

轻质石脑油氧化脱硫和热脱硫的对比研究

于睿 苗广发 魏昱 周孟磊

东营市俊源石油技术开发有限公司, 山东 东营 257000

摘要: 轻质石脑油一般需要降低硫含量才能作为催化重整的进料。利用白蛋壳和颗粒活性炭作为催化剂,与热脱硫工艺进行对比,研究各因素对轻质石脑油脱硫效果的影响规律,并确定了轻质石脑油达到最佳脱硫效果的操作条件。考虑轻质石脑油脱硫的影响因素主要包括过氧化氢与轻质石脑油的配比、溶液 pH 值、搅拌速度、温度、接触时间、白蛋壳和活性炭用量。结果表明:热脱硫的转化率较低,而颗粒活性炭氧化脱硫的转化率较高;脱硫效率与溶液 pH 值成反比,与其它影响因素成正比;氧化脱硫方法以适宜、经济、环保的方式脱硫,可达到零残留水平。研究结果可为轻质石脑油脱硫方式的选择提供依据。

关键词: 热脱硫;催化剂;颗粒活性炭;轻质石脑油;氧化脱硫

DOI:10.3969/j.issn.1006-5539.2020.03.007

Comparative Study on Oxidative Desulfurization and Thermal Desulfurization of Light Naphtha Components

Yu Rui, Miao Guangfa, Wei Yu, Zhou Menglei

Dongying Junyuan Petroleum Technology Development Limited Company, Dongying, Shandong, 257000, China

Abstract: Compared with hot desulfurization process, white eggshell and granular activated carbon were used as catalysts to study the influencing factors of light naphtha desulfurization, and the optimum conditions of light naphtha desulfurization were determined by using a variety of design parameters. The influencing factors of light naphtha desulfurization mainly include the ratio of hydrogen peroxide and light naphtha, pH value of solution, stirring speed, temperature, contact time and catalyst dosage. The results show that the conversion of thermal desulfurization is low, while that of granular activated carbon is high. The desulfurization efficiency is inversely proportional to the pH of the solution and in direct proportion to other influencing factors. The catalytic desulfurization method is suitable, economical and environmental friendly to achieve zero residue level. The results can provide basis for the selection of light naphtha desulfurization methods.

Keywords: Thermal desulfurization; Catalyst; Granular activated carbon; Light naphtha; Oxidative desulfurization

收稿日期:2020-01-02

基金项目:山东省重大科技创新工程项目“基于石脑油加氢深度精制生产绿色高纯烷烃制冷剂工艺技术的开发及应用”(2019 JZZY 010517)

作者简介:于睿(1986-),男,山东烟台人,高级工程师,学士,主要从事油品加工工艺研究工作。E-mail:yurui@163.com

0 前言

由于全球市场对原油产品的质量要求越来越高,因此提高原油分离的生产效率和质量迫在眉睫^[1-3]。为了获得高质量的产品,一般需要对原油或其中的部分化合物进行净化。常见的轻质油品脱硫工艺和技术主要有热脱硫、氧化脱硫、催化氢化脱硫、生物脱硫及吸附法脱硫等^[4-8]。热脱硫是在一定温度和压力作用下将含硫化合物中的硫、含氮化合物中的氮、含氧化合物中的氧转化为硫化氢气体、氨和水蒸气的过程,需要的温度和压力较高,且转化率较低^[9-12]。氧化脱硫可将烯烃等不饱和和烃转化为饱和烃,提高石油产品的抗氧化性,并通过加氢处理生成石蜡以降低芳烃含量^[13-16]。氧化脱硫中加入的催化剂不仅需要转化率高,还需要价格低廉,因此优选催化剂是氧化脱硫中的一项重要工作^[17-21]。

本文以降低轻质石脑油中的硫含量为目标,借助间歇振荡反应器,采用白蛋壳和活性炭催化剂的吸附技术,比较了不同过氧化氢与轻质石脑油比值、pH 值、搅拌速度、温度、接触时间、白蛋壳和活性炭用量等操作条件

