

煤焦油联合加氢裂化处理工艺 及其专用催化剂

陈松, 许杰, 方向晨

(抚顺石油化工研究院, 抚顺 辽宁 113001)

摘要:介绍了一种 XSun 煤焦油联合加氢裂化技术。与单段加氢技术相比,这种新技术不仅可以将劣质重质煤焦油重馏分几乎全部转化得到轻、中馏分,且轻质馏分收率大幅度提高,同时具有极大的原料适应性和生产灵活性。通过采用新研制的专用煤焦油加氢裂化催化剂,该技术特别适于处理原料为低值劣质煤焦油重馏分,除能获得中间馏分油如车用柴油馏分外,尤其多产轻质石脑油和轻质溶剂油,以及可用于制乙烯的原料或生产高标号汽油的优质重整原料。

关键词:煤焦油;加氢裂化;催化剂;清洁化;轻质化

中图分类号:TE624.3

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2009)03-0064-04

United hydrocracking process for treating coal tar oil and its special catalyst

CHEN Song, XU Jie, FANG Xiang-chen

(Fushun research Institute of Petroleum and Petrochemical Engineering, Fushun 113001, China)

Abstract: An XSun united hydrocracking process for treating coal tar oil is introduced. Compared with the single-stage hydrocracking, almost all heavy distillate can convert into light and middle distillates by this new process, and the yield of light distillates can be greatly raised, and the new process has significant adaptability to raw materials and production flexibility. By adopting the new developed customized hydrocracking catalyst, this technology is good for treating low-value inferior coal tar oil and gives high-value oil product including automotive diesel fraction, especially light distillate and light solvent oil, light naphtha for producing ethylene and reforming feed for producing high octane gasoline.

Key words: coal tar oil; hydrocracking; catalyst; cleaning; lighting

国内煤焦油加氢生产一直处于萌芽发展状态,虽然煤焦油加氢引入传统煤化工领域在清洁化生产已经是一个很大的进步,但它也有局限:煤焦油加氢功能单一,主要是通过加氢脱除硫、氮、氧杂质来实现环保达标的清洁化目的,其产品单一,完全受制于原料馏程范围,重馏分不能转化,因此缺乏原料适应性和生产灵活性。本文中涉及的 XSun 煤焦油联合加氢裂化技术,是把具有世界先进水平的加氢裂化技术引进煤焦油加氢处理过程中,尤其利用国内石油化工领域在加氢和重质油轻质化方面积累的先进经验,针对煤焦油高芳烃窄馏分特征及其分子结构特点优化设计了 1 种专用 CN 系煤焦油加氢裂化催化剂,配合灵活的联合加氢裂化操作方案,可以处理劣质重质煤焦油,实现了煤焦油重馏分的轻质化和增值。

本文中涉及的煤焦油联合加氢裂化技术特别适

于以低值的劣质重馏分为原料,不仅可以获取车用燃料油如柴油馏分外,尤其能多产轻质石脑油和轻质溶剂油,且后者可用于生产高标号汽油;另一方面, XSun 煤焦油联合加氢裂化技术显示了极大的生产灵活性,通过选择专用煤焦油联合加氢裂化催化剂,仅通过改变生产过程中的操作温度,就可以调控不同产品的产率分布,实现最大量轻油生产和最大量中间馏分油生产,使企业可以按照市场需求和市场利润最大化的方式生产,提高了企业抗风险能力和盈利水平,也为未来的产业链延伸和产品多元化创造了条件。

1 实验部分

1.1 煤焦油专用加氢裂化催化剂设计

在煤焦油联合加氢裂化技术中,催化剂是关键。在研究过程中,笔者曾经测试了四大系列近 10 个牌

收稿日期:2008-11-18

作者简介:陈松(1968-),男,博士,高级工程师,长期从事工业催化与化学反应工程及材料科学方面的研究,0413-6389707, amsonges@yahoo.com.cn。

