

文章编号: 0253-2409(2015)09-1113-07

## [BIm]Cl/CuCl 离子液体脱除 MTBE 中硫醇机制及性能研究

段月欣<sup>1,2</sup>, 孙培永<sup>1,2</sup>, 张胜红<sup>1,2</sup>, 姚志龙<sup>1,2</sup>, 罗学清<sup>1,2</sup>, 叶丽莉<sup>1,2</sup>

(1. 北京石油化工学院, 北京 102617;

2. 恩泽生物质精细化工北京市重点实验室, 北京 102617)

**摘要:** 以 *N*-丁基咪唑、HCl 和 CuCl 为原料两步法合成了离子液体 [BIm]Cl/CuCl, 并用傅里叶变换红外光谱 FT-IR 和傅里叶变换离子回旋共振质谱 FT-ICR MS 对其结构进行表征。采用差热扫描量热仪 DSC、FT-IR 以及紫外可见光谱 UV-vis 对吸附硫醇的 [BIm]Cl/CuCl 进行分析, 讨论了 [BIm]Cl/CuCl 吸附硫醇的作用机制。以 [BIm]Cl/CuCl 为吸附剂, 采用吸附蒸馏工艺脱除 MTBE 中的硫化物, MTBE 硫含量可降低至 5 μg/g 以下, 吸附剂进行多次循环使用且脱硫效果无明显降低。

**关键词:** 离子液体; [BIm]Cl/CuCl; 硫醇; 吸附; MTBE

**中图分类号:** TQ51 **文献标识码:** A

### Study on mechanism and ability of removal thiol from methyl *tert*-butyl ether by ionic liquid [BIm]Cl/CuCl

DUAN Yue-xin<sup>1,2</sup>, SUN Pei-yong<sup>1,2</sup>, ZHANG Sheng-hong<sup>1,2</sup>,  
YAO Zhi-long<sup>1,2</sup>, LUO Xue-qing<sup>1,2</sup>, YE Li-li<sup>1,2</sup>

(1. Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China;

2. Beijing Key Laboratory of Enze Biomass Fine Chemical, Beijing 102617, China)

**Abstract:** Ionic liquid [BIm]Cl/CuCl was synthesized by two-step synthesis using 1-butylimidazole, HCl and CuCl as raw materials. Structure of [BIm]Cl/CuCl was characterized by FT-IR and FT-ICR MS. The interactions between [BIm]Cl/CuCl and thiol were analyzed by DSC, FT-IR and UV-vis spectra. The mechanism for the adsorption removal of thiol by [BIm]Cl/CuCl was discussed. It was found that the sulfur content in methyl *tert*-butyl ether (MTBE) could be reduced to lower than 5 μg/g via adsorptive distillation desulfurization process with [BIm]Cl/CuCl as adsorbent, and that significant deterioration in the desulfurization efficiency of adsorbent was not observed in a few recycling tests.

**Key words:** ionic liquid; [BIm]Cl/CuCl; thiol; adsorption; MTBE

随着人们对环境保护的日益重视, 世界各国纷纷出台政策对汽油硫含量提出限制, 中国的国 V 燃油标准也要求汽油硫含量 ≤ 10 μg/g。MTBE 作为高辛烷值清洁汽油调合组分, 其调合比例可达 15%<sup>[1]</sup>, 可见, MTBE(甲基叔丁基醚)的质量对汽油产品升级具有重要意义。MTBE 作为化学反应溶剂或其他产品的中间体, 对其硫含量和质量要求更高。但随着原油劣质化和重质化, MTBE 的硫含量一般 > 50 μg/g, 甚至达几百或上千<sup>[2]</sup>。因此, MTBE 脱硫势在必行。

目前, MTBE 脱硫主要包括两种技术路线: 路线一, MTBE 原料脱硫, 即炼厂液化石油气脱硫。精制后 C4 原料生产的 MTBE 硫含量大幅降低, 可用于生产国 IV 标准(硫含量 ≤ 50 μg/g)汽油, 但依然不符合生产国 V 标准(硫含量 ≤ 10 μg/g)汽油的要

求<sup>[3]</sup>。而 C4 原料进一步脱硫, 塔顶回流比和能耗将显著增加, 难度大, 费用高<sup>[4]</sup>; 路线二, MTBE 产品脱硫。锦州石化<sup>[5]</sup>采用双塔蒸馏技术对 MTBE 进行脱硫, 解决了单塔蒸馏技术能耗过高及 MTBE 损失较大的问题, 工业生产中将 MTBE 中硫含量从 200 ~ 400 μg/g 降至 2 μg/g 以下, 但此技术只适用于以高沸点硫化物为主要硫化物的 MTBE 产品。以传统有机溶剂为吸附剂的吸附蒸馏脱硫技术<sup>[6,7]</sup>, 能够选择性地脱除 MTBE 中的硫化物, 解决了蒸馏技术难以脱除低沸点硫化物的问题, 但传统有机溶剂存在有毒、易燃及环境污染等问题。

