

柴油催化加氢脱芳烃研究进展

段爱军, 万国赋, 赵震

(石油大学重质油国家重点实验室, 北京 102249)

摘要: 论述了柴油加氢脱芳烃的催化剂体系、芳烃加氢反应机理和工艺方法。该催化剂体系包括贵金属催化剂和非贵金属催化剂两种类型, 其中贵金属催化剂的脱芳烃效果较非贵金属催化剂要好。柴油加氢脱芳烃大多采用两段加氢工艺, 将贵金属和非贵金属催化剂结合使用可以取得良好的脱芳烃效果。增强脱芳烃催化剂的抗硫性能也成为现今研究重点, 载体的性质对加氢脱芳烃催化剂的催化性能有很大的影响, 开发新载体和新材料成为今后加氢脱芳烃催化剂的研究趋势。

关键词: 柴油; 加氢精制; 脱芳烃; 催化剂; 载体

中图分类号: TQ426

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)03-0014-05

Research advances in catalytic hydro-dearomatization of diesel fuel

DUAN Ai-jun, WAN Guo-fu, ZHAO Zhen

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: The processes and catalysts for removal of aromatics contained in diesel oil are reviewed. The catalyst systems include noble metal and non-noble metal catalysts. The hydro-dearomatization activities of noble metal catalysts are better than those of non-noble metal catalysts. The mechanism of hydro-dearomatization is also involved. Techniques under developing such as the two-stage hydrotreating process for deep desulfurizing and dearomatizing using noble metal and non-noble metal as catalysts are widely used. Research on increasing the sulfur resistance of catalysts in aromatic hydrogenation of diesel has been more emphasized. Latest advances in materials and carriers of hydrotreating catalysts show that the characteristics of carriers play an important role in the hydro-dearomatization performance. To develop new carriers and materials is one of important trends in hydro-dearomatization catalyst design.

Key words: diesel; hydrotreating; dearomatization; catalysts; carriers

随着社会对汽、柴油燃料的需求量与日俱增, 发动机尾气排放对环境污染也日益严重, 因而世界各国的汽车排放法规日趋严格。世界燃料委员会于 2000 年 4 月公布的“世界燃料规范”^[1]中要求柴油硫含量降到小于 30 $\mu\text{g/g}$ 或小于 50 $\mu\text{g/g}$, 并规定多环芳烃质量分数小于 2%。按照国家环保总局、原国家经贸委和科技部 2003 年初联合批准颁布的“柴油车排放污染防治技术政策”的要求, 柴油车 2008 年力争达到欧洲第三阶段排放法规控制水平。

目前我国成品柴油质量(如安定性)较差, 距离世界先进水平仍相去甚远。降低柴油中硫和芳烃含量主要采用加氢技术, 主要包括以下 3 种: 中低压二段加氢精制、柴油中压加氢改质、高压加氢精制。

1 加氢脱芳反应机理

芳烃化合物的加氢反应是可逆的, 在典型的加氢条件下, 由于存在化学平衡, 要实现完全转化是不

可能的。Yui 和 Sanford^[2]采用小型滴流床反应器, 并以 2 种氧化铝载体负载 NiMo 催化剂(Ni 和 Mo 的质量分数分别为 3% 和 13%)对 5 种瓦斯油进行研究, 其中芳烃含量采用 ^{13}C 核磁共振(^{13}C NMR)方法测定, 建立了一级可逆模型, 得到芳烃加氢的反应热为 207 kJ/mol。

Syed^[3]采用 NiMo/ γ - Al_2O_3 催化剂(NiO 和 MoO_3 的质量分数分别为 3.2% 和 15.4%)考察了氢气、硫化氢及氨气对丙苯加氢反应结果的影响, 发现丙苯加氢反应遵循一级反应规律, 其表观活化能为 72 ~ 87 kJ/mol。当有氨气存在时, 与无氨气实验相比, 表观活化能要高 10 kJ/mol。Wilson 等^[4]采用烷基苯、环烷基苯和二环烷基苯等芳烃化合物及 NiW/ γ - Al_2O_3 催化剂研究了芳烃加氢反应动力学, 发现在 340 ~ 380 $^{\circ}\text{C}$ 下芳烃加氢反应为一级不可逆反应, 但在较高温度下可逆反应占主导地位。

