

S-Zorb 废剂失活分析及复活研究

权亚文, 张 轩*

(西北化工研究院有限公司, 陕西 西安 710075)

摘要:对来自 S-Zorb 工业装置的废剂进行了失活分析,利用溶解-沉淀连续处理方法对废剂进行复活。结果表明,脱硫反应产生的积碳和硫化物堵塞废剂孔道,活性相与载体相互作用形成惰性相 Zn_2SiO_4 致使活性位点减少,以及 L 酸量的减少导致了吸附剂的失活和脱硫能力降低。废剂经焙烧后碳沉积物被去除,ZnS 转化为 ZnO,再经过溶解-沉淀连续处理,孔结构得到有效恢复及重构,并产生了少量的 >7 nm 的介孔结构。此外, Zn_2SiO_4 转化为活性 ZnO,新形成的 ZnO 具更小的粒径,复活剂上产生了更多的 L 酸位点,还原性能提升,活性位点增多。复活后的废剂脱硫率达到 91.2%,高于再生剂 and 新鲜剂,同时反应余液中活性金属 Ni、Zn 的损失率分别为 0.332 $\mu\text{g/g}$ 和 4.075 $\mu\text{g/g}$,对吸附剂的脱硫和储硫性能几乎没有影响。

关键词:S-Zorb; 废剂; 复活; 脱硫性能

中图分类号:TQ426.95

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)S2-0331-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S2.057

Deactivation analysis and reactivation study on spent S-Zorb adsorbents

QUAN Ya-wen, ZHANG Xuan*

(The Northwest Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Xi'an 710075, China)

Abstract:A deactivation analysis is conducted on spent adsorbents from an industrial S-Zorb unit, and the spent adsorbents are reactivated through using a dissolution-precipitation sequential treatment method. Results indicate that carbon deposits and sulfides generated in desulfurization reaction blocked the pores of spent adsorbents, the inert phase Zn_2SiO_4 formed due to the interaction between the active phase and the support reduced the active sites of spent adsorbents, along with a decrease in the number of Lewis acid sites together caused the adsorbents to be deactivation and reduced their desulfurization capacity. After calcination, carbon deposits are removed from spent adsorbents, and ZnS is converted into ZnO. Subsequent dissolution-precipitation continuous treatment restores and reconstructs effectively the pore structure, and a small amount of mesopores with a size larger than 7 nm are generated. Additionally, Zn_2SiO_4 is transformed into active ZnO. The newly formed ZnO has smaller particle size and a reconstructed pore structure. A large number of Lewis acid sites are generated on the reactivated adsorbents that show an enhanced reducibility and more active sites. The desulfurization rate of the reactivated adsorbents reaches 91.2%, surpassing that of both the regenerated and fresh adsorbents. Meanwhile, the loss rates of active metals Ni and Zn in the reaction residue are 0.332 $\mu\text{g/g}$ and 4.075 $\mu\text{g/g}$, respectively, which has negligible impact on the desulfurization and sulfur storage performance of the adsorbents.

Key words:S-Zorb; spent S-Zorb adsorbents; reactivation; desulfurization performance

S-Zorb 是反应吸附脱硫的代表性技术^[1],吸附剂的脱硫行为主要取决于活性 Ni 和 ZnO 相的特征,镍的高分散性提供了更多的氢解中心以催化断裂 C—S 键^[2-3]。ZnO 的粒径越小,不仅能增加 Ni 的分散性,还可以降低传质阻力,加速 S 从 NiS_x 向 ZnO 的转移,从而提高 ZnO 的转化率和硫容量^[4]。目前的工业再生过程是通过燃烧碳沉积物将非活性 ZnS 转化为活性 ZnO^[5]来恢复可逆失活,然而此过程中会促使活性相与载体组分相互作用,致使活性相消耗,进而导致吸附剂脱硫活性降低产生废剂,国内 S-Zorb 装置每年外排废剂 1 000 t 以上^[6-8],资源浪费和环境污染问题不容忽视。

