

文章编号:2095-0411(2016)01-0033-05

重整抽余油加氢脱不饱和烃的研究

崔文龙,顾磊磊,焦璐强,刘英杰,杨基和

(江苏省绿色催化材料与技术重点实验室(常州大学),江苏 常州 213164)

摘要:以重整抽余油为研究对象,考察了 Ni 基催化剂存在时,不同反应温度、压力、体积空速下加氢脱除不饱和烃的效果,研究表明采用 Ni 基催化剂,在 150℃、1.0MPa、2.0h⁻¹条件下进行加氢反应,可使重整抽余油产品油的碘值降至 0.09g/100g,不饱和烃含量较低。采用 GC-MS 进一步分析了加氢处理前后重整抽余油的组成分布,加氢前重整抽余油主要由 C₅~C₉ 的烃类组成,其中 C₆~C₈ 的正构和异构烷烃占主导,同时含有部分 C₆~C₇ 的烯烃和 C₈~C₉ 芳烃。加氢后的产品油仍以 C₆~C₈ 的烷烃为主,不含烯烃,烯烃加氢产物含量明显增多,除含有少量 C₈~C₉ 芳烃外,还存在部分芳烃加氢产物 C₈~C₉ 环烷烃。

关键词:重整抽余油;加氢;烯烃;芳烃

中图分类号:TE 624.4

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2016.01.007

Study on Hydrogenation for Removal of Unsaturated Hydrocarbons in Reforming Raffinate Oil

CUI Wenlong, GU Leilei, JIAO Luqiang, LIU Yingjie, YANG Jihe

(Jiangsu Key Laboratory of Advanced Catalytic Materials and Technology, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The reforming raffinate oil was hydrotreated under Ni catalyst at different temperature, pressure and LHSV to investigate the removal effect of unsaturated hydrocarbon. The research shows that the iodine value of reforming raffinate oil can be reduced to 0.09g/100g by hydrogenation under the conditions of Ni-based catalyst, reaction temperature at 150℃, reaction pressure at 1.0MPa, LHSV 2.0h⁻¹, and the content of unsaturated hydrocarbons is lower. Then the structure and composition of reforming raffinate oil were analyzed using GC-MS before and after hydrogenation. The reforming raffinate oil is mainly composed of C₅—C₉ hydrocarbons before hydrogenation, in which C₆—C₈ *n*-alkanes and isoparaffins are dominant, and contains part of C₆—C₇ olefins and C₈—C₉ aromatics. The hydrogenated product oil is still dominated by C₆—C₈ alkanes, but doesn't contain olefin, in which the content of product from olefin hydrogenation increases. In addition, there are a few C₈—C₉ aromatics and part of aromatics hydrogenation product C₈—C₉ naphthenics in the product oil.

Key words: reforming raffinate oil; hydrogenation; olefin; aromatic

收稿日期:2015-09-01。

基金项目:江苏省基础研究计划(自然科学基金)资助项目(BY20140260)。

作者简介:崔文龙(1983—),男,山东东营人,博士,讲师,主要从事石油加工方面研究。通讯联系人:杨基和(1955—),
E-mail: yangjihe@cczu.edu.cn

随着溶剂油在诸多领域的广泛应用,其需求量不断增多,优质的溶剂油对确保化工、医药、食品、橡胶、高分子材料等多种产品的质量起到重要作用,因此寻找生产溶剂油的合适原料具有重要意义。目前,市场上存在许多以重整抽余油为原料生产的溶剂油,但大多是将重整抽余油进行简单蒸馏切割后的直馏馏分产物,尽管在馏程上能满足要求,但是在烯烃、芳烃等不饱和烃含量指标上不符合溶剂油的质量标准^[1-4]。随着催化重整工艺技术的优化、原料来源的拓宽和装置规模的扩大,国内催化重整装置得到的重整抽余油资源也愈发增多^[3-4]。并且重整苛刻度不断提高,抽余油中的烯烃、芳烃含量亦相应增加,这些不饱和烃的存在严重影响到抽余油作为优质溶剂油原料的性质。因此必须脱除这些不饱和烃,从而合理利用重整抽余油并赋予其更高的经济价值^[2,5-6]。

