

银盐低共熔萃取剂的制备及在长链 烯烃/烷烃分离中的应用

狄亚明¹, 刘世卿¹, 周海强¹, 余韦鹏¹, 米普科¹,
牟玉强², 王力博²

(1. 华东理工大学材料科学与工程学院, 上海先进聚合物材料重点实验室, 上海 200237;
2. 中国石油天然气股份有限公司大庆化工研究中心, 大庆 163714)

摘要 低共熔溶剂(DES)具有制备简单、价格低廉和毒性低等优点, 已广泛应用于共沸物的分离, 但在分离长链 α -烯烃方面的应用鲜有报道. 利用银离子与烯烃双键的络合作用可实现烯烃/烷烃的有效分离. 本文以3种常见银盐为氢键受体(HBA), 3种酰胺有机物和丙三醇为氢键供体(HBD), 合成了6种银盐低共熔溶剂(Ag-DES), 并应用于长链 α -烯烃(C_8 和 C_{10})的分离, 研究了萃取温度和银离子浓度对 α -烯烃分离效果的影响. 采用红外光谱分析、量子化学几何构型优化及静电势分析对Ag-DES进行了表征. 气相色谱-质谱联用(GC-MS)测试结果表明, 大部分DES可有效分离烯烃, 对1-辛烯的选择性为5.86~31.40, 对1-癸烯的选择性为4.78~15.81. 实验结果表明, 银盐的晶格能越低且Ag-DES中银离子与羰基络合程度越弱, 越有利于银离子络合烯烃, Ag-DES分离烯烃的效果越好. 同时, 烯烃链越长, 其双键性越弱, 分离效果越差.

关键词 烯烃分离; 低共熔溶剂; 络合萃取

中图分类号 O614; TQ028

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240100

Preparation of Silver-based Deep Eutectic Solvents and Their Application in Separation of Long-chain Olefins/Alkanes

DI Yaming¹, LIU Shiqing¹, ZHOU Haiqiang¹, YU Weipeng¹,
MI Puke^{1*}, MU Yuqiang², WANG Libo²

(1. Shanghai Key Laboratory of Advanced Polymeric Materials, School of Materials Science and Engineering,
East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2. Daging Petrochemical Research Center, PetroChina Company Limited, Daqing 163714, China)

Abstract Deep eutectic solvents (DESs) have the advantages of simple preparation, low price, and low toxicity. They have been widely used in azeotrope separation, but are rarely used in the separation of long-chain α -olefins. Based on the complexation of silver ions and olefin double bonds, effective separation of olefins/alkanes can be achieved. In this paper, six silver-based DESs (Ag-DESs) are synthesized with three common metal silver salts as hydrogen bond acceptors (HBA), three amide organic compounds and glycerol as hydrogen bond donors (HBD), and are applied to the separation of long-chain α -olefins (C_8 , C_{10}). The effects of extraction temperature and silver ion concentration on the separation effect of α -olefins are explored. The Ag-DESs are characterized through infrared spectral analysis, quantum chemical geometry configuration optimization and electrostatic potential analysis. The results of gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) characterization show that most DESs act as an extractant

收稿日期: 2024-02-29. 网络首发日期: 2024-04-30.

联系人简介: 米普科, 男, 博士, 教授, 主要从事聚乙烯和聚烯烃材料方面的研究. E-mail: pkmi@ecust.edu.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目(批准号: 2017YFB0306701)资助.

Supported by the National Key Research and Development Program of China(No.2017YFB0306701).

that can effectively separate olefins and are selective for olefins. The selectivity to 1-octene ranges from 5.86 to 31.40, and the selectivity to 1-decene ranges from 4.78 to 15.81. The results show that the low lattice energy of silver salt and the weak complexation degree of silver ion and carbonyl group are conducive to the complexation of silver ion to olefin, so it can be more efficient to separate olefin. The separation effect is also related to the chain length of the olefin, the longer the chain length is, the weaker the double bond of the olefin and the worse the separation effect will be.

Keywords Olefin separation; Deep eutectic solvent; Complex extraction

长链 α -烯烃(LAO)在精细化工领域具有广泛的应用^[1]. 费托(Fischer-Tropsch)合成法是重要的煤间接液化技术之一,其油相产物主要是正构和异构的烷烃及烯烃,其中正构烷烃占32.7%,以 $C_8\sim C_{12}$ α -烯烃为主^[2]. 工业上为得到某一特定的 α -烯烃,需根据沸点的不同蒸馏得到各碳数的窄馏分,然后进行同碳数烯烃/烷烃的分离,但同碳数的烯烃和烷烃沸点仅相差2~3 °C,如使用精馏分离工艺,所需塔板数和能耗极大^[3]. 因此,开发低能耗、低成本和高选择性的同碳数长链 α -烯烃/烷烃的分离方法意义重大.

目前,对 C_6 以下 α -烯烃/烷烃的分离工艺已经较成熟,对 $C_6\sim C_8$ α -烯烃/烷烃的分离也已有很多报道,但对 C_8 以上的长链 α -烯烃/烷烃的分离研究较少. 烯烃的双键可与部分金属离子络合,利用这一特性,可在烯烃和烷烃的混合液中引入金属离子,从而实现有效分离^[4]. Li等^[5]研究了17种咪唑基离子液体对1-己烯和正己烷混合液的分离效果,结果表明,所有离子液体均对该体系的分离有效且含银离子的萃取剂分离效果突出. 但在合成过程中,大部分离子液体使用了有毒有害溶剂,并存在原子利用率低、提纯和回收困难、制备成本高以及周期长的缺点^[6-8]. Yang等^[9]利用分子筛或金属有机框架(MOF)吸附烯烃,发现对 C_4 以下的气态烯烃吸附及分离效果显著,但随着碳链的增长,由于分子体积变大,所占据的孔道体积变大且难以扩散,吸附及分离效果均变差,以至无法对1-癸烯进行吸附及分离.

