(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102039104 B
(45)授权公告日 2012.08.29

(21)申请号 200910204293.4

(22)申请日 2009.10.21

(73)专利权人 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
专利权人 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 李扬 刘继华 方向晨 牛世坤 徐大海 宋永一

(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.
B01J 8/02(2006.01)
B01J 8/22(2006.01)
C10G 49/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 101381623 A,2009.03.11, 说明书第4页倒数第2段至第5页第2段,图.

CN 101275083 A,2008.10.01, 说明书第4页第7段至第5页第3段.

CN 2369747 Y,2000.03.22, 说明书第2页第3段至说明书第3页末尾,附图1-3.

CN 1488431 A,2004.04.14, 说明书第3页第3段至第4页第3段.

审查员 赵忆嘉

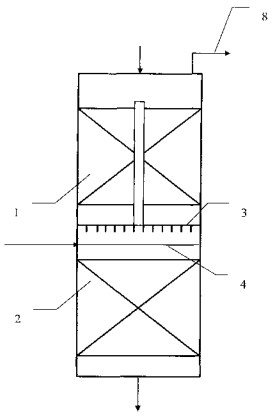
权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 2 页

(54)发明名称

一种反应器和液相加氢工艺方法

(57)摘要

本发明公开了一种反应器和液相加氢工艺方法。反应器包括至少两个催化剂床层,在至少一个相邻催化剂床层之间设置气体补充和排放含杂质过量气体的内构件,该内构件包括气液接触构件和气体收集构件,气液接触构件设置在气体收集构件下部,气体收集构件包括隔离板,隔离板具有通孔,通孔与设置的降液管道和排气管道相连接,降液管道为短管结构设置在隔离板下面,排气管道设置在隔离板上面,排气管道穿过上一催化剂床层或与反应器外部相通。本发明液相加氢工艺方法使用上述反应器,可以有效地补充液相原料中的氢气,同时脱除了反应生成的硫化氢和氨,避免了这些有害杂质对下一步反应的不利影响,增加了工艺的灵活性,提高了原料适应性。



CN 102039104 B

1. 一种反应器，包括至少两个催化剂床层，其特征在于：在至少一个相邻催化剂床层之间设置气体补充和排放含杂质过量气体的内构件，该内构件包括气液接触构件和气体收集构件，气液接触构件设置在气体收集构件下部，气体收集构件包括隔离板、降液管道和排气管道，隔离板具有通孔，通孔与设置的降液管道和排气管道相连接，降液管道为短管结构设置在隔离板下面，排气管道设置在隔离板上面，排气管道穿过上一催化剂床层或与反应器外部相通；所述的反应器为烃类原料液相加氢反应器，其中反应后的液相产物部分循环操作，催化剂床层使用烃类加氢催化剂；所述的气液接触设备为盘管式气体分布器或塔盘式气液混合器，气液接触设备与补充气管道相通。

2. 按照权利要求 1 所述的反应器，其特征在于：所述的反应器中，气体收集构件中，降液管道和排气管道设置一个或若干个，排气管道为一个设置在隔离板的中心位置。

3. 按照权利要求 1 或 2 所述的反应器，其特征在于：降液管道的下端口设置具有液封效果的泡罩。

4. 按照权利要 1 所述的反应器，其特征在于：在反应器顶部和 / 或反应器底部设置气体补充和排放含杂质过量气体的内构件。

5. 一种液相加氢工艺方法，其特征在于：使用权利要求 1 ～ 4 任一权利要求所述的反应器，过程包括：经加氢处理后的液相产物的一部分循环与新鲜原料混合为液相物料，与氢气混合后从上部进入反应器，在反应器上部的加氢催化剂床层进行加氢反应，反应后流出物通过气体补充和排放含杂质过量气体的内构件与氢气混合，增加液相物料中的溶解氢气量，同时过量的氢气将反应生成的硫化氢和氨杂质气提出来，含有杂质的气相氢通过气体收集构件的排气管道排出，增加了溶解氢的液相物料进入下一加氢催化剂床层。

6. 按照权利要求 5 所述的方法，其特征在于：循环的液相产物与新鲜原料的体积比为 0.1 ： 1 ～ 20 ： 1，催化剂床层设置 2 ～ 8 个，催化剂床层间补充的氢气量按氢油体积比为 2 ： 1 ～ 30 ： 1。

