

# 孔结构在 $MgFe_2O_4$ 改性活性炭 脱硫过程中的作用

陈铭, 梁晓恻\*

(华东理工大学化工学院, 上海 200237)

**摘要:** 合成了一系列  $MgFe_2O_4$  基改性球形活性炭吸附剂, 用于室温下去除加湿空气中的  $H_2S$ , 同时研究了孔隙结构对吸附性能的影响。通过 SEM-EDS、氮气吸附-脱附和 XRD 对材料进行表征。结果表明, 样品 MFOR2-20 对  $H_2S$  的吸附性能最好, 达到 204 mg/mL (571 mg/g); 脱硫过程中形成的  $FeOOH$  作为中间体起到催化作用; 产物包括单质硫和硫酸盐。 $H_2S$  的脱除包括吸附和催化氧化 2 种方式,  $H_2S$  的催化氧化一直持续到催化剂的所有有效孔被氧化产物堵塞。较小的孔隙可以增强催化剂的分散性、提供吸附中心并储存氧化产物。

**关键词:** 活性炭;  $H_2S$  吸附; 固定床;  $MgFe_2O_4$ ; 孔隙结构

中图分类号: X511

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)09-0195-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.09.035

## Role of pore structure of $MgFe_2O_4$ modified activated carbon in desulfurization process

CHEN Ming, LIANG Xiao-yi\*

(School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** A series of  $MgFe_2O_4$ -based modified spherical activated carbon adsorbents are synthesized to remove  $H_2S$  from humidified air at room temperature. The influence of pore structure on adsorption performance is studied. The catalysts are characterized through SEM-EDS, nitrogen adsorption-desorption, and XRD. Results show that MFOR2-20 sample shows the best adsorption performance for  $H_2S$ , reaching 204 mg·mL<sup>-1</sup> or 571 mg·g<sup>-1</sup>.  $FeOOH$  formed as an intermediate in the desulfurization process plays a catalytic role. Desulfurization products include elemental sulfur and sulfates. Removal of  $H_2S$  includes two routines: adsorption and catalytic oxidation. Catalytic oxidation of  $H_2S$  continues until all the effective pores of the catalyst are blocked by the oxidation products. Smaller pores can enhance the dispersion of the catalyst, provide adsorption centers and store oxidation products.

**Key words:** activated carbon;  $H_2S$  adsorption; fixed bed;  $MgFe_2O_4$ ; pore structure

硫化氢 ( $H_2S$ ) 是一种无色、剧毒的酸性气体, 可溶于水, 具有臭鸡蛋的恶臭气味。该气体具有高腐蚀性、易爆和易燃等特性, 对设备、催化剂、管道甚至人体健康造成威胁<sup>[1]</sup>。空气中的  $H_2S$  浓度大于 0.41 ppb 时就可以被人体嗅觉系统闻到, 但是当  $H_2S$  浓度较高 (>100 ppm) 时, 人体的嗅觉神经会被麻痹, 导致即使  $H_2S$  仍然存在也会失去闻到气体的能力, 使硫化氢的气味成为无效警告<sup>[2]</sup>。因此, 高效去除  $H_2S$  是保护人类健康和环境的迫切需要。目前开发了包括膜分离<sup>[3]</sup>、光催化降解<sup>[4]</sup>、生物脱硫<sup>[5]</sup>、吸附<sup>[6-8]</sup>、催化氧化<sup>[9-10]</sup> 等在内的许多技术用于解决  $H_2S$  的排放问题。其中吸附法因其具有反应活性高、经济成本低、去除率强、反应条件温和等优点, 被认为是较低浓度下脱除  $H_2S$  最有前途的方法。

