(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118613566 A
(43)申请公布日 2024.09.06

(21)申请号 202280087543.4
(22)申请日 2022.12.29
(30)优先权数据
202221000234 2022.01.03 IN
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.07.03
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2022/062863 2022.12.29
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/126863 EN 2023.07.06
(71)申请人 瑞来斯实业有限公司
地址 印度马哈拉施特拉邦
(72)发明人 H·S·比斯特
阿西特·库马尔·达什
苏库马尔·曼达尔 A·H·亚达夫
A·乌帕德亚伊 P·艾莉亚
M·索拉提雅 P·瓦格海拉
R·加卡萨尼亚 N·桑亚尔
S·M·莫德哈 V·S·巴拉钱德朗
(74)专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司
72003
专利代理师 吴小瑛
(51)Int.Cl.
C10B 55/00(2006.01)

权利要求书2页 说明书12页 附图2页

(54)发明名称

生产针状焦的方法

(57)摘要

本公开涉及一种在延迟焦化装置中生产针状焦的方法。通过本公开的方法获得的针状焦的热膨胀系数(CTE)为小于1.2×10^{-6}/℃。本公开的方法省去了对第一进料和第二进料进行加氢处理的步骤,并生产出优质焦炭。本公开的方法最大化了延迟焦化的焦炭塔中具有低CTE和低硫含量的针状焦的产量。

CN 118613566 A

1.一种生产针状焦的方法,所述方法包括以下步骤:

(i)在分馏塔中混合预定量的第一进料和第二进料,并同时加热所述分馏塔,以获得具有第一预定温度的混合物;

(ii)将所述混合物送至延迟焦化炉,并将炉加热至第二预定温度,以获得经加热的焦化器进料;

(iii)将所述经加热的焦化器进料送至处于第三预定温度和预定压力下的焦炭塔,并将其在所述第三预定温度和所述预定压力下保持第一预定时间段,以获得焦炭和馏出物;

(iv)通过使所述馏出物从所述焦炭塔顶部排出至所述分馏塔来分离焦炭,以在所述焦炭塔中获得经分离的焦炭;

(v)在所述焦炭塔中所述经分离的焦炭用过热蒸汽处理第二预定时间段,以获得经处理的焦炭;以及

(vi)用水淬灭所述经处理的焦炭,获得所述针状焦。

2.根据权利要求1所述的方法,其中所述第一进料是选自第一澄清浆油(CSO-1)、第二澄清浆油(CSO-2)和真空瓦斯油(VGO)中的至少一种。

3.根据权利要求2所述的方法,其中所述第二澄清浆油(CSO-2)与所述真空瓦斯油(VGO)的质量比在4:1至10:1的范围内。

4.根据权利要求2所述的方法,其中所述第二澄清浆油(CSO-2)与所述真空瓦斯油(VGO)的质量比为5.3:1。

5.根据权利要求2所述的方法,其中所述第二澄清浆油(CSO-2)与所述真空瓦斯油(VGO)的质量比为9:1。

6.根据权利要求1所述的方法,其中所述第一澄清浆油(CSO-1)的特征在于:

- 相对于混合物的总质量,硫含量在0.8质量%至1.5质量%的范围内;
- 相对于混合物的总质量,Conradson残炭(CCR)在3质量%至8质量%的范围内;
- 相对于混合物的总质量,灰分含量在0.01质量%至0.15质量%的范围内;
- 密度在0.5g/cc至1.5g/cc的范围内;
- 相对于混合物的总质量,沥青质含量<5质量%;并且
- 沸腾温度在190℃至700℃的范围内。

7.根据权利要求1所述的方法,其中所述第二澄清浆油(CSO-2)的特征在于:

- 相对于混合物的总质量,硫含量在0.2质量%至0.8质量%的范围内;
- 相对于混合物的总质量,Conradson残炭(CCR)在8质量%至15质量%的范围内;
- 相对于混合物的总质量,灰分含量在0.01%至0.1质量%的范围内;
- 密度在0.5g/cc至1.5g/cc的范围内;
- 相对于混合物的总质量,沥青质含量<5质量%;并且
- 沸腾温度在245℃至690℃的范围内。

8.根据权利要求1所述的方法,其中所述真空瓦斯油(VGO)的特征在于:

- 相对于混合物的总质量,硫含量在0.08质量%至0.15质量%的范围内;
- 相对于混合物的总质量,Conradson残炭(CCR)在0.05质量%至0.5质量%的范围内;
- 相对于混合物的总质量,灰分含量在0至0.15质量%的范围内;
- 密度在0.5g/cc至1.5g/cc的范围内;

• 相对于混合物的总质量,沥青质含量<5质量%;并且

• 沸腾温度在280℃至600℃的范围内。

9.根据权利要求1的方法,其中所述第一进料经加氢处理或部分加氢处理或未经加氢处理。

10.根据权利要求1的方法,其中所述第一进料和所述第二进料未经氢化处理。

11.根据权利要求1所述的方法,其中所述第二进料是重质再循环流,选自重质焦化油气(HCGO)、重质焦化器馏出物和重质烃流。

12.根据权利要求1所述的方法,其中所述第二进料的沸腾温度在300℃至600℃的范围内。

13.根据权利要求1所述的方法,其中相对于第一进料的总质量,所述第二进料的所述预定量在25质量%至40质量%的范围内。

14.根据权利要求1所述的方法,其中相对于第一进料的总质量,所述第二进料的所述预定量为30质量%。

15.根据权利要求1所述的方法,其中相对于第一进料的总质量,所述第二进料的所述预定量为25质量%。

16.根据权利要求1所述的方法,其中在步骤(i)中在所述分馏塔中混合之前,将所述第一进料和所述第二进料预热至150℃至250℃范围内的温度。

17.根据权利要求1所述的方法,其中所述第一预定温度在300℃至400℃的范围内。

18.根据权利要求1所述的方法,其中所述第一预定温度在325℃至350℃的范围内。

19.根据权利要求1所述的方法,其中所述第二预定温度在400℃至600℃的范围内。

20.根据权利要求1所述的方法,其中所述第二预定温度在480℃至515℃的范围内。

21.根据权利要求1所述的方法,其中所述第三预定温度在400℃至600℃的范围内,所述预定压力在2kg/cm^2(g)至10kg/cm^2(g)的范围内,并且所述第一预定时间段在15小时至50小时的范围内。

22.根据权利要求1所述的方法,其中所述第三预定温度在425℃至500℃的范围内,所述预定压力在2.5kg/cm^2(g)至6kg/cm^2(g)的范围内,并且所述第一预定时间段在18小时至36小时的范围内。

