

# 汽油吸附脱硫的研究进展

单国彬 刘会洲 邢建民 张冠东

(中国科学院过程工程所绿色过程与工程实验室, 生化工程国家重点实验室, 北京 100080)

**摘要:**综述了分子筛、金属氧化物、活性炭、黏土和多核复合物等多种吸附剂在制备、精制、吸附机理、脱硫工艺及重复使用等方面的研究进展,特别是金属离子修饰后的分子筛、表面负载各种金属元素(如碱金属、Ⅷ族元素、贵金属元素等)的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  吸附剂以及改性后的黏土吸附剂等。指出吸附法脱除汽油中的含硫化合物是一项具有工业应用前景的汽油脱硫新技术,具有操作简单、投资少、适合于深度脱硫、无污染等优点;吸附剂选择性的提高、重复使用的新方法以及吸附机理的深入研究是今后吸附脱硫研究的重要方向。

**关键词:**汽油;脱硫;吸附剂

中图分类号:TE624.54

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2003)06-0018-03

## Advances in adsorptive desulfurization of gasoline

SHAN Guo-bin, LIU Hui-zhou, XING Jian-min, ZHANG Guan-dong

(Laboratory of Green Process and Engineering, State key Laboratory of Biochemical Engineering,  
Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

**Abstract:** The adsorbents used in gasoline desulfurization, such as molecular sieve, metal oxide, activated carbon, clay and polynuclear coordination compound etc., and their preparations, modifications, mechanism of adsorption, desulfurized technologies and recycles, are reviewed, especially modified molecular sieve, clay treated with hydrogen and  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  loaded metal elements (such as alkali metals, VIII elements, noble metals). It is pointed out that the gasoline adsorptive desulfurization is a kind of new green process with extensive application prospects and characteristics of simple operation, less investment, no pollution and suitable for deep desulfurization. Improvement of selectivity of adsorbents, exploration of new recycle methods and deep research of mechanism will be the most important research areas.

**Key words:** gasoline; desulfurization; adsorbent

随着环保法规的日益严格,汽油等燃料低硫化、清洁化已是大势所趋。我国汽油中硫含量比国外汽油要高很多<sup>[1]</sup>,汽油脱硫的紧迫性更强。目前的脱硫方法主要为加氢脱硫(HDS),该方法可有效脱除无机硫和简单的有机硫化物,而对于稠环噻吩类含硫化合物及其衍生物的脱除比较困难,要求高温高压、氢环境和贵金属催化剂<sup>[2]</sup>。因此迫切需要寻找一种新的、经济可行的汽油深度脱硫方法。

由于其具有简单、方便、快速的优点,吸附法脱除汽油含硫化合物是目前人们比较关注的脱硫技术之一。与工业化的加氢脱硫相比,其投资成本及操作费用可降低一半以上<sup>[3-6]</sup>。

## 1 汽油脱硫吸附剂

### 1.1 分子筛

20世纪60年代人们开始使用分子筛吸附剂选择性地脱除烃类中的硫醇和二硫化物等。使用氢气还原再生或者用非吸附性吹扫气(甲烷、氢气、氮气和二氧化碳等)使被吸附的含硫化合物脱附,这些都是利用分子筛的孔结构、孔径大小进行选择性地吸附含硫化合物。阳离子的大小和其在晶格中的位置决定了给定孔的有效面积,不同阳离子型的分子筛,在相同离子交换度和吸附条件下,吸附硫醇的能力不同。如不同阳离子的A型分子筛从苯中吸附正癸

收稿日期:2003-02-14;修回日期:2003-04-15

基金项目:国家“973”基金资助项目(G2000048004)

作者简介:单国彬(1977-),男,硕士生;刘会洲(1962-),男,博士,研究员,主要研究领域为分离科学与工程,通讯联系人,010-62554264, hzliu@home.ipe.ac.cn.