以往研究多关注开发高性能的新型吸附剂或改善暂时失活吸附剂的再生条件^[5,9-12],然而由于活性位点的烧结和硫化^[13-14]、碳沉积、表面酸度损失^[15],吸附剂的失活不可避免地会随着反应吸附脱硫的演变而发生。国内部分研究者已开展废剂复活再利用方面的工作^[16-17],利用有机或无机酸、碱溶液处理废吸附剂,经洗涤干燥焙烧,得到复活吸附剂,此过程会产生酸碱废液处理问题。中国石油大学辛颖^[18]、孙宗伟^[19]通过反加沉淀剂的方法改善吸附剂的储硫能力,提出酸碱耦合复活方法,该方法通过废吸附剂结构重组赋予其较高的比表面积和发达的孔结构,并同时实现惰性相的相态转化,脱硫

收稿日期:2025-03-21;修回日期:2025-07-31

基金项目:陕西延长石油(集团)有限责任公司科技计划项目(yesy2023ky-B-76)

作者简介:权亚文(1983-),男,硕士,高级工程师,研究方向为石油化工,quanyw123@163.com;张轩(1992-),男,硕士,工程师,研究方向为工业催化,通讯联系人,690718687@qq.com。

评价结果表明,复活脱硫剂能将汽油的硫含量降至 $11.1 \mu\text{g/g}$,但此方法未关注到活性恢复过程中 Ni、Zn 等活性相流失问题。

本文对来自 S-Zorb 工业装置的废剂进行了失活分析,利用溶解-沉淀连续处理方法对废剂进行复活,研究了废剂复活后物理化学性质、脱硫性能以及活性相流失问题。

1 实验部分

1.1 实验方法

新鲜剂、待生剂、再生剂、废剂以及脱硫评价原料汽油均来自于陕西延长石油公司某炼化厂 S-Zorb 装置现场。废剂的复活处理采用溶解-沉淀连续处理方法。首先对废剂进行焙烧预处理,然后将 10 g 焙烧后废剂放置烧杯中,再加入 70 mL 溶解剂,在 40°C 下搅拌 2 h。往烧杯中缓慢滴加沉淀剂,控制反应 pH 为 9,2 h 后反应结束,最后进行过滤、干燥和焙烧得到复活剂。

吸附剂脱硫性能评价在 15 mL 固定床小试装置上开展,吸附剂装填量为 5 mL。还原反应条件为温度 380°C 、压力 1 MPa、时间 3 h;脱硫反应条件为温度 400°C 、压力 1 MPa、质量空速 5 h^{-1} 、氢油比 200、时间 1 h。

1.2 分析表征方法

采用 N_2 吸脱附仪(北京金埃谱有限公司, V-Sorb 2800P)进行吸附剂的孔结构分析;采用 X 射线衍射仪(XRD, 日本 Rigaku 公司, MAX-2400)进行晶相结构分析;采用化学吸附仪(美国康塔公司, ChemBET-3000)进行酸量和还原性能分析;采用电感耦合等离子体(ICP)对反应余液中金属离子含量检测;采用氨气程序升温脱附测试(NH_3 -TPD)对吸附剂的表面酸性进行分析;紫外荧光测硫仪(山东盛泰仪器有限公司, SH0689)对原料油和产物油进行硫含量检测。

2 结果与讨论

2.1 废剂失活研究

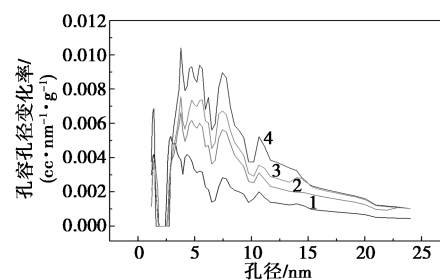
新鲜剂、待生剂、再生剂、废剂的孔结构数据见表 1。大的比表面积和孔容能够提高汽油中的硫化物与吸附剂表面活性中心的接触几率和增加吸附剂的吸附硫容,从表 1 可以看出,新鲜剂的比表面积和孔容是最大的,其次是再生剂和待生剂,最后是废剂。废剂的孔容和比表面积相比于新鲜剂均有一定减少,废剂已经不能为脱硫反应提供足够的比表面

