



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101538482 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 07

(21) 申请号 200910048881. 3

(56) 对比文件

(22) 申请日 2009. 04. 01

CN 101250432 A, 2008. 08. 27,

(73) 专利权人 陕西煤业化工集团(上海)胜帮化工技术有限公司

审查员 许庆蕾

地址 201203 上海市浦东新区张江高科华佗路 68 号 11 号东楼

(72) 发明人 沈和平 杨承强

(74) 专利代理机构 北京中誉威圣知识产权代理有限公司 11279

代理人 彭晓玲 丛芳

(51) Int. Cl.

C10G 69/10(2006. 01)

C10G 21/02(2006. 01)

C10G 9/00(2006. 01)

C10G 35/04(2006. 01)

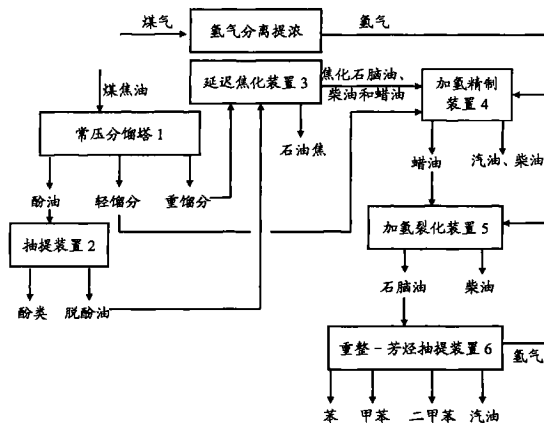
权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种中低温煤焦油深加工方法

(57) 摘要

本发明公开了一种中低温煤焦油深加工方法,中低温煤焦原料预处理后进行分馏,得到轻馏分、酚油和重馏分,酚油进行脱酚处理,获得酚类产品和脱酚油,该脱酚油与步骤前述重馏分共同进行焦化反应,得到各种焦化产物,其中焦化石脑油、焦化柴油和焦化蜡油中的至少一种与原料分馏得到的轻馏分混合进行加氢精制和加氢裂化反应,加氢裂化得到的加氢石脑油进行催化重整-芳烃抽提,得到苯、甲苯、二甲苯和溶剂油等产品。与现有技术相比,本发明方法得到的汽油馏分和柴油馏分是清洁的,也是性能稳定的。另外,可以生产多种高附加值化工产品,真正实现了中低温煤焦油的有效利用,更大大提高了装置设备的使用寿命。



1. 一种中低温煤焦油深加工方法,其特征在于包括以下技术内容:
 - (1) 中低温煤焦油原料进行分馏,得到轻馏分、酚油和重馏分;
 - (2) 步骤(1)得到的酚油进行脱酚处理,获得酚类产品和脱酚油;
 - (3) 步骤(2)中得到的脱酚油与步骤(1)中得到的重馏分共同进行焦化反应,得到焦化干气、液化气、焦化石脑油、焦化柴油、焦化蜡油和石油焦产品;
 - (4) 步骤(3)得到的焦化石脑油、焦化柴油和焦化蜡油中的至少一种与步骤(1)得到的轻馏分或轻馏分脱酚处理后得到的脱酚油混合,进行加氢精制和加氢裂化反应,反应得到干气、液化气、加氢石脑油和加氢柴油产品;
 - (5) 步骤(4)中加氢裂化过程得到的加氢石脑油进行催化重整-芳烃抽提,得到苯、甲苯、二甲苯和溶剂油产品。
2. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(1)中低温煤焦油原料分馏前进行预处理,预处理脱除水分和机械杂质。
3. 按照权利要求2所述的方法,其特征在于:步骤(1)中低温煤焦油原料分馏前采用离心过滤、电脱盐脱水方法进行预处理。
4. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(1)的中低温煤焦油原料分馏采用常压分馏塔,塔顶分馏出轻馏分,侧线分馏出酚油,塔底得到重馏分,轻馏分的终馏点在 $180 \sim 230^{\circ}\text{C}$,重馏分的初馏点 $> 270^{\circ}\text{C}$ 。
5. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(2)或步骤(4)所述的脱酚处理采用酸碱抽提方法。
6. 按照权利要求5所述的方法,其特征在于:步骤(2)或步骤(4)所述的脱酚处理采用煤焦油酚油精制装置,常压分馏塔分出的含酚馏分进入抽提塔,在抽提塔中加入碱溶液,抽提出的酚盐经蒸吹脱油、硫酸或 CO_2 分解后获得酚类产品,抽提出酚类产品后得到脱酚油。
7. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(3)中所述的焦化反应操作条件如下:反应温度 $480^{\circ}\text{C} \sim 550^{\circ}\text{C}$,反应压力 $0.15\text{MPa} \sim 0.5\text{MPa}$ 。
8. 按照权利要求7所述的方法,其特征在于:步骤(3)中所述的焦化反应操作条件如下:反应温度 $485^{\circ}\text{C} \sim 535^{\circ}\text{C}$,反应压力 $0.17\text{MPa} \sim 0.35\text{MPa}$ 。
9. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(4)所述的加氢精制和加氢裂化采用两段加氢裂化工艺,加氢精制反应产物在进入加氢裂化反应器之前,首先进入分馏塔,将加氢精制全馏分油通过分馏得到汽油馏分、柴油馏分和蜡油馏分,汽油馏分和柴油馏分直接出装置,蜡油馏分则进行加氢裂化反应。
10. 按照权利要求1或9所述的方法,其特征在于:步骤(4)中的加氢精制反应条件为:反应温度 $180 \sim 427^{\circ}\text{C}$ 、压力 $10.0 \sim 17.0\text{MPa}$ 、氢油体积比 $500 : 1 \sim 3500 : 1$ 和液时体积空速 $0.15 \sim 1.0\text{h}^{-1}$ 。
11. 按照权利要求10所述的方法,其特征在于:步骤(4)中的加氢精制反应条件为:反应温度 $180 \sim 420^{\circ}\text{C}$ 、压力 $10.0 \sim 16.0\text{MPa}$ 、氢油体积比 $1500 : 1 \sim 3000 : 1$ 和液时体积空速 $0.2 \sim 0.8\text{h}^{-1}$ 。
12. 按照权利要求1或9所述的方法,其特征在于:步骤(4)中的加氢裂化反应条件为:反应温度 $360 \sim 427^{\circ}\text{C}$ 、压力 $10.0 \sim 17.0\text{MPa}$ 、氢油体积比 $800 : 1 \sim 2000 : 1$ 和液时体积空速 $0.15 \sim 1.0\text{h}^{-1}$ 。

