



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101240193 B

(45) 授权公告日 2011.06.22

(21) 申请号 200710010397.2

US 4797195 A, 1989.01.10, 全文.

(22) 申请日 2007.02.09

CN 1876767 A, 2006.12.13, 全文.

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

审查员 李健

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 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 贾丽 杨涛 葛海龙 于斌
王志勇

(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.

C10G 65/12 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1766058 A, 2006.05.03, 全文.

JP 62054792 A, 1987.03.10, 全文.

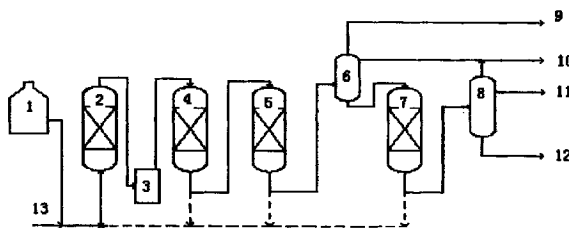
权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种煤焦油多段加氢处理工艺

(57) 摘要

本发明公开了一种煤焦油多段加氢处理工艺,属于煤化工技术领域。本发明方法将杂质、胶质、沥青质和氧元素等含量高的煤焦油馏分油或全馏分泵送入预加氢反应器,在一定的反应条件下进行加氢预处理,然后经过滤等分离装置分离出油中悬浮的细小杂质,再依次通过加氢脱金属,深度加氢精制反应,反应生成的物流分离出水 and 轻质组分后,进入加氢裂化反应器,再经蒸馏装置,切割出汽油馏分,柴油和加氢裂化尾油。与现有技术相比,本发明方法可以保证装置的长周期稳定运转。



1. 一种多段煤焦油加氢工艺方法,包括以下步骤:

a、将煤焦油原料与氢气的混合物与提供热源的热油在预加氢反应器中混合接触,进行烯烃加氢,原料脱垢和脱除部分金属反应;

b、从预加氢反应器流出的物流经分离装置,分离出油中悬浮的细小固体颗粒;

c、从分离装置出来的物流经加热炉加热后进入加氢脱金属反应器;

d、从加氢脱金属段出来的物流进入深度加氢精制反应器;

e、从深度加氢精制段出来的物流经分离装置,分出水及轻组分和重组分;

f、分馏出的重组分进入加氢裂化反应段;

g、裂化产品经蒸馏装置切割出汽油馏分、柴油馏分和裂化尾油;

其中步骤(a)所述的预加氢反应温度为 $150 \sim 280^{\circ}\text{C}$ 。

2. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于步骤(a)所述的预加氢反应器为沸腾床反应器,固定床反应器或悬浮床反应器。

3. 按照权利要求2所述的方法,其特征在于使用固定床反应器和沸腾床反应器时,选择的催化剂为加氢精制保护剂,催化剂组成以重量百分比计为:氧化钼 $0.2\% - 4\%$,氧化镍 $0.1\% - 2\%$,催化剂孔容为 $0.70 - 1.20\text{ml/g}$,比表面为 $80 - 200\text{m}^2/\text{g}$;使用悬浮床反应器时,按金属计加入 $100 - 1000 \mu\text{g/g}$ 的铁、镍、钼、钴的金属氧化物或含上述金属的废固定床催化剂或矿物质,其粒度范围为 $< 45 \mu\text{m}$ 。

4. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于步骤(a)所说的提供热源的热油为加氢脱金属、加氢精制或加氢裂化反应后的部分循环物流,或其它的经加热炉加热后的石油馏分。

5. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于步骤(b)所说的分离装置是过滤装置或离心分离装置。

6. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于步骤(c)所说加氢脱金属反应器使用固定床反应器,选择的催化剂为加氢脱金属催化剂,催化剂组成以重量百分比计为:氧化钼 $1\% - 10\%$,氧化镍 $0.1\% - 5\%$,催化剂孔容为 $0.20 - 0.70\text{ml/g}$,比表面为 $100 - 200\text{m}^2/\text{g}$ 。

7. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于步骤(d)所说的深度加氢精制反应器使用固定床反应器,选择的催化剂为加氢精制催化剂,催化剂组成以重量百分比计为:氧化钼 $5\% - 25\%$,氧化镍 $1\% - 10\%$,催化剂孔容为 $0.20 - 0.50\text{ml/g}$,比表面为 $100 - 200\text{m}^2/\text{g}$ 。

8. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于步骤(e)所说分离装置是高压分离器或闪蒸塔,其中轻组分与重组分的切割点为 $130 \sim 180^{\circ}\text{C}$ 。

9. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于步骤(f)所说的加氢裂化反应器使用固定床反应器,选择的催化剂为加氢裂化催化剂,催化剂组成以重量百分比计为:氧化钨 $10\% - 30\%$,氧化镍 $5\% - 15\%$,含分子筛 $1\% \sim 30\%$,催化剂孔容为 $0.10 - 0.50\text{ml/g}$,比表面为 $120 - 350\text{m}^2/\text{g}$ 。

10. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于步骤(a)中所说预加氢操作条件为:压力 $1 \sim 10\text{MPa}$,氢油体积比 $500 \sim 5000$,空速为 $0.1 \sim 10\text{h}^{-1}$ 。

11. 按照权利要求1或10所述的方法,其特征在于步骤(a)中所说预加氢反应温度为 $180 \sim 230^{\circ}\text{C}$ 。

12. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于步骤(c)中加氢脱金属反应条件为:压力 $10 \sim 20\text{MPa}$,温度 $300 \sim 360^{\circ}\text{C}$,氢油体积比 $500 \sim 5000$,空速为 $0.1 \sim 10\text{h}^{-1}$ 。

13. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于步骤(d)中深度加氢精制反应条件为:压力 10 ~ 20MPa,温度 340 ~ 380℃,氢油体积比 500 ~ 5000,空速为 0.1 ~ 10h⁻¹。

14. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于步骤(f)中加氢裂化反应条件为:压力 10 ~ 20MPa,温度 360 ~ 410℃,氢油体积比 500 ~ 5000,空速为 0.1 ~ 10h⁻¹。

一种煤焦油多段加氢处理工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及一种煤焦油处理工艺,特别是以煤焦油馏分油或全馏分为原料,采用多段加氢工艺生产清洁轻质燃料的工艺方法。

背景技术

[0002] 煤焦油是煤炼焦、干馏和气化的副产物。煤焦油不同于天然石油,组成复杂,稠环芳烃、胶质和沥青质含量高,含有一定量的不饱和烯烃及氧、硫、氮和金属等杂质。据资料介绍,煤焦油在高于 180℃ 的温度下即开始发生缩合反应,会有焦炭生成。同时,煤焦油中含有大量细小的无机杂质和有机杂质,无机杂质主要是颗粒直径约为 10 μm 铁屑及其氧化物粉末,有机杂质主要平均粒径为 0.5 μm 的煤中芳烃分子的高温热聚物,这些物质用常规方法很难过滤除去。这些杂质及原料中含有的大量稠环芳烃会使煤焦油在加氢生产轻质燃料油过程中,造成加热炉炉管结焦,原料换热器结垢及反应器床层阻塞等问题的发生,严重影响装置的运转周期。

[0003] CN1464031A 介绍了一种煤焦油加氢工艺和催化剂。该专利中提到直接加工未经处理的煤焦油时,在加氢反应器前增设一到四个切换保护反应器。切换保护反应器内装有加氢预精制催化剂。该催化剂以氧化铝和氧化钛的混合物为载体,以钼、镍、钴等的金属硫化物为活性金属组分。加氢反应器可以为悬浮床反应器,固定床反应器,移动床反应器或沸腾床反应器,反应器中使用以氧化铝和氧化钛为载体,钼、镍、钴等的金属硫化物为活性金属组分,分子筛为助催化剂的负载型催化剂。该工艺中虽然在加氢处理反应器前设置了保护反应器,但由于反应的起始温度为 300-390℃,不能避免加热炉和原料换热器处有结焦,从而影响装置的运转周期。

