



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102863988 B

(45) 授权公告日 2014. 10. 22

(21) 申请号 201110188396. 3

(22) 申请日 2011. 07. 07

(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抚顺
石油化工研究院

(72) 发明人 高景山 张英 齐慧敏 廖昌建
李经纬

(51) Int. Cl.
C10G 69/00 (2006. 01)

(56) 对比文件
CN 1844325 A, 2006. 10. 11, 说明书第 3 页第
4 段至第 4 页第 1 段.
CN 101429456 , 2009. 05. 13, 说明书全文.
CN 101538482 A, 2009. 09. 23, 说明书全文.

CN 102041013 A, 2011. 05. 04, 说明书全文.
CN 1597866 , 2005. 03. 23,
US 4855037 A, 1989. 08. 08, 说明书全文.
CN 1952070 A, 2007. 04. 25, 说明书全文.
CN 1344782 A, 2002. 04. 17, 说明书全文.

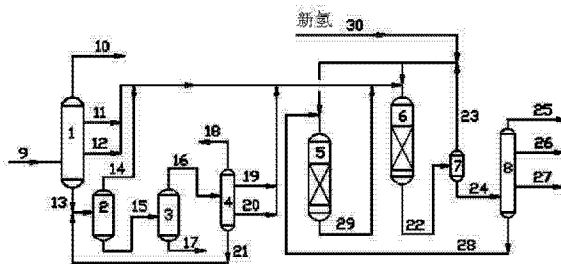
审查员 袁凡

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称
一种煤焦油组合加工方法

(57) 摘要

本发明公开一种煤焦油组合加工方法, 包括如下内容: 煤焦油进入预分馏塔, 轻组分从塔顶抽出, 侧线产品作为加氢原料, 重组分从塔底流出与焦化分馏塔分离出的焦化油浆混合进入溶剂脱沥青装置, 脱沥青油作为加氢原料, 脱油沥青进入焦化装置得到焦炭产品, 焦化生成油进入焦化分馏塔, 塔顶燃料气排放, 焦化汽油和焦化重柴油作为加氢原料, 塔底油浆去溶剂脱沥青装置; 分离出的各种加氢原料与氢混合后进入加氢处理反应器, 加氢处理产物经气液分离后液相流进入产品分馏装置, 得到液化气、石脑油、柴油及塔底尾油, 塔底尾油进入加氢裂化反应器, 反应流出物进入加氢处理反应器。本发明方法能够提高煤焦油利用率、改善馏分油及焦炭质量。



1. 一种煤焦油组合加工方法,其特征在于包括如下内容:煤焦油进入预分馏塔,轻组分从塔顶抽出,侧线产品作为加氢原料,重组分从塔底流出与焦化分馏塔分离出的焦化油浆混合进入溶剂脱沥青装置,脱沥青油作为加氢原料,脱油沥青进入焦化装置得到焦炭产品,焦化生成油进入焦化分馏塔,塔顶燃料气排放,焦化汽油和焦化重柴油作为加氢原料,塔底油浆去溶剂脱沥青装置;分离出的各种加氢原料与氢混合后进入加氢处理反应器,加氢处理产物经气液分离后液相流进入产品分馏装置,得到液化气、石脑油、柴油及塔底尾油,塔底尾油进入加氢裂化反应器,反应流出物进入加氢处理反应器。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述的预分馏塔侧线产品的馏程为 $<260^{\circ}\text{C}$ 和 $260 \sim 370^{\circ}\text{C}$ 。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于:所述的预分馏塔操作压力为 $400 \sim 800\text{kpa}$ 。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述溶剂脱沥青装置所采用的抽提介质为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ 的低碳醇或其混合物。

5. 根据权利要求1或4所述的方法,其特征在于:所述的抽提介质为异丙醇。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于:溶剂脱沥青装置操作条件如下:总抽提溶剂与重油体积比为 $2:1 \sim 8:1$,压力为 $0.5 \sim 6.0\text{MPa}$,温度为 $45 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述的焦化装置的操作温度为 $450 \sim 550^{\circ}\text{C}$,操作压力为 $0.6 \sim 1.8\text{MPa}$ 。

