

煤焦油加氢裂化反应及其催化剂的研究

张世万¹,徐东升²,周霞萍¹,尹思聪²,张丕祥²

(1. 华东理工大学能源化工系,上海 200237; 2. 云南昆钢煤焦化有限公司,云南 安宁 650302)

摘要:以煤焦油为原料,研究加氢裂化反应类型及反应产物油馏分的调制机理。以 γ - Al_2O_3 为载体,Mo、Ni 为加氢活性组分,采用分步浸渍法制备负载型 MoO_3 -NiO/ γ - Al_2O_3 加氢裂化催化剂。在高压反应釜上考察反应压力、反应温度对煤焦油加氢催化裂化反应的影响,比较了 3 种不同 NiO 质量分数的催化剂加氢活性,实验结果表明,NiO 质量分数为 3.68% 的催化剂活性最好,并获得了低硫、低氮、低芳烃的反应产物油。

关键词:煤焦油;加氢脱硫;加氢脱氮;加氢裂化;催化剂

中图分类号:TE624.4

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2011)11-0073-05

Study on reaction of coal tar hydrocracking and its catalysts

ZHANG Shi-wan¹, XU Dong-sheng², ZHOU Xia-ping¹, YIN Si-cong², ZHANG Pei-xiang²

(1. Department of Energy Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Yunnan Kungang Coal Coking Limited Company, Anning 650302, China)

Abstract: With coal tar as the material, the types of main reaction in the hydrocracking process and mechanism of modulation in molecular scale of oil products are studied. With γ - Al_2O_3 as the carrier, Mo, Ni for active component of hydrogenation, MoO_3 -NiO/ γ - Al_2O_3 catalysts are prepared through a multi-step impregnation method. The effects of temperature and reaction pressure on hydrocracking reaction of coal tar are evaluated in an autoclave. Hydrogenation activity of three different catalysts of NiO contents is compared. The results show that hydrogenation activity of the catalyst with 3.68% NiO is the best and the contents of S, N and aromatic hydrocarbon in oil of reaction are low.

Key words: coal tar; HDS; HDN; hydrocracking; catalysts

我国每年煤焦油的产量高达 600 万~800 万 t^[1],用煤焦油作原料油加氢裂化制轻质燃料油,不仅可以有效代替日益短缺的石油资源,而且也可提高煤焦油的利用价值。李冬等^[2]以中低温煤焦油为原料进行加氢改质工艺研究,在反应压力 14 MPa,反应温度 390℃,加氢精制、加氢裂化 2 种催化剂下,改质油中仍有 16.43% 原料油没有得到转化。陈松等^[3]采用专用催化剂研究煤焦油联合加氢新技术,得到的产品油密度显著降低,生成油中芳烃质量分数从 90.0% 下降到 20.0% 左右。该工艺对重质煤焦油加氢脱芳效果显著,但设备成本较高。Khay 等^[4]以 MoO_3 -NiO/ Al_2O_3 催化剂进行煤焦油加氢反应研究,在反应温度为 360~380℃,反应压力 17.7~18.1 MPa 时,S 质量分数从 0.35% 降到 0.06%,但加氢产物中 N 质量分数较高,仍有 0.3% 左右。

当前,煤焦油加氢轻质化的研究虽较多,但其主要集中在加氢脱硫、氮,尚不能有效减少重芳烃油,达到降低芳烃和原料油轻质化的目的^[5]。要降低煤焦油中芳烃含量,选择高效的加氢裂化催化剂是关键。加氢裂化催化剂具有加氢和裂化双效功能,负载在载体上的金属作为加氢组分,酸性载体作为

