



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102041018 B

(45) 授权公告日 2014. 03. 05

(21) 申请号 200910187919. 5

(22) 申请日 2009. 10. 16

(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 刘建锟 杨涛 蒋立敬 胡长禄
韩照明 苗景安

(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 1/06 (2006. 01)

C10G 49/20 (2006. 01)

审查员 吕爱花

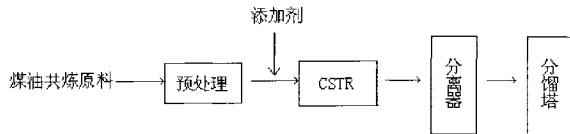
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种煤和油共炼的处理方法

(57) 摘要

本发明公开了一种煤和油共炼的处理方法，煤和油共炼原料与供氢溶剂混合，供氢溶剂包括四氢萘或十氢萘，煤和油共炼原料与供氢溶剂的混合重量比为 1 : 0.5 ~ 1 : 10，煤和油共炼原料与供氢溶剂的混合物在压力 15 ~ 40MPa 和温度 300 ~ 500°C 下处理 0.2 ~ 5 小时，处理产物分离出固体杂质后进行分馏处理。与现有技术相比，本发明方法煤和重油之间存在协同效应，促进了煤和油共炼效果，煤和重油的转化率较高。



1. 一种煤和油共炼的处理方法,其特征在于:煤和油共炼原料与供氢溶剂混合,供氢溶剂包括四氢萘或十氢萘,煤和油共炼原料与供氢溶剂的混合重量比为1:0.5~1:10,煤和油共炼原料与供氢溶剂的混合物在压力15~40MPa和温度300~500°C下处理0.2~5小时,处理产物分离出固体杂质后进行分馏处理。
2. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:煤和油共炼原料中,油选自渣油、油砂、沥青和合成原油中的一种或几种,煤选自褐煤、次烟煤和高挥发分煤中的一种或几种。
3. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:煤和油共炼方法中,按占油质量百分比计,煤的掺炼比例为2%~50%。
4. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:在反应体系中加入水,水的加入量为煤和油共炼原料重量的0.1倍~10倍。
5. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:反应后的混合物中采用分馏的方法将包括过剩的供氢溶剂或失氢的供氢溶剂进行分离,分离后直接循环使用,或补充新鲜供氢溶剂后循环使用,或经过加氢过程后循环使用。
6. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:反应设备使用连续搅拌槽反应器或间歇釜式反应器。

一种煤和油共炼的处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种煤和油共炼的处理方法，特别是煤和劣质重油共炼的改质方法。

背景技术

[0002] 目前，由于石油资源日渐枯竭，以及经济发展对石油的需求量不断增加，石油的价格急速上涨。而在石油的炼制过程中，渣油的产率较高，一般为 40% -50%。另外，世界原油储量中有较多的重质原油，其组成绝大部分为渣油，并且是杂质含量很高的劣质渣油。

[0003] 目前已工业化的可处理这些渣油的方法包括：催化裂化、渣油加氢、延迟焦化、减粘裂化、溶剂脱沥青等方法或组合方法。随着渣油越来越劣质，硫、氮和金属杂质含量越来越高，现有的加工方法处理起来都有不足之处；另一方面，油砂、沥青、合成原油等劣质能源也进入到石油炼制的行列中，需要合适的方法处理这些储量极大的能源，以生产更多的轻质油品来缓解社会发展的需求。

[0004] CN200610026906. 6 公开了一种超临界水改质减压渣油制备轻质油的方法，在超临界水中，进行减压渣油的热裂化处理。该方法虽然在超临界水中进行热裂化反应，与普通的热裂化过程相比减少了结焦副反应，但对于劣质原料来说，结焦率仍较高。

[0005] CN96102808. 4 公开了一种煤液化的方法，由煤粉、溶剂和催化剂生产煤泥，将煤泥与焦炉气在温度 350 至 480℃，压力 20 至 200atm 下反应形成液化产品。将液化产品分离为液化淤浆和气体；蒸馏液化淤浆形成液化油和溶剂精制煤。虽然可以将煤进行液化得到液体产品，但是固体煤粉容易堵塞，且转化率不高。