近年来,低共熔溶剂(DES)已成为烯烃/烷烃分离的研究热点. DES具有成本低、合成方法简单、对环境友好、生物降解性高、挥发性低和溶解力高等独特的理化性质,是一种新型的绿色溶剂. Li等^[10]以三氟甲烷磺酸银为氢键受体(HBA),*N,N*-二甲基苯甲酰胺(DMBA)为氢键供体(HBD)合成了DES,并将其用于1-辛烯和正辛烷的分离,获得了优异的分离效果. 但其仅于-5~160 °C有效,且不可分离 C_{10} 烯烃和烷烃. Xu等^[11]设计了一种新型DES,通过将DES和CuCl限制在多孔载体中,构建了稳定的铜修饰的DES基支撑液膜(Cu-DESMs),实现了对乙烯/乙烷的高效分离. 但制膜过程繁琐,成本较高,难以大规模应用. DES已广泛应用于气体混合物中酸性气体的吸收、生物活性化合物的提取、金属离子或氧化物的提取、油中的酚类化合物及芳香族化合物的提取、燃料脱硫和生物柴油提纯等相关领域,但鲜有在长链烯烃/烷烃分离中应用的报道^[12].

本文选用3种银盐为HBA,4种有机物为HBD,合成了6种DES. 将合成的多种DES应用于1-癸烯/正癸烷混合液的分离中,研究了HBA与HBD的种类对烯烃分离的影响,选出了最佳DES,并研究了萃取温度和银离子浓度对长链 α -烯烃(C_8 和 C_{10})的分配系数和选择性的影响.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸银(AgN),国药集团化学试剂有限公司;三氟乙酸银(AgC)和三氟甲烷磺酸银(AgS),上海皓鸿生物医药科技有限公司;*N*-甲基苯甲酰胺(NMB),上海迈瑞尔生化科技有限公司;*N*-甲基甲酰胺(NMF)、乙酰胺(Aa)、丙三醇(GC)、1-辛烯(纯度98%)和正辛烷(纯度99%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;1-癸烯(纯度98%),江苏安淮化工科技有限公司;正癸烷(纯度99%),上海颖汉化工科技有限公司;高纯氮气(纯度99.999%),上海加杰特种气体有限公司;高纯氦气(纯度99.999%),上海申中气体有限公司. 以上试剂若非特别说明,均为分析纯.

Agilent-7820A-GC/5977B-MSD 型气相色谱-质谱联用仪(GC-MS), 安捷伦科技有限公司; Nicolet is50 傅里叶变换红外光谱仪(FTIR), 美国热电公司; METTLER TGA2 型热重分析仪(TGA), 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司.

1.2 实验过程

1.2.1 低共熔溶剂的制备 按照一定的摩尔比称取 HBA 和 HBD 加入到三口烧瓶中, 于 65 °C 油浴、避光条件下充分搅拌 1.5 h 后, 形成淡黄色黏稠液体, 转移至棕色试剂瓶中. 制备的 6 种 DES 使用试剂名称的英文缩写来命名, 如以三氟甲烷磺酸银(Ags)和乙酰胺(Aa)合成的 DES 记作 Ags-Aa-DES.

1.2.2 萃取实验 以分离 1-癸烯实验为例, 按照比例配制好 1-癸烯/正癸烷混合液, 将混合液放入棕色三口烧瓶中, 加入 DES (由于制备的 DES 在室温下黏度较大, 可先加热至 50 °C, 再加入三口烧瓶中), 在设定温度下充分搅拌 1.5 h, 达到络合反应平衡后, 倒入棕色试剂瓶中, 于萃取反应温度下静置 1.5 h, 此时, 体系形成两相, 下层为萃取相, 富含 1-癸烯和 DES; 上层为萃余相, 富含正癸烷. 取出上层清液, 稀释后使用 GC-MS 检测 1-癸烯和正癸烷的含量. 由于银盐见光易分解, 实验需在避光条件下完成. 在 15 °C 下, 以 NMB 为 HBD, 考察了不同 HBA 对分离效果的影响; 以 Ags 为 HBA, 考察了不同 HBD 对分离效果的影响. $n(\text{HBA}) : n(\text{HBD}) = 1 : 2$, $n(\text{Ag}) : n(1\text{-Decene}) = 1 : 0.8$, $n(1\text{-Decene}) : n(n\text{-Decane}) = 1 : 1$.

1.2.3 GC-MS 分析 使用高纯氦气为载气, 毛细管色谱柱型号为 HP-5MS, 进样口温度为 250 °C, 柱升温程序设定如下: 在 35 °C 保持 4 min, 随后以 8 °C/min 的速率升至 300 °C, 保持 10 min. 质谱接口温度和离子源温度均为 250 °C, 电离方式为电子电离(EI), 采用全扫描的总离子流图定性, 选择离子检测定量. 利用公式(1)和(2)计算萃余相的组成:

$$m_{1\text{-Decene}}^{\text{R}} = \frac{n_1 V_{\text{R}} D}{10^6} \quad (1)$$

$$m_{n\text{-Decane}}^{\text{R}} = \frac{n_2 V_{\text{R}} D}{10^6} \quad (2)$$

式(1)和(2)中: $m_{1\text{-Decene}}^{\text{R}}$ 和 $m_{n\text{-Decane}}^{\text{R}}$ (g) 分别为萃余相中 1-癸烯和正癸烷的质量; n_1 和 n_2 ($\mu\text{g/mL}$) 分别为通过外标曲线法计算得出的 1-癸烯和正癸烷的浓度; V_{R} (mL) 为萃余相的体积; D 为稀释倍数.

