

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2017 年 6 月 22 日 (22.06.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/101274 A1

- (51) 国际专利分类号:
C10G 67/02 (2006.01) C10M 177/00 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2016/085257
- (22) 国际申请日: 2016 年 6 月 8 日 (08.06.2016)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201510956890.8 2015 年 12 月 18 日 (18.12.2015) CN
- (71) 申请人: 中国石油天然气股份有限公司 (PETROCHINA COMPANY LIMITED) [CN/CN]; 中国北京市东城区东直门北大街 9 号, Beijing 100007 (CN)。
- (72) 发明人: 马守涛 (MA, Shoutao); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。 黄小侨 (HUANG, Xiaoqiao); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。 孙发民 (SUN, Fam-in); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing

100724 (CN)。 马庆丰 (MA, Qingfeng); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。 谢方明 (XIE, Fangming); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。 段永生 (DUAN, Yongsheng); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。 吴显军 (WU, Xian-jun); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。 李凤铤 (LI, Fengxuan); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。 葛冬梅 (GE, Dongmei); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。 夏恩冬 (XIA, Endong); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。 李瑞峰 (LI, Ruifeng); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。 季荣磊 (JI, Ronglei); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。 刘丽莹 (LIU, Liying); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。 秦丽红 (QIN, Li-hong); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。 孟祥彬 (MENG, Xiangbin);

[见续页]

(54) Title: LIQUID-PHASE HYDROISOMERIZATION SYSTEM AND PROCESS THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种液相加氢异构系统及其工艺和应用

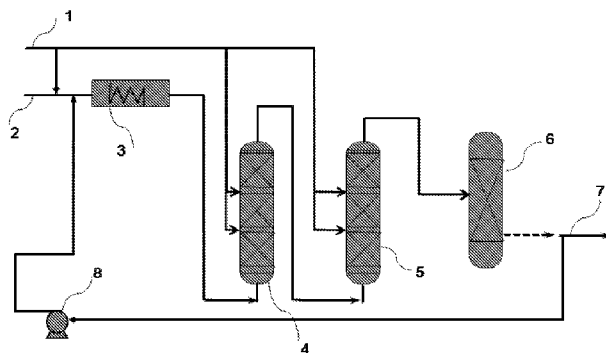


图 2

(57) Abstract: Provided are a liquid-phase hydroisomerization system and a process therefor and use thereof. The system comprises a gas-liquid mixer (3), a hydroisomerization reactor (4) and a fractionating column (6). An oil product and hydrogen are mixed as a liquid hydrogen-oil mixture, and are introduced into the hydroisomerization reactor for a hydroisomerization reaction, and after being fractionated, a target product is led out. A supplemental hydrogen-dissolving inner member is provided at least between a group of two adjacent catalyst bed layers in order to supplement hydrogen to the reactants. The process cancels a circulating hydrogen compressor, has a simple process flow, and can be applied to the production of a lubricant base oil by the hydroisomerization of a lubricant raw material or the production of a low freezing point diesel by the hydroisomerization of and the reduction in the freezing point of a diesel raw material.

(57) 摘要: 一种液相加氢异构系统及其工艺和应用, 该系统包括气液混合器 (3)、加氢异构反应器 (4) 和分馏塔 (6); 将油品和氢气混合成液态氢油混合物并引入加氢异构反应器进行加氢异构反应, 产物分馏后引出目的产品; 至少在一组相邻的两个催化剂床层之间设有补充溶氢内构件用于向反应物中补充氢气。该工艺取消了循环氢压缩机, 工艺流程简单, 可应用于润滑油原料加氢异构生产润滑油基础油或柴油原料加氢异构降凝生产低凝柴油。



WO 2017/101274 A1



中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。董春明 (DONG, Chunming); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。陆雪峰 (LU, Xuefeng); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。王锐 (WANG, Rui); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。徐铁钢 (XU, Tiegang); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。倪术荣 (NI, Shurong); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。

(74) 代理人: 北京三友知识产权代理有限公司 (BEIJING SANYOU INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY LTD.); 中国北京市金融街 35 号国际企业大厦 A 座 16 层, Beijing 100033 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,

GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

一种液相加氢异构系统及其工艺和应用

技术领域

本发明属于油品的烃类转化工艺领域，具体涉及一种液相加氢异构系统及其工艺和应用。

5 背景技术

随着原油重质化程度不断加剧以及对清洁燃料需求不断增加，各国炼厂已建成投产多套大型加氢裂化装置，加氢裂化处理能力越来越大。由于裂化反应前要对原料加氢精制，以除去硫、氮等非烃杂质，同时发生芳烃饱和、开环、脱烷基和异构化等反应，因而原油经加氢裂化处理后，尾油饱和烃（主要为 C20-C30 正构烷烃）含量高达 96.8% 以上，芳烃含量小于 1%，具有硫、氮、金属等杂质含量低等显著特点，可直接进行加氢异构，节省了原料预处理环节的投资和加工成本，是生产中、低粘度 II、III 类基础油的优异原料。随着加氢裂化装置的普及，以尾油为原料生产润滑油基础油成为主流方向。

加氢裂化尾油是生产低粘度、低倾点、粘度指数大于 120 的 API III 类基础油的最佳原料，但尾油凝点、倾点、浊点很高，含有部分加氢的芳烃，光安定性差，应在异构脱蜡基础上进一步饱和芳烃。Chevron 公司在世界上第一个采用加氢裂化—异构脱蜡—加氢后处理工艺（Isodewaxing 工艺）生产润滑油基础油，该工艺已得到了广泛的应用。

