

成果与方法

常顶瓦斯油吸附法脱除微量氯的实验研究

李玉明,伦会荣

(山东省第四地质矿产勘查院,山东 潍坊 261021)

摘要:炼油厂将常压塔顶油和减一线油作为重整原料,但由于氯含量过高(30×10^{-6})无法利用,传统方法是将其中的有机氯转化为无机氯化氢后脱除,但其对加氢催化剂有毒害,采用常顶瓦斯油吸附法可直接脱除微量氯。

关键词:瓦斯油;吸附法;脱氯;实验方法

中图分类号:O611.6

文献标识码:A

0 引言

随着汽车工业的发展和人们环保意识的提高,清洁燃料越来越受到市场的欢迎。即将颁布的欧标和国内燃料标准都制定了严格的规定,特别是对油中的杂质含量做了严格的要求。催化重整稳定汽油作为汽油的一种重要调和组分也日益受到重视。节能、高效的催化重整新型催化剂已普遍使用,但是新型催化剂对其所要处理的原料中杂质含量要求苛刻,对氯含量要求更高^[1]。

从化学组分看,常减压塔顶油是理想的催化重整原料。近年来,油田为了提高采收率,保证原油正常输送等,会在原油中注入氯化烷烃助剂和其他组分的降粘剂,这些有机氯化物不溶于水,难以通电脱盐方式处理,不仅可引起多种催化剂和吸附剂的中毒,使其催化或吸附功能大幅降低,影响生产的正常运行,也会在重整预加氢过程中形成氯化氢气体,氯化氢能对管线产生严重的腐蚀,目前建议采用脱氯剂降低其氯含量,但脱氯剂仅能脱除氯化氢,无法脱除有机氯化物,因此需要对原料油加氢,使有机氯变成氯化氢从而被脱除^[2]。通常采用的注氨法也会导致生成的氯化铵堵塞换热器管道,产生系统压降升高等问题。为了保障设备的长期稳定运行,提高整体装置的有效开工率,采用高效的脱氯剂对原料进行严格的净化处理,满足工厂生产的需要就显得尤为重要。

1 实验研究

1.1 吸附原理^[3]

常压塔顶油中的有机氯化合物为极性物质,该实验拟用极性吸附剂易于吸附极性物质这一性质,试验合适的极性吸附剂将有机氯从常顶油中分离出来。工业应用不仅要考虑吸附效果,还要考虑经济成本和适用方便,尽量做到无毒、无害,易于再生等。常用的极性吸附剂有 A 活性炭、B 硅酸镁、C 硅胶、D 活性氧化铝、E 酸性白土、F 沸石分子筛等。较新型的吸附剂有炭分子筛、活性炭纤维、金属吸附剂和各种专用的吸附剂。

用吸附剂脱除常压塔顶油中的有机氯是一个新颖的脱氯技术。该实验是测试各种吸附剂在不同活化温度、不同活化时间以及不同吸附温度下的吸附效果,可根据需要采取固定床连续进料和混相间歇式进料 2 种方法。通过吸附剂的筛选和正交实验比较,确定合适的吸附剂、吸附剂活化温度、活化时间及吸附温度。

1.2 分析原理

由于常顶油中氯含量较少,采用其他方法难以分析,因此采用微库仑仪进行分析。微库仑分析是由根据零平衡原理设计的库仑放大器与适宜的滴定池和电解液组成相互结合而实现的,因而具有较高的灵敏度和较快的响应时间。该法对轻质油品的检测范围为($0.5 \sim 500$) $\times 10^{-6}$ 的氯含量,对重质油品

收稿日期:2006-04-24;修订日期:2006-07-06;编辑:曹丽丽

作者简介:李玉明(1971-),男,山东沂水人,工程师,从事实验测试工作。

为 $1 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-3}$ 。

1.3 实验仪器吸附剂与流程

实验所需的主要仪器有：玻璃管吸附柱，柱长30 cm，直径20 mm；不锈钢铁管吸附柱，柱长25 cm，直径26 mm；78-1型磁力加热搅拌器（Magnetic stirrerhotplate），杭州仪表电机厂生产；

