

WO_x-SBA-15 催化氧化脱除汽油中 噻吩及 4,6-二甲基二苯并噻吩

邓邯邯¹, 黎先财^{1*}, 郭辉瑞^{1,2}, 杨沂凤¹

(1. 南昌大学理学院化学系, 江西 南昌 330031; 2. 宜春学院化学与生物工程学院, 江西 宜春 336000)

摘要:采用水热法合成了一系列不同的 WO_x-SBA-15 催化剂, 采用 X 射线粉末衍射、扫描电镜等对催化剂进行了表征。在汽油的氧化脱硫过程中, 考查了 WO_x-SBA-15 中不同的 Si 与 W 物质的量比对氧化脱硫率的影响。同时考察了氧化脱硫体系中温度、反应时间、催化剂用量、剂油体积比等对脱硫率的影响。结果表明, 催化剂的 Si 与 W 物质的量比为 SW20 时催化效果最好, 在该反应体系中最佳的反应条件是: 催化剂用量为 60 mg, 氧化反应时间为 30 min, 氧化温度为 60℃, O/S 的摩尔比为 30, 剂油比为 1.25, 萃取 4 次后模拟油的硫质量分数可从 1 210.83 μg/g 降低到 2.78 μg/g, 脱硫率可达 99.77%。

关键词:氧化脱硫; 4,6-二甲基二苯并噻吩; 介孔 SBA-15 分子筛

中图分类号: TQ426.81

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)07-0057-04

Removal of thiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophenes from gasoline by catalytic oxidation over WO_x-SBA-15 catalyst

DENG Han-dan¹, LI Xian-cai^{1*}, GUO Hui-rui^{1,2}, YANG Yi-feng¹

(1. Department of Chemistry, Nanchang University, Nanchang 33003, China;

2. College of Chemistry and Biology Engineering, Yichun University, Yichun 336000, China)

Abstract: A series of WO_x-SBA-15 catalysts with different Si/W molar ratio are prepared by hydrothermal methods (Marked as SW_n, n is the molar ratio of Si and W, n = 7, 5, 15, 20, 30, 40) and characterized by XRD, SEM, etc. The prepared catalyst is used in oxidation and extraction desulfurization of gasoline and model gasoline. The effects of the different Si/W molar ratios in WO_x-SBA-15 on oxidation desulfurization are investigated. The influence of temperature, the reaction time, catalyst oil ratio and the amounts of catalysts on the yield and quality are investigated. The results show that, the catalyst with molar ratio of Si and W as 20 shows higher activity in oxidative desulfurization than others. In the reaction system, the optimized conditions are shown as follows: 60 mg of catalyst dosage, 30 minutes of reaction time, 60℃ of reaction temperature, 30 of the molar ratio of O/S, 1.25 of volume ratio of oxidant to simulated oil, and four times of extraction. The sulfur level of gasoline can be decreased from 1 210.83 μg/g to 2.78 μg/g and the desulfurization rate is as high as 99.77%.

Key words: oxidative desulfurization; 4,6-dimethyldibenzothiophene; mesoporous SBA-15 molecular sieve

机动车尾气是 PM_{2.5} 颗粒的重要来源之一。机动车排放相关的油品关键指标就是硫的质量分数。与欧美等发达国家的油品相比较, 我国的汽柴油升级滞后^[1]。在国内应用较多的 FCC 汽油中存在的硫 70% 以噻吩及噻吩类衍生物的形式存在^[2], 所以脱除噻吩类硫是提高燃料油品质的关键步骤。

氧化脱硫就是利用强氧化剂将极性较低的噻吩类化合物氧化成极性较高的亚砷和砷类化合物, 再选择合适的极性溶剂将其萃取达到脱硫的目的^[1]。对国内外关于非均相催化剂氧化脱硫的研究报道进行分析发现, 过渡金属如 Mo、V、Pd、Cr、Co、Mn、Cu、W 等广泛应用于氧化脱硫的催化剂中。Zapata 等^[3]以双氧水为氧化剂, 分别以负载型 Pd、Cr₂O₃、

