

Fe₃O₄@SiO₂-Cu 复合磁性纳米粒子的制备及其脱硫性能的研究

张言斌¹, 李芹^{1,2}, 钟黄亮¹, 罗聃¹, 周红军¹, 周广林^{1*}
(1. 中国石油大学(北京)新能源研究院, 北京 102249;
2. 北京中石大新能源研究院有限公司, 北京 102249)

摘要:采用水解法合成了核壳型 Fe₃O₄@SiO₂ 载体,用等体积浸渍法在磁性 Fe₃O₄@SiO₂ 载体表面负载 CuCl₂,得到 Fe₃O₄@SiO₂-Cu 磁性纳米粒子吸附剂。采用 XRD、TEM、FT-IR、XPS、N₂ 吸附-脱附和振动样品强磁计(VSM)等表征手段对制备的吸附剂进行表征,考察了吸附剂对模型汽油中不同硫化物的脱硫性能。结果表明,核壳型 Fe₃O₄@SiO₂ 载体的比表面积为 246.5 m²/g,同时饱和磁强度为 44.6 emu/g。负载铜离子后,Fe₃O₄@SiO₂-Cu 的饱和磁强度为 43.9 emu/g。Fe₃O₄@SiO₂-Cu 吸附剂可有效吸附噻吩类硫化物,硫容可达 1.42 mg(S)/g(吸附剂)。采用先醇洗后焙烧的方法对失活吸附剂进行再生,吸附剂循环使用 5 次后仍能保持良好的再生稳定性。

关键词: Fe₃O₄@SiO₂-Cu; 模型汽油; 噻吩类硫化物; 重复使用性能

中图分类号: TE624

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)06-0101-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.06.023

Preparation of Fe₃O₄@SiO₂-Cu composite magnetic nanoparticle and study on its desulfurization performance

ZHANG Yan-bin¹, LI Qin^{1,2}, ZHONG Huang-liang¹, LUO Dan¹,
ZHOU Hong-jun¹, ZHOU Guang-lin^{1*}

(1. Institute of New Energy, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China;

2. China University of Petroleum-Beijing Institute of New Energy Co., Ltd., Beijing 102249, China)

Abstract: Magnetic core-shell type Fe₃O₄@SiO₂ carrier is synthesized by hydrolysis method. Fe₃O₄@SiO₂-Cu magnetic nanoparticles adsorbent is prepared by loading CuCl₂ on the surface of magnetic Fe₃O₄@SiO₂ carrier through equal volume impregnation method. XRD, TEM, FT-IR, XPS, N₂ adsorption-desorption and VSM are used to analyze the characteristics of the adsorbent. And the desulfurization performances of the adsorbent against different sulfides in model gasoline are investigated. The results show the specific surface area and the saturated magnetic strength of core-shell Fe₃O₄@SiO₂ carrier are 246.5 m²·g⁻¹ and 44.6 emu·g⁻¹, respectively. After loading copper ions, the saturated magnetic strength of Fe₃O₄@SiO₂-Cu reaches 43.9 emu·g⁻¹. Fe₃O₄@SiO₂-Cu adsorbent can effectively adsorb thiophene sulfide, with sulfur capacity up to 1.42 mg of sulfur per gram adsorbent. The deactivated adsorbent can be regenerated by the method of alcohol-washing and roasting. The adsorbent remains good regenerative stability after 5 times recycling.

