

钛硅分子筛/ H_2O_2 体系催化汽油氧化脱硫

李 钢^{*1}, 赵月峰², 刘 斌¹, 王祥生¹

(1. 大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116012;

2. 上海理工大学 理学院 应用化学研究所, 上海 200093)

摘要: 在钛硅分子筛/ H_2O_2 催化氧化体系下, 研究了在固定床反应器上低温常压下真实汽油中硫化物的催化氧化脱除. 研究表明, 钛硅分子筛 TS-1 催化剂的晶粒大小对其催化氧化脱硫性能有影响, TS-1 催化剂晶粒越小, 催化氧化脱硫性能越高. 催化剂吸附研究表明, 银物种对噻吩有很强的选择吸附能力, 银改性能提高 TS-1 催化剂的催化氧化脱硫性能. 用孔径较大的含钛分子筛代替 TS-1, 催化剂催化氧化脱除较大分子硫化物的性能提高. 汽油催化氧化脱硫处理后族组成和辛烷值没有明显变化.

关键词: 钛硅分子筛; 双氧水; 氧化脱硫; 汽油; 银改性; 固定床反应器

中图分类号: O643 **文献标志码:** A

0 引言

随着环保法规的日益严格, 许多国家对燃料中的硫含量都做了新的规定. 车用燃料的硫含量要求控制在 $10 \sim 50 \mu\text{g/g}$, 而当汽油作为燃料电池的燃料时, 其硫含量一般要求小于 $1 \mu\text{g/g}$. 这使传统的加氢脱硫(HDS)工艺面临着极大的挑战. 因此, 非传统法脱硫工艺受到研究者的广泛关注, 其中氧化萃取深度脱硫法^[1~6]最具潜力. 该氧化脱硫法多采用甲酸^[1~3]或乙酸^[4,5]等有机酸为催化剂, H_2O_2 为氧化剂. 部分有机酸可溶于液体燃料, 因此要保证燃料的品质必须用大量的水洗涤有机相^[6]. 如果能用固体催化剂代替有机酸催化剂, 将会使该工艺的应用前景更为乐观.

我国成品汽油的质量指标与发达国家相比还有一定的差距, 硫含量高, 大部分 FCC 和 RFCC 汽油硫含量在 $500 \sim 1600 \mu\text{g/g}$, 其中 70% 以上为噻吩、烷基取代的噻吩、苯并噻吩等. 噻吩及其烷基衍生物含有稳定的芳环结构, 很难被过氧化氢氧化. Otsuki 等^[1]认为这是因为噻吩环上电子与硫孤对电子共轭, 导致硫原子上电子云密度低

于硫化物被氧化的最低电子云密度 ($5.716 \sim 5.739$). 钛硅分子筛在有机硫化物的氧化反应中也表现出良好的选择性和活性^[7~12]. 以钛硅分子筛 TS-1 为催化剂, H_2O 或叔丁醇为溶剂, 噻吩、甲基噻吩可被氧化^[12]. 本文在课题组研究模拟汽油中硫化物氧化脱除的基础上^[9~12], 研究真实汽油中硫化物的脱除, 考察不同催化剂的氧化脱硫性能以及脱硫后汽油的族组成变化.

1 实验部分

1.1 实验试剂

汽油, 市售商品汽油(90#), 总含硫量 $330 \mu\text{g/g}$, 其中噻吩硫 $68 \mu\text{g/g}$, 2-甲基噻吩硫 $50 \mu\text{g/g}$, 3-甲基噻吩硫 $92 \mu\text{g/g}$, 烷基噻吩(除 2(3)-甲基噻吩)硫 $103 \mu\text{g/g}$, 苯并噻吩硫 $17 \mu\text{g/g}$; 双氧水(CR), 吉化双氧水厂; 硝酸银(AR), 沈阳化学试剂厂; 硅溶胶(30%, 无铝), 青岛海洋化工有限公司; 噻吩(CR), 中国医药公司北京采购供应站; 正辛烯(AR), ARCOS 产品.