8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述的加氢反应的反应条件为:反应总压为 $10 \sim 22\text{MPa}$,空速 $0.2 \sim 2.2\text{h}^{-1}$,氢油比 $300 \sim 2000$;精制反应段的反应温度为 $300 \sim 440^{\circ}\text{C}$,裂化反应段的反应温度为 $320 \sim 450^{\circ}\text{C}$ 。

9. 根据权利要求1或8所述的方法,其特征在于:所述的加氢反应的反应条件为:反应总压 $12 \sim 18\text{MPa}$,空速 $0.3 \sim 1.6\text{h}^{-1}$,氢油比 $500 \sim 1600$;精制反应段的反应温度为 $310 \sim 400^{\circ}\text{C}$,裂化反应段的反应温度为 $320 \sim 410^{\circ}\text{C}$ 。

一种煤焦油组合加工方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种煤焦油组合加工方法。

技术背景

[0002] 煤焦油是煤在干馏和气化过程中得到的液体产物,我国煤焦油资源丰富,年产量超过 400 万吨,但由于干馏原料和干馏条件的差异,中低温煤焦油和高温煤焦油组成上有很大的区别,中、低温煤焦油除含有较多的酚类外,烷烃和环烷烃含量较多而芳烃含量较少,大量的酚和甲酚从中回收并用于塑料、树脂和农药的生产,提取低级酚后的馏分将是加氢制取轻质燃料油的优良原料。中低温煤焦油加工产品用途广泛,可以生产液体燃料及酚类、烷烃和芳烃等有机化学产品及耐火材料粘结剂、沥青,特别是在生产液体燃料和提取酚类产品方面,优于高温焦油。此外,随着国际、国内钢铁行业的快速增长,炼焦工业呈现高增长的趋势,煤焦油的产量越来越大,煤焦油的清洁加工和有效利用也变得越来越重要。目前常规的加工方法是经过预处理切取组分集中的各种馏分,然后再对各馏分精细处理提取纯产品。也有一部分煤焦油作为劣质燃料油被直接燃烧。煤焦油中所含的硫、氮等杂质在燃烧过程中释放硫、氮的化合物,造成环境污染。因此无论从环境保护角度还是资源利用角度,都应该找到一种有效的加工方法,使煤焦油得到充分利用。

[0003] CN147575C 公开了一种煤焦油加氢生产柴油的方法。该方法将煤焦油分离成渣油和小于 370℃ 馏出油,将小于 370℃ 馏出油在加氢精制装置中进行加氢,经高分、汽提塔得到汽油、柴油。

[0004] CN1485404A 公开了一种中低温煤焦油延迟焦化工艺。该方法是将预热至 300-380℃ 的中低温煤焦油引入加热炉,经加热炉加热至 480-550℃ 后进入焦炭塔,经焦化后生成的焦炭排出塔外,焦化生成油进入抽提塔,在抽提塔中加入碱液,抽提出的酚类物质出抽提塔,抽余油进入分馏塔,分别分离出轻烃类物质、石脑油和柴油调和剂组分。

[0005] CN101429456A 公开了一种煤焦油延迟焦化加氢组合工艺方法。该方法是对煤焦油采用延迟焦化和加氢的方法,进行延迟焦化、加氢和后精制的处理方法,最后得到液化气、燃料油和润滑油基础油。

[0006] 以上所述的煤焦油加工方法煤焦油的利用率低,不能同时得到高质量的焦炭和馏分油。

发明内容

[0007] 针对现有技术的不足,本发明提供一种提高煤焦油利用率、改善馏分油及焦炭质量的煤焦油组合加工方法。

[0008] 一种煤焦油组合加工方法,包括如下内容:煤焦油进入预分馏塔,轻组分从塔顶抽出,侧线产品作为加氢原料,重组分从塔底流出与焦化分馏塔分离出的焦化油浆混合进入溶剂脱沥青装置,脱沥青油作为加氢原料,脱油沥青进入焦化装置得到焦炭产品,焦化生成油进入焦化分馏塔,塔顶燃料气排放,焦化汽油和焦化重柴油作为加氢原料,塔底油浆去溶

