

化工技术

双氧水/ V_2O_5 体系催化氧化汽油深度脱硫

李国忠 穆金城 宋 华* 江雪源

(东北石油大学化学化工学院, 大庆 163318)

摘 要 以 V_2O_5 为主催化剂, 无水乙醇为助催化剂, 研究了双氧水催化氧化汽油深度脱硫技术。考察了萃取剂以及氧化条件对脱硫效果的影响。在汽油 10 mL、双氧水 0.04 mL、 V_2O_5 0.0019 g、无水乙醇 0.40 mL、氧化温度 30 °C 的反应条件下, 氧化 60 min, 得到的产物采用 95 % 乙醇 / 5 % NaOH (体积比为 4:1) 的复配溶剂进行萃取, 萃取温度 15 °C, 静置时间 15 min, 体积剂油比为 1 时, 汽油中的硫含量由 179.3 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降至 15.1 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 脱硫率达 91.6 %。与未经氧化直接萃取相比, 脱硫率提高了 43.2 %, 氧化效果明显。

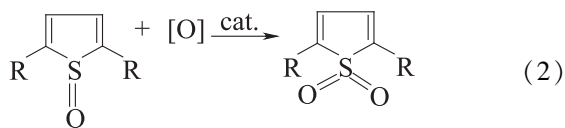
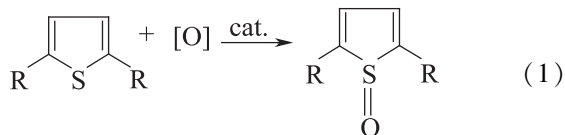
关键词 双氧水 V_2O_5 无水乙醇 氧化脱硫 汽油

中图法分类号 TQ028.625; **文献标志码** A

加氢脱硫是一种很有效的脱硫方法, 但对噻吩和噻吩衍生物效果较差, 深度脱硫投资大, 操作费用高, 操作条件苛刻。氧化脱硫具有反应条件温和、工艺简单、非临氢操作等特点, 可实现深度脱硫, 因而成为近年来一个新的研究热点^[1]。以 H_2O_2 为氧化剂, 分别以有机酸、杂多酸、金属氧化物、分子筛^[2-5] 为催化剂的氧化脱硫研究报道较多。 V_2O_5 属于斜方晶系, 是一种酸性氧化物, 由于晶体表面 $V=O$ 键反应活性较强, V 的价态还高, 容易被氧化物质还原, 催化活性高。 V_2O_5 很早就硫酸工业上得到应用, 后来在氧化、加氢、脱氢、环化和烷基化反应中应用广泛。此外, 在电池、材料和医药等方面的应用也在不断增加。本文以 30% 双氧水为氧化剂, 研究以 V_2O_5 为催化剂, 无水乙醇为助催化剂的催化体系, 研究了汽油催化氧化脱硫, 考察了各因素对脱硫率的影响, 确定了适宜的氧化条件。

1 氧化脱硫原理

有机含硫化合物与相应的碳氢化合物极性相似, 而有机含氧化合物在水或极性溶剂中的溶解度大于其相应的碳氢化合物。氧化脱硫充分利用了硫、氧两种元素性质上的差异, 在硫化化合物的硫原子上引入氧原子, 使之转化为极性强的亚砷或砷类化合物, 以噻吩为例, 其反应机理如式(1)。



2 实验部分

2.1 实验用试剂与原料

30% 双氧水、 V_2O_5 、无水乙醇、N,N-二甲基甲酰胺、钨酸钠、磷钼酸、磷钨酸均为分析纯。实验所用汽油为大庆石化公司炼油厂直馏汽油, 其含硫量为

2011年5月26日收到

第一作者简介: 李国忠 (1963—), 男, 博士。E-mail: dqjcdgs@163.com。

* 通讯作者简介: 宋 华 (1963—), 女, 教授, 博士生导师。E-mail: songhua@nepu.edu.cn。

179.3 mg · L⁻¹。

2.2 实验方法

量取 10 mL 原料置于锥形瓶中,加入 0.04 mL 30% 双氧水及 0.001 9 g V₂O₅ 催化剂和 0.40 mL 无水乙醇,在恒温 30 ℃、磁力搅拌下反应一定时间。取一定量的反应产物放入分液漏斗中,加入 95% 乙醇/5% NaOH(体积比为 4:1)的复配溶剂,在剂油体积比为 1,萃取温度 15℃ 的条件下,充分震荡摇匀后,静置 15 min 后,取上层油样用装有火焰光度检测器(FPD)的日本岛津 GC—14C 气相色谱仪进行硫含量分析。