[0004] CN1676583 介绍了一种中高温煤焦油加氢裂化工艺。工艺过程为:中高温煤焦油经加热炉加热到 250-300℃,与氢气混合进入加氢精制反应器,精制生成油经蒸馏装置,分馏出汽油、柴油、润滑油及加氢尾油,加氢尾油经裂化加热炉加热后,与氢气混合后进入裂化反应器,进一步生产汽柴油馏分。该工艺煤焦油直接进入高温加热炉会导致炉管结焦,影响装置的正常运转周期。

发明内容

[0005] 针对现有技术的不足,本发明提供一种多段煤焦油加氢工艺,本发明方法可以保证装置的长周期运转。

[0006] 本发明煤焦油加氢处理工艺过程包括:

[0007] a、将煤焦油原料与氢气的混合物与提供热源的热油在预加氢反应器中混合接触,进行烯烃加氢,原料脱垢和脱除部分金属等反应。

[0008] b、从预加氢反应器流出的物流经分离装置,分离出油中悬浮的细小固体颗粒。

[0009] c、从分离装置出来的物流经加热炉加热后进入加氢脱金属反应器;

[0010] d、从加氢脱金属段出来的物流进入深度加氢精制反应器

[0011] e、从深度加氢精制段出来的物流经分离装置,分出水及轻组分和重组分。

[0012] f、分馏出的重组分进入加氢裂化反应段。

[0013] g、裂化产品经蒸馏装置切割出汽油馏分、柴油馏分和裂化尾油。

[0014] 其中步骤 (a) 所说的预加氢反应器可以为沸腾床反应器,固定床反应器或悬浮床反应器,其中使用固定床反应器和沸腾床反应器选择的催化剂为常规加氢精制保护剂,催化剂组成以重量百分比计为:氧化钼 0.2% -4%,氧化镍 0.1% -2%,可以含有常规助剂,其余为含硅氧化铝或氧化铝等耐熔氧化物载体。催化剂孔容为 0.70-1.20ml/g,比表面为 80-200m²/g。使用悬浮床反应器时,由于煤焦油中富含含铁的细小颗粒,所以可以不加催化剂,或加入 100-1000 μg/g(按金属计)的铁,镍,钼,钴等的金属氧化物或含上述金属的废固定床催化剂或矿物质,其粒度范围为 < 45 μm。

[0015] 其中步骤 (a) 所说的提供热源的热油可以为加氢脱金属、加氢精制或加氢裂化反应后的部分循环物流,或其它的经加热炉加热后的石油馏分,如沸点范围在 100 ~ 500℃石油馏分。

[0016] 步骤 (b) 所说的分离装置可以是过滤装置,离心分离装置等。

[0017] 步骤 (c) 所说加氢脱金属段使用固定床反应器,选择的催化剂为常规加氢脱金属催化剂,催化剂组成以重量百分比计为:氧化钼 1% -10%,氧化镍 0.1% -5%,可以含有常规助剂,其余为含硅氧化铝或氧化铝等耐熔氧化物载体。催化剂孔容为 0.20-0.70ml/g,比表面为 100-200m²/g。

[0018] 步骤 (d) 所说的深度加氢精制段使用固定床反应器,选择的催化剂为常规加氢精制催化剂,催化剂组成以重量百分比计为:氧化钼 5% -25%,氧化镍 1% -10%,可以含有常规助剂,其余为含硅氧化铝或氧化铝等耐熔氧化物载体。催化剂孔容为 0.20-0.50ml/g,比表面为 100-200m²/g。

[0019] 步骤 (e) 所说分离装置可以是高压分离器,或闪蒸塔等,其中轻组分与重组分的切割点为 130 ~ 180℃。

[0020] 步骤 (f) 所说的加氢裂化段使用固定床反应器,选择的催化剂为加氢裂化催化剂,催化剂组成以重量百分比计为:氧化钨 10% -30%,氧化镍 5% -15%,可以含有一定量的分子筛,如 Y、β 等,一般可含分子筛 1% ~ 30%,其余为含硅氧化铝、氧化铝等耐熔氧化物载体。催化剂孔容为 0.10-0.50ml/g,比表面为 120-350m²/g。

