

吡唑型离子液体对模拟油品中吡啶的脱除性能

曾 恺, 李 杰, 季 帆, 胡艳华, 江 峰, 张剑锋*

(宁波大学 材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 合成 3 种吡唑类离子液体 $[\text{BuMe}_3\text{Py}]\text{PF}_6$ 、 $[\text{BuMe}_3\text{Py}]\text{BF}_4$ 和 $[\text{BuMe}_3\text{Py}]\text{NO}_3$, 研究了它们对模拟油品中吡啶的脱除性能. 选取效果较好的 $[\text{BuMe}_3\text{Py}]\text{BF}_4$, 考察离子液体和模拟油品的质量比(剂油比)、反应时间、温度以及沉降时间对脱氮效率的影响. 结果表明, 剂油比和反应温度对脱氮效率影响较明显, 较大的剂油比、较低的反应温度有利于脱氮效率的提高. 在剂油比 1:3、反应温度 25 °C、反应时间 2 h、沉降时间 40 min 的条件下, 脱氮效率可达 94.6%. 重复利用实验结果表明, 重复利用 5 次仍具有较好的脱氮效率.

关键词: 吡唑; 离子液体; 脱氮; 吡啶

中图分类号: O69

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2016) 03-0093-05

实际生产生活离不开燃油, 但这些油品中通常含有碱性氮(苯胺类、吡啶类、喹啉等)和非碱性氮(吡咯类、呋喃类、咪唑类、酰胺类等)^[1-2]. 不仅影响油品的品质, 而且会造成大气污染^[3-4]. 为保护环境, 改善油品品质, 工业生产需进一步脱除油品中的氮化物. 目前脱氮方法有加氢精制、白土精制、酸碱精制和络合精制等, 这些方法均存在诸如设备昂贵、能耗高、回收率低等问题^[5].

作为新一代绿色溶剂, 离子液体具有化学性质稳定、蒸汽压低、容易回收再利用等优点, 近几年在萃取、提纯、催化等方面已广泛应用^[6-8]. 通过改变阴离子和阳离子的种类可以调节离子液体理化性质^[9], 不仅如此, 离子液体还能够与油品中氮化物结合形成络合物, 达到脱除氮化物的目的^[10].

目前, 咪唑型和季铵盐型离子液体脱除油品中的氮化物已有报道^[11-13], 但吡唑型离子液体脱除油品中的氮化物, 尤其是碱性氮化物(如吡啶)还未见报道. 本文对比了 1-丁基-2,3,5-三甲基吡唑六氟磷酸盐($[\text{BuMe}_3\text{Py}]\text{PF}_6$)、1-丁基-2,3,5-三甲基吡唑四氟硼酸盐($[\text{BuMe}_3\text{Py}]\text{BF}_4$)和 1-丁基-2,3,5-三甲基吡唑硝酸盐($[\text{BuMe}_3\text{Py}]\text{NO}_3$) 3 种吡唑型离子液体对模拟油品中吡啶的脱除效率. 因 $[\text{BuMe}_3\text{Py}]\text{BF}_4$

脱氮效率最高, 故以 $[\text{BuMe}_3\text{Py}]\text{BF}_4$ 为研究对象, 讨论了离子液体和模拟油品质量比(剂油比)、反应时间、反应温度以及沉降时间对脱氮效率的影响.

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

1,3,5-三甲基吡唑购自上海萨恩化学技术有限公司; 正庚烷、吡啶、甲苯、乙醚、正溴丁烷、丙酮、硝酸银、四氟硼酸钠、六氟磷酸钾、硝酸钾购自国药集团化学试剂有限公司; 所有试剂均为分析纯. 吡啶经干燥除水后再用, 其余试剂均未做特殊处理.

Ultra shield 400 核磁共振仪(Bruker 光谱仪器有限公司); TU-1901 双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司); Nicolet 6700 傅里叶红外光谱仪(美国 Thermo 公司); WRS-1A 数字熔点仪(上海五相仪器仪表有限公司).

1.2 离子液体的合成

1.2.1 $[\text{BuMe}_3\text{Py}]\text{PF}_6$ 合成

称取 5.50 g (50 mmol)的 1,3,5-三甲基吡唑置于 25 mL 圆底烧瓶中, 加入 6.85 g (50 mmol)正溴丁烷和 10 mL 甲苯, 回流 8 h, 冷却到室温, 析出白色固

收稿日期: 2015-12-14.

