

悬浮床高温煤焦油沥青质加氢裂化反应过程中供氢溶剂作用研究

张登跃^{1,2,3}, 靳鹏^{1,2,4}, 谷小虎^{1,2}, 林雄超^{5*}

(1. 中国平煤神马集团, 河南 平顶山 467000;

2. 炼焦煤资源开发及综合利用国家重点实验室, 河南 平顶山 467000;

3. 河南平煤神马环保节能有限公司, 河南 平顶山 467000;

4. 河南神马催化科技股份有限公司, 河南 平顶山 467000;

5. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘要: 研究悬浮床加氢过程中供氢溶剂性能与煤焦油沥青质加氢裂化反应间的关系。考察了反应温度和初始压力对供氢溶剂油预加氢深度的影响, 探讨了供氢溶剂对高温煤焦油沥青质加氢反应中沥青质裂化作用机理。结果表明, 随着加氢反应程度的增加(初始氢气压力增加、反应温度增加), 供氢溶剂油的芳碳率逐渐降低; 在初始氢气压力 10 MPa、反应温度 350℃ 的加氢工艺条件下, 可得到芳碳率为 0.42 的理想供氢溶剂。在煤焦油沥青质加氢反应过程中, 随着供氢溶剂添加量的增加, 大于 350℃ 重油馏分的收率有所降低; 生成的重油中胶质、沥青质的质量分数明显降低, 转化率分别由 64.00% 和 82.61% 提高到了 81.98% 和 89.21%; 芳烃质量分数大幅度增加, 说明供氢溶剂对胶质和沥青质的加氢裂化具有促进作用。

关键词: 高温煤焦油沥青; 供氢溶剂; 加氢精制; 加氢裂化

中图分类号: TE624

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)10-0106-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.10.023

Effect of hydrogen donor solvent on high temperature coal tar pitch hydrocracking in suspension bed

ZHANG Deng-yue^{1,2,3}, JIN Peng^{1,2,4}, GU Xiao-hu^{1,2}, LIN Xiong-chao^{5*}

(1. China Pingmei Shenma Group, Pingdingshan 467000, China;

2. State Key Laboratory for Coking Coal Resources Development and Utilization, Pingdingshan 467000, China;

3. Henan Pingmei Shenma Environmental Protection and Energy Saving Co., Ltd., Pingdingshan 467000, China;

4. Henan Shenma Catalytic Technology Co., Ltd., Pingdingshan 467000, China; 5. School of Chemical & Environmental Engineering, China University of Mining & Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: The correlation between the hydrogen-donating capacity of solvent and hydrocracking performance of coal tar pitch is systematically studied based on the suspension bed hydrogenation process. The influences of reaction temperature and initial pressure on hydrogenation depth in the preparation of hydrogen donor solvent oil and the effect of hydrogen donor solvent on the hydrogenation of high-temperature coal tar pitch are investigated. The results show that with the increasing hydrotreating reaction degree (initial hydrogen pressure and reaction temperature), the aromatic carbon fraction decreases gradually. An ideal hydrogen donor solvent with an aromatic carbon ratio of 0.42 is obtained under the initial hydrogen pressure of 10 MPa and reaction temperature of 350℃. During the hydrogenation of coal tar pitch, the yield of heavy oil fraction higher than 350℃ decreases with the rising amount of hydrogen-donor solvent while the contents of colloid and asphaltene in the heavy oil decline significantly, and the conversion rates increase from 64.00 wt% and 82.61 wt% to 81.98 wt% and 89.21 wt%, respectively. In addition, the aromatic content increases greatly, indicating that the hydrogen-donor solvent can strongly facilitate the hydrocracking behavior of colloid and asphaltene fractions.

Key words: high temperature coal tar pitch; hydrogen donor solvent; hydrotreating; hydrocracking

煤焦油是煤炭焦化、干馏、气化等过程中得到的一种液体产品。煤焦油重油馏分加氢裂化制备轻油是煤焦油加工的主要方向之一。由于煤焦油重油中

含有较多的胶质、沥青质和多环芳烃等难裂化、易结焦的组分, 使得加氢裂化过程重油转化率低、催化剂易结焦失活等。探索煤焦油重油中沥青质的结构特

收稿日期: 2019-07-29; 修回日期: 2019-08-27

基金项目: 国家重点研发计划子课题(2016YFB060030301); 河南省重大科技专项(111100310700); 炼焦煤资源开发及综合利用国家重点实验室开放基金项目(41040220161502)