23.根据权利要求1所述的方法,其中所述过热蒸汽的温度在300℃至500℃的范围内,压力在2.5kg/cm^2(g)至10kg/cm^2(g)的范围内,并且所述第二预定时间段在1小时至30小时的范围内。

24.根据权利要求1所述的方法,其中所述针状焦的热膨胀系数(CTE)为小于1.2×10^{-6}/℃。

生产针状焦的方法

技术领域

[0001] 本公开内容涉及一种生产针状焦的方法。

[0002] 定义

[0003] 如在本公开内容中所使用的,以下术语通常旨在具有如下所阐述的含义,除非使用他们的上下文中另有说明。

[0004] 加氢处理是指用氢气处理原油馏分的多种不同方法。这些方法可分为两个子类,即“加氢净化”和“加氢转化”。“加氢净化”包括加氢脱硫、加氢脱氮、加氢脱氧、加氢脱金属等处理方法。“加氢转化”包括加氢饱和(hydrogenation)、加氢脱芳构化、异构化和加氢裂化等方法。

[0005] 针状焦(Needlecoke)是一种特殊等级的石油焦,因其晶体结构而受到重视,是制造石墨电极的合适材料。

[0006] 热膨胀系数(CTE)指的是材料因温度变化而发生膨胀或收缩的程度的量度。

[0007] Conradson残炭法(CCR),通常称为“Concarbon”或“CCR”,是一种实验室测试,用于指示油品形成焦炭的倾向。该测试定量测量了油品蒸发和热解后剩余的碳质残渣量。

[0008] 过热蒸汽是指在测量温度时的绝对压力下,其温度高于其汽化点的蒸汽。

[0009] 延迟焦化炉指的是一种焦化器(coker),其工艺包括在炉中将渣油原料加热至其热裂解温度。

[0010] 焦化器(Coker)或焦化单元(cokerunit)指的是炼油厂加工单元,将来自真空蒸馏塔的渣油转化为低分子量烃类气体、石脑油、轻质和重质瓦斯油以及石油焦。

背景技术

[0011] 下面的背景信息与本公开内容有关,但不一定是现有技术。

[0012] 针状焦因其针状晶体结构而得名,是用于制造电弧炉石墨电极的具有最高价值的石油焦。随着大多数钢铁制造商转向电弧炉(EAF)生产钢铁,对用于制造EAF石墨电极的优质针状焦的需求也在增加。针状焦还用于制造锂离子电池阳极的合成球形石墨。

[0013] 石墨电极在高温气氛等严酷条件下使用,因此,希望石墨电极具有较低的热膨胀系数(CTE)。较低的热膨胀系数可减少电炉炼钢过程中的电极磨损,并可降低炼钢过程中的成本。因此,希望精细控制针状焦的热膨胀系数(CTE)。

[0014] 针状焦的生产既是一门艺术,也是一门科学。用于生产针状焦的延迟焦化单元采用部分间歇和部分连续的方法。在针状焦的生产过程中,炉(furnace)和分馏塔(fractionator)以连续模式运行,而焦炭塔(coke drum)则以间歇模式运行。每当一个焦炭塔装满焦炭时,都会将其下线以除去焦炭,同时上线另一个焦炭塔以进行延迟焦化单元中的焦化周期。即使进料具备所有理想的特性,要在焦炭塔中生产出优质针状焦也是很困难的,而且只有一小部分在焦炭塔中生产的焦炭能达到优质针状焦的质量标准。

[0015] 生产优质针状焦所需的进料必须含有极少量的硫、氮、沥青质和无机杂质。通过加氢处理等常规方法可以降低进入焦炭塔的进料中的硫、氮和多环芳烃。加氢处理方法包括

加氢脱硫、加氢脱氮和加氢脱芳构化。

[0016] 常规方法包括最大程度地再循环针状焦延迟焦化操作过程中产生的重质烃馏分，以最大程度地提高针状焦的收率。众所周知，可以对重质馏分焦化器馏出物进行广泛的再循环，并将这种再循环馏出物与新鲜进料混合。然而，这种再循环需要在315℃至400℃的温度、350psi至2000psi的压力和0.2至3的液时速度(LHSV)下对馏出物馏分进行催化加氢处理。未经处理的馏出物会影响针状焦的质量。已知随着重质馏分再循环量的增加，针状焦的质量会受到影响。

[0017] 可以在焦炭进料中添加其他无机添加剂，例如精制氧化铬、氧化铁、氟化钙粉等，以降低所生产的针状焦的热膨胀系数(CTE)。然而，这些无机添加剂的添加会增加针状焦的灰分含量，其最高限值为0.3wt.％的灰分。

[0018] 因此，常规的制造针状焦的方法需要对新鲜进料或可再循环馏分进行加氢处理/氢化。这增加了方法的CAPEX/OPEX，并且需要能够在高压和高温下运行的商业装置。重质石油馏分的加氢处理是一个具有挑战性的过程。加氢处理的另一个缺点是，由于加氢处理过程中形成轻质组分，总是会有大量的进料材料损失。此外，加氢处理中使用的催化剂需要经常更换或再生，因为加氢处理流中的重质组分会导致催化剂耗尽和中毒。

[0019] 因此，人们感到需要开发一种生产针状焦的方法，以消除上述缺点或至少提供一种有用的替代方案。

[0020] 发明目的

[0021] 本公开的一些目的(本文中的至少一个实施方案满足这些目的)如下。

[0022] 本公开的目的在于改善现有技术的一个或多个问题或者至少提供有用的替代方案。

[0023] 本公开的目的在于提供一种针状焦的生产方法。

[0024] 另一个目的是提供一种不经过加氢处理生产针状焦的方法。

[0025] 本公开的另一个目的是提供一种生产低硫含量和低CTE的针状焦的方法。

[0026] 本公开的又一个目的是提供一种简单、高效且成本有效的针状焦的生产方法。

[0027] 本公开的其他目的和优点将从下述描述中更加明显，但这并不意味着限制本公开的范围。

发明内容

[0028] 本公开涉及一种生产针状焦的方法。该方法包括在分馏塔中混合预定量的第一进料和第二进料，并同时加热分馏塔以获得具有第一预定温度的混合物。将混合物送至延迟焦化炉，并将炉加热至第二预定温度，以获得经加热的焦化器进料。将经加热的焦化器进料送至处于第三预定温度和预定压力下的焦炭塔，并将其在第三预定温度和预定压力下保持第一预定时间段，以获得焦炭和馏出物。通过使馏出物从焦炭塔顶部排出至分馏塔来分离焦炭，从而在焦炭塔中获得经分离的焦炭。在焦炭塔中经分离的焦炭用过热蒸汽处理第二预定时间段，以获得经处理的焦炭。用水淬灭经处理的焦炭以获得针状焦。

