

技术进展

柴油深度脱硫中的反应工程问题及对策

方向晨¹ 程振民² 袁渭康²

(1. 抚顺石油化工研究院, 辽宁 抚顺 113001; 2. 华东理工大学反应工程国家重点实验室, 上海 200237)

摘要: 柴油深度脱硫受到 3 个反应工程问题的限制: 一是反应速率级数对总硫浓度呈二级, 因此在硫浓度很低时加氢脱硫速率极慢; 二是 4,6-二甲基二苯并噻吩(4,6-DMDBT)的甲基取代基有空间位阻, 需采取先加氢、后氢解的途径; 三是脱硫反应受到硫化氢的抑制作用, 特别在硫浓度很低时, 硫化氢的抑制作用更加明显。为了获得超低硫柴油 (< 50 $\mu\text{g/g}$), 根据反应工程原理, 气液逆流加氢操作是一种有效的方式。

关键词: 柴油; 加氢脱硫; 清洁燃料; 反应机理; 逆流操作

中图分类号: TE624

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)08-0010-05

Chemical reaction engineering problems in deep hydrodesulfurization of diesel fuel and corresponding solution

FANG Xiang-chen¹, CHENG Zhen-min², YUAN Wei-kang²

(1. Fushun Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, Fushun 113001, China; 2. State Key Laboratory of Chemical Reaction Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Deep desulfurization of diesel fuel is subjected to three reaction engineering problems: the first one is due to the second order dependence on the total sulfur concentration in the reaction rate expression, which means the hydrodesulfurization rate is extremely slow when the sulfur concentration is very low in meeting the required sulfur level standard; the second one comes from the stereo-resistance arising from the methyl substitutions in 4, 6-dimethyldibenzothiophene (4, 6-DMDBT) molecule; and the third one is from the inhibiting effect of H_2S which is produced during hydrogenation, and its influence is critical especially when the sulfur concentration is very low. In obtaining ultra low sulfur of less than 50 $\mu\text{g/g}$ in diesel, gas-liquid countercurrent flow is an effective way in view of the chemical reaction engineering principle, and it was verified by the current work.

Key words: diesel; hydrodesulfurization; clean fuel; reaction mechanism; countercurrent flow

环保法规日益严格, 柴油的含硫量标准在逐年修订。例如, 目前欧洲国家的柴油中硫含量(质量分数, 下同)标准是小于 350 mg/g , 双环和多环芳烃含量在 11% 以下。到 2005 年 6 月 1 日, 欧盟国家生产的柴油最大硫含量为 50 mg/g , 到 2011 年, 各类柴油中硫含量都要小于 10 mg/g 。2000 年 12 月美国环保署(EPA)颁布了柴油低硫化规定, 要求到 2006 年 9 月美国 80% 的柴油的硫含量要从现在的 500 mg/g 降低到 15 mg/g 以下, 2010 年要全部达到该限定目标。而美国加利福尼亚州对柴油硫含量限制更严, 要求 2006 年该州所有柴油中硫含量必须降到 15 mg/g 以下。亚太的日本、泰国、澳大利亚、中国香港

等国家和地区也计划在 2003 ~ 2005 年将柴油硫含量降到 50 mg/g 。世界燃料委员会(World-wide Fuel Charter Committee)在 2000 年 4 月颁布的车用清洁燃料规范中, 对硫含量要求甚严, 限制第 III、IV 类柴油硫含量必须分别小于 30 mg/g 和 5 mg/g ^[1]。总之, 柴油标准的日益严格对传统的加氢脱硫工艺提出了挑战, 笔者拟从反应工程的角度来分析问题的根源并采取相应对策。

1 柴油深度脱硫的反应工程问题

1.1 表观反应级数

柴油中含硫化合物种类繁多, 反应活性存在很

收稿日期: 2004-04-19; 修回日期: 2004-06-14

基金项目: 中国石油化工股份有限公司应用开发项目(101019); 上海市科委基础研究项目(03JC14024)

作者简介: 方向晨(1960-), 男, 教授级高级工程师, 院长, 研究方向为石油炼制工艺与工程; 程振民(1967-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为化学反应工程, 通讯联系人, 021-64253529, zmcheng@ecust.edu.cn; 袁渭康(1935-), 男, 教授, 博士生导师, 中国工程院院士, 研究方向为化学反应工程。

