

氯化咪唑基离子液体对柴油中含氮化合物选择性脱除作用研究

谢莉莉^{1,2} 陈 旬¹ 王绪绪^{*,1} 付贤智¹

Alain Favre-Reguillon² Stephane Pellet-Rostaing² Marc Lemaire^{*,2}

(¹ 福州大学光催化研究所, 福建省光催化重点实验室—省部共建国家重点实验室培育基地, 福州 350002)

(² ICBMS, Institut de Chimie et Biochimie Moléculaires et Supramoléculaires, Laboratoire de Catalyse et Synthèse

Organique, 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, Villeurbanne, F-69622, France;

CNRS, UMR5246, Université Lyon 1)

摘要: 通过 *N*-甲基咪唑和烷基氯的季铵化反应合成出了咪唑环 *N* 上烷基取代基碳链长度或者饱和度不同的 4 种离子液体: 氯化 1-丁基-3-甲基咪唑(BMImCl)、氯化 1-烯丙基-3-甲基咪唑(AlMImCl)、氯化 1-苯甲基-3-甲基咪唑(BzMImCl) 和氯化 1-辛基-3-甲基咪唑(OcMImCl)。以含咔唑(CAR)和二苯并噻吩(DBT)的甲苯-正十二烷烃溶液作为模拟柴油, 测定 CAR 和 DBT 在这些离子液体中的相对分配系数, 考察了离子液体对氮和硫化物的萃取脱除选择性。结果表明, 在这些离子液体中 CAR 比 DBT 有更高的分配系数; 4 种离子液体比较, BMImCl 和 AlMImCl 对 CAR 的分配系数分别达 46 和 14, 对氮和硫化物的萃取脱除选择性 S_{NS} 分别达到 125 和 38。测定了离子液体在模拟柴油的溶解度, 发现这 4 种离子液体在甲苯和正十二烷烃模拟柴油中的溶解度有显著的差别, 其中 BMImCl 和 AlMImCl 的溶解度相当且都很小。综合结果显示 BMImCl 具有最佳性能。实验还比较了 BMImCl 对不同碱性氮杂环化合物的萃取效果, 发现其对含硫化物和碱性含氮化合物的萃取效率随着模拟柴油中甲苯的质量分数的增加而降低, 而对中性含氮化合物表现出高萃取效率, 且几乎不受甲苯质量分数的影响。对一种含有 $361 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ N}$ 和 $3598 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ S}$ 的工业柴油, BMImCl 对其对中性含氮化合物的萃取效率达到 38%, 而对相对含量高约十倍的含硫化物的萃取率仅有 1.7%。综合上述结果表明, 氯化 1-丁基-3-甲基咪唑盐离子液体对柴油中的中性含氮化合物具有高选择性脱除作用。

关键词: 离子液体; 中性氮化物; 萃取; 柴油

中图分类号: O69

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)06-0919-07

Removal of N-compounds from Diesel Fuel by Using Chloridized Imidazole Based Ionic Liquids

XIE Li-Li^{1,2} CHEN Xun¹ WANG Xu-Xu^{*,1} FU Xian-Zhi¹

Alain Favre-Reguillon² Stephane Pellet-Rostaing² Marc Lemaire^{*,2}

(¹ Research Institute of Photocatalysis, State Key Laboratory Breeding Base of Photocatalysis, Fuzhou University, Fuzhou 350002)

(² ICBMS, Institut de Chimie et Biochimie Moléculaires et Supramoléculaires, Laboratoire de Catalyse et Synthèse Organique, 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, Villeurbanne, F-69622, France; CNRS, UMR5246, Université Lyon 1)

Abstract: Four kinds of ionic liquids (ILs) with different carbon chain length and saturation of N-substituent groups: 1-butyl-3-methylimidazolium chloride (BMImCl), 1-allyl-3-methylimidazolium chloride (AlMImCl), 1-benzyl-3-methylimidazolium chloride (BzMImCl) and 1-octyl-3-methylimidazolium chloride (OcMImCl), were synthesized by direct quaternization of N-methylimidazole with corresponding alkyl chloride. The distribution coefficient of carbazole (CAR) and dibenzothiophene (DBT) between the ILs phase and the model fuel phase and the extraction selectivity of the ILs for CAR and DBT were determined using a dibenzothiophene and carbazole solution in toluene

