

# 新型醇胺类磁性离子液体 对燃料油脱硫性能的研究

姚培<sup>1</sup>, 朱媛媛<sup>2</sup>, 张怿涵<sup>2</sup>, 李树白<sup>1\*</sup>

(1.常州工程职业技术学院化工与制药工程学院, 江苏常州 213164;

2.常州大学石油工程学院, 江苏常州 213164)

**摘要:**利用 *N,N*-二甲基乙醇胺、溴代咪唑制备了一种新型高效率、低成本的醇胺离子液体 (ILs) 燃料油萃取脱硫剂; 将其与具备不同磁性金属中心的氯化物反应生成新型醇胺磁性离子液体 (MILs), 并用于模拟油中的二苯并噻吩 (DBT) 深度萃取脱硫。探究了油剂体积比、萃取时间、萃取温度等不同工艺条件下, 醇胺磁性离子液体对 DBT 的脱除效率, 得出最佳脱硫工艺条件, 并分析醇胺 MILs 的脱硫机理。结果表明, 油剂体积比为 6:5、最佳萃取时间为 40 min、萃取温度控制在 50℃ 时, 脱硫率达到 93%。机理研究表明, 醇胺磁性离子中 Fe<sup>3+</sup> 与 DBT 形成较为稳定的配位复合物, 具有较好的脱硫效果。

**关键词:**醇胺磁性离子液体; 二苯并噻吩; 汽油; 脱硫; 机理

中图分类号: TQ013.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)10-0148-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.10.030

## Performance of novel alkanolamine magnetic ionic liquids in removing dibenzothiophene from fuel oil

YAO Pei<sup>1</sup>, ZHU Yuan-yuan<sup>2</sup>, ZHANG Yi-han<sup>2</sup>, LI Shu-bai<sup>1\*</sup>

(1.School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Changzhou Vocational Institute of Engineering, Changzhou 213164, China; 2.School of Petroleum Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** In order to develop a low-cost and high-efficiency fuel oil desulfurization agent, alkanolamine ionic liquids (ILs) are prepared from *N,N*-dimethyl ethanolamine and bromoimidazole. Alkanolamine magnetic ionic liquids (MILs) are obtained through reaction between the prepared ILs and chlorides with different magnetic metal centers. The obtained MILs are used to remove deeply dibenzothiophene (DBT) in simulated oil. DBT removal efficiencies are studied under different process conditions such as the ratio of oil to agent, extraction time, extraction temperature, the best desulfurization process conditions are determined and the desulfurization mechanism is analyzed. The results show that the desulfurization rate reaches 93% when the optimum extraction time is 40 min, the volume ratio of oil to agent is 6:5, and extraction temperature is controlled at 50℃. It is shown that a stable coordination complex can be formed between Fe<sup>3+</sup> in MILs and DBT, contributing to a good desulfurization effect.

**Key words:** alkanolamine magnetic ionic liquid; dibenzothiophene; gasoline; desulfurization; mechanism

醇胺类离子液体因制备简单、价格合适、合成过程稳定、循环利用率高而深受中外学者的关注, 是一种较为清洁的有效脱硫剂。醇胺类 ILs 的结构基本都具备 1 个胺基和 1 个羟基, 其中的羟基能够使该 ILs 蒸气压变低。通常文献中报道较多的醇胺主要有一乙醇胺、二乙醇胺、*N,N*-二甲基乙醇胺等<sup>[1-2]</sup>。一乙醇胺、二乙醇胺使用的过程存在抗污能力太差、容易堵塞设备等问题<sup>[3]</sup>。工业上单纯使用醇胺 ILs 脱硫的例子不多, 大多数均采用醇胺 ILs 与酸的反应生成物进行脱硫。纪俊荣等<sup>[4]</sup>采用微波法以及

