



离子液体萃取分离汽油富苯C6馏分中的苯和非苯组分

刘小榕¹, 赵翔宇², 曹义凤^{1,3*}, 蔡心远¹, 林洁敏¹, 刘宝鉴^{1,3}, 鲍宗必^{1,3}, 任其龙^{1,3}, 杨启炜^{1,3*}

1. 浙江大学化学工程与生物工程学院, 生物质化工教育部重点实验室, 杭州 310058

2. 中石化石油化工科学研究院有限公司, 北京 100083

3. 浙江大学衢州研究院, 衢州 324000

*通讯作者, E-mails: yangqw@zju.edu.cn; caoyf@zju.edu.cn

收稿日期: 2024-07-01; 接受日期: 2024-08-19; 网络版发表日期: 2024-10-17

国家自然科学基金(编号: 22288102, 21890764, U21A20301, 22421004), 国家重点研发计划项目(编号: 2022YFF0710401), 浙江省自然科学基金项目(编号: LR21B060002), 浙江大学衢州研究院科技计划项目(编号: IZQ2022KJ2003, IZQ2022KJ3005, IZQ2022KYZX05)

摘要 随着健康和环保越来越受到重视, 各国家和地区对车用汽油中致癌物质苯的含量限制日益严格. 催化裂化汽油是我国车用汽油的主要调和成分, 也是其中苯的主要来源. 催化裂化粗汽油总量大、苯含量低、烯烃含量高, 直接脱苯难度较大; 其C6馏分中苯含量提高且组成更简单, 以此为原料进行脱苯有利于提高脱苯效率和经济性. 本文以催化裂化汽油C6馏分降苯为目标, 考察了离子液体结构(阳离子母核和取代基、阴离子)和温度对模型体系单级萃取脱苯效果的影响规律. 在此基础上, 比较了以1-乙基-3-甲基咪唑硫氰酸盐([EMIM][SCN])和环丁砜为萃取剂、多级逆流萃取中不同萃取剂/原料液流比和理论塔板数时模型体系脱苯的性能, 结果表明离子液体具有替代常规有机溶剂进行催化裂化汽油脱苯的潜力.

关键词 离子液体, 苯, 催化裂化汽油, 多级萃取, 选择性

1 引言

苯由于其高致癌性已被世界卫生组织国际癌症研究机构列入I类人类致癌物清单. 车用汽油排放的苯排放也会危害公众健康和生态环境. 随着环保意识的提高和汽车尾气污染的严重, 很多国家和地区重视油品质量升级, 制定了日益严格的法规, 限制车用汽油中苯的含量. 例如, 我国国家标准GB 17930-2016(国VI)

规定, 车用汽油中苯的含量(体积分数)应不高于0.8%^[1], 低于国V标准(GB 17930-2013)要求的1.0%^[2].

催化裂化(FCC)汽油中苯含量约为0.5%~1.5%^[3], 是我国车用汽油的主要调和组分, 占我国车用汽油池的约75%并贡献了约55%的汽油池苯含量^[4]. 目前, 催化裂化汽油降苯的方法有苯加氢、和烷基化等化学转化法以及精馏、萃取等物理分离方法^[4-8]. 与重整汽油相比, 催化裂化汽油中苯含量更低而烯烃含量更高. 此

引用格式: Liu X, Zhao X, Cao Y, Cai X, Lin J, Liu B, Bao Z, Ren Q, Yang Q. Extractive separation of benzene and non-benzene components from benzene-rich C6 fraction of FCC gasoline using ionic liquids. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 2282–2289, doi: 10.1360/SSC-2024-0153

外,催化裂化汽油中含有相当高比例的环状烯烃,苯和环状烯烃的结构性质较相似.催化裂化汽油降苯技术存在加氢后汽油辛烷值降低、分离选择性较低、烯烃损失等缺点.因此,催化裂化汽油降苯是当务之急,亟需针对催化裂化汽油的组成特点开发相应的脱苯工艺,高效分离催化裂化汽油中的苯和非苯组分.

萃取分离是工业上常用的分离方法.现有的催化裂化汽油降苯工艺采用的萃取剂包括甘醇、乙二醇单甲醚、环丁砜、*N*-甲基甲酰胺、*N*-甲基吡咯烷酮等有机溶剂^[7,8].这些有机溶剂对苯/非苯烃类的选择性较低,且往往具有一定的挥发性和毒性.理想的萃取剂除了有较好的选择性,还应当有较好的溶质分配能力、较低的蒸汽压和良好的热稳定性,提高分离效率并降低过程消耗.传统有机溶剂往往难以同时满足上述条件,亟需开发新型萃取剂以提高苯对烯烃等非苯化合物的选择性.

