

文章编号: 0253-2409(2012)08-1009-05

介孔硅胶在柴油氧化-吸附组合脱硫中的应用研究

徐康文, 冯丽娟, 王景刚, 李宇慧, 李春虎

(中国海洋大学 化学化工学院, 山东 青岛 266100)

摘要:以硅胶(SG)为吸附剂,采用自制的双亲催化剂与 H_2O_2 组成的催化氧化体系将柴油进行氧化,利用固定床动态吸附法考察了硅胶性质、氧化过程及吸附条件等对硅胶吸附脱硫性能的影响,并对硅胶进行了表征。小角XRD和氮气吸脱附结果表明,实验所用硅胶具有介孔结构。吸附脱硫实验结果表明,在油剂比(柴油与吸附剂的体积比)相同时,氧化-吸附脱硫过程脱硫率明显高于吸附脱硫过程脱硫率;选用硅胶作吸附剂,吸附温度为 $40\text{ }^\circ\text{C}$,吸附空速为 6.0 h^{-1} 时脱硫效果较好,当油剂比为1时,脱硫率高达94.57%,且该介孔硅胶具有较大的吸附硫容,随油剂比增大下降缓慢,当油剂比增大到15时,脱硫率仍达85.89%。

关键词:介孔硅胶;氧化-吸附;脱硫;柴油

中图分类号: TQ426.81 **文献标识码:** A

Application of mesoporous silica gel in desulfurization of diesel oil via oxidation-adsorption process

XU Kang-wen, FENG Li-juan, WANG Jing-gang, LI Yu-hui, LI Chun-hu

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: The desulfurization of diesel oil was conducted via oxidation-adsorption process, using H_2O_2 as oxidant in the presence of amphiphilic catalyst and mesoporous silica-gel as the adsorbent. The fixed-bed dynamic adsorption method was employed to evaluate the oxidation-adsorption desulfurization capability of the catalysts and the effects of the property of silica-gel, oxidation and adsorption conditions on desulfurization efficiency were investigated. It was proved that the silica-gel possessed the mesoporous structure characterized by small-angle XRD and N_2 adsorption-desorption isotherm. Compared with adsorption process, oxidation-adsorption process could availably increase the adsorptive capacity and selectivity of silica-gel adsorbent to sulfur compounds in diesel oil. The sulfur removal efficiency remained as high as 85.89% when the volume ratio of diesel oil to silica-gel was 15. Sulfur removal efficiency reached up to 94.57% when adsorption temperature, space velocity and volume ratio of diesel oil to silica-gel were $40\text{ }^\circ\text{C}$, 6.0 h^{-1} and 1 respectively.

Key words: mesoporous silica gel; oxidation-adsorption; desulfurization; diesel oil

随着人类对环境问题的关注,世界上各个国家和地区相继颁布了严格的汽柴油含硫标准^[1],因此,生产低硫燃油已经成为大势所趋。汽柴油脱硫技术可分为加氢脱硫和非加氢脱硫^[2]。针对加氢脱硫在深度脱硫过程中出现的辛烷值降低及操作成本升高的问题,吸附脱硫、萃取脱硫、氧化脱硫以及膜分离技术等非加氢脱硫技术受到越来越多的关注^[3-5]。而其中两种或多种脱硫技术的联合使用,如氧化-萃取组合脱硫成为目前研究的热点。该技术首先利用氧化剂将燃料油中的含硫化合物氧化为极性较强的砜,然后利用极性的差异将砜与油品进行分离,但因萃取剂成本较高,工艺流程复杂,该技术在实际应用生产中受到一定限制。Ishihara等^[6]采用氧化-吸附组合脱硫技术,将氧化后的柴油进行吸附脱硫,取得了较好的脱硫效果。

很多吸附材料^[7-9]如氧化铝、分子筛和活性炭等都可作为氧化-吸附组合脱硫中的吸附剂。而硅胶作为多孔性物质,具有较大的比表面积,且表面的羟基具有一定的极性,使硅胶对极性分子的吸附具有明显的选择性,本实验研究氧化-吸附脱硫过程去除柴油中的有机硫化物,首先以双氧水为氧化剂,利用自制的双亲相转移催化剂,将柴油中的稠环噻吩类含硫化合物及其衍生物氧化为相应的极性较大的砜,然后利用硅胶进行选择吸附分离,考察了硅胶性质及吸附条件对柴油脱硫效果的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料与试剂

