

文章编号:1674-2869(2011)10-0017-05

酸性离子液体脱除焦化柴油中碱性氮

冯锦锋¹,袁 军^{1*},杨 梅²,魏 宇¹,陈小霞¹

(1. 武汉工程大学化工与制药学院,绿色化工过程省部共建教育部重点实验室,湖北 武汉 430074;

2. 湖北大学化学化工学院,湖北 武汉 430062)

摘 要:制备并表征了 $[(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\text{NH}][\text{H}_2\text{SO}_4]$ 离子液体,同时对中国石化有限公司荆门分公司提供的焦化柴油进行了酸性离子液体脱氮处理,考察了不同反应时间、反应温度、剂油比等对柴油中碱性氮脱除的影响.结果表明,离子液体脱除碱性氮的最佳反应条件为剂油比为 1:10、反应时间 1 h、反应温度为 40 ℃、 m (离子液体): m (水)=0.5,碱性氮脱除率可达 79.54%,在重复使用 5 次后仍然达到很好的效果,并且此离子液体能减少设备的腐蚀和含油污水的产生,有效缓和后续加氢精制操作条件.

关键词:酸性;离子液体;碱性氮;柴油

中图分类号:O69

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.10.005

0 引 言

焦化柴油为原油二次加工后的副产物.一般来说,焦化柴油与催化柴油相比,其硫、氮、烯及酚类物质含量更高,安定性更差^[1].焦化柴油中的氮化物以非碱性氮化物和碱性氮化物^[2]两种形式存在,已经分离和鉴定的非碱性氮化物主要是吲哚、吡咯、呋唑等及其同系物;碱性氮化物主要有吡啶、喹啉、异喹啉、氮杂蒽、氮杂菲等及其同系物.焦化柴油中的吡啶类碱性氮化物具有催化氧化作用,它能加速油品中的过氧化物的分解,促使焦化柴油安定性变差^[3-7].若在加氢精制^[8]前能够有效地脱除碱性氮化物,则可使加氢处理能力大大提高,并且能够降低加氢精制所需压力及能耗.

为了满足日益迫切的环保要求,降低柴油中碱性氮含量,提高柴油质量,本研究对焦化柴油在加氢精制前先采用酸性离子液体^[9]进行非加氢精制预处理,脱除大部分含氮化合物,缓和后续加氢精制的操作条件和脱氮负荷,为加氢精制提供优质的原料,使整个组合工艺达到最优的经济效益.本实验所使用的 $[(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\text{NH}][\text{HSO}_4]$ 离子液体具有合成简单,易回收,能重复使用的功能,在重复使用五次后脱氮率仍能达到 50%以上,是理想的环境友好型溶剂^[10].

1 实验部分

1.1 试剂

三乙胺(分析纯,天津市富宇精细化工有限公司),硫酸(分析纯,大化工有限公司试剂厂),冰乙酸(分析纯,博迪化工股份有限公司),苯(分析纯,成都市科龙化工试剂厂),乙酸酐(分析纯,成都市科龙化工试剂厂),高氯酸(分析纯,姚普化工厂),甲基紫(分析纯,上海国药试剂厂),去离子水,自制;原料油为湖北荆门石油化工厂提供的焦化柴油,其中碱性氮含量为 1 067.17 μg.

1.2 实验仪器

FT-IR,美国傅里叶变换红外光谱仪(型号:Nicolet 6700);SEM,元素分析仪(型号:Vario EL III);H NMR,核磁(型号:USA varian Inova 600 M).

1.3 $[(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\text{NH}][\text{HSO}_4]$ 离子液体的制备

在 250 mL 三颈烧瓶中,加入 101.19 g (1 mol)三乙胺和 20 mL 的去离子水,冰盐浴中搅拌,在 5~10 ℃下缓慢滴加 98.08 g(1 mol)质量分数为 98%的浓硫酸,滴加毕,维持反应温度在 5~10 ℃,反应 2 h,保温 1 h,旋蒸除去水份,用无水乙醚洗涤三次后旋干,真空干燥 12 h 得淡黄色离子液体 $[(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\text{NH}][\text{HSO}_4]$.

