

催化裂化汽油 硫醇醚化反应过程

CUIHUA LIEHUA QIYOU
LIUCHUN MIHUA FANYING GUOCHENG

申志兵◎著



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

催化裂化汽油硫醇醚化反应过程

申志兵◎著



中国石化出版社

内容提要

本书针对催化裂化汽油硫醇醚化反应催化剂及其反应机理展开研究,为新型汽油选择性加氢脱硫技术中硫醇醚化反应部分的催化剂改进提供理论依据。本书首先对 Mo 改性的 Ni/Al₂O₃ 催化剂进行评价和表征分析,考察 Mo 的引入对 Ni 基催化剂表面物种微观结构和性质的影响,通过关联催化剂活性相的性质形貌与反应性能间的构效关系,揭示 Mo-Ni 二元催化剂体系在硫醇醚化反应中的反应活性相结构和性质。并通过考察预硫化温度和水热处理等方面对催化剂结构性质和反应性能的影响,进一步验证所提出的硫醇醚化反应活性中心的正确性。其次,利用 Ni/Al₂O₃ 和 Mo-Ni/Al₂O₃ 催化剂考察 1-丁硫醇和 1-己烯在不同温度下的反应产物中硫化物的结构和分布,分析了硫醇醚化反应机理。最后,通过催化裂化汽油对优选的催化剂进行硫醇醚化反应条件的优化,并在优化的条件下对催化剂进行 600h 寿命考察。

本书可供从事石油炼制及化工专业等的科研工作者、教师及学生参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

催化裂化汽油硫醇醚化反应过程 / 申志兵著.
—北京:中国石化出版社,2017.8
ISBN 978-7-5114-4658-9

I. ①催… II. ①申… III. ①催化裂化-汽油-硫醇-
醚化-研究 IV. ①0621.25

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 217654 号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市朝阳区吉市口路 9 号
邮编:100020 电话:(010)59964500

发行部电话:(010)59964526

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com

北京科信印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 7.75 印张 208 千字
2017 年 9 月第 1 版 2017 年 9 月第 1 次印刷
定价:36.00 元

前 言

随着人类环保意识的进一步增强，国际上对汽油中硫含量提出日益严格的标准，国内近年来在车用汽油质量标准上也在逐渐与国外发达国家接轨，尤其是已于 2012 年在北京率先推出与欧 V 汽油质量标准相当的法规。因此，国内的汽油产品质量升级任务已迫在眉睫，如何升级现有的汽油精制技术和装置以达到新的标准和要求，并且保证油品质量，成为目前科研工作的重点研究方向之一，这样既可避免重复建设，节约资金成本，又可满足环境保护的新标准和要求。而我国汽油构成以催化裂化汽油组分为主，其占我国成品汽油总量的 80% 左右，催化裂化汽油脱硫就成为汽油清洁化生产的关键。

在汽油清洁化生产工艺中应用最广泛的就是选择性加氢脱硫技术，全馏分催化裂化汽油进行选择性的加氢脱硫，易造成较多烯烃饱和，使汽油的辛烷值损失较大，引起汽油品质下降。为了减少全馏分催化裂化汽油选择性的加氢脱硫辛烷值损失，根据催化裂化汽油组成的特点，一般将全馏分催化裂化汽油分成轻、重两个馏分，烯烃和硫醇主要存在于轻馏分中，硫醚及噻吩类硫主要存在于重馏分中。轻馏分的硫醇可通过美国 UOP 公司开发的 Merox 抽提-氧化脱硫醇工艺脱除，可使轻馏分硫含量降到超低硫水平，重馏分再进行选择性加氢脱硫，然后再把轻、重汽油混合，即可生产出辛烷值损失少、硫含量低的催化裂化精制汽油。但传统的 Merox 抽提-氧化脱硫醇工艺有大量的废碱渣排放。1988 年，专利 US4775462 中最早阐述在酸性催化剂的作用下利用硫醇醚化反应将汽油中的硫醇转化为硫醚来达到汽油脱臭的目的。对比传统 Merox 硫醇氧化脱臭工艺，该方法最突出的优点就是在脱臭过程中不使用碱，解决了传统的汽油脱臭工艺中碱渣排放的问题。

目前,对硫醇醚化脱硫醇反应机理和催化剂的研究报道很少,这一点严重限制了对硫醇醚化脱硫醇催化剂的进一步研究。本书主要研究了 Mo 改性 Ni/Al₂O₃ 催化剂的反应活性相物种和性质及与反应性能间的关系,揭示了硫醇醚化反应过程的催化剂活性中心相及其性质,并通过催化剂的预处理方式的改进来验证反应活性相的研究结论。然后,在催化剂研究基础上,通过对硫醇醚化反应过程产物的结构和分布进行研究,推测在 Ni 基催化剂作用下的硫醇醚化反应过程的反应机理。本书通过对硫醇醚化反应催化剂活性相和反应机理的研究,为今后硫醇醚化反应催化剂的进一步改进奠定了理论基础。

本书在编写过程中得到了中国石油大学(北京)柯明教授和西安石油大学张君涛教授的悉心指导和大力支持,西安石油大学化学化工学院的领导和教师对此也给予了热情的鼓励和帮助,中国石油大学(北京)的于沛博士、刘世达硕士、李宗霖硕士和王诚博硕士对本书部分内容的编写作了重要的辅助性工作,在此一并致以衷心的感谢。由于作者水平有限,书中不足之处在所难免,欢迎读者批评指正。

