

改性褐煤半焦用于脱除汽油中含硫化合物的研究

王林学, 李春虎, 胡龙军, 高晶晶, 冯丽娟

(中国海洋大学化学与化工学院海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266100)

摘要:以廉价的煤制气副产半焦为载体,经改性后在固定床进行 FCC 汽油吸附脱硫实验,考察了活化因素、氧化物负载种类及负载量、床层温度、空速等对脱硫效果的影响,得出最佳脱硫工艺条件。经过改性后的活性半焦,用于汽油脱硫具有很好的效果,对于苯并噻吩(BT)脱除的效果尤为明显。

关键词: FCC 汽油; 脱硫; 活性半焦; 改性

中图分类号: TQ424; TE624.5

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)12-0034-04

Study on desulfurization of gasoline by modified lignite activated semi-cokes

WANG Lin-xue, LI Chun-hu, HU Long-jun, GAO Jing-jing, FENG Li-juan

(Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology of the Ministry of Education,

College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: Semi-coke, the cheap by-product of coal gasification, was used as a sorbent for adsorptive desulfurization of FCC gasoline. The performance of adsorptive sulfur removal of modified semi-cokes was investigated on fixed bed reactor. The effects on desulfurization, such as of activation methods, amount of metal impregnated, adsorption temperature, space velocity et al, were analyzed and the optimal process of sulfur removal were gained. The results show that the modified semi-cokes exhibits a desirable behavior on sulfur removal from FCC gasoline, and it has a magnificent effect on removing benzothiophenes (BT).

Key words: FCC Gasoline; desulfurizer; activated semi-coke; modification

燃料油低硫化、清洁化是大势所趋,发达国家相继颁布了车用无铅汽油质量标准^[1-2],而我国车用汽油国家标准与国外相比尚有一定差距^[3]。针对目前加氢脱硫出现的辛烷值降低及操作成本高的问题,生物脱硫、氧化脱硫、膜分离、吸附脱硫等深度脱硫方法是当前研究开发的热点。吸附法脱硫因其操作简单、经济有效、易再生等特点,有广阔的发展前景^[4]。目前国内外关于吸附脱硫的研究大多是分子筛类吸附剂和金属氧化物吸附剂^[4-8],虽然这些技术都达到了较高的脱硫率,但是所用条件还是比较苛刻,需要氢气或者高温(>300℃)。活性炭对 β 位取代的二苯并噻吩(DBT)具有较好的吸附性能^[9-10],研究者也做过活性炭对汽油模拟化合物的脱硫实验研究^[11]。而对于活性半焦用于油品脱硫的研究尚未见报道。活性半焦价格低廉且活性与活性炭相当,笔者所在课题组进行了经济廉价的半焦类吸附脱硫剂的开发。

1 实验部分

1.1 半焦的性质

原料采用鄂尔多斯半焦,其初始孔容及比表面积较小,分别为 $0.0322 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $44.62 \text{ m}^2/\text{g}$,但其强度高^[12]。其元素分析为(质量分数): C 83.53%、H 1.48%、O 14.59%、N 0.40%;工业分析为(质量分数): W_f 6.30%、 A_f 7.27%、 V_f 7.62%、 C_{IGD} 78.81%。经过改性后的半焦,其孔容、比表面积都大大增强,适于做吸附剂。部分改性半焦的物性参数见表1。

表1 部分样品的物性参数

样品代号	孔容/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	平均孔径/ 10^{-10} m
生半焦	0.0322	44.62	26.1
GY	0.0984	178.56	22.4
XS-GY	0.1319	217.20	20.9
GY-XS-DS-JY-ZS	0.2446	478.47	20.8

收稿日期: 2006-09-13

基金项目: 国家自然科学基金(20676128)和青岛市科技局计划项目(05-2-JC-56)

作者简介: 王林学(1981-),男,博士生;李春虎(1963-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事各种工业气体脱硫和油品脱硫研究,通讯联系人,0532-66781527,lichunhu@mail.ouc.edu.cn。

1.2 原料汽油的性质

为与工业生产更加接近,实验直接采用江苏鲸鯉化工有限公司提供的 FCC 汽油。与直馏汽油相比,FCC 汽油噻吩类化合物含量较多,硫醇类化合物较少,更难脱硫。燃灯法测得该原料油总含硫量为 9.3×10^{-4} (质量分数),由中石化石油化工科学研究院测定了其硫分布规律,结果见表 2。

