活性半焦吸附剂吸附脱除 FCC汽油中硫的研究

张 丽* 李春虎 侯影飞 王林学 翟 正 张新玲
(中国海洋大学, 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 青岛, 266100)

摘 要 以半焦为载体经过多步活化改性后, 对 FCC汽油进行固定床吸附脱硫实验. 分别考察了脱硫剂制备条件及固定床动态实验条件对脱硫剂吸附脱硫性能的影响. 结果表明: 半焦经过盐酸和氢氟酸脱灰、硝酸活化和高温增湿煅烧后脱硫率明显提高; 活性组分 NiO负载量为 1.0%, 焙烧温度为 450℃, 焙烧时间为 2h制备的脱硫剂在吸附温度为 100℃, 空速为 3.0h^{-1}, 油剂比为 1.0时, 脱硫率可达 81.1%.

关键词 活性半焦, FCC汽油, 吸附, 脱硫.

目前, 汽油脱硫技术分为加氢脱硫和非加氢脱硫. 加氢脱硫对于稠环噻吩类含硫化合物及其衍生物的脱除比较困难, 而且需要较高的温度和压力以及氢环境. 非加氢脱硫技术主要包括吸附脱硫、生物脱硫、氧化脱硫以及膜分离技术等. 汽油吸附脱硫是通过汽油与吸附剂的充分接触, 将汽油中的硫醇、硫醚和噻吩类硫化物吸附在吸附剂上, 实现降低汽油硫质量分数的目的, 具有简单、方便、快速的优点. 吸附脱硫技术[1—3]的关键在于吸附剂的选择和制备, 很多吸附材料, 如氧化铝、分子筛和活性炭[4]等都可用来脱除汽油中的含硫化合物. 半焦(AC)脱硫剂在很大程度上能脱除加氢精制中不易被脱除的苯并噻吩含硫化合物, 具有良好的发展前景[4—7].

本文将半焦通过酸洗脱除大量灰分、再经硝酸活化、高温增湿煅烧和负载金属氧化物制备活性半焦脱硫剂, 用于吸附脱除 FCC汽油中的硫化物.

1 实验部分

1.1 脱硫剂的制备

半焦来自内蒙古鄂尔多斯乌兰矿业集团, 其孔容及比表面积分别为 0.03$cm^3 \cdot g^{-1}$和 44.62$m^2 \cdot g^{-1}$, 平均孔径为 26.10Å, 堆积密度为 0.71 $g \cdot mL^{-1}$; 其工业分析为(质量分数): 空干基水分(W_f) 6.30%, 灰分(A_f) 7.27%, 挥发分(V_f) 7.62%, 固定炭(C_{GD}) 78.81%.

原料油为 FCC汽油: 由青岛炼油厂提供, 密度为 0.72$g \cdot mL^{-1}$, 总硫含量为 390$ng \cdot \mu L^{-1}$.

半焦 (AC) 经盐酸和氢氟酸脱灰 (YQ)、硝酸活化 (XH) 和高温增湿煅烧 (GZS), 即将原料和一定体积、浓度的酸, 在一定温度下反应; 然后在固定床上将氮气先通过增湿设备载入一定量水蒸气之后进入反应器, 在 700℃下煅烧原料; 再将一定含量 (按非贵金属氧化物质量分数计, w%) 的非贵金属可溶性盐负载到改性后的活性半焦载体上, 在不同温度条件下干燥、焙烧, 制得汽油脱硫剂.

1.2 脱硫活性评价

吸附脱硫评价装置使用内径 8mm, 长 30cm的固定床反应器, 内装 5ml脱硫剂. 汽油从上而下由蠕动泵注入固定床反应器, 在反应器内脱硫剂与汽油中的硫化物充分接触进行吸附反应, 吸附脱硫后的汽油由反应器下端出口流入接收器. 当进油量与脱硫剂体积比达 1∶1时, 取累积脱硫后的油样用 WK-2D微库仑综合分析仪检测总硫含量, 并计算脱硫率.

$$脱硫率(\%) = (C_0 - C_t)/C_0 \times 100\%$$

式中, C_0为脱硫前汽油硫含量, $mg \cdot L^{-1}$; C_t为脱硫后汽油硫含量, $mg \cdot L^{-1}$.

用气相色谱-火焰光度检测器 (HP-5ms, 30m × 25mm × 2.5μm 毛细管柱, 安捷伦公司)定性分析脱

2007年 8月 2日收稿.

* 通讯联系人: 0532-66782502, E-mail: zhangli276412@163.com

硫前后汽油中各硫化合物的脱除情况.