Key words: Fe₃O₄@SiO₂-Cu; model gasoline; thiophene sulfide; reuse performance

我国汽油中的硫化物主要来自于原油加工得到的催化裂化(FCC)汽油^[1]。硫化物的存在会在炼化工艺中损害设备,并使催化剂中毒失活,最终影响产品油的品质,给汽车内燃机部件等造成腐蚀^[2]。同时,汽油中的硫化物在燃烧后形成的尾气会对环境带来严重污染。我国自 2017 年 1 月 1 日起全国范围内实施国 V 汽油标准。国内车用汽油很快将进入硫质量分数小于 10 μg/g 的超低硫时代。

目前常用的脱硫方法主要是加氢脱硫和选择性

吸附脱硫。加氢脱硫是我国炼厂脱除燃料油中硫化物的主要方法,该方法可有效脱除无机硫、简单的有机硫化物及部分稠环噻吩类含硫化合物及其衍生物,但该方法也很难达到深度脱硫的效果,不能满足国 V 汽油对硫质量分数的要求^[3-6]。而国内的选择性吸附脱硫工艺以 S-Zorb 脱硫技术为主。与传统加氢脱硫技术相比,S-Zorb 技术具有辛烷值损失小、抗爆指数损失小(≤0.5)、氢耗低、液体收率高(碳五以上液体组分的收率>99.2%)、脱硫率高及

收稿日期:2017-11-08;修回日期:2018-04-13

基金项目:生物燃气高值利用北京市重点实验室,中国石油大学(北京)青年创新团队 C 计划(C201604)

作者简介:张言斌(1991-),男,硕士,主要从事清洁油品生产的研究,623489755@qq.com;周广林(1966-),男,博士,高级工程师,主要从事低碳净化及综合利用研究,通讯联系人,zhouguanglin2@163.com。

产品硫质量分数低 ($<10 \mu\text{g/g}$) 等优点。但目前 S-Zorb 技术在工业化应用中出现了管路结焦堵塞,影响连续化生产的缺陷。因此,亟需寻求一种更加有效的汽油深度脱硫新方法。

近年来,纳米粒子因其原生粒子尺寸小、比表面积大、表面原子数多、表面能和表面张力大等特点^[7],而具有量子尺寸效应、表面效应、体积效应和宏观量子隧道效应等,呈现出许多不同于常规固体的奇异的物理和化学特性。磁性纳米粒子通过表面共聚和表面修饰的方法,能够与有机物、聚合物或无机材料相结合形成核壳结构的复合微球。这种核壳结构的磁性纳米粒子复合物既能保持本身核结构的磁性,又能有效表达外层壳结构中活性物质的相关性能。同时,在外加磁场的作用下,磁性纳米粒子能够很方便地与底液分离,操作简便,成本低,分离效率高。此外,核壳型磁性微球具有大的比表面积,因此具有吸附容量大、速度快等优点,在物质的分离、吸附和净化等方面显示了很好的应用前景。

笔者以磁性 Fe_3O_4 为核,采用改进的 Stöber 工艺制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 载体^[8],然后采用浸渍法在载体表面负载 Cu 活性组分,并利用 XRD、 N_2 吸附-脱附、XPS、FT-IR、TEM、VSM 等手段对其进行表征。以噻吩及其衍生物为模型硫化物,考察 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2 - \text{Cu}$ 吸附剂对不同硫化物的吸附性能。最后对失活吸附剂进行再生处理,考察其重复使用性能。

1 实验材料和方法

1.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 核壳型载体的制备

按照改进的 Stöber 工艺法制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 核壳型载体:称取一定质量的 20 nm Fe_3O_4 磁性纳米粒子,分散在质量分数为 20.82% 的乙醇溶液中,然后加入 20 mL 氨水(质量分数为 28%),搅拌 30 min,加入 5 g 柠檬酸钠,并恒温搅拌 1 h,以提高 Fe_3O_4 纳米粒子的分散度。然后向混合液中滴加正硅酸乙酯 (TEOS),连续搅拌 1 h 后,磁性分离,用水及乙醇分别洗涤 3 次。再次分散于质量分数为 16.48% 的乙醇溶液中,加表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 并机械搅拌 30 min,然后加入 20 mL 氨水,搅拌 30 min 后缓慢滴加 TEOS。连续搅拌 1 h 后,磁性分离,用水及乙醇分别洗涤 3 次,120℃ 干燥 12 h。在马弗炉中 400℃ 下焙烧 6 h 后,得到磁性核壳型载体 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 。

