

# FCC 模拟汽油中氧化-萃取耦合脱硫研究

周鸿燕

(济源职业技术学院冶金化工系, 河南 济源 459000)

**摘要:**以二苯并噻吩(DBT)溶于正辛烷配制成 FCC 模拟汽油(硫质量分数为 800  $\mu\text{g/g}$ ),以杂多酸季铵盐 $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3]_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 为催化剂, $\text{H}_2\text{O}_2$ 为氧化剂,离子液体 $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$ 为萃取溶剂,考察了催化氧化时间、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 用量、催化剂用量及反应温度对 FCC 模拟汽油氧化萃取耦合脱硫的影响,并探讨了氧化萃取耦合脱硫的反应机理。结果表明:当催化氧化时间  $t=120\text{ min}$ ,反应温度  $T=60^\circ\text{C}$ , $n(\text{催化剂})/n(\text{S})=0.05$ , $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{S})=4$ ,萃取剂 $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$ 体积  $V=1\text{ mL}$ 时,FCC 模拟汽油脱硫率可达 95.1%。 $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3]_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{H}_2\text{O}_2/[\text{BMIM}]\text{BF}_4$ 体系具有较好的循环使用能力,循环使用 5 次后脱硫率没有明显下降。

**关键词:**杂多酸;离子液体;催化氧化脱硫;FCC 汽油

中图分类号:TQ252.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)11-0076-03

## Desulfurization of FCC simulated oil by coupling oxidation-extraction

ZHOU Hong-yan

(Jiyuan Vocational and Technical College, Jiyuan 459000, China)

**Abstract:** The desulfurization of the simulated oil(S content 800 ppm)consisting dibenzothiophene and *n*-octane is performed by oxidation-extraction coupling method with  $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3]_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  as catalyst, $\text{H}_2\text{O}_2$  as oxidant and  $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$  as extraction solvent. The effects of the oxidation time, the oxidant and catalyst dosage, the temperature and the reaction mechanism on oxidation-extraction coupling desulfurization are investigated. The results show that the removal rates of DBT can reach 95.1% under the following conditions: 120 minutes of the oxidation time,  $60^\circ\text{C}$  of the temperature, 0.05 of  $n(\text{catalyst})/n(\text{S})$ , 4 of  $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{S})$  and 1 mL of  $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$ . The system  $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3]_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{H}_2\text{O}_2/[\text{BMIM}]\text{BF}_4$  could be recycled for five times without the obvious decrease in activity.

**Key words:** heteropolyacids; ionic liquid; catalytic oxidative desulfurization; FCC gasoline

汽油中存在的硫化物严重影响着汽油的质量,造成诸多危害,如腐蚀石油加工设备,使用于汽油精制的催化剂中毒,降低汽油的氧化稳定性等。并且含硫汽油燃烧产生的含氧硫化物是酸雨形成和大气污染的一个重要因素。因此,低硫甚至无硫油品的生产迫在眉睫<sup>[1-2]</sup>。

目前工业上采用的加氢脱硫虽然能够脱除汽油中大部分的硫化物,但是存在设备投资和生产操作费用高,操作条件苛刻,汽油辛烷值降低等问题,且不能满足深度脱硫的要求<sup>[3-4]</sup>。氧化脱硫被认为是深度脱硫中最有前景的方法之一<sup>[5-6]</sup>。

笔者以离子液体 $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$ 为萃取剂,利用合成的一种杂多酸季铵盐 $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3]_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 催化氧化萃取脱除 FCC 汽油中的含硫化合物,探讨影响脱硫率的因素。同时对其进行了红外表征。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

*N*-甲基咪唑(分析纯,上海山浦化工有限公司生产);溴代正丁烷(分析纯,池州市南天化学试剂有限公司生产);30%双氧水(分析纯,宜兴市化学

化学试剂有限公司生产);十六烷基三甲基溴化铵(分析纯,上海沪宇试剂有限公司生产);二苯并噻吩(分析纯,Alfa Aesar 生产);正辛烷(分析纯,沈阳化学试剂厂生产)。

恒温磁力搅拌器(DF-101S 型,巩义市予华仪器有限公司生产);旋转蒸发器(RE-5210A 型,上海比朗仪器有限公司生产);傅里叶红外光谱仪(EQUINOX55 型,BRUKE 公司生产);气相色谱仪(GC9710 型,浙江福立分析仪器有限公司生产)。

