

# FCC 汽油加氢脱硫过程的热力学分析

罗翔<sup>1</sup> 肖尚辰<sup>2</sup> 侯凯湖<sup>1</sup>

(1. 河北工业大学绿色化工研究所 2. 中石油大港石化分公司)

**摘要** 建立了模拟 FCC 汽油加氢脱硫反应的化学平衡模型。该模型含有 21 个组分和 12 个独立的化学反应。利用基团贡献法估算了各组分的热力学数据,并进而获得了各反应的化学平衡常数。用改进的牛顿迭代法得到了不同温度、压力、进料  $H_2/Oil$  比条件下的体系平衡组成并考察了反应条件对体系平衡组成的影响。热力学分析结果表明,高温、低压和低  $H_2/Oil$  比在一定程度上可以降低烯烃饱和的趋势;低温、高  $H_2/Oil$  比则有利于抑制硫醇的生成。模拟结果可为选择 FCC 汽油加氢脱硫过程的工艺条件提供参考。

**关键词** FCC 汽油 加氢脱硫 平衡组成 热力学分析

DOI: 10.3969/j.issn.1007-3426.2010.03.008

为了保护环境,减少汽车尾气中有害物质的排放,世界各国制定的清洁汽油新标准对汽油中的硫和烯烃含量给出了越来越严格的要求<sup>[1]</sup>。目前我国生产的成品汽油约有 80% 以上来源于 FCC 汽油<sup>[2]</sup>,而 FCC 汽油具有硫含量高、烯烃含量高的特点。为提高我国汽油的质量,达到清洁汽油的标准,必须尽可能地降低汽油中的硫和适当地减少汽油中的烯烃含量。

在 FCC 汽油加氢脱硫过程中,既发生含硫化合物的加氢脱硫反应,同时也不可避免地存在烯烃、芳烃的加氢以及烯烃与加氢脱硫产物硫化氢的反应。过度的烯烃饱和将导致加氢汽油的辛烷值损失,而烯烃与硫化氢生成的硫醇的反应则不利于硫的脱除。目前关于该技术的报道主要集中在新型高效催化剂的研制、工艺过程的开发等<sup>[3]</sup>,而对于热力学方面的报道则较少。

本工作选择 FCC 汽油加氢脱硫过程可能存在的主要反应和组分进行反应体系的热力学分析,考察反应条件对体系平衡组成的影响,以期选择 FCC 汽油加氢脱硫过程的抑制烯烃饱和和硫醇生成的工艺条件提供参考。

## 1 计算原理和方法

### 1.1 模拟 FCC 汽油组分设计

FCC 汽油是一种包含不同碳数烷烃、烯烃、芳烃和含硫化合物等的多组分混合物。在加氢脱硫的条件下,体系为包含平行、并联、串联、分解等难以计

表 1 模拟 FCC 汽油组成

组分	$w, \%$	组分	$w, \%$
$C_5$ 异构烷	16.00	$C_5$ 正构烷	5.00
$C_6$ 异构烷	16.00	$C_8$ 环烷烃	10.70
$C_6H_{12}$	35.00	$C_4H_4S$	0.18
$C_3H_6$	5.00	$CH_3SH$	0.03
$CH_3C_6H_5$	2.00	$C_2H_5SH$	0.02
$C_6H_3(CH_3)_3$	8.00	$(CH_3)_2S$	0.04
$C_6H_6$	2.00	$(C_2H_5)_2S$	0.03

表 2 模拟 FCC 汽油加氢脱硫过程可能存在的代表性反应

序号	反应	序号	反应
1	$C_6H_{12} + H_2 = C_6H_{14}$	7	$C_4H_4S + 4H_2 = C_4H_{10} + H_2S$
2	$C_3H_6 + H_2 = C_3H_8$	8	$C_6H_{12} + H_2S = C_6H_{13}SH$
3	$CH_3SH + H_2 = CH_4 + H_2S$	9	$C_3H_6 + H_2S = C_3H_7SH$
4	$C_2H_5SH + H_2 = C_2H_6 + H_2S$	10	$C_6H_5CH_3 + 4H_2 = (CH_2)_6 + CH_4$
5	$(CH_3)_2S + 2H_2 = 2CH_4 + H_2S$	11	$C_6H_3(CH_3)_3 + 3H_2 = C_6H_9(CH_3)_3$
6	$(C_2H_5)_2S + 2H_2 = 2C_2H_6 + H_2S$	12	$C_6H_6 + 3H_2 = (CH_2)_6$

