

超声强化 Fenton 试剂对柴油靶物的 催化氧化脱硫

周生学*, 刘世巍, 杨泽东

(宁夏师范学院化学与化学工程学院, 宁夏 固原 756000)

摘要: 超声强化 Fenton 试剂催化氧化法对柴油靶物二苯并噻吩 (DBT) 脱硫进行了研究。在反应温度为 40℃, pH = 2.1, Fe^{2+} 与 H_2O_2 质量比为 0.08, 超声频率为 25 kHz 的条件下于超声仪中进行反应。反应时间为 10 min, 超声功率为 150 W 时, 其脱硫率达 82.65%, 与非超声条件下相比, 其脱硫率提高了 36%, 超声作用对柴油靶物氧化脱硫具有明显的促进作用。

关键词: 超声; 柴油靶物; 氧化; 脱硫

中图分类号: 0646

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)04-0103-02

Ultrasonic enhanced Fenton agent for desulfurization of diesel oil by catalytic oxidation method

ZHOU Xue-sheng*, LIU Shi-wei, YANG Ze-dong

(Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia Teachers University, Guyuan 756000, China)

Abstract: Ultrasonic enhanced Fenton agent is used for desulfurization of dibenzothiophene, a target for diesel oil, by catalytic oxidation method. The reaction is carried out under the following conditions: 40℃ of reaction temperature, 2.1 of pH, 0.08 mass ratio of Fe^{2+} and H_2O_2 and 25 kHz of ultrasonic frequency. The desulfurization rate is increased by 36% when the reaction time and ultrasonic frequency are 10 minutes and 150 W, respectively, comparing with the samples without ultrasonic treatment. It indicates that ultrasonic treatment obviously promotes the desulfurization of dibenzothiophene.

Key words: ultrasonic treatment; target of diesel oil; oxidation; desulfurization

近年来, 全国汽车保有量迅速增长, 其燃油燃烧造成了严重的空气污染, 在我国华北等地已持续出现严重雾霾天气。柴油中含硫物质主要是噻吩类, 而其中二苯并噻吩 (DBT) 的质量分数占 80% 左右^[1], 因此, 只要将噻吩类中的硫脱出, 就可以使油品中的硫质量分数大为降低^[2-6]。目前普遍采用的脱硫方法是柴油加氢脱硫, 但该法投资大, 不利于柴油的深度脱硫。

超声化学是声学与化学相互交叉渗透而发展起来的一门新兴边缘学科^[7-8]。超声波可以提高氧化剂的氧化性, 提高反应选择性, 迅速氧化硫化物, 明显缩短氧化反应时间, 而且还可以改变反应的途径和方向, 使氧化反应进行的更彻底^[9]。

过氧化氢-酸体系在超声波作用下, 使过氧化氢在酸性介质中分解为羟基自由基 ($\text{OH}\cdot$), 其氧化反应性能高于过氧化氢; 当体系中存在 Fe^{2+} , 更加速了羟基自由基的生成, 从而提高油品的氧化反应速率, 使油品的脱硫率提高^[10-11]。

笔者以二苯并噻吩为柴油中的含硫靶物, 采用超声波与 Fenton 试剂相结合, 将柴油中的有机硫化

物 (二苯并噻吩) 氧化为极性硫化物 (亚砷和砷), 然后用高选择性、易回收的极性溶剂萃取分离, 考察脱硫率情况。

1 实验部分

1.1 实验药品

二苯并噻吩 (DBT, 分析纯, 质量分数为 98%, 上海晶纯试剂有限公司生产); H_2O_2 (分析纯, 质量分数为 30%, 国药集团化学有限公司生产); Fe^{2+} ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 质量分数为 99.0%, 北京化工厂生产); 磷酸 (优级纯, 质量分数为 85% 以上, 国药集团化学有限公司生产); 磷酸二氢钠 (优级纯, 质量分数为 99.0%, 北京化工厂生产); 正己烷 (分析纯, 质量分数为 97.0% 以上, 国药集团化学有限公司生产)。

1.2 实验仪器

微波超声组合合成/萃取仪 (XH300B, 北京祥鹤科技发展有限公司生产); 高效液相色谱仪 (安捷伦 1200), 流动相为 $V(\text{甲醇}):V(\text{水}) = 90:10$, 流速为 1 mL/min。

1.3 实验过程

配制质量浓度为 15.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 DBT 溶液。取 10 mL DBT 溶液于反应发生器中,在其中加入 10 mL pH 为 2.1 的磷酸盐缓冲溶液,再加入 3 mL Fenton 试剂,将反应发生器置于超声微波合成仪中,设定超声功率为 50 W,温度为 40 $^{\circ}\text{C}$,超声时间为 10 min。反应后用高效液相色谱仪分析氧化后的产物。在相同的条件下,通过改变超声微波合成仪的超声功率为 100、150、200 W 重复以上实验,用高效液相色谱对产物进行分析,进行对比实验。