裂化组分^[6]。加氢裂化催化剂主要分为 2 类:一类是以第 VIII 族 Pt、Pd 等贵金属为催化剂活性组分、氧化铝为载体制备而成的贵金属型催化剂,这种催化剂加氢活性高,但价格昂贵;另一类是以 Mo、Ni、W、Co 为代表的非贵金属催化剂,活性相对较低,但价格低廉^[7-11]。高活性、高选择性、高稳定性的催化剂在产品油研制中,涉及催化裂化和自由基开环聚合等复杂并联反应^[12],其制备方法有沉淀法、浸渍法、热分解法、熔融法和还原法等,浸渍法是制备负载型催化剂最常使用的方法^[13]。

本文在研究加氢裂化催化剂制备工艺基础上,从提高非贵金属催化剂加氢脱硫、脱氮、加氢反应活性及开环不断链的角度,选择催化活性组分高度分散的分步浸渍法制备 MoO_3 -NiO/ γ - Al_2O_3 加氢裂化催化剂^[14-16],并着重考察反应压力、反应温度对原料油中芳烃转化为环烷烃的比例,及产物油馏分调制的效果。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

煤焦油(宝钢焦化厂、上海焦化厂)

收稿日期:2011-05-26

作者简介:张世万(1987-),男,硕士生,主要研究方向为煤焦油加氢;周霞萍(1953-),女,硕士,研究方向为煤化工等,通讯联系人,zxp@ecust.edu.cn。

$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (质量分数 > 99%、AP)、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (质量分数 > 98.0%、AP)、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (国药集团化学试剂有限公司); 高压反应釜(大连通产高压釜容器制造有限公司), 氢气(上海五钢气体有限公司), 恒温干燥箱(上海一恒科技有限公司), 马弗炉(上海中奕电炉有限公司)。

1.2 催化剂的制备

采用分步浸渍法制备 $\text{NiO-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。称取一定量的活性氧化铝粉末浸入一定浓度的 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 溶液中, 室温浸渍 12 h, 然后在 80°C 下蒸干, 并在恒温干燥箱中 100°C 干燥 2 h, 再放入马弗炉中 500°C 焙烧 3 h, 制得 $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂; 配制 3 种不同摩尔浓度的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 采用相同的方法将 $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 分别浸入 3 种不同浓度 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中, 蒸干、干燥、焙烧, 制得 3 种 $\text{NiO-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。

1.3 催化剂的活性评价

催化剂的评价在高压反应釜中进行, 反应釜的容积为 0.3 L, 反应原料油为煤焦油, 反应产品油用 K 式定氮法测定氮含量, 库仑滴定法测定硫含量, 美国安捷伦气-质仪联用法 (GC-MS, PE clarus 500) 定性及定量分析产物油各组分。气相色谱仪 (Agilent GC 6820) 色谱条件: 升温程序; 柱型号: HP-5, $30\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ mm}$; 进样口温度: 300°C ; 分流比: 50:1; 载气流速: 1 mL/min ; 质谱条件: 电离方式, EI; 电离能量: 70 eV ; 离子源温度: 250°C ; 扫描范围 (m/z): 33~500。

1.4 催化剂的表征

催化剂比表面积、孔径、孔容使用 ASAP-2010 型吸附仪测得, 测定前将催化剂在 200°C 真空脱气 6 h, N_2 为吸附质, -196°C 测定; EDS 表征采用日立 H27000 型电镜附带的美国 EDAX 公司 Falcon X 射线能谱仪。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征的结果及分析

实验以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体, 以 Ni、Mo 为加氢活性组分, 制备了 3 种加氢裂化催化剂: 催化剂 1 (NiO 质量分数 1.36%)、催化剂 2 (NiO 质量分数 11.44%)、催化剂 3 (NiO 质量分数 3.68%)。其主要的物化性质如表 1。

从表 1 可以看出, 3 种催化剂的比表面积都比较大^[17], 且比表面积 S 和孔容 V 随着 NiO 质量分数的增大而减小, 而平均孔径 d 随着 NiO 质量分数的