水热法将乙醇胺、二乙醇胺与 2 种酸反应合成醇胺类 ILs, 并对其结构进行了表征。何青等<sup>[5]</sup>讨论了 ILs 在脱硫方面的应用, 结果发现醇胺类 ILs 对二氧化硫 (SO<sub>2</sub>) 有较好的脱附性能。Qian 等<sup>[6]</sup>以烷醇胺和吡啶钠盐为原料合成了 6 种双功能性 ILs, 探讨了温度、氮气 (N<sub>2</sub>) 含量对 ILs 吸收二氧化碳 (CO<sub>2</sub>) 的影响, 循环吸附 5 次发现该 ILs 对 CO<sub>2</sub> 的吸收能力没有明显的损失, 表明这些 ILs 材料在一定的温度下能够有效吸收 CO<sub>2</sub>。Zhi 等<sup>[7]</sup>合成的醇胺类 ILs 可以较好地吸收 SO<sub>2</sub>, 循环使用 5 次后, 吸收效率有

收稿日期: 2020-11-16; 修回日期: 2021-08-09

基金项目: 国家级职业教育教师教学创新团队 (教师函 [2019]7 号); 江苏高校“青蓝工程”优秀教学团队资助项目 (苏教师函 [2020]10 号); 江苏省高职院校教师专业带头人高端研修项目资助 (苏高职培函 [2020]10 号); 江苏省工业和信息化厅项目资助 (苏财工贸 (2018)419 号); 2020 年常州工程职业技术学院院级科技创新团队资助项目 (2020); 常州市科技支撑计划 (社会发展) 资助项目 (CE20195007)

作者简介: 姚培 (1981-), 女, 博士研究生, 副教授, 主要从事绿色化工生产技术相关的研究, 641572575@qq.com; 李树白 (1979-), 男, 博士, 教授, 研究方向为精细化学品, 通讯联系人, 65459690@qq.com。

一定的下降,且吸收容量显著降低。

笔者制备了一种新型醇胺 ILs,并将其与具备不同磁性金属中心的氯化物进行反应,得到醇胺磁性离子液体(MILs),在不同的工艺条件(油剂比、萃取时间、萃取温度)下探讨醇胺 MILs 对模拟油中的 DBT 的脱除效率,得出了最佳的脱硫工艺条件,并分析醇胺 MILs 的脱硫机理。

## 1 实验材料和方法

### 1.1 材料

溴代正丁烷、溴代正辛烷、溴代正己烷、溴代十二烷、*N,N*-二甲基乙醇胺、无水三氯化铁、氯化钴、氯化锰、二苯并噻吩、正辛烷,均为分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司生产。

### 1.2 分析测试仪器

GC9790 气相色谱仪; Nicolet470 傅里叶变换红外光谱仪。

### 1.3 离子液体的制备

将等摩尔数的 *N,N*-二甲基乙醇胺以及溴代正丁烷分别滴入三口瓶中,70℃下搅拌反应 4 h,反应结束后将制得的中间体 *N,N*-二甲基乙醇胺溴代正丁烷离子液体(DMEA[ $C_4H_9$ ]Br)倒入烧杯,冷却至室温,移至干燥箱,80℃下干燥 24 h,备用。同理,按上述制备方法,采用不同烷基链的溴代烷烃与 *N,N*-二甲基乙醇胺反应,分别得到 *N,N*-二甲基乙醇胺溴代正己烷离子液体(DMEA[ $C_6H_{13}$ ]Br)、*N,N*-二甲基乙醇胺溴代正辛烷离子液体(DMEA[ $C_8H_{17}$ ]Br)、*N,N*-二甲基乙醇胺溴代正十二烷离子液体(DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br)。

将 DMEA[ $C_nH_{2n+1}$ ]Br 称重后,缓慢移至三口瓶中,再加入等摩尔数量的无水 FeCl<sub>3</sub>,滴入 5 mL 无水乙醇,70℃下机械搅拌 4 h,反应完毕后,旋蒸去除未反应的原料,得到黑色黏稠液体 DMEA[ $C_nH_{2n+1}$ ]Br/FeCl<sub>3</sub>。将其移至真空干燥箱,80℃干燥 24 h 至质量恒定,备用。DMEA[ $C_nH_{2n+1}$ ]Br 与其他磁性中心的氯化物 CoCl<sub>2</sub>、MnCl<sub>2</sub> 的反应方法亦如此。

