



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118685204 A

(43) 申请公布日 2024. 09. 24

(21) 申请号 202310294277.9

(22) 申请日 2023.03.24

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

申请人 中石化(大连)石油化工研究院有限
公司

(72) 发明人 王超 张庆军 宋永一 周维
刘继华

(51) Int. Cl.

C10G 67/02 (2006.01)

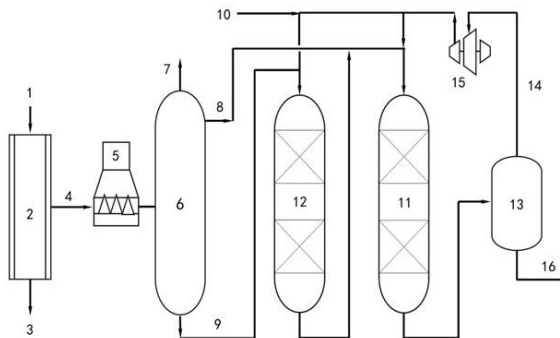
权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

一种催化裂化油浆加氢处理工艺和处理系
统

(57) 摘要

本发明提供一种催化裂化油浆加氢处理工
艺和处理系统,所述处理工艺为首先对催化裂化
油浆进行分离得到轻馏分和重馏分;得到的重馏
分进入第一加氢反应区反应,得到第一料流;得
到的轻馏分和第一料流进入第二加氢反应区反
应,反应得到的第二料流经分离后得到加氢油
浆。本发明还提供一种催化油浆加氢处理系统,
包括分馏单元和油浆加氢单元,其中,分馏单元
设置加热炉和分馏塔,油浆加氢单元设置有第
一加氢反应区、第二加氢反应区、气液分离器
和循环氢压缩机。



1. 一种催化裂化油浆加氢处理工艺,包括如下步骤:
 - (1) 催化裂化油浆经切割分离后得到轻馏分和重馏分;
 - (2) 在氢气存在条件下,步骤(1)得到的重馏分进入第一加氢反应区,在其中装填的第一加氢催化剂接触发生反应,得到第一料流;
 - (3) 在氢气存在条件下,步骤(1)得到的轻馏分和步骤(2)得到的第一料流进入第二加氢反应区,与其中装填的第二加氢催化剂接触发生反应,反应得到的第二料流经分离后得到加氢油浆。
2. 按照权利要求1所述的催化裂化油浆加氢处理工艺,其特征在于:步骤(1)中的轻馏分和重馏分的切割温度为 $410\sim 470^{\circ}\text{C}$,优选为 $430\sim 450^{\circ}\text{C}$ 。
3. 按照权利要求1所述的催化裂化油浆加氢处理工艺,其特征在于:催化裂化油浆进行脱固净化处理,净化处理后催化裂化油浆的固含量小于 50mg/L 。
4. 按照权利要求1所述的催化裂化油浆加氢处理工艺,其特征在于:第一加氢反应区的操作条件为:反应温度为 $200\sim 450^{\circ}\text{C}$,优选为 $320\sim 390^{\circ}\text{C}$;反应压力为 $3.0\sim 8.0\text{MPa}$,优选为 $4.0\sim 6.0\text{MPa}$;体积空速为 $0.2\sim 1.0\text{h}^{-1}$,优选为 $0.3\sim 0.7\text{h}^{-1}$;氢油体积比为 $50\sim 1000$,优选为 $200\sim 500$ 。
5. 按照权利要求1所述的催化裂化油浆加氢处理工艺,其特征在于:第二加氢反应区的操作条件为:反应温度为 $100\sim 350^{\circ}\text{C}$,优选为 $200\sim 300^{\circ}\text{C}$;反应压力为 $2.0\sim 6.0\text{MPa}$,优选为 $3.0\sim 5.0\text{MPa}$;体积空速为 $0.5\sim 2.0\text{h}^{-1}$,优选为 $0.8\sim 1.6\text{h}^{-1}$;氢油体积比为 $50\sim 1000$,优选为 $200\sim 500$ 。
6. 按照权利要求1所述的催化裂化油浆加氢处理工艺,其特征在于:第一加氢反应区的反应压力比第二加氢反应区的反应压力高 $1.0\sim 4.0\text{MPa}$,优选为 $2.0\sim 3.0\text{MPa}$ 。
7. 按照权利要求1所述的催化裂化油浆加氢处理工艺,其特征在于:第一加氢反应区的体积空速比第二加氢反应区的体积空速低 $0.2\sim 1.2\text{h}^{-1}$,优选为 $0.5\sim 1.0\text{h}^{-1}$ 。
8. 按照权利要求1所述的催化裂化油浆加氢处理工艺,其特征在于:第一加氢反应区的反应温度比第二加氢反应区的反应温度高 $20\sim 150^{\circ}\text{C}$,优选为 $50\sim 100^{\circ}\text{C}$ 。
9. 按照权利要求1所述的催化裂化油浆加氢处理工艺,其特征在于:第一加氢反应单元装填的第一加氢催化剂为活性金属组分为钼和镍的加氢催化剂,按照第一加氢催化剂重量为基准计,钼以氧化物计含量为 $1\sim 5\text{wt}\%$,镍以氧化物计含量为 $0.5\sim 4.5\text{wt}\%$;第一加氢催化剂包括载体和活性金属组分,载体为氧化铝、氧化硅等无机耐熔金属氧化物中的至少一种,优选为氧化铝。
10. 按照权利要求1所述的催化裂化油浆加氢处理工艺,其特征在于:第一加氢反应单元还装填有加氢保护剂和加氢脱金属催化剂,按照液相物料流经方向,依次装填加氢保护剂、加氢脱金属催化剂和第一加氢催化剂。
11. 按照权利要求1所述的催化裂化油浆加氢处理工艺,其特征在于:第二加氢反应单元装填的第二加氢催化剂为活性金属组分为钼和钴的加氢催化剂,按照第二加氢催化剂重量为基准计,钼以氧化物计含量为 $3\sim 18\text{wt}\%$,钴以氧化物计含量为 $1\sim 4\text{wt}\%$;第二加氢催化剂包括载体和活性金属组分,载体为氧化铝、氧化硅等无机耐熔金属氧化物中的至少一种,优选为氧化铝。
12. 按照权利要求1所述的催化裂化油浆加氢处理工艺,其特征在于:步骤(3)中的分离

