

咪唑低温共熔四丁基溴化铵 多级逆流萃取脱硫的研究

杨楠楠¹ 王 强^{1*} 邓桂春² 臧树良²

(1. 辽宁石油化工大学化学化工与环境学部, 抚顺 113001; 2. 泉州理工职业学院, 泉州 362269)

摘 要 以咪唑及其衍生物和四丁基溴化铵(Bu_4NBr)为原料,通过低温共熔合成 3 种低共熔溶剂(DESs),采用红外光谱和核磁氢谱对其进行表征,并考察 DESs 对模拟油品中二苯并噻吩的萃取性能。采用正交试验法详细考察了萃取温度、原料配比、油剂体积比、萃取时间和搅拌速率等因素对脱硫率的影响,从而确定最优萃取条件。分别计算出 3 种 DESs 多级逆流萃取脱硫的理论级数,在最优条件下进行多级反应,计算 DESs 的多级萃取脱硫率。结果表明:在萃取温度 T 为 20°C 、咪唑与 Bu_4NBr 的物质的量之比 $X=0.6$ 、油剂体积比为 6、萃取时间 $t=30\text{min}$ 、搅拌速率为 600r/min 的条件下,此种 DES 对二苯并噻吩的一次脱硫率达到 89.2% ,采用三级逆流萃取脱硫后,脱硫率达到 98.08% 。

关键词 低共熔溶剂,多级,萃取,脱硫

Study on desulfurization of deep temperature eutectic Bu_4NBr by multi-stage countercurrent extraction

Yang Nannan¹ Wang Qiang¹ Deng Guichun² Zang Shuliang²

(1. School of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001; 2. School of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Quanzhou Institute of Technology, Quanzhou 362269)

Abstract Three kinds of deep eutectic solvents (DESs) were synthesized by low temperature eutectic synthesis using imidazole and its derivatives as well as Bu_4NBr . The samples were characterized by FT-IR and $^1\text{H-NMR}$. The effects of DESs on the extraction performance of dibenzothiophene in simulated oil. The effects of extraction temperature, ratio of raw materials, ratio of oil to oil, extraction time and stirring rate on desulfurization rate were investigated by orthogonal experiment. The optimum extraction conditions were determined. The desulfurization rate of DESs was calculated by multi-stage reaction under the optimal conditions. The desulfurization rate of DESs was calculated. The results showed that when the extraction temperature T was 20°C , the ratio of imidazole to Bu_4NBr was $X=0.6$, the oil volume ratio was 6, the extraction time $t=30\text{min}$, and the stirring rate was 600r/min . The desulfurization rate of dibenzothiophene reached 89.2% , and the desulfurization rate reached 98.08% after three-stage desulfurization.

Key words DESs, multi-stage, extraction, desulfurization

石化资源中含硫化合物燃烧生成的 SO_x 大量排放,会造成酸雨、雾霾等严重的空气污染问题,世界各国政府陆续出台了关于限制燃料油品中硫化物含量的标准政策,化学研究者们也相继开发了催化氧化脱硫、吸附脱硫、萃取脱硫和生物脱硫等新型加氢脱硫的方法。近年来,离子液体受到研究者们

青睐,将其应用于氧化脱硫与萃取脱硫中。例如,合成磷钨杂多酸离子液体^[1]和磷钼杂多酸季铵盐离子液体^[2],应用于模拟汽油催化氧化中,均达到深度脱硫的效果。然而,离子液体的工业化应用遇到诸多问题^[3],因其种类繁多,无法总结统一的规律作为使用离子液体过程中的理论指导,又因其相比

基金项目:福建省清洁能源应用技术协同创新中心项目(2016-71)

