

煤焦油加氢脱芳工艺条件的优化

宋毛宁^{1,2}, 郭兴梅^{1*}, 崔海涛^{2*}, 李振荣², 康荷菲², 王季茹², 赵亮富²

(1. 太原理工大学化学化工学院, 山西 太原 030024;

2. 中国科学院山西煤炭化学研究所应用催化与绿色化工实验室, 山西 太原 030001)

摘要:在连续流动固定床加氢装置上, 采用 NiW-P/Al₂O₃ 催化剂对高温煤焦油脱除大部分 S、N、O 后经蒸馏切割得到的芳烃质量分数较高的柴油馏分进行加氢精制, 考察了反应温度、反应压力、液体体积空速和氢油体积比对芳烃脱除率和产物分布的影响, 得到的最佳工艺条件为: 反应温度为 340℃, 反应压力为 8.0 MPa, 液体体积空速为 0.3 h⁻¹, 氢油体积比为 1 500。结果表明, 适宜的反应温度和氢油体积比、较高的反应压力和较低的液体体积空速有利于柴油馏分中芳烃的脱除, 其脱除率达到 70% 以上。

关键词:煤焦油; 工艺条件; 烷烃; 加氢; 芳烃

中图分类号: TQ519

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)07-0100-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.07.023

Optimization of hydrogenation dearomatization process for coal tar

SONG Mao-ning^{1,2}, GUO Xing-mei^{1*}, CUI Hai-tao^{2*}, LI Zhen-rong², KANG He-fei²,

WANG Ji-ru², ZHAO Liang-fu²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. Laboratory of Applied Catalysis and Green Chemical Engineering, Institute of Coal Chemistry of Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China)

Abstract: In a continuous flow fixed bed reactor, the diesel distillate with high aromatics content, which is obtained by removing most of S, N and O and then cutting distillation of coal tar, is refined through hydrogenation under the presence of NiW-P/Al₂O₃ catalyst. The effects of temperature, pressure, liquid volume space velocity (LHSV) and volume ratio of hydrogen to oil on the removal rate of aromatics and product distribution are investigated. The optimum conditions are determined as follows: reaction temperature at 340℃, reaction pressure at 8.0 MPa, LHSV at 0.3 h⁻¹ and volume ratio of hydrogen to oil at 1 500. The results indicate that suitable temperature and volume ratio of hydrogen to oil, higher reaction pressure and lower LHSV are helpful to remove aromatics. The removal rate can exceed 70%.

Key words: coal tar; process conditions; alkane; hydrogenation; aromatics

煤焦油加氢可生产汽、柴油。我国煤焦油年产量约为 1 700 万 t^[1], 但我国煤焦油处置企业发展水平较低, 加工深度不够, 所制柴油中芳烃质量分数依旧很高, 十六烷值过低。因此, 通过研究煤焦油加氢处理工艺条件对其脱芳性能的影响, 对于降低煤焦油中芳烃质量分数和改善煤制燃料油的品质具有重要意义。近年来, 关于反应温度、反应压力、氢油体积比和液体体积空速对煤焦油加氢脱硫、脱氮、脱氧性能影响的研究已有报道^[2-4], 但对已经脱除大部分 S、N、O 的煤焦油加氢脱芳性能影响的研究很少。笔者采用自行开发的催化剂, 以脱除大部分 S、N、O 而芳烃质量分数较高的煤焦油柴油馏分为原料, 考察了加氢过程中各工艺参数对芳烃脱除率以及产物

分布的影响, 以期找到各工艺条件对产品性质影响的规律, 并得到一组优化的工艺参数。

1 实验部分

1.1 反应原料

所用原料为山东潍焦集团提供的高温煤焦油, 经脱除大部分 S、N、O 后, 蒸馏切割得到的芳烃质量分数较高的柴油馏分, 其性质如表 1 所示。原料中总芳烃质量分数依然很高, 达到 76.3%。其中, 多环芳烃(双环及以上芳烃)占 25.44%, 未达到国家标准《GB 19147—2013 车用柴油(V)》(以下简称“国 V”)中对于多环芳烃质量分数不大于 11%的要求。单环芳烃多是类似四氢萘、八氢萘等的氢化芳

