

# 费托蜡加氢裂化的试验研究

艾军\*, 金环年, 马辉

(北京低碳清洁能源研究所, 北京 102209)

**摘要:**对费托合成蜡采用自制催化剂和商业催化剂进行了加氢裂化多产中馏分油的试验研究。研究表明,反应温度越高,转化率越大,气体产率增加;自制催化剂的活性虽然低,但是中馏分选择性比商业催化剂高20%;在60%的转化率下,自制催化剂的中馏分收率比商业催化剂高10%;自制催化剂的中馏分最高收率为54.7%。

**关键词:**费托合成蜡;活性;中馏分选择性

中图分类号:TQ203.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)02-0144-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.02.033

## Study on hydrocracking performance of Fischer-Tropsch wax

AI Jun\*, JIN Huan-nian, MA Hui

(National Institute of Clean and Low-Carbon Energy, Beijing 102209, China)

**Abstract:** Self-made catalyst and commercial catalyst are used for testing the hydrocracking performance of Fischer-Tropsch wax. The results show that with the increase of reaction temperature, the wax conversion and gas yield are also improved. Although the activity of self-made catalyst is low, the selectivity of middle distillate is 20% higher than that of commercial catalyst. When the conversion is 60%, the yield of distillate catalyzed by self-made catalyst is 10% higher than that of the commercial catalyst. The highest yield of middle distillate is 54.7%.

**Key words:** Fischer-Tropsch wax; catalytic activity; the selectivity of middle distillates

目前,随着日益严格的环保要求和原油重质化趋势的加剧,人们对费托合成生产清洁液体燃料的技术进行了关注。费托合成原油主要由正构烷烃组成,具有“无硫、无氮和低芳”的优点<sup>[1]</sup>,但是原油中有超过50%的费托重质蜡,这些蜡具有很高的凝点,超过100℃,冷流性能差,不易作运输燃油,必须通过轻度加氢裂化异构,将大分子转化成小分子,改善其冷流性能,才能生产出优质的中间馏分油。

费托蜡具有结构简单,主要由正构烷烃及少量的异构烷烃组成,相对容易裂解的特点<sup>[2]</sup>。在费托蜡加氢裂化过程中,催化剂是核心,加氢裂化催化剂为双功能催化剂,分为2个部分,活性金属与载体,催化剂常用的活性金属包括贵金属Pt、Pd,过渡金属VIA(Mo, W)、VIII A(Co, Ni)以及VIA和VIII A双金属(Ni-W、Ni-Mo、Co-Mo)硫化物;常选择无定形硅铝、 $\gamma$ -氧化铝、硅酸铝、阴离子改性氧化锆、USY分子筛、柱状蒙脱土等固体酸作为催化剂酸性载体。

国外Chevron和Shell公司对费托油加工技术进行了深入研究。Sasol和Chevron合作在卡塔尔Ras Laffan的Oryx天然气液化项目采用钴基低温费托合成催化剂,获得的蜡油经过加氢异构裂化技术生产柴油,催化剂为含硫非贵金属催化剂,反应条件为温度350℃,压力7 MPa。Shell费托合成油改质

加工技术(SMDS)应用于马来西亚Bintulu的GTL工厂,SMDS工艺的油品加工流程比较简单,只有加氢处理和加氢裂化过程,加氢处理主要生产石蜡,加氢裂化的主要产品是煤油和柴油产品。加氢裂化采用的是针对低温费托合成石蜡开发的负载于弱酸性载体上的贵金属催化剂,如负载在氧化铝上的Pt、Pd等,加氢裂化反应装置的操作条件比较缓和,反应温度为300~350℃,压力3~5 MPa。

国内主要是采用中石化抚顺研究院研制的FC-14催化剂,这种催化剂活性高,稳定性好,中馏分油产品质量优,适合于加工高干点重质蜡,能大量生产柴油。实际上,开发优良的加氢裂化催化剂需要解决这些问题:①催化剂成本不能高;②催化剂颗粒强度满足工业要求;③催化剂金属活性与载体酸性匹配,高加氢性能-弱酸性的匹配有利于抑制F-T蜡的二次裂解<sup>[3]</sup>,这样中馏分选择性会提高。

针对费托蜡的特点,开发了一种非贵金属无定形硅铝催化剂,这种催化剂以Ni/W为加氢金属组分,SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为载体,采用浸渍法制备,调节催化剂的载体酸性,使酸性与金属加氢性能相匹配,有利于抑制F-T蜡的二次裂解,提高柴油的选择性。模拟工业条件,在小试装置上考察自主研发的加氢催化剂反应性能。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

原料为某厂生产的低温费托合成蜡,油品性质见表1。

表1 低温费托合成蜡性质

原料油名称	费托合成蜡
密度(20℃)/(g·cm <sup>-3</sup> )	0.9175
凝固点/℃	101
氧质量分数/%	0.42
金属含量(Fe)/(μg·g <sup>-1</sup> )	1.1
馏程 ASTM-D1160/℃	
IBP/10%	198/422
30%/50%	473/509
70%/90%	559/600
95%	632

