

新型磁性聚离子液体的合成及其油品脱氮性能研究

时运生, 李 杰, 王 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: 将 1-乙烯基-3-乙酸咪唑溴鎓盐和磁性乙烯基硅烷进行自由基聚合反应, 再通过阴离子交换, 合成了 3 种不同阴离子的磁性聚离子液体 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-X}$ ($X=\text{HSO}_4, \text{BF}_4, \text{PF}_6$), 分别用 X 射线能谱仪、傅里叶红外光谱、X 射线衍射、扫描电镜、透射电镜、振动样品磁强计以及热重分析对其结构和理化性能进行表征, 并对油品的脱氮性能进行了研究. 结果表明: 磁性聚离子液体 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-HSO}_4$ 对模拟油品中喹啉的脱除性能最佳; 通过研究温度、时间、剂油比及循环次数等脱氮因素, 得到了最佳的脱氮条件; 在室温下当剂油比为 1:10 时反应 30 min, 模拟油品中喹啉的脱除率约为 84.5%, 循环利用 5 次后, 脱氮效率并无明显降低, 仍表现出良好的脱氮性能; 其对真实柴油的脱氮效率达到了 61.0%. 与已有报道的其他离子液体脱氮方法相比, 该方法具有成本低、操作简单、回收方便、可重复使用等优点.

关键词: 四氧化三铁; 聚离子液体; 脱氮; 喹啉

中图分类号: TE624

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2019) 04-0094-08

燃油中的氮化物、硫化物经燃烧后会转化成氮氧化物和硫氧化物等污染气体, 造成酸雨、光化学烟雾、雾霾等环境问题^[1-3]. 目前, 对脱硫的研究相对较多, 且研究结果较为理想^[4-5]. 对油品脱氮的研究相对较少, 因柴油和汽油中的氮化合物对脱硫有着强烈的抑制作用^[6], 因此从柴油和汽油中去除氮化合物至关重要.

目前工业上常用的油品脱氮方法是加氢脱氮 (HDN)^[7-8], 但是该方法需要昂贵的催化剂和严苛的反应条件(例如高温、高压), 使得 HDN 方法在脱氮应用中难以推广. 近几年, 提出的几种非加氢脱氮方法主要有吸附法^[9]、萃取法^[10]和氧化法^[10]. 由于萃取法效率高、操作简便、运行成本低, 因而萃取脱氮得到了广泛应用, 而离子液体作为萃取脱氮剂已成为油品脱氮的研究热点.

离子液体(ILs)^[12-14]是一类由阴阳离子组成的盐类, 具有独特的理化性质, 如蒸气压低、不易燃、稳定性高等, 且其理化性质随着 ILs 的阴阳离子的

改变而发生变化^[15]. 因此, ILs 在催化、合成、萃取等方面应用广泛^[16-18]. 此外, 由于 ILs 与燃料油不混溶, 且与氮化合物具有亲和力, 从而为脱氮研究所关注^[19]. 近年来, 几种离子液体在燃料油中萃取氮化合物已有报道^[20-21], 其中咪唑鎓离子液体作为萃取剂在脱氮研究中占居主要地位. 由于萃取后分离过程复杂、回收难度大, 因此限制了其在工业上的广泛应用. 为了克服这些困难, 将 ILs 固定在固体材料上形成负载的 ILs 材料, 不仅能使其保留 ILs 独特的理化性质, 还能增加如耐热、大的比表面积等功能.

相对于其他固体材料, 磁性材料因其具有独特的磁性能、低成本、易分离等优点, 引起了研究人员极大的兴趣. 磁性聚离子液体是一类具有磁性的功能化离子液体, 具有比表面积大、耐热性好、易于分离等优点, 已被应用于催化、分离等方面. 目前, 有关磁性聚离子液体的研究已引起越来越广泛的关注^[22-23].

收稿日期: 2018-11-15.

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).

第一作者: 时运生 (1993-), 男, 安徽合肥人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 应用化学. E-mail: 704516442@qq.com

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

本文在已有脱氮研究的基础上^[21,24],合成了不同阴离子的新型磁性聚离子液体,研究其在油品中的脱氮性能;通过分析有关脱氮因素的影响,寻求最佳的脱氮条件,以期为进一步研发具有实际应用前景的磁性聚离子液体脱氮提供理论和实验依据。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

乙烯基咪唑、乙腈、柠檬酸、氨水(30%)、乙烯基三甲氧基硅烷(VTMS)、喹啉、偶氮二异丁氰(AIBN)、溴乙酸、氟硼酸钠(NaBF_4)、六氟磷酸钾(KPF_6),均购于上海阿拉丁生物试剂有限公司; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、原硅酸四乙酯,均购于麦克林试剂有限公司;甲醇、乙醇、正庚烷、硫酸、甲苯,均购于国药集团化学试剂有限公司;催化裂化(FCC)柴油和汽油,购自中国石化镇海炼化公司。除甲醇经过纯化处理外,其余试剂使用前均未作特殊处理。

