



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109111950 B

(45) 授权公告日 2020. 11. 24

(21) 申请号 201810889772.3

(22) 申请日 2018.08.07

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 109111950 A

(43) 申请公布日 2019.01.01

(73) 专利权人 中科合成油技术有限公司  
地址 101407 北京市怀柔区雁栖开发区C区  
乐园南二街1号中科合成油研发基地

(72) 发明人 郭强 田磊 陶智超 高军虎  
朱效明 刘慷慨 杨勇 李永旺

(74) 专利代理机构 北京信慧永光知识产权代理  
有限责任公司 11290  
代理人 杨国强 张淑珍

(56) 对比文件

CN 1766058 A, 2006.05.03  
CN 1295112 A, 2001.05.16  
CN 1766058 A, 2006.05.03  
CN 103265971 A, 2013.08.28

审查员 孟令柱

(51) Int. Cl.

C10G 67/00 (2006.01)

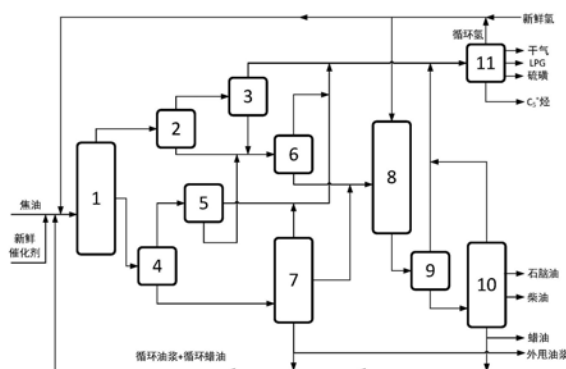
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

全馏分焦油加氢生产液体燃料的方法

(57) 摘要

本发明涉及全馏分焦油加氢制备液体燃料的方法。具体而言,所述全馏分焦油加氢方法包括:制浆、悬浮床加氢、悬浮床加氢产物分离、固定床加氢、固定床加氢产物分离及尾气处理等步骤。本发明所述的全馏分焦油加氢方法具有如下优点:直接处理全馏分焦油,无需分馏处理,无需除杂净化,原料利用率高、产品油收率高;悬浮床操作条件温和,工艺简单,设备投资低;催化剂利用率高、成本低、产品质量好。



1. 一种全馏分焦油加氢生产液体燃料的方法,其中,所述方法包括以下步骤:

(1) 将原料焦油和新鲜催化剂与任选的循环油浆和任选的循环蜡油混合,制成原料油浆;

(2) 将步骤(1)得到的所述原料油浆与新鲜氢和/或循环氢混合,预热后导入悬浮床加氢反应器,反应后得到悬浮床加氢气相产物和悬浮床加氢液相产物;

(3) 将步骤(2)得到的所述悬浮床加氢气相产物导入热高压分离器,分离后得到热高分气和热高分油;

(4) 将步骤(3)得到的所述热高分气导入冷高压分离器,分离后得到冷高分气和冷高分油;

(5) 将步骤(2)得到的所述悬浮床液相产物导入气液分离器,分离后得到气液分离器气相产物和气液分离器液相产物;

(6) 将步骤(5)得到的所述气液分离器气相产物导入凝液收集罐,分离后得到气液分离器尾气和气液分离器尾油;

(7) 将步骤(3)得到的所述热高分油、步骤(4)得到的所述冷高分油、步骤(6)得到的所述气液分离器尾油导入粗油净化单元,净化后得到净化粗油和粗油净化单元尾气;

(8) 将步骤(5)得到的所述气液分离器液相产物导入分馏系统I,分离后得到馏程<520℃的馏分油、含固油浆和分馏系统I尾气,其中,任选使所述含固油浆的一部分作为循环油浆回到步骤(1)循环利用;

(9) 将步骤(7)得到的所述净化粗油、步骤(8)得到的所述馏分油及新鲜氢和/或循环氢导入固定床加氢反应器,反应后得到固定床加氢产物;

(10) 将步骤(9)得到的所述固定床加氢产物导入气液分离系统,分离后得到气液分离系统液相产物和气液分离系统尾气;

(11) 将步骤(10)得到的所述气液分离系统液相产物导入分馏系统II,分离后得到石脑油、柴油、蜡油及分馏系统II尾气,其中,任选使所述蜡油的一部分作为循环蜡油回到步骤(1)循环利用;

(12) 将步骤(4)得到的所述冷高分气、步骤(6)得到的所述气液分离器尾气、步骤(7)得到的所述粗油净化单元尾气、步骤(8)得到的所述分馏系统I尾气、步骤(10)得到的所述气液分离系统尾气和/或步骤(11)得到的分馏系统II尾气导入气体处理单元,进行分离富集和净化处理,得到循环氢、液化石油气(LPG)、干气、C<sub>5</sub><sup>+</sup>烃或/和硫磺,其中,任选使所述循环氢回到步骤(2)和(9)循环利用。

