

Co-β-SBA-15 催化氧化脱硫性能研究

陈政利, 韩娜, 苏炜, 丁洪生*, 沈健

(辽宁石油化工大学化学化工与环境学部, 辽宁抚顺 113001)

摘要:采用浸渍法制备 Co-β-SBA-15 催化剂,通过 XRD、BET 和 FT-IR 等对其进行表征与分析,结果发现,该催化剂具有良好的稳定性。将其应用于模拟柴油的催化氧化脱硫反应中,在模拟柴油用量为 30 mL、氧化剂用量为 4 mL、萃取剂用量为 30 mL、催化剂质量为 0.5 g、反应温度为 70℃、反应时间为 2 h 的最佳工艺条件下,模拟柴油的脱硫率达到 97.71%。

关键词: Co-β-SBA-15; 模拟柴油; 催化氧化; 脱硫

中图分类号: TH3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)05-0177-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.05.039

Study on performance of Co-β-SBA-15 in catalytic oxidation desulfurization

CHEN Zheng-li, HAN Na, SU Wei, DING Hong-sheng*, SHEN Jian

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

Abstract: Co-β-SBA-15 catalyst is prepared by impregnation method and characterized by XRD, BET and FT-IR. It is found that the catalyst has good stability. It is evaluated through the catalytic oxidation desulfurization reaction of simulated diesel oil. The desulfurization rate of simulated diesel oil can reach 97.71% under the optimum conditions including 30 mL of simulated diesel oil, 4 mL of oxidant, 30 mL of extractant, 0.5 g of catalyst, 70℃ for reaction temperature and 2 h of reaction time.

Key words: Co-β-SBA-15; simulated diesel oil; catalytic oxidation; desulfurization

随着人们生活水平的逐渐提高及汽车行业的发展速度的不断加快,汽车尾气排放的 SO_x 不仅造成环境污染,而且对人体的健康带来危害。为了进一步实现超低硫甚至无硫的环境,世界各国对燃料油中硫质量分数的要求越来越严格。传统工业生产中常用的加氢脱硫技术能够脱除油品中的硫醇、硫醚、二硫化物^[1],但是对苯并噻吩类硫化物的脱除效果低^[2-3]。而氧化脱硫技术没有氢耗,脱硫稳定性较好,成本低,能达到超深度脱硫的效果^[4-5],被认为是一种最有可能替代加氢技术的绿色脱硫工艺^[6-9]。

氧化脱硫技术是通过氧化剂选择性地将硫化物先氧化成亚砷或砷类化合物,然后利用萃取剂将氧化产物进一步从油品中分离出来,达到了深度脱硫的效果^[10]。氧化脱硫的目的是提高催化剂的脱硫率,这与催化剂的选择有关。李智超等^[11]以 ZrO₄ 为活性组分,采用等体积浸渍法制备了 Zr/ZSM-5-SBA-15 催化剂,并将其应用在模拟柴油的氧化脱硫反应中,在焙烧温度为 500℃、焙烧时间为 5 h、Zr 负载量为 20% 的最佳制备条件下,脱硫率为 84.53%。付辉等^[12]以 ZSM-5/MCM-41 为载体制备了 WO₃-ZSM-5/MCM-41 催化剂,以过氧化氢为

氧化剂,并将其应用于催化氧化脱硫反应中,表现出良好的催化性能,脱硫率达到 96.3%。与 ZrSO₄、WO₃ 相比,Co(NO₃)₂ 因具有良好的水溶性、成本低,可作为氧化脱硫催化剂应用于石油化工业^[13]。复合分子筛 β-SBA-15 具有介孔分子筛的大孔径和微孔分子筛的高水热稳定性,被用于多种反应中作催化剂的载体^[14]。赵帅等^[15]采用浸渍法制备 TiO₂-β/SBA-15 催化剂,并将其应用于光催化氧化脱硫反应中,模拟柴油的脱硫率为 92.3%。因此,笔者采用水热合成法将一定量的 β 分子筛与 SBA-15 分子筛复合得到 β-SBA-15 复合分子筛,β 分子筛的加入增加了 SBA-15 的表面酸性,有利于模拟柴油中二苯并噻吩的脱除;利用浸渍法引入活性组分钴得到了 Co-β-SBA-15 催化剂,以过氧化氢为氧化剂,N,N-二甲基甲酰胺为萃取剂,考察了该催化剂在催化氧化脱除模拟油中苯并噻吩类硫化物的性能。

