

# 改性分子筛吸附脱除液态烃中的二甲基二硫醚

栾丽君, 夏明桂\*, 张小刘, 叶方伟, 杨 霄

(武汉纺织大学 化学与化工学院, 湖北 武汉 430200)

**摘要:** 采用浸渍法制备改性分子筛, 并用XRD、BET技术对其结构进行表征。采用间歇静态吸附法和连续动态吸附法考察吸附剂在模拟液态烃中对二甲基二硫醚的脱除性能。结果表明:4A分子筛复载金属离子后脱硫效果顺序为4A < Cu4A < Co4A < Ag4A < AgCo4A, 复配型AgCo4A分子筛吸附剂在相同条件下脱硫效果最佳。当Ag<sup>+</sup>离子交换浓度为0.1 mol/L时制备的复配型AgCo4A分子筛具有最好的脱硫性能, 在间歇静态脱硫实验中剂油比为0.02g/ml、吸附时间为1h即可达到吸附平衡, 其饱和吸附硫容为3.76mgS/g, 脱硫率高达95.74%; 连续动态吸附实验中液态烃空速为0.5h<sup>-1</sup>时可达最佳吸附状态, 脱硫率高达97.95%, 饱和吸附硫容为5.71mgS/g。吸附剂具有良好的稳定性和再生性, 再生后的静态吸附脱硫率可达93.95%。

**关键词:** 分子筛; 液态烃; 二甲基二硫醚; 吸附脱硫

**中图分类号:** TE624.55

**文献标识码:** A

**文章编号:** 2095-414X(2014)06-0056-05

## 0 引言

我国作为汽油消费大国, 汽油需求量每年都在上升。作为衡量汽油品质的一个重要指标, 辛烷值的高低直接决定了汽油的好坏。MTBE(甲基叔丁基醚)是一种市场上常用的汽油高辛烷值添加剂, 能与汽油以任何比例混溶且不发生相分离, 可以增加汽油含氧量, 促进清洁燃烧从而减少汽车尾气中有害物质排放, 同时还可间接降低汽油中的硫、烯烃和芳烃含量以及蒸汽压, 使汽油组成更加合理, 因此被广泛应用于中高档汽油中<sup>[1]</sup>。

MTBE主要是由炼厂催化裂化或焦化系统液态烃混合C4中异丁烯和甲醇反应获得。由于目前我国炼制的原油硫含量普遍较高, 且波动大, 导致液态烃硫含量高。以液态烃为原料生产的MTBE由于富集作用, 使MTBE中硫含量远远超过液态烃, 国内多数炼油厂MTBE总硫质量分数一般在200—400 μg/g, 有的甚至高达1000 μg/g, 当用于调合汽油时, 往往造成汽油硫含量不合格<sup>[2]</sup>。如何降低MTBE中的硫含量成为了亟须解决的问题<sup>[3]</sup>。关于MTBE脱硫技术, 除了蒸馏脱硫研究外, 其他方面脱硫研究文献上鲜有报道。由于MTBE中的硫化物多以低级硫醇、COS和RSSR为主, 硫化物沸点分布较宽, 对MTBE进行蒸馏脱硫能耗较大, 而且还会造成MTBE的损耗。因此, 对以C3、C4为主的液态烃原料进行深度脱硫也可以有效降低MTBE总硫含量<sup>[4-6]</sup>。

吸附法脱硫主要是通过经稀土金属或过渡金属离子改性后的分子筛对硫化物进行吸附。将具有特殊dsp杂化轨道的金属离子负载到分子筛上, 由于金属离子引入d空穴, 分子筛表面电位分布得到改善, 提高对非极性含硫分子的吸附能力。笔者选取改性分子筛吸附脱除液态烃中二甲基二硫醚为研究方向, 并对改性所得的吸附剂脱硫效果进行了初步研究。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

LC-6通用微机库仑仪, 江堰市仪器分析厂; 4A分子筛和MTBE均由某石化公司提供; 硝酸铜、硝酸银、硝酸钴均为分析纯, 中国医药(集团)上海化学试剂公司生产; 30~60沸程石油醚, 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂生产; 二甲基二硫醚, 上海艾孚实业发展有限公司生产。

