

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97101837.5

[45] 授权公告日 2002 年 5 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1085241C

[22] 申请日 1997. 1. 22

[21] 申请号 97101837.5

[30] 优先权

[32]1996. 1. 22 [33]US [31]599,456

[73] 专利权人 凯洛格总公司

地址 美国得克萨斯州

[72] 发明人 M·G·亨特 K·戈贝尔

[56] 参考文献

US3494855	1970. 2. 10	C10G6512
US3494855	1970. 2. 10	C10G6512
US3779897	1973. 12. 18	C10G2300
US3779897	1973. 12. 18	C10G2300
US5403469	1995. 4. 4	C10G6500
US5403469	1995. 4. 4	C10G65/00

审查员 张建国

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

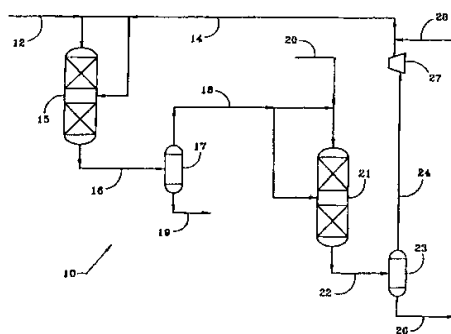
代理人 吴大建

权利要求书 3 页 说明书 9 页 附图页数 3 页

[54] 发明名称 具有连续循环气流的两段氢处理反应方法

[57] 摘要

在并联的反应器中氢处理烃类进料,同时氢气在反应器之间连续流动。将第一烃类进料和富氢循环气体物流加入到第一反应器,在第一反应器中产生了第一反应器流出物物流并被加到第一分离器中,第一分离器将第一反应器的流出物物流分离成第一富氢气体物流和第一氢处理产物物流。将第一富氢气体物流和第二烃类进料加入到第二反应器中,在第二反应器中产生了第二反应器流出物物流并被加到第二分离器中,第二分离器把第二反应器流出物物流分离成第二富氢气体物流和第二氢处理产物物流。将补充氢气物流加入到第二富氢气体中形成富氢循环气体物流,压缩该富氢循环气体物流并加入到第一反应器中。



ISSN 1008-4274

## 权 利 要 求 书

- 1 · 一种具有连续氢气循环的平行氢处理第一和第二烃类进料的方法, 包括步骤:
  - 5 在第一催化反应区用富氢循环气体物流氢处理第一烃类进料以形成第一反应器流出物流;  
分离第一反应器流出物流形成第一富氢气体物流和第一氢处理产物物流;  
在第二催化反应区在低于第一反应区的氢分压下用第一富氢气体物流氢
  - 10 处理第二烃类进料以形成第二反应器流出物流;  
分离第二反应器流出物流形成第二富氢气体物流和第二氢处理产物物流;  
压缩第二富氢气体物流; 和  
将补充氢物流加到第二富氢气体物流中以形成用于第一反应区氢处理的
  - 15 富氢循环气体物流。
- 2 · 根据权利要求 1 的方法, 其中在第二富氢气体物流被压缩前将补充氢物流加入到第二富氢气体物流中以形成富氢循环气体物流。
- 3 · 根据权利要求 1 的方法, 还包括步骤: 在普通分馏塔中分馏第一和第二氢处理产物物流并循环分馏塔产物物流至第一催化反应区。
- 20 4 · 根据权利要求 1 的方法, 其中第一烃类进料包括沸点高于约 750°F 的减压粗柴油馏分, 第二烃类进料包括沸点低于约 950°F 的减压粗柴油馏分。
- 5 根据权利要求 1 的方法, 其中第一烃类进料包括沸程为约 600°F - 约 1100°F 的减压粗柴油馏分, 第二烃类进料包括由溶剂脱沥青得到的重质粗柴油馏分。
- 6 根据权利要求 1 的方法, 其中第一烃类进料包括沸程为约 600°F - 约 1100°F
- 25 的减压粗柴油馏分, 第二烃类进料包括由焦化过程得到的重质粗柴油馏分。
- 7 根据权利要求 1 的方法, 其中第一烃类进料包括沸程为约 600°F - 约 1100°F 的减压粗柴油馏分, 第二烃类进料包括由减粘得到的重质粗柴油馏分。
- 8 · 根据权利要求 1 的方法, 其中第一烃类进料包括沸程为约 600°F - 约 1100° 的减压粗柴油馏分, 第二烃类进料包括由热裂化得到的重质粗柴油馏分。
- 30 9 · 一种具有串流氢气循环的平行氢处理第一和第二烃类进料的氢处理装置,

包括:

第一和第二烃类进料物流;