大差别,并且它们不在同一个馏分内,给动力学描述带来很多困难。例如,硫醇、硫醚、二硫醚在氢解反应中是非常活泼的,而噻吩化合物很不活泼,并且通常集中在高沸点区;各种噻吩化合物的沸点为:苯并噻吩 221℃,二苯并噻吩 334℃,烷基苯并噻吩 335~382℃,二烷基苯并噻吩 366℃。这类含硫化合物占柴油中含硫化合物的 50%~60%(质量分数),相当于 3~7 mg/g 的含量。

因此,柴油深度加氢精制反应可以只考虑噻吩的脱硫。即使如此简化处理,动力学描述也存在很大困难,因为噻吩及其衍生物苯并噻吩、二苯并噻吩加氢脱硫的反应速率与其所含的苯环数多少和取代的烷基数量及位置有关。例如,不同噻吩在 7.1 MPa、300℃、CoMo/Al₂O₃ 催化剂时的加氢相对反应速率分别为:噻吩为 100,苯并噻吩为 58.7,二苯并噻吩为 4.4^[2]。苯并噻吩及不同取代的二苯并噻吩在 2.9 MPa、360℃、MoNi/Al₂O₃ 催化剂时的加氢相对反应速率分别为:苯并噻吩为 100;二苯并噻吩为 23;4 位有取代基的二苯并噻吩为 8;4,6 位有取代基的二苯并噻吩为 0.28^[3]。

为了避开组分的复杂性,Sai^[4]采用表观反应级数的方法将所有含硫化合物集中在一起,并发现无论初始硫含量是多少,达到不同脱硫深度时(920~80 mg/g),拟合得到的反应级数对总硫含量约为 2 级,见表 1。

表 1 得到的二级反应动力学关系无法从单个含硫化合物的脱硫反应机理得到解释,因为对某个含硫化合物来说其加氢脱硫反应级数总为一级。实际上,二级反应动力学关系的根源是含硫化合物的反

应速率随着其沸点升高按平方关系下降^[4],脱硫反应前期先是活性较高的低沸点含硫化合物起反应,反应速率较快,而这时总硫含量很高(其中包含未参加反应的高沸点硫);但在反应后期,只有高沸点硫存在,反应速率很低,而这时总硫含量也很低。因此,二级反应的动力学规律可以从总硫含量随沸点升高而下降以及沸点与反应速率之间存在平方关系得到解释。

表 1 柴油深度脱硫的表观反应级数

进料硫质量 分数/%	空速/ h ⁻¹	转化率/ %	产品中硫 质量分数/%	最佳拟 合级数
1.060	4	91.3	0.092	
	2	95.3	0.050	
	1	97.4	0.028	
	1~4	91.3~97.4	0.028~0.092	2.18
0.066	4	62.1	0.025	
	2	75.8	0.016	
	1	87.9	0.008	
	1~4	62.1~87.9	0.008~0.025	1.94

注:催化剂为 CoMo/Al₂O₃,操作条件为总压 2.5 MPa、360℃、氢气
体积与柴油质量比为 200 L/kg。

从反应工程的角度分析,二级反应动力学对柴油深度脱硫极为不利,原因是反应速率与反应物含量的平方成正比。可以想象随着脱硫深度的增加,脱硫难度急剧增加。由于含硫化合物的表观二级反应是高沸点物质的脱硫活性太低造成的,因此,还需要进一步了解反应条件对各类含硫化合物加氢脱硫的影响。

(上接第 9 页)

参考文献

- [1] Amy S Len *et al.* [J]. *Petroleum Technology Quarterly*, 2004, 9(1): 89-93.
- [2] Lieber W, *et al.* *Proceedings of the 17 th World Petroleum Congress*. Vol. 3. 513-522, September, 1-5, 2002.
- [3] Gerald Parkinson. [J]. *Chemical Engineering Progress*, 2004, 100(3): 8-11.
- [4] Water Vermeiren. *Hydrocarbon Engineering*, 2003, 8(10): 79-81.
- [5] Abdullah M. Aitani. [J]. *Oil Gas European Magazine*, 2004, 30(1): 36-39.
- [6] Deborah Hairston. *Chemical Engineering*, 2004, 111(3): 20-24.
- [7] [J]. *Asian Chemical News*, 2002, 8(361): 14-16.
- [8] [J]. *European Chemical News*, 2002, 76(1998): 19-23.
- [9] Johnson A R, *et al.* *Proceedings of the 17 th World Petroleum Congress*. Vol. 3, 181-198, September 1-5, 2002.
- [10] Greer D, *et al.* [J]. *Oil Gas European Magazine*, 2002, 28(2): 39-43.
- [11] Maadhah A, *et al.* [J]. *Hydrocarbon Engineering*, 2003, 8(6): 49-54.
- [12] Li Zai-Ting *et al.* *Proceedings of the 17 th World Petroleum Congress*. Vol. 3. 205-212, September, 1-5, 2002.
- [13] Chaogang Xie *et al.* *Proceedings of the 17 th World Petroleum Congress*. Vol. 3. 547-554, September, 1-5, 2002.
- [14] *Chemical Engineering*, 2003, 100(8): 13.
- [15] H. V. Bolt *et al.* *Hydrocarbon Processing*, 2002, 81(12): 77-80.
- [16] *European Chemical News*. 2003, 78(2037): 29.
- [17] Marco Tagliabue *et al.* *Petroleum Technology Quarterly*, 2004, 9(1): 145-149.
- [18] Alexander H. Tullo. *Chemical and Engineering News*, 2003, 81(50): 15-16.
- [19] Mark Morgan. *European Chemical News*, 2003, 2061(79): 30-32. ■

