

文章编号:1673-5005(2007)04-0134-05

柴油深度加氢脱硫过程中硫化物转化规律的研究

殷长龙, 赵会吉, 徐永强, 邢金仙, 赵瑞玉, 刘晨光

(中国石油大学 重质油国家重点实验室和 CNPC 催化重点实验室, 山东 东营 257061)

摘要:采用气相色谱-脉冲火焰光度计检测器(GC-PFPD)对催化柴油中的硫化物及其形态分布进行了分析,发现催化柴油中硫化物的类型主要为苯并噻吩类(BTs)和二苯并噻吩类(DBTs)。研究表明,苯并噻吩类硫化物比较容易被脱除,而当催化柴油中总硫含量在 500×10^{-6} 时其主要硫化物形态为二苯并噻吩类;不同烷基取代的DBTs的加氢脱硫(HDS)转化率不同,其被加氢脱除由易到难顺序为: C_1 DBT $\rightarrow C_2$ DBT $\rightarrow C_3$ DBT;而单个硫化物被加氢脱除由易到难顺序为:DBT $\rightarrow$ 4-MDBT $\rightarrow$ 2,4,6-TMDBT $\rightarrow$ 4,6-DMDBT。实验发现,加氢柴油中的硫化氢可以被氧化成元素硫,从而影响总硫分析结果。采用GC-PFPD可以有效地对最低硫含量在 $(5 \sim 20) \times 10^{-6}$ 的超低硫柴油中硫化物以及元素硫进行分析鉴定,为加氢催化剂和加氢工艺的筛选提供必要的依据。

关键词:催化柴油;加氢脱硫;硫化物;二苯并噻吩;脉冲火焰光度计检测器

中图分类号:TE 644

文献标识码:A

Study on transformation of sulfides in the process of deep hydrodesulfurization of diesel

YIN Chang-long, ZHAO Hui-ji, XU Yong-qiang, XING Jin-xian, ZHAO Rui-yu, LIU Chen-guang

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing and Key Laboratory of Catalysis of CNPC,
China University of Petroleum, Dongying 257061, Shandong Province, China)

Abstract: The sulfides in diesel were analyzed by gas chromatography with a pulsed flame photometric detector, and the results show that two main types of sulfur compounds were found in diesel: benzothiophenes (BTs) and dibenzothiophenes (DBTs). The results show that BTs are easy to be removed and the sulfides are mostly DBTs when the total sulfur in hydrotreated diesel is below $500 \mu\text{g/g}$. The hydrodesulfurization conversions for DBTs with different alkyl substituted are various in the following orders from easy to difficult: C_1 DBT, C_2 DBT, C_3 DBT, and the orders from easy to difficult for some individual sulfides are DBT, 4-MDBT, 2,4,6-TMDBT, 4,6-DMDBT. The experiment results show that H_2S in the hydrotreated diesel can be oxidized into elemental sulfur, which dissolves in diesel and affects the analytical result. The GC-PFPD can be used to analyze and identify sulfides and elemental sulfur effectively in the ultra low sulfur diesel (ULSD) with total sulfur as low as $5 \sim 20 \mu\text{g/g}$, and the information is very helpful for the selection and optimization of the hydrotreating catalyst and technology.

Key words: catalytic cracking diesel; hydrodesulfurization; sulfides; dibenzothiophene; pulsed flame photometric detector

为了减少车辆尾气对大气的污染,各个国家都要求不断降低车用汽油和柴油中硫和芳烃的含量^[1,2]。石油中有机硫化物的催化脱硫活性有很大的差异,选用模型化合物为研究对象所得到的脱硫效率与实际柴油馏分中的脱除效果并不一致。采用气相色谱并结合选择性检测器是测定油品中各种硫化物含量和分布的最有效方法,常用的硫选择性检

测器有火焰光度检测器(FPD)^[3]、双火焰光度检测器(DFPD)^[4]、脉冲火焰光度检测器(PFPD)^[5]以及原子发射光谱(AED)^[6,9]技术。气相色谱-原子发射光谱作为微量硫化物的检测仪器,其灵敏度较高,但硫/碳选择性较低,对色谱柱的分离效果要求较高,另外由于其价格昂贵,操作费用高,从而限制了它的推广使用。气相色谱-脉冲火焰光度检测器

