

费托合成轻油加氢精制的研究

艾 军*, 李 丽, 金环年

(北京低碳清洁能源研究所, 北京 102209)

摘要:采用自制催化剂和商业催化剂对费托合成轻油进行了加氢精制的试验研究, 研究表明, 在反应温度 210℃ 和 240℃ 下, 自制催化剂和商业催化剂的产品油馏程和原料油的一致, 没有裂化反应发生; 反应温度升高, 脱氧率增大, 酸度减小, 溴指数降低; 240℃ 下最大脱氧率为 98.15%; 在低温条件下, 自制催化剂脱氧性能优于商业催化剂。

关键词:费托合成轻油; 加氢精制; 脱氧率

中图分类号: TQ203.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)04-0144-02

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.04.035

Hydrotreating technology of Fischer-Tropsch light syncrude oil

AI Jun*, LI Li, JIN Huan-nian

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

Abstract: The hydrotreating technology of Fischer-Tropsch light syncrude oil is investigated over both independently-produced catalyst and conventional commercial hydrogenation catalyst. The results show that under 210℃ and 240℃, the boiling ranges of products over independently-produced catalyst and conventional commercial hydrogenation catalyst are the same as that of raw oil from Fischer-Tropsch syncrude oil. It indicates that no cracking reaction occurs. Increasing the reaction temperature leads to the increase of hydrodeoxygenation value and the decrease of both acidity and bromine index. At 240℃, the maximum hydrodeoxygenation value can reach 98.15%, suggesting much better hydrodeoxygenation performance than that of conventional commercial hydrogenation catalyst at low temperature.

Key words: Fischer-Tropsch light syncrude oil; hydrotreating; hydrodeoxygenation value

随着石油资源的日益匮乏和人们对环保要求的重视, 大力开发煤炭液化技术已成为关注的焦点。煤炭间接液化不但可以充分利用丰富的煤炭资源, 而且可生产大量清洁高品质的燃料油, 缓解石油对外依存度的压力, 维护战略安全。煤炭间接液化生产的低温费托合成油^[1]是一种“无硫、无氮和低芳烃”清洁燃料, 但是它自身含有大量的含氧化合物和烯烃, 酸性比较强, 在后续加工中若不进行处理, 不仅容易腐蚀设备, 而且会影响终端产品的性质, 因此需要对低温费托合成油进行加氢精制, 加氢饱和, 加氢脱氧, 提高油品性质。

费托合成油与原油性质有很大差异, 许多成熟的石油加工技术可以被借鉴和应用, 加氢精制是石油加工领域中非常成熟的技术, 可以加氢脱硫、脱氧和脱氮, 烯烃加氢饱和等^[2]。费托合成油中有大量的含氧化合物, 加氢脱氧问题是非常重要的。

针对低温费托合成油的特点, 开发一种新的油品加工工艺及配套的专用精制催化剂, 具有十分重要的意义。本文中采用自制的催化剂, 原料为富含氧的费托轻油, 模拟工业条件, 考察催化剂的反应

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轻油, 油品性质见表 1。

表 1 低温费托合成油性质

参数	数值
密度(20℃)/(g·cm ⁻³)	0.744
酸度(KOH)/(mg·100 mL ⁻¹)	650.8
氧质量分数/%	2.16
溴价(Br)/(g·100 mL ⁻¹)	9.8
馏程 ASTM-D2887/℃	
IBP/10%	36.8/118.9
30%/50%	192/250.4
70%/90%	295.5/354.2
95%/FBP	384.9/448.7
正构烷烃质量分数/%	33.51
烯烃质量分数/%	44.25
正构醇质量分数/%	10.62

由表1可知,低温费托合成轻油主要含有正构烷烃、烯烃和正构醇,酸度值偏大,酸性强,加工时若不进行处理,容易腐蚀设备,影响后续加工;氧含量高,溴价高,烯烃含量高,安定性差;馏程偏轻,小于390℃。

