

文章编号:1000-4092(2021)02-337-06

两亲磷钨酸盐催化剂的制备及脱硫性能评价*

胡琳琪¹, 黄 羿², 高国宾³, 刘宇龙¹, 张 鑫⁴, 张 凡², 余跃惠¹

(1. 长江大学石油工程学院, 湖北 武汉 430100; 2. 中国地质大学(北京)能源学院, 北京 100083; 3. 中国石油长庆石化公司, 陕西 咸阳 712000; 4. 西部钻探吐哈井下作业公司, 新疆 吐鲁番 838200)

摘要:为了提高氧化剂的氧化脱硫效率,用十六烷基三甲基溴化铵与磷钨酸合成了两亲性杂多酸磷钨酸盐催化剂(CTAPW),通过红外光谱仪和X-射线衍射仪对产物结构进行了表征,通过模拟油脱硫实验对该催化剂的最优反应条件进行了研究。结果表明,在反应温度为60℃、CTAPW加量为模拟油含硫量的0.8倍、氧化剂H₂O₂与含硫物质的量之比为6、反应时间为1 h的最优条件下,对初始含硫量为500 mg/L、含有二苯并噻吩的模拟油的脱硫率为96.3%。该催化氧化体系对不同含硫化合物油品有较广的适用性,对含有苯并噻吩或4,6-二甲基二苯并噻吩模拟油的脱硫率均达到了90%以上。CTAPW是理想的两亲催化剂,长链烷基的接入使该催化剂具有良好的乳化分散能力,形成较稳定的W/O乳液,促进了油相中硫的有效氧化和分离。图2表4参23

关键词:磷钨酸盐;氧化脱硫;催化剂;二苯并噻吩;过氧化氢

中图分类号:TE624.5⁵ **文献标识码:**A **DOI:**10.19346/j.cnki.1000-4092.2021.02.025

燃烧含硫石油引起的空气污染已经对人类的生存环境和健康产生了威胁,其中汽车尾气中的氧化硫(SO_x)是燃油中有机硫化化合物的代表,导致了雾霾、酸雨和各种环境问题^[1-2]。为了改善这一问题,许多国家或相关组织已经提出了严格的燃油中硫化物含量的法规或标准(<10 μg/g)。为了减少硫化物对环境对人类日常生活的有害影响,有效控制燃料中的氧化硫是迫切需要解决的问题^[3-4]。迄今为止,除了加氢脱硫(HDS)之外,还有几种非加氢脱硫方法,例如氧化脱硫(ODS)、吸附脱硫(ADS)和生物脱硫等,用于处理顽固的脱硫问题。与其他脱硫方法相比,氧化脱硫由于反应温度和压力低,转化率高以及催化剂与底物的分离方便等优点,被认为是最有前途的方法^[5-6]。

运用适当比例的催化剂与氧化剂是ODS高效性的重要条件。目前研究较多的氧化剂包括O₂^[7-8]、O₃^[9]、K₂Cr₂O₇^[10]、过氧乙酸^[11]、NaClO^[12]、H₂O₂^[13-14]等。其中,H₂O₂由于具有强氧化性,成本低,副产物为H₂O,反应条件温和等优点被认为是最好的氧化剂^[11]。但是,H₂O₂因为难溶和界面张力高的特点,很难大量分散在原油中,严重影响了H₂O₂的ODS效果。为了改善这个问题,研究人员探索了两亲离子组成的材料,并研发了一系列改性催化剂。两亲性催化剂既可以作为乳化剂,又可以作为催化剂加快反应进程,形成催化活性较高的乳滴,大大增强了含硫化合物与催化剂、油相与萃取相的接触界面,提高了脱硫效率。在已报道的催化效率较高的两亲性催化剂中,磷钨酸盐(PWO)阴离子的催化活性

* 收稿日期:2020-12-11;修回日期:2021-01-31。

基金项目:国家重大科技专项“低渗-致密油藏高效提高采收率新技术”(项目编号2017ZX05009-004),国家自然科学基金“循环激活本源微生物提高原油采收率的基础研究”(项目编号51574038)。

