

MgO/AC 复合材料脱除汽油中的硫化物^{*}

孙金香 王海增^{* *} 郭鲁钢 侯少芹 孙宝维

(海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 中国海洋大学化学化工学院, 青岛, 266100)

摘 要 用造纸草浆黑液和硫酸镁为原料制得氧化镁/活性炭 (MgO/AC) 复合材料, 研究了该复合材料的油品脱硫性能. 考察了固定床动态实验条件对 MgO/AC 复合材料脱硫性能的影响, 在固定床温度 80℃、油剂比 1.0、空速 5h⁻¹ 的条件下, 脱硫率达 98.23%. 比较了 MgO/AC 复合材料、商品活性炭和氧化镁的脱硫性能, 结果表明, MgO/AC 复合材料有较高的脱硫性能和较大的硫容. 300℃ 下保温 2h 对 MgO/AC 复合材料再生, 脱硫率为 91.46%, 穿透时间为 80min.

关键词 MgO/AC 复合材料, 造纸草浆黑液, 硫化物, 脱硫.

活性炭、金属氧化物和复合金属氧化物、分子筛是目前常用的脱硫剂. 活性炭对无机硫化物和硫醇、硫醚、噻吩及其烷基衍生物等有机硫化物都具有较好的吸附能力, 但成本较高; 分子筛的吸附容量和选择性不高; 金属氧化物和复合金属氧化物由于活性高、硫容性大、脱硫工艺简单等特点, 近年来引起广泛重视. 用镁铝复合氧化物为载体制备的催化剂, 具有良好的 RFCC 汽油选择性加氢脱硫性能^[1]; 活性炭负载金属氧化物 (CuO/AC、CaO/AC) 的脱硫性能明显优于其单组分的脱硫性能.

本研究以造纸厂废液和价格低廉的硫酸镁为原料, 制得 MgO/AC 复合材料, 考察了其脱硫性能.

1 实验部分

1.1 MgO/AC 复合材料的制备与表征

将造纸草浆黑液和硫酸镁混合均匀, 陈化, 80℃ 烘干. 干燥所得固体物浸渍在一定浓度的氯化锌^[2-3] 溶液中, 离心分离, 80℃ 烘干, 然后置于活化炉中, 在一定温度氮气气氛下焙烧 5h, 水洗至无 SO₄²⁻, 干燥即得 MgO/AC 复合材料^[4].

碘吸附值的测定: 按照 GB/T12496.7-90 “木质活性炭试验方法碘吸附值的测定”.

用 Micromeritics TriStar-3000 全自动比表面积孔隙度分析仪测定样品的氮吸附等温线, 用 BET 法计算样品比表面积, 用 BJH 法求得孔分布.

表面形态用带 X 射线光电子能谱分析仪的 PhilipsXL-30ESEM 环境扫描电镜进行分析, 分析过程中加速电压为 20kV.

1.2 脱硫活性评价

原料油为 FCC 汽油: 密度 0.72g·mL⁻¹, 总硫含量为 400μg·mL⁻¹. 与直馏汽油相比, FCC 汽油噻吩类化合物含量较多, 硫醇类化合物较少, 更难脱硫.

采用固定床动态实验进行脱硫性能的评价. 反应器 (天津大学北洋化工设备公司生产) 内径为 8mm, 长为 30cm, 内装 5mL MgO/AC 复合材料. 汽油由上而下由蠕动泵注入反应器. 汽油通过脱硫剂层, 在出口处接收脱硫后汽油, 通过检测出口油品的硫含量, 并计算脱硫率来评价该脱硫剂的脱硫性能.

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

式中, C_0 为脱硫前汽油硫含量, μg·mL⁻¹; C_t 为脱硫后汽油硫含量, μg·mL⁻¹.

总硫含量测定: WK-2D 微库仑综合分析仪 (江苏江分电分析仪器有限公司).

硫分布测定: GC-FPD 法, 上海海欣色谱 GC-950 安捷伦公司 HP-5ms (30m × 0.25mm × 0.25μm) 毛细管柱.

2008 年 10 月 10 日收稿.

* 国家自然科学基金 (20477041) 资助项目 * * 通讯联系人: E-mail haizwang@ouc.edu.cn

2 结果与讨论

2.1 MgO /AC 复合材料的表征

采用 GB/T12496. 7-90方法, 测得 MgO /AC 复合材料的碘吸附值为 856. 12—863. 56 mg• g⁻¹, 表明材料中炭组分具有活性炭典型的碘吸附性能, 这是因为来自于造纸草浆黑液中的有机物(木质素为主)经过活化后转化为活性炭; 比表面积为 480. 00m²• g⁻¹, 孔径大于 2nm (2. 62nm), 具有中孔性质 .