1.2 反应条件对加氢脱硫的影响

1.2.1 温度效应

由于苯并噻吩类化合物都是环状结构,非常稳定,因此加氢脱硫反应的活化能比较高,需要通过提高温度提高反应活性。表 2 数据表明^[5],4,6-二甲基二苯并噻吩(4,6-DMDBT)的活化能达到 140.4 kJ/mol,比二苯并噻吩(DBT)高 45.5 kJ/mol,而 4-甲基二苯并噻吩(4-MDBT)的活化能也高达 125.4 kJ/mol,因此,为获得超低硫柴油应在尽可能高的温度下进行,其目的是脱除具有高活化能的 4,6-DMDBT 和 4-MDBT。

表 2 苯并噻吩类化合物在 Co-Mo/Al₂O₃ 催化剂上的反应活化能

催化剂	反应活化能/kJ·mol ⁻¹		
	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
A	94.9	125.4	140.4
B	93.2	121.6	136.2
C	87.8	123.3	129.6

注:催化剂 A、B、C 均为工业用 Co-Mo/Al₂O₃ 催化剂(原文未指明各组分含量)。

温度对加氢脱硫的影响是改变了催化剂上的可交换硫(labile sulfur)数量、比例和交换速率,见表 3^[5]。可见,反应温度从 260℃ 提高到 300℃,虽然只提高了 40℃,但可交换硫的数量提高了 5 倍,并且硫交换速率提高了 30%。

表 3 催化剂表面的可交换硫随温度的变化

T/℃	260	270	290	300
S ₀ /mg·g ⁻¹	5.8	12.6	19.9	26.1
可交换硫占总硫的百分比/%	8.27	18.00	28.40	37.20
H ₂ S 的释放速率常数/10 ⁻² min	2.26	2.45	2.71	2.92

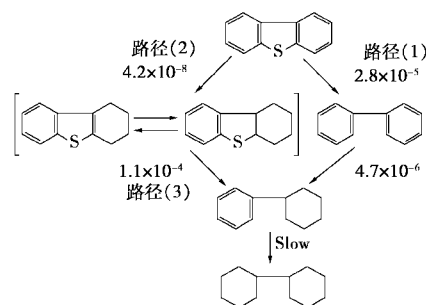
注:压力为 5.0 MPa; S₀ 指单位质量催化剂上可交换硫的质量。

1.2.2 氢气浓度效应

加氢脱硫反应是通过直接氢解和加氢两条路线实现的,见图 1。其中路径(1)为氢解路线,路径(2)为加氢路线,路径(3)为氢解路线。至于氢解路线和加氢路线何者占主导地位要取决于硫原子的电子密度和 C-C 不饱和键的键级,可根据量子化学计算得到^[7]。

据硫原子的电子密度,杂环硫化物可分成 3 组:①硫原子电子密度在 5.69~5.78 之间,这类化合物中硫原子的孤对电子与 2 个不饱和基团(烯烃键和苯环)共轭,如噻吩、苯并噻吩;②硫原子电子密

度在 5.9~6.0 之间,这类化合物中硫原子的孤对电子只与 1 个不饱和基团共轭,如 2,3-二氢噻吩;③硫原子电子密度大于 6.0,这类化合物中硫的孤对电子不与任何不饱和键共轭,如四氢噻吩。噻吩的硫原子密度最小,为 5.696。与噻吩相联的苯环多少只是略微改变硫原子的电子性质,而苯环上的烷基取代几乎不改变硫原子的电子性质。



