



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109679690 A

(43)申请公布日 2019.04.26

(21)申请号 201810570366.0

(22)申请日 2018.06.05

(66)本国优先权数据

201710974170.3 2017.10.19 CN

(71)申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

申请人 中国石油化工股份有限公司大连石
油化工研究院

(72)发明人 李明林 杨秀娜 金平 王昊辰
齐慧敏

(51)Int.Cl.

C10G 65/02(2006.01)

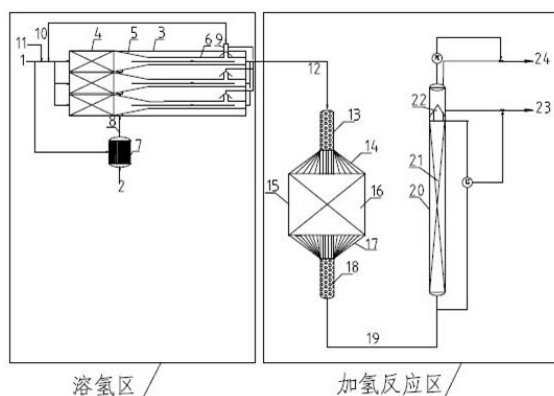
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54)发明名称

一种液相加氢系统及液相加氢方法

(57)摘要

本发明公开了一种液相加氢系统及液相加氢方法,该系统包括溶氢区和加氢反应区,所述的溶氢区内设置若干溶氢设备,溶氢设备包括溶氢设备壳体,溶氢设备壳体内部包含若干并联溶氢组件;所述的加氢反应区包括串联一个固定床反应器和至少一个上流式管式反应器。新鲜原料油与氢气首先在在溶氢区形成状态稳定的“油包气”型气液混合流体,然后进入加氢反应区发生液相加氢反应。本发明方法以溶氢区形成的“油包气”型气液混合流体作为液相加氢反应的进料,可大幅度降低加氢反应过程的补充氢油比,提高加氢反应速率和反应效率,提高氢气利用率,降低氢耗及能耗,实现深度加氢。



1. 一种液相加氢系统,其特征在于:包括溶氢区和加氢反应区,所述的溶氢区内设置若干溶氢设备,溶氢设备包括溶氢设备壳体,溶氢设备壳体内部包含若干并联溶氢组件;所述的溶氢组件为腔体结构,沿物料流动方向依次为初步溶氢段、加速溶氢段和氢气释放段,各段之间相互贯通;其中加速溶氢段为锥形收缩结构,加速溶氢段的起始端连接高压氢分散设备,氢气释放段的中后部设置用于释放逸出气的气相出口,氢气释放段末端设置液相出口;所述的加氢反应区内设置若干组加氢反应器,每组加氢反应器包括一个固定床反应器和至少一个上流式管式反应器;所述的固定床反应器,沿物流方向依次为进料段、进料导流均布段、加氢反应段、出料导流均布段和出料段,各段之间相互贯通;进料段为管式结构,进料段入口与反应进料连接,进料段出口与进料导流均布段连接,进料导流均布段为锥形结构,连接进料段和加氢反应段出料导流均布段为倒锥形结构,连接加氢反应段和出料段,出料段为管式结构,出料段出口与管式反应器底部的物料进口连接;所述的加氢反应段高径比为1:20~1:1;所述的管式反应器,由下至上依次为反应汽提段和气液分离段,管式反应器顶部设置气相出口和液相出口,所述的液相出口位置与固定床反应器的进料段入口位置在同一水平线上,管式反应器的高径比为5:1~50:1;固定床反应器的加氢反应段与管式反应器的直径比为1:1~40:1。

2. 根据权利要求1所述的液相加氢系统,其特征在于:所述溶氢组件中的初级溶氢段内部装有强化流体扰动组件;初级溶氢段起始端连接原料油进料管线和氢气进料管线。

3. 根据权利要求1所述的液相加氢系统,其特征在于:所述溶氢组件中的加速溶氢段的收缩角为 10° ~ 30° 。

4. 根据权利要求1所述的液相加氢系统,其特征在于:所述的高压氢分散设备用于将氢气通过含有纳/微米孔道的分散介质分散到油相中,形成富氢气液混合物料;高压氢分散设备包含将高压氢气引入的高压氢进料管线、将油相引入的油相引入管线和将富氢气液混合物料引出至加速溶氢段起始端的引出管线。

5. 根据权利要求1所述的液相加氢系统,其特征在于:在加速溶氢段,来自初步溶氢段的溶解氢物流与切向引入的富氢气液混合物沿腔体呈螺旋式前进运动,液相沿加速溶氢段的管壁运动,气相在加速溶氢段的横截面中心运动,形成一种携带了大量氢气的“油包气”型流体。

6. 根据权利要求1所述的液相加氢系统,其特征在于:所述溶氢组件中的加速溶氢段中锥形收缩结构的长度与氢气释放段的长度比为1:1~1:20。

7. 根据权利要求1所述的液相加氢系统,其特征在于:氢气释放段的气相出口与氢气微分散设备连接,氢气微分散设备经管线再与初级溶氢段相连接。

8. 根据权利要求1所述的液相加氢系统,其特征在于:所述的固定床反应器中,进料段高径比为5:1~20:1;进料段内部填装保护剂和/或惰性瓷球,进料段与加氢反应段的直径比为1:5~1:50。

9. 根据权利要求1所述的液相加氢系统,其特征在于:所述的固定床反应器中,出料段高径比为5:1~20:1;出料段内部填装保护剂和/或惰性瓷球,出料段与加氢反应段的直径比为1:5~1:50。

