

绿色试剂[Bmim]BF₄的合成、表征及脱硫性能研究

朱涵庆, 陈 阳, 张 崎, 周 勇, 王光辉

(武汉科技大学 化学工程与技术学院; 湖北省煤转化与新型炭材料重点实验室, 武汉 430081)

摘 要:选取了一种绿色离子液体[Bmim]BF₄来研究其合成及深度萃取脱硫过程,采用单因素分析法确定了其最佳合成工艺,结构通过UV、FT-IR、¹H NMR、¹³C NMR和GC-MS等表征得到了验证,同时考察了萃取温度、萃取时间和剂油体积比等因素对模拟油体系脱硫率的影响.实验结果表明,在最优脱硫条件下,BT和DBT的单级萃取最大脱硫率为40.14%和54.39%.进一步考察了多级萃取和氧化脱硫效果,经过三级连续萃取后,DBT和BT的脱除率都能达到80%,ILs-FeCl₂-H₂O₂耦合体系对DBT的脱除率能够达到100%,对BT的脱除率也能够达到84%.最后研究了[Bmim]BF₄的再生和重复利用过程,用去离子水反萃取对离子液体进行回收,也考察了回收后离子液体的脱硫性能,结果表明再生效果良好.研究结果对脱硫工艺的改进具有很好的应用前景.

关键词:咪唑型离子液体;模型油;萃取;脱硫

中图分类号:TQ028

文献标志码:A

燃料油中的含硫化合物燃烧生成的SO_x是环境主要的污染源,易造成建筑物和金属设备的腐蚀、水体的酸化,而原油质量的不断劣化使这一问题更突出^[1,2].为应对燃油中含硫化合物所造成的严重危害,世界各国相继颁布了更为严格的燃料油含硫标准,而最新的含硫标准要求将直馏汽油(FCC)的硫含量降低到10 μgS·g⁻¹.传统的加氢脱硫方法(HDS)存在耗氢量过大、设备投资费用高、容易造成二次污染等问题^[3,4,5],很难将燃料油中的硫含量降低到50 μgS·g⁻¹以下^[6],而噻吩类杂环化合物很难完全脱除,不仅易使催化剂中毒,同时会使耗氢量急剧增加,造成脱硫工艺费用增高.传统的加氢脱硫技术已经不能满足日益苛刻的含硫标准要求,近年来一些新兴的非脱硫技术迅速发展,目前的非加氢脱硫技术主要有吸附脱硫技术、萃取脱硫技术、氧化脱硫技术、烷基化脱硫技术、络合脱硫技术以及生物脱硫技术等,而离子液体脱硫作为一种绿色试剂,可作为潜在的非极性配位溶剂用于燃料油的深度萃取脱硫^[7].

离子液体,又称室温熔融盐,由结构不对称、体积相对较大的有机阳离子和结构简单、体积相对较小的无机阴离子所组成,在室温或接近室温下呈液态的盐类^[8].它是从传统的高温熔融盐演变而来,但与一般的离子化合物又有着非常不同的性质和行为^[9].离子液体与传统的固体或液态材料相比,表现出特殊的理化性质,具有不挥发、蒸汽压低、不腐蚀等优点^[10].离子液体作为一种可替代挥发性有机溶剂的绿色试剂,已广泛应用于萃取分离工程和有机合成反应中^[11],诸如聚合反应、选择性烷基化和胺化反应、酰基化反应、酯化反应、化学键的重排反应、室温和常压下的催化加氢反应、烯烃的环氧化反应、支链脂肪酸的制备等方面得到应用^[12],并显示出反应速率快、高转化率、高的反应选择性高、催化体系可循环重复使用等优点.

咪唑类离子液体具有对水和空气稳定的优点,本实验在前人探索的基础上,以咪唑和氯代正丁烷为原料,合成出中间体[Bmim]Cl,再通过与四氟硼酸钠进行离子交换反应制备出[Bmim]BF₄,探索反应时间、反应温度、剂油比三个影响因素对含硫油品脱硫性能的影响^[13-14],进一步研究了多级萃取和氧化脱硫过程^[15],

收稿日期:2015-04-26;修回日期:2015-10-28.

基金项目:国家自然科学基金(21473126);高等学校博士学科点专项科研基金(20114219120002);湖北省教育厅科研项目(Q20111104);国家级大学生创新创业训练计划项目(201210488007).

第1作者简介:朱涵庆(1989-),男,湖北武穴人,武汉科技大学硕士研究生,从事清洁能源生产研究,E-mail:1251461439@qq.com.

