

加氢精制催化剂的研究现状

张 铭

(厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361000)

摘 要: 近年来, 国内外环保法规日益严格, 对燃料柴油的硫含量要求越来越高, 全球多个国家和地区陆续要求使用硫含量低于 10 mg/kg 的柴油或无硫柴油。与此同时, 国内外对加氢精制催化剂的研究日益成熟, 已开发出多种可以生产超低硫柴油的精制催化剂。

关键词: 环保; 硫含量; 催化剂; 研究现状

中图分类号: TQ 624. 93 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-275X (2019) 06-086-03

The Research Status of Hydrofining Catalysts

Zhang Ming

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361000)

Abstract: In recent years, domestic and foreign environmental protection regulations are becoming increasingly stringent, and the requirement for sulfur content of fuel diesel is getting higher and higher. Many countries and regions around the world require the use of diesel or sulfur-free diesel with sulfur content less than 10 mg/kg. At the same time, the research on Hydrofining Catalysts is becoming more and more mature at home and abroad, and many kinds of Hydrofining Catalysts have been developed to produce ultra-low sulfur diesel oil.

Key words: environmental protection; sulfur content; catalyst; research status

1 研究背景

近几十年来, 石油加工原料的性质越来越差, 而环保法规日益严格, 为应对此变化全球正集中精力发展生产洁净燃料的新技术。柴油是主要的燃料油品之一, 由于柴油在发动机中燃烧会产生硫氧化物和氮氧化物, 所产生的硫氧化物和氮氧化物是酸雨和雾霾的主要诱因。为此, 全球多个国家和地区陆续颁布了限制柴油中硫含量的政策和法规, 要求使用硫含量低于 10 mg/kg 的柴油或无硫柴油。

我国也对汽车尾气造成的污染越来越重视, 对于柴油产品的指标要求越来越严格。2013 年开始实行国 IV 标准, 同时积极推行并于 2017 年全面实施国 V 标准。为了生产出硫含量更低的柴油产品, 可以通过改进加氢脱硫工艺或者研发更高效的柴油加氢催化剂。前者对于现有的炼油装置来说代价太高难度太大, 因此研发更高效的柴油加氢催化剂成为众望所归。新型柴油催化剂的研制可以更大程度上实现柴油产品质量的提高, 也将为我国经济发展过程中确保青山绿水的存在提供一定保障。2017 年 3 月 5 日, 李克强总理在中华人民共和国第十二届全国人民代表大会第五次会议上所作的政府工作报告中提出了“蓝天保卫

战”的口号。国务院根据这个口号实施了一系列行动, 包括“蓝天保卫战”三年行动计划, 为了能够持续改善空气质量, 自 2019 年 1 月 1 日起, 开始在全国范围内, 保障供应符合国 VI 标准的车用汽油柴油。

2 加氢精制催化剂简介

1) 催化剂的组成。

① 活性组分。活性组分为催化剂提供了加氢功能。加氢催化剂中活性组分主要是活性金属组分, 不同的金属种类和数量会使催化剂产生不同的活性。自加氢精制催化剂诞生以来, 所采用的活性金属组分迄今没有什么变化, 均为 Mo、W、Co、Ni 这四种非贵金属的不同比例的组合。

② 载体。载体是负载型催化剂的重要组成部分, 影响催化剂的活性组分分散度、比表面积、选择性和稳定性等。载体具有一定的形状和足够的机械强度, 可以充当活性组分的骨架, 加氢精制催化剂常用的 Co、W、Mo、Ni 等活性组分, 就需要以氧化铝、分子筛等载体作为骨架, 才得以制备成为符合加氢工艺要求的催化剂。比表面积是催化剂的关键物性参数之一, 而大部分活性组分自身的比表面积不高, 把活性组分均匀分布在载体表面上就可以大大增加催化剂的比表面

积。同时,载体与活性组分之间会发生相互作用,可以优化催化剂性能。除此之外,载体还可以提高催化剂的抗毒物性能。

③ 助剂。助剂的种类很多。在加氢精制反应中,催化剂除了要具备加氢功能外,还要有一定的酸性,尤其是对脱氮反应来说,催化剂的酸性功能及其重要。在催化剂中添加酸性助剂是一个有效提高催化剂酸性的方法。该类助剂有 B、F、P 等。