为气液分离,分离得到的气体经净化后作为循环氢经由循环氢压缩机增压后分别进入第一加氢反应区和第二加氢反应区使用。

13. 按照权利要求1所述的催化裂化油浆加氢处理工艺,其特征在于:步骤(3)得到的加氢油浆硫含量不大于0.5w%,总芳烃含量相较于加氢进料损失率不高于2个百分点,三环和四环芳烃含量相较于加氢进料损失率不高于4个百分点。

14. 一种催化油浆加氢处理系统,包括分馏单元和油浆加氢单元,其中,分馏单元设置加热炉和分馏塔,油浆加氢单元设置有第一加氢反应区、第二加氢反应区、气液分离器和循环氢压缩机。

15. 按照权利要求14所述的催化裂化油浆加氢处理系统,其特征在于:所述催化油浆加氢处理系统还包括油浆脱固净化单元,所述油浆脱固净化单元采用过滤装置。

16. 按照权利要求15所述的催化裂化油浆加氢处理系统,其特征在于:催化裂化油浆首先进入油浆脱固净化单元进行脱固处理,净化后油浆进入减压分馏单元,经加热炉加热后进入分馏塔,分离后得到轻馏分和重馏分。

17. 按照权利要求14所述的催化裂化油浆加氢处理系统,其特征在于:分馏塔得到的重馏分经管线进入第二加氢反应区,反应后得到第一料流。

18. 按照权利要求14所述的催化裂化油浆加氢处理系统,其特征在于:分馏塔得到的轻馏分和第一加氢反应区得到的第一料流经管线进入第二加氢反应区,反应后得到第二料流。

19. 按照权利要求14所述的催化裂化油浆加氢处理系统,其特征在于:第二加氢反应区得到的第二料流经管线进入气液分离器,分离后得到气体和净化油浆;分离得到的气体经循环氢压缩机压缩后分别与第一加氢反应区、第二加氢反应区连通。

