

链转移剂对加氢裂化尾油降凝效果的影响

朱 静¹, 傅承碧¹, 刘 涛¹, 吴文涛²

(1. 沈阳工业大学石油化工学院, 辽宁 辽阳 111003; 2. 中石油辽阳石化分公司, 辽宁 辽阳 111003)

摘要: HZSM-5/ Al_2O_3 催化剂比表面积较大, 催化剂表面上 B 酸中心和 L 酸中心共存, 且弱酸中心密度高于强酸中心密度。加氢裂化尾油非临氢降凝反应是正碳离子反应机理, 但弱酸强度催化剂不利于正碳离子的生成, 使催化降凝效果受到限制。通过在原料中加入醇类链转移剂(异丙醇、正丁醇、异丁醇和叔丁醇)促进正碳离子的生成, 使催化降凝白油产品收率得到提高, 质量得以改善。这些醇类链转移剂中, 叔丁醇更易生成稳定的正碳离子, 所得液体产品白油收率最高, 性质比较稳定, 能够满足工厂产品质量要求, 是较好的加氢裂化尾油非临氢降凝的链转移剂。

关键词: 表征; 加氢裂化尾油; 链转移剂; 白油; 性质

中图分类号: TE624.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)07-0078-04

Influence of chain transfer agents on non-hydrodewaxing of hydrocracking tail oil

ZHU Jing¹, FU Cheng-bi¹, LIU Tao¹, WU Wen-tao²

(1. School of Petrochemical Engineering, Shenyang University of Technology, Liaoyang 111003, China;

2. Liaoyang Petroleum Company, Petroleum of China, Liaoyang 111003, China)

Abstract: HZSM-5/ Al_2O_3 catalyst attracts great interest due to its larger specific surface area, B acid center and L acid center coexisting on the surface of the catalyst and the higher weak acid center density. Non-hydro-dewaxing reaction of hydrocracking tail oil is found to undergo carbonium ion reaction mechanism. However, this weak acid catalyst is not conducive to the formation of carbocations, which greatly decreases the catalytic dewaxing effect. In this study, by adding isopropyl alcohol, butyl alcohol, isobutyl alcohol and *tert*-butyl alcohol (TBA) in the raw material as the chain transfer agents to accelerate the formation of carbonium ion, the improved yield and properties of white oil can be achieved. In particular, the obtained white oil with TBA as chain transfer agent has the highest yield and good stability, which is attributed to the more easily generated carbonium ion of TBA than other alcohols. TBA is the best chain transfer agent for non-hydro-dewaxing of hydrocracking tail oil.

Key words: characterization; hydrocracking tail oil; chain transfer agents; white oil; properties

随着原油重质化和劣质化以及市场对中间馏分油的需求不断增加, 使得加氢裂化成为二次加工的重要工艺, 在炼厂中的应用也增长较快, 但加氢裂化装置的一次转化率一般为 60% ~ 90%, 即生产 10% ~ 40% 的尾油。尾油颜色浅, 硫、氮杂质少, 芳烃含量低, 链烷烃含量高, 是生产高档润滑油基础油的优质原料。因此国内外各炼油厂开始研究开发以加氢裂化尾油为原料的生产技术来生产优质的润滑油基础油, 扩大了润滑油基础油的原料范围, 也增强了对原料的适应性。异构脱蜡技术能够生产高黏度指数、低倾点、优异的热稳定性和氧化安定性的润滑油基础油, 是目前润滑油加工工艺中最活跃的技术, 代表该工艺发展趋势^[1]。

目前, 由于 ZSM-5 分子筛具有稳定性好, 抗积碳性能优异, 已广泛地应用于芳构化^[2]、催化裂化^[3-4]、异构化^[5-6] 等反应中。笔者对 HZSM-5/ Al_2O_3 分子筛催化剂进行表征, 并应用于辽化炼油

厂加氢裂化尾油的非临氢降凝反应。

1 实验部分

1.1 原料油性质及产品的主要控制指标

以中国石油辽阳辽化分公司炼油厂的加氢裂化尾油为原料, 以 HZSM-5/ Al_2O_3 分子筛为催化剂, 在常压条件下进行非临氢降凝反应, 其产品白油可作为生产润滑油基础油的理想原料^[7-8], 原料油性质和白油的主要控制指标如表 1 所示。

