲利普·基费

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部

代理人 陶永良 罗英铭

[54] 发明名称 将含重质烃的物流转变成含低沸程烃
类物流的方法

[57] 摘要

转化重质烃物流的方法, a) 在温度 325~600℃、压力 1~30 兆帕和时空速 0.05~5 千克/升/时下, 在氢气存在下, 使烃物流通过装有转化催化剂的第一转化反应器, 产生初次转化物流; b) 把初次转化物流转到第一气-液分离器, 分出气流和液流; c) 把气流转转到第二转化反应器; 和 d) 在温度 325~600℃、压力 1~30 兆帕和时空速 0.1~10 千克/升/时下, 在氢气存在下, 使气流通过装有转化催化剂的第二转化反应器, 以产生低沸程的再次转化物流。

1. 将含高沸程重质烃的物流转变成含低沸程烃的物流的方法，该方法包括以下诸步骤：

a) 在温度 $325 \sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、压力 $1 \sim 30$ 兆帕和时空速 $0.05 \sim 5$ 千克/升/时下，在氢气存在下，使含高沸程重质烃的物流通过装有转化催化剂的第一转化段，以产生初次转化物流；

b) 把初次转化物流转到第一分离段，并从第一分离段分出气流和液流；

c) 把至少一部分气流转转到第二转化段；和

d) 在温度 $325 \sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、压力 $1 \sim 30$ 兆帕和时空速 $0.1 \sim 10.0$ 千克/升/时下，在氢气存在下，使该气流通过装有转化催化剂的第二转化段，以产生低沸程的再次转化物流。

2. 根据权利要求1所述的方法，其中将部分步骤b)所得的液流在含高沸程重质烃的物流通过步骤a)的第一转化段之前加入到该物流中。

3. 根据权利要求2所述的方法，其中将步骤b)所得的液流在含高沸程重质烃的物流通过步骤a)的第一转化段之前加入到该物流中。

4. 根据权利要求1所述的方法，其中还包括：把步骤b)所得的液流转到第二分离段；从第二分离段分出气流和液流；并将此气流加入到尚未进入第二转化段[步骤d)]的由步骤b)所得的气流中。

5. 根据权利要求4所述的方法，其中将部分从第二分离段排出的液流加入到尚未进入步骤a)的第一转化段的含高沸程重质烃流中。

6. 根据权利要求1所述的方法，其中还包括：在温度 $325 \sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、压力 $1 \sim 30$ 兆帕和时空速 $0.05 \sim 10$ 千克/升/时下，在氢气存在下，使步骤b)所得的液流通过装有转化催化剂的第三转化段，以产生二次转化物流。

7.根据权利要求6 所述的方法，其中还包括把一部分二次转化物流转到第一分离段。

8.根据权利要求6 所述的方法，其中还包括把二次转化物流转到第三分离段；从第三分离段分出气流和液流；并把气流加入到在步骤b)所得、尚未进入步骤d)第二转化段的气流中。

9.根据权利要求8 所述的方法，其中还包括，把从第三分离段排出的部分液流，加入到尚未进入步骤a)第一转化段的高沸程重质烃流中。

10.使含高沸程重质烃的物流转化成低沸程烃物流的方法，基本上如参考附图所描述。

将含重质烃的物流转变成含
低沸程烃类物流的方法

本发明涉及将含高沸程重质烃类的物流转变成含低沸程烃类的物流的方法。

本发明的目的在于提供一种在第一段主要转化液流和在第二段主要转化气流的方法。

为了达到上述目的，本发明的使含高沸程重质烃类的物流转变成含低沸程烃类的物流的方法包括下列诸步骤：

a)使含高沸程重质烃类的物流，在温度 $325 \sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、压力 $1 \sim 30$ 兆帕和时空速 $0.05 \sim 5$ 千克/升/时下，并在有氢气的情况下，通过装有转化催化剂的第一转化段，以产生初次转化物流；

b)把初次转化物流转到第一分离段，并从第一分离段分出气流和液流；

c)至少把一部分气流转转到第二转化段；和

d)在温度 $325 \sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、压力 $1 \sim 30$ 兆帕和时空速 $0.1 \sim 10.0$ 千克/升/时下，并在有氢气的情况下，使该气流通过装有转化催化剂的第二转化段，以产生低沸程的再次转化物流。

