

聚乙烯基溴代咪唑离子液体的制备及其油品脱硫性能

张怿涵¹, 姚培², 徐洋¹, 李恩田^{1*}

(1.常州大学石油工程学院, 江苏常州 213164; 2.常州工程职业技术学院, 江苏常州 213164)

摘要:为了获得一种易于分离回收的高效油品脱硫剂,对聚乙烯基溴代咪唑离子液体进行聚合得到聚乙烯基溴代咪唑离子液体。通过实验研究了该离子液体对溶剂油中二苯并噻吩(DBT)的脱除率,并利用单因素实验研究了脱硫工艺条件对脱硫效果的影响。结果表明,聚乙烯基溴代咪唑离子液体对溶剂油中的DBT有较好的脱除效果,在20℃、P([VDIM]Br)质量浓度为0.3 g/mL、萃取时间为15 min的条件下,其脱除率达到78%左右。通过响应面法对单因素脱硫工艺条件进行优化,得到最优脱硫条件为:脱硫温度为26℃、脱硫时间为17 min、P([VDIM]Br)质量浓度为0.34 g/mL,此条件下DBT的脱除率为80.26%。

关键词:溶剂油;脱硫;聚乙烯基溴代咪唑离子液体;响应面法;萃取

中图分类号:TQ9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)12-0120-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.12.024

Preparation of polyvinyl bromoimidazole ionic liquids and desulfurization performance for oil products

ZHANG Yi-han¹, YAO Pei², XU Yang¹, LI En-tian^{1*}

(1.School of Petroleum Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;

2.Changzhou Vocational Institute of Engineering, Changzhou 213164, China)

Abstract: In order to obtain an efficient desulfurizer for oil products, which is easy to separate and recover, polyvinyl bromoimidazole ionic liquids are prepared through polymerizing vinyl bromoimidazole ionic liquids. The removal rate of dibenzothiophene (DBT) in solvent oil by the ionic liquids is studied, and the effect of desulfurization process conditions on the desulfurization effect is explored through single factor method. Experimental results show that polyvinyl bromoimidazole ionic liquids have a good effect on the removal of DBT in solvent oil. The desulfurization rate can reach about 78% under the conditions that the temperature is at 20℃, P([VDIM]Br) dosage is 0.3 g·mL⁻¹, and extraction time is 15 min. The single-factor desulfurization process conditions are optimized by means of response surface method, and the optimal desulfurization conditions are obtained as follows: desulfurization temperature is at 26℃, desulfurization time is 17 min, and the dosage of P([VDIM]Br) is 0.34 g·mL⁻¹. Under the optimal desulfurization conditions, the desulfurization rate of DBT is 80.26%.

Key words: solvent oil; desulfurization; polyvinyl bromoimidazole ionic liquids; response surface method; extraction

近几年,为了更好地遏制雾霾持续恶化的环境,世界各国出台了限制燃料中硫质量分数的政策。欧盟在2009年将柴油中的硫质量分数标准降低到最大10 μg/g。我国2013年发布的“国V汽油标准(GB 19730—2013)”也要求汽油硫质量分数必须小于10 μg/g。在催化裂化汽油中,噻吩占总硫化物的90%以上,在柴油中占80%以上。苯并噻吩(BT)和二苯并噻吩(DBT)占噻吩的70%以上^[1-3]。当这些硫化物在燃料中燃烧时,SO_x化合物被释放出来^[4],这些硫化物不仅会影响人的呼吸系统,造成健康困扰,而且会形成酸雨、污染环境^[5-7]。由于其

在燃油中的不活泼,脱除燃油中的(DBT)非常困难^[3,8-10]。作为一种有前途且经济的选择,离子液体(ILs)脱硫得到了广泛的研究^[11-15]。

离子液体的黏度大降低反应速率、离子液体流失造成水环境污染、离子液体回收困难等问题限制了离子液体发展工业化^[16],聚离子液体(PILs)在此前提下产生。聚离子液体是选用带双键的离子液体单体聚合成高分子聚合物,不仅保持了离子液体的性质,还扩大应用范围。聚离子液体将液体离子液体和聚合物的优点相结合,在一定程度上克服了离子液体回收困难、流失造成水污染等限制,近年对

收稿日期:2021-01-16;修回日期:2021-09-28

基金项目:江苏省工业和信息化厅项目资助(苏财工贸(2018)419号);常州市科技社会发展项目立项(CE20195007)