Co-Mo/Al₂O₃ 和非负载型 Mn_xO_y 为催化剂脱除噻吩、苯并噻吩(BT)和二苯并噻吩(DBT)的混合物。实验结果表明, 催化剂活性大小顺序: Pd > Cr₂O₃ > Mn_xO_y ≈ Co-Mo/Al₂O₃。其中, Pd/MgO-Al₂O₃ 催化剂的活性最高, 在 60℃ 下, 噻吩、BT 和 DBT 的转化率分别为 85%、81%、8%。Wang 等^[4]用油溶性的叔丁基光氧化物为氧化剂, 考查了 Mo/Al₂O₃ 催化剂添加 Co 和 Ni 后的氧化脱硫活性。研究表明, Co 和 Ni 与 Mo 结合均可使氧化活性位减少。本实验室科研人员近年来一直致力于燃料油的脱硫研究^[5-6], 其中黄绍祥等^[5]以介孔 SBA-15 分子筛为载体, 分别采用 H₂WO₄、H₂C₂O₄ 和 H₂WO₄、H₂O₂ 为钨源浸渍制备 WO₃/SBA-15 催化剂, 双氧水为氧化

收稿日期: 2014-02-19

基金项目: 江西省教育厅科研基金(GJJ12680)

作者简介: 邓邯邯(1990-), 女, 硕士生, 主要研究方向为燃料油的脱硫, 1572627978@qq.com; 黎先财(1961-), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为催化新材料, 通讯联系人, xcli@ncu.edu.cn。

剂进行氧化萃取脱硫,脱硫率可达 94.05%。笔者以 H_2O_2 为氧化剂, Na_2WO_4 为钨源,水热法制备 WO_x -SBA-15 催化剂,考察催化剂催化氧化脱硫的性能。W 系催化剂催化活性高,且便于催化剂的回收利用。SBA-15 具有优良的结构性能^[7],规整的孔道结构,较窄的孔径分布,稳定性高,比表面积大,可将尽可能多的活性组分分散在其表面。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

P123 (EO20PO70EO20, Aldrich 产品);正硅酸四乙酯(国药集团化学试剂公司生产);盐酸(分析纯,西陇化工股份有限公司生产);噻吩(Alfa Aesar 生产);4,6-二甲基二苯并噻吩(阿拉丁试剂);正辛烷(国药集团化学试剂公司生产);30% H_2O_2 (西陇化工股份有限公司生产);N-甲基吡咯烷酮(天津大茂化学试剂厂生产);FCC 汽油(九江炼油厂生产),总硫质量分数为 1 210.83 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。

WK-2D 型微库仑综合分析仪,江苏江分电分析仪器有限公司生产;电子天平,Sartorius BSA 系列电子天平;集热式恒温加热磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限责任公司生产;1 400 $^\circ\text{C}$ 快速升温节能箱式电炉 SSJ-14A,洛阳神佳窑业有限公司生产。

1.2 催化剂制备

采用直接水热合成催化剂的方法制备系列催化剂,按照文献[8-9]的方法合成。以 Na_2WO_4 为钨源,正硅酸乙酯为硅源合成不同物质的量的比的 WO_x -SBA-15,记为 SW_n (n 为 Si 与 W 物质的量比, $n = 7.5, 15, 20, 30, 40$)。

1.3 氧化实验

将模拟汽油置于 50 mL 的三口瓶中,再将一定量的 H_2O_2 和 WO_x -SBA-15 混合加入三口瓶中进行回流反应;反应完成后加入萃取剂 N-甲基吡咯烷酮(NMP)进行萃取分离,取油相进行硫质量分数分析。

模拟油的配制:配制 2 种模拟汽油分别记为模拟油 1 和模拟油 2。模拟油 1 是由噻吩与正辛烷配成硫质量分数为 1 210.83 $\mu\text{g}/\text{g}$ 的模拟汽油。模拟油 2 是由噻吩、4,6-二甲基二苯并噻吩与正辛烷配成硫质量分数为 1 210.83 $\mu\text{g}/\text{g}$ 的模拟汽油。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 XRD 分析