数和清晰描述的反应的复杂反应体系。为了既能反映 FCC 汽油加氢脱硫过程特征,又达到简化过程的热力学分析的目的,根据我国 FCC 汽油烃类组成分布<sup>[4]</sup>,设计了模拟 FCC 汽油组成(见表 1)和选择了 FCC 汽油加氢脱硫过程可能存在的 12 个代表性反应(见表 2),进行热力学分析。

## 1.2 热力学计算

忽略压力对比热的影响,体系中任一组分的比热均可由下式估算

$$C_p i = a_i + b_i \times T + c_i \times T^2$$

根据基团贡献法 AWBY<sup>[5]</sup>,可求得式中的  $a_i$ 、 $b_i$ 、 $c_i$  以及各组分在标准状态下的  $\Delta_f H_{298}^\circ$ 、 $S_{298}^\circ$ , 进而得  $T=298.15\text{K}$  时第  $j$  个反应  $\Delta_r H_{jm}^\circ$ 、 $\Delta_r S_{jm}^\circ$ 、 $\Delta_r G_{jm}^\circ$ 、 $\Delta_r G_{jpm}^\circ$  和标准平衡常数  $K_{j298}$ ; 由 Van't Hoff 方程<sup>[6]</sup>,得第  $j$  个反应任意温度下的标准平衡常数  $K_j(T)$  为:

$$\ln K_j(T) = -\frac{\Delta H_{j0}^\circ}{RT} + \frac{\Delta a_j}{R} \ln T + \frac{\Delta b_j}{2R} \times T + \frac{\Delta c_j}{6R} \times T^2 + I_j \quad (1)$$

## 1.3 反应体系平衡组成的计算

在体系处于化学平衡时,根据体系的化学计量关系可得  $i$  组分的平衡组成  $n_i$  与反应的反应进度  $\xi_j$  的关系为

$$n_i = n_{i0} + \sum_{j=1}^{12} \nu_{i,j} \times \xi_j \quad (2)$$

式中:  $n_{i0}$  为  $i$  种组分的初始的物质的量,  $\nu_{i,j}$  为  $i$  种组分在第  $j$  个反应中的化学计量系数。

由表 2 中的 12 个反应式可列出反应进度与标准平衡常数关联的 12 个方程,联立解这 12 个方程便可得到平衡时 12 个反应的反应进度,进而由 (2) 式得到体系的平衡组成。采用改进的牛顿迭代法求解,详细的计算原理和方法见文献<sup>[7]</sup>。

## 2 计算结果和分析

### 2.1 反应的标准平衡常数 $K_j$

在  $T=513.15\text{K} \sim 573.15\text{K}$  范围内,根据式(1)计算得各反应的标准平衡常数(见表 3)。从表 3 可以看出,反应 1、2、3、4、5、6、7 和 10 的标准平衡常数虽随温度的升高而下降,但在所研究的温度范围内,其值皆很大,因此可以将这些反应视为不可逆反应。

### 2.2 温度对体系平衡组成的影响

假定汽油的密度为  $0.8\text{g/ml}$ ,则由设定的模拟汽油组成求得其硫含量为  $1301 \times 10^{-6}$ 。保持反应压力为  $15\text{atm}$ 、 $\text{H}_2/\text{Oil}$  体积比为 300,改变反应温度,进行体系的热力学计算。图 1 反映了温度对烯烃和硫醇平衡组成的影响。从图 1 可知,烯烃和硫醇的平衡组成随温度升高有一定的增加。这是由于烯烃加氢为强放热反应,其标准平衡常数随温度的升高而下降。烯烃中己烯的增幅最大,这表明温度的升高对降低烯烃饱和有一定作用。文献<sup>[8]</sup>的实验也证实了反应温度对烯烃平衡组成影响的热力学分析结果。但在较高的烯烃浓度下,却使烯烃与硫化氢的反应平衡向右移动,因而使硫醇的平衡组成也增加,特别是高碳硫醇  $\text{C}_6$  硫醇增加较多。