收稿日期: 2016-12-19

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项(XDA07020200); 鲁奇炉气化煤焦油加氢技术开发(CFBYKJ-JSFW-01-2014); 国家自然科学基金(51603142); 山西省自然科学基金(201601D021043)

作者简介: 宋毛宁(1992-), 男, 硕士研究生, 研究方向为煤化工, smn969178034@163.com; 郭兴梅(1972-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为应用化学, 通讯联系人, linyrain@163.com; 崔海涛(1977-), 男, 博士, 助理研究员, 研究方向为工业催化, cuiht@sxice.ac.cn。

烃结构,占 50.86%,是芳烃的主要组成部分。十六烷值仅为 27.1。

表 1 原料油性质

项目	数据
密度(20℃)/(g·mL ⁻¹)	0.9386
馏程(ASTM D-86)/℃	
初馏点	225
50%馏点	296
终馏点	364
烃类组成 ω/%	
总饱和烃	23.70
链烷烃	0.50
单环烷烃	1.16
双环烷烃	9.78
三环及以上烷烃	12.26
总芳烃	76.30
单环芳烃	50.86
双环芳烃	17.36
三环及以上芳烃	8.08
十六烷值	27.1

1.2 催化剂和实验装置

催化剂采用本课题组开发的 NiW-P/Al₂O₃ 加

(上接第 99 页)

- [9] Li J, Shen B, Hong Z, *et al.* A facile approach to synthesize novel oxygen-doped g-C₃N₄ with superior visible-light photoreactivity[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(98): 12017-12019.
- [10] Shalom M, Inal S, Fettkenhauer C, *et al.* Improving carbon nitride photocatalysis by supramolecular preorganization of monomers[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(19): 7118-7121.
- [11] Maeda K, Wang X, Nishihara Y, *et al.* Photocatalytic activities of graphitic carbon nitride powder for water reduction and oxidation under visible light[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(12): 4940-4947.
- [12] 褚亮亮, 王储备, 周建伟, 等. PW₁₂/g-C₃N₄ 光催化降解甲基橙[J]. *化工环保*, 2015, 35(4): 438-442.
- [13] Lan Z A, Zhang G, Wang X. A facile synthesis of Br-modified g-C₃N₄, semiconductors for photoredox water splitting[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2016, 192: 116-125.
- [14] Ma X, Lv Y, Xu J, *et al.* A Strategy of enhancing the photoactivity of g-C₃N₄ via doping of nonmetal elements: A first-principles study[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(44): 23485-23493.
- [15] Yue B, Li Q, Iwai H, *et al.* Hydrogen production using zinc-doped carbon nitride catalyst irradiated with visible light[J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2011, 12(3): 1462-1470.

氢精制催化剂,其中, NiO 质量分数为 6.58%, WO₃ 质量分数为 26%, P 质量分数为 2.0%。实验装置为连续流动固定床反应器。

1.3 表征测试方法

原料和反应产物的组成采用金阳^[5]的研究中所述方法,馏程通过上海昌吉地质仪器有限公司生产的 SYD-6536A 型石油产品蒸馏试验器测定。

2 结果与讨论

2.1 反应温度对总芳烃脱除率的影响

反应压力为 8.0 MPa,液体体积空速为 0.3 h⁻¹,氢油体积比为 1 200 条件下,不同反应温度下的加氢产物性质如表 2 所示。与原料相比,加氢产物的十六烷值大幅提高,总芳烃质量分数显著降低,且三环及以上芳烃基本全部被脱除。总芳烃脱除率随温度的变化趋势如图 1 所示。由图 1 可以看出,随着反应温度升高,总芳烃脱除率先增后减,340℃ 时达到最大,十六烷值也有同样的变化趋势。这是因为芳烃的加氢饱和总体表现为强放热反应,受热力学和动力学双重控制。低温时,反应主要受动力学控制,随着反应温度的升高,反应速率增加,芳烃加氢饱和率增加;高温时,反应主要受热力学控制,随着反应温度升高,芳烃加氢饱和率反而下降^[6]。黄晔等^[7]认为,较高的温度有利于 S、N、O 等杂原子的脱

