

汽油氧化脱硫技术的研究进展

李 林¹, 唐晓东^{1, 2}, 王余平³, 孟科全¹

(1. 西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500)

2. 西南石油大学油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 四川 成都 610500

3. 中国石油庆阳石化公司, 甘肃 庆阳 745115)

摘 要:综述了国内外汽油氧化脱硫技术的研究进展, 包括双氧水氧化、空气/氧气氧化、电化学氧化、次氯酸钠氧化和 NO_2 /硝酸氧化脱硫; 分析了各种氧化脱硫技术的优缺点; 介绍了西南石油大学开发的直馏汽油催化氧化脱硫的研究成果; 认为汽油氧化脱硫技术将成为今后生产超低硫清洁汽油的主要工艺之一。

关键词:汽油; 氧化; 脱硫; 进展

文章编号: 1006-5539(2008)04-0030-04

文献标识码: A

0 前言

汽油中硫化物的存在形式有硫化氢、硫醇、硫醚、二硫化物、噻吩及其衍生物等, 有机硫化物是汽油中主要的含硫化合物。汽油中的含硫化合物燃烧后会生成 SO_x , 其中最主要的是 SO_2 , SO_2 是大气的主要污染物, 是形成酸雨的直接原因。因此, 一些国家和地区都制定了严格的汽油硫含量标准, 主要发达国家和地区汽油硫含量标准目前均在 $50 \mu\text{g/g}$ 以下, 未来将降至 $10 \mu\text{g/g}$ 以下。由于我国炼油技术与发达国家相比还有一定差距, 现行质量标准规定的汽油硫含量低于 $500 \mu\text{g/g}$ 远远大于发达国家标准中的规定值。

目前, 工业上主要采用加氢脱硫生产低硫汽油, 该法虽能满足汽油低硫的要求, 但操作条件苛刻, 需在高温高压条件下进行, 需要专门的高效催化剂和消耗大量高纯度氢气, 导致了汽油生产成本大幅攀升。为了降低生产成本, 众多研究者把目光投向了各种非加氢脱硫技术。汽油非加氢脱硫技术包括氧化脱硫、吸附脱硫、萃取脱硫和离子液体脱硫等。其中, 氧化脱硫具有选择性好、反应条件温和、工艺简单, 对原料适应能力强等特点, 成为了近年来的研究

热点。本文主要综述了近年来国内外汽油氧化脱硫技术的研究进展。

1 汽油氧化脱硫技术研究进展

1.1 双氧水氧化

1.1.1 双氧水-有机酸体系

双氧水与有机酸反应, 可以生成氧化性更强的过氧酸, 在过氧酸的作用下, 汽油中的非极性有机硫化物可发生反应生成极性的氧化态硫化物, 然后采用极性溶剂进行萃取可以达到脱硫的目的。

赵地顺等^[1]研究了 FCC 汽油的双氧水-甲酸体系脱硫, 以适量的四丁基溴化铵为相转移催化剂, 20 mL 过氧甲酸为氧化剂 (由 $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{RCOOH})=1:1$ 配制得到), 催化氧化 30 mL FCC 汽油, 将含硫化合物氧化为砜类物质, 然后经过水洗得到脱硫汽油, 可以使汽油脱硫率达 98.36%。

毕贵芹等^[2]以双氧水为氧化剂, 乙酸为催化剂对催化裂化汽油进行脱硫, 考察了双氧水的体积分数、双氧水与乙酸的比例、反应温度及反应时间对脱硫率和汽油收率的影响。结果表明, 在 H_2O_2 的量为 5%, H_2O_2 与乙酸的比例为 2:3 采用两段温度反

收稿日期: 2007-11-12

作者简介: 李 林 (1981-), 男, 四川西充人, 硕士, 主要从事石油产品精制研究。电话: 13668183941

©1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

应, 先 30°C 后 50°C 的条件下各反应 10 min 汽油硫含量可由 $112.25\text{ }\mu\text{g/g}$ 降至 $7.21\text{ }\mu\text{g/g}$ 脱硫率为 93.58% , 收率为 95% 。