根据质量衡算得到:

$$m_{\text{DES}}^{\text{R}} = m^{\text{R}} - m_{1\text{-Decene}}^{\text{R}} - m_{n\text{-Decane}}^{\text{R}} \quad (3)$$

$$m_{1\text{-Decene}}^{\text{E}} = M_{1\text{-Decene}} - m_{1\text{-Decene}}^{\text{R}} \quad (4)$$

$$m_{n\text{-Decane}}^{\text{E}} = M_{n\text{-Decane}} - m_{n\text{-Decane}}^{\text{R}} \quad (5)$$

$$m_{\text{DES}}^{\text{E}} = M_{\text{DES}} - m_{1\text{-Decene}}^{\text{E}} - m_{n\text{-Decane}}^{\text{E}} \quad (6)$$

式(3)~(6)中: $m_{\text{DES}}^{\text{R}}$ 和 $m_{\text{DES}}^{\text{E}}$ (g) 分别为萃余相和萃取相中 DES 的质量; $m_{1\text{-Decene}}^{\text{E}}$ 和 $m_{n\text{-Decane}}^{\text{E}}$ (g) 分别为萃取相中 1-癸烯和正癸烷的质量; $M_{1\text{-Decene}}$ 和 $M_{n\text{-Decane}}$ (g) 分别为混合液中 1-癸烯和正癸烷的质量; M_{DES} (g) 为加入的低共熔萃取剂的总质量.

衡量分离效果的两个指标[分配系数(D)和选择性(S)]按下式计算:

$$D_i = \frac{x_i^{\text{E}}}{x_i^{\text{R}}} \quad (7)$$

$$S_{ij} = \frac{D_i}{D_j} \quad (8)$$

式(7)和(8)中: x_i^{E} 和 x_i^{R} 为组分 i 分别在萃取相和萃余相中的摩尔分数.

1.2.4 红外光谱和热重分析 在 4000~400 cm^{-1} 范围内于分辨率 0.09 cm^{-1} 下进行红外光谱测试. 在氮气气氛下, 以 10 °C/min 的速率从室温升至 800 °C, 对 Ag-NMB-DES 进行热重测试.

1.2.5 量化计算 采用 Gaussian 09 软件, 在 M062X 泛函 def2tzvp 基组下, 对 AgSO_3CF_3 , Aa, NMF, NMB 及合成的 Ags-DES 进行几何构型优化, 再对优化好的构型进行静电势(ESP)分析^[10], 从分子水平上研究 DES 的合成与烯烃分离差异性.

2 结果与讨论

2.1 不同氢键受体对1-癸烯分配系数和选择性的影响

以季铵盐和季磷盐为HBA的DES对烯烃分离效果不佳^[13],利用银离子与烯烃可双键络合的特点,并考虑成本因素,本文研究了以3种不同银盐为HBA的DES对1-癸烯的分配系数与选择性的影响(图1).在Agn-NMB-DES体系中,1-癸烯的分配系数小于正癸烷的分配系数,选择性小于1,说明正癸烷更易溶于DES相中,该体系不能用于1-癸烯/正癸烷的分离;在Ags-NMB-DES和Agc-NMB-DES体系中,1-癸烯的分配系数均大于正癸烷的分配系数,且1-癸烯的选择性分别为10.67和2.22,表明这两种体系均可用于1-癸烯/正癸烷混合液的分离.其中,Ags-NMB-DES的分离效果明显优于Agc-NMB-DES,这与银盐的晶格能有关^[14].晶格能是使盐的晶体结构熔化所需要的能量,强相互作用的阴离子和阳离子可形成具有高晶格能的盐.银盐与HBD混合后,银盐的阴离子与HBD形成新的大基团,晶体结构发生改变,银盐由固体转变为液体,此时,银离子仅受大基团的静电引力影响.在萃取时,银离子与大基团的相互作用限制了其与烯烃的络合.因此,低晶格能银盐的阳/阴离子相互作用较弱,有利于银离子-烯烃络合物的形成.银离子-烯烃络合与银原子和最近阴离子间的中心距离有关,中心距离越大,烯烃越易接近银原子,银离子-烯烃络合越易发生.Ags的晶格能最小且 CF_3SO_3^- 离子半径最大,最有利于烯烃的络合,Ags-NMB-DES分离效果最好,因此,选取Ags为HBA进行后续实验.

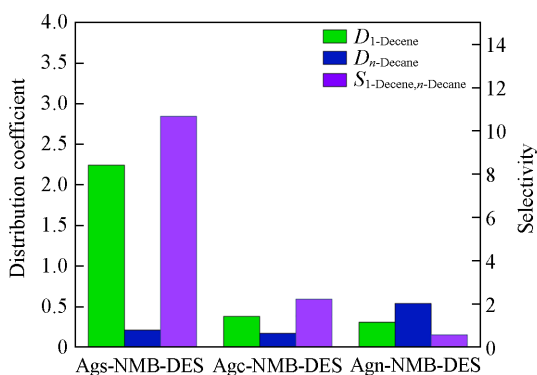


Fig. 1 Influence of HBA on decene distribution coefficient and selectivity

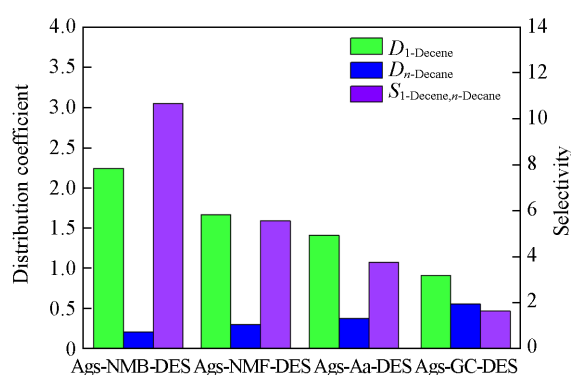


Fig. 2 Influence of HBD on decene distribution coefficient and selectivity

2.2 不同氢键供体对1-癸烯分配系数和选择性的影响

酰胺、苯酰胺和醇等含有较多的HBD($\text{N}-\text{CH}_3$ 和 $\text{O}-\text{H}$),均可与Ags以任意比例共混形成DES,且 Ag^+ 与富电子的氧络合可提高化合物的稳定性^[10].分别选择NMB, NMF, Aa和GC为HBD,与Ags组成DES,研究了不同HBD对1-癸烯分配系数和选择性的影响.实验结果如图2所示,Ags与这3种HBD共熔制备的DES对1-癸烯的选择性均大于1.5,均可用于分离1-癸烯/正癸烷混合液.HBD对萃取选择性的影响为苯酰胺>酰胺>丙三醇.