作者简介:杨楠楠(1992-),女,硕士研究生,主要研究方向为清洁油品生产。

联系人:王强,副教授。

一般溶剂复杂导致成本过高,且有些离子液体具有毒性,难降解,这更加不符合“绿色化”标准。因此,寻找一种绿色低成本溶剂来代替离子液体已成为首要目标。

2003 年,Abbott 等^[4-5]首次报道低共熔溶剂(DESs),该类溶剂是季铵盐等氢键受体(HBA)与羧酸、酰胺和多元醇等氢键供体(HBD)按照一定化学计量比、或两组分或三组分共熔而成的混合物。作为一类新型溶剂,低共熔溶剂具有制备简便、成本低、毒性低、溶解性好和不易挥发等特点,在电沉积、萃取分离、催化反应和纳米材料制备等诸多领域展现出良好的发展前景。因此,可将 DESs 的萃取分离应用于燃料油品脱硫当中,萃取分离脱硫技术操作条件温和,设备简单,能有效把油品中的硫醇萃取出来,结合多级逆流萃取,可使溶质与溶剂更加彻底地分离,且容易操作、经济实用又环保高效。

本研究在 Abbott 实验团队提供的可作为氢键供体的物质中选用咪唑及其衍生物,可作为氢键受体的物质中选用 $\text{Bu}_4\text{NBr}^{[6]}$,作为固体原料共熔成 3 种新型 DESs,利用其萃取分离的性能应用于模拟油脱硫当中,并结合多级逆流接触萃取实验实现深度脱硫的目的。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

咪唑(99%, wt, 质量分数,下同)、二苯并噻吩(98%),上海麦克林生化科技有限公司;四丁基溴化铵(Bu_4NBr , 99%),天津市试剂一厂;异辛烷(AR),天津市富宇精细化工有限公司。

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Spectrum GX 型),美国 Perkin Elmer 公司;硫氮测定仪(TS-2000 型),江苏江分电分析仪器有限公司。

1.2 DESs 的合成

取不同物质的量之比($x=0.2、0.4、0.6、0.8、1$)的 Bu_4NBr 和咪唑或其衍生物混合于圆底烧瓶中,恒温条件下缓慢加热搅拌,可观察到当温度升高到 60°C 时,固体粉末完全共熔成淡黄色粘稠液体,在此条件下继续反应 1h 后,停止加热搅拌,冷却至常温,观察共熔物仍为可流动液体,即得到 DESs。其合成机理见图 1。由图可知,当 $\text{R}_1=\text{H}, \text{R}_2=\text{H}$ 时,目标产物为 DES I;当 $\text{R}_1=\text{CH}_3, \text{R}_2=\text{H}$ 时,目标产物为 DES II;当 $\text{R}_1=\text{CH}_3, \text{R}_2=\text{CH}_3$ 时,目的产物为 DES III。

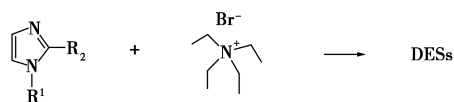


图 1 DESs 的合成机理图

采用液膜法制备试样,选用最佳原料物质的量之比下合成的 DESs 进行实验。

1.3 DESs 的萃取脱硫实验

首先称取 2.94g 二苯并噻吩完全溶解于 1000mL 异辛烷中,制得 $500\mu\text{g/mL}$ DBT 模拟油;将模拟油品、一定量合成的 DESs 置于双层玻璃瓶中,在一定温度下恒温水浴充分搅拌一段时间,静置 10min,待两相完全分离后,取上层模拟油样,用硫测定仪检测模拟油中剩余的总硫含量,从而计算出脱硫率[式(1)]。

$$\text{脱硫率} = (C_2 - C_1) / C_1 \times 100\% \quad (1)$$

式中, C_1 为模拟油品初始硫含量, $\mu\text{g/mL}$; C_2 为反应结束后油品硫含量, $\mu\text{g/mL}$ 。

1.4 DESs 对模拟油的多级逆流萃取实验

将 DESs 与模拟油在最优条件下进行一次萃取反应, DESs 与模拟油中二苯并噻吩总含量的比值即为该萃取反应的萃取分数(E)。可由克雷塞姆方程[式(2)]得出多级逆流萃取理论级数[n , 式(3)]。

