



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103789006 A

(43) 申请公布日 2014. 05. 14

(21) 申请号 201210432680. 5

(22) 申请日 2012. 11. 03

(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 郭蓉 曾榕辉 蒋立敬

(51) Int. Cl.

C10G 45/02 (2006. 01)

C10G 45/44 (2006. 01)

C10G 47/00 (2006. 01)

C10G 65/00 (2006. 01)

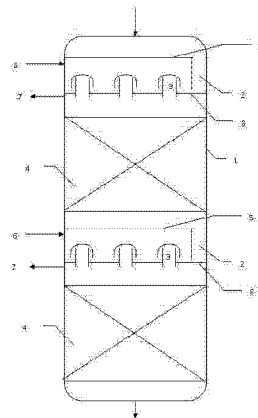
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种两相加氢反应器及两相加氢方法

(57) 摘要

本发明提供一种两相加氢反应器及两相加氢方法,气液分配器上方与液相收集盘、降液通道所围成的空间为气相室,氢气由反应器外引入气相室,反应器上部的液相由液相收集盘收集,通过降液通道流入气液分配盘上,气相与液相经过气液分配器激烈混合传质,使氢气可以很好地溶解在液相中,气液物料通过气液分配盘后,气液分离,溶解了氢气的液相向下进入催化剂床层进行加氢反应,气相在气液分配盘下方汇集引出反应器。本发明加氢反应器和两相加氢方法,可以进一步提高两相加氢反应效果。



1. 一种两相加氢反应器,两相加氢反应器内设置至少一个催化剂床层,采用上进料下出料的操作方式,其特征在于:在至少一个催化剂床层的上部设置溶氢设备;溶氢设备包括液相收集盘、降液通道和气液分配盘,液相收集盘设置在气液分配盘上部,在液相收集盘与气液分配盘之间设置补充氢气入口;气液分配盘上设置气液分配器,降液通道与气液分配盘之间具有间隙,间隙的上端低于气液分配盘上气液分配器的上端气液入口;气液分配盘与下部的催化剂床层之间设置气液分离空间,并设置过量氢气的排出口。

2. 根据权利要求1所述的反应器,其特征在于:液相收集盘和降液通道相连通,液相收集盘收集反应器上部流下来的液相,然后通过降液通道引到气液分配盘上。

3. 根据权利要求1所述的反应器,其特征在于:降液通道为至少一个,降液通道设置在贴近反应器壁一侧,或者设置在反应器中间;降液通道的总流通截面积为反应器进料管流通截面积的1.0~2.0倍,优选1.0~1.2倍。

4. 根据权利要求1或3所述的反应器,其特征在于:降液通道底沿与气液分配盘面间的流通截面积为反应器进料管流通截面积的1.0~2.0倍,优选1.1~1.5倍。

5. 根据权利要求1所述的反应器,其特征在于:气液分配盘上设置气液分配器,气液分配器为抽吸型气液分配器、溢流型气液分配器或混合型气液分配器;抽吸型气液分配器和混合型气液分配器发生抽吸时的液位高度高于降液通道底沿,溢流型气液分配器液相溢流时的液位高度高于降液通道底沿。

6. 根据权利要求1所述的反应器,其特征在于:气液分配盘上设置的气液分配器为具有泡罩结构的抽吸型气液分配器,气液分配器泡罩底沿距气液分配盘面高度为降液通道底沿距气液分配盘面高度的1.2~2.5倍,优选为1.5~2.0倍。

7. 根据权利要求1所述的反应器,其特征在于:补充氢气入口和过量氢气排出口设置在反应器的器壁上。

8. 一种两相加氢方法,其特征在于使用权利要求1至7任一权利要求所述的两相加氢反应器,以沸程大于120°C的任意馏分油为原料,在加氢条件下,进行两相加氢反应,反应液相流出物部分循环回反应器。

9. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于:两相加氢方法的反应温度为100~400°C,优选为260~380°C;反应压力为1.5~8.0MPa,优选为2.0~6.0MPa;体积空速为0.6~5.0h<sup>-1</sup>,优选为1.0~2.5h<sup>-1</sup>;循环油与新鲜原料体积混合体积比为0.5:1~6.0:1,优选1:1~3:1;催化剂床层间溶氢设备补充的氢气量按气液体积比2:1~100:1,优选5:1~50:1。

10. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于:两相加氢方法中使用的加氢催化剂为加氢处理催化剂,其中催化剂的活性金属组分为镍、钴、钼或钨中的一种或几种,催化剂在使用前进行硫化处理,将活性金属组分转化为硫化态;催化剂组成以重量百分比计包括:镍或钴的氧化物为0.5%~10%,钼或钨的氧化物为1%~35%。

## 一种两相加氢反应器及两相加氢方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种两相加氢反应器及两相加氢方法,具体地说涉及一种柴油原料两相加氢生产优质柴油产品的两相加氢反应器及两相加氢方法,属于石油化工领域。

### 背景技术

[0002] 随着人们环保意识的不断增强,环保法律法规对发动机尾气排放要求更加严格,各种燃油标准要求 S、N 的含量也更加苛刻。同时由于原油开采量的不断增加和常规原油储量的不断减少,原油劣质化趋势越来越严重,原油直接蒸馏得到的中间馏分油及焦化、催化裂化等二次加工得到的中间馏分的 S、N 含量也相应增加,如何将硫、氮等杂质含量较高的中间馏分加工成满足环保要求的产品是各炼厂所面临的重要问题。

[0003] 加氢过程是脱除中间馏分杂质的最经济有效的方案。现有的大部分加氢装置都采用较高的氢油比和氢分压,以保证催化剂运转寿命,促进加氢脱硫、脱氮、芳烃饱和及裂化等反应。然而压力较高的氢气循环系统需要高的投资费用和操作成本,间接地增加了油品的生产成本。

[0004] 随着技术人员对加氢技术的不断深入理解,一种两相加氢技术被开发出来。在原料和稀释油中溶解过饱和氢气,直接进入反应器进行加氢反应,取消循环氢系统,降低成本。由于取消了循环氢系统,所以该工艺对原料的适应性具有一定的局限性。该技术在反应过程中主要为两相,即液相(原料油及稀释油)和固相(催化剂),本专利中称该工艺为两相加氢技术。

[0005] 两相加氢技术的关键在于油中氢气的溶解量,氢气的溶解量越多,加氢效果越好,如果溶解的氢气量不足,在反应器的后半部分会因为缺少氢气而发生热聚反应,催化剂上大量积炭,甚至导致反应器床层压降升高,所以两相加氢技术都采用大量的循环油携带应用氢气。通常为减少循环油用量,降低能耗,两相加氢技术的反应器一般较小,并在反应器之间设置溶氢设备,以促进加氢反应深度。

[0006] US6881326 介绍了一种两相加氢预处理技术。其工艺过程为新鲜原料油、循环油和氢气经过一个混氢装置将氢气溶解在油中,溶解氢气的油进入较小的反应器与催化剂接触进行加氢反应,脱出油中的杂质。反应后物流一部分循环至混氢装置,一部分作为产品从装置排出。此方法采用原料和循环油进入反应器前将所需氢气预先溶解在油中,可以省略循环氢系统。该方法反应器一般较小,反应器之间需要设立溶氢设备,且需要大量的循环油携带氢气。

### 发明内容

[0007] 针对现有技术的不足,本发明提供一种两相加氢反应器及应用,可以在催化剂床层间实现氢气溶解,促进加氢反应。

[0008] 本发明两相加氢反应器内设置至少一个催化剂床层,采用上进料下出料的操作方式,在至少一个催化剂床层的上部设置溶氢设备;溶氢设备包括液相收集盘、降液通道和气

液分配盘,液相收集盘设置在气液分配盘上部,在液相收集盘与气液分配盘之间设置补充氢气入口;气液分配盘上设置气液分配器,降液通道与气液分配盘之间具有间隙,间隙的上端低于气液分配盘上气液分配器的上端气液入口;气液分配盘与下部的催化剂床层之间设置气液分离空间,并设置过量氢气的排出口。

