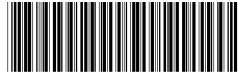


(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101979469 A

(43) 申请公布日 2011.02.23

(21) 申请号 201010546934.7

(22) 申请日 2010.11.17

(71) 申请人 湖南长岭石化科技开发有限公司

地址 414012 湖南省岳阳市云溪区长岭

(72) 发明人 余喜春 李庆华 朱方明 刘呈立

郭朝晖

(74) 专利代理机构 岳阳市大正专利事务所

43103

代理人 皮维华

(51) Int. Cl.

C10G 53/02 (2006.01)

C10G 67/14 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

劣质加氢原料油脱除游离氧的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种劣质加氢原料油脱除游离氧的方法，将劣质加氢原料油加热后输送到闪蒸塔中，通过轻组分蒸发将劣质加氢原料油中的游离氧携带出来，轻组分经过冷凝回收轻油，轻油回流到闪蒸塔，不凝气进行排空，闪蒸塔内的劣质加氢原料油作为加氢装置进料。与现有技术相比，本发明方法简单、易行，投资少，加氢装置运行周期明显延长，适用于全馏分的劣质原料油加氢工艺，特别适用于游离氧浓度高的劣质原料油加氢工艺。

1. 一种劣质加氢原料油脱除游离氧的方法,其特征在于:将劣质加氢原料油加热后输送到闪蒸塔中,通过轻组分蒸发将劣质加氢原料油中的游离氧携带出来,轻组分通过冷凝回收轻油,轻油回流到闪蒸塔,不凝气进行排空,闪蒸塔内的劣质加氢原料油作为加氢装置进料。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述的劣质加氢原料油是煤焦油、粗苯、焦化汽油、生物质热解油、轮胎油中的一种或多种。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述的劣质加氢原料油加热温度范围是 70~150℃。

劣质加氢原料油脱除游离氧的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及劣质加氢原料油的深加工,特别是涉及到一种劣质加氢原料油脱除游离氧的方法。

背景技术

[0002] 粗苯、煤焦油、焦化汽油、生物质热解油、轮胎油等劣质原料油通过加氢改质,脱除其中的硫、氮、氧、金属杂质,饱和烯烃、芳烃等化合物,改善其安定性,可获得高品质的清洁燃料油和化工原料。这不仅符合国家能源战略和环境保护政策,而且能为企业带来良好的经济效益。

[0003] 但这些劣质加氢原料油中存在的游离氧对结焦有明显的促进作用。游离氧可使劣质加氢原料油中的芳香硫醇氧化产生磺酸,磺酸与吡咯发生缩合反应产生沉渣;此外,烯烃与氧可以发生反应形成氧化产物,氧化产物又与含硫、氮、氧的活性杂原子化合物发生聚合反应而形成沉渣。而沉渣为结焦的前驱物,它们容易在设备高温部位进一步缩合结焦。如果劣质加氢原料油中游离氧含量较高,很容易导致其稳定性变差,并在原料加热炉、换热器和加氢反应器上部等高温设备容易形成结焦,造成装置非计划停工,影响加氢装置的长周期运行。因此,抑制劣质加氢原料油结焦实现加氢装置长周期稳定运行的关键是降低劣质加氢原料油中的游离氧含量,一般应低于 5 μL/L。

[0004] 目前,延缓劣质加氢原料油在催化剂床层结焦的常规处理方法是采用催化剂预加氢的方法,即首先在 150 ~ 300℃的温度及催化剂的作用下脱除部分硫、氮、氧等杂原子有机化合物、饱和二烯烃、苯乙烯等易结焦的有机化合物后再进行主加氢。但由于所需温度较高,劣质加氢原料油有可能在进入预加氢反应器前在换热器、加热炉等高温换热设备中结焦,也可能在进入预加氢反应器上部床层时出现结焦,特别是油中的游离氧浓度较高时,这种结焦情况就更有可能发生。

[0005] 因此,为防止出现预加氢过程中的结焦堵塞问题,一般在劣质加氢原料油预加氢之前对其进行预处理。如 CN200610028263、CN200610018476、CN200400123146.4 等采用蒸馏的工艺脱除煤焦油中重组分,即脱除掉胶质、沥青质等结焦前趋物,同时也可以起到脱除游离氧的作用。但该方法除掉了重质组分,浪费了宝贵的煤焦油资源,且切割温度高,投资大,能耗高。此外 300 ~ 360℃的操作温度还容易引起蒸馏塔结焦。

[0006] 另外还有采用稀释油工艺、电脱盐工艺、加入抑焦剂等方法来抑制装置结焦,但均不能脱除劣质加氢原料油中的游离氧。

发明内容

[0007] 本发明的目的是提供一种适用于全馏分劣质加氢原料油加氢工艺、简单、能耗低、无结焦的脱除劣质加氢原料油中游离氧的方法。

[0008] 本发明的内容是通过以下技术方案实现的:一种劣质加氢原料油脱除游离氧的方法,其特征在于:将劣质加氢原料油加热后输送到闪蒸塔中,通过轻组分蒸发将劣质加氢原

