

Catalytic Oxidative Desulfurization Using $[(\text{CH}_3)_3\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}/\text{H}_2\text{O}_2/[\text{Bmim}]\text{PF}_6$ System

Jianhua Ge*, Liangmin Gao, Shaomin Liu, Youbiao Hu

¹School of Earth Science and Environmental Engineering, Anhui University of Science & Technology, Huainan

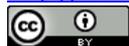
²Key Laboratory of Mine Geological Hazard and Control, Huainan
Email: [*gejianhua13@163.com](mailto:gejianhua13@163.com)

Received: May 25th, 2014; revised: Jun. 22nd, 2014; accepted: Jul. 2nd, 2014

Copyright © 2014 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Sulfur-containing compounds in transportation fuels are converted by combustion to SO_x , which is a major source of air pollution and damages exhaust devices. For the environmental protection purpose, in the paper, hydrophobic ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ($[\text{Bmim}]\text{PF}_6$) and surfactant-type decatungstate were synthesized and characterized by means of FT-IR, UV-Vis and TG-DSC. The amphiphilic decatungstate was assembled in hydrophobic ionic liquid emulsions system with 30 wt% H_2O_2 as oxidant, which has been found suitable for the deep removal of DBT in fuels. In this catalytic oxidation desulfurization system, the role of the main factors affecting the process including reaction temperature, reaction time, O/S molar ratio, and catalyst dosage, were investigated in detail. The results demonstrated that the favorable operating conditions were recommended as reaction temperature $T = 70^\circ\text{C}$, reaction time $t = 3 \text{ h}$, $V(\text{oil}) = 5 \text{ mL}$, $V([\text{Bmim}]\text{PF}_6) = 1 \text{ mL}$, $n(\text{DBT})/n([\text{CH}_3)_3\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_4\text{W}_{10}\text{O}_{32} = 10:1$, $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{DBT}) = 2$, $[(\text{CH}_3)_3\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$ as catalyst and the removal of sulfur to 98.7%. We also found that the ionic liquid emulsion catalytic oxidative desulfurization system was also superior to the simple extraction with hydrophobic ionic liquid or the catalytic oxidative $[\text{Bmim}]\text{PF}_6$. Furthermore, the mechanism of catalytic oxidation desulfurization was elaborated.

Keywords

Ionic Liquid Emulsion, Desulfurization, Surfactant-Type Decatungstate, Catalytic Oxidation

*通讯作者。

[[CH₃]₃NC₁₆H₃₃]₄W₁₀O₃₂/H₂O₂/[Bmim]PF₆ 离子液体乳液催化氧化脱硫性能的研究

葛建华*, 高良敏, 刘少敏, 胡友彪

¹安徽理工大学地球与环境学院, 淮南

²矿山地质灾害防治与环境保护省重点实验室, 淮南

Email: gejianhua13@163.com

收稿日期: 2014年5月25日; 修回日期: 2014年6月22日; 录用日期: 2014年7月2日

摘要

油品中有机含硫化物经高温燃烧后产生的硫氧化物, 不仅对汽车发动机具有腐蚀作用, 而且排入空气中会造成严重的环境问题。首先, 制备了疏水性离子液体1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([Bmim]PF₆)和双亲型催化剂[[CH₃]₃NC₁₆H₃₃]₄W₁₀O₃₂, 采用红外光谱(FT-IR), 紫外-可见光谱(UV-Vis)和TG-DSC热分析等方法对它们结构进行了相应的表征; 研究了H₂O₂为氧化剂、[[CH₃]₃NC₁₆H₃₃]₄W₁₀O₃₂和[Bmim]PF₆构建的离子液体乳液体系催化氧化模拟油中二苯并噻吩(DBT)的反应活性; 实验结果表明, 随H₂O₂和催化剂用量的增加、反应温度的升高和反应时间的延长, DBT脱除率单调增加; 离子液体乳液脱硫体系最佳反应条件为: 以[[CH₃]₃NC₁₆H₃₃]₄W₁₀O₃₂为催化剂, 模拟油用量5 mL、离子液体[Bmim]PF₆用量为1 mL、反应温度T = 70℃、反应时间t = 3.0 h、n(催化剂):n(DBT) = 1:10和n(H₂O₂):n(DBT) = 2时, DBT脱除率可达98.7%, 其脱硫效果好于仅用离子液体萃取脱硫体系和乳液催化氧化脱硫体系的脱硫效果。最后, 对离子液体乳液催化氧化脱硫体系的脱硫机理进行了探讨。

关键词

离子液体微乳液, 脱硫, 双亲型十聚钨酸盐, 催化氧化

1. 引言

燃油中的有机硫化物经高温燃烧后所产生硫的氧化物(SO_x), 不仅对汽车发动机有腐蚀作用, 而且会造成严重的大气污染。为了保护环境, 世界各国纷纷对燃油中的硫含量制定了日趋严格的法规限制[1]。

Hoar 首次报道微乳液体系以来[2], 微乳液以其较高热力学稳定性、粒径细小、均匀等特点, 引起人们极大的研究兴趣[3]。近年来, 以离子液体代替传统的有机溶剂或水, 所形成的含有离子液体的微乳液体系在化学反应、材料制备、萃取分离等方面的研究而备受关注[4]。这是由于离子液体的结构可设计性和性质可调性, 从而极大地扩大离子液体和微乳液的应用范围。然而, 在由离子液体构筑的微乳液体系中进行燃油脱硫方面的报道不多。