增大而增大, 这可能是由于部分 NiO 进入了催化剂孔道的结果。催化反应主要多孔催化剂内表面进行, 催化剂表面积愈大, 其催化活性愈高^[13], 一般认为孔径介于 4~10 nm 是较合适的孔径分布区间, 如果孔径过小, 可能限制反应物分子扩散到催化剂内表面; 反之, 如果孔径过大, 会降低催化剂的比表面积, 同样使催化剂的活性降低^[17-18]。

表 1 催化剂的物化性质

NiO 质量 分数/%	MoO ₃ 质量 分数/%	孔容 V/ mL·g ⁻¹	平均孔径 d/nm	比表面积 S/ m ² ·g ⁻¹
1.36	21.86	0.32	5.75	208.62
3.68	21.86	0.29	6.04	191.05
11.44	21.86	0.25	7.02	164.16

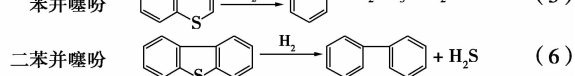
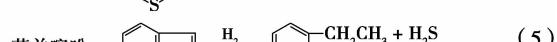
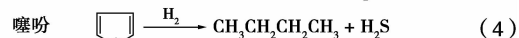
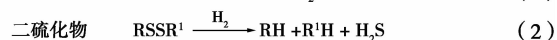
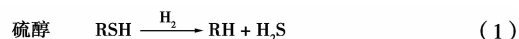
2.2 煤焦油加氢裂化反应类型及产物油馏分调制机理

2.2.1 煤焦油加氢裂化反应类型

煤焦油加氢裂化反应是在高温、高压条件下, 在催化剂表面发生的反应。加氢催化裂化反应类型主要可以归纳如下。

(1) 加氢脱硫 (HDS) 反应

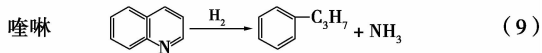
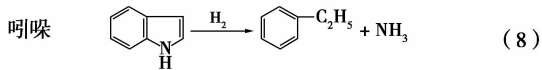
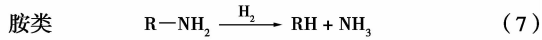
煤焦油中有机硫通常分为非噻吩类和噻吩类 2 种。非噻吩类硫化物包括硫醇 (R-SH)、硫醚 (R-S-R¹) 和二硫化物 (R-S-S-R¹) 等。噻吩类硫化物又称杂环硫化物, 主要有噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩、萘并噻吩及其烷基衍生物等, 其加氢脱硫反应如下:



加氢反应后, 煤焦油中有机硫在催化剂的作用下 S-C 键、S-R 键发生断裂, 硫以 H_2S 形式从油品中分离出去。一般说来, 结构简单的非噻吩类硫化物容易被脱除, 而结构较复杂的噻吩类硫化物则难以脱除。这些含硫化合物的加氢反应速率与其分子结构有密切的关系。不同类型含硫化合物的加氢反应速率按以下顺序依次增大^[18]: 二苯并噻吩 < 噻吩 < 四氢噻吩 \approx 硫醚 < 二硫化物 < 硫醇。

(2) 加氢脱氮 (HDN) 反应

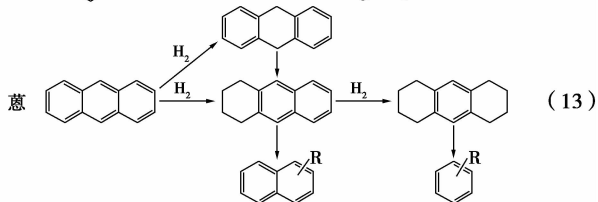
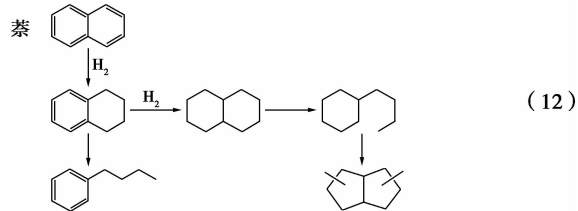
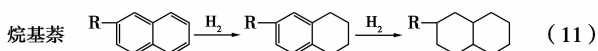
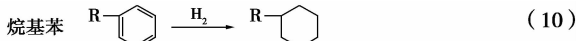
煤焦油中含氮化合物主要有胺类、吡啶类和吡咯类等,其加氢脱氮化学反应如下:



在催化剂和氢气的作用下,有机氮中的 N—C 键、N—R 键发生断裂,而氮原子与氢原子结合,生成 NH₃,从产物油中分离出来,加氢脱氮反应速度与氮化物的分子结构和分子大小均有关系,非杂环化合物的反应速度比杂环含氮化合物快得多。一般加氢脱氮活性顺序为:喹啉 < 吡啶 < 胺类^[19]。

(3) 加氢饱和及开环反应

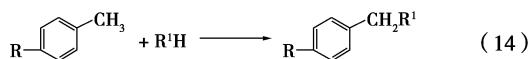
煤焦油中芳烃主要有烷基苯、烷基萘及蒽等,其典型加氢反应如下:



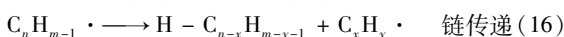
上述化合物加氢脱硫、脱氮、加氢饱和及选择性开环反应的程度取决于反应压力、温度及催化剂的类型,但是要将煤焦油转化为低芳烃、多环烷烃,甚至开环为直链烃,更与缩合反应、自由基反应等油品的调制机理有关。

2.2.2 产物油馏分调制机理

(1) 缩合反应机理



(2) 自由基开环聚合反应机理



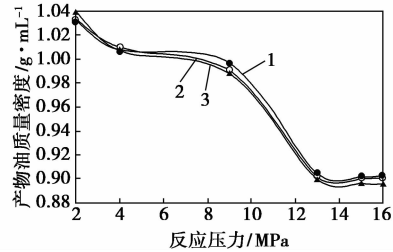
上述 2 个反应的催化机理可以解释为:①碳氢化合物能够游离吸附在金属位。②在氧化型催化剂

作用下,碳氢化合物游离吸附在催化剂表面并在表面进行羟基化、羧基化、烷基化反应。③在催化剂表面进一步呈缩合反应形成酯等,调整成分子质量合适的产物油。

2.3 加氢反应条件对产物油性质的影响

2.3.1 反应压力的影响

实验选择反应温度为 350℃,反应时间为 6 h。反应压力对产物油密度的影响见图 1。

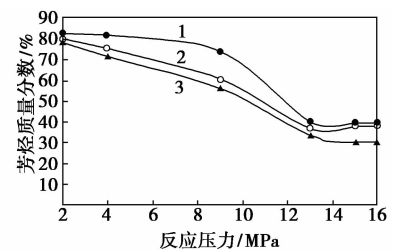


1—催化剂 1;2—催化剂 2;3—催化剂 3

图 1 反应压力对产物油密度的影响

由图 1 知,随着反应压力的增大,产物油的密度依次降低,当反应压力从 9 MPa 升至 13 MPa 时,催化剂 1、2、3 所表示的曲线中,产物油密度分别从 0.996 g/mL 降至 0.904 g/mL,0.990 g/mL 降至 0.901 g/mL,0.988 g/mL 降至 0.899 g/mL。当压力大于 13 MPa 时,产物油密度趋于稳定。并且由图 2 可知,催化剂 1、2、3 的催化活性对于产物油密度降低的影响基本相同。

