

文章编号:1673-5005(2010)02-0159-04

# 用活性炭脱除石脑油中氯化物

南国枝, 范维玉

(中国石油大学 化学化工学院, 山东 青岛 266555)

**摘要:**以济南炼油厂石脑油为原料,利用水洗法对石脑油中的氯化物进行界定。利用气相色谱仪对石脑油中的氯化物进行定性,用微库仑分析仪定量,然后用活性炭作为吸附剂对石脑油中的氯化物进行吸附脱除实验。结果表明:济南炼油厂石脑油中的氯化物以有机氯化物的形式存在,主要是氯仿、1,2-二氯乙烷及四氯化碳等;温度是影响活性炭吸附脱除石脑油中氯化物的主要因素,温度为100~300℃时,随着温度的上升,活性炭对石脑油中氯化物的脱除率提高;在液时空速为5 h<sup>-1</sup>,温度为300℃时,活性炭对石脑油中氯化物的脱除率达到了89.8%,石脑油中氯化物的残留量为4.4 mg·L<sup>-1</sup>,满足工业生产中油品氯含量的工艺指标要求。

**关键词:**石脑油; 活性炭; 有机氯化物; 脱除

**中图分类号:**TE 622.12 **文献标志码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1673-5005.2010.02.032

## Removal of chlorides in naphtha using active carbon

NAN Guo-zhi, FAN Wei-yu

(College of Chemistry and Chemical Engineering in China University of Petroleum, Qingdao 266555, China)

**Abstract:** Choosing naphtha from Jinan oil refinery as raw material, the water-washing method was used to define chlorides. The gas chromatography was used to do their qualitative analysis, and the microcoulomb method was used to determine their quantification. The active carbon was chosen as adsorbent to remove the chlorides in the naphtha by absorption. The results show that the chlorides in the naphtha from Jinan oil refinery mostly exist in the form of organic chlorides, which are chloroform, 1,2-dichloroethane, carbon tetrachloride. Temperature is the main factor affecting active carbon in removing the chlorides of the naphtha by absorption at 100–300 °C, with temperature rising, removal rate of chlorides in naphtha increases. When the space velocity of liquid is 5 h<sup>-1</sup>, temperature is 300 °C, removal rate of chlorides in the naphtha is up to 89.8%, residual amount of chlorides in the naphtha is 4.4 mg·L<sup>-1</sup>, which satisfied the technical index demand of chlorine content in the industrial production.

**Key words:** naphtha; active carbon; organic chlorides; removal

石油开采中常使用各种采油助剂,如清蜡剂、破乳剂、酸化剂,其中的有机氯化物在炼制过程中大部分富集在常减压产品的直馏石脑油馏分中<sup>[1,4]</sup>。在重整加工过程中,原料经过预加氢处理,有机氯化物将转化为氯化氢<sup>[5]</sup>,氯化氢与水 and 氨分别形成盐酸和氯化铵,对设备造成严重的腐蚀并阻塞管道。氯是常见的催化剂毒物,具有很高的电子亲合力和迁移性,易与金属离子反应,且常随工艺气体向下游迁移,造成催化剂的永久性中毒,并且往往是全床层性的<sup>[6]</sup>。因此,脱氯剂的研究<sup>[7-12]</sup>引起了广泛重视,笔者考察用活性炭对石脑油中氯化物进行脱除。

## 1 实验

### 1.1 实验原料和仪器药品

实验原料:济南炼油厂石脑油1<sup>#</sup>,2<sup>#</sup>样品,胜华炼油厂200<sup>#</sup>溶剂油。

实验仪器:WK-2D型微库仑综合分析仪(江苏江分电分析仪器有限公司生产)、日本岛津GC-17A气相色谱仪(包括63Ni电子捕获检测器,CLASS-GC10色谱工作站)、DB-1弹性石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)、500 mL分液漏斗。

