

油气加工情报资料 1981〔2〕

轻质油品脱硫醇 资料汇编

石油工业部科学技术情报研究所

一九八一年五月

24.1

前 言

由于轻质油品质量要求的提高和扩大出口汽油的需要,轻质油品脱硫醇的重要性日趋明显。为此,部炼化司于去年四月份在胜利炼油厂召开了轻质油品脱硫醇技术交流会,以便使脱硫醇工艺进一步完善和推广。与会期间,各兄弟单位进行了技术交流,并交流了有关国外脱硫醇技术的资料。为了充分发挥这些资料的作用,现请荆门炼制研究所柳国群同志将华东石油学院、荆门炼制研究所、部情报所及南京炼油厂在会上交流的关于国外脱硫醇技术的资料综合整理成本文,供各炼厂及有关单位参考。

本资料后面还附有石油产品中硫、氮化合物的物理、化学特性,以便于了解不同沸点馏分中可能含有的硫醇类和其它硫、氮化合物,供精制产品时参考。

前 言

由于轻质油品质量要求的提高和扩大出口汽油的需要,轻质油品脱硫醇的重要性日趋明显。为此,部炼化司于去年四月份在胜利炼油厂召开了轻质油品脱硫醇技术交流会,以便使脱硫醇工艺进一步完善和推广。与会期间,各兄弟单位进行了技术交流,并交流了有关国外脱硫醇技术的资料。为了充分发挥这些资料的作用,现请荆门炼制研究所柳国群同志将华东石油学院、荆门炼制研究所、部情报所及南京炼油厂在会上交流的关于国外脱硫醇技术的资料综合整理成本文,供各炼厂及有关单位参考。

本资料后面还附有石油产品中硫、氮化合物的物理、化学特性,以便于了解不同沸点馏分中可能含有的硫醇类和其它硫、氮化合物,供精制产品时参考。

目 录

| | |
|---------------------------------|--------|
| 一、脱硫醇的重要性 | (1) |
| 二、脱硫醇的反应动力学 | (5) |
| 三、梅洛克斯法脱硫醇工艺 | (11) |
| (一) 基本原理 | (12) |
| (二) 应用形式及其适用范围 | (12) |
| (三) 烯烃和硫醇作用的化学机理 | (16) |
| (四) 产品性质及发动机试验 | (19) |
| 四、几套梅洛克斯脱硫醇工业装置的情况 | (24) |
| (一) 美国维尔玛汽油厂的脱臭装置 | (24) |
| (二) 苏联沙拉瓦特石油化工厂轻质烃脱硫醇装置 | (26) |
| (三) 苏联新帕洛茨基炼厂航空煤油脱硫醇装置 | (28) |
| 五、梅洛克斯脱硫醇技术的研究发展情况 | (30) |
| (一) 磺化酞菁钴催化剂制备技术的改进 | (30) |
| (二) 催化剂活性的提高 | (31) |
| (三) 催化剂寿命的延长 | (37) |
| (四) 改善油品颜色及其它性能 | (40) |
| (五) 硫化物的利用 | (44) |
| 六、分子筛脱硫醇技术 | (45) |
| (一) 吸附剂的选择 | (45) |
| (二) 分子筛对高沸点烷基硫醇的吸附 | (47) |
| (三) 预吸附对分子筛吸附有机含硫化合物的影响 | (47) |
| (四) 分子筛精制的典型装置情况 | (48) |
| 七、离子交换树脂精制 | (48) |
| (一) 离子交换树脂脱臭 | (48) |
| (二) 离子交换树脂脱除烃中的极性化合物 | (49) |
| (三) 磺化铜型阳离子交换树脂脱硫醇 | (49) |
| (四) 典型工业装置情况 | (50) |
| 八、等离子体脱硫和光脱硫 | (51) |
| 附表 1. 石油中有机硫、氮化合物的物理-化学特性 | (54) |
| 附表 2. 吡啶的物理-化学特性 | (59) |
| 附表 3. 喹啉的物理-化学特性 | (59) |

轻质油品脱硫醇资料汇编

荆门炼制研究所 柳国群整理

一、脱硫醇的重要性

石油产品中的硫醇具有臭味，且亦是氧化诱发剂，易于使油品中的不稳定物氧化变质，因此在石油加工过程中往往须脱硫醇。现将脱硫醇的重要性分述如下：

首先，硫醇是最难闻的有机化合物之一，0.56ppm的甲硫醇就可被人们感觉出来。(1) 随着硫醇分子量的增加，其臭味逐渐减少。

其次，硫醇是活性硫化物，有促进胶质、沉渣生成的趋势。苏联采用加氢精制的燃料作为基础油，并用吸附和酸洗方法除去杂原子化合物，然后将从TC-1煤油中分离出的、并经过仔细精制的各种含硫化合物以适当数量加入到这种烃燃料中，以考查对油品性能的影响，结果如图1所示。(2)

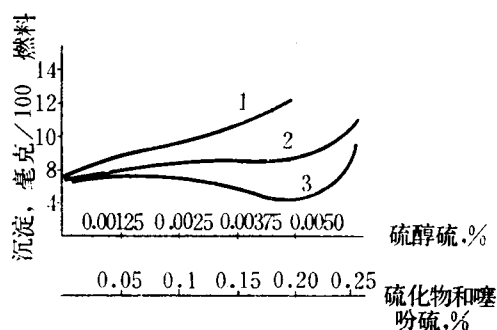


图1 含硫化合物与燃料热稳定性的关系

1—硫醇；2—硫化物；3—噻吩。

从图1中可以看到，极少量的硫醇就能使稳定性变坏；每增加0.001%的硫醇硫，就要增加沉渣1.0毫克/100毫升。硫醚和噻吩对燃料热稳定性的影响情况相似，当硫醚硫和噻吩硫浓度小于0.20%时，对燃料热稳定性无影响，超过0.25%使稳定性大大变坏。

许多试验证明硫酚对油品安定性的危害最大，特别是有烯烃存在下更甚，如图2、3所示。当馏分油中加14.5毫克/100毫升硫酚硫，则吸氧量明显增加。而图3表明含硫酚的正构烷烃中再加上烯烃，则吸氧量显著增加。

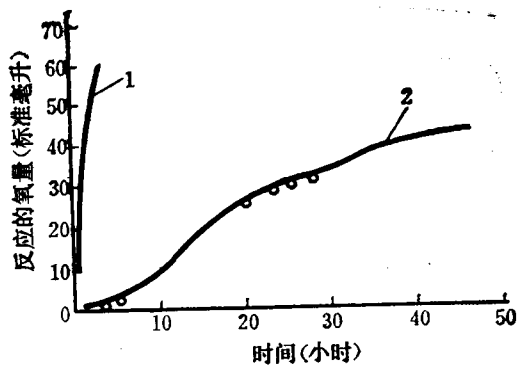


图 2 馏分油的氧化反应

1—馏分油 + 苯硫酚(14.5毫克/100毫升)；2—馏分油

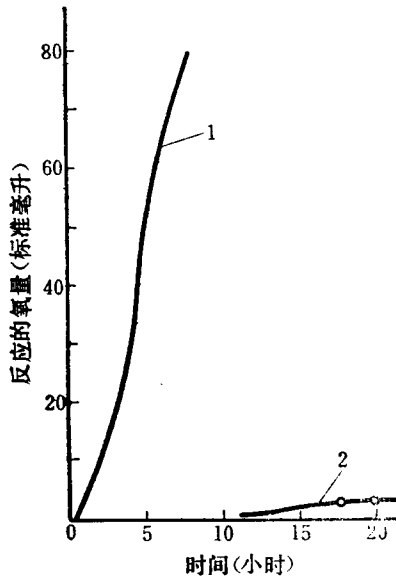


图 3 烯烃对苯硫酚的催化作用

1—95% C₁₅—C₁₇正构烷烃 + 5%正十六烯-1 + 苯硫酚(14.5毫克/100毫升)；

2—C₁₅—C₁₇正烷烃 + 苯硫酚(14.5毫克/100毫升)

图 4 是几种硫化物对胶质生成的影响，亦表明硫酚对胶质的危害最大，噻吩几乎无影响。噻吩不增加沉淀生成的速度，此点说明芳基C-S键是相当强的，而其他化合物的S-S键和烷基C-S键较弱。此外，二硫化物、多硫化物亦会增加不溶胶质，所以脱臭后二硫化物留在油中亦有不良影响。事实上，在油品变质过程中，其它杂质如氮、氧等化合物亦参与了成胶反应。(3)

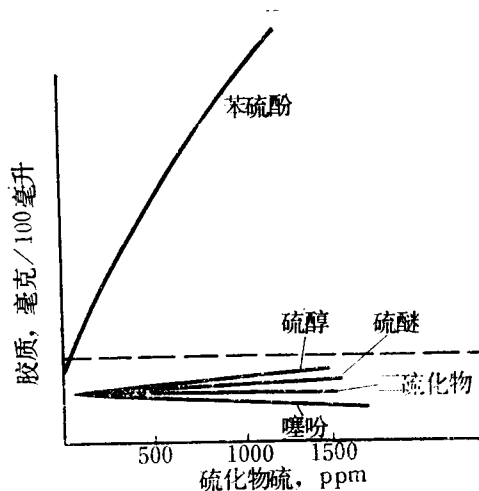


图 4 不同硫化物对胶质生成的影响

第三点是硫醇有腐蚀性。硫醇对铜、铅及其合金都有强烈的腐蚀作用，而对黑色金属及其合金钢则表现出相当的惰性。

硫醇与铜、铅等金属作用，生成硫醇的金属盐，而留于油中，一方面腐蚀了设备；另一方面由于硫醇的金属盐溶于油中而导致油品安定性变坏。苏联曾作过各种硫化物对金属的腐蚀作用，表明噻吩或低浓度的硫化物对腐蚀有抑制作用，而硫醇则腐蚀金属，且随着硫醇含量的增加，其腐蚀性亦增强，如图 5 所示。〔3〕

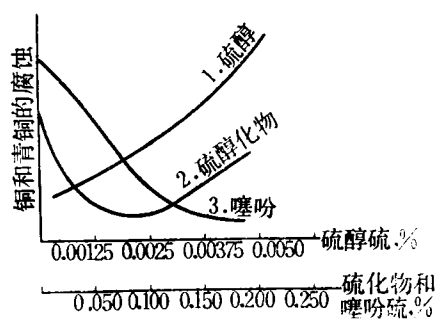


图 5 各种硫化物对铜的腐蚀作用

同时还进行了各种类型的硫醇对金属的腐蚀试验。结果表明，在 120℃ 时，脂肪族硫醇腐蚀严重，苄基硫醇次之，硫醇作用甚微，而高级硫醇如润滑油中的苯硫酚，则甚至有腐蚀抑制剂作用，见表 1。但随着温度的升高，脂肪族的腐蚀性减弱，据认为是由于在此温度下脂肪族硫醇发生分解所致。而此时芳香族硫醇的腐蚀性则显著增加，且促成油品氧化而生成大量的胶质和沉淀，见表 2。

此外，硫化合物的腐蚀作用亦是互相促进或抑制的，如烃油中仅有元素硫存在，则元素硫达 5 ppm 时才发生腐蚀，当烃油中含有微量硫醇时，则 1 ppm 的元素硫就发生腐蚀。

鉴于硫醇有以上所说的危害，如促进胶质、沉淀的生成，对金属有腐蚀作用以及臭味等害处，故需要进行脱臭，提高其油品安定性和改善环境卫生。

表 1 硫醇类对青铜的作用结果 (温度120°C)

| 燃料混合物 | 硫化合物 | | 青铜腐蚀 克/米 ² | 青铜上的沉 积物,克/米 ² |
|-------------|---|--------|--------------------------|------------------------------|
| | 分子式 | 硫醇硫,%重 | | |
| 白油 | — | — | 0 | 0 |
| 白油 + 壬基硫醇 | CH ₃ (CH ₂) ₈ SH | 0.045 | 2.6 | 8.2 |
| " + 癸基硫醇 | CH ₃ (CH ₂) ₉ SH | 0.045 | 2.3 | 6.3 |
| " + 2-苯乙基硫醇 | C ₆ H ₅ (CHSH)CH ₃ | 0.045 | 2.2 | 5.0 |
| " + 苜基硫醇 | C ₆ H ₅ CH ₂ SH | 0.045 | 1.9 | 4.3 |
| " + 硫酚 | C ₆ H ₅ SH | 0.053 | 0.8 | 1.5 |
| " + 萘硫酚 | C ₁₀ H ₆ SH | 0.053 | 0.2 | 0 |
| " + 苯二硫酚 | C ₆ H ₄ (SH) ₂ | 0.053 | 0 | 0 |
| TC-1 燃料 | — | 0.045 | 1.1 | 1.0 |

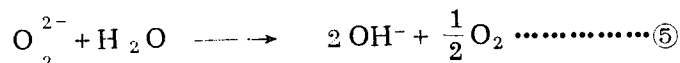
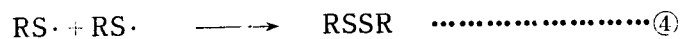
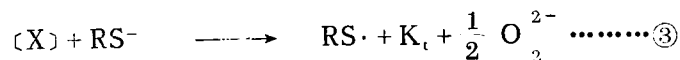
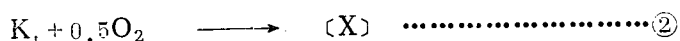
表 2 各种硫醇对青铜的腐蚀活性及在不同温度下对形成沉淀的影响

| 硫醇 | 分子式 | 硫醇 含量 %重 | 120°C | | | 150°C | | |
|----------------|--|----------------|--------------------------|--------------------------------|------------------------|--------------------------|--------------------------------|------------------------|
| | | | 青铜腐蚀 克/米 ² | 青铜上 沉积物 克/米 ² | 燃料中沉 淀,毫克 /100毫升 | 青铜腐蚀 克/米 ² | 青铜上 沉积物 克/米 ² | 燃料中沉 淀,毫克 /100毫升 |
| 白油 | — | — | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.1 | 0.4 |
| 白油 + 仲辛 基硫醇 | CH ₃ (CH ₂) ₅ -(CHSH) -CH ₃ | 0.01 | 0.6 | 0.3 | 0.7 | 0 | 0.5 | 6.3 |
| | | 0.03 | 1.5 | 0.4 | 0.6 | 1.1 | 0.4 | 8.4 |
| " + 硫酚 | C ₆ H ₅ SH | 0.01 | 0 | 0.9 | 0.5 | 0.8 | 1.9 | 3.4 |
| | | 0.03 | 0.4 | 2.3 | 1.1 | 3.3 | 12.6 | 16.7 |
| " + 苜基 硫醇 | C ₆ H ₅ CH ₂ -SH | 0.01 | 0.7 | 1.3 | 0.5 | 0.5 | 10.3 | 6.0 |
| | | 0.03 | 1.5 | 4.2 | 0.5 | 0.5 | 25.5 | 9.0 |

二、脱硫醇的反应动力学〔4〕

催化氧化法脱硫醇的工艺流程，目前在世界上已得到非常广泛的应用，但对该过程的动力学研究还不多。此处只讨论在磺化酞菁钴存在下，硫醇在NaOH水溶液中的氧化反应性，以期有助于选择工业生产的操作条件。

对于硫醇在过渡金属催化剂的存在下，氧化成二硫化物的反应，韦勒斯 (Wallace, T. J) 提出了阴离子-自由基反应机理。按此机理，硫醇的氧化可能有下面的动力学历程。



首先，硫醇与NaOH接触，反应生成硫醇钠。硫醇钠在水中解离成硫醇阴离子 RS^- (反应①)；分子氧与催化剂 (K_t) 按反应②形成不稳定的活化的络合物 [X] ，活化络合物 [X] 与硫醇阴离子 RS^- 按③即单电子转移反应形成自由基 $\text{RS}\cdot$ ，自由基 $\text{RS}\cdot$ 很快二聚成稳定的二硫化物。在这几个反应中，反应③是过程的控制阶段，由于反应级数决定于反应机理中控制阶段的浓度关系。因此，反应动力学方程式可列如下式：

$$\frac{-d[\text{RS}^-]}{dt} = K[\text{X}][\text{RS}^-] \text{ 或 } \frac{-d[\text{RS}^-]}{dt} = K'[\text{RS}^-]$$

马兹加洛夫 (A. M. Мазаров) 等用正丁基硫醇钠、正丙基硫醇钠，在磺化酞菁钴存在下，进行氧化动力学研究得到如图6及表3的实验结果。为防止扩散控制，将实验控制在动

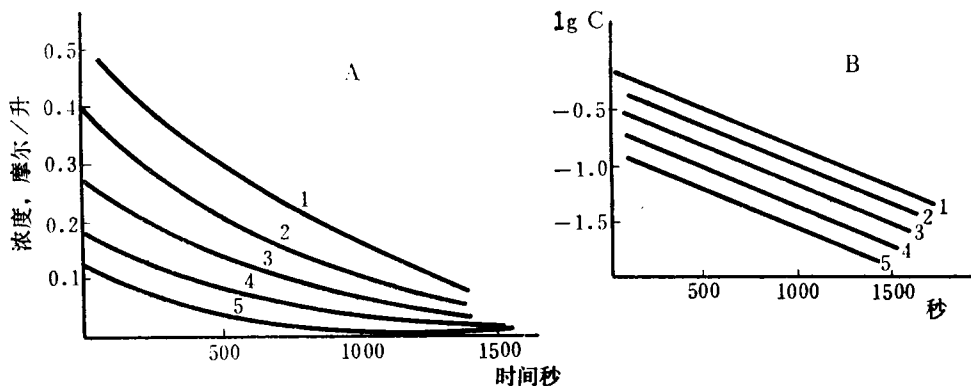


图6 正丁基硫醇钠氧化动力学曲线

注：正丁基硫醇钠浓度(摩尔/升)：1—0.51；2—0.38；3—0.27；4—0.17；5—0.12。
氧化条件：温度40℃，催化剂浓度 1.0×10^{-6} 摩尔/升，氧浓度99.5%(体)。

力学区域内。

实验是在40℃下进行的，这是因为，虽然升高温度对提高反应速度有利，但温度过高，催化剂在碱中的稳定性下降。

表3 正丙基硫醇钠氧化反应速度常数

| 时 间 t_i , 秒 | 浓 度 C_i 摩尔/升 | $K_i \cdot 10^4$ 秒 ⁻¹ | 时 间 t_i 秒 | 浓 度 C_i 摩尔/升 | $K_i \cdot 10^4$ 秒 ⁻¹ |
|------------------|-------------------|-------------------------------------|----------------|-------------------|-------------------------------------|
| 0 | 0.3946 | — | 2160 | 0.2392 | 2.23 |
| 600 | 0.3424 | 2.37 | 2700 | 0.2100 | 2.40 |
| 1095 | 0.3027 | 2.48 | 3240 | 0.1862 | 2.23 |
| 1620 | 0.2697 | 2.21 | 3780 | 0.1629 | 2.47 |

图6 A 是氧化过程中，正丁基硫醇钠浓度变化的动力学曲线。图6 B 是所有动力学曲线变换为半对数坐标后的结果。从图6 B 可以看到几条曲线平行，证明了对硫醇钠是一级反应。利用表3中各个不同时间 t_i 的不同浓度 C_i 按一级反应速度公式： $\ln \frac{C_0}{C_i} = K_i t_i$ 所计算出的 K_i 是一个常数。同样证明了在该反应条件下，过程对硫醇钠为一级。在正丁基硫醇钠固定的条件下，考查磺化酞菁钴浓度对反应速度的影响，得到如图7的结果，即催化剂浓度和速度常数为一直线关系。显然，适当提高催化剂浓度，对反应是有利的。但由于受到催化剂溶解度的影响，一般为100~300ppm。

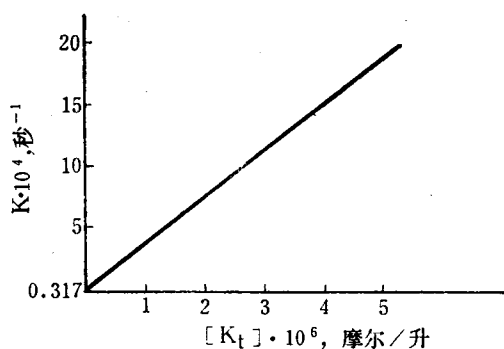


图7 正丁基硫醇钠氧化反应速度常数K与催化剂浓度 $[K_t]$ 的关系

上述试验所表明的反应速度与硫醇钠和催化剂浓度的关系与阴离子-自由基反应机理相符。

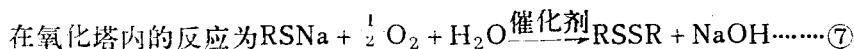
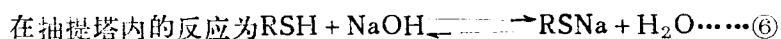
从阴离子-自由基反应机理的反应历程可以看到，所谓硫醇的氧化，实质上是硫醇阴离子的氧化。如果没有碱存在，硫醇的氧化，即使在磺化酞菁钴催化剂的作用下，也是非常慢的。表4是用50毫升煤油、5克载有1%磺化酞菁钴的活性炭，在有碱和无碱存在下的5分钟脱硫醇试验结果。

表 4 碱液对煤油脱硫醇的影响

| 条 件 | 无催化剂无碱 | 无碱有催化剂 | 2 毫升10% NaOH 有催化剂 | 原 料 油 |
|-----------------|--------|--------|-------------------------|-------|
| 反应后硫醇 硫, ppm | 261 | 239 | 81 | 291 |

表 4 试验表明, 当无碱存在时, 即使在催化剂存在下, 在五分钟内, 硫醇 硫从 261ppm 降至 239ppm, 可见硫醇的氧化速度是很小的, 当加入 2 毫升NaOH时, 硫醇的转化率大大提高, 硫醇硫从 261ppm 降至81ppm, 因此、油品脱硫醇的深度主要取决于硫醇生成硫醇阴离子的转化率, 那么催化剂起什么作用呢?

