

文章编号: 0253-2409(2006)04-0506-03

## 过氧化叔戊醇对二苯并噻吩的氧化脱硫研究

周新锐, 李建源, 赵彩霞, 赵德丰

(大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116012)

关键词: 二苯并噻吩; 过氧化叔戊醇; 氧化脱硫;  $\text{MoO}_3$ ; 非均相催化

中图分类号: TE624.4<sup>+</sup>31 文献标识码: A

### Oxidative desulfurization of dibenzothiophene using *tert*-amyl hydroperoxide

ZHOU Xin-rui, LI Jian-yuan, ZHAO Cai-xia, ZHAO De-feng

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

**Abstract:** The oxidation of dibenzothiophene (DBT) in decalin (as solvent) was conducted using oil-soluble oxidant *tert*-amyl hydroperoxide (TAHP). The effects of oxidant amount, reaction temperature, reaction time and catalyst were investigated in detail. The results showed that under the condition of ratio of TAHP to sulfur 3:1, reaction temperature 90 °C, reaction time 3 h, the desulfurization rate was up to 95%. The catalyst was necessary to oxidize DBT with TAHP. Weak acid cationic exchange resin of "D113" large aperture acrylic acid series supported  $\text{MoO}_3$  catalyst has relatively high activities. After the repetitious use as catalyst for 10 times, it still has good activity.

**Key words:** dibenzothiophene; *tert*-amyl hydroperoxide; oxidative desulfurization; molybdenum trioxide; heterogeneous catalysis

二苯并噻吩(DBT)及其衍生物是重油、减压馏分油及渣油中的主要硫化物。其性质稳定,在通常的加氢脱硫中,二苯并噻吩系列是较难脱除的一类有机硫。李建源等<sup>[1]</sup>对二苯并噻吩及其衍生物为模型物的氧化脱硫(ODS)、加氢脱硫、吸附脱硫及生物脱硫等作了较为详细的综述。

ODS原理是利用氧化剂把油品中的含硫化合物氧化成极性大的亚砷或砷类,然后用溶剂抽提或吸附等方法把含硫砷类除去。其他国家氧化脱硫的研究比中国起步早,使用的氧化剂主要有两类:水溶性氧化剂有双氧水/甲酸体系<sup>[2,3]</sup>, $\text{NO}_2/\text{HNO}_3$ 体系<sup>[4]</sup>,油溶性氧化剂有叔丁基次氯酸<sup>[5]</sup>,过氧化叔丁醇<sup>[6,7]</sup>。与水溶性氧化剂相比,油溶性氧化剂有以下优点:首先,氧化过程中没有水的带入,从而不会再次出现油品乳化现象;其次,油溶性氧化剂氧化体系可以在管式反应器中连续进行,从而更易工艺化。油溶性氧化体系是当前研究的热点。目前,中国在深度氧化脱硫方面对水溶性氧化剂的研究报道较多,如姚秀清等<sup>[8]</sup>和吕志凤等<sup>[9]</sup>均对双氧水/甲酸氧化体系作了较为系统的研究。为深入研究油溶性

氧化剂对深度脱硫的影响,作者通过筛选不同的油溶性氧化剂得出,过氧化叔戊醇(TAHP)具有较强的氧化能力,是较为优良的油溶性氧化剂。本研究以TAHP为氧化剂,以DBT的十氢萘溶液为含硫模拟物,在 $\text{MoO}_3$ 的催化作用下,进行了氧化脱硫的研究。

### 1 实验部分

**1.1 实验试剂及仪器** 试剂:二苯并噻吩为Acros(美国)产品;正十六烷为Merck-schuchardt(德国)产品;十氢萘、叔戊醇、双氧水、硫酸等均为中国分析纯试剂。

HP6890型气相色谱仪,HP-5柱,GC条件:柱温140 °C,稳定5 min,以10 °C/min升至270 °C,再保持5 min,高纯氮为载气。以正十六烷为内标,用内标法定量。