### 1.4 离子液体脱硫实验及脱硫率和汽油回收率的计算

用天平称量 0.195 g DBT,溶于 50 mL 正辛烷中,配置成模拟汽油,使硫质量分数达到 1 000 μg/g<sup>[10]</sup>。

将 DMEA[ $C_nH_{2n+1}$ ]Br/FeCl<sub>3</sub> 与模拟汽油配置成一定比例,通过强烈的振动使其完全混合,并在不

同萃取时间及萃取温度下反应,反应完成后,将 DMEA[ $C_nH_{2n+1}$ ]Br/FeCl<sub>3</sub> 常温静置 1 h,分层。上层为模拟汽油,下层为 DMEA[ $C_nH_{2n+1}$ ]Br/FeCl<sub>3</sub>。用气相色谱仪(GC)测定上层分离出的模拟汽油中剩余的 DBT 含量,并计算脱硫率。

采用配有 FPD 检测器的气相色谱仪测定 DMEA[ $C_nH_{2n+1}$ ]Br/FeCl<sub>3</sub> 脱硫之后的剩余硫质量分数,气相色谱仪的条件设置为:进样温度为 300℃,柱温为 240℃,检测器温度为 300℃,取 0.4 μL 样品进样。计算 DMEA[ $C_nH_{2n+1}$ ]Br/FeCl<sub>3</sub> 的脱硫率及汽油回收率:

$$\text{脱硫率} = [(w_0 - w_1)/w_0] \times 100\%$$

式中: $w_0$  和  $w_1$  分别为脱硫前、后模拟汽油中硫的质量分数,μg/g。

$$\text{汽油回收率} = (m_1/m_0) \times 100\%$$

式中: $m_0$  和  $m_1$  分别为原料的质量和脱硫后模拟汽油的质量,g。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 离子液体的表征

以 DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br 为例,利用 FT-IR 对制得的醇胺磁性离子液体 DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br/FeCl<sub>3</sub> 进行红外分析,结果如图 1 所示。

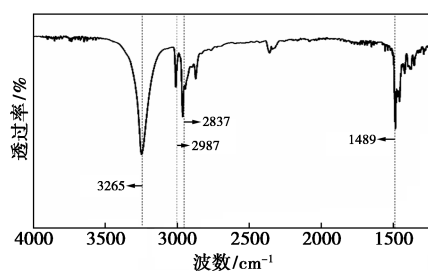


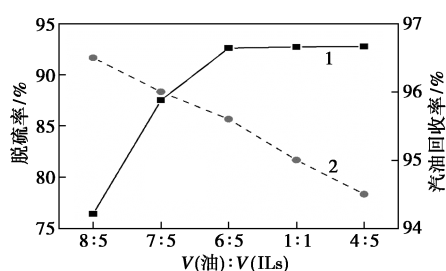
图 1 醇胺磁性离子液体的红外光谱图

由图 1 中可以看出,3 265 cm<sup>-1</sup>处为 O—H 伸缩振动的吸收峰,表示此醇胺 ILs 中存在着羟基,2 987 cm<sup>-1</sup>以及 2 837 cm<sup>-1</sup>处出现甲基、亚甲基的伸缩振动峰,1 489 cm<sup>-1</sup>处有甲基的弯曲振动以及亚甲基的振动吸收峰。根据红外光谱检测图分析可知,合成产物即为目标产物。

### 2.2 醇胺磁性离子液体的脱硫工艺优化

#### 2.2.1 油剂体积比对 DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br/FeCl<sub>3</sub> 脱硫率的影响

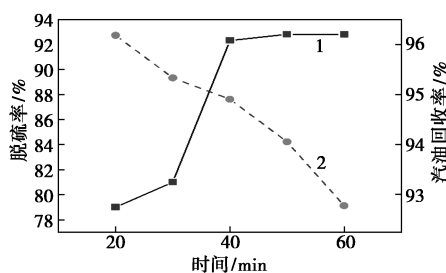
油剂体积比对 DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br/FeCl<sub>3</sub> 脱硫率以及汽油收率的影响如图 2 所示。