10. 根据权利要求1所述的液相加氢系统,其特征在于:所述的管式反应器设置多个时,各管式反应器之间并联连接。

11. 根据权利要求1所述的液相加氢系统,其特征在于:所述的管式反应器中,加氢反应气提段内部填装加氢催化剂和/或保护剂。

12. 根据权利要求1所述的液相加氢系统,其特征在于:所述的管式反应器中,顶部的液相出口位置连接液相出口管线,液相出口管线上设置液位控制阀,顶部的气体出口位置连接气相出口管线,气相出口管线上设置压力排放阀,液位控制阀通过控制管式反应器的液位使固定床反应器内部为全液相状态。

13. 一种液相加氢方法,其特征在于包括如下内容:新鲜原料油与氢气进入溶氢区的溶氢设备中,进行如下反应过程:a、首先原料油与氢气在初级溶氢段进行混合溶解,得到溶解氢物流;b、(a)得到的溶解氢物流引入加速溶氢段,与自加速溶氢段切向引入的富氢气液混合物混合,溶解氢物流沿加速溶氢段管壁裹挟着富氢气液混合物呈螺旋式前进运动,形成一种“油包气”型流体;c、(b)得到的“油包气”型流体流经氢气释放段,将“油包气”流体中的逃逸氢气释放、排出,得到含有大量氢气的稳定“油包气”型流体;“油包气”型流体进入加氢反应区内的固定床反应器,依次流经进料段、进料导流均布段,然后与加氢反应段的加氢催化剂接触反应,反应流出物经出料导流均布段、出料段,然后由管式反应器底部进入,与加氢反应汽提段的加氢催化剂进行深度加氢反应,同时进行 H_2S 和 NH_3 的汽提,反应产物进入气液分离段进行气液分离,气相由管式反应器顶部排出,液相产品由液相出口排出。

14. 根据权利要求13所述的方法,其特征在于:对氢气进行预分散后再进入初级溶氢段与原料油混合溶解,预分散的氢气的气泡尺寸为 $100\sim 1000nm$ 。

15. 根据权利要求13所述的方法,其特征在于:步骤(a)所述的氢油质量比为 $0.001\%\sim 0.5\%$;氢油混合溶解条件为:常温 $\sim 360^\circ C$, $0.1\sim 4.0MPaG$,停留时间为 $0.5\sim 30$ 分钟。

16. 根据权利要求13所述的方法,其特征在于:富氢气液混合物中纳/微米级氢气气泡尺寸为 $0.5\sim 500nm$;富氢气液混合物引入位置的操作条件为: $20\sim 360^\circ C$, $4.0\sim 20.0MPaG$,富氢气液混合物料中气液的体积比为 $10:1\sim 1500:1$ 。

17. 根据权利要求13所述的方法,其特征在于:溶解氢物流在加速溶氢段的停留时间为 $0.5\sim 15$ 分钟。

18. 根据权利要求13所述的方法,其特征在于:氢气释放段的停留时间与加速溶氢段的停留时间比为 $30:1\sim 1:1$ 。

19. 根据权利要求13所述的方法,其特征在于:逃逸氢气为总氢气量的 $0.5\%\sim 5\%$ 。

20. 根据权利要求13所述的方法,其特征在于:原料油为馏程在 $130\sim 550^\circ C$ 范围内任意馏分的烃类原料。

21. 根据权利要求13所述的方法,其特征在于:所述的液相加氢反应工艺条件:固定床反应器为:反应温度 $150\sim 450^\circ C$,反应压力 $1\sim 18MPaG$,液时体积空速为 $0.5\sim 15h^{-1}$;管式反应器为:反应温度 $150\sim 450^\circ C$,反应压力 $1\sim 18MPaG$,液时体积空速为 $10\sim 300h^{-1}$ 。

一种液相加氢系统及液相加氢方法

技术领域

[0001] 本发明属于石油化工领域,具体为一种液相加氢系统及液相加氢方法。

背景技术

[0002] 液相加氢技术是一种新型加氢技术,与常规的滴流床气\液\固三相加氢过程相比,具有工艺流程简单、节省投资、降低生产成本、反应效率高等优点。常规滴流床加氢反应过程中主要是以氢气进行传质,即氢气是从气相扩散并溶解到油中的速度是整个加氢反应的速率控制步骤。而液相加氢工艺则消除了氢气扩散传质的影响,使加氢反应在动力学控制区进行,即氢气溶解于原料油中来满足加氢反应所需氢气,在反应器中为纯液相反应,可消除氢气从气相到液相的传质影响,通过液体循环来溶解反应所需的氢气量,满足加氢反应的需要。在液相加氢技术中,不需设置氢气循环系统,改为增加液相循环油系统和溶氢系统,保证反应过程为氢气始终与油为单一相。

[0003] 现有液相加氢系统中,氢油混合一般采用氢油静态混合器或改进型静态混合器结构,存在馏份油对氢气的溶解能力差、溶解量小、氢气容易逸出、分散不均匀等诸多问题,一方面造成氢气的利用率低、因此为了保证反应转化率,需要维持一定的补充氢油比。如航煤液相加氢的补充氢油比一般为7~12Nm³/t原料。柴油液相加氢除了补充氢油比更大,还需要1.5~2倍的循环物料,利用反应流出物作为循环物料返回至反应器入口来增加反应过程加入的氢气溶解量,这样就使得反应器体积较大、工艺流程更加复杂、装置投资成本高。同时,由于在反应过程中氢气在油品中的存在状态不稳定、容易逸出,在反应器顶部存在气相空间,氢气在反应器顶部累积至一定压力后排出,这种方式造成了大量氢气资源的浪费,同时在该气相空间为氢气与油气的混合气,在反应器顶部管线、阀门等出现泄漏时存在一定的安全风险。因此,氢油混合设备及混合方法迫切的需要升级和进步,来提高氢气的利用率,改善加氢反应速率和反应效率,简化工艺流程,降低物耗和能耗,提高装置安全性。

