

# 神府煤液化油石脑油馏分重整生产芳烃的研究

黄 澎<sup>1,2</sup>

(1. 煤炭科学技术研究院有限公司 煤化工分院, 北京 100013; 2. 煤炭资源开采与洁净利用国家重点实验室, 北京 100013)

**摘 要:** 由于煤液化油石脑油馏分 (<200 °C) 中芳烃潜含量较高, 利用煤液化油石脑油馏分为原料, 进行加氢精制, 将原料中的硫氮含量降至 1 mg/kg 左右, 满足重整进料要求, 然后在小型固定床连续反应器上进行加氢重整生产芳烃试验。着重考察重整反应前、后族组成的变化及主要芳烃化合物的产率。结果表明, 加氢重整过程中发生正构烷烃异构化反应; 环烷烃主要发生脱氢芳构化反应转化为芳香烃; 煤液化油石脑油馏分适宜进行催化重整, C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub> 烃气产率 6.03%, 氢气产率 3.60%; 重整后, 芳烃含量达 83.20%, 其中 C<sub>6</sub>~C<sub>8</sub> 芳烃含量 61.03%, 是提取 BTX 的良好原料。石脑油的馏程对芳烃的组成和产率有一定影响, 适宜的馏程为 60~160 °C。

**关键词:** 煤液化油; 石脑油; 芳烃; 催化重整

中图分类号: TQ529

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2017)02-0098-05

## Preparation of aromatic hydrocarbons by reforming naphtha fraction from Shenfu direct coal liquefaction oil

Huang Peng<sup>1,2</sup>

(1. Research Institute of Coal Chemistry, CCTEG Coal Research Institute, Beijing 100013, China;

2. State Key Laboratory of Coal Mining and Clean Utilization, Beijing 100013, China)

**Abstract:** Naphtha fraction (<200 °C) from direct coal liquefaction (DCL) oil possessing high proportion of aromatic hydrocarbon is a potential feedstock to prepare aromatic hydrocarbons. The naphtha from the light fraction (<200 °C) after sultry-bed hydrocracking was used as the raw material. Primarily, the sulfur and nitrogen in raw material were reduced to less than 1 mg/kg by hydrotreating to meet the requirement of hydrotreating. Subsequently, hydrotreating experiments were carried out on a bench-scale fixed-bed continuous flow reactor for preparation of aromatics. The changes of group components and the yields of main aromatic compounds were investigated. Results show that n-alkane isomerization reaction is dominating during the hydrotreating process, that is, the naphthenics are converted to aromatics via dehydrogenation and aromatization. The naphtha fraction from DCL oil is available for catalytic reforming with C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> hydrocarbon and hydrogen yield of 6.03% and 3.6%, respectively. The content of aromatic hydrocarbons reaches to 83.2% after reforming, and which contain 61.3% of C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> aromatics hydrocarbon. It is considered be feasible resources to extract BTX. To some extent, the yield of the aromatic hydrocarbons is influenced by the distillation range of naphtha. Roughly, the 60-160 °C is an appropriate range in this study.

**Key words:** direct coal liquefaction oil; naphtha; aromatic hydrocarbon; catalytic reforming

## 0 引 言

芳烃是重要的化工原料, 目前 97% 的芳烃来自石油炼化产品, 随着我国芳烃净进口量日益增加和煤炭价格的下降, 煤制芳烃的新技术路线已被列入

我国重点开展的工作, 煤直接转化技术因能效转化效率高同时产物保留了煤炭本身结构中的环状结构而成为目前公认的煤制芳烃技术的发展方向, 尤其是煤直接加氢液化技术能效转化效率高达 58%、产物石脑油的芳烃潜含量在 70% 以上, 是制取芳烃的

收稿日期: 2016-11-17; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2017.02.019

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2016YFB0600303)

作者简介: 黄 澎(1982—), 男, 安徽淮北人, 副研究员, 博士, 研究方向为煤炭转化与利用。E-mail: squallok@qq.com

引用格式: 黄澎. 神府煤液化油石脑油馏分重整生产芳烃的研究[J]. 洁净煤技术, 2017, 23(2): 98-102.

Huang Peng. Preparation of aromatic hydrocarbons by reforming naphtha fraction from Shenfu direct coal liquefaction oil[J]. Clean Coal Technology, 2017, 23(2): 98-102.