图 1 为未掺杂 MgO 的活性炭 (AC)材料和 MgO /AC 复合材料的电子显微照片, 可以看出在 MgO /AC复合材料的表面均匀地分散着白色的 MgO 小颗粒, 和文献报道的“马赛克”结构^[5]一致 .

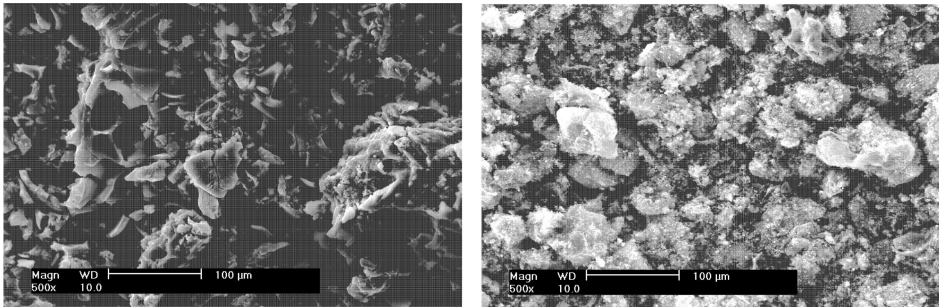


图 1 活性炭(左)和 MgO /AC 复合材料(右)的 SEM 图
Fig 1 SEM of AC (left) and MgO /AC composites (right)

2.2 动态条件对 MgO /AC 复合材料脱硫性能的影响

在空速为 4h⁻¹, 油剂比 1. 0 床层温度为 40℃ —140℃的条件下, 考察固定床温度对脱硫效果的影响. 由图 2可见, 随着吸附温度的升高, 脱硫率先升高后降低, 80℃时脱硫率最高 . 这主要是由于在温度较低时, 随着温度的提高, 汽油的扩散速率升高, 吸附剂的有效利用率增大, 从而提高脱硫率; 如果进一步提高吸附温度, 因硫化物的吸附平衡常数逐渐减小或硫化物的平衡吸附量减少, 汽油脱硫率逐渐降低 .

在床层温度 100℃, 空速为 5. 0h⁻¹时, 考察油剂比对汽油脱硫效果的影响 . 由图 3可见, 在考察范围内油剂比为 1. 0时, 脱硫率最高为 55. 92%, 然后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, 单位脱油剂处理的汽油量减少, 则脱硫率升高, 脱硫效果提高; 相反, 油剂比增大, 进油量增多, 从而增加了单位脱油剂的负荷量, 此时脱硫率降低, 脱硫效果变差 .

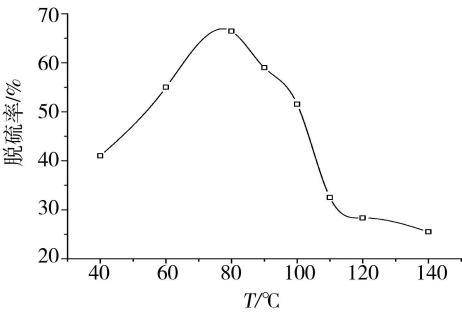


图 2 固定床温度的影响

Fig 2 Effect of fixed bed temperature

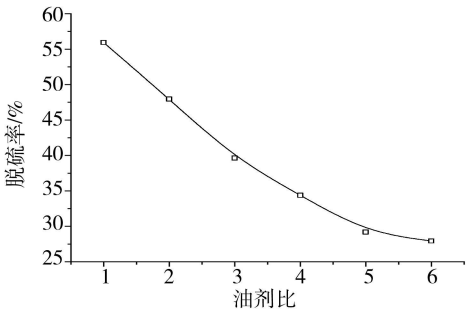


图 3 油剂比的影响

Fig 3 Effect of trated oil/adsorbent

在固定床温度为 100℃, 油剂比 1. 0 考察空速对脱硫效果的影响, 结果见图 4 空速为 5. 0h⁻¹时, 脱硫率最高为 55. 92% . 空速较小时, 如 2. 0h⁻¹和 3. 0h⁻¹, 由于汽油在吸附床层中的流速低, 使脱硫剂表面滞留层增大, 增加了传质阻力, 因此脱硫率较低; 空速继续增大流体分子透过界面的速率提高, 汽油在脱硫剂孔隙内部没有足够的停留时间, 与脱硫剂的接触时间变少, 吸附效果降低 .

