

吸附脱硫及分子模拟计算应用的研究进展

居沈贵, 曾勇平, 姚虎卿

(南京工业大学化学化工学院, 江苏 南京 210009)

摘要:综述了采用各种吸附方法脱除汽油、柴油中硫的研究进展。认为天然矿物及未改性商业分子筛具有价格便宜的优点,但本身脱硫性能不是很好;改性活性炭在硫化物吸附容量方面比较优良,但机械强度不高;金属氧化物及负载金属氧化物的多孔复合材料对硫化物的选择性较高,但吸附容量不大;以过渡金属离子改性分子筛,尤其是利用 π 络合脱硫的研究为以后柴油深度脱硫开拓了方向。指出吸附法结合其他脱硫工艺将是深度脱硫的重要研究方向之一;分子模拟应用于吸附脱硫的研究,将为脱硫吸附剂的开发提供新的途径。

关键词: 吸附脱硫; 分子模拟; 汽油; 柴油

中图分类号: TE624.43

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)07-0011-03

Progress of adsorptive desulfurization and application calculated via molecular simulations

JU Shen-gui, ZENG Yong-ping, YAO Hu-qing

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

Abstract: Some work of adsorptive desulfurization and application calculated via molecular simulations is reviewed. Although the price of some raw materials and commercial molecular sieves are very cheap, industrial applications are limited for theirs' bad performance of deep desulfurization. The modified activated carbon has high adsorptive capacity of sulfides, but the application is restricted by its mechanical intensity. The kinds of metal oxide and the porous materials loaded with metal oxides have high selectivity for sulfides. The researchers have been drawn by its good performance. But the adsorptive capacity is not satisfied. The molecular sieves were modified by metal ions, such as alkali metals, VIII elements, noble metals and so on. Especially, the adsorptive desulfurization via π -complexation is a very promising method for diesel deep desulfurization. The adsorptive desulfurization combined with some other desulfurization technology will be an extremely important research area. Molecular simulations will be very promising methods and tools for developing absorbent of desulfurization.

Key words: adsorptive desulfurization; molecular simulation; gasoline; diesel

近来美国环保局发布了要求炼油厂降低汽油中硫含量的标准,从当前的 300 $\mu\text{g/g}$ 降到 2006 年的 30 $\mu\text{g/g}$ 的水平,并且柴油机使用的柴油中的硫含量要从当前的 500 $\mu\text{g/g}$ 降低到 2006 年的 15 $\mu\text{g/g}$ 。这些难处理的硫都是一些含烷基(1 个或 2 个)的二苯并噻吩等,在加氢脱硫中很难处理。动力学研究表明,为了使柴油中硫含量从 500 $\mu\text{g/g}$ 降到 15 $\mu\text{g/g}$,如果使用当前的加氢处理技术,反应器的体积或者催化剂的活性至少要增加 3 倍^[1]。

吸附法具有操作简单、投资少、适合于深度脱硫,是一种极有前途的脱硫方法。有关汽油脱硫的吸附法在文献[2-3]中已有一些报道,但近年来由于新型吸附剂的开发,汽油体系中的硫化物也极其复杂,分子模拟应用于吸附脱硫的研究正在得到研究者的重视^[4],具有良好的发展前景,笔者对吸附脱硫以及分子模拟的应用研究进展进行评述。

1 天然矿物及分子筛脱硫

Davis^[5]指出,吸附剂有很高的亲水性和很精致的硅-铝晶体晶格,并且具有很一致的孔道。基于这种尺寸、结构、极性和其他的物理特性,这种晶体结构具有独特的选择性,因此沸石分子筛能够选择性地吸附一些极性分子,如水、二氧化碳和含硫化合物。

早期研究者试图从廉价天然矿物中找到优良的吸附剂。Purdy(1958 年)利用铝土矿对不同汽油馏分中硫醇的脱除进行了研究。Singh 等^[6-7]对铝土矿业的副产物——红泥的脱硫性能进行了研究。Salem^[8-9]用 5A 分子筛和 13X 分子筛脱除汽油中硫醇及其他硫化物。

随着新型分子筛的出现和分子筛改性技术的研究,近期研究者们试图以这些新型分子筛或者改性技术尝试脱除汽油中的硫化物。Wakita 等^[10]用 2 种

收稿日期: 2005-01-12; 修回日期: 2005-05-12

基金项目: 国家自然科学基金(20436030)和江苏省重点实验室开放课题基金(KJS03017)

