



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104560132 B

(45) 授权公告日 2016. 08. 17

(21) 申请号 201310523200. 0

审查员 吕爱花

(22) 申请日 2013. 10. 29

(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石油
化工科学研究院

(72) 发明人 蒋东红 任亮 丁石 高晓冬
张毓莹 龙湘云 胡志海 聂红

(51) Int. Cl.

C10G 45/02(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101942341 A, 2011. 01. 12,

CN 102618320 A, 2012. 08. 01,

US 6428686 B1, 2002. 08. 06,

CN 101942319 A, 2011. 01. 12,

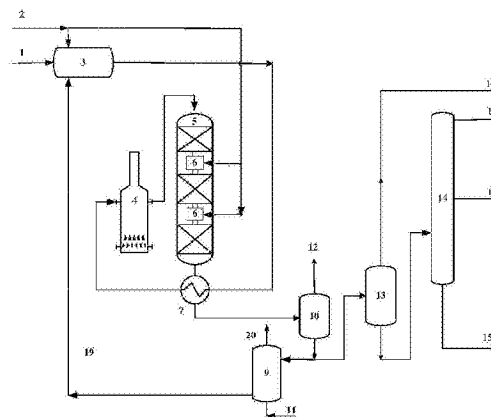
权利要求书1页 说明书6页 附图4页

(54) 发明名称

一种连续液相蜡油加氢处理方法

(57) 摘要

一种连续液相蜡油加氢处理方法。蜡油原料油和反应器流出物在混合器中与氢气混合形成混合物，混合器设有氢气分布器，可以将氢气以气泡的形式溶解在烃油中，氢气量高于液体的饱和溶解度或者总氢耗，反应器设有多个床层，床层之间有混合器，可将混合物与新鲜氢气，或者氢气与部分反应产物的混合物进行再次混合，反应器流出物部分循环，部分经冷却、分离和分馏后得到产品。本方法解决了因氢气在烃油中溶解度受限而难以加工化学氢耗相对较高的反应过程，扩大了原料油适应性。并且可以在较低循环比的条件下，生产低硫精制蜡油为催化裂化提供优质进料。



1. 一种连续液相蜡油加氢处理方法,包括:

(1)蜡油原料油和反应器流出物在混合器中与氢气混合形成混合物,混合器设有氢气分布器,将氢气以气泡的形式溶解在烃油中,所述氢气与液体在标准状况下的体积比为20~30v/v,所述连续相为液相,氢气泡为非连续相,

(2)步骤(1)所得混合物进入加氢反应器,在加氢反应条件下与蜡油加氢催化剂接触,进行加氢反应,反应生产的硫化氢、氨气和其他气体部分溶解在烃油中,部分溶解在小气滴中,反应器设有多个床层,床层之间有混合器,新鲜氢气从床层间进入反应器,与反应器内物流进行再次混合;

(3)反应器流出物部分循环,部分经冷却、分离和分馏后得到产品。

2.按照权利要求1所述的方法,其特征在于,所述的蜡油原料油为直馏蜡油、焦化蜡油、脱沥青油、常压渣油、减压渣油、催化裂化柴油、煤焦油、煤液化油中一种或几种。

3.按照权利要求1所述的方法,其特征在于,在步骤(2)中所述的混合物从加氢反应器顶部进入加氢反应器。

4.按照权利要求1所述的方法,其特征在于,所述的加氢催化剂是负载型的加氢催化剂,或者是非负载型加氢催化剂。

5.按照权利要求4所述的方法,其特征在于,所述负载型加氢催化剂以复合氧化铝和/或复合氧化硅为载体,金属组分中至少一种选自VIII族,以及至少一种选自第VIB族的金属组分。

6.按照权利要求5所述的方法,其特征在于,所述负载型加氢催化剂组成为:以氧化物计并以催化剂总量为基准,钴的含量为1~10重%,钼的含量大于10~50重%,余量为载体。

7.按照权利要求1所述的方法,其特征在于,所述的加氢反应条件是:氢分压3.0~25.0MPa,反应温度为250~450℃,液时体积空速0.2~10h⁻¹。

8.按照权利要求1所述的方法,其特征在于,所述的加氢反应条件是:氢分压6.4~12.0MPa;反应温度为300~420℃;液时体积空速0.8~3.0h⁻¹。

9.按照权利要求1所述的方法,其特征在于,反应器流出物循环量为原料油进料量的0.1~5倍。

10.按照权利要求1所述的方法,其特征在于,反应器流出物循环量为原料油进料量的0.2~2.5倍。

11.按照权利要求1所述的方法,其特征在于,反应器设有2-5个床层,床层之间设置混合器,全部床层间通入的新鲜氢气与原料油的比例为100-200Nm³/m³。

12.按照权利要求11所述的方法,其特征在于,床层间通入氢气与部分反应产物的混合物。

13.按照权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(3)中反应器流出物进入分离系统,分离得到液体物流部分循环至步骤(1)。