1.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2 - \text{Cu}$ 吸附剂的制备

采用等体积浸渍法将饱和氯化铜溶液与制备的

磁性核壳型载体 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 混合,并在常温下搅拌,进行磁场分离,用去离子水洗涤产物。于 120℃ 下干燥 12 h,得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2 - \text{Cu}$ 吸附剂。

1.3 模拟汽油的配置

选择噻吩及其衍生物为代表性含硫化合物,以正戊烷为溶剂,采用重量法配制出含有不同硫化物的模拟汽油。

1.4 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2 - \text{Cu}$ 吸附剂性能评价

采用静态实验法对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2 - \text{Cu}$ 复合粒子的脱硫性能进行评价。其具体操作如下:在常温、常压条件下,将 0.3 g $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2 - \text{Cu}$ 吸附剂与 10 mL 模型汽油混合,置于 20 mL 样品瓶中。震荡 10 min 后,将样品瓶置于磁场中,使模型汽油与吸附剂迅速分层,取上层油相,利用荧光定硫仪测定其总硫质量分数,计算吸附剂硫容。

1.5 吸附剂的再生

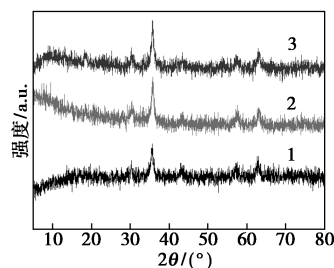
采用无水乙醇洗涤的方法对失活吸附剂进行再生。将进行 3 次洗涤处理的吸附剂在 120℃ 条件下干燥 12 h,然后转移至马弗炉中,恒温 400℃ 焙烧 6 h,得到再生的吸附剂。用再生后的吸附剂与模型汽油进行吸附实验,分析脱硫后汽油中的总硫质量分数,计算吸附剂硫容。

2 结果与讨论

2.1 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2 - \text{Cu}$ 的表征

2.1.1 X 射线衍射 (XRD)

Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2 - \text{Cu}$ 的 XRD 谱图如图 1 所示。从图 1 中可以看出,在 $2\theta = 35.4^\circ$ 、 43.2° 、 57.2° 、 62.5° 处出现特征峰,分别代表 Fe_3O_4 的 (311)、(400)、(511)、(440) 晶格结构。图 1 中 3 个 XRD 谱图无明显区别,其特征峰均为 Fe_3O_4 的特征峰,而无 SiO_2 和 Cu 的特征峰出现。



1— Fe_3O_4 ; 2— $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$; 3— $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2 - \text{Cu}$

图 1 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2 - \text{Cu}$ 的 XRD 谱图

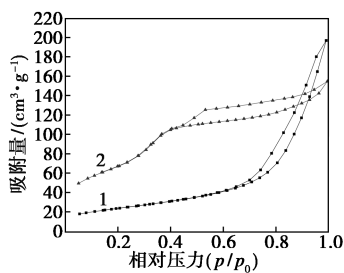
其原因是在包覆和负载过程中, SiO₂ 以无定型结构存在, 对 X 射线信号未响应; 而无 Cu 的特征峰则是由于 Cu 元素质量分数过低, 未能检测到 Cu 的存在。