金属氧化物、沸石、金属有机框架、介孔二氧化硅和炭基材料等吸附剂广泛用于在气体混合物中脱除  $H_2S$ 。在众多载体中, 活性炭因其丰富的孔隙结构、高比表面积和丰富的表面化学反应位点而被广泛认为是最受欢迎的低温脱硫吸附剂。一般的活性炭材料不能满足工业脱硫的要求, 往往需要进行化学改性。金属氧化物对  $H_2S$  具有很强的亲和力, 是工业上常用的脱硫剂<sup>[11]</sup>。然而, 裸金属氧化物对  $H_2S$  的去除效果很差。在活性炭上负载金属氧化物, 既保留了活性相, 又使其孔隙度发达, 从而显著提高了脱硫性能。Yang 等<sup>[12]</sup> 利用活性炭负载  $ZnFe_2O_4$ , 在室温下去除加湿空气中的  $H_2S$ , 将活性炭的脱硫能力从 5.6 mg/g 提高到 122.5 mg/g。Chen 等<sup>[13]</sup> 通过在活性炭上负载  $CuFe_2O_4$ , 将活性炭的脱硫能力从 214 mg/g 提高到 667 mg/g。纯

收稿日期: 2023-12-31; 修回日期: 2024-06-28

作者简介: 陈铭 (1998-), 男, 硕士生, 研究方向为活性炭吸附, chenming19980815@163.com; 梁晓恻 (1973-), 男, 博士, 教授, 研究方向为碳纤维及其复合材料的制备及应用研究, 通讯联系人, xyliang@ecust.edu.cn。

CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品或活性炭对 H<sub>2</sub>S 的吸附能力可以忽略不计。而负载 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的活性炭对 H<sub>2</sub>S 的去除率显著提高。脱硫过程是反应吸附与催化氧化相结合的过程,其中 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 可与 H<sub>2</sub>S 反应实现化学吸附,碱性碳材料表面实现其催化氧化。在金属氧化物中,与 CuO 和 ZnO 相比,MgO 的碱性更强,为酸性气体 H<sub>2</sub>S 的吸附和催化氧化提供温和稳定的碱性环境<sup>[9,14-16]</sup>。尽管 MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 基吸附剂的化学性质与 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 基吸附剂类似,但关于 MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 基吸附剂去除 H<sub>2</sub>S 的研究却很少<sup>[17-18]</sup>。

除了负载金属氧化物化学改性外,孔隙结构对这些材料去除 H<sub>2</sub>S 性能的影响也是一个重要的科学和技术问题<sup>[19]</sup>,Chen 等<sup>[20]</sup>研究了孔隙结构对 H<sub>2</sub>S 吸附产物的影响,认为单质硫在大孔隙中较好形成,而 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 主要在小微孔中生成。这对更高效 H<sub>2</sub>S 氧化催化剂的设计有指导作用。

因此,笔者以树脂基球形活性炭为载体制备了一系列 MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 基吸附剂,测试了活性炭孔隙率和金属氧化物对 H<sub>2</sub>S 吸附性能的影响并提出了其去除 H<sub>2</sub>S 的可能机理。

## 1 实验材料和方法

### 1.1 实验试剂

实验室自制的树脂基球形活性炭;浓硫酸(98%)、硫化氢(20%)、氮气(99.99%);六水合硝酸镁、九水合硝酸铁、高锰酸钾、氢氧化钠,均为分析纯。

### 1.2 实验仪器

QWWJ-200 型全无油无水静音空气压缩机,上海曲晨机电技术有限公司生产;DHG-9070A 型恒温鼓风干燥箱,上海一恒仪器有限公司生产;ME204E 型分析天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司生产;Master Touch-D 型超纯水机,上海和泰仪器有限公司生产。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 吸附剂的制备

采用等体积浸渍法,用不同的树脂基球形活性炭(RSAC1、RSAC2,其中 RSAC1 和 RSAC2 为比表面积不同的活性炭)为载体,将活性炭置于 120℃ 恒温鼓风干燥箱中干燥直至恒重备用。称取 10 g 干燥后的活性炭置于 100 mL 锥形瓶中,将计算量的 Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 溶解于超纯水中搅拌至完全溶解。随后将混合物放于烘箱中 120℃ 烘至恒重。最后,将干燥后的混合物在 400℃

的管式炉中 N<sub>2</sub> 气氛中煅烧 3 h,保持升温速度为 4℃/min。样品分别用 MFOR1-y 和 MFOR2-y(1,2 代表不同比表面积的活性炭)表示,其中 y 代表 MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的负载量,即 MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 与活性炭的质量比。脱硫后失活的样品名称后加“-S”表示。

