

高效脱除 C₉ 油品中硫化物的研究

刘丽艳, 金鑫, 李鑫钢

(天津大学精馏技术国家工程研究中心, 天津 300072)

摘要:利用超声空化原理,以过氧化氢作为氧化剂,在有机和无机复合酸共同催化作用下,将 C₉ 油品中的硫化物转化为极性更高的砜或者亚砜,然后采用复合萃取剂将其脱除。该方法中使用的催化剂和萃取剂易于进行回收并再生。最佳的条件是:60℃、剂油体积比 1:2,磷酸和甲酸复配催化剂、反应时间 20 min;采用甲醇与水复合萃取剂(体积比 4:1)、萃取剂油比为 2:1,萃取 2 次,此时 C₉ 油品的脱硫率可达 62.7%,收率 80.6%。

关键词:C₉ 油品;超声空化;氧化脱硫;复合萃取剂

中图分类号:TQ028.3

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2008)12-0056-03

An effective approach of desulfurization of C₉-fuel

LIU Li-yan, JIN Xin, LI Xin-gang

(National Engineering Research Center for Distillation Technology, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: By ultrasonic cavitation and with hydrogen peroxide as the oxidant, the sulfuric compounds in the feed can be converted into sulfones of higher polarity value with via the co-catalysis of organic and inorganic acids, after which a composite extractant is prepared to remove the sulfuric residue in the oxidated oil. The co-catalysts and oxidant are easily recovered and regenerated. The optimized conditions are as follows: with the co-catalysis of formic and phosphoric acid and 1:2 of oxidant/oil ratio, after reacting for 20 min at 60℃, the oxidative desulfurization rate can be 62.7%; and with a cheap composite extractant of methanol and water (volume rate 4:1) and 2:1 of extractant/oil ratio, the final yield can reach 80.6% after the two-stage extraction procedure.

Key words: C₉-fuel; ultrasonic cavitation; oxidative desulfurization; composite extractant

加氢精制脱硫是石油产品脱硫的主要手段^[1-3],已成为成熟的方法,但加氢过程的硫化物脱除极限在质量分数为 $50 \times 10^{-6} \sim 150 \times 10^{-6}$ ^[4]。近年来氧化脱硫以其反应条件温和,脱硫效果好成为科研人员的研究重点^[4]。目前一般用过氧化氢作为氧化剂,利用常见(过氧)有机酸^[5-8](包括过氧环己酸^[8]、含过渡金属化合物的结构酸^[9-13](Formic acid)或者复合酸^[14-15]、以及相转移剂^[11-13,16](PTA)作为催化剂。氧化脱硫的研究对象主要是汽油和柴油,脱硫率可以达到 95% 以上。但氧化脱硫也存在不少问题,例如目前其研究仅局限在汽油柴油上,这些成品油中芳烃的含量都不会超过 50%。而像 C₉ 油品这类芳烃含量极高的油品,以及经过蒸馏得到的重质油品,氧化脱硫效果一直不能令人满意。最近有研究者通过氧化脱硫的方法将减压馏分油中的硫化物含量降低了 11%^[17-18]。尽管芳烃含量高会对催化剂以及萃取剂有更高的溶解性,但同

时芳烃的存在对造价昂贵的(结构酸和相转移)催化剂以及萃取剂的选择性带来了不利影响,也增大了回收的困难。笔者通过实验研究超声强化、无机与有机复合酸催化氧化反应条件对 C₉ 油品中硫化物的脱除效果。并进行超声强化下催化氧化条件优化实验,确定最佳的超声强化催化氧化萃取工艺条件,开发一种高效廉价的氧化萃取脱硫方法。

1 实验部分

将 C₉ 油品原料与过氧化氢溶液混合后置入反应器内,添加一定比例的无机和有机复合酸催化剂,在超声强化(昆山市超声仪器有限公司 KQ-100KDB 高功率数控超声清洗器)作用下进行催化氧化脱硫实验,氧化后的物料采用复合萃取剂进行萃取脱硫实验,实验物料硫含量由江苏江环分析仪器有限公司的 WK-2D 型微库伦滴定仪测定。

