

# 酸性离子液体萃取催化氧化脱除模拟油中噻吩

黎俊波<sup>1</sup>, 曹灿灿<sup>1</sup>, 余响林<sup>1</sup>, 胡启辉<sup>1</sup>, 廖海星<sup>2</sup>

(1. 武汉工程大学化工与制药学院, 湖北 武汉 430074;

2. 长江大学化学与环境工程学院, 湖北 荆州 434020)

**摘 要:**随着环境法的日益完善, 燃料油的低硫化成了亟待解决的问题. 为达到深度脱除油品中硫化物的目的, 提出将离子液体应用于萃取-催化氧化脱除油品中噻吩类硫化物. 合成了三种酸性的离子液体 1-甲基-3-乙基咪唑硫酸氢盐([Emim]HSO<sub>4</sub>)、1-甲基-3-丁基咪唑硫酸氢盐([Bmim]HSO<sub>4</sub>)、1-甲基-3-辛基咪唑硫酸氢盐([Omim]HSO<sub>4</sub>)分别用作萃取剂和催化剂, 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 作为氧化剂, 噻吩溶于正辛烷配置成模拟油, 用于脱硫实验. 考察了反应温度、反应时间、双氧水的加入量等因素对脱硫效果的影响. 实验结果表明, 脱硫效果的顺序为:[Omim]HSO<sub>4</sub>>[Bmim]HSO<sub>4</sub>>[Emim]HSO<sub>4</sub>. 同时在[Bmim]HSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系中, 脱硫的最佳条件为: 剂油质量比为 1.0, 反应温度 85 ℃, 反应时间 4 h, 氧硫比为 28, 脱硫率可达到 97.6%. 利用硫酸氢盐类的离子液体脱硫可达深度脱硫的标准.

**关键词:**离子液体; 模拟油; 脱硫

**中图分类号:**TE624.24

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2013.02.007

## 0 引 言

汽车尾气中的 SO<sub>x</sub> 直接排放到大气中会造成严重的空气污染. 为此, 很多国家对燃料油中硫含量提出严格要求<sup>[1-3]</sup>. 2010 年左右, 我国环境保护总局规定北京、上海、广州等城市还将执行欧 IV 标准, 规定油品中硫含量要小于 50 μg/g<sup>[4]</sup>. 因此, 开发利用低硫油品和安全的脱硫技术成为人们关注的焦点.

油品中的硫化物主要有噻吩及其衍生物和二硫化物、硫醇、硫醚等<sup>[5-6]</sup>. 工业上主要的脱硫方法是催化加氢脱硫, 此方法可脱出油品中简单的小分子有机硫化物, 但不能完全脱除噻吩及其衍生物, 而车用汽油噻吩类硫化物占 86.9%<sup>[7]</sup>. 由于加氢脱硫有反应成本高同时还会使辛烷值改变等技术缺陷<sup>[8-10]</sup>, 研究者开发出非加氢脱硫技术, 如氧化脱硫<sup>[11]</sup>、吸附脱硫<sup>[12-13]</sup>、生物脱硫<sup>[14]</sup>等. 在室温下呈液态的离子液体是一种新型绿色溶剂, 一般由有机阳离子和无机阴离子组成. 它具有可设计, 熔点高, 液态范围宽, 电化学窗口大, 蒸汽压低, 热化学稳定性好等优点<sup>[15]</sup>. 经研究表明离子液体可以使油品中的硫含量下降, 且辛烷值不变<sup>[16-19]</sup>. 同

时, 由于离子液体不挥发, 选择合适的离子液体, 反应完成后油相和离子液体相便于分离, 可以重复使用, 该脱硫的过程被认为是高效、安全的绿色反应过程<sup>[20]</sup>.