一种催化裂化油浆加氢处理工艺和处理系统

技术领域

[0001] 本发明属于石油加工领域,特别是涉及一种催化裂化油浆加氢工艺和系统。

背景技术

[0002] 催化裂化油浆是催化裂化工艺过程所产生的一种副产物,我国催化裂化年加工量超过1.5亿吨,油浆的产量约占催化裂化处理量的3%~5%,油浆产量逐年增加。目前油浆大多作为锅炉燃料油或延迟焦化原料的调和料,严重降低了油浆的利用价值,这是因为油浆中富含稠环芳烃,可以作为生产炭黑、碳纤维和针状焦等高附加值化工产品的潜在优质原料。

[0003] 针状焦是一种性能优良的石油焦,具有热膨胀系数小、颗粒密度大、空隙率小、易于石墨化等优点,主要用于电炉炼钢用的高功率和超高功率石墨电极及特种碳素制品。作为石墨电极的原料针状焦必须具有较低的硫含量。根据针状焦的成焦机理,生产针状焦的原料要求具有的较高的芳烃含量,较低的胶质沥青质含量及灰分含量。而催化裂化油浆几乎都是带侧链的芳烃,是生产针状焦的最好材料。

[0004] 由于原油日趋劣质化、重质化,催化裂化油浆硫含量通常较高,需要进行加氢脱硫处理。对催化裂化油浆进行加氢脱硫的同时,还要尽量保证油浆中芳烃不被过多地加氢饱和。

[0005] CN110628461A公开了一种油浆选择性加氢脱硫保留芳烃的方法,通过超声波辅助离心操作来脱除油浆中的催化剂颗粒,然后利用减压蒸馏、双溶剂萃取将油浆中胶质、沥青质及残余催化剂粉末与富集芳香烃的理想组分分离,该方法流程冗长难以大规模工业应用。

发明内容

[0006] 基于上述情况,本发明的目的在于提供一种催化裂化油浆加氢处理工艺和处理系统,所述加氢处理工艺可以在高效脱硫的同时最大量地保留催化油浆原料中芳烃,尤其是最大量保留原料中的三环和四环芳烃,解决了现有催化油浆加氢工艺中无法同时兼顾脱硫和保留芳烃两个指标。

[0007] 本发明提供的技术方案包括如下几个方面:

[0008] 本发明提供一种催化裂化油浆加氢处理工艺,包括如下步骤:

[0009] (1) 催化裂化油浆经切割分离后得到轻馏分和重馏分;

[0010] (2) 在氢气存在条件下,步骤(1)得到的重馏分进入第一加氢反应区,在其中装填的第一加氢催化剂接触发生反应,得到第一料流;

[0011] (3) 在氢气存在条件下,步骤(1)得到的轻馏分和步骤(2)得到的第一料流进入第二加氢反应区,与其中装填的第二加氢催化剂接触发生反应,反应得到的第二料流经分离后得到加氢油浆。

[0012] 进一步的,作为一种具体实施方式,步骤(1)中的轻馏分和重馏分的切割温度为

410~470℃,优选为430~450℃。

[0013] 进一步的,作为一种具体实施方式,催化裂化油浆进行脱固净化处理,所述脱固净化处理可以采用本领域现有脱固净化方式中的任一种,如过滤,净化用的过滤装置可以采用金属丝网、无机膜过滤器、中空纤维膜过滤器等中的至少一种;净化处理后催化裂化油浆的固含量小于50mg/L。

[0014] 进一步的,作为一种具体实施方式,第一加氢反应区的操作条件为:反应温度为200~450℃,优选为320~390℃;反应压力为3.0~8.0MPa,优选为4.0~6.0MPa;体积空速为0.2~1.0h⁻¹,优选为0.3~0.7h⁻¹;氢油体积比为50~1000,优选为200~500。

[0015] 进一步的,作为一种具体实施方式,第二加氢反应区的操作条件为:反应温度为100~350℃,优选为200~300℃;反应压力为2.0~6.0MPa,优选为3.0~5.0MPa;体积空速为0.5~2.0h⁻¹,优选为0.8~1.6h⁻¹;氢油体积比为50~1000,优选为200~500。