当前，加氢异构技术通常采用三相反应（气/液/固体催化剂），如传统的滴流床技术，将正构烷烃转化成异构烷烃。在这些体系中，反应器中的连续相是气相，通常需要大量的氢气以维持反应器中始终是气相连续的。这是因为，一方面，加氢异构脱蜡反应是一个微放热反应，为了维持反应温度，需要过量的氢气通过催化剂床层带走反应热；另一方面，在气-液-固三相的反应中，维持较高的氢分压有利于加氢反应，抑制焦炭生成，延长催化剂寿命。富余的氢气通常经循环氢压缩机增压后与新氢混合继续作为反应的氢气进料。这个工艺过程也可以定义为气相循环滴流床加氢工艺。然而，在操作条件下，为异构化提供如此大量的气态氢，增加了复杂性和费用。

例如，为提供和维持气相连续所需数量的氢气，异构反应器最终流出物通常分离成一个含氢气的气相组分和一个液态组分。气相组分通常进入压缩机，然后循环回到反应器入口，以帮助提供大量的氢气，以此维持连续气相。循环氢压缩机作为加氢过程的关键设备，投资占整个加氢装置成本的比例较高，氢气换热系统能耗较大，如果能够将加氢过程中的氢气流量减小并省去氢气循环系统和循环氢压缩机，可以为企业节省投资成本。

另一方面，虽然这样的三相系统通常需要大量的氢，以保持连续气相，但加氢异构化反应通常不消耗大量的氢。但是某些情况下也有可能消耗一定量的氢气，例如在异构反应区，可能发生少部分裂化。于是，在整个异构反应系统往往存在大量过剩氢，形成一个连续的气相，而这通常是异构化反应所不需要的。过剩的氢从最终流出物中分离出来，然后再用额外的分离器和管道进行下一步处理。如以上所讨论的，如果这个过剩氢循环到加氢异构反应入口给系统供氢，则氢气必须通过高压压缩机给反应器提供所需的高压氢气。

两相加氢工艺（例如，液态物料和固体催化剂）也是提出了在某些情况下，将某些含烃物料转化成其他更有价值的烃类（液相反应器可被用于该工艺）。比如，通过氢预饱和，可以采用两相系统（液相反应器）降低某些烃流中的硫，而不是使用传统的三相系统。

对液相反应器的其他使用是加氢裂化和含烃物料的加氢处理。然而，加氢处理和加氢裂化需要大量氢气发生相应的化学转化。因此，即使这些反应全部在液相系统中，仍然需要大量的氢气。因此，为了维持这样一种液相加氢处理或加氢裂化反应所需的氢气，需要在现有的液相系统的原料中引入额外的稀释剂或溶剂，用于稀释进料中的反应组分以及降低反应器温升。于是，相对于原料来说，稀释剂和溶剂需要具有更大的溶氢浓度，确保可以在液相中发生足够的转化率。但这些反应系统往往需要更大、更加复杂、更贵的液相反应器，以实现所需的转化。

目前两相工艺主要有 DuPont 公司的 IsoTherming 技术，该公司的专利 US6881326B2 和 ZL200680018017.3 中公开了使用稀释剂或溶剂提供更大的溶氢浓度，采用产品作为稀释剂或溶剂的方案，但由于发生加氢裂化或加氢处理反应，氢气消耗量较大，导致产品循环量较大。

US7803269B2 公开了一种液相加氢异构工艺，用于由 C8-C30 的直链烷烃组成的费托合成油或植物油加氢异构，降低浊点、倾点、凝点。该加氢异构工艺具有氢耗低，产品不需循环，并且加氢异构反应区也不需要额外补氢等特点，但该工艺不适用于干点较高或/和芳烃含量较高的矿物油馏分或者合成油加氢异构。而且，该工艺不能对加氢异构生成油进行加氢精制，无法进一步将芳烃饱和，因此，为了改进产品的颜色和氧化安定性，还需要额外添加添加剂。

发明内容

为克服上述问题，本发明的目的在于提供一种液相加氢异构系统。

本发明的另一目的是提供一种利用上述系统的液相加氢异构工艺。

本发明的又一目的是提供上述液相加氢异构工艺在润滑油原料加氢异构生产润滑油基础油或柴油加氢异构降凝生产低凝柴油方面的应用。

为达到上述目的，本发明提供了一种液相加氢异构系统，该系统包括：

5 溶氢器、加氢异构反应器和分馏塔；

所述溶氢器包括油品进料管线、氢气进料管线和氢油混合物管线，所述氢油混合物管线与所述加氢异构反应器的底部连通，所述加氢异构反应器的顶部与所述分馏塔连通；

10 所述加氢异构反应器中包括至少两个催化剂床层，至少在一组相邻的两个催化剂床层之间设有补充溶氢内构件；

所述补充溶氢内构件包括底部筛孔隔离板、中部混合空间和顶部隔离板，所述顶部隔离板设置有若干排液管道，所述中部混合空间设有氢气入口和氢气出口；氢气与油品在中部混合空间进行混合，溶解了氢气的液相通过排液管道排出，未被溶解的氢气通过氢气出口排出。

15 在上述液相加氢异构系统中，优选地，所述分馏塔中至少有一个除目的产品之外的切割馏分管线与所述油品进料管线连通。

在上述液相加氢异构系统中，优选地，在所述加氢异构反应器中，催化剂床层的个数为 2-5 个。

20 在上述液相加氢异构系统中，优选地，该系统还包括加氢精制反应器，所述加氢精制反应器设于加氢异构反应器之前或之后；

当加氢精制反应器设于加氢异构反应器之前时，所述氢油混合物管线与加氢精制反应器的底部连通，所述加氢精制反应器的顶部与加氢异构反应器的底部连通，所述加氢异构反应器的顶部与所述分馏塔连通；

