



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111849552 B

(45) 授权公告日 2021.12.17

(21) 申请号 201910358394.0

CN 106701186 A, 2017.05.24

(22) 申请日 2019.04.30

CN 109593554 A, 2019.04.09

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 102796560 A, 2012.11.28

申请公布号 CN 111849552 A

CN 104711020 A, 2015.06.17

(43) 申请公布日 2020.10.30

审查员 吕爱花

(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石油
化工科学研究院

(72) 发明人 吴昊 李猛 梁家林 胡志海

(51) Int. Cl.

C10G 67/14 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1952070 A, 2007.04.25

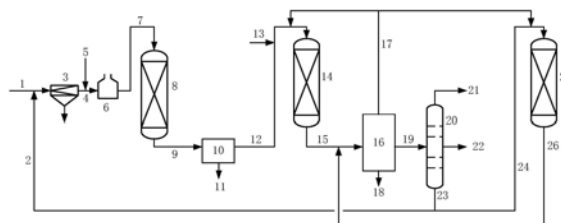
权利要求书3页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

一种煤焦油全馏分加氢提质的方法及其系
统

(57) 摘要

一种煤焦油全馏分加氢提质的方法及其系
统,所述方法包括煤焦油全馏分原料与加氢尾油
混合后依次进入分离系统,固定床脱金属反应器
和脱水系统,脱除固体颗粒物、金属和水后,得到
净化混合物物料,所得净化混合物进入加氢单元
进行反应,分离反应产物得到石脑油馏分、柴油
馏分和加氢尾油。本发明提供的方法和系统能有
限实现煤焦油全馏分的最大化利用,并且显著延
长加氢单元装置的运行周期。



1. 一种煤焦油全馏分加氢提质的方法,包括:

(1) 煤焦油全馏分原料与加氢尾油混合,所得混合物进入分离系统,分离出其中的固体颗粒物,得到脱固混合物物料,

(2) 步骤(1)所得脱固混合物物料与蒸汽混合后进入加热炉,经加热后进入固定床脱金属反应器,与捕金属剂接触,脱除其中的金属,得到脱金属混合物物料,捕金属剂为负载至少Fe、Ti、Co中一种金属的负载型催化剂,载体选自氧化铝、氧化硅、活性炭中的一种或几种,固定床脱金属反应器的操作条件为:压力0.5-4.0MPa、温度180-280℃、体积空速0.3-3.0h⁻¹;脱金属混合物物料中金属含量不高于20μg/g;

(3) 步骤(2)所得脱金属混合物物料进入脱水系统,脱除其中的水分,得到净化混合物物料,

(4) 净化混合物物料与氢气混合后进入加氢单元,加氢单元设置第一反应区、第二反应区、气液分离区和分馏区,第一反应区中装填加氢精制催化剂,第二反应区中装填加氢裂化催化剂,加氢反应产物经气液分离区和分馏区后,得到富氢气体、水、石脑油馏分、柴油馏分和加氢尾油。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在步骤(4)加氢单元内设置一个气液分离区,第一反应区的反应流出物和第二反应区的反应流出物一起进入所述气液分离区;

净化混合物物料与氢气一起进入第一反应区与加氢精制催化剂接触进行反应,其反应流出物进入气液分离区,分离得到富氢气体、水和液体物流,液体物流进入分馏区,分馏得到石脑油馏分、柴油馏分和加氢尾油;部分加氢尾油进入第二反应区与加氢裂化催化剂接触进行反应,其反应流出物进入气液分离区进行分离,另一部分加氢尾油返回步骤(1)与煤焦油全馏分原料进行混合。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在步骤(4)加氢单元内设置两个气液分离区,第一反应区的反应流出物和第二反应区的反应流出物分别进入不同的气液分离区;

净化混合物物料与氢气一起进入第一反应区与加氢精制催化剂接触进行反应,其反应流出物进入气液分离区I进行分离,分离得到富氢气体、水和液体物流I,液体物流I进入第二反应区与加氢裂化催化剂接触进行反应,其反应流出物进入气液分离区II进行分离,分离得到富氢气体、水和液体物流II,液体物流II进入分馏区,分馏得到石脑油馏分、柴油馏分和加氢尾油;部分加氢尾油返回第二反应区与加氢裂化催化剂接触,另一部分加氢尾油返回步骤(1)与煤焦油全馏分原料进行混合。

4. 根据权利要求1-3任一所述的方法,其特征在于,步骤(1)中煤焦油全馏分原料与加氢尾油混合,所得混合物的温度为50-100℃;加氢尾油与煤焦油全馏分原料的质量比为1:9-5:5。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,步骤(1)中煤焦油全馏分原料与加氢尾油混合,所得混合物的温度为70-90℃;加氢尾油与煤焦油全馏分原料的质量比为2:8-4:6。

