

# 汽油精制过程中二次硫化物的生成研究进展

司西强,夏道宏,项玉芝,周玉路

(中国石油大学(华东)化学化工学院重质油国家重点实验室,山东 青岛 266555)

**摘要:**在汽油加氢过程中,原料中存在的烯烃和加氢脱硫生成的硫化氢会发生反应生成硫醇和其他硫化物等二次硫化物,使加氢脱硫后油品中硫醇硫及总硫含量升高,这对生产清洁汽油是一个严重的障碍。综述了汽油加氢精制过程中生成二次硫化物的国内外研究进展,并对研究该反应的重要性及未来趋势进行了展望。

**关键词:**汽油;加氢精制;烯烃;硫化氢;硫醇;硫化物

中图分类号:TE624

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)01-0030-05

## Advances in formation of recombinant sulfides during gasoline hydrofining processes

SI Xi-qiang, XIA Dao-hong, XIANG Yu-zhi, ZHOU Yu-lu

(State Key Laboratory of Heavy Oil, College of Chemistry & Chemical Engineering,

China University of Petroleum(East China), Qingdao 266555, China)

**Abstract:** In the process for gasoline hydrodesulfurization, the reaction between olefin in the feedstock and hydrogen sulfide formed by hydrogensulfurization will occur and mercaptans and other sulfides are produced, so the content of the mercaptan and total sulfide in the gasoline product after the hydrodesulfurization process is higher, which is a serious obstacle for producing clean gasoline. In this paper, the development of the formation of mercaptans and other sulfides by reaction between olefin and hydrogen sulfide in hydrofining progress of gasoline is summarized, and the importance and future trend for the reaction between olefin and hydrogen sulfide are put forward as a prospect.

**Key words:** gasoline; hydrofining; olefin; hydrogen sulfide; mercaptan; sulfides

目前随着国内催化裂化汽油加氢脱硫精制装置的逐渐增加,存在的问题也逐步显露,其中之一就是加氢脱硫处理过程中常出现加氢后汽油中大分子硫醇(重硫醇)含量上升,并且不能有效将其脱除的问题。众所周知,硫醇超标严重影响汽油质量,二次硫醇的生成是制约加氢处理过程能否有效实施的关键。目前对汽油加氢精制后硫醇超标的问题缺乏系统研究,不仅理论研究不足,也没有针对性的解决该问题的技术。所以对汽油加氢过程中烯烃和硫化氢加成生成重硫醇的反应进行深入的研究,不但可以从中找出有效的控制硫醇超标的方法,而且可以更好地指导加氢过程有效实施。

早在1975年,Satchell和Crynes等<sup>[1]</sup>就发现石脑油的深度脱硫受加氢脱硫反应器中烯烃和硫化氢分压的影响。烯烃、硫化氢和氢气之间可以发生反应。考虑到在热力学平衡条件下烯烃和硫化氢的再结合反应(再结合反应要比加氢反应快得多)可以在给定

温度下进行,下面是硫醇、硫化氢和烯烃分压之间的关系:

$$p(\text{硫醇}) = [p(\text{烯烃})][p(\text{H}_2\text{S})](k_1/k_2) \quad (1)$$

这表明硫醇的量跟硫化氢和烯烃的分压成正比。在深度加氢脱硫条件下,硫化氢的分压可以看作常数,所以硫醇的生成量与精制汽油中烯烃的量成正比,这与实验结果相符。在催化裂化汽油的选择性加氢脱硫反应中,烯烃可以最大程度地免于加氢,这对保持汽油的辛烷值非常重要。

加氢精制汽油硫含量很难达到要求,这归因于硫化氢和烯烃发生再结合反应生成硫醇,在温和条件下(相对低的温度和中压条件下),这个反应受热力学控制,可以得到高浓度的二次硫醇,这将是未来生产<10 μg/g低硫汽油的一个非常严重的障碍。

## 1 加氢过程中二次硫醇生成国内研究进展

随着环保法规的日益严格,对生产汽油的硫

收稿日期:2009-08-27

作者简介:司西强(1982-),男,博士生;夏道宏(1963-),男,博士,教授,博士生导师,主要研究方向为石油及天然气化学、石油及天然气加工、精细化工,通讯联系人,0532-86981869,xiadh@hdpu.edu.cn。

