

文章编号: 1005—8893 (2001) 03—0035—05

# 燃料油低硫化的最新进展<sup>\*</sup>

邬国英, 林西平

(江苏石油化工学院 江苏省精细化工重点实验室, 江苏 常州 213016)

摘要: 发达国家在不太长的时间内, 不断修改环保法规, 对燃料中的硫含量要求越来越低, 许多炼厂为此积极进行技术创新和准备工艺改造, 以便在未来生产超低硫柴油和无硫汽油, 这是值得国内炼油界企业和研究机构重视的最新动态。

关键词: 低硫化; 加氢脱硫; 选择氧化脱硫

中图分类号: TE 624

文献标识码: A

对日益受到人们关心的环境保护问题, 发达国家在不太长的时间内, 不断修改环保法规, 使炼油工作者不得不投入更多的精力去面对自身产生的“三废”问题<sup>[1~3]</sup>。其中研究石油中的硫及其脱除成为受到极大关注的课题。

## 1 馏分油中的硫

### 1.1 石油中的硫

原油来源不同, 硫含量不同, 其变化范围为 0.05%~14%。大部分原油的硫含量小于 4%<sup>[4,5]</sup>。原油中的含硫化合物绝大部分都将进入二次加工的各工艺装置中。

石油中有数百种硫化物, 目前已验证并确定结构的约有 200 余种<sup>[6]</sup>。原油中的硫化物主要由噻吩硫和硫醚硫等非活性硫组成。在汽油中, 主要的含硫化合物是硫醇、脂肪族硫化物、二硫化物、五元、六元环状化合物等; 噻吩常存在于裂解汽油中, 在直馏汽油中通常不存在。在煤油和瓦斯油中, 硫化物结构中有硫化物、环状化合物、苯并噻吩、二苯并噻吩。加氢脱硫柴油的硫含量降到  $100 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  以下后, 其中主要含的是带有侧链的二苯并噻吩。这是由于分子的立体位阻大, 难于接近

催化剂表面, 除去比较困难, 图 1。渣油中的硫化物与瓦斯油的类似。重油中的硫大多是复杂的环状化合物, 难于验证。含在重油中的沥青烯 (asphaltenes, 戊烷不溶化合物) 是有机 S、N、O 化合物的聚合物, 富含 Ni、V 等金属元素。沥青烯是束状结构。一种科威特原油分出的沥青烯结构由四层芳环层平行堆积而成, 类似与石墨结构, 芳环中心的层间距为 1.2 nm, 因分子束不是化学键合, 在高温用溶剂能分离这种束状结构。沥青烯中的硫是很难除去的<sup>[7]</sup>。

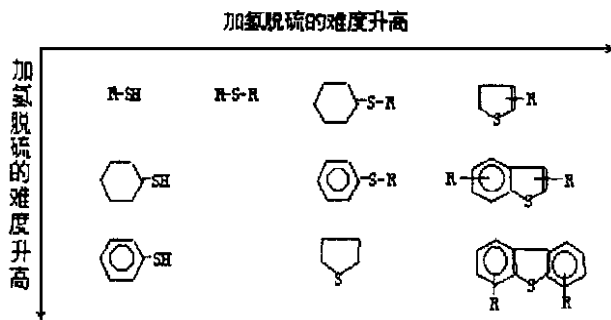


图 1 石油中的典型硫化物

### 1.2 馏分油脱硫的作用

① LPG、石脑油、汽油、煤油等轻石油馏分的脱硫可改善馏分油的颜色、除去臭味, 改善储存

\* 收稿日期: 2001—06—27

作者简介: 邬国英 (1942—), 女, 上海人, 教授, 发表论文近 40 篇, 曾获省部级以上的奖励多项。主要从事专业教学、科研工作和石油化工产品及工艺的开发与研究、新型化工材料的研制等。

安定性; 作为燃料还可改进燃烧性质, 提高汽油对抗爆剂的感受性; 除去  $H_2S$  的毒性; 解决加工和使用过程中的硫腐蚀; 含硫原料预处理后, 含硫化合物作为催化剂的毒物被除去。