2. 如权利要求1所述的方法,其中,所述焦油为选自通过如下的转化过程产生的焦油中的一种或多种:煤热解、煤直接液化、煤与生物质共处理及煤与油共处理。

3. 如权利要求1所述的方法,其中,所述焦油为选自通过如下的转化过程产生的焦油中的一种或多种:煤气化、煤干馏、煤焦化。

4. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,所述新鲜催化剂为含有来自VIII族和/或VIB族的一种或多种金属元素的催化剂。

5. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,在所述步骤(1)中,按照100:(0-100):(0.1-20)的质量比将原料焦油、循环油浆+循环蜡油及新鲜催化剂混合,其中,所述新鲜催化剂的量以活性金属计。

6. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,在所述步骤(2)中,所述悬浮床加氢反应器的反应温度为350-480℃、反应压力为2-10MPa,加氢反应平均停留时间为15-120min。

7. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,在所述步骤(3)中,所述热高压分离器的操作条件如下:温度为200-480℃、压力为2-10MPa。

8. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,在所述步骤(4)中,所述冷高压分离器的操作条件如下:温度为0-50℃、压力为2-10MPa。

9. 如权利要求6所述的方法,其中,在所述步骤(5)中,所述气液分离器的操作压力为所述悬浮床加氢反应器压力的1/3-1。

10. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,在所述步骤(7)中,所述粗油净化单元由过滤装置、离心装置、沉降装置及分馏装置中的一个装置或多个装置串联组成,或者将所述分馏系统I作为粗油净化单元中的分馏装置。

11. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,所述分馏系统I为减压蒸馏塔或常压+减压蒸馏塔。

12. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,除了使步骤(8)得到的所述含固油浆的一部分作为循环油浆回到步骤(1)循环利用外,使所述含固油浆的另外的部分作为外甩油浆甩出系统。

13. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,在所述步骤(9)中,所述固定床加氢反应器的反应温度为280-410℃、反应压力为5-25MPa、氢/油体积比为500-2000、体积空速为0.2-2h<sup>-1</sup>。

14. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,所述固定床加氢反应器使用的催化剂为以氧化铝为载体的含钼、钨、钴和/或镍活性金属组分的催化剂。

15. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,所述气液分离系统为悬液分离器、或串联的高压气液分离器与低压气液分离器。

16. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,所述分馏系统II为常压蒸馏塔或常压+减压蒸馏塔。

17. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,所述蜡油为馏程>370℃的馏分。

18. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,除了使所述蜡油的一部分作为循环蜡油回到步骤(1)循环利用外,使所述蜡油的另外的部分作为产品蜡油。

19. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,在步骤(12)中,所述分离富集采用变压吸附、膜分离或深冷分离进行。

20. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,在步骤(12)中,所述净化采用醇胺吸收法、液相氧化还原法、铜洗法、结晶硫法或克劳斯硫回收法进行。

## 全馏分焦油加氢生产液体燃料的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于煤化工领域,具体涉及通过全馏分焦油加氢生产液体燃料的方法。

### 背景技术

[0002] 焦油是煤、煤与生物质或者煤与重油,在贫氧热转化过程(例如:干馏、液化、气化、焦化)中产生的重质液体产物。常温下,焦油是一种黑色或褐色、具有刺激性臭味的粘稠液体。化学组成极为复杂。随着焦油产量的不断增加,焦油的清洁加工和有效利用越来越重要。传统焦油加工主要是通过蒸馏、酸洗、碱洗等工艺得到酚等化学品原料和初级燃料。利用这些传统加工方法,得到的化学品存在品质不高、进一步分离和提纯难度大的缺点,得到的燃料油直接燃烧会产生大量的 $SO_x$ 和 $NO_x$ ,需配备脱硫、脱硝装置,以降低对环境的污染。

[0003] 随着经济和技术的发展,国内车用燃油消耗量日益增大,但我国石油自给率逐年下降、对外依存度不断增加,而且国际油价波动较大。因此,从焦油中生产清洁燃料油,是综合利用煤炭资源,提高经济效益的有效途径之一。

[0004] 早期的焦油基燃料油的加工技术主要是采用固定床加氢工艺,将焦油中的轻质馏分加工为燃料油;采用延迟焦化工艺,处理比例较大的重质馏分。存在焦油利用率低、汽油和柴油产品收率低、质量差等问题。

[0005] 由于焦油中的沥青质、杂原子含量高、煤尘类固体颗粒含量高,不适宜采用常规石油加工工艺,催生了针对焦油的技术路线。如中国专利申请CN104946306A,以及中国专利CN103484159B、CN101240191B和CN101885982B公开的技术路线,首先将煤焦油原料蒸馏处理,然后对重质馏分采用悬浮床加氢,对轻质馏分或来自悬浮床的轻质馏分采用固定床加氢技术生产石脑油和柴油。又如中国专利CN101240191B公开的技术路线,采用固定床加氢精制和固定床加氢裂解技术处理煤焦油重馏分,生产石脑油和柴油。又如中国专利申请CN1766058A、CN103059973A和CN104449842A公开的技术路线,采用悬浮床加氢处理焦油全馏分,悬浮床产生的轻质产物采用固定床加氢精制。又如中国专利申请CN105754648A公开的技术路线,燃料油产品来自悬浮床加氢的产物,固定床用于制备悬浮床进料所需的供氢溶剂。