表 1 原料和白油主要控制指标

项目	辽化加氢裂化尾油		白油
	标准	实测	
馏程/°C			
初馏点	≥240	≥268	—
终馏点	≤530	≤500	—
凝点/°C	实测	24	-15
黏度/(mm ² ·s)	—	—	≥22
开口闪点/°C	—	—	≥130

1.2 催化剂的制备

90℃下用 NH_4NO_3 溶液对 Na/ZSM-5 原粉进行离子交换 2 h, 连续交换 3 次后于 110℃ 烘干 5 ~ 6 h, 并于 550℃ 煅烧 4 h, 得到 HZSM-5 分子筛, 再与拟薄水铝石进行负载, 负载后于 110℃ 干燥 5 ~ 6 h, 550℃ 煅烧 4 h, 得到 HZSM-5/ Al_2O_3 分子筛, 最后压片, 筛分取 40 ~ 80 目分子筛催化剂备用。

1.3 催化剂表征

采用贝士德仪器科技(北京)有限公司生产的 3H-2000 III 型全自动氮吸附比表面积仪, 在液氮温度下进行氮气吸附, 根据 BET 公式计算 HZSM-5/ Al_2O_3 分子筛催化剂的比表面积。在日本岛津公司的 XD-3A 型 X 射线衍射(XRD)仪上进行 XRD 分析, $\text{Cu K}\alpha$ 靶, 扫描速度为 $5(^{\circ})/\text{min}$ 。利用美国尼高力(Nicolet)公司傅里叶变换红外光谱仪(型号为 NEXUS-470)测定 HZSM-5/ Al_2O_3 分子筛催化剂的酸类型。采用北京恒久(Henven)科学仪器厂(型号为 HTC)生产的差热-热重分析仪, 通过吡啶吸附程序升温脱附测定固体催化剂表面酸中心强度分布及不同酸强度下的酸密度, TGA 以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率由室温程序升温至 800℃。

1.4 催化剂评价

在实验室小型固定床反应器上评价催化剂的催化活性。反应条件为 360℃, 常压, 空速为 1 h^{-1} 。将 HZSM-5/ Al_2O_3 催化剂装填在内径 20 mm 的不锈钢反应器中, 原料由原料泵打入反应器, 在进入反应器前首先在气化段预热, 再通过催化剂床层进行降凝反应, 反应后的产物经冷凝后进入产品罐, 每隔 90 min 取 1 次液体产品。液体产品在 140℃、常压下进行蒸馏分离^[9], 分别得到链烷烃和白油。白油的开口杯闪点、黏度和凝点分别用 SYD-267 开口闪点仪、乌氏黏度计和 SYP-510G 石油产品凝点试验仪测定。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征结果分析

氮气吸附法测试原理科学、过程可靠、结果一致, 是公认的最权威的测试方法^[10]。实验中, 采用氮吸附法测定 HZSM-5/ Al_2O_3 分子筛催化剂的比表面积为 $356.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

对于气固相催化反应, 催化剂表面是其反应进行的场所。一般来说, 比表面积越大, 催化剂的活性越高^[11]。自制的 HZSM-5/ Al_2O_3 分子筛催化剂的比表面积较文献[12]中 ZSM-5 比表面积 $211 \text{ m}^2/\text{g}$

大很多, 说明该催化剂孔径较小, 孔道较多, 单位催化剂上有更多的活性中心, 催化活性较高。

HZSM-5/ Al_2O_3 分子筛催化剂的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 可以看出, 自制的催化剂具有良好的结晶度, 在 $2\theta = 23.028$ 、 23.026 、 23.892° 处出现 ZSM-5 分子筛晶体结构的 3 个特征峰^[13]。

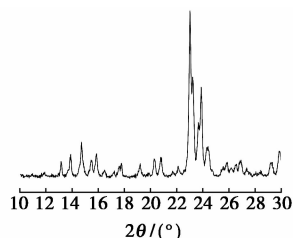


图 1 HZSM-5/ Al_2O_3 分子筛催化剂的 XRD 谱图

HZSM-5/ Al_2O_3 分子筛催化剂的吡啶程序升温脱附法(吡啶-TPD)测定酸量的结果如图 2 所示。其中脱附温度 150 ~ 400℃ 的峰代表弱酸位, 主要由沸石的表面硅羟基产生; 脱附温度 400 ~ 550℃ 代表强酸位, 主要由沸石的硅羟基铝产生。由图 2 可知, 弱酸相对峰面积大于强酸相对峰面积, 说明 HZSM-5/ Al_2O_3 分子筛催化剂以弱酸为主。

