

过氧磷钨酸催化氧化脱除模拟油中的含硫化合物

崔宝臣, 刘淑芝, 刘 威, 王宝辉
(大庆石油学院化学化工学院, 大庆 163318)

摘要 考察了以 H_2O_2 为氧化剂, 过氧磷钨酸为催化剂催化氧化脱除模拟油中的含硫化合物苯并噻吩(BT)和二苯并噻吩(DBT). 讨论了催化剂用量、反应温度、反应时间和剂油体积比等因素对反应的影响. 实验结果表明, 当催化剂用量为 0.48% (质量分数), $V(H_2O_2):V(Oil) = 1:50$, 反应时间为 60 min, 反应温度为 60 $^{\circ}C$ 时, BT 的脱除率达到 96.48%, DBT 的脱除率达到 99.42%. 动力学研究结果表明, 过氧磷钨酸为催化剂的氧化脱除模拟油中的含硫化合物的反应为表观一级反应.

关键词 氧化脱硫; 过氧磷钨酸; 苯并噻吩; 二苯并噻吩; 动力学

中图分类号 O643.12

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)11-2222-04

燃料油中硫化物燃烧生成的 SO_x , 是汽车尾气中的主要污染物^[1,2], 氧化脱硫(ODS)是近年来发展起来的生产超低硫燃料的新技术, 其反应条件温和, 不耗费氢气, 设备投资较少, 对催化加氢难以脱除的苯并噻吩类化合物有较高的脱硫效率, 是一项很有前途的脱硫技术^[3~6]. 对于催化氧化脱硫, 催化剂的选择至关重要. 杂多酸催化 H_2O_2 氧化脱硫已有文献报道^[7~9], 为了提高催化效能, 常使用大量催化剂及相转移剂, 催化剂的回收困难. 本文以过氧磷钨酸为催化剂, 双氧水为氧化剂, 对模拟油中的含硫化合物苯并噻吩(BT)和二苯并噻吩(DBT)进行氧化脱硫研究.

1 实验部分

1.1 试剂

磷钨酸、十六烷基三甲基溴化铵和乙醇(分析纯), 国药集团上海试剂公司; BT 和 DBT(分析纯), 美国 Wisconsin 公司; 过氧化氢(体积分数为 30%, 分析纯), 天津市纵横兴工贸有限公司; 石油醚(90~120 $^{\circ}C$, 分析纯), 北京化工厂.

1.2 催化剂的制备

将 5 mmol 磷钨酸(PTA)溶解在 10 mL 水中, 边搅拌边加入 6 mL H_2O_2 , 用稀盐酸调节 pH 值至 2.5. 将 10 mmol 十六烷基三甲基溴化铵溶解在 15 mL 体积分数为 95% 的乙醇中, 将其滴加至磷钨酸溶液中, 搅拌 10 min 后抽滤, 用 10 mL 水和 10 mL 乙醚分别洗涤 3 次, 真空干燥, 置于玻璃干燥器中保存. 催化剂的红外光谱用 Tensor27 型红外光谱仪(德国 Bruker 公司)测定(氯化钠晶体涂膜).

1.3 氧化脱硫反应

以石油醚(90~120 $^{\circ}C$)为溶剂, 加入一定量的 BT 或 DBT, 配制硫含量为 530 $\mu g/g$ 的模拟油. 取一定量的模拟油于 50 mL 锥形瓶中, 加入催化剂及氧化剂 H_2O_2 , 在配有磁力搅拌的恒温水浴中反应一定时间后, 将反应混合物冷却至室温, 在分液漏斗中静置分层, 分出油相. 对氧化后的油相进行水洗, 除去氧化产物, 干燥后测定其中的剩余硫含量, 计算脱硫率.

使用 GC14C-FPD(Shimadzu 公司)气相色谱仪测定氧化前后模拟油中的 BT 和 DBT 浓度, 色谱条件: 色谱柱 SE-30(30 m \times 0.25 mm); 进样温度 280 $^{\circ}C$; 检测室温度 300 $^{\circ}C$; 柱温先于 100 $^{\circ}C$ 稳定 3 min

收稿日期: 2009-03-02.