[0009] 本发明两相加氢反应器中,液相收集盘和降液通道相连通,主要作用是收集反应器上部流下来的液相,然后通过降液通道引到气液分配盘上;同时液相收集盘还可以防止补充的氢气向上流动进入上部催化剂床层。

[0010] 本发明两相加氢反应器中,降液通道为至少一个,降液通道可以设置在贴近反应器壁一侧,也可以设置在反应器中间。降液通道的总流通截面积为反应器进料管流通截面积的 1.0~2.0 倍,优选 1.0~1.2 倍。降液通道底沿与气液分配盘面间的流通截面积为反应器进料管流通截面积的 1.0~2.0 倍,优选 1.1~1.5 倍。

[0011] 本发明两相加氢反应器中,气液分配盘上设置气液分配器,气液分配器为本领域技术人员所熟知的气液混合传质部件。气液分配器可以是常规的各种形式,如抽吸型气液分配器、溢流型气液分配器、混合型气液分配器等(混合型同时具有抽吸作用和溢流作用)。抽吸型气液分配器和混合型气液分配器发生抽吸时的液位高度高于降液通道底沿,溢流型气液分配器液相溢流时的液位高度高于降液通道底沿。对于具有泡罩结构的抽吸型气液分配器来讲,气液分配器泡罩底沿距气液分配盘面高度为降液通道底沿距气液分配盘面高度的 1.2~2.5 倍,优选为 1.5~2.0 倍。具体高度根据泡罩的结构做适当调整。

[0012] 本发明两相加氢反应器中,补充氢气入口和过量氢气排出口可以设置在反应器的器壁上,也可以采用其它适宜的方式,例如采用穿过催化剂床层的补充氢气管路和穿过催化剂床层的过量氢气排出管路。

[0013] 本发明两相加氢技术,采用本发明的两相加氢反应器,以沸程大于 120℃ 的任意馏分油为原料,在加氢条件下,进行两相加氢反应,反应液相流出物部分循环回反应器。

[0014] 本发明两相加氢工艺操作条件为:反应温度 100~400℃,优选 260~380℃;反应压力 1.5~8.0MPa,优选 2.0~6.0MPa;体积空速 0.6~5.0h<sup>-1</sup>,优选 1.0~2.5h<sup>-1</sup>;循环油与新鲜原料体积混合体积比为 0.5:1~6.0:1,优选 1:1~3:1;催化剂床层间溶氢设备补充的氢气量一般按气液体积比 2:1~100:1,优选 5:1~50:1。

[0015] 本发明两相加氢工艺中使用的加氢催化剂为本领域常规的加氢处理催化剂,其中催化剂的活性金属组分可以为镍、钴、钼或钨等一种或几种,催化剂在使用前进行硫化处理,将活性金属组分转化为硫化态。催化剂组成以重量百分比计可以包括:镍或钴为 0.5%~10% (按其氧化物来计算),钼或钨为 1%~35% (按其氧化物来计算),载体可以为氧化铝,氧化硅,氧化铝-氧化硅,氧化钛等一种或几种。催化剂为挤出物或球形。催化剂的堆密度为 0.5~1.1g/cm<sup>3</sup>,催化剂颗粒直径(球形直径或条形直径)为 0.04~1.0mm,比表面积为 80~350m<sup>2</sup>/g。催化剂床层采用固定床形式。

[0016] 本发明气液分配器上方与液相收集盘、降液通道所围成的空间为气相室,补充氢气由反应器外引入气相室,反应器上部的液相由液相收集盘收集,通过降液通道流入气液分配盘上,气相与液相经过气液分配器激烈混合传质,使氢气很好地溶解在液相中,气液混合物料通过气液分配盘后,气液分离,溶解了氢气的液相向下进入催化剂床层进行加氢反应,气相在气液分配盘下方汇集引出反应器。

[0017] 具体地说,本发明具有如下优点:

1、溶氢设备体积小巧,安装在催化剂床层之间和反应器入口,占用反应器体积小,溶氢效率高;补充氢气的引入和过量氢气的排出,保证了反应体系在液相中进行,对两相加氢反应不产生影响。