本文中制备了一种双亲型催化剂[[CH₃]₃NC₁₆H₃₃]₄W₁₀O₃₂, 采用 FT-IR、UV-Vis 和 TG-DSC 热分析等方法对其进行了相应的结构表征, 并与氧化剂 H₂O₂ 和疏水性离子液体[Bmim]PF₆ 构筑了离子液体微乳液脱硫体系。以正辛烷代替模拟燃料油, 采用 DBT 替代有机硫化物, 进行燃油深度脱硫的研究。

在离子液体微乳液脱硫体系中, 离子液体微乳液小液滴提供了反应所需要的大的比表面积, 大大降低了由传质引起的位阻效应[5]。因此, 离子液体乳液或微乳液体系不仅能有效的提高反应速率, 而且可以

解决由于 H₂O₂ 与燃油中含硫化物接触不充分，从而引起了脱硫效率低和氧化剂利用率不高等问题。

2. 实验部分

2.1. 主要试剂

DBT: 纯度 98%，阿拉丁试剂(上海)有限公司；正十四烷：纯度 99%，国药集团化学试剂有限公司；N-甲基咪唑：工业级，浙江临海市乐凯化工厂；Na₂WO₄·2H₂O，NH₄PF₆ 和溴代正丁烷：分析纯，国药集团化学试剂有限公司；十六烷基三甲基溴化铵，乙酸乙酯和正辛烷：分析纯，上海凌峰化学试剂有限公司。

2.2. 离子液体的制备

离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑溴盐([Bmim]Br)的制备参照文献[6] [7]。具体合成步骤：将 1 mol N-甲基咪唑和 1.1 mol 溴代正丁烷分别加入到 500 mL 装有冷凝管的三颈烧瓶中，在 70℃ 恒温条件下机械搅拌 72 h；停止加热，冷却，倒出过量的溴代正丁烷；用乙酸乙酯多次洗涤产物，然后将洗涤后产物用旋转蒸发仪蒸发除去残留的乙酸乙酯；将产物置于真空干燥箱中恒温真空干燥 24 h，得到浅黄色黏稠液体即 [Bmim]Br，置于真空干燥器中备用。

[Bmim]PF₆ 离子液体的合成方法参照文献[8] [9]。具体合成步骤：将等摩尔的[Bmim]Br 和 NH₄PF₆ 分别加入到 500 mL 三口圆底烧瓶中，然后加入一定量的去离子水作为反应溶剂，在室温下连续搅拌反应 8 h。反应结束后溶液自动分层，倾出上层轻相并反复用去离子水水洗重相，直到洗涤水中用 AgNO₃ 滴加无沉淀物生成为止，并将重相置于真空干燥箱中恒温干燥至无失重，得到的无色粘稠液体即为[Bmim]PF₆ 离子液体，置于真空干燥器中备用。

2.3. 双亲型十聚钨酸盐催化剂的制备

双亲型十聚钨酸盐催化剂的制备参照文献[10] [11]。具体合成步骤：将 6.4 g Na₂WO₄·2H₂O 溶于约 50 mL 去离子水中，加热煮沸 5 min，再缓慢滴加 13.4 mL 3M 盐酸；缓慢滴加十六烷基三甲基溴化铵的无水乙醇溶液到上述溶液中，剧烈搅拌，产生白色沉淀，过滤，洗涤、真空干燥 24 h，得双亲型十聚钨酸盐催化剂[(CH₃)₃NC₁₆H₃₃]₄W₁₀O₃₂，并将其置于真空干燥器中备用。

2.4. 样品的表征

采用德国 Bruker 公司 TENSOR 27 型傅里叶变换红外光谱仪对样品进行 FT-IR 表征，分辨率为 4 cm⁻¹，扫描范围为 400~4000 cm⁻¹，扫描次数为 16 次；采用德国 Bruker 公司 DXT-500 型核磁共振波谱仪对试样进行 ¹H NMR 表征，以氘代 DMSO 为溶剂、四甲基硅烷为内标；采用岛津公司 UV3600 型紫外-可见分光光度计对试样进行 UV-Vis 表征，以乙腈为溶剂；采用耐驰公司 STA 449C 型综合热分析仪对试样进行 TG-DSC 分析，测试条件为：在 N₂ 保护下，由室温升至 800℃，升温速率为 10℃/min。

2.5. 脱硫实验

模拟油品的配置：将 1.4655 g 98% 的二苯并噻吩(DBT)溶于 250 ml 正辛烷中制成硫含量为 1000 ppm (mg/L)模拟油品(以正十四烷为内标物，其质量为 1.0 g)。

离子液体[Bmim]PF₆萃取脱硫实验：将 5 mL 模拟汽油与一定量的离子液体加入到 50 ml 三口烧瓶中，在设定的油浴温度下磁力搅拌混合，萃取反应结束后，静置待两相分开后，取少量油相(上层)GC-FID(内标法)测定硫的含量，根据油品中硫化物浓度的变化，得到离子液体对含硫化物的萃取率。

[Bmim]PF₆微乳液催化氧化脱硫实验：将一定量的催化剂、30wt% H₂O₂、离子液体和 5 ml 模拟汽油

加入到 50 ml 三口烧瓶中, 在设定的油浴温度下反应, 样品定时取出上层澄清液并放入冰箱中终止反应。采用 GC-FID(内标法)测定硫的含量。这是由于在不断搅拌下, 离子液体乳液均匀的分布在油相中, 离子液体乳液液滴充当了催化氧化脱硫微反应器。在季铵盐阳离子相转移作用下将活性氧转移到 DBT 中的 S 原子上。由于砜类物质极性较大而极易溶于离子液体乳液中, 反应结束后, 反应体系迅速自动分为两相从而达到脱硫的目的。

