

多级溶氢的液相加氢反应方法

技术领域

本发明涉及一种多级溶氢的液相加氢反应方法，具体地说涉及一种产品循环液相加氢处理的工艺方法。

背景技术

随着人们的环保意识不断增强，很多国家通过环境立法来限制柴油的硫含量，使其达到很低的水平（10~15 $\mu\text{g/g}$ ），以降低有害气体的排放，改善空气质量。美国在2006年使柴油中的硫含量降低到15 $\mu\text{g/g}$ 。德国在2003年一月份将硫含量降低到10 $\mu\text{g/g}$ 。欧盟其他国家和日本在2008年将硫含量降低到10 $\mu\text{g/g}$ 。我国城市车用柴油国家标准 GB 19147-2009 参照欧洲III类标准制定，其硫含量要求小于350 $\mu\text{g/g}$ 。国家环保部发布的第五阶段车用汽柴油排放指标中柴油硫含量要求小于10 $\mu\text{g/g}$ 。

国际市场柴油需求在不断增长，然而，高品位的原料油供应却在减少。如何利用低品位的原料油来生产超低硫柴油以满足日益增长的需求，是炼油厂不得不面对的一个很大挑战。为应对挑战，一方面需要解决关键技术难题，新建加氢装置进行柴油的深度加氢脱硫；另外一方面又需要降低风险和重复投资以保障经济效益。在传统的滴流床加氢工艺中，氢气需要从气相传递到液相，然后溶解氢和含硫化合物在催化剂的活性中心发生反应，从而达到脱硫目的。在此过程中，所需要的氢气量远远大于加氢反应所消耗的氢气量。这是因为，一方面，加氢反应是一个强放热反应，为了控制反应温度，需要大量的氢气和原料油通过催化剂床层带走反应热；另外一方面，在气-液-固三相的反应中，维持较高的氢分压有利于加氢反应，抑制焦炭生成，延长催化剂寿命。此外，没有参加反应的氢气通过循环氢压缩机将其提高压力后重新输送到反应器中参与反应。循环氢压缩机作为加氢过程的关键设备，投资和操作费用较高。为了取消循环氢和循环氢压缩机，降低装置的投资成本，液相加氢技术被提了出来，在液相循环加氢工艺中，氢气和原料油先预混合，使氢气溶解在原料油中，再进入反应器进行反应，反应过程中所需氢气完全来自溶解的氢，而无需额外补入冷氢。液相循环加氢工艺具有反应器比较小，投资成本低，反应温度容易控制等优点，但是，液相循环加氢也存在一个问题，即为了满足加氢过程中所需要的氢气量，需要使用大量的循环油或额外加入溶剂来溶解氢气，致使加氢效率降低。

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

H₂S 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。

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。

加氢脱硫副产物H₂S 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 deep hydrodesulfurization of gas oil : consequences for industrial reactor configuration, Fuel Processing Technology, 1999, 61(1-2) : 149-171. 认为H₂S 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H₂S 存在就会大大降低加氢脱硫速率，并且H₂S 在催化剂表面的吸附为单层吸附，一旦吸附中心被H₂S 占据，反应速率将不再随H₂S 分压提高而下降。因此，采用有效的手段消除H₂S 的影响是解决深度脱硫的关键问题。

美国专利 US20060144756A1 公开了一种两相加氢控制系统方法和装置。在连续的液相加氢过程中，取消了循环氢，加氢反应所需要的氢都来自于液相溶解的氢，不需要额外的氢气。但其需要使用氢气溶解度较大的溶剂或稀释剂来溶解氢气，影响后续有加氢效率。

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H₂S、NH₃ 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

发明内容

本发明的目的是提供一种多级溶氢的液相加氢反应方法。

本发明所述的多级溶氢的液相加氢反应方法包括以下内容：经过汽提塔混氢的液体物料的一部分循环与新鲜原料油混合为液相物料，液相物料进入加热炉加热；氢气分成 n 路进入加热炉加热，或者经加热炉加热后分成 n 路， n 等于反应器催化剂床层的数量或多级反应器的数量。其中一路氢气和油品在混合器中进行混合，进行第一级溶氢，其余 $(n-1)$ 路氢气通过反应器床层之间的入口进入器内氢油混合构件与上一床层反应后的混合物进行混合，进行第二级溶氢，同时汽提出反应副产物硫化氢和氨，每多一个床层或一个反应器就增加一级溶氢，在反应器顶部设置反应压力控制系统，在每段反应器设置排气系统，每段反应器的液位通过控制下一段生成的气体和多余的氢气的排放来实现。反应产物进入汽提塔，汽提塔内设置氢油混合器，产品可以汽提出副产物硫化氢和氨，同时增加溶氢能力，汽提塔出来的油品一部分进入产品罐，一部分再循环。

