季铵盐类金属基离子液体对燃料油萃取脱硫性能研究

赵地顺^{*,a} 李俊盼^a 张娟^a 任培兵^{a,b} 葛京京^a
任腾杰^a 崔云^a^(a) 河北科技大学化学与制药工程学院 石家庄 050018)^(b) 石家庄焦化集团有限责任公司 石家庄 050031)

摘要 合成了 5 种季铵盐类金属基离子液体(CPL-TBAB)/MCl_n (M=Ni, Cu, Co, Zn, Fe), 分别考察了其对于模型油的萃取脱硫效果. 结果表明(CPL-TBAB)/CuCl₂·2H₂O 对模型油的萃取脱硫效果最好. 并确定了较佳萃取脱硫工艺条件为: CPL-TBAB 与 CuCl₂·2H₂O 物质的量比为 1 : 0.8, 剂油比 V_{IL}/V_{OIL} 为 1 : 1 时, 常温常压下, (CPL-TBAB)/0.8CuCl₂·2H₂O 对模型油中二苯并噻吩(DBT)的萃取脱除率可以达到 97.10%. 重复使用 6 次后(CPL-TBAB)/0.8CuCl₂·2H₂O 的脱硫率只有略微下降. (CPL-TBAB)/0.8CuCl₂·2H₂O 对不同含硫化合物和真实柴油均有较好的萃取脱硫效果, 对真实柴油的单程萃取脱硫率可以达到 75.59%. 所研制的离子液体是一种具有工业应用价值的脱硫萃取剂.

关键词 金属基离子液体; 柴油; 萃取; 脱硫

Extractive Desulfurization of Fuel Oil with Metal-Based Hyamine Ionic Liquids

Zhao, Dishun^{*,a} Li, Junpan^a Zhang, Juan^a Ren, Peibing^{a,b}
Ge, Jingjing^a Ren, Tengjie^a Cui, Yun^a^(a) College of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018)^(b) Shijiazhuang Coking and Chemical Group Co., Ltd., Shijiazhuang 050031)

Abstract Five metal-based hyamine ionic liquids (CPL-TBAB)/MCl_n (M=Ni, Cu, Co, Zn, Fe) were synthesized and investigated in extractive desulfurization of model oil. The result indicated that (CPL-TBAB)/CuCl₂·2H₂O was superior to other ionic liquids for the extraction desulfurization. The removal ratio of dibenzothiophene (DBT) can be up to 97.10% under the optimal reaction conditions having the suitable molar ratio of CPL-TBAB to CuCl₂·2H₂O being 1 : 0.8 and V_{IL}/V_{OIL} being 1 : 1 at room temperature and atmosphere. The extraction ability of ionic liquid decreases only slightly after 6 cycles of reuse. (CPL-TBAB)/0.8CuCl₂·2H₂O showed an excellent extraction ability for different sulfur compounds model oil and real diesel. The single extractive desulfurization removal ratio of real diesel was 75.59%. These results demonstrate that this metal-based ionic liquid is a promising extractive desulfurization agent.

Keywords metal-based ionic liquid; diesel; extract; desulfurization

随着我国机动车数量的急剧增加, 汽车尾气成为空气污染主要原因^[1]. 进一步降燃油中的硫含量已经成为我国亟待解决的问题.

自 2001 年, Bösmann 等^[2]首次将咪唑盐离子液体应用于燃料油的萃取脱硫研究中, 从此引发了离子液体在燃料油脱硫中的研究热潮. 离子液体萃取脱硫可在常温常压下进行, 操作简单, 易于控制, 避免了烯烃的饱和,

离子液体易于回收利用, 且脱除的含硫化合物可以直接作为重要的化工中间体进行深度加工, 因此离子液体萃取脱硫具有广阔的工业化应用前景. 但是传统咪唑或吡啶四氟硼酸盐离子液体单程萃取脱硫率较低^[3~5].