基硫醇的能力为:  $MgA > CaA > MnA > SrA > NiA > ZnA$ ; X型分子筛从正癸烷中吸附正辛基硫醇的能力为:  $HX > MgX > CaX > CoX > NaX > NiX > AgX > CuX$ 。

UOP公司<sup>[7]</sup>报道, X型和Y型分子筛适于从汽油中吸附硫化物, 而且烃类损失很小, 特别是碱金属或碱土金属离子交换过的X型或Y型分子筛如KX、KY, 对芳香性的杂环硫化物有很好的吸附性能, 经吸附后流化催化裂化(FCC)汽油中硫的质量浓度可降至50  $\mu\text{g/L}$ 以下。虽然这种分子筛吸附剂对芳香性杂环硫化物具有较好的吸附性能, 但它们不能用氢气再生, 很难应用于工业过程。当KX或KY等分子筛负载钨、铂等贵金属后, 可通过氢气高温还原再生。尽管再生后的吸附剂吸附性能有所降低, 但对苯并噻吩的吸附容量仍大于1.0%。

Takahashi等<sup>[8-9]</sup>采用分子筛表面修饰来提高分子筛吸附噻吩的选择性, 得出了苯/噻吩在不同吸附剂(Ag-Y、Cu-Y、Na-Y、H-USY、Na-ZSM-5、活性炭、已修饰的活性氧化铝)上的气相吸附等温线。在低压下, 由于 $\text{Cu}^+$ 和 $\text{Ag}^+$ 与苯/噻吩形成 $\pi$ 络合物, Cu-Y和Ag-Y比Na-Y对苯/噻吩有更大的吸附容量, 吸附剂对噻吩的吸附能力大小为:  $\text{Cu-Y}、\text{Ag-Y} >> \text{Na-ZSM-5} > \text{活性炭} > \text{Na-Y} > \text{已修饰的活性氧化铝}、\text{H-USY}$ ; 吸附剂对噻吩和苯的选择性为:  $\text{Ag-Y} > \text{Na-ZSM-5} > \text{Cu-Y} \approx \text{活性炭} >> \text{Na-Y} >> \text{H-USY} > \text{已修饰的活性氧化铝}$ ; 并通过分子轨道计算形成 $\pi$ 络合物的强弱顺序是噻吩 $>$ 苯、 $\text{Cu}^+ > \text{Ag}^+$ 。

King等<sup>[10]</sup>报道了固定床的实验, ZSM-5对噻吩的选择性好于对苯、甲苯、二甲苯等的选择性, 但吸附量很小。Salem等<sup>[11-12]</sup>研究表明, 分子筛13X、分子筛5A、活性炭等吸附剂用于粗汽油中吸附脱硫时, 在低浓度区分子筛13X有更高的吸附能力, 在较高浓度区活性炭的吸附能力是分子筛13X的3倍以上, 分子筛5A不能从粗汽油中脱去含硫化物。

Marathon Oil公司<sup>[13]</sup>研究了Engelhard公司和Akzo Chemical公司商品名分别为SUPER NOVAD、REDUXION 50RVS和MGB-3等3种FCC催化剂对汽油中含硫化物的吸附性能, 它们的主要成分都是稀土交换的USY型分子筛。从实验结果看, 这3种FCC催化剂都具有从直馏汽油中较强地吸附含硫化物的能力, 硫脱除率(质量分数)均超过40%; 经烧焦再生后, 仍具有一定的吸附硫化物的能力。结果表明, 稀土含量与催化剂吸附硫化物的能力不呈线性关系。虽然MGB-3催化剂中稀土含量最少, 但其吸附硫的能力最强, 说明催化剂中稀

土含量不是影响吸附能力的主要因素, 而催化剂中硅铝比和比表面积对硫吸附能力可能起着较重要的作用。另外, 有报道将高硅分子筛、合成分子筛应用于吸附脱除石油气中的硫醇<sup>[14]</sup>。