汽车尾气转化器也要求用低硫或无硫燃料。因为硫的燃烧产物能使催化转化器中的催化剂中毒, 降低燃料油的硫含量能显著减少有害物的排放。见表 1 和表 2。

表 1 汽油性质对有毒尾气排放量的影响<sup>[8]</sup>

项目	变化范围	HC, %	CO, %	NO <sub>x</sub> , %
芳烃	从 45% 降至 20%	-6	-14	0
含氧化合物	从 0% 升至 15%	-5	-14	0
烯烃	从 20% 降至 5%	-6	0	-6
95% 馏出温度	从 182 °C 降至 138 °C	-22	0	-5
硫含量	从 450 $\mu g \cdot g^{-1}$ 降至 50 $\mu g \cdot g^{-1}$	-16	-13	-9
雷德蒸汽压	从 62 kPa 降至 55 kPa	-4	-9	0

表 2 柴油硫含量对有毒尾气排放量的影响 (g/km)<sup>[8]</sup>

项目	CO <sub>2</sub>	HC	CO	NO <sub>x</sub>	PM <sub>10</sub> <sup>1)</sup>
小于 0.5%	1.386	0.64	1.35	15.0	0.23
超低硫	1.351	0.63	1.38	14.2	0.16
超低硫+催化转化器	1.288	0.33	0.27	13.4	0.08

1) 小于 10  $\mu m$  的固体颗粒物。

②中馏分油中的硫的危害不是严重问题。如果不考虑硫醇以及由它带来的潜在腐蚀, 一般不用加氢处理。但对高硫原油得到的中间馏分, 须经加氢脱硫 (HDS), 从而得到能生产满足环保要求 and 高质量产品要求的馏分油。

③瓦斯油脱硫可生产 FCC 原料, 减少裂解时

表 3 汽油的低硫化与进程<sup>[9]</sup>

法规标准	颁布的国家和地区	硫含量/ $\mu g \cdot g^{-1}$	平均硫含量/ $\mu g \cdot g^{-1}$	生效日期	现状
EU 2000	欧共体	150		2000	已使用
EU 2000	欧共体	50		2005	已批准使用
U. S. EPA Tier 2	美国	300	120	2004	已批准使用
U. S. EPA Tier 2	美国	80	30	2006	已批准使用
加洲新配方汽油 (CaRFG)					
模型 2	加洲	80	30	1996	已使用
模型 3	加洲	30	15	2002	已批准使用
Category 3	世界新标准 (WorldWide Fuels Charter)	30			建议使用
Category 4	世界新标准 (WorldWide Fuels Charter)	5~10 <sup>1)</sup>			建议使用

1) 即指无硫汽油, 下同。

由于柴油机尾气的排放会造成比汽油更严重的污染, 而硫含量高又是造成污染的主要原因, 因此柴油的低硫化引起了人们更大的关注。90 年代初, 美国和北欧将硫含量由 0.3% 左右降到 0.05%, 随后日本和西欧一些国家也陆续降到 0.05%。今后的五年内, 对硫含量的要求越来越低, 目前加工目标朝着超低硫柴油发展, 其硫含量不大于 15  $\mu g \cdot g^{-1}$ , 见表 4。

烟道气中的硫浓度。预处理后的馏分油作为 FCC 原料, 可提高转化率和汽油收率, 减少积炭生成, 降低催化剂消耗。

④常压、减压渣油脱硫和脱沥青油脱硫主要是生产环保产品; 用处理后油与未处理油调合生产中等含硫水平的渣油燃料。一种新的工艺路线是渣油 HDS 和催化裂化的组合工艺生产清洁馏分油。

随着硫含量的降低一些有用的天然化合物被除掉了, 导致发动机内的润滑性能下降, 磨损增大, 以及油品储存安定性变差。这种负面效应也应引起足够重视。

## 1.3 车用燃料的低硫化

车用燃料低硫化的目的在于改进大气质量。

60 年代来, 汽油经历了含铅、低铅、无铅化、高辛烷值和清洁汽油 (或称无公害汽油、新配方汽油) 等几个发展阶段。目前大多数国家正处于向无铅化高辛烷值汽油发展过渡的阶段, 欧、美、日等地区和国家开始进入新配方汽油阶段。新配方汽油的苯、芳烃和烯烃含量限制得更严, 组成更为合理, 而低硫化是一个主要指标。汽油的硫含量由 90 年代初的 0.1% 降到目前的 (80~150)  $\mu g \cdot g^{-1}$ 。今后的五年内, 对汽油中的硫含量要求越来越低, 目前正在向无硫汽油 “ ‘sulfur free’ content in gasoline” 发展。见表 3。