本发明方法的一个优点是，在第一转化段和第二转化段之间不用进行分馏。另一优点是保持气流在高压和高温下。

众所周知，热解汽油（沸点范围 $180 \sim 205\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的烃物流）的加氢处理方法包括：在温度 $80 \sim 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和压力约 6 兆帕下，在第一反应器处理该物流；把从第一反应器出来的流出物分成为气流和液流，并把部分液流返回到第一反应器；把气流和剩下的液流合在一起，在温度 $230 \sim 280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和压

力4.5 ~6.5 兆帕下，在第二反应器进行处理，把从第二反应器出来的流出物分成为气流和液体产品物流；气流返回到第二反应器。

在本说明书和权利要求书中，所用的“高沸程的重质烃类”一词系指烃类中含沸点范围高于370 °C的烃的量超过70%（重量）。这些烃类还可能含硫，例如0.05~8 %（重量），和含钒之类的重金属，例如0.5 ~2000ppm（百万分之0.5 ~2000）。所用的“低沸程烃类”一词系指在正常条件下为液体的烃类，其中，含沸点范围低于370 °C的烃量高于40%（重量）。

在本说明书和权利要求书中，时空速是表示每升催化剂每小时通过烃物流的千克数（千克/升/时）。

第一转化段装有第一转化催化剂。这种催化剂适宜于烃转化、脱沥青质、生成低残碳量（即在蒸发和高温裂解后剩下的残炭）的烃类和（或）脱金属。适用催化剂的例子是由一种无机氧化物载体（例如氧化硅和/或氧化铝）和一种或一种以上镍、钒、钼和钨的化合物组成的催化剂。

第二转化段装有第二种转化催化剂。这种催化剂适宜于使气体烃物流脱硫、加氢和（或）脱氮。适用催化剂的例子是由一种无机氧化物载体[例如氧化铝和（或）氧化硅]和镍及（或）钴，或钼及（或）钨组成的催化剂。

高沸程烃类中的重金属会沉积在第一转化段中的催化剂上。此外，重质高芳烃分子仍然存在于来自第一转化段的产物流中，在分离段中与气流分离。因此基本上无重金属和重质芳烃分子的物流在第二转化段中与催化剂接触。这对第二转化段中催化剂的寿命具有良好的作用。

下面通过实施例，并参照诸附图，对本发明作更为详细的描述。

诸附图中：

图1 是本发明第一实施方案的流程图，

图2 是本发明第二实施方案的流程图；

图3 是本发明第三实施方案的流程图；

图4 是本发明第四实施方案的流程图。

实施本发明所用的设备如图1 所示。这些设备包括：呈第一反应器1 形式的第一转化段、呈第一气-液分离器4 形式的第一分离段和呈第二反应器7 形式的第二转化段，第一反应器1 与供氢管线8 和进料管线9 相连。通过管线10使第一反应器1 与第一气-液分离器4 相连。通过管线12使第一气-液分离器4 的上段与第二反应器7 相连，第一气-液分离器4 的下段与液体管线15相连。第二反应器7 接有第二供氢管线17，第二反应器7 的上端与流出物排出管18相连。

在正常操作过程中，通过进料管线9，将已预热的、基本上呈液态的含高沸程的重质烃类的物流送入第一反应器1，与此同时，通过供氢管线8，将氢气送入第一反应器1。烃流的温度为 $325 \sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，以 $350 \sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为宜，压力为 $1 \sim 30$ 兆帕，以 $2 \sim 25$ 兆帕为宜。所选烃流的进料速率，在第一反应器1 中的时空速为 $0.05 \sim 5$ 千克/升/时，以 $0.1 \sim 2.5$ 千克/升/时为宜。适宜的供氢量为每1000千克烃物流250 ~ 2000标准立方米氢气。由第一反应器1 排出的初次转化物流，通过管线10进入第一气-液分离器4。由第一气-液分离器4 分出气流和液流。由于气-液分离器的操作温度和压力基本上与第一、二反应器的转化温度和压力相同，因此该含氢气流在基本上不加热和（或）不加压的情况下转入第二反应器。

在温度 $325 \sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ （适宜的是 $350 \sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）和压力 $1 \sim 30$ 兆帕（适宜的是 $2 \sim 25$ 兆帕）下，通过管线12将气流送入第二反应器7。第二反应器内催化剂的量，必须使在烃流的进料速度下时空速为 $0.1 \sim 10.0$ 千克/升/时，适宜的时空速为 $0.25 \sim 5.0$ 千克/升/时。此外还可以向第二反应器供给氢气。其量宜为每1000千克烃流达到2000标准立方米氢气。经过再次转化得的低沸程烃类物流，通过流出物排出管线18，从第二反应器