在离子液体基质中添加金属形成金属基离子液体^[6,7], 金属基离子液体一类是有机阳离子与金属络合阴离子组成的离子液体化合物, 铝基离子液体和铁基离

* E-mail: zhao_dsh@hebest.edu.cn; Tel.: 0311-88632231; Fax: 0311-88632231

Received November 4, 2013; revised January 26, 2014; published online March 12, 2014.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 20576026, 21106032).

国家自然科学基金(Nos. 20576026, 21106032)资助项目.

子液体是其中的主要代表, 在有机合成中作为催化剂, 得到广泛关注与报道. 金属基离子液体作为一种很有前途的新材料, 将原有离子液体的优良特性和金属离子的磁性、光学性质、催化性质等结合在一起, 具有许多特殊功能. 因此人们开始尝试研究金属基离子液体用于脱硫研究^[8-15]. 目前应用较多的仍然是咪唑类金属基离子液体. 王玉新等^[8]将一定量的噻吩加入预先精制的直馏柴油中, 对含有 AlCl_3 的离子液体进行脱硫研究, 发现氯铝酸离子液体具有很好的吸附噻吩类杂环化合物的能力. 虽然氯铝酸离子液体对水和空气敏感、不稳定, 但是可以再生重复循环使用. 黄崇品等^[9]用不同金属氯化物(AlCl_3 , CuCl , ZnCl_2 和 SnCl_2)与氯代甲基咪唑合成离子液体, 发现由 CuCl 合成的离子液体中存在稳定的 $[\text{CuCl}_2]^-$, $[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]^-$ 和 $[\text{Cu}_3\text{Cl}_4]^-$ 阴离子, 这些阴离子可能通过 Cu(I) 与 S 的 π 络合作用而使离子液体具有较高的萃取脱硫效果, 但是单次萃取率还不是太高. 典型的离子液体是由有机氮正离子和无机或有机阴离子组成, 1999 年, 赵地顺教授等^[16]首次发现了配位离子液体, 配位离子液体和一般离子液体一样, 具有液态范围宽, 蒸汽压几乎为零, 酸碱性可调, 易分离, 可循环利用等一系列独特性质, 但是制备方法与离子液体不同. 配位离子液体是无机盐、有机盐和固体配位体熔融而制成. 配位离子液体具有和离子液体非常相似的性质, 但其原料来源和制备方法与一般离子液体不同, 前者原料价格便宜, 制备方法比一般离子液体简单, 更具有使用价值和便于推广. 2003 年, Abbott 等^[17]也发现了一种由季铵盐和酰胺化合物形成的物理化学性质优良的溶剂—低共熔溶剂. 低共熔溶剂的物理化学性质与离子液体极其相似, 因此也有人把它归为一类新型离子液体或离子液体类似物. 本文在以前配位离子液体研究基础上合成了新型的 CPL-TBAB/ MCl_n (己内酰胺-四丁基溴化铵)类金属基离子液体价格低廉, 合成工艺较为简便, 萃取脱硫效果远远高于其它类的离子液体, 具有明显的工业化应用优势.

1 结果与讨论

1.1 离子液体的表征

1.1.1 离子液体的结构

采用 FT-IR 的方法对己内酰胺(CPL)、四丁基溴化铵(TBAB)、己内酰胺-四丁基溴化铵(CPL-TBAB)和铜基己内酰胺-四丁基溴化铵(CPL-TBAB)/ $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 进行结构表征, 红外谱图见图 1. 反应前后, 分子中的键力常数发生变化, 因此其谱带频率将改变与己内酰胺、四乙基溴化铵的 IR 谱图对比, (CPL-TBAB)/ CuCl_2 中的 CPL 的羰基吸收峰发生了红移, 这是 C=O 以 O 原子和