表 1 白蛋壳的特性参数表

Tab. 1 Characteristic parameters of white eggshell

pH 值	体积密度 / (g·cm ⁻³)	相对密度 / (g·cm ⁻³)	孔隙度	颗粒尺寸 / mm	孔隙体积 / (cm ² ·g ⁻¹)	BET 表面积 / (m ² ·g ⁻¹)
6.38	0.802	1.075	0.254	0.25 ~ 0.50	0.253	25.50

表 2 颗粒活性炭的特性参数表

Tab. 2 Characteristic parameters of granular activated carbon

pH 值	体积密度 / (g·cm ⁻³)	相对密度 / (g·cm ⁻³)	孔隙度	颗粒尺寸 / mm	孔隙体积 / (cm ² ·g ⁻¹)	BET 表面积 / (m ² ·g ⁻¹)
7.65	0.635	1.728	0.682 7	0.75 ~ 1.00	0.623 5	780.528

1.1.3 轻质石脑油组分

本文所采用的轻质石脑油样品均来自东营市俊源炼油厂。轻质石脑油的比重(在 15.6 °C 条件下)为 0.692,含硫量 14×10^{-6} ,馏分的温度为 51 °C。

1.2 方法

1.2.1 脱硫工艺试验流程

脱硫工艺主要分为单纯热处理的热脱硫及添加白蛋壳和颗粒活性炭催化剂的氧化脱硫两类。

在 250 mL 的烧瓶中加入 100 mL 轻质石脑油馏分,并以一定比例加入过氧化氢溶液,再将甲酸和去离子水加入烧瓶中。甲酸用于调节水溶液的 pH 值,并与过氧化氢相互作用,形成可氧化含硫化合物的过甲酸,甲酸可以提高含硫化合物的氧化过程,而去离子水的作用是增加极性溶剂的体积,从而增强含硫化合物氧化形成过程中相应磺酸类的相转移。

在一定温度和搅拌速度下加热并摇动混合物。氧

对轻质石脑油的吸附效果。该方法采用的催化剂廉价高效,采用吸附技术处理有毒硫及其污染物,为石油馏分的处理提供了一种新方法。

1 材料和方法

1.1 材料

1.1.1 白蛋壳

将白蛋壳作为催化剂之前,首先采用蒸馏水清洗去除污垢和细小杂质,然后每克白蛋壳用 2 mL 6% 白醋处理 12 h,漂白无颜色后过滤,在阳光下干燥 24 h,将其粉碎到直径大约 0.25 mm,即得到小尺寸吸附剂。利用 BET 法测定白蛋壳的表面积。白蛋壳的特性参数见表 1。

1.1.2 颗粒活性炭

本文使用的商用级颗粒活性炭 GAC 由意大利 Unicarbo 公司提供,在用作脱硫工艺催化剂之前,将其用蒸馏水进行洗涤,直到去除细小颗粒的粉末,再在 110 °C 的烤箱中放置 12 h,以完全除去水分,最后储存在干燥器中直至使用。颗粒活性炭的特性参数见表 2。

化脱硫工艺操作条件与以往工艺操作条件相似,不同之处只是添加了适量的催化剂。上述两个脱硫过程完成后,将样品提取并过滤,采用 ANTEK 9 000 N/S 分析仪或 X 射线荧光仪测量硫含量。至少进行三次实验以保证结果的精度,并测定脱硫工艺的效率。

脱硫过程的操作条件:改变过氧化氢与轻质石脑油的比例(1~5)、硫溶液的 pH 值(1~5)、水浴摇床的搅拌速度(100~500 r/min)、白蛋壳和活性炭用量(0.1~2.5 g)、脱硫温度(25~85 ± 0.5 °C)和接触时间(10~180 min)。在 14×10^{-6} 和 1 atm 恒压条件下,通过改变上述参数,对相同初始浓度的轻质石脑油进行测试实验。

