

# 乙烯焦油加氢制汽油试验研究

刘 剑<sup>1\*</sup>, 陈丽晶<sup>2</sup>, 汲永钢<sup>1</sup>, 万书宝<sup>1</sup>, 孙淑坤<sup>1</sup>, 代跃利<sup>1</sup>  
(1. 中国石油天然气股份有限公司大庆化工研究中心, 黑龙江 大庆 163714;  
2. 大庆石化公司炼油厂, 黑龙江 大庆 163711)

**摘要:**以乙烯焦油为原料,在小型固定床加氢反应装置上进行加氢精制,制备清洁汽柴油。在加氢反应过程中反应温度为 360~420℃,反应压力 6~15 MPa,空速 0.3~2.0 h<sup>-1</sup>,氢油比 1 600~2 000:1,加氢产品油经常减压蒸馏进一步分离后获得汽油馏分(≤180℃)和柴油馏分(>180℃),其中汽油馏分和柴油馏分分别占总体积的 22.7%和 77.3%,柴油馏分(180~212℃)馏程较短,可以和汽油馏分共同作为汽油调和组分。

**关键词:** 乙烯焦油;加氢精制;汽油调和组分

中图分类号:TQ524

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)02-0189-03

DOI:10.16660/j.cnki.issn 0253-4320.2019.02.042

## Experimental study on hydrogenation of ethylene tar to make gasoline

LIU Jian<sup>1\*</sup>, CHEN Li-jing<sup>2</sup>, JI Yong-gang<sup>1</sup>, WAN Shu-bao<sup>1</sup>, SUN Shu-kun<sup>1</sup>, DAI Yue-li<sup>1</sup>

(1. PetroChina Daqing Petrochemical Research Institute, Daqing 163714, China;

2. Refinery of PetroChina Daqing Petrochemical Company, Daqing 163711, China)

**Abstract:** Hydrofining of ethylene tar is carried out in a small fixed bed hydrogenation reactor to produce clean gasoline and diesel. In the hydrogenation process, the reaction temperature is set in the range of 360~420℃, the reaction pressure is in the array of 6~15 MPa, the space velocity is between 0.3 h<sup>-1</sup> and 2.0 h<sup>-1</sup> and the ratio of hydrogen to oil is 1 600~2 000:1. The hydrogenated products are further separated through atmospheric and vacuum distillation to obtain gasoline fractions (≤180℃) and diesel fractions (>180℃). Gasoline and diesel fractions account for 22.7% and 77.3% of the total volume respectively. The distillation range of diesel oil is shorter (180~212℃), and can be used as a gasoline blending component with gasoline fractions.

**Key words:** ethylene tar; hydrofining; gasoline blending component

乙烯焦油是乙烯裂解的副产物,产量和组成随乙烯裂解原料及裂解条件不同而有所差异。乙烯焦油产量大体是乙烯产量的 15%,组成极其复杂,主要成分为 C<sub>8</sub>~C<sub>15</sub>芳烃化合物,侧链短、碳氢比高、灰分含量低、重金属含量很少。目前国内对乙烯焦油的综合利用起步晚,大部分乙烯焦油用作燃料油,少部分乙烯焦油用于提取萘、甲基萘、生产炭黑。我国乙烯焦油整体利用率不高,经济效益低<sup>[1-3]</sup>。因此,如何充分合理地利用好这部分资源使其产生最佳的经济效益,将对乙烯整体效益和乙烯副产资源的深加工产生重大影响,也是当前国内外石化企业亟待解决的重要课题之一。

本文中拟采用加氢精制工艺进行乙烯焦油中杂原子的深度脱除、不饱和烃的饱和,提高 H/C 比,改善安定性,获得优质的汽油柴油燃料,减少环境污染,可产生明显的经济效益和社会效益。