样品经超声处理分散于乙醇溶液中,用点样器点到锡箔纸上,喷金后,用X射线能谱仪(EDAX,美国AMETEK公司)分析样品的元素组成;采用KBr压片方式用Nicolet 6700型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR,美国Thermo公司)判断产物的成键情况;取适量样品烘干,充分研磨后压成片状,利用D8 ADVANCE X射线粉末衍射仪(XRD,德国Bruker公司)测定样品的晶体结构;样品经超声处理分散于乙醇溶液中,用点样器点到硅片上,喷金后,利用SU-70型扫描电镜(SEM,日本Hitachi公司)和JEM-2100F型透射电镜(TEM,日本JEOL公司)观察其形貌;取适量的样品于Lake Shore 7410型振动样品磁强计(VSM,美国Lake Shore公司)上测量磁化强度;热重通过D8 ADVANCE型综合热分析仪(美国Perkin Elmer仪器有限公司)分析;脱氮后油品的氮含量在K9840型海能自动凯氏定氮仪(济南海能仪器股份有限公司)上分析。

1.2 1-乙烯基-3-乙酸咪唑溴化物的合成

首先,将15.290 g (0.11 mol)的溴乙酸和9.420 g (0.10 mol)的1-乙烯基咪唑溶于50 mL乙腈中,然后将反应混合物在70 °C下搅拌6 h,反应完成后,冷却至室温,从溶液中过滤出白色固体,并用乙腈

洗涤,真空干燥,得到1-乙烯基-3-乙酸咪唑溴化物。

1.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-X}$ 的合成

1.3.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的合成

参考文献[25],采用共沉淀法制备得到磁性 Fe_3O_4 。首先将1.000 g的 Fe_3O_4 超声分散于80 mL乙醇和20 mL蒸馏水中,然后加入5 mL氨水和2 mL原硅酸四乙酯,室温下机械搅拌12 h,用磁铁进行分离,再用乙醇洗涤数次,40 °C下真空干燥,得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 。

1.3.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-X}$ 的制备

将0.500 g的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 超声分散于120 mL乙醇和30 mL蒸馏水混合溶液中,在室温机械搅拌下缓慢滴加2 mL乙烯基三甲氧基硅烷(VTMS),然后加入10 mL氨水,常温搅拌8 h。通过磁铁收集产物,用甲醇反复洗涤滤液至中性,40 °C下真空干燥,得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{VTMS}$ 。

取0.500 g的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{VTMS}$ 超声分散于100 mL无水甲醇中,然后加入0.800 g的1-乙烯基-3-乙酸咪唑溴化物(VimCOOHBr)和0.015 g AIBN,在氮气条件下升温至78 °C,机械搅拌24 h,冷却至室温;然后用磁铁收集磁性离子,用甲醇洗涤数次,再用乙醚洗涤数次,40 °C下真空干燥,得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-Br}$ 。

为制备磁性聚离子液体 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-X}$ ($X=\text{HSO}_4, \text{BF}_4, \text{PF}_6$),将 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-Br}$ 中的Br分别与 $\text{HSO}_4, \text{BF}_4, \text{PF}_6$ 进行离子交换。取1.000 g $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-Br}$ 超声分散于50 mL去离子水中,在冰水浴下缓慢滴加2 mL浓硫酸,室温下机械搅拌48 h,然后用磁铁进行分离,并用去离子水洗涤数次,40 °C下真空干燥,得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-HSO}_4$ 复合材料。按照类似的方法,将 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-Br}$ 分别与 $\text{NaBF}_4, \text{KPF}_6$ 进行离子交换,制备出 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-BF}_4$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-PF}_6$ 。

1.4 模拟油品与真实柴油的脱氮实验

参考实际油品的氮含量,配制氮质量浓度为0.10 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的模拟油品:称取0.092 g喹啉溶于100 mL正庚烷和甲苯($V_{\text{正庚烷}}:V_{\text{甲苯}}=80:20$)的混合溶液。真实柴油来自中国石油化工股份有限公司镇海炼化的催化裂解柴油。

将 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-X}$ ($X=\text{HSO}_4, \text{BF}_4, \text{PF}_6$)与

模拟油品或真实柴油按一定比例加入到 25 mL 小瓶中,然后将混合物在一定温度下振荡一段时间,通过外部磁体从溶液中分离 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-X}$,并用定氮仪分析溶液的氮含量.每个样品进行 3 次测量.磁性聚离子液体对模拟油品或真实柴油的脱氮效率计算公式为:

$$E = (C_0 - C) / C_0 \times 100\%,$$

其中, C_0 和 C 分别为脱氮前后油品中氮化物含量.

