

低黏度离子液体对燃料油中碱性氮化物的脱除作用

夏万东

(承德石油高等专科学校, 河北 承德 067000)

摘要:合成了低黏度离子液体[Amim]Cl/ZnCl₂,并将其作为萃取剂对页岩油柴油中的碱性氮化物进行萃取脱除实验。考察不同温度、剂油质量比、时间下离子液体的脱氮效果。结果表明,反应温度为30℃,剂油质量比为1:7,反应时间为20 min和沉降时间为2 h下,[Amim]Cl/ZnCl₂的脱氮率可达86%,且经过4次重复试验后仍能达到53%。

关键词:离子液体;页岩油柴油;碱性氮化物

中图分类号:TE624

文献标志码:TQ519

文章编号:0253-4320(2017)11-0146-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.11.033

Study on removal of basic nitrogen compounds in fuel oil by low viscosity ionic liquid

XIA Wan-dong

(Chengde Petroleum College, Chengde 067000, China)

Abstract: A low viscosity ionic liquid [Amim]Cl/ZnCl₂ is synthesized, and used as extractant to remove basic nitrogen compounds from shale oil diesel oil. The nitrogen removal efficiencies of this ionic liquid are investigated under different temperature, mass ratio of extractant to oil and extraction time. The results show that the removal rate of basic nitrogen compounds by [Amim]Cl/ZnCl₂ can reach 86% when the reaction temperature is 30℃, the mass ratio of extractant to oil is 1:7, reaction time sustains 20 minutes and settlement time takes 2 hours. After four times of repeated tests, the removal rate can still reach 53%.

Key words: ionic liquid; shale oil diesel oil; basic nitrogen compounds

燃料油在储存的过程中,氮化物尤其是大量的碱性氮化物会发生催化作用,使氮化物、硫化物等的氧化速度加快,不利于油品储存的安定性。环保标准的日益提高,对轻质油品中氮、硫质量分数提出了更高的要求,氮质量分数已经被限制为0.1 μg/g,所以,脱除油品中的含氮化合物尤其是碱性氮化物能够确保油品储存的安定性。燃料油中的含氮化合物主要有碱性与非碱性2种性质,目前形成酸雨以及雾霾的重要因素就是燃料油燃烧后排放到大气中的氧化氮代谢产物。此外,燃料油中硫的深度脱除也会受到氮化物的影响。一方面,加氢催化剂会在碱性化合物的作用下中毒;另一方面,在深度脱硫过程中,由于氮化物的吸附能力高于硫化物,会使得硫化物的催化反应得到抑制^[1]。

目前,加氢脱氮、白土精制、络合萃取等均属于脱氮方法,虽然加氢脱氮方法比其他方法更加有效,但是成本较高、操作条件较严苛。其中,络合萃取对于油品中含氮化合物的脱除具有操作简便、操作成本少、脱氮率高等优点,但是该方法下使用的试剂量较大且易挥发,离子液体属于环境友好型溶剂,研究人员开始关注其在脱氮方面的应用^[2]。离子液体属于一种有机盐,主要组成为无机/有机阴离子和有

机阳离子,相比较于常规溶剂,其化学性质具有稳定性高、不易挥发、不混溶于油品中、易回收的特点,另外其与含氮化合物的亲和力也较强。目前,现存的离子液体脱氮剂[BMI][N(CN)₂]能够完全将咪唑萃取出来,Cl⁻类离子液体的脱除率较差,仅为50%左右。近年来,将金属卤化物加入咪唑氯化物离子液体中,以此对氮化物进行萃取脱除的研究也开始出现。例如利用[Bmim]Cl/ZnCl₂离子液体对模型油进行萃取,咪唑和吡啶的脱除率分别达到97.8%和93.8%。尽管离子液体在含氮化合物脱除中的应用已取得较大成果,但是真实燃料油中含氮化合物的脱除研究缺乏实践研究^[3]。

笔者合成了离子液体[Amim]Cl/ZnCl₂,采用的原料为碱性含量较高的页岩油柴油,以此考察离子液体对其碱性氮化物的脱除效率,并考察了温度、剂油质量比、沉降时间对碱性氮化物的脱除效果的影响。

