

# 车用燃料油精制脱硫的研究与发展

罗国华 徐 新 杨春育  
(北京石油化工学院化工系,北京 102600)

**摘要:**降低车用燃料油中硫含量对于提高机动车尾气排放质量从而保护环境具有十分重要的意义。着重对催化加氢及非催化加氢脱硫两类加氢工艺的特点进行了比较,介绍了国内外车用燃料油精制脱硫的研究与发展。针对开发新配方汽油及低硫、低芳烃柴油的要求,提出了今后燃料油脱硫的研究方向为:具有较高选择性的汽油加氢脱硫催化剂和新工艺;具备高效加氢脱硫和芳烃饱和活性的新一代柴油改质催化剂和新工艺;同时应重视非催化加氢脱硫技术的应用研究。

**关键词:**车用燃料油;脱硫;汽油;柴油

中图分类号:TE624.431

文献标识码:A

## Research and development in deep desulfurization of motor fuel

LUO Guo-hua, XU Xin, YANG Chun-yu

(Department of Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102600, China)

**Abstract:** The reduction of sulfur impurities in motor fuel plays a significant role in improving tail gas quality and protecting environment. Comparisons of technical features between catalytic process and non-catalytic process are made. Researches and developments in deep desulfurization of motor fuel both at home and abroad are introduced. Some key areas of basic research oriented to the development of new catalysts with high selectivity and new techniques for producing gasoline with new formulation and diesel with low sulfur and low aromatics are recommended. Application research of non-catalytic desulfurization technique should be emphasized.

**Key words:** motor fuel; desulfurization; gasoline; diesel

对于较重的石油馏分,如蜡油、常压渣油、减压渣油,可以通过催化裂化转化成更有价值的产品,如汽油、柴油等。在我国催化裂化汽油、柴油占总产量的比例较高,但通过重油催化裂化生产的这部分燃料油,其中硫含量一般较高,直接作为车用燃料时,所释放的尾气中含有对环境污染较为严重的二氧化硫。我国每年约有 2 500 万 t 的  $\text{SO}_2$  排入大气<sup>[1]</sup>,其中相当部分来自于车用燃料油的燃烧过程。因此,寻求降低燃料油中硫化物含量的有效方法,对于扩展车用燃料油的来源、提高尾气排放质量、保护生态环境,都具有十分重要的意义。

随着环保要求的日益严格,20 世纪 90 年代美国已逐步推广使用新配方汽油。新配方汽油要求限制汽油的蒸气压和苯含量,逐步减少芳烃和烯烃的含量。日本将柴油含硫量限制在低于 0.05% (质量分数,下同)以内,同时降低芳烃含量,提高柴油的十

六烷值。许多欧洲国家对柴油中硫含量的限制更加苛刻,如瑞典规定柴油中硫含量不得高于  $50 \times 10^{-6}$ 。而亚太地区国家相对欧美发达国家的燃料油质量标准而言则宽松得多,如我国柴油年生产能力大约 3 000 万 t,其中 20% 作为车用燃料油,对柴油标准中的硫含量标准为:优级品不大于 0.2%,一级品不大于 0.5%,与世界车用柴油低硫化的趋势相比,还存在很大差距。

近年来,我国大量进口中东高硫原油,因此,降低燃料油中硫含量的要求已提到日程上。为适应这些变化,必须研究和借鉴国外先进经验与技术,调整催化重整、催化裂化和醚化物的生产工艺,包括采取重整抽提、降低重整苛刻度、增设苯烃化装置、对催化裂化(FCC)汽油进行脱硫、降烯以及对柴油进行脱硫、降低芳烃含量等措施,以提高汽油、柴油的质量与产量。

## 1 燃料油的催化加氢脱硫

燃料油中硫主要以有机硫化物形式存在,如硫化氢、硫醇、噻吩及其烷基衍生物、苯并噻吩、二苯并噻吩以及它们的烷基同系物等。燃料油脱硫的难易程度主要决定于油品中硫化物的种类。硫化氢和硫醇是相对较易脱除的,但对于具有芳环性质的硫化物,如噻吩及其衍生物、苯并噻吩、二苯并噻吩及其烷基同系物,尤其是 4、6 位有两个烷基取代基的烷基二苯并噻吩,则比较难于脱除。