- [16] Tonda S, Kumar S, Kandula S, *et al.* Fe-doped and -mediated graphitic carbon nitride nanosheets for enhanced photocatalytic performance under natural sunlight[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(19): 6772-6780.
- [17] Zhou Y, Zhang L, Liu J, *et al.* Brand new P-doped g-C₃N₄: Enhanced photocatalytic activity for H₂ evolution and Rhodamine B degradation under visible light[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(7): 3862-3867.
- [18] Gao H, Yan S, Wang J, *et al.* Towards efficient solar hydrogen production by intercalated carbon nitride photocatalyst[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics* Pccp, 2013, 15(41): 18077-18084.
- [19] 张健, 王彦娟, 胡绍争. 锂离子掺杂对石墨型氮化碳光催化剂能带结构及光催化性能的影响[J]. *物理化学学报*, 2015, (1): 159-165.
- [20] Guo Y, Chen T, Liu Q, *et al.* Insight into the enhanced photocatalytic activity of potassium and iodine Co-doped graphitic carbon nitride photocatalysts[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(10): 25328-25337.
- [21] Hu S, Li F, Fan Z, *et al.* Band gap-tunable potassium doped graphitic carbon nitride with enhanced mineralization ability[J]. *Dalton Transactions*, 2014, 44(3): 1084-1092.
- [22] Mo Z, Bai X, Di L, *et al.* Enhanced catalytic activity of potassium-doped graphitic carbon nitride induced by lower valence position[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2015, 164: 77-81. ■

表 2 不同反应温度下加氢脱芳产物的性质

项目	反应温度/°C				
	300	320	340	360	380
密度(20°C)/(g·mL ⁻¹)	0.9283	0.9262	0.9167	0.9287	0.9290
馏程(ASTM D-86)/°C					
初馏点	217	215	200	197	213
50%馏点	273	271	270	268	275
终馏点	343	340	335	343	357
烃类组成 ω/%					
总饱和烃	66.80	69.04	76.26	67.09	63.87
链烷烃	0.39	1.11	0.66	1.47	1.24
单环烷烃	2.84	2.16	2.24	5.47	5.29
双环烷烃	18.91	22.10	25.60	20.88	21.13
三环及以上烷烃	44.66	43.67	47.76	39.27	36.21
总芳烃	33.20	30.96	23.74	32.91	36.13
单环芳烃	31.03	26.13	22.44	29.55	29.72
双环芳烃	2.17	4.83	1.30	3.36	4.42
三环及以上芳烃	0	0	0	0	1.99
芳烃脱除率/%	56.49	59.42	68.89	56.87	52.65
质量收率/%	95.1	94.1	95.8	96.2	91.9
十六烷值	40.4	40.9	42.8	40.5	38.4

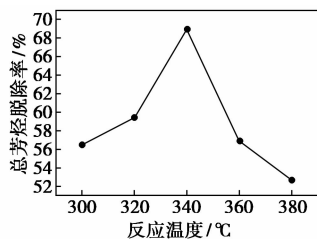


图 1 反应温度对总芳烃脱除率的影响

除,而较低的温度有利于芳烃的饱和,通过综合考虑给出了不同的最佳温度。与之相比,笔者所用原料杂原子质量分数低,因此仅考虑了温度对芳烃饱和的影响。

多环芳烃的加氢饱和是逐环进行的,由于受到芳环共振稳定性和加氢反应可逆性的影响,其第 1 个环的饱和比较容易,第 2 环较困难,单环芳烃的加氢饱和更加困难^[8-9]。裂化反应能生成小分子气体烃类,而这部分烃往往随着尾流失,这就造成了资源的浪费,因此,产品液相收率保持在较高水平才能使得加氢反应有实际意义。低温时,产品收率能保持在 95% 左右,且温度对收率的影响较小;而当温度上升至 380°C 时,产品收率明显下降,说明高温能促进产物裂解生成气体。产物密度随反应温度升高