2.3 硫含量的测定

采用日本岛津公司 GC—14C 气相色谱仪测定油样的硫含量。PH—1 毛细管色谱柱,柱温 240 ℃;检测器温度 300 ℃;进样口温度 280 ℃;进样量 0.2 μL。

3 结果与讨论

3.1 萃取剂的选择

初步试验表明,N,N-二甲基甲酰胺和低碳醇对汽油中的硫化物均有较好的萃取效果,它们与 NaOH 复配能达到更好的萃取效果。在汽油原料用量 10 mL,氧化剂双氧水用量 0.04 mL,五氧化二钒用量为 0.0019 g,无水乙醇用量 0.15 mL,在 30 ℃下,反应 60 min 后得到的反应产物用 N,N-二甲基甲酰胺、甲醇、乙醇、NaOH 及它们的复配物为萃取剂,考察不同萃取剂,于萃取温度 15 ℃,静置时间 15 min,剂油比为 1 的条件下的萃取脱硫效果,结果见表 1 所示。由表 1 可知,各萃取剂均有较好的萃取效果,其中,以 95% 乙醇/5% NaOH(体积比为4:1)的复配溶剂对氧化产物进行萃取时,汽油残硫量为 36.1 mg · L⁻¹,脱硫效果最好;以 N,N-二甲基甲酰胺为萃取剂时,次之,汽油残硫量为 47.4 mg · L⁻¹。

表 1 不同萃取剂的脱硫效果

Extractant 萃取剂	残余硫含量/ (mg · L ⁻¹)
95% Ethanol / 5% NaOH(the volume ratio is 4)	36.1
N, N-dimethylformamide (DMF)	42.4
99.5% Methanol / 5% NaOH(the volume ratio is 4)	43.2
99.5% Methanol	45.9
Furfural	47.2
99.5% Methanol / DMF(the volume ratio is 1)	48.7
95% Ethanol	50.0
95% Ethanol / DMF(the volume ratio is 1)	56.6
50% DMF	60.1
50% Methanol	69.6

3.2 主催化剂的筛选

在其他条件不变的前提下,改变主催化剂,考察不同主催化剂对脱硫效果的影响。产物分离采用萃取方法,即用 95% 乙醇/5% NaOH(体积比为 4)的复合溶剂,于萃取温度 15 ℃,静置时间 15 min,剂油体积比为 1 的条件下进行萃取脱硫,结果见表 2。由表 2 可知,不加催化剂时的残硫量为 64.6 mg · L⁻¹,

表 2 不同主催化剂的脱硫效果

序号	催化剂	残余硫含量/(mg · L ⁻¹)
1	V ₂ O ₅	36.1
2	Phosphotungstic acid	39.6
3	Tungstic acid	45.3
4	Sodium tungstate	50.0
5	γ—Al ₂ O ₃	50.1
6	Montmorillonite	51.1
7	Ultrastable zeolite	51.8
8	Mordenite zeolite	52.2
9	Y zeolite	53.8
10	ZSM—5	54.7
11	HZSM—5	57.2
12	Without	64.6

反应体系中加入各催化剂时的残硫量均有所降低;各催化剂的催化效果差别较大,其中五氧化二钒主

催化剂的脱硫效果最好,残硫量为 $31.6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,各催化剂催化效果大小顺序为,五氧化二钒 > 磷钨酸 > 钨酸 > 钨酸钠 > $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ > 蒙托石 > 超稳分子筛 > 丝光沸石 > Y 型分子筛 > ZSM—5 > HZSM—5 > 空白。

