

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102051207 A

(43) 申请公布日 2011. 05. 11

(21) 申请号 200910188092. X

(22) 申请日 2009. 10. 27

(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抚顺石
油化工研究院

(72) 发明人 王喜彬 方向晨 孙万付 刘建宇
胡长禄 曹春清 曲涛 刘雪玲

(74) 专利代理机构 抚顺宏达专利代理有限责任
公司 21102

代理人 李微

(51) Int. Cl.

C10G 47/26(2006. 01)

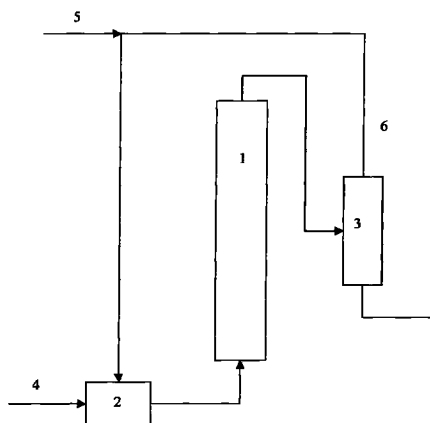
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种悬浮床加氢技术的强化传质方法

(57) 摘要

本发明公开了一种悬浮床加氢技术的强化传质方法。具体过程为：含有均匀分散催化剂的原料油和氢气一起进入位于反应器前的微气泡发生器进行充分混合，使得氢气以微气泡形式分散于原料油中，然后上述混合物进入悬浮床反应器进行加氢裂化反应。本发明方法可以提高氢气的利用率，增强气液反应物之间的传质效果，降低氢油体积比，节省操作费用，促进加氢裂化反应深度。



1. 一种悬浮床加氢技术的强化传质方法,包括以下内容:
 - a、混有催化剂的原料油与氢气在微气泡发生器中进行充分混合,使原料油中充分溶解氢气,过量部分氢气则以微气泡形式均匀分散于原料油中;
 - b、步骤 a 排出的混合物料进入悬浮床加氢反应器中进行加氢及裂化反应;
 - c、反应后的物流进入高压分离器,分离出的氢气循环使用,分离出的生成油依次进入低压分离器和分馏系统。
2. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:步骤 (a) 所说的微气泡发生器为文丘里管型的微气泡发生器、文丘里管型的微气泡发生器、剪切接触发泡器、微孔发泡器或机械搅拌式发泡器。
3. 按照权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于:直径小于 0.5mm 的微气泡占整个气泡的比例大于 80%。
4. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:步骤 (a) 原料油中所含的悬浮床催化剂为均相催化剂,为元素周期表第 VIB、VIIB 和第 VIII 族一种或多种金属的化合物。
5. 按照权利要求 1 或 4 所述的方法,其特征在于:催化剂中含有 Mo、Ni、Co、W、Cr 和 Fe 金属元素中一种或几种的物质,催化剂以金属计总加入量为 50 ~ 2000 μ g/g。
6. 按照权利要求 1 或 4 所述的方法,其特征在于:催化剂以金属计总加入量为 100 ~ 1200 μ g/g。
7. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:步骤 (b) 所说的加氢悬浮床反应器操作条件为:反应温度为 400 ~ 480 $^{\circ}$ C,氢油体积比为 100 : 1 ~ 500 : 1,体积空速 0.5 ~ 5.0 h^{-1} ,反应压力为 6.0 ~ 30.0MPa。
8. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:步骤 (b) 所说的加氢悬浮床反应器操作条件为:反应温度为 430 ~ 460 $^{\circ}$ C,氢油体积比为 150 : 1 ~ 300 : 1,体积空速为 1.0 ~ 3.0 h^{-1} ,反应压力为 12.0 ~ 20.0MPa。

一种悬浮床加氢技术的强化传质方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种悬浮床加氢技术的强化传质方法,特别是提高重、渣油悬浮床加氢反应器内微气泡比例进而强化传质的方法。