作者简介: 张登跃(1965-), 男, 硕士研究生, 高级工程师, 研究方向为煤化工, kssjts@163.com; 林雄超(1982-), 男, 博士, 副教授, 博士生导师, 主要从事能源化工及煤沥青材料方面的研究, linxiangchao@163.com。

征及其在加氢反应过程中的转化行为是优化煤焦油重油加氢裂化技术的关键。

煤焦油中的沥青质由多层的片状多核芳烃分子叠加而成,片状多核芳烃既受分子间力的作用而有相互叠加生成沥青质的倾向,也有与周围小分子相互溶解而脱离沥青质的倾向。其中,缩合度高并且侧链少的多核芳烃分子趋向于相互叠加生成沥青质;侧链多、侧链长并且缩合度低的多核芳烃分子更趋向于溶解在重油中。对于指定的煤焦油重油组成来说这种叠加和溶解维持一定的平衡,其沥青质的结构参数也分布在一定的范围内^[1-2]。与高温煤焦油相比,由于中低温煤焦油的芳环缩合度低且芳环上有较多的长链烷基取代基^[3-4],所以沥青质的叠加层数和片状多核芳烃的直径都小于高温煤焦油沥青质。

沥青质在加氢过程中主要发生两类反应:一类是多环芳烃的饱和和开环,此类反应有利于沥青质逐步转化成小分子烃;另一类是多核芳烃周围侧链断裂,可促进沥青质的结构稳定性。煤焦油重油经加氢后沥青质质量分数大幅度降低,但剩余的沥青质因其芳核上较长的侧链在加氢过程中被脱除,造成芳核的叠加倾向更加明显,叠加层数增加^[5-7],此部分沥青质是引起催化剂结焦失活的主要组分。为缓解此类沥青质的影响,固定床加氢技术不得不牺牲

反应器的效率,而选用各种保护剂加以保护^[8]。

悬浮床加氢技术由于特殊的反应方式,可有效避免重质沥青质引起的问题^[9-10]。在悬浮床加氢过程中加入缩合度低的芳烃组分,有利于多层沥青质结构解聚和加氢^[5]。为了进一步提高沥青质的转化率和轻油收率,笔者系统研究了在反应中加入供氢溶剂油对沥青质转化的影响,并解析了加氢溶剂作用机理。

1 实验部分

加氢实验分两部分:第1部分是供氢溶剂油的制备实验,即加氢精制实验,在1 000 mL的高压釜间歇实验装置上进行;第2部分是煤焦油沥青的加氢裂化实验,在500 mL高压釜间歇实验装置上进行。

1.1 实验原料

供氢溶剂原料油选用高温煤焦油260~370℃馏分,其组成和性质如表1所示。供氢溶剂制备过程中所用的钨镍加氢精制催化剂为常规的石油加氢精制催化剂,其性质如表2所示,磨碎成粒径小于0.1 mm的颗粒后用于加氢实验。原料沥青选用高温煤焦油沥青(>350℃),其组成和性质如表3所示。煤焦油沥青加氢裂化所用超细粉铁基催化剂的粒度分布如表4所示。

表1 供氢溶剂原料油的组成和性质

密度(20℃)/ (kg·m ⁻³)	相对平均 分子质量	酸度/[mg(KOH)· (100 mL) ⁻¹]	族组成(质量分数/%)						
			链烷烃	总环烷烃	总单环芳烃	总双环芳烃	三环芳烃	总芳烃	胶质
1097.7	179	7.1	0.39	1.88	9.16	59.37	29.20	97.73	0.00
元素分析(质量分数/%)					馏程/℃				
C	H	N	S	O	10%	30%	50%	70%	90%
90.22	6.07	1.07	0.76	1.88	245.6	267.2	303.9	337.2	368.7

表2 钨镍加氢精制催化剂的性质

项目	w(Mo)/ %	w(Ni)/ %	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔容/ (mL·g ⁻¹)	堆密度/ (kg·m ⁻³)
指标	11.33	2.28	205	0.44	810

表4 超细粉铁基催化剂的粒度分布

粒径/μm	<0.6	<0.8	<1.0	<2.0	<5.0
质量分数/%	45	72	85	95	100

表3 原料沥青的组成和性质

密度(20℃)/(kg·m ⁻³)		软化点/℃		残炭质量分数/%					
1250		84		41.2					
元素分析(质量分数/%)					族组成(质量分数/%)				
C	H	N	S	O	饱和烃	芳烃	胶质	沥青质	
91.28	4.85	1.09	0.69	2.09	0.95	34.57	14.26	50.22	