#### 1.3.2 H<sub>2</sub>S 吸附性能评价

H<sub>2</sub>S 穿透能力测试流程及装置如图 1 所示。

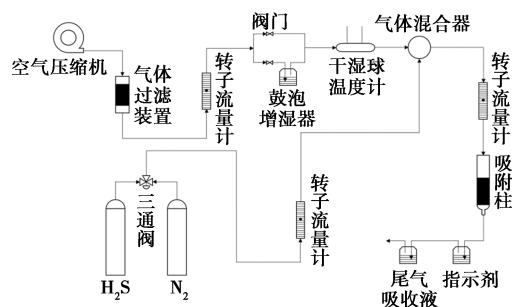


图 1 H<sub>2</sub>S 穿透能力测试流程及装置图

在室温下,将体积为 17.3 mL 的样品装入内径为 21 mm 的石英玻璃管中。样品装填好后将流量为 1.5 L/min 的空气与流量为 23.7 mL/min 的 H<sub>2</sub>S/N<sub>2</sub> 混合气混合后通过吸附柱。加湿器控制相对湿度在 80%。用高锰酸钾作指示剂,当指示剂由粉红色开始逐渐褪色时,活性炭床层被穿透,所需时间为穿透时间。单位体积吸附剂的 H<sub>2</sub>S 吸附容量( $Q$ ,mg/mL)为:

$$Q = (F \cdot T \cdot \rho) / V \quad (1)$$

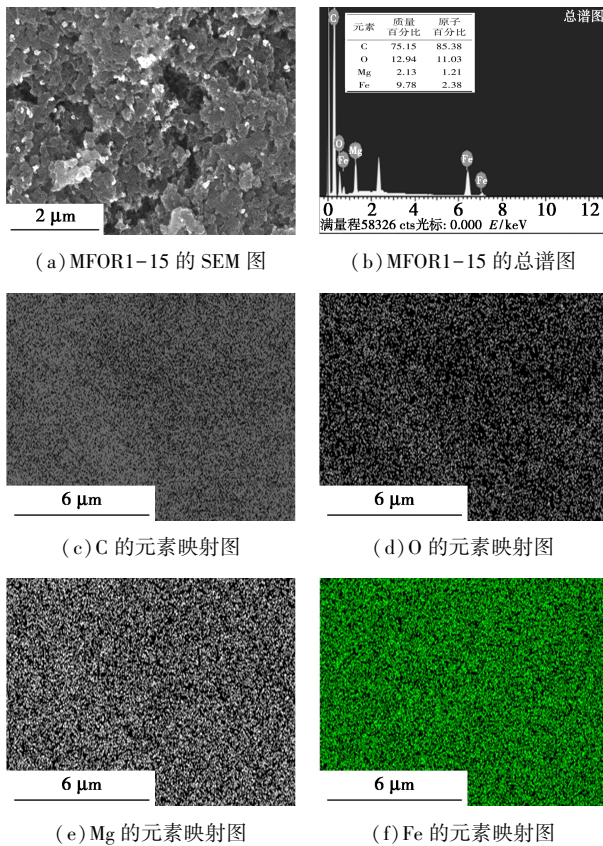
式中: $F$  为 H<sub>2</sub>S 的流量, mL/min;  $T$  为穿透时间, min;  $\rho$  为 H<sub>2</sub>S 的密度, mg/mL;  $V$  为吸附柱中活性炭床层的实际体积, mL。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料表征与分析

#### 2.1.1 SEM-EDS 分析

MFOR1-15 吸附剂的代表性 SEM 图以及 EDS 分析得到的 C、O、Mg、Fe 的分布图如图 2 所示。从图 2(a)中可以看出,MFOR1-15 吸附剂的孔隙通道丰富、表面粗糙不规则,多孔通道结构有利于气体和产物的扩散,易于脱硫产物的沉积。从图 2(b)中可以看出,样品中 C、O、Mg 和 Fe 的原子质量分数分别为 85.38%、11.03%、1.21%、2.38%。镁与铁的原子比约为 1:2,符合 MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的分子式。从图 2(c)~图 2(f)可以看出,表面 C、O、Mg、Fe 元素分布较为均匀,说明 MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 都沉积在孔隙中,没有明显的团聚现象。



