



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101054534 B

(45) 授权公告日 2013. 02. 13

(21) 申请号 200710092397. 1

(22) 申请日 2007. 03. 08

(30) 优先权数据

11/370, 184 2006. 03. 08 US

(73) 专利权人 IFP 公司

地址 法国吕埃 - 马迈松

(72) 发明人 J·E·杜蒂 L·维斯多姆

A·格拉格纳尼

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 庞立志 黄可峻

(51) Int. Cl.

C10G 65/12(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2003/0089638 A1, 2003. 05. 15, 说明书第 4 段至第 117 段, 图 1.

US 6797154 B2, 2004. 09. 28, 说明书第 3 栏第 10 行至第 5 栏第 4 行, 图 1.

审查员 王成荫

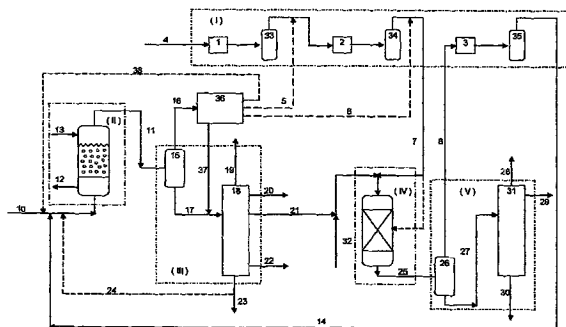
权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 2 页

(54) 发明名称

沸腾床中转化重油馏分及联产低硫中间馏分的方法和装置

(57) 摘要

本发明涉及沸腾床中转化重油馏分及联产低硫中间馏分的方法和装置, 重油馏分原料至少 80wt% 沸点大于 340℃, 该方法包括: (a) 加氢转化, 在沸腾床反应器中, 用上升液体和气体流操作, 沸点大于 540℃ 的馏分转化率为 10-98wt%; (b) 将步骤 (a) 获得的流出物分离成含氢气和 H₂S 的气体, 含粗柴油的馏分和任选重于粗柴油的馏分和粗汽油馏分; (c) 加氢处理, 使至少含步骤 (b) 中获得的粗柴油的馏分与至少一种催化剂接触; (d) 将步骤 (c) 末端所得的流出物分离成含氢气的气体和至少一种硫含量低于 50ppm、优选低于 20ppm、更优选低于 10ppm 的粗柴油馏分, 加氢转化步骤 (a) 在压力 P1 下实施, 加氢处理步骤 (c) 在压力 P2 下实施, 差压 $\Delta P = P1 - P2$ 至少为 3MPa, 通过单个 n 级压缩系统确保为加氢转化步骤 (a) 和加氢处理步骤 (c) 提供氢气。



1. 一种重油原料的处理方法,该原料中 80wt% 具有大于 340℃ 的沸点,其包括以下步骤:

(a) 加氢转化,在沸腾床反应器中,在以下条件下用上升的液体和气体流操作:温度为 300 到 500℃,相对催化剂体积的液时空速为 0.1 到 10h^{-1} ,和在每 m^3 原料 50 到 5000Nm^3 氢气存在下,沸点大于 540℃ 的馏分的重量%转化率为 10-98 重量%;

(b) 将步骤 (a) 获得的流出物分离成含氢气和 H_2S 的气体、含粗柴油的馏分和任选的重于粗柴油的馏分和粗汽油馏分;

(c) 加氢处理,使至少含步骤 (b) 中获得的粗柴油的馏分与至少一种催化剂在以下条件下接触:温度为 200 到 500℃ 下,相对催化剂体积的液时空速为 0.1 到 10h^{-1} ,和在每 m^3 原料 100 到 5000Nm^3 氢气存在下;

(d) 将步骤 (c) 末端所得的流出物分离成含氢气的气体和至少一种硫含量低于 50ppm 的粗柴油馏分,

加氢转化步骤 (a) 在压力 P_1 下实施,加氢处理步骤 (c) 在压力 P_2 下实施,差压 $\Delta P = P_1 - P_2$ 至少为 3MPa,通过单个 n 级压缩系统确保为加氢转化步骤 (a) 和加氢处理步骤 (c) 提供氢气, n 大于或等于 2,

其中在第一和最后一级之间,将全部的压缩氢气送至加氢处理步骤 (c);并且离开加氢转化步骤 (a) 的氢气送至随后的压缩级。

2. 按照权利要求 1 的方法,其中 n 为 2 到 6。

3. 按照权利要求 2 的方法,其中 n 为 2 到 5。

4. 按照权利要求 3 的方法,其中 n 为 2 到 4。

5. 按照权利要求 4 的方法,其中 n 等于 3。

6. 按照权利要求 1 的方法,其中步骤 (d) 中分离的粗柴油的硫含量低于 20ppm。

7. 按照权利要求 6 的方法,其中步骤 (d) 中分离的粗柴油的硫含量低于 10ppm。

8. 按照权利要求 1 的方法,其中 ΔP 为 3 到 17MPa。

9. 按照权利要求 8 的方法,其中 ΔP 为 8 到 13MPa。

10. 按照权利要求 9 的方法,其中 ΔP 为 9.5 到 10.5MPa。

11. 按照权利要求 1 的方法,其中在沸腾床催化加氢转化步骤 (a) 中实施的压力 P_1 为 10 到 25MPa。

12. 按照权利要求 11 的方法,其中压力 P_1 为 13 到 23MPa。

13. 按照权利要求 1 的方法,其中在加氢处理步骤 (c) 中实施的压力 P_2 为 4.5 到 13MPa。

14. 按照权利要求 13 的方法,其中压力 P_2 为 9 到 11MPa。

15. 按照权利要求 1 的方法,其中 $n = 3$ 和第一压缩级的输出压力为 3 到 6.5MPa,第二压缩级的输出压力为 8 到 14MPa 和第三压缩级的输出压力为 10 到 26MPa。

16. 按照权利要求 15 的方法,其中 $n = 3$ 和第一压缩级的输出压力为 4.5 到 5.5MPa,第二压缩级的输出压力为 9 到 12MPa 和第三压缩级的输出压力为 13 到 24MPa。