收稿日期: 2008-01-07。收修改稿日期: 2008-03-18。

国家自然科学基金资助项目(No.20673020)。

*通讯联系人。E-mail: xwang@fzu.edu.cn

第一作者: 谢莉莉, 女, 26 岁, 博士研究生; 研究方向: 工业催化。

and n-dodecane as a model fuel. The results show that CAR has higher distribution coefficient than DBT in these ILs phases. The CAR distribution coefficients in BMImCl and AlMImCl are 46 and 14, and the selectivity of CAR/DBT is 125 and 38, respectively. The solubility of ILs in the model fuel was determined to be remarkably different. BMImCl shows both very low solubility in the model fuel and the best extraction property for CAR. The extraction efficiency of BMImCl for some different N heterocyclic compounds was further observed. It is showed that its extraction efficiency for both S-compounds and the basic N-compounds is decreased with increasing mass fraction of toluene in the model fuel, while its extraction efficiency for neutral N-compounds is almost stable. For a diesel fuel containing $361 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ of N and $3598 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ of S, the BMImCl shows 38% extraction efficiency for the neutral N-compounds, while only 1.7% extraction efficiency for the S-compounds. In conclusion, BMImCl has a very highly selective extraction for neutral N-compounds in the diesel oil.

Key words: ionic liquid; neutral N-compounds; extraction; diesel oil

0 引言

石油中的含氮化合物主要以杂环芳香化合物的形式存在^[1]。这些杂环化合物可分成碱性(如吡啶 1、氮蒽 2 和喹啉 3)和非碱性(如吲哚 4 和咔唑 5)的衍生物(图 1)。虽然这些含氮化合物在石油馏分中的含量远远低于硫化物的含量,但其脱除却比硫化物要困难。此外,碱性化合物是加氢脱硫(HDS)反应的强抑制剂^[2-4],非碱性含氮化合物在加氢过程中也能转化为碱性物种或者通过在载体表面的强吸附对 HDS 过程产生抑制作用^[5-8]。所以,氮化物的存在会严重影响硫的催化加氢脱除,此外未被消除的氮化物在燃烧的过程中可转化为 NO_x , 使汽车尾气净化催化剂中毒。这表明,消除含氮化合物对清洁燃料的生产和环境保护是十分重要的。

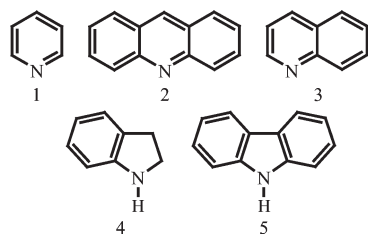


图 1 石油中的含氮化合物

Fig.1 Nitrogen-containing compounds in petroleum.

近年来,用非催化的方法来脱除石油馏分中所含少量氮化物引起了人们的兴趣。不少研究报道表明,用离子交换树脂^[9,10]、挥发性羧酸^[11]或离子液体^[12-15]等作为吸附剂通过液-液萃取过程,或者利用金属离子的配位作用^[16]可以脱除碱性含氮化合物。用过量的烷基化剂(CH_3I 和 AgBF_4)使硫和氮化合物烷基化并生成 AgI 沉淀,然后用紫外照射或化学氧

化相结合的液-液萃取甚至可以实现硫和氮的同时脱除^[17-19]。然而,这些方法都只能有效地脱除碱性含氮化合物,而对于中性含氮化合物,脱除效率和选择性却不理想。

离子液体是由有机阳离子和有机或无机阴离子构成的化合物,其中以阴离子为 BF_4^- 和 PF_6^- 的离子液体最为常见。与传统的分子溶剂相比,离子液体有许多优点,蒸汽压很低且在宽温度范围是热稳定的。用离子液体代替传统的溶剂从脂肪族烃混合物中分离芳香化合物^[20-22]、萃取分离难熔的硫化物^[12,23-27]和碱性的氮化物^[12-15],已有研究报道,表明其有很高的脱硫和脱氮效率。但这些离子液体对湿气敏感,阴离子(BF_4^- 和 PF_6^-)稳定性较差,当原料含水量和温度高于 85°C 时会分解并产生 HF ^[28],且合成原料费用高,难于实际应用。氟化的氨基阴离子型离子液体等虽不易水解,但其亲脂性强且价格偏高,也使其在碳氢原料处理中的应用受限。因此,探索合成能从柴油中有效脱除中性含氮化合物的稳定的离子液体,有望开发一种消除燃油中氮化物的简便的新途径。