(a) MFOR1-15 的 SEM 图 (b) MFOR1-15 的总谱图

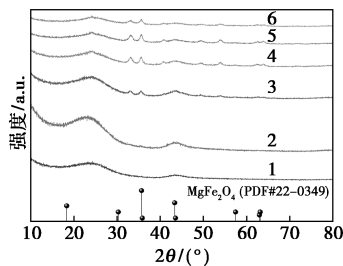
(c) C 的元素映射图 (d) O 的元素映射图

(e) Mg 的元素映射图 (f) Fe 的元素映射图

图 2 MFOR1-15 的 SEM-EDS 图

### 2.1.2 XRD 分析

基碳以及  $MgFe_2O_4$  基改性活性炭的 XRD 谱图如图 3 所示。从图 3 中可以看出,基碳在  $2\theta$  为  $24^\circ$  和  $43^\circ$  附近出现 2 个宽峰,分别与无定形炭即石墨结构的(002)和(100)晶面的衍射峰相对应<sup>[21]</sup>,并且随着  $MgFe_2O_4$  负载量的增加,炭材料在  $24^\circ$  及  $43^\circ$  附近的特征衍射峰强度逐渐变弱。 $MgFe_2O_4$  相(PDF#22-0349)可以从样品 MFOR1-10、MFOR1-15、MFOR1-20、MFOR1-25 的衍射图的特征峰中检测出来,对应于  $MgFe_2O_4$  的(111)、(220)、(311)、(113)、(400)、(004)、(333)、(440)和(404)晶面,表明  $MgFe_2O_4$  负载成功。而这些特征峰在 MFOR1-5



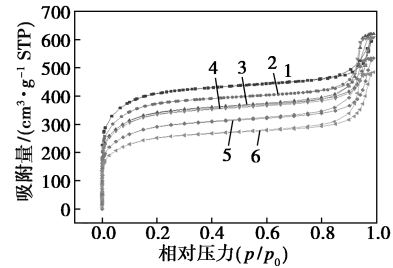
1—RSAC1;2—MFOR1-5;3—MFOR1-10;4—MFOR1-15;  
5—MFOR1-20;6—MFOR1-25

图 3 活性炭改性前后的 XRD 图谱

的衍射图中没有出现。由于较低浸渍量下  $MgFe_2O_4$  以小粒径均匀分散在载体表面从而使晶相完全消失,因此浸渍后观察不到  $MgFe_2O_4$  的晶相峰。

### 2.1.3 氮气吸脱附分析

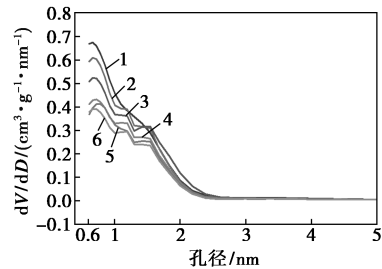
对 RSAC1 和负载  $MgFe_2O_4$  的吸附剂进行低温氮气吸附-脱附测试,结果如图 4 所示。



1—RSAC1;2—MFOR1-5;3—MFOR1-10;4—MFOR1-15;

5—MFOR1-20;6—MFOR1-25

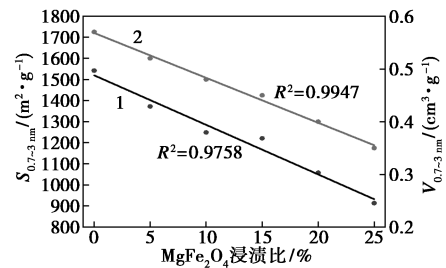
(a)  $N_2$  吸附-脱附等温线



1—RSAC1;2—MFOR1-5;3—MFOR1-10;4—MFOR1-15;