银离子-烯烃络合物的生成和稳定性取决于银离子和烯烃间轨道的重叠程度,这是由电子效应和空间效应共同决定的^[4].HBD的加入使银盐从固体转变为液体,并具备了离子液体的性质,获得了可与烯烃络合的+1价态的银离子.酰胺基的羰基和羟基的氧均富电子,会与烯烃双键竞争与银离子的配位^[15].GC的3个羟基氧原子对银离子的吸引力较强,导致银离子达到饱和,难以与1-癸烯络合.酰胺类HBD由于N上的孤对电子与羰基上 π 电子形成 $p-\pi$ 共轭,降低了羰基氧上的电子云密度,同时,氧原子数量小于GC,银离子的部分空轨道与羰基氧络合后,仍有空余轨道可接纳烯烃双键电子而形成络合,因此,酰胺类的DES对1-癸烯的选择性远大于多元醇类.

NMB, NMF和Aa均为酰胺类有机物,将其作为HBD时,对1-癸烯选择性的影响为 $\text{NMB} > \text{NMF} > \text{Aa}$.与Aa相比,NMF的双甲基虽为推电子基团,增加了氧原子的电子云密度,但其空间位阻限制了银离子的靠近,银离子与 $\text{C}=\text{O}$ 的距离越远,两者轨道的重叠程度越低,被占据的空轨道越少.NMB的苯

环一方面可与羰基形成 $p-\pi$ 共轭,降低氧原子的电子云密度,另一方面其大的空间位阻限制了银离子的靠近,因此,NMB为HBD的Ags-DES分离效果最好,NMF次之,Aa最差.综上所述,酰胺类HBD对1-癸烯的选择性的影响主要源于空间位阻作用,因此,选取NMB为HBD进行后续实验.

2.3 萃取温度对分离效果的影响

研究了低共熔萃取剂Ags-NMB-DES的萃取温度对1-辛烯和1-癸烯分配系数和选择性的影响,结果如图3所示.萃取温度对1-辛烯和1-癸烯分配系数及选择性的影响规律相似.随着萃取温度的升高,1-辛烯和1-癸烯的选择性先增大再减小.在5~45 °C范围内,Ags-NMB-DES对烯烃的分配系数随温度的升高而逐渐减小,且温度对烷烃分配系数的影响大于烯烃.烯烃和烷烃的分配系数与络合反应和物理溶解有关,银离子与烯烃的络合反应为放热反应^[16],低温有利于络合反应的发生,因此,温度低时烯烃的分配系数大.但并非温度越低越有利于烯烃的分离,当温度降至-5 °C时,烯烃的分配系数反而减小.由文献^[17]可知,DES的黏度与温度的关系可用Arrhenius公式描述,随着温度的降低,DES的黏度升高.因此,在低温萃取时,DES黏度较大,不利于体系的传质及液体的扩散,导致烯烃难以与银离子络合.随着温度的升高,络合反应受到抑制,烯烃的分配系数逐渐减小.正癸烷的溶解性随温度升高而增强,导致烷烃的分配系数增大.因此,络合反应和物理溶解共同作用导致烯烃的选择性随温度升高先增大后减小,在15 °C时分离效果最佳,此时萃取剂对1-辛烯和1-癸烯的选择性分别为14.49和10.67.当烯烃的双键与银离子反应生成络合物时,烯烃双键的电子向银离子偏移,烯烃的双键性减弱,极性与烷烃相近,此时,络合物对烷烃有较好的溶解性,因此,萃取温度在5 °C时烷烃的分配系数略高于15 °C时烷烃的分配系数.

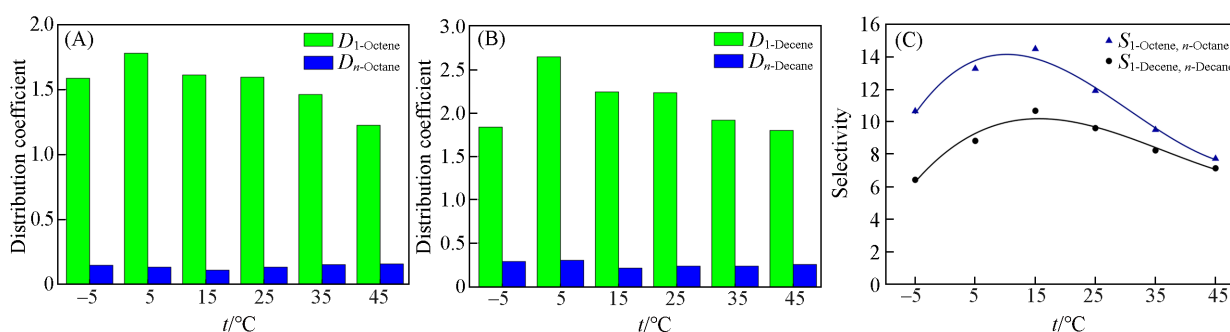


Fig. 3 Influence of extraction temperature on the distribution coefficient(A, B) and selectivity(C) of long-chain α -olefins

Experiment conditions: $t = -5 \sim 45$ °C, $n(\text{Ag}^+) : n(1\text{-Octene}) = 1 : 1.0$; $n(\text{Ag}^+) : n(1\text{-Decene}) = 1 : 0.8$, $n(\text{Ags}) = 0.02$ mol, $n(\text{Ags}) : n(\text{NMB}) = 1 : 2$, $n(\text{olefin}) : n(\text{alkane}) = 1 : 1$.