发明内容

[0006] 针对现有技术的不足，本发明提供一种煤和油共炼的处理方法，本发明方法可以有效脱除重油和煤中的杂质，获得较好的液体产品。

[0007] 本发明煤和油共炼方法包括如下内容：煤和油共炼原料与供氢溶剂混合，供氢溶剂包括四氢萘或十氢萘，煤和油共炼原料与供氢溶剂的混合重量比为 1 : 0.5 ~ 1 : 10，煤和油共炼原料与供氢溶剂的混合物在压力 15 ~ 40MPa 和温度 300 ~ 500℃下处理 0.2 ~ 5 小时，处理产物分离出固体杂质后进行分馏处理。

[0008] 本发明煤和油共炼方法中，所述的煤和油共炼原料中，油可以是各种原油的渣油，以及各种油砂、沥青和合成原油等中的一种或几种，煤可以是各种煤如褐煤、次烟煤和高挥发分煤等中的一种或几种，也可以是上述原料两种或两种以上的混合物。

[0009] 本发明煤和油共炼方法中，所述的处理条件为供氢溶剂的超临界状态或亚临界状态（即接近临界状态）的条件，在该条件下供氢溶剂可以与煤和油共炼原料中的结焦前身物充分混合并在结焦前身物裂解反应中提供氢，防止其结焦，进而降低结焦率。

[0010] 本发明煤和油共炼方法中，煤的掺炼比例为 2% -50%（占油质量百分比）。

[0011] 本发明煤和油共炼方法中，还可以在反应体系中加入水，水的加入量可以为煤和油共炼原料重量的 0.1 倍~ 10 倍。水在反应条件下可以与反应体系中的焦炭等反应生成

氢，在高压高温条件下，生成的氢可以与失氢的供氢溶剂反应，使失氢的供氢溶剂恢复供氢能力，从而可以减少供氢溶剂的用量并提高反应效率。水和供氢溶剂形成了协同配合效果。
[0012] 本发明煤和油共炼方法中，反应后的混合物中可以采用分馏等方法将包括过剩的供氢溶剂或失氢的供氢溶剂进行分离，分离后可以直接循环使用，或补充新鲜供氢溶剂后循环使用，或经过常规加氢过程后循环使用。

[0013] 本发明煤和油共炼方法中，反应设备可以使用本领域常规反应器，如连续搅拌槽反应器（CSTR）、间歇釜式反应器等，反应过程进行适当搅拌，反应器内可以辅以低浓度的空气气氛，以增加反应效果。

[0014] 本发明煤和油共炼方法在供氢溶剂的超临界状态或接近临界状态条件下进行，提高了供氢溶剂与煤和油共炼原料中结焦前身物的溶合效果和反应效果，降低了结焦倾向，同时增强了反应效果，提高了脱除杂质的能力，可以处理更劣质的煤和油共炼原料。供氢溶剂和水同时使用，可以达到协同配合效果，使供氢溶剂在反应状态下可以部分恢复供氢能力，减少供氢溶剂的用量，提高反应效果。

[0015] 煤和重油的转化率较高，均高于煤和重油单独加氢液化及加氢裂解时的转化率。

[0016] 煤和重油之间存在协同效应，生成油的总量比单独加工煤和重油时多，煤的存在还促进重油中金属元素（如 Ni、V）的脱除。同时，重油可以作为煤的溶剂，稀释固相煤的浓度。

附图说明

[0017] 图 1 是本发明煤和油共炼方法一种具体工艺流程框图。

具体实施方式

[0018] 以下结合附图和具体实施例进一步对进行描述。

[0019] 如图 1 所示，煤和油共炼原料经过与常规工艺的相同的预处理后，与添加剂（添加剂包括供氢溶剂和水等）混合，然后物料加热后，进入 CSTR（连续搅拌槽反应器），加压、升温并开始搅拌，转速 800 转 /min，加压至 15 ~ 40MPa，升温至 300 ~ 500℃。反应后的产物经过滤分离出固体杂质后进入分离器，将气相和液相进行分离，过滤分离出的固体杂质等可以燃烧或作为针状焦的原料，液相进入分馏塔分馏出相应的产品。分馏塔分离出各种产品以及过剩的供氢溶剂或失氢的供氢溶剂。分馏后的产物可以根据需要进一步处理。