7. 按照权利要求 5 所述的方法，其特征在于：循环的液相产物与新鲜原料的体积比为 0.5 ： 1 ～ 5 ： 1，催化剂床层设置 2 ～ 4 个，催化剂床层间补充的氢气量按氢油体积比为 5 ： 1 ～ 20 ： 1。

8. 按照权利要求 5 或 6 所述的方法，其特征在于：液相加氢工艺方法中，液相物料通过催化剂床层的反应条件为：反应温度为 150 ～ 450℃，反应压力为 1 ～ 17MPa，液时体积空速为 0.5 ～ 15h^{-1}。

一种反应器和液相加氢工艺方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种反应器及液相加氢工艺方法，具体地说涉及一种产物循环的液相反应器，特别是烃类液相物料中含有溶解氢气的产物循环液相加氢处理的反应器及使用该反应器的液相加氢工艺方法。

背景技术

[0002] 在常规的固定床加氢工艺过程中，为了脱除原料中的硫、氮、氧、金属等杂质或减小原料油分子的大小，需要进行催化加氢反应。为了控制催化剂床层的反应温度和避免催化剂积炭失活，通常采用较大的氢油体积比，在加氢反应完成后必然有大量的氢气富余。这些富余的氢气通常经循环氢压缩机增压后与新氢混合继续作为反应的氢气进料。这个工艺过程也可以定义为气相循环滴流床加氢工艺。该工艺循环氢压缩机的投资占整个加氢装置成本的比例较高，氢气换热系统能耗较大，如果能够将加氢处理过程中的氢气流量减小并省去氢气循环系统和循环氢压缩机，可以为企业节省投资，为清洁燃料生产降低成本。

[0003] 一般含有简单硫化物的原料在滴流床加氢反应器中加氢脱硫的反应速率除了与有机硫化物的浓度有关系外，还受催化剂的润湿状况、反应器系统中的有机氮化物和 H_2S 浓度等因素的影响。催化剂的润湿因子是对在加氢反应条件下催化剂表面被液体反应物所浸润程度的一种度量。催化剂的浸润程度越高、催化剂的润湿因子就越高，也就是说催化剂的有效利用率越高。在催化剂等因素确定的条件下，影响催化剂润湿因子的主要因素是反应器中液体的流速，以及气体和液体流速的比（氢油比）。一般认为，液体流速增加增强催化剂润湿效果，而常规加氢工艺多采用远远超过反应所需的大氢油比，从而降低了催化剂的润湿效果，对润湿因子有不利的影响。此外，炼油过程中氢气循环环节的投资占整个过程成本的比例较大。

[0004] 有机氮化物是加氢催化剂的毒物，对加氢脱氮、加氢脱硫和加氢脱芳反应有明显的抑制作用。这种抑止作用主要是由于有些氮化物和大多数氮化物的中间反应产物与催化剂的加氢反应活性中心具有非常强的吸附能，从竞争吸附的角度抑止了其他加氢反应的进行。而通过加氢产物循环将大大稀释原料中的杂质含量，有利于发挥催化剂的性能。

[0005] 加氢脱硫副产物 H_2S 对加氢脱硫反应、加氢脱氮和加氢脱芳反应也有明显的抑制作用，文献 Sie S T.[J].Reaction order and role of hydrogen sulfide in deephydrodesulfurization of gas oil:consequences for industrial reactor configuration,Fuel Processing Technology,1999,61(1-2):149-171. 认为 H_2S 对加氢脱硫反应的影响一是使加氢脱硫反应的活化能上升。以甲苯加氢为例，硫化氢分压为 0 时，反应活化能为 16kcal/mol，当硫化氢分压达到 42kPa 时，活化能上升到 20kcal/mol；另一影响是少量 H_2S 存在就会大大降低加氢脱硫速率，并且 H_2S 在催化剂表面的吸附为单层吸附，一旦吸附中心被 H_2S 占据，反应速率将不再随 H_2S 分压提高而下降。因此，采用有效的手段消除 H_2S 的影响是解决深度脱硫的关键问题。