1.4 柴油中碱性氮含量的测试

碱性氮含量的测试:根据中华人民共和国专业

收稿日期:2011-09-02

作者简介:冯锦锋(1986-),男,湖北天门人,硕士研究生.研究方向:离子液体的合成及其应用.

指导老师:袁 军,男,教授,博士,硕士研究生导师.研究方向:固体废弃物的再生利用、功能高分子材料的合成及应用研究.*通信联系人

标准 SH/T0162-92 石油产品中碱性氮测定法,即采用高氯酸-冰醋酸滴定法进行分析.将试样溶于苯-冰乙酸混合溶剂中,以甲基紫作为指示剂,用高氯酸-冰乙酸标准滴定溶液滴定,滴定至溶液由紫变蓝,然后根据消耗的高氯酸-冰乙酸标准滴定溶液的浓度和体积计算试样中碱性氮的含量.

2 结果与讨论

2.1 [(CH₂CH₃)₃NH][HSO₄]离子液体的结构鉴定

由图 1 可知,原子比 C:N:O:S=6.32:1:1.07:4.25,质量比为 C:N:O:S=5.42:1:2.44:4.86,可知化合物元素组成为 C₆NSO₄.

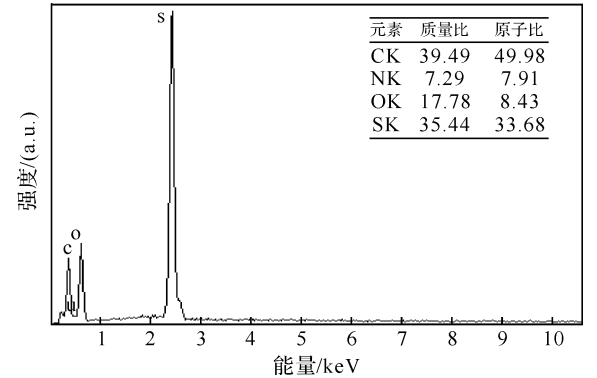


图 1 [(CH₂CH₃)₃NH][HSO₄]离子液体的元素图谱
Fig. 1 EDS spectrum of [(CH₂CH₃)₃NH][HSO₄] ionic liquid

由图 2 可知,3 440.21 cm⁻¹:缔合的 O—H 伸缩振动;2 491.13 cm⁻¹:巯基;1 650.58 cm⁻¹:三乙胺侧链上的 C—N 伸缩振动;2 937.76 cm⁻¹:三乙胺侧链上的亚甲基的不对称伸缩振动;1 475.83 cm⁻¹:三乙胺侧链上的面内 C—H 弯曲振动;2 975.43 cm⁻¹:甲基的反对称伸缩振动;1 037.56 cm⁻¹为 S—O 的伸缩振动峰;856.02 cm⁻¹为 S—O 的伸缩振动峰.谱图表明,合成的离子液体具有 [(CH₂CH₃)₃NH]⁺ 和 [HSO₄]⁻ 的结构特征.

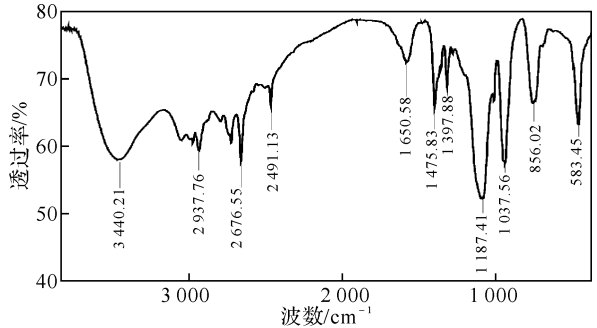


图 2 [(CH₂CH₃)₃NH][HSO₄]离子液体的红外图谱
Fig. 2 IR spectrum of [(CH₂CH₃)₃NH][HSO₄] ionic liquid

¹H-NMR (600 MHz, CD₃SOCD₃, TMS) δ: 3.079(6H, q, J=6.6 Hz, 3×N-CH₂-C), 1.177 (9H, t, J=7.2 Hz, 3×N-C-CH₃), 3.316(1H, s, N-H-SO₄), 9.08(1H, s, H-SO₄).