1.2 实验装置和实验过程

1.2.1 供氢溶剂的制备

将钨镍加氢精制催化剂磨碎成粒度小于0.1 mm的颗粒,烘箱烘干脱水。装入大约300 mL的溶剂油原料、(30±0.1) g颗粒催化剂、(5±0.1) g二甲基二硫醚。高压釜密封后用3 MPa的氢气置换高压釜内气体3次,然后注入氢气,初始压力控制

在 10 MPa。以 4℃/min 的升温速度升温至反应温度,然后恒温所需时间。反应完成后自然降温至室温,然后气体样品计量、分析,液体样品计量、处理。用滤纸过滤除去催化剂颗粒,然后进行分析。

1.2.2 煤焦油沥青加氢裂化实验

选用实验室自己开发的固体超细粉铁基催化剂,最大粒径小于 5 μm。装填原料沥青大约 100 g,按比例装入适量供氢溶剂、(5±0.1) g 催化剂、(1±0.1) g 二甲基二硫醚。高压釜加盖并密封后用 3 MPa 的氢气置换高压釜内气体 3 次,然后注入氢气,初始压力控制在 10 MPa。以 4℃/min 的升温速度升温至反应温度,然后恒温所需时间。反应完成后自然降温至室温,然后气体样品计量、分析,液体样品计量、处理。取适量样品进行固含量(喹啉不溶物)分析、甲苯不溶物含量分析及饱和烃、芳烃、胶质和沥青质含量分析。根据原料和产品中甲苯不溶物含量,计算甲苯不溶物的转化率。

2 结果与讨论

2.1 供氢溶剂预加氢性能

供氢溶剂是在适当条件下可以为反应体系提供活性氢原子的一类物质,当供氢溶剂分子给出活性氢原子以后就变成了多环芳烃,不再具有供氢能力;但在加氢催化剂的作用下使这些多环芳烃部分加氢饱和,再次具有供氢能力。

良好的供氢溶剂应该含有 50% 以上的具有供氢能力的分子^[11],或者可供氢原子的含量应占供氢溶剂油的 1.2%~3%^[12]。典型的供氢组分有 C₁₀~C₁₂ 的四氢萘系物、C₁₃ 的萘系物、四氢萘类、二氢蒎、四氢蒎、八氢蒎类、氢化菲类以及其他部分饱和状的多环芳烃化合物。本研究中所用高温煤焦油 260~370℃ 馏分中含有 88.57% 的二环和三环芳烃(如表 1 所示),部分饱和后是理想的供氢组分。

为了保证加氢后生成油具有良好的供氢,需要严格控制加氢反应深度。如加氢深度不够,则生成油中仍含有大量未饱和的多环芳烃,活性氢含量太低,从而影响其供氢能;如加氢反应深度太深,大量的多环芳烃变成了完全饱和的多环烷烃,则也失去了供氢能力。加氢反应的理想深度是生成油中的芳碳率在 0.40~0.45 范围内。初始氢气压力为 10 MPa 和不同反应温度条件下得到供氢性溶剂的 ¹H-NMR 谱图如图 1 所示。采用 ¹H-NMR 可检测生成油中的芳碳率。将液体样品作核磁分析(¹H-NMR),根据谱图计算出液体产品的芳碳

率 F_a :

$$F_a = (C/H - H_\alpha/2 - H_\beta/2 - H_\gamma/2)/(C/H)$$

其中: $H_\alpha = h_\alpha/(ha+h_\alpha+h_\beta+h_\gamma)$; $H_\beta = h_\beta/(ha+h_\alpha+h_\beta+h_\gamma)$; $H_\gamma = h_\gamma/(ha+h_\alpha+h_\beta+h_\gamma)$; ha 为 ¹H-NMR 谱图中 9.5~6.5 ppm 吸收峰强度; h_α 为 ¹H-NMR 谱图中 4.5~2.1 ppm 吸收峰强度; h_β 为 ¹H-NMR 谱图中 2.1~1.1 ppm 吸收峰强度; h_γ 为 ¹H-NMR 谱图中 1.1~0.5 ppm 吸收峰强度; C/H 为碳氢原子数比。

