

Present Advances of Vehicle Clean Diesel Abroad

Dahui Yuan

Daqing Petrochemical Research Center, Petrochemical Research Institute, Petrochina, Daqing Heilongjiang
Email: ydh459@petrochina.com.cn

Received: Nov. 8th, 2018; accepted: Nov. 22nd, 2018; published: Nov. 29th, 2018

Abstract

The irresistible trend of high level vehicle diesel fuel oil is to be ultra low sulfur or zero sulfur. As a result, research on the production of ULSD (ultra low sulfur diesel) has gained enormous interest in the scientific community worldwide, and many hydroprocessing technologies have been developed. The typical hydroprocessing technologies of the main scientific community abroad are introduced in the paper.

Keywords

Vehicle Clean Diesel, Hydroprocessing Technologies, Present Advances Abroad

国外车用清洁柴油加氢技术概述

袁大辉

中国石油石化院大庆化工研究中心, 黑龙江 大庆
Email: ydh459@petrochina.com.cn

收稿日期: 2018年11月8日; 录用日期: 2018年11月22日; 发布日期: 2018年11月29日

摘要

低硫乃至无硫是未来车用高标准柴油燃料发展的必然趋势, 国外各大公司、研究机构均成功地开发出了各具特色的车用清洁柴油技术, 代表了车用清洁柴油发展的方向。本文综述了国外该领域具有代表性的主要公司、机构的车用清洁柴油技术。

关键词

车用清洁柴油, 加氢技术, 国外进展

Copyright © 2018 by author and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

柴油做为发动机燃料, 具有热效率高、动力性能强的优点, 在全世界范围内得到广泛使用, 但是柴油燃烧后产生的含硫尾气排放到大气中, 不仅形成酸雨和酸雾, 而且会参与形成 PM2.5 颗粒物, 是破坏臭氧层的罪魁祸首, 直接危害到人类健康。为此欧美日等发达国家都制定了严格的环保法规, 多次颁布清洁柴油质量标准, 是世界清洁燃料标准的风向标。2009 年, 欧盟开始实施欧 V 柴油标准, 柴油的硫含量从 50 $\mu\text{g/g}$ 降至 10 $\mu\text{g/g}$; 美国加利福尼亚州的环保法例一向非常严格, 2006 年开始执行新的柴油标准, 其中硫含量降至 15 $\mu\text{g/g}$, 2008 年日本也执行柴油硫含量小于 10 $\mu\text{g/g}$ 的新标准。通过不断努力, 国外各大公司、科研院所均成功地开发出了各具特色的清洁柴油技术, 代表了清洁柴油发展的方向。

2. 雅宝催化剂公司(Albemarle Catalysts)

雅宝公司是加氢催化剂市场的领导者, 其加氢处理领域业务策略, 始终注重技术开发和催化剂性能。KF 系列催化剂是 Akzo Nobel 公司(2004 年被美国雅宝公司收购)和日本 Nippon Ketjen 公司联合开发的, 以 STARS (II 类活性反应中心) 技术为核心, 用于生产满足欧 V 标准的超低硫含量柴油馏分。

具有代表性的是 1998 年推出的 KF-757, 采用 STARS 技术制备的 CoMo 催化剂, 该催化剂可以使原设计生产硫含量低于 500 $\mu\text{g/g}$ 的柴油装置生产出硫含量低于 50 $\mu\text{g/g}$ 的 ULSD(超低硫柴油, 以下简称 ULSD)。KF-757 问世以来, 在全球范围内获得了广泛应用, 若干装置的工业操作数据表明, 在中低压条件下, KF-757 具有很高的 HDS(加氢脱硫, 以下简称 HDS)活性, 并且可满足生产硫含量低于 50 $\mu\text{g/g}$ 的 ULSD 需求[1]。

KF-848, 是为加氢裂化原料预处理设计的 NiMo 催化剂, 适用于生产 ULSD, 具有很高的 HDN (加氢脱氮, 以下简称 HDN)活性, 在中到高压条件下, 用于超深度 HDS 时, KF-848 的脱硫活性最高可以达到 KF-757 的 200%, 适于生产硫含量低于 50 $\mu\text{g/g}$, 甚至 10 $\mu\text{g/g}$ 的 ULSD, 稳定性极高, 某工业应用数据显示, 经过连续 400 天的运转, 活性基本保持不变[2]。

KF-767, 专为生产硫含量低于 10 $\mu\text{g/g}$ 的 ULSD 设计的, 在提高了脱硫性能的同时也提高了脱氮性能, 能够将柴油硫含量降低到 10 $\mu\text{g/g}$ 以下, 氮含量降低到 20 $\mu\text{g/g}$ 以下[3]。