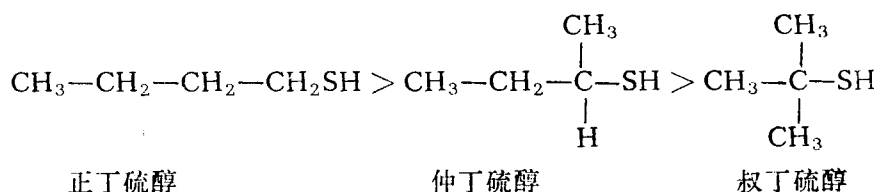
在工业上, 催化氧化法脱硫醇一般有两种工艺流程, 一种是“抽提”和氧化分别在两个反应器内进行, 另一种是抽提和氧化在同一个反应器进行。对前者:



对于抽提和氧化分开的工艺流程来说, 油品脱硫醇的深度主要取决于抽提塔内的反应⑥, 即硫醇转化成硫醇阴离子的深度, 磺化酞菁钴对这一步反应是不起作用的。但由于实际工艺过程中NaOH是回收循环使用的, 因而氧化塔内的反应⑦在催化剂作用下加速进行, 使NaOH的再生完全, 将直接有利于反应⑥, 催化氧化法脱硫醇的优点也就在于此。

对于抽提和氧化在同一个反应器内的工艺流程来说, 反应⑥和反应⑦连续发生, 反应⑦的不断进行使反应⑥的平衡不断向生成硫醇钠方向移动, 因而有利于提高硫醇转化为二硫化物的深度。

对于正构烷基硫醇来说, 烷基链越长, 硫醇酸性越小, 与NaOH的反应活性越低, 对相同碳数的烷基来说, 以丁基硫醇为例, 硫醇与NaOH的反应活泼性顺序是:



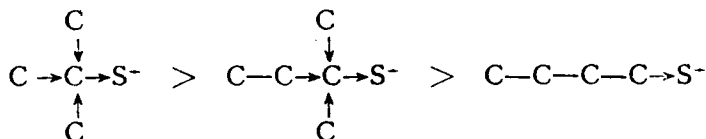
这就是说分子量越小, 支链越少的烷基硫醇与NaOH的反应活性越大, 反应⑥的转化率越高, 表 5 的实验证明了这一点。

表 5 用 2.18N 的 NaOH 抽提不同烷基硫醇的结果

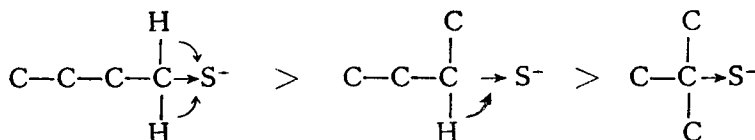
| 硫醇种类 | 转化成NaSR的百分数 |
|------|-------------|
| 正丁硫醇 | 83 |
| 正己硫醇 | 26 |
| 仲己硫醇 | 17 |

硫醇转化成硫醇阴离子的程度，直接影响到下一步的氧化反应。硫醇阴离子的氧化速度决定于硫醇阴离子的给电子能力。对于正构烷基硫醇来说，由于烷基的诱导效应，随着碳链的增长而增大，因而使得硫醇阴离子的反应中心的电子云密度随碳链增大而增大，继而与催化剂络合物的亲核反应活性也随碳链增大而增大。对于有支链的硫醇阴离子，如丁硫醇，不仅有诱导效应的影响，而且还有空间效应和超轭效应的影响。

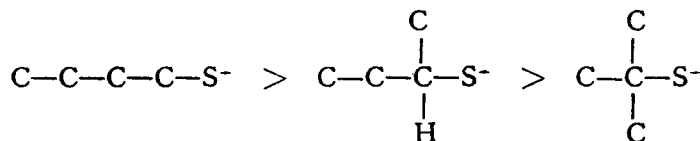
从诱导效应考虑，几种丁硫醇阴离子的给电子能力顺序为：



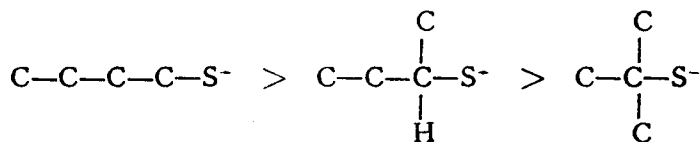
从 α -H与S之间的超共轭效应来考虑， α -H多的正丁基超共轭效应最强，因而给电子顺序为：



从空间效应来考虑，给电子顺序为：



最终总的氧化反应活泼性次序为：



В. А. Фокин^[3] 根据这几个方面的影响，总结出硫醇阴离子催化氧化速度的对比方程：

$$\lg \frac{K}{K_0} = -19.32\delta + 1.78(n-3) + 0.33E_s^c$$

式中，K为各硫醇阴离子反应速度常数， K_0 为甲基硫醇阴离子反应速度常数。

δ 为取代基诱导常数， $(n-3)$ 为取代基超共轭常数， n 为 α -H数目。

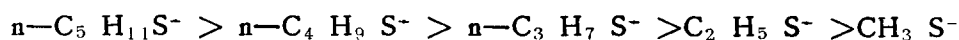
E_s^c 为取代基空间常数。

按此方程计算出的速度常数与各种硫醇阴离子氧化的动力学试验的结果（表6）是一致的。在确定取代基常数后可以按此方程式计算硫醇阴离子的氧化反应能力。

表6 硫醇阴离子氧化反应速度常数和取代基常数

| 取代基 | $K \cdot 10^{-4}, \text{秒}^{-1}$ | $\lg \frac{K}{K_0}$ | 诱导常数 | 超共轭常数 ($n-3$) | 空间常数 E_s^c |
|------------------------------|----------------------------------|---------------------|--------|--------------------|-----------------|
| $-\text{CH}_3$ | 0.906 ± 0.0091 | 0 | 0.000 | 0 | 0.00 |
| $-\text{C}_2 \text{H}_5$ | 1.020 ± 0.016 | 0.0516 | -0.100 | -1 | -0.38 |
| $n-\text{C}_3 \text{H}_7$ | 2.300 ± 0.19 | 0.4046 | -0.115 | -1 | -0.67 |
| $n-\text{C}_4 \text{H}_9$ | 4.500 ± 0.36 | 0.6960 | -0.130 | -1 | -0.70 |
| $n-\text{C}_5 \text{H}_{11}$ | 11.700 ± 0.50 | 1.1109 | -0.160 | -1 | -0.71 |
| 异 $-\text{C}_4 \text{H}_9$ | 2.200 ± 0.13 | 0.3852 | -0.125 | -1 | -1.24 |
| 异 $-\text{C}_3 \text{H}_7$ | 0.700 ± 0.015 | -0.1121 | -0.190 | -2 | -1.08 |
| 仲 $-\text{C}_4 \text{H}_9$ | 0.740 ± 0.037 | -0.0879 | -0.210 | -2 | -1.74 |
| 叔 $-\text{C}_4 \text{H}_9$ | 0.450 ± 0.022 | -0.3039 | -0.300 | -3 | -2.46 |

由表6可见,对正构烷基硫醇阴离子的氧化活性顺序为:



对各种丁基硫醇阴离子氧化活性顺序为:

正丁基 > 异丁基 > 仲丁基 > 叔丁基

而有人对硫醇在碱性介质中的非催化氧化动力学研究得到硫醇的氧化活性顺序为:



显然硫醇的这个氧化活性顺序与硫醇阴离子的氧化活性顺序是不一致的,且正好相反。这可能是因为随着烷基链增大,硫醇转化成硫醇阴离子的转化率大大下降,即便长烷基链的硫醇阴离子氧化速度较短烷基链硫醇阴离子氧化速度要快,仍不能补偿生成硫醇阴离子低的转化率,因而其最终结果,仍然表现出低分子硫醇转化成二硫化物的反应性要强得多。

比较汽油和煤油催化氧化液-液法脱硫醇试验结果(表7)可清楚地看到,汽油中的硫醇由于分子量小,转化成硫醇阴离子比较完全,因而即使最初的硫醇浓度较大,仍然可以有较高的硫醇脱除率(94%),而煤油中的硫醇由于分子量大,不易转化成硫醇阴离子,因而最后的脱硫醇率较小(仅50%)。

表7 汽油、煤油液-液法脱硫醇试验结果

| | 原料油硫醇硫, ppm | 脱臭油硫醇硫, ppm |
|-----|-------------|-------------|
| 汽 油 | 366 | 32 |
| 汽 油 | 530 | 36 |
| 煤 油 | 375 | 181 |

由于上述原因，用催化氧化液-液法不能完全脱除煤油中的硫醇。而采用固定床法就能收到比较好的结果，把表7中的煤油通过一载有磺化酞菁钴的活性炭床层，可将硫醇硫从375 ppm降至16 ppm。另外，如果在碱液中加一些溶剂，如二甲基亚砷、胺类等，增大高分子硫醇在碱液中的溶解度，也就增大了硫醇转化成硫醇阴离子的程度，从而提高了煤油脱臭效果。如尤尼索尔法(Unisol)即在碱液中加甲醇，据称可除去汽油中99%以上的硫醇。埃索公司采用六甲基磷化物作为助溶剂，其脱硫醇效果远在甲醇及叔丁醇等溶剂之上。图8为几种溶剂对炉用油脱臭的影响。

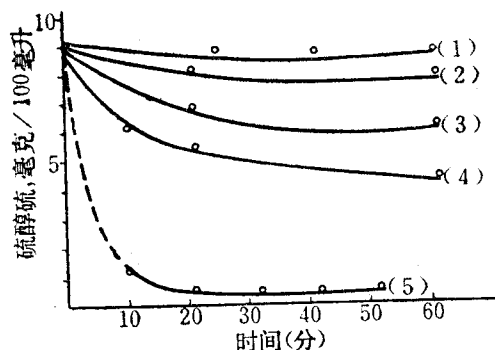


图8 各种溶剂对炉用油脱臭的影响

1—100毫升水；2—二甲氧基乙烷；3—DMSO(Dimethylsulphonide)；
4—二甲基甲酰胺；5—六甲基磷化物。
300毫升炉用油；100毫升溶剂(75毫升水+25毫升溶剂+25克碱)

硫醇与NaOH反应的转化率不仅与硫醇本身的结构有关，而且与NaOH浓度有关，表8是不同碱浓度对硫醇抽提效果，可见，2.18N浓度的碱液对硫醇的抽提最有利，因而工业上脱硫醇不应用高浓度碱，一般不要大于15%。

表8 不同浓度碱液对硫醇抽提效果的影响

| NaOH 浓度 | 0.76 N | 2.18 N | 2.90 N | 6.06 N |
|--------------|--------|--------|--------|--------|
| 正-丁基硫醇转化率, % | 6.2 | 8.3 | 7.8 | 6.9 |
| 正-己基硫醇转化率, % | 1.2 | 2.6 | 1.8 | 1.8 |
| 仲-己基硫醇转化率, % | 1.0 | 1.7 | 1.4 | 1.0 |

按阴离子反应机理的动力学历程反应式②③可看到，硫醇阴离子的氧化反应速度对氧的分压是0.5级，也就是说，随着氧分压增大(体系中氧浓度增大)，反应速度倾向于增加，但随着氧分压增大，反应速度的增加逐渐变慢。这与马兹加洛夫的试验结果是一致的(图9)。

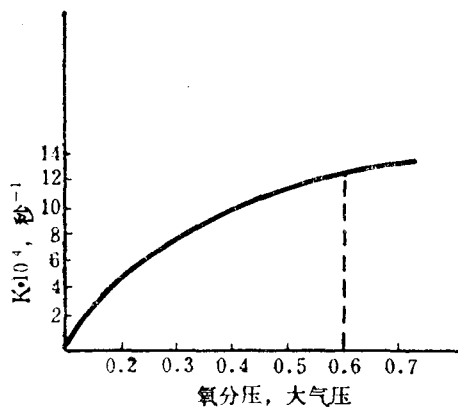


图 9 反应速度常数与氧浓度的关系

从图 9 可见，最初，随着氧分压增大，氧化反应速度加快，当氧分压大于 0.6 大气压时，反应速度变化很小，氧分压为 0.6 气压时相当于空气压力 3 大气压，因此为使反应速度最有利，在工业上催化氧化脱硫醇最好采用 3~5 大气压。

由以上的介绍可以得出如下几点结论：

1. 硫醇的氧化实质上是硫醇阴离子的氧化，硫醇阴离子的氧化速度主要决定于取代基的诱导效应、超共轭效应和空间效应，对正构硫醇随取代基链增大，硫醇阴离子氧化反应活性增大，对有支链的硫醇，分支越多氧化反应性越小。

2. 油品脱硫醇的深度，主要取决于硫醇变成硫醇阴离子的转化率，在液-液法中，低沸点馏分中的硫醇较高沸点馏分中的硫醇易于除去，所以煤油脱臭，以固定床为宜，高浓度碱对硫醇的抽提不利，一般碱浓度不大于 15%。

3. 硫醇阴离子氧化速度对硫醇阴离子是一级反应，且反应速度常数与催化剂浓度成正比关系。但由于催化剂在碱中的溶解度受到限制，因此实际工业过程中，催化剂浓度一般为 100~300ppm。

4. 硫醇阴离子的氧化速度随氧分压增大趋近饱和，工艺过程中最适宜的操作压力为 3~5 大气压。

5. 为保证催化剂在碱液中的稳定性，一般工业操作中温度不高于 40°C 为宜。

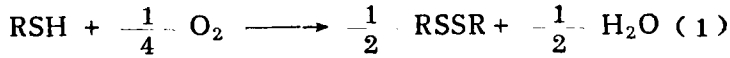
三、梅洛克斯法脱硫醇工艺^[5]

脱硫醇的方法较多，近十余年来，国外多采用催化氧化法即梅洛克斯法。此方法由于它操作简单，投资费用低，耗费的化学试剂和设备费用比旧脱臭工艺的费用低 10%，而且老工艺会使油品性质明显变坏，如辛烷值、成胶趋势和铜片腐蚀等，若控制不好，还会引起较多产品损失，而梅洛克斯法即使操作不稳亦决不会引起产品质量变坏和油品损失，梅洛克斯法由于以上种种优点，因而得到迅速的发展。

全世界已设计了 1200 个梅洛克斯脱臭装置，近 1000 个装置已建成投产。总设计能力约 900 万桶/日。

(一) 基本原理

梅洛克斯工艺所有应用中的基础是磺化酞菁钴催化剂在室温或接近室温下，有加速硫醇氧化成二硫化物的能力，氧由大气供给，反应仅在强碱介质中进行。整个反应过程如下：



R是烃基，可以是直链、支链或环烷链以及饱和的或不饱和的烃基。

(二) 应用形式及其适用范围

此反应有如下几种应用形式：

抽提：以碱液作抽提剂，完全或部分除去馏份油中的硫醇，然后使溶剂与空气、催化剂接触而再生，分出不溶于溶剂中的二硫化物。

脱臭：

液—液法：在此过程中，催化剂分散在碱液中。

固定床法：催化剂沉积在固体颗粒载体上（如粒状活性炭），引入含硫醇的馏份油与碱液、空气和催化剂接触，将硫醇转化成油溶性的二硫化物，而馏份油中的硫含量不变。

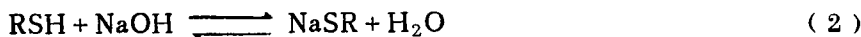
抽提+脱臭的联合过程。

视不同需要而采取不同的流程。

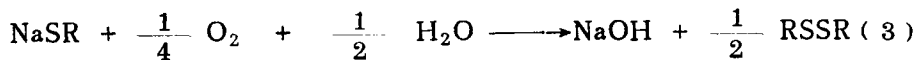
1. 抽提及脱臭的各种流程

采用抽提过程，其结果是强碱溶液将从烃馏份或瓦斯中全部或部分除去硫醇分子，梅洛克斯催化反应是在强碱溶液中进行，这点是独特的。因为梅洛克斯工艺过程是含硫醇的烃馏份与碱液混合，使硫醇转移到溶液中，从烃中分出富含硫醇的碱液，烃类出装置，留下的碱液与空气混合进行氧化反应，然后经沉降分离出不溶于碱液中的二硫化物，再生后的碱液作循环使用。

下面方程式说明了硫醇抽提的机理：



油相 水相 水相



水相

水相 水不溶物

抽提可应用于气态和液态烃馏份，硫醇抽出的完全程度取决于硫醇在碱溶液中的溶解度，按其顺序，主要取决于硫醇分子量和碱浓度，其次是烃基的分支程度。当硫醇分子量增高时，则在碱液中的溶解度降低，烃基支链增多，溶解度亦降低。

图10、11为脱臭应用的简略流程图，图12所示为抽提应用的流程。

图中所示，引入脱臭工艺的原料均无硫化氢，但应当明白，并非硫化氢使催化剂中毒，而是如果硫化氢进入梅洛克斯装置，它与碱反应形成硫化钠，然后再催速氧化成硫代硫酸钠，此反应快于硫醇氧化成二硫化物的反应。因此对所希望的反应有抑制作用，采用有效的预处理除去硫化氢，有利于避免此一弊病。

上述这些图只表明了梅洛克斯装置一般的流程，由于各种原因，在脱臭过程中，有时需

预处理或后处理。其原因略述如下：

1) 预处理

- (1) 除去硫化氢——以防止抑制硫醇氧化和中和碱液。
- (2) 除去环烷酸——以防止引起乳化和形成凝胶。

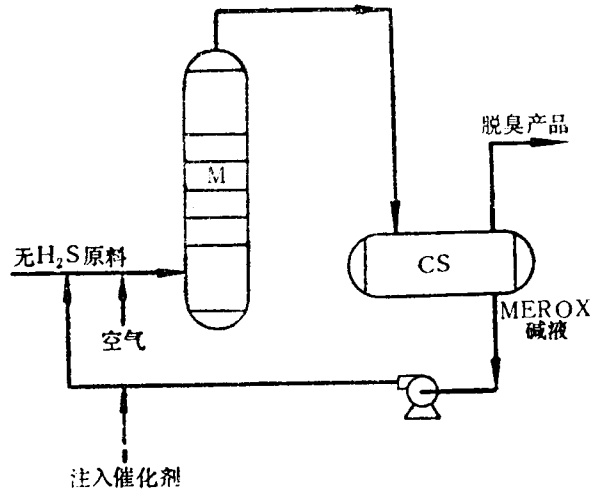


图 10 液-液梅洛克斯脱臭流程

M—混合器；CS—碱沉降罐；…间歇用线

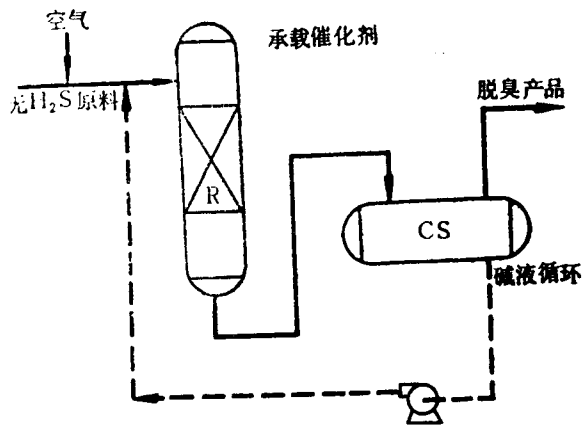


图 11 固定床梅洛克斯脱臭流程

R—反应器；CS—碱沉降罐；…间歇用线

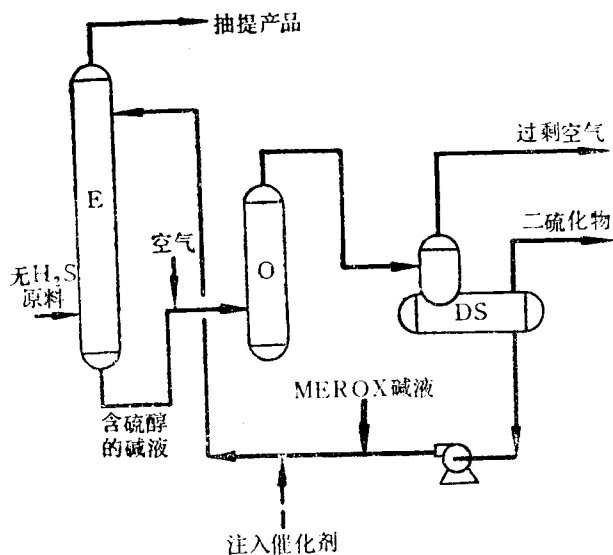


图 12 梅洛克斯硫醇抽提装置

E—抽提塔；O—氧化塔；DS—二硫化物分离器；—间歇用线

(3) 除去携带水分——防止稀释碱溶液。

(4) 除去二氧化碳——防止中和碱液。

2) 后处理

(1) 除去夹带碱。

(2) 若喷气燃料水分离指数试验不合格，则要求除去原料油中存在的表面活性剂。

(3) 若原料油中铜含量高，足以引起喷气燃料碳化器试验或JFTOT热稳定性试验不合格时，则要求除去原料油中的铜。

(4) 当下步加工要求原料无水时，还需干燥。

值得指出的是，催化裂化汽油一般不要求预处理，除非由于某些不正常情况，如硫化氢含量超过10ppm。

在抽提情况下，产品是否需要后处理，应看达到的抽提程度是否适合产品应用或者从抽提塔带来的物质是否影响下步加工。例如，处理汽油时，仅能抽出75%的硫醇，而留在汽油中的硫醇含量大于规格要求时，则在抽提塔后需要脱臭，以转化残留硫醇成二硫化物。需要后处理的另一例子，是在处理化工原料液态石油气时，要求钠含量不大于1ppm，因此需要后处理除去夹带的碱液。其它一些原料和有些梅洛克斯装置亦需后处理。采用何种类型的梅洛克斯装置取决于原料中所含的杂质和产品是否符合规格。除上述的梅洛克斯流程外，对特殊情况还有几种其它类型。