13. 按照权利要求 12 所述的方法,其特征在于:步骤(4)中的加氢裂化反应条件为:反应温度 380 ~ 420℃、压力 10.0 ~ 16.0MPa、氢油体积比 1000 : 1 ~ 1500 : 1 和液时体积空速 0.2 ~ 0.8h⁻¹。

14. 按照权利要求 1 或 9 所述的方法,其特征在于:步骤(4)中加氢精制和加氢裂化过程需要的氢气来源于催化重整副产氢气、煤干馏煤气和煤气化煤气中的一种或几种,低浓度氢气的提浓采用变压吸附提浓方法。

15. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:步骤(5)中所述的催化重整反应条件为:反应温度 450 ~ 600℃、压力 1.0 ~ 4.0MPa 和液时体积空速 1.0 ~ 6.0h⁻¹。

16. 按照权利要求 15 所述的方法,其特征在于:步骤(5)中所述的催化重整反应条件为:反应温度 460 ~ 580℃、压力 1.2 ~ 3.0MPa 和液时体积空速 1.2 ~ 3.0h⁻¹。

一种中低温煤焦油深加工方法

技术领域

[0001] 本发明涉及的是一种煤化工工艺,具体地说是一种中低温煤焦油深加工工艺方法。

背景技术

[0002] 煤干馏和煤气化是煤化工工艺的重要组成部分,原料多以不粘结性煤或弱粘结性煤为主。不粘结性煤或弱粘结性煤包括褐煤、长焰煤、气煤等。褐煤是一种不粘结性或弱粘结性煤,它是煤化程度最低的煤。褐煤的特点是水分高、比重小、挥发分高、不粘结、化学反应性强、热稳定性差、发热量低,含有不同数量的腐殖酸。多被用作燃料、气化的原料,也可用来提取褐煤蜡、腐殖酸,制造磺化煤或活性炭等。长焰煤的挥发分含量也很高,没有或只有很小的粘结性,易燃烧,燃烧时有很长的火焰,故得名长焰煤。长焰煤可作为气化的原料,也可作民用和动力燃料。气煤挥发分高,胶质层较厚,热稳定性差。长焰煤能单独结焦,但炼出的焦炭细长易碎,收缩率大,且纵裂纹多,抗碎和耐磨性较差,故只能用作配煤炼焦,还可用来制造煤气、生产氮肥或作动力燃料。

[0003] 上述褐煤、长焰煤、气煤等不粘结性煤或弱粘结性煤都含有丰富的有机质,在中低温干馏时除能生产半焦外,还可生成煤气和煤焦油,煤焦油的质量产量一般在8%~20%之间;此类煤进行气化制造煤气(民用燃料)或制合成气($\text{CO}+\text{H}_2$)生产其他化工产品时,也会产生煤焦油,煤焦油的质量产量一般在4%~12%之间。由于煤直接燃烧会造成较严重的粉尘污染,因此,以煤为原料生产城市煤气作为民用燃料的比例越来越高,同时伴生的中低温煤焦油量也大大增加。由于半焦是生产硅铁和电石等的主要原料,因此生产半焦的煤中低温干馏的装置也是越来越多,同时伴生的中低温煤焦油量也在大大增加。目前,上述中低温干馏生产半焦的工厂和煤气化工厂副产的中低温煤焦油的处理方法一般是经酸碱精制后作为劣质燃料油被直接燃烧,或直接乳化后作为乳化燃料燃烧。但是其中所含硫、氮等杂质在燃烧过程中变成 SO_x 和 NO_x 释放到大气中造成大气污染,而且酸碱精制过程中又产生大量污水。

