

高温焦油洗油加氢试验研究

逯俊庆 王树宽 杨 军

陕西煤业化工集团神木富油能源科技有限公司 陕西 榆林 719319

摘要：高温煤焦油洗油，在一定压力、温度和催化剂条件下，通过全氢型生产工艺，使芳烃、杂环芳烃转化为环烷烃，生产热值、高密度、高热安定性的燃料油品。

关键词：洗油；加氢；燃料

引言

煤炭是我国的主体能源资源和重要工业原料，在保障国家能源安全和促进经济社会发展中持续发挥重要的基础保障作用。2020年~2023年，我国煤焦油产量在2600~2800万吨，洗油一般是从工业萘精馏塔底采出的馏分为230~300℃的馏分，近年来洗油的年产量约130~140万吨，由于其具有良好的稳定性和很好的溶解能力，广泛用于煤气洗苯及各种有机气体的洗涤回收，而使其中宝贵的化工原料未能提取利用。

本文主要从以洗油原料，采用全氢型加氢工艺，充分利用其多含芳烃、少含链烷烃的特点，生产煤基特种燃料。

1 实验部分

表1 洗油性质

馏程/℃	密度/g · mL ⁻¹	黏度	15℃结晶物	S/%	N/%			
230~300	1.043	1.33	无	0.3	0.7			
<萘	萘	甲基萘	联苯	二甲基萘	萘	氧萘	茚	其他
0.4	12.6	23.3	3.4	17.9	13.4	8.6	4.8	16.6

洗油主要含有萘、 α -甲基萘、 β -甲基萘、联苯、萘、吲哚和茚等成分^[1]。由于具有良好的稳定性和很好的溶解能力，广泛用于煤气洗苯及各种有机气体的洗涤回收，而使其中宝贵的化工原料未能提取利用。随着国内外市场对萘、 α -甲基萘、 β -甲基萘、联苯、萘、吲哚和茚需求量的增加，扩大煤焦油加工，并将洗油进行深加工就显得更为重要^[2]。

1.3 洗油加氢工艺图如下图1。

刘会茹等^[3]研究表明，对于浸渍有活性中心的分子筛加氢催化剂，不同芳烃分子之间加氢竞争能力不同，分子动力学直径相当的情况下，多环物质抑制少环物质的加氢。李会峰等^[4]研究表明，萘、茚、氧萘、菲、蒽及其衍生物等环物质在Ni-Mo / Al₂O₃加氢催化剂作用下，加氢活性较高。

1.1 实验目的

本实验以洗油馏分为原料，通过加氢精制、加氢处理、临氢降凝生产煤基特种燃料。并进行了工艺流程、操作条件和催化剂筛选及优化。

1.2 原料

1.2.1 氢气

原料氢气来自于工业装置，由天然气水蒸气转化制氢，并经PSA提纯，获得纯度为99.9%的氢气，循环氢纯度 < 90%。

1.2.2 洗油

所用煤焦油洗油为山西某洗油工厂所产洗油，其性质见表1。

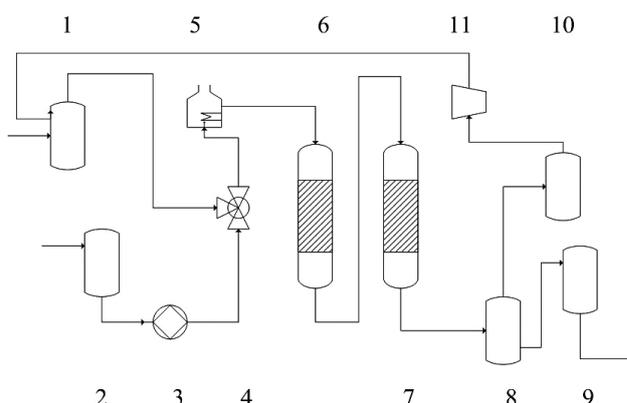


图1 洗油加氢工艺流程图

1—氢气分液罐，2—原料油缓冲罐，3—计量泵，4—混合器，5—加热炉，6—一级反应器，7—二级反应器，8—高压分离器，9—产品分离罐，10—氢气入口分

液罐, 11—氢气压缩机

试验采用200mL/h的固定床连续加氢装置, 加氢精制的主要作用是脱除油品的S、N、O等杂质, 加氢处理的作用是深度脱除杂质和部分芳烃饱和, 加氢饱和的主要

作用是补充精制及降低凝点。

1.4 催化剂

试验所用的保护剂和催化剂见表2、表3

表2 保护剂性质

外观/规格/mm	鸟巢	车轮	大球	小球
尺寸/mm	φ25×13	φ20×10	φ15	φ8
装填密度/g·cm ³	0.7	0.6	1.1	1.2
堆积密度/g·cm ³	0.6~0.8	0.55~0.7	1.1~1.25	1.15~1.3
孔径/mm	2~3	3~4	—	—
孔容/ml/g	0.2~0.3	0.3~0.5	0.2~0.4	0.3~0.4
压碎强度/N·cm ⁻¹	600	400	200	100
比表面积/m ² ·g	> 50	> 80	> 120	> 120
成分/%				
NiO	3~5	3~5	2~4	2~4
MoO	< 1	1~2	2~3	2~3
Fe	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Na	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1

表3 催化剂性质

催化剂	直径/mm	长度/mm	强度 N·cm ⁻¹	含量/%			孔容/ ml·g ⁻¹	比表面积/ m ² ·g
				NiO	MoO	W2O3		
加氢精制	3~4	8~20	>100	3~5	1~2	15~18	0.2~0.3	> 120
加氢处理	2~3	7~15	>50	9~12	9~15	—	0.3~0.4	> 200
加氢饱和	5~7	8~15	>200	>35	—	—	0.4~0.5	> 240