通信作者:王光辉(1959-),男,武汉科技大学教授.研究方向:清洁能源. E-mail:wghwang@263.net.

最后还探索了离子液体的回收和重复利用性,本实验的研究结果对燃料油脱硫工艺的改进具有一定的指导意义。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

N-甲基咪唑(CP,国药),氯代正丁烷(CP,国药),四氟硼酸钠(CP,国药),二氯甲烷(AR,国药),正辛烷(CP,国药),苯并噻吩(AR 美国 Acros 公司),二苯并噻吩(AR 美国 Acros 公司),六水氯化亚铁(AR,天津市大茂化学试剂厂),过氧化氢(30%,国药)等。

气相色谱仪(型号 HP-6890,安捷伦科技有限公司),磁力搅拌器(型号 88-1,巩义市予华仪器有限责任公司),旋转蒸发仪(SENCOR 系列,巩义市予华仪器有限责任公司),紫外分光光度计(UV-3010,上海第三分析仪器厂),傅里叶红外光谱仪(Bruker VERTEX 70,美国 Thermo Nicolet 公司),核磁共振仪(600M DD2,安捷伦科技有限公司),气质联用色谱仪(Trace 1300,安捷伦科技有限公司)等。

1.2 离子液体的合成

本实验采用两步合成法合成所需目标离子液体,首先制备出离子液体中间体,再由离子交换反应合成咪唑类离子液体[Bmim]BF₄ 并对所合成的离子液体的结构进行表征。

1.2.1 中间体[Bmim]Cl 的合成

将 0.3 mol N-甲基咪唑和 0.33 mol 氯代正丁烷加入到 250 ml 的三颈烧瓶中,在恒温水浴锅中冷凝回流,控制水浴温度为 70 ℃,磁力搅拌 72 h,直至反应液分成两相。反应完成后,将反应液倾入烧杯中,放入冰箱中冷却 12 h。将冷却后的反应液加入乙酸乙酯洗涤 3 次,倒出轻相,保留重相,旋转蒸发,除去乙酸乙酯,再置于真空干燥箱中,80 ℃下干燥 24 h,得淡黄色黏稠状液体。收率:75.92%。

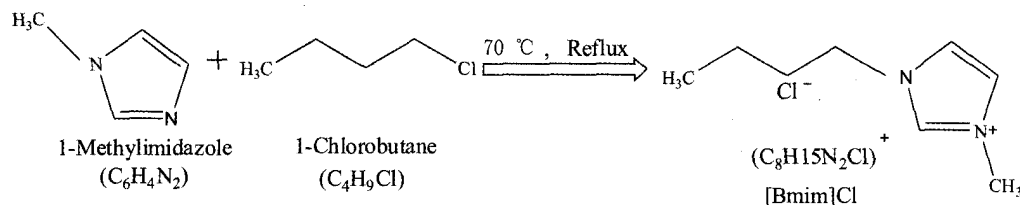


图1 c中间体的合成途径

1.2.2 离子液体[Bmim]BF₄ 的合成

称取 13.96 g 中间体和 8.78 g 四氟硼酸钠,加入 30 ml 甲醇,磁力搅拌,在 40 ℃下反应 12 h,反应液冷却后旋转蒸发,真空抽滤,然后加入二氯甲烷洗涤 3 次,减压抽滤,除去离子液体中的不溶性白色固体,旋转蒸发,除去其中的二氯甲烷,在 90 ℃下干燥 24 h,最终产物为淡黄色粘稠状液体。[Bmim]BF₄ 的合成路径如图 2 所示。

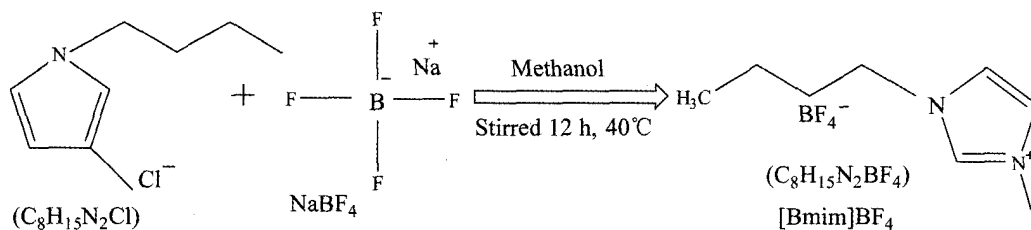


图2 [Bmim]BF₄ 的合成路径

1.3 模型油的配制

称取 1.6123 g 二苯并噻吩(DBT,常温下为固态),溶于 1000 mL 正辛烷配制成硫含量为 400 μgS · g⁻¹ 的模型油。用移液管移取 1.02 mL 的苯并噻吩(BT,常温下为液态),溶于 1000 ml 正辛烷配制成硫含量为

400 $\mu\text{gS} \cdot \text{g}^{-1}$ 的模型油.

