

# FCC 汽油馏分在 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上加氢脱硫醇的研究

程光南<sup>1</sup>, 张孔远<sup>2\*</sup>, 魏麟骄<sup>1</sup>

(1. 中国石油大学胜利学院, 山东 东营 257061;

2. 中国石油大学(华东)重质油国家重点实验室 CNPC 催化重点实验室, 山东 青岛 266580)

**摘要:**以改性氧化铝为载体,采用等体积浸渍法制备 Ni/改性 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂。以 FCC 选择加氢脱硫后的重汽油馏分加正庚硫醇为原料,在 100 mL 固定床加氢评价装置上对所制备催化剂进行加氢脱硫改质活性评价。结果表明,加氢脱硫后重 FCC 汽油馏分在加氢脱硫醇过程中除脱硫醇和脱硫反应外,还存在烯烃加氢饱和反应、烯烃环化脱氢反应以及烯烃的异构化反应等,这些反应与工艺条件密切相关,并影响加氢生成油的辛烷值和改质效果。对所研制的重汽油馏分加氢脱硫醇改质催化剂适宜的工艺参数为:压力 2.0 MPa、反应温度 340~360℃、反应氢油体积比 200~250:1、体积空速 3.5~4.5 h<sup>-1</sup>。

**关键词:**FCC 汽油;加氢改质;硫醇;Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂

中图分类号:TE624

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)02-0159-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.02.035

## Study on removing mercaptan of FCC gasoline fraction via hydrogenation over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst

CHENG Guang-nan<sup>1</sup>, ZHANG Kong-yuan<sup>2\*</sup>, WEI Lin-jiao<sup>1</sup>

(1. Shengli College, China University of Petroleum, Dongying 257061, China;

2. CNPC Key Laboratory of Catalysis, State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

**Abstract:** Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst is prepared through impregnation method by using modified alumina as carrier. Its activity is evaluated in a 100 mL fixed bed hydrogenation evaluation reactor by using *N*-heptanoic mercaptan-added heavy FCC gasoline fraction as raw materials. Hydrogenation sweetening process of heavy FCC gasoline fractions after hydrodesulfurization exists not only sweetening reaction and desulfurization reaction but also hydrogenation saturation reaction, alkenes dehydrocyclization reaction and alkenes isomerization reaction. These reactions are closely related to the process conditions and affect the octane number and hydrogenation upgrading effect of the hydrogenated oil. The suitable process parameters for Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in the hydrogenation sweetening process of heavy FCC gasoline fractions include 2 MPa, 340~360℃, H<sub>2</sub>/oil ratio of 200~250:1 and space velocity of 3.5~4.5 h<sup>-1</sup>.

**Key words:** FCC gasoline; modification via hydrogenation; mercaptan; Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst

随着汽车尾气排放物标准不断提高,加快了油品质量升级的步伐。2017 年 1 月 1 日全国启用国 V 车用标准汽油<sup>[1]</sup>,2018 年 1 月 1 日部分城市实行国 VIA 和 VIB 车用标准汽油。新标准对汽油的硫、烯烃、苯及芳烃的质量分数做出了更严格的规定。作为汽油池中主要调和组分的催化裂化汽油因其硫、烯烃的质量分数高等特点,调和前需要进行精制处理<sup>[2]</sup>。

催化裂化汽油精制处理的方法主要有吸附脱硫和加氢脱硫工艺<sup>[3]</sup>。为保证加氢脱硫后硫的质量分数满足新国标要求,并减少辛烷值损失,目前加氢脱硫工艺一般采用三反应器流程<sup>[4]</sup>,其中第三反应

器中装填 Ni 基催化剂,其主要目的是将二反选择加氢脱硫后的重汽油馏分中生成的硫醇脱除。笔者采用自行研制的 FCC 重汽油馏分加氢脱硫醇改质催化剂,以选择加氢脱硫后的 FCC 重汽油馏分为原料,利用实验室 100 mL 加氢评价装置考察了反应温度、空速、氢油体积比等对 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂加氢脱硫醇和改质性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 评价原料油性质