本书获“西安石油大学优秀学术著作出版基金”资助。

目 录

第 1 章 催化裂化汽油硫醇醚化反应概况	(1)
1.1 催化裂化汽油常规脱硫醇技术	(1)
1.2 硫醇醚化脱硫醇技术简介	(3)
1.3 硫醇醚化反应机理	(4)
1.4 硫醇醚化脱硫醇工艺	(7)
1.5 硫醇醚化催化剂	(10)
1.6 催化剂预硫化方法	(15)
1.7 硫醚化反应过程存在问题	(17)
第 2 章 硫醇醚化反应过程实验研究	(18)
2.1 催化剂的制备	(18)
2.2 催化剂的表征	(20)
2.3 催化剂的活性评价	(21)
第 3 章 Mo 改性 Ni/Al ₂ O ₃ 催化剂性能评价及硫醇醚化反应活性相	(24)
3.1 Mo 改性 Ni 基催化剂的硫醇醚化反应性能评价及表征分析	(24)
3.2 预硫化温度对 Mo-Ni/Al ₂ O ₃ 催化剂结构性质和反应性能的影响	(39)
3.3 硫化时间对 Mo-Ni/Al ₂ O ₃ 催化剂活性的影响	(44)
3.4 水热处理对 Mo-Ni/Al ₂ O ₃ 催化剂活性结构和反应性能的影响	(51)
3.5 不同浸渍顺序对 Mo-Ni/Al ₂ O ₃ 催化剂活性结构和反应性能的影响	(57)
3.6 分子筛改性 Ni-Mo/Al ₂ O ₃ 催化剂的表征及活性评价	(63)
第 4 章 硫化态镍基催化剂作用下硫醇醚化反应机理	(74)
4.1 1-丁硫醇与 1-己烯在不同温度下的反应性能及产物分析	(75)
4.2 不同温度下硫醇醚化反应机理的分析及推测	(86)
4.3 不同结构硫醇与 1-己烯的硫醇醚化反应性能分析	(94)
4.4 异构烯烃与 1-丁硫醇的反应规律	(95)
第 5 章 催化裂化汽油硫醇醚化反应性能评价	(97)
5.1 MN-3 催化剂对催化裂化汽油反应条件考察	(97)
5.2 催化剂的长周期运转性能评价	(100)
附录 不同结构硫醇醚化反应产物 GC-SCD 图	(104)
参考文献	(108)

第 1 章 催化裂化汽油硫醇醚化反应概况

1.1 催化裂化汽油常规脱硫醇技术

1.1.1 UOP 的脱臭工艺

美国 UOP 公司于 1958 年开发了 Merox 脱臭技术, 并应用至今。在这 50 多年里, UOP 公司共授权建设了 1700 多套装置。在这期间, UOP 公司主要围绕苛性碱的用量、废碱液的处理排放及催化剂的活性和稳定性等方面进行诸多改进和优化, 其发展过程大致经历了液-液法脱臭、微量碱脱臭和无苛性碱脱臭三个阶段。

所有的 Merox 过程均是在碱性环境下, 在催化剂作用下将汽油中的硫醇(RSH)催化氧化为二硫化物(RSSR), 其反应通式为:



1) 液-液脱臭法

该技术是将含有硫醇的轻质油品和氧化剂(空气)一起, 与溶解有磺化酞菁钴的苛性碱溶液接触, 过程中硫醇在油水两相界面上被氧化成二硫化物, 得到合格脱臭产品。在该技术的应用中, 为了扩大油-水两相接触界面, 通过加入助剂的方法促进硫醇与碱和磺化酞菁钴催化剂之间的作用, 提高硫醇的转化率, 这一过程中通常采用的助剂有醇类、胺类、乙酸、脲化合物等, 其中季铵类化合物最为常用。由于该技术存在磺化酞菁钴催化剂在水相而易聚集失活, 并且存在较大的碱渣排放问题, 所以液-液脱臭法在炼油工业应用中已经逐渐被淘汰。

后来, 随着固定床氧化反应器的开发, 研制出了液-液抽提-氧化脱臭法, 其流程主要为含硫醇汽油首先用一种碱性抽提剂萃取, 然后抽提剂进入再生系统与空气一起氧化再生, 再通过油水分离器使抽提剂与二硫化物分离后循环使用。此方法可脱除油品中的硫醇性硫, 目前主要用于液化气的脱臭中, 随着对汽油产品质量要求的提高, 汽油脱臭也采用该技术, 其流程如图 1-1 所示。

2) 低碱量 MinalkTM 固定床脱臭法

该工艺是在油品中连续注入少量稀碱液, 并与空气混合后一起通过催化剂床层。该技术在应用中碱液使用量相对较少, 因而引起的废液较少, 但主要适用于催化裂化汽油、直馏轻汽油中硫醇的脱除, 其工艺流程如图 1-2 所示。

3) 无苛性碱 Merox 固定床脱臭法

该工艺是目前较为先进的汽油脱臭技术, 采用 Merox-21 新型高活性预制固定床催化剂, 装置在运行过程中通过连续或间歇地向催化裂化汽油中注入液体 Merox CF 活化剂和液氨(加入量均小于 5 $\mu\text{g/g}$)来维持催化剂脱臭活性。该技术在进料温度 40 $^{\circ}\text{C}$ 条件下, 可将汽油中的硫醇含量由 200 $\mu\text{g/g}$ 降至 5 $\mu\text{g/g}$ 以下, 其工艺流程如图 1-3 所示。