25 当加氢精制反应器设于加氢异构反应器之后时，所述氢油混合物管线与加氢异构反应器的底部连通，所述加氢异构反应器的顶部与加氢精制反应器的底部连通，所述加氢精制反应器的顶部与所述分馏塔连通；

进一步优选地，所述加氢精制反应器中包括至少两个催化剂床层，在相邻的两个催化剂床层中设有补充溶氢内构件；

更优选地，在加氢精制反应器中，催化剂床层的个数为 2-5 个。

30 在上述液相加氢异构系统中，各反应器中催化剂床层的数目可根据原料性质、反应

物料的加工量等进行相应调整。

本发明另外提供了一种利用上述系统的液相加氢异构工艺，该工艺包括以下步骤：

- (1) 将油品和氢气在溶氢器中混合为液态的氢油混合物；
- (2) 将氢油混合物送入后续的加氢异构反应器和/或加氢精制反应器，进行加氢异构反应和/或加氢精制反应；
- (3) 将经步骤(2)制得的产物送入分馏塔进行分馏，经分馏获得目的产品。

在上述液相加氢异构工艺中，一方面，通过溶氢器（常规的气液混合器）使油品和氢气形成纯液体状态的氢油混合物，这种预先使一部分反应所需的氢气溶解于油品中的操作，可使加氢异构反应具有较快的速率和较好的反应效果；另外，使氢油混合物从下而上通过加氢异构反应器的催化剂床层，形成了一种上行式液相加氢流程。

加氢异构反应中，为了保证反应器中液相的溶解氢始终处于饱和状态，会有少量的过剩氢在反应器出口以气相形态存在，此时反应器中的液相为连续相，少量的气相为分散相，为防止分散相的气体聚集在反应器的局部部位，影响反应物流流动的均匀性，所以选择上流式反应器（底部进料、上部出料）。因为在上流式反应中，反应物流的气、液两相自下而上流过催化剂床层，介质流动方向与气体扩散方向一致，最大程度的减小了气体在反应器内局部累积的可能性，有利于将少量的氢气分布均匀。而下行式反应器气体浮力和气体流量偏小是较难解决的技术难题，床层间也需设置排气措施以维持液位稳定。另外，与下行式反应器相比，上流式反应器具有较高的催化剂装填率，需要的内构件少且技术成熟，内构件占用空间小，反应器的空间利用率高，检修工作量小，反应器压降小，节约能耗。

加氢异构反应中，通过补充溶氢内构件向氢油混合物补充氢气（补充后的氢气在油品中基本为全溶解态，此处补充的是被反应掉的氢气），使加氢异构区始终存在含量基本恒定的溶解氢（可维持在饱和溶氢量的 $\pm 5\%$ ）；另外，补充溶氢内构件还具有吸收上一床层的部分反应热，降低床层温升的作用。本发明提供的液相加氢异构工艺通过上述特点确保了连续异构化反应速率和异构烷烃收率。

本发明提供的液相加氢异构工艺大大减少了反应系统中的氢气用量，该工艺是在一个连续液相反应区利用正构烷烃进行油品中烃类原料的异构化反应，而非一个需要大量高压氢气来维持气相连续的三相反应系统。在上述连续液相反应的异构化系统中，通过事先将一定量的氢气（至少部分氢气）混合到烃类原料中，以及在异构过程中补充溶氢，使加氢异构区域中可保持连续液相的条件和连续平衡的反应速率。

在本发明提供的液相加氢异构工艺中，利用溶氢器溶氢和/或补充溶氢内构件补氢时，可根据油品的品质和具体工艺要求选择合适的溶氢和/或补氢量，例如，当异构反应需要的氢量较少时，可主要靠溶氢器供氢，同时相应地减少补充溶氢内构件的补氢量。

本发明提供的液相加氢异构工艺，通过连续液相加氢异构过程可至少减少烃类原料
5 中浊点、倾点、冷滤点中的一个数值。

在上述液相加氢异构工艺中，优选地，所述油品为馏分油，所述馏分油的馏程范围为 65℃-550℃；进一步优选地，所述馏分油为加氢裂化尾油、催化柴油、焦化柴油、直馏柴油、直馏蜡油、减压馏分油、焦化蜡油、脱沥青油和合成油中的一种或几种的组合；更优选地，所述馏分油为加氢裂化尾油。

10 在上述液相加氢异构工艺中，优选地，所述氢油混合物中溶解的氢气是处于饱和状态或过饱和状态。可根据油品的不同性质对氢油混合物中氢气的溶解量进行适当调节，当油品需要消耗较多的氢时，可将氢气的溶解量调整至过饱和状态。

在上述液相加氢异构工艺中，优选地，加氢异构反应和/或加氢精制反应中的液相连续相中溶解的氢气量足以维持反应稳定的需求。

15 在上述液相加氢异构工艺中，优选地，所述加氢异构反应中使用的催化剂通常与加工的原料性质有关，一般为常规的贵金属催化剂或非贵金属催化剂。贵金属催化剂可以为北京三聚环保新材料股份有限公司生产的 PIC-802、PIC-812 等润滑油加氢异构催化剂；非贵金属催化剂可以为中国石油抚顺石油化工公司催化剂厂生产的 HIDW 等柴油异构降凝催化剂。

20 在上述液相加氢异构工艺中，优选地，所述加氢异构的反应条件为：反应压力为 6.0MPa-16.0MPa，反应温度为 320℃-395℃，体积空速为 0.2h⁻¹-2.0h⁻¹。

