

文章编号: 0253-2409(2006)01-0117-03

载铜 5A 分子筛在汽油模拟体系中脱硫性能的研究

冯 辉, 曾勇平, 居沈贵

(南京工业大学 化学化工学院, 江苏 南京 210009)

关键词: 汽油; 硫醇; 脱硫; 吸附剂

中图分类号: TE624.5+5 文献标识码: A

Desulfurization of model gasoline by 5A molecular sieves loaded with Cu²⁺

FENG Hui, ZENG Yong-ping, JU Shen-gui

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

Abstract: The desulfurization of model gasoline by 5A molecular sieves loaded with Cu²⁺ was studied. Several factors which influence the desulfurization capability, including temperature, Cu²⁺ loading, baking temperature, as well as the ethanethiol concentration were investigated. In the range of adsorption temperature of 20 °C ~ 45 °C, it was found that the sorption capacity of ethanethiol on 5A molecular sieves loaded with Cu²⁺ increases with the temperature increasing. The desulfurization is enhanced by increasing the Cu²⁺ loading and the best result is obtained at the Cu²⁺ loading of 0.16 mol/L. Baking of the sorbent can also improve the desulfurization capability, and the optimum baking temperature is 300 °C. Two methods of the sorbent regeneration were compared in the experiment, the regeneration by baking is better than that by alcohol washing.

Key words: gasoline; ethanethiol; desulfurization; sorption; 5A molecular sieves

近年,美国环保局计划将汽油中硫的质量分数从当前的 300×10^{-6} 降到 2006 年的 30×10^{-6} , 欧盟也已经通过了新的汽油硫质量分数标准为 $30 \times 10^{-6} \sim 50 \times 10^{-6}$, 德国甚至提出计划使用无硫汽油^[1]。中国汽油硫的质量分数高达 800×10^{-6} 以上, 与世界汽油品质距离甚远。因此汽油中硫化物的脱除成为当务之急。

目前, 脱硫技术主要有催化裂化脱硫、催化加氢脱硫、水蒸气脱硫、生物催化脱硫、吸附精制脱硫、氧化脱硫等^[2-5]。吸附精制法具有净化度高、能耗低、易于操作等优点, 高效的脱硫吸附剂制备是过程开发的关键。负载金属离子的活性纤维是脱除汽油中硫醇的一种有效吸附剂^[6,7], 以分子筛为载体, 通过其与金属盐溶液进行离子交换后, 制得的吸附剂, 可用于硫醇的脱除^[6,7]。作者在已有的工作基础上^[2,8,9] 采用负载铜离子的 5A 分子筛为吸附剂, 对汽油模拟体系进行吸附脱硫实验研究。

1 实验部分

1.1 药品与试剂

1.1.1 实验药品 硝酸铜、盐酸、硝酸银、异丙

醇、正辛烷、无水乙酸钠、碘化钾、硫化钠为分析纯。乙硫醇为色谱纯。5A 分子筛产自姜堰市化工助剂厂。

1.1.2 实验仪器 电位滴定计(ZD-2型)、恒温水浴振荡仪、马弗炉、干燥器等。

1.2 脱硫剂的制备 取一定量的 5A 分子筛, 置于一定浓度的含铜离子溶液中, 常温下交换 48 h, 如此反复交换几次, 取出分子筛以大量的去离子水冲洗。负载一定量铜离子的 5A 干燥, 再放到马弗炉中活化 4 h, 作为脱硫吸附剂备用。

1.3 脱硫性能实验 将乙硫醇和正辛烷配制成不同浓度的模拟汽油备用。称取 1 g 脱硫剂, 投入到 100 mL 的锥形瓶中, 加入 15 mL 含一定硫醇的模拟汽油, 恒温水浴振荡 8 h。硫醇的质量浓度采用 GB 1792-88 电位滴定法测定。