$$q_n = \frac{E - 1}{E^{n+1} - 1} \quad (2)$$

$$n = \frac{\log(E + q_n - 1) - \log q_n}{\log E} - 1 \quad (3)$$

式中, q_n 为 n 级萃取反应后模拟油品中硫化物的质量分数, %。

图 2 为三级逆流萃取反应与四级逆流萃取反应的模拟实验图。图中圆圈表示每次萃取过程,圈内数字表示萃取级数,圈外数字表示萃取实验排列数。 F 为 DET 模拟油; S 为新鲜 DESs; E 为萃取余相,即被萃取后的油相; R 为萃取相,即发生萃取过程后的 DESs。首先,在第一排的每一级中都加入相同

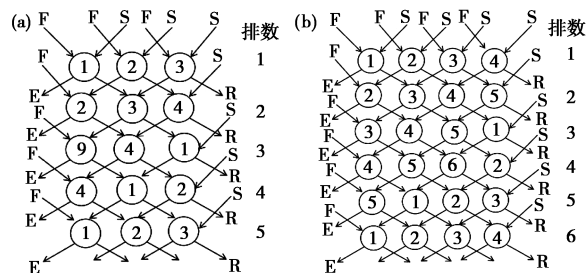


图 2 三级逆流萃取反应(a)与四级逆流萃取反应(b)的模拟实验图

量的 DESs 和 DBT 模拟油,最优条件下使其完全反应,待静置分层后,测量每级萃取余相的硫含量,并分别按验证图中箭头指示进入不同序号的分液漏斗继续实验,直至模拟油相中的硫含量达到稳定状态,计算脱硫率,取多次实验平均值。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

Bu_4NBr 、DES I、DES II 和 DES III 的 FT-IR 谱图见图 3,测定波数范围 $4000\sim 500\text{cm}^{-1}$ 。由图可知,该类 DESs 的主要基团水吸收峰位置一致。咪唑环上的 N—H 键伸缩振动峰位于 3420cm^{-1} 处,在 1610 和 1550cm^{-1} 处的吸收峰属于咪唑环上 C—N 键的面内伸缩振动, 1180cm^{-1} 附近峰属于环的伸缩振动。对比分析 DESs 与 Bu_4NBr 的 FT-IR 谱图, $2853\sim 2960\text{cm}^{-1}$ 之间为原料四丁基溴化铵的甲基与亚甲基伸缩振动峰,在 DESs 的 FT-IR 谱图上,甲基和亚甲基在 1470cm^{-1} 处的 C—H 弯曲振动峰变得更钝更宽,说明四丁基胺基的 4 个饱和烷烃链受到咪唑环的影响,致使四丁基溴化铵的对称性降低,阴阳离子产生不对称现象,离子之间难以堆积成晶体,因此使得两种原料的熔点均降低,且常温下不再凝结,合成的 DESs 常温下为可流动的液态物质。

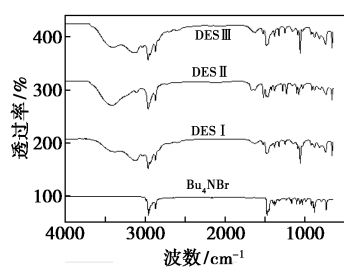


图 3 Bu_4NBr 、DES I、DES II 和 DES III 的 FT-IR 谱图

2.2 DES I 的 $^1\text{H-NMR}$ 分析

DES I 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图见图 4。由图可知,在 DES I 合成过程中,咪唑上的唯一活泼氢消失,符合 Abbott 所述的 DES 合成机理^[6],咪唑上唯一的

