

# 非加氢脱硫技术研究与应用进展

柯 明, 周爱国, 周 娜, 宋昭峥, 蒋庆哲

(中国石油大学重质油国家重点实验室, 北京 102249)

**摘要:** 综述了吸附脱硫、氧化脱硫、沉淀脱硫、生物脱硫、烷基化脱硫等几种非加氢脱硫技术的研究进展, 特别是烷基化脱硫技术在 FCC 汽油中的脱硫机理与应用情况, 指出非加氢脱硫技术, 尤其是烷基化脱硫技术和生物脱硫技术具有较好的应用前景。

**关键词:** 脱硫; 吸附; 氧化; 沉淀; 烷基化

中图分类号: TE624.54

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)S1-0062-06

## Progress in non-hydrodesulfurization in producing clean fuels

KE Ming, ZHOU Ai-guo, ZHOU Na, SONG Zhao-zheng, JIANG Qing-zhe

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

**Abstract:** The advances in several non-hydrodesulfurization technologies and progress by virtue of adsorption, oxidation, precipitation, biology, alkylation are introduced, with emphasis on the mechanism of alkylation technology for FCC gasoline desulfurization and its application. It is pointed out that the desulfurization technologies by virtue of alkylation and biology have a better future.

**Key words:** desulfurization; adsorption; oxidation; precipitation; alkylation

随着人们环保意识的不断加强, 汽车尾气引起的大气污染将受到越来越多的关注。为实现可持续发展战略, 各国开始制定严格的尾气排放标准和车用燃料油规范, 大力推广使用清洁燃料, 并严格限制燃料油中的硫含量, 燃料油正向着低硫化方向发展。但我国在脱硫技术研制方面起步较晚, 尤其是在加氢脱硫方面与国外差距较大。因此, 寻找新的、高效的、经济可行的车用燃油深度脱硫方法是我国当前面临的一项紧迫性难题。

非加氢脱硫技术因普遍具有简单、方便、快速等优点, 已经受到各国研究人员的广泛关注。目前主要的非加氢脱硫技术有吸附脱硫、氧化脱硫、沉淀脱硫、生物脱硫、烷基化脱硫等, 本文将重点介绍这些技术的研究与应用进展。

## 1 非加氢脱硫技术

### 1.1 吸附脱硫

吸附脱硫技术是利用吸附剂对不同极性的化合物具有不同的吸附力, 来脱除油品中的含硫、氮等化合物。吸附法用于汽油脱硫时, 由于汽油中的硫多存在于噻吩类化合物中, 吸附剂可以有选择性地脱除汽油中的含硫化合物, 而对于汽油烃类组成无影响, 避免加氢精制过程中为达到脱硫效果而造成的

大量烯烃被加氢饱和, 致使汽油辛烷值下降的现象。吸附法用于柴油脱硫时, 可将柴油中难以加氢脱除的含硫多环化合物除去, 使柴油硫含量降至  $50 \mu\text{g/g}$  以下, 避免在加氢脱硫过程中使用昂贵的重金属催化剂和苛刻的反应条件, 使投资和操作费用大大降低。

根据不同吸附机理, 吸附脱硫技术可分为物理吸附脱硫和反应吸附脱硫两大类。

#### 1.1.1 物理吸附脱硫

物理吸附脱硫通过将含硫化合物从油品中物理吸附至吸附剂上, 达到脱硫目的, 吸附剂吸附含硫化合物后通过清洗、吹扫等方法再生。美国 Black & Veatch Pritchard 公司与美国 Alcoa Industrial Chemicals 公司基于物理吸附原理, 联合开发了 IRVAD 吸附脱硫工艺<sup>[1-2]</sup>, 据称该技术是从烃类中低成本脱除含硫或其他杂原子化合物的一项突破性技术。IRVAD 技术采用多级流化床吸附方式, 使用 Alcoa Industrial Chemicals 公司的氧化铝基吸附剂, 吸附剂在床层中所占体积分数为  $8\% \sim 16\%$ , 在  $240^\circ\text{C}$ 、低压下进行吸附。吸附过程中, 吸附剂与液体烃类逆流接触并吸附液体烃类中的含硫化合物, 吸附后的吸附剂与再生热气流逆向接触再生, 再生气为氢气、氮气、甲烷、乙烷、丙烷、丁烷或它们的混合气体。