1.2.2 硫含量的测定

采用氧化脱硫技术,计算不同原油馏分硫脱效率的公式如下:

$$\% R = \frac{C_{re}}{C_{in}} = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \quad (1)$$

式中: R 为硫化转化率; C_{in} 为脱硫之前原油组分中的硫初始浓度; C_{re} 为脱硫过程中原油组分中的脱硫浓度; C_{out} 为脱硫之后原油组分中的硫残留浓度。

采用 ANTEK 9 000 N/S 分析仪和 X 射线荧光仪测定脱硫浓度,根据 ASTM D-4294 计算低于 500×10^{-6} 和高于 500×10^{-6} 的脱硫过程中原油馏分中的硫含量。

2 热脱硫和氧化脱硫工艺的影响因素分析

采用振动水浴法去除轻质石脑油中的硫,分析热脱硫和氧化脱硫工艺的效率。

2.1 过氧化氢与轻质石脑油比值

由图 1 可知,随着过氧化氢与轻质石脑油的比值增加,脱硫效率也随之提高,但是当热脱硫工艺的该比值达到 3,氧化脱硫工艺的该比值达到 4 时增加幅度减小,随后脱硫效率降低。

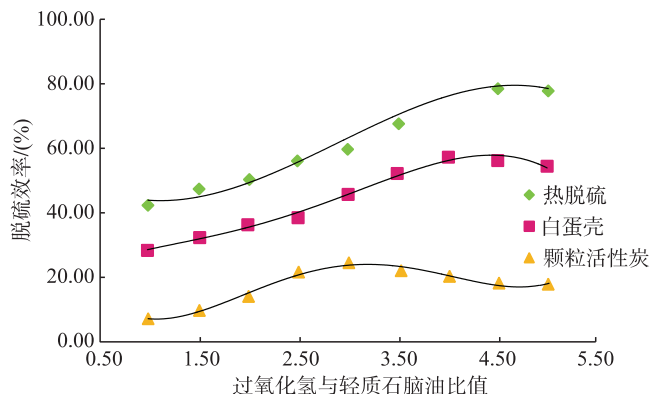


图 1 过氧化氢与轻质石脑油比值对脱硫效率的影响图

Fig. 1 Effect of H_2O_2 /LN ratio on desulfurization efficiency

分析原因可知,随着过氧化氢体积的增加,过氧化氢与轻质石脑油比值增大,羟基离子和过氧化甲酸增多,两种脱硫工艺中轻质石脑油中的硫化物氧化作用都会增强,导致轻质石脑油中硫的浓度降低,从而脱硫效率得到提高。但是随着过氧化氢与轻质石脑油比值的增大(热脱硫工艺的该比值高于 3,氧化脱硫工艺的该比值高于 4),由于过氧化氢的高浓度,溶液的酸性会增大,同时导致过氧化氢分解为氧,从而影响甲酸的生成,降低了硫化转化率。因此,过氧化氢与轻质石脑油的比值是影响热脱硫和氧化脱硫的重要因素。

2.2 pH 值

由图 2 可知,随着溶液 pH 值的增加,轻质石脑油在热脱硫和氧化脱硫过程中的脱硫效率均降低。分析原因可知,甲酸导致的低 pH 值有利于硫氧化,氧化反应又提高了硫化物的转化率。另一方面,pH 值的降低为甲酸与过氧化氢之间的反应提供了条件,产生了促进硫氧化过程的过甲酸。此外,随着溶液 pH 值的降低,过甲酸