## 2 馏分油的脱硫工艺

### 2.1 加氢处理法

常规加氢处理是工业上长期应用的方法。汽油脱硫深度增大, 可导致辛烷值下降 10 个单位左右。选择加氢处理已有示范工业装置, 它通过选择有烷

基化性能的催化剂可避免辛烷值的损失。

质量指标变化。

表 5 列出了近年来我国汽油结构调整过程中的

表 4 柴油的环保法规的改进<sup>[9]</sup>

地区和国家	美国		加 洲（包括德州）		欧 共 体	瑞 典	Category IV
立法法规	环境保护局（美）（EPA）		加洲空气资源局（TNRCC）			CLASS 1	世界新标准
法规施行时间	1994	2006	2006（2002—芳烃）		2000	2005	1991
密度/（g/mL）							
最小			0.83				0.80
最大			0.86		0.845	0.825~0.845	0.82
API, 最小			33		36	36.0~40.0	41.1
最大硫含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$			15		350	50	10
十六烷指数							50
十六烷值		NS	48		51	54~58?	NS
芳烃							
总量	$\varphi=35$	NS	$\varphi=10$			$\varphi=5$	$\varphi=15$
PNA			$w=1.4$		$w=11$	$w=1\sim6$	$\varphi=0.02$
馏分/℃							
T90, 最大	338	NS	321				285
T95, 最大	366				360	340~360?	300
EP, 最大 338			348				350

1) 没有相应的标准。

表 5 中国车用汽油的质量和尾气排放水平的变化<sup>[10]</sup>

项目	1997 年中国汽油	2000 年中国石化汽油	1990 年美国基准汽油	2000 年美国新配方汽油
综合性质				
苯的体积分数	$<1$	$0.60\leq 1.00$	1.53	1.00
芳烃的体积分数	16	19~25	32	25
烯烃的体积分数	40	35~40	9.20	6~10
硫含量/（ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ）	$<500$	150~300	339	140~170
氧的体积分数	0.30	$0.60\sim 0.80$	0	2.70
99℃馏出量的体积分数	50	45~50	41	41
149℃馏出量的体积分数	83	80~85	83	83
蒸汽压/kPa	60	$55\sim 60$	60	45~52
RON	88	91	—	—
MON	78	79	—	—
(RON+MON)/2	80~86	85~87	87	87
汽车排放水平				
VOC/（ $\text{mg}\cdot\text{km}^{-1}$ ）	787.5	694.8~793.5	869.5	653.6~706.8
与基准相比, %	-9.40	-20.00~-8.70	0	-25.8~-18.7
NO <sub>x</sub> /（ $\text{mg}\cdot\text{km}^{-1}$ ）	1097.6	960.0~1091.5	832.8	755.5~776.5
与基准相比, %	31.80	15.30~31.10	0	-6.80~-9.30
有毒物/（ $\text{mg}\cdot\text{km}^{-1}$ ）	49.6	43.6~53.1	53.2	40.4~39.5
与基准相比, %	-6.80	-18.00~-0.20	0	-24.10~-25.80

2.1.1 馏分油的加氢脱硫工艺

用于脱硫的轻汽油（naphtha）的主要来源是：直馏轻汽油、裂解轻汽油（来自焦化工段）和人造轻汽油（来自煤和油母页岩）。炼油工业几乎大都采用催化加氢处理的办法进行汽油的脱硫。在温和反应条件下，直馏汽油的硫可以比较容易地下降到 $30\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 以下，但要降到 $15\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 以下，脱硫就变得十分困难。裂解汽油（来自焦化工段）的脱硫是脱硫工段的主要任务。裂解汽油和热裂化汽油须采用适度加氢裂化的办法，才能达到所需要的含硫水平。见表 6。

中馏分油HDS 过程有轻度加氢裂化、加氢异构发生，生成少量 C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub> 的烃，硫化化合物转化成 H<sub>2</sub>S，氮化合物转化成 NH<sub>3</sub>，烯烃饱和，见表 7。