反应压力对产物油中芳烃含量的影响见图 2。

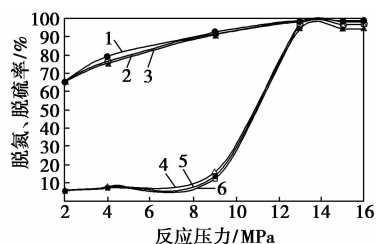


1—催化剂 1;2—催化剂 2;3—催化剂 3

图 2 反应压力对产物油中芳烃含量的影响

由图 2 知,随着反应压力的增大,产物油中芳烃质量分数依次降低,当反应压力从 9 MPa 升至 13 MPa 时,催化剂 1、2、3 所表示的曲线,产物油中芳烃质量分数分别从 73.88% 降至 40.0%,60.21% 降至 37.11%,58.09% 降至 36.17%,当压力大于 13 MPa 时,芳烃质量分数基本没有变化,并且催化剂 3 加氢饱和及开环反应活性明显要高于催化剂 1、2 的活性。

反应压力对加氢脱氮率、脱硫率的影响见图 3。



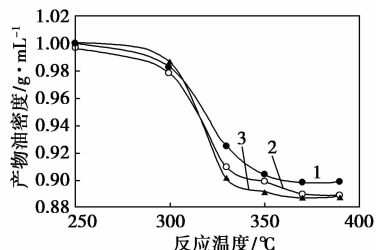
1—催化剂 3 脱硫;2—催化剂 2 脱硫;3—催化剂 1 脱硫;
4—催化剂 1 脱氮;5—催化剂 2 脱氮;6—催化剂 3 脱氮

图 3 反应压力对加氢脱氮率、脱硫率的影响

如图 3 所示,当反应压力从 9 MPa 升至 14 MPa 时,催化剂 1、2、3 所表示的曲线,脱氮率分别从 12.32% 升至 94.11%, 13.56% 升至 95.78%, 15.76% 升至 96.12%, 脱硫率分别从 90.94% 升至 98.50%, 92.10% 升至 98.83%, 91.22% 升至 98.45%;当压力大于 14 MPa 时,催化剂脱氮率、脱硫率没有变化。催化剂 1、2、3 在较低反应压力下,就具有很高的加氢脱硫反应活性,说明 NiO - MoO₃/γ-Al₂O₃ 类型的催化剂脱硫效果显著,但在高反应压力下脱氮率才很大,即反应压力对这类催化剂加氢脱氮活性影响很大。

2.3.2 反应温度的影响

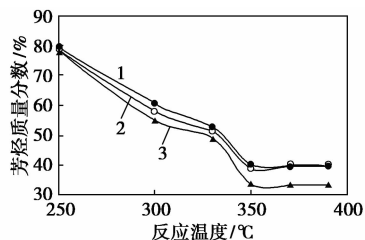
实验选择氢气初压 9 MPa,反应时间为 6 h。温度对产物油密度的影响见图 4。



1—催化剂 1;2—催化剂 2;3—催化剂 3

图 4 温度对产物油密度的影响

从图 4 可以看出,随着反应温度的增大,产物油的密度依次降低。当反应温度升至 350 °C,催化剂 1、2、3 曲线中产物油密度分别为 0.904、0.899、

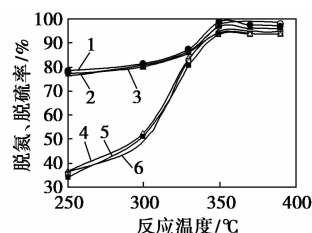


1—催化剂 1;2—催化剂 2;3—催化剂 3

图 5 温度对产物油中芳烃含量的影响

0.891 g/mL,当温度再增大时,3 条曲线中密度趋于稳定。

由图 5 知,随着反应温度的增大,产物油中芳烃质量分数依次降低。当反应温度升至 350 °C,催化剂 1、2、3 曲线中产品芳烃质量分数分别为 40.00%、39.87%、38.02%,当温度再增大时,芳烃质量分数并没有变化。



1—催化剂 3 脱硫;2—催化剂 2 脱硫;3—催化剂 1 脱硫;
4—催化剂 3 脱氮;5—催化剂 2 脱氮;6—催化剂 1 脱氮

图 6 温度对脱氮率、脱硫率的影响

如图 6 所示,当反应温度升至 350 °C:催化剂 1、2、3 曲线中脱氮率分别为 94.11%、94.61%、94.04%, 脱硫率分别为 98.50%、98.73%、98.63%,当温度再升高时,脱氮率、脱硫率趋于稳定。