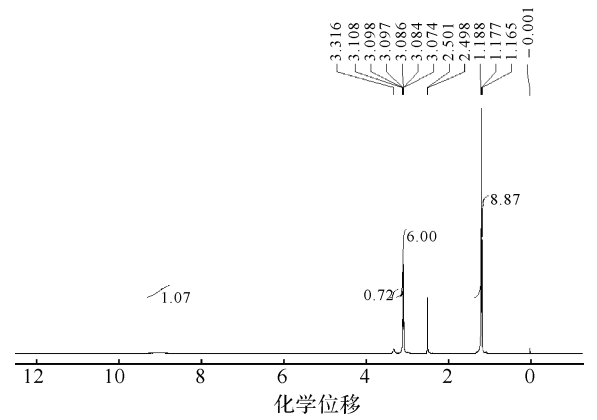


表 2 腐蚀性能测试
Table 2 Corrosion Testing

种类	加入物质的量/ mol	加入蒸馏水 的质量/g	投入铁钉前 质量/g	取出后铁钉 质量/g	质量损失/ %	外观
$[(Et)_3NH][HSO_4]$	0.025	10.00	1.695 4	1.678 7	0.98	轻微腐蚀
H_2SO_4	0.012 5	10.00	1.677 0	0.956 2	42.98	严重腐蚀
$[(Et)_3NH][HSO_4]$	0.025	0	1.658 7	1.658 7	0	不腐蚀

2.3 红外探针法测定离子液体的酸性

将吡啶探针以 5:1 的体积比与离子液体充分混匀,用 KBr 片液膜制样,在 Nicolet 6700 型 FT-IR 下测定红外吸收光谱,测试温度为 20 ℃,分辨率为 1 cm⁻¹.图 4 所示为以吡啶为探针测定离子液体酸性的 FT-IR 红外光谱图.

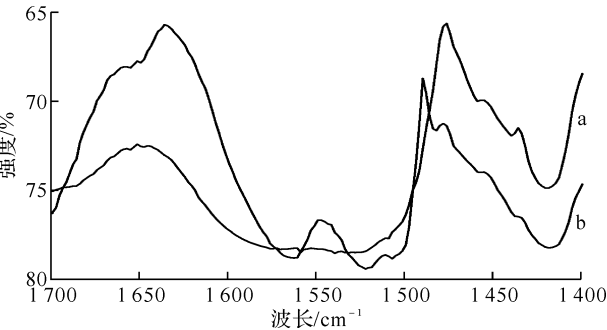


图 4 以吡啶为探针的 $[(CH_2CH_3)_3NH][HSO_4]$ 离子液体的 IR 图谱

Fig. 4 IR spectrum of $[(CH_2CH_3)_3NH][HSO_4]$ ionic liquid with pyridine as a probe
注:a 为纯的离子液体 IR 图谱,b 为吡啶作探针的离子液体 IR 图谱.

从图 4 中可知,纯的离子液体在 1 400 ~ 1 700 cm⁻¹的波长中只有 2 个强吸收峰,而用吡啶作探针后在 1 547.30 cm⁻¹处又出现一个新的吸收峰,而根据前人定义^[11]:用吡啶探针测定离子液体酸类型时,若吡啶在 1 450 cm⁻¹左右出现吸收峰则为 Lewis 酸,而在 1 540 cm⁻¹左右出现吸收峰则为 Brostred 酸,所以根据定义可以得出 $[(CH_2CH_3)_3NH][HSO_4]$ 离子液体为 Brostred 酸.

2.4 $m(\text{水})/m(\text{离子液体})$ 对碱性氮脱除的影响

在常压,室温,反应时间为 0.5 h, $m(\text{离子液体}):m(\text{柴油})=1:10$ 的条件下考察不同质量比的水与离子液体对碱性氮脱除的影响,结果见图 5.