FCC柴油(硫含量为 $1\ 089\text{ mg/L}$,产自大庆油田);主要试剂:30% H_2O_2 (AR),天津市博迪化工有

收稿日期: 2011-12-03; 修回日期: 2012-03-19。

基金项目: 青岛市科技局科技计划(07-2-3-13-jch)。

联系作者: 冯丽娟(1964-),女,博士,教授, Tel: 0532-66782707; E-mail: fenglj@ouc.edu.cn。

限公司;磷钼酸(AR),国药集团化学试剂有限公司;十六烷基三甲基溴化胺(AR),国药集团化学试剂有限公司;硅胶(两种规格硅胶分别记做SG-A和SG-B),青岛海洋化工有限公司。

1.2 实验过程

采用自制双亲催化剂与 H_2O_2 组成的催化氧化体系在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下将柴油进行氧化。氧化后的柴油通过固定床反应器考察硅胶吸附剂的吸附脱硫性能。

氧化-吸附脱硫前后的柴油总硫含量均采用WK-2D型微库仑综合分析仪分析测定。仪器参数为:氮气流量为 180 mL/min ,氧气流量为 160 mL/min ,气化段温度为 $650\text{ }^\circ\text{C}$,煅烧段温度为 $800\text{ }^\circ\text{C}$,稳定段温度为 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.3 吸附剂的表征

比表面积分析采用美国麦克仪器公司生产的ASAP2020M型全自动比表面及孔隙度分析仪,液氮为吸附介质,吸附温度 77 K ,测定不同吸附压力下的吸附体积,利用BET方程计算样品的比表面积,依据BJH法计算样品孔分布。测试前样品在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下脱气处理 7 h 。

傅里叶变换红外分析(FT-IR)采用Nicolet公司生产的Impact 410型红外光谱仪,样品采集使用的分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描32次。液体样品池用溴化钾片为窗口,光程为 0.1 mm 。

2 结果与讨论

2.1 氧化过程对脱硫性能的影响

为了考察氧化过程对硅胶吸附脱硫性能的影响,实验选用SG-A作为吸附剂,采用固定床连续流动式反应器评价脱硫效果,比较了氧化-吸附组合脱硫和单独吸附脱硫两种方法对柴油的脱硫率与回收率影响。固定床吸附条件为:反应管内径为 8 mm ,SG-A吸附剂粒径为 $380\sim 850\text{ }\mu\text{m}$,吸附床层高度 6 cm ,吸附温度 $40\text{ }^\circ\text{C}$,空速 6.0 h^{-1} ,实验结果见图1和图2。由图1可以看出,柴油未经氧化直接进行吸附,脱硫率非常低,最高脱硫率仅为 44.51% ;随着油剂比的增大,脱硫率迅速下降,当油剂比达到7时,脱硫率降为 21.35% ;继续增大油剂比,脱硫率基本维持不变。而柴油经过氧化再吸附,最高脱硫率可达 94.57% ;而且随着油剂比的增大,脱硫率下降缓慢,当油剂比达到10时,脱硫率仍然为 91.71% ;继续增大油剂比,脱硫率下降速率加快,但仍保持较好的脱硫效果,当油剂比为15时,脱硫率降为 85.89% 。

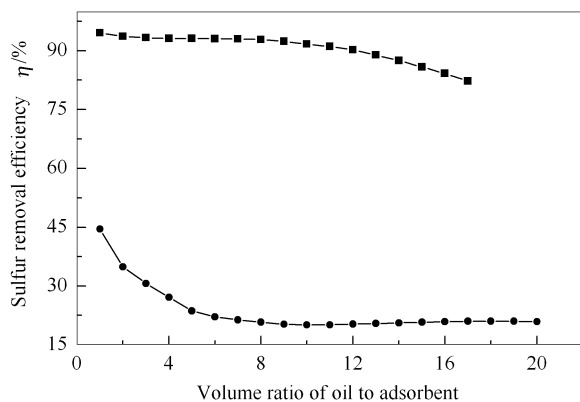


图1 不同脱硫过程的脱硫率随油剂比的变化
Figure 1 Curve of sulfur removal efficiency versus volume ratio of oil to adsorbent