1.2 催化剂的制备

1.2.1 分子筛的制备 TS-1 分子筛 A 以四丙

收稿日期: 2007-01-20; 修回日期: 2008-03-13.

基金项目: 高等学校全国优秀博士学位论文作者专项资金资助项目(200346); 新世纪优秀人才支持计划资助项目(NCET-04-0270); 国家自然科学基金资助项目(20406005); 中国石油天然气集团公司石油科技中青年创新基金资助项目(04E709).

作者简介: 李 钢^{*} (1971-), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: liganghg@dlut.edu.cn.

基溴化铵为模板剂用水热法合成^[13],晶粒大小为2~3 μm;TS-1分子筛B以四丙基氢氧化铵为模板剂合成^[14],晶粒大小约为100 nm.以四乙基溴化铵为模板剂合成β分子筛,然后用TiCl₄进行气固相同晶取代制得Ti-β分子筛^[15].Ti-HMS分子筛以十二胺为模板剂,以硅酸四乙酯为硅源,室温下晶化合成^[16].

1.2.2 银离子改性钛硅催化剂的制备^[17] 采用等体积浸渍法,将硝酸银的水溶液室温下滴加到前文制备的焙烧后的钛硅分子筛中,搅拌均匀.在空气中,383 K下烘干6 h,813 K下焙烧4 h,即可得银改性催化剂,Ag载量为0.06%.

1.2.3 挤条成型催化剂的制备 将上述钛硅分子筛和硅溶胶按干基4:1混合,挤条成型,烘干,程序升温至813 K焙烧5 h,得到成型催化剂.

1.3 催化剂吸附

催化剂(TS-1或Ag/TS-1)对噻吩(正辛烯)的吸附:将待测催化剂压片、粉碎、筛分,取10~20目的颗粒,准确称取0.1~0.2 g,装入样品管内,于加热炉中在350℃下用氮气流(40 mL/min)吹扫40 min,待降至室温,迅速取出此样品管,准确称量其质量后,放入催化剂吸附仪内,在25℃下进行吸附.通过吸附质(噻吩或烯烃)饱和器的氮气与稀释氮气汇合,流过样品管,氮气流中的吸附质被催化剂吸附.定期对吸附仪内样品管进行称重,如两次质量相差在0.000 5 g之内即认为吸附达到平衡.

吸附量的计算公式为

$$A = \frac{w - w_0}{w_1 \times M} \times 10^6$$

式中:A为吸附量(μmol/g);w为样品吸附后的质量(g);w₀为样品脱附后的质量(g);w₁为催化剂的质量(g);M为吸附质的摩尔质量(g/mol).

1.4 氧化脱硫反应条件

连续固定床反应在不锈钢反应器中进行.恒温(60℃)水浴加热,反应体系为常压,空速为1 h⁻¹,双氧水与硫的物质的量比为4.产物有机相用HP-6890N型气相色谱仪分析,HP-5毛细管柱(φ0.32 mm×30 m),FPD检测器.

脱硫率的计算公式为

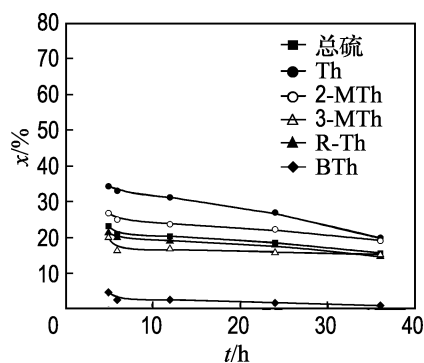
$$x = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100\%$$

式中:x为硫的脱除率;c₀为反应前汽油中硫含量(μg/g);c_t为反应时间t后汽油中硫含量(μg/g).