由图 1 ~ 图 6 知,对于加氢脱氮反应,过低的反应温度并不适宜,应选择高的氢分压,适度高的温度;对于加氢脱硫反应,压力越低时,温度的影响越明显;温度越高时,压力的影响越明显。要想达到较高的加氢脱硫率,反应压力应不低于 4 MPa,温度不应高于 390 °C;对于加氢裂化反应,芳烃转化率随着反应温度的升高而增加,但高温下,由于催化剂上的生焦反应并引起芳烃饱和反应逆转,不利于脱氮和脱硫反应的进行,加氢反应后期的升温范围是有限的。

2.4 原料油和产物油的性质比较

在 13 MPa 和 350 °C 加氢条件下,以催化剂 3 为加氢催化剂得到反应产物油及原料煤焦油的性质如表 2。

表 2 原料油和产物油的性质

物质	密度/ g·mL ⁻¹	二元苯环芳烃 质量分数/%	硫质量含 量/μg·g ⁻¹	氮质量含 量/μg·g ⁻¹	油品凝 点/°C
原料油	1.055	84.55	11700	11850	-1
产物油	0.899	30.23	175	698	-11

由表 2 知,加氢反应前后得到产物油密度下降 0.156 g/mL,芳烃质量分数下降 54.32%,硫、氮质

量含量分别下降 11 525、11 152 $\mu\text{g/g}$, 凝点下降 10°C , 芳烃转化率为 64.25%, 达到了煤焦油轻质化的效果。

3 结论

(1) 实验制备的 3 种 NiO 质量分数不同的催化剂, 加氢脱氮、脱硫活性基本相同, 但 NiO 质量分数为 3.68% 的催化剂 2 加氢饱和及开环反应活性要高于催化剂 1、3 的活性。催化剂 2 中 $n(\text{Mo}) : n(\text{Ni}) = 3.08 : 1$, 原子比为 3.08:1 的催化剂对煤焦油加氢脱芳烃活性最高。

(2) 以煤焦油为原料油, 以 $\text{MoO}_3\text{-NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为催化剂进行加氢裂化反应。反应压力为 13 MPa, 反应温度为 350°C , 反应时间为 6 h, 脱氮率为 94.11%, 脱硫率为 98.50%, 煤焦油芳烃转化率为 64.25%。

(3) 选择高活性的催化剂, 有利于提高加氢脱硫反应、加氢脱氮反应、加氢饱和及选择性开环反应、缩合反应、自由基开环聚合反应的速率, 实验制备 $\text{MoO}_3\text{-NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面积为 $191.05 \text{ m}^2/\text{g}$ 、孔径范围 4~10 nm、NiO 质量分数为 3.68%, 得到低硫、低氮、低芳烃的产物油, 硫质量含量 $175 \mu\text{g/g}$ 、氮质量含量 $698 \mu\text{g/g}$ 、芳烃质量分数 30.23%。

参考文献

- [1] 杨怀旺, 姚润生. 煤焦油加工技术进展和发展对策[J]. 煤化工, 2006, 34(1): 11-14.
- [2] 李冬, 李稳宏, 高新, 等. 中低温煤焦油加氢改质工艺研究[J]. 煤炭转化, 2009, 32(4): 81-84.
- [3] 陈松, 许杰, 方向晨. 煤焦油联合加氢裂化处理工艺及其专用催化剂[J]. 现代化工, 2009, 29(3): 63-67.
- [4] Khay C T, Watkinson A P. Product distributions from catalytic hydrotreating of a coal tar middle distillate[J]. Fuel, 1990, 69(10): 1211-1218.
- [5] 许杰, 刘平, 王立言. 葱油加氢转化为轻质燃料油技术研究