和孔容,因此孔容和比表面积的下是废剂失活的原因之一。同时对比再生剂和待生剂可以发现,待生剂可通过高温再生恢复大部分比表面积和孔容,说明孔道内的堵塞物大部分可通过高温焙烧除去。

表 1 新鲜剂、废剂、待生剂、再生剂的孔结构数据

| 样品 | 新鲜剂 | 废剂 | 待生剂 | 再生剂 |
|--|-------|-------|-------|-------|
| 比表面积(BET)/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) | 30.76 | 22.80 | 24.90 | 29.00 |
| 孔容/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) | 0.094 | 0.055 | 0.061 | 0.091 |

新鲜剂、废剂、待生剂、再生剂的孔径分布图如图 1 所示。由图 1 可知,4 种吸附剂的孔径分布趋势基本一致,主要分布在 3~5 nm 之间,其中废剂、待生剂和再生剂在 8 nm 左右的孔径占比相比于新鲜剂的较高,可以推测是吸附剂在不断反应再生过程中,由于再生器在操作过程中会有酸性气体产生,对吸附剂孔道造成了一定程度上的刻蚀,使得吸附剂介孔结构有所增加。

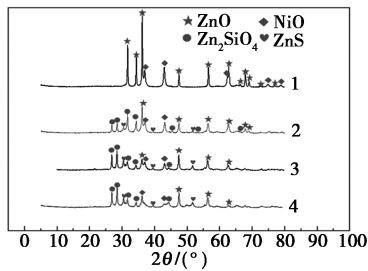


1—新鲜剂;2—待生剂;3—废剂;4—再生剂

图 1 新鲜剂、待生剂、再生剂、废剂孔径分布图

新鲜剂、废剂、待生剂、再生剂的 XRD 谱如图 2 所示。从图 2 中可以看出新鲜剂中出现了氧化镍和氧化锌的系列特征衍射峰,峰形尖锐,峰强度大,说明存在晶型规整的氧化镍和氧化锌晶相。新鲜剂中不存在氧化铝和二氧化硅的特征衍射峰,这说明 Si 和 Al 在吸附剂中以无定形硅酸铝的形式存在。在待生剂、再生剂和废剂中观察到硅酸锌和硫化锌的系列特征衍射峰,说明金属氧化物的硫化以及硅酸锌的形成也是导致吸附剂脱硫活性下降的原因。待生剂经过再生后,部分硫化锌被氧化成 ZnO ,还有一部分 ZnS 在高温酸性水热条件下与吸附剂中的硅源发生相互作用生成硅酸锌,而且存在于待生剂中的硅酸锌经过再生后并没有转变成具有储硫能力的 ZnO ,这说明吸附剂中硅酸锌一旦形成后在工业再生条件下无法逆转。从废剂的 XRD 谱图可以发现,废剂中绝大部分的物相是硅酸锌,这说明吸附剂失

活是由活性组分与载体发生强相互作用导致的活性组分含量的减少。



1—新鲜剂;2—废剂;3—再生剂;4—待生剂

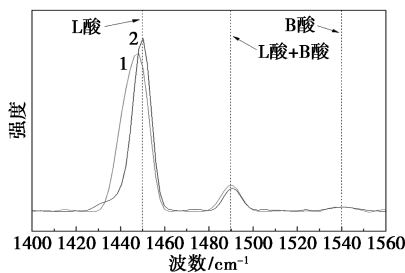
图2 新鲜剂、废剂、待生剂、再生剂的 XRD 谱图

新鲜剂、待生剂、再生剂、废剂的 X 射线荧光光谱测试数据见表 2。从表 2 可以看出,废剂、待生剂和再生剂硫元素含量均远高于新鲜剂的,说明堵塞吸附剂孔道的物质中有一定量的硫化物,根据吸附剂的脱硫反应原理,可以确定吸附剂孔道堵塞物为硫化锌。同时对比再生剂和待生剂,可以发现,通过再生是可以将部分硫化锌除掉。

