催化与分离提纯技术

# 一种低共熔溶剂在深度萃取模拟油脱硫中的应用

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，辽宁 抚顺 113001；2. 泉州理工职业学院，福建 泉州 362269）

**摘要**：以咪唑及其衍生物和 $Bu_4NBr$ 为原料，按不同原料配比，通过低温共熔得到了一系列新型低共熔溶剂（DESs），用于萃取脱除模拟油品中的二苯并噻吩（DBT），并对其最佳脱硫条件进行了考察。结果表明：当 $n$（$Bu_4NBr$）/$n$（咪唑）=0.6 时，该类 DESs 对二苯并噻吩表现出最佳萃取效果。针对 DESs 考察了剂油体积比与反应温度对脱硫效果的影响，测定了 DESs 的选择性能与重复使用性能。结果表明：在 $V$（DES）：$V$（Oil）=1：6、萃取温度为 20 ℃、萃取时间为 30 min 时，咪唑与 $Bu_4NBr$ 共熔物（DES Ⅰ）对二苯并噻吩的脱硫率达到 89.2%；经 4 次萃取后，其脱硫率达到 95.0%；相同条件下该类 DESs 对于不同噻吩类衍生物的脱除能力的顺序为：二苯并噻吩（DBT）>苯并噻吩（BT）> 4,6-二甲基二苯并噻吩（4，6-DMDBT）> 噻吩（T）；再生后脱硫效果良好；经 7 次重复萃取过程后，DESs 对 DBT 的脱硫率仍高达 86.8%。

**关键词**：低共熔溶剂；萃取；脱硫；分离提纯技术

**中图分类号**：TQ203；O621；TE624 **文献标识码**：A **文章编号**：1003-5214 (2018) 07-1176-06

# Deep Extractive Desulfrization from Model Oil by Novel Deep Eutectic Solvents

YANG Nan-nan[1], WANG Qiang[1*], DENG Gui-chun[2], ZANG Shu-liang[2]

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

**Abstract:** A series of novel deep eutectic solvents (DESs) were synthesized with imidazole, its derivatives and $Bu_4NBr$ as raw materials by low temperature eutectic method. The extraction removal of dibenzothiophene (DBT) in model oil was carried out with DESs as extraction agent and the optimum desulfurization conditions were determined. The results showed that the deep eutectic solvent with a molar ratio of $Bu_4NBr$ to imidazole of 0.6 exhibited the best extraction effect on dibenzothiophene. In addition, the effect of volume ratio of extraction agent to oil and temperature on the desulfurization rate was investigated. The selectivity and recycling performance of DESs were also investigated. The results showed that the desulfurization rate of DBT was 89.2% under the conditions of extraction agent/oil volume ratio of 1: 6, extraction temperature of 20 ℃. And the desulfurization rate could reach up to 95.0% after four times extractions. Under the same conditions, the order of removal ability of different thiophene derivatives was: DBT>benzothiophene (BT)>4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT) > thiophene (T). The deep eutectic solvent still exhibited excellent desulfurization effect for DBT after regeneration. The desulfurization rate of DBT could reach 86.8% after seven times repeated extractions.

**Key words:** deep eutectic solvents; extraction; desulfurization; separation and purification technology

**Foundation items:** Research Project of Collaborative Innovation Center of Applicative Technology of Clean Energy Resources of Department of Education of Fujian Province (2016-71)

随着私家汽车的增多，城市空气质量不断下降，环境恶化与车用燃油的品质有着密切联系。因此，世界各国对含硫污染物的排放越来越关注，通过制定各项法规来控制油品中的硫含量，为实现可持续

**收稿日期**：2017-06-02 **定用日期**：2017-11-03; **DOI:** 10.13550/j.jxhg.20170460

**基金项目**："福建省清洁能源应用技术协同创新中心"福建省教育厅项目（2016-71）

**作者简介**：杨楠楠（1992—），女，硕士生。**联系人**：王强，副教授， E-mail：qwang0124@126.com。

发展，必须着重生产低硫车用燃油[1-4]。从原油组成成分来看，硫是石油中主要杂质的组成元素之一。世界各地原油的组成又有所不同，中国原油的主要特点就是趋向重质化，重质化原油中的硫含量比较高[5]。因此，在原油加工过程中对油品进行脱硫更加有效，但噻吩及其取代化合物、苯并噻吩及其取代化合物、二苯并噻吩及其取代化合物等[6]含硫物质稳定性高，是原油中不易除去的成分，且此类含硫化合物多存在于汽油与柴油馏分中[7-9]，从而导致车用燃油硫含量过高。