■: oxidation-adsorption desulfurization;
●: adsorption desulfurization

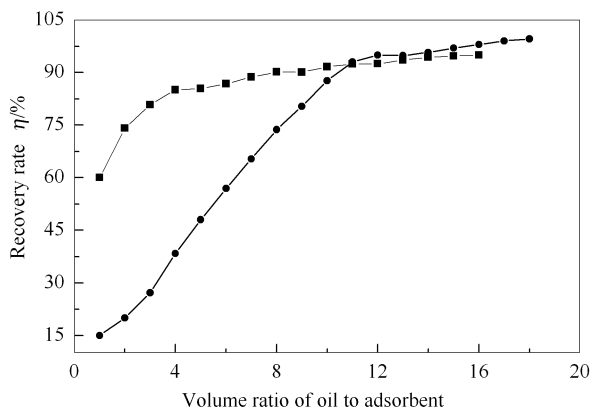


图2 不同脱硫过程的回收率随油剂比的变化
Figure 2 Curve of recovery rate versus volume ratio of oil to adsorbent

■: oxidation-adsorption desulfurization;
●: adsorption desulfurization

由图2可以看出,未经氧化的柴油直接吸附脱硫,当油剂比为1时,回收率只有 15.1% ;随着油剂比的增大,回收率迅速提高,当油剂比达到13时,回收率已经达到 94.9% 。而柴油经过氧化后,回收率受油剂比的影响相对较小,油剂比为1时,柴油的回收率为 60.13% ,随着油剂比的增大,回收率逐渐提高,当油剂比达到13时,回收率同样可达 93.5% 。

对比图1和图2可以看出,未经氧化的柴油直接用硅胶吸附脱硫,由于柴油中的有机硫化物和烃类物质的极性差别小,导致硅胶在吸附柴油中硫化物的同时,也会吸附其中的碳氢化合物,使硅胶的选择性降低,硅胶在短时间内会吸附大量的柴油,从而使回收率和脱硫率都较低;随着硅胶的吸附饱和,柴油中的硫化物和烃类物质均难以吸附,因而脱硫率迅速下降,而回收率迅速提高。

而柴油经过氧化后,所含的硫化物基本被氧化为极性较强的亚砷和砷,提高了硅胶吸附的选择性,因此,能在较长的时间内保持较高的脱硫率;而且硅胶吸附的砷类物质越多,对烃类的吸附就越少,回收率也就越高。

2.2 柴油的 FT-IR 红外分析

为了进一步证实氧化-吸附脱硫过程的砷和亚砷生成和脱除,对原料柴油、氧化后柴油以及氧化-吸附后柴油进行了红外分析,结果见图3。

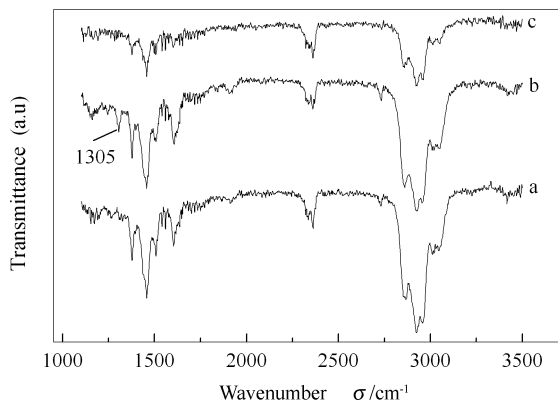


图3 氧化-吸附前后柴油的红外光谱图

Figure 3 FT-IR spectra of diesel oils before and after oxidation and adsorption

a: diesel; b: diesel after oxidation;
c: diesel after oxidation adsorption

由图3可以看出,柴油经双氧水氧化后,在 1305 cm^{-1} 处出现了由亚砷和砷类化合物中 $\text{S}=\text{O}$ 键的伸缩振动产生的特征峰^[10]。说明该氧化体系可将硫化物氧化成其相应的砷类;经过SG-A吸附之后, 1305 cm^{-1} 处的伸缩振动峰基本消失,而其他峰的峰型并未发生明显变化,说明硅胶对柴油中极性较强的亚砷和砷吸收具有较强的选择性。