作者简介: 居沈贵(1968-),男,博士,副教授,主要从事传质与分离方向的研究,025-83587197, jushengui@163.com。

不同类型的分子筛脱除城市液化气中二甲基硫化物和 *t*-丁硫醇的研究表明, Na-Y、Na-X 和 Ca-X 型沸石在最初的 1 h 内对硫化物有较高的脱除率, 而 H- β 和 USY 分子筛在 9 h 内都有较高的脱硫率。在没有碳氢化合物的情况下进行吸附时, 使用 H- β 分子筛并且在有二甲基硫化物存在的情况下, *t*-丁硫醇的脱除率提高。

Mikhail 等^[11]利用经过酸活化的黏土材料(高岭土和斑脱土)对二甲基硫化物在 30℃ 下的吸附机理研究得出, 由于引入的 H⁺ 代替了原来吸附剂中的阳离子位, 它产生的酸性增加了迁移到吸附剂表面的酸性位, 这种迁移改变了晶体结构平衡。吸附剂表面的酸位的干扰有利于碱性化合物的吸附, 因此对于具有碱性的硫化物有更大的吸附能力。

这些天然矿物和商业分子筛以及改性后的分子筛虽然对硫化物有一定的脱硫性能, 但总体上还是不能达到深度脱硫的目的。

2 改性活性炭脱硫

活性炭也表现出较好的硫容, Jiang 等^[12]在 150~270℃ 用浓硫酸氧化处理活性炭后, 活性炭的一些表面性质、多孔性及吸附容量被改良。这些被浓硫酸在 250℃ 处理后的活性炭相比于未处理的活性炭的中孔体积、比表面积增大, 并且酸性表面的氧的杂合体也大大增加。这些处理过的活性炭在吸附二苯并噻吩时, 吸附容量比未处理过的活性炭有较大的提高, 但是对于噻吩类硫不能脱除到 0.2 $\mu\text{g/g}$ 以下。由于本身的机械强度及深度脱硫能力方面的限制, 活性炭在应用方面也受到限制。

3 反应型吸附脱硫

反应吸附是利用金属基吸附剂与硫化物反应形成金属硫化物来脱出硫化物的。其典型代表是美国菲利普石油(Philips Petroleum)公司的 S-Zorb 技术^[13], 它使用了一种具有特殊性质的金属基吸附剂吸附硫化物, 硫原子被吸附在吸附剂上, 产生的硫化氢不返回到流程中, 而剩下的碳氢化合物返回流程中, 避免了硫化氢与烯烃反应形成硫醇。

Tawara 等^[14]利用氧化锌载镍制得金属基吸附剂, 在氢气气氛下 Ni 吸附硫化物形成 NiS, 载于氧化锌上的 NiS 与氧化锌在氢气气氛下形成 ZnS, NiS 被还原成 Ni。根据 Babich 等的工作^[15], Song^[16]对形成的机理作了一些评述。

4 利用金属离子改性分子筛吸附脱硫

居沈贵等^[17-18]采用微波方法改性分子筛脱除汽油中的硫醇, 引入活性离子后, 吸附剂对汽油中硫醇和总硫含量的下降有双重效果。

π 络合键力介于化学键力与范德华力之间, 利用这种作用, 对选择性地脱除汽油中的噻吩类化合物有着重要意义。Takahashi 和 Yang^[19]研究了 Cu-Y、Ag-Y、Na-Y、Na-ZSM-5、H-USY、改性三氧化二铝和活性炭等吸附剂对噻吩和苯体系的吸附行为, 指出一些金属离子形成的 π 络合键对吸附噻吩有很强的效果, 吸附容量符合如下规律: Cu-Y、Ag-Y \gg Na-ZSM-5 > 活性炭 > Na-Y > 改性三氧化二铝和 H-USY, 由于 Na-Y 没有形成 π 络合键, 吸附容量明显小于 Cu-Y 和 Ag-Y。

Yang 等^[20-21]将 Na-Y 分子筛(Si 与 Al 原子比为 2.43)置于硝酸铜溶液中, 交换钠离子, 然后将制得的 Cu(II)-Y 在 450℃、惰性气氛下自动还原为 Cu(I)-Y。通过穿透实验比较了 350℃ 加热再生和用二甲基甲酰胺再生的效果, 同时利用 Cu(I)-Y 具有 π 络合选择性吸附的能力, 进行了在环境温度及压力下固定床吸附汽油中硫化物的研究, 发现 Y 型分子筛对脱除油料中的硫化物有极好的效果。Cu(I)-Y 能将油料中的硫化物降低到 0.28 $\mu\text{g/g}$ 以下。对于进料含硫量为 335 $\mu\text{g/g}$ 的汽油, 每克 Cu(I)-Y 分子筛能处理 14.7 cm^3 的汽油, 使之达到规定的标准, 如果加上活性炭的预吸层, 则可处理 19.6 cm^3 汽油, 目前需要对吸附剂的再生作进一步的研究。

