



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107384469 A

(43)申请公布日 2017. 11. 24

(21)申请号 201710731599.X

(22)申请日 2017.08.23

(71)申请人 东莞理工学院

地址 510000 广东省东莞市松山湖大学路1  
号东莞理工学院

(72)发明人 李长平 马倩倩 李琢

(74)专利代理机构 大连东方专利代理有限责任  
公司 21212

代理人 李娜 李馨

(51)Int.Cl.

C10G 21/06(2006.01)

C10G 27/12(2006.01)

C10G 25/00(2006.01)

B01J 21/18(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

### (54)发明名称

一种用于脱除二苯并噻吩的催化/萃取剂及其制备方法和应用

### (57)摘要

本发明涉及一种用于脱除二苯并噻吩的催化/萃取剂及其制备方法和应用,属于萃取分离领域。一种用于萃取二苯并噻吩的催化/萃取剂,所述催化/萃取剂由碳纳米管和负载于其上的深共融溶剂构成,其中,所述深共融溶剂由氢键接受体和氢键给体按摩尔比为1:2组成,所述氢键给体为对甲苯基磺酸、聚乙二醇、乙二醇或尿素;所述氢键接受体为氯化胆碱、四丁基氯化铵、四乙基氯化铵。利用本发明所述萃取剂萃取二苯并噻吩萃取效率高、操作条件温和,环境友好,二苯并噻吩深度脱除可达85%以上。

1. 一种用于脱除二苯并噻吩的催化/萃取剂,其特征在于:所述催化/萃取剂由碳纳米管和负载于其上的深共融溶剂构成,其中,

所述深共融溶剂由氢键接受体和氢键给体按摩尔比为1:2组成,所述氢键给体为对甲基磺酸、聚乙二醇、乙二醇或尿素;所述氢键接受体为氯化胆碱、四丁基氯化铵、四乙基氯化铵。

2. 根据权利要求1所述的催化/萃取剂,其特征在于:所述催化/萃取剂按下述方法制得:利用浸渍的方法,将深共融溶剂负载于碳纳米管上,其中,所述碳纳米管与深共融溶剂的质量比为1:10~1:100。

3. 根据权利要求2所述的催化/萃取剂,其特征在于:所述催化/萃取剂按下述方法制得:将深共融溶剂与碳纳米管混合,在65℃下超声3h,再搅拌2h,干燥,得深共融溶剂负载型碳纳米管复合材料催化/萃取剂。

4. 利用权利要求1所述催化/萃取剂脱除二苯并噻吩的方法,其特征在于:使权利要求1所述催化/萃取剂与混合物接触,所述混合物由二苯并噻吩和正辛烷组成,其中,二苯并噻吩的浓度为200~1600ppm。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于:将催化/萃取剂与混合物按质量比1:1~1:20混合后加入过氧化氢,催化/萃取剂与过氧化氢的质量比为1:0.05~1:0.5,将所得溶液在25℃~60℃下搅拌10~120min,搅拌速度为400~1200rpm,充分混合后静置分层。

## 一种用于脱除二苯并噻吩的催化/萃取剂及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于脱除二苯并噻吩的催化/萃取剂及其制备方法和应用,属于萃取分离领域。

### 背景技术

[0002] 燃油中的有机硫化合物是环境的主要污染物及工业上的重要问题,引起了全世界的关注。因为机动车燃烧时会产生重要污染物SO<sub>x</sub>导致酸雨、雾霾和其它环境问题<sup>[1]</sup>。目前大多数国家对燃油中含硫量进行严格的要求,为了防止汽车排放的污染物,减少燃油中的硫含量的新技术已经成为当前研究的主要趋势<sup>[2-4]</sup>。

[0003] 深共融溶剂,作为一种新型溶剂,由于其特殊的物理化学性质受到了人们的关注。它是指由两种或三种廉价、绿色的组分彼此间通过氢键结合而形成的共融物。有较好的化学稳定性、可设计性和可循环使用等优点,与离子液体相比还具有原料廉价易得且绿色环保,合成工艺简单并且不需要引入其它有机溶剂就可获得高纯度的产物,原子经济性达100%。因此,深共融溶剂被认为是与离子液体同等重要的替代挥发性有机溶剂的“绿色溶剂”<sup>[5-9]</sup>。

[0004] 参考文献:

[0005] [1]Martinez-Palou R,Luque R,Applications of ionic liquids in the removal of contaminants from refinery feedstocks:an industrial perspective Energy Environ.Sci.,2014,7:2414-2447.

