

# 非常规汽油脱硫技术

居沈贵 曾勇平 姚虎卿

(南京工业大学化工学院, 江苏南京 210009)

**摘要:**水蒸气脱硫是一种以水代替氢的脱硫方法,降低脱硫成本显著。以酶代替传统加氢催化剂的生物脱硫技术是一个引人注目的课题。结合催化和精馏的催化精馏脱硫法,在选择脱硫的对象上,相对传统的催化脱硫更具优势。萃取脱硫是采用一些极性溶剂混合物脱除汽油馏分中的硫化物,须加入氧化助剂才有较好的脱硫效果,由此将导致大的辅助车间和有限脱硫效率。膜过程脱硫、声化学脱硫、等离子体和光脱硫都属于物理方法,环保意义很大。对于吸附脱硫,从流化催化裂化汽油中除硫完全,而汽油产率降低很少,辛烷值几乎没有损失,是一种有前途的脱硫方法。

**关键词:**汽油;脱硫;生物催化;催化精馏;萃取;吸附;物理过程

**中图分类号:**TQ113.2

**文献标识码:**A

**文章编号:**0253-4320(2004)01-0057-04

## Unconventional desulfurization technology

JU Shen-gui, ZENG Yong-ping, YAO Hu-qing

(College of Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

**Abstract:** It will be obvious to reduce the cost of desulfurization by the steam desulfurization in which water stream is used as substitute of hydrogen. Bio-desulfurization technology in which enzyme substitutes the traditional catalyzer is generally recognized. While the catalytic distillation desulfurization is a technology that combines catalysis and distillation, it has the great advantages over the traditional hydrodesulfurization. Some sulfides can be removed by conversion/extraction desulfurization in which some mixture of polar compounds was used. In order to enhance the desulfurization efficiency, some oxidative additives are demanded, but it will induce the requirement of accessorial assembly and has limited desulfurization efficiency. Such plasm and photochemical desulfurization, membrane process desulfurization, ultrasonic desulfurization belong to physical methods, so they are very significant to environment. Adsorptive desulfurization is another promising desulfurization technology in which sulfides can be removed completely from the FCC fraction and the loss of products will be tiny and octane number can be ignored.

**Key words:** gasoline; desulfurization; biocatalysis; catalytic distillation; extraction; adsorption; physical process

随着环境保护的日益严格化,预计在 5~10 年内零硫含量汽油在世界范围内将被要求实行<sup>[1]</sup>,因此脱硫率成为脱硫技术中的一个关键点。这种超低硫含量燃油对炼油厂提出了更高的要求。

目前工业生产汽油中用得比较多的脱硫方法主要是常规方法,例如:催化裂化脱硫、加氢脱硫(HDS)、Merox 脱硫、Merichem 精制技术、络合法脱硫和一些联合处理工艺等,这些方法已有很多报道<sup>[2-6]</sup>,而一些非常规方法目前正在发展并已逐渐引起重视,笔者将重点介绍非常规汽油脱硫技术的研究现状。

## 1 非常规汽油脱硫技术

### 1.1 水蒸气催化脱硫

水蒸气催化脱硫是一种以水代氢的催化脱硫过程,避免了在加氢脱硫工艺中氢的消耗,使得脱硫成本下降。以氧化铈作催化剂,一定压力下使原料和水蒸气一起通过固定床反应器而达到脱硫目的。目前,日本、美国以及一些西欧国家,都在对这种方法进行研究,取得了较好的结果。这种脱硫方法对各种油品都有效,汽油和煤油的脱硫率可达 80% 以上。该方法不需要氢气,而脱硫效果又可与加氢脱硫相媲美,是一种有前途的脱硫方法<sup>[7]</sup>。

## 1.2 生物催化脱硫

生物催化脱硫(BDS)是利用微生物或它所含的酶催化含硫化合物,使其所含的硫释放出来的过程。该法与加氢脱硫法相配合,能有效地脱除催化加氢法不易除去的杂环类化合物中的硫;另外,由于微生物不影响流化催化裂化(FCC)汽油中的烯烃、芳烃含量,因而对汽油的辛烷值没有影响。因此,将催化加氢脱硫法与生物催化脱硫方法相结合,用催化加氢法脱除石油中大部分硫,再将其中难于用加氢法脱除的稠杂环硫化物用生物催化法处理,是一种很有前途的石油深度脱硫方法。