离子液体因其独特的物理化学特性, 特别是其符合绿色化学的范畴, 受到油品脱硫研究者的广泛关注而快速发展。其中, 大多数研究<sup>[8-11]</sup>旨在脱除油品中的芳香类硫化物, 离子液体表现出良好的脱

收稿日期: 2015-05-18; 修回日期: 2015-07-08。

联系作者: 姚志龙(1971-), 男, 安徽桐城人, 研究员, 博士, 主要从事生物质化工与石油化工催化剂及催化工艺的研究工作。

Tel: 137-0112-0757, E-mail: yaozl@bipt.edu.cn。

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版 (<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18725813>)。

硫能力,且不存在油品交叉污染的问题,脱硫后的离子液体经过水洗<sup>[12]</sup>、反萃取<sup>[13]</sup>、蒸馏<sup>[11]</sup>或过滤<sup>[14]</sup>等手段之一即可实现再生而多次循环利用。但关于离子液体脱除硫醇的研究较少<sup>[15,16]</sup>,因此,研究合成了离子液体[BIm]Cl/CuCl,对其结构进行表征,并分析其吸附硫醇特别是MTBE中硫醇的机制与性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

*N*-丁基咪唑(>99%,淄博益新化工有限公司);盐酸(AR,国药化学试剂有限公司);CuCl(AR,国药化学试剂有限公司);乙硫醇(98%,阿拉丁实业责任有限公司);MTBE(九江齐鑫化工有限公司),如表1所示,MTBE中硫化物以小分子硫醇为主。

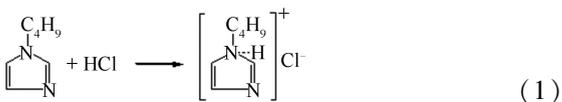
表1 MTBE中硫化物组成  
Table 1 Sulfur compound in MTBE

Sulfur compound	Sulfur content $w/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$
Methanthiol	35.01
Ethanethiol	6.30
Dimethyl sulfide	2.07
Carbon disulphide	1.40
1-propanethiol	1.35
Isopropanethiol	2.30
Tertbutanethiol	23.04
Isobutanethiol	0.63
Methyl ethyl ether	3.60
Thiophene	1.20
Ethyl ether	2.70
Methyl propyl ether	5.94
Methyl tert-butyl ether	15.75
Dimethyl disulfide	2.52
Others	0.90
Total	104.71

### 1.2 离子液体的制备

离子液体[BIm]Cl/CuCl采用两步法<sup>[17]</sup>合成,具体合成过程如下:

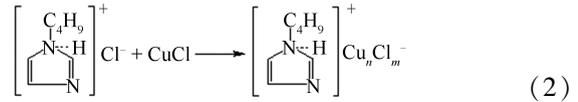
第一步:前驱体[BIm]Cl的合成按反应式(1)进行。



500 mL三口烧瓶中加入124.18 g(1 mol)*N*-丁基咪唑,磁力搅拌,冷凝回流, $\text{N}_2$ 保护下滴加HCl溶液,控制滴加速度约1 h滴加完后,水浴加热至70℃,回流反应4 h,反应基本完成。70~90℃真空

干燥7 h,得到无色透明、粘稠状液体即为前驱体[BIm]Cl。采用廉价易得的盐酸取代有机氯化物,以显著降低离子液体制备成本。

第二步:离子液体[BIm]Cl/CuCl的合成按反应式(2)进行。



前驱体[BIm]Cl水浴加热至50℃,剧烈搅拌下,CuCl粉末缓慢加入到[BIm]Cl中,反应3 h,得到墨绿色液体即为离子液体[BIm]Cl/CuCl。

### 1.3 离子液体表征

采用美国Thermo Fisher科技公司的Nicolet 6700型傅里叶红外光谱仪对离子液体的微观结构进行分析:采用液膜法,以ZnSe为光学台,4 000~650  $\text{cm}^{-1}$ 扫描,背景扫描64次,样品扫描32次。采用德国Bruker Daltonics公司的APEXII型傅里叶变换离子回旋共振质谱仪测定离子液体的离子结构:以SIMS为离子源,加速电压20 kV,扫描范围为 $m/z$  50~600。采用北京普析通用仪器有限责任公司的TU-1950型紫外可见分光光度计分析吸附硫醇前后离子液体的电荷跃迁变化:使用1 cm石英吸收池,以乙腈为溶剂,样品稀释至10  $\mu\text{g}/\text{g}$ ,190~900 nm扫描。采用日本岛津DSC-60型差示扫描量热仪对吸附硫醇前后离子液体进行DSC分析:称取10 mg左右的样品置于铝坩埚, $\text{N}_2$ 气氛下,从70℃加热至450℃,升温速率10℃/min,同时记录DSC曲线。