7 引出。

为了控制一气-液分离器4 内和第二反应器7 内的压力，可以在管线10和（或）12上装设压力控制器（图中未示出）。

实施例1

在时空速1 千克/升/时，温度440 °C和压力15兆帕下，把含沸程高于370 °C 烃类为95%（重量）、硫为4.7 %（重量）和钒为84ppm 的液体烃物流送入第一反应器1 。按每1000千克液体烃物流1000标准立方米氢气的速率向第一反应器1 供给氢气。用由含氧化硅载体、镍化合物及钒化合物组成的催化剂装填第一反应器1 。将第一反应器1 得到的初次转化物流转到第一气-液分离器中，由第一分离器4 分出气流和液流。通过液体管线15，从第一气-液分离器4 排出液流。液流的量为送入第一反应器1 含烃液流的39%（重量），该液流含有53.47 %（重量）沸程为370 ~520 °C的烃类和46.63 %（重量）沸程高于520 °C的烃类。此外液流中含有3.2 %（重量）的硫和4 ppm 的钒。

通过管线12从第一气-液分离器4 排出的气流，含有烃类和氢气。该气流的烃含量为进入第一反应器1 含烃液流的61%（重量）。气流中的烃部分含有83%（重量）的沸程低于370 °C 烃类和0.8 %（重量）的硫。

在温度410 °C和压力13兆帕下将该气流送入第二反应器7 。不向第二反应器7 另供氢气。用由含氧化铝载体、镍化合物及钼化合物组成的催化剂装填第二反应器7 。装填在反应器内的催化剂量，使得在待处理物流的进料速度下时空速为0.5 千克/升/时。

第二反应器7 中生成的再次转化物流含有烃类、氢气和象 H_2S 和 NH_3 之类的气体杂质。再次转化物流的烃含量为进入第一反应器1 烃流的61%（重量）。该物流的烃部分含有：9.64%（重量）的1 ~4 个碳原子的烃

类；32.78 %（重量）的碳原子数超过5 和沸点范围低于250 °C 的烃类；49.61 %（重量）的沸点范围250 ~370 °C 的烃类；7.98%（重量）的沸点范围370 ~520 °C 的烃类；0.014 %（重量）的硫。用常规的方法（这里不做介绍）可以从再次转化物流中除去硫化氢和氢气。而且分离出的氢气经压缩后可以重新用于第一和第二转化段。

在图2 所示的本发明实施方案中，通过管线20使液体管线15与进料管线9 相连。图2 和图1 所示的部分设备具有相同的编号。该实施方案能够使从第一反应器1 生成的初次转化物流中分离出的部分或基本上全部液体，转到第一反应器1，以便能用第一反应器1 内的催化剂，使该液流再次转化。

实施例2

—————

把实施例1 的烃流与下文所述的循环物流一道，在相同的条件下送入第一反应器1。

从第一气-液分离器4 排出液流的量为进入第一反应器1 含烃液流的106 %（重量）。该液流含有61.03 %（重量）的沸程为370 ~520 °C 烃类和38.97 %（重量）的沸程高于520 °C 烃类。另外该液流含有2 %（重量）的硫和2 ppm 的钒。从第一气-液分离器4 排出的液流中分出数量等于进入第一反应器1 含烃液流60%（重量）的液体，作为循环物流，通过管线20转到第一反应器1。

从液体管线15（位于管线20与管线15连接点下游）分出数量占进入第一反应器1 烃流量的46%（重量）的液流，作为器底产物。

通过管线12从气-液分离器4 排出的气流，含有烃类和氢气。该气流的烃含量为进入第一反应器1 烃流的54%（重量）。该气流中烃部分含有73%（重量）的沸点范围低于370 °C 烃类和0.9 %（重量）的硫。在温度

410 °C和压力13兆帕下将该气流送入第二反应器7。不向第二反应器7 供给另外的氢气。第二反应器7 内装有与实施例1 相同的催化剂。装填在反应器内催化剂的量，必须使得在所处理物流的进料速度下时空速为0.5 千克/ 升/ 时。