酸性离子液体用于脱硫的有: 柯明等<sup>[21]</sup>研究 [BMIM]HSO<sub>4</sub> 与 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 复配体系为催化剂和萃取剂, 共轭二烯烃为烷基化试剂, 在催化裂化 FCC 汽油烷基化脱硫中应用具有很好的脱硫效果且辛烷值变化不大. 随后, Zhang 等<sup>[22]</sup>研究了酸性 [BMIM]HSO<sub>4</sub> 同时作为萃取剂和催化剂, 对含二苯并噻吩模拟油进行深度脱硫, 优化反应条件后, 最后脱硫率达 100%. Gao 等<sup>[23]</sup>分别以酸性 [BMIM]HSO<sub>4</sub> 和 [C<sub>4</sub>Py]HSO<sub>4</sub> 为萃取剂和催化剂, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 为氧化剂, 两种脱硫体系的脱硫率分别为 99.6% 和 32.8%. Gui 等<sup>[24]</sup>以 [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOHmim]HSO<sub>4</sub> 为萃取剂和催化剂, 质量分数为 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 为氧化剂, 脱硫率为 96.7%. 本研究拟对不同类型的酸性离子液体在模拟油中脱硫效果进行比较, 以 [BMIM]HSO<sub>4</sub> 为萃取剂和催化剂, 双氧水为氧化剂, 并探讨了其工艺条件对脱硫效果的影响. 本文的创新点是在离子液体的阳离子咪唑环接上不同碳链长的烷基, 比较它们的脱硫效果. 之

**收稿日期:**2012-11-16

**基金项目:**国家自然科学基金 (20901063); 湖北省自然科学基金 (2011CDB221); 湖北省教育厅优秀中青年项目 (Q20121509); 绿色化工过程教育部重点实验室开放基金 (GCP200905 和 GCP201003)

**作者简介:**黎俊波 (1979-), 男, 湖北监利人, 副教授, 博士. 研究方向: 有机和无机功能材料研究.



所以选择咪唑类的离子液体作为研究对象,是因为咪唑类离子液体对油品中噻吩类的化合物有较好的萃取能力,而阴离子选择具有催化效果的 $\text{HSO}_4^-$ 的盐,这样 $[\text{Rmim}]\text{HSO}_4$ 可以同时做萃取剂和催化剂。

## 1 实验部分

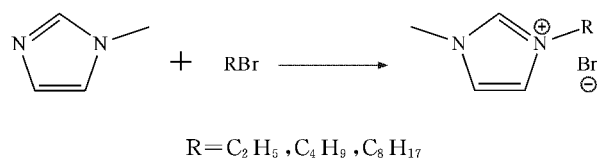
### 1.1 仪器与药品

高效液相色谱(戴安 UltiMate 3000)。

N-甲基咪唑(分析纯,湖北方乐达科技有限公司),溴乙烷(分析纯,天津市福晨化学试剂厂),溴代正丁烷(分析纯,上海五联化工厂),溴代正辛烷(分析纯,上海五联化工厂),硫酸氢钠(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),正辛烷(分析纯,天津市福晨化学试剂厂),噻吩(分析纯,鼎润化工原料股份有限公司),质量分数30%双氧水(国药集团化学试剂有限公司),乙腈(分析纯,天津市福晨化学试剂厂),乙酸乙酯(分析纯,天津市福晨化学试剂厂),甲醇(色谱纯,国药集团化学试剂有限公司),娃哈哈纯净水。

### 1.2 实验方法

1.2.1 离子液体合成 采用两步法合成离子液体。按照文献[22,25-26]的方法,第一步合成溴代中间体,反应式如下:



称取1 mol N-甲基咪唑于三口烧瓶中,在冰水浴条件下逐滴加入1.2 mol RBr,待滴加完室温反应2 h,缓慢升温至60℃反应24 h,自然冷却至室温。得到粘稠的液体用乙酸乙酯洗涤,减压蒸去乙酸乙酯,于70℃真空干燥24 h,得到 $[\text{Rmim}]\text{Br}$ 。第二步通过置换反应合成 $\text{HSO}_4^-$ 类离子液体。将一定量的 $[\text{Rmim}]\text{Br}$ 溶解在乙腈中,加入等摩尔的 $\text{NaHSO}_4$ ,室温机械搅拌4天过滤,减压蒸去乙腈,用乙酸乙酯洗涤3次,蒸干乙酸乙酯,于70℃真空干燥24 h,得到 $[\text{Rmim}]\text{HSO}_4$ 。