[0006] [2]Srivastava V C.An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels.RSC Advances,2012,2:759-783.

[0007] [3]Nie Y,Gong X,Gao H S,et al.Simultaneous desulfurization and denitrogen of liquid fuels using two functionalized group ionic liquids, Science China-Chemistry,2014,57(12):1766-1773.

[0008] [4]Liang W D,Zhang S,Li H F,et al.Oxidative desulfurization of simulated gasoline catalyzed by acetic acid-based ionic liquids at room temperature.Fuel Process.Technol.,2013,109:27-31.

[0009] [5]Zhang Q H,Vigier K O,Jérôme F,et al.Deep eutectic solvents: syntheses,properties and applications.Chem.Soc.Rev.,2012,41:7108-7146.

[0010] [6]Francisco M,Bruinhorst A,Kroon M C,et al.Low-transition-temperature mixtures (LTTMs):a new generation of designer solvents.Angew.Chem.Int.Ed.,2013,52:2-14.

[0011] [7]Liu L,Yang J,Dong J,et al.Ionothermal synthesis and structure analysis of an open-framework zirconium phosphate with a high CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>adsorption ratio.Angew.Chem.Int.Ed.,2011,50:8139-8142.

[0012] [8]Abbott A P,Barron J C,Fernando Silva A,et al.Double layer effects on metal nucleation in deep eutectic solvents.Phys.Chem.Chem.Phys.,2011,13:10224-10231.

[0013] [9]Vigier K O,Benguerba A,Jérôme F,et al.Conversion of fructose and inulin to 5-hydroxymethyl-furfural in sustainable betaine hydrochloride-based media.Green Chem.,2012,14:285-289.

## 发明内容

[0014] 本发明的目的是提供一种用于脱除二苯并噻吩的催化/萃取剂。该催化/萃取剂同时具有催化剂和萃取剂的功能,利用该催化/萃取剂一方面可直接吸附二苯并噻吩,另一方面,又可在氧化剂存在的情况下,发挥催化剂的作用,利用氧化剂氧化二苯并噻吩,进而达到脱硫的目的。

[0015] 一种用于脱除二苯并噻吩的催化/萃取剂,所述催化/萃取剂由碳纳米管和负载于其上的深共融溶剂构成,其中,

[0016] 所述深共融溶剂由氢键接受体和氢键给体按摩尔比为1:2组成,所述氢键给体为对甲苯基磺酸、聚乙二醇、乙二醇或尿素;所述氢键接受体为氯化胆碱、四丁基氯化铵、四乙基氯化铵。

[0017] 上述技术方案中,所述碳纳米管为现有技术公开所公开的碳纳米管,可商业购得或依据现有技术公开的方法制得。

[0018] 本发明所述深共融溶剂(Deep eutectic solvent)由氢键接受体和氢键给体按摩尔比为1:2组成,并优选按下述方法制得:将氢键接受体和氢键给体按摩尔比1:2混合,加热至60~100℃,搅拌4h,即得。

[0019] 上述技术方案中,所述搅拌速率为800~1200rpm。

[0020] 本发明所述催化/萃取剂优选按下述方法制得:利用浸渍的方法,将深共融溶剂负载于碳纳米管上。

[0021] 上述浸渍方法中,所述深共融溶剂的用量使碳纳米管上全部负载深共融溶剂即可,优选使碳纳米管浸渍于过量的深共融溶剂中,进一步地,优选所述碳纳米管与深共融溶剂的质量比为1:10~1:100。

[0022] 进一步地,所述催化/萃取剂优选按下述方法制得:将深共融溶剂与碳纳米管混合,在65℃下超声3h,再搅拌2h,干燥,得深共融溶剂负载型碳纳米管复合材料萃取剂。

[0023] 本发明的另一目的是提供利用上述催化/萃取剂脱除二苯并噻吩的方法。

[0024] 一种脱除二苯并噻吩的方法,将催化/萃取剂与混合物接触,所述混合物由二苯并噻吩和正辛烷组成,其中,二苯并噻吩的浓度为200~1600ppm,

[0025] 所述催化/萃取剂由碳纳米管和负载于其上的深共融溶剂构成,其中,

[0026] 所述深共融溶剂由氢键接受体和氢键给体按摩尔比为1:2组成,所述氢键给体为对甲苯基磺酸、聚乙二醇、乙二醇或尿素;所述氢键接受体为氯化胆碱、四丁基氯化铵、四乙基氯化铵。