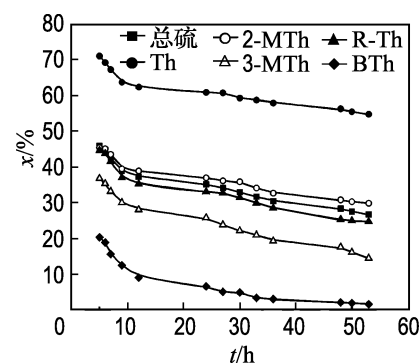
2 结果与讨论

2.1 催化剂晶粒大小的影响

图1示出了晶粒大小不同的TS-1催化剂催化氧化脱除汽油中硫化物的结果.可以看出,小分子噻吩的脱除率高于较大分子烷基噻吩、苯并噻吩的脱除率,表明TS-1催化剂适合用于催化氧化脱除小分子硫化物.对于汽油中的各种硫化物,小晶粒的TS-1都表现出了比大晶粒的TS-1优越的脱硫性能;而且对于汽油中的噻吩,小晶粒TS-1催化剂的催化氧化稳定性明显优于大晶粒TS-1催化剂,说明TS-1晶粒大小对其催化氧化脱硫性能影响很大.TS-1-A与TS-1-B钛含量相近,催化活性中心含量相近,但晶粒大小相差较大,硫化物扩散至催化剂孔道内与活性中心接触和硫化物氧化产物扩散出催化剂孔道的路径长短不同,可能导致两者催化氧化脱硫性能的差别.



(a) TS-1-A



(b) TS-1-B

图1 TS-1晶粒大小对汽油氧化脱硫的影响

Fig.1 Effect of crystal size of TS-1 on desulfurization of gasoline

2.2 催化剂银改性的影响

2.2.1 催化剂银改性对吸附性能的影响 图2示出了钛硅分子筛TS-1和银改性的TS-1分别对噻吩和正辛烯的吸附曲线.由图中吸附曲线可

见, TS-1 对噻吩的吸附量低于对正辛烯的吸附量, 因此, 以 TS-1 为催化剂催化汽油氧化脱硫时, 汽油中的组分之一烯烃会影响 TS-1 对噻吩的吸附, 进而影响噻吩的氧化脱除; 由于银物种对噻吩有很强的选择吸附能力^[18], TS-1 银改性后, Ag/TS-1 对噻吩的吸附量明显高于对正辛烯的吸附量. 因此, 以 Ag/TS-1 为催化剂催化汽油氧化脱硫, 在烯烃存在下催化剂优先吸附噻吩, 烯烃对噻吩的氧化脱除影响较小.

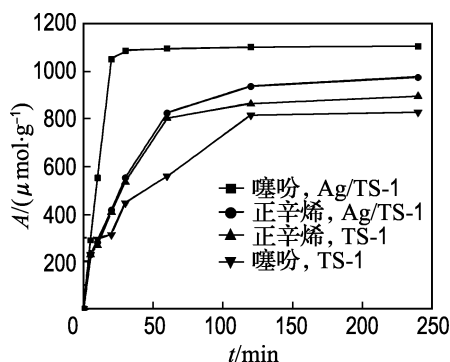
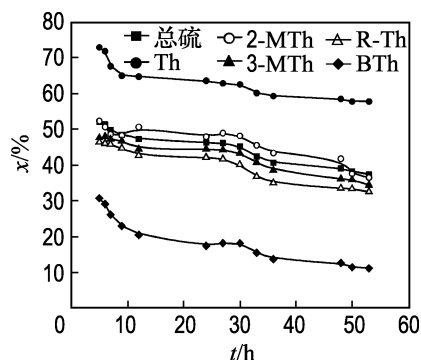


