

利用石化固废三旋细粉制备 高性能脱硫吸附剂的研究

左泽军^{1,2}, 吕灵芝³, 高明军³, 刘晨光^{1*}, 张新功³

(1. 中国石油大学(华东)化学工程学院, 山东 青岛 266580; 2. 中原油田石油化工总厂, 河南 濮阳 457001; 3. 青岛惠城环保科技股份有限公司, 山东 青岛 266500)

摘要:以 FCC 装置产生的三旋细粉作为制备介孔二氧化硅的原料, 介孔二氧化硅为载体, 采用 Mg^{2+} 和 Zn^{2+} 通过浸渍法对介孔二氧化硅进行改性, 制备颗粒脱硫吸附剂。利用 X 射线粉末衍射(XRD)、氮气吸附-脱附和激光粒度仪对脱硫吸附剂进行表征, 以工业 FCC 含硫汽油作为研究脱硫吸附剂的脱硫性能的原料。结果表明:由三旋细粉制备的介孔二氧化硅具有优异的孔径分布和良好的比表面, 在经过镁和锌改性后, 比表面虽有所降低, 但是介孔分布范围增加, 由其制备的脱硫吸附剂对含硫汽油中硫的脱除率高达 90%。

关键词:三旋细粉; 介孔二氧化硅; 浸渍; 吸附脱硫

中图分类号: TE992.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)03-0079-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.03.019

Preparation of high efficient desulfurization sorbent by using exhausted fine particles from FCC unit

ZUO Ze-jun^{1,2}, LV Ling-ling³, GAO Ming-jun³, LIU Chen-guang^{1*}, ZHANG Xin-gong³

(1. College of Chemical Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;

2. The Refinery of Zhongyuan Oilfield Company, SINOPEC, Puyang 457001, China;

3. Qingdao Huicheng Environmental Technology Co., Ltd., Qingdao 266500, China)

Abstract: Mesoporous SiO_2 is prepared by using exhausted fine particles from FCC unit, which is then modified by Mg^{2+} and Zn^{2+} through impregnation method to synthesize desulfurization sorbent particles. The resultant desulfurization sorbent is characterized by X-ray powder diffraction (XRD), nitrogen adsorption-desorption measurements and laser particle size analyzer. The desulfurization performance of the synthesized sorbent particles is also tested on industrial FCC sulfur-containing oil. The results show that the obtained mesoporous SiO_2 possesses excellent pore size distribution and good specific surface area. The Mg^{2+} and Zn^{2+} modification process can decrease the specific surface area but expand the pore size distribution, leading to the high desulfurization rate for FCC sulfur containing oil (90%).

Key words: exhausted fine particles; mesoporous SiO_2 ; impregnation; adsorptive desulfurization

汽油中含有多种含硫化合物如硫醇、二硫化物、硫醚和噻吩类硫化物, 燃烧后产生的二氧化硫、三氧化硫等硫化物会直接导致酸雨, 对城市环境造成严重污染。随着人们对环境质量要求的日益提高, 减少硫化物排放是当前清洁汽油的研究热点。

我国的商品汽油中约 80% 为催化裂化汽油, 对于催化裂化汽油来说, 如果原料油中硫的质量分数为 1%, 裂化后的汽油硫的质量分数将达到 1 000 $\mu\text{g/g}$, 如何较经济地降低汽油中硫的质量分数是摆在炼油界面前的重大课题之一。目前, 降低催化裂化汽油中硫质量分数的主要方法有: ①催化裂化原料的加氢预处理, 由于操作条件苛刻, 投资大, 所以限制了其应用; ②催化汽油后加氢处理, 虽能降低汽油中硫的质量分数, 但同时也降低了汽油的辛烷值; ③在催化

裂化过程中使用降硫催化剂和助剂; ④吸附脱硫。吸附法是一种有效地脱硫方法, 投资成本低, 运行操作简单易实现, 且能保证脱硫效果^[1-3]。

目前研究较多的脱硫吸附剂主要有分子筛基吸附剂、金属氧化物吸附剂、活性炭基吸附剂以及一些新型的改性吸附剂^[4-6]等, 采用 FCC 装置产生的固废作为吸附剂的原料的报道较少。吴乐乐等^[7]将 FCC 催化剂废渣改性后用于润滑油的精制, 具有显著效果, 并优于白土, 可以代替白土作为润滑油基础油补充精制材料。杨世成等^[8]开发了 FCC 废催化剂代替白土精制石蜡的工艺, 具有较好的助滤效果, 有助于加工重质原料。何捍卫等^[9]将 FCC 废催化剂粉末经酸处理后用来吸附废水中的苯酚, 效果显著, 对苯酚的吸附去除率可达 88%。笔者以 FCC 装