实验药品:1,2-二氯乙烷(AR)、四氯化碳

收稿日期:2009-11-08

作者简介:南国枝(1962-),女(汉族),山东昌乐人,副教授,硕士,研究方向为精细化工与油田化学。

(AR)、氯仿(AR)、二氯甲烷(AR)、粒状活性炭。

### 1.2 实验方法

(1)样品中总氯含量的测定。用微库仑法进行样品中总氯质量浓度的测定。按照微库仑分析仪使用要求和冲洗滴定数次设定好各参数,稳定一段时间后,用微量进样器吸取 4 μL 样品分析,连续分析 2~3 次,求出样品中平均氯质量浓度。

(2)石脑油中有机氯化物和无机氯化物的界定分析。近似认为,溶于水的氯化物为无机氯化物,反之为有机氯化物。将 50 mL 石脑油置于分液漏斗中,加入同体积去离子水。反复摇晃数次,静置分层后,弃去下层水相。平行操作 3 次。用微库仑仪分析水洗前后氯质量浓度的变化。

(3)氯化物的定性分析。选择适宜的色谱条件,定位几种标准物的色谱峰位置,对石脑油中的氯化物进行定性。

(4)脱氯实验。在反应器中段按高径比为 1:4 装入活性炭,在其两端装填煅烧后的石英砂,然后将反应器与反应装置连接,试漏合格后,启动进料泵及控温设备,调节进料速度及反应温度,待反应温度稳定 30 min 后,取样用库仑分析仪进行分析。

## 2 实验结果分析

### 2.1 氯质量浓度

济南炼油厂石脑油 1# 样品、2# 样品、胜华 200# 的氯质量浓度分别为 43.2、45.8、0.723 mg/L。工艺指标为 14.725 mg/L。可以看出,济南炼油厂石脑油样品中的氯质量浓度明显超过工艺指标,而胜华 200# 溶剂油中的氯化物含量很低。

### 2.2 有机氯化物和无机氯化物

通过对石脑油反复水洗发现,其氯质量浓度基本不发生变化,因此判断济南炼油厂石脑油中的氯化物基本上以有机氯化物的形式存在。

### 2.3 有机氯化物的气相色谱分析

(1)色谱条件的选择。进样口温度为 250 °C,检测器温度为 250 °C。色谱柱升温程序:控制初始温度为 50 °C,以 10 °C/min 升至 80 °C 保持 2 min,以 10 °C/min 升至 200 °C 保持 2 min。载气为高纯氮(纯度高于 99.9999%),进样量 1 μL,外标法定性。

(2)色谱峰的定位。将二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、1,2-二氯乙烷 4 种纯物质配制成混合液,取 0.1 μL 进样,得到色谱图如图 1 所示。

(3)济南炼油厂石脑油样品中氯化物的定性分析。分别取济南炼油厂 2 种石脑油样品各 1 μL 进

样分析,得色谱图如图 2 所示。

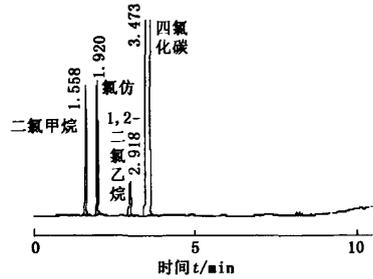


图 1 四种样品混合物色谱图

Fig. 1 Chromatogram of four samples' mixture

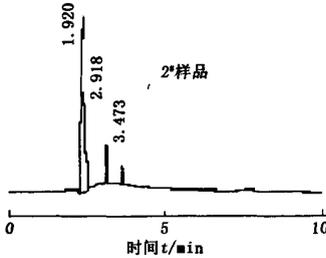
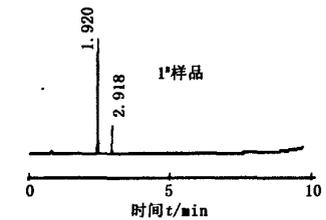