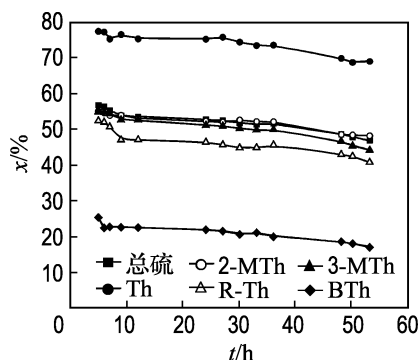
图2 催化剂对噻吩/正辛烯的吸附

Fig. 2 Adsorption of thiophene/ n-octene on catalyst

2.2.2 催化剂银改性对脱硫的影响 图1(b)、



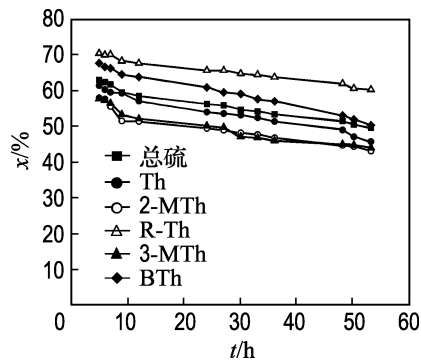
(a) 先挤条成型后银改性 TS-1



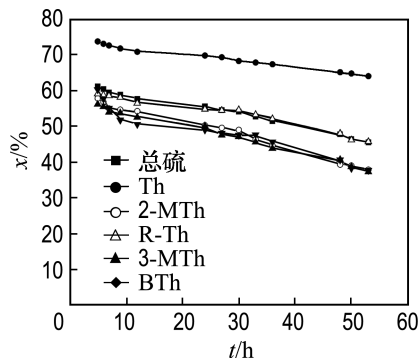
(b) 先银改性后挤条成型 TS-1

图3 TS-1 银改性对汽油氧化脱硫的影响

Fig. 3 Effect of Ag modification TS-1 on desulfurization of gasoline



(a) Ag/(TS-1+Ti-HMS) (7:3)



(b) Ag/Ti-β

图4 不同孔径大小分子筛催化剂的催化脱硫性能

Fig. 4 Performance of catalysts with different pore size in desulfurization

图3示出了银改性对 TS-1 催化剂催化氧化脱除汽油中硫化物性能的影响. 可以看出, 银改性后 TS-1 的催化性能提高, 尤其是对 TS-1 分子筛先银改性后成型, 所得催化剂的催化氧化脱硫性能明显提高, 总硫脱除率提高了近 20%. 这是因为银物种选择沉积在钛硅分子筛的钛活性中心的周围^[19], 而银物种对硫化物具有较强的选择吸附能力(见 2.2.1), 所以银改性后可在催化剂钛活性中心周围形成较高的硫化物浓度, 有利于硫化物的选择氧化. 但如果先挤条成型再银改性, 浸渍过程中银物种难扩散进入成型催化剂内部, 主要集聚在成型催化剂的外表面, 成型催化剂内部的 TS-1 催化氧化脱硫性能并未得到改善, 而且成型催化剂外表面的银物种在脱硫反应过程中易被料液冲刷流失. 而先对 TS-1 分子筛银改性再将 Ag/TS-1 挤条成型, 银物种在整个成型催化剂内均匀分布, 得到的催化剂选择氧化脱硫效果好, 而且银物种不容易流失.

2.3 分子筛孔径大小的影响

图3(b)、图4示出了不同孔径大小分子筛催化剂的催化氧化脱硫性能.