表 2 FCC 汽油中硫化物种类分析

硫化物	质量浓度 (以硫计)/ $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	硫化物	质量浓度 (以硫计)/ $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$
硫化氢	20.2	C ₆ 硫醚	14.8
甲硫醇	15.6	2,3-二甲基噻吩	91.5
乙硫醇	2.1	3,4-二甲基噻吩	39.9
二甲硫醚	4.9	2-丙基噻吩	7.4
叔丁硫醇	2.1	3-丙基噻吩	10.8
正丙硫醇	7.1	2-甲基-5-乙基噻吩	13.4
噻吩	63.5	4-甲基-2-乙基噻吩	65.3
异丁硫醇	1.4	2-甲基-4-乙基噻吩	51.9
硫醚	3.2	C ₇ 硫醚	1.2
2-甲基噻吩	86.2	3-甲基-4-乙基噻吩	9.8
3-甲基噻吩	119.3	2,3,5-三甲基噻吩	4.6
C ₅ 硫醇、硫醚	1.0	C ₇ 硫醇	2.8
四氢噻吩	31.2	2,3,4-三甲基噻吩	49.6
2-甲基四氢噻吩	29.1	C ₄ 噻吩	146.5
2 或 3-乙基噻吩	57.1	C ₈ 硫醇	9.5
2,5-二甲基噻吩	29.7	C ₈ 硫醚	3.0
C ₆ 硫醇	23.2	苯并噻吩	44.0
2,4-二甲基噻吩	76.0	甲基苯并噻吩	7.4

1.3 固定床吸附脱硫性能评价装置

脱硫剂的评价,采用固定床动态实验,固定床吸附反应器由天津大学北洋化工设备公司生产,反应器直径 8 mm,长 30 cm,汽油由上而下由计量泵 (Series II HPLC Pump,美国 Suntek Science Instrument

Co.Ltd 生产)打入反应器。

为了实验简便准确,初期对脱硫剂的脱硫性能评价,采用一定质量的脱硫剂、一定时间内出口油品的硫含量来表示,相同质量的脱硫剂、相同操作条件下,出口浓度越低则脱硫效果越好。对效果好的脱硫剂进一步评价,则采用单位质量的脱硫剂能处理的汽油量来表示。

1.4 汽油硫含量分析方法

总硫含量测定:BSY-119 硫含量测定仪(燃灯法)GB/T 380,DTC 大连温度控制仪表厂制造;WK-2D 微库仑综合分析仪,江苏江分电分析仪器有限公司制造。

硫分布测定:GC-FPD 法,上海海欣色谱 GC-950,安捷伦公司 HP-5ms(30 m × 25 mm × 25 μm)毛细管柱。

1.5 脱硫剂制备及活化方法

本实验对鄂尔多斯半焦进行了多种方法的活化改性:高压水热活化(GY)、硝酸化学活化(XS)、高温煅烧(DS)、增湿(煅烧时)(ZS)、加氧(煅烧时)(JY),等体积浸渍法在半焦上负载一定量的硝酸铜、硝酸锌或硝酸铁,并对以上方法进行组合,分别制得一系列脱硫剂(下文以代码表示),然后在固定床上考察其脱硫效果,见图 1。

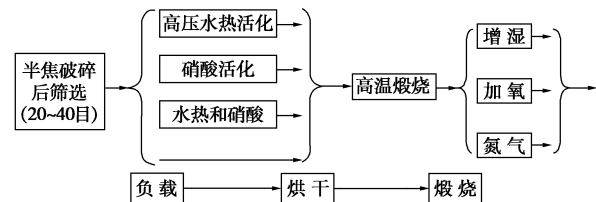


图 1 脱硫剂制备工艺流程

高压水热活化,即在高压反应釜中加入原料、氧化剂和相应体积的水,加热到 270 $^{\circ}\text{C}$,釜内压力达到 50 MPa,在此压力和温度下反应一定的时间。

硝酸活化,即原料和一定体积、浓度的硝酸,在 85 $^{\circ}\text{C}$ 下回流。

(上接第 33 页)

- [7] Petrovic Z S, Zlatanovic A, Lava C C. Epoxidation of soybean oil in toluene with peroxyacetic and peroxyformic acids: kinetics and side reactions[J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2002, 104(5): 293 - 299.
- [8] Park S J, Jin F L, Lee J R. Synthesis and thermal properties of epoxidized vegetable oil[J]. Macromol Rapid Commun, 2004, 25: 724 - 727.
- [9] LU J, Shrikant K, Richard W. New sheet molding compound resins from

soybean oil[J]. Polymer, 2005, 46: 71 - 80.