分子筛应用在油品中脱硫, 吸附容量和选择性不高是其主要的缺陷。虽然有大量的研究表明通过分子筛改性可有效提高分子筛的吸附容量和脱硫选择性, 但在稠环噻吩类含硫化物的脱除方面没有取得重大突破。

## 1.2 金属氧化物

Union Oil Company of California<sup>[15]</sup>和Exxon Research and Engineering公司<sup>[16]</sup>研究了表面负载还原性镍以及负载还原性镍-铂复合物的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体。在0.34 MPa、150  $^\circ\text{C}$ 下, 装有37 g吸附剂的流化床中通入含有硫醇的粗汽油, 其流速为0.32  $\text{kg}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$ , 初始硫质量浓度为825  $\mu\text{g/L}$ 。结果表明, 负载还原性镍-铂复合物的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 脱硫载体的脱硫能力是仅负载还原性镍的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 脱硫载体的3倍以上。负载还原性镍-铂复合物的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 脱硫载体使用22 h后, 出料汽油中硫的质量浓度仍小于25  $\mu\text{g/L}$ 。可能是因为铂能使镍化合物容易还原成脱硫活性更高的镍物质。此外, 也有许多研究者采用金属离子<sup>[17-18]</sup>(Zn、K、Na、Ca、Ba等)对 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体进行负载或修饰, 改性后的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体在脱硫选择性上有不同程度的提高。

Black & Veatch Pritchard公司与Alcoa Industrial Chemicals公司开发的IRVAD技术<sup>[4]</sup>, 采用氧化铝基固体吸附剂来处理FCC汽油等液体烃类, 它能够有效地脱除其中所含的杂原子, 特别是硫、氮、氧等, 可达到90%以上的脱硫率。在吸附过程中, 固体吸附剂在吸附器中逆流与液体烃类接触吸附, 而使用过的吸附剂可以逆向与热再生气流反应而再生。

Chevron Research and Technology公司<sup>[19]</sup>所开发的硫吸附剂分为两部分: 第一部分吸附剂是将氧化铝、二氧化硅、氢氧化镁以及硅镁土等氧化物载体浸渍在铜或镍溶液中制得的, 如United Catalysts公司的C28吸附剂, 就是以 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 作载体表面负载镍制得[ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 与 $\text{SiO}_2$ 的质量分数分别为 $(10 \pm 1.0)\%$ 和 $(28 \pm 3.0)\%$ , 镍的质量分数为 $(54 \pm 4.0)\%$ ]; 第二部分吸附剂是将IA或IIA族金属负载于氧化物或纤维状镁硅黏土上制得的。在氢气存在条件下, 经第一部分吸附剂吸附后的原料与硫转化催化剂接触, 反应产物再经第二部分吸附剂脱去上一步反应生成的 $\text{H}_2\text{S}$ , 最终可使硫的质量浓度降至

1 ng/L 以下。

UOP 公司<sup>[20]</sup>使用  $M_a(\text{II})M_b(\text{III})O_{(a+b)}(\text{OH})_b$  型金属氧化物固溶体可以从液体烃类中吸附  $\text{H}_2\text{S}$ 、硫醇、噻吩等含硫化合物,其中  $M(\text{II})$  指二价金属,如 Mg、Ni、Zn、Cu、Fe、Co、Ca 等, $M(\text{III})$  指三价金属,如 Al、Cr、Ga、Sc、Fe、La、Ce、Y、B 等,实验得出 Mg/Al 和 Ni/Mg/Al 氧化物固溶体具有较好的吸附性能。其他的氧化物吸附剂还有氢氧化物<sup>[21]</sup>、氧化钛、层状双羟基化物  $\text{Mg}_x\text{Al}_y(\text{OH})_{2x+3y-z}(\text{NO}_3)_z \cdot m\text{H}_2\text{O}$ <sup>[22]</sup>、钼酸镍粉末等。