操作条件:300℃,10.2 MPa,无 H₂S 存在;

反应速率常数单位为 l/(g·s)

图 1 二苯并噻吩在 Co-Mo/Al₂O₃ 上的加氢脱硫反应的拟一级反应速率常数^[2]

噻吩和苯并噻吩都在杂环中带有独立的双键,键级最大,分别为 1.689 和 1.769。DBT 中与噻吩环相连的苯环带有的键级比噻吩小,环中的最大键级为 1.448,烷基取代的 DBT 对键级有很小的改变。图 1 中氢解路径(1)的速率是加氢路径(2)的速率的 100 倍以上,是由于不饱和键级较低造成的。

除一些烷基取代的 DBT 如 4-MDBT 和 4,6-DMDBT 外,不同含硫化合物在不同反应条件下的氢解反应性与硫原子电子密度存在良好的关联。DBT 中甲基基团位于 4 位或 6 位时会对直接氢解反应产生空间位阻,因为它们阻碍硫原子与催化剂表面接触。因此,在硫原子氢解之前进行硫邻位苯环的加氢,通过分子的扭曲,可使硫原子与催化剂表面的活性位接触。此外,加氢有望活化硫原子,因为计算表明^[7]加氢可以提高其硫原子电子密度。例如,加氢可使 4,6-DMDBT 的电子密度由 5.768 提高到六氢-4,6-DMDBT 的 5.926。4-MDBT 和 4,6-DMDBT 的加氢脱硫主要通过加氢途径实现,分别占到总脱硫量的 78.7% 和 93.2%。图 1 中从路径(2)和路径(3)的对比可发现,苯环加氢后可使反应速率提高 1 000 倍以上。

由于深度脱硫中要脱除的化合物是苯并噻吩类物质,苯环加氢是这个反应速率的控制步骤,通过提高氢气压力提高加氢速率是一个有效手段。

1.2.3 硫化氢的影响

以 DBT 加氢脱硫为例, DBT 可以直接氢解得到联苯, 也可以通过加氢途径先加氢、后氢解得到环己基苯。研究表明^[5,8-9], DBT 的加氢选择性随着 H₂S 分压的上升而增加, 表明氢解和加氢是在催化剂表面的不同活性中心进行的, 说明 H₂S 强烈阻碍 DBT 转变为联苯, 但不妨碍 DBT 转变为环己基苯, 因此 H₂S 阻碍直接氢解位, 不阻碍加氢位。

通过吸附热的对比(见表 4), 可以看出 DBT 的加氢脱硫反应同 4,6-DMDBT 相比, 更强烈地受到 H₂S 的抑制。催化剂的类型虽然改变了吸附热的大小, 但没有改变吸附热的顺序, 在每种催化剂上, 吸附热按以下顺序增加: DBT < 4,6-DMDBT < H₂S。因为 H₂S 在每种催化剂上的吸附都比各类 DBT 强, 因此, DBT 的加氢脱硫反应受到抑制。

表 4 不同类型催化剂上二苯并噻吩、4,6-二甲基二苯并噻吩和 H₂S 的吸附热^[8]

催化剂	吸附热/kJ·mol ⁻¹		
	DBT	4,6-DMDBT	H ₂ S
NiMo/Al ₂ O ₃	46.0	62.7	67.3
NiW/Al ₂ O ₃	49.3	61.0	72.7
Mo/Al ₂ O ₃	41.8	71.1	87.8
CoMo/Al ₂ O ₃	41.8	66.9	75.2

由于无论直接氢解路径还是加氢路径均经历氢解反应这一环节, 而氢解反应活性中心受到 H₂S 的严重抑制, 因此, 采用有效的手段消除 H₂S 的影响是解决深度脱硫的关键问题。

2 解决柴油深度脱硫的反应工程方案

前已述及有效解决柴油深度加氢脱硫的 3 个反应工程因素是: 提高反应温度, 提高氢气压力, 降低硫化氢分压。前 2 个因素受到芳烃脱除的热力学平衡条件和装备条件的限制, 因此, 比较现实的手段是

降低硫化氢分压。在气液并流操作条件下, 生成的硫化氢沿流动方向逐渐积累, 分压逐渐增大, 不可能达到降低硫化氢分压的作用。只有采用气液逆流操作, 才能使产生的硫化氢被从塔底输入的新鲜氢带出反应器, 才能在反应器底部, 即深度脱硫区, 创造一个低硫化氢环境^[4,10]。