用循环富氢气体物流氢处理第一烃类进料物流的第一催化反应区;

5 将第一反应区的流出物流分离成第一富氢气体物流和第一氢处理产物物流的第一分离器;

用第一富氢气体物流氢处理第二烃类进料物流的第二催化反应区;

将第二反应区的流出物流分离成第二富氢气体物流和第二氢处理产物物流的第二分离器;

用于将补充氢气加入到第二富氢气体物流的补充氢气物流;

10 用于将第二富氢气体物流压缩到第一反应区作为循环富氢气体物流的压缩机。

10 · 根据权利要求 9 的装置, 还包括:

用于产生沸点高于约 750°F 的重质馏分和沸点低于约 950°F 的轻质馏分的减压粗柴油分馏塔;

15 用于输送轻质减压粗柴油馏分到第一反应区作为第一烃类进料物流的管线; 和

用于输送重质减压粗柴油馏分到第二反应区作为第二烃类进料物流的管线。

11 · 根据权利要求 9 的装置, 还包括:

20 将第一和第二氢处理产物物流接收和分馏成多个分馏产物物流的分馏塔; 和

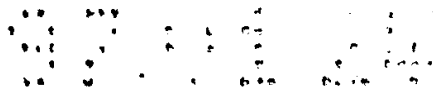
将至少一个分馏塔产物物流循环到第一烃类进料物流的管线。

12 · 在一种包括在第一和第二各自的反应区中平行氢处理第一和第二烃类进料物流和分离反应区的流出物形成至少一个氢处理液体产物和富氢循环气体的方法中, 改进之处包括:

25 分离分开的第一和第二分离器中的氢处理流出物以形成相应的第一和第二富氢气体物流和第一及第二氢处理液体产物物流;

在氢分压低于第一反应区的氢分压的条件下操作第二反应区;

30 将第一分离器的第一富氢气体物流提供给第二反应区以基本满足第二反应区对氢气的需求; 和



加入补充氢气并压缩来自第二分离器的第二富氢气体物流以加到第一反应区。

13 · 根据权利要求 12 的方法，其中在补充氢气加入前压缩第二富氢气体物流。

14 · 根据权利要求 12 的方法，改进之处还包括：在普通分馏塔中分馏第一和  
5 第二氢处理产物物流并循环分馏塔产物物流至第一催化反应区。

15 · 根据权利要求 12 的方法，其中第一烃类进料物流包括沸点高于约 750°F 的减压粗柴油馏分，第二烃类进料物流包括沸点低于约 950°F 的减压粗柴油馏分。

16 · 根据权利要求 12 的方法，其中第一烃类进料包括沸程为约 600°F - 约  
10 1100°F 的减压粗柴油馏分，第二烃类进料包括由溶剂脱沥青得到的重质粗柴油馏分。

17 · 根据权利要求 12 的方法，其中第一烃类进料包括沸程为约 600°F - 约 1100°F 的减压粗柴油馏分，第二烃类进料包括由焦化过程得到的重质粗柴油馏分。

15 18 · 根据权利要求 12 的方法，其中第一烃类进料包括沸程为约 600°F - 约 1100°F 的减压粗柴油馏分，第二烃类进料包括由减粘得到的重质粗柴油馏分。

19 · 根据权利要求 12 的方法，其中第一烃类进料包括沸程为约 600°F - 约 1100°F 的减压粗柴油馏分，第二烃类进料包括由热裂化得到的重质粗柴油馏分。

具有连续循环气流的两段氢处理反应方法

5 本发明涉及烃类物流的氢处理方法，包括加氢裂化和加氢处理石油炼厂或化工厂中的这种物流。

烃基石油和合成油是由包括原油、油砂、页岩油和液化煤基组合物的各种主要来源得到的。这种油在炼油厂和化工厂中进行加工以除去不需要的组分并化学改变烃基油来生产比天然形成的或被送入加工装置的物流具有更高价值的物流。用于石油炼厂的这两种加工方法是加氢处理和加氢裂化。

加氢处理方法一般是在催化剂存在下使氢与烃基油反应以使有机硫和氮化合物分别转化成硫化氢和氨，硫化氢和氨可相当容易地从烃基油物流中除去。在同一个反应器中同时发生各种其他反应，包括加氢反应。

加氢裂化方法同样是在催化剂存在下进行，但一般在比加氢处理更苛刻的条件下进行。特别是，加氢裂化一般是在比加氢处理更高的压力下进行，并且在其他方面也不同于加氢处理，加氢裂化的目的是将大分子裂化成具有更高价值的较小分子。

