

汽油中正戊硫醇的催化空气氧氧化脱除

I. CuZnAl 复合氧化物催化剂的催化活性

高立达, 薛青松, 路 勇, 何鸣元

(华东师范大学化学系, 上海市绿色化学与化工过程绿色化重点实验室, 上海 200062)

摘要:以 CuZnAl 复合氧化物为催化剂, 以空气为氧化剂, 在固定床反应器中进行了模拟汽油中正戊硫醇的催化空气氧氧化脱除反应。考察了空速、氧气/硫比和反应温度等因素对脱除正戊硫醇效果的影响。结果表明, 正戊硫醇的脱除可以在重时空速为 $50\sim 70\text{ h}^{-1}$, 反应温度为 150 和 300 °C 下高效地进行, 在 100 h 内正戊硫醇的转化率维持在 90% 以上。正戊硫醇氧化在 150 °C 下发生二聚生成二聚物; 在 300 °C 下反应初期以深度氧化生成 SO_2 为主, 但随着反应时间的延长深度氧化反应逐渐减弱而二聚反应逐渐增强。

关键词:正戊硫醇; 脱除; 催化氧化; 氧化铜; 氧化锌; 氧化铝; 复合氧化物

中图分类号: O643/TQ53 **文献标识码:** A

Aerobic Oxidation Removal of 1-Pentanethiol from Gasoline

I. Catalytic Activity of CuZnAl Composite Oxide

GAO Lida, XUE Qingsong, LU Yong*, HE Mingyuan

(Shanghai Key Laboratory of Green Chemistry and Chemical Processes, Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: The aerobic oxidation of 1-pentanethiol in gasoline was carried out by mixing a small amount of air in gasoline and passing through a fixed-bed reactor packed with the CuZnAl composite oxide catalyst. The effects of reaction parameters, such as weight hourly space velocity, O_2/S molar ratio, and reaction temperature, on the reaction performance were investigated. This process could proceed at high WHSV ($50\sim 70\text{ h}^{-1}$) with high 1-pentanethiol conversion ($>95\%$) at 150 and 300 °C using an O_2/S molar ratio of 20. The dimerization of 1-pentanethiol occurred dominantly to form its dimer at 150 °C. The deep oxidation of 1-pentanethiol to SO_2 was the dominant process at 300 °C in first tens of hours, but it decreased with prolonged time on stream and meanwhile the dimerization increased.

Key words: 1-pentanethiol; removal; catalytic oxidation; copper oxide; zinc oxide; alumina; composite oxide

硫醇为弱酸性有机硫化物, 普遍存在于各种石油产品中, 在轻质油品(汽油、煤油及液化石油气等)中含量很高。它不仅产生令人恶心的臭味, 而且严重影响油品的质量。此外, 硫醇对金属具有腐蚀作用, 影响油料的燃烧效率, 使油品中各种添加剂效能

下降, 生成胶质、引起油品变色等^[1~4]。因此, 轻质油品脱臭(脱硫醇)精制是石油炼制中不可缺少的重要过程。工业上脱硫醇普遍采用固定床催化氧化工艺, 一般用 NaOH 或 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 等提供反应所需的碱性环境, 但此工艺废碱液的排放量大, 催化剂易流

收稿日期: 2007-12-21.

联系人: 路 勇. Tel/Fax: (021) 62233424; E-mail: ylu@chem.ecnu.edu.cn.

基金来源: 国家自然科学基金(20590366, 20573036); 国家高技术研究发展计划(863 计划, 2007AA05Z101); 新世纪优秀人才支持计划(06-NCET-0423); 上海市曙光计划(06SG28); 上海市重点学科建设项目(B409).

失,催化活性下降.为适应炼油工业发展的需要,满足日趋严格的环保要求,减少废碱液的排放,采用固体碱代替液体碱,研制新型、高效、无污染的硫醇氧化催化剂,成为当前开发新一代脱硫醇工艺的研究热点^[4-8].

目前,脱硫醇过程普遍应用的催化剂为聚酞菁钴(CoPPc)和磺化酞菁钴(CoSPc)^[4,9,10].但是,CoPPc在碱性溶液中的溶解度较低,很难达到较高的催化活性;CoSPc在脱硫醇过程中易生成二氧加合物,导致其活性降低,使用寿命较短.固定床中,常以浸渍法制备的固载CoSPc为催化剂,具有较高的催化活性和较长的使用寿命,但制备成本较高,且固载效果较差,CoSPc易于流失.

