

钼的效益： 加氢脱硫催化剂



要点

- 随着人们日益关注二氧化硫对环境和人体健康造成的影响，路面车辆所用柴油的硫含量大幅降低，在过去 20 年中，从 2000 ppm 降至 10ppm。
- 加氢脱硫过程中使用的创新型钼基催化剂使硫含量降低成为可能。
- 目前，尽管柴油的需求量比 1993 年翻了一倍，但欧盟地区柴油车二氧化硫的年排放量却降低了 100 倍。
- 因此，关键的环境影响指标得到大幅改善，包括酸化、烟雾形成以及对人类健康的影响。
- 与燃料生产和燃烧的影响相比，扩大催化剂生产带来的额外影响可以忽略不计（低于 0.01%）。

柴油和硫排放

原油是生产矿物柴油的原料，有机硫是原油中的自然组分。原油的硫含量高达 5%，但是，提炼成柴油后，其含量降到质量的 0.1-2.5%，脱硫前一般在 1%左右。

如果柴油中的硫未经处理，会产生许多负面效果。燃烧时，含硫燃料会产生二氧化硫（SO₂），从而导致酸化（会引起酸雨），并会引起或加重呼吸道疾病，特别是小孩、老人和哮喘病患者等易感人群。此外，硫会损坏车辆的排放-控制系统，特别是用于去除一氧化碳（CO）、氮氧化物（NO_x）和碳氢化合物的催化转换器。

早在 20 世纪 60 年代，精炼厂就开始进行一定程度的脱硫，到 80 年代，加油站出售的柴油的硫含量一般在总质量的 0.2% - 0.3%，相当于 2000 - 3000 ppm（百万分之一）。

酸雨侵蚀的松树。过去 20 年中，西欧地区酸雨对森林的侵蚀已有所减缓，但其他地区依然严重。



20 世纪 80 年代，人们越来越担心酸化对像松树林一样敏感的生态系统的影响，再加上城市越来越需要提升空气质量，欧盟便通过立法来降低主要废气排放。相关法规包括《欧洲汽车尾气排放标准》、针对发电厂的《大型燃烧设备指令》和 1993 年限制乘用车柴油硫含量在 2000ppm 的法令（被称为欧 I 标准），该法令的目的是到 1996 年将硫含量降至 500ppm。随后，制定了更远大的目标，到 2005 年欧盟车用柴油的硫含量进一步降至 50ppm（被称为欧 IV 标准）和到 2009 年降至 10ppm（0.001%）（欧 V 标准），也被称为超低硫柴油（ULSD）。

在欧盟之外，美国大部分州的路面车辆使用的柴油的硫含量降到了 15ppm。2014 年底中

国采用的汽车柴油硫含量限值为 50ppm，计划到 2017 年降至 10ppm，目前该标准已在北京执行

钼基催化剂在加氢脱硫过程中的创新应用，使脱硫工艺取得突破性进展，催化剂一般为钴钼催化剂（CoMo）或镍钼催化剂（NiMo）。

本案例对比了 2000ppm 欧 I 标准柴油和目前使用的 10ppm 欧 V 标准柴油，总结了减少现代柴油燃料硫排放带来的效益，同时还量化了加大加氢脱硫力度和扩大钼基催化剂使用带来的额外影响。

加氢脱硫

加氢脱硫在固定床反应器中进行，该反应器内含氧化铝载体，上置钼基催化剂，通常为钴钼（CoMo）或镍钼（NiMo）催化剂。催化剂会加快碳氢化合物原料中的有机硫与氢发生反应，减少反应过程所需的能量，使脱硫更彻底。

