第 14 卷 第 27 期 2014 年 9 月
1671—1815(2014)27-0215-05

科 学 技 术 与 工 程
Science Technology and Engineering

Vol. 14 No. 27 Sep. 2014
ⓒ 2014 Sci. Tech. Engrg.

S Zorb 脱硫汽油芳构化反应研究

胡政强[1] 赵乐平[2*] 尤百玲[2] 关明华[2]

(辽宁石油化工大学[1]; 中国石化抚顺石油化工研究院[2], 抚顺 113001)

摘 要 采用经 S Zorb 技术处理后的脱硫汽油(简称 S Zorb 脱硫汽油)作为试验原料,以 FDO-2 催化剂在微型固定床反应器上进行评价试验;探索了反应温度和压力两个主要操作参数的影响。试验结果表明 S Zorb 脱硫汽油在体积空速 2.0 h^{-1}、氢油体积比 500∶1 条件下的最佳芳构化反应温度和压力分别是 380 ℃和 2.0 MPa。建立反应网络考察了 S Zorb 脱硫汽油烃类组分的反应历程,探讨了芳构化机理和转化途径。

关键词 S Zorb 脱硫汽油 催化反应 反应机理 芳构化 转化途径

中图法分类号 TE624.93; **文献标志码** A

近年来,随着环保法规的日趋严格,汽油的超低硫、低烯烃化已成为世界发达国家和地区的发展趋势。最新的欧 V 汽油标准已经要求汽油硫含量低于 10 μg/g,烯烃含量低于 18.0 v%。为满足越来越严格的汽油标准要求,国内外开发了很多种 FCC 汽油选择性加氢脱硫技术,如 OCT-M 系列技术[1—3],Scanfining 技术[4]和 Prime-G + 技术[5]。文献表明,在一定条件下这些技术都能将 FCC 汽油中的硫脱到 10 μg/g 以下,都能达到欧 V 标准的要求,现有技术实现 FCC 汽油深度脱硫已经不是问题,但是深度脱硫带来的辛烷值损失仍是制约实现超低硫清洁汽油的主要因素。因此,如果能够在脱硫后加上辛烷值恢复技术,这将是解决矛盾十分可行的手段。

S Zorb 技术[6—8]原是由美国 ConocoPhillips 公司开发的一种先进的汽油脱硫工艺技术,2007 年被中国石化股份有限公司完全收购,经过对其技术改进后现已在国内汽油脱硫装置上广泛应用。S Zorb 技术采用全馏分进料,无需进行切割分馏,与加氢脱硫技术相比,具有脱硫率高、辛烷值损失小、氢耗低、操作费用低等优点。FCC 全馏分汽油经 S Zorb 处理后得到的 S Zorb 脱硫汽油硫含量直接降到 10 μg/g 以下,且辛烷值损失小于 1 个单位,考虑到这点,笔者认为现有 S Zorb 处理后的脱硫汽油,硫含量已经很低了,只是烯烃含量较高,若再将烯烃降低到符合标准要求,并且在降低烯烃的同时使其辛烷值得到提高,那么这将是生产超低硫清洁汽油的一种重要途径,解决了实现超深度脱硫与辛烷值损失两者之间的矛盾。由此可见,S Zorb 脱硫汽油非常适合用于芳构化降烯烃提高辛烷值,且非常具有可行性。本文考察了 S Zorb 脱硫汽油在 FRIPP 自主开发的 FDO-2 芳构化降烯烃催化剂上进行芳构化的效果,为进一步研究实现上述目的打下基础。

2014 年 4 月 7 日收到

第一作者简介:胡政强(1987—),男,广西省桂林市人,硕士研究生。研究方向:FCC 汽油脱硫降烯烃关键技术基础。E-mail: 233431458@qq.com。

*通信作者简介:赵乐平(1968—),男,教授级高级工程师,硕士。研究方向:清洁汽油催化剂及新技术的开发。E-mail: zhaoleping.fshy@sinopec.com。

1 评价试验

1.1 试验原料

取某炼厂的 FCC 全馏分汽油经 S Zorb 技术处理后得到 S Zorb 脱硫汽油。用该 S Zorb 脱硫汽油作为试验原料。处理前的 FCC 全馏分汽油和经 S Zorb 技术处理后的 S Zorb 脱硫汽油的主要物化性质见表 1。