2 结果与讨论

2.1 半焦活化方法对脱硫剂性能的影响

在脱硫剂体积 5mL, 吸附温度 100℃, 空速 $2h^{-1}$, 油剂比为 1.0的动态吸附实验条件下, 考察半焦改性方法对脱硫性能的影响, 结果如图 1所示: 结果表明: 半焦(AC)的脱硫率很低, 仅为 29.97%. 经过盐酸和氢氟酸脱灰(YQ), 就使脱硫率提高到 43.91%, 脱灰后再硝酸活化(YQ-XH)脱硫率比半焦提高了 18.62%. 由此可见, 酸活化的主要作用是除灰和表面化学官能团改性; 酸处理后半焦再经过高温(700℃)增湿煅烧(YQ-XH-GZS), 可使脱硫率提高到 65.17%, 比原料半焦提高了 35.20%. 这说明增湿煅烧对于半焦性能改进较大, 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 活性组分含量对脱硫剂性能的影响

在上述条件下, 考察活性组分含量 (按过渡金属氧化物质量分数计) 对汽油脱硫效果的影响, 其动态吸附实验结果见图 2 结果表明: 负载了活性组分后, 脱硫性能显著增强. 随着活性组分含量的增加, 脱硫率先增加后降低, 当活性组分含量为 1.0%时, 脱硫率达到 80.46%, 与未负载的改性活性半焦相比, 脱硫率增加 15.29%. 当活性组分含量继续增加时, 脱硫率反而降低, 其原因可能是当含量为 1.0%时, 活性组分在载体上达到最大分散, 吸附活性位的数目最多, 含量进一步增加, 活性组分部分以聚集态存在, 活性位数目反而减少, 导致脱硫率下降.

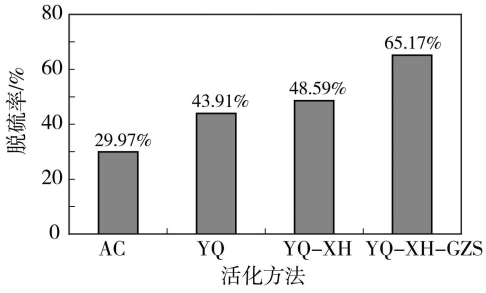

图 1 半焦改性方法对脱硫性能的影响

Fig.1 Effect of semi-coke modified methods on desulfurization

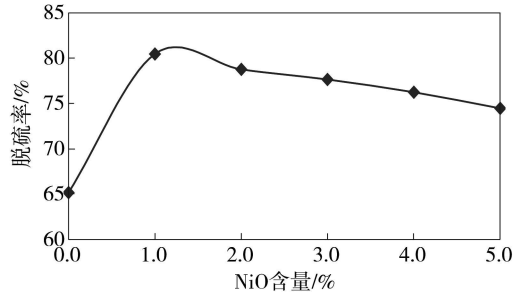

图 2 NiO含量对脱硫性能的影响

Fig.2 Effect of NiO content on desulfurization efficiency

2.3 焙烧温度对脱硫剂性能的影响

在活性组分含量为 1.0%时, 考察了焙烧温度对脱硫率的影响, 随焙烧温度的升高, 脱硫率先增加后减小, 当焙烧温度为 450℃时, 脱硫率为 79.16%, 由此说明焙烧温度不宜太高, 这可能因为在 450℃时负载在载体上的非贵金属盐已完全分解, 当温度进一步升高, 发生部分聚集, 不利于汽油中硫的脱除.

2.4 焙烧时间对脱硫剂性能的影响

在活性组分含量为 1.0%, 焙烧温度为 450℃时, 考察了焙烧时间对脱硫率的影响, 结果表明, 与活性组分含量和焙烧温度相比较, 焙烧时间对脱硫率的影响较小. 当焙烧时间为 2h时, 脱硫率最高为 79.16%. 焙烧时间长而吸附性能下降的原因可能为半焦的吸附孔穴在过长的焙烧时间下发生坍塌, 使其孔容减小, 从而影响了其吸附脱硫性能.

2.5 固定床动态实验条件对脱硫剂吸附脱硫的影响

在脱硫剂活性组分含量为 1.0%, 体积为 5mL, 焙烧温度为 450℃, 焙烧时间为 2.0h的条件下进行动态吸附实验, 考察固定床动态实验, 条件对脱硫剂吸附脱硫的影响.

(1) 吸附温度 在空速 $3.0\ h^{-1}$, 油剂比 1.0, 脱硫温度为 60—100℃时, 脱硫率随着温度的升高而升高; 当温度超过 100℃时, 温度继续升高, 脱硫率反而降低. 这是因为汽油粘度大, 扩散速率

相对较慢，反应刚开始时温度升高，有利于提高汽油的扩散速率，增加了汽油与吸附剂的接触时间，从而使脱硫率提高；当温度达到 100℃时，吸附平衡达到最大值，脱硫效果最好；随着温度继续升高，汽油扩散速率不断加快，破坏了原有的吸附平衡，使之倾向于解吸，降低了吸附时间，不利于汽油和脱硫剂接触吸附，导致脱硫率降低.