一般脱除重整抽余油中不饱和烃的方法主要有白土吸附和加氢处理。白土吸附操作因受白土性质、原料油品质及加工后产品油要求等的影响,经济效益差,易产生大量废渣造成污染,从能耗、污染及成本等角度考虑,均应确定适宜的白土用量,且精制效果受颗粒大小、吸附温度和时间等多种因素作用^[6-7]。加氢处理也存在催化剂活性较低、反应温度高、操作负荷大等缺点,然而该方式需要的操作费用及投资相对较低,所以为绝大部分重整装置所采用^[5,8-9]。曹祥^[5]对重整生成油脱烯技术进行了综述,指出采用高选择性加氢脱烯技术处理重整生成油可取代传统的白土精制工艺。苏勇^[2]在低压条件下采用改性 Pt 催化剂进行重整抽余油加氢处理,反应后烯烃和芳烃含量可符合优质溶剂油标准。叶华盛^[6]采用非贵金属 RSS-1A 催化剂,在 240℃、1.5MPa 条件下可达到较好的处理效果。王丹等^[7]采用制备的 Ni 催化剂可在温度 70~80℃、压力 2.0MPa 具备良好的选择性加氢脱烯性能。程建江等^[9]将 705 型和 MH-6A 催化剂结合使用,分别加氢脱烯、脱苯,可得合格正己烷产品。综上所述,不同选择性的加氢催化剂脱不饱和烃效果不一,非贵金属催化剂加氢的温度和压力较高^[10],如若采用改进型贵金属加氢催化剂,由于催化剂复配协同效应,助剂的存在更好地保持加氢活性和选择性^[11],加氢条件相对缓和,成本却有所提高。笔者以重整抽余油为研究对象,在 Ni 基催化剂存在下,考察了不同反应温度、反应压力、体积空速下的加氢处理工艺条件,以在缓和的条件下达到相对较好的

加氢脱不饱和烃效果,并采用 GC-MS 进一步对比分析了加氢处理前后重整抽余油组成分布,对脱除不饱和烃效果进行了验证。

1 实验部分

1.1 原料油和催化剂

原料为某炼厂重整抽余油,其一般性质见表 1。

表 1 重整抽余油的一般性质

Table 1 General properties of reforming raffinate oil

项目	性质	项目	性质
密度 (20℃) / (g·cm ⁻³)	0.6949	初馏点	68
w(S) / (μg·g ⁻¹)	1.45	10%	72
碘值 / (g·100g ⁻¹)	12.37	馏程 /℃	50% 82
芳烃含量 /%	25	90%	153
		干点	164

所采用的 Ni 基加氢处理催化剂由扬子催化剂有限公司提供,其基本规格参数见表 2。

表 2 Ni 基催化剂的一般性质

Table 2 General properties of Ni catalyst

项目	性质
外观	灰黑色圆柱形片剂
外形尺寸 / mm	Φ5.0×4.8
堆密度 / (kg·L ⁻¹)	1.1
颗粒径向抗压碎力 / (N·cm ⁻¹)	≥138
w(Ni) / %	42

1.2 重整抽余油加氢反应

重整抽余油加氢反应是在 400mL 固定床反应装置中进行,装填 Ni 基催化剂,组装反应器,检漏,置换装置内空气,在氢压 0.5MPa 条件下,将反应器升温至 100℃,恒温 1h 后,升温至 220℃,恒温 2h,最后升温至 250℃保持 5h,对催化剂进行活化。在反应温度 120~160℃、反应压力 0.6~1.2MPa、体积空速 1~3h⁻¹ 条件下,将重整抽余油进行加氢反应。