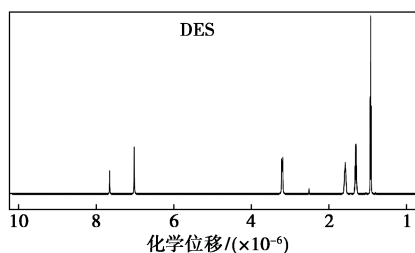


图 4 DES I 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

活泼氢作为供体与受体 Bu_4NBr 之间产生强烈的氢键作用,此种作用使得两种固体原料的熔点均降低,可在低温状态下共熔为流动性较强的液体,即得到低共熔溶剂。

2.3 正交试验法测定最优萃取条件

影响萃取脱硫过程的因素有很多,本实验选择 5 项主要影响因素来确定 DESs 对模拟油品中二苯并噻吩的最优萃取条件,这 5 项因素分别为萃取温度、原料配比(Bu_4NBr 和咪唑及其衍生物的物质之量之比)、油剂体积比、萃取时间和搅拌速率,建立五因素五水平的正交试验。在确定最优条件的同时,判断各因素对脱硫效果影响的优次顺序,五因素设定情况见表 1,正交试验结果见表 2。

表 1 五因素五水平正交试验法

水平	因素				
	温度/ ℃	X(原料 配比)	V(油: DES)	时间/ min	搅拌速率/ ($\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$)
1	0	0.2	2	10	200
2	10	0.4	4	20	400
3	20	0.6	6	30	600
4	30	0.8	8	40	800
5	40	1	10	50	1000

表 2 正交试验结果及分析

编号	因素					指标
	温度/ ℃	X(原料 配比)	V(油: DES)	时间/ min	搅拌速率/ ($\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$)	脱硫 率 %
1	1	1	1	1	1	32.97
2	1	2	3	4	5	54.81
3	1	3	5	2	4	51.52
4	1	4	2	5	3	49.40
5	1	5	4	3	2	40.97
6	2	1	5	4	3	52.10
7	2	2	2	2	2	50.55
8	2	3	4	5	1	56.40
9	2	4	1	3	5	60.35
10	2	5	3	1	4	52.71
11	3	1	4	2	5	58.73
12	3	2	1	5	4	75.56
13	3	3	3	3	3	89.20
14	3	4	5	1	2	54.75
15	3	5	2	4	1	53.71
16	4	1	3	5	2	54.90
17	4	2	5	3	1	52.28

续表

编号	因素					指标
	温度/ ℃	X(原料 配比)	V(油: DES)	时间/ min	搅拌速率/ ($r \cdot \text{min}^{-1}$)	脱硫 率 %
18	4	3	2	1	5	80.10
19	4	4	4	4	4	74.25
20	4	5	1	2	3	70.50
21	5	1	2	3	4	60.50
22	5	2	4	1	3	50.45
23	5	3	1	4	2	70.10
24	5	4	3	2	1	55.35
25	5	5	5	5	5	56.50
K_1	229.67	259.20	309.48	270.98	250.71	
K_2	272.11	283.65	294.26	286.65	271.27	
K_3	331.95	347.32	306.97	303.30	311.65	
K_4	332.03	294.10	280.80	304.97	314.54	
K_5	292.90	274.39	267.15	292.76	310.49	
$\bar{K}_1$	45.934	51.840	61.896	54.196	50.142	
$\bar{K}_2$	54.422	56.730	58.852	57.330	54.254	
$\bar{K}_3$	66.390	69.464	61.394	60.660	62.330	
$\bar{K}_4$	66.406	58.820	56.160	60.994	62.908	
$\bar{K}_5$	58.580	54.878	53.430	58.552	62.098	
极差	11.984	17.624	8.466	3.664	11.956	
最佳水平	3	3	3	3	3	
影响优次顺序	2	1	4	5	3	

