

基于离子液体的燃料油萃取脱硫过程

曾小岚¹, 李丹¹, 张香平², 王蕾², 张锁江²

(1. 北京航空航天大学材料学院环境工程系, 北京 100083; 2. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100080)

摘要:以咪唑类离子液体作为萃取脱硫剂, 在正戊烷和甲苯的混合溶液中加入少量的噻吩构成油品模拟体系. 采用正交实验, 系统考察了单级萃取中温度、时间、剂油比以及离子液体碳数对脱硫效率的影响, 得到了较优的脱硫条件: 温度约 40℃, 反应时间约 50 min, 剂油比为 1:1, 侧链碳数为 10. 回归得到了模拟油品中脱除噻吩的萃取动力学方程. 该研究为基于离子液体的燃料油脱硫工艺提供了重要的基础.

关键词:离子液体; 脱硫; 萃取; 正交实验; 动力学

中图分类号: TQ028.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2007)03-0506-04

1 前言

汽油、柴油等燃料油中的硫化物燃烧生成的 SO_x 是主要的大气污染物之一, 原油质量的不断变差(硫含量越来越高)使这一问题更显突出, 因此寻找新的高效燃料油脱硫新技术一直是工业界和学术界共同关注的问题.

各国对燃料油中的硫化物含量标准越来越严格, 欧洲要求在 2005 年燃料油的硫含量达到 50×10^{-6} 甚至更低. 在美国, 根据环保署的要求, 到 2006 年硫含量要达到 30×10^{-6} ^[1]. 目前我国燃料油中的硫含量控制在 800×10^{-6} 左右, 北京、上海等大城市控制在 500×10^{-6} , 与发达国家还有很大的差距. 我国要求自 2005 年 7 月 1 日起, 车用汽油的质量全部达到欧 III 标准^[2], 在 2010 年使汽油质量与国际接轨.

现有燃料油脱硫方法主要有选择性加氢脱硫、吸附脱硫、溶剂抽提脱硫等. 传统的加氢脱硫方法存在设备投资大、操作费用高、容易造成二次污染等问题. 萃取脱硫能很好地避免这些不足, 受到国内外广泛关注. 萃取脱硫是一种根据溶剂中有机硫化物和碳氢化合物具有不同溶解度的原理进行脱硫的技术, 萃取脱硫可以在低温、低压甚至常温常压下进行. 目前已报道的萃取剂中, 二甘醇、四甘醇、聚乙二醇、环丁酮等被认为是良好的汽油脱硫溶剂^[3,4].

与现有的萃取脱硫剂相比, 离子液体具有不挥发、不腐蚀的优点, 在用于分离时不会因蒸馏等单元操作而导致溶剂损失和环境污染, 更适用于萃取过程. 目前该研究也引起了国内外的关注. Su 等^[5,6]采用遇水稳定的 $[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$, $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$, $[\text{MOIM}][\text{BF}_4]$ 和 $[\text{HMIM}][\text{PF}_6]$

进行了汽油脱硫实验研究, 考察了脱硫机理, 认为分子的空间大小、碳链长度对脱硫效果有影响. Huang 等^[7]、张成中等^[8]用 $[\text{BMIM}][\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$ 离子液体萃取脱除汽油中的硫化物, 考察其脱硫效果, 证明 L 酸性的离子液体与 L 碱性的硫化物发生了络合反应. 张姝妍等^[9]用 AlCl_3 型离子液体进行了 FCC 汽油脱硫的研究, 认为汽油中的硫化物与金属基氯化物发生了络合反应, 从结果来看, AlCl_3 型离子液体具有高的脱硫效率, 但对空气和水非常敏感, 需要在隔绝空气和水的条件下进行, 难以达到工业化的要求. 而一些咪唑类离子液体由于对空气和水等的稳定性使其具有了工业化应用的可能. 目前对离子液体脱硫的研究较少, 而且都没有详细考察各种因素对脱硫效果的影响程度, 因此本工作考察了影响这类离子液体脱硫效率的各个关键因素及其影响程度, 为工业化应用提供了重要的依据.