为了生产超低硫轻油，主要的改进方向是催化剂改性和/或操作条件的优化<sup>[11,12]</sup>。可采用的技术措施有①高活催化剂的使用；②现用反应器的密相填充，每提高 15%的填充量，可降低反应温度（3~5）℃；③增加新反应器；④增加氢分压；⑤减低循环氢中的硫化氢含量；⑥安装高效反应器内构件。现有催化剂，不管其性能如何优良，炼厂都必

须使用具有优良气—液分配功能的反应器内部构件,以减少沟流,保证气液固充分接触,提高催化剂的利用效率。据称有 1% 的沟流,就会在处理后柴油中增加  $(50 \sim 150) \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  的硫。同时,也可改善注入冷氢的状态,使反应器内的径向温差尽可能低。反应器良好的传热和传质状态,是生产超低硫燃料所必须保证做到的<sup>[12]</sup>。

表 6 不同类型轻质油的加氢处理<sup>[7]</sup>

原料类型	直馏汽油	裂解汽油或直馏汽油和裂解汽油的调和原料	人造汽油
苛刻程度	温和加氢处理	中等苛刻度加氢处理	苛刻加氢处理
原料杂质含量			
S/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	100 ~ 700	100 ~ 3 000	500 ~ 8 000
N/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	< 2	2 ~ 30	500 ~ 6 000
O/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	< 10	10 ~ 100	100 ~ 5 000
烯烃体积分	< 1. 0	5 ~ 40	1 <sup>1)</sup> ~ 45 <sup>2)</sup>
操作条件			
空速/ LHSV	7 ~ 15	3 ~ 6	0. 8 ~ 2. 0
总压/ MPa	1. 5 ~ 3. 0	3. 0 ~ 5. 0	5. 6 ~ 10. 5
氢分压/ MPa	0. 70 ~ 1. 05	1. 05 ~ 3. 00	3. 50 ~ 7. 00
反应器内氢的摩尔分数	70 ~ 90	70 ~ 90	70 ~ 90
平均温度/ °C	232 ~ 315	206 ~ 360	343 ~ 388
平均寿命/ 月	6 ~ 24	6 ~ 18	3 ~ 12

1) 来自煤的轻汽油; 2) 来自油母页岩的轻汽油。

表 7 中馏分油加氢处理的典型操作条件<sup>[7]</sup>

原料类型	煤油和轻瓦斯油	重瓦斯油和润滑油抽出油
总氢压/ MPa	0. 7 ~ 7. 0	3. 5 ~ 10. 5
反应温度/ °C	232 ~ 427	343 ~ 427
空速/ LHSV	2 ~ 10	1 ~ 3

## 2. 1. 2 加氢脱硫催化剂

加氢精制催化剂多是以 VI 族金属为主要催化组分, VII 族金属为助催化组分的复合体系。早期使用过  $\text{WS}_2$ , 现多采用  $\text{W}-\text{Ni}$ 、 $\text{Mo}-\text{Ni}$ 、 $\text{Mo}-\text{Co}$ 、 $\text{Mo}-\text{Ni}-\text{Co}$ 、 $\text{W}-\text{Mo}-\text{Ni}$ 、 $\text{W}-\text{Mo}-\text{Ni}-\text{Co}$  等多组分体系。常用载体为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  或  $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 。有时掺加少量 P、B、F 等助催化组分。

50 年代开始应用加氢处理技术以来, 脱硫催化剂的活性不断提高, 目前催化剂的活性大约是开始的 10 倍, 见表 8 和表 9。但要生产超低硫的轻

表 8 美国 Unocal 公司加氢精制催化剂活性水平<sup>[13]</sup>

牌号	年代	相对活性	活性提高, %
N-2	50 年代中期	110	0
HC-B	60 年代中期	190	73
HC-D	70 年代初期	380	100
HC-F	70 年代中期	480	26
HC-H/ HC-K	80 年代中期	660	38
HC-P/ HC-R	90 年代中期	760	15