2.3 硅胶种类对脱硫效果的影响

使用的反应管内径为 8 mm ,吸附剂粒径为 $380\sim 850\ \mu\text{m}$,吸附床层高度 6 cm 。在吸附温度为 $80\text{ }^\circ\text{C}$,空速 6.0 h^{-1} 时比较了两种硅胶的脱硫性能,实验结果见图4。

由图4可以看出,SG-A的脱硫效果明显优于SG-B,SG-A的脱硫率开始阶段高达 94.63% ,随着油剂比的增大,SG-A可以在较长的时间内保持高的脱硫率,当油剂比达到8时,脱硫率仍为 91.87% ,继续增大油剂比,脱硫率下降速率加快;SG-B的脱硫率在开始阶段仅为 72.59% ,之后迅速降低,当油剂比为3时,脱硫率已降为 63.67% 。

为了进一步说明两种硅胶的脱硫效果,实验分

别对脱硫后的柴油进行了红外光谱分析。实验结果见图5。

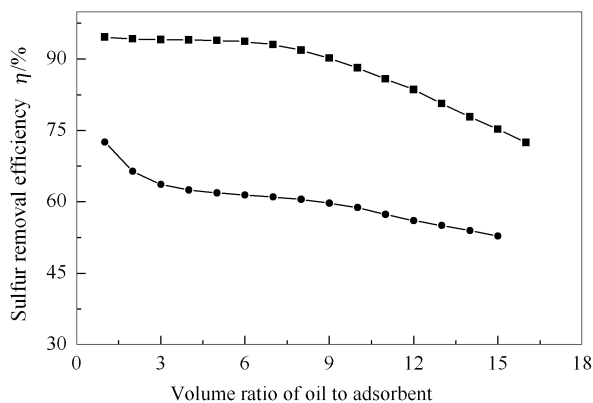


图4 不同硅胶氧化-吸附过程的脱硫率随油剂比的变化

Figure 4 Curve of sulfur removal efficiency versus volume ratio of oil to adsorbent

■: SG-A; ●: SG-B

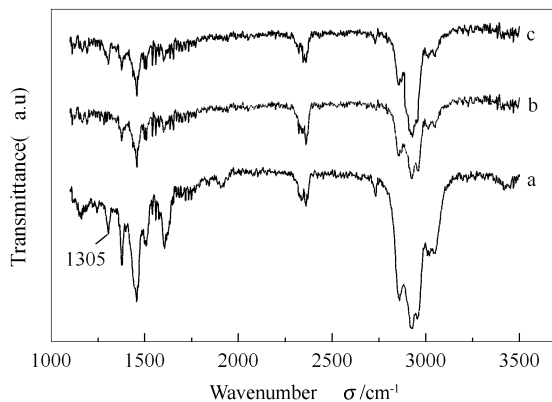


图5 不同硅胶吸附柴油的红外光谱图

Figure 5 FT-IR spectra of diesel oil adsorbed by different kinds of silica-gels

a: oxidation diesel;
b: oxidation-SG-A after absorption of diesel oil;
c: oxidation-SG-B after absorption of diesel oil

由图5可以看出,经过SG-A吸附之后, 1305 cm^{-1} 处 $\text{S}=\text{O}$ 键的伸缩振动峰基本消失,而经过SG-B吸附之后,在 1305 cm^{-1} 处仍有较为明显的伸缩振动峰,这进一步说明,SG-B对柴油中砷类物质的选择性吸附效果比SG-A差。

2.4 吸附剂硅胶的孔结构分析

为了探讨硅胶孔结构与吸附脱硫的关系,本研究对两种硅胶进行了结构性性质表征,其比表面积、孔容和平均孔径见表1、图6。由表1可以看出,SG-A与SG-B相比,比表面积更大,这样可以提高其吸附活性中心与反应物的接触率;而平均孔径和孔容则相对较小,这样可以防止硅胶对大尺寸分子的吸附,提高吸附的选择性。因此,根据比表面积的测定结