17. 按照权利要求 1 的方法,其中 $n = 3$ 和其中第二压缩级的输出氢气供给加氢处理反应器。

18. 按照权利要求 1 的方法,其中加氢处理反应器中的氢气分压 P_{H_2} 为 4 到 13MPa。

19. 按照权利要求 18 的方法,其中 P_{2H_2} 为 7 到 10.5MPa。
20. 按照权利要求 1 的方法,其中氢气的纯度为 84-100%。
21. 按照权利要求 20 的方法,其中氢气的纯度为 95-100%。
22. 按照权利要求 1 的方法,其中供给最后压缩级的氢气为来自分离步骤 (d) 或分离步骤 (b) 的循环氢气。
23. 按照权利要求 1 的方法,其中来自中间压缩级的输出氢气还可以在 3 到 6.5MPa 的压力下供给由常压蒸馏直接获得的粗柴油即“直馏粗柴油”的加氢处理装置。
24. 按照权利要求 22 的方法,其中直馏粗柴油的加氢处理压力为 4.5 到 5.5MPa。
25. 按照权利要求 1 的方法,其中来自中间压缩级的输出氢气还可以在 4.5 到 16MPa 的压力下供给温和的加氢裂化装置。
26. 按照权利要求 25 的方法,其中温和的加氢裂化的压力为 9 到 13MPa。
27. 按照权利要求 1 的方法,其中来自中间压缩级的输出氢气还可以在 7 到 20MPa 的压力下供给高压加氢裂化装置。
28. 按照权利要求 27 的方法,其中高压加氢裂化的压力为 9 到 18MPa。
29. 按照权利要求 1 的方法,其中来自中间压缩级的输出氢气供给温和的加氢裂化装置,和由温和的加氢裂化获得的粗柴油馏分供给步骤 (c)。
30. 用于处理重油原料的装置,包括以下反应区域:
单个氢气压缩区域,其由 n 个压缩级串联组成,n 大于或等于 2,
催化加氢转化区域 (II),其由至少一个具有上升液体和气体流的催化沸腾床反应器组成,经由最后压缩级供给氢气,并经由管 (11) 连接至
分离区域 (III),其由至少一个分离器 (15) 和至少一个蒸馏塔 (18) 组成,分离器分离出经由管 (16) 的富氢气体和经由管 (17) 送至蒸馏塔 (18) 的液相,排出蒸馏的粗柴油馏分的管 (21) 连接至
加氢处理区域 (IV),其由固定床加氢处理反应器组成,该反应器由中间压缩级供给氢气,其中流出物管 (25) 连接至
分离区域 (V),其使氢气排至最后的压缩级,
其中在第一和最后一级之间,一个管 (7) 将全部的压缩氢气送至加氢处理区域 (IV)。
31. 按照权利要求 30 的装置,其中 n 优选为 2 到 6。
32. 按照权利要求 31 的装置,其中 n 优选为 2 到 5。
33. 按照权利要求 32 的装置,其中 n 优选为 2 到 4。
34. 按照权利要求 33 的装置,其中 n 优选等于 3。
35. 按照权利要求 30 的装置,其中来自中间压缩级的输出物给直馏粗柴油加氢处理反应器供料。
36. 按照权利要求 30 的装置,其中来自中间压缩级的输出物给温和的加氢裂化反应器 (50) 供料。
37. 按照权利要求 30 的装置,其中来自中间压缩级的输出物给高压加氢裂化反应器供料。

沸腾床中转化重油馏分及联产低硫中间馏分的方法和装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种在沸腾床中转化重油馏分并联合生产极低硫含量的粗柴油 (gas oil) 馏分的改进方法, 和实现所述方法的装置。

[0002] 本发明涉及一种用于处理含硫、氮和金属杂质的重烃原料的方法和装置。其涉及一种使通过原油蒸馏获得的烃原料例如常压渣油、减压渣油至少部分转化成满足含硫标准的 (即, 硫含量低于 50ppm、优选低于 20ppm, 和甚至更优选低于 10ppm) 粗柴油和一种或多种重质产物的方法, 所述重质产物可以有利地用作催化裂化原料 (例如流化床催化裂化), 用作加氢裂化原料 (例如高压催化加氢裂化), 用作高或低硫含量的燃烧油或用作脱碳 (carbon rejection) 方法 (例如焦化器) 的原料。

背景技术

[0003] 直到 2000 年, 柴油燃料中被认可的硫含量是 350ppm。从 2005 年开始已经提出了更加严格的值, 因为该最大含量值不超过 50ppm。在未来几年中, 这个最大值将被进一步向下修订并不应超过 10ppm。

[0004] 因此需要开发满足这些要求的方法, 该方法不会使生产成本极大增加。

[0005] 与原油常压蒸馏直接获得的粗柴油相比, 由转化方法例如加氢转化方法获得的汽油和粗柴油在加氢处理时是很难控制的 (refractory)。

[0006] 为了获得非常低的硫含量, 必须转化最难控制类型的、尤其是二和三烷基化的硫芴, 或具有更高烷基化程度的那些, 对其来说烷基限制了催化剂与硫原子的接触。对于这类化合物, 在脱硫之前通过破坏 Csp³-S 键使芳环加氢比通过破坏 Csp²-S 键直接脱硫更快。

[0007] 同样需要通过特别转化最难控制类型的、尤其是苯并吡啶和苯并呋唑, 以使氮含量大大降低; 吡啶不仅难控制, 而且抑制加氢反应。

[0008] 因而转化粗柴油要求非常严格的操作条件以达到预期的硫标准。

[0009] 在专利申请 EP1312661 中特别描述了包括用于生产具有低硫含量的中间馏分的沸腾床的重油馏分的转化方法。但是, 该方法仅能在非常严格的压力条件下将硫含量降低至 50ppm 以下, 这极大增加了最终获得粗柴油的成本。