该反应产生的硫化氢气体，随后被转化成硫酸和低硫碳氢化合物，硫酸可在市场上出售，而低硫碳氢化合物则成为最终的柴油产品。

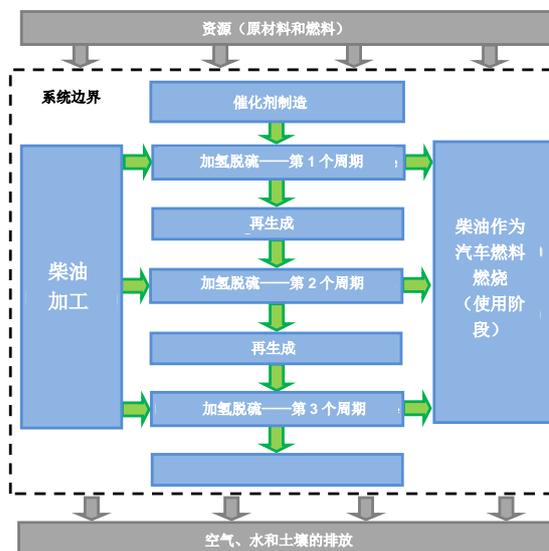
脱硫过程中催化剂并不会被消耗，但它确实会在使用过程中缓慢地失去活性，因此使用周期大约为两年。在加氢脱硫设备运行满两年时，对催化剂进行再生成，去除其表面富集的焦炭，从而降低或消除催化剂的活性损失。再生的催化剂在报废前还可以再使用两个周期，催化剂报废时，回收的钼、钴和镍主要用于炼钢。

效益评估

评估 2000ppm 和 10ppm 柴油相对于环境的影响，需要考虑燃料的完整生命周期，从原油提取、精炼、处理原油的材料生产（如催化剂）到最后作为汽车燃料燃烧。

生命周期分析（LCA）是一种广泛应用的方法，评估产品在整个生命周期内对环境的影响，在此用于对两种燃料的分析。

根据 ISO 14040 的规定，“LCA 是对一个产品系统在生命周期内的输入、输出和潜在环境影响的总结和评价。”



柴油加氢脱硫使用的催化剂的完整生命周期

为评估两种燃料和催化加氢脱硫过程对环境的影响，将生命周期细划为六个阶段并建立模型：

- 柴油生产，从原油提取到脱硫装置
- 催化剂生产
- 加氢脱硫
- 催化剂再生成
- 催化剂服役结束后的回收利用
- 柴油作为乘用车燃料燃烧，称为“使用阶段”

对燃料而言，汽车使用阶段，即燃料被燃烧的阶段，通常是其生命周期的主要阶段。但由于这两种燃料需要不同数量的催化剂和不同处理等级，因此，在评判使用低硫柴油和加氢脱硫可能加剧对环境影响的潜在“得失”时，还需要考虑催化剂的生产、再生成和回收。对比基准是生产 1000 升柴油并作为中型欧 V 乘用车的燃料燃烧。

一些与汽车性能相关的环境指标也作为本研究评估的一部分，包括大气污染，气候变化和能耗等。分析一系列潜在的影响会对产品的整体环保性能有更全面的理解。评估指标如下：

酸化潜势：用于量化大气酸化，大气酸化会引起酸雨、破坏生态系统和建筑。酸化是实施燃料硫含量控制的主要因素。氮氧化物（NO_x）是导致酸化的另一主要推手，也被纳入欧盟排放标准的监管范畴。

全球变暖潜势：用于量化气候变化，政府和立法部门认为气候变化是汽车导致的最主要的环境问题。CO₂ 限排标准越来越严格，在一些国家，甚至被作为汽车征税的依据。二氧化硫排放不会引起全球变暖。

烟雾形成潜势：用于量化“热雾”（在洛杉矶和北京曾发生），许多公众认为“热雾”与汽车尾气排放紧密相关。虽然烟雾通常由碳氢化合物排放造成，但二氧化硫也是原因之一。



乘用车排放的废气。汽车是废气排放的主要来源，废气会产生烟雾、降低城市的空气质量。

颗粒物/可吸入无机物：使人们关注废气中的颗粒物和包括二氧化硫在内的无机空气排放造成的健康和环境风险。

富营养化潜势：用于量化营养过饱和，它会引起赤潮和对生态系统有致命影响。柴油燃烧的氮氧化物会引发富营养化。

原生能源用量：量化燃料生命周期所需的总能源用量（可再生和非可再生资源）。

数据和假设

催化剂生产

钴钼催化剂生产的主要数据由托普索公司（Haldor Topsoe）提供，该公司是工业催化剂生产的领军企业。数据包括所需原料、能源和

燃料的用量。未找到 1993 年至 2013 年催化剂可能降低环境影响的数据，因此，主要使用 2013 年的数据建立模型。本研究并未涉及生产镍钼催化剂的影响，但估计大致相同。

与合金、材料和燃料相关的上游数据从 GaBi 数据库获取，该数据库由 PE INTERNATIONAL 开发并维护。

加氢脱硫

托普索公司还提供了 1993 年 2000ppm 柴油和如今 10ppm 柴油脱硫所需催化剂的用量。在技术进步与创新的巨大作用下，20 年间催化剂的性能得到进一步优化，虽然脱硫水平提升了 200 倍，但催化剂的用量仅增加了一倍。