的浓度增加,在催化剂表面激发过氧化氢通过活性氧自由基形成过甲酸。

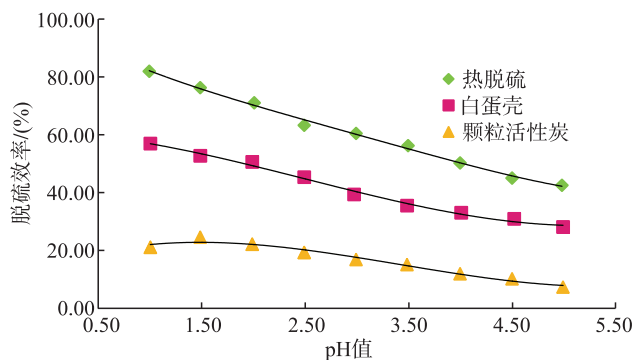


图 2 pH 值对脱硫效率的影响图

Fig. 2 Effect of pH value on desulfurization efficiency

2.3 搅拌速度

通过改变搅拌速度 (100 ~ 500 r/min) 研究搅拌效果。由图 3 可知,随着搅拌速度的提高,溶液脱硫效率成比例增加。分析原因包括两个:一是提高搅拌速度可改善硫在溶液中的扩散效果(热脱硫),改善溶液中催化剂表面的扩散效果(氧化脱硫),催化剂表面有空孔,可通过表面的官能团将硫吸附在表面;二是随着湍流增强,硫化物的分子将随机移动,与过甲酸反应的机会增加,或者催化剂颗粒周围的边界层厚度减小,因此它在催化剂的孔内更容易吸附并反应。当转速为 250 r/min (热脱硫)或 400 r/min (氧化脱硫)时,脱硫效率达到最大。当搅拌速率继续增大时,脱硫效率没有进一步提高。

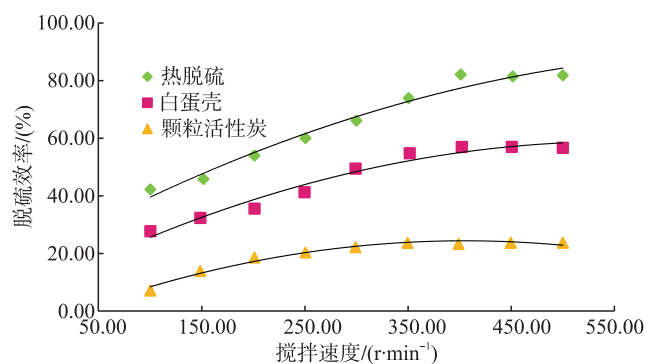


图 3 搅拌速度对脱硫效率的影响图

Fig. 3 Effect of stirring speed on desulfurization efficiency

2.4 温度

由图 4 可知,随着系统温度的升高,脱硫效率也随之提高。随着反应温度的升高,活性氧的生成速率和硫化物的氧化也得到促进。因此,选择合适的反应温度是有利的。当反应温度从 25 °C 增加到 80 °C 时,活性氧的形成可加速硫的氧化反应,温度升高会增加酸性离子溶液的迁移率。此外,温度升高可在催化剂介质的内部结

构产生膨胀效应,使硫离子能够进一步渗透。结果表明,随着进料温度由 25 ℃ 提高到 80 ℃ 以上,硫转化率逐渐升高。分析原因可能是由于在较高温度下,键断裂引起活性中心的增加。因此,从轻质石脑油中脱除含硫化化合物的效率得到提高。