### 1.2 催化剂的制备<sup>[7]</sup>

称取一定量的  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$  和  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  分别溶于适量乙醇和蒸馏水中,将  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  水溶液缓慢滴加到  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$  的乙醇溶液中,室温搅拌 2 h,得到白色沉淀。过滤,沉淀用乙醇洗涤 5 次,离心分离,产物在  $65^\circ\text{C}$  真空干燥箱中干燥 24 h,即得产物 $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3]_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 。

### 1.3 离子液体 $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$ 的制备<sup>[8]</sup>

离子液体 $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$ 采用两步法合成:

取一定量的溴代正丁烷缓慢加入到 *N*-甲基咪唑中,在氮气保护下,将混合物升温至  $80^\circ\text{C}$ ,回流恒温磁力搅拌 24 h。反应结束后将反应液冷却至室

温,用乙酸乙酯洗涤5次,在真空干燥箱里干燥至恒重,即得中间体[BMIM]Br。

称取一定量的中间体[BMIM]Br和 $\text{NH}_4\text{BF}_4$ 于三口烧瓶中,加入适量丙酮作为溶剂,在 $80^\circ\text{C}$ 恒温磁力搅拌下反应12h,反应结束后冷却至室温,用二氯甲烷洗涤5次, $80^\circ\text{C}$ 下真空干燥6h,即得离子液体[BMIM] $\text{BF}_4$ 。

#### 1.4 脱硫实验

将DBT溶于正辛烷配制成硫质量分数为 $800\ \mu\text{g/g}$ 的FCC模拟汽油,取模拟汽油5mL于三口烧瓶中,取适量30%双氧水、催化剂 $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3]_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 和1mL萃取剂[BMIM] $\text{BF}_4$ 于上述三口烧瓶中。在恒温下磁力搅拌,待反应完毕,冷却离心,取上层油相分析硫质量分数,计算脱硫率。催化剂和萃取剂[BMIM] $\text{BF}_4$ 经过简单再生循环使用。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂 $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3]_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的红外表征

催化剂 $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3]_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的红外表征如图1所示。 $700\sim 1\ 100\ \text{cm}^{-1}$ 出现Keggin结构的4个特征谱带: $798.50\ \text{cm}^{-1}$ 为P—O特征吸收峰,

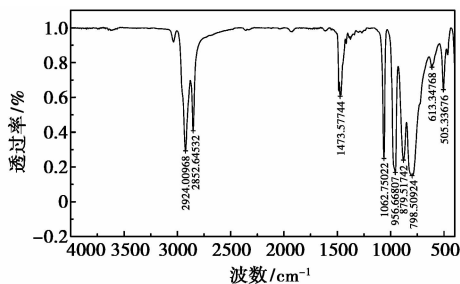


图1  $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3]_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的红外图谱

$879.51\ \text{cm}^{-1}$ 为 $\text{Mo}=\text{O}$ 特征吸收峰, $956.66\ \text{cm}^{-1}$ 为 $\text{Mo}-\text{O}_{\text{b1}}-\text{Mo}$ 特征吸收峰, $1\ 062.75\ \text{cm}^{-1}$ 为 $\text{Mo}-\text{O}_{\text{b2}}-\text{Mo}$ 特征吸收峰,说明催化剂 $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3]_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 仍然保持杂多酸 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的Keggin结构; $2\ 852.64$ 、 $2\ 923.00\ \text{cm}^{-1}$ 为脂肪族C—H伸缩振动,是催化剂上十六烷基的特征峰。

### 2.2 反应时间对FCC模拟脱硫率的影响

在反应温度 $T=60^\circ\text{C}$ , $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{S})=4$ , $n(\text{催化剂})/n(\text{S})=0.05$ ,萃取剂[BMIM] $\text{BF}_4$ 体积 $V=1\ \text{mL}$ 时,考察反应时间对脱硫率的影响,结果如图2所示。

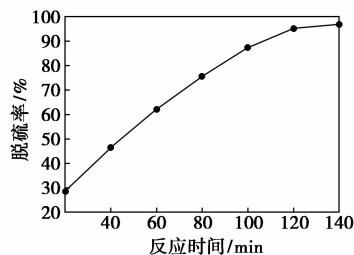


图2 反应时间对FCC模拟汽油脱硫率的影响

由图2可知,FCC模拟汽油的脱硫率随着反应时间的延长而增大,当反应时间为120min时,脱硫率趋于最大值。120min后脱硫率变化趋于平缓,继续延长反应时间,脱硫率增加不明显。因此最佳反应时间取120min。

### 2.3 氧化剂用量对FCC模拟汽油脱硫率的影响

在氧化萃取耦合脱硫系统中,氧化剂的用量对脱硫率有很大的影响。当反应时间 $t=120\ \text{min}$ ,水浴温度 $T=60^\circ\text{C}$ , $n(\text{催化剂})/n(\text{S})=0.05$ 时,考察氧化剂用量对FCC汽油脱硫率的影响,结果如图3所示。