生物脱硫的研究至今已有50年以上的历史,但直到20世纪80年代末,美国气体技术研究所(Institute of Gas Technology)的Kilbane等<sup>[8]</sup>发现了能够选择性断裂C—S键的微生物以后,生物催化脱硫进入一个快速发展的时期,特别是美国能源生物系统公司(EBC)近年来取得了许多基础性和技术性的成果,但就整体而言,生物催化脱硫仍然是一个发展中的技术。Abhigeet等<sup>[9]</sup>就汽油生物脱硫的技术、经济可行性及工业化前景做了评述,他们认为采用生物催化脱硫工艺,有望在4~6年内实现工业化生产硫含量低于50 μg/g的汽油。

目前生物脱硫还不能在炼油行业中得到广泛的使用,是由于其在脱硫速度和稳定性方面的问题没有得到较好的解决。一方面,由于使用的生物菌种只对汽油中的一种硫化物有效,必须寻找新的汽油脱硫菌种,使其具有更广泛的选择性;另一方面,催化裂化装置进料的黏度比较高,必须进行耐高温脱硫菌的开发。因此,目前研究的重点是筛选有足够活性和稳定性的生物菌种。

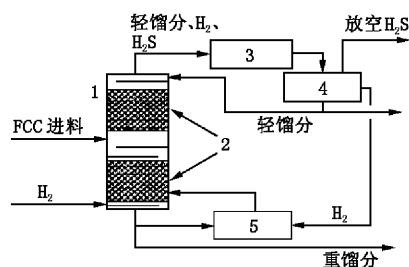
今后生物催化脱硫技术的研究方向应包括2个方面:制备高活性的生物催化剂,如研制产生高效活性细胞的脱硫基因,适应生物反应器多性能的生物催化剂的稳定性,以及用于生物催化剂工业生产的发酵问题;解决生物反应器及工艺、工程问题,包括新型生物反应器设计、混合技术、分离技术以及副产品的处理问题。只有在以上2个方面具有突破性进展,才有实现工业化的可能性。

## 1.3 催化精馏脱硫

在深度脱硫同时,为了避免辛烷值的损失,FCC进料汽油被分成一些不同的馏分,每一种馏分在不同条件下进行脱硫。虽然硫化物主要存在于高沸点馏分中,但这种方案的优点主要在于烯烃能在低馏分中被浓缩,而且硫化物在轻、重馏分中的份额是不

同的,因此可以选择不同的条件保证烯烃不被饱和,使之仍存在于最后的产品中。但要实现这种要求需要发展多种针对每一种份额的加氢处理反应器。因此联合精馏和加氢反应在一个单独的反应器中将是一个突破。

一流的催化加氢脱硫和精馏工艺已被CDTech公司<sup>[10]</sup>所采用,该过程是基于脱硫的同时将FCC汽油分成不同沸点的馏分,其流程如图1所示。



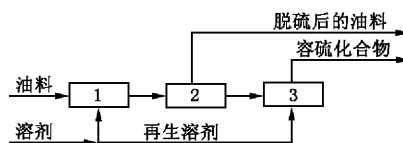
1—精馏塔反应器;2—加氢脱硫催化床;3—浓缩器;  
4—分离器;5—再沸器

图1 催化精馏脱硫工艺流程

该技术在美国得克萨斯炼油厂应用时,在4个月的开车中,脱硫率稳定在90%,平均辛烷值损失小于1。据称,为了改善工艺稳定性和增产,该工艺通过两阶段CDTech工艺和CDHDS工艺后,所花费的成本比传统的HDS工艺少25%。

## 1.4 萃取脱硫

萃取脱硫是基于有机硫化物比碳氢化物更易溶解于一种所选择的溶剂的方法。该过程的流程如图2所示。在萃取塔中,硫化物从油料中被转移到所加的合适的溶剂中,然后,溶剂-油料混合物进入分离溶剂和碳氢化合物的分离器中。含有有机硫化物的溶剂被精馏分离,溶剂再生循环使用。GT-Desulf是有机硫萃取脱除的一种工艺,该过程通过萃取精馏分离FCC馏分中有机硫化物和芳香族化合物<sup>[11]</sup>。经过GT-Desulf反应器后,产品主要分为脱硫和脱芳的富烯馏分和含有硫化物的芳烃混合物馏分。