[0006] 悬浮床加氢技术的引入,极大地提升了对焦油的加工能力,焦油重馏分或全馏分在高温高压下临氢裂化,可以实现催化剂、原料、氢气在反应器中的充分接触,大大强化了传质、转热效率和催化剂的利用率。然而,目前公开的焦油悬浮床处理技术,所用压力均较高(可高达25MPa),带来了设备投资和操作费用高、安全性差的问题。

### 发明内容

[0007] 本发明的目的在于克服现有技术中存在的不足,提供一种全馏分焦油加氢生产液体燃料的方法,其中,所述方法包括以下步骤:

[0008] (1) 将原料焦油和新鲜催化剂与任选的循环油浆和循环蜡油混合,制成原料油浆;

[0009] (2) 将步骤(1)得到的所述原料油浆与新鲜氢和/或循环氢混合,预热后导入悬浮

床加氢反应器,反应后得到悬浮床加氢气相产物和悬浮床加氢液相产物;

[0010] (3) 将步骤(2)得到的所述悬浮床加氢气相产物导入热高压分离器,分离后得到热高分气和热高分油;

[0011] (4) 将步骤(3)得到的所述热高分气导入冷高压分离器,分离后得到冷高分气和冷高分油;

[0012] (5) 将步骤(2)得到的所述悬浮床液相产物导入气液分离器,分离后得到气液分离器气相产物和气液分离器液相产物;

[0013] (6) 将步骤(5)得到的所述气液分离器气相产物导入凝液收集罐,分离后得到气液分离器尾气和气液分离器尾油;

[0014] (7) 将步骤(3)得到的所述热高分油、步骤(4)得到的所述冷高分油、步骤(6)得到的所述气液分离器尾油导入粗油净化单元,净化后得到净化粗油和粗油净化单元尾气;

[0015] (8) 将步骤(5)得到的所述气液分离器液相产物导入分馏系统I,分离后得到馏程<520℃的馏分油、含固油浆和分馏系统I尾气,其中,任选使所述含固油浆的一部分作为循环油浆回到步骤(1)循环利用;

[0016] (9) 将步骤(7)得到的所述净化粗油、步骤(8)得到的所述馏分油及新鲜氢和/或循环氢导入固定床加氢反应器,反应后得到固定床加氢产物;

[0017] (10) 将步骤(9)得到的所述固定床加氢产物导入气液分离系统,分离后得到气液分离系统液相产物和气液分离系统尾气;

[0018] (11) 将步骤(10)得到的所述气液分离系统液相产物导入分馏系统II,分离后得到石脑油、柴油、蜡油及分馏系统II尾气,其中,任选使所述蜡油的一部分作为循环蜡油回到步骤(1)循环利用;

[0019] (12) 将步骤(4)得到的所述冷高分气、步骤(6)得到的所述气液分离器尾气、步骤(7)得到的所述粗油净化单元尾气、步骤(8)得到的所述分馏系统I尾气、步骤(10)得到的所述气液分离系统尾气和/或步骤(11)得到的分馏系统II尾气导入气体处理单元,进行分离富集和净化处理,得到循环氢、液化石油气(LPG)、干气、C<sub>5</sub><sup>+</sup>烃或/和硫磺,其中,任选使所述循环氢回到步骤(2)和(9)循环利用。

[0020] 本发明所述方法的优点在于:1) 直接处理全馏分焦油,无需分馏处理,无需除杂净化,原料利用率高、产品油收率高;2) 工艺简单,悬浮床操作条件温和,设备投资、运行费用低;3) 催化剂利用率高、成本低、产品质量好。

## 附图说明

[0021] 图1是本发明一个实施方式所述的全馏分焦油加氢制备液体燃料方法的工艺流程图,其中,附图中各标记分别表示如下内容:

[0022] 1悬浮床加氢反应器,2热高压分离器,3冷高压分离器,4气液分离器,5凝液收集罐,6粗油净化单元,7分馏系统I,8固定床加氢反应器,9气液分离系统,10分馏系统II,11气体处理单元。

## 具体实施方式

[0023] 在本发明中,除非另有说明,术语“悬浮床加氢反应器”、“悬浮床”和“悬浮床反应

器”可互换使用；术语“固定床加氢反应器”、“固定床”和“固定床反应器”可互换使用。

[0024] 在本发明的一个示例性实施方式中，本发明图1涉及如下的工艺流程：

[0025] 将焦油、循环油浆、循环蜡油和新鲜催化剂混合制成原料油浆，将该原料油浆与新鲜氢和/或循环氢（也称为富氢气体）混合并预热后，送入悬浮床加氢反应器1中。

[0026] 将悬浮床加氢反应器1产生的悬浮床加氢气相产物导入热高压分离器2，得到热高分气和热高分油；将得到的所述热高分气导入冷高压分离器3，得到冷高分气和冷高分油。