采用山东京博控股股份有限公司的选择加氢脱硫后的重 FCC 汽油馏分,并配入一定量正庚硫醇,

收稿日期:2018-05-29;修回日期:2018-12-10

作者简介:程光南(1986-),男,硕士研究生,助教,主要从事工业催化研究,85159133@qq.com;张孔远(1963-),男,博士,教授级高级工程师,主要从事石油化工工艺和催化剂研究,通讯联系人,zkyuana@126.com。

其性质如表 1 所示。

表 1 选择加氢脱硫后 FCC 重汽油性质

性质	数据
密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	0.7868
硫质量分数/(μg·g <sup>-1</sup> )	35.9
正庚硫醇的质量分数/(μg·g <sup>-1</sup> )	11.2
馏程/℃	—
初馏程 IBP/10%馏程	88/97.9
30%馏程/50%馏程	117.8/137.9
70%馏程/90%馏程	154.0/177.8
终馏程 FBP	206.5

## 1.2 催化剂

以改性氧化铝为载体,采用等体积浸渍法制备 Ni/改性 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂。该催化剂具有较大的比表面积、适宜的孔径和孔容,并具有适宜的表面酸性,具有良好的加氢脱硫醇活性,并具有一定烯烃环化脱氢活性。其性质如表 2 所示。

表 2 催化剂的物理性质

性质	数值	性质	数值
比表面/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	102	孔径分布/%	
孔容/(mL·g <sup>-1</sup> )	0.42	2~4 nm	0.07
平均孔径/nm	11.04	4~7 nm	6.00
最可几孔径/nm	10.2	7~10 nm	28.01
强度/(N·cm <sup>-1</sup> )	182	10~15 nm	41.50
		>15 nm	24.40

## 1.3 分析评价方法

### 1.3.1 密度测定

采用密度计法测定油品的密度,根据《石油密度计量换算表》[GB/T 1884—83(91)]进行温度修正,换算成 20℃ 时的密度。

### 1.3.2 硫氮质量分数分析

将取出的油样倒入分液漏斗中,首先用 10% 的 NaOH 溶液洗 2 遍,再用 10% 的 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 去离子水各洗 3 遍,以去除油品中的 H<sub>2</sub>S,以免影响油品硫质量分数的测定。按照 RIPP 62-90 中所述的方法,并采用德国 Analytikjena 公司生产的 Multi EA 3100 S/N 分析仪对油品进行硫、氮质量分数分析。

### 1.3.3 馏程测定

参照 GB/T 6536—1997 中所述的方法测定油品馏程。

### 1.3.4 汽油族组成分析

汽油族组成分析采用安捷伦公司生产的 Agilent 7890 气相色谱仪,氢火焰离子化检测器(FID),配有 50 m 的 PONA 柱,气化室温度为 250℃,检测室温度为 300℃,氮气作载气。

### 1.3.5 汽油辛烷值计算

汽油辛烷值(RON)的计算采用归一化的计算方法<sup>[5]</sup>,将族组成成分成 31 组,辛烷值的计算式为:

$$RON = \sum_i a_i \cdot w_i \quad (1)$$

式中: $a_i$  为  $i$  组化合物的有效辛烷值; $w_i$  为  $i$  组化合物的质量分数,用面积归一化法计算。

## 1.4 催化剂中汽油馏分加氢脱硫醇改质性能评价

在 100 mL 加氢评价装置上对催化剂进行加氢脱硫醇改质活性评价,催化剂装量为 100 mL。评价前,首先对催化剂进行干燥,干燥条件:压力为 2.0 MPa,氢气流量为 8.75 L/h,以 20℃/h 的升温速率升至 150℃,恒温干燥 2 h。干燥后对催化剂进行预硫化处理,预硫化条件:压力为 2.0 MPa,空速为 3.5 h<sup>-1</sup>,氢油体积比为 250/1,预硫化油为直馏汽油,预硫化温度 200℃ 恒温 1 h,230℃ 恒温 2 h,280℃ 恒温 4 h,预硫化结束。考察反应条件对催化剂加氢脱硫醇改质活性的影响。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应温度对催化剂性能的影响