表 2 新鲜剂、废剂、待生剂、再生剂的 X 射线荧光光谱测试数据

| 元素 | 新鲜剂 质量分数/% | 废剂 质量分数/% | 待生剂 质量分数/% | 再生剂 质量分数/% |
|----|---------------|--------------|---------------|---------------|
| Zn | 36.58 | 39.9 | 39.3 | 41.9 |
| Ni | 19.31 | 20.7 | 20.6 | 19.54 |
| Al | 7.08 | 4.42 | 4.63 | 5.05 |
| Si | 5.31 | 1.62 | 1.72 | 2.06 |
| O | 28 | 27 | 27 | 26 |
| S | 0.039 | 2.62 | 2.63 | 1.55 |

废剂和新鲜剂的吡啶红外谱如图 3 所示。从图 3 可以看出废剂和新鲜剂的吡啶红外谱图基本一致,在 1450 cm^{-1} 以及 1490 cm^{-1} 分别出现了吸收峰,其中 1450 cm^{-1} 的吸收峰代表 L 酸,而 1490 cm^{-1} 处出现的峰被认为是 B 酸和 L 酸位点叠加的结果。噻

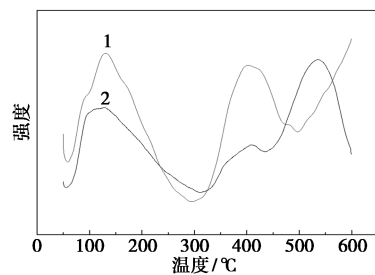


1—新鲜剂;2—废剂

图3 废剂和新鲜剂的吡啶红外谱

吩类硫化物具有孤对电子显碱性(Lewis 碱),易在 L 酸中心上吸附活化,且总 L 酸量高的吸附剂脱硫活性高。说明废剂失活后,其酸类型没有明显的改变。

废剂和新鲜剂的 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 谱如图 4 所示。图中有 3 个峰,第 1 个峰归属为弱酸,第 2 个归属为中强酸的叠加,第 3 个峰可归属为强酸。由此可知废剂和新鲜剂都有 3 种强度的酸,不同的是废剂的弱酸、中强酸相对占比较少,强酸较多,而新鲜剂的弱酸和中强酸相对占比更多,强酸较少,这说明废剂中弱酸和中强酸的酸性位点被积碳覆盖。

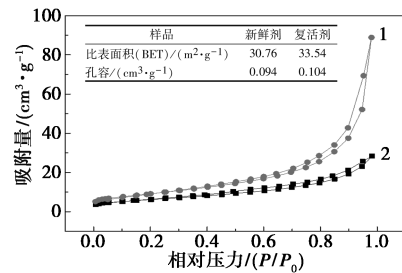


1—新鲜剂;2—废剂

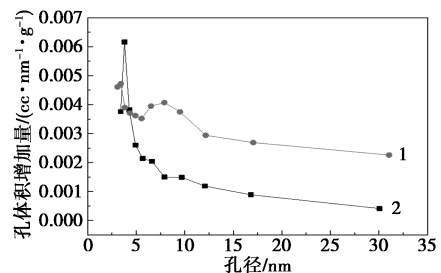
图4 废剂和新鲜剂的 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 谱

2.2 废剂复活研究

复活剂和新鲜剂的等温吸脱附曲线和孔径分布如图 5 所示。复活剂的比表面积和孔容稍大于新鲜剂,两种吸附剂均具有 V 型吸附等温线,出现的回滞环属于 H4 型,其中复活剂的回滞环稍大于新鲜剂,