### 1.4 脱硫实验

一定量的离子液体加入到250 mL的三口烧瓶(塔釜)中,水浴加热至70℃,原料MTBE由泵泵入离子液体底层,吸附脱硫后的MTBE气体经填料段闪蒸,由塔顶进入冷却系统,冷凝后得到低硫MTBE产品。

### 1.5 分析方法

MTBE的硫含量采用泰州市天创仪器有限公司的TCS-2000S型紫外荧光定硫仪进行测定,使用石油化工科学研究院的硫标准样品进行校正。MTBE的硫形态采用安捷伦Sievers 355型硫化学发光检测器GC-SCD进行定性定量分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 离子液体表征

[BIm]Cl/CuCl的红外光谱谱图见图1,光谱吸收数据<sup>[18,19]</sup>见表2。图1中3 400~3 500  $\text{cm}^{-1}$ 处的宽峰为氢键缔合O-H的特征吸收峰,这是由于体系

中有少量缔合水存在。图 1(b)中, N(1) 吸附质子使 C-H 伸缩振动吸收向低频方向位移。3 100 ~ 3 000  $\text{cm}^{-1}$  处弱的双峰为 C(2)-H...Cl 氢键的吸收峰<sup>[20]</sup>, 而氢键的存在也解释了 [BIm]Cl 黏度增大的原因。电负性很强的  $\text{Cl}^-$  的引入同时引起了芳环骨架特征吸收向高频方向位移。2 800 ~ 2 400  $\text{cm}^{-1}$  的红外吸收谱带也是由于  $\text{Cl}^-$  引入的结果。相较于 [BIm]Cl, [BIm]Cl/CuCl 的红外光谱中 3 100 ~ 3 000  $\text{cm}^{-1}$  处 C(2)-H...Cl 氢键和 2 800 ~ 2 400  $\text{cm}^{-1}$  谱带的红外吸收明显减弱, 且咪唑环骨架振动吸收向低频方向位移, 是因为 CuCl 的插入降低了  $\text{Cl}^-$  与 N-丁基咪唑之间的相互作用<sup>[20]</sup>, 证实了合成产物为目标离子液体。图 2 为 [BIm]Cl/CuCl 的 FT-ICR MS 质谱图。由图 2 可知, [BIm]Cl/CuCl 的 FT-ICR MS 质谱图中出现了 100% 离子液体阳离子的离子峰, 质核比为 125.1; 以及  $\text{CuCl}_2^-$ 、

$\text{Cu}_2\text{Cl}_3^-$  以及  $\text{Cu}_3\text{Cl}_4^-$  阴离子峰, 如式(3)、(4)和(5)所示, 质核比分别为 132.8、232.7、332.6。进一步验证了 [BIm]Cl/CuCl 阴、阳离子的结构。

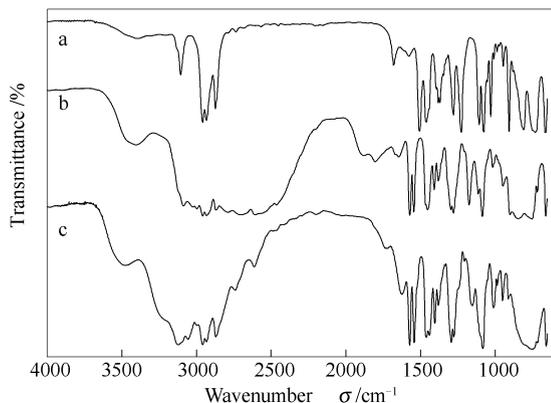


图 1 红外光谱谱图

Figure 1 FT-IR spectra of 1-butylimidazole (a), [BIm]Cl (b), [BIm]Cl/CuCl (c)

表 2 红外光谱数据  
Table 2 FT-IR spectra data

Item	(a) 1-butylimidazole	(b) [BIm]Cl	(c) [BIm]Cl/CuCl
	$\sigma_{\max}/\text{cm}^{-1}$	$\sigma_{\max}/\text{cm}^{-1}$	$\sigma_{\max}/\text{cm}^{-1}$
Imidazole ring C-H stretching vibration	3 105	3 087	3 122
Aliphatic C-H stretching vibration	2 958, 2 932, 2 873	2 958, 2 931, 2 865	2 958, 2 906, 2 871
Imidazole ring skeletal vibration	1 680, 1 577	1 799, 1 640	1 622, 1 571, 1 541
	1 507, 1 460	1 572, 1 544	
Medeformation vibration	1 380, 1 369	1 455, 1 407, 1 380	1 459, 1 438
			1 403, 1 380
Imidazole ring C-H in-plane deformation vibration	1 226, 1 279	1 296, 1 279	1 293, 1 276