## 1 实验

### 1.1 实验原料及性质

乙烯焦油,某石化分公司,基本性质见表 1。

表 1 乙烯焦油基本性质

项目	数值	项目	数值
密度(20℃)/(g·cm <sup>-3</sup> )	1.0499	胶质/%	10.82
运动黏度(40℃)/(mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	44.19	沥青质/%	18.69
凝点/℃	15	C/%	91.63
闪点(闭口杯)/℃	83	H/%	7.40
残炭/%	11.05	S/%	0.39
饱和烃/%	17.24	O/%	0.50
芳香烃/%	53.25	N/%	0.08

### 1.2 催化剂

选自制的加氢精制催化剂,活性组分为 MoO<sub>3</sub>、NiO 或 CoO 及 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,载体由活性氧化铝、改性黏土

收稿日期:2018-07-31;修回日期:2018-12-03

作者简介:刘剑(1975-),男,硕士,工程师,从事化工科研开发研究工作,通讯联系人,0459-6764535,liujian459@petrochina.com.cn。

及沸石等组成。其中  $\text{MoO}_3$ 、 $\text{NiO}$  或  $\text{CoO}$  及  $\text{P}_2\text{O}_5$  各占催化剂总质量的 26.7%、4.5%、3.1%，载体占催化剂总质量的 65.7%。比表面积  $200\sim 300\text{ m}^2/\text{g}$ ，孔体积  $0.50\sim 0.85\text{ cm}^3/\text{g}$ ，粒径  $5\sim 16\text{ mm}$ 。

### 1.3 实验装置及实验方法

采用小型固定床加氢评价装置，三段加热炉供热，恒温段  $15\text{ cm}$ ，反应器的催化剂装填量为  $20\sim 30\text{ mL}$ ，反应压力  $8\sim 15\text{ MPa}$ ，反应温度  $300\sim 450^\circ\text{C}$ ，流程简图见图 1。

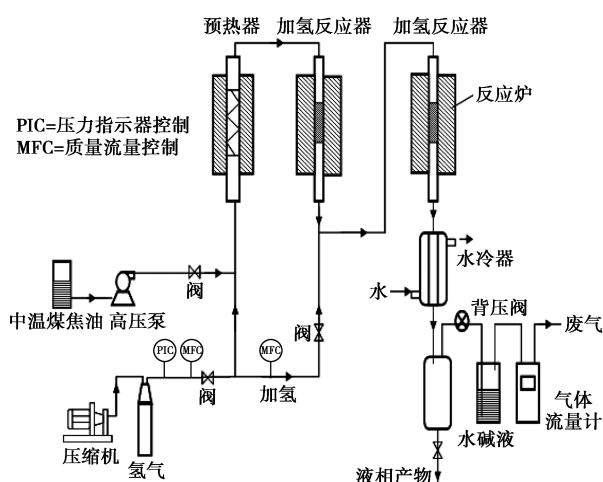


图 1 装置流程简图

在反应器中填装自制的加氢催化剂，实验前用  $\text{N}_2$  吹扫加氢评价装置，对催化剂进行硫化。硫化剂为硫化氢、二甲基二硫醚，硫化采用程序升温步骤。乙烯焦油原料通过高压计量泵打入反应器中，同时通入高压氢气，焦油和氢气经过预热和预混后进入反应器中发生反应。反应温度为  $360\sim 420^\circ\text{C}$ ，氢气压力  $6\sim 15\text{ MPa}$ ，空速  $0.3\sim 2.0\text{ h}^{-1}$ ，氢油比  $1\ 600\sim 2\ 000:1$ 。加氢产物最后经过常减压蒸馏，即可得目的产物汽油馏分和柴油馏分。

