

碳四烃脱硫研究进展

宋乐春^{1*}, 夏道宏², 袁甲³, 崔晓波³

1. 中国石油化工股份有限公司抚顺石油化工研究院, 辽宁抚顺 113001;
2. 中国石油大学(华东)重质油国家重点实验室, 山东青岛 266580;
3. 中国石油天然气管道局天津设计院, 天津 300457)

摘要:介绍了碳四烃中硫化物的类型及含量,综述了针对碳四烃的脱硫研究进展,包括吸附脱硫、精馏脱硫、萃取脱硫、氧化脱硫等,对不同脱硫方法的特点及存在的问题进行了讨论分析,同时对碳四烃脱硫的前景和趋势进行了展望。

关键词:碳四烃;脱硫;吸附

中图分类号:TE624

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)04-0037-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.04.009

Recent progress of desulfurization of C₄ hydrocarbons

SONG Le-chun^{1*}, XIA Dao-hong², YUAN Jia³, CUI Xiao-bo³

- (1. Fushun Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, SINOPEC, Fushun 113001, China;
2. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum (Eastern China), Qingdao 266580, China;
3. China Petroleum Pipeline Bureau Tianjin Design Institute, Tianjin 300457, China)

Abstract: The type and content of sulfur compounds in C₄ hydrocarbons are introduced in the paper. The studies of desulfurization of C₄ hydrocarbons are performed, including adsorptive desulfurization, distillation desulfurization, oxidative desulfurization and extraction desulfurization. The characteristics and existing problems of different desulfurization methods are discussed and analyzed. Meanwhile, the outlook and trends of the desulfurization of C₄ hydrocarbons are proposed as well.

Key words: C₄ hydrocarbons; desulfurization; adsorption

碳四烃是单烯烃(1-丁烯、异丁烯、顺-2-丁烯和反-2-丁烯)、二烯烃(丁二烯)、烷烃(正丁烷和异丁烷)的总称^[1]。催化裂化过程和蒸汽裂解过程产物(乙烯裂解副产物)是碳四烃的主要来源,碳四烃在工业生产中有广泛而重要的用途,是石油化工产品的重要基础原料。碳四烃作为石油化工原料,其应用不断得到发展,例如,催化裂化产物碳四烃可用于生产烷基化汽油和甲基叔丁基醚(MTBE),还可利用其催化裂化制备丙烯和乙烯等^[2-4]。

我国碳四烃资源丰富,充分开发和利用碳四烃资源,提高其产品的附加值和经济效益,对提高我国石化企业的竞争力具有重要的意义。但由于碳四烃中通常含有二硫化物、硫醇、硫醚等有害成分,如果对碳四烃中的硫化物不进行有效的脱除,会造成碳四烃下游深加工工艺的催化剂中毒,影响后续产品的质量,造成产品硫含量超标,使化工设备受到严重腐蚀,对后续工艺生产产生极大影响。本文中综述了针对碳四烃脱硫的研究进展,包括吸附脱硫、精馏脱硫、萃取脱硫、氧化脱硫等,并对不同方法进行了探讨分析。

产的液化气,其类型和含量随着原料及工艺流程的不同而有所差异。碳四烃中的硫化物类型主要有二硫化物类、硫醇类、硫醚类等硫化物,其中二甲基二硫化物的含量最高,某炼厂典型碳四烃中硫化物形态及含量分布如表1所示^[5]。胡雪生等^[6]用气相色谱法对某炼油厂原料混合碳四总硫、形态硫进行了分析,结果同样表明二甲基二硫化物的含量最高,占总硫含量的30%(质量分数)。

表1 某炼厂典型碳四烃中硫化物形态及含量分布

		mg/m ³	
硫化物	含量	硫化物	含量
硫化氢	<0.5	乙硫醚	1~100
甲基硫醇	35~5000	二异丙基硫醚	2~150
乙基硫醇	10~4000	二正丙基硫醚	1~1500
异丙硫醇	1~1000	二甲基二硫醚	36~18000
叔丁硫醇	1~1500	甲乙基二硫醚	15~6000
正丙硫醇	1~500	二乙基二硫醚	1~200
异戊硫醇	1~250	单噻吩	6~300
正戊硫醇	2~80	2-甲基噻吩	3~250
甲硫醚	5~200	3-甲基噻吩	1~200
甲乙硫醚	1~100		

