

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202390922 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2023.06.29(51) Int. Cl. B01J 8/04 (2006.01)
C10G 65/00 (2006.01)(22) Дата подачи заявки
2021.10.22

(54) МНОГОФАЗНАЯ КОМБИНИРОВАННАЯ РЕАКЦИОННАЯ СИСТЕМА И СПОСОБ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ РЕАКЦИИ

(31) 202011136718.5; 202011136727.4;
202011138182.0

(32) 2020.10.22

(33) CN

(86) PCT/CN2021/125492

(87) WO 2022/083714 2022.04.28

(71) Заявитель:

ЧАЙНА ПЕТРОЛИУМ ЭНД
КЕМИКАЛ КОРПОРЕЙШН;
СИНОПЕК ДАЛЯНЬ РИСЕРЧ
ИНСТИТЬЮТ ОФ ПЕТРОЛЕУМ
ЭНД ПЕТРОКЕМИКАЛС КО., ЛТД.
(CN)

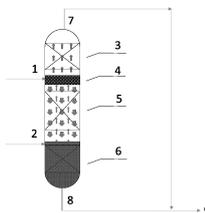
(72) Изобретатель:

Дай Мэн, Ли Шицай, Ли Ян, Сюй
Дахай, Дин Хэ, Чэнь Гуан, Чжан Хань,
Чжоу Цзявэнь (CN)

(74) Представитель:

Билык А.В., Поликарпов А.В.,
Соколова М.В., Путинцев А.И.,
Черкас Д.А., Игнатъев А.В., Дмитриев
А.В., Бучака С.М., Бельтюкова М.В.
(RU)

(57) Предложены многофазная комбинированная реакционная система и способ осуществления реакции. Система включает по меньшей мере один реактор гидрирования с неподвижным слоем. Реактор гидрирования с неподвижным слоем включает, расположенные сверху вниз, первую зону реакции гидрирования, зону разделения газа и жидкости, вторую зону реакции гидрирования и третью зону реакции гидрирования. Зона разделения газа и жидкости снабжена входом для неочищенной нефти. Между второй зоной реакции гидрирования и третьей зоной реакции гидрирования обеспечен вход для водорода. Система и способ позволяют одновременно получать две фракции в одном реакторе гидрирования, которые используют для производства бензина, продуктов для дизельного топлива, продуктов для авиационного керосина и сырья для получения этилена и т.д., а также способны предотвращать затопление реактора гидрирования.



A1

202390922

202390922

A1

Многофазная комбинированная реакционная система и способ осуществления реакции

Область техники

Настоящее изобретение относится к технической области нефтепереработки и химического машиностроения и, в частности, раскрывает многофазную комбинированную реакционную систему и способ осуществления реакции.

Уровень техники

В настоящее время в процессах нефтепереработки, связанных с аспектами повышения качества нефтепродуктов и регулирования состава продуктов, используют реакторы с неподвижным слоем для проведения реакций гидроочистки, гидрокрекинга и других реакций. В реакторе с неподвижным слоем слой катализатора неподвижен, неочищенная нефть и газообразный водород в параллельных потоках протекают сверху реактора вниз через слой катализатора для проведения реакции гидрирования, очищенная нефть вытекает из нижней части указанного реактора. Впоследствии очищенная нефть сначала поступает в сепаратор высокого давления для отделения газообразного водорода, и затем поступает в сепаратор низкого давления для отделения низкомолекулярных углеводородов и, наконец, поступает в колонну фракционирования для получения продуктов с различными интервалами температур перегонки. Хотя реакторы с неподвижным слоем и поточные схемы широко используют для реакции гидрирования, существуют некоторые проблемы. Во-первых, с точки зрения химических реакций, гидрирование в неподвижном слое представляет собой трехфазную реакцию, связанную с газовой фазой (газообразный водород) - жидкой фазой (неочищенная нефть) - твердой фазой (катализатор), поскольку и газообразный водород, и неочищенная нефть должны контактировать с катализатором для осуществления реакции, газообразный водород должен проникать через жидкую мембрану исходного материала на поверхности катализатора, чтобы адсорбироваться на поверхности катализатора, реакция ограничена сопротивлением массопереносу. Сопротивление в некоторой степени повлияет на скорость химической реакции и эффективное использование газообразного водорода. Кроме того, с точки зрения реакционной среды внутри реактора, гидрирование реакционноспособных веществ в неочищенной нефти сначала проводят в верхней части указанного реактора; при этом реакционная среда имеет высокое парциальное давление водорода и низкую концентрацию примесей, и температура является низкой из-за небольшого количества тепловыделения. Однако, по ходу процесса, в котором исходный материал постепенно

стекает вниз по слою катализатора, оставшаяся часть неочищенной нефти состоит из высокомолекулярных веществ, которые вряд ли могут вступать в реакцию, так как для реакции требуется более высокое парциальное давление водорода и подходящая температура реакции. Однако из-за накопления в реакторе H_2S , NH_3 и низкомолекулярных углеводородов парциальное давление водорода в нижней части реактора значительно снижается. Кроме того, из-за большого подъема температуры очень невыгодно проводить реакцию, которая ограничена термодинамическим равновесием (например, реакцию гидрирования ароматических углеводородов). Поэтому проблема может быть решена в промышленных масштабах только посредством снижения часовой объемной скорости реакции или увеличения реактора, что повышает производственные затраты. Наконец, с точки зрения молекулярной экономики, нефтяное сырье представляет собой очень сложную смесь, богатую различными видами алканов, олефинов, ароматических углеводородов, а также примесями (например, сера, азот и металлы), различные компоненты должны оставаться по отдельности в продуктах для удовлетворения различных требований к качеству продукции. Однако селективность реакции гидрирования является низкой и по существу насыщаются все молекулы, способные к проведению реакции гидрирования, что неизбежно связано с наличием ненужных реакций или даже реакций, которые не должны происходить; это увеличит расход газообразного водорода и противоречит современной концепции молекулярной нефтепереработки. Таким образом, существующая реакционная система гидрирования может быть пригодна только для производства определенного вида продукта путем использования сырья и заполнения соответствующим катализатором, производство двух или более продуктов едва ли может быть выполнено в одной системе в условиях высокого коэффициента использования молекул.

Подводя итог, можно сказать, что прямоточные реакторы и процессы гидрирования с неподвижным слоем в настоящее время имеют такие недостатки, как низкая эффективность химической реакции, менее благоприятные условия реакции и низкий коэффициент использования газообразного водорода, а также низкая селективность реакции, общие недостатки очевидны при производстве бензина, продуктов для дизельного топлива, сырья для этилена, продуктов для авиационного керосина, недостатки можно перечислить следующим образом.

Во-первых, в аспекте производства бензина и продуктов для дизельного топлива, в связи с введением в действие все более строгих законов и правил по охране окружающей среды, которые предъявляют жесткие требования к максимальному содержанию ароматических углеводородов в продуктах для дизельного топлива, в дополнение к

ужесточению ограничений по содержанию серы в бензине и продуктах для дизельного топлива. Согласно Национальным VI стандартам на бензин в Китае, содержание серы не должно превышать 10 мг/кг, а согласно Национальным VI стандартам на дизельное топливо в Китае, содержание серы не должно превышать 10 мг/кг, и содержание полициклических ароматических углеводородов должно составлять не более 7 м%. Поэтому необходима глубокая гидроочистка бензинового и дизельного сырья, чтобы содержание серы, азота и ароматических углеводородов соответствовало Национальным стандартам Китая. В процессе производства дизельного топлива газы, образующиеся в результате таких реакций, как H_2S , NH_3 , адсорбируются на активных центрах на поверхности катализатора, тем самым снижая эффективность работы катализатора. Кроме того, наличие H_2S , NH_3 и газообразных легких углеводородов снизит парциальное давление газообразного водорода, что, в свою очередь, повлияет на степень насыщения при гидрировании ароматических соединений. В то время как в обычном прямоточном процессе гидрирования газа и жидкости H_2S все больше обогащается вместе с потоком материала, эффект глубокой десульфурации и деароматизации слабее в месте, расположенном ближе к днищу указанного реактора. Кроме того, производство бензина и дизельного топлива в настоящее время едва ли может быть осуществлено в одном и том же реакторе и системе, что требует как минимум двух комплектов реакторов полного гидрирования и поддерживаемых технологических схем; причина состоит в том, что если бензиновое и дизельное сырье поступает в один и тот же реактор, олефины в бензиновом компоненте насыщаются, и октановое число бензинового продукта снижается из-за селективности реакции гидрирования.

Что касается проблемы, связанной с влиянием H_2S , NH_3 на глубокую десульфурацию и т.п., то газожидкостной противоточный процесс гидрирования имеет определенные преимущества по сравнению с обычным прямоточным процессом с неподвижным слоем, а именно, газожидкостной противоточный процесс гидрирования относится к случаю, когда газообразный водород поступает снизу реактора, сырье вводят сверху указанного реактора, и путем использования парового отгонного действия газообразного водорода большую часть сероводорода в газообразной фазе выводят из реакторного блока из верхней части указанного реактора, тем самым избегая его влияния на глубокую десульфурацию. Кроме того, поскольку газообразный водород поступает снизу указанного реактора, парциальное давление водорода в нижней части реактора выше, что способствует более глубокому насыщению обогащенных в нем высокомолекулярных ароматических углеводородов. Однако во время газожидкостного противоточного процесса в реакторе часто возникает явление затопления, основная причина которого заключается в том, что легкие

углеводороды, образующиеся в процессе реакции, сжижаются в верхней части указанного реактора и возвращаются в реактор, легкие углеводороды, поступающие в реакционную зону, повторно испаряются, тем самым увеличивая количество и скорость потока восходящей газовой фазы, а также увеличивая сопротивление потоку, так что скорость потока нисходящей жидкости становится меньше, задержка жидкости в реакторе увеличивается, что, в свою очередь, вызывает затопление, снижение эффективности массообмена газа и жидкости и вынос непрореагировавших жидких компонентов из реакционной системы.

Проблема, заключающаяся в том, что в газожидкостном противоточном реакторе легко возникает затопление, по существу не решена. Во время процесса глубокой гидродесульфурации противоточный газожидкостный реактор должен обеспечивать эффективную концентрацию газообразного водорода, гарантировать скорость массопереноса реагентов, способствуя протеканию реакции глубокого гидрирования, и он должен минимизировать образование примесей в газообразной фазе в процессе реакции, а также сопротивление трения между легкими углеводородами и жидкофазными нефтепродуктами, тем самым препятствуя возникновению затопления. Однако, поскольку легкие углеводороды газовой фазы могут протекать только вверх вместе с газообразным водородом, если легкие углеводороды газовой фазы не вытекают из реактора вместе с газообразным водородом, легкие углеводороды снова образуют жидкую фазу и текут вниз и попадают в зону интенсивной реакции и снова образуют газовую фазу, что приводит к обогащению легких углеводородов в верхней части указанного реактора и возникновению затопления. Основные средства управления затоплением в предшествующем уровне техники включают изменение пористости слоя катализатора, увеличение перепуска потока газовой фазы, увеличение площади сообщения газа и жидкости через верхнюю часть реактора и обеспечение внутреннего компонента с функцией сбора газа.

В CN 1552819 А раскрыт способ гидрирования легких углеводородов, который обеспечивает наличие двух реакторов с использованием двух реакционных сред с противоточным и прямоточным режимом, способ в основном используют для процессов облагораживания низкокачественного бензина. Однако способ характеризуется сложным технологическим процессом, и расход газообразного водорода в двух реакторах нельзя точно регулировать, что легко оказывает большое влияние на реакцию гидрирования.

В CN 1488712 А раскрыт способ гидрообработки дизельного топлива, который увеличивает объемное соотношение газа и жидкости в противоточном реакторе и снижает вероятность затопления путем использования сочетания катализаторов с различной пористостью. Однако процесс управления пористостью слоев засыпки путем заполнения

катализаторами с различными внешними структурами предъявляет высокие требования к операции заполнения во время фактического процесса заполнения, и трудно достичь требуемого состояния. Кроме того, способ не позволяет избежать возникновения явления затопления при условии большого количества обратного смешивания газа и жидкости.

Во-вторых, в аспекте получения сырья для этилена путем гидрирования лигроина. В последние годы в этиленовой промышленности постепенно проявляются тенденции все более крупномасштабного и промышленно интенсивного развития, а спрос на сырье для крекинга с получением этилена растет. В настоящее время в технологии производства этилена преобладает технология парового крекинга, сырьем для получения этилена из парового крекинга дистиллятного масла являются в основном лигроин, хвостовой нефтепродукт гидрокрекинга и легкое дизельное топливо. При этом лигроиновая фракция, которая имеет высокое содержание цепочечных алканов и умеренную длину цепи, является относительно высококачественным сырьем для крекинга с получением этилена и составляет около 60% сырья для получения этилена. Однако лигроиновую фракцию также используют в качестве сырья для каталитического риформинга с получением ароматических углеводородов или компонентов бензиновой смеси, но она имеет проблему конкуренции сырья с процессом крекинга для получения этилена. В условиях общей тенденции к сокращению производства дизельного топлива на нефтеперерабатывающих заводах использование дизельного топлива в качестве сырья для этилена также является отличным решением, но дизельное топливо содержит ограниченное количество цепочечных алканов, имеет низкие выходы этилена и пропилена и высокое содержание полициклических ароматических углеводородов, что сократит срок службы печей крекинга. Поэтому необходимы кислотные катализаторы для частичного гидрирования полициклических ароматических углеводородов в дизельном сырье и раскрытия колец для образования длинных боковых цепей, что может повысить выход олефинов и замедлить образование кокса в крекинг-печах, поскольку длинные боковые цепи имеют требуемые характеристики крекинга для получения этилена. Однако кислотные катализаторы предъявляют высокие требования к реакционной среде, в частности, частицы NH_3 на их поверхности могут вызывать значительное ослабление каталитической активности, и эту проблему нежелательно решать с помощью традиционной технологии гидрокрекинга дизельного топлива с неподвижным слоем. Более того, в процессе парового крекинга разные фракции нефтепродуктов подают из разных систем подачи в зону реакции крекинга, таким образом, процесс парового крекинга с получением этилена может быть обеспечен различными фракциями сырья, лигроин и дизельное топливо соответственно подвергают гидроочистке/крекингу, для которого требуется как минимум два набора процессов

системы полного гидрирования, таких как теплообмен, реакция и отпарка паром, поэтому затраты являются высокими.

CN 102051206 А раскрыт способ получения сырья для крекинга с получением этилена путем гидроочистки лигроина, эффекты глубокой десульфурации, деазотирования и удаления ароматических углеводородов могут быть достигнуты путем добавления двух молекулярных сит к катализатору гидрирования для осуществления синергетического эффекта. Очищенный нефтепродукт можно использовать в качестве сырья для каталитического риформинга или сырья для крекинга для получения этилена, однако в соответствии с принципом «производства олефинов и/или ароматических углеводородов из подходящего сырья» фракция лигроина должна сбалансировать производство бензина, ароматических углеводородов и этилена, нельзя преодолеть недостаток этиленового сырья. В CN 102041080 А описан интегрированный способ гидрокрекинга и получения материала для крекинга с получением этилена путем дальнейшего фракционирования хвостового газа гидрокрекинга при пониженном давлении и использования легкой фракции дистиллята в качестве сырья для получения этилена посредством парового крекинга, но выход этилена ограничен.

В-третьих, в аспекте производства авиационного керосина. В условиях постоянно растущего спроса на производство авиационного керосина нефтеперерабатывающие заводы могут принять меры по выемке тяжелой и прямогонной фракции авиационного керосина с целью стимулирования производства авиационного керосина; однако повышенное содержание линейных цепочечных алканов и ароматических углеводородов в отсекаемых тяжелых компонентах может вызвать несоответствие нормативам как температуры замерзания, так и максимальной высоты некопящего пламени продуктов для авиационного керосина, и трудно существенно улучшить эти два показателя при ограничениях расчетного класса по давлению и характеристик реакции гидрирования действующего завода по производству авиационного керосина. Поэтому, хотя ограничение конечной температуры перегонки в показателе качества авиационного керосина составляет не выше 300°C, в настоящее время нефтеперерабатывающие заводы контролируют конечную температуру перегонки авиационного керосина на уровне не выше 260°C с целью обеспечения температуры замерзания и максимальной высоты некопящего пламени авиационного керосина по спецификации, таким образом, увеличение производства авиационного керосина не может быть реализовано.

Что касается проблемы не соответствующей спецификации максимальной высоты некопящего пламени авиационного керосина с усеченной массовой долей из-за повышенного содержания ароматических углеводородов, учитывая, что номинальное

давление существующего оборудования не может быть дополнительно увеличено, проблема может быть решена путем использования газожидкостного противоточного процесса и осуществления насыщения ароматических углеводородов в области высокого парциального давления водорода в нижней части реактора; однако проблема затопления, суть которой отмечена ранее и здесь не повторяется, в настоящее время не решена должным образом.