[0004] 液相加氢系统中的液相加氢反应器一般为常规的液相加氢反应器,反应器高径比的选择上无严格要求,主要从流体分配、制造成本、运输等因素上考虑,反应器直径和高度不可过大或过小,其选择范围较宽;而对于液相加氢反应器来讲,除了沿用滴流床加氢反应器高径比选择之外,其管式液相加氢反应器的高径比则远远超出该范围,因此液相加氢反应器高径比可以根据工艺要求选择适宜的高径比。在现有技术中高径比的液相加氢反应器来说,一般2.5~12,此反应器若采用常规气液混合器与常规液相加氢反应器发生加氢反应时存在以下问题:(1)氢气在原料油中溶解分散后的状态不稳定,在加氢反应过程中由于反应器高径比大,气液运动路径长,氢气容易向上扩散而逸出至反应器顶部,一方面降低了加氢反应效率,达不到理想的加氢效果,另一方面浪费了大量的氢气;(2)加氢反应过程中,不断生成副产物H₂S和NH₃等物质,这些物质将抑制加氢反应的进行,尤其是抑制深度加氢脱硫或脱氮反应,而常规液相加氢反应器的物料是由上而下的下流式操作,因此H₂S和NH₃等物质是向上扩散的,不能及时移走,因而对于实现深度加氢具有不利影响。

[0005] CN200810141293.X提出了一种液相加氢方法,取消了循环氢和循环氢压缩机,将

氢气在溶剂或稀释剂存在下与新鲜反应进料和部分循环油混合形成混合物流,混合物流在分离罐中将气体分离后,液相进入反应器发生加氢反应,反应流出物一部分作为循环油,另一部分进入后续分馏系统。该方法由于化学耗氢大于溶解氢,因此为了使反应器进料的油中溶解较多的氢气,设置了循环油和稀释剂,以达到反应过程所需的反应氢,使装置能耗大幅度增加,反应器体积也增加很多,同时还涉及后续过程稀释剂的脱除问题。

[0006] CN201644076U提出了一种液相加氢反应器,反应器包括反应器筒体和催化剂床层,反应器出口和反应器入口,特征在于:催化剂床层之间设置混合器,混合器油进料和氢气入口,混合器还设置有溶氢混合物出口和气体出口,混合器溶氢混合物出口浸在下一催化剂床层液体中,该混合物可有效的增加气液接触面积,使氢气溶解在混合油中,从而提高加氢效率。该加氢反应器是通过在床层间设置氢油混合器增加气液接触面积,目的是提高加氢效率,但是由于加氢反应过程中氢气在油中的分散状态不稳定,氢气容易向上扩散而逸出,也降低了氢气的利用率,另外设备较为复杂,与提高的加氢效率相比不是一种较为经济的方法。

[0007] CN103965959A提出了一种多级溶氢的液相加氢反应方法,是将循环液体物料与原料油混合,进入加热炉加热;氢气分为n路进入加热炉加热;一路氢气和液相物料在混合器中混合,进行第一级溶氢,其余(n-1)路氢气通过反应器床层的入口进入器内氢油混合构件与上一床层反应后的混合物进行混合,进行第二级溶氢,汽提出反应副产物 H_2S 和 NH_3 等物质,在反应器顶部设置反应压力控制系统,在每段反应器设置排气系统;反应产物进入汽提塔,汽提塔内设置氢油混合器,汽提出副产物 H_2S 和 NH_3 等物质,增加溶氢能力,汽提塔出来的油品一部分进入产品罐,一部分再循环。该发明方法的目的是在加氢反应的同时将 H_2S 和 NH_3 等物质排出反应系统,使固相催化剂接触的为液相反应物,提高反应效率。该方法中,一方面反应系统、循环系统及加热炉系统的组合使用使反应过程十分复杂,成本高且不易操作;另一方面引入了大量的循环物料,增大了反应器总体积;此外,多次溶氢的方法仍然存在氢气向上扩散的问题,使氢气扩散至反应器顶部,而降低氢气利用率。

发明内容

[0008] 针对现有技术的不足,本发明提供一种液相加氢系统及液相加氢方法。该系统通过在溶氢区设置特殊的溶氢设备以及在加氢反应区设置串联的固定床反应器和管式反应器,大幅度降低加氢反应过程的补充氢油比,提高加氢反应速率和反应效率,提高氢气利用率,降低氢耗及能耗,减小反应器总体积 $\geq 30\%$,实现深度加氢。

[0009] 本发明的液相加氢系统包括溶氢区和加氢反应区,所述的溶氢区内设置若干溶氢设备,溶氢设备包括溶氢设备壳体,溶氢设备壳体内部包含若干并联溶氢组件;所述的溶氢组件为腔体结构,沿物料流动方向依次为初步溶氢段、加速溶氢段和氢气释放段,各段之间相互贯通;其中加速溶氢段为锥形收缩结构,加速溶氢段的起始端连接高压氢分散设备,氢气释放段的中后部设置用于释放逸出气的气相出口,氢气释放段末端设置液相出口;所述的加氢反应区内设置若干组加氢反应器,所述的加氢反应器包括一个固定床反应器和至少一个上流式管式反应器;所述的固定床反应器,沿物流方向依次为进料段、进料导流均布段、加氢反应段、出料导流均布段和出料段,各段之间相互贯通;进料段为管式结构,进料段入口与反应进料连接,进料段出口与进料导流均布段连接,进料导流均布段为锥形结构,连

接进料段和加氢反应段出料导流均布段为倒锥形结构,连接加氢反应段和出料段,出料段为管式结构,出料段出口与管式反应器底部的物料进口连接;所述的加氢反应段高径比为1:20~1:1,优选1:5~1:10;所述的管式反应器,由下至上依次为反应汽提段和气液分离段,管式反应器顶部设置气相出口和液相出口,所述的液相出口位置与固定床反应器的进料段入口位置在同一水平线上,管式反应器的高径比为5:1~50:1,优选20:1~30:1。固定床反应器的加氢反应段与管式反应器的直径比为1:1~40:1,优选2:1~10:1。