(2) 空速　在吸附温度 100℃，油剂比 1.0，空速为 3.0h^{-1}时，脱硫率最高为 81.1%．当空速较小时，分子透过界面的速率降低，汽油与脱硫剂能够充分接触，脱硫效果提高，如果空速太小，吸附剂表面滞留层厚度增大，增加了油相的传质阻力，脱硫效果也会降低．空速继续增大，脱硫率反而降低．这是因为空速增大，分子透过界面的速率提高，汽油在脱硫剂孔隙内部停留时间变短，吸附没有达到平衡就由孔隙流出，脱硫率降低.

(3) 油剂比　在吸附温度 100℃，空速为 3.0h^{-1}，油剂比为 1.0时，脱硫率最高达 81.1%，脱硫率随着油剂比的增大而降低．这是因为油剂比减小，即进油量减少，单位脱硫剂处理的汽油量减少，则脱硫率升高，脱硫效果提高；相反，随着油剂比增大，进油量增多，从而增加了单位脱硫剂的负荷量，使脱硫率降低，脱硫效果变差．为了在实验过程中易于控制，选用油剂比为 1.0

(4) 脱硫时间　在活性组分负载量为 1.0%，脱硫温度 100℃，空速 3.0 h^{-1}的条件下，脱硫时间为 0时，汽油出口硫脱除率为 99.19%，60min以后曲线变化比较缓和，当脱硫时间增加到 110 min时，出口脱硫率降为 0．这是因为刚开始时进油量少，单位脱硫剂处理的汽油量减少，则脱硫率高，脱硫效果好；随着脱硫时间的增加，进油量增加，则加大了单位脱硫剂的负荷量，脱硫剂吸附硫化物逐渐达到饱和，无力再吸附重新注入的汽油中的硫，最终脱硫剂被穿透，脱硫率也下降至 0.

(5) GC谱图分析　对比脱硫前、后的汽油气相色谱图 (图 3) 可以看出，脱硫后的谱图中色谱峰的数目明显减少且变小，说明脱硫后汽油硫含量降低且含硫化合物种类减少了，该脱硫剂对苯并噻吩有极高的选择性，且对其它小分子含硫化合物也有一定吸附性能，其中的苯并噻吩 (BT) 几乎全部脱除．说明该脱硫剂具有良好的脱硫性能，特别是对目前较为成熟的加氢脱硫方法难以脱除的噻吩类和苯并噻吩类大分子硫化物有很好的脱除效果．因此，若将加氢脱硫与活性半焦吸附脱硫相结合则有希望把汽油中的含硫化合物分批完全脱除.

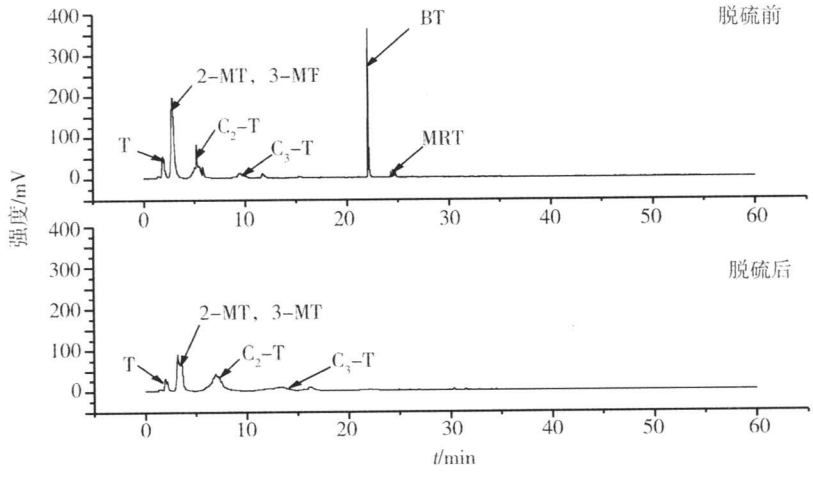

图 3　汽油脱硫前后谱图的比较

Fig. 3　Comparison of the chromatograms of the gasoline and desulfurized gasoline

(6) XRD图　采用 Bruker D8Advanced X2射线衍射仪 (XRD) 对半焦脱硫剂脱硫前后的晶体结构变化进行分析，在管压为 40 kV和管流为 20mA的条件下进行扫描，扫描角度 2θ为 10°—70°．分析结果如图 4所示，由图 4可以看出，半焦改性后负载镍离子的 XRD图分别在 2θ为 12.85°和 13.7°处出现了明显的峰，说明负载后有新物质产生．脱硫剂脱硫前后主要峰的强度没有明显减弱，出现的位置基本一致，说明脱硫剂的主体晶型没有发生变化，在吸附脱硫过程中汽油与脱硫剂没有发生化学反应，只是产生了物理吸附作用.