应当指出，在说明硫醇抽提的方程式(2)中，两个箭头指向各自的反应方向，这意味着反应进行不完全，有逆反应发生，因此反应物和反应生成物同时存在。在任何给定的系统和条件下，反应物和反应生成物浓度比达到一常数时，则建立一定的化学平衡。

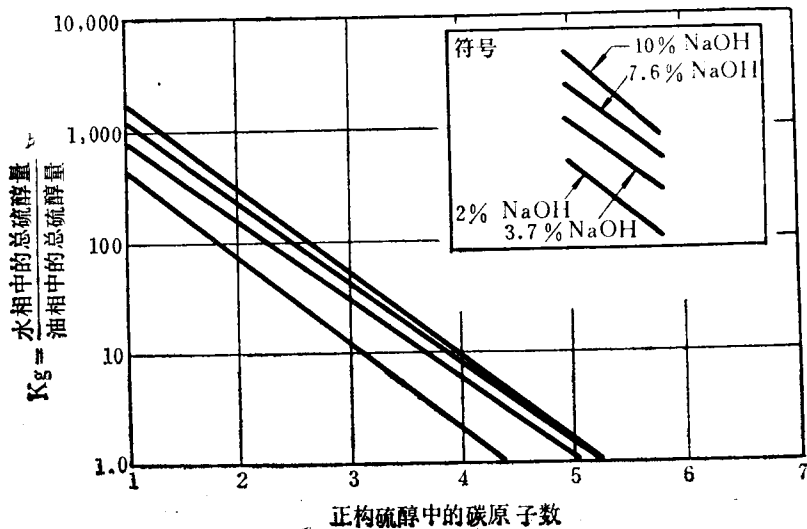


图 13 正构硫醇中的碳原子数

注：10%碱液给出了丁硫醇最大的kg值

图13表示了不同浓度的碱液与正构硫醇在水相和油相中含量比值大小的关系，指出比值是下降的，也就是说随着硫醇分子量增高，抽提能力降低，同样地在一定范围内，碱浓度增高，比值增大。

2. 各种梅洛克斯加工流程的应用

经上面讨论后，就容易了解各种流程的不同点，以及为什么采用不同的梅洛克斯加工流程的理由。

当希望降低硫含量而硫醇的分子量又适合于抽提时，则应采用抽提。抽提通常比脱臭好，但花钱多，操作较复杂。C₅以下馏份一般易于抽提。因为此馏份的大部分硫是以硫醇形式存在的，抽提几乎除去了所有的硫。当此馏份作为烷基化、丁烷转化为异丁烷或异构化以及化工过程的原料时，脱硫就更为重要。因为硫有害于这些工艺中所用的催化剂。

过去，抽提直馏和热裂化汽油是经济实用的，因为可降低硫含量，改善感铅性，可提高汽油辛烷值。但现在趋向汽油不加铅的局面，则消除了从汽油中抽提硫醇的经济合理性。催化裂化汽油，从经济上考虑从未认为抽提硫醇是重要的。因为直到近来提升管催化裂化出现以前，汽油中的硫醇含量均很低，仅为总硫量的约10%，而感铅性的改进决定于总硫量减少程度，因此抽提对催化汽油感铅性的改进很少。

液态烃或C₅馏分没有广泛地采用脱臭，因为抽提能完成脱硫的需要，同时脱臭后还要从产品中除去过剩空气。但这不是说不能采用脱臭，因为在少数情况下，C₅馏分也成功地进行了脱臭。

液-液法脱臭用于干点不大于149℃的直馏汽油，但此馏份亦有采用固定床层的趋势，以便减少过剩空气量，从而降低过剩空气吹出的汽油汽化损失。

对于干点高于135--149℃的直馏汽油，采用固定床脱臭，因为与液-液法相比，催化剂的寿命较长。

直馏汽油干点高于232℃时，则含更多带侧链的烷基和环烷基以及芳香基硫醇。复杂型硫醇的存在多与原料油的性质有关，而且不能预先断定。这些复杂硫醇通常具有不寻常的脱臭特性，为了确信能有满意的脱臭结果，需要对此油样预先有所了解。此外，干点增高，环烷酸、酚、氮化物以及可能干扰脱臭的其它物质亦增多，或者导致不希望的副反应物如色度形成。显然当干点大于232℃，需要对此原油及其馏份有所考查。

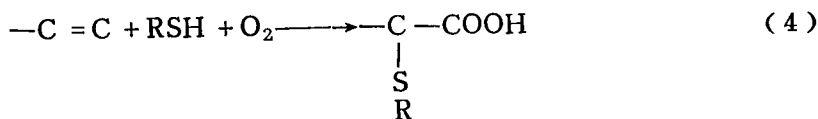
最初，液-液法用来处理易于脱臭的馏分，这些馏分包括干点达135℃的直馏油和干点至204—232℃的热裂化或催化裂化等两种裂化油。现在采用液-液法的趋势逐渐下降。轻直馏油采用固定床脱臭，过剩空气量很少，从而减少了因排放过剩空气而带走的汽化损失。此外固定床脱臭除了需注意空气喷射速度，鉴定产品是否脱臭，以及间歇地喷入碱液外，可运转数月而不需照顾。而液-液法要求较频繁的注意，定期补给催化剂，校正液面等等。

对于催化汽油，特别是近来发展的提升管催化裂化引起汽油化学组成发生变化，表现在烯烃、二烯烃以及硫醇含量增加，碱性氮有所下降，而酚类增加。提升管催化裂化汽油硫醇含量较高，增加了脱臭的困难度，而烯烃、二烯烃较多，也使抗氧剂对抑制贮存过程中成胶的作用减少。总的结果是对催化裂化汽油脱臭更困难。因此人们继续改进梅洛克斯工艺，提供了一个良好的解决办法。

(三) 烯烃和硫醇作用的化学机理

为了充分了解为什么梅洛克斯工艺不论怎样失去控制，都无害于催化裂化汽油胶质的形成，考虑长期以来人们所熟悉的催化裂化汽油的重要化学性质是有好处的。

通过一个自由基化学过程，硫醇与烯烃、氧反应生成硫醚过氧化物。

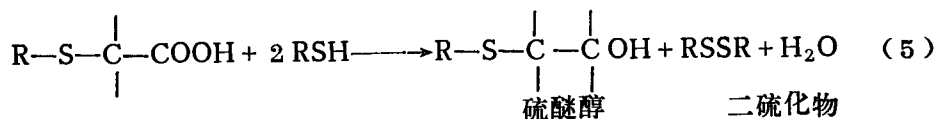


烯烃 硫醇 硫醚过氧化物

这是首先由 R. H. Rosenwald 所介绍的常见的抑制剂脱臭反应的第一步，它是油相反应。

在烷基硫醇的情况下，以R代表的烃基是正烷基链，此反应进行缓慢，除非有象UOP 5号或苯二胺类抑制剂存在以诱发硫醇自由基的形成。但在芳基硫醇（硫酚）情况下，烃基是一芳环，不需要任何其它物质以诱发硫醇自由基，反应亦迅速进行。

抑制剂脱臭反应的第二步，包括硫醚过氧化物与两克分子的硫醇反应生成硫醚醇和二硫化物：



此反应仅在强碱介质中进行，仅当R是正烷基时，此反应迅速进行，R是仲烷基时反应缓慢，R是叔烷基时，反应很慢，有时甚至不反应，R是芳环硫酚时，则在任何情况下，第二步反应都不会进行到很明显的程度。

因此，使用抑制剂进行含硫酚催化汽油的脱臭，势必使汽油中含大量的过氧化中间产物。

这些过氧化物对含烯烃汽油的稳定性是有害的。

胶质是汽油汽化时，留下的不挥发的漆状沉渣，是汽油中烯烃与氧先反应形成的过氧化物再聚合的结果。使用过程中，汽油在汽化器、输油管以及流经汽油发动机的进气阀时汽化而留下漆膜沉渣，此物质沉积在进气系统中干扰了发动机的使用性能，因此，含大量胶质的汽油是不能采用的。究竟应含多少胶质没有一个明确的界线。这些胶质是按标准的空气吹胶法测得的。（ASTM D—381 或 IP—131）。

不同的发动机以及不同的使用条件，容许不同的胶质含量，即使相同的发动机和相同的使用条件也表现出不同的胶质允许量。

因此，炼油工作者对送去贮存的新鲜汽油的最大胶质含量，以及出售时又可以含多少胶质，都有自己不同的标准。按照近来 ASTM 规格（D439—75）的要求，汽油分发到各车辆时，胶质应 \leq 5 毫克/100毫升。此胶质含量对大多数使用情况来说，无疑是稳妥的。

除了上述的硫醇和烯烃形成过氧化物外，烯烃、二烯烃通过自动催化反应或链反应与氧直接结合也形成过氧化物。第一个过氧化物分子是形成另一个过氧化物分子的催化剂。于是这两个分子就催速形成两个以上的过氧化物分子，因此，过氧化反应以加速度进行。氧化抑制剂的作用是生成的过氧化物反应从而中断了链反应。用此方法，少量的抑制剂能迅速阻止胶质生成。只要终止反应能够与初始反应同时发生，过氧化物就能维持在低限，也就不会形成胶质。使过氧化物残留在裂化汽油中的任何加工步骤，都对胶质稳定性是有害的。

在硫酚或叔烷基硫醇的情况下，被这些化合物所诱发而形成过氧化物的过程比由抗氧剂所引起的终止反应还快。实际上苯二胺型抑制剂在有硫醇存在时会促进过氧化物的形成，也就是抑制剂催速了抑制剂脱臭的第一步反应。由此，当硫酚型的硫高于 3—5 ppm 时，抑制剂对防止胶质的形成是无效的。

许多未经处理而硫酚含量高的催化汽油很快就生成过氧化物从而形成胶质，以至仅 5 分钟或者吹空气开始汽化汽油测实际胶质时即生成不能容许的胶质量。为了想知道未经处理新鲜汽油的实际胶质含量，试验时常有必要以氮气代替空气以避免氧化。然而，用碱洗或其它方法除去硫酚之后，通常就不需要用氮气来预防了。

热裂化汽油中很少有硫酚，但硫醇含量较高，且多为叔硫醇，其性能与硫酚大致相似，因此热裂化汽油采用抑制剂脱臭是不实际的，即使碱洗也会有过氧化物和胶质的形成。认为这是由于有大量的叔烷基硫醇存在，它不能用碱抽提除去。叔硫醇在导致油品变质方面与硫酚相似，它也形成硫醚过氧化物，但不进行抑制剂脱臭的第二步反应，因而留下足够多的过氧化物，然后与生成物进一步氧化聚合而成胶质。

必须指出，上述的成胶解释，由于着眼于强调硫酚的坏影响而过于简单化。从胶质的化学分析看，显然，氮、氧和其它硫化物都参加成胶反应，而这些化学机理尚未完全阐明。

采用梅洛克斯工艺使硫醇转化成二硫化物的反应是在水相中进行的。这是梅洛克斯脱臭与其它通常采用的脱臭工艺如铜盐法、博士法以及抑制剂脱臭等等的主要不同点。在这些脱臭方法中，反应是在油相中进行的。因为梅洛克斯反应发生在水相，无烯烃存在，所以硫酚和叔硫醇在转化成二硫化物过程中，对形成过氧化物以致成胶没有危害。

某些工业固定床梅洛克斯装置的原料和产品的典型性质示于表 9。将梅洛克斯法与抑制剂脱臭法相比较，在抑制剂脱臭中，反应缓慢，通常需 8—48 小时，贮油罐作反应器，并且

需具备:

1. 强碱洗除去硫酚, 避免形成硫醚过氧化物, 以致成胶;
2. 贮罐反应器中存有碱液。

当碱洗除去硫酚以备抑制剂脱臭时, 则同时不可避免地也除去酚类(酚、甲酚和二甲酚), 因此抑制剂脱臭时, 经常产生含酚(硫酚盐)的废碱液、存在着严重的废渣处理问题, 1000桶粗汽油耗费 30—100 磅碱。这是常见的, 较梅洛克斯用碱量大许多倍。

梅洛克斯脱臭法则使硫酚转化成二硫化物时, 仅除去硫酚而不除酚, 为此酚留在汽油中, 从而大大地减少了含酚废碱液的处理。炼油工作者最初对把酚留在汽油中有异议, 认为汽油中的酚有害, 坚持这种怀疑是有理由的, 因为众所周知未经碱洗的汽油要引起汽油发动机生成漆膜和沉渣。但由以下的试验可知可省去除酚这一步骤。

表 9 催化裂化汽油工业固定床梅洛克斯脱臭装置数据

| 石 脑 油 类 型 | 轻 馏 分 | | 全 馏 分 | | 重 馏 分 | |
|---------------------|---------------|---------|---------------|------|-------------------|-----------|
| 新鲜原料进料量, 桶/开工日 | 10,000—14,000 | | 16,500—20,000 | | 29,000—33,000 | |
| 空气流速, % (理论量) | 170—300 | | 200—350 | | 130—250 | |
| 分 析 项 目: | 原料油 | 精制油 | 原款油 | 精制油 | 原料油 | 精制油 |
| ASTM沸点范围, °C | | | | | | |
| 初 馏 点 | 26—43 | — | 38—45 | — | 49—66 | — |
| 干 点 | 110—138 | — | 177—216 | — | 199—227 | — |
| 硫醇硫, 重量ppm | 20—80 | 1—6 | 200—400 | 5—8 | 60—300 | 1—8 |
| 博士试验 | — | 负 | — | 负 | — | 负 |
| 过氧化值 | 0.01—0.4 | 0—0.02 | — | 0.05 | 0.01—0.46 | 0.01—0.37 |
| 诱导期, 分 ^③ | 105—180 | 105—180 | — | 360+ | 1000+ | 1000+ |
| 实际胶质, 毫克/100毫升 | 1—2 | 1—2 | — | 1 | 1—30 ^① | 1—4 |
| 色度, 赛波特法 | 26—30 | 22—30 | — | — | 12—24 | 10—21 |
| pH值 ^② | 5.7—8.8 | 6—8.9 | — | — | 6.5—9.0 | 6.2—8.8 |
| 铜片腐蚀 | — | — | — | 1 | — | — |

① 试验用氮气代替空气, 则胶质为1—4毫克/100毫升;

② 用20毫升蒸馏水抽提1升汽油中碱的pH值;

③ 加抑制剂之前测定。

(四) 产品性质及发动机试验

为了解除酚是有害物的疑问，和为了验证引起发动机生成漆膜和沉渣的是硫酚，对下面几种油进行了一系列大型发动机漆膜和沉渣试验：

1. 未处理的催化裂化汽油；
2. 梅洛克斯脱臭的催化裂化汽油，硫酚被转化成二硫化物，但未除酚；
3. 已经梅洛克斯脱臭的汽油，又碱洗除去了酚。

图14大略地表示了工业梅洛克斯装置的流程图，此装置为该试验提供油样，图中标有取油样的位置：RW-30是未处理汽油，MW-31是梅洛克斯脱臭汽油，PW-32是梅洛克斯脱臭又除酚的汽油。

该试验已运行了数年，试验的标准方法叫做 Chevrolet EX-3。采用标准燃料油，将此方法用来检验润滑油对漆膜、沉渣的影响，然后又用标准润滑油使其适用于评价燃料油对漆膜、沉渣的影响。

简言之：试验包括有在线测功仪，六缸Chevrolet发动机，96小时为一试验周期，在此周期内，发动机各条件的程序都按照表10的特定时间进行。

八小时循环中的第一步2小时，提供冷的空转条件以诱发漆膜和沉渣的形成。第二步2小时，80%负荷，冷条件下提供苛刻的漆膜、沉渣的形成条件，第三步4小时，在热负荷条件下，烘干前二段时间内所生成的漆膜和沉渣。在96小时试验期间内，此三步骤循环重复12次。

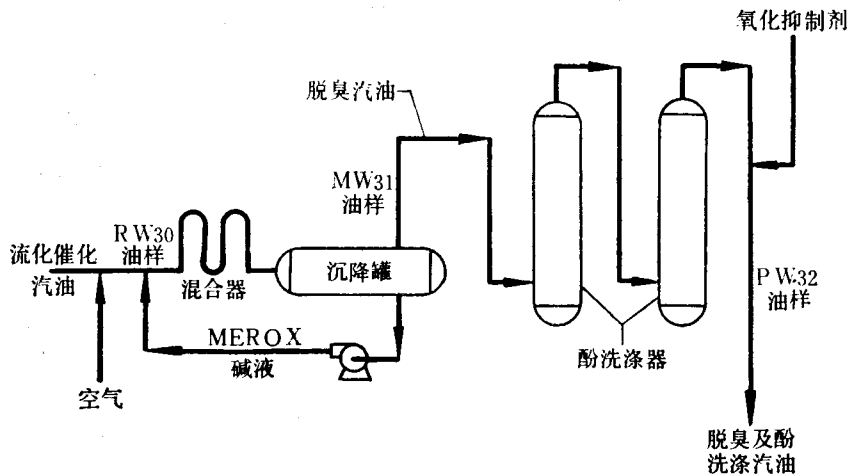


图 14 液-液梅洛克斯脱臭加酚抽提

表10 Chevrolet EX—3 试验的典型发动机条件

| | I 周期 | II 周期 | III 周期 |
|------------------------|--------|--------|--------|
| 时间, 小时 | 2 | 2 | 4 |
| 制动器, 马力 | 0 | 45 | 45 |
| 满负荷输出, % | 0 | 80 | 80 |
| 转速, 转/分 | 500 | 2500 | 2500 |
| 冷却剂进口温度, °C | 48 | 31 | 87 |
| 冷却剂出口温度, °C | 52 | 37 | 93 |
| 曲轴箱油温, °C | 47 | 74 | 118 |
| 吸入总管真空度, 英寸汞柱 | 18.2 | 7.1 | 7.0 |
| 排气背压, 英寸汞柱 | 0 | 0 | 0 |
| 油 压, 磅/英寸 ² | 5.1 | 15.5 | 13.2 |
| 燃料油耗量, 磅/时 | 3.9 | 26.6 | 25.8 |
| 空气耗量, 磅/时 | 39 | 383 | 376 |
| 进发动机空气温度, °C | 28 | 32 | 34 |
| 空气/燃料比 | 10.1/1 | 14.4/1 | 14.6/1 |

96小时试验终点, 卸下机器, 将各部件编号以测定漆膜和沉渣, 并取出照象。

供发动机作试验用的汽油性质见表11, 装在油箱中的未加处理的汽油不能测硫酚。因为由于氧化的结果, 硫酚很快消失而形成了硫醚过氧化物, 表11中的硫酚含量是以此炼厂生产的有代表性汽油于分析前避免与空气接触, 根据几个样品而测得的结果。

发动机试验在油箱装满油之后, 加入四乙铅, 加铅前后分别从油箱中取样进行分析。

发动机试验的评定示于表12, 由发动机零件照片制得的清晰拓印图见图15—19。沉渣或漆膜评级各为 50, 总的评级 100, 则说明发动机完全干净, 但用工业燃料油和润滑油时, 从没见过如此干净。

通过这些试验, 可得出如下两点结论:

1. 粗汽油如所料, 使发动机很脏。
2. 梅洛克斯脱臭汽油, 硫酚已转化成二硫化物, 而酚未减少, 这种汽油的发动机干净, 其沉渣和漆膜的评定值稍低于脱臭后又除酚的汽油, 考虑到评价方法的精确性, 可以得出这样的结论, 脱臭汽油与脱臭后又除酚的汽油没有多大差别。

参考图15—19的照片, 再一次看出粗汽油引起发动机脏污, 脱臭油与脱臭脱酚汽油之间差别很小, 若仅从表现出的差别看, 梅洛克斯脱臭汽油的发动机稍为更清洁。

这些发动机清洁度试验的结果, 除私人通讯外, 事先并未报告过。某些大公司已进行了他们自己的发动机清洁度试验, 并得到相同的结论, 即只要除去硫醇, 酚留在汽油中是可行的。因此, 当采用梅洛克斯脱臭, 省掉除酚这一步骤再没有任何异议了。

表11 流化催化裂化汽油装车EX-3发动机作漆膜、残渣试验的油性分析

| 油 | RW-30 | | MW-31 | | PW-32 | |
|--------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 无四乙铅 | 加四乙铅 | 无四乙铅 | 加四乙铅 | 无四乙铅 | 加四乙铅 |
| 工业处理 | 没有 | 没有 | 梅洛克斯脱臭 | 梅洛克斯脱臭 | 脱臭+碱洗 | 脱臭+碱洗 |
| 过氧化值 | 5.3 | 2.8 | 1.9 | 3.1 | 2.1 | 1.7 |
| 博士试验 | 酸性 | 界面不清 | 负 | 负 | 负 | 负 |
| 硫化氢, % | <0.0001 | <0.0001 | <0.0001 | <0.0001 | <0.0001 | <0.0001 |
| 硫醇硫, % | 0.0071 | 0.0023 | 0.0003 | <0.0001 | 0.0002 | 0.0002 |
| 硫, % | 0.257 | 0.258 | 0.242 | 0.279 | 0.254 | 0.271 |
| 酚, 重% (紫外分析) | 0.083 | 0.083 | 0.082 | 0.087 | 0.020 | 0.018 |
| 硫酚, 重% (") ① | 0.1 | 0.1 | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.001 |
| 四乙铅含量, 毫升/加仑 | 5.6 | 2.94 | 2.2 | 3.17 | 2.0 | 3.09 |
| ASTM胶质, 毫克/100 毫升 | 91 | 16.0 | 17 | 1.0 | 20 | 1.0 |
| 铜皿胶质, 毫克/100 毫升 | 12.0 | 37 | 2.0 | 32 | 2.0 | 47 |
| 4 小时催速胶质, 毫克/100 毫升 | 740 | 25.0 | >1315 | 3.0 | 940 | 11.0 |
| 诱导期, 分 | 92.0 | 745 | 92.0 | 835 | 92 | 455 |
| 研究法辛烷值 | 7.7 | 96.7 | 7.1 | 97.1 | 6.5 | 97.0 |
| 雷特蒸汽压, 磅/英寸 ² | 57.5 | 8.1 | 57.3 | 7.3 | 57.2 | 7.5 |
| API比重度 (15.5°C) | 38 | 57.3 | 39 | 57.1 | 42 | 57.2 |
| 100毫升蒸馏, 初馏点, °C | 53 | 38 | 56 | 42 | 42 | 42 |
| 10% | 106 | 53 | 106 | 56 | 56 | 56 |
| 50% | 190 | 106 | 189 | 104 | 106 | 104 |
| 90% | 230.5 | 190 | 229 | 187 | 187 | 187 |
| 干点, °C | 1 | 227 | 1 | 229 | 227 | 227 |
| 残留+损失 % | 1 | 1 | 1 | 1.5 | 1.0 | 1.5 |

