

[Hnmp]H₂PO₄ 离子液体 脱除焦化柴油中的碱性氮化物

李文深^{1*}, 孟征², 宋阳³, 侯金朋³, 刘洁¹

(1. 辽宁石油化工大学化学化工与环境学部, 辽宁抚顺 113001; 2. 辽宁石油化工大学创新创业学院, 辽宁抚顺 113001; 3. 中国石油抚顺石化公司石油二厂, 辽宁抚顺 113004)

摘要:合成了离子液体 *N*-甲基吡咯烷酮磷酸二氢盐([Hnmp]H₂PO₄), 并用红外光谱对其结构进行表征。以焦化柴油为原料, 考察其对油品中碱性氮化物的脱除性能, 结果表明, 离子液体[Hnmp]H₂PO₄ 能够有效脱除焦化柴油中的碱性氮化物, 在剂油质量比为 1:7, 反应温度为 30℃, 反应时间为 30 min 的条件下, 焦化柴油中碱性氮化物的脱除率为 93.97%, 此时精制油中碱氮质量分数为 35 μg/g。该离子液体在回收利用 4 次后, 脱氮率仍可达到 83% 以上。

关键词: [Hnmp]H₂PO₄; 离子液体; 脱氮; 焦化柴油; 碱性氮化物

中图分类号: TE622.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)10-0118-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.10.028

Removal of alkaline nitrogen containing compounds from coking diesel oil by ionic liquid [Hnmp]H₂PO₄

LI Wen-shen^{1*}, MENG Zheng², SONG Yang³, HOU Jin-peng³, LIU Jie¹

(1. College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China; 2. School of Innovation and Entrepreneurship, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China; 3. No.2 Refinery, PetroChina Fushun Petrochemical Company, Fushun 113004, China)

Abstract: Acidic ionic liquid *N*-methyl pyrrolidone dihydrogen phosphate ([Hnmp]H₂PO₄) is synthesized and its structure is characterized with FT-IR spectroscopy. Its performance of removing alkaline nitrogen containing compounds in oil products is investigated by using coking diesel oil as feedstock. Experiment results show that [Hnmp]H₂PO₄ can efficiently remove the alkaline nitrogen containing compounds from coking diesel oil. The efficiency of removing alkaline nitrogen containing compounds achieves 93.97% at 30℃, *w*(ionic liquid):*w*(oil) = 1:7 and reaction time of 30 min. The content of alkaline nitrogen containing compounds left in refined oil is 35 μg·g⁻¹. In addition, the removal efficiency by the ionic liquid can still reach 83% after four recycles.

Key words: [Hnmp]H₂PO₄; ionic liquid; denitrification; coking diesel oil; alkaline nitrogen containing compounds

燃料油中的含氮化合物在燃烧后生成 NO_x, NO_x 是形成酸雨和导致雾霾的重要因素之一^[1]。焦化柴油为炼油厂延迟焦化装置的主要轻质油品, 与催化柴油相比, 含有较多的氮化物^[2-3]。氮化物的存在不仅是导致焦化柴油安定性差的根本原因, 而且在加氢精制过程中, 芳香氮化物很容易吸附在催化剂的表面, 降低催化剂活性, 对加氢脱硫起到抑制作用^[4-6]。尽管工业上普遍采用加氢方法精制焦化柴油, 但是氮化物的存在会使加氢过程的苛刻度增大, 因此, 研究非加氢脱氮方法是非常必要的。非加氢脱氮技术主要有吸附法^[7]、氧化法^[8]、萃取法^[9]等。近年来离子液体脱氮以溶剂不挥发(可减少环境污染), 反应条件温和, 脱氮率高, 操作工艺简单等优点受到国内外学者的关注^[10-12], 其中阳离子为咪唑, 阴离子为 HSO₄⁻、H₂PO₄⁻ 类离子液体^[14-17], 对油品中的碱性氮化物表现出较高的脱除率, 可达 90% 以上。笔者以 *N*-甲基吡咯烷酮为原料, 合成了