2.4 银离子与烯烃摩尔比对分离效果的影响

研究了银离子与烯烃的摩尔比对Ags-NMB-DES萃取1-辛烯和1-癸烯的分配系数和选择性的影响,结果如图4所示.随着银离子与烯烃摩尔比的增大,烯烃和烷烃的分配系数呈相反的变化趋势.当银离子与烯烃的摩尔比较小时,体系中活泼的银离子多而烯烃少,烯烃全部与银离子络合.银离子与烯烃摩尔比为1:0.6时,1-辛烯和1-癸烯的选择性达最大值,分别为31.40和15.81.随着银离子与烯烃的摩尔比的增加,银离子的活性位点逐渐达到饱和.银离子与1-辛烯的摩尔比为1:1.0和银离子与1-癸烯摩尔比为1:0.8时,银离子的利用率最大,且表现出较好的分离性能.继续增加烯烃的投入,烯烃的分配系数逐渐减小后趋于恒定.烷烃在萃取相的分布仅靠物理溶解,随着烯烃含量的增多,根据相似相溶原理,萃取相中的正癸烷稍有增加,导致烷烃的分配系数小幅增大.选择性是烯烃与烷烃分配系数的比值,因此,烯烃选择性随着银离子与烯烃摩尔比的增大而减少.

由温度和银离子浓度对烯烃选择性的影响可见,1-辛烯和1-癸烯的选择性变化规律一致,但1-癸烯的选择性始终小于1-辛烯的,说明Ag-DES可有效分离烯烃和烷烃;但是随着碳链的增长,烯烃的双键性减弱,且萃取时形成的络合物对长链烷烃的溶解性增强,两者共同作用导致相同Ag-DES对烯烃的分离效果随着碳链的增长而减弱.

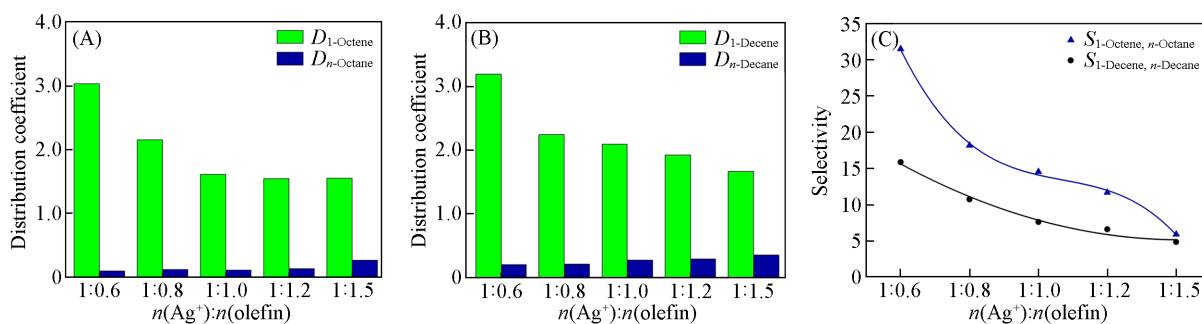


Fig. 4 Influence of molar ratio of silver ion to olefin on the distribution coefficient (A, B) and selectivity (C) of long-chain α -olefin

Experiment conditions: $t=15\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n(\text{Ag}^+):n(\text{olefin})=1:0.6\text{--}1:1.5$, $n(\text{Ags})=0.02\text{ mol}$, $n(\text{Ags}):n(\text{NMB})=1:2$, $n(\text{olefin}):n(\text{alkane})=1:1$.

2.5 热重分析

Ags-NMB-DES的热重曲线如图5所示。在室温~205 $^{\circ}\text{C}$ 区间，Ags-NMB-DES有5.0%的质量损失，为萃取剂中易挥发组分的失去所致；在205~344 $^{\circ}\text{C}$ 区间，体系失重44.0%，为NMB的挥发所致；344 $^{\circ}\text{C}$ 之后的失重为Ags的分解所致，最终剩余不挥发物质约22.7%。在实验中发现，当温度低于0 $^{\circ}\text{C}$ 时，Ags-NMB-DES的黏度急剧增大，当温度低于-5 $^{\circ}\text{C}$ 时析出白色晶体，因此，Ags-NMB-DES的使用温度为-5~205 $^{\circ}\text{C}$ 。

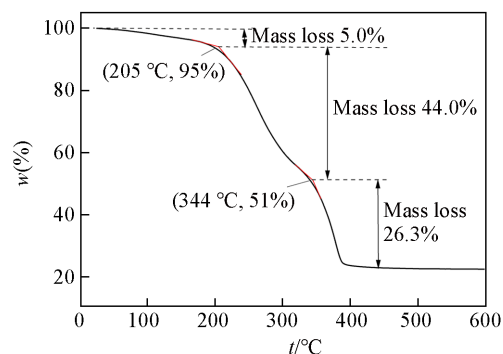


Fig. 5 Thermogravimetric curve of Ags-NMB-DES extractant in nitrogen atmosphere at 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