本发明方法中，反应器催化剂床层的数目或多级反应器的数目 n 为 3~5 级。

本发明方法中，溶解氢后的液相物流从液相循环加氢反应器上部进入反应器，从反应器下部流出；或者液相物流从液相循环加氢反应器下部进入反应器，从反应器上部流出。

本发明方法中，反应器内设置氢油混合构件。

本发明方法中，汽提塔内设置氢油混合器，也可以设置氢油混合构件。

本发明方法中，催化剂床氢油体积比为 2:1~10:1。

本发明方法中，根据反应所需要的氢量以及催化剂床层的稳定性确定循环油与原料油的混合比例，以保证混合物料中溶解的氢量。利用原料油与循环油的比例控制进入反应器的温度。当化学氢耗高以及反应热较高时适当提高循环油量，反之则降低循环油的量。循环油与原料的体积比为 0.1:1~5:1，催化剂床氢油体积比为 2:1~10:1。

本发明所述的一种带有多级溶氢系统的液相加氢工艺方法和反应系统是在固定床反应器中进行的两相加氢反应，反应所需要的氢由原料油中溶解的过量氢气提供。加氢工艺条件根据原料的性质、最终产品质量要求来确定。一般来说，反应温度在 220~420℃，反应氢分压为 0.5~15 MPa，体积空速为 0.8~15 h⁻¹。

图 1 为本发明一种带有多级溶氢系统的液相加氢工艺方法和反应系统流程图。

图中：1-原料油，2-循环油，3-氢气，4-加热炉，5-混合器，6-反应器，7-压力控制阀，8/13/14/15/18-气相产物，9/10/11/12-液位控制阀，16-液相反应产物，17-汽提塔，19-汽提气，20-循环泵，21-产品

具体实施方式

如图 1 所示，新鲜原料油 1 和循环油 2 经加热炉 4 加热后进入混合器 5 与从加热炉 4 出来的氢气 3 进行混合形成预饱和液相物流，预饱和液相物流进单级多床层反应器或多级加氢反应器 6 进行加氢反应，反应中气相产物 8/13/14/15/18 排出反应器。液相反应产物 16 进入汽提塔 17，经汽提气 19 汽提后，气相产物 18 经塔顶排出，汽提后的液相产物一部分经循环泵 20 作为循环油 2 进入加热炉 4。另一部分液相产物以产品 21 的形式进入产品罐。在反应器顶部设置反应压力控制阀 7，在每段反应器设置排气系统液位控制阀 9/10/11/12。

下面的实施例将对本发明作进一步说明。

实验使用催化剂为工业应用的加氢处理催化剂，为中国石油石油化工研究院研制的 PHF-101 柴油加氢脱硫催化剂、PHT-01 重油加氢预处理催化剂、SD-2 石蜡加氢催化剂，其理化性质指标见表 1。

实施例 1

混合柴油经过加热炉达到所需温度与氢气在气液混合器中充分混合溶解后，进入加氢反应器，反应条件为：氢分压 6.5MPa、反应温度 310℃，氢油体积比为 300:1。液相产物进入汽提塔进行汽提，汽提后的液相产物一部分经循环泵作为循环油进入加热炉，另一部分液相产物以产品的形式进入产品罐。原料油性质及产品性质列于表 2。

由表 2 可见，采用该工艺技术可以使柴油中的硫、氮含量明显降低。

实施例 2

重质蜡油原料经过加热炉达到所需温度与氢气在气液混合器中充分混合溶解后，进入加氢反应器，反应条件为：氢分压 12.0MPa、反应温度 365℃，氢油体积比为 800:1。液相产物进入汽提塔进行汽提，汽提后的液相产物一部分经循环泵作为循环油进入加热炉，另一部分液相产物以产品的形式进入产品罐。原料油性质及产品性质列于表 3。

由表 3 可见，采用该工艺技术可以使重质蜡油中的硫氮杂质含量明显降低。

粗石蜡原料经过加热炉达到所需温度与氢气在气液混合器中充分混合溶解后,进入加氢反应器,反应条件为:氢分压力 7.0MPa、反应温度 240℃,氢油体积比为 400:1。液相产物进入汽提塔进行汽提,汽提后的液相产物一部分经循环泵作为循环油进入加热炉,另一部分液相产物以产品的形式进入产品罐。原料油性质及产品性质列于表 4。

由表 4 可见,采用该工艺技术可以提高石蜡产品的颜色和光安定性。

比较例 1

处理相同性质的混合柴油,采用本方法与常规方法的对比数据见表 5。由表 5 可以看出,本方法反应温度与常规方法相比低 16℃,氢油比仅为 300,是常规方法的五分之三,而产品性质优于常规方法。

表 1 催化剂的理化性质指标

催化剂编号	PHF-101	PHT-01	SD-2
金属组成			
WO ₃	25.1	---	26.4
MoO ₃	---	20~30	---
NiO	3.2	3~10	3.3
孔径, mL/g	≤ 0.37	≤ 0.33	≤ 0.35
比表面积, m ² /g	≤ 150	≤ 160	≤ 190
形状	三叶草	三叶草	三叶草