(a) 等温吸脱附曲线图



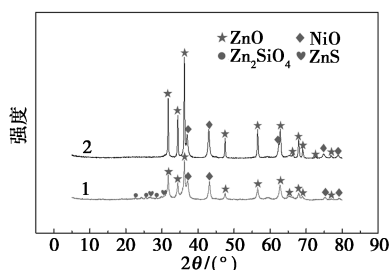
(b) 孔径分布

1—复活剂;2—新鲜剂

图5 复活剂与新鲜剂等温吸脱附曲线图和孔径分布图

>7 nm 的孔数量也多于新鲜剂,说明废剂复活过程中还产生了少量的介孔结构。

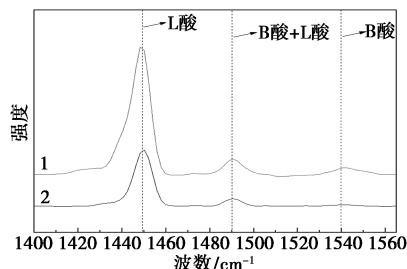
复活剂和新鲜剂的 XRD 谱如图 6 所示。由图 6 可知,复活剂表现出了明显的 ZnO 和 NiO 衍射峰,同时存在的 ZnS 和 Zn₂SiO₄ 衍射峰也非常微弱,说明废剂经过复活,ZnS 和 Zn₂SiO₄ 相已经基本被消除且转化为 ZnO 相,这有助于提高吸附剂的脱硫活性。同时复活剂在 2θ=36.2° 处 ZnO 峰的半峰宽和 2θ=37.3° 处 NiO 峰的半峰宽均大于新鲜剂的,表明复活剂中 ZnO 和 NiO 以更小的晶粒尺寸存在且分散性良好,提高了脱硫活性,降低了硫从 Ni 相向 ZnO 的转移限制,提升了整体脱硫性能^[4]。



1—新鲜剂;2—新鲜剂

图 6 复活剂和新鲜剂的 XRD 谱

复活剂和新鲜剂的吡啶红外谱如图 7 所示。从图 7 可以看出,复活剂表现出了 L 酸、B 酸和 L+B 酸 3 种类型酸,新鲜剂表现出了 L 酸和 L+B 酸 2 种类型,而且复活剂 L 酸量多于新鲜剂,具有更多的路易斯酸位点。更多 L 酸的出现这可能是由于复活溶剂与氧化铝反应产生的缺陷,为吸附剂提供了更多的路易斯酸位点。此外,复活剂表面积的增加也提高了路易斯酸位点的可及性。

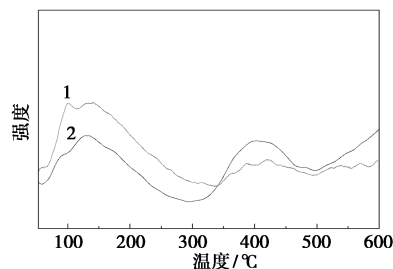


1—新鲜剂;2—新鲜剂

图 7 复活剂和新鲜剂的吡啶红外谱

复活剂和新鲜剂的 NH₃-TPD 谱如图 8 所示。从图 8 可以看出,复活剂的 L 酸酸量明显高于新鲜剂。这可能是废剂复活过程更有利于促进低配位铝的形成,进而提高吸附剂样品中 L 酸的酸量,而且所用复活溶剂能够提供大量氢质子促进了 B 酸的

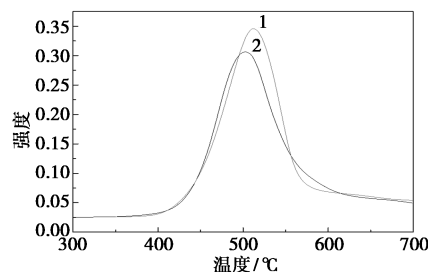
形成,在后续的高温脱水过程中,会有更多的 B 酸生成 L 酸。较高的路易斯酸位点浓度有利于硫化化合物的吸附和分解。



