

液态烃中噻吩脱除剂的研制及工业放大

刘 佳, 刘丹丹*

(沈阳化工大学环境与安全工程学院, 辽宁 沈阳 110142)

摘要:采用离子交换法制备了一种吸附剂用以脱除炼厂 C₄ 烃类中的噻吩。将分子筛与凹凸棒分别于 60℃ 进行液相改性 12 h, 改性溶液浓度分别为 0.1、0.03 mol/L, 改性结束后进行洗涤、抽滤、干燥, 然后按照质量比 3:1 混合, 添加 3% 的硅溶胶作为黏结剂, 滚球成型, 干燥后于 550℃ 焙烧 4 h, 制得成品。吸附剂对于模拟原料油中的噻吩具有较好的吸附性能, 出口浓度可以达到 2 ng/μL 以下, 且可多次再生。

关键词:噻吩; 吸附剂; 再生

中图分类号: TE991

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)09-0204-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.09.043

Development and industrial amplification of removal agent for thiophene in liquid hydrocarbon

LIU Jia, LIU Dan-dan*

(College of Environmental and Safety Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract: A sorbent is prepared by ion exchange method for removing thiophene from C₄ hydrocarbons in refinery. The best industrial preparation for the adsorbent are determined as follows: molecular sieve and attapulgite have respectively been modified in liquid phase at 60℃ for 12 h, with concentrations of the modified solution being 0.1 mol·L⁻¹ and 0.03 mol·L⁻¹, respectively. The modified molecular sieve and attapulgite are washed, filtrated and dried, and then mixed up at a mass ratio of 3:1. Adding 3% silica sol as a binder, the mixed materials are shaped via ball rolling, and dried at 550℃ for 4 h to obtain a finished adsorbent product. It is identified through test that the adsorbent has good adsorption ability to thiophene in the simulated feedstock oil, the content of thiophene at exit can be reduced to below 2 ng·μL⁻¹, and the adsorbent can be regenerated many times.

Key words: thiophene; adsorbent; regeneration

C₄ 烃类是一种重要的有机化工原料。炼厂 C₄ 烃类主要来源于催化裂化装置, 净化后的 C₄ 烃类仍含有一定的硫化物, 包括羰基硫、硫醚及噻吩等, 不仅会导致下游产品生产中催化剂的中毒^[1], 影响产品质量, 还会腐蚀生产设备, 因此需要对 C₄ 烃类原料进行精脱硫。噻吩是五元单环硫化物, 稳定性极高, 热解温度在 400℃ 以上, 是其中最难脱除的有机硫化物^[2]。传统的加氢脱硫虽然可脱除噻吩, 但需要氢源, 且催化剂价格昂贵, 不适合炼厂轻烃中噻吩的脱除^[3]。相比之下, 吸附法具有节能、可回收^[4], 环境友好无其他污染^[5] 等优点。通常使用的吸附材料有活性炭^[6]、分子筛、金属有机骨架化合物(MOFs)^[7] 和分子印迹聚合物等^[8]。

分子筛由于比表面积大、孔结构规则, 在吸附脱除噻吩上具有较好的性能^[9]。R. T. Yang 在改性分子筛吸附脱除噻吩上做了大量研究, 提出了吸附机理为过渡金属与噻吩之间的 π 络合作用^[10]。孙林平等^[11] 采用浸渍法制备了 Y₂O₃/Y、CeO₂ 和 La₂O₃/

Y 3 种吸附剂并考察了吸附脱硫性能, 稀土氧化物负载量为 5% 时吸附脱硫性能达最高。本研究以分子筛为载体, 采用离子交换法制备一种噻吩吸附剂, 有效脱除炼厂 C₄ 烃类中的噻吩。

1 实验

1.1 吸附剂制备

将分子筛研磨至 20~40 目, 于 550℃ 下焙烧 4 h, 冷却至室温备用。将焙烧后的分子筛以固液比 1:10 与金属硝酸盐溶液(0.1 mol/L) 混合, 80℃ 下搅拌交换 6 h 后, 用去离子水洗涤抽滤, 100℃ 干燥 6 h, 550℃ 空气气氛中焙烧 4 h。

1.2 吸附剂评价

1.2.1 模拟原料油配制

原料油的配制采用将噻吩溶于正辛烷中配制, 噻吩浓度为 160 ng/μL 左右。

1.2.2 吸附剂吸附性能测试

性能测试之前进行活化, 将样品置于马弗炉中

收稿日期: 2019-11-24; 修回日期: 2020-07-01

作者简介: 刘佳(1988-), 女, 硕士, 574248814@qq.com; 刘丹丹(1981-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为环境污染控制, 通讯联系人, liudandan.553@163.com。