本工作选择 PF6 型离子液体为研究对象, 在前期探索性实验的基础上, 选择反应温度、反应时间、剂油比、离子液体侧链碳数 4 个影响因素, 采用正交实验, 考察了各因素的影响程度, 并得到萃取脱硫的动力学方程.

2 实验

2.1 试剂

正戊烷, 化学纯, 北京化学试剂公司; 甲苯, 分析纯, 北京北化精细化学品有限责任公司; 噻吩, 化学纯, 北京化学试剂公司.

2.2 仪器

88-1 型定时恒温磁力搅拌器, 上海司乐仪器有限公司; WHY-2 型水浴恒温振荡器, 江苏金坛市环宇科学仪器厂.

收稿日期: 2006-07-24, 修回日期: 2006-09-04

基金项目: 中石油科技风险基金资助项目(编号: 050511-3-5)

作者简介: 曾小岚(1963-), 女, 重庆市人, 博士, 副教授, 从事环境监测方法的研究; 张香平, 通讯联系人, Tel: 010-62550850, E-mail: xpzhang@home.ipe.ac.cn.

分析采用安捷伦 6890 气相色谱. 分析测试条件: 色谱柱 HP-5, 进样针 1 μL , 分流比 1:80, 检测器 FID, 进样口温度 200 $^{\circ}\text{C}$, 初始柱温为 60 $^{\circ}\text{C}$, 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 160 $^{\circ}\text{C}$, 检测器温度 300 $^{\circ}\text{C}$.

2.3 离子液体的制备

采用文献[10]报道的离子液体合成方法, 合成了不同碳链长度的 PF6 型离子液体进行脱硫实验, 分别为: 1-乙基-3-甲基咪唑氟磷酸盐([EMIM][PF₆], 侧链碳数 2), 1-丁基-3-甲基咪唑氟磷酸盐([BMIM][PF₆], 侧链碳数 4), 1-戊基-3-甲基咪唑氟磷酸盐([AMIM][PF₆], 侧链碳数 5), 1-己基-3-甲基咪唑氟磷酸盐([HMIM][PF₆], 侧链碳数 6), 1-癸基-3-甲基咪唑氟磷酸盐([DMIM][PF₆], 侧链碳数 10).

2.4 模拟油品的制备^[8,11]

取 95 mL 正戊烷置于 100 mL 容量瓶中, 再取 5 mL

甲苯溶于其中, 用移液管移取 0.15 mL 噻吩溶于上述溶液, 即得噻吩含量为 $1500 \times 10^{-6}(\varphi)$ 的模拟油样.

2.5 实验过程

取不同剂油比的离子液体与模拟油样的混合体系, 置于 50 mL 锥形瓶中, 于不同温度下振荡搅拌、静置、分层, 取上层模拟油样, 用气相色谱进行硫含量的测定.

3 结果和讨论

3.1 正交实验设计

通过正交实验考察离子液体的脱硫效率, 选择温度(A)、反应时间(B)、剂油比(C)、碳数(D)4 个考察因素, 每个因素分别取 5 个水平, 正交因素水平如表 1 所示. 根据正交表 L2556 设计正交实验如表 2 所示. 对实验结果进行了方差分析, 结果如表 3 所示. 温度、时间、剂油比、碳数对脱硫效率的影响趋势如图 1 所示.

表 1 正交实验因素与水平

Table 1 Factors and levels of orthogonal experiments

Level	Desulfurization temperature, A ($^{\circ}\text{C}$)	Reaction time, B (min)	Ratio of solvent to gasoline, φ , C	Number of carbon, D
1	30	10	1:1	2
2	40	20	1:2	4
3	50	30	1:3	5
4	60	40	1:4	6
5	70	50	1:5	10