作者简介:张怿涵(1996-),男,硕士研究生,研究方向为油气储运工程,1690188743@qq.com;李恩田(1977-),男,博士,教授,研究方向为油品脱硫技术,通讯联系人,let@cczu.edu.cn。

聚离子液体的研究更加细致化,聚离子液体在材料科学、电化学、催化剂和吸附分离等领域得到了广泛地应用^[17-19]。聚离子液体与离子液体相比机械强度高、低毒、是固体、不存在黏度过高等问题,而且聚离子液体比离子液体更易于分离、容易回收,更适合作为有机硫化物的脱除溶剂。笔者研究了 3 种聚离子液体的制备,并考察了聚离子液体对模拟溶剂油脱硫率的影响,同时通过响应面法优化了脱硫工艺条件。

1 实验材料和方法

1.1 实验试剂

溴代十二烷、溴代正辛烷、溴代正丁烷、1-乙烯基咪唑和偶氮二异丁腈,均为化学纯,麦克林试剂公司生产;乙酸乙酯、正己烷、二苯并噻吩、乙酸乙酯和无水乙醇,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。

1.2 分析测试仪器

TENSOR-27 型红外光谱仪;GC9790 型气相色谱仪。

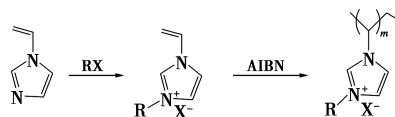
1.3 乙烯基溴代咪唑离子液体的制备

按照文献^[20]中所述的方法制备 1-乙烯基-3-正丁基溴代咪唑离子液体([VBIM]Br)、1-乙烯基-3-正辛基溴代咪唑([VOIM]Br)、1-乙烯基-3-正十二烷基溴代咪唑([VDIM]Br)。称取 1 mol 的 1-乙烯基咪唑放入三口瓶,加入 1.1 mol 的溴代正丁烷、溴代正辛烷、溴代十二烷,氮气保护下在水浴锅(带冷凝回流装置)中进行 55℃ 的搅拌反应 18 h,反应结束后,用乙酸乙酯洗涤 3~4 次,直至乙酸乙酯无色为止,旋蒸得到黏稠的淡黄色液体,真空干燥 24 h 得到 3 种不同烷基链的乙烯基-3-正丁基溴代咪唑离子液体([VBIM]Br)、1-乙烯基-3-正辛基溴代咪唑([VOIM]Br)、1-乙烯基-3-正十二烷基溴代咪唑([VDIM]Br)。

1.4 聚乙烯基溴代咪唑离子液体的制备

以制备的 1-乙烯基-3-正丁基溴代咪唑离子液体([VBIM]Br)、1-乙烯基-3-正辛基溴代咪唑([VOIM]Br)、1-乙烯基-3-正十二烷基溴代咪唑([VDIM]Br)为单体,并加入质量分数为 1% 的偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,在乙醇溶剂中引发自由基聚合,在具有回流装置中 85℃ 油浴磁力搅拌反应 24 h,除去未反应的单体,然后真空干燥获得白色固态聚离子液体聚 1-乙烯基-3-正丁基溴代咪唑离子液体[P([VBIM]Br)]、聚 1-乙烯基-3-正辛基溴

代咪唑[P([VOIM]Br)]、聚 1-乙烯基-3-正十二烷基溴代咪唑[P([VDIM]Br)]。



1.5 脱硫率的计算

利用色谱仪测定离子液体脱硫之后的剩余硫的脱硫率,计算式为:

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

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, $\mu\text{g/g}$ 。

2 结果与讨论

2.1 离子液体红外表征分析

对[VBIM]Br 和 P([VBIM]Br) 离子液体进行红外表征,结果如图 1 所示。

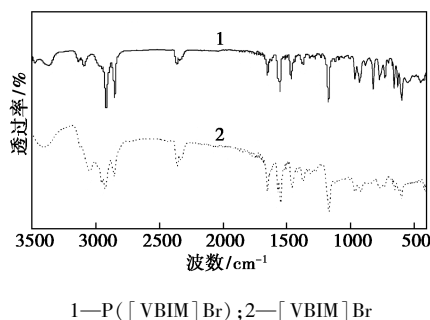


图 1 [VBIM]Br 和聚离子液体 P([VBIM]Br) 的红外表征

由图 1 可以看出,在 3 050 cm^{-1} 和 2 965 cm^{-1} 处附近为[VBIM]Br 离子液体烯烃双键上=CH₂ 的反对称伸缩振动峰,1 389 cm^{-1} 附近为烯烃端基上-CH₂ 的变角伸缩振动峰,910 cm^{-1} 处为乙烯基的 C-H 变形伸缩振动峰,2 875 cm^{-1} 处为饱和烃的-CH₂ 的伸缩振动峰,1 465 cm^{-1} 为烷基取代链-CH₂ 的变角伸缩振动峰,750 cm^{-1} 为长直链烷基-CH₂ 的面内摇摆振动吸收峰,说明[VBIM]Br 离子液体中具有烷基取代基,即丁基链接到 1-乙烯基咪唑环上,这与文献^[21]中所述结果一致,表明已经成功合成 1-乙烯基-3-正丁基溴代咪唑离子液体([VBIM]Br)。P([VBIM]Br) 红外图中,3 126 cm^{-1} 处 C=C 键伸缩振动峰弱化,说明聚离子液体被合成。

2.2 不同碳链聚乙烯基溴代咪唑离子液体对二苯并噻吩的去除效率的影响

在 1 mL 含硫质量分数为 400 $\mu\text{g/g}$ 的模拟油中

加入 0.003 g P([VBIM]Br) 离子液体、P([VOIM]Br) 离子液体、P([VDIM]Br) 离子液体, 室温下超声 20 min, 反应结束后, 静置 10 min 后离心管内固液体分开, 液体为无色透明模型油, 下层固体为 P([VBIM]Br) 离子液体、P([VOIM]Br) 离子液体、P([VDIM]Br) 离子液体。取液体进行硫质量分数分析, 脱硫率计算结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出, P([VBIM]Br) 离子液体、P([VOIM]Br) 离子液体、P([VDIM]Br) 离子液体脱硫率分别为 55.63%、62.32%、76.98%, 阳离子取代基碳链的长短对脱硫率影响较大, 随取代基碳链长的增加, 脱硫效果更高, 后期实验采用脱硫率最高的 P([VDIM]Br) 离子液体为研究对象进行工艺条件优化。

表 1 不同碳链聚乙烯基溴代咪唑离子液体对二苯并噻吩的去除效率

离子液体种类	脱硫率/%
P([VBIM]Br) 离子液体	55.63
P([VOIM]Br) 离子液体	62.32
P([VDIM]Br) 离子液体	76.98

2.3 聚离子液体对二苯并噻吩的去除单因素优化

2.3.1 P([VDIM]Br) 离子液体质量对二苯并噻吩的去除效率的影响

取不同质量的 P([VDIM]Br) 离子液体 (0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07、0.08、0.09 g) 与 1 mL 模拟油反应为研究对象, 室温下反应 15 min, P([VDIM]Br) 离子液体质量浓度对二苯并噻吩的去除效率的影响如图 2 所示。从图 2 中可以看出, 在 P([VDIM]Br) 质量浓度较低时, DBT 的脱除率随 P([VDIM]Br) 质量浓度的增加显著升高, 在 P([VDIM]Br) 质量浓度达到 0.3 g/mL 时脱硫率达到 78.82%, 之后缓慢升高直至稳定, 因此选择 P([VDIM]Br) 质量浓度为 0.3 g/mL。

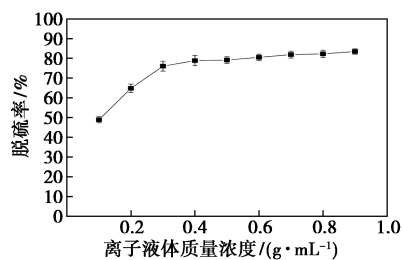


图 2 P([VDIM]Br) 质量浓度对脱硫率影响

2.3.2 温度对二苯并噻吩的去除效率的影响

在模拟油与离子液体体积比 (剂油比) 为 1:1 时, 温度 (10、20、30、40、50、60、70、80℃) 对

P([VDIM]Br) 离子液体脱硫率的影响如图 3 所示。由图 3 中可以看出, 随着温度的升高, 脱硫率在 20~50℃ 之间比较稳定, 在 60℃ 时略有下降。结果表明, 温度对脱硫率影响并不大。

