

# ATP 页岩干馏工艺柴油馏分加氢精制研究

何建国, 石微微, 曹祖宾\*, 韩冬云, 张广仁, 王培, 刘齐  
(辽宁石油化工大学化学化工与环境学部, 辽宁抚顺 113001)

**摘要:** 利用固定床加氢反应装置, 以 Mo-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为催化剂, 首次对 ATP 页岩干馏装置油回收系统得到的页岩重油, 经脱水脱渣预处理后切割分离所得的页岩柴油馏分进行加氢精制研究, 考查了反应温度、反应压力、体积空速以及氢油体积比对加氢精制效果的影响。结果表明, 在 320~380℃、4.0~8.0 MPa、LHSV 0.5~2.0 h<sup>-1</sup>、V(H<sub>2</sub>)/V(Oil) 200~1 200 的范围内, 提高反应温度, 增大反应压力, 降低体积空速, 有利于 ATP 页岩柴油馏分的脱硫、脱氮和烯烃饱和, 可明显提高加氢脱氮效果, 氢油比高于 1 000 之后, 增加氢油比对加氢脱硫和脱氮影响较小; 抚顺 ATP 页岩柴油馏分在反应温度 380℃、反应压力 8.0 MPa、体积空速 0.5 h<sup>-1</sup>、氢油体积比 1 000 的条件下, 加氢精制后所得产油物的杂原子和饱和烃含量低、密度小、芳香烃含量少, 可作为优质清洁柴油直接使用。

**关键词:** ATP 干馏; 页岩柴油馏分; 加氢精制; 加氢脱硫; 加氢脱氮

**中图分类号:** TQ032

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2016)10-0146-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.10.036

## Reaction conditions for catalytic hydrotreating of diesel distillate from Fushun ATP shale retorting technology

HE Jian-guo, SHI Wei-wei, CAO Zu-bin\*, HAN Dong-yun, ZHANG Guang-san, WANG Pei, LIU Qi

(College of Petrochemical Technology, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

**Abstract:** Catalytic hydrogenation of diesel fraction from Fushun ATP shale oil is carried out in a fixed-bed reactor with Mo-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as catalyst. The effects of several factors on the product properties are investigated, including reaction temperature, hydrogen pressure, liquid hourly space velocity and hydrogen/feedstock volume ratio. The results show that increasing temperature, hydrogen pressure and residence time can promote the removal of sulfur and nitrogen. As the hydrogen-to-oil ratio exceeds 1 000, the effects of HDS and HDN can be ignored. The optimal conditions for the hydrotreating of this oil are 380℃, 8 MPa, 0.5 h<sup>-1</sup> and 1 000 of hydrogen-to-oil ratio. Under the selected conditions, the product oil possesses low content of sulfur, nitrogen and alkene, and has low density and high cetane number, which could be directly used as the clean diesel fuel.

**Key words:** ATP retorting process; diesel distillate; catalytic hydrogenation; desulfurization; denitrification

ATP 干馏工艺技术采用热页岩灰作为热载体, 属于固体热载体法<sup>[1-2]</sup>, 处理器主要由 1 个卧式回转窑构成, 包含 2 个同心圆筒, 内筒有 2 个密封室, 用于油页岩的预热和干馏, 外筒为燃烧区, 烧后的页岩沿外筒逆向流动, 并将热量传给内筒中正向移动的页岩<sup>[3]</sup>。抚顺集团开发的抚顺炉针对块状油页岩(12~75 mm)进行干馏炼制, 制取页岩油, 而对于小颗粒的油页岩(0~12 mm)还没有找到有效的方法提取其中的页岩油<sup>[4-5]</sup>。为充分利用资源, 抚顺集团引进了 ATP 干馏工艺和设备, 用来处理原有立式炉无法加工的 12 mm 以下的小颗粒页岩, 日处理页岩达 6 000 t<sup>[6]</sup>。ATP 干馏工艺油回收系统可得到 2 种产品: 一种是页岩轻质油, 馏程介于 60~210℃, 另一种是页岩重质油, 馏程介于 230~370℃。目前页岩重质油用作燃料油的调和原料, 同抚顺立式炉生产的页岩油混合一起作为原料进行销售<sup>[7]</sup>。