Hernandez-Maldonado 和 Yang^[22]研究了不同 π 络合吸附剂的选择性和再生问题, 用 Cu(I)-Y、Ag-Y、H-Y 和 Na-Y 从噻吩、苯和正辛烷体系中脱除低浓度噻吩, 透过点时间按以下顺序减小: Cu(I)-Y > Ag-Y > H-Y > Na-Y, 而吸附容量按以下顺序减小: Cu(I)-Y > H-Y > Na-Y > Ag-Y, 并且表明 Cu(I)-Y 是一种对硫化物的吸附容量很大的脱硫吸附剂。在 350℃、氨气流下进行吸附剂的再生, 再生后的吸附效果和新鲜吸附剂的效果接近。

5 利用过渡态金属化合物吸附脱硫

结合过渡态金属对硫化物特有的亲核性和分子筛巨大的比表面积的性能, 能很好地脱除柴油中的硫化物。Velu 等^[23]利用过渡态金属(Cu、Ni、Zn、Pd 和 Cs)离子交换 Y 型分子筛得到新型的可选择性吸

吸附剂。在这些吸附剂中,以 Cs 交换的分子筛有更好的吸附容量,80℃时,对于含硫量为 510 μg/g 的模拟航空油体系,硫容约为 10 mg/g,而对于含硫量为 750 μg/g 的真实体系航空油,吸附容量为 4.5 mg/g,在 80℃下,对于模拟航空油体系,穿透点的容量为 2.3 mg/g。与芳香族碳氢化合物吸附选择性相比较,Cs-Y 型吸附剂对硫化物有更好的选择性。该种吸附剂除了借助硫与吸附剂的直接作用外,更借助了 π 络合作用。在动态条件下,吸附选择性按如下顺序衰减:5-甲基苯并噻吩 > 苯并噻吩 > 二苯并噻吩,然而在静态条件下,对二甲基苯并噻吩有更高的选择性。

Ma 等^[24]以某种过渡态金属化合物负载于硅胶上制备脱硫吸附剂,在模拟体系和真实体系下进行了脱硫研究,表明它对柴油中的硫化物有很好的选择性,只是在硫的吸附容量方面需要进一步的提高。

6 吸附法和其他方法结合脱硫

汽油中的硫化物如噻吩类硫化物,与类似结构的芳香烃相比,有稍强的极性,采用吸附法脱硫的效果不明显。除了改变吸附剂的性能,如负载金属离子等方法使得分子筛对硫化物的亲核性加强,达到脱出硫化物的目的外,还可以采用氧化法氧化噻吩类硫化物,使之转变为砷或者亚砷类强极性化合物。当增强它们的极性后,采用固体吸附剂进行脱除。

Yazu 等^[25]以双氧水和低价磷酸钨盐氧化二苯并噻吩,然后以吸附法脱出氧化后的硫化物。Yasuhiro 等^[26]以光催化氧化噻吩化合物,然后以氧化铝除掉被氧化后的化合物脱硫。

7 分子模拟应用于吸附脱硫

分子模拟主要有 3 种模拟技术,它们是量子力学方法(QM)、蒙特卡罗方法(MC)和分子动力学方法(MD)。对于吸附剂改性及活性位的确定往往采用密度泛函方法(DFT)^[27-28]。如果吸附体系过大,那么通过解薛定谔方程的量子力学方法不合适。

MC 方法和 MD 方法是获得吸附等温线和扩散系数的分子模拟方法。确切地说 MC 方法应该是巨正则系综的 MC 方法。对于非极性分子(烷烃类)在沸石上的吸附以及吸附剂选型的研究已经相当多^[29-31],但是对硫化物具有选择性的模拟还不多见。