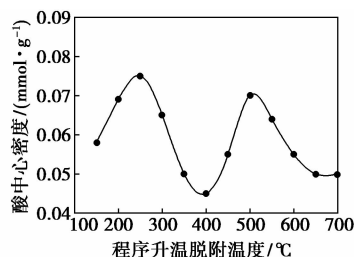


图 2 HZSM-5/ Al_2O_3 催化剂酸中心强度分布图

HZSM-5/ Al_2O_3 分子筛催化剂红外谱图(IR)如图 3 所示。由图 3 可知, 催化剂在 1230 、 1080 、 790 、 540 cm^{-1} 和 450 cm^{-1} 处出现 ZSM-5 分子筛的特征骨架振动峰^[14]。HZSM-5/ Al_2O_3 分子筛催化剂的吡啶吸附红外光谱图如图 4 所示。由图 4 可知, 1540 cm^{-1} 处的峰是吸附在 B 酸中心上的吡啶特征吸收峰, 1450 cm^{-1} 处的峰是吸附在 L 酸中心

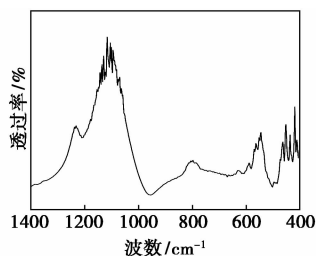


图 3 HZSM-5/ Al_2O_3 催化剂的 IR 光谱图

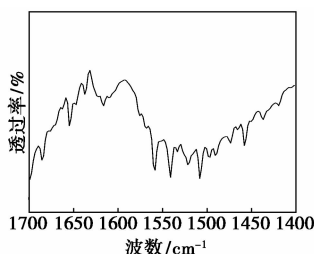


图 4 HZSM-5/ Al_2O_3 催化剂的吡啶吸附 IR 光谱图

上的特征峰, 1490 cm^{-1} 是代表 2 种酸中心的总和峰。说明 HZSM-5/ Al_2O_3 分子筛催化剂中既有 B 酸, 又有 L 酸, 催化反应是在 B 酸和 L 酸的共同作用下完成的。

2.2 链转移剂对白油性质的影响

2.2.1 降凝反应原理

加氢裂化尾油非临氢降凝反应过程中主要是烷烃在催化剂孔道内转化为正碳离子, 通过骨架异构化及 β 断裂, 发生正碳离子的裂化反应, 生产高品质润滑油和低凝点柴油^[11]。正碳离子越容易生成且越稳定, 对催化反应越有利, 反应速率越快。

正碳离子是非常活泼的反应中间体, 其生成速率及稳定性决定裂化反应能否进行及进行的途径。正碳离子可以通过烯烃、烷烃、醇类等分子与酸反应生成, 但他们生成正碳离子的难易程度及对酸强度的要求有很大差别。

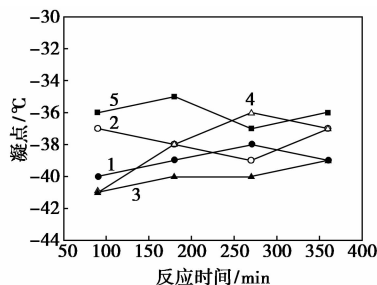
烯烃在弱酸中心上很容易与 B 酸反应生成正碳离子, 而烷烃生成正碳离子的途径有 2 种: ①在以 L 酸中心为主的酸催化反应中生成, 这也是烷烃生成正碳离子的主要途径; ②与 B 酸反应生成正碳离子, 但需要极高超强酸活性 H^+ 质子。此外, 烷烃也可以从已生成的正碳离子中获得 1 个 H^+ 而生成新的正碳离子。醇在酸的催化下也可以离解为正碳离子。正碳离子的形成速度与烷基正碳离子的结构有关, 烷基正碳离子越稳定, 形成正碳离子的速度越快。叔碳离子中缺电子的 C 原子与 3 个甲基相连, 甲基是典型的给电子基, 因此, 可以分散 C 原子上的正电荷, 使正碳离子稳定。仲碳离子次之, 伯碳离子再次之^[15]。