[0010] 本发明的液相加氢系统中,所述溶氢组件中的初级溶氢段可以为多种形状的腔体结构,如圆筒形、圆锥形、方形等,优选为圆筒形;初级溶氢段内部装有强化流体扰动组件,一般为SWN型、SMX型、SMK型、SML型、SMH型、螺旋板片、波纹板片、旋转叶片、平叶片、弯曲叶片或多孔板片等组件等中的任意一种或几种;初级溶氢段起始端连接原料油进料管线和氢气进料管线,引入的氢气和原料油经初级溶氢段内部装有强化流体扰动组件混合为溶解氢物流。

[0011] 所述溶氢组件中的加速溶氢段的收缩角为 10° ~ 30° ,优选为 15° ~ 25° ;所述的高压氢分散设备用于将氢气通过含有纳/微米孔道的分散介质分散到油相中,形成富氢气液混合物料。所述的含有纳/微米孔道的分散介质可以为膜管微分散器、微孔板或微孔材料等,例如采用膜管微分散器时,高压氢分散设备为含有陶瓷膜管束的管壳式结构,管壳内可以包含一根或多根膜管,其中管内通入氢气,在压差推动下通过管壁上的纳/微米孔道进行渗透扩散形成纳/微米气泡进入分散器壳体,壳体内同时引入油相,将纳/微米气泡分散在液体中形成富氢气液混合物料,分散器壳体作为储存富氢气液混合物料的场所。高压氢分散设备包含将高压氢气引入的高压氢进料管线、将油相引入的油相引入管线和将富氢气液混合物料引出至加速溶氢段起始端的引出管线。在加速溶氢段,来自初步溶氢段的溶解氢物流与切向引入的富氢气液混合物沿腔体呈螺旋式前进运动,由于溶解氢物流的离心力远大于富氢气液混合物,从而沿加速溶氢段的管壁运动,富氢气液混合物则在加速溶氢段的横截面中心运动,从而形成一种携带了大量氢气的“油包气”型流体;

所述溶氢组件中的氢气释放段为一定长度的管状结构,管状结构的截面形状可以为方形、圆形、多边形或椭圆形中,优选为圆形,管状结构可以为直管和/或弯管,优选为直管,所述的弯管可以为S形、U形、螺旋形等中一种或几种;长度的设置一般根据体系氢油比和物料所需停留时间进行设置。

[0012] 所述溶氢组件中的加速溶氢段中锥形收缩结构的长度与氢气释放段的长度比为1:1~1:20,优选为1:5~1:15;其中所述的加速溶氢段的长度是指锥形收缩结构的中心轴长度,所述氢气释放段的长度一般指物料在氢气释放段实际流过直管或弯管的距离。

[0013] 来自加速溶氢段的“油包气”型流体沿氢气释放段流动时,其中少量逃逸氢经氢气释放段的气相出口排出,可循环使用,“油包气”型流体通过液相出口引出,作为加氢反应器进料。氢气释放段的气相出口优选与氢气微分散设备连接,氢气微分散设备经管线再与初级溶氢段相连接。

[0014] 所述的溶氢区溶氢设备形成的“油包气”型流体是指为了说明所述的气液混合流体的一种物理状态,其中油相为溶解了氢气的原料油,气相为纳/微米级的氢气气泡。

[0015] 本发明的液相加氢系统中,所述的固定床反应器中,进料段高径比为5:1~20:1,优选10:1~15:1。进料段内部填装保护剂和/或惰性瓷球,并进行物料的均布导流,进料段

与加氢反应段的直径比为1:5~1:50。

[0016] 所述的固定床反应器中,进料导流均布段内部设置有若干组等距分布的导流均布板,导流均布板为百叶窗式,百叶窗表面可适当开孔。

[0017] 所述的固定床反应器中,加氢反应段填装有加氢催化剂,如加氢精制和/或加氢裂化功能的催化剂。加氢催化剂可以根据需要使用市售产品,也可以按本领域常规知识制备。

[0018] 所述的固定床反应器中,出料导流均布段内部设置有若干组等距分布的导流均布板,导流均布板为百叶窗式,百叶窗表面可适当开孔。

[0019] 所述的固定床反应器中,出料段高径比为5:1~20:1,优选10:1~15:1。出料段内部填装保护剂和/或惰性瓷球,并进行物料的均布导流,出料段与加氢反应段的直径比为1:5~1:50。

[0020] 所述的管式反应器的个数可以根据实际需要进行设置,当设置多个时,各管式反应器之间并联连接,一般设置2~10个。

[0021] 所述的管式反应器中,加氢反应气提段内部填装加氢催化剂和/或保护剂。

[0022] 所述的管式反应器中,上部的气液分离段设置气液分离组件,进行气液分离;气液分离组件可以为折流板结构、旋流\离心结构、填料及丝网结构等中的一种或多种。

[0023] 所述的管式反应器中,顶部的液相出口位置连接液相出口管线,液相出口管线上设置液位控制阀,顶部的气体出口位置连接气相出口管线,气相出口管线上设置压力排放阀,液位控制阀通过控制管式反应器的液位使固定床反应器内部为全液相状态。

[0024] 本发明同时提供一种液相加氢方法,包括如下内容:新鲜原料油与氢气进入溶氢区的溶氢设备中,进行如下反应过程:a、首先原料油与氢气在初级溶氢段进行混合溶解,得到溶解氢物流;b、(a)得到的溶解氢物流引入加速溶氢段,与自加速溶氢段切向引入的富氢气液混合物混合,溶解氢物流沿加速溶氢段管壁裹挟着富氢气液混合物呈螺旋式前进运动,形成一种“油包气”型流体;c、(b)得到的“油包气”型流体流经氢气释放段,将“油包气”流体中的逃逸氢气释放、排出,得到含有大量氢气的稳定“油包气”型流体;“油包气”型流体进入加氢反应区内的固定床反应器,依次流经进料段、进料导流均布段,然后与加氢反应段的加氢催化剂接触反应,反应流出物经出料导流均布段、出料段,然后由管式反应器底部进入,与加氢反应汽提段的加氢催化剂进行深度加氢反应,同时进行 H_2S 和 NH_3 的汽提,反应产物进入气液分离段进行气液分离,气相由管式反应器顶部排出,液相产品由液相出口排出。