上述研究显示出,金属氧化物载体在油品脱硫甚至是深度脱硫方面有较好的应用前景,但是在其吸附机理方面的研究很少。Larrubia 等<sup>[23]</sup>通过傅立叶变换红外(FTIR)光谱技术研究了苯并噻吩(BT)、二苯并噻吩(DBT)、4,6-二甲基二苯并噻吩(4,6-DMDBT)、二苯并咪唑(DBF)、吡啶(IND)、咪唑(CARB)在氧化铝、氧化锆、氧化镁载体表面的气固吸附,表明该吸附作用是氧原子或硫原子上的孤对电子与载体上 Lewis 酸位的相互作用,其中氧化铝表面的吸附能力最强。

### 1.3 活性炭

Exxon Research and Engineering 公司<sup>[24]</sup>的研究表明,活性炭对  $\beta$  位取代的 DBT,甚至对三环含硫化合物都有较好的吸附性能。总硫质量浓度为 1 200  $\mu\text{g/L}$  的柴油通过内径 25.4 mm、长度 635 mm 的柱子,进料流速为 10~20  $\text{cm}^3/\text{min}$ ,柱温为 100 $^\circ\text{C}$ ,吸附 75 min 后,出料中总硫质量浓度小于 25  $\mu\text{g/L}$ ,75~225 min 用甲苯进行再生后再次循环使用,第 2 次使用的脱硫效果类似于第 1 次。

其他研究人员<sup>[8,11-12,25]</sup>也证实活性炭具有较好的吸附脱硫能力,并已有工业化的报道。但是活性炭主要吸附无机硫、硫醇和硫醚类,对于深度脱硫中复杂有机硫的脱除效果不明显。

### 1.4 黏土类

UOP 公司<sup>[26]</sup>发现,虽然蒙脱石黏土本身不是好的脱硫吸附剂,但经过层柱化或层离后的滑石粉、锂皂石、蒙脱石等的比表面积很大(150  $\text{m}^2/\text{g}$ ),吸附性能甚至超过了 X、Y 型分子筛吸附剂,是一类很好的脱硫吸附剂。氢-高岭石、氢-蒙脱石等改性黏土将是一类很有应用前景的汽油脱硫吸附剂。

### 1.5 多核复合物

分子筛、氧化铝、活性炭、黏土等脱硫吸附剂主要是利用物理或者化学吸附作用进行脱硫。除了这些吸附剂外,近年发展了一类新的多核复合物载体

在室温和无需氢气的条件下激活 C—S 键,然后脱除其中的硫。Vicie 等<sup>[27]</sup>合成的有机金属复合物  $[(i\text{-Pr}_2\text{PCH}_2)_2\text{NiH}]_2$  能够激活 DBT 中的 C—S 键。Garcia 等<sup>[28]</sup>报道了一种含铂双磷复合物能够嵌入 DBT 中的 C—S 键然后去掉硫。采用多核复合物脱除 BT 或噻吩中的硫引起了人们越来越多的关注。

### 1.6 其他

Singh 等<sup>[29]</sup>报道了红泥在 25~45 $^\circ\text{C}$  下能除去柴油和柴油中的硫醇,并且温度升高,效率更高。此外,也有铝矾土、离子交换树脂脱除汽油中硫醇的报道。

## 2 结语

目前汽油脱硫吸附剂主要为 X 型分子筛、Y 型分子筛、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和黏土等载体,通过金属负载、离子交换等方法修饰能有效地提高吸附容量及脱硫选择性。目前依然存在以下几个问题:①吸附剂再生与重复使用,虽然氢气还原或甲苯脱附具有一定的再生效果,但再生后吸附剂的吸附能力都会降低;②吸附脱硫主要是物理吸附<sup>[30]</sup>,汽油中芳烃等不饱和烃也被吸附上,因此吸附剂的脱硫选择性仍是一个待解决的难题;③有关吸附剂脱硫机理的报道很少,对于机理的研究深度不够。