油其性能还有待于进一步提高。生产超低硫柴油最好采用高氢分压和低空速, 催化剂以  $\text{Mo}-\text{Ni}$  为

优, 有利于延长催化剂的使用周期。

表 9 丹麦 Topsoe 公司加氢脱硫催化剂活性水平<sup>[11]</sup>

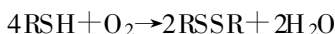
牌号	代	相对 HDS 活性
TK-550	1	1. 0
TK-554	2	5. 0
TK-554+	3	1. 7
TK-574	4	2. 0

## 2. 2 非加氢处理工艺

①气体吸收 炼厂气可采用选择性溶剂脱硫, 工艺简单。常用的吸收剂有一、二、三乙醇胺, 添加其它添加剂以改善脱硫性能。另外有磷酸钾、氨基酸、碳酸钾等作为吸收剂。

②碱处理法 在填充塔中用  $(5 \sim 20)\% \text{NaOH}$  处理, 可脱除轻馏分中的有机酸、硫醇、S、 $\text{H}_2\text{S}$ 、硫酚类等。为提高脱除硫醇的效率, 常加入提高硫醇溶解性的助剂: 甲醇、甲酚、甲酚盐、苯酚、酚盐、铁氰化物等。

③碱吸收 ( $\text{H}_2\text{S}$ ) 与氧化脱硫醇的组合工艺

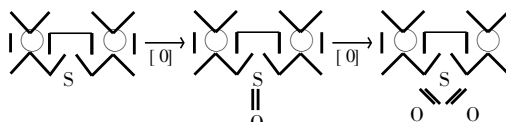


它包括有碱存在下的抽提氧化法、固定床法及微碱法, 代表性的是 Doctor 法、 $\text{CuCl}_2$  法、次氯酸盐法、Mercox 法、 $\text{PbS}$  法等。另一类是目前发展的无碱工艺<sup>[14]</sup>, 目的在于减少碱的用量, 同时开发配套的催化剂和助剂。常用的硫醇增溶剂有甲酚、甲醇、异丁酸钠、丹宁等, 目前大多用脱硫副产的硫化物就地配成的酸油 (75% 甲酚、25% 噻吩) 作为增溶剂。

④分子筛吸附脱硫醇工艺 用 13X (大孔, 对大分子芳烃吸附力强)、4A、5A 等吸附剂, 类似天然粘土和长石, 处理 LPG、丙烷、丁烷、戊烷、轻烯烃、烷基化等原料。被脱除的硫化物有  $\text{H}_2\text{S}$ 、硫化物、二硫化物、硫醇等。吸附法已接近工业化。其特点是操作的苛刻性下降, 减少氢耗。

⑤用  $\text{NaOH}$ 、胺、粘土处理不适用于中馏分油脱硫, 但据报道, 有用  $\text{HF}$ 、 $\text{SO}_2$  等先进萃取技术进行中馏分脱硫的。煤油脱硫醇的主要工艺路线有用 13X-Cu 或  $\text{ZnO}$  作为催化剂的催化氧化法, 另一是目前炼厂几乎都采用的催化加氢处理法。

⑥选择氧化法 在催化剂的存在下, 硫化物的选择氧化可以把噻吩硫氧化成亚砷和砷类。苯并噻吩类化合物的氧化反应如下:



文献 [ 15] 报道了用超声技术进行的 SulphCo 脱硫技术 (见表 10)。该工艺组合了超声反应器和溶剂萃取, 在温和条件下, 补充处理汽油和柴油, 可得到超低硫馏分油。氧化法脱硫选择性好, 条件温和, 在这点上有点类似生物脱硫。

表 10 SulphCo 的柴油脱硫的产品性质<sup>[15]</sup>

原料: 70 直馏柴油/30FCC 轻循环油, 3 000 $\mu\text{g}^\circ\text{g}^{-1}$ 硫	
硫/ $\mu\text{g}^\circ\text{g}^{-1}$	15
十六烷值的增加值	+9 到 15
倾点增加值/ $^\circ\text{C}$	+11. 1
康氏残炭减少值 (质量分数)	-0. 1
闪点/ $^\circ\text{C}$	没有变化
颜色, ASTM	< 0. 5
收率 (体积分数)	~ 100