季铵盐的 N 相互作用, O 给出部分电子, 使 C=O 键力常数减弱, 而使 C=O 键的伸缩振动频率降低, 由 1666 cm^{-1} 移到了 1650 cm^{-1} ^[18], 己内酰胺的 $\nu_{\text{C-N}}$ 在 1363 cm^{-1} ^[19] 处的吸收峰也红移到了 1356 cm^{-1} 左右, 这是因为胺中 C—N 与四丁基溴化铵中的烷基氢形成了 C—N $\cdots$ H 氢键, 使 C—N 键力常数减弱, 因此 C—N 键的伸缩振动向低频移动. 离子液体 CPL-TBAB 在 3240 cm^{-1} 出现宽的吸收带, 与己内酰胺的 ν_{NH} 相比, 吸收带明显增宽, 这可能是己内酰胺的 N—H 和 C=O 与四丁基溴化铵的烷基形成的 C—N $\cdots$ H 和 C=O $\cdots$ H 氢键造成的. 从反应前的四丁基溴化铵红外图中发现, 2961 cm^{-1} 是四丁基溴化铵的 CH_3 , CH_2 的 C—H 不对称伸缩振动, 2873 cm^{-1} 是四丁基溴化铵的 CH_3 , CH_2 的 C—H 对称伸缩振动, 反应后这两个强度较大的尖峰成为一个宽的吸收带, 且向低波数移动, 这可能是己内酰胺的 N—H 与四丁基溴化铵的烷基形成氢键造成的. 以上信息说明了, 四丁基溴化铵和己内酰胺通过氢键等弱相互作用形成了离子液体(CPL-TBAB)/ $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

图 1 (CPL-TBAB) (a)、TBAB (b)、CPL (c)和(CPL-TBAB)/ $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (d)的红外光谱图

Figure 1 FT-IR spectra of (CPL-TBAB) (a), TBAB (b), CPL (c) and (CPL-TBAB)/ $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (d)

以氘代甲醇为溶剂, 对所合成的金属基离子液体进行核磁共振分析, 分析结果如下: δ 0.985 (t, $J=7.1 \text{ Hz}$, 12H, CH_3), 1.479~1.421 (m, 8H, CH_2), 1.678~1.638 (m, 8H, CH_2), 1.743~1.731 (m, 12H, CH_2), 2.445 (t, $J=7.9 \text{ Hz}$, 4H, CH_2CO), 3.179 (t, $J=8.0 \text{ Hz}$, 4H, CH_2N), 3.377 (t, $J=8.1 \text{ Hz}$, 8H, CH), 6.402 (s, 2H, NH). 由 FT-IR 和 ^1H NMR 的分析结果确定所合成的离子液体为目标产物.

季铵盐呈弱酸性(或中性), 可以解离出 Br^- , 形成亲核试剂. 解离出的 Br^- 进攻己内酰胺上的羰基碳原子, 形成一个不稳定的四面体中间体. 由于己内酰胺环上的诱导效应, 使得氧原子的电子云密度增加, 使其有能力

单独给出电子与季铵盐中的 H 形成一个配位键, 同时己内酰胺中的 N 与季铵盐中的 H 形成一个配位键, 因此所合成的 CPL-TBAB 的熔点明显低于原料的熔点. 反应机理见 Eq. 1.

1.1.2 CPL-TBAB 二元体系相图

根据不同物质的量比的 CPL 与 TBAB 配比以及温度的变化情况绘制成 CPL-TBAB 的二元体系相图, 如图 2 所示. 将 CPL 和 TBAB 按不同比例反应制备离子液体 CPL-TBAB, 当 CPL 与 TBAB 达到 2 : 1 时出现了最低共熔点 A, 因此选择 CPL 与 TBAB 为 2 : 1, 作为离子液体的最佳配比, 此时该离子液体拥有最低熔点, 最适合应用于脱硫反应.

图 2 CPL-TBAB 二元体系相图

Figure 2 Phase diagram of CPL-TBAB system

1.1.3 离子液体的物化性质

对(CPL-TBAB)/CuCl₂·2H₂O 进行了熔点、黏度及溶解性测定, 物化性质见表 1. 此离子液体具有相对较低的黏度和熔点, 这是此离子液体区别其它离子液体和溶剂的两个性质. 它合成步骤简单, 蒸汽压非常小, 不挥发, 在使用、储藏中不会蒸发散失, 可以循环使用, 消除了挥发性有机化合物环境污染问题, 使得此离子液体在脱硫应用更具有使用价值和便于推广.

