

文章编号: 0253-2409(2007)01-0047-04

季铵盐相转移催化氧化噻吩的研究

赵地顺¹, 任红威¹, 周二鹏², 李乐¹

(1. 河北科技大学 化学与制药工程学院, 河北 石家庄 050018; 2. 天津大学 化工学院, 天津 300072)

摘要:以噻吩的正庚烷溶液模拟轻质油品,研究了H₂O₂-HCOOH氧化条件下相转移催化氧化噻吩脱硫。实验结果表明,四丁基溴化铵用量0.10 g,反应1.5 h,反应温度45℃,脱硫率最高可达86.36%。动力学研究表明,以四丁基溴化铵作为相转移催化剂,过氧化氢-甲酸氧化噻吩脱硫为表观一级反应,反应速率常数 $K_{30℃} = 0.615 2 \text{ h}^{-1}$ 、 $K_{40℃} = 1.267 2 \text{ h}^{-1}$ 、 $K_{50℃} = 0.858 1 \text{ h}^{-1}$ 。相转移催化在H₂O₂-有机酸体系氧化噻吩脱硫反应中的作用为相转移催化剂阳离子Q⁺对氧化剂活性组分HCOOO⁻的转移作用。并建立了相转移催化氧化噻吩脱硫反应的循环模型。

关键词:氧化脱硫;噻吩;相转移催化;动力学

中图分类号:TE62 **文献标识码:**A

Study of oxidative desulfurization of thiophene by phase transfer catalysis

ZHAO Di-shun¹, REN Hong-wei¹, ZHOU Er-peng², LI Le¹

(1. College of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Hebei Shijiazhuang 050018, China; 2. School of Chemical Engineering, Tianjin University Tianjin 300072, China)

Abstract: Oxidative desulfurization of thiophene by phase transfer catalysis has been investigated with hydrogen peroxide-formic acid as the oxidant, thiophene in n-heptane as model compound of light oil. It was shown that the desulfurization rate of thiophene was 86.36%, under the conditions of water/oil ratio being 1:1, after 1.5 h at temperature of 45℃ by TBAB. From the kinetics investigation, it was shown that when the model compound was oxidized by hydrogen peroxide-formic acid with TBAB as phase transfer catalyst, the reaction was pseudo first-order reaction with rate constants of $K_{30℃} = 0.615 2 \text{ h}^{-1}$, $K_{40℃} = 1.267 2 \text{ h}^{-1}$, and $K_{50℃} = 0.858 1 \text{ h}^{-1}$. The essential process of catalytic oxidation is the transfer of oxidizing active ingredients RCOOO⁻ from water phase to oil phase by Q⁺, and the cycling models of oxidative desulfurization of thiophene by phase transfer catalysis (Q⁺X⁻) is built.

Key words: oxidative desulphurization; thiophene; phase transfer catalysis; kinetics

随着全球范围环保意识的日益增强,世界各国对燃料油品的质量,特别是对硫的质量分数提出了更严格的要求。选择性氧化脱硫方法以其显著的优点^[1-4],引起了研究者的极大关注。美国 Petro Star 公司的 CED 技术^[5]采用过氧乙酸氧化萃取方法使催化裂化(FCC)柴油含硫量由 400×10^{-6} 降低到 10×10^{-6} 。日本 Yazu 等^[6]用磷钨酸催化乙酸/H₂O₂ 体系使二苯并噻吩模型的质量分数降至 50×10^{-6} 以下。余国贤等^[7]经过研究以质量分数为 30% 的过氧化氢水溶液为氧化剂,在活性炭和甲酸的催化作用下,使噻吩的氧化脱硫率可达到 85% 以上。但选择性氧化脱硫方法普遍存在的问题是由于反应两相不互溶,使得水相氧化剂与含硫化合物的有效混合度较差,这不仅使反应速度减慢,而且使氧

