

催化裂化汽油脱硫工艺优化研究

胡伟超¹ 楚彦方²

1. 山东三维化学集团股份有限公司天津分公司 天津 300222

2. 中国石油天然气股份有限公司大港石化分公司 天津 300280

摘要: 本文聚焦催化裂化汽油脱硫工艺优化。先阐述催化裂化汽油硫化物组成特征、加氢脱硫反应机理及烯烃加氢饱和与辛烷值损失机制。接着对原料油性质进行分析,介绍实验装置、催化剂及实验设计与分析方法。通过单因素实验和正交试验,研究反应温度、压力、氢油比、体积空速对脱硫率和辛烷值损失的影响。最终确定最优工艺条件,为催化裂化汽油深度脱硫提供理论依据和技术支持。

关键词: 催化裂化汽油; 脱硫工艺; 工艺优化

引言: 随着环保要求日益严格,汽油质量标准不断提高,低硫汽油成为必然趋势。催化裂化汽油作为汽油池重要组成部分,其硫含量对汽油整体质量影响显著。然而,催化裂化汽油中的硫化物类型复杂,加氢脱硫过程中还面临烯烃加氢饱和和导致辛烷值下降的问题。因此,深入研究催化裂化汽油脱硫工艺,优化工艺参数,实现深度脱硫的同时减少辛烷值损失,对于提升汽油品质、满足环保需求具有重要的现实意义和迫切性。

1 催化裂化汽油脱硫理论基础

1.1 催化裂化汽油硫化物组成特征

催化裂化汽油硫化物源于原料油转化产物,主要有硫醇、硫醚、二硫化物和噻吩类等。噻吩类是主要硫化物,有噻吩及其多种烷基取代衍生物。随着沸点升高,硫化物中的烷基取代基逐渐增多,分子结构趋于复杂,空间位阻效应增强,这使得加氢脱硫的难度显著增加。苯并噻吩及其烷基取代物加氢脱硫反应活性低,需苛刻条件。不同硫化物加氢脱硫活性差异大,硫醇和硫醚活性高,较缓和条件可脱除;噻吩次之;苯并噻吩较低;二苯并噻吩及其烷基取代物最低,4,6-二甲基二苯并噻吩最难脱除。

1.2 加氢脱硫反应机理

加氢脱硫反应在催化剂活性中心发生,主要包括硫化物吸附、C-S键断裂、加氢和产物脱附等步骤,分为直接脱硫和加氢脱硫两条路径。直接脱硫路径中C-S键直接断裂,生成烯烃和硫化氢,不消耗氢气;加氢脱硫路径中硫化物先芳环加氢饱和,再C-S键断裂生成烷烃和硫化氢。两条路径的竞争取决于催化剂性质、反应条件和硫化物结构:高加氢活性催化剂、高压利于加氢脱硫路径;高温利于直接脱硫路径;大分子硫化物空间位阻会抑制直接脱硫路径。加氢脱硫为强放热反应,低温利于平衡但降低反应速率;高压可提高氢气溶解度和催化剂表面

氢浓度;高氢油比利于硫化氢脱附,提高脱硫效率^[1]。

1.3 烯烃加氢饱和与辛烷值损失机制

催化裂化汽油烯烃体积分数占20%~40%,是辛烷值主要贡献者。加氢脱硫时,烯烃加氢饱和和生成烷烃致辛烷值降。烯烃加氢与硫化物加氢脱硫在同一活性中心竞争,有耦合关系。烯烃加氢活化能低,低温时占主导;升温硫化物加氢脱硫速率提升快,但烯烃加氢仍增强。深度脱硫过程烯烃损失难以避免,关键是要强化选择性加氢脱硫。其化学基础是硫化物和烯烃在催化剂表面吸附能力不同,硫化物吸附强。优化催化剂组成等可增强硫化物优先吸附选择性,精确控制反应条件也有助于平衡脱硫与保辛。