1 碳四烃硫化物类型及含量

碳四烃中的硫化物主要来自催化裂化等装置所

由于巯基的存在,使硫醇类硫化物具有较高的反应活性和极性,硫原子的孤对电子可以与金属活

性组分进行配位,较易脱除。而硫醚类和二硫化物类硫化物则具有相对较弱的反应活性和极性,特别是二硫化物,其性质较为稳定,常规的脱硫方法不易对其进行彻底脱除,而加氢脱硫又不可避免会造成碳四烃中烯烃的损失,造成宝贵资源的浪费。目前,针对碳四烃的脱硫方法,主要有吸附脱硫、精馏脱硫、萃取脱硫、氧化脱硫法等。

2 碳四烃脱硫方法

2.1 吸附脱硫法

吸附脱硫由于简单、方便、快速的特点受到人们的普遍关注。吸附脱硫技术在燃料油脱硫中运用较好,具有易于操作、能耗低等优点,被认为是进行深度脱硫较有竞争力的方法。吸附脱硫所用吸附剂主要有分子筛、活性炭、氧化铝、金属氧化物等。

Kim 等^[7]利用浸渍 CuCl 和 PdCl₂ 的活性炭对 FCC 原料碳四进行脱硫,将 FCC 碳四烃硫含量由 13.0 μg/g 降到 1.0 μg/g 以下。研究表明,金属卤化物的含量会影响吸附剂的结构特性和吸附性能,在低浓度范围内,吸附剂的脱硫能力随着金属卤化物浓度的增加而提高,尽管比表面积和孔容的降低使吸附量减少,但由于硫化物和金属卤化物的化学作用,总的吸附量增加了。当金属卤化物质量分数高于 10.0% 时,其对吸附剂结构特性的负面影响开始高于正面影响,虽然金属卤化物含量增加,但硫吸附容量减少了。因此在脱硫过程中,需要选择合适的金属卤化物浓度。但该方法所用 Pd 为贵金属,成本过高。他们还考察了离子交换改性后的 β 分子筛对碳四烃中二甲基二硫化物(DMDS)的脱除性能,所用金属离子包括 Ag(I)、Cu(II)、Ni(II)、Fe(III)及 Cu(I)。TPD 结果表明,DMDS 与不同金属离子的吸附强度由大到小为 Ag(I) > Cu(II) >

Cu(I) > Ni(II) ≈ Fe(III),但吸附硫容由大到小为 Cu(I) > Ag(I) > Ni(II) > Cu(II) > Fe(III)。Cu(I)和 Ag(I)改性后的 β 分子筛是具有较好应用前景的吸附剂^[8]。Lv 等^[9]分别将 Ag₂O、CuO、CeO₂、NiO、ZnO 负载于 NaY 分子筛,分别考察了其对于二甲基二硫醚的脱除性能。其中 Ag₂O/NaY 具有最佳的脱硫性能和吸附选择性,主要归因于硫化物中硫原子与 Ag(I)之间较强 S-Ag(I)键的形成,硫-金属键的形成极大地减弱了烯烃的竞争吸附,显著提高了吸附剂的吸附容量和选择性。王雪香等^[10]以硝酸盐为活性组分,采用离子交换法分别对 13X、REUSY、SSY 分子筛进行处理,制备了脱硫吸附剂,并采用工业侧线试验评价了所制备脱硫吸附剂对碳四烃的脱硫性能。结果显示,Cu/SSY 脱硫吸附剂的脱硫性能优于其他 2 种脱硫吸附剂。

Song 等^[11]对 MCM-41 介孔分子筛进行有机-无机修饰,通过负载法引入 CuO 活性组分,或嫁接有机硅烷后,利用其配位作用引入 Cu(NO₃)₂ 活性组分,考察了所制备脱硫吸附剂对碳四烃中典型硫化物(叔丁硫醇、甲硫醚、二甲基二硫化物)的脱除性能。3 种硫化物中,叔丁硫醇较易脱除,其不仅容易与金属活性组分形成硫-金属键,而且可发生反应,形成硫醇盐,反应式如式(1)和式(2)所示。而甲硫醚和二甲基二硫化物相对较难脱除,主要原因是后两者的极性和反应活性较弱,不利于硫-金属键的形成。由于具有较高的独立分散性,Cu(NO₃)₂ 对于叔丁硫醇具有较高的脱除效率,而对于甲硫醚和二甲基二硫化物的脱除,CuO 具有更好的脱除效果。改性后 MCM-41 分子筛对碳四烃中硫化物的脱除机理如图 1 所示。除了对介孔分子筛进行表面修饰,还采用原位合成法将 Cu 引入 MCM-41 分子筛,并与负载法改性后的分子筛进行了对比,结果表

ganic Chemistry, 2013, 52(2):855-862.