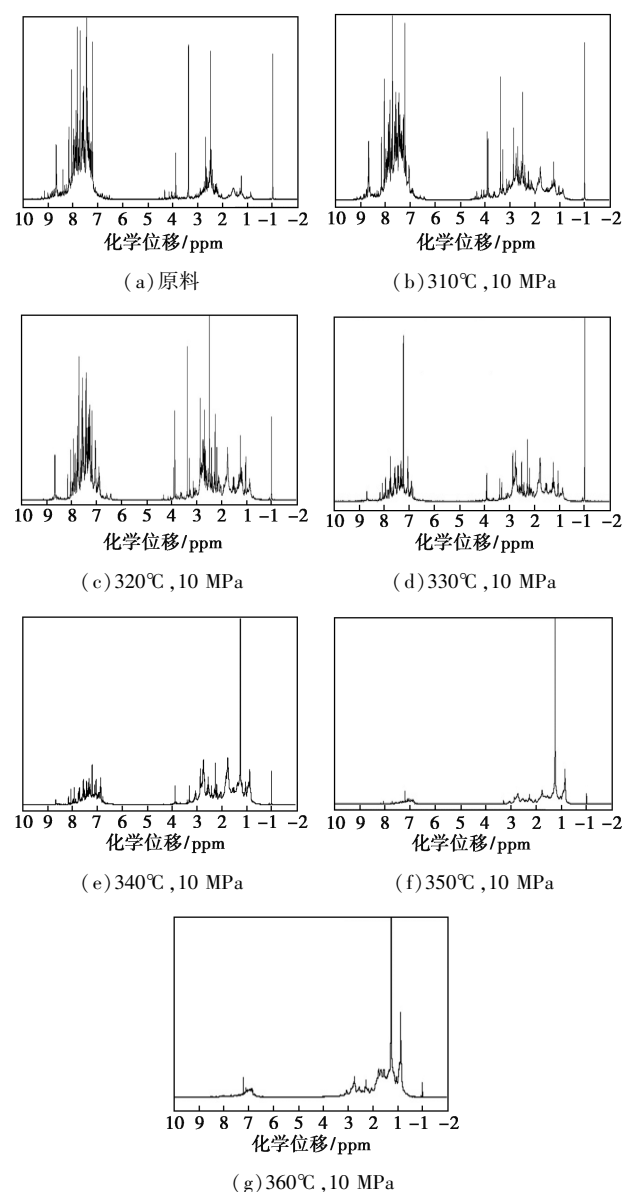


图 1 供氢溶剂原料和产品 ¹H-NMR 谱图

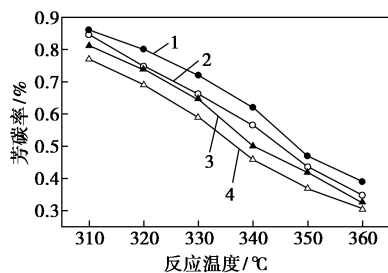
原料和各试验条件下产品的氢原子结构参数数据如表 5 所示。由表 5 可以看出,供氢溶剂原料的芳碳率高达 0.90。在实验所选的工艺条件范围内,随着加氢精制反应苛刻度的增加(初始氢气压力增加、反应温度增加),产品的芳碳率逐渐降低。

表5 加氢精制条件和产品结构组成

性质参数	原料	310℃				320℃				330℃			
		8 MPa	9 MPa	10 MPa	11 MPa	8 MPa	9 MPa	10 MPa	11 MPa	8 MPa	9 MPa	10 MPa	11 MPa
C/%	90.66	91.03	90.69	91.06	91.27	89.80	91.07	90.32	89.98	90.12	88.57	90.74	88.75
H/%	5.93	6.78	6.68	6.57	7.71	7.04	7.75	7.55	7.95	7.73	8.11	8.71	8.68
H _α (9.5-6.5)/%	66.99	252.85	168.44	63.78	247.44	98.65	79.44	99.57	97.24	70.03	177.87	20.62	84.54
H _α (4.5-2.1)/%	18.20	88.86	64.95	33.67	134.93	49.61	47.85	68.38	78.68	48.86	159.68	18.21	93.17
H _β (2.1-1.5)/%	2.63	11.71	9.64	7.63	27.20	12.27	10.48	19.32	28.66	16.71	64.18	8.47	44.95
H _β (1.5-1.1)/%	2.45	12.07	12.53	6.34	32.21	12.39	11.99	17.33	26.93	16.70	59.61	6.31	54.09
H _γ (1.1-0.5)/%	0.66	3.05	3.69	1.73	11.19	3.64	5.06	7.00	9.42	5.69	22.18	1.99	21.90
Fa/%	0.90	0.86	0.85	0.81	0.77	0.80	0.76	0.74	0.69	0.72	0.66	0.64	0.59

