



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101343567 B

(45) 授权公告日 2012. 02. 29

(21) 申请号 200710012078. 5

审查员 张建国

(22) 申请日 2007. 07. 09

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 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 方向晨 张学萍 蒋立敬 胡长禄
韩照明 勾连忠 石岩

(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 69/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 7067053 A, 2006. 06. 27,

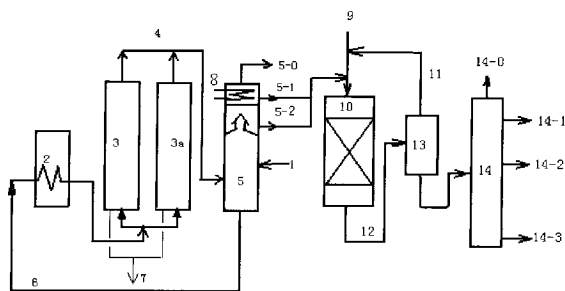
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

(54) 发明名称

焦化 - 焦化全馏分加氢处理联合工艺方法

(57) 摘要

本发明公开了一种焦化 - 焦化全馏分加氢处理联合工艺方法。焦化部分设置简化分馏塔, 下部为换热蒸发段, 上部为冷凝分馏段。焦化反应生成油气从下部进入简化分馏塔, 与焦化原料淋洗换热后, 油气向上流入简化分馏塔上部的冷凝分馏段, 在冷凝分馏段大部分油气液化并从简化分馏塔引出, 从简化分馏塔引出的冷凝液相分离水后进行加氢处理, 加氢处理产物在分馏塔中分离为加氢汽油、加氢柴油和加氢蜡油。本发明方法将焦化工艺与加氢处理工艺有机结合在一起, 简化了焦化工艺过程, 同时提高了加氢处理部分的经济性和可靠性。



1. 一种焦化 - 焦化全馏分加氢处理联合工艺方法, 包括以下内容:

(1) 焦化部分包括焦化塔、原料加热炉和简化分馏塔, 简化分馏塔下部为换热蒸发段, 简化分馏塔上部为冷凝分馏段, 上部冷凝分馏段设置 0 ~ 15 块塔板, 上部冷凝分馏段设置冷凝设施, 焦化反应生成油气从下部进入简化分馏塔, 焦化反应生成油气经过与焦化原料和 / 或塔底循环物料直接淋洗换热后, 油气向上流入简化分馏塔上部的冷凝分馏段, 在冷凝分馏段大部分油气液化并从简化分馏塔引出, 不凝气从塔顶排放, 从简化分馏塔引出的冷凝液相分离水后进行加氢处理;

(2) 加氢处理部分包括反应器和分馏塔, 从焦化部分简化分馏塔引出的冷凝液相分离水后为焦化全馏分油, 包括焦化汽油、焦化柴油和焦化蜡油, 在加氢处理条件下, 焦化全馏分油进行加氢处理, 加氢处理产物在分馏塔中分离为加氢汽油、加氢柴油和加氢蜡油;

其中焦化原料经换热后, 进入原料加热炉的对流段加热到 300℃ - 400℃, 进入延迟焦化产品简化分馏塔下部与焦化反应油气直接换热并淋洗焦粉, 然后进入加热炉辐射段加热至 470℃ - 550℃ 进入焦化塔内, 在延迟焦化工序操作条件下, 进行热裂化反应; 延迟焦化装置反应压力为 0.05MPa-0.80MPa, 停留时间 5min-50min, 循环比 0.01-1.5;

所述的加氢处理条件为: 反应温度 300℃ - 450℃, 氢压 6.0-20.0MPa, 体积空速 0.1h⁻¹-2.0h⁻¹, 氢油体积比 300 : 1-5000 : 1。