[0004] 由于中低温煤焦油来自于煤干馏和煤气化,是热裂化产物,所以中低温煤焦油的组成非常复杂。中低温煤焦油的化学组成主要是芳香族化合物和烯烃,烷烃含量较少,还含有少量含氧、含氮、含硫化合物。含氧化合物主要是具有弱酸性的各种酚类,含氮化合物主要是具有弱碱性的吡啶、喹啉及它们的衍生物,含硫化合物主要是噻吩、硫醇、硫酚、硫醚等。随着我国石油资源的不足,原油进口比例的逐年增加,以中低温煤焦油为原料油,采用较合适的加工工艺生产与石油产品相当的清洁燃料或石油产品,不仅具有显著的经济效益,同时也具有明显的社会效益。

[0005] 中低温煤焦油的深加工方法,在二十世纪50、60年代曾倍受关注并投入大量资金和人力研究。但随着大庆、新疆等地发现并开采了石油,石油作为主要能源很快代替了煤焦油制取车用燃料。从二十世纪70年代起,我国对中低温煤焦油深加工技术的研究几乎停滞,直至二十世纪90年代末,由于石油资源的日益紧张,环保法规的日益严格,煤焦油的深

加工又重新开始受到重视。中国专利 CN1205302C 提出了一种中低温煤焦油的加工工艺：中低温煤焦油首先进行延迟焦化，生产焦炭和焦化馏分油，之后焦化馏分油进入抽提塔，在抽提塔中加入碱溶液，抽提出酚类，脱酚的馏份油进入分馏塔，再分馏出石脑油和柴油等馏分。但该工艺专利有如下缺点和不足：

[0006] 1、酚类是腐蚀性物质，会造成设备强腐蚀，影响设备使用寿命，应在加工流程中第一时间脱除。

[0007] 2、延迟焦化是属于热裂化反应，主要发生裂化和缩合反应，目的是将煤焦油中非理想的油组分变成焦炭产品，从而精制煤焦油使之变成理想馏分油。因此，不应将煤焦油全馏分进延迟焦化装置，而应先将轻馏分离，只进行煤焦油重馏分的延迟焦化反应，防止较轻的馏分反应变成重馏分或干气，影响液体产品收率。

[0008] 3、延迟焦化虽然能脱除部分煤焦油中的硫、氮等杂质，但很大部分还是保留在焦化馏分油中，不能被大量脱除，在燃烧时仍然会造成环境污染。更重要的是，焦化后的馏分油含有较多的烯烃和胶质，会影响油品的热安稳定性，造成发动机损害。

发明内容

[0009] 针对现有技术的不足，本发明的目的在于提供一种中低温煤焦油加工工艺，弥补上述现有技术工艺的不足，不但可以生产优质油品，而且最大程度的利用中低温煤焦油。

[0010] 本发明中低温煤焦油深加工方法包括以下技术内容：

[0011] 1、中低温煤焦原料进行分馏，得到轻馏分、酚油和重馏分；

[0012] 2、步骤 1 得到的酚油进行脱酚处理，获得酚类产品和脱酚油；

[0013] 3、步骤 2 中的酚油脱酚后得到的脱酚油与步骤 1 中得到的重馏分共同进行焦化反应，得到焦化干气、液化气、焦化石脑油、焦化柴油、焦化蜡油和石油焦等产品；

[0014] 4、步骤 3 得到的焦化石脑油、焦化柴油和焦化蜡油中的至少一种与步骤 1 得到的轻馏分或轻馏分脱酚处理后得到的脱酚油混合，进行加氢精制和加氢裂化反应，反应得到干气、液化气、加氢石脑油和加氢柴油等产品；

[0015] 5、步骤 4 中加氢裂化过程得到的加氢石脑油进行催化重整-芳烃抽提，得到苯、甲苯、二甲苯和溶剂油（汽油馏分）等产品。

[0016] 本发明方法中，步骤 1 中的中低温煤焦油优选煤中低温干馏的干馏煤焦油和/或煤气化副产的煤焦油，中低温煤焦油进行分馏前进行预处理，预处理主要脱除水分和机械杂质，具体可以采用离心过滤、电脱盐脱水等方法进行预处理。分馏采用常压分馏塔即可，塔顶分馏出轻馏分，侧线分馏出酚油，塔底得到重馏分，轻馏分的终馏点一般在 180 ~ 230℃，重馏分的初馏点一般 > 270℃。