3.3 助催化剂的筛选

文献报道^[6] $C_1\sim C_4$ 的醇类对一些杂多酸催化的双氧水氧化反应具有促进作用。在其他条件不变的前提下,考察不同低碳数醇助催化剂的影响,结果见表 3。由表 3 可知,与不加低碳数醇助催化剂时相比,加入低碳数醇时残硫量均有所降低;各助催化剂的脱硫效果顺序为:无水乙醇 > 95% 乙醇 > 99.5% 甲醇 > 异丙醇 > 乙二醇 > 空白。醇的加入有两方面作用:(1)可使氧化剂与油相充分接触,有利于硫化物的氧化脱除;(2)低碳数醇有较强的极性,可以将极性氧化产物萃取到水相。因为无水乙醇价格合理且对人体无害,同时醇的加入并不影响汽油的质量,所以,选择无水乙醇做助催化剂。

表 3 不同助催化剂的脱硫效果

序号	催化剂	残余硫含量/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
1	Anhydrous ethyl alcohol	36.1
2	95% Alcohol	36.6
3	99.5% Methanol	40.3
4	Isopropanol	40.5
5	Ethylene glycol	44.9
6	Isobutanol	47.5
7	Without	68.0

3.4 助催化剂量对脱硫效果的影响

在其他条件不变的前提下,考察助催化剂无水乙醇用量的影响,结果见图 1 所示。由图 1 可知,未加无水乙醇时残硫量为 $68.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,当无水乙醇的用量为 0.40 mL 时,残硫量为 $15.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,残硫量降低了 $50.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;说明无水乙醇的量对脱硫效果影响显著。当无水乙醇用量大于 0.40 mL 时,随着无水乙醇用量的进一步增加,脱硫率变化并不明显。这是因为无水乙醇用量小时,双氧水与油相不能充分接触,同时无水乙醇用量小对含硫氧化产物的萃取效果也较差,不利于硫的脱除;当无

水乙醇的加入达到一定量时,氧化剂能充分地硫化物接触并发生氧化反应,有利于硫的脱除;继续增加无水乙醇时,氧化剂与硫化物的接触已经不是约束氧化反应的主要因素,因此,对其脱硫率影响不大。所以,实验选择助催化剂用量为 0.40 mL 。

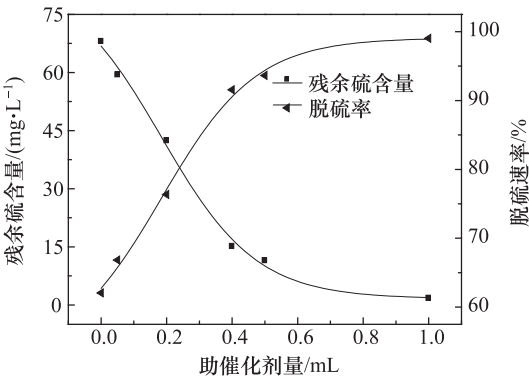


图 1 助催化剂的量对脱硫效果的影响

3.5 反应时间对脱硫效果的影响

在其他条件不变的前提下,考察反应时间的影响,结果如图 2 所示。由图 2 可知,在氧化时间小于 60 min 时,随着氧化时间的延长残硫量降低较为明显,但继续延长反应时间,残硫量降低不明显。这是因为随着氧化时间的延长,硫化物有充分的时间与氧化剂接触,有利于脱硫,残硫量降低,但当时间达到一定程度时,氧化反应基本完成,脱硫效果几乎不变,再增加反应时间是不必要的。

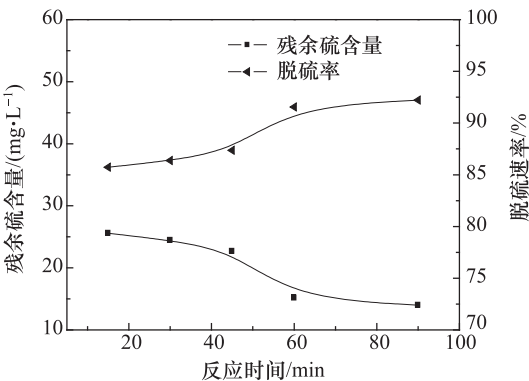


图 2 反应时间对脱硫效果的影响

3.6 反应温度对脱硫效果的影响

在其他条件不变的前提下,考察反应温度的影

响。其结果如图 3 所示。由图 3 可知,在(15~30)℃的温度范围内进行反应时,残硫量较低,且基本保持不变,在温度高于 30℃时,升高温度,残硫量反而提高,脱硫效果变差。可能的原因是,当高于 30℃时,温度升高,会使双氧水的分解速度加快,使相同条件下,氧化剂的浓度降低,不利于硫化物的脱除。

