

载金属离子的氧化铝吸附 净化汽油中硫醇

居沈贵 管国锋 姚虎卿
(南京工业大学化工学院, 南京 210009)

摘要:采用载金属离子的氧化铝吸附净化汽油中硫醇。在微波条件下负载不同离子,从净化效果和吸附速率等方面选择了适宜的金属离子,实验测定了静态吸附平衡数据和动态吸附透过曲线,在本文所测的浓度范围内,静态吸附平衡数据符合线性关系,研究结果表明:吸附剂具有净化汽油中硫醇和总硫的双重效果,可以为吸附过程的设计提供基础数据。

关键词:硫醇;汽油;吸附;氧化铝;金属离子

中图分类号:TQ028.15

文献标识码:A

Gasoline sweetening by adsorption on alumina loading with metallic ions

JU Shen-gui, GUAN Guo-feng, YAO Hu-qing

(College of Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Process of gasoline sweetening by adsorption on alumina loading with metallic ions were studied. Several different metal ions were carried on alumina by microwave irradiation, and suitable ions were selected according to the effects of removing mercaptan and adsorptive velocity. In the range of concentrations of mercaptan, the static adsorption equilibrium data were measured and fitted in linear relationship. Dynamic adsorption curves were also measured, which could give necessary basic data to the design of industrial adsorption process. Experimental results show that the adsorbent can remove the mercaptan and other sulfide from gasoline and the method will advance the gasoline sweetening technology.

Key words: adsorption; mercaptan; gasoline; alumina; metallic ion

随着对汽车尾气控制要求的发展,研究与开发汽油脱硫技术以降低汽油中的硫含量已成为当务之急。目前国外汽油含硫量已降到 $300 \mu\text{g/g}$, 仍无法满足未来汽车尾气排放标准的要求, 由于汽油中 $85\% \sim 95\%$ 的硫来自催化裂化汽油, 我国约 80% 的汽油来自催化裂化过程, 而国外汽油只有 34% 来自催化裂化, 这使得我国汽油中含硫量高达 $800 \mu\text{g/g}$ 以上, 比国外汽油含硫量高得多^[1]。

硫醇属于活性化合物, 如果汽油中含有较多硫醇, 不仅有恶臭味, 而且是一种氧化诱剂, 使汽油中不稳定组分加速氧化生成胶质, 腐蚀和加速某些塑料容器的溶胀, 为此汽油产品对硫醇的含量有严格要求, 一般要求硫醇中硫含量不大于 $10 \mu\text{g/g}$ 或通过博士实验^[2]。目前脱硫的技术主要有催化裂化脱硫、催化加氢脱硫、水蒸气催化脱硫、生物催化脱

硫、吸附精制脱硫等, 发展最为迅速应用最为广泛的脱硫技术为梅洛克斯 (Mercox) 脱硫醇技术和纤维-薄膜 (Fiber-Film) 接触器碱处理技术^[3~5]。Mercox 固定床脱硫醇工艺流程简单, 投资较少, 我国许多炼油厂都先后建立此种装置, 但该技术只是将硫醇催化氧化为二硫化物或多硫化物, 并没有降低汽油中的总硫含量, 催化加氢不可避免地降低汽油的稳定性。吸附法具有净化度高、能耗低、易于操作等优点, 开发高效的吸附分离材料及其技术应用于环境保护的废物回收、分离纯化再利用是当前功能材料发展的前沿课题。

微波技术近年来在化学中被广泛应用。当体系中含有离子时, 微波辐射能使之很快到达反应温度, 同时实现在分子水平上的搅拌^[6]。田一光等人^[7]采用微波加热进行沸石分子筛与多种阳离子的交换,

研究表明微波加热是一种迅速、简便、节能和高效的向沸石分子筛引入阳离子的新途径。采用吸附法用于脱除硫醇的研究已有相关报道^[3-9],选用氧化铝作为载体,通过其与金属盐溶液在微波条件下进行离子交换后,用于汽油硫醇的吸附分离及总硫脱除效果的研究,尚未见相关的文献报道,笔者拟采用负载金属离子的氧化铝进行汽油脱硫研究,研究结果将为汽油脱硫技术的开发提供基础数据。

1 实验部分

1.1 脱硫吸附剂的制备

称取一定量的 Al_2O_3 作为载体置于一定浓度的含金属离子溶液中,在微波(功率为 750 W)条件下交换一定时间后,经过干燥后作为脱硫吸附剂备用。

1.2 分析方法

汽油中硫醇含量采用汞量法测定^[10],其步骤按文献[10]中的锌掩蔽-非均相直接滴定法进行,总硫含量采用 WK-2C 型综合微库仑仪(江苏电分析仪器厂),其分析精度为 5×10^{-7} 。