Что касается проблемы несоответствия спецификации температуры замерзания авиационного керосина, вызванной повышенным содержанием в нем линейных цепочечных алканов, можно использовать катализаторы изомеризации, однако первая проблема заключается в том, что катализаторы изомеризации представляют собой кислотные катализаторы, которые подвержены адсорбции NH_3 и других веществ, что влияет на активность катализатора; вторая проблема заключается в том, что по отношению к исходному авиационному керосину с уменьшенной массовой долей требуется изомеризация только части высших алканов, если же все фракции указанного авиационного керосина контактируют с катализатором, будет оказано влияние на селективную реакцию макромолекулярных линейных цепочечных алканов и срок службы указанного катализатора изомеризации.

В CN 107345155 A предложен способ гидрокрекинга, который превращает дизельное топливо в топливо для реактивных двигателей с низкой температурой замерзания путем приготовления молекулярного сита Y, которое богато мезопорами и имеет эффективное распределение пор по размерам. Однако в настоящее время технология занимает небольшую долю в производстве авиационного керосина и страдает такими недостатками, как высокое потребление водорода и энергии, а также низкий выход авиационного керосина. В CN 109722291 A предложен способ снижения температуры замерзания авиационного керосина с высокой температурой конца перегонки, в котором в качестве сырья используют дизельное топливо, и проводят реакцию изомеризации путем разработки катализатора, снижающего температуру замерзания, и реализуют синергетический эффект молекулярных сит с различными размерами пор, и избегают чрезмерного крекинга посредством проведения процесса предварительной очистки перед процессом изомеризации, чтобы одновременно производить авиационный керосин с низкой температурой замерзания и продукт для дизельного топлива. Однако способ относится к изомеризации всей дизельной фракции, что в некоторой степени снижает срок службы катализатора изомеризации, а также влияет на цетановое число продукта для дизельного топлива.

Краткое описание изобретения

Для устранения недостатков предшествующего уровня техники в настоящем изобретении предложена многофазная комбинированная реакционная система и способ осуществления реакции. Способ по настоящему изобретению позволяет одновременно получать две фракции в одном реакторе гидрирования, которые используют для производства бензина, продуктов для дизельного топлива, продуктов для авиационного керосина и сырья для производства этилена и т.д., а также способ способен предотвращать явление затопления в реакторе гидрирования.

В первом аспекте настоящее изобретение обеспечивает многофазную комбинированную реакционную систему, включающую по меньшей мере один реактор гидрирования с неподвижным слоем, причем реактор гидрирования с неподвижным слоем содержит, расположенные сверху вниз, первую зону реакции гидрирования, зону разделения газа и жидкости, вторую зону реакции гидрирования и третью зону реакции гидрирования; зона разделения газа и жидкости снабжена входом для неочищенной нефти; между второй зоной реакции гидрирования и третьей зоной реакции гидрирования обеспечен вход для водорода;

зона разделения газа и жидкости служит для разделения неочищенной нефти на газовую фазу А и жидкую фазу А;

первая зона реакции гидрирования служит для проведения первой реакции гидрирования между газовой фазой А и газообразным водородом;

вторая зона реакции гидрирования служит для проведения газожидкостной противоточной реакции между жидкой фазой А и газообразным водородом из входа для водорода с получением материала В;

третья зона реакции гидрирования служит для проведения третьей реакции гидрирования материала В с растворенным водородом.

Во втором аспекте настоящее изобретение обеспечивает многофазный комбинированный способ осуществления реакции, способ выполняют в системе, включающей по меньшей мере один реактор гидрирования с неподвижным слоем, причем реактор гидрирования с неподвижным слоем содержит, расположенные сверху вниз, первую зону реакции гидрирования, зону разделения газа и жидкости, вторую зону реакции гидрирования и третью зону реакции гидрирования; зона разделения газа и жидкости снабжена входом для неочищенной нефти; между второй зоной реакции гидрирования и третьей зоной реакции гидрирования обеспечен вход для водорода;

способ включает следующие стадии:

(1) разделение неочищенной нефти на газ и жидкость в зоне разделения газа и жидкости с получением газовой фазы А и жидкой фазы А;

(2) введение газообразного водорода из входа для водорода, расположенного между второй зоной реакции гидрирования и третьей зоной реакции гидрирования, проведение противоточной газожидкостной реакции газообразного водорода и жидкой фазы А во второй зоне реакции гидрирования с получением материала В;

проведение первой реакции гидрирования непрореагировавшего газообразного водорода и газовой фазы А в первой зоне реакции гидрирования с получением материала С;

(3) поступление материала В с растворенным водородом вниз в зону третьей реакции гидрирования для проведения третьей реакции гидрирования с получением материала D.

Система и способ, обеспечиваемые настоящим изобретением имеют следующие преимущества по сравнению с известным уровнем техники.

(1) В традиционных трехфазных реакциях газа, жидкости и твердого вещества газообразный водород должен проникать в жидкофазную неочищенную нефть, чтобы достичь поверхности твердофазного катализатора, что ограничено диффузией, таким образом, это влияет на эффективность реакции. В настоящем изобретении верхняя реакционная зона, средняя реакционная зона и нижняя реакционная зона (т.е. первая зона реакции гидрирования, вторая зона реакции гидрирования и третья зона реакции гидрирования) технически грамотно превращают в зону реакции газа и твердого вещества, зону реакции газа, жидкости и твердого вещества и зону реакции жидкости и твердого вещества, где двухфазную реакцию с более высокой эффективностью массопереноса осуществляют в зоне гидроочистки в верхней и нижней части соответственно, а в средней реакционной зоне используют обратный контакт газовой фазы и жидкой фазы для усиления движущей силы газожидкостного массопереноса, повышения эффективности реакции в целом, тем самым увеличивая степень использования газообразного водорода. По сравнению с традиционными технологиями потребление водорода (масса потребляемого водорода на единицу массы сырья) может быть снижено. В то же время эффект сочетания трех реакционных зон, предусмотренных в настоящем изобретении, может обеспечивать более высокую стабильность реакционной системы. Когда обратный контакт газа и жидкости во второй зоне реакции гидрирования усиливает процесс массопереноса, это сопровождается обратным перемешиванием, требуется стабильный контроль давления во время процесса. Самая верхняя первая зона реакции гидрирования имеет большое пространство для сжимаемой газовой фазы, которое предпочтительно играет роль буфера для стабилизации давления в слое засыпки и поддержания текучего состояния текучей среды; расход газовой фазы и толщину слоя жидкости во второй зоне реакции гидрирования можно регулировать путем гибкого управления потоком воздуха на выходе, чтобы

уменьшить возможность затопления. Выходящий поток второй зоны реакции гидрирования после контакта с чистым водородом подвергается теплообмену и охлаждению и быстро поступает в третью зону реакции гидрирования вниз, что позволяет избежать истечения газообразного водорода после того, как газообразный водород поступает в реактор после процесса смешивания водорода в традиционной технологии жидкофазного гидрирования. Третьей зоной реакции гидрирования вниз является пространство жидкой фазы, в котором предпочтительно контролировать состояние материала на выходе из реактора. Если эта зона не обеспечена, это вызовет проблему, заключающуюся в том, что газообразный водород выводится из реактора, не проходя через слой засыпки катализатора и не выполняя реакцию, размещение этой зоны может сэкономить затраты на сепаратор высокого давления в обычном технологическом процессе и упростить процесс.

(2) В настоящем изобретении, в дополнение к удовлетворению потребности химического водорода, необходимого для реакции каждой реакционной зоны, расход газообразного водорода на входе также можно гибко регулировать в соответствии со свойствами сырья и требованиями к продукту, чтобы стабилизировать состояние реакционной фазы каждой реакционной зоны, отрегулировать парциальное давление водорода и уменьшить содержание примесей. Вход для водорода расположен ниже второй зоны реакции гидрирования, и рабочие условия можно регулировать для регулирования процентного содержания газообразного водорода, движущегося вверх в газовой фазе и перемещающегося вниз в жидкой фазе, так что газообразный водород присутствует в газовой фазе в первой зоне реакции гидрирования и второй зоне реакции гидрирования, и газообразный водород присутствует в жидкой фазе в третьей зоне реакции гидрирования. Поскольку во второй зоне реакции гидрирования предъявляются самые высокие требования к парциальному давлению водорода, положение входа для водорода может удовлетворять максимальному парциальному давлению водорода в этой зоне, что способствует оптимизации реакционной среды с высокими требованиями к парциальному давлению водорода и низкой концентрации примесей. Во время процесса протекания газообразного водорода вверх и вниз, наряду с образованием легких углеводородов и примесей и потреблением водорода в реакции, парциальное давление водорода в первой зоне реакции гидрирования и второй зоне реакции гидрирования постепенно снижается, но потребление водорода химической реакцией все еще может быть удовлетворено без необходимости в большом количестве избыточного водорода, поступающего сверху вниз в традиционных реакторах с неподвижным слоем, так что потребление водорода в устройстве значительно снижается. Во второй зоне реакции гидрирования газообразный водород находится в противоточном контакте с реакционным сырьем, а газофазные компоненты

(включая газообразный водород, низкомолекулярные углеводороды, H_2S и т.д.) движутся вверх и контактируют с сырьем, проходящим вниз в зоне разделения газа и жидкости, затем осуществляют массоперенос и разделение, которые могут усилить эффект разделения легкого и тяжелого компонентов в сырье, и несут примеси и быстро продвигаются вверх, чтобы вытекать из реактора, таким образом, чтобы избежать влияния H_2S и NH_3 на каталитическую активность второй зоны реакции гидрирования и третьей зоны реакции гидрирования, а также переносят легкие компоненты, образующиеся в результате реакции, в первую зону реакции гидрирования в качестве продукта или смешиваемого компонента, который вытекает из реактора, тем самым избегая дальнейшего крекинга, вызванного чрезмерным временем пребывания газообразного водорода на кислотном катализаторе, и уменьшая избыточные реакции гидрирования. В то же время, учитывая, что количество газообразного водорода регулируют, скорость газа можно регулировать в соответствии с изменениями скорости газификации и доли жидкой фазы сырья в реакторе, чтобы предотвратить затопление во второй зоне реакции гидрирования.

(3) В настоящем изобретении используют подходящий способ подачи неочищенной нефти и комбинированное действие зоны разделения газа и жидкости и зоны третьей реакции гидрирования при использовании некачественного бензина и дизельного сырья, смешанного сырья из низкокачественного бензина и дизельного топлива, или авиационного керосина с уменьшенной массовой долей в качестве сырья, моноциклические ароматические углеводороды, олефины, алканы и низкомолекулярные сульфиды, а также легкие компоненты, образующиеся в третьей зоне реакции гидрирования, дополнительно обогащаются в первой зоне реакции гидрирования для насыщения олефинов и удаления примесей. В то же время жидкофазный материал во второй зоне реакции гидрирования представляет собой углеводородное вещество, содержащее большое количество высокомолекулярных ароматических углеводородов, алканов с длинной цепью, реакции гидрирования и реакции изомеризации являются более целенаправленными, что может дополнительно увеличить реакционное пространство и увеличить пропускную способность устройства. В третьей зоне реакции гидрирования, если происходит реакция с низким потреблением водорода, условия могут быть выполнены только путем внесения растворенного водорода, условия реакции могут быть удовлетворены просто в зависимости от растворенного водорода, чтобы провести реакцию гидрирования при достаточном использовании растворенного водорода без необходимости дополнительного охлаждения материала, вытекающего из реактора, и отделения избыточного газообразного водорода, что позволяет сэкономить на затратах на теплопередающее устройство в традиционной

технологии. Что касается реакций с большим расходом водорода, то может быть предусмотрено оборудование с повышенным растворением водорода.

Краткое описание чертежей

На фиг. 1 показана многофазная комбинированная реакционная система согласно конкретному воплощению, обеспечиваемому настоящим изобретением.

На фиг. 2 показана многофазная комбинированная реакционная система согласно другому конкретному воплощению, обеспечиваемому настоящим изобретением.

Список обозначений

- 1 - Вход для неочищенной нефти
- 2 - Вход для водорода
- 3 - Первая зона реакции гидрирования
- 4 - Зона разделения газа и жидкости
- 5 - Вторая зона реакции гидрирования
- 6 - Третья зона реакции гидрирования
- 7 - Лигроиновая фракция
- 8 - Дизельная фракция
- 9 - Трубопровод для выпуска легкой фракции
- 10 - Трубопровод для выпуска тяжелой фракции
- 11 - Продукты для авиационного керосина

Описание предпочтительного воплощения

Конечные значения и любое значение диапазонов, раскрытых в данном документе, не ограничиваются точными диапазонами или значениями, такие диапазоны или значения следует понимать как включающие значения, смежные с диапазонами или значениями. Что касается численных диапазонов, конечные значения различных диапазонов, конечные значения и отдельные точечные значения различных диапазонов, а также отдельные точечные значения могут быть объединены друг с другом для получения одного или более новых численных диапазонов, которые следует считать специально раскрытыми в этом документе.

В описании настоящего изобретения следует понимать, что ориентация или позиционная взаимосвязь, обозначенная терминами «верхний», «нижний», «верх», «низ» и т.п., основана на ориентации или позиционной взаимосвязи, показанных на прилагаемых чертежах, термины служат только для облегчения описания настоящего изобретения и

упрощения описания, вместо явного или неявного указания на то, что указанное устройство или элемент должны иметь определенную ориентацию или быть сконструированы и работать в определенной ориентации, поэтому эти термины не следует толковать как ограничивающие настоящее изобретение. Кроме того, термины «внутри» и «снаружи» относятся к внутренней и внешней стороне относительно контура каждого компонента как такового.

В настоящем изобретении символ « \gtr » указывает, что величина не больше, а символ « \lessgtr » указывает на то, что величина не меньше.

В настоящем изобретении вторая зона реакции гидрирования также может называться зоной противоточной газожидкостной реакции.

В первом аспекте настоящее изобретение обеспечивает многофазную комбинированную реакционную систему, как показано на фиг. 1, система содержит по меньшей мере один реактор гидрирования с неподвижным слоем, причем реактор гидрирования с неподвижным слоем включает, расположенные сверху вниз, первую зону 3 реакции гидрирования, зону 4 разделения газа и жидкости, вторую зону 5 реакции гидрирования и третью зону 6 реакции гидрирования; зона разделения газа и жидкости снабжена входом 1 для неочищенной нефти; между второй зоной реакции гидрирования и третьей зоной реакции гидрирования обеспечен вход для водорода;

зона разделения газа и жидкости служит для разделения неочищенной нефти на газовую фазу А и жидкую фазу А;

первая зона реакции гидрирования служит для проведения первой реакции гидрирования между газовой фазой А и газообразным водородом;

вторая зона реакции гидрирования служит для проведения противоточной газожидкостной реакции между жидкой фазой А и газообразным водородом из входа для водорода с получением материала В;

третья зона гидрирования служит для проведения третьей реакции гидрирования материала В с растворенным водородом.

Многофазная комбинация реакционной системы в настоящем изобретении относится к тому, что в реакционной системе можно проводить реакции множества фаз одновременно, в частности, реакцию газа и твердого вещества проводят в первой зоне реакции гидрирования; реакцию газа, жидкости и твердого вещества проводят во второй зоне реакции гидрирования; реакцию жидкости и твердого вещества проводят в третьей зоне реакции гидрирования.

Настоящее изобретение может обеспечить регулирование типов и условий реакции в различных реакционных зонах и улучшать глубину реакции и степень превращения путем

разделения в одном реакторе. Кроме того, реакция гидрирования во всем реакторе органически разлагается и интегрируется, что значительно уменьшает площадь контакта газа и жидкости в противотоке (только вторая зона реакции гидрирования в настоящем изобретении представляет собой зону контакта газа и жидкости в противотоке) и предотвращает явление затопления. В настоящем изобретении газообразный водород вводят под второй зоной реакции гидрирования, что не только облегчает регулирование температуры слоя первой зоны реакции гидрирования и второй зоны реакции гидрирования, но также обеспечивает относительно высокое парциальное давление водорода в второй зоне реакции гидрирования. Такая реакционная среда благоприятна для протекания реакции гидроочистки во второй зоне реакции гидрирования, и вторая зона реакции гидрирования действует как зона предварительной очистки перед третьей зоной реакции гидрирования, что позволяет эффективно избежать отравления и дезактивации катализатора в третьей зоне реакции гидрирования, продлить срок службы указанного катализатора и обеспечить эффективное использование тепловой энергии. Между тем, газообразный водород может переносить тепло реакции в первую зону реакции гидрирования на верхней стороне, что может эффективно компенсировать падение температуры в зоне разделения газа и жидкости, вызванное процессом разделения газа и жидкости, и предотвращать конденсацию и дефлегмацию газовой фазы, образующейся во второй зоне реакции гидрирования из-за падения температуры. С другой стороны, поскольку легкие углеводороды в газовой фазе поднимаются вверх через первую зону реакции гидрирования и выводятся наружу, в первой зоне реакции гидрирования отсутствует обратный поток жидкости, что позволяет избежать повышенного сопротивления газожидкостному потоку в традиционном газожидкостном противоточном устройстве, вызываемого тем, что газообразные легкие углеводороды должны протекать обратно на дно реактора и выгружаться из устройства; жидкая фаза, поступающая в третью зону реакции гидрирования, почти не содержит низкомолекулярных углеводородов и сероводорода, что способствует повышению растворимости газообразного водорода в жидкой фазе и дальнейшему продвижению реакции гидрооблагораживания/изомеризации жидкой фазы. Реакционная система, предложенная в настоящем изобретении, имеет преимущества длительного периода эксплуатации и низких капиталовложений в оборудование и эксплуатационных расходов.

