

中空纤维膜接触器脱除催化裂化汽油中硫醇的研究

龚彦文¹, 程雪妮¹, 姚安梅²

(1. 河南工业大学化学化工学院, 河南 郑州 450001;

2. 河南石油勘探局石蜡精细化工厂研究所, 河南 南阳 473132)

摘要:研究了中空纤维膜接触器中 NaOH 碱液脱除催化裂化(FCC)汽油中硫醇的工艺,考察了碱液浓度、温度、膜材料性质等因素对 FCC 汽油中硫醇脱除率的影响。结果表明在相同的流速下,聚砜中空纤维膜接触器中硫醇的脱除率较高;增大碱液浓度和提高体系温度都能增大硫醇的脱除率;逆流操作中硫醇的脱除率比并流操作高,但由于压差的限制,膜接触器的长度较短。

关键词:膜接触器;脱硫;硫醇;催化裂化;汽油

中图分类号:TQ028.8

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2009)02-0075-03

Study on mercaptan removal from FCC gasoline with hollow fiber membrane contactor

GONG Yan-wen¹, CHENG Xue-ni¹, YAO An-mei²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China;

2. Research Center, Fine Chemical Plant in Nanyang paraffin, Henan Oilfield Company, Nanyang 473132, China)

Abstract: The process of mercaptan removal from FCC gasoline by NaOH aqueous in hollow fiber contactor is studied. The influence factors of alkali liquid concentration, temperature, property of membrane materials on the mercaptan removal are investigated. The results show that the fractional removal of mercaptan is greater in polysulfone fiber contactor than that in polypropylene fiber contactor under the same flow rate. The removal rate of mercaptan increases with the increasing of NaOH concentration and system temperature. The removal rate of mercaptan is greater by countercurrent than that by cocurrent. Because of the limitation of pressure drop, the length of membrane contactor is shorter in countercurrent than that in cocurrent.

Key words: membrane contactor; desulfurization; mercaptan; FCC; gasoline

随着经济的发展和世界各国对环境的重视,对汽油中的硫含量控制要求也越来越高,我国已经制定了相应的汽油硫含量标准,然而原油重质化导致硫含量逐渐增高,这给炼油技术提出了更加严峻的挑战^[1]。

我国汽油产品中的硫含量主要来自催化汽油,催化汽油中的硫化物主要有 H₂S、硫醇、硫醚、苯硫酚和噻吩及其衍生物^[2]。汽油中的硫醇具有难闻的气味,它是一种氧化引发剂,对金属有腐蚀性,能加速汽油氧化生成胶质^[3]。因此,脱除硫醇是汽油精制不可或缺的过程。脱除硫醇的方法有抽提法和催化氧化法,但两者所依据的原理基本相同,都是利用硫醇的弱酸性和硫醇负离子易被氧化生成二硫化物这 2 个特性^[4-5]。抽提法采用 NaOH 碱液与汽油混合,脱除汽油中的 H₂S 和有机硫,两相之间的传质速率、接触面积和时间决定着脱硫效果。催化氧化法

把硫醇氧化为二硫化物以提高汽油的稳定性,但汽油中总的含硫量并没有变化^[6]。中国石化金陵石化公司采用 Merichem 公司开发的金属纤维膜技术,用碱液脱除焦化液态烃中的硫化物,取得较好的脱硫效果^[7]。此外,在催化作用下,汽油中的硫醇可以通过加氢脱硫工艺脱除,但大量烯烃被饱和,致使汽油辛烷值下降,成本较高,对于一些小炼油厂并不经济^[8]。

膜接触器萃取与溶剂萃取的原理类似,利用组分在两相中溶解度的差异回收组分或净化原料^[9]。与传统的传质设备相比,膜接触器比表面积大^[10-11],两相无需强混合就可实现充分接触,避免了两相夹带和较大的沉降分离设备,后序不需要水洗或砂滤,流程简洁。笔者研究了中空纤维膜接触器脱除 FCC 汽油中硫醇的工艺,考察了碱液浓度、温度、膜材料性质等因素对 FCC 汽油中硫醇脱除率的影响。