14.按照权利要求1所述的方法,其特征在于,分离系统设置高压分离器,高压分离器中设有内构件,高压分离器底部设有汽提设备,可以将液相产物中溶解的硫化氢、氨气等汽提干净。

15.按照权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(3)中反应器流出物进入分离系统和分馏系统,分馏后的馏分循环至步骤(1)。

一种连续液相蜡油加氢处理方法

技术领域

[0001] 本发明属于一种在氢气存在下, 烃油进行处理的方法, 更具体地说, 是一种连续液相蜡油加氢处理方法。

背景技术

[0002] 随着环保法规的日益严格和人们环保意识的增强, 人们对清洁车用燃料的需求不断增加, 同时对车用燃料生产过程清洁化也越来越重视。

[0003] 催化裂化技术是生产汽柴油的关键技术之一, 在我国炼油工业中具有重要的地位。为了生产清洁的汽柴油, 通常分为前加氢处理技术和后加氢处理技术。前加氢技术即蜡油加氢处理技术, 该技术不仅可以大幅度的降低催化裂化汽柴油硫含量、改善催化裂化产品分布和产品性质, 还可以降低催化裂化过程的催化剂消耗和烟气污染以及设备腐蚀, 因此应用越来越广泛。

[0004] 传统的蜡油加氢处理技术采用滴流床加氢反应器, 即反应器内的气相为连续相, 液相被气相空间所包围以液滴或液膜的形式存在。研究表明, 在滴流床反应器中, 氢气从气相扩散并溶解到油中的速度是整个加氢反应的控制步骤。传统的滴流床反应采用较高的氢油比的原因之一就是强化气液传质, 加速氢气的溶解, 从而提高加氢脱硫、脱氮反应的反应速率。另外, 加氢反应是一个强放热反应, 为了维持催化剂床层温度, 需要利用过量氢通过催化剂床层带走反应产生的热量。因此, 传统的滴流床加氢工艺反应物中氢气和原料油的初始体积比较大(标准状态氢油体积比一般为化学氢耗量的4~8倍)。这些没有参与化学反应的过量的氢气需要不断地循环使用, 这就造成加氢装置的投资费用和操作成本大幅度提高。

[0005] US4857168公开了重馏分油的加氢裂化方法。该方法采用稀释剂和氢气两者来给裂化过程供氢。稀释剂的添加将限制焦炭在催化剂上的形成, 并且可以基本上或者完全消除焦炭的形成。但是稀释剂需要不断地再生, 再生需要在另一个含有催化剂的反应器内进行。

[0006] US6123835公开了两相加氢处理方法。该工艺将原料油、稀释剂和氢气充分混合, 使得原料油和稀释剂均匀混合, 并且氢气充分溶解于原料油和稀释剂的混合溶液。然后进行气液分离, 使液相部分进入反应器, 发生加氢反应。反应器出口的烃油分为两部分, 部分作为稀释剂与原料油混合, 部分进入后续单元, 两者的比值称为循环比, 该工艺的循环比为1:1~2.5:1。该方法无需氢气循环, 避免了循环氢压缩机的使用。但由于原料油和稀释剂的溶氢能力有限, 对于处理化学氢耗较大的原料油存在困难。

[0007] 当采用连续液相的加氢方法在加工化学氢耗过大的烃油时, 如果烃油中溶解的氢气不足以供给加氢反应所需, 会导致加氢深度不够甚至造成催化剂失活。

发明内容

[0008] 本发明所要解决的是, 现有技术中采用连续液相的加氢方法在加工化学氢耗过大

的烃油时,烃油中溶解的氢气不足的问题。

[0009] 本发明提供的方法,包括:

[0010] (1)蜡油原料油和反应器流出物在混合器中与氢气混合形成混合物,混合器设有氢气分布器,将氢气以气泡的形式溶解在烃油中,所述氢气与液体在标准状况下的体积比为20~30v/v,所述连续相为液相,氢气泡为非连续相,

[0011] (2)步骤(1)所得混合物进入加氢反应器,在加氢反应条件下与蜡油加氢催化剂接触,进行加氢反应,反应生产的硫化氢、氨气和其他气体部分溶解在烃油中,部分溶解在小气滴中,反应器设有多个床层,床层之间有混合器,新鲜氢气从床层间进入反应器,与反应器内物流进行再次混合;

[0012] (3)反应器流出物部分循环,部分经冷却、分离和分馏后得到产品。

[0013] 所述的蜡油原料油为直馏蜡油、焦化蜡油、脱沥青油、常压渣油、减压渣油、催化裂化柴油、煤焦油、煤液化油中一种或几种。

[0014] 为了适应化学氢耗较大的液相加氢过程,本发明将氢气、烃油和反应器流出物在混合器中与氢气混合形成混合物,混合器设有氢气分布器,可以将氢气以气泡的形式溶解在烃油中,氢气量高于液体的饱和溶解度或者总氢耗。与滴流床不同,混合后的液相为连续相,气相被液相空间所包围以小气滴的形式存在。混合物进入反应器,依靠烃油和氢气维持加氢反应的进行,反应生产的硫化氢、氨气和其他气体部分溶解在烃油中,部分溶解在小气滴中,所以降低了硫化氢在烃油中的溶解度,避免过高的硫化氢浓度对脱硫反应的抑制作用。