表 1 FCC 全馏分汽油和 S Zorb 脱硫汽油的主要物化性质

Table 1 The properties of FCC fraction gasoline and S Zorb desulfurized gasoline

项 目	FCC 全馏分汽油	S Zorb 脱硫汽油
密度(20 ℃)/(g · cm^{-3})	0.730	0.729
ω(硫) /(μg · g^{-1})	350	8.5
φ(烯烃)/%	23.5	20.5
φ(芳烃)/%	23.9	24.0
辛烷值/RON	93.3	92.5
馏程/℃	32.5 ~ 201.6	31.9 ~ 195.4

1.2 催化剂

催化剂样品:采用的 FDO—2 催化剂是由改性 ZSM—5 沸石、氧化铝载体和改性剂构成。比表面积和孔体积分别为 296.8 m^2/g 和 0.286 mL/g。

催化剂的制备:ZSM—5 沸石原粉是在有机胺模板剂存在下用水热法合成的。将沸石原粉烧去模

板剂后与薄水铝石按质量(干基)8∶2的比例混合均匀,然后挤条成型,在 100 ~ 120 ℃下干燥 2 ~ 4 h,并在 540 ℃焙烧 3 h,得到 NaZSM—5 分子筛小条。用 0.14 mol/L 的 NH_4NO_3 溶液常温交换 2 次,经 100 ~ 120 ℃下干燥 2 ~ 4 h,540 ℃焙烧 3 h。然后,用 0.16 mol/L 的硝酸溶液浸渍扩孔 24 h,洗涤至中性。重复上述干燥、焙烧步骤,得到 FDO—2 催化剂载体。取一定量的 FDO—2 载体,采用等体积浸渍方法加入改性剂,再经过干燥、焙烧后制得 FDO—2 催化剂。

1.3 评价试验

催化剂预硫化:FDO—2 催化剂的硫化评价是在 FRIPP 自主研制的微型固定床试验装置上进行的。反应器内径 16 mm,催化剂装量为 10 mL。用硫含量为 1.0% 的直馏汽油作为硫化油,在反应压力 2.0 MPa 或 1.6 MPa,氢油体积比 500∶1,体积空速 2.0 h^{-1},硫化温度 230 ~ 280 ℃等条件下进行催化剂的预硫化。

催化剂芳构化活性:在微型固定床试验反应装置上进行,催化剂装量为 10 mL,230 ~ 280 ℃下硫化后换进 S Zorb 脱硫汽油。反应条件为:氢分压 2.0 MPa、1.6 MPa,氢油体积比 500∶1,体积空速 2.0 h^{-1},反应温度 340 ~ 400 ℃。

1.4 分析方法

各烃类质量百分含量采用汽油专用 PONA 分析仪分析。族组成(各烃类的体积百分含量)用 HP 5890 型气相色谱仪分析,FID 检测器,毛细管色谱柱柱长 50 cm。硫含量测定:紫外荧光法(SH/T—0689)。

2 结果与讨论

2.1 反应压力对 S Zorb 脱硫汽油烃类芳构化的影响

考察了压力为 2.0 MPa 和 1.6 MPa 条件下,随着反应温度的增加,S Zorb 脱硫汽油的烃类变化情况见表 2 和表 3。

由表 2 和表 3 可知,S Zorb 脱硫汽油在 2.0 MPa 下发生了芳构化反应,在 1.6 MPa 下,发生了芳构化反应和烯烃饱和反应。在 2.0 MPa 下,随反应温度增加,烯烃降低、芳烃增加、烷烃在 380 ℃之前有所降低,在 400 ℃时有所增加。在 1.6 MPa 下,发生的烯烃饱和反应使烯烃含量大幅度降低,且芳烃含量相对 2.0 MPa 增加不大,2.0 MPa 下芳烃含量恰好满足国 V 标准不大于 40 v% 的要求,因此,FDO—2 最佳的芳构化压力为 2.0 MPa。

表 2 2.0 MPa 压力下 S Zorb 脱硫汽油中烃类随温度变化情况

Table 2 Hydrocarbon in S Zorb desulfurized gasoline with temperature changes under 2.0 MPa pressure