2 结果与讨论

2.1 合成和结构表征

磁性聚离子液体 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-X}$ ($X = \text{HSO}_4, \text{BF}_4, \text{PF}_6$) 的合成步骤如图 1 所示,其中中间体 VimCOOHBr 是由乙烯基咪唑与溴乙酸反应获得.首先通过共沉淀法和溶胶-凝胶法制备出 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, SiO_2 层不仅有利于 Fe_3O_4 的分散性,且可以为用其他基团进行修饰提供方便;然后用 VTMS 将可聚合的乙烯基修饰到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 表面,得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{VTMS}$;最后通过表面自由基聚合以及阴离子交换得到磁性聚离子液体 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-X}$ ($X = \text{HSO}_4, \text{BF}_4, \text{PF}_6$).该方法操作简单、高效,且副产物少.

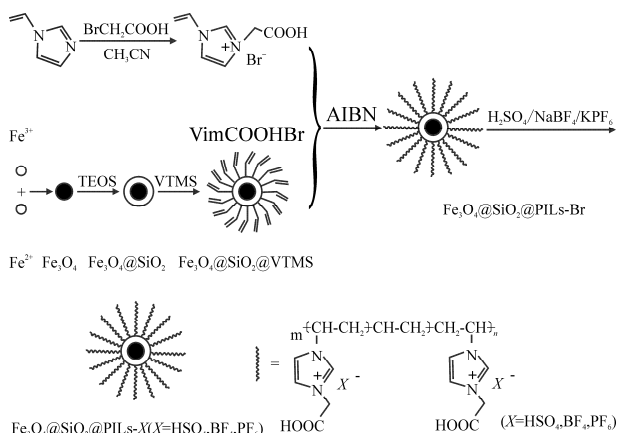


图 1 磁性聚离子液体合成路线

通过对材料进行 X 射线能谱分析(表 1),验证磁性聚离子液体的基本组成.由表 1 可知,磁性聚离子液体 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-X}$ 中主要含有 C、N、O、Fe、Si 等 5 种元素,其原子数含量分别为 23.63%、2.63%、24.12%、21.03%、28.59%.其中新元素 N 的存在表明 VimCOOHBr 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{VTMS}$ 发生了自由基聚合反应,说明 VimCOOHBr 成功地

聚合到了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{VTMS}$ 表面.

表 1 磁性聚离子液体的 X 射线能谱

元素	质量/%	原子数/%
CK	10.57	23.63
NK	01.37	02.63
OK	14.38	24.12
FeL	43.76	21.03
SiK	29.92	28.59

通过 FT-IR,对所合成化合物结构进行了表征,结果如图 2 所示.从图 2 可知,光谱(a)在 580 cm^{-1} 处出现的强峰属于 Fe_3O_4 中 Fe-O 键的伸缩振动峰, 1635 、 1360 cm^{-1} 分别为柠檬酸根吸附在 Fe_3O_4 表面的 C=O 伸缩振动峰和 C-O 伸缩振动峰,在 3420 cm^{-1} 处为 O-H 伸缩振动峰.光谱(b)在 1092 、 801 、 467 cm^{-1} 处的特征峰归因于 Si-O-Si 的不对称、对称伸缩振动和弯曲振动,表明 SiO_2 成功涂覆在 Fe_3O_4 表面.光谱(c)在 2925 cm^{-1} 处出现了 C-H 伸缩振动峰,证明双键成功地修饰在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 表面;在光谱(d)、(e)和(f)中可看到与光谱(a)、(b)和(c)中相似的特征峰,并且在 1454 、 1547 、 1576 cm^{-1} 处出现新的特征峰,这归因于咪唑环上的 C=C 和

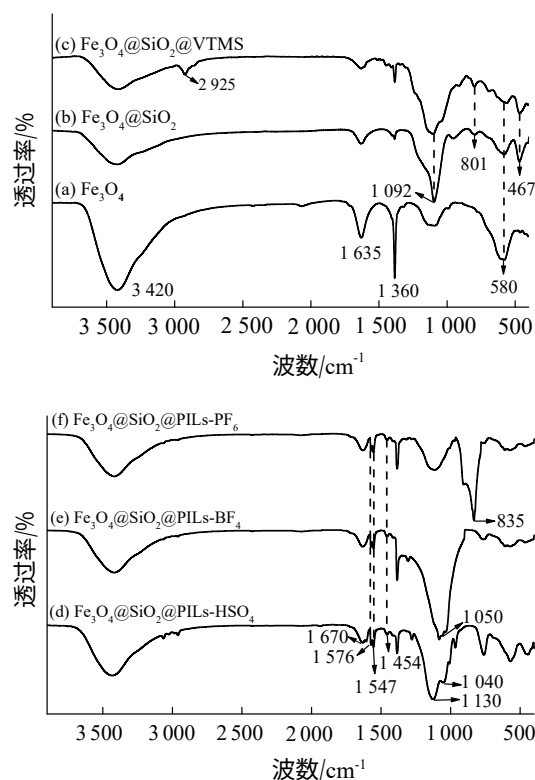


图 2 磁性聚离子液体及其相关中间体的红外光谱

C=N 的伸缩振动, 以及由于 Fe_3O_4 表面吸附作用使得羧酸中 C=O 伸缩振动向低频移动至 1670 cm^{-1} . 此外, 在 1040 、 1130 cm^{-1} 处为 HSO_4 中 S=O 键的不对称、对称伸缩振动峰, 在 1050 cm^{-1} 处为 BF_4 中 B-F 键的伸缩振动峰, 在 835 cm^{-1} 处为 PF_6 中 P-F 键的伸缩振动峰. 这些结果表明, 合成出了磁性聚离子液体 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-X}$ ($X=\text{HSO}_4, \text{BF}_4, \text{PF}_6$).