⑦石油生物脱硫 是近几年一直在研究开发的工艺, 很有发展前景, 但还需用实验证明此工艺的前途, 生产超低硫燃料的能力。与加氢法相比, 生物法的投资费用可降低一半, 操作费用可减少 10%~25%。利用生物技术可处理的原料有原油、馏分油、柴油、催化裂化原料油、渣油、汽油等。目前在研究开发的生物脱硫技术已经寻找到能选择性脱除象二苯并噻吩 (DBT) 类硫化合物的菌种。但带有侧链的 DBT 的脱硫活性存在差异, 有的加氢法易脱除, 有的生物法易脱除。因此柴油的脱硫技术有可能采用上述两种方法的组合工艺<sup>[16, 17]</sup>。

比较起来, 上述七种非加氢处理方法的苛刻度由前向后依次降低。

参考文献:

[ 1] Chen Naiyuan. 对环境友好燃料炼厂的技术要求 [ J] . 石油与天然气化工, 2000, 29 (2): 61-63.  
[ 2] 乔映宾, 王秀兰, 杨哲. 生产清洁燃料 保护和改善环境 [ J]

. 石油炼制, 2000, 31 (4): 36-39.  
[ 3] 徐承恩. 环境保护将成为促进炼油科技发展的重要动力 [ J] . 炼油设计, 2000, 30 (3): 1-4.  
[ 4] 汤海涛, 凌珑, 王龙延. 含硫原油加工过程中的硫转化规律 [ J] . 炼油设计, 1999, 29 (8): 9-14.  
[ 5] 廖家棋, 王更新. 加工中东含硫原油面临的问题和对策 [ J] . 炼油设计, 2000, 30 (1): 1-5.  
[ 6] McKetta J J. Petroleum Processing Handbook [ M] . New York: Marcel Dekker Inc, 1992. 677-696.  
[ 7] McKetta J J. Petroleum Processing Handbook [ M] . New York: Marcel Dekker Inc, 1992. 697-727.  
[ 8] 张广林. 燃料油品的低硫化 [ J] . 炼油设计, 1999, 29 (8): 3-8.  
[ 9] Shiflett W. The drive to lower sulfur: Criterion's new catalysts help refiners tackle sulfur [ A] . New Orleans USA, NPRA 2001 Annual Meeting [ C] . AM-01-29.  
[ 10] 崔文峰, 张芳. 满足绿色燃料产品规格的炼油工艺技术进步 [ J] . 精细石油化工进展, 2000, 1 (9): 32-38.  
[ 11] Lamourelle A P, McKnight J, Nelson D E. Clean Fuel: Route to low sulfur low aromatic diesel [ A] . New Orleans USA, NPRA 2001 Annual Meeting [ C] . AM-01-28.  
[ 12] Plain C, Duée D, Harter I. Deep hydrodesulfurization: the importance of optimized flow distribution [ A] . New Orleans USA, NPRA 2001 Annual Meeting [ C] . AM-01-47.  
[ 13] 石亚华, 李大东. 加氢脱硫的技术进展 [ J] . 炼油设计, 1999, 29 (8): 16-22.  
[ 14] 刁九华. 轻质油品脱硫醇技术 [ J] . 炼油设计, 1999, 29 (8): 23-27.  
[ 15] Avidan A, Cullen M. Sulphco—desulfurization via selective oxidation—pilot plant results and commercialization plans [ A] . New Orleans USA, NPRA 2001 Annual Meeting [ C] . AM-01-55.  
[ 16] 钱伯章, 吴虹. 石油生物脱硫技术及其应用前景 [ J] . 炼油设计, 1999, 29 (8): 28-32.  
[ 17] 廖健, 刘伯华, 姚国欣. 柴油生物脱硫技术的进展 [ J] . 炼油设计, 1999, 29 (12): 15-19.

Ultralow Sulfur Diesel Oil and Free Sulfur Gasoline

WU Guo—ying, LIN Xi—ping

(Key Laboratory of Fine Petrochemical Technology, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

**Abstract:** In advanced countries many refiners are driven to develop new technology and to revamp their equipment, producing ultra low sulfur diesel and sulfur—free gasoline in future, so that they can meet the demands of more and more strict regulation for the environmental protection.

**Key words:** lower sulfur fuel; hydrodesulfurization; desulfurization via selective oxidation