在本文中,我们通过 N-甲基咪唑和不同的烷基氯合成出了 4 种 Cl-离子型离子液体:氯化 1-丁基-3-甲基咪唑 (BMImCl)、氯化 1-烯丙基-3-甲基咪唑 (AlMImCl)、氯化 1-苯甲基-3-甲基咪唑 (BzMIImCl) 和氯化-1-辛基-3-甲基咪唑 (OcMIImCl)。通过评价它们对直馏柴油的中性氮化物的脱除效率,发现这些离子都不同程度地对含氮化合物具有选择脱除作用,其中氯化 1-丁基-3-甲基咪唑对中性氮化物具有良好的脱除性能,而且性能稳定,可能是一种优良的脱氮离子液体。

1 实验部分

1.1 试剂

模拟燃料油的制备:将 179.2 mg(1.07 mmol)分析纯的咪唑(CAR)和 86.3 mg(0.47 mmol)分析纯的二苯并噻吩(DBT)溶解在 100 g 的甲苯-正十二烷烃混合物(质量比=80/20)中制成溶液,溶液中的氮和硫的浓度均为 $150 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。仅含氮化物和仅含硫化物的溶液用分析纯的 CAR 和 DBT 分别溶解在 100 g 不同甲苯含量的甲苯-正十二烷烃混合物中得到,溶液中氮和硫的浓度均为 $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。实验所用工业品柴油(Petrobras, 简称 PB)由法国石化研究所(IFP)提供,其组成分析结果见表 1。

表 1 实验所用工业品柴油(PB)的组成

Table 1 Composition of industrial diesel oil (PB)

Component	Assay result
Sulfur / ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	3 602
Total nitrogen / ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	612
Basic nitrogen / ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	251
Aromatics / wt%	20

1.2 离子液体的合成

离子液体根据文献报道^[29],通过 N-甲基咪唑和烷基氯的季铵化反应和随后的净化得到。净化方法如下:将合成的离子液体完全溶解在甲醇中,加入与离子液体等量的活性炭进行 12 h 的吸附处理,过滤后得到的溶液在 65°C 下进行 4 h 的减压(1 Pa)蒸馏。每次使用前,该离子液体须再经 90°C 减压干燥 2 h。

1.3 硫和氮浓度的分析

柴油中总的硫和氮的浓度是用带有自动液体进样器、紫外荧光和化学发光检测器的 Antek 9000 硫/氮分析仪测得(Agilent Technologies Co., Ltd^[8])。给出的分析测定结果为 3 次测定的平均值。

1.4 离子液体和甲苯-正十二烷烃溶液的互溶度测定

在一个带盖子和聚四氟乙烯搅拌子的石英反应瓶中,加入 1 g 的离子液体(若为固体先加热熔化),再加入 1 g 甲苯-正十二烷烃溶液,在 60°C 条件下搅拌 24 h,静置。取上层溶液,用 Antek 9000 硫/氮分析仪测定有机相的总氮量,据此计算离子液体在甲苯-正十二烷溶液中的溶解度。

碳氢化合物在离子液体中的溶解度采用重量法测定^[27]。将 1 g 的离子液体加入到 1 g 甲苯-正十

二烷烃溶液,充分搅拌后静置,取底部层离子液体准确称量。在 1 Pa 压力下,加热该离子液体到 90°C 使溶解的碳氢化合物挥发后再称重。通过吸附前后的离子液体的重量差计算碳氢化合物在离子液体中的溶解度。

1.5 离子液体对模拟柴油中硫、氮脱除效率测定

典型的实验条件如下:用一个带聚四氟乙烯搅拌子的带盖子石英玻璃瓶,先加入 500 mg 的离子液体,然后加入 5 g 模拟柴油。将其放置在电热磁力搅拌器上 60°C 恒温搅拌 24 h 后静置,用 Antek 硫/氮分析仪测定有机层的硫和氮含量。如果用 C_i 和 C_f 分别表示模拟柴油中氮或硫的初始和处理后的浓度, m_{sol} 和 m_{IL} 分别表示参加反应的模拟柴油溶液和离子液体的质量,则根据式 1 和式 2 分别计算离子液体对氮或硫的萃取效率 E 及氮或硫化物在两相的分配系数 D ,再由方程式式 2 和式 3 计算出离子液体对硫或氮的选择性 S_{NS} 。分配系数 D 越大表示氮或硫在离子液体中溶解度越大,或离子液体从溶剂或柴油中脱除氮或硫的效率越高;选择性 S_{NS} 越高,说明离子液体对 N 的脱除选择性越高。

$$E = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100\% \quad (1)$$

$$D = \frac{C_i - C_f}{C_f} \times \frac{m_{\text{sol}}}{m_{\text{IL}}} \quad (2)$$

$$S_{\text{NS}} = \frac{D_{\text{N}}}{D_{\text{S}}} \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 氯化咪唑盐离子液体对模拟柴油中咪唑(CAR)的选择性脱除