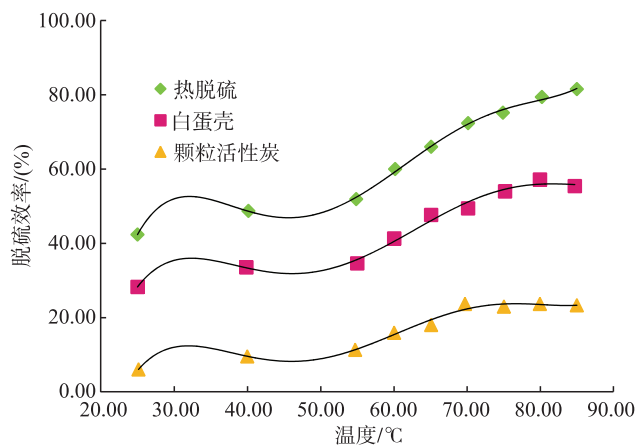


图 4 温度对脱硫效率的影响图

Fig. 4 Effect of temperature on desulfurization efficiency

2.5 接触时间

由图 5 可知,当轻质石脑油的脱硫时间增加时,脱硫效率增加。当脱硫时间增加,硫组分经过热处理或与催化剂表面接触的时间更长,可以转化更多的硫分子或催化剂可以从溶液中吸收更多的硫,从而提高了轻质石脑油的脱硫率。

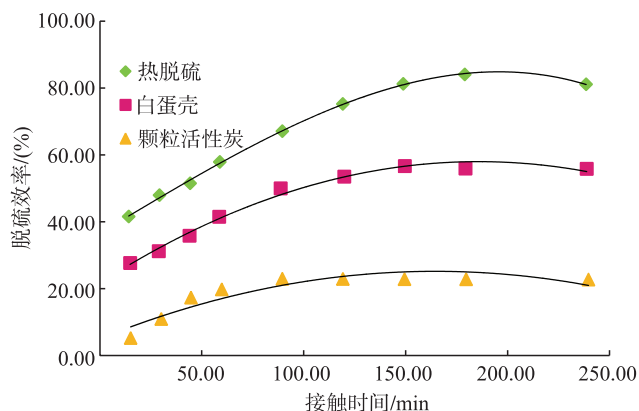


图 5 接触时间对脱硫效率的影响图

Fig. 5 Effect of contact time on desulfurization efficiency

2.6 白蛋壳和活性炭用量

由图 6 可知,当白蛋壳和活性炭用量增加时,脱硫效率会得到显著提高。白蛋壳和活性炭用量增加意味着催化剂表面积增加,因此增加了催化剂表面活性中心的数量,即增加了反应结合位点的有效性,从而提高了两种催化剂硫化物的转化率,提高了催化剂对轻质石脑油中大量硫分子的吸附和反应能力,最终提高了液相脱硫效率,即降低了轻质石脑油中硫的含量。

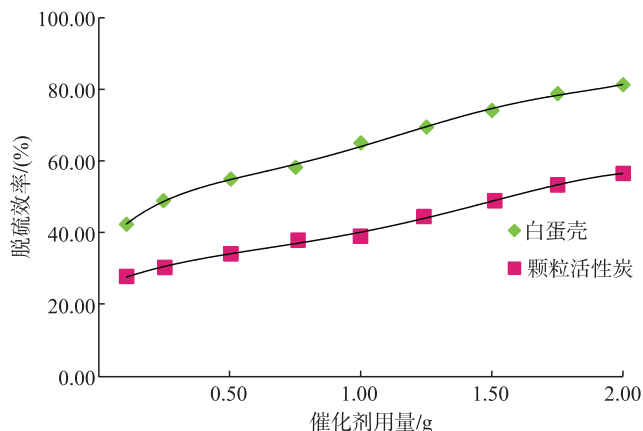


图 6 催化剂用量对脱硫效率的影响图

Fig. 6 Effect of catalyst dosage on desulfurization efficiency

3 结论

1) 采用振动水浴法热脱硫技术脱除轻质石脑油馏分中的硫化物效果较差,但是在相同的操作条件下,氧化脱硫的转化率比热脱硫转化率高出 20% ~ 35%。可以利用白蛋壳和颗粒活性炭等简单易得的材料作为氧化脱硫的活性催化剂,无需更换装置或改变任何操作条件。