[0027] 将悬浮床加氢反应器1产生的悬浮床加氢液相产物导入气液分离器4，得到气液分离器气相产物和气液分离器液相产物；将得到的所述气液分离器气相产物导入凝液收集罐5，得到气液分离器尾气和气液分离器尾油。

[0028] 将得到的所述热高分油、冷高分油、气液分离器尾油导入粗油净化单元6，得到净化粗油和粗油净化单元尾气。

[0029] 将得到的所述气液分离器液相产物导入分馏系统I 7，得到馏程<520℃的馏分油、含固油浆和分馏系统I尾气。

[0030] 将得到的含固油浆的一部分（0%至100%）作为循环油浆（即，图1中示出的循环油浆），送至制备原料油浆的步骤循环利用，将另外的部分甩出系统（即，图1中示出的外甩油浆）。

[0031] 将得到的所述馏程<520℃的馏分油和净化粗油与新鲜氢和/或循环氢导入固定床加氢反应器8，得到固定床加氢产物。

[0032] 将得到的所述固定床加氢产物导入气液分离系统9得到气液分离系统尾气和气液分离系统液相产物。

[0033] 将得到的所述气液分离系统液相产物导入分馏系统II 10得到石脑油、柴油、蜡油和分馏系统II尾气。

[0034] 将得到的一部分（0%至100%）蜡油作为循环蜡油（即，图1中示出的循环蜡油）送到制备原料油浆的步骤循环利用，将另一部分蜡油作为产品收集。

[0035] 将得到的所述冷高分气、气液分离器尾气、粗油净化单元尾气、分馏系统I尾气、气液分离系统尾气和/或分馏系统II尾气导入气体处理单元11，得到循环氢、液化石油气（LPG）、干气、C<sub>5</sub><sup>+</sup>烃和/或硫磺；并将得到的所述循环氢任选与新鲜氢混合后循环回悬浮床加氢反应器1和固定床加氢反应器8。

[0036] 在一个实施方式中，本发明涉及全馏分焦油加氢生产液体燃料的方法，其中，所述方法包括如下步骤：

[0037] (1) 将原料焦油和新鲜催化剂与任选的循环油浆和循环蜡油混合，制成原料油浆；

[0038] (2) 将步骤(1)得到的所述原料油浆与新鲜氢和/或循环氢混合，预热后导入悬浮床加氢反应器，反应后得到悬浮床加氢气相产物和悬浮床加氢液相产物；

[0039] (3) 将步骤(2)得到的所述悬浮床加氢气相产物导入热高压分离器，分离后得到热高分气和热高分油；

[0040] (4) 将步骤(3)得到的所述热高分气导入冷高压分离器，分离后得到冷高分气和冷高分油；

[0041] (5) 将步骤(2)得到的所述悬浮床液相产物导入气液分离器，分离后得到气液分离器气相产物和气液分离器液相产物；

[0042] (6) 将步骤(5)得到的所述气液分离器气相产物导入凝液收集罐,分离后得到气液分离器尾气和气液分离器尾油;

[0043] (7) 将步骤(3)得到的所述热高分油、步骤(4)得到的所述冷高分油、步骤(6)得到的所述气液分离器尾油导入粗油净化单元,净化后得到净化粗油和粗油净化单元尾气;

[0044] (8) 将步骤(5)得到的所述气液分离器液相产物导入分馏系统I,分离后得到馏程<520℃的馏分油、含固油浆和分馏系统I尾气,其中,任选使所述含固油浆的一部分作为循环油浆回到步骤(1)循环利用;

[0045] (9) 将步骤(7)得到的所述净化粗油、步骤(8)得到的所述馏分油及新鲜氢和/或循环氢导入固定床加氢反应器,反应后得到固定床加氢产物;

[0046] (10) 将步骤(9)得到的所述固定床加氢产物导入气液分离系统,分离后得到气液分离系统液相产物和气液分离系统尾气;

[0047] (11) 将步骤(10)得到的所述气液分离系统液相产物导入分馏系统II,分离后得到石脑油、柴油、蜡油及分馏系统II尾气,其中,任选使所述蜡油的一部分作为循环蜡油回到步骤(1)循环利用;

[0048] (12) 将步骤(4)得到的所述冷高分气、步骤(6)得到的所述气液分离器尾气、步骤(7)得到的所述粗油净化单元尾气、步骤(8)得到的所述分馏系统I尾气、步骤(10)得到的所述气液分离系统尾气和/或步骤(11)得到的分馏系统II尾气导入气体处理单元,进行分离富集和净化处理,得到循环氢、液化石油气(LPG)、干气、C<sub>5</sub><sup>+</sup>烃或/和硫磺,其中,任选使所述循环氢回到步骤(2)和(9)循环利用。

[0049] 在优选的实施方式中,所述焦油包括但不限于通过如下的转化过程产生的焦油中的一种或多种:煤热解、煤直接液化、煤气化、煤干馏、煤焦化、煤与生物质共处理及煤与油共处理等。