在压力为 2.0 MPa、体积空速为 3.5 h<sup>-1</sup>、氢油体积比为 250:1 的操作条件下,分别在 320、340、360℃ 下对催化剂脱硫醇改质活性进行评价,结果如表 3 所示。

表 3 不同反应温度下生成油的硫及硫醇的质量分数

性质	原料油	320℃	340℃	360℃
硫质量分数/(μg·g <sup>-1</sup> )	35.97	20.6	7.3	2.4
正庚硫醇质量分数/(μg·g <sup>-1</sup> )	11.7	1.5	—	—

从表 3 可以看出,随着反应温度的增加,产品的硫质量分数下降。由 320℃ 升到 340℃ 催化剂脱硫率提高 11.2%;温度由 340℃ 升到 360℃ 催化剂脱硫率提高 21.1%。其中正庚硫醇在 340℃ 和 360℃ 已测不出。反应温度在 340℃ 以后总硫质量分数都在 10 μg/g 以下,符合国 V/国 VI 车用汽油标准中对硫质量分数的要求。

不同温度下反应产物的族组成如表 4 所示。

表4 不同反应温度下生成油的族组成

族组成	原料油	320℃	340℃	360℃
w(烷烃)/%	27.5	27.2	27.3	27.8
w(烯烃)/%	20.3	17.7	17.1	16.6
w(环烷烃)/%	10.5	11.8	11.4	11.4
w(芳烃)/%	41.2	42.9	43.8	44.2
研究法辛烷值	90.0	90.0	90.5	91.0

从表4中可以看出,随着反应温度的升高,产品中烯烃质量分数有所降低,芳烃、环烷烃的质量分数不断增加,烷烃质量分数变化不大。辛烷值在320℃保持不变,340℃到360℃时辛烷值略有升高。说明所研制的催化剂除具有良好的脱硫醇和脱硫活性外,还具有一定的烯烃环化脱氢活性,而且随着反应温度的升高,其环化脱氢活性增加,环化脱氢后部分烯烃生成了环烷烃和芳烃,弥补了烯烃饱和造成的辛烷值损失。随着反应温度的升高,辛烷值有一定增加,具有一定催化汽油加氢改质效果。但反应温度升高,会增加装置能耗,并造成催化剂结焦,影响装置运行周期。

## 2.2 氢油体积比对催化剂活性的影响

在压力2 MPa、体积空速为3.5 h<sup>-1</sup>、反应温度为340℃的操作条件下,在不同氢油体积比下对催化剂进行加氢脱硫醇改质活性评价,结果如表5所示。

表5 不同氢油比下生成油的硫及硫醇的质量分数

性质	原料油	200:1	250:1	300:1
硫质量分数/(μg·g <sup>-1</sup> )	35.97	9.5	7.3	4.9
正庚硫醇质量分数/(μg·g <sup>-1</sup> )	11.70	—	—	—

从表5中可以看出,随着氢油体积比的增加,生成油中硫质量分数降低,氢油体积比越高,脱硫率也越高,氢油体积比由200:1增加到250:1,反应加氢脱硫率增加了6%,氢油体积比由250:1增加到300:1时,反应加氢脱硫率增加了7%,其中正庚硫醇在氢油体积比200:1时已测不出。

不同氢油体积比下生成油的族组成如表6所示。

表6 不同氢油体积比下生成油的族组成

族组成	原料油	200:1	250:1	300:1
w(烷烃)/%	27.5	27.6	27.3	27.8
w(烯烃)/%	20.3	17.2	17.1	16.7
w(环烷烃)/%	10.5	11.3	11.4	11.6
w(芳烃)/%	41.2	43.9	43.8	43.5
辛烷值	90	90.5	90.5	90