作者简介:胡琳琪(1994—),女,长江大学石油与天然气工程专业硕士研究生(2018—),研究方向为油气田应用化学,E-mail:735129477@qq.com。余跃惠(1965—),男,教授,本文通讯联系人,武汉大学材料专业工学博士(2010),从事提高原油采收率、油气田应用化学方向的研究,通讯地址:430100 湖北省武汉市蔡甸区大学路111号长江大学石油工程学院,E-mail:sheyuehui@163.com。

高于磷钼酸盐(PMoO)^[15]。本研究用十六烷基三甲基溴化铵与磷钨酸合成了一种能提高氧化脱硫率的杂多酸类催化剂——两亲性磷钨酸盐(CTAPW)。亲水核以PWO团簇作为催化中心,亲油壳由长链烷基铵阳离子构成。通过红外光谱仪和X-射线衍射仪对产物结构进行了表征,通过模拟油脱硫实验对该催化剂的最优反应条件进行了选择。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、正辛烷、磷钨酸(HPWO)、30% H_2O_2 ,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;二苯并噻吩(DBT)、苯并噻吩(BT)、4,6-二甲基二苯并噻吩(4,6-DMDBT),有效成分均为97%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;氢氧化钠,分析纯,西陇化工股份有限公司。

DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器,上海科尔仪器制造厂;KY-200 微库仑硫(氯)测定仪,江苏科苑电子仪器有限公司;DSA25S 光学接触角仪,德国 Krüss 公司;Thermo Scientific Nicolet 6700 傅里叶变换红外光谱分析仪,美国 Thermo Fisher Scientific 公司;Panalytical X-射线衍射仪,荷兰帕纳科公司。

1.2 实验方法

(1) 两亲性磷钨酸盐催化剂的制备

将 1.0 g CTAB 完全溶解于 50 mL 去离子水中,记为溶液 A,将 2.6342 g HPWO 完全溶解于 10 mL 去离子水中,记为溶液 B。将装有溶液 A 的烧杯置于磁力搅拌器中,再在烧杯上方放置已加入 B 溶液的分液漏斗,开启搅拌器,将 B 溶液缓慢滴入溶液 A 中,在 50 °C 下以 200 r/min 的转速搅拌反应 1 h。在添加过程中可见白色沉淀。待反应结束,产物降至室温后,将反应产物在 10⁴ r/min 下离心 5 min,收集沉淀,用去离子水冲洗 3 次,然后在 70 °C 烘箱中干燥 8 h,得到两亲性的磷钨酸盐,记为 CTAPW,烘干后将其研磨至粉末状备用。

(2) 催化剂表征

取 1 g 制备的 CTAPW 均匀地放在载玻片上,用盖玻片将样品压实,放置在光学接触角仪上,通过加量器在其表面滴上 1 滴(0.1 mL)纯净水,测量接触角的大小。采用 KBr 压片法测定 CTAPW 与 HPWO 的红外光谱。使用 X-射线衍射仪记录

CTAPW 与 HPWO 的 XRD 图谱,检测参数设置为:扫描速率 0.15(°)/s,扫描范围 $2\theta=5^\circ\sim 90^\circ$ 。

(3) 脱硫性能的评价

将 DBT、BT、4,6-DMDBT 分别和正辛烷配成模拟油,其中的 S 含量均为 500 mg/L。将 15 g 模拟油、一定量的 CTAPW 和 H_2O_2 置于 50 mL 锥形烧瓶中,再将烧瓶固定在恒温浴中,在 200 r/min 下搅拌一定时间后,通过带有微滤头的注射器采集样品,用微库仑硫(氯)测定仪分析脱硫率。每个样品测定 3 次,取平均值。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

水滴在 CTAPW 上的瞬时接触角为 136.6°。由于阳离子长链具有疏水性,导致催化剂表面呈现疏水现象。在测量过程中,水滴在几秒钟内逐渐消失,表明水可以穿透 CTAPW 疏水外层进入亲水内层。制备的磷钨酸盐催化剂为核-壳结构,具有亲水核和亲油壳。这种结构有助于催化剂很好地分散在油中,同时也使吸附在催化剂上的氧化剂 H_2O_2 在油中很好地分散。由于氧化反应是在油相的 W/O 乳液中进行,极大地增加了含硫化合物的界面氧化表面积。此外, H_2O_2 在水溶液中广泛分散,在很大程度上抑制了 H_2O_2 的自分解,大大提高了氧化剂的可用性和 ODS 的整体脱硫效率。