测定 DBT 的气相色谱条件为: AC₅ column (30 m × 0.53 mm × 1.0 μm), 高纯 N₂ 为载气, 高纯 H₂ 为燃气, 空气为助燃气; 其中进样量为 1.0 ul, 进样器温度为 280℃, 检测器的温度为 250℃, 采用程序升温的方式, 以 15℃/min 的升温速率升到 260℃并保留 2 分钟。其中内标物(正十四烷)的出峰时间大约为 6.6 分钟, DBT 出峰时间约 10.3 分钟。

3. 结果与讨论

3.1. 离子液体的表征

3.1.1. 离子液体的红外光谱分析

[Bmim]Br 的 FT-IR 谱图如图 1 所示。其中, 3439 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于 O-H 键的伸缩振动和 Br...H 分子间氢键; 3147, 3077 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于咪唑环上 C-H 键的伸缩振动; 2959, 2872 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于咪唑环取代基上 C-H 键的伸缩振动; 1571, 1464 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于咪唑环上 C-N 键的伸缩振动和芳环骨架振动; 944 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于咪唑环上 C-H 键的面内摇摆弯曲振动; 754 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于咪唑环上 C-H 键的面外摇摆弯曲振动[6] [7]。

离子液体[Bmim]PF₆ 红外光谱图峰归属如图 2 所示。其中, 3172 和 3121 cm⁻¹ 处为咪唑环上 C-H 伸缩振动吸收峰, 2967 和 2875 cm⁻¹ 为侧链烷基 C-H 伸缩振动吸收峰, 1573 和 1463 cm⁻¹ 为咪唑环骨架振动, 851 cm⁻¹ 为 PF₆ 的吸收峰, 744 cm⁻¹ 为长链 CH₂ 中 C-H 吸收峰[12]。

3.1.2. [Bmim]PF₆ 离子液体的 ¹H-NMR 分析

[Bmim]PF₆ 的 ¹H-NMR 数据由 DXT-500 MHz Bruke 超导核磁共振仪以 DMSO-d₆ 为溶剂和四甲基硅烷(TMS)为内标测得。[Bmim]PF₆ 离子液体核磁图谱如图 3 所示; 其中, [Bmim]PF₆ 的 ¹H-NMR 化学位移(δ)的归属为: 1.76(2H, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 3.76~3.85(3H, NCH₃), 4.16(2H, -NCH₂(CH₂)₂CH₃), 7.67(1H,

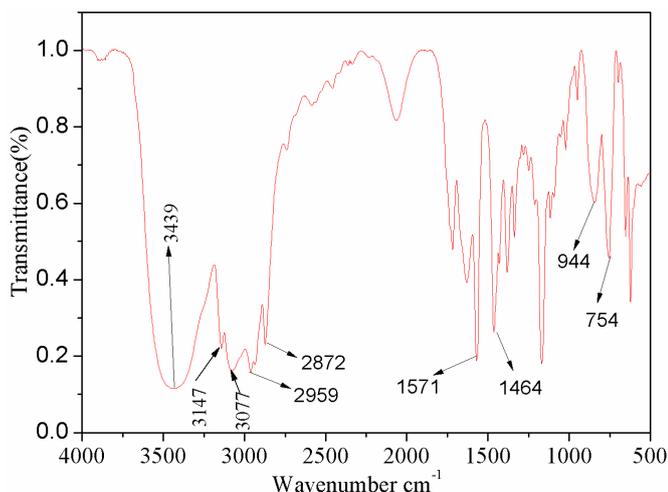


Figure 1. FT-IR spectrum of 1-butyl-3-methylimidazolium bromide
图 1. [Bmim]Br 的 FT-IR 谱图

