

加氢催化剂及技术应用分析

杨晓飞

油煤新技术开发公司 陕西榆林 718500

摘要: 我国石油资源相对匮乏,石油炼制过程中对轻质原油的需求相对较高,石油裂化的过程主要以加氢裂化、催化裂化为主。加氢催化技术可以提高轻质油品产出率,满足市场需求,对环境友好,进而提升我国石油行业的经济效益,实现“既要金山银山,又要绿水青山”。

关键词: 石油炼制;加氢;催化剂;技术

引言:

加氢技术是石油炼制技术中十分重要的技术之一,它能够大大提升石油产品的质量,并且提高其燃烧热能。当今石油化工行业多采用加氢技术来处理原油,但现有的技术并非完美无缺,而是存在一定的问题。唯有深入研究并解决这些问题,改进加氢技术,才能够使我国的石油化工产业提升一个档次。本文结合实际情况,提出石油炼制中加氢技术的要点与催化剂选择和使用过程中的注意事项,希望能够为我国的石油化工行业贡献一份力量。

1 加氢催化剂的分类

加氢裂化催化剂是双功能催化剂,是具有加氢活性和裂解活性的双功能催化剂,加氢活性由活性组分提供,裂解活性则由载体提供。加氢活性组分主要包括ⅥB族和Ⅷ族的几种金属如Mo、W、Ni、Co、Fe、Cr等的硫化物,或贵金属Pt、Pd元素等。裂解功能一般由无定形硅铝、分子筛等酸性载体提供。具有大面积的无定型或晶型硅铝称为载体。通常,人们以无定型硅铝载体或晶型硅铝载体作为划分加氢裂化催化剂类别的基础^[1]。

加氢裂化催化剂分类

按金属分类	贵金属	Pt、Pd	
	非贵金属	Mo-Ni、W-Ni、Mo-Co、W-Mo-Ni、Mo-Ni-Co等	
按酸性载体分类	无定型	无定型硅铝、无定型硅镁、改性氧化铝等	酸中心少、孔径大,不易发生过度裂化和二次裂化,利于多产中间馏分油,运转末期选择性变化不大 裂化活性低,起始温度高;生产灵活性的原料适应性差
	晶型分子筛	Y型分子筛、丝光沸石、β分子筛、ZSM系列等	裂化活性高、生产灵活性和原料适应性好 中间馏分油选择性差;末期选择性差
按工艺过程分类	单段催化剂	用于单段工艺催化剂	原料大量含硫和含氮、要求高加氢饱和、脱硫、脱氮能力和适宜裂化活性,高的耐有机氮和容炭能力,稳定性好
		用于两段法第一段催化剂	
	一段串联催化剂	一段串联精制催化剂	改性氧化铝载体,高加氢饱和、脱氮、脱硫、芳烃饱和和活性
		一段串联裂化催化剂	耐氨性能好的高裂化活性分子筛
两段催化剂	第一段	有硫化氢与氨存在,与单段同	
	第二段	无硫化氢与氨存在,用贵金属	
按压力分类	高压(10MPa以上)		原料:VGO、CGO、DAO(脱沥青油);产品:石脑油、喷气燃料、柴油、化工原料
	中压(5-10MPa)	缓和加氢裂化MHC	原料:LVGO、HAGO、LCO;产品:石脑油、灯油、柴油、化工原料
		中压加氢裂化MPHC	
	中压加氢改质MPUG	高十六烷值柴油	

作者简介: 杨晓飞,男,生于1988年12月,籍贯:陕西宝鸡,学历:本科,职称:助理工程师,毕业院校:中国石油大学,研究方向:重油加氢。

按目的产品分类	轻油型	生产最大量石脑油作重整料, 裂化功能强, 加氢功能弱
	中油型	生产中间馏分油和石脑油, 有高的加氢活性和中等裂化活性
	中高油型	最大量生产中间馏分油, 加氢功能很强, 裂化功能较弱, 中间馏分油质量好
	重油型	生产尾油作润滑油、催化裂化或乙烯裂解原料, 加氢功能很强, 裂化功能很弱