收稿日期:2008-10-27

基金项目:河南工业大学博士基金资助项目(2006BS20)

作者简介:龚彦文(1973-),男,博士,讲师,主要从事膜与膜过程方面的研究,0371-67756943, ywgong123@yahoo.com.cn。

1 实验部分

1.1 膜接触器规格

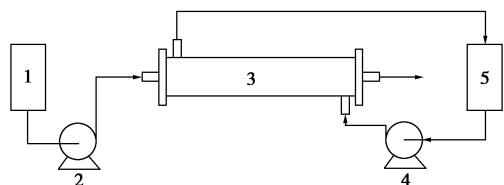
实验所用中空纤维膜丝为聚丙烯或聚砜微孔膜,膜器壳程为工程塑料,组件内封装一定数量的中空纤维丝,其两端分别用环氧树脂密封和固定。组件两端及两侧的出口分别用变径接头与管路相连,用可调螺圈固定。膜接触器的参数见表 1,其中膜接触器 I 材质为聚砜中空纤维,膜接触器 II 材质为聚丙烯,聚丙烯纤维的内径 d_i 为 $305 \mu\text{m}$,外径 d_o 为 $398 \mu\text{m}$,膜表面孔隙率 ϵ 为 0.58。聚砜纤维的内径 d_i 为 $315 \mu\text{m}$,外径 d_o 为 $411 \mu\text{m}$,膜表面孔隙率 ϵ 为 0.52。

表 1 膜接触器规格参数

	膜接触器 I	膜接触器 II
膜器长度 l/cm	28	28
膜器内径 d_s/cm	1.5	1.5
纤维数 n	400	420
装填率 Φ	0.30	0.30
平均孔径 $d_p/\mu\text{m}$	0.2	0.2

1.2 实验方法

实验流程如图 1 所示。汽油和碱液两相逆流或并流操作,其中汽油在纤维内流动,碱液在纤维外流动,实验温度维持在 40°C ,进料汽油硫醇质量分数为 6.8×10^{-5} 。实验过程中保持两相的压差小于汽油或碱液穿过膜孔的临界压力,由于流体在纤维内压力降的限制,液相体积流量为 $50 \sim 130 \text{ mL}/\text{min}$ 。汽油中硫醇硫的测定按照 GB/T 1792—88 电位滴定法。



1—汽油储槽;2、4—泵;3—中空纤维膜接触器;5—碱液储槽

图 1 实验流程简图

2 实验结果和讨论

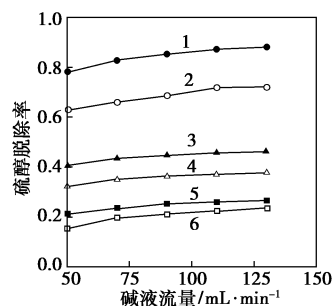
表 2 是中空纤维材料对硫醇脱除率的影响。实验条件为:碱液质量分数 30%,温度 313 K ,汽油流速 $0.012 \text{ m}/\text{s}$ 。

表 2 膜材料对硫醇脱除率的影响

	碱液流速/ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$				
	0.00932	0.0131	0.0168	0.0205	0.0242
膜接触器 I 中硫醇脱除率	0.323	0.354	0.365	0.371	0.381
膜接触器 II 中硫醇脱除率	0.272	0.280	0.295	0.301	0.302

为了消除汽油停留时间和速度梯度对硫醇脱除率的影响,实验中保持 2 种膜接触器的汽油、碱液的流速相同。在汽油脱硫醇工艺中,汽油相和碱液相的界面张力不同,采用不同的膜材料,硫醇的脱除率不同。聚砜材料是亲水性材料,在操作中碱液进入膜孔,而汽油不能进入膜孔。聚丙烯材料是疏水性材料,两相界面在碱液与膜接触面,在操作中汽油进入膜孔,而碱液不能进入膜孔。结果表明在相同的条件下,聚砜材料的硫醇脱除率高。采用亲水的聚砜材料可以减少硫醇的扩散距离,增大硫醇的脱除率。以下实验均采用聚砜中空纤维材料。由于汽油中的硫醇含量低,而实验中 NaOH 质量分数为 30%,NaOH 消耗少,因此硫醇的脱除率受硫醇在汽油中的扩散和硫醇在碱液中的相分配常数决定。