当采用一定量的孔径为 2~3 nm 的 Ti-HMS 与 TS-1 混合后银改性、成型,所得催化剂用于氧化脱硫,分子尺寸较大的苯并噻吩以及烷基噻吩的脱除率明显提高,从而使总的脱硫率有一定的提高.这是由于 TS-1 分子筛的孔径尺寸有限(~0.55 nm),分子尺寸较大的苯并噻吩和带两个甚至是更多取代基的噻吩很难进入分子筛孔道内被氧化,从而较难脱除.用部分 Ti-HMS 代替 TS-1,由于 Ti-HMS 分子筛孔径较大(2~3 nm),汽油中的大分子硫化物扩散限制减小,大分子硫化物的脱除率明显提高,例如苯并噻吩的脱除率从约 20% 提高到约 60%.但对于小分子噻吩的氧化脱除,Ti-HMS 的活性低于 TS-1^[20],Ti-HMS 与 TS-1 混合催化剂对小分子噻吩的脱除率有所降低.Ti- β 分子筛的孔径(~0.70 nm)与多烷基噻吩以及苯并噻吩的分子大小相近.与 TS-1 催化剂相比,采用 Ti- β 催化剂时,汽油中大分子硫化物的扩散限制较小,脱除率提高;对小分子噻吩的氧化脱除,Ti- β 分子筛的活性介于 TS-1 分子筛与 Ti-HMS 分子筛的活性之间;总硫脱除率提高.

2.4 催化氧化脱硫后汽油族组成及辛烷值变化

表 1 示出了在 TS-1 以及 Ag/TS-1 的催化作用下,汽油氧化脱硫处理后,族组成以及辛烷值的变化.可以看出,脱硫后汽油族组成和辛烷值变化不明显,说明本文的催化氧化脱硫方法不改变汽油族组成或降低汽油辛烷值.同时,本文采用的固体钛硅分子筛催化剂易和油相、溶剂分离;以水作为溶剂无毒、价廉、对环境友好.总之,这是有待进一步研究开发的液体燃料脱硫新工艺.

表 1 脱硫后汽油族组成及辛烷值变化

Tab. 1 Influence on gasoline after desulfurization

油样	$w_i/\%$			辛烷值
	烷烃	烯烃	芳烃	
市售	47.24	28.06	24.70	92.56
脱硫(TS-1)	46.64	26.82	26.54	92.83
脱硫(Ag/TS-1)	46.42	26.98	26.60	92.89

3 结 语

本文在固定床反应器中,以双氧水为氧化剂、水为溶剂,研究了不同晶粒大小、孔径大小及改性方法的钛硅分子筛催化氧化脱除真实汽油中硫化

物的性能,并对氧化脱硫前后汽油的族组成及辛烷值进行了分析,这些工作将为开发新的液体燃料脱硫工艺提供理论和实验依据.

参考文献:

- [1] OTSUKI S, NONAKA T, TAKASHIMA N, *et al.* Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction [J]. **Energy & Fuels**, 2000, **14**(6): 1232-1239
- [2] TE M, FAIRBRIDGE C, RING Z. Oxidation reactivities of dibenzothiophenes in polyoxometalate/H₂O₂ and formic acid/H₂O₂ systems [J]. **Applied Catalysis A:General**, 2001, **219**(1/2): 267-280
- [3] 孙 刚, 刘瑞婷, 朱根权, 等. 正交设计法选择最佳氧化抽提脱硫条件[J]. 石油化工高等学校学报, 2001, **14**(4): 31-34, 39
- [4] SHIRAISHI Y, TACHIBANA K, HIRAI K, *et al.* Desulfurization and denitrogenation process for light oils based on chemical oxidation followed by liquid-liquid extraction [J]. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 2002, **41**(17): 4362-4375
- [5] GORE W L, BONDE S E, DOLBEAR G E, *et al.* Method of desulfurization and dearomatization of petroleum liquids by oxidation and solvent extraction: US,6596914 [P]. 2003-07-22
- [6] SHIRAISHI Y, HARA H, HIRAI T, *et al.* TiO₂-mediated photocatalytic desulfurization process for light oils using an organic two-phase system [J]. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, 2002, **35**(5): 489-492
- [7] REDDY R S, REDDY J S, KUMAR R, *et al.* Sulfoxidation of thioethers using titanium silicate molecular sieve catalyst [J]. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, 1992 (1):84-85
- [8] HULEA V, FAJULA F, BOUSQUET J. Mild oxidation with H₂O₂ over Ti-containing molecular sieves — a very efficient method for removing aromatic sulfur compounds from fuels [J]. **Journal of Catalysis**, 2001, **198**(2):179-186
- [9] KONG Ling-yan, LI Gang, WANG Xiang-sheng. Kinetics and mechanism of liquid-phase oxidation of thiophene over TS-1 using H₂O₂ under mild conditions [J]. **Catalysis Letters**, 2004, **92** (3-4): 163-167

