

汽油深度氧化脱硫技术研究

陈 磊 (宝塔科技实业(宁夏)有限公司, 宁夏 银川 750000)

摘要: 本文在分析汽油深度脱硫的必要性和氧化脱硫原理的基础上, 进一步简析氧化脱硫的不同方法, 并选取目前应用效果最佳的空气氧化脱硫法, 对汽油深度氧化脱硫技术进行研究, 考察最佳脱硫效果的最优条件组合, 希望为汽油深度脱硫技术进一步发展提供有益借鉴。

关键词: 汽油; 深度氧化脱硫

1 氧化脱硫(ODS)技术原理

汽油中的硫主要以硫醇(R-SH)、硫醚(R-S-R)、二硫化物(R-S-S-R)及噻吩类(Th)含硫化合物的形式存在(图1)。氧化脱硫技术主要是用氧化剂将汽油中的含硫化合物氧化成易溶于极性溶剂的亚砷或砷类化合物, 然后利用萃取剂将油品中的含硫化合物萃取脱除, 从而实现有效脱硫的。由于氧与硫的负电性相似且略高于硫, 因而C-S键无极性, 有机硫化物与结构相同的碳氮化合物的物理性质基本无差别。但从原子结构方面分析, 氧原子较硫原子少d轨道, 因而硫化物容易被氧化, 即可利用催化剂将硫化物进行选择氧化, 产出为相对极性较大的亚砷和砷, 后续再通过精制、溶剂萃取或者吸附等方法将砷类和烃类分离, 采用ODS技术能够在汽油脱硫工艺中, 将加氢脱硫(HDS)工艺中不易脱除的噻吩类硫化物加以氧化脱除, 从而达到深度脱硫的要求。另外, 与加氢脱硫技术相比, 氧化脱硫技术无需氢源反应和高温高压条件, 具有更好的选择性和更简单的工艺流程, 设备投资等成本费用也相对较低, 产出的油品质量性价比更高。

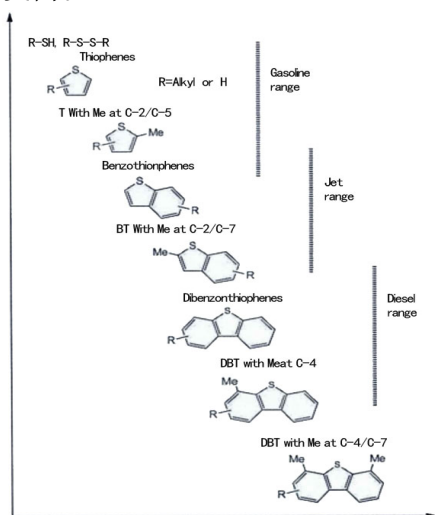


图1 汽油中硫化物分部结构示意图

2 汽油氧化脱硫的方法

为实现低硫汽油的清洁化生产, 一系列脱硫技术开发出来并应用于实践, 发展至今主要分为加氢脱硫技术与非加氢脱硫技术两大阵营, 氧化脱硫等技术均属于非加氢脱硫技术。目前较受关注的氧化脱硫法主要有以下几种:

2.1 过氧化氢(H₂O₂)氧化法

H₂O₂可以选择性将汽油中的噻吩和二苯并噻吩等含硫化合物氧化催化, 生成相应的砷, 然后经萃取实现脱硫。该法脱硫率较高, 且反应产物为无污染的水, 受到广泛关注。

2.2 有机过氧化物氧化法

大部分有机过氧化物均属于油溶性氧化剂, 反应过程中不易发生乳化, 且产物易于分离, 易实现工艺过程的连续化。据有关实验考证, 采用过氧化叔戊醇、过氧化环己酮等有机过氧化物为氧化剂, 对汽油进行脱硫试验, 在最佳操作条件下, DBT的脱除率可达99%, 能够实现深度脱硫的效果。

2.3 分子氧(空气)氧化法

分子氧作为氧化剂进行汽油的氧化脱硫处理, 在反应的稳定性、循环使用性和应用成本等方面大大优于过氧化氢氧化法和有机过氧化物氧化法, 而且在相对温和易实现的条件下就能深度脱硫, 是目前最受青睐的氧化脱硫方法。

2.4 电化学催化氧化脱硫法

有关实验采用新型电化学催化氧化脱硫法研究了汽油电解脱硫的可行性, 发现电化学催化氧化脱硫法虽然具有消耗低、副反应少、易自动控制等优点, 但仅有60%的脱硫率, 尚不能达到理想的脱硫效果。

3 深度氧化脱硫技术分析

在氧化脱硫方法因操作条件易实现、成本低, 效果好的优势日益成为汽油深度脱硫研究热点的同时, 氧化剂的性能、价格、污染性等也引起了广泛的关注。以磷钨酸为催化氧化剂, 空气为氧化剂, 可以实现低成本、低污染对汽油深度脱硫的目的。

3.1 氧化脱硫体系分析确定

采用空气为氧化剂对汽油进行氧化脱硫, 首先确定相转移催化剂、水、引发剂对脱硫率的影响, 工艺条件如表1, 由结果分析(表2)可以确定, 添加相转移剂、水、引发剂均可提高汽油脱硫率, 是实现深度汽油深度氧化脱硫的必要条件。这是因为, 相转移催化剂的存在, 可增加催化剂在油相的分布, 减轻反应阻力, 而加入适量的水会使催化剂磷钨酸溶于水相, 并通过转移剂与汽油充分接触。加入氧化苯甲酰作为引发剂, 可使汽油与空气反应生成强的过氧酸, 从而高效的将硫化物祛除。