① 粗汽油中的硫酚, 由于氧化, 很快就消失而生成硫磺过氧化物。表中硫酚是从原料罐采取的有代表性粗汽油, 避免大气接触而测定的。

表12 粗汽油和处理汽油的发动机漆膜、沉渣试验评定结果
C (Chevrolet EX-3 试验)

| 油 样 | 粗 汽 油 | 梅洛克斯脱臭 (硫醇转化成二硫化物) | |
|-------------------|------------|-----------------------|--------|
| | | 未 除 酚 | 除 酚 |
| 油样编号 | RW—30 | MW—31 | PW—32 |
| 漆膜沉积物评价, 总数 | 29 | 41 | 44 |
| 沉渣 " " | 24 | 46 | 46 |
| 发动机漆膜和沉渣的联合评价 | 53 | 87 | 90 |
| 目测油环堵塞% | | | |
| 1号 | 12 | 0 | 0 |
| 2 | 0 | 0 | 0 |
| 3 | 5 | 0 | 0 |
| 4 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 5 | 0 | 0 |
| 6 | 0 | 0 | 0 |
| 顶部环粘结, 活塞数 | 1, 2, 5, 6 | 没 有 | 2 |
| 油环磨损测定值, 英寸 (平均值) | 0.0135 | 0.0126 | 0.0263 |
| 耗油量, 磅 | 4.21 | 4.47 | 3.90 |
| 试验时间, 小时 | 96 | 96 | 96 |

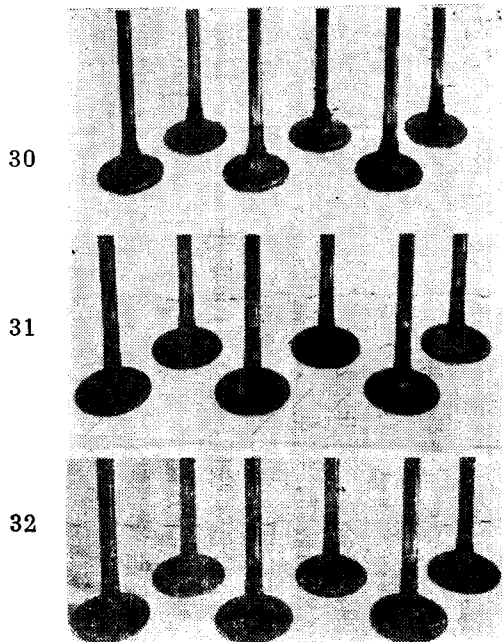


图 15 梅洛克斯脱臭和脱酚对漆膜、沉渣试验的影响

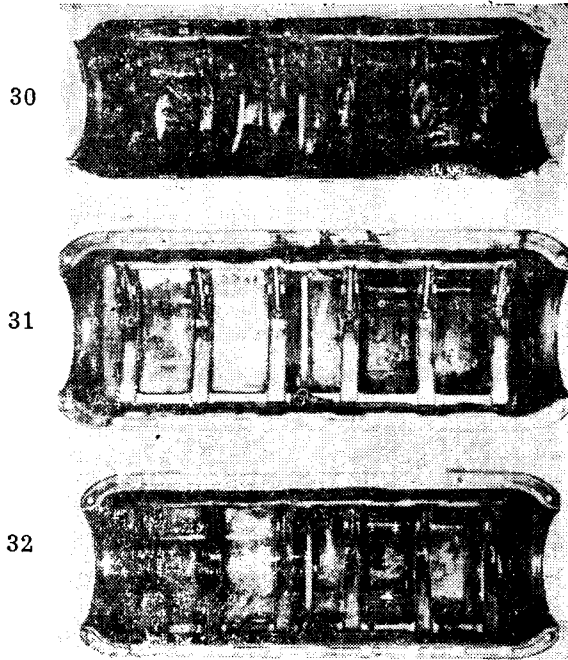


图 16 梅洛克斯脱臭和脱酚对漆膜、沉渣试验的影响

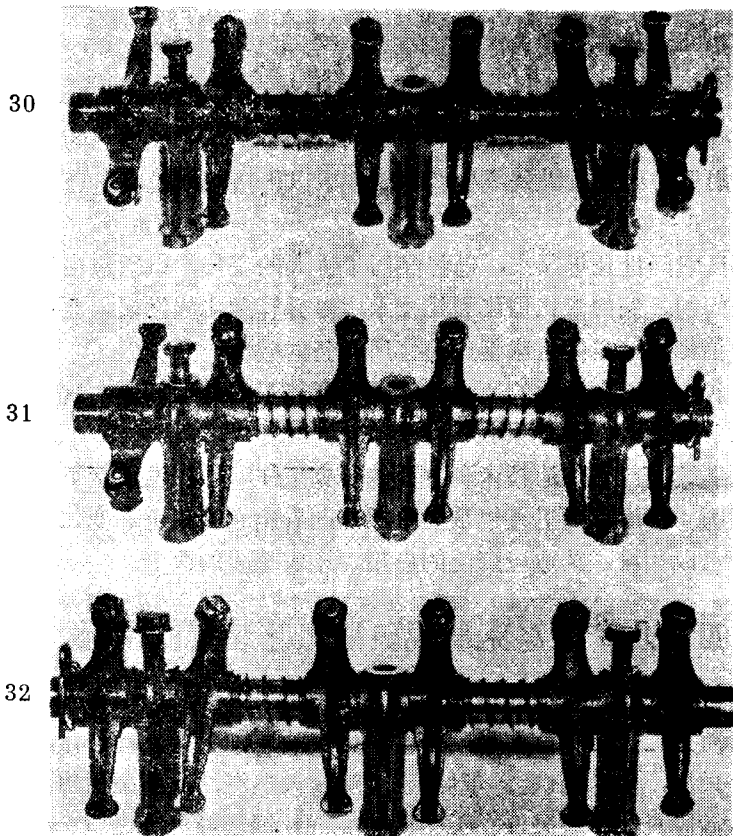


图 17 梅洛克斯脱臭和脱酚对漆膜、沉渣试验的影响

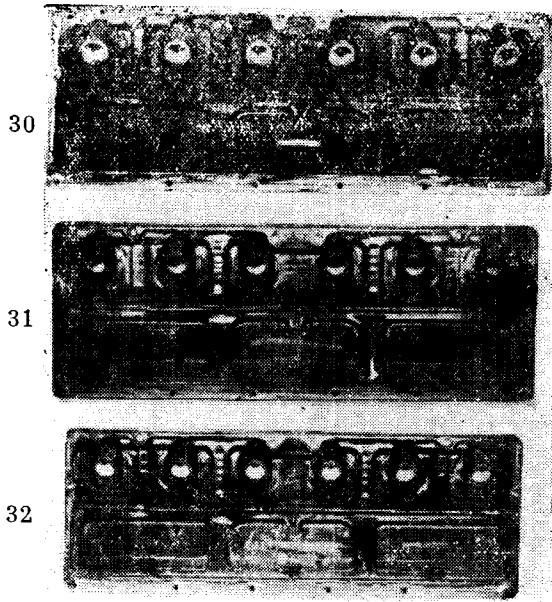


图 18 梅洛克斯脱臭和脱氮对漆膜、
沉渣试验的影响

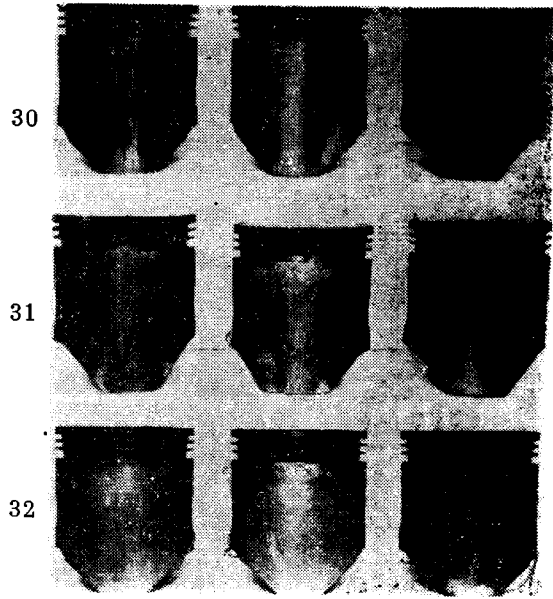


图 19 梅洛克斯脱臭和脱氮对漆膜、
沉渣试验的影响

小 结

环球油品公司梅洛克斯工艺是属于给石油炼制技术带来革命性变化的处理过程的杰出项目，投资和操作费用低，而且效果好，生产可靠，所以梅洛克斯脱臭迅速地代替了原有的处理工艺。

梅洛克斯工艺自它问世几年以来，已经经历了重大的变化，以适应由于其它炼制技术变化所引起的新处理问题。例如流化催化裂化技术中提升管裂化的发展，要求修改脱臭工艺使有可能保持通常的催化裂化或固定床催化裂化所具备的效率。

新发现的原油和来自三次采油的原油实际上存在着新的处理问题，这些新问题要求修改梅洛克斯工艺。

环球油品公司继续进行着炼油技术各方面的研究工作，不仅发展新工艺，同时也改进现有工艺以适应新问题。梅洛克斯工艺也是如此，并已看出它的改进和变化。梅洛克斯工艺的发展决没有停止，可以预料，为适应广泛的应用，还需更多的改进。

四、几套梅洛克斯脱硫醇工艺装置的情况

(一) 美国维尔玛汽油厂的脱臭装置^[6]

美国斯凯雷石油公司在俄克拉荷马州的维尔玛汽油厂加工天然气液体，该厂有脱乙烷、脱丙烷及脱丁烷等设施，生产丙烷、异丁烷、正丁烷及天然汽油，在采用梅洛克斯法脱硫醇装置以前有丙烷分子筛脱臭、丁烷碱洗、天然汽油碱洗及铜盐脱臭等设施。由于分子筛寿命很短及不正常，不得不在分子筛后加一个碱洗，丁烷碱洗也操作不正常且脱硫不完全，处理量

大时腐蚀工艺设备及贮存设施，因此约在1970年改造采用了梅洛克斯脱臭方法，解决了上述问题。

该厂对脱乙烷天然气液体采用了梅洛克斯抽提过程（其流程见图20），对脱丁烷汽油采用了梅洛克斯脱臭过程（见图21）。丙烷分子筛脱臭现只用作丙烷脱水，丁烷碱洗已可不再需要，汽油碱洗及铜脱臭已取消。

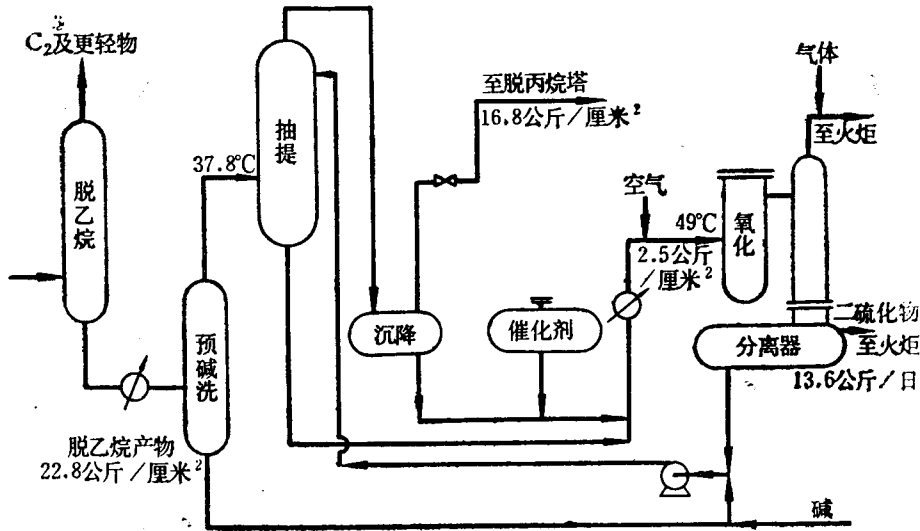


图 20 脱乙烷天然气液体的抽提法脱硫醇流程

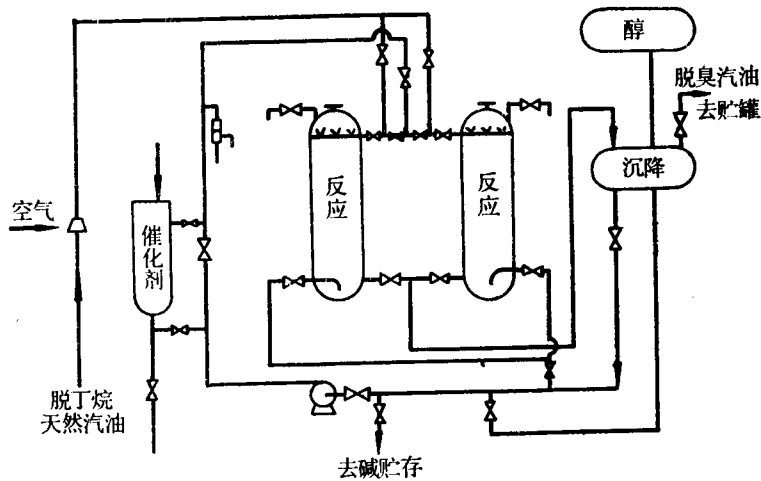


图 21 脱丁烷天然汽油的固定床脱臭流程

改造前后各产品中的总硫及硫醇硫含量对比见表13。

表13 维尔玛汽油厂改造前后各产品中硫含量的对比

| 项 目 | 改 造 前 | | 采用梅洛克斯法后 | |
|----------------------|------------|------------|------------|------------|
| | 总 硫 ppm | 硫醇硫 ppm | 总 硫 ppm | 硫醇硫 ppm |
| 脱乙烷天然气液体, 未处理 | 816 | 300 | 750 | 400 |
| 甲基 | — | 61 | — | — |
| 乙基 | — | 64 | — | — |
| 异丙基 | — | 82 | — | — |
| 正丙基 | — | 42 | — | — |
| 叔丁基 | — | 34 | — | — |
| 正丁基 | — | 3 | — | — |
| 戊基 | — | 6 | — | — |
| 脱乙烷天然气液体, 处理后 | — | — | 232 | — |
| C ₃ 去分子筛 | 491 | — | 10 | — |
| C ₃ 出自分子筛 | 37 | 21 | 10 | < 9 |
| C ₄ 未处理 | 448 | — | 25 | — |
| C ₄ 处理后 | 82 | 30~35 | — | 5~15 |
| 天然汽油, 未脱臭 | 1630 | 1120 | 630 | 135 |
| 天然汽油, 脱臭后 | 1630 | 5 | 630 | < 5 |

操作表明, 设备腐蚀及维护费显著降低, 汽油液流中的镇静 钢试片失重由 4.04% 降至 0.0047%, 操作费用每年减少1.9万美元, 约减少57%。

汽油脱臭采用固定床法, 两个反应器可轮换操作。每个反应器中有 590 公斤活性木炭, 浸有5.9公斤催化剂, 可连续使用436天才失效, 在此时间内可生产 13.2万米³ 博士试验合格的天然汽油, 催化剂一次使用寿命3.3万米³/公斤, 催化剂再生后还可继续使用。

(二) 苏联沙拉瓦特石油化工厂轻质烃脱硫醇装置^[7]

苏联沙拉瓦特石油化工厂将来自奥林布尔斯克气体加工厂的宽馏分轻质烃 (C₃ > 10% 重量) 与本厂的液化气混合后, 用脱硫醇装置进行处理, 可使硫醇硫含量由 800ppm降至10ppm

以下。该脱硫醇装置处理能力40~50万吨/年（原料），其流程见图22。

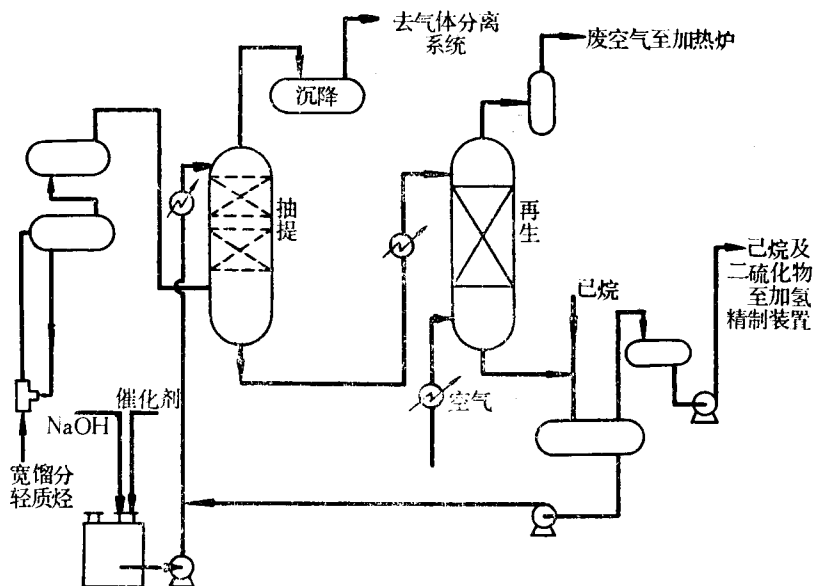


图 22 沙拉瓦特石油化工厂轻质烃脱硫醇装置流程

由图22可见，宽馏分轻质烃原料先用10~15%的NaOH脱硫化氢，然后至抽提塔用含KTK催化剂（0.2%重量的二磺化酞菁钴钠盐）、15~20%重量的NaOH、0.01%重量的促进剂及80~85%重量的水进行抽提。抽提温度35~40℃，压力10~15大气压。抽提塔高12米，直径1.4米，塔内有两层25×25×3毫米的瓷拉西环，各高4米及3米，塔顶部有高效的催化剂溶液喷头。净化后的轻质烃至分离沉降罐（50米³）以除去带出的催化剂液，然后去气体分离。含硫醇盐的催化剂液按界面计排出经过换热器（用蒸汽加热至40~50℃）后至再生塔。再生塔高15米，直径1.2米（现有的填料塔），填料为25×25×3毫米的瓷拉西环，高8米。空气预先在换热器中加热至40~50℃，空气耗量300标米³/时，再生塔压力为2~3大气压，催化剂液呈乳化状淋下，废空气含0.1%（体积）烃及痕迹硫醇，送至加热炉燃烧。再生后的催化剂液及二硫化物送至沉降罐，为了更完全地分离二硫化物，向沉降器中通入0.3~0.6吨/时的己烷馏分。催化剂液洗去二硫化物后按界面计用循环泵送经换热器（用水冷至30℃）通入抽提塔。己烷及二硫化物从沉降罐送至贮罐，间断地用泵送至加氢精制装置。

该装置加工每吨原料的消耗定额如下：

| | |
|------------|-----------------------|
| 苛性钠（100%） | 0.1 公斤/吨 |
| 酞菁钴 | 0.001 公斤/吨 |
| 压缩空气 | 10 标米 ³ /吨 |
| 电力 | 0.6 千瓦·时/吨 |
| 水蒸汽（3 大气压） | 2.0 公斤/吨 |

化学净水 0.3 米³/吨
 循环水 1.0 米³/吨

在苏联已建议推广此技术。

该催化剂的分子式估计就是 $[C_{32}H_{14}O_6N_8S_2CoNa_2]$ ，催化剂液的制备是将 1~3 公斤的催化剂溶于 1000 公斤的 10~20% NaOH 溶液和单乙醇胺的混合物（比例 4 : 1）中。加单乙醇胺的作用是可以显著提高脱硫醇率。

（三）苏联新帕洛茨基炼厂航空煤油脱硫醇装置^[8]

1977 年底苏联新帕洛茨基炼厂投产了一套航空煤油脱硫醇装置，加工来自《友谊》管线的混合原油的直馏组分，生产符合ГОСТ10227-62的TC-1航空煤油，该装置流程见图23。

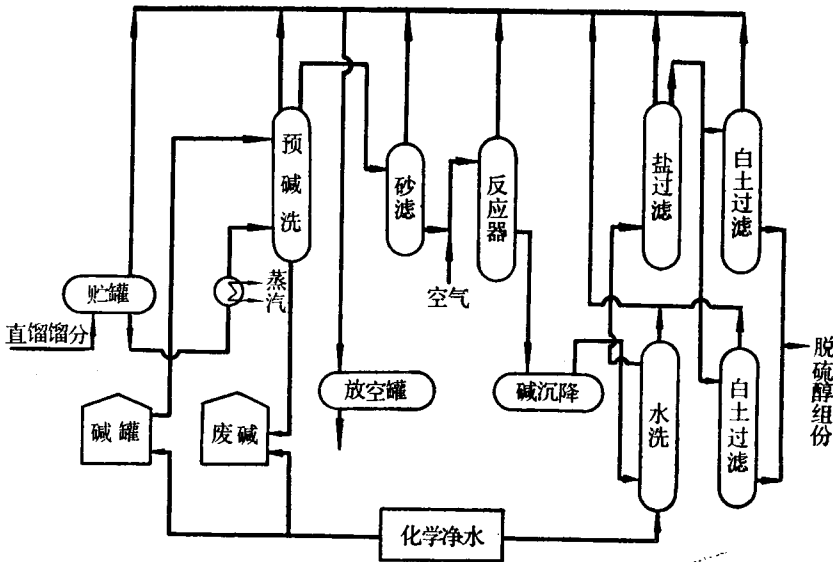


图 23 新帕洛茨基炼厂航空煤油脱硫醇装置流程

预碱洗用 1~2% NaOH，可除去全部 H₂S 及部分环烷酸。砂滤器是为了除去环烷酸钠溶液微粒。反应器中的催化剂担体为活性木炭，浸有 12% 碱液饱和的催化剂。用最少量的空气进行反应，因为过剩氧将使酚类化合物及碱性氮化合物氧化，从而使产品颜色变坏。反应产物至沉降罐分离带出的碱，从沉降罐带出的少量碱及表面活性物质在水洗罐通过不动的水层除去。为了提高水洗效果，每 4 天换一次水。从水洗罐出来的 TC-1 进入盐过滤器除去带出水及溶解水，以提高白土寿命。白土过滤除去溶解的及不溶解的铜盐及表面活性物质。由于原料中含铜少，所以白土过滤可长期使用无需更换。