1—萃取塔;2—分离器;3—精馏塔

图2 萃取脱硫工艺流程

目前萃取脱硫的效率主要受有机硫化物在溶剂中溶解度的限制。考虑所要去除硫化物的本身性

质,通过选择一种合适的溶剂来提高其溶解度。经常采用的方法是采用几种溶剂的混合物,如:丙酮-乙醇的混合物或者四甘醇-含甲氧基三甘醇的混合物<sup>[12-13]</sup>。但是这种混合溶剂的制备十分困难,并且还要根据进料的光谱来配制这种溶剂,这就限制了它的应用。为了提高这些硫化物的溶解度,现在有一种方法是将硫化物氧化成亚砷,转变成极性化合物,然后通过液-液萃取来去除这些含硫化合物。

### 1.5 等离子体和光脱硫

用一定能量的粒子去撞击含硫化合物,使其 C—S 键首先断裂,以达到脱硫的目的。目前等离子体脱硫主要是脱除油品中的硫醇。在脱硫过程中没有发现聚合或碳化,释放出的硫以元素硫或 H<sub>2</sub>S 的形式分离,增加功率可以提高脱硫度。Zaykina 等<sup>[14]</sup>采用两阶段方法脱除油品中的硫,第一阶段以光辐射处理,第二阶段是萃取被高度氧化了的多硫化物。在光照射下,以臭氧氧化等离子体脱硫和光脱硫,效果较好,并且环保。

### 1.6 膜过程脱硫

由于目前汽油中的加氢处理要求提高温度和压力,而且由于硫化物的多样性,在处理上也存在着不便,因此这对于要获得符合要求的油品的代价都是很昂贵的。因为固有的简易、多功能性、低能耗,联合膜过程对很大馏程范围的汽油馏分有良好效果。由于汽油是热敏性物料,也非常适用于膜处理。美国 Exxonmobil Research and Engineering 公司<sup>[15]</sup>用膜过程分离汽油中的硫化物,主要分为 2 个过程:对一部分轻馏分的油品进行膜分离,对重馏分进行加氢处理,膜分离后的产品为含硫量少的滤液汽油和含硫量较高的透过液汽油,达到硫含量标准的汽油直接用作燃料,含硫量较高的透过液送入重馏分汽油一起进行加氢处理。经过多级膜过程操作,可将汽油中的硫含量降至 10 ~ 50 mg/g。由于受膜再生和膜成本的限制,目前对膜过程脱硫的应用还没有大范围的工业化。要实现膜过程汽油脱硫的广泛应用,研究重点要放在膜的开发上。

### 1.7 声化学脱硫

超声波不仅可以改善反应条件,加快反应速度,提高反应产率,还可以促进一些难以进行的反应发生。超声空化产生的微射流、冲击波、声冲流引起液体的宏观紊流及粒子的高速碰撞,使涡流扩散加强,使溶剂中的硫化物扩散到溶剂主体中,也加速了新鲜溶剂的扩散。Collins 等<sup>[16]</sup>在超声波频率 20 kHz、温度 20℃ 条件下,研究了 CS<sub>2</sub> 分解的动力学影响因

素,以不同浓度 CS<sub>2</sub> 在不同超声波强度下的实验得知,超声波对分解速度影响很显著,CS<sub>2</sub> 的浓度为 (13.2 ~ 13.6) × 10<sup>-4</sup> mol/L 时,以 14 W 功率超声波处理的分解速度为 21.1 μmol/(L·min),在其他条件不变下,仅改变超声波功率为 50 W 时,CS<sub>2</sub> 的分解速度为 14 W 功率时的 2 倍。

### 1.8 吸附脱硫

很多吸附剂都具有从汽油中脱除含硫、氧或氮的极性有机化合物的能力,特别是各种分子筛和氧化物固体等能选择性地吸附一系列含硫化合物,如硫醇、噻吩等,由此而发展起来的吸附法脱除 FCC 汽油中的含硫化合物是新出现的一项技术。