## 参考文献

- [1] 王基铭.[J].石油炼制与化工,1999,30:1-4.
- [2] Hartough H D. Chemistry of the sulfur compounds in petroleum[A]. In: Kenneth A K, McKetta J J. Advances in Petroleum Chemistry and Refining[M]. New York: Interscience Publishers, 1960. 819-822.
- [3] Meyer H S, Leppin D. [J]. Oil & Gas J, 1997, 95(52): 83-90.
- [4] Irvine R L, Benson B A, Varraveto D M, et al. Low cost breakthrough for low sulfur gasoline[C]. 1999 NPRA Annual Meeting, San Antonio, Texas, 1999.
- [5] Greenwood G J, Kidd D, Reed L. Next generation sulfur removal technology[C]. 2000 NPRA Annual Meeting, San Antonio, Texas, 2000.
- [6] Office of Mobile Sources. EPA Staff Paper on Gasoline Sulfur Issues [R]. Arlington, Virginia: US Environmental Protection Agency, 1998.
- [7] UOP I.I.C. Removal of organic sulfur compounds from FCC gasoline using regenerable adsorbents[P]. US 5843300, 1998-12-01.
- [8] Takahashi A, Yang F H, Yang R T. [J]. Ind Eng Chem Res, 2002, 41(10): 2487-2496.
- [9] Yang R T, Takahashi A, Yang F H. [J]. Ind Eng Chem Res, 2001, 40(26): 6236-6239.
- [10] King D L, Faz C, Flynn T. Desulfurization of gasoline feedstocks for application in fuel reforming[C]. Detroit, Michigan: Society of Automotive Engineers(SAE), 2000.

(下转第 27 页)

192 ~ 193℃), 比旋光度为  $[\alpha]_D^{20} = 39.5^\circ$  (文献值  $40^\circ$ )<sup>[12-13]</sup>。通过质谱图测得其相对分子质量为 208, 由其红外谱图得表 4 数据。

表 4 红外谱图的数据解析

波数/cm <sup>-1</sup>	可能归属
3455.48	—CONH <sub>2</sub>
3303.24	—CONH
2500 ~ 3000	—COOH 的—OH
1694.71, 1636.96	—CONH <sub>2</sub> 和 —COOH 中的一C=O
1558.69	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
697.03, 712.27	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —

### 3 结语

进行了 *D*-海因酶转化 *D,L*-BH 制备 *Nc-D*-Phe 的研究, 结果发现 *D*-海因酶对 *D,L*-BH 具有很高的催化活力, 在菌泥与 *D,L*-BH 质量比为 1:1、pH 值 9.5 和 38℃ 下, 20 h 后 *Nc-D*-Phe 的收率达到 70% ~ 80%。但 *D,L*-BH 的一次性投入量越大, 同样时间内的收率越低。通过进行间歇补料反应的研究, 发现少量多次补料酶转化更迅速, *Nc-D*-Phe 的得率达到 60% ~ 70%, 最终菌泥与 *D,L*-BH 的实际比达到了 1:2.5, 提高了酶的利用率。尽管如此, 补料也不可能持续很长时间, 同时还有可能当 *Nc-D*-