料油中的游离氧携带出来，轻组分通过冷凝回收轻油，轻油回流到闪蒸塔中，不凝气进行排空，闪蒸塔内的劣质加氢原料油作为加氢装置进料。

[0009] 所述的劣质加氢原料油是煤焦油、粗苯、焦化汽油、生物质热解油、轮胎油等劣质加氢原料。煤焦油、粗苯为煤干馏、气化过程中副产的液体产品，通过加氢可作为清洁燃料油和优质化工产品销售；焦化汽油是石油重油焦化得到的部分液相产品；生物质热裂解油、轮胎油等均为热裂解得到的液相有机油品。上述劣质原料油在热裂解过程中产生了大量的不饱和烯烃，如果储运和加工过程中溶解了一定量的游离氧，将会使劣质油品的性质急剧恶化，对后续处理工艺带来麻烦。

[0010] 所述的劣质加氢原料油加热温度范围是 70~150℃。劣质加氢原料油的热稳定性差，对温度比较敏感。过高的闪蒸温度，虽有利于降低游离氧的溶解量，但容易引起劣质加氢原料油结焦；过低的闪蒸温度，造成轻油携带劣质加氢原料油中游离氧的效果不好。因此，综合考虑温度在 70~150℃ 较为合适。

[0011] 本发明方法同样适用于性质较差，可作为劣质加氢原料油的页岩油和煤基液化油。

[0012] 与现有的其它工艺方法相比，本发明具有以下优点：

(1) 自动化控制，操作简单方便。

[0013] (2) 本发明只需使劣质加氢原料油换热后进入闪蒸塔即可实现，投资少、工艺流程简单、能耗低。

[0014] (3) 脱氧效果好，对延缓加氢过程的结焦效果明显，加氢装置运行周期明显延长。

[0015] (4) 适用于全馏分的劣质加氢原料油加氢工艺。

[0016] (5) 适用于游离氧含量高的劣质加氢原料油进行加氢改质。

[0017] 本发明方法能大大提高整套劣质原料油加氢装置的运行时间，且特别适用于游离氧浓度高的劣质加氢原料油。

具体实施方式

[0018] 下面结合实施例对本发明做进一步说明。

[0019] 实施例 1

煤焦油加热到 120℃，用泵送入闪蒸塔中，塔顶轻组分通过冷凝回收轻油，轻油回流至闪蒸塔，不凝气体则进入放空系统，塔内煤焦油作为加氢装置进料，加氢过程采用预加氢和主加氢两段工艺。煤焦油加氢进料闪蒸后在 100ml 加氢装置上的运行周期见表 1。

[0020] 表 1 煤焦油闪蒸后的运行周期

煤焦油加氢进料	装置运转时间, h
未处理	348
闪蒸后	1860

从表 1 可以看出煤焦油加氢进料气提后，装置运转时间大大延长。

[0021] 实施例 2

焦化汽油加热到 120℃，用泵送入闪蒸塔中，塔顶轻组分通过冷凝回收轻油，轻油回流至闪蒸塔，不凝气体则进入放空系统，塔内焦化汽油作为加氢装置进料，加氢过程采用预加氢和主加氢两段工艺。焦化汽油加氢进料闪蒸后在 100ml 加氢装置上的运行周期见表 2。

[0022] 表 2 焦化汽油闪蒸后的运行周期

焦化汽油加氢进料	装置运转时间, h
未处理	256
闪蒸后	1782

从表 2 可以看出煤焦油加氢进料气提后, 装置运转时间大大延长。

[0023] 实施例 3

粗苯加热到 70℃, 用泵送入闪蒸塔中, 塔顶轻组分通过冷凝回收轻油, 轻油回流至闪蒸塔, 不凝气体则进入放空系统, 塔内粗苯作为加氢装置进料, 加氢过程采用预加氢和主加氢两段工艺。粗苯加氢进料闪蒸后在 100ml 加氢装置上的运行周期见表 3。

[0024] 表 3 粗苯闪蒸后的运行周期

粗苯加氢进料	装置运转时间, h
未处理	196
闪蒸后	2006

从表 3 可以看出煤焦油加氢进料气提后, 装置运转时间大大延长。

[0025] 实施例 4

生物质热裂解油加热到 150℃, 用泵送入闪蒸塔中, 塔顶轻组分通过冷凝回收轻油, 轻油回流至闪蒸塔, 不凝气体则进入放空系统, 塔内生物质热裂解油作为加氢装置进料, 加氢过程采用预加氢和主加氢两段工艺。生物质热裂解油闪蒸后在 100ml 加氢装置上的运行周期见表 4。

[0026] 表 4 生物质热裂解油闪蒸后的运行周期

生物质热裂解油	装置运转时间, h
未处理	315
闪蒸后	2268

从表 4 可以看出煤焦油加氢进料气提后, 装置运转时间大大延长。

[0027] 实施例 5

轮胎油加热到 120℃, 用泵送入闪蒸塔中, 塔顶轻组分通过冷凝回收轻油, 轻油回流至闪蒸塔, 不凝气体则进入放空系统, 塔内轮胎油作为加氢装置进料, 加氢过程采用预加氢和主加氢两段工艺。轮胎油闪蒸后在 100ml 加氢装置上的运行周期见表 5。

[0028] 表 5 轮胎油闪蒸后的运行周期

轮胎油	装置运转时间, h
未处理	206
闪蒸后	1956

从表 5 可以看出煤焦油加氢进料气提后, 装置运转时间大大延长。