[0027] 优选地,所述脱除法为:将催化/萃取剂与混合物按质量比1:1~1:20混合后加入过氧化氢,催化/萃取剂与过氧化氢的质量比为1:0.05~1:0.5,将所得溶液在25℃~60℃

下搅拌10~120min,搅拌速度为400~1200rpm,充分混合后静置分层。

[0028] 本发明的有益效果:利用本发明所述催化/萃取剂脱除二苯并噻吩萃取效率高、操作条件温和,环境友好,二苯并噻吩深度脱除可达85%以上。

### 具体实施方式

[0029] 下述非限制性实施例可以使本领域的普通技术人员更全面地理解本发明,但不以任何方式限制本发明。

[0030] 下述实施例中所述试验方法,如无特殊说明,均为常规方法;所述试剂和材料,如无特殊说明,均可从商业途径获得。

[0031] 下述实施例中所述催化/萃取剂按下述方法制得:将碳纳米管与深共融溶剂按质量比1:10混合,在65℃下超声3h,再搅拌2h,将浸渍后的碳纳米管取出后常温下自然晾干,得深共融溶剂负载型碳纳米管复合材料催化/萃取剂,

[0032] 其中,所述深共融溶剂按下述方法制得:将氢键接受体和氢键给体按摩尔比1:2混合,加热至60℃,搅拌4h,即得,其中,所述氢键给体为对甲苯基磺酸、聚乙二醇、乙二醇或尿素;所述氢键接受体为氯化胆碱、四丁基氯化铵、四乙基氯化铵。

[0033] 具体地,下述实施例中萃取方法为:

[0034] 将催化/萃取剂与混合物按质量比1:1~1:20混合后加入过氧化氢,催化/萃取剂与过氧化氢的质量比为1:0.05~1:0.5,将所得溶液在25℃~60℃下搅拌10~120min,搅拌速度为400~1200rpm,充分混合后静置分层。

[0035] 实施例1

[0036] 称取氯化胆碱/对甲苯基磺酸深共融溶剂负载型碳纳米管复合材料催化/萃取剂0.1023g,浓度为1600ppm的二苯并噻吩正辛烷溶液0.3035g,氧化剂过氧化氢0.0210g,25℃下搅拌60min,搅拌速率为600rpm,静置分层后,用气相色谱法检测正辛烷层中的苯并噻吩浓度,计算出二苯并噻吩的萃取率为99.99%。

[0037] 对比例1

[0038] 称取氯化胆碱/对甲苯基磺酸深共融溶剂0.1035g,浓度为1600ppm的二苯并噻吩正辛烷溶液0.3027g,氧化剂过氧化氢0.0235g,25℃下搅拌60min,搅拌速率为600rpm,静置分层后,用气相色谱法检测正辛烷层中的苯并噻吩浓度,计算出二苯并噻吩的萃取率为72.35%。

[0039] 实施例2

[0040] 称取氯化胆碱/对甲苯基磺酸深共融溶剂负载型碳纳米管复合材料催化/萃取剂0.1009g,浓度为1600ppm的二苯并噻吩正辛烷溶液0.3027g,氧化剂过氧化氢0.0813g,25℃下搅拌60min,搅拌速率为600rpm,静置分层后,用气相色谱法检测正辛烷层中的苯并噻吩浓度,计算出二苯并噻吩的萃取率为99.99%。

[0041] 实施例3

[0042] 称取氯化胆碱/对甲苯基磺酸深共融溶剂负载型碳纳米管复合材料催化/萃取剂0.1016g,浓度为1200ppm的二苯并噻吩正辛烷溶液0.5007g,氧化剂过氧化氢0.0215g,30℃下搅拌60min,搅拌速率为800rpm,静置分层后,用气相色谱法检测正辛烷层中的苯并噻吩浓度,计算出二苯并噻吩的萃取率为98.12%。