表 2 正交实验设计及实验结果

Table 2 Design and result of orthogonal experiment

Experiment	Desulfurization temperature, A ($^{\circ}\text{C}$)	Reaction time, B (min)	Ratio of solvent to gasoline, φ , C	Number of carbon, D	Desulfurization efficiency (%)
1	30	10	1:1	2	49.14
2	30	20	1:2	4	68.42
3	30	30	1:3	5	60.44
4	30	40	1:4	6	34.40
5	30	50	1:5	10	34.46
6	40	10	1:2	5	75.60
7	40	20	1:3	6	41.22
8	40	30	1:4	10	34.40
9	40	40	1:5	2	46.36
10	40	50	1:1	4	87.03
11	50	10	1:3	10	43.61
12	50	20	1:4	2	35.50
13	50	30	1:5	4	30.37
14	50	40	1:1	5	70.67
15	50	50	1:2	6	56.32
16	60	10	1:4	4	24.53
17	60	20	1:5	5	29.70
18	60	30	1:1	6	69.56
19	60	40	1:2	10	75.86
20	60	50	1:3	2	41.34
21	70	10	1:5	6	32.48
22	70	20	1:1	10	69.37
23	70	30	1:2	2	55.33
24	70	40	1:3	4	33.56
25	70	50	1:4	5	42.78
I_j (%)	49.41	45.07	69.15	45.53	49.706
II_j (%)	56.92	48.84	66.31	48.78	49.706
III_j (%)	47.29	50.02	44.03	55.83	49.706
IV_j (%)	48.20	52.17	34.32	46.80	49.706
V_j (%)	46.70	52.43	34.71	51.58	49.706
R_j (%)	10.22	7.36	34.83	10.30	49.706

表3 方差分析

Table 3		Variance analysis			
Variance source	<i>S</i>	<i>f</i>	<i>S</i> ₁	<i>F</i>	Significance
A	13.83	4	3.46		Unremarkable
B	7.15	4	1.79		Unremarkable
C	239.49	4	59.88	16.01	Remarkable
D	13.59	4	3.40		Unremarkable
Error	40.32	8	5.08		
Total error	74.89	20	3.74		

表2中 I_j 在第1列中为反应温度 30℃ 的条件下5次脱硫实验效率的平均值, 在第2列中为反应时间 10 min 的条件下5次脱硫实验效率的平均值, 在第3列中

为在剂油比 1:1 的条件下5次脱硫实验效率的平均值, 第4列中为在碳数为2的条件下5次脱硫实验效率的平均值. 依次类推, R_j 为同一列中平均效率之间的最大差值, 即极差.

表3中 S 为变动平方和, f 为自由度, S_1 为误差平方和, F 为随机变量. 因为 $F_{0.95}(4,16)=3.01$, $F_{0.99}(4,16)=4.77$, 所以 C 因素(剂油比)影响显著. 对正交表进行极差分析, 确定各因素影响程度为 C(剂油比)>A(温度)>B(反应时间)>D(碳数), 最佳实验条件为 A2B5C1D5, 即反应温度 40℃, 反应时间 50 min, 剂油比 1:1, 碳数 10.

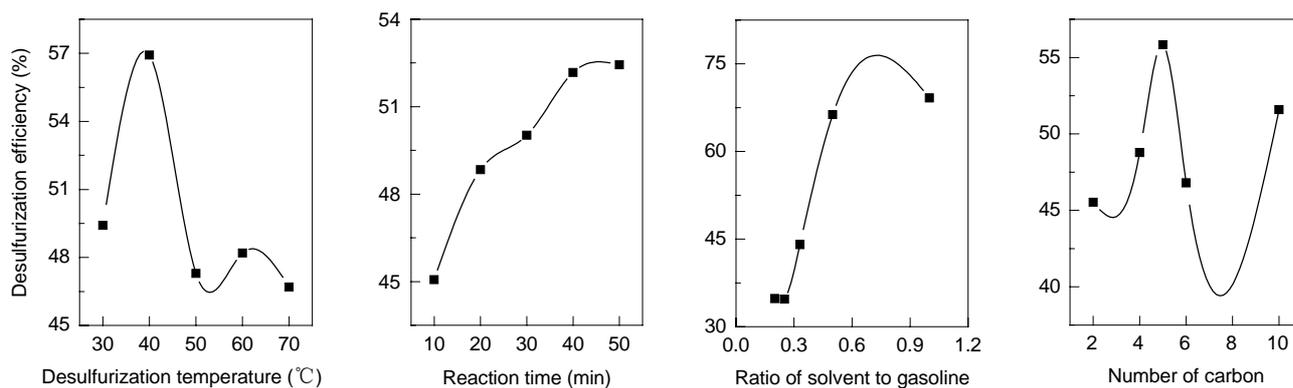


图1 温度、时间、剂油比、碳数对脱硫效率的影响

Fig.1 Influences of temperature, time, ratio of solvent to gasoline, and number of carbon on desulfurization efficiency