基金项目: 黑龙江省杰出青年基金(批准号: B2004-01)资助.

联系人简介: 崔宝臣, 男, 博士, 副教授, 主要从事石油化工方面研究工作. E-mail: lszcbeccx@163.com

后以 10 °C/min 的速率升温至 280 °C, 保持 30 min.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的红外光谱表征

图 1 为自制过氧磷钨酸催化剂的 FTIR 谱图. 从图 1 可看出, 在 700 ~ 1100 cm^{-1} 内出现了代表 Keggin 型结构杂多阴离子的 4 个特征吸收带, 1084 cm^{-1} 为 P—O 的伸缩振动吸收峰, 978 cm^{-1} 为 W=O 的伸缩振动吸收峰, 897 和 815 cm^{-1} 分别为 O—O 的伸缩振动吸收峰和 W—O—W 键的不对称伸缩振动吸收峰, 520 cm^{-1} 为 W(O₂) 的不对称伸缩振动吸收; 另外在 2922, 2851 cm^{-1} 处有 C—H 键的对称和反对称伸缩振动吸收带, 1646 和 1472 cm^{-1} 处为 —CH₃ 或 —CH₂— 的吸收峰. 结果表明, 十六烷基三甲基溴化铵与杂多阴离子复合后, 杂多阴离子的 Keggin 结构并没有损坏.

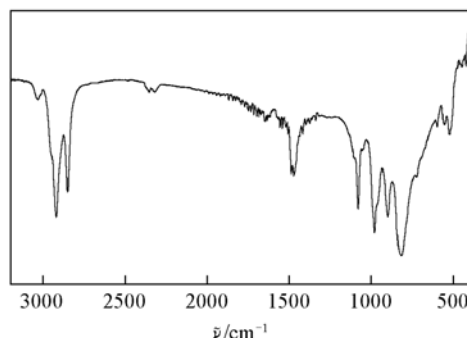


Fig. 1 FTIR spectrum of the catalyst

2.2 催化剂的催化性能

在常压, 反应时间为 60 min, 反应温度为 60 °C, 催化剂用量为 0.48% (占模拟油的质量分数), 剂油体积比 $V(\text{H}_2\text{O}_2):V(\text{Oil}) = 1:50$ 的条件下, 分别考察了磷钨酸及过氧磷钨酸的催化氧化脱硫效果, 结果见表 1. 由表 1 可知, 与磷钨酸相比, 过氧磷钨酸的催化活性明显提高, BT 的转化率由 46.60% 提高到 96.48%, DBT 的转化率由 85.80% 提高到 99.42%. 这是因为过氧磷钨酸上的长碳链阳离子能有效降低油-水两相间的表面张力, 可以很好地转移 H_2O_2 中的活性氧至有机相, 在起催化氧化作用的同时, 还具有相转移功能, 提高了催化性能. 文献[10]研究了 H_2O_2 存在时过氧磷钨酸在油-水两相中的分配情况, 并对催化剂进行了红外光谱分析. 研究表明, 催化剂主要分布在有机相中(达 85% 以上), 与新鲜催化剂相比, 有机相中的催化剂含有与 H_2O_2 反应后生成的 O—O 官能团, 本文结果与文献[10]报道结果一致.

Table 1 Oxidation of the BT and DBT in the presence of catalyst

Catalyst	Conversion (%)	
	BT	DBT
Phosphotungstic acid	46.60	85.80
Quaternary ammonium peroxotungsto phosphate	96.48	99.42

2.3 催化氧化脱硫反应条件的优化

2.3.1 反应温度的影响 图 2 为反应温度对 BT 和 DBT 转化率的影响. 实验条件: 常压, 反应时间为 60 min, 催化剂用量为 0.48%, 剂油体积比为 1:50. 由图 2 可知, 在 40 ~ 60 °C 之间, BT 和 DBT 的转化率均随着反应温度的升高而升高; 当温度超过 60 °C 后, 随着反应温度的升高转化率反而降低, 这是因为低温下反应速率低, 温度过高又使 H_2O_2 的分解速度加快, 氧化活性降低, 因此适宜的反应温度为 60 °C.