1 材料、试剂、仪器与方法

1.1 材料与试剂

实验材料:选取的原料为茂名页岩油,其在常温下的形状为黑褐色膏状物,且带有刺激性臭味。汽油与柴油在200℃下进行馏分,前者较多,所占比例

约为40%。蒸馏茂名页岩油并进行柴油馏分,其结果如表1所示。由表1可以看出,茂名页岩油柴油馏分中含有较多的碱性氮化物,因此,对其进行碱性氮化物去除的预处理十分有必要,因为这一步操作不仅能够降低操作成本,而且对于后续的加氢操作条件起到了缓和作用^[4-5]。

表1 茂名页岩油柴油馏分基本性质

项目	密度/ (g·mL ⁻¹)	w(碱性氮)/ (μg·g ⁻¹)	u ₂₀ / (mm ² ·s ⁻¹)	凝固点/ ℃
材料	0.8686	5308	4.51	3

试剂:N-甲基咪唑,广州速力化工科技有限公司生产,使用前纯化;烯丙基氯,分析纯,武汉市江润精细化工有限责任公司生产;氯化锌,分析纯,四川康庄生物化工有限责任公司生产;吡啶,分析纯,北京化工厂生产;高氯酸-冰醋酸,分析纯,天津同鑫化工生产。

1.2 仪器

DF-101S 集热式恒温磁力搅拌器,上海坦泽仪器设备有限公司生产;电子天平,精度0.0001g,南京肯凡电子科技有限公司生产;自动电位滴定仪ZD-2(A),上海大普仪器有限公司生产;真空干燥箱,ZDF-15,上海海向仪器设备厂生产;傅里叶红外光谱仪,Cary 600 Series,天津瑞岸科技有限公司生产;热重-差热分析仪,Q600,北京北光宏远仪器有限公司生产;核磁共振波谱仪,Bruker-500, Bruker公司生产;vario Macro CNS 元素分析仪,上海冉超光电科技有限公司生产。

1.3 离子液体[Amim]Cl/ZnCl₂的制备

将氯代1-烯丙基-3-甲基-咪唑与氯化锌按照1:1的物质的量比进行称量,将其放入烧瓶中加热溶解,100℃下放入集热式恒温磁力搅拌器进行反应,反应时间为5h,最终得到淡黄色离子液体^[6]。

1.4 实验方法

因需要考虑沉降时间、剂油质量比、反应温度、

离子液体类型等因素对脱氮效果的影响,因此将采用控制变量法。

1.4.1 碱性氮含量的测定

在锥形瓶中放入适量离子液体,将其与页岩油柴油按照一定剂油质量比进行混合,置于集热式恒温磁力搅拌器中,在一定温度下,根据所需反应时间对其进行搅拌。在漏斗中倒入反应已经结束的试样,反应后静置,离子液体与页岩油柴油分层,将上层油层清液取出并对其氮含量进行测定。按照SH/T 0162—92标准对碱性氮含量进行测定,使用的试剂为高氯酸-冰醋酸,采用的方法为滴定法。离子液体对氮的脱除效率 η 为^[7]:

$$\eta = [(C_i - C_f) / C_i] \times 100\%$$

式中: C_i 为页岩油柴油在脱氮前的碱氮含量, C_f 为脱氮后氮含量。

1.4.2 离子液体酸性的测定

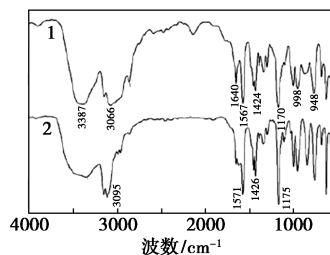
通常用红外光谱法对溶液的酸性进行检测。笔者利用吡啶探针法对[Amim]Cl/ZnCl₂的酸性进行测定,将吡啶与离子液体按照1:3的体积比进行混合,在20℃测试温度下,采用液膜法对其红外吸收光谱进行测定。

2 结果与分析

2.1 低黏度离子液体结构表征及性能测试

2.1.1 离子液体的红外表征

离子液体[Amim]Cl和[Amim]Cl/ZnCl₂的FT-IR谱图如图1所示。



1—[Amim]Cl;2—[Amim]Cl/ZnCl₂

图1 离子液体的FT-IR谱图

(上接第145页)

[23] Saiah F B D, Su B L, Bettahar N, et al. Nickel-iron layered double hydroxide (LDH): Textural properties upon hydrothermal treatments and application on dye sorption[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 165(1-3): 206-217.