1.3 实验过程及装置

1.3.1 静态吸附过程

称取一定量的脱硫吸附剂置于锥形瓶中,量取一定量的原料汽油倒入其中,把锥形瓶口密封,定时振荡以混合,放置 3 天后,取样对汽油中硫醇浓度进行分析,可获得静态吸附平衡数据。

1.3.2 动态吸附过程

动态吸附过程的装置示意图如图 1,原料汽油从高位槽经控制阀控制一定的流量保持稳定,流过装填 95.66 g 脱硫吸附剂的吸附器(吸附器直径 16 mm,高度 620 mm),定时对收集在容器中的样品进行分析,这样可以得到动态吸附数据。

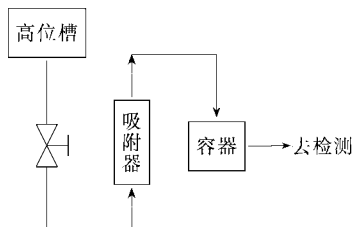


图 1 吸附净化汽油中硫醇的动态装置流程

2 实验结果与讨论

2.1 吸附剂所载金属离子的选择

吸附剂的载体用量为 8 g,在微波条件下对铜、锌、锰、铅离子(浓度皆为 1 mol/L)等负载后,进行干燥及制得脱硫吸附剂。用该吸附剂与 100 ml 的汽

油(硫醇的起始质量浓度 C_0 为 $22 \mu\text{g}/\text{ml}$)静态吸附 3 天,用汞量法滴定检测其中的硫醇含量,其实验所得数据结果如表 1 所示。

表 1 载不同离子吸附剂静态吸附效果比较

金属离子	铜离子	锰离子	铅离子	锌离子	未交换
硫醇含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$	1.260	1.470	2.266	1.400	2.500
吸附容量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	259.25	256.63	246.68	257.50	243.75

从表 1 结果可以看出,未交换离子的吸附剂,即载体对硫醇的净化度和吸附容量都不如其他负载离子的吸附剂,负载离子吸附效果明显;另外还可看出对负载的几种离子而言,金属铜离子的脱除效果最佳;锰离子的脱硫效果总体上不如铜离子和铅离子,同时考虑到环保因素,目前我国正在推广无铅汽油,故排除锰离子和铅离子作为活性离子,故以铜离子或锌离子作为活性组分较为合适。

2.2 载不同金属离子吸附剂对硫醇的吸附速率比较

用载体 8 g 分别和铜离子、锌离子、锰离子(浓度皆为 0.5 mol/L)在微波条件下进行交换,干燥后与 100 ml 的汽油进行静态吸附,在相同的间隔时间进行滴定检测硫醇的含量,并计算其吸附容量,所得数据如图 2 所示。

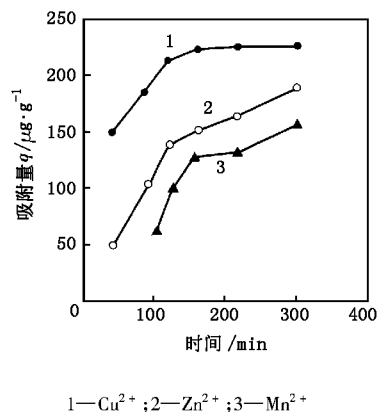


图 2 负载不同金属离子对硫醇吸附速率的影响

由图 2 可知,以 Al_2O_3 为载体,在初始的同等时间内负载铜离子的吸附容量比锌离子和锰离子大很多,经过一段时间后逐渐趋向平衡,锰离子则呈现一定的波动性,效果和速率则不如铜离子和锌离子,而锌离子仍有增加的趋势,对铜离子和锌离子的脱除效果继续考察的结果如表 2 所示。

表2 吸附后汽油的硫醇含量 $\mu\text{g}/\text{ml}$

时间/h	24	48	72
铜离子	1.320	1.000	0.980
锌离子	1.380	1.100	1.080

对铜离子和锌离子的脱除效果最终趋于一致,在进行静态吸附中,一般吸附3天后,汽油中硫醇含量趋于恒定。从表2可知吸附后负硫醇含量载铜离子、锌离子相当,这和静态实验结果一致。

2.3 静态吸附平衡数据

用8g氧化铝与铜离子(0.5 mol/L)在微波交换后,经过干燥,然后与不同浓度汽油100ml的汽油静态吸附3天,用微量汞法滴定检测其中的硫醇含量,并计算得到平衡吸附容量如图3所示。