对于汽油,较难脱除的杂质硫一般集中于汽油较重馏分中,可通过催化加氢法脱除重组分的硫化物,以便于保持烯烃(主要存在于较轻的汽油馏分中)组分对辛烷值的贡献,研究方向是如何提高催化剂加氢脱硫的选择性,减轻对烯烃的饱和程度。但催化加氢一般伴随较高的反应温度和压力,所用催化剂包括Ⅷ和Ⅵ族元素,如 Co 和 Mo 负载在适当的载体(如氧化铝)上,而且将不可避免地导致汽油辛烷值损失。为了减轻加氢精制对汽油辛烷值的损耗,一般先将含硫汽油分割成重的和轻的馏分,将重组分通过催化加氢脱硫处理,然后将这部分馏分与轻组分进行调配,得到硫含量符合环保要求的汽油产品<sup>[2,3]</sup>。

为了提高加氢脱硫后的汽油辛烷值,后来人们又开发了两段汽油改质工艺<sup>[4]</sup>。该过程主要工艺包括汽油脱硫醇和催化加氢脱除重组分的噻吩类硫化物,虽然此工艺也将不可避免地导致部分汽油辛烷值的损失,但可以用酸性沸石分子筛催化剂(如 ZSM-5)对加氢后的物流进行后续处理,可以有效弥补辛烷值的损失。

对于另一类石油炼制产品——柴油,既要求将硫化物含量降到一定的程度,同时油品中芳烃的含量又不能很高。若采用一段法进行柴油的深度脱硫,由于柴油中的烷基硫茆较难脱除,因此,势必提高加氢反应压力、降低进料空速,虽能将含硫量降低到 0.05% 以下,但由于低空速下操作产生的稠环芳烃导致油品的色相差,为此,需用两段脱硫法代替一段脱硫法,即将整个改质过程分为两段。第一段:使用具有高活性加氢脱硫催化剂(Co-Mo 或 Ni-Mo 系列)在缓和条件下达到深度脱硫目的;第二段:使用抗硫中毒同时具有芳烃饱和活性的贵金属加氢催化剂来降低柴油中芳烃含量。

采用一步法对柴油进行改质,要求催化剂同时具备较高的加氢脱硫及芳烃饱和和活性。这是今后柴

油改质催化剂研究的方向。国外在这方面的研究已进展到工业化,我国对性能优良的深度加氢脱硫催化剂和抗硫贵金属芳烃饱和催化剂,以及深度脱硫/芳烃饱和技术的研究在进行中,并已取得了一些进展。例如:石油化工科学研究院开发的 RN-1 高活性催化剂和 MHUG(中压加氢改质)新工艺生产高质量的燃料就是一例。在中压下(6.4 MPa)能用常压瓦斯油或 LC 瓦斯油生产理想的柴油燃料。在 8.0 MPa 下,生产的柴油馏分的硫含量小于 0.05%,芳烃含量小于 20%,十六烷值高达 70。

如前所述,柴油加氢精制催化剂的研究也一直沿用 20 世纪 40 年代开发的 Mo-Co、Mo-Ni、W-Ni 硫化物体系,几十年来虽然有了许多技术进步,但尚未在该领域形成技术突破。从绿色化学的要求看,需开发新型加氢精制催化剂以代替硫化物催化剂,减少开工时硫化物和再生时产生 SO<sub>x</sub> 引起的环境污染。近年来,国外正在研究金属氮化物、碳化物等具有“类贵金属”晶体结构的新型催化材料,可望开发出具有优异加氢性能的催化剂。我国对金属氮化物的研究也取得了较大进展,在对吡啶、噻吩加氢性能方面已显示出优越性,而油品加氢精制的效果还不是十分理想,需要作更深入的研究。此外,我国在非晶态合金领域的许多研究成果均达到国际先进水平,且已开发出比 Raney-Ni 加氢性能更好的催化剂,如在耐硫性能方面有所突破,极有可能用于油品的加氢精制<sup>[5,6]</sup>。