目前，工业燃油主要采用 HDS（催化加氢）技术，该技术在脱除汽油、柴油中的小分子硫化物方面颇有成效，但对于含有类似芳香环共轭结构的噻吩类含硫化合物，通过 HDS 技术很难去除，且该技术存在投资、能耗、操作费用、氢耗高等缺陷[10-13]。因此，近年来出现许多非加氢脱硫技术，如溶剂萃取脱硫[14]、氧化脱硫[15]、电化学脱硫[16]等。其中，萃取脱硫技术具有操作简单、脱硫效果好、克服了其他脱硫技术工艺复杂、设备投资大等缺陷，且萃取过程的萃取剂可重复再生利用，与其他工艺相比具有很大的经济优势。

低共熔溶剂是指由一定化学计量比的氢键受体（如季铵盐）和氢键给体（如酰胺、羧酸和多元醇等化合物）组合而成的两组分或三组分低共熔混合物，其凝固点显著低于各个组分纯物质的熔点。由 Abbott[17-18]等于 2003 年首次报道，低共熔溶剂的物理化学性质与离子液体非常相似，因此也有人把它归为一类新型离子液体或其类似物，且低共熔溶剂克服了离子液体大规模工业应用的局限性，DESs 代替离子液体（ILs）作为溶剂最重要的优点之一，是 DESs 具备可以通过选择相应的成分、相对组成或含水量来定制物理性质和相变的能力。与 ILs 相比，这种“量体裁衣”的特色更加灵活，DESs 在化学计量方面没有严格的限制。DESs 是一种强极性溶剂，作为常规离子液体的多功能替代品，因为它们顺承了 ILs 的大部分优势，其中就包括在萃取脱硫方面的应用。DESs 与部分萃取性较好的离子液体一样，具有极强疏水特性，且本文研究的 DESs 的原料咪唑及其衍生物中存在含氮官能团，因此可选择性溶解部分极性或非极性溶剂。DESs 可溶解极性较强的噻吩类化合物，应用于脱除模拟油品中的芳香类噻吩，作为溶剂应用到萃取脱硫中前景更加可观。近三年来，DESs 倍受国内研究者的青睐。Wang[19]等通过混合低成本三乙胺和有机酸制备一类 DESs，研究其在萃取方面的突出作用；Tang[20]等通过使用 $AlCl_3$ 和乙酰胺或尿素共熔出一类 DESs，并针对其对于 3-甲基噻吩（3-MT）模拟油中的烯烃烷基化噻吩硫（OATS）的裂解性能进行了探讨；Lv[21]等通过共熔四丁基氯化铵与草酸盐得到一类 DESs，在一定条件下对二苯并噻吩进行氧化脱硫。

受此启发，本文选用雅培团队列出的氢键供体（HBD）咪唑及其衍生物和氢键受体（HBA）$Bu_4NBr$[22]，共熔成一系列新型 DESs，并利用其萃取性能应用于各噻吩类衍生物模拟油脱硫当中。以期研究出合成方法容易，脱硫成果显著的 DESs。

## 1　实验部分

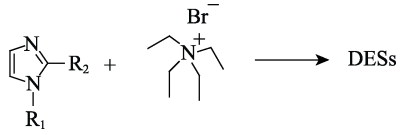
### 1.1　试剂与仪器

咪唑（质量分数 99%）、*N*-甲基咪唑（质量分数 99%）、二苯并噻吩（质量分数 98%）、4，6-二甲基二苯并噻吩（97%），上海麦克林生化科技有限公司；1，2-二甲基咪唑、苯并噻吩，质量分数 99%，阿拉丁试剂公司；四丁基溴化铵，质量分数 99%，天津市试剂一厂；噻吩，质量分数 99.5%，西亚试剂公司；异辛烷，AR，天津市富宇精细化工有限公司；环已烷（AR），国药集团化学试剂有限公司。

Varian Mercury-plus 300 MHz 核磁共振波谱仪，美国 Varian 公司；Flash 2000 元素分析仪，意大利 Carlo Erba 公司；Spectrum GX 型傅里叶变换红外光谱仪，美国 Perkin Elmer 公司；TS-2000 硫氮测定仪，江苏江分电分析仪器有限公司。

### 1.2　共熔剂的制备

共熔剂的制备过程如下所示：




式中：当 $R_1$= $R_2$=H 时，DESs=DESⅠ；当 $R_1$=$CH_3$，$R_2$=H 时，DESs=DESⅡ；当 $R_1$= $R_2$=$CH_3$ 时，DESs=DESⅢ。