(上接第 36 页)

[27] Xiang S, Zhou W, Zhang Z, *et al.* Open metal sites within isostructural metal-organic frameworks for differential recognition of acetylene and extraordinarily high acetylene storage capacity at room temperature[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(27):4615-4618.

[28] Xiang S, Zhang Z, Zhao C, *et al.* Rationally tuned micropores within enantiopure metal-organic frameworks for highly selective separation of acetylene and ethylene[J]. *Nature Communication*, 2011, 2: 204-211.

[29] Spanopoulos I, Xydias P, Malliakas C D, *et al.* A straight forward route for the development of metal-organic frameworks functionalized with aromatic -OH groups: Synthesis, characterization, and gas (N₂, Ar, H₂, CO₂, CH₄, NH₃) sorption properties[J]. *Inor-*

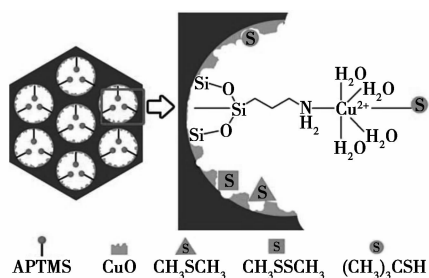
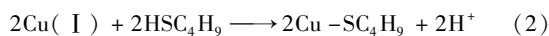
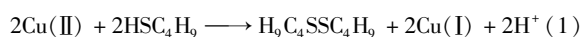
[30] DeCoste J B, Rossin J A, Peterson G W. Hierarchical pore development by plasma etching of Zr-based metal-organic frameworks[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2015, 21(50):18029-18032.

[31] Huang H, Li J R, Wang K, *et al.* An in situ self-assembly template strategy for the preparation of hierarchical-pore metal-organic frameworks[J]. *Nature Communications*, 2015, 6:8847-8855.

[32] Choi K M, Jeon H J, Kang J K, *et al.* Heterogeneity within order in crystals of a porous metal-organic framework[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(31):11920-11923.

[33] Park J H, Choi K M, Jeon H J, *et al.* In-situ observation for growth of hierarchical metal-organic frameworks and their self-sequestering mechanism for gas storage[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5:12045-12053. ■

明,由于骨架中 Cu 和孔道表面较好分散性 CuO 的存在,原位合法制备的 MCM-41 分子筛具有最佳的脱硫性能^[12]。此外,还采用离子交换法同时将 Cu^{2+} 和 Ce^{4+} 引入 13X 分子筛,制备了 $\text{Cu}(\text{II})-\text{Ce}(\text{IV})/13\text{X}$ 脱硫吸附剂,考察了其对于碳四烃中硫化物的脱除性能。由于 2 种金属活性组分的协同作用, $\text{Cu}(\text{II})-\text{Ce}(\text{IV})/13\text{X}$ 比单一金属改性后的分子筛具有更好的脱硫性能,所制备脱硫吸附剂具有良好的再生性能,一次再生后脱硫率仍为新鲜吸附剂的 98%^[13]。



脱硫机理:1. 吸附;2. 形成硫-金属键;3. 形成硫醇盐

图1 改性后 MCM-41 分子筛对碳四烃中硫化物的脱硫机理示意图

李灿等^[14]将还原态 VIII 族过渡金属、还原态 I B 族过渡金属、II B 族过渡金属氧化物、氧化铝干胶等混合成型后,得到以 $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 为载体的脱硫吸附剂,该吸附剂可以吸附碳四烯烃原料中的几乎所有含硫化合物,具有较高的吸附容量,得到硫含量低于 $5 \text{ ng}/\mu\text{L}$ 的碳四烯烃原料。王海波等^[15]将加氢活性金属组分(铂、钨、钴、钼、镍、钨中的 1 种或几种)和金属助剂(锆、锌、铜、铈中的 1 种或几种)负载于分子筛和氧化铝载体中,制备出一种同时具有吸附和加氢功能的吸附剂。首先利用该吸附剂的吸附功能将碳四烃中的硫化物分离出来,然后对吸附饱和的吸附剂进行加氢处理,在实现脱除碳四烃中硫化物的同时,又不改变其组成,保持异丁烯含量不变,脱硫后的碳四烃可直接作为 MTBE 的生产原料。唐晓东等^[16]采用新型络合脱硫剂,考察了其对于炼厂碳四原料的脱硫性能。结果表明,该络合脱硫剂可将炼厂碳四原料总硫含量由 $198.3 \text{ mg}/\text{m}^3$ 降至小于 $0.1 \text{ mg}/\text{m}^3$,脱硫剂饱和硫容为 $52 \text{ g}/\text{L}$ 。所用络合脱硫剂为金属有机配合物,脱硫过程中,脱硫剂与有机硫化物进行络合反应,生成有机硫配合物并转移至脱硫剂液相中,达到脱除碳四原料中有机硫的目的。