6. 根据权利要求1-3任一所述的方法,其特征在于,步骤(1)所述分离系统为选自过滤器、卧螺离心机、碟片离心机中的一种或几种。

7. 根据权利要求1-3任一所述的方法,其特征在于,步骤(2)中蒸汽压力为0.5-4.0Mpa,以重量计,蒸汽量为脱固混合物物料的1%-8%。

8. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,步骤(2)中蒸汽压力为0.5-2.0Mpa,以重量

计,蒸汽量为脱固混合物物料的1%-3%。

9.根据权利要求1-3任一所述的方法,其特征在于,捕金属剂是以氧化铝、氧化硅、活性炭其中的一种或几种混合物为基体,通过Fe、Ti、Co中一种或多种金属盐溶液浸渍后,在120℃-180℃温度下烘干后得到。

10.根据权利要求9所述的方法,其特征在于,在130℃-150℃温度下烘干。

11.根据权利要求9所述的方法,其特征在于,Fe的金属盐溶液为0.01-0.1mol/L的 FeSO_4 溶液,Ti的金属盐溶液为0.1-1.0mol/L的 TiCl_4 溶液,Co的金属盐溶液为0.01-0.1mol/L的 $\text{Co}_2(\text{NO})_3$ 溶液。

12.根据权利要求1-3任一所述的方法,其特征在于,脱水系统为高温脱水塔和/或离心机,净化混合物物料中水含量不高于300 $\mu\text{g/g}$ 。

13.根据权利要求1-3任一所述的方法,其特征在于,加氢单元中第一反应区的反应条件为:平均反应温度350-420℃,氢分压10.0-15.0MPa,体积空速0.3-0.8 h^{-1} ,氢油体积比1000-2000。

14.根据权利要求13所述的方法,其特征在于,加氢单元中第一反应区的反应条件为:平均反应温度360-400℃,氢分压12.0-15.0MPa,体积空速0.3-0.5 h^{-1} ,氢油体积比1200-1800。

15.根据权利要求1-3任一所述的方法,其特征在于,加氢单元中第二反应区的反应条件为:平均反应温度330-400℃,氢分压10.0-15.0MPa,体积空速0.8-2.0 h^{-1} ,氢油体积比500-1000。

16.根据权利要求15所述的方法,其特征在于,加氢单元中第二反应区的反应条件为:平均反应温度340-370℃,氢分压12.0-15.0MPa,体积空速0.8-1.5 h^{-1} ,氢油体积比600-800。

17.根据权利要求1-3任一所述的方法,其特征在于,加氢尾油中链烷烃含量不高于15%,总芳烃含量不低于10%。

18.一种煤焦油全馏分加氢提质的系统,包括分离系统、加热炉、固定床脱金属反应器、脱水系统和加氢单元;

煤焦油全馏分原料管线与加氢尾油管线连通,并与分离系统的入口管线连通,分离系统的至少一个出口与脱固混合物物料管线连通;

脱固混合物物料管线与蒸汽管线连通,并与加热炉的入口管线连通,加热炉出口管线与固定床脱金属反应器的入口管线连通,固定床脱金属反应器中装填捕金属剂,所述捕金属剂为负载至少Fe、Ti、Co中一种金属的负载型催化剂,载体选自氧化铝、氧化硅、活性炭中的一种或几种,固定床脱金属反应器的出口与脱水系统的入口经管线连通;

脱水系统的至少一个出口与净化混合物物料管线连通,净化混合物物料管线与氢气管线连通,并与加氢单元的入口管线连通,加氢单元设置第一反应区、第二反应区、气液分离区和分馏区,第一反应区内装填加氢精制催化剂,第二反应区内装填加氢裂化催化剂,气液分离区设置富氢气体出口、水出口和液体物流出口,分馏区设置石脑油馏分出口、柴油馏分出口和加氢尾油出口,并分别与相应管线连通。

19.根据权利要求18所述的系统,其特征在于,净化混合物物料管线与氢气管线连通,并与加氢单元的第一反应区的入口管线连通,第一反应区的出口管线和第二反应区的出口管线均与气液分离区的入口管线连通,气液分离区的液体物流出口与分馏区的入口连通;

加氢尾油管线分为两路,一路与第二反应区入口连通,另一路与煤焦油全馏分原料管线连通。

20. 根据权利要求18所述的系统,其特征在于,净化混合物物料管线与氢气管线连通,并与加氢单元的第一反应区的入口管线连通,第一反应区的出口与气液分离区I连通,气液分离区I设置富氢气体出口、水出口和液体物流I出口,液体物流I出口与第二反应区的入口经管线连通,第二反应区的出口与气液分离区II的入口管线连通,气液分离区II设置富氢气体出口、水出口和液体物流II出口,液体物流II出口与分馏区的入口连通;加氢尾油管线分为两路,一路与第二反应区入口连通,另一路与煤焦油全馏分原料管线连通。

一种煤焦油全馏分加氢提质的方法及其系统

技术领域

[0001] 本发明一种煤焦油全馏分加氢提质的方法及其系统。

背景技术

[0002] 随着社会经济持续、高速发展,我国对石油产品的需求也日益增加。然而,石油属于不可再生能源,正面临日趋枯竭的危机。相比之下,中国煤炭储量比较丰富,因此,由煤炭制取液体燃料已成为煤加工利用的一个基本方向。

