

# 吸附法脱除液化石油气中的二甲基二硫醚

周广林, 蒋晓阳, 周红军

(中国石油大学(北京)新能源研究院, 北京 102249)

**摘要:**采用等体积浸渍法制备了 CuY 和 CuX 分子筛吸附剂, 在固定床中考察了分子筛吸附剂种类、吸附温度、原料空速和再生次数对脱除液化石油气中的二甲基二硫醚效果的影响。实验结果表明, CuY 和 CuX 分子筛吸附剂保持了原有的骨架结构; CuY 分子筛吸附剂可作为脱除液化石油气中二甲基二硫醚的吸附剂; 在温度为 25℃, 压力为 0.6 MPa, 空速为 1 h<sup>-1</sup> 时, CuY 分子筛吸附剂的穿透硫容为 1.02%; 吸附剂具有较好的再生性能。

**关键词:** 吸附法; CuY 分子筛吸附剂; 二甲基二硫醚; 液化石油气

中图分类号: TQ424.25

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)01-0072-03

## Removal of dimethyl disulfide from LPG by adsorption method

ZHOU Guang-lin, JIANG Xiao-yang, ZHOU Hong-jun

(New Energy Research Institute, China University of Petroleum(Beijing), Beijing 102249, China)

**Abstract:** CuY and CuX zeolite adsorbents are prepared by incipient impregnation. The effect of zeolite adsorbents type, adsorbent temperature, feedstock LHSV and regeneration frequencies on the result of the removal of dimethyl disulfide from LPG are investigated in a fixed-bed reactor. The results show that CuY and CuX zeolite adsorbents maintain the original skeleton construction. CuY zeolite adsorbent can be used to remove the dimethyl disulfide from LPG. The breakthrough of sulfur capacity for CuY zeolite adsorbent is 1.02% under conditions of 25℃, 0.6 MPa and 1 h<sup>-1</sup> of LHSV. The adsorbent shows good regeneration performance.

**Key words:** adsorption method; CuY zeolite adsorbents; dimethyl disulfide; LPG

随着液化石油气资源的有效利用, 液化石油气可作为生产甲乙酮、甲基叔丁基醚、异丁烯和叔丁醇等高附加值化工产品的主要原料<sup>[1-2]</sup>。但液化石油气中存在的微量硫化物一方面会导致下游催化剂中毒, 严重阻碍下游生产的进行<sup>[3]</sup>; 另一方面会影响下游产品的纯度。由于地质差异, 各地炼油企业生产的液化石油气中硫的质量分数及硫种类均有所不同。目前精制后工业液化石油气主要硫化物为二甲基二硫醚<sup>[4]</sup>。二甲基二硫醚是具有硫醚一样恶臭的有毒物质, 且性质稳定, 是液化石油气中最难脱除的有机硫化物之一, 因此脱除液化石油气中的二甲基二硫醚成为了一个技术的难点。

液化石油气中 H<sub>2</sub>S、COS 和硫醇可以采用吸附法脱除, 已被广泛应用<sup>[5-7]</sup>, 而吸附法脱除二甲基二硫醚的报道极少。因二甲基二硫醚沸点较高, 可以采用精馏操作脱除, 但是采用精馏操作难以达到要求。二甲基二硫醚分子是直线型结构, 酸性和极性均弱于硫醇, 二甲基二硫醚的相对分子质量及动力学直径大, 给吸附和脱附带来困难。同时高温脱附时, 液化石油气中烯烃容易在分子筛上发生裂解、异构化或聚合等反应, 生成的新物质或积炭易导致吸附剂失活。

笔者采用等体积浸渍法制备了 CuY 和 CuX 分子筛吸附剂, 用于固定床吸附脱除液化石油气中二甲基二硫醚, 考察了分子筛吸附剂种类、吸附温度和原料气液空速等因素对吸附二甲基二硫醚的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 分子筛吸附剂的制备

称取一定量的三水硝酸铜, 加入一量水溶解, 制成浸渍液, 称取一定量的球形(粒径为 2~3 mm) NaY 或 13X 分子筛置于烧杯中, 将浸渍液缓慢滴入到 NaY 或 13X 分子筛中, 搅拌均匀, 浸渍 2~12 h 后, 放入鼓风干燥器中于 120℃ 下干燥 2 h, 再于马弗炉中通空气并于 500℃ 焙烧 2~4 h, 得到分子筛吸附剂, 标记为 CuY 或 CuX。