最佳技术路线。在油价持续走低的今天,传统煤直接加氢液化制燃料油的经济效益和社会效益受到严重影响,立足煤基油品的独特结构,凸显煤基油品的品质优势,生产高附加值芳烃产品不仅避免燃料油价格低迷对经济效益的影响,还能彰显煤液化技术独特的优势。对煤基油品(煤液化油,煤焦油)族组成的研究开展较多。Ruekmiek 等<sup>[1]</sup>、Sakai 等<sup>[2]</sup>、Balster 等<sup>[3]</sup>使用液相色谱法对煤液化油进行分析,结果表明,煤液化油中含有较多的大分子多环芳烃化合物。张昌鸣等<sup>[4]</sup>用气-液色谱联合分析测定了煤油共炼产物的族组成,产物中芳烃化合物主要以单环芳烃为主。陈繁荣等<sup>[5]</sup>对陕北中低温煤焦油常压馏分进行了气相色谱-质谱联用(GC-MS)分析,结果表明轻油中含有大量的芳香烃。煤基油品(煤焦油、煤液化油)含有较多的环状化合物,芳烃含量较高。理论上经过加氢精制脱除杂质和杂原子后,是理想的催化重整原料油,作为生产芳烃的原料具有较高的产率,并且可以降低重整条件的苛刻度,这是由于煤基石脑油馏分重整只需进行环烷烃的脱

氢反应,而石油系石脑油由于链烷烃含量较高,重整为了提高芳烃收率,必须进行链烷烃的环化反应,而环化反应所需的反应条件比较苛刻<sup>[6-7]</sup>。研究表明,在催化重整条件下, $C_6$ 链烷烃脱氢环化只能完成0~5%, $C_7$ 、 $C_8$ 链烷烃也很难超过50%<sup>[8]</sup>。故利用煤基石脑油重整提取芳烃从理论上具有优势性,目前国内外鲜有相关工作开展。鉴于此,笔者针对煤基石脑油进行了精制重整的研究,采用一种煤液化油的石脑油馏分进行催化重整试验,对重整油的族组分变化进行了分析,根据产物的组成及分布提出了可行的工业化技术路线。

## 1 试 验

### 1.1 原料性质分析

原料取自神府煤液化油悬浮床加氢后轻质产物(初馏点 IBP ~ 370 °C),经过减压蒸馏,分成沸点 < 200 °C 和 > 200 °C 的 2 个馏分,试验取沸点 < 200 °C 的石脑油作为试验用原料油。原料与重整油性质见表 1。

表 1 原料与重整油性质  
Table 1 Properties of the raw material and reformed oil

样品	密度/ ( $\text{kg} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	$w(\text{H})$ / %	$w(\text{C})$ / %	$w(\text{S})$ / ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	$w(\text{N})$ / ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	馏程/°C						
						IBP	10%	30%	50%	70%	90%	终馏点 EBP
石脑油	0.792	12.30	84.77	650	2.880	80	115	133	145	158	172	200
精制油	0.796	13.16	85.81	<0.50	1.30	80	105	120	137	159	180	215
重整油	0.831	—	—	—	—	84	107	123	142	161	183	223

### 1.2 精制与重整流程

煤液化油与石油系油品有较大区别。与煤液化油石脑油馏分含有较高的不饱和物和氮、氧、硫等杂原子,为使其适合作为催化重整的原料,必须首先经过固定床加氢处理<sup>[9-10]</sup>。

石脑油的加氢精制在 200 mL/h 固定床连续装置上进行,流程如图 1 所示。由于原料油硫氮含量较高,精制反应条件较为苛刻<sup>[11]</sup>,具体为:温度 380 °C,压力 12 MPa,气液比 1 000 L/m<sup>3</sup>,空速 0.5 h<sup>-1</sup>。

催化重整试验在处理能力 200 mL/h 固定床连续催化重整装置上进行,流程如图 2 所示,反应条件为:温度 490 °C,压力 2.5 MPa,气液比为 1 100 L/m<sup>3</sup>,空速 2 h<sup>-1</sup>。