1 实验部分

1.1 实验试剂及仪器

P123(EO₂₀PO₇₀EO₂₀),美国 Mobil 公司生产;浓盐酸(HCl),分析纯,新光化工试剂厂生产;正硅酸

收稿日期:2018-09-13;修回日期:2019-03-11

作者简介:陈政利(1993-),女,硕士研究生,主要从事清洁燃料方面的研究,193924175@qq.com;丁洪生(1963-),男,硕士,教授,硕士生导师,主要从事清洁燃料生产研究,通讯联系人,ding63@126.com。

四乙酯(TEOS), 国药集团化学试剂有限公司生产; β 粉[Si:Al(质量比)=25], 抚顺催化剂厂生产; 二苯并噻吩(DBT), Sigma-Aldrich 公司生产; 十二烷, 上海化工有限公司生产; H_2O_2 (质量分数为30%), 国药集团化学试剂有限公司生产; N,N -二甲基甲酰胺, 分析纯, 东莞市乔科化学有限公司生产; EA5000 型综合分析仪, 德国耶拿分析仪器股份公司生产。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 β -SBA-15 复合分子筛的制备

β -SBA-15 复合分子筛的制备过程参考文献[16]。

1.2.2 Co- β -SBA-15 催化剂的制备

称取一定质量的 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 放入 100 mL 的小烧杯中, 加入 40 mL 去离子水搅拌使其溶于去离子水中, 溶解后加入适量干燥的 β -SBA-15 复合分子筛, 在 42℃ 带有磁力搅拌器的水浴锅中搅拌 3 h。待产物蒸干后放入 110℃ 的烘箱中干燥 12 h, 然后放入 550℃ 的马弗炉中焙烧 3 h, 最终得到 Co- β -SBA-15 催化剂。

1.3 催化剂氧化脱硫性能评价

在 150 mL 的锥形瓶中依次加入 Co- β -SBA-15 催化剂、模拟柴油、氧化剂、 N,N -二甲基甲酰胺, 混合均匀后接入冷凝回流装置, 放入带有磁力搅拌器的水浴锅中, 在一定温度下反应一段时间, 反应结束后, 用去离子水洗涤上层清液, 目的是洗去上层清液中残留于萃取剂中的氮化物。然后用 EA5000 型综合分析仪测定样品中的硫的质量浓度, 并计算脱硫率:

$$\eta = [(W_1 - W_1^*) / W_1] \times 100\%$$

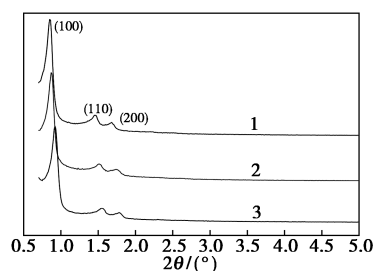
式中: η 为脱硫率; W_1 为反应前模拟柴油中的硫的质量浓度, mg/L; W_1^* 为反应后模拟柴油中的硫的质量浓度, mg/L。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 XRD 表征分析

样品的小角 XRD 图谱如图 1 所示。由图 1 可以看出, 改性后的 SBA-15 分子筛在 2θ 为 0.8、1.6° 和 1.8° 处保留了 SBA-15 的 3 个晶面衍射峰, 分别为 100、110、200 晶面, 保持了纯 SBA-15 的六方孔道有序结构^[17], 说明改性后没有破坏 SBA-15 的骨架结构; 与 SBA-15 相比, 改性后的分子筛的特征衍射峰的峰强度减弱, 并且均略向大角度偏移, 说明 β 分子筛和钴的加入降低了分子筛的有序度。