该装置的工艺条件见表14。脱硫醇原料及产品的质量对比见表15。预碱洗结果见表16。

表14 新帕洛茨基炼厂航空煤油脱硫醇工艺条件

| 项 目 | 原料罐 | 预碱洗 | 砂滤器 | 反应器 | 白土过滤器 |
|----------------------------------|------------------|---------------------|--------------------|-------------------|-------------------|
| 原料量, 米 ³ /时 | — | <85.0/ 84.2 | — | — | — |
| 压力, 公斤/厘米 ² | ≥2.5/ 1.5~1.6 | ≥12.7/ 10.0~10.2 | ≥12.7/ 9.8~10.0 | ≥12.7/ 9.6~9.8 | ≥12.7/ 8.8~9.0 |
| 入口温度, °C | — | ≥65/40 ~45 | — | — | — |
| 通过混合器的 空气量, 米 ³ /时 | — | / | — | <12.0/ 4.5 | — |

注: 设计指标/标定指标

表15 TC-1 燃料脱硫醇前后质量对比

| 项 目 | 原 料 | 产 品 |
|-----------------------------|---------------|-------------|
| 密度, 20°C, 克/厘米 ³ | 0.781—0.782 | 0.781—0.782 |
| 馏程, °C | | |
| 初馏点 | 140—141 | 139—140 |
| 10% | 152—154 | 153—154 |
| 50% | 175—177 | 174—177 |
| 90% | 208—213 | 209—213 |
| 98% | 225—232 | 226—231 |
| 运动粘度, 20°C, 厘沱 | 1.285—1.300 | 1.290—1.300 |
| 酸度, 毫克KOH/100毫升 | 0.52—0.62 | 0.21—0.31 |
| 闪点 (闭口), °C | 30—31 | 29—30 |
| H ₂ S | 无 | 无 |
| 硫醇硫, % | 0.0052—0.0076 | 无 |
| 水溶性酸碱 | 无 | 无 |
| 铜片腐蚀 | 通 过 | 通 过 |

表16 直馏组分预碱洗结果

| 项 目 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 原料中铜含量, 毫克/升 | 0.0037 | 0.0050 | 0.0028 | 0.0022 | 0.0031 | 0.0037 |
| 碱浓度, % | 1.0 | 3.0 | 2.5 | 1.5 | 2.0 | 1.9 |
| 油的酸值, 毫克KOH/100毫升 | | | | | | |
| 预碱洗前 | 0.42 | 0.62 | 0.52 | 0.62 | 0.58 | 0.61 |
| 预碱洗后 | 0.47 | 0.58 | 0.50 | 0.56 | 0.49 | 0.66 |
| 水洗后 | 0.29 | 0.30 | 0.28 | 0.29 | 0.25 | 0.25 |
| 水洗出水 pH值 | 9.0 | 9.2 | >14 | 8.62 | 10.9 | 11.8 |

由表16可见, 由于碱和原料接触不够, 预碱洗效果不大, 产品酸值降低不多, 而在试验室条件下用1—2%的碱洗可使酸值降低70%。同时也可看到, 水洗效果也不大, 首先是由于水和油的接触不够, 且从碱沉降罐带出少量碱, 因此水的pH值常在11—14之间。为了提高水洗效果, 必须使水循环, 并在四天内至少换水一次。

五、梅洛克斯脱硫醇技术的研究发展情况

(一) 磺化酞菁钴催化剂制备技术的改进^[9]

梅洛克斯固定床法催化剂大多采用磺化酞菁钴及活性炭法。在磺化酞菁钴中又以一磺酞菁钴最为合适, 因为酞菁钴在多种溶剂中难于溶解, 无法使用; 磺酸基多的所谓多磺酞菁钴溶解性又太好, 在浸催化剂时损失太大。为了控制磺酸基的含量, 提出了一种新的合成方法。老的方法是用发烟硫酸磺化, 此法由于大量使用发烟硫酸, 操作不安全, 所得产品不纯, 需要精制, 且还有大量的废酸渣排出。新方法使用4-磺酸基邻苯二甲酸或其衍生物、尿素、 CoSO_4 及邻苯二甲酸酐为原料, 避免了用发烟硫酸直接磺化的工艺。

具体合成方法是: 15份50% (重) 的4-磺酸基邻苯二甲酸溶液, 9.3份 $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0.1份钼酸铵, 15份水混合搅拌直至固体全部溶解, 然后加入40份尿素搅拌至大部分尿素溶解, 再将此化合物倾入预先装有14份邻苯二甲酸酐的反应器中, 然后将反应器置于预先加热到210℃的加热器中, 在190—215℃下保持3小时, 升温至260—270℃再保持3.5小时, 冷却、研磨反应产品, 色谱分析产品中含一磺酞菁钴54%。

温度对反应的最后产品性质影响很大, 除了上述两段温度控制外, 也可以用三段温度控制, 即165℃、2.5小时; 215℃、2小时, 265℃、2.5小时; 也可以用一种温度即265℃、5小时。试验结果发现几种方法所得产品中, 一磺酞菁钴含量都差不多, 用一段温度控制所得产品脱硫醇活性较好些, 且方法简单, 易于工业化。反应温度太高, 则产品发生炭化, 若低于255℃, 脱硫活性不好。

新方法制备的磺化酞菁钴与发烟硫酸磺化的催化剂相比，固定床脱硫醇寿命试验结果表现出不同的情况。用发烟硫酸制备的磺化酞菁钴，在最初几小时的脱臭过程中，其活性事实上是在上升的，然后慢慢下降；而用前述新方法制备的催化剂，开始活性最高，然后稳定下降，这种情况是试验一种催化剂所希望的结果。

梅洛克斯固定床催化剂的制备方法很多，但几乎所有的方法都是将磺化酞菁钴溶解（或分散）在溶液中，然后将活性炭放入其中浸渍，滤出催化剂烘干。所用活性炭可用骨头、植物、褐煤、烟煤、石油焦等做成，如一种牌号为12×30Hydrodayco的活性炭，其物理性质如表17所示。

表17 12×30Hydrodayco活性炭物理性质

| | | | |
|-------------------------|----------|----------------|---|
| 比表面积, 米 ² /克 | 600 | 水分, % | 6 |
| 假比重 | 0.4—0.45 | 筛分, No.12号筛残留% | 5 |
| 床层密度, 磅/英尺 ³ | 235 | No.30号筛残留% | 5 |
| 均匀系数 | 1.7~<1.7 | | |
| 灰分, % | 17 | | |

除活性炭外，硅胶、硅酸铝等也可作为担体。

而所用的溶液有稀氨水、甲醇、冰醋酸-水、冰醋酸-甲醇溶液等，具体做法分述如下：

1. 稀氨水溶液浸渍法：

将0.15克磺化酞菁钴溶于含1毫升NH₄OH（28%）的25毫升水中，待完全溶解后，再加100毫升水摇荡均匀，将15克活性炭倒入其中，稍加摇荡，放置过夜，滤出活性炭，在空气中40℃干燥（或在真空下干燥），这样做成的催化剂含磺化酞菁钴1%。

2. 甲醇溶液浸渍法：

将0.15克磺化酞菁钴溶于100毫升甲醇中，由于溶解困难，需逐次进行，即先用1/4甲醇去溶解全部磺化酞菁钴，倾出上面已溶解的液体，然后再用1/4甲醇去溶解尚未溶解的部分，这样反复几次可以全部溶解。再将15克活性炭放入甲醇溶液中，放置一夜，过滤，真空下干燥即得。滤液基本上不带颜色，说明磺化酞菁钴也被活性炭全部吸附，催化剂含磺化酞菁钴1%。

3. 冰醋酸-甲醇(或水)溶液浸渍法：

150毫克磺化酞菁钴分散在0.5毫升冰醋酸和3毫升甲醇（或水）中，搅拌5分钟，用甲醇（或水）稀释至125毫升，倒入15克活性炭，搅拌5分钟，静止一小时，在蒸汽浴上蒸发溶剂至干，然后放入烘箱中，在100℃下烘1小时。活性炭上磺化酞菁钴含量为1%。

这几种方法制备的催化剂脱硫醇活性相差不多，而氨水及醋酸便宜而无毒，适宜采用。

（二）催化剂活性的提高^[10]

提高催化剂效果方面的研究，方向主要是添加助催化剂组分。所报道的助催化剂有吗

啉、尿素、烷基氯化铵、烷基氢氧化铵，氨基磺酸萘、以及在碱液中添加惰性化学盐类等。现分别概述如下。

1. 吗啉

添加助催化剂吗啉，都是用于以活性炭为载体，以单磺化酞菁钴作催化剂的固定床催化氧化脱硫醇中。

第一例中，将100毫升载有0.1—10%磺化酞菁钴的活性炭与100毫升含有1000ppm十二烷基硫醇的异辛烷在500毫升磨口三角烧瓶中混合，加入10波美度的NaOH液5毫升，再分别加入吗啉量0.5、25、50、100、500ppm，塞紧瓶塞，在室温下作机械震动，间隔一定时间取样，所得结果见表18。

表18 吗啉加入量对脱硫醇的影响

| 吗啉加入量 | 硫 醇 量 ， ppm | | | | |
|-------|-------------|------|------|------|-------|
| | 0 分钟 | 30分钟 | 60分钟 | 90分钟 | 120分钟 |
| 0 | 1000 | 175 | 57 | 27 | 20 |
| 5 | 1000 | 60 | 38 | 19 | 9 |
| 25 | 1000 | 110 | 36 | 17 | 10 |
| 50 | 1000 | 210 | 31 | 19 | 14 |
| 100 | 1000 | 167 | 108 | 114 | 55 |
| 500 | 1000 | 257 | 111 | 99 | 109 |

第二例中，是将吗啉与磺化酞菁钴一起载到活性炭上。其方法如下：在125毫升含一定量吗啉的水溶液中，加入150毫克单磺化酞菁钴，搅拌均匀作浸渍液。在浸渍液中加入100毫升（合25克）颗粒度10—30目的活性炭，搅拌5分钟，静置1小时，在蒸汽浴上烘干，再在烘箱中100℃干燥1小时，即为含吗啉之催化剂。使用前先将催化剂用NaOH液湿润。表19即为用甲醇作为分散剂，将磺化酞菁钴载入活性炭上的催化剂加入四种不同吗啉量时的脱硫醇效果对比。作法是将催化剂与100毫升含不同硫醇量的煤油在三角烧瓶中作机械震动半小时，定时取样。表20是将此催化剂在空速为1（体），温度为23℃的条件下作固定床脱硫醇的结果。

表19 不同吗啉加入量对脱硫醇效果的影响

| 原料油含硫醇 ppm 吗啉加量 ppm | 164 | 407 | 832 |
|------------------------------|-----|-----|-----|
| 0 | 8 | 19 | 20 |
| 5 | 6 | 12 | 22 |
| 10 | 5 | 6 | 15 |
| 16 | 76 | 9 | 15 |
| 2000 | 7 | 30 | 33 |

表20 固定床脱硫醇试验结果 (ppm)

| 催化剂 \ 试验时间 | E | B |
|------------|-----|-----|
| 0 | 468 | 468 |
| 1 | 5 | 4 |
| 5 | 8 | 6 |
| 10 | 11 | 6 |
| 15 | 14 | 8 |
| 20 | 17 | 9 |

另一专利中亦曾提到：在活性炭-磺化酞菁钴固定床脱臭中，加入30—50ppm的咪啉可增加脱臭活性，如加入57、38、36、108和117ppm咪啉后，煤油通过固定床脱臭，产品硫醇硫从1000ppm分别降至0.5、25、50、100和500ppm。

2. 尿素

助催化剂尿素也是用于以活性炭为载体，以单磺化酞菁钴为催化剂的固定床脱硫醇中。其使用方法为：将150毫克单磺化酞菁钴分散于5毫升含0.2%尿素的去离子水中，搅拌5分钟，用去离子水稀释至125毫升，加入100毫升活性炭，搅拌3分钟，静置1小时，蒸汽浴蒸干，即得所需的催化剂。评价方法为将催化剂加入φ22的玻璃反应器中，用10波美度的NaOH液湿润，以体积空速1进油，鼓入5240毫升/时空气。评价所得脱臭效果如表21。该催化剂以甲醇、NH₄OH液或去离子水作分散剂，但无尿素情况下用同样方法制得的催化剂的脱硫醇效果也列于表21中。

表21 不同助剂对脱硫醇的效应 (ppm)

| 试验时间 (小时) | 0 | 1 | 5 | 10 | 15 | 20 |
|---------------------|-----|----|----|----|----|----|
| 甲 醇 | 759 | 6 | 8 | 12 | 14 | 24 |
| NH ₄ OH液 | 759 | 10 | 10 | 15 | 20 | 24 |
| 去离子水 | 759 | 9 | 9 | 12 | 15 | 18 |
| 尿 素 | 759 | 10 | 1 | 9 | 12 | 16 |

3. 烷基氯化胺



据专利报道，用二甲基对烷基氯化胺 ((R-N-R)⁺CL⁻，其中R为12—18个碳的



烷基) 作助催化剂，用于活性炭为载体的单磺化酞菁钴固定床脱硫醇中，也有较好效果。其使用方法为，将载有1%单磺化酞菁钴的活性炭装入反应器后，将10毫升8%的NaOH和0.01

摩尔浓度的二甲基对烷基氯化胺混合液（两者的分子比为1/1—1000/1）湿润，进油作脱硫醇试验，体积空速0.5—10，氧气的导入量为理论量的2倍，以后每隔12小时用上述溶液再行湿润。图24为该催化剂与仅用NaOH液湿润的催化剂对煤油进行脱硫醇的效果对比，虚线为不用助催化剂，实线为用二甲基对烷基氯化胺助催化剂的结果。

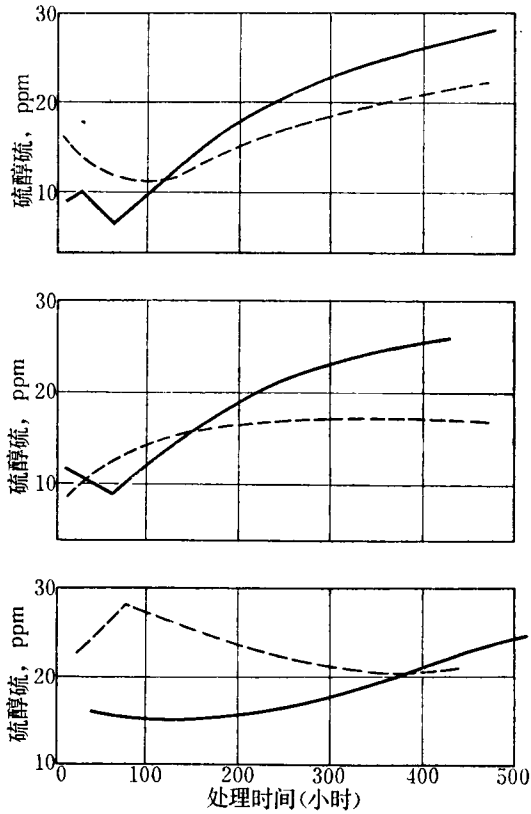


图 24 用二甲基对烷基氯化胺作助催化剂的脱硫醇效果对比

图25为混合氯化胺对脱硫醇影响的试验结果。所用胺的组成是：二甲基十二烷基氯化胺61%，二甲基苯基十四烷基氯化胺23%，二甲苯基十六烷基氯化胺11%，二甲基苯基十八烷基氯化胺5%。

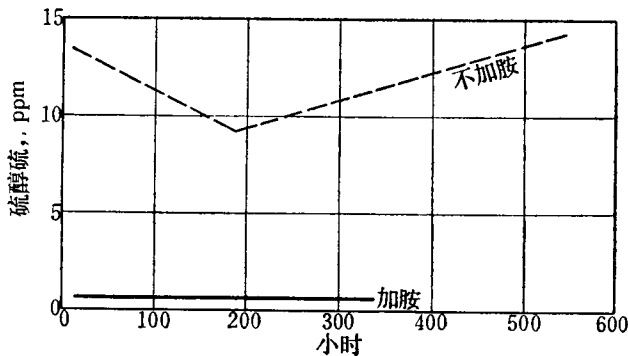


图 25 加混合氯化胺对脱硫醇的影响

另一例中是于一立式反应器中装入100毫升活性炭-磺化酞菁钴催化剂，预先用10毫升碱液浸湿，煤油以0.5小时⁻¹空速下流式通过固定床，并同时通入空气（空气量大约为理论值的2倍），且每隔12小时加一次碱，碱液浓度为8%，碱液中胺碱的分子比为0.1:1—1:1。试验结果如表22。

表22 胺对催化剂脱臭效果的影响
(乙氯基三甲基氯化胺)

| 时 间 小 时 | 脱 臭 油 硫 醇 硫, ppm | | |
|------------|------------------|------------------------|----------------------|
| | 不 加 胺 | 胺/NaOH = 0.1 : 1 (分子比) | 胺/NaOH = 1 : 1 (分子比) |
| 0 | 448 | 448 | 448 |
| 20 | 13 | 8 | 7 |
| 60 | 12 | 8 | 7 |
| 100 | 12 | 8 | 6 |

脱硫醇过程中加入胺后，不仅可以提高脱硫醇效果，而且还能提高催化剂寿命。

4. 烷基氢氧化胺

烷基氢氧化胺 $\left(\begin{array}{c} \text{RX} \\ | \\ \text{HO-R-N-RX} \\ | \\ \text{RX} \end{array} \right)^+ \text{OH}^-$ ，R为1-3碳烷基，X可以是OH，也可以是H亦可

作助催化剂用于固定床脱硫醇。其使用方法与烷基氯化胺相类似，将载有1%单磺化酞菁钴的活性炭装入反应器中，用40毫升2M的三甲基氢氧化胺液湿润，随后进油，以后每12小时用上述液10毫升再湿润。表23所列为本法与用2MNaOH液作湿润剂的催化氧化效果的对比数字。

表23 催化氧化效果对比

| 进油时间 (小时) | 烷基氢氧化胺湿润 | NaOH 湿 润 |
|-----------|----------|----------|
| 0 | 448 | 448 |
| 40 | 6 | 13.5 |
| 80 | 5.1 | 13 |
| 120 | 5.5 | 12 |
| 160 | 4.4 | 11.5 |
| 200 | 3.8 | 11 |
| 260 | 5.5 | 13 |
| 300 | 5.0 | 14 |

在液-液法亦采用加入一些极性溶剂如二甲基亚砷、含氮化物等来提高对硫醇的抽提效率。有人用NaOH/单乙醇胺 = 4:1的溶液抽提硫醇、可使抽提程度比单纯用NaOH溶液提高

2—4倍。如当仅用NaOH水溶液对戊烷馏分中的硫醇进行抽提时，需30分钟达最大抽提，而用4:1NaOH/单乙醇胺溶液仅用30秒钟即可达最大抽提。

5. 氨基或羟基磺酸萘

用氨基或羟基磺酸萘作助催化剂采用了一套比较复杂的制备方法。

用10~30目的活性炭200毫升与35克7-氨基1,3-二磺酸萘在沸腾下浸渍。然后又在8%的NaOH液和水和甲醇的混合液中浸渍（?毫升/75毫升/500毫升），老化5天，取出活性炭用乙醇液洗涤，再在100~110℃下干燥，再在室温下浸渍单磺化酞菁钴24小时（300毫升甲醇+0.18克磺化酞菁钴+120毫升活性炭），取出后用甲醇洗涤、干燥，即得。

或将300毫升活性炭+35克7-氨基1,3-二磺酸萘+75毫升水+70克甲基碘+500毫升甲醇在室温下间断搅拌浸渍5天，取出后干燥，将150毫升活性炭用8%NaOH液及甲醇液分别洗涤，再干燥，再以300毫升中含0.15克磺化酞菁钴的甲醇液在室温下浸渍24小时，亦可得。

或将300毫升活性炭在26克2-羟基6-磺酸萘+20毫升8%的NaOH液+水280毫升在沸腾下浸渍。冷却后在室温下间断搅拌老化5天，取出、干燥。取出150毫升活性炭再浸渍于300毫升中含0.15克磺化酞菁钴的甲醇液中，室温下24小时后取出，以甲醇洗涤、干燥。

6. 碱液中加化学盐类

该方法是向碱液中添加水溶性的化学惰性盐类，此种盐类的阳离子从周期表1、2族的主族金属中选取，阴离子选自硫酸盐、卤素、硝酸盐、亚硝酸盐、碳酸盐、醋酸盐和苯酸盐。第1族的金属以钠、钾和锂较为合适，第2族的金属以镁、钙和镉为宜。一般说来，盐的添加浓度越大，则硫醇氧化的反应速度越快，因此使用的盐浓度可在碱液中找到饱和，在低浓度下，也可等于酞菁钴催化剂的浓度。

例一：NaOH碱液中含有磺化酞菁钴催化剂，其浓度为12.5毫克/500毫升，把叔丁基硫醇以4.05克（0.45克分子）/500毫升的浓度溶于这种含磺化酞菁钴的碱液中，在30℃的温度下用空气进行氧化，氧化一半硫醇所需时间为51分钟。