2.1.2 N₂ 吸附-脱附法

利用 N₂ 吸附-脱附法对 Fe₃O₄、经过焙烧处理的 Fe₃O₄@SiO₂ 粒子进行比表面积分析, 结果如表 1 所示。由表 1 中可以看出, 经过包覆 SiO₂ 和焙烧处理后, Fe₃O₄@SiO₂ 粒子的比表面积较 Fe₃O₄ 颗粒大幅度提高。2 种粒子的 N₂ 吸附-脱附等温线如图 2 所示。由图 2 可以看出, 粒径为 20 nm Fe₃O₄ 颗粒具有 V 型等温线和 H3 型滞后环。表明 Fe₃O₄ 颗粒容易发生团聚现象, 形成堆积的孔结构, 而其本身并不具有孔结构。Fe₃O₄@SiO₂ 粒子的 N₂ 吸附-脱附等温线为 V 型等温线和 H1 型滞后环, 表明经过焙烧后 Fe₃O₄@SiO₂ 粒子表面产生了一定的孔结构。由此可知, Fe₃O₄@SiO₂ 粒子在经过焙烧处理过程中, SiO₂ 层中残留的结合水及模板剂等物质被分解, 并从 SiO₂ 层表面向外扩散, 使 SiO₂ 层表面产生细小的孔结构, 从而使 SiO₂ 层表面变粗糙, 比表面积增大, 使硫化物与 Fe₃O₄@SiO₂ 粒子接触时更易附着在 SiO₂ 层表面, 达到吸附脱硫的效果。

表 1 BET 表征结果

吸附剂名称	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔体积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	孔径/ nm
Fe ₃ O ₄	88.1952	0.3031	12.9643
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	246.5277	0.2456	3.5314



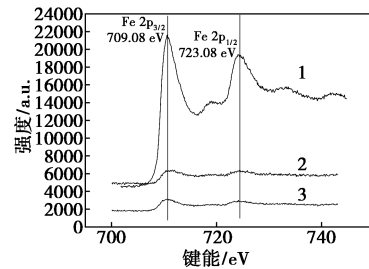
1—20 nm Fe₃O₄; 2—20 nm Fe₃O₄@SiO₂

图 2 N₂ 吸附-脱附等温线

2.1.3 X 射线光电子能谱(XPS)

Fe₃O₄、Fe₃O₄@SiO₂ 和 Fe₃O₄@SiO₂-Cu 的 XPS 谱图如图 3~图 5 所示。从图 3 可以看出, 在 709.08 eV 和 723.08 eV 处的特征峰分别为 Fe 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 的特征峰, 该特征峰证明存在 Fe₃O₄。但 Fe₃O₄@SiO₂ 和 Fe₃O₄@SiO₂-Cu 2 个样品在 709.08 eV 和

723.08 eV 处的特征峰与 Fe₃O₄ 的图谱对比峰强度明显减弱, 证明通过包覆处理形成了核壳型复合材料, 且包覆程度很高, 只有少量样品表面暴露出 Fe₃O₄。



1—Fe₃O₄; 2—Fe₃O₄@SiO₂; 3—Fe₃O₄@SiO₂-Cu

图 3 Fe₃O₄、Fe₃O₄@SiO₂ 和 Fe₃O₄@SiO₂-Cu 的 Fe 2p 的 XPS 谱图

由图 4 可以看出, 在 934.28 eV 和 934.48 eV 处的特征峰为 Cu 2p_{3/2} 的特征峰, 在 953.58 eV 处的特征峰为 Cu 2p_{1/2} 的特征峰。这 2 处的特征峰表明 Fe₃O₄@SiO₂-Cu 材料中的铜元素以二价形式存在, 且以 CuO 为主。

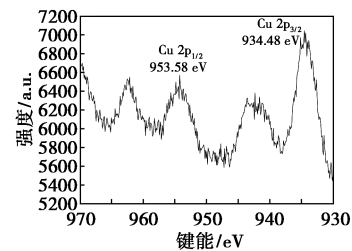
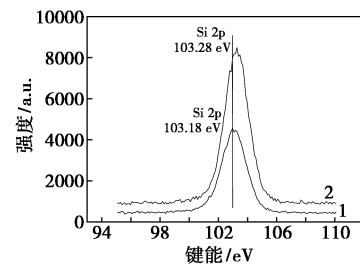