\*通讯作者: 夏明桂(1965-), 男, 教授, 国务院特殊津贴获得者, 研究方向: 石油助剂的开发与应用。

## 1.2 分子筛改性制备吸附剂

吸附剂载体为4A型分子筛, 改性剂包括金属盐溶液和改性助剂, 所用金属盐为铜、钴、银等的硝酸盐溶液, 改性方法采用浸渍法。

### 1.2.1 Cu<sub>4</sub>A、Co<sub>4</sub>A 和 Ag<sub>4</sub>A 分子筛的制备

将分子筛载体于300℃活化5h, 活化后的分子筛按一定的固液比加入到配制好的硝酸盐溶液(0.1mol/L)中, 静置10h, 过滤, 洗涤, 于100℃烘干2h, 放入马弗炉焙烧, 450℃焙烧2h, 制得分子筛吸附剂, 分别以Cu<sub>4</sub>A、Co<sub>4</sub>A和Ag<sub>4</sub>A表示。

### 1.2.2 AgCo<sub>4</sub>A 吸附剂的制备

将制备好的Co<sub>4</sub>A分子筛与0.1mol/L的AgNO<sub>3</sub>溶液按一定的固液比混合后静置10h, 过滤, 洗涤, 于100℃烘干2h, 放入马弗炉焙烧, 450℃焙烧2h, 制得复配型分子筛吸附剂, 以AgCo<sub>4</sub>A表示。

将制备好的Co<sub>4</sub>A分别与0.01、0.05、0.15和0.2mol/L的AgNO<sub>3</sub>溶液混合, 并以制备AgCo<sub>4</sub>A分子筛吸附剂相同的方法制备下述复配型分子筛吸附剂, 分别以0.01AgCo<sub>4</sub>A、0.05AgCo<sub>4</sub>A、0.15AgCo<sub>4</sub>A和0.2AgCo<sub>4</sub>A表示。

## 1.3 分子筛的表征

样品的XRD分析用荷兰帕纳科公司的X' PertPRO MPD型X射线衍射仪; 通过BJH方法, 计算出孔容; 通过BET法测定比表面积大小。

## 1.4 吸附脱硫性能评价

吸附剂的吸附脱硫性能评价采用间歇静态吸附和连续动态吸附两种方法考察。

### 1.4.1 模拟液态烃的配制

称量一定量的二甲基二硫醚加入到30~60沸程的石油醚中, 配制成硫含量为1000 μg/g的液态烃模拟组分。

### 1.4.2 间歇静态吸附脱硫实验

静态吸附脱硫是一种简单且直接的吸附剂评价方法, 主要考察吸附达到平衡的时间, 以及在达到吸附平衡时不同吸附剂的脱硫率, 比较结果可以反映出各种吸附剂吸附脱硫性能的优劣, 从而实现对吸附剂的优选。实验装置如图1所示。

操作步骤如下: 称取一定量的吸附剂, 按一定剂油比量取配制好的模拟液态烃。将两者倒入圆底烧瓶混合, 如图1安装仪器并使搅拌器以固定转速搅拌; 吸附后样品每隔15min取样, 一般一次吸附过程取4个样, 样品密封; 使用LC-6通用微机库仑仪测定吸附后的样品含硫量。

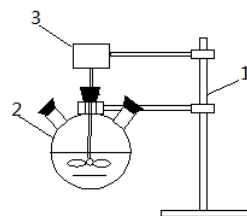
### 1.4.3 连续动态吸附脱硫实验

静态吸附脱硫只能作为不同吸附剂的横向比较参数, 并不能作为吸附剂的绝对评价指标。为模拟工业上固定床层吸附及考察吸附剂的绝对吸附性能, 本实验设计了连续动态吸附脱硫的评价装置和方法, 通过考察吸附剂在特定的固定床吸附条件下的脱硫率, 分析和计算吸附剂的饱和吸附硫容量以及该固定床条件下的透过硫容量, 从而衡量吸附剂的应用价值。实验装置见图2。