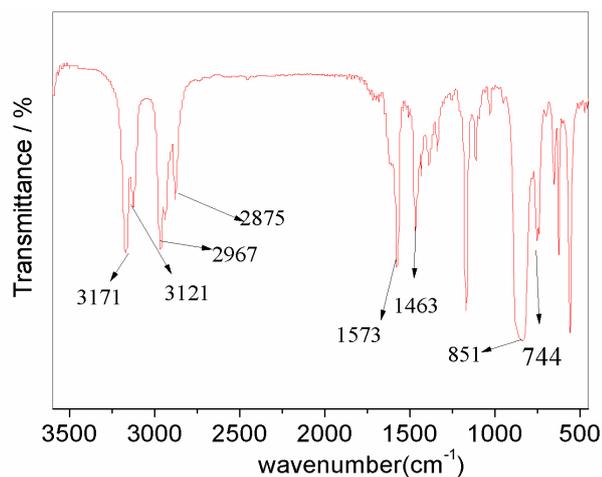


Figure 2. FT-IR spectrum of [Bmim]PF₆
图 2. 离子液体[Bmim]PF₆的 FT-IR 光谱图

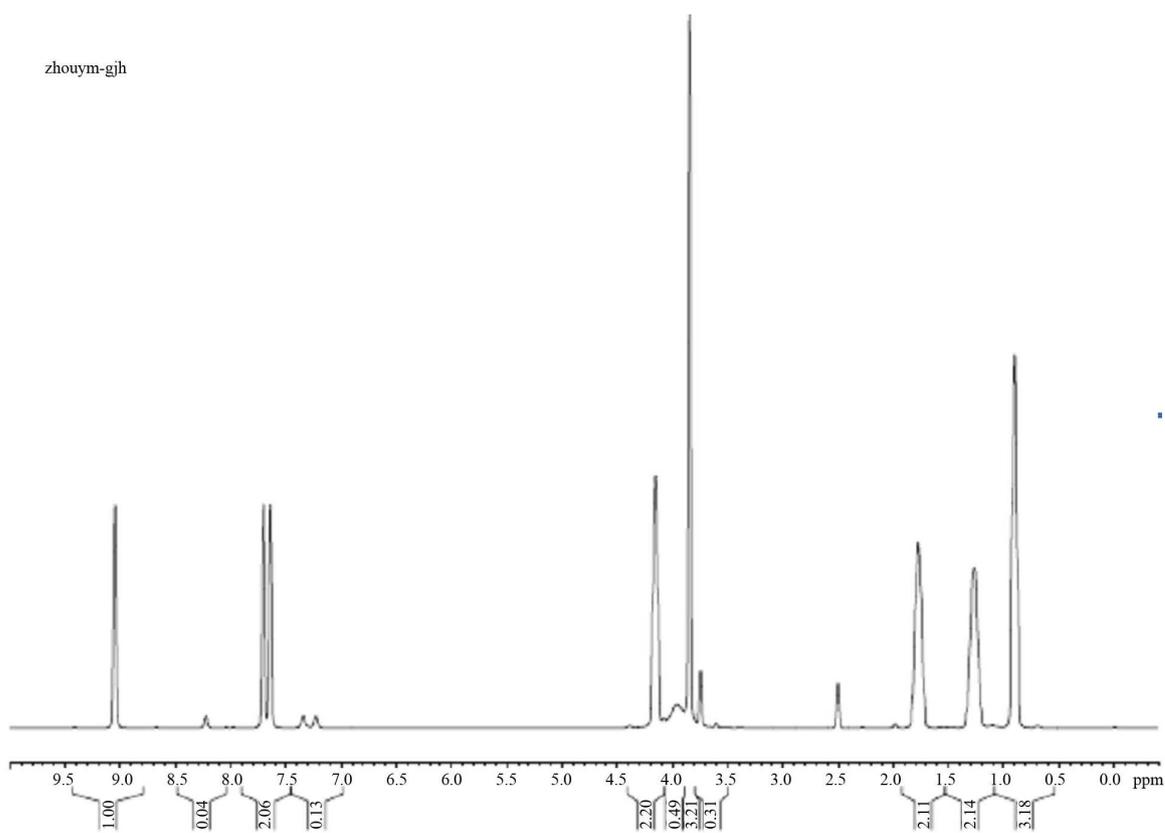


Figure 3. ¹H-NMR of [Bmim]PF₆
图 3. 离子液体[Bmim]PF₆的 ¹H-NMR 谱图

NCHCHN), 7.74(1H, NCHCHN), 9.07(1H, NCHN)。

3.2. 催化剂的表征结果

3.2.1. [(CH₃)₃NC₁₆H₃₃]₄W₁₀O₃₂ 的 FT-IR 表征

[(CH₃)₃NC₁₆H₃₃]₄W₁₀O₃₂ 的 FT-IR 谱图如图 4 所示。其中, [W₁₀O₃₂]⁴⁻ 阴离子结构的相应特征峰分别归

属为：956 cm⁻¹ 处的吸收峰归属为 ν(W-O_l)，885 cm⁻¹ 处的吸收峰归属为 ν(W-O_b-W)，798 cm⁻¹ 处的吸收峰归属为 ν(W-O_c-W)。[(CH₃)₃NC₁₆H₃₃]₄W₁₀O₃₂ 的 FT-IR 谱图中的特征峰与文献[10]中报道的一致。此外，季铵盐阳离子的引入并没有使[W₆O₁₉]⁴⁺ 阴离子结构被破坏。

3.2.2. [(CH₃)₃NC₁₆H₃₃]₄W₁₀O₃₂ 的 UV-Vis 表征

以乙腈为溶剂，设定扫描范围为 200 nm~800 nm，进行 UV-Vis 测定，[(CH₃)₃NC₁₆H₃₃]₄W₁₀O₃₂ 的 UV-Vis 光谱图如图 5 所示。由图可知，[(CH₃)₃NC₁₆H₃₃]₄W₁₀O₃₂ 在 262 nm 和 320 nm 附近都有吸收峰，其中，262 nm 特征峰归属于十聚钨酸阴离子结构中存在的 W-O-W 桥，320 nm 特征峰归属于 O_b 线性→W^{VI} 最低能量的电荷转移。