Ju 等^[4]以 MC 方法模拟乙硫醇分子在 MFI 分子筛和 MOR 分子筛上的吸附行为,得出的平衡吸附量

与文献报道的吻合。并且表明乙硫醇分子在 2 种沸石上的吸附量存在差异,可以看出乙硫醇分子对这 2 种拓扑结构的沸石有选择性,这可作为分子筛选型的理论指导。模拟一般局限在全硅沸石上进行,力场相对较易确定,但当改性后,如引入过渡金属离子后,力场不容易确定,因此对于分子筛改性方面的模拟还值得进一步的研究。

8 结语

针对目前吸附脱硫方面的研究进展,开展研究工作的重点是针对柴油中不同硫化物而制备适合脱除这些硫化物的吸附剂,包括吸附剂的选型、改性、再生以及吸附脱硫工艺的设计。柴油中少量芳香烃的存在,可能导致与噻吩类硫形成竞争吸附,吸附剂应该对噻吩类硫有更好的选择性,这方面应进行更深入的研究,同时应该考虑其他工艺的特点,结合吸附脱硫应用到深度脱硫当中去。分子模拟作为一种强大的辅助工具,对于分子筛选型和设计具有重要的研究意义,将会在脱硫吸附剂的开发中发挥越来越大的作用。

参考文献

- [1] Hernandez-Maldonado A J, Yang R T. [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2004, 43(4): 1081 - 1089.
- [2] 居沈贵,曾勇平,姚虎卿. [J]. *现代化工*, 2004, 24(1): 56 - 59.
- [3] 单国彬,刘会洲,邢建民,等. [J]. *现代化工*, 2002, 23(6): 18 - 21.
- [4] Ju Shengui, Zeng Yongping, Yao Huqing. [J]. *J Chem Phys*, 2004, 121(18): 9098 - 9102.
- [5] Davis M. [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1991, 30(8): 1675 - 1683.
- [6] Singh A P, Singh P C, Singh V N. [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1988, 27(11): 2101 - 2104.
- [7] Singh A P, Singh P C, Singh V N. [J]. *Chem Eng (Indian)*, 1991, 33(2): 47 - 52.
- [8] Salem A B S H. [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1994, 33(2): 336 - 340.
- [9] Salem A B S H, Hamid H S. [J]. *Chem Eng Technol*, 1997, 20(5): 342 - 347.
- [10] Wakita H, Tachibana Y, Hosaka M. [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, 46(2 - 3): 237 - 247.
- [11] Mikhail S, Zaki T, Khalil L. [J]. *Applied Catalysis A*, 2002, 227(1 - 2): 265 - 278.
- [12] Jiang Zongxuan, Liu Yan, Sun Xiuping, et al. [J]. *Langmuir*, 2003, 19(3): 731 - 736.
- [13] Gislason J. [J]. *Oil Gas J*, 2002, 99(47): 74 - 76.
- [14] Tawara K, Nishimura T, Iwanami H, et al. [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2001, 40(10): 2367 - 2370.
- [15] Babich I V, Moulign J A. [J]. *Fuel*, 2003, 82(6): 607 - 631.

成微乳燃油时的最佳表面活性剂用量较大,即单一表面活性剂的效率低^[3-4],而混合的阴、阳离子表面活性剂由于其亲水基相互吸引,能够较大地提高微乳燃油的水容量,其效率高于混合的阳(或阴)-非离子表面活性剂,因此制备微乳燃油时宜采用阴、阳离子表面活性剂进行复配^[5-8]。在阴、阳离子混合表面活性剂中,混合脂肪酸盐由于其中的烃基链长不等,具有较好的配伍性效应,故其表面活性剂效率大于单一的脂肪酸盐。

以离子型表面活性剂来制备微乳燃油时,助溶剂(醇)是不可缺少的。应用较多的是C_{4~7}中碳醇,其中效果较好的有正丁醇、正戊醇、正庚醇及正辛醇等。醇主要分布在油-水界面层中,其羟基靠近表面活性剂的极性基,烃基链处于表面活性剂的烃链尾巴之间,其作用是进一步降低界面张力,增加界面的流动性,调节表面活性剂的HLB值,从而可促进油和水的混溶,降低表面活性剂浓度,增加油水加容量^[6,9]。张强等^[10]研究了油酸/氨水、燃油、醇、水微乳体系形成过程的热力学,结果表明,微乳燃油形成过程的标准自由能变化 ΔG_s 的绝对值随醇碳链的增长、燃油相对分子质量的减小和燃油含量的增大而增大,即更易形成微乳燃油。另外,C_{4~7}中碳胺和醚类等也可作为助溶剂,如正己胺和乙二醇醚^[9]据报道是非常有效的助溶剂。