1—DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br/ $FeCl_3$  脱硫率;2—汽油回收率图 2 油剂体积比对 DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br/ $FeCl_3$  脱硫率以及汽油收率的影响

由图 2 可知,油剂体积比从  $V(\text{油}):V(\text{MILs})=8:5$  到  $V(\text{油}):V(\text{MILs})=4:5$  过程中,脱硫率呈直线上升后趋平缓状态,由 76% 升至 92.2%。当油剂体积比为 6:5 时,脱硫率最高达到 92% 左右,这是因为在 DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br/ $FeCl_3$  剂量不变的情况下,随着模拟汽油的量慢慢减少,加大了 DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br/ $FeCl_3$  与模拟汽油的接触面,这样,模拟汽油中的 DBT 与 DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br/ $FeCl_3$  的碰撞概率增大,因此脱硫率逐渐增大。继续减少模拟汽油的量,脱硫率无明显变化,这是由于 DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br/ $FeCl_3$  吸收 DBT 的能力已经达到饱和最佳的状态,继续减少模拟汽油的量,效果并不明显。整个脱硫反应已经达到了稳定的状态,此时汽油的回收率达到 95.5%。继续增加油剂体积比,汽油收率有所下降。所以综合考虑选择油剂体积比 6:5 较为合适。

### 2.2.2 萃取时间对 DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br/ $FeCl_3$ 脱硫率的影响

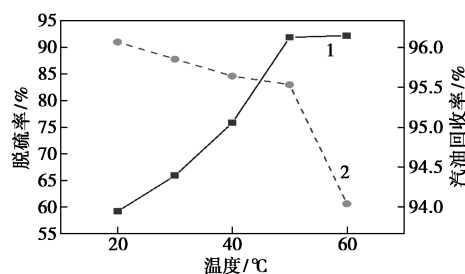
萃取时间对 DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br/ $FeCl_3$  脱硫率以及汽油收率的影响如图 3 所示。从图 3 中可以看出,萃取时间由 20 min 延长至 60 min 过程中,DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br/ $FeCl_3$  的脱硫率逐渐增大,从 79% 上升至 92%;当萃取时间达到 40 min 之后,脱硫率虽然也在增长,但是增长速度较缓慢,基本维持

1—DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br/ $FeCl_3$  脱硫率;2—汽油回收率图 3 萃取时间对 DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br/ $FeCl_3$  脱硫率以及汽油收率的影响

在 92.6% 左右,此时,汽油的回收率为 95% 左右,继续增加萃取时间,汽油收率下降明显。所以平衡脱硫率和汽油回收率的影响,选择最佳萃取时间为 40 min。

### 2.2.3 萃取温度对 DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br/ $FeCl_3$ 脱硫率的影响

萃取温度对 DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br/ $FeCl_3$  脱硫率以及汽油收率的影响如图 4 所示。由图 4 中可以看出,萃取温度从 20~60℃ 不断上升,DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br/ $FeCl_3$  的脱硫率由 58.2% 升高至 93%,提高了 35%,说明萃取温度对脱硫率会产生影响。随着温度的升高,DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br/ $FeCl_3$  的黏度变小,流动性变强,因此加大了 DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br/ $FeCl_3$  与模拟油中 DBT 的接触面积与概率,所以脱硫率变大。当萃取温度达到 50℃,DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br/ $FeCl_3$  对 DBT 的脱硫率几乎不变,达到萃取饱和。此时,汽油的回收率达到 83.5%,增加萃取温度,汽油回收率下降。这是因为萃取温度升高相应地加快了模拟汽油的挥发速度,造成相应的损失,综合考虑,最佳萃取温度控制在 50℃ 较合理。

1—DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br/ $FeCl_3$  脱硫率;2—汽油回收率图 4 萃取温度对 DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br/ $FeCl_3$  脱硫率以及汽油收率的影响