K型热电偶。该实验所用油品为胜利炼油厂常压塔塔顶油瓦斯油。实验过程中试用的吸附剂共A，B，C，D，E，F 6种固体颗粒吸附剂。将6种吸附剂在一定温度下活化一定时间后进行常顶油吸附分析。实验装置如图1所示。

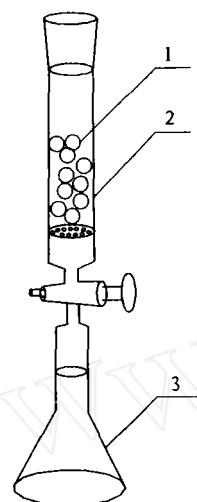


图1 玻璃管吸附柱示意图

1—吸附剂；2—玻璃管吸附柱；3—锥形瓶

实验流程主要有以下几步：将A吸附剂分成2份放入2个坩埚之中，将其中1份用蒸馏水浸泡3 min，再将2个坩埚放入150℃的箱式电阻炉中活化3 h后，冷却至室温，将2份A吸附剂分别填入直径20 mm的玻璃管吸附柱中，吸附剂床层高30 mm，常顶油以 6.36 h^{-1} 的空速从床层顶滴入，取吸附后油样分析测其氯含量。根据吸附剂的耐温点的不同，将C吸附剂分别在150℃，200℃，250℃，300℃下活化。吸附剂D在200℃下活化，其余步骤同。

将吸附过后的吸附剂用蒸馏水浸泡3 min后，在200℃下再生3 h，冷却至室温，填入直径20 mm的玻璃管吸附柱中，吸附剂床层高30 mm，常顶油以 6.36 h^{-1} 的空速从床层顶滴入，取吸附后油样分析测其氯含量。以确定其再生后的吸附性能。

1.4 吸附剂性能测试

1.4.1 基本性能测试

通过对几种吸附剂的定性测试，对比它们的吸附性能、再生性能、颗粒磨损度、吸附床层压降、经济效益等问题，选取A和C 2种吸附剂做进一步的性能测试。吸附剂的性能有活化温度、活化时间、吸附温度、吸附时间或空速等，若一一处理则实验量急剧增加，考虑到以上各因素无交互作用，因此采用正交实验来处理，再进行统计学分析，得出合适的的活化因素和吸附因素。考虑到吸附温度和操作的方便，采用间歇式混相反应法。实验装置如图2所示。

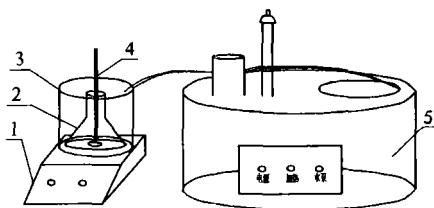


图2 吸附剂性质实验图

1—电磁搅拌器；2—锥形瓶；3—烧杯；4—温度计；5—超级恒温器

(1) 将吸附剂A活化温度分为150℃和200℃ 2个水平；活化时间为3h, 4h, 5h 3个水平；吸附温度分为20℃, 40℃, 60℃ 3个水平，吸附时间为20 min, 40 min, 60 min 3个水平。采用 $L_9(3^4)$ 正交表。按正交实验所要求的活化温度和活化时间进行活化，再在规定的吸附温度下搅拌吸附一定时间，取油样进行分析。每次吸附时取吸附剂9 cm³，取油样30 mL。

(2) 将吸附剂C活化温度分为300℃和350℃ 2个水平；活化时间为3 h, 4 h, 5 h 3个水平；吸附温度分为20℃, 40℃, 60℃ 3个水平，吸附时间为20 min, 40 min, 60 min 3个水平。采用 $L_9(3^4)$ 正交表。按正交实验所要求活化温度和活化时间进行活化，再在规定的吸附温度下搅拌吸附一定时间，取油样进行分析。每次吸附时取吸附剂9 cm³，取油样30 mL。

(3) 为了测试吸附剂对低含氯量油品的吸附性能，用A吸附剂对常顶油进行二级吸附。在2个坩埚内各放9 cm³ A吸附剂，用蒸馏水浸泡3 min后放入箱式电阻炉，在150℃下活化3 h，冷却至室温后进行吸附实验，装置同上，吸附油品为30 mL，吸附温度为20℃，吸附时间为20 min。取第二次吸附后油样进行分析。