2 原料性质与实验方法

2.1 原料油性质分析

本研究选取某炼厂催化裂化装置产出的稳定汽油作为原料油。该原料油主要性质如下:馏程初馏点为38℃,10%馏出温度为62℃,50%馏出温度为108℃,90%馏出温度为172℃,终馏点为198℃。总硫含量为652ppm(质量分数),硫化物类型以噻吩类化合物为主,占总硫质量分数的85%以上,其中烷基噻吩占比最高。烯烃体积分数为32.5%,芳烃体积分数为19.8%,烷烃体积分数为47.7%。研究法辛烷值为92.5,马达法辛烷值为81.2。从硫化物形态分布来看,轻馏分中硫醇含量相对较高,约占轻馏分总硫质量分数的20%;中馏分中噻吩和烷基噻吩占主导,约占中馏分总硫质量分数的75%;重馏分中以苯并噻吩和烷基苯并噻吩为主,约占重馏分总硫质量分数的85%。这种分布特征决定了要实现深度脱硫,必须有效脱除重馏分中的噻吩类硫化物,需要较苛刻的加氢反应条件。原料油中烯烃分布呈现随馏分变重烯烃含量先增加后降低的趋势。轻馏分中烯烃以C5~C6烯烃为主,中

馏分中以C7~C9烯烃为主，重馏分中烯烃含量下降，以环烯烃和长链烯烃为主^[2]。烯烃类型对加氢饱和和反应活性有显著影响，支链烯烃和环烯烃加氢饱和后辛烷值损失相对较小，而直链烯烃加氢饱和后辛烷值下降明显。

2.2 实验装置与催化剂

本研究采用小型固定床加氢反应装置进行实验。该装置由原料进料系统、氢气进料系统、反应系统、产物分离系统和控制系统五部分组成。反应器为不锈钢管式反应器，内径12mm，长度600mm，采用三段式电加热，控温精度±1℃。反应压力由背压阀控制，控制精度±0.05MPa。实验选用工业应用成熟的Mo-Co/Al₂O₃加氢脱硫催化剂。该催化剂以γ-Al₂O₃为载体，活性金属组分为氧化钼和氧化钴，其中MoO₃质量分数为15.5%，CoO质量分数为4.2%。催化剂比表面积为235m²/g，孔容为0.42mL/g，平均孔径为7.2nm。催化剂形状为三叶草型，直径为1.6mm，长度3~8mm，具有较好的机械强度和扩散性能。实验前对催化剂进行预硫化处理。采用含2wt%二甲基二硫醚的直馏汽油作为硫化油，在反应温度300℃、压力2.0MPa(G)、氢油比300、空速2.0h⁻¹条件下进行预硫化，硫化时间12小时。预硫化处理后催化剂由氧化态转变为硫化态，形成具有加氢脱硫活性的MoS₂和Co-Mo-S相结构。

2.3 实验设计与分析方法

本研究采用单因素实验与正交试验相结合的方法。单因素实验分别考察反应温度、反应压力、氢油比、体

积空速对脱硫率和辛烷值损失的影响。在单因素实验基础上，选取四个因素三个水平进行正交试验设计，通过极差分析确定最优工艺条件和影响因素显著性顺序。反应温度考察范围为240℃至320℃，间隔20℃；反应压力考察范围为1.5MPa(G)至3.5MPa(G)，间隔0.5MPa；氢油比考察范围为200至500，间隔100；体积空速考察范围为1.0h⁻¹至3.0h⁻¹，间隔0.5h⁻¹。单因素实验时固定其他因素为基准条件：反应温度280℃，反应压力2.5MPa(G)，氢油比300，体积空速2.0h⁻¹。硫含量测定采用紫外荧光法，仪器为ANTEK 9000型硫氮分析仪，检测下限为0.5ppm，相对标准偏差小于5%。烃类组成分析采用Agilent7890B型气相色谱仪，配备火焰离子化检测器，采用PONA分析程序进行烃类定性定量分析。研究法辛烷值采用CFR-F1型辛烷值测定机测定，按照GB/T 5487标准方法进行^[3]。脱硫率计算公式为：脱硫率=(原料硫含量-产品硫含量)/原料硫含量×100%。辛烷值损失计算公式为：辛烷值损失=原料辛烷值-产品辛烷值。

3 工艺参数优化实验研究

3.1 反应温度对脱硫效果的影响

反应温度是影响加氢脱硫反应最显著的因素。在240℃至320℃范围内，脱硫率随温度升高先快速上升后趋于平缓，辛烷值损失则呈线性增加趋势。综合考虑脱硫效果与辛烷值损失，280℃为适宜反应温度。