## 2 非催化加氢脱硫技术的研究

由于加氢脱硫催化剂仍沿用金属硫化物,在使用过程中活性组分的流失会引起大气污染,且操作条件比较苛刻,氢耗量大,投资规模大。因此,非催化加氢脱硫技术的研究与开发越来越受到人们的重视。

### 2.1 汽油中噻吩类硫化物的硫转移反应脱硫

与传统的催化加氢脱硫工艺不同,该途径是以油品中的单烯和二烯作为烷基剂,通过酸催化剂(含 Bronsted 酸和 Lewis 酸)将硫化物(主要是噻吩及其衍生物)烷基化转化成沸点更高的烷基噻吩。然后通过蒸馏切割,烷基噻吩被浓缩到重组分的馏分中,将这部分含硫的重组分进行后续催化加氢精制后与轻组分汽油馏分调合得到硫含量符合要求的汽油产品,也可以作为催化裂化柴油的原料进行下一步精制<sup>[7]</sup>。

与汽油催化加氢脱硫工艺相比,该途径反应条

件比较温和,且脱硫率高。通过这种硫转移方法可以大大减少需要加氢脱硫的份额。由于从汽油中切割出来的较轻馏分不需要进一步加氢处理,因而在保持汽油辛烷值的同时,氢耗量可以减少到最低程度。工艺流程如图1所示。

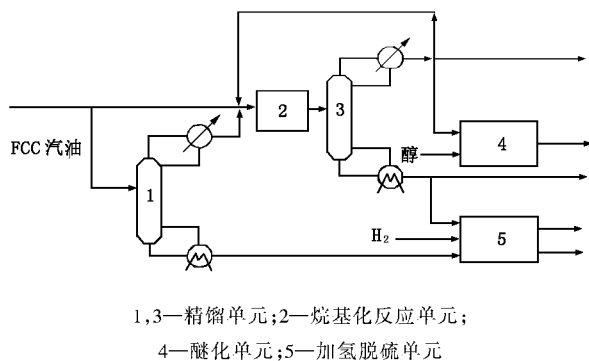


图1 催化裂化汽油中噻吩类硫化物  
烷基化工艺流程简图

可以将图1所示工艺中2和3两个单元过程集成,采用催化精馏新工艺<sup>[8]</sup>,噻吩类硫化物烷基化转化为沸点更高的重组分烷基噻吩产物,这部分硫化物从反应精馏塔底馏出,并进入后续的催化加氢单元。由于这部分含硫的沸点较高的馏分占原料量的比例较少,从而使后续催化加氢单元的负荷以及氢耗量大大降低。从反应精馏塔顶馏出的产物则是含硫量很低的汽油轻组分,部分进入醚化工艺,另一部分与催化加氢后的重组分汽油组分掺合,生产高质量的汽油产品。这对于简化流程、节约投资和能量、提高单程转化率具有十分重要的开发价值。

## 2.2 燃料油中的硫化物与钴或铜的羧酸盐类络合反应脱硫

在100~150℃条件下,含硫油品中的硫化物在过渡金属化合物的催化作用下可以被空气氧化生成能溶于水相的硫酸盐类,然后分离出燃料油。过渡金属化合物是钴或铜的羧酸盐,用量为燃料油的0.35%~1.0%,由合成脂肪酸的釜底残渣、碱溶液和各自的氯化物制得。燃料油与钴或铜的羧酸盐接触1~3h,同时用空气鼓泡。此过程由2段(接触和过滤)组成,共分5段。试验表明:此法将油品中的硫含量减至0.07%,脱硫率高达84%。据称该法尤其适合于柴油的精制脱硫,能提高脱硫率,较其他方法大大简化。