1.2 装置工艺流程

在100 mL装置上考察催化剂的反应性能。装置的工艺流程如下:引进装置的氢气分成2路,一路和原料油混合,一起进入反应器,在催化剂作用下发生加氢反应,尾气通过湿式气表计量后放空;另一路到汽提塔作汽提气,气体经过湿式气表计量后放空。原料油通过进料泵升压,输送到反应器,反应生成的油在汽提塔中脱丁烷,然后流入产品收集瓶中。反应产生的尾气经过水洗罐洗涤后,流进湿式气表计量,流程图见图1。

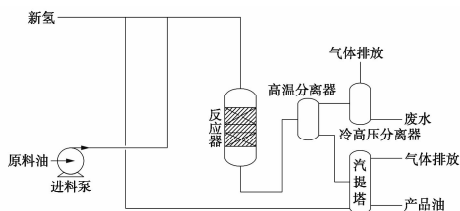


图1 装置流程图

1.3 催化剂

采用浸渍法制备催化剂。用 MoO_3 、碱式碳酸镍和磷酸配置溶液,然后采用等体积浸渍的 $r\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体,经120℃干燥,500℃焙烧,制成 Mo-Ni 系列催化剂。另外一种催化剂是商业加氢精制催化剂,性质见表2。

表2 催化剂性质

参数	自制催化剂	商业催化剂
MoO_3 质量分数/%	26.5	28.9
NiO 质量分数/%	4.1	4.6
P_2O_5 质量分数/%	1.9	2.6
比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	131	160
孔体积分布/%		
<4 nm	3.5	24.9
4~10 nm	75.2	74
10~80 nm	21.3	1.03
平均孔径/nm	10.17	8.04

1.4 反应条件

加氢精制试验在100 mL连续固定床装置上进行,投用1个反应器,氢气一次通过。试验所用氢气

为高纯氢。试验条件见表3。

表3 加氢精制工艺条件

参数	反应温度/ ℃	氢分压/ MPa	体积空速/ h^{-1}	氢油比/ $(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3})$
数值	210~240	6.4	1.5	1000

2 研究结果

在不同反应温度下自制催化剂的产品油性质见表4。

表4 不同反应温度下自制催化剂产品性质

参数	210℃	240℃
馏程 ASTM-D2887/℃		
IBP/10%	71/126.9	66.9/126
30%/50%	196.6/253.3	194.5/252
70%/90%	300/356.5	293/347
95%/FBP	389.9/449.7	380/448
正构烷烃质量分数/%	80.02	84.88
烯烃质量分数/%	0.63	0.5
正构醇质量分数/%	5.42	0.84
氧质量分数/%	0.705	0.04
酸度(KOH)/ $(\text{mg} \cdot 100 \text{ mL}^{-1})$	8.6	0.67
溴指数(Br)/ $(\text{g} \cdot 100 \text{ mL}^{-1})$	0.181	0.01

从表4可以看出,自制催化剂在210℃脱氧率为67.36%,240℃脱氧率为98.15%,几乎脱出原料中所有的氧,表明反应温度越高,反应速率越快^[3],脱氧率亦大。在费托轻质油中,氧来自于油中的酸性含氧化合物,主要含于正构醇,氧含量下降,酸度值也大幅下降。溴价反映了油品的不饱和性能,原料油中由于烯烃含量高,溴指数比较高,240℃烯烃加氢饱和后溴指数降为0.02 g/100 mL,反映了原料油中的烯烃几乎完全饱和。210℃烯烃饱和率为98.58%,脱正构醇率为48.96%,而240℃烯烃饱和率则为98.87%,脱正构醇率高达92.09%,这表明210℃下烯烃几乎完全饱和,低温条件下能完成烯烃饱和,随着反应温度升高,脱正构醇率显著增加。表4说明,产品的馏程没有发生变化,与表1原料油相比,也没有变化,说明在整个反应中没有发生裂解反应。

在不同反应温度下某商业催化剂的产品油性质见表5。

(下转第147页)

而从节能角度分析,上述流程采用了如反应进出料换热等节能措施,能量的利用似已较为充分,若要进一步挖掘节能潜力,在不改变反应条件的前提下,如何利用好2个反应之间的压力差,成为节能优化的突破口。