CTAPW 即使在水过量的情况下也能很好地分散在油相中。这与其核壳结构对应,因为疏水壳有助于通过水的黏附作用防止催化剂聚集。反之,如果催化剂具有相反的核壳结构(具有疏水核和亲水壳),则一旦将水添加到油中,它会立即聚集。催化剂与 H_2O_2 充分分散在油中,形成 W/O 乳液反应体系,即使存在过量的水,也能大大提高 ODS 脱硫率。

CTAPW 与 HPWO 的 XRD 图谱如图 1 所示。由图可见,HPWO 在 5°~10°、24°~30° 的 2θ 范围内显示出很强的特征峰,而在 15°~22°、30°~42° 和 50°~70° 下则显示出一些较弱的特征峰,表示其典型的 Keggin 结构^[15]。相比之下,CTAPW 仅在 7°~10° 的 2θ 范围内显示出很强的特征峰。这表明磷钨酸盐的 Keggin 结构得以保留,但其长距离顺序被庞大的有机阳离子打断^[16]。因此,此处的催化剂由磷钨酸盐晶体核和非晶壳组成。

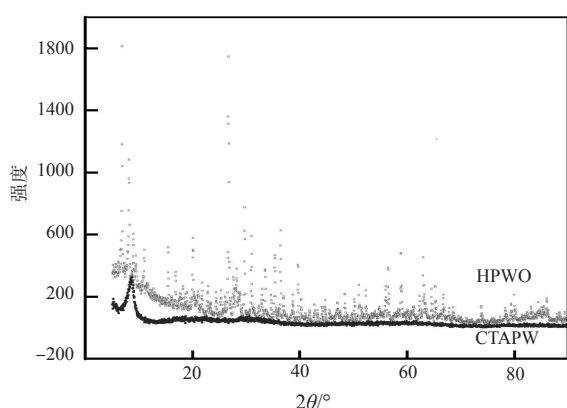


图1 CTAPW 和 HPWO 的 XRD 图谱

由图 2 可见, CTAPW 中的 C—H 特征峰分别出现在拉伸振动的 2922 cm^{-1} 和弯曲振动的 1470 cm^{-1} 处, 甚至强于 HPWO 的特征峰, 表明了催化剂表面上烷基的优势。另外, CTAPW 在 3400 cm^{-1} 左右的水特征峰比纯 HPWO 中的水特征峰弱的多, 表明由于阳离子的疏水性, CTAPW 吸附的水量减少。

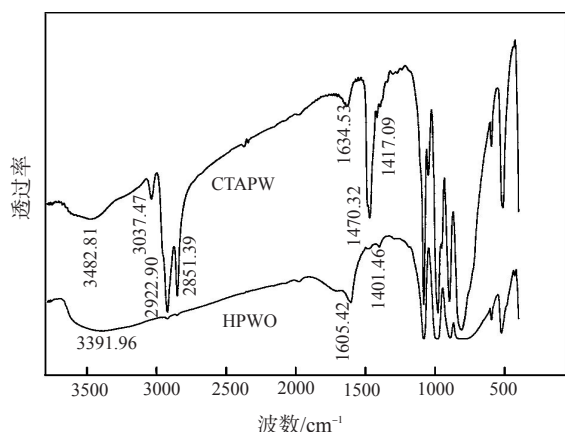


图2 CTAPW 和 HPWO 的红外光谱图

2.2 温度对 CTAPW 脱硫率的影响

采用初始硫含量为 500 mg/L 的 DBT 模拟油, 在反应时间为 1 h 、CTAPW 和 H_2O_2 用量均为油品质量分数的 0.5% 的条件下, 温度对 CTAPW 脱硫效果的影响如表 1 所示。在反应温度为 $50\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 随着温度的升高, 脱硫率先升后降, 在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 时达到最高脱硫率 93.5% 。当温度达到 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 以后, 升高温度在一定程度上降低了反应速率, 降低了模拟油的脱硫效率。这是由于在氧化脱硫过程中氧化剂 H_2O_2 发生热分解反应, 由于 H_2O_2 氧化硫化物的反应和 H_2O_2 热分解反应是一对竞争反应^[17], 高温下 H_2O_2 的热分解速率过快, 一部分 H_2O_2 经分解而失效, 导致