由表1可知,低温费托合成蜡凝点高,低温流动性差,>370℃馏分超过90%,含有少量的铁元素,加氢裂化时需要添加保护剂脱除原料中的结垢物,防止催化剂失活。

### 1.2 催化剂的制备

将无定形硅铝、拟薄水铝石和硝酸按一定比例混合挤条,自然晾干,120℃干燥2h,550℃焙烧2h,取1.0~1.5mm载体备用。将硝酸镍与偏钨酸铵混合,浸渍在载体上,在120℃烘箱中烘干4h,然后500℃焙烧2h。另外一种催化剂是商业加氢裂化催化剂FC-14,FC-14加氢裂化催化剂的主要裂化组分为特种分子筛CB,与Y型分子筛相比,具有晶粒小、硅铝比高、强酸中心多、酸密度小以及二次孔多等特点,在加氢裂化过程中具有较高的中间馏分油选择性。2种催化剂的物理性质见表2。

表2 2种催化剂的性质

催化剂	自制催化剂	FC-14
WO <sub>3</sub>	22	22
NiO	6	6
比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	387	177
孔体积分布/%		
<4nm	7.67	—
4~6nm	23.56	—
6~12nm	67.31	—
平均孔径/nm	10.17	7.91

### 1.3 催化剂的表征

Vertex 70 FT-IR型红外光谱仪,采用DTGS检测,将样品压制成晶片,在室温下进行吡啶吸附

表3 催化剂吡啶红外分析结果 mmol/g

催化剂	200℃ B酸	350℃ B酸
ASA	0.0096	0.0019
FC-14	0.0112	0.0032

0.5h,进行红外光谱测试,抽真空吹扫0.5h,进行红外光谱测试,在真空下升温,在200℃和350℃下记录Py-IR红外数据,2种催化剂测定的结果如表3。

## 2 催化剂加氢裂化试验

在100mL加氢装置上考察催化剂的加氢裂化反应性能,装置的工艺流程见图1。引进装置的氢气分成2路,一路和原料油汇合,一起进入第一反应器,在催化剂作用下发生加氢异构反应,反应后的产物从底部流出,并进入串联的第二反应器,加氢后的产物在高温分离器中进行气液分离,分离出的重油由振荡式液位计精确控制并排放,气体则经过冷凝,在冷高压分离器中进一步进行分离,尾气通过湿式气表计量后放空,分离的重油和轻油混合;另一路氢气到汽提塔作汽提气,气体经过湿式气表计量后放空。原料油通过隔膜泵准确计量升压,输送到反应器,反应生成的油在汽提塔中先进行脱丁烷,然后流入产品收集罐中,反应产生的尾气经过水洗罐洗涤后,流进湿式气表计量。每个稳定条件结束后,取气样,用安捷伦7890A色谱仪分析;取油样,做模拟蒸馏分析。

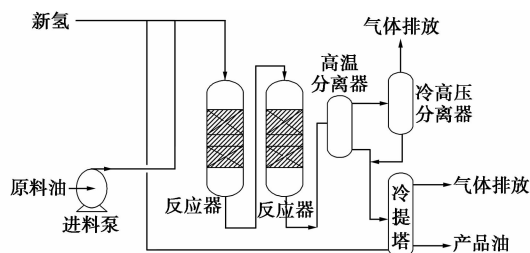


图1 装置流程图

### 2.1 自制催化剂的试验条件

将催化剂切成1.5mm长条,120℃烘干,放在干燥器中自然冷却,备用。装填时,第一反应器上部装有20mL的保护剂,催化剂床层共有3层,催化剂与稀释剂瓷球按照一定的质量比例混合,总共装填了150mL催化剂,总质量102g,试验条件见表4。

表4 自制催化剂的试验条件

原料	反应温度/ ℃	氢分压/ MPa	体积空速/ h <sup>-1</sup>	氢油比/ (m <sup>3</sup> ·m <sup>-3</sup> )
费托合成蜡	375~383	6.4	1.62	800

### 2.2 商业催化剂的试验

将催化剂切成1.5mm长条,120℃烘干,放在干燥器中自然冷却,备用。装填时,第一反应器上部

表5 商业催化剂的试验条件

原料	反应温度/ ℃	氢分压/ MPa	体积空速/ h <sup>-1</sup>	氢油比/ (m <sup>3</sup> ·m <sup>-3</sup> )
费托合成蜡	355~370	6.4	1.62	800

装有 20 mL 的保护剂, 催化剂床层共有 3 层, 催化剂与稀释剂瓷球按照一定的质量比例混合, 总共装填了 113 mL 催化剂, 总质量 102 g, 试验条件见表 5。