[0016] 进一步的,作为一种具体实施方式,第一加氢反应区的反应压力比第二加氢反应区的反应压力高1.0~4.0MPa,优选为2.0~3.0MPa。

[0017] 进一步的,作为一种具体实施方式,第一加氢反应区的体积空速比第二加氢反应区的体积空速低0.2~1.2h⁻¹,优选为0.5~1.0h⁻¹。

[0018] 进一步的,作为一种具体实施方式,第一加氢反应区的反应温度比第二加氢反应区的反应温度高20~150℃,优选为50~100℃。

[0019] 进一步的,作为一种具体实施方式,第一加氢反应单元装填的第一加氢催化剂为活性金属组分为钼和镍的加氢催化剂,按照第一加氢催化剂重量为基准计,钼以氧化物计含量为1~5wt%,镍以氧化物计含量为0.5~4.5wt%;第一加氢催化剂包括载体和活性金属组分,载体为氧化铝、氧化硅等无机耐熔金属氧化物中的至少一种,优选为氧化铝。

[0020] 进一步的,作为一种具体实施方式,第一加氢反应单元还装填有加氢保护剂和加氢脱金属催化剂,按照液相物料流经方向,依次装填加氢保护剂、加氢脱金属催化剂和第一加氢催化剂。所述加氢保护剂和加氢脱金属催化剂可以采用市售商品,也可以按照本领域已经公开的方法进行制备,具体的可以采用中国石油化工股份有限公司抚顺石油化工研究院开发的FZC系列加氢保护剂和加氢脱金属催化剂。

[0021] 进一步的,作为一种具体实施方式,第二加氢反应单元装填的第二加氢催化剂为活性金属组分为钼和钴的加氢催化剂,按照第二加氢催化剂重量为基准计,钼以氧化物计含量为3~18wt%,钴以氧化物计含量为1~4wt%;第二加氢催化剂包括载体和活性金属组分,载体为氧化铝、氧化硅等无机耐熔金属氧化物中的至少一种,优选为氧化铝。

[0022] 进一步的,作为一种具体实施方式,步骤(3)中的分离为气液分离,分离得到的气体经净化后作为循环氢经由循环氢压缩机增压后分别进入第一加氢反应区和第二加氢反应区使用;循环氢压缩机设置为多级压缩,一级压缩机出口连通第二加氢反应区,保持第二加氢反应区在较低加氢压力下运行,多级压缩机出口连通第一加氢反应区,保持第一加氢反应区在较高加氢压力下运行。

[0023] 进一步的,作为一种具体实施方式,第一加氢反应区对反应器的形式和数量没有特殊要求,通常情况下第一加氢反应区设置一台以上的加氢反应器,当设置2台以上加氢反应器时,反应器之间以串联和/或并联的方式连接,优选以串联方式连接;所述加氢反应器可以为固定床加氢反应器、流化床加氢反应器、沸腾床加氢反应器、悬浮床加氢反应器中的

至少一种,优选采用固定床加氢反应器。

[0024] 进一步的,作为一种具体实施方式,第二加氢反应区对反应器的形式和数量没有特殊要求,通常情况下第一加氢反应区设置一台以上的加氢反应器,当设置2台以上加氢反应器时,反应器之间以串联和/或并联的方式连接,优选以串联方式连接;所述加氢反应器可以为固定床加氢反应器、流化床加氢反应器、沸腾床加氢反应器、悬浮床加氢反应器中的至少一种,优选采用固定床加氢反应器。

[0025] 进一步的,作为一种具体实施方式,步骤(3)得到的加氢油浆硫含量满足下游针状焦原料的要求,一般不大于0.5w%,总芳烃含量相较于加氢进料损失率不高于2个百分点,三环和四环芳烃含量相较于加氢进料损失率不高于4个百分点。

[0026] 本发明还提供一种催化油浆加氢处理系统,包括分馏单元和油浆加氢单元,其中,分馏单元设置加热炉和分馏塔,油浆加氢单元设置有第一加氢反应区、第二加氢反应区、气液分离器和循环氢压缩机。