WO_x -SBA-15 催化剂的广角 XRD 谱图如图 1

所示。

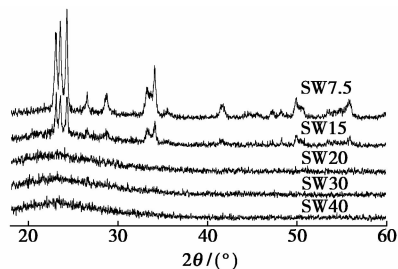


图 1 WO_x -SBA-15 催化剂的 XRD 谱图

由图 1 可知,在 25° 附近均出现 1 个宽峰,这归属于无定形的 SiO_2 衍射峰。SW 值越高即 W 的质量分数越低时,只有载体 SBA-15 表现出的无定形的 SiO_2 衍射峰较为明显。而 WO_x 与硅胶不会反应形成晶相化合物或者固溶体^[10],则 W 物种在 SBA-15 表面很有可能以无定型态或高分散隔离状态存在。当 SW 值越低即 W 的质量分数逐渐升高, WO_x 物种的晶相峰逐渐显现并且加强,表明 WO_x 的分散量受到介孔分子筛表面积大小的限制,超过限度值,剩余的 WO_x 聚集成晶相。

2.1.2 SEM 分析

WO_x -SBA-15 的扫描电镜图如图 2 所示。

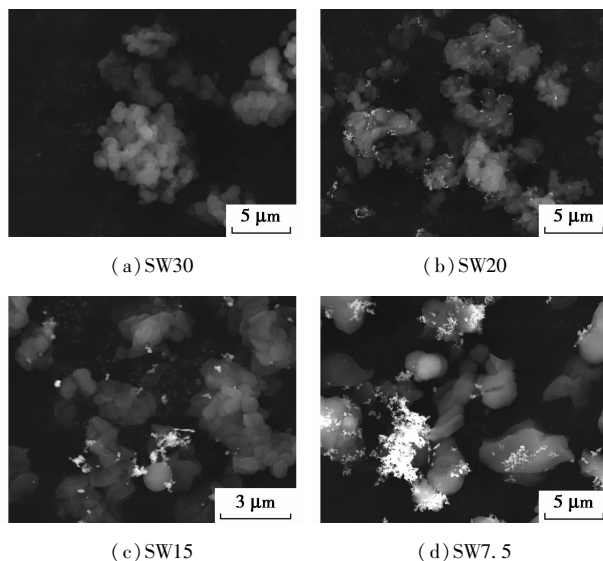


图 2 WO_x -SBA-15 的 SEM 图

由图 2 可以看到, WO_x -SBA-15 的长度约为 1.28 ~ 3.60 μm 。不同的 Si/W 值所得到的催化剂形态大体相同,均为长条的米粒状,所以说 W 物种的加入并没有改变分子筛的整体结构。但是图片显现, SW_n 值越小即 W 质量分数越高,粒子分散越不均匀,且出现部分团聚状的小颗粒现象越多,这是由于在焙烧过程中,未与硅胶作用的 WO_x 从 WO_x -

SBA-15 骨架中脱除形成的 WO_x 晶相聚集,这与 XRD 测试分析结果相吻合。图 2(b) 可以看到, SW20 催化剂中分子筛外貌的 W 物种分布最为均匀,这是下面所提到其催化作用好的原因之一。

2.2 SW 值对氧化萃取脱硫率的影响

反应温度为 40°C , 反应时间为 30 min, $n(\text{O}):n(\text{S}) = 10:1$, 催化剂的质量为 0.03 g, 萃取剂为 NMP, 剂油体积比为 1, 采用不同 SW 值的 WO_x -SBA-15 催化剂时, 模拟汽油的氧化萃取脱硫率如图 3 所示。