按 *n*（$Bu_4NBr$）/*n*（咪唑或其衍生物）=0.2、0.4、0.6、0.8、1.0，取原料 $Bu_4NBr$ 和咪唑或其衍生物加入到 250 mL 圆底烧瓶中，将装置置于恒温水浴条件下缓慢加热并进行磁力搅拌，可观察到当温度由室温升到 60 ℃时，固体粉末完全共熔成淡黄色黏稠液体，在此条件下继续反应 1 h，待反应物混合完全，即得到 DESs。

### 1.3　共溶剂脱硫实验

配制不同噻吩衍生物的模拟油品，称取 1.47 g 二苯并噻吩完全溶解于 500 mL 异辛烷中，制得 500 mg/L DBT 模拟油；称取 1.01 g 苯并噻吩完全溶解于 500 mL 异辛烷中，制得 500 mg/L BT 模拟油；称取 0.67 g 噻吩完全溶解于 500 mL 异辛烷中，制得 500 mg/L T 模拟油；称取 1.66 g 4，6-二甲基二苯

并噻吩溶解于 500 mL 异辛烷中，制得 500 mg/L 4,6-DMDBT 模拟油。将以上模拟油品、一定量共熔的 DESs 置于双层玻璃瓶中，一定温度下恒温水浴充分搅拌一段时间，静置 10 min，等待两相完全分离后，取上层模拟油样，用硫测定仪检测模拟油中剩余总硫含量，按下式计算出脱硫率：

$$脱硫率/\%=(\rho_1-\rho_2)/\rho_1\times100$$

式中，$\rho_1$ 为模拟油品初始硫质量浓度，mg/L；$\rho_2$ 为反应结束后油品硫质量浓度，mg/L。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱分析

最佳原料物质的量之比下共熔的 DESs 的 FTIR 光谱如图 1 所示。

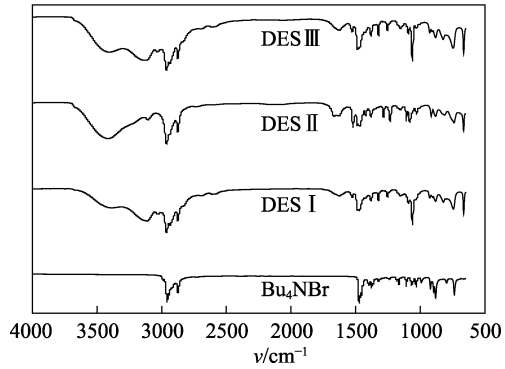



图 1 不同组成的 DESs 的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectra of DESs with different compositions

从图 1 中可以看出，3 种 DESs 的主要基团水吸收峰是一致的。3420 $cm^{-1}$ 处吸收峰为咪唑环上的 N—H 键的伸缩振动峰，在 1610、1550 $cm^{-1}$ 处吸收峰属于咪唑环上 C—N 键的面内伸缩振动，1180 $cm^{-1}$ 附近峰属于环的伸缩振动，对比 DESs 与原料的红外光谱图，2853~2960 $cm^{-1}$ 之间为原料四丁基溴化铵的甲基与亚甲基伸缩振动峰，在 DES 的谱图上，甲基和亚甲基在 1470 $cm^{-1}$ 处的 C—H 弯曲振动峰变得更钝更宽，说明四丁基胺基的 4 个饱和的烷烃链受到咪唑环的影响，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，因此熔点降低，常温下为可流动液体。

### 2.2 $^1$HNMR 表征

对 DES Ⅰ、DES Ⅰ+DBT 的核磁氢谱 $^1$HNMR 进行比较，结果如图 2 所示。

从 DES Ⅰ的图中可看出，在低共熔溶剂的共熔过程中，咪唑上的唯一活泼氢消失，符合 Abbott 所述的 DES Ⅰ共熔的机理[22]，HBD 和 HBA 之间形成氢键作用，咪唑上的活泼氢与受体 $Bu_4NBr$ 之间产生强烈氢键作用，因此导致两者熔点均降低。通常，氢键强度越大，两种原料的共融点降低的程度越大，从 DES Ⅰ+DBT 的图中可看出，活泼氢信号再次出现在 $\delta$7.35，咪唑上活泼氢信号约为 $\delta$13.4 [22]，发生萃取后降低到 $\delta$7.35，这种改变是在 DES Ⅰ溶解模拟油品中的 DBT 过程中发生的，活泼氢的化学位移降低的越多，说明这种溶解的硫越多，DES Ⅰ的萃取能力就越大，其脱硫效果也就越好[9]。