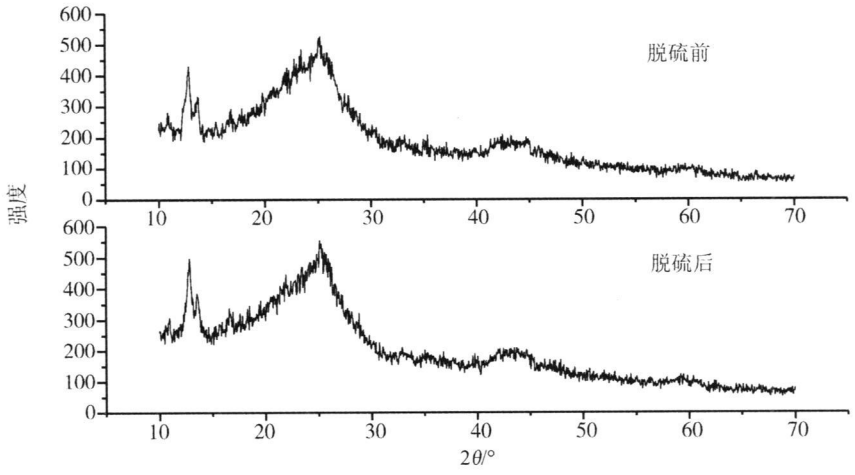

图 4 脱硫剂脱硫前后的 XRD图

Fig. 4 XRD patterns of adsorbent before and after desulfurization

综上所述，半焦经过活化改性、负载金属氧化物后，其吸附脱硫性能得到显著的提高，最佳的活化改性条件为：活性组分 NiO 含量 1.0%，焙烧温度 450℃，焙烧时间 2.0h；最佳的脱硫条件为：吸附温度 100℃，吸附空速 3.0 h^{-1}，油剂比 1.0. 对总硫含量 390ng·μl^{-1}的汽油，脱硫率最高可达 81.11%.

致谢：该项目的研究得到了江苏宜兴市鲸皇化工厂的支持，在此表示感谢!

参 考 文 献

[1] 李建强，钮根林，催化裂化汽油脱硫技术研究及进展，天然气与石油，2003，**21**(2)：26—29
[2] 杨宝康，张继军，傅军等，汽油中含硫化合物脱除新技术. 石油炼制与化工，2000，**31**(7)：36—39
[3] 居沈贵，曾勇平，姚虎卿，非常规汽油脱硫技术. 现代化工，2004，**24**(1)：56—59
[4] 沈芳，上官炬，李春虎等，改性半焦烟气脱硫的研究. 太原理工大学学报，2003，**34**(3)：279—281
[5] 胡龙军，李春虎，王林学等，改性半焦脱除 FCC汽油中含硫化合物的研究. 精细石油化工进展，2006，**7**(10)：20—23
[6] 杨林，李春虎，冯丽娟等，活性半焦在柴油吸附脱硫中的应用研究工业催化. 工业催化，2007，**15**(1)：24—28
[7] 王林学，李春虎，胡龙军等，改性褐煤半焦用于脱除汽油中含硫化合物的研究. 现代化工，2006，**26**(12)：34—37

STUDY ON ABSORPTIVE REMOVAL OF SULFUR FROM FCC GASOLINE OVER ACTIVATED SEMI-COKES ADSORBENT

ZHANG Li LI Chun-hu HOU Ying-fei WANG Lin-xue ZHAI Zheng ZHANG Xin-ling
(Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University, Qingdao, 266100, China)

ABSTRACT

The cheep activatited semi-coke was used as sorbent for adsorptive desulfurization of FCC gasoline, and the removal performance of sulfur compounds from FCC gasoline was evaluated using dynamic adsorption method. Effects of preparing conditions of desulfurizer and operating parameters of fixed-bed reactor on desulfurization efficiency were studied. The results showed that the semi-coke was treated by hydrochloric acid and hydrofluoric acid, nitric acid activated, high tempreture and vapor calcinations, the sulfur removal rate of adsorbent was enhanced greatly to reach a maximum of 65.17%. An activated NiO adsorbent was prepared by impregnation; A sulfur removal rate of 81.11% was obtained under the conditions of active component content of 1.0%, calcination temperature of 450℃, calcination time of 2h, an adsorption temperature of 100℃, space velocity of 3.0 h^{-1} and a treated oil/adsorbent ratio of 1.0.

Keywords: activated semi-coke; adsorptive; desulfurization; FCC gasoline