利用固定床加氢反应装置, 以 Mo-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为催化剂, 首次对抚顺 ATP 页岩柴油馏分加氢精制生产清洁燃料油进行研究, 考察温度、压力、体积空速和氢油体积比对加氢产品油的影响, 并探讨最佳操作条件。

## 1 实验部分

### 1.1 原料和催化剂

实验所用原料油取自抚顺矿务局页岩油厂 ATP 干馏装置回收得到的页岩重油。实验开始前, 先进行脱水、脱渣预处理, 再采用常压蒸馏装置切割分离出 <350℃ 柴油馏分油(体积收率 90%), 以 ATP 页岩柴油馏分为实验用油, 进行加氢精制工艺研究。实验所用催化剂为辽宁石油化工大学课题实验室与抚顺某催化剂生产厂联合开发的 Mo-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 煤焦油加氢催化剂, 其基本物化性质见表 1。

收稿日期: 2016-03-22; 修回日期: 2016-09-06

作者简介: 何建国(1989-), 男, 硕士生; 曹祖宾(1962-), 男, 博士, 教授, 清洁燃料生产工艺, 通讯联系人, 024-56860846, caozubin974@

表1 催化剂的物化性质

性质	数据
外观	三叶草
比表面积/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	258
堆积密度/( $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	0.751
粒度/mm	$1.6 * (2 \sim 8)$
孔容/( $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ )	0.30 ~ 0.60
机械强度/( $\text{N} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	$\geq 7$
金属氧化物/%	24

## 1.2 加氢精制实验

加氢精制实验在固定床反应装置上进行,催化剂装填量 100 mL(20 ~ 40 目),催化剂与石英砂混填,混合比例为 1:1(体积比)。本实验以质量分数 2%  $\text{CS}_2$ -甲苯溶液为硫化液,采用工业生产上比较普遍的程序升温法<sup>[8]</sup>在压力 6.0 MPa、温度 360℃、体积空速(LHSV)  $1 \text{ h}^{-1}$ 、 $V(\text{H}_2)/V(\text{Oil})$  为 500 的条件下,对  $\text{Mo-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂进行硫化反应。硫化反应结束后,将进料切换成实验用油进行加氢精制实验。

## 1.3 实验装置流程

ATP 页岩柴油加氢精制流程如图 1。

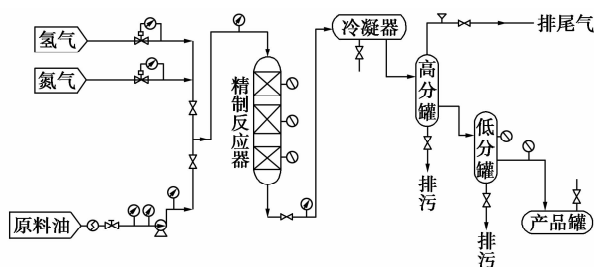


图1 ATP 页岩柴油加氢精制流程图

## 2 结果与讨论

### 2.1 抚顺 ATP 页岩柴油馏分性质

为了充分了解原料油的性质,在研究对比 2 种

不同干馏工艺的基础上,对抚顺 ATP 页岩重油与抚顺炉页岩油及其柴油馏分进行油品性质分析,结果如表 2。

表2 抚顺 ATP 页岩重油、抚顺炉页岩油及各自柴油馏分的基本性质

项目	ATP 页岩重油	ATP 页岩柴油馏分	抚顺炉页岩油	抚顺炉页岩柴油馏分
密度(20℃)/( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	0.8933	0.8862	0.9033	0.8697
运动黏度(50℃)/( $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	6.7	4.6	10.3	2.8
闪点(开口)/℃	112	93	133	81
凝点/℃	3	-10	33	-2
10% 蒸余物残炭/%	—	2.68	—	1.16
残炭/%	0.51	—	0.87	—
十六烷值	—	38	—	46
硫质量分数/%	0.49	0.43	0.83	0.55
氮质量分数/%	1.12	1.01	1.27	0.91
碱氮质量分数/%	0.59	0.48	0.67	0.38
馏程/℃				
初馏点	235	227	174	201
10%	258	248	226	219
50%	301	270	335	260
90%	349	331	—	322
质量收率/%	—	83	—	41

