



# 金属钠脱硫技术介绍



# Contents

## 目录

**一、技术背景**

**二、技术内容**

**三、开发进展**

**四、市场应用前景**

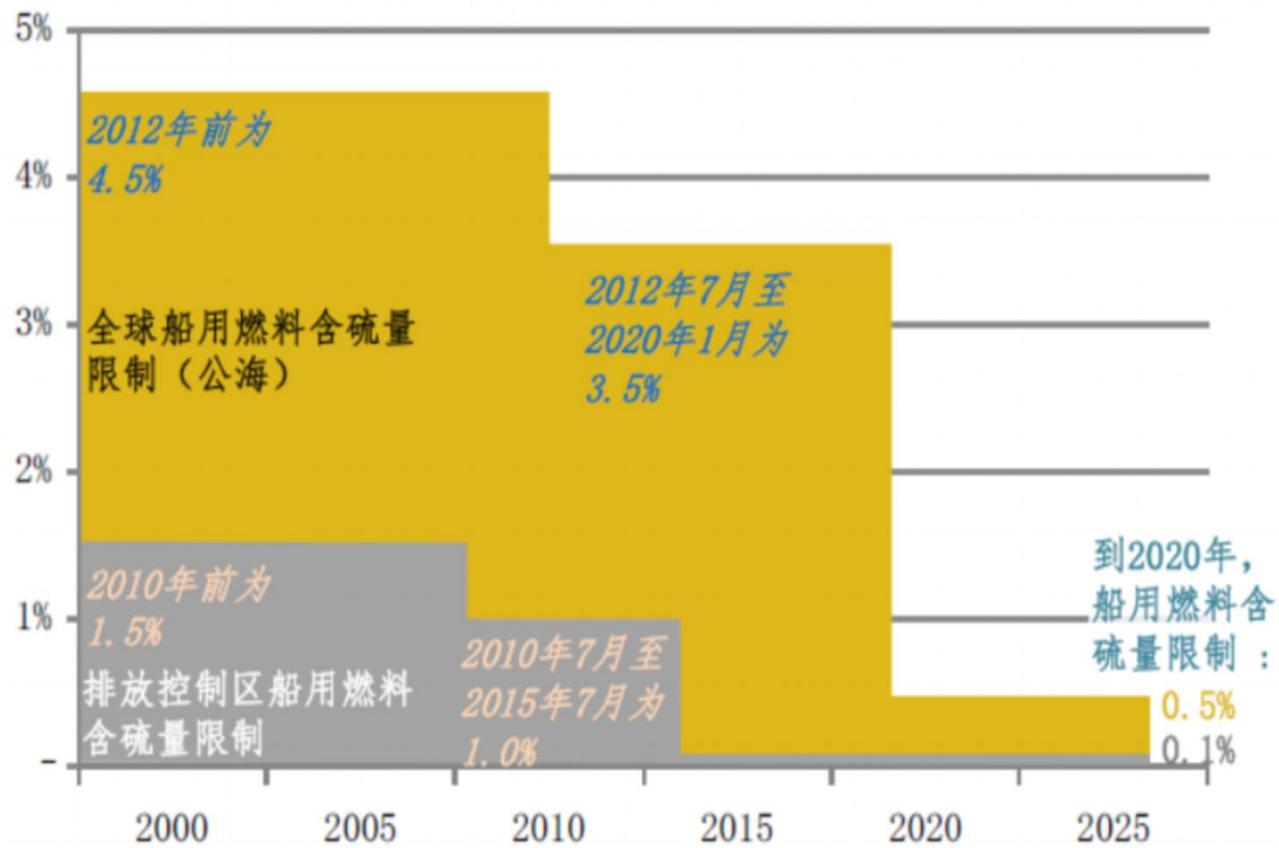
**01**

**技术背景**

# 一、技术背景

## 船用燃料油生产面临的挑战

新规定（含硫量限制）



2016年10月，联合国航运机构国际海事组织（IMO）提出一项计划，2020年起将公海区域使用的船用燃料中硫最大允许水平，从3.5%降低至0.5%。GB17411-2018修订本新增内河燃料油标准，将硫含量由50ppm降低到10ppm。