- [10] Shrikant N K, John J L, Erde C, et al. Development and application of triglyceride-based polymer and composites[J]. J Applid Polymer Sci, 2001, 82: 703 - 723.
- [11] Jacob J, Mrinal B, Robert B T. Characterization of polyurethane foams from soybean oil[J]. J Applid Polymer Sci, 2002, 86: 3097 - 3107.
- [12] Guo A, Petrovic Z S, Cho Y J. Structure and properties of halogenated and nonhalogenated soy-based polyols[J]. J Polymer Science A: Polym Chem, 2000, 38(21): 3900 - 3910. ■

高温煅烧,即在固定床、氮气氛围下,700℃下煅烧原料。加氧煅烧即在氮气中混入一定量的氧气,增湿煅烧即氮气先通过增湿设备载入一定量水蒸气然后进入反应器。

等体积浸渍,即等体积法浸渍不同活性组分,然后烘干、煅烧,使活性组分负载于半焦上。

2 结果与讨论

2.1 半焦活化方法的影响

对制得的脱硫剂进行固定床动态脱硫评价,在 160℃、5 mL 脱硫剂、汽油流量 0.33 mL/min ($V_{sp} = 4 \text{ h}^{-1}$) 进行实验,以燃灯法测得其出口油品的硫含量,取前 15 min 的汽油进行检测,结果如表 3 所示。

表 3 半焦改性方法对脱硫性能的影响

序号	脱硫剂	出口硫含量/ 10^{-6}	脱除量/ 10^{-6}	脱除率/ %
1	原料半焦	753	177	19.03
2	GY	696	234	25.16
3	XS	690	240	25.81
4	GY-XS	687	243	26.13
5	XS-GY	678	252	27.10
6	XS-DS-JY	629	301	32.37
7	DS-ZS	562	368	37.57
8	GY-DS-JY-ZS	557	373	40.11
9	XS-DS-ZS	552	378	40.65
10	XS-DS-JY-ZS	552	378	40.65
11	DS-JY-ZS	545	385	41.40
12	GY-XS-DS-JY-ZS	542	388	41.72

实验结果表明,原料半焦的脱硫能力很低,经过初步活化(高压水热、硝酸活化以及两者的共同作用),脱硫能力有所提高。仅经过高压水热活化,就使脱硫率从 19.03% 提高到 25.16%,仅经过硝酸活化,也可使脱硫率提高到 25.81%,经 2 种方法的依次活化,却仅比单一活化提高了 1 个百分点。硝酸活化的主要作用是除灰分和表面化学官能团改性,高压水热活化能够打开半焦的一些微孔,增加比表面积,但用于油品脱硫,效果还不够好。经过 700℃ 高温煅烧,可使脱硫率提高到 32.37%,而在增湿的条件下煅烧,可提高到 40% 以上,脱硫效果显著提高,且各种前驱体的预处理方法间的差异几乎消除(脱硫率都在 41% 左右)。这说明增湿煅烧对于半焦性质改进较大,这是由于水蒸气在高温下和半焦中的部分碳发生化学反应,打开封闭微孔,并使其进一步

扩大,增加了半焦的比表面积和孔容,有利于脱除油品中分子直径较大的噻吩类含硫化合物。

2.2 活性组分负载量的影响

优选上面效果较好的脱硫剂 GY-XS-DS-ZS-JY 进行负载一定量的活性组分,在 160℃、5 mL 脱硫剂、汽油流量 0.33 mL/min ($V_{sp} = 4 \text{ h}^{-1}$) 的条件下进行实验,在出口取前 15 min 的汽油进行检测,结果如表 4 所示。

表 4 负载的 CuO 质量分数对脱硫性能的影响

脱硫剂 ^①	出口硫质量分数/ 10^{-6}	脱除量质量分数/ 10^{-6}	脱除率/%
1% CuO	551	379	40.75
2% CuO	500	430	46.24
3% CuO	462	468	50.32
4% CuO	476	454	48.82
5% CuO	466	464	49.89