在床层温度为 80℃，油剂比 1.0 空速 5.0h⁻¹的条件下，考察不同材料对脱硫效果的影响，结果见图 5 MgO /AC复合材料、活性炭 (CAC)和氧化镁 (MgO)相比较，以 MgO /AC复合材料的初始脱硫率最高达 98.23%，氧化镁最低。随时间增大，3种材料的脱硫率迅速下降，尤其是活性炭，脱硫率在 20m in时跌至 0.33%；70m in后，MgO /AC复合材料的脱硫率趋于平缓。相比之下，MgO /AC复合材料的脱硫率高，穿透时间长，说明了 MgO /AC 复合材料有较高的脱硫性能和较大的硫容。氧化镁和活性炭是同步焙烧产生的，这就增大了作为活性组分的氧化镁在活性炭上的分散度，从而使得硫化物和复合材料的接触更全面，吸附更彻底，脱硫率更高。

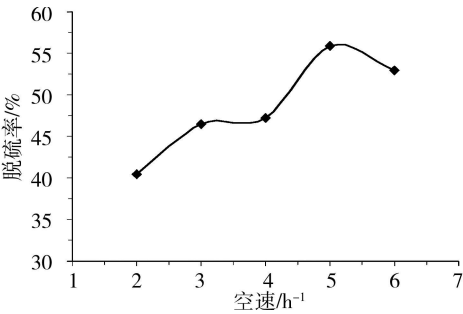


图 4 空速的影响
Fig. 4 Effect of space velocity

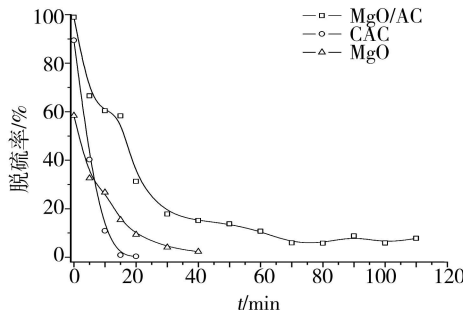


图 5 脱硫时间对脱硫率的影响
Fig. 5 Effect of time on sulfur removal rate

对比脱硫前后汽油气相色谱图 (图 6) 可以看出，脱硫后的谱图中的色谱峰数目明显减少且信号变弱，说明脱硫后的汽油中各种硫分都有所下降，如噻吩 (TH)，3-甲基噻吩 (3-MTH)信号强度大幅降低，而苯并噻吩 (BT)等全部被脱除。该材料对苯并噻吩有极高的选择性，且对其它小分子含硫化物也有一定的吸附性能。苯并噻吩类化合物是加氢脱硫中难以脱除的含硫化合物，因此将 MgO /AC 复合材料和加氢脱硫工艺相结合，预计效果会更好。

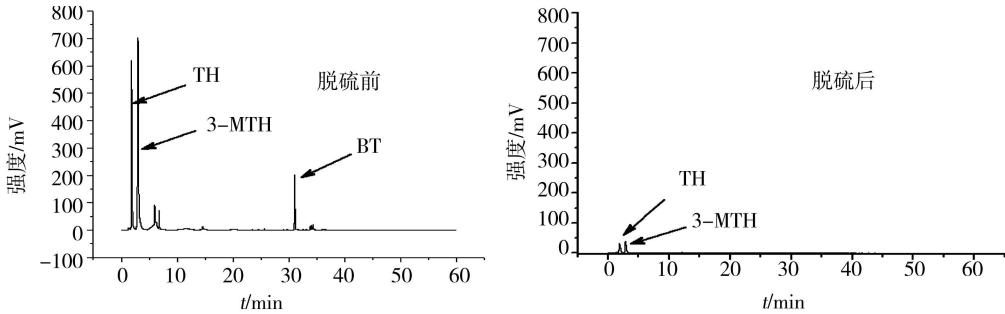


图 6 脱硫前、后的汽油气相色谱图比较
Fig. 6 Comparison of the chromatogram of the gasoline and desulfurized gasoline

2. 3MgO /AC复合材料的再生

将脱硫后的 MgO /AC 复合材料置于管式电阻炉中，把炉体升高到一定温度，用氮气对复合材料床层进行吹扫，氮气流量为 100mL·min⁻¹，考察其再生情况。

图 7显示的是在不同再生温度下，用氮气对复合材料床层进行吹扫 2h 温度对 MgO /AC 复合材料的再生性能的影响情况。200℃，300℃，400℃下初始脱硫率分别为 93.59%，95.63%，84.90%，较新鲜复合材料均有所下降，前 10m in内脱硫率迅速下降，在 10m in时均保持在 30.00%左右，此后脱硫率继续下降，但 300℃的下降趋势较 200℃和 400℃平缓，有较大的硫容。