压力	2.0 MPa				
反应温度/℃	S Zorb 脱硫汽油	340	360	380	400
ω(硫)/(μg·g^{-1})	8.5	8.2	5.4	2.6	1.0
族组成 v/%					
烷烃/v%	55.5	50.0	49.6	50.9	56.8
烯烃/v%	20.5	15.4	12.0	6.2	3.4
芳烃/v%	24.0	34.6	38.4	42.9	39.8
质谱组成/wt%					
P 烷烃/wt%	39.3	34.0	32.3	31.8	29.1
O 烯烃/wt%	21.9	14.2	11.6	8.7	6.2
N 环烷烃/wt%	8.7	10.0	10.1	10.0	8.9
A 芳烃/wt%	30.2	42.3	46.0	49.5	55.4
i/*n*(异构烯烃 wt%与正构烯烃 wt%的比值)	6.36	6.38	6.32	6.5	7.46

表 3 1.6 MPa 压力下 S Zorb 脱硫汽油中烃类随温度变化情况

Table 3 Hydrocarbon in S Zorb desulfurized gasoline with temperature changes under 1.6 MPa pressure

压力	1.6 MPa				
反应温度/℃	S Zorb 脱硫汽油	340	360	380	400
ω(硫)/(μg·g^{-1})	8.5	2.1	4.6	1.0	1.0
族组成/v%					
烷烃/v%	55.5	58.2	48.1	60.1	53.0
烯烃/v%	20.5	5.0	2.1	1.3	1.9
芳烃/v%	24.0	36.8	49.8	38.6	45.1
质谱组成/wt%					
P 烷烃/wt%	39.3	38.2	31.4	38.1	34.1
O 烯烃/wt%	21.9	7.9	15.4	6.1	7.3
N 环烷烃/wt%	8.7	10.8	7.5	11.1	9.2
A 芳烃/wt%	30.2	43.1	45.7	44.7	49.3
i/*n*(异构烯烃 wt%/与正构烯烃 wt%的比值)	6.36	5.78	6.51	5.89	6.90

2.2 反应温度对 S Zorb 脱硫汽油烃类芳构化的影响

在反应压力 2.0 MPa、体积空速 2.0 h^{-1}、氢油体积比 500∶1 条件下,考察 340 ~ 400 ℃温度下,反应温度对烯烃芳构化反应的影响,结果如图 1 所示。

从图 1 可知,当温度在 380 ℃以内逐渐提高时芳烃含量增加显著,可见温度升高有利于烯烃芳构化反应。当温度超过 380 ℃时,芳烃含量逐渐下降,高温伴随裂解反应的增强,不利于烯烃芳构化反应,因此 380 ℃是 S Zorb 脱硫汽油的最佳反应温度。

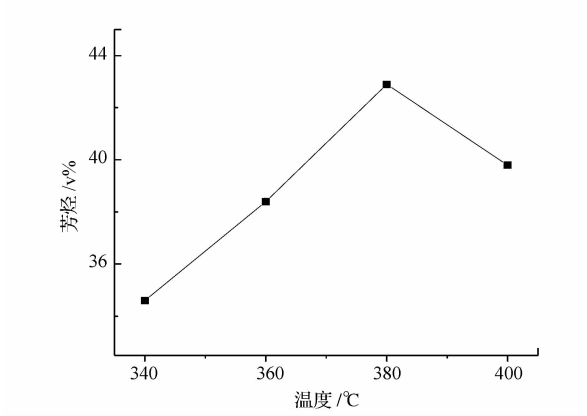


图 1　2.0 MPa 下温度对产物芳烃含量的影响

Fig. 1　The influence of the temperature for the aromatic content of the product under 2.0 MPa pressure

2.3　S Zorb 脱硫汽油烃类化合物在催化剂上的转化

考察了压力 2.0 MPa, 340 ~ 400 ℃温度条件下 S Zorb 脱硫汽油中各烃类化合物在 FDO—2 催化剂上的转化情况,图 2 ~ 图 5 显示了定量结果。

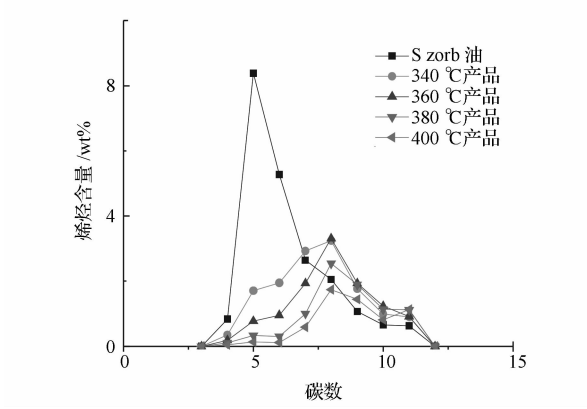


图 2　S Zorb 脱硫汽油中烯烃与碳数关系

Fig. 2　The relationship of olefin with carbon number in S Zorb desulfurized gasoline