1.3 重整抽余油 GC-MS 分析

利用 Shimadzu GC-MS QP2010 对加氢反应前后重整抽余油的结构、组成进行定性定量分析。

色谱柱:Rxi-5ms 石英毛细柱(30m×0.25mm×0.25μm);汽化室温度:260℃;载气:高纯 He(99.999%);流速:1.0mL/min;柱温程序:初温 30℃

保持 1min,以 5℃/min 升至 260℃,保持 10min;进样量:0.1 μ L;分流比:50:1;离子源:电子轰击(ED)源;离子源温度:260℃;电子能量:70eV;传输线温度:260℃;质量扫描范围 25~500。

2 结果与讨论

为考察 Ni 基催化剂用于重整抽余油加氢处理的效果,本研究在固定床微型反应装置上对反应温度、压力、体积空速等工艺条件进行了研究。同时,参考 SH/T 0234-1992 测定了不同反应条件加氢反应后产品油的碘值,作为衡量产品油中不饱和烃含量的指标,碘值越低,不饱和烃含量越少,对于重整抽余油等低烯烃含量的产品来说,该指标具有相对较高的精度^[4,12]。

2.1 反应温度对重整抽余油加氢处理效果的影响

反应温度是影响加氢反应效果最重要的因素,研究首先在反应压力 1.0MPa、体积空速 2h⁻¹ 条件下,考察了反应温度对重整抽余油加氢处理效果的影响,不同反应温度下加氢后产品油的碘值如图 1 所示。

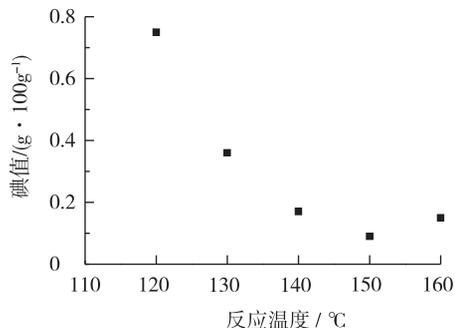


图 1 1.0 MPa、2h⁻¹ 时不同反应温度下加氢产品油的碘值
Fig. 1 Iodine value of hydrogenation product oil at different reaction temperature under 1.0MPa, 2h⁻¹

由图 1 可以看出,在所选温度 120~160℃ 范围内, Ni 基催化剂反应活性较高,生成油碘值可降至 1.0 以下,相对于原料重整抽余油来说,碘值有大幅度的降低。当反应温度为 150℃ 时,碘值最低可降至 0.09g/100g。但是当反应温度进一步升至 160℃ 时,产品油碘值却有所提高。从动力学角度考虑,温度升高,反应速率变大,反应苛刻度增加,同时也有利于提高催化剂反应活性;对于重整抽余油原料中烯烃、芳烃等不同的化合物,反应活化能不同,提高反应温度对反应速率的影响也存在差异。

从热力学角度分析,加氢反应是强放热反应,反应体系温度过高反而不利于反应达到化学平衡,而且过高的反应温度易导致催化剂积碳,活性降低^[4]。此外,适当降低反应温度也可节约能耗。

2.2 反应压力对重整抽余油加氢处理效果的影响

反应压力的选择很大程度上取决于反应装置的设计压力,进一步在反应温度 150℃、体积空速 2h⁻¹ 条件下,考察了反应压力对重整抽余油加氢处理效果的影响,不同反应压力下加氢后产品油的碘值如图 2 所示。

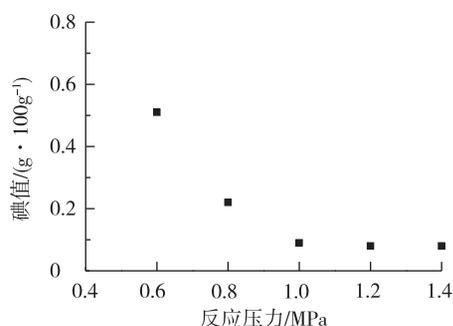


图 2 150℃、2h⁻¹ 时不同反应压力下加氢产品油的碘值
Fig. 2 Iodine value of hydrogenation product oil at different reaction pressure under 150℃, 2h⁻¹