由图 5 可知,当 $m(\text{水}):m(\text{离子液体})=0$ 时,碱性氮的脱除率是最低的,出现这种现象是因为离子液体为粘稠液体,浓度越大粘度越大,反应过程中粘附在烧瓶底部,造成离子液体与柴油的接触面积较小,从而脱氮率低.而当离子液体中加入水后,脱氮率显著增加,是由于离子液体溶于水后,能充分与柴油混合,从而使脱氮率提高.当

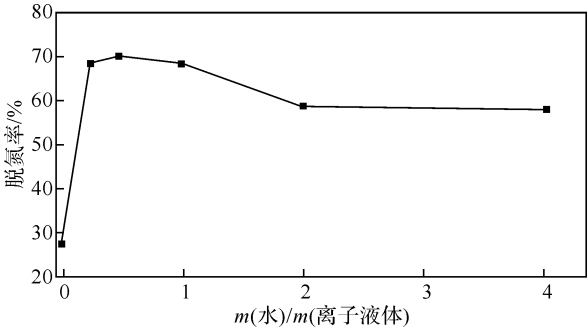
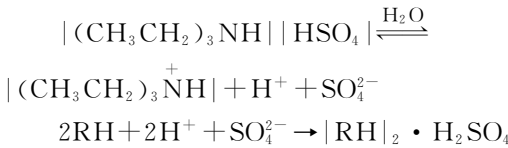


图 5 不同质量比的水与离子液体对碱性氮脱除的影响
Fig. 5 Different molumle ratio of water and ionic liquid on removal of basic nitrogen

$m(\text{离子液体}):m(\text{水})>2$ 时,随着离子液体与水的增多,碱性氮化物的脱除率反而下降,因为随着 $m(\text{离子液体})$ 与 $m(\text{水})$ 比值的减小,酸性离子液体对柴油中碱性氮化物的脱除率虽有一定程度的提高,但反应后酸性离子液体与柴油静置分层效果较差,从而使脱氮率有所下降.因此,适宜的 $m(\text{水})$ 与 $m(\text{离子液体})$ 比值为 2.

由此,推测脱氮机理可能为:



其中 RN 为吡啶、喹啉、异喹啉、氮杂蒽、氮杂菲等.

2.5 不同反应温度对碱性氮脱除的影响

在常压,反应时间为 0.5 h, $m(\text{水}):m(\text{离子液体})=2$, $m(\text{离子液体}):m(\text{柴油})=1:10$ 的条件下考察不同温度对碱性氮脱除的影响,结果见图 6.

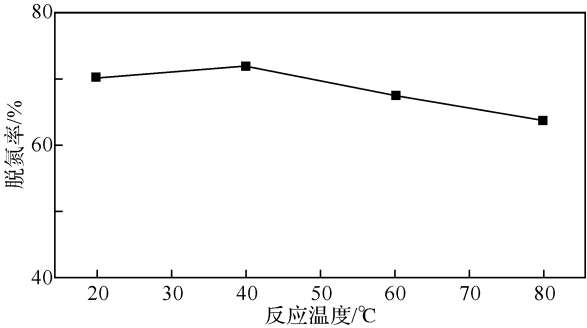


图 6 不同反应温度对碱性氮脱除的影响
Fig. 6 Different reaction temperature on removal of basic nitrogen

由图 6 可知,随温度的增加,碱性氮化物脱除率先增加后减小。因为酸性离子液体脱除碱性氮是一个酸碱中和放热反应,刚开始需要加热引发反应,随后反应开始后加热不利于反应向正向移动,从而在温度低于 40 ℃是碱性氮的脱除随温度的增加而增加,在温度高于 40 ℃后碱性氮的脱除随温度增加有所下降。所以最佳反应温度为 40 ℃。

2.6 不同反应时间对碱性氮脱除的影响

在常压,反应温度为 40 ℃, $m(\text{水}):m(\text{离子液体})=2$, $m(\text{离子液体}):m(\text{柴油})=1:10$ 的条件下考察反应时间对碱性氮脱除的影响,结果见图 7。