450℃活化3 h,冷却备用。

(1)静态吸附性能测试:取100 mL配置好的模拟原料油于锥形瓶中,称取5 g吸附剂,迅速倒入锥形瓶中,并将其置于恒温水浴锅中(40℃)进行搅拌。每隔一定时间取样并用紫外荧光测硫仪测定噻吩含量。根据吸附前后噻吩浓度计算脱除率和吸附容量。

(2)动态吸附性能测试:原料油经蠕动泵自上而下进入吸附剂床层进行吸附脱硫反应,每隔一定时间取流出液,用紫外荧光测硫仪测定噻吩含量。

2 结果与讨论

2.1 载体筛选

以NaY和ZSM-5分子筛为吸附剂,考察静态吸附性能,NaY分子筛的吸附效果明显优于ZSM-5分子筛。噻吩的分子动力学直径为0.53 nm,相比于NaY(0.74 nm)^[12-13],ZSM-5(0.6 nm)的孔径较小^[14],不利于噻吩通过,从而影响噻吩吸附量。确定最佳分子筛为NaY分子筛。

2.2 离子交换筛选

2.2.1 金属离子筛选

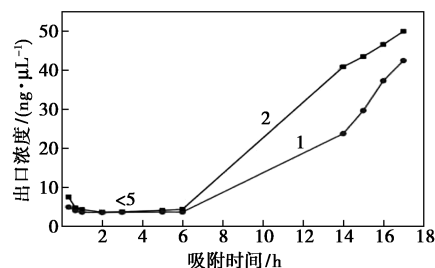
采用静态吸附考察单一金属离子改性分子筛的吸附性能,脱除率顺序为CuY>NiY>KY。这是由于Ni²⁺和Cu²⁺易于与溶液中水分子形成较大尺寸的水合离子团簇,水合Ni²⁺和Cu²⁺在超笼中还可与分子筛骨架氧原子或晶内吸附水分子配位,所以表现出较为优异的噻吩吸附能力^[15]。Ce离子半径为0.118 nm^[16],对Ce进行改性,制备了CuCeY、NiCeY、KCeY,静态吸附评价如表1所示,3种吸附剂的吸附性能为CuCeY>NiCeY>KCeY,相比单一金属离子改性分子筛,Ce的加入大大提高了对噻吩的吸附效果。

表1 3种吸附剂不同时间的噻吩脱除率 %

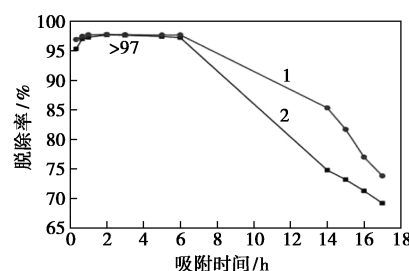
吸附时间	NiCeY	CuCeY	KCeY
5 min	32.81	31.42	34.06
30 min	57.09	81.58	57.71
4 h	71.86	94.82	67.43

选择吸附效果较好的CuCeY和NiCeY进行动态评价,入口浓度为162.383 ng/μL。从图1可以看出,CuCeY和NiCeY的出口浓度均可以达到5 ng/μL以下,转化率在97%以上,随着时间增加,出口浓度逐渐增加,转化率逐渐下降,相比而言,CuCeY比NiCeY具有较好的精度与吸附脱除率,这是由于Ce不仅可以有效利用分子筛表面,分散在