IRVAD技术可用来处理包括流化床催化裂化(FCC)汽油、焦化汽油在内的多种液体烃类,能够有效地脱除其中的杂原子化合物,如硫醇、硫化物、噻吩、苯并噻吩、氮、过氧化物等,脱硫率达90%以上。在中试试验中应用IRVAD技术处理全馏分催化裂化汽油,可使汽油硫含量由1300  $\mu\text{g/g}$ 降至100  $\mu\text{g/g}$ 以下,氮含量由37  $\mu\text{g/g}$ 降至0.3  $\mu\text{g/g}$ 以下,几乎全部脱除含氮化合物,而且液体收率在99%以上。该技术在低压下操作,不仅不消耗氢气,而且保持了不饱和烯烃的数量,同时具有高液体收率、低能耗、不存在辛烷值损失等优点。IRVAD技术的不足在于:吸附剂硫容量较低,需频繁循环再生,使用寿命较短,需定期补充新鲜吸附剂。

美国Exxon公司开发了一种柴油深度脱硫技术<sup>[3]</sup>,该技术采用两段脱硫工艺,首先在较缓和的条件下将柴油进行加氢精制,脱除大部分较易脱除的硫,包括噻吩、苯并噻吩等化合物中的硫。而较难脱除的硫,如二苯并噻吩类化合物中的硫,采用吸附法脱除。该技术中的加氢精制过程采用常规方法,条件较为缓和;吸附过程的吸附剂为活性炭、活性焦炭等,吸附剂的比表面积为800~1200  $\text{m}^2/\text{g}$ ,孔径为20~100 nm。吸附过程可采用固定床或移动床吸附器,柴油以液态方式进入吸附器与吸附剂接触,柴油中的二苯并噻吩类化合物被吸附在吸附剂上,吸附剂采用有机溶剂清洗的方式再生并循环使用。再生溶剂可为甲苯、二甲苯等有机溶剂。该技术可使柴

油硫含量从1000  $\mu\text{g/g}$ 降至20  $\mu\text{g/g}$ 以下,操作费用远低于单独的加氢脱硫过程。柴油也可以气态方式进料,而吸附剂则采用热再生方式,脱附剂可以为 $\text{H}_2$ 。

#### 1.1.2 反应吸附脱硫

反应吸附脱硫技术通过吸附剂与含硫化合物中的硫原子之间发生强烈的化学作用,把硫固定到吸附剂上,达到脱硫目的。吸附剂再生一般需要通过化学反应将硫化物转变为 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{S}$ 或 $\text{SO}_x$ 来实现。利用反应吸附脱硫的典型工艺有Phillips公司的S-Zorb工艺<sup>[4]</sup>。

S-Zorb脱硫工艺采用双金属氧化物作为吸附剂,吸附剂主要活性组分为 $\text{ZnO}$ 和 $\text{NiO}$ ,载体为氧化锌、硅石和氧化铝的混合物。在脱硫过程中将汽油与少量氢气混合,经过换热器气化后,注入到流化床反应器的底部,在气流上行过程中,吸附剂将油气中的有机硫化物除去。吸附剂可以连续地从反应器中取出,送到再生器进行氧化再生,再生过程中用空气作为氧化剂。再生后的吸附剂在返回反应器之前,需要用氢气做进一步处理,以确保稳定的脱硫率。在反应过程中由于没有硫化氢进入汽油产品中,能够阻止硫化氢与烯烃重新结合生成硫醇,避免了最终产品中硫含量的增加。利用该技术在单独的反应器中对全馏分FCC汽油进行脱硫处理,表现出非常高的脱硫选择性,并且辛烷值损失较小。另外,该技术在低压下运行时耗氢少,无需使用高纯 $\text{H}_2$ ,

(上接第61页)

[27] Koda J, Li H, Qin S, *et al.* Interim results from a phase I / II study of hepatic delivery of doxorubicin adsorbed to magnetic targeted carriers (MTC-DOX) in patients with unresectable HCC [M]. San Francisco: Joy Koda, 2004.

[28] Mykhaylyk O, Cherchenko A, Ilkin A, *et al.* Glial brain tumor targeting of magnetite nanoparticles in rats [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2001, 225(1/2): 241 - 247.

[29] Kwon I C, Bae Y H, Kim S W. Electrically erodible polymer gel for controlled release of drugs [J]. *Nature*, 1991, 354(6351): 291 - 293.

