



[12] 发明专利申请审定说明书

[21] 申请号 85106942

[51] Int.Cl.
G10G 45/04

[44] 审定公告日 1989年12月27日

[22] 申请日 85.8.9

[30] 优先权

[32] 85.5.21 [33] US [31] 735,620

[71] 申请人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙2596邮政号卡万比兰大街30号

[72] 发明人 多恩·米尔斯·瓦沙柳克

理查斯·泰里尔·阿达姆斯

B01J 23/84

[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 吴大建 全 菁

说明书页数:

附图页数:

[54] 发明名称 一步法加氢处理方法

[57] 摘要

在氢气及高温高压下催化加氢处理因炭沉积而会使催化剂失活的烃油的方法, 包括将 a) 终沸点高于538℃且庚烷测沥青少于2 W%的油, b) 终沸点343至538℃的油或 c) 其混合物与含氢气一起在原料中25%以上硫化物转化为 H_2S 的条件下向下通入其上部区含V I B族组份, VII族金属, 金属氧化物或硫化物和磷化合物, 而下部区含V I B族组份, VII族金属, 金属氧化物或硫化物和少于0.5W%磷的加氢处理催化剂堆积床上的加氢处理区; 并将该区反应产物分离成氢气及硫和(或)重金属含量减少了的液态烃油。

权 利 要 求 书

1. 在氢气存在下并在13.6~95巴总压, 150~455℃温度和0.1~10.0kg/kg. h液体时空速度下催化加氢处理含炔油料的方法 其中将包括:

a) 终沸点高于538℃并且由庚烷测得的沥青烯含量低于2重量%的油料。

b) 终沸点为343℃至538℃的油料, 或者

c) 它们的混合物,

与氢气或含氢气体一起, 在适于把25%以上的硫化合物转变为硫化氢的条件下, 向下通入装有加氢处理催化剂的堆积床上的加氢处理区, 其中, 所说的堆积床包括一个上部区域, 其中含有15至85体积%的加氢处理催化剂(以总催化剂为基准计算), 这里的催化剂包括元素周期表中第V I B族的组份, 第VIII族金属, 金属氧化物或金属硫化物, 以及磷的氧化物和(或)硫化物; 该堆积床还有一个下部区域, 其中含有15至85体积%的加氢处理催化剂(以总催化剂为基准计算); 它包含第V I B族的组份, 第VIII族金属, 金属氧化物或金属硫化物, 和含量低于0.5重量%的磷; 并且将从所说的加氢处理区域得到的反应产物分离成富氢气体和杂原子含量降低了的液体含炔油料。

2. 按照权利要求1所述的方法, 其中, 采用的堆积床包括一个上部区域, 其中含有最高达10重量%的第VIII族组份, 3至15重量%的第V I B族组份, 和0.1至10重量%的磷组份, 该堆积床还有一个下部区域, 其中含有最高达10重量%的第VIII族组份和3至30重量%的第V I B族组份。

3. 按照权利要求1或者2所述的方法, 其中, 采用的堆积床包括一个上部区域, 其中包括存在于氧化铝载体上的镍组份, 钼和(或)钴组份和磷。这载体还可以另外含有氧化硅。该堆积床还有一个下部区域, 其中包括存在于氧化铝载体上的镍和(或)钴组份以及钼和(或)钴组份, 这载体还可以另外含有氧化硅。

4. 按照权利要求3所述的方法, 其中, 采用的堆积床包括一个上部区域, 其中含有存在于主要由氧化铝构成的载体上的2至4重量%的镍, 8至15重量%的钼和1至4重量%的磷, 该堆积床还有一个下部区域, 其中含有存在于主要由氧化铝构成的载体上的2至4重量%的钴和(或)镍, 8至15重

量%的钼和少于0.5重量%的磷。

5. 按照权利要求1所述的方法, 其中, 采用的堆积床中, 其上部区域的催化剂的密实堆积密度为0.65至0.95g/cm³, 特别是0.76至0.88g/cm³, 并且比表面积大于140 m²/g, 特别是大于150 m²/g; 其下部区域催化剂的密实堆积密度为0.6至0.8g/cm³, 特别是0.67至0.69g/cm³, 并且比表面积大于180 m²/g, 特别是大于200 m²/g。

6. 按照权利要求1所述的方法, 其中, 利用一种堆积床催化剂, 在堆积床下部区域中含有2至4重量%的钴, 并且基本上不含镍且不含磷。

7. 按照权利要求1所述的方法, 其中, 利用一种堆积床催化剂, 在堆积床下部区域中含有2至4重量%的镍, 并且基本上不含钴且不含磷。

8. 按照权利要求1所述的方法, 其中, 利用一种堆积床, 在其上部(或)下部区域含有三叶片状催化剂。

9. 按照权利要求8所述的方法, 其中, 采用一种催化剂载体, 它是在浸渍之前被挤压成型为三叶片状的。

10. 按照权利要求1所述的方法, 其中, 在一步法反应器中包括加氢处理区, 并且所用堆积床的上部区域占催化剂总体积的大约三分之一。

11. 按照权利要求1所述的方法, 其中, 因形成焦炭而有使加氢处理催化剂具有失去活性倾向的含炔油料通过以下方法进行加氢处理, 其中将:

a) 终沸点高于538℃并且由庚烷测得的沥青烯含量低于2重量%的油料。

b) 终沸点为343℃至538℃的油料, 或者

c) 它们的混合物,

与氢气或含氢气体一起, 在适于把25%以上的硫化合物转变为硫化氢的条件下, 向下通入装有二种加氢处理催化剂的堆积床上的加氢处理区域, 所说的堆积床包括一个上部区域, 其中含有15至85体积%的高活性加氢处理催化剂(以总催化剂为基准计算), 这里的催化剂包括存在于主要由氧化铝构成的载体上的2至4重量%的镍, 8至15重量%的钼, 和1至4重量%的磷, 所说的催化剂的密实堆积密度为0.65至0.95g/cm³, 比表面积大于140 m²/g; 该堆积床还有一个下部区域, 其中含有15至85体积%的高活性加氢处理催化剂(以总催化剂为基准计算), 这里的催化剂包括存在于主要由氧化铝组成的载体

3

上的2至4重量%的钴和(或)镍, 8至15重量%的钼和少于0.5重量%的铜, 所说的催化剂的密实堆积密度为0.6至0.8g/cm³, 比表面积大于180 m²/g, 并且将从所说的加氢处理区域得到的反应产物分离成富氢气体和硫和(或)重金属含量降低了的液体含烃油料。

本发明是关于用特殊方式排列, 也就是这里称之为“堆积床 (Stacked bed)”的催化剂来处理重质油料的一步法加氢处理方法。本发明尤其是关于采用一种特殊排列的堆积床催化剂处理因形成焦炭而使加氢处理催化剂有失活倾向的油料的一种一步法加氢处理方法。所处理的油料是一些具有高沸点馏份的油料和(或)具有低沥青烯含量与很高沸点馏份的油料。业已发现, 采用堆积床可增加催化剂寿命或者与处理这些油料所用的传统催化剂比较, 可使转化率提高。本发明对于满足不断提高的加氢处理苛刻度的需要是特别有用的, 例如以下这些油料的脱硫, 即从原油或原油馏份直接蒸馏或提取出来的劣质重油馏份以及包括这些物质中的任一馏份的混合物经热裂解、蒸汽裂解或催化裂解所得的油料馏份。

石油炼制工业的不断变化, 例如趋向于处理劣质原油, 以及对油料产品规格的严格要求不断增加(例如较低的容许硫含量), 正部分地要求炼油商提高传统油料馏份和(或)非传统处理工艺馏份的加氢处理的苛刻度。所增加的苛刻度和(或)非寻常的原料一般总是会加快加氢处理催化剂失活速度。采用本发明的方法, 用这些馏份来进行加氢处理工艺的运转时间可以延长, 并且(或者)可允许进行较高苛刻度的操作和(或)加工劣质油料。

使用较低价格或当地可得的原油常常会导致油料馏份中的硫和(或)氮含量增加。转化方法, 例如热裂解, 焦化和催化裂解正投入生产或者已经在加工劣质油料。用这些方法所得产品含有较多如象硫那样的杂原子, 并且与从较好质量原油所得产品或者从原油或原油馏份进行直接蒸馏所得的产品比较起来, 含氢量不足。因此, 由这些转化方法和(或)劣质原油所得产品还必须另外进行加氢处理以满足多种规格要求或者准备作为进一步处理/转化的原料。然而, 为了除去多余的杂原子所需要的

4

较高操作温度, 而且除了这些原料的氢不足的似焦炭性质以外还要加入额外氢, 而这就会导致因结焦而使加氢处理催化剂失活速度加快。加氢处理催化剂活性和(或)稳定性的任何增加将能使炼油商提高较低价值的劣质油料和(或)裂解油料的质量, 从而取得显著的经济效益。

众所周知, 氢不足的劣质油料能在较高的加氢精制装置操作条件下, 即在较高的氢气分压下和(或)在较大的氢/油比例下, 和(或)在较长的油料—催化剂接触时间内, 以低催化剂失活速率进行加氢处理/加氢精制。为了保持在某一些装置结构的或设计的制约条件内, 或者为了继续加工所需的原油量, 对以上这些参数只能作相当小的改动。因此, 必须添加很昂贵的加氢处理设备才能达到各个参数的变化目标, 除非使用具有较长寿命的催化剂。换句话说, 炼油商必须认可很短的催化剂寿命和因频繁更换催化剂而增加的停工时间或者必须使用连续或半连续式再生设备。用这些方案需要较大和(或)较多的容器和辅助设备来加工给定质量的原料。其中对炼油商特别重要的是, 在现有加氢装置中加工含氢不足的油和(或)劣质油料的能力, 这些现有加氢装置是在非堆积床催化剂结构中采用现有催化剂来进行操作的, 其中没有足够的氢气分压来防止催化剂不经济地迅速失去活性。因此, 就非常需要改进方法和高稳定性催化剂。