在另一相同的实验中，使71克（0.5克分子）无水硫酸钠溶于碱液中，氧化一半硫醇所需时间为24分钟。因此反应速度大大加快，氧化时间减少一半。

例二：制备一种含叔丁基硫醇的异辛烷混合物，在2%（重）浓度的NaOH碱液存在下用空气氧化这种混合物，氧化速率为0.0012克分子/升·分钟。再向混合物中添加0.5克分子硫酸钠，氧化速度增加到0.0022克分子/升·分钟。

例三：本例的催化剂是一种含8%（重）NaOH、250ppm磺化酞菁钴和750ppmNaCl的碱性水溶液，含0.006%（重）硫醇硫的裂化汽油与空气以及上述碱液同时流进反应区进行脱臭。混合物在反应区里于43℃和1.76公斤/厘米²（表）压力下进行彻底混合，硫醇氧化速度为无NaCl时的1.2倍以上。

例四：本例的催化剂是波美比重12的KOH水溶液，并向其中添加75ppm的磺化酞菁钴和600ppm的硫酸钾。该溶液用于氧化沸程188~271℃，硫醇硫含量0.24%（重），赛氏色度为30的工业煤油。氧化过程在49℃的条件下进行，此时用空气和含有磺化酞菁钴和硫酸钾的等体积氢氧化钾溶液进行处理。硫醇的氧化速率高于相同条件但无硫酸钾存在时氧化速率的1.2倍以上。

例五：在抽提、碱液再生和脱臭的联合加工中，硫醇硫含量为0.15%（重）的裂化汽油

自下而上地流过反应器，并与含100ppm的磺化酞菁钴催化剂以及950ppm硝酸钠的波美度为10的碱液逆向接触。含有酞菁催化剂和硝酸钠的碱液送往再生区，在再生区用空气把硫醇钠氧化成二硫化物。再生碱液分出二硫化物以后循环到抽提区继续使用。由于存有硝酸钠，故硫醇钠的氧化速度得到加快，为无硝酸钠时的1.2倍以上。

出自抽提区的部分汽油送往脱臭区，其硫醇含量约为0.01%（重），它与空气及含磺化酞菁钴催化剂和硝酸钠的碱液同流流过脱臭区，基本上可实现汽油的完全脱臭，由于碱液中存有硝酸钠，也使硫醇的氧化速度高于无硝酸钠时的1.2倍以上。

例六：重复例三的脱臭过程，只把添加盐改为加苯酸镁，汽油的氧化速度也有显著提高。

例七：脱臭反应与例三类似，碱性水溶液含15%（重）的氢氧化钠，125ppm（重）的磺化酞菁钒催化剂和1500ppm（重）的醋酸钙，这种情况下的反应速度也为无醋酸钙时的1.2倍以上。

例八：含硫醇的裂化汽油按例七所述方法脱臭，但用氯化锂代替醋酸钙，硫醇氧化速度也有显著提高。

7. 用有机碱代替无机碱^[9]

固定床脱臭虽然比液-液法用碱量要少得多，但仍需用一定数量的NaOH。使用NaOH会带来一些问题，特别是油中含有环烷酸和其它氯化产物的情况下，它们会与NaOH发生反应，其反应产物为环烷酸皂，进入催化剂中堵塞催化剂使其失活。另外，产品常带碱，解决此问题是用稀碱洗除去环烷酸；产品加一道水洗砂滤，但仍需常常排出废碱造成环境污染。因而研究用有机碱代替NaOH水溶液，最常用的是季胺碱。亦是一种强碱，如四甲基氢氧化胺；苯基二甲氨基氢氧化胺，其用量为原料油的1—500ppm，可先将胺混入原料罐中一起通过固定床，然后用水洗产品，洗出来的碱水溶液进行蒸馏，即可将碱回收使用，与用NaOH水溶液相比，有机碱的效果较好。西德已建立了20000桶/天处理催化裂化汽油的装置。

表24 有机碱与无机碱脱臭效果比较

| 运转时间, 分 | 脱臭产品硫醇硫, ppm | |
|---------|--------------|-------|
| | 有机碱试剂 | 无机碱试剂 |
| 0 | 448 | 448 |
| 80 | 5.5 | 13 |
| 160 | 4.4 | 11.5 |
| 320 | 5.6 | 14 |

(三) 催化剂寿命的延长^[9]

使用酞菁钴催化剂处理烃馏份时，油品中的杂质如酚、硫化氢、元素硫、环烷酸等将引起催化剂中毒，从而缩短催化剂的寿命。在固定床脱硫醇过程中，这些酸类物质、高分子脂肪酸、环烷酸盐等表面活性物质聚集在催化剂表面，阻挡了催化剂与油品接触，因而使催化剂失活。延长催化剂寿命有以下几种方法。

1. 碱、碱-甲醇液预处理

用 $\text{pH} = 8-10$ 的碱液进行碱洗，洗掉环烷酸等中毒物，环烷酸不仅对梅洛克斯过程有害，且对铜脱臭、博士脱臭过程亦有害，在铜脱臭中生成油溶性环烷酸铜进入产品中，在博士脱臭中生成油溶性环烷酸铅，环烷酸盐使油与博士溶液乳化稳定，在梅洛克斯法中主要是由于环烷酸被吸附在催化剂而阻塞催化剂孔道发生机械干扰。因此对各种脱臭过程，都应预先除去环烷酸。

另一方法是先用碱-甲醇溶液预洗含硫醇的馏份，抽出能使催化剂中毒的物质，再分离回收含杂质的碱-甲醇溶液和馏份。然后在酞花菁催化剂存在下，通空气进行脱臭，脱臭后的馏份油再用含杂质的碱-甲醇溶液进行后洗。

烃油预洗除去杂质后含有一些甲醇，这有益于后步的脱臭操作。后洗操作可回收油中的甲醇，同时也使碱-甲醇溶液中的杂质回到脱臭油中，这样在预洗、脱臭、后洗的联合加工中，同一种碱-甲醇溶液用于两个洗涤步骤。

碱醇溶液的较好组成为：碱25—45%（重）；醇15—35%（重）；水20—60%（重）。

流程见图26，含硫醇的煤油原料经管1及分布器3进入预洗塔2。在此原料与经管4、分布器5来的碱-甲醇溶液相接触，含毒物的碱-甲醇溶液经管6自塔2下部取出，一部分经管7排出，一部分经管8和管9去往后洗系统。经预洗的煤油经管10自塔2上部取出，在反应器11中进行脱臭。反应器11中的催化剂可悬浮在碱液中，也可做成固定床。

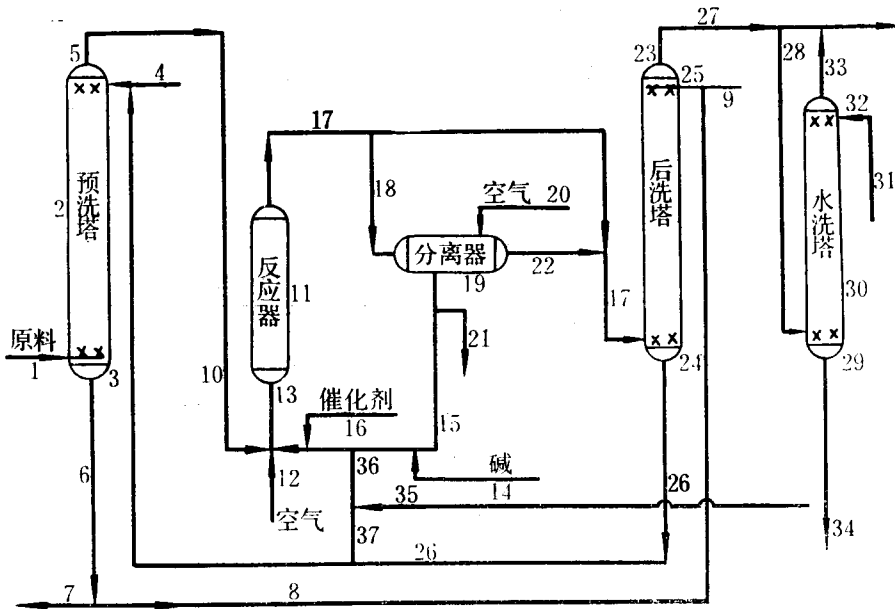


图 26 碱-甲醇液脱硫醇流程

空气由管12引入，与管10的预洗煤油混合，混合物经管13进入反应器11。补充碱液时，可连续或间断地经管14进入反应器11，循环碱液经管15进入。同样，催化剂也经管16或管15进入反应器11。混合物自反应器11上部经管17引出，再经管18进入分离器19。由管20放出过剩空气，含酞花菁催化剂和一部分甲醇的碱液经管15引出，可经管13去往反应器11再用，也

可由管21自系统排出。

脱臭的煤油含有溶解或携带的甲醇，它经管22和17进入后洗区23。如果反应器11中装有固定床催化剂而不存在碱液时，脱臭煤油可直接经管17进入后洗区23。由预洗塔2来的含毒物的碱-甲醇溶液也同时进入区23，在此进行后洗。碱-甲醇溶液再由后洗区23经管26引出，并返回预洗塔2，管9用于补充碱-甲醇溶液。

脱臭煤油作为产品自后洗区23经管27取出，但操作一个时期之后，含有的甲醇数量将会增加，这样可经管27与28以及分布器29把煤油送到水洗塔30，在此与经管31及分布器32来的水流接触，水洗后的产物经管33引出，含甲醇的洗涤水自管34引出，也可经管35、36、15和13去往反应器11，或经管37、26及4去往预洗塔2，作为碱-甲醇溶液的一部分。

例如：本例使用一种工业用煤油，其沸程约为176~287℃，硫醇硫含量约为550ppm，赛氏色度28。

碱液中加甲醇显著提高了催化剂的寿命，曾在固定床反应器中进行了对比试验。固定床载体为活性炭，其上承载磺化酞菁钴，碱浓度为8%，生成油的硫醇含量低于20ppm。仅加碱液，催化剂的寿命低于300桶煤油/磅催化剂，碱液中加10%（体）的甲醇时，催化剂的寿命约为600桶煤油/磅催化剂。当使用含40%重的NaOH，20%重的甲醇和40%重水的碱-甲醇溶液进行预洗，再按同样方法进行脱臭处理时，催化剂的寿命将增加到3000桶煤油/磅催化剂。

2. 增设汽提塔，蒸出部分水份，维持碱液浓度^[10]

另一专利针对液-液法脱硫醇工艺中，因反应过程生成水使酞菁钴碱液的碱浓度逐渐下降而会降低脱硫醇效果，提出将部分酞菁钴碱液经过一个汽提塔，以蒸发出部分水，增加酞菁钴碱液浓度再返回循环，以保证整个循环使用的酞菁钴碱液维持在一定的浓度上，以提高脱硫醇效果和延长使用寿命，其流程如图27。

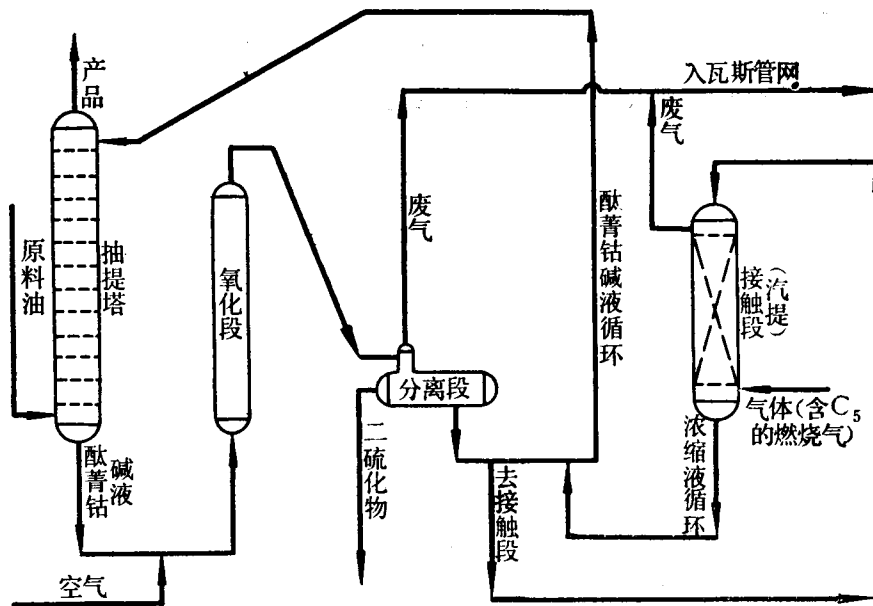


图27 增设汽提塔的液-液法脱硫醇流程

3. 通过活性炭或离子交换树脂预处理^[9、10]

此预处理的目的是除去部分硫醇和一些酸性催化剂毒物。方法是將原料油通过一未浸磺化酞菁钴的活性炭或弱碱性阴离子交换树脂床层。一般用含叔胺基团的大孔苯乙烯-二乙烯苯交联的树脂，树脂平均孔径700—1200Å，表面积为20—30米²/克。另一方法是原料油在空速0.5—5，温度10—150℃，压力1—100大气压下与氧气混合通过一个活性炭固定床层预处理，酚类会大部分被吸附（部分硫醇也会被氧化），再将预处理过的油通过酞菁钴催化剂固定床，在碱性介质中氧化硫醇。专利所举的一个例子如下：

将有930ppm硫醇和300ppm酚的煤油，由上而下渗过100毫升10—30目的活性炭床层（空速1，室温）作预处理。预处理后油的硫醇含量为736ppm，酚含量50ppm。此油100毫升与5毫升10Be'NaOH液和13.5毫升载有磺化酞菁钴（载量为150毫克/100毫升）的活性炭混合作机械震动脱硫醇。表25所列数据即为是否预处理的脱硫醇效果对比。

表25 原料是否预处理的脱硫醇效果对比

| 震动时间 (分) | 未 预 处 理 | 预 处 理 |
|----------|---------|-------|
| 0 | 930 | 765 |
| 60 | 30 | 9 |
| 120 | 21 | 6 |

4. 添加多核芳香磺酸^[9]

方法是在活性炭浸磺化酞菁钴时，加入0.1—0.25%的多核芳香磺酸（为7-胺基-1，3-苯二磺酸），可能是这些多核芳香磺酸牢固地结合在载体上占据了催化剂上原来易被杂质占据的位置，因而延长了催化剂的寿命。图28为固定床煤油脱臭试验结果，原料油硫醇含量500ppm，操作条件为：空速0.5时⁻¹，55℃，空气量为理论量的1.9—3.2倍。

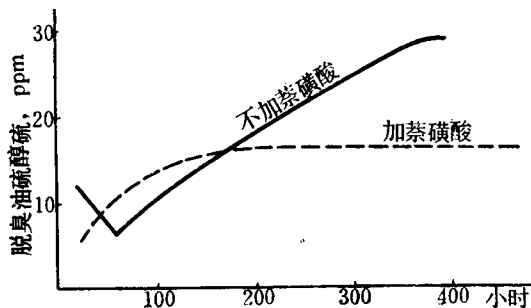


图 28 固定床煤油脱臭寿命对比

（四）改善油品颜色及其它性能

梅洛克斯脱臭过程中有时会造成成品的色度降低，国外曾研究出一些解决办法。部情报所1974年的有关脱臭资料上已有介绍，这里再补充两个方法：

1. 亚硫酸氢盐处理法

这是美国环球油品公司提出的方法，它包括在酞花菁催化剂存在下使馏份油与氧化剂反应，然后再用亚硫酸氢盐处理脱臭的馏份油。

较好的亚硫酸氢盐是亚硫酸氢锌和亚硫酸氢钠。其它还有钾、锂、钙、锶、钡、镁、铜、钴、钒、铬、锰、铁、钨、镍、铂、钨、钼、银和金的亚硫酸氢盐。非金属的亚硫酸氢盐也可应用，例如亚硫酸氢铵。

用亚硫酸氢盐处理馏份油可调制亚硫酸氢盐的水溶液，用它洗涤烃油，既可采用连续式的逆流接触，也可采用间歇式的混合办法。还可把亚硫酸氢盐做成固定床，使烃馏份油上流或下流通过。

亚硫酸氢盐的处理温度为常温 $\sim 66^{\circ}\text{C}$ 。一般说来，亚硫酸氢盐在高温下可能分解，应避免使用再高的温度。压力一般为常压到6.8个大气压。

例如：硫醇含量为0.0292%，赛氏色度为20的市售灯油，用等量的20波美的苛性碱水溶液处理，碱液中含二磺基酞菁钴催化剂250ppm。处理条件是在 85°C 下于带搅拌器的反应器中精制40分钟。精制后的灯油硫醇含量降至0.00044%，博士试验为负，但赛氏色度降至-15。

然后在室温下用5%的亚硫酸氢锌水溶液洗涤上述灯油，洗后灯油赛氏色度增至+14。

再举一例：沸程 $181\sim 254^{\circ}\text{C}$ 、硫醇含量0.1（重）%的西得克萨斯灯油与苛性钾及空气混合，在 49°C 及3.4气压下上流通过装有磺化酞菁钒催化剂的固定床，排出剩余空气，分离出烃油，然后使油相下流通过亚硫酸氢钠的固定床，最后产品的硫醇含量得到降低，色度良好。

2. 氧量控制法

1970年日本特许厅公布了一份美国环球油品公司的专利，提出严格控制脱臭区存在的氧量，不超过原料总硫醇硫氧化所需理论氧量的1.4倍，可使脱臭产物的颜色不致恶化。脱臭区的氧包括溶在烃油和碱液中的氧气，若大于这一极限值，需用氮气吹除油品中的溶解氧，直到脱臭区的总氧量低于极限值时才开始氧化。

极限值的提出是基于—原子氧能把两个原子的硫醇硫氧化成相应的二硫化物，每一原子硫醇存有低于0.7原子的氧基本上可满足硫醇氧化的要求，同时又可抑制生成色素的副反应不与硫醇氧化反应同时进行。

例一：

沸程 $170\sim 273^{\circ}\text{C}$ ，硫醇硫含量158ppm，赛氏色度+30， 15.6°C 的比重0.8137，酸度0.002的工业用煤油在试验室装置上进行处理。催化剂是活性碳上载有磺化酞菁钴的固定床，它的制法是在磺化酞菁钴溶液中浸渍公称直径0.42—0.59毫米的颗粒炭质载体材料，经过滤、干燥，把催化剂装入反应器，再用氢氧化钠溶液饱和。

对工业煤油进行氧分析，得知其中溶存80ppm的氧。氧化59ppm的硫醇硫只需14ppm的理论氧量，所以要脱除煤油中的过量氧。但为说明专利的效果，先做一对比试验。

在对比试验中，含氧煤油及表26所列氧量的空气流过脱臭区的碱饱和催化剂，同时要定期地向烃原料添加苛性碱，以使催化剂保持在碱饱和状态。一般是在每24小时需要注入10~20毫升的苛性碱溶液。脱臭区维持在 50°C 及6.8个表压，液时空速（LHSV）的变化如表26。从分离区引出的精制烃油再经水洗，除去携带的苛性碱，然后通过盐床脱除残留水分，测定精制油的色度。再使精制的馏份油通过阿塔帕尔加斯粘土床，再测定出自粘土床产

品的赛氏色度，试验结果给予表26。

表26 不控制过剩氧的脱硫醇试验

| 序号 | 烃油流速, 毫升/时 | 液时空速 LHSV | 过剩氧 ^① | 硫醇硫 ppm | 赛氏色度 | |
|----|------------|-----------|------------------|---------|-------|-------|
| | | | | | 粘土处理前 | 粘土处理后 |
| 1 | 200 | 2.0 | 8.5 | 4—6 | 17—16 | 30—21 |
| 2 | 200 | 2.0 | 8.5 | 5—6 | 12 | 21—20 |
| 3 | 500 | 5.0 | 3.1 | 8—9 | 19 | 17—19 |
| 4 | 500 | 5.0 | 3.1 | 6—8 | 21—19 | 28—23 |
| 5 | 500 | 5.0 | 3.1 | 7—5 | 18 | 20—22 |
| 6 | 500 | 5.0 | 3.1 | 7—6 | 18 | 22—21 |

① 向系统中注入的氧量除以14ppm的化学计算量。

然后在脱臭区的上流位置设置氮气汽提管，在最初的少量煤油绕过氮气汽提管注进脱臭区之后，再以含氧煤油与氮气净化煤油之数量比来控制脱臭区的氧量。这也是向脱臭区供氧唯一来源，此外不再送入空气。这项试验的条件与存有过剩氧的对比试验相同，结果列于表27。

表27 控制过剩氧的脱硫醇试验

| 序号 | 烃油流速 毫升/时 | 液时空速 | 过剩氧 | 硫醇硫 ppm | 赛氏色度 |
|----|-----------|------|-----|---------|-------|
| 1 | 531 | 5.3 | 2.3 | 5—8 | 25—30 |
| 2 | 511 | 5.1 | 1.4 | 5—10 | 26—30 |
| 3 | 405 | 4.0 | 0.6 | 14—24 | 29—30 |
| 4 | 520 | 5.2 | 1.1 | 6—11 | 27—29 |

在这一试验中，精制的烃馏分油并不经过粘土处理，而油品的赛氏色度反而更好。由此看来，溶存的氧量是抑制烃油颜色恶化的关键参数。把氧量限制在低于原料总硫醇硫氧化所需理论氧量的1.4倍就能把油品的色度降级限制在两三个单位以内。

例二：

沸程188—271℃，硫醇硫含量390ppm（重），溶存氧100ppm，赛氏色度30的另一工业煤油采用按例一方法制造的催化剂进行脱臭处理，煤油与等体积的氢氧化钠溶液（15.6℃的比重1.074）以及过剩空气在49℃，6.8个表压下与催化剂接触，按30分钟间歇操作，精制煤油的硫醇硫含量为5ppm，赛氏色度为0。

然后把脱臭区的氧量限制在硫醇硫氧化成为二氧化硫所需化学计算量的1.2倍。烃馏分油中已含所需氧量的1.03倍，只向脱臭区通入极少量的氧，再按相同条件进行脱臭处理。处理