2) 催化剂的制备。

目前常用的催化剂的制备方法主要有三种。

① 混捏法。将活性金属组分的化合物研磨或者溶解以后直接与粉末状的载体混合,加入各种溶剂,混捏成可塑物,再挤条、干燥、焙烧,得到成品催化剂。

② 共沉淀法。将活性金属组分配成溶液,与载体组分配成的溶液混合,发生一定的反应使两者形成沉淀物,将形成的沉淀物洗涤、干燥成型、焙烧,得到成品催化剂。

③ 浸渍法。将制备好的载体放在含有活性金属组分的溶液中充分接触浸渍,然后将浸渍好的载体干燥、焙烧,得到成品催化剂。

3 加氢精制催化剂的国内外技术现状及趋势

3.1 国外加氢脱硫催化剂的研究现状

Albemarle 公司于 2004 年收购了 Akzo Nobel 催化剂公司的加氢业务,其 STARS 技术和 NEBULA 催化剂技术备受关注。STARS 催化剂技术适用于生产低硫或超低硫的清洁燃料,主要工业应用包括 Co-Mo 为活性金属组分的 KF-757 催化剂和 Ni-Mo 为活性金属组分的 KF-848 催化剂。KF-757 是中低压装置超深度脱硫的工业催化剂^[4]。该公司继续采用“STARS”技术,开发了 KF-767, KF-767 专为生产硫含量小于 10 μ g/g 的超低硫柴油而设计的 Co-Mo 催化剂。NEBULA 催化剂已经广泛应用于全世界许多装置中,虽然加氢脱硫效果优异,且会提高柴油的十六烷值,但是此催化剂消耗氢气较多,催化剂的价格昂贵,限制了其广泛应用。为满足脱硫活性需求,同时降低催化剂成本,采用 STARS 与 NEBULA 催化剂复配装填的方式。

标准公司生产的高活性柴油加氢催化剂主要有: CENTINEL、CENTINELGOLD、ASCENT、ASCENTPLUS、CENTRA 系列。CENTINEL 系列

催化剂于 2000 年问世。2005 年推出的 CENTINELGOLDCENTINEL 催化剂的升级产品,在 CENTINEL 的基础上进一步增加活性金属负载量和分散度,催化剂活性中心为 100% 的 II 型金属硫化物。ASCENT 将支架制备技术与规范的特殊浸渍技术相结合。ASCENT 具有 I、II 型催化剂活性中心,这有助于提高直接和间接加氢脱硫的活性。该催化剂属于生产氢耗低、再生性能好、机械强度高的高活性催化剂。

日本触媒化工公司与日本材料化学研究所共同研发的新型催化剂^[5],由铂、银、银等金属负载在分子筛载体上组成。该催化剂的操作条件与传统的镍基催化剂相似,条件为 573K 和 5MPa^[6]。柴油的硫含量可以减少 10~20 μ g/g。尽管这种催化剂的价格会高出数倍,但是它的寿命长更令人青睐。

Axens 公司开发了一系列新型的加氢处理催化剂如 HR400 和 HR500 等,其中主要包括 Co-Mo-Ni、Ni-Mo、Co-Mo 等不同种类的催化剂。1998 年 HR400 开始应用于工业领域,主要用来生产硫含量低于 350mg/kg 的低硫柴油,小部分用于生产硫含量小于 50mg/kg 的超低硫柴油^[7],该催化剂还可用于催化裂化预处理和中高压加氢裂化的预处理。2003 年,开发出采用先进的催化工程技术的 HR500 系列催化剂。

3.2 国内加氢脱硫催化剂的研究现状

我国研发加氢精制催化剂的机构包括中国石化抚顺石油化工研究院 (FRIPP)、中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院 (简称石科院)、齐鲁分公司研究院等,这几家研发机构研发的催化剂性能不输国外的催化剂,且部分催化剂已达国际领先水平。

FRIPP 研制的已工业化的国产加氢脱硫催化剂有: RN-1、RN-10、FH-5A、FH-98 及 FDS 等牌号。其金属组分分别是: Co-Mo、W-Ni、W-Mo-Ni 或 W-Mo-Co-Ni,载体为 Al₂O₃ 或 Al₂O₃-SiO₂。同时,根据我国 FCC 汽油的不同特点,FRIPP 开发了 OCT、FRS 和 OTA 工艺,并成功实现了 OCT-m 工业化。

石科院研发了 RN 系列催化剂,中国石油大庆石油化工有限公司炼油厂的汽油加氢精制装置于 1998 年 4 月首次应用了国内先进的 RN-10 型加氢精制催化剂。18 个月的使用结果表明,与 RN-1 催化剂相比, RN-10 催化剂的起始反应的