2) 与白蛋壳相比,颗粒活性炭的脱硫转化率更高。当轻质石脑油含硫量为 14×10^{-6} 时,脱硫效率随 pH 值的增大而增大,随其它参数的增大而增大。

3) 当过氧化氢与轻质石脑油比值为 3, pH 值为 1, 搅拌速度为 350 r/min 的条件下,热脱硫工艺的最大脱硫效率为 23.71%; 当过氧化氢与轻质石脑油比值为 4, pH 值为 1, 搅拌速度为 400 r/min, 温度为 80 ℃ 和 85 ℃, 接触时间为 150 min 时,催化剂的脱硫效率分别为 56.78% 和 81.73%。

参考文献:

- [1] 樊秀莉,朱建华. 原油中氯化物的来源分布及脱除技术研究进展[J]. 炼油与化工, 2009, 20(1): 8-11.
Fan Xiuju, Zhu Jianhua. Research Progress of Source, Distribution and Removal Technology of Chlorides in Crude Oil [J]. Refining and Chemical Industry, 2009, 20(1): 8-11.
- [2] 苏金华,李勇. 常减压蒸馏装置设备腐蚀和防护对策[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2003, 20(3): 17-19.
Su Jinhua, Li Yong. Corrosion and Protection of Equipment in Atmospheric-vacuum Distillation Unit [J]. Corrosion & Protection in Petrochemical Industry, 2003, 20(3): 17-19.
- [3] 叶荣. 原油加工过程中氯化物腐蚀防治探讨[J]. 广东化工, 2006, 33(4): 9-12.
Ye Rong. Chloride Corrosion Control in Petroleum Refining Processes [J]. Guangdong Chemical Industry, 2006, 33