宁波大学学报(理工版) 网址: <http://journalg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 浙江省公益性技术应用研究计划(2015C31044); 宁波市自然科学基金(2014A610113); 宁波大学研究生创新基金项目(G14038).

第一作者: 曾恺(1990-), 男, 安徽宣城人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 应用化学. E-mail: zengkai1001@126.com

*通信作者: 张剑锋(1968-), 男, 湖南邵阳人, 教授, 主要研究方向: 应用化学. E-mail: zhangjianfeng1@nbu.edu.cn

体, 过滤, 真空干燥得 1-丁基-2,3,5-三甲基吡啶溴盐([BuMe₃Py]Br, 10.21 g, 产率 82.4%). m.p. 为 30.2~31.2 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 6.57 (s, 1H), 4.40 (t, *J*=7.46 Hz, 2H), 3.95 (s, 3H), 2.44 (s, 3H), 2.41 (s, 3H), 1.66 (m, 2H), 1.33 (m, 2H), 0.92 (t, *J*=7.26 Hz, 3H); IR (KBr, cm⁻¹): 2 924(s), 2 867(m), 1 631(s), 1 564(m), 1 122(m), 1 043(m), 610(m), 574(m).

称取 6.21 g (25 mmol) 1,3,5-三甲基吡啶溴盐于 50 mL 圆底烧瓶中, 加入 100 mL 蒸馏水和 4.60 g 25 mmol KPF₆, 常温下搅拌 24 h, 得白色固体, 过滤水洗, 并用 AgNO₃ 检验直到没有沉淀生成, 真空干燥得 1-丁基-2,3,5-三甲基吡啶六氟磷酸盐([BuMe₃Py]PF₆, 7.31 g, 产率 93.6%). m.p. 为 81.3~82.3 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 6.57 (s, 1H), 4.42~4.37 (t, *J*=7.70 Hz, 2H), 3.94 (s, 3H), 2.44 (s, 3H), 2.41 (s, 3H), 1.69~1.60 (m, 2H), 1.37~1.27 (m, 2H), 0.91 (t, *J*=7.32 Hz, 3H); IR (KBr, cm⁻¹): 3 154 (m), 2 974(s), 2 880(m), 1 568(s), 1 479(m), 1 425(m), 1 391(m), 1 340(m), 835(s), 753(m), 557(s).

1.2.2 [BuMe₃Py]BF₄ 和 [BuMe₃Py]NO₃ 合成

[BuMe₃Py]BF₄ 和 [BuMe₃Py]NO₃ 的合成方法同上, 只需将溶剂更换为丙酮, 反应完全后过滤, 减压除去溶剂, 用乙醚洗涤, 干燥后得白色和淡黄色固体, 产率分别为 91.2% 和 90.5%. [BuMe₃Py]BF₄: m.p. 为 59.6~60.6 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 6.55 (s, 1H), 4.36 (t, *J*=7.46 Hz, 2H), 3.92 (s, 3H), 2.43 (s, 3H), 2.40 (s, 3H), 1.67~1.61 (m, 2H), 1.35~1.29 (m, 2H), 0.92 (t, *J*=7.42 Hz, 3H); IR (KBr, cm⁻¹): 2 962(m), 2 874(m), 2 830(m), 1 609(m), 1 565(s), 1 467(m), 1 425(m), 1 365(m), 1 057(s), 775(m). [BuMe₃Py]NO₃: m.p. 为 19.3~20.3 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 6.57 (s, 1H), 4.39 (t, *J*=7.60 Hz, 2H), 3.94 (s, 3H), 2.44 (s, 3H), 2.41 (s, 3H), 1.70~1.61 (m, 2H), 1.33 (m, 2H), 0.92 (t, *J*=7.28 Hz, 3H); IR (KBr, cm⁻¹): 2 961(m), 2 874(m), 1 631(m), 1 565(s), 1 415 (m), 1 380(m), 1 041(m), 826(s), 686(m).