催化剂表征结果表明, HZSM-5/ Al_2O_3 催化剂的酸性以 B 酸为主, 且属于弱酸, 而加氢裂化尾油非临氢降凝反应主要是长链正构烷烃和带 1 个甲基的异构烷烃的择形裂化反应^[12], 但弱酸不利于长链正构烷烃生成正碳离子, 导致催化反应的反应速率较慢。为了加快正碳离子的形成, 需在原料中加入

一定量易形成正碳离子的不饱和烃或醇类, 促进正碳离子的形成。由于低碳不饱和烃类在常温、常压下为气态, 给操作和安全方面带来不便。因此, 笔者选用安全、操作方便的醇类(异丙醇、异丁醇、正丁醇及叔丁醇)作为链转移剂, 促进正碳离子的形成, 链转移剂的加入量为原料油的 1%。

2.2.2 链转移剂对白油凝点的影响

加入等量的 4 种链转移剂进行加氢裂化尾油的非临氢降凝反应, 反应时间对液相产品白油的凝点的影响如图 5 所示。



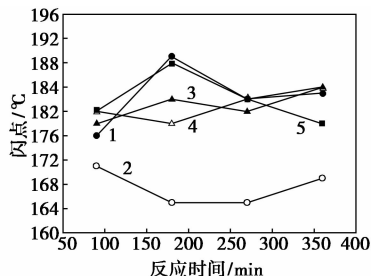
1—异丙醇; 2—异丁醇; 3—叔丁醇; 4—正丁醇; 5—未加链转移剂

图 5 凝点随反应时间的变化

由图 5 可以看出, 加入链转移剂后, 白油凝点呈下降趋势。说明链转移剂加入后更容易产生正碳离子, 加速了正构烷烃的裂化反应, 使其裂化成低凝点的烃类。正碳离子的稳定程度依次为叔正碳离子 > 仲正碳离子 > 伯正碳离子, 由于叔丁醇含有叔碳离子, 所以更容易生成稳定的正碳离子, 进而引发正构烷烃的裂化反应。因此, 原料油中加入叔丁醇更有利于降凝反应的发生。

2.2.3 链转移剂对白油闪点的影响

测定了 4 种链转移剂加入前后对液体产品白油闪点的影响, 结果如图 6 所示。



1—异丙醇; 2—异丁醇; 3—叔丁醇; 4—正丁醇; 5—未加链转移剂

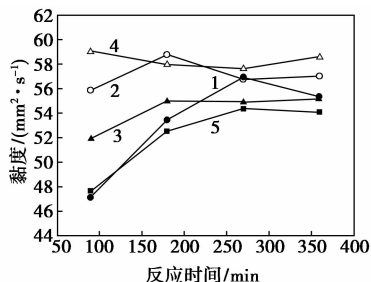
图 6 闪点随反应时间的变化

由图 6 可以看出, 加入不同链转移剂后, 液体产品白油的闪点均有不同程度的增加, 说明白油中轻组分质量分数减少, 而沸程有所升高, 但均能满足工厂的质量要求, 可以用来生产高黏度润滑油。通过

比较可知,原料中加入叔丁醇或正丁醇链转移剂时,白油闪点变化相对平稳,性质较稳定。

2.2.4 链转移剂对白油黏度的影响

黏度是润滑油的主要质量标准之一,因此作为生产润滑油基础油的白油的黏度也是其控制指标之一。链转移剂的加入对白油黏度的影响如图7所示。



1—异丙醇;2—异丁醇;3—叔丁醇;4—正丁醇;5—未加链转移剂

图7 黏度随反应时间的变化

由图7可以看出,加入不同链转移剂后,随着反应时间的延长,白油黏度呈不同变化趋势,但总的来说,白油黏度都有所增加。主要是由于加入链转移剂后,正碳离子的裂化反应更容易进行,白油中馏分的沸程升高,黏度增大。黏度太小,润滑效果差;黏度太大,影响流动性能,且克服液体内摩擦而耗能增加,所以黏度适中为宜。因此,叔丁醇是较理想的链转移剂。