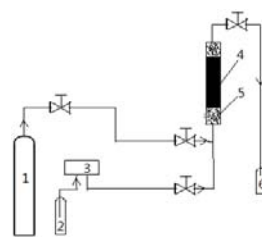
操作步骤如下: 在特制的内径为20mm的不锈钢吸附柱中装入脱硫分子筛, 排尽整个装置中的空气; 用计量泵将模拟液态烃从料液罐中连续吸入吸附柱中, 控制料液的流量, 并每隔20min取样分析吸附柱出口处料液中的硫含量; 绘制流出液中硫含量与时间关系曲线—吸附透过曲线及脱硫率时间曲线。

### 1.4.4 LC-6通用微机库仑仪测定硫含量

LC-6通用微机库仑仪测定硫含量参数如下: 稳定段温度750℃, 燃烧段温度850℃, 气化段温度650℃; 氮气流量150ml/min, 氧气流量104ml/min; 样品进样体积10 μL; 增益100; 积分电阻600 Ω。



1—铁架台 2—三口烧瓶 3—搅拌器  
图1 间歇静态吸附脱硫装置示意图



1—氮气瓶; 2—料液罐; 3—计量泵;  
4—分子筛; 5—石英砂; 6—接收瓶

图2 动态吸附装置图

脱硫率计算方法:

$$\eta = \frac{S_0 - S_x}{S_0} \times 100\%$$

其中:  $\eta$ —分子筛脱硫率, %

$S_0$ —分子筛吸附前模拟液态烃中的含硫量,  $\mu\text{g/g}$

$S_x$ —分子筛吸附后模拟液态烃中的含硫量,  $\mu\text{g/g}$

## 2 结果与讨论

### 2.1 分子筛的结构和物理性质

对石化公司提供的分子筛进行了XRD和BET表征,表明此4A分子筛具有较规整的六方晶型结构,且表面积、孔径、孔容都较大,可选用分子筛作为载体。

表1 不同金属离子改性4A分子筛的比表面积

分子筛样品	4A	Cu4A	Co4A	Ag4A	AgCo4A
比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	495.35	465.13	438.75	423.94	410.51

由表1可见,AgCo4A的比表面积相对于4A、Cu4A、Co4A、Ag4A的比表面积有不同程度的降低。造成分子筛比表面积下降的主要原因:一方面可能是金属离子沉积在分子筛的外表面;另一方面是由于金属离子进入分子筛后,占据了分子筛的部分内表面,引起分子筛表面变化。

### 2.2 静态脱硫实验结果分析

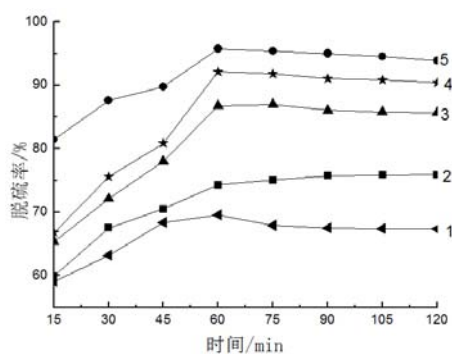
#### 2.2.1 吸附时间对脱硫性能的影响

图3给出了经不同金属离子改性后所得吸附剂在不同吸附时间下的脱硫率,模拟汽油初始硫含量为 $1000\mu\text{g/g}$ ,剂油比为 $0.02\text{g/ml}$ 。

从图3可知分子筛的吸附效果会随时间而变化,当吸附时间为1h时,吸附基本达到平衡。分子筛脱硫率大小为:4A < Cu4A < Co4A < Ag4A < AgCo4A,说明双金属离子改性后的分子筛大于单一金属改性的分子筛。改性后的分子筛吸附脱硫效果明显比原4A分子筛效果好,这是由于金属离子的引入增加了分子筛的表面活性,从而增大了分子筛的脱硫率。下面静态吸附脱硫性能的测定吸附时间均为1h。选定复配型AgCo4A分子筛作为后续实验的吸附剂。