收稿日期: 2015-11-10

作者简介:左泽军(1965-), 男, 博士, 高级工程师, 主要从事炼油生产技术管理和装置节能减排研究工作, lvll@hcept.com; 刘晨光(1962-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向包括催化材料与催化剂工程, 石油馏分加氢催化剂与工艺, 石油化学等, 通讯联系人, cgliu@upc.edu.cn。

置产生的三旋细粉为原料,将其酸处理后得到孔径分布均匀的介孔二氧化硅作为载体,采用 Mg^{2+} 和 Zn^{2+} 对二氧化硅进行改性,得到脱硫吸附剂,对改性前后的样品进行表征,并采用 FCC 汽油考察脱硫吸附剂的脱硫效果及其再生性能。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

FCC 三旋细粉,取自中原油田石化总厂;盐酸; $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; FCC 汽油,来自青岛安邦石化。

X'Pert Pro MPD 型多晶粉末 X-射线衍射仪,荷兰帕纳科公司生产; ASAP 2020-M 比表面积分析仪,美国麦克仪器公司生产; mastersizer 2000E 激光粒度仪,英国马尔文公司生产;压力过滤管,自制。

1.2 脱硫吸附剂的制备

将 FCC 烟气粉尘在 16% 的盐酸中沸腾反应 3 h,过滤,洗涤,干燥后得到具有孔径分布均匀的介孔二氧化硅颗粒。配制 0.2 mol/L 的 $Mg(NO_3)_2$ 溶液和 0.1 mol/L 的 $Zn(NO_3)_2$ 溶液。将介孔二氧化硅颗粒先置于 0.1 mol/L 的 $Zn(NO_3)_2$ 溶液中,40℃ 下浸渍 8 h 后过滤,洗涤,干燥;将干燥后的锌改性的介孔二氧化硅置于 0.2 mol/L 的 $Mg(NO_3)_2$ 溶液中,饱和浸渍 6 h 后,一定量去离子水淋洗后用红外灯烘干,置于马弗炉中于 500℃ 下焙烧 2 h,得改性后的二氧化硅,即脱硫吸附剂 TS。

1.3 脱硫吸附剂的表征

利用 X 射线衍射(XRD)对 FCC 烟气粉尘、介孔二氧化硅和改性介孔二氧化硅的晶体结构进行测定,Cu 靶 $K\alpha$ 射线,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA;利用比表面积分析仪对不同样品的比表面、孔结构进行分析。

1.4 脱硫性能测试

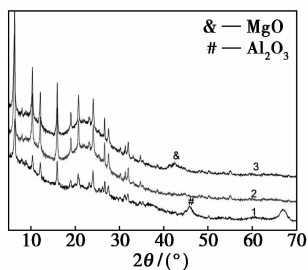
以 FCC 含硫汽油作为考察脱硫吸附剂脱硫性能的原料,其中汽油中硫的质量分数为 989 $\mu\text{g/g}$ 。将脱硫吸附剂装填于抗压反应管中,管径为 2 cm,管长为 40 cm,装填结实,记录装填质量,按照剂油质量比 1:8 打入 FCC 含硫汽油,控制加入压力和吸附时间,定时定点取样分析吸附脱硫后 FCC 汽油中硫的质量分数,考察脱硫效果。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

分别对 FCC 烟气粉尘、介孔二氧化硅及改性后

的二氧化硅进行 X 射线衍射分析,结果如图 1 所示。由图 1 可以看出,FCC 烟气粉尘经处理变成介孔二氧化硅后,其中的氧化铝衍射峰消失,这与介孔二氧化硅粉的化学组成相一致,说明烟气粉尘经处理后其中的氧化铝被溶解。从图 1 还可以看出,改性后的介孔二氧化硅衍射峰强度基本不变,但会呈现出微小的 MgO 衍射峰,说明 Zn^{2+} 已经进入二氧化硅的结构空穴上,而部分 Mg^{2+} 则以表面负载的形式存在于介孔二氧化硅颗粒上,因此改性后的介孔二氧化硅颗粒表面含有 MgO 晶相。