[0010] 因而真正需要获得一种可以在不太严格的操作条件下加氢处理转化粗柴油的方法, 该方法使投资成本降低并实现加氢处理催化剂保持合理的循环周期, 还使硫含量低于 50ppm, 优选低于 20ppm, 和更优选低于 10ppm。

[0011] ppm 值都是以重量表示。

发明内容

[0012] 本发明人已经发现通过在获得具有所述的限制硫含量的良好质量的粗柴油中优化所使用的操作压力使投资成本最小化是可能的。

[0013] 因此, 本发明所述的方法是一种对重油原料的处理方法, 所述重油原料中至少 80wt% 具有大于 340°C 的沸点, 其包括以下步骤:

[0014] (a) 加氢转化,在沸腾床反应器中,在以下条件下用上升的液体和气体流操作:温度为 300 到 500℃,相对催化剂体积的液时空速为 0.1 到 10h^{-1} ,和在每 m^3 原料 50 到 5000Nm^3 氢气存在下,沸点大于 540℃的馏分的重量%转化率为 10 到 98 重量%;

[0015] (b) 将步骤 (a) 获得的流出物分离成含氢气和 H_2S 的气体、含粗柴油的馏分,和任选重于粗柴油的馏分和粗汽油 (naphtha) 馏分;

[0016] (c) 加氢处理,使至少含步骤 (b) 中获得的粗柴油的馏分与至少一种催化剂在以下条件下接触:温度为 200 到 500℃,相对催化剂体积的液时空速为 0.1 到 10h^{-1} ,和在每 m^3 原料 100 到 5000Nm^3 氢气存在下;

[0017] (d) 将步骤 (c) 末端所得的流出物分离成含氢气的气体和至少一种粗柴油馏分,该粗柴油馏分的硫含量低于 50ppm,优选低于 20ppm,和更优选低于 10ppm,

[0018] 加氢转化步骤 (a) 在压力 P_1 下实施,加氢处理步骤 (c) 在压力 P_2 下实施,差压 $\Delta P = P_1 - P_2$ 为至少 3MPa,通常为 3 到 17MPa,优选 8 到 13MPa,和更优选 9.5 到 10.5MPa,通过单个 n 级压缩系统确保为加氢转化步骤 (a) 和加氢处理步骤 (c) 提供氢气, n 大于或等于 2,通常为 2 到 5,优选 2 到 4,特别优选等于 3。

[0019] 液时空速 (LHSV) 相应于原料液体流率 (m^3/h) 与催化剂的体积 (m^3) 的比。

[0020] 按照本发明的方法,在沸腾床中催化加氢转化步骤 (a) 所用的压力 P_1 为 10 到 25MPa,优选 13 到 23MPa。

[0021] 在加氢处理步骤 (c) 中所用的压力 P_2 为 4.5 到 13.5MPa,优选 9 到 11MPa。

[0022] 因而,按照本发明的方法,对于加氢转化和加氢处理步骤的每一步骤可以使用完全不同的压力;这对投资成本的限制是尤其显著的。

[0023] 按照本发明的方法,通过实施单个、多级氢气供给系统可以使得用于每一具体步骤的压力使用优化。

[0024] 因而,供给加氢转化步骤的氢气由最后的压缩级输出;供给加氢处理步骤的氢气由中间的压缩级,即在较低的总压力下输出。

[0025] 按照一个具体的实施方案,本发明的方法实施单个、3 级氢气压缩机,其中第一级输出压力 (delivery pressure) 为 3 到 6.5MPa,优选 4.5 到 5.5MPa,第二级输出压力为 8 到 14MPa,优选 9 到 12MPa,第三级的输出压力为 10 到 26MPa,优选 13 到 24MPa。

[0026] 在一个具体的实施方案中,将从第二压缩级输出的氢气送入加氢处理反应器。

[0027] 按照一个具体的实施方案,在加氢处理反应器中的氢气分压 P_{H_2} 为 4 到 13MPa,优选 7 到 10.5MPa。

[0028] 通过在步骤 (c) 中供给方法所必需的全部补充氢气可以升高氢气分压值。在本发明中,“补充氢气”与循环氢气不同。氢气纯度通常为 84 到 100%,优选 95 到 100%。

[0029] 按照另一个实施方案,供给最后压缩级的氢气可以是来自分离步骤 (d) 和 / 或分离步骤 (b) 中的循环氢气。

[0030] 所述循环氢气可以任选供给具有级的压缩机的中间级。在这种情况下,优选在所述的氢气循环之前使其净化。

[0031] 按照另一个实施方案,来自初始压缩级和 / 或中间级的输出氢气还可以供给用于直接来自常压蒸馏的粗柴油 (称为“直馏粗柴油”) 的加氢处理装置。正如常规的方法,在 3 到 6.5MPa,优选 4.5 到 5.5MPa 的压力下操作直馏粗柴油加氢处理装置。

[0032] 按照另一个实施方案,来自中间压缩级的输出氢气还可以供给温和的(soft)加氢裂化装置。正如常规的方法,在 4.5 到 16MPa,优选 9 到 13MPa 的压力下操作温和的加氢裂化装置。来自温和的加氢裂化的粗柴油馏分然后可以供给加氢处理步骤(c)。

[0033] 按照另一个实施方案,来自中间压缩级和 / 或最终压缩级的输出氢气还可以供给高压加氢裂化装置。正如常规的方法,在 7 到 20MPa,优选 9 到 18MPa 的压力下操作高压加氢裂化装置。

[0034] 直馏粗柴油加氢转化、温和的加氢裂化和高压加氢裂化的这些装置可以共同存在或单独存在。

附图说明

[0035] 现在结合附图对每一步骤中反应条件更具体地描述,其中:

[0036] 图 1 是实施本发明方法的一个实施方案的装置示意图;