如图 2 所示,随着反应压力的升高,重整抽余油加氢生成油的碘值不断降低。因为在适当反应温度范围内,升高氢气压力不仅能够提高加氢反应的深度,而且能够降低催化剂的积碳速度。另外,加氢反应是体积缩小的反应,提高氢气压力有利于平衡反应向正方向进行。但是整个体系反应压力也不能过高,对 Ni 基催化剂重整抽余油加氢反应来说,在压力为 1.0MPa 时,加氢产品油的碘值可达 0.09g/100g,生成油中的不饱和烃含量已经很低,能满足进一步作为溶剂油原料的质量要求。过高压力对加氢处理效果并没有太明显的改善,反而对反应装置的设计要求更高,装置成本也相应增加^[2]。

2.3 体积空速对重整抽余油加氢处理效果的影响

在考察反应温度和反应压力的基础上,进一步在反应压力 1.0MPa、反应温度 150℃ 条件下,考察了体积空速对重整抽余油加氢处理效果的影响,不同体积空速下加氢后产品油的碘值如图 3 所示。

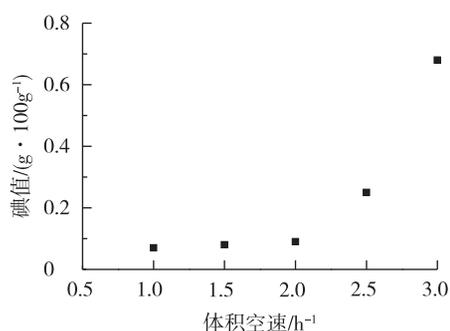


图 3 1.0 MPa、150 °C 时不同体积空速下加氢产品油的碘值

Fig. 3 Iodine value of hydrogenation product oil at different reaction LHSV under 1.0 MPa, 150 °C

由图 3 可得,随着体积空速的升高,重整抽余油加氢产品油的碘值不断增大,加氢反应处理效果变差。适当降低体积空速对提高反应深度是有利的,因为体积空速的减小,意味着单位时间内通过单位体积催化剂的重整抽余油减少,相应原料在单位体积催化剂上的停留时间延长,反应深度增强^[4,7]。当体积空速为 2 h⁻¹时,重整抽余油加氢产品油碘值已基本达到要求,进一步降低空速对加氢处理效果并没太明显的改善。

2.4 加氢处理前后重整抽余油中化合物分布与变化

选取 Ni 基催化剂存在时,150 °C、1.0 MPa、2 h⁻¹

反应条件下重整抽余油加氢反应后的产品油进一步 GC-MS 分析,图 4 是重整抽余油加氢反应前后的总离子流图,分别对反应前原料油和反应后产品油中的主要化合物进行分析鉴定,结果见表 3。

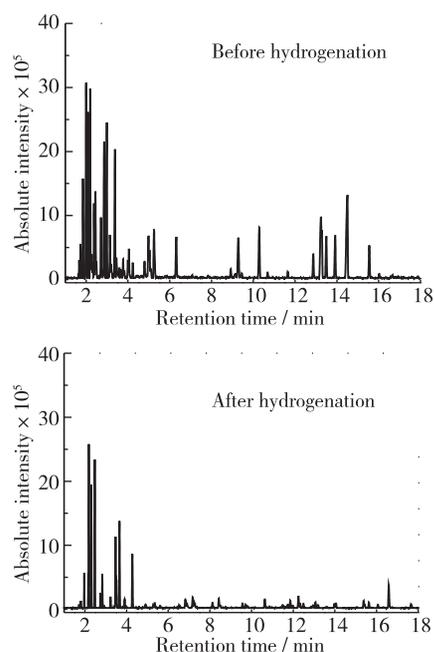


图 4 重整抽余油加氢处理前后的总离子流图

Fig. 4 Total ion chromatograms of reforming raffinate oil before and after hydrogenation