号的商业加氢裂化催化剂,研究发现导致石油馏分产品分布差别很大的催化剂,在煤焦油加氢裂化测试中差别不大。究其原因在于煤焦油与石油馏分组成分布和分子结构的显著差异上,为此 XSun 技术专门根据以下设计思路对催化剂进行了针对性设计并研制了煤焦油专用加氢裂化 CN 系催化剂:①针对煤焦油质量分数高达 1% 以上的氮,考虑新 CN 催化剂必须具有强的抗氮中毒能力,为此,对催化剂使用的分子筛进行特殊改性处理来调整催化剂的酸中心密度和酸强度;②针对煤焦油芳烃质量分数高达 90% 以上的特点,且大部分是三环萘系物质,考虑催化剂必须具有强的芳烃处理能力,包括芳烃吸附、扩散以及其更有效的加氢反应和开环反应,为此不仅在催化剂配方上调变不同孔径的孔道比例并对分子筛进行特殊改性处理来大幅提高分子筛二次孔,同时从研究机理出发,设法解决好加氢与裂解开环平衡匹配的问题;③针对煤焦油高芳烃窄馏分特点,且目的产品要求得到更多轻质产物的要求,考虑催化剂必须具有很好的开环活性,在方式上不是单纯增加催化剂的裂解活性中心而是要平衡 B、L 两类活性中心搭配,通过 L 酸对共轭体系分子的锚定作用配合 B 酸实现对芳烃的开环,为此,催化剂配方需要配置特制高酸性硅铝来配合酸性分子筛;④针对煤焦油胶质含量高、催化剂加氢性能不足可能导致的积炭失活问题,按照加氢-开环-加氢-再开环的机理,采用新的金属承载概念,改善和调整了加氢中心和裂解中心的配合问题,设法使催化剂体相中更均匀地分布加氢中心,减少加氢中心与开环裂解中心的分子扩散距离,以强化萘系物在开环裂解过程中所需要的快速加氢历程,以便更符合加氢-开环反应历程的要求。

1.2 煤焦油联合加氢裂化应用流程设计

图 1 给出了煤焦油普通一段加氢工艺流程图,图 2 至图 4 给出了 XSun 的 3 种典型的煤焦油联合加氢裂化工艺流程图或工艺操作方案,它们结合 XSun 系煤焦油专用加氢裂化催化剂,可以很好地实现从劣质重质煤焦油制取高附加值轻质油品。

(上接第 63 页)

- [17] 徐伟锋,陈银广,张芳,等.污泥龄对 A/A/O 工艺反硝化除磷的影响[J].环境科学,2007,28(8):1693-1696.
- [18] Fernández I, Vázquez-Padín J R, Mosquera-Corral A, et al. Biofilm and granular systems to improve anammox biomass retention[J]. Biochemical Engineering Journal, 2008, 42(3): 308-313.
- [19] Lamsam Apipong, Laohaprapanon Sawanya, Annachatre Ajit P. Combined

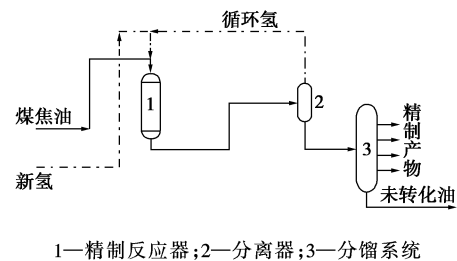


图 1 煤焦油普通一段加氢工艺流程图

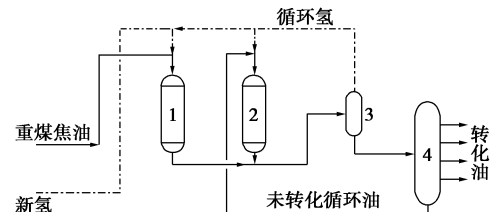


图 2 XSun 全循环煤焦油联合加氢裂化工艺流程图

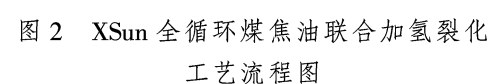


图 3 XSun 逆序煤焦油联合加氢裂化工艺流程图

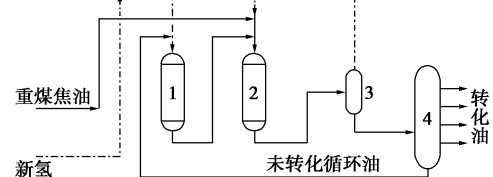


图 4 XSun 优化的生产化工原料的煤焦油联合加氢裂化工艺流程图

图 3 XSun 逆序煤焦油联合加氢裂化工艺流程图

图 4 XSun 优化的生产化工原料的煤焦油联合加氢裂化工艺流程图

1.3 工艺试验及其评价原料油

本文中涉及的工艺试验都是在模仿工业装置的固定床重油小型评价装置上进行,采用真实原料,

activated sludge with partial nitrification(AS/PN) and anammox processes for treatment of seafood processing wastewater[J]. Journal of Environmental Science and Health: Part A, 2008, 43(10): 1198-1208.