[30] Lever I J, Bradbury E J, Cunningham J R, *et al.* Brain-Derived Neurotrophic Factor Is Released in the Dorsal Horn by Distinctive Patterns of Afferent Fiber Stimulation [J]. *J Neurosci*, 2001, 21(12): 4469 - 4477.

[31] 韩济生. 能否通过外周电刺激引起中枢神经肽的释放 [J]. *北京大学学报: 医学版*, 2002, 34(5): 408 - 413.

[32] Santini J J T, Cima M J, Langer R. A controlled-release microchip [J]. *Nature*, 1999, 397(6717): 335 - 338.

[33] Thieme T. Microchips and micromuscles could spell the end of one-size-

fits-all medicine [J]. *DISCOVER*, 2001, 22(12): 28.

[34] Lee K Y, Peters M C, Anderson K W. Controlled growth factor release from synthetic extracellular matrices [J]. *Nature*, 2000, 408: 998 - 1000.

[35] Wong J, Mukherjee D, Porter T, *et al.* Ultrasound enhances PESDA linked oligonucleotide deposition into myocardial tissue [J]. *J Am Soc Echo*, 1998, 11(5): 498 - 455.

[36] Shohet R V, Chen S, Zhou Y T, *et al.* Echocardiographic destruction of albumin microbubbles directs gene delivery to the myocardium [J]. *Circulation*, 2000, 101(22): 2554 - 2556.

[37] Unger E C, Hersh E, Vannan M, *et al.* Gene Delivery Using Ultrasound Contrast Agents [J]. *Echocardiography*, 2001, 18(4): 355 - 361.

[38] Heller J, Baker R W, Gale R M, *et al.* Controlled drug release by polymer dissolution. I. Partial esters of maleic anhydride copolymers-properties and theory [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1978, 22(7): 1991 - 2009.

[39] Kazuhiko I N. Preparation and permeability of urea-responsive polymer membrane consisting of immobilized urease and poly (aromatic carboxylic acid) [J]. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters*, 1985, 23(10): 531 - 535. ■

用炼油厂催化重整得到的  $H_2$  即可。目前该技术已经进入工业化阶段,且已经被拓展应用到柴油脱硫中。

### 1.2 氧化脱硫

氧化脱硫的原理是利用氧化剂将油品中的硫化物氧化成硫的氧化物,或者氧化成亚砷和砷,再利用极性的差别通过抽提法脱除。常用的氧化剂有  $NO_2/HNO_3$ 、 $O_3$ 、 $H_2O_2$  和叔丁基次氯酸等。在各种氧化脱硫方法中,以  $H_2O_2$  作为氧化剂的相关研究较多<sup>[5-6]</sup>。目前已开发出多套工艺,主要有:美国 Petro Star 公司开发的转化萃取脱硫(CED)工艺、日本石油能源中心(PEC)开发的氧化脱硫技术、UniPure 公司开发的 ASR-2 工艺。其中 ASR-2 脱硫技术和 PEC 的氧化脱硫技术可分别将轻质油的硫含量降为  $5 \mu\text{g/g}$  和  $1 \mu\text{g/g}$ ,生产超低硫油品,用作燃料电池的燃料等。

近年来,国内外又提出了多种新型氧化脱硫技术,如光化学氧化-液液抽提技术、超声波氧化脱硫技术、等离子体液相氧化脱硫技术等。

### 1.3 沉淀脱硫

沉淀脱硫技术利用汽油中的含硫化合物与加入的试剂反应生成不溶于油的沉淀物而脱除含硫化合物,得到低硫燃料。

Meille 等<sup>[7]</sup>和 Milenkovic 等<sup>[8]</sup>基于二苯并噻吩的富电子结构,利用二苯并噻吩及其衍生物与  $\pi$ -接受体(如四硝基芴酮)之间选择性形成电荷转移复合物沉淀,从而脱除二苯并噻吩类化合物。该法能够有效脱除加氢脱硫工艺中难以脱除的二苯并噻吩类化合物。因此,油品加氢处理前可先用该技术脱除二苯并噻吩类化合物后,再在缓和的条件下进行加氢处理,减少副反应,降低投资成本和操作费用。