图 2 是碱液流量对汽油中硫醇脱除率的影响。实验中 NaOH 质量分数为 30%。



汽油流量/ $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$:1—30;2—40;3—60;4—70;5—90;6—100

图 2 碱液流量对硫醇脱除率的影响

由图 2 可知,相同的汽油流量下,增大碱液流量,膜液界面附近 NaOH 的浓度梯度增大,NaOH 向膜液界面的传质加快,在膜液界面 NaOH 浓度增大,同时膜液界面附近反应区的硫醇被液相带出的速度增加,由此导致汽油中硫醇的浓度梯度增大, CO_2 向液相的扩散速度加快;硫醇的脱除率提高。汽油流量增大时,汽油在膜接触器中的停留时间减少,脱除率降低。汽油流量 $30 \text{ mL}/\text{min}$ 时,硫醇脱除率达 80%。 C_4 以下的硫醇能完全溶于碱液, C_5 以上的硫醇在碱液中的溶解度降低,对于液化气中的硫醇,通过加大剂油比就可以使硫醇脱至 10×10^{-6} (质量

分数)以下,故采用抽提法脱硫醇就可以了。汽油中的大分子硫醇或芳基硫醇,由于其酸性很弱、烃基的油溶性大,将这些硫醇从汽油中抽提出来困难大,应增大碱液的流速提高硫醇的脱除率。

图3是碱浓度对汽油中硫醇脱除率的影响。实验中汽油体积流量均为70 mL/min。

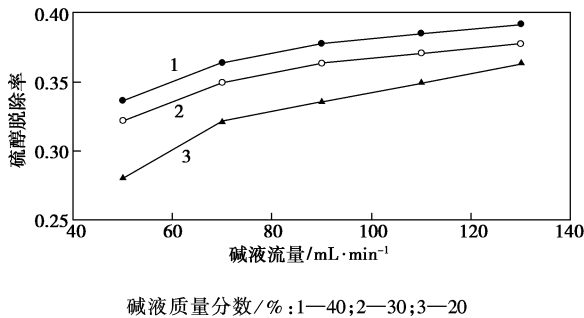


图3 碱浓度对硫醇脱除率的影响

由图3可知,在相同的汽油和碱液流量下,随着碱液中NaOH浓度增大,反应界面NaOH浓度增高,硫醇在反应界面的反应速率加快,硫醇从汽油中的脱除率增加。由于分子在液相中的扩散系数小,提高碱液浓度有利于硫醇的脱除。工业生产中NaOH质量分数一般为30%。NaOH浓度低,硫醇脱除率降低;高浓度NaOH膜材料和泵的要求也高,同时体系的黏度升高,增大分子的扩散阻力。硫醇的酸性很弱,硫醇钠的溶解度较小,抽提脱硫醇过程中,硫醇在油剂两项间有一个浓度分配。所以提高工艺碱剂量对硫醇的溶解度和提高再生效果、降低再生碱剂中的硫醇浓度是提高脱除率的关键。助溶抽提剂可以提高工艺碱剂对硫醇的抽提脱除能力和碱液的再生能力,该技术为20世纪60年代美国环球油品(UOP)公司开发,已在国内多个装置成功应用^[6]。

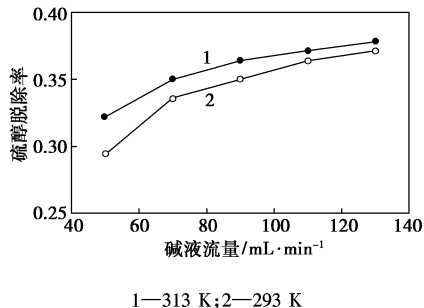


图4 温度对硫醇脱除率的影响

图4是体系温度对汽油中硫醇脱除率的影响。实验条件为:NaOH碱液质量分数30%;汽油流量70 mL/min。由图4可知,温度升高,硫醇和NaOH在体系中的扩散系数增大,反应速率增加,脱除率增加。