收稿日期:2007-01-19

基金项目:国家“973”重点基础研究发展计划项目(2004CB217807);中国石油天然气集团公司石油科技中青年创新基金项目

作者简介:殷长龙(1973-),男(汉族),山东临沐人,副教授,博士,从事轻质油品加氢精制及催化剂方面的研究。

(GC-PFPD)是近年发展起来的一种新的硫选择性分析技术,与传统气相色谱-火焰光度检测器相比,具有灵敏度高,硫/碳选择性高、烃类淬灭效应小等优点,而采用平方根采样模式可以使响应信号与硫含量呈线性关系,增加了定量的准确性,并且仪器价格低,操作简单。笔者采用 GC-PFPD 对催化裂化柴油中的硫化物类型进行分析,考察加氢脱硫反应温度对硫化物转化规律的影响,并建立针对加氢柴油中产生的元素硫的定性分析方法。

1 实验

1.1 仪器与试剂

实验仪器有瓦里安(Varian)CP-3800 GC,配脉冲火焰光度检测器(Varian PFPD)和 Varian Star 色谱工作站。试剂包括苯并噻吩(分析纯,美国 Aldrich 公司),二苯并噻吩(纯度 99.5%,实验室制备),4-甲基二苯并噻吩(纯度 98.5%,实验室制备),4,6-二甲基二苯并噻吩(纯度 99.2%,实验室制备),升华硫(化学纯,上海化学试剂公司),其他试剂均为分析纯。

实验评价用催化柴油取自山东石大集团公司胜华炼油厂,采用负载型加氢精制催化剂 CK-2(CNPC 催化重点实验室研制)对柴油进行加氢脱硫;齐鲁加氢精制柴油取自齐鲁石化公司炼油厂。

1.2 标样的配制

取少许升华硫溶于 90~120℃石油醚溶液中,充分搅拌,离心分离除去未溶的硫粉末,制得硫磺的石油醚溶液;向催化柴油中加入并溶解少量的苯并噻吩(BT)、二苯并噻吩(DBT)、4-甲基二苯并噻吩(4-MDBT)、4,6-二甲基二苯并噻吩(4,6-DMDBT),对比加标样前后柴油中硫化物的峰型,根据标样的沸点并利用峰增加法定性。

1.3 实验条件

实验所用色谱柱为 HP-5HS 型石英毛细管柱(30 m×0.320 mm, 0.25 μm 液膜厚度,美国 Agilent 公司生产)。柱温 80℃保持 2 min,以 3℃/min 的速率升至 280℃,保持 10 min。进样器温度为 320℃。氮气为载气,恒流操作,柱流速为 1.0 mL/min。进样量 0.2 μL。

检测器 PFPD 中温度为 280℃,平方根采样模式,光电倍增管电压为 650 V。

加氢催化剂活性评价在 10 mL 高压微反装置上进行,反应压力为 4.0 MPa,体积空速为 1.0 h⁻¹,氢油体积比为 300:1,反应温度为 320~360℃。柴油

的总硫含量采用微库仑法测定。

2 结果分析

2.1 催化柴油中硫化物的定性分析

石油中的含硫化合物可分为非杂环和杂环两类,非杂环类主要包括硫醇、硫醚以及二硫化物类,沸点较低,主要存在低沸点石油馏分中,比较容易脱除;杂环类主要包括噻吩及其烷基或苯基取代物,在石油馏分中含量最高而且最难被脱除,因此脱硫技术的研究主要针对杂环类含硫化合物。杂环类含硫化合物的加氢脱除主要有两条反应路径:(1)先对杂环加氢再脱除分子中的硫,称为预加氢路径;(2)直接脱除分子中的硫,称为氢解路径。

汽油中硫化物的种类较少,定性比较容易^[10],而柴油沸点高、馏程范围宽,其中所含硫化物的种类复杂,各类硫化物的同分异构体数目较多,这给硫化物的定性造成了困难。根据硫化物标样及硫化物的沸点变化规律,参照文献报道的部分定性结果^[11-14],并结合样品中硫化物加氢脱硫的难易程度,对全馏分催化柴油中的硫化物进行了分类定性。图 1 中给出了催化柴油中各种硫化物的 GC-PFPD 谱图,按照母体硫杂环化合物及其所含取代基的碳原子数进行分类定性及面积比率归一定量分析,得到的催化柴油中不同类型硫化物的含量分布如图 2 所示,其中, $w_i/\sum w_i$ 代表各硫化物与总硫化物的质量比。