[0003] 另一方面,随着国际、国内钢铁行业和煤炭分级利用的快速增长,炼焦和热解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蒸馏切取组分集中的各种馏分,再对各种馏分用酸碱洗涤、蒸馏、聚合、结晶等方法进行处理提取纯产品;也有一部分煤焦油经过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。煤焦油中所含硫、氮等杂质在燃烧过程中变成硫和氮的氧化物释放到大气中造成大气污染,而酸碱精制过程中又会产生大量污水,会严重污染环境。因此,无论是从环境保护的角度还是从环境综合利用方面来看,都希望找到一个有效的化学加工途径,使煤焦油得到提质,以扩大其自身利用价值。因此,近年来采用加氢手段进行煤焦油提质的越来越多,但是目前大都采用切割馏分加氢提质,即对煤焦油首先进行分馏,将20%左右的煤沥青从煤焦油中分离出来,将80%左右的轻馏分煤焦油进行加氢提质。采用切割馏分加氢的工艺路线虽然降低了加氢的难度,但是将会损失20%左右的轻质油收率,因此经济上并非最优方案。国内也有相关机构对煤焦油全馏分加氢进行了研究。

[0004] CN104449842A公开了一种煤焦油全馏分加氢的方法,具体步骤为:(1) 煤焦油先通过浆态床反应器进行加氢,在温度400-500℃、压力15-20MPa 的条件下进行加氢;(2) 浆态床加氢产物经减压塔分离,底部排出部分重组分;(3) 减压塔顶物流进入固定床加氢反应器,在温度380-500℃、压力 13-18MPa的条件下进行加氢精制和加氢裂化;(4) 固定床加氢产物经分馏塔分离为石脑油、柴油、蜡油和重油,其中重油循环回浆态床反应器,蜡油循环回固定床反应器。

[0005] CN102796560B公开了一种煤焦油全馏分加氢的方法。具体步骤为:(1) 煤焦油全馏分净化处理,脱除其中的水分、金属和固体杂质;(2) 净化后的煤焦油与氢气在150-250℃、3-8MPa的条件下经过15-40分钟的混合,得到气液平衡的液体物料;(3) 气液平衡的液体物料进入固定床加氢反应器进行加氢,反应温度260-410℃、压力9-14MPa、体积空速0.28-2.6h⁻¹,氢油体积比1000-1800;(4) 固定床反应产物经过蒸馏得到汽油馏分、柴油馏分、尾油。

发明内容

[0006] 本发明针对现有技术存在的问题,提供了一种煤焦油全馏分加氢提质的方法和系统,提供了一种煤焦油全馏分转化率高、成本低、装置运行周期长的方法和系统。

[0007] 本发明提供的方法,包括:

[0008] (1) 煤焦油全馏分原料与加氢尾油混合,所得混合物进入分离系统,分离出其中的固体颗粒物,得到脱固混合物物料,

[0009] (2) 步骤(1)所得脱固混合物物料与蒸汽混合后进入加热炉,经加热后进入固定床脱金属反应器,与捕金属剂接触,脱除其中的金属,得到脱金属混合物物料,捕金属剂为负载至少Fe、Ti、Co中一种金属的负载型催化剂,载体选自氧化铝、氧化硅、活性炭中的一种或几种,

[0010] (3) 步骤(2)所得脱金属混合物物料进入脱水系统,脱除其中的水分,得到净化混合物物料,

[0011] (4) 净化混合物物料与氢气混合后进入加氢单元,加氢单元设置第一反应区、第二反应区、气液分离区和分馏区,第一反应区中装填加氢精制催化剂,第二反应区中装填加氢裂化催化剂,加氢反应产物经气液分离区和分馏区后,得到富氢气体、水、石脑油馏分、柴油馏分和加氢尾油。

[0012] 在本发明其中一种实施方式中,在步骤(4)加氢单元内,在步骤(4)加氢单元内设置一个气液分离区,第一反应区的反应流出物和第二反应区的反应流出物一起进入所述气液分离区;净化混合物物料与氢气一起进入第一反应区与加氢精制催化剂接触进行反应,其反应流出物进入气液分离区,分离得到富氢气体、水和液体物流,液体物流进入分馏区,分馏得到石脑油馏分、柴油馏分和加氢尾油;部分加氢尾油进入第二反应区与加氢裂化催化剂接触进行反应,其反应流出物进入气液分离区进行分离,另一部分加氢尾油返回步骤(1)与煤焦油全馏分原料进行混合。