离子液体是由阴、阳离子构成的化合物,其蒸汽压极低、液体范围宽、内聚能高、结构性质可调节且物化性质稳定,作为传统有机溶剂的潜在替代物广泛用于萃取分离中^[9,10].值得注意的是,离子液体在芳烃/饱和烃的分离中也表现出优于常规挥发性有机溶剂的性能^[11~14].芳烃不同于饱和烃的 π 电子是二者分离的主要依据.离子液体的阴阳离子结构共同影响分离效果.一般而言,具有芳环结构阳离子的离子液体表现出较好的分离效果,且选择性随阳离子烷基链长度增加而降低;硫氰酸根([SCN]⁻)、二氰胺根([DCA]⁻)、三氟甲基根([TCM]⁻)、四氟硼酸根([BF₄]⁻)、乙基硫酸根([EtSO₄]⁻)和双(三氟甲基磺酰)亚胺根([NTf₂]⁻)等一系列阴离子也表现出较高的选择性^[15,16].离子液体分离芳烃和烯烃报道较少,目前报道的不同离子液体对苯/环己烯^[17]和苯乙烯/乙苯^[18]的分离选择性低于对芳烃/饱和烃的选择性.这可能是由于芳烃和烯烃均含有 π 电子,分离难度增加.在这些报导中,大都是简化的二元体系,而真实汽油的烃类化合物组成更复杂.将催化裂化粗汽油进行预分馏得到富苯C6馏分和贫苯C5-和C7+馏分,C6馏分进行降苯处理后与贫苯馏分混合,可实现催化裂化粗汽油的降苯^[19].该处理方法不但可以提高原料中苯含量,还可以降低脱苯处理难度和处理量,是催化裂化汽油降苯的有效路径.

本文以萃取分离催化裂化汽油C6馏分中的苯为目标,以催化裂化汽油C6馏分组成作为依据,将多组分

烷烃、烯烃和苯的混合物作为模拟汽油,尽可能还原真实体系;以文献报导的芳环阳离子、含氰基或[NTf₂]⁻阴离子构建的离子液体(图1)为萃取剂,考察离子液体对催化裂化汽油模型体系的脱苯效果.通过单级萃取实验考察了离子液体对苯和非苯组分的分配系数和选择性系数,在此基础上计算多级萃取脱苯效果,比较了离子液体和传统溶剂环丁砜的脱苯效率.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

本文使用的试剂信息如表1所示.离子液体1-丁基-4-甲基吡啶三氟甲基盐([BMPY][TCM])购自Iolitec GmbH,其质量分数纯度高于98%,其他离子液体均购自阿拉丁,质量分数纯度在97%~98%之间.其他化学试剂,包括苯、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、甲基环戊烷、1-甲基环戊烯等,均购自阿拉丁,纯度如表1所示.

2.2 实验方法

2.2.1 液-液萃取

按照表2所示配置模拟汽油,然后向25 mL菌种瓶中分别加入2 g离子液体和2 g模拟汽油,密封后置于恒温振荡培养箱中,298.15 K下以300 r/min振荡2.0 h,随后静置1.0 h.分相完成后,分别从上相和下相中取样分析.

2.2.2 分析方法

采用气相色谱分析各相组成.以甲苯为内标进行定量分析,计算公式如式(1)所示.萃余相的组成接近

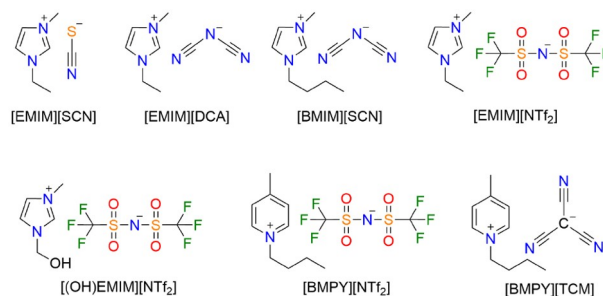


图1 (网络版彩图)本文选用的离子液体结构

Figure 1 (Color online) Chemical structures of ionic liquids (ILs) used in this study.