2. 按照权利要求 1 所述的方法, 其特征在于所述的简化分馏塔上部冷凝分馏段设置 2 ~ 10 块塔板。

3. 按照权利要求 1 所述的方法, 其特征在于所述的焦化全馏分油终馏点为 430 ~ 500℃。

4. 按照权利要求 1 所述的方法, 其特征在于所述的简化分馏塔上部的冷凝分馏段为外取热的塔板式结构, 或者是换热器式结构。

5. 按照权利要求 1 所述的方法, 其特征在于所述的简化分馏塔底部设置焦炭滤除设备。

6. 按照权利要求 1 所述的方法, 其特征在于所述的焦化原料是初馏点 > 350℃ 的重、渣油原料。

7. 按照权利要求 1 所述的方法, 其特征在于所述的加氢处理部分条件为: 反应温度 350℃ - 370℃, 氢压在 8.0MPa-12.0MPa, 体积空速 0.3h⁻¹-0.8h⁻¹, 氢油体积比 500 : 1-2000 : 1。

焦化 - 焦化全馏分加氢处理联合工艺方法

技术领域

[0001] 本发明属于热加工工艺与加氢处理工艺联合工艺技术。具体地说,是将延迟焦化工艺与焦化全馏分加氢处理工艺联合工艺技术。

背景技术

[0002] 目前,原油重质化和劣质化趋势明显,而随着经济的发展,对轻质馏分油特别是清洁的轻质馏分油的需求逐步增加,因此,需要将劣质和重质原料加工为清洁轻质馏分油产品。焦化是普遍采用的劣质重、渣油轻质化手段,其优点是投资低、原料来源广泛,主要缺点在于液体收率较低,液体产品质量较差,需进一步加工处理。

[0003] 在焦化工艺及后续产品加工过程中,主要集中在提高焦化过程的液体收率,以及焦化液相产品的提质等方面。如 US5925236、US4784744、US5006223、US7067053、CN1448466、CN1552799、CN1487056、CN1246514、CN1465658 等公开了延迟焦化工艺方面的改进,主要目的在于提高焦化工艺过程的液体产品收率。

[0004] 焦化过程得到的液体产品一般包括焦化汽油、焦化柴油和焦化蜡油,各种液体产品一般均要经过加氢处理才能进一步使用或处理。通常,焦化汽油、焦化柴油和焦化蜡油分别进行加氢,这需要几套加氢装置,投资较大。焦化汽油和柴油混合加氢或焦化柴油和焦化蜡油混合加氢也有报道,如 CN1458233A 公开了一种焦化全馏分油加氢处理方法,其中所述的焦化全馏分油为焦化柴油和焦化蜡油的混合物,通过适宜的催化剂配合以及柴油馏分的补充加氢改质,获得了理想的效果。

[0005] 在焦化工艺过程中,焦化分馏塔将焦化过程得到的气相产物分馏成各种液体产品,焦化分馏塔是焦化过程中的重要设备,因为焦化气相产物温度较高,所以在分馏过程中需要数量较多的换热器、泵、汽提塔、稳定塔等大量设备,分馏系统是焦化工艺中设备数量最多、操作最复杂、占地最多的部分。但通常焦化分馏塔仍不能达到所需的分离效果,各产品馏程之间存在严重的重叠现象,操作也较难稳定,造成后续加氢精制产品馏程范围不符合产品质量指标,需要进行再次分馏处理。

[0006] 在焦化分馏塔方面有了技术改进,主要是增加焦化蜡油,中间馏分油产率及质量,如:US5824194 公开了一种改进的焦化分馏塔技术,该技术是在焦化分馏塔内选择出、入口沸程范围,并在轻、重瓦斯油抽出口之间设多个出、入口,使其与热能回收泵、循环油泵连接。在回收热能的同时改变塔内液相蒸汽负荷,提高分馏塔效率。但是该方法操作复杂,而且受焦化分馏塔操作条件的限制,仍然达不到较理想的蜡油收率。US6860985 介绍了一种分馏技术:在焦化分馏塔内设有一种可再生过滤器,除去焦化瓦斯油中的颗粒物,增加焦化瓦斯油产率并改善瓦斯油质量。该技术由于受焦化分馏塔工艺的限制,最终仍然不能达到令人满意的效果。

发明内容

[0007] 针对现有技术的不足,本发明提供一种焦化工艺与加氢处理工艺相结合的联合工

艺过程,简化了焦化工序过程,同时提高了加氢处理部分的经济性和可靠性。

[0008] 本发明焦化-焦化全馏分加氢处理联合工艺方法包括以下内容:

[0009] (1) 焦化部分包括焦化塔、原料加热炉和简化分馏塔,简化分馏塔下部为换热蒸发段,简化分馏塔上部为冷凝分馏段,上部冷凝分馏段设置 0~15 块塔板,优选设置 2~10 块塔板,上部冷凝分馏段设置冷凝设施用于焦化油气的降温冷凝,焦化反应生成油气从下部进入简化分馏塔,焦化反应生成油气经过与焦化原料和/或塔底循环物料直接淋洗换热后,油气向上流入简化分馏塔上部的冷凝分馏段,在冷凝分馏段大部分油气液化并从简化分馏塔引出,不凝气从塔顶排放,从简化分馏塔引出的冷凝液相分离水后进行加氢处理。

[0010] (2) 加氢处理部分包括反应器和分馏塔。从焦化部分简化分馏塔引出的冷凝液相分离水后为焦化全馏分油,包括焦化汽油、焦化柴油和焦化蜡油,一般为 C5⁺ 馏分,终馏点一般为 430~500℃。在加氢处理条件下,焦化全馏分油进行加氢处理,加氢处理产物在分馏塔中分离为加氢汽油、加氢柴油和加氢蜡油。

[0011] 本发明方法中,简化分馏塔上部的冷凝分馏段可以为外取热的塔板式结构,也可以是换热器式结构。如果采用外取热的塔板式结构,则在下部的换热段和上部的冷凝分馏段之间设置舌形隔板,焦化油气可以通过隔板进入冷凝分馏段,冷凝分馏段冷凝后的液相引出简化分馏塔而不返回换热段。简化分馏塔底部可以设置焦炭滤除设备,如循环过滤装置。

[0012] 本发明方法中,焦化过程可以按照本领域常规的方法操作,一种具体过程如下:焦化原料经换热后,进入原料加热炉的对流段加热到 300℃-400℃,进入延迟焦化产品简化分馏塔下部与焦化反应油气直接换热并淋洗焦粉,然后进入加热炉辐射段加热至 470℃-550℃,最好是 495℃-505℃,进入焦化塔内,在延迟焦化工序操作条件下,进行热裂化反应。所述的延迟焦化装置反应压力(绝压)为 0.05MPa-0.80MPa,最好在 0.10MPa-0.20MPa;停留时间 5min-50min,最好 10min-30min;循环比 0.01-1.5,最好在 0.2-0.6。本发明所述循环比是指循环油重量与新鲜原料油重量之比,循环油是指简化焦化分馏塔底产物,其初馏点一般在 500℃以上。也可以采用 0 循环比操作,此时原料油与焦化油气可以采用间接换热方式。

[0013] 本发明使用的焦化原料可以是初馏点 > 350℃ 的重、渣油原料,一般可选自常减压蒸馏装置的渣油、减粘裂化渣油、脱沥青装置的重脱沥青油、催化裂化油浆、稠油和拔头原油中的一种或多种,当然也可选自其它如:煤液化油、页岩油等。

[0014] 本发明联合工艺中,加氢处理部分可以选择本领域焦化馏分油加氢处理方法和条件,如一般为反应温度 300℃-450℃,最好在 350℃-370℃;氢压 6.0-20.0MPa,最好在 8.0MPa-12.0MPa;体积空速 0.1h⁻¹-2.0h⁻¹,最好在 0.3h⁻¹-0.8h⁻¹;氢油体积比 300:1-5000:1,最好 500:1-2000:1。催化剂可使用本领域常用的加氢处理催化剂,在加氢处理催化剂之前可以设置适宜的保护催化剂,以延长催化剂的使用寿命。

[0015] 本发明将焦化过程与焦化产品加氢处理过程有机结合起来,通过调整焦化过程的分馏塔设置,可以实现以下优点:

[0016] 1、大大简化了焦化分馏塔的结构以及相关配套设施,降低了焦化分馏塔系统的投资,降低了焦化分馏塔的操作苛刻度,简化了操作复杂性,降低了操作难度和操作费用。