В настоящем изобретении количество реакторов гидрирования с неподвижным слоем в реакционной системе и способ соединения не ограничены особым образом; может присутствовать один, два или более реакторов гидрирования с неподвижным слоем, и реакторы гидрирования с неподвижным слоем могут быть соединены последовательно, или

соединены параллельно, или могут быть соединены последовательно и параллельно одновременно. Специалисты в данной области техники могут сделать соответствующий выбор в соответствии с производительностью и точностью обработки реакционной системы.

Согласно реакционной системе, предложенной в настоящем изобретении, предпочтительно первая зона реакции гидрирования, вторая зона реакции гидрирования и третья зона реакции гидрирования соответственно заполнены первым катализатором гидрирования, вторым катализатором гидрирования и третьим катализатором гидрирования. Реакционная система, предлагаемая в настоящем изобретении, может обеспечить обработку различных видов неочищенной нефти путем отдельного заполнения первой зоны реакции гидрирования, второй зоны реакции гидрирования и третьей зоны реакции гидрирования катализатором гидрирования, имеющим различную функцию и дополнительное взаимодействие с регулированием рабочих условий.

В соответствии с реакционной системой, предложенной в настоящем изобретении, предпочтительно между второй зоной реакции гидрирования и третьей зоной реакции гидрирования обеспечен смесительный растворяющий водород компонент или оборудование, и смесительный растворяющий водород компонент или оборудование используют для улучшения растворимости и/или диспергируемости газообразного водорода в нефтепродуктах. Использование предпочтительного воплощения может повысить растворимость и/или диспергируемость газообразного водорода в материале В, что является более благоприятным для реакции гидрирования в третьей зоне реакции гидрирования.

Настоящее изобретение не накладывает конкретных ограничений на конкретный выбор смесительного растворяющего водород компонента или оборудования, при условии, что могут быть достигнуты вышеуказанные эффекты. Предпочтительно смесительный растворяющий водород компонент или оборудование представляет собой по меньшей мере один компонент из растворяющего водород компонента мембранного трубчатого типа, смесителя водорода (например, это может быть высокоэффективный смеситель водорода), генератора микропузырьков и устройства фрактализации пузырьков. Например, для повышения растворимости используют смеситель водорода с сильным конвективным обратным перемешиванием или смеситель водорода с микроканалами для образования микропузырьков. Предпочтительно использовать опорную тарелку с равномерно распределенными порами и сливными стаканами для улучшения диспергируемости газовой фазы.

Растворяющий водород компонент мембранного трубчатого типа, смеситель

водорода, генератор микропузырьков и устройство фрактализации пузырьков, описанные в настоящем изобретении, имеют общепринятые определения в области техники, и их описание не повторяется в этом документе.

Согласно реакционной системе, предложенной в настоящем изобретении, предпочтительно зона разделения газа и жидкости снабжена внутренним компонентом, облегчающим разделение газа и жидкости. То есть, в предпочтительном воплощении зона разделения газа и жидкости снабжена внутренним компонентом, облегчающим разделение газа и жидкости, что в большей степени способствует разделению неочищенной нефти на газовую фазу А и жидкую фазу А. Предпочтительно внутренний компонент, облегчающий разделение газа и жидкости, представляет собой усовершенствованный испаритель мгновенного испарения и/или распределитель мгновенного испарения жидкости.

В соответствии с конкретным воплощением настоящего изобретения верхняя часть указанного реактора гидрирования с неподвижным слоем снабжена трубопроводом 9 для выпуска легкой фракции, а нижняя часть указанного реактора гидрирования с неподвижным слоем снабжена трубопроводом 10 для выпуска тяжелой фракции.

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения, как показано на фиг. 2, трубопровод для выпуска легкой фракции соединен с трубопроводом для выпуска тяжелой фракции для смешивания легкой фракции, полученной из трубопровода для выпуска легкой фракции, и тяжелой фракции, полученной из трубопровода для выпуска тяжелой фракции.

Продукты, полученные из трубопровода для выпуска легкой фракции и трубопровода для выпуска тяжелой фракции реакционной системы, предложенной в настоящем изобретении, можно использовать по отдельности в качестве продукта или их можно смешивать и составлять смесь с образованием продукта.

Во втором аспекте настоящее изобретение обеспечивает комбинированный способ осуществления многофазной реакции, который проводят в системе, включающей по меньшей мере один реактор гидрирования с неподвижным слоем, причем реактор гидрирования с неподвижным слоем включает, расположенные сверху вниз, первую зону реакции гидрирования, зону разделения газа и жидкости, вторую зону реакции гидрирования и третью зону реакции гидрирования, зона разделения газа и жидкости снабжена входом для неочищенной нефти, между второй зоной реакции гидрирования и третьей зоной реакции гидрирования обеспечен вход для водорода;

способ включает следующие стадии:

(1) разделение неочищенной нефти на газ и жидкость в зоне разделения газа и жидкости с получением газовой фазы А и жидкой фазы А;

(2) введение газообразного водорода из входа для водорода, расположенного между второй зоной реакции гидрирования и третьей зоной реакции гидрирования, проведение противоточной газожидкостной реакции газообразного водорода и жидкой фазы А во второй зоне реакции гидрирования с получением материала В;

проведение первой реакции гидрирования непрореагировавшего газообразного водорода и газовой фазы А в первой зоне реакции гидрирования с получением материала С;

(3) подачу материала В с растворенным водородом вниз в зону третьей реакции гидрирования для проведения третьей реакции гидрирования с получением материала D.

В соответствии с предпочтительным воплощением настоящего изобретения неочищенную нефть выбирают из группы, состоящей из сырья из низкокачественного бензина и дизельного топлива, смешанного сырья из бензина и дизельного топлива или сырья из авиационного керосина с уменьшенной массовой долей. Способ, предложенный в настоящем изобретении, подходит для обработки различных видов неочищенной нефти для достижения различных производственных целей.

Способ разделения газа и жидкости не ограничен особым образом в настоящем изобретении, можно использовать различные средства, обычно используемые в данной области техники для выполнения разделения газа и жидкости, предпочтительно мгновенное испарение.

Согласно предпочтительному воплощению А настоящего изобретения неочищенная нефть представляет собой смешанное сырье из бензина и дизельного топлива. Способ, предложенный в настоящем изобретении, применяют для получения сырья для парового крекинга этилена.

В предпочтительном воплощении способ включает: реактор гидрирования с неподвижным слоем включающий, расположенные сверху вниз, первую зону реакции гидрирования, зону разделения газа и жидкости, вторую зону реакции гидрирования и третью зону реакции гидрирования; зона разделения газа и жидкости снабжена входом для неочищенной нефти; между второй зоной реакции гидрирования и третьей зоной реакции гидрирования обеспечен вход для водорода; смешанное сырье из бензина и дизельного топлива поступает в зону разделения газа и жидкости из входа для неочищенной нефти, и его подвергают разделению на газ и жидкость и разделяют на лигроиновую фракцию и дизельную фракцию, лигроиновая фракция протекает вверх в первую зону реакции гидрирования, дизельная фракция протекает вниз во вторую зону реакции гидрирования, и газообразный водород вводят через вход для водорода между второй зоной реакции гидрирования и третьей зоной реакции гидрирования; газообразный водород движется

вверх и подвергается реакциям глубокой гидродесульфурации и деазотирования во второй зоне реакции гидрирования с дизельной фракцией; прореагировавший материал подают вниз в третью зону реакции гидрирования для проведения реакций селективного гидрирования и раскрытия кольца полициклических ароматических углеводородов, при этом получают материал D, представляющий собой сырье для крекинга с получением этилена из дизельной фракции; непрореагировавший газообразный водород продолжает протекать вверх через зону разделения газа и жидкости в первую зону реакции гидрирования и подвергается реакциям гидродесульфурации, гидродеазотирования и насыщения олефинов из лигроиновой фракции, полученный материал С является сырьем для крекинга с получением этилена из лигроиновой фракции.

В этом предпочтительном воплощении газовая фаза А представляет собой лигроиновую фракцию, а жидкая фаза А представляет собой дизельную фракцию. На стадии (2) газообразный водород и жидкую фазу А подвергают реакциям глубокой гидродесульфурации и гидродеазотирования во второй зоне реакции гидрирования с получением материала В; непрореагировавший газообразный водород и газовую фазу А подвергают реакциям гидродесульфурации, гидродеазотирования и насыщения олефинов в первой зоне реакции гидрирования, а полученный материал С является сырьем для крекинга с получением этилена из лигроиновой фракции.

На стадии (3) материал В с растворенным водородом поступает вниз в третью зону реакции гидрирования для проведения реакций селективного гидрирования, насыщения и раскрытия кольца полициклических ароматических углеводородов, полученный материал D является сырьем для крекинга с получением этилена из дизельной фракции;

В соответствии с настоящим изобретением смешанное сырье из бензина и дизельного топлива относится к смешанному нефтепродукту из лигроиновой фракции и дизельной фракции, предпочтительно содержащему прямогонную дистиллятную фракцию и коксующуюся фракцию в качестве основных ингредиентов. Если вторичный нефтепродукт каталитического крекинга добавляют для очистки, его содержание предпочтительно не должно превышать 20%; предпочтительно смешанное сырье из бензина и дизельного топлива имеет диапазон температур перегонки 40-370°C, содержание S не более 12000 мкг/г, содержание N не более 300 мкг/г и содержание полициклических ароматических углеводородов не более 50 масс.%.

В этом предпочтительном воплощении первую зону реакции гидрирования используют для проведения реакций десульфурации, деазотирования и насыщения олефинов лигроиновой фракции.

В соответствии с настоящим изобретением диапазон выбора катализатора, которым

заполняют первую зону реакции гидрирования, является широким, при условии, что могут быть выполнены реакции гидродесульфурации, гидродеазотирования и насыщения олефинов газовой фазы А. Предпочтительно первая зона реакции гидрирования заполнена катализатором гидрирования легкого дистиллятного масла, более предпочтительно катализатором гидрирования легкого дистиллятного масла типа Mo-Ni или Mo-Co. Катализатор гидрирования легкого дистиллятного масла включает носитель и активный металлический компонент, нанесенный на носитель. Настоящее изобретение имеет широкий диапазон выбора для типов носителя и активного металлического компонента и содержания указанного носителя и активного металлического компонента. Например, носитель, включающий, не ограничиваясь перечисленным, γ -Al₂O₃ и любой Al₂O₃, модифицированный добавками и т.д., активный металлический компонент включает по меньшей мере один из металлов группы VIB (предпочтительно Mo и/или W) и по меньшей мере один из металлов группы VIII (предпочтительно Ni и/или Co). Предпочтительно, исходя из общего количества катализатора гидрирования легкого дистиллятного масла, содержание носителя составляет 70-90 масс.%, а содержание активного металлического компонента составляет 10-30 масс.% в пересчете на оксиды.

В соответствии с предпочтительным воплощением настоящего изобретения катализатор гидрирования легкого дистиллятного масла представляет собой специальный катализатор серии FH-40 для гидрирования легкого дистиллятного масла, разработанный Sinopec Fushun Research Institute of Petroleum and Petrochemicals (FRIPP), и более предпочтительно катализатор FH-40С обычно используемый в гидрировании лигроина.

Предпочтительно, исходя из общего объема катализатора, загруженного в реактор гидрирования с неподвижным слоем, объемная доля катализатора, загруженного в первую зону реакции гидрирования, составляет 1-60%, предпочтительно 10-40%.

В соответствии с настоящим изобретением объемное отношение общего количества водорода к нефти в реакторе гидрирования с неподвижным слоем предпочтительно составляет 10:1-800:1, более предпочтительно 100:1-600:1.

В соответствии с предпочтительным воплощением настоящего изобретения рабочие условия первой зоны реакции гидрирования включают: давление 1,0-12,0 МПа, предпочтительно 2,0-6,0 МПа, где парциальное давление водорода составляет 40%-70% от общего давления; волюмометрическую объемную скорость 0,1-10,0 ч⁻¹, предпочтительно 3,0-8,0 ч⁻¹; и температуру реакции 100-350°C, предпочтительно 200-280°C. Предпочтительно среди рабочих условий первой зоны реакции гидрирования объемное отношение водорода к нефти составляет 10:1-800:1, более предпочтительно 100:1-600:1.

В соответствии с настоящим изобретением рабочие условия зоны разделения газа и

жидкости предпочтительно включают: температуру подачи 150-300°C, более предпочтительно 220-280°C.

В предпочтительном воплощении вторую зону реакции гидрирования используют для глубокой десульфурации и деазотирования дизельной фракции. Предпочтительно вторая зона реакции гидрирования заполнена катализатором гидрирования дизельного топлива, предпочтительно катализатором гидрирования дизельного топлива типа Mo-Ni и/или Mo-Co.

В соответствии с настоящим изобретением диапазон выбора катализатора для второй зоны реакции гидрирования широк, если можно проводить глубокую десульфурацию и деазотирование дизельной фракции. Предпочтительно вторая реакционная зона гидрирования заполнена катализатором гидрирования дизельного топлива, предпочтительно катализатором гидрирования дизельного топлива типа Mo-Ni и/или Mo-Co. Катализатор гидрирования дизельного топлива включает носитель и активный металлический компонент, нанесенный на носитель. Настоящее изобретение имеет широкий диапазон выбора типов носителя и активного металлического компонента и содержания указанного носителя и активного металлического компонента. Например, носитель, включающий, не ограничиваясь перечисленным, γ -Al₂O₃ и любой Al₂O₃, модифицированный добавками и т.д., активный металлический компонент включает по меньшей мере один из металлов группы VIB (предпочтительно Mo и/или W) и по меньшей мере один из металлов группы VIII (предпочтительно Ni и/или Co). Предпочтительно, исходя из общего количества катализатора гидрирования дизельного топлива, содержание указанного носителя составляет 60-80 масс.%, а содержание активного металлического компонента составляет 20-40 масс.% в пересчете на оксиды.

В соответствии с предпочтительным воплощением настоящего изобретения катализатор гидрирования дизельного топлива представляет собой катализатор гидродесульфурации серии FHUDS, разработанный FRIPP, и, более предпочтительно, катализатор гидродесульфурации FHUDS-6 и/или FHUDS-8 с более высокой гидродеазотирующей активностью.

Предпочтительно, исходя из общего объема катализатора, загруженного в реактор гидрирования с неподвижным слоем, объемная доля катализатора, загруженного во вторую зону реакции гидрирования, составляет 1-80%, предпочтительно 10-50%.

В соответствии с настоящим изобретением, предпочтительно рабочие условия второй зоны реакции гидрирования включают: давление 1,0-12,0 МПа, предпочтительно 6,0-10,0 МПа, где парциальное давление водорода составляет 50%-90% от общего давления; волюмометрическую объемную скорость 0,1-10,0 ч⁻¹, предпочтительно 2,0- 6,0 ч⁻¹ и

температуру реакции 200-400°C, предпочтительно 250-330°C. Предпочтительно, среди рабочих условий второй реакционной зоны гидрирования, объемное отношение водорода к нефти составляет 10:1-800:1, предпочтительно 100:1-600:1.

В предпочтительном воплощении третью зону реакции гидрирования используют для реакций селективного гидрирования, насыщения и раскрытия кольца полициклических ароматических углеводородов в дизельной фракции.