3.2.3. [(CH₃)₃NC₁₆H₃₃]₄W₁₀O₃₂ 的 TG-DSC 热分析表征

催化剂十聚钨酸盐[(CH₃)₃NC₁₆H₃₃]₄W₁₀O₃₂ 的 TG-DSC 热分析结果如图 6 所示。测试条件为：在

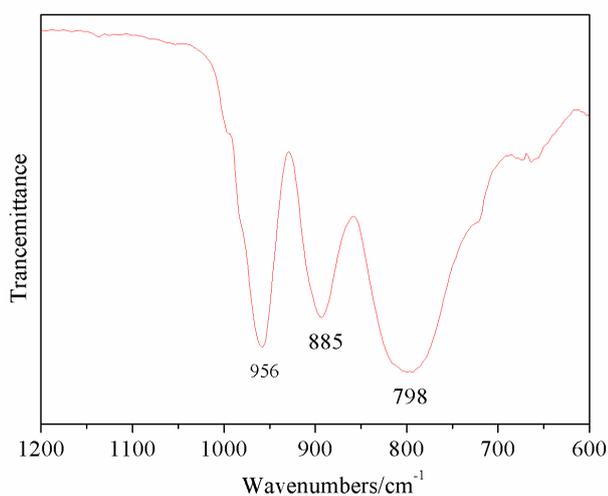


Figure 4. FT-IR spectrum of [(CH₃)₃NC₁₆H₃₃]₄W₁₀O₃₂

图 4. [(CH₃)₃NC₁₆H₃₃]₄W₁₀O₃₂ 的 FT-IR 光谱图

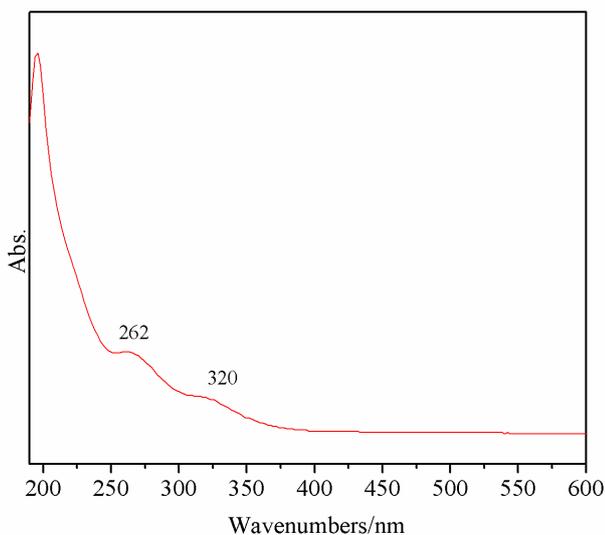


Figure 5. UV-Vis spectra of [(CH₃)₃NC₁₆H₃₃]₄W₁₀O₃₂

图 5. [(CH₃)₃NC₁₆H₃₃]₄W₁₀O₃₂ 的 UV-Vis 光谱图

N₂ 气氛下，在室温下程序升温到 800℃，升温速率约为 10℃/min。通过图 6 可以看出，当温度在 200℃ 下催化剂[(CH₃)₃NC₁₆H₃₃]₄W₁₀O₃₂ 没有质量损失和吸热峰，由此可知催化剂中不含有吸附水和结晶水；当温度上升到 250℃ 时，此时，[(CH₃)₃NC₁₆H₃₃]₄W₁₀O₃₂ 中的季铵阳离子开始受热分解，并呈现出质量明显下降的趋势；同时，DSC 曲线在 400℃ 时有一个明显的吸热峰。当温度继续上升到 400℃ 时，催化剂继续分解，即[W₁₀O₃₂]⁴⁻ 阴离子结构受热分解。当温度超过 500℃ 后，分解几乎完全，催化剂转化为稳定的 WO₃，质量不再变化。

3.3. 催化氧化脱硫效果

3.3.1. 不同脱硫体系脱硫效果的比较

在众多的氧化剂中，H₂O₂ 以其便宜的价格，反应副产物为水且对环境友好而被广泛接受。然而，H₂O₂ 是水溶性的，有机硫化物却存在于油相。氧化脱硫反应速率主要受两相传质速率的影响。由表 1 所示，当使用疏水型[Bmim]BP₆ 为萃取剂时，硫的脱除率为 14.8%；在离子液体中加入 H₂O₂ 后，形成萃取氧化脱硫反应，硫的脱除率为 30.7%；当催化剂[(CH₃)₃NC₁₆H₃₃]₄W₁₀O₃₂，氧化剂 H₂O₂ 和疏水性离子液体构成离子液体乳液脱硫体系时，硫的脱除率迅速升高，达 98.7%。因为双亲型催化剂[(CH₃)₃NC₁₆H₃₃]₄W₁₀O₃₂ 与[Bmim]BP₆ 和 H₂O₂ 形成离子液体微乳液。该体系增加了氧化剂与底物的接触面积和接触几率。因此，离子液体乳液体系能有效的提高催化氧化反应进行。此外，在同样反应条件下不加离子液体[Bmim]PF₆，该脱硫体系同样表现出高的 DBT 转化率，这是由于当催化剂[(CH₃)₃NC₁₆H₃₃]₄W₁₀O₃₂，氧化剂 H₂O₂ 和燃油形成了乳液体系，从而使得油中的有机硫化物转化成相应的砒后，但经该体系催化氧化脱硫后还需增加后续溶剂萃取(或吸附)脱硫工艺，才能使硫从油品中分离出来，且该脱硫体系存在催化剂难以回收的缺点。当在催化氧化体系中引入离子液体后，脱硫率虽然变化不大，氧化生成的砒类物质由于极性增大，极易溶解在离子液体微乳液中，反应结束后油相和离子液体乳液相自动分为两相，同时[(CH₃)₃NC₁₆H₃₃]₄W₁₀O₃₂ 还留在离子液体相中。此外，实验结果也表明，离子液体乳液脱硫体系的脱硫效果好于仅用离子液体萃取脱硫体系和乳液催化氧化脱硫体系的脱硫效果。

3.3.2. 反应温度对脱硫效果的影响

以(CH₃)₃NC₁₆H₃₃]₄W₁₀O₃₂ 为催化剂、H₂O₂ 为氧化剂、[Bmim]PF₆ 为反应溶剂和萃取剂，反应温度对脱硫效果的影响见图 7。从图中可以看出，当反应温度在 30℃~70℃ 之间时，随着温度的升高，DBT 的脱除率单调增加，这是由于温度升高有助于增加活化分子的数量，从而提高氧化反应的速率。但当反应温度超过 70℃ 时，燃油的脱除率逐渐下降，这是由于反应体系中温度过高会导致 H₂O₂ 分解，降低 H₂O₂ 的利用率。由此可见，最佳反应温度应该是 70℃。