收稿日期:2008-09-10

基金项目:广东产学研资助项目(2007A090302096)

作者简介:刘丽艳(1977-),女,博士,主要从事传质与分离研究,022-27404701,liuliyang@tju.edu.cn;李鑫钢(1961-),男,博士,教授,主要研究领域为传质与分离工程和环境化学工程,通讯联系人,022-27890628,lxg@tju.edu.cn。

2 结果讨论

2.1 超声强化效果的影响

在复合酸催化作用下,反应温度 60°C ,考察超声强化和无超声强化3种情况的脱硫效果,结果如图1所示。超声强化作用下的氧化脱硫效果远远高于无超声强化作用的脱硫效果,并且在超声波的辐射作用下, C_9 油品中硫化物的氧化反应速率以及脱硫率在很短的时间内就有了明显的提高。主要原因在于超声波的作用使得反应体系的两液相之间发生强的乳化作用,反应物之间接触更充分,大大提高了反应速率。另一方面,当超声波的输入能量高于空化阈时,超声波在反应体系中产生的“空化效应”能够提供瞬间高温高压,在很大程度上强化了反应过程。

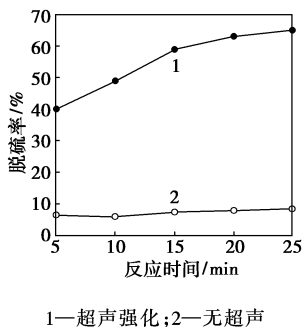


图1 超声强化对脱硫率的影响

2.2 催化剂对脱硫效果的影响

有机酸以及无机酸都是常用的催化剂。在氧化脱硫的过程中,有机酸先氧化为过氧酸,然后将油品中的硫化物氧化为砜或者亚砜。其他条件相同的情况下,甲酸和乙酸的催化氧化脱硫效果如图2(a)所示。

有机酸的催化氧化脱硫过程为亲电反应过程,过氧有机酸为亲电试剂,硫化物为被攻击试剂。因此影响反应速率的因素除了硫化物本身的特性外,一个重要的因素就是亲电试剂的活性,亲电试剂活性越高,则氧化过程越容易进行,脱硫效果越明显^[6]。甲酸的分子较乙酸以及其他酸小,同时甲酸的活性较高,因此能更高效的进行催化氧化过程。虽然有文献报道叔丁基醇^[5]以及环己酮^[19]的催化效果,因其与油互溶度很高,促进了反应的进行,所以催化效果好于甲酸。但是实验原油中芳烃和叔丁基醇以及环己酮的互溶度极高,加大了回收难度,使工艺过程的处理成本增加。综合考虑处理成本和效果,可选甲酸为有机酸催化剂。

无机酸对氧化脱硫的催化作用主要体现在加速

过氧化氢分解,促进氧化反应进行。通过超声强化作用,过氧化氢在空化气泡内的高温高压作用下分解为自由基,通过自由基将有机酸或者噻吩类化合物氧化,从而增加硫化物的极性,便于后续萃取脱硫。

对比常见的硫酸、盐酸和磷酸等无机酸的催化效果如图2(b)所示,可见磷酸的催化氧化效果优于硫酸和盐酸。虽然稀硫酸在常温下不会与芳烃发生磺化反应,但在超声强化作用下,稀硫酸与芳烃发生了一定程度的反应,由于催化剂中的硫元素进入油品造成油品硫含量上升,加之生成的磺基芳烃类在芳烃中的溶解度很大,因此不利于硫化物的脱除。盐酸是易挥发酸,在较低的温度下盐酸催化氧化脱硫率较高,但随着反应温度升高,大量盐酸挥发,降低其催化氧化效果导致脱硫率较低。

