

# 催化裂化汽油预加氢催化剂的开发与评价

张学军,袁晓亮,侯远东,高卓然

(中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院,北京100195)

**摘要:**为了满足清洁汽油生产的需要,开发了一种催化裂化汽油预加氢催化剂。在氢分压为2.2 MPa,体积空速为 $3.0\text{ h}^{-1}$ ,氢油体积比为10:1,反应温度为110℃条件下对催化剂进行了评价。结果表明,加氢产品的硫醇转化率为91.5%,二烯转化率为81.2%,加氢选择性为98.7%。评价结果显示开发的催化裂化汽油预加氢催化剂具有良好的硫醇、双烯加氢活性、选择性以及加工原料的适应性。

**关键词:**催化汽油;硫醇;二烯;催化剂

中图分类号:TE65

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)06-0105-03

## Preparation and evaluation of pre-hydrotreating catalyst for FCC gasoline

ZHANG Xun-jun, YUAN Xiao-liang, HOU Yuan-dong, GAO Zhuo-ran

(Petrochemical Research Institute, Petrochina, Beijing 100095, China)

**Abstract:** A gasoline pre-hydrotreating catalyst is developed to meet clean fuel process. The mercaptans content in FCC gasoline is reduced by 91.5%. The diene value is lowered by 81.2%, and the hydrogenation selectivity is 98.7% under the following conditions: 2.2 MPa of reaction pressure, 110℃ of temperature,  $3.0\text{ h}^{-1}$  of LHSV and 10 of  $\text{H}_2/\text{Oil}$  volume ratio. It suggests that the pre-hydrotreating catalyst has high hydrogenation activity and selective hydrogenation activity to minimize the content of mercaptans and diene in FCC gasoline.

**Key words:** FCC gasoline; mercaptan; diene; catalyst

近年来,为降低有害物质的排放,世界各国对发动机燃料的组成提出了更严格的限制。北京地区已全面实行京V汽油标准,要求硫的质量分数 $\leq 10\text{ }\mu\text{g/g}$ ;国V汽油标准将于2018年在全国实施<sup>[1]</sup>。

催化裂化汽油中的硫醇类化合物具有较强的腐蚀性和令人生厌的气味,所以在出厂前必须除去。为了控制催化裂化汽油的硫醇硫质量分数,炼厂普遍采用碱精制的方法,这种方法会产生大量有毒有害的汽油碱渣<sup>[2]</sup>。此外,催化裂化汽油中还存在一定数量的二烯烃。二烯烃在加工过程中会聚合生成胶质及其他生焦前驱物,造成换热器、加热炉管堵塞,传热效率降低<sup>[3]</sup>。根据炼油装置调查报告,汽油加氢装置是非计划停工最多的装置之一,换热器、加热炉管结焦、反应器撤头是装置非计划停工的主要原因。

催化裂化轻汽油中的硫化物主要是硫醇硫,如甲基硫醇、乙基硫醇、丙基硫醇、异丙基硫醇、叔丁基硫醇等。这些硫醇在催化剂的作用下可与二烯烃反应生成沸点较高的硫化物,这些硫化物可以通过蒸馏的方式除去<sup>[4]</sup>。采用预加氢技术不但可以大幅度降低催化裂化汽油中的硫醇硫质量分数、轻汽油中的硫质量分数,而且几乎没有辛烷值的损失。通过催化裂化汽油预加氢技术也可以将催化裂化汽油

中双烯烃加氢为单烯烃,给下游单元装置提供更加洁净的进料,延长下游装置的运行周期。此外,使用催化裂化汽油预加氢技术替代传统碱精制脱硫醇技术,不但可以得到更高质量的产品,而且可以避免环境不友好物质的排放,具有非常重要的环保意义。

笔者在催化裂化汽油预加氢反应动力学研究工作的基础上<sup>[5]</sup>,开发了一种NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化裂化汽油预加氢催化剂,对其性质进行了分析,并通过不同催化裂化汽油的预加氢实验对其性能进行了评价。