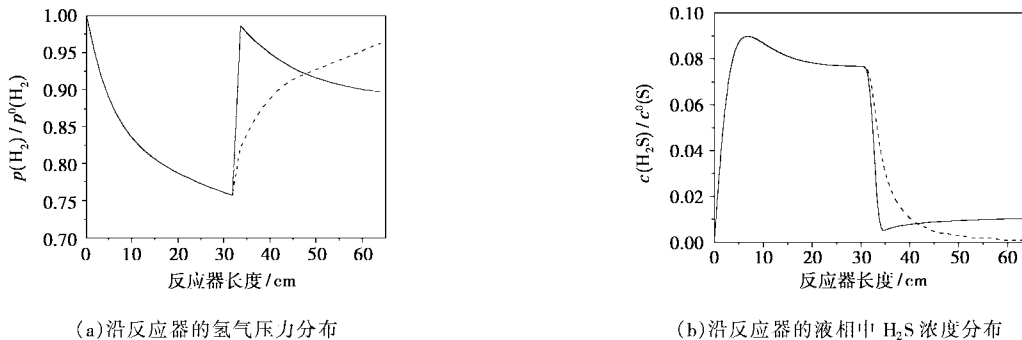
逆流加氢目前已成为生产超低硫柴油的有效措施, 已成为世界各大石油公司竞相研发的炼油新技术^[11-12]。据报道^[13], 美国 ABB 鲁姆斯全球公司 (ABB Lummus Global, Inc.) 已经成功开发出生产超低含硫柴油燃料的深度加氢脱硫工艺, 该新工艺是在公司拥有专利的加氢脱硫工艺的基础上增加了一个逆流反应器, 这种改进只需在装置常规停工检修时进行。该工艺的核心是逆流反应器, 该逆流反应器唯一的特性是在反应器出口处具有最高的氢气局部压力, 这种特性使得很多在寻常工艺中难脱除的硫组分在这里可以很容易被脱除。此外, 反应器中不断地对氨和硫化氢进行抽提也增强了硫的脱除率, 该反应器的这种能力还可以改进产品的特性, 如色度等。

中国石化抚顺石油化工研究院也开发了将闪蒸与逆流相结合的脱硫新工艺, 简称 FCSH (Flash with Countercurrent Sulfur-compounds Hydrogenation)。该工艺采用一个并流反应器和一个逆流反应器相串联, 反应器间设气液分离器将一段加氢生成的硫化氢脱除。小试中对含硫量 13 841 mg/g 的柴油进行了两级脱硫研究, 结果见表 5。表 5 数据表明, 尽管逆流反应器是在氢油体积比为 300 的工艺条件下进行的, 比并流反应器的氢流量低, 但逆流操作的效果明显优于气液并流情况。350℃下液体空速为 2.0 h⁻¹ 时, 逆流操作的生成油硫含量为 948 μg/g, 略高于并流操作下的 904 μg/g, 原因在于逆流操作采用了较小的氢油体积比, 以及反应物中硫浓度较高, 因此硫化氢的抑制作用不强。

表 5 气液逆流与气液并流操作对柴油深度加氢脱硫的效果比较

	350℃						360℃						
	并流/逆流		并流/并流		并流/逆流		并流/逆流		并流/并流		并流/并流		
其他工艺条件													
氢分压/MPa	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
空速/h ⁻¹	1.0	1.5	2.0	1.0	1.5	2.0	1.0	1.5	2.0	1.0	1.5	2.0	2.0
氢油体积比	400/300	400/300	400/300	400/400	400/400	400/400	400/300	400/300	400/300	400/400	400/400	400/400	400/400
生成油性质													
S 含量/μg·g ⁻¹	94	434	948	195	601	904	19	131	482	38.7	136	496	496
N 含量/μg·g ⁻¹	8.0	45.0	90.0	9.9	41.2	82.6	2.5	18.7	55.2	2.7	13.2	33.3	33.3

注: 氢油体积比的斜线两侧分别代表第 1 级和第 2 级加氢反应器内的氢油体积比。



(a) 沿反应器的氢气压力分布

(b) 沿反应器的液相中 H₂S 浓度分布

——代表一级反应器和二级反应器均为并流;-----代表一级反应器为并流,二级反应器为逆流; $p(\text{H}_2)$ 和 $p^0(\text{H}_2)$ 分别为反应器内的气相氢压和初始气相氢压,MPa; $c(\text{H}_2\text{S})$ 和 $c^0(\text{S})$ 分别为液相中 H₂S 浓度和液相初始硫浓度, mol/m³