### 1.4 分析方法

对乙烯焦油及加氢产品油进行基本的物系分析，分析方法见表 2。

表 2 样品分析标准

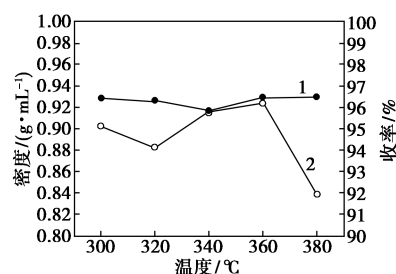
项目	分析方法
密度	GB/T 1884—1992 密度计法
闪点	GB/T 3536—2008 闭口杯法
粘度	GB/T 265—1988 运动粘度测定法
胶质	GB/T 8019—2008 车用柴油实际胶质测定
残炭	GB 268—87 石油产品残炭测定法
灰分	GB 508—1985 石油产品灰分测定法
烃类组成	GB/T 6041—2002
元素含量分析	ICP-AED 法

## 2 结果与讨论

### 2.1 加氢反应条件对产品油性质的影响

#### 2.1.1 反应温度的影响

在反应压力  $8.0\text{ MPa}$ 、空速  $0.8\text{ h}^{-1}$ 、氢油比  $1\ 500$  的条件下，考察反应温度对产品油性质的影响，从图 2 可以看出，随着反应温度的升高，原料油组分的反应程度加深，产品油密度下降，收率逐渐增大，但温度过高时，生成小分子化合物的比例增大，气体产率升高，液体收率反而降低，需要选择合适的反应温度既使产品油密度不能太高，又使气体产物产率最低，因此，选择反应温度  $360^\circ\text{C}$  较为合适。

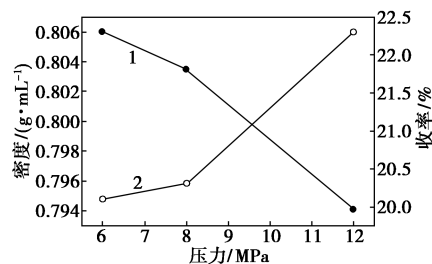


1—密度；2—收率

图 2 产品密度和收率随温度的变化曲线

#### 2.1.2 反应压力的影响

在反应温度  $360^\circ\text{C}$ 、空速  $0.8\text{ h}^{-1}$ 、氢油比  $1\ 500$  的条件下，改变反应压力进行加氢，结果见图 3 所示。从图 3 中可知，提高反应压力可以提高加氢反应深度，汽油收率提高，密度降低，辛烷值降低。考虑加工成本，可选择反应压力为  $8.0\text{ MPa}$ 。



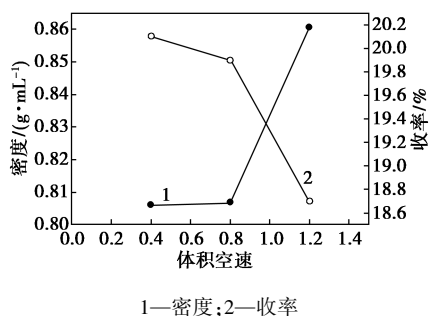
1—密度；2—收率

图 3 产品油密度和收率随压力的变化曲线

#### 2.1.3 体积空速的影响

考察了体积空速对产品油性质的影响，从图 4 可以看出，在反应温度  $360^\circ\text{C}$ 、反应压力  $8.0\text{ MPa}$ 、氢油比  $1\ 500$  条件下，在较低的体积空速下，原料与催化剂接触时间较长，转化率大；在较高的体积空速下，接触时间较短，反应转化率小。随着空速的提