表1 本文使用的试剂信息

Table 1 Information of chemicals used in this study

试剂名称	供货商	纯度(wt.%)
[EMIM][SCN] ^{a)}	阿拉丁	98
[EMIM][DCA] ^{b)}	阿拉丁	98
[BMIM][DCA] ^{c)}	阿拉丁	97
[EMIM][NTf ₂] ^{d)}	阿拉丁	98
[(OH)EMIM][NTf ₂] ^{e)}	阿拉丁	98
[BMPY][NTf ₂] ^{f)}	阿拉丁	98
[BMPY][TCM] ^{g)}	Iolitec GmbH	98
环丁砜	阿拉丁	> 99.0
二甲基亚砜	阿拉丁	> 99.0
苯	阿拉丁	≥ 99.0
2-甲基戊烷	阿拉丁	98
3-甲基戊烷	阿拉丁	99
甲基环戊烷	阿拉丁	96
1-甲基-1-环戊烯	阿拉丁	> 98
甲苯	阿拉丁	≥ 99.3
乙醇	阿拉丁	≥ 99.5

a) [EMIM][SCN] = 1-ethyl-3-methylimidazolium thiocyanate, 1-乙基-3-甲基咪唑硫氰酸盐; b) [EMIM][DCA] = 1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanide, 1-乙基-3-甲基咪唑二氰胺盐; c) [BMIM][DCA] = 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanide, 1-丁基-3-甲基咪唑二氰胺盐; d) [EMIM][NTf₂] = 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, 1-乙基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰)亚胺盐; e) [(OH)EMIM][NTf₂] = 1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium bis-(trifluoromethylsulfonyl)imide, 1-(2-羟乙基)-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰)亚胺盐; f) [BMPY][NTf₂] = 1-butyl-4-methylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, 1-丁基-4-甲基吡啶双(三氟甲基磺酰)亚胺盐; g) [BMPY][TCM] = 1-butyl-4-methylpyridinium tricyanomethanide, 1-丁基-4-甲基吡啶三氰甲基盐

原料液, 而萃取相中苯的浓度相对较高而烷烃和烯烃的浓度相对较低, 因此两相组成应当分别建立标准曲线。

$$\frac{A_i}{A_{\text{toluene}}} = f_i \frac{C_i}{C_{\text{toluene}}} + B_i \quad (1)$$

式中, A 表示气相色谱峰面积, f 表示相对校正因子, C 表示浓度, B 为截距, 下角标 i 表示组分($i = 2$ -甲基戊烷, 3-甲基戊烷, 甲基环戊烷, 1-甲基环戊烯, 苯)。

取出萃取相、萃余相样品, 用甲苯的乙醇溶液稀释, 混合均匀后用FL GC9790 Plus进行分析。以高纯氮气作为载气, 氢空一体机提供氢气和压缩空气。检测器为氢火焰离子化检测器(FID), 色谱柱为Agilent DB-35。升温程序为: 50 °C保持6 min, 以20 °C/min升温至

表2 模拟催化裂化汽油C6馏分组成

Table 2 Composition of the simulate C6 fraction of FCC gasoline

组分	含量(wt%)
2-甲基戊烷	31.0
3-甲基戊烷	30.0
甲基环戊烷	8.0
1-甲基环戊烯	26.0
苯	5.0

90 °C, 保持1 min, 以30 °C/min升温至280 °C, 保持2 min。

萃取相和萃余相各组分的标准曲线拟合参数如表3所示, 相关系数 $R^2 > 0.999$ 表明线性关系较好。

根据萃取相(E)和萃余相(R)各组分的含量, 由式(2)和(3)分别计算苯和非苯物质的分配系数, 根据式(4)计算两种(类)组分 i 和 j 的选择性系数。

$$D_i = \frac{x_i^E}{x_i^R} \quad (2)$$

$$D_{i \neq \text{benzene}} = \frac{\sum_{i \neq \text{benzene}} x_i^E}{\sum_{i \neq \text{benzene}} x_i^R} \quad (3)$$

$$S_{i,j} = \frac{D_i}{D_j} \quad (4)$$

其中 D_i 为单一组分 i 的分配系数, x_i^E 和 x_i^R 分别为单一组分 i 在萃余相和萃取相的浓度, 非苯物质($i \neq \text{benzene}$)的分配系数 $D_{i \neq \text{benzene}}$ 为所有非苯物质在萃取相的浓度之和($\sum_{i \neq \text{benzene}} x_i^E$)与其在萃余相的浓度之和($\sum_{i \neq \text{benzene}} x_i^R$)的比值。

2.3 多级逆流萃取模拟

多级逆流萃取过程如图2所示。原料液模拟汽油和萃取剂离子液体的质量流量分别为 F 和 S , 苯的质量分数为 X_F , 在原料液入口处 $X_0 = X_F$; 萃取剂中不含苯, 即 $Y_{N+1} = 0$; 第 n 级萃取时, 萃取相和萃余相中苯的质量分数分别为 Y_n 和 X_n 。汽油和模拟汽油中的主体为烷烃, 其在离子液体中的溶解度非常小, 因此, 模拟汽油和离子液体组成的液-液两相体系可近似视为完全不互溶体系。计算过程中假定苯分配系数 K 保持不变, 即 $Y_n = KX_n$ 。两相互溶度忽略不计。