表 3 重整抽余油加氢处理前后主要化合物组成与分布

Table 3 Composition and distribution of main compounds in reforming raffinate oil before and after hydrogenation

序号	化合物	分布		序号	化合物	分布	
		反应前/%	反应后/%			反应前/%	反应后/%
1	甲基丁烷	0.59	0.20	16	二甲基己烯	0.47	
2	戊烷	0.55	0.40	17	二甲基己烷	3.96	2.25
3	二甲基丁烷	2.14	2.18	18	甲基庚烷	5.19	5.08
4	甲基戊烷	16.34	22.10	19	二甲基庚烷	1.00	1.56
5	甲基戊烯	4.17		20	乙苯	0.43	
6	己烷	4.68	10.94	21	二甲苯	5.47	1.23
7	己烯	4.68		22	丙苯	1.49	
8	二甲基戊烷	5.51	5.16	23	甲基乙基苯	8.06	3.39
9	甲基环戊烷	3.03	3.30	24	三甲基苯	10.37	4.88
10	甲基己烷	14.23	16.72	25	二甲基环己烷		2.79
11	乙基戊烷	1.11	1.00	26	三甲基环己烷		4.32
12	庚烷	3.10	6.53	27	乙基环己烷		0.21
13	庚烯	1.96		28	甲基乙基环己烷		5.02
14	甲基己烯	1.00		29	丙基环己烷		0.74
15	二甲基戊烯	0.47					

由表3可见,重整抽余油原料油主要由 $C_5 \sim C_9$ 的烃类组成,其中 $C_6 \sim C_8$ 的正构和异构烷烃占主导,含量最高的两种化合物分别为甲基戊烷和甲基己烷,同时含有部分 $C_6 \sim C_7$ 的烯烃,包括甲基戊烯、己烯、庚烯、甲基己烯、二甲基戊烯、二甲基己烯等。此外还存在一些 $C_8 \sim C_9$ 芳烃,如乙苯、二甲苯、丙苯、甲基乙基苯、三甲基苯等,其中甲基乙基苯、三甲基苯含量较高。催化重整过程会生成一定量烯烃和芳烃,重整生成油经抽提装置将芳烃抽出后,大部分烯烃和少量芳烃会富集在抽余油中,由于这些物质对利用抽余油所生产的溶剂油质量有直接影响,因此需对这部分物质进行处理^[9]。

进一步对比产品油和原料油中的主要化合物类型可以发现,150℃、1.0MPa、2h⁻¹反应条件下加氢后的产品油仍主要由 $C_5 \sim C_9$ 的烃类组成,仍以 $C_6 \sim C_8$ 的正构和异构烷烃为主,但不再含有 $C_6 \sim C_7$ 的烯烃,相应烯烃加氢产物甲基戊烷、己烷、庚烷、甲基己烷等的含量则明显增多。含量最高的化合物依次为甲基戊烷、甲基己烷和己烷。仍然存在少量 $C_8 \sim C_9$ 芳烃,主要为少量三甲苯、甲基乙基苯、二甲基苯等,但含量较加氢前明显减少。此外,还存在部分 $C_8 \sim C_9$ 的环烷烃,主要为相应芳烃加氢后生成的产物。说明Ni基催化剂在所选的温度、压力范围内,对烯烃加氢反应有很高的反应活性,且对芳烃加氢反应也有较强作用,原料中大部分烯烃已加氢饱和,同时也发生部分芳烃加氢饱和的反应。烯烃的加氢是很强的放热反应,但相对于芳烃来说,其加氢反应速度快^[13]。芳烃的加氢是可逆放热反应,其平衡转化率随温度的升高而降低,须在较高的氢压下才能具有较高的平衡转化率^[14]。由于本研究所采用的加氢处理反应条件比较缓和,所以芳烃的转化率较烯烃低^[15-16]。