氧化硫化物的 H_2O_2 缺少, 氧化能力减弱, 使氧化脱硫反应速率减慢。因此, 综合考虑各方面因素, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 为最适宜的反应温度, 后续实验均在此温度下进行。

表1 温度对 CTAPW 脱硫率的影响

温度/ $^\circ\text{C}$	平均脱硫率/%	温度/ $^\circ\text{C}$	平均脱硫率/%
50	90.3	80	92.3
60	93.5	90	91.8
70	92.6	100	90.9

2.3 模拟油初始硫含量对 CTAPW 脱硫率的影响

在反应温度为 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间为 1 h 、CTAPW、 H_2O_2 用量均为油品质量分数的 0.5% 的条件下, 模拟油初始硫含量对 CTAPW 脱硫效果的影响如表 2 所示。随着初始硫含量的不断增大, 脱硫率总趋势从 95.6% 减小到 90.4% , 变化幅度较小, 脱硫效率均能维持在 90% 以上, 说明两亲性磷钨酸盐/过氧化氢体系对 DBT 模拟油具有良好的脱硫性能。该体系可以适应不同初始硫含量的模拟油, 具有广泛的应用前景。

表2 CTAPW 脱硫率随模拟油不同初始含硫量的变化

初始硫含量/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	平均脱硫率/%	初始硫含量/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	平均脱硫率/%
50	95.6	500	94.5
100	94.8	1000	90.4
250	95.1		

2.4 催化剂用量对 CTAPW 脱硫率的影响

在反应温度为 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 、模拟油质量 15 g 、 H_2O_2 与模拟油初始硫含量物质的量比为 4 的条件下, 改变催化剂用量与总含硫量的倍数, 考察催化剂用量对脱硫效率的影响, 结果如表 3 所示。在以催化剂用量作为单一变量的前提下, 当催化剂用量为总硫含量的 0.2 倍和 0.5 倍时, 1 h 后的脱硫率分别为 53.2% 和 68.8% 。当改变催化剂的用量为 0.8 、 1 、 1.5 、 2 倍时, 随着反应时间的延长, 脱硫率大幅度提高, 以 0.8 倍最为显著, 反应仅进行 30 min , 脱硫率就已达 90% 以上, 基本将 DBT 模拟油中的含硫化合物完全脱除, 反应进行 1 h 后的脱硫率高达 96.5% 。当催化剂用量为总含硫量的 0.8 倍时, 氧化催化反应活性优异, 催化剂的脱硫效率最高, 因此确定此用量为氧化脱硫体系的最优反应条件, 用于后续实验。

表3 催化剂用量对CTAPW脱硫率的影响

CTAPW、含 硫量质量比	不同时间(min)下的平均脱硫率/%					
	10	20	30	40	50	60
0.2:1.0	21.2	29.8	34.9	42.5	47.3	53.2
0.5:1.0	30.2	39.9	45.8	56.6	63.5	68.8
0.8:1.0	41.2	61.2	90.9	91.5	95.1	96.5
1.0:1.0	50.1	64.9	84.7	88.9	90.1	91.3
1.5:1.0	55.2	72.5	87.3	89.6	91.2	93.4
2.0:1.0	60.2	77.4	88.9	89.9	91.4	93.6

2.5 氧化剂用量对脱硫率的影响

作为一种氧化反应,氧化剂的用量直接决定了ODS的性能。文献中常用氧化剂与硫化物物质的量比(O/S比)表示反应过程中氧化剂的用量,这是氧化脱硫体系中影响成本的重要因素。早期在关于催化氧化脱硫的研究中O/S比都较大,Otaibi等^[18]研究杂多酸/H₂O₂体系氧化脱硫中的O/S比高达14;Yasuhiro等^[19]利用H₂O₂和乙酸进行氧化脱硫反应时,O/S比要达到100才能将硫化物完全脱除。当O/S比太大时,一方面会造成H₂O₂浪费,增加经济成本;另一方面过多的H₂O₂遇热会分解,影响氧化体系中的脱硫效率。