化剂与含硫化合物只能在水相-有机相的界面处碰撞,接触几率小,影响脱硫效果。

自 1971 年 Starks^[8]正式提出“相转移催化(Phase Transfer Catalysis 简称 PTC)”概念及相转移催化机理以来,这一技术越来越引起人们的兴趣。它可以通过自身阳离子的表面活化作用,使非均相转化为均相反应,加快反应速率,缓和反应条件,简化操作过程,减少副反应,提高选择性,且不需要价格昂贵的无水溶剂或非质子溶剂^[9]。

基于选择性氧化脱硫中存在的问题和 PTC 反应的特点,开发出相转移催化氧化脱除轻质油品中含硫化合物的新技术具有独创性与竞争性。作者系统研究了将相转移催化剂应用于噻吩氧化脱硫的反应过程,并取得了一些有意义的结果^[10-12]。本研究

收稿日期:2006-05-09;修回日期:2006-08-07。

基金项目:国家自然科学基金(20276015)。

作者简介:赵地顺(1945-),男,河北石家庄人,教授,现从事清洁能源化工的研究,Tel:0311-88632009,Fax:0311-88632009,

E-mail: renhongweirhw@126.com。

讨论了 $H_2O_2-HCOOH$ 氧化条件下相转移催化剂在脱硫过程中的催化效果,并对其机理进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器 体积分数为 30% 过氧化氢、甲酸、四丁基溴化铵 (TBAB)、四甲基溴化铵 (TMAB)、四乙基溴化铵 (TEAB)、十六烷基三甲基溴化铵 (CTMAB)、四丁基碘化铵 (TBAI)、四丁基氢氧化铵 (TBAH)、噻吩 (Merck 公司生产 99%)。

DF-1 型集热式磁力搅拌器 (江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司)、电动离心沉淀器 (型号 800 江苏龙凤医疗器械厂)、WK-2D 微库仑综合分析仪 (江苏江分电分析仪器有限公司)、7890 II 型 GC-FPD 检测仪 (上海天美科学仪器有限公司)。

1.2 实验方法 选用噻吩为含硫化合物的正庚烷溶液作为轻质油品的模型体系,含硫量约 600×10^{-6} ,在配有搅拌器和热电偶的恒温水浴中反

应。实验预先倒入 30 mL 模型化合物溶液,搅拌加热至设定温度,然后加入 30 mL 过氧酸溶液 (由 $n(H_2O_2):n(HCOOH)=1:1$ 配制得到),再加入适量的相转移催化剂 (如四丁基溴化铵 (TBAB)、四丁基碘化铵 (TBAI)、四丁基氢氧化铵 (TBAH)、十六烷基三甲基溴化铵 (CTMAB) 等)。反应结束后,采用 WK-2D 微库仑综合分析仪测定反应前后的总硫变化,计算脱硫率,然后通过 7890 II 型 GC-FPD 仪检测出氧化前后含硫化合物的变化。

2 结果与讨论

2.1 PTC 结构对脱硫效果的影响 相转移催化剂阳离子和阴离子的大小和结构对脱硫效果有着重要的影响^[13,14]。不同阴阳离子结构的相转移催化剂在 $H_2O_2-HCOOH$ 氧化下对脱硫效果的影响见表 1。实验条件为反应 1.5 h,反应温度 40 °C。

表 1 PTC 结构对脱硫率的影响

Table 1 Effect of PTC on desulfurization rate

PTC	NO PTC	TBAB	TEAB	TMAB	CTMAB	TBAI	TBAH
Desulfurization rate $\eta/\%$	30.08	81.36	60.19	46.42	74.39	75.68	38.87