[24] Sun M, Zhang F, Tong Z H, et al. A gold-sputtered carbon paper as an anode for improved electricity generation from a microbial fuel cell inoculated with Shewanella oneidensis MR-1[J]. Biosensors & Bioelectronics, 2010, 26(2): 338-343.

[25] Sumboja A, Tefashe U M, Wittstock G, et al. Monitoring electroactive ions at manganese dioxide pseudocapacitive electrodes with scanning electrochemical microscope for supercapacitor electrodes[J]. Journal of Power Sources, 2012, 207(207): 205-211.

[26] Zhai L F, Hu L L, Min S, et al. Understanding the catalyst regeneration kinetics in chelated iron dehydrosulfurization process: A model in terms of Fe(II) speciation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(25): 6430-6437. ■

由图 1 可以看出,2 种离子液体具有相同的基本基团结构。C—H 的伸缩振动峰位于 $3\ 066\ \text{cm}^{-1}$ 左右;烯丙基中—C=C—伸缩振动峰在 $1\ 640\ \text{cm}^{-1}$ 附近; $1\ 567\ \text{cm}^{-1}$ 为咪唑环骨架的伸缩振动;烯丙基中=CH₂ 的 C—H 弯曲振动在 $1\ 424\ \text{cm}^{-1}$;咪唑环中的 C—H 弯曲振动于 $1\ 170\ \text{cm}^{-1}$ 左右; $998\ \text{cm}^{-1}$ 左右是—CH=CH₂ 中的 C—H 面外弯曲振动峰; $948\ \text{cm}^{-1}$ 为—CH=CH₂ 中的 C—H 面内摇摆振动峰,和文献报道相似。通过对比两者的红外谱图发现,[Amim]Cl/ZnCl₂ 离子液体中的 C—H 伸缩振动峰、咪唑环骨架、烯丙基=CH₂、C—H 弯曲振动峰的伸缩振动峰均向短波长方向移动,这主要是因为 ZnCl₂ 负电荷与咪唑阳离子之间的相互作用要比 Cl⁻ 更小,从而使咪唑阳离子 C—H 产生强化作用。此外,从图 1 中也可看出,由于此离子液体可以吸附潮湿物质,因此有水分杂质,所以在 $3\ 387\ \text{cm}^{-1}$ 处有明显的—OH 伸缩振动吸收峰^[8]。

2.1.2 离子液体 H-NMR 谱图分析

运用 Bruker-500 核磁共振仪 H-NMR 对离子液体进行表征。结果为:¹H-NMR (DMSO, 500 MHz), 化学位移 $\delta = 3.916$ (3H, 联接基团—NCH₃), $\delta = 9.238$ (1H, 联接基团—NCHN—), $\delta = 7.72$ (1H, 联接基团—NCH=CH—), $\delta = 7.685$ (1H, —HC=CHN—), $\delta = 4.903$ (2H, 联接基团—NCH₂CH—), $\delta = 6.112$ (1H, 联接基团—CH₂CH=CH₂), $\delta = 5.359$ (2H, 联接基团—CH=CH₂), 其结果匹配于离子液体化学结构中的含氢位及含氢数量。

2.1.3 元素分析

利用上海冉超光电科技公司生产的 vario Macro CNS 元素分析仪对离子液体进行元素分析,结果如表 2 所示。由表 2 可以看出,该离子液体碳、氢质量分数的理论值与实际值基本相同。

表 2 离子液体的元素分析

离子液体	w(碳)/%(理论值)	w(氢)/%(理论值)
[Amim]Cl/ZnCl ₂	28.56(28.68)	3.95(3.83)

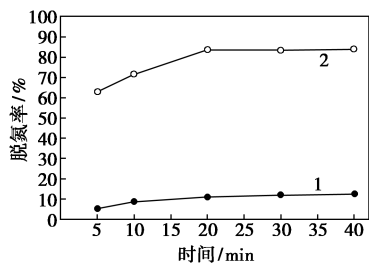
2.2 低黏度离子液体脱氮实验

2.2.1 不同离子液体的碱氮脱除性能

在 30℃, 剂油质量比为 1:7 的条件下,考察了 2 种离子液体脱除油品中碱性氮化物的性能,结果如图 2 所示。由图 2 可以看出,在实验条件下,纯 [Amim]Cl 离子液体显示出较低的碱氮脱除能力,最高也就 12%,向其中加入等量的 ZnCl₂ 后,脱氮率有了明显上升。这是因为 [Amim]Cl/ZnCl₂ 是 Lewis

