

文章编号: 1005-0523(2003)01-0100-03

吸附法从轻质石油品中脱除微量硫的研究

韦桂湘¹, 叶菊招²

(1. 华南理工大学 建筑设计研究院; 2. 华南理工大学 化学工程研究所, 广东 广州 510640)

摘要:以十二硫醇一己烷溶液为研究体系, 评选出以金属盐溶液改性和研制得到的对硫化物有良好吸附性能的930 A系93 GH系特殊吸附剂; 用静态法和微分床法研究这两种系列的吸附剂吸附硫化物的相平衡关系, 吸附热效应及吸附动力学过程; 用这两种系列的吸附剂对实际轻质石油品进行脱硫精制. 研究结果表明: 评选和研制的这两种系列的吸附剂脱硫效果均较为良好.

关键词:特殊吸附剂; 轻质石油品; 脱硫; 精制

中图分类号: O662.7

文献标识码: A

0 引言

石油是由烃类物质和非烃类物质组成, 在石油炼制和石油化学工业中, 烃类物质是加工利用的主要对象, 非烃类物质是要尽量除去的物质, 其含量虽然不多, 但危害性很大. 例如, 硫化物除对炼油设备有腐蚀、影响催化剂催化效果和使用寿命外, 还会影响到油品的质量^[1-2]. 所以, 脱硫是石油炼制过程中的重要技术之一. 综合国内外脱硫的方法有多种, 如胺吸收法脱硫, 催化加氢脱硫法, 酸碱精制法, 化学试剂抽提法和分子筛精制法等. 但是当今世界高硫原油的开采逐增, 加工高硫原油时, 如仍单纯采用某个传统的方法精制, 要得到低硫含量的轻质石油品是很困难的. 尤其随着国民经济的发展和人民生活水平的提高, 轻质石油品的用途越来越广, 可作为精细化工生产中的溶剂、助剂、喷雾剂和化妆品的原料等. 对油品的质量和纯度要求愈来愈高, 既要安定性好, 无刺激, 又要无异味, 其硫醇含量往往要求小于 0.4 ppm, 这种轻质石油进口价格昂贵, 高达 8 000 元/吨, 因此国内不少科学工作者和企业家均在积极研究, 寻找改进和提高轻质

石油质量的新技术和新工艺, 立足国内生产此种产品. 本文以吸附分离传质理论为依据, 进行吸附法脱除轻质石油品中微量硫的研究. 无疑, 这种研究具有重要的学术意义和实用价值.

1 吸附剂的评选、合成与改性

“吸附”是物质在固体表面或微孔容积内的凝聚. 吸附法从介质中脱除杂质的关键之一是要有性能良好的吸附剂. 常用的吸附剂有活性炭、硅胶、氧化铝、分子筛等, 其结构、极性、孔径大小各有不同, 性能差异很大. 本研究以上述吸附剂为基体, 经成型、干燥、活化和用各种重金属或金属盐溶液进行改性, 采用正交法得到数十种不同的吸附剂, 在一定条件下与研究体系溶液充分接触, 到达平衡后用公式:

$$q_a = \frac{V(C_0 - C^*)}{M} \quad (\text{g 溶质/g 吸附剂})$$

式中: C_0 —溶液初始深度(g/ml)

C^* —溶液平衡深度(g/ml)

V —溶液体积(ml)

M —吸附剂重量(g)

收稿日期: 2002-07-12

作者简介: 韦桂湘(1965—), 女, 湖南长沙人, 工程师.

求出各种吸附剂的吸附十二硫醇的表现吸附量。

通过对比,得知,不同种类的吸附剂,改性效果不相同,对于同种吸附剂,用不同金属盐溶液改性,效果也不同,而且低浓度盐溶液的改性效果比高浓度的溶液的好。其中以 93GH-16 最好,93GH-11 次之。将评选出的 930A-4-06 和 93GH-16-8 两种经改性的吸附剂进行相平衡实验。

2 改性吸附剂的相平衡关系

吸附等温线的测定采用静态法,即取一定量的吸附剂于一系列具塞瓶中,分别加入一定量不同浓度的已烷-十二硫醇溶液,在一定条件下放置到平衡,测出各样品的浓度,用最小二乘法线性回归数据得出相平衡方程如表 1、2:

表 1 930A-4-06 吸附剂相平衡公式

温度	方程类型	回归方程	相关系数 r
15℃	Henry	$q=21.566+5.620c$	0.9 960
	Langmuir	$c/q=34.255+8.262c$	0.8 838
	Freundlich	$q=52.73 C^{0.1216}$	0.8 078
	指数方程	$q=26.72 e^{0.074 c}$	0.9 942
50℃	Henry	$q=-88.95+3.36 c$	0.9 570
	Langmuir	$c/q=50.185-5.7267 c$	0.9 370
	Freundlich	$q=1.744 \times 10^{-5} C^{3.9278}$	0.9 987
100℃	Henry	$q=-8.1760+2.8376 c$	0.9 557
	Langmuir	$c/q=0.7262-0.01495 c$	0.8 747
	Freundlich	$q=1.0789 C^{1.2427}$	0.9 843
	指数方程	$q=3.6826 e^{0.1332 c}$	0.9 946

表 2 93GH-16-8 吸附剂相平衡公式

温度	方程类型	回归方程	相关系数 r
15℃	Henry	$q=-61.815+8.119c$	0.9 794
	Langmuir	$c/q=19.81-1.220c$	0.8 319
	Freundlich	$q=1.156 \times 10^{-6} C^{6.463}$	0.9 636
	指数方程	$q=0.020 e^{0.500 c}$	0.9 279
50℃	Henry	$q=-30.590+4.710 c$	0.9 491
	Freundlich	$q=2.9926 \times 10^{-10} C^{8.996}$	0.8 646
	指数方程	$q=1.2667 \times 10^{-3} e^{0.570 c}$	0.7 812
100℃	Henry	$q=24.58+2.390 c$	0.4 224
	Langmuir	$c/q=0.1468+3.140 \times 10^{-4} c$	0.0 065
	Freundlich	$q=8.073 C^{0.9807}$	0.7 474
	指数方程	$q=6.4316 e^{0.3472 c}$	0.8 172

从表 1、2 中可知,对于 930A-4-06 和 93GH-16-8 吸附剂,其吸附等温线方程,在常温下可用 Henry 定律描述,高温(100℃)下可用指数方程描述,相关系数尚好。

3 改性吸附剂的热效应

当吸附剂和研究体系中的吸附质接触时,伴随吸附质被吸附过程便产生热效应。吸附热的大小可以衡量吸附剂对溶质的吸附能力,化学吸附热比物理吸附热大,因此吸附热效应可评价吸附剂的活性及区分化学吸附和物理吸附过程。

本研究以 930A-4-06 吸附剂吸附十二硫醇-已烷溶液为例,根据其在 15℃ 和 50℃ 下的吸附等温线如图 1:

利用公式 $H_d = KT^2 (d \ln C / dT)$ 计算微分吸附热,或者利用公式

$H = KT_1 T_2 [(\ln C_2 - \ln C_1)] / (T_2 - T_1)$ 计算出积分吸附热。当吸附覆盖率 $\theta = 1$ 时, $q = q_m = 121$ (mg/g)

$$\begin{aligned} \text{所以: } H &= KT_1 T_2 = \frac{\ln C_2 - \ln C_1}{T_2 - T_1} \\ &= 8.31 \times 288 \times 33 \times \frac{\ln 55.1758 - \ln 17.6929}{35} \\ &= 25120.39 \text{ J/mol} = 25.12 \text{ KJ/mol} \end{aligned}$$

于文献^[3]值十二硫醇在 15℃ 时汽化热为 17.56 KJ/mol 和 50℃ 汽化热为 17.022 KJ/mol 比较,数量级相同,相差不大。吸附热和吸附量的关系吸附热随吸附剂的吸附量增大而减小,与理论^[4]相符。