图 2 样品色谱图

Fig. 2 Chromatogram of samples

由图 2 可知,济南炼油厂石脑油中的有机氯化物为氯仿、1,2-二氯乙烷及四氯化碳等。其中,氯仿含量最多。

### 2.4 活性炭对石脑油中氯化物的脱除

由于活性炭对有机物有较好的吸附选择性,且对小分子有机物有较好的去除作用,因此选择活性炭作为吸附剂对石脑油中的氯化物进行吸附脱除。

#### 2.4.1 活性炭对单组分氯化物的脱除

以胜华 200# 溶剂油为基础油,分别配入氯仿、四氯化碳、二氯乙烷和二氯甲烷后制备成模拟油。不同温度、液空速条件下活性炭对单组分氯化物的脱除结果见表 1。

由表 1 可见:随着温度的上升,活性炭对单组分氯化物的脱除效果均明显提高,温度为 300 °C 的脱氯效果最好;活性炭对 4 种氯化物的脱除效果存在一定的差异,对氯仿的脱除效果最好,其次是四氯化碳和二氯乙烷,脱除率都超过 80%,对二氯甲烷的脱除效果最差;液空速对单组分氯化物的脱除效果也有影

响,当液空速为  $3\text{ h}^{-1}$  和  $5\text{ h}^{-1}$  时,活性炭对各组分氯化物的脱除效果相差不大,但当液空速为  $7\text{ h}^{-1}$  时,脱除效果变差,特别是对于二氯甲烷和二氯乙烷。因此,对单组分氯化物的脱除,从脱除率和处理量的角度考虑,温度  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,液空速  $5\text{ h}^{-1}$  是比较合适的。

表 1 活性炭对模拟油中单组分氯化物的脱除  
Table 1 Results of active carbon on removing chlorides in simulated oil

组分	温度 $T/^{\circ}\text{C}$	残氯量 $c/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$			脱除率 $f/\%$		
		$3\text{ h}^{-1}$	$5\text{ h}^{-1}$	$7\text{ h}^{-1}$	$3\text{ h}^{-1}$	$5\text{ h}^{-1}$	$7\text{ h}^{-1}$
四氯化碳	初始	56.7	59.3	54.6	0	0	0
	100	32.8	37.8	33.2	42.2	36.3	39.2
	150	24.5	27.4	22.2	56.8	53.8	59.3
	200	9.4	12.0	11.9	83.4	79.8	78.2
	250	8.6	10.9	10.4	84.8	81.6	80.9
	300	7.9	7.6	8.5	86.1	87.2	84.4
氯仿	初始	90.7	75.6	74.4	0	0	0
	100	47.5	44.4	50.7	47.6	41.3	32.1
	150	28.8	28.6	41.2	68.2	62.2	44.8
	200	17.6	15.1	19.5	80.6	80.0	73.9
	250	11.2	10.8	12.2	87.7	85.7	83.7
	300	8.5	7.9	11.1	90.6	89.6	85.1
二氯乙烷	初始	82.8	84.5	81.8	0	0	0
	100	72.7	67.3	84.3	12.3	20.3	4.3
	150	69.7	58.2	72.3	15.8	31.1	17.9
	200	60.0	55.0	64.2	27.5	34.9	27.1
	250	58.6	49.4	58.1	31.4	41.5	34.1
	300	17.3	15.4	28.6	79.1	81.8	67.5
二氯甲烷	初始	59.5	47.6	54.9	0	0	0
	100	54.3	45.8	54.0	8.7	3.8	1.6
	150	50.4	44.9	52.4	15.0	5.7	4.6
	200	49.5	43.0	48.2	16.8	9.7	12.2
	250	45.1	42.5	47.6	24.2	10.7	13.3
	300	17.4	15.3	36.0	70.8	67.9	34.4

2.4.2 活性炭对石脑油中氯化物的脱除

在对单组分氯化物脱除考察的基础上,对济南炼油厂石脑油中氯化物的脱除也进行了考察,结果见表 2。

由表 2 可以看出,不管空速怎样变化,温度是影响活性炭吸附济南炼油厂石脑油中氯化物的主要因素。这是因为济南炼油厂石脑油中氯化物主要为氯仿、四氯化碳及 1,2-二氯乙烷,而活性炭对氯仿、四氯化碳和二氯乙烷的脱除效果均良好。随着温度的上升,2 种石脑油中氯化物的脱除效果明显上升,到  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,氯化物的脱除率超过  $80\%$ ,石脑油中氯化物的残留量均小于  $10.0\text{ mg/L}$ ,这是因为活性炭对四氯化碳等有机氯化物蒸汽的吸附属于动态平衡吸附,随着吸附温度的升高,吸附量逐渐增大。活性炭对四氯化碳等有机氯化物蒸汽的吸附是物理吸附