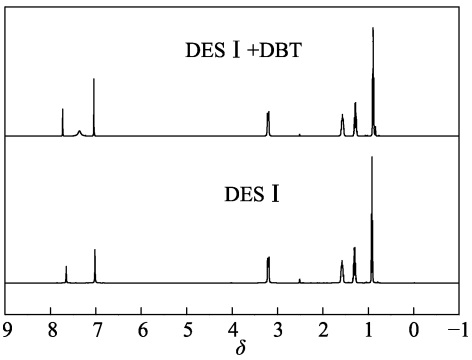



图 2 DES Ⅰ+DBT、DES Ⅰ 的 $^1$HNMR

Fig. 2 $^1$HNMR spectra of DES Ⅰ+DBT and DES Ⅰ

### 2.3 不同原料配比对脱硫率的影响

在萃取温度 20 ℃，$V$（DES）：$V$（Oil）=1：6，萃取时间 30 min 的条件下，考察了原料配比对 DBT 模拟油的脱硫效果，其结果如图 3 所示。

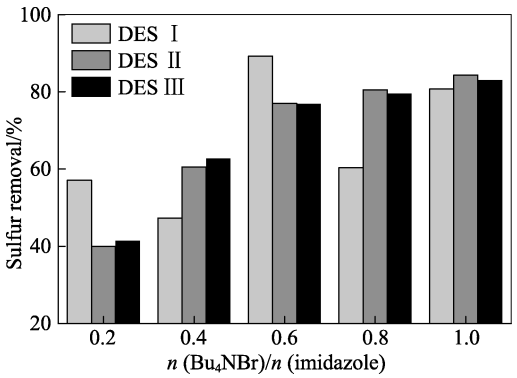



图 3 不同原料配比对脱硫率的影响

Fig. 3 Effects of different molar ratio of raw materials on the sulfur removal

从图 3 中可以看出，$n$（$Bu_4NBr$）/$n$（咪唑）不同，所对应得到的 DES 的脱硫率不同，当 $n$（$Bu_4NBr$）/$n$（咪唑）=0.6 时，DES Ⅰ达到最高脱硫率（89.5%）。实验过程中，当 $n$（$Bu_4NBr$）/$n$（咪唑）=1.0 时，反应结束后仍存在少量固体粉末混杂于共熔剂中，可看出是由于 $Bu_4NBr$ 过量导致，因此，作者推测在两种原料达到一定量比的条件下，才可能发生共熔作用，少于或超出此量比，会出现无法共熔或原料过量残余在共熔剂中的现象。为实现高脱硫率，又满足实验用量与成本，本实验选择最佳原料配比

$n$（$Bu_4NBr$）/$n$（咪唑）为 0.6。

### 2.4　剂油比对脱硫率的影响

在 $n$（$Bu_4NBr$）/$n$（咪唑）=0.6，萃取温度 20 ℃，萃取时间 30 min 的条件下，考察了剂油比〔$V$（DES）：$V$（Oil）〕对 DBT 模拟油的脱硫率的影响，结果如图 4 所示。

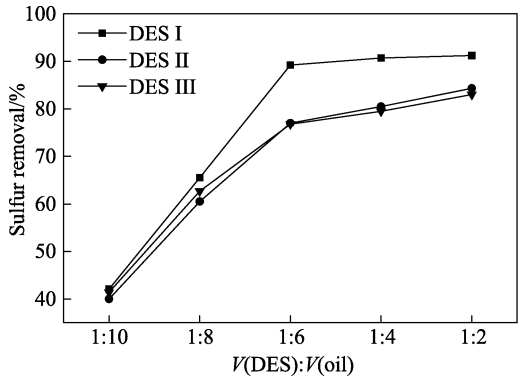



图 4　DES 和模拟油的剂油体积比对脱硫率的影响

Fig. 4　Effects of volume ratio of DES to model oil on the sulfur removal

从图 4 中可以看出，对于 3 种 DESs，脱硫率均随着剂油体积比的增加而增大，当剂油比小于 1∶6 时，DESs 与模拟油接触面积小，脱硫率低，随着剂油比逐渐增大，DESs 的用量逐渐增多，油品中的含硫化合物与 DESs 接触的机会增多，DBT 相继进入 DESs 相，脱硫率逐渐增大，但剂油比高于 1∶6 后脱硫率增速缓慢，这是由于两相之间存在滞留层，过高的 DESs 用量也难以达到深度脱硫的目的，综合考虑原子经济性原则，$V$（DES）：$V$（Oil）定为 1∶6 最佳。

### 2.5　萃取温度对脱硫率的影响

在 $n$（$Bu_4NBr$）/$n$（咪唑）=0.6，$V$（DES）：$V$（Oil）=1∶6，考察了不同萃取温度（20、30、40、50、60 ℃）对 DBT 模拟油的脱硫率的影响，结果如图 5 所示。

