

加氢催化剂对柴油加氢精制中 沉积物形成的影响及其经济效益分析

荆婷婷 (中国石油天然气股份有限公司玉门油田分公司, 甘肃 酒泉 735019)

摘要: 在如今工业化不断发展的今天, 工业污染、尾气污染等污染问题, 已经成为社会面临的重要环境问题。在此基础上, 柴油加氢精制措施应运而生, 加氢精制是指在氢压和催化剂的作用下, 使油品中的氧、硫、氮等有害物质转化为可以溶解去除的水、硫化氢、氨等物质, 进而对油品中的杂质进行去除, 改善油品质量, 进行油品的提纯, 使其从劣质油变成精制油。与此同时, 由于劣质油和优质油的热效率相差极大, 在化工企业生产过程中, 使用优质油, 能提高燃油的使用效率, 降低燃油使用成本, 并且优质油产生的污染更少, 在生产过程中, 并不需要安装大功率污染过滤装置, 因此无论是在提高企业生产效率还是减少污染成本等方面, 通过加氢精制柴油, 能够大大提高企业的经济效益。在柴油加氢精制处理过程中, 会采用到不同的催化剂, 这些催化剂会与原油产生化学反应, 产生相应的杂质沉积物, 本文重点研究在不同催化剂的条件下, 沉积物形成的不同情况。以及在精制后, 为企业带来的经济效益。

关键词: 加氢催化剂; 柴油加氢精制; 沉积物; 企业经济效益

1 引言

当今世界原油短缺, 优质的原油更是少之又少, 为了应对高质量原油的不断增长的需求, 科学家们研制出通过氢压的手段辅之以催化剂等化学物质对劣质原油进行金属杂质和硫、氮等污染物的脱出, 进而得到符合国家环境标准的高质量精制原油。在进行柴油的加氢精制过程中, 选择合适的催化剂, 对重点污染元素进行脱除是十分必要的。本文将从柴油加氢处理的原因出发, 解释加氢精制的全过程, 通过对不同催化剂的研究分析加氢催化剂对柴油加氢精制注重沉积物的影响, 以及在我国推广利用最新催化剂进行柴油加氢精制的重要意义。

2 柴油加氢处理的意义

2.1 原油的劣质化、杂质化程度高

据相关原油调查显示, 二十世纪九十年代中期, 全世界原油的平均密度为 0.8513, 平均的硫含量为 0.9%。随着时间的推移, 进入二十一世纪后, 原油的平均相对密度提升到了 0.8634, 含硫量上升到了 1.6%。原油的密度升高和硫含量增加是 21 世纪后原油质量变化的趋势, 而这表明世界原油质量正在不断下降, 大量劣质、重质原油流入市场, 这不仅对原油及其衍生品, 诸如柴油等油品的质量产生极大负面影响; 硫含量过大的油品, 在燃烧时会释放出大量的有害气体, 一旦被人吸入极其容易产生生命威胁, 并且硫气体、

氮气体是重要的温室气体, 不仅会污染大气, 还会加剧全世界的温室效应。并且, 大量硫存在的柴油热效率很低, 往往不会充分燃烧, 这也是侧面对资源的一种浪费。

2.2 特殊产品对原油质量要求相当严格

部分特殊产品, 例如食品级的石蜡, 由于属于可食用范畴, 因此对其中重金属杂质的含量以及硫含量的要求十分严格, 在目前科技发展阶段, 只有加氢精制方能达到它所需要的质量要求。

3 柴油加氢精制的原理

在加氢精制过程中, 氢压一般为 1~10MPa, 温度在 200~450℃之间。催化剂中的主要活性金属组分常为钨、钨、钴, 镍中两两组合, 称之为二元金属组分。氧化铝是催化剂的主要载体, 其中还可以加入其他具有催化作用的物质, 诸如少量的氧化硅、氧化硼以及磷等, 增加催化剂的活性, 提高催化作用。

在柴油加氢精制的过程当中, 各类物质加氢反应活性的大小排序为: 脱金属、二烯烃饱和、单烯烃饱和、脱硫、脱氮、芳烃饱和。加氢裂解反应随时可能出现在加氢精制过程中, 影响加氢精制效果, 而要想解决这一问题, 可以从催化剂方向进行调整, 控制这一反应的发生。

4 柴油加氢精制工艺流程

首先自柴油储油区经过泵的抽取将柴油送入反冲

洗过滤器，去除柴油原料中大于 $20\mu\text{m}$ 的颗粒，将过滤后的柴油送入滤后柴油缓冲罐，在反应进料泵中抽出升压，将柴油送入精制系统。将提纯后的氢气存入新氢压缩机入口处的分液罐，经过新氢压缩机的升压处理，兵分两路，一路经水冷却，重新返回分液罐；一路与来自循环氢压缩机的循环氢充分混合，再与原料油进行充分的融合。融合氢气的柴油，经过混氢油与反应产物换热器进行热量的交换，在这之后进入加热炉加热到反应所需要的高温，在这之后需要进入到加氢精制反应器之内。