图3为 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-HSO}_4$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-BF}_4$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-PF}_6$ 的 XRD. 所有 XRD 光谱中的 6 个衍射峰在 2θ 为 30.1° 、 35.5° 、 43.2° 、 53.5° 、 57.1° 和 62.7° , 分别对应(200)、(311)、(400)、(422)、(511)和(440)晶面. 该结果与 Fe_3O_4 的 JCPDS(19-0629)相匹配. 上述分析表明 Fe_3O_4 纳米颗粒的晶体结构经过改性前后没有发生变化, 说明表面修饰并不会影响 Fe_3O_4 的晶体结构. 因此, 改性后的 Fe_3O_4 可以保持良好的理化性质.

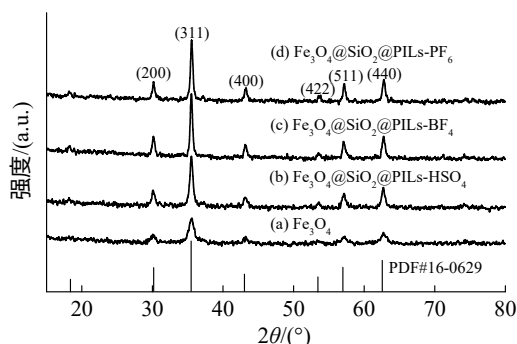
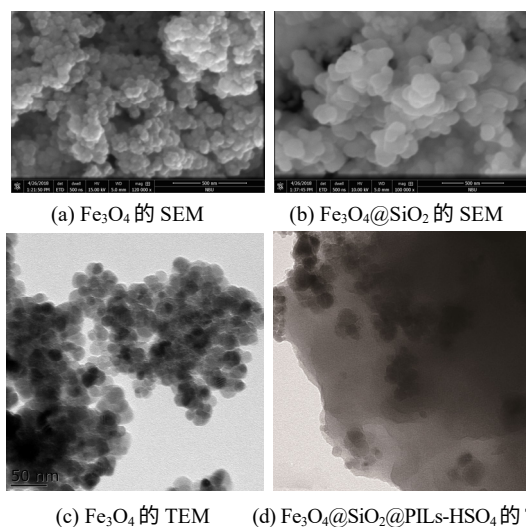


图3 Fe_3O_4 及磁性聚离子液体的 X 射线衍射

Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-HSO}_4$ 的微观形貌如图4所示.



(c) Fe_3O_4 的 TEM (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-HSO}_4$ 的 TEM

图4 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-HSO}_4$ 及相关中间体 SEM 和 TEM

从图4可以看出, Fe_3O_4 大致呈光滑的球状, 通过在其表面修饰 SiO_2 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 具有比 Fe_3O_4 更大的颗粒尺寸, 且表面更加光滑(图4(b)), 表明 SiO_2 成功地涂覆在 Fe_3O_4 表面. 同时, 通过 TEM(图4(d))验证所制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-HSO}_4$ 的形态结构, 与 Fe_3O_4 (图4(c))相比, 图4(d)显示的暗区应为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米颗粒, 有机层(亮区)涂覆在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的表面. 亮区由 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{VTMS}$ 中乙烯基和 VimCOOHBr 中乙烯基通过自由基聚合得到, 这也表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-HSO}_4$ 制备是成功的.

2.2 性能表征

Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-X}$ ($X=\text{HSO}_4, \text{BF}_4, \text{PF}_6$) 的磁滞回线如图5所示. 从图5可以看出, Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-X}$ ($X=\text{HSO}_4, \text{BF}_4, \text{PF}_6$) 的磁滞回线对称, 矫顽力与剩磁几乎为零, 表明这些磁性聚离子液体具有良好的超顺磁性. Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-X}$ ($X=\text{HSO}_4, \text{BF}_4, \text{PF}_6$) 的饱和磁化强度分别为 68.6 、 46.9 、 17.5 、 22.3 、 $25.3\text{ (A}\cdot\text{m}^2)\cdot\text{kg}^{-1}$, 这些磁性聚离子液体的饱和磁化强度的降低可能是由 Fe_3O_4 表面的 SiO_2 和 PILs 非共线自旋引起. 尽管 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-X}$ ($X=\text{HSO}_4, \text{BF}_4, \text{PF}_6$) 的饱和磁化强度大幅度降低, 但其足以让外部磁体进行磁分离, 表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-X}$ 具有良好的磁响应性能.