3.3.3. 反应时间对脱硫效果的影响

反应时间对脱硫效果的影响结果见图 8 所示，随着反应时间的增加，DBT 的脱除率增大；当反应时间超过 3 h 时，硫的脱除率变化的不大。因此，选择脱硫反应体系的最佳反应时间为 3 h。

3.3.4. H₂O₂ 用量对脱硫效果的影响

H₂O₂ 用量对脱硫效果的影响如图 9 所示。从化学计量上讲，氧化 1 mol DBT 生成相应的砒需消耗 2 mol 的 H₂O₂。由图 9 可见，随着 H₂O₂ 用量的增加，DBT 脱除率增大；即当 n(H₂O₂):n(DBT) = 2 时，DBT 脱除率为 98.7%，这是由于在脱硫反应中，存在 H₂O₂ 对 DBT 的氧化作用和 H₂O₂ 自身分解之间的竞争，且 H₂O₂ 自身分解反应无法避免，H₂O₂ 的利用率无法达到 100% [13]；再增加 H₂O₂ 用量，DBT 脱除率增长缓慢，考虑到 H₂O₂ 浓度过高会导致其分解，增加经济成本。因此，可选择 n(H₂O₂):n(DBT) = 2 较适宜。

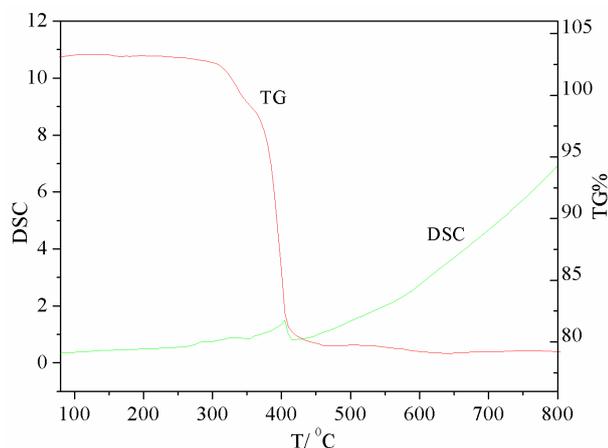
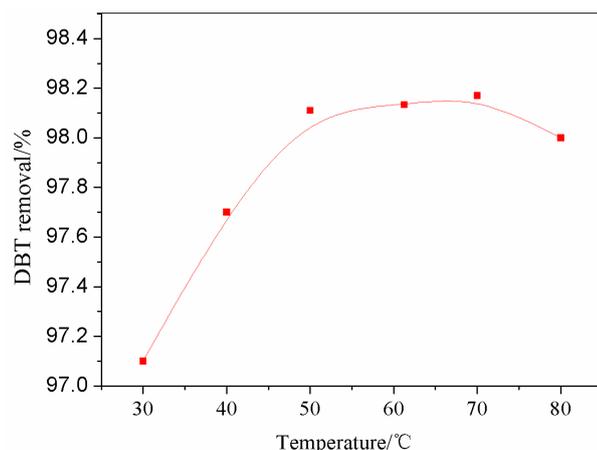


Figure 6. TG-DSC curves of [(CH₃)₃NC₁₆H₃₃]₄W₁₀O₃₂
图 6. [(CH₃)₃NC₁₆H₃₃]₄W₁₀O₃₂ 的 TG-DSC 曲线图

Table 1. Influence of different desulfurization systems
表 1. 不同脱硫体系的脱硫效果

Entry	desulfurization system	Sulfur-removal (%)
1	[Bmim]PF ₆	14.8
2	[Bmim]PF ₆ +H ₂ O ₂	30.7
3	[(CH ₃) ₃ NC ₁₆ H ₃₃] ₄ W ₁₀ O ₃₂ + H ₂ O ₂	97.6
4	[Bmim]PF ₆ + [(CH ₃) ₃ NC ₁₆ H ₃₃] ₄ W ₁₀ O ₃₂ + H ₂ O ₂	98.7

Conditions: IL = [Bmim]PF₆ = 1 mL, modeloil = 5 mL, T = 70°C, n(DBT)/n([(CH₃)₃NC₁₆H₃₃]₄W₁₀O₃₂) = 10:1, n(H₂O₂):n(DBT) = 2, t = 3 h.

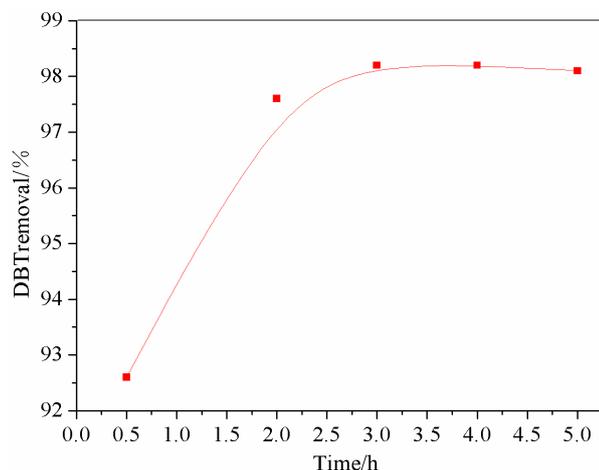


Conditions: IL = [Bmim]PF₆ = 1 mL, modeloil = 5 mL, n(DBT)/n([(CH₃)₃NC₁₆H₃₃]₄W₁₀O₃₂) = 10:1, n(H₂O₂):n(DBT) = 2, t = 3 h.