2.2.5 链转移剂对白油外观及收率的影响

原料中加入不同链转移剂时所得白油产品的外观颜色及收率如表2所示。

表2 链转移剂对白油外观及收率的影响

链转移剂	异丙醇	异丁醇	叔丁醇	正丁醇	未加链转移剂
外观	绿色	褐色	褐色	褐色	深黄色
总收率/%	80.8	84.0	88.5	80.3	76.2

由表2可知,加入链转移剂后,所得白油颜色加深,收率增加。这主要是由于加入链转移剂后,醇更容易与B酸反应生成正碳离子,进而引发大分子正构烷烃的裂化反应,提高了裂化反应速率,白油馏分变重,沸点升高,致使产品颜色变深,这与前面测定白油产品闪点增加、黏度增大的结果一致。而产品收率增加主要是由于正碳离子容易形成,促使更多的正构烷烃进行裂化,提高了原料的转化率而致。且叔碳离子更易形成正碳离子且稳定性更好,所以加入叔丁醇后,原料更容易进行正碳离子反应,白油产品的收率最高。

3 结论

(1)通过对催化剂的表征可知,HZSM-5/ Al_2O_3 分子筛催化剂的比表面积较大,HZSM-5结晶度较高,分子筛表面上既有B酸,又有L酸,且弱酸中心密度高于强酸中心密度。

(2)加氢裂化尾油中正构烷烃质量分数较高,由于弱酸中心上不易生成正碳离子而进行裂化反应,所以链转移剂的加入,加速了正碳离子的生成,反应速率提高,白油收率增加。采用的醇类链转移剂中,叔丁醇较理想,其降凝白油产品性质相对稳定,收率最高,各项指标均能满足工厂实际要求。

参考文献

- [1] 刘彦峰,王甫村,吴显军,等.加氢裂化尾油异构脱蜡生产高粘度指数润滑油基础油的研究[J].华工科技市场,2007,30(1):45-47.
- [2] Li B, Li Sh J, Li N, et al. Structure and acidity of Mo/ZSM-5 synthesized by solid state reaction of methane dehydrogenation and aromatization[J]. Micropor Mesopor Mater, 2006, 88(1/2/3):244-253.
- [3] Blaseo T, Comra A, Martinez-Triguero J. Hydrothermal stabilization of ZSM-5 catalytic-cracking additives by phosphorus addition[J]. J Catal, 2006, 237(2):267-277.
- [4] Liu H M, Kuehl G H, Halaszl, et al. Quantifying the n-hexane cracking activity of Fe- and Al-based acid in H-ZSM-5[J]. J Catal, 2003, 218(1):155-162.
- [5] Villegas J I, Kumar N, Heikkila T, et al. Isomerization of n-butane to isobutene over Pt-modified Beta and ZSM-5 zeolite catalysts: Catalyst deactivation and regeneration[J]. Chem Eng J, 2006, 120(1/2):83-89.
- [6] Bauer F, Chen W H, Zhao Q, et al. Improvement of coke-induced selectivity of H-ZSM-5 during xylene isomerization[J]. Micropor Mater, 2001, 47(1):67-77.
- [7] 屈清洲,蒋冠杰.利用加氢裂化全馏分油生产润滑油和石蜡[J].中外能源,2009,14:80-85.
- [8] 张秋萍,石微微,董建军,等.加氢尾油催化降凝生产润滑油基础油[J].辽宁石油化工大学学报,2011,31(3):12-15.
- [9] 傅承碧,张昕,虞欧冰,等.加氢裂化尾油非临氢降凝催化剂研究[J].当代化工,2014,43:181-184.
- [10] 马建波,杨一青,潘志爽,等.催化裂化催化剂表面分析技术的研究进展[J].炼油与化工,2010,(4):1-4.
- [11] 韩崇仁.加氢裂化工艺与工程[M].北京:中国石化出版社,2006.
- [12] 张爱民,刘洁,宋毅,等.加氢裂化尾油非临氢降凝催化工艺[J].辽宁石油化工大学学报,2007,27(3):21-24.
- [13] 乔建,滕加伟,肖景娴,等.不同硅铝比HZSM-5分子筛的甲醇制芳烃性能[J].化学工程与工艺,2013,29(2):147-151.
- [14] Mohammed R M, Aly H M, Elshahat M F. Effect of the silica sources on the crystallinity of nanosized ZSM-5 zeolite[J]. Micropor Mesopor Mater, 2005, 5(79):7-12.
- [15] 何奕工,舒兴田,龙军.正碳离子和相关的反应机理[J].石油学报(石油加工),2007,23(4):1-7. ■