[0015] 反应器流出物部分循环,剩余部分经冷却、分离和分馏后得到产品。反应器流出物部分循环,这部分流出物不仅可以溶解氢气供给加氢反应,还可以带走加氢过程产生的热量,避免催化剂床层温升过大。反应器流出物循环量不宜过大,反应器流出物循环量为原料油进料量的0.1~5倍,优选0.2~2.5倍。

[0016] 所述的原料油为直馏蜡油、焦化蜡油、脱沥青油、常压渣油、减压渣油及其混合油,也可以是催化裂化柴油、煤焦油、煤液化油及其混合油。

[0017] 在步骤(2)中所述的混合物从加氢反应器顶部进入加氢反应器。所述的混合物也可以从加氢反应器底部进入加氢反应器。

[0018] 所述的加氢催化剂是负载型的加氢催化剂,或者是非负载型加氢催化剂。

[0019] 所述负载型加氢催化剂以复合氧化铝和/或复合氧化硅为载体,金属组分中至少一种选自VIII族,以及至少一种选自第VIB族的金属组分。优选所述负载型加氢催化剂组成为:以氧化物计并以催化剂总量为基准,钴的含量为1~10重%,钼的含量大于10~50重%,余量为载体。优选的负载型加氢催化剂的活性金属为CoMo,是一种低氢耗且直接脱硫能力强的加氢精制催化剂。

[0020] 所述的加氢反应条件是:氢分压3.0~25.0MPa,反应温度为250~450℃,液时体积空速0.2~10h⁻¹。优选所述的加氢反应条件是:氢分压6.4~12.0MPa;反应温度为300~420℃;液时体积空速0.8~3.0h⁻¹。

[0021] 反应器设有2~5个床层,床层之间设置混合器,全部床层间通入的新鲜氢气与原料油的比例为100~200Nm³/m³。

[0022] 在本发明的其中一种实施方式中,在反应器床层间通入新鲜氢气与部分反应产物

的混合物,所述的混合物进入反应器与反应器物流进一步混合,其中新鲜氢气与部分反应产物的混合物的比例为 $10-100\text{Nm}^3/\text{m}^3$ 。

[0023] 在本发明的其中一种实施方式中,步骤(3)中反应器流出物进入分离系统,分离得到液体物流部分循环至步骤(1)。

[0024] 本发明所述的分离系统设置高压分离器,高压分离器中设有内构件,高压分离器底部设有汽提设备,可以将液相产物中溶解的硫化氢、氨气等汽提干净。

[0025] 在本发明的其中一种实施方式中,步骤(3)中反应器流出物进入分离系统和分馏系统,分馏后的馏分循环至步骤(1),所述馏分的馏程范围在 $150-550^\circ\text{C}$ 之间。

[0026] 本发明的优点为:

[0027] (1)采用本发明提供的方法,不需要氢气循环,因此不需要循环氢压缩机,降低了装置投资和操作费用。

[0028] (2)本方法循环比低,因此提高了装置的加工量,提高了设备利用率。

[0029] (3)本方法解决了因氢气在烃油中溶解度受限而难以加工化学氢耗相对较高的反应过程,扩大了原料油适应性。可以处理直馏蜡油、焦化蜡油、脱沥青油、常压渣油、减压渣油及其混合油。

[0030] (4)本方法可以降低原料蜡油中的硫、氮等杂质含量,在较低循环比的条件下,得到硫含量小于 $1000\mu\text{g}/\text{g}$ 精制蜡油,为催化裂化提供优质原料,所述的催化裂化原料经过催化裂化过程,可以直接生产优质的符合欧IV及以上标准的清洁汽油。本方法不仅降低了加氢处理过程的操作费用,同时改善催化裂化产品分布,降低催化裂化催化剂消耗和烟气的污染物排放。

附图说明

[0031] 图1是本发明提供的其中一种实施方式的流程示意图。

[0032] 图2、图3、图4、图5、图6分别是本发明提供的其中一种实施方式的流程示意图。

具体实施方式

[0033] 附图1是本发明提供的液相加氢处理其中一种实施方式的流程示意图,图中省略了许多设备,如泵、换热器、压缩机等。

[0034] 原料油1、新鲜氢气2和经过汽提的部分反应产物19在混合器3中混合,混合器中设有氢气分布器,氢气以气泡的形式溶解在烃油中。混合物经换热器7和加热炉4加热后进入加氢反应器5,在加氢反应器中原料油和氢气在催化剂作用下发生反应。反应器5有一个或者多个催化剂床层,床层之间设有混合器6,能够将反应混合物与氢气进行再次混合。反应产物进入高压分离器10进行气液分离,分离出富含硫化氢、氨气等杂质气体12进行回收,分离出的液相反应产物分为两部分,一部分从高压分离器进入汽提塔9经汽提气11将反应生成的硫化氢、氨气20等杂质汽提出,汽提后的反应物流19进入混合器3。高压分离器10所得另一部分液相进入低分系统13和分馏系统14,分离出气体18、石脑油馏分17、柴油馏分16和精制蜡油馏分15。