由图3可知,随着氧化萃取耦合体系中氧化剂用量的增加,FCC模拟汽油的脱硫率先增大后趋于

润滑材料,2012,39(2):12-14。

- (上接第75页)
- [3] 孙令国,王永刚,李久盛,等.含氮氨基酸能团硼酸酯添加剂的制备及摩擦学性能研究[J].润滑与密封,2011,36(01):61-64。
- [4] 张浩,涂政文,付尚发.含氮硼酸酯添加剂的合成及其摩擦学性能研究[J].润滑与密封,2008,33(08):94-97。
- [5] 黄伟九,陈波水,董浚修.多功能含硫氮硼酸酯的性能研究[J].合成润滑材料,2001,(02):11-14。
- [6] Yan J,Zeng X,Vander E, et al. The tribological performance and tribochemical analysis of novel borate esters as lubricant additives in rapeseed oil[J]. Tribology International,2014,71:149-157。
- [7] 纪灵娟,陈鹏,王德,等.可用作润滑油添加剂的含氮硼酸酯的制备[J].辽宁石油化工大学学报,2012,32(1):5-8。
- [8] 孟艳,王荣福,陈美名.硼酸酯的合成及水解稳定性[J].合成
- [9] 柴多里,杜润平,胡献国.含氮硼酸酯的合成及其抗磨减摩特性研究[J].润滑与密封,2007,32(12):50-52。
- [10] 刘广龙,胡俊芹,孙霞,等.含氮硼酸酯添加剂的研究现状[J].润滑与密封,2004,(2):114-116。
- [11] 李久盛,冯钰,任天辉.有机硼酸酯在菜籽油中的摩擦学研究[J].润滑油,2004,19(2):32-34。
- [12] Li J,Xu X,Wang Y, et al. Tribological studies on a novel borate ester containing benzothiazol-2-yl and disulfide groups as multifunctional additive[J]. Tribology International,2010,43(5/6):1048-1053。
- [13] Sun Y,Hu L,Xue Q. Tribological properties and action mechanism of *N,N*-dialkyl dithiocarbamate-derived *S*-hydroxyethyl borate esters as additives in rapeseed oil[J]. Wear,2009,266(9/10):917-924. ■

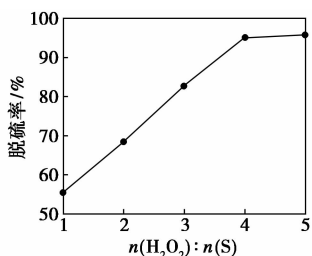


图 3 氧化剂用量对 FCC 模拟汽油脱硫率的影响

稳定。这是因为氧化剂用量增加时,氧化剂和催化剂接触的机会增大,过氧化态的磷钼酸蓝生成速率加快,进而增大模拟汽油中 DBT 的脱除率。当  $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{S}) = 4$  时,脱硫率趋于最大值,继续增大氧化剂用量,脱硫率不再明显提高。这是由于在氧化萃取耦合脱硫过程中,存在双氧水对 DBT 的氧化和自身分解之间的竞争<sup>[9]</sup>,当氧化剂用量达到一定程度时,继续增大氧化剂用量,双氧水自身分解的速率也随之加快,氧化剂利用效率降低,脱硫率不再明显上升。因此最佳氧化剂用量取  $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{S}) = 4$ 。

#### 2.4 催化剂用量对 FCC 模拟汽油脱硫率的影响

在反应时间  $t = 120 \text{ min}$ , 反应温度  $T = 60^\circ\text{C}$ ,  $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{S}) = 4$  时,考察催化剂用量对 FCC 汽油脱硫率的影响,结果如图 4 所示。

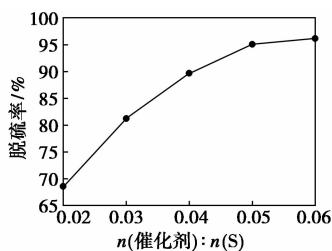


图 4 催化剂用量对 FCC 模拟汽油脱硫率的影响

由图 4 可知,随着催化剂用量的增大,FCC 模拟汽油的脱硫率不断增大。这是因为,随着氧化剂用量的增大,活性中心数目增多,为 DBT 的氧化提供了更多的反应活性位,脱硫率增大。但是当  $n(\text{催化剂})/n(\text{S}) = 0.05$  后继续增大催化剂用量,脱硫率增加不明显,因此最佳催化剂用量取  $n(\text{催化剂})/n(\text{S}) = 0.05$ 。