双氧水 有机酸体系氧化汽油脱硫技术具有简单、快速、脱硫率高的优点, 但是脱硫过程中使用昂贵的双氧水氧化剂, 存在氧化剂成本高的问题。

1.1.2 双氧水 杂多酸体系

英国化学药典的调查者最近报道, 用磷钨酸 双氧水体系, 在温和的条件下可以将苯并噻吩 100% 转化成砷。双氧水 钨酸精制汽油, 汽油中存在的硫化物都能被氧化^[3]。

单玉华等^[4]提出了一种氧化精制汽油或柴油的方法, 用质量分数 30% 的双氧水溶液为氧化剂、杂多酸 $\text{H}_3\text{PMoW}_{12-x}\text{O}_6$ 为催化剂、甲醇为促进剂、在 $35\sim 60^{\circ}\text{C}$ 下处理焦化汽油 $2\sim 4\text{ h}$ 然后将反应混合物进行液液分离, 可使汽油中硫的质量分数下降 $40\%\sim 80\%$, 碱性氮的质量分数下降 $98\%\sim 100\%$, 碘值下降 $10\%\sim 30\%$, 外观颜色明显变浅, 气味由恶臭变为无臭。该工艺简单、反应条件缓和、操作方便。

1.1.3 双氧水 超声波体系

SuPhco 公司和 USC 公司联合研制出一种以 H_2O_2 为氧化剂, 超声波为动力的燃料油脱硫技术^[5]。该技术将原料油与含少量氧化剂和催化剂的水溶液混合, 当其受到超声波辐射时, 在混合池中形成 $200\text{ }\mu\text{m}$ 大小的气泡, 其破裂后引起剧烈搅拌, 形成数千度的局部高温和 1000 MPa 的高压, 同时产生自由基和受激活性氧使硫化物氧化, 生成的砷和硫酸盐用溶剂除掉。硫可以作为砷回收, 也可转化为硫单质和其他化合物。

超声波脱硫技术虽然脱硫效率较高, 但仍使用昂贵的双氧水氧化剂, 而且须增加超声波装置, 同时生产规模受到一定影响。

1.1.4 双氧水 光体系

Shiraish 等^[6]研究了轻质油品与双氧水水溶液在全波长范围内的光化学法脱硫, 并认为这种方法可应用到高硫含量的直馏汽油和高芳香烃的轻质循环油。研究得出, 经过 36 h 的光照, 直馏轻汽油中 77% 的硫可以被脱除; 尽管存在大量的二环芳烃, 轻质循环油也可被脱到一定程度; 采用上述方法发现, 高度取代的 DBT 特别是取代基碳数为 $4\sim 6$ 时是最难被脱除的。

赵地顺等^[7]采用双氧水 光体系对石家庄炼油

厂 FCC 汽油进行了光催化氧化脱硫研究, 考察了光敏剂十六烷基三甲基溴化铵的用量、 pH 值、双氧水体积分数和反应时间对脱硫效果的影响。结果表明, 在光源为主波长 365 nm 的 300 W 中压汞灯照射下, 双氧水体积分数为 25% , FCC 汽油与双氧水体积比为 $1:3$ (总体积为 120 mL), 加入 0.20 g 十六烷基三甲基溴化铵, 以 7000 r/min 高速均质 5 min pH 值为 4 光照 10 h 的实验条件下, FCC 汽油脱硫率可达 91.20% , 脱硫后的双氧水及光敏剂可以重复使用, 不会造成二次污染。

