

高温煤焦油悬浮床加氢裂化研究

黄 澎^{1,2}

(1. 煤炭科学研究总院 北京煤化工研究分院, 北京 100013;

2. 煤炭科学研究总院 煤炭资源开采与洁净利用国家重点实验室, 北京 100013)

摘要:利用悬浮床加氢对高温煤焦油进行加氢裂化研究。分析了煤焦油的性质,研究了反应条件对产物分布的影响。结果表明,随着温度的升高和时间的延长,反应裂解程度加深,反应生成更多的气体、石脑油和柴油馏分,同时甲苯不溶物的含量也在增高。反应压力低于15 MPa,提高压力,汽柴油馏分产率提高显著,反应高于15 MPa汽柴油产率提高不明显,甲苯不溶物含量显著提高。

关键词:煤焦油;悬浮床;加氢裂化

中图分类号:TE624;TD849

文献标识码:A

文章编号:1006-6772(2011)03-0061-03

煤焦油是炼焦工业煤热解生成的粗煤气中的产物之一,高温(大于1000℃)煤焦油是黑色粘稠液体,通常相对密度大于1,含有50%以上的沥青,其成分是芳香族和杂环化合物。因其馏分重、质量差、尤其金属及沥青质含量较高,是一种非常难处理的原料^[1]。

悬浮床加氢裂化是在高温高氢压下的临氢热裂化工艺,少量催化剂与原料油、氢气在反应器中充分接触,呈全返混状态,催化剂处于悬浮状态,反应器内气固液三相能够达到充分混合,大大强化了传质^[2]。催化剂分为均相和非均相2种,主要作用是抑制裂化过程中的生焦,促进深度裂解,从而实现高转化率、低生焦量的加氢过程^[3-4]。悬浮床加氢相对其它工艺,具有以下特点:①原料适应性强:适宜加工高金属、高残炭、高硫劣质油;②轻油收率高,柴汽比高、产品质量高;③工艺流程简单,操作灵活性强^[5]。笔者研究了高压釜中进行的高温煤焦油悬浮床加氢裂化反应,考察反应工艺条件对产物分布的影响。

1 实 验

1.1 实验原料

原料焦油取自某钢铁厂,催化剂采用高分散铁系催化剂,添加量为1.5%,反应器为0.5 L高压机械搅拌釜。煤焦油主要性质见表1,煤焦油中金属含量见表2。

表1 高温煤焦油主要性质

项目	渣油
密度(20℃)/(g·cm ⁻³)	1.128
运动粘度(100℃)/(mm ² ·s ⁻¹)	20.1
残炭/%	9.71
灰分/%	0.04
饱和烃/%	28.4
芳烃/%	31.3
胶质/%	19.1
沥青质/%	21.2
C/%	89.51
H/%	4.94
N/%	0.55
S/%	0.53

注:表中百分比为物质的质量分数。

收稿日期:2011-02-14

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973)资助项目(2011CB201303)

作者简介:黄 澎(1982—),男,安徽淮北人,博士,工程师,从事煤炭直接液化、煤焦油加工利用等相关工作。

表2 煤焦油中金属含量 $\mu\text{g/g}$

项目	组分	项目	组分
Cu	0.61	Zn	51.47
Ca	40.21	Na	32.42
Mg	8.43	Al	4.13
Ni	0.92	Mn	1.14
V	0.11	K	1.75
Fe	154.5	Mo	0.21
Pb	58.34	Co	0.35

利用蒸馏对煤焦油馏分进行切割,具体方法见表3,结果如图1所示。

表3 煤焦油切割方法

组分	温度范围/ $^{\circ}\text{C}$
轻油	<170
酚油	170~210
萘油	210~230
洗油	230~280
蒽油	280~360
沥青	>360

利用表3标准对煤焦油进行蒸馏,各馏分比例如图1所示。由图1可知,煤焦油馏分中重质油组分占大部分比例。

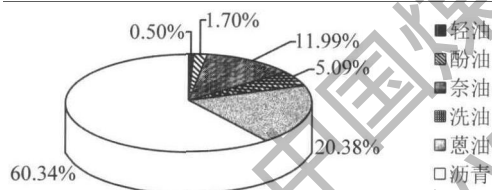


图1 煤焦油切割馏分分布

1.2 实验过程

取煤焦油样品 200 g,加入催化剂,装入机械密封式高压釜密封,充入 H_2 至初始设定压力,快速升温至指定温度,开始计时。反应结束后冷却至室温,记录反应后压力,计算气体质量,将反应后的产物按照馏程进行蒸馏分离,分为石脑油馏分(小于 180°C),柴油馏分($180\sim 350^{\circ}\text{C}$)和重油馏分(大于 350°C)。

2 结果与讨论

2.1 反应温度对产物分布的影响

反应温度是影响加氢热解裂化的关键参数,加氢反应属于放热反应,过高的反应温度会使反应超温,温度过低时,会使反应速率减慢,降低转化率。

在反应压力 19 MPa,反应时间 50 min 的条件

下,考察反应温度对产物分布的影响,结果见表4。由表4可知,随着温度的升高,气体的产率和生成的甲苯不溶物增多,重油产率减少。当反应温度由 410°C 升至 450°C 时,气体产率由 6.54% 增加到 8.13%,甲苯不溶物由 2.30% 增加到 3.81%,重油收率由 61.50% 减少到 49.74%。说明随温度的升高,产物裂解程度加深,反应生成的轻馏分二次裂解后产生更多的气体、石脑油和柴油馏分,与此同时,缩聚反应也加快,甲苯不溶物产率增加。