### 2.2 工艺条件对抚顺 ATP 页岩柴油馏分加氢精制效果的影响

#### 2.2.1 反应温度的影响

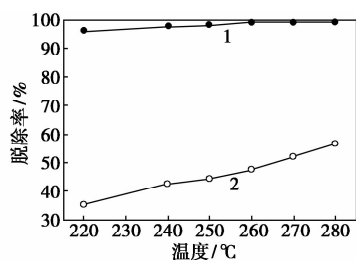
在反应压力为 6.0 MPa、空速为  $1 \text{ h}^{-1}$  和  $V(\text{H}_2)/V(\text{Oil})$  为 500 的条件下,考察了不同反应温度对抚顺 ATP 页岩柴油馏分加氢精制效果的影响,结果如图 2。

(上接第 145 页)

- [7] Martynas T, Edvinas K, Viktoras R, et al. Degradation of various textile dyes as wastewater pollutants under dielectric barrier discharge plasma treatment[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, (229): 9-19.
- [8] 黄芳敏, 王红林, 严宗诚. 介质阻挡放电等离子体对亚甲基蓝的降解[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(2): 35-38.
- [9] 乔俊莲, 郑广宏, 徐文倩. 微波协同活性炭炭法处理甲基橙废水的研究[J]. 水处理技术, 2008, 34(9): 23-29.
- [10] Cai C, Zhang H, Zhong X, et al. Electrochemical enhanced heterogeneous activation of peroxydisulfate by FeCo/SBA-15 catalyst for the degradation of Orange II in water[J]. Water Research, 2014,

(66): 473-485.

- [11] Lann P M, Devi C N, Sundaram M M.  $\text{TiO}_2$  wrapped grapheme as a high performance photocatalyst for acid orange 7 dye degradation under solar/UV light irradiations [J]. Ceramics International, 2014, (40): 5945-5957.
- [12] Chandana L, Rreey P M K, Subrahmanyam C. Atmospheric pressure non-thermal plasma jet for the degradation of methylene blue in aqueous medium [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 282: 116-122.
- [13] 童沈阳. 甲基橙在酸性溶液中的变色机理[J]. 化学通报, 1980, 3(8): 32-37. ■



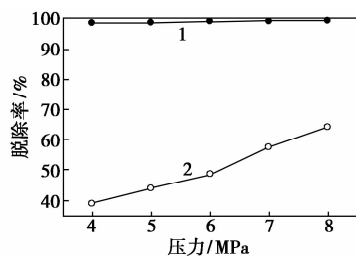
1—脱硫率;2—脱氮率

图2 反应温度对产物 HDS、HDN 的影响

由图2可知,抚矿 ATP 页岩柴油馏分加氢脱硫效果显著,当温度为 320℃ 时,产物油中的硫含量降至 176.85  $\mu\text{g/g}$ ,升温至 380℃,硫含量降至 35.74  $\mu\text{g/g}$ ,满足国四标准中对柴油硫含量的要求;随着反应温度的升高,油品的加氢脱硫率增幅趋缓。与加氢脱硫相比,该页岩柴油馏分的加氢脱氮显然较为困难,当反应温度达到 380℃ 时,油品脱氮率仅为 56.71%。这可能有 2 方面的原因<sup>[9]</sup>,首先 C—S 键的键能小于 C—N 键键能,因此前者更容易发生断裂而脱除;另外,根据 Williams 等<sup>[11]</sup>的研究结果,必须分 2 步来脱除杂环氮化物,即先进行环饱和,然后 C—N 键断裂,实现脱氮过程,而杂环硫化物既可以先饱和再断键脱硫,也可以直接断键脱硫。随温度的升高,脱氮率有明显提高,这表明改变温度对加氢脱氮影响较大。

### 2.2.2 反应压力的影响

在反应温度为 360℃、空速为 1  $\text{h}^{-1}$  和  $V(\text{H}_2)/V(\text{Oil})$  为 500 的条件下,考察了不同反应压力对抚矿 ATP 页岩柴油馏分加氢精制效果的影响,结果如图 3。