芳烃化合物 A 的加氢由下式给出:

收稿日期: 2004-10-08; 修回日期: 2005-01-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20406012); 中国石油天然气集团公司科学研究与技术开发项目(04A5050102)

作者简介: 段爱军(1969-), 女, 博士, 讲师, 主要从事分子模拟、多相催化和环境催化方面的研究; 赵震(1964-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事催化、低碳烃转化、环境催化及表面化学方面的研究, 通讯联系人, 010-89731586, zhenzhao@bjpau.edu.cn。



这里 AH 是加氢产物(环烷烃)。芳烃化合物的平衡浓度可近似表示为:

$$\frac{y_A}{y_A + y_{AH}} = \frac{1}{1 + K_a \times (p_{H_2})^n} \quad (2)$$

式中, y_A 和 y_{AH} 分别为芳烃和环烷烃摩尔分率, K_a 为平衡常数, p_{H_2} 为氢分压。在这一方程的推导中, 假设了 A 和 AH 的液相活度因子和逸度相等, 而且在加氢条件下, 氢气的活度系数及其逸度对总压之比都为 1。

从动力学和热力学方面分析可知, 高压有利于降低芳烃的平衡浓度, 获得较高的芳烃转化率。同时, 芳烃加氢反应是一个强放热反应, K_a 随反应温度的升高而减小, 芳烃的平衡浓度则随温度的升高而增加, 低温有利于芳烃加氢反应进行, 能使更多的苯、甲苯转化成为饱和的环己烷和甲基环己烷。所以加氢脱芳烃最好选择中低压条件, 并选择远离热力学平衡的较低温度条件进行^[5]。然而从动力学的角度分析, 升高温度能够同时加快正反应速度和逆反应速度, 因而应选择适宜的反应温度^[6]。表 1 为不同反应条件下芳烃加氢的动力学参数^[4]。

表 1 硫化态 Ni-W/ γ -Al₂O₃ 催化剂上芳烃加氢的动力学参数

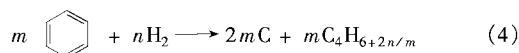
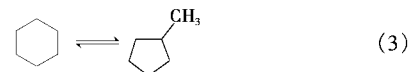
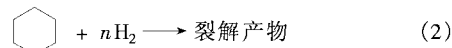
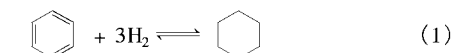
芳香化合物类型	拟反应速率常数/min ⁻¹			活化能 A / ln(A/kJ·mol ⁻¹)	
	340℃	360℃	380℃	kJ·mol ⁻¹	mol ⁻¹
烷基苯	0.33 ± 0.01	0.54 ± 0.05	0.66 ± 0.09	57 ± 13	10.1 ± 2.5
环烷基苯	0.31 ± 0.03	0.45 ± 0.10	0.53 ± 0.09	44 ± 9	7.5 ± 1.6
二环烷基苯	0.25 ± 0.05	0.34 ± 0.14	0.39 ± 0.09	39 ± 10	6.2 ± 1.9
芳香碳 ^①	0.30 ± 0.06	0.44 ± 0.09	0.50 ± 0.11	44 ± 11	7.5 ± 1.2

注: ①用¹³C核磁共振谱测量。

苯加氢生成环己烷伴随着若干副反应:

(上接第 13 页)

- [19] 李永峰, 任南琪, 李建政, 等. 发酵产氢细菌分离培养技术的改良[A]. 见: 严陆光, 崔戎强. 21 世纪太阳能新技术[C]. 上海: 上海交通大学出版社, 2003. 814 - 818.
- [20] Tanisho S, Ishiwata Y. [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1994, 19(10): 807 - 812.
- [21] Tanisho S, Ishiwata Y. [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1995, 20(7): 541 - 545.
- [22] Yokoi H, Ohkawara T, Hirose J, et al. [J]. Journal of Fermentation and Bioengineering, 1995, 80(6): 571 - 574.
- [23] Yokoi H, Tokushige T, Hirose J, et al. [J]. Journal of Fermentation and Bioengineering, 1997, 83(5): 481 - 484.
- [24] Yokoi H, Maeda Y, Hirose J. [J]. Biotechnology Techniques, 1997, 11(6): 431 - 433.