[0013] 优选所述的富氢气体作为循环氢返回第一反应区和/或第二反应区。

[0014] 在本发明另一种实施方式中,在步骤(4)加氢单元内,设置两个气液分离区,第一反应区的反应流出物和第二反应区的反应流出物分别进入不同的气液分离区;净化混合物物料与氢气一起进入第一反应区与加氢精制催化剂接触进行反应,其反应流出物进入气液分离区I进行分离,分离得到富氢气体、水和液体物流I,液体物流I进入第二反应区与加氢裂化催化剂接触进行反应,其反应流出物进入气液分离区II进行分离,分离得到富氢气体、水和液体物流II,液体物流II进入分馏区,分馏得到石脑油馏分、柴油馏分和加氢尾油;部分加氢尾油返回第二反应区与加氢裂化催化剂接触,另一部分加氢尾油返回步骤(1)与煤焦油全馏分原料进行混合。

[0015] 优选所述的富氢气体作为循环氢返回第一反应区和/或第二反应区。

[0016] 本发明所述煤焦油,是指煤热解或煤造气或其它过程产生的煤焦油。所述煤焦油全馏分原料可以是煤造气产生的低温煤焦油、也可以是煤热解过程(包括低温炼焦、中温炼焦、高温炼焦过程)产生的低温煤焦油或中温煤焦油或高温煤焦油的全馏分原料,以及上述煤焦油全馏分原料的混合油。

[0017] 在本发明中,步骤(1)中煤焦油全馏分原料与加氢尾油混合,混合后进入分离系统。优选所得混合物的温度为50-100℃,更优选为70-90℃;加氢尾油与煤焦油全馏分原料的质量比为1:9-5:5,更优选为2:8-4:6。

[0018] 在优选的情况下,步骤(1)所述分离系统过滤器、卧螺离心机、碟片离心机中的一种或几种,进一步优选为卧螺离心机。优选脱固混合物物料中的机械杂质含量降低至小于

0.01重量%。

[0019] 在优选的情况下,步骤(2)中蒸汽压力为0.5-4.0Mpa,优选为0.5-2.0Mpa,以重量计,蒸汽量为脱固混合物物料的1%-8%,优选为1%-3%。

[0020] 在优选的情况下,捕金属剂是以氧化铝、氧化硅、活性炭其中的一种或几种混合物为基体,通过Fe、Ti、Co中一种或多种金属盐溶液浸渍后,在120℃-180℃温度下烘干后得到,更优选在130℃-150℃温度下烘干。

[0021] 进一步优选,Fe的金属盐溶液为0.01-0.1mol/L的 FeSO_4 溶液,Ti的金属盐溶液为0.1-1.0mol/L的 TiCl_4 溶液,Co的金属盐溶液为0.01-0.1mol/L的 $\text{Co}_2(\text{NO})_3$ 溶液。

[0022] 在优选的情况下,固定床脱金属反应器的操作条件为:压力0.5-4.0MPa、温度180-280℃、体积空速 $0.3-3.0\text{h}^{-1}$ 。所得的脱金属混合物物料中金属含量不高于 $20\mu\text{g/g}$ 。

[0023] 在优选的情况下,步骤(3)所述脱水系统为高温脱水塔和/或离心机,净化混合物物料中水含量不高于 $300\mu\text{g/g}$ 。

[0024] 在本发明步骤(4)中,净化混合物物料与氢气混合后进入加氢单元进行反应,优选加氢单元中第一反应区的反应条件为:平均反应温度 $350-420^\circ\text{C}$,氢分压10.0-15.0MPa,体积空速 $0.3-0.8\text{h}^{-1}$,氢油体积比1000-2000;更优选为平均反应温度 $360-400^\circ\text{C}$,氢分压12.0-15.0MPa,体积空速 $0.3-0.5\text{h}^{-1}$,氢油体积比1200-1800。

[0025] 优选加氢单元中第二反应区的反应条件为:平均反应温度 $330-400^\circ\text{C}$,氢分压10.0-15.0MPa,体积空速 $0.8-2.0\text{h}^{-1}$,氢油体积比500-1000;更优选为平均反应温度 $340-370^\circ\text{C}$,氢分压12.0-15.0MPa,体积空速 $0.8-1.5\text{h}^{-1}$,氢油体积比600-800。

[0026] 在本发明中,第一反应区内装填加氢精制催化剂,可选地在加氢精制催化剂上游装填加氢保护剂。净化混合物物料在氢气的存在下,与加氢精制催化剂接触,进行加氢脱硫、加氢脱氮、加氢脱氧以及部分芳烃饱和的反应。所述的加氢精制催化剂为常规的加氢精制催化剂,可以是市售的加氢精制催化剂,也可以是实验室剂。

[0027] 在本发明中,第二反应区内装填加氢裂化催化剂,至少部分加氢尾油在加氢裂化催化剂的作用下,进行选择开环和裂解反应。所述的加氢裂化催化剂为常规的加氢裂化催化剂,可以是市售的加氢裂化催化剂,也可以是实验室剂。

[0028] 在优选的情况下,本发明通过控制加氢反应区的加氢深度,来调整加氢尾油中的组成,所述加氢尾油的馏程范围为 $280-480^\circ\text{C}$,所述加氢尾油中链烷烃含量不高于15%,总芳烃含量不低于10%。本发明通过加氢尾油与煤焦油进行混合,所得混合物物料进行有效预处理后,再进行加氢反应,能有效提高煤焦油全馏分的转化率,实现煤焦油全馏分的最大化利用。