由表 1 可知,未加 PTC 时,脱硫率较低,而加入 PTC 后,脱硫率从 30.08% 提高到 81.36%。这说明在噻吩模型体系和氧化体系的油水两相反应体系中,反应界面的传质是反应速率的制约因素。因此,实验选择的相转移催化剂必须具有足够的亲脂性。由表 1 可见,四甲基类和四乙基类亲脂性差,进入油相的几率小,催化效果较差,这与理论分析是一致的。在具有足够亲脂性的基础上,为了能够与噻吩发生氧化反应,同时还要求离子对具有较好的离解能力。由表 1 可知,四丁基类 PTC 相转移催化效果较好,十六烷基类次之。原因可能是十六烷基类阳离子结合能力较强,与氧化活性组分结合后,屏蔽了氧化活性组分与噻吩的有效结合;而四丁基类阳离子中心氮原子连有四个对称性丁烷基,具有足够的亲脂性,保证了离子对在有机相中有足够的溶解度和较大的萃取常数,且正电荷被包裹的较为严密,使它和携带氧化活性组分的负离子结合得不太牢固,裸露程度较大,自由度也较大,易于与噻吩发生反应。几种不同相转移催化剂的阴离子选择中, Br^- 的催化效果最好。实验所用三种阴离子的亲水性依次为 $OH^- > Br^- > I^-$,但实验表明, OH^- 作阴离子脱硫效果不太明显。这可能是因为噻吩氧化硫在弱酸性或中性条件下反应,而四丁基氢氧化铵为强碱,

会同氧化剂与有机酸助氧化剂发生副反应,影响过氧酸的生成,导致氧化能力减弱;而 I^- 具有一定的亲脂性,会造成与氧化活性组分负离子的竞争,降低相转移氧化脱硫的效果。

2.2 PTC 加入量对脱硫效果的影响 相转移催化剂四丁基溴化铵用量对脱硫效果的影响见图 1。

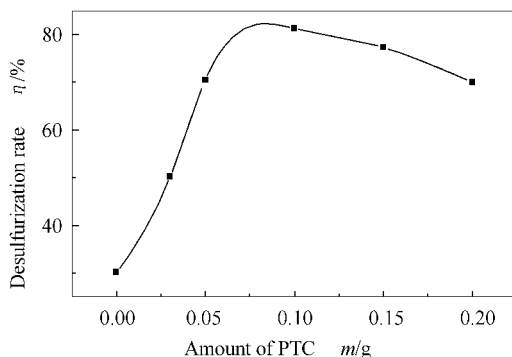


图 1 PTC 加入量对脱硫率的影响

Figure 1 Amount of phase transfer catalyst on desulfurization rate

由图 1 可知,加入相转移催化剂后,氧化脱硫效果明显增强,且随着相转移催化剂用量的增加,脱硫率上升,最佳的相转移催化剂加入量为 0.10 g。这主要是因为亲脂性 PTC 阳离子可以将氧化剂活性成分以离子对的形式转移到有机相中,使汽油与氧

化体系之间具有充足的接触面,避免了反应物在质子溶剂中的溶剂化作用,促进了氧化脱硫反应的进行,但相转移催化剂过量时会造成油水两相乳化,催化效果降低,分离困难。

2.3 反应时间对脱硫效果的影响 在筛选出的最佳工艺条件下, H_2O_2 — HCOOH 作氧化剂,反应时间对脱硫效果的影响见图 2。

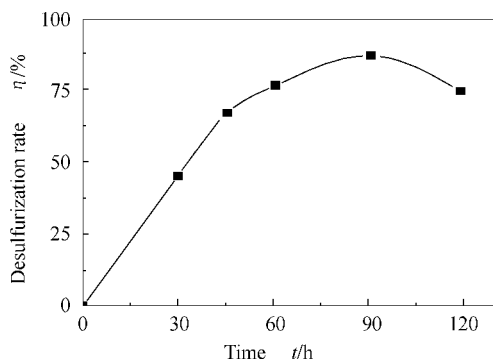


图 2 反应时间对脱硫率的影响

Figure 2 Effect of reaction time on the desulfurization rate

由图 2 可知,随着氧化脱硫时间的延长,噻吩模型体系的脱硫率呈先上升再下降的趋势,在 1.5 h 左右催化氧化反应效果最佳,故选择 1.5 h 作为适宜的反应时间。