膨胀机是使气体膨胀做功,同时产生冷量的机器。主要用于节能和制取冷量^[1]。国外的石化工艺技术专利商和透平膨胀机专业制造厂,均将余压、废热的能量回收作为一个方向加以研究、开发和推广应用^[2]。这些应用实践为回收余压以降低能耗开辟了道路。

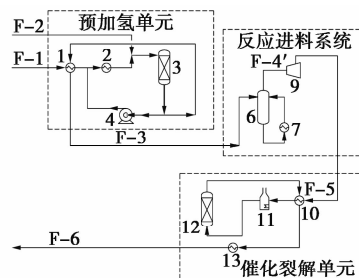
综上所述,开发一种反应进料流程,利用膨胀机代替减压阀减压,回收物料的压力势能,是本文中的主旨。

2 改进方案

在不改变反应进料系统操作目的(即降压和气化)的前提下,为利用膨胀机实现装置的进一步节能,提出了改进的烯烃催化裂解反应进料系统及方法。采取先将预加氢反应出料加热气化,再用作膨胀机工质驱动机泵的方法,代替传统流程先减压再气化的方法,利用预加氢反应出料的压力势能做功,达到降低能耗,节省操作费用的目的。

这种烯烃催化裂解反应系统如图2所示。预加氢反应出料不减压直接被加热气化,气化后经膨胀机减压至催化裂解反应所需压力。膨胀机通过轴承与机泵相连,轴承还连接电机或透平。膨胀机输出

功率与机泵需要功率相比,不足部分由电机或透平提供,此电机或透平在膨胀机无工质时还充当开工动力来源。



F-1—原料;F-2—氢气;F-3—预加氢反应出料;F-4—未减压先气化的预加氢反应出料;F-5—减压并气化后的预加氢反应出料;F-6—催化裂解反应产品

1—预加氢进出料换热器;2—预加氢冷却器;3—预加氢反应器;4—预加氢循环泵;5—减压阀;6—催化裂解进料气化罐;7—进料气化器;8—进料过热器;9—膨胀机;10—催化裂解反应进出料换热器;11—进料加热器;12—催化裂解反应器;13—催化裂解反应出料冷却器

图2 改进方案工艺流程图

3 工程实例

下面结合某烯烃催化裂解装置实例,说明本文中所述改进方法的实施方案及效果。

某工程项目烯烃催化裂解装置原工艺包采用如图1所示流程:自上游来的原料(F-1)在预加氢进出料换热器1与加氢反应出料换热冷却,再经预加氢冷却器2冷却至40℃,与氢气(F-2)混合进入预

上脱除原料油中的氧,210℃下烯烃基本完全饱和。

(2)反应温度越高,脱氧率越大,自制催化剂在240℃下最大脱氧率为98.15%。

(3)在整个加氢反应过程中,没有发生裂解反应。

(4)自制催化剂在210℃下脱氧效果优于商业催化剂。

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):770-774.
- [2] 王雪峰,王锋,陈满英,等. Ni基双金属催化剂加氢脱氧性能的研究[J]. 燃料化学学报,2005,33(5):612-616.
- [3] 李大东. 加氢处理工艺与工程[M]. 北京:中国石化出版社,2004:170-232. ■

(上接第145页)

表5 不同反应温度下商业催化剂产品性质

参数	210℃	240℃
馏程 ASTM-D2887/℃		
IBP/10%	66.9/127	66.9/127
30%/50%	196/253	196.5/253
70%/90%	299.1/356.1	298/353
95%/FBP	389.2/449.5	381/448.5
正构烷烃质量分数/%	79.21	84.78
烯烃质量分数/%	0.52	0.52
正构醇质量分数/%	6.72	0.78
氧质量分数/%	0.88	0.05
酸度(KOH)/(mg·100 mL ⁻¹)	5.3	0.67
溴指数(Br)/(g·100 mL ⁻¹)	0.18	0.02

3 结论

(1)自制催化剂和商业催化剂在240℃下基本