[0025] 本发明方法中,所述的溶氢过程中,氢气可以直接通入初级溶氢段与原料油进行混合溶解,优选对氢气进行预分散后再进入初级溶氢段与原料油混合溶解,预分散的氢气的气泡尺寸为100nm~1000nm,一般可通过膜管微分散器、微孔板、微孔材料等对氢气进行分散。

[0026] 所述的氢油质量比为0.001%~0.5%;氢油混合溶解条件为:常温~360℃,0.1~4.0MPaG,停留时间为0.5~30分钟;氢油混合溶解构件可以为具有管状混合器外壳,内部装有SWN型、SMX型、SMK型、SML型、SMH型、螺旋板片、波纹板片、旋转叶片、平叶片、弯曲叶片或多孔板片等任意强化流体扰动的组件中的任意一种或几种。

[0027] 所述的富氢气液混合物中纳/微米级氢气气泡尺寸为0.5nm~500nm,一般通过高压氢分散设备得到。

[0028] 所述的富氢气液混合物引入位置的操作条件为:常温~360℃,优选240~280℃,

4.0~20.0MPaG, 优选8~16 MPaG; 高压氢的给量可以远大于加氢过程中的化学氢耗, 一般为氢油质量比为0.001%~15%, 优选0.1%~5%, 富氢气液混合物料中氢气(Nm³/h)与液体(Nm³/h)的体积比为10:1~1500:1, 优选为100:1~800:1。

[0029] 所述的物料在加速溶氢段的停留时间为0.5~15分钟, 优选1~5分钟, 过短的停留时间达不到理想的氢气携带量和溶氢能力, 过长的停留时间会由于饱和氢物流离心力的不足而失去携带氢气的能力。

[0030] 所述的氢气释放段的停留时间与加速溶氢段的停留时间比为30:1~1:1, 优选为5:1~10:1。

[0031] 所述的“油包气”型流体在前进过程中, 由于碰撞、振动等原因存在部分逃逸气体, 为了保证加氢反应在全液相条件下进行, 在进入加氢反应器前需将逃逸气体释放排出, 其中的逃逸氢气为总氢气量的0.5%~5%。逃逸氢气由气相出口排出, 循环使用, 循环回的逃逸氢气量一般情况下能够满足初步溶氢段对于氢气量的需求。

[0032] 本发明方法中, 采用的原料油可以为能够进行液相加氢的各种油品, 一般为馏程在130~550℃范围内任意馏分的烃类原料, 可以选自但不限于石脑油、重整生成油、航煤、柴油、蜡油、润滑油、常压渣油、脱沥青油、生物柴油、动物油或植物油等中的一种或多种。

[0033] 本发明方法中, 所述的液相加氢反应工艺条件一般根据原料性质、最终产品质量要求由本领域技术人员具体确定。固定床反应器的工艺条件一般为: 反应温度为150~450℃, 反应压力为1~18MPaG, 液时体积空速为0.5~15h⁻¹; 管式反应器的工艺条件一般为: 反应温度为150~450℃, 反应压力为1~18MPaG, 液时体积空速为10~300h⁻¹。

[0034] 本发明方法中, 所述的加氢催化剂可以根据反应的需要使用适宜的加氢催化剂, 实现不同的加氢目的, 如加氢精制催化剂、预加氢精制催化剂、加氢改质催化剂、选择性加氢催化剂、加氢处理催化剂、加氢裂化催化剂、补充加氢催化剂等, 各种催化剂可以选择商品催化剂, 也可以根据现有技术制备。催化反应可以脱除部分或全部烃类原料中的硫、氮、氧、砷、金属、残碳等杂质, 或饱和/部分饱和烯烃、芳烃、二烯烃, 或发生烃类分子异构化、烷基化、环化、芳构化、裂化、裂解等反应; 催化剂活性组分包括但不局限于贵金属、Co、Mo、Ni、W、Mg、Zn、稀土元素等一种或多种组合。

[0035] 本发明创造性地将溶氢过程分为三个阶段, 首先原料油溶解氢气至饱和状态形成饱和氢物流, 然后将其与高压氢气的富氢气液混合物切向引入加速溶氢部分, 基于饱和氢物流的离心力远大于富氢气液混合物, 因此二者形成一种“油包气”型流体, 在剪切力的作用下, 饱和氢物流裹挟着富氢气液混合物呈沿着腔体呈螺旋式前进运动, 从而溶解和携带了大量的氢气气泡, 该流体在剪切力作用下形成大量涡流团, 大幅度提高了氢气的均匀分散和夹带能力, 经由一定停留时间后将其引入低压氢释放部分, 将“油包气”流体中由于碰撞等原因而出现的逃逸气体沿气体扩散方向释放, 释放出的氢气返回至油气预混合部分, 得到了稳定的含有大量氢气的“油包气”型, 将该流体作为加氢反应进料, 进入固定床加氢反应器中, 发生液相加氢反应。“油包气型”气液混合流体中, 氢气的溶解分散状态稳定, 不易发生分离和逸出, 不会发生反应器顶部超压的问题, 反应器顶部无需设置排气口, 反应器内无气相空间, 因此可以取消液位控制。“油包气型”气液混合流体中氢气量较多, 能够为化学耗氢量较大的场合提供足够的氢源, 因此可以取消循环油系统, 简化工艺流程、减小反应器体积、降低能耗、提高安全性。