(4) 用C吸附剂对常顶油进行二级吸附。在2个坩埚内各放9 cm³ A吸附剂，用蒸馏水浸泡3 min

后放入箱式电阻炉,在 300^下活化 3 h,冷却至室温后进行吸附实验,装置同上,吸附油品为 30 mL,吸附温度为 20[、]、吸附时间为 20 min。取第二次吸附后油样进行分析。

1.4.2 应用性能测试

通过以上实验再经统计学分析得出 A 和 C 吸附剂的最佳活化温度、时间以及最佳的吸附温度,同时由最佳吸附时间看出吸附时间对吸附效果的影响。对 A 和 C 吸附剂的吸附性能和再生性能做进一步研究。

吸附剂的吸附性能主要体现在脱氯程度和吸附容量上,对 A 和 C 吸附剂做破点曲线,同时测试它们的再生能力。实验装置如图 3 所示。

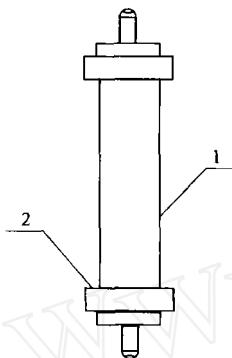


图 3 铁管吸附柱示意图

1—铁管吸附柱;2—封头

(1) 将吸附剂 A 填入直径 26 mm 的不锈钢钢管吸附柱中,床层高 20 cm,用自来水冲洗 1 min 后,放入箱式电阻炉中,在 150^下活化 4 h。冷却至室温,进行吸附实验。将常顶油从管顶以 0.8 h⁻¹的空速滴下,待管底出油时开始计时,分别取 5 min,50 min,100 min,150 min,200 min,250 min,300 min 7 个油样进行分析,以时间和吸附后油样含氯量作破点曲线。

(2) 将吸附后的吸附剂 A 在铁管内用自来水冲洗 1 min,放入箱式电阻炉中,在 150^下再生 4 h。冷却至室温,进行吸附实验。将常顶油从管顶以约 0.7 h⁻¹的空速滴下,待管底出油时开始计时,吸附 2 h 后用水冲洗 1 min,进行第二次再生,温度及时间不变,待冷却至室温后开始吸附,管底出油时开始计时,待吸附 1 h 后,取油样进行分析。吸附 2 h 后冲洗、再生;再取再生 3 次、4 次、6 次后的吸附油样进行分析,空速和方法如上。A 吸附剂共再生 6 次,取样 4 次。

(3) 将吸附剂 C 在 300^下活化 3 h,其余步骤同(1)。

(4) 将吸附后的吸附剂 C 在 300^下再生 3 h,其余步骤同(3)。

2 结果与分析

对常顶油中的氯和水洗后脱除无机氯的油品进行分析,结果为,常顶油中总氯含量为 47×10^{-6} ,用水洗后脱除其中的无机氯后含氯量也为 47×10^{-6} ,说明其中全为有机氯,没有无机氯。

以吸附剂 A 的实验结果为例,从第一次活化效果看,用水蒸气活化和干活化法,吸附前氯含量为 47×10^{-6} ,吸附后都为 20×10^{-6} ,效果基本差不多,但是从活化时保护吸附剂方面和考虑再生效果看,采用水蒸气活化比干活化有更大的优势。实验结果显示,二级吸附明显比一级吸附效果要好,说明氯含量浓度对吸附有很大影响,实际应用的时候,可考虑采用多级吸附,可适应较大的空速。

对吸附剂进行了最优性能试验^[1],结果如表 1 所示。以吸附后氯含量作为实验指标,通过求 4 个

表 1 A 吸附剂最优性能实验

试验号	活化性能		吸附性能		实验指标 ($\times 10^{-6}$)
	活化温度 ($^{\circ}$)	活化时间 (h)	吸附温度 ($^{\circ}$)	吸附时间 (min)	
1	150	3	20	20	20
2	200	3	40	40	18
3	150	4	40	60	12
4	200	4	60	20	18
5	150	5	60	40	25
6	200	5	20	60	29
水平 和 K ₁ K ₂ K ₃	57	38	49	48	
	75	30	30	43	
	54	53	41		
水平 均 值 K ₁ K ₂ K ₃	19	12.66	16.33	16	
	25	10	10	14.33	
	18	17.66	13.66		
极差 R	6	8	7.66	2.34	