## 1 试剂与仪器

氧化铝,工业级,中国铝业股份有限公司山东分公司生产;田菁粉,工业级,响水县宏润植物胶有限公司生产;钼酸铵,分析纯,(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·6H<sub>2</sub>O质量分数 $\geq 99\%$ ,国药集团化学试剂有限公司生产;硝酸镍,分析纯,Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O质量分数 $\geq 98.5\%$ ,国药集团化学试剂有限公司生产;硝酸,分析纯,HNO<sub>3</sub>质量分数为65%~68%,国药集团化学试剂有限公司生产;氨水,分析纯,NH<sub>3</sub>质量分数为25%~28%,北京化工厂生产;二硫化碳,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。

美国Quanta公司AUTOSORB-1型全自动吸附仪用于分析催化剂的比表面积和孔径分布;荷兰帕

纳科公司的 X'Pert PRO X 射线荧光光谱仪(XRF)用于测定催化剂的化学组成;美国 Agilent 公司 7890A-FID 检测器气相色谱用于测定加氢样品的烃组成;美国 Agilent 公司 7890A-SCD 检测器气相色谱用于测定加氢样品硫组成;江苏江分电分析仪器有限公司 MIA-4 型微机硫醇硫测定仪用于测定加氢产品硫醇硫质量分数。

## 2 实验部分

### 2.1 催化剂的制备

载体是提供适应反应物和产物分子进出的孔道,考虑到汽油原料的复杂性,除了要有适应大分子进出和可容胶的大孔,还应具有合适的孔分布。催化裂化汽油中的二烯烃在催化剂酸性中心的作用下易发生聚合反应生成胶质等生焦前驱物。为了提高催化剂的稳定性,应采用表面酸活性中心较少的载体,以防止聚合反应的发生。加氢精制催化剂选用的活性金属有 W、Mo、Co、Ni 等,多采用 2 个或多个金属组份组合。2 个金属组份组合的烯烃加氢饱和活性顺序为 Ni-W > Ni-Mo > Co-Mo > Co-W<sup>[6]</sup>。为了提高催化裂化汽油加氢的二烯转化率,催化剂应具有较高的加氢活性,但加氢活性太高会带来催化剂加氢选择性的下降。经过综合考虑,在制备预加氢催化剂时选择了 Ni-Mo 活性金属组合。

取一定量的工业氧化铝粉,加入田菁粉、粘结剂,不断搅拌使氧化铝粉、田菁粉、粘结剂充分混匀。当粘结剂的加入达到一定量时,挤出制成氧化铝载体。载体成型后于 120℃ 干燥 4 h,然后在 500℃ 焙烧、水蒸气处理后制成催化剂载体。将 20 g 钼酸铵加入 150 g 氨水中,搅拌溶解,然后再加入 150 g 硝酸镍制成活性金属浸渍液。将上述载体加入浸渍溶液中进行浸渍。浸渍后的催化剂取出沥去余液后在 120℃ 条件下干燥 4 h,在 550℃ 条件下焙烧 4 h,制成 NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 预加氢催化剂。

### 2.2 催化剂的评价

评价实验采用等温固定床反应器及氢气一次通过的流程:反应原料和氢气经计量后混合进入加热炉,经加热升温后的物料进入反应器进行反应,反应产物经水冷后送入低压分离罐进行气液分离。将预加氢催化剂装入反应器的中段,气密合格后调整氢气压力为 2.2 MPa,以 20℃/h 升温到 120℃,恒温 2 h。开启进料泵,进硫化石脑油(质量分数为 2% 二硫化碳),以 15℃/h 升温到 230℃,恒温 8 h。以 15℃/h 升温到 290℃,恒温 8 h。自然降温至反应温