1.4 分析测试条件

模拟油及反应后产物的硫含量采用气相色谱氢火焰检测器分析硫含量,以正辛烷作为内标物,气相色谱仪型号为 Agilent-6890,毛细管柱采用 HP-5 column. 检测 BT 的色谱柱条件为:柱温 130 $^{\circ}\text{C}$,程序升温至 200 $^{\circ}\text{C}$ (10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$),进样口温度 280 $^{\circ}\text{C}$,检测器温度为 320 $^{\circ}\text{C}$;检测 DBT 的色谱柱条件为:柱温 200 $^{\circ}\text{C}$,程序升温至 280 $^{\circ}\text{C}$ (10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$),进样口温度 280 $^{\circ}\text{C}$,检测器温度为 320 $^{\circ}\text{C}$.

1.5 萃取脱硫实验

往单口烧瓶中加入 10.0 mL 模拟油,并加入一定量的离子液体,一定反应温度下,在装有冷凝器的电磁搅拌装置中进行一定时间的恒温反应.待反应完毕冷却至室温后,将混合物静置分液,收集离子液体用于再生,并将得到的油品取样进行气相色谱硫含量分析,并计算脱硫率.

脱硫率计算式: $\eta = (1 - S/S_0) \times 100\%$,其中 S 为脱硫前模拟油中 BDT 或 BT 在气相色谱仪中的积分面积, S_0 为脱硫后模拟油中 BDT 或 BT 在气相色谱仪中的积分面积.

1.6 [Bmim]BF₄ 的表征

1.6.1 UV 分析

本实验选择以甲醇作溶剂,准确配置 20 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的产物离子液体溶液,在 190~300 nm 的波长范围内扫描,[Bmim]BF₄ 的紫外光谱测量结果如图 3 所示.

由图可知,[Bmim]BF₄ 的最大吸收波长为 212 nm,与咪唑环的特征跃迁峰值相符合,产生吸收的主要原因是[Bmim]⁺ 具有芳香性,是闭合的共轭体系,其电子跃迁属于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁.

1.6.2 FT-IR 分析

本实验采用 KBr 压片法制备试样,扫描波数范围为 4000~500 cm^{-1} ,图 4 为未使用的离子液体和经脱硫回收之后的离子液体的 FT-IR 光谱图.

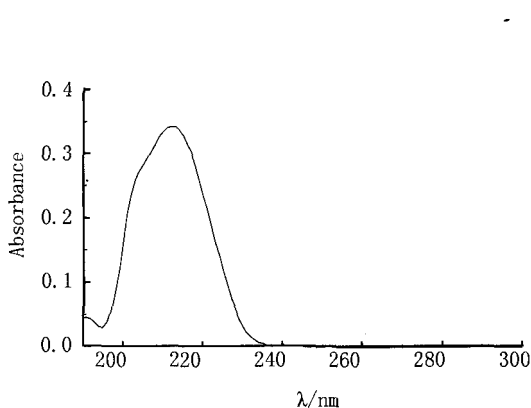


图3 [Bmim]BF₄的紫外吸收光谱

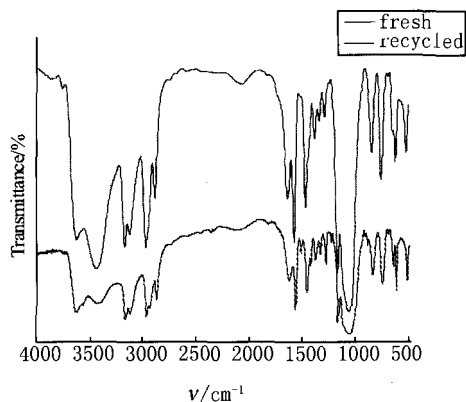


图4 [Bmim]BF₄的FT-IR光谱

在 3300~2800 cm^{-1} 波数范围内可观察到 C-H 的伸缩振动,在大于 3100 cm^{-1} 的波数范围内有芳香 C-H 键的伸缩振动,在 3000~2800 cm^{-1} 波数范围内是饱和的 C-H 伸缩振动频率区(ν_{CH}).在 1060 cm^{-1} 附近出现了 B-F 键的伸缩振动,从红外光谱分析的结果来看,[Bmim]BF₄ 的结构与之高度吻合,回收之后 [Bmim]BF₄ 的结构基本保持不变.