[0006] 中国专利 CN86108622 公开了一种重整生成油的加氢精制工艺，氢油体积比为

200 ： 1-1000 ： 1 ;中国专利 CN93101935.4 公开了一种劣质原料油一段加氢裂化工艺方法，氢油体积比 1300 ： 1-1500 ： 1 ;中国专利 CN94102955.7 公开了一种催化裂解汽油加氢精制方法，体积氢油比 150 ： 1-500 ： 1 ;中国专利 CN96109792.2 公开了一种串联加氢工艺生产高质量凡士林的方法，氢油体积比 300 ： 1-1400 ： 1 ;中国专利 CN96120125.8 公开了一种由环烷基直馏馏分直接加氢生产白油的方法，氢油体积比 500 ： 1-1500 ： 1。

[0007] 这些专利的特点是具有较高的氢油比，因此必须具有氢气循环环节和循环氢压缩机。

[0008] US6213835、US6428686、CN200680018017.3 等公开了一种预先溶解氢气的加氢工艺，通过控制液体进料中的氢气量控制反应器中的液体量或气压。但其没有完全解决将在加氢精制反应过程中产生的 H_2S、NH_3 等有害杂质脱除的问题，导致其不断在反应器内累积，大大降低了反应效率，也无法有效处理硫、氮含量较高的原料，上述文献也没有公开反应器的具体结构。

发明内容

[0009] 针对现有技术的不足，本发明提供一种产物循环的液相反应器，采用适宜的结构形式，有效地补充液相原料中的氢气，同时脱除了进入催化剂床层的硫化氢和氨，避免了这些有害杂质对催化反应的不利影响，增加了加氢处理工艺的灵活性，提高了原料适应性。

[0010] 本发明反应器包括至少两个催化剂床层，在至少一个相邻催化剂床层之间设置气体补充和排放含杂质过量气体的内构件，该内构件包括气液接触构件和气体收集构件，气液接触构件设置在气体收集构件下部，气体收集构件包括隔离板、降液管道和排气管道，隔离板具有通孔，通孔与设置的降液管道和排气管道相连接，降液管道为短管结构设置在隔离板下面，排气管道设置在隔离板上面，排气管道穿过上一催化剂床层或与反应器外部相通。

[0011] 本发明反应器为烃类原料液相加氢反应器，其中反应后的液相产物部分循环操作。催化剂床层使用烃类加氢催化剂。

[0012] 本发明反应器中，气液接触设备可以是各种具有气液接触、混合效果的设备，如本领域中的气液混合器、气液分配器等，具体如盘管式气体分布器、塔盘式气液混合器等，气液接触设备与补充气管道相通。

[0013] 本发明反应器中，气体收集构件中，降液管道和排气管道可设置一个或若干个，最好是多个降液管道均匀设置在隔离板上，排气管道为一个设置在隔离板的中心位置。降液管道的下端口可以设置具有液封效果的泡罩。

[0014] 本发明反应器中，在反应器顶部和 / 或反应器底部也可以设置上述气体补充和排放含杂质过量气体的内构件。

[0015] 本发明反应器的关键在于采用结构适宜的气体收集构件（反应器其它结构可以采用本领域常规结构），使含有反应后杂质的气体不再经过催化剂床层而直接排出反应器，减少了反应后脱除杂质对下一步反应的影响。

[0016] 本发明液相加氢工艺方法使用本发明反应器，过程包括 :经加氢处理后的液相产物的一部分循环与新鲜原料混合为液相物料，与氢气混合后从上部进入反应器，在反应器上部的加氢催化剂床层进行加氢反应，反应后流出物通过气体补充和排放含杂质过量气体

的内构件与氢气混合，增加液相物料中的溶解氢气量，同时过量的氢气将反应生成的硫化氢和氨等杂质气提出来，含有杂质的气相氢通过气体收集构件的排气管道排出，增加了溶解氢的液相物料进入下一加氢催化剂床层。

[0017] 本发明上述液相加氢工艺方法中，循环的液相产物与原料的体积比（循环比）为0.1 ：1 ～ 20 ：1，优选为0.5 ：1 ～ 5 ：1。催化剂床层可以设置2 ～ 8个，一般设置2 ～ 4个。催化剂床层间补充的氢气量一般按氢油体积比2 ：1 ～ 30 ：1优选5 ：1 ～ 20 ：1确定。

[0018] 本发明上述液相加氢工艺方法中，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、加氢改质催化剂、加氢处理催化剂、加氢裂化催化剂等，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。

[0019] 本发明上述液相加氢工艺方法中，液相物料通过催化剂床层的反应条件可以根据原料性质、产品质量要求由本领域技术人员具体确定，一般为：反应温度为150 ～ 450℃，反应压力为1 ～ 17MPa，液时体积空速为0.5 ～ 15h^{-1}。