第二反应器7 所生成的再次转化物流含有烃类、氢气和象 H_2S 和 NH_3 之类的杂质。再次转化物流的烃部分含有：7.33%（重量）的1 ~ 4 个碳原子的烃类；28.86 %（重量）碳原子数超过5 和沸点范围低于250 °C 的烃类；50.73 %（重量）的沸点范围250 ~ 370 °C 的烃类；13.08 %（重量）的沸点范围370 ~ 520 °C 的烃类；0.021 %（重量）的硫。在再次转化物流中，每单位已转化的重质烃所产的 $C_1 \sim C_4$ 烃类量低于实施例1。

对于转化某些重质烃类，提高进入第二反应器7 气体的沸点范围上限以便提高沸点范围高于370 °C 烃类的总转化率，可能是更有利的。

为了提高气流的沸点范围上限，将液体出口管线15与第二分离段以第二气-液分离器24的形式（见图3）相接。由第二气-液分离器24排出的气体烃类，通过管线25到管线12，然后进入第二转化反应器7。

从第二气-液分离器24通过管线26排出液体烃类，如果需要，可以通过管线27把一部分该液体烃类，在含高沸程重质烃类的物流进入第一反应器之前，加入到该物流中。

实施例3

—————

在时空速1 千克/ 升/ 时、温度440 °C和压力15兆帕下，将含90.5%（重量）沸点范围高于370 °C 烃类、4.7 %（重量）的硫和84ppm 钒的烃物流，与下文所述的循环物流一道送入第一反应器1 中。按每1000千克烃流1000标准立方米氢气的比率，向第一反应器供给氢气。用由含氧化硅的载体、镍化合物和钒化合物组成的催化剂装填第一反应器1。把第一反应

器1 所生成的初次转化物流转到第一气-液分离器4，从第一分离段分出气流和液流。

从气-液分离管4 经管线15，排出液流。此液流的量为进入第一反应器1 烃流的77%（重量）。该液流不含沸点范围低于410 °C的烃类，含有1.9 %（重量）的硫和4ppm的钒。把该液流送入第二气-液分离器24。第二气-液分离器24在压力30毫米汞柱下操作，该物流被分成气流[相当于送入第一反应器1 烃流的28.4%（重量）]和液流。气流进入第二反应器7。液流含有4.03%（重量）的沸点范围370 ~ 520 °C烃类和95.97 %（重量）的沸点范围高于520 °C烃类。部分液流[相当于送入第一反应器1 烃流30%（重量）]作为循环物流经管线27被送到第一反应器1，剩下的液流，相当于送入第一反应器1 烃流的19%（重量），经位于管线27下游的管线26排出，作为器底产物。

经管线12由气-液分离器4 排出的气流含有烃类和氢气。该气流的烃含量为送入第一反应器1 烃流的54%（重量）。该气流的烃部分含有73%（重量）的沸点范围低于370 °C的烃类和0.9 %（重量）的硫。该气流被送入第二反应器7。

在温度410 °C和压力13兆帕下将从分离器4 和24出来的气流送入第二反应器7。气流的总量为送入第一反应器1 烃流的81%（重量）。不向第二反应器7 供给另外的氢气。用由含氧化铝的载体、镍化合物和钼化合物组成的催化剂装填第二反应器7。装填在反应器内催化剂的量应使所处理物流的进料速率时空速为0.5 千克/升/时。

第二反应器7 所生成的再次转化物流的烃含量为送入第一反应器1 烃流的81%（重量）。再次转化物流含有：5.75%（重量）的1 ~ 4 个碳原子的烃类；25.90 %（重量）的碳原子数超过5 和沸点范围低于250 °C的烃类；42.34 %（重量）的沸点范围250 ~ 370 °C的烃类；25.74 %（重量）的沸点范围370 ~ 520 °C的烃类；0.26%（重量）的沸点范围高于

520 °C 烃类，和 0.032 % (重量) 的硫。

现在参阅图 4 所示的本发明实施方案，图中，从第一气-液分离器 4 排出的液流，经管线 15，转入第三反应器形式的第三转化段 30 以进一步转化。第三反应器 30 中，液流在有氢气的情况下与类似于在第二反应器 7 内装的催化剂接触，以产生二次转化物流。