综上所述,醇胺磁性离子液体脱硫工艺最优条件:油剂体积比为 6:5、最佳萃取时间为 40 min、萃取温度为 50℃,此时,脱硫率达到 93%。

### 2.3 醇胺磁性离子液体的重复使用性能研究

为了节约成本和减少对环境的影响,对脱硫后分层的离子液体进行重复再回收利用。将脱硫后的 DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br/ $FeCl_3$  集中收集起来,80℃ 旋蒸,除去多余的模拟汽油成分,之后将旋蒸后的 DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br/ $FeCl_3$  倒入烧杯中,移至真空干燥箱,60℃ 干燥,直至 DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br/ $FeCl_3$  的质量不再产生任何变化。在最优的脱硫工艺条件下,对再生后的 DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br/ $FeCl_3$  进行重复脱硫实

验,结果如表 1 所示。由表 1 中可以看出,重复 5 次使用之后的 DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br/ $FeCl_3$  脱硫率逐渐降低,但仍然保持在 80%以上,说明该 DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br/ $FeCl_3$  具有良好的重复使用性能。

表 1 循环使用次数对 DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br/ $FeCl_3$  脱硫率的影响

回收次数	1	2	3	4	5
脱硫率/%	89.08	86.23	84.11	80.6	80.2

#### 2.4 醇胺磁性离子液体脱硫机理研究

以 DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br 为例,研究 DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br/ $FeCl_3$  萃取脱硫机理。由于 *N,N*-二甲基乙醇胺与溴代十二烷分子链之间相互作用,在 DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br 与模拟油接触的表面形成了一种微球结构,且模拟油中的硫化物 DBT 能够与阳离子中的胺基反应形成化学键,模拟油中的 DBT 不断地被萃取至 DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br/ $FeCl_3$  离子液体相中,从而能够有效地去除 DBT。同时,在 *N,N*-二甲基乙醇胺分子中,胺基与羟基等官能团上的 N、O 等原子具备提供电子对的孤对电子,可与金属离子产生配位作用形成吸附中心,且引入金属离子会使 DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br 的结构发生改变,进而改善 DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br 的理化性质以及脱硫性能<sup>[8-11]</sup>,加入  $Fe^{3+}$ ,与 DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br 反应生成的 DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br/ $FeCl_3$  可以更加有效地吸附模拟油中的 DBT,提高其脱硫性能<sup>[12-14]</sup>,这是由于  $Fe^{3+}$  的外层空轨道与 DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br 形成一种既牢固又稳定的复合物,能够较好地吸附模拟油中的 DBT。

相比其他金属离子, $Fe^{3+}$  具有无毒、环保、性价比高等特点。且  $Fe^{3+}$  是一种常见的 Lewis 酸,造价较便宜,易于应用,在脱硫体系中,这种 Lewis 酸部位有利于与反应物中的 DBT 络合<sup>[15]</sup>,起到催化萃取的作用。但过量的金属离子也会影响 DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br/ $FeCl_3$  的脱硫性能,因此在制备 DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br/ $FeCl_3$  时,要适量控制 DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br 与无水  $FeCl_3$  的配料比。图 5 显示 DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br 与不同磁性金属离子中心的氯化物反应得到的磁性离子液体脱硫率的比较。加入  $MnCl_2$  与  $CoCl_2$  反应制备出的 MILs 脱硫效果并不理想,而与  $FeCl_3$  反应制备的 DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br/ $FeCl_3$  却有较为出色的脱硫效果,这是由于 DBT 与 DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br/ $FeCl_3$  表面的  $Fe^{3+}$  产生了络合作用,此

络合作用为 DBT 与 MILs 的作用方式之一,其使 DBT 吸附并且覆盖于 DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br/ $FeCl_3$  表面<sup>[16-17]</sup>。 $Fe^{3+}$  对模拟油中的 DBT 会产生较强的匹配效应,可以为 DBT 硫原子上的孤对电子提供轨道,进行  $\pi$  络合反应。生成的络合物与 DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br/ $FeCl_3$  相互融合,模拟油中的 DBT 不断减少,进入到 DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br/ $FeCl_3$  相中,实现脱硫的目的,具体过程如图 6 所示。