在上述液相加氢异构工艺中，优选地，所述加氢精制的反应条件为：反应压力为 6.0MPa-16.0MPa，反应温度为 220℃-385℃，体积空速为 0.2h⁻¹-3.0h⁻¹。

在上述液相加氢异构工艺中，加氢异构和加氢精制的具体操作可以采用本领域现有技术形式，如一段串联加氢工艺进行异构脱蜡——加氢精制（两个加氢反应器）、也可以采用一段串联加氢工艺进行加氢精制——异构降凝（两个加氢反应器）。
25

在上述液相加氢异构工艺中，优选地，该工艺还包括，将分馏后得到的除目的产品之外的一种或几种馏分汇入所述油品的步骤。在该方案中，油品中的烃类原料（或至少部分）与来自分馏塔的馏分混合后，经过溶氢器进行溶氢，然后进入连续液相加氢异构
30 区反应。上述方案是将部分馏分作为液相循环物辅助溶氢，相当于提高了液相异构区溶

氢与反应物的比例；而且，随着反应的进行消耗氢气，通过补充溶氢内构件向反应区补充一定量的氢气，液相循环物仍然可以在反应区溶解一定量的氢气。上述液相加氢异构工艺在具体应用中，可根据加氢异构的实际情况，确定是否需要产品循环以及循环油的性质，以确保目的产品收率和选择性。

- 5 在上述液相加氢异构工艺中，在加氢异构反应器和/或加氢精制反应器的液相物料中，氢气主要呈溶解状态（基本无氢气气泡或仅有少量的气泡）。在现有技术中，如 CN103119133A 公开的内容中，记载到：“氢气以长条（slug）或气泡的形式存在于液体充满空间区的外部或者内部”，“氢气应该以足够低的浓度存在以保证加氢操作反应器中的连续液相，但浓度要高到足以为加氢操作烃类进料提供足够的氢气”。据上述记载可知，在该专利中氢气是以气体或气泡形态存在（与本发明有本质的区别），而气泡形式存在的氢气，说明该专利采用的技术如本发明背景技术中描述的那样，需要采用循环氢压缩机，带来较大成本问题。另外，CN103805240A 公开的内容中，记载到：“液体产物循环油”一类词汇，但是该专利中是气液逆流反应器的产物循环；并且，该专利中的第二个反应器不是液相反应器，是气液逆向流动的反应器，因此，最终的反应产物性质以及反应条件与纯粹的液相反应器是有差别的。
- 10
- 15

在上述液相加氢异构系统中，优选地，补充溶氢内构件排出的氢气进入氢气循环系统。

本发明还提供了上述液相加氢异构工艺在润滑油原料加氢异构生产润滑油基础油或柴油加氢异构降凝生产低凝柴油中的应用。

- 20 与现有技术相比，本发明提供的液相加氢异构系统和工艺，取消了循环氢压缩机，油品加氢工艺流程简单，降低了投资成本和操作风险。

附图说明

图 1 为实施例 1 中补充溶氢内构件的结构示意图；

图 2 为实施例 1 中液相加氢异构工艺的示意图；

- 25 附图标号说明：

1 氢气管线；2 油品进料管线；3 气液混合器；4 加氢异构反应器；5 加氢精制反应器；6 分馏塔；7 产品管线；8 循环泵。

具体实施方式

- 为了对本发明的技术特征、目的和有益效果有更加清楚的理解，现对本发明的技术方案进行以下详细说明，但不能理解为对本发明的可实施范围的限定。
- 30

实施例 1-3 中所用到的原料见表 1:

表 1 原料油 A、B 和 C 的性质

项 目		原料油 A	原料油 B	原料油 C
原料油		200SN 预精制油	650SN 预精制油	加氢裂化尾油
密度 (20℃), g/cm ³		0.8646	0.8580	0.8367
100℃粘度, mm ² /S		5.204	8.73	4.34
40℃粘度, mm ² /S		27.92	-	18.9
粘度指数		118	140	142.7
凝点, °C		2.2	58	30.7
总硫, µg/g		<6	<6	<6
总氮, µg/g		<2	<2	<2
馏程, °C	HK/10%	340/393	412/468	323/389
	30%/50%	412/426	491/503	411/427
	70%/90%	440/458	515/532	448/484
	95%/KK	464/476	540/556	501/515

实施例 1

本实施例提供了一种液相加氢异构系统, 该系统(第一个反应器为加氢异构反应器,

5 第二个为加氢精制反应器) 包括以下装置:

气液混合器 3、加氢异构反应器 4、加氢精制反应器 5 和分馏塔 6; 其中,

加氢异构反应器 4 设有三个催化剂床层, 并分别在相邻的催化剂床层之间设有补充溶氢内构件, 各催化剂床层中装填有加氢异构脱蜡催化剂;

10 上述补充溶氢内构件(其结构示意图如图 1 所示) 包括底部筛孔隔离板、中部混合空间和顶部隔离板, 顶部隔离板设置有若干排液管道, 中部混合空间设有氢气入口和氢气出口; 氢气与油品在中部混合空间进行混合, 溶解了氢气的液相通过排液管道排出, 未被溶解的氢气通过氢气出口排出;

加氢精制反应器 5 设有三个催化剂床层, 并分别在相邻的催化剂床层之间设有补充溶氢内构件, 各催化剂床层中装填有加氢精制催化剂;

15 氢气管线 1 分为三个支路, 分别为氢气第一支路、氢气第二支路和氢气第三支路, 氢气第一支路与油品进料管线 2 连通, 氢气第二支路分为两部分, 并分别与加氢异构反