由于单一的脱硫吸附剂不能对全部类型的硫化物进行很好地脱除,因此,有必要开发将多种脱硫吸附剂组合的脱硫工艺。周广林等^[17-18]进行了催化碳四全固定床吸附精脱硫工业侧线试验,碳四原料经过水分离器后,进入装有固体碱的两级粗脱硫塔,然后进入装有羰基硫吸附剂的脱硫塔,吸附脱除大部分羰基硫和硫醇,最后再与精脱硫吸附剂接触,对碳四烃中的硫化物进行进一步地脱除。试验结果表明,在压力 1.6 MPa ,温度常温,液空速 1.0 h^{-1} 的条件下,该工艺能将催化碳四中总硫含量由 $10 \sim 80 \text{ mg}/\text{m}^3$ 降至 $1.0 \text{ mg}/\text{m}^3$ 以下,所用吸附剂具有较好的再生性能,稳定性较好,能满足工业装置使用的要求,可用于催化碳四中硫化物的精制。刘百强等^[19]发明了一种针对混合碳四的深度脱硫方法,该方法首先对混合碳四进行脱水,然后进入装有羰基硫吸附剂的脱硫塔,对羰基硫进行吸附脱除,最后进入装有二硫化物吸附剂的脱硫塔,对混合碳四中二硫化物进行吸附脱除。其中,所用羰基硫吸附剂为碱性化合物改性的分子筛,所用二硫化物吸附剂为负载金属的改性分子筛。该工艺可将混合碳四中总硫含量由 $20 \sim 400 \text{ mg}/\text{m}^3$ 降至 $0 \sim 20 \text{ mg}/\text{m}^3$,所用吸附剂吸附饱和后可以进行再生,重复再生 30 次之后脱硫效果仍能达到初次使用的 95%。

2.2 精馏脱硫法

由于碳四烃中大部分硫化物的沸点均高于烃类组分的沸点,因此,可以利用沸点的差异,采用精馏的方法将硫化物从碳四烃中分离出来。高步良等^[20]从混合碳四馏分中分离 1-丁烯的同时,蒸馏脱除碳四中的含硫化合物。该工艺通过醚化反应脱除大部分异丁烯,然后利用分馏作用使 1-丁烯与轻、重碳四组分分离,同时使 1-丁烯产物中的硫化物含量低于原料中的硫化物含量,达到生产高纯度 1-丁烯的目的。孙秋荣等^[21]采用精密精馏的方法,将混合碳四馏分经脱轻塔塔顶分离出富含异丁烷组分及微量的羰基硫,剩余馏分进入脱重塔,脱重塔塔顶分离出富含丁烯的精制混合碳四馏分,其硫含量小于 $3 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。该工艺不仅可以达到降低混合碳四馏分硫含量的目的,而且可以减少惰性组分在下游装置的运转,具有节能效果。

2.3 萃取脱硫法

利用烃类化合物和硫化物极性及其溶解度的差异,可以选取合适的溶剂将碳四烃中的硫化物萃取出来,达到碳四烃脱硫的目的。唐晓东等^[22]采用溶剂抽提法对碳四馏分中的硫化物进行脱除,并对脱