不利于Cu的几何位置上,在焙烧过程中,可以加速Cu²⁺的还原,增加吸附剂表面的Cu⁺浓度^[17]。选择Cu-Ce为改性金属离子。



(a) 出口浓度



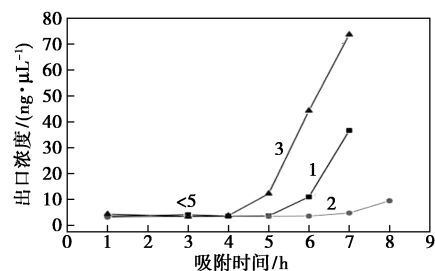
(b) 脱除率

1—CuCeY; 2—NiCeY

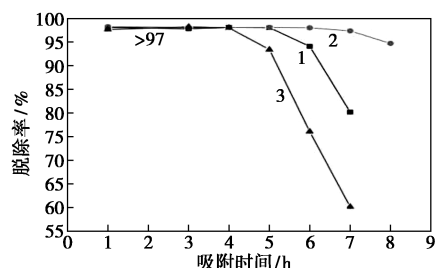
图1 不同吸附时间下CuCeY与NiCeY的出口浓度与脱除率

2.2.2 Cu-Ce摩尔浓度的筛选

选择Cu-Ce摩尔浓度为0.05:0.05、0.1:0.1、0.2:0.2交换所得的改性分子筛为吸附剂,进行动态评价,结果如图2所示。3种吸附剂均有较好的



(a) 出口浓度



(b) 脱除率

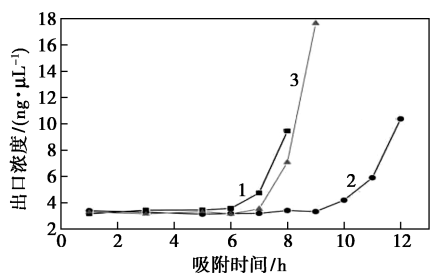
1—Cu:Ce=0.05:0.05; 2—Cu:Ce=0.1:0.1; 3—Cu:Ce=0.2:0.2

图2 不同摩尔浓度的吸附剂的出口浓度和脱除率

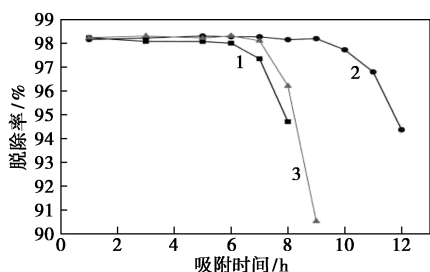
脱除精度,但吸附容量差别较大,摩尔浓度为 0.1 : 0.1 的吸附剂具有最高的吸附容量。浓度过低提供的金属吸附活性位太少,而浓度过高导致分子筛的孔堵塞,从而降低吸附容量^[18]。确定最佳 Cu-Ce 摩尔浓度为 0.1 : 0.1。

2.2.3 交换温度的筛选

选择 Cu-Ce 交换温度 80、60、40℃ 交换所得的改性分子筛为吸附剂,进行动态评价。结果如图 3 所示,3 种吸附剂均具有较好的脱除精度,但吸附容量差别较大,随着交换温度的增加,吸附容量呈现先增后降的趋势,交换温度为 60℃ 的吸附剂具有最高的吸附容量,在吸附时间为 11 h 后,出口噻吩浓度仍可维持 10 ng/μL 以下,因此确定最佳 Cu-Ce 交换温度为 60℃。



(a) 出口浓度



(b) 脱除率

1—80℃; 2—60℃; 3—40℃

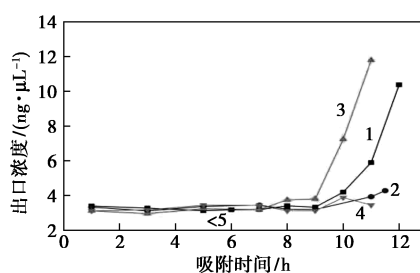
图 3 不同交换温度的吸附剂的出口浓度和脱除率

2.3 吸附剂再生

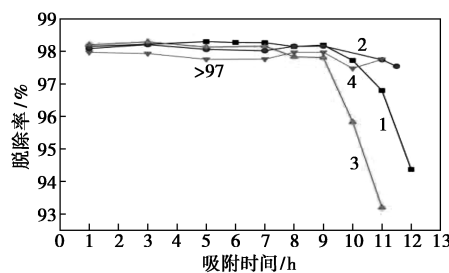
由图 4 可以看出,再生 1 次后的吸附剂,吸附性能与新鲜剂基本无差别,再生 2 次后吸附剂的吸附性能有所下降,但是出口浓度仍然可以保证在 5 ng/μL 以下,寿命可以维持 10 h,穿透吸附容量为新鲜剂的 92% 以上,再生 3 次后,依然可以保证出口浓度及较好的寿命,因此,吸附剂可以多次再生使用。

2.4 配方确定

通过实验确定吸附剂的制备工艺:NaY 分子筛球研磨至 20~40 目,于 550℃ 焙烧活化 4 h 后,以



(a) 出口浓度



(b) 脱除率

1—新鲜剂; 2—再生 1 次; 3—再生 2 次; 4—再生 3 次

图 4 新鲜剂和再生剂的出口浓度和脱除率

1:10 的固液比浸渍于 0.1 mol/L 的 Cu-Ce 交换液中,于 60℃ 下交换 12 h,经洗涤干燥(100℃)后,滚球成型,干燥,550℃ 焙烧 4 h。