表 1 (CPL-TBAB)/CuCl₂·2H₂O 的物化性质

Table 1 Properties of novel with formula (CPL-TBAB)/CuCl₂·2H₂O

熔点/°C	黏度/μP	溶解性								
		四氯化碳	水	环己烷	乙醇	甲苯	乙酸乙酯	丙酮	DMSO	DMF
10	1.25	不溶	溶	不溶	溶	不溶	溶	不溶	溶	溶

1.2 (CPL-TBAB)/MCl_n 对 DBT 的脱硫性能

由表 2 可以看出单纯的季铵盐离子液体 CPL-TBAB 萃取脱硫率高达 97.32%, 加入金属氯化物之后($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{IL}}:V_{\text{OIL}}=1:1.5$), 季铵盐 CPL-TBAB 的脱硫率反而下降了, (CPL-TBAB)/金属离子液体均比 CPL-TBAB 的要低, 但是单纯的季铵盐 CPL-TBAB 的性质非常不稳定, 在空气中易吸湿变质, 而加入金属氯化物后的季铵盐 CPL-TBAB 性状在空气中非常稳定, 而且黏度和熔点也比 CPL-TBAB 要低更适合用于萃取脱硫操作. 金属盐的加入会使离子液体的阴离子和金属盐形成络合物, 金属盐的 Lewis 酸性越强, 络合作用越强, 对应的萃取脱硫过程中形成的离子液体-有机硫化物络合物越稳定, 脱硫率就越大. (CPL-TBAB)/CuCl₂·2H₂O 对二苯并噻吩 (DBT) 的脱硫率可以高达 96.32%, CPL-TBAB 相当, 比传统的 BF₄⁻ 类传统离子液体^[20]要高出 50%左右, 且季铵盐类离子液体成本要低, 有很好的工业化应用前景. 后期实验以 (CPL-TBAB)/CuCl₂·2H₂O 为萃取剂进行工艺条件的优化.

1.3 (CPL-TBAB)/*n*CuCl₂·2H₂O 离子液体与金属氯化物配比对 DBT 的萃取脱除性能

由表 3 可以看出随着 CuCl₂·2H₂O 物质的量的增加, 离子液体的萃取脱硫率逐渐增加($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{IL}}:V_{\text{OIL}}=1:1.5$), 但是当物质的量比大于 1 : 0.8 时, 再增加 CuCl₂·2H₂O 摩尔数脱硫效果反而下降了. 这是因为随着 CuCl₂·2H₂O 物质的量的增加, CPL-TBAB 中的 C=O 键和 CuCl₂·2H₂O 络合的数量增加, 使离子液体的酸性增强, 从而增加脱硫效果. 而当 CuCl₂·2H₂O 含量过多时, 没有更多的阴离子和其络合, 只能是简单的溶解在离子液体中, 这样就增大了离子液体的粘度, 流动性较差, 从而使传质速率下降, 脱硫率降低. 因此最佳配比为 CPL-TBAB : CuCl₂·2H₂O = 1 : 0.8, 此时 (CPL-TBAB)/0.8CuCl₂ 的脱硫率可以达到 97.7%.

1.4 剂油比($V_{\text{IL}}/V_{\text{OIL}}$)对 DBT 的脱除效果影响

图 3 考察了剂油比($V_{\text{IL}}/V_{\text{OIL}}$)即 $V[(\text{CPL-TBAB})/0.8\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}]/V(\text{模型油 I})$ 对 DBT 脱除率的影响($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$), 可以看出 $V_{\text{IL}}/V_{\text{OIL}}$ 越大对 DBT 的脱除率越高. 随着 $V_{\text{IL}}/V_{\text{OIL}}$ 的增加, 萃取脱硫率逐渐增大, 在 $V_{\text{IL}}/V_{\text{OIL}}$ 为 2 : 5 时就高达 96%. 这是因为剂油比小时, 离子液体和 DBT 接触的机率少, 且离子液体的量少, 吸附 DBT 的

