

ARO-1 催化柴油加氢脱芳催化剂的开发

朱金玲^{1,2}, 王甫村^{1,2}, 田 然^{1,3}, 申宝剑³

1. 中国石油石化研究院大庆化工研究中心, 黑龙江大庆 163714

2. 大庆石油学院化学化工学院, 黑龙江大庆 163318

3. 中国石油大学重质油国家重点实验室, 北京 102249

[摘要] 以自主开发的催化柴油加氢脱芳催化剂 ARO-1 (Aromatics Ring Opening), 在 15 mL 小型加氢试验装置上对大庆催化柴油进行加氢脱芳。结果表明, ARO-1 催化剂具有良好的加氢性能, 脱芳率为 58.0%, 脱硫率为 97.8%, 脱氮率为 99.8%, 密度降低 0.041 6 g/cm³, 而且柴油产品收率可以达到 98.0 wt%, 说明 ARO-1 是性能优异的催化柴油加氢脱芳烃催化剂。

[关键词] 催化柴油; 加氢脱芳; 催化剂

[中图分类号] TE624.9+3

[文献标识码] A

[文章编号] 1000-7857(2007)15-0031-04

Development of FCC Diesel Hydro-dearomatization Catalyst ARO-1

ZHU Jinling^{1,2}, WANG Fucun^{1,2}, TIAN Ran^{1,3}, SHEN Baojian³

1. Daqing Chemical Research Center, China National Petroleum Corporation, Daqing 163714, Heilongjiang Province, China

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Daqing Petroleum Institute, Daqing 163318, Heilongjiang Province, China

3. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249, China

Abstract: ARO-1 catalyst is a hydro-dearomatization catalyst newly developed by Daqing Chemical Research Center. Its evaluation was conducted on a 15 mL hydrogenation test unit with Daqing FCC diesel being used as feedstock. The evaluation results show that ARO-1 catalyst enjoys excellent HDA, HDS, HDN performance: desulfurization rate of 97.8%, denitrogenation ratio of 99.8%, density reduction of 0.041 6 g/cm³, diesel yield of 98.0 wt%, therefore, ARO-1 is a good FCC diesel hydro-dearomatization catalyst.

Key Words: FCC diesel fuel; hydro-dearomatization; catalyst

CLC Number: TE624.9+3

Document Code: A

Article ID: 1000-7857(2007)15-0031-04

由于催化裂化技术具有原料范围广、经济性好的特点, 在国内得到广泛应用。随着催化裂化技术的发展, 渣油的掺入量增加, 导致柴油质量变差, 硫、氮及芳烃含量高, 十六烷值低, 储存安定性差, 炼油企业很难提供充足的高十六烷值柴油组分来与之调合^[1-2]。而环

境保护机构对柴油产品质量提出了更高的要求, 限定了硫含量、芳烃含量及十六烷值^[3]。表 1 是《世界燃油规范》规定的不同质量类别的柴油从 I 类到 IV 类的主要质量指标和欧洲柴油的主要质量指标, 可以看出柴油油品向着低硫、低芳烃、高十六烷值的方向发展。

收稿日期: 2007-07-09

基金项目: 中国石油天然气股份有限公司应用开发项目 (06-03A-01-05)

作者简介: 朱金玲, 黑龙江省大庆市龙凤区兴化村中国石油石化研究院大庆化工研究院, 工程师, 研究方向为炼油加氢催化剂及工艺技术; E-mail: zjl459@petrochina.com.cn

王甫村 (通讯作者), 黑龙江省大庆市龙凤区兴化村中国石油石化研究院大庆化工研究院, 工程师, 研究方向为炼油加氢催化剂及工艺技术; E-mail: wfc459@petrochina.com.cn

表 1 《世界燃油规范》和欧洲对柴油质量的规定
Table 1 Standard specification for diesel oil both worldwide and Europe

项 目	《世界燃油规范》				欧洲 (EN)			
	I 类	II 类	III 类	IV 类	欧 I 1993 年	欧 II 1998 年	欧 III 2000 年	欧 IV 2005 年
十六烷值 $\geq$	48	53	55	55	49	49	51	51
十六烷指数 $\geq$	45	50	52	52				
密度/($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	820~860	820~850	820~840	820~840	820~860	820~860	820~845	820~845
总芳烃/m% $\leq$		25	15	15				
多环芳烃/m% $\leq$		5.0	2.0	2.0			11	8
T90/ $^{\circ}\text{C}$ $\leq$		340	320	320				
T95/ $^{\circ}\text{C}$ $\leq$	370	355	340	340	370	370	360	350
硫/($\mu\text{g/g}$) $\leq$	3 000	300	30	无硫	2 000	500	350	50