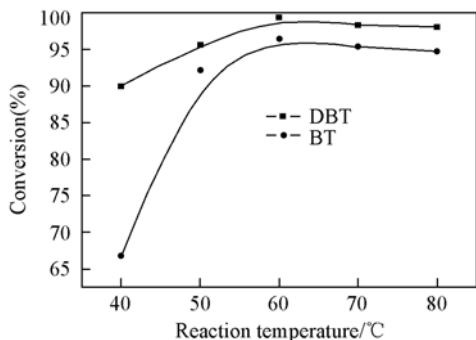


Fig. 2 Effect of reaction temperature on oxidation

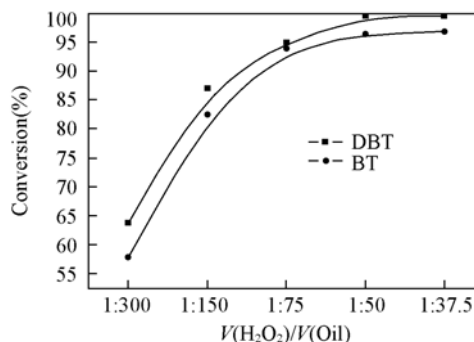


Fig. 3 Effect of volume ratio of $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Oil}$ on oxidation

2.3.2 H_2O_2 用量的影响 考察了 H_2O_2 的用量对 BT 和 DBT 氧化性能的影响, 结果见图 3. 实验条件:

常压, 反应时间为 60 min, 反应温度为 60 °C, 催化剂的加入量为 0.48%. 由图 3 可知, 随着 H_2O_2 加入量的增加, BT 和 DBT 的转化率明显增加; 当剂油体积比增至 1:50 时, BT 和 DBT 的转化率均在 96% 以上; 继续增加 H_2O_2 的用量转化率不再明显增加. 考虑到氧化剂用量大, 脱硫成本增加, 故选择适宜的剂油体积比为 1:50. 从以上分析可以看出, 过氧磷钨酸作催化剂, 由于其高催化活性, 显著减少了不可循环使用的氧化剂 H_2O_2 的用量, 降低了氧化脱硫成本.

2.3.3 催化剂用量的影响 在常压, 反应时间为 60 min, 反应温度为 60 °C, 剂油体积比为 1:50 的条件下, 考察催化剂的加入量对氧化反应的影响. 由图 4 的结果可知, 当催化剂加入量较少时, BT 和 DBT 的转化率均随着催化剂加入量的增加而明显升高; 当催化剂加入量在 0.48% 以上, 脱硫率不再明显增加, 此时, BT 和 DBT 的转化率分别为 96.48% 和 99.42%. 故选择适宜的催化剂用量为 0.48%.

2.4 BT 与 DBT 氧化反应的动力学

在常压, 剂油体积比为 1:50, 催化剂的加入量为 0.48% 的条件下, 考察了反应温度与反应时间对 BT 及 DBT 转化率的影响, 结果分别见图 5 和图 6. 以 $-\ln(c_t/c_0)$ 对 t 作图得图 7 和图 8. c_t/c_0 为反应后剩余的 BT 或 DBT 浓度与初始 BT 或 DBT 浓度之比. 由图 7 和图 8 可以看出, 反应温度分别为 40, 50, 60 和 70 °C 时 $-\ln(c_t/c_0)$ 与 t 均近似为直线关系, 说明 BT 与 DBT 的氧化反应均为一级反应. 同时得到各温度对应 BT 的表观速度常数分别为 $k_{40\text{ °C}} = 1.1118\text{ h}^{-1}$, $k_{50\text{ °C}} = 2.7132\text{ h}^{-1}$, $k_{60\text{ °C}} = 3.4624\text{ h}^{-1}$, $k_{70\text{ °C}} = 3.2466\text{ h}^{-1}$. 各温度对应 DBT 的表观速度常数分别为 $k_{40\text{ °C}} = 2.2860\text{ h}^{-1}$, $k_{50\text{ °C}} = 2.8838\text{ h}^{-1}$, $k_{60\text{ °C}} = 4.0374\text{ h}^{-1}$, $k_{70\text{ °C}} = 3.5340\text{ h}^{-1}$.