表 2 (CPL-TBAB)/MCl_n 种类对 DBT 的脱硫性能

Table 2 Effects of metal ions in ionic liquid on the extraction of DBT

Ionic liquid	Desulfurization ratio/%
(CPL-TBAB)/NiCl ₂ •6H ₂ O	85.12
(CPL-TBAB)/CuCl ₂ •2H ₂ O	96.32
(CPL-TBAB)/CoCl ₂ •6H ₂ O	90.70
(CPL-TBAB)/ZnCl ₂	91.55
(CPL-TBAB)/FeCl ₃ •6H ₂ O	75.33
CPL-TBAB	97.32

表 3 (CPL-TBAB)/nCuCl₂•2H₂O 对 DBT 的萃取脱除性能Table 3 Effects of mass ratio (CPL-TBAB)/nCuCl₂•2H₂O on the extraction of DBT

Ionic liquid	Desulfurization ratio/%
(CPL-TBAB)/0.5CuCl ₂ •2H ₂ O	93.37
(CPL-TBAB)/0.8CuCl ₂ •2H ₂ O	97.70
(CPL-TBAB)/CuCl ₂ •2H ₂ O	96.73
(CPL-TBAB)/1.2CuCl ₂ •2H ₂ O	96.17
(CPL-TBAB)/1.5CuCl ₂ •2H ₂ O	82.57

容量也小, 随着离子液体的用量加大, DBT 和离子液体的接触率加大, 当剂油比为 1:1 时达到 97.10%, 继续增大剂油比脱硫率增加不明显. 因此最佳剂油比为 1:1.

图 3 剂油比(V_{IL}/V_{OIL})对 DBT 脱除效果影响Table 3 The effect of the ratio (V_{IL}/V_{OIL}) of solvent to oil on desulfurization

1.5 (CPL-TBAB)/0.8CuCl₂•2H₂O 的重复使用性能

随后, 我们考察了(CPL-TBAB)/0.8CuCl₂•2H₂O 的重复使用性能, 经过一次萃取脱硫后, DBT 由模型油进入离子液体(CPL-TBAB)/0.8CuCl₂•2H₂O 中, 利用分液漏斗将离子液体与模型油分开, 离子液体再经四氯化碳反萃取处理, 四氯化碳将 DBT 反萃取回来, 这样 DBT 又从离子液体中进入四氯化碳, 四氯化碳经过旋蒸后收集起来可供下一次循环使用, 真空烧瓶中只剩下 DBT. 整个过程绿色环保, 四氯化碳和离子液体都可以重复使用, 避免了资源的浪费, 符合原子经济性原则. 离子液

体的重复使用性能结果如图 4 所示. 由图 4 可以看出离子液体(CPL-TBAB)/0.8CuCl₂•2H₂O 循环使用 6 次后对模型油中 DBT 的萃取脱除效果稍有下降, 但仍在 90% 以上, 降低的原因可能是在回收过程中有少量的离子液体粘连到反应器的壁上而造成离子液体的略微损失从而导致脱硫率的下降.

图 4 离子液体(CPL-TBAB)/0.8CuCl₂•2H₂O 重复使用性能
Figure 4 Effect of (CPL-TBAB)/0.8CuCl₂•2H₂O recycling times on the sulfur removal

1.6 萃取产物分析

将反萃取过离子液体的四氯化碳进行 GC-SPD 气相色谱分析, 发现萃取过离子液体的四氯化碳中只有一个峰, 说明萃取产物只含有一种硫化物, 并且该硫化物的停留时间与 1000 μg/g DBT 模型油中 DBT 的出峰位置相同, 说明萃取前后 DBT 并未发生反应, 证明离子液体(CPL-TBAB)/0.8CuCl₂•2H₂O 对有机硫化物只是单纯的萃取作用. 图 5 为 1000 μg/g DBT 模型油的 GC-SPD 图谱, 图 6 为四氯化碳的 GC-SPD 图谱.