- (4): 9-12.
- [4] 刘可非, 韩剑敏, 叶晓东, 等. 重油催化裂化分馏塔结盐的分析与对策[J]. 石油炼制与化工, 1994, 25(1): 46-49.
Liu Kefei, Han Jianmin, Ye Xiaodong, et al. Analysis of Salt Deposition Problem in the Fractionator of Heavy Oil Catalytic Cracker and Countermeasures [J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 1994, 25 (1): 46-49.
- [5] 吴德鹏. 加氢精制装置换热器结垢的原因分析[J]. 辽宁化工, 2008, 37(11): 773-775.
Wu Depeng. Analysis of Fouling Causes of Heat Exchangers in Hydrogen Refining Equipment [J]. Liaoning Chemical Industry, 2008, 37 (11): 773-775.
- [6] 李 宁. 原油中氯对催化分馏塔的危害及解决措施[J]. 天然气与石油, 2005, 23(3): 52-54.
Li Ning. Harm of Chlorine in Crude Oil to Catalytic Fractionating Tower and Solving Measures [J]. Natural Gas and Oil, 2005, 23 (3): 52-54.
- [7] 杨 明. 吉化芳烃加氢精制装置的氯腐蚀与防护[J]. 工业催化, 2000, 8(6): 53-57.
Yang Ming. Chlorine Corrosion of an Aromatics Hydrofining Unit and Its Prevention [J]. Industrial Catalysis, 2000, 8 (6): 53-57.
- [8] 朱晓军, 朱建华. 脱氯技术现状与研究进展[J]. 化工生产与技术, 2005, 12(1): 24-28.
Zhu Xiaojun, Zhu Jianhua. Current Situation and Research Progress of Dechlorination Technology [J]. Chemical Production and Technology, 2005, 12 (1): 24-28.
- [9] 段永锋, 彭松梓, 于凤昌, 等. 石脑油中有机氯的危害与脱除进展[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2012, 28(2): 1-3.
Duan Yongfeng, Peng Songzi, Yu Fengchang, et al. Hazards of Organic Chlorides in Naphtha and Development of Removal Processes [J]. Corrosion & Protection in Petrochemical Industry, 2012, 28 (2): 1-3.
- [10] 刘 哲, 丛祥琴. 原油中有机氯化物的转移脱出技术研究[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2012, 29(1): 6-8.
Liu Zhe, Cong Xiangqin. Study on Chloride Transfer Technology for Removing Organic Chlorides from Crude Oil [J]. Corrosion & Protection in Petrochemical Industry, 2012, 29 (1): 6-8.
- [11] 王彦伟, 刘晓欣. 溶剂油生产与市场现状[J]. 石油化工技术与经济, 2004, 19(1): 43-46.
Wang Yanwei, Liu Xiaoxin. Production and Market Status of Solvent Oils [J]. Technology & Economics in Petrochemicals, 2004, 19 (1): 43-46.
- [12] 程国良. 脱芳烃溶剂油及其加氢生产技术的发展[J]. 石油商技, 2011, 29(1): 55-59.
Cheng Guoliang. Development of Dearomatization of Solvent Oil and Its Hydrogenation [J]. Petroleum Products Application Research, 2011, 29 (1): 55-59.
- [13] 唐善法, 马 斐, 伍锐东, 等. 窄馏分低芳烃溶剂油生产原料优选研究[J]. 石油天然气学报, 2009, 31(1): 151-154.
Tang Shanfa, Ma Fei, Wu Ruidong, et al. On the Selecting Materials for Producing A Close-cut Fraction and High Standard Solvent Oil [J]. Journal of Oil and Gas Technology, 2009, 31 (1): 151-154.
- [14] 王 燕, 邱坤源, 李爱英, 等. 应用 GT-BTX[®] 技术改造现有的芳烃抽提装置[J]. 石油工程设计, 2011, 28(1): 27-29.
Wang Yan, Qiu Kunyuan, Li Aiyong, et al. Application of GT-BTX[®] Technology in Revamping the Existing Aromatics Extractive Unit [J]. Petrochemical Design, 2011, 28 (1): 27-29.
- [15] 谢清峰. 优化操作生产植物抽提溶剂油[J]. 中外能源, 2011, 16(11): 85-87.
Xie Qingfeng. Optimization for Plant-Extracted Solvent Oil Production [J]. Sino-Global Energy, 2011, 16 (11): 85-87.
- [16] 张志宏. 低芳溶剂油生产技术现状及发展趋势[J]. 安徽化工, 2012, 38(5): 8-10.
Zhang Zhihong. Status and Trends of Low Aromatic Solvent Oil Production Technology [J]. Anhui Chemical Industry, 2012, 38 (5): 8-10.
- [17] 张晓侠. 国内溶剂油精制技术现状[J]. 工业催化, 2007, 15(7): 21-23.
Zhang Xiaoxia. Domestic Solvent Naphtha Purification Technologies [J]. Industrial Catalysis, 2007, 15 (7): 21-23.
- [18] 胡 翔. 溶剂油脱芳烃脱硫技术进展[J]. 科学与财富, 2013(3): 20.
Hu Xiang. Technology Progress of Desulphurization and Dearomatization of Solvent Oil [J]. Science and Wealth, 2013 (3): 20.
- [19] 许 杰, 朱玉明. 苯类芳烃分离技术[J]. 精细石油化工进展, 2005, 6(1): 33-38.
Xu Jie, Zhu Yuming. Separation Technologies of Aromatic Hydrocarbons [J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2005, 6 (1): 33-38.
- [20] 许 杰, 朱玉明, 郝立刚. 芳烃分离技术进展[J]. 石化技术与应用, 2005, 23(3): 228-230.
Xu Jie, Zhu Yuming, Hao Ligang. Progress of Separation Technologies for Aromatics [J]. Petrochemical Technology & Applications, 2005, 23 (3): 228-230.
- [21] 于 泽, 金熙俊, 王云飞, 等. SED 芳烃抽提工艺发展及应用[J]. 当代化工, 2013, 42(11): 1574-1576.
Yu Ze, Jin Xijun, Wang Yunfei, et al. Development and Application of SED Aromatics Extraction Technology [J]. Modern Chemical Industry, 2013, 42 (11): 1574-1576.