В соответствии с настоящим изобретением диапазон выбора катализатора, заполняющего третью реакционную зону гидрирования, является широким, при условии, что может быть осуществлена реакция селективного гидрирования, насыщения и раскрытия кольца полициклических ароматических углеводородов. Предпочтительно третья зона реакции гидрирования заполнена катализатором гидрирования-облагораживания дизельного топлива. Катализатор гидрирования-облагораживания дизельного топлива включает носитель и активный металлический компонент, нанесенный на носитель. Настоящее изобретение имеет широкий диапазон выбора типов носителя и активного металлического компонента и содержания указанного носителя и активного металлического компонента. Например, носитель, включающий, не ограничиваясь перечисленным, γ - Al_2O_3 и любой Al_2O_3 , модифицированный добавками и т.д., активный металлический компонент включает по меньшей мере один из металлов группы VIB (предпочтительно Mo и/или W) и по меньшей мере один из металлов группы VIII (предпочтительно Ni и/или Co). Предпочтительно, исходя из общего количества катализатора гидрирования-облагораживания дизельного топлива, содержание указанного носителя составляет 60-80 масс.%, а содержание активного металлического компонента составляет 20-40 масс.% в пересчете на оксиды.

В соответствии с предпочтительным воплощением настоящего изобретения катализатор гидрирования-облагораживания дизельного топлива представляет собой специальный катализатор гидрирования серии FC, разработанный FRIPP, и более предпочтительно, катализатор FC-18 с более высокой селективностью насыщения и раскрытия кольца для ароматических углеводородов.

Предпочтительно, исходя из общего объема катализатора, загруженного в реактор гидрирования с неподвижным слоем, объемная доля катализатора, загруженного в третью зону реакции гидрирования, составляет 1-80%, предпочтительно 10-50%.

Согласно настоящему изобретению предпочтительно рабочие условия третьей зоны реакции гидрирования включают: давление 1,0-12,0 МПа, предпочтительно 5,0-8,0 МПа; третья зона реакции гидрирования представляет собой зону чисто жидкофазной реакции, количество растворенного газообразного водорода составляет 0,05-2,0 масс.%,

предпочтительно 0,1-1,5 масс.%; волюмометрическая объемная скорость составляет 0,1-8,0 ч⁻¹, предпочтительно 0,5-6,0 ч⁻¹; температура реакции составляет 200-400°C, предпочтительно 320-380°C.

Поскольку сырье для крекинга с получением этилена с различными фракциями поступает в различные типы печей крекинга и осуществляют реакцию крекинга с водяным паром, конкретное воплощение способа, предложенного в настоящем изобретении, предполагает, что смесь бензина и дизельного топлива используют в качестве сырья, а типы и условия реакции регулируют, и глубина реакции и степень превращения улучшаются путем разделения в реакторе гидрирования с неподвижным слоем. Смешанное сырье из бензина и дизельного топлива соответственно преобразовывали в сырье для получения этилена лигроиновой фракции с низким содержанием серы, азота и олефинов и сырье для получения этилена дизельной фракции с моноциклическими ароматическими углеводородами с длинной боковой цепью, тем самым эффективно увеличивая выход этилена, снижая содержание ароматических углеводородов и продлевая цикл работы устройства при одновременном снижении суммы капиталовложений и эксплуатационных расходов устройства. В настоящем изобретении газообразный водород вводят под второй зоной реакции гидрирования, что не только помогает регулировать температуру слоя первой зоны реакции гидрирования и второй зоны реакции гидрирования, но также обеспечивает относительно высокое парциальное давление водорода во второй зоне реакции гидрирования. Такая реакционная среда благоприятна для протекания реакции гидродеазотирования во второй зоне реакции гидрирования, и вторая зона реакции гидрирования действует как зона предварительной очистки для третьей зоны реакции гидрирования, что позволяет эффективно избежать влияния на реакцию насыщения ароматических углеводородов конкурентной адсорбции нитридов на катализаторе гидрирования-облагораживания третьей зоны реакции гидрирования, а также позволяет избежать отравления и дезактивации кислотного катализатора, продлевает срок службы указанного катализатора. Между тем, газообразный водород может переносить тепло реакции в первую зону реакции гидрирования на верхней стороне, что может эффективно компенсировать падение температуры в зоне разделения газа и жидкости, вызываемое процессом разделения газа и жидкости, и предотвращать конденсацию и дефлегмацию газовой фазы, образующейся во второй зоне реакции гидрирования из-за перепада температуры, и вызывать обогащение низкомолекулярными насыщенными углеводородами в первой зоне реакции гидрирования, выход высококачественной лигроиновой фракции в верхней части указанного реактора увеличивается. С другой стороны, поскольку легкие углеводороды в газовой фазе протекают вверх через первую зону реакции гидрирования и

выводятся наружу, жидкая фаза, поступающая в третью зону реакции гидрирования, почти не содержит низкомолекулярных углеводородов и сероводорода, что полезно для увеличения растворимости и/или диспергируемости газообразного водорода в жидкой фазе и дополнительно способствуют реакции гидроочистки полициклических ароматических углеводородов. В третьей зоне реакции гидрирования бициклические ароматические углеводороды в дизельной фракции, прошедшие разделение газа и жидкости, десульфурацию и деазотирование, вступают в реакцию с образованием моноциклических ароматических углеводородов с боковыми цепями C3-C4, которые используют в качестве сырья для парового крекинга из дизельной фракции. По сравнению с обычным гидрированным дизельным топливом дизельная фракция увеличивает содержание цепных алкановых компонентов, поддающихся крекингу, и снижает содержание бициклических ароматических углеводородов, которые легко закоксовываются при нагревании, и свойства значительно оптимизируются. Кроме того, реакционная зона также имеет существенные преимущества, такие как стабильная температура жидкофазной реакции гидрирования и катализатор, который не ограничен диффузией и имеет более высокую активность.

Согласно предпочтительному воплощению В настоящего изобретения неочищенная нефть представляет собой смешанный сырьевой материал из низкокачественного бензина и дизельного топлива. Способ, предложенный в настоящем изобретении, используют для одновременного получения низкосернистого лигроина и низкосернистых продуктов для дизельного топлива.

В предпочтительном воплощении способ включает: реактор гидрирования с неподвижным слоем, включающий, расположенные сверху вниз, первую зону реакции гидрирования, зону разделения газа и жидкости, вторую зону реакции гидрирования и третью зону реакции гидрирования. Зона разделения газа и жидкости снабжена входом для неочищенной нефти. Между второй зоной реакции гидрирования и третьей зоной реакции гидрирования обеспечен вход для водорода. В зоне разделения газа и жидкости неочищенная нефть разделяется на газовую фазу А и жидкую фазу А, при этом газовая фаза А протекает вверх в первую зону реакции гидрирования, а жидкая фаза А протекает вниз во вторую зону реакции гидрирования; во второй зоне реакции гидрирования расположен слой катализатора гидрирования, жидкая фаза А находится в противоточном контакте с водородсодержащей газовой фазой между второй зоной реакции гидрирования и третьей зоной реакции гидрирования и осуществляет реакцию гидрирования; избыток газообразного водорода продолжает протекать вверх через зону разделения газа и жидкости и поступает в первую зону реакции гидрирования, поток жидкофазного материала с растворенной частью газообразного водорода, поступает в третью зону реакции

гидрирования для дальнейшего проведения глубокой реакции гидрирования; в первой зоне реакции гидрирования расположен слой катализатора, избыточный газообразный водород и газовую фазу А подвергают реакциям гидродесульфурации, гидродеазотирования и насыщения олефинов, реагенты могут дополнительно подвергаться отпарке паром или фракционированию с получением низкосернистого лигроина; в третьей зоне реакции гидрирования расположен слой катализатора гидрирования, поток жидкофазного материала с растворенной частью газообразного водорода, подвергают реакциям глубокой гидродесульфурации и деароматизации, и реагент, вытекающий из реактора, подвергают отпарке паром с получением низкосернистого и высококачественного дизельного топлива.

В способе, предложенном в настоящем изобретении, газообразный водород полностью контактирует с материалом В, предпочтительно содержание водорода в материале В достигает 80-150% растворимости при насыщении.

Во второй зоне реакции гидрирования расположен слой катализатора гидрирования, жидкая фаза А находится в противоточном контакте с введенным низкотемпературным газообразным водородом для проведения реакции гидрирования и осуществления теплопереноса и массообмена. Экзотермические реакции, такие как гидродесульфурация, гидродеазотирование и насыщение ароматических соединений, в основном происходят во второй зоне реакции гидрирования. Температура в этой зоне постепенно увеличивается по направлению потока жидкой фазы А, но обратный поток низкотемпературного газообразного водорода снижает повышение температуры реакционной зоны. Повышение температуры во второй зоне реакции гидрирования можно регулировать, путем регулирования расхода газообразного водорода, чтобы температура указанной второй зоны реакции гидрирования была более равномерной, что дает преимущество для контроля глубины реакции гидрирования и защиты активности и стабильности катализатора. Продукты, образующиеся в результате реакции, такие как сероводород, аммиак и низкомолекулярные углеводороды, диффундируют в поток газофазного материала и протекают вверх вместе с газовой фазой и выходят из второй зоны реакции гидрирования. Когда жидкая фаза А поступает в третью зону реакции гидрирования, она в основном не содержит низкомолекулярных углеводородов, сероводорода и т.д., что способствует растворению и смешиванию газообразного водорода и способствует глубокой гидродесульфурации и другим реакциям гидрирования третьей зоны реакции гидрирования.

Газовая фаза сверху второй зоны реакции гидрирования продолжает протекать вверх, проходит через зону разделения газа и жидкости, смешивается с газовой фазой А и поступает в первую зону реакции гидрирования. В первой реакционной зоне расположен

слой катализатора гидрирования, его в основном используют для таких реакций, как гидродесульфурация, гидродеазотирование и реакция насыщения олефинов; газофазный продукт реакции вытекает из верхней части реактора гидрирования с неподвижным слоем, и выходящий поток реакции можно подвергать дальнейшей отпарке паром или фракционированию с получением низкосернистого лигроина. Газовая фаза во второй зоне реакции гидрирования несет большое количество реакционного тепла, ее температура выше, чем температура неочищенной нефти и газовой фазы А, что может способствовать реакции гидрирования и компенсировать падение температуры в зоне разделения газа и жидкости, вызываемое процессом разделения газа и жидкости, и предотвратить конденсацию и дефлегмацию газовой фазы, образующейся во второй зоне реакции гидрирования, из-за снижения температуры.

В предпочтительном воплощении газообразный водород и жидкую фазу А на стадии (2) подвергают реакции гидрирования во второй зоне реакции гидрирования с получением материала В; непрореагировавший газообразный водород и газовую фазу А подвергают реакциям гидродесульфурации, гидродеазотирования и насыщения олефинов в первой зоне реакции гидрирования с получением материала С; предпочтительно способ дополнительно включает отпарку паром или фракционирование материала С для получения низкосернистого лигроина; материал В с растворенным водородом на стадии (3) поступает вниз в третью зону реакции гидрирования для проведения реакций глубокой гидродесульфурации и деароматизации с получением материала D; предпочтительно, способ дополнительно включает отпарку паром или фракционирование материала D с паром для получения низкосернистого дизельного топлива.

В соответствии с настоящим изобретением смешанное сырье из низкокачественного бензина и дизельного топлива относится к прямогонному бензину и дизельному топливу, смешанному со смешанным сырьем вторичной переработки низкого качества. Настоящее изобретение не ограничивает особым образом соотношение смешивания низкокачественных нефтепродуктов. Предпочтительно, среди смешанного сырья из низкокачественного бензина и дизельного топлива бензиновая фракция представляет собой одну или более прямогонных фракций или бензин вторичной переработки, такой как бензин коксования, бензин каталитического крекинга, бензин каталитического крекинга, бензин термического крекинга и другие фракции вторичной переработки бензина; диапазон температур перегонки бензиновой фракции составляет 30-200°C; дизельная фракция представляет собой один или более видов прямогонного дизельного топлива или дизельное топливо вторичной переработки, такое как дизельное топливо каталитического крекинга, дизельное топливо коксования, дизельное топливо гидрирования остатка в

псевдооживленном слое и другое дизельное топливо вторичной переработки, диапазон температур перегонки дизельной фракции составляет 160-380°C.

В настоящем изобретении массовое соотношение бензиновой фракции и дизельной фракции в смешанном сырье из бензина и дизельного топлива является произвольным, предпочтительно 1:10-10:1.

В соответствии с настоящим изобретением в смешанном сырье из низкокачественного бензина и дизельного топлива содержание серы не превышает 20000 мкг/г, содержание азота не превышает 3000 мкг/г, а содержание полициклических ароматических углеводородов не превышает 30 масс. %.

В этом предпочтительном воплощении каждый из слоев катализатора может быть заполнен одним или более катализаторами в градуированной конфигурации.

В соответствии с настоящим изобретением объемное отношение общего количества водорода к нефти в реакторе гидрирования с неподвижным слоем предпочтительно составляет 10:1-800:1, более предпочтительно 100:1-600:1.

В предпочтительном воплощении предпочтительно, исходя из общего количества катализатора в реакторе гидрирования с неподвижным слоем, объемная доля катализатора, загруженного в первую зону реакции гидрирования, составляет 1-60%, предпочтительно 5-40%; объемная доля катализатора, загруженного во вторую зону реакции гидрирования, составляет 10-90%, предпочтительно 5-60%; объемная доля катализатора, загруженного в третью зону реакции гидрирования, составляет 1-70%, предпочтительно 5-50%.

Предпочтительно первая зона реакции гидрирования может быть заполнена обычным катализатором гидродесульфурации, и конкретный диапазон выбора может быть таким же или отличным от катализаторов гидрирования легкого дистиллятного масла, заполняющих первую зону реакции гидрирования, описанных в предпочтительном воплощении А, содержание неоднократно описано в этом документе. Предпочтительно первая зона реакции гидрирования может быть заполнена специальными катализаторами серии FH-40 для гидрирования легкого дистиллятного масла, разработанными FRIPP, и более предпочтительно может быть выбран катализатор FH-40В с более высокой десульфурующей активностью.

В соответствии с предпочтительным воплощением настоящего изобретения рабочие условия первой зоны реакции гидрирования включают: давление 1,0-8,0 МПа, предпочтительно 2,0-4,0 МПа; при этом парциальное давление водорода составляет 30-80% от общего давления; волнометрическую объемную скорость 0,1-10,0 ч⁻¹, предпочтительно 2,0-6,0 ч⁻¹ и температуру реакции 200-380°C, предпочтительно 260-360°C. Предпочтительно среди рабочих условий первой зоны реакции гидрирования объемное отношение водорода

к нефти составляет 10:1-800:1, более предпочтительно 100:1-600:1.

В предпочтительном воплощении предпочтительно рабочие условия зоны разделения газа и жидкости включают: температура сырья составляет 150-380°C, более предпочтительно 260-310°C.

В предпочтительном воплощении вторая зона реакции гидрирования может быть заполнена катализатором гидрирования легкого дистиллятного масла, заполняющим первую зону реакции гидрирования, или катализатором гидродесульфурации дизельной фракции, или их смесью. Конкретный диапазон выбора катализатора гидродесульфурации дизельной фракции может быть таким же или отличным от катализатора гидрирования дизельного топлива, загруженного во вторую зону реакции гидрирования, описанного в предпочтительном воплощении А, содержание которого не описано здесь повторно. Предпочтительно вторая зона реакции гидрирования может быть заполнена катализатором гидродесульфурации серии FHUDES, разработанным FRIPP. Кроме того, предпочтительно вторая зона реакции гидрирования заполнена по меньшей мере одним из катализаторов FHUDES-5, FHUDES-6 и FHUDES-7 с высокой десульфурующей активностью.

В соответствии с настоящим изобретением рабочие условия второй зоны реакции гидрирования предпочтительно включают: давление 2,0-10,0 МПа, более предпочтительно 6,0-9,0 МПа, при этом парциальное давление водорода составляет 50%-90% от общего давления; волюмометрическую объемную скорость 0,1-5,0 ч⁻¹, более предпочтительно 1-3,0 ч⁻¹ и температуру реакции 220-420°C, более предпочтительно 300-380°C. Предпочтительно, среди рабочих условий второй зоны реакции гидрирования, объемное отношение водорода к нефти составляет 10:1-800:1, более предпочтительно 100:1-600:1.

В предпочтительном воплощении в третьей зоне реакции гидрирования расположен слой катализатора гидрирования, и жидкофазный материал с растворенным газообразным водородом, подвергают реакциям глубокой гидродесульфурации и деароматизации. Обычно тепловыделение реакции невелико, температура реакции является постоянной, реагент вытекает из реактора, и его подвергают отпарке паром для получения низкосернистого дизельного топлива.

В соответствии с настоящим изобретением диапазон выбора катализаторов, используемых в третьей зоне реакции гидрирования, является широким, при условии, что поток жидкофазного материала может быть подвергнут реакциям глубокой гидродесульфурации и деароматизации. Предпочтительно третья зона реакции гидрирования заполнена катализатором гидрирования легкого дистиллята, заполняющим первую зону реакции гидрирования, и/или катализатором, заполняющим вторую зону реакции гидрирования.