S-烷基化沉淀法<sup>[9-11]</sup>通过将含硫化物与烷基化试剂( $CH_3I$  和  $AgBF_4$ )反应生成不溶性 S-烷基硫盐沉淀,来脱除油品中的含硫化合物。该法能够脱除油品中的硫醇、二硫化物、噻吩硫、四氢噻吩、苯并噻吩和二苯并噻吩等含硫化合物。在  $30^\circ\text{C}$ 、烷基化试剂  $CH_3I$  与  $AgBF_4$  初始物质的量分别为含硫化合物的 20 倍和 2 倍的工艺条件下反应 11 h 后,可将高硫轻质油品硫含量由  $1790 \mu\text{g/g}$  降至  $390 \mu\text{g/g}$ ,脱除率达 78.2%;在  $0^\circ\text{C}$ 、烷基化试剂  $CH_3I$  与  $AgBF_4$  初始物质的量分别为含硫化合物的 20 倍和 10 倍的工艺条件下反应 5 h 后,可将低硫 FCC 汽油硫含量由  $99.4 \mu\text{g/g}$  降至  $28.8 \mu\text{g/g}$ ,脱除率达 71%。但将该脱硫技术应用到汽油脱硫时,在脱除含硫化合物的

同时会引起烯烃聚合,降低汽油馏分中的烯烃含量,从而降低了汽油辛烷值。

### 1.4 生物脱硫

生物脱硫路线主要有 2 种,一种是还原路线,另一种是氧化路线。在还原路线脱硫过程中,有机硫首先被转化成  $H_2S$ ,然后进一步被氧化成为单质硫。此过程由于没有氧的存在,可以防止烃类物质的氧化,减少油品的热值损失。但是这种方法脱硫能力较差,很难应用于工业生产。在氧化路线中,有氧细菌与有机硫化物发生氧化反应,选择性氧化使 S—C 键断裂,将硫原子氧化成硫酸盐或者亚硫酸盐并转入水相,而碳骨架结构被氧化成含羟基化合物留在油相,达到脱硫目的。

日本工业技术研究院生物工业技术研究所(AIST-FRI)与石油产业活性中心(PEC)已成功开发出一种名为 *Paenibacillus* 的抗高温脱硫菌种<sup>[12-14]</sup>,该菌种可以在  $50 \sim 60^\circ\text{C}$  下有效脱除苯并噻吩、二苯并噻吩及其衍生物中的硫,且不破坏化合物的碳骨架。一般菌种需在  $30^\circ\text{C}$  以下才具有较好活性,该抗高温脱硫菌种的发现使原油在较高温度、较低黏度条件下进行生物脱硫成为可能,使直馏馏分和加氢脱硫后的柴油馏分不需要冷却到常温再进行生物脱硫处理,这将有利于更好地实现生物脱硫工艺与炼油厂已有工艺的衔接。因此,该抗高温脱硫菌种的发现有利于加速生物脱硫实现工业化,且进一步降低脱硫费用。Toshiki 等<sup>[15]</sup>成功开发出 WU-F1 型高效脱硫菌种,该菌种能够在  $45^\circ\text{C}$  下有效地将轻质柴油中的硫含量降到  $50 \mu\text{g/g}$ ,甚至降到  $20 \mu\text{g/g}$  以下,这将有利于利用生物脱硫技术生产超低硫轻质柴油。

目前研究的生物反应器主要有:脱硫菌以自由态存在的全混流生物反应器、气浮式生物反应器、乳状接触式生物反应器和脱硫菌固定于载体的硫化床反应器<sup>[16-17]</sup>。乳状接触式反应器中由于产生油/水/微生物小液滴,可最大限度减少产品含水率,但其脱硫率较低。在硫化床反应器中,脱硫菌被固定到载体上,有利于连续操作和产品分离,但已发现的适用于这类反应的脱硫菌需要的反应时间较长,而菌种寿命却较短,因此,需要寻找效率更高且寿命更长的适用于此类反应器的新型脱硫菌种。

生物脱硫技术是一种具有良好应用前景的脱硫技术,但要实现工业化必须解决好以下几个问题:一是菌种的选育和优化。菌种要具有专一性,不降解烃类物质,能在不破坏碳骨架的情况下脱除含硫化

合物中的硫。二是要有合适的生物反应器。微生物繁殖缓慢,反应时间长,要保证脱硫工艺的稳定性,必须有高效、连续的生物反应器。三是分离技术。经过生物脱硫后需要较好的分离技术将油、水和微生物分离,从而得到低硫油品。