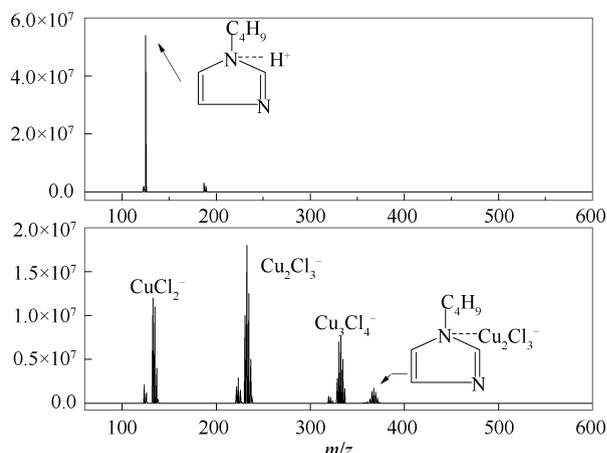


图 2 [BIm]Cl/CuCl 的 FT-ICR MS 质谱图

Figure 2 FT-ICR MS spectrum of [BIm]Cl/CuCl

## 2.2 吸附硫醇的 [BIm]Cl/CuCl 分析

研究分别考察了前驱体 [BIm]Cl 及离子液体 [BIm]Cl/CuCl 的脱硫醇效果。以 [BIm]Cl 为吸附剂进行 MTBE 脱硫, 原料 MTBE 硫含量为

104  $\mu\text{g/g}$ , 脱硫后 MTBE 硫含量依然是 104  $\mu\text{g/g}$ , 即 [BIm]Cl 对 MTBE 基本无脱硫效果。引入 CuCl 后, [BIm]Cl/CuCl 对 MTBE 则表现出很好的脱硫效果。由此可以推断, [BIm]Cl/CuCl 对 MTBE 脱硫的高效率是形成配体后的 Cu(I) 所作出的贡献。因此, 本研究以乙硫醇-[BIm]Cl/CuCl 体系为模型考察了 [BIm]Cl/CuCl 吸附硫醇的作用机制。

吸附硫醇前后的 [BIm]Cl/CuCl DSC 热分析曲线见图 3。比较图 3(a) 新鲜离子液体 [BIm]Cl/CuCl 与图 3(b) 吸附乙硫醇的离子液体 [BIm]Cl/CuCl- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$  的 DSC 曲线, 可以看出, 图 3(b) 中 108  $^{\circ}\text{C}$  处为乙硫醇从 [BIm]Cl/CuCl 解吸出去的吸热峰, 峰面积较小, 说明乙硫醇解离产生的热效应小<sup>[21]</sup>, 即 [BIm]Cl/CuCl 与乙硫醇之间的作用力较小, 由此推断 [BIm]Cl/CuCl 与乙硫醇之间未形成化学键, 仅存在吸附作用。同时, 由图 3(a) 可知, [BIm]Cl/CuCl 在 200  $^{\circ}\text{C}$  以内保持良好的热稳

定性。

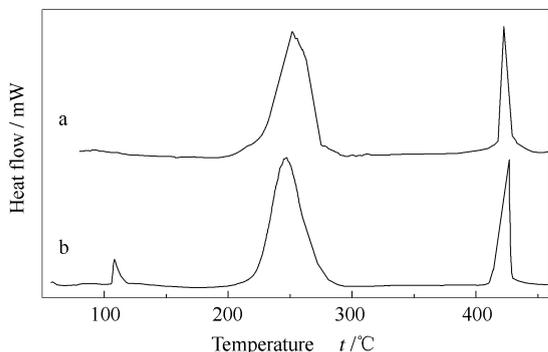


图3 DSC曲线

Figure 3 DSC curves of [BIm]Cl/CuCl (a) and [BIm]Cl/CuCl-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH (b)

吸附硫醇前后的[BIm]Cl/CuCl红外光谱谱图见图4。比较图4中新鲜离子液体[BIm]Cl/CuCl与吸附乙硫醇的离子液体[BIm]Cl/CuCl-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH的红外光谱谱图,可以发现,与乙硫醇相互作用后,[BIm]Cl/CuCl中的红外特征吸收峰仅发生了微小的偏移,并未出现新的吸收峰,说明[BIm]Cl/CuCl与硫醇分子间并未发生化学反应,进一步证实了上文中[BIm]Cl/CuCl与硫醇之间为吸附作用的推测。

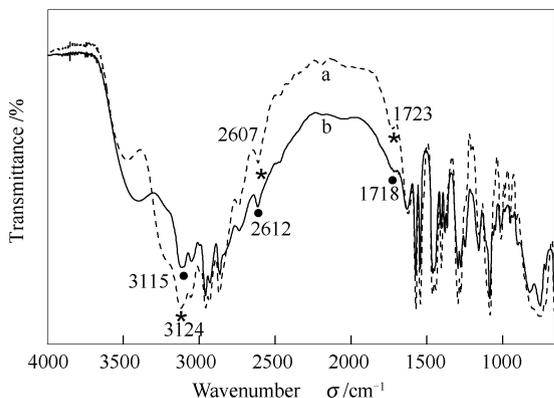


图4 红外光谱谱图

Figure 4 FT-IR spectra of [BIm]Cl/CuCl (a) and [BIm]Cl/CuCl-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH (b)