4 改性吸附剂的吸附动力学

在吸附动力学研究中,常研究吸附和解吸透过曲线和总传质系数。本文用改性吸附剂 930A-4-06 和 93GH-16-8 为例,研究两种吸附剂在不同流速下的吸附透过曲线,即浓度为 C_0 的溶液以一定速度泵送入吸附柱,在柱出口处定时取样,测定溶液浓度 C ,以 C_0/C (浓度) $\sim t$ (时间) 作透过曲线,流速对吸附穿透曲线影响极大,流速大,床层易穿透,曲线弯曲程度大,提示我们在工艺操作时,选择最佳流速很重要。同时 93GH-16-8 吸附剂在较低流速下其吸附穿透曲线很陡,表明床层利用率很高。

5 实际轻质石油品的脱硫精制

本研究用改性的 930A-4-06 吸附剂,在一定条件下进行实际轻质石油品的脱硫实验。用美国进口库仑仪测其总硫含量,并用 ASTM1296-84 方法

检测气味,用美国进口的 D80 油品进行总硫及气味对比,结果数据列于表 3:

表 3 实际轻质油品脱硫数据表

编号	吸附前总硫 (ng/ml)	吸附后总硫 (ng/ml)	气味	有无前处理	备注
原油	4.10		×		
1		0.14	△	无	
2		0.09	0	有	
3		0.12	0	有	
4		0.07	△	无	
5		0.06	0	有	
6		0.07	0	有	
7		0.08	△	无	
8		0.08	0	有	
9		0.07	0	有	
10		1.25	0	有	常温
11		0.14	★	有	常温
12		0.13	△	有	常温
13		0.11	★	有	高温
14		0.19	★	有	高温
15		0.11	△	无	中温
16		0.22	0	有	中温
17		0.11	0	有	中温
18		0.01	△	无	中温
19		0.01	0	有	中温
20		0.05	0	有	中温
D80	0.41		0	有	进口

说明: 1. ★...优 0...良好 △...较好 ×...较差

2. 编号为 10 的吸附剂吸附后总硫含量偏高,可能是作者操作过程中使吸附剂受到硫化物污染所致.

6 结论

1) 评选合成改性的吸附剂 930A-4-06 和

93GH-16-8 是脱除硫化物的良好的吸附剂.

2) 930A-4-06 和 93GH-16-8 吸附剂吸附十二硫醇的吸附等温线,常温下可用 Henry 定律描述,高温(100℃)下可用指数方程描述.对于 930A-4-06 吸附剂,中温下可用 Freundlich 定律描述,对于 93GH-16-8 吸附剂,中温下可用 Henry 定律描述.

3) 930A-4-16 吸附剂吸附十二硫醇的积分吸附热为 25.12 KJ/mol,而且吸附热随吸附剂的吸附量增大而减小,与文献值相一致.

4) 930A-4-06 和 93GH-16-8 吸附剂吸附穿透曲线随流速增大而弯曲程度变大,床层愈易穿透.

5) 930A-4-06 和 93GH-16-8 吸附剂对十二硫醇的去除率分别为 96.82%和 87.42%,对实际油品的硫化物的去除率均达到 99.7%以上,表明本研究合成改性的吸附剂脱硫性能好,有实用价值.

参考文献:

- [1] 胡先庚,王伯英,李佑华.石油化学[M].北京:科学出版社,1987.
- [2] 刘长久,张广林.石油和石油产品中的非烃化合物[M].北京:中国石化出版社,1991.
- [3] 卢焕章.石油化工基础数据手册[M].北京:化学工业出版社,1982.
- [4] [苏]H.B.凯里泽夫.吸附技术基础[M].国营新华化工厂设计研究所出版,1983.

The Study of Desulphurization to Refine Light Petroleum Product by Absorption

WEI Gui-xiang¹, YIE Ju-zhao²

(1. Research Inst. of Building Design, South China Univ. of Tech., Guangzhou 510640, China; 2. Research Institute of Chemical Engineering, South China Univ. of Tech., Guangzhou 510640, China)

Abstract: By hexane-dodecanethiol solution system, this paper has selected special adsorption 930A series and 93GH series, which is modified by metallic salt solution, the adsorbents have great adsorption to sulphide; and has researched these adsorbent's isotherm relationship, adsorption heat and adsorption dynamics process by static adsorption and differential bed way; refine actual light petroleum product by 930A and 93GH series adsorbents. The results state: selected and researched adsorbents have great adsorbability to sulphide.

Keyword: special adsorbent; light petroleum product; desulfurization; Refinement