[0027] 进一步的,作为一种具体实施方式,所述催化油浆加氢处理系统还包括油浆脱固净化单元,所述油浆脱固净化单元采用过滤装置,具体可以采用金属丝网、无机膜过滤器、中空纤维膜过滤器等中的至少一种。

[0028] 进一步的,作为一种具体实施方式,催化裂化油浆首先进入油浆脱固净化单元进行脱固处理,净化后油浆进入减压分馏单元,经加热炉加热后进入分馏塔,分离后得到轻馏分和重馏分。

[0029] 进一步的,作为一种具体实施方式,分馏塔得到的重馏分经管线进入第二加氢反应区,反应后得到第一料流。

[0030] 进一步的,作为一种具体实施方式,分馏塔得到的轻馏分和第一加氢反应区得到的第一料流经管线进入第二加氢反应区,反应后得到第二料流。

[0031] 进一步的,作为一种具体实施方式,第二加氢反应区得到的第二料流经管线进入气液分离器,分离后得到气体和净化油浆;分离得到的气体经循环氢压缩机压缩后分别与第一加氢反应区、第二加氢反应区连通。

[0032] 本发明提供的催化裂化油浆加氢处理工艺和处理系统与现有技术相比,优点在于:

[0033] 本发明提供的催化裂化油浆加氢处理工艺中,通过对净化后油浆进行分馏处理,然后再进一步对分馏得到的轻馏分和重馏分分别进行加氢处理。轻馏分在较低反应压力和反应温度及较高体积空速,并匹配使用钼-钴型加氢催化剂下进行处理,轻馏分组分在此反应条件下的脱硫路径更多地按照直接脱硫的路径进行,因此避免了轻馏分组分中芳烃尤其是三环和四环芳烃的加氢饱和;重组分在相对较高的反应压力和反应温度及较低的体积空速,并匹配使用钼-镍型加氢催化剂,重组分组分在此反应条件下的脱硫路径可以按照直接脱硫以及加氢饱和脱硫两种路径同时进行,可以在保证脱硫效果的同时,五环及以上芳烃有一定程度的加氢饱和转化为三环和四环芳烃。通过以上技术,可最大程度保留油浆中芳烃的组成,尤其是保留三环和四环芳烃,以满足优质针状焦原料的要求。解决了现有技术中催化裂化油浆全馏分加氢处理生产针状焦原料时无法同时兼顾高效脱硫和最大量保留原料中三环和四环芳烃的问题。

[0034] 本发明提供的催化裂化油浆加氢处理工艺设置两个加氢反应区,操作灵活,油浆

原料性质发生变化时可及时调整操作,保证加氢精制效果,同时最大程度保留油浆中芳烃的组成。

附图说明

[0035] 图1为本发明提供的催化裂化油浆加氢处理工艺流程示意图。

具体实施方式

[0036] 下面通过具体实施例,并结合附图对本申请技术方案进行详细描述,以保证本领域技术人员能够对技术方案进行充分的理解,但不因此现在本申请技术方案的保护范围,具体保护范围以权利要求书中的内容为准。

[0037] 在本文中,本发明实施例和比较例中所用的油浆原料及经过脱固净化单元净化后的油浆性质如表1所示。

[0038] 本发明中使用的加氢保护剂、加氢脱金属剂为中国石油化工股份有限公司抚顺石油化工研究院开发的FZC加氢保护剂、FZC加氢脱金属催化剂。第一加氢催化剂、第二加氢催化剂的具体性质见表2。所述第一加氢催化剂、第二加氢催化剂可以采用本领域现有加氢催化剂制备方法进行制备,如采用专利CN101492612A中公开的方法进行制备。