1—SBA-15; 2— β -SBA-15; 3—Co- β -SBA-15

图 1 样品的 XRD 小角谱图

样品的大角 XRD 谱图如图 2 所示。由图 2 可以看出, β 分子筛在 2θ 为 7.64° 和 22.78° 处有 2 个明显的特征衍射峰, 这与文献[18]中描述的 β 特征衍射峰位置相同; 负载钴后, 并没有发现金属氧化

(上接第 176 页)

[2] 班福忱, 刘明秀, 李亚峰, 等. 城市污水处理厂污泥资源化研究探讨[J]. 环境科学与管理, 2006, 31(8): 45-47.
 [3] 温超, 曹珊珊, 蒋雪, 等. 微波法处理污泥的研究进展[J]. 广州化工, 2016, (3): 8-10.
 [4] 闵甜, 王林, 曹珂, 等. 微波-柠檬酸浸出剩余污泥中重金属[J]. 应用化工, 2012, 41(12): 2081-2084.
 [5] Wawrzynczyk J, Recktenwald M, W O N, et al. Solubilisation of sludge by combined chemical and enzymatic treatment[J]. African Journal of Biotechnology, 2007, 6(17): 1994-1999.
 [6] Chen Y, Yang H, Gu G. Effect of acid and surfactant treatment on activated sludge watering and settling[J]. Water Research, 2001, 35(11): 2615-2620.
 [7] Hii K, Baroutian S, Parthasarathy R, et al. A review of wet air oxidation and ThermalHydrolysis technologies in sludge treatment[J]. Bioresource Technology, 2014, 155(4): 289-299.

[8] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法(第四版)[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
 [9] Eskicioglu C, Kennedy K J, Droste R L. Enhancement of batch waste activated sludge digestion by microwave pretreatment[J]. Water Environment Research A Research Publication of the Water Environment Federation, 2007, 79(11): 2304-2317.
 [10] 梁仁礼, 雷恒毅, 俞强, 等. 微波辐射对污泥性质及脱水性能的影响[J]. 环境工程学报, 2012, 6(6): 2087-2092.
 [11] Chang C J, Tyagi V K, Lo S L. Effects of microwave and alkali induced pretreatment on sludge solubilization and subsequent aerobic digestion[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(17): 7633-7640.
 [12] Kavitha S, Adish K S, Yagalakshmi K N, et al. Effect of enzyme secreting bacterial pretreatment on enhancement of aerobic digestion potential of waste activated sludge interceded through EDTA[J]. Bioresource Technology, 2013, 150(3): 210-219. ■

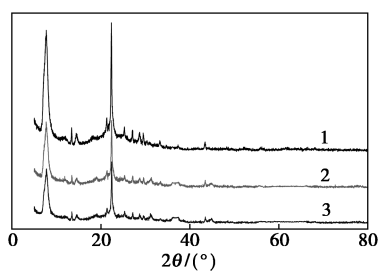
1- β ; 2- β -SBA-15; 3-Co- β -SBA-15

图2 样品 XRD 大角谱图

物的特征衍射峰,说明钴氧化物能够高度分散在分子筛表面;但是 β 分子筛的特征衍射峰有所减弱,这是因为钴的引入使得 β 分子筛的部分骨架结构被破坏。

2.1.2 SEM 和 EDS 表征

β -SBA-15 和 Co- β -SBA-15 样品的扫描电镜图如图3所示。由图3可以看出,样品均为短粗棒状,这与文献[19]中典型的纯 SBA-15 的形状相似,说明改性后的样品仍然保持了 SBA-15 介孔分子筛的结构。