[0043] 实施例4

[0044] 称取四丁基氯化铵/聚乙二醇深共融溶剂负载型碳纳米管复合材料催化/萃取剂0.1006g,浓度为1200ppm的二苯并噻吩正辛烷溶液0.1051g,氧化剂过氧化氢0.0506g,60℃下搅拌60min,搅拌速率为800rpm,静置分层后,用气相色谱法检测正辛烷层中的苯并噻吩浓度,计算出二苯并噻吩的萃取率为85.69%。

[0045] 实施例5

[0046] 称取四丁基氯化铵/聚乙二醇深共融溶剂负载型碳纳米管复合材料催化/萃取剂0.1016g,浓度为1000ppm的二苯并噻吩正辛烷溶液0.2011g,氧化剂过氧化氢0.0502g,50℃下搅拌60min,搅拌速率为1000rpm,静置分层后,用气相色谱法检测正辛烷层中的苯并噻吩浓度,计算出二苯并噻吩的萃取率为87.19%。

[0047] 实施例6

[0048] 称取四丁基氯化铵/聚乙二醇深共融溶剂负载型碳纳米管复合材料催化/萃取剂0.1006g,浓度为1200ppm的二苯并噻吩正辛烷溶液0.3026g,氧化剂过氧化氢0.0506g,40℃下搅拌60min,搅拌速率为800rpm,静置分层后,用气相色谱法检测正辛烷层中的苯并噻吩浓度,计算出二苯并噻吩的萃取率为86.42%。

[0049] 实施例7

[0050] 称取氯化胆碱/对甲苯基磺酸深共融溶剂负载型碳纳米管复合材料催化/萃取剂0.1023g,浓度为1600ppm的二苯并噻吩正辛烷溶液0.5035g,氧化剂过氧化氢0.0510g,25℃下搅拌60min,搅拌速率为800rpm,静置分层后,用气相色谱法检测正辛烷层中的苯并噻吩浓度,计算出二苯并噻吩的萃取率为99.99%。

[0051] 实施例8

[0052] 称取氯化胆碱/对甲苯基磺酸深共融溶剂负载型碳纳米管复合材料催化/萃取剂0.1009g,浓度为1600ppm的二苯并噻吩正辛烷溶液0.3027g,氧化剂过氧化氢0.0813g,60℃下搅拌30min,搅拌速率为800rpm,静置分层后,用气相色谱法检测正辛烷层中的苯并噻吩浓度,计算出二苯并噻吩的萃取率为99.99%。

[0053] 实施例9

[0054] 称取四乙基氯化铵/对甲苯基磺酸深共融溶剂负载型碳纳米管复合材料催化/萃取剂0.1016g,浓度为300ppm的二苯并噻吩正辛烷溶液0.1007g,氧化剂过氧化氢0.0215g,30℃下搅拌120min,搅拌速率为800rpm,静置分层后,用气相色谱法检测正辛烷层中的苯并噻吩浓度,计算出二苯并噻吩的萃取率为92.12%。

[0055] 实施例10

[0056] 称取四乙基氯化铵/对甲苯基磺酸深共融溶剂负载型碳纳米管复合材料催化/萃取剂0.1006g,浓度为500ppm的二苯并噻吩正辛烷溶液0.2051g,氧化剂过氧化氢0.0306g,60℃下搅拌90min,搅拌速率为1200rpm,静置分层后,用气相色谱法检测正辛烷层中的苯并噻吩浓度,计算出二苯并噻吩的萃取率为90.69%。

[0057] 实施例11

[0058] 称取四乙基氯化铵/对甲苯基磺酸深共融溶剂负载型碳纳米管复合材料催化/萃取剂0.1016g,浓度为600ppm的二苯并噻吩正辛烷溶液0.1011g,氧化剂过氧化氢0.0402g,50℃下搅拌120min,搅拌速率为1000rpm,静置分层后,用气相色谱法检测正辛烷层中的苯

并噻吩浓度,计算出二苯并噻吩的萃取率为86.99%。

[0059] 实施例12

[0060] 称取四乙基氯化铵/对甲苯基磺酸深共融溶剂负载型碳纳米管复合材料催化/萃取剂0.1016g,浓度为200ppm的二苯并噻吩正辛烷溶液0.2061g,氧化剂过氧化氢0.0305g,40℃下搅拌90min,搅拌速率为1200rpm,静置分层后,用气相色谱法检测正辛烷层中的苯并噻吩浓度,计算出二苯并噻吩的萃取率为96.15%。