分别对全过程(N 级)和前 n 级萃取作物料衡算,

表 3 萃取相和萃余相各组分的拟合参数

Table 3 Fitting parameters of calibration curves for components of the extract phase and the raffinate phase

	组分	f	B	R^2
萃取相	2-甲基戊烷	0.009856	0.885878	0.9997
	3-甲基戊烷	0.012599	0.908769	0.9997
	甲基环戊烷	0.014758	0.904187	0.9996
	1-甲基环戊烯	0.017031	0.898966	0.9998
	苯	0.020584	1.003541	0.9999
萃余相	2-甲基戊烷	0.073901	0.863623	0.9997
	3-甲基戊烷	0.079934	0.873384	0.9997
	甲基环戊烷	0.015027	0.892458	0.9996
	1-甲基环戊烯	0.046611	0.882423	0.9998
	苯	0.007698	1.002521	0.9999

可得:

$$F(X_F - X_N) = S(Y_1 - 0) \quad (5)$$

$$F(X_F - X_n) = S(Y_1 - Y_{n+1}) \quad (6)$$

令 $\frac{1}{A} = \frac{SY_n}{FX_n} = \frac{SK}{F}$, 式(5)和(6)分别为:

$$AX_N + X_1 = AX_F \quad (7)$$

$$X_{n+1} = AX_n + X_1 - AX_F \quad (8)$$

根据式(8)可得:

$$X_n = \frac{1-A^n}{1-A} X_1 - \frac{A-A^n}{1-A} X_F \quad (9)$$

结合(7)和(9)可得:

$$X_1 = \frac{A^{1+N}-A}{A^{1+N}-1} X_F \quad (10)$$

$$X_N = \frac{A^{1+N}-A^N}{A^{1+N}-1} X_F \quad (11)$$

$$Y_N = KX_N = KX_F \frac{A^{1+N}-A^N}{A^{1+N}-1} \quad (12)$$

在第 N 级出料处除苯以外烃组分总收率(φ)为:

$$\varphi = \frac{\sum_{i \neq \text{benzene}} X_{N,i}}{\sum_{i \neq \text{benzene}} X_{F,i}} \quad (13)$$

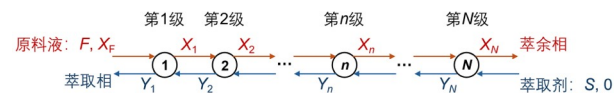


图 2 (网络版彩图)多级逆流萃取示意图

Figure 2 (Color online) Schematic diagram of multi-stage counter-current extraction.

式中 $\sum_{i \neq \text{benzene}} X_{N,i}$ 和 $\sum_{i \neq \text{benzene}} X_{F,i}$ 分别为第 N 级出料处和原料液中除苯以外组分的质量分数之和. 根据物料守恒, $X_{N,\text{benzene}} + \sum_{i \neq \text{benzene}} X_{N,i}$ 的值为1.

3 结果与讨论

3.1 单级萃取

以不同离子液体和常规脱苯有机溶剂为萃取剂, 模型汽油中苯和非苯组分的分配系数和选择性系数如表4所示. 可见, 不同萃取剂中各组分的分配系数的规律基本一致, 从大到小依次是苯 > 1-甲基环戊烯 > 甲基环戊烷 > 3-甲基戊烷 > 2-甲基戊烷. 苯的分配系数最高, 比其他组分高至少一个数量级, 可优先分配到萃取相中, 从而实现脱苯的目的. 1-甲基环戊烯是该模拟油中与苯结构性质最接近、分离难度最大的组分. 苯对烯烃选择性的大小很大程度上反映了脱苯选择性.