从表6可以看出,随着氢油体积比的增加,产品中烯烃质量分数下降,芳烃质量分数先增加后降低,但变化幅度较小,环烷烃增加,烷烃变化不大。辛烷值在氢油体积比为200:1和250:1时增加0.5个单位,氢油体积比为300:1与原料相同。由此看出,氢油体积比对烯烃加氢有影响,因此不易太大,否则会造成辛烷值损失。

## 2.3 体积空速对催化剂活性的影响

在压力为2 MPa、反应温度为340℃、氢油体积比为250:1的操作条件下,在不同体积空速条件下对催化剂进行加氢脱硫醇改质活性评价,结果如图7所示。

表7 不同空速下生成油的硫及硫醇质量分数

性质	原料油	2.5 h <sup>-1</sup>	3.5 h <sup>-1</sup>	4.5 h <sup>-1</sup>
硫质量分数/(μg·g <sup>-1</sup> )	35.97	3.4	7.3	8.6
正庚硫醇质量分数/(μg·g <sup>-1</sup> )	11.70	—	—	—

从表7中可以看出,随着空速的增加,脱硫率逐渐降低,空速由2.5 h<sup>-1</sup>增加到3.5 h<sup>-1</sup>时,反应加氢脱硫率降低了10%;空速由3.5 h<sup>-1</sup>增加到4.5 h<sup>-1</sup>时,反应加氢脱硫率降低了5%,即使空速在4.5 h<sup>-1</sup>时,生成油中的硫质量分数仍满足国V/国VI车用汽油标准的要求。空速在4.5 h<sup>-1</sup>时生成油中仍测不出硫醇质量分数,说明所研制的催化剂具有很好的脱硫醇活性,并可在较大空速下使用。

不同体积空速下生成油的族组成如表8所示。

表8 不同空速下产品的族组成

族组成	原料油	2.5 h <sup>-1</sup>	3.5 h <sup>-1</sup>	4.5 h <sup>-1</sup>
w(烷烃)/%	27.5	27.9	27.3	26.9
w(烯烃)/%	20.3	16.7	17.1	17.5
w(环烷烃)/%	10.5	12.0	11.4	11.6
w(芳烃)/%	41.2	43.0	43.8	43.7
辛烷值	90.0	89.5	90.5	91.0

从表8可以看出,精制后烯烃质量分数较原料有所降低,但随着反应空速的增加,烯烃质量分数略有增加,芳烃质量分数增加;随着空速的继续增加,产品中烯烃质量分数小幅上升,芳烃质量分数先增加后降低,但变化幅度不大。烷烃质量分数先增加后降低,辛烷值先降低后增加。说明反应空速对催化剂的性能影响较大,低空速下,催化剂与原料的接触时间长,烯烃深度加氢生成烷烃的可能性较其环

(下转第163页)

丝浆丝用浆料研制提供依据。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料与仪器

实验材料:咖啡碳长丝(75 D/72 F),华林生化科技股份有限公司生产;甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸、丙烯酸丁酯,北京益利精细化学品有限公司生产;过硫酸铵(APS)、氨水,西安化学试剂厂生产。

实验仪器:JB90-D型搅拌器;HH-6型恒温水浴锅;砂芯漏斗、真空抽滤泵,余姚长江温度仪表厂生产;NDJ-79旋转式黏度计;60SXR傅里叶变换红外光谱仪;HD021N电子单纱强力仪。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 咖啡碳长丝的结构表征