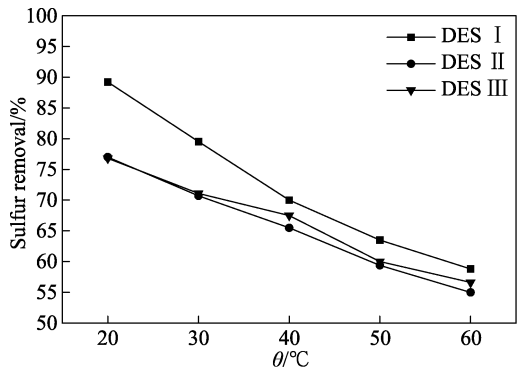



图 5　萃取温度对 DBT 脱除率的影响

Fig. 5　Effects of extraction temperature on the sulfur removal

从图 5 可以看出，对于 DES Ⅰ，随着温度升高，DESs 的脱硫能力逐渐减弱，脱硫率逐渐降低，其他两种 DESs 的脱硫效果与 DES Ⅰ有相同的趋势。ILs 应用于脱硫过程，随着萃取温度的升高，其黏度变小，流动性变强，与模拟油品的接触更加充分，从而脱硫率逐渐增大，但 DESs 自身流动性强，可以与油品相充分接触，且随着温度升高，两相间滞留层变小，DBT 进入 DESs 相后更容易挥发出来，因此，温度过高并不适宜此脱硫过程。由此表明，DESs 的萃取过程在低温条件下即可进行，与 ILs 萃取相比具有减小能耗的绝对优势。

### 2.6　DESs 的选择性

实验结果表明，在 $n$（$Bu_4NBr$）/$n$（咪唑）=0.6，$V$（DES）：$V$（Oil）=1∶6，萃取温度 20 ℃，萃取时间 30 min 的条件下，此种 DESs 对 DBT 模拟油的脱硫率很高，即说明其对二苯并噻吩具有良好的萃取作用。为了探究该 DESs 对其他噻吩类衍生物的萃取性能，在同种实验条件下，测定了该类 DESs 对噻吩模拟油、苯并噻吩模拟油、4，6-二甲基二苯并噻吩模拟油的脱硫性能，结果如表 1 所示。

表 1　对不同模拟油的脱硫效果

Table 1　Desulfurization results on different model oil

| | 脱硫率/% | | |
|---|---|---|---|
| | DES Ⅰ | DES Ⅱ | DES Ⅲ |
| DBT | 89.2 | 77.0 | 76.8 |
| BT | 63.4 | 57.3 | 55.9 |
| T | 35.8 | 30.8 | 30.0 |
| 4，6-DMDBT | 46.4 | 38.4 | 32.5 |

从表中可以看出，在相同的条件下，对 3 种不同模拟油品的脱硫能力为：DBT>BT>T，造成这一结果的关键因素是电子云密度[23]，DBT 的电子云密度较高，相比之下更容易被极化，且芳烃在萃取过程中起积极作用，因此 DBT 更容易被萃取到 DESs 相中。对于 4，6-DMDBT，其电子云密度虽高，但甲基之间的空间位阻成为了萃取过程中的主要障碍，因此其脱硫率较低。

### 2.7　DESs 的多次萃取与反萃再生

萃取剂能否大批量工业生产，对脱硫工艺具有重要意义，因此，以脱硫效果最佳的 DES Ⅰ为例，考察其多次萃取与循环再生性能。在 $n$（$Bu_4NBr$）/$n$（咪唑）=0.6，$V$（DES）：$V$（Oil）=1∶6，萃取温度 20 ℃，萃取时间 30 min 的条件下，第一次萃取步骤后，收集上层模拟油品，用新鲜的 DES Ⅰ进行第二次萃取，重复操作 3 次，结果如图 6 所示。

由图 6 可知，4 次萃取后，DES Ⅰ的脱硫率达到 95.0%，尽管此过程实现了深度脱硫，但浪费了大量的 DES Ⅰ，因此，使用反萃法对用过的 DES Ⅰ进行回收与再生。比较离子液体的反萃法再生，通常选用极性较差的溶剂环已烷作为反萃取剂，由于环烷烃与噻吩之间的作用力大于离子液体与噻吩之间的作用力[24]，可将离子液体中溶解的噻吩类物质反萃出来，使离子液体得到再生，同样方法，尝试对 DES I 进行反萃再生，每次反萃过程的反萃率如表 2 所示。