3 结论

1)采用Ni基催化剂,在反应温度150℃、压力1.0MPa、体积空速2.0h⁻¹条件下,对实验原料重整抽余油进行加氢处理反应,可使加氢后生成油的碘值从12.37降至0.09g/100g,不饱和烃含量较低,可进一步作为溶剂油的生产原料。

2)加氢前原料重整抽余油主要由 $C_5 \sim C_9$ 的烃类组成,其中 $C_6 \sim C_8$ 的正构和异构烷烃占主导,同时含有部分 $C_6 \sim C_7$ 的烯烃和 $C_8 \sim C_9$ 芳烃。

3)重整抽余油加氢后的产品油仍以 $C_6 \sim C_8$ 的正构和异构烷烃为主,不含烯烃,原料油中 $C_6 \sim C_7$

烯烃加氢处理后生成的产物含量明显增多。除含有少量 $C_8 \sim C_9$ 芳烃外,还存在部分芳烃加氢后生成的产物 $C_8 \sim C_9$ 的环烷烃。

参考文献:

- [1]张晓侠. 国内溶剂油精制技术现状[J]. 工业催化, 2007, 15(7):21-23.
- [2]苏勇. 重整抽余油催化加氢制优质溶剂油[J]. 石油炼制与化工, 1997, 28(9):28-31.
- [3]马爱增. 中国催化重整技术进展[J]. 中国科学:化学, 2014, 44(1):25-39.
- [4]郭振莲. 重整抽余油加氢精制的研究[D]. 青岛:中国石油大学, 2010.
- [5]曹祥. 重整生成油选择加氢脱烯烃[J]. 炼油技术与工程, 2010, 40(1):18-21.
- [6]叶华盛. 非贵金属催化剂在重整抽余油加氢精制中的应用[J]. 石化技术与应用, 2010, 23(1):26-28.
- [7]王丹,周清华,宋金鹤,等. Ni系催化剂用于重整生成油选择性加氢的研究[J]. 石油炼制与化工, 2011, 42(5):10-13.
- [8]朱迪珠. 重整生成油及抽余油加氢脱烯烃生产溶剂油的新技术[J]. 石油炼制与化工, 2000, 31(9):20-23.
- [9]程建江,田雨. 重整抽余油加氢脱烯烃、脱苯生产正己烷工艺技术[J]. 当代化工, 2012, 41(12):1385-1387.
- [10]何龙,高俊斌,姚志龙. 重整重芳烃油烯烃选择性加氢催化剂的研究[J]. 工业催化, 2012, 20(1):39-43.
- [11]南军,柴永明,李彦鹏,等. 重整生成油选择性加氢脱烯烃Pd基催化剂的研究[J]. 石油学报(石油加工), 2006, 22(5):20-25.
- [12]方虹. 炼油二次加工产品中不饱和烃的分析测定[J]. 浙江工业大学学报, 1996, 24(2):172-177.
- [13]TOBA M, MIKI Y, MATSUI T, et al. Reactivity of olefins in the hydrodesulfurization of FCC gasoline over Co-Mo sulfide catalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 70(1/4):542-547.
- [14]SINGH U K., VANNICE M. A. Kinetic and thermodynamic analysis of liquid-phase benzene hydrogenation[J]. AIChE Journal, 1999, 45(5):1059-1071.
- [15]梁文杰,阙国和,刘晨光,等. 石油化学[M]. 东营:中国石油大学出版社, 2011.
- [16]STANISLAUS A., COOPER B H. Aromatic hydrogenation catalysis: review[J]. Catalysis Reviews Science and Engineering, 1994, 36(1):75-123.

(责任编辑:殷丽莉)