注:①百分数指质量分数。

实验证明,改性半焦上负载一定量的金属氧化物,其脱硫效果进一步提高,可使脱硫率在 40% 的基础上再增加 10 个百分点,当氧化铜负载 3% 时,脱硫剂的脱硫效果最好,脱硫率达 50.32%,当负载量再提高时脱硫没有进一步提高反而有所下降。而氧化锌(见表 5)则存在相反的结果,在低负载量时效果较好,但不如氧化铜。这表明金属氧化物的负载有助于脱除油品中的含硫化合物,这是因为硫极易与金属阳离子结合形成稳定的硫化物,且 CuS 比 ZnS 更易生成(CuS 的 $K_{sp} = 6 \times 10^{-37}$, ZnS 的 $K_{sp} = 2 \times 10^{-25}$)。但氧化物的负载量存在一个最佳值,当负载量过多时,过量的氧化物会堵塞微孔,影响含硫化合物的吸附,使半焦脱硫效果下降。

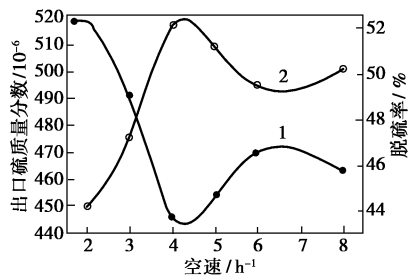
表 5 负载的 ZnO 质量分数对脱硫性能的影响

脱硫剂 ^①	出口硫质量分数/ 10^{-6}	脱除量质量分数/ 10^{-6}	脱除率/%
1% ZnO	523	407	43.76
2% ZnO	536	394	42.37
3% ZnO	540	390	41.94

注:①百分数指质量分数。

2.3 空速的影响

选择效果较好的脱硫剂 GY-XS-DS-ZS-JY,考察空速对脱硫效果的影响,在 160℃ 和用 5 mL 脱硫剂,空速分别为 2、3、4、6、8 h^{-1} ,在出口取等量的汽油进行检测,结果如图 2 所示。



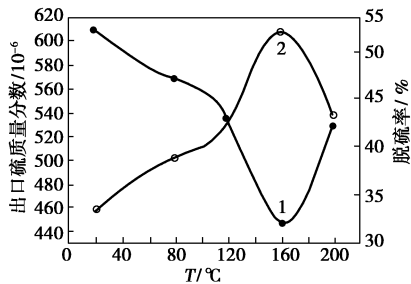
1—出口硫质量分数;2—脱硫率

图2 空速对脱硫性能的影响

实验结果表明,空速为 4 h^{-1} 时,半焦的脱硫效果最好,脱硫率在 52.04%,比空速为 2 h^{-1} 时高出 8 个百分点。这是因为空速大,线速度高,半焦表面的液膜薄,有利于传质,分子透过界面的速率大,但没有足够的停留时间,油品和脱硫剂不能充分接触,因此不能有效的扩散到孔隙内部被吸附。空速小,能够提供充分的接触时间,但扩散速率太小,分子不能在短时间内扩散到微孔内,也妨碍了含硫化合物的吸附脱除,因此空速存在一个最佳值,本工艺中为 4 h^{-1} 。

2.4 操作温度的影响

选择效果较好的脱硫剂 GY-XS-DS-ZS-JY,考察操作温度对脱硫效果的影响,在 20、80、120、160、200℃ 下,5 mL 脱硫剂、汽油流量 0.33 mL/min ($V_{sp} = 4 \text{ h}^{-1}$) 时,在出口取前 10 min 的汽油进行检测,结果如图 3。