图 4 Fe₃O₄@SiO₂-Cu 的 Cu 2p 的 XPS 谱图

由图 5 可以看出, Fe₃O₄@SiO₂ 在 103.18 eV 处的特征峰与 Fe₃O₄@SiO₂-Cu 在 103.28 eV 处的特征峰均证明 2 个样品中存在 SiO₂。表明包覆操作形成了有效的 SiO₂ 层。但 Fe₃O₄@SiO₂-Cu 中 Si 2p 特征峰与 Fe₃O₄@SiO₂ 中 Si 2p 的特征峰对比略有偏移, 其原因是经过负载操作, 新加入的铜元素与硅



1—Fe₃O₄@SiO₂; 2—Fe₃O₄@SiO₂-Cu

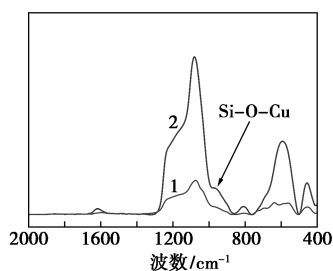
图 5 Fe₃O₄、Fe₃O₄@SiO₂ 和 Fe₃O₄@SiO₂-Cu 的 Si 2p 的 XPS 谱图

氧之间形成硅酸铜结构或 Si—O—Cu 的结合使结合能增大。

通过分析 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-Cu}$ 中各元素的峰强度,可确定样品中各元素的质量分数,其中,Cu 的质量分数为 1.77%,Fe 的质量分数为 2.70%,O 的质量分数为 67.02%,Si 的质量分数为 28.51%。

2.1.4 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)

$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-Cu}$ 的 FT-IR 图谱如图 6 所示。由图 6 可以看出, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 粒子在 1110 cm^{-1} 处的吸收峰为无定型 SiO_2 中 Si—O 的反对称伸缩振动,在 800 cm^{-1} 处的吸收峰为 Si—O 的对称伸缩振动;而 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-Cu}$ 粒子在 970 cm^{-1} 处的吸收峰为 Si—O—Cu 的特征吸收峰。说明经过负载操作,活性组分有一部分与 SiO_2 壳层表面相结合形成 Si—O—Cu 结构^[9]。

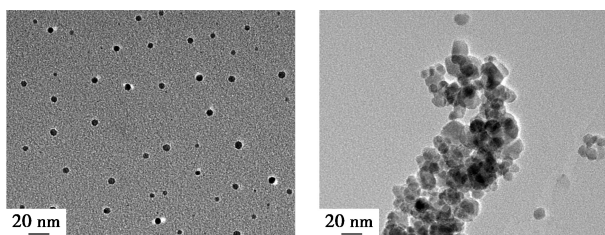


1— $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$; 2— $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-Cu}$

图 6 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-Cu}$ 的 FT-IR 谱图

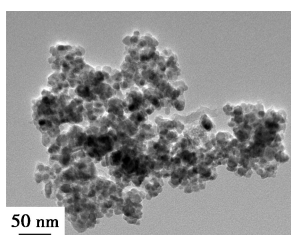
2.1.5 透射电镜(TEM)

Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-Cu}$ 的 TEM 图像如图 7 所示。其中图 7(a) 中的黑色圆点为粒径



(a) Fe_3O_4

(b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$



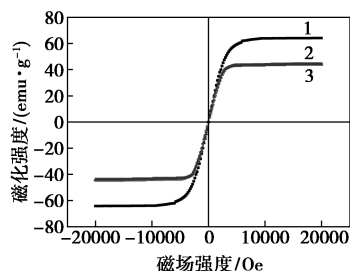
(c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-Cu}$

图 7 不同状态下 Fe_3O_4 的 TEM 图

为 20 nm 的 Fe_3O_4 的微观结构,其粒径为 $(16\pm 3)\text{ nm}$,呈球形。与图 7(a) 相比,图 7(b) 中高衬度部分为 Fe_3O_4 ,低衬度部分为 Fe_3O_4 表面包裹形成的 SiO_2 层。图 7(c) 与图 7(b) 的微观形貌基本一致,这是因为活性组分的负载量很少,很难在电子显微镜下观察到。