2.6 红外光谱分析

氢键是DES合成中重要的非共价相互作用之一，对其理化性质有重要影响^[18]，可通过对比反应前后化合物的红外光谱中峰强度及波数的变化来判断DES的生成。

在3种酰胺类HBD的Ags-DES的FTIR谱图(图6)中，在1259.60和652.47 cm^{-1} 处的峰分别为Ags

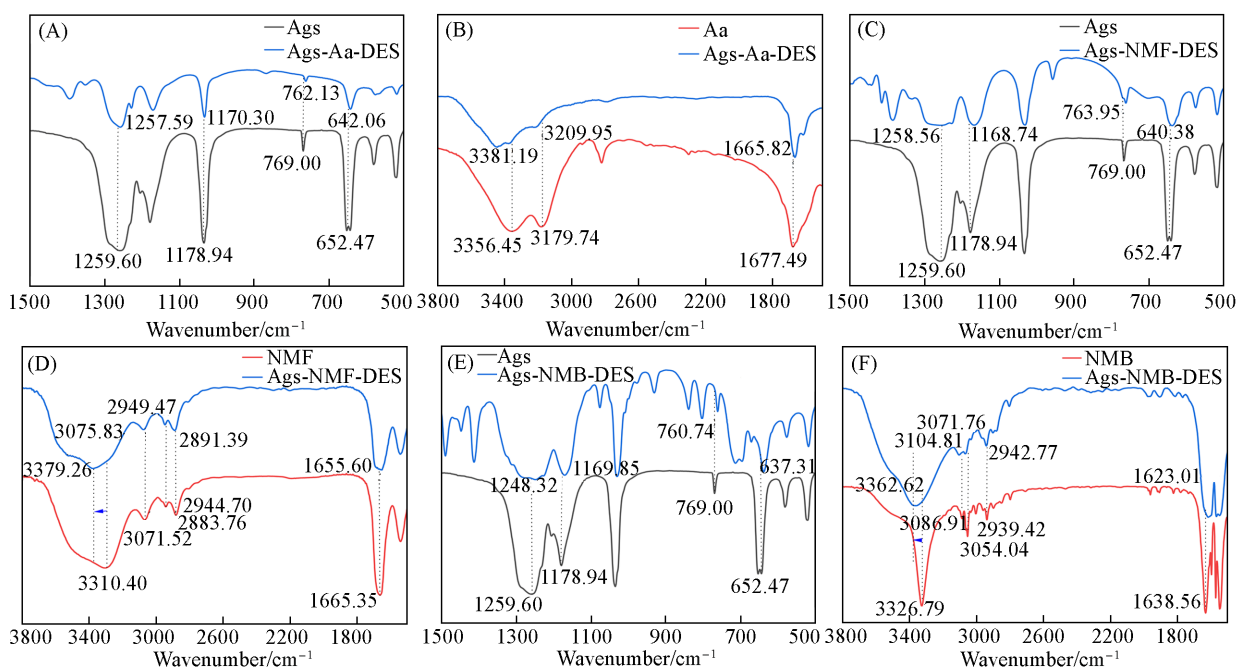


Fig. 6 Infrared spectra of Ags and HBD amide before and after forming Ags-HBD-DES

中S=O的不对称伸缩和对称伸缩振动峰; 1178.94和769.00 cm^{-1} 处的峰分别为C—F的不对称和对称伸缩振动峰^[19]; 加入酰胺类HBD后的Ags-DES中, 上述峰均发生了红移; 而位于3000 cm^{-1} 附近的酰胺N—H和N—CH₃伸缩振动峰均发生了蓝移. 这是因为加入HBD后, HBA中负电子密集的氧和氟原子与氨基上带正电荷的氢原子形成了氢键, S=O和C—F的电子云向H偏移, S=O和C—F键能变低, 其特征峰向低波数移动, N—H和C—H的特征峰向高波数移动. 另外, Aa, NMF和NMB的C=O伸缩振动峰分别在1677.49, 1674.87和1641.61 cm^{-1} 处, 合成DES后, 这些特征峰均向低波数移动, 说明银盐的加入改变了C=O的化学环境. SO₃CF₃与酰胺生成氢键后, 阴离子的电子云密度降低, 对银离子的束缚减弱, 此时, Ag⁺更易获得羰基上的电子^[14], 形成 π 络合, 增加了DES的稳定性.

2.7 分子构型优化

为了研究3种酰胺类HBD的DES在合成中各分子间的相互作用, 采用Gaussian 09软件, 在M062X泛函def2tzvp基组下, 对Ags, Aa, NMF, NMB及合成的Ags-DES进行几何构型优化, 图7为各分子最优构型图. 由图7可见, 3种酰胺类HBD的C=O分别与N—CH₃和N—H间存在分子间氢键, 加入Ags后, 分子间氢键被破坏, 体系的键长和键角发生变化.