在这两种方法中都使用了氢气，因为加工装置是在相当高的压力下操作，所以用于压缩的投资和操作成本较大。已经公开了许多与氢气系统的加工装置的结构有关的发明，通常，这些发明的目的是为了降低投资和操作成本，同时提高加工装置的操作灵活性。

颁发给 Baral 的 US3592757 介绍了一种与加氢裂化装置串联操作的加氢精制装置（基本上与加氢处理装置相同），并且产物馏分加到加氢反应器，粗柴油与补充和循环氢一起加到加氢精制装置，将循环物流和附加的循环氢加到加氢精制装置的产物物流，再将混合物加到加氢裂化装置。冷却加氢裂化装置的产物物流并分离成气态物流和液体物流。将气态物流送入循环氢压缩机以循环至加氢精制装置。液体物流被分馏成顶部、中部和底部物流。底部物流循环至加氢裂化装置，中部物流与来自补充氢压缩机的氢气混合并送入加氢反应器，从加氢反应器回收的氢气在补充氢气压缩机压缩并送入加氢精制装置。

30 颁发给 Haun 等人的 US5114562 介绍了馏分烃类的两段加氢脱硫（基本上



以形成循环氢物流。

一方面，本发明提供了一种具有连续氢气循环的平行氢处理第一和第二烃类进料的方法，该方法包括步骤：在第一催化反应区用富氢循环气体物流氢处理第一烃类进料以形成第一反应器流出物流；分离第一反应器流出物流形成第一富氢气体物流和第一氢处理产物物流；在第二催化反应区在低于第一反应区的氢分压下用第一富氢气体物流氢处理第二烃类进料以形成第二反应器流出物流；分离第二反应器流出物流形成第二富氢气体物流和第二氢处理产物物流；压缩第二富氢气体物流；将补充氢物流加到第二富氢气体物流中以形成用于第一反应区氢处理的富氢循环气体物流。补充氢物流可在压缩步骤之前或之后加到第二富氢气体物流中。

在一个实施方案中，第一烃类进料优选是沸点高于约 750°F 的减压粗柴油馏分，第二烃类进料优选是沸点低于约 950°F 的减压粗柴油馏分。

在另一个实施方案中，并联氢处理方法还可包括步骤：在普通分馏塔中分馏第一和第二氢处理产物物流和循环分馏塔产物物流至第一催化反应区。

另一方面，本发明提供了具有连续氢气循环的用于平行氢处理第一和第二烃类进料的氢处理装置。氢处理装置包括：第一和第二烃类进料物流；用循环富氢气体物流氢处理第一烃类进料物流的第一催化反应区；将第一反应区的流出物流分离成第一富氢气体物流和第一氢处理产物物流的第一分离器或一系列分离器；用第一富氢气体物流氢处理第二烃类进料物流的第二催化反应区；将第二反应区的流出物流分离成第二富氢气体物流和第二氢处理产物物流的第二分离器或一系列分离器；用于将补充氢气加入到第二富氢气体物流的补充氢气物流；和用于将第二富氢气体物流压缩到第一反应区作为循环富氢气体物流的压缩机。

在一个实施方案中，氢处理装置优选包括用于产生沸点高于约 750°F 的重质馏分和沸点低于约 950°F 的轻质馏分的减压粗柴油分馏塔；用于输送轻质减压粗柴油馏分到第一反应区作为第一烃类进料物流的管线；和用于输送重质减压粗柴油馏分到第二反应区作为第二烃类进料物流的管线。

在另一个实施方案中，氢处理装置优选包括将第一和第二氢处理产物物流接收和分馏成多个分馏产物物流的分馏塔；和将至少一个分馏塔产物物流循环到第一烃类进料物流的管线。

另一方面，本发明提供了一个改善方法，该方法包括在第一和第二各自的反应区中平行氢处理第一和第二烃类进料物流，和分离反应区的流出物形成至少一个氢处理液体产物和富氢循环气体。改进之处包括：分离在分开的第一和第二分离器中的氢处理流出物以形成相应第一和第二富氢气体物流和第一和第二氢处理液体产物物流；在氢分压低于第一反应区的氢分压的条件下操作第二反应区；将第一分离器的第一富氢气体物流提供给第二反应区以基本满足第二反应区对氢气的需求；和加入补充氢气并压缩来自第二分离器的用于进料的第二富氢气体物流到第一反应区。补充氢气可在压缩机的吸入端或排出端加到第二富氢气体物流中。