该转化催化剂适用于气体烃物流的脱硫、加氢和(或)脱氮。适用催化剂的例子为含有氧化硅载体或氧化硅和氧化铝的载体、以及镍和(或)钴或钼和(或)钨的催化剂。

液流温度为 325 ~ 600 °C，适宜的为 350 ~ 500 °C，第三反应器 30 内的压力为 1 ~ 30 兆帕，适宜的为 2 ~ 25 兆帕。第三反应器 30 内的催化剂量应使得在液流的进料速率下时空速为 0.05 ~ 10 千克/升/时，适宜的为 0.1 ~ 5 千克/升/时。如果需要，可以通过供氢管线 31 向第三反应器 30 供给氢气。二次转化物流通过出口管线 32 排出。

为了脱除二次转化物流中的气体组分。可以将该物流直接转到第一气-液分离器(图中未示出)，或者将该二次转化物流转到第三气-液分离器 35(第三分离段的一种形式)。

将第三气-液分离器 35 出来的气流通过管线 36 转到第二反应器 7；通过管线 37，排出第三气-液分离器 35 的液流。如果需要，可以通过管线 38 把部分或全部液流转回第一反应器 1。

实施例 4

—————

在相同的条件下把实施例 1 的烃流与下述的循环物流一道送入第一反应器 1。

通过管线 12 从气-液分离器 4 排出的气流，含有烃类和氢气。气流的烃含量为送入第一反应器 1 烃流的 54% (重量)。气流的烃部分含有 73%

(重量)沸程低于370 °C的烃类, 0.9 % (重量)的硫。在温度410 °C和压力13兆帕下, 把该气流送入第二反应器7。

液流由液体管线15排出。该液流的量为进入第一反应器1 烃流的76% (重量)。该液流含有63% (重量)沸点范围高于520 °C的烃类和1.9 % (重量)的硫, 不含沸点范围低于410 °C烃类。

液流被转到第三反应器30。该反应器装填有含氧化铝的载体和镍化合物以及钼化合物的催化剂。反应器内装的催化剂量, 应使得在所处理物流的进料速度下时空速为2.7 千克/升/时。第三反应器30所生成的二次转化物流含有: 97% (重量)的沸点范围高于370 °C的烃类; 58% (重量)的沸点范围高于520 °C的烃类; 和0.4 % (重量)的硫。经管线32将该物流转到在30毫米汞柱下操作的第三气-液分离器35。

第三气-液分离器35所得液流的量为送入第一反应器1 烃流的45% (重量)。该液流含有3.97% (重量)的沸点范围370 ~ 520 °C烃类和96.03 % (重量)的沸点范围高于520 °C烃类。一部分液流, 相当于送入第一反应器1 烃流的15% (重量), 通过管线37引出, 作为器底产物。

液流的其余部分, 作为循环物流, 经管线38, 被转到第一反应器1。该物流的量为送入第一反应器1 烃流的30% (重量)。

第三气-液分离器35所得的气流量为送入第一反应器1 烃流的31%。该气流经管线36转到第二反应器7, 在这里它与从第一气-液分离器4 来的气流一道被转化。不向第二反应器7 供给另外的氢气。用含氧化铝载体、镍化合物和钼化合物的催化剂装填第三反应器7。反应器内装填的催化剂量, 应使在所处理物流的进料速度下时空速为0.5 千克/升/时。

第二反应器7 所生成的再次转化物流的烃含量为送入第一反应器1 烃流的84.9% (重量)。该再次转化物流含有: 6.15% (重量)的1 ~ 4 个碳原子烃类; 24.50 % (重量)的碳原子数超过5 和沸点范围低于250 °C的烃类; 41.41 % (重量)的沸点范围250 ~ 370 °C烃类; 27.59 % (重

量)的沸点范围370 ~ 520 °C 烃类; 0.33% (重量)的沸点范围高于520 °C 烃类; 和0.020 % (重量)的硫。

诸图中所示的反应器1、7 或31, 可以是填充床反应器, 其中的催化剂按固定床的形式安排; 或者是移动床反应器, 其中的废催化剂按预定的速率连续卸出, 同时向反应器供给新鲜催化剂以代替废催化剂; 或者是流化床反应器, 其中催化剂被向上流动着的被转化的流体所流化。