在这些组分中, 苯分子芳环上有较为丰富的 π 电子云, 1-甲基环戊烯有碳-碳双键, 局部有较为丰富的 π 电子, 而烷烃为非极性分子, 无 π 电子. 基于萃取剂与分离对象 π - π 相互作用, 苯更容易分配到萃取相中, 其次是1-甲基环戊烯. 对于不同构型的烷烃, 其分子间及与萃取剂之间相互作用以范德华力为主: 甲基环戊烷为五元环结构, 与链状烷烃中烷基给电子效应随碳链增长而衰减相比, 环烷烃内的电子云密度更高; 对于支链烷烃3-甲基戊烷和2-甲基戊烷, 可能前者中心碳(C3)连接的基团(1个甲基和2个乙基)给电子能力比后者(C2连接2个甲基和1个丁基)略强, 电荷密度的微弱差

表 4 使用不同萃取剂时催化裂化汽油C6模型馏分中各组分的分配系数(D)及苯/烯烃和苯/非苯的选择性系数(S)

Table 4 Distribution coefficients (*D*) of each component in model C6 fraction of FCC gasoline and selectivity coefficients (*S*) of benzene/olefin and benzene/non-benzene with extractants

萃取剂	<i>D</i>					<i>S</i>	
	2-甲基戊烷	3-甲基戊烷	甲基环戊烷	1-甲基环戊烯	苯	苯/烯烃	苯/非苯
298.15 K							
环丁砜	0.0041	0.0050	0.0122	0.0405	0.4920	12.2	32.7
二甲基亚砜	0.0108	0.0128	0.0302	0.0796	0.6382	8.0	20.6
[EMIM][SCN]	0.0009	0.0012	0.0033	0.0096	0.2293	23.9	62.0
[EMIM][DCA]	0.0016	0.0057	0.0053	0.0125	0.2628	21.0	41.9
[BMIM][DCA]	0.0050	0.0064	0.0124	0.0222	0.3700	16.7	33.0
[EMIM][NTf ₂]	0.0031	0.0040	0.0081	0.0187	0.2963	15.9	37.4
[(OH)EMIM][NTf ₂]	0.0066	0.0083	0.0129	0.0239	0.1688	7.1	13.7
[BMPY][NTf ₂]	0.0128	0.0150	0.0352	0.0411	0.5039	12.3	21.9
[BMPY][TCM]	0.0115	0.0136	0.0274	0.0598	0.7498	12.8	28.5
313.15 K							
环丁砜	0.0035	0.0046	0.0138	0.0370	0.4725	12.8	34.2
[EMIM][SCN]	0.0015	0.0019	0.0040	0.0099	0.2082	21.1	49.7
[EMIM][DCA]	0.0021	0.0051	0.0059	0.0121	0.2431	20.1	39.1
[BMIM][DCA]	0.0052	0.0065	0.0128	0.0250	0.3531	14.1	29.5
[BMPY][NTf ₂]	0.0202	0.0222	0.0322	0.0456	0.4957	10.9	17.1
[BMPY][TCM]	0.0107	0.0126	0.0266	0.0522	0.6664	12.8	27.3

异使这三种烷烃与萃取剂间范德华力呈甲基环戊烷 > 3-甲基戊烷 > 2-甲基戊烷的趋势。这与三者的沸点降低顺序也一致：甲基环戊烷(71.82 °C) > 3-甲基戊烷(63 °C) > 2-甲基戊烷(60.6 °C)。

与环丁砜相比，298.15 K下以离子液体[BMPY][NTf₂]和[BMPY][TCM]为萃取剂可以获得更高的苯的分配系数和苯/烯烃、苯/非苯分离选择性；以[(OH)-EMIM][NTf₂]为萃取剂时，苯的分配系数和苯/烯烃的分离选择性均降低；而其他离子液体为萃取剂时，与环丁砜为萃取剂相比，苯的分配系数更低，但苯/烯烃及苯/非苯分离选择性更高，难以兼得较高的苯的分配系数和苯/烯烃分离选择性。298.15 K下[BMPY][TCM]为萃取剂时苯的分配系数最高，为0.7498，而[EMIM]-[SCN]为萃取剂时，苯/烯烃和苯/非苯的选择性则更高，约为前者的2倍，而苯的分配系数则更低，为前者的30.1%。这表明通过对离子液体进行筛选，可以获得优于常规有机溶剂的脱苯效果。

3.2 离子液体结构的影响

以不同离子液体为萃取剂时，实验条件下苯的分

配系数呈[BMPY][TCM] > [BMPY][NTf₂] > [BMIM]-[DCA] > [EMIM][NTf₂] > [EMIM][DCA] > [EMIM]-[SCN] > [(OH)EMIM][NTf₂]的降低趋势。苯/烯烃和苯/非苯的选择性系数则呈[EMIM][SCN] > [EMIM]-[DCA] > [EMIM][NTf₂] ≈ [BMIM][DCA] > [BMPY]-[TCM] > [BMPY][NTf₂] > [(OH)EMIM][NTf₂]的降低趋势。