[0037] 图 2 是实施本发明方法的另一个实施方案的装置示意图。

具体实施方式

[0038] 本发明的方法尤其适用于处理重质原料,例如原料中至少 80 重量%的沸点大于 340℃。它们的初始沸点一般为至少 340℃,通常至少 370℃或甚至至少 400℃。它们是,例如常压或减压渣油,或脱沥青油,高芳族化合物含量的原料例如那些来自催化裂化方法的原料(例如来自催化裂化被称作轻循环油(LCO)的轻粗柴油,来自催化裂化被称作重循环油(HCO)的重粗柴油,或称作淤浆油的催化裂化渣油)。原料还可以通过混合这些不同馏分获得。它们同样可以含有来自本发明目的方法的馏分和用于其进料循环的馏分。原料硫含量是大大可变的并且没有限制。金属例如镍和钒含量通常为 50ppm 到 1000ppm,但是没有任何技术上的限制。

[0039] 在来自氢气压缩区域(I)的氢气的存在下,首先在加氢转化段(II)处理原料。然后,将处理的原料分离到分离区域(III)中,在那里,除了别的馏分以外,回收粗柴油馏分然后供给加氢处理区域(IV),在那里除去剩余的硫。

[0040] 图 1 和 2 示出了每一个反应区域。以下将描述每个区域实施的不同的实际(physical)反应或变化。

[0041] 区域(I)表示在几个级中的压缩氢气(图中有 3 级)。在这个区域中,处理补充氢气,如果需要,与净化的循环氢气流混合,以将其压力升高至步骤(a)要求的水平。所述的单个压缩系统一般包括至少两个通常被压缩气体冷却系统分开的压缩级,液相和气相分离装置和任选的净化循环氢气流的输入。由于分成了几级,因此在系统输入和输出之间可制备在一种或多种中间压力下的氢气。这种中间压力水平可以将氢气供给至少一个催化加氢裂化或加氢处理装置。

[0042] 更确切的说,操作区域(II)和(IV)要求的补充氢气,在区域(I)经管(4)以压力 1 到 3.5MPa,优选 2 到 2.5MPa 到达,其中任选与其它循环氢气流一起在多级压缩系统中压缩。每一压缩级(1、2 和 3),在图中有 3 个,通过随后的气液分离和冷却系统(33)、(34)和(35)分开,使气体温度和进入下一个压缩级的液体的数量被降低。在图中没有显示液体排出管。

[0043] 在第一和最后一级之间,更通常在第二级和第三级之间,一个管(7)将至少部分、优选全部的压缩氢气送至加氢处理区域(IV)。通过管(8)将离开区(IV)的氢气送至随后的压缩级,更通常为第三和最后一级。管(14)输送氢气至区域(II)。

[0044] 通过管(10)待处理的原料(例如上述定义)进入沸腾床中的加氢转化区域(II)。将管(11)中获得的流出物送至分离区域(III)。

[0045] 区域(II)还包括用于排出催化剂的至少一个管(12)和用于输送新鲜催化剂的至少一个管(13)。

[0046] 区域(II)包括至少一个运转时具有上升液体和气体流的三相沸腾床反应器,含有至少一种加氢转化催化剂,其中无机基质至少部分是无定形的,所述反应器包括至少一种设置在反应器的底部附近将催化剂排出所述反应器外部的设备,和至少一种设置在所述反应器的顶部附近将新鲜催化剂补充至所述反应器中的设备。

[0047] 一般来说,在10到25MPa,通常在13到23MPa的压力下,在约300℃到约500℃,和通常约350℃到约450℃的温度下进行操作。相对于催化剂体积的液时空速(LHSV)和氢气分压是本领域技术人员根据被处理的原料特征和预期转化率就知道如何进行选择的重要因素。最通常的,相对于催化剂体积的LHSV约为 0.1h^{-1} 到 10h^{-1} 和优选约 0.2h^{-1} 到 2.5h^{-1} 。与原料混合的氢气的数量通常约为50到约5000标准立方米(Nm^3)/立方米(m^3)液体原料和最通常约20到约1500 Nm^3/m^3 和优选约400到1200 Nm^3/m^3 。

[0048] 以重量%表示的沸点超过540℃的馏分的转化率通常约为10到98重量%,最通常约30到80%。

[0049] 在加氢转化步骤中,可以使用任何标准的催化剂,尤其是颗粒状的催化剂,其包含在无定形基质上的至少一种具有加氢脱氢(hydrodehydrogenating)功能的金属或金属化合物。所述催化剂可以是这样的催化剂,其包含VIII族金属,例如镍和/或钴,最通常与至少一种VIB族金属例如钼和/或钨结合。例如,可以使用的催化剂包含在无定形金属基质上的0.5到10wt%的镍,优选1到5wt%的镍(以镍氧化物 NiO 表示),和1到30wt%的钼和优选5到20wt%的钼(以钼氧化物 MoO_3 表示)。基质可以选自,例如氧化铝、氧化硅、氧化硅-氧化铝、氧化镁、粘土和这些无机物中的至少两种的混合物。基质同样可以含有其它的化合物,例如选自氧化硼、氧化锆、氧化钛和磷酸酐的氧化物。最通常地,使用氧化铝基质,和非常通常地使用掺杂磷和任选硼的氧化铝基质,磷酸酐 P_2O_5 的浓度通常为低于约20wt%和最通常低于约10wt%。 P_2O_5 的浓度通常为至少0.001wt%。三氧化二硼 B_2O_3 的浓度通常为约0wt%到约10wt%。所用的氧化铝通常是 γ -或 η -氧化铝。催化剂最通常是压出物的形式。VI和VIII族金属氧化物的总含量通常为约5到约40wt%和通常为约7到约30wt%,VI族金属(一种或多种)和VIII族金属(一种或多种)的比值通常为约20到约1,最通常为约10到约2,以金属氧化物表示的重量为基准。

[0050] 以固定的时间间隔,即例如,以脉冲方式(in burst)或几乎连续地通过在反应器底部排出并从反应器顶部加入新鲜或新的催化剂以使新鲜催化剂部分地置换废催化剂。例如可以每天都加入新鲜催化剂。用新鲜催化剂置换废催化剂的程度可以是,例如,从约0.05Kg到约10Kg/立方米原料。通过使加氢转化步骤连续操作的装置实施所述的排出和置换。所述装置通常包括用于通过反应器再循环的泵,其通过将步骤(a)排出的并再注入步骤(a)区域底部的至少部分液体连续地再循环使催化剂保持在沸腾床中。