2.4 反应温度对脱硫效果的影响 以四丁基溴化铵 (0.10 g) 作为相转移催化剂, H_2O_2 — HCOOH 作氧化剂,反应 1.5 h,反应温度对脱硫效果的影响见图 3。

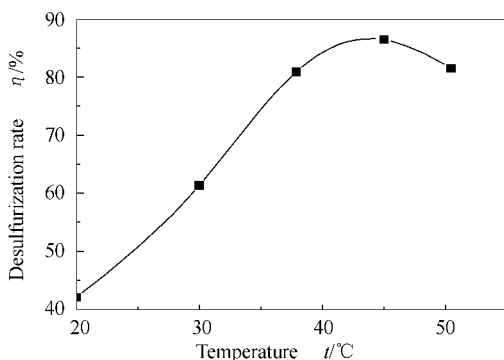


图 3 反应温度对脱硫率的影响

Figure 3 Effect of temperature on desulfurization rate

由图 3 可知,随氧化温度的升高,相转移催化剂可将越来越多的氧化活性分子抽提到有机相中,使脱硫反应顺利进行;但过高的温度又会导致季铵盐在加热时分解成叔胺和卤代烃^[10],失去相转移催化作用。所以,催化氧化反应的最佳温度为 45 °C,脱硫率最高可达 86.36%。

采用 7890 II 型 GC-FPD 气相色谱对氧化前后的试样进行检测,检测结果表明氧化后噻吩质量分数明显减少,且油相中没有出现新的含硫化合物峰。这说明没有含硫氧化产物的残留,确实达到了脱硫的目的。

2.5 相转移催化氧化脱硫动力学 在过氧化氢与甲酸体积比为 1:1 下配制过氧酸,汽油模型化合物与过氧酸体积比为 1:1,四丁基溴化铵为相转移催化剂,加入量为 0.10 g 时,考察了反应时间与反应温度对汽油模型化合物脱硫率的影响,实验结果见图 4。

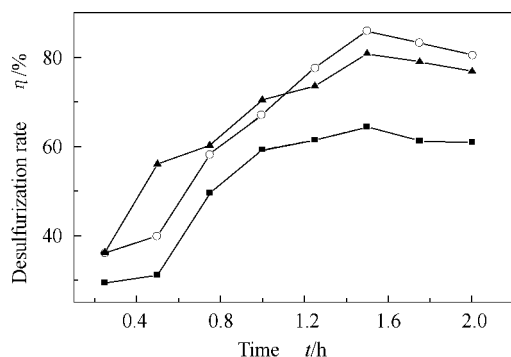


图 4 反应温度和时间对脱硫率的影响

Figure 4 Effects of temperature and reaction time on desulfurization rate

■ 30 °C ; ○ 40 °C ; ▲ 50 °C

$\ln[1/(1-x_{(\text{org})})]$ 对 t 作图得图 5。 $x_{(\text{org})}$ 代表有机相中的噻吩。由最小二乘法拟合 $\ln[1/(1-x_{(\text{org})})]$ 与 t 的直线方程,得到各温度对应的表观速率常数为 $K_{30^\circ\text{C}} = 0.6152 \text{ h}^{-1}$ 、 $K_{40^\circ\text{C}} = 1.2672 \text{ h}^{-1}$ 、 $K_{50^\circ\text{C}} = 0.8581 \text{ h}^{-1}$ 。