[0020] 实施例 -1

[0021] 塔河渣油与宁夏褐煤的混合原料（煤的掺炼比例为占渣油质量的 35%）与四氢萘加入到静态混和器，（保持过量的四氢萘，煤和油共炼原料与四氢萘的重量比为 1 : 6），物料加热后，进入 CSTR（连续搅拌槽反应器），加压、升温并开始搅拌，转速 800 转 /min，加压至 20MPa，升温至 400℃，反应时间为 3h。反应后的产物过滤后进入分离器，将气相和液相进行分离，过滤分离出的固体杂质等可以燃烧或作为生产针状焦的原料，液相进入分馏塔。分馏塔分离出各种产品以及过剩的供氢溶剂。过剩的供氢溶剂可以循环使用。反应效果见表 1。

[0022] 实施例 -2

[0023] 以塔河渣油与宁夏褐煤的混合为原料（煤的掺炼比例为占渣油质量的 5%），步骤

同实施例-1,供氢溶剂为十氢萘,煤和油共炼原料与供氢溶剂重量比为1:2,反应压力为35MPa,反应温度为450℃,反应时间为0.5h(CSTR为连续进料出料,反应时间为物料平均停留时间),经过本发明的方法处理后,反应结果见表2。

[0024] 实施例-3

[0025] 按实施例2相同的方法,同时添加水,水与煤和油共炼原料的重量比为1:1,反应结果见表2。

[0026] 比较例

[0027] 与实施例2相同的方法,仅使用水,不使用供氢溶剂,反应结果见表2。

[0028] 表1实施例1反应结果

[0029]

| | 原料中重油性 质 | 原料中煤性 质 | 实施例-1液 相产物 |
|------------------------------------------|-------------|------------|---------------|
| 密度(20℃), kg·m ⁻³ | 1007.8 | | - |
| 残炭值,质量% | 18.3 | | - |
| 粘度(100℃)mm ² ·s ⁻¹ | 576.7 | | - |
| S,质量% | 2.5 | 1.3 | 0.9 |
| N,质量% | 0.4 | 1.3 | 0.08 |
| H/C | | 0.82 | |
| Ni, μg·g ⁻¹ | 38.6 | | 17.9 |
| V, μg·g ⁻¹ | 287.4 | | 123.2 |
| 胶质,质量% | 24.5 | | 16.8 |
| 沥青质,质量% | 13.4 | 7.0 | |

[0030] 表2实施例2、3及比较例反应结果

[0031]

| | 液相产物 | | |
|---------------------------------------------|-------|-------|-------|
| | 实施例-2 | 实施例-3 | 比较例 |
| 密度(20°C), kg · m ⁻³ | - | - | - |
| 残炭值, 质量% | - | - | - |
| 粘度(100°C) mm ² · s ⁻¹ | - | - | - |
| S, 质量% | 0.7 | 0.5 | 1.0 |
| N, 质量% | 0.05 | 0.02 | 0.10 |
| Ni, μg · g ⁻¹ | 14.1 | 13.2 | 19.7 |
| V, μg · g ⁻¹ | 110.7 | 104.6 | 135.4 |
| 胶质, 质量% | 14.7 | 12.5 | 19.3 |
| 沥青质, 质量% | 5.2 | 4.9 | 8.8 |
| 焦炭产率, 质量% | 1.4 | 0.7 | 2.1 |
| 重油转化率, 质量% | 63.4 | 65.3 | 61.5 |
| 煤转化率, 质量% | 61.4 | 65.9 | 59.3 |

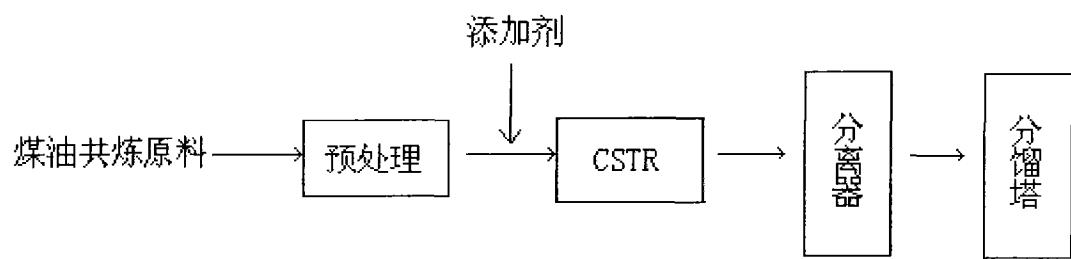


图 1