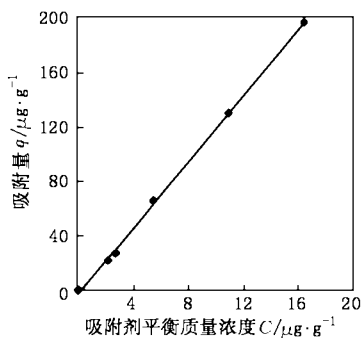


图3 载铜吸附剂对汽油中硫醇的吸附平衡数据

吸附平衡数据是吸附过程的基础数据,对于吸附平衡数据,人们从不同角度出发提出了各种不同的模型,并得到吸附等温方程以描述恒温下的吸附过程。常用的吸附平衡模型有线性平衡模型、Langmuir模型、Freundlich模型及 Temkin 模型等。

从图3可以看出,吸附平衡容量随浓度的增大而增大,数据基本符合线性关系,这主要是由于汽油中硫醇浓度很低,吸附容量相应较小,在笔者所做的浓度范围内符合线性模型,采用最小二乘法回归得到其模型方程为: $q = 12.20C$, 式中: q 为吸附量, $\mu\text{g}/\text{g}$; C 为吸附质的平衡浓度, $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

2.4 动态吸附数据

吸附动态数据对于吸附过程的开发是非常重要的,通过固定床的动态特性,可以确定吸附过程的基本工艺参数、可能达到的净化度、固定床中的传质层的情况等。透过曲线是吸附器操作过程动态的重要

的特征曲线,它反映了流动相和固定相之间的吸附平衡关系、吸附动力学和传质机理,是吸附过程设备设计和操作的主要依据。

采用图1装置进行动态数据测定,固定床吸附净化汽油中的硫醇,硫醇的起始质量浓度 C_0 为 $13 \mu\text{g}/\text{ml}$ (相当于质量分数 1.8×10^{-5}),吸附后流出的浓度为 C ,吸附的停留时间为 60 min,得到的吸附动态透过曲线如图4所示。

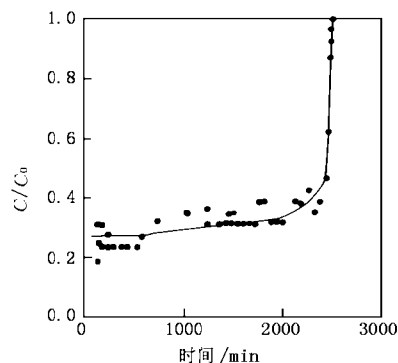


图4 汽油中硫醇的吸附动态透过曲线

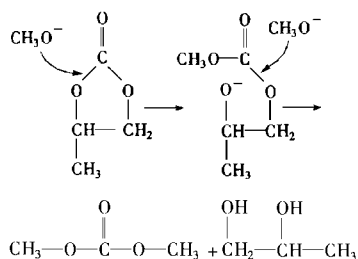
从图4可以看出,约2400 min之前,吸附床层的出口的硫醇含量稳定在 $5 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-6}$ 范围内,此吸附阶段称为未透过阶段,目前我国对汽油中硫醇的净化度要求为小于 1×10^{-5} ,说明其效果达到国家规定的技术指标。随着时间的进行,床层的出口的硫醇浓度快速提高,此吸附阶段称为透过阶段,直到和其进口浓度相等。

从透过曲线形状说明硫醇在吸附剂上的传质主要包含两方面:液膜扩散传质和内扩散传质。在本文条件下得到的透过时间、停留时间、净化度等可以为工业吸附床层高度的设计、及吸附剂装填量的确定提供参考。

2.5 吸附对汽油总硫的净化效果

取动态吸附前后的样品,采用WK-2C型综合微库仑仪进行总硫分析,原样的总硫质量分数为 2.184×10^{-4} ,吸附后的汽油总硫质量分数为 1.532×10^{-4} ,对照动态吸附的数据,说明此吸附剂除了吸附硫醇外,还能够吸附汽油中其他含硫化合物,从而达到总硫下降的总体效果,与我国许多炼油厂采用的梅洛克斯脱硫醇技术相比,笔者研究结果将为脱硫技术提供一个很好的发展方向,因为梅洛克斯脱硫醇技术并不使汽油中的总硫下降。

(下转第33页)



3 结论

(1)在甲醇 CO₂ 体系中加入环氧烷烃可以使反应的吉布斯自由能大大降低,从而使一步合成 DMC 容易进行,提高了反应物的转化率。

(2)Lewis 酸-无机碱双组分催化剂对该耦合反应具有催化作用,无机碱的碱性越强,其催化活性越高,而 Lewis 酸性的影响并不明显。

(3)该反应的最佳反应条件为:反应温度 160℃,反应时间 2 h,无机碱加入量 7.5 g, Lewis 酸的加入量 5.0 g。

(4)环氧丙烷在 Lewis 酸的作用下开环,然后与 CO₂ 生成环状碳酸酯,在无机碱的催化作用下,环状碳酸酯与甲醇酯交换生成目标产物 DMC。

(上接第 29 页)