(1)由图 2 和图 3 知,S Zorb 脱硫汽油中烯烃含量大幅下降,芳烃含量大幅上升。这说明在催化剂的作用下,烯烃发生了大量转化,FDO—2 催化剂具有很强的芳构化性能,能够明显的降低 S Zorb 脱硫汽油中烯烃含量。由于芳烃大量的增加,而且芳烃辛烷值明显高于同碳数烯烃,不仅可以弥补烯烃减少带来的辛烷值损失,还能使辛烷值有所提高。

(2)图 3 和图 5 显示,S Zorb 脱硫汽油中主要是 C_4 ~ C_7 的小分子类烯烃和烷烃发生反应转化为芳烃,大分子烯烃和烷烃并没有转化而且还少量增加,环烷烃量增加很少。说明小分子烃类具有反应活性较强的特点。

(3)从图 2 ~ 图 5 可以看出,在 FDO—2 催化剂

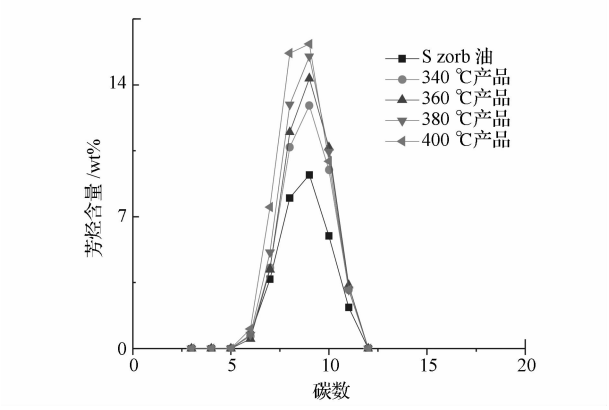


图 3　S Zorb 脱硫汽油中芳烃与碳数关系

Fig. 3　The relationship of aromatic hydrocarbon with carbon number in S Zorb desulfurized gasoline

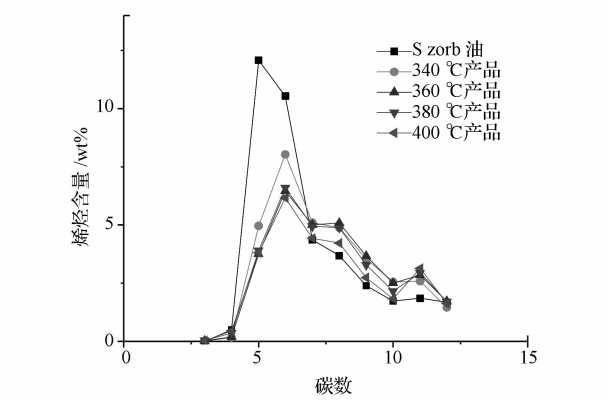


图 4　S Zorb 脱硫汽油中烷烃与碳数关系

Fig. 4　The relationship of paraffin with carbon number in S Zorb desulfurized gasoline

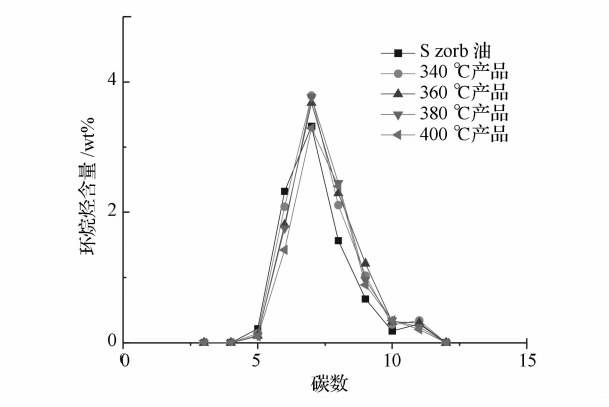


图 5　S Zorb 脱硫汽油中环烷烃与碳数关系

Fig. 5　The relationship of naphthene with carbon number in S Zorb desulfurized gasoline

的作用下,S Zorb 脱硫汽油中各烃类的碳数与原料基本一致,没有发生很大的变化,说明催化反应后烃类的碳数增加很小,油品的干点增加不大,不影响使用性能。

(4)图 3 中 C_6 的含量在温度 380 ℃以下基本不变,高于 380 ℃则少量增加,这说明 S Zorb 脱硫汽油反应后产物中的苯含量基本不变,满足清洁汽油对苯含量越来越严格的要求。