先减后增,变化趋势与产物中芳烃质量分数一致,但在 380°C 时又突然减小,这也与高温促进的裂化反应有关。

2.2 反应压力对总芳烃脱除率的影响

反应温度为 340°C,液体体积空速为 0.3 h⁻¹,氢油体积比为 1 200 条件下,不同反应压力下的加氢脱芳产物性质如表 3 所示。由表 3 可以看出,反应压力对煤焦油加氢脱芳性能的影响非常显著。反应压力对柴油馏分总芳烃脱除率的影响如图 2 所示。由图 2 可以看出,随着反应压力的增大,总芳烃脱除率逐渐增大,且增大速度未表现出减弱的趋势。可以推断,随着反应压力继续增大,总芳烃脱除率亦进一步增大,最终其趋势将减缓,达到一个极限。而这个极限所需要的反应压力对实验设备承压能力的要求已经非常高。实验条件下,最佳反应压力为

表 3 不同反应压力下加氢脱芳产物的性质

项目	反应压力/MPa				
	4	5	6	7	8
密度(20°C)/(g·mL ⁻¹)	0.9327	0.9301	0.9288	0.9213	0.9167
馏程(ASTM D-86)/°C					
初馏点	220	216	214	204	200
50%馏点	289	284	281	273	270
终馏点	346	340	341	337	335
烃类组成 ω/%					
总饱和烃	33.83	43.59	51.15	67.74	76.26
链烷烃	0.36	0.56	0.81	0.40	0.66
单环烷烃	1.99	2.71	2.70	3.32	2.24
双环烷烃	11.83	13.50	14.32	24.10	25.60
三环及以上烷烃	19.65	26.82	33.32	39.92	47.76
总芳烃	66.17	56.41	48.85	32.26	23.74
单环芳烃	53.76	48.65	42.37	29.74	22.44
双环芳烃	9.89	6.64	5.18	2.52	1.30
三环及以上芳烃	2.52	1.12	1.30	0	0
芳烃脱除率/%	13.28	26.07	35.98	57.72	68.89
质量收率/%	94.0	94.8	94.5	95.3	95.8
十六烷值	29.7	32.9	35.2	40.7	42.8

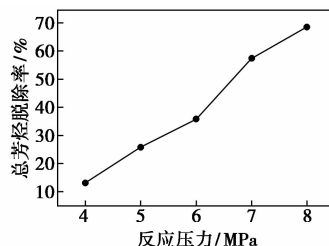


图 2 反应压力对总芳烃脱除率的影响

8 MPa。这是因为煤焦油加氢饱和反应总体上是体积缩小的反应,提高压力对加氢热力学平衡是有利的^[10]。芳烃加氢反应受平衡限制,压力对其的影响尤为明显。而无论氢分压有多大,脱氢反应始终存在,再加上催化剂自身的局限性,芳烃的脱除率最终将达到一个极限值。

随反应压力的增大,三环及以上芳烃的质量分数呈减小趋势,最终减小为0,说明压力过低不利于多环芳烃的饱和。产物密度和馏程随反应压力的增大而逐渐减小,十六烷值随反应压力的增大而增大,这都说明增大反应压力可以有效地使柴油轻质化。另外,产品液相收率随反应压力的增大呈增大趋势,说明高压可以抑制裂解气体的产生。Kan等^[11]研究了反应压力对煤焦油加氢产物馏程、质量收率等的影响,与本研究结果基本一致。

2.3 体积空速对总芳烃脱除率的影响

在反应温度为340℃,反应压力为8.0 MPa,氢油体积比为1 200时,不同液体体积空速下的加氢脱芳产物性质如表4所示。由表4可以看出,空速对加氢脱芳性能的影响非常显著。液体体积空速对柴油馏分总芳烃脱除率的影响如图3所示。由图3可以看出,随着体积空速的增大,总芳烃脱除率迅速