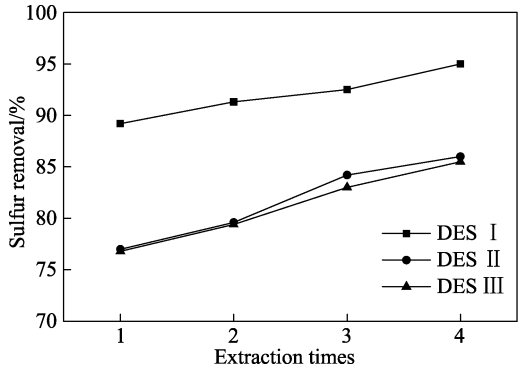



图 6 萃取次数对 DESs 脱硫率的影响

Fig. 6 Effect of extraction times on the sulfur removal

表 2 反萃取过程的收率

Table 2 Yield of the reverse extraction process

| 再生次数 | ρ（S）/（mg/L） | | 反萃率/% |
|---|---|---|---|
| | 环己烷 | DES I | |
| 0 | 0 | 475.00 | 0 |
| 1 | 160.25 | 314.00 | 33.7 |
| 2 | 146.60 | 168.15 | 46.5 |
| 3 | 133.15 | 35.00 | 79.1 |

由表 2 可看出，经 3 次反萃再生过程，DES Ⅰ中的硫含量仅为 35 mg/L，最终反萃率高达 79.1%，表明，DES Ⅰ萃取脱硫实验吸收的 DBT 已大量被反萃到环已烷中分离出去。表 3 比较了再生后共熔剂与新鲜的共熔剂的脱硫能力。

表 3 再生 DES I 的脱硫效果

Table 3 Desulfurization results of regenerated DES Ⅰ

| DES 类型 | ρ（S）/（mg/L） | | 脱硫率/% |
|---|---|---|---|
| | 萃取前 | 萃取后 | |
| 新鲜 DES Ⅰ | 500 | 52 | 89.2 |
| 一次萃取后 DES Ⅰ | 500 | 72 | 85.6 |
| 再生 DES Ⅰ | 500 | 66 | 86.8 |

由表 3 可以看出，脱硫率没有明显的下降，表明再生效果良好。再生实验的成功，也进一步验证了本文 2.2 部分阐述的 DESs 的脱硫机理。

### 2.8 DESs 的重复利用

根据 DESs 的再生实验可看出，DESs 发生一次萃取过程，再次进行萃取时仍具有较好脱硫效果，在最优反应条件下，以 DES Ⅰ为例，针对 DBT 模拟油，考察了离子液体无需再生的情况下，重复萃取使用 7 次的脱硫效果，结果如图 7 所示。

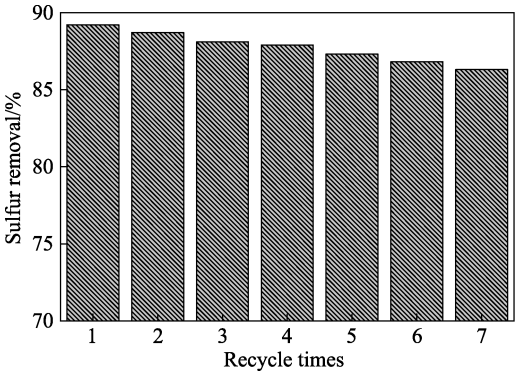



图 7 萃取次数对 DESs 脱硫率的影响

Fig. 7 Effect of extraction times on the sulfur removal by DESs

从图 7 中可以看出，在对反应体系只补充新鲜模拟油，而不做其他处理时，DES Ⅰ对 DBT 模拟油重复萃取 7 次后，脱硫率仍高达 86.8%，说明共熔所得的 DESs 对硫具有极强容纳力，重复使用性能良好。

## 3 结论

（1）以咪唑及其衍生物和 $Bu_4NBr$ 为原料，按一定的原料配比通过低温共熔法制备了一系列新型 DESs，用于萃取脱除模拟油品中的二苯并噻吩，经实验测定当 $n$（$Bu_4NBr$）/$n$（咪唑）=0.6 时，共熔的 DES 对二苯并噻吩表现出最佳萃取效果；

（2）在 $n$（$Bu_4NBr$）/$n$（咪唑）=0.6，$V$（DES）：$V$（Oil）=1∶6，萃取温度 20 ℃，萃取时间 30 min 的条件下，此类 DESs 对二苯并噻吩的脱硫率达到 89.2%；通过对 DESs 的选择性的实验，发现此种 DESs 对于不同噻吩类衍生物的脱除能力的顺序为：DBT>BT>4,6-DMDBT > T；