[0017] 2、简化焦化分馏塔不再精馏分离汽油、柴油和蜡油,冷凝后液相为焦化全馏分产

品,一般馏程为 C_5 -500℃。而现有焦化混合馏分油加氢则在焦化分馏塔中分离出汽油、柴油和蜡油,然后再混合为混合馏分油,过程复杂,能耗高。

[0018] 3、焦化全馏分油加氢与焦化汽油、柴油、蜡油单独加氢精制或部分混合油加氢具有如下优点:

[0019] 3.1 解决了焦化汽油单独加氢时胶质含量高,汽油完全汽化,胶质沉积在催化剂上,使催化剂容易结焦失活,减少使用寿命的问题;

[0020] 3.2 稀释了焦化蜡油中的胶质沥青质,延长了催化剂活性和使用寿命;

[0021] 3.3 解决了焦化蜡油单独加氢后,部分柴油仍留在蜡油中,使这部分柴油不能得到有效利用的问题;

[0022] 3.4 由于焦化全馏分中轻、重组分互补,使得重组分降低了轻组分的汽化率;轻组分稀释了重组分中的杂质,从而使焦化蜡油干点向后切割了至少 20℃,提高了焦化液体产品收率,这是焦化过程与加氢过程有机结合带来的优点;

[0023] 3.5 焦化全馏分加氢产品只需一个分馏塔即可以分离出所需要的各种加氢产品,有利提高生产效率,降低投资和操作费用。

[0024] 4、本发明方法还具有工艺操作简单,投资成本和操作费用低,操作弹性大,灵活、易于掌握等特点。

附图说明

[0025] 图 1 为本发明方法工艺流程示意图。

[0026] 图 2 为本发明方法另一种工艺流程示意图。

具体实施方式

[0027] 下面结合附图进一步说明本发明工艺流程。如图 1 所示,焦化原料油 1 经过预热和 / 或加热炉的对流段加热后进入简化分馏塔 5 底部的换热段,与焦化过程产生的油气 4 进行换热及焦粉的淋洗,然后由管线 6 焦化原料油经加热炉 2 的辐射段加热至焦化所需的温度后进入焦化塔 3 或 3a(两者切换操作,一个焦化塔操作时,另一个焦化塔清除焦炭 7)。焦化后的油气 4 进入简化分馏塔 5 与原料油 1 接触。油气进入简化分馏塔上部的冷凝分馏段,采用换热设备 8 降低油气温度并冷凝为液相 5-1 和 5-2,不凝气 5-0 排放。冷凝液相经分离水及过滤除去杂质后与新氢 9 循环氢 11 混合进入加氢处理反应器 10。焦化全油分油加氢处理反应流出物 12 在分离器 13 中进行气液分离,气相经除硫化氢后做为加氢处理装置的循环氢 11,液相进入分馏塔 14,分离为所需的产品如气体 14-0,加氢汽油 14-1,加氢柴油 14-2 及加氢蜡油 14-3。

[0028] 图 2 流程与图 1 基本相同,主要在于焦化过程的简化分馏塔进一步简化,焦化过程产生的油气 4 与原料油 1 换热淋洗焦炭后,经过换热系统 8 冷凝后进行分离,不凝气 5-0 排放,焦化全馏分油 5-3 进入加氢处理系统。

[0029] 本发明加氢处理反应中使用的加氢处理催化剂最好包括两种或两种以上类型催化剂,反应原料先与孔径和孔容较大的加氢催化剂,如保护剂、重油加氢脱金属催化剂等,然后与常规加氢处理催化剂接触,常规加氢处理催化剂占总催化剂体积的 50%~90%,优选为 60%~80%。各种催化剂可以选择商品催化剂,也可以按照本领域方案制备。具有