图 5 1000 μg/g DBT 模型油 GC-SPD 图谱

Figure 5 GC-SPD chromatogram of 1000 μg/g DBT model oil

1.7 (CPL-TBAB)/0.8CuCl₂•2H₂O 对不同硫化物的萃取脱除性能

为了验证(CPL-TBAB)/0.8CuCl₂•2H₂O 是否是仅对 DBT 有着很好的萃取效果, 考察此离子液体对模型油 II

图 6 CCl_4 的 GC-FPD 图谱Figure 6 GC-FPD chromatogram of CCl_4

的萃取脱硫效果, 即对不同硫化物 2-甲基噻吩、苯并噻吩、噻吩的脱除效果($T=25\text{ }^\circ\text{C}$, $V_{\text{IL}}:V_{\text{OIL}}=1:1$). 结果列于表 4.

表 4 (CPL-TBAB)/ $0.8\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 对不同硫化物的萃取脱除性能

Table 4 The extraction effect of (CPL-TBAB)/ $0.8\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ on different sulfur compounds

Entry	Substrate	Desulfurization ratio/%
1	DBT	97.05
2	2-MTH	96.36
3	BT	94.31
4	TH	100

由表 4 可以看出, 离子液体(CPL-TBAB)/ $0.8\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 对各种有机硫化物都存在较好的脱除效果, 对芳香性的硫化物 DBT, 2-甲基噻吩(2-MTH)和苯并噻吩(BT)来说, 硫化物的芳香性越好, 脱除率越高, 这是因为芳香性越好, 硫化物和离子液体的 π 键作用越强, 越易除去. (CPL-TBAB)/ $0.8\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 对 DBT、2-MTH、BT 和噻吩(TH)的脱除率都在 93% 以上, 且对 TH 的脱除率可以达到 100%, 因此(CPL-TBAB)/ $0.8\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 其它硫化物的脱除具有普遍适用性, 优于文献报道的一些只能脱除某一种硫化物的离子液体^[8].

1.8 (CPL-TBAB)/ $0.8\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 对未加氢精制柴油的萃取脱除性能

鉴于此离子液体对于硫化物的普遍适用性, 我们考察了(CPL-TBAB)/ $0.8\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 对未加氢精制柴油的萃取脱除性能($T=25\text{ }^\circ\text{C}$, $V_{\text{IL}}:V_{\text{OIL}}=1:1$), 萃取前后气相色谱图见图 7. 所用柴油为加氢脱硫前的高硫柴油(硫含量 $12400\text{ }\mu\text{g/g}$), 从色谱图上, 我们可以看出大多数硫化物已被脱除, 经过单次萃取脱硫后, 柴油硫含量降到 $3026\text{ }\mu\text{g/g}$, 脱除率达 75.59%. 与模型油相比, 未加氢精制柴油的脱除率略低, 这是因为未加氢精制柴油中的硫化物组成成分非常复杂, 种类繁多, 造成实际柴油比模拟体系的脱除率要略低. 脱硫后的离子液体经四氯

化碳反萃取后可以重复使用, 有机硫化物进入四氯化碳相, 经过旋蒸, 四氯化碳可以和有机硫化物分离开来, 四氯化碳可以回收再使用, 有机硫化物可以作为重要的化工中间体经进一步加工后利用, 这样就可以将污染物硫化物变废为宝, 因此(CPL-TBAB)/ $0.8\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 具有很好的工业化应用价值.