1.6.3 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 分析

核磁共振谱图由型号为 DD2 的核磁共振仪给出,采用 CDCl₃ 为溶剂,频率为 600 MHz.通过核磁共振谱图提供的数据,可以确定碳原子及氢原子的类型和含量,以确定离子液体的结构,[Bmim]BF₄ 的氢谱和碳谱如图 5 和图 6 所示.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 10.44 (s, 7H), 8.21~7.59 (m, 31H), 8.21~7.43 (m, 92H), 8.21~7.31 (m, 149H), 8.21~6.85 (m, 180H), 8.21~6.93 (m, 176H), 8.21~6.91 (m, 177H), 8.21~6.87 (m, 179H), 8.21~6.97 (m, 174H), 4.13 (t, $J=7.3$ Hz, 180H), 1.16 (td, $J=14.8, 7.3$ Hz, 112H), 1.04 (d,

$J=5.9\text{ Hz}, 14\text{H}$), $0.82(\text{dd}, J=22.8, 15.4\text{ Hz}, 6\text{H})$, $0.72(\text{dd}, J=21.1, 13.7\text{ Hz}, 179\text{H})$.

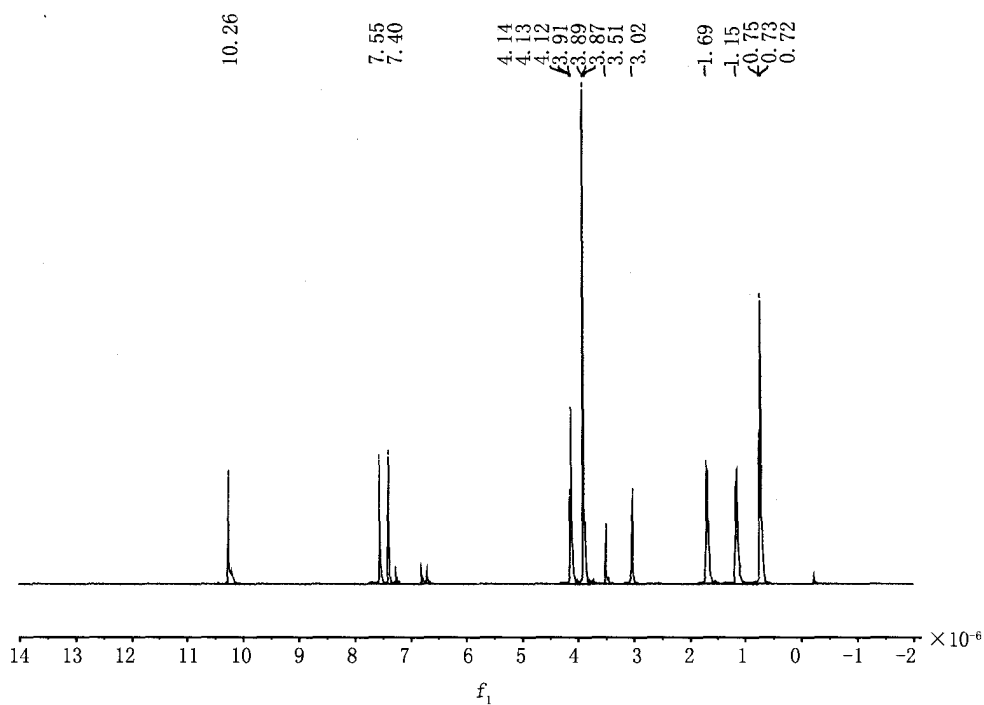


图5 [Bmim]BF₄的氢谱

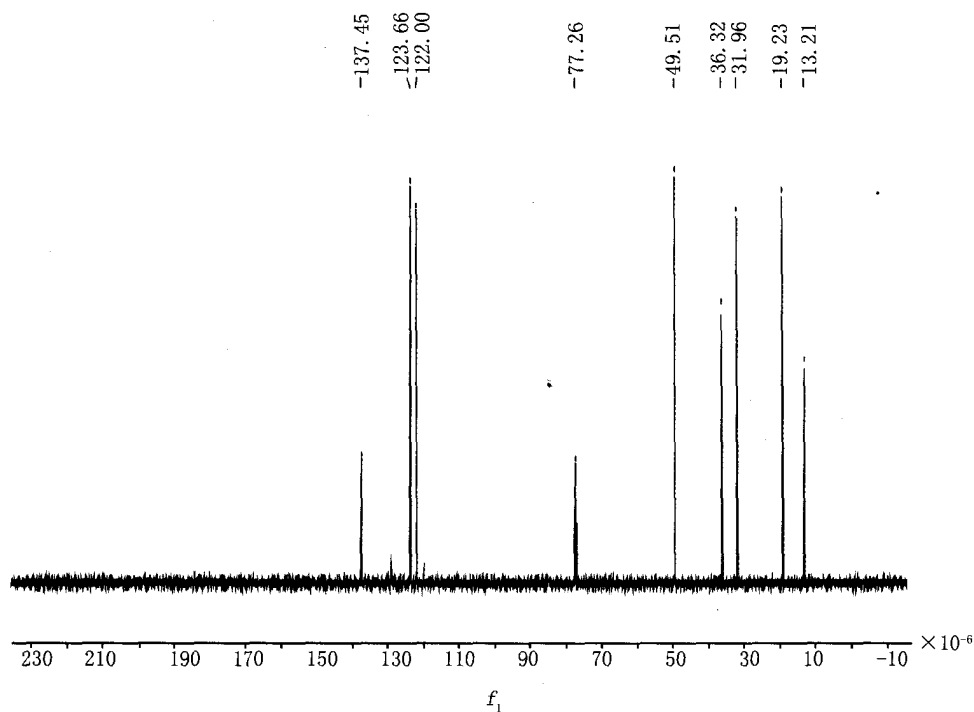


图6 [Bmim]BF₄的碳谱

$^{13}\text{C NMR}$ (151 MHz, CDCl_3) δ 137.45 (s), 129.01 (s), 123.66 (s), 123.50 (s), 122.00 (s), 77.39 (d, $J=25.2\text{ Hz}$), 77.26 (s), 77.05 (s), 49.51 (s), 36.32 (s), 31.96 (s), 19.23 (s), 13.21 (s).

1.6.4 GC-MS 分析

采用 Agilent GC-MS 气质联用色谱仪对 [Bmim]BF₄ 进行分析,其总离子流色谱图和质子图分别如图 7

和图 8 所示。

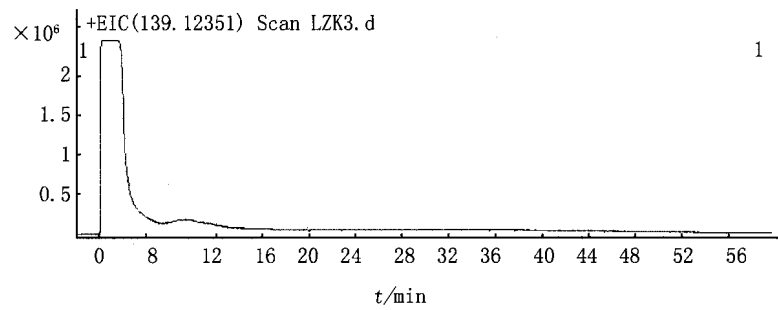


图7 [Bmim]BF₄的总离子流色谱图

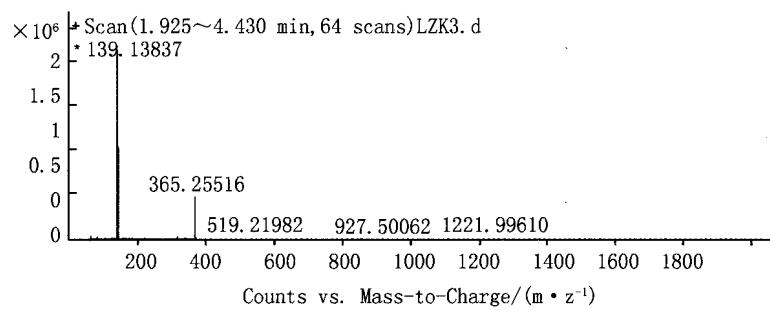


图8 [Bmim]BF₄的质谱图

由图 7 可知,待测样品的出峰时间在 2 min 左右,没有杂峰出现,表明所制得的离子液体纯度高;由图 8 可以读出待测样品的分子离子峰为 139.14,与咪唑环的离子峰相吻合,可确定所制得离子液体为 [Bmim]BF₄。