- [20] 曹相生,孟雪征,张杰.好气滤池与粗均滤料深床快滤池的性能比较[J].哈尔滨工业大学学报,2007,39(12):1979-1983.
- [21] 张杰,陈秀荣,李峰.扩展流好气滤池提高再生水水质的试验研究[J].哈尔滨工业大学学报,2004,36(12):1655-1658. ■

对比测试采用不循环的一次通过 2 段流程,在氢分压 ≥ 14 MPa 的高压临氢条件进行工艺评价,重点对前述的 CN 煤焦油专用加氢裂化催化剂进行测试,并以目前典型的商业高活性石油加氢裂化催化剂作参比。一段反应器装入 A 系列加氢精制催化剂,二段反应器装入特制 CN 加氢裂化催化剂或者参比催化剂。氢气为脱氧电解氢。用来进行工艺试验和评价测试的原料取自某大型钢铁企业所属炼焦厂,是从 2 个分馏塔采取的混合蒽油,属于典型的煤焦油重馏分。从表 1 可以看出,混合蒽油馏程为 222 ~ 510 $^{\circ}\text{C}$,干点远远超过典型的 360 $^{\circ}\text{C}$,属于重质煤焦油馏分,而且质量很差,其硫、氮含量很高,分别为 4 950 $\mu\text{g}/\text{g}$ 和 10 145 $\mu\text{g}/\text{g}$,芳烃质量分数高达 93.1%,胶质质量分数高达 6.9%。

表 1 混合蒽油原料性质

馏程/ $^{\circ}\text{C}$		饱和烃(摩尔分数)/%	0.0
IBP/10%	222/300	芳烃(摩尔分数)/%	93.1
30%/50%	335/365	胶质(摩尔分数)/%	6.9
70%/90%	410/470	质谱组成/%	
95%/EBP	490/510	链烷烃	0.0
密度(20 $^{\circ}\text{C}$)/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.1512	环烷烃	0.0
黏度(100 $^{\circ}\text{C}$)/ $\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	3.251	单环芳烃	
酸值/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	0.30	烷基苯	0.0
灰分(质量分数)/%	0.013	环烷基苯	11.7
C 含量(摩尔分数)/%	90.80	二环烷基苯	3.8
H 含量(摩尔分数)/%	6.13	三环芳烃	
S 含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	4950	萘类	3.4
N 含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	10145	茈类	13.0
O 含量/%(减差)	1.56	茈类	6.8
金属含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$		三环芳烃	
Cu	<0.01	菲类	24.2
Pb	<0.01	环烷基菲类	3.6
Ca	0.12	四环芳烃	
Ni	0.04	茈类	15.8
V	0.02	茈类	2.4
Fe	7.43	五环芳烃	
Na	<0.01	■类	1.0
Mg	0.07	噻吩类	5.8
		未鉴定芳烃	1.6

2 结果与讨论

表 2 给出了普通一段加氢工艺和加氢裂化工艺运行的对比结果,以及在相同加氢裂化工艺方案下,用现有工业加氢裂化催化剂 A 和专为煤焦油研制的 CN 加氢裂化催化剂处理上述煤焦油重馏分得到的结果。从表 2 可以看出:①与单段加氢工艺相比,