### 1.5 烷基化脱硫

烷基化脱硫技术由英国 BP 公司首先提出<sup>[18-20]</sup>,主要用于脱除 FCC 汽油中的噻吩类化合物。烷基化脱硫技术在酸性催化剂作用下,使含硫化合物与 FCC 汽油本身所富含的烯烃发生烷基化反应,生成相对分子质量更大的烷基噻吩类化合物,沸点升高使其进入重质馏分区。通过蒸馏分离可得到占原料油体积分数 95%~99% 的低硫汽油馏分。烷基化脱硫技术在 2000 年公开提出后仅一年(2001 年)就在德国 Bayern 石油公司炼油厂进行了工业试验,目前已在多家炼油厂进行过工业试验。

#### 1.5.1 FCC 汽油烷基化脱硫机理

FCC 汽油烷基化脱硫的依据主要有以下几点:一是 FCC 汽油含硫化合物的特性。国外汽油中含硫化合物约有 90% 来自 FCC 汽油,我国更是高达 98%,而 FCC 汽油中的硫近 90% 存在于噻吩类化合物中。二是噻吩类化合物中 S 原子  $\alpha$  位的强亲电反应活性<sup>[21]</sup>远大于芳烃,因此可以选择性烷基化 FCC 汽油中的噻吩类化合物而不显著改变芳烃和烯烃组成。三是 FCC 汽油中富含烯烃,可作为烷基化脱硫的烷基化试剂。

#### 1.5.2 烷基化脱硫工艺

烷基化脱硫工艺主要包括噻吩类化合物选择性烷基化反应和产物分离 2 个处理单元,以及预处理和后处理过程。目前,烷基化脱硫过程中主要存在以下 2 个问题:一是 FCC 汽油中存在大量芳烃,在用烷基化技术脱硫时,芳烃与烯烃在酸性催化剂作用下会发生烷基化反应,此副反应不仅与噻吩类烷基化反应形成竞争关系,同时还会影响 FCC 汽油的烃类组成;二是 FCC 汽油中的烯烃在酸性催化剂作用下会发生聚合,使噻吩类含硫化物很难达到较高的转化率。因此,烷基化脱硫工艺的设计和进步主要围绕解决以上问题以及提高烷基化反应的选择性展开。

BP 公司研究发现,具有较高烷基化反应活性的噻吩硫主要集中在轻馏分(沸点低于 177℃)中,并据此提出双/多烷基化脱硫工艺<sup>[22]</sup>。该工艺可最大限度控制副反应,将 FCC 产品分为轻、重 2 个或多个馏分,分别在不同的反应条件下进行烷基化处理。

较轻馏分中的噻吩类化合物具有较高的烷基化反应活性,因此采用较缓和的反应条件以控制副反应的发生;而较重馏分中的噻吩类化合物由于烷基化反应活性较差,需在较苛刻的反应条件下进行烷基化处理。

双/多烷基化脱硫工艺用于 FCC 石脑油脱硫时,首先通过精馏塔将 FCC 石脑油分为 60℃ 以下、60~177、177~221℃ 和 221℃ 以上 4 个馏分。60℃ 以下的 FCC 汽油馏分只含少量硫醇硫,可通过碱洗或抽提等方法脱除;221℃ 以上馏分中含硫化合物以苯并噻吩为主,烷基化反应活性较差,采用加氢或氧化等方法脱除;60~177℃ 和 177~221℃ 2 种馏分根据所含噻吩类化合物的烷基化反应活性不同,在不同反应条件下进行烷基化处理,最大限度地减少副反应的发生。其中 60~177℃ 馏分中的噻吩类化合物烷基化反应活性较高,可在较低反应温度和较弱的酸性催化剂作用下进行烷基化脱硫处理;177~221℃ 馏分在相对较苛刻的反应条件下进行烷基化脱硫处理。该工艺具有如下优点:①可以大幅度降低烷基化脱硫反应过程中副反应的发生,提高烷基化选择性;②最大限度地保持 FCC 汽油的原始烃类组成;③最大限度降低硫含量的同时,基本不损失辛烷值。