与化学吸附共存,物理吸附速度快,易达到平衡,而化学吸附速度一般较小,在低温时不易达到平衡,而升高温度会使吸附速度加快,达到平衡以后,吸附量随温度的升高而下降。故在  $100\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$  的温度范围内,随着温度的上升,活性炭对石脑油中氯化物的脱除效率上升。残余氯质量浓度满足了工业生产中油品氯含量的工艺指标的要求。

表 2 活性炭对石脑油样品中氯化物的脱除  
Table 2 Results of active carbon on removing chlorides in naphtha samples

样品	温度 $T/^{\circ}\text{C}$	残氯量 $c/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$			脱除率 $f/\%$		
		$3\text{ h}^{-1}$	$5\text{ h}^{-1}$	$7\text{ h}^{-1}$	$3\text{ h}^{-1}$	$5\text{ h}^{-1}$	$7\text{ h}^{-1}$
1 <sup>*</sup>	初始	43.2	43.2	43.2	0	0	0
	100	39.4	40.9	38.7	8.8	5.3	10.4
	150	34.9	38.5	37.2	19.2	10.9	13.9
	200	28.5	32.3	31.9	34.0	25.2	26.2
	250	16.3	17.5	19.1	62.3	59.5	55.8
	300	5.5	4.4	4.9	87.3	89.8	88.7
2 <sup>*</sup>	初始	45.8	45.8	45.8	0	0	0
	100	37.5	42.5	42.1	18.1	7.2	8.1
	150	29.0	38.0	39.5	36.7	17.0	13.8
	200	25.1	35.9	37.3	45.2	21.6	18.6
	250	17.6	17.0	28.6	61.6	62.9	37.6
	300	6.2	5.4	9.9	86.5	88.2	78.4

3 结 论

(1) 济南炼油厂石脑油中的氯化物基本上以有机氯化物的形式存在。石脑油中的氯化物主要是氯仿、1,2-二氯乙烷及四氯化碳等,其中氯仿含量最多,1,2-二氯乙烷次之。

(2) 在  $100\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$  的温度范围内,活性炭对单组分氯化物的脱除效果均随温度的升高而趋好,但对 4 种氯化物的脱除效率存在一定差异,对氯仿的脱除效果最好,脱除率最高可达  $90.6\%$ ,其次是四氯化碳和二氯乙烷,脱除率都超过  $80\%$ ,二氯甲烷的脱除效果最差。

(3) 液空速对单组分氯化物的脱除效果有影响,当液空速为  $3\text{ h}^{-1}$  和  $5\text{ h}^{-1}$  时,活性炭对各组分氯化物的脱除率相差不大,但当液空速为  $7\text{ h}^{-1}$  时,脱除效果变差,特别是二氯甲烷和二氯乙烷。对单组分氯化物的脱除,温度  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,液空速  $5\text{ h}^{-1}$  是比较合适的工艺条件。

(4) 温度是影响活性炭吸附脱除济南炼油厂石脑油中氯化物的主要因素,在  $100\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$  的温度范围内,随着温度的上升,活性炭对石脑油中氯化物的脱除效果提高。在液空速为  $5\text{ h}^{-1}$ ,温度为  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,活性炭对石脑油中氯化物的脱除效果最佳,脱除率达

到了89.8%,石脑油中氯化物的残留量为4.4 mg/L,满足了工业生产中油品氯含量的工艺指标要求。

参考文献:

[1] 李玉明,伦会荣. 常顶瓦斯油吸附法脱除微量氯的实验研究[J]. 山东国土资源,2006,22(6/7):100-103.  
LI Yu-ming; LUN Hui-rong. Experiment of getting rid of trace chlorine by using gas oil adsorptive process [J]. Land and Resources in Shandong Province, 2006, 22(6/7):100-103.