在相同的实验条件下,以不同的O/S比($n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{S})$)作为自变量,研究了氧化体系中脱硫率的变化。称取15 g模拟油、0.1 g CTAB,在反应温度60 ℃、反应时间1 h、CTAPW用量为含硫量的0.8倍的条件下,氧化剂用量对脱硫率的影响如表4所示。 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{S})$ 为2的脱硫率为36.3%,硫化物的脱除效果不太理想,说明氧化过程没有完全发生,主要原因是反应体系中部分H₂O₂发生热分解反应,从而导致氧化过程中缺少H₂O₂。当 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{S})$ 由2提高到4时,DBT的脱硫率由36.3%增至64.7%;将 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{S})$ 继续提高到6时,氧化脱硫率达到95.9%,基本上可将DBT完全脱除;而当 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{S})$ 为8时,反应仅40 min的脱硫率就达91.6%,DBT基本被完全脱除。理论上在 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{S})$ 较高的条件下对氧化催化反应更有利,但是当继续提高 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{S})$ 时,氧化脱硫能力提升幅度并不大。当 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{S})$ 提高到12时,反应发生1 h后,与 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{S})$ 为6时相比,DBT脱除效率基本相同,甚至略微降低。产生这种现象的主要原因

是过量的H₂O₂造成催化剂失活,使催化性能下降。根据实验结果,当 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{S})$ 为6时,氧化脱硫效率最高,故适宜的 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{S})$ 为6。与文献[18-19]中的数据相比,此氧化脱硫体系中氧化剂的添加量明显减少,这可能是由于乳化液体系中的反应界面增加,导致反应速率提高。

目前,能催化H₂O₂氧化脱硫的杂多酸类催化剂较多。其中,邢鹏飞等^[20]以三聚氰胺为原料制得g-C₃N₄,再将其与MoO₃混合焙烧得到MoO₃/g-C₃N₄催化剂,在反应温度为70 ℃、反应时间为60 min条件下的脱硫率达到94.8%。章涵等^[21]合成了磷钨酸负载MOFs功能化磁性复合材料催化剂,在反应温度60 ℃、H₂O₂与硫含量物质的量比为4,反应时间5 min的条件下的脱硫率为73.15%。而本研究合成的CTAPW催化剂,在反应温度为60 ℃、催化剂用量为含硫量的0.8倍、 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{S})$ 为6、反应时间为60 min的条件下,将模拟油中的DBT脱除95.9%。与其他同类催化剂相比,综合实验成本、操作复杂程度以及脱硫效果,CTAPW表现出了一定的优势。

表4 氧化剂用量对CTAPW脱硫率的影响

$n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{S})$	不同时间(min)下的平均脱硫率/%					
	10	20	30	40	50	60
2:1	9.9	18.1	23.4	26.2	29.9	36.3
4:1	20.1	38.2	49.8	54.8	58.7	64.7
6:1	40.2	59.3	82.9	90.1	90.8	95.9
8:1	49.9	64.6	83.7	91.6	91.9	94.7
10:1	55.2	68.9	89.4	90.9	91.1	95.3
12:1	61.2	80.1	90.2	90.7	91.2	95.5

2.6 不同硫化物对CTAPW脱硫率的影响

为了探究ODS在不同含硫化合物油品中的适用性,以BT、DBT和4,6-DMDBT等代表性含硫化合物作为评价ODS性能的指标,研究了不同硫化物对脱硫体系性能的影响。在前文确定的最佳实验条件的基础上,用分别由BT、DBT和4,6-DMDBT配制而成的模拟油进行实验,得到的平均脱硫率分别为90.1%、96.3%和94.9%。根据文献[22]的报道,S原子周围较高的电子密度更有利于ODS反应,DBT、4,6-DMDBT和BT原子周围的电子密度分别为5.758、5.760和5.739。然而,尽管4,6-DMDBT的电子密度最高,但其ODS性能不如DBT。这可能是

由于S原子周围的甲基引起的空间位阻造成的。除了S原子上电子密度的增加和烷基取代基引起的空间位阻外,诱导效应对改善反应速率也有积极的影响。DBT在C—C键链上延伸并导致共轭芳族体系中电子密度的增加,因此促进了反应。在这些因素的影响下,最终呈现出来的反应活性顺序从大到小依次为DBT > 4,6-DMDBT > BT。