（3）进一步考察了此种 DESs 的再生与重复使用性能，再生后的 DESs 脱硫能力没有明显的下降，表明再生效果良好。经 7 次无需再生重复萃取过程后，DESs 对 DBT 的脱硫率仍高达 86.8%，表明共熔所得的 DESs 对硫具有极强容纳力，重复使用性能良好。

（4）本文选用雅培团队列出的氢键供体（HBD）咪唑及其衍生物和氢键受体（HBA）$Bu_4NBr$，共熔成一系列新型 DESs，并讨论其萃取性能在各噻吩类

衍生物模拟油脱硫中的应用效果，下一步重点研究其合成机理并计算合成收率，大量合成并耦合多级逆流萃取脱硫方法，以期此类 DESs 能够早日工厂化应用。

## 参考文献：


[1] Lv H Y, Deng C L, Ren W Z, *et al*. Oxidative desulfurization of model diesel using $[(C_4H_9)_4N]_6$-$Mo_7O_{24}$ as a catalyst in ionic liquids [J]. Fuel Processing Technology, 2014,119: 87-91.

[2] Zhu W S, Zhu G P, Li H M, *et al*. Oxidative desulfurization of fuel catalyzed by metal-based surfactant-type ionic liquids [J]. Journal of Molecular Catalysis A Chemical, 2011, 347(1/2): 8-14.

[3] Wang Jianlong (王建龙), Zhao Dishun(赵地顺), Zhou Erpeng (周二鹏), *et al*. Study on the application of pyridine ionic liquid in gasoline extraction and desulfurization[J]. Journal of Fuel Chemistry (燃料化学学报). 2007, 35(3): 293-295.

[4] Wei Houmin (魏厚敏), He Peng (何鹏), Wang Rui (王锐), *et al*. The development and research of automobile gasoline in China[J]. Journal of Automotive Engineering (汽车工程学报), 2013, 3(6): 457-465.

[5] Liang Wenjian (梁文坚), Bai Wenru (白文茹), Li Shunhua (李顺华). The influence and countermeasure of the quality and quality of Shengli crude oil[J]. Petroleum Processing and Chemical Engineering (石油炼制与化工), 1995, 10: 6-11.

[6] Shi Yahua (石亚华). Desulfurization in petroleum processing[M]. Beijing (北京): China Petrochemical Press (中国石化出版社), 2008: 14-18.

[7] Hua Ruixiang (花瑞香), Li Yanyan (李艳艳), Zheng Jincheng (郑锦诚), *et al*. Study on sulfide morphological distribution of gasoline fractions[J]. Chromatography (色谱), 2005, 22(5): 515-520.

[8] Xing Jinxian (邢金仙), Liu Chenguang (刘晨光). Classification of sulfur and family composition and sulfide type fraction in catalytic cracking gasoline[J]. Refining Technology and Engineering (炼油技术与工程), 2003, 33(6): 6-9.

[9] Zeng Xiaolan (曾小岚), Liu Jun (刘君), Liu Jianhua (刘建华), *et al*. Study on morphological distribution of aromatic sulfur compounds in crude oil[J]. Analytical Chemistry (分析化学), 2006, 34(11): 1546- 1550.

[10] Zhao D S, Sun Z M, Li F T, *et al*. Oxidative desulfurization of thiophene catalyzed by $(C_4H_9)_4NBr{\cdot}2C_6H_{11}NO$ coordinated ionic liquid[J]. Energy Fuels, 2008, 22: 3065-3069.

[11] Li H M, He L N, Lu J D, *et al*. Deep oxidative desulfurization of fuels catalyzed by phosphotungstic acid in ionic liquids at room temperature[J]. Energy Fuels, 2009, 23: 1354-1357.

[12] Raheel S, Graham J H.Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview[J]. Catalysis Today, 2000, 59(3): 423-442.

[13] Holberey J D, Ignacio L M, Gadi R, *et al*. Desulfurisation of oils using ionic liquids: selection of cationic and anionic components to enhance extraction efficiency[J]. Green Chemical, 2008, 10: 87-92.

[14] Hu Songqing (胡松青), Zhang Jun (张军), Liu Bing (刘冰), *et al*.Exploratory study on desulfurization of ionic liquid extraction[J]. Journal of Petroleum Science (Petroleum Processing)[石油学报(石油加工)], 2007, 23(1): 100-103.

[15] Ismagilov Z, Yashnik S, Kerzhentsev M, *et al*. Oxidative desulfurization of hydrocarbon fuels [J]. Catalysis Reviews: Science and Engineering, 2011, 53(3): 199-255.