[0021] 以上所说加氢脱金属催化剂和深度加氢精制催化剂可以装填在同一反应器中,或使用多个反应器。

[0022] 步骤 (a) 中所说预加氢精制操作条件为:压力 1 ~ 10Mpa,温度:150 ~ 280℃,优选 180 ~ 230℃,氢油体积比 500 ~ 5000,空速为 0.1 ~ 10h⁻¹。

[0023] 步骤 (c) 中所说固定床加氢脱金属反应段的反应条件为:压力 10 ~ 20Mpa,温度:300 ~ 360℃,氢油体积比 500 ~ 5000,空速为 0.1 ~ 10h⁻¹。

[0024] 步骤 (d) 中所说的固定床深度加氢精制反应段的反应条件为:压力 10 ~ 20Mpa,温度:340 ~ 380℃,氢油体积比 500 ~ 5000,空速为 0.1 ~ 10h⁻¹。

[0025] 步骤 (f) 中所说的固定床加氢裂化反应段的反应条件为:压力 10 ~ 20Mpa,温度:360 ~ 410℃,氢油体积比 500 ~ 5000,空速为 0.1 ~ 10h⁻¹。

[0026] 煤焦油是一种性质差,稠环芳烃,胶质和沥青质含量高,机械杂质、金属(尤其是

铁和钙)、氧含量很高的非天然油,不能简单套用现有的石油加工中使用的加工方案。煤焦油中有多种对催化剂活性有影响的胶团状物质,这些胶团状物质分散在煤焦油中,难以采用通常的方法脱除,而这些胶团状物质在加氢脱金属、加氢精制催化剂中则易发生结垢并覆盖催化剂的活性中心。经过研究发现,将煤焦油经过缓和条件的预加氢处理后,这些难以脱除的物质可以通过过滤等简单的方式进行脱除。同时预加氢处理可以将易结焦的二烯烃类物质加氢,解决了煤焦油原料在加氢脱金属或加氢精制催化剂上结焦的问题。本发明方法通过研究煤焦油的组成和性质,选择了适宜的煤焦油加工方法,可以保证装置长周期稳定运转。具体地说具有以下优点:(1)采用多段组合工艺,使各段的加工原料与工艺条件和催化剂合理搭配,充分发挥催化剂的活性,保证产品质量。(2)煤焦油原料与热油混合在中低压条件下进行原料的预加氢处理和分离杂质后,再进入加热炉加热,可以避免加热炉结焦,从而保证装置的正常平稳运转。(3)采用缓和的逐步增加反应温度的煤焦油加工方案生产轻质燃料油,可以避免单段高温下煤焦油中稠环芳烃缩合积炭,从而严重影响催化剂的使用寿命。

附图说明

[0027] 图1为本发明的多段煤焦油加氢工艺流程图。

具体实施方式

[0028] 下面结合装置流程图简要描述本方案的实施方式:

[0029] 其中序号1为原料罐,2为预加氢反应器,3为分离装置,4为加氢脱金属反应器,5为深度加氢精制反应器,6为分离装置,7为加氢裂化反应器,8为蒸馏装置,9为水,10为汽油,11为柴油,12为加氢裂化尾油,13为氢气,其余为管线。

[0030] 煤焦油多段加氢处理生产轻质燃料油的原则工艺流程简图(图1):首先原料罐1中的煤焦油原料与氢气混合,然后该混合物与部分来自加氢脱金属,或深度加氢精制或加氢裂化反应生成的物流在预加氢反应器中接触反应,进行烯烃加氢饱和和原料脱垢和脱金属,反应条件为:压力1~10Mpa,温度:150~280℃,氢油体积比500~5000,空速为0.1~10h⁻¹。预加氢物流经过滤或分离装置(如离心分离器)分离出产品物流中悬浮的细小固体颗粒后进入加氢脱金属反应器,脱除几乎全部的金属,其中加氢脱金属反应条件为:压力10~20Mpa,温度:300~360℃,氢油体积比500~5000,空速为0.1~10h⁻¹。从加氢脱金属反应器底部出来的物流全部或部分进入深度加氢精制反应器,主要脱除氮等杂原子;部分可以循环回预加氢反应器作为提供热源的热油,其中深度加氢精制的反应条件为:压力10~20Mpa,温度:340~380℃,氢油体积比500~5000,空速为0.1~10h⁻¹。从深度加氢精制反应器底部出来的物流全部或部分进入蒸馏装置,切割出汽油,柴油和加氢裂化尾油;部分循环回预加氢装置作为提供热源的热油使用,其中加氢裂化反应条件为:压力10~20Mpa,温度:360~410℃,氢油体积比500~5000,空速为0.1~10h⁻¹。