#### 2.2.2 剂油比对脱硫性能的影响

图4给出了改性所得的AgCo4A吸附剂在不同剂油比的条件下静态吸附达到平衡时的脱硫率。由图4可知,经 $\text{Ag}^+$ 离子和 $\text{Co}^{2+}$ 离子改性后的AgCo4A在剂油比为 $0.02\text{g/ml}$ 时吸附平衡时脱硫率最高达到95.74%。当剂油比小于 $0.02\text{g/ml}$ 时,静态吸附达平衡时的脱硫率不断增加;当剂油比大于 $0.02\text{g/ml}$ 时,静态吸附平衡时脱硫率逐渐减小,其原因是剂油比为 $0.02\text{g/ml}$ 时已经达到分子筛的饱和吸附,吸附剂不能继续吸附模拟液态烃中的二甲基二硫醚,随着时间的延长,吸附剂可能会出现脱附现象。下面的吸附实验选取 $0.02\text{g/ml}$ 的剂油比作为吸附浓度。



1—4A; 2—Cu4A; 3—Co4A; 4—Ag4A; 5—AgCo4A

图3 吸附时间对脱率的影响

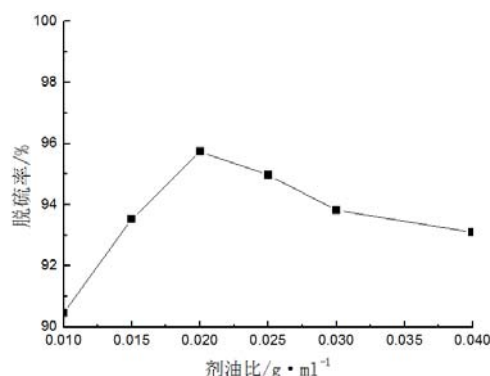


图4 不同剂油比对脱率的影响

### 2.2.3 $\text{Ag}^+$ 交换浓度对复配型AgCo4A分子筛脱硫性能的影响

由图5可知, 当 $\text{Ag}^+$ 离子浓度小于 $0.1\text{mol/L}$ 时, 复配型AgCo4A分子筛随着 $\text{Ag}^+$ 浓度增加, 脱硫率不断增大, 当 $\text{Ag}^+$ 离子浓度为 $0.1\text{mol/L}$ 时, AgCo4A脱硫率达到95.74%, 模拟液态烃中的含硫量降至 $95.74\ \mu\text{g/g}$ 。主要原因是分子筛经 $\text{Ag}^+$ 离子复载后会有化学吸附, 当二甲基二硫醚进入分子筛孔道后, 分子中的硫与孔道中的 $\text{Ag}^+$ 离子进行 $\pi$ -络合<sup>[7]</sup>, 当 $\text{Ag}^+$ 离子浓度小于 $0.1\text{mol/L}$ 时, 随着 $\text{Ag}^+$ 离子的引入, 增加了分子筛的吸附活性中心, 使吸附效果增强。但是当分子筛中所复载的Ag大于饱和负载量时, 吸附效果反而会略有下降, 这可能是由于复载过量的复配型AgCo4A分子筛中的 $\text{Ag}_2\text{O}$ 产生堵孔作用造成的。

经计算可知, 最佳静态吸附条件下, AgCo4A吸附剂饱和吸附硫容为 $3.76\text{mgS/g}$ 。

## 2.3 动态脱硫实验结果分析

### 2.3.1 液体空速对脱硫率的影响

为考察液体空速对动态脱硫实验的影响, 本实验以AgCo4A分子筛作为吸附剂, 在室温条件下, 通过改变模拟液态烃进样空速来确定最佳空速条件。

从图6可知, 空速大于 $0.5\ \text{h}^{-1}$ 时, 模拟液态烃在吸附剂中停留的时间太短, 吸附时间太短, 吸附并不完全, 从而导致脱硫率低; 液体空速小于 $0.5\ \text{h}^{-1}$ 时也不是最好, 这涉及到传质的固液之间的吸附平衡问题。从实验结果可以看出, 流速为 $0.5\ \text{h}^{-1}$ 时最好, 脱硫率最高可达97.95%。故下述动态吸附脱硫实验中模拟液态烃空速为 $0.5\ \text{h}^{-1}$ 。