应器 4 中的两个补充溶氢内构件连通，氢气第三支路分为两部分，并分别与加氢精制反应器 5 中的两个补充溶氢内构件连通；

油品进料管线 2 与气液混合器 3 连通，气液混合器 3 通过氢油混合物管线与加氢异构反应器 4 的底部进料口连通，加氢异构反应器 4 的顶部出料口与加氢精制反应器 5 的底部进料口连通，加氢精制反应器 5 的顶部出料口与精馏塔 6 连通，精馏塔 6 设有产品管线 7 和非产品馏分管线，产品管线 7 引出界区，非产品馏分管线与循环泵 8 的入口连通，循环泵 8 的出口与油品进料管线 2 连通。

液相加氢异构工艺：

一种利用工艺上述系统的液相加氢异构工艺（工艺的示意图如图 2 所示），具体包括以下步骤：

1) 将原料 A 和氢气在气液混合器 3 中进行混合，形成纯液体状态的氢油混合物，将该氢油混合物从底部送入加氢异构反应器 4；

2) 在加氢异构反应器 4 中，氢油混合物进行加氢异构反应，得到加氢异构反应产物，加氢异构的工艺条件为：氢分压 12.2MPa，反应温度为 320℃，体积空速为 1.2h⁻¹；
反应中使用的异构脱蜡催化剂为贵金属催化剂 PIC-812；

3) 将加氢异构反应产物从底部送入加氢精制反应器 5 进行加氢精制，再将加氢精制产物送入分馏塔 6，加氢精制的工艺条件为：氢分压 12.2MPa，反应温度为 220℃，体积空速为 2.0h⁻¹；

4) 将分馏塔 6 中的混合产品切割后的 2cSt（厘斯）或 6cSt 产品进行循环，保留另一目的产品（如果 2cSt 为目的产品，那么用 6cSt 作为循环油），产品性质见表 2。

表 2 本实施例制得的产品性质

项 目		实施例 1
液收，%		99.8
基础油总收率，%（未循环）		88.9
6cSt 基础油收率，%（循环）		81.1
6cSt 基础油性质	倾点，℃	-18
	浊点，℃	-17
	100℃粘度，mm ² /s	6.163
	粘度指数	108

由表 2 可见，利用本实施例提供的系统，基础油收率达到 88.9%，可以最大量生产 6cSt 基础油。

实施例 2

5 本实施例提供了一种液相加氢异构工艺，该工艺利用了类似实施例 1 中的系统，区别在于，加氢异构反应器和加氢精制反应器分别设有四个催化剂床层，在相邻的两个催化剂床层间分别设有补充溶氢内构件，该工艺具体包括以下步骤：

1) 将原料油 B 和氢气在气液混合器 3 中进行混合，形成纯液体状态的氢油混合物，将该氢油混合物从底部送入加氢异构反应器 4；

10 2) 在加氢异构反应器 4 中，氢油混合物进行加氢异构反应，得到加氢异构反应产物，加氢异构的工艺条件为：氢分压 12.2MPa，反应温度为 365℃，体积空速为 0.85h⁻¹；反应中使用的异构脱蜡催化剂为贵金属催化剂 PIC-812；

3) 将所述加氢异构反应产物从底部送入加氢精制反应器 5 进行加氢精制，再将加氢精制产物送入分馏塔 6，加氢精制的工艺条件为：氢分压 12.2MPa，反应温度为 230
15 ℃，体积空速为 1.42h⁻¹；

4) 将分馏塔 6 中的混合产品切割后的 2cSt（厘斯）产品进行循环，保留 10cSt（厘斯）产品，产品性质见表 3。

表 3 实施例 2 中制得的产品的性质

项 目		实施例 2
液收，%		96.7
基础油总收率，%（未循环）		81.0
10cSt 基础油收率，%（循环）		73.4
10cSt 基础油性 质	倾点，℃	-18
	浊点，℃	-5
	100℃粘度， mm ² /s	10.77
	粘度指数	122

由表 3 可见，采用该工艺技术，基础油收率达到 81%，可以生产 10cSt 基础油。

实施例 3

本实施例提供了一种液相加氢异构系统及工艺，该系统（仅有加氢异构反应器）包括以下装置：

气液混合器 3、加氢异构反应器 4 和分馏塔 6；其中，

- 5 加氢异构反应器 4 设有五个催化剂床层，并分别在相邻的催化剂床层之间设有补充溶氢内构件，各催化剂床层中装填有加氢异构脱蜡催化剂；

上述补充溶氢内构件包括底部筛孔隔离板、中部混合空间和顶部隔离板，顶部隔离板设置有若干排液管道，中部混合空间设有氢气入口和氢气出口；氢气与油品在中部混合空间进行混合，溶解了氢气的液相通过排液管道排出，未被溶解的氢气通过氢气出口

- 10 排出；

氢气管线 1 分为两个支路，分别为氢气第一支路和氢气第二支路，氢气第一支路与油品进料管线 2 连通，氢气第二支路分为四部分，并分别与加氢异构反应器 4 中的四个补充溶氢内构件连通；

- 15 油品进料管线 2 与气液混合器 3 连通，气液混合器 3 通过氢油混合物管线与加氢异构反应器 4 的底部进料口连通，加氢异构反应器 4 的顶部出料口与精馏塔 6 连通，精馏塔 6 设有产品管线 7 和非产品馏分管线，产品管线 7 引出界区，非产品馏分管线中的产物不进行循环。