具体实施方式

[0031] 本发明中使用多段组合工艺进行煤焦油原料加氢裂化生产轻质油品。

[0032] 为进一步说明本发明诸要点,列举以下实施例。百分含量为重量百分含量。

[0033] 其中固定床加氢预加氢催化剂为抚顺石油化工研究院开发生产的 FZC-102 催化剂,加氢脱金属催化剂为抚顺石油化工研究院开发生产的 FZC-202 催化剂,深度加氢精制催化剂为抚顺石油化工研究院开发生产的 FF-16 催化剂,加氢裂化催化剂为抚顺石油化工研究院开生产 FC-28 催化剂,沸腾床加氢预加氢催化剂为球形,颗粒直径 0.5mm,孔容为 0.72ml/g,比表面为 130m²/g,催化剂组成为:2%氧化钼,0.5%氧化镍。

[0034] 实施例 1

[0035] 本实施例为采用多段组合工艺进行高温煤焦油馏分油的加氢试验。其中煤焦油原料性质为:密度(20℃):1.1365g/cm³,残炭:3.4%;硫:6000 μg/g,氮:10000 μg/g,饱和分:0%;芳香分:69.1%;胶质为 27.9%,沥青质为 3%;其中含机械杂质 1.8%。首先原料罐 1 中的煤焦油原料与氢气混合,然后该混合物与来自加氢脱金属反应生成的物流在固定床预加氢反应器中接触反应,进行烯烃加氢饱和和原料脱垢和脱金属;预加氢物流经离心分离装置分离出产品物流中悬浮的细小固体颗粒后进入加氢脱金属反应器,脱除金属杂质;从加氢脱金属反应器底部出来的物流进入深度加氢精制反应器,主要脱除氮等杂原子;从深度加氢精制反应器底部出来的物流进入热高压分离器,分离出水、< 160℃的重质馏分油和 > 160℃的重质油;然后 > 160℃的重质油进入加氢裂化反应器,进行芳烃加氢裂化开环反应;裂化后产品进入常压蒸馏装置,切割出汽油 (< 160℃),柴油 (160 ~ 350℃) 和加氢裂化尾油 (> 350℃)。反应条件和试验结果分别列于表 1 和表 2。

[0036] 表 1 反应条件

[0037]

编号	实施例 1	实施例 2
预加氢反应		
温度, °C	200	260
压力, MPa	3	5
氢油比, v/v	1000	1000
空速, h ⁻¹	1.0	1.5
加氢脱金属反应		
温度, °C	340	320
压力, MPa	15	15
氢油比, v/v	1000	1000
空速, h ⁻¹	1.0	1.0
深度加氢精制反应		

温度, °C	390	380
压力, MPa	15	15
氢油比, v/v	2000	2000
空速, h ⁻¹	0.8	0.6
加氢裂化反应		
温度, °C	390	390
压力, MPa	15	15
氢油比, v/v	1500	1500
空速, h ⁻¹	0.6	1.0

[0038] 表 2 产品性质

[0039]

	实施例 1		实施例 2	
	汽油	柴油	汽油	柴油
密度(20℃), g/cm ³	0.7828	0.8846	0.7842	0.8902
S, μg/g	5.0	16	7.3	21
N, μg/g	1.0	1.5	1.1	2.0
闪点(闭), °C		74		72
酸度, mgKOH/100ml		1.03		1.22
十六烷值		44.5		42
铜片腐蚀(50℃, 3h), 级		1		1
粘度(20℃), mm ² /s		3.275		4.1734
凝点, °C		-25		-20
馏程, °C				
初馏点	52.3	167.1	55.2	157
10%	82.5	210	85.3	200
50%	100.0	264	98.2	241

[0040]