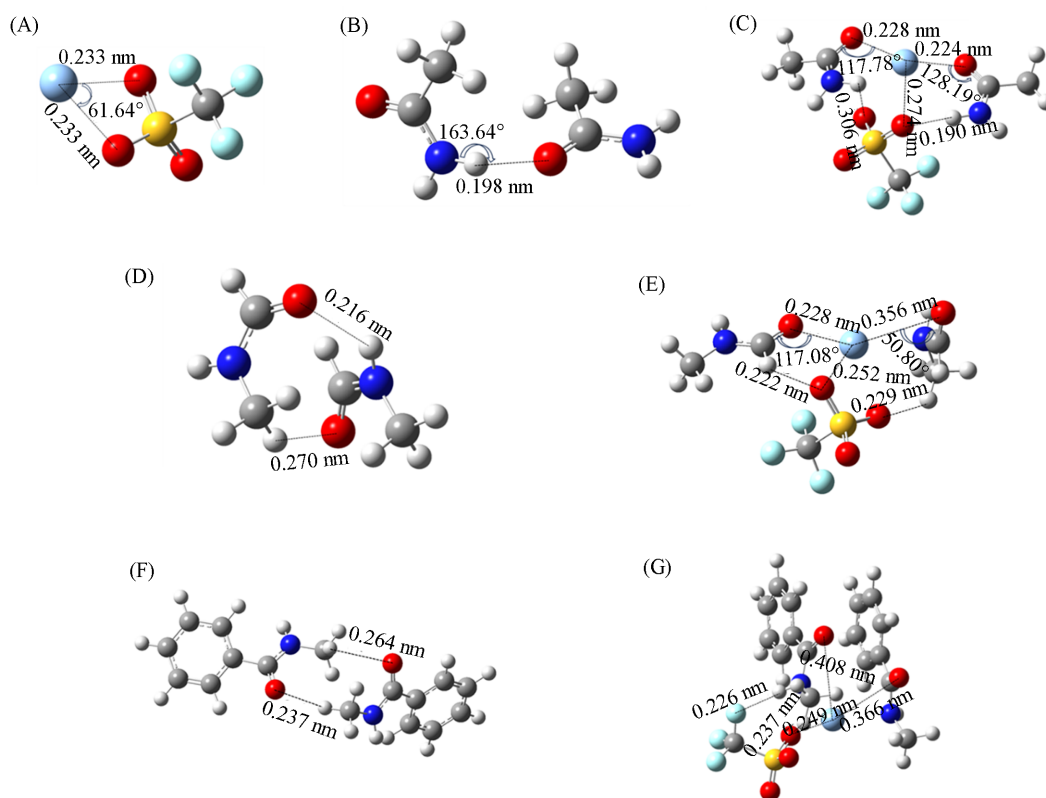


Fig. 7 The optimal configuration of each molecule at the M062X/def2tzvp level

(A) Ags; (B) acetamide; (C) Ags-Aa-DES; (D) NMF; (E) Ags-NMF-DES; (F) NMB; (G) Ags-NMB-DES.

反应前, HBA中Ag⁺被SO₃CF₃束缚, Ag⁺与S=O离子键键长为0.233 nm, HBD自身存在氢键作用; 加热共混反应时, 阴离子中电子云密度大的氧和氟原子与酰胺中N—CH₃和N—H的氢原子间距为0.190~0.226 nm, 符合形成氢键的判定^[20], 因此, 阴离子中的O和F与酰胺存在分子间氢键; 反应后, 3种Ags-DES中Ag---O=S键的键长增大至0.016~0.041 nm, 随着键长增大, 键能减小, 成键原子间的结合力减弱, 因此, SO₃CF₃对Ag⁺的束缚变小, 而Ag与C=O的距离分别为0.228 nm(Ags-Aa-DES), 0.227 nm(Ags-NMF-DES)和0.366 nm(Ags-NMB-DES), 表明Ag⁺与羰基氧络合, 且NMB的C=O与Ag⁺络合的强度弱于Aa和NMF, 这与3种Ag-DES对1-癸烯分离的选择性和分配系数的实验结果一致.

由反应前后的最优构型可知, 可与烯烃络合的Ag⁺被阴离子束缚, 加入HBA后, S=O和C—F中的

电子偏移到酰胺中, 削弱了阴离子对 Ag^+ 的作用, Ag^+ 与 $\text{C}=\text{O}$ 络合, 且该络合作用越弱越有利于 DES 与 1-癸烯的络合.

2.8 静电势分析

静电势 (ESP) 的物理意义为把一个整电荷从无穷远处拉到某个位置所需要做的功的大小, 正值代表正功, 负值代表负功. 其对研究分子间的静电相互作用、预测反应位点和预测分子性质等具有重要意义^[21]. 采用 M062X 泛函 def2tzvp 基组计算得到各分子的最优构型, 对其进行 ESP 分析, 结果见图 8. 蓝色区域静电势为正值, 易得到电子; 红色区域静电势为负值, 易失去电子. 3 种酰胺的羰基氧为分子的负电荷中心, 而与羰基和氮原子相连的甲基或氢原子为分子的正电荷中心, 因此, 酰胺孤立存在时, 可形成分子间氢键, 且形成氢键后羰基氧仍有较多负电荷; 加入 Ag^+ 后, 质子进攻负电中心, Ag^+ 的部分 $5s$ 空轨道被羰基氧的负电子占据, 发生络合; 旧氢键的断裂使氢原子具有较多的正电荷, 易与 Ag^+ 的阴离子氧和氟原子形成新的氢键. 旧氢键的断裂、新的络合作用和氢键的生成是 Ag-DES 稳定存在的原因. 在 3 种 Ag^+ -DES 中, Ag^+ 的部分 $5s$ 空轨道被 $\text{C}=\text{O}$ 占据, 且占据程度不同, 导致络合烯烃能力的差异. 由图 8 可见, Ag^+ 与 NMB 形成 DES 后仍有较多正电荷, 因此, Ag^+ -NMB-DES 对 1-癸烯的分离效果最好.

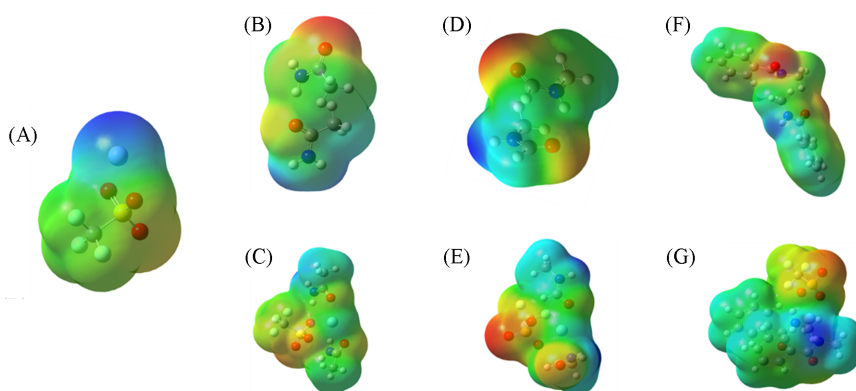


Fig. 8 Electrostatic potential of each molecule at M062X/def2tzvp level

(A) Ag^+ ; (B) acetamide; (C) Ag^+ -Aa-DES; (D) NMF; (E) Ag^+ -NMF-DES; (F) NMB; (G) Ag^+ -NMB-DES.

2.9 与其它萃取剂比较

常规离子液体萃取剂萃取分离 1-辛烯的选择性仅为 0.49~1.94^[22], 银基离子液体 $[\text{Ag}(\text{DMBA})_2][\text{TF}_2\text{N}]$ 对 1-辛烯的选择性为 4.66^[15], 而 Ag^+ -NMB-DES 萃取剂在 1-辛烯进料浓度 (摩尔分数) 为 50% 时, 对 1-辛烯的选择性高达 31.40. 萃取分离 1-癸烯/正癸烷的萃取剂尚未见报道. 本文将 Ag^+ -NMB-DES 用于 1-癸烯/正癸烷的分离, 当 1-癸烯进料浓度 (摩尔分数) 为 50% 时, 萃取分离的选择性为 15.81. 因此, 与其它离子液体萃取剂相比, Ag^+ -NMB-DES 具有更佳的 α -烯烃分离性能.