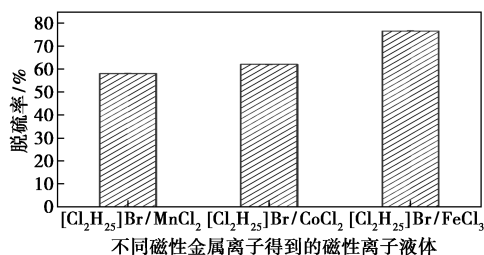


图 5 不同磁性金属离子中心的氯化物反应得到的磁性离子液体脱硫率比较

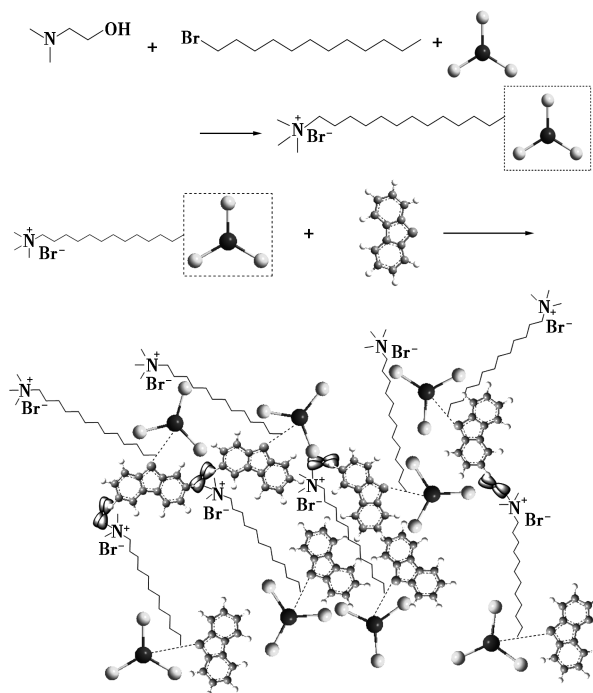


图 6 DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br/ $FeCl_3$  制备及其脱硫机理图

此外,利用外加磁场可将 DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br/ $FeCl_3$  与模拟油分离,DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br/ $FeCl_3$  相中的 DBT 也随之与模拟油分离,达到很好地脱硫效果。而 DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br/ $MnCl_2$ 、DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br/ $CoCl_2$  与模拟油中 DBT 之间形成的化学键相对较弱,因此脱硫效果不如 DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br/ $FeCl_3$ 。 $Co^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$  的加入使 MILs 的稳定性有所降低,不利

于高温下的反应,且考虑到贵金属加入会增加实验成本,所以应选择廉价且高效的金属离子进行深入研究。

### 3 结论

(1)采用不同碳链长度的醇胺 MILs 脱除模拟汽油中的 DBT,结果显示溴代十二烷烃与 *N,N*-二甲基乙醇胺反应制备的 DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br 脱硫效率最高,且与  $FeCl_3$  反应制得的 DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br/ $FeCl_3$  脱硫效果最好。

(2)DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br/ $FeCl_3$  脱硫的最优工艺条件为:油剂体积比为 6:5、萃取时间为 40 min、萃取温度为 50℃,此条件下 DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br/ $FeCl_3$  脱硫率最高,脱硫率约为 93%左右。且该 MILs 重复使用能力较高,回收 5 次之后 DMEA[ $C_{12}H_{25}$ ]Br/ $FeCl_3$  的脱硫率依旧保持 80%以上。