2 结果与讨论

2.1 溶液离子浓度对脱硫效果的影响 在不同浓度的铜离子溶液中交换的 5A 分子筛与未负载的 5A 分子筛的脱硫性能比较见图 1。未负载铜的 5A 分子筛脱硫性能小于负载铜离子的。随着铜离子溶液浓

收稿日期: 2005-03-31; 修回日期: 2005-08-21。

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

联系作者: 居沈贵, Tel: 025-83587182, E-mail: jushengui@163.com。

作者简介: 冯 辉(1982-), 男, 硕士研究生, 主要从事汽油吸附脱硫研究。

度从 0.04 mol/L 增加到 0.24 mol/L, 制备分子筛吸附剂的硫醇吸附容量也增大, 在 0.16 mol/L 时达到最大, 负载浓度再增高时, 吸附硫醇的容量略有下降。

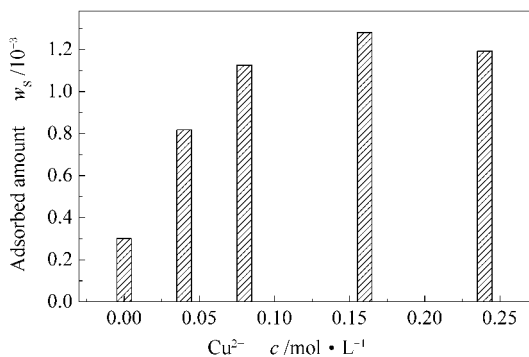


图1 铜离子浓度对载铜 5A 分子筛吸附量的影响

Figure 1 Effect of Cu²⁺ concentrations of exchange solution on ethanethiol adsorption capacity of 5A loaded with Cu²⁺

ethanethiol concentration 106.13 mg/L, adsorption temperature 25 °C

2.2 吸附剂焙烧温度对脱硫性能的影响 相同铜离子浓度(0.16 mol/L)交换的 5A 分子筛, 在不同焙烧温度下的硫醇吸附量见图 2。未焙烧(100 °C 烘箱烘干)分子筛的吸附性能与不同温度下焙烧的硫醇吸附量相差不大, 300 °C 焙烧的吸附容量最大。这可能是 5A 孔道很小, 对乙硫醇分子的吸附有很大的位阻。

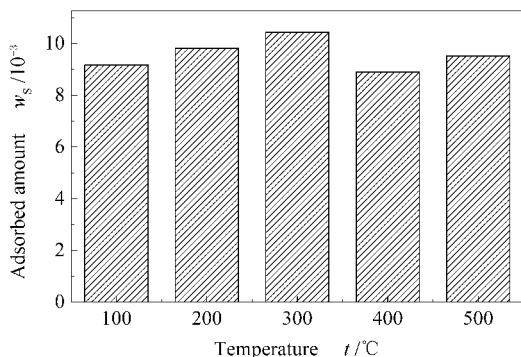


图2 载铜 5A 分子筛焙烧温度对乙硫醇吸附量的影响

Figure 2 Effect of temperature calcining on ethanethiol adsorption capacity of 5A loaded with Cu²⁺

ethanethiol concentration 721.36 mg/L, adsorption temperature 25 °C

2.3 吸附时间和温度的影响 不同温度分子筛对硫的去除率随时间的变化见表 1。由表 1 可知, 不同温度下随时间延长, 硫的去除率都在增加, 并有稳定的趋势, 这是由于铜离子具有强的亲核性。根据

Garcia 等^[10]的研究, 乙硫醇在 H-ZSM 上与 SiOHAl 有三种吸附形式: (1) 环状氢键形式; (2) 被质子化的 SH 与分子筛表面形成键合的形式; (3) 硫醇的氢键直接与 SiOHAl 基团的直线键合。因此作者推测吸附机理为 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{RSH} \rightarrow \text{Cu}(\text{RS})_2 + 2\text{H}^+$, 温度升高, 化学活性增强, 吸附和扩散加快, 所以在相同的时间内温度从 25 °C 增加到 35 °C, 硫的去除率也增加。