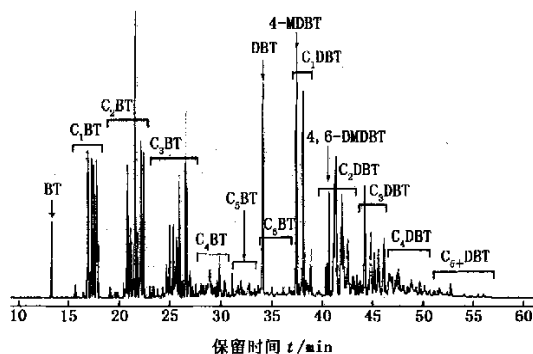


图1 催化柴油中各种硫化物的 GC-PFPD 谱图

从图 1 可以看出,催化柴油中单个硫化物的数量可达 150 多个,而概括来看,可分为苯并噻吩类(BTs)和二苯并噻吩类(DBTs)两大类。从图 2 可以看出, BTs 类占催化柴油总硫含量的 49.4%,而 DBTs 类占总硫含量的 50.6%,说明两类硫化物的含量基本相当;在两类硫化物中两个碳原子(C₂)烷基取代的硫化物含量最高,而高碳数烷基取代的硫化物含量逐渐减少。

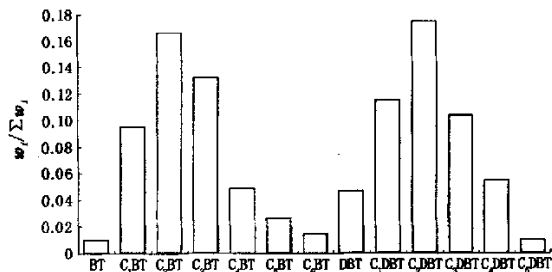


图2 催化柴油中不同类型硫化物的含量分布

2.2 催化柴油加氢过程中硫化物的转化规律

CK-2 催化剂是 Ni-Mo 系加氢精制催化剂,催化柴油的加氢评价实验是在高压微反装置上进行的,催化剂装填量为 10 mL,反应压力为 4 MPa,体积空速为 1 h^{-1} ,考察催化柴油中的硫化物随反应温度的变化情况。图 3 中给出了加氢催化柴油中硫化物分布随反应温度的变化情况,从图中可以看出,在 320 $^{\circ}\text{C}$ 下反应得到的加氢柴油硫化物中已基本不含有苯并噻吩类(BTs)硫化物,说明此类硫化物比较容易被脱除。原始柴油中, BT, C_{1-6}BT , DBT, C_1DBT , C_2DBT , C_3DBT , C_4 , DBT 硫的质量分数分别为 31.0×10^{-6} , $1\,500 \times 10^{-6}$, 145.7×10^{-6} , 356.5×10^{-6} , 542.5×10^{-6} , 322.4×10^{-6} , 201.5×10^{-6} ; 4-MDBT 和 4,6-DMDBT 及 2,4,6-TMDBT 硫的质量分数分别为 139.5×10^{-6} , 55.8×10^{-6} , 80.6×10^{-6} , 表 1 和表 2 中列出了加氢前、后催化柴油中各类型硫化物硫的含量,从中可以看出,随反应温度的升高,各类硫化物的脱除率增加,总硫化物的加氢脱硫率(HDS)在 360 $^{\circ}\text{C}$ 时达到了 97.7%,而单个硫化物的脱除效率却存在较大的差别。