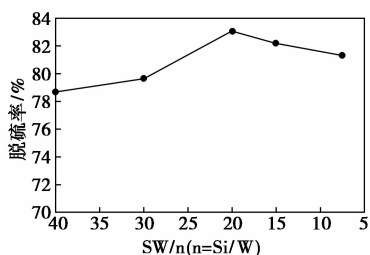


图3 采用不同 SW 值(Si/W)的 WO_x -SBA-15 催化剂时模拟汽油 1 的氧化脱硫率

由图 3 可知,随着 SW 值的降低即 W 的质量分数的增加,模拟汽油的氧化脱硫率呈现先增后减的趋势。负载型催化剂使得 W 能够高度分散在载体表面,使得反应物分子能更有效地接触到 W 活性中心,氧化萃取脱硫率升高。当 SW 值越来越低,W 的质量分数不断增加时,较多的 W 进入分子筛骨架,使 SBA-15 结构受到影响并且孔径分布也不均匀^[11],催化剂比表面积下降,导致催化剂可以有效利用的表面酸中心降低,从而影响其催化效率。所以,在较温和的温度下,比较短的反应时间, WO_x -SBA-15 表现出很好的催化性能,且最佳 SW 值为 20,氧化脱硫率达 83.05%。

2.3 反应温度和时间对氧化萃取脱硫率的影响

在催化剂为 WO_x -SBA-15 (SW20), 催化剂的用量为 0.03 g, $n(\text{O}):n(\text{S}) = 10:1$, 萃取剂为 NMP, 剂油体积比为 1 的条件下进行了氧化萃取实验,取模拟油的油相进行分析检测,并计算脱硫率,结果如图 4 所示。

由图 4 可知,反应温度升高,脱硫率也逐渐升高,当氧化的温度达到 60°C 时脱硫率最高。之后升高氧化反应温度,其脱硫率呈下降趋势。由于双氧水不稳定,温度升高会加速 H_2O_2 的分解,使得反应活性降低,所以温度越高对本氧化脱硫体系并不有利。同时,图 4(b) 是在 60°C 下改变氧化时间得到的数据,可以看到氧化时间对脱硫的影响不大,总体

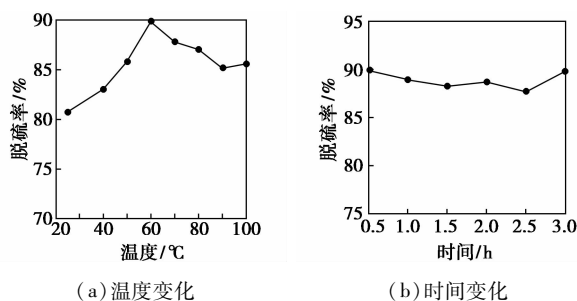


图4 反应温度和时间对模拟油 1 氧化脱硫的影响

脱硫率都较高,从节能考虑,选择氧化时间为 30 min。此时,脱硫率最高达 89.87%。

2.4 O/S 的摩尔比对氧化萃取脱硫率的影响

在催化剂为 WO_x -SBA-15 (SW20), 催化剂的用量为 0.03 g, 剂油体积比为 1, 反应时间为 0.5 h, 反应温度为 60°C , 萃取剂为 NMP 的条件下进行氧化萃取实验,取模拟油的油相进行分析检测并计算脱硫率,结果如图 5 所示。

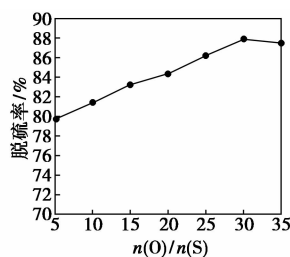


图5 O/S 的摩尔比对模拟油 1 氧化脱硫的影响

由图 5 可以看到,随着 O/S 的摩尔比增大即氧化剂的用量增加,氧化脱硫率也逐渐增加。这是因为加入的 H_2O_2 的量增加使得整个氧化反应朝着正反应方向进行,使得更多的噻吩转化为亚砷和砷。当 O/S 的摩尔比增加到 30 时,氧化脱硫反应达到平衡,继续增加 H_2O_2 的量不能使脱硫率增大,脱硫率最高可达 87.85%。