1.3 离子液体脱氮实验

称取 0.19 g (2.4 mmol) 干燥的吡啶溶于 100 mL 正庚烷—甲苯(体积比 80:20)中, 配制成氮含量为 0.34 mg·mL⁻¹ 的模拟油品. 取 1.0 g 离子液体和一定质量的模拟油品, 置于 25 mL 圆底烧瓶中, 恒温磁

力搅拌一段时间, 静置后取上层油品. 利用紫外分光光度计测量脱氮前和脱氮后的氮含量(mg·mL⁻¹), 计算离子液体的脱氮效率 *E*(%) 和分配系数 *D*, 计算公式为:

$$E = (c_0 - c) / c_0 \times 100\%,$$

$$D = (c_0 - c) / c,$$

其中: *c*₀ 和 *c* 分别表示脱氮前和脱氮后模拟油品中的氮含量.

2 结果与讨论

2.1 不同离子液体对脱氮效率的影响

在剂油比 1:10、反应温度 25 °C、反应时间 3 h、沉降时间 30 min 条件下, 考察 3 种离子液体对模拟油品中吡啶的脱除效率. 由表 1 可知, 3 种离子液体对吡啶都具有一定的脱除效率. 从分子结构上分析, 吡啶环上的碳原子和氮原子均以 sp² 杂化轨道相互重叠形成 σ 键, 每个原子上有一个 p 轨道垂直于环平面, 这些 p 轨道侧面重叠形成一个封闭的大 π 键, 吡啶环上也有 π 键, 分子间 π-π 键相互作用导致了离子液体与模拟油品中的吡啶形成络合物, 从而被萃取出来.

表 1 不同离子液体的脱氮效率

离子液体	剂油比	反应温度/°C	反应时间/h	沉降时间/min	<i>E</i> /%
[BuMe ₃ Py]PF ₆	1:10	25	3	30	15.9
[BuMe ₃ Py]NO ₃	1:10	25	3	30	59.7
[BuMe ₃ Py]BF ₄	1:10	25	3	30	81.6

从表 1 可知, [BuMe₃Py]BF₄ 的脱氮效率最高, 为 81.6%. 不同阴离子的离子液体脱氮效率顺序为: BF₄⁻ > NO₃⁻ > PF₆⁻. 由于 [BuMe₃Py]BF₄ 的脱氮效率最高, 故以其作为脱氮剂, 对其脱氮条件优化.

2.2 [BuMe₃Py]BF₄ 脱除模拟油品中的吡啶

2.2.1 剂油比的影响

取 1.0 g 离子液体, 分别加入 1.0、3.0、5.0、10.0、15.0 g 模拟油品, 25 °C 磁力搅拌 1 h, 沉降 30 min, 取上层油品测其氮含量, 结果如图 1 所示. 从图 1 可知, 随着剂油比的增加, 离子液体脱氮效率也逐渐增加, 从 1:15 时的 65.2% 增加到 1:1 时的 93.3%. 增加油剂比, 增大了离子液体与模拟油品中吡啶的接触几率, 提高了脱除吡啶效率. 但实际工业生产中需要考虑生产成本, 剂油比选择 1:3~

1:10 为宜.

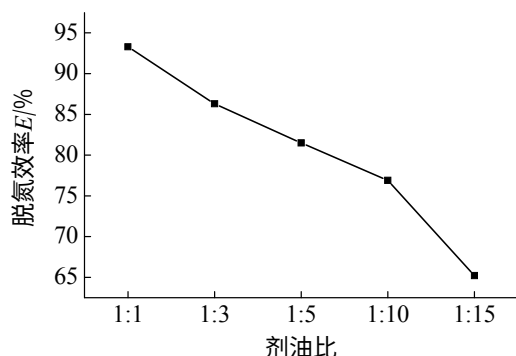


图1 剂油比对离子液体脱氮效率的影响

2.2.2 反应时间的影响

取 1.0 g 离子液体, 加入 5.0 g 模拟油品, 25 °C 反应 0.5~2.5 h, 沉降 30 min, 取上层油品测其中氮的含量, 实验结果如图 2 所示.

从图 2 可知, 反应时间对脱氮效率有影响, 当反应 1.5 h 时脱氮效率为 82.1%, 当反应 2 h 时脱氮效率达到 83.0%, 之后随着反应时间的延长, 脱氮效率趋于平稳. 考虑时间成本因素, 反应时间选择 1~2 h 为宜.