汽油的双氧水 光催化氧化脱硫技术虽然脱硫率相对较高, 但是反应时间较长, 氧化剂成本过高。

1.2 空气 氧气氧化

1.2.1 空气 光体系

馏分油的光化学氧化脱硫作为一种新兴的脱硫技术, 由于反应条件温和、成本低而受到人们的关注^[8-9]。赵地顺等^[10]对催化裂化汽油的光化学氧化反应脱硫进行了研究。该研究以水为萃取剂、空气为氧化剂、 500 W 高压汞灯为紫外光光源, 考察了空气通入量、剂油比、反应时间对 FCC 汽油脱硫率的影响。结果表明, FCC 汽油中的极性含硫化合物首先部分溶于水相中, 然后在水相中被氧化, 在空气通入量为 150 mL/min 水与 FCC 汽油的体积比为 1.0 的条件下反应 5 h 后, 汽油脱硫率为 40.6% , 实验中通过加入 0.45 g 4A 分子筛作为空气中 O_2 的吸附剂后, 汽油脱硫率可以提高到 70.2% 。

刘研等^[11]在常温常压下采用空气 (O_2) 为氧化剂, 硝基甲烷作萃取剂, 对 FCC 汽油模型化合物中含硫化合物的脱除进行了研究。结果表明, 在空气流速为 40 L/h 500 W 中压汞灯光照 60 min 然后采用硝基甲烷萃取, 模型化合物的脱硫率可达 95% 以上。

汽油的光化学氧化脱硫具有反应条件缓和, 成本低的优点, 虽然对模型化合物的脱硫率较高, 但是对于实际汽油脱硫率不太高。该技术用于汽油的脱硫研究还不多, 还有待于进一步深入的研究。

1.2.2 氧气 - NO_x 体系

西南石油大学课题组^[12-13]对直馏汽油的催化氧化脱硫进行了研究。在早期的工作中, 本课题组对直馏柴油 NO_x 空气催化氧化脱硫^[14]进行了研究, 取得了较好的结果。本研究采用 $\text{NO}_x\text{-O}_2$ 为氧化催化剂, 将直馏汽油中的有机硫化物氧化为高沸

点、极性的氧化态硫化物。由于汽油馏分沸点比较低,易挥发,而经氧化后的硫化物沸点增高,进一步增大了与汽油中的烃组分的沸点差,因此可以采用蒸馏的方法处理氧化汽油。汽油经过催化氧化后,分别采用聚结—蒸馏、蒸馏—吸附、吸附蒸馏和加催化裂化油浆萃取蒸馏的方法处理氧化汽油,根据沸点差异将极性有机硫化物与汽油馏分进行分离,残余 $\text{NO}_x\text{-Q}_2$ 供循环使用。实验结果表明,在 30°C 下用 $\text{NO}_x\text{-Q}_2$ 催化氧化直馏汽油 40 min 后,采用加催化裂化油浆蒸馏方法处理氧化汽油(各种氧化油处理方法比较见表 1),所得脱硫汽油中的硫含量可从 $3\,009\text{ }\mu\text{g/g}$ 降至 $148\text{ }\mu\text{g/g}$ 脱硫率达 95.1% ,汽油收率为 98.3% 。

表 1 不同氧化油处理方法比较

氧化油处理方法	脱硫汽油硫含量 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	脱硫率 / (%)	汽油收率 / (%)
聚结后蒸馏	168	94.4	96.4
蒸馏后吸附	311	89.7	97.1
吸附蒸馏	174	94.2	97.6
加催化油浆蒸馏	148	95.1	98.3

该技术操作条件缓和,反应时间较短,催化氧化脱硫效果明显,在工业上可使用硝酸行业的尾气 NO_x 为催化剂,氧气为氧化剂,有效的利用了工业废气,催化剂和氧化剂都价廉易得,而且可以循环使用,脱硫过程中无含硫废水及废气排放,实现了无污染、低消耗和高环保的绿色工艺路线。