但汽油的蒸汽压较低,为了保持汽油处于液相,操作温度控制在40℃以下,这与传统的催化氧化法的操作温度相同。

在汽油脱硫醇过程中,逆流和并流工艺各有优点。实验考察了逆流和并流2种方式对硫醇脱除率的影响(见图5),实验条件为:NaOH碱液质量分数30%;汽油体积流量60 mL/min。由图5可知,逆流接触的过程推动力大,精制汽油中硫醇含量低,但由于液体流动阻力大,为了维持两相的压差,膜接触器的长度不能太长,否则两相压差太大,碱液穿透膜孔进入汽油相,使汽油夹带水相,同时压力控制的要求也较严格。并流接触的推动力小,但并流操作时,汽油和碱液的流动方向一致,两相的压降接近,膜接触器的长度可以增加,控制也要求不严。

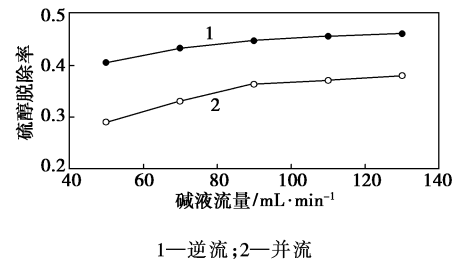


图5 流动方式对硫醇脱除率的影响

影响膜接触器脱除汽油中硫醇的因素主要有硫含量的高低、硫醇的分子结构类型、硫醇分子大小和油品的特性。一般石蜡基蜡油催化汽油的硫醇易脱除,在适当的条件下用膜接触器可以脱除汽油中的大部分硫醇,掺炼渣油的催化汽油的硫醇不易脱除,可以采用膜接触器脱除和催化氧化相结合工艺。

3 结论

(1)在中空纤维膜接触器中用NaOH碱液脱除FCC汽油中硫醇,亲水性聚砜材料比聚丙烯材料的硫醇脱除率高。

(2)增大碱液浓度、流量和提高体系温度都能增大硫醇的脱除率;汽油流量增大时,停留时间减小,硫醇脱除率降低。

(3)逆流接触的过程推动力大,硫醇的脱除率比并流高,但在逆流操作下,为了保持两相的压差小于碱液穿过膜孔的临界压力,膜接触器的长度较短。

参考文献

- [1] 居沈贵,曾勇平,姚虎卿.非常规汽油脱硫技术[J].现代化工,2004,24(1):56-59.

(下转第79页)

册》(以下简称《手册》),其系数代表了我国工业行业2007年的平均技术水平^[8],构建定量计算产品全生命周期污染负荷模型,给出产品全生命周期污染负荷评价法,并以印制电路板作为案例,探讨该方法在实践中的可行性。

1 研究目标与边界

本文的研究目标是将产品的生命周期划分为4个阶段:原材料加工阶段、产品制造阶段、产品使用阶段和报废产品处置及回用阶段,利用产排污系数方法,核算出各阶段的污染负荷,并最终汇总得到产品在其整个生命周期内的污染负荷。而产品在其生命周期各阶段所涉及的所有原料、辅料以及耗材,最终都可以追溯到某种天然资源,本文按照产品→原料、辅料及耗材→天然资源的主线,以最终天然资源为研究边界,来评价产品生命周期污染负荷。另外,污染负荷的产生原因主要有2种:一种是由资源消耗引起的,一种是由能源消耗引起的,根据产排污系数的核算原理,本文将研究目标放在所有资源消耗引起的污染负荷,对于由直接或间接的能源消耗所导致的污染负荷,暂不纳入本文的研究范畴。

产排污系数包括产污系数和排污系数,其中排污系数包含了不同末端治理设施对污染物产生量的削减水平,但从清洁生产观点看,只要生命周期内产生的污染物,即使采取末端治理手段,也都是增加了对环境的负荷。因此,从更广义的环境污染负荷角度,我们选择产污系数核算产污量作为评价指标。