[0020] 本发明产物循环的加氢处理方法中，可以根据需要将两个或多个反应器串联（一个反应器的流出物进入下一个反应器）或并联（物料分别进入不同的反应器）使用。

[0021] 本发明反应器中，通过设置适宜结构的内构件，在相邻两个催化剂床层之间，将经过一定反应后的物料进行气提脱除杂质并补充溶解气体，气提后含杂质的废气不经过催化剂床层直接排放，减少对进一步反应的影响。该反应器用于液相加氢反应时，有效地降低了加氢产物中硫化氢和氨等杂质对进一步加氢反应的不利影响，同时提高了溶解氢量，大大提高了催化反应的进行，同时可以适应各种高杂质含量原料的加工处理，提高了工艺过程的适应性。

[0022] 本发明加氢反应过程中，使用的氢气量为在化学氢耗量基础上增加略多于系统的溶解氢量，反应部分不设置氢气循环系统，依靠液相产品大量循环时携带进反应系统的溶解氢来提供新鲜原料进行加氢反应所需要的氢气，由于加氢产物的循环使用，仍可以保持催化剂的活性稳定性。其优点是可以消除催化剂的润湿因子影响和循环氢中H_2S及NH_3的影响；由于循环油的比热容大，从而大大降低反应器的温升，提高催化剂的利用效率，并可降低裂化等副反应。

附图说明

[0023] 图1是本发明反应器一种具体结构示意图。

[0024] 图2是图1中气体收集构件结构示意图。

[0025] 图3是本发明反应器另一种具体结构示意图。

[0026] 图中：1- 第一催化剂床层，2- 第二催化剂床层，3- 气体收集构件，4- 气液接触构件，5- 隔离板，6- 排气管道，7- 降液管道，8- 反应器排气管线。

具体实施方式

[0027] 下面结合附图进一步说明本发明反应器的结构及加氢工艺的操作方法。

[0028] 按照图1和图2所示，本发明一种具体反应器结构采用两个催化剂床层：第一催化剂床层1和第二催化剂床层2。在两个催化剂床层之间设置气体补充和排放含杂质过量

气体的内构件，该内构件包括气液接触构件 4 和气体收集构件 3，气液接触构件 4 设置在气体收集构件 3 的下部。气体收集构件 3 包括隔离板 5，隔离板 5 具有通孔，通孔与设置的降液管道 7 和排气管道 6 相连接，降液管道 7 为短管结构设置在隔离板 3 下面，排气管道 6 设置在隔离板 3 的上面，排气管道 6 穿过第一催化剂床层 1（或与反应器外部相通，如图 3 所示）。

[0029] 该反应器用于反应产物循环的液相加氢反应时，循环液相物料和新鲜原料混合进入反应器上部，反应器进口物料可以混合适量氢气，一般氢油体积比为 2 ：1 ～ 30 ：1 优选 5 ：1 ～ 20 ：1。经过第一催化剂床层进行加氢反应，反应后物料与补充的氢气在气液接触构件中混合接触，然后分离为气液两相，气相通过气体收集构件收集并最终排出反应器，液相物料进入第二催化剂床层，第二催化剂床层反应流出物经排出反应器后部分循环部分排出回收加氢后产品。

[0030] 本发明产物循环的液相加氢工艺方法中，进入反应器的氢气量高于反应氢耗量，过量的氢用于将反应后的杂质气提脱除。在气体收集构件隔离板下侧形成一个气相空间，通过控制反应器排气量控制反应器该气相空间的大小（即液相反应的催化剂床层的液位高低）和压力。同时具有将催化加氢反应和将反应副产物 H_2S、NH_3 等汽提出反应系统功能的作用，因而大大提高了加氢反应效率。本发明方法可以实现多次气提、多次补充溶解氢，可以获得深度加氢反应。

[0031] 本发明方法中，虽然使用的氢气量略高于反应过程的氢耗量，但过量较少，不需设置循环氢系统，可以省去常规加氢处理过程中必须的氢气循环环节和循环氢压缩机等。

[0032] 本发明方法中，加氢工艺过程使用的原料可以包括汽油、煤油、柴油、VGO（减压馏分油）、CGO（焦化蜡油）、LCO（催化裂化轻循环油）、渣油、脱沥青油、润滑油等。根据目的产品的要求，加氢工艺可以包括加氢精制，加氢处理，加氢改质，加氢裂化等。