微乳状液的形成过程中,电解质(如NH₄NO₃、NaCl等)的适量加入,可以提高胶束的表面膜硬度,降低助溶剂含量,从而降低表面活性剂的浓度,增加表面活性剂效率。但盐类对燃油的燃烧不利,且会加速汽缸等部件的腐蚀。

1.2 燃烧过程的节能降污机理

国内外学者对微乳燃油燃烧机理尚有争论,目

前被普遍接受的是前苏联学者Ivanov提出的“微爆理论”。该理论的核心是W/O型微乳燃油内部水滴受热并汽化,体积急剧膨胀,产生的巨大压力使油滴爆破,形成二次雾化,使油和空气的接触面积大大增加,减少了物理上的不完全燃烧和排烟损失,提高了燃烧效率,从而达到节能降污的效果。

也有文献^[11]认为,燃烧过程中的水煤气反应对节能降污具有重要作用。燃料中由于高温裂解产生的碳粒子,能与水蒸气发生水煤气反应生成CO和H₂,使碳粒子能充分燃烧,提高了燃烧效率,降低了排烟中的烟尘含量。另外,燃油及水在燃烧过程中的高温高压条件下会发生化学反应,促使产生许多OH·活性基团,使消炭反应(CO + OH· → CO₂ + H·)速度加快,从而达到降污的目的。

另外,对于NO_x的排放,一般认为掺水微乳燃油在燃烧过程中,水滴汽化需吸收热量,可防止燃烧火焰局部高温,而且燃油掺水燃烧改善了油与空气的混合比例,减少了过剩空气系数,从而抑制了NO_x的生成。

大量有关微乳燃油排放特性的研究数据表明,微乳燃油的节油率为5%~15%,排气温度可降低20%~60%,烟度下降40%~77%,CO和NO_x排放量约为一般燃油的25%,在-5~40℃可稳定存放3年以上,对汽缸无任何腐蚀。

尽管掺水微乳燃油有上述优点,但还是存在许多有待解决的问题,其中最主要的问题之一是形成微乳状液所需的表面活性剂、助溶剂用量较大,生产成本较高。另外,掺水量较大(>20%)时,燃油热值降低较多,且发动机打火困难,必然影响发动机的动力性能和正常工作。

(上接第13页)

[16] Song Chunshan. [J]. Catalysis Today, 2003, 86(1-4): 211-263.
 [17] 居沈贵, 管国锋, 姚虎卿. [J]. 现代化工, 2002, 22(7): 27-29, 33.
 [18] 居沈贵, 管国锋, 祝宁东, 等. [J]. 化学工程, 2003, 31(6): 51-53.
 [19] Takahashi A, Yang F H, Yang R T. [J]. Ind Eng Chem Res, 2002, 41(10): 2487-2496.
 [20] Yang R T, Hernandez-Maldonado A J, Yang F H. [J]. Science, 2003, 301: 79-81.
 [21] Hernandez-Maldonado A J, Yang R T. [J]. Ind Eng Chem Res, 2003, 42(1): 123-129.
 [22] Hernandez-Maldonado A J, Yang R T. [J]. Ind Eng Chem Res, 2003, 42(13): 3103-3110.
 [23] Velu S, Ma X, Song C. [J]. Ind Eng Chem Res, 2003, 42(21): 5293-5304.
 [24] Ma Xiaoliang, Sun Lu, Song Chunshan. [J]. Catalysis Today, 2002, 77(1

-2): 107-116.

[25] Yazu K, Yamamoto Y, Furuya T, et al. [J]. Energy and Fuels, 2001, 15(6): 1535-1536.
 [26] Yasuhiro S, Kenya T, Takayuki H, et al. [J]. Energy and Fuels, 2003, 17(1): 95-100.
 [27] McMillan S A, Broadbelt L J, Snurr R Q. [J]. J Phys Chem B, 2002, 106(42): 10864-10872.
 [28] McMillan S A, Broadbelt L J, Snurr R Q. [J]. J Catal, 2003, 219(1): 117-125.
 [29] June R L, Bell A T, Theodorou D N. [J]. J Phys Chem, 1992, 96(3): 1051-1060.
 [30] Vlugi T J H, Krishna R, Smit B. [J]. J Phys Chem B, 1999, 103(7): 1102-1118.
 [31] Vlugi T J H, Zhu W, Kapteijn F, et al. [J]. J Am Chem Soc, 1998, 120(22): 5599-5600. ■