# 一、技术背景

## 方案

## 影响

A

换用低硫燃料

- 当前船队无需变动
- 可能会将上升的燃料成本转嫁到消费者身上

B

安装除硫设备

- 安装成本（2亿-3亿美元，时间6个月）
- 除硫设备占用货舱空间；目前已安装在全球不到1%的船舶上
- 主要用于小型区域性船只（渡轮），尚未证明适用于最大型的船舶

C

换用液化天然气

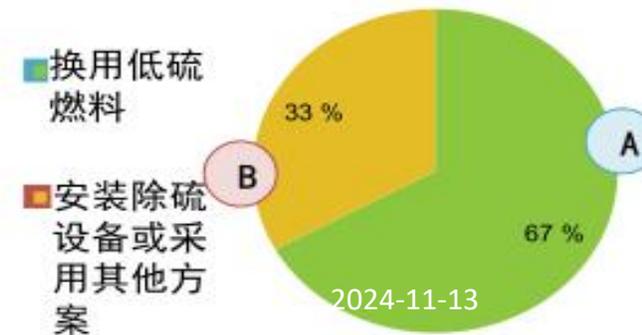
- 前期投资成本高
- 主要航线的液化天然加注基础设施有限
- 液化天然气储罐占用的空间比其他燃料更大

## 对承运人调查结果

你打算如何应对新的限硫规定？



国际能源机构预测



# 一、技术背景

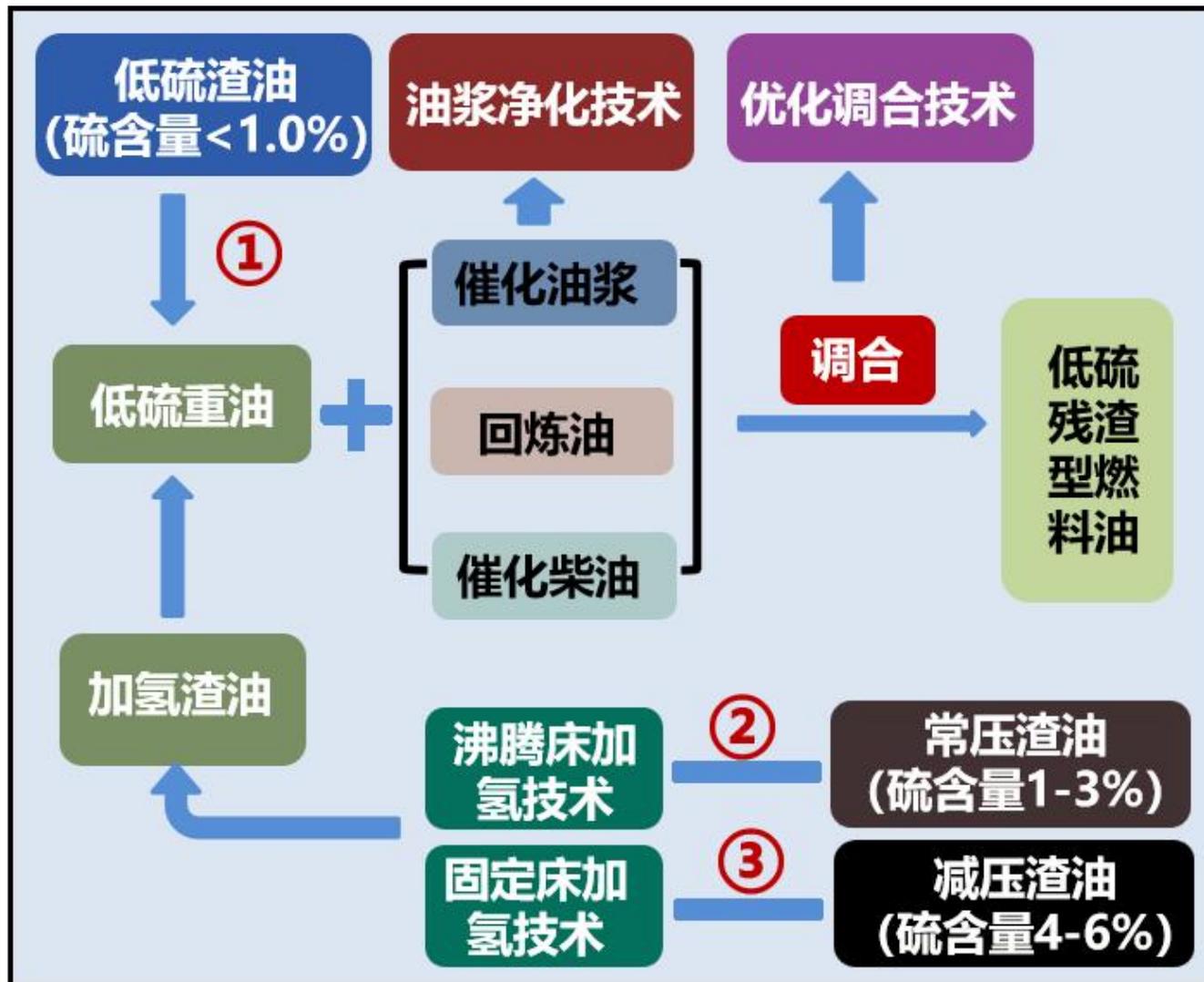
## 现有的技术线路及存在问题

### □ 技术路线

1. 低硫减压渣油调合技术路线
2. 固定床加氢重油调合技术路线
3. 沸腾床加氢重油调合技术路线