### 1.2 实验步骤

**1.2.1 TAHP的合成** Milas等<sup>[10]</sup>以叔戊醇为原料的合成方法是较为简单且常用的方法,但是文献中TAHP的产率仅超过30%且反应长达24 h。作者通过改变反应物添加顺序、反应温度等使产率提高到将近70%,反应缩短为2 h。关于此方面的研

究将另文发表。TAHP 的质量分数用 GC 测定,质量分数超过 95%。

1.2.2 催化剂的制备 纯品  $\text{MoO}_3$  经研磨,粒径达到 100 目;“D113”型丙烯酸系弱酸性阳离子交换树脂上负载三氧化钼的非均相催化剂制备方法参见文献 [11],真空干燥后称重,计算得出每克树脂上含氧化钼 105.1 mg。

1.2.3 DBT 的氧化脱硫 以十氢萘为溶剂,配制硫质量分数为 0.5% 的 DBT 溶液作为模拟含硫液,并加入相近质量分数的十六烷内标。向其中加入一定量的 TAHP 和催化剂,在有冷凝管和电磁搅拌的恒温油浴中加热到一定温度,反应一段时间后,冷却。液相进行 GC 检测,以标准物进行定性,以十六烷内标定量,确定氧化前后 DBT 的变化,计算脱除率。

液相下层出现白色粉末状沉淀,经 NMR 和 IR 分析确定是二苯并噻吩砜。氧化前后液相中 DBT 的量用 GC-FID 分析。氧化前后的 GC-FID 谱图见图 1。

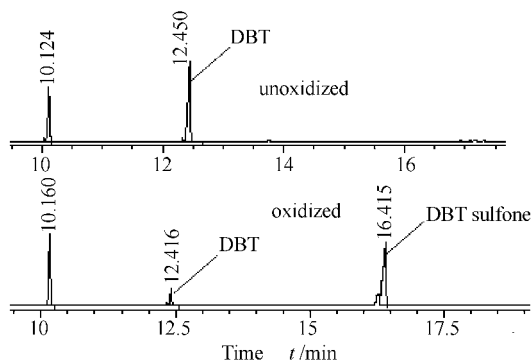


图 1 氧化前后液相 DBT 的 GC 图

Figure 1 GC of unoxidized DBT solution and oxidized DBT solution

由图 1 可知,氧化后在 16.415 min 附近出现二苯并噻吩砜 GC 峰,它可通过吸附、分解、蒸馏等方法除去。

## 2 结果与讨论

2.1 氧化反应条件的影响 在 TAHP 氧化 DBT 的实验中,影响 DBT 转化率的因素主要是反应温度、反应时间、氧化剂用量以及催化剂等因素。作者在总结前人工作的基础上<sup>[5-7,12]</sup>,通过筛选决定采用  $\text{MoO}_3$  为催化剂,粒径 100 目。为此选取反应温度、反应时间、氧化剂用量和催化剂用量为考察因素,每

个因素选定四个水平,以 DBT 脱除率为评价指标,选用  $L_{16}(4^4)$  正交表筛选较优反应条件。十氢萘中 DBT 的质量分数为 0.5% 左右,取此液 20 g 进行实验,试验结果见表 1。

表 1  $L_{16}(4^4)$  正交试验

No.	$t/^\circ\text{C}$	Time $t/h$	O: S (mol ratio)	$\text{MoO}_3$ $m/g$	Yield $w/\%$
1	70	1.5	2:1	0.02	31.25
2	70	2.0	3:1	0.04	68.01
3	70	2.5	4:1	0.06	72.11
4	70	3.0	5:1	0.08	95.67
5	80	1.5	3:1	0.06	91.05
6	80	2.0	2:1	0.08	80.32
7	80	2.5	5:1	0.02	85.42
8	80	3.0	4:1	0.04	94.90
9	90	1.5	4:1	0.08	85.10
10	90	2.0	5:1	0.06	92.07
11	90	2.5	2:1	0.04	91.18
12	90	3.0	3:1	0.02	95.47
13	60	1.5	5:1	0.04	2.53
14	60	2.0	4:1	0.02	6.94
15	60	2.5	3:1	0.08	29.41
16	60	3.0	2:1	0.06	25.77