在 300℃的再生温度下，考察再生时间对 MgO /AC 复合材料的再生性能的影响，实验结果如图 8 所示。比较再生曲线，可以看出时间过长，再生后的脱硫率反而下降更快，且硫容也大幅减小，再生时间为 2h已经足够，此时脱硫率达 91.46%，穿透时间 80m in，延长再生时间并不能很好地恢复脱硫剂的脱硫性能。

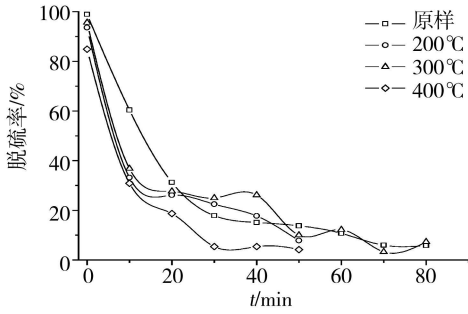


图 7 再生温度的影响

Fig 7 Effect of regeneration temperature

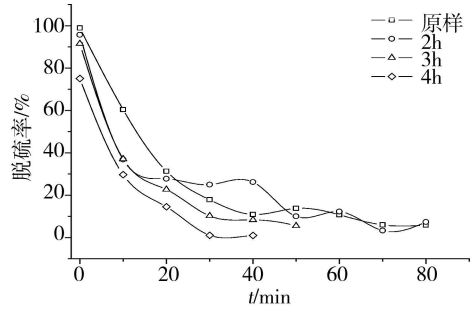


图 8 再生时间的影响

Fig 8 Effect of regeneration time

3 结论

- (1) 以硫酸镁及造纸草浆黑液中的废碱和有机物为原料, 制得氧化镁/活性炭复合材料, 碘吸附值为 $856.12\text{--}863.56\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 比表面积为 $480.00\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 平均孔径为 2.62nm , 具有中孔性质。
- (2) 氧化镁/活性炭复合材料对 FCC 汽油脱硫的条件为: 固定床温度 80°C , 油剂比 1.0 空速 5h^{-1} ; 在相同的动态吸附条件下, 氧化镁/活性炭复合材料比商品活性炭和氧化镁具有较大的硫容和较高的脱硫性能。脱硫后的 FCC 汽油中, 硫化物的含量和种类明显减少, 苯并噻吩基本完全脱除。
- (3) 氧化镁/活性炭复合材料在 300°C 下用氮气吹扫 2h 再生, 再生后仍具有较高的脱硫能力: 脱硫率达 91.46% 。

参 考 文 献

- [1] 张振莉, 周亚松, 宗海生等, 镁铝复合氧化物载体的制备与性质研究. 燃料化学学报, 2007, 35(1): 91—97
- [2] Jun'ichi Hayashi, A tsuo Kazehaya, Katsuhiko Muroyama et al., Preparation of Activated Carbon from Lignin by Chemical Activation. Carbon, 2002, 38: 1873—1878
- [3] 张会平, 叶李艺, 杨立春等, 氯化锌活化法制备木质活性炭研究. 材料科学与工艺, 2002, 14(1): 42—45
- [4] 郭鲁钢, 王海增, 邢坤等, 用硫酸镁和造纸草浆黑液制备吸附剂及其对活性黄 ST-4REN 吸附研究. 中国海洋大学学报, 2008, 38(1): 107—110
- [5] Heroux D S, Volodin A M, Zakovskii I et al., ESR and HRTEM Study of Carbon-Coated Nanocrystalline MgO. J. Phys. Chem. B, 2004, 108: 3140—3144

DESULFURIZATION OF GASOLINE BY MgO/AC COMPOSITES

SUN Jin-xiang WANG Hai-zeng GUO Lu-gang HOU Shao-qin SUN Bao-wei

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

ABSTRACT

MgO/AC composites, which were derived from the mixture of straw pulp liquor and $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, were used for desulfurization of gasoline. Its sulfur removal rate was 98.23% under the conditions of the fixed bed temperature of 80°C , a treated oil/adsorbent of 1.0 , space velocity of 5.0h^{-1} . Compared with commercial activated carbon and magnesia, MgO/AC composites had the highest desulfurization reactivities. Its sulfur removal rate was 91.46% , with penetrability time of 80min when MgO/AC composites were regeneration under 300°C and 2h .

Keywords MgO/AC composite, straw pulp liquor, sulfide, desulfurization