1—脱硫率;2—脱氮率

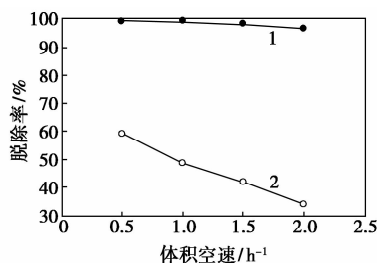
图3 反应压力对产物 HDS、HDN 的影响

由图3可以看出,增大反应压有利于加氢脱硫和脱氮,尤其对 HDN 的影响较为显著。当反应压力从 5 MPa 增加到 8 MPa 时,脱硫率增幅缓慢且一直保持在 98% 以上。而加氢脱氮效率随压力的升高而明显提升,表明压力是影响页岩柴油 HDN 的重要条件。从 5 MPa 增加到 8 MPa,脱氮率随之从

43.92% 增至 64.11%,变化幅度较大,这是由于增大反应压力有利于含氮杂环饱和和反应,故提高压力对加氢脱氮反应更为有利。当压力达到 8 MPa 时,产品油中仍有 3 608.71  $\mu\text{g/g}$  未脱除,表明该馏分油中存在大量难以脱除的含氮化合物,这和抚顺炉页岩柴油馏分类似。

### 2.2.3 体积空速的影响

在反应温度为 360℃、压力为 6 MPa、 $V(\text{H}_2)/V(\text{Oil})$  为 500 的条件下,考察了不同反应压力对抚矿 ATP 页岩柴油馏分加氢精制效果的影响,结果如图 4。



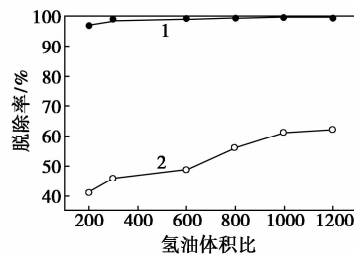
1—脱硫率;2—脱氮率

图4 体积空速对产物 HDS、HDN 的影响

由图4可以看出,体积空速的改变对加氢产品 HDS 和 HDN 效果的影响很大。从 0.5  $\text{h}^{-1}$  增加到 2.0  $\text{h}^{-1}$ ,精制产物的脱硫率和脱氮率都呈下降趋势,且脱氮率下降比较明显。这主要是由于体积空速的增加,降低了催化剂与反应物的接触时间,使加氢反应不能充分进行,从而影响了产物油的质量。相比传统的石油资源,页岩油加氢 HDN 难度更大,欲取得较好的加氢精制效果,宜选用较低的体积空速。但较低的体积空速又会降低加氢装置产能,故实验将该馏分油的加氢精制体积空速定为 0.5 ~ 1.0  $\text{h}^{-1}$ 。

### 2.2.4 氢油体积比的影响

在反应温度为 360℃、压力为 6 MPa、空速为 1  $\text{h}^{-1}$  的条件下,考察了不同反应压力对抚矿 ATP 页岩柴油馏分加氢精制效果的影响,结果如图 5。



1—脱硫率;2—脱氮率

图5 氢油比对产物 HDS、HDN 的影响

结果表明,增大氢油体积比对抚顺 ATP 页岩柴油馏分 HDS 和 HDN 都有利,与脱硫相比,氢油比对加氢脱氮的影响更大。 $V(\text{H}_2)/V(\text{Oil})$  由 200 升至 300,硫含量从 107.61  $\mu\text{g/g}$  降至 62.07  $\mu\text{g/g}$ ,变化明显,氢油比高于 300 以后,脱硫率变化趋缓,因此, $V(\text{H}_2)/V(\text{Oil})$  达到 300 即可满足该页岩柴油馏分加氢脱硫的需要。当  $V(\text{H}_2)/V(\text{Oil})$  由 200 升至 1 000 时,脱氮率不断提高,这是因为  $V(\text{H}_2)/V(\text{Oil})$  增大使氢分压升高,有利于含氮杂环的饱和,从而提高了脱氮率。当氢油比大于 1 000 后,对产物 HDN 的影响可以忽略不计。

### 2.3 抚顺 ATP 页岩柴油馏分加氢精制产品的性质

综合考虑上述反应条件对抚顺 ATP 页岩柴油馏分加氢效果的影响,选取反应温度 380 $^{\circ}\text{C}$ 、反应压力 8.0 MPa、空速 0.5  $\text{h}^{-1}$ 、 $V(\text{H}_2)/V(\text{Oil})$  1 000 作为加氢精制最佳反应条件,精制前后油品的基本性质列于表 3。