2.4 反应网络

S Zorb 脱硫汽油中烃类在 FDO—2 催化剂上的反应主要遵循正碳离子机理[9],即烃类在临氢和催化剂作用下形成正碳离子中间体,在经历异构化、环化、裂解、烷基化、芳构化等复杂的反应过程生成芳烃。根据其产物情况,列出反应网络如图 6 所示。

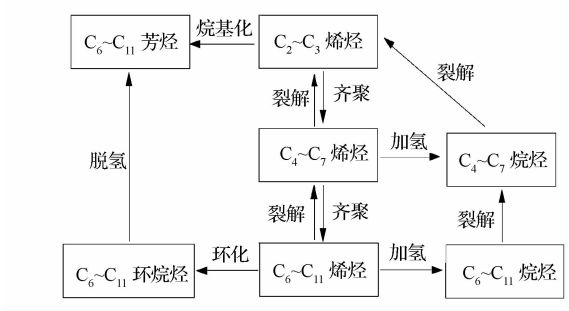


图 6 反应网络

Fig. 6 Reaction network

2.5 反应机理和转化途径

S Zorb 脱硫汽油烯烃芳构化反应是由酸催化的一类反应,在含 ZSM—5 沸石类催化剂的 B 酸和 L 酸两个活性中心上进行。途先红等[10]认为环化脱氢为芳构化反应的控制步骤,该步主要与 L 酸中心有关,L 酸中心数量的增加有利于该步反应的进行,L 酸/B 酸高对烯烃芳构化有利。S Zorb 脱硫汽油原料中的 C_4 ~ C_7 小分子烯烃,首先在酸中心上形成正碳离子中间体,发生聚合、氢转移生成单烯或二烯正碳离子,然后环化,随后再发生氢转移生成芳烃。这就印证了反应产物中小分子烯烃含量大幅降低,芳烃含量大幅增加,环烷烃含量则有所增加的结果。小分子的烷烃可能通过裂解或者氢解反应生成 C_2 ~ C_3 小分子烯烃,C_2 ~ C_3 小分子烯烃聚合为 C_4 ~ C_7 烯烃活跃体,然后参与反应最终芳构化为芳烃,使得小分子烷烃含量同样大幅降低。大分子的烯烃和烷烃由于 C 数增加导致活跃度降低,参加反应较小分子的数量要少很多,因而生成速率大于反应速率,最终大分子烯烃和烷烃的含量有所增加。

3 结论

(1)S Zorb 生成油在 FRIPP 开发的芳构化降烯烃 FDO—2 催化剂上发生了烯烃芳构化、环化反应。在体积空速 2.0 h^{-1},氢油体积比 500∶1条件下的最佳芳构化反应温度和压力分别是 380 ℃和 2.0 MPa。

(2)S Zorb 脱硫汽油中芳烃主要是由 C_4 ~ C_7 小分子烯烃和小分子烷烃最终转化而来,小分子烯烃首先形成大分子烯烃,然后一部分环化为环烷烃,环烷烃脱氢形成芳烃,一部分加氢为大分子烷烃,另一部分与苯或者小分子芳烃烷基化形成大分子芳烃。

参 考 文 献

1 赵乐平,周 勇,段为宇,等. OCT-M 催化裂化汽油选择性加氢脱硫技术. 炼油技术与工程,2004;34(2):6—8
Zhao L P, Zhou Y, Duan W Y, *et al*. OCT-M FCC gasoline selective hydrodesulfurization technology. Petroleum Refinery Engineering, 2004;34(2):6—8

2 赵乐平,方向晨,王艳涛,等. 催化裂化汽油选择性深度加氢脱硫技术 OCT-MD 的开发. 炼油技术与工程, 2008;38(7):3—6
Zhao L P, Fang X C, Wang Y T, *et al*. Development of OCT-MD process for selective deep desulfurization of FCC naphtha. Petroleum Refinery Engineering, 2008;38(7):3—6

3 赵乐平,关明华,刘继华,等. OCT-ME 催化裂化汽油超深度加氢脱硫技术的开发. 石油炼制与化工, 2012;43(8):13—16
Zhao L P, Guan M H, Liu J H, *et al*. Development of OCT-ME technology for ultra deep selective desulfurization of FCC gasoline. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2012;43(8):13—16