较大孔径和孔容的商品加氢催化剂如抚顺石油化工研究院研制生产的 FZC-100、FZC-102、FZC-103、FZC-200、FZC-201、FZC-204、FZC-301、FZC-10、FZC-102K、FZC-102N、FZC-11A、FZC-12A、FZC-13A、FZC-14A、FZC-23、FZC-24、FZC-25、FZC-26、FZC-27、FZC-33、FZC-34、FZC-35、FZC-36 等重油加氢处理催化剂。普通加氢处理催化剂如抚顺石油化工研究院研制生产的 FH-98、FH-5、FH-DS、3936、3996、FF-14、FF-16、FF-26 等催化剂。也可以是其它公司类似催化剂。

[0030] 下面的实施例将对本发明方法进行详细说明,但本发明并不受实施例的限制。

[0031] 实施例中,延迟焦化装置操作条件如下:加热炉出口温度 495℃ -505℃;反应压力(绝压)0.10MPa-0.20MPa;停留时间 10min-30min;循环比 0.2-0.6。

[0032] 焦化生成油 C₅⁺ 全馏分油加氢精制:使用抚顺石油化工研究院研制生产的商业加氢催化剂 FZC-103、FH-98、FF-14、3936、3996 催化剂;加氢装置操作条件如下:反应温度 350℃ -390℃;氢压 6.0MPa-16.0MPa;体积空速 0.3h⁻¹-0.6h⁻¹。

[0033] 实施例 1-5

[0034] 实验所用原料油性质见表 1,焦化实验条件及试验结果见表 2,焦化全馏分油加氢精制条件见表 3,加氢产物分馏后主要性质见表 4。实施例 1~4 按图 1 流程操作,实施例 5 按图 2 流程操作。

[0035] 表 1 原料油的性质

[0036]

项目	原料油
密度, (20℃), Kg/m ³	984.2
残炭, wt%	15.7
硫含量, wt%	1.34
H/C 原子比	1.53
初馏点, °C	385
50%, °C	460
95%, °C	556

[0037] 表 2 焦化过程操作条件及结果

[0038]

试验编号		1	2	3	4	5
焦化塔入口温度, °C		495	500	500	500	505
循环比		0.4	0.2	0.2	0.2	0.3
简化分馏塔塔板数		8	4	2	5	0
产 品 分 布 wt%	C ₁ ~C ₄	2.97	3.19	3.23	3.05	3.08
	C ₅ ⁺ 全馏分油	86.41	85	85.61	85.97	85.27
	焦炭	10.62	11.81	11.16	10.98	11.65
	合计	100	100	100	100	100
C ₅ ⁺ 全馏分终馏点, °C		490	500	500	500	505
C ₅ ⁺ 全馏分硫, wt%		1.05	1.06	1.06	1.06	11.08
C ₅ ⁺ 全馏分氮, µg/g		2900	2950	2950	2950	3000

[0039] 表 3 焦化全馏分油 (C₅⁺ 全馏分) 加氢处理条件

[0040]

试验编号	1	2	3	4	5
原料油	焦化过程相应试验编号得到的 C ₅ ⁺ 全馏分油				
催化剂	FZC102/ FH98	FZC103/ FF14	FZC102/ FZC202/3996	3936	3936
催化剂比例	1: 4	1: 5	1: 2: 7	/	/
压力, MPa	16.0	12.0	6.0	16.0	10.0
平均温度, °C	360	370	390	350	390
体积空速, h ⁻¹	0.4	0.8	0.5	0.3	0.6
氢油体积比	1500:1	1000:1	1500:1	800:1	2000:1

[0041] 表 4 加氢产品主要性质

[0042]

试验编号	1	2	3	4	5
汽油收率, wt%	20.9	20.5	20.6	20.8	20.9

汽油硫含量, $\mu\text{g/g}$	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
汽油氮含量, $\mu\text{g/g}$	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
汽油溴价, $\text{gBr} \cdot 100\text{g}^{-1}$	0.04	0.04	0.06	0.05	0.04
柴油收率, wt%	36.6	34.8	33.8	33.1	32.7
柴油硫含量, $\mu\text{g/g}$	25	17	126	34	42
柴油十六烷值	55	56	54	55	55
柴油凝点, $^{\circ}\text{C}$	-20	-20	-19	-20	-20
蜡油收率, wt%	39.8	41.2	41.1	41.0	40.5
蜡油硫含量, $\mu\text{g/g}$	500	500	800	500	600