本文报道一种无液体碱参与的汽油催化空气氧氧化脱硫醇的新过程.采用CuZnAl复合氧化物催化剂,以添加正戊硫醇的汽油为原料(汽油自身的硫含量为392 μg/g),在固定床反应器中进行了催化氧化脱除正戊硫醇反应,考察了反应条件的影响,分析了催化剂失活的原因,鉴定了正戊硫醇的转化产物,并探讨了其转化途径.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

催化剂制备采用共沉淀法^[12].取Cu(NO₃)₂(13.85 g),Zn(NO₃)₂(6.13 g)和Al(NO₃)₃(24.87 g)溶于100 ml水中配制混合水溶液,同时配制NaOH(2 mol/L)-Na₂CO₃(0.5 mol/L)混合水溶液.在60℃水浴加热和剧烈搅拌下,将上述两种混合水溶液并流逐滴滴加到100ml水的三颈瓶中,控制终点pH≈9.形成的混合物在搅拌下继续晶化12 h,经过滤、洗涤、干燥后于600℃下焙烧3 h,即制得CuZnAl复合氧化物催化剂.

1.2 催化剂的活性评价

催化剂的活性评价在固定床石英管反应器(φ14 mm)中进行.以添加正戊硫醇的汽油为原料(其流量通过精密平流泵控制),催化剂用量为0.3 g.正戊硫醇的脱除率采用工作曲线法通过配有脉冲式火焰光度检测器(PFPD)的Varian CP-3800型色谱仪测定.反应后汽油中的硫化物及反应尾气中的含硫气体通过Varian CP-3800型色谱仪和Agilent HP6890/5973N型质谱仪色-质联用仪鉴定.用配有AT-plot 3000毛细管色谱柱和热导池检测器的Agilent HP6850型气相色谱仪分析尾气

中的CO₂和CO.

2 结果与讨论

2.1 进料重时空速的影响

图1为重时空速对CuZnAl复合氧化物催化剂上汽油中正戊硫醇氧化脱除活性的影响.可以看出,当WHSV≤30 h⁻¹时,反应1 h和2 h时正戊硫醇的脱除率相当(约100%),反应3 h时正戊硫醇的脱除率稍有降低(99%以上);当WHSV>30 h⁻¹时,随着反应时间的延长,反应2和3 h时正戊硫醇的脱除率较为接近,比反应1 h时降低明显.相同的反应时间内,随着空速的增加,正戊硫醇脱除率均呈下降的趋势.在150℃下反应时,WHSV对CuZnAl复合氧化物催化剂上汽油中正戊硫醇氧化脱除活性的影响(图略)与图1结果类似.文献^[13~17]报道的传统脱除硫醇反应中进料重时空速为2~5 h⁻¹,远低于本文中的重时空速值.

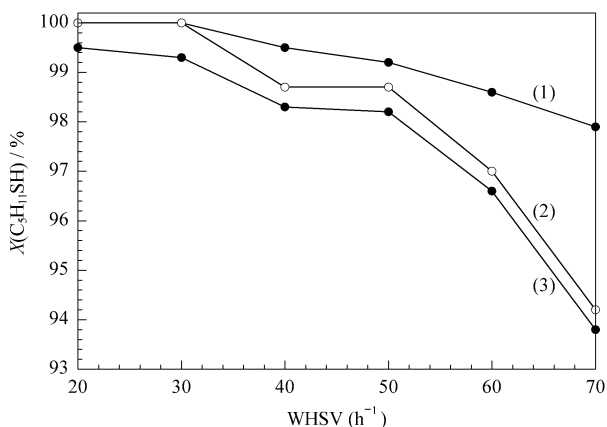


图1 重时空速对CuZnAl复合氧化物催化剂上汽油中正戊硫醇氧化脱除活性的影响

Fig 1 Effect of WHSV on oxidation of 1-pentanethiol in gasoline over CuZnAl composite oxide catalyst

(1) 1 h, (2) 2 h, (3) 3 h

(Reaction conditions: $w(S \text{ from } C_5H_{11}SH) = 500 \mu\text{g/g}$, $n(O_2)/n(S) = 20$, $p = 0.1 \text{ MPa}$, $\theta = 300 \text{ }^\circ\text{C}$.)