硫工艺条件及脱硫剂再生条件进行了考察。其研究表明,气-液吸收法和液-液萃取法相比,气-液吸收法具有更好的脱硫效果,可将碳四馏分中有机硫含量从 198.9 $\mu\text{g/g}$ 降至 7.5 $\mu\text{g/g}$;在温度为 70 $^{\circ}\text{C}$ 、脱硫剂空速为 1.02 h^{-1} 和气提空气空速为 291 h^{-1} 的条件下,对脱硫剂进行热空气气提再生处理,再生后脱硫剂的脱硫率为 96.03%,所制备脱硫剂的再生率可达 99.8%。他们还利用 *N*-甲基吡咯烷酮、环丁砜、二乙醇胺、糠醛、三甘醇及水制备复配萃取剂,用于萃取脱除炼厂碳四中的二甲基二硫醚。在常温至 50 $^{\circ}\text{C}$ 、常压至 2 MPa 条件下,将炼厂碳四原料与复配萃取剂逆向接触,可将二甲基二硫醚含量由 150 ~ 250 $\mu\text{g/g}$ 降至 10 $\mu\text{g/g}$ 以下,具有较高的脱硫选择性。所用复配萃取剂采用热空气气提的方法再生,再生温度为 70 $^{\circ}\text{C}$,其单次再生率在 99% 以上^[23]。郭秋扬^[24]将咪唑型离子液体用于萃取碳四烯烃中的硫化物,其所制备 $\text{FeCl}_3\text{-}[\text{BMIM}]\text{Cl}$ 离子液体的饱和吸附量可达 96 mg/g 。所用离子液体在常温下具有良好的稳定性和流动性,与传统有机溶剂相比,不会因为蒸馏等操作而损失溶剂,且不会污染环境,萃取脱硫时间短。Tian 等^[25]同样将咪唑型离子液体用于萃取脱除二甲基二硫化物,所用离子液体易于分离再生,可循环使用,对于二甲基二硫化物的深度脱除,具有良好的应用前景。

2.4 氧化脱硫法

由于碳四烃中二硫化物的化学性质相对稳定,且极性较小,一般的脱硫方法较难彻底将其脱除,因此可利用氧化剂将其氧化为砜或磺酸类化合物,增加其极性,再采用吸附或溶剂萃取的方法,对硫化物进行脱除。李钢等^[26]以钛硅分子筛、磷钼酸或甲酸作为催化剂,以过氧化氢作为氧化剂,用于氧化二甲基二硫醚,同时用固体吸附剂吸附或溶剂萃取二甲基二硫醚氧化产物。其中,所用固体吸附剂为硅胶、酸性氧化铝、碱性氧化铝或薄水铝石,所用溶剂为甲醇或水,该方法反应条件温和,操作简单,脱硫率可达 92.98%。李灿等^[27]还发明了一种用于碳四烯烃氧化脱硫的催化剂,其表达式为 $\text{Q}_l\text{B}_m\text{H}_n[\text{A}_x\text{M}_y\text{O}_z]^{(l+m+n)-}$ 。其中,Q 代表季铵盐阳离子,其组成为 $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N}^+$; R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 分别表示 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 的饱和烷基,且其中至少有 1 个碳链长度大于或等于 4 个碳原子;B 代表金属阳离子 Na^+ 或 K^+ ;H 代表氢原子;A 代表中心原子 B、P、As、Si 或 Al;M 代表配位原子 W 或 Mo;O 代表氧原子; $l+m+n \leq 14$, $1 \leq l \leq 10$, $0 \leq m \leq 3$, $0 \leq n \leq 3$, $x=1$ 或 2, $9 \leq y \leq$

18, $34 \leq z \leq 62$,且 y 和 z 为正整数。将该催化剂与双氧水及十氢萘混合后,制备出乳液催化氧化脱硫体系,常温常压下对碳四烯烃进行脱硫,可将碳四烯烃中硫含量降至 10 $\text{ng}/\mu\text{L}$ 。该方法具有以下优点:对碳四烯烃脱硫速度快、效率高;计量反应,消耗的过氧化氢的量极少,所以操作费用也少,使用的过氧化氢为氧化剂,无环境污染;催化剂不仅制备容易、收率高,而且可回收利用,不仅降低了生产成本,而且还防止了因催化剂残留对产品质量的影响。

氧化脱硫法虽然对二硫化物等极性较小的硫化物具有较好的脱除效果,但由于碳四烃蕴含宝贵的烯烃资源,且含量较高,氧化脱硫过程中不可避免会引起烯烃的氧化聚合,造成烯烃的损失。因此,有必要开发一种选择性氧化催化剂及工艺,在选择性氧化脱除硫化物的同时,尽量减少对碳四烃中烯烃的影响。