[0029] 本发明还提供一种煤焦油全馏分加氢提质的系统,包括分离系统、加热炉、固定床脱金属反应器、脱水系统和加氢单元;

[0030] 煤焦油全馏分原料管线与加氢尾油管线连通,并与分离系统的入口管线连通,分离系统的至少一个出口与脱固混合物物料管线连通;

[0031] 脱固混合物物料管线与蒸汽管线连通,并与加热炉的入口管线连通,加热炉出口管线与固定床脱金属反应器的入口管线连通,固定床脱金属反应器中装填捕金属剂,所述捕金属剂为负载至少Fe、Ti、Co中一种金属的负载型催化剂,载体选自氧化铝、氧化硅、活性炭中的一种或几种,固定床脱金属反应器的出口与脱水系统的入口经管线连通;

[0032] 脱水系统的至少一个出口与净化混合物物料管线连通,净化混合物物料管线与氢气管线连通,并与加氢单元的入口管线连通,加氢单元设置第一反应区、第二反应区、气液分离区和分馏区,第一反应区内装填加氢精制催化剂,第二反应区内装填加氢裂化催化剂,气液分离区设置富氢气体出口、水出口和液体物流出口,分馏区设置石脑油馏分出口、柴油馏分出口和加氢尾油出口,并分别与相应管线连通。

[0033] 在本发明其中一种实施方式中,净化混合物物料管线与氢气管线连通,并与加氢单元的第一反应区的入口管线连通,第一反应区的出口管线和第二反应区的出口管线均与气液分离区的入口管线连通,气液分离区的液体物流出口与分馏区的入口连通;加氢尾油管线分为两路,一路与第二反应区入口连通,另一路与煤焦油全馏分原料管线连通。

[0034] 在本发明另一种实施方式中,净化混合物物料管线与氢气管线连通,并与加氢单元的第一反应区的入口管线连通,第一反应区的出口与气液分离区I连通,气液分离区I设置富氢气体出口、水出口和液体物流I出口,液体物流I出口与第二反应区的入口经管线连通,第二反应区的出口与气液分离区II的入口管线连通,气液分离区II设置富氢气体出口、水出口和液体物流II出口,液体物流II出口与分馏区的入口连通;加氢尾油管线分为两路,一路与第二反应区入口连通,另一路与煤焦油全馏分原料管线连通。

[0035] 本发明的优点:

[0036] (1) 实现了煤焦油全馏分的最大化利用,对煤焦油全馏分而言,轻质油收率达95%以上。

[0037] (2) 采用了一种固定床脱金属反应器,在低压下对煤焦油全馏分进行脱杂、脱金属处理,装置投资费用低。

[0038] (3) 延长了加氢单元装置的运行周期,净化后的煤焦油全馏分可以显著降低加氢单元中反应器压降上升速度,有效延长了整体装置运行周期。

附图说明

[0039] 图1是本发明提供的煤焦油全馏分加氢提质方法其中一种实施方式的流程示意图。

[0040] 图2是本发明提供的煤焦油全馏分加氢提质方法另一种实施方式的流程示意图。

具体实施方式

[0041] 以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是,此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明,并不用于限制本发明。

[0042] 下面结合附图对本发明所提供的方法予以进一步的说明,但本发明并不因此受到任何限制。

[0043] 如图1所示,本发明提供的煤焦油全馏分加氢提质方法其中一种实施方式为:来自管线1的煤焦油全馏分原料与来自管线2的加氢尾油混合,所得混合物进入分离系统3,分离出其中的固体颗粒物,得到脱固混合物物料经管线4与来自管线5的蒸汽混合后进入加热炉6,经加热后经管线7 进入固定床脱金属反应器8,与捕金属剂接触,脱除其中的金属,得到脱金属混合物物料经管线9进入脱水系统10,脱除的水分经管线11排出,得到净化混合物物料经管线12进入加氢单元。

[0044] 来自管线12的净化混合物物料与来自管线13的氢气混合后进入加氢单元的第一反应器14与加氢精制催化剂接触进行反应,其反应流出物经管线15进入气液分离区16,分离得到富氢气体、水和液体物流分别经管线 17、18和19抽出,所得液体物流经管线19进入分馏区20,分馏得到石脑油馏分经管线21抽出,柴油馏分经管线22抽出,加氢尾油经管线23抽出后分为两路,一路经管线24进入第二反应器25与加氢裂化催化剂接触进行反应,其反应流出物经管线26进入气液分离区16进行分离,另一路加氢尾油经管线2与煤焦油全馏分原料进行混合。