В соответствии с настоящим изобретением рабочие условия третьей зоны реакции гидрирования предпочтительно включают: давление 2,0-10,0 МПа, более предпочтительно 6,0-9,0 МПа; третья зона реакции гидрирования представляет собой чисто жидкофазную реакционную зону, количество газообразного водорода составляет 0,1-3,0 масс.%, более предпочтительно 0,5-1,5 масс.%; волнометрическая объемная скорость составляет 0,1-8,0 ч⁻¹, более предпочтительно 0,5-6,0 ч⁻¹; температура реакции составляет 220-420°C, более предпочтительно 280-360°C.

Предпочтительно, чтобы гарантировать, что вторая зона реакции гидрирования поддерживает высокую активность глубокой десульфурации, температура слоя во второй зоне реакции гидрирования должна быть на 5-30°C выше, чем в зоне разделения газа и жидкости.

Предпочтительно, чтобы контролировать наличие достаточного количества газообразного водорода в третьей зоне реакции гидрирования для участия в реакциях глубокого гидродеазотирования и деароматизации, между второй зоной реакции гидрирования и третьей зоной реакции гидрирования предпочтительно обеспечивать смесительный растворяющий водород компонент или оборудование, и смесительный растворяющий водород компонент или оборудование используют для улучшения растворимости и/или диспергируемости газообразного водорода в указанном материале В; смесительный растворяющий водород компонент или оборудование описаны выше и здесь это описание не повторяется.

В настоящее время на установке гидрирования бензина и дизельного топлива используют обычную технологию гидрирования в слое со струйным течением жидкости, газообразный водород поступает в реактор через верхнюю часть указанного реактора и завершает всю реакцию в реакторе, так что очищенное дизельное топливо или негазифицированный бензин используют в качестве ингредиентов для составления смеси очищенного дизельного топлива; на гидрированный лигроин влияет содержание сероводорода в системе и характеристики трехфазной реакции газа, жидкости и твердого вещества, очищенная нефть содержит небольшое количество сульфида, очищенная нефть не может использоваться в качестве сырья для риформинга, но может использоваться только в качестве исходного сырья для предварительного гидрирования перед риформингом. Таким образом, для получения качественных продуктов требуются два процесса гидрирования, так что потребление энергии для производства качественных продуктов увеличивается. В существующих патентных заявках на газожидкостную противоточную технологию при обработке бензина и дизельного топлива негидрированный лигроин влияет на качество продукта. Кроме того, в нижней части требуется высокое отношение водорода к нефти, что

может вызвать смещение катализатора в реакторе и повлиять на целостность слоя. Вышеуказанное воплощение настоящего изобретения тонко сочетает позиции подачи сырья (неочищенная нефть и газообразный водород) с четырьмя искусственно расположенными зонами, а также органически разлагает и интегрирует процесс гидродесульфурации, что значительно снижает зону контакта газа и жидкости в противотоке (в настоящем изобретении только вторая зона реакции гидрирования представляет собой зону контакта газа и жидкости в противотоке) и предотвращает явление затопления, не влияя на эффект десульфурации. H_2S , NH_3 и легкая газофазная фракция, полученные в результате реакции, все вытекают из верхней части реактора гидрирования с неподвижным слоем. Первая зона реакции гидрирования не имеет обратного потока жидкой фазы и позволяет избежать дефекта традиционного газожидкостного противоточного устройства, состоящего в том, что сопротивление газожидкостному потоку увеличивается из-за того, что газофазные легкие углеводороды должны протекать обратно в нижнюю часть реактора и выпускаться из устройства. Вторая зона реакции гидрирования представляет собой зону, где реакция протекает относительно бурно и сопровождается выделением большого количества тепла. Газообразный водород с более низкой температурой вводится из нижней части второй зоны реакции гидрирования и может переносить большое количество реакционного тепла в газофазную проточную реакционную зону (т.е. первую зону реакции гидрирования) в верхней газовой фазе, эффективно компенсировать падение температуры в зоне разделения газа и жидкости, вызываемое процессом разделения газа и жидкости, предотвращать конденсацию и дефлегмацию газовой фазы, образующейся во второй зоне реакции гидрирования, из-за падения температуры, и поддерживать температуру первой зоны реакции гидрирования и второй зоны реакции гидрирования на стабильном уровне и обеспечивать эффективное использование тепловой энергии. Материал, выходящий из второй зоны реакции гидрирования, растворяется с определенным количеством газообразного водорода и поступает в третью зону реакции гидрирования для проведения жидкофазной реакции гидрирования. Материал подвергается теплообмену с газообразным водородом во второй зоне реакции гидрирования, материал, поступающий в третью зону реакции гидрирования, имеет слегка пониженную температуру. В то же время верхняя часть третьей зоны реакции гидрирования является входом для водорода, где парциальное давление водорода самое высокое, и на зону реакции не влияют легкие углеводороды, растворимость газообразного водорода также очень высока. Реакционная среда с низкой температурой и высоким давлением больше подходит для реакции глубокого гидрирования и насыщения ароматических углеводородов. Кроме того, реакционная зона также имеет существенные преимущества стабильной температуры жидкофазной реакции

гидрирования и более высокой активности катализатора, поскольку она не ограничена диффузией. Настоящее изобретение может использовать реактор гидрирования с неподвижным слоем для обработки смешанного сырья из низкокачественного бензина и дизельного топлива и одновременного получения лигроина с содержанием серы менее 0,5 мкг/г и продуктов для дизельного топлива с содержанием серы менее 10 мкг/г.

Согласно предпочтительному воплощению С настоящего изобретения неочищенная нефть представляет собой сырье для авиационного керосина с уменьшенной массовой долей. Способ, предложенный в настоящем изобретении, можно использовать для получения продуктов для авиационного керосина высокого качества с низкой температурой замерзания и высокой максимальной высотой некопящего пламени посредством использования сырья для авиационного керосина с уменьшенной массовой долей, имеющего высокую температуру замерзания, низкую максимальную высоту некопящего пламени и высокое содержание азота, в качестве сырья в условиях простого процесса и низкого энергопотребления.

В этом предпочтительном воплощении газообразный водород и жидкую фазу А на стадии (2) подвергают реакциям глубокого гидродеазотирования и насыщения ароматических углеводородов во второй зоне реакции гидрирования с получением материала В.

Материал В ниже поступает в третью зону реакции гидрирования для проведения реакций изомеризации и доочистки с получением материала D.

Непрореагировавший газообразный водород и газовую фазу А подвергают реакции удаления тиольных соединений гидрированием в первой зоне реакции гидрирования с получением материала С.

При этом материал С и материал D смешивают с получением высококачественных продуктов для авиационного керосина с низкой температурой замерзания и высокой максимальной высотой некопящего пламени. В частности, способ включает: реактор гидрирования с неподвижным слоем, включающий, расположенные сверху вниз, первую зону реакции гидрирования, зону разделения газа и жидкости, вторую зону реакции гидрирования и третью зону реакции гидрирования. Зона разделения газа и жидкости снабжена входом для неочищенной нефти. Между второй зоной реакции гидрирования и третьей зоной реакции гидрирования обеспечен вход для водорода; сырье из авиационного керосина с уменьшенной массовой долей поступает в зону разделения газа и жидкости из входа для неочищенной нефти, подвергается разделению газа и жидкости и разделяется на легкую фракцию авиационного керосина и тяжелую фракцию авиационного керосина, при этом легкая фракция авиационного керосина протекает вверх в первую зону реакции

гидрирования; тяжелый авиационный керосин протекает вниз во вторую зону реакции гидрирования, газообразный водород вводят через вход для водорода, расположенный между второй зоной реакции гидрирования и третьей зоной реакции гидрирования; газообразный водород поднимается вверх и осуществляет глубокую реакцию гидродеазотирования и насыщения ароматических углеводородов во второй зоне реакции гидрирования с тяжелой фракцией авиационного керосина, и прореагировавший материал опускается в третью зону реакции гидрирования для проведения реакции изомеризации и доочистки с получением материала D; непрореагировавший газообразный водород продолжает протекать вверх через зону разделения газа и жидкости и поступает в первую зону реакции гидрирования, где подвергается реакции удаления тиольных соединений гидрированием с легкой фракцией авиационного керосина с получением материала C, материал D смешивают с материалом C для получения продуктов для авиационного керосина высокого качества с низкой температурой замерзания и высокой максимальной высотой некоптящего пламени.

Авиационный керосин с уменьшенной массовой долей по настоящему изобретению имеет характеристики высокой температуры замерзания, низкой максимальной высотой некоптящего пламени и высокого содержания азота. В способе осуществления реакции по настоящему изобретению фракция авиационного керосина с уменьшенной массовой долей предпочтительно имеет температуру перегонки 120-320°C, температуру замерзания не выше -10°C, обычно такую как от -20°C до -45°C и максимальную высоту некоптящего пламени не ниже 10 мм, обычно такую как 10-20 мм.

Зону разделения газа и жидкости используют для проведения разделения авиационного керосина с уменьшенной массовой долей на газ и жидкость, предпочтительно зону разделения газа и жидкости используют для отделения легкой фракции авиационного керосина с температурой ниже 260°C от сырья, легкая фракция авиационного керосина поступает в первую зону реакции гидрирования в виде газовой фазы А, а тяжелая фракция авиационного керосина с температурой выше 260°C поступает во вторую зону реакции гидрирования в виде жидкой фазы А. Условия разделения газа и жидкости не ограничены особым образом, пока могут быть достигнуты вышеуказанные цели.

Предпочтительно рабочие условия зоны разделения газа и жидкости включают: температуру сырья 200-300°C, предпочтительно 240-280°C.

В соответствии с настоящим изобретением объемное отношение общего количества водорода к нефти в реакторе гидрирования с неподвижным слоем предпочтительно составляет 10:1-800:1, предпочтительно 100:1-600:1.

В способе осуществления реакции по настоящему изобретению предпочтительно

первую зону реакции гидрирования используют для проведения реакции удаления тиольных соединений из легкой фракции авиационного керосина. В предпочтительном случае первая зона реакции гидрирования может быть заполнена обычным катализатором удаления тиольных соединений гидрированием, настоящее изобретение не накладывает конкретных ограничений на катализатор удаления тиольных соединений гидрированием при условии, что происходит удаление тиольных соединений из газовой фазы А. Предпочтительно первая зона реакции гидрирования заполнена катализатором гидрирования легкого дистиллятного масла. Конкретный диапазон выбора может быть таким же, как и для катализатора гидрирования легкого дистиллятного масла, заполняющего первую зону реакции гидрирования, описанного в предпочтительном воплощении А, или отличаться от него, содержание не описано здесь повторно. Предпочтительно первая зона реакции гидрирования может быть заполнена специальным катализатором гидрирования легкого дистиллятного масла серии FH-40, разработанным FRIPP, и более предпочтительно, могут быть выбраны катализаторы FH-40С, обычно используемые в очистке авиационного керосина.

Предпочтительно, исходя из общего количества катализатора, загруженного в реактор гидрирования с неподвижным слоем, объемная доля катализатора, загруженного в первую зону реакции гидрирования, составляет 1-60%, предпочтительно 5-40%.

В соответствии с предпочтительным воплощением настоящего изобретения рабочие условия первой зоны реакции гидрирования включают: давление 1,0-8,0 МПа, более предпочтительно 2,0-6,0 МПа, где парциальное давление водорода составляет 40%-80% от общего давления; волюмометрическую объемную скорость 0,1-10,0 ч⁻¹, более предпочтительно 0,5-6,0 ч⁻¹; и температуру реакции 150-280°C, более предпочтительно 200-260°C. Предпочтительно среди рабочих условий первой реакционной зоны гидрирования объемное отношение водорода к нефти составляет 10:1-800:1, предпочтительно 100:1-400:1.

В способе осуществления реакции по настоящему изобретению вторую зону реакции гидрирования используют для глубокого деазотирования и реакции насыщения ароматических углеводородов тяжелой фракции авиационного керосина. Предпочтительно вторая зона реакции гидрирования заполнена катализатором гидрирования дизельного топлива, более предпочтительно катализатором гидрирования дизельного топлива типа Мо-Ni и/или Мо-Со. Конкретный диапазон выбора катализатора гидрирования дизельного топлива может быть таким же или отличным от катализатора гидрирования дизельного топлива, заполняющего вторую зону реакции гидрирования, описанного в предпочтительном воплощении А, содержание здесь не повторяется. Предпочтительно вторая зона реакции гидрирования может быть заполнена катализатором

гидродесульфурации серии FHUDES, разработанным FRIPP. Кроме того, предпочтительно вторая зона реакции гидрирования заполнена катализаторами FHUDES-6 и/или FHUDES-8 с более высокой активностью гидродеазотирования и деароматизации.

Предпочтительно, исходя из общего количества катализаторов, загруженных в реактор гидрирования с неподвижным слоем, объемная доля катализатора, загруженного во вторую зону реакции гидрирования, составляет 1-80%, предпочтительно 10-50%.

В соответствии с настоящим изобретением рабочие условия второй зоны реакции гидрирования предпочтительно включают: давление 1,0-8,0 МПа, более предпочтительно 2,0-6,0 МПа, при этом парциальное давление водорода составляет 50%-90% от общего давления; волюмометрическую объемную скорость 0,1-10,0 ч⁻¹, более предпочтительно 1,0-5,0 ч⁻¹, и температуру реакции 200-380°C, более предпочтительно 220-320°C. Предпочтительно, среди рабочих условий второй зоны реакции гидрирования объемное отношение водорода к нефти составляет 10:1-800:1, предпочтительно 100:1-400:1.

В этом предпочтительном воплощении третью зону реакции гидрирования используют для реакций изомеризации и доочистки тяжелой фракции авиационного керосина. Предпочтительно третья зона реакции гидрирования заполнена катализатором изомеризации и катализатором очистки. Предпочтительно катализатор изомеризации может представлять собой существующий катализатор депарафинизации и изомеризации смазочного масла или может представлять собой катализатор для снижения температуры замерзания авиационного керосина, описанный в CN 201711025956.7. Катализатор очистки может представлять собой обычный катализатор гидроочистки, такой как специальные катализаторы серии FH-40 для гидрирования легкого дистиллятного масла, разработанные FRIPP, как описано выше, и более предпочтительно, катализатор FH-40D с более высокой активностью гидрирования.

Предпочтительно, исходя из общего количества катализатора, загруженного в реактор гидрирования с неподвижным слоем, объемная доля катализатора, загруженного в третью зону реакции гидрирования, составляет 1-80%, предпочтительно 20-60%.

Предпочтительно объемное соотношение катализатора изомеризации и катализатора очистки составляет 1:1-5:1.

Предпочтительно рабочие условия третьей зоны реакции гидрирования включают: давление 1,0-8,0 МПа, предпочтительно 2,0-6,0 МПа; третья зона реакции гидрирования представляет собой чисто жидкофазную реакционную зону, и количество растворенного газообразного водорода составляет 0,1-3,0 масс.%, более предпочтительно 0,5-1,0 масс.%; волюмометрическая объемная скорость составляет 0,1-8,0 ч⁻¹, предпочтительно 0,5-6,0 ч⁻¹; температура реакции составляет 200-400°C, более предпочтительно 220-360°C.

Рассматривая фиг. 2 в качестве примера для иллюстрации выполнения процесса способа осуществления реакции в воплощении С настоящего изобретения: реакционное сырье 1 поступает в зону 4 разделения газа и жидкости при определенных условиях температуры и давления, а жидкая фаза протекает вниз во вторую зону 5 реакции гидрирования. Газообразный водород поступает в реактор через вход 2 для водорода, расположенный между второй зоной 5 реакции гидрирования и третьей зоной 6 реакции гидрирования; после смешивания и контакта с жидким материалом, протекающим вниз во второй 5 зоне реакции гидрирования, избыточный газообразный водород продолжает протекать вверх во вторую зону 5 реакции гидрирования, в то время как жидкая фаза, растворяющая и несущая газообразный водород, протекает вниз и поступает в третью зону 6 реакции гидрирования. Газофазную реакцию проводят в первой зоне 3 реакции гидрирования, легкую фракцию авиационного керосина подвергают реакции десульфурации и отводят по трубопроводу 9 для выпуска легкой фракции. Газофазную и жидкофазную реакции проводят во второй зоне 5 реакции гидрирования, в которой жидкая фаза представляет собой тяжелую фракцию авиационного керосина, протекающую вниз, газовая фаза представляет собой газообразный водород, протекающий вверх; обратный контакт газа и жидкости вызывает реакции глубокого деазотирования и насыщения ароматических углеводородов. Сероводород и низкомолекулярные углеводороды, образующиеся в результате реакций, протекают вверх вместе с газофазным материалом в первую зону 3 реакции гидрирования, а затем вытекают из устройства через верхнюю часть указанного реактора. Гидрированный жидкофазный материал протекает вниз в третью 6 зону реакции гидрирования. Реакции жидкофазной изомеризации и доочистки осуществляют в третьей зоне 6 реакции гидрирования, тяжелую фракцию выводят из трубопровода 10 для выпуска тяжелой фракции. Фракцию, отведенную из трубопровода 9 для выпуска легкой фракции, и фракцию, отведенную из трубопровода 10 для выпуска тяжелой фракции, смешивают с получением продуктов 11 для авиационного керосина с низкой температурой замерзания и высокой максимальной высотой некопящего пламени.