[0036] 液相加氢反应区内,设置了固定床反应器与管式反应器串联组合的方式,其中固定床反应器较小的高径比可以减少物料在反应器内的流动路径,减少反应气体扩散逸出,降低反应物料在催化剂床层的流速,使反应物料在催化剂床层截面上充分接触,可以提高催化剂利用率和反应效率;管式反应器较大的高径比,使反应物料在反应器轴向的运动距离延长,物料的运动方向与气体扩散方向一致,提高了物料中副产物 H_2S 和 NH_3 等的汽提扩散效果,促进了加氢反应深度转化。

[0037] 现有技术的液相加氢反应在移走反应热方面,一般是采用大量循环油稀释原料以及床层间注入冷油等方式进行,目的是防止催化剂床层发生飞温,但是由于氢气在油中的分散程度不均匀,存在氢气不足的“点”,即缺氢区,使催化剂床层局部存在局部热点而发生结焦,结焦后生成的焦炭会沉积在催化剂表面,影响其反应活性,从而降低催化剂使用寿命;本发明的加氢反应器内的催化剂表面均匀覆盖了包裹了大量微气泡的油相,反应均匀,不存在氢气不足的“点”,反应热被液相及时带走,催化剂积炭和床层局部热点的问题得到很好改善,提高催化剂的使用寿命,不需要注入冷油或循环油降温过程,降低了能耗和反应器体积。

附图说明

[0038] 图1是本发明的液相加氢系统及加氢方法的示意图;图2是本发明的上流式液相加氢系统及加氢方法的示意图。

[0039] 其中1为原料油,2为高压氢气,3为溶氢设备,4为初级溶氢段,5为加速溶氢段,6为氢气释放段,7为高压氢气分散设备,8为富氢气液混合物,9为逸出氢气出口,10为循环氢气,11为为原料氢气,12为稳定“油包气”型流体,13为进料段,14为进料导流均布段,15为固定床加氢反应器,16为加氢反应段,17为出料导流均布段,18为出料段,19为固定床反应器的出料,20为管式反应器,21为加氢反应汽提段,22为气液分离段,23为液相出口,24为气相出口。

具体实施方式

[0040] 下面结合附图说明和实施例对本发明进行详细说明,但不因此限制本发明。

[0041] 以附图说明本发明的液相加氢方法:

在溶氢区内,原料油1与氢气(包括循环氢气11和/或原料氢气10)经由溶氢设备3中的初级溶氢段进行溶解混合,形成一种溶解氢物流;高压氢气2引入高压氢气微分散设备7的管内,氢气在压差推动下经由管壁上的微孔渗透至管外的壳体,在此过程中被分散为纳/微米级气泡,同时向微分散设备7的壳体内引入液相,将纳/微米气泡分散在液体中形成富氢气液混合物料8,分散器壳体作为储存富氢气液混合物料;将溶解氢物料和富氢气液混合物8切向引入加速溶氢段5中,在切向力作用下溶解氢物流裹挟着富氢气液混合物成螺旋前进运动,逐渐形成“油包气”型流体,经过一定的停留时间后,逃逸气体经由氢气释放段6中的逸出氢气出口9释放出来,作为循环氢气10返回至初级溶氢段,与原料油入口,循环使用,逸出氢气后的物流为稳定“油包气”型流体12自氢气释放段末端引出进入加氢反应区,在加氢反应区内的液相加氢反应器15内依次物料依次经过进料段13、进料导流均布段14、加氢反应段16、出料导流均布段17、出料段18而流出,完成全液相加氢反应,反应流出物19进入管

式反应器20,经过加氢反应汽提段21时发生H₂S和NH₃的汽提的同时发生深度加氢反应,反应产物进入气液分离段22进行气液分离,分离出的气相在压力控制阀的控制下经由气相出料口24而离开,分离出的液相产物在液位控制阀的控制下经由液相反应产物出料口23而离开,其中液相反应产物出料口23与进料段13的顶部在同一高度。

[0042] 本发明实施例及对比例中采用的原料油1为来自某厂常减压装置的常一线,原料油2为某厂为催化柴油,具体性质见表1。实施例及对比例采用FBN-03B01/FH-40A的保护剂/催化剂、FDS-4A加氢精制催化剂均为抚顺石油化工研究院生产。

[0043] 表1 原料性质

项目	原料油 1	原料油 2
密度, g/cm ³	0.807	0.872
馏程 (ASTM D86), °C		
IBP/10%	151/173	208/223
20%/50%	181/201	247/292
90%/FBP	238/266	360/375
硫, μg/g	565	13426
氮含量, μg/g	68	483

对比例1

采用常规的静态混合器结构,型号为SX2.3/25-6.4-500,将氢气和原料油进行混合后得到溶氢物料,引入常规的固定床加氢反应器,采用原料油1发生液相加氢反应,其中液相加氢反应器的高径比为3.5,反应条件见表2,产品性质见表3。

[0044] 对比例2

采用常规的静态混合器结构,加氢反应器及加氢反应过程同对比例1,采用原料油2发生液相加氢反应,反应条件见表4,产品性质见表5。

[0045] 实施例1

采用本发明中的溶氢设备和常规的液相加氢反应器,首先将原料油1与氢气利用本发明中的溶氢设备形成稳定的“油包气”型混合流体,将该流体引入液相加氢反应器发生液相加氢反应。溶氢设备中的初步溶氢段采用圆筒形内部填充多孔板片扰流组件,停留时间2.0分钟,低压逸出氢循环使用,其流量为原料质量的0.015%;加速溶氢段的收缩角20°,加速溶氢段与氢气释放段的长度比为1:15;加速溶氢段的富氢气液混合物引入位置的操作条件为:温度为260°C,压力为6.5MPaG。高压氢气分散器采用无机膜管,将氢气分散为50~100nm尺寸的微气泡后渗透至管外,与壳体内通入的液体形成富氢气液混合物料,其中高压氢气给量为原料质量的0.08%,停留时间为2分钟,富氢气液混合物料中氢气(Nm³/h)与液体(Nm³/h)的体积比为177:1;氢气释放段采用U形管段形式,停留时间为15分钟。加氢反应采用原料油1,反应条件见表2,产品性质见表3。