### □ 关键问题

1. 低硫减压渣油价格高且资源有限，规模化生产有一定困难。
2. 固定床加氢重油调合技术是目前低硫船燃主要生产技术，技术关键是如何降成本。



3. 低廉劣质减压渣油沸腾床加氢调合技术路线具有一定经济可行性，但技术不成熟。

# 一、技术背景

## 现有脱硫技术汇总

方法	用料	原理	优点	缺点
加氢脱硫	催化剂, 氢气	C-S断裂氧化, 硫原子与氢结合成为硫化氢	技术成熟, 可增产轻油	条件苛刻, 高能耗, 高成本
生物脱硫	菌落	C-S断裂氧化, 硫原子被氧化成为硫酸盐	彻底脱除噻吩硫、操作条件温和	反应时间长
金属钠脱硫	活性金属	C-S断裂氧化, 硫原子被氧化成为硫化钠	钠比氢具有更高的脱硫效率和选择性	金属钠再生困难
氧化脱硫	$O_2$ , $NO_2$ , $H_2O_2$ , $ClO_2$ 和过氧酸	氧化变成高价态亚砷或砷类	选择性好, 反应条件温和、对原料适应能力强	脱硫剂再生困难
萃取脱硫	萃取剂	利用萃取剂对硫化物与燃料油的溶解度的不同	反应条件温和	能耗大、油品收率低