#### 2.5 反应温度对 FCC 模拟汽油脱硫率的影响

在氧化萃取耦合体系中,反应温度是脱硫率的重要因素。在反应时间  $t = 120 \text{ min}$ ,  $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{S}) = 4$ ,  $n(\text{催化剂})/n(\text{S}) = 0.05$  时,考察反应温度对 FCC 模拟汽油脱硫率的影响,结果如图 5 所示。

从图 5 可知,随着反应温度的升高,FCC 模拟汽油的脱硫率先增大后稍微降低。这是因为,温度升高,催化剂的催化活性增大,脱硫率增大。当温度

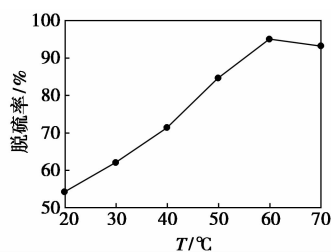


图 5 反应温度对 FCC 模拟汽油脱硫率的影响

$T = 60^\circ\text{C}$  时,脱硫率达到最大值,继续升高温度,脱硫率反而降低。这是由于二苯并噻吩的氧化反应是放热反应,温度过高不利于氧化反应的进行;且温度过高会加快双氧水的分解速率,降低氧化剂的利用效率,因此最佳反应温度为  $60^\circ\text{C}$ 。

#### 2.6 离子液体的循环使用能力

脱硫反应结束后,用分液漏斗分离油相和离子液体相。分离出来的离子液体经过简单的再生,除去过量的氧化剂和模拟汽油,其中催化剂和硫化物的氧化产物仍然留在离子液体相。在相同的工艺条件下,加入新鲜的氧化剂和模拟汽油进行新一轮的氧化萃取耦合脱硫过程,考察  $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3]_3\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{H}_2\text{O}_2/[\text{BMIM}]\text{BF}_4$  体系的循环使用能力。结果如表 1 所示。

表 1 离子液体的循环使用能力

| 循环次数  | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    |
|-------|------|------|------|------|------|
| 脱硫率/% | 95.1 | 95.0 | 94.8 | 94.3 | 93.8 |

从表 1 可知,  $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3]_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{H}_2\text{O}_2/[\text{BMIM}]\text{BF}_4$  体系经过 5 次循环使用后,脱硫率没有明显下降,说明该体系具有较好的循环使用能力。

### 3 氧化萃取耦合反应机理探讨<sup>[10-11]</sup>

根据单因素实验结果可知,  $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3]_3\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{H}_2\text{O}_2/[\text{BMIM}]\text{BF}_4$  体系对 FCC 模拟汽油中的 DBT 有较好的脱除能力。其氧化萃取耦合反应机理推测如下:整个氧化萃取耦合体系是一个两相体系,上层为模拟汽油相,下层为离子液体萃取剂相,其中催化剂和双氧水溶解在萃取剂相。催化剂  $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3]_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  是一种双亲性季铵盐,催化剂的磷钼酸根阴离子具有亲水性,与  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应生成过氧化态磷钼酸蓝;催化剂的阳离子起到表面活性剂作用,活性氧在阳离子的作用下转移到油相中的 DBT 的 S 原子上,使 DBT 被氧化成极性较高的砜类而易溶于离子液体相,从而实现模拟汽油的脱硫效果。

(下转第 80 页)

## 2 有机胺黏土稳定剂的合成

### 2.1 氯化聚醚醇的合成

将 80 mmol 的 1,2-丙二醇和 4.0 mmol 乙醇钠加入带冷凝管的三口烧瓶中,用带磁子的恒温磁力搅拌器进行搅拌,装置抽真空并用氮气置换 2~3 次,持续通入保护气氮气,油浴加热至 116℃,用滴液漏斗以一定速率滴加计量的环氧氯丙烷,滴加完毕后继续升温至 130℃,反应 5 h 得浅棕黄色氯化聚醚醇粗产物,抽滤并于一定真空度下减压蒸馏除去催化剂残渣及未反应的环氧氯丙烷,即得产物。

### 2.2 Pop-2 有机胺黏土稳定剂的合成

取一定量的氯化聚醚醇和氨水加到小钢瓶中,在 110℃ 下反应 6 h,得到微黄色有机胺粗产物,加入数滴 1 mol/L NaOH 溶液,混合均匀后反复抽滤并于一定真空度下减压蒸馏除去反应中生成的盐及未反应的氨水。即得到目标产物 Pop-2 有机胺黏土稳定剂。