3 碳四烃前脱硫方法

由于碳四烃中的硫化物主要来自于气分前的液化气,因此,也可通过优化上游液化气脱硫工艺来达到降低碳四烃中硫化物含量的目的。炼厂液化气一般首先经过醇胺法脱硫,再经 Mercox 抽提氧化脱硫工艺或纤维膜脱硫醇技术,将硫醇转移至碱液中,并进一步氧化为二硫化物,然后在沉降罐中对二硫化物和碱液进行分离,从而使碱液再生^[28]。但由于二硫化物为反应所生成,液滴非常小,且其密度与碱液相近,氧化过程中二硫化物与碱液还会产生乳化现象,因此对二硫化物和碱液进行彻底地分离具有较大的难度。而再生碱液与液化气接触时,其中残存的二硫化物会被反抽提至液化气中,从而造成液化气及下游产品的硫化物含量过高,这也是造成碳四烃中二硫化物含量较高的主要原因。为促进二硫化物和碱液的分离,一方面可以延长分离时间,并在沉降罐中安装聚结器,有利于二硫化物的聚集。还可通过加大注风量、提高温度、降低分离压力等,将二硫化物尽可能多地气提至尾气中,降低碱液中二硫化物的含量^[29]。另一方面,可利用溶剂油对碱液中的二硫化物进行反抽提,以达到除去碱液中所残存二硫化物的目的。潘罗其^[30]采用烃类有机溶剂对氧化后的碱液进行抽提,一次抽提可以将 90% 以上的二硫化物分离出来,3 次抽提就可将 99% 以上的二硫化物分离出来,从而避免了再生碱液所夹带的二硫化物进入液化气中。

4 结语

(1) 由于碳四烃中烯烃含量较高, 吸附脱硫法是目前碳四烃脱硫中研究较多的方法, 但仍然存在一些问题, 如吸附剂的硫容有限, 往往需要频繁再生, 使得成本增加。因此, 吸附剂的硫容和吸附选择性还需进一步地提高, 再生性能也需要进一步地改进。同时应加强对吸附脱硫机理的研究, 不断探索新型脱硫吸附剂。采用精馏法对碳四烃进行脱硫, 虽然方法简单, 但存在能耗较高的问题。溶剂萃取脱硫法具有工艺简单、投资较低等优点, 但存在萃取剂的再生效率和环境污染问题。氧化脱硫法具有较好的脱除效果, 但会造成烯烃的损失, 因此, 有必要开发一种选择性氧化催化剂。通过优化上游液化气脱硫工艺也可降低碳四烃硫含量, 但随着脱硫深度的增加, 操作难度和复杂性均增加。

(2) 目前的碳四脱硫工艺存在脱硫深度不够, 成本较高, 脱硫过程对环境不友好的问题, 因此, 迫切需要一种能有效脱除碳四烃中硫化物的工艺、技术。现有的单一脱硫过程, 并不能同时对各种硫化物进行脱除, 因此需要对几种脱硫方法进行组合, 取长补短, 发挥各自的优势, 以达到对多种硫化物的有效脱除。此外, 还可采用新兴的生物脱硫法, 对碳四烃中的硫化物进行选择性地脱除, 生物脱硫法具有绿色环保的优势, 具有较大的应用前景。

参考文献

[1] 李涛, 柏基业, 姚小利. 碳四烃的综合利用研究[J]. 石油化工, 2009, 38(11): 1245-1251.

[2] 胥月兵, 岳辉, 陆江银, 等. 碳四烃综合利用研究及评述[J]. 新疆大学学报: 自然科学版, 2007, 24(4): 430-434.

[3] 王湛, 刘庆华. 炼油厂碳四烃资源的生产与发展前景[J]. 炼油与化工, 2010, 21(5): 9-10.

[4] 李明辉. 碳四烃的综合利用[J]. 石油化工, 2003, 32(9): 808-814.

[5] 唐旭东, 姜立良, 杨栋, 等. 一种炼厂高硫碳四精脱硫的方法: CN, 200910038190. 5[P]. 2009-09-02.

[6] 胡雪生, 李玮, 李潇, 等. MTBE 硫含量超标原因分析[A]. 见: 中国石油学会第六届石油炼制学术年会论文集[C]. 北京: 中国石油学会石油炼制分会北京石油学会, 2010: 190-192.

[7] Kim K S, Park S H, Park K T. Removal of sulfur compounds in FCC raw C₄ using activated carbon impregnated with CuCl and PdCl₂ [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2010, 27(2): 624-631.