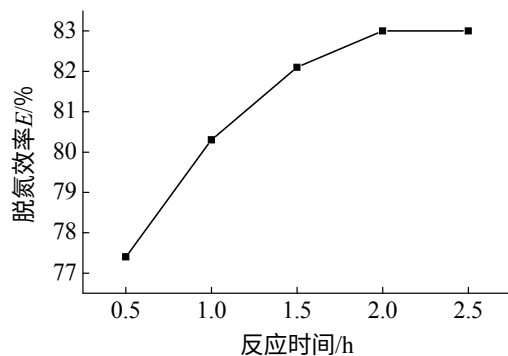


图2 反应时间对离子液体脱氮效率的影响

2.2.3 温度的影响

取 1.0 g 离子液体, 加入 5.0 g 模拟油品, 25~65 °C 下磁力搅拌 1.5 h 后静置 30 min, 取上层油品测量其中的氮含量, 实验结果如图 3 所示.

从图 3 可知, 随着温度升高脱氮效率降低, 当温度升高至 65 °C 时, 脱氮效率急剧下降. 这是由于离子液体与模拟油品中的吡啶分子发生络合作用是放热反应, 温度升高不利于离子液体脱氮.

我们研究了 298~338 K 时温度对离子液体脱除模拟油品中吡啶的影响. 分配系数 D 与温度 T 的关系式为:

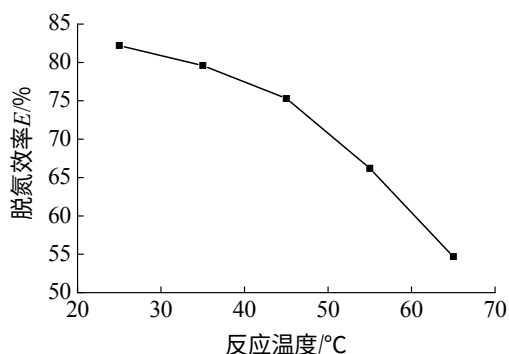


图3 反应温度对离子液体脱氮效率的影响

$$\lg D = -\frac{\Delta H}{2.303RT} + C,$$

其中: ΔH 为吸附热, R 为气体常数, C 为常数. 以 $1000/T$ 为横坐标, $\lg D$ 为纵坐标作图(图 4), 得到拟合直线 $R=0.93769$, 斜率 $k=1.5$, 计算得反应的焓变 $\Delta H = -28.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 证明离子液体脱除模拟油品中吡啶是放热反应.

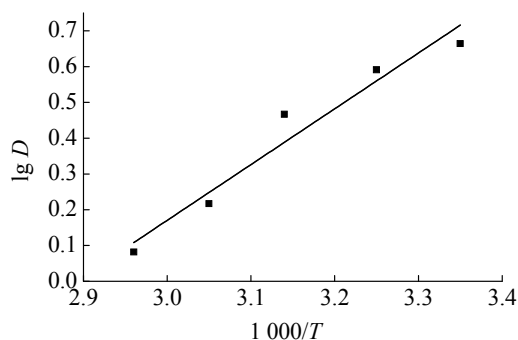


图4 $\lg D$ 和 $1000/T$ 的变化关系

2.2.4 沉降时间的影响

取 1.0 g 离子液体, 加入 5.0 g 模拟油品, 25 °C 下磁力搅拌 1.5 h 后分别沉降 0~40 min, 取上层油品测量其中的氮含量, 实验结果如图 5 所示.

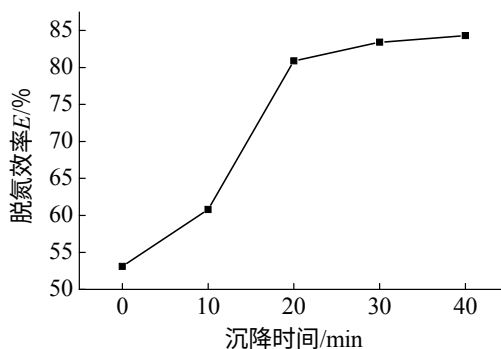


图5 沉降时间对离子液体脱氮效率的影响

从图 5 可知, 当沉降 30 min 时, 脱氮效率达到

83.4%, 说明此时离子液体和油相已基本分离, 继续增加沉降时间, 脱氮效率变化不大. 考虑时间成本, 沉降时间选择 20~40 min 为宜.