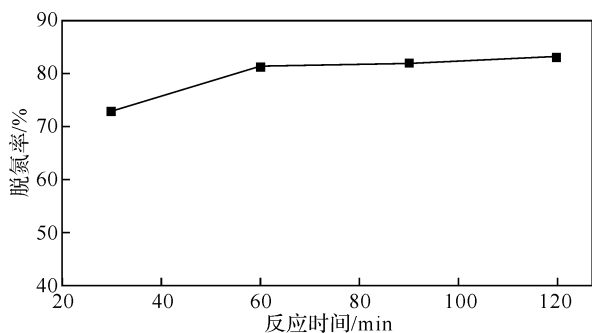


图 7 不同反应时间对碱性氮脱除的影响

Fig. 7 Different reaction time on removal of basic nitrogen

由图 7 可知,随着反应时间的延长,碱性氮的脱除率越来越高,出现这种现象的原因是柴油和离子液体是互不相容的两种体系,随反应时间的延长,柴油中的吡啶、喹啉、异喹啉等碱性氮化物与离子液体反应的机率加大。从图 7 中还可知,反应时间在 1 h 范围内,随着反应时间的延长,碱性氮脱除率增长很快,且柴油颜色变浅;当反应时间超过 1 h 后,随反应时间的变长,碱性氮的脱除率虽有所增加,但影响不明显。从经济效益方面而言,反应时间为 1 h,有利于节约能源,降低生产成本。

2.7 不同剂油比碱性氮脱除的影响

在常压,反应温度为 40 ℃,反应时间为 1 h, $m(\text{水}):m(\text{离子液体})=2$ 的条件下考察不同剂油比(投加离子液体与油品的质量之比称为剂油比)对碱性氮脱除的影响。实验结果见图 8。

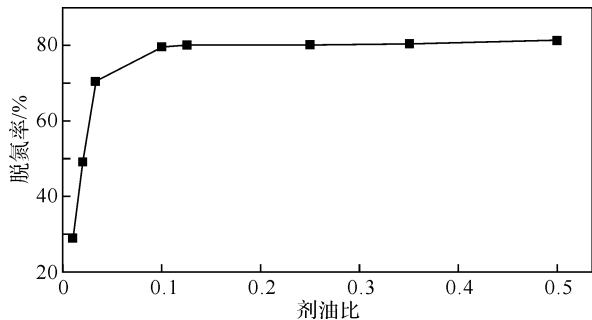


图 8 不同剂油比对碱性氮脱除的影响

Fig. 8 Different catalyst to oil ratio on removal of basic nitrogen

由图 8 可知,随着剂油比的不断增加碱性氮的脱除率也不断的增加,这是因为随剂油比的不断增加,反应体系中同等摩尔的柴油将有更多的机会与离子液体接触,从而能提高碱性氮的脱除率。在剂油比小于 1/10 时,脱氮率随剂油比的增加显现快速增加,在剂油比大于 1/10 时,增加剂油比脱氮率变化不明显,故最佳剂油比为 1/10 左右。

2.8 离子液体的重复利用

离子液体之所以被认为是一种理想的替代传统有机溶剂的绿色溶剂,很大一部分原因是离子液体容易回收利用,有利于实验室和企业降低生产成本,为可持续发展的化工行业提供了可能。所以在反应结束后,笔者进行了离子液体的回收利用,使用无水乙醚清洗三次后,旋干,再用于柴油碱性氮的脱除。

在反应时间为 1 h, $m(\text{离子液体}):m(\text{柴油})=1:10$,反应温度 40 ℃, $m(\text{水}):m(\text{离子液体})=2$ 条件下,考察离子液体的重复使用性,实验结果见图 9。

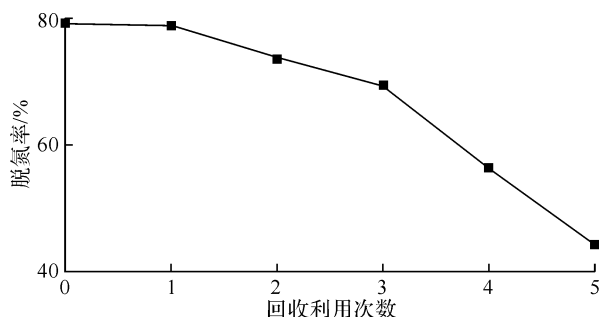


图 9 离子液体的回收利用次数

Fig. 9 Recycling of ionic liquid

在重复使用 5 次后离子液体的脱氮率在 50% 以上,说明 $[(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\text{NH}][\text{HSO}_4]$ 对于去除柴油中的碱性氮具有很好的稳定性,且通过无水乙醚的洗涤后能除去大部分被离子液体所吸附的碱性氮。