2008 北京奥运会、2010 上海世博会及广州亚运会的即将举行必将进一步推动对已经日趋严格的汽车尾气排放的限制,进而推动燃料标准的升级。因此,劣质柴油的脱芳问题已经引起了广泛重视,生产清洁柴油已成为当务之急。清洁柴油生产离不开加氢技术的应用,而催化剂则是加氢技术的核心。为此,中国石油石化研究院大庆化工研究中心(原中国石油大庆石化分公司研究院)开展了柴油深度加氢脱芳烃(Aromatics Ring Opening, ARO)技术的研制工作,成功地开发出高性能的柴油加氢脱芳烃催化剂 ARO-1。

1 ARO-1 加氢脱芳催化剂的制备

活性金属组分是加氢脱芳催化剂加氢/脱氢活性中心的主要来源,可以分为贵金属和非贵金属两类。贵金属则以 VIII 组金属 Pt 和 Pd 为主,非贵金属主要是 VIB 族和 VIII 族金属,以 W、Mo、Co 和 Ni 为常见,这些金属元素都具有未充满的 d 电子轨道,且具有体心或面心立方晶格或六方晶格,无论是从电子特性还是几何特性上均具备作为活性组分的条件。贵金属多以金属单质状态使用,由于贵金属价格昂贵,且容易中毒失活,一般在两段工艺中使用。非贵金属一般用 2 种或 3 种搭配,如 Mo-Ni、W-Ni、Mo-Co、W-Mo-Ni、Mo-Ni-Co 等,多以硫化物状态使用,这些搭配形式的金属的加氢能力由大到小的顺序为 W-Ni>Mo-Ni>Mo-Co。一般来说,浅度脱硫以 Co-Mo 为佳,而 W-Ni 则具有良好的加氢脱氮、脱芳烃(烯烃)饱和和特性^[4]。而且我国钨矿资源丰富,有效利用钨资源、开发新的加氢脱芳烃催化剂是我国科研工作的焦点之一,所以催化柴油加氢脱芳催化剂的活性组分采用 W-Ni。

目前,催化剂的制备方法主要有共沉淀法、混捏法、浸渍法。共沉淀法适合高金属含量的催化剂制备,但存在金属组分容易流失和不能充分发挥作用、催化

剂的机械强度低的问题。混捏法不容易使催化剂各组分高度分散均匀、金属组分不能充分发挥作用,同时使催化剂的均匀性和机械强度受到影响。浸渍法是一类以含有活性组分(或连同助剂组分)的液体浸载在固态载体表面上的方法,在负载型催化剂的制备中应用最为广泛。由于采用浸渍法制备催化剂,可以对催化剂孔结构、酸性及加氢功能分别进行调整,使催化剂孔结构得到合理优化、芳烃加氢饱和和开环两种功能得以很好匹配,从而使催化剂具有优异的催化性能,因此,采用浸渍法制备柴油加氢脱芳催化剂成为本文选用的方法。

以不同的改性 USY 分子筛和 Al_2O_3 为酸性组分,添加粘合剂、助挤剂及适量的水,采用双螺杆挤条机挤出成型,形状约为 1.3 mm 的圆柱形条状载体,根据载体吸水率,按照等体积浸渍法量取 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ 浸渍液加入载体中,经干燥、焙烧即得催化剂样品,催化剂编号为 ARO-1。催化剂制备工艺流程见图 1。

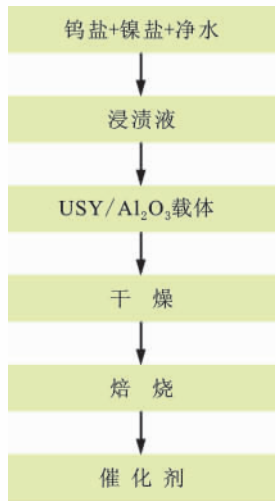


图 1 催化剂制备工艺流程
Fig. 1 Process of catalyst preparation

ARO-1 加氢脱芳催化剂的物化性质见表 2。

表 2 加氢脱芳催化剂 ARO-1 的物化性质
Table 2 Physicochemical properties of catalyst ARO-1

项目	数据	分析方法
化学组成/wt%		
NiO	4.7	X 荧光法
WO ₃	23.2	X 荧光法
物理性质		
孔体积/(mL·g ⁻¹)	0.31	吸附法
平均孔径/Å	34.3	吸附法
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	269	吸附法
形状	圆柱形	目测
粒度/mm	φ1.3	卡尺