10 在另一个实施方案中，改善的方法优选包括在普通分馏塔中分馏第一和第二氢处理产物物流和循环分馏塔产物物流到第一催化反应区。

在一个实施方案中，第一烃类进料物流优选是沸点高于约 750°F 的减压粗柴油馏分，第二烃类进料物流优选是沸点低于约 950°F 的减压粗柴油馏分。

15 在另一个实施方案中，第一烃类进料物流优选是沸程约为 600°F - 1100°F 的全馏程减压粗柴油，第二烃类进料物流优选是由一个或多个不同的渣油加工方法，如溶剂脱沥青、延迟焦化、减粘、热裂化等方法得到的重质粗柴油。

图 1 是在第一和第二催化反应器中平行氢处理烃类进料的简化工艺流程图，其中氢气在连续的循环回路中流过第一反应器，然后流过第二反应器，之后，与补充氢一起压缩并循环到第一反应器。

20 图 2 是在用于改质常压渣油中平行加氢裂化和加氢处理减压粗柴油物流的简化工艺流程图。

图 3 是用于加氢处理常压渣油或减压粗柴油物流和加氢裂化由加氢处理装置和加氢裂化装置的产物物流的普通分馏得到的循环物流的简化工艺流程图，该方法主要用于生产中间馏分。

25 使用连续氢气循环回路的平行氢处理反应器设备配置示于图 1 - 3。本文所用的术语“烃”广义地指任何含有氢和碳的化合物，包括含有大于约 90 %（重量）（以元素计）氢和碳的液体、气体和气/液混合物流。

30 参考图 1，在平行氢处理方法 10 中，将第一烃类进料 12 和富氢循环气体物流 14 加入到第一催化反应区 15，在第一催化反应区 15 中产生了第一反应器流出物流 16 并将其加入到第一分离器 17，第一分离器 17 将第一反应器流

出物流 16 分离成气态第一富氢气态物流 18 和液态第一氢处理产物物流 19。

将第一富氢气态物流 18 和第二烃类进料 20 加入到第二催化反应区 21，在第二催化反应区 21 中产生了第二反应器流出物流 22 并将其加入到第二分离器 23，第二分离器 23 将第二反应器流出物流 22 分离成气态第二富氢气态物流 24 和液态第二氢处理产物物流 26。

在压缩机 27 中压缩第二富氢气态物流 24 并加入补充氢气物流 28 以形成富氢循环气体物流 14，富氢循环气体物流 14 加入到第一催化反应区 15，另外，可在压缩机 27 的吸入端加入到第二富氢气态物流 24 中以形成富氢循环气体物流 14。

第一和第二催化反应区 15 和 21 可以是常规用于炼油厂和化工厂中的任何氢处理反应器，例如，加氢处理（包括加氢脱硫和加氢脱氮）、加氢裂化、氢化、异构化、芳烃饱和、脱蜡等反应器。在第一和第二催化反应区 15 和 21 中可转化的烃类化合物包括有机硫、有机氮、有机金属化合物、烯烃、芳烃、脂族烃、环脂族烃、炔烃、烷芳基和芳烷基芳烃化合物及其衍生物。如果需要，反应区 15 和 21 可包括多个段或床层，并分别具有来自管线 14 和 18 的富氢气体段间喷射嘴。

总的显示在图 1 中的具有连续循环气体流的两段氢处理反应图式具有许多用途和优点。第一催化反应区 15 和第二催化反应区 21 在不同的氢分压下操作，因为富氢气体要从较高压力的第一催化反应区 15 连续地流到较低压力第二催化反应区 21。这样对满足烃类进料具有适当的氢分压提供了操作灵活性。

用适当的氢分压来适当地平衡烃类进料可有效地提供氢耗，以产生所需的产物。可以平衡富氢循环气体物流 14 和第一富氢气态物流 18 的相对流速，以降低循环气体的流速。

氢气流的连续流动方案降低了压缩机的投资需求，同时降低了压缩机的操作费用。单一的压缩机可提供给第一催化反应区相对高压力和高纯度的氢气，和提供给第二催化反应区相对低压力 and 低纯度的氢气，而不会使压力通过控制阀而不适当地降低。

为了适应进料，操作条件可变化。最佳条件将取决于进料和所需的产物性质。反应器的关键操作参数包括压力、温度、液时空速以及氢气和烃物流的相对流速。根据图 1，第一和第二催化反应区 15 和 21 一般在下列条件下操作：

50 - 4000psig; 100 - 1000°F; 0.05 - 25 体积/体积 - 小时; 和 500 - 15000 标准立方英尺 ( scf ) 氢气/桶 ( bbl ) 烃类进料。富氢循环气体物流 14 中的氢气纯度一般大于 65 % ( 体积 ) , 第一富氢气体物流 18 中的氢气纯度一般大于 50 % ( 体积 ) 。