3 结论

以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和磷钨酸(HPWO)为原料制得两亲性磷钨酸盐(CTAPW)。CTAPW满足理想的两亲催化剂的要求,在阳离子中具有一个长链烷基(C16),以使其疏水且可分散于油中,形成较稳定的W/O乳液,促进了硫的有效氧化和随后的分离。CTAPW与H₂O₂组成的催化氧化体系对模拟油的脱硫效果十分显著。在反应温度为60℃、CTAPW加量为含硫量的0.8倍、H₂O₂与含硫物质的量比为6、反应1h的最优条件下,脱硫率高达96.3%。该体系对不同含硫化合物油品的适用性较广,在不同含硫化合物中的脱硫率均达到了90%以上。后续工作可以利用扫描电镜和原子力显微成像技术来探究催化剂在反应前后的变化情况,更好地了解两亲性磷钨酸盐的内部结构。

参考文献:

- [1] ALVAREZ-AMPARÁN M A, CEDEÑO-CAERO L, CORTES-JÁCOME M A, et al. Relationship between the catalytic activity and Mo-V surface species in bimetallic catalysts for the oxidative desulfurization of dibenzothiophenic compounds [J]. *React Kinet Mech Catal*, 2017, 122(2): 869–885.
- [2] BOURANE A, KOSEGLU O, AL-HAJJI A, et al. Assessment of a three step process using tungsten catalyzed hydrogen peroxide-based oxidative desulfurization for commercial diesel fuels [J]. *React Kinet Mech Catal*, 2019, 126(1): 365–382.
- [3] CAI Guoneng, YU Zhengzhong, REN Rongrong, et al. Exciton-plasmon interaction between AuNPs/graphene nanohybrids and CdS quantum Dots/TiO₂ for photoelectrochemical aptasensing of prostate-specific antigen [J]. *ACS Sens*, 2018, 3(3): 632–639.
- [4] SALEH T A, SULAIMAN K O, AL-HAMMADI S A, et al. Adsorptive desulfurization of thiophene, benzothiophene and dibenzothiophene over activated carbon manganese oxide nanocomposite: With column system evaluation [J]. *J Clean Prod*, 2017, 154: 401–412.
- [5] ALIZADEH A, FAKHARI M, KHODEAI M M, et al. Oxidative desulfurization of model oil in an organic biphasic system catalysed by Fe₃O₄@SiO₂-ionic liquid [J]. *RSC Adv*, 2017, 7(56): 34972–34983.
- [6] TOSI I, VURCHIO C, ABRANTES M, et al. [MoO₃(2,2'-bipy)]_n catalyzed oxidation of amines and sulfides [J]. *Catal Commun*, 2018, 103: 60–64.
- [7] MA Xiaoliang, ZHOU Anning, SONG Chunshan. A novel method for oxidative desulfurization of liquid hydrocarbon fuels based on catalytic oxidation using molecular oxygen coupled with selective adsorption [J]. *Catal Today*, 2007, 123(1/4): 276–284.
- [8] CAI Yingjie, SONG Hongyan, AN Zhe, et al. The confined space electron transfer of phosphotungstate intercalated ZnAl-LDHs enhances its photocatalytic performance for oxidation/extraction desulfurization of model oil with air [J]. *Green Chem*, 2018, 20(24): 5509–5519.
- [9] MA Cunhua, DAI Bin, LIU Ping, et al. Deep oxidative desulfurization of model fuel using ozone generated by dielectric barrier discharge plasma combined with ionic liquid extraction [J]. *J Ind Eng Chem*, 2014, 20(5): 2769–2774.
- [10] SONG Hongyan, GAO Jiajun, CHEN Xingyu, et al. Catalytic oxidation-extractive desulfurization for model oil using inorganic oxysalts as oxidant and Lewis acid-organic acid mixture as catalyst and extractant [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2013, 456: 67–74.
- [11] MORENS, GOGATE PR. Intensified approach for desulfurization of simulated fuel containing thiophene based on ultrasonic flow cell and oxidizing agents [J]. *Ultrason Sonochem*, 2019, 51: 58–68.
- [12] CHI Yansheng, LI Changping, JIAO Qingzhu, et al. Desulfurization by oxidation combined with extraction using acidic room-temperature ionic liquids [J]. *Green Chem*, 2011, 13(5): 1224–1229.
- [13] JIANG Xue, LI Huaming, ZHU Wenshuai, et al. Deep desulfurization of fuels catalyzed by surfactant-type decatungstates using H₂O₂ as oxidant [J]. *Fuel*, 2009, 88(3): 431–436.
- [14] NIE Yi, DONG Yuxiao, BAI Lu, et al. Fast oxidative desulfurization of fuel oil using dialkylpyridinium tetrachloroferrates ionic liquids [J]. *Fuel*, 2013, 103(1): 997–1002.
- [15] LI Yuyang, LU Yingzhou, MENG Hong, et al. Lipophilicity of amphiphilic phosphotungstates matters in catalytic oxidative desulfurization of oil by H₂O₂ [J]. *Fuel*, 2019, 253: 802–810.
- [16] 曹俊霞, 刘春丽, 廖莉玲. Keggin型磷钨酸盐的制备、表征及其光催化性能 [J]. *吉林大学学报(理学版)*, 2013, 51(5): 944–948.
- [17] CHAO Yanhong, LI Hongping, ZHU Wenshuai, et al. Deep