[16] Tang Xiaodong (唐晓东), Hu Tao (胡涛), Li Jingjing (李晶晶), *et al*. Research progress of electrochemical desulfurization for automotive fuel[J]. Chemical Progress (化工进展), 2015, 34(5): 1277-1282.

[17] Abbott A P, Capper G, Davies D L, *et al*.Preparation of novel, moisture- stable, Lewis- acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains. Chemical Communications, 2001, (19): 2010-2011.

[18] Abbott A P, Capper G, Davies D L, *et al*.Ionic liquids based upon metal halide/substituted quaternary ammonium salt mixtures. Inorganic Chemistry, 2004,43 (11): 3447-3452.

[19] Wang X, Jiang W, Zhu W, *et al*. A simple and cost effective extractive desulfurization process with novel deep eutectic solvents[J]. RSC Advance, 2016, 6(36): 30345-30352.

[20] Tang X D, Zhang Y F, Li J J. Alkylation of thiophenic compounds catalyzed by deep eutectic solvents[J]. Catalysis Communications, 2015, 70:40-43.

[21] Lü H Y, Li P C, Deng C L, *et al*. Deep catalytic oxidative desulfurization (ODS) of dibenzothiophene (DBT) with oxalate-based deep eutectic solvents (DESs)[J]. Chemical Communications, 2015, 51(53): 10703-10706.

[22] María F, Adriaan B, Maaike C K. Low-transition-temperature mixtures (Lttms): a new generation of DES Ⅰgner solvents[J]. Angewandte Chemie,2013, 52(11): 3074-3085.

[23] Otsuki S, Nonaka T, Takashirna N, *et al*.Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction[J]. Energy Fuels, 2000, 14(6): 1232-1239.

[24] Wang Shidong (王世东). Study on application of recovery technology of functional liquid desulfurizer[D]. Fushun: Liaoning Shihua University, 2015.


（上接第 1175 页）


[20] Qi Xiaoni (祁小妮), Sui Ying (隋英), Li Zhenliang (李振亮), *et al*. Optimization of flavonoids extraction technology from *Cuscuta* Chinensis by response surface methodology and its antioxidant activity[J]. China Brewing (中国酿造), 2015, 34(8): 35-38.

[21] Qi Xiaoni (祁小妮), Lin Nannan (林楠楠), Li Zhenliang (李振亮), *et al*. Optimization the extraction process of flavonoids by response surface methodology from the Rehmannia and its antioxidant activity[J]. Food and Fermentation Industies(食品与发酵工业), 2016, 42(2): 231-235.

[22] He Chuanbo (何传波), Wei Haocheng (魏好程), Xiong Hejian (熊何健), *et al*. Extraction and antioxidant activities of flavonoids from *Laminaria japonica* as affected by enzymatic hydrolysis and microwave [J]. Food Science (食品科学), 2013, 34(18): 51-55.

[23] Fu Liang (付亮), Yuan Jingya (袁璟亚), Ding Chunbang (丁春邦), *et al*. Flavonoids extraction from residue of *Epimedium* and its antioxidant activity evaluation[J].Science and Technology of Food Industry (食品工业科技), 2016, 37(1): 116-120.

[24] Tao Yongyuan (陶永元), Shu Kangyun (舒康云), Dong Hongli (董洪丽), *et al*. Extraction and antioxidant ability of flavonoids from passion fruit[J]. Food Research and Development (食品研究与开发), 2014, 35(17): 25-29.

[25] Can Jinyuan (蔡锦源), Wei Kunhua (韦坤华), Xiong Jianwen (熊建文), *et al*. Extraction of flavonoids from *Sophora* tonkinensis Gapnep and their antioxidant and antibacterial activities[J].Fine Chemicals (精细化工), 2017, 34(3): 285-293.

[26] Lan Yansu (兰艳素), Li Changjiang (李长江), Qi Zhaopeng (亓昭鹏), *et al*. Optimizationg of microwave-assisted extraction of total flavonoids from *Sophora* tonkinensis by using response surface methodology[J]. Chinese Traditional Patent Medicine (中成药), 2015, 37(6): 1360-1363.

[27] Zhang G W, Hu M M, Li H, *et al.* Optimization of microwave-assisted enzymatic extraction of polyphenols from waste peanut shells and evaluation of its antioxidant and antibacterial activities in *vitro*[J]. Food and Bioproducts Processing, 2013, 91: 158-168.

[28] Guo Wenjuan (郭文娟), Wang Na (王娜), Wang Nana (王娜娜), *et al.* Ultrasonic-assisted ethanol extraction of flavonoids from Hawthorn seed and their antioxidant activity[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2016, 33(2): 152-156.