[0045] 如图2所示,本发明提供的煤焦油全馏分加氢提质方法另中一种实施方式为:来自管线1的煤焦油全馏分原料与来自管线2的加氢尾油混合,所得混合物进入分离系统3,分离出其中的固体颗粒物,得到脱固混合物物料经管线4与来自管线5的蒸汽混合后进入加热炉6,经加热后经管线7 进入固定床脱金属反应器8,与捕金属剂接触,脱除其中的金属,得到脱金属混合物物料经管线9进入脱水系统10,脱除的水分经管线11排出,得到净化混合物物料经管线12进入加氢单元。

[0046] 来自管线12的净化混合物物料与来自管线13的氢气混合后进入加氢单元的第一反应器14与加氢精制催化剂接触进行反应,其反应流出物经管线15进入气液分离区16,分离得到富氢气体、水和液体物流I分别经管线17、18和19抽出,所得液体物流I经管线19进入第二反应器25与加氢裂化催化剂接触进行反应,其反应流出物经管线26进入气液分离区27,分离得到富氢气体、水和液体物流II分别经管线28、29和30抽出。液体物流II经管线30进入分馏区20,分馏得到石脑油馏分经管线21抽出,柴油馏分经管线22抽出,加氢尾油经管线23抽出后分为两路,一路经管线24 进入第二反应器继续进行反应,另一路加氢尾油经管线2与煤焦油全馏分原料进行混合。

[0047] 下面的实施例将对本发明提供的方法予以进一步的说明,但并不因此而限制本发明。

[0048] 下面的实施例的煤焦油全馏分原料的性质见表1。

[0049] 表1原料油性质

[0050]

密度 (20℃) / (g/cm ³)	0.9998
残炭/重量%	4.97
氮含量/(μg/g)	6100
硫含量/(μg/g)	2200
H含量/重量%	9.61
沥青质含量/重量%	13.5
机械杂质含量/重量%	0.12
馏程ASTM D-1160/℃	
IBP	172
50%	370
95%	505
金属含量/(μg/g)	
Fe	46.9
Na	13.3

Ca	130.7
----	-------

[0051] 捕金属剂的制备方法为:

[0052] 将拟薄水铝石与活性炭按照质量比3:1的比例混合,混合成型、干燥后,再于空气下500-1000℃焙烧1-6小时,制得载体。将载体浸入浓度为0.8mol/L的 TiCl_4 和0.03mol/L $\text{Co}_2(\text{NO})_3$ 溶液浸渍后,在温度为150℃下干燥6小时,即得到捕金属剂BM-1。

[0053] 试验所用加氢尾油性质见下表:

[0054]	项目	
	密度(20℃), g/cm^3	0.9040
	S含量, $\mu\text{g/g}$	4.48
	N含量, $\mu\text{g/g}$	15
	质谱组成/%	
	链烷烃	26.9
	环烷烃	41.2
	总芳烃	31.9
	馏程ASTM D-86, °C	
	IBP	286
	5%	359
	10%	363
	20%	369
	30%	374
	40%	379
	50%	390
	60%	402
	70%	413
	80%	424
	90%	449
	95%	473

[0055] 实施例1

[0056] 以表1中煤焦油全馏分为原料,按照煤焦油全馏分:加氢尾油质量比为7:3的比例进行混合,之后在温度75℃经过卧螺离心机进行固液分离,得到脱固混合物物料。卧螺离心机的操作条件为:转鼓分离转速为2300转/分钟。

[0057] 脱固混合物物料与2.0MPa蒸汽混合,以重量计,蒸汽量为脱固混合物物料的2%,经加热炉加热到210℃后进入装有捕金属剂BM-1的固定床脱金属反应器。固定床脱金属反应器的操作条件为空速 1.0h^{-1} 、压力1.5MPa、操作温度210℃。

[0058] 固定床脱金属反应器的反应流出物经冷却后经过加热脱水塔,加热温度150℃,分离出其中的水分,得到净化混合物物料。净化混合物物料的性质见表2。由表2可见,净化混合物物料中的机械杂质含量降低至0.01%以下,Fe、Ca、Na金属含量低于 $10\mu\text{g/g}$,水含量低于 $300\mu\text{g/g}$ 。

[0059] 表2净化混合物物料性质

[0060]	密度 (20℃) / (g/cm ³)	0.9711
	残炭/重量%	3.48
	氮含量/ (μg/g)	4300
	硫含量/ (μg/g)	1500
	沥青质含量/重量%	9.46
	机械杂质含量/重量%	<0.01
	馏程 ASTM D-1160/℃	
	IBP	190
	50%	377
	95%	498
	金属含量/ (μg/g)	
	Fe	2.1
	Na	1.0
[0061]	Ca	6.3
	水含量/ (μg/g)	230

[0062] 实施例2

[0063] 以表1中煤焦油全馏分为原料,按照煤焦油全馏分:加氢尾油质量比为 8:2的比例进行混合,之后在温度80℃经过卧螺离心机进行固液分离,得到脱固混合物物料。卧螺离心机的操作条件为:转鼓分离转速为2600转/ 分钟。