2.2 氧气/硫比的影响

图2为O₂/S比对CuZnAl复合氧化物催化剂上汽油中正戊硫醇氧化脱除活性的影响.可以看出,在相同的反应时间内,随着O₂/S比的增加,正戊硫醇转化率均逐渐升高.在O₂/S比相同时,随着反应时间的延长,正戊硫醇脱除率逐渐下降.图2结果表明, $n(O_2)/n(S) = 20 \sim 30$ 较为适宜.此外,在整个反应过程中,尾气中无明显的CO和CO₂生成,表明汽油在氧化脱正戊硫醇过程中无明显损失.

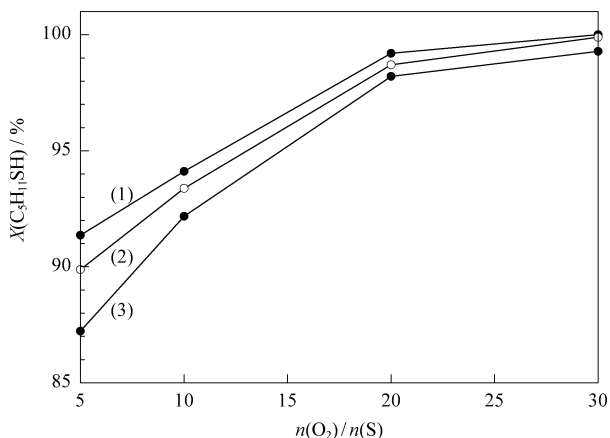


图 2 O_2/S 比对 CuZnAl 复合氧化物催化剂上汽油中正戊硫醇氧化脱除活性的影响

Fig 2 Effect of O_2/S ratio on oxidation of 1-pentanethiol in gasoline over CuZnAl composite oxide catalyst
(1) 1 h, (2) 2 h, (3) 3 h

(Reaction conditions: $WHSV = 50 h^{-1}$, $w(S \text{ from } C_5H_{11}SH) = 500 \mu g/g$, $p = 0.1 MPa$, $\theta = 300 \text{ }^\circ C$.)

2.3 反应温度的影响

图 3 为反应温度对 CuZnAl 复合氧化物催化剂上汽油中正戊硫醇氧化脱除活性的影响。可以看出,在不同反应温度下, CuZnAl 复合氧化物催化剂对汽油中正戊硫醇的脱除表现出优异的初始活性(脱除率均达 100%)。但在 200 和 250 $^\circ C$ 下反应时,随着时间的延长,正戊硫醇脱除率迅速下降(到 30 h 时,正戊硫醇脱除率分别降至约 85% 和 75%)。值得指出,在 150 和 300 $^\circ C$ 下反应时, CuZnAl 复合氧化物催化剂脱除正戊硫醇活性具有

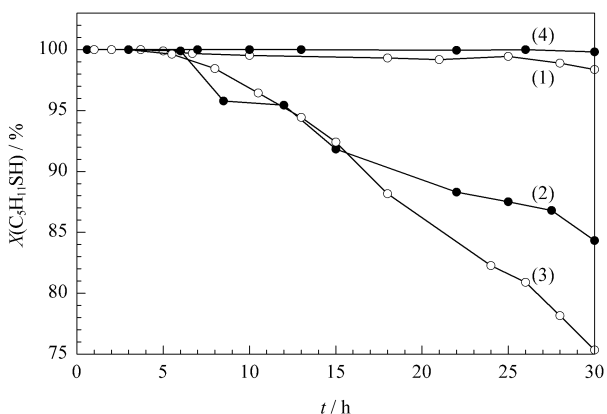


图 3 反应温度对 CuZnAl 复合氧化物催化剂上汽油中正戊硫醇氧化脱除活性的影响

Fig 3 Effect of reaction temperature on oxidation of 1-pentanethiol in gasoline over CuZnAl composite oxide catalyst
(1) 150 $^\circ C$, (2) 200 $^\circ C$, (3) 250 $^\circ C$, (4) 300 $^\circ C$

(Reaction conditions: $WHSV = 50 h^{-1}$, $w(S \text{ from } C_5H_{11}SH) = 500 \mu g/g$, $n(O_2)/n(S) = 20$, $p = 0.1 MPa$.)