2 加氢催化剂金属活性及特点

加氢活性金属中, 金属原子间或晶粒间距离 0.27746 ~ 0.24916 纳米, 晶粒为六方或立方, 与 C-N、C-C 等键长相近, 容易吸附到活性金属中心上反应, 也就是说加氢反应至少占有两个活性金属中心。

加氢催化剂中金属最佳比例:

$$\lambda = \frac{M(\text{gr, VIII})}{M(\text{gr, VIII}) + M(\text{gr, VI})} = 0.25 \sim 0.5$$

活性次序: Ni-W > Ni-Mo > Co-W

不同金属组合的加氢催化剂的活性和用途

组合形式	加氢活性	用途
Mo-Co	差	用于渣油加氢脱硫及加氢裂化
Mo-Ni	较强	脱硫、脱氮好, 有一定的芳烃饱和性能, 受原料硫含量和循环氢中硫化氢影响小, 用于加氢裂化精制反应器和渣油加氢、馏分油轻油型加氢裂化及部分生产中间馏分油加氢裂化, 加入沸石最大量生产汽油。
W-Ni	强	适合多环芳烃加氢, 重质馏分油加氢裂化(载体为沸石加硅-铝), 中间馏分油选择性好。
W-Ni-Mo	更强	
贵金属	极强	用于加氢精制和加氢裂化串联流程, 芳轻转化率高; 加入沸石载体轻油和中间馏分收率高, 用于无硫无氮两段流程

3 加氢催化剂技术在石油炼制中的应用

3.1 应用于石油的开发

伴随环境的污染愈发严重, 对石油冶炼过程中所需能源的环保性要求提高, 既要提高原油的利用率, 又要减少污染, 从而使得加氧催化剂技术的应用变得紧迫。加氢催化剂技术的重点在于加氢, 这也决定了这种反应会运用分馏点切割法。石油的构成元素较为复杂, 对主要成分碳、氢、氧、硫等的比例都有要求, 分馏点切割法就是运用了其主要构成元素的含量比例, 对反应物进行切割分离, 使反应物和反应生成物的饱和度得到一定意义上的降低。还有一种比较常见的技术是卡法加氢催化剂技术。与分馏点切割法对反应物的影响不同, 卡法加氢催化剂技术主要着力于反应生成物的活性。石油结

构元素的活性增强, 反应过程中加氢催化的效果会更为显著, 石油的冶炼过程也将更为完善^[2]。

3.2 在汽油炼制中的应用

首先, 结合催化裂化装置共组原理将汽油中的硫元素、烯烃按照一定比例指出来, 之后根据不同燃料、产品的使用目的和汽油产品功能设置分流点, 将其中的杂质和原料彻底分离。其次, 利用选择性加氢脱硫装置进行汽油炼制, 借助加氢单元、分馏单元、脱硫单元来实现对原油产品的保护和过滤, 在一系列的脱硫处理之后得到高纯度的轻汽油、重汽油。最后, 将轻重汽油混合在一起得到最终高质量的汽油产品^[3]。

3.3 油渣开发中的运用

原油在冶炼后会产生部分残留物, 其中主要包含油渣和渣油。原油冶炼产生的油渣主要是原油在经过蒸馏后残余下来的固体杂质, 一般用作润滑油、石油沥青, 与渣油有很大的区别, 不能再用作燃料。①一般的冶炼单位都会有专门的装置用于油渣的开发, 如脱硫装置, 以减少残余污染物、提高企业经济利益。随着油价逐步上涨, 人们对石油的需要不减反增, 石油冶炼企业发展前景大好, 因此更应该抓住这个机会。充分利用油渣的剩余价值, 最大限度的发挥原油的价值, 必不可少的需要用到加氢催化剂技术。通过在油渣的反应过程中加氢催化, 可以有效地消除油渣中原本含有的有害物质, 使其能被投入到更多的用途中, 在用于沥青时利于减轻对周边居民的不利影响。②除此之外, 加氢催化剂技术的应用能令各种催化剂相互制约, 达到平衡, 维持油渣中原有的高密度、大分子的元素结构。要想顺利用作润滑油, 还要增强油渣的润滑度。分子结构密度越高, 分子表面越粗糙, 所构成物质的附着力越强, 所以要增加润滑度, 就必须着眼于分子密度的降低。油渣的开发中可以选择打孔催化剂作为载体, 充分扩散和加温, 使油渣密度降低, 从而达到润滑的功用。