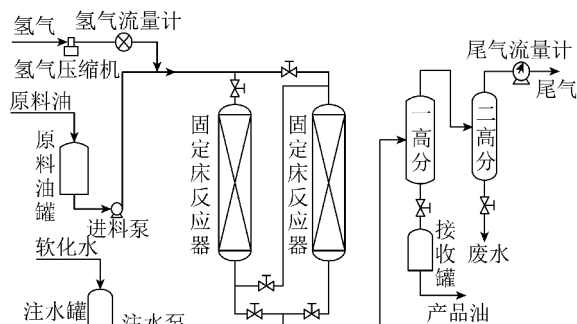


图 1 石脑油加氢精制流程

Fig. 1 Process of naphtha hydrorefining

## 2 结果与讨论

### 2.1 加氢精制结果

由表 1 可知,与原料石脑油相比,精制后石脑油

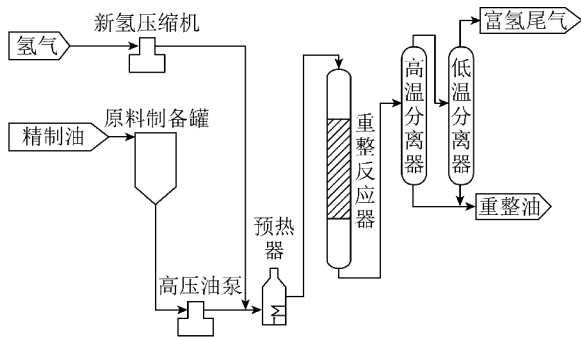


图2 催化重整流程

Fig. 2 Process of catalytic reforming

经过两步加氢脱硫脱氮,硫含量降至 0.50 mg/kg 以下,氮含量降至 1.30 mg/kg,基本达到了重整原料油的要求。

### 2.2 加氢重整结果

催化重整试验经过 24 h 稳定以后,物料平衡数据见表 2。

表2 催化重整试验平衡结果

Table 2 Results of catalytic reforming experiment

精制油 含量/%	产率/%			
	重整油	H <sub>2</sub>	C <sub>1</sub> ~ C <sub>4</sub>	合计
100	90.11	3.60	6.03	99.74

由表 2 可知,在催化重整试验条件下,加氢精制的煤制石脑油呈现很好的催化重整性,重整油收率 90.11%,C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> 烃气体含量 6.03%,说明重整过程中发生了氢解和加氢裂化反应,该反应属于重整过程中的副反应,会使高价值的重整原料裂解生成低价值的燃料气<sup>[12-13]</sup>,需严格控制。由于温度提高会使裂解反应增多,所以本试验通过降低压力来提高反应的选择性。氢气产率 3.60%,精制石脑油经过重整回收的这部分 H<sub>2</sub>,可为前一步的加氢精制提供氢源<sup>[14]</sup>。

### 2.3 重整油族组成分析

族组成分析执行 SH/T 0606—2005《中间馏分烃类组成测定法(质谱法)》,在 Trace-DSQ 气相色谱质谱联用仪上进行。色谱条件:安捷伦 7890A-FID,色谱柱为 PONA 50 m×0.25 mm,载气为氦气,汽化室温度 320 ℃;柱温度 35 ℃ 保留 20 min,1 ℃/min 升至 190 ℃,保留 15 min。质谱条件:全扫描 35 ~ 300 amu,电子能量 70 eV,灯丝电流 100 μA,电子倍增器电压 1.4 kV。族组成分析结果见表 3。由表 3 可知,环烷烃含量 37.55% (其中 C<sub>6</sub>、C<sub>7</sub>

与 C<sub>8</sub> 环烷烃含量分别为 12.07%、9.26% 和 7.74%),芳烃含量 54.22%,利用芳潜公式计算芳烃潜含量 77.56%。

表3 精制石脑油与重整油族组成分析  
Table 3 Group compositions of the refined naphtha and reformed oil

项目	族组成/%		
	精制油	重整油	
正构烷烃	C <sub>6</sub>	1.13	1.01
	C <sub>7</sub>	1.52	0.52
	C <sub>8</sub>	3.75	0.34
	C <sub>9+</sub>	2.37	0.60
	合计	8.77	2.47
异构烷烃	C <sub>4</sub> ~ C <sub>5</sub>	0.21	1.68
	C <sub>6</sub>	1.36	1.11
	C <sub>7</sub>	0.64	1.73
	C <sub>8</sub>	0.36	0.25
	C <sub>9+</sub>	—	—
合计	2.57	4.77	
环烷烃	C <sub>6</sub>	12.07	2.86
	C <sub>7</sub>	9.26	2.15
	C <sub>8</sub>	7.74	2.03
	C <sub>9+</sub>	8.48	1.85
	合计	37.55	8.89
芳烃	C <sub>6</sub>	5.22	11.97
	C <sub>7</sub>	13.33	22.15
	C <sub>8</sub>	14.64	26.91
	C <sub>9</sub> ~ C <sub>10</sub>	11.72	10.97
	C <sub>11+</sub>	9.31	11.20
合计	54.22	83.20	