[0051] 然后,在步骤(b)中分离步骤(a)获得的流出物。其通过管(11)加入至少一个分离器(15)中,该分离器一方面分离管(16)中的含氢气的气体(气相),另一方面分离管(17)中的液体流出物。可以使用冷分离器之后的热分离器。同样可以存在处于中压和低压下的一系列热和冷分离器。

[0052] 将液体流出物送入分离器(18),该分离器优选由至少一个蒸馏塔组成,其被分离成至少一个包括粗柴油馏分的蒸馏馏分并位于管(21)中,同样其被分离成至少一个通过管(23)排出的比粗柴油更重的馏分。

[0053] 在分离器(18)的液面(level)处,可以在管(19)中分离酸性气体,可以在附加的管(20)中分离粗汽油,可以在减压蒸馏塔中将比粗柴油重的馏分分离成通过管(23)排出的减压渣油和通过一个或多个管(22)排出的减压粗柴油馏分。

[0054] 来自管(23)的馏分可以用作具有低硫含量的工业燃料油或者可以有利地被送至脱碳方法中,例如焦化。

[0055] 粗汽油(20),单独获得的,任选加入在区域(V)中分离的粗汽油(29),有利地分离成重质汽油和轻质汽油,将重质汽油送入重整区域,将轻质汽油送入实施石蜡异构化的区域。

[0056] 减压粗柴油(22)可以任选单独或以与不同来源的类似馏分的混合物的形式送入催化裂化方法中,在其中将这些馏分在能产生气体馏分、汽油馏分、粗柴油馏分和比粗柴油馏分重的馏分(通常被本领域技术人员称为淤浆馏分)的条件下有利地处理。同样可以将它们送入催化加氢裂化方法中,其中使其在特别能产生气体馏分、汽油馏分或粗柴油馏分的条件下有利地处理它们。

[0057] 在图1和2中,用虚线表示由分离器(15)和(18)构成的分离区域(III)。

[0058] 对于蒸馏,当然,条件的选择取决于初始原料。如果初始原料是减压粗柴油,条件将比初始原料是常压粗柴油更严格。对于常压粗柴油,通常选择的条件使重馏分的初始沸点为约340°C到约400°C,对于减压粗柴油,通常选择的条件使重馏分的初始沸点为约540°C到约700°C。

[0059] 对于粗汽油,终沸点通常为约120°C到约180°C。

[0060] 粗柴油介于粗汽油和重馏分之间。

[0061] 这里示出了给定的馏分点,但操作者可以根据预期产品的质量和数量选择馏分点,就如通常实践的那样。

[0062] 在步骤(b)的出口,粗柴油最通常具有100到10,000ppm的硫含量,汽油馏分最通常具有至多1000ppm的硫含量。粗柴油馏分因而不满足2005硫标准。其它的粗柴油特征同样在低的水平;例如十六烷值为45左右,芳族化合物含量大于20重量%;氮含量最通常为500到3000ppm。

[0063] 然后将粗柴油馏分送入(单独或任选与加入方法中的外部的粗汽油和/或粗柴油馏分)加氢处理区域(IV),该区域装备有加氢处理催化剂的至少一个固定床以将硫含量降低至低于50ppm,优选低于20ppm,甚至更优选低于10ppm。同样需要显著降低粗柴油的氮含量以获得具有稳定颜色的脱硫产品。

[0064] 可能向所述粗柴油馏分中加入依照本发明方法之外产生的馏分,所述馏分通常不能直接加入粗柴油池中。这种烃馏分可以选自例如来自流化床催化裂化的LCO(轻循环油)

以及减压蒸馏粗柴油的高压加氢转化方法获得的粗柴油。

[0065] 一般地,操作在约 4.5 到 13MPa,优选约 9 到 11MPa 的总压下进行。该步骤中的温度通常为约 200 到约 500℃,优选约 330 到约 410℃。通常根据加氢脱硫和 / 或芳族化合物饱和的预期程度调整该温度并且该温度必须与预期的循环时间相协调。根据待处理的原料特征和预期的转化率选择液时空速或 LHSV 和氢气分压。最通常的, LHSV 为约 0.1h^{-1} 到 10h^{-1} 和优选 0.1h^{-1} – 5h^{-1} 和有利地为约 0.2h^{-1} 到约 2h^{-1} 。

[0066] 与原料混合的氢气总量很大程度上取决于步骤 (b) 的氢气消耗以及送至步骤 (a) 的循环的净化氢气。但是,其通常为约 100 到约 5000 标准立方米 (Nm^3) / 立方米 (m^3) 液体原料和最通常约 150 到 $1000\text{Nm}^3/\text{m}^3$ 。

[0067] 在大量氢气的存在下,步骤 (d) 的操作通常可能使氢的分压降低。在本发明优选的情况下,氢分压通常低于 0.5MPa。

[0068] 用降低的与硫化物催化剂稳定性相协调的硫化氢分压进行操作同样是有用的。在本发明优选的实施方案中,硫化氢的分压通常低于 0.5MP。

[0069] 在加氢脱硫区域中,理想的催化剂必须具有强的加氢能力以实现产品的完全精制并获得硫和氮的大大降低。按照本发明优选的实施方案,在相对低的温度下操作加氢处理区域;这点导致朝着完全氢化的方向发展使产品的芳族化合物含量和其十六烷值得到改进并限制了焦化。在本发明的范围内,在加氢处理区域使用单一的催化剂或同时或连续使用几种不同催化剂。通常,该步骤在具有一个或多个催化剂床和具有下行液体流的一个或多个反应器中进行工业实施。