[0050] 在优选的实施方式中,步骤(1)中的所述新鲜催化剂为本领域已知的常规含碳原料浆态床加氢催化剂,例如:含有来自VIII族和/或VIB族的一种或多种金属元素的催化剂。

[0051] 在优选的实施方式中,在所述步骤(1)中,按照100:(0-100):(0.1-20)的质量比将原料焦油、循环油浆+循环蜡油及新鲜催化剂(以活性金属计)混合。

[0052] 在优选的实施方式中,所述悬浮床加氢反应器的反应温度为350-480℃、反应压力为2-10MPa,加氢反应平均停留时间为15-120min。

[0053] 在优选的实施方式中,所述热高压分离器的操作条件如下:温度为200-480℃、压力为2-10MPa。

[0054] 在优选的实施方式中,所述冷高压分离器的操作条件如下:温度为0-50℃、压力为2-10MPa。

[0055] 在优选的实施方式中,所述气液分离器的操作压力为所述悬浮床加氢反应器压力的1/3-1。

[0056] 在优选的实施方式中,所述粗油净化单元可以由过滤装置、离心装置、沉降装置及分馏装置中的一个装置或多个装置串联组成,也可以将所述分馏系统I作为所述粗油净化单元中的分馏装置。

[0057] 在优选的实施方式中,所述分馏系统I为减压蒸馏塔或常压+减压蒸馏塔。

[0058] 在优选的实施方式中,除了使所述含固油浆的一部分作为循环油浆回到步骤(1)

循环利用外,使所述含固油浆的另外的部分甩出系统作为外甩油浆。

[0059] 在优选的实施方式中,所述固定床加氢反应器的反应条件为:温度280-410℃、压力5-25MPa、氢/油体积比为500-2000、体积空速0.2-2h<sup>-1</sup>;优选地,在固定床加氢反应器中使用的催化剂为本领域已知的常规油品加氢固定床催化剂,例如:以氧化铝为载体的含钼、钨、钴和/或镍活性金属组分的催化剂。

[0060] 在优选的实施方式中,所述气液分离系统为单独使用或串联使用的常规的气液分离装置,例如:串联的高压气液分离器与低压气液分离器、悬液分离器。

[0061] 在优选的实施方式中,所述分馏系统II为常压蒸馏塔或常压+减压蒸馏塔。

[0062] 在优选的实施方式中,所述蜡油为馏程>370℃的馏分;在进一步优选的实施方式中,除了使所述蜡油的一部分作为循环蜡油回到步骤(1)循环利用外,将所述蜡油的另外的部分作为产品蜡油。

[0063] 在优选的实施方式中,所述气体的分离富集采用本领域已知的常规工艺进行,例如,变压吸附、膜分离、深冷分离;在进一步优选的实施方式中,所述气体的净化采用本领域已知的常规工艺进行,例如,醇胺吸收法、液相氧化还原法、铜洗法、结晶硫法、克劳斯硫回收法。

[0064] 本发明所述的全馏分焦油加氢生产液体燃料的方法具有如下优点:1)直接处理全馏分焦油,无需分馏处理,无需除杂净化,原料利用率高、产品油收率高;2)工艺简单,悬浮床操作条件温和,设备投资、运行费用低;3)催化剂利用率高、成本低、产品质量好。

[0065] 在本发明中,除非另外定义,否则本文所用的技术和科学术语具有与由本发明所属技术领域中的普通技术人员的惯常理解相同的含义。

[0066] 实施例

[0067] 接下来,将参考下述实施例对本发明的技术方案进行进一步的详细描述。然而,应当理解的是,本发明的保护范围并不限于这些实施例。

[0068] 在以下实施例中,使用如下的代表性焦油作为原料(命名为焦油A、B、C和D),其组成与性质如表1所示。其中,焦油A是煤与木屑的450℃-500℃共处理焦油,焦油B是煤的500℃-600℃干馏焦油,焦油C是煤的800℃-900℃干馏焦油,焦油D是煤的气化焦油。

[0069] 表1焦油A、B、C和D的性质

性质	焦油 A	焦油 B	焦油 C	焦油 D	
密度/(20℃, g/cm <sup>3</sup> )	1.0415	1.0615	1.1808	1.0978	
残炭/wt%	3.85	6.23	22.54	1.89	
甲苯不溶物/wt%	4.79	7.25	9.22	2.48	
粘度/PaS	20℃	0.067	0.461	0.389	
	70℃	0.006	0.016	0.023	
元素分析/wt%	C	84.55	84.47	92.6	82.59
	H	9.16	8.4	5.36	7.5
	N	0.65	0.65	0.89	1.67
	S	0.36	0.36	0.53	0.4
模拟蒸馏/%	IBP	110.4℃	201℃	171℃	92℃
	370℃	53.2	56.7	45.3	4.0
	520℃	88.6	86.4	79.4	45.7
	720℃	93.4	92.3	92.5	91.5

[0070]