在本技术领域已提出一些两步法加氢处理方法, 以克服加氢处理重油的过程中出现的一些困难。下面先考察5份专利说明书, 其中采用了两种催化反应器设备。

在美国专利说明书3,766,058中, 披露了对高硫含量的减压残渣进行加氢脱硫处理的两步法。其中第一步, 优选的是在ZnO和Al₂O₃混合物作载体的钴-钼催化剂上部分脱除硫, 并且使原料部分进行氢化反应。在第二步, 是对第一步处理的流出物进一步加以处理, 其操作条件是使原料中所含的沥青烯和大分子树脂进行加氢裂解和脱硫, 优选的操作条件是使反应在氧化铝或氧化硅作载体的钨催化剂上发生。其中的第二种催化剂比第一种催化剂具有较大的平均孔径。

在美国专利说明书4,016,049中, 披露了用一中间内蒸步骤和让部分原料油围绕第一步操作流程作旁路流通来对含有金属和硫的沥青烯重质油料进行

5

加氢脱硫处理的两步法。

在美国专利说明书4,048,060中,披露了两步法加氢脱硫和加氢脱除金属的方法,其中在每一步采用不同催化剂,并且第二步使用的催化剂比第一步使用的催化剂具有较大的孔径,并具有特定的孔径分布。

在美国专利说明书4,166,026中,报导了两步法,

其中对含有大量沥青烯和重金属的重质烃油料进行加氢脱除金属处理,并且在第一步是在主要由硅酸组成的一种载体上含一种或多种催化金属的催化剂上进行选择裂解。经分离或未经分离富氢气体的第一步的流出物,在有催化剂存在下与氢接触,这第二步催化剂是在一种载体上,优选的是在氧化铝或氧化铝-氧化铝载体上含有一种或多种催化金属,并具有特定的孔体积和孔径分布。该专利宣称这种两步法比常用的方法更有效,其中在一步处理过程中将渣油直接进行加氢脱硫处理。

在美国专利说明书4,392,945中,揭示了处理含某些种类有机硫化化合物的重油的两步加氢精制法,其中利用特殊排列顺序的催化剂,并进行段间脱除 H_2S 和 NH_3 的处理。在第一步中存在有含镍的常用加氢精制催化剂。在第二步中采用了含钴的常用加氢精制催化剂。进行第一步操作的优选条件是至少脱除50重量%的硫,而进行第二步优选操作的优选条件是达到至少脱除大约90重量%的硫(这二者都是以进入第一步操作流程的初始油原料中存在的硫为基准进行计算的)。该方法主要适用于处理含有很少或根本不含重金属的、沸点低于343℃的蒸馏操作所得的粗柴油原料。

在上面所提到的专利说明书都是关于利用某些有效的催化剂和(或)载体对各种烃油原料进行两步加氢处理的方法。在其中的某些方法中还要求脱除 H_2S 和 NH_3 。然而,在前面提到的几个专利说明书中的任何一个都没有提及这样一种方法,即用该方法可以加氢处理终沸点为343℃到538℃的油料和

(或)具有低沥青烯含量并且具有沸点在538℃以上的组分的油料。同时,与单一催化剂系统比较起来,又可以显著地改进催化剂的寿命。现在业已发现,含有不同催化剂活性组合物的特殊排列的堆积床催化剂,可以在一步法加氢处理方法中用来处理含有高沸点组分(大约343℃~538℃)和(或)含有低沥青烯含量并且沸点很高的组分(沸点高于538℃)的油

6

料,同时可以改进催化剂体系的寿命和(或)对于一种给定原料可提高加氢处理的转化率。按照本发明的方法,可以很容易地把现有的催化加氢处理反应器设备转变为装有特定催化剂的堆积床反应器设备。本方法可在低于75巴(7500千帕斯卡)氢气压下良好地进行运转,因此根本不需要建造另外的高压反应器。按照本发明,对于某一给定油料,这种特殊堆积床形式的催化剂复合体可使催化剂更换或再生之间的运转时间比单独使用任一种催化剂时所经历的时间更长一些。换句话说,按照本发明,使用一步法的这种堆积床形式的催化剂时,在相同的催化剂更换或者再生时间间隔内,在等同的转化率下可以加工劣质油料或者对于给定油料来说,可以获得较高的转化率。在会发生催化剂迅速失活的情况下本发明最有用。

因此,本发明是关于在有氢气存在下,在高温和高压条件下催化加氢处理烃油料的一种方法,其中将:

- a) 终沸点高于538℃和用庚烷测得的沥青烯含量少于2重量%的油料,
- b) 终沸点为343℃至538℃的油料,或者
- c) 它们的混合物,

在适于把其中存在的大于25%的硫化物转变为硫化氢的操作条件下,与氢气或含氢气体一种向下通入加氢处理催化剂堆积床上的加氢处理区;其中所说的堆积床包括一个上部区域,其中含有15~85体积%的加氢处理催化剂(以总催化剂为基准进行计算),这里的催化剂包括元素周期表中第V I B族的元素组分,第V III族的金属,金属氧化物或金属硫化物和磷的氧化物和(或)硫化物,该堆积床还有一个下部区域,其中装有15~85体积%加氢处理催化剂(以总催化剂为基准进行计算),这里的催化剂包括第V I B族的元素组分,第V III族的金属,金属氧化物或金属硫化物以及低于0.5重量%的磷,并且将从所说的加氢处理区域得到的反应产物分离为富氢气体和杂质含量减少了的液态烃油料。

按照本发明的方法是特别适合于因结焦而使催化剂失活成为一个制约条件的那些体系。当氮的除去是主要关心的问题时,床层低部的催化剂最好由镍助催化,而当硫的除去是主要关心的问题时,床层低部的催化剂最好由钴助催化。

按照本发明,将以下的油料,即a) 终沸点高于

538℃,而且用庚烷测得的沥青烯含量少于2重量%的油料, b) 终沸点在343℃至538℃之间的油料, c) 它们的混合物, 与氢气或含氢气体接触, 并且在加氢脱硫条件下在堆积床催化剂上向下通过。在本说明书中所提及的沸点是按美国材料试验学会(ASTM)方法D 2887-83("用气相色谱法测定石油馏分的沸程分布")来确定的, 一般叫作TBP-GLC(气液相色谱法测得的真实沸点)。按这里所讨论的用正庚烷分析得到的沥青烯(沥青烯)是按英国伦敦石油研究所的方法IP 143/78测定的("用正庚烷测定的沥青烯沉淀物")。

按照本发明所述的方法中所用的原料将是在加氢处理条件下, 特别是在加氢脱硫条件下那些具有因焦炭形成而使加氢处理催化剂有失活倾向的油料。

在本发明中用到的"向下"一词意思是为了指出流动方向, 并不是定向, 因此, 不应认为是对本发明操作的定向限制。所处理的油料和气体流向下按顺序连续通过反应器, 这是通常的操作方式; 然而, 人们可以从概念上把反应器颠倒过来, 油料和气体从底部通入, 在底部的第一催化区域的催化剂(含镍和磷的催化剂)应是和油料和气体接触的第一主要催化剂, 因而应是处在第一反应器的底部。正如工业上所熟知的, 串联连接的多级反应器是逐个单独排列的。其中从某一反应器出来的油料和气体用管道输送到下一个反应器的顶部; 然而, 也可以把这过程颠倒过来。上述的反应器构造以及对本技术领域的普通技术人员来说所熟知的其它反应器构造被认为是本发明的范围内。

按照本发明的方法所用的原料可以取自直馏油料(未裂解的油料)或者热裂解、蒸汽裂解或催化裂解的含烃物料。适宜的原料包括从原油或原油馏分用常压或减压蒸馏所得的石油衍生的粗柴油; 溶剂抽提油, 例如一般称之为脱沥青的抽提油; 热裂解或者蒸汽裂解所得的油料或它们的馏分, 例如焦化粗柴油; 从催化裂解所得的粗柴油或循环油以及二种或多种上述油料的混合物。

按照本发明的方法, 经初步处理后的这些原料还可作多种用途。根据被处理的具体原料的不同, 适宜的用途可以包括作为送到能使分子量显著降低的那些装置中去的原料的添加物, 这些装置例如有催化裂化装置或加氢裂解装置; 直接使用或通过掺

合其它油料或添加剂后作为如象柴油那样的运输燃料销售, 或作为炼油厂燃料销售。

按照本发明的方法所用的堆积床催化剂体系中首先包括一种通常的含镍和含磷的常用加氢处理催化剂。与油料接触的第二种催化剂通常包括一种低磷含量或不含磷的常用催化剂, 第二种催化剂最好不含磷。这第二种催化剂也是常用催化剂, 在其组成中含有镍和(或)钴。当脱硫是加氢处理的主要目的时, 这第二种催化剂含有钴优于含有镍; 而当脱氮是主要目的时, 这第二种催化剂最好是含有镍, 含镍优于含有钴。其中催化剂可以按本技术领域熟知的工艺来制备。本发明的优点主要得自堆积床中实用的加氢处理催化剂的特殊组合形式, 而不是得自制造催化剂的任何特殊方式或者方法。