表 3  $T=513.15\text{K} \sim 573.15\text{K}$  时各反应的标准平衡常数  $K_j$

T, K	513.15	523.15	533.15	543.15	553.15	563.15	573.15
$K_1 \times 10^{-5}$	17.10	9.58	5.48	3.20	1.90	1.15	0.71
$K_2 \times 10^{-5}$	17.10	9.58	5.48	3.20	1.90	1.15	0.71
$K_3 \times 10^{-7}$	3.83	2.76	2.01	1.48	1.10	0.83	0.63
$K_4 \times 10^{-5}$	15.30	11.60	8.88	6.85	5.33	4.18	3.30
$K_5 \times 10^{-13}$	46.20	24.70	13.50	7.53	4.29	2.49	1.47
$K_6 \times 10^{-11}$	33.10	19.60	11.90	7.28	4.55	2.88	1.86
$K_7 \times 10^{-4}$	170.00	47.50	13.80	4.20	1.33	0.44	0.15
$K_8 \times 10^1$	5.60	4.15	3.12	2.36	1.81	1.40	1.09
$K_9 \times 10^1$	5.60	4.15	3.12	2.36	1.81	1.40	1.09
$K_{10} \times 10^{-4}$	102.00	31.90	10.40	3.54	1.25	0.46	0.17
$K_{11} \times 10^2$	20.36	8.42	3.59	1.58	0.72	0.33	0.16
$K_{12} \times 10^0$	49.75	18.89	7.43	3.02	1.27	0.55	0.24

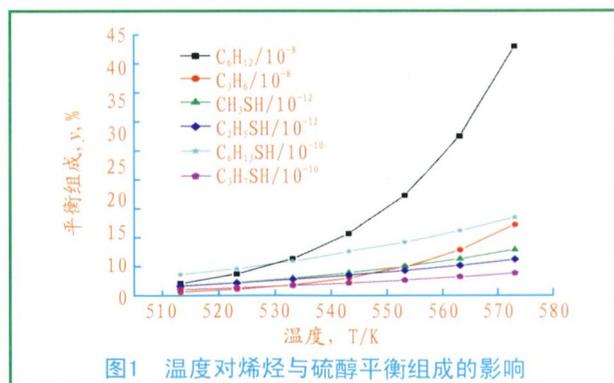


图 1 温度对烯烃与硫醇平衡组成的影响

### 2.3 压力对体系平衡组成的影响

在  $\text{H}_2/\text{Oil}$  体积比 300、温度  $543.15\text{K}$  时,压力对体系中烯烃和硫醇的平衡组成见图 2。由图 2 可见,当压力从  $15\text{atm}$  升至  $25\text{atm}$  ( $1\text{atm}=1.013 \times$

$10^5$  Pa), 体系中  $C_6$  烯烃的平衡组成呈下降趋势, 而  $C_3$  烯烃和硫醇的平衡组成基本不受压力的影响。即调整反应压力可控制高碳烯烃的饱和, 而对硫醇的生成影响甚微。压力对烯烃饱和的影响趋势的分析与文献[9,10]的实验结果吻合。

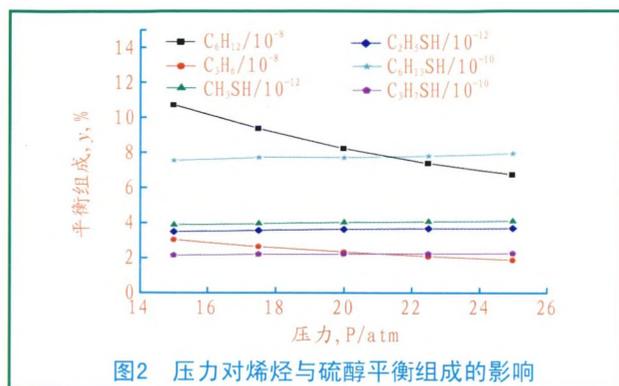


图2 压力对烯烃与硫醇平衡组成的影响

#### 2.4 $H_2/Oil$ 体积比对体系平衡组成的影响

图3给出了烯烃和硫醇平衡组成随  $H_2/Oil$  比的变化曲线(温度 543.15K、压力 15 atm 条件下)。由图3可知,  $H_2/Oil$  比从 200 升至 300 时, 烯烃和硫醇的平衡组成皆大幅下降, 且其下降的趋势则随  $H_2/Oil$  比的增加而减缓, 是由于体系中的氢气含量在急剧增加的作用。这与文献[11]中  $H_2/Oil$  比对烯烃加氢率影响的实验结果相一致。但低  $H_2/Oil$  比有利于减少烯烃饱和的同时易于硫醇生成, 这也是因为较高的烯烃浓度使烯烃与硫化氢的反应平衡向右移动所致。