背景技术

[0002] 由于石油资源的日益短缺及重质化趋势日益严重,最大量获得轻质油品成为炼油工作者的重要任务。重、渣油悬浮床加氢工艺是劣质渣油轻质化的理想方法。其工艺过程为:催化剂与原料油均匀混合得到混合原料,然后混合原料与大量氢气一同进入空筒式反应器(反应器内也可带有简单内构件,如热偶管和分布盘),在临氢条件下进行催化加氢和裂解反应。

[0003] 目前悬浮床加氢技术根据所使用催化剂的溶解性和状态不同,分为采用固体粉末的悬浮床加氢技术和采用水溶性或油溶性均相催化剂的悬浮床加氢技术。采用固体粉末的悬浮床加氢技术催化剂加入量较高(0.2%~5%),催化剂活性低,并存在尾油中固体物质分离和反应系统磨损等问题,因此二十世纪八十年代后各大石油公司都积极进行均相分散型催化剂的研究。均相催化剂在原料油中的加入量非常少,催化剂与原料油形成拟均液相,所以此时悬浮床主反应体系可以看作为气液两相体系,气相在液相中的分布方式对反应器的传质效率和氢气的使用效率有重要影响。

[0004] 目前悬浮床加氢工艺的操作参数中氢油体积比一般控制在500:1~1500:1,相对反应所需要的氢气,循环氢气处于大量过量的状态。由于过量的氢气在进油管线处加入,所以管线中的液体以柱塞流和脉动流方式流动。气液两相进入反应器后,导致氢气在反应器中以较大的气泡形式存在,氢气的利用效率低,反应传质效率差,同时悬浮床加氢反应以热反应为主,大量的循环氢会带走反应器中的部分热量,影响反应效果。当液相中气含率相同时,气泡直径越小,则气液相界面积越大,传质速率越快,有利于提高加氢反应效果和氢气利用率。同时大气泡在液相中的上升速度高于小气泡,也会造成气体在反应器中的停留时间缩短,或者说大气泡使部分气体在反应器中没有与液相接触传质,在一定程度上形成短路。这些都会影响反应物之间的传质效果,并降低反应的转化率。

[0005] 中国专利CN200949094Y公开了一种悬浮床加氢反应器,在反应器筒体内设置筒形内构件,可以减小轴向和径向温度梯度,减少器内液体的返混状况。该反应器虽然在一定程度上可以降低大气泡的聚并,但其气体分布依然为传统的分配盘形式,无法得到大量微气泡,传质效率较低。

发明内容

[0006] 针对现有技术的不足,本发明提供一种新的悬浮床强化传质加氢处理方法。混有催化剂的原料油和氢气进入反应器前,先在微气泡发生器中进行充分混合,使得氢气以微气泡形式分散于原料油中,然后氢气和油的混合物进入反应器进行加氢和裂化反应。本发明可以提高氢气的利用率,降低氢油体积比,节省操作费用,促进加氢和裂化反应深度。

[0007] 本发明悬浮床加氢技术的强化传质方法包括以下内容：

[0008] a、混有催化剂的原料油与氢气在微气泡发生器中进行充分混合，使原料油中充分溶解氢气，过量部分氢气则以微气泡形式均匀分散于原料油中；

[0009] b、步骤 a 排出的混合物料进入悬浮床加氢反应器中进行加氢及裂化反应；

[0010] c、反应后的物流进入高压分离器，分离出的氢气循环使用，分离出的生成油依次进入低压分离器和分馏系统。

[0011] 步骤 (a) 所说的微气泡发生器为选矿业浮选设备中已非常成熟的气泡发生器，例如：文丘里管型的微气泡发生器、剪切接触发泡器、微孔发泡器、机械搅拌式发泡器等。其原理主要是通过高速的液流剪切力将气体撕扯成微气泡。直径小于 0.5mm 的微气泡数量占整个气泡数量的比例大于 80%。