## 2.3 燃料油液相氧化法深度脱硫技术

有报道用液相氧化法深度脱除燃料油中的硫化物技术<sup>[9]</sup>。通过硫的氧化过程而形成各种不同化合

物(如由二甲硫醚生成亚砷以至砷),其沸点和分子极性变化甚大,并利用其变化加以分离这些化合物,分离方法有蒸馏、吸附和抽提等。例如,用含33% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的CH<sub>3</sub>COOH溶液、并在50~60℃下对含硫0.405%的二苯并噻吩(在环乙烷中)进行氧化90min,结果脱硫率达到99.9999%。

与工业催化加氢脱硫法相比,液相氧化脱硫法优点是:脱硫率高,能在常压和低于100℃下操作,适用于沸点高的重质油,副产物无负面影响,分离出的有机硫化物具有高的附加价值等。该方法可望发展成为一种新型环保脱硫新工艺。

## 2.4 燃料油生物脱硫技术<sup>[10~12]</sup>

传统的催化加氢脱硫都是在金属硫化物催化剂的作用下将有机硫化物转变为硫化氢,再从系统中分离出。但H<sub>2</sub>S的存在会毒害脱硫催化剂,这使得高含硫石油的加氢脱硫(HDS)变得复杂化。而采用生物手段脱除燃料油中硫的方法则为人们提供了经济可行的路线。生物脱硫(MDS)的研究始于20世纪30年代,50年代发表了第一个专利,它是在温和条件下利用适宜的细菌代谢过程脱除油品中的硫化物。但这一技术至今没有工业化,原因是在加工过程中一部分烃类作为细菌生存和繁衍的碳源被消耗掉。尽管如此,将生物工程用于石油炼制的油品脱硫是当前绿色技术开发的热门领域之一。Energy Biosystems公司采用生物工程制造的微生物可把各种油品中的硫转化为硫酸根,并加以除去,实现生物催化脱硫。最新开发的微生物反应器已克服了传质问题。与高压加氢脱硫相比,该工艺能节省投资达50%,操作费用降低20%,即将进行中试,取得结果后可设计第一套工业装置。

生物催化脱硫技术今后研究的方向应包括两个方面:①制备高活性的生物催化剂,如研制产生高效活性细胞的脱硫基因,适应生物反应器多性能的生物催化剂的稳定性,以及用于生物催化剂工业生产的发酵问题;②解决生物反应器及工艺、工程问题,这包括新型生物反应器设计、混合技术、分离技术及副产品的处理问题。只有在以上两个方面具有突破性进展,才有实现工业化的可能性。

## 2.5 燃料油的选择吸附脱硫技术<sup>[13,14]</sup>

选择吸附法脱除燃料油中的硫化物与催化加氢法相比,具有脱硫率高、投资少、见效快的优点。这种方法虽然能将汽油中的硫化物含量降低到很低的程度,但往往因吸附剂的吸附容量及再生问题等因素而受到很大的限制,而且对于硫化物含量高的油

品,采用此法脱硫也不可行,有待于开发吸附容量大、再生性能好的吸附剂。

笔者在选择吸附脱除汽油中噻吩类硫化物方面做了一些研究,采用过渡金属离子交换的沸石分子筛选择吸附汽油中噻吩的性能较好。

### 3 结语

我国规划到 2010 年燃料油质量与国际标准接轨,而目前燃料油的质量与国际标准还存在很大的差距,而且油品的高硫化是今后石油炼制行业所面临的实际问题。因此,研究开发有效的燃料油精制脱硫的催化剂与脱硫工艺刻不容缓。为此,必须从我国石油炼制行业的实际出发,在如下几方面着手:①研究开发具有较高选择性的汽油加氢脱硫催化剂和新工艺;②研究具备高效加氢脱硫和芳烃饱和活性的新一代柴油改质催化剂和新工艺;③应重视非催化加氢脱硫技术应用研究。

### 参考文献

[1] 陈江涛,任同生. SO<sub>2</sub> 污染防治对策[J]. 上海环境科学, 1994, 13(3): 1~7  
 [2] Orkin B A. Method for reducing the sulfur level of gasoline product[P]. US, 3957625. 1976-05-18