含量要求也越来越高。加氢精制汽油硫含量很难达到要求,部分归因于原料中的烯烃与加氢脱硫生成的硫化氢发生再结合反应生成重硫醇及其他硫化物。对催化裂化汽油选择性加氢脱硫精制过程中生成重硫醇及其他硫化物的反应,国内已经引起极大的关注,一些研究结果也初步证明了重硫醇及其他硫化物是汽油中烯烃与加氢脱硫生成的硫化氢发生再结合反应生成的。

郭群等<sup>[2]</sup>以生产合格重整原料为目的,将催化裂化汽油(FCCN)不同沸程的馏分掺入直馏汽油(SRN),并在小型装置上进行了加氢精制试验。结果表明,掺入 FCCN 后加氢脱硫率下降的主要原因是 FCCN 中含有的大量烯烃与硫化氢反应重新生成硫醇,以及 FCCN 中含有较多难以加氢脱除的噻吩类硫化物。从试验结果看,SRN 掺炼 LCN 加氢后产品中的硫以硫醇硫居多。比较掺炼不同馏分加氢后的结果发现,加氢产品中硫醇的量与原料中的烯烃量有密切关系,即随着烯烃含量的增加而增加。因此,可以认为掺炼 LCN 加氢后产品中的硫醇硫是烯烃与硫化氢反应重新生成的。重整原料要求硫含量小于  $0.5 \mu\text{g/g}$ ,SRN 掺炼 FCCN 的混合原料含有较多难以脱除的噻吩类硫化物,要达到硫含量的指标,需要提高加氢的苛刻度,即提高温度或降低空速。但温度越高越有利于生成硫醇反应的进行,这在实验中得到了证明。降低空速,会增加硫化物加氢脱硫的反应时间,但同时也增加了生成硫醇反应的时间。因此,要想将含有烯烃的汽油馏分中的硫含量脱除到  $0.5 \mu\text{g/g}$  以下,应首先使其中的烯烃加氢饱和。另外,由于逆反应,微量烯烃的存在会抑制硫醇硫的完全脱除。因此,为了达到深度脱硫的目的,需要使烯烃完全饱和,这也要求较高的氢分压,但为了避免高压状态下芳烃加氢饱和的发生,控制加氢精制合适的压力为  $3.2 \text{ MPa}$ 。

梁文萍等<sup>[3]</sup>研究了 OCT-M 技术生产硫质量分数  $\leq 150 \mu\text{g/g}$  和  $\leq 50 \mu\text{g/g}$  清洁汽油的工业应用。该装置初期出现的主要问题是 HCN 加氢后硫醇含量偏高和研究法辛烷值( RON )损失过大。该装置进油初期,循环氢中硫化氢含量高达  $8000 \mu\text{g/g}$  (硫化后未置换净),而此时反应器入口温度较低(仅为  $210^\circ\text{C}$ ),从而导致硫化氢与未反应的烯烃再结合生成一部分大分子硫醇,加氢重汽油硫醇硫含量高达  $200 \mu\text{g/g}$ 。

温广明等<sup>[4]</sup>在全馏分 FCC 汽油选择性加氢脱硫催化剂的研究中发现,在反应压力较低时催化剂

的脱硫选择性高。产生这种结果的主要原因有 2 点:在加氢脱硫过程中含硫化合物脱硫和烯烃加氢饱和是同时进行的,反应体系的压力高能够促进烯烃的加氢饱和;在加氢脱硫过程中产生的  $\text{H}_2\text{S}$  可以与汽油原料中的烯烃重新结合生成硫醇,这样就降低了催化剂的脱硫能力。当反应系统的压力较高时就会更加促进这一过程的发生。与硝酸镍相比,用硫酸镍为镍源制备的催化剂具有更高的催化活性。对于加氢脱硫活性较高的催化剂,选择低的反应压力有利于抑制烯烃加氢饱和以及  $\text{H}_2\text{S}$  与烯烃重新结合为硫醇反应的发生。