1.2.2 模拟油的配制 取5 mg 噻吩(T)溶解在10 g 的正辛烷溶液中,配制成500 ug/g 的模拟油。

1.2.3 离子液体脱硫操作步骤 准确称取一定量的离子液体和模拟油于茄形瓶中,加入一定量的双氧水,在一定温度下搅拌一定时间进行萃取-催化氧化脱硫,反应后静置分层,取上层油样用高效液相分析硫含量。

1.2.4 高效液相操作条件 流动相:甲醇:水=9:1;流速:1 mL/min;柱温:25℃;波长:220 nm;进样量:20 uL。

## 2 结果与讨论

### 2.1 离子液体萃取-催化氧化脱除模拟油中噻吩的过程和机理

萃取-催化氧化脱硫是一个两相反应体系:咪唑类的离子液体阳离子和噻吩都具有芳环结构,含有大 $\pi$ 键的离子液体阳离子于极易极化的噻吩相互接触时易形成络合物,从而将噻吩类化合物萃取至离子液体相中,同时, $\text{H}_2\text{O}_2$ 在体系中分解产生的羟基自由基和过羟基自由基有强氧化性,在酸性离子液体催化作用下,可将噻吩氧化成相应的砜和亚砜,具有较大极性的砜和亚砜溶解在离子液体相中,进而达到脱除噻吩的目的。反应过程如图1所示。

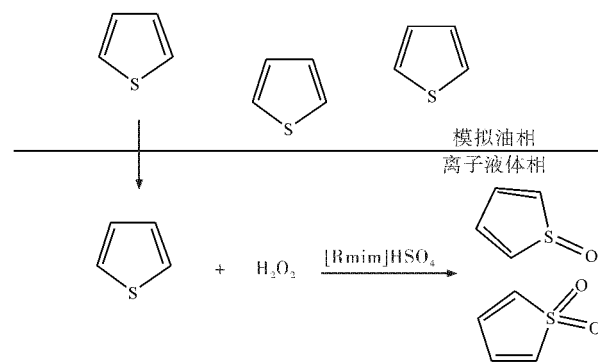


图1  $\text{H}_2\text{O}_2$ - $[\text{Rmim}]\text{HSO}_4$ 体系用于模拟油脱硫过程

Fig. 1  $\text{H}_2\text{O}_2$ - $[\text{Rmim}]\text{HSO}_4$  system For the simulation of oil desulfurization process

### 2.2 反应温度对脱硫率的影响

反应温度对脱硫率有明显的影响。由图2可知,在离子液体-模拟油体系中,温度由25℃上升至55℃时,脱硫率上升的较慢,当温度高于55℃时,脱硫率上升的较快,这是因为一方面随着温度的升高离子液体的粘度在减小,离子液体萃取脱硫的能力在提高<sup>[23]</sup>;另一方面,随着温度的升高,产生羟基自由基的速率在增加,对噻吩的氧化能力在增加,所以噻吩的脱硫率一直在增加。因此反应温度选择85℃为宜。

### 2.3 氧硫比对脱硫率的影响

从图3可知,当O/S为20时,脱硫率仅为69.3%,较低的原因可能是 $\text{H}_2\text{O}_2$ 产生的羟基自由基数量较少,只有一部分噻吩被氧化。当O/S高于24时,随着分解产生的羟基自由基量的增加脱硫率也在明显增大。当O/S高于28时,脱硫率无明显增加,说明分解生成的羟基自由基数量足够