表4 不同液体体积空速下加氢脱芳产物的性质

项目	液体体积空速/h ⁻¹			
	0.3	0.4	0.5	0.6
密度(20℃)/(g·mL ⁻¹)	0.9167	0.9333	0.9372	0.9382
馏程(ASTM D-86)/℃				
初馏点	200	202	203	209
50%馏点	270	274	276	278
终馏点	335	336	334	336
烃类组成 ω/%				
总饱和烃	76.26	56.44	55.35	50.14
链烷烃	0.66	0.04	0.55	0.26
单环烷烃	2.24	1.86	2.60	2.89
双环烷烃	25.60	19.10	18.18	17.33
三环及以上烷烃	47.76	35.44	34.02	29.66
总芳烃	23.74	43.56	44.65	49.86
单环芳烃	22.44	38.04	40.05	44.61
双环芳烃	1.3	5.52	4.6	5.25
三环及以上芳烃	0	0	0	0
芳烃脱除率/%	68.89	42.91	41.48	34.65
质量收率/%	95.8	96.2	97.8	99.2
十六烷值	42.8	37.7	37.5	35.1

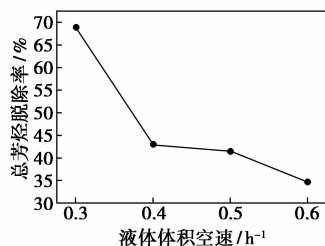


图3 液体体积空速对总芳烃脱除率的影响

减小。可以推断,随着体积空速的继续增大,总芳烃的脱除率会继续减小,直至无限趋近于0。这是因为增大体积空速就增大了反应物通过催化剂表面的速度,相当于缩短了催化剂和反应物的接触时间,从而导致不能充分反应,芳烃的脱除受到抑制^[2]。这和王福江等^[6]的研究结果一致。虽然降低体积空速能增加总芳烃脱除率,但在实际生产中,体积空速过低不仅影响装置的处理量,而且容易因反应过度而产生不必要的气体,催化剂也会因与反应物接触时间过长而结焦失活^[12]。因此,体积空速的选择要兼顾反应性和经济性。因此,在实验条件下,最佳液体体积空速为0.3 h⁻¹。

从表4可以看出,当液体体积空速为0.6 h⁻¹时,芳烃脱除率仅有34.65%,而三环及以上芳烃却被完全脱除,这说明只要反应温度和反应压力合适,体积空速对加氢脱芳影响较小。产物密度随体积空速的增大而增大,十六烷值随体积空速的增大而减小。

2.4 氢油体积比对总芳烃脱除率的影响

在反应温度为340℃,反应压力为8.0 MPa,液体体积空速为0.3 h⁻¹的条件下,不同氢油体积比下的加氢产物性质如表5所示。由表5可以看出,随着氢油体积比的增大,反应产物中总芳烃质量分数先减后增,单环芳烃质量分数与总芳烃质量分数的变化趋势相同,这与葛泮珠等^[13]的研究一致。氢油体积比对总芳烃脱除率的影响如图4所示。从图4中可以看出,总芳烃的脱除率随着氢油体积比的增大而增大,当氢油体积比超过1 500时,总芳烃的脱除率出现快速下降。这是因为氢油体积比的增大能使H₂在参与反应后得到及时的补充,相当于增大了氢分压,从而使参与反应的氢分子数目增加,有利于促进芳烃的饱和。然而,反应过程中总压是保持不变的,提高氢分压,原料油的分压就会降低,这不利于加氢反应的进行^[14]。因此,氢油体积比存在一个最佳值使得总芳烃脱除率达到最大。本文条件下,最佳氢油体积比为1 500。

表 5 不同氢油体积比下加氢脱芳产物的性质

项目	氢油体积比			
	600	1200	1500	1800
密度(20℃)/(g·mL ⁻¹)	0.9178	0.9167	0.9153	0.9159
馏程(ASTM D-86)/℃				
初馏点	203	200	197	201
50%馏点	270	270	272	271
终馏点	336	335	337	337
烃类组成 ω/%				
总饱和烃	71.17	76.26	78.03	72.66
链烷烃	0	0.66	3.82	0.71
单环烷烃	3.16	2.24	3.33	2.47
双环烷烃	25.09	25.60	25.11	22.89
三环及以上烷烃	42.92	47.76	45.77	46.59
总芳烃	28.83	23.74	21.97	27.34
单环芳烃	26.44	22.44	19.35	25.16
双环芳烃	2.39	1.30	2.17	1.65
三环及以上芳烃	0	0	0.45	0.53
芳烃脱除率/%	62.21	68.89	71.21	64.17
质量收率/%	95.8	95.8	95.9	96.0
十六烷值	41.2	42.8	44.6	41.7