[0071] 在以下实施例中,除非另有说明,所采用的各试剂、原料和装置等均为商业化的试剂、原料和装置。

[0072] 实施例1

[0073] 将焦油A、循环油浆、新鲜催化剂按照100:30:0.1的质量(催化剂以活性金属计)比混合均匀,然后与新鲜氢和部分循环氢混合,经预热到约320℃后,送入悬浮床加氢反应器;将新鲜氢预热到约350℃后,送入悬浮床加氢反应器的底部。其中,悬浮床加氢反应器的操作条件为:温度350℃、压力2MPa、平均停留时间120min。新鲜催化剂为高分散乳油催化剂。

[0074] 将悬浮床加氢反应器的气相产物导入热高压分离器,操作温度为200℃、操作压力为2MPa,得到热高分气和热高分油;将热高分气导入冷高压分离器,操作温度为2℃、操作压力为2MPa,得到冷高分气和冷高分油;将冷高分气导入气体处理单元。

[0075] 将悬浮床加氢反应器产生的液相产物导入气液分离器,操作压力为2MPa;将气液分离器分离的气相产物导入凝液收集罐,得到气液分离器尾气和气液分离器尾油,将气液分离器尾气送入气体处理单元。

[0076] 将气液分离器底部的气液分离器液相产物、热高分油、冷高分油和气液分离器尾油导入分馏系统I(减压蒸馏塔)分离,得到馏程<520℃的馏分油、含固油浆和分馏系统I尾气;将所得到的含固油浆的一部分作为循环油浆,返回系统,用于原料油浆的制备,另一部分作为外甩油浆,甩出系统。

[0077] 将所得到的馏分油与新鲜氢和循环氢一起导入固定床加氢反应器。其中,固定床加氢反应器采用的催化剂为中石化加氢精制催化剂,反应温度为410℃,反应压力为5MPa,氢/油体积比为500,体积空速为2h<sup>-1</sup>。

[0078] 将固定床加氢产物导入气液分离系统得到气液分离系统尾气和气液分离系统液相产物;将气液分离系统液相产物导入分馏系统II(常压蒸馏塔),得到石脑油、柴油、馏程>370℃的蜡油和分馏系统II尾气。其中,将分馏系统II尾气送入气体处理单元;将全部蜡油作为产品收集。

[0079] 在气体处理单元(变压吸附+醇胺吸收)中,将导入的上述各气体处理后得到循环氢、液化石油气(LPG)、干气、C<sub>5</sub><sup>+</sup>烃,其中,将循环氢与新鲜氢混合并送至悬浮床加氢反应器和固定床加氢反应器。

[0080] 实施例2

[0081] 将焦油A和焦油B以1:1的质量比例混合后,将所述混合焦油与新鲜催化剂按照100:5的质量比(催化剂以活性金属计)混合均匀,再与新鲜氢和部分循环氢混合,预热到约430℃后,送入悬浮床加氢反应器;将另一部分循环氢预热到约480℃后,送入悬浮床加氢反应器的底部。其中,悬浮床加氢反应器操作条件为:温度480℃、压力5.8MPa、平均停留时间15min。新鲜催化剂同实施例1。

[0082] 将悬浮床加氢反应器的气相产物导入热高压分离器,操作温度为480℃、操作压力为5.8MPa,得到热高分气和热高分油;将热高分气导入冷高压分离器,操作温度为30℃、操作压力为5.8MPa,得到冷高分气和冷高分油;将冷高分气导入气体处理单元。

[0083] 将悬浮床加氢反应器产生的液相产物导入气液分离器,操作压力为3MPa;将气液分离器得到的气相产物导入凝液收集罐,得到气液分离器尾气和气液分离器尾油,将气液分离器尾气送入气体处理单元。

[0084] 将热高压分离器底部的热高分油、冷高压分离器底部的冷高分油、凝液收集罐底部的气液分离器尾油导入过滤装置,净化后得到净化粗油和粗油净化单元尾气。将粗油净化单元尾气送入气体处理单元。

[0085] 将气液分离器底部的气液分离器液相产物导入分馏系统I(减压蒸馏塔),得到馏程 $<520^{\circ}\text{C}$ 的馏分油、含固油浆和分馏系统I尾气,将减压蒸馏塔尾气送入气体处理单元。其中,将所得到的含固油浆作为外甩油浆,全部甩出系统。

[0086] 将所得到的馏分油和净化粗油与新鲜氢和部分循环氢导入固定床加氢反应器。其中,所采用的催化剂同实施例1,加氢反应温度为 $280^{\circ}\text{C}$ 、加氢反应压力为 $25\text{MPa}$ ,氢/油体积比为2000、体积空速为 $0.2\text{h}^{-1}$ 。

[0087] 将固定床加氢产物导入气液分离系统,得到气液分离系统尾气和气液分离系统液相产物;将气液分离系统尾气送入气体处理单元,并将气液分离系统液相产物导入分馏系统II(常压蒸馏塔+减压蒸馏塔),得到石脑油、柴油、馏程 $>370^{\circ}\text{C}$ 的蜡油和分馏系统II尾气。其中,将分馏系统II尾气送入气体处理单元;将所得到的蜡油全部作为产品收集。