[0035] 图2与图1实施方式的区别是不设置气提塔9,在高压分离器10中设有内构件,底部设有汽提设备,可以将液相产物中溶解的硫化氢、氨气等汽提干净,从而省却了汽提塔9。

[0036] 图3与图1实施方式的区别为经过汽提塔9汽提后的反应物流分为两部分,一部分进入混合器8与氢气混合,混合器8中设有氢气分布器,氢气以气泡的形式溶解在烃油中,混合物21通过反应器床层间内构件与反应物流混合。经汽提塔汽提后的另一部分物流进入混合器3与原料油和氢气混合。因烃油的热容远大于氢气热容,因此该实施方式可以迅速降低床层温度,避免飞温,增加了装置的操作安全性。

[0037] 图4与图3实施方式的区别不设置气提塔9,为高压分离器10中设有内构件,底部设有汽提设备,可以将液相产物中溶解的硫化氢、氨气等汽提干净,从而省却了汽提塔9。

[0038] 图5与图2实施方式的区别为反应产物中的馏分16或馏分15可循环到混合器3中。可以增加反应物中溶解氢的能力,从而增加了溶解氢量。

[0039] 图6与图1实施方式的区别为混合器3出口的混合物流经换热和加热后从反应器底部进入反应器,反应流出物从反应器顶部出反应器。

[0040] 采用本发明提供的方法,不需要氢气循环,能够在较低的循环比条件下,处理直馏蜡油、焦化蜡油、脱沥青油、常压渣油、减压渣油及其混合油,降低原料中的硫、氮等杂质含量,为催化裂化提供优质原料,直接生产优质的符合欧IV及以上标准的清洁汽油,降低加氢处理过程的操作费用,同时改善催化裂化产品分布,降低催化裂化催化剂消耗和烟气污染物排放。

[0041] 下面的实施例将对本发明提供的方法,予以进一步的说明,但并不因此而限制本发明。

[0042] 实施例1中采用的加氢催化剂的商品牌号为RVS-420,均为中石化催化剂分公司生产。

[0043] 实施例1

[0044] 以一种中东高硫减压蜡油馏分作为原料油,与反应器流出物、氢气混合,将混合后的物质引入装有加氢精制催化剂的反应器。原料油在加氢精制催化剂的作用下进行深度加氢脱硫反应,反应条件为:反应温度 380°C ,总液时体积空速 1.68h^{-1} ,反应系统压力为 8.0MPa ,氢气与液体在标准状况下的体积比为 $20\sim 30\text{v/v}$,催化剂在反应器内为3个床层,在两个床层间分别设有混合器,将反应物料与新鲜氢气进行再次混合。反应器流出物进入高压分离器并通入氢气进行汽提,高压分离器分离得到的液相,一部份循环回反应器入口与原料油和氢气混合,循环油与新鲜原料的质量比为 $3:1$ 。

[0045] 本实施例的原料油主要性质如表1所示,反应条件及产品主要性质如表4所示。从表4中数据可以看出,在缓和的反应条件下,硫含量从原料的 $27000\mu\text{g/g}$ 降低至 $980\mu\text{g/g}$ 。

[0046] 对比例1

[0047] 以实施例1中的原料油,按照中国专利申请CN200910065717中描述的方法进行试验,在相同的压力和原料油空速下,得到的产品硫含量为 $1500\mu\text{g/g}$ 。对比两者可以发现,在相同的压力、原料油空速和循环比的条件下,采用本发明的加氢技术可以得到S含量下于 $1000\mu\text{g/g}$ 的精制蜡油,而采用对比专利申请则达不到这一标准。

[0048] 实施例2

[0049] 一种中东高硫减压蜡油馏分和焦化蜡油的混合物作为原料油,与反应器流出物、氢气混合,将混合后的物质引入装有加氢催化剂的反应器。反应器装填负载型加氢精制催化剂RN-32V,由中石化长岭催化剂厂生产。

[0050] 原料油在加氢精制催化剂的作用下进行深度加氢脱硫反应等,反应条件为:反应温度363℃,新鲜原料油液时体积空速 1.62h^{-1} ,反应系统压力为8.0MPa,氢气与液体在标准状况下的体积比为20~30v/v,催化剂在反应器内为3个床层,在两个床层间分别设有混合器,将反应物料与新鲜氢气进行再次混合。反应器流出物进入第一高压分离器并通入氢气进行汽提,高压分离器分离得到的液相,一部份循环回反应器入口与原料油和氢气混合,循环油与新鲜原料的质量比为0.2:1。

[0051] 本实施例的原料油主要性质如表1所示,反应条件及产品主要性质如表4所示。从表4中数据可以看出,在缓和的反应条件下,硫含量从原料的22000 $\mu\text{g/g}$ 降低至2500 $\mu\text{g/g}$ 。