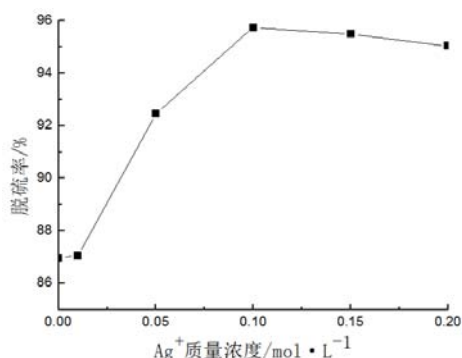


图5  $\text{Ag}^+$ 交换浓度对复配型AgCo4A分子筛脱硫性能的影响

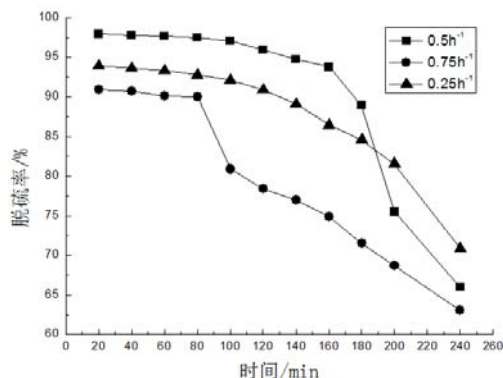


图6 液态烃进样空速对脱硫率的影响

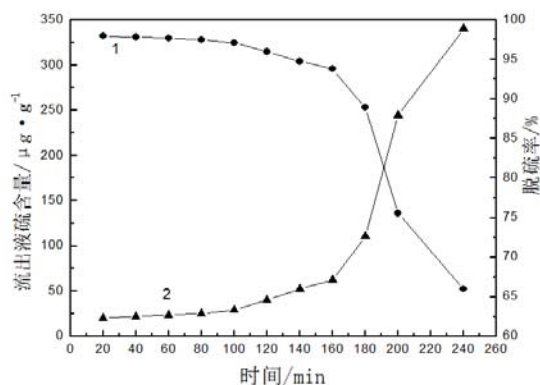
### 2.3.2 脱硫剂吸附容量测定

为了更好的评价吸附剂的吸附性能, 对AgCo4A分子筛吸附剂进行动态吸附实验考察, 测定动态吸附时吸附剂的饱和吸附硫容量。采用图2所示的动态吸附装置进行实验。模拟液态烃的总硫含量为 $1000\ \mu\text{g/g}$ , 模拟液态烃进样空速 $0.5\ \text{h}^{-1}$ , 每隔20min取样一次, 测定流出液的硫含量。流出液硫含量、吸附剂脱硫率与试验时间关系如图7所示。

由图7可知动态吸附时间在120min以内时脱硫率均在95%以上, 经计算AgCo4A分子筛吸附剂饱和和吸附硫容量为 $5.71\text{mgS/g}$ , 比静态吸附时吸附硫容要大, 这也说明AgCo4A分子筛吸附剂运用到工业上固定床层吸附脱除液态烃中的二甲基二硫醚方案是可行的。

## 2.4 吸附剂的再生

将做过静态吸附脱硫实验后的分子筛吸附剂置于管式再生反应器中, 向反应器中通入经夹套加热的 $\text{N}_2$ , 控制 $\text{N}_2$ 流量 $300\text{ml/min}$ , 调节夹套加热温度, 控制再生反应器出口 $\text{N}_2$ 温度在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上, 保持吹扫4h。吹扫后持续通入 $\text{N}_2$ , 关闭夹套加热, 降至室温后取出, 将其置于马弗炉中 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 活化3 h, 再对其进行静态吸附脱硫实验。再生前后的Cu4A、Co4A、Ag4A、AgCo4A分子筛吸附剂的吸附脱硫效果见表2。



1—脱硫率与时间曲线; 2—流出液硫含量与时间曲线

图7 动态吸附时间对吸附剂脱硫效果的影响

表2 再生前后的吸附剂静态吸附脱硫效果

吸附剂	Cu4A	Co4A	Ag4A	AgCo4A
再生前脱硫率/%	74.26	86.75	92.10	95.74
再生前脱硫率/%	72.45	85.89	91.55	93.95