[0029] 附图简要说明

[0030] 现在将借助附图来描述本公开的内容，其中：

[0031] 图1示出了根据本公开的实施方案的用于生产针状焦的方法的流程图；

[0032] 图2示出了表示未经加氢处理的第二进料对针状焦硫含量的影响的图,其中针状焦是根据本公开使用第一澄清浆油(CSO-1)生产的;

[0033] 图3示出了表示未经加氢处理的第二进料对针状焦的热膨胀系数(CTE)的影响的图,其中针状焦是根据本公开使用第一澄清浆油(CSO-1)生产的;和

[0034] 图4示出了表示未经加氢处理的第二进料对针状焦的CTE<1.2×10^{-6}/℃的焦床百分比的影响的图,其中该针状焦是根据本公开使用第一澄清浆油(CSO-1)生产的。

[0035] 详细说明

[0036] 现在将参考附图来描述本公开的实施方案。

[0037] 提供实施方案是为了向本领域技术人员全面、透彻地传达本公开内容的范围。阐述了与特定组件和方法有关的许多细节,以提供对本公开的实施方案的完整理解。对于本领域技术人员来说,实施方案中提供的细节显然不应被解释为限制本公开的范围。在一些实施方案中,未详细描述众所周知的工艺、众所周知的装置结构和众所周知的技术。

[0038] 本公开中使用的术语仅用于解释特定实施方案,不应认为该术语限制本公开的范围。如本公开中使用的,“a”、“an”和“the”形式也可以包括复数形式,除非上下文另有明确规定。术语“包括”、“包含”、“含有”和“具有”是开放式过渡短语,因此指定所述特征、整数、步骤、操作、要素、模块、单元和/或组件的存在,其不禁止存在或添加一个或多个其他特征、整数、步骤、操作、要素、组件和/或其组合。本公开的方法和过程中公开的步骤的特定顺序不应被解释为必然要求按照所述或所示执行。还应理解,可以采用额外或替代步骤。

[0039] 如本文所用,术语“和/或”包括所列相关要素中的一个或多个的任意组合及所有组合。

[0040] 第一、第二、第三等术语不应被解释为限制本公开的范围,因为上述术语仅用于将一个元件、组件、区域、层或部分与另一个组件、区域、层或部分区分开来。除非本公开明确暗示,否则本文使用的第一、第二、第三等术语并不表示特定的顺序或次序。

[0041] 针状焦因其针状晶体结构而得名,是用于制造电弧炉石墨电极的最高价值的石油焦。随着大多数钢铁制造商转向电弧炉(EAF)生产钢铁,对用于制造EAF石墨电极的优质针状焦的需求也在增加。针状焦还用于制造锂离子电池阳极的合成球形石墨。

[0042] 石墨电极在高温气氛等严酷条件下使用,因此,希望石墨电极具有较低的热膨胀系数(CTE)。较低的热膨胀系数可减少电炉炼钢过程中的电极磨损,并可降低炼钢过程中的成本。因此,希望精细控制针状焦的热膨胀系数(CTE)。

[0043] 针状焦的生产既是一门艺术,也是一门科学。用于生产针状焦的延迟焦化单元采用部分间歇和部分连续的方法。在针状焦的生产过程中,炉和分馏塔以连续模式运行,而焦炭塔则以间歇模式运行。每当一个焦炭塔装满焦炭时,都会将其下线以除去焦炭,同时上线另一个焦炭塔以进行延迟焦化单元中的焦化周期。即使进料具备所有理想的特性,要在焦炭塔中生产出优质针状焦也是很困难的,而且只有一小部分在焦炭塔中生产的焦炭能达到优质针状焦的质量标准。

[0044] 生产优质针状焦所需的进料要求硫含量极低,以及氮、沥青质和无机杂质含量低。通过加氢处理等常规方法可以降低进入焦炭塔的进料中的硫、氮和多环芳烃。加氢处理方法包括加氢脱硫、加氢脱氮和加氢脱芳构化。

[0045] 常规方法包括最大程度地再循环针状焦延迟焦化操作过程中产生的重质烃馏分,

以最大程度地提高针状焦的收率。众所周知,可以对重质馏分焦化器馏出物进行广泛的再循环,并将这种再循环馏出物与新鲜进料混合。然而,这种再循环需要在315℃至400℃温度、350psi至2000psi压力和0.2至3的液时速度(LHSV)下对馏出物馏分进行催化加氢处理。未处理的馏出物会影响针状焦的质量。已知随着重质馏分再循环量的增加,针状焦的质量会受到影响。

[0046] 可以在焦炭进料中添加精制氧化铬、氧化铁、氟化钙粉等无机添加剂,以降低所生产的针状焦的热膨胀系数(CTE)。然而,这些无机添加剂的添加会增加针状焦的灰分含量,其最高限值为0.3wt%灰分。

[0047] 因此,常规的制造针状焦的方法需要对新鲜进料或可再循环馏分进行加氢处理/氢化。这增加了方法的CAPEX/OPEX,并且需要能够在高压和高温下运行的商业装置。重质石油馏分的加氢处理是一个具有挑战性的过程。加氢处理的另一个缺点是,由于加氢处理过程中形成轻质组分,总是会有大量的进料材料损失。此外,加氢处理中使用的催化剂需要经常更换或再生,因为加氢处理流中的重质组分会导致催化剂耗尽和中毒。

[0048] 一方面,本公开提供了一种生产针状焦的方法。该方法包括以下步骤:

[0049] (i)在分馏塔中混合预定量的第一进料和第二进料,并同时加热分馏塔,以获得具有第一预定温度的混合物;

[0050] (ii)将混合物送至延迟焦化炉,并将炉加热至第二预定温度,以获得经加热的焦化器进料;

[0051] (iii)将经加热的焦化器进料送至处于第三预定温度和预定压力下的焦炭塔,并将其在第三预定温度和预定压力下保持第一预定时间段,以获得焦炭和馏出物;

[0052] (iv)通过使馏出物从焦炭塔顶部排出至分馏塔来分离焦炭,以在焦炭塔中获得经分离的焦炭;