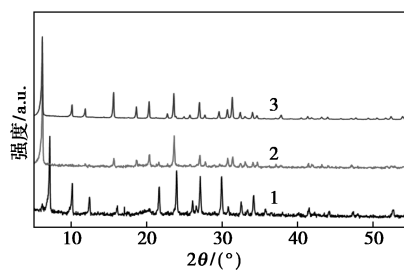
3 工业放大

根据最佳配方进行车间放大。将放大样品与实验室样品进行动态对比评价,结果显示,实验室样品的吸附时间为 10 h,硫容量为 4.10 mg/g,而放大样品的吸附时间为 7 h,硫容量为 2.65 mg/g,放大样品的吸附噻吩效果较实验室样品的硫容降低了 35%。

3.1 原因探索

3.1.1 吸附剂的组分

将球剖开可以看到球的中心存在种子,种子颜色为肉粉色,与球壳颜色(淡黄色)不一致。对球的种子及球壳进行 XRD 分析,结果如图 5 所示。可以



1—球心; 2—球壳; 3—NaY

图 5 球心与球壳部分的 XRD 图

看出种子部分并不是 NaY 分子筛而是 A 型分子筛,球壳部分则是 NaY 分子筛。未起脱硫效果的种子部分,不是采用经改性的 NaY 分子筛生长而成。将球壳部分剥离出来,进行动态评价,结果发现硫容量依然没有提高,说明这不是导致放大产品硫容量较低的主要原因。

3.1.2 黏结剂

分子筛滚球成型中,加入了约 30% 的凹凸棒作为黏结剂。实验室样品是采用球形分子筛破碎后交换改性,而放大样品是 NaY 分子筛交换改性后再与未改性凹凸棒混合进行成型。凹凸棒本身为多孔物质,具有吸附性能,实验室样品中的凹凸棒上负载了少量的活性组分,而放大样品的凹凸棒无活性组分,从而导致两者出现硫容量差异。

3.2 凹凸棒改性

对分子筛和凹凸棒同时改性,凹凸棒改性的溶液浓度 0~0.1 mol/L,从图 6 可以看出,随着凹凸棒改性的溶液浓度的增加,吸附剂的硫容量呈现增加后降低的趋势,可见凹凸棒的改性浓度存在最佳值,过低改性不足,过高则堵塞凹凸棒孔道。

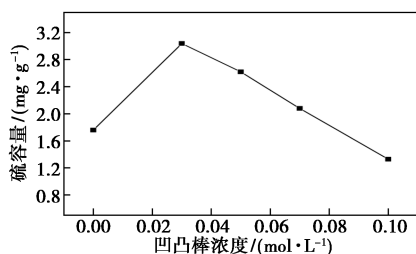


图 6 凹凸棒改性溶液的浓度与制备的吸附剂的硫容量曲线

凹凸棒改性溶液浓度为 0.03 mol/L,制备的吸附剂具有最长的吸附时间及最高的吸附容量,确定凹凸棒最佳改性溶液浓度为 0.03 mol/L。随着凹凸棒改性时间增加,吸附剂的吸附时间缓慢增加,考虑到分子筛离子交换时间为 12 h,因此确定凹凸棒改性时间为 12 h。

3.3 吸附剂再生性能考察

新鲜剂与再生剂的性能评价结果如表 2 所示,再生后的吸附剂的出口浓度及吸附时间与新鲜剂基本无差别。在该再生条件(260℃)下,吸附的噻吩可以实现脱附,吸附剂可以得到较好的再生,且可多次再生,基本不影响使用性能。

表 2 新鲜剂与再生剂的性能评价结果

评价样品	出口浓度/ (ng·μL ⁻¹)	吸附时间/ h	入口浓度/ (ng·μL ⁻¹)
新鲜剂	<2	8	182.00
再生 1 次	<2	8	129.08
再生 2 次	<2	8	128.90
再生 3 次	<2	7	131.00
再生 4 次	<2	7	127.09
再生 5 次	<2	8	123.00
再生 6 次	<2	7	120.00