图 7 未加氢精制柴油萃取前后的 GC-FPD 气相色谱图

Figure 7 GC-FPD chromatogram of diesel before and after extraction

2 结论

合成了含 5 种不同价格相对低廉的季铵盐类金属基离子液体(CPL-TBAB)/ $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (CPL-TBAB)/ $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (CPL-TBAB)/ $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (CPL-TBAB)/ ZnCl_2 , (CPL-TBAB)/ $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. 进行萃取脱硫实验, 结果表明(CPL-TBAB)/ $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 对 DBT 的萃取脱硫效果最好. 对 CPL-TBAB 与 $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的配比进行考察, 最佳配比为 CPL-TBAB : $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O} = 1:0.8$, 此时(CPL-TBAB)/ $0.8\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的对 DBT 的单程脱除率可以达到 97.70%. 当剂油比 $V_{\text{IL}}/V_{\text{OIL}}$ 为 1:1 时, (CPL-TBAB)/ $0.8\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 对 DBT 的脱除率可以达到 97.10%, 继续增加 $V_{\text{IL}}/V_{\text{OIL}}$ 对 DBT 的脱除率影响不大. 重复使用 6 次后(CPL-TBAB)/ $0.8\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的脱除率只有略微下降. (CPL-TBAB)/ $0.8\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 对不同含硫化合物均有较好萃取脱硫效果, 对芳香族的有机硫化物脱除率均在 93% 以上, 证明此离子液体对硫化物的普遍适用性. 对未加氢精制柴油的单次脱除率可以达到 75.59%. 此季铵盐离子液体成本低廉, 可以在常温常压下进行, 且操作简单, 过程易于控制, 可以作为加氢脱硫的补充方法, 工业化应用前景广阔.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

正辛烷: 分析纯, 天津市光复精细化工研究所; 二

苯并噻吩: 99%, 上海晶纯试剂有限公司; 苯并噻吩: 97%, 阿拉丁试剂(上海)有限公司; 2-甲基噻吩: 99%, 阿拉丁试剂(上海)有限公司; 无水三氯化铁, 分析纯, 阿拉丁试剂(上海)有限公司; 四丁基溴化铵: 分析纯, 上海晶纯试剂有限公司; 己内酰胺: 分析纯, 上海晶纯试剂有限公司; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 分析纯, 天津市永大化学试剂有限公司; $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 分析纯, 天津市永大化学试剂有限公司; $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 分析纯, 天津市凯通化学试剂有限公司; ZnCl_2 : 分析纯, 天津市永大化学试剂有限公司; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 天津市光复精细化工研究所; 四氯化碳: 天津市大茂化学试剂厂。

FTS-135 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国 BIO-RAD 公司; GC-7890II 气相色谱仪, 上海天美科学仪器有限公司。

3.2 实验方法

3.2.1 (CPL-TBAB)/ MCl_n 离子液体的制备

离子液体的合成参照文献[21], 以物质的量比为 2:1 的比例称取一定量的己内酰胺(CPL)和四丁基溴化铵(TBAB)于锥形瓶中, 在微波炉中 720W 下反应 30 s, 得到淡黄色粘稠液体, 即为己内酰胺-四丁基溴化铵(CPL-TBAB)离子液体。称取一定比例的 CPL-TBAB 与对应的金属氯化物, 将金属氯化物缓慢加入到盛有 CPL-TBAB 的锥形瓶中, 氮气保护下, 磁力搅拌反应 5 h, 得到对应的(CPL-TBAB)/ MCl_n 型离子液体。共合成 5 种离子液体 (CPL-TBAB)/ $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (CPL-TBAB)/ $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (CPL-TBAB)/ $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (CPL-TBAB)/ ZnCl_2 , (CPL-TBAB)/ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Scheme 1)。

3.3 模型油的配制和萃取实验

以正辛烷为溶剂, 加入一定量的二苯并噻吩(DBT), 配成含硫量为 1000 $\mu\text{g/g}$ 的模型油 I; 以正辛烷为溶剂, 分别加入一定量的二苯并噻吩, 苯并噻吩, 2-甲基噻吩, 噻吩, 配成含硫量为 2000 $\mu\text{g/g}$ 的模型油 II; 未加氢精制柴油为取自石家庄炼油厂的高硫柴油(硫含量 12400 $\mu\text{g/g}$)。向一口瓶中加入一定比例的金属基离子液体和模型油, 室温下磁力搅拌, 改变各种条件进行萃取反应, 反应后静置, 将油相和离子液体相分开, 油相用气相色谱仪检测其硫含量。模型汽油的硫含量及反应前后的组分采用 7890-II 型 GC-FPD 色谱仪(上海天美科学仪器有限公司)测定。

3.4 离子液体的再生

离子液体的另一优势就是可以循环利用, 萃取脱硫后的离子液体经过四氯化碳反萃取后可用于下一次反应, 四氯化碳经过旋蒸后与有机硫化物分开, 有机硫化物经过进一步分离提纯后可以作为重要的化工中间体

