

不同加氢改质催化剂 对环烷基柴油改质的研究

陈光*, 吴子明, 李扬, 孙洪江, 关明华, 范思强

(中国石油化工股份有限公司大连石油化工研究院, 辽宁 大连 116045)

摘要:以环烷基柴油为原料,分别采用轻油型、灵活型及中油型加氢改质催化剂进行加氢改质实验,研究不同加氢改质催化剂的差异性。实验结果表明,环烷基柴油加氢改质可生产高芳烃潜含量的重石脑油以及低温流动性能优异的改质柴油,当改质剂为轻油型改质剂时,需要的改质反应温度、反应氢耗最低;当改质剂为灵活型改质剂时,改质产物分布灵活性最佳;以中油型改质剂为改质段催化剂时,液体产品收率最高且改质柴油品质优异。

关键词:环烷基柴油;加氢改质;催化剂;差异性

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)06-0140-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.06.029

Study on hydrotreating naphthenic base diesel over different catalysts

CHEN Guang*, WU Zi-ming, LI Yang, SUN Hong-jiang, GUAN Ming-hua, FAN Si-qiang

(Dalian Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, Sinopec Corp., Dalian 116045, China)

Abstract: With naphthenic base diesel as feedstock, the differences between the light-oil type, flexible type and medium-oil type catalysts are studied through performing hydro-upgrading experiments. The results indicate that the hydro-upgrading catalysts can process naphthenic base diesel to produce heavy naphtha with high aromatic potential content and diesel with excellent low-temperature flow performance. The required hydro-upgrading reaction temperature and hydrogen consumption are the smallest when a light oil-type hydro-upgrading catalyst is used. The flexibility of product distribution shows the best when using the flexible type cracking catalyst. The liquid products yield exhibits the highest and the quality of products presents superior when using the medium oil type cracking catalyst.

Key words: naphthenic base diesel; hydro-upgrading; catalyst; difference

环烷基原油又称为沥青基原油,是珍贵的原油资源之一,其全球探明储量仅占原油总储量的 2%~3%,而中国的环烷基原油资源约占全球储量的 25%^[1-3]。近年来由于其具有环烷烃和芳烃含量高等特点,可用来制备优质的润滑油、橡胶油、变压器油以及一些特殊的工业用油脂,受到电力行业和橡胶行业的广泛关注。目前环烷基原油最主流的技术路线是以生产高附加值特种油品为主,同时副产柴油、汽油以及沥青等燃料油,但环烷基柴油的十六烷低,如何实现环烷基柴油的高附加值利用成为了亟待解决的技术问题。

加氢改质技术是目前工业上应用最为普遍的劣质柴油处理手段^[4-5],可以有效提高柴油品质并增产高附加值产品。大连(抚顺)石油化工研究院(FRIPP)开发了针对不同原料及工况的加氢改质工艺及配套的催化剂^[6-9]。其中改质段使用的催化剂

可分为轻油型加氢改质催化剂、灵活型加氢改质催化剂以及中油型加氢改质催化剂 3 大类。笔者选用 FRIPP 研发生产的典型轻油型、灵活型、中油型加氢改质催化剂对环烷基柴油进行加氢改质试验研究,同时对比分析了 3 种类别的加氢改质催化剂的改质效果,以探究环烷基柴油的高附加值利用技术路线。

1 实验部分

1.1 实验装置

以环烷基柴油为原料,在 200 mL 中型固定床加氢实验装置上进行实验,如图 1 所示。固定床加氢实验装置由进料系统、反应系统及分离循环系统 3 部分组成,进料自上而下通过反应系统,并采用氢气循环流程,氢气为净化处理后的电解氢气,氢气的纯度大于 99.9%。

收稿日期:2019-03-06;修回日期:2019-04-04

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2017YFB0306600)