По сравнению с обычной технологией гидроочистки для производства авиационного керосина, вышеуказанный способ осуществления реакции (предпочтительное воплощение С), обеспечиваемый настоящим изобретением, может расширить диапазон температур перегонки сырья для авиационного керосина, производить высококачественные продукты для авиационного керосина с использованием фракции авиационного керосина с уменьшенной массовой долей и сократить производство дизельного топлива и увеличить производство авиационного керосина; по сравнению с существующей технологией снижения температуры замерзания авиационного керосина настоящее изобретение

оптимизирует технологическую схему и форму указанного реактора, предпочтительно проводя изомеризацию и реакцию глубокого гидрирования только в отношении отделенной тяжелой фракции, имеющей диапазон температур перегонки выше 260°C и действительно влияет на температуру замерзания и максимальную высоту некоптящего пламени авиационного керосина, тем самым избегая влияния на срок службы катализатора изомеризации и реакции гидрирования в отношении всего дистиллята. Кроме того, настоящее изобретение может значительно уменьшить количество устройств отпарки паром, теплообмена и других устройств, расположенных между реакторами, которые требуются для различных реакторов для проведения отдельных реакций, и избежать потерь энергии, вызванных повторным разделением продуктов и другими процессами. Вторая зона реакции гидрирования представляет собой зону, где реакция протекает относительно бурно и сопровождается выделением большого количества тепла. Газообразный водород вводится из нижней части второй зоны реакции гидрирования и может переносить большое количество реакционного тепла в первую зону реакции гидрирования в верхней газовой фазе, эффективно компенсируя падение температуры в зоне разделения газа и жидкости, вызываемое процессом разделения газа и жидкости, предотвратить конденсацию и дефлегмацию газовой фазы, образующейся во второй зоне реакции гидрирования, из-за падения температуры, и поддерживать температуру первой зоны реакции гидрирования и второй зоны реакции гидрирования на стабильном уровне, и достичь эффективного использования тепловой энергии. В то же время положение подачи газообразного водорода не только способствует регулированию температуры слоя во второй зоне реакции гидрирования, но также вызывает относительно высокое парциальное давление водорода во второй зоне реакции гидрирования. Такая реакционная среда способствует протеканию реакции гидрирования ароматических углеводородов и значительно улучшает максимальную высоту некоптящего пламени продуктов для авиационного керосина. Поскольку сероводород, аммиак и другие вещества, образующиеся в процессе реакции, которые влияют на реакцию глубокой гидродесульфурации, протекают вверх вместе с газовой фазой и не вступают в третью реакцию гидрирования с жидкофазным материалом, и третья зона реакции гидрирования не подвержена вредному влиянию легких углеводородов; кроме того, легкие углеводороды не влияют на третью зону реакции гидрирования, растворимость газообразного водорода также очень высока, а среда с высоким давлением водорода может способствовать реакциям изомеризации и доочистки в третьей зоне реакции гидрирования. Кроме того, реакционная зона также имеет существенные преимущества стабильной температуры жидкофазной реакции гидрирования и более высокой активности катализатора, поскольку она не ограничена

диффузией.

Ниже настоящее изобретение описано подробно со ссылкой на примеры.

Примеры А1-А3

В примере использовали реактор гидрирования с неподвижным слоем объемом 100 мл (количество загруженного катализатора), как показано на фиг. 1, реактор гидрирования с неподвижным слоем включает, расположенные сверху вниз, первую зону реакции гидрирования, зону разделения газа и жидкости, вторую зону реакции гидрирования и третью зону реакции гидрирования. Между второй зоной реакции гидрирования и третьей зоной реакции гидрирования обеспечен вход для водорода; в каждой из первой зоны реакции гидрирования, второй зоны реакции гидрирования и третьей зоны реакции гидрирования, расположенных сверху вниз, был размещен слой катализатора. Первая зона реакции гидрирования была заполнена катализатором А гидроочистки типа Ni-Mo, вторая зона реакции гидрирования была заполнена катализатором В гидроочистки типа Ni-Mo, а третья зона реакции гидрирования была заполнена катализатором С гидрирования-облагораживания Ni-W. Катализаторы загружали в соответствии с объемным соотношением катализатор А: катализатор В: катализатор С = 10:40:50 в расчете на объем реактора. В качестве неочищенной нефти использовали смешанный нефтепродукт из прямогонного дизельного топлива и бензина коксования и дизельного топлива коксования, а соотношение прямогонное дизельное топливо: бензин коксования: дизельное топливо коксования составляло 30:30:40. Неочищенную нефть подвергали разделению на газ и жидкость в зоне разделения газа и жидкости и разделяли на лигроиновую фракцию и дизельную фракцию, при этом лигроиновая фракция протекала вверх в первую зону реакции гидрирования, а дизельная фракция протекала вниз во вторую зону реакции гидрирования. Газообразный водород вводили через вход для водорода, расположенный между второй зоной реакции гидрирования и третьей зоной реакции гидрирования; газообразный водород протекал вверх и подвергался реакциям глубокой гидродесульфурации и деазотирования во второй зоне реакции гидрирования с дизельной фракцией, прореагировавший материал протекал вниз в третью зону реакции гидрирования для проведения реакций селективного гидрирования, насыщения и раскрытия кольца полициклических ароматических углеводородов, полученный материал D представлял собой сырье для крекинга с получением этилена из дизельной фракции; непрореагировавший газообразный водород продолжал протекать вверх и проходить через зону разделения газа и жидкости и поступал в первую зону реакции гидрирования, где проводились реакции гидродесульфурации, деазотирования и насыщения олефинов с

лигроиновой фракцией, полученный материал С представлял собой сырье для крекинга с получением этилена из лигроиновой фракции.

Свойства катализаторов показаны в таблице А1, свойства неочищенной нефти показаны в таблице А2, условия реакционного процесса и результаты показаны в таблице А3.

Сравнительный пример А1

Использовали обычную технологию гидрирования дизельного топлива с неподвижным слоем, сырье вводили в реактор гидрирования с неподвижным слоем объемом 100 мл, а затем вводили в колонну фракционирования для получения гидрированной лигроиновой фракции и дизельной фракции. Сырье было таким же, как и в вышеуказанных воплощениях, и загружали катализатор В гидроочистки типа Ni-Mo, и объем заполнения был равен суммарному объему заполнения тремя катализаторами А, В и С в примере А1, и общая волюмометрическая объемная скорость была такой же, как и в примерах.

Сравнительный пример А2

Использовали обычную технологию МСІ (гидрирование-облагораживание дизельного топлива), сырье вводили в реактор гидрирования-облагораживания с неподвижным слоем объемом 100 мл, а затем вводили в колонну фракционирования для получения гидрооблагороженной лигроиновой фракции и дизельной фракции. Свойства исходного материала были такими же, как и в вышеуказанных примерах, катализатор D предварительной обработки типа Ni-Mo и катализатор С в третьей зоне реакции гидрирования в вышеуказанных примерах загружали в градуированной конфигурации, и объем заполнения был равен суммарному объему заполнения тремя катализаторами А, В и С в примере А1, и объемное отношение катализатора D к катализатору С составляло 1:1.

Общая волюмометрическая объемная скорость была такой же, как и в примерах.

Таблица А1 Физико-химические свойства катализаторов

№	А	В	С	Д
Активный металл	Ni-Mo	Ni-Mo	Ni-W	Ni-Mo
Содержание оксида металла, масс. %	23	30	28	28
Массовое соотношение основного металла (Mo, W) со степенью окисления и	3: 1	5: 1	3: 1	6: 1

вспомогательного (Ni, Co) оксида				
Тип носителя	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Молекулярное сито Y	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Форма	Трилистник	Трилистник	Трилистник	Трилистник
Диаметр, мм	2,0	1,2	1,3	1,3
Удельная площадь поверхности, м ² /г	220	220	180	180
Объем пор, мл/г	0,45	0,28	0,30	0,32

Таблица А2. Свойства неочищенной нефти

Свойства нефти	
Плотность (20°C), г/см ³	0.84
Диапазон температур перегонки, °C	45-362
S, мкг/г	11439
N, мкг/г	270
Ароматические углеводороды, масс.%	19,2
Полициклические ароматические углеводороды, масс.%	9,0
Моноциклические ароматические углеводороды, масс.%	10,2

Таблица А3. Условия процесса гидрирования и результаты

	Пример А1	Пример А2	Пример А3	Сравнительный пример А1	Сравнительный пример А2
Парциальное давление водорода, МПа					
Вход	7,5	8,0	8,0	6,0	6,5
Первая зона реакции гидрирования	3,5	4,0	4,0		
Вторая зона реакции гидрирования	6,5	7,0	7,0		
Третья зона реакции гидрирования	6,0	6,5	6,5		
Волюмометрическая объемная скорость, ч ⁻¹					
Первая зона реакции гидрирования	6	6	6,5	2	2
Вторая зона реакции гидрирования	4	3	3		
Третья зона реакции гидрирования	3	3	2,5		
Отношение общего количества водорода к нефти, об/об	400	400	400	400	400

Количество растворенного водорода в третьей зоне реакции гидрирования, масс.%	0.5	0.5	0.5		
Температура реакции, °С					
Первая зона реакции гидрирования	240	245	250	310	345
Зона разделения газа и жидкости	245	250	260		
Вторая зона реакции гидрирования	295	305	310		
Третья зона реакции гидрирования	325	335	345		
Содержание серы в лигроине, мкг/г	0,5	0,4	0,4	0,5	0,5
Содержание азота в лигроине, мкг/г	0,4	0,3	0,2	0,3	0,2
Содержание олефинов в лигроине, %	2,0	1,6	1,3	1,3	1,2
Содержание серы в дизельном топливе, мкг/г	10	8	6	23	5
Содержание азота в дизельном топливе, мкг/г	2	2	1	7	0,8
Содержание моноциклических ароматических углеводородов в дизельном топливе, масс.%	14,3	15,2	18,0	9,5	10,3
Содержание полициклических ароматических углеводородов в дизельном топливе, масс.%	1,5	1,2	1,0	8,3	4,2

Как видно из таблицы А3, по сравнению с обычным процессом гидрирования с неподвижным слоем, в способе по настоящему изобретению можно использовать смесь бензина и дизельного топлива в качестве сырья и одновременно производить высококачественное сырье для крекинга с получением этилена из лигроиновой фракции и сырье для крекинга с получением этилена из дизельной фракции, где дизельная фракция имеет повышенное содержание моноциклических ароматических углеводородов, пригодных для получения олефинов посредством крекинга. По сравнению с технологией гидрогенизации-облагораживания МСІ, настоящее изобретение просто выполняет гидрогенизацию-облагораживание дизельной фракции, имеющей потребность в превращении в полициклические ароматические углеводороды, благодаря регулируемым по

зонам типу и условий реакции, таким образом, степень превращения полициклических ароматических углеводородов выше.

Примеры В1-В3

В примерах использовали реактор гидрирования с неподвижным слоем катализатора с общим объемом заполнения катализатором 100 мл, как показано на фиг. 1, реактор гидрирования с неподвижным слоем включает, расположенные сверху вниз, первую зону реакции гидрирования, зону разделения газа и жидкости, вторую зону реакции гидрирования и третью зону реакции гидрирования. Между второй зоной реакции гидрирования и третьей зоной реакции гидрирования обеспечен вход для водорода; в каждой из первой зоны реакции гидрирования, второй зоны реакции гидрирования и третьей зоны реакции гидрирования, расположенных сверху вниз, был размещен слой катализатора. Первая зона реакции гидрирования была заполнена катализатором А гидроочистки типа Со-Мо, вторая зона реакции гидрирования была заполнена катализатором В гидроочистки типа Со-Мо, и третья зона реакции гидрирования была заполнена катализатором С гидрирования-облагораживания Ni-Мо. Катализаторы загружали в соответствии с объемным соотношением 15:50:35, конкретные подробности показаны в таблице В3. В качестве неочищенной нефти использовали смешанный нефтепродукт из бензина каталитического крекинга и смешанного дизельного топлива, и соотношение бензин каталитического крекинга: прямогонное дизельное топливо: дизельное топливо коксования составляло 30:30:40. Неочищенную нефть вводили через зону разделения газа и жидкости, а газообразный водород вводили через вход для водорода, расположенный между второй зоной реакции гидрирования и третьей зоной реакции гидрирования; неочищенную нефть разделяли в зоне разделения газа и жидкости на газовую фазу А и жидкую фазу А, при этом газовая фаза А протекала вверх в первую зону реакции гидрирования, а жидкая фаза А протекала вниз во вторую зону реакции гидрирования; жидкая фаза А находилась в противоточном контакте с водородсодержащей газовой фазой между второй зоной реакции гидрирования и третьей зоной реакции гидрирования, и протекала реакция гидрирования с получением материала В; избыточный водород продолжал протекать вверх через зону разделения газа и жидкости в первую зону реакции гидрирования, а материал В с растворенной частью газообразного водорода, поступал в третью зону реакции гидрирования для дальнейшего проведения реакции глубокого гидрирования; избыток газообразного водорода и газовая фаза А осуществляли реакции гидродесульфурации, гидродеазотирования и насыщения олефинов в первой зоне реакции гидрирования. Между второй зоной реакции гидрирования и третьей зоной реакции

гидрирования был установлен высокоэффективный смеситель для водорода, так что содержание водорода в материале В достигало 130% растворимости при насыщении. Во время процесса реакции температура слоя была стабильной и управляемой, выходящий материал в верхней части реактора подвергали отпарке водяным паром с получением лигроиновой фракции со сверхнизким содержанием серы, а материал, выгружаемый из нижней части указанного реактора подвергали отпарке паром с получением дизельной фракции со сверхнизким содержанием серы. После остановки слой катализатора был плоским и гладким, и не произошло никаких серьезных нарушений. Свойства катализатора представлены в таблице В1, свойства неочищенной нефти представлены в таблице В2, условия процесса реакции и результаты показаны в таблице В3.

Сравнительный пример В1

Использовали газожидкостный противоточный реактор и жидкофазный реактор гидрирования, и их соединяли последовательно, катализаторы А и В загружали в газожидкостный противоточный реактор, а катализатор С загружали в прямоточный реактор, объем заполнения и соотношение трех катализаторов были такими же, как в примерах В1-В3. Общая волюметрическая объемная скорость была такой же, как и в примерах.

Неочищенную нефть подавали сверху газожидкостного противоточного реактора, газообразный водород поступал снизу указанного газожидкостного противоточного реактора, продукт, вытекающий из газожидкостного противоточного реактора, непосредственно поступал в жидкофазный реактор гидрирования без дальнейшего перемешивания с газообразным водородом. Наконец, неочищенная нефть поступала в отпарную колонну и колонну фракционирования для получения лигроиновых и дизельных продуктов. Во время процесса реакции расход газообразного водорода в газожидкостном противоточном реакторе не регулировался легко и стабильно, и температура реакции колебалась. После остановки было замечено, что слой катализатора был нарушен, каждый слой катализатора в определенной степени перемешивался обратно с заполняющими керамическими шарами.

Сравнительный пример В2

Использовали газожидкостный противоточный реактор гидрирования, три слоя катализатора располагали в реакторе сверху вниз и последовательно заполняли вышеуказанными катализаторами А, В и С, объем заполнения и соотношение трех катализаторов были такими же, как в примерах В1-В3. Общая волюметрическая

объемная скорость была такой же, как и в примерах. Неочищенную нефть вводили сверху указанного реактора, а газообразный водород поступал снизу указанного реактора. Очищенная нефть вытекала из нижней части указанного реактора и затем поступала в отпарную колонну и колонну фракционирования для получения лигроиновых и дизельных продуктов. В процессе работы давление в верхней части указанного реактора было нестабильным, поток газа сильно колебался, а жидкая фаза продукта вытекала из нижней части указанного реактора пульсирующим образом. После остановки было замечено, что слой катализатора был нарушен, каждый слой катализатора в определенной степени подвергался обратному перемешиванию с заполняющими керамическими шарами.