刘晓欣等<sup>[5]</sup>研究了 OCT-M 技术首先在石家庄炼油化工股份有限公司 60 万 t/a FCC 汽油选择性加氢脱硫装置上的工业应用情况。初期主要问题为循环氢中硫化氢浓度过高,后部的脱硫醇装置能力不足,导致 HCN 加氢后硫醇硫含量偏高和 RON 损失过大,采取措施为注氨脱硫化氢和更新脱臭装置中的催化剂,从而改善了装置的性能。重馏分 HCN 加氢后硫含量由原来的  $1465 \mu\text{g/g}$  降低到  $88 \mu\text{g/g}$ ,脱硫率为  $94.0\%$ ; 烯烃体积分数由  $30.3\%$  降低到  $11.4\%$ , 烯烃饱和率为  $62.4\%$ ; 硫醇硫质量分数由  $20.7 \mu\text{g/g}$  增加到  $36.5 \mu\text{g/g}$ ; RON 损失 9.1 个单位。对于上述硫醇硫含量偏高,分析原因如下:循环氢中硫化氢含量较高,该装置进油初期,循环氢中硫化氢含量高达  $8000 \mu\text{g/g}$  (硫化后未置换净),而此时反应器入口温度较低(仅为  $210^\circ\text{C}$ ),从而导致硫化氢与未反应的烯烃再结合生成一部分大分子硫醇。循环氢中  $\text{H}_2\text{S}$  对 HDS 反应有明显的抑制作用。研究表明,即使  $\text{H}_2$  中  $\text{H}_2\text{S}$  体积分数为  $0.1\%$ ,噻吩类模型硫化物(HDS)反应速率常数仅为  $\text{H}_2$  中无  $\text{H}_2\text{S}$  情况下的  $15\% \sim 25\%$ ,HDS 反应都受到强烈抑制。有人认为在无  $\text{H}_2\text{S}$  的  $\text{H}_2$  气氛下,只有  $\text{H}_2$  离解为  $\text{H}^+$  和  $\text{H}^-$ , $\text{H}^+$  具有加氢功能, $\text{H}^-$  具有氢解功能。在含  $\text{H}_2\text{S}$  的  $\text{H}_2$  气氛下, $\text{H}_2\text{S}$  同时离解为  $\text{H}^+$  和  $\text{SH}^-$ ,增加了  $\text{H}^+/\text{H}^-$  的比例,因此增加了加氢功能(但不超过 1 个数量级)。而  $\text{SH}^-$  是竞争吸附剂,它容易吸附到催化剂上配位不饱和的 HDS 活性位,阻止其他硫化物吸附到 HDS 活性位上,因此抑制了硫化物的 HDS 反应,尤其在深度加氢脱硫的情况下将显著影响其脱硫效果。

姚颂东等<sup>[6]</sup>研究了  $\text{H}_2\text{S}$  对烯烃加氢及硫醇生成的影响,实验室采用微反应器,以 1-十二烯为模型化合物,考察了  $\text{H}_2\text{S}$  存在下 1-十二烯在  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂上的加氢反应。结果表明,在一定范围内

H<sub>2</sub>S分压的变化对1-十二烯的转化率没有明显影响,但对产品中异构烯烃的选择性有很大影响,并直接影响产物中十二碳硫醇的收率与分布。此外,在反应温度440 K、系统总压力2.8 MPa、液时空速为10.8 h<sup>-1</sup>、气液体积比为1 500:1条件下,还研究了H<sub>2</sub>S分压对十二碳硫醇收率的影响。结果表明,在该反应条件下产物中硫醇为烯烃及H<sub>2</sub>S浓度的函数。1-十二碳硫醇收率随H<sub>2</sub>S浓度增加呈线性关系。2-十二碳硫醇、3-十二碳硫醇收率均随H<sub>2</sub>S分压增加而增加,表明高的H<sub>2</sub>S分压下将会有更多的硫醇生成。

蔡力等<sup>[7]</sup>对OCT-M加氢汽油硫醇硫含量的影响因素进行了分析,认为加氢反应温度和循环氢中硫化氢浓度是主要影响因素,在选择性加氢脱硫过程中气相硫化氢容易与汽油中未反应的烯烃进行分子再结合生成硫醇硫。

在反应温度低于260℃的条件下,HCN加氢产物中硫醇硫含量会大于HCN中的硫醇硫含量,这主要是由于在260℃的低温下,硫化氢与烯烃再结合生成了额外的硫醇。根据化学反应平衡,循环氢中的硫化氢能够抑制脱硫、脱硫醇反应,同时还发生未反应烯烃和硫化氢重新生成大分子硫醇的副反应(主要生成难以脱除的大分子C<sub>7</sub>硫醇硫)。