图 2 关键组分浓度的模拟计算

为了从理论上分析流体流动方向对反应器操作行为的影响,笔者对氢分压和硫化氢浓度沿反应器的变化进行了模拟,计算结果如图 2(a)和图 2(b)所示。可见,逆流操作可以提高入口处的氢分压,并使液相中的硫化氢浓度几乎为零。

3 结论

从化学反应工程的角度分析了柴油深度加氢脱硫所遇到的技术困难,认为该困难体现在对总硫的反应级数为二级,因此深度脱硫的反应速率极低。由于二级反应动力学的根源在于柴油中的高沸点含硫化合物反应活性很低,因此,本文中根据文献提供的吸附热、活化能、键级、硫原子电子密度讨论了温度、氢压和 H₂S 对反应的影响,并得出对于有空间位阻化合物 4,6-DBT 脱硫的有效途径是先加氢、后氢解的结论,而有效方法是提高氢压并降低 H₂S 浓度。采用气液逆流操作是从反应工程角度解决这一问题的技术手段,得到本文实验数据和模拟计算的证实。

参考文献

[1] 韩德奇,常聪芳,陈明,等.[J].石油化工技术经济,2003,19(4):

8-14.

- [2] Gates B C, Topsøe H. [J]. Polyhedron, 1997, 16(18): 3213-3217.
 [3] 宋文模. [J]. 炼油设计, 2002, 32(2): 7-12.
 [4] Sie S T. [J]. Fuel Processing Technology, 1999, 61(1-2): 149-171.
 [5] Zhang Q, Ishihara A, Kabe T. [J]. 石油会论, 1996, 39(6): 410-417.
 [6] Kabe T, Ishihara A, Qian W, et al. Possibility of sulfur spillover on hydrodesulfurization catalysts using radioactive ³⁵S[A]. In: Inui T, Fujimoto K, Uchijima T, et al. New Aspects of Spillover Effect in Catalysis: Proceeding of the third International Conference on Spillover[C]. Amsterdam: Elsevier Publishers, 1993. 341.
 [7] Ma Xiaoliang, Sakanishi K, Isoda T, et al. [J]. Energy & Fuels, 1995, 9(1): 33-37.
 [8] Kabe T, Aoyama Y, Wang Danhong, et al. [J]. Applied Catalysis A, 2001, 209(1-2): 237-247.
 [9] Broderick D H, Gates B C. [J]. AIChE J, 1981, 27(4): 663-673.
 [10] Mochida I, Sakanishi K, Ma X L, et al. [J]. Catalysis Today, 1996, 29(1-4): 185-189.
 [11] 方向晨, 韩保平, 曾榕辉. 柴油加氢脱硫脱芳的动力学模型研究[A]. 见: 蒋荣兴, 孙丽丽. 清洁燃料生产工艺与工程技术专题研讨会论文集[C]. 北京: 中国石化出版社, 2002. 159-164.
 [12] Babich I V, Moulijn J A. [J]. Fuel, 2003, 82(6): 607-631.
 [13] 庞晓华. [J]. 石化技术与应用, 2004, 22(1): 40-40. ■

陶氏调升丁苯胶乳和塑性颜料产品在亚太区的售价

陶氏化学公司的胶乳业务部门——陶氏胶乳宣布,旗下丁苯胶乳和塑性颜料产品在亚太区的每公斤售价自 2004 年 8 月 2 日起调升 0.10 美元,区内的涂布纸和地毯业客户将会受到影响。石油和石油副产品价格持续的上升和波动,是陶氏决定加价的主要原因。

由于全球能源和原料成本上升,胶乳业整体面对极大的成本压力。与 2002 年初相比,苯乙烯和丁二烯的价格已跳升约 2 倍,预计最少会继续上升至今年年底。陶氏不排除于未来数月进一步调升旗下胶乳产品在亚太区的售价。

碳氢化合物原料的价格过往出现的周期性浮动,乳胶制造商还可以承担短期的成本增长,但石油副产品的价格于过去 24 个月大幅攀升,已将业界的盈利率蚕食至难以继续经营的水平。

陶氏化学公司是一家具领导地位的环球企业,以科学和技术见称,为各个主要消费市场提供创新的化学品、塑料、农用产品及服务,年总销售额达 330 亿美元。陶氏的客户遍布全球 180 多个国家,所服务的多个市场包括食品、运输、保健和医药、个人及家居护理、建造与工程等。