3.4 吸附剂脱除其他硫化物的性能考察

从表 3 可以看出,噻吩脱除剂不仅对噻吩具有较好的脱除效果,对其他硫化物,包括丙硫醇、甲硫醚和二甲基二硫都具有较好的脱除精度,且实验现象显示,吸附时间(使用寿命)均远大于对噻吩的吸附时间。

表 3 噻吩脱除剂对不同硫化物的脱除精度表

硫化物	出口浓度/ (ng·μL ⁻¹)	入口浓度/ (ng·μL ⁻¹)	备注
噻吩	<2	182	吸附时间为 8 h
丙硫醇	<2	92	9 h 时浓度仍然<2 ng/μL
甲硫醚	<2	107	12 h 时浓度仍然<2 ng/μL
二甲基二硫	<2	173	12 h 时浓度仍然<2 ng/μL

3.5 吸附剂成型配方筛选

成型过程中以硅溶胶作为黏结剂代替水可以提高球的强度,分别选择质量分数为 5% 和 3% 的硅溶胶进行实验。通过实验得到,以 3% 硅溶胶作为黏结剂制备的吸附剂的强度可以满足指标要求,且吸附性能较好,确定吸附剂的成型配方为:改性分子筛与凹凸棒以 3:1 的质量比混合均匀,添加 3% 的硅溶胶作为黏结剂,滚球成型,直径为 3~5 cm。

4 结论

(1) 吸附剂配方:将分子筛与凹凸棒分别于 60℃ 进行液相改性 12 h,改性溶液浓度分别为 0.1、0.03 mol/L,改性结束后,进行洗涤、抽滤、干燥,然后按照质量比 3:1 混合,添加 3% 的硅溶胶作为黏结剂,滚球成型,经干燥后于 550℃ 焙烧 4 h,制得成品。

(2) 吸附剂再生:吸附剂于 220~260℃ 下具有

较好的再生性能,可以多次再生,再生后的吸附剂出口浓度和硫容均可以达到新鲜剂的要求。

(3) 吸附剂脱总硫性能: 吸附剂对于模拟原油中的硫醇、硫醚、噻吩和二硫化物均具有较好的吸附性能,出口浓度可以达到 $2 \text{ ng}/\mu\text{L}$ 以下,对于总硫的脱除出口浓度也可以达到 $2 \text{ ng}/\mu\text{L}$ 以下。

参考文献

- [1] Svoronos P D N, Bruno T J. Carbonyl sulfide: A review of its chemistry and properties [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, 41 (22): 5321-5336.
- [2] 魏书梅, 张晓飞, 徐亚荣. FCC 汽油脱硫工艺技术研究进展 [J]. *当代化工*, 2017, 46 (5): 917-920.
- [3] Park T H, Cychosz K A, Wong-Foy A G, et al. Gas and liquid phase adsorption in isostructural Cu_3 [biaryltricarboxylate]₂ microporous coordination polymers [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47 (5): 1452-1454.
- [4] 王金成, 朱建华. 炼油厂轻烃中微量硫化物脱除技术进展 [J]. *化工生产与技术*, 2005, 12 (6): 27-31.
- [5] 蒋坤洪. 多级孔分子筛吸附剂的制备及其低硫汽油吸附脱硫性能的研究 [D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2019.
- [6] Saleh T A, Sulaiman K O, Al-Hammadi S A, et al. Adsorptive desulfurization of thiophene, benzothiophene and dibenzothiophene over activated carbon manganese oxide nanocomposite: With column system evaluation [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 154: 401-412.
- [7] Qin L, Zhou Y, Li D, et al. Highly dispersed HKUST-1 on millimeter-sized mesoporous $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ beads for highly effective adsorptive desulfurization [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55: 7249-7258.
- [8] 张永强. 燃油深度氧化脱硫绿色新体系的研究 [D]. 济南: 山东大学, 2019.
- [9] 张艳军, 廖俊杰, 王文博, 等. 吸附法脱除焦化苯中噻吩的研究进展与展望 [J]. *煤化工*, 2011, 155 (4): 32-35.
- [10] Hernández-Maldonado A J, Yang R T. Desulfurization of liquid fuels by adsorption via π complexation with Cu (I)-Y and Ag-Y zeolites [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, 42 (1): 123-129.
- [11] 孙林平, 李飞, 张龙. 稀土金属氧化物对 Y 分子筛吸附脱硫性能的影响 [J]. *燃料化学学报*, 2013, 41 (4): 499-504.
- [12] Cheng H F, Reinhard M. Sorption of trichloroethylene in hydrophobic micropores of dealuminated Y zeolites and natural minerals [J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40 (24): 7694-7701.
- [13] Chorai P K. Conformational preferences of n-Butane inside zeolite NaY: Comparison of other related properties with iso-Butane [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2010, 114 (19): 6492-6499.
- [14] 王东镇, 梁生荣, 申志兵, 等. ZSM-5 的合成及应用进展 [J]. *无机盐工业*, 2016, 48 (5): 1-5.
- [15] 范闽光, 方金龙, 周龙昌, 等. CuHY 分子筛中铜离子的分布与吸附性能 [J]. *高等学校化学学报*, 2008, 29 (9): 1834-11840.
- [16] 万义玲, 张传辉, 郭杨龙, 等. $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$ 催化剂上氯乙烯有机废气的催化燃烧 [J]. *催化学报*, 2012, 33 (3): 557-562.
- [17] Shan J H, Liu X Q, Sun L B, et al. Cu-Ce bimetal Ion-exchanged Y zeolites for selective adsorption of thiophenic sulfur [J]. *Energy & Fuels*, 2008, 22 (6): 3955-3959.
- [18] 贾未鸣, 秦玉才, 张乐, 等. Ce 改性对 Y 型分子筛酸中心可接近性及催化活性的影响 [J]. *石油炼制与化工*, 2017, 48 (6): 14-19. ■