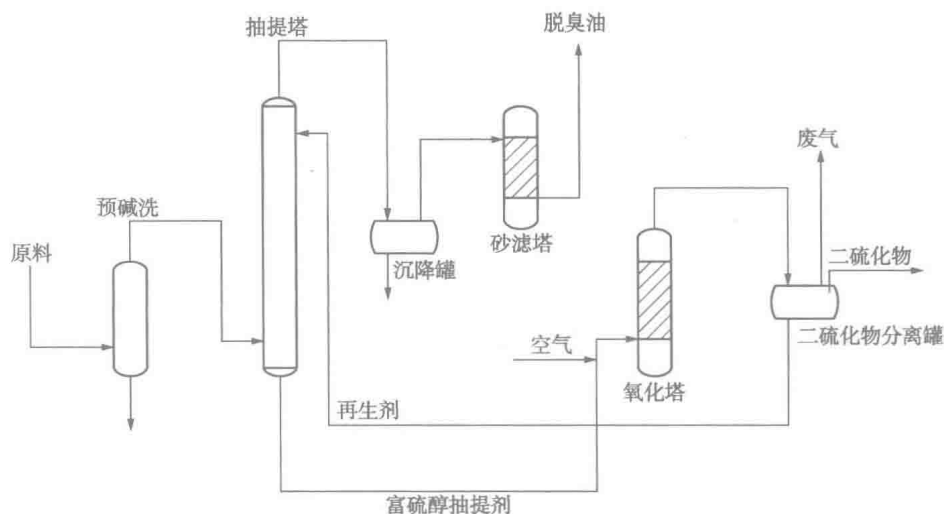


图 1-1 液-液抽提-氧化脱臭法

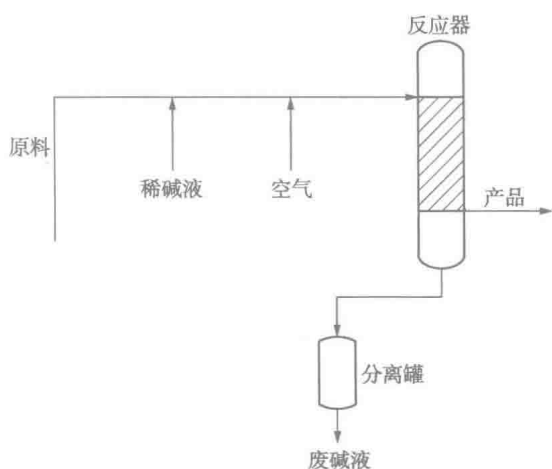


图 1-2 低碱量 Minalk 固定床脱臭工艺流程

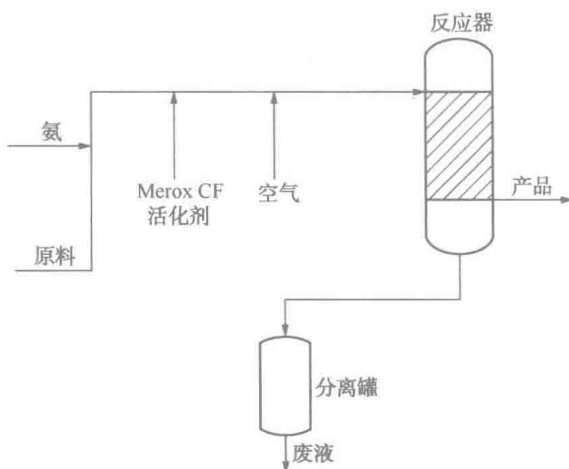


图 1-3 无苛性碱 Merox 固定床汽油脱臭流程

该工艺通过使用弱碱性的液氨或氨水代替苛性碱，使排出的废碱液中酚类等化合物含量降低，比苛性碱废液容易处理，而且由于在废液中不存在碱金属离子，所以通过处理后可循环使用。

1.1.2 Merichem 公司的纤维膜脱臭技术

美国 Merichem 化学公司开发的纤维膜脱臭精制工艺，是近几年发展起来的新型脱硫醇技术，该技术利用中空金属纤维膜具有较大的接触面和亲水性质，来提高碱液对硫醇萃取效率的精制脱硫醇过程。该技术与传统的 Merox 液-液法脱臭和无碱脱臭技术相比，具有工艺流程简单、脱硫醇效率高、油碱易分离、操作维护费用低等优点。

纤维膜脱臭技术工艺流程如图 1-4 所示，汽油与空气混合后进入纤维膜接触反应器的顶部，含硫醇氧化催化剂的碱液从侧面进入纤维膜接触器，油碱在接触器的金属纤维上充分接触，并完成硫醇的催化氧化反应，然后进入剂油分离罐沉降分离，罐底碱液可经碱泵循环使用，精制后汽油从罐顶抽出。该技术由于不会产生油品和碱液的乳化或携带，所以碱液沉

降所需设备较小,节省了投资和操作成本。

上述常规脱硫醇工艺均技术成熟,产品中硫醇含量均可达到较低水平,满足目前法定标准对产品质量的要求,但仍然存在不容忽视的三方面问题:

(1) 碱渣排放问题。在环保要求日益提高的今天,上述所有工艺均或多或少要使用到碱液或者碱性助剂,因此,随着环保意识和清洁生产要求的日益提高,在脱硫醇过程中降低碱渣排放或不产生碱渣就成为首要解决的问题。

(2) 在常规脱硫醇技术中,只是将催化裂化汽油中硫醇氧化为二硫化物来达到脱除臭味的目的,二硫化物仍然存在于汽油当中,没有真正脱除,因而,为满足新的国标要求,进一步改进硫醇的脱除方式也势在必行。

(3) 催化裂化汽油在采用常规脱臭处理之后,仍含有一定量的硫醇,这些难以脱除的硫醇主要是 C_5 以上的大分子硫醇和异构硫醇,因此,提高该部分硫醇的脱除率也成为深度脱硫的关键。

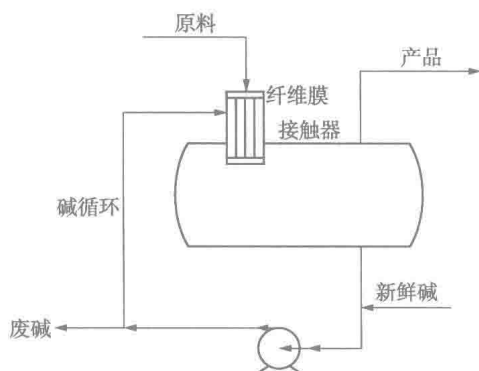
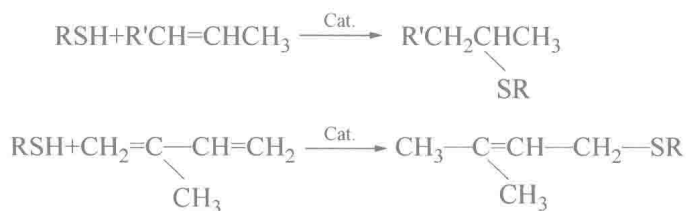


图 1-4 纤维膜接触器工艺系统

1.2 硫醇醚化脱硫醇技术简介

硫醇与烯烃的醚化反应,又被成为“巯烯(Thiol-ene)反应”,于 1905 年,首先由 Posner 提出,多年来已对该反应进行了多方面的研究,现已在生物化学、聚合物和制药等方面都有广泛的应用。在 20 世纪 80 年代,美国的 Imai 等人首次提出利用硫醇醚化反应来脱除催化裂化汽油中的硫醇。该方案是在固体酸性催化剂作用下,利用催化裂化汽油中硫醇和烯烃进行醚化反应,达到对汽油进行脱臭处理的目的。该过程不使用碱性溶液,可完全摆脱传统脱臭技术中的碱渣排放问题。

在目前炼油技术中所采用的硫醇醚化脱硫醇技术是指在缓和的临氢条件下,利用催化裂化汽油中自身存在的小分子硫醇与二烯烃或烯烃,在负载型金属催化剂作用下发生硫醇醚化反应生成大分子的硫醚,其化学反应方程式为:



在发生这些反应的同时,在催化剂的作用下发生二烯烃加氢、烯烃双键异构化和烯烃加氢等反应,这样可以通过一个反应器同时除掉汽油中的硫醇和二烯烃。在硫醇醚化反应过程中消耗氢气很少,只需在氢气环境下可以保持催化剂的“氢化态”,维持催化剂的高活性和稳定性。

硫醇醚化反应在催化裂化汽油选择性加氢脱硫过程中的作用为:全馏分的催化裂化汽油

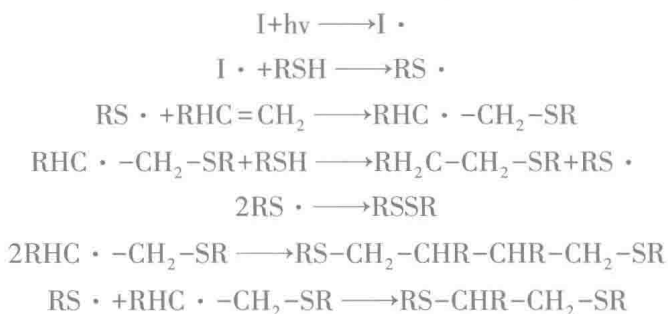
通过硫醇醚化反应,将小分子的硫醇转化为分子较大的硫醚,通过精馏将汽油切割为超低硫高烯烃含量的轻馏分和高硫的重馏分,重馏分然后进入选择性加氢脱硫装置进行深度脱硫,在此过程中汽油中的二烯烃也在硫醇醚化反应过程中被选择性加氢,避免了二烯烃对下游的选择性加氢脱硫催化剂的影响,有利于保持其活性和稳定性。该工艺通过硫醇醚化反应转化脱除汽油中的硫醇性硫,避免了全馏分选择性加氢脱硫工艺中富含烯烃的轻组分在脱硫过程中被饱和,引起汽油辛烷值的大幅损失。另外,利用硫醇醚化技术脱除硫醇另一个突出的好处就是不使用碱,因此不存在废碱渣的处理问题,有利于环境保护。

1.3 硫醇醚化反应机理

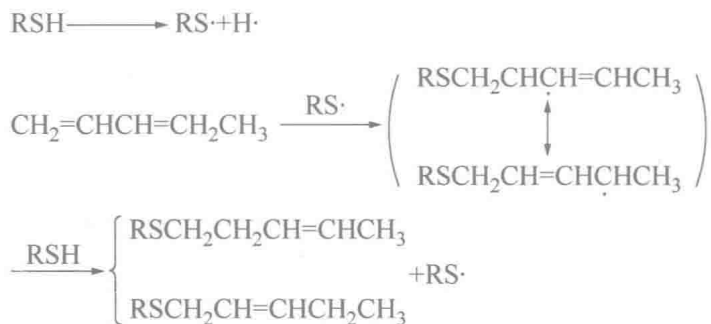
对于硫醇和烯烃的反应,目前研究主要集中在制药和有机合成中,而在汽油精制中虽有应用,但针对反应机理和催化剂的具体研究很少。下面结合在制药和有机合成中的应用,对该反应的机理作一简单分析。

1.3.1 自由基机理

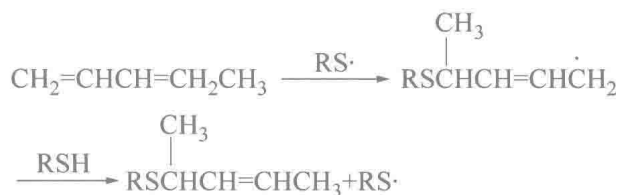
(1) 20 世纪 40 年代, Kharasch 等人首次对巯基-烯烃反应提出了自由基反应机理。首先是光引发反应,引发剂在吸收光子裂解之后形成自由基,从而把硫醇化合物的巯基中的一个氢夺走,生成了巯基自由基,巯基自由基进攻富电子的烯烃双键,产生了自由基加成反应,然后在硫醇分子的参与中完成硫醚化反应,反应的过程如下:



(2) Oswald 等人研究了硫醇在加热或紫外线照射下形成 $RS \cdot$ 和 $H \cdot$, $RS \cdot$ 与二烯烃发生加成反应,反应产物主要为 1, 2 和 1, 4 加成,这是由于硫醇自由基攻击二烯第一个碳,生成更稳定的烯丙自由基:



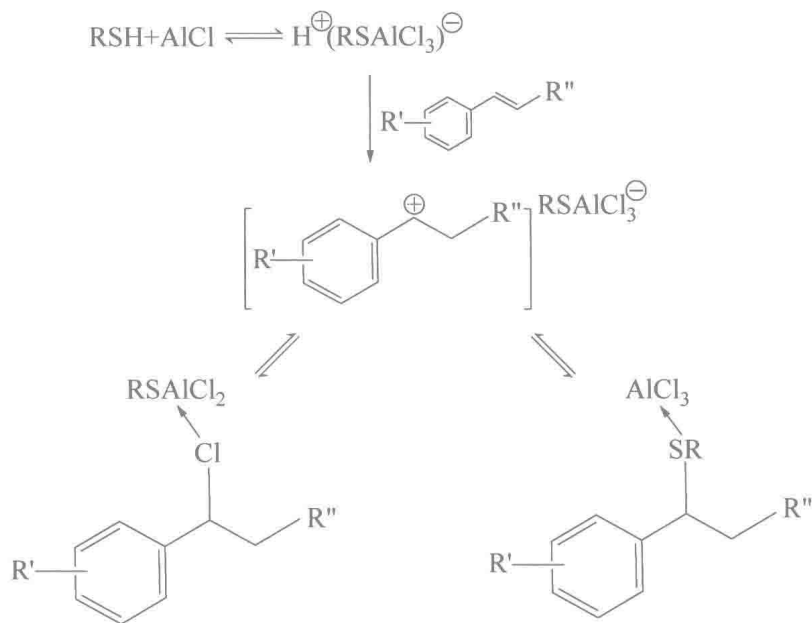
副反应是硫醇自由基攻击第四个碳原子,引起 4, 1 加成:



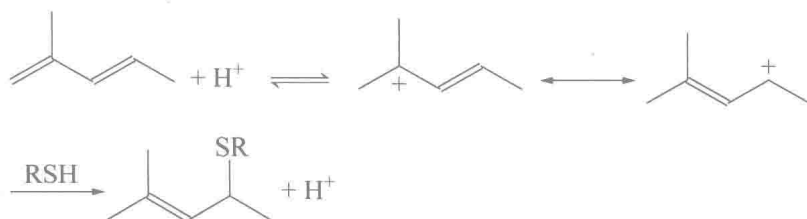
硫醇对共轭二烯烃的自由基加成取决于硫醇自由基和它与二烯自由基加成形成的烯丙自由基的稳定性。硫醚自由基稳定性增加可以增强对第一个碳原子的不对称加成的选择性，得到更稳定的中间烯丙基自由基。烯丙基自由基从硫醇中取得氢原子，主要取决于活化能大小，尤其是两个烯丙基中显著低的那个位置。这就意味着反应的过渡态有比较低的能量，来形成热力学稳定的产物。通过这一反应机理，产品可以达到非常高的选择性，但是反应速度极低，反应一般要在几十个小时甚至几天内完成。

1.3.2 Lewis 酸机理

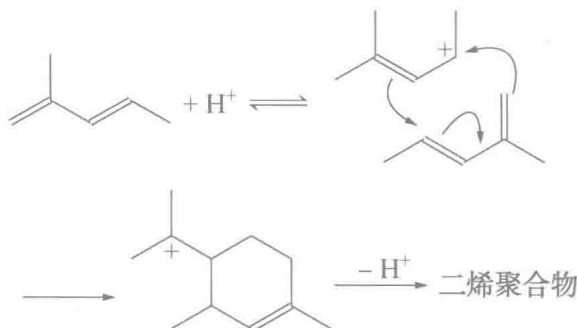
Belley 等人发现在 Friedel-Crafts 反应催化剂存在下，硫醇可与不饱和烃类反应生成硫醚。Belley 等人对 Lewis 酸作用机理作了进一步探究，首先形成硫醇和 AlCl_3 络合物，酸性质子与苯乙烯作用生成碳正离子，它与 AlCl_3 反应形成中间产物，最终形成硫醚和氯化合物。



1.3.3 Bronsted 酸机理



在 Saville 的研究中, 用高氯酸或氢溴酸作催化剂, 2-甲基-1, 3-戊二烯与 H^+ 结合生成烯丙基正碳离子, 硫醇分子接着与烯丙基正碳离子反应生成硫醚产物。但研究发现, 在反应条件下, 在 B 酸催化剂的作用下, 二烯烃也与烯丙基正碳离子发生反应生成环状二烯聚合物, 反应如下:



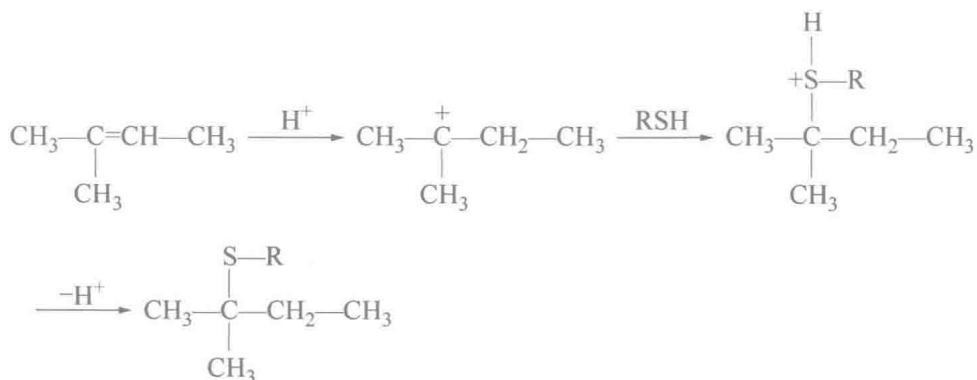
从以上三个方面的分析可以看到, 硫醇醚化反应可在不同条件、不同催化剂作用下遵循不同的机理。而我们在利用硫醇醚化反应进行工业处理时, 上述的自由基机理虽然选择性极高, 但反应速率太低成为制约工业化的一大瓶颈; 而后两种机理均为强酸性作用机制, 我们要处理的催化裂化汽油中含有较多的二烯烃和大量的烯烃, 容易引起聚合等副反应而影响催化剂活性。

1.3.4 镍基金属催化剂作用下的硫醇醚化反应机理

对于在金属催化剂作用下硫醇醚化反应, 目前仍无公认的反应机理, 根据现有文献的认识, 可能存在以下两种硫醇醚化反应机理:

1) 正碳离子作用机理

类似于烯烃与甲醇的醚化反应特点, 烯烃首先与催化剂上的酸性中心作用, 生成正碳离子, 正碳离子再与硫醇结合生成硫醚, 其反应历程如下:



2) 金属中心的活化机理

在反应条件下, 硫醇和烯烃(二烯)分子在催化剂作用下发生双分子表面吸附, 吸附态的反应物分子再进行反应, 其反应历程如图 1-5 所示(以异戊二烯为例), 硫醇分子在催化剂上形成 RS-M 和 H-M 吸附体, 异戊二烯在催化剂表面形成 1, 4-吸附体和烯丙基吸附体, 然后硫醇的吸附体与异戊二烯的吸附体反应, 生成多种不同异构体的硫醚产物。