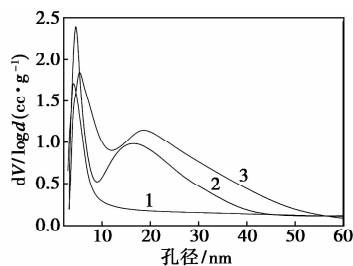


1—烟气粉尘;2—改性前二氧化硅;3—改性后二氧化硅

图 1 FCC 烟气粉尘及改性前后二氧化硅的 XRD 谱图

2.2 样品的比表面及孔结构分析

对 FCC 烟气粉尘、介孔二氧化硅及改性后的介孔二氧化硅进行孔径分布分析,结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出,FCC 烟气粉尘的孔径分布比较集中,均 < 10 nm。改性前后介孔二氧化硅的孔径分布都主要集中在 0 ~ 10 nm 和 10 ~ 30 nm 2 个区域,但改性后的二氧化硅的孔径分布集中度下降,尖峰值较改性前的偏大,说明改性后的孔径变大,微孔数量减少,介孔数量增多,这主要是因为金属离子进入二氧化硅的孔道内或附着在表面。



1—烟气粉尘;2—改性前二氧化硅;3—改性后二氧化硅

图 2 FCC 烟气粉尘及改性前后介孔二氧化硅的孔径分布曲线

FCC 烟气粉尘及改性前后介孔二氧化硅的比表面和孔体积如表 1 所示。从表 1 中可以看出,FCC 烟气粉尘经处理后比表面、微孔比表面、孔体积均大幅增长,说明酸处理疏通了颗粒的孔道,增大

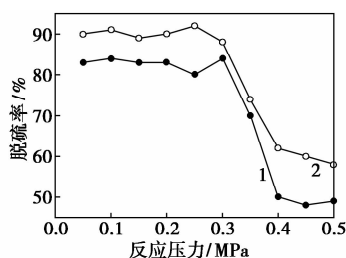
了孔体积和比表面。改性后的介孔二氧化硅样品的比表面、微孔比表面、孔体积虽有下降,但是其平均孔径有所增加,说明改性增多了介孔二氧化硅的介孔数量,这在图2中也得到证明。

表1 FCC烟气粉尘及改性前后介孔二氧化硅的比表面和孔结构数据

项目	FCC 烟气粉尘	介孔 二氧化硅	改性后介孔 二氧化硅
比表面/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	89	226	198
微孔比表面/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	32	178	156
孔体积/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0.09	0.31	0.27
平均孔径/nm	3	13	15

2.3 吸附剂的脱硫性能

以FCC含硫汽油作为考察脱硫吸附剂脱硫性能的原料,分别考察压力和反应温度对吸附剂脱硫性能的影响,结果如图3、图4所示。由图3可以看出,随着反应压力的增大,改性前后的脱硫率先保持不变后逐渐趋于平衡,这主要是由于随着反应压力的增大,单位时间内进入脱硫装置的原料增多,加大了吸附剂的吸附强度,减少了原料的停留时间,因此吸附剂对汽油中的硫物种的脱除率有所下降。从图3中还可以看出,随着反应压力的增大,二者脱硫率的变化速率也不同,随反应压力的增加,改性后的二氧化硅脱硫率的变化速率较改性前缓慢,并且下降幅度小,说明 Mg^{2+} 和 Zn^{2+} 改性二氧化硅增强了介孔二氧化硅的载硫能力,提升了其脱硫能力。

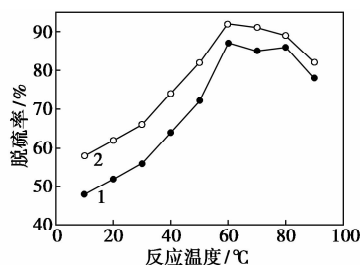


1—改性前二氧化硅;2—改性后二氧化硅

图3 反应压力对样品的脱硫率的影响

从图4中可以看出,随着吸附反应温度的升高,改性前后的介孔二氧化硅对汽油中的硫物种的脱除率先增加后减少,主要是因为随着温度的升高,汽油的黏度降低了,增加了汽油的流动性,从而增加了与吸附剂接触的几率。从图4中还可以看出,相同反应温度下,改性后的介孔二氧化硅对汽油中硫物种的脱除率明显高于未改性的样品,说明 Mg^{2+} 和 Zn^{2+} 对汽油中的硫物种具有亲附性能,能将硫物种