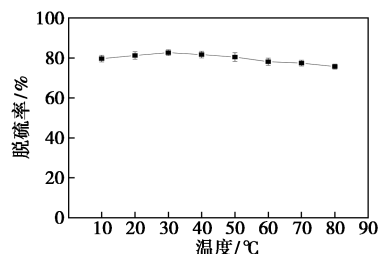


图 3 温度对脱硫率的影响

2.3.3 时间对二苯并噻吩的去除效率的影响

在剂油比为 1:1、温度为 20℃ 的条件下, 考察脱除时间 (5、10、15、20、25、30 min) 对脱硫率的影响, 结果如图 4 所示。由图 4 中可以看出, P([VDIM]Br) 可以很快达到脱除平衡, 10 min 就可脱除 60% 的硫, 15 min 后脱硫率达到 76.65%, 萃取时间大大缩短, P([VDIM]Br) 对 DBT 的脱除能较快进行并达到饱和, 增加脱除时间, 硫的质量分数变化不大, 这是因为在反应 15 min 后, DBT 在模型油中的脱除达到平衡, 因此模型油中的 DBT 含量变化趋于稳定。当时间从 20 min 增加到 25 min 的过程中, 脱硫率基本不变, 所以选择 15 min 为最佳脱除时间。

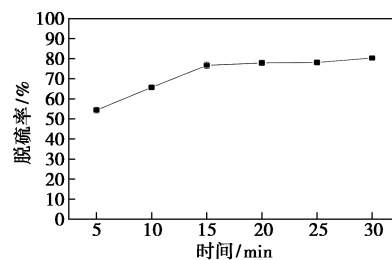


图 4 时间对脱硫率的影响

2.4 响应面法对二苯并噻吩去除工艺条件的优化

根据 2.3 单因素实验, 以剂油比 (A)、温度 (B) 和时间 (C) 为考察因素, 通过响应面法 (RSA) 并用 ExPert 8.0.7.1 软件建立模型, 采用三因素三水平的设计方法进行 17 次实验, 具体实验方案及其结果如表 2 所示。

表 2 脱硫试验方案与结果

序号	P([VDIM]Br) 质量/g	温度/℃	时间/min	脱硫率/%
1	0.3	30	15	77.35
2	0.4	30	20	80.83
3	0.3	40	10	63.66
4	0.3	20	15	65.43
5	0.3	20	20	78.20

续表

序号	P([VDIM]Br)质量/g	温度/°C	时间/min	脱硫率/%
6	0.2	20	10	65.89
7	0.3	20	20	65.56
8	0.3	30	15	77.54
9	0.4	30	15	80.59
10	0.2	20	10	56.73
11	0.3	30	15	79.36
12	0.2	30	15	63.62
13	0.4	40	15	79.66
14	0.4	30	10	73.33
15	0.3	30	15	76.96
16	0.3	20	20	76.84
17	0.3	30	15	77.17

根据表 2 中的试验结果,采用 Design-ExPert 软件拟合脱硫过程,得到响应曲面方程:

$$R = 77.68 + 7.88A - 0.79B + 5.23C + 0.22AB - 0.33AC + 0.22BC - 3.69A^2 - 1.66B^2 - 4.87C^2$$

响应二次曲面模型的方差分析及回归系数显著性检验结果如表 3 所示。

表 3 脱硫的二次曲面模型的方差分析及回归系数显著性检验

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值 Prob>F	显著性
模型	906.70	9	100.74	49.1	<0.0001	极显著
P([VDIM]Br)质量浓度(A)/(g·mL ⁻¹)	497.23	1	497.23	242.31	<0.0001	极显著
温度(B)/°C	5.01	1	5.01	2.44	0.1622	不显著
时间(C)/min	218.61	1	218.61	106.54	<0.0001	极显著
AB	0.19	1	0.19	0.094	0.7677	不显著
AC	0.44	1	0.44	0.22	0.6566	不显著
BC	0.19	1	0.19	0.092	0.7702	不显著
A ²	57.42	1	57.42	27.98	0.0011	显著
B ²	11.57	1	11.57	5.64	0.0492	显著
C ²	99.88	1	99.88	48.68	0.0002	显著
残差	14.36	7	2.05	—	—	—
失拟项	10.63	3	3.54	3.8	0.1149	—
纯误差	3.73	4	0.93	—	—	—

由表 3 中可以看出,Prob>F 小于 0.000 1,表明试验所采用的二次模型是极显著的。在本试验中,失拟项的 P 值为 0.114 9>0.05,失拟项不显著,表明无失拟因素存在,因此可用该回归方程代替实际试验并可对试验结果进行分析。模型决定系数 R²=