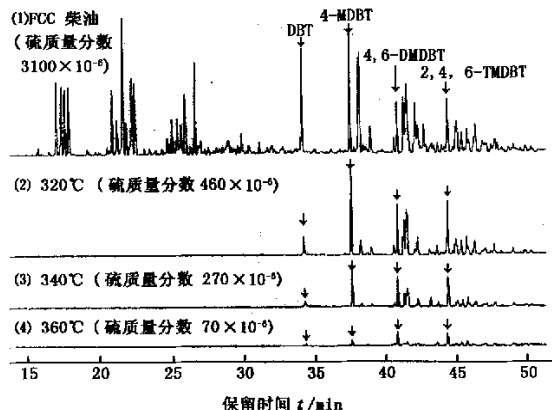


图3 加氢催化柴油中硫化物分布随反应温度变化情况

图 4 中给出了 Ni-Mo 催化剂上加氢反应温度对不同类型硫化物脱除效率的影响。从图 4 可以看到,不同烷基取代的 DBTs 的 HDS 转化率不同,其被

加氢脱除由易到难顺序为: $\text{C}_1\text{DBT} \rightarrow \text{C}_2\text{DBT} \rightarrow \text{C}_3\text{DBT}$;而单个硫化物中以 DBT 最容易被脱除,几种烷基 DBT 被加氢脱除由易到难顺序为: 4-MDBT $\rightarrow$ 2,4,6-TMDBT $\rightarrow$ 4,6-DMDBT。造成 4 位和 6 位烷基取代的 DBT 难以被脱除的原因,目前的研究者认为主要是由于空间位阻效应引起的,硫原子周围的烷基阻碍了硫与催化剂活性中心的接触,从而造成了它们的反应活性降低^[15]。

表1 加氢前、后催化柴油中各类型

硫化物硫的质量分数 10^{-6}

温度 $\theta/^{\circ}\text{C}$	BT	C_{1-6}BT	DBT	C_1DBT	C_2DBT	C_3DBT	C_4 , DBT
320	0	0	17.9	96.1	201.0	123.3	21.6
340	0	0	7.0	46.4	107.2	76.7	32.7
360	0	0	1.0	5.0	29.6	24.2	10.2

表2 加氢前、后催化柴油中三种甲基取代

二苯并噻吩硫的质量分数 10^{-6}

温度 $\theta/^{\circ}\text{C}$	4-MDBT	4,6-DMDBT	2,4,6-TMDBT
320	75.0	40.9	49.7
340	40.8	30.8	36.7
360	5.0	13.3	12.9

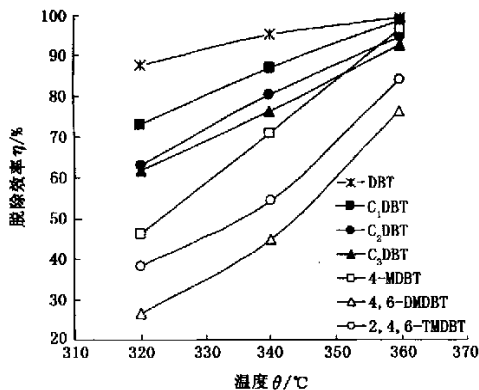


图4 Ni-Mo 催化剂上加氢反应温度对不同类型硫化物脱除效率的影响

分析齐鲁石化公司炼油厂生产的加氢柴油(硫含量 300×10^{-6})以及实验室制备的深度加氢脱硫柴油(硫含量 20×10^{-6}),结果如图 5 所示。齐鲁加氢柴油中没有发现 BTs 类硫化物, DBTs 类硫化物与前面分析的规律基本类似;深度加氢脱硫柴油中硫化物的分布规律也比较明显,4 位和 6 位甲基取代的 DBTs 在残余硫化物中占主要部分,这说明超低硫柴油的生产关键是如何脱除这些带有空间位阻的硫化物。同时可以看出本方法可以有效地对最低硫含量在 $(5 \sim 20) \times 10^{-6}$ 的催化柴油进行分析,鉴定其中所含硫化物的种类。

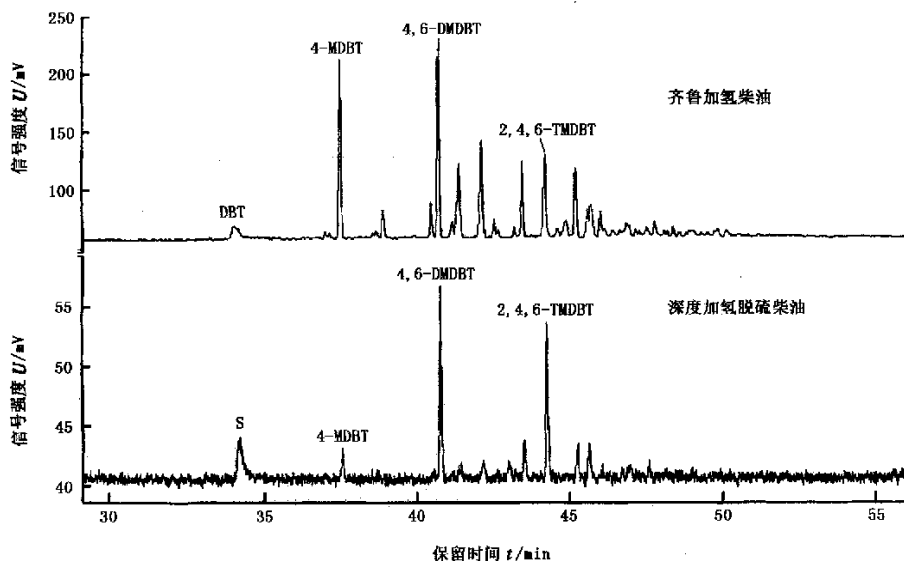
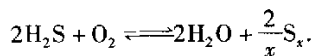