[0017] 本发明方法，步骤 2 所述的脱酚处理采用酸碱抽提方法，具体操作方式是本领域技术人员熟知的。具体可以采用常规的煤焦油酚油精制装置，常压分馏塔分出的含酚馏分进入抽提塔，在抽提塔中加入碱溶液，抽提出的酚盐经蒸吹脱油、硫酸或 CO₂ 分解后获得酚类产品，抽提出酚类产品后得到脱酚油。得到的酚类产品一般包括苯酚、工业甲酚、邻甲酚和二甲酚等。步骤 1 得到的轻馏分中也可能含有部分酚类物质，也可以进行脱酚处理，获得酚类产品和脱酚油。

[0018] 本发明方法，步骤 3 中所述的焦化反应优选采用延迟焦化，焦化采用本领域技术

人员熟知的方法,焦化反应过程中也可以加入其它适宜原料,如各种劣质渣油、催化裂化油浆、环保领域回收的污油等。一种典型的焦化反应操作条件如下:反应温度 $480^{\circ}\text{C}\sim 550^{\circ}\text{C}$,反应压力 $0.15\text{MPa}\sim 0.5\text{MPa}$;优选反应温度 $485^{\circ}\text{C}\sim 535^{\circ}\text{C}$,优选的反应压力 $0.17\text{MPa}\sim 0.35\text{MPa}$ 。

[0019] 本发明方法中,步骤4中的加氢精制和加氢裂化可以采用本领域技术人员熟知的工艺过程,加氢精制流出物一般需进行分离处理,将加氢精制反应过程中脱除的杂质特别是产生的水分离出来,然后进行加氢裂化反应,避免对加氢裂化产生不利影响。一种典型方法是采用两段加氢裂化工艺,加氢精制反应产物在进入加氢裂化反应器之前,先进入分馏塔。分馏塔为常规的常减压蒸馏装置,将加氢精制全馏分油通过分馏后可产出汽油馏分、柴油馏分和蜡油馏分,汽油馏分和柴油馏分直接出装置,而蜡油馏分则进行加氢裂化反应,进一步进行加氢裂化生产汽油馏分和柴油馏分。如果存在其它来源的原料,可以根据需要与上述加氢精制过程和加氢裂化过程共同处理。

[0020] 本发明方法中,步骤4中的加氢精制和加氢裂化可以采用本领域技术人员熟知的催化剂和工艺条件。加氢精制反应条件一般为:反应温度 $180\sim 427^{\circ}\text{C}$ 、压力 $10.0\sim 17.0\text{MPa}$ 、氢油体积比 $500:1\sim 3500:1$ 和液时体积空速 $0.15\sim 1.0\text{h}^{-1}$ 。加氢精制反应最优选的反应条件如下:反应温度 $180\sim 420^{\circ}\text{C}$ 、压力 $10.0\sim 16.0\text{MPa}$ 、氢油体积比 $1500:1\sim 3000:1$ 和液时体积空速 $0.2\sim 0.8\text{h}^{-1}$ 。加氢裂化反应条件一般为:反应温度 $360\sim 427^{\circ}\text{C}$ 、压力 $10.0\sim 17.0\text{MPa}$ 、氢油体积比 $800:1\sim 2000:1$ 和液时体积空速 $0.15\sim 1.0\text{h}^{-1}$ 。加氢裂化最优选的反应条件如下:反应温度 $380\sim 420^{\circ}\text{C}$ 、压力 $10.0\sim 16.0\text{MPa}$ 、氢油体积比 $1000:1\sim 1500:1$ 和液时体积空速 $0.2\sim 0.8\text{h}^{-1}$ 。

[0021] 本发明方法中,步骤4中加氢精制和加氢裂化过程需要的氢气可以来源于本发明工艺中的催化重整副产氢气、煤干馏煤气和煤气化煤气等中的一种或几种,低浓度氢气的提浓可以采用本领域常规方法,如变压吸附提浓方法等。

[0022] 本发明方法中,步骤5中所述的催化重整-芳烃抽提装置为常规的石油类催化重整-芳烃抽提装置。催化重整的反应条件一般为:反应温度 $450\sim 600^{\circ}\text{C}$ 、压力 $1.0\sim 4.0\text{MPa}$ 和液时体积空速 $1.0\sim 6.0\text{h}^{-1}$ 。催化重整最优选的反应条件如下:反应温度 $460\sim 580^{\circ}\text{C}$ 、压力 $1.2\sim 3.0\text{MPa}$ 和液时体积空速 $1.2\sim 3.0\text{h}^{-1}$ 。芳烃抽提装置为常规的石油抽提装置,溶剂一般是环丁砜,工艺过程为液液抽提和/或抽提蒸馏。液液抽提比较适合于芳烃含量 $\leq 70\text{wt}\%$ 的原料,而抽提蒸馏则适合于芳烃含量 $\geq 70\text{wt}\%$ 的原料。两种工艺相对比,液液抽提工艺适宜处理宽馏分原料,芳烃收率高,但工艺流程复杂,投资大,能耗、物耗高,而抽提蒸馏工艺适宜处理窄馏分原料,流程简单,投资省,能耗、物耗低,但芳烃收率略低,两种工艺具有优势互补性。