Axens-IFP 和 BP 公司合作将选择性加氢工艺 Prime G+<sup>®</sup> 和 OATS<sup>®</sup> 技术<sup>[23]</sup> 联合,形成可以生产硫含量低于 10  $\mu\text{g/g}$  的脱硫工艺。在联合工艺中,FCC 汽油首先经 Prime G+<sup>®</sup> 工艺进行选择性加氢预处理。经过预处理的 FCC 汽油通过精馏塔分离为轻质低硫馏分、中馏分和重馏分。含有烯烃、噻吩和甲基噻吩的中馏分(65~120℃)进入 OATS 处理单元,将噻吩类化合物转变为较高沸点的烷基噻吩,通过精馏分离得到低硫中馏分。预处理后分离出的重馏分和中馏分经烷基化反应后与分离出的重馏分一起进入 Prime G+<sup>®</sup> 的双催化剂选择性加氢脱硫单元,得到低硫重馏分。该联合工艺具有以下优点:①经过 Prime G+<sup>®</sup> 工艺的选择性加氢预处理单元后可得到没有辛烷值损失的超低硫(不含硫醇)轻汽油馏分(C<sub>5</sub>~65℃);②经过 BP 公司的 OATS 过程单元处理得到没有辛烷值损失的超低硫中馏分汽油(65~100℃);③经过 Prime G+<sup>®</sup> 工艺的双催化剂选择性加氢脱硫处理单元可得到辛烷值损失很低的超低硫重馏分汽油(100℃左右)。

#### 1.5.3 烷基化脱硫催化剂

烷基化脱硫反应催化剂主要有以下几种:①质

子酸类,如 HF、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、磷酸等;②惰性载体负载金属卤化物类,常用的金属卤化物有 AlCl<sub>3</sub>、FeCl<sub>3</sub>、SbCl<sub>3</sub>、ZnCl<sub>2</sub> 等;③分子筛类,如 Y、USY、β、MCM、ZSM 系列等;④离子液体。

Clark 等<sup>[24]</sup>考察了天然黏土或硅藻土负载金属氯化物或氧化物的催化剂催化脱除一种酸质凝析油中含硫化合物的性能。用 Fluka Chemical 公司蒙脱石类催化剂 K-10 及 K-10 负载 ZnCl<sub>2</sub> 催化转移酸质凝析油馏分中的含硫化合物,在 150℃ 下反应 30 min 后,经 K-10 催化作用后,可得到原料油体积分数为 95% 的低硫凝析油馏分,硫含量由 1 800 μg/g 降至 570 μg/g;经 K-10/ZnCl<sub>2</sub> 催化作用后,可得到原料油体积分数为 95% 的低硫凝析油馏分,硫含量由原料油的 1 800 μg/g 降至 50 μg/g 以下。

王素珍、罗国华等<sup>[25-27]</sup>考察了 HZSM-5、Hβ、HM、HY、HMCM-41 几种分子筛催化剂催化模型化合物中噻吩类与烯烃(丁烯或戊烯)烷基化反应的性能。原料以苯为溶剂,模型化合物中噻吩、2-甲基噻吩、3-甲基噻吩、2-乙基噻吩、2,5-二甲基噻吩的含量分别为 2 015、1 106、1 110、1 088、1 126 μg/g,以异丁烯为烷基化试剂。反应温度 80℃,不同分子筛催化剂催化上述模型硫化物与异丁烯的烷基化反应结果如表 1 所示。

表 1 不同分子筛催化剂催化烷基化脱硫效果

| 含硫化合物     | 最初 5 h 噻吩转化率/% |      |      |      |         |
|-----------|----------------|------|------|------|---------|
|           | HZSM-5         | Hβ   | HY   | HM   | HMCM-41 |
| 噻吩        | 5.2            | 99.4 | 99.5 | 99.7 | 99.6    |
| 2-甲基噻吩    | 2.1            | 99.5 | 99.6 | 99.3 | 99.5    |
| 3-甲基噻吩    | 1.5            | 99.8 | 99.5 | 99.5 | 99.7    |
| 2-乙基噻吩    | 0.9            | 99.4 | 99.6 | 99.2 | 99.6    |
| 2,5-二甲基噻吩 | 0.7            | 99.3 | 99.7 | 99.4 | 99.7    |

催化剂的烷基化活性与分子筛的孔径大小密切相关,在较温和的反应条件下,平均孔径大于 0.6 nm 的 HMCM-41、HY、Hβ 及 HM 分子筛催化噻吩硫烷基化转化率均接近 100%,而孔径较小的 HZSM-5 分子筛的催化活性很低。由于噻吩类硫化物与烯烃的烷基化生成多异烷基噻吩产物,其相对沸点均得到较大程度的提高,有利于通过精馏达到脱硫目的。