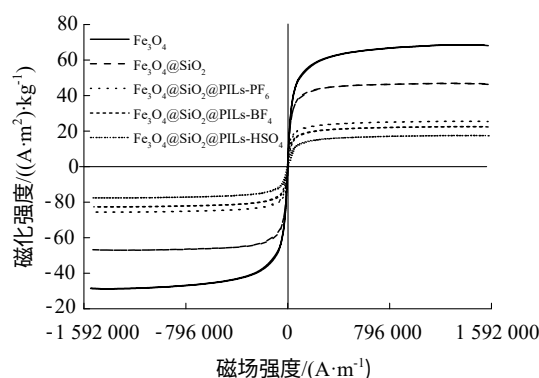


图5 磁性聚离子液体及 Fe_3O_4 的磁化曲线

热重分析是在氮气条件下, 以 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 从室温加热到 600°C 测定, 通过热重分析研究所制备样品的热稳定性. 从 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{VTMS}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs}$ 的热重分析测定结果(图6)可以看出, 在所有合成的样品中, 初始

重量在 25 °C 到 200 °C 的损失归因于样品表面物理吸附水的挥发所致; $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 显示出比 Fe_3O_4 更多的质量损失(约 2%), 这归因于 SiO_2 涂覆在 Fe_3O_4 表面的硅烷醇基团的损失; $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{VTMS}$ 热重曲线显示, 质量损失增加到 10%, 这是由于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 表面的 VTMS 分解(约 5%), 证实了 VTMS 成功地修饰在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 表面; $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs}$ 的重量损失在 200 °C 到 480 °C 非常剧烈(约 27.5%), 这归因于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 表面 PILs 的质量损失, 损失约 12.5%, 从一个侧面证实了 PILs 成功地修饰在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 表面。

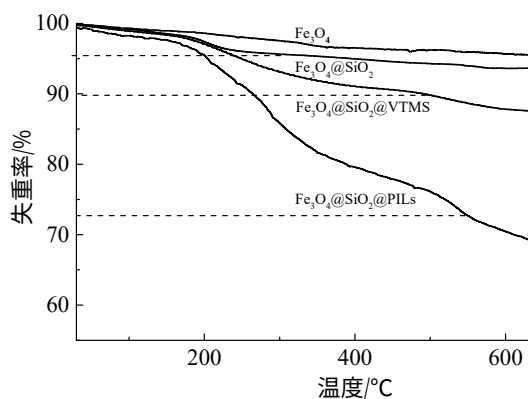


图 6 磁性聚离子液体及其相关中间体的热重分析

2.3 脱氮性能

2.3.1 不同磁固相试剂对脱氮效率的影响

在剂油比 1:5、反应温度 25 °C、反应时间 10 min 条件下, 考察 3 种磁性聚离子液体对模拟油品中喹啉的脱除效率。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-HSO}_4$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-BF}_4$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-PF}_6$ 的脱除率分别为 84.1%、64.1%和 50.3%。酸性 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-HSO}_4$ 的脱氮效果明显优于另外 2 种磁性聚离子液体。从分子结构上分析, 这可能归因于磁性聚离子液体中 1-乙烯基-3-乙酸咪唑盐中羧酸的电离产生 H^+ , 而 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-HSO}_4$ 磁性聚离子液体中硫酸氢根离子电离产生 H^+ ; 然后, H^+ 攻击喹啉分子中 N 原子上的孤对电子形成氮离子, 具有带电离子的 N-化合物加速在磁性聚离子液体中的溶解, 从而 3 种磁性聚离子液体均有一定的脱氮性能; 并且 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-HSO}_4$ 的脱氮效率更好^[26]。由此提出了可能的脱氮机理(图 7)。因此, 不同阴离子对脱氮效率具有重要的影响, 特别是酸性阴离子为硫酸氢根离子。

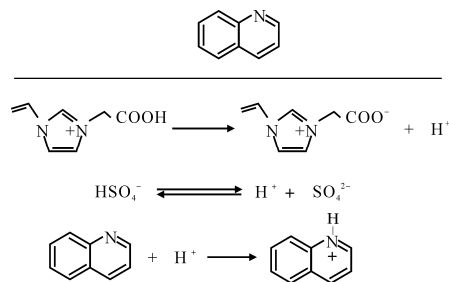


图 7 磁性聚离子液体脱除喹啉的机理

基于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-HSO}_4$ 的脱氮性能明显高于其他 2 种磁性聚离子液体。因此, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-HSO}_4$ 被选作为代表性的脱氮萃取剂, 研究反应时间、温度、剂油比以及 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-HSO}_4$ 的循环次数对脱氮性能的影响。

2.3.2 反应时间对脱氮效率的影响

取 1.000 g 磁性聚离子液体, 加入 5.000 g 模拟油品, 25 °C 下反应 10~60 min, 反应结束后通过外部磁铁进行分离, 取脱除后油品测量其中氮的含量。脱除后油品氮含量如图 8 所示。从图 8 可看出, 反应时间对脱氮效率有一定的影响, 反应时间从 10 min 延长到 30 min, 其脱氮效率从 82.2% 增加到 83.5%, 之后随着反应时间的延长, 脱氮效率影响较小。综合考虑, 反应时间取 20~30 min 为宜。