Таблица В1. Физико-химические свойства катализаторов

№	А	В	С
Активный металл	Со-Мо	Со-Мо	Ni-Мо
Содержание оксида металла, масс.%	20	28	30
Массовое отношение основного металла (Мо, W) со степенью окисления вспомогательного оксида (Ni, Со)	4:1	6:1	5:1
Тип носителя	γ -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃
Форма	Трилистник	Трилистник	Трилистник
Диаметр, мм	2.0	2.0	1.2
Удельная площадь поверхности, м ² /г	220	230	180
Объем пор, мл/г	0.5	0.35	0.35

Таблица В2. Свойства неочищенной нефти

Свойства нефти	Каталитический бензин	Смешанное дизельное топливо	Смешанный исходный материал
Плотность (20°C), г/см ³	0.72	0.85	0.84
Диапазон температур перегонки, °С	50-195	165-375	50-375
S, мкг/г	180	12595	12000
N, мкг/г	37	477	450
Ароматические углеводороды, об.%	22	33	32

Таблица В3. Условия процесса гидрирования и результаты

	Пример В1	Пример В2	Пример В3	Сравнительный пример В1	Сравнительный пример В2
Парциальное давление водорода, МПа					
Вход	7,5	8,0	8,0	6,0	6,5
Первая зона реакции гидрирования	2,5	3,0	3,0		
Вторая зона реакции гидрирования	6,5	7,0	7,0		
Третья зона реакции гидрирования	6,0	6,5	6,5		
Волюмометрическая объемная скорость, ч ⁻¹					
Первая зона реакции гидрирования	2	2	2	1	1
Вторая зона реакции гидрирования	1,4	1,5	1,5		
Третья зона реакции гидрирования	2	2	2		
Отношение общего количества водорода к нефти, об./об.	400	400	400	400	400
Количество растворенного водорода в третьей зоне реакции гидрирования, масс. %	1,3	1,3	1,3		
Температура реакции, °С					
Первая зона реакции гидрирования	280	285	290	330	350
Зона разделения газа и жидкости	285	290	300		
Вторая зона реакции гидрирования	315	320	330		
Третья зона реакции гидрирования	330	340	350		
Содержание органической серы в лигроине, мкг/г	0,8	0,8	0,7	1	0,8
Содержание органической серы в дизельном топливе, мкг/г	9	7	8	9	9
Содержание ароматических углеводородов в дизельном топливе, об. %	22	21	18	25	24

Как видно из таблицы В3, по сравнению с формой, в которой газожидкостный противоточный реактор и жидкофазный реактор гидрирования соединены последовательно, настоящее изобретение повышает стабильность системы, поскольку жидкофазная система гидрирования и система противотока газа и жидкости размещены в одной и той же реакционной системе, и можно осуществлять плавное управление потоком газообразного водорода; кроме того, пространство для жидкой фазы расположено под зоной противотока, чтобы избежать того обстоятельства, что газообразный водород, вводимый снизу указанного реактора, выносится из реактора компонентами жидкой фазы перед движением вверх и прохождением через слой катализатора. В то же время компонент с растворенным водородом поступает непосредственно в зону жидкофазной реакции, избегая утечки газообразного водорода, эффект реакции гидрирования лучше, чем в сравнительном примере В1. По сравнению с однократным использованием газожидкостной противоточной реакционной системы, настоящее изобретение обладает сжимаемостью благодаря дополнительно расположенному над противоточной областью пространству газовой фазы, что способствует стабильному управлению всей реакционной системой, слой катализатора не нарушается, и реакция гидрирования оказывает требуемые эффекты.

Примеры С1-С3

В примерах использовали реактор гидрирования с неподвижным слоем объемом 100 мл, как показано на фиг. 2, реактор гидрирования с неподвижным слоем включает, расположенные сверху вниз, первую зону реакции гидрирования, зону разделения газа и жидкости, вторую зону реакции гидрирования и третью зону реакции гидрирования. Между второй зоной реакции гидрирования и третьей зоной реакции гидрирования обеспечен вход для водорода; в каждой из первой зоны реакции гидрирования, второй зоны реакции гидрирования и третьей зоны реакции гидрирования, расположенных сверху вниз, был расположен слой катализатора. Первая зона реакции гидрирования была заполнена катализатором А гидроочистки типа Ni-Mo, вторая зона реакции гидрирования была заполнена катализатором В гидроочистки типа Ni-Mo, третья зона реакции гидрирования была заполнена катализатором С изомеризации Ni-W и катализатором D гидроочистки типа Ni-Mo в градуированной конфигурации, объемное соотношение указанного катализатора С и указанного катализатора D составляло 3:1. Согласно объему реактора, объемное соотношение катализатора, загруженного в первую зону реакции гидрирования, вторую зону реакции гидрирования и третью зону реакции гидрирования, составляло 15:35:50. Сырье из авиационного керосина с уменьшенной массовой долей поступало в зону разделения газа и жидкости из входа для неочищенной нефти, и его подвергали разделению

газа и жидкости и разделяли на легкую фракцию авиационного керосина и тяжелую фракцию авиационного керосина; легкая фракция авиационного керосина протекала вверх и поступала в первую зону реакции гидрирования, тяжелая фракция авиационного керосина протекала вниз и поступала во вторую зону реакции гидрирования, газообразный водород вводили через вход для водорода, расположенный между второй зоной реакции гидрирования и третьей зоной реакции гидрирования; газообразный водород поднимался вверх и осуществлял реакции глубокого гидродеазотирования и насыщения ароматических углеводородов в газожидкостной противоточной реакционной зоне с тяжелой фракцией авиационного керосина, прореагировавший материал перемещался вниз в третью реакционную зону гидрирования для проведения изомеризации и реакции доочистки с получением материала D; непрореагировавший газообразный водород продолжал протекать вверх через зону разделения газа и жидкости в первую зону реакции гидрирования и осуществлял реакцию удаления тиольных соединений гидрированием с легкой фракцией авиационного керосина с получением материала C; материал D и материал C смешивали для получения высококачественных продуктов для авиационного керосина с низкой температурой замерзания и высокой максимальной высотой некоптящего пламени.

Свойства катализатора представлены в таблице С1, свойства неочищенной нефти показаны в таблице С2, условия процесса реакции и результаты показаны в таблице С3.

Сравнительный пример С1

Был принят обычный процесс гидроочистки с неподвижным слоем объемом 100 мл, исходные материалы были такими же, как и в вышеуказанных примерах, как сырье, так и газообразный водород поступали в реактор через верхнюю часть указанного реактора. Катализатор А загружали в первую зону реакции гидрирования в примере С1, и объем заполнения был равен сумме объемов катализатора, загруженного в первую зону реакции гидрирования, вторую зону реакционной гидрирования и третью зону реакции гидрирования в примере С1. Общая волюмометрическая объемная скорость была такой же, как и в примерах.

Сравнительный пример С2

Использовали способ получения авиационного керосина с низкой температурой замерзания путем изомеризации и восстановительной конденсации, вводили то же сырье, что и в приведенных выше примерах в реактор гидроочистки (реакционную зону заполняли катализатором А примера С1), реактор изомеризации (реакционную зону заполняли катализатором С примера С1) и реактор доочистки (реакционную зону заполняли

катализатором D примера С1). Объемное соотношение катализаторов, загруженных в три реактора, составляло 3:4:3, а общий объем заполнения был таким же, как в примере С1. Общая волнометрическая объемная скорость была такой же, как и в примерах. Между реактором гидроочистки и реактором изомеризации должно быть установлено устройство отпарки и теплообмена, требовалось обеспечивать ввод водорода в каждый из трех реакторов.

Таблица С1. Физико-химические свойства катализаторов

№.	А	В	С	Д
Активный металл	Ni-Mo	Ni-Mo	Ni-W	Ni-Mo
Содержание оксида металла, масс.%	23	30	28	21
Массовое отношение основного металла (Mo, W) со степенью окисления вспомогательного оксида (Ni, Co)	3:1	5:1	3:1	9:1
Тип носителя	Трилистник	Трилистник	Цилиндр	Трилистник
Форма	γ -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃	Y molecular sieve	γ -Al ₂ O ₃
Диаметр, мм	2,0	1,2	1,2	2,0
Удельная площадь поверхности, м ² /г	220	240	180	220
Объем пор, мл/г	0,26	0,30	0,35	0,26

Таблица С2. Свойства неочищенной нефти

Свойства нефти	
Плотность (20°C), г/см ³	0,82
Диапазон температур перегонки, °С	140-310
S, мкг/г	1900
N, мкг/г	45
Температура замерзания, °С	-43
Максимальная высота некопящего пламени, мм	20

Таблица С3. Условия процесса гидрирования и результаты

	Пример С1	Пример С2	Пример С3	Сравнительный пример С1	Сравнительный пример С2
Парциальное давление водорода, МПа					
Вход	6,0	6,0	6,0	6,0	

Первая зона реакции гидрирования	2,5	3,0	3,0	—	6,0
Вторая зона реакции гидрирования	4,5	5,0	5,0	—	6,5
Третья зона реакции гидрирования	5,0	5,0	5,0	—	3,0
Волюмометрическая объемная скорость, ч ⁻¹					
Первая зона реакции гидрирования	4	4,5	4,5	1	3,3
Вторая зона реакции гидрирования	1,3	1	1	—	2,5
Третья зона реакции гидрирования	0,6	0,6	0,6	—	3,3
Отношение общего количества водорода к нефти, об./об.	400	400	400	400	400
Количество растворенного водорода в третьей зоне реакции гидрирования, масс. %	0,6	0,6	0,6		
Температура реакции, °С					
Первая зона реакции гидрирования	220	245	250	260	250
Зона разделения газа и жидкости	250	255	265		
Вторая зона реакции гидрирования	260	270	280		320
Третья зона реакции гидрирования	305	310	320		260
Авиационный керосин					
Сера меркаптанов, мкг/г	2,0	1,3	0,6	4,3	1,0
Температура замерзания, °С	-47	-48	-50	-43	-48
Максимальная высота некопящего пламени, мм	25	26	28	22	28

Примечание: В таблице С3 реакционная зона I относится к первой зоне реакции гидрирования, реакционная зона II относится ко второй зоне реакции гидрирования, а

реакционная зона III относится к третьей зоне реакции гидрирования.

Как указано в таблице СЗ, по сравнению с обычным процессом гидрирования в неподвижном слое с использованием в качестве сырья фракции авиационного керосина с уменьшенной массовой долей, когда условия реакции были такими же, способ по настоящему изобретению можно использовать для производство высококачественных продуктов для авиационного керосина с соответствующими требованиями температурой замерзания и максимальной высотой некопящего пламени. По сравнению со способом производства авиационного керосина с низкой температурой замерзания путем изомеризации и уменьшения конденсации, способ по настоящему изобретению характеризуется простым процессом, высококачественный авиационный керосин можно производить, просто используя один реактор и используя преимущества согласования и оптимизации внутренней среды реактора.

Вышеприведенное описание подробно раскрывает предпочтительные воплощения настоящего изобретения, но настоящее изобретение ими не ограничивается. В отношении технических решений настоящего изобретения могут быть выполнены различные простые модификации в рамках технической концепции настоящего изобретения, включая комбинацию отдельных технических признаков любым другим подходящим способом, такие простые модификации и их комбинации должны также рассматриваться как описание, раскрытое настоящим изобретением, каждая из них попадает в объем защиты настоящего изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Многофазная комбинированная реакционная система, включающая по меньшей мере один реактор гидрирования с неподвижным слоем, причем реактор гидрирования с неподвижным слоем содержит, расположенные сверху вниз, первую зону реакции гидрирования, зону разделения газа и жидкости, вторую зону реакции гидрирования и третью зону реакции гидрирования; зона разделения газа и жидкости снабжена входом для неочищенной нефти; между второй зоной реакции гидрирования и третьей зоной реакции гидрирования обеспечен вход для водорода;

зона разделения газа и жидкости служит для разделения неочищенной нефти на газовую фазу А и жидкую фазу А;

первая зона реакции гидрирования служит для проведения первой реакции гидрирования между газовой фазой А и газообразным водородом;

вторая зона реакции гидрирования служит для проведения газожидкостной противоточной реакции между жидкой фазой А и газообразным водородом из входа для водорода с получением материала В;

третья зона реакции гидрирования служит для проведения третьей реакции гидрирования материала В с растворенным водородом.

2. Реакционная система по п.1, в которой первая зона реакции гидрирования, вторая зона реакции гидрирования и третья зона реакции гидрирования соответственно заполнены первым катализатором гидрирования, вторым катализатором гидрирования и третьим катализатором гидрирования.

3. Реакционная система по п.1 или п.2, в которой между второй зоной реакции гидрирования и третьей зоной реакции гидрирования обеспечен смесительный растворяющий водород компонент или оборудование, и смесительный растворяющий водород компонент или оборудование служат для улучшения растворимости и/или диспергируемости газообразного водорода в указанном материале В;

предпочтительно смесительный растворяющий водород компонент или оборудование представляет собой по меньшей мере один компонент из растворяющего водород компонента мембранного трубчатого типа, смесителя водорода, генератора микропузырьков и устройства фрактализации пузырьков.

4. Реакционная система по п.1 или п.2, в которой зона разделения газа и жидкости снабжена внутренним компонентом, который облегчает разделение газа и жидкости;

предпочтительно внутренний компонент, облегчающий разделение газа и жидкости, представляет собой усовершенствованный испаритель мгновенного испарения и/или распределитель мгновенного испарения жидкости.

5. Реакционная система по любому из пп.1-4, в которой

верхняя часть указанного реактора гидрирования с неподвижным слоем снабжена трубопроводом для выпуска легкой фракции, а нижняя часть указанного реактора гидрирования с неподвижным слоем снабжена трубопроводом для выпуска тяжелой фракции;

предпочтительно трубопровод для выпуска легкой фракции соединен с трубопроводом для выпуска тяжелой фракции для смешивания легкой фракции, полученной из трубопровода для выпуска легкой фракции, и тяжелой фракции, полученной из трубопровода для выпуска тяжелой фракции.

6. Способ осуществления многофазной комбинированной реакции, который проводят в системе, включающей по меньшей мере один реактор гидрирования с неподвижным слоем, причем реактор гидрирования с неподвижным слоем содержит, расположенные сверху вниз, первую зону реакции гидрирования, зону разделения газа и жидкости, вторую зону реакции гидрирования и третью зону реакции гидрирования; зона разделения газа и жидкости снабжена входом для неочищенной нефти; между второй зоной реакции гидрирования и третьей зоной реакции гидрирования обеспечен вход для водорода;

способ включает следующие стадии:

(1) разделение неочищенной нефти на газ и жидкость в зоне разделения газа и жидкости с получением газовой фазы А и жидкой фазы А;

(2) введение газообразного водорода из входа для водорода, расположенного между второй зоной реакции гидрирования и третьей зоной реакции гидрирования, проведение противоточной газожидкостной реакции газообразного водорода и жидкой фазы А во второй зоне реакции гидрирования с получением материала В;

проведение первой реакции гидрирования непрореагировавшего газообразного водорода и газовой фазы А в первой зоне реакции гидрирования с получением материала С;

(3) поступление материала В с растворенным водородом вниз в зону третьей реакции гидрирования для проведения третьей реакции гидрирования с получением материала D.

7. Способ осуществления реакции по п.6, в котором неочищенная нефть представляет собой смешанное сырье из бензина и дизельного топлива, газовая фаза А представляет собой лигроиновую фракцию, а жидкая фаза А представляет собой дизельную фракцию,

при этом газообразный водород и жидкую фазу А на стадии (2) подвергают реакциям глубокой гидродесульфурации и гидродеазотирования во второй реакционной зоне гидрирования с получением материала В; непрореагировавший газообразный водород и газовую фазу А подвергают реакциям гидродесульфурации, гидродеазотирования и насыщения олефинов в первой зоне реакции гидрирования, и полученный материал С является сырьем для крекинга с получением этилена из лигроиновой фракции;

на стадии (3) материал В с растворенным водородом поступает вниз в третью зону реакции гидрирования для проведения реакций селективного гидрирования, насыщения и раскрытия кольца полициклических ароматических углеводородов, полученный материал D является сырьем для крекинга с получением этилена из дизельной фракции;

предпочтительно смешанное сырье из бензина и дизельного топлива имеет диапазон температур перегонки 40-370°C, содержание S не более 12000 мкг/г, содержание N не более 300 мкг/г и содержание полициклических ароматических соединений. углеводородов не более 50 масс. %.