果可以推测,SG-A 更适合作为脱硫吸附剂,这与前面的吸附脱硫实验结果是一致的。

表 1 两种硅胶的组织性质

Table 1 Textural properties of silica gel

Parameter	SG-A	SG-B
BET surface area $A/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	628	357
Adsorption average pore width d/nm	4.60	9.95
Pore volume $v/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0.72	0.89

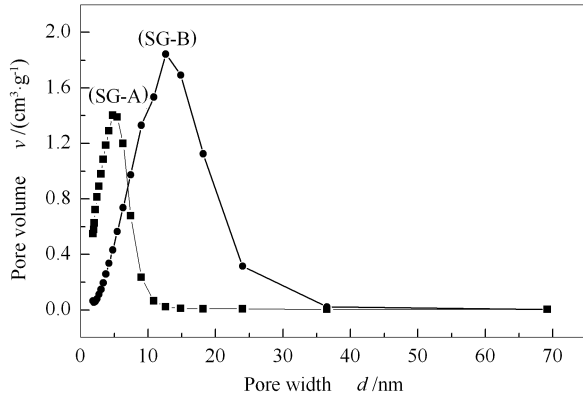


图 6 硅胶的孔径分布

Figure 6 Pore size distribution of silica gel

从图 6 可以看出,SG-A 的孔径主要集中在 2 ~ 10 nm,SG-B 的孔径主要集中在 2 ~ 35 nm,SG-A 的最可几孔径约为 5 nm,而 SG-B 的最可几孔径约为 12 nm,相比较而言 SG-A 的孔径分布更加集中。

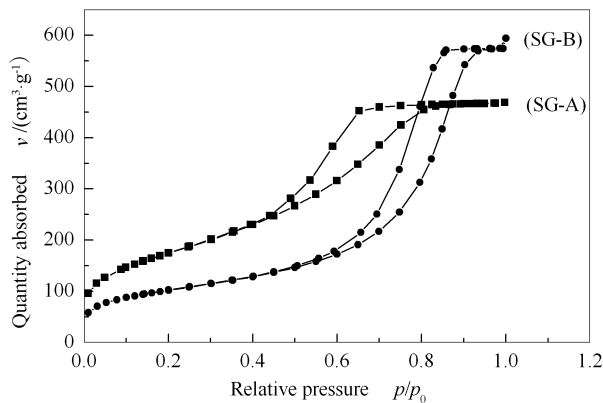


图 7 硅胶的 N₂ 吸-脱附等温线

Figure 7 N₂ adsorption-desorption isotherm of silica gel

图 7 为硅胶的 N₂ 吸-脱附等温线,从图 7 可以看出,两种硅胶的 N₂ 吸-脱附等温线中吸附等温线与脱附等温线互不重合,而是形成了滞留回环,这说明存在毛细凝聚的单层吸附现象,属于 IV 型等温线^[11],表明实验所用的硅胶均为介孔硅胶。汪政德等^[11]研究表明,毛细凝聚可以显著增大吸附剂的吸附容量;另外,SG-A 的滞后环在 p/p_0 为 0.45 ~ 0.8

分布,而 SG-B 的滞后环分布为 0.5 ~ 0.95,SG-A 的滞后环分布更窄,说明孔径分布更加集中^[12,13]。推测高的比表面积和较窄孔径分布,有利于硅胶的选择性吸附。

2.5 吸附条件对脱硫效果的影响

2.5.1 吸附温度对吸附脱硫效果的影响

使用的反应管内径为 8 mm,SG-A 吸附剂粒径为 380 ~ 850 μm ,吸附床层高度 6 cm。在空速 6.0 h^{-1} ,SG-A 吸附剂 3 mL,油剂比为 15 的条件下,考察了吸附温度对柴油脱硫效果的影响,实验结果见图 8。