优先吸附到吸附剂上,从而增加介孔二氧化硅的脱硫性能。



1—改性前二氧化硅;2—改性后二氧化硅

图4 反应温度对样品脱硫率的影响

2.4 吸附剂的再生性能

将使用后的吸附剂于 600°C 下焙烧3h后得到再生吸附剂,再生吸附剂的脱硫率与再生次数的关系如图5所示。从图5中可以看出,改性后的介孔二氧化硅是一种再生性能良好的脱硫吸附剂。

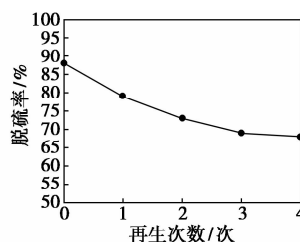


图5 再生次数与脱硫率的关系

3 结论

(1)与未改性的介孔二氧化硅相比,改性后的样品比表面和孔体积均有所减小,平均孔径增大,增大了大分子硫物种进入吸附剂内部孔道的几率,提高了脱硫率。

(2)在反应压力和反应温度对吸附剂脱硫性能影响的实验过程中,相同条件下改性后的介孔二氧化硅的脱硫率明显高于未改性二氧化硅的脱硫率,说明 Mg^{2+} 和 Zn^{2+} 的引入有助于提升其脱硫性能。

(3)改性后的介孔二氧化硅具有良好的再生性能。

参考文献

- [1] 卜欣立,刘书立,张会欣,等. FCC汽油化学吸附脱硫剂及其应用[J]. 应用化学,2008,25(6):706-709.
- [2] 董世伟,秦玉才,王源,等. 汽油选择性吸附脱硫过程中硫化物吸附脱除规律研究[J]. 石油炼制与化工,2013,44(3):26-31.
- [3] 秦如意,张晓静,刘金龙,等. FCC汽油吸附脱硫工艺的研究[J]. 石油炼制与化工,2003,34(3):24-28.

目前,未见 Ti/RuO₂ 涂层网状电极电化学氧化降解 PNA 废水的研究报道。

笔者利用 Ti/RuO₂ 涂层网状电极电化学降解 PNA 模拟废水,通过比较降解实验中 PNA 废水 COD 去除率的高低,确定出降解 PNA 模拟废水的最佳条件。

1 实验部分

1.1 药品和仪器

RuCl₃·3H₂O,上海久岳化工有限公司生产;K₂Cr₂O₇、FeSO₄·7H₂O 及 (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O,AR,天津市科密欧化学试剂有限公司生产;对硝基苯甲酸,AR,北京化学试剂公司生产;邻菲罗啉、Na₂SO₄、NaOH、浓 H₂SO₄、草酸、乙醇和异丙醇,AR,成都市科龙化工试剂厂生产;钛网,陕西宝鸡鑫诺新材料有限公司生产。

DF1731SI3A 型直流电源,宁波中策电子有限公司生产;HJ-3 型数显恒温磁力搅拌器,常州澳华仪器有限公司生产;TM-3000 型扫描电镜(SEM),日本日立公司生产;X³pert PRO 型 X 射线衍射仪(XRD),荷兰帕纳科公司生产;U-3900H 型紫外可见分光光度计,日本 HITACHI 公司生产。

1.2 电极制备

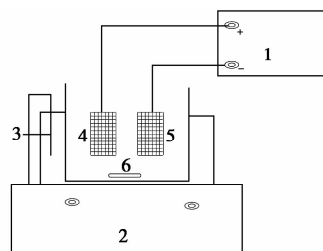
钛网基底预处理步骤如下:①用砂纸打磨钛网,直至呈现金属光泽为止;②将钛网放入盛有质量分数为 20%,温度为 80℃ 的 NaOH 溶液中,超声除油 30 min;③再将钛网置于盛有 20% 草酸溶液的烧杯中,煮沸刻蚀 2 h,使得钛网表面呈现出无金属光泽的灰色麻面,用蒸馏水冲洗干净后于无水乙醇中保存,备用。