从具有相同阴离子、不同阳离子的离子液体看，以[DCA]⁻为阴离子、阳离子母核为咪唑时，各组分的分配系数呈[EMIM]⁺ < [BMIM]⁺的降低趋势，而苯/烯烃和苯/非苯的分离选择性则为[EMIM]⁺ > [BMIM]⁺。这与文献报导基本一致^[16]。阳离子烷基取代基链长度增加有利于苯和非苯组分分配到萃取相，但不利于苯和非苯组分的分离。以[NTf₂]⁻为阴离子时，苯的分配系数和脱苯选择性则分别呈[BMPY]⁺ > [EMIM]⁺ > [(OH)EMIM]⁺和[EMIM]⁺ > [BMPY]⁺ > [(OH)-EMIM]⁺的趋势。这可能是因为阳离子上引入羟基使阳离子与阴离子相互作用更强，阳离子与苯的π-π相互作用变弱，导致苯不容易分配到萃取相、分配系数降低；而非苯组分的分配系数则升高，这可能是因为羟基引

入增加了离子液体的偶极/偶极可极化率^[20], 有利于这些组分分配到离子液体相; 苯和非苯组分分配系数相反的变化趋势使选择性系数降低, 不利于将苯从汽油中分离出来。

对于阳离子为[EMIM]⁺、阴离子分别为[SCN]⁻、[DCA]⁻和[NTf₂]⁻的离子液体, 苯的分配系数和苯/烯烃、苯/非苯的选择性呈相反的趋势: [EMIM][NTf₂]中苯的分配系数最大、苯/非苯选择性最小, 而[EMIM][SCN]中苯/非苯选择性最大, 但苯的分配系数最小, 难以同时兼得高苯分配系数和高脱苯选择性。对于阳离子为[BMPY]⁺、阴离子为[NTf₂]⁻和[TCM]⁻的离子液体, 苯对烯烃的选择性相差不大, 但[BMPY][TCM]中苯对非苯组分的选择性明显上升。这是由于[BMPY][TCM]阴离子含有三个氰基官能团, 与苯和1-甲基环戊烯的 π - π 相互作用更强, 二者分配系数更高; 而烷烃的分配能力更弱, 导致最终[BMPY][TCM]对模拟汽油中非苯组分整体的选择性系数反而更大。整体而言, 以尺寸较大的[NTf₂]⁻为阴离子的离子液体不利于脱苯^[13]。

3.3 温度的影响

温度对烃的分配系数有一定的影响, 如表4所示。

随着温度从298.15 K上升至313.15 K, 所研究的离子液体萃取剂中苯的分配系数均减小; 饱和烷烃组分在咪唑阳离子的离子液体中分配略有上升, 而[BMPY][TCM]中各组分的分配系数均降低; 苯/烯烃和苯/非苯组分的选择性均呈现下降趋势。这些结果表明与升温操作相比, 室温有利于脱苯的进行。

3.4 多级萃取模拟

在[EMIM][SCN]为萃取剂时, 虽然苯的分配系数比环丁砜中低, 但苯的选择性系数几乎是环丁砜的2倍, 具有高效脱苯潜力。以下多级萃取中选用298.15 K下[EMIM][SCN]为代表性离子液体萃取剂、环丁砜为代表性常规有机溶剂时各组分的分配系数进行模拟。在不同的萃取剂/原料液流比(S/F)、不同的理论级数下, 比较了以[EMIM][SCN]和环丁砜为萃取剂时, 最终模拟汽油萃取相苯含量以及萃余相非苯组分的收率。结果如图3所示。随着萃取剂/原料液流比和理论板数增加, 萃取相中苯含量和萃余相中非苯组分的收率均下降。在优化的条件下, 两种萃取剂均可获得低苯含量和较高的非苯组分收率。在相同条件下, 与环丁砜相比, 以[EMIM][SCN]为萃取剂时非苯组分收率更高。