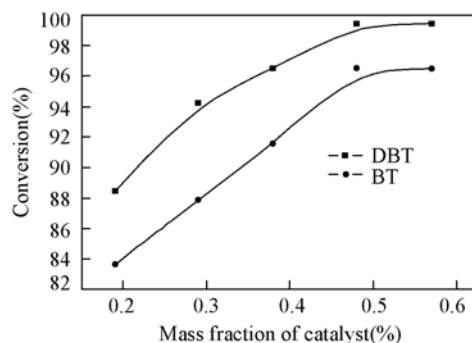


Fig. 4 Effect of the amount of catalyst on oxidation

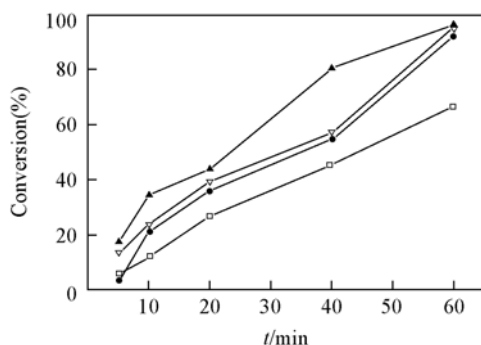


Fig. 5 Effects of temperature and reaction time on desulfurization rate for BT

Temperature/°C: □ 40; ● 50; ▲ 60; ▽ 70.

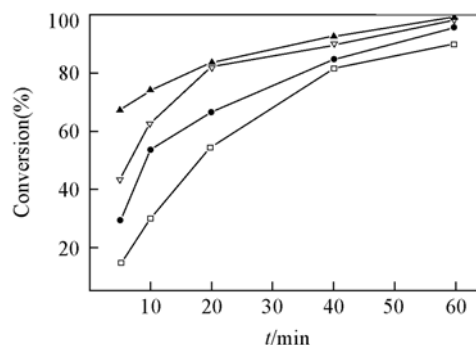


Fig. 6 Effects of temperature and reaction time on desulfurization rate for DBT

Temperature/°C: □ 40; ● 50; ▲ 60; ▽ 70.

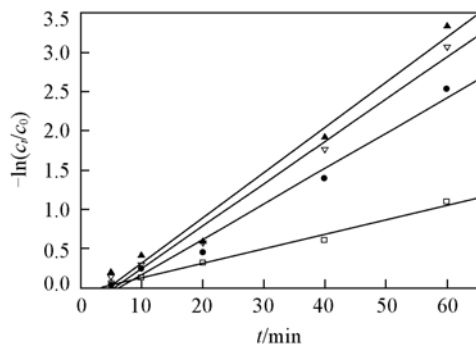


Fig. 7 First-order plots of $-\ln(c_t/c_0)$ for oxidation of model sulfur compounds for BT

Temperature/°C: □ 40; ● 50; ▲ 60; ▽ 70.

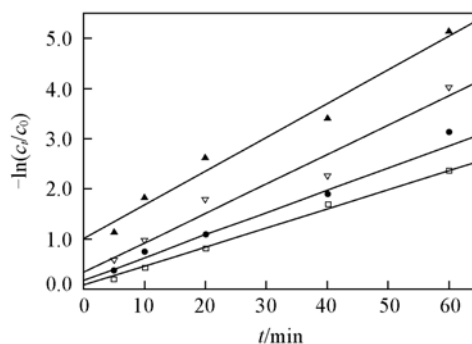


Fig. 8 First-order plots of $-\ln(c_t/c_0)$ for model sulfur compounds for DBT

Temperature/°C: □ 40; ● 50; ▲ 60; ▽ 70.