0.984 4,调整决定系数 R_{Adj}²=0.964 4,表明模型可解释 96.44%响应值变化。

由表 3 还可以看出,P 值小于 0.001,表示该模型具有极高的显著性;模型中,A、C 项因素的 P 值小于 0.000 1,表明其在模型中极显著,B 项因素的 P 值大于 0.05,表明其在模型中不显著,但是依然能影响脱硫率,所以保留;通过比较一次项值的大小,可判断出 3 个干扰变量对脱硫率影响的主次关系为:A(P([VDIM]Br)质量浓度)=C(时间)>B(温度)。由显著性检验可知:AB、AC、和 BC 对 R 的响应不显著,对原回归模型进行优化,优化后的公式为:

$$R = 77.68 + 7.88A - 0.79B + 5.23C - 3.69A^2 - 1.66B^2 - 4.87C^2$$

根据优化后的公式计算相应实际试验条件下的脱硫率 R,并将其与实际值进行比较。结果表明,二者的相对误差在 7%以内,说明该模型对实际试验结果具有良好的预测效果。

在试验处理量范围内最大前提下,通过模型对 P([VDIM]Br)质量浓度、时间和温度进行优化,得到最高脱硫率为 81.47%时的最优操作条件:温度为 26°C、时间为 17 min、P([VDIM]Br)质量浓度为 0.34 g/mL。在理论的最优操作条件下进行溶剂油脱硫实验,可得出实际脱硫率为 80.26%,虽然与理论脱硫率 81.47%有差距,相比之前的最高脱硫率 76.65%优化了 3.61%。

2.5 聚乙烯基溴代咪唑离子液体脱除二苯并噻吩的机理研究

根据化学分子间的作用力分析,溶剂中的 DBT 与离子液体之间存在 π - π 作用和氢键,其中 π - π 作用为主要作用。DBT 具有非常强的芳香性, π 电子云的密度都比较大,当 DBT 与离子液体靠近时,离散 π 键产生很强的极化作用,极化后的 π 键与咪唑环的 π 键会产生一定的络合,DBT 便被萃取到离子液体相中。由于离子液体分子结构大,DBT 分子很容易进入“堆垛”中形成液相包合物,从而达到脱硫的目的,其脱硫机理如图 5 所示。

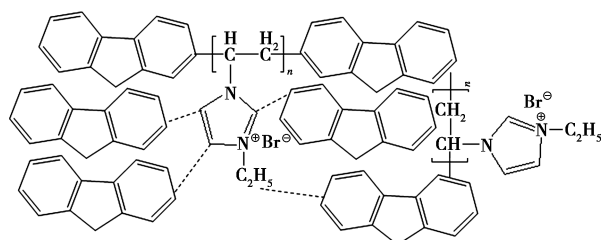


图 5 P([VDIM]Br) 离子液体脱硫机理图

2.6 聚离子液体的回收与利用

P([VDIM]Br) 离子液体属于亲水性离子液体, 采用反萃取并通过旋蒸对使用过的 P([VDIM]Br) 离子液体进行回收。回收后的 P([VDIM]Br) 离子液体再次用于模拟油中 DBT 的脱除, 其结果如表 4 所示。从表 4 中可以看出, 回收之后的 P([VDIM]Br) 离子液体与之前脱硫后的相比脱硫率没有明显的下降, 表明再生效果良好。P([VDIM]Br) 离子液体重复使用 6 次后, 脱硫效果出现明显下降。

表 4 聚离子液体的回收与利用效果

回收次数	1	2	3	4	5	6	7
脱硫率/%	80.81	79.32	77.95	76.58	75.16	74.97	60.19

3 结论

(1) 通过单因素对脱硫率的影响得到脱除溶剂油中 DBT 的优化工艺条件: 温度为 20℃、P([VDIM]Br) 质量浓度为 0.3 g/mL、萃取时间为 15 min, 此时脱硫率在 78% 左右, 温度对脱硫效果影响不大; 响应面法优化后得到的脱硫工艺条件为: 温度为 26℃、时间为 17 min、P([VDIM]Br) 质量浓度为 0.34 g/mL, 此时理论脱硫率为 81.47%; 按照优化后的工艺条件进行脱硫实验, 得到实际脱硫率为 80.26%, 相比之前的最高脱硫率 76.65% 高出 3.61%。