表4 反应温度对产物分布的影响 %

反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	组分					
	气产率	水产率	石脑油	柴油	重油	甲苯不溶物
410	6.54	1.98	8.26	19.42	61.50	2.30
430	7.27	2.18	10.78	22.58	53.60	3.59
450	8.13	2.96	11.57	23.79	49.74	3.81

2.2 反应时间对产物分布的影响

在反应温度 430°C ,反应压力 19 MPa 的条件下,考察反应时间对产物分布的影响,结果见表5。随着反应时间的增加,气产率和甲苯不溶物均明显增加,石脑油组分逐渐增加,由 7.47% 增加到 11.21%,重油产率降低明显。对于以热裂解反应为主的悬浮床加氢反应,反应时间和温度之间具有互补性。通常情况下,以调节温度为主,因为反应时间变化不仅会影响处理量还会影响装置的稳定运行。悬浮床加氢裂化的优势之一是采用较高的空速,延长反应时间会增加反应体系中缩合反应的机会,并影响装置处理量^[6],因此在反应中优先控制温度在工业上更具有实际意义。

表5 反应时间对产物分布的影响 %

反应时间/min	组分					
	气产率	水产率	石脑油	柴油	重油	甲苯不溶物
20	5.84	1.76	7.47	21.11	61.50	2.32
50	7.27	2.18	10.78	22.58	53.60	3.59
80	7.91	2.67	11.21	22.94	50.20	5.07

2.3 反应压力对产物分布的影响

在加氢反应体系中,提高氢初压有利于增加氢气在溶剂中的溶解度,加速反应体系中氢的传递作用;增加活性氢和自由基结合的几率,有利于溶剂的再加氢反应过程,提高氢的利用率,因而,氢初压的高低反映着体系中活性氢对游离基碎片的稳定能力,合适的氢初压对提高转化率具有重要作用。在工业实际操作中,氢压对加氢裂化装置的建设成

本、操作费用有明显影响,较低的氢压可以降低加氢装置的建设成本和操作费用^[7-8]。在反应温度430℃,反应时间50 min条件下,考察反应压力对产物分布的影响,结果见表6。

表6 反应压力对产物分布的影响 %

反应压力/MPa	组分					
	气产率	水产率	石脑油	柴油	重油	甲苯不溶物
12	6.14	1.72	8.37	19.64	61.30	2.65
15	7.07	2.04	10.16	22.35	55.21	3.17
19	7.27	2.18	10.78	22.58	53.60	3.59

由表6可知,当反应压力由12 MPa增加到15 MPa,气产率增加明显,石脑油和柴油馏分产率显著增加,当反应压力继续增加至19 MPa时,气产率变化不大,石脑油和柴油馏分产率有轻微增加,但甲苯不溶物的量显著增加。说明反应压力达到一定数值后,继续增加压力对汽柴油产率的提高影响不大,反而会增加甲苯不溶物(缩聚的产物)的量,从设备要求考虑,在汽柴油产率变化不大的前提下,优先选择较低的反应压力条件。

3 结 论

(1)随着温度的升高,产物裂解程度加深,反应生成更多的气体、石脑油和柴油馏分。

(2)随着反应时间的增加,气产率和甲苯不溶物均明显增加,石脑油组分逐渐增加,重油产率明

显降低。

(3)反应压力高于15 MPa,提高压力对汽柴油产率的提高影响不大,反而会增加甲苯不溶物(缩聚产物)的量。

参考文献:

- [1] 水恒福,张德祥,张超群.煤焦油分离与精制[M].北京:化学工业出版社,2007:1-4.
- [2] Carbonell M. M, Guirardello R. Modelling of a slurry bubble column reactor applied to the hydroconversion of heavy oils[J]. Chemical Engineering Science, 1997, 52(21-22):4179-4185.
- [3] 王继乾,李明,王道正.渣油悬浮床加氢裂化尾油化学结构及其裂化性能评价[J].石油学报,2006,22(5):63-68.
- [4] 程健,刘以红,罗运华.孤岛渣油超临界水-合成气中悬浮床加氢裂化反应研究-I.催化剂的影响[J].燃料化学学报,2003,31(6):574-578.
- [5] 王军,张忠清,黎元生,等.渣油悬浮床加氢工艺研究[J].炼油技术与工程,2007,37(2):1-4.
- [6] 朱廷钰,肖云汉,王洋.煤热解过程气体停留时间的影响[J].燃烧科学与技术,2001,7(3):307-310.
- [7] 郑世桂.反应压力对加氢裂化产品质量装置投资的影响[J].炼油技术与工程,2003,33(5):11-14.
- [8] 宋永一,黄新露.反应压力对加氢裂化产品质量的影响考察[A].2001年石油炼制技术大会论文集[C].北京:中国石化出版社,2001:583-587.

Study on slurry-bed hydrocracking reactions of high temperature coal tar

HUANG Peng^{1,2}

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

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

Abstract: The slurry-bed hydrocracking reactions of the high temperature coal tar is analyzed. The properties of the coal tar and the influence of reaction conditions on product distribution are researched. The results indicate that prolonging reaction time and increasing temperature could enhance the cracking severity, more gas, naphtha fraction and diesel fraction is generated, at the same time, the toluene insoluble content increase. When the reaction pressure is lower than 15 MPa, naphtha fraction and diesel fraction's distribution increase obviously, when the reaction pressure is higher than 15 MPa, naphtha fraction and diesel fraction's distribution don't change significantly, the toluene insoluble content also increase obviously.

Key words: coal tar; slurry-bed; hydrocracking