外层活性层制备步骤如下:①将 RuCl₃·3H₂O 和异丙醇按照一定比例混合,同时滴入一定量的浓盐酸,防止溶液发生水解,配制成活性层的刷涂液;②在预处理过的钛网上双面均匀刷涂,于 90℃ 鼓风干燥箱中干燥 15 min 后,将其置于 450℃ 的马弗炉中热分解 10 min,自然冷却,并重复刷涂 15 次;③将电极置于马弗炉中,450℃ 恒温煅烧 2 h,冷却至室

温,取出得到灰黑色的 Ti/RuO₂ 涂层网状电极。

1.3 电化学降解实验

将 10.0 mg PNA 与 0.20 g Na₂SO₄ 电解质加入到自来水中,用 1.0 mol/L H₂SO₄ 溶液和 1.0 mol/L NaOH 溶液调节废水 pH,配成 50 mL 的 PNA 模拟废水。废水的初始 COD 为 250 mg/L。以 Ti/RuO₂ 涂层网状电极为阳极,不锈钢网为阴极,在一定条件下电化学降解体积为 50 mL 的 PNA 模拟废水。实验装置如图 1 所示。



1—直流电源;2—恒温磁力搅拌器;3—控温装置;
4—Ti/RuO₂ 涂层网状电极;5—不锈钢网电极;6—磁力搅拌子

图 1 实验装置示意图

1.4 COD 去除率和 PNA 降解率的检测方法

采用重铬酸钾法测试废水的 COD 值,计算式为:

$$\text{COD(以 O}_2 \text{ 计算,mg/L)} = C_1(V_1 - V_2) \times 8000/V_0 \quad (1)$$

$$\text{COD 去除率(\%)} = (\text{COD}_{\text{Cr},0} - \text{COD}_{\text{Cr},t})/\text{COD}_{\text{Cr},0} \quad (2)$$

式中: C_1 为 (NH₄)₂Fe(SO₄)₂ 溶液的浓度(mol/L); V_1 为 (NH₄)₂Fe(SO₄)₂ 溶液滴定空白样时的用量(mL); V_2 为 (NH₄)₂Fe(SO₄)₂ 溶液滴定水样时的用量(mL); V_0 为所取水样的体积(mL); $\text{COD}_{\text{Cr},0}$ 为降解前 PNA 废水的化学需氧量(mg/L); $\text{COD}_{\text{Cr},t}$ 为降解 t 时间后 PNA 废水的化学需氧量(mg/L)。

利用紫外可见分光光度计检测 PNA 废水的吸光度,计算式为:

$$A = Kbc \quad (3)$$

$$\text{PNA 去除率(\%)} = (A_0 - A_t)/A_0 \quad (4)$$

式中: A 为吸光度; K 为 PNA 的吸收系数[L/(mol·cm)]; b 为吸收层厚度(cm); c 为 PNA 废水的浓度(mol/L); A_0 为降解前 PNA 废水的吸光度; A_t 为降解 t 时间后 PNA 废水的吸光度。

tions[J]. Chemical Reviews,2012,112(2):86-932.

[4] 范俊刚,兰海叶,张志刚,等.树脂基改性球形活性炭的汽油吸附脱硫性能研究[J].石油炼制与化工,2014,45(9):10-15.

[5] Maldonado-Hernandez A J, Yang R T. Desulfurization of liquid fuels by adsorption via π -complexation with Cu(II)-Y and Ag-Y zeolites [J]. Ind Eng Chem Res,2003,42(1):123-129.

[6] Li J R, Sculley J, Zhou H C. Metal-organic frameworks for separa-

[7] 吴乐乐,张青.用于润滑油精制的 FCC 催化剂废渣改性工艺研究[J].石油炼制与化工,2014,45(8):44-48.

[8] 杨世成,李维彬,张淑艳,等. FCC 废催化剂用于石蜡吸附精制过程的研究[J].天津化工,2004,18(5):45-47.

[9] 何捍卫,孟佳,解东梅,等.废 FCC 催化剂吸附苯酚废水[J].粉末冶金材料科学与工程,2012,17(1):69-75. ■

(上接第 81 页)