- [10] KONG Ling-yan, LI Gang, WANG Xiang-sheng, *et al.* Thiophene oxidation over titanium silicalite using hydrogen peroxide [J]. **Chinese Journal of Catalysis**, 2004, **25**(2):89-90
- [11] KONG Ling-yan, LI Gang, WANG Xiang-sheng. Mild oxidation of thiophene over TS-1/ H_2O_2 [J]. **Catalysis Today**, 2004, **93-95**: 341-345
- [12] 孔令艳, 李 钢, 王祥生, 等. TS-1/过氧化氢催化氧化体系中有有机硫化物的选择氧化[J]. 催化学报, 2004, **25** (10):775-778
- [13] 张义华, 王祥生, 郭新闻, 等. 以 TiCl_4 醇溶液作钛源在水热体系中合成钛硅分子筛 TS-1[J]. 燃料化学学报, 2000, **28**(6): 550-554
- [14] 王丽琴, 王祥生, 郭新闻, 等. 合成 TS-1 分子筛的结晶动力学及催化性能研究[J]. 催化学报, 2003, **24**(2):132-136
- [15] 刘 民, 郭新闻, 王祥生. 气-固相法制备的 Ti-ZSM-5 的表征及其催化氧化性能——母体性质的影响[J]. 石油学报(石油加工), 2004, **20**(6): 32-39
- [16] 李 钢, 王祥生, 金长子, 等. Ti-HMS 分子筛的合成与表征[J]. 催化学报, 2004, **25** (4):315-318
- [17] 李 钢, 孔令艳, 王祥生. 一种采用金属离子改性钛硅分子筛为催化剂进行汽油氧化法脱硫的方法: 中国, 200410020768. 1[P]. 2005-02-23
- [18] HERNANDEZ-MALDONADO A J, YANG R T. Desulfurization of liquid fuels by adsorption via π complexation with Cu(I)-Y and Ag-Y zeolites [J]. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 2003, **42** (1): 123-129
- [19] KONG Ling-yan, LI Gang, WANG Xiang-sheng, *et al.* Oxidative desulfurization of organic sulfur in gasoline over Ag/TS-1 [J]. **Energy & Fuels**, 2006, **20**(3):896-902
- [20] 王 云, 李 钢, 王祥生, 等. Ti-HMS 催化氧化脱除模拟燃料中的硫化物[J]. 催化学报, 2005, **26**(7): 567-570

Oxidative desulfurization of gasoline using hydrogen peroxide over titanium silicalite molecular sieves

LI Gang^{*1}, ZHAO Yue-feng², LIU Bin¹, WANG Xiang-sheng¹

(1. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China;

2. Institute of Applied Chemistry, College of Science, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: The oxidative desulfurization of gasoline using hydrogen peroxide over titanium silicalite was studied in the fixed-bed reactor and under mild reaction conditions. The results show that the crystal size of TS-1 has a great effect on its performance and desulfurization rate will increase with the decrease of crystal size. Catalyst absorption experiment shows that silver can absorb sulfur-containing compounds selectively, so silver modification will improve the performance of catalyst in desulfurization. Desulfurization is also enhanced when using other titanium-containing catalyst with larger pore size instead of TS-1. The components and RON of gasoline have scarcely any change after oxidative desulfurization.

Key words: titanium silicalite molecular sieves; hydrogen peroxide; oxidative desulfurization; gasoline; silver modification; fixed-bed reactor