[8] Lee J, Beum H T, Ko C H, et al. Adsorptive removal of dimethyl disulfide in olefin rich C₄ with ion-exchanged zeolites[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(10): 6382-6390.

[9] Lv L, Zhang J, Huang C, et al. Adsorptive separation of dimethyl disulfide from liquefied petroleum gas by different zeolites and selectivity study via FT-IR[J]. Separation and Purification Technology, 2014, 125: 247-255.

[10] 王雪香, 朱建华, 刘晓欣, 等. 三种铜盐改性分子筛脱硫吸附剂的制备与表征[J]. 石油炼制与化工, 2008, 39(11): 14-17.

[11] Song L, Bu T, Zhu L, et al. Synthesis of organically-inorganically functionalized MCM-41 for adsorptive desulfurization of C₄ hydrocarbons[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(18): 9468-9476.

[12] Song L, Chen J, Bian Y, et al. Synthesis, characterization and desulfurization performance of MCM-41 functionalized with Cu by direct synthesis and organosilanes by grafting[J]. Journal of Porous Materials, 2015, 22(2): 379-385.

[13] 宋乐春, 陈楠, 项玉芝, 等. Cu(II)-Ce(IV)/13X 分子筛的制备及其脱硫性能研究[J]. 石油炼制与化工, 2014, 45(9): 52-56.

[14] 李灿, 蒋宗轩, 张玉良, 等. 一种碳四烯烃脱硫吸附剂及制法和应用: CN, 200810240367. 5[P]. 2009-06-10.

[15] 王海波, 乔凯, 薛冬, 等. 一种炼厂碳四的深度脱硫方法: CN, 201310499258. 6[P]. 2015-04-29.

[16] 唐晓东, 许玮玮, 李晶晶, 等. 炼厂 C₄ 深度脱有机硫的实验研究[J]. 石油与天然气化工, 2012, 41(5): 457-460.

[17] 周广林, 张文慧, 周红军, 等. 炼厂碳四精脱硫工业侧线试验研究[J]. 天然气化工, 2011, 36(3): 30-33.

[18] 周红军, 张文慧, 周广林. 一种炼厂碳四组分的精脱硫方法: CN, 200810103386. 3[P]. 2008-08-27.

[19] 刘百强, 任家君, 涂怡然, 等. 一种炼厂液化石油气深度脱硫工艺: CN, 201310516783. 4[P]. 2014-03-05.

[20] 高步良, 王迎春, 彭光辉, 等. 利用含硫碳四馏分生产高纯度丁烯-1 的方法: CN, 00129353. 2[P]. 2004-03-31.

[21] 孙秋荣, 汤红年, 孙敏. 一种碳四馏分的精脱硫方法: CN, 201110354202. 2[P]. 2013-05-15.

[22] 唐晓东, 赵琳, 王萍萍, 等. 炼油厂 C₄ 馏分溶剂抽提脱硫的实验研究[J]. 石油炼制与化工, 2012, 43(2): 33-37.

[23] 赵琳, 唐晓东, 邵鹏程, 等. 一种萃取脱除炼厂碳四中二甲基二硫醚的方法: CN, 201010609454. 0[P]. 2014-06-04.

[24] 郭秋扬. 碳四烯烃中有机硫脱除的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2010.

[25] Tian Y, Meng X, Shi L. Removal of dimethyl disulfide via extraction using imidazolium-based phosphoric ionic liquids[J]. Fuel, 2014, 129: 225-230.

[26] 李钢, 袁红玉, 董琳燕. 一种氧化脱除二甲基二硫醚的方法: CN, 200910302238. 9[P]. 2011-12-14.

[27] 李灿, 蒋宗轩, 张玉良, 等. 一种用于碳四烯烃氧化脱硫的催化剂及其应用: CN, 200810226670. X[P]. 2009-04-29.

[28] 王玉海, 田永亮, 刘瑞婷, 等. 液化气 Merox 脱硫醇精制中脱硫深度和催化剂稳定性研究[J]. 天然气化工, 2005, 30(2): 14-18.

[29] 刘成军, 温世昌, 王玮瑶, 等. 降低 MTBE 产品硫含量的探讨[J]. 炼油技术与工程, 2011, 41(12): 14-18.

[30] 潘罗其. 液化气及 MTBE 脱硫的初步研究[J]. 石油炼制与化工, 2013, 44(5): 52-56. ■