(2) 通过反萃取对脱硫后 P([VDIM]Br) 进行简单回收利用, 重复使用 6 次后, 脱硫效率下降至 60%, 具有良好再生效果。

(3) P([VDIM]Br) 脱硫的机理结果表明, π 键与咪唑环的 π 键产生络合作用, 油品中的 DBT 便被萃取到离子液体中形成液相包合物, 达到脱硫的目的。

参考文献

- [1] Wasserscheid P, Jess A. Deep desulfurization of oil refinery streams by extraction with ionic liquids[J]. *Green Chemistry*, 2004, 6(7): 316-322.
- [2] Hernández-Maldonado A J, Yang F H, Qi G, et al. Desulfurization of transportation fuels by π -complexation sorbents: Cu(I)-, Ni(II)-, and Zn(II)-zeolites[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2005, 56(1): 111-126.
- [3] Babich I V, Moulign J A. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: A review[J]. *Fuel*, 2003, 82(6): 607-631.
- [4] Zhang S, Zhang Q, Zhang Z C. Extractive desulfurization and denitrogenation of fuels using ionic liquids[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, 43(2): 614-622.
- [5] Hayyan M, Ibrahim M H, Hayyan A, et al. Facile route for fuel desulfurization using generated superoxide ion in ionic liquids[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(49): 12263-12269.
- [6] Saikia B K, Khound K, Baruah B P. Extractive desulfurization and deashing of high sulfur coals by oxidation with ionic liquids[J]. *Energy Conversion and Management*, 2014, 81(2): 298-305.
- [7] Boniek D, Figueiredo, Dos Santos A F B, et al. Bidesulfurization: A mini review about the immediate search for the future technology[J]. *Clean Technologies & Environmental Policy*, 2015, 17(1): 29-37.
- [8] Song C, Ma X. New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2003, 41(1): 207-238.
- [9] Song C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel[J]. *Catalysis Today*, 2003, 86(1): 211-263.
- [10] Girgis M J, Gates B C. Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1991, 30(9): 2021-2058.
- [11] Meindersma G W, Podt A, Haan A B D. Selection of ionic liquids for the extraction of aromatic hydrocarbons from aromatic/aliphatic mixtures[J]. *Fuel Processing Technology*, 2005, 87(1): 59-70.
- [12] Shao Y, Du Z, Zhang C, et al. Acute toxicity of imidazole nitrate ionic liquids with varying chain lengths to earthworms (*Eisenia foetida*) [J]. *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology*, 2017, 99(2): 1-5.
- [13] Mei H, Mei B W, Yen T F. A new method for obtaining ultra-low sulfur diesel fuel via ultrasound assisted oxidative desulfurization[J]. *Fuel*, 2003, 82(4): 405-414.
- [14] Shiraishi Y, Hirai T. Desulfurization of vacuum gas oil based on chemical oxidation followed by liquid-liquid extraction[J]. *Energy & Fuels*, 2004, 18(1): 37-40.
- [15] Shah S S, Ahmad I, Ahmad W. Adsorptive desulphurization study of liquid fuels using Tin (Sn) impregnated activated charcoal[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 304: 205-213.
- [16] 李春喜, 熊佳丽, 孟洪, 等. 从 ILs 到 PILs 聚合离子液体介孔材料的制备性质及结构调控方法[J]. *化工进展*, 2016, 33(8): 1941-1950.
- [17] Marcilla R, Pozo-Gonzalo C, Javier Rodríguez, et al. Use of polymeric ionic liquids as stabilizers in the synthesis of polypyrrole organic dispersions[J]. *Synthetic Metals*, 2006, 156(16-17): 0-1138.
- [18] Harinder, Pal, Singh, et al. Polymer-ionic liquid nano-composites electrolytes: Electrical, thermal and morphological properties[J]. *Materials Science & Engineering B*, 2010, (175): 143-149.
- [19] 常群羚. 用于深度脱硫聚合离子液体介孔材料的制备与性能[D]. 北京: 北京化工大学, 2015.
- [20] 李恩田, 徐洋, 姚培, 等. β -环糊精协同乙烷基咪唑离子液体脱除溶剂油中的萘[J]. *化工进展*, 2020, 39(4): 1321-1328.
- [21] 李晓倩, 管萍, 胡小玲, 等. 溴化 1-乙烷基-3-烷基咪唑离子液体的电化学性能[J]. *化工学报*, 2013, 64(11): 4153-4160. ■