液相加氢异构工艺：

利用上述系统的液相加氢异构工艺，该工艺包括以下步骤：

- 20 1) 将原料油 C 和氢气在气液混合器 3 中进行混合，形成纯液体状态的氢油混合物，将该氢油混合物从底部送入加氢异构反应器 4；

2) 在加氢异构反应器 4 中，氢油混合物进行加氢异构反应，得到加氢异构反应产物；加氢异构的工艺条件为：氢分压 15.6MPa，反应温度为 340℃，体积空速为 1.5h⁻¹；反应中使用的异构脱蜡催化剂为贵金属催化剂 PIC-812；

- 25 3) 将分馏塔 6 中的混合产品进行不同方案的实沸点切割（表 4 中提供了其中三种加工方案），以生产不同的润滑油产品，如 2cSt（厘斯）、4cSt（厘斯）、5cSt（厘斯）、6cSt（厘斯）、8cSt（厘斯）产品性质见表 4；所有的分馏产品不进行循环。

通过表 4 中的数据可知，采用本实施例提供的工艺技术，加氢裂化尾油基础油收率达到 80% 以上，根据不同的加工方案可以生产 2cSt、4cSt II/II+、5cSt III、6cSt III、8cSt
30 III 基础油。

表 4 实施例 3 中不同加工方案制得的产品性质

收率, %	加工方案 1	加工方案 2	加工方案 3
2cSt	9.46	9.70	7.08
4cSt II	/	27.34	/
4cSt II ⁺	58.35	/	/
5cSt III	/	/	83.07
6cSt III	/	53.11	/
8cSt III	22.34	/	/
总收率	100	100	100
总基础油收率	90.15	90.15	90.15

实施例 4

本实施例提供了一种液相加氢异构系统及工艺, 该系统(第一个反应器为加氢精制
5 反应器, 第二个为加氢异构反应器)包括以下装置:

气液混合器 3、加氢异构反应器 4、加氢精制反应器 5 和分馏塔 6; 其中,

加氢异构反应器 4 设有三个催化剂床层, 并分别在相邻的催化剂床层之间设有补充
溶氢内构件, 各催化剂床层中装填有加氢异构脱蜡催化剂;

上述补充溶氢内构件包括底部筛孔隔离板、中部混合空间和顶部隔离板, 顶部隔离
10 板设置有若干排液管道, 中部混合空间设有氢气入口和氢气出口; 氢气与油品在中部混
合空间进行混合, 溶解了氢气的液相通过排液管道排出, 未被溶解的氢气通过氢气出口
排出;

加氢精制反应器 5 设有三个催化剂床层, 并分别在相邻的催化剂床层之间设有补充
溶氢内构件, 各催化剂床层中装填有加氢精制催化剂;

15 氢气管线 1 分为三个支路, 分别为氢气第一支路、氢气第二支路和氢气第三支路,
氢气第一支路与油品进料管线 2 连通, 氢气第二支路分为两部分, 并分别与加氢异构反
应器 4 中的两个补充溶氢内构件连通, 氢气第三支路分为两部分, 并分别与加氢精制反
应器 5 中的两个补充溶氢内构件连通;

20 油品进料管线 2 与气液混合器 3 连通, 气液混合器 3 通过氢油混合物管线与加氢精
制反应器 5 的底部进料口连通, 加氢精制反应器 5 的顶部出料口与加氢异构反应器 4 的

底部进料口连通，加氢异构反应器 4 的顶部出料口与精馏塔 6 连通，精馏塔 6 设有产品管线 7 和非产品馏分管线，产品管线 7 引出界区，非产品馏分管线与循环泵 8 的入口连通，循环泵 8 的出口与油品进料管线 2 连通。

液相加氢异构工艺

5 利用上述系统的液相加氢异构工艺，该工艺具体包括以下步骤：

1) 将原料油 D 和氢气在气液混合器 3 中进行混合，形成纯液体状态的氢油混合物，将该氢油混合物从底部送入加氢精制反应器 5；

2) 在加氢精制反应器 5 中，氢油混合物进行加氢精制反应，加氢精制的工艺条件为：反应系统压力 6.5MPa、反应温度 355℃，空速 1.5h⁻¹；

10 3) 将加氢精制反应产物送入加氢异构反应器 4 进行加氢异构反应，得到加氢异构反应产物，加氢异构的工艺条件为：反应系统压力 6.5MPa、反应温度 350℃，空速 1.5h⁻¹；反应中使用的异构降凝催化剂为非贵金属催化剂 HIDW，产品不循环。原料油 D 及产品性质列于表 5。

表 5 原料 D 及产品性质

油品性质	原料 D	生成油
组成，%	直馏柴油：催化柴油=55:45	
密度，g/cm ³	0.8395	0.8265
馏程，℃	176-355	166-350
硫含量，μg/g	946	6.4
氮含量，μg/g	997	9.6
十六烷值	48.8	50.0
凝点，℃	-4.0	-35.7
柴油收率，%	/	89.7

15 由表 5 可见，采用该工艺技术，柴油收率达到 89%，降凝幅度达到 30℃以上，可以生产-35℃低凝柴油。

权利要求书

1、一种液相加氢异构系统，其特征在于，该系统包括：

溶氢器、加氢异构反应器和分馏塔；

5 所述溶氢器包括油品进料管线、氢气进料管线和氢油混合物管线，所述氢油混合物
管线与所述加氢异构反应器的底部连通，所述加氢异构反应器的顶部与所述分馏塔连
通；

所述加氢异构反应器中包括至少两个催化剂床层，至少在一组相邻的两个催化剂床
层之间设有补充溶氢内构件；

10 所述补充溶氢内构件包括底部筛孔隔离板、中部混合空间和顶部隔离板，所述顶部
隔离板设置有若干排液管道，所述中部混合空间设有氢气入口和氢气出口；氢气与油品
在中部混合空间进行混合，溶解了氢气的液相通过排液管道排出，未被溶解的氢气通过
氢气出口排出。