使用钠硫电解池电解再生钠大大推动了低成本的金属钠脱硫技术发展。

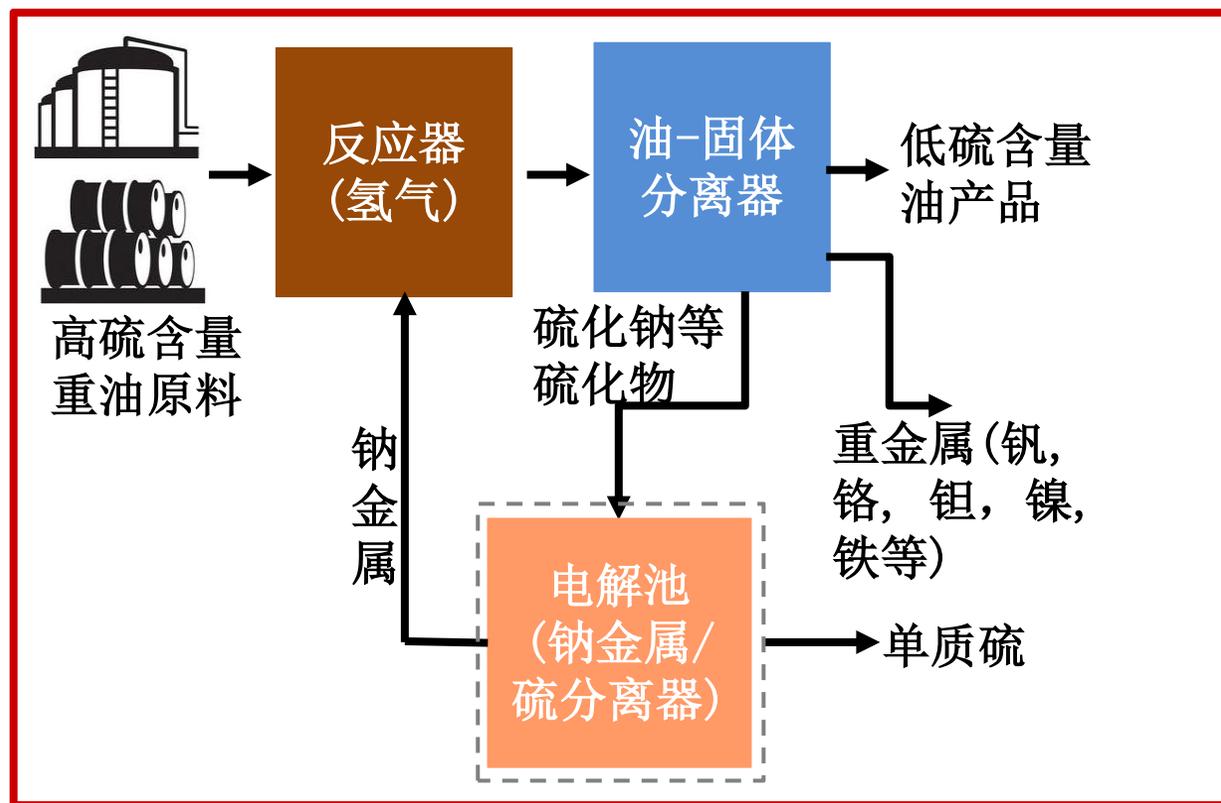
**02**

**技术内容**

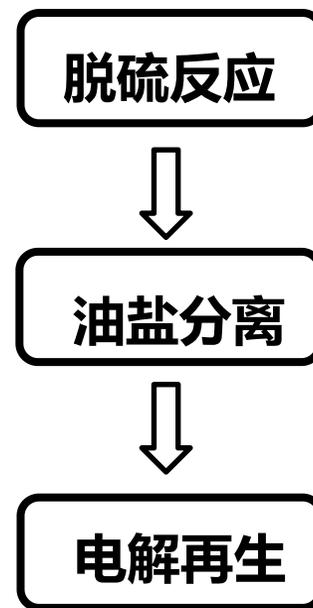
## 二、技术内容

### 基本原理

高活性的钠在**临氢环境下与高硫重油的硫组分反应生成硫化钠**，含硫化合物骨架与氢结合留在油相，通过油盐分离出硫化钠，使用钠硫电解池将其电解再生金属钠，从而实现钠全流程循环，降低生产成本。