[0070] 在加氢处理区域,使用至少一个加氢处理催化剂的固定床,该催化剂包括加氢脱氢 (hydrodehydrogenating) 功能和无定形的基质。催化剂优选使用的基质选自例如,氧化铝、氧化硅、氧化硅-氧化铝、氧化镁、粘土和这些无机物中至少两种的混合物。该基质同样可以含有其它的化合物,例如选自氧化硼、氧化锆、氧化钛和磷酸酐的氧化物。最通常的,使用氧化铝基质,更好地, γ -或 η -氧化铝。通过至少一种 VIII 族金属,例如镍和 / 或钴,任选与 VIB 族金属,例如钼和 / 或钨结合确保加氢功能。优选使用基于 NiMo 的催化剂。对于难于加氢处理的粗柴油和对于非常高的加氢脱硫水平,本领域技术人员知道基于 NiMo 的催化剂的脱硫作用优于 CoMo 催化剂,因为前者具有比后者更强的加氢功能。例如,可以使用的催化剂包含在无定形无机基质上的 0.5 到 10wt% 的镍和优选 1 到 5wt% 的镍 (以氧化镍 NiO 表示),和 1 到 30wt% 的钼和优选 5 到 20wt% 的钼 (以氧化钼 (MoO_3) 表示)。在一个有利的例子中, VI 和 VIII 族金属的氧化物的总含量通常为约 5 到约 40wt% 和通常约 7 到约 30wt%, VI 族金属 (一种或多种) 和 VIII 族金属 (一种或多种) 以金属氧化物表示的重量比通常为约 20 到约 1 和最通常约 10 到约 2。

[0071] 催化剂同样可以含有元素例如磷和 / 或硼。该元素可以加入基质或可以沉积在基质上。硅同样可以沉积在基质上,单独或与磷和 / 或硼一起。所述元素的浓度通常低于约 20wt% (以氧化物计) 和最通常低于约 10wt%,和通常为至少 0.001wt%。三氧化二硼 B_2O_3 的浓度通常为约 0 到约 10wt%。

[0072] 优选催化剂含有沉积在基质 (例如氧化铝) 上的硅,任选还有沉积的 P 和 / 或 B,还含有至少一种 VIII 族金属 (Ni、Co) 和至少一种 VIB 族金属 (W、Mo)。

[0073] 所得的加氢处理的流出物通过管 (25) 离开并送至分离区域 (V),其在图 1 和 2 中

通过虚线示出。

[0074] 这里,其包括分离器 (26),优选冷分离器,其中气相通过管 (8) 离开,液相通过管 (27) 离开,从而实现气液分离。

[0075] 将液相送入分离器 (31),优选汽提塔 (stripper),硫化氢在管 (28) 中离开从而除去,其最通常与粗汽油混合。通过管 (30) 排出粗柴油馏分,所述馏分满足硫标准,即具有低于 50ppm 的硫,和通常低于 20ppm 的硫,或甚至低于 10ppm 的硫。然后任选处理 H_2S -粗汽油混合物以回收净化的粗汽油馏分。还可以在分离器 (31) 的液面 (level) 实施分离,可通过管 (29) 排出粗汽油。

[0076] 按照本发明的方法,还有利地包括用于两个区域 (II) 和 (IV) 的氢气循环回路,其对于两个区域可以是独立的,但是优选共用,现基于图 1 进行描述。

[0077] 处理含氢气的气体 (区域 (III) 中分离的来自管 (16) 的气相) 以降低其硫含量和任选除去在分离期间能够通过的烃化合物。

[0078] 有利地并按照图 1,来自管 (16) 的气相进入净化和冷却系统 (36)。在经过喷射水洗涤之后将其送入空气冷却器,并通过来自空气冷却器下游低温段的循环烃馏分部分冷凝。将来自空气冷却器的流出物送至分离区域,在那里将烃馏分和气相馏分与水分离。

[0079] 将部分循环的烃馏分送入分离区域 (III),有利地送至管 (37)。

[0080] 如果需要,将获得并且从中已经除去烃化合物的气相送入处理装置以降低硫含量。有利地,用至少一种胺处理。

[0081] 在一些情况下,仅处理部分气相就够了。在其它情况下,其全部都将被处理。

[0082] 然后将这样任选净化的含氢气的气体送至净化系统,该净化系统可能获得与补充氢气纯度相当的氢气。

[0083] 膜净化系统提供一种基于渗透技术从其它轻气体中分离氢气的经济的手段。一种可替换的系统可以通过压力变化而再生的吸附净化,称作变压吸附 (PSA)。同样可以设想第三项技术或几种技术的结合。

[0084] 在净化系统的出口,一个或多个管 (5) 和 (6) 使净化氢气循环至区域 (I),通常在一个或多个压力水平下。还可以设想直接循环至区域 (II) 的进料 (38),在这种情况下,不再需要通过膜或 PSA 对该物流净化。

[0085] 这里已经描述了一种用于夹带烃化合物分离的具体实施方案;本领域技术人员已知的任何其它的实施方案都是适用的。

[0086] 在图 1 的优选实施方案中,在区域 (IV) 的液面处,通过管 (7) 引入所有的补充氢气。

[0087] 按照另一个实施方案,可以在区域 (IV) 的液面处提供单独地引入部分氢气的管。

[0088] 按照图 2 所示的另一个实施方案,将来自第一压缩级的压缩氢气经由管 (41) 送至直馏粗柴油加氢处理装置 40,来自第二压缩级的压缩氢气经由管 54 送至温和的加氢裂化反应器 50。

[0089] 区域 (IV),其能获益于高纯度氢气的高流率,在非常接近总压的氢气分压下操作,由于同样的原因,在非常低的硫化氢和氨分压下操作。这可能有利地降低总压和用于获得生产标准粗柴油必须的催化剂的数量,总体使投资最小化。

[0090] 本发明的方法在包括以下反应区域的装置中实施:

[0091] 单个氢气压缩区域,其由 n 个压缩级串联组成, n 为 2 到 6,优选 2 到 5,优选 2 到 4,和更优选等于 3,

[0092] 催化加氢转化区域 (II),其由至少一个具有上升液体和气体流的沸腾床反应器组成,由最后压缩级供给氢气,并经由管 (11) 连接至

[0093] 分离区域 (III),其由至少一个分离器 (15) 和至少一个蒸馏塔 (18) 组成,分离器分离出经由管 (16) 的富氢气体和经由管 (17) 送至蒸馏塔 (18) 的液相,排出蒸馏的粗柴油馏分的管 (21) 连接至