3 结 论

过氧磷钨酸在 H_2O_2 氧化脱除模拟油中 BT 和 DBT 的反应过程中, 表现出很高的催化活性, 显著减少了 H_2O_2 的用量, 降低了氧化脱硫成本. 适宜的反应条件: 催化剂用量为 0.48%, 剂油体积比为 1:50, 反应时间为 60 min, 反应温度为 60 °C. 在此条件下, BT 和 DBT 的转化率分别达到 96.48% 和 99.42%. 动力学研究表明, BT 与 DBT 的氧化反应均为一级反应.

参 考 文 献

- [1] ZHAO Di-Shun(赵地顺), MA Si-Guo(马四国), LIU Cui-Wei(刘翠微), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2006, **27**(1): 144—146
- [2] FAN Min-Guang(范岗光), FANG Jin-Long(方金龙), ZHOU Long-Chang(周龙昌), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2008, **29**(9): 1834—1840
- [3] Ma X. L., Zhou A. N., Song C. S.. Catalysis Today[J], 2007, **123**(4): 276—280
- [4] LIU Shu-Zhi(刘淑芝), WANG Bao-Hui(王宝辉), CUI Bao-Chen(崔宝臣), *et al.*. Journal of Fuel Chemistry and Technology(燃料化学学报)[J], 2007, **35**(4): 419—422
- [5] YANG Xiao-Ge(杨小格), ZHANG Sheng-Jun(张生军), LI Meng(李萌), *et al.*. Chinese Journal of Catalysis(催化学报)[J], 2006, **27**(1): 50—54
- [6] Zapata B., Pedraza F., Miguel A., *et al.*. Catalysis Today[J], 2005, **106**(1—4): 219—221
- [7] BIN Xiao-Bei(宾晓蓓), DONG Li-Juan(董丽娟), LI Xiao-Lin(李小林), *et al.*. Wuhan University Journal of Natural Sciences[武汉大学学报(理学版)][J], 2008, **54**(6): 692—696
- [8] ZHAO Di-Shun(赵地顺), REN Hong-Wei(任红威), ZHOU Er-Peng(周二鹏), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2007, **28**(4): 739—742
- [9] ZHAO Di-Shun(赵地顺), LI Xiang-Yu(李翔宇), LI Fa-Tang(李发堂), *et al.*. Petroleum Processing and Petro Chemicals(石油炼制与化工)[J], 2007, **38**(7): 30—33
- [10] JIN Guo-Jie(金国杰), YANG Hong-Yun(杨红云), CHEN Hao(陈皓), *et al.*. Chinese Journal of Catalysis(催化学报)[J], 2005, **26**(11): 1005—1010

Removal of Sulfur Compounds from Simulated Oil with Oxidation by Quaternary Ammonium Peroxotungsto Phosphate Catalysts

CUI Bao-Chen*, LIU Shu-Zhi, LIU Wei, WANG Bao-Hui

(College of Chemical Engineering, Daqing Petroleum Institute, Daqing 163318, China)

Abstract Catalytic oxidation desulfurization of thiophene-type sulfides, benzothiophene(BT) and dibenzothiophene(DBT), in simulated oil using H_2O_2 as oxidant and quaternary ammonium peroxotungsto phosphate as the catalyst was investigated. Effect of amount of catalyst, reaction temperature, reaction time and oxidant/oil volume ratio on catalytic oxidation desulfurization was investigated. The results show that the conversions of dienzothiophene and benzothiophene reach above 96.48% and 99.42% respectively, under the conditions of amount of catalyst 0.48%, H_2O_2 /Oil volume ratio of 1:50, temperature of 60 °C after reaction 60 min. The kinetic study indicate that catalytic oxidation desulfurization of simulated oil over peroxy phosphotungstic acid is pseudo first-order reaction.

Keywords Oxidation desulfurization; Quaternary ammonium peroxotungsto phosphate; Benzothiophene; Dibenzothiophene; Kinetics

(Ed.: V, I)