变换咪唑环 N 上烷基取代基的碳链长度或饱和度制备出了 4 种离子液体,其分子结构如图 2 所示。

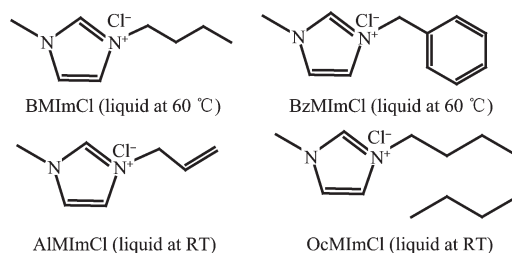
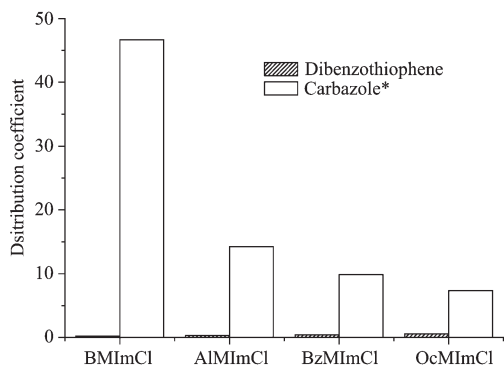


图 2 合成的离子液体的分子结构

Fig.2 Structure of the imidazolium chloride

首先评价了这些离子液体对模拟柴油中 DBT 和 CAR 的选择性脱除效果。实验所用模拟柴油中

DBT 和 CAR 浓度相同,均为 $150 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。通过分析有机层的硫、氮含量,用 Eq.2 式计算得到了 DBT 和 CAR 在 4 种离子液体和甲苯-正十二烷烃溶剂中的相对分配系数,结果见图 3 所示。可以看出,DBT 在 4 种离子液体中的相对分配系数都非常低,且都远远小于 CAR 在离子液体中的分配系数,表明离子液体对 CAR 的萃取脱除效果大大优于对 DBT 的萃取效果。4 种离子液体中 BmImCl 和 AlMImCl 对 CAR 的分配系数较大,分别是 46 和 14,此外用 Eq.3 计算出这两种液体对氮的选择性 S_{NS} 也较高,分别是 125 和 38。这表明离子液体 BmImCl 和 AllylMImCl 具有优良的氯化物脱除能力。



Amount of the model fuel: $150 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ of N (carbazole) and $150 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ of S (dibenzothiophene); Mass ratio ILs /solvent: 1/10, 24 h at 60°C

图 3 DBT 和 CAR 在不同离子液体和甲苯-正十二烷烃溶剂中的分配系数

Fig.3 Distribution coefficient of DBT and CAR in the ionic liquids (ILs) and the solvent toluene/*n*-dodecane (80/20 wt)

从图 2 所示分子结构分析,4 种离子液体中, BmImCl 和 AlMImCl 的咪唑阳离子 N 上所带取代基比较短,说明咪唑阳离子 N 上取代基碳链短的离子液体对 CAR 有更高的分配系数和更高的抽提选择性。然而,N 上取代基的碳链越短,离子液体的熔点越高,熔点一般都超过 80°C ,这会使其实际应用受到限制。

2.2 离子液体与模拟柴油的互溶度

离子液体对模拟柴油中 CAR 的萃取效率、CAR/DBT 选择性的实际结果会受到离子液体在甲苯-正十二烷烃中的溶解度以及甲苯-正十二烷烃在离子液体中溶解度的影响。当离子液体在甲苯-正十二烷烃中有一定溶解时,由于离子液体含有咪唑环,这会使溶剂中的氮含量升高,同时离子液体层

中离子液体减少,也会使所计算的萃取效率相对下降(式 1)。如果甲苯-正十二烷烃在离子液体中有一定溶解时,同样会影响所计算的萃取效率。所以离子液体与甲苯-正十二烷烃的互溶度也是评价离子液体萃取效率优越的一个指标。