温度低, 温度上升速度比较慢, 床层加权平均的反应温度较低, 机动性强的特点。应用 RN-10 催化剂的装置, 其加工量可大幅度提高。

齐鲁分公司研究院针对不同的原料油开发了与其相匹配的催化剂, 2003年5月 LH-02 加氢精制催化剂应用于胜利炼油厂重整石脑油加氢装置。深度加氢脱硫的 W-Mo-Ni-P 型加氢精制催化剂 LH-03 在低温、低氢油比反应条件下及原料质量较差的情况下, 表现出较高的加氢活性, 取得了良好的工业应用效果。

4 结语

综上, 国内外加氢精制催化剂的研究均日益成熟。为了应对环保要求的新挑战, 国内外均已开发出能够生产超低硫柴油的加氢精制催化剂。

参考文献:

- [1] 姜来, 卫建军. 湿法硫化在加氢裂化装置的首次应用[J]. 炼油技术与工程, 2011, 41(2): 13-17.
- [2] 高玉兰, 方向晨. 加氢处理催化剂器外预硫化技术研究与发展[J]. 化工进展, 2010, 29(3): 465-471.
- [3] Arretz E. Method for presulphurization of catalysts; US, 6288006 [P]. 2001-09-11.
- [4] 袁利剑, 袁大辉, 张婧元. 国外清洁柴油加氢催化剂的工艺进展[J]. 炼油与化工, 2009, 20(02): 1-4.
- [5] 任祥红. 磷酸系列催化剂制备与对柴油的氧化脱硫性能[D]. 天津大学, 2007.
- [6] 钱伯章. 炼油催化剂技术的新进展[J]. 工业催化, 2003, 8: 16-20.
- [7] 黄晓晖. 焦化汽柴油加氢精制装置扩容改造研究 [D]. 中国石油大学(北京), 2008.

收稿日期: 2019-05-23

作者简介: 张铭, 中级工程师, 学士, 在职硕士研究生, 从事渣油加氢技术工作。

(上接第 85 页)

核量化, 充分调动职工的积极性。见图 1。

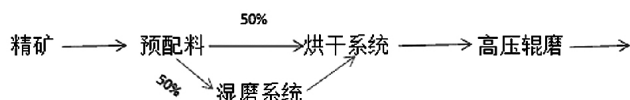


图 1 豫河原料预处理工艺流程

3) 稳定造球混合料料流和水分, 改善造球条件。磨机、烘干机进出料料流波动 $\pm 5t$; 湿磨系统陶瓷过滤机出料水分控制在 $(9\pm 1)\%$; 烘干机出料水分控制在 $(7.5\sim 8.5)\%$ 。

4) 提高造球操作水平, 建立顺畅的信息沟通和指令传递机制, 原料条件、系统操作发生变化时, 及时汇报、沟通和下达指令, 为造球系统提供调整依据, 稳定加水、加料操作, 改进生球质量, 生球落下次数不小于 5 次/0.5m, 控制合适的粒度和粒度组成, 8~16mm 占比控制在 85% 以上, 小时生球合格量波动控制在 $\pm 1t$ 。

通过以上措施的实施, 2018 年球团矿膨润土配比比 2017 年降低了 4.62kg/t。

3 效果

通过一年的生产实践, 球团矿的质量得到了明显的改善, 球团矿品位提高了 0.78%, SiO_2 降低了 1.24%, 改善了球团矿的冶金性能。

4 结语

1) 通过引进新的低硅资源, 优化配矿, 有效控制 SiO_2 带入含量, 成品球团矿 SiO_2 降低到 4%, 年平均 4.9%。

2) 通过对膨润土质量的改善及造球水平的提高, 膨润土消耗降低了 4.62 kg/t, 减少膨润土带入的 SiO_2 含量。

3) 通过对原料系统的精益管理, 改善了原料预处理效果, 混合料水分稳定在 $(7.5\sim 8.5)\%$, 混合料-200 目比例在 85% 以上, 改善了混合料造球效果。

4) 通过造球操作改进, 生球质量提高, 为后续操作提供基础保障。

通过实践, 安阳豫河公司球团矿 2018 年 SiO_2 含量控制到 4.9%, 较 2017 年的 6.14% 降低了 1.24%, 品位由 62.8% 提高至 63.58%, 提高了 0.78%, 取得了显著的成效。

参考文献:

- [1] 于强. 高炉精料与炉料结构[J]. 科技情报开发与经济, 2005, 15(1): 271-272.
- [2] 张一敏. 球团矿生产知识问答 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005. 22-23.
- [3] 范广权. 球团矿生产技术问答 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010. 393-395.

收稿日期: 2019-05-03