其中反应(2)在高温条件和第 VIII 族金属催化剂或具有酸性的双功能催化剂作用下才能发生; 反应(3)为酸催化反应, 提高温度有利于该反应进行; 反应(4)则是在气相中发生, 催化剂为第 VIII 族金属, 提高温度和降低压力有利于反应进行。从以上分析可知, 采用非酸性载体、选择较低反应温度、较高反应压力对提高芳烃加氢反应选择性有利。

2 芳烃加氢催化剂及工艺研究

目前, 国内外使用的芳烃加氢催化剂主要分为两类: 一类是贵金属型催化剂, 是以第 VIII 族 Pt、Pd 等贵金属为催化剂活性组分、氧化铝为载体制备而成, 这种催化剂加氢活性很高, 但易被砷、酸性硫等物质毒化, 导致使用周期短, 再生频率高; 另一类是以 Ni 为代表的非贵金属催化剂, 其金属质量分数为 10% 左右, 常以氧化态或硫化态形式存在, 其活性相对较低, 但价格低廉, 对砷等杂质敏感性较弱。上述两类催化剂中, 单位表面金属的加氢活性比为 $k(\text{Pt}) : k(\text{Ni}) : k(\text{Pd}) = 18 : 7 : 1$ (k 为化学反应速率常数), Pt 的活性是 Ni 的 2.6 倍。因而, 工业上常常综合考虑催化加氢活性及其成本和经济效益的问题以选择适宜的催化剂。

2.1 贵金属脱芳烃催化剂及工艺的研究

国内外对于加氢脱芳烃高抗硫贵金属催化剂及其工艺进行了大量研究。其中两段加氢工艺是研究

- [25] Okamoto M, Mlyahara T, Mizuno O, et al. [J]. Water Science and Technology, 2000, 41(3): 25 - 32.
- [26] Rachman M A, Nakashimada Y, Kakizono T, et al. [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1998, 49(4): 450 - 454.
- [27] Taguchi F, Mizukami N, Yamada K, et al. [J]. Canadian Journal of Microbiology, 1995, 41: 536 - 540.
- [28] 任南琪, 林明, 马沙平, 等. [J]. 太阳能学报, 2003, 24(1): 80 - 84.
- [29] 李永峰, 任南琪, 李建政, 等. 生物制氢反应器中几株产氢发酵细菌的分离与鉴定[A]. 见: 贺延龄, 顾兆林, 陈杰蓉. 西部开发与可持续发展之环境保护——第九届海峡两岸环境保护学术研讨会论文集[C]. 西安: 西安交通大学出版社, 2004. 834 - 837.
- [30] Oh Y K, Seol E H, Kim J R, et al. [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2003, 28(12): 1353 - 1359. ■

的重点。一般第一段采用常规加氢处理催化剂(包括 Ni-Mo、Ni-W、Co-Mo 等),降低原料中硫氮及金属含量,以防止后续工艺中金属催化剂发生中毒现象;第二段再采用贵金属催化剂进行进一步的芳烃饱和和脱硫反应,以满足脱硫、脱芳烃的要求。

日本住友金属矿山株式会社(Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.)^[7]公开了一种以硅-锰为载体, Pt-Pd 为活性组分的加氢催化剂,贵金属质量分数为 0.1%~2.0%。采用含硫量 414 $\mu\text{g/g}$ 、芳烃质量分数 28.6%的原料,在一定条件下进行反应,芳烃的脱除率达到 94%,硫的脱除率为 78%。

中国石油化工股份有限公司^[8]采用两段加氢精制工艺,第一反应区在氢气和常规加氢催化剂存在条件下进行加氢处理,得到中间物流;第二区包含一个催化气提反应器,它由中间气提段、上部反应段和下部反应段三部分组成,上部反应段采用常规精制催化剂,下部反应段采用 Pt 或 Pd 贵金属催化剂,或其他高活性非贵金属催化剂,可生产满足世界燃油规范 II、III 类标准的柴油。