[Hnmp]H₂PO₄ 离子液体, 考察其对焦化柴油中碱性氮化物的脱除性能, 并探索适宜脱氮条件, 为油品清洁化生产提供新的途径。

1 实验部分

1.1 实验仪器及试剂

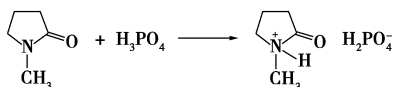
实验试剂: *N*-甲基吡咯烷酮(NMP), 分析纯, 南京化学试剂有限公司生产; 磷酸, 分析纯, 沈阳沈一精细化学品有限公司生产; 乙酸乙酯, 分析纯, 沈阳新兴试剂厂生产; 石油醚(60~90℃), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司生产。

实验仪器: 集热式恒温磁力加热搅拌器, DF-101S 型, 巩义市予华仪器有限责任公司生产; 电子天平, FA2104N 型, 精度 0.000 1 g, 上海精科天美科学仪器有限公司生产; 自动电位滴定仪, ZD-2(A) 型, 上海大普仪器有限公司生产; 旋转蒸发器, RE-52C 型, 上海华连医疗器械有限公司生产; 真空干燥

箱,ZK-82J型,上海实验仪器总厂生产;傅里叶红外光谱仪,Cary 600 Series,安捷伦科技有限公司生产。

1.2 离子液体的制备

根据文献[18]中所述的方法,按摩尔比1:1准确称量*N*-甲基吡咯烷酮和磷酸,先将NMP放入烧瓶中,置于磁力搅拌恒温油浴锅中,不断搅拌,将磷酸缓慢加入NMP中,逐步升温至80℃,反应3h,直至出现淡黄色离子液体为止。产物用适量乙酸乙酯洗涤。洗涤后的产物在旋转蒸发仪中旋蒸,而后转移到真空干燥箱中干燥,即得离子液体[Hnmp]H₂PO₄,反应式为:



1.3 实验原料

实验原料为抚顺石油二厂焦化柴油,其基本性质如表1所示。

表1 抚顺石油二厂焦化柴油基本性质

项目	数据
密度(20℃)/(kg·m ⁻³)	828
运动黏度(20℃)/(mm ² ·s ⁻¹)	5.16
氮质量分数/(μg·g ⁻¹)	1108
硫质量分数/(μg·g ⁻¹)	896
碱性氮质量分数/(μg·g ⁻¹)	580

1.4 脱氮实验及分析方法

将离子液体和焦化柴油按一定的剂油质量比置于50 mL锥形瓶中,在一定温度下,密闭磁力搅拌至所需的反应时间,静置120 min后,使焦化柴油相与离子液体相清晰分层。取上层油样按SH/T 0162—92标准采用高氯酸-冰醋酸滴定法测定碱性氮质量分数。离子液体对碱性氮化物的脱除效率(*E*)为:

$$E = [(C_0 - C_1)/C_0] \times 100\%$$

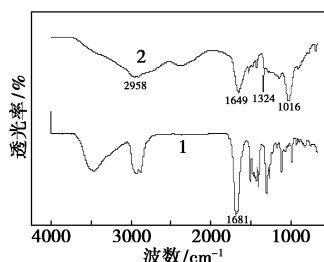
式中:*C*₀和*C*₁分别为柴油中的初始碱性氮质量分数和处理后碱性氮质量分数。

脱氮实验结束后,采用分液漏斗分离上层油品和下层离子液体,下层离子液体用等体积的石油醚洗涤5次,干燥后再次取一定量油品,在相同条件下进行重复实验,以考察离子液体的循环使用性能。

2 实验结果与讨论

2.1 离子液体红外谱图分析

N-甲基吡咯烷酮(NMP)和离子液体([Hnmp]H₂PO₄)的红外谱图如图1所示。



1—NMP;2—[Hnmp]H₂PO₄

图1 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)和离子液体([Hnmp]H₂PO₄)的红外谱图

由图1可以看出,与原料*N*-甲基吡咯烷酮相比,离子液体结构中质子化的NH⁺伸缩振动在2958 cm⁻¹附近形成宽的吸收峰。1649 cm⁻¹处为离子液体结构中羰基的强吸收峰,与原料NMP相比,该吸收峰发生了红移,这是由于羰基受到了分子间氢键和H₂PO₄⁻负离子的影响。1324、1016 cm⁻¹分别归属于H₂PO₄⁻负离子中P=O的吸收峰和P—O的吸收峰^[19]。