3 结 语

研究结果表明, $[(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\text{NH}][\text{HSO}_4]$ 酸性离子液体对焦化柴油中碱性氮的脱除具有很好的效果。当剂油比为 1:10、反应时间 1 h、反应温度为 40 ℃、 $m(\text{离子液体}):m(\text{水})=0.5$ 时,焦化柴油中的碱性氮脱除率达 79.54%,通过无水乙醚洗涤后回收的离子液体在使用 5 次以后仍然能很好的去除柴油中的碱性氮,并且此离子液体能减少设备的腐蚀和含油污水的产生,使离子液体运用于柴油中碱性氮的脱除成为可能。

参考文献:

[1] 宫红,陈晓红,姜恒. 焦化柴油碱性氮的脱除[J]. 天津化工,2007,27(6):25-26.

[2] Yamada A, Chung S C, Hinokuma K. Optimized LiFePO_4 for lithium battery cathodes [J]. Electrochem Soc, 2001, 148(3): A224-A229.

[3] 金昌磊,吕燕,范丽质,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): 74-75.

[4] 王晓丹,吴文远,涂赣峰,等. 酸性离子液体[BMIM] HSO_4 的合成及其物化性能[J]. 中山大学学报, 2009, 48(6): 69-70.

[5] 苗树运,张洪庆,曹祖宾,等. 室温离子液体脱除直馏柴油中碱性氮化物[J]. 石油化工高等学校学报, 2006, 19(2): 9-10.

[6] Welton T. Room temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and Catalysis[J]. Chem Rev, 1999, 99: 2071-2083.

[7] 孙华,李胜清,付健健,等. 超声波辅助合成离子液体及其性能研究[J]. 武汉工程大学学报, 2007, 29(3): 17-18.

[8] Gao Peng, Cao Zu Bin, Zhao De Zhi, et al. Extraction of Basic Nitrides from FCC Diesel Using Ionic Liquids at Room Temperature[J]. Petroleum Science and Technology, 2005, 23(9): 1023-1031.

[9] Tanaka K, Ishiguro F, Chujo Y. POSS Ionic Liquid [J]. American Chemical Society, 2010, 24 (11): 17649-17651.

[10] Wu Tzi Yi, Wang Hao Cheng, Su Shyh Gang, et al. Aggregation Influence of Polyethyleneglycol Organic Solvents with Ionic Liquids BMIBF₄ and BMIPF₆ [J]. Journal of the Chinese Chemical Society, 2010, 57: 44-55.

[11] 王晓华,陶国宏,吴晓牧,等. 离子液体酸性的红外光谱探针法研究[J]. 物理化学学报, 2005, 21(5): 528-533.

Removing basic nitrogen compounds from coker diesel with acid ionic liquid

FENG Jin-feng¹, YUAN Jun¹, YANG Mei², WEI Yu¹, CHEN Xiao-xia¹

(1. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology,
Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan 430074, China;
2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China)

Abstract: Basic nitrogen in coker diesel from Jingmen attached China Petrochemical Co. Ltd. was removed by acid ionic liquid. $[(\text{Et})_3\text{NH}][\text{HSO}_4]$ ionic liquid was prepared and characterized. Effects of different reaction time, reaction temperature, catalyst to oil ratio on diesel in the removal of basic nitrogen were studied. The results showed that the increasing catalyst to oil ratio and the extending reaction time were conducive to the removal of basic nitrogen compounds. However, the effect of catalyst to oil ratio and reaction time on denitrification was stronger than that of reaction temperature. When the optimum reaction conditions were 1:10 of catalyst to oil ratio, 1 h of reaction time, 40 °C of reaction temperature and $V(\text{ionic liquids}):V(\text{water})=0.5$, the rate of removal basic nitrogen in coker diesel reaches 79.54%. The recovery of ionic liquid washed by anhydrous ether using over 5 times was still well to remove basic nitrogen in coker diesel. Meanwhile, this ionic liquid can reduce equipment corrosion and oily wastewater and ease the operating conditions of hydrogenation effectively.

Key words: acid; ionic liquid; basic nitrogen; diesel

本文编辑:张 瑞