加氢精制石脑油经过催化重整后,制得的重整油芳烃含量 83.20%,其中 C<sub>6</sub> ~ C<sub>8</sub> 含量为 61.03%,环烷烃含量为 8.89%,链烷烃含量较少(异构链烷烃 4.77%,正构链烷烃只有 2.47%)。

加氢重整过程中,正构烷烃减少了 6.30%,异构烷烃增加了 2.20%,说明反应中发生了正构烷烃(直链)异构化生成异构烷烃(支链)反应(图 3)。

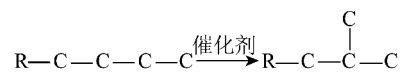


图3 正构烷烃(直链)异构化

Fig. 3 Normal paraffin isomerization reaction

环烷烃减少了 28.66%,芳香烃增加了 28.98%,表明环烷烃主要发生脱氢芳构化反应(主

要包括六元环烷烃脱氢生成芳烃,五元环脱氢异构化生成芳烃)转化为芳香烃的反应(图4)。

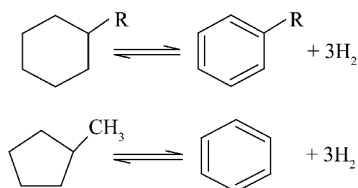


图4 脱氢芳构化

Fig. 4 Dehydrogenation and aromatization reactions

此外,由于煤液化油石脑油馏分中有少量  $C_6$  以上链烷烃,也会发生链烷烃的环化脱氢反应生成芳烃,此类反应反应速度非常慢,研究表明  $C_6$  环烷烃的脱氢环化只能完成  $0 \sim 5\%$  [8]。

重整油中含  $C_9$ 、 $C_{10}$ 、 $C_{11+}$  芳烃总量占  $22.17\%$ ,这与试验所用石脑油原料终馏点较高有关( $IBP \sim 200^\circ C$ ),原料中含  $C_9$ 、 $C_{10}$ 、 $C_{11+}$  芳烃含量  $21.03\%$ ,馏分终馏点过高使得催化剂上结焦过多,导致催化剂失活加快和运转周期缩短。在实际工业生产切取原料馏分时,可控制石脑油原料的终馏点  $<160^\circ C$ ,以提高  $C_6 \sim C_8$  芳烃产率,减少多环芳烃的生成,并改善加氢精制和催化重整装置的工艺运转性。

## 2.4 主要芳烃化合物分析

加氢精制和催化重整油中主要苯系化合物含量如图5所示。由图5可知,加氢精制的石脑油在催化重整过程生成的苯系化合物中含有较多的苯、甲苯、二甲苯及乙苯,含量分别为  $12.97\%$ 、 $22.15\%$ 、 $20.8\%$ (其中间,对-二甲苯  $13.31\%$ ,邻-二甲苯  $7.49\%$ )、 $6.11\%$ 。BTX(苯-甲苯-二甲苯)含量达  $55.92\%$ ,是提取苯、甲苯和二甲苯制取高辛烷值汽油调和料的较好原料。

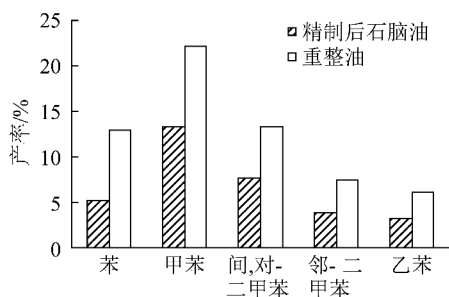


图5 精制油与重整油中主要芳烃化合物含量对比

Fig. 5 Contents of aromatic hydrocarbons in the refined naphtha and reformed oil

由煤液化油的石脑油馏分制取芳烃的工艺由分馏切取石脑油馏分(试验选择的是经过悬浮床加氢后的石脑油馏分)、石脑油加氢精制、催化

重整以及芳烃提取分离等工序组成,其工艺流程如图6所示。

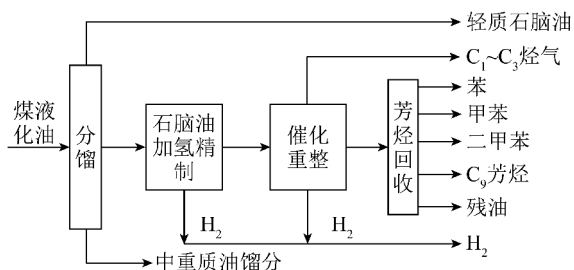


图6 煤液化油石脑油馏分生产芳烃技术路线

Fig. 6 Technical routes for producing aromatic hydrocarbons from naphtha of direct coal liquefaction oil