[0053] (v)在所述焦炭塔中经分离的焦炭用过热蒸汽处理第二预定时间段,以获得经处理的焦炭;以及

[0054] (vi)用水淬灭经处理的焦炭,获得到针状焦。

[0055] 该过程详细描述如下:

[0056] 将预定量的第一进料和第二进料在分馏塔中混合,并同时加热分馏塔,以获得具有第一预定温度的混合物。

[0057] 根据本公开,第一进料为选自第一澄清浆油(CSO-1)、第二澄清浆油(CSO-2)和真空瓦斯油(VGO)中的至少一种。在一个示例性实施方案中,第一进料为第一澄清浆油(CSO-1)。在另一个示例性实施方案中,第一进料为第二澄清浆油(CSO-2)。在又一个示例性实施方案中,第一进料为第二澄清浆油(CSO-2)和真空瓦斯油(VGO)的混合物。

[0058] 根据本公开,第二澄清浆油(CSO-2)与真空瓦斯油(VGO)的质量比在4:1至10:1的范围内。在一个示例性实施方案中,第二澄清浆油(CSO-2)与真空瓦斯油(VGO)的质量比为9:1。在另一个示例性实施方案中,第二澄清浆油(CSO-2)与真空瓦斯油(VGO)的质量比为5.3:1。

[0059] 根据本公开,第一澄清浆油(CSO-1)的特征在于,相对于混合物的总质量,硫含量在0.8质量%至1.5质量%的范围内;相对于混合物的总质量,Conradson残炭(CCR)在3质量%至8质量%的范围内;相对于混合物的总质量,灰分含量在0.01质量%至0.15质量%的

范围内;密度在0.5g/cc至1.5g/cc的范围内;相对于混合物的总质量,沥青质含量<5质量%;并且沸腾温度在190℃至700℃的范围内。

[0060] 在一个示例性实施方案中,第一澄清浆油(CSO-1)的特征在于,相对于混合物的总质量,硫含量为1.26质量%;相对于混合物的总质量,CCR为6.6质量%;相对于混合物的总质量,灰分含量为0.08%;密度为1.063g/cc;相对于混合物的总质量,沥青质含量<5质量%;沸腾温度在197℃至700℃的范围内。

[0061] 根据本公开,第二澄清浆油(CSO-2)的特征在于,相对于混合物的总质量,硫含量在0.2质量%至0.8质量%的范围内;相对于混合物的总质量,Conradson残炭(CCR)在8质量%至15质量%的范围内;相对于混合物的总质量,灰分含量在0.01%至0.1质量%的范围内;密度在0.5g/cc至1.5g/cc的范围内;相对于混合物的总质量,沥青质含量<5质量%;并且沸腾温度在245℃至690℃的范围内。

[0062] 在一个示例性实施方案中,第二澄清浆油(CSO-2)的特征在于,相对于混合物的总质量,硫含量为0.57质量%;相对于混合物的总质量,CCR为10.3质量%;相对于混合物的总质量,灰分含量为0.05%;密度为1.084g/cc;相对于混合物的总质量,沥青质含量<5质量%;沸腾温度在250℃至683℃的范围内。

[0063] 根据本公开,澄清浆油(CSO)是从流化催化裂化(FCC)的底部获得的。

[0064] 根据本公开,真空瓦斯油(VGO)的特征在于,相对于混合物的总质量,硫含量在0.08质量%至0.15质量%的范围内;相对于混合物的总质量,Conradson残炭(CCR)在0.05质量%至0.5质量%的范围内;相对于混合物的总质量,灰分含量在0至0.15质量%的范围内;密度在0.5g/cc至1.5g/cc的范围内;相对于混合物的总质量,沥青质含量<5质量%;并且沸腾温度在280℃至600℃的范围内。

[0065] 在一个示例性实施方案中,真空瓦斯油(VGO)的特征在于,相对于混合物的总质量,硫含量为0.12质量%;相对于混合物的总质量,CCR为0.1质量%;相对于混合物的总质量,灰分含量为0%;密度为0.906g/cc;相对于混合物的总质量,沥青质含量<5质量%;沸腾温度在284℃至594℃的范围内。

[0066] 根据本公开,真空瓦斯油(VGO)是从VGO加氢处理工艺(VGOHT)获得的。

[0067] 根据本公开,第一进料经加氢处理或部分加氢处理或未经加氢处理。

[0068] 根据本公开,第二进料是重质再循环流,选自重质焦化油气(HCGO)、重质焦化器馏出物(heavy coker distillate)和重质烃流。在示例性实施方案中,第二进料为重质焦化油气(HCGO)。在示例性实施方案中,第二进料为重质焦化器馏出物。

[0069] 根据本公开,第二进料的沸腾温度在300℃至600℃的范围内。

[0070] 根据本公开,第一进料和第二进料均未进行加氢处理,根据本公开的实施方案,第一进料,即澄清浆油(CSO-1)、澄清浆油(CSO-2)和第二进料,即重质焦化油气(HCGO)均未进行加氢处理。

[0071] 根据本公开,相对于第一进料的总质量,第二进料的预定量在25质量%至40质量%的范围内。在一个示例性实施方案中,相对于第一进料的总质量,第二进料的预定量为30质量%。在另一个示例性实施方案中,相对于第一进料的总质量,第二进料的预定量为25质量%。在又一个示例性实施方案中,相对于第一进料的总质量,第二进料的预定量为50质量%。在又一个示例性实施方案中,相对于第一进料的总质量,第二进料的预定量为43质

量%。

[0072] 根据本公开,在步骤(i)中,在分馏塔中混合之前,将第一进料和第二进料预热至150℃至250℃范围内的温度。

[0073] 根据本公开,第一预定温度在300℃至400℃的范围内。在一个实施方案中,第一预定温度在325℃至350℃的范围内。在示例性实施方案中,第一预定温度为330℃。

[0074] 根据本公开内容,第二进料的量与第一进料的硫含量成反比,即,第一进料中的硫含量越低,可与第一进料合并的可再循环流(第二进料)的量就越大。

[0075] 类似地,第二进料的量与第一进料的密度成反比,即第一进料的密度越低,可与第一进料合并的可再循环流(第二进料)的量就越大。

[0076] 该混合物被送至延迟焦化炉,并将炉加热至第二预定温度,以获得经加热的焦化器进料。

[0077] 根据本公开,第二预定温度在400℃至600℃的范围内。在一个实施方案中,第二预定温度在480℃至515℃的范围内。在示例性实施方案中,第二预定温度为498℃。