表 1 汽油氧化脱硫工艺条件

空气压力	0.4MPa
氧化温度	60℃
相转移催化剂用量	0.17%
油水比	1:2
过氧化苯甲酰用量	1.43%
氧化时间	1h

表 2 汽油氧化脱硫率分析

影响条件	脱硫率 %
添加相转移催化剂	76.8
不添加相转移催化剂	50.4
添加水	74.6
不添加水	64.7
添加引发剂 (BPO)	75.2
不添加引发剂 (BPO)	71.3

3.2 氧化脱硫质量影响因素实验

为判定最优的空气氧化汽油脱硫工艺,对各项反应条件发生变化时汽油的脱硫效果展开实验。

3.2.1 氧化温度实验

设定空气压力 0.4MPa,氧化时间为 60min,水油比为 1:1,采用 1.43% 的催化剂,加入 0.14% 的相转移剂、1.43% 的引发剂进行氧化汽油脱硫实验,随着温度的变化(如图 1)可以发现由温度达到 60℃时脱硫率达到峰值,温度在 60℃以上继续升高时,脱硫率反而下降了,由此可知 60℃为最佳氧化温度。

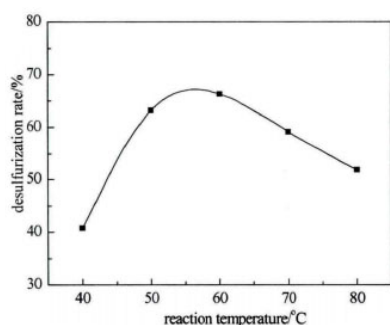


图 1 温度变化与脱硫效果关系图

3.2.2 氧化时间实验

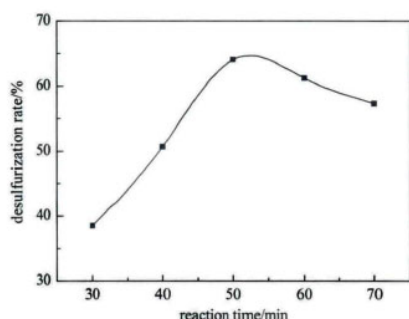


图 2 氧化时间与脱硫效果关系图

设定空气压力 0.4MPa,氧化温度为 60℃,水油比为 1:1,采用 1.43% 的催化剂,加入 0.14% 的相转移剂,1.43% 的引发剂进行氧化汽油脱硫实验,随着氧化时间的变化,汽油的脱硫效果见图 2。可以发现,50min 内,随着氧化时间的增加氧化反应越来越彻底,脱硫率越来

越高,超过 50min 后,由于副反应的加剧,脱硫效果反而不断下降,因而 50min 为最适宜的氧化脱硫时长。

3.2.3 油水比实验

设定空气压力 0.4MPa,氧化时间为 50min,氧化温度为 60℃,采用 1.43% 的催化剂,加入 0.14% 的相转移剂,1.43% 的引发剂进行氧化汽油脱硫实验,不同油水配比对与脱硫效果的关系见图 3,可分析得出采用 1:2 的油水配比方式时,汽油氧化脱硫率最高,因而 1:2 为最佳油水比。

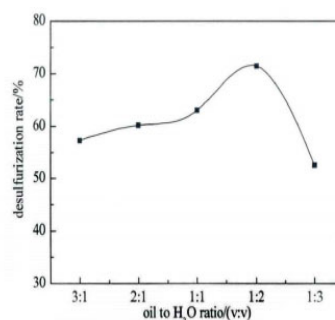


图 3 油水比的变化与脱硫效果关系图

3.2.4 催化剂用量实验

设定空气压力 0.4MPa,氧化时间为 50min,氧化温度为 60℃,油水比为 1:2,加入 0.14% 的相转移剂和 1.43% 的引发剂进行氧化汽油脱硫实验,对催化剂的用量与脱硫效果进行分析,由图 4 可得,添加的催化剂在 0.14% 时,脱硫效果最佳,而催化用量少于 0.14% 时,脱硫效果随着用量增加而增强,超出 0.14% 时,脱硫效果则相对略低。

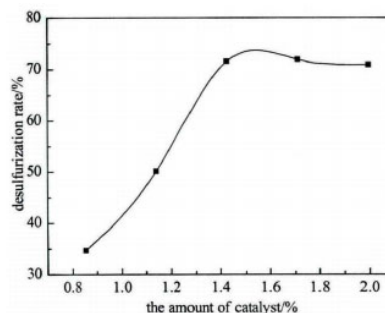


图 4 催化剂用量与脱硫效果关系图

4 结束语

随着当今时代社会环保意识不断增强,汽油作为重要的燃料和工业原料,其低硫环保性要求越来越高,汽油深度氧化脱硫技术需要在不断的研究和探索、优化中不断精进,促进汽油在更环保、节约、易操作的条件下,高效脱硫,获得更高品质,成为更优清洁能源应用于实际生产生活。

参考文献:

- [1] 常杰,刘靖,王安杰等.空气催化氧化二苯并噻吩的研究[J].精细化工,2009,26(11).
- [2] 李林,唐晓东,栗松涛.NO_x-空气催化氧化直馏汽油脱硫[J].石化技术与应用,2008,12(1)29-30,39.