5—MFOR1-20;6—MFOR1-25

(b) 孔径分布图



1— $S_{0.7-3\text{ nm}}$ ;2— $V_{0.7-3\text{ nm}}$

(c) 小于 3 nm 孔( $S_{0.7-3\text{ nm}}$ 和 $V_{0.7-3\text{ nm}}$ )的比表面积和孔体积与  $MgFe_2O_4$  负载量的关系

图 4  $MgFe_2O_4$  基活性炭(RSAC1)的  $N_2$  吸附-脱附等温线、孔径分布图、比表面积和孔体积与  $MgFe_2O_4$  负载量的关系

由图 4(a)可知,根据 IUPAC 分类,RSAC1 的  $N_2$  吸附和解吸等温线属于 I 型,表明 RSAC1 主要为微孔材料,较高的相对压力下观察到 1 个 H4 滞后环,表明存在一些介孔。从图 4(b)可以看出,孔隙集中在 3 nm 以内,以微孔为主,超微孔尺寸主要为 0.7 nm,微孔尺寸主要为 1.2 nm 和 1.6 nm,同时

存在介孔。丰富的微孔对于  $H_2S$  等小气体分子在碳材料表面的物理吸附至关重要<sup>[22]</sup>,而介孔则是产物的扩散路径和储存库<sup>[23]</sup>。随着  $MgFe_2O_4$  负载量的增加,3 nm 以下的孔隙体积减少。从图 4(c)中可以看出,小于 3 nm 孔隙的比表面积和孔体积随着  $MgFe_2O_4$  负载量的增加几乎呈线性下降,其回归值( $R^2$ )分别为 0.975 8 和 0.994 7。具体孔隙结构参数如表 1 所示。RSAC1 具有较高的比表面积  $1542\text{ m}^2/\text{g}$ ,总孔体积为  $1.12\text{ cm}^3/\text{g}$ ,具有丰富的孔隙结构,适合负载金属氧化物。随着金属氧化物负载量的增加,吸附剂的比表面积和孔隙体积随之降低,当金属氧化物的负载量达到 25%时,吸附剂的比表面积降低至  $914\text{ m}^2/\text{g}$ ,微孔体积从  $0.57\text{ cm}^3/\text{g}$  降低至  $0.35\text{ cm}^3/\text{g}$ ,并且 1.2 nm 和 1.5 nm 的微孔及 0.7 nm 的超微孔减少十分明显。结果表明,活性相的沉积主要发生在小于 3 nm 的孔隙中。

表 1 RSAC1 及改性样品的孔隙结构参数

样品名称	比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	总孔隙体积/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	微孔体积/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	微孔率
RSAC1	1542	1.12	0.57	0.51
MFOR1-5	1372	0.96	0.52	0.54
MFOR1-10	1249	0.87	0.48	0.55
MFOR1-15	1221	0.80	0.45	0.56
MFOR1-20	1058	0.71	0.40	0.56
MFOR1-25	914	0.64	0.35	0.55

## 2.2 吸附剂对 $H_2S$ 的吸附性能评价

### 2.2.1 浸渍比对 $H_2S$ 吸附的影响

所制备的  $MgFe_2O_4$  基吸附剂的  $H_2S$  突破容量如表 2 所示。从表 2 中可以看出,未改性活性炭的  $H_2S$  吸附量很低,仅为  $1\text{ mg/mL}$  ( $3\text{ mg/g}$ ),负载  $MgFe_2O_4$  后,活性炭的脱硫能力显著提高,其中 MFOR1-15 的脱硫能力最好,可达  $184\text{ mg/mL}$  ( $468\text{ mg/g}$ )。理论上  $MgFe_2O_4$  质量分数越高,吸附

表 2  $MgFe_2O_4$  基吸附剂的  $H_2S$  突破容量

样品	$H_2S$ 突破容量		计量反应硫容/ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )
	$\text{/(mg} \cdot \text{mL}^{-1}\text{)}$	$\text{/(mg} \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$	
RSAC1	1	3	0
MFOR1-5	97	245	34
MFOR1-10	153	388	68
MFOR1-15	184	468	102
MFOR1-20	160	406	136
MFOR1-25	68	173	170