因素的水平和、水平均值和极差来进行直观分析。从平均值上看,活化温度水平 1 比较好,活化时间水平 2 比较好,吸附温度水平 2 比较好,吸附时间水平 3 比较好;活化时间的极差最大,吸附温度次之,吸附时间最小。综合起来,最佳的活化温度是 150[、],活化时间是 4 h,吸附温度是 40[、],吸附时间是 60 min;活化时间对吸附效果的影响较大,吸附温度和活化温度次之,吸附时间影响效果最小。但这个处理未作实验,故还需作必要的验证工作。

由以上测得常顶油氯含量数据可知,当脱除任务为 80% 时,吸附破点为 10×10^{-6} (图 4)。从图中可以看出,吸附剂 A 在实验条件下,理论空速约为 0.8 h^{-1} 时,破点为 250 min,这时吸附剂需要冲洗再生。

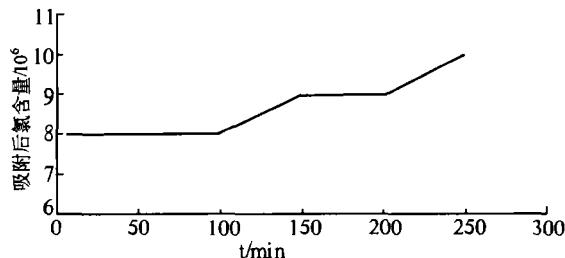


图 4 吸附剂 A 破点曲线图

吸附剂 A 在再生 6 次后,吸附效果就达不到吸附要求,这时就需要将吸附剂更换或者降低吸附空速来达到较好的吸附效果(图 5)。

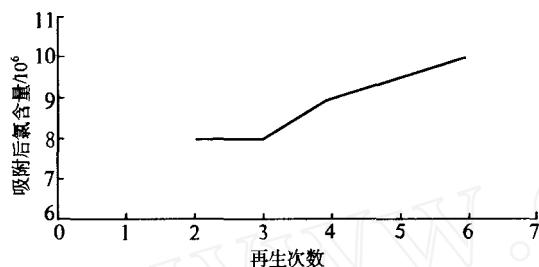


图 5 吸附剂 A 再生性能图

3 结论

实验表明,A 吸附剂的最佳活化温度和活化时间是 150 和 4 h,最佳吸附温度和时间是 40 和 1 h,若活化温度再升高,有会导致吸附剂晶格结构被破坏,失去吸附效能。一般在再生 5~6 次后吸附效果会产生明显下降。C 吸附剂的最佳活化温度和活化时间是 300 和 3 h,最佳吸附温度和时间是 40 和 40 min。

将 A 和 C 吸附剂进行比较,可以看出,A 的活化温度较低,可以节省热能,且所用水蒸气压力较小,对装置的抗压能力要求不高。C 吸附剂的再生能力较强,同等条件下比 A 吸附剂耐用,降低了成本。多级吸附有利于提高吸附脱氯效果,实际应用中应考虑采用多级吸附或类似原理装置。

参考文献:

- [1] 张强,李明勇,张克铮.石油二厂大庆常顶汽油脱砷脱氯研究[J].当代化工,2001,21(1):85~88.
- [2] 姚金森.催化重整装置氯腐蚀与防治[J].石油化工腐蚀与防护,2001,19(1):16~19.
- [3] 常刚.重整预加氢系统设备腐蚀原因分析[J].石油化工腐蚀与防护,1999,15(2):73~75.

Experiment of Getting Rid of Trace Chlorine by Using Gas Oil Adsorptive Process

LI Yu-ming, LUN Hui-rong

(No. 4 Exploration Institute of Geology and Mineral Resources, Shandong Weifang 261021, China)

Abstract The oil of atmospheric pressure top is regarded as reforming raw materials by smelting factory. Due to high content chlorine, it is unable to be used. The method adopted now is that the organic chlorine among them will be gotten rid of after being turned into inorganic chlorine hydrogen, but it is poisonous to hydrogen catalyst. But by using atmospheric pressure top gas oil, trace chlorine can be gotten rid of directly.

Key words: Gas oil; adsorptive process; get rid of chlorine; experiment method