2 结果与讨论

DBT 标准品的高效液相色谱图如图 1 所示,其峰的保留时间在 3.601 min。DBT 在非超声条件下被氧化后的高效液相色谱图如图 2 所示。DBT 在超声功率为 150 W 时被氧化的高效液相色谱图如图 3 所示。

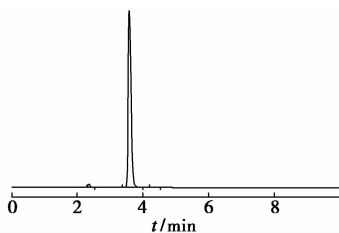


图 1 DBT 标准品的高效液相色谱图

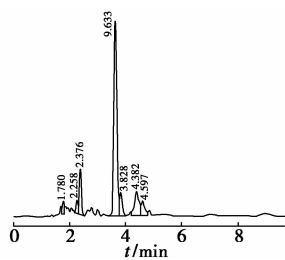


图 2 超声功率 0 W 时 Fenton 试剂氧化 DBT 高效液相色谱图

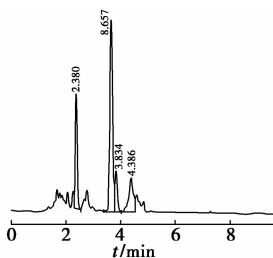


图 3 超声功率 150 W 时 Fenton 试剂氧化 DBT 高效液相色谱图

图 2 和图 3 中,在保留时间为 3.834 min 出现 1

个新峰,与 DBTO_2 标准品相应峰的保留时间一致,说明 DBT 被氧化的主要产物为 DBTO_2 。利用高效液相色谱观察氧化 DBT 产生的 DBTO_2 的峰面积可以得出脱硫率,选择氧化 DBT 的温度、超声功率和反应时间的优化条件。相对于图 2、图 3 在保留时间 3.601 min 处的峰面积减小,说明在超声条件下,DBT 的氧化速率加快或者其反应发生的途径改变了。

DBT 被 Fenton 试剂氧化后的脱硫率如图 4 所示。

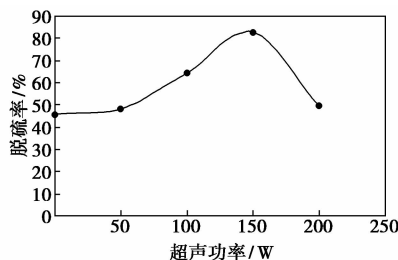


图 4 DBT 被 Fenton 试剂氧化后的脱硫率

由图 4 可以看出,超声作用下比非超声作用下脱硫率要高,而且在超声作用下,超声功率从 0 W 到 150 W 之间,其脱硫率呈增长趋势,当超声功率为 150 W 时其脱硫率最高,为 82.65%;超声功率大于 150 W 后脱硫率下降,因此可以断定柴油脱硫的最佳超声功率是 150 W。在超声功率为 150 W 的条件下,柴油靶物脱硫率比在非超声作用下的脱硫率高 36% 左右,说明超声作用对柴油脱硫反应的强化效果十分明显。并且在柴油靶物氧化脱硫反应中,脱硫效果最好的超声功率是 150 W。

3 结论

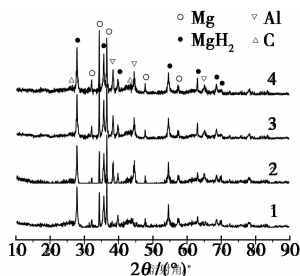
在超声条件下,Fenton 试剂对柴油靶物的催化氧化最高脱硫率达 82.65%;在非超声条件下,Fenton 试剂对柴油靶物的催化氧化脱硫率达 45.58%。对比两者之间的脱硫效果,超声波对于氧化脱硫率有着明显的促进作用,在超声条件下,更容易使 DBT 和氧化剂之间得到混合,从而使得 DBT 被氧化,提高氧化脱硫率。

参考文献

- [1] 马洁,王长水,张秀兰,等. 超声条件下 Ce^{4+} 对柴油氧化脱硫的比较研究[J]. 化学通报,2007,(8):604-608.
- [2] 李会鹏,赵华. 柴油氧化吸附脱硫工艺的研究[J]. 化工科技,2011,19(3):10-12.