后的馏分油含硫醇硫10ppm，赛氏色度为28。

例三：

沸程97—244℃，硫醇硫含量 60ppm，赛氏色度 + 30，含酚 30ppm的喷气燃料按例二中头一个试验方法进行脱臭处理，精制过的燃料硫醇硫含量为 9 ppm，赛氏色度为17。

然后把氧量限制在硫醇氧化成为二硫化物所需化学计算量的 1.1 倍，进行对比试验。氧量的限制是用氮气汽提把溶解氧基本上全部赶出，然后再把需要量的空气送入脱臭区，脱臭后的馏分油硫醇硫含量为15ppm，赛氏色度为27。

此外，日东亚燃料工业公司公布了一份改善裂化轻质油铜片腐蚀性的专利，即在梅洛克斯脱臭过程中向碱液中添加硫醇铅，添加浓度以铅量计算，为碱液的 0.01~3.0 (重) %，最好在 0.05~1.0 %。装置生产沸程 35~220 °C的裂化汽油，这种裂化汽油含有大量的烯烃或二烯烃，不饱和成份占 40~50 %，且硫醇含量较高。处理这种裂化汽油往往先以 5~30 (重) %的氢氧化钠水溶液预洗，除去硫化氢、酚及一部分硫醇，再以金属酞菁化合物为催化剂，引入空气，使剩余的硫醇转化成二硫化物，从而生产博士试验合格的油品。

例如：把 250毫升的裂化汽油（15/4 °C比重：0.7301；沸程35~218℃；硫醇硫含量 1150ppm）和50毫升的氢氧化钠水溶液（浓度6.6%）装入500毫升的分液漏斗中，在室温并有氮气保护下振荡 3 分钟，进行预洗。

向250毫升预洗后的裂化汽油（硫醇硫含量93ppm）中添加100毫升10%的氢氧化钠水溶液，碱液中已加有二磺基酞菁钴 50ppm 以及硫醇铅0.4%（按铅计），然后用空气处理10分钟，结果给予表28。

表28 加硫醇铅的脱硫醇效果

| 试验重复次数 | 一般方法 | | | 该专利方法 | | |
|--------|-------|-------|-----------|-------|-------|-----------|
| | 铜片腐蚀① | 博士试验② | 硫醇硫 (ppm) | 铜片腐蚀① | 博士试验② | 硫醇硫 (ppm) |
| 1 | 1 a | 负 | 3 | 1 a | 负 | 2 |
| 5 | 1 b | 负 | 3 | 1 a | 负 | 2 |
| 10 | 2 a | 负 | 4 | 1 b | 负 | 2 |
| 15 | 2 b | 负 | 5 | " | 负 | 2 |
| 20 | 2 c | 微阳性 | 7 | " | 负 | 2 |
| 25 | 2 c | " | 7 | " | 负 | 2 |
| 30 | 3 b | " | 9 | " | 微阳性 | 5 |
| 35 | 3 b | " | 9 | " | " | 7 |

① 试验方法 ASTM D-130-56

② 试验方法 UOP 41-59

由表28可见，如果使用一般方法，试验重复10次时铜片腐蚀性能已达 2 A，即不合格，使用该专利方法，即使试验重复35次，也不涉及油品的铜片腐蚀性。

为了减轻油品在使用过程中过滤器发生堵塞，改善油品的水分离指数，菲利普斯石油公司的专利提出在使用含有酞花菁的碱溶液或有载体的硫化铅进行馏分油脱臭时，加入某种二氮苯（即二嗪）化合物，可以减轻产品过滤器的堵塞现象，改进脱臭油的水分离指数。

能用的二氮苯是含两个氮原子的六元杂环化合物，例如邻二氮苯、间二氮苯、对二氮苯，尤其是哌嗪（即六氢化对二氮苯）更为有效。这类化合物也可含有取代基，烷基取代基的碳原子数一般为1~5。如2,5-二甲基对二氮苯等。二氮苯类化合物的较好使用浓度约为馏分重量的0.0005~0.01%。

具体实例见表29。

表29 加入哌嗪的脱硫醇工艺举例

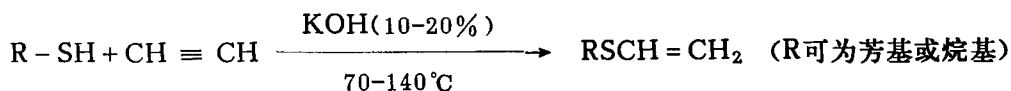
| 操作条件 | | 范围 | 应用值 |
|----------------------------|-------------------------|---------------|------|
| 碱洗系统 | | | |
| NaOH水溶液 (%) | | 5~50 | 10 |
| 哌嗪, % (重) | | 0.01~0.1 | 0.05 |
| 温度, °C | | -4~104 | 38 |
| 压力, 公斤/厘米 ² (绝) | | 1.8~14.0 | 2.1 |
| 烃/碱体积比 | | 1:5~5:1 | 1:1 |
| 脱臭系统 | | | |
| NaOH水溶液 (%) | | 5~50 | 10 |
| 碱液中酞菁钴, ppm | | 5,000~250,000 | 50 |
| 空气 | | 达到饱和 | 达到饱和 |
| 烃体积/溶液体积 | | 15:1~8:1 | 12:1 |
| 温度, °C | | -4~104 | 38 |
| 压力, 公斤/厘米 ² (绝) | | 1.8~14 | 2.1 |
| 水洗, 水体积/烃体积 | | 1:5~1:25 | 1:14 |
| 喷气燃料 | H ₂ S, % (重) | 硫醇硫, % (重) | |
| 未处理 | 0.024 | 0.0035 | |
| 处理后 | 0.000 | 0.0002 | |

(五) 硫化物的利用^[11]

由本文第四节介绍的典型装置的流程可见，苏联沙拉瓦特石油化工厂是将二硫化物送至加氢精制装置进行加氢，美国维尔玛汽油厂是将二硫化物送至火嘴烧掉。有的文献报道将二硫化物送入深井排放。据报道，二硫化物能起稳定剂及防腐剂的作用。例如可稳定石蜡及一些纯烃，还可作为某些反应的催化剂，此外还用于橡胶的再生。

此外，硫醇亦是有价值的化学原料，在此基础上可以合成浮选剂、表面活性剂和其它产品。硫醇本身亦可用于聚合过程中作为调节剂，还可作为天然气的加味剂。硫醇还是制备乙

烯基硫醚的起始原料，反应如下：



乙烯基硫醚可作为杀虫剂、浮选剂之用，亦可作为油漆和其它用途的基料。

苏联用碱及甲醇从煤油馏份中提取的硫醇，已证明可在橡胶生产中代替叔十二硫醇作为聚合调节剂，所得橡胶的物理机械性能和分子量分配都是一样的。另外，所得160—210℃石油硫醇在生产聚甲基丙烯酸甲酯时作聚合调节剂也是良好的。苏联还报道，借助石油硫化物可制成金属、玻璃、塑料及其它材料的薄层金黄色涂料。它还可作为液体及气体的化学吸着剂，可在馏份燃料中作为抗氧剂，在润滑油中作为抗磨剂。苏联已在炼油厂工业条件下验证了从石油馏份提取石油硫化物的方法，即用86%及91%浓度的硫酸对150—325℃馏份进行两段抽提，再稀释至硫酸浓度50—55%，即可分离出石油硫化物。

六、分子筛脱硫醇技术

用分子筛从天然气和石油产品中分离含硫化合物，近20年来已在各种加工过程中实现。

由于二硫化物对汽油感铅性的危害和硫醇相差无几，它还能促进生成胶质，产生颜色，并在发动机中产生沉积，因此，有文献报道最近的发展是更多采用分子筛法精制轻质烃类。

分子筛可用于脱除水、硫化氢、硫醇及COS等，可以一步除去，不引入任何外来杂质，不生成二硫化物，无需预碱洗，排污问题少，安全，易于操作，可完全自动化。可能是由于含硫再生气的处理等问题，目前分子筛精制在国外还没有得到十分广泛的采用。

(一) 吸附剂的选择^[9]

合成分子筛常用的有A型和X型，由于分子筛中所含金属阳离子的不同，吸附性质是不同的。如何选择吸附剂呢？选择吸附剂的最重要因素是吸附能力和吸附速率，也就是要研究静态条件下吸附剂的活性和动态条件的吸附动力学，两方面互相结合才能选出好的吸附剂。

在静态条件下的吸附活性是测定在一定温度下达到平衡时吸附剂的吸附量。吸附量可按下式计算：

$$X_g = \frac{(C_0 - C) \cdot G}{G_{\text{吸}}}$$

式中 X_g —— 吸附量，克/克吸附剂

C_0, C —— 是在原始和平衡时被吸附物质的浓度，克/克

G —— 溶液量，克

$G_{\text{吸}}$ —— 吸附剂量，克

用表30中的几种吸附剂对罗马兹金原油140—280℃馏份中的硫化物进行静态吸附试验结果如图29。

表30 吸附剂的性质

| 吸附剂 | 粒子直径 毫米 | 孔隙度 | 活化后假密度, 公斤/米 ³ | 表面积 米 ² /毫克 |
|--------|------------|------|------------------------------|---------------------------|
| 硅酸铝 | 0.5—1.0 | 0.42 | 550 | 332 |
| MSM硅胶 | 0.5—1.0 | 0.45 | 640 | 708 |
| ASK硅胶 | 0.25—0.56 | 0.48 | 390 | 458 |
| NaX泡沸石 | 0.50—1.0 | 0.48 | 560 | 537 |

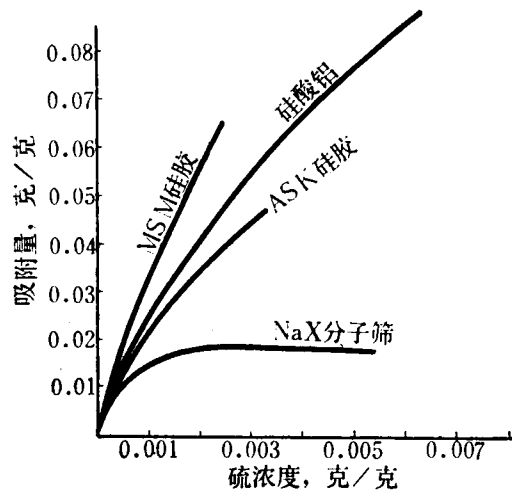


图 29 几种吸附剂吸附能力的比较

图 29表明MSM 硅胶吸附能力最大，其次是硅酸铝催化剂，NaX分子筛吸附能力最小，这说明 NaX 分子筛的孔比这个馏份中的硫化物分子要小，因为这些硫化物大多数是环状结构。

因此从静态吸附活性的观点来看，MSM硅胶和硅酸铝催化剂最适用于罗马兹金原油的140~280℃馏份脱硫。

吸附动力学的研究是比较复杂的，文章中有详细的实验和计算。主要是在一定条件下测定相对吸附系数与吸附时间的关系，相对吸附系数 $\gamma = \frac{a_t}{a_\infty}$

式中：
 a_t ——时间 t 时的吸附量；
 a_∞ ——平衡吸附量。

图30是几种吸附剂吸附140—280℃馏份中含硫化物相对吸附系数 γ 与接触时间的关系。从

图30中看到颗粒直径0.5—1.0毫米的硅酸铝催化剂在8分钟即达到吸附平衡。从实验数据还得到，要使 $\gamma = 0.95$ 时，硅胶需要90分钟，而硅铝催化剂只要30分钟，因此从动力学观点来看，选择硅酸铝催化剂做吸附剂是合适的。

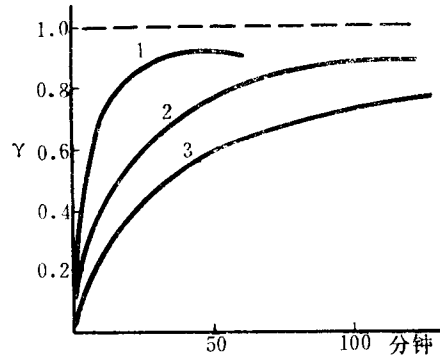


图 30 140—280℃馏分中硫化物与吸附剂在22℃时，相对吸附系数 γ 与接触时间的关系
1—硅酸铝，粒子直径0.5~1.0毫米；2—硅酸铝，粒子直径4毫米；
3—MSM硅胶，粒子直径0.5~1.0毫米。

(二) 分子筛对高沸点烷基硫醇的吸附^[9]

从上面的叙述可以看到，分子筛对含硫化合物的选择性吸附，空间影响是很重要的；此外阳离子、阴离子和吸附剂之间静电相互作用，液相溶剂分子之间的相互作用也影响选择性。用分子筛吸附高于150℃馏份中的含硫化合物，由于影响因素多，造成分离上很多困难。

对高沸烷基硫醇（沸点>120℃，碳数>5）的吸附选择性的研究是在A型、X型分子筛上进行的。分子筛有不同的阳离子和阳离子交换度，分子筛做成硬的不可改变的形状，颗粒直径为 1.7×10^{-4} 厘米。

阳离子的大小和在晶格中的位置决定了在给定的结晶中孔的有效面积，因此，不同阳离子型式的分子筛，在相同的离子交换度和吸附条件下，吸附硫醇的能力是不同的。试验证明：对A型分子筛来说，正癸基硫醇从苯中的吸附极限值对各种不同的阳离子有下列逐渐减少的顺序： $MgA > CaA > MnA > SrA > NiA > ZnA$ 。

从正癸烷中吸附正辛基硫醇的吸附极限值对X型分子筛有下列顺序。

$HX > MgX > CaX < CoX > NaX > NiX > AgX > CuX$

这个次序与对水蒸汽的吸附差不多是一致的。

(三) 预吸附对分子筛吸附有机含硫化合物的影响^[9]

分子筛上预先吸附少量的水、氨等物质对各种不同的含硫有机化合物的吸附发生不同的影响。阳离子被交换58%的MgX分子筛从苯酚中吸附浓度为5.4%（重）的噻吩的吸附量达到最大（吸附温度50℃）；而在差不多同样的情况下，MgX（阳离子被交换50.5%）预先吸附0.3~2.2%的水时，MgX对癸硫醇的吸附量降低；但若预先吸附0.5%氨时，MgX对癸硫醇的吸附量达到最大。阳离子被交换48%的Ca-5A分子筛预先吸附3.5%水或2.8%甲胺，可

使癸硫醇的吸附量达到最大，被交换80%的Ca - X预吸附3.4%水、3.4% 氨或4.7% 甲胺，可使其对正辛烷的吸附量达最大。

(四) 分子筛精制的典型装置情况^[11]

目前世界上已有 200 多套分子筛装置用于液态烃的干燥和脱臭。分子筛较适宜处理轻质原料如液化气、烷基化原料、丙烯、丁烯等，现在也用于处理喷气燃料。下面介绍一套分子筛精制的典型装置的情况。

加拿大海湾石油公司的平契尔河天然气加工厂加工283万米³/日天然气，回收丙烷93吨/日，回收丁烷77吨/日。该厂于1970年建成了丙烷及丁烷的分子筛脱臭装置，采用1.6毫米压片的林德13X分子筛为吸附剂，设计压力21公斤/厘米²，丙烷反应器 $\phi 1.07 \times 2.13$ 米，分子筛藏量1.09吨，丁烷反应器 $\phi 1.2 \times 3.66$ 米，分子筛藏量2.45吨，每个周期的吸附时间为12小时。再生用316℃气体。分子筛脱臭前后的质量变化见表31。

表31 丙、丁烷分子筛脱臭质量变化

| 日 期 | 项 目 | 毫 克/米 ³ | | |
|---------|--------------|--------------------|------------------|------|
| | | COS | H ₂ S | 硫 醇 |
| 1970年6月 | 丙烷原料 | 57.2 | 无 | 1853 |
| | 2小时 丙烷产品 | 无 | 无 | 9.2 |
| | 6小时 丙烷产品 | 9.2 | 无 | 无 |
| | 11小时 丙烷产品 | 无 | 无 | 91.5 |
| 1970年6月 | 丁烷原料 | 无 | 无 | 2723 |
| | 2小时 丁烷产品 | 无 | 无 | 41.2 |
| | 6小时 丁烷产品 | 无 | 无 | 无 |
| | 11小时 丁烷产品 | 无 | 无 | 无 |

七、离子交换树脂精制

(一) 离子交换树脂脱臭^[9]

离子交换树脂脱硫方法国外一直在研究，但发展并不很快，《烃加工》上介绍的麦尔凯浦精制 (Mercapfining) 方法就是用一种大孔阳离子交换树脂的脱臭方法，它是为解决次氯酸盐脱臭过程的污染问题而发展起来的。次氯酸盐脱臭过程中不断排出大量废碱液、含有机酸及酚类物质的废水及乳化油等，而麦尔凯浦精制过程没有废液排出。麦尔凯浦精制使用的原料有液化气、催化裂化汽油、喷气燃料、煤油等，操作温度范围很宽，从其他装置来的原料油可直接以不同温度进入装置。原料在进入离子交换树脂固定床之前通入空气，在树脂上将硫醇氧化成二硫化物。

催化剂失活后可以再生，再生方法是采用溶剂洗涤，每套装置可以装几个反应器轮流再

生切换。

到1978年，世界范围内已有13套麦尔凯浦精制装置，总能力为18400米³工作日，单个装置的处理能力为20~4770米³/日，其脱臭经济效果较好。

(二) 离子交换树脂脱除烃中的极性化合物^[9]

离子交换树脂对于烃中的极性化合物如含硫、氮和氧的化合物有很好的选择性。因此不仅用离子交换树脂进行脱硫，也用来脱氮。据德国专利介绍，用于吸附烃中极性化合物的树脂以大孔结构为最好（也有用凝胶性的），其表面积需大于200米²/克，一般为300—800米²/克，阴离子树脂和阳离子树脂都可用，树脂基体有聚苯乙烯型、聚丙烯酸型、聚甲基丙烯酸型、酚醛型等等。用得较多的是磺化型阳离子交换树脂，而用Ca、Mg、Co胺或芳基胺基团交换后的阳离子树脂具有特别好的吸附有机极性化合物的能力。

树脂被极性化合物饱和后，可以再生，再生工艺也很简单，即用一些烃类或烃馏份作为冲洗剂，各种烷烃、环烷烃、烯烃、芳香烃等极性有机化合物脱吸后，还可回收以作他用。

(三) 磺化铜型阳离子交换树脂脱硫醇^[9]

T. A. Лобаиова 等用 Ky-2 强酸单功能基铜型阳离子交换树脂在静态和动力学条件下，对催化裂化汽油、煤油-瓦斯油馏份脱硫醇的试验证明，这种树脂有完全脱除硫醇的可能性。但由于汽油、煤油-瓦斯油馏份中硫醇分子量不同，交换能力是不同的。在静态条件下，Ky-2铜型阳离子交换树脂对热裂化和催化裂化汽油中的硫醇有相同的吸附能力，即分别为1.74和1.67毫克当量/克。而 Ky-2 铜型阳离子树脂对煤油-瓦斯油中的硫醇吸附能力较小，仅为1.20毫克当量/克。这可能是因为煤油中硫醇的分子大，树脂孔径小的缘故。另一方面树脂上吸附了胶质或其他杂原子有机化合物也造成对硫醇吸附的困难。

在动力学条件下，Ky-2 树脂对汽油、煤油-瓦斯油的脱臭试验方法是用 10 毫升油品浸泡 2 克树脂，浸一夜后转入直径为 9 毫米的玻璃管中，汽油等油品流过树脂床层的速度为 0.3 毫升/分，每流过 100 毫升记录一次树脂对硫醇的吸附量。

试验用汽油含 0.007~0.033% 的硫醇硫试验结果如图 31。

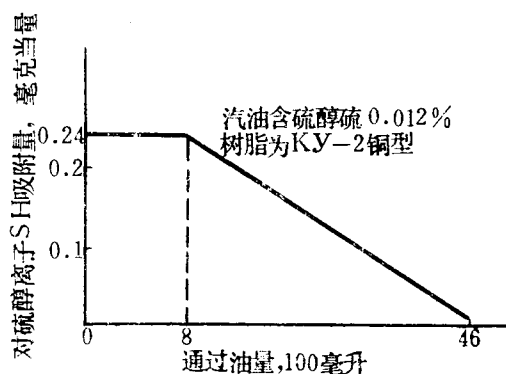


图 31 从汽油中吸附硫醇离子的曲线

从图 5 看到树脂上通过 800 毫升油，对硫醇的吸附是完全的，从 900 毫升后，树脂吸附硫醇量开始降低，至处理 4.5 升油后树脂完全失去吸附硫醇的能力。若所用原料汽油的硫醇硫含

量提高，如提高到0.033%，同样条件下，当处理200毫升油后树脂吸附能力开始下降，处理2升油后，树脂的吸附能力完全丧失。这说明离子交换树脂的吸附能力取决于油品中硫醇的原始浓度。油品中硫醇原始浓度大，树脂很快被硫醇离子所饱和，以致于丧失树脂的吸附能力。

此外，硫醇中的分子大小也影响树脂的吸附能力。例如对于含硫醇硫0.012%的煤油-瓦斯油馏份（与图31中的汽油所含硫醇硫相同），在与汽油试验完全相同的条件下，Ky-2铜型阳离子树脂2克，处理600毫升油时达到硫醇的完全吸附，处理1.3立升油时精制率下降到70%；处理三立升油后树脂完全丧失精制能力。可见在硫醇硫相同时，Ky-2铜型阳离子交换树脂对汽油的精制能力比对煤油的全精制能力要大。曾用100克树脂对含硫醇硫0.01%的催化汽油进行脱臭试验，精制20立升汽油仍能达到全部脱去硫醇。