氧化模拟油中噻吩, 所以 O/S 为 28 为宜。

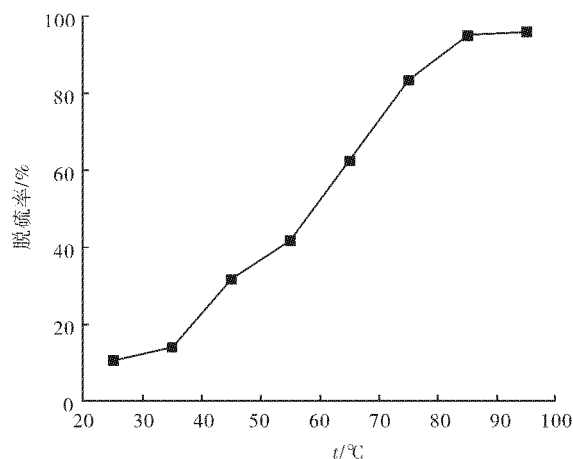


图 2 反应温度对脱硫率的影响。

Fig. 2 Effect of reaction temperature on the desulfurization rate.

注: Voil=5 mL; mil=3 g; O/S=18;  $t=90$  min.

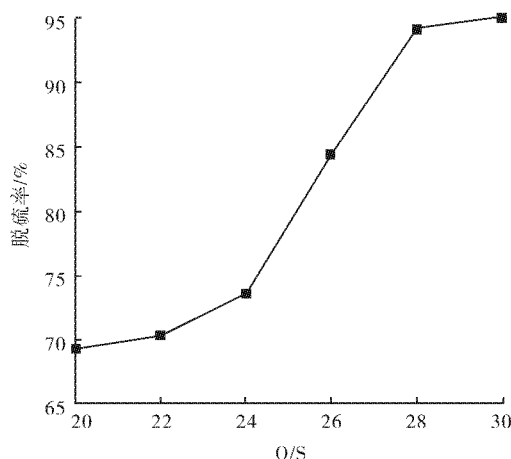


图 3 氧硫比对脱硫率的影响

Fig. 3 Effect of O/S ratios on the desulfurization rate

注:  $T=85^\circ\text{C}$ ; Voil=5 mL; mil=3 g.  $t=120$  min.

## 2.4 反应时间对脱硫率的影响

从图 4 可知, 在 0.5 h 时, 脱硫率仅有 27.8%, 可能是因为反应开始时, 油相中的噻吩首先被 [Bmim]HSO<sub>4</sub> 萃取至离子液体相中, 而后随着反应时间的延长, 脱硫率在逐步提高。在反应时间为 4 h 后, 脱硫率无明显增加, 所以反应时间为 4 h 为宜。

## 2.5 剂油质量比对脱硫率的影响

从图 5 可知, 剂油质量比小于 1 时, 随着剂油比的增加, 脱硫率在增大, 原因是随着 [Bmim]HSO<sub>4</sub> 用量的增多, 离子液体溶解氧化产砒和亚砒的能力增大, 脱硫率增加。剂油比为 1 时, 达到最大脱硫率为 97.6%。当剂油比大于 1 时, 脱硫率在减小, 这是因为 [Bmim]HSO<sub>4</sub> 用量的增加导致氧化剂 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的相对浓度降低, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的量不能使模

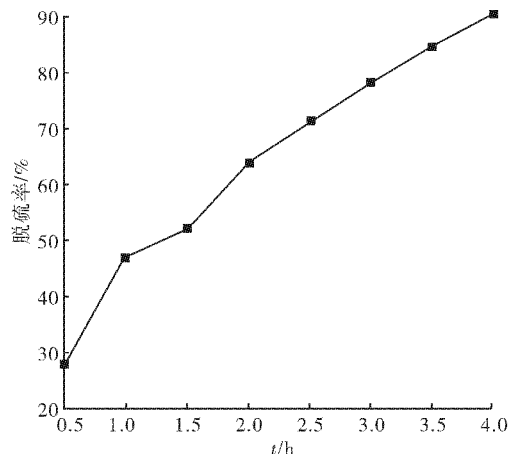


图 4 反应时间对脱硫率的影响。

Fig. 4 Effect of reaction time on the desulfurization rate

注:  $T=85^\circ\text{C}$ ; Voil=5 mL; mil=3 g; O/S=28.