2、根据权利要求 1 所述的液相加氢异构系统，其特征在于，所述分馏塔中至少有一
个除目的产品之外的切割馏分管线与所述油品进料管线连通。

15 3、根据权利要求 1 所述的液相加氢异构系统，其特征在于，在所述加氢异构反应
器中，催化剂床层的个数为 2-5 个。

4、根据权利要求 1-3 任一项所述的液相加氢异构系统，其特征在于，该系统还包
括加氢精制反应器，所述加氢精制反应器设于加氢异构反应器之前或之后；

20 当加氢精制反应器设于加氢异构反应器之前时，所述氢油混合物管线与加氢精制反
应器的底部连通，所述加氢精制反应器的顶部与加氢异构反应器的底部连通，所述加氢
异构反应器的顶部与所述分馏塔连通；

当加氢精制反应器设于加氢异构反应器之后时，所述氢油混合物管线与加氢异构反
应器的底部连通，所述加氢异构反应器的顶部与加氢精制反应器的底部连通，所述加氢
精制反应器的顶部与所述分馏塔连通；

25 5、根据权利要求 4 所述的液相加氢异构系统，其特征在于，所述加氢精制反应器
中包括至少两个催化剂床层，在相邻的两个催化剂床层中设有补充溶氢内构件。

6、根据权利要求 5 所述的液相加氢异构系统，其特征在于，在加氢精制反应器中，
催化剂床层的个数为 2-5 个。

30 7、一种利用权利要求 1-6 任一项所述的系统的液相加氢异构工艺，其特征在于，
该工艺包括以下步骤：

(1) 将油品和氢气在溶氢器中混合为液态的氢油混合物;

(2) 将氢油混合物送入后续的加氢异构反应器和/或加氢精制反应器, 进行加氢异构反应和/或加氢精制反应;

(3) 将经步骤(2)制得的产物送入分馏塔进行分馏, 经分馏获得目的产品。

5 8、根据权利要求 7 所述的工艺, 其特征在于, 所述油品为馏分油, 所述馏分油的馏程范围为 65°C-550°C。

9、根据权利要求 8 所述的工艺, 其特征在于, 所述馏分油包括加氢裂化尾油、催化柴油、焦化柴油、直馏柴油、直馏蜡油、减压馏分油、焦化蜡油、脱沥青油和合成油中的一种或几种的组合。

10 10、根据权利要求 9 所述的工艺, 其特征在于, 所述馏分油为加氢裂化尾油。

11、根据权利要求 7 所述的工艺, 其特征在于, 所述氢油混合物中溶解的氢气是处于饱和状态或过饱和状态。

12、根据权利要求 7 所述的工艺, 其特征在于, 所述加氢异构反应的工艺条件为: 反应压力为 6.0MPa-16.0MPa, 反应温度为 320°C-395°C, 体积空速为 0.2h⁻¹-2.0h⁻¹;