剂的效果会越好,但当负载剂质量分数达到 20%时, $H_2S$  突破容量开始下降,当达到 25%时,样品的脱硫能力已经低至  $68\text{ mg/mL}$  ( $173\text{ mg/g}$ ),低于 MFOR1-5,这是由于  $MgFe_2O_4$  负载的不均匀出现了团聚现象,堵塞了孔道, $MgFe_2O_4$  活性位点不能充分和  $H_2S$  接触,使吸附剂效果变差。

为了更好地理解  $H_2S$  的去除过程,根据活性相的含量计算吸附剂的化学计量反应容量,如表 2 所示。 $MgFe_2O_4$  与  $H_2S$  之间的化学计量反应不包括  $H_2S$  的氧化反应,预计发生如下反应:



从计算结果可以看出,MFOR1-5、MFOR1-10、MFOR1-15、MFOR1-20 和 MFOR1-25 的实际突破能力均高于化学计量反应能力(分别为 7.21、5.71、4.59、2.99 和 1.02 倍)。意味着脱硫过程不仅包括反应性吸附,还有其他过程,如催化氧化。

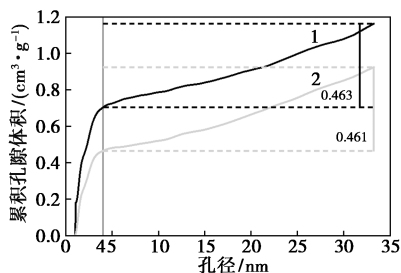
### 2.2.2 孔隙结构对改性活性炭性能的影响

不同样品脱硫前后的孔隙结构如表 3 所示。从表 3 中可以看出,相比于 RSAC1,RSAC2 具有更大的比表面积( $1713\text{ m}^2/\text{g}$ )、总孔体积( $1.16\text{ cm}^3/\text{g}$ )以及微孔体积( $0.63\text{ cm}^3/\text{g}$ ),并且  $MgFe_2O_4$  负载量相同的情况下,以 RSAC2 为载体的样品比表面积和孔体积也更大。与新鲜吸附剂相比,所有脱硫过后吸附剂的比表面积明显减小约 55%~79%,而孔体积减少约 36%~42%,可能被脱硫产物填充或堵塞。

表 3 不同样品脱硫前后的孔隙结构

样品名称	比表	总孔隙	微孔孔隙	微孔率	pH
	面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	体积/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	体积/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )		
RSAC1	1542	1.12	0.57	0.51	5.38
MFOR1-15	1221	0.81	0.45	0.56	7.45
MFOR1-20	1058	0.71	0.40	0.56	7.99
MFOR1-25	914	0.64	0.35	0.55	8.39
MFOR1-15-S	569	0.49	0.18	0.37	2.31
MFOR1-20-S	370	0.40	0.11	0.28	2.22
MFOR1-25-S	276	0.32	0.07	0.22	2.29
RSAC2	1713	1.16	0.63	0.54	5.11
MFOR2-15	1301	0.98	0.47	0.47	7.69
MFOR2-20	1180	0.87	0.40	0.46	8.11
MFOR2-25	905	0.72	0.32	0.44	8.58
MFOR2-15-S	581	0.63	0.15	0.23	2.01
MFOR2-20-S	459	0.51	0.14	0.30	2.38
MFOR2-25-S	191	0.42	0.01	0.02	1.97

RSAC2 及 MFOR2-25 的累计孔隙体积分布如图 5 所示。从图 5 中可以看出,RSAC2 的孔隙主要集中在 4 nm 以内,与 RSAC1 相比,RSAC2 的孔隙大小分布更宽。RSAC2 和 MFOR2-25 的 4 nm 以上孔隙体积分别为  $0.463 \text{ cm}^3/\text{g}$  和  $0.461 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。改性活性炭的孔体积仅比原活性炭小  $0.002 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。结果表明,对于 RSAC2 来说,活性相的沉积主要发生在小于 4 nm 的孔隙中。