2.5 剂油体积比对氧化萃取脱硫的影响

在催化剂为 WO_x -SBA-15 (SW20), 催化剂的

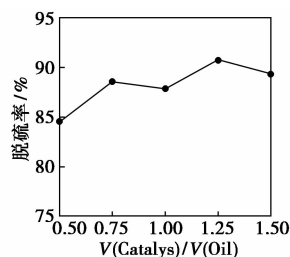


图6 剂油体积比对模拟油 1 氧化脱硫反应的影响

用量为 0.03 g, 反应时间为 0.5 h, 反应温度为 60℃, O/S 的摩尔比为 30, 萃取剂为 NMP 的条件下进行氧化萃取实验, 取模拟油的油相进行分析检测并计算脱硫率, 结果如图 6 所示。

由图 6 可以得出, 剂油体积比的增大使得脱硫率总的趋势是增大的, 但不是有规律的递增。当剂油体积比为 1.25 时, 氧化脱硫的效率最高, 达到了 90.77%。

2.6 催化剂的用量对氧化萃取脱硫率的影响

在催化剂为 WO_x -SBA-15 (SW20), 反应时间为 0.5 h, 反应温度为 60℃, O/S 的摩尔比为 30, 剂油体积比为 1.25, 萃取剂为 NMP 的条件下进行氧化萃取实验, 取模拟油的油相进行分析检测并计算脱硫率, 结果如图 7 所示。

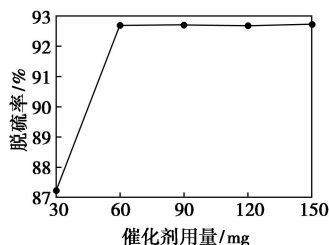


图 7 催化剂的用量对模拟油 1 脱硫率的影响

由图 7 可以看到, 催化剂的用量从 30 mg 增加到 60 mg 时, 脱硫率增大的幅度很大, 继续增加催化剂的用量时, 脱硫率变化幅度很小, 考虑到经济效益, 选择 60 mg 为宜。此时硫质量分数为 88.51 $\mu\text{g/g}$, 脱硫率为 92.69%。

2.7 萃取次数对脱硫的影响

在催化剂为 WO_x -SBA-15 (SW20), 催化剂的用量为 0.06 g, 反应时间为 0.5 h, 反应温度为 60℃, O/S 的摩尔比为 30, 剂油体积比 1.25, 萃取剂为 NMP 的条件下进行氧化萃取实验, 取模拟油的油相进行分析检测并计算脱硫率, 结果如图 8 所示。

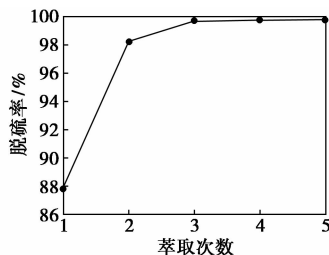


图 8 萃取次数对氧化脱硫的影响

由图 8 可以看到, 萃取次数越多, 其脱硫效率越大, 最好的脱硫效率可达 99.77%。这是因为噻吩及其衍生物的氧化产物亚砷、砷等在正辛烷或汽油

中有一定的溶解度^[12], 通过萃取剂的一次萃取不能完全将其去除。从图 8 可以看到, 萃取次数的增加使得硫质量分数越来越低, 在萃取 4 次之后基本达到平衡。氧化萃取之后脱硫效率最优时, 硫质量分数为 2.78 $\mu\text{g/g}$ 。

为了确定汽油氧化前后含硫化合物的变化, 采用 GC-PFPD 分析方法对模拟油 2 氧化前后进行含硫分析。取反应后模拟油 2 的油相进行气-质连用分析检测, 经过定性分析, 在最优反应条件下对模拟油 2 中各组分的脱硫效果同样很好, 经过测试硫质量分数降为 8.72 $\mu\text{g/g}$, 脱硫率达到 99.28%。