2 结果与讨论

2.1 单级萃取最优条件的探索

2.1.1 温度对模拟油脱硫率的影响

固定剂油比为 1 : 3,萃取时间为 30 min,控制萃取过程中的温度,考察不同萃取温度对 DBT 和 BT 脱硫效果的影响,其结果如图 9 所示。

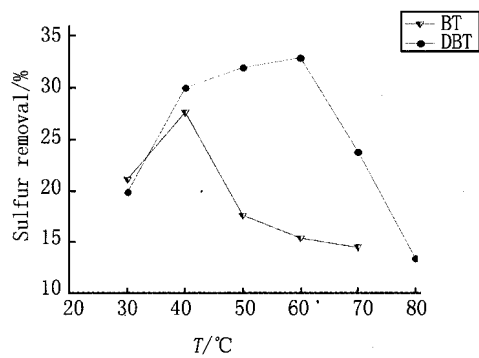


图9 不同萃取温度对脱硫率的影响

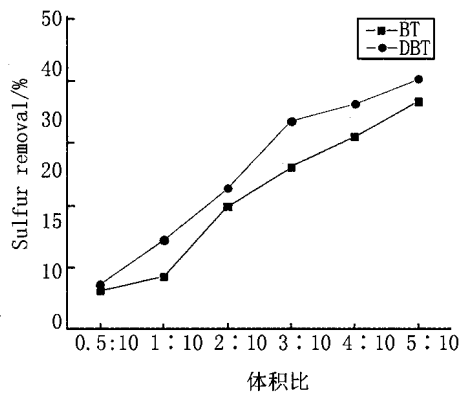


图10 C剂油比(体积比)对脱硫率的影响

由图 9 可以看出,对含 DBT 的模拟油来说,当温度<40℃时,随着萃取温度的增加,脱硫率升高,但温度继续升高,脱硫率会下降;对含 BT 的模拟油,当温度<60℃时,随着萃取温度的增加,脱硫率升高,但温度

继续升高,脱硫率会下降.这是由于在温度低时,离子液体黏度过大、扩散系数减小,噻吩类物质不易与离子液体接触,不利于传质过程的进行;随着温度的升高,离子液体黏度减小,BT 和 DBT 在离子液体中的溶解度增大,但温度升高会使两相区相应缩小,同样不利于萃取过程的进行.故综合考虑脱硫效率、油品的收率与操作的方便性等因素,确定 DBT 的最佳脱硫温度为 40 ℃,BT 的最佳脱硫温度为 60 ℃.

2.1.2 剂油比对模拟油脱硫率的影响

固定脱硫时间为 30 min,在最佳脱硫温度下,考察不同剂油体积比对脱硫率的影响,其结果如图 10 所示.

从图 10 中可以看出,随着剂油比的提高,脱硫率显著提高,其原因是随着[Bmim]BF₄ 量的增加,模型油中的含硫组分与离子液体的接触面积加大,噻吩类物质与离子液体的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 共轭效应增强,使 BT 和 DBT 在离子液体中的溶解度增大,脱硫率增加,从实验的经济性考虑,本实验选择的剂油比为 5 : 10.

2.1.3 时间对脱硫率的影响

在最佳脱硫温度和剂油条件下,固定温度和剂油比,考察不同萃取时间对模型油脱硫效果的影响,其结果如图 11 所示.

从图 11 中可以看出,随着萃取时间的延长,模拟油中的 BT 和 DBT 含量在不断减少,在萃取时间达到 40 min 后,硫含量基本保持稳定,继续增加脱硫时间,硫含量变化不大,这是因为在萃取一段时间后,DBT 和 BT 在模拟油中的分配达到平衡,因此模拟油中的硫含量变化趋于稳定.由此可知,BT 的最佳萃取时间为 30 min,DBT 的最佳脱硫时间为 20 min.

通过分析影响萃取过程的单因素,可以得出脱除 DBT 最优的条件为:剂油比为 5 : 10,萃取温度为 60 ℃,萃取时间为 30 min,最大的单级萃取脱硫率能达到 54.39%;脱除 BT 最优的条件为:剂油比为 5 : 10,萃取温度为 40 ℃,萃取时间为 20 min,最大的单级萃取脱硫率能达到 40.14%.

2.2 模型油的多级萃取

在最优单级萃取条件下,研究了 3 级萃取脱硫效果,其结果如图 12 所示.