[0046] 实施例2

采用常规的静态混合器和本发明图1中的液相加氢反应器,其中静态混合器的型号为SX2.3/25-6.4-500,液相加氢反应器含有1个固定床反应器和1个管式反应器,其中固定床反应器的进料段高径比10:1,进料段与加氢反应段的直径比为1:30,加氢反应段高径比为1:5,管式反应器的高径比为20:1。固定床反应器中加氢反应段与管式反应器的直径比为

10:1。固定床反应器的进料段和出料段均填装保护剂FBN-03B01,加氢反应段填装加氢催化剂FH-40A;管式反应器的下部和上部按照1:1高度分别填装加氢催化剂FH-40A和保护剂FBN-03B01。加氢反应采用原料油1,反应条件见表2,产品性质见表3。

[0047] 实施例3

采用本发明方法中附图1所示的溶氢和液相加氢反应器,其中的溶氢设备同实施例1,加氢反应器同实施例2。加氢反应采用原料油1,反应条件见表2,产品性质见表3。

[0048] 实施例4

采用本发明方法中附图2所示的溶氢和液相加氢反应器,其中的溶氢设备同实施例1,液相加氢反应过程采用上流式,固定床反应器和管式反应器结构同实施2。加氢反应采用原料油1,反应条件见表2,产品性质见表3。

[0049] 表2 反应条件

反应条件	对比例1	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4
反应器入口温度, °C	270~280	270~280	270~280	260~265	260~265
反应器入口压力, MPaG	4.0	4.0	4.0	3.5	3.5
液时体积空速, h ⁻¹	4.0	4.0	4.0	4.0	5.0

表3产品性质

	对比例1	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4
总硫, µg·g ⁻¹	27	15	12	5	3
氮含量, µg·g ⁻¹	12	5	4	2	2
反应器体积, %	100	68.7	68.7	68.7	68.7

实施例5

采用本发明中的溶氢设备和常规的液相加氢反应器。

[0050] 溶氢设备中的初步溶氢段采用圆筒形内部填装S型弯曲板片填料,停留时间12分钟,低压逸出氢循环使用,其流量为原料质量的0.40%;加速溶氢段的收缩角25°,加速溶氢段与氢气释放段的长度比为1:12;加速溶氢段的富氢气液混合物引入位置的操作条件为:温度为160°C,压力为10.0MPaG。高压氢气分散器采用无机膜管,将氢气分散为50~100nm尺寸的微气泡后渗透至管外,与壳体内通入的液体形成富氢气液混合物料,其中高压氢气给量为原料质量的0.30%,停留时间为0.8分钟,富氢气液混合物料中氢气(Nm³/h)与液体(Nm³/h)的体积比为652:1;氢气释放段采用S型弯曲管段,停留时间为1.2分钟。加氢反应采用原料油2,反应条件见表4,产品性质见表5。

[0051] 实施例6

采用常规的静态混合器和本发明图1中的液相加氢反应器,溶氢系统和加氢反应系统同实施例2。加氢反应采用原料油2,反应条件见表4,产品性质见表5。

[0052] 实施例7

采用本发明方法中附图1所示的溶氢和液相加氢反应器,其中的溶氢设备同实施例3,加氢反应器同实施例2。加氢反应采用原料油2,反应条件见表4,产品性质见表5。

[0053] 实施例8

采用本发明方法中附图2所示的溶氢和液相加氢反应器,其中的溶氢设备同实施例4,液相加氢反应过程采用上流式。加氢反应采用原料油2,反应条件见表4,产品性质见表5。

[0054] 表4反应条件

反应条件	对比例 2	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8
反应器入口温度, °C	360~375	355~370	350~365	350~365	350~365
反应器入口压力, MPaG	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
液时体积空速, h ⁻¹	4.0	4.5	5.0	5.0	5.0
循环比*	1.5	0	0	0	0

*: 定义为循环物料的质量流量与新鲜进料的质量流量之比。

[0055] 表5产品性质

	对比例 2	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8
总硫, μg·g ⁻¹	198	45	35	15	13
氮含量, μg·g ⁻¹	47	12	10	5	4
反应器体积, %	100	69.2	69.2	69.2	69.2

由对比例1~2、实施例1~8可以看出:(1)采用常规的溶氢设备和加氢反应器,加氢效果很不理想,加氢产物中的硫和氮含量都比较高,这主要是由于生产的大量H₂S和NH₃的存在抑制了深度加氢反应的原因;(2)采用本发明的溶氢设备和常规的液相加氢反应器,加氢反应效果有较大的改善,主要是由于本发明的溶气系统使用后使原料油中溶解分散的氢气量大且均匀,使反应过程始终能够保持稳定的氢源,提高了氢气的传质推动力,从而改善了加氢反应效果;(3)采用常规的溶氢设备与本发明的液相加氢反应器,加氢反应效果同样有较大改善,这主要是由于该方法在加氢反应后期时及时将抑制深度加氢反应的H₂S和NH₃及时移走,提高加氢反应转化率;(4)采用本发明的液相加氢系统,其中固定床反应器采用下流式,加氢反应效果显著,实现了深度加氢,硫含量和氮含量分别降低至≤15μg/g及≤5μg/g的水平,主要是由于加氢过程中一方面通过新型溶氢系统的使用提高了氢气的传质推动力和加氢反应速率,另一方面由于在加氢反应过程中能够及时将H₂S和NH₃及时移走,这对于实现深度加氢具有重要作用;(5)采用本发明的液相加氢系统,其中固定床反应器采用上流式,与下流式固定床反应器相比,催化剂床层处于适当的蓬松状态,有利于将加氢产物中的H₂S和NH₃及时扩散出来,更加有利于深度加氢。总之,本发明的液相加氢系统,在反应器总体积减小30%的情况下能够实现深度加氢,硫含量和氮含量分别降低至≤15μg/g及≤5μg/g的水平,此外本发明方法取消了循环油系统,简化了工艺流程,降低了能耗。