(3)新型醇胺类磁性离子液体制备简单、脱硫工艺易操作,离子液体、油品回收简单,为油品中脱硫提供新的方法。

### 参考文献

- [1] 王自顺.炼油厂胺液脱硫系统运行问题及分析[J].石油与天然气化工,2017,46(3):31-35.
- [2] 李亚萍,赵玉君,呼延念超,等.MDEA/DEA 脱硫脱碳混合溶液在长庆气区的应用[J].天然气工业,2009,29(10):107-110.
- [3] Cleaver B, Davies A J, Hames M D. Properties of fused polysulphides-The electrical conductivity of fused sodium and potassium polysulphides[J]. Electrochimica Acta, 1973, 18(10):719-726.
- [4] 纪俊荣,袁海涛,王建英.醇胺类离子液体的合成及表征[J].河北工业科技,2010,12(5):7-9.
- [5] 何青,陈奇,刘宝友.离子液体在二氧化硫吸收中的应用[J].河北工业科技,2011,23(2):54-56.
- [6] Qian W, Xu Y, Xie B, et al. Alkanolamine-based dual functional ionic liquids with multidentate cation coordination and pyrazolidone anion for highly efficient  $CO_2$  capture at relatively high temperature [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2017, 56(4):194-201.
- [7] Zhai L, Zhong Q, He C, et al. Hydroxyl ammonium ionic liquids synthesized by water-bath microwave: Synthesis and desulfurization [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 177(3):807-811.
- [8] Nie Y, Li C X, Wang Z H. Extractive desulfurization of fuel oil using alkylimidazole and its mixture with dialkylphosphate ionic liquids [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, 46(15):5108-5112.
- [9] 俞善信.氯化铁的催化活性及其机理的探讨[J].化学试剂,1994,(5):257-260.
- [10] Tian, Yao, Shun, et al. Deep extraction desulfurization with a novel guanidinium-based strong magnetic room-temperature ionic liquid [J]. Energy Fuels, 2016, 12(2):5-9.
- [11] Cadours R, Roquet D, Perdu G. Competitive absorption desorption of acid gas into water DEA solutions [J]. Ind Eng Chem Res, 2006, 46(1):233-241.
- [12] 张娇静,宋华,白冰,等.有机醇胺溶液中  $H_2S$  气体溶解性能评价[J].化工进展,2012,(7):1432-1436.
- [13] Huttenhuis P J G, Agrawal N J, Hogendoorn J A, et al. Gas solubility of  $H_2S$  and  $CO_2$  in aqueous solutions of *N*-methyldiethanolamine [J]. Journal of Petroleum Science & Engineering, 2007, 55(1-2):122-134.
- [14] Li C X, Furst W. Representation of  $CO_2$  and  $H_2S$  solubility in aqueous MDEA solutions using an electrolyte equation of state [J]. Chemical Engineering Science, 2000, 55(15):2975-2988.
- [15] Gu Y, Shi F, Deng Y. Research and application of ionic liquids in catalysis and separation [J]. Journal of Chemical Industry & Engineering, 2004, 55(12):1957-1963.
- [16] Zhang C Z, Huang C P, Li J W. Structures and extractive desulfurization ability of ionic liquids [J]. Chemical Researches, 2005, 16(1):23-25.
- [17] Gao H, Li Y, Wu Y, et al. Extractive desulfurization of fuel using 3-methylpyridinium-based ionic liquids [J]. Energy & Fuels, 2009, 23(2):2690-2694. ■
- [9] Ahn J, Kim H S, Pyo J, et al. Variation in crystalline phases: Controlling the selectivity between silicon and silicon carbide via magnesiothermic reduction using silica/carbon composites [J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(5):1526-1536.
- [10] Chen Y F, Zhang J Q, Chen X Q, et al. Facile preparation of hollow Si/SiC/C yolk-shell anode by one-step magnesiothermic reduction [J]. Ceramics International, 2019, 45(14):17040-17047.
- [11] Liu Z H, Zhao Y Y, He R H, et al. Yolk @ Shell  $SiO_x/C$  microspheres with semi-graphitic carbon coating on the exterior and interior surfaces for durable lithium storage [J]. Energy Storage Mater, 2019, 19:299-305.
- [12] Ashuri M, He Q, Liu Y, et al. Hollow silicon nanospheres encapsulated with a thin carbon shell: An electrochemical study [J]. Electrochimica Acta, 2016, (9):215:126-141.
- [13] Yoo H, Park E, Kim H, et al. A swelling-suppressed Si/SiO<sub>x</sub> nanosphere lithium storage material fabricated by graphene envelopment [J]. Chemical Communications, 2016, 52(51):8030-8033.
- [14] Yang Z, Lu J, Bian D, et al. Stepwise co-precipitation to synthesize  $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ , one-dimensional hierarchical structure for lithium ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2014, 272(9):144-151. ■

(上接第 147 页)