[0094] 加氢处理区域 (IV),其由固定床加氢处理反应器组成,该反应器由中间压缩级供给氢气,其中流出物管 (25) 连接至

[0095] 分离区域 (V),其使氢气排至最后的压缩级。

[0096] 因而,按照本发明的一个实施方案,装置的例子在图 1 中示出。

[0097] 结合方法部分的描述,上文已经描述了各反应区域的细节。

[0098] 按照一个具体的实施方案,在本发明的装置中,中间压缩级,图 2 中的第一个,连接至直馏粗柴油加氢处理反应器 (40)。

[0099] 按照另一个实施方案,在本发明的装置中,中间压缩级,图 2 中的第二个,连接至温和的加氢裂化反应器 (50)。

[0100] 这两个实施方案可以结合,如图 2 所示。

[0101] 按照另一个实施方案,在本发明的装置中,中间压缩级连接至高压加氢裂化反应器 (不显示)。

[0102] 装置可以包括直馏粗柴油加氢处理反应器 (40)、温和的加氢裂化反应器 (50) 和高压加氢裂化反应器中的一个或另一个、两个或三个。

[0103] 本发明还涉及单个多级氢气压缩器在用于重油原料在沸腾床中转化的装置中的用途。

[0104] 将使用以下实施例解释说明本发明,这样实施例不是限制性的。

[0105] 实施例

[0106] 实施例 1 :

[0107] 在按照本发明 (如图 1 所示) 具有单个、三级压缩系统的装置中,在沸腾床中实施 Oural 型 (俄罗斯出口混合油) 减压渣油的转化,并通过固定床加氢处理来联产硫含量 10ppm 的中间馏分。

[0108] 用于加氢转化的催化剂是高转化率、低沉积的 NiMo 型催化剂例如 AXENS 公司市售的催化剂 HOC458。

[0109] 实施加氢转化直到沸点大于 538℃ 的馏分转化率为 70% 体积。

[0110] 来自第三压缩级的输出氢气供给沸腾床。

[0111] 沸腾床的操作条件如下 :

[0112] 温度 425℃

[0113] 压力 17.7MPa

[0114] LHSV 0.315h⁻¹

[0115] 出口 (11) 的 H₂ 分压 71kg/cm²

[0116] 然后使用 NiMo 型催化剂例如 AXENS 公司市售的催化剂 HR458 实施固定床加氢处

理。

[0117] 来自第二压缩级的输出氢气供给固定床。

[0118] 固定床加氢处理反应器的操作条件如下：

[0119] 温度 350℃

[0120] 压力 8.5MPa

[0121] 出口的 H₂ 分压 71kg/cm²

[0122] H₂/ 原料 440Nm³/m³

[0123] LHSV 是固定的以在出口获得 10ppm 的硫含量。

[0124] 实施例 2(用于比较)

[0125] 在专利申请 (EP1312661) 描述的装置中,在沸腾床中实施与实施例 1 中处理的渣油相同的渣油转化,并通过固定床加氢处理来联产硫含量 10ppm 的中间馏分。

[0126] 用于加氢转化和加氢处理的催化剂与实施例 1 使用的催化剂相同。它们具有与实施例 1 相同的生命周期长度。

[0127] 原料流速与实施例 1 相同。

[0128] 在与实施例相同的条件下实施加氢转化。

[0129] 在以下条件下实施固定床加氢处理：

[0130] 温度 350℃

[0131] 压力 17.2MPa

[0132] 出口的 H₂ 分压 143kg/cm²

[0133] H₂/ 原料 440Nm³/m³

[0134] LHSV 是固定的以在出口获得 10ppm 的硫含量。LHSV 低于实施例 1 的 LHSV。

[0135] 考虑到加氢处理反应器中压力的降低,本发明能使设备投资显著降低,尤其因为装置的区域 IV 和 V 所用的全部设备在更低的压力下操作。

[0136] 因而,如果实施例 2 所用的装置具有投资成本 I,则用于按照本发明实施例 1 的装置的投资成本为 0.72I。按照两个实施例所获得产品的质量都是完全相同的。