作者简介:陈光(1979-),男,本科,高级工程师,研究方向为馏分油加氢处理工艺技术,通讯联系人,chenguang.fshy@sinopec.com。

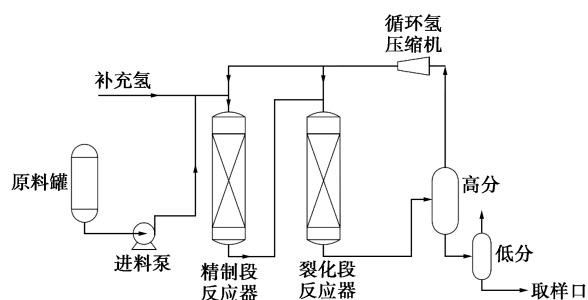


图1 固定床加氢实验装置示意图

1.2 原料油

原料油的主要性质如表1所示,原料油的密度为 0.9012 g/cm^3 ,馏程为 $212\sim 382^\circ\text{C}$,十六烷值为34,总环烷烃质量分数为55.8%。可见,原料油的密度较大、十六烷值低、总环烷烃质量分数大。

表1 原料油主要性质

项目	环烷基柴油
密度(20°C)/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	0.9012
馏程(IBP~FBP)/ $^\circ\text{C}$	212~382
十六烷值	34.0
十六烷指数	36.56
S/N 质量分数/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	1988/634
组成	
w (总链烃)/%	13.4
w (总环烷烃)/%	55.8
w (总芳烃)/%	30.8

2 结果与讨论

2.1 不同改质催化剂对改质反应温度的影响

采用单次通过工艺流程,在压力为 12.0 MPa 、

(上接第139页)

- [3] 龚甜.聚氨酯丙烯酸酯胶粘剂的性能与配方研究[D].武汉:武汉科技大学,2011.
- [4] Guan Jing, Song Yihu, Lin Yu, *et al.* Progress in study of non-isocyanate polyurethane [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(11): 6517-6527.
- [5] 叶青莹.非异氰酸酯聚氨酯发展近况[J].化学推进剂与高分子材料,2011,9(6):1-18.
- [6] Figovsky O L, Shapovalov L D. Features of reaction aminocyclocarbonate for production of new type nonisocyanate polyurethane coatings [J]. *Macromol Symp*, 2002, 18(7): 325-332.
- [7] Figovsky O L, Shapovalov L D. Nonisocyanate polyurethanes for adhesives and coatings [J]. *Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics*, 2001, 25(10): 257-264.
- [8] Constantions D Diakoumakos. Non-isocyanate-based polyurethanes derived upon the reaction of amines with cyclocarbonate resins [J].

体积空速为 1.0 h^{-1} 、氢油体积比为1 200的反应条件下,改质段分别使用3种改质催化剂对环烷基柴油进行加氢改质试验,控制精制段生成油氮质量分数低于 $10\text{ }\mu\text{g/g}$,改质柴油(馏程 $>180^\circ\text{C}$)的单程收率为67%左右。

不同改质催化剂的加氢改质反应温度如表2所示。

表2 不同改质催化剂的加氢改质反应温度

	轻油型	灵活型	中油型
精制段温度/ $^\circ\text{C}$	370	370	370
裂化段温度/ $^\circ\text{C}$	T	$T+11$	$T+7$

注: T 为基准反应温度。

由表2可以看出,3种类别改质催化剂均能够满足对环烷基柴油进行加氢改质的要求。使用不同类别改质催化剂对环烷基柴油进行加氢改质试验,改质段所需的温度有明显区别:轻油型 $<$ 灵活型 $<$ 中油型。环烷基柴油的环烷烃质量分数达55.8%,链烷烃只有12.4%。环烷基柴油加氢改质过程中发生的主要是环烷烃的开环反应,需要改质剂的酸性中心发挥作用。轻油型改质催化剂具有强酸性,中油型改质剂具有高加氢活性和适中的酸性,灵活型的酸性处于两者之间。因此,3种类别改质催化剂酸性强弱的差别,造成在同一转化深度的情况下环烷基柴油进行加氢改质试验所需的改质段温度不同^[10]。

2.2 不同改质催化剂对加氢改质产品分布的影响

不同类型改质催化剂对加裂产物分布的影响如表3所示。

Macromol Symp, 2004, 2(16): 37-46.