很好的稳定性。在 100 $^\circ C$ 下反应时, CuZnAl 复合氧化物催化剂脱除正戊硫醇的效果极差(图略,正戊硫醇的初始脱除率仅为 94%,反应 3 h 后降至 49%)。

图 4 为 CuZnAl 复合氧化物催化剂上汽油中正戊硫醇氧化脱除前后的 GC-PFPD 谱。可以看出,反应进行 10 h 时,正戊硫醇(保留时间 $t_R = 21.5 \text{ min}$)被深度氧化完全生成 SO_2 ($t_R = 4.4 \text{ min}$),随后正戊硫醇氧化生成二聚物($t_R = 41.7 \text{ min}$),且随着时间的延长其色谱峰逐渐增强;而 SO_2 的色谱峰逐渐减弱,直至完全消失,正戊硫醇完全氧化为二聚物。在 150 $^\circ C$ 下反应的整个过程中,二聚物为正戊硫醇的主要产物,仅在反应初始(5 h)生成极少量 SO_2 (图略)。在 200 和 250 $^\circ C$ 下反应时, SO_2 生成量介于 150 和 300 $^\circ C$ 之间,且随着反应温度的升高, SO_2 生成量逐渐增加,二聚物的量却逐渐减少(图略)。显然,升高反应温度易生成 SO_2 ,降低反应温度易生成二聚物。

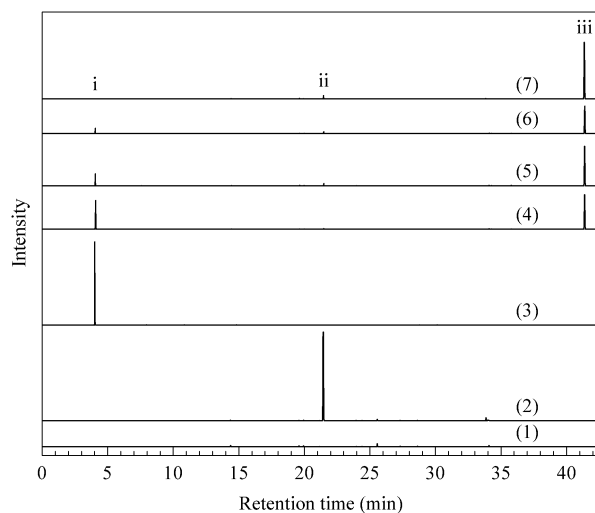


图 4 CuZnAl 复合氧化物催化剂上汽油中正戊硫醇氧化脱除前后的 GC-PFPD 谱

Fig 4 GC-PFPD chromatograms before and after oxidation of 1-pentanethiol over CuZnAl composite oxide catalyst at 300 $^\circ C$

(1) Gasoline; (2) Gasoline with 500 $\mu g/g$ S from $C_5H_{11}SH$; After oxidation: (3) 10 h, (4) 25 h, (5) 50 h, (6) 75 h, (7) 100 h
i — SO_2 , ii — $1-C_5H_{11}SH$, iii — $(1-C_5H_{11}S)_2$

上述结果表明,催化剂在不同温度下具有不同的催化活性。这可能与 SO_2 的生成有关。为此,在空气(氧化剂)中引入 5% SO_2 ,考察了 CuZnAl 复合氧化物催化剂上氧化脱除正戊硫醇的活性,结果示于图 5。可以看出,在 150 $^\circ C$ 下反应时, 5% SO_2 的

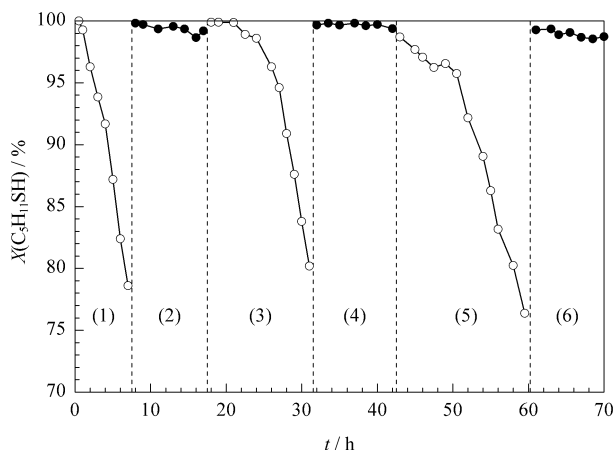


图 5 SO_2 对 CuZnAl 复合氧化物催化剂上汽油中正戊硫醇氧化脱除活性的影响

Fig 5 Effect of SO_2 on oxidation of 1-pentanethiol in gasoline over CuZnAl composite oxide catalyst