[3] Gibson K R, Hughes T R, Jacobson R L. Reduction of sulfur from hydrocarbon feed stock containing olefinic component[P]. US, 4049542. 1977-09-20  
 [4] Fletcher D L, Hilbert T L, Pappal D A, et al. Gasoline upgrading process [P]. US, 5320742. 1994-06-14  
 [5] 李大东, 闵恩泽. 面向 21 世纪石油炼制技术的开发[J]. 石油炼制与化工, 1998, 29(10): 1~4  
 [6] 闵恩泽. 环境友好石油炼制技术的进展[J]. 化学进展, 1998, 10(2): 207~214  
 [7] Collins N A, Trewella J C. Alkylation process for desulfurization of gasoline[P]. US, 5599441. 1997-02-14  
 [8] Huff George A Jr, Owen Ozie S, Alexander Bruce D. Sulfur removal by catalytic distillation[P]. US, 5863419. 1999-01-26  
 [9] Petroleum Energy Center(Tokyo). H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> offers a milder desulfurization route for diesel fuel[J]. Chemical Engineering, 1999, 106(11): 23  
 [10] Kilbane J J II. Mutant microorganisms useful for cleavage of organic C-S bonds[P]. US, 5104801. 1992-04-14  
 [11] 时雨荃, 张淑芳, 赵竹喧. 石油的生物催化法脱硫[J]. 化学工业与工程, 1998, 15(4): 55~60  
 [12] Borole Abhijeet P, Cheng Catherine L, Pavisson Brian H. Biological desulfurization of chemically-oxidized sulfur species in middle distillate fuels[J]. Prepr Chem Soc Div Pet Chem, 2000, 45(4): 689~691  
 [13] Salem Abu Bakr S H. Naphtha desulfurization by adsorption[J]. Ind Eng Chem Res, 1994, 33(2): 336~340  
 [14] 张晓静, 秦如意, 刘金龙, 等. 催化裂化汽油吸附脱硫工艺研究与策略. 炼油设计, 2001, 31(6): 44~47

(上接第 9 页)

化研究与开发网络中不可分割的组成部分,与跨国公司体系的母公司及子公司保持技术上的多向流动,使国内科研人员有更多的机会接触国外的先进技术,以提高我国技术开发能力。参与先进技术的当地化改造和再开发,加强对引进技术的消化吸收与改进创新,形成技术引进的良性循环。另一方面还要同步实施产品国产化的配套措施,积极参与高新技术项目的建设、管理、经营。鼓励跨国公司与中国科研机构 and 大学及合资企业设立 R&D 中心。

(4) 拓宽融资渠道。目前我国化工企业普遍效益差,自有资金不足,银行贷款难以获得,除部分上市公司外,大部分企业资金短缺,在资本结构方面企业债务负担普遍沉重,财务状况较差。因此我国企业与外商合资、合作或增资扩股时,往往处于一种劣势地位。我国化工企业要摆脱这种困境,就要不断提高企业的资信度,拓宽融资渠道,形成良好的资金结构。作为企业的管理者更应谙熟企业的融资方式

与策略。

(5) 创造良好的投资环境。随着我国加入 WTO,关税和非关税壁垒的大量减少,作为传统的影响国际直接投资的重要因素之一的市场规模,其重要性降低了,通讯及交通等基础设施的质量、稳定的经济政策和市场机制越来越重要,不断改进基础设施有助于吸引更多的大型跨国公司来我国投资。

(6) 成功的目标投资活动取决于与未来投资者直接接触的能力。为了办好跨国公司投资的企业,中外双方都应重视管理人员的选择和培训,培养一批既掌握了高新技术又具有管理才能的中青年企业家,增强国有资产法定代表人的责任感和自信心,增强谈判的技巧和本领。培养中国的企业家应成为教育工作者的一项重要工作,首先应使公共教育接近与适合企业的需要,这就意味着要放弃传统的以公共部门培训为重点教育方式,加强大学生的创业思想教育,调整课程设置,在大型企业中可选择有经验的的企业家指导年青人。■