闻德忠等<sup>[8]</sup>对催化裂化汽油全馏分选择性加氢脱硫技术的应用进行了研究,研究了加氢汽油硫醇硫含量偏高的原因,认为加氢汽油硫醇硫含量高的因素有2个方面:一是反应深度不够,有机硫没有直接反应生成硫化氢;二是循环氢中硫化氢的存在,会与原料中的烯烃重新反应生成大分子硫醇硫。因此控制合适的反应温度和保持循环氢中硫化氢的低浓度对降低加氢汽油中硫醇含量起到重要作用。由于装置没有循环氢脱硫设施,为降低循环氢中硫化氢的浓度,采用液氨中和硫化氢的办法,实际生产取得了明显效果。通过调整注氨量,将循环氢中硫化氢含量降至300 μg/g以下,减少加氢过程未反应烯烃(相对分子质量较大)和硫化氢重新生成大分子硫醇副反应的发生,使加氢汽油中的硫醇硫质量分数降低至70 μg/g以下,从而降低了无碱脱臭装置的负荷。

段为宇等<sup>[9-10]</sup>研究表明,循环氢中硫化氢对HDS有明显的抑制作用,循环氢脱硫化氢后加氢脱硫效果明显得到改善。研究还表明,在循环氢中硫化氢含量较高的情况下,通过适当提高反应温度可以弥补硫化氢对脱硫反应的抑制作用,但是RON损

失也将增加,即HDS选择性变差。硫化氢不但抑制HDS活性,而且还会与未反应的烯烃再结合生成硫醇。因此,循环氢中硫化氢的浓度高一方面降低了催化剂的脱硫能力,另一方面会增加加氢汽油中硫醇的含量,给后续脱臭装置造成压力。

潘光成等<sup>[11]</sup>研究表明,采用选择性加氢技术对FCC汽油重馏分进行处理时,有可能产生微量的二次硫醇,其稳定性高,较难脱除,目前国内还未见有关将这种二次硫醇脱除的文献报道。赵乐平等<sup>[12]</sup>考察了循环氢中硫化氢含量对催化裂化汽油重馏分(HCN)加氢脱硫性能的影响。气相色谱-原子发射光谱(GC-AED)分析结果表明,在260℃低温和循环氢中H<sub>2</sub>S含量为1 700 μg/g的条件下,与原料相比,产物中C<sub>7</sub>硫醇硫含量增加46.6%。这说明在260℃低温下,循环氢中H<sub>2</sub>S含量达到1 700 μg/g,H<sub>2</sub>S与烯烃再结合生成额外的硫醇。张广建<sup>[13-16]</sup>针对选择加氢后的催化汽油进行脱臭后出现的硫醇硫超标问题,分析了影响硫醇硫超标的因素,提出相应的对策,使汽油质量得以明显改善。加氢过程中汽油中的烯烃与反应生成的H<sub>2</sub>S结合生成硫醇,是加氢后汽油硫醇分子含量上升的主要原因,提高反应深度,可提高硫醇硫分子的脱除率。Cai等<sup>[17]</sup>研究表明,硫醇浓度随着硫化氢浓度的增大而增大。反应器中硫化氢的浓度可以控制硫醇化合物的生成,这验证了硫醇可以由硫化氢和碳氢化合物反应生成的结论。

综上所述,随着世界燃油标准越来越严格,国内对精制后油品的硫含量要求也越来越高,对加氢装置上二次硫醇及其他硫化物的生成越来越重视。二次硫醇和其他硫化物的生成对油品的质量影响很大,将是生产清洁油品的一个非常严重的障碍。

## 2 加氢过程中二次硫醇的生成国外研究进展

在这方面国外研究文献报道较少,研究也不系统,主要由于国外加工的油品特别是催化裂化装置的原料一般经过预加氢处理,所生产的催化汽油硫含量较低,在加氢脱硫精制过程出现重硫醇及其他硫化物的情况少。但是随着环保法规的日益严格,汽油加氢精制过程中二次硫化物的生成反应必将成为生产清洁油品过程中一个非常严重的问题,并作为一个热点问题来进行详细研究。