3 结论

(1)以氧化铝在微波条件下负载不同离子制得脱硫吸附剂,从静态吸附容量、净化度、环保等方面,选择铜离子、锌离子作为活性组分较为合适;

(2)测定了硫醇在脱硫吸附剂上的静态吸附平衡数据,在本文所测的浓度范围内,吸附容量与硫醇浓度呈线性关系: $q = 12.20C$; 在实验中得到了动态吸附数据,在本文条件下得到的透过时间、停留时间、净化度等可以为工业吸附床层高度的设计及吸附剂装填量的确定提供参考。

(3)对总硫的分析表明,该脱硫吸附剂具有净化汽油中硫醇和其他含硫化化合物的双重作用。

参考文献

[1] 王基铭. 21 世纪我国炼油工业面临的挑战和对策[J]. 石油炼制

参考文献

- [1] Ono Y. Dimethyl carbonate for environmentally benign reactions[J]. Pure&Appl Chem, 1996, 68(2): 367 ~ 375
- [2] 方云进,肖文德,陆婉珍. 碳酸二甲酯作为汽油添加剂的应用研究[J]. 现代化工, 1998, 18(4): 20 ~ 22
- [3] 江琦,林齐合,黄仲涛. 甲醇镁作用下的碳酸二甲酯直接合成[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 1996, 24(12): 49 ~ 53
- [4] 钟顺和,黎汉生,王建伟,等. 用二氧化碳和甲醇直接合成碳酸二甲酯的研究[J]. 石油炼制与化工, 2000, 31(6): 51 ~ 55
- [5] 曹发海,刘殿华,柯思明,等. 超临界 CO₂ 与甲醇直接合成碳酸二甲酯[J]. 华东理工大学学报, 2000, 26(3): 248 ~ 250
- [6] Lee M Y, Park D C. Alkyl carbonate synthesis by new catalytic system[J]. Stud Surf Sci Catal, 1991, 66(5): 631 ~ 640
- [7] Kizlink J, Pastucha. Preparation of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide in the presence of organotin compounds[J]. Collect Czech Chem Commun, 1994, 59(9): 2116 ~ 2118
- [8] Fang S, Fujimoto K. Direct synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide and methanol catalyzed by base[J]. Appl Catal, 1996, 142(1): L1 ~ L3
- [9] Toshiyasu Sakakura, Yuko Saito, Makoto Okano, et al. Selective conversion of carbon dioxide to dimethyl carbonate by molecular catalysis[J]. J Org Chem, 1998, 63: 7095 ~ 7096
- [10] 赵天生,韩怡卓,孙予罕. 甲醇和 CO₂ 合成碳酸二甲酯体系的热力学分析[J]. 天然气化工, 1998, 23(5): 52 ~ 55
- [11] 江琦,李涛,刘峰. 添加剂在碳酸二甲酯水解反应的研究[J]. 应用化学, 1999, 16(5): 115 ~ 116

与化工, 1999, 30(5): 1 ~ 4

- [2] 徐志达,曾汉民,冯仰桥. 活性炭纤维的制备及其负载钴盐后脱除硫醇的性能[J]. 石油化工, 1999, 28(8): 520 ~ 523
- [3] 杨宝康,张继军,傅军,等. 汽油中含硫化化合物脱除新技术[J]. 石油炼制与化工, 2000, 31(7): 36 ~ 39
- [4] 徐志达,曾汉民,陆耘. 吸附分离含硫化化合物的进展[J]. 材料科学与工程, 1997, 15(4): 22 ~ 27
- [5] 邱晓林. 炼油厂液化石油气(LPG)脱硫醇技术新进展[J]. 河北化工, 1999(4): 7 ~ 10
- [6] 朱建华,王英,吴振,等. 环境友好新材料的开发:微波法研制固体强碱及其在油脱硫醇中的应用[J]. 无机化学学报, 2000, 16(3): 432 ~ 438
- [7] 田一光,李广钧,孙剑飞,等. La³⁺、Co²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺ 与 X 沸石的微波加热离子交换[J]. 化学研究与应用, 1997, 9(4): 360 ~ 365
- [8] 徐志达,陈冰,陈燕萍,等. 活性炭纤维用于汽油脱硫醇的研究(I)静态吸附[J]. 石油炼制与化工, 1999, 30(9): 12 ~ 14
- [9] 徐志达,陈冰,陈燕萍,等. 活性炭纤维用于汽油脱硫醇的研究(II)动态吸附[J]. 石油炼制与化工, 2000, 31(5): 42 ~ 45
- [10] 周宏标. 微量硫化氢和硫醇的微量测定法[J]. 湖北化工, 2000(5): 47 ~ 49