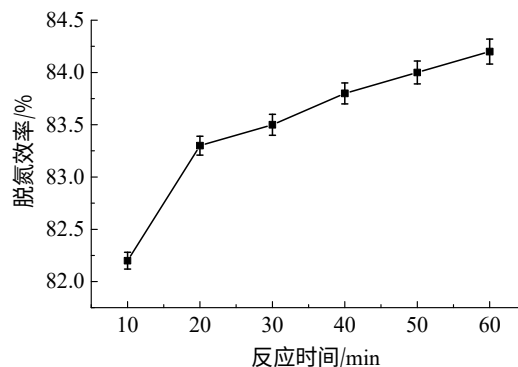


图 8 反应时间对脱氮效率的影响

2.3.3 反应温度对脱氮效率的影响

取 1.000 g 磁性聚离子液体, 加入 5.000 g 模拟油品, 20~80 °C 下反应 10 min, 反应结束后通过外部磁铁进行分离, 取脱除后油品测量其中氮的含量, 结果如图 9 所示。从图 9 可知, 脱氮效率对温度不敏感, 喹啉的脱氮效率从 20 °C 时的 83.8% 降至 80 °C 时的 80.0%。随着温度的升高, 脱氮效率降低, 这与文献[21]的研究结果相一致, 说明离子液体脱除模拟油品中喹啉是一个放热过程。因此,

用磁性聚离子液体 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-HSO}_4$ 进行脱氮可以在室温下进行, 这有利于减少能量消耗。

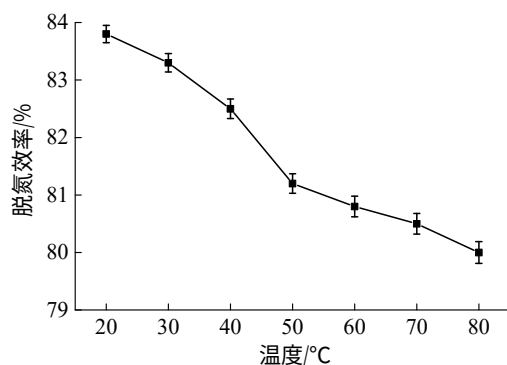


图9 反应温度对脱氮效率的影响

2.3.4 剂油比对脱氮效率的影响

图 10 是不同剂油比对脱氮效率的影响. 在盛有 1.000 g $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-HSO}_4$ 的 25 mL 烧瓶内, 分别加入 5.000、10.000、15.000、20.000、25.000 g 模拟油品, 反应温度为 25 °C, 反应时间 10 min, 反应结束后通过外部磁铁进行分离, 取脱除后油品测量其中氮的含量。

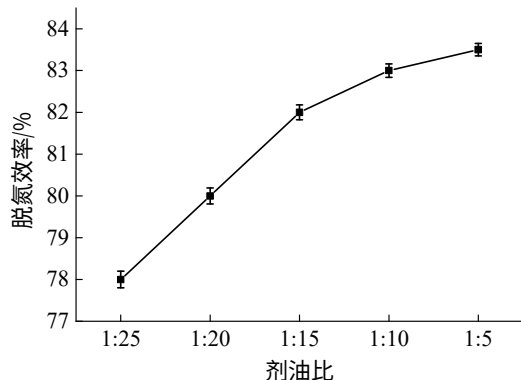


图10 不同剂油比对脱氮效率的影响

从图 10 可知, 随着剂油比增加, 脱氮效率也随之增加, 当剂油比从 1:25 增加到 1:5 时, 脱氮效率从 78% 增加到 83%。考虑到工业应用成本, 使用较低的剂油比获得较高的脱氮效率, 因此剂油比选择 1:10 较为合适。

2.3.5 再生及循环次数对脱氮效率的影响

脱氮分离后, 用相同量的无水乙醚洗涤 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-HSO}_4$ 3~5 次, 然后在 45 °C 下真空干燥得到再生的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-HSO}_4$ 。取 1.000 g 磁性聚离子液体, 加入 5.000 g 模拟油品, 25 °C 下反应 10 min, 反应结束后通过外部磁铁进

行分离. 取脱除后油品测量其中氮的含量, 考察循环 5 次 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-HSO}_4$ 对脱氮效率的影响, 结果如图 11 所示。

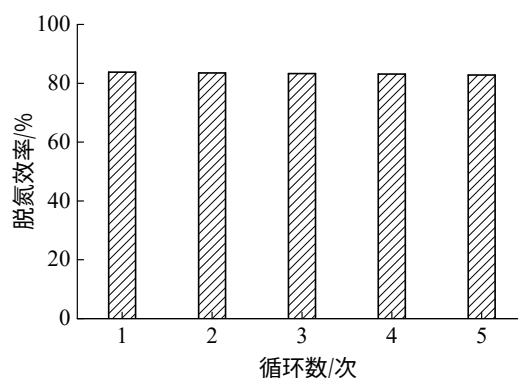
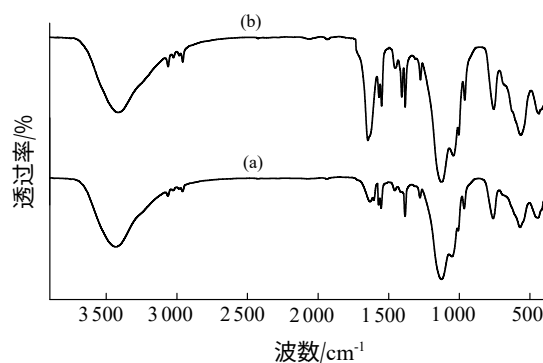