[0018] 2、可以解决现有两相加氢技术需要器外溶氢的问题,也能够实现两相加氢反应器的大型化。

[0019] 3、本发明可以在现有的固定床加氢反应器实现,气液分配盘为现有的成熟技术,只需加装液相收集板和降液通道即可,改造费用很低。

[0020] 4、本发明反应器通过采用适宜的溶氢设备,在溶解氢气提供加氢反应的同时,可以将液相物料中的硫化氢等杂质部分带出反应器,减少了硫化氢对加氢反应的抑制作用,在相同的条件下提高了加氢反应效果。

### 附图说明

[0021] 图1是本发明一种两相加氢反应器及溶氢设备及应用主视示意图。

[0022] 其中:1-反应器,2-降液通道,3-气液分配器,4-催化剂床层,5-液相收集盘,6-氢气入口,7-氢气引出口,8-气液分配盘。

### 具体实施方式

[0023] 下面结合附图对本发明一种两相加氢反应器溶氢设备及应用予以进一步说明。

[0024] 如图1所示,原料和循环油进入反应器1内,向下流入液相收集盘5,通过降液通道2流入气液分配盘8盘面,氢气由反应器外引入气相室,气相与液相通过气液分配盘8上的气液分配器3激烈混合传质,使氢气很好地溶入液相中,气液物料通过气液分配盘8后,气液分离,溶解了氢气的液相向下进入催化剂床层4进行加氢反应,气相在气液分配盘8下方汇集引出反应器。

[0025] 为进一步说明本发明的方案,列举以下实施例:

#### 实施例1

反应器采用如图1所示结构。两相加氢反应器采用两个催化剂床层,反应器入口和催化剂床层间设置溶氢设备,降液通道设置在靠近反应器壁一侧,降液通道的总流通截面积为反应器进料管流通截面积的1.0倍,降液通道底沿与气液分配盘面间的流通截面积为反应器进料管流通截面积的1.2倍。气液分配盘上设置具有泡罩结构的抽吸型气液分配器,气液分配器泡罩底沿距气液分配盘面高度为降液通道底沿距气液分配盘面高度的2.0倍。

[0026] 试验使用原料性质见表1。两相加氢反应器采用相同的催化剂,催化剂性质见表2。两相加氢装置反应条件及生成油性质见表3。

#### [0027] 比较例

两相加氢装置的原料同实施例,采用循环油和原料在反应器外混合溶氢的操作方式。

[0028] 表1 原料油性质

| 油品性质                       | 两相加氢装置原料 |
|----------------------------|----------|
| 密度(20℃)/g·cm <sup>-3</sup> | 0.8378   |
| 馏程范围/℃                     | 159~348  |
| 硫/μg·g <sup>-1</sup>       | 5798     |

|                                       |     |
|---------------------------------------|-----|
| 氮 / $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ | 123 |
|---------------------------------------|-----|

表 2 催化剂物化性质

| 项目                                      | 数据      |
|---|---------|
| 催化剂活性组分                                 | Mo、Ni、W |
| 活性组分含量(以氧化物重量计), %                      | 29      |
| 载体                                      | 氧化铝     |
| 形状                                      | 三叶草     |
| 直径                                      | 3.1     |
| 孔容 / $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$    | 0.41    |
| 比表面积 / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ | 235     |

表 3 加氢精制工艺条件

| 工艺条件                            | 实施例       | 比较例       |
|---------------------------------|-----------|-----------|
| 反应压力 /MPa                       | 4.0       | 4.0       |
| 反应温度 / $^{\circ}\text{C}$       | 360       | 360       |
| 两相加氢进料比                         | 2:1*      | 2:1*      |
| 氢油体积比                           |           |           |
| 体积空速 / $\text{h}^{-1}$ (相对新鲜进料) | 1.5       | 1.5       |
| 生成油性质:                          |           |           |
| S, $\mu\text{g}/\text{g}$       | 14.9      | 28.6      |
| N, $\mu\text{g}/\text{g}$       | 4.7       | 11.7      |
| 馏程范围, $^{\circ}\text{C}$        | 152 ~ 343 | 154 ~ 345 |