8. Способ осуществления реакции по п.7, в котором

объемное отношение общего количества водорода к нефти в реакторе гидрирования с неподвижным слоем составляет 10:1-800:1, предпочтительно 100:1-600:1;

предпочтительно первая зона реакции гидрирования заполнена катализатором гидрирования легкого дистиллятного масла, более предпочтительно катализатором гидрирования легкого дистиллятного масла типа Mo-Ni или Mo-Co;

предпочтительно рабочие условия первой зоны реакции гидрирования включают: давление 1,0-12,0 МПа, при этом парциальное давление водорода составляет 40-70% от общего давления; волюмометрическую объемную скорость 0,1-10,0 ч⁻¹ и температуру реакции 100-350°C;

предпочтительно рабочие условия зоны разделения газа и жидкости включают:

температуру сырья 150-300°C, более предпочтительно 220-280°C;

предпочтительно вторая зона реакции гидрирования заполнена катализатором гидрирования дизельного топлива, предпочтительно катализатором гидрирования дизельного топлива типа Mo-Ni и/или Mo-Co;

предпочтительно рабочие условия второй зоны реакции гидрирования включают: давление 1,0-12,0 МПа, при этом парциальное давление водорода составляет 50-90% от общего давления; волюмометрическую объемную скорость 0,1-10,0 ч⁻¹ и температуру реакции 200-400°C;

предпочтительно третья зона реакции гидрирования заполнена катализатором гидрирования-облагораживания дизельного топлива;

предпочтительно рабочие условия третьей зоны реакции гидрирования включают: давление 1,0-12,0 МПа, третья зона реакции гидрирования представляет собой чисто жидкофазную зону реакции, количество растворенного газообразного водорода составляет 0,05-2,0 масс. %; объемная скорость составляет 0,1-8,0 ч⁻¹; температура реакции составляет 200-400°C.

9. Способ осуществления реакции по п.6, в котором неочищенная нефть представляет собой смешанное сырье из низкокачественного бензина и дизельного топлива;

при этом газообразный водород и жидкую фазу А на стадии (2) подвергают реакции гидрирования во второй зоне реакции гидрирования с получением материала В; непрореагировавший газообразный водород и газовую фазу А подвергают реакциям гидродесульфурации, гидродеазотирования и насыщения олефинов в первой зоне реакции гидрирования с получением материала С; предпочтительно способ дополнительно включает отпарку паром или фракционирование материала С для получения низкосернистого лигроина;

материал В с растворенным водородом на стадии (3) поступает вниз в третью зону реакции гидрирования для проведения реакций глубокой гидродесульфурации и деароматизации с получением материала D; предпочтительно способ дополнительно включает отпарку паром или фракционирование материала D для получения низкосернистого дизельного топлива;

предпочтительно, среди смешанного низкокачественного сырья из низкокачественного бензина и дизельного топлива бензиновая фракция представляет собой одну или более прямых фракций или бензин вторичной переработки; диапазон температур перегонки бензиновой фракции составляет 30-200°C; дизельная

фракция представляет собой одно или более прямогонное дизельное топливо или дизельное топливо вторичной переработки, диапазон температур перегонки дизельной фракции составляет 160-380°C;

предпочтительно в смешанном сырье из низкокачественного бензина и дизельного топлива содержание серы не превышает 20000 мкг/г, содержание азота не превышает 3000 мкг/г, а содержание полициклических ароматических углеводородов не превышает 30 масс.%. .

10. Способ осуществления реакции по п.9, в котором

объемное отношение общего количества водорода к нефти в реакторе гидрирования с неподвижным слоем составляет 10:1-800:1, предпочтительно 100:1-600:1;

предпочтительно первая зона реакции гидрирования заполнена катализатором гидрирования легкого дистиллятного масла, более предпочтительно катализатором гидрирования легкого дистиллятного масла типа Mo-Ni или Mo-Co;

предпочтительно рабочие условия первой зоны реакции гидрирования включают: давление 1,0-80 МПа, более предпочтительно 2,0-4,0 МПа; при этом парциальное давление водорода составляет 30-80% от общего давления; волюмометрическую объемную скорость 0,1-10,0 ч⁻¹, более предпочтительно 2,0-6,0 ч⁻¹, и температуру реакции 200-380°C, более предпочтительно 260-360°C;

предпочтительно вторая зона реакции гидрирования заполнена катализатором гидрирования легкого дистиллятного масла, загруженным в первую зону реакции гидрирования, и/или катализатором гидродесульфурации дизельной фракции;

предпочтительно рабочие условия второй зоны реакции гидрирования включают: давление 2,0-10,0 МПа, более предпочтительно 6,0-9,0 МПа, при этом парциальное давление водорода составляет 50-90% от общего давления; волюмометрическую объемную скорость 0,1-5,0 ч⁻¹, более предпочтительно 1-3,0 ч⁻¹, и температуру реакции 220-420°C, более предпочтительно 300-380°C;

предпочтительно третья зона реакции гидрирования заполнена катализатором гидрирования легкого дистиллята, загруженным в первую зону реакции гидрирования, и/или катализатором, загруженным во вторую зону реакции гидрирования;

предпочтительно рабочие условия третьей зоны реакции гидрирования включают: давление 2,0-10,0 МПа, более предпочтительно 6,0-9,0 МПа; третья реакционная зона гидрирования представляет собой чисто жидкофазную реакционную зону, количество растворенного газообразного водорода составляет 0,1-3,0 масс.%, более предпочтительно 0,5-1,5 масс.%; волюмометрическая объемная скорость составляет 0,1-8,0 ч⁻¹, более

предпочтительно 0,5-6,0 ч⁻¹; температура реакции составляет 220-420°C, более предпочтительно 280-360°C;

предпочтительно рабочие условия зоны разделения газа и жидкости включают: температуру сырья 150-380°C, более предпочтительно 260-310°C;

предпочтительно рабочая температура второй зоны реакции гидрирования на 5-30°C выше, чем рабочая температура зоны разделения газа и жидкости.

11. Способ осуществления реакции по п.6, в котором неочищенная нефть представляет собой сырье из авиационного керосина с уменьшенной массовой долей;

при этом газообразный водород и жидкую фазу А на стадии (2) подвергают реакциям глубокого гидродеазотирования и насыщения ароматических углеводородов во второй зоне реакции гидрирования с получением материала В;

материал В ниже поступает в третью зону реакции гидрирования для проведения реакций изомеризации и доочистки с получением материала D;

непрореагировавший газообразный водород и газовую фазу А подвергают реакции удаления тиольных соединений гидрированием в первой зоне реакции гидрирования с получением материала С;

при этом материал С и материал D смешивают с получением продуктов для авиационного керосина высокого качества с низкой температурой замерзания и высокой максимальной высотой некопящего пламени;

предпочтительно фракция авиационного керосина с уменьшенной массовой долей имеет диапазон температур перегонки 120-320°C, температуру замерзания не более -10°C и максимальную высоту некопящего пламени не ниже 10 мм.

12. Способ осуществления реакции по п.11, в котором

зону разделения газа и жидкости используют для отделения легкой фракции авиационного керосина с температурой ниже 260°C от сырья, легкая фракция авиационного керосина поступает в первую зону реакции гидрирования в качестве газовой фазы А, а тяжелая фракция авиационного керосина с температурой выше 260°C поступает во вторую зону реакции гидрирования в виде жидкой фазы А;

предпочтительно объемное отношение общего количества водорода к нефти в реакторе гидрирования с неподвижным слоем составляет 10:1-800:1, предпочтительно 100:1-600:1;

предпочтительно рабочие условия зоны разделения газа и жидкости включают: температуру сырья 200-300°C, предпочтительно 240-280°C;

предпочтительно первая зона реакции гидрирования заполнена катализатором удаления тиольных соединений гидрированием, и более предпочтительно первая зона реакции гидрирования заполнена катализатором гидрирования легкого дистиллятного масла типа Mo-Ni или Mo-Co;

предпочтительно рабочие условия первой реакционной зоны гидрирования включают: давление 1,0-8,0 МПа, более предпочтительно 2,0-6,0 МПа, при этом парциальное давление водорода составляет 40-80% от общего давления; волюмометрическую объемную скорость 0,1-10,0 ч⁻¹, более предпочтительно 0,5-6,0 ч⁻¹, и температуру реакции 150-280°C, более предпочтительно 200-260°C;

предпочтительно вторая зона реакции гидрирования заполнена катализатором гидрирования дизельного топлива, более предпочтительно катализатором гидрирования дизельного топлива типа Mo-Ni и/или Mo-Co;

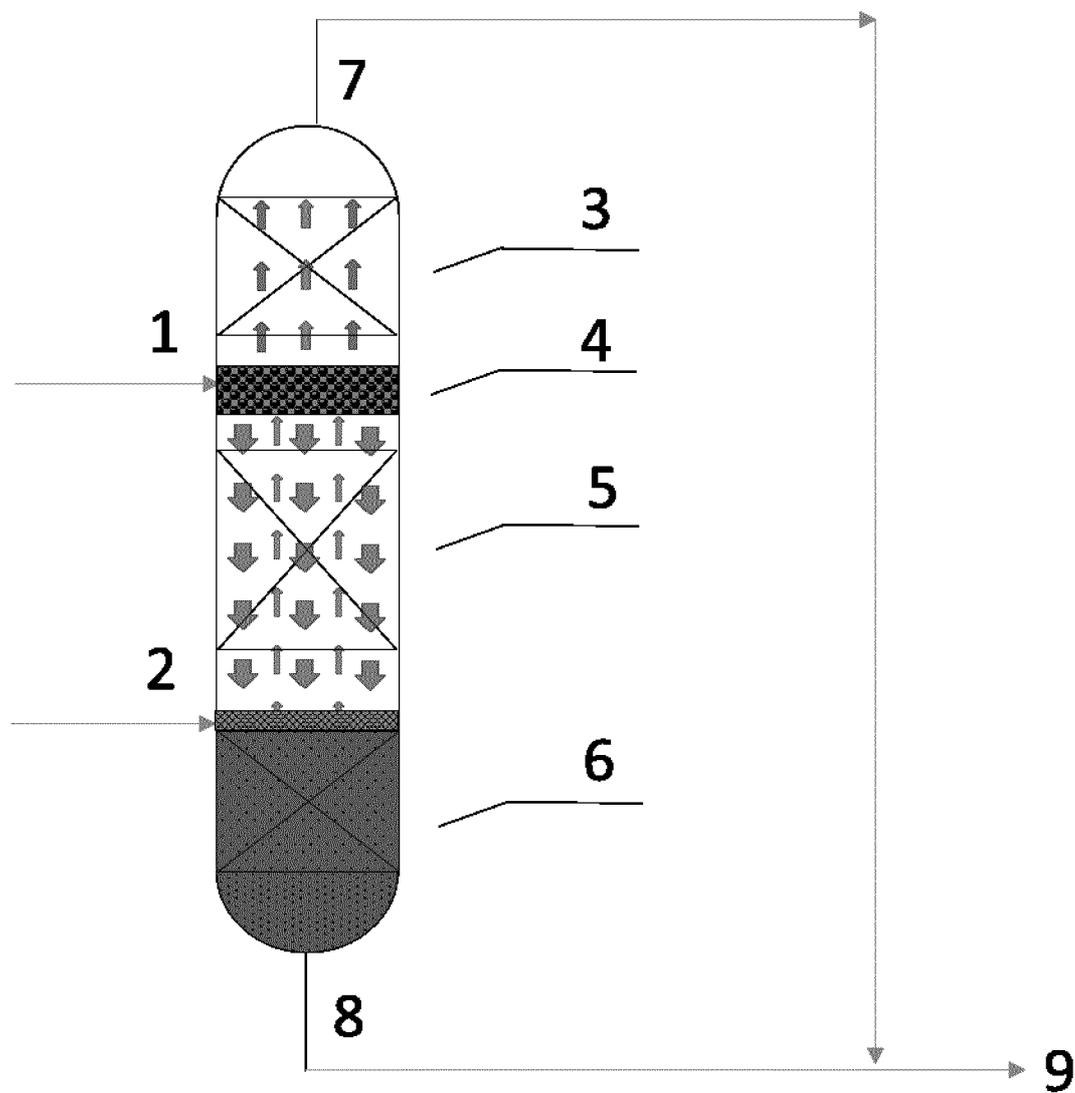
предпочтительно рабочие условия второй зоны реакции гидрирования включают: давление 1,0-8,0 МПа, более предпочтительно 2,0-6,0 МПа, при этом парциальное давление водорода составляет 50-90% от общего давления; волюмометрическую объемную скорость 0,1-10,0 ч⁻¹, более предпочтительно 1,0-5,0 ч⁻¹, и температуру реакции 200-380°C, более предпочтительно 220-320°C;

предпочтительно третья зона реакции гидрирования заполнена катализатором изомеризации и катализатором очистки, и еще более предпочтительно объемное соотношение катализатора изомеризации и катализатора очистки составляет 1:1-5:1;

предпочтительно рабочие условия третьей зоны реакции гидрирования включают: давление 1,0-8,0 МПа, предпочтительно 2,0-6,0 МПа; третья реакционная зона гидрирования представляет собой чисто жидкофазную реакционную зону, и количество растворенного газообразного водорода составляет 0,1-3,0 масс.%, более предпочтительно 0,5-1,0 масс.%; объемная скорость составляет 0,1-8,0 ч⁻¹, предпочтительно 0,5-6,0 ч⁻¹; температура реакции составляет 200-400°C, более предпочтительно 220-360°C.

Многофазная комбинированная реакционная система и способ осуществления реакции

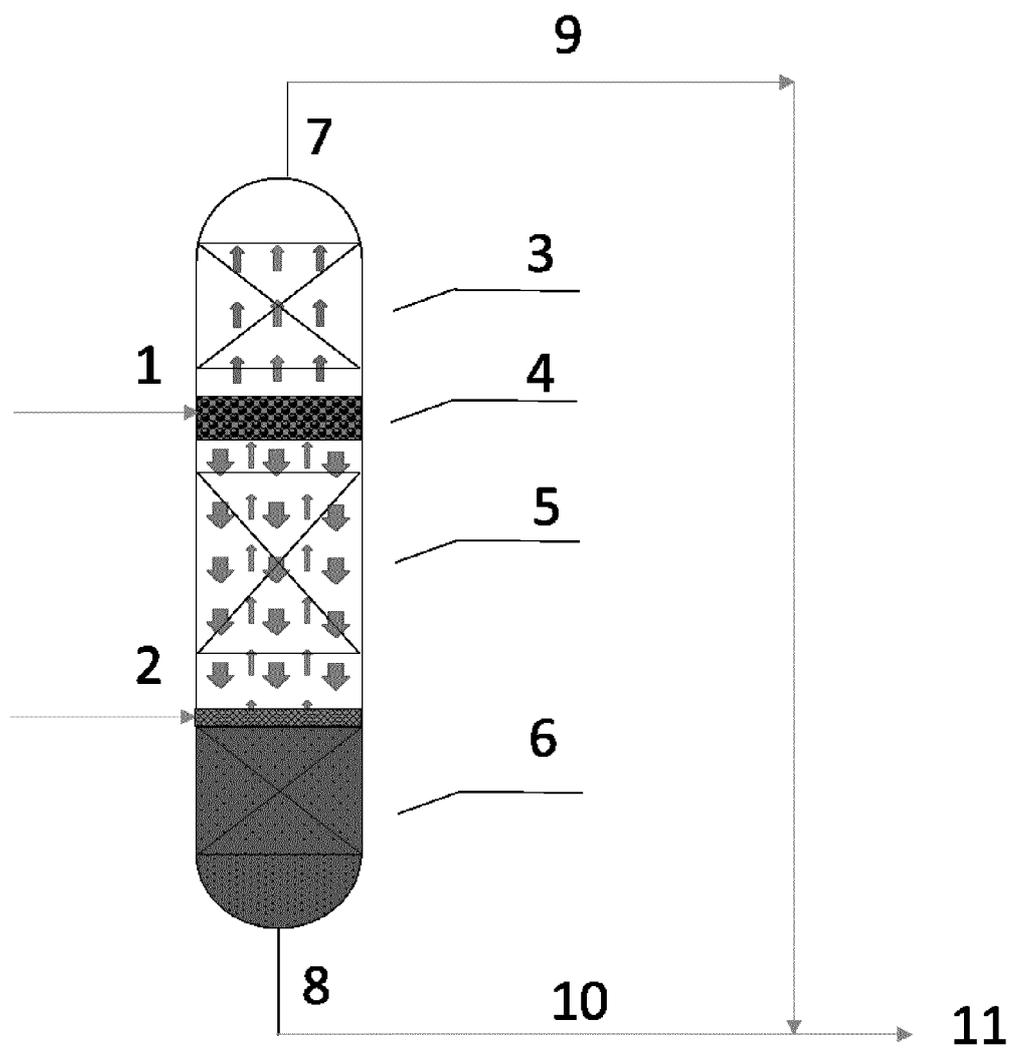
1/2



Фиг. 1

Многофазная комбинированная реакционная система и способ осуществления реакции

2/2



Фиг. 2