由表可知,DES I 对模拟油品中二苯并噻吩的最优萃取条件为:萃取温度 T 为 20°C 、咪唑与 Bu_4NBr 的物质的量之比 $X=0.6$ 、油剂体积比为 6、萃取时间 $t=30\text{min}$ 、搅拌速率为 $600\text{r}/\text{min}$ 。在此种条件下进行萃取实验,DES I 对 DBT 模拟油的一次脱硫率达到 89.2% 。通过计算正交试验极差进行比较分析可知,各因素对脱硫率的影响优次顺序为:原料配比>萃取温度>搅拌速率>油剂体积比>萃取时间。在最优条件下,不同 DESs 对 DBT 模拟油的脱硫效果见表 3。

表 3 不同 DESs 对 DBT 模拟油的脱硫效果

	DES I	DES II	DES III
DBT/%	89.2	77.0	76.8

2.4 不同 DESs 对 DBT 模拟油的多级逆流萃取分析

对于 DES I,其对 DBT 模拟油的一次脱硫率为 89.2% ,为实现深度脱硫,因此采用多级逆流萃取实验,使 DBT 模拟油中硫含量由 $500\mu\text{g}/\text{mL}$ 降低至 $10\mu\text{g}/\text{mL}$ 以下, $q^n=10^{-5}$, $n=2.9$ 。因此进行三级逆流萃取实验,结果见图 5。由图可知,三级逆流萃取实验后,DBT 模拟油品中的硫含量降低至

$9.55\mu\text{g}/\text{mL}$,DES I 的三级脱硫率高达 98.08% 。

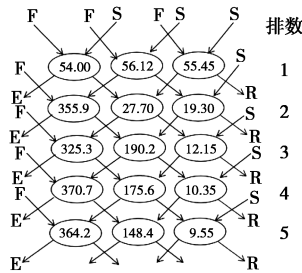


图 5 DES I 的三级逆流萃取结果图

(圆圈内数字表示每级逆流萃取中模拟油中硫含量 $\mu\text{g}/\text{mL}$)

对于 DES II,其对 DBT 模拟油的一次脱硫率为 77% , $q^n=10^{-5}$, $n=3.8$,因此进行四级逆流萃取实验,结果见图 6。由图可知,四级逆流萃取实验后,DBT 模拟油品中硫含量降低至 $9.95\mu\text{g}/\text{mL}$,DES II 的四级脱硫率高达 98.01% 。

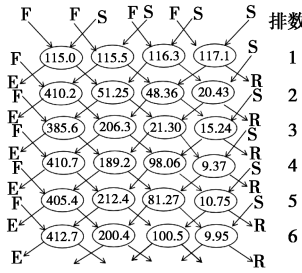


图 6 DES II 的四级逆流萃取结果图

(圆圈内数字表示每级逆流萃取中模拟油中硫含量 $\mu\text{g}/\text{mL}$)

对于 DES III,其对 DBT 模拟油的一次脱硫率为 76.8% , $q^n=10^{-5}$, $n=3.8$,因此进行四级逆流萃取实验,结果见图 7。由图可知,四级逆流萃取实验后,DBT 模拟油品中硫含量降低至 $9.80\mu\text{g}/\text{mL}$,DES II 的四级脱硫率高达 98.04% 。

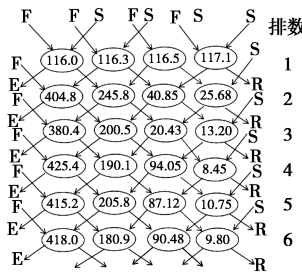


图 7 DES III 的四级逆流萃取结果图

(圆圈内数字表示每级逆流萃取中模拟油中硫含量 $\mu\text{g}/\text{mL}$)

3 结论

(1)以咪唑及其衍生物低温共熔 Bu_4NBr ,按一定原料配比合成 3 种新型 DESs,用于萃取脱除模拟油品中二苯并噻吩,经实验测定当 Bu_4NBr 与咪唑 (下转第 221 页)