2 ARO-1 加氢脱芳催化剂的评价

加氢脱芳催化剂性能评价采用单段单剂工艺流程在 15 mL 装置上进行,不锈钢反应器内径为 13 mm,有效内径为 10 mm,装置流程见图 2。催化剂装填量为 20 mL,催化剂粒度为 1~2 mm。

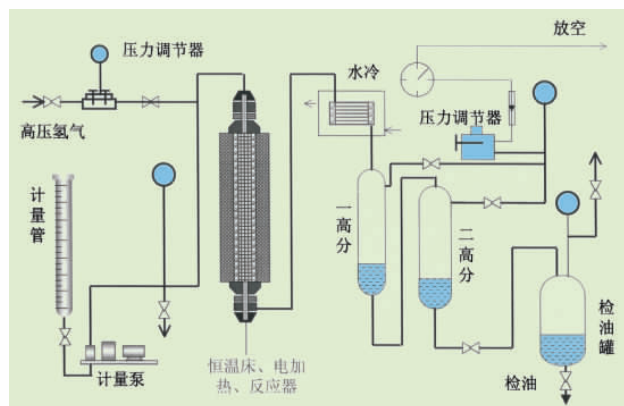


图 2 15 mL 加氢装置工艺流程示意图
Fig. 2 Flow process diagram of 15 mL hydrogenation test unit

试验装置经气密合格后,对催化剂分别进行常规湿法预硫化。硫化条件为:压力 8.0 MPa,氢油比(v/v) 800:1,体积空速 2.0 h⁻¹。所用硫化油为大庆直馏煤油加 2%(v/v)的 CS₂。硫化步骤是,按空速和氢油比调整好氢气量,以 35~45℃/h 升温至 120℃开始进硫化油,并调整泵量;继续升温至 175℃,恒温 6~8 h;然后以 15~20℃/h 升温到 230℃,恒温 6~8 h;再以 10~15℃/h 升温至 330℃。结束硫化,切换成原料油,并调整反应温度进行试验。

每个条件稳定 8 h 后,开始取样(间隔 8 h 取 1 个样),反应产物主要测定馏程、十六烷指数(GB11139-89)、十六闪点、硫、氮含量、密度等性质。评价结果见表 3。

表 3 ARO-1 催化剂对大庆催化柴油加氢脱芳的结果
Table 3 Hydro-dearomatization results of catalyst ARO-1 using daqing FCC diesel as feedstock

工艺条件		
压力/MPa	8.0	
温度/℃	基准	
氢油比/($v \cdot v^{-1}$)	800:1	
空速/h ⁻¹	1.0	
油品性质	原料(催化柴油)	柴油
收率/wt%	100.0	98.0
密度(20℃)/(g·cm ⁻³)	0.879 8	0.838 2
CI(十六烷指数)	30.2	38.2
CN(十六烷值)	33.2	39.4
S/(μg·g ⁻¹)	920.2	20.5
N/(μg·g ⁻¹)	806.3	1.846
馏程		
(ASTM D-86)/℃		
IBP/30%	158/212	152/205
50%/70%	238/279	225/262
EBP	374	360
族组成		
芳烃/%	56.9	23.9
烯烃/%	8.4	0.7
饱和烃/%	34.7	69.4
ΔCI		8.0
ΔCN		6.2
脱芳率/%		58.0
脱硫率/%		97.8
脱氮率,%		99.8
密度降低值(20℃)/(g·cm ⁻³)		0.041 6

由表 3 可以看出,ARO-1 加氢脱芳催化剂具有较好的加氢脱杂质性能,在压力 8.0 MPa、氢油比 500:1、空速 1.0 h⁻¹ 的工艺条件下,脱芳率为 58.0%,脱硫率为 97.8%,脱氮率为 99.8%,密度降低 0.041 6 g/cm³,十六烷指数提高 8.0 个单位,而且柴油产品收率可以达到 98.0%。这是由于催化柴油(LCO)中的双环和三环芳烃,在深度加氢过程中,双环以上的芳烃只进行芳环饱和和环烷开环,其分子碳数不变,保证柴油产品具有较高的收率,而且由于双环和三环芳烃转化为烷基苯,柴油中的高十六烷值组分增加,故柴油的十六烷值可得到