3.7 主催化剂的量对脱硫效果的影响

在其他条件不变的前提下,考察主催化剂用量的影响。其结果如图 4 所示。由图 4 可知,助催化剂用量增加时,残硫量先降低后增加,在主催化剂用量为 0.001 9 g 时,脱硫效果最好。这是因当主催化剂用量增加,活性中心增多,其催化能力增强,残硫量降低;但经反复多次实验均表明,当主催化剂用量大于 0.001 9 g 时,继续提高其量,脱硫率明显的下降。推测可能是极性较高的砒类物质为中间产物,当催化剂用量过高时,硫化物被进一步深度氧化为较难被萃取剂萃取脱除的砒化物,从而导致残硫量升高。

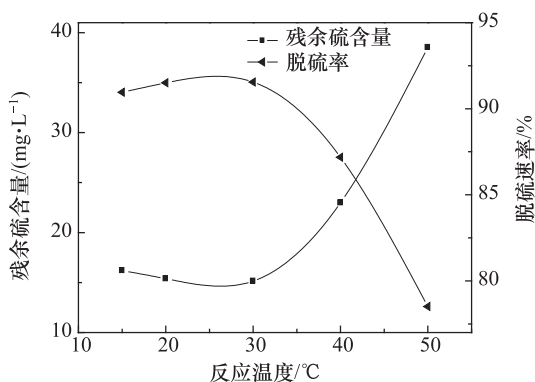


图 3 反应温度对脱硫效果的影响

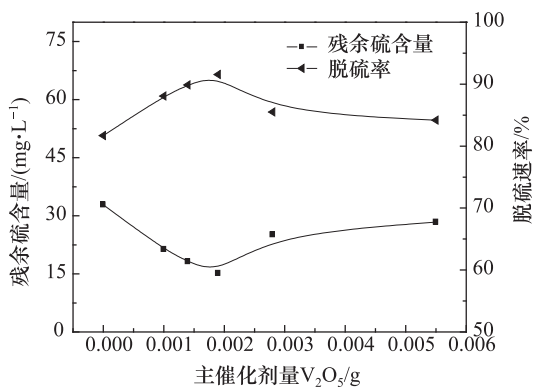


图 4 主催化剂的量对脱硫效果的影响

3.8 氧化剂的量对脱硫效果的影响

在其他条件不变的前提下,考察氧化剂用量的影响。其结果如图 5 所示。由图 5 可知,随着双氧水用量的增加,残硫量逐渐降低,当双氧水用量为 0.04 mL 时,残留量为 15.1 mg·L⁻¹,继续增加双氧水用量,残留量降低不明显。因为当氧化剂用量不足时,提高氧化剂的用量,可以促进氧化剂分子和硫化物分子的接触,提高被氧化的几率,有利于硫化物的脱除;当氧化剂用量增加到一定程度时,氧化反应已接近平衡,继续增加氧化剂用量,脱硫效果提高不大。实验选择氧化剂用量为 0.04 mL。

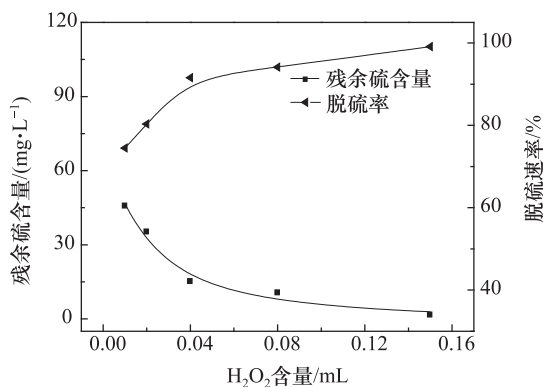


图 5 氧化剂的量对脱硫效果的影响

4 直接萃取和氧化-萃取脱硫方法对比

在萃取条件相同的条件下,直接萃取脱硫与氧化萃取脱硫结果对比见表 4。由表 4 可知,氧化萃取的脱硫率为 91.6%,此时残硫量为 15.1 mg·L⁻¹,比未氧化直接萃取的脱硫率提高了 43.2%。这是因为在氧化过程中,汽油中硫化物的硫原子上引入氧原子,使之转化为极性较强亚砒或砒类化合物(见 1,氧化脱硫原理),而亚砒或砒类化合物硫化物在溶剂中有较好的溶解性。因此,氧化过程是将汽油中较难用萃取方法脱出的硫化物转化为较易用萃取方法脱除的亚砒或砒类化合物,提高了脱硫效果。