[0052] 实施例3

[0053] 一种中东高硫减压蜡油馏分和脱沥青油的混合物作为原料油,与反应器流出物、氢气混合,将混合后的物质引入装有加氢催化剂的反应器。反应器装填负载型加氢精制催化剂RN-32V,由中石化长岭催化剂厂生产。

[0054] 原料油在加氢精制催化剂的作用下进行深度加氢脱硫反应等,反应条件为:反应温度380℃,新鲜原料油液时体积空速 1.80h^{-1} ,反应系统压力为14.0MPa,氢气与液体在标准状况下的体积比为20~30v/v,催化剂在反应器内为3个床层,在两个床层间分别设有混合器,将反应物料与新鲜氢气进行再次混合。反应器流出物进入第一高压分离器并通入氢气进行汽提,高压分离器分离得到的液相,一部份循环回反应器入口与原料油和氢气混合,循环油与新鲜原料的质量比为1:1。

[0055] 本实施例的原料油主要性质如表1所示,反应条件及产品主要性质如表4所示。从表4中数据可以看出,在缓和的反应条件下,硫含量从原料的336000 $\mu\text{g/g}$ 降低至1300 $\mu\text{g/g}$ 。

[0056] 表1原料油性质

[0057]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3
原料油	直馏蜡油	直馏蜡油+焦化 蜡油	直馏蜡油+脱沥 青油
密度 (20℃), g/cm^3	0.9240	0.9234	0.9491
硫含量, $\mu\text{g/g}$	27000	22000	33600
氮含量, $\mu\text{g/g}$	1700	921	1300
馏程 ASTM D-1160, °C			
IBP	241	248	219
10%	395	390	451
50%	469	450	544
90%	547	530	653
95%	564	552	669

[0058] 表2

[0059]

工艺条件	实施例1	对比例1
------	------	------

反应系统压力,MPa	8.0	8.0
反应温度,℃	380	380
总空速,h ⁻¹	1.68	1.68
循环比	3:1	3:1
产品性质		
密度,g/mL	0.8831	0.8881
硫含量,μg/g	980	1500
氮含量,μg/g	123	258

[0060] 表3

[0061]

工艺条件	实施例2
反应系统压力,MPa	8.0
反应温度,℃	363
总空速,h ⁻¹	1.62
循环比	0.2:1
产品性质	
密度,g/mL	0.8950
硫含量,μg/g	2500
氮含量,μg/g	554

[0062] 表4

[0063]

工艺条件	实施例3
反应系统压力,MPa	14.0
反应温度,℃	380
总空速,h ⁻¹	1.8
循环比	1:1
产品性质	
密度,g/mL	0.9066
硫含量,μg/g	1300
氮含量,μg/g	350