(上接第 203 页)

参考文献

- [1] 王遇冬. 天然气处理原理及工艺 [M]. 2 版. 北京: 中国石油出版社, 2011.
- [2] 徐文渊, 蒋长安. 天然气利用手册 [M]. 2 版. 北京: 中国石化出版社, 2006.
- [3] Pitman R N, Hudson H M, Wilkinson J D, et al. Next generation processes for NGL/LPG recovery [R]. Gas Processors Association, Dallas, Texas, 1998.
- [4] Chebbi R, Al-Qaydi A S, Al-Amery AO, et al. Simulation study compares ethane recovery in turbo-expander processes [J]. *Oil & Gas Journal*, 2004, 102 (4): 64-67.
- [5] 付秀勇. 对轻烃回收装置直接换热上艺原理的认识与分析 [J]. *石油与天然气化工*, 2008, 37 (1): 18-22.
- [6] 周学深, 孟凡彬. 轻烃回收装置中 DHX 上艺的应用 [J]. *石油规划设计*, 2002, 13 (6): 62-65.
- [7] 付秀勇, 吐依洪江, 吴昉. 轻烃装置冷箱的汞腐蚀机理与影响因素研究 [J]. *石油与天然气化工*, 2009, 38 (6): 478-482.
- [8] 刘讳飞, 诸林, 王科, 等. 轻烃回收直接换热工艺优化研究 [J]. *天然气与石油*, 2015, 33 (2): 37-40.
- [9] 周刚, 郭林林, 李哲, 等. 基于 HYSYS 的轻烃回收工艺方案优化 [J]. *石油与天然气化工*, 2016, 45 (4): 5-9.
- [10] 杨伟, 叶帆. 轻烃回收装置收率计算与优化分析 [J]. *石油与天然气化工*, 2011, 40 (5): 440-441.
- [11] 韩淑怡, 王科, 祁亚玲, 等. 天然气轻烃回收 DHX 工艺优化研究 [J]. *天然气化工: C₁ 化学与化工*, 2014, 39 (6): 58-62.
- [12] 王沫云. DHX 工艺在膨胀制冷轻烃回收装置上的应用 [J]. *石油与天然气化工*, 2018, 47 (4): 45-49.
- [13] 蒋洪, 朱聪. 膨胀制冷轻烃回收工艺技术 [J]. *油气田地面工程*, 1999, 18 (2): 1-4.
- [14] 赵学波. 轻烃回收装置 DHX 工艺研究-膨胀机出口压力的影响 [J]. *石油化工高等学校学报*, 1997, 10 (1): 8-10.
- [15] 李燕玲, 蒋洪, 高万荣, 等. 某气田 DHX 工艺换热网络改进研究 [J]. *天然气化工: C₁ 化学与化工*, 2018, 43 (2): 79-83.
- [16] 张金. 丙烷制冷的理论分析及在轻烃回收中的应用 [J]. *油气田地面工程*, 1997, 16 (6): 29-33.
- [17] 蔡栋, 代勇, 王丽贤, 等. 天然气浅冷—油吸收复合轻烃回收工艺 [J]. *天然气工业*, 2003, 23 (4): 106-108. ■