Scheme 1

使用, 旋蒸后的四氯化碳也可以循环使用。整个过程环保无污染, 无资源的浪费, 复合原子经济性原则。

References

- [1] Gong, H.-M. *Int. Pet. Econ.* **2013**, (5), 53 (in Chinese). (龚慧明, 国际石油经济, **2013**, (5), 53.)
- [2] Bösmann, A.; Datsevich, L.; Jess, A. *Chem. Commun.* **2001**, 23, 2494.
- [3] Zhang, S.; Zhang, Q.; Zhang, Z. *Green Chem.* **2002**, 4, 376.
- [4] Zhang, S.; Zhang, Q.; Zhang, Z. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43, 614.
- [5] Su, B. M.; Zhang, S. G.; Zhang, Z. C. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 19510.
- [6] Ivan, J.; Chandra, S. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 3498.
- [7] Zhong, C.; Sasaki, T.; Akiko, J. K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, 80, 2365.
- [8] Wang, Y.-X.; Li, D.-D.; Cao, Z.-B. *J. Petrochem. Univ.* **2004**, 17, 42 (in Chinese). (王玉新, 李丹东, 曹祖宾, 石油化工高等学校学报, **2004**, 17, 42.)
- [9] Huang, C.-P.; Zhang, C.-Z.; Li, J.-W. *Chem. Res.* **2005**, 16, 23 (in Chinese). (黄崇品, 张成中, 李建伟, 化学研究, **2005**, 16, 23.)
- [10] Qiao, D.-J.; Wang, X.; Shi, L. *J. East China Univ. Sci. Technol.* **2010**, 36, 356 (in Chinese). (乔东军, 王昕, 施力, 华东理工大学学报(自然科学版), **2010**, 36, 356.)
- [11] Chen, X.; Song, D.; Asumana, C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2012**, 359, 8.
- [12] Li, F.; Kou, C.; Sun, Z. *J. Hazard. Mater.* **2012**, 205, 164.
- [13] Zhu, W.; Zhang, J.; Li, H. *RSC Adv.* **2012**, 2, 658.
- [14] Zhu, W.; Zhu, G.; Li, H. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2011**, 347, 8.
- [15] Zhang, J.; Li, J.-P.; Ren, T.-J.; Hu, Y.-H.; Zhao, D.-S. *J. Chem. Ind. Eng. (China)* **2013**, 64, 3647 (in Chinese). (张娟, 李俊盼, 任腾杰, 胡颜荟, 赵地顺, 化工学报, **2013**, 64, 3647.)
- [16] Zhao, D.-S.; Wang, N.; Li, X.-G. *J. Chem. Ind. Eng. (China)* **2007**, 58, 1460 (in Chinese). (赵地顺, 王娜, 李雪刚, 化工学报, **2007**, 58, 1460.)
- [17] (a) Abbott, A. P.; Capper, G.; Davies, D. L. *Chem. Commun.* **2003**,

70.
(b) Wei, L.; Fan, Y. *Chemistry* **2011**, *74*, 333.
- [18] Sun, Z.-M. *Ph.D. Dissertation*, Tianjin University, Tianjin, **2009** (in Chinese).
(孙智敏, 博士论文, 天津大学, 天津, **2009**.)
- [19] Zhao, D.; Zhang, X.; Zhou, Q. *Chem. J. Chin. Univ.* **1999**, *20*, 768.
- [20] Alonso, L.; Arce, A.; Francisco, M.; Rodríguez, O.; Soto, A. *AIChE J.* **2007**, *53*, 3108.
- [21] Zhao, D.-S.; Bao, X.-L.; Shan, J.-J.; Wu, T.; Wang, W.-R. *J. Hebei Univ. Sci. Technol.* **2010**, *31*, 128 (in Chinese).
(赵地顺, 鲍晓磊, 闪俊杰, 武彤, 王文荣, 河北科技大学学报, **2010**, *31*, 128.)

(Li, L.; Lu, Z.)