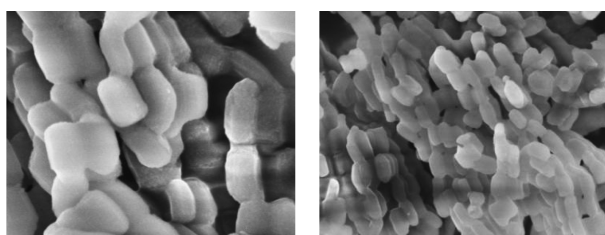
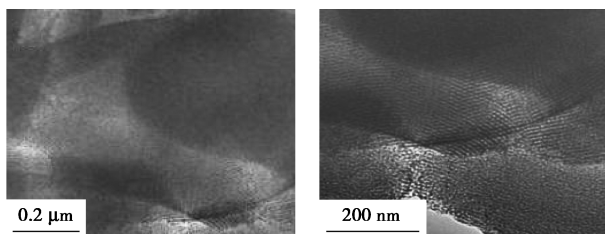
(a) β -SBA-15(b) Co- β -SBA-15

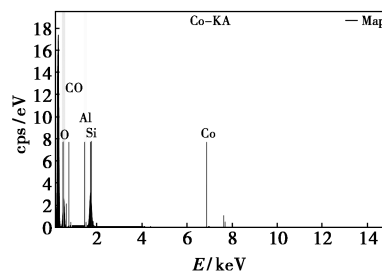
图3 样品的 SEM 图

Co- β -SBA-15 的透射电镜图如图4所示,由图4可以看出,Co- β -SBA-15 分子筛的纹理较清晰,孔道均匀分布,说明过渡金属钴氧化物均匀地分散在分子筛的表面和孔道,这与 XRD 的表征结果一致。

(a) 30000 \times (b) 40000 \times 图4 样品 Co- β -SBA-15 的 TEM 图

样品的 EDS 谱图如图5所示。由图5可以看出,样品表面含有 Si、O、Al 和 Co 4 种元素,说明钴氧化物负载在 β -SBA-15 的表面。这与 XRD 表征

结果一致。

图5 Co- β -SBA-15 的 EDS 谱图

2.2 工艺条件对氧化脱硫氧化反应性能的影响

2.2.1 萃取剂对催化氧化脱硫效果的影响

在模拟柴油为 30 mL、反应温度为 70 $^{\circ}$ C、反应时间为 1 h、催化剂质量为 0.5 g、氧化剂用量为 4 mL、萃取剂用量为 30 mL 的条件下,考察了萃取剂对催化氧化脱硫效果的影响,结果如表1所示。

表1 萃取剂对催化氧化脱硫反应的影响

萃取剂	水	甲醇	<i>N,N</i> -二甲基甲酰胺
脱硫率/%	12.57	33.61	75.34

由表1可以看出,当用 *N,N*-二甲基甲酰胺作萃取剂时,脱硫率最高。这是由于氧化剂与模拟柴油中的二苯并噻吩氧化生成砜和砜类有机物,而 *N,N*-二甲基甲酰胺与砜和砜类有机物的沸点相似、极性相近,均属于同一类溶剂,根据溶剂相似相溶原理,砜和砜类有机物易溶于 *N,N*-二甲基甲酰胺中,经萃取分离后,能够脱除大部分的砜和砜类有机物。而去离子水却是一种极性比较弱的溶剂,不利于砜和砜类有机物的脱除。因此,选用 *N,N*-二甲基甲酰胺为最佳萃取剂。

2.2.2 反应温度对催化氧化脱硫效果的影响

在模拟柴油为 30 mL、反应时间为 1 h、催化剂的质量为 0.5 g、氧化剂用量为 4 mL、*N,N*-二甲基甲酰胺萃取剂用量为 30 mL 的条件下,考察了反应温度对催化氧化脱硫效果的影响,结果如图6所示。