图5 两类硫化物的 GC-PFPD 谱图

2.3 加氢催化柴油中元素硫的分析

实验室进行催化柴油加氢精制时,产生的硫化氢大部分进入气相被吸收掉,但是有一部分硫化氢溶于加氢柴油中,在空气的作用下,这部分溶解的硫化氢被还原成元素硫,其反应方程式为



试验中发现,加氢精制柴油如果不立即进行水洗和碱洗,就会有元素硫的生成,由于元素硫溶于柴油中,碱洗并不能除去,因此造成加氢柴油中总硫含量的增加,从而影响评价试验的结果。由于元素硫有数十种同素异形体,各异形体性质差异较大,因此在本试验色谱条件下,鉴别出6种归属于元素硫的色谱峰,可能结构为 $\text{S}_2, \text{S}_3, \text{S}_4, \text{S}_5, \text{S}_6, \text{S}_7, \text{S}_8$ 之中的几种,其 GC-PFPD 谱图如图6所示。

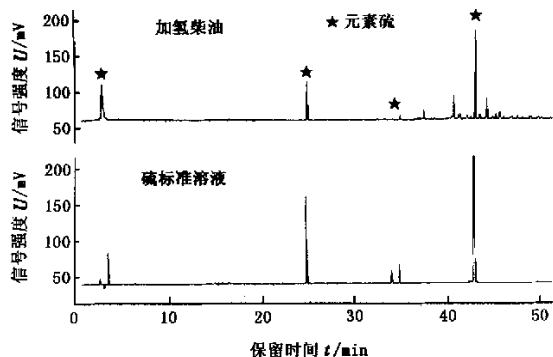


图6 加氢柴油与标准溶液中硫的色谱图

经微库仑分析得知这个加氢柴油中总硫含量为 240×10^{-6} ,而其中元素硫的含量达到了70%,如果

除去这部分硫含量,加氢柴油实际的硫含量仅为 72×10^{-6} 。

3 结论

(1)采用 GC-PFPD 分析催化柴油中硫化物,发现催化柴油中硫化物的类型主要为苯并噻吩类(BTs)和二苯并噻吩类(DBTs),两类硫化物的含量基本相当;在两类硫化物中两个碳原子烷基取代的硫化物含量最高。

(2)苯并噻吩类硫化物比较容易被脱除,而当催化柴油中总硫含量在 500×10^{-6} 时其主要硫化物形态为二苯并噻吩类;不同烷基取代的DBTs的HDS转化率不同,其被加氢脱除由易到难顺序为: $\text{C}_1\text{DBT} \rightarrow \text{C}_2\text{DBT} \rightarrow \text{C}_3\text{DBT}$;单个硫化物被加氢脱除由易到难顺序为: $\text{DBT} \rightarrow 4\text{-MDBT} \rightarrow 2,4,6\text{-TMDBT} \rightarrow 4,6\text{-DMDBT}$ 。

(3)采用 GC-PFPD 可以有效地对最低硫含量在 $(5 \sim 20) \times 10^{-6}$ 的超低硫柴油中的硫化物以及元素硫进行分析鉴定,为加氢催化剂和加氢工艺的筛选提供必要的依据。

参考文献:

- [1] SONG Chun-shan, MA Xiao-liang. New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 41:207-238.
- [2] SONG Chun-shan. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel[J]. Catalysis Today, 2003, 86:211-263.