[0012] 步骤 (a) 原料油中所含的悬浮床催化剂为本领域通常的均相催化剂，如元素周期表第 VIB、VIIB 和第 VIII 族一种或多种金属的化合物，其中较好的为含有 Mo、Ni、Co、W、Cr 和 Fe 等金属元素中一种或几种的物质。催化剂以金属计总加入量为 50 ~ 2000 $\mu\text{g/g}$ ，较好为 100 ~ 1200 $\mu\text{g/g}$ ，最好为 200 ~ 900 $\mu\text{g/g}$ 。

[0013] 步骤 (b) 所说的加氢悬浮床反应器操作条件为：反应温度为 400 ~ 480 $^{\circ}\text{C}$ ，最好为 430 ~ 460 $^{\circ}\text{C}$ ，氢油体积比为 100 : 1 ~ 500 : 1，最好为 150 : 1 ~ 300 : 1，体积空速 0.5 ~ 5.0 h^{-1} ，最好为 1.0 ~ 3.0 h^{-1} ，反应压力为 6.0 ~ 30.0MPa，最好为 12.0 ~ 20.0MPa。

[0014] 本发明的优点是：

[0015] 1、在微气泡发生器中氢气与原料油强化接触，氢气充分溶解于原料油中，过量的氢气则以微气泡的形式均匀分散在原料油中，增加气液接触表面积，提高反应器传质效率。

[0016] 2、由于气泡直径较小且分布均匀，使得氢气的使用效率大大提高，可以采用比现有方法低的氢油体积比，降低循环氢压缩机的负荷，减少装置的日常操作费用。

[0017] 3、随着传质效率的提高，可以促进加氢和裂化反应，使原料油的转化率提高，增加轻质油品的收率。

附图说明

[0018] 图 1 为本发明悬浮床加氢技术强化传质实验流程示意图。

[0019] 序号 1 为悬浮床加氢反应器，2 为微气泡发生器，3 为高压分离器，4 混有催化剂的原料油，5 为新鲜氢气，6 为循环氢气。

具体实施方式

[0020] 为进一步阐述本发明的具体特征和效果，将结合附图加以说明。

[0021] 结合附图 1，本发明的一种工艺过程为：

[0022] 加入悬浮床催化剂的原料油 4 和新鲜氢气 5、循环氢气 6 进入微气泡发生器 2 进行强化接触，在原料油中氢气得到充分溶解，未溶解氢气产生大量直径小于 0.5mm 的微气泡，微气泡数量比例大于 80%。氢油混合物进入悬浮床加氢反应器 1，在如下反应条件下操作：反应温度为 400 ~ 480 $^{\circ}\text{C}$ ，最好为 430 ~ 460 $^{\circ}\text{C}$ ，氢油体积比为 100 : 1 ~ 500 : 1，最好为 150 : 1 ~ 300 : 1，体积空速 0.5 ~ 5.0 h^{-1} ，最好为 1.0 ~ 3.0 h^{-1} ，反应压力为 6.0 ~ 30.0MPa，最好为 12.0 ~ 20.0MPa。反应器流出物流进入高压分离器 3，分离出的循环氢气

6 循环使用,分离出的液体依次进入低压分离器和分馏系统,得到轻质油产品。

[0023] 为进一步说明本发明的方案和效果,列举以下实施例和比较例。

[0024] 实施例

[0025] 本实施例为渣油加氢处理的一种实施方案,操作流程示意图参照附图 1。

[0026] 加入悬浮床催化剂的原料油 4 和新鲜氢气 5、循环氢气 6 进入微气泡发生器 2 进行强化接触,在原料油中氢气得到充分溶解,未溶解氢气产生大量直径小于 0.5mm 微气泡,微气泡比例约为 80%。氢油混合物进入悬浮床反应器 1,反应器流出物流进入高压分离器,分离出的氢气循环使用,分离出的液体依次进入低压分离器和分馏系统,得到轻质油产品。

[0027] 微气泡发生器为多孔文氏管气泡发生器。

[0028] 悬浮床加氢试验所用催化剂为水溶性分散型催化剂,即磷钼酸镍杂多酸盐水溶液,催化剂组成为:Mo 8.0wt%、Ni 0.5wt%、P 0.23wt%。

[0029] 试验使用原料性质见表 1。主要反应条件及反应结果见表 2。

[0030] 比较例

[0031] 比较例采用传统的悬浮床工艺,即氢气与原料油在反应器入口处混合后直接进入悬浮床反应器,其主要反应条件见表 2。反应流出物流进入高压分离器,分离出的氢气循环使用,分离出的液体依次进入低压分离器和分馏系统,得到轻质油产品。