2.2.5 工艺条件的优化

为更好地探究各反应因素对脱氮效率的综合影响, 采用正交试验, 以剂油比(A)、反应温度(B)、反应时间(C)、沉降时间(D)为主要因素(水平范围分别为剂油比 1:3, 1:5, 1:10; 反应温度 25, 35, 45 °C; 反应时间 1.0, 1.5, 2.0 h; 沉降时间 20, 30, 40 min), 以脱氮效率 $E(\%)$ 为考察指标, 对模拟油品中吡啶的脱除工艺进行综合评价. 试验结果见表 2.

表 2 $L_9(3^4)$ 正交试验设计及试验结果

编号	因素				$E/\%$
	A	B	C	D	
1	1	1	1	1	85.6
2	1	2	2	2	83.1
3	1	3	3	3	80.1
4	2	1	2	3	85.0
5	2	2	3	1	80.2
6	2	3	1	2	75.8
7	3	1	3	2	78.4
8	3	2	1	3	74.5
9	3	3	2	1	70.3
k1	82.93	83.00	78.63	78.70	
k2	80.33	79.27	79.47	79.10	
k3	74.40	75.40	79.57	79.87	
R	8.53	7.60	0.93	1.17	

对试验结果进行方差分析可知, 因素 A 和 B 的 F 值分别达到 72.83 和 54.98, 对脱氮效率的影响显著 ($P < 0.05$), 各因素对脱氮效率的影响依次为 $A > B > D > C$. 所以在确定最佳脱氮条件时主要考虑剂油比和温度的影响. 由表 2 正交试验直观分析结果可知, 最佳脱氮条件是 $A_1B_1C_3D_3$, 即剂油比为 1:3、反应温度为 25 °C、反应时间为 2.0 h、沉降时间为 40 min.

为了验证最佳脱氮条件的准确性, 按照上述脱氮条件进行 3 次试验, 试验结果基本保持一致, 脱氮效率平均达到 94.6%.

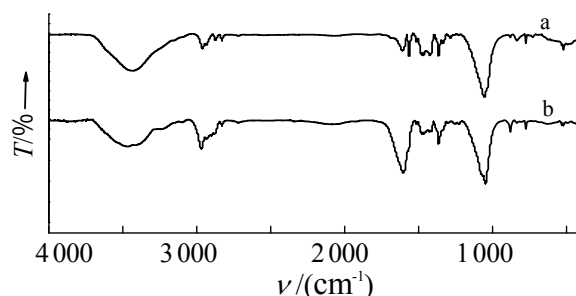
2.2.6 离子液体回收再用实验

离子液体分离后用乙醚洗涤、干燥, 下次取相同质量离子液体并在相同条件下重复试验. 由表 3

可知, 在相同条件下重复 5 次, 离子液体的脱氮效率依然能达到 81.3%, 说明离子液体的重复性能好, 能够多次使用. 图 6 是萃取前和重复利用 5 次后离子液体的红外图谱, 从图 6 可知其红外图谱基本无变化, 说明离子液体的化学结构和性质没有发生变化.

表 3 回用次数与脱氮效率

效率	回用次数				
	1	2	3	4	5
$E/\%$	92.4	90.4	87.6	83.7	81.3



a 为脱氮前, b 为重复利用 5 次后

图 6 离子液体的红外谱

3 结论

合成了 3 种吡啶型离子液体 $[\text{BuMe}_3\text{Py}]\text{PF}_6$ 、 $[\text{BuMe}_3\text{Py}]\text{BF}_4$ 和 $[\text{BuMe}_3\text{Py}]\text{NO}_3$, 比较了它们在模拟油品中的脱氮性能. 结果表明, $[\text{BuMe}_3\text{Py}]\text{BF}_4$ 的脱氮效率最高. 由单一变量实验和正交试验得到了 $[\text{BuMe}_3\text{Py}]\text{BF}_4$ 最佳脱氮条件为: 剂油比 1:3、反应温度 25 °C、反应时间 2 h、沉降时间 40 min. 此条件下, $[\text{BuMe}_3\text{Py}]\text{BF}_4$ 的脱氮效率达到 94.6% 左右, 重复利用 5 次仍具有很高的脱氮效率. 本研究的脱氮方法具有成本低、操作简单、离子液体回收方便、可多次重复使用等优点, 是一种具有广阔应用前景的油品脱氮方法.