由图1可以看出, 脱硫效率在 40℃ 左右时达到最大值, 高于 40℃ 之后, 脱硫效率随温度的升高而略有减小, 50℃ 后趋于稳定. 总体上脱硫效率随反应时间的增加而升高, 40 min 后趋于稳定, 因此可以认为较佳的脱硫时间为 40 min. 剂油比对脱硫效率的影响非常大, 脱硫效率随剂油比的增大而增加, 剂油比为 1:1 时, 脱硫效率达到最高. 但考虑到生产成本, 不能无限制地增大剂油比, 需要根据实际情况综合考虑其经济性. 不同侧链碳数的离子液体的脱硫效率相差不多, 明显的规律性较差, 侧链含 5 和 10 个碳原子的离子液体脱硫效率较好, 其机理还有待于进一步研究.

3.2 萃取动力学方程

参考正交实验的结果, 选择以下实验条件进行萃取动力学研究: [DMIM][PF₆] 离子液体, 反应温度 40℃, 剂油比 1:1. 每隔一段时间取模拟油品分析其硫含量, 油相中硫浓度随时间变化的曲线如图2所示.

油相中硫化物浓度体积用 $c_A(\times 10^{-6})$ 表示, 假定正逆萃取速率均为表观一级反应, 浓度与 $-dc_A/dt$ 呈线性关系, 则根据萃取速率的定义可得其表观速率方程为

$$r_{\text{表观}} = -dc_A/dt = k_1c_A - k_{-1}c_B = [k_1 + k_{-1}(L/V)]c_A - k_{-1}(L/V)c_{A0} = Kc_A - A,$$

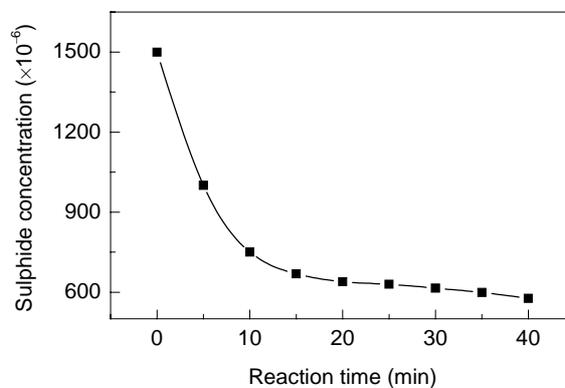


图2 脱硫油样中硫化物浓度随时间的变化

Fig.2 Change of sulphide concentration in oil sample with time

$$K = k_1 + k_{-1}(L/V), A = k_{-1}(L/V)c_{A0},$$

其中 c_B 为离子液体相中硫化物体积浓度($\times 10^{-6}$), k_1, k_{-1} 分别为正逆萃取速率(min^{-1}), L, V 分别为油相和离子液体相的体积(mL).