Figure 7. Effect of reaction temperature on reaction
图 7. 温度对反应的影响

3.3.5. 催化剂用量对脱硫效果的影响

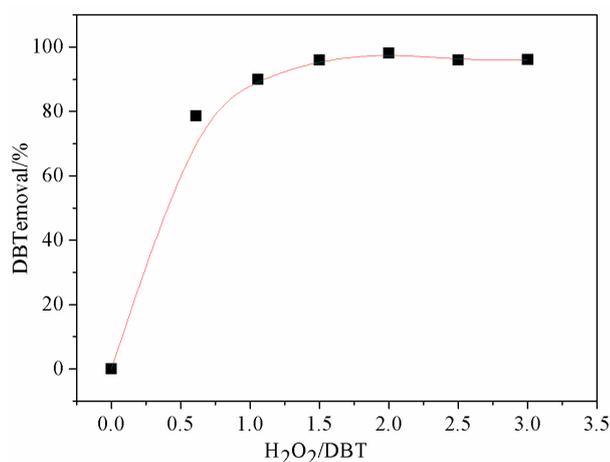
以[(CH₃)₃NC₁₆H₃₃]₄W₁₀O₃₂ 为催化剂, 考察催化剂用量对脱硫效果的影响, 实验结果见图 10。由图 10 可见, 随催化剂用量的增加, DBT 脱除率增大; 当 n(催化剂):n(DBT) = 1:10 时, DBT 脱除率可达 98.7%。这可能是因为随催化剂用量的增加, [(CH₃)₃NC₁₆H₃₃]₄W₁₀O₃₂ 能提供的催化氧化反应活性中心增



Conditions: IL = [Bmim]PF₆ = 1 mL, modeloil = 5 mL, T = 70°C, n(DBT)/n([(CH₃)₃NC₁₆H₃₃]₄W₁₀O₃₂) = 10:1, n(H₂O₂):n(DBT) = 2.

Figure 8. Effect of time on reaction

图 8. 反应时间对反应的影响



Conditions: IL = [Bmim]PF₆ = 1 mL, modeloil = 5 mL, T = 70°C, n(DBT)/n([(CH₃)₃NC₁₆H₃₃]₄W₁₀O₃₂) = 10:1, t = 3 h.

Figure 9. Effect of amount of H₂O₂ on reaction

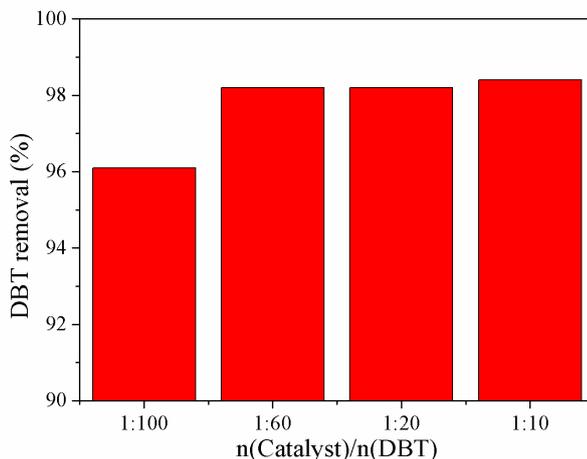
图 9. H₂O₂ 加入量对反应的影响

多, 从而使 DBT 发生氧化反应的速率加快, 因此, 选择 n(催化剂): n(DBT) = 1:10 较适宜。

3.3.6. 离子液体乳液脱硫机理

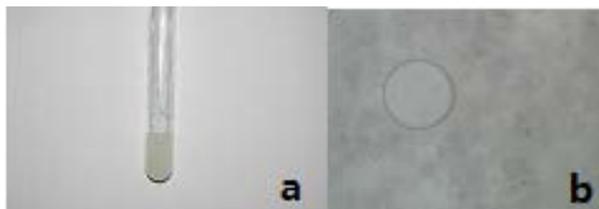
在离子液体乳液催化氧化体系中, 选用 DBT 作为底物来进行机理的研究。为了研究离子液体乳液催化氧化的反应过程, 图 11 列出了在不同反应过程中体系的变化情况, 当双亲性催化剂[(CH₃)₃NC₁₆H₃₃]₄W₁₀O₃₂ 和氧化剂 H₂O₂ 加入到疏水性离子液体[Bmim]PF₆ 形成乳白色离子液体乳液体系(见图 11a), 通过电子显微镜确定了离子液体乳液的形成(见图 11b)。

图 12 展示了 DBT 催化氧化成二苯并噻吩砜(DBTO₂)可能的机理示意图。在反应体系中, [(CH₃)₃NC₁₆H₃₃]₄W₁₀O₃₂ 与 H₂O₂ 和疏水性离子液体[Bmim]PF₆ 形成离子液体乳液。在不断搅拌下, 离子液体乳液均匀的分布在油相中, 每个离子液体乳液相当于相转移催化氧化脱硫微反应器。在季铵盐阳离子相转移作用下将过氧杂多阴离子中的活性氧转移到 DBT 中的 S 原子上, 即将 DBT 氧化为二苯并噻吩砜类物质。由



Conditions: IL = [Bmim]PF₆ = 1 mL, modeloil = 5 mL, T = 70°C, n(H₂O₂):n(DBT) = 2, t = 3 h.