酸性离子液体,其萃取脱氮的动力除了离子液体阳离子咪唑环与不饱和氮化物之间的 $\pi-\pi$ 键相互作用外,还有离子液体阴离子的络合作用。柴油中的碱性氮化物具有孤对电子,按照 Lewis 酸碱理论分类属于 Lewis 碱,是电子对给予体,而 Lewis 酸性离子液体 [Amim]Cl/ZnCl₂ 的阴离子是电子对接受体,因此,碱性氮与 Lewis 酸性离子液体之间发生了络合反应。因此,与 [Amim]Cl 离子液体相比,[Amim]Cl/ZnCl₂ 可以更有效地脱除柴油中碱性氮化物^[9]。

从图 2 可以看出,采用离子液体 [Amim]Cl/ZnCl₂, 当反应变化时间为 5~20 min 时,随着反应时间的增加碱性氮化物的脱除效率增加,其脱除效率增加 20.13%,因此,离子液体的络合萃取反应会随着时间的增加而更充分,脱氮效果增强,柴油馏分的颜色也越浅,但是 20 min 以后,其脱除效率无明显变化,表明短时间内离子液体脱氮效果较为明显,因此,将 20 min 设置为最佳反应时间。



1—[Amim]Cl;2—[Amim]Cl/ZnCl₂

图 2 不同离子液体的碱氮脱除效果

2.2.2 反应温度的影响

采用离子液体 [Amim]Cl/ZnCl₂ 对页岩油柴油进行分馏,并对柴油中的碱性氮化物进行脱除。在反应时间为 20 min, 沉降时间为 2 h, 剂油质量比为 1:7 的条件下,考察反应温度对碱氮脱除效果的影响,如图 3 所示。由图 3 可以看出,碱性氮化物的脱除率随着反应温度的升高而逐渐下降,反应温度由 30℃ 升高至 70℃ 时,碱性氮化物的脱除率由 85% 降低至 65.32%。主要原因是,根据路易斯酸碱理论,[Amim]Cl/ZnCl₂ 属于酸性离子液体,络合萃取反应下,其与碱性氮化物发生反应属于放热反应,反应方

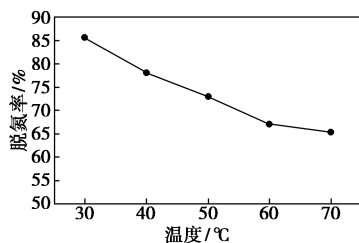


图 3 反应温度对碱氮脱除效果的影响

向正向移动会随着反应温度的升高得到抑制。实验结果表明,30℃下离子液体能够高效脱除油品中的碱性氮化物,因此,最佳反应温度为30℃。

2.2.3 剂油质量比的影响

实验条件一定的情况下,剂油质量比对碱性氮化物脱除效果的影响如图4所示。由图4可以看出,剂油质量比为1:15、1:7的情况下,碱性氮化物的脱除率分别为41.35%、82.56%,由此可知剂油质量比越高,氮化物脱出效率越高。这主要是因为柴油馏分与离子液体并不能互相溶和,随着剂油质量比的增加,离子液体会接触更多柴油中的含氮化合物,促进络合反应。并且,脱氮后的柴油颜色会随着剂油质量比的增大而越来越浅。实验结果表明,剂油质量比为1:7时,油品中碱性氮化物的脱除效率最佳,因此,最适宜的剂油质量比为1:7。

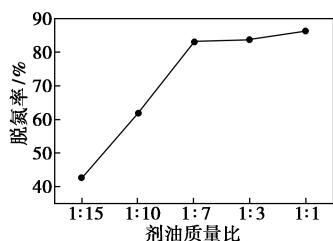


图4 剂油质量比对碱氮脱除效果的影响

2.2.4 沉降时间的影响

将柴油馏分静置使其离子液体沉降到底部可提高脱氮率。在反应温度为30℃,剂油质量比为1:7,反应时间为20 min的条件下,考察含氮化合物在不同沉降时间下的脱除效果,结果如图5所示。由图5可以看出,碱性氮化物的脱除率随着沉降时间的增加而增加,在1.5 h之前,脱除率增加了23.56%。但碱性氮化物脱除率在2 h之后并无明显变化,因此,最佳沉降时间为2 h。