表 1 不同温度载铜 5A 分子筛硫醇的去除率

Table 1 Ethanethiol removal at different adsorption temperatures

Time <i>t</i> / h	Ethanethiol removal <i>w</i> / %		
	25 °C	35 °C	45 °C
1	35.62	54.98	51.44
2	45.00	68.74	71.81
3	61.87	82.91	85.60
4	68.25	90.96	88.84
5	92.62	94.35	93.57
6	97.50	97.89	95.25
7	97.87	97.98	97.33

ethanethiol concentration 771.11 mg/L

2.4 硫醇质量浓度对吸附脱硫的影响 25 °C 不同硫醇质量浓度对载铜 5A 分子筛吸附脱硫的影响见图 3。对于不同的硫醇质量浓度, 随着时间的延长, 对硫醇的吸附量都增大, 并最终趋于稳定, 但稳定的时间比较长。随着硫醇质量浓度的增高, 对硫醇的吸附量稳定的时间也在增长。

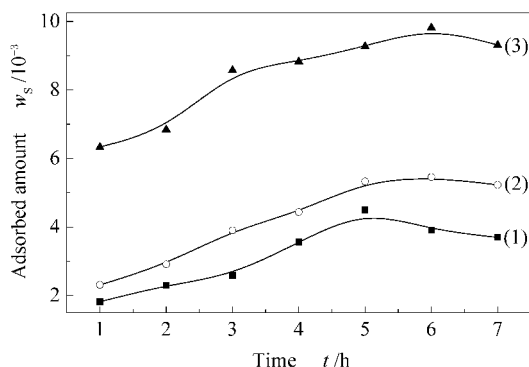


图3 不同硫醇质量浓度下载铜 5A 分子筛对硫醇吸附量的影响

Figure 3 Effect of ethanethiol concentration on the adsorption of 5A loaded with Cu²⁺ at 25 °C

(1) 373.12 mg/L; (2) 663.32 mg/L; (3) 1625.14 mg/L

2.5 吸附剂的再生 两种再生方法将吸附剂再生后静态吸附量比较见图 4(硫醇质量浓度为 663.32 mg/L)。图 4 中(a)是新鲜吸附剂的吸附量, (b)是

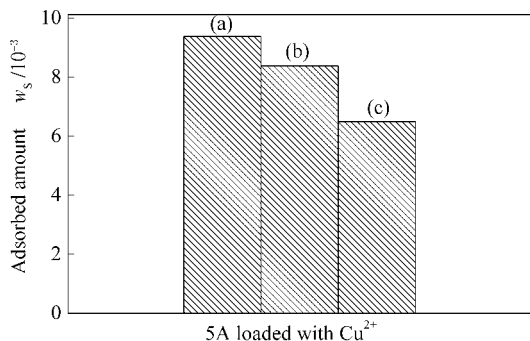


图 4 再生方式的吸附性能的影响

Figure 4 Effect of different ways of regeneration methods on adsorption

(a) fresh adsorbent ; (b) regeneration by calcination ;
(c) regeneration by alcohol

将吸附硫醇的吸附剂直接放入马弗炉中 300 ℃ 焙烧 4 h 吸附剂的吸附量 , (c) 是用无水乙醇搅拌清洗 , 静置 24 h 取出 , 晾干 , 再在烘箱中 120 ℃ 烘干的吸附剂的吸附量。由图 4 可知 , 只需简单焙烧即可恢复吸附剂的吸附功能 , 乙醇清洗虽然有效 , 但是再生效果还是不如直接加热好 , 且操作周期较长。

3 结 语

(1) Cu²⁺ 离子的引入 , 增大了 5A 分子筛对乙硫醇的吸附量 , 适合的 Cu²⁺ 离子浓度在 0.16 mol/L 左右 ;

(2) 焙烧温度对载 Cu²⁺ 离子 5A 分子筛乙硫醇吸附量影响不大 , 300 ℃ 焙烧时脱硫效果最好 ;