吸附硫醇前后的[BIm]Cl/CuCl紫外光谱谱图见图5。Cu(I)的d轨道完全充满,不能发生d-d电子跃迁,但是[BIm]Cl/CuCl中的Cu(I)与[BIm]Cl配体间发生电荷转移,形成电荷转移跃迁的吸收光谱。图5(a)与图5(b)相比,吸收强度增强,同时吸收向短波方向发生位移。可见,[BIm]Cl/CuCl对硫醇的吸附作用是电子间相互作用的结果。硫醇分子中的S具有孤对电子能够给出电子,Cu(I)具

有空的4s轨道能够接受电子,Cu(I)接受S原子给予的电子,同时其d轨道上的电子流向S原子作为反馈,这种Donation-Backdonation作用<sup>[16]</sup>增强了对电子的控制,激发所需能量提高,使得紫外吸收发生蓝移。

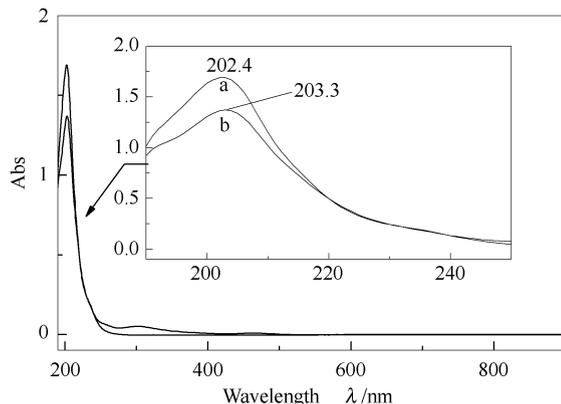


图5 紫外光谱谱图

Figure 5 UV-vis spectra of [BIm]Cl/CuCl-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH (a) and [BIm]Cl/CuCl (b)

[BIm]Cl/CuCl对硫醇的吸附是形成配合物后的Cu(I)与硫醇分子中S原子间电子的相互作用实现的。硫醇中S原子的σ轨道具有孤对电子,作为电子给予体具有给电子的能力(即电子亲和力,或还原能力),Cu(I)具有空的4s轨道,作为电子接受体具有接受电子的能力(或还原化能力),Cu(I)接受S原子的σ轨道给予的电子,同时将其d轨道的电子反馈给S原子,形成反馈π\*键<sup>[16]</sup>,使其作用在一起,最终使得硫醇分子被吸附到[BIm]Cl/CuCl而实现脱硫的目的。

### 2.3 [BIm]Cl/CuCl对MTBE脱硫性能

不同HCl含量的离子液体[BIm]Cl/CuCl对MTBE的吸附蒸馏脱硫效果见图6。酸量稍微增加即可引起脱硫效果的明显下降,本研究合成[BIm]Cl选择物质的量比n(HCl):n(N-丁基咪唑)=1为最优。控制n(HCl):n(N-丁基咪唑)为1,合成不同CuCl含量的[BIm]Cl/CuCl。[BIm]Cl/CuCl阴离子包括CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>、Cu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cu<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub><sup>-</sup>,不同CuCl含量的[BIm]Cl/CuCl中各种阴离子含量也会不同<sup>[22]</sup>。该系列离子液体[BIm]Cl/CuCl对MTBE的吸附蒸馏脱硫效果见图7,CuCl含量的增加不利于[BIm]Cl/CuCl对MTBE的吸附蒸馏脱硫性能<sup>[23]</sup>。CuCl含量增加,离子液体[BIm]Cl/CuCl的黏度增大,从而使脱硫效果变差<sup>[22, 23]</sup>。本研究合成[BIm]Cl/CuCl选择物质的量比n(CuCl):n([BIm]Cl)=1为

最优。

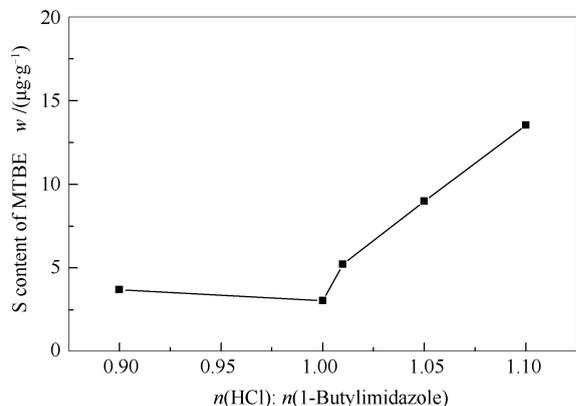


图 6 不同 HCl 含量的 [BIm]Cl/CuCl 对 MTBE 吸附蒸馏脱硫

Figure 6 Adsorptive distillation desulfurization effect of MTBE with [BIm]Cl/CuCl contain varying quantities of HCl