[0137] 本文引用的所有申请、专利和出版物的所有公开内容作为参考结合到本文中。

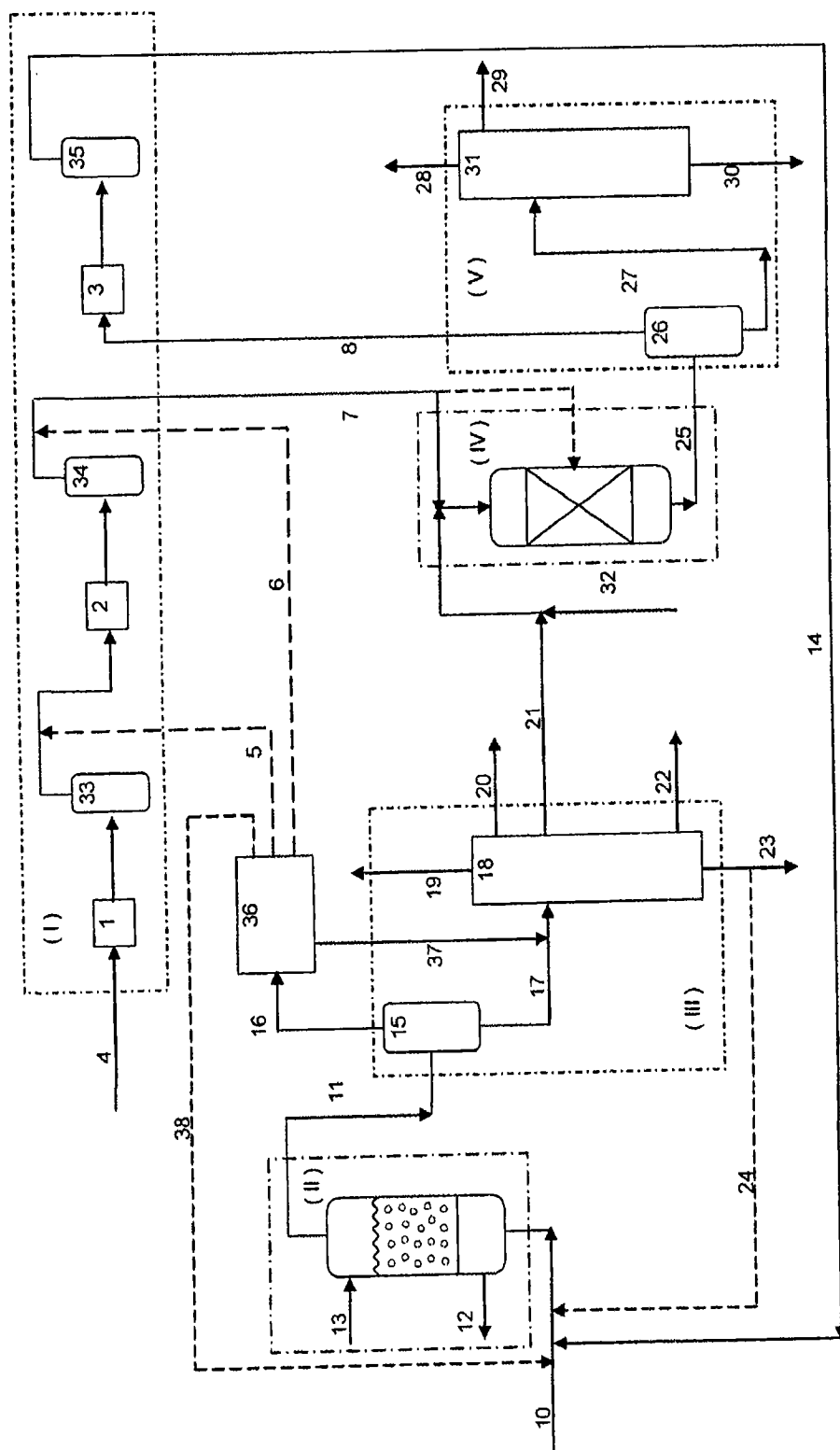


图 1

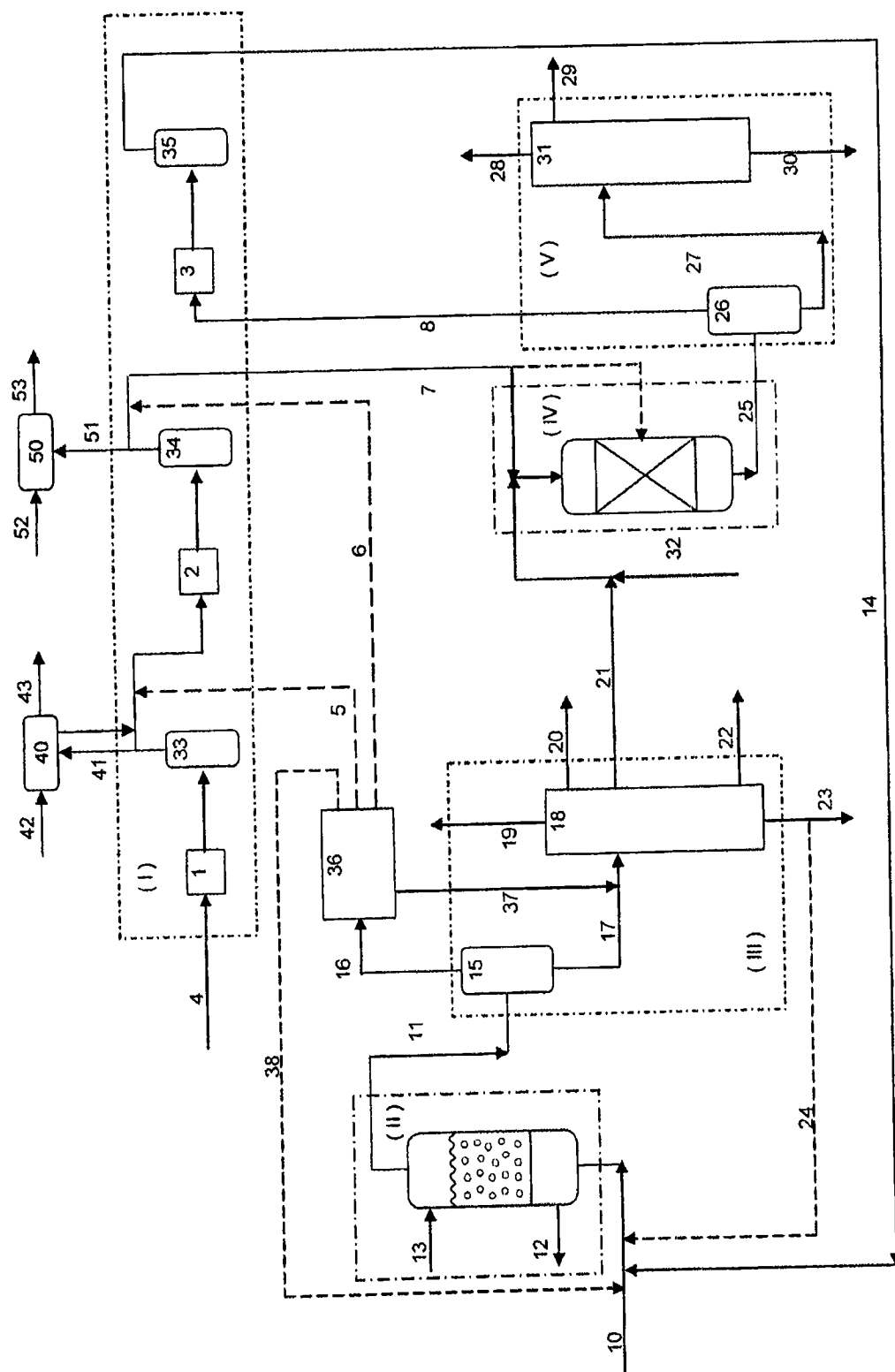


图 2