较大幅度的提高。

3 结论

3.1 易于操作

与国内类似柴油加氢脱芳催化剂相比,ARO-1 催化剂采用湿法硫化即可硫化完全, 催化剂床层不会产生飞温现象,易于操作。

3.2 加氢脱芳性能良好

ARO-1 催化剂在保证较高的柴油收率条件下不仅具有良好的加氢脱芳性能, 而且脱氮率、脱硫率也很高,有利于满足我国清洁柴油需求量大的问题。

3.3 制备工艺简单、合理,成本较低

ARO-1 催化剂制备工艺简单、合理,成本较低,适合于在中等压力下操作,对现有加氢精制装置无需改造即可应用,具有良好的推广前景。

参考文献 (References)

- [1] THAKKAR V P. LCO upgrading: A novel approach for

greater added value and improved returns [C]//AM-05-53. NPRA Annual Meeting. San Francisco, March 13-15, 2005.

- [2] JOHNSON J A. Unlocking high value xylenes from light cycle oil[C]//AM-07-40. NPRA Annual Meeting, San Antonio, March 18-20, 2007.

- [3] 凌文, 王桂英, 刘峰阳. 硫及芳烃含量对柴油质量和环境的影响[J]. 石油商技, 2004, 22(6): 14-16.

LIN Wen, WANG Guiying, LIU Fengyang. Influence of sulfur and aromatics content on diesel quality and environment [J]. Petroleum Products Application Research, 2004, 22(6): 14-16.

- [4] 刘学芬, 聂红, 张乐, 等. RN-10B 柴油加氢脱硫脱芳烃催化剂的研制与工业应用 [J]. 石油炼制与化工, 2004, 35(7): 1-5.

LIU Xuefen, NIE Hong, ZHANG Le, *et al.* Research and application of RN-10B hydro-desulfurization and dearomatization catalyst [J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2004, 35(7): 1-5.

(责任编辑 王芷)

· 会讯 ·

2007 中国科协年会 9 月将在武汉召开

2007 中国科协年会定于 2007 年 9 月 8-14 日在湖北省武汉市召开,此届年会由中国科协和湖北省人民政府联合主办,主题为“节能环保,和谐发展”。

年会开幕式和大会报告将于 9 月 8 日在华中科技大学体育馆举行,围绕主题年会设有 15 个分会场,各分会场将分别于 9 月 9-10 日举行学术交流活动。同时举行的科普活动将围绕年会主题和《全民科学素质行动计划纲要》2007 年度主题“节约能源资源,保护生态环境,保障安全健康”开展。根据湖北省经济社会发展实际需要和党中央关于“促进中部地区崛起”决策,以及湖北省“十一五”发展规划,年会还设立了“湖北光电子信息与通信技术产业发展论坛”等 12 个专题论坛。

本届年会参加学术交流活动人员的参会资格通过征文产生,欲参会者请于 2007 年 7 月 20 日前将报名表和论文提交相应分会场组织单位,经专家审定通过后,将获得参会资格。参加科普活动、专题论坛的人员另行组织。

本届年会将于会前出版论文集光盘(电子出版物)。有关年会的其他信息将随时在中国科协网页(<http://www.cast.org.cn>)“学会与学术”栏目中发布。

· 会讯 ·

第五届博士生学术年会 8 月在长春召开

中国科协常委会青年工作专门委员会和国务院学位委员会办公室决定,2007 年 8 月 29 日至 31 日在长春市召开第五届博士生学术年会。本届博士生学术年会旨在贯彻落实科教兴国战略、人才强国战略和可持续发展战略,坚持以人为本、百花齐放、百家争鸣方针,倡导学术民主,弘扬科学精神,加强科学道德和学风建设,为优秀博士生提供学术交流的平台,展示青年科技人才的才华,为造就大批优秀科技人才贡献力量。本届博士生学术年会的主题为:增强科技人才综合素质,促进创新人才成长;学术年会将分机械与汽车工业、农业与林业、光电子信息技术与光电产业、化学与化工 4 个专题分组交流。

联系地址:北京市复兴路 3 号中国科协组织人事部

邮政编码:100863

联系人:解欣 岳文彬 苏维冰

电话:010-68578091

传真:010-68578091

电子邮件:yuewenbin@cast.org.cn