剂脱沥青装置；分离出的各种加氢原料与氢混合后进入加氢处理反应器，加氢处理产物经气液分离后液相流进入产品分馏装置，得到液化气、石脑油、柴油及塔底尾油，塔底尾油进入加氢裂化反应器，反应流出物进入加氢处理反应器。

[0009] 本发明方法中，所述的煤焦油可以为中低温煤焦油，也可以为中高温煤焦油。预分馏塔侧线产品的馏程分别为 $<260^{\circ}\text{C}$ 和 $260 \sim 370^{\circ}\text{C}$ 。预分馏塔采用单塔负压操作，操作压力为 $400 \sim 800\text{kpa}$ ，塔顶采用一级蒸汽抽真空维持负压操作。

[0010] 本发明方法中所述溶剂脱沥青装置可以是转盘塔或板式塔。含有重组分的煤焦油从上部进入，抽提溶剂从下部进入，抽出液自顶部引出，经分离回收溶剂后，脱沥青油作为加氢原料，抽余油自底部引出，作为焦化装置进料。所采用的抽提介质可以是含有烷烃化合物的轻质烃溶剂，包括 $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ 烷烃化合物，如丙烷、丁烷、异丁烷、戊烷、异戊烷、己烷或其中两种或多种混合物；也可以为低碳醇化合物，包括 $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ 的低碳醇或其混合物。对本发明来说，优选低碳醇化合物作为抽提介质，最优选异丙醇。操作条件为：总抽提溶剂与重油体积比为 $2:1 \sim 8:1$ ，压力为 $0.5 \sim 6.0\text{MPa}$ ，温度为 $45 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 。

[0011] 本发明方法中焦化装置的操作温度为 $450 \sim 550^{\circ}\text{C}$ ，操作压力为 $0.6 \sim 1.8\text{MPa}$ 。

[0012] 本发明方法中所述的加氢反应的反应条件为：反应总压为 $10 \sim 22\text{MPa}$ ，空速 $0.2 \sim 2.2\text{h}^{-1}$ ，氢油比 $300 \sim 2000$ ；精制反应段的反应温度为 $300 \sim 440^{\circ}\text{C}$ ，裂化反应段的反应温度为 $320 \sim 450^{\circ}\text{C}$ 。优选的反应条件为：反应总压 $12 \sim 18\text{MPa}$ ，空速 $0.3 \sim 1.6\text{h}^{-1}$ ，氢油比 $500 \sim 1600$ ；精制反应段的反应温度为 $310 \sim 400^{\circ}\text{C}$ ，裂化反应段的反应温度为 $320 \sim 410^{\circ}\text{C}$ 。加氢催化剂可以是各种商业催化剂，也可以按本领域现有技术进行制备，该催化剂一般先制备催化剂载体，然后用浸渍法负载活性金属组分。如抚顺石油化工研究院(FRIPP)研制生产的 3936, CH-20, 3996, FF-14, FF-16, FF-18, FF-24 等加氢催化剂。

[0013] 与现有技术相比，本发明方法具有如下优点：

[0014] (1) 本发明方法能够加工各种煤焦油原料，具有原料适应性强，生产灵活性高的特点，可以提高煤焦油的综合利用率，提高了煤焦油馏分加氢过程中的液收，是一种经济有效的煤焦油加工手段。

[0015] (2) 本发明中采用对煤焦油的重质馏分进行溶脱处理，从而既可以保证轻质油的收率，又可以降低焦化过程中生成的焦炭的挥发份的含量，提高了焦炭质量。优选的脱沥青溶剂异丙醇是一种弱极性溶剂，对于煤焦油中的低碳环芳香族化合物就有较好的溶解选择性，而对于胶质和沥青质溶解性差，同时异丙醇的沸点为 82.5°C ，这既降低了溶剂的挥发损失，又可以在较低的温度下实现溶剂回收，降低了能耗。