5 参考图 2 , 显示了本发明的一个优选实施方案。在平行的氢处理方法 10a 中, 进料 32 , 例如原油蒸馏的常压渣油加入到减压塔 33 , 在此进料被分馏成轻质减压粗柴油馏分 34 和重质减压粗柴油馏分 36 。轻质减压粗柴油馏分 34 的 ASTM95 % 终馏点 ( off point ) 一般低于约 950°F , 重质减压粗柴油馏分的 ASTM5 % 终馏点一般高于约 750°F 。

10 将轻质减压粗柴油馏分 34 和循环氢气物流 38 加到加氢裂化装置 39 以产生加氢裂化装置的流出物流 40 , 物流 40 加到加氢裂化装置的流出物分离器 41 , 加氢裂化装置的流出物流 40 被分离成加氢裂化装置的产物物流 42 和加氢裂化装置的氢气流出物流 44 , 加氢裂化装置的氢气流出物流 44 与重质减压粗柴油馏分 36 一起加到加氢处理装置 45 以产生加氢处理装置的流出物物流 46 ,  
15 物流 46 送入加氢处理装置的流出物分离器 47 , 加氢处理装置的流出物物流 46 被分离成加氢处理装置的产物物流 48 和加氢处理装置的氢气流出物流 50 。补充氢气物流 52 加到加氢处理装置的氢气流出物流 50 中并在压缩机 53 中压缩形成循环氢气物流 38 以便循环到加氢裂化装置 39 。可用压力控制器 ( 未画出 ) 加补充氢气物流 52 。另外, 如果补充氢气物流 52 可在足够高的压力下存在,  
20 那么补充氢气可在压缩机 53 的排出端加入到加氢处理装置的氢气流出物流 50 中。在每种情况下, 可监视循环氢气物流 38 中的氢气纯度以控制氢分压以及氢气和烃类物流的相对流速。

参考图 2 , 加氢裂化装置 39 和加氢处理装置 45 一般在下列条件下操作:  
200 - 4000psig; 500 - 900°F; 0.05 - 10 体积/体积 - 小时; 和 500 - 15000  
25 标准立方英尺氢气/桶烃类进料。循环氢气物流 38 中的氢气纯度一般大于 65 % ( 体积 ) , 加氢裂化装置的氢气流出物流 44 中的氢气纯度一般大于 50 % ( 体积 ) 。

优选的是, 加氢裂化装置 39 在下列条件下操作: 700 - 2500psig; 600 - 850°F; 0.1 - 5 体积/体积 - 小时; 和 1000 - 10000 标准立方英尺氢气/桶  
30 烃类进料, 加氢处理装置 45 在下列条件下操作: 300 - 1500psig; 500 -

800°F； 0.1 - 5 体积/体积 - 小时； 和 1000 - 10000 标准立方英尺氢气/桶烃类进料。

参考图 3，显示了本发明的另一个实施方案。在平行氢处理方法 10b 中，将循环进料物流 56 和循环氢气物流 58 加到加氢裂化装置 59 以产生加氢裂化装置的流出物流 60，物流 60 加到加氢裂化装置的流出物分离器 61 中，加氢裂化装置的流出物流 60 被分离成加氢裂化装置的产物物流 62 和加氢裂化装置的氢气流出物流 64，加氢裂化装置的氢气流出物流 64 与新鲜的进料物流 66，例如原油蒸馏得到的常压渣油或减压粗柴油一起加到加氢处理装置 68 以产生加氢处理装置的流出物物流 70，物流 70 送入加氢处理装置的流出物分离器 71，加氢处理装置的流出物物流 70 被分离成加氢处理装置的产物物流 72 和加氢处理装置的氢气流出物流 74。补充氢气物流 76 加到加氢处理装置的氢气流出物流 74 中并在压缩机 78 中压缩形成循环氢气物流 58 以便循环到加氢裂化装置 59。另外，如果补充氢气物流 76 可在足够高的压力下存在，那么补充氢气可在压缩机 78 的排出端加入到加氢处理装置的氢气流出物流 74 中。

将加氢处理装置的产物物流 72 和加氢裂化装置的产物物流 62 混合加入到分馏塔 80 中，分馏塔 80 将该进料分离成至少两个馏分，一个馏分是循环进料物流 56，该物流 56 被加到加氢裂化装置 59 中，其他馏分可从分馏塔 80 排出作为产物物流，例如，中间馏分产物物流 82，如喷气燃料或柴油燃料，塔底产物物流 84 可从分馏塔排出。塔底产物物流 84 一般适合作为流化催化裂化装置的进料，或者也可循环到加氢裂化装置 59 中进一步裂化。

图 3 中的加氢裂化装置和加氢处理装置的操作条件与图 2 中提供的操作条件基本相同。图 3 中的加工设备配置的优点在于循环设备配置比一次通过加工方法提供更高的中间馏分收率。