表 2 是这 4 种离子液体在甲苯-正十二烷烃中的溶解度。实验中采用了与前面相同的甲苯 80wt% 和正十二烷烃 20wt% 的混合液。可以看出,4 种离子液体的溶解度表现出如下顺序: $\text{BmImCl} \approx \text{AlMImCl} < \text{BzMImCl} < \text{OcMImCl}$ 。大致规律是:当咪唑环 N 上的取代基为的链烃基时,碳链越长的离子液体在碳氢混合物中的溶解度越大;当取代基的碳数比较接近时,N 上取代基饱和程度高的离子液体在碳氢混合物中的溶解度越高,如 BzMImCl 和 OcMImCl 的取代基碳数分别为 7 和 8,前者含芳烃基而后者含脂肪烃基,前者的溶解度比后者低得多。CAR 在 OcMImCl 中的低分配系数(图 3)也可能与其在碳氢混合物中的高溶解度有关。BmImCl 和 AlMImCl 在甲苯-正十二烷烃中的溶解度虽然相当,但前者对 CAR 的萃取效率和选择性却比后者高。显然 BmImCl 的综合性能最佳,为此对其进行了进一步的研究。

表 2 离子液体在甲苯-正十二烷烃溶液中的溶解度

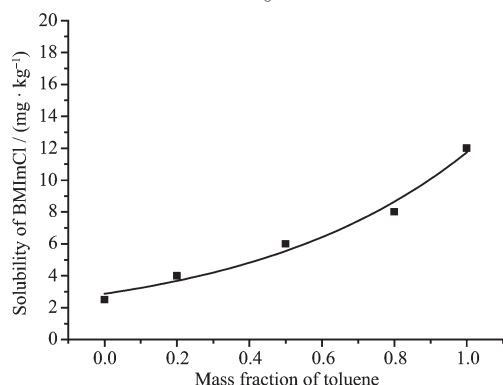
Table 2 Solubility of the ILs in toluene/*n*-dodecane mixture

RTIL	BmImCl	AlMImCl	BzMImCl	OcMImCl
Solubility/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	23	24	35	373

Mass fraction of toluene/*n*-dodecane (20/80); Mass Ratio ILs /solvent: 1/10, at 60°C for 24 h.

图 4 给出是 BmImCl 溶解度随溶剂甲苯-正十二烷烃中的甲苯含量的变化。可以看出,虽然 BmImCl 在碳氢混合物中的溶解度随溶剂中甲苯含量的增加而提高,但其溶解度始终保持非常低的水平。从纯的正十二烷烃变化到纯甲苯,BmImCl 的溶解度虽增加了 2 倍,但按照质量百分浓度计算其溶解度也不过 0.012wt%。显然,溶剂中甲苯比例对 BmImCl 溶解度的影响比较小。进一步考察了甲苯-正十二烷烃在 BmImCl 中的溶解度及甲苯含量的影响,结果如图 5 所示。可以看到,甲苯-正十二烷烃在离子液体中的溶解度较高,且溶解量随着甲苯质量分数的增加而增加,从纯的正十二烷烃变化到纯甲苯,溶解度从 2wt% 增加到大约 10wt%。这可能是由于甲苯与离子液体之间强电子相互作用^[30]。所以,离

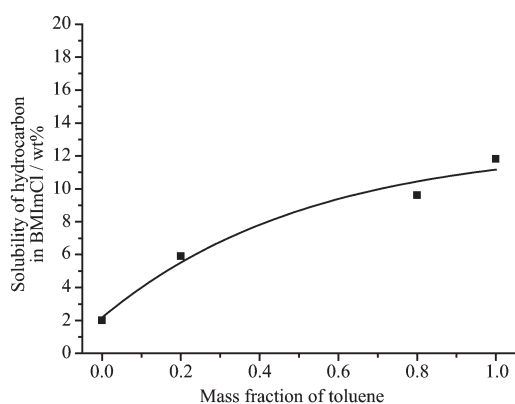
子液体对氮化物的萃取效率会因为所研究油品中甲苯的含量不同有所不同。



Mass ratio of BMImCl / hydrocarbon: 1/1, at 60 °C for 24 h

图4 溶剂甲苯-正十二烷烃中的甲苯含量对 BMImCl 溶解度的影响

Fig.4 Effect of the mass fraction of toluene in solvent on the solubility of BMImCl