性质参数	原料	340℃				350℃				360℃			
		8 MPa	9 MPa	10 MPa	11 MPa	8 MPa	9 MPa	10 MPa	11 MPa	8 MPa	9 MPa	10 MPa	11 MPa
C/%	90.66	90.53	89.79	89.64	88.76	88.92	88.95	88.67	88.50	88.80	88.64	88.41	88.24
H/%	5.93	8.78	9.57	10.01	10.04	10.36	10.32	10.44	10.93	10.51	11.21	11.44	11.69
H _α (9.5-6.5)/%	66.99	48.73	42.14	66.96	47.83	52.95	32.59	41.68	17.64	23.93	18.10	45.09	23.10
H _α (4.5-2.1)/%	18.20	47.53	44.48	90.99	78.02	70.81	54.66	73.08	36.97	53.41	40.42	112.95	58.62
H _β (2.1-1.5)/%	2.63	24.75	21.30	54.38	50.76	43.11	38.10	53.96	35.36	52.51	44.54	130.28	75.94
H _β (1.5-1.1)/%	2.45	16.48	24.50	57.91	85.07	54.46	68.36	102.14	61.33	92.16	82.92	220.82	131.29
H _γ (1.1-0.5)/%	0.66	4.99	9.39	20.62	35.00	20.75	29.51	42.75	27.38	39.72	42.27	106.28	66.67
Fa/%	0.90	0.62	0.56	0.50	0.46	0.47	0.44	0.42	0.37	0.39	0.35	0.33	0.31

供氢性溶剂的芳碳率与反应温度和初始氢气压力的关系如图2所示。由图2可以看出,在360℃和11 MPa条件下芳碳率接近0.30。随着加氢精制深度的增加,芳环上的氢相对质量分数单调降低(由原料的0.74降低到了0.07), α 位上的氢相对质量分数出现最大值(先上升后下降), β 位上的氢相对质量分数和 γ 位上的氢相对质量分数都出现单调增加现象,其中 β 位上的氢相对质量分数从0.07增加到0.58,说明大量的芳环得到加氢饱和。在初始氢气压力为10 MPa、反应温度为350℃的加氢工艺条件下,可得到芳碳率0.42的供氢溶剂,芳



1—8 MPa;2—9 MPa;3—10 MPa;4—11 MPa

图2 供氢溶剂的芳碳率与初始压力、反应温度的关系

碳率在0.40~0.45范围内是理想的供氢溶剂。

2.2 煤焦油沥青加氢裂化

在煤焦油沥青加氢裂化反应过程中,原料中的胶质和沥青质的反应历程如图3所示,即由大分子束逐步裂化成小分子束,最终裂化成小分子产品。裂化过程中不可避免伴随着缩合生焦反应,但在实验条件下缩合反应速度远小于裂化反应,因此可忽略缩合反应的发生。

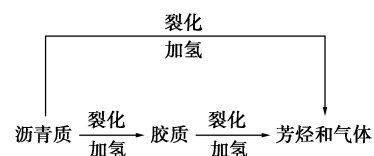


图3 胶质和沥青质加氢裂化反应历程

为研究供氢溶剂对胶质和沥青质分子加氢反应的影响规律,选用高温煤焦油沥青为原料,以芳碳率为0.42的溶剂进行供氢,选用如表4所示的铁基超细粉催化剂,在固定反应条件下(催化剂质量分数为5%、反应温度为440℃、初始氢气压力为10 MPa、反应时间为120 min),加入不同质量分数的供氢溶剂(分别为0%、10%、20%、30%、40%、50%)进行加

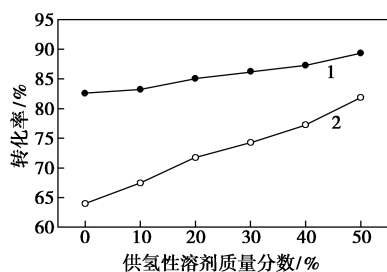
氢反应,反应产物组成如表 6 所示。

表 6 高温煤焦油沥青加氢裂化实验结果

性质参数	原料	添加供氢溶剂质量分数/%					
		0	10	20	30	40	50
>350℃收率/%	100.00	37.23	37.5	36.64	36.32	36.02	35.5
密度(20℃)/ (kg·m ⁻³)	1250	1186	1175	1180	1170	1171	1165
w(残炭)/%	41.2	28	28	28	26	26	25
w(饱和烃)/%	0.95	1.86	1.82	1.98	2.1	2.33	2.65
w(芳烃)/%	34.57	60.89	63.48	66.48	68.77	70.76	74.85
w(胶质)/%	14.26	13.79	12.35	10.98	10.11	9.02	7.24
w(沥青质)/%	50.22	23.46	22.35	20.56	19.02	17.89	15.26
合计/%	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