[0033] 下面结合实例进一步阐述本发明的技术方案。

[0034] 实施例

[0035] 采用本发明，所用原料性质见表 1-1，催化剂选用抚顺石油化工研究院研制生产的 FH-UDS 加氢精制催化剂。FH-UDS 催化剂的组成和质量指标见表 1-2，工艺条件见表 1-3，精制柴油性质见表 1-4。反应器设置两个催化剂床层，两个催化剂床层使用相同的加氢精制催化剂，用量相同。

[0036] 表 1-1 原料油性质

[0037]

油品性质	混合柴油
密度(20℃)，g/cm^3	0.8557
馏程，℃：	
初馏～终馏	168～374
硫，μg/g	11700
氮，μg/g	1026
实际胶质，mg/100ml	824
十六烷指数	49.4

[0038] 表 1-2 催化剂的组成和质量指标

[0039]

催化剂	FH-UDS
化学组成，wt%	
WO_3	13.0~16.0
MoO_3	8.5~11.0
NiO	1.8~2.8
CoO	2.3～3.3
孔容，ml/g	≮0.33
比表面积，m^2/g	≮200
堆积密度，g/ml	0.87~0.96
侧压强度，N/cm	160

[0040] 表 1-3 工艺条件

[0041]

工艺条件	条件 1	条件 2
反应温度，℃	365	365
反应压力，MPa	6.5	6.5

循环体积比 （循环油：新鲜原料）	3 ： 1	6 ： 1
总体积空速，h^{-1}	3.2	3.2
反应器入口液相原料氢油混合体积比	10 ： 1	5 ： 1
两个催化剂床层之间补充氢气量的氢油体积比	5 ： 1	10 ： 1

[0042] 表 1-4 精制油性质

[0043]

油品性质	精制油1	精制油2
密度(20℃)，g/cm^3	0.8426	0.8342
馏程，℃：		
初馏～终馏	167～369	166～367
硫，μg/g	420	8
氮，μg/g	352	7
十六烷指数	55.2	55.4

[0044] 比较例

[0045] 与实施例相比，反应器两个催化剂床层之间无内构件，所有的氢气全部从反应器入口加入，其它工艺条件按实施例操作条件 1，精制柴油性质见表 2。

[0046] 表 2 精制油性质

[0047]

油品性质	精制油3
密度(20℃)，g/cm^3	0.8482
馏程，℃：	
初馏～终馏	168～370
硫，μg/g	2800
氮，μg/g	654
十六烷指数	52.1