### 1.2 动态吸附实验

反应器由内径 22 mm、长 40 cm 的不锈钢管制成, 吸附剂装填量为 30 mL。将吸附剂在 400℃ 下加热 2 h 以脱除其中的水分, 然后取 30 mL 原粒度吸附剂装于固定床反应器中部, 床层高度为 80 mm, 两端填充一定量的  $\phi$  3 mm 的瓷球。采用恒温水浴控制固定床的温度。

原料为醚化后液化石油气, 其中二甲基二硫醚

收稿日期: 2013-08-02

作者简介: 周广林(1966-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为气体净化, 低碳烯烃及液化石油气净化, 低碳烯烃综合利用和工业催化剂失活分析、再生及新产品开发, 010-89731300, zhouguanglin2@163.com。

质量浓度为  $205 \text{ mg/m}^3$ 。用计量泵进料,计量后的液相液化石油气从反应器的下部进入,在出口处收集脱硫后的液化石油气,测定总硫质量浓度。当脱硫液化石油气中的硫质量浓度超过规定标准 ( $5 \text{ mg/m}^3$ ) 时,认为吸附剂被硫穿透,停止进料。

吸附剂的穿透硫容是评价脱硫剂脱硫性能的重要指标,当反应器出口液化气的硫质量浓度达到  $5 \text{ mg/m}^3$  时,认为脱硫剂被穿透,所需时间定义为穿透时间。穿透硫容量定义为床层穿透时单位质量吸附剂所吸附的硫的量:

$$S_c = \{ [Q \times (C_0 - C_1) \times t \times 10^{-9}] / m \} \times 100\% \quad (1)$$

其中,  $S_c$  为脱硫剂穿透硫容;  $Q$  为液化气的流量,  $\text{mL/h}$ ;  $C_0$  为反应器入口液化石油气硫的质量浓度,  $\text{mg/m}^3$ ;  $C_1$  为反应器出口液化石油气硫的质量浓度,  $\text{mg/m}^3$ ;  $t$  为脱硫时间,  $\text{h}$ ;  $m$  为脱硫剂的质量,  $\text{g}$ 。当脱硫后液化石油气中硫的质量浓度达到  $5 \text{ mg/m}^3$  时视为穿透,计算穿透硫容。

### 1.3 吸附剂再生

失活吸附剂再生采用原位再生法,即当分子筛吸附剂吸附硫达到规定标准 ( $5 \text{ mg/m}^3$ ) 后,在反应器中通入一定流量的  $\text{N}_2$  和氧气的混合气,升温至  $450^\circ\text{C}$ ,用微库仑定硫仪检测尾气中  $\text{SO}_2$  的含量,直到无  $\text{SO}_2$  排出为止,认为再生完成。然后评价再生后吸附剂的再生效果。

### 1.4 分析方法

采用江苏江环电分析仪器有限公司生产的 RPA-200 型微库仑定硫仪测定液化石油气中总硫质量浓度。

采用德国 Bruker 公司生产的 D8 advance 型 X 射线衍射仪测定吸附剂的晶相结构。管电压为  $40 \text{ kV}$ ,管电流为  $30 \text{ mA}$ ,Cu 靶, Ni 滤光片,扫描速度为  $5^\circ/\text{min}$ ,扫描范围为  $5 \sim 50^\circ$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶相分析

分子筛浸渍前后的 XRD 谱图如图 1 所示。

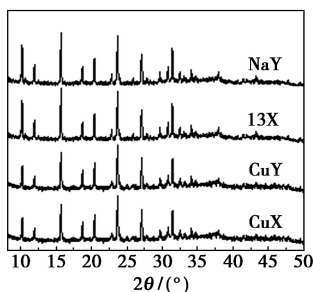
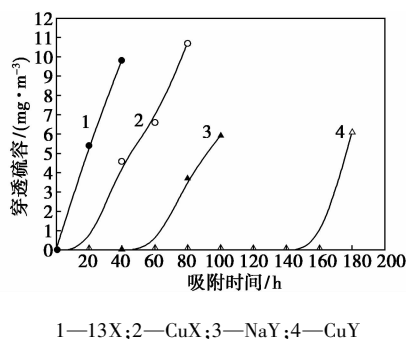