[2] 亓玉台,沈健,秦树仁,等. 大庆常压塔顶汽油脱砷脱氯工艺技术研究[J]. 石油炼制与化工,1999,30(7):22-26.  
QI Yu-tai, SHEN Jian, QIN Shu-ren, et al. Dearsenicating and dechlorinating technique for Daqing straight run gasoline [J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 1999,30(7):22-26.

[3] 刘晓勤,姚虎卿. 石脑油脱氯过程的研究与应用[J]. 南京化工学报,1994,16(12):45-50.  
LIU Xiao-qin, YAO Hu-qing. Removal of chlorine compounds from naphtha [J]. Njing Chemical Journal, 1994,16(12):45-50.

[4] 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,2001,30(1):33-36.  
ZHANG Qiang, LI Ming-yong, ZHANG Ke-zheng. The investigation of the dearsenide and dechloride of the top gasoline of atmospheric tower of Daqing crude oil in refinery No. 2 [J]. The Contemporary Chemical Industry, 2001,30(1):33-36.

[5] 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,2002,19(1):16-19.  
YAO Jin-sen. Corrosion of chloride in continuous catalytic reformer and protection [J]. Petrochemical Corrosion

and Protection, 2002,19(1):16-19.

[6] 梁文杰. 石油化学[M]. 东营:中国石油大学出版社,2004:346-347.

[7] 秦南,刘晓勤,姚虎卿,等. 常温脱氯剂在重整产液化气脱氯中的应用[J]. 化工时刊,2005,19(5):51-53.  
QING Nan, LIU Xiao-qin, YAO Hu-qing, et al. Application of ambient temperature dechlorination agent in removing chloride of reforming to produce liquefied gas [J]. Chemical Industry Times, 2005,19(5):51-53.

[8] 李生运,杜彩霞. 催化重整系列脱氯剂的研究与应用[J]. 石油炼制与化工,2006,37(2):24-29.  
LI Sheng-yun, DU Cai-xia. Development and application of dechlorination absorbents for catalytic reforming [J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2006,37(2):24-29.

[9] 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 Xiao-jun, ZHU Jian-hua. The situation and progress of dechlorinate technology [J]. Chemical Production and Technology, 2005, 12(1):24-28.

[10] 马魁堂,冯续. 脱氯剂的选型及工业应用[J]. 工业催化,2002,10(5):20-22,41.  
MA Kui-tang, FENG Xu. Selection of dechlorination agents and their commercial application [J]. Gongye Cuihua (Industrial Catalysis), 2002, 10(5):20-22,41.

[11] TAMON H, OKAZAKI M. Influence of acidic surface oxides of active carbon on gas adsorption characteristics [J]. Carbon, 1996,34(6):741-746.

[12] BOEHM H P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons [J]. Carbon, 1994,32(5):759-769.

(编辑 刘为清)

下期要目

唐海发,等 洪积扇相储层沉积微相-岩石相随机模拟  
王广利,等 济阳拗陷古近系分子地层序  
时秀朋,等 鲁西隆起伸展构造特征构造物理模拟  
张亮,等 东方1-1气田伴生CO2盐水层埋存  
何勇明,等 低渗油藏污染井压裂增产率预测模型及敏感性分析  
孙峰,等 储层-裂缝组合单元在水力压裂产能模拟中的应用  
刘忠,等 管道封堵器直角拐弯送进导向座中心曲线的拟合及优化

王建东,等 特殊螺纹接头密封结构有限元分析  
李增亮,等 井下油水分离系统电泵机组的匹配  
周明,等 一种新型抗温抗盐超强堵剂PEL/KYPAM的研制  
付英,等 硅铁比对硅铁复合凝胶剂凝胶效能的影响及其机理  
郑晓军,等 催化裂化再生器内气固两相流动及烧焦反应的数值模拟  
张华仁,等 求解一维无约束优化问题的高阶收敛方法  
李会银,等 多深度随钻电磁波电阻率测量系统设计