[0039] 图1为本发明提供的催化裂化油浆加氢处理工艺流程图,具体工艺过程如下:催化裂化油浆1进入油浆脱固净化单元2,处理后得到净化后催化裂化油浆原料4和含固浓缩油浆原料3,净化后催化裂化油浆原料4经由加热炉5加热后进入分馏塔6,经分馏塔分馏后得到气体7、轻馏分8、重馏分9,重馏分9和新氢10进入第一加氢反应区12,与其中装填的加氢保护剂、加氢脱金属催化剂和第一加氢催化剂接触进行反应,反应后得到的反应产物(第一料流)、轻馏分8和新氢10进入第二加氢反应区11,与其中装填的第二加氢催化剂接触进行反应,反应后得到的反应流出物(第二料流)进入气液分离器13,经气液分离器13分离后得到富氢气体14和加氢油浆16,富氢气体14经循环氢压缩机15增压后循环回第一加氢反应区、第二加氢反应区。

[0040] 实施例1

[0041] 采用图1所述的工艺流程,采用表1中所述的催化裂化油浆为原料。其中轻馏分和重馏分的切割温度为445℃,第一加氢反应区和第二加氢反应区的反应条件见表3。其中第一加氢催化剂和第二加氢催化剂性质见表2。反应后得到的加氢油浆性质见表4。

[0042] 实施例2

[0043] 采用图1所述的工艺流程,采用表1中所述的催化裂化油浆为原料。其中轻馏分和重馏分的切割温度为425℃,第一加氢反应区和第二加氢反应区的反应条件见表3。其中第一加氢催化剂和第二加氢催化剂性质见表2。反应后得到的加氢油浆性质见表4。

[0044] 实施例3

[0045] 采用图1所述的工艺流程,采用表1中所述的催化裂化油浆为原料。其中轻馏分和重馏分的切割温度为445℃,第一加氢反应区和第二加氢反应区的反应条件见表3。其中第一加氢催化剂和第二加氢催化剂性质见表2。反应后得到的加氢油浆性质见表4。

[0046] 比较例1

[0047] 与实施例1相比,不同之处在于催化裂化油浆没有进行分馏,全馏分依次进入第一

加氢反应区和第二加氢反应区进行反应,具体反应条件见表5,反应结果见表6。

[0048] 比较例2

[0049] 与实施例1基本相同,不同之处在于第一加氢反应区和第二加氢反应区均装填第一加氢催化剂。具体反应条件见表5,反应结果见表6。

[0050] 比较例3

[0051] 与实施例2基本相同,不同之处在于第一加氢反应区和第二加氢反应区均装填第二加氢催化剂。具体反应条件见表5,反应结果见表6。

[0052] 比较例4

[0053] 与实施例3相比,不同之处在于第一加氢反应区和第二加氢反应区的操作条件不按照本申请的原则设计。具体反应条件见表5,反应结果见表6。

[0054] 表1原料性质

[0055]

项目	油浆原料	净化油浆
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.1262	1.1253
凝点/ $^{\circ}\text{C}$	21	20
残炭/%	10.34	8.81
灰分/%	0.263	0.007
元素组成		
碳/氢	89.51/7.26	90.05/7.24
硫/氮	2.15/0.22	2.15/0.23
固含量/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	3250	42
总芳烃	92.8	92.5
单环和双环芳烃	23.5	23.2
三环和四环芳烃	52.3	52.1

[0056] 表2催化剂性质

	第一加氢催化剂	第二加氢催化剂
载体	氧化铝	氧化铝
[0057] 钼含量, wt%	4.81	15.20
镍含量, wt%	1.53	—
钴含量, wt%	—	3.65
[0058] 外形	三叶草	三叶草

[0059] 表3实施例反应条件

[0060]

项目	实施例1	实施例2	实施例3
第一加氢反应区			
压力/MPa	6	6	5
反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	335	345	345

空速/h ⁻¹	0.42	0.45	0.42
氢油体积比	500	500	500
第二加氢反应区			
压力/MPa	4	4	5
反应温度/°C	290	280	280
空速/h ⁻¹	1.2	1.2	1.2
氢油体积比	400	400	400

[0061] 表4实施例反应结果

[0062] 项目	实施例1	实施例2	实施例3
加氢油浆性质			
硫含量/%	0.39	0.42	0.41
氮含量/%	0.18	0.19	0.18
总芳烃(质谱)/%	92.2	91.8	91.5
三环和四环芳烃,wt%	51.8	51.5	51.0

[0063] 表5对比例反应条件

[0064] 项目	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4
-----------	-------	-------	-------	-------