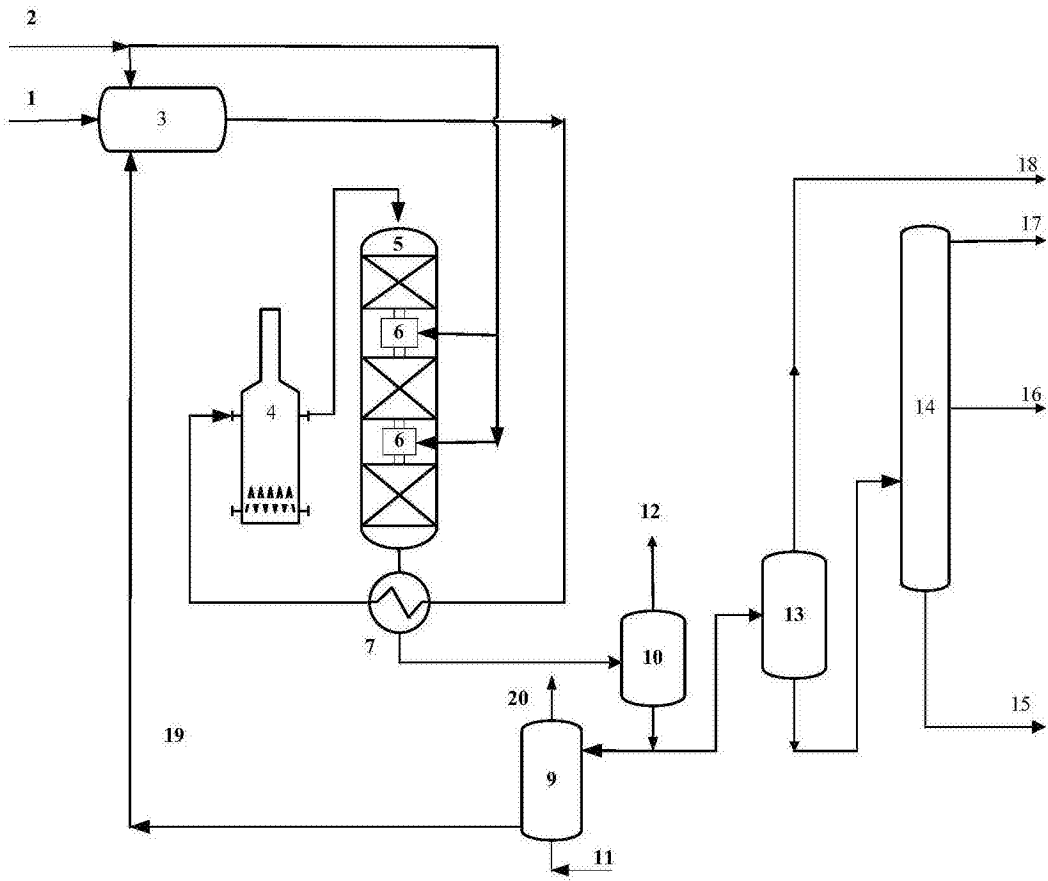


图1

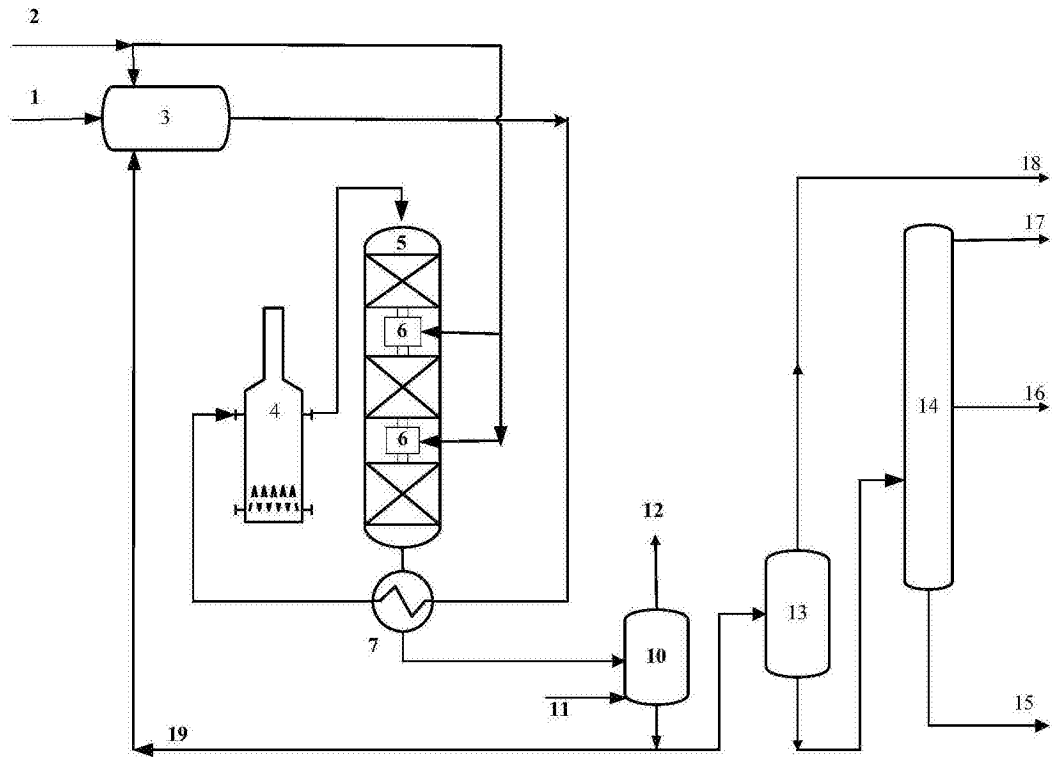


图2