### 实施例

通过计算机模拟在并联反应器中对减压粗柴油进行平行加氢裂化和加氢处理，进行对比研究。第一个设计包括使用并联氢气循环，例如颁发给 Vauk 等人的 US5403469 中描述的方法，第二个设计包括使用如本发明图 1 所示的连续氢气循环。根据在工业上可行的压力下每天加氢裂化 15000 桶减压粗柴油和每天加氢处理 30000 桶减压粗柴油进行计算。正如在下表中看到的那样，在两种设计中，在反应器入口加入的氢油比是相同的。基于本发明的设计实质上

产生了较低的总气体循环（100085SCFM 对 212885SCFM）和较低的压缩费用（3289HP 对 3923HP），即使总的压降要求是较高的（425psi 对 255psi）。基于本发明的设计还对加氢处理反应器产生了较低的反应器设计压力（1275psi 对 1500psi），这样就降低了对设备的投资和安装费用，并且还使氢气的消耗降到最低。

研究的结果列于下表中。

表

	并联氢气循环	连续氢气循环 (图 1)
<b>加氢裂化装置</b>		
反应器进料 (B/D)	15000	15000
入口气/油比 (SCF/BBL)	6000	5325
入口 H <sub>2</sub> /油比 (SCF/BBL)	4770	4770
入口总压力 (PSIG)	1500	1500
入口分压 (PSIA)	1200	1360
<b>加氢处理装置</b>		
反应器进料 (B/D)	30000	30000
入口气/油比 (SCF/BBL)	3600	3670
入口 H <sub>2</sub> /油比 (SCF/BBL)	2810	2870
入口总压力 (PSIG)	1500	1275
入口分压 (PSIA)	1180	1010
<b>循环压缩机</b>		
循环比 (SCFM)	212885	100085
吸入压力 (PSIG)	1275	1105
排出压力 (PSIG)	1530	1530
Δ 压力 (PSI)	255	425
压缩马力	3923	3289