2.2 [Hnmp]H₂PO₄离子液体脱氮实验

2.2.1 [Hnmp]H₂PO₄在不同时间下的碱性氮脱除性能考察

在剂油质量比为1:7,反应温度为30℃的条件下,考察离子液体[Hnmp]H₂PO₄在不同反应时间下的碱性氮脱除效果,结果如图2所示。

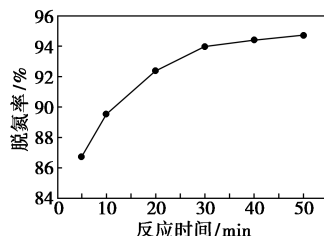


图2 反应时间对脱氮效果的影响

由图2可以看出,离子液体[Hnmp]H₂PO₄能够有效脱除焦化柴油中的碱性氮化物,在实验条件范围内,[Hnmp]H₂PO₄离子液体的碱性氮脱除率可达到94.72%,此时焦化柴油的碱性氮化物质量分数为31 μg/g。这是由于柴油中的碱性氮化物具有孤对电子,而[Hnmp]H₂PO₄离子液体属于Bronsted酸,能够提供质子,与柴油中的碱性氮化物发生络合反应,从而能够除去碱性氮化物。

由图2还可以看出,采用[Hnmp]H₂PO₄离子液体,当反应时间在5~30 min变化时,碱性氮化物的脱除率从86.72%增大到93.97%,碱性氮脱除率随着反应时间的延长明显增加,显然反应时间越长,离

子液体与氮化物之间的络合反应进行得越充分,脱氮效果越好,柴油馏分的颜色也越浅;当反应超过 30 min 后,柴油中碱性氮化物的脱除率变化不明显,表明离子液体脱氮反应迅速,较短的反应时间内达到平衡,实现精制的目的。因此,适宜的反应时间选为 30 min。

2.2.2 反应温度的影响

在剂油质量比为 1:7,反应时间 30 min 的条件下,考察反应温度对 $[\text{Hnmp}]\text{H}_2\text{PO}_4$ 离子液体脱除碱性氮化物的效果,结果如图 3 所示。

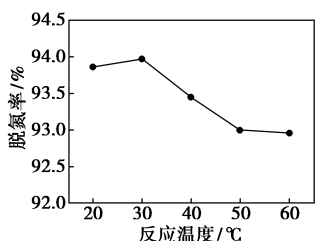


图 3 反应温度对脱氮效果的影响

由图 3 可以看出,当反应温度由 30℃ 升高到 60℃,碱氮脱除率由 93.97% 降为 92.96%。这是由于离子液体 $[\text{Hnmp}]\text{H}_2\text{PO}_4$ 与碱性氮化物的络合反应属于放热反应,升高温度,不利于该反应向正向移动,因此脱氮率下降。而在低温下,升高温度有利于提高反应速度,且离子液体黏度随温度升高而减小,有利于离子液体与油品的充分混合,因此,当反应温度由 20℃ 升高到 30℃ 时,碱氮脱除率略有提高。总体来看, $[\text{Hnmp}]\text{H}_2\text{PO}_4$ 离子液体的脱氮过程受反应温度的影响较小,该离子液体在常温下就能正常发挥作用,达到高效脱除氮化物的目的,因此,试验的最佳反应温度为 30℃。

2.2.3 剂油质量比影响

在反应温度为 30℃,反应时间 30 min 的条件下,考察剂油质量比对碱性氮化物脱除率的影响,结果如图 4 所示。

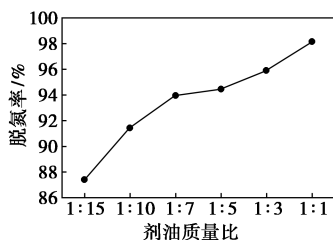


图 4 剂油质量比对脱氮效果的影响

由图 4 可以看出,脱氮率随着剂油质量比的增加而明显升高,当剂油质量比为 1:15 时,碱氮脱除

率为 87.41%;剂油质量比为 1:1 时,碱氮脱除率为 98.91%,对应的精制油中碱性氮化物质量分数由 580 $\mu\text{g/g}$ 降低为 6.3 $\mu\text{g/g}$ 。这是因为离子液体与柴油馏分并不互溶,随着剂油质量比的增加,离子液体与柴油中的碱性氮化物接触几率增大,利于络合反应的发生。考虑到离子液体的成本,剂油质量比选为 1:7,该条件下碱氮脱除率为 93.97%,精制油中碱氮质量分数为 35 $\mu\text{g/g}$ 。