[0043] 说明:汽油与柴油分馏点为 190°C ,柴油与蜡油分馏点为 350°C ,收率为以加氢处理进料为基准。

[0044] 从表 4 可以看出,加氢产品性质优良,加氢汽油是重整、化工优质原料,加氢柴油是优质柴油产品,加氢蜡油是很好的加氢裂化或催化裂化原料。

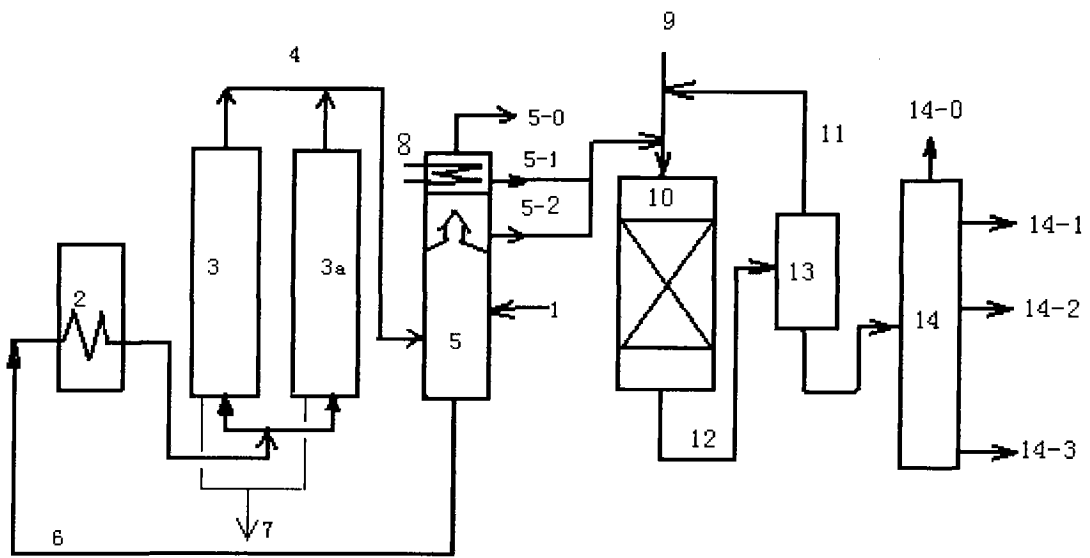


图 1

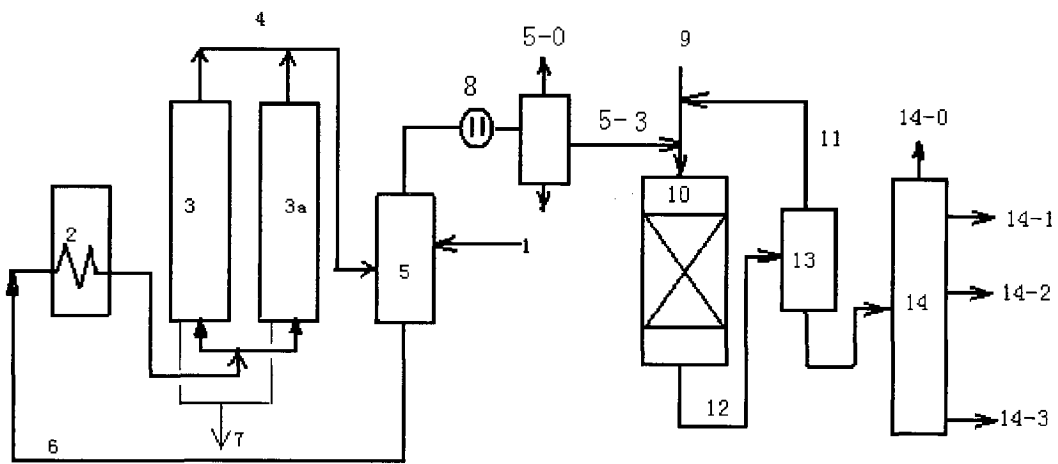


图 2