(3) 吸附剂进行焙烧再生效果比采用乙醇清洗效果要好。

参考文献 :

- [1] SONG C. In Proceedings of Fifth International Conference on Refinery Processing [C]. Held in Conjunction with AIChE Spring National Meeting (2000), New Orleans : 11-14 March , 2002. 3-12.
- [2] 居沈贵 , 曾勇平 , 祝宁东 , 王重庆 , 姚虎卿. 脱除汽油中硫化物的吸附剂制备及其性能表征 [J]. 化工科技 , 2003 , 11(2) : 7-11. (JU Shen-gui , ZENG Yong-ping , ZHU Ning-dong , WANG Chong-qing , YAO Hu-qing. Preparation and characteristic token of adsorbent removing sulfide in gasoline [J]. Science and Technology in Chemical Industry , 2003 , 11(2) : 7-11.)
- [3] 居沈贵 , 曾勇平 , 姚虎卿. 非常规汽油脱硫技术 [J]. 现代化工 , 2004 , 24(1) : 56-59. (JU Shen-gui , ZENG Yong-ping , YAO Hu-qing. Unconventional desulfurization technology [J]. Modern Chemical Industry , 2004 , 24(1) : 56-59.)
- [4] 姚秀清 , 王少军 , 凌凤香 , 李菲菲 , 张杰 , 马波. 模拟轻质油品的氧化脱硫 [J]. 燃料化学学报 , 2004 , 32(3) : 318-322. (YAO Xiu-qing , WANG Shao-jun , LING Feng-xiang , LI Fei-fei , ZHANG Jie , MA Bo. Oxidative desulfurization of simulated light oil [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology , 2004 , 32(3) : 318-322.)
- [5] 王少军 , 凌凤香 , 王安杰. 柴油非加氢脱硫技术研究中样品的选择 [J]. 燃料化学学报 , 2005 , 33(2) : 171-174. (WANG Shao-jun , LING Feng-xiang , WANG An-jie. Testing sample choice for non-hydrodesulfurization of diesels [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology , 2005 , 33(2) : 171-174.)
- [6] XUE M , CHITRAKAR R , SAKANE K , HIROTSU T , OOI K , YOSHIMURA Y , FENG Q , SUMIDA N. Selective adsorption of thiophene and 1-benzothiophene on metal-ion-exchanged zeolites in organic medium [J]. J Colloid Interface Sci , 2005 , 285(2) : 487-492.
- [7] HERNANDEZ-MALDONADO A J , YANG F H , QI G , YANG R T. Desulfurization of transportation fuels by π -complexation sorbents : Cu (I) - , Ni (II) - , and Zn (II) -zeolites [J]. Appl Catal B , 2005 , 56(1-2) : 111-126.
- [8] 居沈贵 , 管国锋 , 姚虎卿. 载金属离子的氧化铝吸附净化汽油中硫醇 [J]. 现代化工 , 2002 , 22(7) : 27-33. (JU Shen-gui , GUAN Guo-feng , YAO Hu-qing. Gasoline sweetening by adsorption on alumina loading with metallic ions [J]. Modern Chemical Industry , 2002 , 22(7) : 27-33.)
- [9] 居沈贵 , 管国锋 , 祝宁东 , 姚虎卿. 负载金属离子合成分子筛脱除汽油中硫醇的性能 [J]. 化学工程 , 2003 , 31(6) : 51-54. (JU Shen-gui , GUAN Guo-feng , ZHU Ning-dong , YAO Hu-qing. Characteristic in gasoline sweetened by adsorption on synthetic molecular sieves loaded with metallic ion [J]. Chemical Engineering (China) , 2003 , 31(6) : 51-54.)
- [10] GARCIA C L , LERCHER J A. Adsorption and surface chemistry of light thiols on Na-ZSM5 and H-ZSM5 [J]. J Phys Chem , 1991 , 95 (26) : 10729-10736.