表3-1 不同反应温度下的脱硫效果

反应温度(℃)	产品硫含量(ppm)	脱硫率(%)	辛烷值损失(RON)
240	115.2	82.3	0.5
260	45.6	93.0	0.8
280	11.7	98.2	1.1
300	7.8	98.8	1.7
320	7.2	98.9	2.3

3.2 反应压力对脱硫效果的影响

反应压力通过影响氢气在原料中的溶解度和催化剂表面氢浓度影响加氢脱硫反应。在1.5MPa(G)至3.5MPa(G)

范围内，脱硫率随压力升高单调增加但增幅趋缓，辛烷值损失先缓增后稳定^[4]。综合考虑脱硫效果与经济性，2.5MPa(G)为适宜压力。

表3-2 不同反应压力下的脱硫效果

反应压力(MPa(G))	产品硫含量(ppm)	脱硫率(%)	辛烷值损失(RON)
1.5	67.8	89.6	0.8
2.0	28.6	95.6	0.9
2.5	11.7	98.2	1.1
3.0	8.5	98.7	1.2
3.5	5.9	99.1	1.2

3.3 氢油比对脱硫效果的影响

氢油比影响反应器中氢气分压和催化剂表面氢浓度。

氢油比从200提高至300时脱硫率提升显著，继续提高则增幅趋缓。综合考虑脱硫效果与能耗，300为适宜氢油比。

表3-3 不同氢油比下的脱硫效果

氢油比	产品硫含量 (ppm)	脱硫率 (%)	辛烷值损失 (RON)
200	35.9	94.5	0.9
250	22.1	96.6	1.0
300	11.7	98.2	1.1
350	10.2	98.4	1.2
400	9.8	98.5	1.3
500	9.1	98.6	1.4

3.4 体积空速对脱硫效果的影响

体积空速反映原料在催化剂床层中的停留时间。空速低于 2.0h^{-1} 时脱硫率保持较高水平,超过 2.5h^{-1} 后明显下

降;辛烷值损失随空速提高呈下降趋势。综合考虑脱硫效果与装置处理能力, 2.0h^{-1} 为适宜空速。

表3-4 不同体积空速下的脱硫效果

体积空速 (h^{-1})	产品硫含量 (ppm)	脱硫率 (%)	辛烷值损失 (RON)
1.0	7.2	98.9	1.4
1.5	9.1	98.6	1.3
2.0	11.7	98.2	1.1
2.5	22.8	96.5	0.9
3.0	40.4	93.8	0.7

在单因素实验基础上,选取反应温度、压力、氢油比、空速四个因素,每个因素三个水平,采用 $L_9(3^4)$ 正交表进行试验。极差分析表明,对脱硫率和辛烷值损失的影响显著性顺序均为:反应温度 > 体积空速 > 反应压力 > 氢油比,其中反应温度是关键控制因素。综合两项指标,确定最优工艺条件为: 280°C 、 2.5MPa(G) 、氢油比300、空速 2.0h^{-1} 。验证实验表明,产品硫含量 8.5ppm ,脱硫率 98.7% ,辛烷值损失1.2个单位,与预测结果吻合良好。

结束语

本研究围绕催化裂化汽油脱硫工艺优化展开,通过对催化裂化汽油脱硫理论基础的研究,明确了硫化物组成特征、加氢脱硫反应机理以及烯烃加氢饱和与辛烷值损失机制。对原料油性质进行详细分析,并介绍了实验装置、催化剂及实验设计与分析方法。研究结果为催化

裂化汽油深度脱硫提供了理论依据和技术支持,有助于提高汽油质量,满足环保要求,同时降低生产成本,具有显著的经济和社会效益。未来可进一步研究新型催化剂和更高效的脱硫工艺,以实现更低的硫含量和更小的辛烷值损失。

参考文献

- [1]翟莉慧,兰创宏,芦琼,等.催化裂化轻汽油吸附脱硫工艺研究[J].石化技术与应用,2021,39(2):93-96.
- [2]李亚玲,冯岳海,杨博,等.催化裂化汽油脱硫吸附剂研究进展[J].山东化工,2025,54(2):132-136.
- [3]刘建民,田勇震,宋颖.催化裂化汽油脱硫技术概述与对比分析[J].辽宁化工,2023,52(4):533-538.
- [4]武文斌.催化裂化与汽油吸附脱硫技术加工国VI汽油的探索[J].石油化工技术与经济,2025,41(3):29-34.