表 4 氧化萃取与萃取脱硫效果对比

脱硫方法	脱硫速率/%	残余硫含量/(mg · L ⁻¹)
淬取	92.6	48.4
氧化淬取	15.1	91.6

5 结论

(1) 对双氧水催化氧化汽油脱硫体系,主催化剂脱硫效果好坏顺序为五氧化二钒 > 磷钨酸 > 钨酸 > 钨酸钠 > γ - Al₂O₃ > 蒙托石 > 超稳分子筛 > 丝光沸石 > Y 型分子筛 > ZSM—5 > ZSM—5 > HZSM—5 > 空白;各助催化剂的脱硫效果顺序为:无水乙醇 > 95% 乙醇 > 99.5% 甲醇 > 异丙醇 > 乙二醇 > 空白。

(2) 汽油 10 mL、双氧水用量 0.04 mL、主催化剂 V₂O₅ 为 0.001 9 g、助催化剂无水乙醇用量 0.40 mL、氧化温度 30 ℃、氧化时间 60 min;反应产物用 95% 乙醇/5% NaOH(体积比为 4)的复合溶剂进行萃取,在萃取温度 15 ℃,静置时间 15 min,体积剂油

比为 1 的条件下,汽油脱硫为 91.6%,此时,残硫量为 15.1 mg · L⁻¹。

参 考 文 献

1 宋 华,王雪芹,李国忠,等. 生产低硫汽油的氧化-萃取方法. 石油学报(石油加工),2010;26(3):382—388

2 Otsuki S, Nonaka T, Takashima N, *et al.* Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuumgas oil by oxidation and solvent extraction. *Energy Fuels*, 2000; 14(6): 1232—1239

3 李正光,王雪芹,李国忠,等. H₂O₂ 氧化法生产低硫汽油的方法. 化学工程, 2010; 38(5):46—49

4 García-Gutiérrez J L, Fuentes G A, Hernández-Terán M E, *et al.* Ultra-deep oxidative desulfurization of diesel fuel by the Mo/Al₂O₃-H₂O₂ system; The effect of system parameters on catalytic activity. *Applied Catalysis A: General*, 2008; 334(1—2): 366—373

5 Hulea V, Maciucă A L, Cojocariu A M, *et al.* New heterogeneous catalysts for mild oxidation of S-containing organic compound. *Comptes Rendus Chimie*, 2009; 12(6—7): 723—730

6 单玉华,邬国英,李为民,等. 氧化法精制汽油或柴油的方法. CN99119904.9,2001-07-11

Deep Desulphurization of Gasoline by Catalytic Oxidation
Using Hydrogen Peroxide/V₂O₅

LI Guo-zhong, MU Jin-cheng, SONG Hua*, JIANG Xue-yuan

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, P. R. China)

[Abstract] A method for deep desulphurization of gasoline by catalytic oxidation based on hydrogen peroxide using V₂O₅ as primary catalyst and anhydrous ethyl alcohol as cocatalyst is studied. The effects of the extractant and oxidation conditions on desulphurization are investigated. Under the conditions of gasoline 10 mL, hydrogen peroxide 0.04 mL, anhydrous ethyl alcohol 0.40 mL, catalyst 0.001 9 g, at 30 ℃, react for 60 min, the products are extracted using a composite extractant of 95% ethyl alcohol and 5% NaOH(the volume ratio is 4:1), at 15 ℃ with extraction time of 15min, the volume ratio of solvent/oil is 1, the sulfur content of gasoline is reduced to 15.1 mg · L⁻¹ from 179.3 mg · L⁻¹, and the desulghurization rate reached to 91.6%, which higher than that of gasoline is extracted directly without oxidizing by 43.2%.

[Key words] hydrogen peroxide V₂O₅ anhydrous ethyl alcohol oxidation desulphurization gasoline