KF-880, 是近年来推出的一种突破性的以 NiMo 为载体, 利用 STAX 专有动力学模型和催化体系设计优化技术研制的首例中高压/高压 ULSD 催化剂, 更加智能化, 能够精准地调配催化剂配方, 提高氮转化率, 位阻硫和芳烃[4]。

2001 年, AkzoNobel、Nippon Ketjen 与 Exxon Mobil 联合开发了 Nebula 技术[5], 专门用于生产 ULSD 催化剂。Nebula-1, 是采用 Nebula 技术工业化的首批催化剂, 是近 50 年来加氢处理催化剂技术的最大进步, Nebula-1 催化剂的 HDS、HDN 和 HDA (加氢脱芳烃, 以下简称 HDA)活性远高于传统催化剂, 特别适用于中高压条件下生产 ULSD, 其加氢活性与 KF 催化剂相同时, 操作温度则更低; Nebula-20 具有很

高的 HDS、HDN 和 HDA 活性。Nebula 系列催化剂价格昂贵，常与 KF 系列催化剂复配使用，以获得理想的加氢效果。

3. 标准催化剂及技术公司(Criterion Catalysts & Technologies)

标准催化剂及技术公司推出新系列催化剂的速度很快，从 CENTINEL 系列到 CENTINEL GOLD 系列和 ASCENT 系列，直到 CENTERA 系列。每个新系列的推出都进一步提升了催化剂 HDS、HDN 及加氢活性，在应对金属沉积和积炭导致的催化剂活性稳定性方面也取得了显著成效。

CENTINEL [6]系列催化剂是标准公司主流的高活性柴油加氢催化剂技术，采用 CENTINEL 技术的催化剂有 Co-Mo 型的 DC-2118 和 Ni-Mo 型的 DN-3100、DN-3110 及 DN-3120 等。其中 DC-2118 和 DN-3110 特别适合于生产 ULSD。

CENTINEL GOLD 和 ASCENT 技术均是为 ULSD 的生产而开发的。CENTINEL GOLD 是 CENTINEL 的技术升级，进一步提高了活性金属负载量和分散度，使催化剂获得 100% 的 II 型金属硫化物活性中心，大幅度提高了加氢活性。采用 CENTINEL GOLD 技术制备的催化剂有 CoMo 型的 DC-2318 和 NiMo 型的 DN-3330，活性较前一代都有较大提高。ASCENT 技术制备的催化剂表面是 I 型活性中心和 II 型活性中心的混合，增加了活性金属的分散度和催化剂的机械强度。降低氢耗，采用该技术制备的代表性催化剂是 DC-2531，活性极高，再生性能优异，通过再生可以恢复 90% 以上的活性。

CENTERA 技术是 2008 年推出的，采用该技术制备的 DC-2618 和 DC-3630，分别适用于高压装置和中低压装置，可在低催化剂装填量、高空速条件下生产 ULSD。

4. 海尔德·托普索公司(Haldor Topsoe)

丹麦海尔德·托普索公司在超深度 HDS、HDA2 段联合工艺领域，已形成了独特的技术优势。

海尔德·托普索的 BRIM 技术认为，在催化剂中的 MoS_2 片层顶部存在活性中心，称为 BRIM 中心，通过优化中心结构和增加中心的数量来提高加氢活性，由于通过预加氢途径实现脱硫或脱氮，BRIM 活性中心对于含强烈位阻的含硫化合物很敏感，有利于生产 ULSD。BRIM 技术的特点在于不仅增加并优化了催化剂的 BRIM 中心以提高脱硫效率，而且增加了 II 类活性反应中心来增加催化剂的加氢活性。

目前采用 BRIM 技术制备的催化剂主要有：CoMo 型 TK-574、TK-576 及 TK-578，NiMo 型 TK-573，TK-575 及 TK-607，可以处理多种原料，生产 ULSD 柴油。

海尔德·托普索公司的深度 HDS/HAD (加氢脱硫/脱芳烃) 2 段联合工艺是一个低压工艺，用于生产超低硫低芳烃的清洁柴油。第 1 段为脱硫段，采用 NiMo 催化剂，第 2 段采用耐硫贵金属催化剂，终产品几乎无硫，芳烃质量分数可降低到 5% 以下。该公司目前有 3 个耐硫贵金属催化剂可用于深度加氢脱芳烃，分别是 TK-907、TK-911 和 TK-915。TK-911 活性高于 TK-907，而 TK-915 的活性比 TK-907 高出 4 倍[7]。