按照本发明方法所用的第一种主要加氢区域里的催化剂适宜的是包括一种含镍和含磷的常用加氢催化剂。适合于第一催化剂区域的常用加氢催化剂一般包含与一种载体组合起来的磷的氧化物和(或)硫化物组分, 和选自元素周期表中第VIB族的组分及第VIII族金属, 金属氧化物, 或金属硫化物和(或)它们的混合物。这些催化剂将含有最高达10重量%, 通常是, 1至大约5重量%的第VIII族金属化合物(按该金属含量为基准计算), 3至大约15重量%的第VIB族金属化合物(按该金属含量为基准计算), 和0.1至10重量%的磷化合物(按磷含量为基准计算)。催化剂最好包括镍组分, 钼和(或)钴组分, 用氧化铝作载体, 该载体可以另外含有氧化硅。更优选的催化剂含有镍组分, 钼组分和磷组分, 用氧化铝作载体, 该载体也可以含有少量氧化硅。这些组分的优选用量是2至4重量%的镍组分(以该金属含量为基准计算), 8至15重量%的钼组分(以该金属含量为基准计算), 和1至4重量%, 更优选为2至4重量%的磷组分(以磷含量为基准计算)。催化剂可以采取各种形状, 例如球形和挤出物形式。优选的形状是三叶片状的挤出物。正如在本技术领域中所熟知的那样, 催化剂在使用前最好用碱化物处理。

由于结焦而使催化剂还原失活, 在第二个区域使用低磷的催化剂被认为是有利的。

具有高比表面积(大于大约200 m²/g)和高密实堆积密度(0.6至0.85 g/cm³)的低磷含量的催化剂最好用在第二个区域, 因为它们看来具有高的活性。

由于活性组分的扩散作用一般会加强,所以具有高的比表面积可增加反应速率。较高密度的催化剂能使单位反应器容积里装有较多量的活性金属组分和助催化剂,这在工业上是一个有重要意义的因素。上述规定的金属含量可使每单位反应器容积具有高的活性。较低金属含量通常会使得催化剂的活性太低,而使其不适宜用在本发明的操作方法中。装有比上述规定的量更多的金属不会给这种操作方案带来显著的利益,并因此而不能充分利用这些金属,这就会增加催化剂的费用而又得不到什么好处。因为焦炭的沉积被认为会造成多数催化剂失活,所以新鲜催化剂的孔体积应该是在合适水平或高于合适水平(0.4至0.8cm³/g,更窄的范围是0.5至0.7cm³/g)。第二区域的催化剂也可以象第一区域的催化剂那样采用各种形状。如在本技术领域所熟知的那样,在使用前最好把催化剂先用硫化物进行处理。

用于第一区域的含镍催化剂最好是高活性的、适于高加氢处理程度的常用催化剂。这种催化剂有高的比表面积(高于140cm²/g)和高的密实堆积密度(0.65至0.95g/cm³,更窄的范围是0.7至0.95g/cm³)。由于活性组分的扩散作用通常会得到加强,所以高的比表面积可提高反应速率。较高密度的催化剂可使每单位反应器容积装填较多量的活性金属和助催化剂,这在工业上具有重要意义。上述规定的金属和磷的含量使每单位反应器容积具有高的活性。较低金属含量会使催化剂的活性太低,而使其不适宜于用在本发明的操作方法中。较高的金属含量不会给该操作方案带来显著的利益,并因此不能充分利用这些金属。这样就会提高催化剂的费用。因为焦炭的沉积被认为会造成多数催化剂失活,所以新鲜催化剂的孔体积应该是在适宜水平(0.4至0.8cm³/g,更窄的范围是0.4至0.6cm³/g)。

在第二催化剂体系区域采用的是低磷或没有磷的常用加氢处理催化剂。可以适宜地采用含钴和(或)含镍的常用催化剂。第二区域的催化剂不同于第一区域催化剂主要是在其低磷含量(低于0.5重量%)方面。优选的催化剂的磷含量低于大约0.5重量%,并包括与一种载体组合起来的第VIB族组分和第VIII族金属、金属氧化物、或金属硫化物和(或)它们的混合物。这种催化剂最好包含镍和(或)钴组分及钼和(或)钨组分,并用氧化铝作载体。这载体还可以另外含有氧化硅。优选的金属

含量最高达10重量%,通常是含有1至5重量%的第VIII族金属组分(以该金属含量为基准计算),和3至30重量%的第VIB族金属组分(以该金属含量为基准计算)。较优选的催化剂包括钴或镍组分和钼组分,并用氧化铝作载体。

本发明所涉及的优选方法是关于因形成焦炭而使加氢处理催化剂有失活倾向的加氢处理油料的方法,其中把a)终沸点高于538°C和用庚烷测得的沥青烯含量低于2重量%的油料, b)终沸点为343°C至538°C的油料,或c)它们的混合物,与氢气或含氢气体(混合物)一起,在适于把其中含有的大于25%的硫化物转变为硫化氢的条件下,在装有二种加氢处理催化剂的堆积床上向下通入加氢处理区,其中所说的堆积床包括一个上部区域,其中含有15至85体积%的高活性加氢处理催化剂(以总催化剂为基准计算),这里的催化剂包含2至4重量%的镍,8至15重量%的钼和1至4重量%的磷,并用主要由氧化铝构成的物质作载体。堆积床中还有一个下部区域,其中含有15至85体积%的高活性加氢脱硫催化剂(以总催化剂为基准计算),这里的催化剂包含2至4重量%的钴和(或)镍,8至15重量%的钼和含量低于0.5重量%的磷,并用主要由氧化铝构成的物质作载体;并且将从所说的加氢处理区得到的反应产物分离成富氢气体和其中的硫和(或)重金属的含量已降低了的液体油料。