Podrebarac等<sup>[18]</sup>提出在石脑油的初期加氢脱硫过程中,烯烃和硫化氢发生可逆反应再结合生成硫醇,导致产品中硫含量升高。在轻石脑油馏分中,因

为硫化氢与馏分油接触,所以最有可能生成二次硫醇。

Hatanaka 等<sup>[19-21]</sup>研究表明,催化裂化汽油加氢脱硫后虽然有少量硫醇生成,但是总硫含量下降。把不同硫化物溶解在甲苯中,在不同温度下进行了加氢脱硫性能的研究,发现并没有硫醇生成,这就证明了硫醇并不是催化裂化汽油中硫化物加氢脱硫后生成的中间体。当催化裂化汽油中有烯烃存在时,总硫含量不下降,换句话说,噻吩的加氢脱硫反应在烯烃存在的条件下并不发生。烯烃的存在通过2种方式抑制了噻吩的加氢脱硫活性:硫醇的生成和烯烃对加氢脱硫活性位的抑制效应。研究结果表明,硫化氢和原料中烯烃加成生成硫醇和硫化物。可以认为,硫醇和硫化物是噻吩加氢脱硫过程中烯烃和硫化氢反应生成的,很明显烯烃的浓度影响烯烃和硫化氢反应的选择性。硫醇产率随着烯烃浓度的升高而升高,继续增加烯烃的浓度,硫化物的产率升高而硫醇的产率下降,这就说明硫醇是烯烃和硫化氢加成生成的,硫化物是硫醇和烯烃反应生成的。上述结果表明,烯烃结合反应系统中的硫化氢生成硫醇和硫化物。考虑到硫化氢对加氢脱硫的强抑制作用,在噻吩加氢脱硫过程中,摩尔分数为20%的烯烃能够消除硫化氢的抑制效应。

此外,他们还考察了硫化氢对硫醇和硫化物生成的影响,在150℃的条件下,烯烃和硫化氢反应生成硫醇和硫化物,因为没有硫化氢存在的条件下,没有发现有硫醇和硫化物生成,所以可以确定硫醇和硫化物是由烯烃和硫化氢反应生成的。在二异丁烯存在的条件下,硫化氢的转化率很低,硫化氢的反应级数大约为0.7,在1-辛烯和1-己烯存在的情况下,硫化氢的转化率很高,硫化氢的反应级数大约为1.0。

硫化氢的存在大大抑制了噻吩的加氢脱硫反应,烯烃与硫化氢反应生成硫醇和硫化物消耗掉了大量的硫化氢,从而消除了硫化氢对噻吩加氢脱硫的抑制效应。

Mizutani 等<sup>[22]</sup>研究了常压渣油中的硫化物在催化裂化过程中的行为,研究表明,烯烃和硫化氢反应生成硫醇,导致催化裂化过程中产物汽油硫含量的上升,硫化氢的含量越高,汽油中硫含量越高。在分子筛催化剂作用下,加氢脱硫生成的硫化氢和裂化生成的烯烃和二烯烃反应生成硫醇,然后发生环化和脱氢作用生成噻吩类化合物。催化裂化加氢脱硫过程中生成的硫化氢越多,则相应生成的噻吩类化

合物的量越大,在分子筛催化剂上,长链烷基噻吩裂解生成噻吩和甲基噻吩,它们成为催化裂化汽油中的主要组分。

Leflaive 等<sup>[23]</sup>研究表明,硫化氢和烯烃或二烯烃反应生成烷基噻吩,尽管产率很小。硫化氢和烯烃或二烯烃反应生成硫醇中间体,再发生环化反应生成四氢噻吩类化合物,最后发生脱氢反应生成噻吩类化合物。

烯烃与硫化氢发生加成反应生成噻吩类化合物,同样噻吩类化合物也可以分解生成烯烃和硫化氢。在催化裂化条件下,噻吩类化合物先生成四氢噻吩类化合物,四氢噻吩类化合物再迅速分解生成烯烃和硫化氢。1-己烯和硫化氢反应,产物有烷基噻吩和痕量的己硫醇。研究发现,二烯的环化要比单烯烃的容易,1,5-二己烯和硫化氢存在的条件下反应决速步骤是二甲四氢噻吩的脱氢反应,而1-己烯和硫化氢存在的条件下,反应的决速步骤是硫醇中间体的环化。