- [9] 黄禹.非异氰酸酯聚氨酯的合成与应用[D].广州:广州大学,2011.
- [10] Boyer A, Cloutet E, Tassaing T, *et al.* Solubility in CO_2 and carbonatio studies of epoxidized fatty acid diesters: Towards novel precursors for polyurethane synthesis [J]. *Green Chemistry*, 2010, 12(20): 2205-2213.
- [11] Turunc O, Kayaman-Apohan N, Kahraman M V, *et al.* Nonisocyanate based polyurethane/ SiO_2 nanocomposites and their coating performance [J]. *J Sol-Gel Science Technology*, 2008, 47(12): 290-299.
- [12] 柳松,沈一丁,赖小娟,等.无溶剂含氟聚氨酯丙烯酸酯表面施胶剂的合成及性能[J].现代化工,2017,37(8): 86-89.
- [13] Figovsky O L. Hybrid nonisocyanate polyurethane network polymers and composites formed thereform; US, 6120905 [P]. 2000-09-19.
- [14] 宋文健.非异氰酸酯聚氨酯丙烯酸酯单体的合成及性能研究[D].郑州:郑州大学,2012. ■

表 3 裂化剂类别对加氢裂化产物分布的影响

产物分布/%	轻油型	灵活型	中油型
轻石脑油	3.8	4.0	4.7
重石脑油	27.4	26.6	26.8
改质柴油	67.7	68.5	67.9

由表 3 可以看出,在控制相同柴油单程收率的情况下^[11-12],改质催化剂的类别对于环烷基柴油改质产物分布影响不大。其中改质柴油约占产品总质量的 68%,重石脑油约占产品总质量的 27%,轻石脑油约占产品总质量的 4%。

2.3 不同改质催化剂对加氢改质产品质量的影响

不同改质催化剂对加氢产品质量有较大的影响。相同柴油单程收率下,3 种不同类型改质催化剂生产的重石脑油性质如表 4 所示。芳烃潜质量分数是重石脑油最为重要的质量参数,直接影响其作为重整原料的价值,对于装置的经济效益起决定性作用。重石脑油的芳烃潜质量分数与其环烷烃的质量分数有着直接的对应关系,原料中环烷烃的比例高导致其生成的重石脑油环烷烃含量高,中油型改质剂生产的重石脑油的芳烃潜质量分数达 66.86%,轻油型、灵活型改质剂生产的重石脑油的芳烃潜质量分数更是达到了 70% 以上。因此,以环烷基柴油为原料进行加氢改质得到的重石脑油是其优质的重整原料。

表 4 65~180℃重石脑油主要性质

项目	轻油型	灵活型	中油型
密度(20℃)/(g·cm ⁻³)	0.7638	0.7725	0.7662
初馏点/℃	81	77	78
终馏点/℃	187	185	191
组成			
w(总链烃)/%	26.23	25.38	29.67
w(总环烷烃)/%	69.27	65.49	66.58
w(总芳烃)/%	4.50	9.14	3.75
芳烃潜质量分数/%	70.12	71.06	66.86

相同柴油单程收率下,3 种不同类型改质催化剂加氢改质生产的改质柴油性质如表 5 所示。环烷基柴油为原料进行加氢改质得到的柴油十六烷值较低,但其凝点很低。以灵活型催化剂为改质剂进行加氢改质,改质柴油的凝点可以达到-48℃。中国北方冬季天气寒冷需要大量的-35 号低凝柴油,以石蜡基原油为原料生产的柴油虽然十六烷值高但低