[0023] 本发明方法得到的汽油馏分和柴油馏分是清洁的,也是性能稳定的。另外,利用煤焦油组分的特殊性还生产出了苯酚、工业甲酚、邻甲酚、二甲酚、液化气、苯、甲苯、二甲苯和石油焦等高附加值产品。真正实现了中低温煤焦油的有效利用,更大大提高了装置设备的使用寿命。

[0024] 具体地说,本发明方法还具有如下附加优点:

[0025] 1、酚类对设备有强腐蚀作用,且具有高附加值,因此在对煤焦油深加工前先分离出酚类产品,不但增加了经济效益,同时延长了煤焦油深加工装置设备的使用寿命。

[0026] 2、由于煤焦油含有较多的固体粉尘和易结焦的物质，上述物质不易采用其他技术将其分离出，采用延迟焦化工艺可以将固体粉尘和易结焦的物质固化在焦炭中，另外，煤焦油不同于石油，煤焦油的氮含量高，硫含量低，而石油恰恰相反，因此用煤焦油产生的焦炭是低硫焦，有广泛的用途。

[0027] 3、将延迟焦化后的馏分油再经过加氢处理，可以大大改善油品的性质，最大量地生产高品质的汽柴油馏分，在原油供应日趋紧张，轻质油品需求上涨的情况下，提供了新的轻质油品的供应来源。

[0028] 4、煤气经过净化后，采用变压吸附 (PSA) 技术把氢气提出用于干馏煤焦油的加氢过程，属于物料循环使用，无排放污染。更重要的是原煤中的硫、氮等杂质通过干馏进入干馏煤气和干馏煤焦油中后，可以很容易地将硫、氮杂元素转化为硫磺和氨水，即增加了经济效益，又减少了燃烧干馏煤气和煤焦油生产汽柴油馏分的环境污染。

[0029] 5、由于煤焦油加氢石脑油的芳潜含量均在 80 以上，将煤焦油加氢石脑油进入催化重整 - 芳烃抽提装置，可以生产更多的苯、甲苯、二甲苯等高附加值化工产品，同时也为加氢精制和加氢裂化过程提供了氢源。

附图说明

[0030] 图 1 为本发明中低温煤焦油加工的工艺流程框图。

具体实施方式

[0031] 图 1 是本发明中低温煤焦油加工一种典型工艺流程框图，下面按图 1 所示工艺流程举例对本发明作更详细的描述。

[0032] 表 1 是干馏煤焦油主要性质，表 2 是本发明产品主要性质。

[0033] 实施例 1

[0034] 依兰褐煤的低温干馏煤焦油，性质见表 1，送进预处理单元脱除机械杂质和水后进入常压分馏塔 1，分馏出轻馏分油（塔顶油）、重馏分油（塔底油）和酚油（侧线抽出的含酚油），酚油进入酚油抽提装置 2 分离出酚类产品和脱酚油，脱酚油与重馏分混合后进入延迟焦化装置 3 进行热裂解反应生产出焦化干气、液化气、焦化石脑油、焦化柴油、焦化蜡油和石油焦炭，反应温度为 490℃，反应压力 0.23MPa。其中焦化石脑油、焦化柴油、焦化蜡油与常压分馏塔 1 的轻馏分油混合后进入加氢精制装置 4 进行加氢精制反应，加氢精制反应得到的汽油和柴油可以出装置，加氢精制反应得到的蜡油进入加氢裂化装置 5 进行加氢裂化反应，加氢裂化反应产物分离为干气、液化气、加氢石脑油和加氢柴油，加氢精制的反应温度为 260℃、压力 16.0MPa、氢油体积比 1350 : 1 和液时体积空速 0.5h⁻¹；加氢裂化的反应温度 380℃、压力 15.0MPa、氢油体积比 1300 : 1 和液时体积空速 0.3h⁻¹。加氢石脑油进入催化重整 - 芳烃抽提装置 5，生产出苯、甲苯、二甲苯和汽油等产品。催化重整的操作条件：反应温度 550℃、压力 1.5MPa 和液进体积空速 1.5h⁻¹。芳烃抽提装置的溶剂为环丁砜，工艺为液液抽提工艺。加氢精制催化剂以氧化铝载体，氧化钼重量含量为 15%，氧化钨重量含量为 12%，氧化镍重量含量为 5%，比表面积为 185m²/g，孔容为 0.35ml/g。加氢裂化催化剂以 Y 型分子筛（氧化硅 / 氧化铝分子比为 12，晶胞常为 0.2426nm）和无定形硅铝（二氧化硅重量含量为 27%，红外酸度为 0.4mmol/g）为裂化组分，Y 型分子筛重量含量为 15%，无定

形硅铝重量含量为 35%，氧化钨重量含量为 28%，氧化镍重量含量为 8%，余量为氧化铝，比表面积为 $270\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容为 $0.42\text{ml}/\text{g}$ 。加氢精制催化剂和加氢裂化催化剂在使用前进行常规预硫化处理。催化重整催化剂以氧化铝为载体，铂重量含量为 0.5%，铼 (Re)/铂 (Pt) 重量比为 2.0。