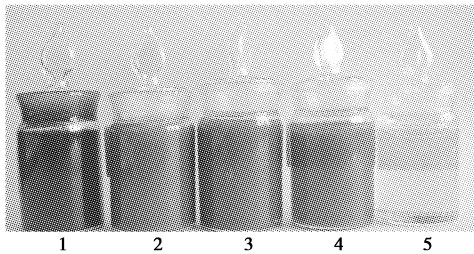
在相同反应温度下,采用 A 系列催化剂的两段裂化重油产率减少一半,从 10.80% 降低到 5.45%,而轻质石脑油产率提高近 4 倍,从 4.1% 提高到 15.8%;②同样裂化工艺操作方案下,仅仅将工业加氢裂化催化剂 A 更换为煤焦油专用加氢裂化催化剂 CN,发现重油几乎全部转化,且轻质石脑油产率又在新基准上提高了 2~3 倍,从 15.8% 提高到 40.7%;③由于采用高开环活性的 CN 煤焦油专用加氢裂化催化剂,使过程具有很强的煤焦油重馏分转化能力,反应降低 10 $^{\circ}\text{C}$,重油依然全部转化,但石脑油和柴油馏分“一消一长”,因此仅仅通过调整反应温度,就可以灵活调整轻质馏分和中间馏分比例,使装置可以具有极大的生产操作灵活性,提高了化工企业抵御市场风险能力。因此,在相同的操作条件和反应苛刻度下,采用煤焦油专用加氢裂化催化剂 CN 的新裂化工艺几乎将重油全部转化且大幅度多产高附加值的轻质石脑油馏分。

表 2 煤焦油加氢工艺和加氢裂化工艺运转结果对比

工艺流程	单段加氢	两段裂化	两段裂化	两段裂化
	工艺	工艺	工艺	工艺
催化剂	精制剂 A	参比裂化剂 A	CN 裂化剂	CN 裂化剂
反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	基准值	基准值	基准值	基准值 - 10
总体积空速/ h^{-1}	基准值	1.2 \times 基准值	1.2 \times 基准值	1.2 \times 基准值
生成油性质				
密度/ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	949.0	887.0	807.6	832.1
S 含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	189	105	32.0	34.7
N 含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	20.0	1.2	1.1	1.1
芳烃质量分数/%	40.3	21.4	22.7	20.6
饱和烃质量分数/%	59.7	78.6	77.3	79.4
胶质质量分数/%	0	0	0	0
产品分布/%				
石脑油	4.1	15.8	40.7	31.3
柴油	85.0	68.9	48.4	57.8
重油	10.9	5.4	<1.0	<1.0

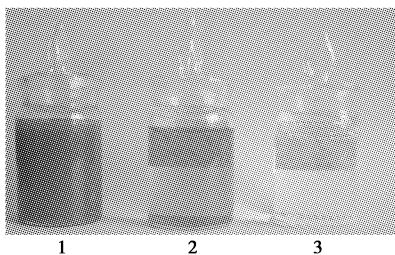
从表 2 还可以看出:与单段加氢工艺相比,联合加氢裂化工艺所得到的生成油密度显著下降,硫、氮杂质进一步降低,尤其是生成油芳烃含量大幅度降低,从原料的 90.0% (质量分数) 以上下降到 20.6% ~ 22.7%,说明采用 XSun 联合加氢裂化工艺处理重质煤焦油,不仅可以多产轻质馏分,而且产品质量得到改善,稠环芳烃大幅度下降,饱和烃显著增加。图 5 直观地显示了不同工艺方案和不同催化剂的全馏分产品外观,图 6 则给出了采用不同加氢裂

化催化剂得到的生成油切割后的轻、中馏分外观对比。从表3切割的轻、中馏分的产品性质看:①145~350℃柴油馏分硫含量均达到欧IV标准,十六烷值33~41,可作为清洁柴油调和组分,同时也注意到裂化产生的柴油馏分具有更低的黏度,因此可以将其考虑作优良的润滑油基础油料;②由于国内大规模乙烯装置的上马和建设,乙烯原料越来越紧俏,<145℃石脑油馏分可作为蒸汽裂解制乙烯原料,但注意到联合加氢裂化工艺多产的轻石脑油芳潜都高达70%以上,是优质重整原料,特别适合炼油厂作为重整装置原料来生产高辛烷值汽油,另外从其外观和质量分数高达90%以上的环烷烃含量预计,它将是溶解性能非常好的高值溶剂油调配组分。