2.2.4 离子液体 $[\text{Hnmp}]\text{H}_2\text{PO}_4$ 的重复使用性能考察

在反应温度为 30℃,反应时间为 30 min,剂油质量比为 1:7 的条件下,考察回收的离子液体对焦化柴油脱氮率的影响,结果如表 2 所示。

表 2 离子液体回收次数与碱氮脱除率的关系

回收次数	0	1	2	3	4
碱氮脱除率/%	94.03	93.07	91.4	88.55	83.12

由表 2 可以看出,随着离子液体回收次数的增加,离子液体脱氮率有所下降,在离子液体 $[\text{Hnmp}]\text{H}_2\text{PO}_4$ 回收利用 4 次后碱氮脱除率仍可达 83% 以上,说明该离子液体作为脱氮剂有较好的重复使用性。

3 结论

合成了离子液体 *N*-甲基吡咯烷酮磷酸二氢盐 ($[\text{Hnmp}]\text{H}_2\text{PO}_4$),以焦化柴油为原料,考察其对油品中碱性氮化物的脱除性能。该离子液体具有良好的碱氮脱除性能,在剂油质量比为 1:7,反应温度为 30℃,反应时间为 30 min 的条件下, $[\text{Hnmp}]\text{H}_2\text{PO}_4$ 对焦化柴油中碱性氮化物的脱除率为 93.97%,柴油的碱氮质量分数由 580 $\mu\text{g/g}$ 降为 35 $\mu\text{g/g}$ 。且该离子液体在回收利用 4 次后,脱氮率仍可达到 83% 以上,有良好的重复使用性能。

参考文献

- [1] 唐晓东,胡涛,李晶晶,等.柴油络合脱氮技术的研究进展[J].石油化工,2014,43(7):843-847.
- [2] 甄甃,宫红,姜恒,等.焦化柴油碱性氮、硫醇硫及酸值在蒸馏切割各馏分段中的分布[J].石油炼制与化工,2016,46(5):97-100.
- [3] 张月琴.直馏柴油和焦化柴油中含氮化合物类型分布[J].石油炼制与化工,2013,44(1):41-45.
- [4] 邵志才,高晓冬,李皓光,等.氮化物对柴油深度和超深度加氢脱硫的影响 I:氮化物含量的影响[J].石油学报:石油加工,2006,22(4):12-17.

0.02°,按谢乐(Scherrer)公式计算晶粒大小。

采用日本 HITACHI 公司生产的 S-4800 型冷场发射扫描电子显微镜(FESEM)观察表面形貌,样品颗粒清除多余的粉末,固定在样品夹内进行分析。

1.3 催化剂评价

在固定床反应器恒温段装填催化剂 5 mL,通入氢气,升温到设定温度并保持 4 h,完成还原活化。然后按反应条件通入乙酸和氢气进行反应。

液体产物收集计量并用安捷伦色谱 GC7890A 进行自动进样分析,HP-PLOTQ 毛细管柱,进口和检测器温度均为 250°C,面积归一法定量。

2 结果与讨论

2.1 活性组分含量

在不同金属质量分数下,催化剂的活性数据如表 1 所示。由表 1 可以看出,单纯的 Pt(1 号)或 Sn(5 号)催化剂活性都很差,双金属催化剂的活性优于单金属催化剂。当 Sn 的质量分数为 1%(2、3、4 号)时,Pt 的质量分数为 1%,活性最好。当 Pt 的质量分数为 1%(3、6、7 号),Sn 的质量分数为 1%时,

表 1 不同金属质量分数对催化剂的活性影响

催化剂	1	2	3	4	5	6	7
X/%	19.15	50.85	71.28	44.30	19.03	58.68	57.64
S _{EiOH} /%	28.88	72.80	76.69	49.68	16.41	75.11	55.74
S _{EiOAc} /%	29.45	13.54	12.15	19.93	22.37	13.43	11.98