美国鲁姆斯公司(ABB Lummus Crest Inc.)^[9]发明了一种从柴油馏分生产优质柴油的两段加氢工艺,在此工艺中从第一段出来的产品在第二段反应器中与氢气逆向接触进行反应。第一段所用的催化剂为碱金属催化剂,第二段可用贵金属催化剂也可用碱金属催化剂。最终的产品含硫量为 500 $\mu\text{g/g}$,芳烃质量分数为 20%~35%。

新日本石油株式会社(Nippon Oil Company)^[10]提出了一种石油馏分的两段加氢过程,第一段采用以钴-镍、镍-钼或镍-钴加氢精制催化剂,使出口硫含量不高于 500 $\mu\text{g/g}$,第二段采用贵金属催化剂以降低芳烃含量。最终产品的含硫量为 90 $\mu\text{g/g}$,芳烃质量分数为 9%,达到世界柴油规范 II 类标准。

从以上关于贵金属加氢催化剂及其工艺的研究可以看出,提高贵金属催化剂的抗硫性能和脱硫工艺的开发是贵金属加氢催化剂研究的重点和难点。

2.2 贵金属芳烃加氢催化剂抗硫性能研究

在芳烃加氢饱和反应过程中,由于含硫化合物的毒化作用常常导致贵金属催化剂的中毒失活,因而提高催化剂的抗硫性十分重要。含硫化合物毒化金属催化剂的机理主要是含硫分子在活性位上的强吸附及其氢解反应,硫会在催化剂表面与金属生成稳定的非活性的 Me-S 化合物,从而使得催化剂失去反应活性^[11]。通常可以采取两种措施来抑制催化剂中毒:一是提高氢压和降低生产强度,二是修饰

催化剂金属表面原子的物理化学性质。

Pt 和 Pd 在芳烃加氢过程中是非常有效的,其摩尔比在一定比例时抗硫活性最大,两者间的强相互作用以及贵金属离子在载体酸中心作用下产生的缺电子特性是贵金属催化剂的抗硫性能的来源。然而降低金属和硫之间键的作用力并非是提高含硫化合物存在时催化剂芳烃加氢抗硫性的充分条件,还应综合考虑芳烃吸附、硫吸附、活性金属表面组成、结构和电子修饰作用等性质。目前主要的研究重点集中在以适当的比例使 Pt 和 Pd 形成合金、修饰催化剂的表面和改变金属颗粒的尺寸、选择不同的载体和改变载体的酸碱性质等方面。

杨军等^[12]采用扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)方法,研究了一系列不同 $n(\text{Pd})/n(\text{Pt})$ 比的 Pd-Pt/USY [$n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 10$] 催化剂上硫化前后 Pd 和 Pt 的微观结构变化, Pt 和 Pd 相互作用以及 Pt 和 Pd 等金属组分对提高催化剂耐硫及加氢性能的贡献。研究表明 Pd 的存在抑制了 Pt 晶粒的聚集,当 $n(\text{Pd})/n(\text{Pt}) = 4/1$ 时, Pd-Pt/USY 催化剂上 Pt 达到较高的分散度。认为 Pd-Pt(4/1)/USY 催化剂具有较高的金属分散度和较多的 Pd-Pt 合金相,且含量相对较高,因此是一种耐硫的高活性柴油深度脱芳烃催化剂。

Navarro 等^[13]研究了金属 Pd 和 Pt 形成合金的芳烃饱和与抗硫性能。他们指出 Pt-Pd 双金属催化剂由于合金的形成而产生强相互作用,造成 Pt 的缺电子特性,这样降低了 Pt-S 键的强度从而提高了催化剂的抗硫性能。

2.3 非贵金属脱芳烃催化剂及工艺研究

王光维等^[14]采用催化加氢的方法脱除江汉油田直馏混合溶剂油中的芳烃,应用 Ni-Al 催化剂,在 100 mL 加氢反应装置上分别考察了不同操作条件下原料油催化加氢脱芳烃的效果。结果表明:在反应压力为 0.3~1.0 MPa,氢油体积比为 60~90,反应温度为 130~160 $^{\circ}\text{C}$,空速为 1.0~2.5 h^{-1} 操作条件下,加氢脱芳烃的效果均较好,加氢后油中苯的质量分数小于 0.02%,甲苯的质量分数小于 0.05%;经分馏后生产的各类溶剂油质量符合国家质量标准。