煤基石脑油中含有较多杂原子,加氢精制和催化重整工艺条件要在相对石油系石脑油更加苛刻的条件下进行,适于选择较低的空速,此外,为了获得较高的芳烃产率,避免催化剂结焦,减少催化剂的失活速度,应选择适合的石脑油终馏点,根据本次试验结果,可控制原料石脑油终馏点约  $160^\circ C$ 。

沸点小于  $60^\circ C$  的烃分子碳数小于6,不能生成芳烃。所以重整原料的初馏点要大于  $60^\circ C$ ,过多的轻组降低重整效率(由于条件限制未将沸点小于  $60^\circ C$  轻质石脑油分离)。

## 3 结 论

1)研究了神府煤液化油悬浮床加氢后石脑油馏分( $<200^\circ C$ )加氢精制后的族组成和主要化合物的含量。结果表明,加氢精制石脑油中环烷烃含量  $37.55\%$ ,芳烃含量  $54.22\%$ ,其中芳烃潜含量  $77.56\%$ ,适宜进行催化重整制取芳烃和高辛烷值汽油掺合料。

2)对精制后石脑油进行加氢重整试验,反应机理为碳原子数不变的反应。加氢重整过程中发生了正构烷烃异构化反应;环烷烃主要发生脱氢芳构化反应转化为芳香烃;重整过程中, $C_1 \sim C_4$  烃气产率  $6.03\%$ ,氢气产率  $3.6\%$ ;经过重整后,芳烃含量达  $83.20\%$ ,其中  $C_6 \sim C_8$  芳烃含量  $61.03\%$ ,是提取BTX的良好原料。