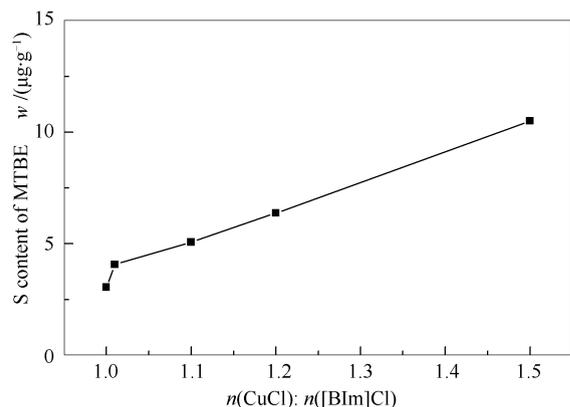


图 7 不同 CuCl 含量的 [BIm]Cl/CuCl 对 MTBE 吸附蒸馏脱硫

Figure 7 Adsorptive distillation desulfurization effect of MTBE with [BIm]Cl/CuCl contain varying quantities of CuCl

将 100 g 以最优原料配比合成的 [BIm]Cl/CuCl 加入反应釜中, MTBE 由计量泵以 0.5 mL/min 的速率泵入离子液体底层, 连续脱硫 360 h, MTBE 脱硫结果见图 8。由图 8 可知, 360 h 内, 脱硫后 MTBE 硫含量均低于 5 μg/g, [BIm]Cl/CuCl 对 MTBE 脱硫效果稳定, 可进行 MTBE 的长期连续脱

硫。塔顶馏出 MTBE 中的硫化物定性定量分析结果见表 3。由表 3 可知, 几乎所有硫醇及部分硫醚被脱除, 特别是含量较多的甲硫醇已完全脱除。这可能是由于硫化物中碳链的位阻效应, 使硫醚和二硫化物等脱除效果次于硫醇的脱除效果, 且碳链增长, 硫醇脱除效果变差。由于 MTBE 进入脱硫装置之前需要水洗除去甲醇, MTBE 中不可避免地夹带少量的水, 需要考察水对 [BIm]Cl/CuCl 脱硫效果的影响。表 4 为不同水含量 [BIm]Cl/CuCl 对 MTBE 吸附蒸馏脱硫结果。由表 4 可知, 体系中含水不会降低 [BIm]Cl/CuCl 对 MTBE 的脱硫效果。

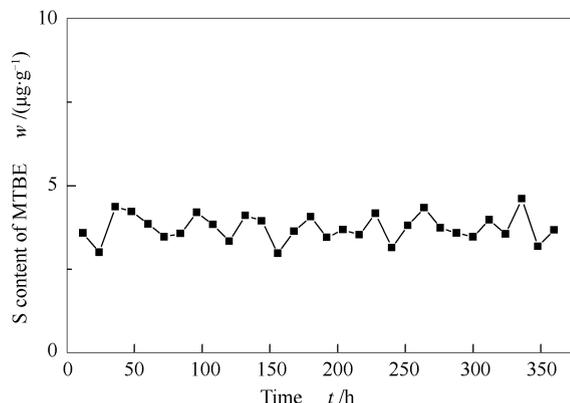


图 8 360 h 内 [BIm]Cl/CuCl 对 MTBE 吸附蒸馏脱硫  
Figure 8 Adsorptive distillation desulfurization results of MTBE with [BIm]Cl/CuCl in 360 h

表 3 脱硫后 MTBE 中硫化物组成

Table 3 Sulfur compound in MTBE after desulfurization

Sulfur compound	Sulfur content w/(μg·g <sup>-1</sup> )
Ethanthiol	0.54
Dimethyl sulfide	0.45
Carbon disulphide	0.77
1-propanethoil	0.34
Methyl ethyl ether	1.30
Ethyl ether	0.36
Others	0.04
Total	3.80

表 4 不同水含量 [BIm]Cl/CuCl 对 MTBE 吸附蒸馏脱硫

Table 4 Adsorptive distillation desulfurization results of MTBE by [BIm]Cl/CuCl with different water content

[BIm]Cl/CuCl weight m/g	H <sub>2</sub> O weight m/g	Sulfur content in MTBE w/(μg·g <sup>-1</sup> )				
		12 h	24 h	36 h	48 h	60 h
135	15	3.46	3.77	4.05	4.16	3.86
120	30	4.16	4.15	4.04	3.41	3.86
75	75	3.41	3.85	3.82	4.11	3.45

note: 12 h, 24 h, etc. are indicated the duration of the desulfurization reaction of MTBE