(下转第 106 页)

如图 1 所示。X 射线衍射分析表明,物料主相为 MgH_2 、Mg 和 Al, Mg 在球磨中未全部氢化生成 MgH_2 , Al 以纳米晶的形式存在于复合材料中,图谱中并未发现 Mg_2Al_3 和 $Mg_{17}Al_{12}$ 生成,这主要是由于微晶碳分散作用致使部分 Mg 和 Al 以纳米单晶形式存在于复合材料中。随着 Al 质量分数的增加,衍射强度增强,说明复合材料中纳米晶粒度有所增大。



1—1% Al; 2—4% Al; 3—7% Al; 4—10% Al

图 1 球磨 3 h 材料 70Mg30CxAl 的 XRD 图

根据 Scherrer 方程,复合材料的纳米晶计算结果见表 1。由表 1 可以看出,球磨 3 h 后复合材料的纳米晶平均粒度为 39.1 ~ 52.2 nm,且随着 Al 质量分数的增加, Mg、 MgH_2 、Al 纳米晶粒度有所增大。当 Al 质量分数为 10% 时,材料中 Mg 纳米晶的平均粒度达 52.2 nm,这主要是因为 Al 为软金属,其硬度较小。添加过多的 Al 不利于球磨。但含 1% ~ 10% Al 的复合材料的平均纳米晶仍然小于 100 nm。

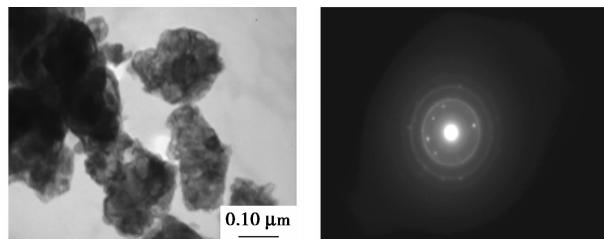
表 1 反应球磨 3 h 复合材料 70Mg30CxAl 的

主相平均晶粒尺寸 nm

材料组成	Mg	MgH_2	Al	平均粒度
(70Mg30C)1Al	48.4	35.4	16.5	39.1
(70Mg30C)4Al	56.0	32.0	20.7	41.6
(70Mg30C)7Al	68.3	29.4	30.8	43.3
(70Mg30C)10Al	73.4	34.6	32.1	52.2

反应球磨 3 h 复合材料 70Mg30CxAl 的 TEM 和 SAED 照片如图 2 所示,根据比例尺可以计算出各复合材料的粒度。Al 质量分数为 4% 和 10% 时,复合材料粒度在 100 ~ 120 nm 之间,分布不均匀,且发生了团聚。其选区电子衍射显示,以多晶衍射斑为主,表明复合材料以多晶占主导地位。

TEM 观测粒度与表 1 计算的 70Mg30C10Al 复合材料的纳米晶大小有一定偏差,这是由于利用谢乐公式计算的数值为纳米晶的平均大小,只有物料中单晶占主导地位时,才代表物料颗粒的大小,当单晶、多晶混杂时,谢乐公式计算出的纳米晶大小要小于 TEM 观测材料的粒度。由图 2 还可以看出,颗粒外部形貌变得更加不规则,孔隙增多,这是由于 Al 的添加使 Mg/C 复合材料原子之间的距离增大,不利于球磨。



(a) TEM 图

(b) SAED 图

图 2 反应球磨 3 h 复合材料 70Mg30C10Al 的 TEM 和 SAED 照片

2.2 Mg/C/Al 储氢材料吸放氢性能

不同质量分数的 Al 对 Mg/C 材料反应球磨的储氢密度的影响如表 2 所示。由表 2 可以看出,随着 Al 质量分数的增加,复合材料储氢密度有所减少。这是 Al 与氢气基本不发生反应,Al 的添加增大了复合材料的质量,以及 Al 对氢气分子分解成氢原子的能力相对较弱的缘故。

(上接第 104 页)

- [3] 于森,郭蓉,王刚. 国外柴油加氢脱硫催化剂的研究进展[J]. 当代化工,2008,37(6):624-626.
- [4] 程晓明,王治红,诸林. 汽柴油深度脱硫方法及发展现状[J]. 炼油与化工,2009,20(1):1-4.
- [5] 刘淑芝,孙兰兰,张晓丽,等. 柴油脱硫技术研究进展[J]. 化工进展,2007,29(2):212-215.
- [6] 张志军,杨成香,付群,等. 用氧化脱硫剂除去柴油中硫的方法[J]. 辽宁化工,2011,40(6):574-577.
- [7] 孙明珠,赵德智,孙微微. 超声波在柴油氧化脱硫中的应用

[J]. 精细石油化工进展,2008,(1):45-47.

- [8] 戴永川,亓玉台,赵德智. 柴油超声波-Fenton 试剂氧化脱硫反映研究[J]. 石油炼制与化工,2007,138(1):34-38.
- [9] 刘先军,王宝辉,刘淑芝,等. 超声波技术在柴油氧化脱硫中的应用[J]. 应用化工,2011,40(1):146-149.
- [10] 张华军,石文权,闫峰,等. 磷钼杂多酸盐催化剂的制备及脱硫应用[J]. 化学与粘合,2011,33(3):68-70.
- [11] 张存,马春艳,刘晓勤. 超声强化过氧化氢/三氯乙酸催化氧化柴油深度脱硫研究[J]. 燃料化学学报,2009,37(3):324-329. ■