[0078] 将经加热的焦化器进料送至处于第三预定温度和预定压力下的焦炭塔,并将其在第三预定温度和预定压力下保持第一预定时间段,以获得焦炭和馏出物。

[0079] 根据本公开,第三预定温度在400℃至600℃的范围内。在一个实施方案中,第三预定温度在425℃至500℃的范围内。在一个示例性实施方案中,第三预定温度为440℃。在另一示例性实施方案中,第三预定温度为485℃。

[0080] 第三预定温度可能比第二预定温度低10℃至20℃,这是由于从炉到焦炭塔的传递过程中的热量损失。

[0081] 根据本公开,预定压力在2kg/cm ^{2}(g)至10kg/cm^2(g)的范围内。在实施方案中,预定压力在2.5kg/cm^2(g)至6kg/cm^2(g)的范围内。在示例性实施方案中,预定压力为3kg/cm^2(g)。在另一示例性实施方案中,预定压力为3.5kg/cm^2(g)。

[0082] 根据本公开,第一预定时间段在15小时至50小时的范围内。在一个实施方案中,第一预定时间段在18小时至36小时的范围内。在一个示例性实施方案中,第一预定时间段为24小时。在另一个示例性实施方案中,第一预定时间段为20.5小时。在又一个示例性实施方案中,第一预定时间段为30小时。

[0083] 焦炭的分离通过使馏出物从焦炭塔顶部排出至分馏塔来实现,从而在焦炭塔中获得经分离的焦炭。

[0084] 根据本公开,焦炭塔填充有高达70%的经分离的焦炭。

[0085] 在焦炭塔中经分离的焦炭用过热蒸汽处理第二预定时间段,以获得经处理的焦炭。

[0086] 根据本公开,过热蒸汽的温度为300℃至500℃。在示例性实施方案中,过热蒸汽的温度为485℃。

[0087] 根据本公开,过热蒸汽的压力在2.5kg/cm^2(g)至10kg/cm^2(g)的范围内。在一个实施方案中,过热蒸汽的压力为3kg/cm^2(g)。在另一实施方案中,过热蒸汽的压力为3.5kg/cm^2(g)。

[0088] 根据本公开,第二预定时间段在1小时至30小时的范围内。在示例性实施方案中,第二预定时间段为4小时。在另一示例性实施方案中,第二预定时间段为24小时。

[0089] 将经处理的焦炭用水淬灭,得到针状焦。

[0090] 在一个实施方案中,经处理的焦炭在焦炭塔中用水淬灭。然后使用高压水射流用焦炭切割工具切割焦炭。根据焦炭质量对针状焦进行分离。然后将针状焦储存在指定的筒仓中。

[0091] 针状焦的收率取决于装入焦化室/焦化塔的混合物的CCR,即混合物的CCR越高,针状焦的收率就越高。已经确定,对馏出物进行加氢处理不仅会降低馏出物的CCR,还会降低装入的混合物的CCR。因此,如果对馏出物进行加氢处理,虽然可以生产出质量好的针状焦,但收率会较低。

[0092] 本公开的方法无需对重质焦化器馏出物进行加氢处理,即可生产出具有低硫含量和低CTE的针状焦。因此,本公开的方法消除了对重质焦化器馏出物进行的加氢处理,从而降低了CAPEX/OPEX。

[0093] 本公开的方法高效并且具有成本效益。

[0094] 本公开的针状焦具有低硫含量和低CTE。

[0095] 研究发现,当未经加氢处理的重质焦化器馏出物(第二进料)的再循环量增加并超过第一进料的某个百分比时,会降低焦炭塔中优质针状焦的量,并且存在一个最佳的未经加氢处理的第一进料和未经加氢处理的第二进料的再循环比率,在这个比率下,可以在焦炭塔中获得最大量的优质针状焦。

[0096] 本公开的针状焦是一种高品质石油焦,具有<0.5质量%的硫,<0.2质量%的灰分含量,<1.2×10^{-6}/℃的热膨胀系数(CTE)和>2.13g/cc的真实密度。

[0097] 根据本公开的实施方案,通过混合所需量的未经加氢处理的CSO和经加氢处理的VGO来制备第一进料,以满足进料的硫、灰分和芳烃含量规格。来自分馏塔的热焦化产品的热量与第一进料交换并传递至分馏塔底部。在分馏塔底部,将预定量的第二进料(热的重质焦化油气(HCGO))与第一进料混合并加热以获得温度在325℃至350℃范围内的混合物。将混合物送至延迟焦化炉并加热至480℃至515℃的温度,然后送至在3kg/cm^2(g)至6kg/cm^2(g)焦炭塔顶部压力下操作的焦炭塔底部。在焦炭塔中留出足够的时间(20至36小时)以将焦化器进料转化为针状焦和馏出物。来自焦炭塔顶部的焦炭馏出物被送至分馏塔。一旦1号焦炭塔被焦炭填充,则将进料切换到2号焦炭塔。用过热蒸汽对装满焦炭的焦炭塔进行蒸汽处理。用水对焦炭塔进行淬灭。使用焦炭切割工具和高压水射流切割焦炭。根据焦炭质量对针状焦进行分离。将针状焦储存在指定的筒仓中。

[0098] 上述实施方案的描述仅用于说明目的,并非旨在限制本公开的范围。特定实施方案的单个组件通常不限于该特定实施方案,而是可以互换的。此类变化不应被视为背离本公开的内容,并且所有此类修改均被视为在本公开的范围内。

[0099] 根据以下实验进一步描述本公开内容,这些实验仅用于说明目的,不应被视为限制本公开的范围。可测试以下实验以扩大到工业/商业规模,并且所得结果可外推到工业规模。

[0100] 实验细节:

[0101] 根据本公开的在延迟焦化装置中生产针状焦的方法

实施例

[0102] 实验研究采用日处理能力为1桶的焦化中试装置(Cokerpilotplant)。焦化中试装置配备有进料罐、进料泵、再循环泵、电炉、焦炭塔、分馏塔和产品罐。实验所用的进料特性和实验条件分别列于表1和表2中。

[0103] 表1:进料特性

[0104]

进料特性	实施例1、2和3	实施例4、5、6和7	实施例6和7
进料	CSO-1	CSO-2	VGO
硫,质量%	1.26	0.57	0.12
密度,g/cc	1.063	1.084	0.906
CCR,质量%	6.6	10.3	0.1
灰分,质量%	0.08	0.05	0.0
HT-SimDist,℃(ASTMD-2887)			
初始沸点	197	250	284
5%	295	327	345
10%	332	337	370
30%	371	368	415
50%	401	396	448
70%	435	432	482
90%	509	512	531
95%	644	576	552
最终沸点	669	683	594