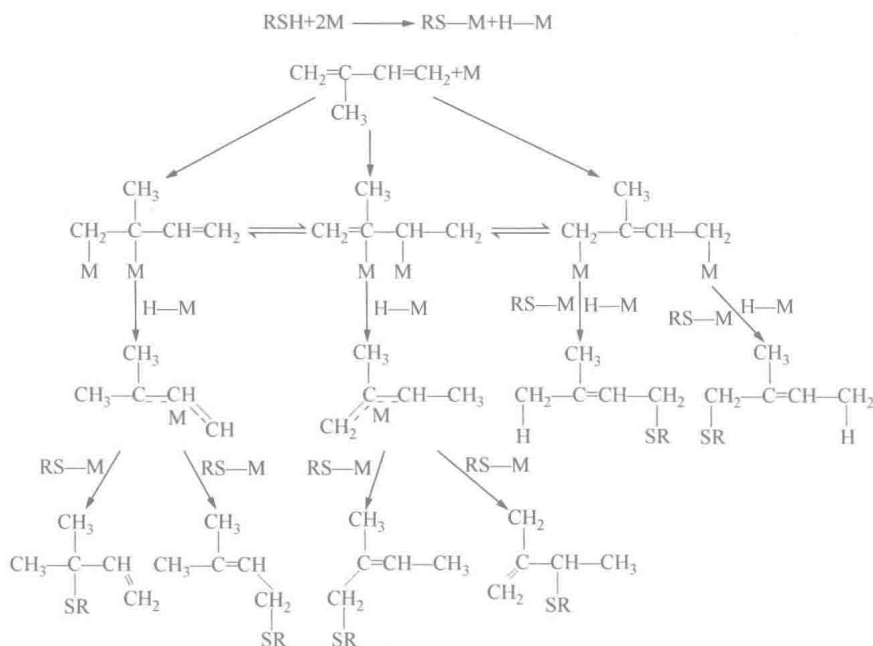


图 1-5 异戊二烯与硫醇在活性金属作用下可能的反应途径

1.4 硫醇醚化脱硫醇工艺

目前,国内外只有两家公司成功开发出利用硫醇醚化反应来脱除硫醇和二烯烃技术,分别是美国的 Catalytic Distillation Technologies 公司(以下简称 CDTECH 公司)开发的 CDHydro&CDHDS 工艺和法国的 Axens 公司开发的 Prime-G⁺工艺,这两套工艺在工业化生产中均成功地生产出超低硫含量的汽油,产品达到欧美最新的汽油质量标准。这两家公司均以一系列专利的形式对各自技术进行保护,所以对于这两套工艺所涉及机理、工艺和催化剂等方面论文非常少。国内的中国石油大学(北京)和齐鲁石化研究院两家单位目前对该技术做了初步研究,也取得了一定进展,下面针对国内外应用和研究情况作一概述。

1.4.1 CDTECH 公司的 CDHydro 工艺

催化蒸馏时，一种将催化反应过程与蒸馏分离过程耦合在同一塔内进行的新化工单元操作最早开发于 20 世纪 70 年代，用于甲醇与异丁烯醚化合成甲基叔丁基醚的过程，后经 CDTECH 公司发展，将催化蒸馏技术用于催化裂化汽油脱硫，研发出 CDHydro/CDHDS 汽油加氢脱硫技术，其中 CDHydro 工艺流程如图 1-6 所示。催化裂化汽油全馏分进入催化蒸馏塔，同时引入氢气，塔内装有催化剂，进料中的二烯烃与硫醇发生硫醇醚化反应，生成较重的硫化

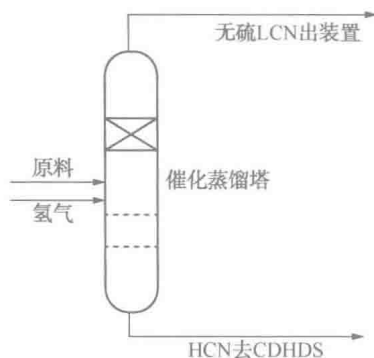


图 1-6 CDHydro 工艺流程

物，反应后引入分馏塔。轻汽油组分从塔顶排出，其双烯烃和硫醇含量均很低，可作为烷基化和醚化原料。含有硫化物的重汽油组分进入另外一个催化蒸馏塔 CDHDS 塔中部，进一步加氢脱硫。CDHydro 是一种将催化和分馏结合在一起的组合工艺，投资费用少，操作条件温

和, 催化剂除了催化硫醇醚化反应外, 对二烯烃饱和选择性好, 富含烯烃的 LCN 在塔内反应时快速分馏而脱离催化剂表面, 使得烯烃在这一过程中几乎没有损失, 同时由于烯烃的异构化反应, 可提升汽油的辛烷值。催化蒸馏可有效地除去催化剂床层的污染物, 使催化剂寿命明显提高, 在催化剂不更换、不再生的情况下, CDHydro/CDHDS 装置可连续操作 6 年(期望值为 8 年)。

另外, CDHydro 也存在不足之处, 原料油从塔中部进料, 只有较轻的二烯烃进入反应段, 而分子量较大的二烯烃得不到饱和, 尽管这部分量很少也会对后续的 CDHDS 产生影响。该工艺采用催化剂包装在由网状物做成的小袋中, 装填在催化蒸馏塔的反应段, 小袋之间有空隙可使汽-液相物流对流通通过反应段进行反应及分馏, 这种方法结构复杂, 装填不便, 费用较高, 而且由于催化剂包装在小袋中, 反应物与生成物必须经过扩散步骤才能接触或离开催化剂, 影响了反应的效率。

1.4.2 Axens 公司的 Prime-G⁺工艺

Prime-G⁺技术, 其流程示意图如图 1-7 所示, 该工艺流程中选择性加氢反应器(SHU)和分馏塔称为第一段加氢, Prime-G⁺双催化剂系统称为第二段加氢。根据流程示意图, 该工艺的第一段加氢是全馏分催化裂化汽油利用硫醇醚化反应脱除硫醇和二烯烃的典型运用,

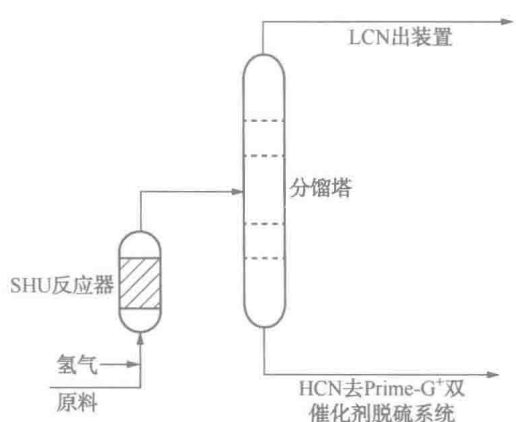


图 1-7 Prime-G⁺ 的第一段加氢工艺

汽油首先进入 SHU, 在缓和条件下发生三种反应: 二烯烃的加氢饱和、烯烃双键异构化、硫醇和较轻的硫化物转化为更重的硫化物。第一反应器流出物随后在分馏塔中分馏成 LCN 和 HCN, 其中 HCN 进入第二反应器, 在双催化剂的作用下进行加氢脱硫及脱硫醇。

将选择性加氢和分馏塔组合起来的好处:

①在 SHU 中不发生脱硫反应, 轻硫化物和硫醇几乎完全转化, 无 H₂S 生成, 能得到低硫的、不含硫醇的 LCN(表 1-1); ②生成的重硫化物在分馏时留在重组分中, 通过加氢予以脱除, 同时轻馏分不再需要脱硫醇, 省却传统的碱洗

脱臭环节, 减少环境污染; ③全馏分选择性加氢, 也将汽油中的重二烯烃饱和, 完全克服了二烯烃对加氢催化剂的影响, 延长了催化剂寿命。

表 1-1 SHU 工艺典型反应效果

项 目	SHU 原料	SHU 产品
硫含量/($\mu\text{g/g}$)	850	850
C ₁ ~C ₄ 硫醇/($\mu\text{g/g}$)	34	0
轻硫化物/($\mu\text{g/g}$)	27	1
溴价/($\text{gBr}/100\text{g}$)	60	59
二烯质量分数/%	1.3	<0.2
(RON+MON)/2	82.8	83.0

1.4.3 UOP 技术

UOP 在 1987 年发表专利,报道了一种非氧化法脱臭工艺。经过脱氮后的原料,在固定床反应器中酸性催化剂的催化作用下,使硫醇和单烯烃或二烯烃发生硫醚化反应,转化为硫醚,开启了非氧化法脱硫研究的篇章。

随后, UOP 研发出脱硫醇和二烯烃的工艺,以丁烷作为原料,和回流组分一同进入蒸馏塔,经加热后进入反应区,在酸性催化剂上发生硫醇和二烯烃硫醚化反应。1998 年, UOP 公司在 1994 年开发的烯烃脱硫醇工艺的基础上开发了轻质烯烃脱硫醇和选择性加氢工艺,原料中含有 C_2 (少量)、 C_3 、 C_4 、 C_5 等组分。原料进入反应器和催化剂接触,主要发生三个反应:硫醇醚化、丁烯异构化和二烯烃选择性加氢反应,原料中硫醇含量为 $225\mu\text{g/g}$ 、二烯烃(wt)2%,产物中硫醇只有 $20\mu\text{g/g}$,二烯烃(wt)0.3%,硫醇脱除率在 91%以上,二烯烃脱除率为 85%。该工艺的问题是沸点高的大分子硫醇可能没有进入反应区而直接从塔底排出,这部分硫未被脱除。其工艺图如图 1-8 所示。

1.4.4 国内研究情况

齐鲁石化公司的高步良及张金永等人在专利 CN1429884A 及 CN1294238C 中公布了他们的研究成果,该工艺借鉴 CDHydro&CDHDS 和 Prime- G^+ 工艺各自的优点,加以重新组合,如图 1-9 所示。该工艺在将汽油中的含硫化合物脱除的同时,最大限度地减少汽油辛烷值的损失。汽油首先进入一固定床反应器,使硫醇与汽油中的二烯烃反应生成较高沸点的含硫化合物。反应后的汽油进入蒸馏塔分离出硫含量较低的轻汽油馏分,其他馏分进入催化蒸馏塔进行选择性加氢脱硫反应,生产低硫的重组分,最后轻、重组分混合得到最终脱硫汽油产品。

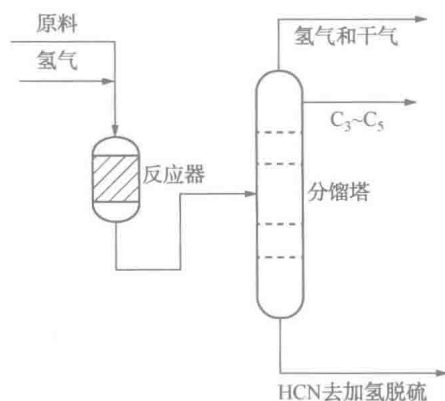


图 1-8 UOP 工艺

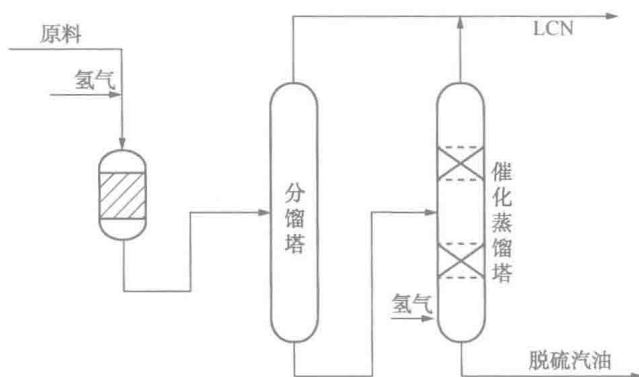


图 1-9 齐鲁石化研究院开发的工艺

该工艺优点:汽油馏分中的二烯烃完全加氢,催化蒸馏塔可及时将反应生成的硫化氢分离,避免二次生成硫醇,同时简化了装置,增强了操作灵活性强。

中国石油大学(北京)的肖招金及周志远等人利用固定床反应器将硫醇醚化反应作为加氢脱硫预处理一环节来考虑,重点考察了催化剂和工艺条件对二烯烃和硫醇醚化反应的影响。

中国石油大学(北京)和中国石油石油化工研究院经过多年的研究,开发出了催化裂化

汽油加氢改质 GARDES 技术。在此技术中，全馏分 FCC 汽油经过预加氢单元，使轻组分中的硫醇在催化剂的作用下发生硫醚化反应变成大分子的硫醚，然后经切割后，重组分进入选择性加氢脱硫单元，硫化物在催化剂的作用下发生加氢反应脱除；脱硫后的重组分进入辛烷值恢复单元，在此单元中，烯烃和烷烃在催化剂的作用下发生芳构化和异构化反应，使得油品辛烷值提高；处理后的重组分与轻组分混合就得到国 V 汽油的调和组分，工艺流程如图 1-10 所示。