[0016] (3) 本发明中焦化生成油分离之后的油浆不直接进加氢系统，而是返回到溶脱装置进行溶剂抽提，一方面增加了脱沥青油的收率，另一方面有效降低加氢进料中多环芳烃的含量，保护了加氢反应器催化剂的活性，保证了加氢系统较长的运转周期。

附图说明

[0017] 图 1 为本发明方法的工艺流程图。

具体实施方式

[0018] 下面结合附图对本发明方法进行进一步的说明。

[0019] 自管线 9 来的煤焦油进入预分馏塔 1 进行分离,煤焦油进料中所含的水分及少量的轻质油气从塔顶抽出,预分馏塔侧线出两个产品 11、12,馏程分别为 <260℃、260 ~ 370℃,侧线产品 11、12 混合后作为加氢系统进料;预分馏塔底抽出的尾油 13 与从焦化分馏塔 4 塔底来的焦化油浆 21 混合后一起进入溶脱系统 2 进行溶剂脱沥青,溶脱之后得到的脱沥青油 14 作为加氢系统进料;脱油沥青 15 进入焦化系统进行焦化反应,生成的焦炭 17 作为产品出装置,焦化生成油 16 进入焦化分馏塔 4 进行分离;塔顶燃料气 18 经过碱洗脱硫后进入瓦斯管网系统作为燃料烧掉,焦化汽油 19 和焦化重柴油 20 混合后作为加氢系统进料,焦化油浆 21 去溶脱系统 2;预分馏塔馏分油 11、12,脱沥青油 14 以及焦化馏分油 19、20 的混合料与氢气混合后进入加氢处理反应器 6 进行脱硫、脱氮、脱氧和烯烃饱和的反应,反应流出物 22 进入分离系统 7,分离之后的气相物流 23 作为循环氢与新氢 30 混合后作为反应用氢返回到各加氢反应器入口;分离之后的液相 24 进入产品分馏系统 8,分离得到液化气 25、石脑油 26 和柴油 27,塔底尾油 28 作为加氢裂化反应器进料在与氢气混合后进入加氢裂化反应器进行循环油的深度裂化,发生裂化、环化、异构化等反应,反应流出物 29 进入加氢处理反应器进行深度加氢处理。

[0020] 实施例 1

[0021] 以一种中低温煤焦油作为原料油,其性质见表 1,经减压连续蒸馏分离为 <260℃ 馏分、260 ~ 370℃ 馏分和 >370℃ 的重油馏分。<370℃ 的轻质馏分油去加氢,>370℃ 的重油馏分油去进行溶剂脱沥青。溶剂脱沥青装置使用的溶剂为丙烷,丙烷与重油体积比为 3:1,操作温度为 65℃,溶剂脱沥青后得到的脱沥青油去加氢,脱油沥青去焦化装置,焦化塔的操作温度为 500℃,压力为 1.8Mpa。焦化装置生成的焦炭作为产品排出,焦化生成油分离后的焦化汽、柴油会同其它馏分油去进行加氢反应。本发明方法中所述的加氢反应的反应条件为:

[0022] 加氢精制段:反应总压 14Mpa,空速 0.4h^{-1} ,氢油比 1000,反应温度为 340℃,催化剂 FF-24;

[0023] 加氢裂化段:反应总压 14Mpa,空速 0.45h^{-1} ,氢油比 1200,反应温度为 360℃,催化剂 3936;

[0024] 3000 小时运转结果分析见表 2、表 3、表 4。

[0025] 表 1 煤焦油的主要性质。

[0026]

项目	指标
密度(20℃) /g · cm ³	1.08
馏程 /℃	
IBP/10%30%	160/235/330
50%70%/90%	362/446/525
凝点 /℃	31
闪点(开) /℃	145
酸值, mgKOH/g	0.6
残炭, wt%	8.2
硫 /wt%	0.30
氮 /wt%	1.01
C/wt%	84.03
H/wt%	8.29