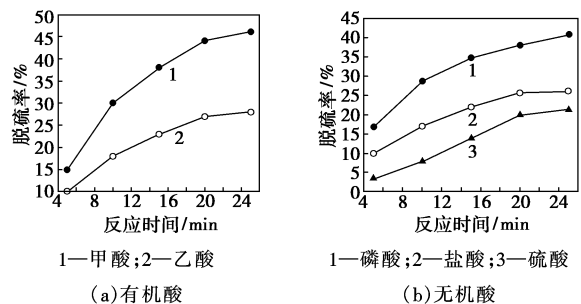
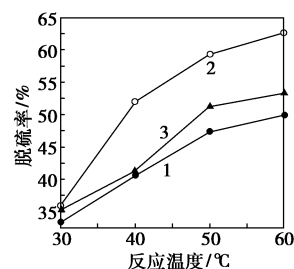


图2 有机酸和无机酸催化氧化脱硫效果

如前所述,无机酸和有机酸催化氧化机理有所不同,二者的催化氧化脱硫效果有限。因此配制有机和无机复合酸催化剂将二者优势结合起来,会更大程度的改善氧化脱硫效果。下文以甲酸和磷酸复合作为催化剂。

2.3 催化氧化脱硫条件优化

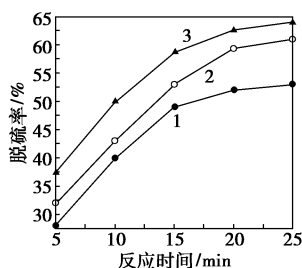


剂油比:1—1:4;2—1:2;3—1:1

图3 不同剂油比下反应温度对脱硫效果的影响

图3和图4为甲酸与磷酸复合催化剂在超声强化作用下,不同反应温度、时间以及剂油比对脱硫效果的影响。由图3可见随着反应温度的升高,脱硫率加大, 60°C 后温度继续升高对脱硫率的影响不

明显;还可看出,剂油比为 1:2 时氧化脱硫效果优于 1:4 和 1:1。由图 4 可见增加反应时间可增加脱硫率,但当反应 20 min 后,脱硫率提高趋势趋缓,可选 20 min 为优化的反应时间。



1—40℃; 2—50℃; 3—60℃

图 4 不同温度下反应时间对脱硫效果的影响

2.4 萃取次数的选择

将催化氧化反应后的油品进行了萃取条件优化实验,萃取温度为室温,萃取时间 30 min,萃取剂油比 2:1,萃取剂为甲醇/水(体积比 4:1),不同萃取次数与脱硫率和原料收率的影响见表 1。随着萃取次数的增加脱硫率逐渐增加,而原料收率逐渐降低。综合考虑脱硫率、原料收率及萃取剂再生等问题,萃取次数选为 2 次。

表 1 萃取次数对脱硫率和收率的影响

萃取次数	脱硫率/%	收率/%
1	46.7	92.9
2	62.0	80.6
3	63.0	70.2

3 结语

通过超声强化,以过氧化氢为氧化剂,在甲酸和磷酸复合酸催化作用下,将 C₉ 油品中的硫化物转化为极性更高的砷或者亚砷,然后采用复合萃取剂将其脱除,是一种新的高效脱除 C₉ 油品中硫化物的方法。优化工艺条件为:反应温度 60℃,剂油体积比为 1:2,磷酸和甲酸复合酸催化剂,反应时间 20 min;甲醇与水复合萃取剂(体积比 4:1),萃取剂油比为 2:1,萃取 2 次,C₉ 油品的脱硫率达到 62.7%,收率为 80.6%。

参考文献

[1] Nag N K, Sapre A V, Broderick D H, *et al.* Hydrodesulfurization of polycyclic aromatics catalyzed by sulfided CoO-MoO₃/γ-Al₂O₃: The relative reactivities[J]. J Catalysis, 1979, 57: 509 - 512.