2.1.6 饱和磁强度(VSM)

Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-Cu}$ 在常温下的磁滞回线如图 8 所示。由图 8 可以看出, Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-Cu}$ 的磁滞回线均表现出超顺磁性。其中, Fe_3O_4 的饱和磁化强度为 64.2 emu/g , $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 的饱和磁化强度为 44.6 emu/g , $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-Cu}$ 的饱和磁化强度为 43.9 emu/g 。经过包覆、负载操作后得到的复合粒子的饱和磁强度要低于 Fe_3O_4 纳米粒子,这是因为在经过包覆、负载后, Fe_3O_4 的质量分数降低^[10]。



1— Fe_3O_4 ; 2— $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$; 3— $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-Cu}$

图 8 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-Cu}$ 的磁滞回线

2.2 吸附剂对不同硫化物的吸附脱硫性能

FCC 汽油中硫化物主要为有机硫化物。其中,硫醚、硫醇共占 FCC 汽油中硫化物总质量的 14.51%,噻吩的质量分数为 28.36%,2-甲基噻吩和 3-甲基噻吩的质量分数为 21.71%,苯并噻吩的质量分数为 5.63%。因此,以正戊烷为溶剂,选择噻吩、2-甲基噻吩、3-甲基噻吩、苯并噻吩作为 FCC 汽油的代表性含硫化合物,分别配置出不同种类的硫化物质量分数为 $100\text{ }\mu\text{g/g}$ 的模型汽油。然后在常温常压、剂油比为 0.03 g/mL 的条件下超声震荡 10 min,并用外加磁场分离,测定吸附后模拟汽油中硫化物的质量分数,计算吸附剂硫容。实验结果如表 2 所示。

表 2 吸附剂对不同硫化物的吸附性能的对比

硫化物种类	噻吩	2-甲基噻吩	3-甲基噻吩	苯并噻吩
吸附硫容/ $[\text{mg(S)}\cdot\text{g(吸附剂)}^{-1}]$	1.42	1.29	1.27	1.14

由表2可以看出,吸附剂对噻吩的吸附效果最佳,硫容为1.42 mg(S)/g(吸附剂);对2-甲基噻吩和3-甲基噻吩的吸附效果次之,硫容分别为1.29 mg(S)/g(吸附剂)和1.27 mg(S)/g(吸附剂);对苯并噻吩的吸附效果最差,硫容为1.14 mg(S)/g(吸附剂)。由此可以看出,Fe₃O₄@SiO₂-Cu复合粒子吸附剂可有效吸附噻吩,并对其衍生物也有较好的吸附效果。在与该吸附剂吸附脱除FCC汽油中硫化物的性能进行比较时发现,吸附剂与只存在噻吩的模拟油混合时,吸附剂吸附噻吩的量要高于脱除FCC汽油中硫化物的量,证明在脱除FCC汽油中硫化物的过程中,不同硫化物之间产生了竞争吸附,且苯并噻吩等大分子硫化物会降低吸附剂的吸附效率,减少硫化物硫容。而在吸附2-甲基噻吩和3-甲基噻吩时,硫化物硫容基本一致,且略小于吸附剂吸附噻吩的量,这也证明随着硫化物分子中碳原子数量的增多,吸附剂与硫化物中硫原子的接触面积减少,吸附难度加大。同时,当硫化物为同分异构体时,不同的分子结构对吸附剂的吸附能力的影响基本相同。