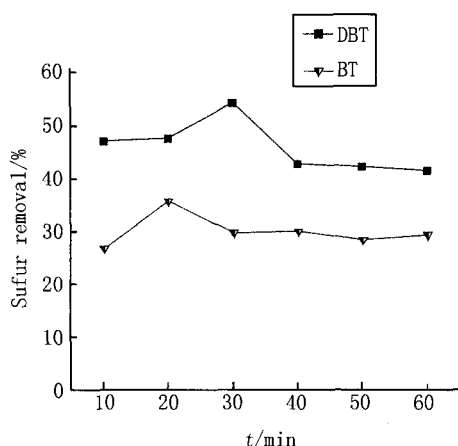


图11 不同萃取时间对脱硫率的影响

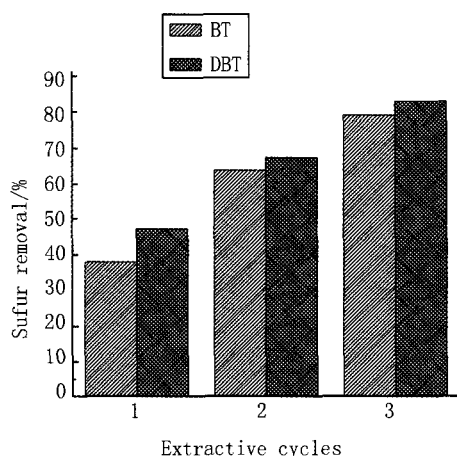


图12 脱硫级数对总脱硫率的对比

从图 12 中可以看出,随着萃取次数的增加,脱硫率明显升高,经过 3 级萃取后,BT 的脱除率达到 79.87%,DBT 的脱除率达到 83.66%,脱硫效果较为理想.

2.3 模拟油的氧化-萃取脱硫

在最佳脱硫条件下,加入 FeCl₂ · 6H₂O 和过氧化氢,固定 FeCl₂ · 6H₂O 的加入量为 0.05 g,通过控制过氧化氢的体积,探索 Fe²⁺ - H₂O₂ - ILs 耦合体系对 DBT 和 BT 的脱除效果,结果如图 13 所示.

从图 13 中可以看出,随着过氧化氢加入量的增加,脱硫率明显上升,当过氧化氢的加入量为 0.25 ml 时,DBT 的脱除率能够达到 100%,BT 的脱除率也能够达到 80%. Fe²⁺ 与 H₂O₂ 结合生成具有高氧化活性的羟基自由基 · OH,形成类 Fenton 体系,它是一种对有机物具有很强氧化能力的试剂,能够有效地将噻吩

类物质氧化为极性更大的砒和亚砒,从而增加含硫组分在离子液体中的溶解度,达到深度脱硫的目的^[16]。

2.4 离子液体的回收

为了节约脱硫成本,萃取剂的再生和循环使用是一个关键环节,同时也能够减小对环境的污染。亲水性的[Bmim]BF₄对水和空气稳定,能够与水混溶,因此可以用去离子水作为反萃取剂对离子液体进行回收^[17]。在最优脱硫条件下,将回收之后的离子液体用于模拟油的单级萃取脱硫过程,回收前后脱硫效果如图14所示。

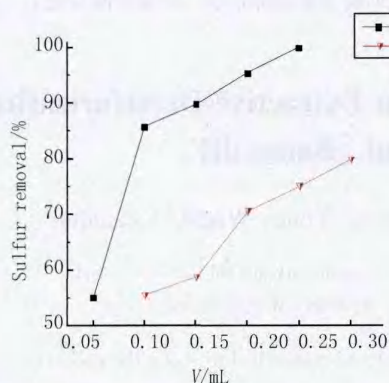


图13 双氧水的加入量对脱硫率的影响

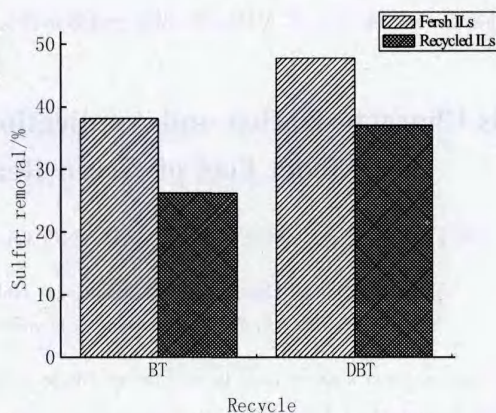


图14 回收前后的脱硫率

从图14中可以看出,回收后的离子液体对DBT和BT仍保持较高的脱除率,但比回收前略低,从经济性和环保方面考虑,回收离子液体具有重要的意义。

3 结 论

1)以N-甲基咪唑和氯代正丁烷为原料,合成出离子液体中间体[Bmim]Cl,再通过离子交换反应制备出目标离子液体[Bmim]BF₄,其结构通过UV, FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR和GC-MS得到了验证;

2)将制备出的离子液体用于含DBT和BT的模拟油的萃取脱硫实验,确定了最优单级萃取的脱硫条件,进一步探索了模拟油的多级萃取和氧化-萃取脱硫过程。结果表明:提高萃取的级数能够显著提高脱硫效率,氧化脱硫体系对DBT的脱除率能够达到100%,对BT的脱除率也能够达到80%;