Figure 10. Effect of amount of catalyst on reaction
图 10. 催化剂量对反应的影响



(a) 离子液体乳液; (b) 离子液体乳液电子显微图。

Figure 11. The photographs of formed ionic liquid emulsion
图 11. 离子液体乳液脱硫体系形成照片

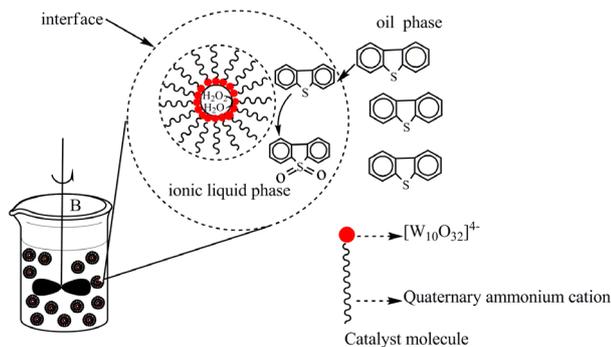


Figure 12. The catalytic oxidation of DBT in ionic liquid emulsion system
图 12. 离子液体乳液脱硫示意图

于碲类物质极性较大而极易溶于离子液体乳液中，反应结束后，反应体系迅速自动分为两相，无硫油品在上层，反应产物留在离子液体中，通过循环反应多次后白色晶体开始从离子液体中析出，通过红外表征白色晶体，得出产物为 DBTO₂，与文献报道一致[14]。

4. 结论

1) 采用了 FT-IR, UV-Vis 和 TG 等手段对制备的催化剂进行了相应的表征。实验结果表明：合成的

催化剂为[(CH₃)₃NC₁₆H₃₃]₄W₁₀O₃₂。

2) 研究了以 H₂O₂ 为氧化剂、[(CH₃)₃NC₁₆H₃₃]₄W₁₀O₃₂ 和 [Bmim]PF₆ 构建的离子液体乳液体系催化氧化模拟油中 DBT 的反应活性; 实验结果表明, 随 H₂O₂ 和催化剂用量的增加、反应温度的升高和反应时间的延长, DBT 脱除率单调增加; 最佳反应条件为: 以[(CH₃)₃NC₁₆H₃₃]₄W₁₀O₃₂ 为催化剂, 模拟油用量 5 mL、离子液体[Bmim]PF₆ 用量 1 mL、反应温度 T = 70℃、反应时间 t = 3.0 h、n(催化剂):n(DBT) = 1:10 和 n(H₂O₂):n(DBT) = 2 时, DBT 脱除率可达 98.7%, 满足深度脱硫的要求。

项目基金

安徽理工大学青年教师科学研究基金自然类重点项目(QN201306)资助, 安徽理工大学博士基金项目(2012YB002)资助, 国家自然科学基金项目(51077013, 50873026)资助。

参考文献 (References)

- [1] Yang, R.T., Maldonado, A.J. and Yang, F.H. (2003) Desulfurization of transportation fuels with zeolites under ambient conditions. *Science*, **301**, 79-81.
- [2] Hoar, J.P. and Schulman, J.H. (1943) Transparent water-in-oil dispersions: The oleopathic hydro-micelle. *Nature*, **152**, 102-103.
- [3] Anderson, J.L., Pino, V., Hagberg, E.C., et al. (2003) Surfactant solvation effects and micelle formation in ionic liquids. *Chemical Communications*, **3**, 2444-2445.
- [4] 孟雅莉, 李臻, 陈静等 (2011) 离子液体微乳液体系的应用研究. *化学进展*, **12**, 2442-2456.
- [5] Zhang, J., Han, B., Li, J., et al. (2011) Carbon dioxide in ionic liquid microemulsions. *Angewandte Chemie International Edition*, **50**, 9911-9915.
- [6] Starks, C.M. (1971) Phase-transfer catalysis: I. Heterogeneous reactions involving anion transfer by quaternary ammonium and phosphonium salts. *Journal of the American Chemical Society*, **93**, 195-199.
- [7] 何爱珍, 王坤, 刘红光等 (2009) 离子液体中间体 1-丁基-3-甲基咪唑溴盐的合成. *精细石油化工进展*, **11**, 22-24.
- [8] 蔡月琴, 彭延庆, 宋恭华等 (2005) 室温离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐的合成研究. *化学试剂*, **1**, 1-2.
- [9] 卢泽湘, 袁霞, 吴剑等 (2005) 咪唑类离子液体的合成和光谱表征. *化学世界*, **3**, 148-150.
- [10] Chemseddine, A., Sanchez, C., Livage, J., et al. (1984) Electrochemical and photochemical reduction of decatungstate: A reinvestigation. *Inorganic Chemistry*, **23**, 2609-2613.
- [11] Jiang, X., Li, H.M., Zhu, W.S., et al. (2009) Deep desulfurization of fuels catalyzed by surfactant-type decatungstates using H₂O₂ as oxidant. *Fuel*, **88**, 431-436.
- [12] Dias, A.P., Papageorgiou, N., Kalyanasundaram, K., et al. (1996) Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. *Inorganic Chemistry*, **35**, 1168-1178.
- [13] Shiraishi, Y., Tachibana, K., Hirai, T., et al. (2002) Desulfurization and denitrogenation process for light oils based on chemical oxidation followed by liquid-liquid extraction. *Industrial Engineering Chemistry Research*, **41**, 4362-4375.
- [14] Shiraishi, Y., Tachibana, K., Hirai, T., et al. (2002) Desulfurization and denitrogenation process for light oils based on chemical oxidation followed by liquid-liquid extraction. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **41**, 4362-4375.