Bakr 等<sup>[17-18]</sup>用 5A 分子筛、13X 分子筛和活性炭在 20℃ 时脱除粗汽油中硫化物,结果 13X 分子筛对硫含量低于 50 μg/g 的汽油有很好的效果,而活性炭对高于 50 μg/g 的高浓度汽油有很好的效果。并认为芳香族化合物和硫化物对吸附位的竞争,可能导致了 13X 分子筛在较高硫含量的汽油中吸附效果不佳。他们还用活性炭和 13X 分子筛脱除汽油中硫化物,结果在 80℃、硫含量 550 μg/g 时,活性炭对硫化物的吸附能力是 13X 分子筛的 3 倍,而在 20℃、硫含量 50 μg/g 时,13X 分子筛对硫化物的吸附能力是活性炭的 1.16 倍,因此得出活性炭在温度较高、硫化物浓度较高时较适用,而分子筛在环境温度、硫化物浓度较低时使用较好,并提出用活性炭和分子筛的两段法脱除硫化物的新思路。

居沈贵等<sup>[19]</sup>利用微波技术,选择铜离子、锌离子和锰离子作为活性组分负载于氧化铝上,制得脱硫吸附剂。在用所制得的脱硫吸附剂进行汽油脱硫研究中,从静态吸附容量、净化度、环保等方面考虑,选择铜离子、锌离子作为活性组分。最后对总硫的分析表明,对汽油中硫醇和总硫的脱除有双重作用。Mikhail 等<sup>[20]</sup>在 30℃ 下用经酸活化的黏土材料(高岭土和本脱土),研究二甲基硫化物的吸附机理,认为 H<sup>+</sup> 的引入,代替了原来吸附剂中的阳离子位,它产生的酸性增加了迁移到吸附剂表面的酸性位,这种迁移改变了晶体结构平衡。吸附剂表面酸性位的干扰,有利于碱性化合物的吸附,因此对具有碱性的硫化物有更大的吸附能力。Akira 等<sup>[21]</sup>研究了各种类型的分子筛吸附剂,包括 Cu-Y、Ag-Y、Na-ZSM-5、H-USY 和其他类型吸附剂(如改性 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、活性炭等)对噻吩和苯体系的吸附,认为一些金属离子形成的 π 络合键对吸附噻吩有很好的效果。

由美国布莱克-威斯普里查德公司(Black&Veath

Pritchard Inc.)与美国铝业公司(Alcoa Industrial Chemicals)联合开发的 IRVAD(发明人 Irvine 和英文单词 Adsorption 的缩写)吸附技术充分显示了吸附法脱硫的诱人前景,据称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。该过程的简易流程图如图 3 所示。

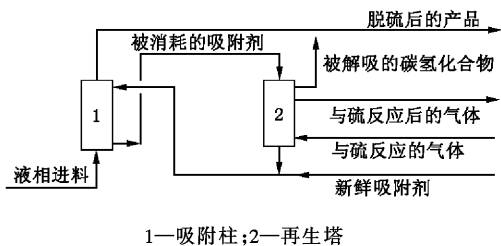


图 3 吸附脱硫工艺流程

该过程使用的是由 Alcoa 公司的氧化铝基吸附剂,为了增加吸附剂的硫容量和选择性,选择了一种无机助剂<sup>[22]</sup>。在 240℃、低压下以油剂质量比为 1.4 的条件下进行吸附,无须消耗氢。IRVAD 技术用来处理包括 FCC 汽油在内的多种液体烃类,能够有效地脱除其中所含的杂原子,特别是硫、氮、氧的化合物,脱硫率达 90% 以上。该技术在低压下操作,不消耗氢气、不饱和烯烃,并排除了有害废弃物的处理问题。同时该技术所具有的较高的液体收率、低能耗,以及潜在辛烷值的增加,这使得该技术的投资成本及操作费用大大降低。