(1) 150 °C, (2) 300 °C, (3) 200 °C, (4) 300 °C, (5) 250 °C, (6) 300 °C

(Reaction conditions: $\text{WHSV} = 50 \text{ h}^{-1}$, $\alpha(\text{S from C}_5\text{H}_{11}\text{SH}) = 500 \mu\text{g/g}$, $q(\text{SO}_2) = 5\%$, $n(\text{O}_2) / n(\text{S}) = 20$, $p = 0.1 \text{ MPa}$.)

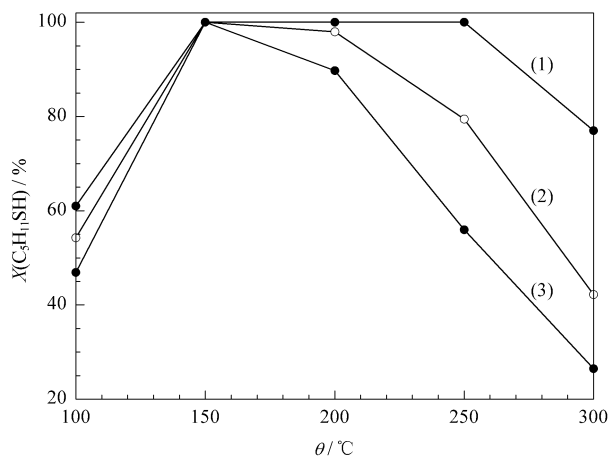


图 6 N_2 气氛对 CuZnAl 复合氧化物催化剂上汽油中正戊硫醇氧化脱除活性的影响

Fig 6 Effect of N_2 atmosphere on oxidation of 1-pentanethiol over CuZnAl composite oxide catalyst

(1) 1 h, (2) 2 h, (3) 3 h

(Reaction conditions: $\text{WHSV} = 50 \text{ h}^{-1}$, $\alpha(\text{S from C}_5\text{H}_{11}\text{SH}) = 500 \mu\text{g/g}$, $q(\text{N}_2) = 10 \text{ ml/min}$, $p = 0.1 \text{ MPa}$.)

引入使 CuZnAl 复合氧化物催化剂脱除正戊硫醇的活性随反应时间迅速降低;在其他反应条件不变的情况下,将反应温度升至 300 °C 后,正戊硫醇脱除率能恢复并随时间延长保持稳定。在 200 和 250 °C 下反应时,引入 5% SO_2 后也观察到类似的正戊硫醇脱除率下降趋势,但随温度升高而下降的趋势较缓;反应温度升至 300 °C 后,催化剂活性仍能恢复到初始活性并保持稳定。

基于以上结果我们认为,在 200 和 250 °C 下反应时会生成较多的 SO_2 ,且不易脱附而滞留在催化剂表面使催化剂中毒,导致其稳定性较差;在 300 °C 下反应时,虽然也生成较多的 SO_2 ,但由于温度较高, SO_2 能快速脱附离开催化剂表面,致使催化剂保持较高的活性和良好的稳定性。

2.4 N_2 气中正戊硫醇的脱除

图 6 为 N_2 气氛对 CuZnAl 复合氧化物催化剂上汽油中正戊硫醇氧化脱除活性的影响。可以看出,在 100 和 300 °C 下反应 1 h 时正戊硫醇的脱除率较低(分别为 60% 和 80%),其他温度下均可达 100%。除在 150 °C 下反应 3 h 时正戊硫醇脱除率保持 100% 外,其余温度下均有大幅下降。在 100 °C 下反应时,催化剂表面的晶格氧活性不够,导致正戊硫醇转化率较低;在 300 °C 下反应时,正戊硫醇的转化以高耗氧量的深度氧化为主,晶格氧快速消耗,导致催化剂快速失活;在 200 和 250 °C 下反应时,