温流动性差,而以环烷基柴油为原料生产的改质柴油可以作为低凝柴油的组分,与十六烷值富裕但低温性能差的柴油进行调和以生产优质低凝柴油。中油型改质剂生产的改质柴油的密度最低,十六烷值最高,这是由于其加氢活性相对其他 2 种改质剂高,使得柴油产品性质更好。

表 5 大于 180℃改质柴油主要性质

项目	轻油型	灵活型	中油型
密度(20℃)/(g·cm ⁻³)	0.8487	0.8533	0.8448
十六烷值(实测)	37.8	37.5	39.8
十六烷指数 ^①	45.55	42.58	44.79
凝点/℃	-36	-48	-38
闪点/℃	75	76	89
组成			
w(总链烃)/%	20.6	19.6	22.4
w(总环烷烃)/%	75.4	69.9	73.1
w(总芳烃)/%	4.0	10.2	4.5
黏度(20℃)/(mm ² ·s ⁻¹)	4.855	4.502	4.328

注:①由 ATSM D4737-1996a 计算十六烷值的标准试验方法测得。

2.4 不同改质催化剂对加氢改质收率与氢耗的影响

不同类别改质剂对环烷基柴油加氢改质收率与氢耗的影响如表 6 所示。由表 6 可以看出,以环烷基柴油为原料进行加氢改质,液收可以保持在 98.7% 以上,同时氢耗控制在 2% 以下,高液体收率和低氢气消耗意味着该工艺经济性能优异。改质剂的类别对于其收率与氢耗有直接的影响,中油型改质剂的液收和氢耗最高,灵活型改质剂次之,而轻油型改质剂的液收和氢耗最低。这是由于 3 种类别的改质催化剂加氢性能和酸性功能配比不同导致的,中油型改质剂加氢活性相对最强,裂解活性相对最弱,这使得其生成的轻组分最少,同时加氢活性强,所耗的氢气最多。

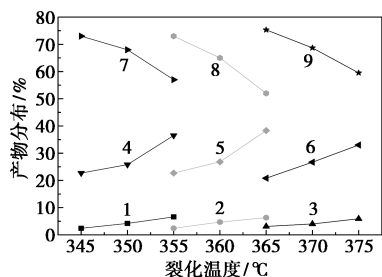
表 6 不同类别改质催化剂对环烷基柴油加氢改质收率与氢耗的影响

裂化剂类别	轻油型	灵活型	中油型
液体收率/%	98.90	99.10	99.40
氢耗/%	1.47	1.61	1.70

2.5 转化深度对不同类别改质催化剂进行环烷基柴油加氢改质的影响

采用单次通过工艺流程,在压力为 12.0 MPa、

体积空速为 1.0 h^{-1} 、氢油体积比为 1 200 的反应条件下,考察转化深度(以改质柴油的单程收率为 75%左右的温度为起始温度 T ,分别选取改质段温度为 $T, T+5, T+10^\circ\text{C}$)对 3 种类别改质催化剂对环烷基柴油进行加氢改质效果的影响,重点分析对产物分布的影响。转化深度对不同类别改质剂进行环烷基柴油加氢改质产物分布的影响如图 2 所示。



1—轻油型-轻石脑油;2—灵活型-轻石脑油;
3—中油型-轻油型;4—轻油型-重石脑油;
5—灵活型-重石脑油;6—中油型-重石脑油;
7—轻油型-改质柴油;8—灵活型-改质柴油;
9—中油型-改质柴油

图 2 转化深度对不同类别改质剂进行环烷基柴油加氢改质产物品质的影响

由图 2 可以看出,以环烷基柴油为原料进行加氢改质,在压力为 12.0 MPa 、体积空速为 1.0 h^{-1} 、氢油体积比为 1 200 的反应条件下,控制改质柴油的单程收率为 75%左右,轻油型改质剂所需改质温度 < 灵活型改质剂所需改质温度 < 中油型改质剂所需改质温度。随着转化深度的提高,产物分布发生明显变化,其中改质柴油比例明显下降,重石脑油比例明显上升,轻石脑油比例也有所增加。这是由于改质段反应温度的提升,使得改质剂的活性得以提高,将大分子的环状烃发生开环和断链反应使得轻组分产物比例增加。同时灵活型改质剂的产物分布受改质温度的影响较轻油型、中油型改质剂要大,这是由于灵活型改质剂具有独特的灵活型,其加氢功能与改质功能的强弱受温度影响较大。