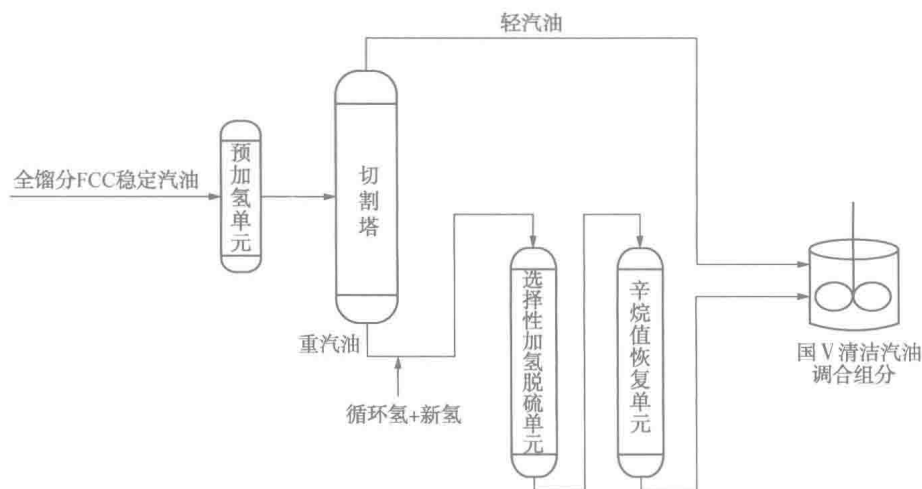


图 1-10 GARDES 工艺流程图

1.5 硫醇醚化催化剂

1.5.1 硫醇醚化反应催化剂

目前，对利用硫醇醚化脱除催化裂化汽油中硫醇所用的催化剂研究较少，大多数为一些专利中所涉及的研究。1988 年，Imai 等人首先提出由酸性催化剂来催化硫醇和烯烃的硫醇醚化反应，对轻质汽油进行脱臭。本书中涉及的催化剂有大孔磺酸型合成树脂、插层化合物（石墨插层卤化物）、固体酸（包括负载磷酸、硫酸和硼酸的 SiO_2 、 Al_2O_3 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物和白土）、酸性无机氧化物（包括 Al_2O_3 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物、白土和分子筛等）和负载型催化剂（以酸性无机氧化物 Al_2O_3 或 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载 BF_3 及硫化态的 Zr、Ni、Cr 和 Co 等）。书中分别以大孔磺酸型合成树脂、石墨插层五氟化锑、固体磷酸（聚磷酸与硅藻土混捏、成型）和 $\text{BF}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为催化剂对含质量分数 0.02% 硫醇的催化裂化汽油（不含氮化物）进行硫醇醚化脱臭，结果表明上述催化剂均具有良好的催化脱臭性能，特别是石墨插层五氟化锑脱硫醇率达到 95%。

关于已投入商用的 CDTECH 公司的 CDHydro 工艺和 IFP 的 Prime-G⁺ 工艺所使用的催化剂相关报道很少，CDTECH 公司由于主要做工艺方面的工作，本身不研究催化剂，CDHydro 工艺中主要采用市售的商用加氢催化剂作为硫醇醚化反应催化剂，其主要成分是氧化铝负载镍或钨，而金属镍的加氢活性比较强，会对汽油中的烯烃加氢饱和，需要进行钝化处理；Prime-G⁺ 工艺采用氧化铝负载的硫化态镍和钨作为硫醇醚化反应催化剂，该催化剂具有较

好的硫醇醚化和二烯烃选择性加氢功能。

对 CDTECH 公司主要采用的几家供货商提供的硫醇醚化反应催化剂作一分析, 见表 1-2。从表 1-2 可以明显看到, 负载 Ni 和 Pd 催化剂虽对二烯烃加氢和硫醇醚化反应均具有较高的催化活性, 但是这些文献均未说明催化剂的选择性、稳定性及使用寿命等方面问题, 因此关于硫醇醚化反应催化剂的研究仍需进一步完善。

表 1-2 CDHydro 工艺使用的几种催化剂及反应效果

项 目	G-68C	G-68C-1	T-2576	E-475-SR
形状	球状	球状	条状	球状
大小	(7×14) 目	(7×14) 目	1.58mm	(8×14) 目
Pd 含量(wt)/%	0.3(0.27~0.33)	0.4(0.37~0.43)	0	0
Ni 含量(wt)/%	0	0	54(40~60)	54
载体	高纯 Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂ 或 Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
原料硫醇含量/(μg/g)	10	100	52.55	24.36
原料二烯含量/(μg/g)	25	1.21	—	—
硫醇转化率(wt)/%	94	100	68.4	≥99.5
二烯烃转化率(wt)/%	99.6	99.59	—	—

对于有关 Prime-G⁺工艺所采用催化剂, Bouchy 等人在专利 US7718053 中作了一定的阐述, 该专利认为采用ⅥB族一种金属和Ⅷ族一种非贵金属的硫化态负载型催化剂, 在温度 80~220℃, 空速 1~10h⁻¹, 压力 0.5~5MPa 下具有良好的硫醇醚化转化效果。侯永兴和江波分别就大港石化和锦西石化近年引进 Prime-G⁺工艺的各自运转效果作了分析评价, 其中对 SHU 所采用的催化剂 HR-845 作了简要分析(表 1-3), 该反应段采用硫化态的 Mo-Ni/Al₂O₃。从两公司目前运行情况看, 运行效果均达到设计水平, SHU 产品中 LCN 硫含量可小于 65μg/g 设计值, 二烯烃含量(wt)可降至 0.2%, 烯烃饱和度(wt)小于 5%, 最终产品辛烷值损失小于 0.5 个单位, 可生产出高质量的国Ⅳ标准汽油。

表 1-3 SHU 反应器的催化剂性能

项目	HR-845	项目	HR-845
活性组分	Mo-Ni(硫化态)	孔体积/(cm ³ /g)	0.4
颗粒直径/mm	2~4	抗压强度/MPa	≥1.55
比表面积/(m ² /g)	140		

Christophe Bouchy 等人报道了一种硫醚化催化剂, 以 Co(Ni)Mo 为活性组分, 在空速 1~10h⁻¹, 压力 0.5~5MPa 下, 使原料和催化剂在 80~220℃ 进行接触, 具有良好的硫醚化效果。FCC 汽油脱硫后, 产物硫含量控制在 10μg/g 以下。

近年来, 国内齐鲁石化研究院和中国石油大学(北京)对硫醇醚化反应催化剂展开了初步的研究工作。张金永和高步良等人以第Ⅷ族金属镍或钨为活性组分, 以氧化铝或氧化硅为载体制得硫醇醚化反应催化剂, 硫醇的转化率在 89%以上。

肖招金等人在上流式气-液-固三相固定床微型反应装置上, 对 Ni/Al₂O₃ 催化剂上硫醇