3 结论

(1) 采用水热法制备了 Si 与 W 摩尔比不同的 WO_x -SBA-15 催化剂, 将其用于噻吩模拟油氧化脱硫反应, 当 Si 与 W 摩尔比为 20 时, 制得的 WO_x -SBA-15 催化剂具有最佳的活性。在整个反应过程中, 用 NMP 为萃取剂, 当催化剂的用量为 0.06 g, 反应时间为 0.5 h, 反应温度为 60℃, O/S 的摩尔比为 30, 剂油体积比为 1.25 的条件下脱硫率可达 92.69%。进行深度萃取, 萃取 4 次后模拟油的硫质量分数可从 1 210.83 $\mu\text{g/g}$ 降低到 2.78 $\mu\text{g/g}$, 脱硫率可达 99.77%。

(2) 将测试的最佳脱硫条件用于含有噻吩和 4,6-二甲基二苯并噻吩的模拟油的氧化脱硫反应, 也得到了很好的脱硫效果, 硫质量分数降到 8.72 $\mu\text{g/g}$, 总脱硫率达到了 99.28%。表明 WO_x -SBA-15 作为催化剂用于双氧水的氧化脱硫对噻吩硫和 4,6-二甲基二苯并噻吩硫的脱除效果很好。

参考文献

- [1] 李红, 崔新爱, 胡道道. 过氧化氢氧化燃料油深度脱硫研究进展[J]. 化工进展, 2010, 29(2): 350-356, 361.
- [2] 殷长龙, 夏道宏. 催化裂化汽油中类型硫含量分布[J]. 燃料化学学报, 2001, 29(3): 256-258.
- [3] Zapata B, Pedraza F, Miguel A, et al. Catalyst screening for oxidative desulfurization using hydrogen peroxide [J]. Catal Today, 2005, 106(1/2/3/4): 219-221.
- [4] Wang Danhong, Qian Eika, Weihua, Amano Hiroshi, et al. Oxidative desulfurization of fuel oil (Part I): Oxidation of dibenzothiophenes using eel butylhydroperoxide [J]. Applied Catalysis A, 2003, 253(1): 91-99.
- [5] 黄绍祥, 黎先财, 黄晓文, 等. WO_3 /SBA-15 催化剂的制备及其氧化脱硫性能[J]. 石油化工, 2009, 38(12): 1281-1285.
- [6] 黎先财, 魏国, 曾晓放, 等. 活性炭的改性制备及其吸附脱硫性能[J]. 南昌大学学报(工科版), 2009, 31(3): 215-217, 222.

(下转第 62 页)

1 材料与方 法

1.1 样品来源

土壤样品采自茂名市郊的香蕉园。

1.2 培养基

羧甲基纤维素钠(CMC-Na)培养基: CMC-Na 10 g, (NH₄)₂SO₄ 10 g, 琼脂粉 20 g, Mandels 无机营养液(含 1% 微量元素液)1 000 mL, 自然 pH。

液体发酵产酶培养基: 秸秆(香蕉秆粉: 麸皮 = 1:1)(未过筛)50 g, (NH₄)₂SO₄ 2 g, Mandels 无机营养液 1 000 mL, pH 为 6.0。

固体发酵产酶培养基: 秸秆粉或麸皮(未过筛)、(NH₄)₂SO₄、Mandels 无机营养液按一定比例配制, 自然 pH。

1.3 纤维素酶菌株的筛选

取泥样 2 g, 悬浮于 10 mL 无菌水中, 取 0.2 mL 悬浮液涂布于 CMC-Na 培养基平板上, 28℃ 培养, 直至长出菌落。选取生长较快、菌落较大的菌株, 在 CMC-Na 培养基中连续划线分离, 得到以羧甲基纤维素作唯一碳源快速生长的单菌落。取纯化的菌体分别接种于固体或液体发酵培养基中, 30℃, 160 r/min(液体培养), 培养至第 5~6 d, 提取粗酶液, 测定纤维素酶活力, 选取酶活力最高的菌株进行后续试验。