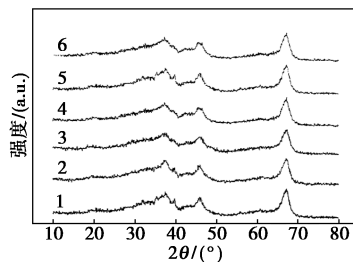
注:S_{EiOH}为乙醇选择性;S_{EiOAc}为乙酸乙酯选择性。

催化剂活性最好。因此,催化剂中合适的双金属质量分数都为 1%。

2.2 催化剂表征结果

2.2.1 X 射线衍射分析

不同催化剂样品的 XRD 图谱如图 1 所示。



1—Al₂O₃-CaSiO₃; 2—2Pt/Al₂O₃-CaSiO₃;

3—1.25Pt-1Sn/Al₂O₃-CaSiO₃; 4—1Pt-1Sn/Al₂O₃-CaSiO₃;

5—0.75Pt-1Sn/Al₂O₃-CaSiO₃; 6—2Sn/Al₂O₃-CaSiO₃

图 1 催化剂样品的 XRD 图谱

由图 1 可以看出,5 个催化剂样品的特征衍射峰与载体的基本相似,没有出现 Pt、Sn 的衍射峰,这是由于载体上负载的活性金属质量分数太低且高度分散。说明浸渍法制备过程中浸渍活性组分对载体原来的晶相结构不产生影响。

2.2.2 比表面分析

各催化剂样品的比表面和孔结构特性如表 2 所示。由表 2 可以看出,随着活性组分的加入,催化剂的比表面积、孔容积、平均孔径均有减小的趋势,主要是因为介孔具有较强的毛细管力,将活性组分吸

(上接第 120 页)

[5] 王倩,龙湘云,聂红.氮化物对 NiW/Al₂O₃ 上 DBT 和 4,6-DMDBT 加氢脱硫反应活性的影响[J].石油炼制与化工,2011,42(4):30-33.

[6] 谢莉莉,陈旬,王绪绪,等.氯化咪唑基离子液体对柴油中含氮化合物选择性脱除作用研究[J].无机化学学报,2008,24(6):919-925.

[7] 李少凯,李琳璐,沈健,等.USY 吸附脱除页岩柴油中的碱性氮[J].辽宁石油化工大学学报,2013,33(1):22-24.

[8] 王云芳,刘伟,袁倩,等.焦化柴油氧化萃取脱氮技术研究[J].应用化工,2011,40(8):1430-1433.

[9] 葛冬梅,马守涛,李瑞峰,等.焦化柴油络合脱氮剂的开发和性能评价[J].石油炼制与化工,2011,42(6):40-44.

[10] Eun S H, Alexey Z, Jelliarko P, et al. Zn-Containing ionic liquids for the extractive denitrogenation of a model oil: A mechanistic consideration[J]. Energy & Fuels, 2009, 23: 3032-3038.

[11] Rashid A, Masroor A, Gao S R, et al. Extractive denitrogenation of fuel oils using ionic liquids: A review[J]. RSC Advances, 2016, 6: 93932-93946.

[12] 胡玲玲,李文深,刘洁.离子液体脱除油品中氮化物的研究进展[J].应用化工,2015,44(10):1941-1945.

[13] 林赛燕,刘丹,王红,等.酸性离子液体萃取脱除焦化柴油中碱性氮化物[J].石油化工高等学校学报,2012,25(1):8-12.

[14] 金昌磊,吕燕,苑丽质,等.酸性离子液体脱除柴油中碱性氮的研究[J].唐山学院学报,2010,23(6):74-76.

[15] Wang H, Xie C X, Yu S T, et al. Denitrification of simulated oil by extraction with H₂PO₄-based ionic liquids [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 237: 286-290.

[16] Chen X C, Yuan S, Ahmed A Abdeltawab, et al. Extractive desulfurization and denitrogenation of fuels using functional acidic ionic liquids [J]. Separation and Purification Technology, 2014, 133: 187-193.

[17] 苏晓林,宋军,杨敬一,等.磷酸基咪唑离子液体脱除煤焦油柴油馏分中的氮化物[J].化工进展,2016,35(4):1081-1086.

[18] 赵地顺,孙智敏,李发堂,等.酸性离子液体萃取/催化二苯并噻吩氧化脱硫反应的优化[J].燃料化学学报,2009,37(2):194-198.

[19] 孙智敏.离子液体在燃料油催化氧化脱硫中的应用研究[D].天津:天津大学,2009. ■