拟油中的噻吩完全被氧化, 所以剂油比为 1 时为宜。

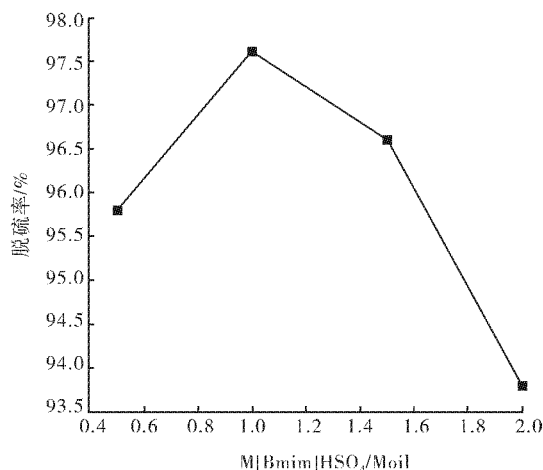


图 5 剂油质量比对脱硫率的影响

Fig. 5 Effect of solvent-oil ratio on the desulfurization rate

注:  $T=85^\circ\text{C}$ ; Voil=5 mL;  $t=4$  h; O/S=28.

## 2.6 不同离子液体对脱硫率的影响

用不同的离子液体对模拟油进行萃取-催化氧化脱硫, 实验结果从表 1 可知, 1-甲基-3-乙基咪唑硫酸氢根盐([Emim]HSO<sub>4</sub>) < 1-甲基-3-丁基咪唑硫酸氢根盐([Bmim]HSO<sub>4</sub>) < 1-甲基-3-辛基咪唑硫酸氢根盐([Omim]HSO<sub>4</sub>)。这是因为一方面随着离子液体的阳离子的烷基链的增加, 离子液体的粘度在减小, 增加了离子液体萃取的能力; 另一方面, 咪唑类的离子液体阳离子具有芳香性, 引入较长的碳链, 降低了阳离子的对称性, 同时其极性增强, 使其与噻吩之间的作用力增大, 进而脱硫率提高。在所测的离子液体中, [Omim]HSO<sub>4</sub> 的脱硫率高达 98.9%, 原因是相比于其他离子液体 [Omim]HSO<sub>4</sub> 阳离子所接的碳链最长, 粘性最



小,极性最大,所以脱硫效果最佳。

表1 不同离子液体的脱硫率

Table 1 The desulfurization rate of different ionic liquids

离子液体	脱硫率/%
[Emim]HSO <sub>4</sub>	88.8
[Bmim]HSO <sub>4</sub>	97.6
[Omim]HSO <sub>4</sub>	99.1

注:  $T=85\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $V_{\text{oil}}=5\text{ mL}$ ;  $t=4\text{ h}$ ;  $O/S=28$ ;  $\text{mil}=3\text{ g}$ 。

### 3 结 语

利用离子液体的合成原理将乙基、丁基和辛基接到咪唑环上,合成相应的离子液体[Emim]HSO<sub>4</sub>、[Bmim]HSO<sub>4</sub>和[Omim]HSO<sub>4</sub>,应用于噻吩溶解在正辛烷制成的模拟油进行萃取-催化氧化脱硫实验,得到如下结论:

a. 在[Rmim]HSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系中,酸性离子液体为萃取剂和催化剂,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>为氧化剂,模拟油中的噻吩先被[Rmim]HSO<sub>4</sub>萃取至离子液体相中,再由H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分解产生的羟基自由基氧化为砷或亚砷,保留在[Rmim]HSO<sub>4</sub>相中,进而达到深度脱硫的目的;

b. 用两步法合成了三种不同结构的酸性离子液体,并对他们的脱硫效果进行比较,实验结果表明,阴离子相同的离子液体,咪唑环上所连的烷基链越长,脱硫效果越好;

c. [Bmim]HSO<sub>4</sub>用于模拟油脱硫的最佳工艺条件为:剂油比1.0,反应温度85℃,反应时间为4h,氧硫比为28时,脱硫率达97.6%。