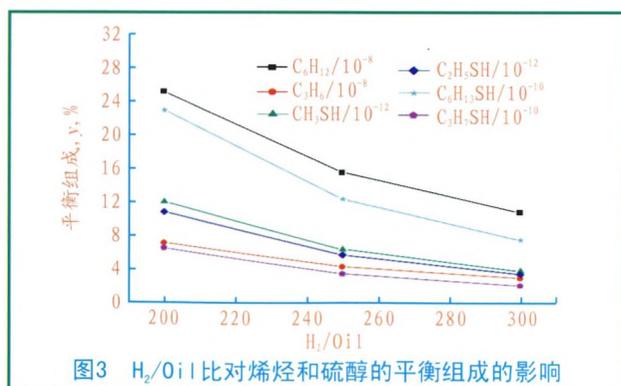


图3  $H_2/Oil$  比对烯烃和硫醇的平衡组成的影响

### 3 结论

对模拟 FCC 汽油加氢脱硫的热力学分析发现, 在所讨论的反应条件范围内, 在体系的平衡组成中, 烯烃、含硫化合物的浓度皆极低, 即烯烃饱和度和含

硫化物的脱硫率皆接近 100%。这是因为在研究的温度范围内, FCC 汽油加氢的主要反应的标准平衡常数皆很大, 在反应趋于平衡时, 烯烃的加氢和含硫化物的加氢脱硫反应将反应完全。换句话说, 影响 FCC 汽油选择性加氢脱硫(最大限度脱硫, 最大限度保留烯烃组分)过程的主要因素应该是反应速率, 而不是过程条件<sup>[12]</sup>。即开发 FCC 汽油选择性加氢脱硫技术的主要工作应是开发高选择性的加氢脱硫催化剂。但即或如此, 从本文的热力学分析结果, 即从微量的烯烃和硫醇的平衡组成随反应条件的变化趋势看, 适当地选择过程条件, 也能在一定程度上弥补催化剂性能的不足。

模拟 FCC 汽油加氢脱硫过程的热力学分析结果表明:

- (1) 较高的反应温度, 可在一定程度上抑制烯烃, 特别是高碳烯烃的饱和;
- (2) 较低的  $H_2/Oil$  体积比和反应压力也可在一定程度上抑制高碳烯烃的饱和;
- (3) 低温、高  $H_2/Oil$  比有利于抑制硫醇的生成。

#### 参考文献

- 1 伊西青. 清洁汽油生产现状及技术进展[J]. 石油与天然气化工, 2005, 34(3): 187-191
- 2 尚琪, 汤大钢. 控制车用汽油有害物质降低机动车排放. 环境科学研究, 2000, 13(1): 32-35
- 3 刘利. 催化裂化汽油脱硫技术方案对比与应用分析[J]. 炼油技术与工程, 2008, 38(11): 11-15
- 4 蔡有军, 曹祖宾. 催化裂化汽油窄馏分辛烷值与烃类组成分析[J]. 当代化工, 2006, 35(5): 371-376
- 5 董新法, 方利国, 陈砾. 物性估算原理和计算机计算[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 180-199
- 6 陈钟秀, 顾飞燕, 胡望明. 化工热力学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 240-245
- 7 刘伟成, 田志坚, 徐竹生. 正癸烷脱氢生成直链单烯烃的热力学分析[J]. 石油学报(石油加工), 2001, 17(4): 39-43
- 8 徐大海, 李扬, 刘继华等. 氢分压对 MIP 石脑油选择性加氢脱硫的影响[J]. 当代化工, 2008, 37(2): 156-158
- 9 庞宏, 赵乐平, 尤百玲等. MIP 汽油性质及其深度加氢脱硫性能的研究[J]. 炼油技术与工程, 2006, 36(9): 17-20
- 10 岳永伟, 彭丙贵, 王玉华等. 全馏分催化汽油加氢脱硫降烯烃技术研究[J]. 当代化工, 2006, 35(4): 243-245
- 11 郑云弟, 钱颖, 蒋彩兰等. 碳四馏分加氢饱和和催化剂及工艺研究[J]. 甘肃科技, 2008, 24(20): 37-39
- 12 李大东. 加氢处理工艺与工程[M]. 北京: 中国石化出版社, 2004: 95-96

#### 作者简介

罗翔: 男, 1985年生, 安徽宣城人。河北工业大学硕士生。

收稿日期: 2009-10-03; 收修改稿: 2009-12-21; 编辑: 杨兰