脱硫需要能源，例如，压缩机用的电、加热器用的燃料。生产设备的构造和柴油原料性能的差异都会导致燃料和电能消耗量的显著不同。

对比 2013 年和 1993 年的加氢脱硫工艺时，人们可能会认为，由于对硫含量的控制更加严格，当前的工艺的能耗更大。但是，这些年中，催化剂和业内使用的设备效率都得到显著提高，从而抵消了潜在的能耗增长。

本研究采用了业内加氢脱硫装置典型数值范围的中间值，并假设 2013 年和 1993 年的能耗相同。该假设的敏感性分析将在结果部分阐述。

柴油生产中的其他精炼过程也已建模，并假设 1993 年到 2013 年保持不变。这不仅是因为缺乏 1993 年的数据，也是为了确保两种情况产生的环境影响直接反映在脱硫工艺的变化。



托普索公司生产的用于加氢脱硫的TK-578 BRIM® 钴钼催化剂

再生和回收利用

根据托普索公司提供的信息，建立了催化剂使用两年再生成的模型。从脱硫装置中取出到再生完成，催化剂质量最多损失 10%。此外，催化剂每经过一个使用-再生周期，活性都会降低，第 2 个周期开始前最多降低 20%，第 3 个周期开始前再降低 10%。

第 2 和第 3 个周期催化剂的质量或活性损失可由添加新催化剂抵消。实际上，原始催化剂大约可使用 2.5 个周期，即在其生命周期内，1 kg 催化剂可生产约 70,000 升的超低硫柴油。

目前，催化剂再生成之后，通常采用“ReFRESHTM”工艺，恢复催化剂的活性。这会造成 5%左右的质量损失，但是，可以使催化剂在第 2 周期甚至第 3 周期尽可能保持原有的活性水平。

本研究假设，2013 年每一个生产周期后都对催化剂进行 ReFRESHTM 处理，但在 1993 年，ReFRESHTM 技术尚未问世，每个周期的活性损失如上所述。

加氢脱硫使用的催化剂在生命周期结束时可以回收利用，回收的钼、钴和镍可以用于钢铁等其他产业。避免生产初级氧化钼、钴和镍金属对环境产生的效益也被应用于本次生命周期分析中。

使用阶段

过去 20 年中，由于排放控制和发动机技术进步，柴油车的废气排放情况有了很大改变。本研究的目的是揭示柴油燃料硫含量降低带来的变化，因此，以一辆普通的中型欧 V 柴油乘用车（发动机容量在 1.4-2.0 升）作为 1993 年和 2013 年的对比基准。将其和 1993 年使用的同类型的欧 I 汽车对比，结果表明许多环保指标显著降低，其原因是汽车性能提升而非燃料优化。

	10ppm 超低硫柴油(2013)	2000ppm 柴油 (1993)	%下降率(2013 vs. 1993)
酸化潜势 [摩尔氢离子当量]	14.1	18.4	23.7
全球变暖潜势 [千克二氧化碳当量]	2970	2970	0.0%
富营养化潜势 [千克磷当量]	0.0200	0.0200	0.0%
烟雾形成潜势 [千克非甲烷挥发性有机物]	5.60	5.87	4.6%
颗粒物/可吸入无机物 [千克 PM 2.5 当量]	0.262	0.465	43.8%
主要能源用量 (总计) [兆焦耳]	43126	43125	0.0%

环境评估结果

两种燃料“从油井到车轮”整个生命周期的评估结果显示，在三项环保指标中（酸化、烟雾形成潜势和颗粒物/可吸入无机物），10ppm 超低硫柴油比 2000ppm 硫含量柴油的影响小。在另外三项指标中，结果没有变化。二氧化硫排放不会影响这些环境指标，但催化剂的增量使用和加氢脱硫带来的额外影响使这些指标的总体影响升高，增量不到 0.01%。上表汇总了生产