1—出口的硫质量分数;2—脱硫率

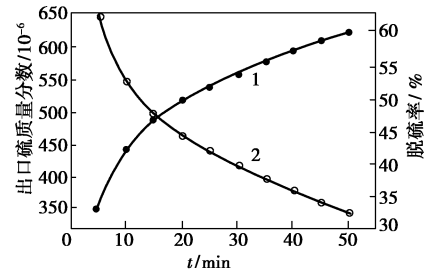
图3 床层温度对脱硫效果的影响

实验结果表明,温度 160°C 时脱硫效果最好,脱硫率比 20°C 时高出近 19 个百分点,当温度继续提高半焦的脱硫效果反而下降。温度的影响很复杂,它能影响到汽油的物性参数、扩散速率、吸附速率及平衡吸附量等。温度低时,汽油黏度大、扩散速率低;温度高时,汽油扩散快,相对汽油中的硫分扩散到半焦表面的活性也就越高,但高温对吸附平衡不利。笔者通过实验得出了最佳操作温度为 160°C ,但温度对脱硫效果的影响机理目前还不甚清楚,尚需进

一步研究。

2.5 脱硫能力随时间的变化

使用脱硫剂 GY-XS-DS-ZS-JY 5 mL,在 160°C 、汽油流量 0.33 mL/min ($V_{sp} = 4 \text{ h}^{-1}$) 下,分别取前 5、10、15 min 的汽油进行检测,结果如图 4 所示。



1—出口的硫质量分数;2—脱硫率

图4 脱硫效果随时间的变化

实验表明,前 30 min 出口汽油的硫含量变化较快,由 3.5×10^{-4} 迅速上升到 5.5×10^{-4} ,而 30 min 以后变化趋于缓和。这说明该脱硫剂初始脱硫能力很强,新制备的脱硫剂适合于深度脱硫,但其硫容不高。一段时间后,其脱硫率仍可达 32% 左右的脱硫率,优于原料半焦(脱硫率仅为 19.03%,见表 4),仍可用于粗脱硫以及初步脱硫。

2.6 脱硫后的硫分布

脱硫前、后的汽油气相色谱图(图略)说明了脱硫后的汽油各种硫分都有所下降,如甲基噻吩信号强度降低,而 C_4 噻吩、苯并噻吩等全被脱除。该脱硫剂对苯并噻吩有极高的选择性,且对其他小分子含硫化合物也有一定吸附性能。苯并噻吩类化合物是加氢脱硫中难以脱除的含硫化合物,因此半焦系列脱硫剂如果和加氢脱硫工艺相结合将大有作为,为此根据国外技术^[13]提出了如图 5 所示的汽油深度脱硫概念设计。由于对苯并噻吩类硫化物脱除效果极为明显,先用半焦脱硫剂来脱除大部分 HDS 过程难脱的含硫化合物,可以在相对宽松的条件下进行加氢脱硫,降低成本,然后再进行吸附达到深度脱硫的目的。

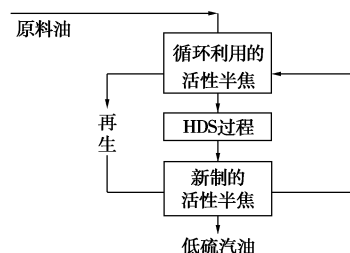


图5 建议的最佳脱硫工艺流程

(下转第 39 页)

和甲苯溶液放入带有电动搅拌、温度计、回流冷凝管的三口瓶中,升温至 90℃,搅拌溶解后,在氮气保护下滴加上述醇钠溶液,反应 8~12 h,有固体物析出,倾去上层甲苯溶液,用无水乙醚反复洗涤,真空干燥,产物为黄色松软固体。其合成路线如图 1。

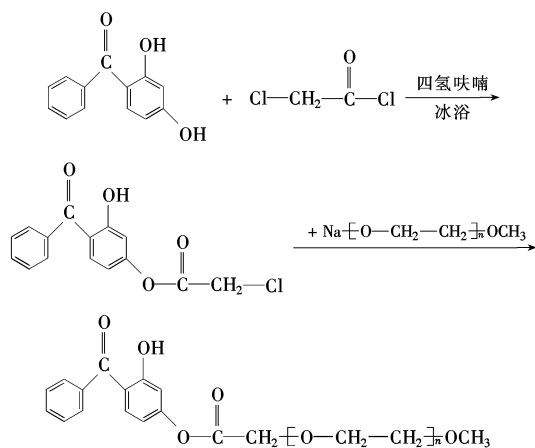


图 1 合成路线

1.3 分析测试

在 Nicolet-20DXB 型红外光谱仪(美国 Nicolet 公司)上,采用液体涂膜法测得红外(FT-IR)光谱;在 HP 8453 型紫外分光光度仪测定紫外光谱(UV)光谱,以水作溶剂及参比液,浓度 2.5×10^{-5} mol/L,