1.3 电化学氧化

Schucke 等^[15] 发明了油品的电化学氧化脱硫工艺。该工艺包括以下三个步骤:混合溶剂、电解液和含有可聚合硫化化合物的烃得到第一混合物;将该混合物送入电化反应器进行电化学氧化反应,混合物中的可聚合硫化化合物生成硫低聚物;分离被氧化的第一混合物得到脱硫的烃和含有硫低聚物、溶剂及电解液的第二混合物。

王文波等^[16~17] 采用一种新型的电化学催化氧化方法,研究了在碱性电解体系(NaOH 与 $1/100$ (体积)四丁基氢氧化铵的混合液)中汽油的脱硫规律,作者通过热力学计算,证明了碱性体系中汽油电化学催化氧化脱硫在理论上是可行的,理论分解电压在 $0.50\sim 1.50\text{ V}$ 之间。通过实验研究,确定了适宜的电解条件为:分解电压 1.90 V 碱液浓度 1.0 mol/L 油/电解液进料体积比 $1/3$ 搅拌速度 300 r/min 适宜温度 50°C ,电流密度 155 mA/m^2 ,进料流

速 200 mL/min 在此条件下油品硫含量从 $310\text{ }\mu\text{g/g}$ 下降到 $120\text{ }\mu\text{g/g}$ 左右,且对油品的主要性质没有影响。

汪远昊等^[18] 以燕山石化公司炼油厂催化裂化汽油为原料,以自制的大比表面积多孔复合材料负载 Pb/PbO_2 和 ZnO 为阳极,考察了纯酸及其与盐复配的酸性电解体系对汽油脱硫的影响。研究结果表明,在纯酸体系中, H_2SO_4 电解体系脱硫率较高;在酸性复配体系中加入的同酸根的多价金属盐,不仅可以提高脱硫率,而且作为催化剂进一步加速了脱硫反应的速度,其中最佳的复配电解体系为 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4$ 和 $\text{HNO}_3 + \text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 。

汽油的电化学催化氧化脱硫具有物质消耗低、副反应少、设备投资小、易于实现自动控制等优点,但是脱硫率较低,仅为 60% 左右,而且还处于初步研究阶段,要实现工业化尚需时间。

1.4 次氯酸钠氧化

黄志桂等^[19] 利用次氯酸钠作为氧化剂,对天然气凝析汽油脱硫进行了研究。由于次氯酸钠不稳定,在一定温度下会分解成 NaCl 和 $[\text{O}]$,在一定条件下利用 $[\text{O}]$ 的氧化性,可以将凝析汽油中的硫醇氧化成二硫化物或磺酸,硫醚氧化成亚砷或砷,然后通过蒸馏的方式可以将汽油组分分离出来。研究结果表明,对于硫含量为 $8\,000\text{ }\mu\text{g/g}$ 左右的凝析汽油,在氧化剂用量为 2.5% 时氧化处理凝析油 2 h 可以使汽油的硫含量降至 $1\,500\text{ }\mu\text{g/g}$ 以下。利用该技术在四川省长寿县建成了年产 $3\,000\text{ t}$ 汽油的天然气的凝析汽油脱硫中试生产装置,中试结果表明,对于硫含量为 $6\,000\sim 8\,000\text{ }\mu\text{g/g}$ 的原料油,在氧化剂用量为 $2.5\%\sim 3.5\%$ 左右(按有效氯与原料油质量比例计)时,可以使汽油硫含量降到 $500\sim 1\,200\text{ }\mu\text{g/g}$ 。

该技术简便可行,次氯酸钠经过氧化后本身被还原成氯化钠,含硫废碱液经过傅化氧化再生,可循环使用,环境污染较小。作者提出还需对氧化剂用量和氧化反应的最佳操作条件作进一步研究,但未见后续报道。

1.5 NO_2 硝酸氧化

Guth 和 Diaz 发现,使用二氧化氮氧化后,用甲醇萃取可以除去石油中的含硫和含氮化合物。Patrick S Tam 等^[20] 采用二氧化氮或硝酸作为氧化剂,在常压、低温($0\sim 30^\circ\text{C}$)的条件下将燃料油与氮氧