四组分,重 %	
饱和分	1.2
芳烃	47.8
胶质	37.6
沥青质	13.4

[0027] 表 2 焦炭质量分析。

[0028]

项目	实施例 1	实施例 2	对比例 1
挥发分 /%	9.78	7.75	11.6
灰分 /%	0.25	0.17	0.39
硫 /%	0.45	0.37	0.64

[0029] 表 3 加氢产品性质。

[0030]

名称	<165℃石脑油实施例 1	<165℃石脑油实施例 2	<165℃石脑油对比例 1	165 ~ 340℃柴油实施例 1	165 ~ 340℃柴油实施例 2	165 ~ 340℃柴油对比例 1
密度(20℃)/g·cm ³	0.777	0.775	0.781	0.884	0.883	0.886
硫 / μg·g ⁻¹	15	10	25	35	30	46
氮 / μg·g ⁻¹	5	3	9	<25	17	<30
液收 /%	14.8	15.5	13.6	63.5	65.2	62.1

[0031] 表 4 催化剂积碳分析。

[0032]

名称	实施例 1	实施例 2	对比例 1
催化剂积碳量 /wt%	2.9	2.2	3.6

[0033] 实施例 2

[0034] 本实施例中溶剂脱沥青装置使用的溶剂为异丙醇,其它条件同实施例 1,3000 小时运转结果分析见表 2、表 3、表 4。

[0035] 对比例 1

[0036] 取消溶剂脱沥青装置,将焦化生成油全部进入加氢系统,3000 小时运转结果分析见表 2、表 3、表 4。

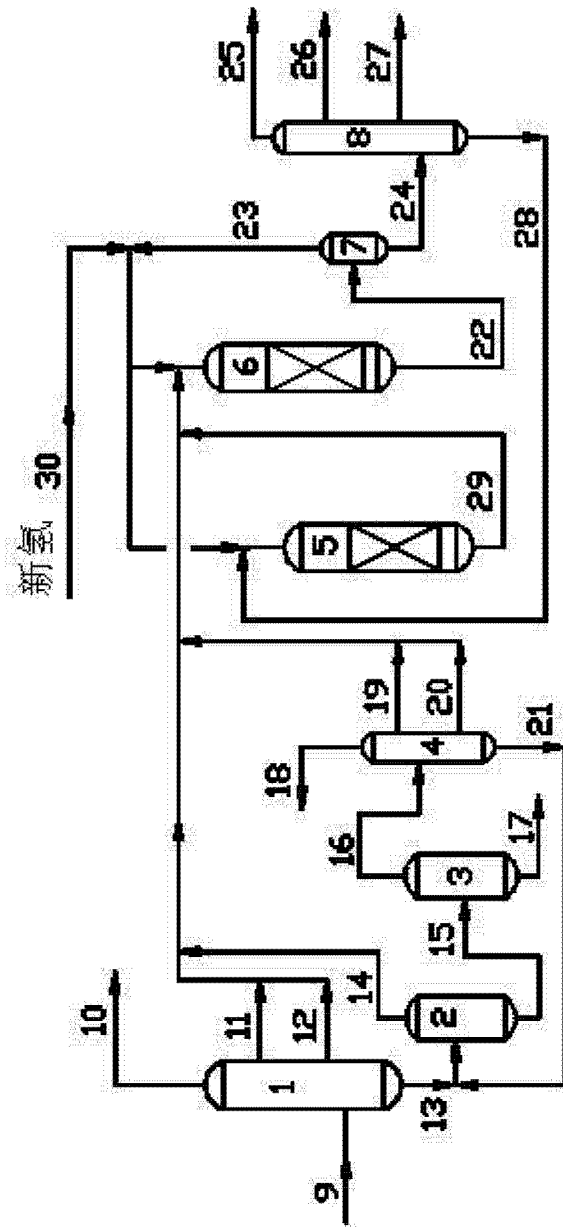


图 1