3 结 论

合成了多种银盐 DES, 研究了不同银盐氢键受体和不同酰胺类氢键供体对烯烃分离效果的影响. 实验结果表明, 硝酸银为氢键受体的 DES 对 1-癸烯无分离效果, Ag^+ -NMB-DES 和 Ag^+ -NMB-DES 均具有分离效果且银盐晶格能越低越利于烯烃分离; 酰胺类化合物与丙三醇为氢键供体的 Ag^+ -DES 对 1-癸烯均有分离效果, 其中, 酰胺类 DES 的分离效果明显优于丙三醇 DES, 以空间位阻较大的 NMB 为氢键供体时, 分离效果最好. FTIR 光谱分析和量化计算结果表明, 氢键供体与氢键受体通过分子间氢键作用形成了 DES 且银离子与羰基氧发生络合. 银离子可分别与氧原子和烯烃络合且存在竞争, 银离子与氧原子络合作用弱, 则有利于银离子与烯烃络合, 从而使烯烃分离效果更佳. 在低温或低烯烃浓度下, DES 对长链 α -烯烃 (C_8 和 C_{10}) 具有较高的选择性, 当萃取温度为 15 $^\circ\text{C}$ 、银离子与烯烃摩尔比为 1:0.6 时, Ag^+ -NMB-DES 萃取剂对 1-辛烯的选择性达到 31.40, 对 1-癸烯的选择性达到 15.81. 烯烃链长越

长, 分离选择性越小. 银盐DES是一种可有效分离长链 α -烯烃的萃取剂, 在今后的研究中, 通过引入大尺寸阴离子或官能团及筛选氢键供体种类来调控Ag-DES的结构, 有望获得低黏度、低成本和分离效果佳的萃取剂, 并开发相应的分离工艺, 最终实现DES分离烯烃的工业化.

参 考 文 献

- [1] Wang Y., Ma T. S., Dai W., Liu X. B., Wang G. Q., *Ethylene Ind.*, **2015**, 27(4), 4—8(王育, 马天石, 戴伟, 刘小波, 王国清. 乙烯工业, **2015**, 27(4), 4—8)
- [2] Zhang Y., Xu R., Niu C. F., *Chem. Ind. Eng. Prog.*, **2017**, 36(S1), 142—148(张妍, 徐润, 牛传峰. 化工进展, **2017**, 36(S1), 142—148)
- [3] Ren Y., Liang X., Dou H., Ye C., Guo Z., Wang J., Pan Y., Wu H., Guiver M. D., Jiang Z., *Adv. Sci.*, **2020**, 7(19), 2001398
- [4] Safarik D. J., Eldridge R. B., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1998**, 37(7), 2571—2581
- [5] Li R., Xing H., Yang Q., Zhao X., Su B., Bao Z., Yang Y., Ren Q., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2012**, 51(25), 8588—8597
- [6] Wang Y., Thompson J., Zhou J., Goodrich P., Atilhan M., Pensado A. S., Kirchner B., Rooney D., Jacquemin J., Khraisheh M., *J. Chem. Thermodyn.*, **2014**, 77, 230—240
- [7] Sosa J. E., Araújo J. M. M., Amado-González E., Pereira A. B., *J. Mol. Liq.*, **2020**, 297, 111733
- [8] Delgado-Mellado N., Ovejero-Perez A., Navarro P., Larriba M., Ayuso M., García J., Rodríguez F., *J. Chem. Thermodyn.*, **2019**, 131, 340—346
- [9] Yang R., Gao R., Qian Z., Wang Y., *Sep. Purif. Technol.*, **2020**, 230, 115884
- [10] Li H., Zhang Z., Sun G., Liu S., An L., Li X., Li H., Gao X., *AIChE J.*, **2021**, 67(8), e17252
- [11] Xu M., Dou H., Peng F., Yang N., Xiao X., Tantai X., Sun Y., Jiang B., Zhang L., *J. Membrane Sci.*, **2022**, 659, 120775
- [12] Cheng H., Qi Z., *Sep. Purif. Technol.*, **2021**, 274, 119027
- [13] El-blidi L., Hadj-Kali M. K., Al-Anazi A. M., Alhawtali S. M., Wazeer I., *J. Mol. Liq.*, **2021**, 344, 117776
- [14] Kim J. H., Min B. R., Won J., Joo S. H., Kim H. S., Kang Y. S., *Macromolecules*, **2003**, 36(16), 6183—6188
- [15] Wang Y., Hao W., Jacquemin J., Goodrich P., Atilhan M., Khraisheh M., Rooney D., Thompson J., *J. Chem. Eng. Data*, **2015**, 60(1), 28—36
- [16] Cho I. H., Yasuda H. K., Marrero T. R., *J. Chem. Eng. Data*, **1995**, 40(1), 107—111
- [17] Zhang Q., Vigier K. D. O., Royer S., Jérôme F., *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41(21), 7108—7146
- [18] Dalvit C., Vulpetti A., *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22(22), 7592—7601
- [19] Suthanthiraraj S. A., Kumar R., Paul B. J., *Spectrochim. Acta A*, **2009**, 71(5), 2012—2015
- [20] Yang F., Wu R. Z., Yan C. X., Yang X., Zhou D. G., Zhou P. P., *Struct. Chem.*, **2018**, 29(2), 513—521
- [21] Dong K., Zhang S., Wang J., *Chem. Commun.*, **2016**, 52(41), 6744—6764
- [22] Belluomini G. J., Pendergast J. G., Domke C. H., Ussing B. R., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2009**, 48(24), 11168—11174

(Ed.: X, K, N, M)