参考文献:

- [1] BUSCA G. Bases and basic materials in industrial and environmental chemistry: A review of commercial processes[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 48(14):6486-6511.
- [2] SHI Q, HOU D, CHUNG K H, et al. Characterization of heteroatom compounds in a crude oil and its saturates, aromatics, resins, and asphaltenes (SARA) and non-basic

- nitrogen fractions analyzed by negative-ion electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24(4): 2545-2553.
- [3] LI N, MA X, ZHA Q, et al. Analysis and comparison of nitrogen compounds in different liquid hydrocarbon streams derived from petroleum and coal[J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24(10):5539-5547.
- [4] REVELLIN N, DULOT H, LÓPEZ-GARCÍA C, et al. Specific nitrogen boiling point profiles of vacuum gasoils[J]. *Energy & Fuels*, 2005, 19(6):2438-2444.
- [5] HALLETT J P, WELTON T. Room-temperature ionic liquids: Solvents for synthesis and catalysis[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(5):3508-3576.
- [6] SAYYAH S, AZIN A, SAGHANEZHAD S J. Synthesis and characterization of a novel paramagnetic functionalized ionic liquid as a highly efficient catalyst in one-pot synthesis of 1-amidoalkyl-2-naphthols[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2014, 198:30-36.
- [7] SEDDON K R, HARDACRE C, MCAULEY B J. Catalyst comprising indium salt and organic ionic liquid and process for friedel-crafts reactions: US, 7928031[P]. [2011-04-19].
- [8] SCHOONOVER R E. Method for extraction of organosulfur compounds from hydrocarbons using ionic liquids: US, 7001504[P]. [2006-02-21].
- [9] SANGHI S, WILLETT E, VERSEK C, et al. Physico-chemical properties of 1,2,3-triazolium ionic liquids[J]. *RSC Advances*, 2012, 2(3):848-853.
- [10] 马叶纯, 赵晶晶, 刘宝友, 等. 离子液体脱氮技术研究进展[J]. *河北工业科技*, 2013, 30(5):367-370.
- [11] XIE L, FAVRE-REGUILLON A, PELLET-ROSTAING S, et al. Selective extraction and identification of neutral nitrogen compounds contained in straight-run diesel feed using chloride based ionic liquid[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(22):8801-8807.
- [12] HANSMEIER A R, MEINDERSMA G W, DE HAAN A B. Desulfurization and denitrogenation of gasoline and diesel fuels by means of ionic liquids[J]. *Green Chemistry*, 2011, 13(7):1907-1913.
- [13] CHIAPPE C, SANZONE A, MENDOLA D, et al. Pyrazolium-versus imidazolium-based ionic liquids: Structure, dynamics and physicochemical properties[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2013, 117(2):668-676.

Denitrification of Pyrazolium-based Ionic Liquid to Remove Pyridine from Simulated Oil

ZENG Kai, LI Jie, JI Fan, HU Yan-hua, JIANG Feng, ZHANG Jian-feng*

(School of Material Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: Three pyrazolium ionic liquids, [BuMe₃Py]PF₆, [BuMe₃Py]BF₄, and [BuMe₃Py]NO₃, are synthesized and the removal efficiency of pyridine from simulated oil is tested. Based on the preferable [BuMe₃Py]BF₄, the effect of mass ratio (IL/oil), reaction time, temperature and settlement time are investigated. The findings show that the larger mass ratio of IL/oil and lower temperature will improve the denitrification efficiency significantly. 94.6% efficiency is achieved given an optimum condition at 25 °C with 1:3 of mass ratio (IL/oil), 2 h of reaction time, and 40 min of settlement time. The results of regeneration experiment reveal that [BuMe₃Py]BF₄ remains high denitrification efficiency after five times reuse.

Key words: pyrazole; ionic liquids; denitrification; pyridine

(责任编辑 史小丽)