图 1 浸渍前后分子筛的 XRD 谱图

从图 1 可以看出,经过改性后的 CuY 和 CuX 分子筛的特征衍射峰的位置与 NaY 和 13X 分子筛对比未发生改变,仍保持 NaY 和 13X 分子筛的骨架结构;没有出现单质 Cu 的衍射峰,说明浸渍到分子筛中的铜离子没有形成单质 Cu。

### 2.2 不同吸附剂的脱硫效果

在压力为  $0.6 \text{ MPa}$ ,温度常温,体积液空速为  $1 \text{ h}^{-1}$  的条件下,考察了 CuY 和 CuX 分子筛吸附剂吸附液化石油气中二甲基二硫醚的性能。不同分子筛吸附剂上液化石油气中二甲基二硫醚的吸附穿透曲线如图 2 所示。



1—13X;2—CuX;3—NaY;4—CuY

图 2 不同分子筛吸附剂上二甲基二硫醚的吸附穿透曲线

从图 2 可以看出,CuY 分子筛吸附剂在  $160 \text{ h}$  之内二甲基二硫醚的穿透率为 0,即在达到穿透点前,对二甲基二硫醚的吸附有一个稳定的时间区间,并使液化石油气达到较高的净化度。CuY 分子筛吸附剂的穿透曲线十分陡峭,说明其利用率较高。CuY 分子筛吸附剂的穿透硫容为  $1.02\%$ ,NaY 分子筛的穿透硫容为  $0.38\%$ ,NaY 分子筛经铜改性后穿透硫容明显增大。

从图 2 还可看出,13X 分子筛通入液化石油气后二甲基二硫醚很快穿透,CuX 分子筛吸附剂对二甲基二硫醚的吸附时间与 13X 分子筛相比相差不大,二甲基二硫醚也很快穿透,即对二甲基二硫醚的吸附能力差。这是由于 NaY 与 13X 分子筛的孔道结构不同造成的。

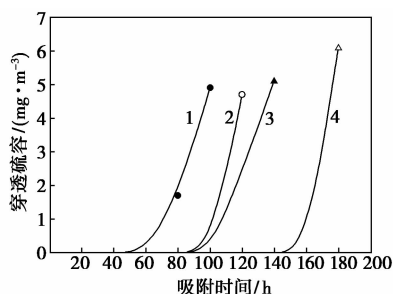
### 2.3 CuY 分子筛吸附剂吸附二甲基二硫醚的影响因素

#### 2.3.1 Cu 质量分数对吸附性能的影响

负载不同质量分数 Cu 的吸附剂吸附硫化物的穿透曲线如图 3 所示。

由图 3 可以看出,随着 Cu 质量分数的增加,吸附剂穿透时间逐渐增长,当 Cu 质量分数为  $7\%$  时,CuY 分子筛吸附剂吸附二甲醚二硫醚时,穿透时间

最长。由吸附穿透曲线计算得到不同质量分数的铜的穿透硫容分别为 0.71%、0.90%、1.02%、0.76%。基于以上原因,采用 Cu 质量分数为 7% 的分子筛作为脱除二甲基二硫醚的吸附剂。



1—Cu 质量分数为 3%; 2—Cu 质量分数为 9%;  
3—Cu 质量分数为 5%; 4—Cu 质量分数为 7%

图 3 负载不同 Cu 质量分数的吸附剂上  
二甲基二硫醚的吸附穿透曲线

### 2.3.2 吸附温度对吸附量的影响

在压力为 0.6 MPa, 体积液空速为  $1 \text{ h}^{-1}$  的条件下, 考察了吸附温度对吸附剂的穿透硫容的影响。不同吸附温度下, Cu 质量分数为 7% 的分子筛吸附剂的穿透硫容如表 1 所示。