[0035] 实施例 2

[0036] 依兰褐煤的低温干馏煤焦油，性质见表 1，送进预处理单元脱除机械杂质和水后进入常压分馏塔 1，分馏出轻馏分油（塔顶油）、重馏分油（塔底油）和酚油（侧线抽出的含酚油），酚油进入酚油抽提装置 2 分离出酚类产品和脱酚油，脱酚油与重馏分混合后进入延迟焦化装置 3 进行热裂解反应生产出焦化干气、液化气、焦化石脑油、焦化柴油、焦化蜡油和石油焦炭，反应温度为 500°C ，反应压力 0.17MPa 。其中焦化石脑油、焦化柴油、焦化蜡油与常压分馏塔 1 的轻馏分油混合后进入加氢精制装置 4 进行加氢精制反应，加氢精制反应得到的汽油和柴油可以出装置，加氢精制反应得到的蜡油进入加氢裂化装置 5 进行加氢裂化反应，加氢裂化反应产物分离为干气、液化气、加氢石脑油和加氢柴油，加氢精制的反应温度为 340°C 、压力 14.0MPa 、氢油体积比 $1500 : 1$ 和液时体积空速 0.25h^{-1} ；加氢裂化的反应温度 395°C 、压力 14.0MPa 、氢油体积比 $1000 : 1$ 和液时体积空速 0.4h^{-1} 。加氢石脑油进入催化重整-芳烃抽提装置 5，生产出苯、甲苯、二甲苯和汽油等产品。催化重整的操作条件：反应温度 510°C 、压力 1.7MPa 和液进体积空速 2.0h^{-1} 。芳烃抽提装置的溶剂为环丁砜，工艺为液液抽提-抽提蒸馏组合工艺。加氢精制催化剂以氧化铝为载体，氧化钨重量含量为 15%，氧化钨重量含量为 12%，氧化镍重量含量为 5%，比表面积为 $185\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容为 $0.35\text{ml}/\text{g}$ 。加氢裂化催化剂以 Y 型分子筛（氧化硅/氧化铝分子比为 12，晶胞常为 0.2426nm ）和无定形硅铝（二氧化硅重量含量为 27%，红外酸度为 $0.4\text{mmol}/\text{g}$ ）为裂化组分，Y 型分子筛重量含量为 15%，无定形硅铝重量含量为 35%，氧化钨重量含量为 28%，氧化镍重量含量为 8%，余量为氧化铝，比表面积为 $270\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容为 $0.42\text{ml}/\text{g}$ 。加氢精制催化剂和加氢裂化催化剂在使用前进行常规预硫化处理。催化重整催化剂以氧化铝为载体，铂重量含量为 0.5%，铼 (Re)/铂 (Pt) 重量比为 2.0。

[0037] 实施例 3

[0038] 依兰褐煤的低温干馏煤焦油，性质见表 1，送进预处理单元脱除机械杂质和水后进入常压分馏塔 1，分馏出轻馏分油（塔顶油）、重馏分油（塔底油）和酚油（侧线抽出的含酚油），酚油进入酚油抽提装置 2 分离出酚类产品和脱酚油，脱酚油与重馏分混合后进入延迟焦化装置 3 进行热裂解反应生产出焦化干气、液化气、焦化石脑油、焦化柴油、焦化蜡油和石油焦炭，反应温度为 500°C ，反应压力 0.17MPa 。其中焦化石脑油、焦化柴油、焦化蜡油与常压分馏塔 1 的轻馏分油混合后进入加氢精制装置 4 进行加氢精制反应，加氢精制反应得到的汽油和柴油可以出装置，加氢精制反应得到的蜡油进入加氢裂化装置 5 进行加氢裂化反应，加氢裂化反应产物分离为干气、液化气、加氢石脑油和加氢柴油，加氢精制的反应温度为 410°C 、压力 12.5MPa 、氢油体积比 $2000 : 1$ 和液时体积空速 0.5h^{-1} ；加氢裂化的反应温度 415°C 、压力 11.0MPa 、氢油体积比 $1400 : 1$ 和液时体积空速 0.6h^{-1} 。加氢石脑油进入催化重整-芳烃抽提装置 5，生产出苯、甲苯、二甲苯和汽油等产品。催化重整的操作条件：反应温度 500°C 、压力 2.3MPa 和液进体积空速 3h^{-1} 。芳烃抽提装置的溶剂为环丁砜，工艺为抽提蒸馏工艺。加氢精制催化剂以氧化铝为载体，氧化钨重量含量为 15%，氧化钨重量含量为