由表 3 可知,抚顺 ATP 页岩柴油馏分加氢精制后,硫、氮含量分别降至 11  $\mu\text{g/g}$  和 1 045.77  $\mu\text{g/g}$ ,反应前后,油品中各组分的含量变化较大,这是由于加氢精制过程中,除了杂原子的脱除反应,同时也伴有烯烃、芳烃的加氢饱和反应,以及部分多环芳烃的裂解,这些反应的发生都会使反应产物中饱和烃的含量增加,从而导致产物的溴值降低,油品的氧化安定性明显改善。

表 3 抚顺 ATP 页岩柴油馏分及加氢精制后产物物的基本性质

理化性质	ATP 页岩柴油馏分	加氢精制产物油
密度(20 $^{\circ}\text{C}$ )/( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	0.8862	0.8363
硫含量/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	4300.16	11.42
氮含量/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	10053.43	1045.77
闪点/ $^{\circ}\text{C}$	93	58
凝点/ $^{\circ}\text{C}$	-10	-19
黏度(50 $^{\circ}\text{C}$ )/( $\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )	4.6	1.8
十六烷值	38	61
色度	—	1.5
溴值/[ $\text{g}\cdot(100\text{g})^{-1}$ ]	64.5	2.5
氧化安定性/[ $\text{mg}\cdot(100\text{mL})^{-1}$ ]	—	1.85
饱和烃/%	58.2	91.3
芳香烃/%	16.5	6.4
胶质沥青质/%	25.3	2.3

### 3 结论

(1) ATP 页岩重油馏程窄(230 ~ 370 $^{\circ}\text{C}$ ),凝点低,组分轻,柴油馏分质量分数高达 83%,与抚顺炉全馏分页岩油相比,ATP 页岩重油更适宜进行加氢精制生产清洁柴油。

(2) ATP 页岩柴油馏分进行加氢精制结果表明,升高反应温度,增大反应压力,降低体积空速都有利于抚顺 ATP 页岩柴油馏分加氢精制的脱硫、脱氮和烯烃饱和,特别是脱氮效果变化最为明显。随着氢油比的增大,脱硫率和脱氮率先增大后趋于平缓然后略有降低。

(3) 抚顺 ATP 页岩柴油馏分在反应温度 380 $^{\circ}\text{C}$ 、反应压力 8.0 MPa、体积空速 0.5  $\text{h}^{-1}$ 、氢油体积比 1 000 的条件下,加氢精制后所得产物油的杂原子和不饱和烃含量低、密度小、芳香烃含量少,可以满足我国现行优质清洁燃料标准。

### 参考文献

- [1] Taciuk W. The Alberta taciuk process—capabilities for modern production of shale oil [C]//Symposium on Oil Shale, Abstract. Tallinn: [s. n.], 2002.
- [2] Stephen J Schmidt. New direction for shale oil—path to a secure new oil supply well into this century [J]. Oil Shale, 2003, 20(3): 333–346.
- [3] 刘志逊,高健,赵寒冬,等. 国内油页岩干馏技术现状与发展趋势 [J]. 煤炭加工与综合利用, 2007, (1): 45–49.
- [4] 闫玉麟. ATP 干馏装置处理小颗粒页岩的试验与研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2012.
- [5] 侯吉礼,马跃,李术元,等. 世界油页岩资源的开发利用现状 [J]. 化工进展, 2015, (5): 1183–1190.
- [6] 李飞. 抚顺矿业集团油母页岩产业循环经济发展研究 [D]. 阜新: 辽宁工程技术大学, 2009.
- [7] 荣海波. ATP 项目投产试运行工艺研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2013.
- [8] 任春晓,吴培,李振昊,等. 加氢催化剂预硫化技术现状 [J]. 化工进展, 2013, (5): 1060–1064.
- [9] 梁文杰. 石油化学 [M]. 东营: 石油大学出版社, 1995: 358–402.
- [10] Williams P T. Reaction of nitrogen and sulphur compounds during catalytic hydro-treatment of shale oil [J]. Fuel, 2001, 80: 957–963.
- [11] Landau M V, Herskowitz M, Givoni D, et al. Medium severity hydro-treating and hydrocracking of Israeli shale oil ( III ): hydrocracking of hydrotreated shale oil and its atmospheric residue for full conversion to motor fuels [J]. Fuel, 1998, 77(14): 1589–1597. ■