各转化段可以包括一个或者一个以上的反应器, 例如三个或四个反应器。

可以把氢气作为单一的物流引入反应器, 或者与将进行转化的流体在尚未进入反应器之前与之混合。

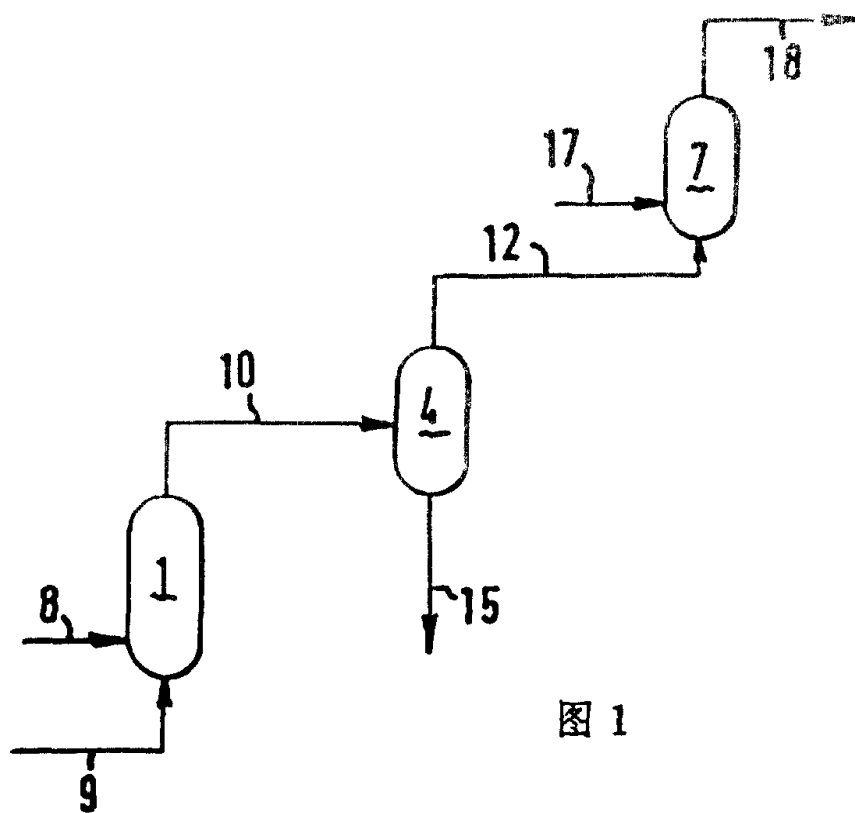


图 1