1—复活剂;2—新鲜剂

图 8 复活剂和新鲜剂的 NH₃-TPD 谱

复活剂和新鲜剂的 H₂-TPR 谱如图 9 所示。从图 9 可以看出,400~600°C 之间出现了一个很宽的峰,归属为载体表面分散的 NiO、孔道内聚集的 NiO 以及吸附剂固体表面 ZnO 还原峰。经过复活的吸附剂的还原性能发生了明显的变化,复活剂和新鲜剂的峰位置基本重合,二者还原温度没有明显变化,但复活剂的还原氢耗量明显高于新鲜剂的,说明复活剂中 NiO 在脱硫反应前期的可还原度要高于新鲜剂,更多的 NiO 被还原为 Ni 单质,提升了吸附剂的脱硫活性位点数量。



1—复活剂;2—新鲜剂

图 9 复活剂与新鲜剂的 H₂-TPR 谱

2.3 脱硫性能及金属损失评价

复活剂、新鲜剂和再生剂的脱硫评价结果如图 10 所示。从图 10 可以看出,再生剂、新鲜剂和复活剂的脱硫率分别为 78.9%、89.0%和 91.2%,说明废

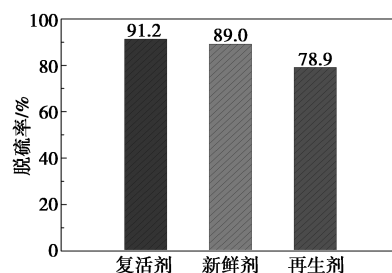


图 10 复活剂、新鲜剂和再生剂的脱硫评价结果

剂经过高温处理再生后脱硫活性很难达到新鲜剂水平,而经过复活处理脱硫活性可被提升至新鲜剂水平。结果表明,废剂的脱硫活性可以有效恢复。

废剂复活后反应余液中金属离子含量的结果见表 3。从表 3 可以看出,反应余液中 Zn 离子含量为 0.0221 $\mu\text{g}/\text{mL}$, Ni 离子含量为 0.2717 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 经过换算,金属损失量分别为 3.32 μg 和 40.75 μg ,以废剂复活处理量为基准,损失率分别为 0.332 $\mu\text{g}/\text{g}$ 和 4.075 $\mu\text{g}/\text{g}$,由此说明,废剂复活过程中活性金属 Ni 和储硫金属 Zn 的损失率非常小,对吸附剂的脱硫和储硫性能几乎没有影响。

表 3 废剂复活后反应余液中金属离子含量

| 金属离子 | 含量/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$ | 损失量/ μg | 损失率/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$ |
|------|--|--------------------|--|
| Zn | 0.0221 | 3.32 | 0.332 |
| Ni | 0.2717 | 40.75 | 4.075 |

3 结论

(1) 脱硫反应产生的积碳和硫化物沉积在废剂孔道中致使比表面积和孔容降低,活性相与载体相互作用形成惰性相 Zn_2SiO_4 致使活性位点减少,以及吸附剂 L 酸量的减少导致了吸附剂的失活和脱硫能力降低。

(2) 废剂经焙烧预处理,碳沉积物被去除, ZnS 转化为 ZnO。溶解-沉淀连续处理废剂,其孔结构得到有效恢复,并产生了少量的 >7 nm 的介孔结构,同时 Zn_2SiO_4 转化为活性 ZnO,新形成的 ZnO 具有更小的粒径。此外废剂多孔结构被重构,复活剂上产生了更多的 L 酸位点,而且复活剂的还原性能得到提升,有了更多的活性位点。

(3) 经过复活后的废剂具有比再生剂更高的脱硫效率,并且在汽油脱硫中表现出与新鲜吸附剂相当的活性,同时反应余液中活性金属 Ni 和储硫金属 Zn 的损失率非常小,对吸附剂的脱硫和储硫性能几乎没有影响。