15 所述加氢精制的反应条件为: 反应压力为 6.0MPa-16.0MPa, 反应温度为 220°C-385°C, 体积空速为 0.2h⁻¹-3.0h⁻¹。

13、根据权利要求 7 所述的工艺, 其特征在于, 该工艺还包括, 将分馏后得到的除目的产品之外的一种或几种馏分汇入所述油品的步骤。

14、权利要求 7-13 任一项所述的工艺在润滑油原料加氢异构生产润滑油基础油或
20 柴油加氢异构降凝生产低凝柴油中的应用。

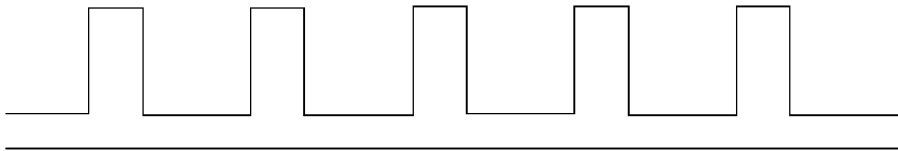


图 1

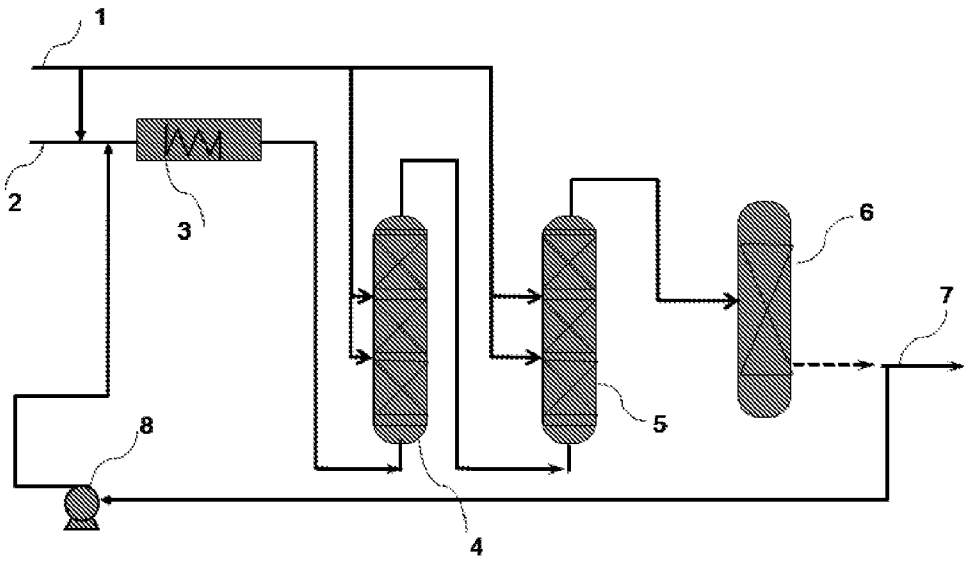


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2016/085257**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C10G 67/02 (2006.01) i; C10M 177/00 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C10G, C10M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, PAJ, CNPAT, CNKI, CNABS, CNTXT, VEN: liquid phase, liquid, hydrogen+, isomer+, dissol+, saturat+, suppl+, addition+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 103965953 A (PETROCHINA COMPANY LIMITED), 06 August 2014 (06.08.2014), description, paragraphs [0012]-[0026], [0041] and [0054]	1-14
PX	CN 105602619 A (PETROCHINA COMPANY LIMITED), 25 May 2016 (25.05.2016), claims 1-10	1-14
A	CN 101760236 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION et al.), 30 June 2010 (30.06.2010), claims 1-11	1-14
A	CN 103773456 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION et al.), 07 May 2014 (07.05.2014), claims 1-10	1-14
A	CN 103131468 A (SHENHUA GROUP CORPORATION LIMITED et al.), 05 June 2013 (05.06.2013), description, paragraphs [0006]-[0023]	1-14
A	US 2009095653 A1 (KOKAYEFF, P. et al.), 16 April 2009 (16.04.2009), claims 1-20	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 September 2016 (14.09.2016)Date of mailing of the international search report
21 September 2016 (21.09.2016)Name and mailing address of the ISA/CN:
State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
Haidian District, Beijing 100088, China
Facsimile No.: (86-10) 62019451Authorized officer
ZHOU, Hua
Telephone No.: (86-10) **62084042**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2016/085257

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 103965953 A	06 August 2014	CN 103965953 B	22 July 2015
		US 2015361357 A1	17 December 2015
		WO 2014117310 A1	07 August 2014
		SG 11201505319 A1	28 August 2015
CN 105602619 A	25 May 2016	None	
CN 101760236 A	30 June 2010	CN 101760236 B	26 March 2014
CN 103773456 A	07 May 2014	CN 103773456 B	30 March 2016
CN 103131468 A	05 June 2013	CN 103131468 B	25 March 2015
US 2009095653 A1	16 April 2009	CA 2702393 C	24 February 2015
		EP 2201088 A4	08 May 2013
		EP 2201088 A1	30 June 2010
		CA 2702393 A1	23 April 2009
		US 7803269 B2	28 September 2010
		RU 2010119512 A	27 November 2011
		RU 2469072 C2	10 December 2012
		WO 2009052004 A1	23 April 2009

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2016/085257

A. 主题的分类

C10G 67/02 (2006.01) i; C10M 177/00 (2006.01) i

按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号)

C10G, C10M

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用))

WPI, EPODOC, PAJ, CNPAT, CNKI, CNABS, CNTXT, VEN: 液相, 液态, 加氢, 异构, 溶解, 饱和, 补充, liquid, hydrogen+, isomer+, dissol+, saturat+, suppl+, addition+

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 103965953 A (中国石油天然气股份有限公司) 2014年 8月 6日 (2014 - 08 - 06) 说明书第[0012]-[0026]、[0041]、[0054]段	1-14
PX	CN 105602619 A (中国石油天然气股份有限公司) 2016年 5月 25日 (2016 - 05 - 25) 权利要求1-10	1-14
A	CN 101760236 A (中国石油化工股份有限公司 等) 2010年 6月 30日 (2010 - 06 - 30) 权利要求1-11	1-14
A	CN 103773456 A (中国石油化工股份有限公司 等) 2014年 5月 7日 (2014 - 05 - 07) 权利要求1-10	1-14
A	CN 103131468 A (神华集团有限责任公司 等) 2013年 6月 5日 (2013 - 06 - 05) 说明书第[0006]-[0023]段	1-14
A	US 2009095653 A1 (KOKAYEFF PETER等) 2009年 4月 16日 (2009 - 04 - 16) 权利要求1-20	1-14

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2016年 9月 14日

国际检索报告邮寄日期

2016年 9月 21日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局 (ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

周华

传真号 (86-10) 62019451

电话号码 (86-10) 62084042

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/085257

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	103965953	A	2014年 8月 6日	CN	103965953	B	2015年 7月 22日
				US	2015361357	A1	2015年 12月 17日
				WO	2014117310	A1	2014年 8月 7日
				SG	11201505319	A1	2015年 8月 28日
CN	105602619	A	2016年 5月 25日	无			
CN	101760236	A	2010年 6月 30日	CN	101760236	B	2014年 3月 26日
CN	103773456	A	2014年 5月 7日	CN	103773456	B	2016年 3月 30日
CN	103131468	A	2013年 6月 5日	CN	103131468	B	2015年 3月 25日
US	2009095653	A1	2009年 4月 16日	CA	2702393	C	2015年 2月 24日
				EP	2201088	A4	2013年 5月 8日
				EP	2201088	A1	2010年 6月 30日
				CA	2702393	A1	2009年 4月 23日
				US	7803269	B2	2010年 9月 28日
				RU	2010119512	A	2011年 11月 27日
				RU	2469072	C2	2012年 12月 10日
				WO	2009052004	A1	2009年 4月 23日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)