[0064] 脱固混合物物料与2.0MPa蒸汽混合,以重量计,蒸汽量为脱固混合物物料的3%,经加热炉加热到240℃后进入装有捕金属剂BM-1的固定床脱金属反应器。固定床脱金属反应器的操作条件为空速1.2h⁻¹、压力2.0MPa、操作温度240℃。

[0065] 固定床脱金属反应器的反应流出物经冷却后经过加热脱水塔,分离出其中的水分,得到净化混合物物料。净化混合物物料的性质见表3。由表3 可见,净化混合物物料中的机械杂质含量降低至0.01%以下,Fe、Ca、Na 金属总含量为6.5μg/g,水含量低于300μg/g。

[0066] 表3净化混合物物料性质

[0067]	密度 (20℃) / (g/cm ³)	0.981
	残炭/重量%	3.85
	氮含量/ (μg/g)	4700
	硫含量/ (μg/g)	1600
	沥青质含量/重量%	10.5
	机械杂质含量/重量%	<0.01
	馏程 ASTM D-1160/℃	
	IBP	176
	50%	375
	95%	499
[0068]	金属含量/ (μg/g)	
	Fe	1.5
	Na	0.8
	Ca	4.2
	水含量/ (μg/g)	230

[0069] 实施例3

[0070] 以实施例1所得的净化混合物物料为原料进行加氢提质试验,加氢精制催化剂和加氢裂化催化剂分别为石油化工科学研究院开发、中国石化催化剂长岭分公司生产的SCF-12和SCC-12。在SCF-12床层上部装填少量保护剂RG-1,其中RG-1的装填体积为SCF-12的5%。

[0071] 采用图1所示加氢单元的工艺流程。

[0072] 加氢精制反应器的反应条件为:平均反应温度380℃,氢分压15.0MPa,体积空速0.4h⁻¹,氢油体积比1500。

[0073] 加氢裂化反应器的反应条件为:平均反应温度360℃,氢分压15.0MPa,体积空速0.8h⁻¹,氢油体积比800。

[0074] 表4为装置分别运行至50h和2000h时石脑油馏分和柴油馏分性质,在2000h运转过程中,产品性质保持稳定。在2000h的试验过程中加氢精制和加氢裂化反应器床层压降均未出现上升趋势,表明采用本发明所述方法和系统,煤焦油全馏分加氢单元的装置可以实现长周期运转。

[0075] 表4产品油主要性质

[0076]

项目	石脑油馏分		柴油馏分	
运行时间/h	50	2000	50	2000
收率%	20.2	20.3	75.1	74.9
20℃密度/(g/cm ³)	0.7460	0.7458	0.841	0.842

[0077]

S 含量/(μg/g)	<0.5	<0.5	<1	<1
N 含量/(μg/g)	<0.5	<0.5	<1	<1
十六烷值	/	/	47.0	47.1
凝点/℃	/	/	-23	-23
馏程/℃				
50%	119	118	263	262
90%	123	121	327	326
95%	136	134	332	331

[0078] 对比例

[0079] 本对比例主要是说明仅通过脱固、脱水,但是没有经过脱金属的煤焦油全馏分进行加氢提质的效果。

[0080] 采用实施例1的脱固混合物物料进行加热脱水处理,脱水温度为150℃,得到脱固、脱水后的混合物物料,其性质如表5所示。

[0081] 表5

[0082]

密度 (20℃) / (g/cm ³)	0.972
残炭/%	3.49
氮含量/ (μg/g)	4300
硫含量/ (μg/g)	1500
沥青质含量/重量%	9.46
机械杂质含量/重量%	<0.01
馏程 ASTM D-1160/℃	
IBP	190
50%	377
95%	498
金属含量/ (μg/g)	

[0083]

Fe	45
Na	13
Ca	128
水含量/($\mu\text{g/g}$)	230

[0084] 以表5所示的脱固、脱水后的混合物物料为原料进入加氢单元。加氢单元采用与实施例3同样的工艺流程和催化剂装填方案。

[0085] 加氢精制反应器的反应条件为：平均反应温度 380°C ，氢分压 15.0MPa ，体积空速 0.4h^{-1} ，氢油体积比1500。

[0086] 加氢裂化反应器的反应条件为：平均反应温度 360°C ，氢分压 15.0MPa ，体积空速 0.8h^{-1} ，氢油体积比800。

[0087] 表6为装置分别运行至50h和2000h时石脑油馏分和柴油馏分性质，可以看出装置运行至50h时，产品性质与实施例3中运行50h时相当；但装置运行至2000h时产品性质明显变差，尤其柴油馏分性质下降明显。试验过程中加氢精制反应器床层压降逐渐上升，表7给出了不同运转时间的加氢精制反应器床层压降数据，从表7可以看出，随着运行时间的增加，本对比例的加氢精制反应器床层压降逐渐升高，且上升速度越来越快，可见采用对比例的混合物物料进行加氢，装置运行周期显著降低。

[0088] 表6产品油主要性质

[0089]