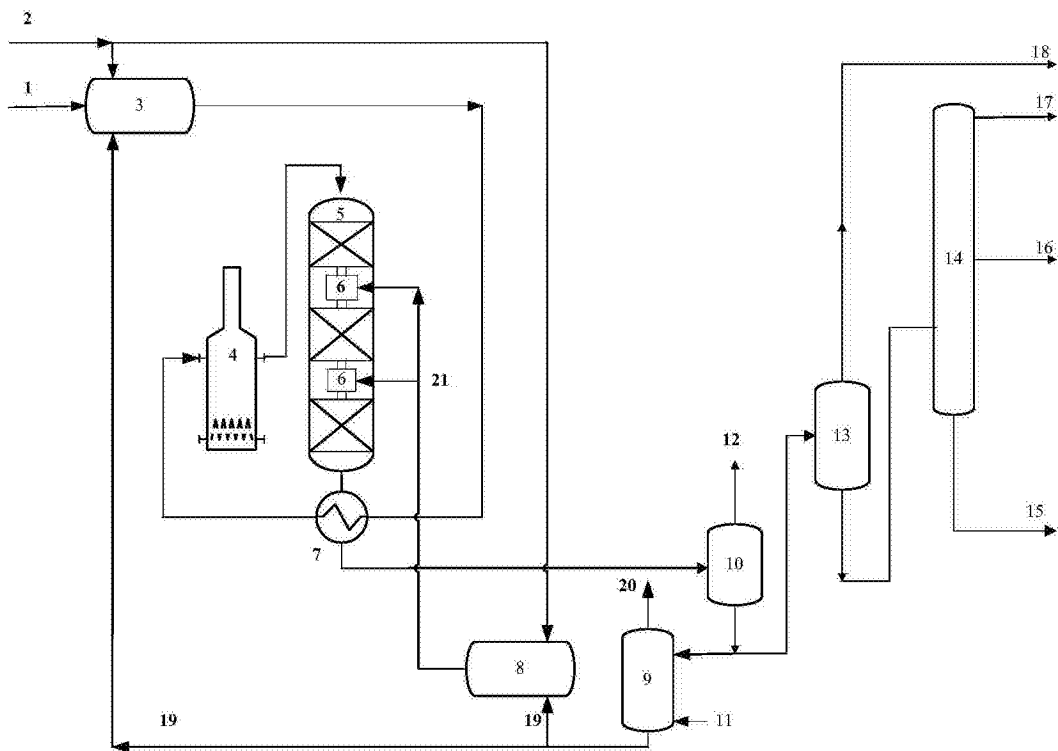


图3

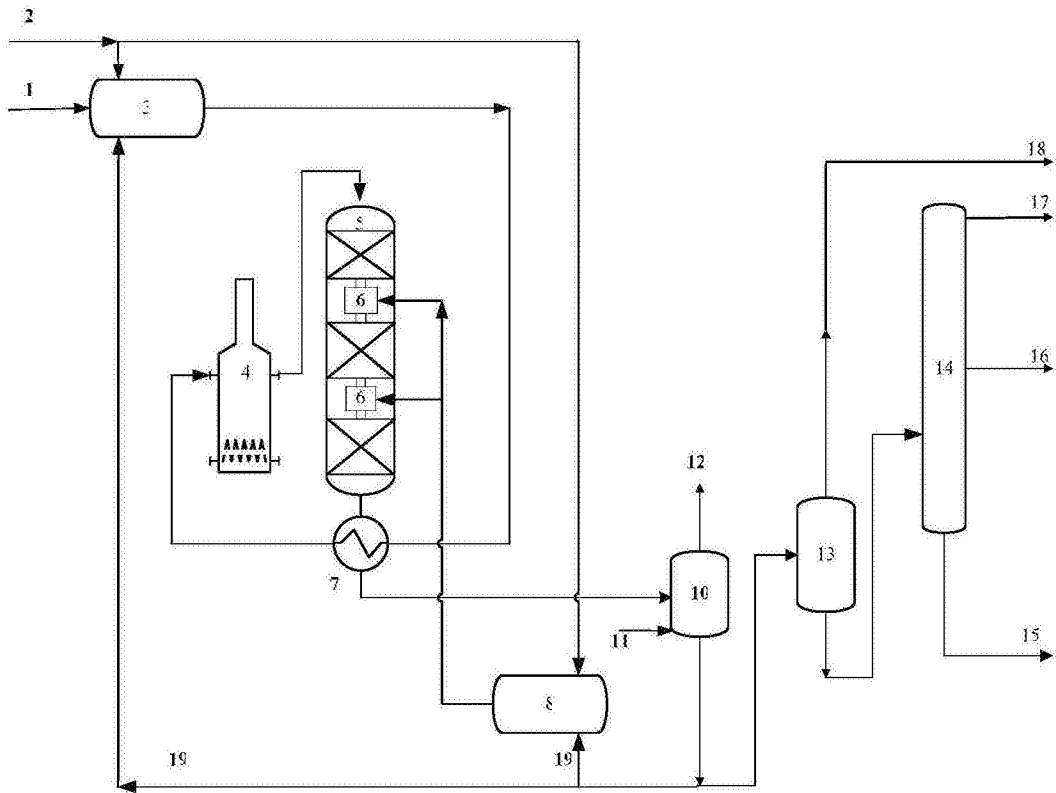


图4