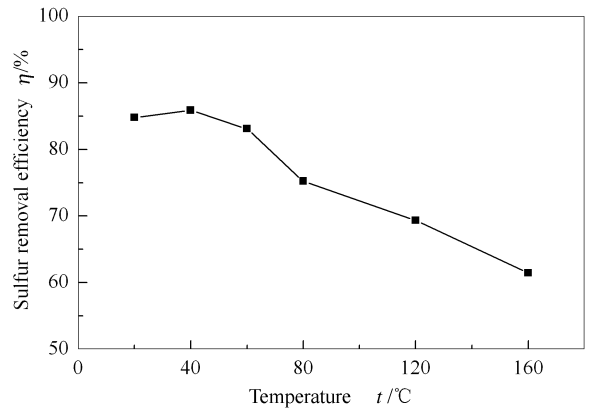


图 8 脱硫率随吸附温度的变化

Figure 8 Curve of sulfur removal efficiency versus adsorption temperature

由图 8 可以看出,开始阶段脱硫率随固定床温度的升高而略有增大,在 40 $^{\circ}\text{C}$ 时脱硫率达到最大,为 85.89%;之后随着温度的继续升高,脱硫率急剧下降。在 40 $^{\circ}\text{C}$ 之前脱硫率较低,主要是因为低温时,柴油的黏度较大,扩散速率较慢,不利于柴油与硅胶深层孔的充分接触,因而脱硫率较低;高于 40 $^{\circ}\text{C}$ 时,随着温度的继续升高脱硫率反而下降,可能的原因是硅胶对柴油中硫化化合物的吸附主要为物理吸附,物理吸附是一个放热的过程,因而高温对吸附不利;同时过高的温度可能会使柴油中某些组分扩散速率过快,也不利于柴油与硅胶吸附剂的充分接触,从而导致脱硫率下降。

2.5.2 空速对脱硫效果的影响

使用的反应管内径为 8 mm,SG-A 吸附剂粒径为 380 ~ 850 μm ,吸附床层高度 6 cm。在吸附温度为 40 $^{\circ}\text{C}$,油剂比为 15 的条件下考察了空速对柴油脱硫性能的影响,实验结果见图 9。

从图 9 中可以看出,当空速为 6.0 h^{-1} 时,脱硫率最高为 85.89%,空速继续增大,柴油的脱硫率降低,分析原因,可能是空速大时,硅胶表面的液膜薄,

有利于传质,分子透过界面的速率大,但因为没有足够的停留时间,柴油和吸附剂不能充分接触,因此,不能有效的扩散到孔隙内部被吸附。

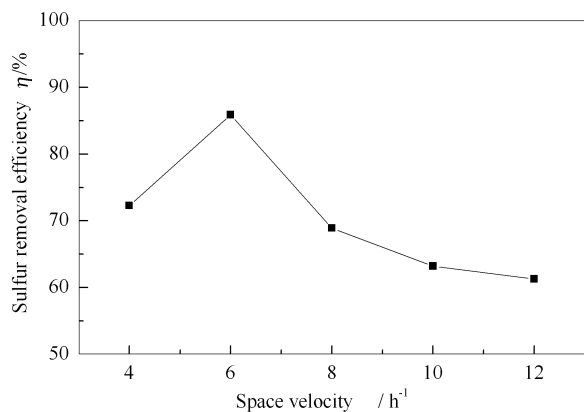


图9 脱硫率随空速的变化

Figure 9 Curve of sulfur removal efficiency versus space velocity

空速小时,虽然能够提供充分的接触时间,但硅胶表面的液膜较厚,扩散速率太小,分子不能在短时间内扩散到微孔内,也妨碍了含硫化合物的吸附脱除。所以在该条件下,柴油吸附脱硫的适宜空速为 6 h^{-1} 。

3 结论

氧化-吸附组合脱硫与单纯吸附脱硫相比,柴油脱硫率和回收率均显著提高,最高脱硫率可达94.57%,为单纯吸附脱硫脱硫率的2.12倍,说明氧化过程明显提高了硅胶的吸附选择性。

高比表面积,孔径分布集中吸附剂硅胶,更加适合作柴油氧化-吸附组合脱硫的吸附剂,有利于提高脱硫率。

脱硫率随吸附温度和空速的升高均呈现先增大后减小的趋势,在吸附温度为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$,空速为 6.0 h^{-1} 时脱硫率达到最大。