在加氢精制反应器之中，融合了氢气的柴油在催化剂的作用之下，进行脱硫、脱氮、脱离金属杂质等程序的处理。控制精制反应温度的冷氢点设置在催化剂的每一个床层之间。反应后的产物经过混氢柴油、低分油换热降温等过程，将温度降低到 150°C 附近，就可以进行下一步的程序。将反应物等送入高压空冷器，在其入口处注入除盐水等物质，用来去除在反应过程中产生的胺盐物质，因此防止对管道和空冷器的堵塞。在空冷器中将反应产物冷却到 50°C 左右，即可将反应产物送入高压分离器中，进行水油气三者的分离。分离出来的气体重新进入氢气循环系统中，作为循环氢继续进入到反应系统当中；分离出来的含有大量硫和氮的污水，在减压之后送到装置外的酸性水汽提取分离装置中进行处理。而经过分离的低分油以及反应产物，经过换热后进入分馏塔，分馏提纯，分馏完成后即可将提纯后的柴油产品送出设备，进行储存。

5 加氢催化剂对柴油加氢精制沉积物的影响

随着柴油加氢精制的不断发展，加氢催化剂也经历了一定的发展过程。不同的加氢催化剂不仅对柴油加氢精制的效果会产生重要的影响，并且由于不同催化剂的化学成分不尽相同，在催化过程中所产生的沉积物也发生了大小、性质等方面的变化，接下来我们将探讨不同的加氢催化剂对加氢精制效果及沉积物的影响。目前，最为主要的加氢催化剂分为三种：第一种是负载型单层分离的金属硫化物催化技术；第二种是负载型多层分离的金属硫化物催化技术；第三种则为非负载型金属硫化物催化技术。

5.1 负载型单层分离的金属硫化物催化技术

负载型单层分离的金属硫化物催化技术是最为传统的催化剂，氧化铝是这类催化剂的主要载体。在进行催化剂的制备中主要利用的方法是混捏法和浸渍法，或者融合两种方法进行催化剂的制备，也可以取

得十分不错的效果。浸渍的方法在现代社会的制备中应用很多，浸渍法的具体流程是：把浸丝杆载体上的金属组分进行干燥，通过火力进行煅烧，使其形成氧化物的催化剂。提升此类催化剂活性和对物质的分散性能的措施有：一是使用新的材料，二是对载体进行基团的修饰。此类催化剂正是通过对载体进行修饰和在不同条件下的制备来进行对活性组分分散度的控制，让硫氮等化合物形成更多的活性分散相，从而去除硫和氮等有害物质。因为这一技术可以通过对载体的基团修饰和不同的制备方法来控制对硫氮等物质去除的程度，因此它可以较为便捷的控制柴油加氢处理中的沉积物的数量和大小，并且由于其是氧化态的催化剂，并且通过煅烧等制备，因此沉积物中多是留下的含硫和氮的氧化物，沉积物更为粗大和分散，并且由于其是最为传统的柴油加氢精制催化剂，催化效果较差，因此沉积物产量较小，对于柴油中污染物的去除效果较差，并且由于并未使用特殊的能够中和硫、氮等有害物质的特殊化学物质，沉积物中有害元素较多，存在着对环境二次污染的风险。随着我国对原油等油品的质量标准越来越高，这一技术已经不能满足排放的相关标准，因此我国又进一步地研制了更新的效果更强的加氢脱氮脱硫技术。

5.2 负载型多层分散的金属硫化物催化技术

负载型多层分散的金属硫化物催化技术是在本世纪初由西方科学家提出的，这项技术最主要的创新是用负载于氧化铝载体上的 Ni-Mo 或 Co-Mo 作为催化剂，这项技术主要提高的是加氢精制过程中的加氢的饱和程度，加氢的饱和程度越高，对于脱氮脱硫也就有着更大的增强。这次的柴油催化剂主要通过对载体的调变技术（这对制备技术的控制主要表现为加入试剂的不同，试剂加入的顺序、试剂的不同配比、活性成分的复杂形式，载体进行焙烤时的温度控制等等）以及提高活性组分的负载量来对活性组分的分散性进行控制和把握。从而让硫化物以多层堆积的微晶形态附着在载体表面。从催化剂发挥作用的过程中，我们可以得出负载型多层分散的金属硫化物催化技术能够使沉积物以多层堆积的微晶形态沉积，并且沉积物中多是硫化物以及氮化物，并且有害元素的沉积物数量较多，面积较大。相较于传统的负载型单层分散的金属硫化物催化技术，负载型多层分散的金属硫化物催化技术会产出更多的有害物质沉积，脱氢脱氮效果更加优良，并且由于催化出的是晶粒形态的细小的硫化

物、氮化物，因此不会短时间内堵塞加氢精制装备。相比于传统的负载型单层分散的金属硫化物催化技术，这一新技术从各方面都有所升级，无论是从脱氢、脱氮的效率，还是进行催化时的稳定性等方面都有了很大的进步。