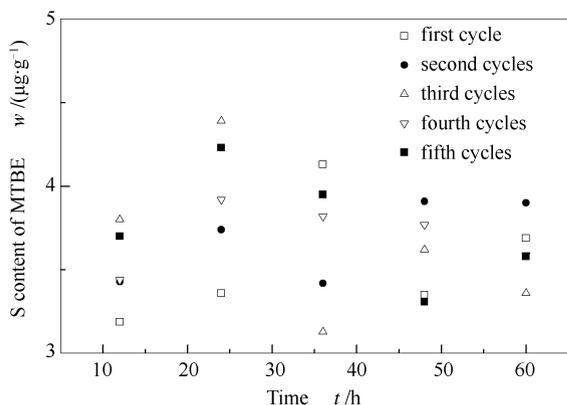


图9 [BIm]Cl/CuCl 循环使用性能

Figure 9 [BIm]Cl/CuCl reused results

## 2.4 [BIm]Cl/CuCl 再生及循环利用性能

由于[BIm]Cl/CuCl 与水及多种溶剂如  $\text{CCl}_4$ 、甲苯、环丁砜等的溶解度较大,因此,不能选择水洗和反萃取的方法进行再生。研究采取减压蒸馏再生

工艺:含硫离子液体水浴加热至  $80 \sim 90 \text{ }^\circ\text{C}$ ,调节系统内真空度为  $0.05 \text{ kPa}$ ,持续进行  $2 \text{ h}$ ,完成[BIm]Cl/CuCl 再生。再生后的离子液体进行 MTBE 吸附蒸馏脱硫结果见图 9。由图 9 可知,5 次再生后[BIm]Cl/CuCl 依然保持良好的吸附脱硫活性,在较长时间内可以将 MTBE 中硫含量始终降低至指标范围内(即硫含量  $< 10 \text{ } \mu\text{g/g}$ ),且脱硫效果无明显改变。

## 3 结论

[BIm]Cl/CuCl 对硫醇的吸附是通过形成配合物后的 Cu(I) 与硫醇分子中的 S 原子间电子的相互作用。[BIm]Cl/CuCl 作为绿色溶剂对 MTBE 表现出高的脱硫效率,且[BIm]Cl/CuCl 对水稳定,使用后的[BIm]Cl/CuCl 采用  $80 \sim 90 \text{ }^\circ\text{C}$  减压蒸馏的方式实现再生循环使用。该脱硫工艺条件温和、过程简单、操作费用低、具有广阔的工业应用前景。

## 参考文献

- [1] 李网章. MTBE 降硫与国 V 汽油生产[J]. 炼油技术与工程. 2013, **43**(2): 19-22.  
(LI Wang-zhang. Reduction of sulfur in MTBE and production of Guo V gasoline[J]. Petro Ref Eng, 2013, **43**(2): 19-22.)
- [2] 赵杰, 王寒非, 赵雨萍, 吴明清. MTBE 中硫化物形态分布及工艺条件对硫醚化反应的影响[J]. 石油商技, 2014, **4**: 28-36.  
(ZHAO Jie, WANG Han-fei, ZHAO Li-ping, WU Ming-qing. Effects of the distribution of sulfur compound in MTBE and the process condition on Thioetherification reaction[J]. Petro Pro Appl Res, 2014, **4**: 28-36.)
- [3] 张健民, 赵金海, 陈珺. MTBE 深度脱硫技术的应用[J]. 化工进展, 2013, **32**(6): 1453-1456.  
(ZHANG Jian-min, ZHAO Jin-hai, CHEN Jun. Application of deep desulfurization technology for MTBE production[J]. Chem Ind Eng Pro, 2013, **32**(6): 1453-1456.)
- [4] 岳昌海, 徐义明, 黄益平, 周俊超, 陈英才, 陆晓咏, 倪嵩波. MTBE 脱硫技术研究进展[J]. 天然气化工, 2015, **40**(2): 88-92.  
(YUE Chang-hai, XU Yi-ming, HUANG Yi-ping, ZHOU Jun-chao, CHEN Ying-cai, LU Xiao-yong, NI Song-bo. Research progress in MTBE desulfurization technology[J]. Nat Gas Ind, 2015, **40**(2): 88-92.)
- [5] 郑宁来. 锦州石化开发 MTBE 脱硫新技术[J]. 炼油技术与工程, 2014, **4**: 20.  
(ZHENG Ning-lai. The new technology of MTBE desulfurization of Jinzhou Petrochemical Company[J]. Petro Ref Eng, 2014, **4**: 20.)
- [6] 郝天臻, 郝天君, 王桂花. 一种低含硫甲基叔丁基醚的生产方法: 中国, 102491882B[P]. 2012-06-13.  
(HAO Tian-zhen, HAO Tian-jun, WANG Gui-hua. A method for producing low sulfur containing MTBE: CN, 102491882B[P]. 2012-06-13.)
- [7] 唐晓东, 李晓贞, 李晶晶, 许玮玮, 张华龙, 肖坤良, 温晓红. 一种甲基叔丁基醚脱有机硫的方法及装置: 中国, 102381945B[P]. 2012-03-21.  
(TANG Xiao-dong, LI Xiao-zhen, LI Jing-jing, XU Wei-wei, ZHANG Hua-long, XIAO Kun-liang, WEN Xiao-hong. A method and the device for MTBE removal of organic sulfur: CN, 102381945B[P]. 2012-03-21.)
- [8] ZHAO D S, LI J P, ZHANG J, REN P B, GE J J, REN T J, CUI Y. Extractive desulfurization of fuel oil with metal-based hyamine ionic liquids[J]. Chin J Org Chem, 2014, **34**(7): 1462-1468.
- [9] 张成中, 黄崇品, 李建伟, 乔聪震. 离子液体的结构及其汽油萃取脱硫性能[J]. 化学研究, 2005, **16**(1): 23-25.  
(ZHANG Cheng-zhong, HUANG Chong-pin, LI Jian-wei, QIAO Cong-zhen. Structures and extractive desulfurization ability of ionic liquids[J]. Chem Res, 2005, **16**(1): 23-25.)
- [10] LÜ H Y, WANG S N, DENG C L, REN W Z, GUO B C. Oxidative desulfurization of model diesel via dual activation by a protic ionic liquid[J]. J Hazard Mater, 2014, **279**: 220-225.
- [11] GAO H S, ZENG S J, HE H Y, DONG H F, NIE Y, ZHANG X P, ZHANG S J. Deep desulfurization of gasoline fuel using  $\text{FeCl}_3$ -containing Lewis-Acidic ionic liquids[J]. Sep Sci Technol, 2014, **49**: 1208-1214.
- [12] JIANG X C, NIE Y, LI C X, WANG Z H. Imidazolium-based alkylphosphate ionic liquids-A potential solvent for extractive desulfurization of fuel[J]. Fuel, 2008, **87**: 79-84.
- [13] 张傑, 黄崇品, 陈标华, 李英霞, 乔聪震. 用[Bmim][Cu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>]离子液体萃取脱除汽油中的硫化物[J]. 燃料化学学报, 2005, **33**(4): 431-434.  
(ZHANG Jie, HUANG Chong-pin, CHEN Biao-hua, LI Ying-xia, QIAO Cong-zhen. Extractive desulfurization from gasoline by [Bmim][Cu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>][J]. J Fuel Chem Technol, 2005, **33**(4): 431-434.)
- [14] LO W H, YANG H Y, WEI G T. One-pot desulfurization of light oils by chemical oxidation and solvent extraction with room temperature