1.4 菌株鉴定

根据分离菌株的菌落及菌体形态等特征并参考文献[8-9], 初步鉴定归属。

1.5 最适产酶条件试验

150 mL 三角烧瓶中装 10 g 培养基, 接种量为 2 mL(孢子浓度约 10⁷ CFU/mL, OD₆₀₀ 约 1.3), 料液比为 1:2.5。接种后于霉菌培养箱 30℃ 培养, 湿度保持 80% 以上, 接种 48 h 后隔天翻曲 1 次。培养 5~6 d, 取发酵曲 1 g, 加蒸馏水 10 mL, 搅拌均匀, 30℃、100 r/min 振荡浸提 1 h, 双层纱布过滤, 滤液经 4℃、5 000 r/min 离心 15 min, 上清为粗酶液, 测

定粗酶液纤维素酶活力。分别改变碳源、氮源、温度、pH 等参数, 研究其最适产酶条件, 个别变动将在文中指出。

1.6 酶活力测定及酶活力定义

用 3,5-二硝基水杨酸(DNS)法测定还原糖含量, CMCase、β-Glucosidase、FPA 3 种酶活力测定具体方法参考文献[10]。木聚糖酶活力测定方法同 CMCase, 底物为 1% 的木聚糖。

酶活力定义: 在上述反应条件下, 每克曲(或每 mL 粗酶液)每分钟催化底物水解生成 1 μg 葡萄糖(木糖)所需的酶量, 定义为 1 个酶活力单位(U), 以 U/g(或 U/mL)表示。下同。

1.7 纤维素酶酶学性质

在 50℃ 酶解时, 分别测定粗酶液在 pH 为 3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0 下的酶活力, 确定其最适反应 pH。在缓冲液 pH 为 4.8 中, 分别测定 40~80℃ 不同温度下酶解时的酶活力, 确定其最适反应温度。

1.8 纤维素酶的酶解性能

按 1:10 比例, 用柠檬酸-柠檬酸钠缓冲液(pH 为 4.8)浸提 XA-1 发酵曲, 得粗酶液。按酶用量为每克秸秆加粗酶液 10 mL 的比例加入经 4% NaOH 溶液处理过的香蕉秆(或水葫芦)中, 50℃、100 r/min 振荡酶解, 每隔 4 h 取酶解液, 测定还原糖含量^[11]。

$$\text{酶解得率}(\%) =$$

$$(\text{还原糖生成量}(\text{g}) / \text{秸秆粉质量}(\text{g})) \times 0.9 \times 100\%$$

式中, 0.9 为纤维素和葡萄糖之间的转换系数。

2 结果与讨论

2.1 高产纤维素酶菌株的筛选结果

经羧甲基纤维素钠培养基平板涂布及划线分离纯化, 得到 4 株利用 CMC-Na 作碳源生长良好的菌株, 分别将其编号为 XA-1~XA-4, 其中 XA-1 菌株生长最快, 菌落最大。

对 4 株菌分别进行液体发酵和固体发酵复筛, 结果见表 1。

(5):412-416.

(上接第 60 页)

- [7] Zhao D Y, Sun J Y, Li Q Z, *et al.* Morphological control of highly ordered mesoporous silica SBA-15 [J]. *Chem Mater*, 2000, 12: 275-279.
- [8] 郭昌文, 戴维林, 曹勇, 等. W-SBA-15 的原位合成及其在环戊烯氧化反应中的催化性能研究[J]. *化学学报*, 2003, 61(9): 1496-1499.
- [9] 陈杨英, 韩秀文, 包信和. W-SBA-15 介孔分子筛的直接合成及其对环己烯环氧化反应的催化性能[J]. *催化学报*, 2005, 26

- [10] 刘英骏, 吴江平, 郭沁林, 等. XRD 和 XPS 法研究 WO₃/SiO₂ 体系[J]. *催化学报*, 1987, 8(1): 14-19.
- [11] 胡林华, 季生福, 刘倩倩, 等. 含钨 SBA-15 介孔分子筛催化剂的表面酸性和羟基分布[J]. *催化学报*, 2007, 28(11): 980-986.
- [12] Deshpande A, Bassi A, Prakash A. Ultrasound assisted, base catalyzed oxidation of 4, 6-dimethyldibenzothiophene in a biphasic diesel acetonitrile system[J]. *Energy & Fuels*, 2005, 19(1): 28-34. ■