在这里提到的催化剂的物理特性对本发明所涉及的催化剂开发技术领域中的普通技术人员来说是很熟悉的。“表面积”一词意思是指氮的吸附表面积,最好由至少三点确定。孔径分布由排银法来测定,并且以130度的接触角进行计算。所说的孔体积是水的孔体积,它表示用水将催化剂孔充满到该催化剂初始湿度时每单位重量催化剂所需的水体积。

在本发明中,第一种催化剂体积占主要催化剂装填容量的15至85体积%。主要催化剂装填容量的其余部分由第二种催化剂组成。在床中各区域上的催化剂体积的分配取决于对氮转化的要求与对稳定性和如氢脱硫和金属那样的其它加氢处理反应的要求的关系。堆积床能被用来满足脱氮量、脱硫量及脱金属和系统稳定性。增加第一催化剂的用量将会增加氮的脱除量,但是这将会影响该催化剂系统的加氢脱硫(HDS)活性和稳定性。催化剂比例在15:85以下在85:15以上(上部:下部)的情况下,

用堆积床系统所获得的好处并没有多大实际意义。在使用堆积床或其它床的较小百分比方面并没有实际的限制。

这里提到的催化剂可以处于同一或不同反应器中。对于带有一个反应器的现有装置来说, 可以把一个反应器安装在另一个反应器的顶部。许多加氢处理反应装置是由二个或多个反应器串联而成。催化剂区域并不只限于一个反应器的特定容积, 也可以扩展而进入另一个(在先的)反应器。这里所讨论的区域指的是主要催化剂床。正如在本技术领域里的普通技术人员所共知的那样, 在反应器装填时常常采用不同颗粒大小的小型叠层形式的催化剂。在按本发明所述的操作过程中还可使反应器间进行热交换和(或)补充氢气。

在按本发明的方法中催化剂的孔径并不起关键作用。两个区域中的催化剂可以以相同载体为基础。通常, 制成品催化剂其平均孔径有微小的差别, 这是因为各种金属和磷的装填量有差别。

按照本发明的催化剂系统适宜的操作条件列于表 I。

表 I

条件	最宽范围	宽范围	窄范围	最窄范围
氢分压, 巴	6.5-75	20-75	20-55	34-55
总压, 巴	13.6-95	27-95	27-75	47-75
氢/原料比, 标准升/公斤原料	17-1780	17-890	51-255	85-255
温度, °C	150-455	285-455	285-425	345-425
液体时空速, 0.1-10.0 公斤/公斤小时	—	—	0.5-5.0	—

在低于285°C(对很重质的原料)和低于150°C(对重质原料)的温度下, 催化剂没有呈现出足够的活性以达到具有实际意义的转化率。在高于455°C温度下, 结焦和裂解速度均变得过大, 以至于出现没有实际意义的运转情况。在455°C以上、在较高压力下, 反应器冶金性能也可能成为该操作方法的限制条件。

在液体时空速低于0.1Kg/Kg.h时, 油料在反应区的停留时间会长得足以产生热解和结焦。在液体时空速高于10Kg/Kg.h时, 原料在反应器里的转化率又太低, 以致于没有实际意义。对于这里提到

的空速和气—油比例计算值, 是在15.5°C和常压条件下测定体积的。

在测定催化剂的结焦和失活的速率时, 氢分压是很重要的。在压力低于6.8巴时, 即使用含有高沸点组分的较好质量的油料, 催化剂系统的结焦速度也会变得太快。在压力高于75巴时, 催化剂系统的失活的原因看来主要是由于有金属沉积在其上, 因为, 如果有金属沉积物存在的话, 就会造成孔口堵塞。正如本技术领域里的普通技术人员所熟知的那样, 可以用不同孔隙度的催化剂来确定因金属沉淀而造成的失活程度。由于在加氢处理期间发生的反应会消耗氢, 致使在反应器底部的氢不足, 因此按本发明方法所用的氢与原料的比例要求达到17标准升/公斤原料。这种氢不足可能会造成催化剂的迅速结焦, 并导致毫无实际意义的运转情形。在氢与原料的比例超过890标准升/公斤原料时, 根本得不到明显的利益; 因此超出这个比例, 压缩费用就得不到保证。

在加氢处理重质油料时, 脱氮是一个重要因素。在上述条件下, 不含磷的催化剂在处理重质油料的过程中可能是比较稳定的; 然而, 与被磷助催化的相应催化剂相比, 不含磷的催化剂脱氮活性比较低。此外, 就脱氮活性来说, 被钴助催化的催化剂比被镍助催化的催化剂来得低。堆积床催化剂可以满足所要求的脱氮、脱硫和脱金属的量, 以及系统稳定性。业已发现, 与单个使用的任一催化剂相比, 堆积床系统还可改进整个催化剂系统的活性(除了脱氮以外)以及稳定性。当重质油料主要因结焦而造成失活的条件下加工原料时, 可以采用堆积床催化剂体系。