树脂被硫醇硫饱和后，可用溶剂脱吸。试验表明用5%的醇溶液可脱吸差不多33%的硫化物。

用乙醇-苯能抽出约18%。

用沸腾乙醇-苯抽出约20%。

用苯、乙醇-丙酮抽出8~9%。

说明用合适的溶剂可以几乎全部将树脂再生。

综上所述，用离子交换树脂对油品进行吸附脱臭时，不仅受到油品中原始硫醇浓度的影响，而且受到硫醇分子大小的限制。当油品中硫醇原始浓度较大或硫醇分子量过大时，吸附精制的效果受到影响。因而这种吸附精制只适用于轻质的和低浓度硫醇的油品。麦尔凯浦精制不是纯粹的吸附精制，在过程中通入空气，将硫醇氧化成二硫化物而溶入油中，使得离子交换树脂的精制能力大大提高。

（四）典型工业装置情况^[11]

美国尼奥德夏炼厂于1968年6月建成一套麦尔凯浦精制装置，处理从西得克萨斯原油所得直馏轻汽油，脱臭效果良好，其进料和产品性质见表32。

表32 直馏轻汽油脱臭效果

| 项 目 | 进 料 | 精制后产品 |
|-----------------------|--------|--------|
| 比重, 15.6°C | 0.7020 | 0.7020 |
| 馏程, °C | 33—141 | 33—141 |
| 硫醇, ppm | 390 | 合 格 |
| H ₂ S, ppm | 6 | 无 |
| 实际胶质, 毫克/100毫升 | 1 | 1 |
| 加速胶质, 毫克/100毫升 | 1 | 1 |
| 赛氏颜色 | +30 | +30 |
| 氧化安定性, 分钟 | 1440+ | 1440+ |
| 马达法辛烷值 | | |
| 无铅 | — | 68.0 |
| 3毫升乙基液/加仑 | — | 82.2 |

续表 32

| 项 目 | 进 料 | 精制后产品 |
|------------------|-----|-------|
| 研究法辛烷值 | | |
| 无铅 | — | 70.4 |
| 3 毫升乙基液/加仑 | — | 83.4 |
| 铜片腐蚀, 3 小时, 50°C | 2 + | 1 a |

该装置建成后取代了一套博士法精制装置, 其优点是: (1) 装置上无需操作人员照料, 唯一要照料的是日常的数据记录及样品分析; (2) 维护工作量很小; (3) 汽油感铅性改善了, 辛烷值比以前提高 0.5 个单位; (4) 不排放废碱及其它污染物; (5) 减少了空气供应系统的负担; (6) 操作费用降低了很多。

麦尔凯浦精制法对催化裂化汽油脱臭的数据见表 33。

表 33 催化裂化汽油脱臭数据

| 项 目 | 原 料 | 产 品 |
|--------------------|--------|------------|
| 比重, 15.6/15.6°C | 0.7351 | — |
| 沸点范围, °C | 38~204 | — |
| 硫醇硫, ppm | 50 | 0 |
| 粘度, 37.8°C, 厘泊 | 0.4 | — |
| 赛氏颜色 | + 22 | + 21~ + 22 |
| 铜皿胶质, 毫克/升 | — | 6.0 |
| ASTM 胶质, 毫克/100 毫升 | — | 1.4 |
| 诱导期, 分钟 | — | 270 |
| 博士试验 | 不合格 | 合 格 |
| 铜片腐蚀 | — | 1 a |

八、等离子体脱硫和光脱硫〔9〕

在含硫化合物中, C—S 键的键能最低, 为 78 千卡/摩尔, C—C 键键能为 83 千卡/摩尔, C—H 键键能最大为 98 千卡/摩尔, 因此出现了用一定能量的粒子撞击含硫化合物使其 C—S 键首先断裂, 以达到脱硫的目的。这就是“等离子体脱硫和光脱硫”过程。

所谓等离子体 (Plasma) 就是由数量差不多相等的正的和负的自由电荷 (正离子和电子) 所组成的一种气体, 也就是说当用适当的方法使一种普通的气体电离后就得到了等离子体。在等离子体化学转化过程中, 电子通过碰撞将能量移交给原料分子并通过这种方法, 产生消去反应和异构化反应, 含硫化合物中的 C—S 键最弱, 一定最先受到攻击而断裂。因此用等离子体脱硫是有希望的。

石油产品中的硫，大量地以硫醇、硫醚、噻吩衍生物和二硫化物等物存在。目前等离子体脱硫是以硫醇的脱硫来研究的。P. Henne以几种典型的硫醇，即正庚硫醇、正辛硫醇、环己硫醇和苯硫酚为原料研究了用等离子体脱硫，试验结果如表34。

表34 硫醇等离子体脱硫试验结果

| 产 物 | 下列硫醇脱硫时的产率，% | | | |
|---|--|--|--|--|
| | 正庚硫醇 R = C ₇ H ₁₅ ° | 正辛硫醇 R = C ₈ H ₁₇ - | 环己硫醇 R = C ₆ H ₁₁ - | 苯硫酚 R = C ₆ H ₅ - |
| 低 碳 | | 18 | 5 | 40 |
| 苯 | | | | |
| 环己烯 | | | 28 | |
| 环己烷 | | | 49 | |
| 正庚烯 | 54 | 4 | | |
| 正庚烷 | 9 | | | |
| 正辛烯 | | 50 | | |
| 正辛烷 | | 5 | | |
| R-S-C _n H _{2n+1} (n = 1-4) | 16 | 9 | 9 | |
| R-S-R | 1 | 11 | 3 | 7 |
| R-S-S-R | 15 | | 1 | 50 |
| 二苯并噻吩 | | | | 3 |
| 转化率，% | 40 | 50 | 37 | 55 |
| 转化率，克/千瓦·小时 | 65 | 47 | 33 | 133 |
| 除去 S, 克/千瓦·小时 | 8.4 | 8.5 | 7.2 | 16.6 |

从表中可以看到正庚硫醇在等离子体过程中的主要产品是正庚烯、正庚烷、二正庚基硫醚和二硫化物，此外还有多种硫醚。脱硫率可达54%。

正辛硫醇的主要产品是正辛烯、正辛烷和二辛基硫醚及其他硫醚，但没有发现二硫化物，总的脱硫率可达83%。

环己硫醇的产物主要是环己烷、环己烯、二环己基硫醚，其他含硫化合物数量较少。

在等离子体过程中，苯硫酚也很容易反应，主要产物是苯、二苯基硫化物以及少量的二苯基硫醚和二苯硫酚，以能量为基础的脱硫率特别高，为16.6克/千瓦·小时。

苯硫酚与饱和硫醇的明显区别是其产物含有的含硫化合物比例大。P. Henne推测苯硫酚的反应是苯自由基的反应方式，苯硫酚可能是一个氢给予体，因此每产生一个分子的苯，就产生一个硫酚自由基，然后硫醚自由基再生成二苯基、二硫化物或二苯基硫醚。

总之，P. Henne认为，等离子体脱硫是很有希望的，脱硫过程中没有发现聚合或炭化，释放出的硫以元素硫或 H_2S 的形式很易分离。试验证明随着功率增加，可大大提高脱硫度，对于脂肪族硫醇来说每一千瓦小时可以脱硫0.4摩尔，硫酚为1摩尔。

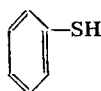
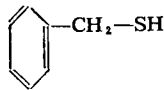
紫外光脱硫的原理和等离子体脱硫是类似的，有人曾用200瓦的高压水银蒸汽灯发出的紫外射线在 $0^\circ C$ ，并同时以5—15毫升/分的速度吹入空气（或氧）使得粗石脑油中的硫醇和硫化物在20分钟内转化80—90%，在这种情况下紫外射线脱硫的产物主要是 SO_2 、 SO_3 及磺酸，可用水洗出。试验指出，在 $0—50^\circ C$ 范围内，硫醇和硫化物的光解作用不影响，但在有氧化剂存在时，光解速度明显增加。对一些单个硫醇和硫化物的研究表明，它们的分子量和结构对于光解作用没有什么影响。

从上面的叙述可看到，等离子体脱硫和光脱硫，其效果较好，偏重于物理方法，对于环境保护意义较大，有进一步研究的价值。

参 考 文 献

1. 日本《公害用语事典》，友野理平著，1972年版。
2. XTTM, № 1, стр. 49~52, 1976.
3. 轻质油品中的含硫化合物及其对油品质量的影响，华东石油学院，1980年3月。
4. 在磺化酞菁钴存在下硫醇在碱液中的氧化动力学，华东石油学院，1980年4月。
5. Application and Developments in the UOP Merox Process, Presented at the UOP Technology Conference, March 1978.
6. Hydrocarbon Processing, №2, 1971.
7. Нефтепереработка и нефтехимия, №5, 1976.
8. Нефтепереработка и нефтехимия, №6, 1979.
9. 轻质油品非加氢脱硫方法近况及发展，华东石油学院，1980年3月。
10. 催化氧化脱硫醇的改进（部分文献综述），南京炼油厂研究所，1980年4月。
11. 石油科技动态，油气加工，第9期，1980年。

附表 1 石油中有机硫、氮化合物的物理-化学特性

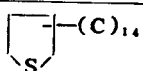
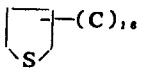
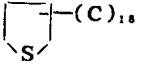



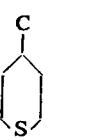



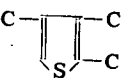
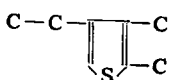
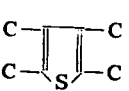
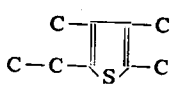
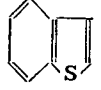
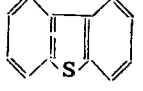
| 化 合 物 | 结 构 式 | 沸 点 ℃ | 凝 固 点 ℃ | 比 重 d_4^{20} | 折光率 n_D^{20} |
|-----------------|---|----------|------------|-------------------|-------------------|
| I. 硫醇类: | | | | | |
| 甲硫醇 | $\text{CH}_3\text{-SH}$ | 5.9 | | | |
| 乙硫醇 | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-SH}$ | 35.0 | | 0.831 | 1.4351 |
| 丙硫醇 | $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SH}$ | 67.8 | -111.5 | 0.8357 | 1.4351 |
| 丁硫醇 | $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SH}$ | 98.0 | -115.9 | 0.8365 | 1.4435 |
| 2-丙基硫醇 | $\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-SH}$ | 52.6 | -130.7 | 0.81 | 1.420 |
| 2-丁基硫醇 | $\begin{array}{c} \text{SH} \\ \\ \text{SH} \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_3 \end{array}$ | 85.0 | | 0.841 | 1.4386 |
| 异戊硫醇 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-SH} \end{array}$ | 119 | | 0.835 | |
| 2-戊基硫醇 | $\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ | 112.4 | | | 1.4410 |
| 戊硫醇 | $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SH}$ | 116 | | 0.8548 | |
| 己硫醇 | $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SH}$ | 194 | -87.1 | 0.839 | 1.448 |
| 庚硫醇 | $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-SH}$ | 176.2 | -43.4 | 0.8389 | |
| 辛硫醇 | $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-SH}$ | 199 | | 0.8428 | 1.4540 |
| 癸硫醇 | $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_9\text{-SH}$ | 125 | | 0.8410 | 1.4537 |
| 苯硫醇 |  | 169.1 | | 1.076 | 1.586 |
| 甲苯硫醇 (苄硫醇) |  | 194 | | 1.053 | 1.575 |
| II. 硫醚类: | | | | | |
| 二甲基硫醚 | C-S-C | 37.3 | -98.3 | 0.8458 | 1.4353 |
| 甲、乙基硫醚 | C-S-C-C | 66.6 | -105.9 | 0.8370 | 1.4403 |
| 甲基异丙基硫醚 | $\begin{array}{c} \text{C-S-C-C} \\ \\ \text{C} \end{array}$ | 84.8 | -101.5 | — | 1.4392 |
| 二乙基硫醚 | C-C-S-C-C | 92.1 | -103.9 | 0.8368 | 1.4427 |
| 甲基正丙基硫醚 | C-S-C-C-C | 95.5 | -112.9 | — | 1.4442 |
| 乙基异丙基硫醚 | $\begin{array}{c} \text{C-C-S-C-C} \\ \\ \text{C} \end{array}$ | 107.4 | -122.2 | — | 1.4407 |
| 乙基正丙基硫醚 | C-C-S-C-C-C | 118.50 | -117.04 | — | 1.4461 |
| 二异丙基硫醚 | $\begin{array}{c} \text{C-C-S-C-C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$ | 120.02 | -78.1 | 0.8135 | 1.4388 |
| 乙基叔丁基硫醚 | $\begin{array}{c} \text{C-C-S-C-C} \\ \\ \text{C} \end{array}$ | 120.41 | -88.95 | — | 1.4417 |
| 丙基异丙基硫醚 | $\begin{array}{c} \text{C-C-C-S-C-C} \\ \\ \text{C} \end{array}$ | 132.1 | — | — | 1.440 |

| 化 合 物 | 结 构 式 | 沸 点 ℃ | 凝 固 点 ℃ | 比 重 d_4^{20} | 折光率 n_D^{20} |
|-----------|---|------------------|------------|-------------------|-------------------|
| 乙基仲丁基硫醚 | $C-C-S-C-C-C$ C | 133.65 | — | — | 1.4477 |
| 乙基异丁基硫醚 | $C-C-S-C-C-C$ C | 134.2 | — | — | 1.4450 |
| 二正丙基硫醚 | $C-C-C-S-C-C-C$ | 142.8 | — | 0.8353 | 1.4487 |
| 乙基正丁基硫醚 | $C-C-S-C-C-C-C$ | 144.2 | -95.1 | — | 1.4491 |
| 二丁基硫醚 | $C-C-C-C-S-C-C-C-C$ | 188.9 | — | 0.8386 | — |
| Ⅱ. 二硫化物类: | | | | | |
| 二甲基二硫醚 | $C-S-S-C$ | 109.7 | — | — | — |
| 甲基乙基二硫醚 | $C-S-S-C-C$ | 58/57 毫米汞柱 | -29.9 | 1.0224 | 1.5146 |
| 二乙基二硫醚 | $C-C-S-S-C-C$ | 154 | — | — | — |
| 甲基叔丁基二硫醚 | $C-S-S-C-C$ C | 69/42 毫米汞柱 | -51.2 | 0.9626 | 1.4975 |
| 乙基异丙基二硫醚 | $C-C-S-S-C-C$ C | 165.5 | — | — | — |
| 二正丁基二硫醚 | $C-C-C-C-S-S-C-C-C-C$ | 85/3 毫米汞柱 | — | 0.9371 | 1.4923 |
| 乙基丙基二硫醚 | $C-C-S-S-C-C-C$ | 173.7 | — | — | — |
| 二叔丁基二硫醚 | $C-C-S-S-C-C$ C C | 88/21 毫米汞柱 | -4.05 | 0.9226 | 1.4899 |
| 乙基叔丁基二硫醚 | $C-C-S-S-C-C$ C | 175.7 | — | — | — |
| 二叔戊基二硫醚 | $C-C-C-S-S-C-C-C$ C C | 98/5 毫米汞柱 | 玻璃化 | 0.9312 | 1.4988 |
| 二异丙基二硫醚 | $C-C-S-S-C-C$ C C | 177.2 | — | — | — |
| 异丙基丙基二硫醚 | $C-C-S-S-C-C-C$ C | 185.9 | — | — | — |
| 二丙基二硫醚 | $C-C-C-S-S-C-C-C$ | 195.0 | — | — | — |
| Ⅳ. 多硫化物类: | | | | | |
| 二甲基三硫醚 | $C-S-S-S-C$ | 42.5/4 毫米汞柱 | -68.1 | 1.2013 | 1.6010 |
| 二乙基三硫醚 | $C-C-S-S-S-C-C$ | 57.3/3 毫米汞柱 | -72.6 | 1.1082 | 1.5654 |
| 二正丁基三硫醚 | $C-C-C-S-S-S-C-C-C$ | 90.5/0.1 毫米汞柱 | -77.0 | 1.0180 | 1.5320 |
| 二叔丁基三硫醚 | $C-C-S-S-S-C-C$ C C | 86/4 毫米汞柱 | +17.0 | 0.9922 | 1.5225 |

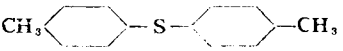
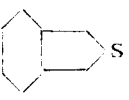
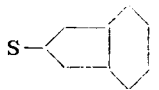
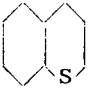

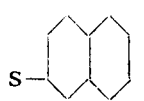
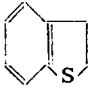
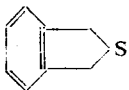
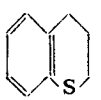
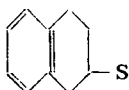
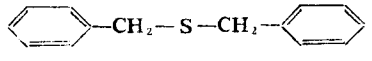
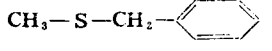
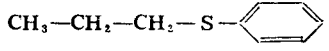
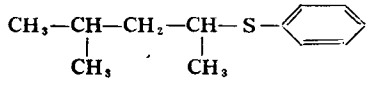
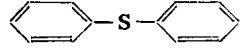
续表

| 化 合 物 | 结 构 式 | 沸 点 ℃ | 凝固点 ℃ | 比 重 d_4^{20} | 折光率 n_D^{20} |
|-----------------|-------------------------------|----------------|----------|-------------------|-------------------|
| 二乙基四硫醚 | $C-C-S-S-S-S-C-C$ | 62/0.25毫米汞柱分解 | — | — | 1.5655 |
| 二叔丁基四硫醚 | $C-C(S)(C)-S-S-S-S-C(S)(C)-C$ | 70/0.2毫米汞柱 | +2.33 | 1.0690 | 1.5660 |
| V. 环状硫化物: 噻满 | | 121.5 | -96.1 | — | 1.5047 |
| 2-甲基噻满 | | 133.2 | -100.7 | — | 1.4909 |
| 3-甲基噻满 | | 138.7 | -81.2 | — | 1.4924 |
| 顺-2,5-二甲基噻满 | | 142.3 | -89.4 | — | 1.4799 |
| 反-2,5-二甲基噻满 | 同上 | 142.0 | -76.4 | — | 1.4779 |
| 己基噻满 | | 55—57/50毫米汞柱 | — | — | — |
| 庚基噻满 | | 74—76/50毫米汞柱 | — | 0.8876 | 1.4680 |
| 辛基噻满 | | 81—83/50毫米汞柱 | — | 0.8929 | 1.4669 |
| 壬基噻满 | | 106—108/50毫米汞柱 | — | 0.8997 | 1.4746 |
| 癸基噻满 | | 114—116/50毫米汞柱 | — | 0.9074 | 1.4766 |
| 十一烷基噻满 | | 128—130/50毫米汞柱 | — | 0.9147 | 1.4800 |

续表

| 化 合 物 | 结 构 式 | 沸 点 ℃ | 凝固点 ℃ | 比 重 d_4^{20} | 折光率 n_D^{20} |
|------------------|---|----------------|----------|-----------------------------------|-------------------|
| 十四烷基噻满 |  | 168—170/50毫米汞柱 | — | 0.9208 | 1.4892 |
| 十六烷基噻满 |  | 184—186/50毫米汞柱 | — | 0.9222 | 1.4903 |
| 十八烷基噻满 |  | 198—202/50毫米汞柱 | — | 0.9235 | 1.4977 |
| 硫代环己烷 |  | 141.75 | 19.1 | — | 1.5067 |
| 2-甲基硫代环己烷 |  | 153.0 | -58.0 | — | 1.4905 |
| 3-甲基硫代环己烷 |  | 158.0 | -60.2 | — | 1.4922 |
| 4-甲基硫代环己烷 |  | 158.6 | -28 | — | 1.4923 |
| 噻吩 |  | 84.1 | — | 1.066 | — |
| 2-甲基噻吩 |  | 112.6 | — | — | — |
| 3-甲基噻吩 |  | 115.4 | — | 1.025 | — |
| 2,3,4-三甲基噻吩 |  | 176.0 | — | — | — |
| 2,3-二甲基-4-乙基噻吩 |  | 193.0 | — | — | — |
| 2,3,4,5-四甲基噻吩 |  | 193—196 | — | 0.994 | — |
| 2,3,4-三甲基-5-乙基噻吩 |  | 205—206 | — | — | — |
| 苯并噻吩 |  | 220—222 | 30—32 | 1.1484 ₄ ²² | 1.6306 (39℃) |
| 二苯并噻吩 |  | 152—154/3毫米汞柱 | 99—100 | — | — |

续表

| 化 合 物 | 结 构 式 | 沸 点 °C | 凝固点 °C | 比 重 d_4^{20} | 折光率 n_D^{20} |
|-------------|---|------------------------|-----------|-------------------|-------------------|
| 对-甲基环己基硫醚 |  | 100.5—102/17 毫米汞柱 | — | — | 1.5166 |
| 顺-2-硫代氢化茚满 |  | 108.5/21 毫米汞柱 | — | — | 1.5313 |
| 反-2-硫代氢化茚满 |  | 105/20 毫米汞柱 | 4.28 | — | 1.5218 |
| 反-1-硫代萘满 |  | 80—82/2 毫米汞柱 | -23.5 | — | 1.5219 |
| 顺-2-硫代萘满 |  | 246 | -3.6 | — | 1.5335 |
| 反-2-硫代萘满 |  | 115.5—116.5/20 毫米汞柱 | 9.4 | — | 1.5215 |
| 1-硫代苯并噻烷 |  | 235.6 | -3.2 | — | 1.6212 |
| 2-硫代苯并噻烷 |  | 241.5 | 25 | — | 1.6039 /25°C |
| 1-硫代苯并环己烷 |  | 254 | -14.9 | — | 1.6115 |
| 2-硫代苯并环己烷 |  | 267.4 | +0.78 | — | 1.6076 |
| 二苯基硫醚 |  | — | 48.5—49 | — | — |
| 甲基苄基硫醚 |  | 87—88.5/6 毫米汞柱 | -28.4 | 1.0274 | 1.5936 |
| 正丙基苄基硫醚 |  | 75—76/3 毫米汞柱 | — | 1.0100 | 1.5569 |
| 1,3-二甲基丁基硫醚 |  | 122—124/14 毫米汞柱 | — | 0.9510 | 1.5215 |
| 二苯基硫醚 |  | 162—163/18 毫米汞柱 | — | 1.1162 | 1.6323 |