4 Thomas R H, Garland B B. Technology options for meeting low sulfur mogas targets. 2000 NPRA Annual Meeting, San Antonio, Texas, AM-00-11,2000

5 Debuisschert Q, Nocca J. Prime-G + TM commercial performance of FCC naphtha desulfurization technology. 2003 NPRA Annual Meeting,San Antonio, Texas,AM-03-26,2003

6 吴德飞,庄 剑,袁忠勋,等. S Zorb 技术国产化改进与应用. 石油炼制与化工,2012;43(7):77—80
Wu D F, Zhuang J, Yuan Z X, *et al*. Technology improvement and application in the localization of S Zorb technology. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2012;43(7):77—80

7 顾兴平. S Zorb 催化裂化汽油吸附脱硫技术. 石油化工技术与经济,2012;28(3):59—62
Gu X P. S Zorb FCC gasoline adsorption desulfurization technology. Technology & Economics in Petrochemicals, 2012;28(3):59—62

8 刘传勤. S Zorb 清洁汽油生产新技术. 齐鲁石油化工,2012;40(1):14—17
Liu C Q. S Zorb new technology for production of clean gasoline. Qilu Petrochemical Technology,2012;40(1):14—17

9 林世雄. 石油炼制工程. 北京:石油工业出版社,2009
Lin S X. Petroleum refining engineering. Beijing; Petroleum Industry Publishing House,2009

10 途先红,方向晨,赵乐平,等. C_6 ~ C_8 烃类转化及芳构化反应机理的研究. 工业催化, 2007;15(1):19—23
Tu X H, Fang X C, Zhao L P,*et al*. Studies onmechanism for conversion and aromatization of C_6 ~ C_8 hydrocarbons. Industrial Catalysis, 2007;15(1):19—23

The Study of S Zorb Desulfurized Gasoline Aromatization Reaction

HU Zheng-qiang[1], ZHAO Le-ping[2*], YOU Bai-ling[2], GUAN Ming-hua[2]
(Liaoning Shihua University[1]; Fushun Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, SINOPEC[2], Fushun 113001, P. R. China)

[**Abstract**] Using desulfurized gasoline after processing by S Zorb technology (hereinafter referred to as S Zorb desulfurized gasoline) as test materials, with FDO—2 catalyst evaluated on miniature fixed bed reactor, and explored the reaction temperature and pressure were two main operation parameters. The experimental results showed that S Zorb desulfurized gasoline under the conditions of 2.0 h^{-1} volumetric space velocity and hydrogen to oil ratio 500:1, the best aromatization reaction temperature and pressure was 380 ℃ and 2.0 MPa respectively. Establishing response network to investigate the reaction mechanism of hydrocarbon components of S Zorb desulfurized gasoline, the aromatization mechanism and transformation approach was discussed.

[**Key words**] S Zorb desulfurized gasoline　catalytic reaction　reaction mechanism　aromatization　conversion route

(上接第 186 页)

Study on Tight Gas Reservoir Porosity and Permeability Characteristics and Controlling Factors of the Third Penlaizhen Formation in Shifang-Deyang-Guangjin Area of Western Sichuan Forland

ZHOU Qian-shan[1], HU Wang-shui[1*], CHEN Pei-pei[1], LI Xiang-ming[1],
DENG Mei-zhou[2], JIANG Xiao-fei[1], MA Jiang-xiao[1]
(Key Laboratory of Exploration Technologies for Oil and Gas Resources, Ministry of Education, Yangtze University;
College of Geosciences[1], Wuhan 430100, P. R. China;
Sinopec Southwest Branch Evaluation of Oil and Gas[2], Chengdu 610000, P. R. China)

[**Abstract**] Based on the datas of flake and mercury injection information, to study the physical characteristics and pore structure characteristics about the third of Penglaizhen formation, west Sichuan Foreland. That the study area is on the whole low porosity reservoirs, especially low porosity -especially low permeability tight reservoir. Divided the pore structure of the third of Penglaizhen formation into I, II, III, IV four categories. The factors controlling the development of the reservoir is mainly sedimentary environment and diagenesis. The sedimentary environment mainly through the mineral composition and size of rocks and other expression. The greater impact on the study of the reservoir diagenesis is mainly compaction, cementation and dissolution.

[**Key words**] Shifang-Deyang-Guangjin area　the third of Penglaizhen formation　physical characteristics　pore structure type　controlling factors