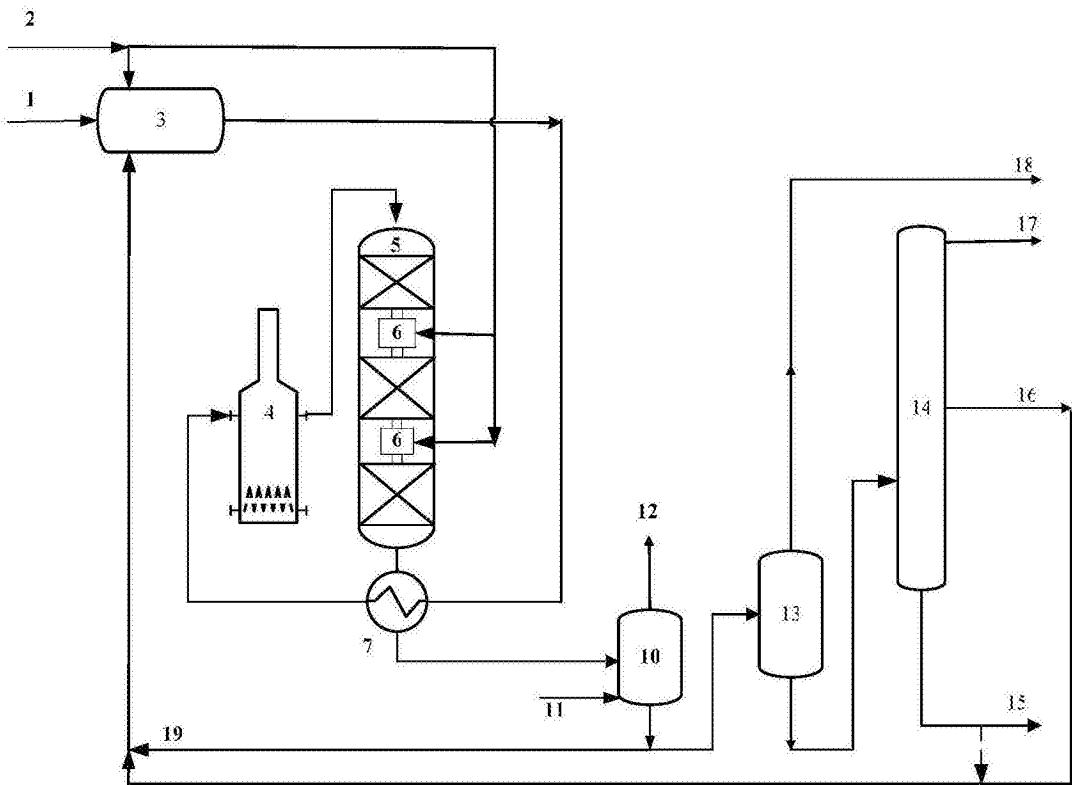


图5

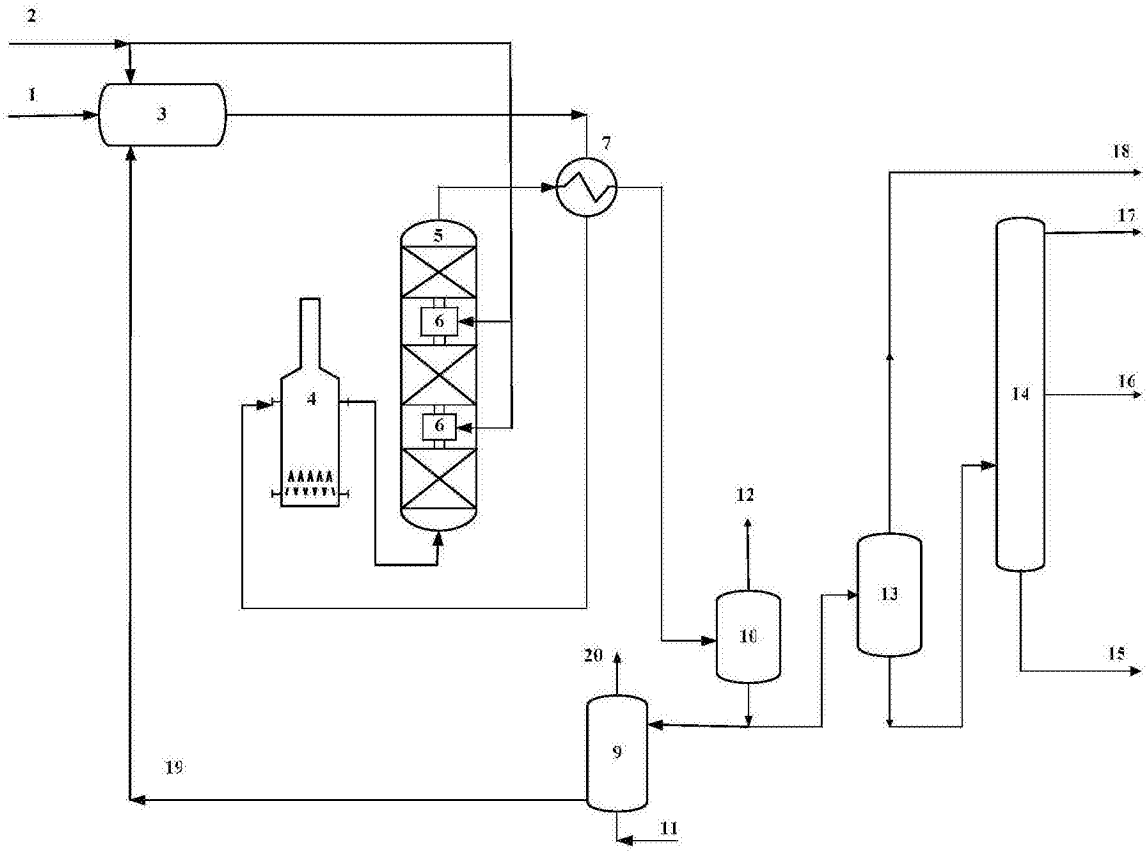


图6