本发明通过上面的叙述和实施例得到了说明。按照本发明的观点，各种修改对本领域熟练技术人员来说都是显而易见的。所以，所有的这种修改都将被

包括在附加的权利要求的范围和精神中。

说明书附图

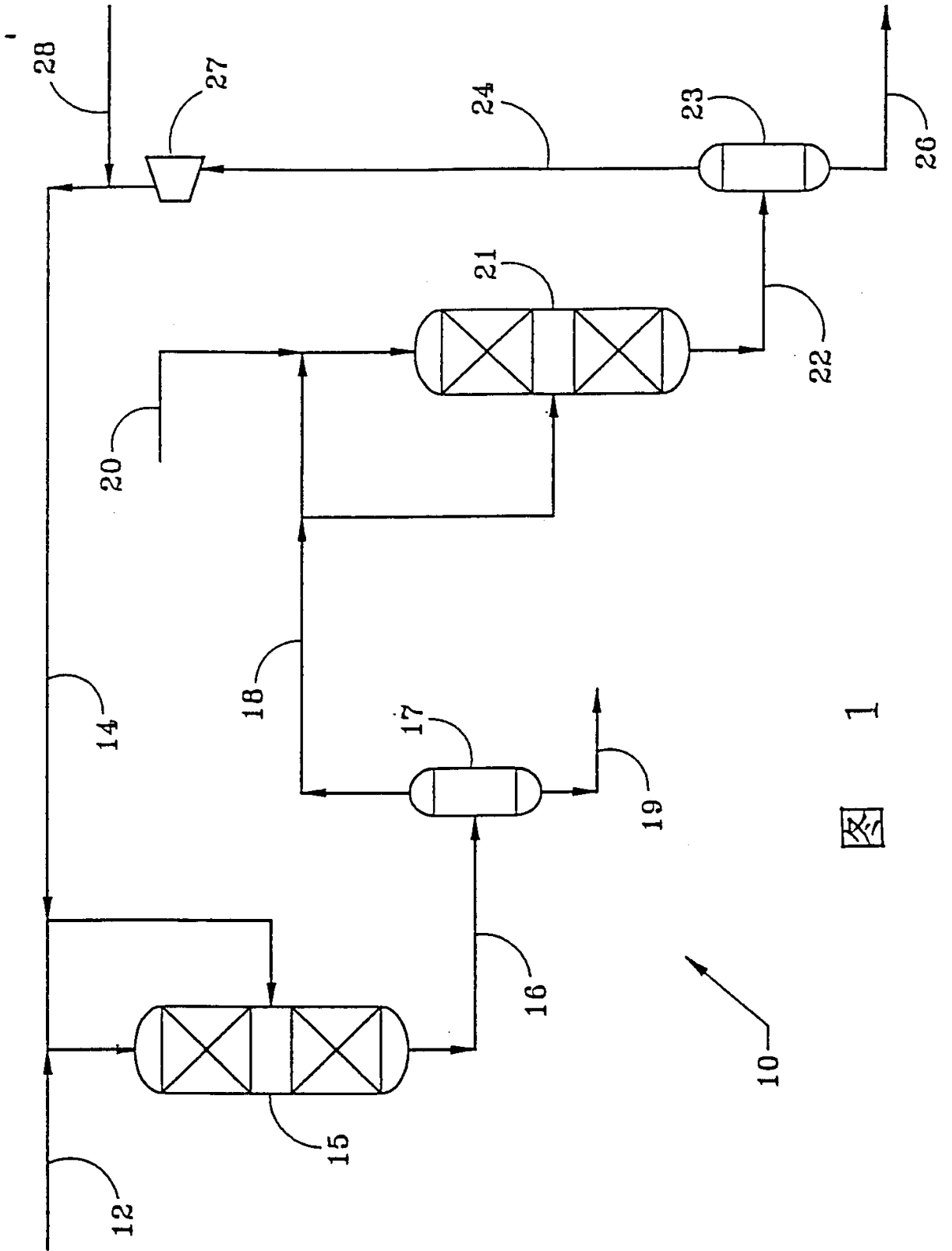