### 致谢

感谢国家自然科学基金,湖北省自然科学基金,湖北省教育厅优秀中青年项目,绿色化工过程教育部重点实验室开放基金的资助。

### 参考文献:

- [1] Alessandro N, Tonucci L, Bonetti M, et al. Oxidation of dibenzothiophene by hydrogen peroxide or monoperulfate and metal-sulfophthalocyanine catalysts: an easy access to biphenylsuhonen or 2-(2-hydroxybiphenyl) sulfonate under mild conditions[J]. New J Chem, 2003, 27(6): 989-993.
- [2] 张力,张波,徐亚荣,等.直馏高硫柴油选择性催化氧化-萃取脱硫研究[J].化工生产与技术,2009,16(5): 14-17.
- [3] 罗会明,熊麟,颜学敏.燃料油选择性吸附脱硫研究进展[J].精细石油化工进展,2009,10(6):51-55.
- [4] 王云芳,尹凤利,史德清,等.车用燃料油吸附法深度脱硫技术进展[J].石油化工,2006,35(1):94-99.
- [5] Bae J S, Choi K, Moon S H, et al. Hydrodesulfurization of DBT, 4-MDBT and 4,6-DMDBT on fluorinated CoMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts[J]. Appl Catal A, 2000, 200(122): 233-242.
- [6] Shafi R, Hutchings G J. Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview [J]. Catal Today, 2000, 59(4): 423-442.
- [7] Chu X M, Hu Y F, Li J G, et al. Desulfurization of diesel fuel by extraction with [BF<sub>4</sub>]-based ionic liquids[J]. Chin J Chem Eng, 2008, 8(16): 881-884.
- [8] Liu S Z, Wang B H, Cui B C, et al. Deep desulfurization of diesel oil oxidized by Fe(VI) systems [J]. Fuel, 2008, 87(3): 422-428.
- [9] Schmitz C, Datsevitch I, Jess A. Deep desulfurization of diesel oil: kinetic studies and process-improvement by the use of a two-phases reactor with presaturator [J]. Chem Eng Sci, 2004, 59(14): 2821-2829.
- [10] Tilleur R G, Ravigli J, Quenza S, et al. Catalyst for ultra-low sulfur and aromatic diesel[J]. Appl Catal A: General, 2005, 282(1-2): 227-235.
- [11] Garca-Gutierrez J L, Fuentes G A, Hernandez-Teran M E, et al. Ultra-deep oxidative desulfurization of diesel fuel with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalyzed under mild conditions by polymolybdates supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. Appl Catal, A, 2006, 305(1):15-20.
- [12] Greenwood G J, Dennis K. Next Generation sulfur removal technology [C]. San Antonio, NPRA Annual Meeting, 2000.
- [13] Tucker C, Sughm E, Vanderlaan J. Production of ultra-low sulfur fuels: today and tomorrow [C]. San Antonio, NPRA Annual Meeting, 2003.
- [14] Toshiki F, Yoshitaka I, Ken-Ichi N, et al. Thermophilic biodesulfurization of hydrodesulfurized light gas oils by mycobacterium phlei WU-F1[J]. FEMS Microbiol Lett, 2003, 221(1):137-142.
- [15] 石家华,孙逊,杨春和.离子液体研究进展[J].化学通报,2002,65(4):243-250.
- [16] Swatloski R P, Holbrey J D, Rogers R D. Ionic liquids are not always green: hydrolysis of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluoroborate [J]. Green Chem, 2003, 5(4): 361-363.
- [17] Wasserscheid P, van H R, Bosmann A. 1-n-butyl-3-methylimidazolium ([Bmim]) octylsulfate-an even 'Greener' ionic liquid[J]. Green Chem. 2002, 4(4): 400-404.
- [18] 周瀚成,陈楠,石峰,等.离子液体萃取脱硫新工艺研究[J].分子催化,2005,19(2):94-97.