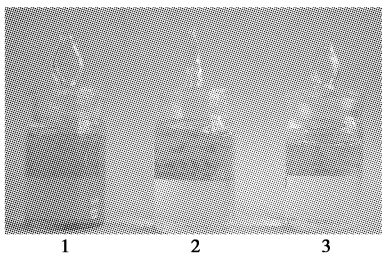


1—重质煤焦油原料混合葱油;2—单段加氢全馏分(低温操作);
3—单段加氢全馏分(高温操作);4—加氢裂化全馏分(采用加
氢裂化催化剂);5—加氢裂化全馏分(煤焦油专用加氢裂化催化剂)

图5 重质煤焦油原料及通过不同处理工艺及
催化剂处理后获得的全馏分产品外观



1—生成油;2—145~350℃馏分;3—<145℃馏分
(a)采用现有石油加氢裂化催化剂的工艺评价结果



1—全馏分生成油;2—145~350℃馏分;3—<145℃生成油
(b)采用专用的CN加氢裂化催化剂

图6 采用不同加氢裂化催化剂技术所切割
得到的轻/中馏分外观

表3 煤焦油加氢工艺和加氢裂化工艺运转后的
不同馏分产品主要性质

工艺流程	单段加 氢工艺	两段裂 化工艺	两段裂 化工艺	两段裂化 工艺
催化剂	精制 剂 A	参比裂 化剂 A	CN 裂 化剂	CN 裂 化剂
反应温度/℃	基准值	基准值	基准值	基准值-10
石脑油				
芳潜摩尔分数/%	82.9	78.9	75.0	71.7
柴油馏分				
凝点/℃	<50	<50	<50	<50
密度(20℃)/kg·m ⁻³	917.0	912.9	897.1	897.2
十六烷值	41.0	38.5	33.0	35.0
铜片腐蚀(50℃,3h)/级	1	1	1	1
运动黏度(20℃)/mm ² ·s ⁻¹	5.83	4.72	2.99	3.41

综上,由于对加氢技术掌握水平的局限性和依赖性所导致的思维局限性,部分先进的煤化加工企业所能想到实现重质煤焦油效益最大化的方法似乎也就是通过加氢来挖掘其作为柴油的可能性。但实践证明这种柴油难以达到越来越苛刻的市场要求,由于受传统单段加氢工艺特点及产品馏程限制,加氢后的产品虽然清洁但十六烷值很难达到45甚至55以上的标准,通常只能作清洁柴油调和组分,但煤焦油企业通常不具备成品柴油调和池,因此这种柴油很难通过正常渠道上市。然而,通过移植石油炼制领域重质油轻质化概念和依靠在XSun煤焦油联合加氢裂化技术上的突破,实现了以前煤焦油企业不能想象出的重质煤焦油多产轻质馏分,新产物及产品的组成和性质特点也带来了煤焦油深加工产品的技术增值以及未来更高附加值产业链的延伸。更重要的是,将劣质重质煤焦油处理获得高附加值车用燃料组分和高品质化工原料,不仅使煤化工有望突进到能源化工领域,也是社会对清洁化生产、循环经济要求的技术进步的价值体现。由于石油的竞争,煤焦油工业曾一度进入低谷,随着石油价格高涨,如今依靠先进的新型加氢裂化技术,煤焦油加工有望进入新的历史发展阶段,清洁化、轻质化、高技术、高增值不仅有助于缓解石油危机导致的石油化工原料短缺和我国石油越来越严重的对外依存度,这种新技术的创新也将给煤化企业带来更大的效益和更大市场竞争力。

(下转第69页)

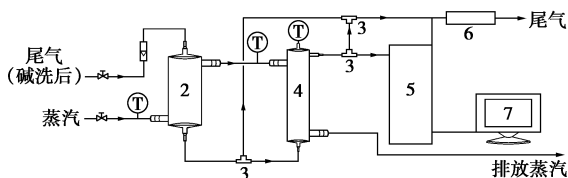
1 实验部分

1.1 催化剂制备

以活性炭为载体,先用蒸馏水将其洗涤数次后干燥,用于除去活性炭表面的有机基团,接着用一定浓度的 $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 溶液浸渍 24 h,然后在 110°C 下烘干,最后在马弗炉中于特定温度下焙烧即得实验用催化剂 AC-1。催化剂 AC-2 仍以活性炭为载体,用一定浓度 CuSO_4 溶液浸渍 24 h,同样经干燥、焙烧后可制得。