[0088] 在气体处理单元(膜分离+醇胺吸收)中,将导入的气体处理后得到循环氢、液化石油气(LPG)、干气、 $\text{C}_5^+$ 烃,并副产硫磺,其中,将循环氢与新鲜氢混合并送至悬浮床加氢反应器和固定床加氢反应器。

[0089] 实施例3

[0090] 将焦油C、循环油浆+循环蜡油、新鲜催化剂按照100:50:20的质量比(催化剂以活性金属计)混合均匀,然后与新鲜氢和部分循环氢混合,预热到约 $370^{\circ}\text{C}$ 后,送入悬浮床加氢反应器;将新鲜氢预热到约 $400^{\circ}\text{C}$ ,从底部导入悬浮床加氢反应器。其中,悬浮床加氢反应器操作条件为:温度 $400^{\circ}\text{C}$ 、压力 $10\text{MPa}$ 、平均停留时间30min。新鲜催化剂同实施例1。

[0091] 将悬浮床加氢反应器的气相产物导入热高压分离器,热高压分离器的操作温度为 $300^{\circ}\text{C}$ ,操作压力为 $10\text{MPa}$ ,得到热高分气和热高分油;将热高分气导入冷高压分离器,操作温度为 $45^{\circ}\text{C}$ 、操作压力为 $10\text{MPa}$ ,得到冷高分气和冷高分油;将冷高分气导入气体处理单元。

[0092] 将悬浮床加氢反应器产生的液相产物导入气液分离器进行分离,操作压力为 $10\text{MPa}$ ;将气液分离器分离的气相产物导入凝液收集罐,得到气液分离器尾气和气液分离器尾油,将气液分离器尾气送入气体处理单元。

[0093] 将热高压分离器底部的热高分油、冷高压分离器底部的冷高分油、凝液收集罐底部的气液分离器尾油导入沉降装置,净化后得到净化粗油和粗油净化单元尾气。将粗油净化单元尾气送入气体处理单元。

[0094] 将气液分离器底部的气液分离器液相导入分馏系统I(常压蒸馏塔+减压蒸馏塔),得到馏程 $<520^{\circ}\text{C}$ 的馏分油、含固油浆和分馏系统I尾气。其中,将所得到的含固油浆的一部分作为循环油浆,返回系统,用于原料油浆的制备,将剩余部分外甩,作为外甩油浆。

[0095] 将所得到的馏分油和沉降装置所得到的净化粗油与新鲜氢和循环氢一起导入固定床加氢反应器。其中,固定床加氢反应器所用催化剂同实施例1,加氢反应温度为 $380^{\circ}\text{C}$ ,加氢反应压力为 $15\text{MPa}$ ,氢/油体积比为1500,体积空速为 $1\text{h}^{-1}$ 。

[0096] 将固定床加氢产物导入气液分离系统得到气液分离系统尾气和气液分离系统液相产物;将气液分离系统液相产物导入分馏系统II(常压蒸馏塔+减压蒸馏塔)分馏,得到石脑油、柴油和馏程 $>370^{\circ}\text{C}$ 的蜡油、分馏系统II尾气。其中,将分馏系统II尾气送入气体处理

单元;将蜡油的一部分作为循环蜡油,返回系统,用于原料油浆的制备;将蜡油的剩余部分作为产品收集。

[0097] 在气体处理单元(变压吸附+克劳斯硫回收法)中,将导入的上述各气体处理后得到循环氢、液化石油气(LPG)、干气、 $C_5^+$ 烃和硫磺,其中,将循环氢与新鲜氢混合并送至悬浮床加氢反应器和固定床加氢反应器。

[0098] 实施例4

[0099] 将焦油D、循环油浆+循环蜡油、新鲜催化剂按照100:100:10的质量比(催化剂以活性金属计)混合均匀,然后与新鲜氢和部分循环氢混合,预热到约340℃后,送入悬浮床加氢反应器;将预热到约380℃的新鲜氢导入悬浮床加氢反应器的底部。其中,悬浮床加氢反应器操作条件为:温度380℃、压力4MPa、平均停留时间60min,新鲜催化剂为超细铁基催化剂。

[0100] 将悬浮床加氢反应器的气相产物导入热高压分离器,操作温度为200℃、操作压力为4MPa,得到热高分气和热高分油;将热高分气导入冷高压分离器,操作温度为35℃、操作压力为4MPa,得到冷高分气和冷高分油;将冷高分气导入气体处理单元。

[0101] 将悬浮床加氢反应器产生的液相产物导入气液分离器进行分离,操作压力为3MPa;将气液分离器分离的气相产物导入凝液收集罐,得到气液分离器尾气和气液分离器尾油,将气液分离器尾气送入气体处理单元。

[0102] 将热高压分离器底部的热高分油、冷高压分离器底部的冷高分油、凝液收集罐底部的气液分离器尾油导入离心装置,净化后得到净化粗油和粗油净化单元尾气。将粗油净化单元尾气送入气体处理单元。