(上接第 37 页)

3 结语

以活性半焦为载体,金属氧化物为活性组分的脱硫剂,能有效脱除汽油中加氢过程难以脱除的噻吩类含硫化物。经改性的活性半焦,特别是经高温增湿煅烧的活性半焦,脱硫性能大大优于原料半焦;在非临氢条件下,负载氧化铜比负载氧化锌脱硫效果好一些。

(本研究得到了江苏宜兴鲸鲤化工厂的资助,特此鸣谢。)

参考文献

- [1] AAMA/ACEA/EMA/JAMA. Worldwide Fuel Charter[M]. 1998.
- [2] European Union, EU Directive 98/70/EC, 1998. Quality of Petrol and Diesel Fuel[S].
- [3] 郑来昌,赵渊杰,邓永生,等. 利用 FCC 汽油的特点改善我国汽油的烃类组成[J]. 当代石油石化, 2003(11): 14-19.
- [4] SONG Chunshan. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline diesel fuel and jet fuel[J]. Catalysis Today, 2003, 86: 211-263.

UV-0 以 95% 乙醇为溶剂及参比液,浓度 1×10^{-4} mol/L。在 Varian VXR 300 傅里叶变换核磁共振仪上测得核磁共振($^1\text{H-NMR}$)谱图,测试条件:共振频率 300.0 MHz,以氘代氯仿为溶剂、四甲基硅(TMS)为内标。

利用紫外分光光度计,将接枝产物水溶液(2.5×10^{-5} mol/L)与原料 UV-0(1×10^{-4} mol/L)以及 2H4CBP(1×10^{-4} mol/L)的 95% 乙醇溶液在日光下暴露两周(日照射量 80 MJ)然后测试其在 200~400 nm 内紫外吸收光谱,求残存率,即照射后与照射前 200~400 nm 内紫外吸收光谱积分面积之比,来考察产物的光稳定性。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 表征

从图 2 可看出产物在 mPEG 2000 中 3468 cm^{-1} 处醇羟基吸收峰,以及 812 cm^{-1} 和 795 cm^{-1} 处的 C-Cl 吸收峰都已经消失;而在接枝产物红外谱图中 1757 cm^{-1} 处出现了酯基的 C=O 伸缩振动吸收峰, $2876\sim 3056\text{ cm}^{-1}$ 之间的宽峰为二苯甲酮中酚羟基 O-H、苯环的 C-H 伸缩振动吸收峰以及聚乙二醇($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$)中 C-H 的特征吸收峰;

- [5] MA Xiaoliang, SUN Lu, SONG Chunshan. A new approach to deep desulfurization of gasoline, diesel fuel and jet fuel by selective adsorption for ultra-clean fuels and for fuel cell applications[J]. Catal Today, 2002(77): 107-116.
- [6] Turk B S, Gupta R P. RTI's TREND process for deep desulfurization of naphtha[J]. Prepr Symp-Am Chem Soc, Div Fuel Chem, 2001, 46(2): 392-393.
- [7] Irvine R L, Benson B A, Frye R A. IRVAD process-low cost breakthrough for low sulfur gasoline[C]. San Antonio: NPRA Annual Meeting, 1999.
- [8] Sylvette B, Damien M, Guy P. On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: A review[J]. Applied Catalysis A: General, 2005, 278: 143-172.
- [9] Exxon Research and Engineering Company. Deep desulfurization of distillate fuels: US 5454933[P]. 1995-10-03.
- [10] ExxonMobil Research and Engineering Company. Removal of sulfur compounds from hydrocarbon feedstreams using cobalt containing adsorbents in the substantial absence of hydrogen: US 6579444[P]. 2003-06-17.
- [11] 张金昌,王艳辉,陈标华,等. 负载活性炭催化脱除油品中硫化物的研究[J]. 石化技术与应用, 2002, 20(3): 149-151.
- [12] 刘清雅,李春虎,赵法宝. 活性炭脱硫剂制备影响因素分析[J]. 煤炭转化, 2000, 23(3): 26-31.
- [13] Yosuke S, Kazuomi S, Ki-Hyouk C, et al. Two-step adsorption process for deep desulfurization of diesel oil[J]. Fuel, 2005, 84: 903-910. ■