3.4 加氢技术的应用

3.4.1 加氢裂化技术

焦炭是石油开采过程中的一种副产品, 具备可燃性, 但是长期接触焦炭有较大的患癌几率, 因此在生产过程中要尽量避免焦炭的产生。加氢裂化技术就是在原有石

油裂化技术的基础上产生的一种新式技术,是在富含氢的环境下进行原油裂化,可以抑制生成焦炭的反应的进行,减少生成物中焦炭所占的比值,增加石油产量,提升原油的利用率,并减少致癌风险^[4]。

3.4.2 加氢脱硫技术

随着我国经济的发展,私家车的普及程度越来越高,汽油和柴油的燃烧量也有了巨大的提升,因此汽车尾气导致的大气污染和酸雨现象日趋严重。酸雨形成的原因是大气中含有二氧化硫、二氧化氮等气体,它们溶于水后会导致雨水的pH值大大减低,增加雨水的酸性,从而为人们带来巨大的经济损失。加氢脱硫技术能够减少石油中硫的含量,并且使含硫有机物燃烧产生的含硫化合物以非气体的形式出现,从而减少大气中含硫化合物的量,降低酸雨频率。

3.5 在柴油中的运用

工业化进程的加快使得人们加大了对柴油的需求,而柴油的开发利用往往会对周围环境造成不利的影 响。为此,在柴油资源开发利用的过程中如何减少污染的产生成为相关人员需要思考和解决的问题^[5]。

加氢催化剂技术在柴油炼制中的应用能够降低柴油体系空速效果。从实际操作上来看,化学反应的发生离不开催化剂的支持,通过催化剂加温能够有效降低反应生成物的饱和度,在温度低的饱和环境下实施加氢操作能够有效减轻环境污染。伴随加氢催化剂在柴油炼制中的使用,人们研制出了柴油加氢装置。虽然原油生产加工过程中对环境带来的污染是无法规避的,但是通过使用柴油加氢装置则是能够有效降低污染气体和废弃物生

成的,并实现柴油加工生产过程中技术的进步,在确保柴油顺利生产的同时为维护生态平衡做出重要的贡献。在柴油炼制的过程中需要积极思考如何降低柴油中的硫元素含量,结合加氢催化剂的基本性能,可以采取以下几个方式来降低硫元素的含量:第一,在柴油炼制的过程中需要使用高性能的加氢脱硫催化剂,借助这种新型催化剂来提升脱硫的活性;第二,使用现有的催化剂来提升反应温度,在反应温度达到一定数值的时候就会减少硫元素的产生。

4 结束语

综上所述,在中国石油炼制的实际工作中,加氢技术和催化剂受到高度重视。加氢技术和加氢催化剂因其综合利用率高,大大提高了石化原料产量,促进了相关产业之间的紧密联系,为石化行业的未来发展奠定了坚实的基础。

参考文献:

- [1]刘宇威.石油炼制中加氢技术问题研究[J].石化技术,2017,24(11):16.
- [2]汪媛媛,向青和,李瑞梅.石油炼制中加氢精制催化剂的制备技术探讨[J].当代化工,2016,45(03):592-594.
- [3]蔡海林.探讨石油炼制中加氢技术问题[J].化工管理,2015(11):147.
- [4]周亮.石油炼制中的加氢裂化[J].中国石油和化工标准与质量,2012,32(08):289.
- [5]于彦校.Al₂O₃载体改性及对渣油加氢催化剂的影响研究[D].北京化工大学,2011.