[0048] 从上述实施例和比较例数据可以看出，使用本发明反应和常规反应器，可以明显提高加氢反应性能。

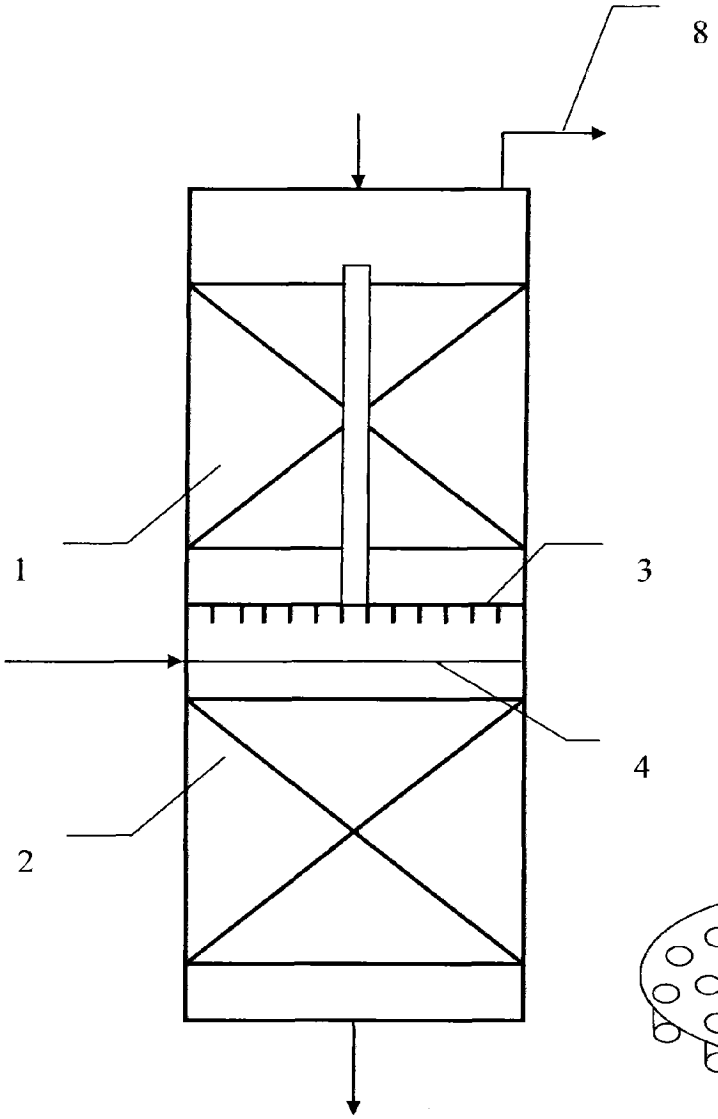


图 1

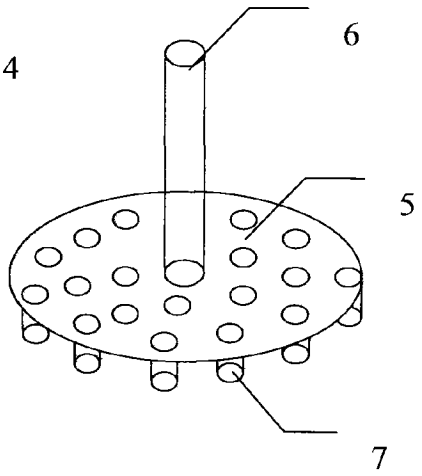


图 2

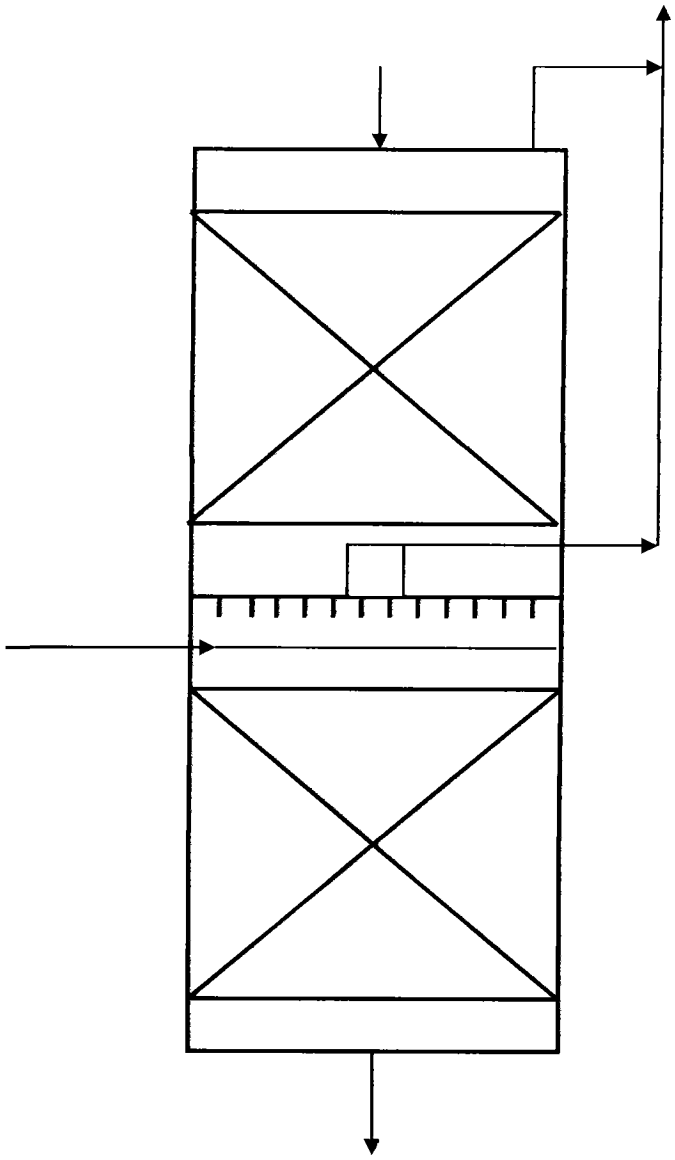


图 3