2.3 吸附剂的重复使用性能

Fe₃O₄@SiO₂-Cu吸附剂重复使用5次对模型汽油的吸附性能的影响如表3所示。由表3可以看出,循环使用5次后,磁性纳米粒子吸附剂的脱硫性能仍能与新鲜吸附剂的脱硫性能相当。这是由于硫化物吸附在Fe₃O₄@SiO₂-Cu复合粒子吸附剂的表面,而醇洗和焙烧能有效去除吸附的硫化物,使失活吸附剂得以再生。证明制备的Fe₃O₄@SiO₂-Cu吸附剂的重复使用性能较好。

表3 吸附剂的重复使用性能

吸附剂种类	吸附硫容/ [mg(S)· g(吸附剂) ⁻¹]	吸附剂种类	吸附硫容/ [mg(S)· g(吸附剂) ⁻¹]
新鲜吸附剂	1.21	3次再生后	1.20
1次再生后	1.20	4次再生后	1.21
2次再生后	1.21	5次再生后	1.20

3 结论

(1)以球型20 nm Fe₃O₄纳米粒子为核,通过TEOS水解的方法制备核壳型Fe₃O₄@SiO₂载体。Fe₃O₄@SiO₂载体的比表面积为246.527 7 m²/g,孔

径为3.531 4 nm,孔体积为0.245 6 cm³/g,同时呈超顺磁性,其饱和磁强度为44.6 emu/g。

(2)在磁性Fe₃O₄@SiO₂载体表面浸渍负载CuCl₂后得到Fe₃O₄@SiO₂-Cu吸附剂。结果表明,负载Cu对Fe₃O₄@SiO₂的核壳型结构并无影响。铜元素质量分数为1.77%,且以CuO和Si-O-Cu的形式存在于SiO₂层表面。同时,吸附剂呈超顺磁性,其饱和磁强度为43.9 emu/g。

(3)在常温、常压条件下,Fe₃O₄@SiO₂-Cu复合粒子吸附剂对噻吩吸附效果最佳,吸附剂硫容可达1.42 mg(S)/g(吸附剂)。

(4)采用先醇洗后焙烧的方法对失活吸附剂进行再生,Fe₃O₄@SiO₂-Cu吸附剂在重复使用5次之后,其吸附脱硫性能相同,具有良好的重复使用性能。

参考文献

- [1] 徐文清,熊纯清,周广林,等.Ni/ZnO吸附剂脱除催化裂化汽油中的硫[J].石油学报(石油加工),2008,24(6):739-743.
- [2] Schifter I, Diaz L, Vera M, et al. Impact of sulfur-in-gasoline on motor vehicle emissions in the metropolitan area of Mexico City[J]. Fuel,2003,82(13):1605-1612.
- [3] Ito E, Veen J A R V. On novel processes for removing sulphur from refinery streams[J]. Catalysis Today,2006,116(4):446-460.
- [4] 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(1-2):207-238.
- [5] Song C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel [J]. Catalysis Today, 2003,86(1-4):211-263.
- [6] Ma X, Sun L, Song C. A new approach to deep desulfurization of gasoline, diesel fuel and jet fuel by selective adsorption for ultra-clean fuels and for fuel cell applications [J]. Catalysis Today,2002,77(1-2):107-116.
- [7] 马利. Ag/Fe₃O₄@SiO₂磁性纳米吸附剂的制备及其汽油深度脱硫性能[D].太原:太原理工大学,2016.
- [8] 熊小龙,刘自力,许翠霞,等.超顺磁催化剂H₃PW₁₂O₄₀/Fe₃O₄@SiO₂的制备、结构表征及在汽油烷基化脱硫中的应用[J].化工学报,2014,65(3):921-928.
- [9] 杨文龙,赵玉军,王胜平,等.铜硅催化剂中层状硅酸铜的形成过程[J].化学工业与工程,2016,33(1):1-5.
- [10] Kroll E, Winnik F M, Ziolo R F. In situ preparation of nanocrystalline γ-Fe₂O₃ in iron(II) cross-linked alginate gels [J]. Chemistry of Materials,1996,8(8):1594-1596. ■