Mochizuki 等<sup>[24]</sup>指出,催化裂化汽油占汽油生产的主要部分,含有体积分数为30%~40%的烯烃,烯烃的存在可以导致汽油辛烷值的上升。另外催化裂化汽油的硫含量较高,硫含量的多少取决于催化裂化原料是否进行了预加氢精制处理。对催化裂化原料进行预加氢精制处理成为生产硫含量<10 μg/g汽油的先决条件。在催化裂化汽油加氢脱硫的同时,也同步发生烯烃的加氢饱和反应,这导致了汽油的辛烷值损失。烯烃和加氢脱硫生成的硫化氢发生再结合反应生成硫醇,导致加氢脱硫转化率的下降。所以抑制烯烃的反应活性可以提高加氢脱硫率,降低辛烷值损失。Itode 等<sup>[25]</sup>指出,加氢脱硫工艺面临着一个额外的挑战,即防止硫化物的二次生成。在汽油加氢脱硫工艺的下流部分,烯烃和硫化氢可以再结合生成硫醇。这个反应将导致汽油产品中硫醇种类的增加。所以寻找一种适当的方法对汽油产品中的硫含量进行脱除是当务之急,使之达到含量小于10 μg/g的要求。Toba 等<sup>[26-27]</sup>指出,有机硫化物加氢脱硫生成的硫化氢和烯烃反应生成硫醇,硫化氢的浓度影响硫醇的生成,生成的硫醇发生加氢脱硫反应生成烷烃,这和烯烃发生加氢反应生成的产物是一样的。生成硫醇的活性和硫醇加氢脱硫的活性可能会影响烯烃的饱和度,普遍认为,抑制硫醇的生成可以促进深度加氢脱硫和抑制烯烃的饱和。

由于国外对汽油硫含量的要求比国内更严格,

所以国外学者对油品精制过程中二次硫醇及其他硫化物的生成反应比较重视,并有一些初步的研究成果。为了能够实现生产硫含量小于  $10 \mu\text{g/g}$  的清洁油品,对油品加氢精制过程中生成二次硫化物的反应进行深入研究,将是以后油品精制过程中的一个关键问题。

### 3 展望

综上所述,很多专家学者认为加氢精制汽油硫醇超标的主要原因就是加氢精制汽油原料中烯烃与硫化氢加成生成二次硫醇所致,这成为生产硫含量  $< 10 \mu\text{g/g}$  汽油的一个非常严重的障碍,所以对该反应进行系统全面的研究具有重要的理论和现实意义。对加氢精制过程中烯烃加成硫化氢生成二次硫化物的反应进行深入研究,一方面可以帮助找出抑制该反应的条件,尽可能地避免二次硫化物的生成,从而满足汽油产品的含硫量要求;另一方面可以弄清烯烃和硫化氢对加氢脱硫过程的影响,从而更好地指导汽油加氢精制过程。