我国钨资源十分丰富,有效利用钨资源开发新的加氢脱芳烃催化剂也是科研工作的焦点之一。对甲苯的加氢动力学研究表明^[15],在 Mo-Ni-P/Al₂O₃ 及 Mo-Ni-W-P/Al₂O₃ 两种催化剂上,加氢饱和反应均为一级反应,而且后者比前者具有更高的芳烃饱和性能,在馏分油加氢方面具有广阔的前景。

2.4 非贵金属镍脱芳烃催化剂抗硫性的研究

Ni在应用于芳烃加氢反应过程中不可避免地存在于反应物中的微量硫化物毒化,使Ni丧失应有的加氢活性。对于Ni/SiO₂催化剂,在室温下每个H₂S会毒化4个Ni原子。若在镍催化剂中添加第二金属Zn,则Zn的存在将有效地保护Ni,避免Ni-硫化物生成物的生成,使Ni保持良好的加氢活性。王祖鹁等^[16]采用混捏法制备了Ni-Zn/Al₂O₃催化剂,在反应温度为120~180℃,反应压力为0.5~2.0 MPa,氢油体积比为60~90,空速为1.0~3.0 h⁻¹的操作条件下,分别将Ni-Zn/Al₂O₃、Ni/Al₂O₃与Pd/Al₂O₃催化剂应用于直馏混合溶剂油催化加氢脱芳烃的实验。反应结果表明,Ni催化剂性能优于Pd催化剂,Ni-Zn/Al₂O₃催化剂具有与Ni/Al₂O₃催化剂相同的催化加氢脱芳烃效果,且Zn的存在使Ni-Zn/Al₂O₃催化剂具有抵御Ni因原料中的S而中毒的作用。

针对镍催化剂抗硫性的研究主要集中在以下几个方面:

(1)碱金属和碱土金属的加入对催化剂抗硫性的影响。Chen和Shiue^[17]利用噻吩的加氢脱硫过程研究了碱金属Li、K和碱土金属Mg、Ca的添加对Ni/Al₂O₃催化剂抗硫性的影响,它们增强Ni/Al₂O₃催化剂抗硫性的顺序为Li>K>Mg>Ca。反应后催化剂样品的X射线衍射(XRD)谱图表明,这些催化剂中依然存在镍金属相,说明在噻吩加氢脱硫过程中,Li、K、Mg和Ca的添加使镍免于被硫毒化。这可能是助剂的加入减少了硫化物与金属镍的接触机会,造成硫化物在催化剂上吸附能力的降低。

(2)其他添加物对催化剂抗硫性的影响。Chen和Shiue^[17]还研究了加入Mo和W的反应情况,结果表明它们同样可以提高噻吩的加氢脱硫(HDS)活性。添加Mo的质量分数为4%时,催化剂的HDS活性最高;而添加W的质量分数在10%以内时,随着添加量的增加,催化剂的HDS活性越来越高,但是这些催化剂在使用后的元素分析和XRD谱图表明,金属镍相消失,镍在反应过程中被硫化。说明Mo和W的添加并没有提高金属的抗硫性。

3 催化剂新材料和载体

一个优良的加氢处理催化剂必须具备两方面性能:活性金属组分在催化剂载体表面上既具有高分散度,又具有高分散量;活性金属组分在催化剂载体表面上具有良好的分散状态。载体的性质在加氢处

理催化剂研制过程中起着关键作用。

闵恩泽等^[18-20]的研究表明,非晶态合金即金属玻璃对加氢反应有极高的催化活性。他们研制出发泡非晶态Ni-P合金催化剂,这种催化剂不仅具有发泡金属的三维网状结构,空隙率高、通透性好、比表面积大,而且具有非晶态合金催化剂的高活性、高选择性,是综合了二者优点的新型催化剂材料。