## 2 结语

汽油脱硫的最终目的是,在保持辛烷值的同时,使硫含量达到环境法规所规定的标准,并且不改变汽油的稳定性和色度。对传统的 HDS 工艺的改进只能在催化剂的选择上和具体反应器的设计上进行,在工艺上不会有大的突破空间,上面所讨论的一些脱硫方法有的是在 HDS 的基础上加入新的工艺,如催化精馏脱硫,可以达到较好的脱硫效果,是一种比较理想的脱硫方法。萃取脱硫虽然在加入氧化助剂后有较好的脱硫效果,但是它可能导致大的辅助车间和有限脱硫效率。其他的如膜过程脱硫、声化学脱硫、等离子体和光脱硫都属于物理方法,环保意义很大。对于吸附脱硫,硫几乎可以全部从 FCC 汽油中除去,而汽油产率降低很少,辛烷值几乎没有损失,一旦所开发吸附剂的床层寿命、吸附量及其再生问题等被解决,这种优点将使吸附脱硫更具吸引力,相信更深入的研究将会引发脱硫技术更大的飞跃。

## 参考文献

- [1] Kordulis Ch, Lappas A A, Fountzoula Ch, *et al.* [J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 209(1-2): 85-95.
- [2] 廖健, 张兵, 刘伯华. [J]. 当代石油石化, 2001, 9(3): 28-32.
- [3] 杨宝康, 张继军, 傅军, 等. [J]. 石油炼制与化工, 2000, 31(7): 36-39.
- [4] 庞新梅, 孙书红, 高雄厚. [J]. 石化技术与应用, 2001, 19(6): 384-389.
- [5] 杜伟, 黄星亮. [J]. 石油与天然气化工, 2002, 31(2): 74-78.
- [6] 胡尧良. [J]. 炼油设计, 1999, 29(5): 47-53.
- [7] Wormsbecher R F, Chin D S, Gatte R R, *et al.* Catalytic effects on the sulfur distribution in FCC fuels [A]. 1992 NPRA Annual Meeting, Paper AM-92-15, New Orleans, Louisiana, 1992.
- [8] Institute of Gas Technology. Mutant microorganisms useful for cleavage of organic C-S bonds [P]. US 5104801, 1992-04-14.
- [9] Abhigeet B P, Catherine C L, Brian P H. [J]. Preprints-American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry, 2000, 45(4): 689-691.
- [10] Babich I V, Moulijn J A. [J]. Fuel, 2003, 82(6): 607-631.
- [11] Bonde S E, Chapados D, Gore W L, *et al.* Desulfurization by selective oxidation and extract of sulfur-containing compounds to economically achieve ultra-low proposed diesel fuel sulfur requirements [A]. 2000 NPRA Annual Meeting, Paper AM-00-25, San-Antonio, Texas, 2000.
- [12] Izumi F. Process for recovering organic sulfur compounds from fuel oil [P]. US 5753102, 1998-05-19.
- [13] UOP. Process for the removal of sulfur from petroleum fractions [P]. US 5582714, 1996-12-10.
- [14] Zaykina R F, Zaykin Yu A, Mamonova T B, *et al.* [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2002, 63(3-6): 621-624.
- [15] Exxonmobil Research and Engineering Company. Membrane process for separating sulfur compounds from FCC light naphtha [P]. US 20020111524A1, 2002-08-15.
- [16] Collins A, Yusuf A G. [J]. Journal of Hazardous Materials, 2002, 90(3): 237-247.
- [17] Bakr A, Salem S H. [J]. Ind Eng Chem Res, 1994, 33(2): 336-340.
- [18] Bakr A, Salem S H, Hamid H S. [J]. Chem Eng Technol, 1997, 20(5): 342-347.
- [19] 居沈贵, 管国锋, 姚虎卿. [J]. 现代化工, 2002, 22(7): 27-33.
- [20] Mikhail S, Zaki T, Khalil L. [J]. Applied Catalysis A: General, 2002, 227(1/2): 265-278.
- [21] Akira T, Frances Y H, Ralph Y T. [J]. Ind Eng Chem Res, 2002, 41(10): 2487-2496.
- [22] The Pritchard Corporation. Process for desulfurizing gasoline and hydrocarbon feedstocks [P]. US 5730860, 1998-03-12. ■