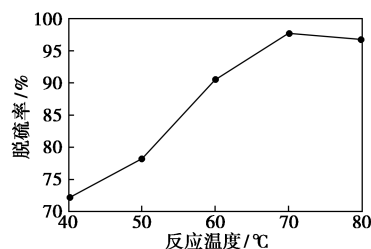


图6 反应温度对氧化脱硫反应的影响

由图6可以看出,随着反应温度的增加,模拟柴

油的脱硫率先增加后降低,当反应温度为 70℃ 时,脱硫效果最好,达到 97.71%。这是因为反应温度增加,过氧化氢分解生成羟基自由基,而且还激发了催化剂的活性组分,增大反应体系中活化分子百分比和分子的运动程度,进而增加有效碰撞次数和氧化脱硫进程,提高反应速率,有助于催化氧化脱硫反应的进行;但当反应温度过高时,过氧化氢的分解速度更快,过氧化氢的氧化能力下降,能参加氧化脱硫反应的过氧化氢逐渐变少,二苯并噻吩的脱除效果变差,使得催化氧化脱硫活性中心降低,脱硫率下降。因此,选择 70℃ 为最佳反应温度。

2.2.3 反应时间对催化氧化脱硫效果的影响

在模拟柴油为 30 mL、反应温度为 70℃、催化剂质量为 0.5 g、氧化剂用量为 4 mL、*N,N*-二甲基甲酰胺萃取剂用量为 30 mL 的条件下,考察了反应时间对催化氧化脱硫效果的影响,结果如图 7 所示。

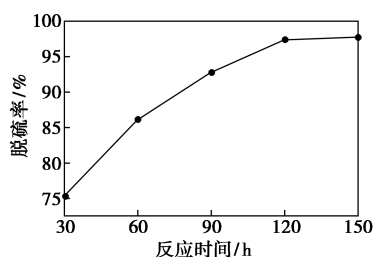


图 7 反应时间对催化氧化脱硫反应的影响

由图 7 可以看出,随着反应时间的增加,脱硫率不断提高,当反应时间超过 120 min 后,模拟油脱硫率趋于稳定,不再发生明显的变化。这是由于在反应初期,反应物和模拟柴油浓度较高,催化剂能够充分的反应,使二苯并噻吩的转化率迅速升高;当反应时间为 120 min 时,脱硫率已达 97.71%,随着反应时间的增加,二苯并噻吩类物质和过氧化氢的浓度逐渐减少,模拟柴油中二苯并噻吩质量分数越来越低,反应速率也逐渐减慢,模拟柴油的脱硫效率变得平稳,因此最佳反应时间为 120 min。

2.2.4 催化剂质量对催化氧化脱硫效果的影响

在模拟柴油为 30 mL、反应温度为 70℃、反应时间为 2 h、氧化剂用量为 4 mL、*N,N*-二甲基甲酰胺萃取剂用量为 30 mL 的条件下,考察了催化剂质量对催化氧化脱硫效果的影响,结果如图 8 所示。

由图 8 可以看出,随着催化剂质量的增加,模拟柴油的脱硫率逐渐升高,当催化剂质量为 0.5 g 时,脱硫率达到最大,之后随着催化剂质量的增加,脱硫率保持不变。这是由于刚增加 Co/ β -SBA-15 催化剂时,过氧化氢与酸性中心作用分解产生强氧化性

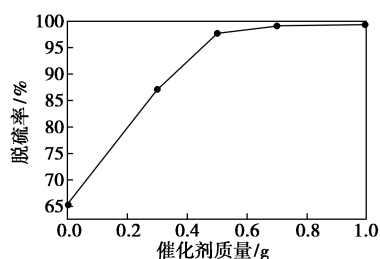


图 8 催化剂质量对催化氧化脱硫反应的影响

的羟基自由基,将二苯并噻吩氧化成二苯并噻吩砜,为过氧化氢提供更多的活性中心,二苯并噻吩与催化剂的接触几率增加,促使脱硫率增加迅速,当 Co/ β -SBA-15 催化剂质量超过 0.5 g 时,由于反应物浓度逐渐降低,催化剂的活性降低,抑制模拟柴油的分解,导致脱硫效果下降。因此,选择 0.5 g 为催化剂的最佳质量。

2.2.5 氧化剂用量对催化氧化脱硫效果的影响

在模拟柴油为 30 mL、反应温度为 70℃、反应时间为 2 h、催化剂质量为 0.5 g、*N,N*-二甲基甲酰胺萃取剂用量为 30 mL 的条件下,考察了氧化剂用量对催化氧化脱硫效果的影响,结果如图 9 所示。