- ionic liquids[J]. *Green Chem*, 2003, **5**: 639-642.
- [15] FERREIRA A R, FREIRE M G, RIBEIRO J C, LOPES F M, CRESPO J G, COUTINHO J A. Ionic liquids for thioils desulfurization: Experimental liquid-liquid equilibrium and COSMO-RS description[J]. *Fuel*, 2014, **128**: 314-329.
- [16] MARTÍNEZ J M, Oviedo R, GARCÍA P, MARTÍNEZ R. DFT study of the interaction between ethanethiol and Fe-containing ionic liquid for desulfurization of natural gasoline[J]. *Fuel process Technol*, 2012, **97**: 24-29.
- [17] LAUS G, BENTIVOGLIO G, SCHOTTENBERGER H, KAHLBERG V, KOPACKA H, RÖDER T, SIXTA H. Ionic liquids: Current developments, potential and drawbacks for industrial applications[J]. *Lenzinger Berichte*, 2005, **84**: 71-85.
- [18] 范康年. 谱学导论[M]. 2版. 北京: 高等教育出版社, 2011, 62-83.  
(FAN Kang-nian. Introduction of spectroscopy[M]. 2nd ed. Beijing: Higher Education Press, 2011, 62-83.)
- [19] 王川行. 离子液体的合成及在纤维素功能化中的应用[D]. 安徽: 合肥工业大学, 2010.  
(WANG Chuan-xing. Synthesis of ionic liquids and functionalization of cellulose in ionic liquid [D]. Anhui: Hefei University of Technology, 2010.)
- [20] KO N H, LEE J S, HUH E S, LEE H, JUNG K D, KIM H S, CHEONG M. Extractive desulfurization using Fe-containing ionic liquids[J]. *Energy Fuels*, 2008, **22**(3): 1687-1690.
- [21] 刘振海. 热分析与量热仪及其应用[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2011.  
(LIU Zhen-hai. Thermal analysis and calorimetry and its applications[M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2011.)
- [22] 王建龙. 离子液体在燃料油脱硫中的应用研究[D]. 天津: 天津大学, 2007.  
(WANG Jian-long. Study on application of ionic liquids in desulfurization of fuel oil[D]. Tianjin: Tianjin University, 2007.)
- [23] WANG J L, ZHAO D S, LIK X. Extractive desulfurization of gasoline using ionic liquid based on CuCl[J]. *Petrol Sci Technol*, 2012, **30**: 2417-2423.