- [3] BRADLEY C, SCHILLER D J. Determination of sulfur compound distribution in petroleum by gas chromatography with a flame photometric detector [J]. *Analytical Chemistry*, 1986, 58(4):3017-3021.
- [4] ANDERSON M, DIMMER R C. Analyze trace sulfur compounds in hydrocarbon gas streams [J]. *Hydrocarbon Processing*, 1997, 76(4):73-80.
- [5] CHESKIS E Atar, AMIRAV A. Pulsed-flame photometer; a novel gas chromatography detector [J]. *Analytical Chemistry*, 1993, 65: 539.
- [6] DEPAUW Guy A, FROMENT Gilbert F. Molecular analysis of the sulphur components in a light cycle oil of a catalytic cracking unit by gas chromatography with mass spectrometric and atomic emission detection [J]. *Journal of Chromatography*, 1997, 761(1/2):231-247.
- [7] 杨永坛, 张乐, 杨海鹰, 等. 柴油加氢与微生物脱硫过程中硫化物类型变化规律研究 [J]. *石油与天然气化工*, 2003, 32(6):358-361.
YANG Yong-tan, ZHANG Le, YANG Hai-ying, et al. Distribution of various sulfur compound in diesel oil after hydrodesulfurization and bacteriadesulfurization [J]. *Chemical Engineering of Oil & Gas*, 2003, 32(6):358-361.
- [8] 凌凤香, 姚银堂, 马波, 等. 气相色谱-原子发射光谱联用技术测定柴油中硫化物 [J]. *燃料化学学报*, 2002, 30(6):535-539.
LING Feng-xiang, YAO Yin-tang, MA Bo, et al. Study of sulfur compounds in diesel oil by GC-atomic emission detection [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology (Chinese)*, 2002, 30(6):535-539.
- [9] 杨永坛, 杨海鹰, 陆婉珍. 催化柴油中硫化物的气相色谱-原子发射光谱分析方法及应用 [J]. *色谱*, 2002, 20(6):493-497.
- YANG Yong-tan, YANG Hai-ying, LIU Wan-zhen. Determination of sulfur compounds in catalytic diesel oil by gas chromatography with atomic emission detector and its applications [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2002, 20(6):493-497.
- [10] YIN Chang-long, XIA Dao-hong. A study of the distribution of sulfur compounds in gasoline produced in China (Part 3): identification of individual sulfides and thiophenes [J]. *Fuel*, 2004, 83:433-441.
- [11] ANDERSSON Jan T, SCHMID Bernhard. Polycyclic aromatic sulfur heterocycles (IV): determination of polycyclic aromatic compounds in a shale oil with the atomic emission detector [J]. *Journal of Chromatography A*, 1995, 693:325-338.
- [12] MOUNIF K A, FATIMA A, ANTHONY S, et al. Kinetics of individual sulfur compounds in deep hydrodesulfurization of Kuwait diesel oil [J]. *Fuel*, 1996, 75(14):1664-1670.
- [13] STEPHANIE G, MOISSNER, STEPHEN A Wise. Determination of polycyclic aromatic sulfur heterocycles in fossil fuel-related samples [J]. *Analytical Chemistry*, 1999, 71:58-69.
- [14] MA Xiao-liang, SAKANISHI Kinya, ISODA Takaaki, et al. Determination of sulfur compounds in non-polar fraction of vacuum gas oil [J]. *Fuel*, 1997, 76(4):329-339.
- [15] SHAFI Raheel, HUTCHINGS Graham J. Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview [J]. *Catalysis Today*, 2000, 59(3/4):423-442.

(编辑 刘为清)

(上接第133页)

- [5] 张锐, 王瑞和, 邱正松, 等. 利用光散射原理评价泡沫钻井液的稳定性 [J]. *石油学报*, 2005, 26(1):105-108.
ZHANG Rui, WANG Rui-he, QIU Zheng-song, et al. Stability evaluation of foam drilling fluid using light back-scattering theory [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2005, 26(1):105-108.
- [6] KANG Wan-li, LIU Yi, QI Bao-yan, et al. Interactions between alkali surfactant polymer and their effects on emulsion stability [J]. *Colloid and Surfaces A: Physico-chemical and Engineering Aspects*, 2000, 175(2):243-247.
- [7] 范维玉, 宫传廷, 李明远, 等. 稠油组分油水界面 zeta 电热及其影响因素研究 [J]. *石油大学学报: 自然科学版*, 2003, 27(4):116-118.
FAN Wei-yu, GONG Chuan-ting, LI Ming-yuan, et al. Zeta potential for heavy crude components and oil-water system [J]. *Journal of the University of Petroleum, China (Edition of Natural Science)*, 2003, 27(4):116-118.

(编辑 刘为清)