黄蔚霞等<sup>[28]</sup>研究了新型 AlCl<sub>3</sub>-叔胺离子液体催化 FCC 汽油中噻吩类含硫化合物与烯烃烷基化反应的活性及 FCC 汽油脱硫效果。用新型 AlCl<sub>3</sub>-叔胺离子液体催化 FCC 汽油烷基化脱硫,当加入离子

液体质量分数为 5% 时,FCC 汽油硫含量由 1 178 μg/g 降至 90 μg/g,脱除率高达 92.36%;处理后的 FCC 汽油烯烃含量明显降低,环烷烃与异构烷烃含量有所增加,而芳烃、正构烷烃含量和辛烷值变化不大,研究法辛烷值(ROD)下降 1~2 个单位,发动机辛烷值(MON)下降 1 个单位左右。这说明新型 AlCl<sub>3</sub>-叔胺离子液体是较好的 FCC 汽油选择性烷基化脱硫催化剂。

烷基化脱硫技术作为一种新型脱硫技术,在 FCC 汽油脱硫方面具有非常好的应用前景,但要真正实现工业化必须解决好以下问题:①催化剂的酸性要适中,能够有效地控制副反应的发生,具有较高的烷基化选择性;②催化剂要有较好的机械强度和较长的寿命。

## 2 结语

生产低硫、超低硫车用燃油是我国炼油工业必须实现的目标,而我国在脱硫技术研究方面起步较晚,车用燃油质量与国外相比还有很大差距。非加氢脱硫技术,如吸附脱硫、氧化脱硫、沉淀法脱硫、生物脱硫、烷基化脱硫等,因具有装置投资少、操作简单、对油品性质影响小、操作费用较低等优点,受到广泛关注,是一类较有发展前景的脱硫工艺。尤其是烷基化脱硫技术在 FCC 汽油脱硫中具有较好的应用前景,而生物脱硫技术则在柴油脱硫甚至汽油脱硫中都具有较好的应用前景。我国炼油企业和科研单位应结合我国实际,借鉴这些脱硫成果和设计思想,研制出适用于我国炼油企业实际的、经济高效的脱硫技术。

## 参考文献

- [1] Irvine R L, Benson B A, Frye R A. IRVAD process-low cost breakthrough for low sulfur gasoline [C]//1999 NPRA Annual Meeting, Paper AM-99-42, San Antonio Texas, 1999.
- [2] The Pritchard Corporation. Process for desulfurization gasoline and hydrocarbon feedstock: US, 5730860[P]. 1998-03-24.
- [3] Exxon Research and Engineering Company. Deep desulfurization of distillate fuels: US 5454933[P]. 1995-10-03.
- [4] Dr Gil J G, Dennis K, Reed L. Next generational sulfur removal technology [C]//2000 NPRA Annual Meeting, Paper AM-00-12, San Antonio Texas, 2000.
- [5] Shiraishi Y, Naito T, Hirai T. Vanadosilicate molecular sieve as a catalyst for oxidative desulfurization of light oil[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003, 42(24): 6034-6039.
- [6] Hulea V, François F, Jacques B. Mild oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over Ti-con-