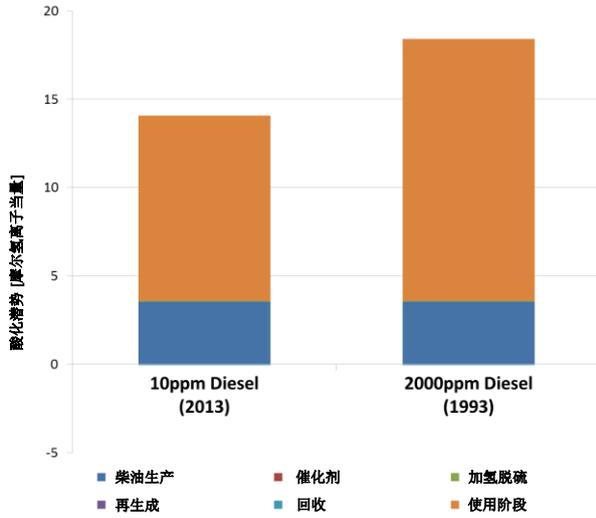
两种燃料各 1000 升并用于中型欧 V 乘用车的评估结果。

总体而言，加氢脱硫非常有效地降低了欧盟道路车辆的二氧化硫排放。根据国际能源署（IEA）的数据，2011 年，欧盟道路车辆年度柴油总消耗量达到 2260 亿升以上。这意味着 2011 年欧盟使用 10ppm 柴油，禁用 2000ppm 柴油，每年能减少 754,000 吨（2.87 亿 m3）二氧化硫排放。

使用 10ppm 柴油带来的结果如下，虽然在过去 20 年中，欧盟 28 个成员国的道路车辆对柴油燃料的需求量翻番，但二氧

化硫的排放却至少降低了 100 倍（与 1993 年相比）。

酸化潜势



超低硫柴油和 2000ppm 柴油生命周期内的酸化影响

与 2000ppm 柴油相比，10ppm 柴油对酸化的影响降低了 24%。上图显示了各阶段的酸化结果。

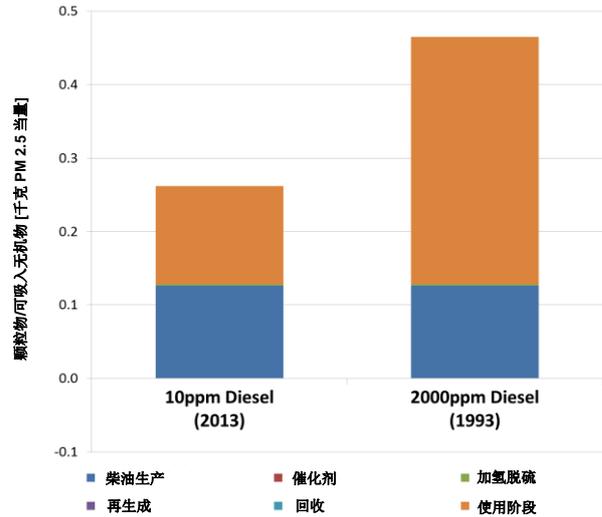
从图中可以看出，使用阶段占了大头，占 10ppm 柴油总酸化潜势的 74%，占 2000ppm 柴油酸化指标的 80%。剩余的酸化影响几乎全部来自柴油生产过程，而非加氢脱硫过程。加氢脱硫过程和所用材料在总酸化影响中只占 0.3%，催化剂生产（包括再生和回收利用）在 10ppm 柴油造成的总酸化影响中仅占 0.06%。

由于燃料的硫含量显著降低（200 倍），可以预期酸化影响会有更大的降幅。

虽然在使用阶段，10ppm 柴油的二氧化硫排放确实比 2000ppm 柴油降低了 200 倍，但事实上使用阶段造成的大部分酸化影响是氮氧化物排放造成的，而非二氧化硫，氮氧化物造成的酸化与本案例研究的油品改良无太大关系。但贵金属催化转换器的优化使汽车氮氧化物排放迅速降低（欧 VI 柴油车的 NOx 控制标准比欧 V 车辆的低一半以上），因此未来几年内，车辆总体酸化潜势将继续快速下降。

颗粒物/可吸入无机物

得到改善的另一个关键指标是颗粒物/可吸入无机物，如下所示。过去，二氧化硫是造成空气质量恶化的主要原因，从而导致呼吸道疾病。本研究发现 10ppm 柴油在这方面的潜在影响比 2000ppm 柴油低 44%。这方面的影响主要来自于使用阶段和柴油生产阶段，加氢脱硫只占总量的 0.1%。



10ppm 超低硫柴油和 2000ppm 柴油生命周期内颗粒物/可吸入无机物影响

全球变暖潜势

全球变暖是汽车行业利益相关者们关注的重要指标，在此方面，几乎未观察到两种燃料的差别。加氢脱硫占总量的 0.7%，催化剂只占 0.005%。

讨论和敏感性分析

正如在“数据和假设”中强调的，脱硫所需的能源用量很大程度上取决于不同的柴油燃料和设备构造。为测试结果的敏感性，所建模型将加氢脱硫所需的燃料和电力加大了一倍，设备的能源用量也是按最高值计算。