3)石脑油的初馏点和终馏点影响目标芳烃(BTX)的组成和产率,取馏程为  $60 \sim 160^\circ C$  的石脑油比较合适。

## 参考文献 (References):

[1] Ruekmiek S C, Hurtubise R J, Silver H F. Separation and charac-

- terization of large-ring number polycyclic aromatic hydrocarbons in non-distillable, pyridine soluble coal-liquids[J]. Fuel, 1986, 65(12):1677-1683.
- [2] Sakai T, Murakami T, Yamamoto Y, et al. A naphthenic oil of hydrogenated coal tar distillate as a lubricant with low solidification pressure[J]. Journal of Synthetic Lubrication, 2006, 9(3):223-235.
- [3] Balster L M, Corporan E, DeWitt M J, et al. Development of an advanced, thermally stable, coal-based jet fuel[J]. Fuel Processing Technology, 2008, 89(4):364-378.
- [4] 张昌鸣, 李允梅, 令狐文生, 等. 气-液色谱联合分析煤油共炼产物族组成[J]. 分析实验室, 2003, 22(2):24-26.  
Zhang Changming, Li Yunmei, Linghu Wensheng, et al. Analysis of group composition in product from coprocessing of coal and petroleum resid by gas-liquid chromatography[J]. Analytical Laboratory, 2003, 22(2):24-26.
- [5] 陈繁荣, 马晓迅, 曹巍, 等. 陕北中低温煤焦油常压馏分的GC/MS分析[J]. 煤炭转化, 2013, 36(4):52-56.  
Chen Fanrong, Ma Xiaoxun, Cao Wei, et al. Atmospheric distillation and GC/MS analysis of coal tar in low temperature from northern Shaanxi[J]. Coal Conversion, 2013, 36(4):52-56.
- [6] Iglesia E, Soled S L, Kramer G M. Cheminform abstract: Isomerization of alkanes on sulfated zirconia; promotion by Pt and by adamantyl hydride transferspecies[J]. ChemInform, 1994, 144(4):238-253.
- [7] 丁福臣, 周志军, 杨桂忠, 等. 十七集总催化重整反应动力学模型研究(I):模型的建立[J]. 石油化工高等学校学报, 2002, 15(1):15-17.  
Ding Fucheng, Zhou Zhijun, Yang Guizhong, et al. 17-lumped kinetic model for naphtha catalytic reforming(I): Establishment of the model[J]. Journal of Petrochemical Universities, 2002, 15(1):15-17.
- [8] 侯祥麟, 中国炼油技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2001: 155-164.
- [9] 黄澎, 张晓静, 毛学锋, 等. 神府煤液化油加氢精制过程中硫氮化合物分布的变化[J]. 燃料化学学报, 2016, 44(1):37-43.  
Huang Peng, Zhang Xiaojing, Mao Xuefeng, et al. Change of sulfur and nitrogen compounds in the direct liquefaction oil from Shenfu coal upon the hydrofining process[J]. Journal of Fuel Chemistry & Technology, 2016, 44(1):37-43.
- [10] 李伟林, 石智杰, 张晓静, 等. 煤直接液化油中硫氮化合物的类型分布[J]. 洁净煤技术, 2015, 21(4):55-57.  
Li Weilin, Shi Zhijie, Zhang Xiaojing, et al. Structures and composition of S and N compounds in direct coal liquefaction oil[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(4):55-57.
- [11] 李军芳, 李文博, 史士东, 等. 石油系加氢精制剂用于煤直接液化油的研究[J]. 煤炭转化, 2013, 36(2):36-39.  
Li Junfang, Li Wenbo, Shi Shidong, et al. Study on petroleum hydrofining catalysts for coal direct liquefaction oil[J]. Coal Conversion, 2013, 36(2):36-39.
- [12] 马爱增. 芳烃型和汽油型连续重整技术选择[J]. 石油炼制与化工, 2007, 38(1):1-6.  
Ma Aizeng. Technology selection for ccr units to produce either aromatics or high octane number gasoline component[J]. Petroleum Processing & Petrochemicals, 2007, 38(1):1-6.
- [13] Tailleux R G, Davila Y. Optimal hydrogen production through re-vamping a naphtha-reforming unit: Catalyst deactivation[J]. Energy & Fuels, 2008, 22(5):2892-2901.
- [14] 黄永章, 赵玉军, 苏建伟, 等. 掺炼高比例加氢后焦化汽油对连续重整装置的影响[J]. 炼油技术与工程, 2007, 37(10):17-19.  
Huang Yongzhang, Zhao Yujun, Su Jianwei, et al. Impact of processing high ratio hydrotreated coker naphtha in ccr unit[J]. Petroleum Refinery Engineering, 2007, 37(10):17-19.
- (上接第97页)
- [10] 王光辉, 匡亚莉, 王传真, 等. 基于Fuzzy-Smith补偿控制的煤泥水自动加药系统仿真研究[J]. 工矿自动化, 2012(9):39-42.  
Wang Guanghui, Kuang Yali, Wang Chuanzhen, et al. Simulation research of automatic dosing system of slime water based on fuzzy-smith compensation control[J]. Industry and Mine Automation, 2012(9):39-42.
- [11] 张同军. 煤泥水处理技术与实践[J]. 科技创新导报, 2011(20):98-100.
- [12] 王光泽, 宋万军, 张宁. 煤泥水处理系统的优化[J]. 洁净煤技术, 2013, 19(2):21-23.  
Wang Guangze, Song Wanjun, Zhang Ning. Transformation of slime water processing system[J]. Clean Coal Technology, 2013, 19(2):21-23.
- [13] 王述彦, 师宇, 冯忠绪. 基于模糊PID控制器的控制方法研究[J]. 机械科学与技术, 2011, 30(1):166-172.  
Wang Shuyan, Shi Yu, Feng Zhongxu. A method for controlling a loading system based on a fuzzy PID controller[J]. Mechanical Science and Technology for Aerospace Engineering, 2011, 30(1):166-172.
- [14] 张英杰, 巩冠群, 吴国光. 煤泥水处理方法研究[J]. 洁净煤技术, 2014, 20(3):1-4.  
Zhang Yingjie, Gong Guanqun, Wu Guoguang. Research of slime water treatment methods[J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(3):1-4.
- [15] 孙华峰. DLVO理论在煤泥水絮凝机理中的应用分析[J]. 选煤技术, 2013(1):39-41.  
Sun Huafeng. The application analysis of DLVO theory in slime water flocculation mechanism[J]. Coal Preparation Technology, 2013(1):39-41.