### 参考文献

- [1] Satchell D P, Crynes B L. High olefins content may limit cracked naphtha desulfurization[J]. *Oil Gas J*, 1975, 73(48): 123 - 124.
- [2] 郭群, 董建伟, 石玉林. 直馏汽油抽提催化裂化汽油加氢作重整原料的研究[J]. *石油炼制与化工*, 2003, 34(6): 10 - 13.
- [3] 梁文萍, 王艳涛, 于吉平, 等. OCT-M 技术生产硫质量分数  $\geq 150 \mu\text{g/g}$  和  $> 50 \mu\text{g/g}$  清洁汽油的工业应用[J]. *当代化工*, 2007, 36(1): 29 - 32.
- [4] 温广明. 全馏分 FCC 汽油选择性加氢脱硫催化剂的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2007.
- [5] 刘晓欣, 王艳涛, 赵乐平, 等. FCC 汽油选择性加氢脱硫降烯烃工艺技术的工业应用[J]. *石油炼制与化工*, 2006, 37(8): 44 - 48.
- [6] 姚颂东, 梁相程, 刘雪玲, 等.  $\text{H}_2\text{S}$  分压对 1-十二烯在  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂上加氢反应的影响[J]. *辽宁化工*, 2003, 32(6): 249 - 251.
- [7] 蔡力. OCT-M 加氢汽油硫醇含量影响因素分析[J]. *炼油技术与工程*, 2007, 37(6): 16 - 18.
- [8] 闻德忠, 罗重春. 催化裂化汽油全馏分选择性加氢脱硫技术的应用[J]. *炼油技术与工程*, 2007, 37(2): 6 - 10.
- [9] 段为宇, 庞宏, 赵乐平, 等. OCT-M 催化裂化汽油选择性加氢脱硫技术的工业应用[J]. *工业催化*, 2006, 14(5): 25 - 26.
- [10] 段为宇, 赵乐平, 刘继华, 等. 催化裂化汽油选择性加氢脱硫技术 OCT-M 的工业应用[J]. *炼油技术与工程*, 2006, 36(5): 9 - 10.
- [11] 潘光成, 吴明清, 陶志平, 等. 催化裂化汽油重馏分催化氧化脱硫醇的实验室研究[J]. *石油炼制与化工*, 2005, 36(12): 11 - 13.
- [12] 赵乐平, 庞宏, 尤百玲, 等. 硫化氢对催化裂化汽油重馏分加氢脱硫性能的影响[J]. *石油炼制与化工*, 2006, 37(7): 1 - 5.
- [13] 张广建. OCT-M 汽油选择加氢工艺工业应用[J]. *石化技术*, 2006, 13(2): 17 - 20.
- [14] 张广建. 汽油加氢脱臭后硫醇超标的原因分析与对策[J]. *石油化工安全环保技术*, 2007, 23(2): 48 - 51.
- [15] 张广建. 汽油选择加氢技术的工业应用[J]. *河南化工*, 2006, 23(9): 26 - 28.
- [16] 张广建, 郑伟华. 汽油选择加氢脱硫技术工业应用[J]. *中外能源*, 2006, 11(6): 70 - 74.
- [17] Cai C F, Worden R H, Bottrell S H, *et al.* Thermochemical sulphate reduction and the generation of hydrogen sulphide and thiols (mercaptans) in triassic carbonate reservoirs from the Sichuan Basin, China[J]. *Chemical Geology*, 2003, 202: 39 - 57.
- [18] Podrebarac G G, Maraschino M J, Vichailak M. HDS process using selected naphtha streamspatent: US, 7291258B2[P]. 2006 - 03 - 30.
- [19] Hatanaka S, Yamada M, Sadakane O. Hydrodesulfurization of catalytic cracked gasoline: 1. Inhibiting effects of olefins on HDS of alkyl(benzo) thiophenes contained in catalytic cracked gasoline[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1997, 36: 1519 - 1523.
- [20] Hatanaka S, Yamada M, Sadakane O. Hydrodesulfurization of catalytic cracked gasoline: 2. The difference between HDS active site and olefin hydrogenation active site[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1997, 36: 5110 - 5117.
- [21] Hatanaka S, Yamada M, Sadakane O. Hydrodesulfurization of catalytic cracked gasoline: 3. Selective catalytic cracked gasoline hydrodesulfurization on the  $\text{Co-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst modified by coking pretreatment[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1998, 37: 1748 - 1754.
- [22] Mizutani H, Korai Y, Mochida I. Behavior of sulfur species present in atmospheric residue in fluid catalytic cracking[J]. *Fuel*, 2007, 86: 2898 - 2905.
- [23] Leflaive P, Lemberton J L, Pérot G, *et al.* On the origin of sulfur impurities in fluid catalytic cracking gasoline: Reactivity of thiophene derivatives and of their possible precursors under FCC conditions[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2002, 227: 201 - 215.
- [24] Mochizuki T, Itou H, Toba M, *et al.* Effects of acidic properties on the catalytic performance of CoMo sulfide catalysts in selective hydrodesulfurization of gasoline fractions[J]. *Energy & Fuels*, 2008, 22: 1456 - 1462.
- [25] Itode E, van Veen J A R. On novel processes for removing sulphur from refinery streams[J]. *Catalysis Today*, 2006, 116: 446 - 460.
- [26] Toba M, Miki Y, Matsui T, *et al.* Reactivity of olefins in the hydrodesulfurization of FCC gasoline over CoMo sulfide catalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 70: 542 - 547.
- [27] Toba M, Miki Y, Kanda Y, *et al.* Selective hydrodesulfurization of FCC gasoline over  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sulfide catalyst[J]. *Catalysis Today*, 2005, 104: 64 - 69. ■