5. 法国石油与新能源研究院(IFPEN)阿克森斯(Axens)公司

法国石油与新能源研究院(IFPEN，原 IFP)旗下的 Axens 公司 Prime-D 技术以催化剂技术为核心，同时包括流程优化、器内构件和过程控制系统。采用该技术制备的高活性加氢处理催化剂是 HR-400 和 HR-500 系列，分别有 CoMo、NiMo 和 CoMoNi 等不同类型的催化剂牌号。

HR-400 系列主要用于生产硫含量低于 $350 \mu\text{g/g}$ 的低硫柴油，也用于生产硫含量低于 $50 \mu\text{g/g}$ 的 ULSD、FCC 预处理、中高压加氢裂化预处理等。

HR-500 采用了 ACE (Advanced Catalytic Engineering) 技术，提高了混合中心的数量，对氧化铝载体进行改进并提高了金属负载量，以提高 HDN、HDS 活性，可以稳定地生产出硫含量低于 $50 \mu\text{g/g}$ 和小于 10

μg/g 的柴油, 某装置运行 7 个月的数据未观察到显著的催化剂失活现象[8]。

6. 雪佛龙(Chevron)公司和格雷斯戴维森(Grace Davison)公司

Chevron 公司和 Grace Davison 公司联合开发的双催化剂, 采用 SMART 技术, 针对柴油中 DBT (二苯并噻吩, DBT)和 4,6-DMDBT (4,6-二甲基二苯并噻吩, 以下简称 4,6-DMDBT)脱硫反应的不同, 采取分别催化的方式进行脱硫, 即 1 种催化剂脱出 1 种硫化物。高活性的 CoMo 催化剂, 对 DBT 类化合物直接脱硫, 另一个是特制的 NiMo 催化剂, 对空间位阻化合物 4,6-DMDBT 先加氢再脱硫。

7. 结语

对大自然的敬畏, 对自身生存环境的忧患, 促使人类制定了越来越严格的环保法规, 对燃料标准的要求不断提高, 低硫乃至无硫是未来车用高标准柴油燃料发展的必然趋势。加氢技术在相当长一段时间内仍是生产高标准清洁柴油的主流技术, 研制开发高效稳定的加氢催化剂是清洁柴油领域未来的发展方向。

欧美日等发达国家将高活性柴油加氢催化剂做为研究重点, 进行深入研究。通过改善催化剂活性, 生产出低硫、低氮, 高十六烷值的清洁柴油, 降低环境污染。因此, 清洁柴油在发达国家颇受青睐, 得到广泛关注和推广。

中国和欧盟柴油标准体系、柴油质量标准发展方向基本一致, 限值变化范围和差值也越来越接近, 生产高标准清洁柴油, 对于我国炼油工业而言, 既是机遇也是挑战, 尽管我国现有的柴油质量升级技术可基本满足近期的生产需求, 但对于加工高硫原料仍有困难, 与发达国家相比还存在一定差距, 今后应致力于研发更稳定、更高效的催化剂, 进一步优化工艺条件, 以满足不断升级的清洁柴油生产要求。

参考文献

- [1] Gerritsen, L.A., Plantenga, F.L., *et al.* (2000) Catalysts to Play a Large Part in Ultra-Low Sulfur Fuel. *Oil & Gas Journal*, **98**, 76-78, 80.
- [2] Desai, P.H. and Gerritsen, L.A. (1999) Low Cost Production of Clean Fuels with STARS Catalyst Technology. *NPRA Annual Meeting*, San Antonio, AM-99-40.
- [3] Brevoord, E. (2005) Ketjenfine 767 STARS Sales Gain Momentum. *Catalysts Courier*, **59**, 13.
- [4] Ketjenfine 880 STARS®. <http://www.albemarle.com>
- [5] Song, C. (2003) An Overview of New Approaches to Deep Desulfurization for Ultra-Clean Gasoline, Diesel Fuel and Jet Fuel. *Catalysis Today*, **86**, 211-263. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00412-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00412-7)
- [6] Shiflett, W. (2001) The Drive to Lower and Lower Sulfur: Criterion's New Catalysts Help Refiners Tackle Sulfur. *NPRA Annual Meeting*, New Orleans, AM-01-29.
- [7] Raj, H.P. and Gordon, G.L. (2003) How Are Refiners Meeting the Ultra Low Sulfur Diesel Challenge. *NPRA Annual Meeting*, San Antonio, AM-03-21.
- [8] Campbell, T. (2005) Axens Advanced Catalyst Engineering. *NPRA Annual Meeting*, San Francisco, AM-05-16.

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2161-8844，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：hjcet@hanspub.org