12%，氧化镍重量含量为 5%，比表面积为 $185\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容为 $0.35\text{ml}/\text{g}$ 。加氢裂化催化剂以 Y 型分子筛（氧化硅 / 氧化铝分子比为 12，晶胞常为 0.2426nm ）和无定形硅铝（二氧化硅重量含量为 27%，红外酸度为 $0.4\text{mmol}/\text{g}$ ）为裂化组分，Y 型分子筛重量含量为 15%，无定形硅铝重量含量为 35%，氧化钨重量含量为 28%，氧化镍重量含量为 8%，余量为氧化铝，比表面积为 $270\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容为 $0.42\text{ml}/\text{g}$ 。加氢精制催化剂和加氢裂化催化剂在使用前进行常规预硫化处理。催化重整催化剂以氧化铝为载体，铂重量含量为 0.5%，铼 (Re) / 铂 (Pt) 重量比为 2.0。

[0039] 表 1 干馏煤焦油主要性质

[0040]

原料	中低温煤焦油
密度 (20°C), g/cm^3	0.9812
馏程, $^\circ\text{C}$	
IBP/10%	60.8/185.8
30% /50%	236.2/279.0
70% /90%	336.0/436.2
95% /FBP	481.0/566.6
S, wt%	0.28
N, $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	8976
馏程分布 (重量%)	
< 160°C	4.84
$160^\circ\text{C} \sim 380^\circ\text{C}$	62.53
> 380°C	16.31
$380^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$	10.1
> 450°C	6.22

[0041] 表 2 本发明方法加氢精制汽油馏分主要性质

[0042]

密度 (20°C), $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.7596
馏程, $^\circ\text{C}$	

IBP/10%	86/104
30% /50%	111/121
70% /90%	136/161
EBP	186
S, $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	< 0.5
N, $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	< 0.5
组成分析, wt%	
烷烃	6.2
C ₄ /C ₅	0.2/0.9
C ₆ /C ₇	1.9/1.7
C ₈ /C ₉	0.9/0.5
C ₁₀	0.1
环烷烃	90.0
C ₅ /C ₆	0.2/19.0
C ₇ /C ₈	23.4/17.6
C ₉ /C ₁₀	14.3/13.5
C ₁₁	2.0
芳烃	3.8
C ₆ /C ₇	1.4/0.8
C ₈ /C ₉	0.6/0.9
C ₁₀	0.1
芳潜, %	88.53

[0043] 续表 2 本发明方法加氢精制柴油和加氢裂化柴油混合物性质
[0044]

密度 (20℃), $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.8704
馏程, °C	
IBP/10%	176/213
30% /50%	226/240
70% /90%	260/296
95% /EBP	311/346
粘度 (20℃), $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	
酸度, $\text{mgKOH} \cdot (100\text{mL})^{-1}$	1.57
10%蒸余物残炭, %	< 0.01
折光 (20℃)	
闪点, °C	56
凝点, °C	< -50
冷滤点, °C	< -41
十六烷值	41.8
S, $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	< 5
N, $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	< 1.0

[0045] 续表 2 本发明方法几种主要低沸点酚的物理性质

[0046]

酚类名称	苯酚	邻甲酚	间甲酚	对甲酚
沸点, °C (101.3kPa)	181.8	191	202	201.9
熔点, °C	40.91	30.99	12.22	34.69
相对密度 (50℃)	1.050	1.0222	1.0105	1.0116
粘度, $\text{MPa} \cdot \text{s}$ (50℃)	3.49	3.06	4.17	4.48
折射率 n_D^{50}	1.5372	1.5310	1.5271	1.5269

汽化热, KJ · mol ⁻¹	49.76	45.222	47.429	47.581
闪点, °C	79.5	81	86	86
着火点, °C	595	555	555	555

[0047] 本发明的酚类产品中:工业苯酚结晶点不少于 31°C 中性油不大于 0.5% 水分不大于 1.5% 吡啶碱 0.3% ;

[0048] 邻位甲酚不低于 96% 苯酚含量不大于 2% 二甲酚不大于 2% 水分不大于 0.5% ;

[0049] 三混甲酚 190°C 前流出量不大于 3% 210°C 前流出不小于 96% ;

[0050] 间位甲酚不小于 41% 中性油含量不大于 1% 水分不大于 0.5% ;

[0051] 工业二甲酚 205°C 前流出量不大于 0.5% 225°C 前不小于 90% , 中性油不大于 1.8% 水分不大于 1.2% 。

[0052] 续表 2 本发明方法苯产品主要性质

[0053]

项目	理化性质	方法
博士实验	通过	UOP-41-74
色度 (Pt-Co 计)	最大 20	ASTMD-1209
非芳烃, $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	最大 500	ASTMD-2360
甲苯, $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	最大 300	ASTMD-2360
C ₈ 芳烃, $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	最大 500	ASTMD-2360
酸洗色度	最大 2.0	ASTMD-848
总硫, $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	最大 0.5	ASTMD-4045
比重 (15.6/15.6°C)	0.869-0.873	ASTMD-4045
酸度	无游离酸	ASTMD-847
铜蚀	通过	ASTMD-849
蒸馏残余物, mg/100mL	不大于 5	