5.3 金属硫化物的非负载型技术

金属硫化物的非负载型技术是最新型的柴油加氢精制技术，这一技术具有更强的脱氮、脱氢能力以及其他技术难以企及的芳烃饱和技术。这一技术通过选择性开环、去除难以去除的硫、氮等以及进行芳烃的加饱和来进行柴油的高精度的清洁，这种催化剂与以前相比具有它们难以企及的超高强度的柴油清洁能力，能够完全达到如今世界柴油的标准。但同样，在当今社会，这一技术仍然有难以攻克的难题。例如，复合氧化物（Ni-Mo-W）的合适的比表面积以及介孔稳定的结构是在制备此类催化剂的一大难题。在进行复合氧化物的制备时，由于 WO_3 和 MoO_3 是无定型模式的致密晶体，无论是比表面积还是孔径都无法达到目标要求。而固体反应-模板剂法虽然能够生产出介孔大小合适并且比表面积较大的 WO_3 和 MoO_3 ，但是其过高的成本也让人望而却步；同时，复合氧化物介孔的成型也是一大难题，多数的复合氧化物在制备成功之后就丢失了介孔的大小和合适的比表面积，因此要继续推进这一技术仍需要更多的时间。从这一催化技术的介绍，我们可以看出这种催化剂下的柴油加氢精制沉积物数量会更加多，并且由于催化剂对孔径（处于2-50nm的介孔）的高度要求，可以看出此技术下的沉积物不仅会将微小的元素颗粒进行过滤，同样也能让颗粒较大，以往难以脱离的元素颗粒可以分离去除。并且此技术下的沉积物中硫含量和氮含量会更高，并且会检测出以往难以去除的部分硫、氮元素。并且复合氧化物中的相关元素可以中和硫、氮等有害元素，最大程度实现沉积物的无害化。

6 最新加氢催化剂在柴油加氢精制的应用前景

目前我国正处在工业化加速发展阶段，柴油、原油在我国有着大量的需求，同样随着我国环境问题的不断恶化，我国政府不断向西方先进学习，引进其标准，加强对环境的监督，因此高质量的、低污染的原油、柴油等产品在我国有着更为广阔的空间。而现今我国的石油化工企业设备十分老旧，反应结构单一，所用的加氢精制设备老旧，催化剂制备技术十分传统，所产生的污染物沉积很少，颗粒粗大，很容易堵塞设

备，这严重制约着我国石油化工企业的发展，并且企业内部缺乏相关的科研人员，导致企业仍然固守着利用传统催化剂进行加氢精制的方法，这劳民伤财不说，更不能符合我国不断更新的柴油产品标准。因此引入最新的以复合氧化物（Ni-Mo-W）为催化剂的加氢精制系统在我国石油化工企业就很有必要，这不仅能提高我国柴油净化水平，还能进一步倒逼企业进行科技创新，尽力降低这一技术的成本，为我国独立自主研发最新的催化剂技术和加氢精制系统提供借鉴。

7 柴油加氢精制所产生的经济效益的分析

近些年来，我国制定了相当严格的法律法规来进行环境污染的治理。高污染企业要么选择关停要么要投入大量资金建设防污设备。此时，使用加氢精制的柴油，不仅能降低工业生产中带来的污染，降低企业大量的污染支出，同样也可以更高效率的进行生产，据相关数据统计，加氢精制柴油的热效率大致是劣质柴油的2倍。因此柴油的加氢精制，在降低燃油成本的同时，能够为企业创造出更高的经济效益。

8 总结

柴油的加氢精制技术是顺应时代发展和环保要求的产物，是通过新技术对劣质油料进行再生和净化的手段。随着第二代第三代技术的不断升级，催化剂质量的不断提高，对催化活性的控制也更加自如，沉积物中的硫氮等危险物质含量更多，脱硫、脱氮效果更为明显，并且沉积物颗粒更加微小，对管线、设备的影响更小，并且沉积物中和的更加无害，对环境产生的影响更小。

参考文献：

- [1] 高丽敏. 劣质汽柴油混合加氢催化剂的研究 [J]. 广州化工, 2012(07).
- [2] 张坤, 李付兴, 牛红林. 国内柴油加氢改质技术及催化剂研究与应用现状 [J]. 中国石油和化工标准与质量, 2020(5).
- [3] 樊慧丽, 段爱军, 赵震, 周小峰. 催化裂化汽油加氢精制催化剂的研究进展 [J]. 工业催化, 2011(11).
- [4] 刘继华, 李扬, 郭蓉, 王震. FRIPP 汽柴油加氢精制催化剂的新进展 [J]. 化工管理, 2018(07).
- [5] 云文俊, 陈永宽, 陈少华. 汽柴油加氢精制装置节能分析与优化 [J]. 化工管理, 2018(36):1.
- [6] 刘越. 汽柴油加氢精制装置的运行与优化 [J]. 化学工程与装备, 2022(03).