由表 1 可以看出,影响 DBT 转化率的主要因素是温度,氧化剂用量和催化剂用量影响不大。确定较佳的反应条件为 90  $^\circ\text{C}$ 、反应 3 h、氧化剂用量 3:1、脱除率 95.47%。

实验中发现,粉末状  $\text{MoO}_3$  不易分散使其表面积不能被充分利用,加大催化剂用量没有起到提高催化效果。为此,在“D113”型丙烯酸系弱酸性阳离子交换树脂上负载三氧化钼作为非均相催化剂,在较佳的条件下进行实验。负载催化剂用量 0.1 g 时(每克树脂含氧化钼 105.1 mg),仅反应 2 h,脱除率就达 94% 以上。由此可见,负载在树脂后加大了比表面积,催化效率明显提高。

2.2 重现性实验 为了考察催化剂的使用寿命,进行了重复性试验。催化剂的处理方法是,用乙醚泡洗后真空干燥。在较佳条件下,重复使用 10 次后效果依然理想,试验结果见表 2。

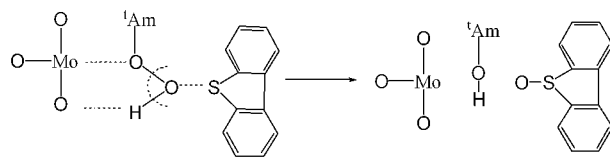
表 2  $\text{MoO}_3$  / “D113” 催化剂的重复性试验结果

Table 2 Results of repetitious use of  $\text{MoO}_3$  / “D113” as catalyst

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
DBT yield $w/\%$	97.89	98.74	96.23	97.52	95.17	97.64	96.78	94.20	97.36	96.41

2.3 反应机理的探讨 陈兰菊等<sup>[12]</sup>介绍了氧化脱硫机理。Otsuki等<sup>[2]</sup>报道了含硫化合物的氧化活性主要跟硫原子上的电子云密度有关,氧化机理是对硫原子的亲电进攻,随着取代甲基的增多,硫原子上电子云密度变大,氧化活性越高。活性顺序为 BT < DBT < 4-MDBT < 4,6-DMDBT,恰好与加氢脱硫(HDS)的相反。没有催化剂TAHP氧化DBT的反应不能进行,说明在此氧化过程中催化剂是必需的。关于MoO<sub>3</sub>催化过氧化物进行反应的研究较多。在催化过氧化物进行氧化反应中,Sheldon<sup>[13]</sup>提出反应机理涉及到金属过氧化物中间态,这种中间态是由金属氧化物与烷基过氧化物形成的。Wang等<sup>[6]</sup>和Ishihara等<sup>[7]</sup>在总结前人工作的基础上进一步系统了对氧化机理的研究,根据晶体结构数据<sup>[14]</sup>,MoO<sub>3</sub>上钼原子和氧原子的距离是0.196 nm,而过氧化叔丁醇上与烷基相连的氧原子和末端羟基上的氢原子距离为0.193 nm,正好吻合。这样MoO<sub>3</sub>中的Mo-O和过氧醇就形成了环状的中间态,加强了过氧氧原子的亲电性,起到催化效果。因此,在TAHP氧

化DBT的实验中,作者推断反应机理如下:



### 3 结语

以十氢萘为溶剂,二苯并噻吩作为含硫模型化合物,以油溶性的过氧化叔戊醇为氧化剂在MoO<sub>3</sub>的催化作用下进行氧化脱硫实验的研究。通过研究氧化剂用量、反应温度、反应时间及催化剂用量对DBT转化率的影响,得到了较佳的氧化条件为90℃、TAHP:S = 3:1、反应3 h下,DBT的脱除率达95%。在“D113”型丙烯酸系弱酸性阳离子交换树脂上负载MoO<sub>3</sub>作为非均相催化剂,加大了TAHP与MoO<sub>3</sub>的接触面积,使催化剂用量显著降低。且催化剂重复使用10次后,脱硫效果依然理想。TAHP为油溶性氧化剂,氧化过程中不产生大量油水两相,从而避免了易于发生的乳化现象,简化了工艺过程。

### 参考文献:

- [1] 李建源,周新锐,赵德丰. 苯并噻吩及其衍生物[J/OL]. 化学通报(网络版),2005,68:w055.  
(LI Jian-yuan, ZHOU Xin-rui, ZHAO De-feng. Benzothiophene and its derivatives[J/OL]. Chemistry Online, 2005, 68:w055.)
- [2] OTSUKI S, NONAKA T, TAKASHIMA N, QIAN W, ISHIHARA A, IMAI T, KABE T. Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction[J]. Energy Fuels, 2000, 14(6):1232-1239.
- [3] RAPPAS A S. Process for removing low amounts of organic sulfur from hydrocarbon fuels[P]. US:6402940, 2002-06-11.
- [4] TAM P S, KITTRELL J R, ELDRIDGE J W. Desulfurization of fuel oil by oxidation and extraction: I Enhancement of extraction oil yield[J]. Ind Eng Chem Res, 1990, 29(3):321-324.
- [5] OTSUKI S, NONAKA T, QIAN W, ISHIHARA A, KABE T. Oxidative desulfurization of middle distillate-oxidation of dibenzothiophene using t-butyl hypochlorite[J]. Sekiyu Gakkaishi, 2001, 44(1):18-24.
- [6] WANG D, QIAN W, AMANO H, OKATA K, ISHIHARA A, KABE T. Oxidative desulfurization of fuel oil: Part I Oxidation of dibenzothiophenes using tert-butyl hydroperoxide[J]. Appl Catal A, 2003, 253(1):91-99.
- [7] ISHIHARA A, WANG D, DUMEIGNIL F, AMANO H, QIAN W, KABE T. Oxidative desulfurization and denitrogenation of a light gas oil using an oxidation/adsorption continuous flow process[J]. Appl Catal A, 2005, 279(1-2):279-287.
- [8] 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.)
- [9] 吕志凤,战风涛,李林,田高友,刘颖. 用H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>有机酸氧化脱除催化裂化柴油中的硫化物[J]. 石油大学学报(自然科学版), 2001, 25(3):26-29.  
(LÜ Zhi-feng, ZHAN Feng-tao, LI Lin, TIAN Gao-you, LIU Ying. Desulfurization of diesel by hydroperoxide organic acid oxidation system[J]. Journal of the University of Petroleum, China( Edition of Natural Science ), 2001, 25(3):26-29.)
- [10] MILAS N A, SURGENOR D M. Studies in organic peroxides: X t-Amyl hydroperoxide and di-t-amyl peroxide[J]. J Am Chem Soc, 1946, 68(4):643-644.
- [11] 黄庆云,徐瑞秋. 萜烯环氧化反应的研究: I 羟基过氧化氢非均相催化萜烯环氧化反应的研究[J]. 北京大学学报(自然科学版), 1989, 25(4):427-430.  
(HUANG Qing-yuan, XU Rui-qiu. Studies on epoxidations of terpenes by heterogeneous catalysis of alkyl hydroperoxides[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 1989, 25(4):427-430.)
- [12] 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.)
- [13] SHELDON R A. Synthetic and mechanistic aspects of metal-catalysed epoxidations with hydroperoxides[J]. J Mol Catal, 1980, 7(1):107-126.
- [14] BUSING W R, LEVY H A. Crystal and molecular structure of hydrogen peroxide: A neutron diffraction study[J]. J Chem Phys, 1965, 42(9):3054-3059.