萃取级数为5级时, 若将模拟汽油中苯含量从5.0

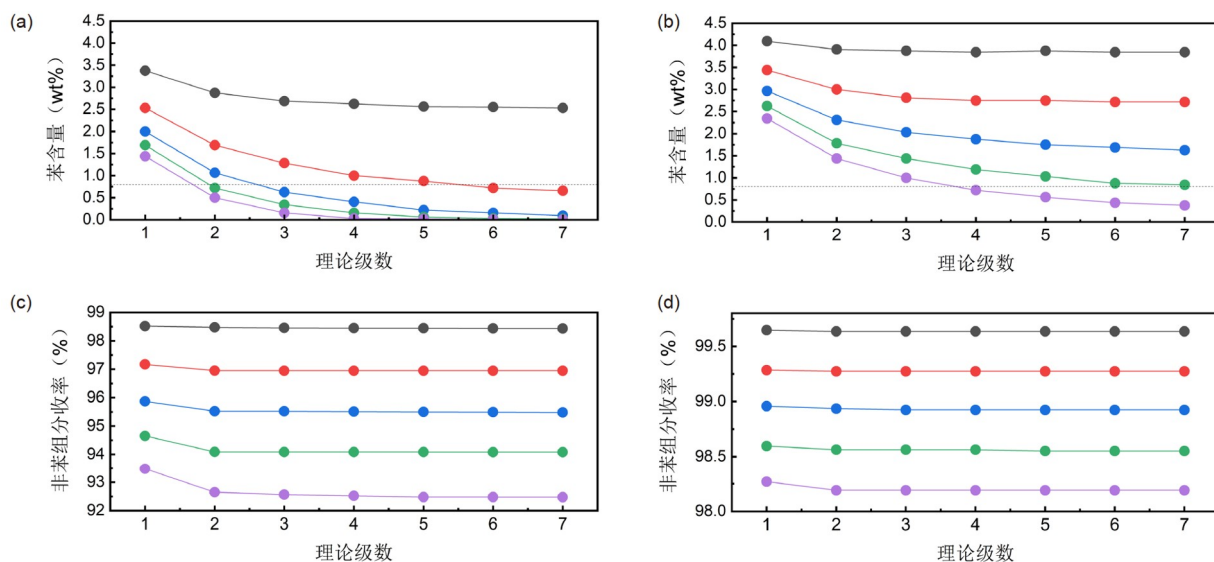


图3 (网络版彩图)多级逆流萃取不同条件下萃取相苯含量((a) 环丁砜, (b) [EMIM][SCN]) 和萃余相非苯组分收率: ((c) 环丁砜, (d) [EMIM][SCN])。黑色: $S/F=1$; 红色: $S/F=2$; 蓝色: $S/F=3$; 绿色: $S/F=4$; 紫色: $S/F=5$ (由上到下)

Figure 3 (Color online) Residual benzene concentration ((a) sulfolane; (b) [EMIM][SCN]) and non-benzene component yield ((c) sulfolane; (d) [EMIM][SCN]) in multi-stage countercurrent extraction. Black symbols, $S/F=1$; red symbols, $S/F=2$; blue symbols, $S/F=3$; green symbols, $S/F=4$; purple symbols, $S/F=5$ (from top to bottom).

wt%降至0.8 wt%, [EMIM][SCN]的 S/F 为4.44, 非苯组分收率为98.4%; 而环丁砜的 S/F 为2.07, 非苯组分收率为96.9%。尽管[EMIM][SCN]的使用量更多, 但阴离子液体几乎不挥发, 萃取剂可以比较便捷地经减压蒸馏而非精馏回收利用。值得注意的是, 以[EMIM][SCN]为萃取剂时非苯组分收率提高了1.5%, 这对于大批量原料处理是有利的。

4. 结论

本文针对催化裂化汽油处理量大、苯含量低、烯烃含量高导致降苯难度大的问题, 提出采用富苯C6馏分为原料以提高苯含量并降低分离难度、以离子液体

为萃取剂进行脱苯的策略。比较了离子液体和常规脱苯有机溶剂的单级萃取脱苯效率, 结果表明优化条件下, 离子液体可获得较高的分配系数和分离选择性。离子液体的阴阳离子结构、温度均影响各组分的分配系数、苯/烯烃和苯/非苯组分的选择性系数。在此基础上, 选择了其中苯/烯烃和苯/非苯组分选择性系数最高的[EMIM][SCN]作为代表性离子液体, 与环丁砜进行了多级萃取脱苯效果比较。结果表明, 采用5级逆流萃取即可将模拟汽油中苯含量从5.0 wt%降至0.8 wt%, [EMIM][SCN]的 S/F 为4.44, 非苯组分的收率能够达到98.4%; 而环丁砜的 S/F 为2.07, 非苯组分的收率可达96.9%。上述结果表明[EMIM][SCN]具有替代环丁砜进行催化裂化汽油脱苯的潜力。