Mass ratio BMImCl / solvent: 1/1, 24 h at 60 °C

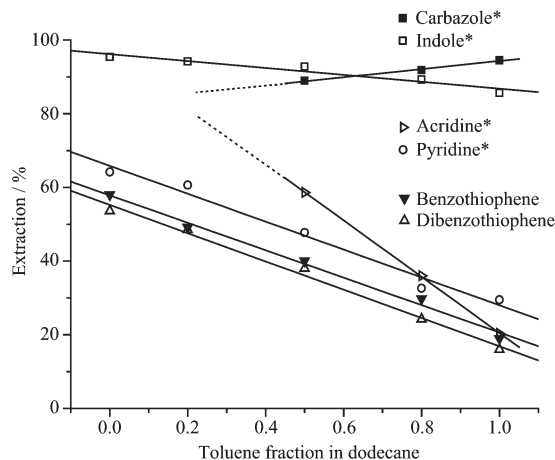
图5 BMImCl 离子液体中溶剂甲苯-正十二烷烃溶解度随甲苯含量的变化

Fig.5 Solubility of hydrocarbon (toluene/*n*-dodecane mixture) in BMImCl

2.3 甲苯与正十二烷烃质量比对萃取效率的影响

离子液体对于杂环芳香化合物具有高的萃取效率已有报道。然而,这些研究大多数都是以纯正庚烷^[26]、正十二烷^[12,25]和正十四烷^[31]为溶剂的模拟柴油中进行的,正如 2.2 中表明的,测定结果不一定与含有大约为 20wt% 的芳烃组分的实际柴油的一致。有报道称,用非水敏性的离子液体从柴油中脱除含硫化物比从汽油中脱除硫化物要困难,主要原因可能与柴油中的芳香化合物的高含量有关^[12]。因此,有必要确定芳香化合物对离子液体氮萃取效率的影响。制备了不同组分和含量的氮化化合物的模拟柴油:含 100 mg·kg⁻¹ 中性含氮化合物咪唑或吡啶的

溶液,含 100 mg·kg⁻¹ 的碱性含氮化合物咪唑或氮蒽的溶液,含 100 mg·kg⁻¹ 含硫化物苯并噻吩或二苯并噻吩的溶液,测定了甲苯比例对这些含氮或含硫化物萃取效率的影响,结果表示在图 6 中。可以看出,BMImCl 对单个氮化物的萃取效率与碳氢混合物中甲苯/正十二烷质量比密切相关。



Mass ratio BMImCl/hydrocarbon: 1/1, 100 mg·kg⁻¹ of pure N compounds, 24 h at 60°C; * corrected value

图6 甲苯含量对 BMImCl 萃取含氮化合物效率的影响

Fig.6 Effect of mass fraction of toluene (toluene/*n*-dodecane) on the N compound extraction rate of BMImCl

当模拟柴油中不含甲苯(仅为纯正十二烷溶液时),离子液体对这些杂环芳香化合物的萃取效率都很高,但效率不尽相同,按照含硫化物<碱性含氮化合物<中性含氮化合物依次增强。比较起来,BMImCl 对中性含氮化合物(咪唑和咪唑)有更强的亲和力,因而表现更高的萃取脱除效率。由于咪唑和氮蒽在正十二烷烃中的溶解度很低,所以这里没有测到纯正十二烷中 BMImCl 对它们的萃取效率。当模拟柴油中甲苯的质量分数增加时,BMImCl 对含硫化物如苯并噻吩、二苯并噻吩以及碱性含氮化合物(如咪唑)的萃取效率随甲苯含量的增加呈线性下降。这可以通过离子液体与甲苯之间的 π - π 电子相互作用以及来解释^[30,32]。当甲苯浓度高的时候,甲苯会与杂环芳香化合物在离子液体上发生竞争吸附,这导致杂环芳香化合物在离子液体中的分配系数随当碳氢混合物中甲苯的质量分数增加而降低。甲苯含量高时,甲苯-正十二烷烃在 BMImCl 中高溶解度就是一个证明(2.2 节)。当甲苯的含量相同时,如甲苯的质量分数都为 0.5 时,BMImCl 对咪唑(中性)萃取效率大大高于对氮蒽(碱性)的萃取效率,

也表明 BMIImCl 对于中性含氮化合物比碱性化合物具有更强的亲和力。然而,奇怪的是,吡啶和咪唑都是偏中性的,随甲苯含量的增加,BMIImCl 对于吡啶的萃取效率呈下降趋势,而对咪唑的萃取效率却呈增加趋势,尽管这种下降(对吡啶)或增加(对咪唑)都变化不很显著。原因还不很清楚,有待进一步研究。