90%	135.7	320	137.3	305
95%	152.4	340	154.2	337
辛烷值	69.1		71.4	

[0041] 实施例 2

[0042] 实施例 2 的试验原料和操作过程与实施例 1 基本相同, 不同之处在于, 在预加氢反应器提供热源的热油为从深度加氢精制反应器底部循环回的部分产品物流。该实施例的试验条件和产品性质列于表 1 和表 2。

[0043] 实施例 3

[0044] 本实施例为采用多段组合工艺进行高温煤焦油全馏分的加氢试验。其中煤焦油全馏分性质为: 密度(20℃): 1.653g/cm³, 残炭: 23.4%; 硫: 6800 μg/g, 氮: 12000 μg/g, 饱和分: 0.17%; 芳香分: 33.1%; 胶质为 10.73, 沥青质为 56%; 其中含机械杂质 4.8%。该试验的操作过程与实施例 1 基本相同, 不同之处在于预加氢反应器为沸腾床反应器。反应条

件与试验结果见表 3 和表 4。

[0045] 表 3 反应条件

[0046]

编号	实施例 3	实施例 4
预加氢反应		
温度, °C	180	240
压力, MPa	7	7
氢油比, v/v	1000	1000
空速, h ⁻¹	1.0	1.5
加氢脱金属反应		
温度, °C	330	350
压力, MPa	20	17
氢油比, v/v	2000	2000
空速, h ⁻¹	0.8	1.0
深度加氢精制反应		
温度, °C	380	380
压力, MPa	20	17
氢油比, v/v	2000	2000
空速, h ⁻¹	0.8	0.8
加氢裂化反应		
温度, °C	400	410
压力, MPa	20	17
氢油比, v/v	2000	200
空速, h ⁻¹	0.6	0.8

[0047] 表 4 产品性质

[0048]

	实施例 1		实施例 2	
	汽油	柴油	汽油	柴油
密度(20℃), g/cm ³	0.7848	0.8946	0.7842	0.8902
S, μg/g	8.0	25	10.3	30
N, μg/g	1.0	2.1	0.9	2.5
闪点(闭), °C		74		72
酸度, mgKOH/100ml		1.31		1.52
十六烷值		40		41
铜片腐蚀(50℃, 3h), 级		1		1
粘度(20℃), mm ² /s		3.575		4.0734
凝点, °C		-20		-23
馏程, °C				
初馏点	53.7	147.1	52.2	159
10%	79.5	208	80.3	203
50%	103.0	260	99.2	251
90%	134.7	322	137.3	317
95%	154.4	343	156.2	340
辛烷值	68.1		70.4	

[0049] 实施例 4

[0050] 实施例 4 的试验原料和操作过程与实施例 3 基本相同, 不同之处在于, 在预加氢反应器提供热源的热油为从加氢裂化反应器底部循环回的部分产品物流。该实施例的试验条件和产品性质列于表 3 和表 4。

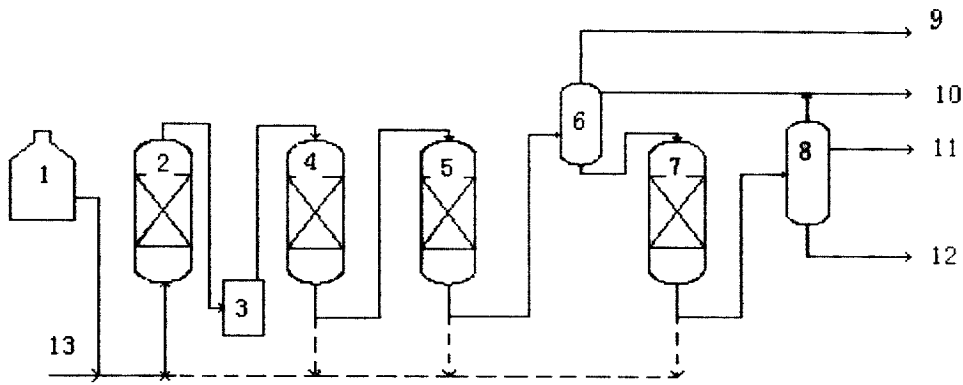


图 1