有研究人员采用海泡石为催化材料^[21],研制出Ni-海泡石催化剂,用于苯气相加氢,苯转化率高达100%,环己烷产率99.9%以上,液苯空速由1.2 h⁻¹提高到15 h⁻¹,活性温度由130~180℃拓展到95~230℃。耐热性明显改善,抗毒能力增强2倍以上,催化剂寿命由1.5年延长至4.4年。

迄今为止,工业上使用的加氢催化剂大多以 γ -Al₂O₃、活性炭及分子筛为载体。普遍存在的问题是对大分子芳烃加氢饱和活性较低,或者因为裂解活性较高,使产物选择性变差,液体产物收率降低。从20世纪90年代开始,以TiO₂或经TiO₂调变的Al₂O₃为载体的催化剂体系引起了人们的广泛兴趣。张洪武等^[22]将纳米镍粉体加载在TiO₂改性的 γ -Al₂O₃载体上,针对甲苯加氢反应的研究发现,改性催化剂的活性明显提高,且TiO₂质量分数为3.6%的改性催化剂在相同的活化条件和反应条件下具有最高的活性;他们还用La₂O₃和TiO₂分别对Al₂O₃载体进行改性,采用改性催化剂进行甲苯加氢反应,结果表明TiO₂改性的催化剂加氢活性优于La₂O₃改性的催化剂^[23]。

4 新的低硫低芳烃柴油生产技术

为了降低硫含量和芳烃含量,同时要提高十六烷值,就要采用高压加氢处理、芳烃饱和以及加氢裂化等工艺。目前,国际上已开发多种超低硫低芳烃柴油的工艺技术。

4.1 我国中压加氢改质技术

我国石油化工科学研究所和抚顺石化研究院开发的中压加氢改质技术(MHUG)已工业化,该技术是在中压下采用加氢精制和加氢裂化一段串联流程,精制段进行深度脱硫和芳烃饱和,裂化段进行开环裂化,反应具有液体收率高、工艺流程简单的特点。用大庆常压瓦斯油(AGO)和重油催化裂化轻循环油(LCO)以1:1(质量比)混合后进行加氢改质,可生产符合世界燃油规范II类柴油,但要生产含更低芳烃的所谓清洁柴油仍需深度脱芳烃。

4.2 柴油深度加氢脱硫脱芳烃的 Syncat 工艺

美国标准催化剂公司(Criterion Catalyst Co.)提出了 4 条降低柴油芳烃含量的工艺路线:高压(> 10.5 MPa)、中空速(1.0 h^{-1})单段芳烃饱和工艺,芳烃转化率大于 50%,产品中芳烃质量分数 $< 10\%$;高压、中空速加氢裂化工艺;中压到高压($8.4 \sim 10.5$ MPa)两段加氢过程;低压、低空速(0.5 h^{-1})单段或双段芳烃饱和工艺,即 Syncat 工艺。

Syncat 工艺过程是标准催化剂公司与 ABB 鲁姆斯公司的 Arosat 反应器的组合,该工艺采用低压过程(总压 $4.82 \sim 6.2$ MPa),可使柴油含硫量小于 $500 \mu\text{g/g}$,芳烃质量分数减少 $10\% \sim 90\%$ 。采用非贵金属 Syncat 催化剂,可使芳烃质量分数减少 50%,液体产率为进料的 107%(体积分数),氢耗为 $281.6 \sim 299.2 \text{ m}^3/\text{m}^3$ 。若采用非贵金属和贵金属组合催化剂,则芳烃质量分数减少 70%,液体产率为进料的 108%(体积分数),氢耗为 $316.8 \sim 334.4 \text{ m}^3/\text{m}^3$ 。