由表2可知,再生后的吸附剂脱硫率无特别明显下降,说明改性后的分子筛有很好的再生性和稳定性。

### 3 结论

(1)对于本实验研究的4A分子筛经金属离子改性后所得吸附剂,它们的吸附脱硫率大小为:4A<Cu4A<Co4A<Ag4A<AgCo4A,复配型AgCo4A分子筛吸附剂在相同条件下吸附效果最佳。

(2)AgCo4A分子筛在剂油比为0.02g/L,吸附时间为1h,Ag<sup>+</sup>离子交换浓度为0.1 mol/L时的静态吸附平衡脱硫率最大,高达95.74%,最佳静态吸附条件下,AgCo4A吸附剂饱和吸附硫容为3.76mgS/L。

(3)改性所得AgCo4A分子筛吸附剂动态吸附饱和吸附硫容量为5.71mgS/g,将其运用到工业上固定床层吸附脱除液态烃中的二甲基二硫醚方案是可行的。

(4)改性后的AgCo4A分子筛吸附剂具有良好的再生性和稳定性。

#### 参考文献:

- [1] 高步良. 高辛烷值汽油组分生产技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2005.
- [2] 刘成军, 温世昌, 王玮瑶, 等. 降低MTBE产品硫含量的探讨[J]. 炼油技术与工程, 2011, 12(41): 14-17.
- [3] 李网章. MTBE降硫与国V汽油生产[J]. 炼油技术与工程, 2013, 43(2): 19-22.
- [4] 胡雪生, 李玮, 李潇, 等. MTBE硫含量超标原因分析[A]. 李大东, 龙军, 张宝吉, 中国石油学会第六届石油炼制学术年会[C]. 2010, 北京: 中国石油学会石油炼制分会北京石油学会, 2010. 190-192.
- [5] 王春燕, 马晨菲, 曹青, 等. 汽油添加剂甲基叔丁基醚中硫化物的类型分布[J]. 石油化工, 2012, 41(增刊): 996-998.
- [6] 孟庆飞, 郝天臻. 液化石油气深度脱硫技术探讨[J]. 炼油技术与工程, 2010, 40(11): 16-19.
- [7] 黄晗名, 范闽光, 张飞跃, 等. AgCo13X改性分子筛的制备与吸附脱硫性能[J]. 现代化工, 2012, 32(5): 54-57.

## Adsorption Removal Dimethyl Disulfide in Liquid Hydrocarbon by Modified Molecular Sieve

LUAN Li-jun, XIA Ming-gui, ZHANG Xiao-liu, YE Fang-wei, YANG Xiao

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Wuhan Textile University, Wuhan Hubei 430200, China)

**Abstract:** we first made preparation of modified molecular sieve by the impregnation method. And then composition and specific surface area of the adsorbents were determined by XRD and BET technique. The method of intermittent static adsorption and continuous dynamic adsorption were used for investigating the desulfurization performance of the adsorbents in liquid hydrocarbon. The results show that the order of desulfurization performance of modified 4A molecular sieve was 4A<Cu4A<Co4A<Ag4A<AgCo4A; The AgCo4A zeolite has better desulfurization performance than Co4A and Ag4A zeolites which is better than the unmodified 4A zeolite in the same condition. The desulfurization rate with the method of intermittent static adsorption can reach 95.74%, and the saturation point of the sulfur capacity is 3.76mgS/g when Co4A is modified under the following conditions: 0.1 mol/L of AgNO<sub>3</sub>, 1 hour of intermittent static adsorption desulfurization time and 0.02g/ml of the ratio of solid and fuel. The desulfurization rate with the method of continuous dynamic adsorption can reach 97.95% when the liquid space velocity is 0.5h<sup>-1</sup>, the sulfur capacity is 5.71mgS/g in the same condition. The adsorbent has good adsorption reproducibility and stability. The static desulfurization rate of regenerated adsorbent is 93.95%.

**Key words:** Molecular Sieve; Liquid Hydrocarbon; Dimethyl Disulfide; Adsorptive Desulfurization