3 结论

(1)在压力为 12.0 MPa 、体积空速为 1.0 h^{-1} 、氢油体积比为 1 200 的反应条件下,分别用轻油型、灵活型及中油型 3 种不同类型的加氢改质催化剂对环烷基柴油进行加氢改质研究,均可以生成高芳潜的重石脑油及低温流动性能极佳的改质柴油。重石

脑油芳潜质量分数最高达 71.06%,改质柴油的凝点低可低至 -48°C 。

(2)控制同一改质柴油收率时,轻油型改质剂所需的改质温度最低,液体产品收率及氢耗也均低于其他 2 种类别的加氢改质催化剂;中油型改质剂所需的改质温度最高,氢耗也高于其他 2 种改质剂,但液体产品收率最高且改质柴油产品品质最佳;灵活型改质剂的产物分布热敏性高,其所需的改质温度、液体产品及收率均位于其他 2 种改质剂之间。

参考文献

- [1] Liu G Y, Kang X H. Application of hydro-technologies in naphthenic lube base oil production[J]. Lubricating Oil, 2005, 20(4): 28-32.
- [2] Hui-Ming F, Guo-Ying L I, Xin-Guo L. The application of hydrogen technology in producing naphthenic base lubricating oil[J]. Lubricating Oil, 2000, 7(4): 535-543.
- [3] Han S, Cheng X, Ma S, et al. The mechanism of thermal oxidation of a hydrotreated naphthenic lube base oil at high temperature[J]. Chemistry & Technology of Fuels & Oils, 2009, 45(4): 260-266.
- [4] 张永奎, 胡志海, 刘晓欣, 等. 柴油加氢改质过程烃类反应与十六烷值的关系[J]. 石油学报(石油加工), 2013, 29(3): 376-382.
- [5] Jinlan W, Jianwei Z. Study on solutions to Guo V gasoline and diesel upgrading[J]. Petroleum Refinery Engineering, 2011, 41(9): 55-59.
- [6] 曹正凯, 霍海峰, 吴子明. 掺炼催化裂化柴油对加氢裂化产品性质的影响[J]. 炼油技术与工程, 2018, 48(5): 26-31.
- [7] 柳伟, 杜艳泽, 秦波, 等. FRIPP 新一代加氢裂化催化剂的研发及应用[J]. 炼油技术与工程, 2017, 47(12): 56-59.
- [8] Chong P, Zeng R, Wu Z, et al. Development and application of high-efficiency hydrocracking catalyst stacking technology[J]. Petroleum Refinery Engineering, 2016, 46(3): 49-51.
- [9] Yongkui Z, Hong N, Zhihai H U, et al. Relationship between hydrocarbons reaction and cetane number in diesel hydro-upgrading[J]. Acta Petrolei Sinica, 2013, 29(3): 376-382.
- [10] Zhang L, Huo D, Yue Z, et al. Research and development of catalyst for diesel fuel hydro-upgrading[J]. Petroleum Processing & Petrochemicals, 2009, 40(3): 30-32.
- [11] 陈菲, 刘颖荣, 王乃鑫, 等. 加氢裂化产品分子组成特点及其随转化深度的变化规律研究[J]. 石油炼制与化工, 2015, 46(4): 103-109.
- [12] Zhang S, Liu D, Deng W, et al. A review of slurry-phase hydrocracking heavy oil technology[J]. Energy & Fuels, 2007, 21(6): 3057-3062, 3085. ■