4.3 托普索低压工艺

丹麦海德德-托普索(Haldor Topsoe)公司开发的低压工艺,可同时进行深度脱硫和脱芳烃,经济性好。该工艺包括单段和两段系统,意大利 Praoil 炼油厂采用了该工艺。其操作压力为 $6.5 \sim 7.0$ MPa,液时空速为 $0.9 \sim 1.2 \text{ h}^{-1}$,氢油比为 $1\ 000 \text{ m}^3/\text{m}^3$ 。两段系统在第二段采用铂贵金属催化剂,在中等压力下达到必要的芳烃饱和,因铂催化剂对硫敏感,第一段应使含硫量减少到 $2 \mu\text{g/g}$ 以下。整个过程由 4 部分组成:初步加氢处理;中间汽提;最后加氢处理;产品汽提。初步加氢处理采用托普索 TK-525 镍钼催化剂,主要是减少柴油硫含量。第二段采用托普索 TK-908 贵金属催化剂,主要是达到必要的芳烃饱和。美国加利福尼亚州中型炼厂生产柴油大多采用托普索两段工艺。

5 结语

生产清洁柴油符合日益提高的环保和运输业发展要求,因此加氢技术备受炼油行业重视。炼厂应大力发展加氢技术,结合柴油资源和各种加氢技术的特点进行具体分析。今后柴油脱芳烃的研究重点应是:①相关催化剂及载体的开发设计;②深入研究和完善反应动力学基础和理论,反过来为催化剂的开发及相关工艺设计提供指导;③在开发生产低硫

或低芳烃柴油的新临氢催化剂和新工艺的同时,注意研究其他相关技术,例如生物脱硫等新技术。

参考文献

- [1] 廖健,朱和,朱焜.[J].当代石油化工,2003,11(5):30-34.
- [2] Yui S M, Sanford E C.[J].Canadian Journal of Chemical Engineering, 1991,69(5):1087-1095.
- [3] Syed A A.[J].Fuel Processing Technology, 1998,55(1):93-99.
- [4] Wilson M F, Fisher I P, Kriz J F.[J].Journal of Catalysis, 1985,95(1):155-166.
- [5] Ymuthu A, Stanislaus, Cooper B H.[J].Catalysis Reviews: Science and Engineering, 1994,36(1):75-123.
- [6] Girgis M J, Gates B C.[J].Industrial and Engineering Chemistry Research, 1991,30(9):2021-2058.
- [7] Sumitomo Metal Mining Co., Ltd. Hydrogenation catalyst for aromatic hydrocarbons contained in hydrocarbon oils [P]. US 6524993B2, 2003-02-25.
- [8] 中国石油化工股份有限公司,中国石油化工股份有限公司抚顺石油化工研究院.一种生产低硫、低芳烃清洁柴油的方法[P].CN 1415706A, 2003-05-07.
- [9] ABB Lummus Crest Inc. Production of diesel fuel by hydrogenation of a diesel feed[P]. US 5183556, 1993-02-02.
- [10] Nippon Oil Co., Ltd. Method for manufacturing gas oil containing low-sulfur and low-aromatic-compound[P]. EP 0699733B1, 2000-01-26.
- [11] 侯朝鹏,李永丹,赵地顺.[J].化工进展,2003,22(4):366-371
- [12] 杨军,张喜文,韩崇仁,等.[J].高等学校化学学报,2002,23(4):712-714.
- [13] Navarro R M, Pawelec B, Trejo J M, et al.[J].Journal of Catalysis, 2000,189(1):184-194.
- [14] 王光维,王祖鹤,马春曦,等.[J].大庆石油学院学报,2000,24(2):28-30.
- [15] 柳全丰,朱卫国,于丰林.[J].湘潭大学自然科学学报,1995,17(3):61-65.
- [16] 王祖鹤,王光维,匡洞庭,等.[J].大庆石油学院学报,2001,25(4):35-37.
- [17] Chen I, Shiue D W.[J].Industrial and Engineering Chemistry Research, 1988,27(8):1391-1396.
- [18] 闵恩泽.[J].世界科技研究与发展,2002,24(6):7-13.
- [19] 宗保宁,慕旭宏,孟祥,等.[J].化工进展,2002,21(8):536-539.
- [20] Curry-Hyde H E, Musch H, Baiker A, et al.[J].Journal of Catalysis, 1992,133(2):397-414.
- [21] 黄孟光,周军,彭峰,等.[J].湖南大学学报,1995,22(4):52-55.
- [22] 张洪武,丁连会,张志焜.[J].青岛化工学院学报,2001,22(2):109-112.
- [23] 李桂宝,张志焜.[J].石油化工,2004,33(1):20-23. ■