按本发明的方法应在适于至少脱除原料中25%的条件下操作。一般要用这些条件来脱除原料中硫的30至80%。更优选的是45至75%。当在原料中存在如镍和钒这样的金属时, 并且脱除金属是主要目的时, 该过程可以在较低脱硫程度的情况下操作。当原料中存在很少量金属, 并且脱金属不是主要目的时, 人们可以在较高脱硫率的情况下操作这个过程。

本发明附有图1和图2, 其中实施例中所述的一些结果是用图来述的。

图1为一比较线图, 其中表示出了在采用按本发明的堆积床时, 反应器入口温度随时间而变化所得的优点。

图2也是一比较线图,其中表示出了当按本发明采用堆积床时,反应器出口温度随时间变化所得的优点。

下述实施例仅仅是为了进一步说明本发明。

例1

以 γ -氧化铝作载体,含有镍、钼和磷的催化剂是用市场上可得的氧化铝粉制备的。将这载体挤压成型成为1.6mm的小颗粒,其横截面是三叶片状。把这小颗粒按于孔体积法,即仅仅加入足够量溶液充满氧化铝孔体积的方法,用适当的催化活性金属进行浸渍之前,将其干燥和煅烧。除了含有氧化铝而外,还含有低百分比含氢的其它组分,如氢氧化硅或氧化镁的载体也可以应用。可以用硝酸镍、碳酸镍、磷酸,过氧化氢和钼酸铵的适当水溶液来浸渍载体。经干燥、煅烧过的催化剂(A)的金属吸着量和某些其它性质列于表II。

以类似的氧化铝作载体,含有钴和钼的催化剂B按催化剂A的制备方法制备。同样,也将这载体挤压成型成为1.6mm的小颗粒,其横截面是三叶片状。在按于孔体积法用适当的催化活性金属进行浸渍之前将这些小颗粒干燥。用碳酸钴,二钼酸铵和氢的适当水溶液来浸渍载体。干燥、煅烧过的催化剂(B)的金属吸着量和其它性质也列于表II。

表II

催化剂	A	B
直径	1.6mm	1.6mm
横截面	三叶片状	三叶片状
组成,重量%		
Ni	3.0	—
Co	—	3.2
Mo	13.0	9.6
P	3.2	—
密实堆积密度, g/cm ³	0.82	0.71
比表面积, m ² /g	164	226
水银—孔体积, cm ³ /g	0.47	0.61

用主要装填镍—钼—磷/氧化铝催化剂,钴—钼/氧化铝催化剂和在钴—钼/氧化铝催化剂上装填镍—钼—磷/氧化铝催化剂的堆积床进行三种不同的工业性试验。为维持产品中0.3重量%的硫所需的反应器入口温度[RIT(°C)]随时间(天)而变化的关系表示在图1中,这是一种一般催化剂活性的方便测定方法, Ni—Mo—P催化剂数据以圆圈

(上面那根线)表示, Co—Mo催化剂数据以三角形(中间那根线)表示, 堆积催化剂数据以菱形(下面那根线)表示。堆积床系统具有比较高的活性和稳定性, 有利于脱硫以及脱氮。原料的平均性质和装置的平均操作条件列于表III。所用原料为重质减压粗柴油, 其终沸点高于538°C, 用庚烷测得的沥青含量低于2重量%。在试验期间加到装置中的原料和装置的条件是相当恒定的。因此可以认为该装置是一种工业上可行的装置。在堆积床催化剂体系中Ni—Mo—P催化剂占主要催化剂装填量的大约33%, 而主要催化剂中的其余部分则用Co—Mo催化剂装填。油料和气流进入一步法操作体系, 并顺次首先在Ni—Mo—P催化剂上, 然后在Co—Mo催化剂上流过。

由这实施例所表示的堆积床系统的主要优点包括a)如在图1中所能看到的那样, 催化剂的稳定性显著增加, 堆积床系统与单一催化剂系统的反应器比较起来, 其入口温度随时间而增高的量是相当小的(3.1°C/月; 12.5°C/月); b) 催化剂活性增加, 这是以按照产品中相同含硫量来说初始的反应器入口温度低大约8.1°C的方式来表示的; c) 堆积床与单一床相比, 由于其催化剂活性和稳定性得到提高, 所以估计的催化剂寿命可以显著提高大约400%。试验温度的终点为416°C, 连续的线性斜率被用来估计堆积床系统的催化剂寿命。

表III

原料/过程特性 氢分压38巴	
液体时空速	3Kg/Kg·h
硫, 重量%	1.1
镍, ppm	0.6
钼, ppm	0.7
ROR, 重量%	0.3
气液相色谱法实沸点, °C	
初沸点/10%	365/347
90/95%	524/538