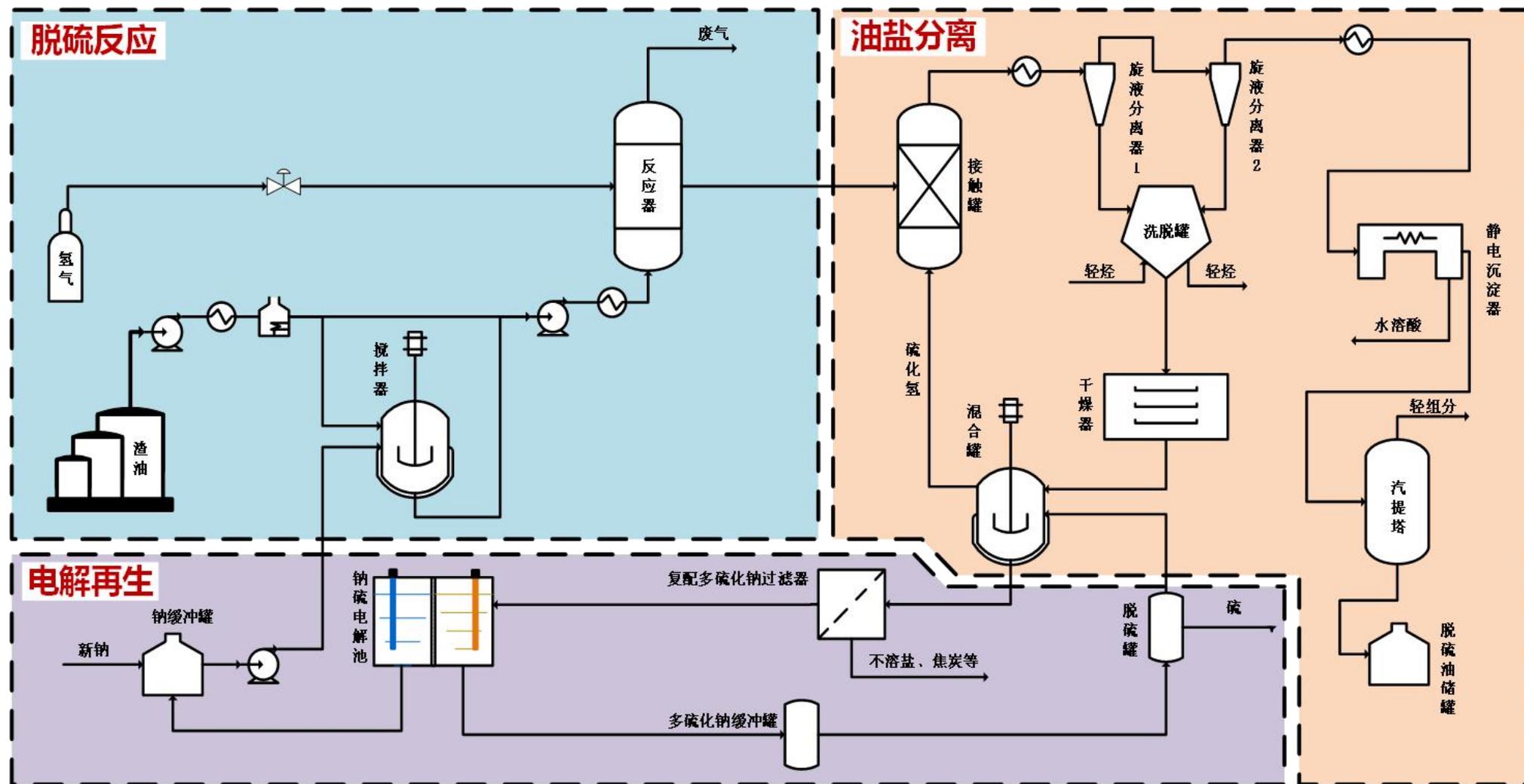


### 主要步骤:



## 二、技术内容

### 工艺流程

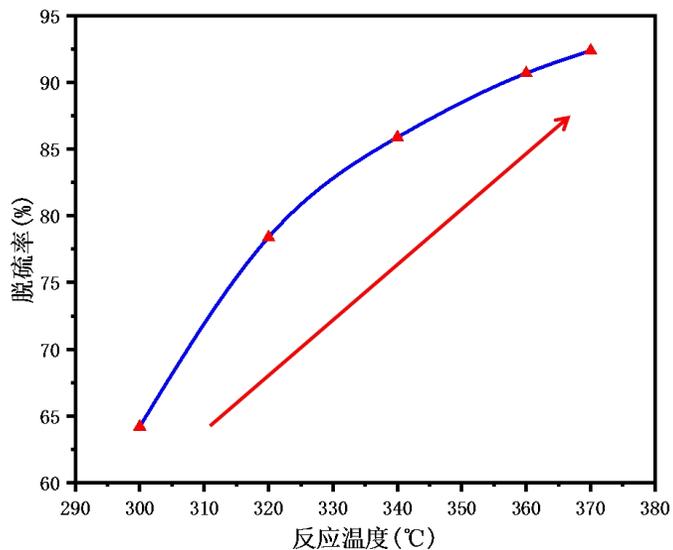


**03**

**开发进展**

# 三、开发进展

## 反应与分离



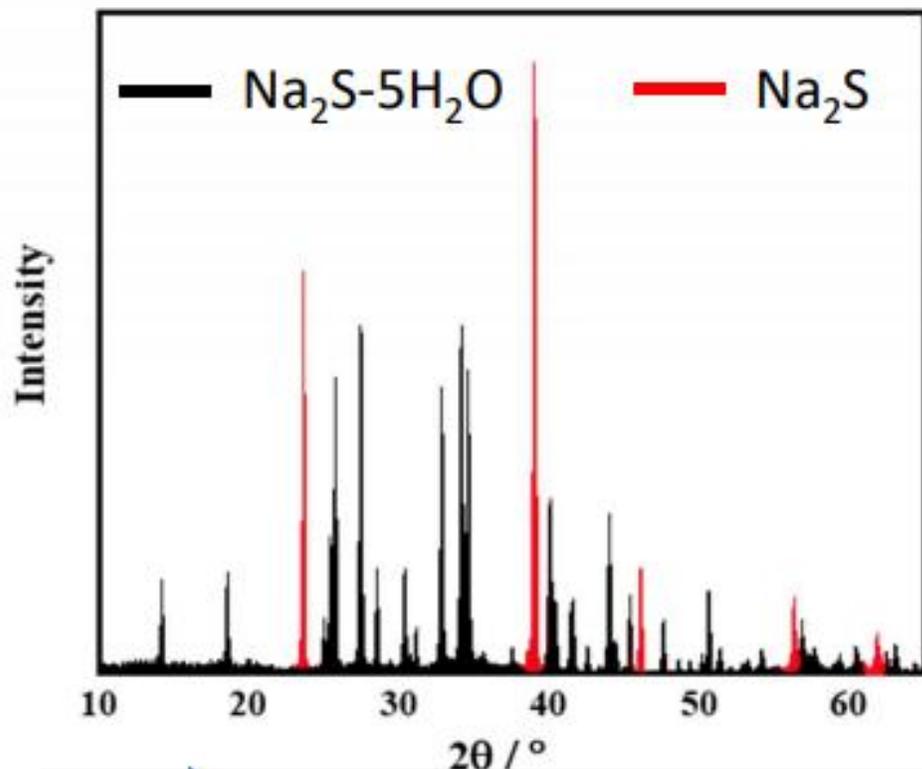
- **Na-S比例: 1-5**
- **影响脱硫率以及生成产物的种类与状态。**

- **压力范围: 2-12MPa**
- **氢气存在可有效抑制渣油结焦。**

### 三、开发进展

#### 反应与分离

XRD



元素分析

原料	S (wt%)	Na (wt%)
$\text{Na}_2\text{S}$	41.1	58.9
$\text{Na}_2\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	19.1	27.4
固体产物	26	31.9

固体产物主要为 $\text{Na}_2\text{S}$

### 三、开发进展

#### 不同原料金属钠脱硫结果对比

原料	硫含量/wt%	Na: S	反应温度/°C	反应压力/MPa	反应时间/min	脱硫率/%
100#渣油	4.7	3	370	6	10	<b>90.4</b>
100#渣油	4.7	3	320	6	10	<b>82.5</b>
100#渣油	4.7	2	360	6	10	<b>69.1</b>
常三柴油	1.3	3	300	6	10	95.7