正戊硫醇二聚和深度氧化均会发生,除晶格氧的消耗外,生成的 SO_2 也会毒化催化剂,造成催化剂在 3 h 内明显失活。在 150 °C 下继续延长反应时间,发现 3 h 后正戊硫醇通过二聚的脱除率开始直线下降。与空气氛围相比, N_2 气氛中催化剂活性较低,正戊硫醇较难转化。可见,要使正戊硫醇长时间保持高转化率,分子氧的参与是必不可缺少的。这进一步说明 CuZnAl 复合氧化物催化剂上汽油中正戊硫醇的转化是个分子氧参与的氧化过程。

3 结论

以 CuZnAl 复合氧化物为催化剂,以添加正戊硫醇的汽油为原料,利用空气作氧化剂,在优化条件下正戊硫醇脱除率均可达 100%,且在 150 和 300 °C 下反应时催化剂具有良好的稳定性,但在 200 和 250 °C 下反应时催化剂的稳定性较差。 SO_2 的生成对催化剂脱除正戊硫醇的活性具有重要影响。 N_2 气氛中 CuZnAl 复合氧化物催化剂仅在 150 °C 下反应时具有较高的初始活性,但迅速失活。这表明正戊硫醇的转化是个分子氧参与的氧化过程。

参 考 文 献

- 1 Chatti I, Ghorbel A, Grange P, Colin J M. *Catal Today*, 2002, 75(1-4): 113
- 2 Basu B, Satapathy S, Bhatnagar A K. *Catal Rev-Sci Eng*, 1993, 35(4): 571

- 3 Alcaraz J J, Arena B J, Gillespie R D, Holmgren J S. *Catal Today*, 1998, **43**(1/2): 89
- 4 Mei H, Hu M, Ma H X, Yao H Q, Shen J. *Fuel Process Technol*, 2007, **88**(4): 343
- 5 Jiang D E, Pan G Ch, Zhao B Y, Ran G P, Xie Y Ch, Min E Z. *Appl Catal A*, 2000, **201**(2): 169
- 6 夏道宏, 项玉芝, 张洪滨, 张振江. 石油炼制与化工(Xia D H, Xiang Y Zh, Zhang H B, Zhang Zh J. *Petrol Process Petrochem*), 2002, **33**(12): 1
- 7 Tyapochkin E M, Kozhak E I. *J Mol Catal A*, 2005, **242**(1-2): 1
- 8 Dvorak J, Jirsak T, Rodriguez J A. *Surf Sci*, 2001, **479**(1-3): 155
- 9 施小红, 梁锋, 吴晓春. 化学工业与工程技术(Shi X H, Liang F, Wu X Ch. *J Chem Ind Eng*), 2002, **23**(2): 25
- 10 王英, 淳远, 朱建华, 朱海燕, 秦玉, 须沁华. 催化学报(Wang Y, Chun Y, Zhu J H, Zhu H Y, Qin Y, Xu Q H. *Chin J Catal*), 1999, **20**(4): 409
- 11 夏道宏, 苏贻勋, 钱家麟. 石油大学学报(Xia D H, Su Y X, Qian J L. *J Univ Petrol, China (Natur Sci Ed)*), 1994, **18**(5): 116
- 12 汤颖, 刘晔, 路勇, 朱萍, 何鸣元. 催化学报(Tang Y, Liu Y, Lu Y, Zhu P, He M Y. *Chin J Catal*), 2006, **27**(10): 857
- 13 梁锋, 戴焰林, 郝爱香. 现代化工(Liang F, Dai Y L, Hao A X. *Mod Chem Ind*), 2000, **20**(3): 11
- 14 杨嘉谟, 毕亚凡. 精细石油化工(Yang J M, Bi Y F. *Spec Pectrochem*), 2002, (6): 26
- 15 胡平, 张昭. 炼油技术与工程(Hu P, Zhang Zh. *Petrol Refinery Eng*), 2006, **36**(10): 47
- 16 Jiang D E, Zhao B Y, Xie Y Ch, Pan G Ch, Ran G P, Min E Z. *Appl Catal A*, 2001, **219**(1-2): 69
- 17 Turbeville W, Yap N. *Catal Today*, 2006, **116**(4): 519