参考文献

- [1] Huang L, Wang G, Qin Z, *et al.* In situ XAS study on the mechanism of reactive adsorption desulfurization of oil product over Ni/ZnO[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 106(1/2): 26-38.
- [2] Bezverkhy I, Safonova O V, Afanasiev P, *et al.* Reaction between thiophene and Ni nanoparticles supported on SiO_2 or ZnO: In situ synchrotron X-ray diffraction study[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(39): 17064-17069.
- [3] Ryzhikov A, Bezverkhy I, Bellat J P. Reactive adsorption of thiophene on Ni/ZnO: Role of hydrogen pretreatment and nature of the rate determining step[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2008, 84(3/4): 766-772.
- [4] Zhang Y, Yang Y, Han H, *et al.* Ultra-deep desulfurization via reactive adsorption on Ni/ZnO: The effect of ZnO particle size on the adsorption performance[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2012, 119/120: 13-19.
- [5] Meng X, Huang H, Shi L. Reactive mechanism and regeneration performance of NiZnO/ Al_2O_3 -diatomite adsorbent by reactive adsorption desulfurization[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(18): 6092-6100.
- [6] 李鹏, 田健辉. 汽油吸附脱硫 S-Zorb 技术进展综述[J]. 炼油技术与工程, 2014, (1): 6.
- [7] 夏冰, 孙国刚, 张玉明, 等. S-Zorb 废吸附剂分级回收及利用[J]. 炼油技术与工程, 2014, 44(4): 45-48.
- [8] 刘传勤. S-Zorb 清洁汽油生产新技术[J]. 齐鲁石油化工, 2012, 40(1): 5.
- [9] Huang L, Yan L, Tang M, *et al.* Effect of pretreatment on the adsorption performance of Ni/ZnO adsorbent for dibenzothiophene desulfurization[J]. ACS Omega, 2018, 3(12): 18967-18975.
- [10] Oh W, Lei J, Veksha A, *et al.* Ni-Zn-based nanocomposite loaded on cordierite mullite ceramic for syngas desulfurization: Performance evaluation and regeneration studies[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 351: 230-239.
- [11] Greish A, Tsybulevski A, Tkachenko O, *et al.* Reactive adsorption of sulfur compounds by transition metal polycation exchanged zeolites and desulfurization of hydrocarbon streams[J]. Energy Technology, 2017, 5(9): 1627-1637.
- [12] Liu Y, Wang H, Liu Y, *et al.* Reactive adsorption desulfurization on Cu/ZnO adsorbent: Effect of ZnO polarity ratio on selective hydrogenation[J]. Energy & Fuels, 2017, 31(9): 9930-9938.
- [13] Ju F, Liu C, Meng C, *et al.* Reactive adsorption desulfurization of hydrotreated diesel over a Ni/ZnO- Al_2O_3 - SiO_2 adsorbent[J]. Energy & Fuels, 2015, 29(9): 6057-6067.
- [14] Qiu L, Zou K, Xu G. Investigation on the sulfur state and phase transformation of spent and regenerated S-zorb sorbents using XPS and XRD[J]. Applied Surface Science, 2013, 266: 230-234.
- [15] Wang G, Wen Y, Fan J, *et al.* Reactive characteristics and adsorption heat of Ni/ZnO- SiO_2 - Al_2O_3 adsorbent by reactive adsorption desulfurization[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(22): 12449-12459.
- [16] 中国石油大学(华东). S-Zorb 废吸附剂的碱预处理复活方法: 201510329719.4[P]. 2017-08-08.
- [17] 中国石油大学(华东). S-Zorb 废吸附剂的复活方法: 201510325608.6[P]. 2017-05-10.
- [18] 辛颖. 废 S-Zorb 汽油脱硫剂的复活[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2018.
- [19] 孙宗伟. 汽油脱硫 S-Zorb 废吸附剂复活的中试放大研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2021. ■