### 三、开发进展

钠法脱硫技术产品性质

项目	减压渣油	产品
密度(20°C), g/cm <sup>3</sup>	1.04	0.95
粘度(100°C), mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	2981	39.73
CCR, %	22.15	13.22
元素含量		
C, %	83.32	85.69
H, %	10.07	11.58
S, %	4.71	0.46
N, µg.g <sup>-1</sup>	4937	2941
金属含量, µg.g <sup>-1</sup>		
Ni	47.1	15.3
V	153.1	13.3
反应结果		
HDS, %		90.4
HDN, %		40.4
HDCCR, %		40.3
HDM, %		85.7

\*反应条件: 370°C, 6MPa, 10min



劣质渣油原料



离心处理后产品



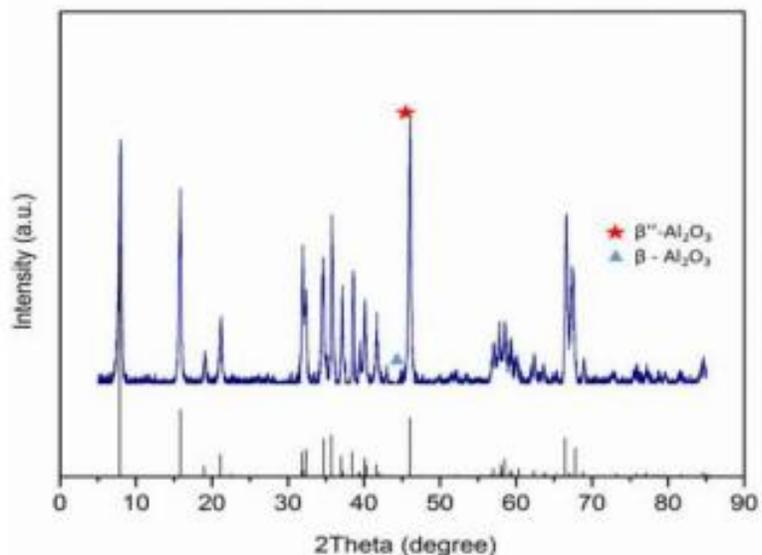
固相产品

液相产品

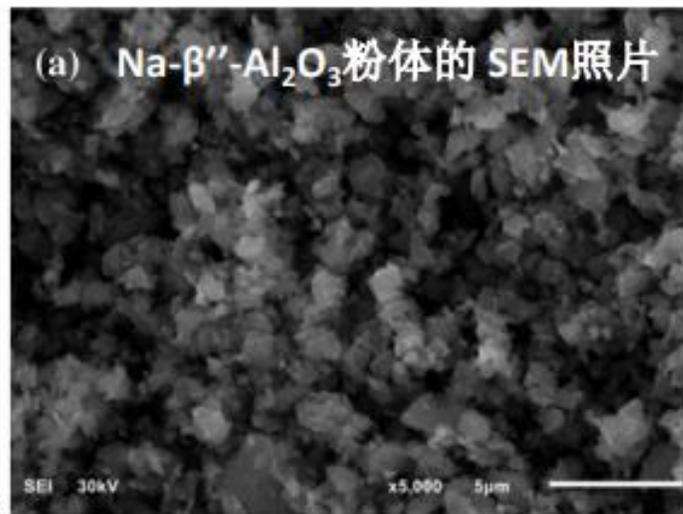
### 三、开发进展

#### 电解再生

电解再生使用钠硫电解池，电解池工作温度为100-200°C，电解池关键组件为固体电解质膜，其组分为β氧化铝，前期将其制成陶瓷管进行了实验室电解硫化钠研究，目前16h能电解800g金属钠。