表 2 实施例 1 原料油性质及试验结果

项 目	混合柴油	混合柴油 (160~230℃)	混合柴油 (>230℃)	生成油 (160~230℃)	生成油 (>230℃)
密度(20℃), g/cm ³	0.8350	0.8110	0.8731	0.8130	0.8501
硫含量, μg/g	1020.0	541.8	1602.1	1.5	40.0
氮含量, μg/g	881.8	267.7	1330.6	7.9	48.0

表 3 实施例 2 原料油性质及试验结果

项 目	重质蜡油	生成油
密度(20℃), g/cm ³	0.8559	0.8498
硫含量, μg/g	780.0	4.2
氮含量, μg/g	697.0	6.3

项 目	粗石蜡	石蜡产品
熔点, °C	58.6	---
含油量, wt. %	1.37	1.33
颜色, (赛)号	3	30
光安定性, 号	8	4

表 5 对比例 1 原料油性质及试验结果

项 目		比较例 1	实施例 1	
反应温度，℃		326	310	
氢分压，MPa		6.5	6.5	
氢油体积比，v/v		500:1	300:1	
油品性质	混合柴油	混合柴油 (>230℃)	常规方法生成 油 (>230℃)	液相加氢法生 成油 (>230℃)
密度(20℃)，g/cm ³	0.8350	0.8731	0.8501	0.8547
硫含量，μg/g	1020.0	1602.1	40.0	8.0
氮含量，μg/g	881.8	1330.6	48.0	7.1

工业实用性

本发明所采用的加氢反应器同时具有催化加氢反应和将反应副产物硫化氢和氨排出反应系统功能的作用, 与固相催化剂接触的均为液相反应物料, 因而提高了加氢反应效率。

本发明主要用于劣质柴油组分的深度脱硫、脱氮、脱芳烃, 生产清洁柴油, 也可用于石脑油、航煤、润滑油、石蜡等加氢精制生产优质油品, 以及用于蜡油原料缓和加氢裂化生产优质清洁航煤、柴油工艺过程。

权 利 要 求 书

1. 一种多级溶氢的液相加氢反应方法；其特征在于：该方法包括：经过汽提塔混氢的液体物料的一部分循环与新鲜原料油混合为液相物料，液相物料进入加热炉加热；氢气分成 n 路进入加热炉加热，或者经加热炉加热后分成 n 路， n 等于反应器催化剂床层的数量或多级反应器的数量；其中一路氢气和液相物料在混合器中进行混合，进行第一级溶氢，其余 $(n-1)$ 路氢气通过反应器床层之间的入口进入器内氢油混合构件与上一床层反应后的混合物进行混合，进行第二级溶氢，同时汽提出反应副产物硫化氢和氨，每多一个床层或一个反应器就增加一级溶氢，在反应器顶部设置反应压力控制系统，在每段反应器设置排气系统，每段反应器的液位通过控制下一段生成的气体和多余的氢气的排放来实现；反应产物进入汽提塔，汽提塔内设置氢油混合器，汽提出副产物硫化氢和氨，同时增加溶氢能力，汽提塔出来的油品一部分进入产品罐，一部分再循环。

2. 根据权利要求 1 所述的多级溶氢的液相加氢反应方法，其特征在于： n 为 3~5 级。

3. 根据权利要求 1 所述的多级溶氢的液相加氢反应方法，其特征在于：溶解氢后的液相物流从液相循环加氢反应器上部进入反应器，从反应器下部流出。

4. 根据权利要求 1 所述的多级溶氢的液相加氢反应方法，其特征在于：或液相物流从液相循环加氢反应器下部进入反应器，从反应器上部流出。

5. 根据权利要求 1 所述的多级溶氢的液相加氢反应方法，其特征在于：反应器内设置氢油混合构件。

6. 根据权利要求 1 所述的多级溶氢的液相加氢反应方法，其特征在于：汽提塔内设置氢油混合器。

7. 根据权利要求 1 所述的多级溶氢的液相加氢反应方法，其特征在于：汽提塔内或设置氢油混合构件。

8. 根据权利要求 1 所述的多级溶氢的液相加氢反应方法，其特征在于：催化剂床氢油体积比为 2:1~10:1。

9. 根据权利要求 1 所述的多级溶氢的液相加氢反应方法，其特征在于：循环油与原料的体积比为 0.1:1~5:1。

10. 根据权利要求 1 所述的多级溶氢的液相加氢反应方法，其特征在于：反应温

11. 根据权利要求 1 所述的多级溶氢的液相加氢反应方法，其特征在于：反应氢分压为 0.5~15 MPa。

12. 根据权利要求 1 所述的多级溶氢的液相加氢反应方法，其特征在于：体积空速为 0.8~15 h⁻¹。