- oxidative desulfurization of dibenzothiophene in simulated diesel with tungstate and H_2O_2 in ionic liquids [J]. *Liq Fuels Technol*, 2010, 28(12):1242–1249.
- [18] COLLINS F M, LUCY A R, CHRISTOPHER S. Oxidative desulphurisation of oils via hydrogen peroxide and heteropolyanion catalysis [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 1997, 117(1/2/3):397–403.
- [19] OTAIBI R A L, LIU D, HOU X L, et al. Desulfurization of Saudi Arabian crudes by oxidation- extraction method [J]. *Appl Petrochem Res*, 2015, 5(4):355–362.
- [20] YASUHIRO S, TAKAYUKI H. Desulfurization of vacuum gas oil based on chemical oxidation followed by liquid-liquid extraction [J]. *Energy Fuels*, 2004, 18(1):37–40.
- [21] 邢鹏飞, 李秀萍, 贾宝军, 等. $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 催化剂的制备及其氧化脱除模拟油中的硫化物[J]. *化工进展*, 2016, 35(12):3934–3941.
- [22] 章涵, 王俊二, 董浩, 等. 磷钨酸负载 MOFs 功能化磁性复合材料催化氧化脱硫[J]. *无机化学学报*, 2020, 36(8):1475–1484.
- [23] LIU Rijia, DOU Shuaiyong, YU Meiqing, et al. Oxidative desulfurization of fuel oil catalyzed by magnetically recoverable nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ supported heteropoly compounds [J]. *J Clean Prod*, 2017, 168:1048–1058.

Preparation and Desulfurization Evaluation of Amphiphilic Phosphotungstate Catalyst

HU Linqi¹, HUANG Yi², GAO Guobin³, LIU Yulong¹, ZHANG Xin⁴, ZHANG Fan², SHE Yuehui¹

(1. School of Petroleum Engineering, Yangtze University, Wuhan, Hubei 430100, P R of China; 2. School of Energy, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, P R of China; 3. Changqing Petrochemical Company, PetroChina, Xianyang, Shaanxi 712000, P R of China; 4. Tuha Downhole Service Company of XDEC, Turpan, Xinjiang 838200, P R of China)

Abstract: In order to improve the oxidation desulfurization (ODS), an amphiphilic heteropolyacid catalyst CTAPW was prepared with hexadecyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) and phosphotungstic acid. The product structure was characterized by infrared spectrometer and X-ray diffractometer. And the optimum reaction condition of the catalyst was investigated by desulfurization experiment of simulated oil. The results showed that under the optimum condition, such as 60 °C, 0.8:1 mass ratio of CTAPW to sulfur content in simulated oil, 6:1 molar ratio of H_2O_2 to sulfur content, 1 h reaction time, the desulfurization rate of simulated oil containing dibenzothiophene with an initial sulfur content of 500 mg/L was 96.3%. The catalytic oxidation system had wide applicability to different sulfur-containing compound oils, and the desulfurization rate of simulated oil containing benzothiophene or 4, 6-dimethyldibenzothiophene reached more than 90%. CTAPW was an ideal amphiphilic catalyst. The introduction of long-chain alkyl groups (C16) made the catalyst have good emulsification and dispersion ability. Therefore, a relatively stable W/O emulsion was formed, which promoted the effective oxidation and separation of sulfur in oil phase.

Keywords: phosphotungstate; oxidation desulfurization; catalyst; dibenzothiophene; hydrogen peroxide