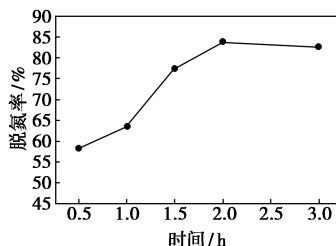


图5 沉降时间比对碱氮脱除效果的影响

2.3 [Amim]Cl/ZnCl₂ 离子液体重复使用性能

脱除含氮化合物结束后,利用分液漏斗将上下2层分离,上层液体为油品,下层液体为离子液体,下层液体用等体积的C₂H₅OH·C₂进行洗涤后干燥,洗涤次数为3次,再取一定量油品进行重复试验,实验条件与之前的试验相同,结果如表3所示。分析

洗涤后的离子液体,C的质量分数为33.56%,N的质量分数为4.56%,与新鲜离子液体相比,C、N的质量分数均较高,这是因为离子液体中残留部分氮化物,从而对脱氮效果产生影响。

表3 洗涤后离子液体的各质量分数

洗涤次数	1	2	3	4
碱性氮化物脱氮率/%	79.3	68	61	53

3 结论

燃料油中的氮化合物,尤其吡啶和吡啶等在燃料油加氢脱硫过程中具有抑制作用,并且在燃烧后会产生一种对环境有污染的氮氧化合物,因此,之前必须进行脱氮处理。合成了金属基离子液体[Amim]Cl/ZnCl₂,并通过碱性氮化物含量高的茂名页岩油柴油馏分来验证其脱氮性能。该离子液体可有效脱除柴油中的碱性氮化物,反应温度为30℃,剂油质量比为1:7,反应时间为20 min,沉降时间为2 h下,柴油馏分的碱氮质量分数会降至47 μg/g,碱氮脱除率接近86%,脱氮实验结束后的油品颜色较淡,由此说明改善了油品质量。4次回收重复使用离子液体后,碱氮化合物的脱除率仍可达到53%。与B酸离子液体(如[(CH₂)SO₃Hmim][HSO₄])相比,[Amim]Cl/ZnCl₂能够降低对金属的腐蚀性。

参考文献

- [1] 刘洁,周兆骞,李文深,等.[Amim]Cl/ZnCl₂离子液体脱除燃料油中碱性氮化物[J].燃料化学学报,2016,44(10):1233-1239.
- [2] 刘洁,周兆骞,马波.咪唑类离子液体脱除油品中非碱性氮化物[J].化工新型材料,2016(10):185-187.
- [3] 李俊盼,赵地顺,张娟,等.离子液体在燃料油脱硫技术中的研究进展[J].现代化工,2013,33(4):33-37.
- [4] 王千里,朱京科,李中坚,等.离子液体萃取燃料油深度脱硫的研究进展[J].石油化工,2013,42(10):1174-1178.
- [5] 李红跃,王雷,张曼,等.负载型杂多酸脱除焦化蜡油中碱性氮化物[J].化工进展,2016,35(3):826-830.
- [6] 蒋军成,张文婷,鲍静,等.离子液体对CO₂吸收性能的研究进展[J].安全与环境学报,2015(2):281-287.
- [7] 邢潇,赵志军,汤志刚,等.离子液体[Bmim][NTf₂]对CO₂在碳酸二乙酯中溶解性能的强化[J].化工学报,2017,68(2):542-551.
- [8] 王景,孙明娟,杜飞,等.离子液体中镧的氟化物合成及其上转换发光性能研究[J].人工晶体学报,2017(2):213-218.
- [9] Fiscal-Ladino J A, Obando-Ceballos M, Rosero-Moreano M, et al. Ionic liquids intercalated in montmorillonite as the sorptive phase for the extraction of low-polarity organic compounds from water by rotating-disk sorptive extraction[J]. Analytica Chimica Acta, 2017, 953: 23-56. ■