[2] Houalla M, Broderick D H, Sapre A V, *et al.* Hydrodesulfurization of methyl-substituted dibenzothiophenes catalyzed by sulfided Co-Mo/γ-Al₂O₃[J]. J Catalysis, 1980, 61: 523 - 527.

[3] Girgis M J, Gates B C. Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing[J]. Ind Eng Chem Res, 1991, 30: 2021 - 2058.

[4] Eri Ito, van Veen J A R. On novel processes for removing sulphur from refinery streams[J]. Catalysis Today, 2006, 116: 446 - 460.

[5] Wang Danhong, Eika Weihua Qian, Hiroshi Amano, *et al.* Oxidative desulfurization of fuel oil: Part I. Oxidation of dibenzothiophenes using *tert*-butyl hydroperoxide[J]. Applied Catalysis A: General, 2003, 253: 91 - 99.

[6] 景晓燕,亢世杰,何周.超声波条件下催化氧化柴油脱硫的研究[J].应用科技,2006,33:57 - 59.

[7] Wang Lidong, Zhao Yi. Kinetics of sulfite oxidation in wet desulfurization with catalyst of organic acid[J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 136: 221 - 226.

[8] Story P R, Lee B, Bishop C E, *et al.* Macrocyclic synthesis: II. Cyclohexanone peroxides[J]. J Org Chem, 1970, 35: 3062.

[9] De Filippis P, Scarsella M. Oxidative desulfurization: Oxidation reactivity of sulfur compounds in different organic matrixes[J]. Energy & Fuels, 2003, 17: 1452 - 1455.

[10] Yu Guoxian, Lu Shanxiang, Chen Hui, *et al.* Oxidative desulfurization of diesel fuels with hydrogen peroxide in the presence of activated carbon and formic acid[J]. Energy & Fuels, 2005, 19: 447 - 452.

[11] Hai Mei, Mei B W, Teh Fu Yen. A new method for obtaining ultra-low sulfur diesel fuel via ultrasound assisted oxidative desulfurization[J]. Fuel, 2003, 82: 405 - 514.

[12] Wan Mengwei, Teh Fu Yen. Enhance efficiency of tetraoctylammonium fluoride applied to ultrasound-assisted oxidative desulfurization(UAOD) process[J]. Applied Catalysis A: General, 2007, 319: 237 - 245.

[13] Wan Mengwei, Teh Fu Yen. Portable continuous ultrasound-assisted oxidative desulfurization unit for marine gas oil[J]. Energy & Fuels, 2008, 22: 1130 - 1135.

[14] Kelkar M A, Gogate P R, Pandit A B. Process intensification using cavitation: Optimization of oxidation conditions for synthesis of sulfone[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2006, 13: 523 - 528.

[15] Dai Yongchuan, Qi Yutai, Zhao Dezhi, *et al.* An oxidative desulfurization method using ultrasound/Fenton's reagent for obtaining low and/or ultra-low sulfur diesel fuel[J]. Fuel Processing Technology, 2008, 89 (10): 927 - 932.

[16] Zhao Dishun, Ren Hongwei, Wang Jianlong, *et al.* Kinetics and mechanism of quaternary ammonium salts as phase-transfer catalysts in the liquid-liquid phase for oxidation of thiophene[J]. Energy & Fuels, 2007, 21: 2543 - 2547.

[17] Shiraishi Y, Tachibana K, Hirai T, *et al.* Desulfurization and denitrogenation process for light oils based on chemical oxidation followed by liquid-liquid extraction[J]. Ind Eng Chem Res, 2002, 41: 4362 - 4375.

[18] Shiraishi Y, Tachibana K. Desulfurization of vacuum gas oil based on chemical oxidation followed by liquid-liquid extraction[J]. Energy & Fuels, 2004, 18: 37 - 40.

[19] Zhou Xinrui, Zhao Caixia, Yang Jinzong, *et al.* Catalytic oxidation of dibenzothiophene using cyclohexanone peroxide[J]. Energy & Fuels, 2007, 21: 7 - 10. ■