图11 循环次数对脱氮效率的影响

从图 11 可知, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-HSO}_4$ 进行 5 次循环后对脱氮效率影响很小, 在 5 次循环后, 脱氮效率仅从 84.9% 降至 83.8%, 说明该磁性聚离子液体的重复性能良好, 可以多次使用。

图 12 是脱氮前和重复利用 5 次后磁性聚离子液体的红外图谱. 从图 12 可知, 其红外谱图几乎没有变化, 说明其化学结构和性质并没有随脱氮发生变化, 这进一步证实了阳离子对脱氮性能影响不大, 而阴离子在脱氮性能上起决定性因素。



(a)为脱氮前, (b)为再生后 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-HSO}_4$ 。

图12 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-HSO}_4$ 脱氮前及再生后红外谱

2.3.6 磁性聚离子液体对催化裂化汽油脱氮性能的影响

取 1.000 g 磁性聚离子液体, 加入 10.000 g 催化裂化(Fluid Catalytic Cracking, FCC)汽油, 25 °C 下反应 30 min, 反应结束后通过外部磁铁进行分离, 取脱除后 FCC 汽油测量其中氮的含量, 结果见表 2。从表 2 可以看出, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-HSO}_4$ 对真实汽油的脱氮效率平均为 61.0%, 表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$

@PILs- HSO_4 这种磁固相萃取的方法在实际生产中具有一定的应用前景。

表2 3次实验 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-}\text{HSO}_4$ 对 FCC 汽油脱氮率

脱氮前/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	脱氮后/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	脱氮率/%
240.1	96.1	59.9
240.1	91.2	62.0
240.1	93.5	61.1

3 结论

本研究合成了 3 种磁性聚离子液体 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-}X(X=\text{HSO}_4, \text{BF}_4, \text{PF}_6)$, 并对其进行了一系列表征, 通过 FT-IR、XRD、SEM、TEM、VSM 和 TG 分析可知, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-}X(X=\text{HSO}_4, \text{BF}_4, \text{PF}_6)$ 磁性聚离子液体具有强磁性及良好的热稳定性. 将合成的 3 种磁性聚离子液体应用于模拟油品及真实汽油脱氮性能的研究, 结果是 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-}\text{HSO}_4$ 的脱氮效率最高. 同时, 由单一变量实验得出 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-}\text{HSO}_4$ 的最佳脱氮条件为: 反应温度 25°C 、反应时间 30 min、剂油比 1:10, 在此条件下其脱氮效率约为 84.5%, 循环使用 5 次, 脱氮效率变化很小. 在最佳脱氮条件下对真实汽油的脱氮效率可以达到 61.0%. 由于本研究的磁性聚离子液体合成原料廉价、操作简便, 因此有望为油品提供一种快速、简单、高效的脱氮方法.

参考文献:

- [1] Anenberg S C, Miller J, Minjares R, et al. Impacts and mitigation of excess diesel-related NO_x emissions in 11 major vehicle markets[J]. *Nature*, 2017, 545(7655):467-471.
- [2] Shindell D, Faluvegi G, Walsh M, et al. Climate, health, agricultural and economic impacts of tighter vehicle-emission standards[J]. *Nature Climate Change*, 2011, 1(1): 59-66.
- [3] Lelieveld J, Evans J S, Fnais M, et al. The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale[J]. *Nature*, 2015, 525(7569):367-371.
- [4] Bösmann A, Datsevich L, Jess A, et al. Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with ionic liquids[J]. *Chemical Communications*, 2001, 23:2494-2495.
- [5] Prajapati Y N, Verma N. Adsorptive desulfurization of diesel oil using nickel nanoparticle-doped activated carbon beads with/without carbon nanofibers: Effects of adsorbate size and adsorbent texture[J]. *Fuel*, 2017, 189: 186-194.
- [6] Yang H, Chen J W, Briker Y, et al. Effect of nitrogen removal from light cycle oil on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene[J]. *Catalysis Today*, 2005, 109(1/4):16-23.
- [7] Ding L H, Zheng Y, Zhang Z S, et al. HDS, HDN, HDA, and hydrocracking of model compounds over Mo-Ni catalysts with various acidities[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2007, 319:25-37.
- [8] Yu H, Li S Y, Jin G Z. Catalytic hydrotreating of the diesel distillate from fushun shale oil for the production of clean fuel[J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24(8):4419-4424.
- [9] Zhang H, Song H. Study of adsorptive denitrogenation of diesel fuel over mesoporous molecular sieves based on breakthrough curves[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(49):16059-16065.
- [10] Asumana C, Yu G R, Guan Y W, et al. Extractive denitrogenation of fuel oils with dicyanamide-based ionic liquids[J]. *Green Chemistry*, 2011, 13(11):3300-3305.
- [11] Lu H, Li P, Deng C, et al. Deep catalytic oxidative desulfurization (ODS) of dibenzothiophene (DBT) with oxalate-based deep eutectic solvents (DESs)[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(53):10703-10706.
- [12] Lei Z, Chen B, Koo Y M, et al. Introduction: Ionic liquids[J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(10):6633-6635.
- [13] Hayes R, Warr G G, Atkin R. Structure and nanostructure in ionic liquids[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(13): 6357-6426.
- [14] Dong K, Liu X, Dong H, et al. Multiscale studies on ionic liquids[J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(10):6636-6695.
- [15] Vekariya R L. A review of ionic liquids: Applications towards catalytic organic transformations[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 227:44-60.
- [16] Yamada Y M, Sarkar S M, Uozumi Y. Self-assembled poly(imidazole-palladium): Highly active, reusable catalyst at parts per million to parts per billion levels[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(6): 3190-3198.
- [17] Dharaskar S A, Wasewar K L, Varma M N, et al. Imidazolium ionic liquid as energy efficient solvent for desulfurization of liquid fuel[J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 155:101-109.