高,产品油密度增加,加氢质量下降,因此,选择 $0.8\text{ h}^{-1}$ 的体积空速较为适宜。

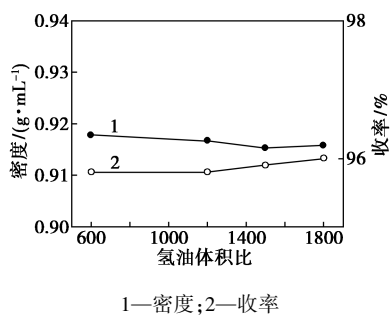


1—密度;2—收率

图4 产品油密度和收率随空速的变化曲线

#### 2.1.4 氢油体积比的影响

在反应温度 $360^{\circ}\text{C}$ 、反应压力 $8.0\text{ MPa}$ 、体积空速 $0.8\text{ h}^{-1}$ 的条件下,通过改变氢油体积比,考察了氢油体积比对产品油性质的影响,结果见图5所示。随着氢油体积比的增大,产品油密度缓慢降低,汽油收率增加,但增加幅度不大。在反应过程中总压力一定时,增加氢分压,原料油的分压会减小,不利于加氢反应的进行,因此,综合考虑适宜的氢油体积比为1 500。



1—密度;2—收率

图5 产品油密度和收率随氢油体积比的变化曲线

#### 2.2 加氢产物汽柴油分布及性质

乙烯焦油加氢精制经蒸馏分离,切割为汽油馏分( $\text{IBP} \sim 180^{\circ}\text{C}$ )和柴油馏分,收率分别为22.7%、77.3%,但是柴油馏分( $180 \sim 212^{\circ}\text{C}$ )馏程短,且最高为 $212^{\circ}\text{C}$ ,也可以作为汽油组分。汽柴油馏分性质见表3,汽油、柴油气质图谱见图6、图7所示。

表3 汽柴油收率及物性指标

项目	汽油馏分	柴油馏分
密度/ $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	0.9061	0.9453
黏度/ $(\text{mPa}\cdot\text{s})$	1.6410	3.5827
辛烷值(RON)	98.9	—
十六烷值	—	20

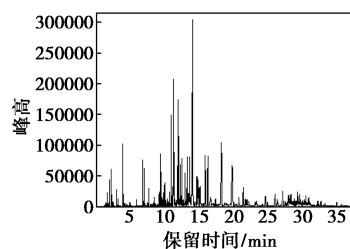


图6 汽油馏分气质图谱

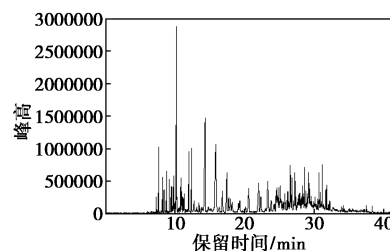


图7 柴油馏分气质图谱

### 3 结论

(1) 乙烯焦油通过加氢精制实验,可以得到汽油馏分和柴油馏分。

(2) 提高反应温度,原料油组分的反应程度加深,产品油密度下降,收率逐渐增大,选择反应温度 $360^{\circ}\text{C}$ 较为合适。

(3) 增加反应压力有利于提高加氢反应深度,但影响不大,考虑加工成本,选择反应压力为 $8.0\text{ MPa}$ 。

(4) 提高体积空速,汽柴油密度增加,辛烷值增加,十六烷值降低,选择适宜的体积空速为 $0.8\text{ h}^{-1}$ 。

(5) 增大氢油体积比,产品油密度缓慢降低,汽油收率增加,但增加幅度不大,适宜的氢油体积比为1 500。

(6) 乙烯焦油加氢后,汽油馏分为22.7%,柴油馏分为77.3%,柴油馏分馏程短,可以作为汽油调和组分。

(7) 乙烯焦油在小型固定床反应装置上进行加氢精制,能制备出清洁的汽油调和组分,收率较高,有利于乙烯焦油的清洁高效利用和提高企业的经济效益。

#### 参考文献

- [1] 李艳芳,牟庆平,栾波.乙烯焦油的研究利用进展[J].广州化工,2011,39(10):36-38.
- [2] 王洪星,李学,曹志涛.乙烯焦油的综合利用研究[J].乙烯工业,2012,24(4):8-10.
- [3] 曹群,陈海丽,李艳芳.综合利用乙烯焦油的分析[J].科技传播,2010,(13):20-21. ■