例2

也进行了第二组二个工业性试验, 采用的是Ni—Mo—P/Al₂O₃催化剂和Co—Mo/Al₂O₃催化剂上装填Ni—Mo—P/Al₂O₃催化剂的堆积床。当考虑加氢、脱氮和脱硫催化剂活性时, Ni—Mo—P/Al₂O₃催化剂将是在本技术领域里的普通技术人员通常为处理这种原料而

15

选择的一种常用催化剂。而不用Co-Mo催化剂。表IV综述了装置的近似平均操作条件和原料特性。这种油料是直馏减压粗柴油(从非裂解油蒸馏所得)和焦化重质粗柴油的掺和物。在表V中,综述了在两次催化剂使用期内这二次试验的近似平均特性,图2说明在单一催化剂系统和堆积床系统分别为使产品中硫含量达到0.75重量%和0.6重量%所必需的反应器出口温度随时间(天)而变化的情况。

在这个例子中,与单一床系统比较起来,采用堆积床系统所获得的主要优点包括a)即使在较低操作温度下也有较高的硫转化率,b)当加工相同类型原料时,有较高的催化剂稳定性—大约60天之后考察稳定性,c)在大致等同的稳定性条件下可加工较重的原料—大约60天后考察稳定性,和d)甚至在较低操作温度下反应中也能加进较多的氢。从图2可以看出,单一床系统在最初的一或者二个星期内初始操作温度较低,但是这一温度相当于产品中含0.75重量%的硫。而对于堆积床系统来说,这一温度只相当于产品中含0.60重量%的硫。为了开始用单一床系统也获得产品中0.6重量%的硫含量,就还需要增加7.5℃的温度,由此使得单一床系统开始有大约4.4℃低活性温度。从图2可以明显看出,虽然在过程运转开始时(为达到不同的硫含量而进行操作)这二种不同排列的催化剂有相似操作温度,但是在二个月之后堆积床温度大约占12.5℃的温度优势,即表明当加工含有大约30体积%的焦化石脑油的相同类型原料时,堆积床具有较高的稳定性。在大约60天之后,由于全馏程的焦化重质粗柴油的量从大约30体积%降低到20体积%(由图2中上面那根线中的一个箭头所示),送入单一床系统的原料的结焦倾向减小了。使用结焦倾向降低了的原料而得到改进的单一床系统稳定性开始接近堆积床系统的稳定性。尽管在产品中的硫含量仍然较高。这些数据表明,堆积床系统可以以等同的催化剂使用寿命用来加工具有较高结焦倾向的原料,甚至还可得较高的硫转化率。表V提供的一些数据表明,堆积床系统的氢耗量比单一床系统低大约6%。最好的比较是在第1个月的点上,其中催化剂在处理相同原料。在整个反应器的温度升高较多时(表V中的反应器温度变化量),反映出较多的氢耗量;在加氢处理过程中氢的补充是放热的主要因素。

16

表IV
原料性质和操作参数

原料	减压粗柴油/焦化重质粗柴油	
比例	40/60	
终馏点,℃	>538℃	
原料中硫,重量%	~3	
液体时空速, kg/kg·h	2.76	
H ₂ 压(反应器入口处),巴	49.3	
H ₂ /油料比例(标准升/公斤原料)	289	
各种原料	减压粗柴油	焦化重质粗柴油
分子量	369	312
C, 重量%	85.4	85.2
H, 重量%	11.8	11.0
S, 重量%	2.5	3.2
气液相色谱法测得的 实沸点为538℃时的 重量%	91.2	95.0

表V
催化剂和运转性能

催化剂使用时间	1个月		4个月	
催化剂*	1	1和2	1	1和2
反应器温度,出口,℃	360	357.2	376.7	362.8
反应器温度变化量,℃	37.5	40.6	34.4	40.6
H ₂ 耗,标准升/公斤原料	63.8	68	63.8	68
产品中硫,重量%	0.75	0.6	0.75	0.6

*催化剂1是Ni-Mo-P

催化剂2是Co-Mo

例3

第三组二个工业性试验也是用Ni-Mo-P/Al₂O₃催化剂以及Ni-Mo-P/Al₂O₃催化剂和Co-Mo/Al₂O₃催化剂的堆积床来进行的。所用原料的终沸点为343℃至538℃之间,包括直馏轻粗柴油,焦化石脑油和轻循环油。在VI中综述了该装置的近似操作条件和原料性质。分析这二个试验的数据表明,按本发明所用的堆积床与单一催化剂相比较具有如下优点:

- a) 较低的入口温度,
- b) 使产品中含硫量更低,
- c) 即使反应器的入口温度较低时,也能在相同反应器温度变化量的情况下操作。

表VI
原料和操作参数

原料比重	0.92
------	------

17

沸点, °C	455
原料中硫, 重量%	1.3
液体时空速, kg/kg·h	2.6
H ₂ 压 (反应器入口处, 巴)	35.4
H ₂ 油料比例, 标准升/公斤原料	168.3

申请号 85 1 06942
 Int.Cl⁴ G10G 45/04
 审定公告日 1989年12月27日