- [18] Sanghi S, Willett E, Versek C, et al. Physicochemical properties of 1,2,3-triazolium ionic liquids[J]. RSC Advances, 2012, 2(3):848-853.
- [19] Zhang S Z Q, Zhang Z C. Extractive desulfurization and denitrogenation of fuels using ionic liquids[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2004, 43(2):614-622.
- [20] Lui M Y, Cattelan L, Player L C, et al. Extractive denitrogenation of fuel oils with ionic liquids: A systematic study[J]. Energy & Fuels, 2016, 31(3):2183-2189.
- [21] Li J, Zeng K, Xu H, et al. Denitrification of fuel oil by hydrogen-sulfate pyrazolium-based ionic liquids[J]. Chemistry Select, 2017, 2(35):11469-11473.
- [22] Pourjavadi A, Hosseini S H, Doulabi M, et al. Multi-layer functionalized poly(ionic liquid) coated magnetic nanoparticles: Highly recoverable and magnetically separable brønsted acid catalyst[J]. ACS Catalysis, 2012, 2(6):1259-1266.
- [23] Zheng X, He L, Duan Y, et al. Poly(ionic liquid) immobilized magnetic nanoparticles as new adsorbent for extraction and enrichment of organophosphorus pesticides from tea drinks[J]. Journal of Chromatography A, 2014, 1358:39-45.
- [24] 曾恺, 李杰, 季帆, 等. 吡唑型离子液体对模拟油品中吡啶的脱除性能[J]. 宁波大学学报(理工版), 2016, 29(3):93-97.
- [25] Nigam S, Barick K C, Bahadur D. Development of citrate-stabilized Fe_3O_4 nanoparticles: Conjugation and release of doxorubicin for therapeutic applications[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2011, 323(2):237-243.
- [26] Wang H, Xie C, Yu S, et al. Denitrification of simulated oil by extraction with H_2PO_4 -based ionic liquids[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 237:286-290.

Synthesis of novel magnetic poly(ionic liquids) and denitrification performance of fuel oil

SHI Yunsheng, LI Jie, WANG Feng, ZHANG Jianfeng*

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

Abstract: Three magnetic poly(ionic liquids), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-X}$ ($X=\text{HSO}_4, \text{BF}_4, \text{PF}_6$), are synthesized by free polymerization of 3-acetic acid-1-vinylimidazolium bromide (VimCOOHBr) with vinyl-modified magnetic nanospheres, which is followed by anion exchange process. The structure and physical properties of synthesized magnetic nanoparticles are characterized with EDAX, FT-IR, XRD, SEM, TEM, VSM, TGA, and their denitrification performances of quinoline from the simulated oil are investigated, revealing that $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-HSO}_4$ exhibits the best removal performance for quinoline. The effects of denitrification factors such as reaction time, temperature, the mass ratio of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-HSO}_4/\text{oil}$, and recycle time are discussed, and the optimum denitrification conditions are obtained. The removal rate of quinoline from the simulated oil reads about 84.5% when the ratio of reagent to oil is 1:10 with 30 min of the reaction time at room temperature, and the denitrification efficiency is not obviously reduced after five cycles, in the process the denitrification efficiency of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PILs-HSO}_4$ for FCC gasoline is obtained to be around 61.0%. Compared with denitrification methods of other ionic liquids reported in literatures, the magnetic poly(ionic liquids) denitrification method in this work suggests the advantages of low cost, simple operation, convenient recycling and reusability.

Key words: ferroferric oxide; poly(ionic liquids); denitrification; quinoline

(责任编辑 史小丽)