利用60SXR傅里叶变换红外光谱仪对咖啡碳长丝与涤纶长丝进行红外光谱测试;利用扫描电镜对咖啡碳长丝的纵向表面进行分析。

#### 1.2.2 聚丙烯酸酯浆料制备

利用溶液聚合法制备聚丙烯酸酯浆料。将装有冷凝装置和搅拌器的四颈瓶置于水浴锅中,加入一定量预乳化液,搅拌升温,加入引发剂溶液。反应至冷凝回流管中基本无回流,开始分别滴加剩余的预乳化液及引发剂溶液,控制滴加速度,使引发剂溶液迟于预乳化液10~20 min滴加完。滴加完成后,再恒温反应1 h,降温到50℃,出料过滤,用氨水调pH,即得聚丙烯酸酯浆料。

#### 1.2.3 聚丙烯酸酯浆料的结构表征

采用KBr压片制样,利用60SXR红外光谱仪测

试合成浆料的结构。

#### 1.2.4 浆料性能测试

(1)黏度:利用NDJ-79旋转式黏度仪测试浆液的黏度<sup>[7]</sup>。

(2)成膜性:将浆料稀释成质量分数为3%的浆液,在聚四氟乙烯浆膜盘上自然干燥成膜。在RH为65%、温度为25℃下平衡24 h,利用HD021N型强力仪进行浆膜性能测试。测试条件:夹持长度为100 mm、速度100 mm/min,样本容量20块,取平均值<sup>[9]</sup>。

(3)浆膜膨润率和溶失率测试<sup>[7]</sup>:取浆膜2块,分别放入称量瓶中,在烘箱内烘2 h(105℃),冷却后称重(W)。将浆膜浸入温度为50℃的清水中浸泡30 min,称膨润后的浆膜重(W<sub>1</sub>)。再将浆膜放入105℃的烘箱中烘2 h后称重(W<sub>2</sub>)。分别计算膨润率和溶失率:

$$\text{膨润率} = [(W_1 - W)/W] \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{溶失率} = [(W - W_2)/W] \times 100\% \quad (2)$$

式中:W为浸泡前浆膜干质量,g;W<sub>1</sub>为浸泡后浆膜未烘干质量,g;W<sub>2</sub>为浸泡后浆膜烘干质量,g。

#### 1.2.5 浆丝实验

利用ASS3000型单纱浆纱机测试浆丝的性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 咖啡碳长丝的结构分析

咖啡碳长丝和涤纶长丝的红外光谱如图1所示。

的工艺参数为:压力为2.0 MPa、反应氢油体积比为(200~250):1、反应温度为340~360℃,体积空速为3.5~4.5 h<sup>-1</sup>。

### 参考文献

- [1] 胡敏.《车用汽油》(GB 17930—2013)正式发布实施[J].炼油技术与工程,2014,6(1):53-53.
- [2] 罗春鹏,荣冈.不确定条件下汽油调和调度的鲁棒优化模型[J].石油学报(石油加工),2009,3(3):391-400.
- [3] 吴永涛,王刚,杨光福,等.催化裂化汽油脱硫技术的研究进展[J].石油与天然气化工,2008,37(6):499-506.
- [4] 余浩滨,夏树海,龚朝兵,等.全馏分催化汽油选择性加氢脱硫工艺升级改造运行分析[J].中外能源,2016,21(3):78-82.
- [5] 陈新志.调合汽油研究法辛烷值模型的建立[J].石油炼制与化工,1997(1):52-55. ■

(上接第161页)

化脱氢的反应趋势大。加氢脱硫重汽油馏分的加氢脱硫醇过程在满足脱硫要求的条件下,尽量采用较大的体积空速,这样既可以提高装置的处理量,又可以保持辛烷值不损失或略有增加。

## 3 结论

加氢脱硫重 FCC 汽油馏分加氢脱硫醇过程中除脱硫醇和脱硫反应外,还存在烯烃加氢饱和反应、烯烃环化脱氢反应以及烯烃的异构化反应等,这些反应与工艺条件密切相关,并影响到加氢生成油的辛烷值和改质效果。因此,选择适宜的工艺参数对加氢脱硫重汽油馏分加氢脱硫醇过程具有重要影响,对所研制的重汽油馏分加氢脱硫醇催化剂适宜