2.4 离子液体对于工业柴油的萃取效率

基于上面的研究结果,评价了 BMIImCl 对工业柴油(PB)中氮化物和硫化物的萃取效果,结果表明在表 3 中。所用原料油含氮 $612 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和含硫

$3602 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,首先用离子交换树脂($-\text{SO}_3\text{H}$)对其进行 5 次处理,脱除碱性含氮化合物,此时得到的柴油(PB*)含有 $361 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 氮和 $3598 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 硫,相当于 41% 的 N 被除去。但 PB* 经过离子液体 BMIImCl 在 60°C 进一步处理后,除去率共达到 64%,相当于 PB* 中未被离子交换树脂($-\text{SO}_3\text{H}$)脱除的中性含氮化合物有 38% 被进一步脱除。而对于相对含量比氮高约 10 倍的含硫化合物,2 个脱除过程的效率都很低,PB* 中未被离子交换树脂($-\text{SO}_3\text{H}$)脱除的 S 中用离子液体的萃取效率仅为 1.7%。

表 3 柴油中氮和硫含量和 BMIImCl 离子液体对氮和硫的脱除效率

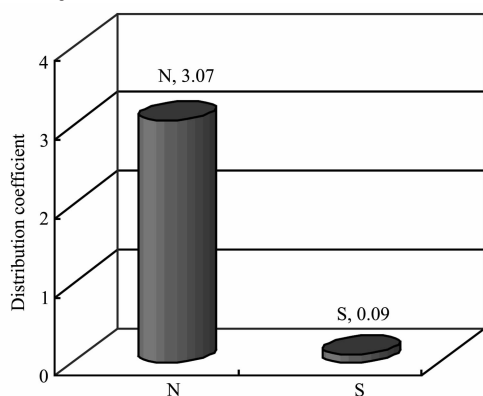
Table 3 Contents of nitrogen and sulfur in the diesel oil sample and the eliminated efficiency by IIs BMIImCl

Sample	N		S	
	N / ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Extracted rate / %	S / ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Extracted rate / %
Original PB	612	—	3 602	—
PB*	361	41	3 598	0.1
PB**	223	38	3 536	1.7

PB*: multistage extraction of original PB by Amberjet (ion-exchange resin, $-\text{SO}_3\text{H}$) at the mass ratio of 1/4 for 5 times;

PB**: PB* extracted by BMIImCl at the mass ratio of 1/5, at 60°C 24 h.

上述差别也可以从硫和氮化合物在离子液体 BMIImCl 和柴油中的分配系数(图 7)清楚地看出。表明离子液体对中性氮化物的脱除效率是因为离子液体对中性氮化物有很好溶解能力,而对硫化物溶解度很差。



Mass ratio BMIImCl/feed (wt/wt): 1/5, 24 h at 60°C (uncorrected value)

图 7 硫和氮化合物在离子液体 BMIImCl 和柴油中分配系数

Fig.7 Sulfur and nitrogen distribution coefficient between BMIImCl and Diesel oil (Petrobras) containing $612 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ of N and $3602 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ of S

抽提氮化物后,离子液体的再生对于应用来说是一个无法回避的重要问题。被吸附或溶解在离子液体中这些杂环含氮或含硫化合物沸点都比较高,

采用蒸馏的方法不易使离子液体再生^[33]。根据文献报道,基于离子液体的水溶性,可以把用过的离子液体溶于水或甲醇中,用甲苯反萃取含硫或含氮化合物,然后再减压蒸发剩余水溶液可以使离子液体恢复^[34]。关于本研究中离子液体的详细再生过程正在研究中。

3 结 论

通过 *N*-甲基咪唑和烷基氯的季铵化反应合成了咪唑环 *N* 上烷基取代基的碳链长度或者饱和度制备出了 4 种离子液体 BuMIImCl、AlMIImCl、BzMIImCl 和 OcMIImCl。这些离子液体对模拟柴油中咪唑(CAR)和二苯并噻吩(DBT)表现出不同萃取脱除能力,但是对 CAR 的萃取效率大大优于对 DBT 的萃取效果。其中 BMIImCl 和 AlMIImCl 对氮化物的脱除能力最好。考虑到这 2 种离子液体与所用溶剂或柴油之间的互溶度,BMIImCl 综合性能最佳。BMIImCl 对于中性含氮化合物的脱除效率大大高于对碱性含氮化合物和含硫化合物的分配系数。BMIImCl 对工业柴油(PB)中氮化物和硫化物的萃取效果评价证明,对经过用离子交换树脂($-\text{SO}_3\text{H}$)脱除碱性含氮化合物后的柴油,BMIImCl 可以除去其中的大部分中性碱性化合物,效率达到 38%,而对硫化物的脱除效果不明显。