注: 形状分别为四叶草、三叶草、圆柱形。

2 洗油加氢原理

洗油馏分的加氢遵循以下原理: 加氢精制过程主要是在氢气, 催化剂作用下, 通过加氢作用, 脱除油品中的S、N、O、金属等杂质, 改善油品的性质, 提高油品热值、稳定性等^[5]。

2.1 加氢精制

脱硫: $R-S+H_2 \rightarrow RH+H_2S$ (多环芳烃表示为“R”)

脱氮: $RN+H_2 \rightarrow RH+2NH_3$:

脱氧: $R-O+H_2 \rightarrow RH+H_2O$

脱烷基: $R-CH_3+H_2 \rightarrow RH+CH_4$

脱羟基: $R-OH+H_2 \rightarrow R+H_2O$

脱金属: $R-Na+H_2 \rightarrow R+Na^+$, $R-Ca+H_2 \rightarrow RH+Ca^{2+}$

$R-Mg+H_2 \rightarrow R+Mg$ $R-Fe+H_2 \rightarrow R+Fe^{2+}$

2.2 加氢饱和过程

萘加氢生成四氢萘: $C_{10}H_8+2H_2 \rightarrow C_{10}H_{12}$

四氢萘加氢生成十氢萘: $C_{10}H_{12}+3H_2 \rightarrow C_{10}H_{18}$

喹啉加氢生成四氢喹啉: $C_9H_7N+2H_2 \rightarrow C_9H_{11}N$

茚加氢生成全氢茚: $C_{13}H_{10}+6H_2 \rightarrow C_{13}H_{22}$

茈加氢生成全氢茈: $C_{12}H_{10}+5H_2 \rightarrow C_{12}H_{20}$

菲、蒽加氢生成全氢菲、全氢蒽: $C_{14}H_{10}+7H_2 \rightarrow C_{14}H_{24}$

2.3 临氢降凝

油品中少量的石蜡的存在, 将大幅降低油品的凝点, 临氢降凝的作用是通过分子重排, 将正构烷烃变为异构烷烃, 降低油品凝点。

正构烷烃→异构烷烃

3 结果与讨论

3.1 加氢工艺条件

本试验装置加工的洗油为高温煤焦油蒸馏所生产的洗油馏分240~300℃, 与全馏分中低温煤焦油加氢原料相比, 是一种易于处理的原料, 密度相当、氢碳比高、杂质含量低。加工工艺条件见表4。

表4 加氢工艺条件

氢分压	保护剂	精制剂	处理剂	饱和剂
氢油比	1200	1200	1200	1200
空速	3.0	1.2	0.8	1.0
温度	200~250	300~360	380	240~260
计算温升	10~20	100~120	20~30	15~20

3.2 主要产品

洗油馏分较窄, 仅为240~300℃, 实验过程中采用了低空速, 高温高压加氢精制和加氢处理深度脱杂的工艺, 油品裂化率合理, 再有低温加氢饱和反应, 因此, 加氢后产品的馏程范围变宽, 切取200~300℃的馏分油, 其性质见表7。其性质可以看出, 其密度高达 $0.8540\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 是良好航空煤油燃料。

表5 200~300℃的馏分油性质

项目	产品数据
外观	清澈透明
密度 (20℃), kg/m^3	854
馏程	
初馏点, °C	195
10%馏出温度, °C	220
50%馏出温度, °C	255
90%馏出温度, °C	290
98%馏出温度, °C	315
闪点 (闭口), °C	68
运动粘度, mm^2/s	
20℃	4.2
-40℃	50
冰点, °C	-52
芳烃含量, %m/m	2.5
硫含量, %	0.032
净热值, MJ/kg	43.5
烟点, mm	22
实际胶质, $\text{mg}/100\text{ml}$	4

3.3 环保问题

加氢生产过程主要产生酸性水 (含有 H_2S 、 NH_3)、干气和废加氢催化剂等, 其对应的处理措施有: 酸性水主采用酸性水汽提工艺, 所产 H_2S 、 NH_3 分别送至硫磺回收和氨精制装置, 净化水用作加氢注水或送至中水回用、生化水处理后外排。干气可经脱硫净化处理后用作燃料气。废加氢催化剂由有资质的固废处理单位回收利用。生产过程合理, 主要污染物都可资源化利用。

结束语

高温煤焦油洗油中富含芳烃、杂环芳烃、链烷烃含量较少, 其完全加氢所得油品, 因其环烷烃含量多、饱和程度高的特点, 在低温流动性能、体积热值、油品洁净性等方面具有较大的优势, 是优质的特种燃料原料; 下一步的主要工作是利用其多含双环、三环环烷烃的特性, 开发出加精细的燃料或用于化工新材料的生产。

参考文献

- [1]王凤武.煤焦油洗油组分提取及其在精细化工中的应用[J].煤化工,2004,32(2).
- [2]杨瑞平,段瑞娥.洗油组分的提取、应用及前景[J].煤化工,2006, 34(5).
- [3]刘会茹,徐智策,赵地顺.多环芳烃在贵金属催化剂竞争加氢反应的研究[J].化学学报,2007,65(18):193-193.
- [4]李会峰,刘锋,刘泽龙,等.菲在不同加氢催化剂上的转化[J].石油学报(石油加工),2011,27(1): 20-25.
- [5]马宝岐,任沛建,杨占彪,等.煤焦油制燃料油品[M].北京:化学工业出版社,2011:1-2.