度,切换催化裂化汽油进料,调整评价工艺参数,收集加氢产物进行组成分析。预加氢催化剂的活性以硫醇转化率、二烯烃转化率表示,催化剂的选择性以加氢选择性表示:

$$\begin{aligned} \text{硫醇转化率} &= [(\text{原料硫醇质量分数} - \text{产品硫醇质量分数}) / \text{原料硫醇质量分数}] \times 100\% \\ \text{二烯转化率} &= [(\text{原料的二烯值} - \text{产品的二烯值}) / \text{原料的二烯值}] \times 100\% \\ \text{单烯转化率} &= [(\text{原料烯烃体积分数} - \text{产品烯烃体积分数}) / \text{原料烯烃体积分数}] \times 100\% \\ \text{加氢选择性} &= [\text{二烯转化率} / (\text{二烯转化率} + \text{单烯转化率})] \times 100\% \end{aligned}$$

## 3 结果与讨论

### 3.1 催化剂的性质

催化剂的性质如表 1 所示。

表 1 催化剂性质

项目	堆密度/ (g·cm <sup>-3</sup> )	孔体积/ (mL·g <sup>-1</sup> )	比表面积/ (cm <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	强度/ (N·cm <sup>-1</sup> )
数据	0.77	0.42	168	115

### 3.2 催化剂活性选择性评价

评价实验以炼油厂催化裂化装置的稳定汽油为原料,催化裂化汽油的性质如表 2 所示。

表 2 催化裂化汽油性质

项目	密度/ (g·cm <sup>-3</sup> )	硫醇硫/ (μg·g <sup>-1</sup> )	二烯值/ (gI·100 g <sup>-1</sup> )	V(烯烃)/ %
数据	0.708	59	1.46	33.8

催化剂加氢评价的工艺条件为:氢分压为 2.2 MPa,体积空速为 3.0~5.0 h<sup>-1</sup>,氢油体积比为 10:1,反应温度为 110~150℃,评价结果见表 3。由表 3 可以看出,随着空速增加,硫醇转化率、二烯转化率下降,但加氢的选择性提高。随着反应温度增加,硫醇转化率、二烯转化率提高,但加氢选择性

表 3 催化剂加氢活性选择性评价结果

空速/ h <sup>-1</sup>	反应 温度/℃	硫醇 转化率/%	二烯 转化率/%	单烯 转化率/%	加氢 选择性/%
3.0	110	91.5	81.2	1.1	98.7
4.0	110	88.1	75.8	0.7	99.1
5.0	110	84.7	73.2	0.5	99.3
5.0	130	89.8	85.3	1.2	98.6
5.0	150	96.6	92.9	1.6	98.3

降低。在实验工艺条件下,产品的二烯加氢选择性都在98.0%以上,表明预加氢催化剂在较宽的工艺范围内都有着很好的加氢选择性。

利用美国安捷伦公司生产的7890A型气相色谱(SCD检测器)对加氢产品中硫化物的类型进行

分析,分析结果见表4。从表4可以看出,加氢产品中并没有检测出沸点低于噻吩的轻硫化物,而产品的总硫质量分数与原料相比基本没有变化。表明此类轻硫化物在催化剂的作用下全部转化成为沸点较高的重硫化物。

表4 加氢前后催化汽油硫化物分析

硫化物	μg/mL							
	甲硫醇	乙硫醇	2-丙硫醇	叔丁基硫醇	正丙硫醇	噻吩	C5 硫醇	C5 硫醚
原料	4.72	7.16	2.61	2.96	3.60	24.49	2.41	6.37
产品	0	0	0	0	0	24.68	0	0

硫化物	μg/mL							
	2-甲基噻吩	3-甲基噻吩	四氢噻吩	2-甲基四氢噻吩	2-乙基噻吩	2,5-二甲基噻吩	2,4-二甲基噻吩	其他重硫化物
原料	19.09	20.51	1.40	3.44	7.69	4.76	13.26	151.82
产品	18.46	20.85	1.29	3.67	7.45	5.16	14.30	174.38