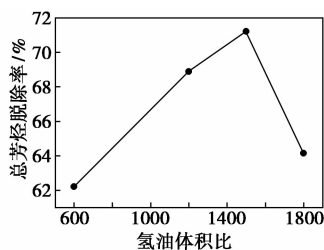


图 4 氢油体积比对总芳烃脱除率的影响

从表 5 可以看出,三环及以上芳烃在氢油比较小时能够完全脱除,在氢油比较大时不能被完全脱除。这是因为三环及以上芳烃沸点较高,大的氢油比使其分压相较于油中其他物种的分压更低,能够参与反应的分子数很少。相较于其他条件,氢油体积比对产品芳烃脱除率的影响较小,因此密度随氢油比变化的规律不明显。十六烷值的变化趋势与总芳烃脱除率一致,而产品液相收率几乎不受氢油体积比的影响。

3 结论

(1)在连续流动固定床反应器上,通过考察各

工艺参数对煤焦油柴油馏分加氢脱芳性能的影响,得到了优化的工艺条件:反应温度为 340℃,反应压力为 8.0 MPa,液体体积空速为 0.3 h⁻¹,氢油体积比为 1 500。在此条件下,产品液相收率达到 95.9%,总芳烃脱除率达到 71.21%。

(2)适宜的温度和氢油体积比,较高的反应压力和较低的液体体积空速有利于煤焦油柴油馏分中芳烃的脱除。

(3)无论怎样改变工艺条件都无法使密度达到国家标准。因此,要进一步提升柴油品质,必须使催化剂具有更强的裂化作用。

参考文献

- [1] 张俊丽,王芳,陈瑛,等.中国煤焦油环境管理现状及建议[J].洁净煤技术,2015,21(1):103-106.
- [2] 王宝宇,沈健,陈楠.Mo-Ni-P/SBA-15- γ -Al₂O₃ 催化直馏柴油加氢脱硫[J].研究与开发,2011,29(3):234-237.
- [3] 李冬,李稳宏,高新,等.响应面法优化煤焦油加氢脱氮工艺[J].化工进展,2010,29(4):634-637.
- [4] 朱永红,王娜,淡勇,等.中低温煤焦油加氢脱氧工艺条件的优化[J].石油化工,2015,44(3):345-350.
- [5] 金阳.气-质联用仪在国 V 车用柴油分析中的应用[J].化工管理,2016,(6):177-177.
- [6] 王福江,张毓莹,龙湘云,等.催化裂化柴油馏分加氢精制提高十六烷值研究[J].石油炼制与化工,2013,44(10):27-31.
- [7] 黄晔,李冬,毕亚军,等.反应温度对低温煤焦油加氢产物性质及化学组成的影响[J].工业催化,2016,24(8):72-77.
- [8] Girgis M J, Gates B C. Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing[J]. Ind Eng Chem Res, 1991, (30):2021-2058.
- [9] Albertazzi S, Rodriguez-castellon E, Livi M, et al. Hydrogenation and hydrogenolysis ring-opening of naphthalene on Pd/Pt supported on zirconium-doped mesoporous silica catalysts [J]. Journal of Catalysis, 2004, 228(1):218-224.
- [10] 施宝坤.反应压力对加氢工艺的影响[J].中国新技术新产品, 2011,(9):2-3.
- [11] Kan T, Sun X Y, Wang H Y, et al. Production of gasoline and diesel from coal tar via its catalytic hydrogenation in serial fixed beds[J]. Energy & Fuels, 2012, 26(6):3604-3611.
- [12] 牛鸿权,杨正虎.浅析几种因素对煤焦油加氢裂化的影响[J].内蒙古石油化工,2013,(24):31-33.
- [13] 葛洋珠,任亮,高晓冬.催化裂化柴油中多环芳烃选择性加氢饱和和工艺研究[J].石油炼制与化工,2015,46(7):47-51.
- [14] 崔民利,叶文源.氢/油比的作用与选择[J].石油炼制与化工, 1993,24(6):17-21. ■