

文章编号: 1005 - 8893 (2004) 02 - 0011 - 03

# 硝基型大孔树脂用于脱除轻质汽油中微量硫醇的研究 ——静态吸附\*

王永<sup>1</sup>, 孟启<sup>2</sup>, 孙小强<sup>2</sup>, 俞斌<sup>1</sup>

(1. 南京工业大学理学院, 江苏南京 210009; 2. 江苏工业学院精细石油化工重点实验室, 江苏常州 213016)

**摘要:** 研究了一种微球树脂经混酸硝化后, 对轻质烃类中硫醇的吸附行为。研究发现大孔硝化微球树脂对模拟汽油中的 1 - 戊硫醇有很强的吸附能力, 而且随着吸附温度的升高和吸附剂比表面的增大, 吸附能力也有所增强。对硫醇硫含量在  $39.7 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  的烃类汽油, 经硝基型树脂吸附处理后, 硫醇硫的含量降到了  $1 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  以下, 脱除率达到了 99.2 % 以上。

**关键词:** 树脂; 硝化; 硫醇; 吸附; 脱硫

**中图分类号:** TQ 32; TE 6

**文献标识码:** A

汽油等烃类燃料中的硫醇是造成产品恶臭、腐蚀和生成胶质的主要因素<sup>[1]</sup>。在汽油中主要的含硫化合物是硫醇、脂肪族硫化物、二硫化物、五元、六元环状化合物<sup>[2]</sup>。近年来, 如何有效的脱除烃类燃料中的硫化物, 引起人们极大的兴趣。脱除烃类产品中的硫醇在石油加工中又叫“脱臭”。

吸附脱硫法是一项非常吸引人的脱硫技术<sup>[3]</sup>。目前, 国内外大多数炼油厂还采用碱洗脱硫的方法, 但产生碱渣难于处理而且污染环境<sup>[4]</sup>。常用的脱硫醇方法是催化氧化脱硫醇法, 是在氧气或空气的存在下, 将硫醇氧化为二硫化物<sup>[5]</sup>。固定床氧化法是在固定床中, 馏出温度包括在 125 和 350 之间, 酸值超过或等于  $0.03 \text{ mg KOH/g}$  的酸性石油馏分的氧化脱硫醇的方法。炼油工业中最为常用的是氢化脱硫 (HDS), 即加氢精制, 是在加氢脱硫醇的工艺条件下, 将原料油与加氢精制催化剂接触, 回收硫醇含量降低的产物。该法脱硫效率高, 油品质量得到明显的改善。另外, 改性的活性炭纤维对硫醇和氨类等硫系、氮系化合物具有特殊的吸附能力<sup>[6]</sup>。

本文以大孔型苯乙烯 - 二乙烯基苯共聚珠体

(PVB) 为基材, 经混酸硝化后制备了一种大比表面硝基型吸附树脂, 考察了两种不同比表面的吸附剂和吸附时间对烃类中微量硫醇的吸附行为的影响。研究发现以本文方法制得的硝基型树脂吸附剂对烃类中硫醇有很强的吸附能力, 操作易行, 设备简单, 无废渣, 废气和废液排出, 对环境没有危害。

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

**试剂:** 大孔型苯乙烯 - 二乙烯基苯共聚珠体为工业品微球树脂 (DA201:  $400 \text{ m}^2/\text{g}$ , DA201); 浓硫酸 98 %, 硝酸 65 % ~ 68 %, 石油醚 (60 ~ 90); 1, 2 - 二氯乙烷; 1 - 戊硫醇为 Aldrich Chemical Company, Inc 试剂, 其余试剂均为国产分析纯试剂。模拟汽油: 模拟轻质汽油由石油醚和 1 - 戊硫醇配置而成, 硫含量为  $39.7 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

**仪器:** SP2000 气相色谱仪, FPD 检测器; WK - 2B 微机综合动态微库仑仪; HJ 多头磁力加热搅拌器; FT/IR - 460 红外光谱仪; PE - 2400

\* 收稿日期: 2004 - 03 - 10

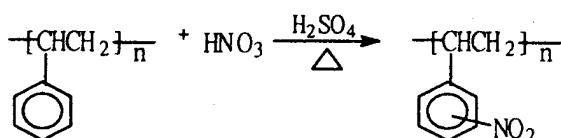
基金项目: 江苏省社会发展基金资助项目 (BS2002011)

作者简介: 王永 (1979 - ), 男, 江苏泗阳人, 硕士研究生。

元素分析仪; HP - 5 (Crosslinked 5 % PH ME Silonxane, 30 m  $\times$  0.32 mm  $\times$  0.25  $\mu$ m) 色谱柱。

## 1.2 硝化树脂的制备

反应原理:



称取烘干的大孔型苯乙烯 - 二乙烯基苯共聚珠体 100 g 置于装有回流冷凝管和电动搅拌器的 500 mL 的四口圆底烧瓶中, 加入 150 mL 1, 2 - 二氯乙烷做溶胀剂溶胀过夜。搅拌下缓慢加入 85 mL 浓硫酸和 65 mL 的浓硝酸混合液, 控制反应温度小于 50 $^{\circ}$ 。滴加完毕后加热温度控制在 60 ~ 65 $^{\circ}$  之间, 回流 8 h, 滤出固体用 10 % 的碳酸钠水溶液中和, 用去离子水洗涤至溶液呈中性, 真空干燥得硝基型树脂吸附剂。

## 1.3 吸附脱硫实验

模拟轻质汽油是由石油醚和 1 - 戊硫醇配置, 吸附是在常压、不同的温度下进行的。将 5 g 硝基型吸附剂和 50 mL 的模拟轻质汽油加入到 100 mL 锥形瓶之中, 于 HI 多头磁力加热搅拌器上搅拌, 分别在吸附 1, 2, 3, 4 ..... h 后取样进行分析。吸附前后体系中的硫醇硫含量用 SP2000 型气相色谱仪分析, 分析条件: FPD 检测器, HP - 5 (Cross linked 5 % PHME Silonxane, 30 m  $\times$  0.32 mm  $\times$  0.25  $\mu$ m) 色谱柱。

检测器温度: 250 $^{\circ}$ ; 进样室温度: 220 $^{\circ}$ ; 柱温: 100 $^{\circ}$ 。

# 2 结 果

## 2.1 硝基型树脂的表征与分析

将微球 40 m<sup>2</sup>/g 记为  $\text{M}_1$ , 微球 400 m<sup>2</sup>/g 记为  $\text{M}_2$ , 硝化微球 40 m<sup>2</sup>/g 记为  $\text{M}_3$ , 硝化微球 400 m<sup>2</sup>/g 记为  $\text{M}_4$ 。微球树脂 (曲线 a) 和硝化树脂 (曲线 b) 的 IR 谱图见图 1。

由图 1 可见微球树脂和硝化树脂的 IR 谱图发生了很大的变化。IR ( ) 在 3 022 cm<sup>-1</sup>, 2 964 cm<sup>-1</sup> 和 2 927 cm<sup>-1</sup> 处有明显的苯环单取代的 C - H 伸缩振动, 表明有大量的单取代苯环存在,

而 IR ( ) 在 2 928 cm<sup>-1</sup> 处只有苯环的一个 C - H 伸缩振动, 表明苯环已被其他的基团取代。IR ( ) 在 1 523 cm<sup>-1</sup> 和 1 347 cm<sup>-1</sup> 处有明显的 N - O 伸缩振动。

PE - 2400 元素分析仪测定含氮量, 硝化微球的含氮 6.7 %, 硝基含量为 4.9 mmol/g, 硝化微球的含氮为 7.1 %, 硝基含量为 5.1 mmol/g。

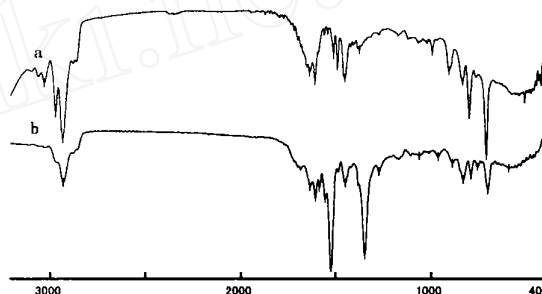


图 1 微球树脂和硝化树脂的 IR 谱图

## 2.2 吸附行为与分析

在烃类体系中分别用  $\text{M}_1$ 、 $\text{M}_2$ 、 $\text{M}_3$ 、 $\text{M}_4$  作吸附剂, 研究发现  $\text{M}_1$ 、 $\text{M}_2$  对烃类油品中的硫醇无明显的吸附效果, 而经过硝化的  $\text{M}_3$ 、 $\text{M}_4$  对烃类中的硫醇有较强的吸附能力, 在常压、不同温度的条件下的吸附效果见图 2。由图 2 可以看出硝化微球树脂对模拟烃类体系中的硫醇有一定的吸附效果, 在 30 $^{\circ}$  条件下, 硝化微球树脂作用 14 h 吸附达到了平衡, 体系中的硫醇硫含量为 24.2  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , 脱除效率达到了 39.1 %; 与硝化微球树脂相比, 硝化微球树脂有较强的吸附能力, 作用 11 h 后, 达到平衡, 体系中的硫醇硫含量为 9.3  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , 吸附脱除率达到 76.6 %。而没有硝化的微球树脂球对硫醇没有吸附效果, 由此可以得出微球树脂经硝化后, 可对模拟体系中的硫醇有一定的吸附能力。