- [19] 冯婕,李春喜,孟洪,等. 磷酸酯类离子液体在燃油深度脱硫中的应用[J]. 石油化工, 2006, 35(3): 272-276.
- [20] 李桂花,王安峰,李增喜. 离子液体在石化工业中的应用现状[J]. 精细石油化工, 2007, 24(1): 74-78.
- [21] 柯明,汤奕婷,曹文智,等. 离子液体在 FCC 汽油脱硫中的应用研究[J]. 西南石油大学学报, 2010, 32(3): 145-149.
- [22] Zhang W, Xu K, Zhang Q, et al. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene catalyzed by ionic liquid [BMIM] HSO<sub>4</sub> [J]. Ind Eng Chem Res, 2010, 49(22): 11760-11763.
- [23] Gao H S, Guo C, Xing J M, et al. Extraction and oxidative desulfurization of diesel fuel catalyzed by a Bronsted acidic ionic liquid at room temperature[J]. Green Chem, 2010, 12: 1220-1224.
- [24] Gui J Z, Liu D, Sun Z L, et al. Deep oxidative desulfurization with task-specific ionic liquids: an experimental and computational study[J]. J Mol Catal A: Chem, 2010, 331: 64-70.
- [25] 马江华,李玉平,李会泉,等. [Emim]HSO<sub>4</sub> 离子液体的合成及其在氧化铝电解中的应用[J]. 过程工程学报, 2007, 7(6): 1083-1088.
- [26] 黄英蕾,于长顺,王岩,等. 酸性离子液体中异丁烷和丁烯的烷基化反应[J]. 大连工业大学学报, 2009, 28(1): 33-35.

## Oxidative desulfurization of thiophene extracted and catalyzed by acidic ionic liquid in model oil

LI Jun-bo<sup>1</sup>, CAO Can-can<sup>1</sup>, YU Xiang-lin<sup>1\*</sup>, HU Qi-hui<sup>1</sup>, LIAO Hai-xing<sup>2</sup>

(1. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. College of Chemistry and Environmental Engineering, Changjiang University, Jinzhou 434020, China)

**Abstract:** Along with the more strict demand on environment protection, there was a urgent need to produce low sulfur fuel oil to meet the environmental legislation. With the aim of deep desulfurization of the gasoline, the ionic liquid was applied as extractant and catalyst for oxidative desulfurization of thiophene. Three ionic liquids 1-methyl-3-ethylimidazole hydrogen sulfate([Emim]HSO<sub>4</sub>), 1-methyl-3-butylimidazole hydrogen sulfate ([Bmim]HSO<sub>4</sub>), 1-methyl-3-octylimidazole hydrogen sulfate([Omim]HSO<sub>4</sub>), were synthesized and applied as extractant and catalyst, 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as oxidant, the thiophene was dissolved in the n-octane as model oil for the desulfurization. The effect of reaction temperature and time, hydrogen peroxide quantity on desulfurization were investigated. The results show that the sulfur removal follows the order: [Omim]HSO<sub>4</sub>>[Bmim]HSO<sub>4</sub>>[Emim]H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. In the [Bmim]HSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system, the sulfur removal of thiophene was 97.6% in 4 h under the conditions of mil /moil = 1 and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Thiophene molar ratio of 28 (O/S=28), at 85 °C. HSO<sub>4</sub>-ionic liquid can achieve the standard of deep desulfurization.

**Key words:** ionic liquid; model oil; desulfurization

本文编辑:张 瑞