[0065] 第一加氢反应区				
压力/MPa	6.0	6.0	6.0	4.0
反应温度/°C	335	335	345	345
空速/h ⁻¹	0.42	0.42	0.45	1.2
氢油体积比	500	500	500	500
第二加氢反应区				
压力/MPa	4.0	4.0	4.0	6.0
反应温度/°C	290	290	280	280
空速/h ⁻¹	1.2	1.2	1.2	0.42
氢油体积比	400	400	400	400

[0066] 表6对比例反应结果

[0067] 项目	对比例1	对比例2	对比例3	对比例4
加氢油浆性质				
硫含量/%	0.56	0.36	0.38	0.68

氮含量/%	0.21	0.17	0.20	0.21
总芳烃(质谱)/%	89.2	84.8	87.8	90.2
三环和四环芳烃,wt%	49.7	47.5	50.5	50.8

[0068] 通过上述描述及实施案例、比较案例的对比分析发现,本发明可实现油浆加氢优异的脱硫效果,同时最大程度保留油浆中的芳烃组成,满足优质针状焦原料生产的要求。

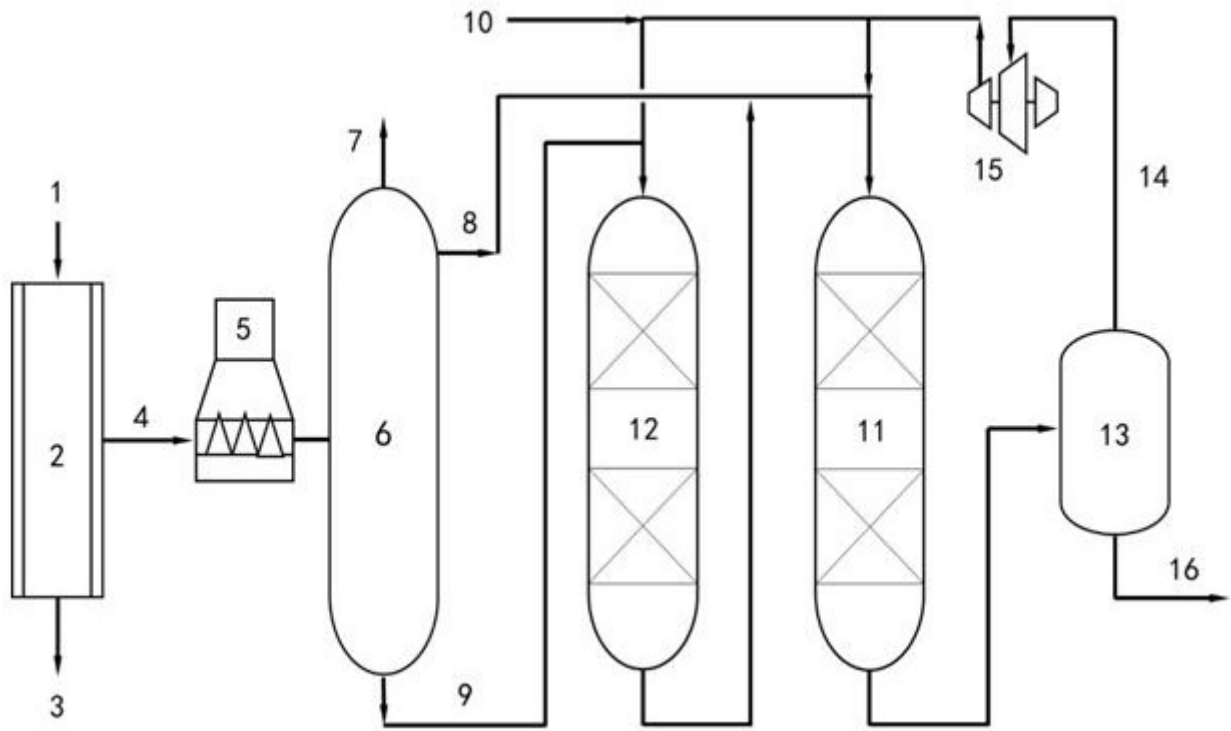


图 1