[0054] 续表 2 本发明方法甲苯产品主要性质

[0055]

项目	理化性质	方法
外观	澄清液体, 不含沉淀及 浮尘 (18-25℃)	
色度 (Pt-Co 计)	最大 20	ASTMD-1209
比重 (15.6/15.6℃)	0.882 ~ 0.886	ASTMD-4052
酸洗色度	最大 1	ASTMD-848
酸度	无游离酸	ASTMD-847
Pt 凝固点, °C	最低 5.40 (无水)	ASTMD-852
总硫量, $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	最大 0.5	ASTMD-4045
非芳烃含量, $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	最大 200	ASTMD-4492
苯含量, $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	最大 150	ASTMD-4492
Cl 含量	max $1 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	
蒸馏残余物, mg/100ml	不大于 5	
铜蚀	通过	ASTMD-849

[0056] 续表 2 本发明混二甲苯产品主要性质

[0057]

项目	理化性质	试验方法
外观	清晰透明, 无不溶 水及机械杂质	目测
颜色 (铂钴比色号) 不深于	20	GB3143
密度 (20℃), kg/m^3	860-870	GB2013
馏程, °C 初馏点不低于 终馏点不高于 总馏程范围不大于	137 143 5	GB3146
总硫含量, mg/kg 不大于	3	SH/T0253

酸洗比色 不大于	0.7	GB2012
铜片腐蚀 (100℃, 0.5h)	合格	SH/T0174
中性试验	中性	GB1816
蒸发残余物, mg/100ml 不大于	5	GB3209

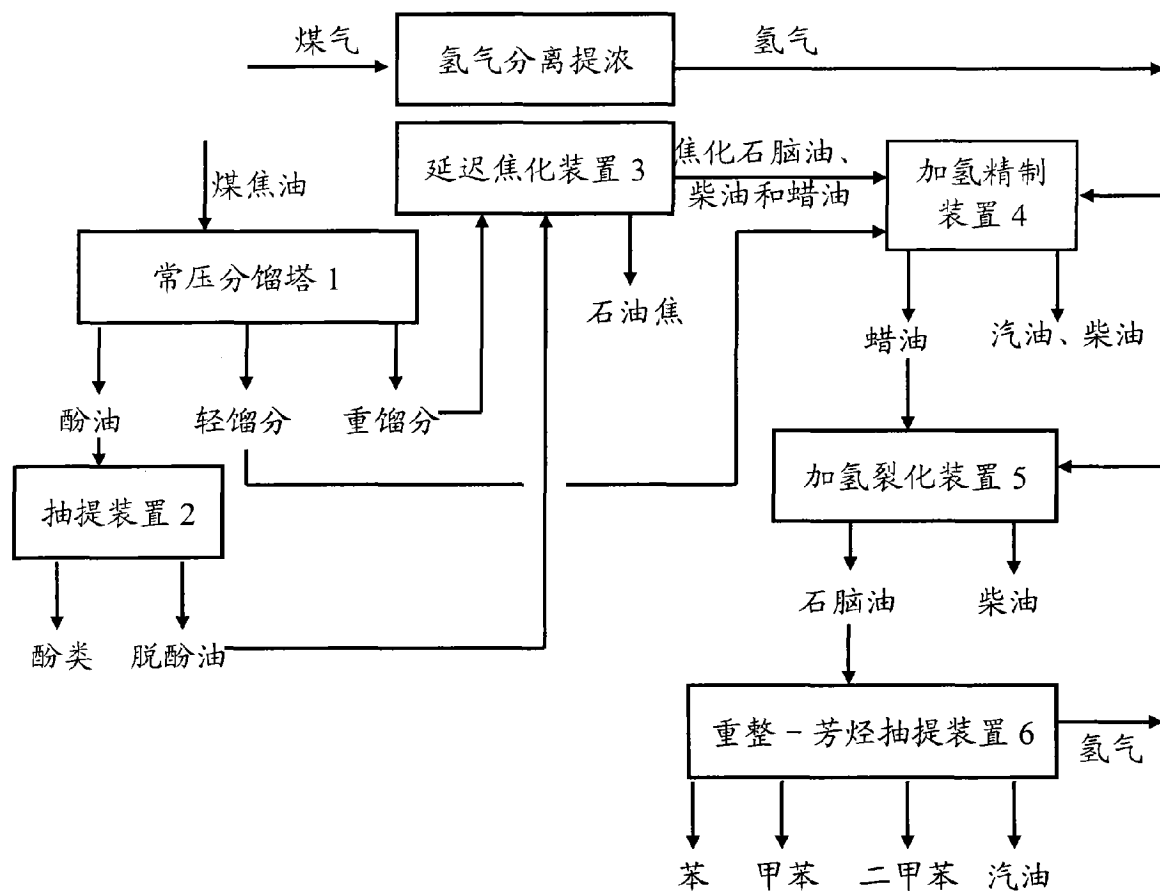


图 1