以 c_A 对 dc_A/dt 作图, 得到如图3所示的直线, 说明假定正逆反应是准一级反应是合理的, 相应的表观动力学方程为

$$r_{\text{表观}} = -dc_A/dt = 0.1561c_A - 90.13.$$

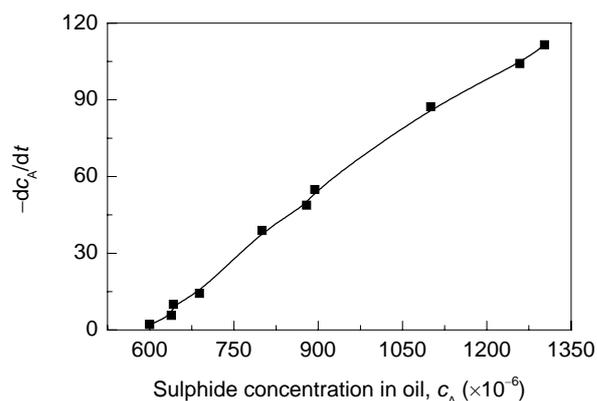


图3 脱硫速度 $-dc_A/dt$ 与油样中硫化物浓度的关系

Fig.3 Relation between $-dc_A/dt$ and sulphide concentration in oil sample

4 结论

本工作以咪唑类离子液体作为萃取脱硫剂,以正戊烷与甲苯混合液并加入少量噻吩构成含硫模拟油样,采用正交实验,系统考察了单级萃取中温度、时间、剂油比及离子液体侧链碳数对脱硫效率的影响,分析比较了各影响因素对脱硫效率的影响程度及趋势,并获得了较优的脱硫条件:温度约 40°C ,反应时间约 50 min ,剂油比 $1:1$,侧链碳数为 10 。回归得到模拟油品中脱除噻吩的萃取动力学方程为 $r_{\text{表观}}=-dc_A/dt=0.1561c_A-90.13$ 。该

研究为基于离子液体的燃料油脱硫工艺提供了重要的基础。

参考文献:

- [1] 张国磊,高金森,梁咏梅,等.催化裂化汽油降烯烃技术研究进展[J].化工纵横,2003,17(8):1-4.
- [2] 邹明旭,石洪波,廖克俭.清洁燃料的非加氢脱硫技术进展[J].化学工业与工程技术,2005,26(3):33-36.
- [3] 王军民,袁铁.超低硫清洁汽油的生产技术进展[J].天然气与石油,2001,19(4):14-17.
- [4] 王磊,沈本贤.催化裂化柴油康醇萃取脱硫的研究[J].华东理工大学学报,2005,31(5):563-566,579.
- [5] Su B M, Zhang S, Zhang Z C. Structural Elucidation of Thiophene Interaction with Ionic Liquids by Multinuclear NMR Spectroscopy [J]. J. Phys. Chem. B, 2004, 108: 19510-19517.
- [6] Zhang S G, Zhang Q L. Extractive Desulfurization and Denitrogenation of Fuel Using Ionic Liquids [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2004, 43: 614-622.
- [7] Huang C, Chen B, Zhang J, et al. Desulfurization of Gasoline by Extraction with New Ionic Liquid [J]. Energy Fuels, 2004, 18: 1862-1864.
- [8] 张成中,黄崇品,李建伟,等.离子液体的结构及其汽油萃取脱硫性能[J].化学研究,2005,16(1):431-434.
- [9] 张姝妍,曹祖宾,赵德智,等.室温离子液体对FCC汽油络合萃取脱硫的研究[J].炼油技术与工程,2005,35(5):35-37.
- [10] 李汝雄.绿色溶剂[M].北京:化学工业出版社,2004.31.
- [11] 周瀚成,陈楠,石峰,等.离子液体萃取脱硫新工艺研究[J].分子催化,2005,19(2):94-97.

Desulfurization Process of Gasoline by Extraction with Ionic Liquid

ZENG Xiao-lan¹, LI Dan¹, ZHANG Xiang-ping², WANG Lei², ZHANG Suo-jiang²

(1. Dept. Environ. Eng., Sch. Mater. & Eng., Beijing University of Aeronautics & Astronautic, Beijing 100083, China;

2. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: As new and green solvents, ionic liquids have been proved to be effective in the gasoline extraction desulfurization. In this work, gasoline extraction desulfurization process with ionic liquids is studied in detail. The simulated gasoline is prepared by mixing pentane, toluene and thiophene, and the desulfurization solvent is defined as methylimidazolium ionic liquids with different carbon numbers. With orthogonal experiment design, four critical factors, i.e., temperature, desulfurization time, ratio of solvent to gasoline and carbon number of ionic liquids with 5 levels on desulfurization efficiency are examined respectively. The optimal desulfurization conditions have been obtained: 40°C , $\sim 50\text{ min}$, ratio of solvent to gasoline $1:1$, and 10 carbon number ionic liquid (1-decyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate). The kinetic equation of extraction desulfurization is regressed.

Key words: ionic liquid; desulfurization; extraction; orthogonal experiment; kinetics