图 1

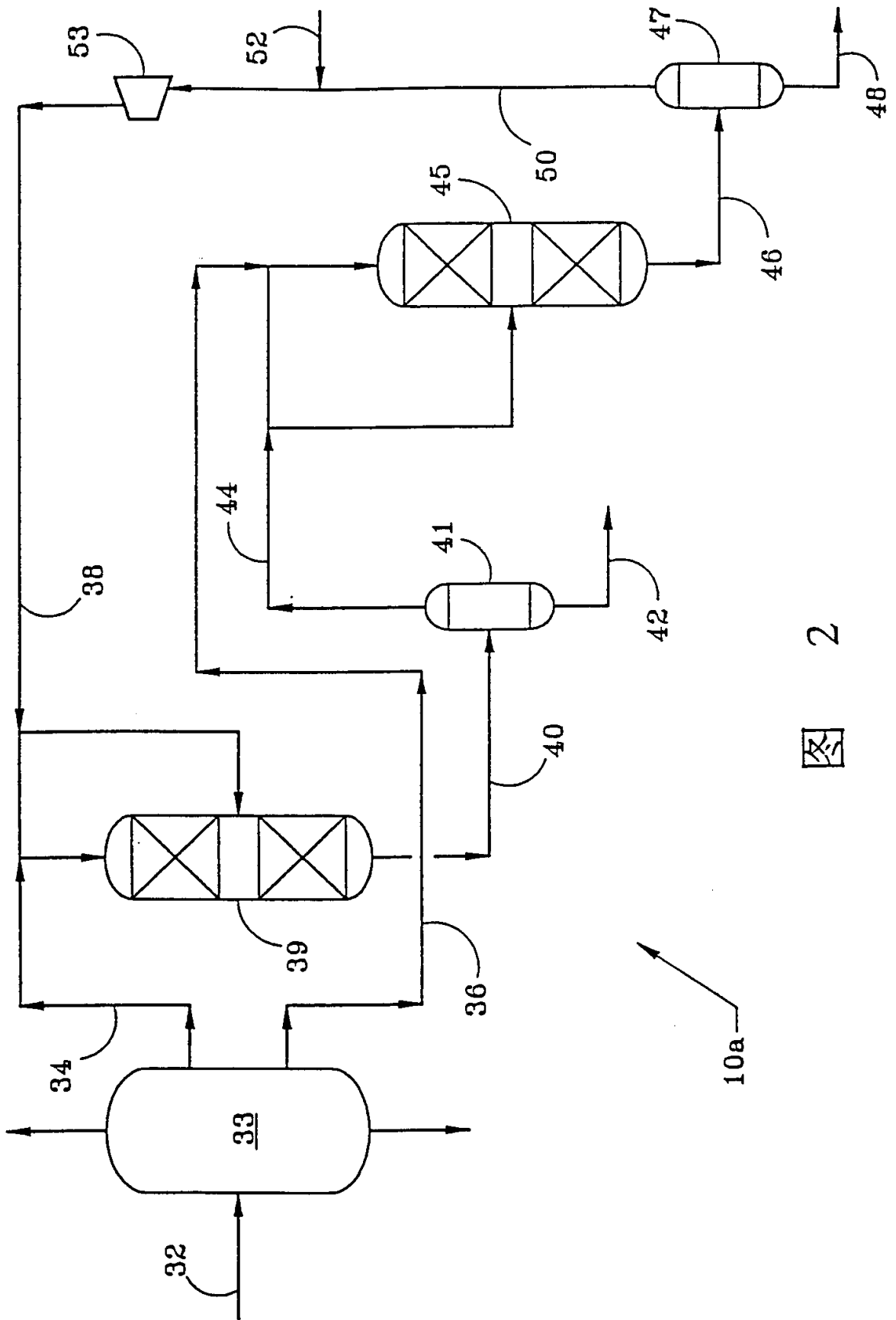
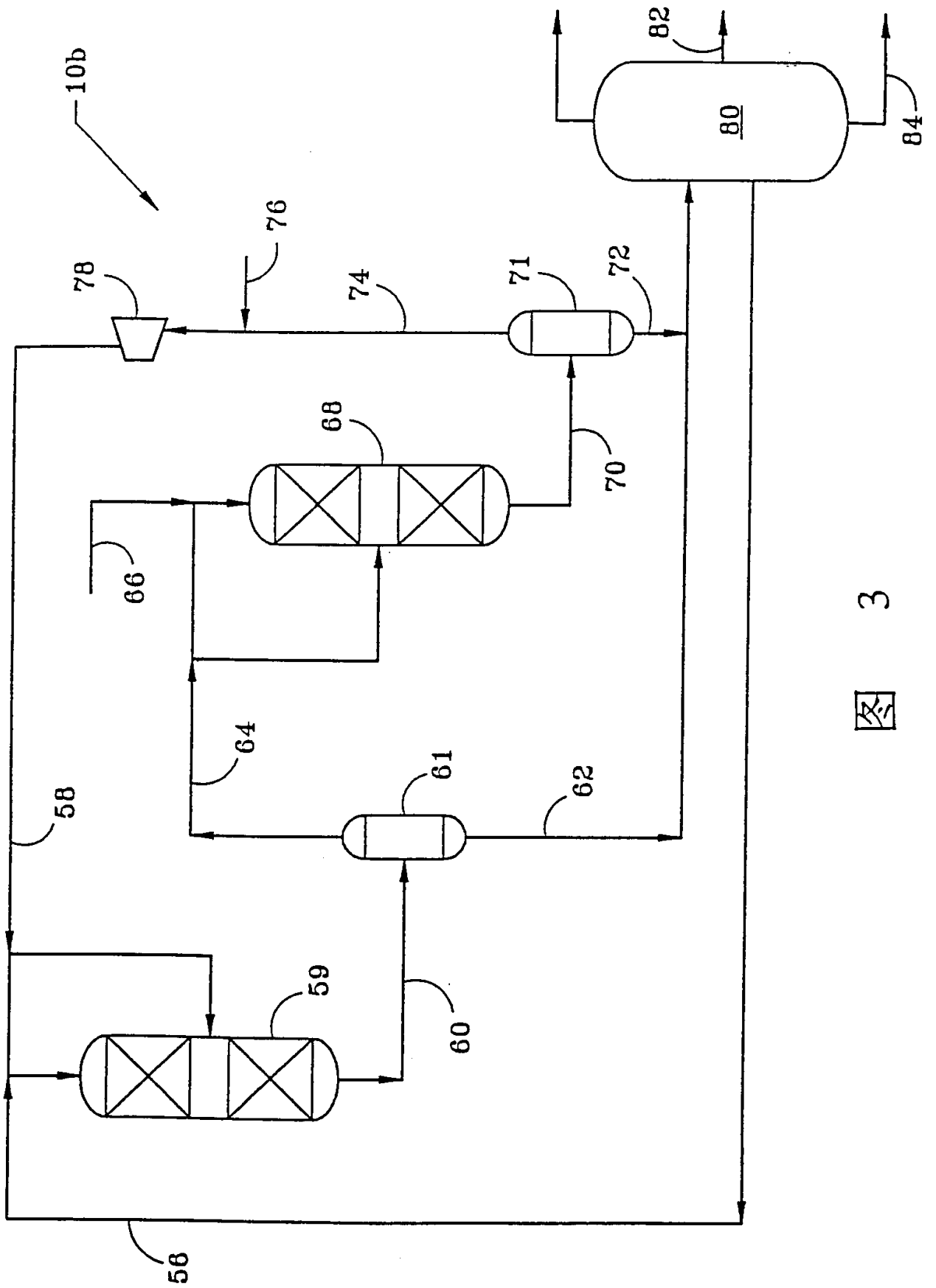


图 2

10a



3



3