参考文献

- [1] SONG C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel[J]. Catalysis Today, 2003, **86**(1/4): 211-263.
- [2] 王少军, 凌凤香, 王安杰. 柴油非加氢脱硫技术研究中样品的选择[J], 燃料化学学报, 2005, **33**(2): 171-174.
(WANG Shao-jun, LING Feng-xiang, WANG An-jie. Testing sample choice for non-hydrodesulfurization of diesels[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2005, **33**(2): 171-174.)
- [3] YAZU K, FURUYA T, MIKI K, UKRGAWAK. Tungstophosphoric acid catalyzed oxidative desulfurization of light oil with hydrogen peroxide in a light oil/ acetic acid biphasic system[J]. Chem Lett, 2003, **32**(10): 920-921.
- [4] 查庆芳, 高南星, 李兆丰, 卓海波, 张玉贞. 石油焦系活性炭的吸附脱硫[J]. 燃料化学学报, 2007, **35**(2): 192-197.
(ZHA Qing-fang, GAO Nan-xing, LI Zhao-feng, ZHUO Hai-bo, ZHANG Yu-zhen. Adsorption desulfurization by activated carbon from petroleum coke[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2007, **35**(2): 192-197.)
- [5] 王建龙, 赵地顺, 周二鹏, 董芝. 吡啶类离子液体在汽油萃取脱硫中的应用研究[J]. 燃料化学学报, 2007, **35**(3): 293-296.
(WANG Jian-long, ZHAO Di-shun, ZHOU Er-peng, DONG Zhi. Desulfurization of gasoline by extraction with N-alkyl-pyridinium-based ionic liquids[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2007, **35**(3): 293-296.)
- [6] ISHIHARA A, WANG D, DUMEIGNIL F, AMANO H, QIAN EW, KABE T. Oxidative desulfurization and denitrogenation of a light gas oil using an oxidation/adsorption continuous flow process[J]. Appl Catal A, 2005, **279**(1/2): 279-287.
- [7] MA X, VELU S, KIM J, SONG C. Deep desulfurization of gasoline by selective adsorption over solid adsorbents and impact of analytical methods on ppm-level sulfur quantification for fuel cell applications [J]. Appl Catal B, 2005, **56**(1/2): 137-147.
- [8] 冯辉, 曾勇平, 居沈贵. 载铜5A分子筛在汽油模拟体系中脱硫性能的研究[J]. 燃料化学学报, 2006, **34**(1): 117-119.
(FENG Hui, ZENG Yong-ping, JU Shen-gui. Desulfurization of model gasoline by 5A molecular sieves loaded with Cu^{2+} [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2006, **34**(1): 117-119.)
- [9] 孟启, 孙小强, 姜艳, 席海涛, 杨绪杰, 陆路德, 汪信. 磺酸型树脂酰胺化修饰及修饰产物的吸附脱硫研究[J]. 燃料化学学报, 2007, **35**(2): 249-252.
(MENG Qi, SUN Xiao-qiang, JIANG Yan, XI Hai-tao, YANG Xu-jie, LU Lu-de, WANG Xin. Adsorptive desulfurization properties of sulfuric resin with amidat modification[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2007, **35**(2): 249-252.)
- [10] 何余生, 李忠, 奚红霞, 郭建光, 夏启斌. 气固吸附等温线的研究进展[J]. 离子交换与吸附, 2004, **20**(4): 376-384.
(He Yu-sheng, Li Zhong, Xi Hong-xia, Guo Jian-guang, Xi Qi-bin. Research progress of gas-solid adsorption isotherms[J]. Ion Exchange and Adsorption, 2004, **20**(4): 376-384.)
- [11] 汪政德, 张茂林, 梅海燕. 毛细凝聚和吸附-脱附回路的物理化学解释[J]. 新疆石油地质, 2002, **23**(3): 233-236.
(WANG ZHENG-de, ZHANG Mao-lin, MEI Hai-yan. The physical chemistry explanation of the capillary condensation and the circuit of adsorption-desorption[J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2002, **23**(3): 233-236.)
- [12] GROEN J C, PÉREZ-RAMÍREZ. Critical Appraisal of mesopore characterization by adsorption analysis[J]. Appl Catal A, 2004, **268**(1/2): 121-125.
- [13] 宁永成. 有机化合物结构鉴定与有机波谱学[M]. 2版. 北京: 科学出版社, 2008: 322-363.
(NING Yong-cheng. Structural identification of organic compounds and organic spectroscopy[M]. 2nd ed. Beijing: Science Press, 2008: 322-363.)