\* 两相加氢反应器排出液相循环量与两相加氢装置新鲜进料的体积比。

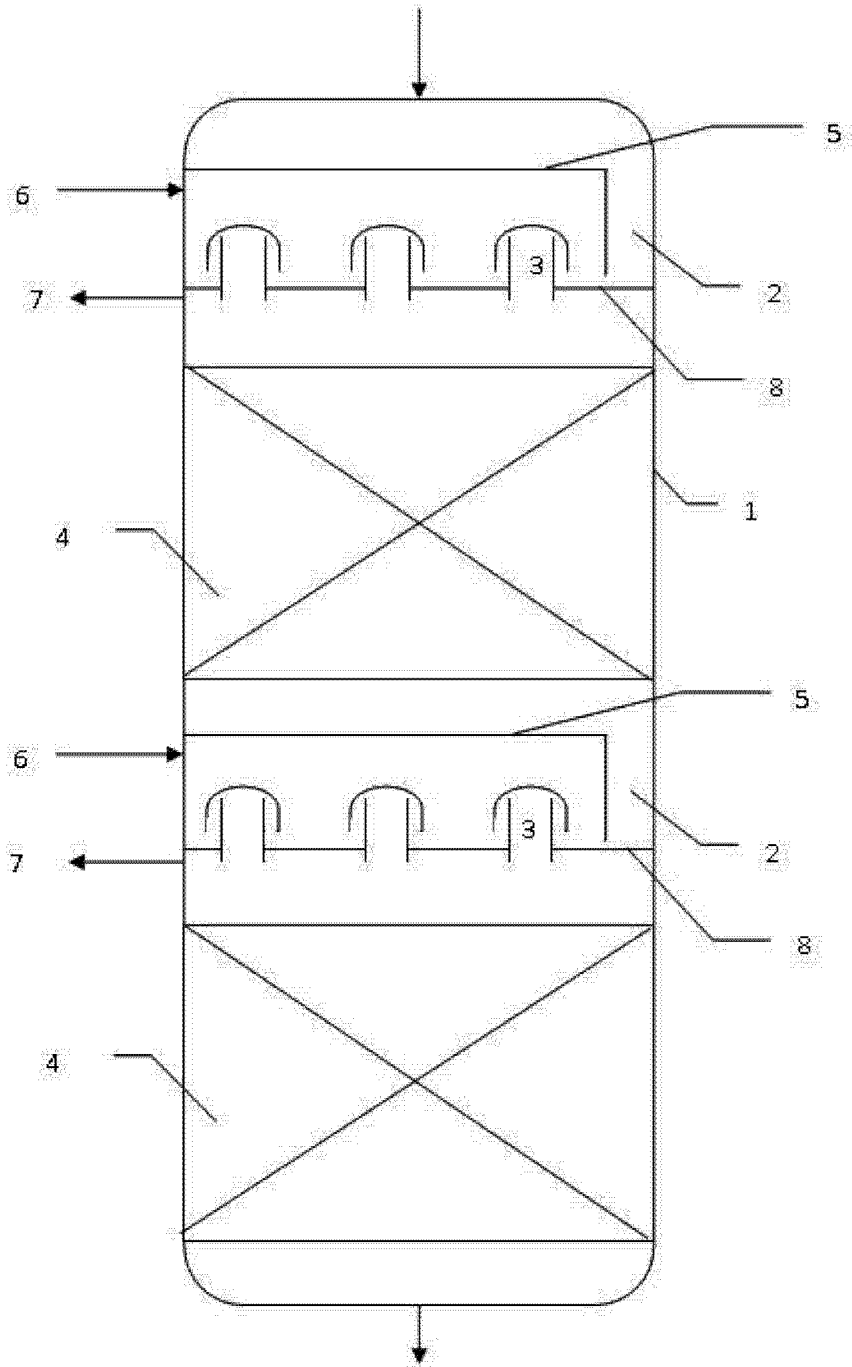


图 1