[0105] *CSO-1:第一澄清浆油,CSO-2:第二澄清浆油,VGO:真空瓦斯油(VGO)

[0106] 表2:实验条件

[0107]

	实施例 1	**实施例 2**	**实施例 3**	**实施例 4**	**实施例 5**	**实施例 6**	**实施例 7**
第一进料	CSO-1	CSO-1	CSO-1	CSO-2	CSO-2	COS-2 84.2% + VGO 15.8%	COS-2 90%+ VGO 10%
重质焦化器馏出物再循环，质量%(第一进料)	0.0	30.2	51.2	0.0	43.1	0.0	24.8
分馏塔底部温度 (°C)	330	330	330	330	330	330	330
炉出口温度(°C)	498	498	498	498	498	498	498
焦炭塔出口温度(°C)	440	440	440	440	440	440	440

[0108]

焦炭塔入口温度(°C)	485	485	485	485	485	485	485
焦炭塔压力，kg/cm² (g)	3.0	3.0	3.0	3.5	3.5	3.5	3.5
焦化周期，小时	24	20.5	24	30	30	30	30
过热蒸汽温度(°C)	485	485	485	485	485	485	485
过热蒸汽压力 kg/cm² (g)	3	3	3	3.5	3.5	3.5	3.5
蒸汽剥离时间，小时	24	24	4	4	4	4	4

[0109] *CSO-1:第一澄清浆油,CSO-2:第二澄清浆油,VGO:真空瓦斯油(VGO)

[0110] 由第一进料-未经加氢处理的新鲜进料(CSO-1)生产的针状焦的比较:

[0111] 从表2中可以观察到:(i)在实施例-1中,未对未经加氢处理的重质焦化器馏出物(第二进料)进行再循环,(ii)在实施例-2中,未经加氢处理的重质焦化器馏出物(第二进料)的再循环率为30.2%,以及(iii)在实施例-3中,基于第一进料,未经加氢处理的重质焦化器馏出物(第二进料)的再循环率为51.2%。

[0112] 对进料/混合物和由未经加氢处理的新鲜进料(CSO-1)生产的针状焦的质量进行了比较,并分别列于表3和表4中。

[0113] 表3:未经加氢处理的再循环流(第二进料)的特性

[0114]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3
通量比率 (新鲜进料+再循环进料)/新鲜进料	1.00	1.30	1.51
HCGO 产品中的硫含量，质量%	1.85	1.94	2.03
HCGO 产品的密度，g/cc	1.0617	1.0876	1.0915

[0115] *新鲜进料为第一进料,再循环进料为第二进料。

[0116] 从表3可以观察到,在不同通量比率(新鲜进料+再循环进料)/新鲜进料下,产生的未经加氢处理的再循环流的质量发生了显著变化。随着未经加氢处理的重质焦化器馏出物流(第二进料)再循环量的增加,重质焦化器馏出物产品的密度和硫含量增加,这反过来又增加了混合流的硫和密度,从而降低了针状焦的数量和质量。在表4中可以观察到同样的情况。

[0117] 表4:采用CSO-1制备的针状焦质量

[0118]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3
通量比率 (新鲜进料+再循环进料)/新鲜进料	1.00	1.30	1.51
复合焦炭 CTE X 10^{-6}/°C	1.40	1.15	1.30
硫，重量%	1.14	1.19	1.22

[0119] *新鲜进料为第一进料,再循环进料为第二进料。

[0120] 从表4可以观察到,随着再循环量(第二进料)从0%(实施例1)增加到30%(实施例2),针状焦的CTE降低,硫含量增加(见图2和图3)。当再循环量从30%进一步增加到50%时,CTE和硫含量均增加。因此,当循环量从30%增加到50%时,焦炭质量下降。

[0121] 表5展示了在不同通量比率下,使用CSO-1时,各区域针状焦的质量。

[0122] 表5:在不同通量比率下,使用CSO-1时,各区域针状焦质量

[0123]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3
通量比率 (新鲜进料+再循环进料)/新鲜进料	1.00	1.30	1.51
顶部焦床	1.48	1.20	1.18
中间焦床	1.25	1.13	1.55
底部焦床	1.48	1.11	1.17
具有 <1.2 x 10^{-6}/°C 的 CTE 的焦床%	0%	100%	60%

[0124] *新鲜进料为第一进料,再循环进料为第二进料。

[0125] 从表5可以观察到,在未经加氢处理的再循环流(实施例2中的第二进料)的再循环率为30%的情况下,在相同的操作条件下,100%的焦床表现出<1.2×10^{-6}/℃的CTE(见图4)。然而,当未经加氢处理的再循环流的再循环率进一步增加到30%以上时,表现出<1.2×10^{-6}/℃的CTE的焦床量下降到60%。

[0126] 第一进料CSO-2与VGO混合生产的针状焦的比较:

[0127] 从表2中可以观察到:(i)在实施例4中,仅第一进料(CSO-2),无再循环进料,(ii)实施例5,第一进料(CSO-2),以及基于新鲜进料,43.1%的第二进料(重质焦化器馏出物)进行了再循环,(iii)实施例6,混合的第一进料(即84.2%CSO-2和15.8%VGO),无再循环进料,以及(iv)实施例7,混合的第一进料(即90%CSO-2和10%VGO),以及基于第一进料,24.6%的第二进料(重质焦化器馏出物)进行了再循环。

[0128] 表6展示了当CSO-2和VGO混合时整个焦炭塔中针状焦的质量。

[0129] 表6:CSO-2与VGO混合时整个焦炭塔中针状焦的质量

[0130]

	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
复合焦炭 CTE x 10^{-6}/(°C)	1.22	1.32	1.21	1.04
硫,质量%	0.42	0.46	0.37	0.41

[0131] 与仅处理CSO-2而不进行再循环((实施例4)相比,43%的未经加氢处理的再循环(实施例5)使得所得到的针状焦具有更高的CTE以及更高的硫含量。

[0132] 对于CSO-2和VGO的混合物(实施例6),尽管与实施例4相比,硫含量显著降低,但观察到整个焦床的整体CTE改善很小。然而,在CSO-2和VGO作为第一进料的情况中,加入24%的未经加氢处理的再循环(实施例7),观察到CTE有显著改善,且硫含量也略低于实施例4。因此,为了获得更高产量的优质针状物,需要最佳量的未经加氢处理的再循环流(第二进料)。