参考文献

- 1 GB 17930-2016 Gasoline for motor vehicles
- 2 GB 17930-2013 Gasoline for motor vehicles
- 3 Yatsu CA, Reid TA, Keyworth DA, Jonker R, Torem MA. Benzene levels in fluid catalytic cracking gasoline. In: Occelli ML, O'Connor P, Eds. *Fluid Catalytic Cracking III. Materials and Processes*. Chapter 3. Washington DC: American Chemical Society, 1994. 24–32
- 4 Wang Z, Ke M, Song Z, Li J, Tong Y, Sun J. *Chem Ind Eng Prog*, 2023, 42: 2371–2389
- 5 Wang L, Liu Q, Jing C, Yin J, Mominou N, Li S. *J Hazard Mater*, 2018, 342: 758–769
- 6 Wang Z, Ke M, Song Z, Li J, Sun J. *Processes*, 2023, 11: 151
- 7 Li H, Guo J, Zhang Y, Zhao L, Gao J, Xu C. *Fuel*, 2022, 308: 121982
- 8 Li H, Guo J, Zhang Y, Zhao L, Gao J, Xu C, Pang H, Hao P. *Fuel Process Technol*, 2021, 224: 107021
- 9 Lei Z, Chen B, Koo YM, MacFarlane DR. *Chem Rev*, 2017, 117: 6633–6635
- 10 Rong F, Ding Z, Cao Y, Chen L, Yang L, Shen F, Yang Q, Bao Z. *Chem Ind Eng Prog*, 2024, 43: 198–214
- 11 Navarro P, Moreno D, Larriba M, García J, Rodríguez F, Canales RI, Palomar J. *Sep Purif Technol*, 2023, 316: 123848
- 12 Canales RI, Brennecke JF. *J Chem Eng Data*, 2016, 61: 1685–1699
- 13 Domínguez I, González EJ, Domínguez Á. *Fuel Process Technol*, 2014, 125: 207–216
- 14 Li G, Gao Q, Liu Q, Gui C, Lei Z. *AIChE J*, 2023, 69: e17914
- 15 Arce A, Earle MJ, Rodríguez H, Seddon KR, Soto A. *Green Chem*, 2009, 11: 365–372
- 16 Corderi S, González EJ, Calvar N, Domínguez Á. *J Chem Thermodyn*, 2012, 53: 60–66
- 17 Gómez E, Domínguez I, Calvar N, Palomar J, Domínguez Á. *Fluid Phase Equilib*, 2014, 361: 83–92
- 18 Karpińska M, Wlazło M, Domańska U. *Chem Eng Res Des*, 2017, 128: 214–220
- 19 Gao S, Tang W, Zhao M, Tian L, Qie S, Pang W. A Method Removing Benzene from Raw FCC Gasoline. China Patent, 116064090 A, 2021-10-29
- 20 Zhang S, Qi X, Ma X, Lu L, Deng Y. *J Phys Chem B*, 2010, 114: 3912–3920

Extractive separation of benzene and non-benzene components from benzene-rich C6 fraction of FCC gasoline using ionic liquids

Xiaorong Liu¹, Xiangyu Zhao², Yifeng Cao^{1,3*}, Xinyuan Cai¹, Jiemin Lin¹, Baojian Liu^{1,3}, Zongbi Bao^{1,3}, Qilong Ren^{1,3}, Qiwei Yang^{1,3*}

¹ Key Laboratory of Biomass Chemical Engineering of Ministry of Education, College of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China

² SINOPEC Research Institute of Petroleum Processing Co., LTD, Beijing 100083, China

³ Institute of Zhejiang University-Quzhou, Quzhou 324000, China

*Corresponding authors (emails: yangqw@zju.edu.cn, caoyf@zju.edu.cn)

Abstract: As health and environmental concerns become increasingly prioritized, countries and regions are imposing stricter regulations on the benzene content in automotive gasoline due to its carcinogenic nature. Catalytic cracking gasoline (FCC gasoline) is the primary component in China's automotive gasoline pool and the major source of benzene. FCC gasoline is characterized by its large volume, low benzene content, and high olefin content, making direct benzene removal challenging. However, the C6 fraction of FCC gasoline has a higher benzene content and a simpler composition, which enhances the efficiency and cost-effectiveness of benzene removal when used as the starting material. This study aims to reduce the benzene content in the C6 fraction of FCC gasoline. We investigated the effects of ionic liquid structure (cation core and substituents, anion) and temperature on the single-stage extraction efficiency of removing benzene from a model system. Additionally, we compared the performance of 1-ethyl-3-methylimidazolium thiocyanate ([EMIM][SCN]) and sulfolane as extractants, and examined the impact of various extractant-to-feed ratios and theoretical plate numbers in multi-stage countercurrent extraction on benzene removal efficiency and gasoline recovery. The results demonstrate that ionic liquids have the potential as alternatives to conventional organic solvents in removing benzene from FCC gasoline.

Keywords: ionic liquids, benzene, FCC gasoline, multi-stage extraction, selectivity

doi: [10.1360/SSC-2024-0153](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0153)