参考文献:

- [1] Girgis M J, Gates B C. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1991**,**30**:2021~2058
- [2] Song C. *Catal. Today*, **2003**,**86**:211~263
- [3] Zeuthen P, Knudsen K G, Whitehurst D D. *Catal. Today*, **2001**,**65**:307~314
- [4] Logadottir A, Moses P G, Hinnemann B, et al. *Catal. Today*, **2006**,**111**:44~51
- [5] Laredo G, De los Reyes A, Cano L, et al. *Appl. Catal. A*, **2001**,**207**:103~112
- [6] Macaud M, Schulz E, Vrinat M, et al. *Chem. Commun.*, **2002**:2340~2341
- [7] Laredo G, Altamirano E, De los Reyes A. *Appl. Catal. A*, **2003**, **243**:207~214
- [8] Macaud M, Sevignon M, Favre-Reguillon A, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2004**,**43**:7843~7849
- [9] Prudich M E, Cronauer D C, Vogel R F, et al. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **1986**,**25**:742~746
- [10] Merdrignac I, Behar F, Albrecht P, et al. *Energy Fuels*, **1998**, **12**:1342~1355
- [11] Qi J, Yan Y, Su Y, et al. *Energy Fuels*, **1998**,**12**:788~791
- [12] Zhang S, Zhang Q, Zhang Z C. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2004**, **43**:614~622
- [13] Gao P, Cao Z, Zhao D, et al. *Petrol. Sci. Technol.*, **2005**,**23**:1023~1031
- [14] Gao Z R, Liao K J, Liu D S, et al. *Petrol. Sci. Technol.*, **2005**,**23**:1001~1008
- [15] Matsumoto M, Mikami M, Kondo K. *J. Japan Petrol. Inst.*, **2006**,**49**:256~261
- [16] Qi J, Yan Y, Fei W, et al. *Fuel*, **1998**,**77**:255~258
- [17] Shiraishi Y, Tachibana K, Hirai T, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**,**40**:3390~3397
- [18] Shiraishi Y, Hirai T, Komasaawa I. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**,**40**:293~303
- [19] Shiraishi Y, Tachibana K, Hirai T, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2002**,**41**:4362~4375
- [20] Zhang J, Huang C, Chen B, et al. *Energy Fuels*, **2007**,**21**:1724~1730
- [21] Arce A, Earle M J, Rodriguez H, et al. *Green Chem.*, **2007**, **9**:70~74
- [22] Wytze Meindersma G, Podt A, Klaren M B, et al. *Chem. Eng. Commun.*, **2006**,**193**:1384~1396
- [23] Böesmann A, Datsevich L, Jess A, et al. *Chem. Commun.*, **2001**:2494~2495
- [24] Zhang S, Zhang Z C. *Green Chem.*, **2002**,**4**:376~379
- [25] Eber J, Wasserscheid P, Jess A. *Green Chem.*, **2004**,**6**:316~322
- [26] Huang C, Chen B, Zhang J, et al. *Energy Fuels*, **2004**,**18**:1862~1864
- [27] Nie Y, Li C, Sun A, Meng H, et al. *Energy Fuels*, **2006**,**20**:2083~2087
- [28] Visser A E, Swatloski R P, Reichert W M, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2000**,**39**:3596~3604
- [29] Huddleston J G, Visser A E, Reichert W M, et al. *Green Chem.*, **2001**,**3**:156~164
- [30] Holbrey J D, Reichert W M, Nieuwenhuyzen M, et al. *Chem. Commun.*, **2003**:476~477
- [31] Lo W H, Yang H Y, Wei G T. *Green Chem.*, **2003**,**5**:639~642
- [32] Hanke C G, Johansson A, Harper J B, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2003**,**374**:85~90
- [33] Eber J, Wasserscheid P, Jess A. *Green Chem.*, **2004**,**6**:316~322
- [34] Zhang S, Zhang Z C. *Green Chem.*, **2002**,**4**:376~379