从表 6 可以看出,在未添加供氢溶剂的情况下,原料中>350℃的重油转化率已经达到了较高水平,产品中仅剩余 37.23%的重油,说明实验所用的催化剂具有较好的加氢性能。随着反应体系中供氢溶剂添加量的增加,生成油中>350℃重油的收率降低,但降低的幅度较小,说明供氢溶剂对大分子裂化转化率没有明显的影响。

煤焦油沥青中的胶质和沥青质属于大分子束状结构,在催化加氢反应过程中这类大分子束与悬浮床固体颗粒催化剂的接触效率较低,容易发生结焦反应,从而降低胶质和沥青质的转化率和轻油产品收率。在反应体系中加入供氢溶剂,可以与胶质和沥青质分子充分接触,作为活性氢原子的传递介质,及时为胶质和沥青质提供氢原子,提高胶质和沥青质的加氢反应效率。随着反应体系中供氢溶剂添加量的增加,生成重油中胶质、沥青质的质量分数明显降低,如图 4 所示。



1—沥青质转化率;2—胶质转化率

图 4 胶质和沥青质转化率与供氢溶剂质量分数的关系

由图 4 可以看出,胶质的转化率由 64.00%提高

到了 81.98%,沥青质的转化率由 82.61%提高到 89.21%,芳烃质量分数大幅度增加,说明供氢溶剂对胶质和沥青质的加氢裂化具有促进作用。

3 结论

煤焦油沥青中的胶质和沥青质属于大分子束状结构,在催化加氢反应过程中与悬浮床固体颗粒催化剂的接触效率较低,容易发生结焦反应,从而降低胶质和沥青质的转化率和轻油产品收率。以高温煤焦油 260~370℃馏分为原料,经过适宜的加氢精制得到了芳碳率为 0.42 的供氢溶剂。通过在反应体系中添加不同质量分数的供氢溶剂进行煤焦油沥青加氢裂化发现,供氢溶剂对胶质和沥青质的加氢裂化反应有明显的促进作用,可以大幅度提高胶质和沥青质组分的加氢转化率。在反应体系中加入供氢溶剂,可以与胶质和沥青质分子充分接触,作为活性氢原子的传递介质,及时为胶质和沥青质提供氢原子,从而提高胶质和沥青质的加氢反应效率。

参考文献

- [1] Sharma A, Groenzin H, Tomita A, et al. Probing order in asphaltene and aromatic ring systems by HRTEM [J]. Energy & Fuels, 2002, 16(2): 490-496.
- [2] 邵瑞田,李冬,裴亮军,等.脱沥青溶剂类型对煤焦油沥青结构的影响[J].石油学报(石油加工),2017,33(6):1209-1217.
- [3] 朱永红,黄江流,谈勇,等.中低温煤焦油沥青质的分析表征[J].石油学报(石油加工),2016,32(2):334-342.
- [4] 吕君,高丽娟,朱亚明,等.中低温煤焦油沥青组成及结构的表征[J].材料导报,2016,30(8):127-131.
- [5] 刘勇军.渣油加氢处理前后沥青质的微观结构研究[J].燃料化学学报,2012,40(9):1086-1091.
- [6] 孙智慧,马海霞,李冬,等.中低温煤焦油加氢前后沥青质组成和结构变化[J].煤炭学报,2014,39(7):1366-1371.
- [7] 孙昱东,杨朝合,山红红,等.渣油加氢转化过程中沥青质的结构变化[J].石油化工高等学校学报,2010,23(4):5-9.
- [8] 燕京,吕才山,刘爱华,等.高温煤焦油加氢制取汽油和柴油[J].石油化工,2006,(1):33-36.
- [9] 张晓静.中低温煤焦油加氢技术[J].煤炭学报,2011,36(5):840-844.
- [10] 张晓静. BRICC 中低温煤焦油非均相悬浮床加氢技术[J].洁净煤技术,2015,21(5):61-65.
- [11] Robert B, Martin L, Richard H. Coal liquefaction process: US4252633 [P]. 1981-02-24.
- [12] George J, Joon T. Coal liquefaction: US3947346 [P]. 1976-03-30. ■