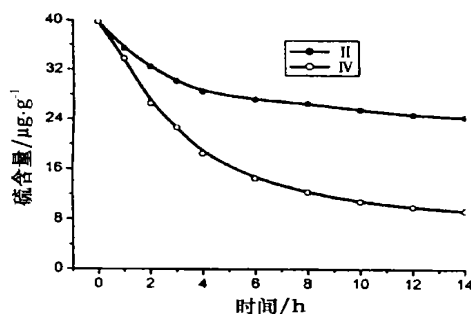


图 2  $\text{M}_3$ 、 $\text{M}_4$  对烃类体系中硫醇的吸附 ( $t = 30$  min)

将硝化微球树脂  $\text{M}_3$  分别在 40 $^{\circ}$ 、50 $^{\circ}$  条件, 得出实验结果见图 3。在 40 $^{\circ}$  条件下, 作用 8 h

后, 吸附平衡, 烃类体系中的硫醇硫含量将到  $5.3 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , 吸附脱除率为 86.6%; 在 50 条件下, 作用 7 h 后, 吸附平衡, 烃类体系中的硫醇硫含量降到  $0.3 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , 吸附脱除率为 99.2%。

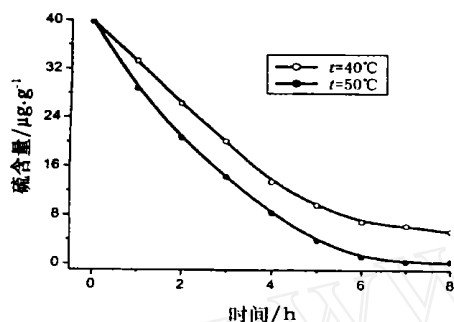


图3 在不同温度下对烃类体系中硫醇的吸附

### 3 结 论

硝化微球树脂对模拟汽油体系中的硫醇有一定的吸附能力; 吸附剂对硫醇的吸附能力与吸附剂本身的比表面, 吸附剂中的硝基含量有一定的关系。比表面越大, 吸附能力越强, 硝基含量高的吸

附剂, 对模拟汽油体系中硫醇的吸附能力越强; 随着吸附温度的升高 ( $20 \sim 50$ ), 吸附剂对硫醇的吸附速率增大, 而且吸附脱除率随着增大; 与氧化法脱硫醇、固定床催化法相比, 本方法在低温、常压条件操作即可, 而且设备简单, 操作费用低, 无废碱液排出, 对环境没有造成危害。

### 参考文献:

- [1] 于喜贵. 汽油一步法脱硫工艺的改造 [J]. 炼油设计, 1993, 23 (5): 17.
- [2] 郭国英, 林西平. 燃料油低硫化的最新进展 [J]. 江苏石油化工学院学报, 2001, 13 (3): 36 - 39.
- [3] Irvine R L, Benson B A, Varraveto D M, et al. Low Cost Breakthrough for Low Sulfur Gasoline [A]. 1999 NPRA Annual Meeting [C]. San Antonio, Texas, AM - 99 - 42.
- [4] 林世雄. 石油炼制工程: 下册 [M]. 北京: 石油工业出版社, 1988. 350.
- [5] 刘振仪, 杨复杰, 林科, 等. 对轻质油品所含硫醇进行转化的方法 [P]. CN: 1330127, 2002 - 01 - 09.
- [6] 徐志达, 陈冰. 活性炭纤维用于汽油脱硫醇的研究 [J]. 石油炼制与化工, 2000, 31 (5): 43 - 45.

## Study on Macro Porous Nitro - Resin of the Removal of Minim Thiol in Light - Gasoline

WANG Yong<sup>1</sup>, MENG Qi<sup>2</sup>, SUN Xiao - qiang<sup>2</sup>, YU Bin<sup>1</sup>

(1. College of Science, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China; 2. Key Laboratory of Fine Petrochemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China)

Abstract: Different surface area polystyrene - divinylbenzene resin was nitrated with mixed acid, and the adsorption and removal behaviors of thiol in simulation gasoline on the nitro - resin were studied in laboratory. The results showed that the nitro - resin of large surface area has better removal behaviors of thiol. With the work temperature rising, adsorption efficiency increased, and adsorption time of balance was shortened. At 50, the sulfur content of thiol in simulation gasoline was  $39.7 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , After adsorption, the sulfur content of thiol was below  $1 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , the ratio of desulfurization reached 99.2%.

Key words: resin; nitration; thiol; adsorption; sweetening