从反应常数 K 的单位和图 5 可知,该反应相转移催化氧化脱除噻吩的反应为表观一级反应。

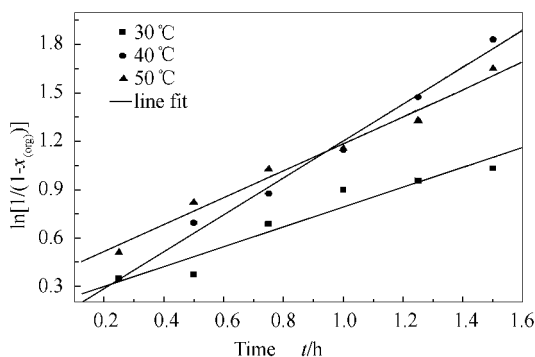


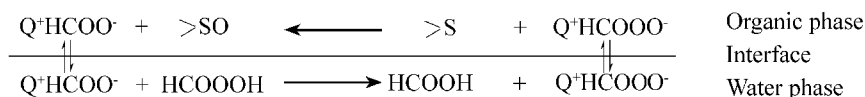
图 5 $\ln[1/(1-x_{(\text{org})})]$ 和 t 的关系图

Figure 5 Relation of $\ln[1/(1-x_{(\text{org})})]$ vs. t

2.6 相转移催化应用于噻吩氧化脱硫的循环模型

在相间转移过程中^[15], PTC ($Q^+ X^-$, Q^+ 代表 PTC 的阳离子, X^- 代表阴离子) 中阳离子 Q^+ 与氧化剂阴离子 $H^+ COOO^-$ 在水相或界面形成离子对 $Q^+ RCOOO^-$ 。一方面, 由于其具有离子特征, 可以溶解到水相中; 另一方面, 催化剂阳离子上的烷基链使离子对具有亲脂性, 又可溶于有机溶剂。因此, 催化剂阳离子就以离子对的形式将阴离子 $HCOOO^-$ 从水相“萃取”到有机相中, 阴离子 $HCOOO^-$ 一旦

进入有机相就和噻吩进行有效接触, 发生氧化反应, 将噻吩氧化为强极性砜或亚砜类物质, 达到脱硫的目的。同时过酸还原为带有负电荷的离子基团 $HCOO^-$ 和相转移催化剂阳离子 Q^+ 组成离子对 $[Q^+ HCOO^-]$, 返回水相, 在水相中 Q^+ 又与新的 $HCOOO^-$ 结合而进行下一循环, 由此建立 PTC 反应的循环模型:



参考文献:

- [1] TE M, FAIRBRIDGE C, RING Z. Oxidation reactivities of dibenzothiophene in polyoxometalate/ H_2O_2 and formic acid/ H_2O_2 system[J]. *App Catal A*, 2001, **219**(1-2): 267-280.
- [2] OTSUKI S, NONAKA T, TAKASHIMA N, OIAN W, ISHIHARA A, IMAI T, KABE T. Oxidation desulfurization of light oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction[J]. *Energy Fuels*, 2000, **14**(6): 1232-1239.
- [3] 陈兰菊, 郭绍辉, 赵地顺. 车用燃料油氧化脱硫技术进展[J]. *燃料化学学报*, 2005, **33**(2): 247-252. (CHEN Lan-ju, GUO Shao-hui, ZHAO Di-shun. Technology progress of oxidation desulfurization for vehicle fuel oil[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2005, **33**(2): 247-252.)
- [4] 姚秀清, 王少军, 凌凤香, 李菲菲, 张杰, 马波. 模拟轻质油品的氧化脱硫[J]. *燃料化学学报*, 2004, **32**(3): 318-322. (YAO Xiu-qing, WANG Shao-jun, LING Feng-xiang, LI Fei-fei, ZHANG Jie, MA Bo. Oxidative desulfurization of simulated light oil[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2004, **32**(3): 318-322.)
- [5] 胡莉蓉. 国内外柴油氧化脱硫技术研究进展[J]. *化工时刊*, 2004, **18**(8): 17-19. (HU Li-rong. Research development of oxidation desulfuration technique to diesel oil at home and abroad[J]. *Chemical Industry Times*, 2004, **18**(8): 17-19.)
- [6] YAZU K, FURUYA T, MIKI K, UKEGAWA K. Tungstophosphoric acid-catalyzed oxidative desulfurization of light oil with hydrogen peroxide in a light oil/acetic acid biphasic system[J]. *Chem Lett*, 2003, **32**(10): 920-921.
- [7] 余国贤, 陆善祥, 陈辉, 朱中南. 活性炭及甲酸催化过氧化氢氧化噻吩脱硫研究[J]. *燃料化学学报*, 2005, **33**(1): 74-78. (YU Guo-xian, LU Shan-xiang, CHEN Hui, ZHU Zhong-nan. Oxidation of thiophene with hydrogen peroxide catalyzed by activated carbon and formic acid[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2005, **33**(1): 74-78.)
- [8] STARKS C M. Phase-transfer catalysis. I Heterogeneous reactions involving anion transfer by quaternary ammonium and phosphonium salts[J]. *J Am Chem Soc*, 1971, **93**(1): 195-199.
- [9] 曲荣君, 孙昌梅, 王春华, 纪春暖, 成国祥. 相转移催化在分子化合物合成中的应用[J]. *催化学报*, 2003, **24**(9): 716-724. (QU Rong-jun, SUN Chang-mei, WANG Chun-hua, JI Chun-nuan, CHENG Guo-xiang. Polymer synthesis by phase transfer catalysis[J]. *Chin J Catal*, 2003, **24**(9): 716-724.)
- [10] 赵地顺, 马四国, 刘翠微, 任红威. 相转移催化剂应用于催化裂化汽油氧化脱硫的研究[J]. *高等学校化学学报*, 2006, **27**(1): 144-146. (ZHAO Di-shun, MA Si-guo, LIU Cui-wei, REN Hong-wei. Studies on desulfurization from cracking of gasoline catalyzed by phase transfer catalysis[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2006, **27**(1): 144-146.)
- [11] 李发堂, 赵地顺. 光化学氧化石油和海水中含硫化合物的研究进展[J]. *现代化工*, 2005, **25**(9): 14-17, 20. (LI Fa-tang, ZHAO Di-shun. Advances in photochemical oxidation of sulfur-containing compounds in petroleum and sea water[J]. *Modern Chemical Industry*, 2005, **25**(9): 14-17, 20.)
- [12] 马四国, 刘翠微, 任红威, 赵地顺. 催化裂化汽油选择性氧化脱硫工艺研究[J]. *河北科技大学学报*. 2005, **26**(4): 277-280. (MA Si-guo, LIU Cui-wei, REN Hong-wei, ZHAO Di-shun. Study of the desulfurization from fluid catalytic cracked gasoline by selective oxidation process[J]. *Journal of Hebei University of Science and Technology*, 2005, **26**(4): 277-280.)
- [13] STARKS C M, LIOTTA C L, HALPERN M E. Phase-transfer catalysis: Fundamentals, application and industrial perspectives[M]. New York: Chapman & Hall, 1994: 13-15.
- [14] 王文涛, 文福姬, 邹长春. 季铵盐相转移催化剂的结构对邻硝基氯苯 O-甲基化反应的影响[J]. *吉林化工学院学报*, 2000, **17**(2): 6-8. (WANG Wen-tao, WEN Fu-ji, ZOU Chang-chun. The effect of the structure of phase transfer catalyst on o-nitrochlorobenzene o-methylate[J]. *Journal of Jilin Institute of Chemical Technology*, 2000, **17**(2): 6-8.)
- [15] 戴姆洛夫. 相转移催化作用[M]. 贺贤璋, 胡振民, 译. 北京: 化学工业出版社, 1988: 348. (DEHMLow E V, PEHMLow S S. Phase transfer catalysis[M]. Translated by HE Xian-zhang, HU Zhen-min. Beijing: Chemical Industry Press, 1988: 348.)