- taining molecular sieves: A very efficient method for removing aromatic sulfur compounds from fuels [J]. *Journal of Catalysis*, 2001, 198(2): 179 - 186.
- [7] Meille V, Schulz E, Vrinat M, *et al.* A new route towards deep desulfurization: Selective charge transfer complex formation [J]. *Chemical Communications*, 1998(1): 305 - 306.
- [8] Milenkovic A, Schulz E, Meille V, *et al.* Selective elimination of alkyl dibenzothiophenes from gas oil by formation of insoluble charge-transfer complexes [J]. *Energy & Fuels*, 1999, 13(4): 881 - 887.
- [9] Shiraishi Y, Taki Y, Hirai T, *et al.* A novel desulfurization process for fuel oils based on the formation and subsequent precipitation of S-alkylsulfonium Salts: 1. Light oil feedstocks [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2001, 40(4): 1213 - 1224.
- [10] Shiraishi Y, Tachibana K, Taki Y, *et al.* A novel desulfurization process for fuel oils based on the formation and subsequent precipitation of S-alkylsulfonium salts: 2. Catalytic-cracked gasoline [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2001, 40(4): 1225 - 1233.
- [11] Shiraishi Y, Hirai T, Komasa I. A novel desulfurization process for fuel oils based on the formation and subsequent precipitation of S-alkylsulfonium Salts: 4. Desulfurization and simultaneous denitrogenation of vacuum gas oil [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2001, 40(15): 3398 - 3405.
- [12] Ishii Y, Konishi J, Okada H, *et al.* Operon structure and functional analysis of the genes encoding thermophilic desulfurizing enzymes of *Paenibacillus* sp A11-2 [J]. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 2000, 270(1): 81 - 88.
- [13] Kirimura K, Furuya T, Nishii Y, *et al.* Biodesulfurization of dibenzothiophene and its derivatives through the selective cleavage of carbon-sulfur bonds by a moderately thermophilic bacterium *Bacillus subtilis* WU-S2B [J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2001, 91(3): 262 - 266.
- [14] Furuya T, Kirimura K, Kino K, *et al.* Thermophilic biodesulfurization of dibenzothiophene and its derivatives by *Mycobacterium phlei* WU-F1 [J]. *FEMS Microbiology Letters*, 2001, 204(10): 129 - 133.
- [15] Toshiki F, Yoshitaka I, Ken-ichi N, *et al.* Thermophilic biodesulfurization of hydrodesulfurized light gas oils by *Mycobacterium phlei* WU-F1 [J]. *FEMS Microbiology Letters*, 2003, 221(1): 137 - 142.
- [16] Pacheco M A, Lange E A, Pienkos P T, *et al.* Recent advances in biodesulfurization of diesel fuel [C]. *NPRA Annual Meeting, Paper AM-99-27, San Antonio Texas*, 1999.
- [17] McFarland B L, Boron D J, Deever W, *et al.* Biocatalytic sulfur removal from fuels: Applicability for producing low sulfur gasoline [J]. *Critical Reviews in Microbiology*, 1998, 24(2): 99 - 147.
- [18] BP scores a breakthrough in gasoline desulfurization [J]. *Chemical Engineering*, 2000, 107(13): 19.
- [19] BP Amoco Corporation. Sulfur removal process: US, 6048451 [P]. 2000 - 04 - 11.
- [20] BP Corporation North America Inc. Multiple stage process for removal of sulfur from components for blending of transportation fuels: US, 6736963 [P]. 2004 - 05 - 18.
- [21] Peter K, Vollhardt C, Schore N E. *Organic Chemistry* [M]. 3rd ed. New York: W H Freeman and Company, 1999: 1124 - 1128.
- [22] BP Amoco Corporation. Sulfur removal process: US, 6024865 [P]. 2000 - 02 - 15.
- [23] Debuisschert Q, Nocca J L. Prime-G + ~ (TM) from pilot to start-up of world's first commercial 10 ppm FCC gasoline desulfurization process [C]. 2002 NPRA Annual Meeting, Paper AM-02-12, San Antonio Texas, 2002.
- [24] University Technologies International Inc. Desulfurization process: US, 5837131 [P]. 1998 - 11 - 17.
- [25] 王素珍, 罗国华, 徐新. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/MCM-41 对噻吩异戊烯烷基化硫转移反应催化性能的研究 [J]. *工业催化*, 2004, 12(7): 36 - 39.
- [26] 王素珍, 罗国华, 徐新, 等. 介孔分子筛 MCM-41 的合成及其催化噻吩与异丁烯烷基化反应性能 [J]. *石油化工*, 2004, 33(2): 113 - 117.
- [27] 罗国华, 徐新, 佟泽民, 等. 分子筛催化噻吩类硫化物与烯烃烷基化脱硫研究 [J]. *化学反应工程与工艺*, 2005, 121(2): 132 - 137.
- [28] 黄蔚霞, 李云龙, 汪燮卿. 离子液体在催化裂化汽油脱硫中的应用 [J]. *化工进展*, 2004, 23(3): 297 - 299. ■

### 沈阳水星仪表有限公司

主要产品: B49 × 2.5 双色液位计; 玻璃板(管)液位计系列;  
电极式水位传感液位仪表系列  
电 话: 024 - 23523325 23520701  
传 真: 024 - 23523264

### 颇尔过滤器(北京)有限公司

主要产品: 流体净化分离技术、高性能过滤器和过滤系统  
电 话: 010 - 67802266  
传 真: 010 - 67802329  
<http://www.pall.com>