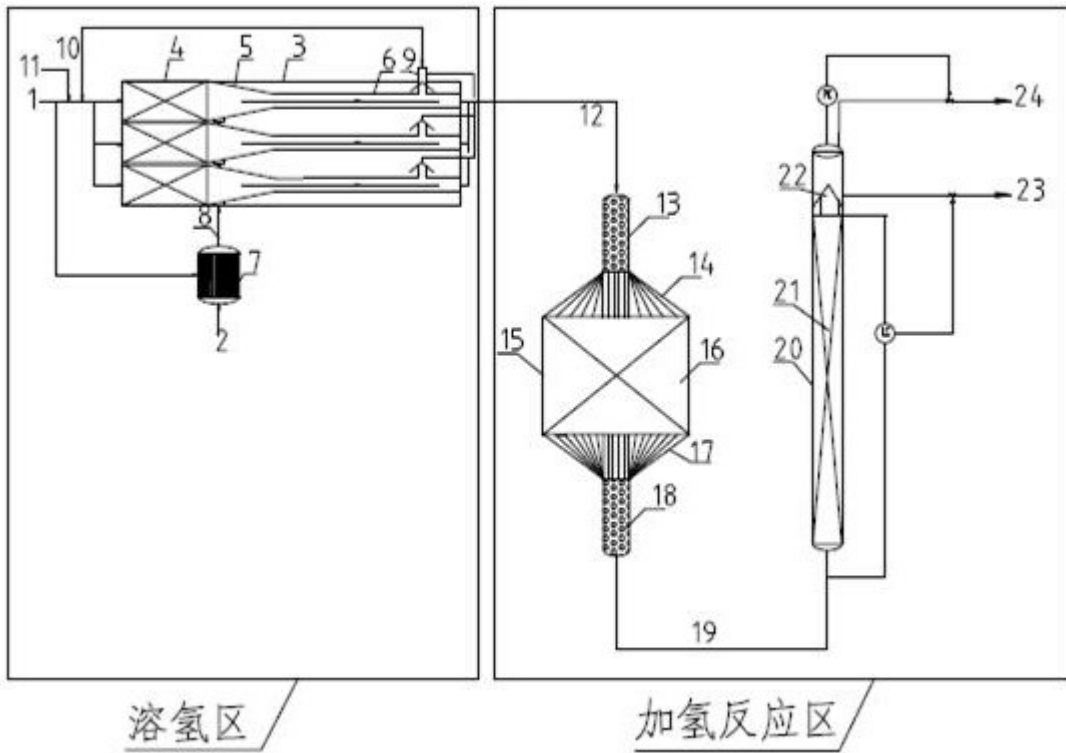


图1

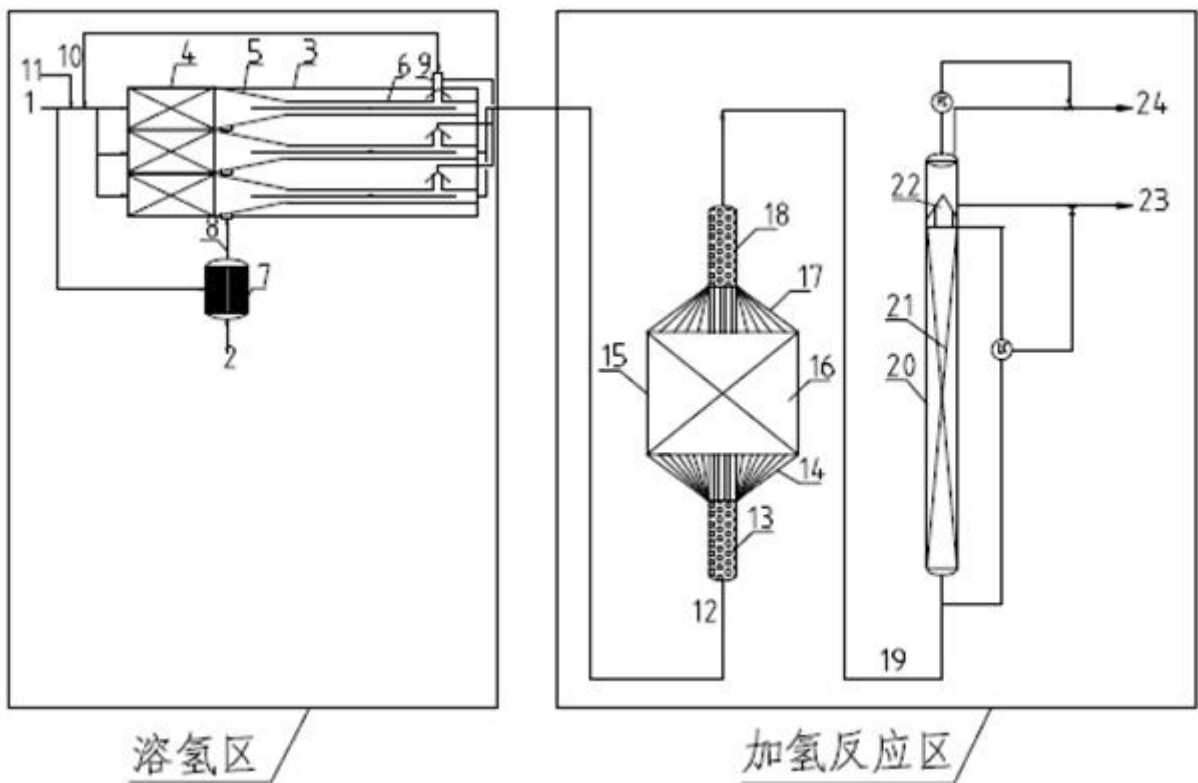


图2