## 3 有机胺黏土稳定剂综合性能评价

### 3.1 Pop-2 用量与防膨性能的关系

将合成的 Pop-2 分别配成质量分数为 0.3%、

(上接第 78 页)

## 4 结论

(1) 通过单因素实验,当反应时间  $t = 120$  min, 反应温度  $T = 60^\circ\text{C}$ ,  $n(\text{催化剂})/n(\text{S}) = 0.05$ ,  $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{S}) = 4$ , 萃取剂 [Bmim][BF<sub>4</sub>] 体积  $V = 1$  mL 时, FCC 模拟汽油脱硫率可达 95.1%。

(2) 考察了 [C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/[BMIM]BF<sub>4</sub> 体系的循环使用效果,经过实验发现该体系循环使用 5 次后,脱硫率没有明显下降,说明该体系具有较好的循环使用能力。

(3) 分析了氧化萃取耦合脱硫反应过程,探讨了 [C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/[BMIM]BF<sub>4</sub> 体系的反应机理,为进一步优化氧化萃取耦合脱硫的工艺条件奠定基础。

### 参考文献

- [1] 张景成,柳云骐,安高军,等. 吸附脱硫技术生产清洁油品[J]. 化学进展,2008,20(11):1834-1845.
- [2] Zhao D, Wang Y, Duan E, et al. Oxidation desulfurization of fuel using pyridinium-based ionic liquids as phase-transfer catalysts[J]. Fuel Processing Technology, 2010, 91(12):1803-1806.
- [3] Jose N, Sengupta S, Basu J K. Optimization of oxidative desulfuriza-

0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5%、3.0% 的水溶液,按照 1.2.1 防膨性能评价方法测定其防膨率,结果如图 1 所示。

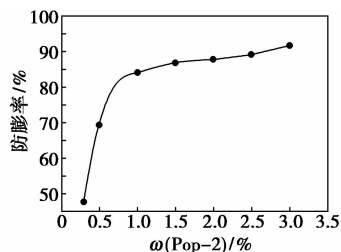


图 1 Pop-2 用量与防膨性能关系

由图 1 可知,随着 Pop-2 质量分数的增加,防膨率逐渐增大,当质量分数为 1% 时,防膨率已达 84.09%,能够满足现场要求。综合考量成本与防膨效果,Pop-2 的最佳质量分数为 1%。

Pop-2 具有很好的抑制黏土水化膨胀能力,这是因为有机胺与水作用,自身解离为带正电的离子化合物,该阳离子化合物与黏土负电颗粒相结合,从而抑制了黏土的水化膨胀及分散,其高浓度的胺基密度,保证了游离胺良好的吸附性和抑制性<sup>[4]</sup>。

### 3.2 与市售黏土稳定剂防膨性能比较

将 Pop-2 和市售黏土稳定剂均配成 1% 的溶

tion of thiophene using Cu/titanium silicate-1 by box-behnen design[J]. Fuel, 2011, 90(2):626-632.

- [4] 张华龙,蒋煜环,唐晓东,等. 柴油氧化脱硫技术研究进展[J]. 中外能源,2011,16(9):66-70.
- [5] 程喜梅,代斌,陈宇,等. 柴油等离子体催化氧化-离子液体萃取脱硫的实验研究[J]. 化学研究与应用,2010,22(4):451-455.
- [6] Zhu W, Li H, Jiang X, et al. Oxidative desulfurization of fuels catalyzed by peroxotungsten and peroxomolybdenum complexes in ionic liquids[J]. Energy & Fuels, 2007, 21(5):2514-2516.
- [7] Komintarachat C, Trakarnpruk W. Oxidative desulfurization using polyoxometalates[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45(6):1853-1856.
- [8] 何爱珍,王坤,刘红光,等. 离子液体中间体 1-丁基-3-甲基咪唑溴盐的合成[J]. 精细石油化工进展,2009,10(11):22-24.
- [9] Shiraiishi Y, Tachibana K, Hirai T, et al. Desulfurization and denitrogenation process for light oils based on chemical oxidation followed by liquid-liquid extraction[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002, 41(17):4362-4375.
- [10] Li H, Jiang X, Zhu W, et al. Deep oxidative desulfurization of fuel oils catalyzed by decatungstates in the ionic liquid of [Bmim]PF<sub>6</sub>[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 48(19):9034-9039.
- [11] Zhang H, Gao J, Meng H, et al. Removal of thiophenic sulfurs using an extractive oxidative desulfurization process with three new phosphotungstate catalysts[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(19):6658-6665. ■