[0133] 表7展示了在不同CSO-2和VGO通量比率下各区域针状焦的质量。

[0134] 表7:不同CSO-2和VGO通量比率下各区域针状焦的质量

[0135]

	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
进料	CSO-2	CSO-2	CSO-2(84.2 质量%)+VGO(15.8 质量%)	CSO-2(90 质量%)+VGO(10 质量%)
通量比率	1	1.43	1	1.24

[0136]

(新鲜进料+再循环进料)/新鲜进料				
顶部焦床	1.20	1.25	1.18	1.05
中间焦床	1.22	1.37	1.09	0.88
底部焦床	1.24	1.34	1.37	1.15
具有 $<1.2 \times 10^{-6}$/°C 的 CTE 的焦床%	30%	0%	60%	100%

[0137] *新鲜进料为第一进料,再循环进料为第二进料。

[0138] 从表7可以观察到,将未经加氢处理的再循环流(第二进料)再循环到CSO-2(第一进料)中时,没有生产出CTE<$1.2x10^{-6}$/℃的焦炭。再循环到CSO-2后,产生的焦炭质量有所下降。

[0139] 当CSO-2与VGO以5.3:1的比例混合(实施例-6)且不进行再循环时,与不含再循环的新鲜CSO-2(实施例-4)相比,生产出的优质针状焦的量有所提高。此外,当CSO-2与VGO以9:1的比例混合,并与25%的重质焦化器馏出物(第二进料)混合(实施例-7)时,在相同的操作条件下,100%的焦床表现出<$1.2x10^{-6}$/℃的CTE。

[0140] 将得到的针状焦进一步煅烧,得到经煅烧的针状焦,其可作为石墨电极的进料。

[0141] 技术进步

[0142] 如上所述的本公开具有若干技术优点,包括但不限于实现以下针状焦的生产方法:

[0143] • 省去了对新鲜进料和再循环流进行加氢处理的步骤,从而生产出了优质焦炭;

[0144] • 在延迟焦化装置焦炭塔中最大化生产具有低CTE、低硫含量的针状焦;

[0145] • 给出了未经加氢处理的重质焦化器馏出物的具体再循环量,其会影响针状焦的质量和数量;

[0146] • 无需对主进料和在焦化器操作过程中产生的可再循环重质烃馏分进行昂贵的加氢处理,或者无需在焦化器进料中使用无机添加剂,即可最大程度地提高优质针状焦的产量;

[0147] • 简单、高效、且具有成本效益。

[0148] 下文将参考非限制性实施方案来解释本文的实施方案及其各种特征和优势细节。省略了对众所周知的组件和处理技术的描述,以免不必要地混淆本文的实施方案。本文使用的示例仅旨在帮助理解本文所述的可以实施的实施方案,并进一步使本领域技术人员能够实施本文的实施方案。因此,示例不应被解释为限制本文的实施方案的范围。

[0149] 上述特定实施方案的描述充分揭示了本文实施方案的一般性质,其他人可以通过

应用现有知识,在不脱离一般概念的情况下,轻易地修改和/或调整这些特定实施方案以用于各种应用,因此,这些调整和修改应且旨在理解为所公开的实施方案的等效物和落入其范围内。应理解,本文使用的措辞或术语是为了描述目的,而不是为了限制。因此,虽然本文的实施方案是以优选实施方案来表述,但本领域技术人员将认识到,本文的实施方案可以在本文所述实施方案的精神和范围内进行修改来实践。

[0150] 在整个说明书中,“包括”一词或其变体例如“包含”或“含有”应理解为暗示包含所述的要素、整数或步骤,或要素、整数或步骤的组,但不排除任何其他要素、整数或步骤,或要素、整数或步骤的组。

[0151] 表述“至少”或“至少一个”的使用意味着使用一个或多个要素或成分或数量,因为这种使用可以在本公开的实施方案中实现一个或多个期望的目的或结果。

[0152] 本说明书中包含的任何关于文件、行为、材料、设备、物品或类似内容的讨论仅用于提供本公开内容的背景。这不应被视为承认,这些事项中的任何一个或全部,构成了在本申请的优先权日期之前,与本公开相关的领域中的现有技术基础或当时任何地方普遍知晓的常识。

[0153] 提及的各种物理参数、尺寸或数量的数值仅为近似值,并且可以设想,高于/低于给定参数、尺寸或数量的值都属于本公开的范围,除非说明书中有特定的相反声明。

[0154] 虽然本文重点强调了优选实施方案的组件和组成部件,但应认识到,在不背离本公开内容的原则的情况下,可以做出许多实施方案并且可以在优选实施方案中做出许多改变。本领域技术人员将从本文的公开内容中明显看出优选实施方案以及本公开内容的其他实施方案中的这些和其他改变,因此应清楚地理解,上述描述性内容仅应解释为对本公开内容的说明,而不是限制。

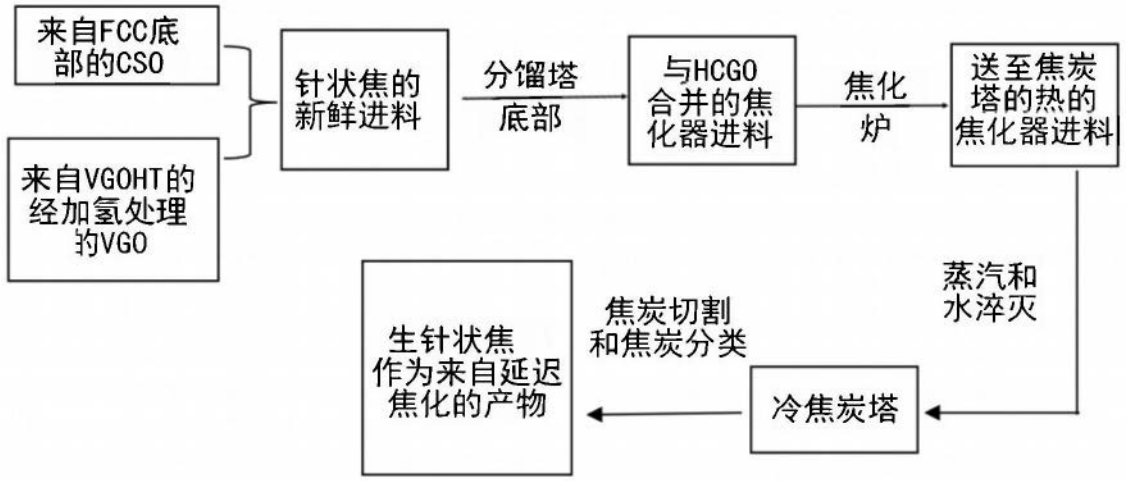

来自FCC底部的CSO
来自VGOHT的经加氢处理的VGO
针状焦的新鲜进料
分馏塔底部
与HCGO合并的焦化器进料
焦化炉
送至焦炭塔的热的焦化器进料
蒸汽和水淬灭
冷焦炭塔
焦炭切割和焦炭分类
生针状焦作为来自延迟焦化的产物