1.2 工艺流程

实验所用原料气为云南江磷集团公司黄磷生产车间排放的黄磷尾气,经过中试装置^[4,10]中的碱洗、汽水分离、补微量氧气(1%~2%)过程后进入自制的小试装置进行催化氧化反应,具体流程如图 1 所示。



1—转子流量计;2—气体预热装置;3—三通阀;4—固定床反应柱;5—气相色谱仪;6—尾气吸收装置;7—色谱工作站

图 1 实验装置流程图

气体首先经玻璃转子流量计进入自制的气体预热装置,该装置用本厂生产的蒸汽加热,外层加保温材料保温;预热后的尾气进入自制的气体反应柱,反应柱内设 1 个温度检测点;反应后的气体进入尾气吸收装置后排出,或通过三通取样用色谱仪分析气体浓度。实验用吸附反应柱为不锈钢套管结构,套管内为吸附床层,套管外走蒸汽,蒸汽来自气体预热装置中的蒸汽,预热后的蒸汽直接向室外排放,温度检测点在吸附床层的中上部,净化气体上进下出。

(上接第 67 页)

3 结语

(1)专门研制的 CN 系加氢裂化催化剂针对煤焦油高稠芳烃特征进行了配方和制备优化设计,具有处理稠环芳烃的高开环活性,通过整合的 XSun 联合加氢裂化工艺技术可以灵活地处理煤焦油劣质重质馏分,并大幅增加轻质产品收率。

(2)采用两段工艺流程可以将普通单段加氢工艺的未转化尾油全部转化为轻质产品,从而不受限

各部件间的连接管路均加保温材料。

1.3 主要分析仪器

北京分析仪器厂生产的 SQ-206 型气相色谱仪(配 CDP-4S 型积分仪)分析黄磷尾气中 CO 、 CO_2 、 H_2 、 N_2 含量;湖北省化学研究院生产的 HC-6 型微量硫、磷气相色谱仪分析黄磷尾气中的 PH_3 、 H_2S 、 COS 、 SO_2 、 CS_2 含量;磷蒸汽、HF 浓度用化学法检测。

2 结果及讨论

2.1 黄磷尾气成分

用气相色谱测定了碱洗前黄磷尾气中主要物质的含量(见表 1)。由表 1 可知,尾气中各种气体物质成分复杂、浓度变化较大,这给尾气的净化增加了较大的难度。其中 PH_3 、 H_2S 、HF、 SO_2 、 CS_2 、 COS 等杂质是尾气资源化的重要障碍,他们会严重影响黄磷尾气的羟基合成并阻碍黄磷尾气的资源化。这些杂质一方面会造成尾气中 CO 浓度较低,另一方面会引起后续碳一化工工业中各种工业催化剂尤其是钨、铈和钨等贵金属催化剂中毒失活,达不到生产有机化合物的原料气的要求。

表 1 黄磷尾气气体成分

成分	体积分数/%	成分	质量浓度/ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$
O_2	0.05 ~ 0.30	总 P	725 ~ 2550
CO	85 ~ 95	H_2S	680 ~ 2100
H_2	1 ~ 8	HF	280 ~ 310
N_2	2 ~ 5	SO_2	1.8 ~ 9.2
CO_2	1 ~ 4	CS_2	5.0 ~ 10.2
H_2O	4 ~ 5	COS	82 ~ 215

2.2 气体浓度变化

黄磷尾气经碱洗塔连续运行 80 h 后各种杂质浓度的变化如图 2 所示。

于原料油的馏程,同时通过匹配专用的煤焦油加氢裂化催化剂,可以使 XSun 煤焦油联合加氢裂化技术能处理劣质重煤焦油馏分,显示了良好的原料适应性和工艺操作灵活性,可以实时依据市场变化调整轻、中馏分比例。

(3)依据新型的联合裂化解决方案,可以将低值的劣质煤焦油重馏分全部转化为可利用的产品,产品涉及清洁柴油调和组分、高标号汽油原料或乙烯原料,且可以进一步依据轻质油特征和市场需要进一步延伸煤化工的产业链。■