2 评价模型研究

2.1 产品污染负荷 BOM 结构图

BOM(Bill of Material)物料清单,是企业信息管理系统中的概念,它是一种描述产品装配关系和装配数量结构化的零件表,其中包括所有的子装配件、

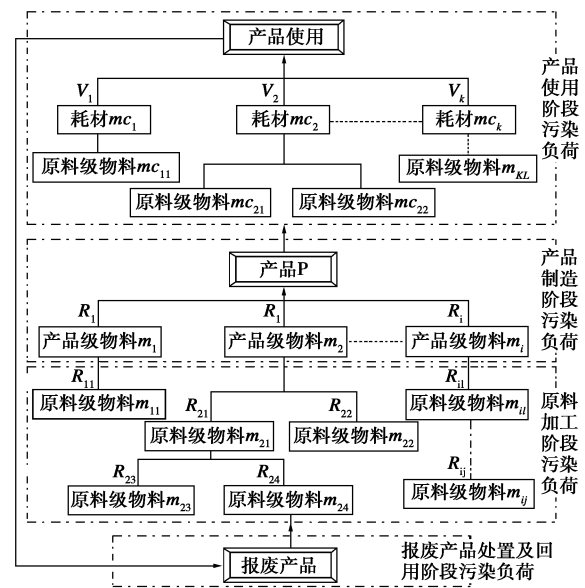


图1 产品污染负荷 BOM 结构图

零件、原材料的清单,以及各物料的相应装配数量,是一个典型的树状结构表^[9]。本文借鉴 BOM 结构图的构建方法和原理来描述产品生命周期污染负荷,如图1所示,产品污染负荷 BOM 结构图可以清晰地表示出每个生命周期阶段的物料消耗及其相应的数量,为产品生命周期污染负荷的评价提供了一个清晰的框架。图中所涉及的概念和符号标识定义如下:(其中 $i, j, k = 1, 2, \dots, n$)

①产品级物料 m_i 指直接投入到产品 P 的制造环节使用的原料。

②原料级物料 m_{ij} 指用来生产产品级物料 m_i 所需要的各级原料。

③耗材 mc_k 指产品 P 在使用过程中必须消耗的材料。比如,对于打印机来说,墨盒和打印纸则是其使用阶段的耗材,由这些耗材产生的污染负荷也应纳入打印机生命周期的污染负荷。

④产品级折算系数 R_i 指生产每单位产品 P 所

(上接第77页)

- [2] 元荣彬,李继定,朱慎林.渗透汽化汽油脱硫技术研究进展[J].现代化工,2005,25(10):21-24.
- [3] 柯明,周爱国,赵振盛.FCC汽油烷基化脱硫技术进展[J].化工进展,2006,25(4):357-361.
- [4] 潘光成,吴明清,陶志平,等.催化裂化汽油重馏分催化氧化脱硫醇的实验室研究[J].石油炼制与化工,2005,36(12):11-13.
- [5] 刘海超,杨锡尧,冉国朋,等.固体碱负载硫醇氧化催化剂的研究[J].石油化工,2000,29(10):742-744.
- [6] 胡平,张昭.汽油脱硫醇新型活化剂的应用[J].炼油技术与工程,2006,36(10):47-48.

- [7] 黄祖娟.纤维膜接触器在脱硫装置中的应用[J].化工进展,2003,22(2):191-193.
- [8] 张建伟,董群,费春光.载体对 FCC 汽油加氢脱硫催化剂性能的影响[J].工业催化,2005,13(12):6-9.
- [9] 郑丁杰,贾悦,吕晓龙.中空纤维支撑液膜稳定性的研究[J].天津工业大学学报,2008,27(3):29-31.
- [10] 王志,龚彦文,袁力,等.中空纤维膜吸收器中 CO_2 吸收过程模拟[J].化工学报,2003,54(11):1563-1568.
- [11] Gong Y W, Wang Z, Wang S C. Experiments and simulation of CO_2 removal by mixed amines in a hollow fiber membrane module[J]. Chemical Engineering and Processing, 2006(45):652-660. ■