在这种情况下，10ppm 柴油全球变暖潜势总体增加 0.7%。主要能源用量和富营养化分别增加 0.8%和 0.03%，而酸化、烟雾形成和颗粒物/可吸入无机物的增幅在 0.3%

到 0.8% 之间——明显低于增加脱硫带来的降幅。

由于生产催化剂造成的影响非常低（占总酸化潜势的 0.06%，总 GWP 的 0.005%），假设“1993 年生产催化剂的影响和 2013 年一样”，结果很可能不敏感。

另一个重要的假设是在同一辆欧 V 汽车上对比两种燃料。事实上，过去 20 年，汽车技术更加先进。汽车的油耗也随之降低，因此，相比 20 年前，1000 升柴油能为一辆中型汽车带来更多动力。对比行驶 200,000km 的欧 I 和欧 V 汽车，全球变暖、富营养化和原生能源用量至少降低 17%，酸化降低 75%，颗粒物/可吸入无机物降低 10 倍。

虽然超低硫柴油能降低许多主要环境指标，但其能量含量比硫含量较高的柴油低 1-2% 左右，这一点让它遭受争议。本研究并未对此建模。

反之，脱硫燃料改善了控制一氧化碳、碳氢化合物和氮氧化物排放量的贵金属催化转换器的运行和寿命，因为硫会侵蚀或“污染”催化剂。一份欧盟环境总署的报告显示，将硫含量从 50ppm 降到 10ppm，燃料经济效益可提升 2-3%。本研究未考虑这些二次效益。

总结和结论

在酸化和空气污染（影响健康和烟雾形成）方面，超低硫柴油比 1993 年欧盟首次采用燃料规范时使用的 2000ppm 柴油有明显改善。重要的是，生产 10ppm 柴油额外增加的催化剂和再生并不会显著提升（低于 0.01%）其他重要指标，如气候变化、富营养化或原生能源用量等相关指标。换言之，柴油脱硫不会造成“权衡利弊”的局面，即部分指标好转，而其他指标恶化。

虽然使用 10ppm 柴油意味着过去 20 年中道路车辆柴油燃料需求量翻倍，但欧盟 28 个成员国，二氧化硫排放至少降低了 100 倍——与 1993 年相比。

在生命周期内，主要影响源是使用阶段和柴油生产阶段，而非加氢脱硫。总体而言，在所有影响类别中，加氢脱硫造成的影响均低于总量的 1%，并且这些影响主要来自于加氢脱硫装置运行消耗的天然气和电力。假定催化剂经过再生可以再生使用 2 个两年生产周期，平均每千克催化剂能为 70,000 升柴油脱硫 600kg。

加氢脱硫装置所需能源取决于设备构造和燃料成分，但即使将加氢脱硫装置所需的燃料/电力翻倍，燃料造成的影响增量不到总量的 1%。

从社会角度来看，降低大气中的二氧化硫能提升城市的空气质量、减少对森林等敏感自然环境的损害。美国 EPA¹ 的一项研究发现，降低燃料的硫含量能显著降低呼吸道疾病造成的早逝。通过降低燃料的硫含量提高民众的健康水平带来的金融效益比精炼成本的增加高 10 倍。另一项效益是减少对城市古建筑的损害，20 世纪后期的数十年中，大部分古建筑被酸雨严重毁坏。

总而言之，评估结果表明，精炼厂少量增加钼基催化剂的使用和处理会使车辆在使用阶段的环境影响指标大幅改善，为此，许多国家和地区采用类似的政策，降低燃料中的硫含量。

¹ EPA, 1999. 《监管影响分析——新机动车空气污染防控：第 2 级机动车排放标准和汽油硫含量控制要求》

出版时间：2015 年 3 月 31 日

国际钼协会（IMO A）致力于确保信息在技术上的正确性。但 IMO A 并未表示，也不保证本案例研究信息的准确性，或其对任何一般或特殊用途的适用性。本材料仅供读者参考；未获得权威建议之前，不得用于任何特定或一般应用，也不能以此为依据。IMO A 及其成员、员工和顾问特此声明：对任何使用本出版物中的信息造成的损失或伤害，不承担任何责任。