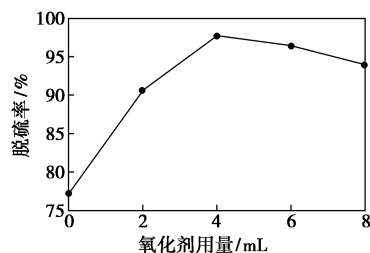


图 9 氧化剂用量对催化氧化脱硫反应的影响

由图 9 可以看出,随着氧化剂用量的增加,模拟柴油的催化氧化脱硫率先增加后下降,当氧化剂的用量为 4 mL 时,脱硫率最大为 97.71%。这是因为过氧化氢可以将模拟柴油中的二苯并噻吩氧化成亚砜或砜类化合物,在萃取剂存在下有利于脱除;但是过氧化氢作为氧化剂的同时还会自动发生分解反应^[20],为了使催化氧化脱硫反应进行完全,增加适量的过氧化氢可以提高氧化脱硫反应的脱硫率,但过多的过氧化氢会稀释萃取剂的浓度,脱硫率受到影响。因此,选择 4 mL 为最佳过氧化氢用量。

2.2.6 萃取剂用量对催化氧化脱硫效果的影响

在模拟柴油为 30 mL、反应温度为 70℃、反应时间为 2 h、催化剂质量为 0.5 g、氧化剂用量为 4 mL 的条件下,考察了萃取剂用量对催化氧化脱硫效果的影响,结果如图 10 所示。

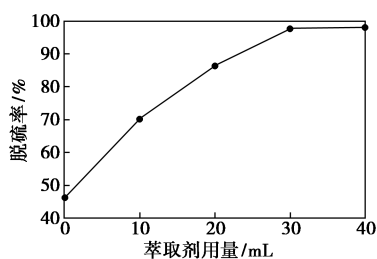


图 10 萃取剂用量对催化氧化脱硫反应的影响

由图 10 可以看出,随着萃取剂用量的增加,脱硫率不断升高,当萃取剂用量超过 30 mL 时,脱硫率趋于平稳,增加幅度减小。这是因为随着萃取剂用量的增加,二苯并噻吩进入到萃取剂中的量就越多,使其与过氧化氢和催化剂的接触几率提高,加快催化氧化的脱硫效率,脱硫率得到较大的提高;当萃取剂用量为 30 mL 时,萃取剂已为最佳的脱硫效果;当萃取剂超过 30 mL 时,继续增加其用量脱硫效果不明显,脱硫率上升缓慢。因而,选择 30 mL 为最佳萃取剂用量。

2.2.7 催化剂的重复使用性能

在反应结束后,用离心机离心分离出固相催化剂,用去离子水和无水乙醇多次重复洗涤,在 110℃ 的烘箱中干燥 12 h,得到催化剂,将其应用于模拟柴油的氧化脱硫反应中,重复 5 次后,脱硫效果如表 2 所示。

表 2 模拟柴油的氧化脱硫效果

重复次数	1	2	3	4	5
脱硫率/%	97.71	96.35	94.99	94.01	92.54

由表 2 可以看出,催化剂重复使用 5 次后,脱硫率稍微下降,说明该催化剂保持了良好的催化稳定性;而脱硫率下降是因为模拟柴油中的二苯并噻吩与过氧化氢生成的砜类硫化物在催化剂的表面聚集或者催化剂回收过程中的部分损失造成的^[21]。

3 结论

通过浸渍法成功地制备出 Co- β -SBA-15 催化剂,将其应用在模拟柴油的催化氧化脱硫反应中,结果发现,该催化剂具有良好的重复使用性能。在反应温度为 70℃、反应时间为 2 h、N,N-二甲基甲酰胺萃取剂用量为 30 mL、氧化剂用量为 4 mL、催化剂的质量为 0.5 g 的最佳实验条件下,模拟柴油的催化氧化脱硫效果最好,脱硫率高达 97.71%。

参考文献

[1] 邢鹏飞,石薇薇,李秀萍,等.NiWO₄ 的制备及其在离子液体中

深度氧化脱硫的应用[J].石油学报(石油加工),2017,33(2):334-340.