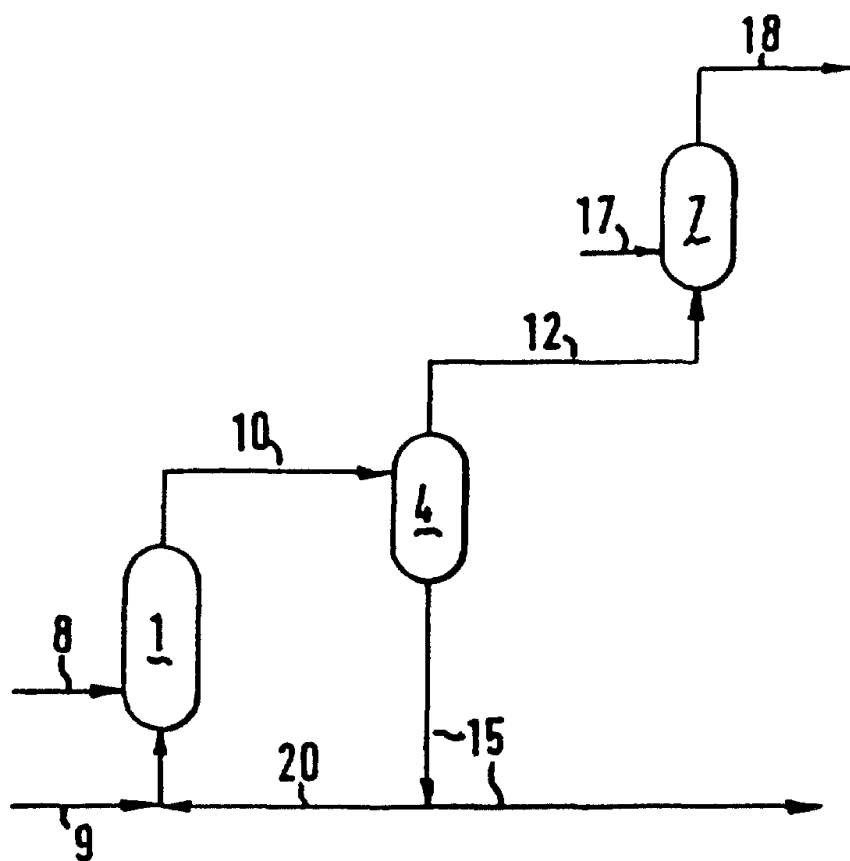


图 2

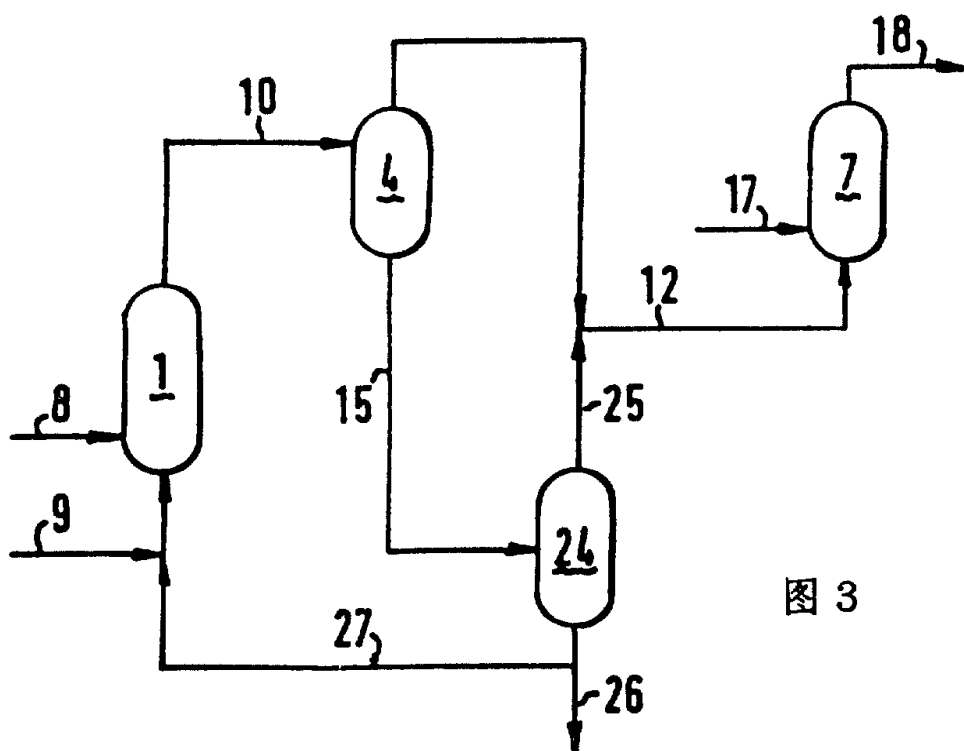


图 3

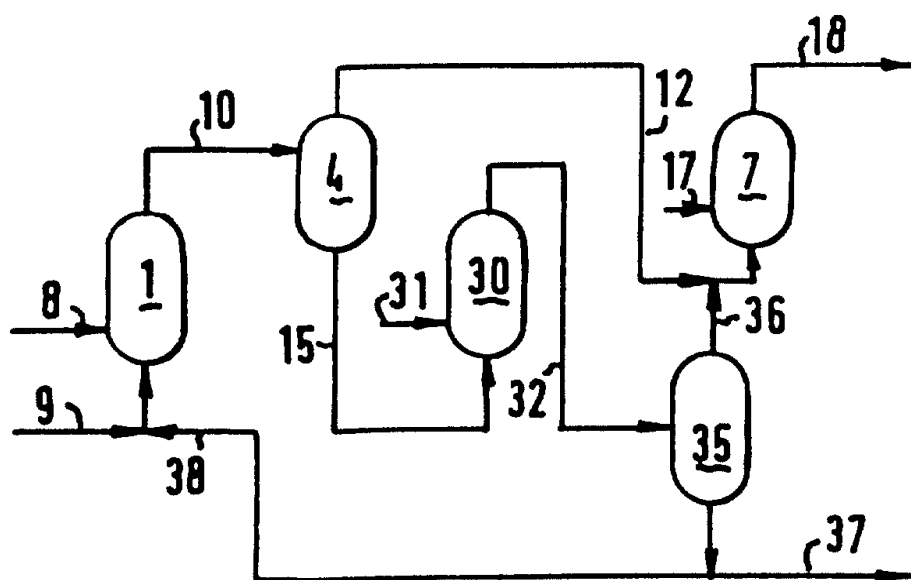


图 4