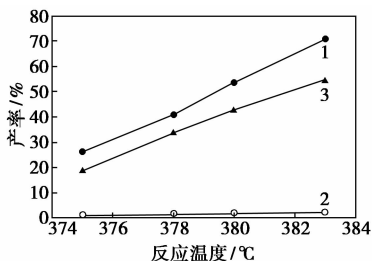
### 3 结果与讨论

定义费托蜡的转化率 = (原料中 >370℃ 馏分 - 产品中 >370℃ 馏分) / 原料中 >370℃ 馏分 \* 100%

中馏分收率 = 产品油 (150 ~ 370℃) 馏分 / 原料中 >370℃ 馏分 \* 100%

#### 3.1 自制催化剂的试验结果

自制催化剂不同温度下产物产率见图 2。



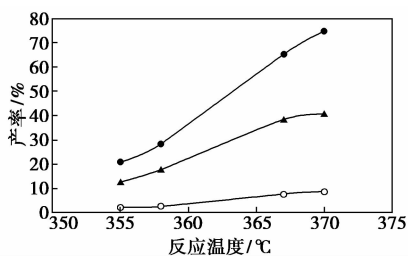
1—转化率; 2—C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> 产率; 3—中馏分收率

图 2 自制催化剂的试验结果

从图 2 可知, 反应温度提高, 转化率增加, 气产率和中馏分收率亦提高。从趋势上看, 气产率增加缓慢, 转化率和中馏分收率呈平行上升, 反应温度从 375℃ 增加到 383℃, 转化率由 26.1% 上升到 70.7%, 中馏分收率从 20.0% 提高到 54.7%。从动力学角度分析, 反应速率常数随温度的增加而增加, 提高了反应速率。许丽恒指出<sup>[4]</sup>, 反应温度增加, 原料蜡和产物中的轻组部分气化, 液相中的重组分相对富集, 组分越重越容易吸附于催化剂表面, 反应活性越高。因此温度提高, 转化率也变大。对 383℃ 条件下的中间馏分油 (150 ~ 370℃) 进行分析, 密度为 0.78 g/cm<sup>3</sup> (20℃), 倾点为 -50℃, 运动黏度为 2.21 mm<sup>2</sup>/s (20℃), 油品凝点低, 流动性好。

#### 3.2 商业催化剂的试验结果

商业催化剂不同温度下产物产率见图 3。



1—转化率; 2—C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> 产率; 3—中馏分收率

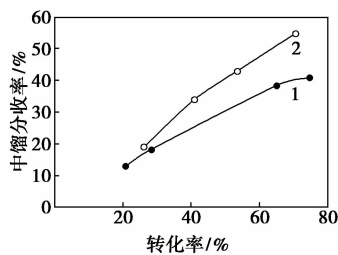
图 3 商业催化剂的试验结果

图 3 表明, 反应温度提高, 转化率显著提高, 气产率也大幅增加, 中馏分收率先快速增加, 后增加缓

慢。在 365℃ 以后, 费托蜡容易加氢裂化成气体, 反应温度从 366℃ 提高到 370℃, 气体产率则增加了 2%, 气产率的增加导致中馏分收率增速下降, 这与 FC-14 的酸性有关, 酸性强, 裂解活性高, 容易造成蜡的二次裂解, 导致中馏分收率低。

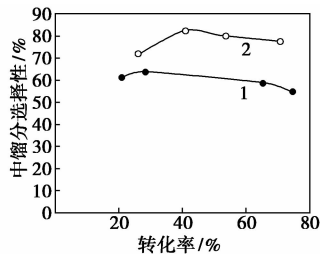
#### 3.3 2 种催化剂的对比

图 4 和图 5 表明, 在转化率 30% ~ 70%, 中馏分收率随着转化率增加而增加, 中馏分选择性先增加, 后减少。在 60% 转化率下, 自制催化剂比商业催化剂的中馏分收率高 10%。同时, 自制催化剂的中馏分选择性高, 最大值为 82%。



1—FC-14; 2—ASA

图 4 转化率与中馏分收率关系



1—FC-14; 2—ASA

图 5 转化率与中馏分选择性关系

### 4 结论

- (1) 自制催化剂比商业催化剂比表面积大, 酸性弱。
- (2) 自制催化剂比商业催化剂活性低, 但是中馏分收率高 10%, 中馏分选择性多 20%。
- (3) 自制催化剂在 383℃ 条件下产生的中间馏分油倾点低, 运动黏度小, 低温流动性好。
- (4) 自制催化剂比商业催化剂性能优越。

#### 参考文献

[1] 任杰, 张怀科, 李永旺. F-T 合成油品加工技术的研究进展[J]. 燃料化学学报, 2009, 37(6): 769 - 774.  
 [2] 闫朋辉, 王宁波, 李大鹏, 等. Y 分子筛处理方式对催化剂及费托蜡加氢裂化性能的影响[J]. 工业催化, 2014, 22(6): 422 - 427.  
 [3] 石永胜, 刘志学. SC-I 型催化剂在煤间接液化加氢装置的首次工业应用[J]. 现代化工, 2015, 35(11): 136 - 137.  
 [4] 许丽恒, 高军虎, 郝棚, 等. 费托合成蜡加氢裂化工艺条件的研究[J]. 石油炼制与化工, 2013, 44(6): 85 - 89. ■