项目	石脑油馏分		柴油馏分	
运行时间/h	50	2000	50	2000
收率%	20.2	20.4	75.1	74.8
20°C 密度/(g/cm^3)	0.7465	0.7552	0.841	0.853
S含量/($\mu\text{g/g}$)	<0.5	0.7	<1	3.5
N含量/($\mu\text{g/g}$)	<0.5	1.2	<1	6.9

[0090]

十六烷值	/	/	47.0	43.1
凝点/ $^{\circ}\text{C}$	/	/	-24	-25
馏程/ $^{\circ}\text{C}$				
50%	114	114	262	260
90%	122	121	326	324
95%	133	134	332	331

[0091] 表7装置运行不同时间加氢精制反应器压降

[0092]

运行时间/h	50	500	1000	1500	2000
压降/kPa	2	10	52	236	503

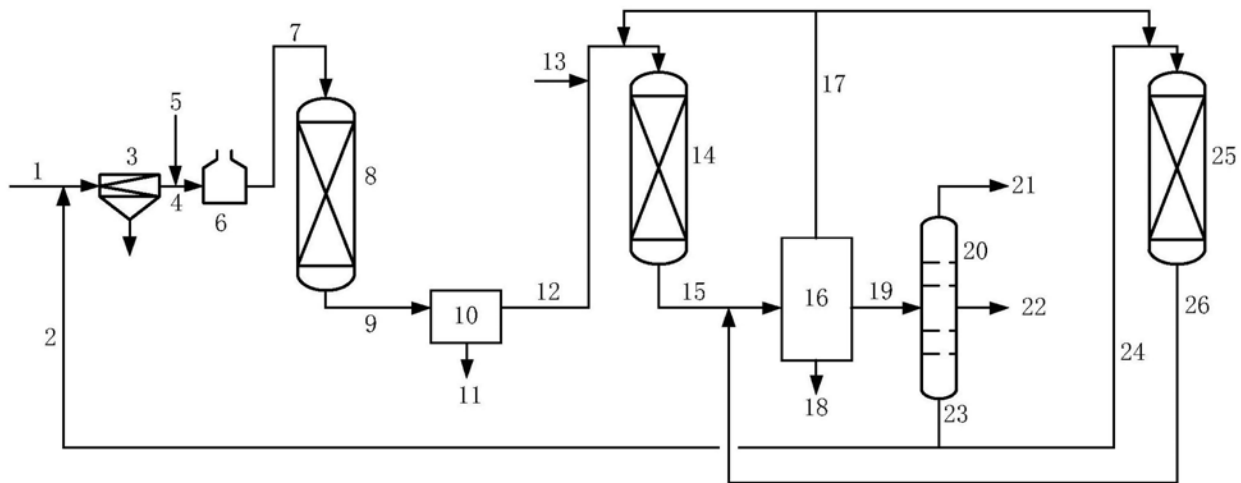


图1

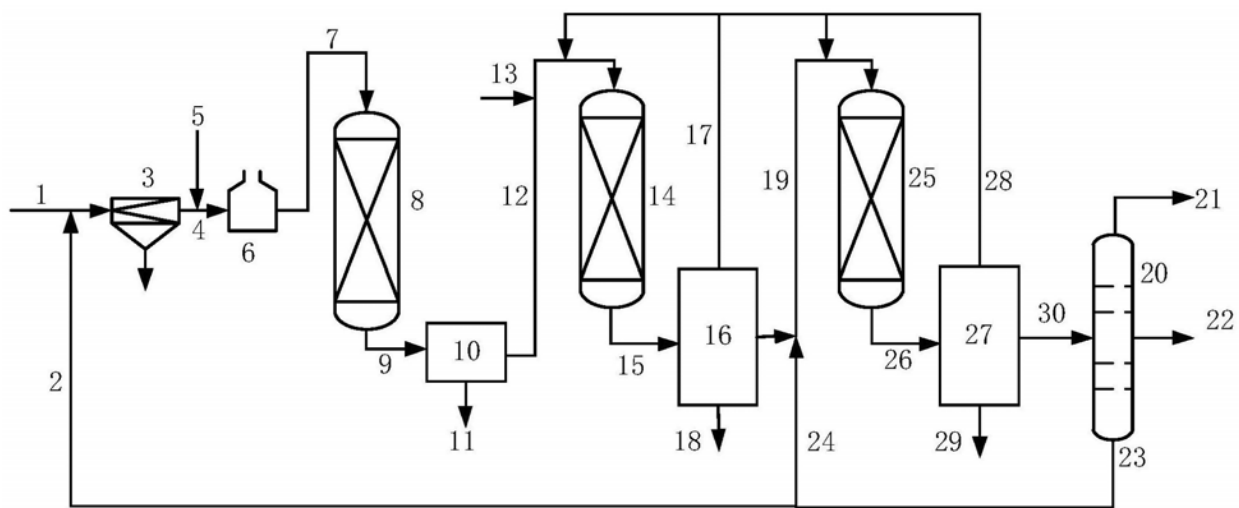


图2