[0103] 将气液分离器底部的气液分离器液相导入分馏系统I(常压蒸馏塔+减压蒸馏塔),得到馏程<520℃的馏分油、含固油浆和分馏系统I尾气。其中,将所得到的含固油浆的一部分作为循环油浆,返回系统,用于原料油浆的制备,将剩余部分含固油浆作为外甩油浆,甩出系统。

[0104] 将所得到的馏分油和净化粗油与新鲜氢和循环氢导入固定床加氢反应器。其中,固定床加氢反应器采用的催化剂同实施例1;加氢反应温度为320℃,加氢反应压力为12MPa,氢/油体积比为1000,体积空速为 $1h^{-1}$ 。

[0105] 将固定床加氢产物导入气液分离系统得到气液分离系统尾气和气液分离系统液相产物,将气液分离系统液相产物导入分馏系统II(常压蒸馏塔+减压蒸馏塔),得到石脑油、柴油、馏程>370℃的蜡油和分馏系统II尾气。其中,将得到的分馏系统II尾气送入气体处理单元;将得到的蜡油全部作为循环蜡油,返回系统,用于原料油浆的制备。

[0106] 在气体处理单元(变压吸附+膜分离)中,将导入的上述各气体处理后得到循环氢、液化石油气(LPG)、干气和 $C_5^+$ 烃,其中,将循环氢与新鲜氢混合并送至悬浮床加氢反应器和固定床加氢反应器。

[0107] 以下的表2示出了实施例1-4中的全馏分焦油加氢工艺的主要产品产率及其硫含量。

[0108] 表2实施例1-4中的产品产率及硫含量

产品	实施例 1 焦油 A	实施例 2 焦油 A+B	实施例 3 焦油 C	实施例 4 焦油 D
产率 (wt%)				
石脑油	16.5	15.8	17.5	17.1
柴油	64.1	67.5	62.1	65.4
蜡油	5.3	4.5	4.1	-
硫含量 (μg/g)				
石脑油	1.5	2.5	4.6	2.1
柴油	5.7	7.1	4.8	6.3
蜡油	10.2	12.4	15.1	-

[0109]

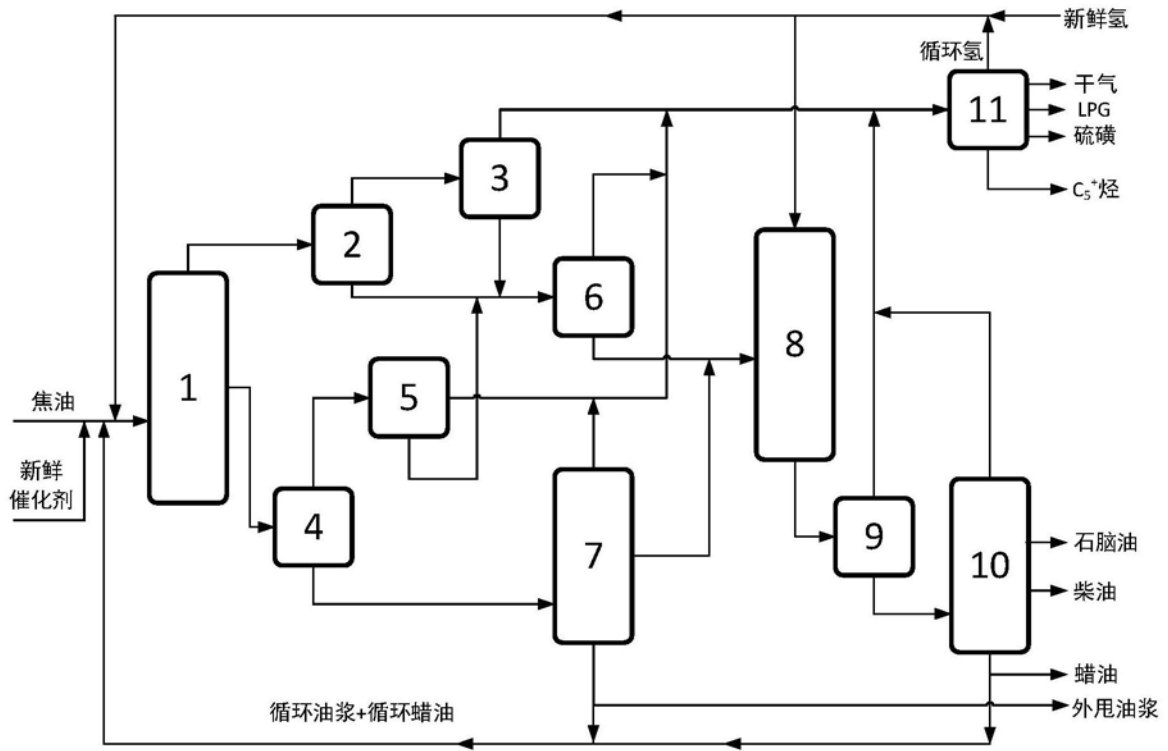


图1