Na-β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉体的XRD图谱

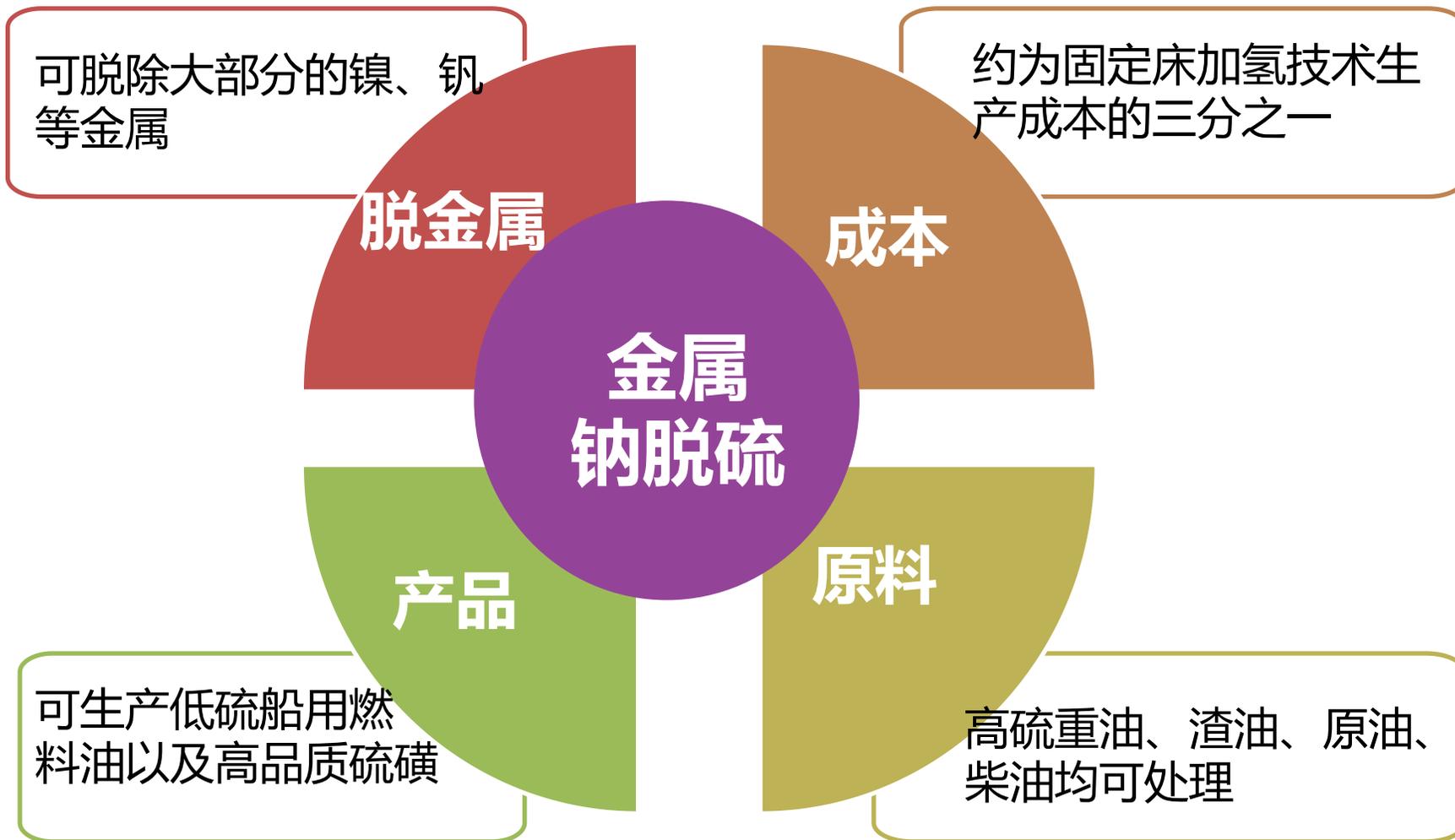


固体电解质陶瓷管

**04**

**市场应用前景**

## 四、市场应用前景



金属钠脱硫技术可处理高硫的减压渣油，能低成本生产船用燃料油，对于抢占3亿吨/年的船燃市场意义重大。

谢谢



中国石化  
SINOPEC