[0032] 悬浮床加氢试验所用催化剂为水溶性分散型催化剂,即磷钼酸镍杂多酸盐水溶液,催化剂组成为:Mo 8.0wt%、Ni 0.5wt%、P 0.23wt%。

[0033] 试验使用原料性质见表 1。主要反应条件及反应结果见表 2。

[0034] 表 1 原料主要性质

[0035]

项目	数据
密度 (20℃), $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	998.7
残炭值, wt%	18.7
金属元素	
Ni, $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	42.4
V, $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	126.6
四组分分析, wt%	
饱和烃	10.9
芳香烃	47.2
胶质	36.5

沥青质	5.4
馏程, %	
350 ~ 520°C	25
> 520°C	75

[0036] 表 2 反应条件

[0037]

悬浮床加氢反应条件	实施例	比较例
反应总压, MPa	15	18
体积空速, h ⁻¹	1.0	1.0
反应温度, °C	440	445

[0038]

催化剂加入量 (以金属计), μg.g ⁻¹	800	800
氢油比, v/v	280	800
<520°C 收率, wt%	85	83
甲苯不溶物, wt%	0.89	1.98

[0039] 从实施例和比较例数据可以看出, 本发明方法可以在相对较缓和 (相对较低的反应压力、反应温度特别是明显降低的氢油体积比) 的操作条件下获得更高的轻油收率, 同时影响悬浮床稳定运转的甲苯不溶物 (结焦物质) 产率也明显降低, 有利于装置的长周期平稳运转。

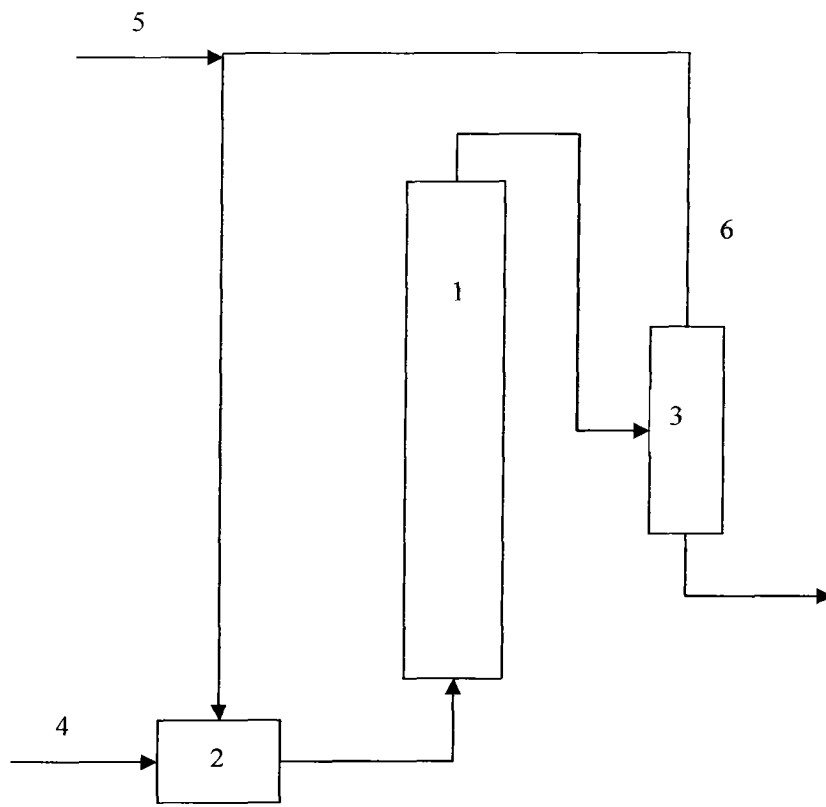


图 1