- [J]. 煤化工, 2008, 36(5): 21-24.
- [6] 戴宝琴, 张学军, 孙发民, 等. 最大量生产中间馏分油的加氢裂化催化剂的研制[J]. 化工科技市场, 2007, 30(6): 25-27.
- [7] 段爱军, 万国赋, 赵震. 柴油催化加氢脱芳烃研究进展[J]. 现代化工, 2005, 25(3): 14-18.
- [8] Sumitomo Metal Mining Co Ltd. Hydrogenation catalyst for aromatic hydrocarbons contained in hydrocarbon oils; US, 652499382 [P]. 2003-02-25.
- [9] 中国石油化工股份有限公司, 中国石油化工股份有限公司抚顺石油化工研究院. 一种生产低硫、低芳烃清洁柴油的方法: 中国, 1415706A [P]. 2003-05-07.
- [10] 任晓乾, 余夕志, 李凯, 等. 高温下工业 Ni、W/ Al_2O_3 催化剂上萘的加氢饱和反应[J]. 化学工程, 2007, 35(3): 30-33.
- [11] Ding L H, Zheng Y, Zhang Z S, et al. HDS, HDN, HAD and hydrocracking of model compounds over Mo-Ni catalysts with various acidities[J]. Applied Catalysis A: General, 2007, 319(1): 25-37.
- [12] 甘孝贤. 自由基开环反应[J]. 化学通报, 1986, 37(11): 18-24.
- [13] 许越, 夏海涛, 刘振琦, 等. 催化剂设计与制备工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 214-215.
- [14] 艾馨鹏, 岳宝华, 汪学广, 等. Ni/MgO- Al_2O_3 催化剂上高温焦油组分的催化转化[J]. 物理化学学报, 2009, 25(8): 1517-1522.
- [15] Dominguez-Crespo M A, Torres-Huerta A M, Diaz-Garcia L, et al. HDS, HDN and HDA activities of nickel-molybdenum catalysts supported on alumina[J]. Fuel Processing Technology, 2008, (89): 788-796.
- [16] Rodriguez M A, Ancheyta J. Modeling of Hydrodesulfurization (HDS), Hydrodenitrogenation (HDN) and the Hydrogenation of Aromatics (HDA) in a Vacuum Gas Oil Hydrotreater[J]. Energy & Fuels, 2004, 18(3): 789-794.
- [17] 魏登凌, 彭绍忠, 王刚, 等. FF-36 加氢裂化预处理催化剂的研制[J]. 石油炼制与化工, 2006, 37(11): 40-43.
- [18] 王继锋, 梁相程, 温德荣. 重质馏分油加氢精制催化剂的研制、生产和应用[J]. 石油化工高等学校学报, 2001, 14(1): 42-47.
- [19] 方向晨, 关明华, 廖士刚. 加氢精制[M]. 北京: 中国石化出版社, 2008. ■

《石化技术与应用》2012 年征订启事

《石化技术与应用》由中国石油天然气股份有限公司兰州石化分公司主办, 为中国科技核心期刊, 甘肃省优秀期刊, 创刊于 1983 年, CA、AJ、CSA 收录期刊。大 16 开本, 国内刊号 CN 62—1138/TQ, 国际刊号 ISSN 1009—0045; 邮发代号: 54—102; 广告经营许可证号: 6201004000005; 双月刊, 逢单月 10 日出版; 定价 10 元。报道范围: 石油化工、三大合成材料、催化剂、助剂及石油炼制等方面新产品、新工艺、新设备的开发、技术改造、分析测试及与石油化工有关的环境保护、自动控制、计算机技术等。地址: 甘肃省兰州市西固区合水北路 1 号, 邮编: 730060; 联系人: 殷茜; 电话: 0931-7981693; 传真: 0931-7983734; 投稿邮箱: izhm@chinajournal.net.cn; 户名: 中国石油天然气股份有限公司兰州化工研究中心, 账号: 2703001329200035547; 开户行: 工行西固支行。