化物气体反应, 然后用溶剂萃取氧化后的燃料油。以 NO_2 作氧化剂时, 是使 NO_2 通过一个喷淋分布器向装有原料油的反应器中鼓泡; 而以硝酸为氧化剂时是以 90% 的硝酸和冰乙酸的混合物用滴定管加入装有原料油的反应器中。但是以这两种物质作氧化剂时, 脱硫率和油品收率不是很高。

柯明等^[21]研究了 NO_2 氧化脱除天然气凝析汽油中的有机硫化物。在常温、常压下通过向天然气凝析汽油中通入 NO_2 气体, 可以将凝析汽油中的硫

醇和硫醚氧化成烷基磺酸和亚砷, 然后可以采用酸碱洗涤除去烷基磺酸和亚砷。研究表明, 以 NO_2 作为氧化剂, 对硫含量为 $2\,849\,\mu\text{g/g}$ 的凝析汽油进行脱硫, 反应 40 min 后, 总硫脱除率可达到 72.8%, 硫醇脱除率达到 100%。在 NO_2 浓度过大时, 凝析汽油中的硫醚的氧化不停留在亚砷阶段, 而是继续反应生成砷, 砷用盐酸洗不掉, 随着氧化时间的增加脱硫率反而会下降, 所以需要控制 NO_2 的浓度, 不同浓度 NO_2 对凝析汽油脱硫实验结果见表 2。

表 2 不同浓度 NO_2 对凝析汽油脱硫实验结果

反应时间 t/min	含 10% NO_2 的空气				含 25% NO_2 的空气			
	$S_{\text{总}}/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	脱硫率/ $(\%)$	$S_{\text{硫醇}}/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	脱硫醇率/ $(\%)$	$S_{\text{总}}/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	脱硫率/ $(\%)$	$S_{\text{硫醇}}/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	脱硫醇率/ $(\%)$
0	2 849	0.0	1 027	0	2 849	0	1 027	0
20	1 653	42.0	0	100	1 818	36.2	0	100
40	774	72.8	0	100	901	68.4	0	100
60	432	84.8	0	100	1 198	56.0	0	100
80	289	89.8	0	100	1 892	35.1	0	100
100	157	94.5	0	100	—	—	0	100

研究还表明, 采用硝酸作为氧化剂也可以得到很好的脱硫效果, 但是硝酸对设备腐蚀大, 而且会产生大量的废酸, 污染环境。该技术操作简便, 实用价值好。

2 结 语

为了满足日益严格的环保要求, 降低汽油的硫含量已成为我国乃至世界各国一项迫切而重要的任务。氧化脱硫具有反应条件缓和、脱硫率高、设备投资、操作费用低和产品质量高而且安全环保等诸多优点, 越来越被国内外众多学者研究。汽油氧化脱硫技术能否成为未来生产超低硫清洁汽油的主要技术之一, 关键在于寻找一种高效、廉价、选择性高的氧化剂体系, 开发新型高效的催化剂和萃取剂, 进一步提高脱硫率和油品收率。

目前, 汽油氧化脱硫技术还处于基础研究阶段, 要实现工业化还有许多技术问题需要解决, 随着研究工作的不断深入, 汽油氧化脱硫技术必将会有更大的发展空间。

参考文献:

[1] 赵地顺, 任红威, 马四国, 等. 催化裂化汽油的相转移催化氧化脱硫反应研究[J]. 化学学报, 2006 64

[2] 毕贵芹, 元玉台, 沈 健, 等. 氧化法生产超低硫汽油[J]. 炼油技术与工程, 2004 34(6): 19-21.
[3] 张智勇, 周二鹏, 刘翠微, 等. 轻质油品氧化脱硫技术进展[J]. 河北化工, 2004 27(3): 1-4.
[4] 单玉华, 邬国英, 李为民, 等. 氧化法精制汽油或柴油的方法[P]. 中国专利, CN99119904.9 2001.
[5] Amos Ardan, Bechtel Corporation, Mark Cullen, Sulphco Inc. Desulfurization via Selective Oxidation Pilot Plant Results and Commercialization Plans [C]. NIRA 2001.
[6] Shirashi Y, Hirai T, Komazawa J. Photochemical Desulfurization of Light Oils Using an Oil/hydrogen Peroxide Aqueous Solution extraction System: Application for High Sulfur Content Straight run Light Gas Oil and Aromatic Rich Light Cycle Oil[J]. J Chem Eng Jpn 1999 32 (1): 158-161.
[7] 赵地顺, 刘翠微, 马四国. FCC汽油光催化氧化脱硫的实验室研究[J]. 石油炼制与化工, 2006 37(6): 23-26.
[8] Luo Mingfang, Xing Jianbin, Gou Zhongxuan, et al. Desulfurization of Dibenzothiophene by Lyophilized Cells of Pseudomonas Delefieldii R-8 in the Presence of Dodecanol[J]. Bioprocess Eng 2003 13(1): 1-6.
[9] Aladin Ibrahim, Shen Benxin, Zhou Wei. Desulfurization of FCC Gasoline by Solvent Extraction and Photo Oxidation[J]. Pet Sci Technol 2003 21(9~10): 1555-1573.

(上接第 33页)

- [10] 赵地顺, 李发堂, 刘文丽. 催化裂化汽油光化学氧化脱硫[J]. 石油化工, 2006 35(6): 963-966
- [11] 刘妍, 刘翠微, 孙斌, 等. 光催化氧化脱除 FCC 汽油模型化合物中含硫化合物的研究[J]. 河北工业科技, 2005 22(6): 340-344
- [12] 何柏, 唐晓东, 崔盈贤, 等. 直馏汽油 $\text{NO}_x\text{-O}_2$ 催化氧化脱硫的探索研究[J]. 石油炼制与化工, 2007 38(6): 11-14
- [13] 唐晓东, 何柏, 崔盈贤, 等. 一种直馏汽油催化氧化脱硫的方法[P]. 中国专利, CN200610021940.4 2007.
- [14] 唐晓东, 税蕾蕾, 刘亮. 直馏柴油 NO_x 空气催化氧化脱硫研究[J]. 催化学报, 2004 25(10): 789-792
- [15] Schucker Robert Charles. Electrochemical Oxidation of Sulfur Compounds in Naphtha[P]. 美国专利, US 6338788 2002-01-15
- [16] 王文波, 汪树军, 刘红研, 等. 汽油电化学催化氧化脱硫[J]. 化工学报, 2006 52(12): 3033-3039
- [17] Wang Wenbo, Wang Shujun, Wang Yuanhao, et al. A New Approach to Deep Desulfurization of Gasoline by Electrochemically Catalytic Oxidation and Extraction[J]. Fuel Processing Technology 2007 88(10): 1002-1008
- [18] 汪远昊, 王文波, 刘红研, 等. 汽油电化学催化氧化脱一酸性电解体系的筛选[J]. 石油炼制与化工, 2006 37(8): 29-33
- [19] 黄志桂, 尹莘, 杨素君, 等. 年产三千吨汽油的天然气凝析油脱硫中间生产试验报告[J]. 重庆环境科学, 1981 6(4): 11-15
- [20] Patrick S T, James R K, John W E. Desulfurization of Fuel Oil by Oxidation and Extraction[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research 1990 29(3): 324-329
- [21] 柯明, 范志明, 刘淑蕃. NO_2 氧化法脱除天然气凝析汽油中的有机硫化物[J]. 石油大学学报(自然科学版), 1996 20(4): 122-124