3)对[Bmim]BF₄的可回收性进行了探索,回收后的离子液体对DBT和BT的脱除率变化不大,离子液体的可重复利用性为其工业应用提供了可能。

参 考 文 献

- [1] 贾睿生. 汽油氧化脱硫和离子液体萃取脱硫的研究[D]. 天津:河北工业大学,2009.
- [2] 朱菊芬. 使用咪唑基离子液体萃取模型油脱硫性能的研究[D]. 西安:西北大学,2010.
- [3] 王昌东,冯振学,孙淑英,等. 功能型离子液体萃取氧化脱硫研究[J]. 当代化工,2012,41(2):111-113.
- [4] Zhu B, Wang Q, Zhou M D, et al. Extractive and Oxidative Desulfurization of Fuels Using Task-Specific Ionic Liquids [J]. Chemical & Bioengineering, 2012, 29(3): 68-70.
- [5] 曾小岚,李 丹,张香平,等. 基于离子液体的燃油萃取脱硫过程[J]. 过程工程学报,2007,7(3):507-509.
- [6] 何爱珍. 咪唑类离子液体的制备及其在燃油脱硫中的应用[D]. 西安:西北大学,2010.
- [7] 陈 娜,张文林,米冠杰,等. FCC汽油萃取脱硫过程萃取剂筛选[J]. 化工进展,2006,25(11):1345-1348.
- [8] 张京通. 离子液体中类Fenton体系催化氧化燃油脱硫的研究[D]. 南京:江苏大学,2010.
- [9] 刘建连. 典型的咪唑类离子液体的合成与表征[D]. 西安:西北大学,2006.
- [10] 卢泽湘,袁 霞,吴 剑,等. 咪唑类离子液体的合成和光谱表征[J]. 化学世界,2005,46(3):148-150.
- [11] 于 泳,曾 鹏,杨兰英,等. 紫外光谱法检测水中咪唑离子液体的含量[J]. 光谱实验室,2008,25(2):114-117.
- [12] 张姝妍,曹祖宾,赵德智,等. 室温离子液体对FCC汽油络合萃取脱硫的研究[J]. 炼油技术与工程,2005,35(5):35-37.

- [13] 王启宝,刘坤峰,张香萍,等. 用离子液体脱除燃料油中有机硫化物的研究[J]. 应用化工,2008,37(1):7-13.
- [14] Zhang J T, Piao X L, Zhu S L. Extraction performances of ionic liquid for sulfur compounds in oil[J]. Chemical Reagent, 2006,28(7):385-387.
- [15] 徐亚荣,沈本贤,徐新良,等. 催化裂化汽油氧化-萃取脱硫[J]. 化工进展,2010,29(6):1051-1055.
- [16] CHEN Xiaochun, SONG Dandan, ASUMANA C, et al. Deep oxidative desulfurization of diesel fuels by Lewis acidic ionic liquids based on 1-n-butyl-3-methylimidazolium metal chloride[J]. Journal of Molecular Catalysis A:Chemical,2012,3(14):8-13.
- [17] 李 杨,孙淑英,王 强,等. $[C_n\text{MIM}]\text{BF}_4$ 型离子液体水洗反萃取回收方法的研究[J]. 石油炼制与化工,2013,44(6):32-34.

Synthesis Characterization and Application in Extractive Desulfurization for Model Fuel of Green Reagent $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$

ZHU Hanqing, CHEN Yang, ZHANG Qi, ZHOU Yong, WANG Guanghui

(College of Chemical Engineering and Technology; Hubei Key Laboratory of Coal Conversion and New Carbon Material, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: In this paper a green ionic liquid $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$ was chosen to be researched to study the process of deep extractive desulfurization of model fuel and selected the best synthesis technology using single factor analysis method. Data of UVFT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR and GC-MS have been discussed for the molecular confirmation of synthesized $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$, Effects of reaction time, reaction temperature, volume ratio of ionic liquid to model oil on BT and DBT removal of liquid fuel were presented. Results showed; under the optimal desulfurization conditions, the maximum removal rate of single stage extraction on BT and DBT was 40.14% and 54.39%. To further investigate the multi-stage extraction and oxidation desulfurization effect, after 3-level extraction, removal rate of DBT and BT can both reach 80%, and the removal effect of ILs- $\text{FeCl}_2 - \text{H}_2\text{O}_2$ composite system on DBT removal rate could even reach 100%, the BT removal rate also could reach 84%. Finally the regeneration and the reuse of ionic liquid were also investigated, using reverse extraction recovery of ionic liquids, and studied desulfurization performance of recovered ionic liquids, showing feasible regeneration effect. The result might be a good application prospect for the improvement of desulphurization process.

Keywords: ionic liquid of imidazole; model fuel; extractive; desulfurization