图1

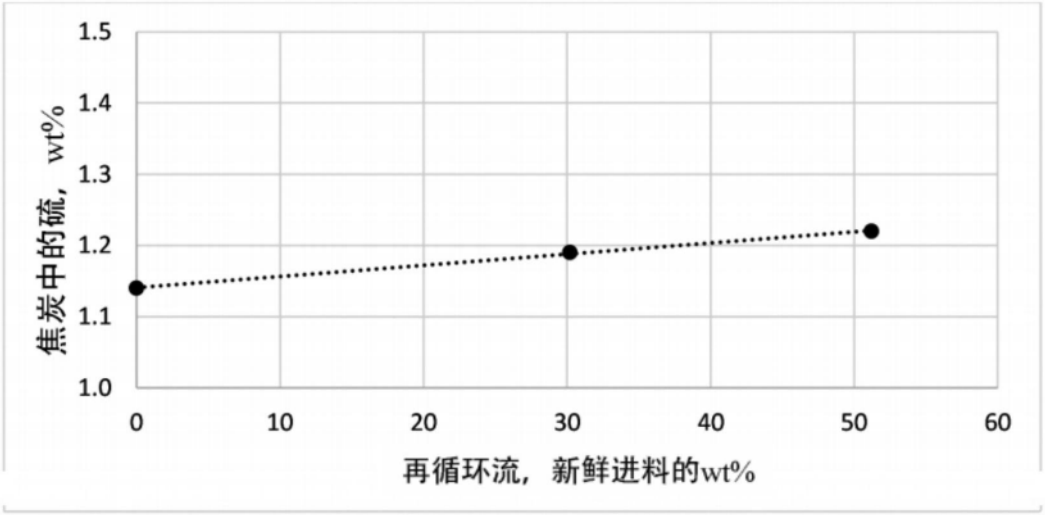

焦炭中的硫，wt%
1.5
1.4
1.3
1.2
1.1
1.0
0
10
20
30
40
50
60
再循环流，新鲜进料的wt%

图2

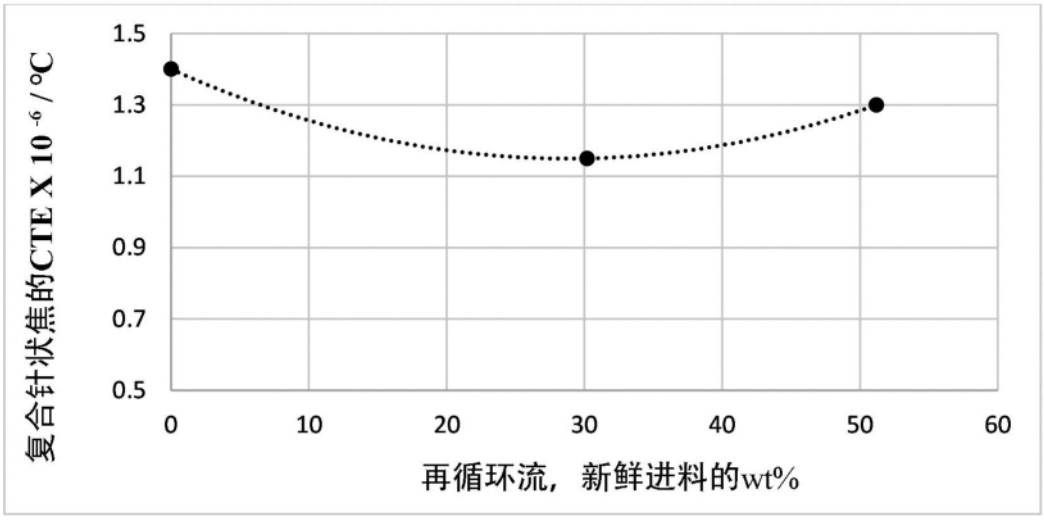

复合针状焦的CTE X 10 -6 / ºC
1.5
1.3
1.1
0.9
0.7
0.5
0
10
20
30
40
50
60
再循环流，新鲜进料的wt%

图3

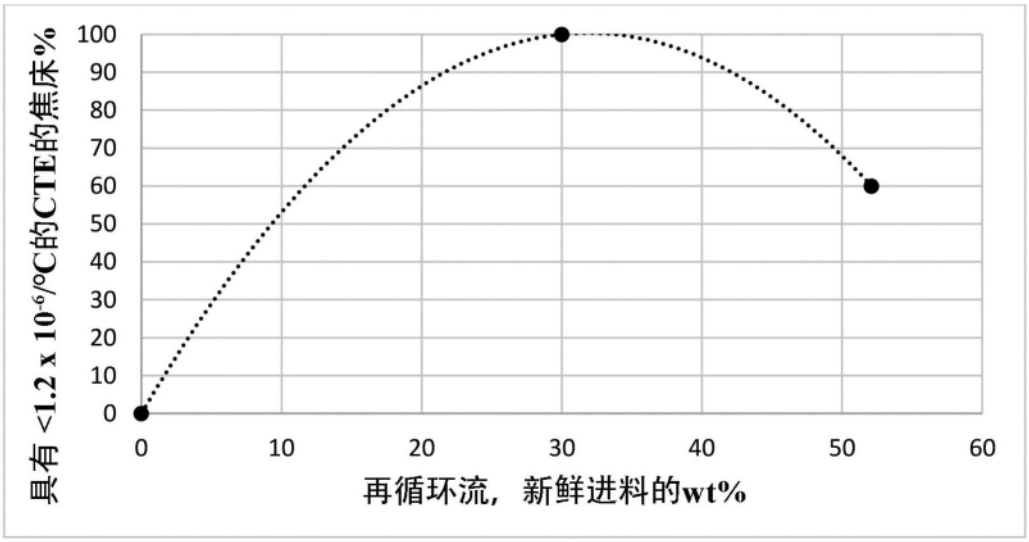

具有 <1.2 x 10-6/ºC的CTE的焦床%
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
10
20
30
40
50
60
再循环流，新鲜进料的wt%

图4