### 3.3 催化剂稳定性评价

在催化剂进入活性稳定期后,保持原料和工艺条件不变,每天取样1次,对预加氢产品的硫醇硫质量分数进行监测。在稳定运行的2000 h内,预加氢产品硫醇硫质量分数保持稳定,表明催化裂化汽油预加氢催化剂具有较好的加氢活性的稳定性。见图1。

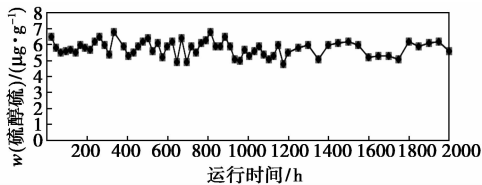


图1 预加氢产品硫醇硫质量分数监测

### 3.4 催化剂原料适应性评价

以不同炼厂、不同性质的催化裂化汽油(A-G)为进料进行预加氢实验,实验结果见表5。从表5可以看出,虽然不同炼厂的催化裂化汽油性质差异很大,但加氢产品的硫醇转化率、双烯转化率、加氢选择性都很高,催化剂表现出很好的加工原料的适应性。

表5 不同催化裂化汽油原料预加氢评价实验结果

项目	数据						
	A	B	C	D	E	F	G
$w(\text{原料硫醇})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	16.0	16.2	54.0	62.0	26.0	36.0	156.0
二烯值/ $(\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1})$	1.20	1.03	0.96	1.82	4.02	0.82	2.52
$V(\text{原料烯烃})/\%$	26.5	37.2	28.0	35.6	39.0	30.5	42.5
产品硫醇转化率/ $\%$	92.5	90.7	93.7	90.7	90.5	91.7	97.8
产品二烯转化率/ $\%$	84.2	72.8	75.0	89.7	80.3	80.1	82.0
产品烯烃转化率/ $\%$	1.1	1.3	1.4	1.2	1.5	0.7	0.8
产品加氢选择性/ $\%$	98.7	98.2	98.2	98.7	98.2	99.1	99.0

## 4 结论

(1)采用载体水热处理、过饱和浸渍的方法制备了一种 $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化裂化汽油预加氢催化剂。评价结果表明,在氢分压为2.2 MPa,体积空速为 $3.0\text{h}^{-1}$ ,氢油体积比为10:1,反应温度为 $110^\circ\text{C}$ ,加氢产品的硫醇转化率为91.5%,双烯转化率为81.2%,加氢选择性为98.7%,催化剂表现出良好的加氢活性和选择性。

(2)分别以性质差异较大的催化裂化汽油为原料进行预加氢催化剂评价实验,实验结果表明, $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化裂化汽油预加氢催化剂具有良好的加工原料的适应性。

(3)为满足国IV、国V标准清洁汽油生产需要, $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化裂化汽油预加氢催化剂可以在比较缓和的工艺条件下大幅度降低催化裂化汽油的硫醇、双烯质量分数,具有很好的工业应用前景。

## 参考文献

- [1] 郭莘. 汽油标准与排放法规的发展及我国清洁汽油生产技术趋势[J]. 石油商技, 2012, 30(3): 4-13.
- [2] 王旭江, 周则飞. 炼油厂碱渣恶臭污染的治理[J]. 石油炼制与化工, 2004, 35(7): 72-75.
- [3] 于存焯. 简述烯烃设备焦垢的形成与清洗[J]. 化学清洗, 1996, 12(3): 12-16.
- [4] 申志兵, 柯明, 宋昭峥, 等. 硫醚化脱除 FCC 汽油中硫醇和二烯烃研究进展[J]. 化学工业与工程, 2010, 27(6): 544-550.
- [5] 全云娜, 张学军, 王欣, 等. 工业  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂上异戊二烯选择性加氢宏观动力学[J]. 高校化学工程学报, 2011, 25(3): 437-441.
- [6] 李大东, 刘家明, 姚国欣, 等. 加氢处理工艺与工程[M]. 北京: 中国石化出版社, 1995: 530. ■