Phe 浓度过高, 存在底物抑制和逆反应的情况, 这些还需进一步实验加以证实。

### 参考文献

- [1] Heller B. Pharmacological and clinical effects of *D*-phenylalanine in depression and Parkinson's disease [A]. In: Mosnaim A D, Wolf M F, eds. Noncatecholic Phenylethylamines (Part 1) [M]. New York: Marcel Dekker, 1978. 397 - 417.
- [2] Heller B, Fischer E, Martin R. [J]. *Arzneimittel-forschung*, 1976, 26: 577 - 579.
- [3] Mary Beth Schloss. [J]. *New Drug Update*, 2001, 7(4): 1 - 5.
- [4] Lambert S W J, Lely A J, Herder W W, et al. [J]. *N Engl J Med*, 1996, 334(5): 246 - 254.
- [5] Warner R R, O'dorisio T M. [J]. *Semin Nucl Med*, 2002, 32(2): 79 - 83.
- [6] Hiroshi Kajiro, Shu-ichi Mitamura, Atumori Mori, et al. [J]. *Synlett*, 1998, (1): 51 - 52.
- [7] Moller A, Syldatk C, Schulze M, et al. [J]. *Enzyme Microbial Technology*, 1998, 10(10): 613 - 625.
- [8] Keil O, Schneider M P, Rasor J P. [J]. *Tetrahedron: Asymmetry*, 1995, 6(6): 1257 - 1260.
- [9] Grifantini R, Galli G, Carpani G, et al. [J]. *Microbiology*, 1998, (144): 947 - 954.
- [10] 韦萍. *D*-氨基酸的制备研究[D]. 南京: 南京工业大学, 2002.
- [11] 宋慧敏. 酶转化液中苯丙氨酸及其共存组分的分离分析方法研究[D]. 南京: 南京工业大学, 2002.
- [12] Stella V, Higuchi T. [J]. *J Org Chem*, 1973, 38(8): 1527 - 1534.
- [13] Lazarus R A. [J]. *J Org Chem*, 1990, 55(15): 4755 - 4757. ■
- [11] Salem A S H, Hamid H S. [J]. *Chem Eng Technol*, 1997, 20(5): 342 - 347.
- [12] Salem A S H. [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1994, 33(2): 336 - 340.
- [13] Marathon Oil Co. Removal of sulfur from a hydrocarbon stream by low severity adsorption [P]. WO 98/51762, 1999 - 07 - 06.
- [14] Davis M. [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1991, 30(8): 1675 - 1683.
- [15] Union Oil Company of California. Desulfurization of hydrocarbons [P]. US 4419224, 1983 - 12 - 06.
- [16] Exxon Research and Engineering Company. Nickel adsorbent for sulfur removal from hydrocarbon feeds [P]. US 4634515, 1987 - 01 - 06.
- [17] 居沈贵, 管国锋, 姚虎卿. [J]. *现代化工*, 2002, 22(7): 27 - 29.
- [18] The Pritchard Corporation. Processes for desulfurization gasoline and hydrocarbon feedstocks [P]. US 5730860, 1998 - 03 - 24.
- [19] Chevron Research and Technology Company. Sulfur removal system for protection of reforming catalysts [P]. US 5259946, 1993 - 11 - 09.
- [20] UOP I.L.C. Removal of sulfur compounds from liquid organic feedstreams [P]. US 5360536, 1994 - 11 - 01.
- [21] Board of Trustees Operating Michigan State University. Layered double hydroxide sorbents for the removal of SO<sub>x</sub> from flue gas and other gas streams [P]. US 5114898, 1992 - 05 - 19.
- [22] Exxon Research and Engineering Company. Sulfur removal from hydrocarbon fluids by mixing with organo mercaptan and contacting with hydrotalcite-like materials, alumina, bayerite or brucite [P]. US 6027636, 2000 - 02 - 22.
- [23] Iarrubia M A, Ramirez J, Busca G A. [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2002, 224(1): 167 - 178.
- [24] Exxon Research and Engineering Company. Deep desulfurization of distillate fuels [P]. US 5454933, 1999 - 10 - 03.
- [25] Mikhail S, Zaki T, Khalil I. [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2002, 227(3): 265 - 278.
- [26] UOP LLC. Process for removing sulfur compounds from hydrocarbon streams [P]. US 5807475, 1998 - 09 - 15.
- [27] Vivic D A, Jones W D. [J]. *J Am Chem Soc*, 1997, 119(44): 10855 - 10856.
- [28] Garcia J J, Mann B E, Adams H, et al. [J]. *J Am Chem Soc*, 1995, 117(8): 2179 - 2186.
- [29] Singh A P, Singh P C, Pandey K K, et al. [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1988, 27(9): 2101 - 2104.
- [30] King C J. Separation processes based on reversible chemical complexation [A]. In: Rousseau R W, Handbook of Separation Process Technology [M]. New York: Wiley, 1987. ■

(上接第 20 页)