表 1 不同温度下 CuY 分子筛吸附剂的穿透硫容

吸附温度/°C	25	30	40	50	60	80
穿透硫容/%	1.02	0.99	0.95	0.73	0.69	0.59

从表 1 可以看出, 随着吸附温度的升高, 吸附剂穿透硫容降低, 在 25°C 时吸附剂穿透硫容最大, 为 1.02%。从穿透硫容和节省能源的角度综合考虑, 吸附温度选择 25°C。

### 2.3.3 原料气液空速对吸附量的影响

在压力为 0.6 MPa, 吸附温度为 25°C 的条件下, 考察了空速对吸附剂的穿透硫容的影响, 实验结果如表 2 所示。

表 2 不同液空速下 CuY 分子筛吸附剂的穿透硫容

空速/ $\text{h}^{-1}$	0.5	1.0	1.5	2.0
穿透硫容/%	1.89	1.02	0.87	0.75

从表 2 可以看出, 当空速为  $0.5 \text{ h}^{-1}$  时, 吸附剂的穿透硫容最大, 为 1.89%, 表明过低的空速利于吸附脱硫; 随着空速增大, 吸附剂的穿透硫容逐渐降低; 因此, 想要获得较高的穿透硫容, 在脱硫中必须控制空速。这是由于随着空速提高, 二甲基二硫醚在吸附剂表面的吸附和扩散加快, 与吸附剂接触时间缩短, 少部分二甲基二硫醚还未来得及发生反应

就脱离吸附剂表面, 从而降低了吸附剂的吸附容量。因此, 适宜的空速为  $1 \text{ h}^{-1}$ 。

### 2.4 再生次数对吸附效果的影响

利用氧化法再生吸附剂, 在固定床中, 将失活后的吸附剂通入一定流量的氮气和空气混合气, 450°C 下加热 3 h 得到再生吸附剂。再生后吸附剂吸附二甲基二硫醚的穿透容量见表 3。

表 3 经过再生的吸附剂的吸附效果

再生次数/次	0	1	2	3
穿透硫容/%	1.02	0.99	1.01	0.98

从表 3 可以看出, 经过多次再生后吸附剂对二甲基二硫醚的吸附效果仍较好, 3 次再生后吸附剂吸附量略有降低, 是由于在再生过程中较高的操作温度造成了吸附剂部分孔结构的破坏。再生后的 CuY 分子筛吸附剂的吸附性能基本稳定。

## 3 结论

(1) 经过改性后的 CuY 和 CuX 分子筛保持了 NaY 和 13X 分子筛的骨架结构。

(2) 与 CuX 分子筛吸附剂相比, CuY 分子筛吸附剂对二甲基二硫醚具有较好的吸附能力, 最大穿透吸附容量为 1.02%。

(3) CuY 分子筛吸附剂最佳吸附工艺条件为温度为 25°C, 空速为  $1 \text{ h}^{-1}$ 。

(4) CuY 分子筛吸附剂再生后仍保持原有的穿透容量, 吸附性能稳定。

## 参考文献

- [1] 刘金玉, 李东, 李吉春, 等. C<sub>4</sub> 馏分工业应用技术研究进展[J]. 石化技术与应用, 2007, 25(2): 178-179.
- [2] Bolt H V, Glanz S. Increase propylene yields cost effectively[J]. Hydrocarbon Process, 2002(12): 77-80.
- [3] 周广林, 王晓胜. 分子筛基液化石油气精脱硫吸附剂的制备与评价[J]. 石油化工, 2013, 42(3): 287-291.
- [4] 刘成军, 温世昌, 王玮瑶, 等. 降低 MTBE 产品硫含量的探讨[J]. 炼油技术与工程, 2011, 41(12): 14-17.
- [5] Hidenobu W, Yuko T, Masato H. Removal of dimethyl sulfide and *t*-butylmercaptan from city gas by adsorption on zeolites[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2001, 46(2/3): 237-247.
- [6] Meyer P, Thomas M. Process of removal of sulphur compounds from hydrocarbon streams using adsorbents; EP, 1700630 [P]. 2006-09-03.
- [7] Kikkawa Y, Nozawa N, Inoue H, et al. Method for removal of sulfur-containing compound from natural gas: WO, 2007007571 [P]. 2007-01-18. ■