- [2] Ma X, Velu S, Kim J H, et al. 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]. Applied Catalysis B Environmental, 2005, 56(1-2): 137-147.
- [3] 倪雪花,龙湘云,聂红,等.硫化压力对 NiW/Al₂O₃ 催化剂加氢脱硫催化性能的影响[J].石油学报(石油加工),2016,32(3):444-452.
- [4] Mei H, Mei B W, Yen T F. A new method for obtaining ultra-low sulfur diesel fuel via ultrasound-assisted oxidative desulfurization [J]. Fuel, 2003, 82(4): 405-414.
- [5] Li C, Jiang Z, Gao J, et al. Ultra-deep desulfurization of diesel: Oxidation with a recoverable catalyst assembled in emulsion [J]. Chemistry, 2004, 10(9): 2277-2280.
- [6] Campos-Martin J M, Capel-Sanchez M C, Perez-Presas P, et al. Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2010, 85(7): 879-890.
- [7] 张存,王洪娟,刘涛,等.模拟油品氧化脱硫及反应动力学研究[J].燃料化学学报,2011,39(8):611-614.
- [8] 张珊珊,周新锐,王静,等.过氧化叔丁醇在钼催化剂下对二苯并噻吩的一步氧化脱硫[J].石油与天然气化工,2008,37(1):1-4.
- [9] 宋华,李国忠,李正光.磷酸季铵盐催化氧化汽油深度脱硫[J].燃料化学学报,2010,38(4):439-444.
- [10] 陈华皓,秦婉青,杨嘉鸿,等.胆碱磷酸盐的制备及其催化氧化脱硫性能[J].石油学报(石油加工),2018,34(2):284-291.
- [11] 李智超,李会鹏,赵华,等.Zr/ZSM-5-SBA-15 的制备及其氧化脱硫动力学研究[J].应用化工,2014,43(1):46-49.
- [12] 付辉,李会鹏,赵华,等.WO₃-ZSM-5/MCM-41 催化剂的合成及其催化氧化脱硫研究[J].无机盐工业,2014,46(7):75-78.
- [13] 奚强,刘长坤,赵春芳,等.酞菁钴催化氧化脱硫的机理研究[J].石油学报(石油加工),1998,14(2):97-99.
- [14] Guo L, Zhu W P, Li F. Research advances in micro/mesopore composite molecular sieves [J]. Nature Gas Chemical Industry, 2014, 39(4): 68-70.
- [15] 赵帅,刘亚亚,马博文,等.TiO₂- β /SBA-15 复合分子筛光催化氧化脱硫[J].现代化工,2018,38(7):145-149.
- [16] 徐新龙,沈健. β /SBA-15 复合分子筛的制备及其催化合成叔丁基苯酚的性能[J].石油化工,2014,43(7):767-773.
- [17] 吴淑杰,黄家辉,吴通好,等.SBA-15 介孔分子筛的合成、表征及其在苯酚叔丁基化反应的催化性能[J].催化学报,2005,26(5):412-416.
- [18] 杨静,明阳,孙宇,等.Cu- β /SBA-15 的制备及其吸附脱硫性能[J].石油学报(石油加工),2017,33(5):919-926.
- [19] Wang Z, Bao C, Quan G, et al. Increasing the oral bioavailability of poorly water-soluble carbamazepine using immediate-release pellets supported on SBA-15 mesoporous silica [J]. International Journal of Nanomedicine, 2012, 7(11): 5807-5818.
- [20] 苏建勋,艾东,赵荣祥,等.CuWO₄/C 复合物的制备和其在模拟油氧化脱硫中的应用[J].燃料化学学报,2015,43(12):1476-1481.
- [21] 李佳慧,胡嘉,赵荣祥,等.氨基酸功能化磷酸盐的制备及其催化氧化脱硫性能[J].燃料化学学报,2014,42(11):1394-1399. ■