1—RSAC2; 2—MFOR2-25

图 5 样品的累计孔隙体积分布

不同孔隙结构样品的  $\text{H}_2\text{S}$  突破容量如表 4 所示。从表 4 中可以看出, MFOR2-15、MFOR2-20、MFOR2-25 的  $\text{H}_2\text{S}$  突破容量分别为 196、204、141  $\text{mg}/\text{mL}$ , 均高于相同负载量下以 RSAC1 为载体的样品 (184、160、68  $\text{mg}/\text{mL}$ ), 并且在  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  负载量达到 20% 时, MFOR1-20 的吸附能力开始下降, 而 MFOR2-20 的吸附能力仍然上升, 这是因为 RSAC2 的介孔体积更大, 介孔是  $\text{H}_2\text{S}$  流通的通道也是  $\text{H}_2\text{S}$  氧化产物堆积的场所; 微孔体积越大, 可容纳更多的活性相, 为  $\text{H}_2\text{S}$  的催化氧化提供更多的活性位点。孔隙结构不同的 2 种样品脱硫后介孔体积和微孔体积下降十分明显, 负载量为 25% 的样品脱硫后微孔几乎被完全填充, 这是因为在介孔中,  $\text{H}_2\text{S}$  会被活性相催化氧化生成单质硫, 并沉积在介孔中; 在微孔中则会与活性相充分接触并被深度氧化为硫酸盐, 形成的硫酸盐沉积在微孔中掩蔽活性相并堵塞孔道。

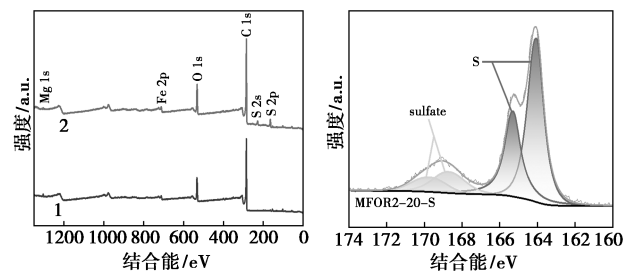
表 4 不同孔隙结构样品的  $\text{H}_2\text{S}$  突破容量

样品	$\text{H}_2\text{S}$ 突破容量	
	$\text{/(mg}\cdot\text{mL}^{-1})$	$\text{/(mg}\cdot\text{g}^{-1})$
MFOR1-15	184	468
MFOR1-20	160	406
MFOR1-25	68	173
MFOR2-15	196	546
MFOR2-20	204	571
MFOR1-25	141	395

### 2.3 吸附剂吸附机理分析

较高 pH 的吸附剂可以提供促进  $\text{H}_2\text{S}$  解离成  $\text{HS}^-$  或  $\text{S}^{2-}$  的碱性环境, 这有利于  $\text{H}_2\text{S}$  的催化氧化<sup>[24]</sup>。各吸附剂的 pH 如表 3 所示, RSAC1 和 RSAC2 的表面 pH 分别为 5.38 和 5.11, 呈酸性,  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  的加入使 pH 明显上升。脱硫后 pH 急剧下降, 说明产物中含有酸性物质。为了进一步分析失活样品的化学成分, 对 MFOR2-20 和 MFOR2-20-S 进行了 XPS 表征, 结果如图 6 所示。从图 6 (a) 中可以看出, 在 MFOR2-20-S 上可以清晰地观测到 S 2s 和 S 2p 信号。从图 6 (b) 中可以看出, 生成的硫主要由单质硫 (S  $2p_{3/2}$ , 164.1 eV; S  $2p_{1/2}$ , 165.3 eV) 和硫酸盐 (S  $2p_{3/2}$ , 168.7 eV; S  $2p_{1/2}$ , 169.7 eV)。

从图 6 (c) 中可以看出, 由于 S 原子和 O 原子之间电负性的差异, 所用吸附剂的结合能向较低的位移动。从图 6 (d) 中可以看出, 在 MFOR2-20-S 中 Fe  $2p_{3/2}$  和 Fe  $2p_{1/2}$  的峰与新鲜吸附剂一致。证实了 Fe 在 MFOR2-20-S 中的氧化态仍然是  $\text{Fe}^{3+}$ 。

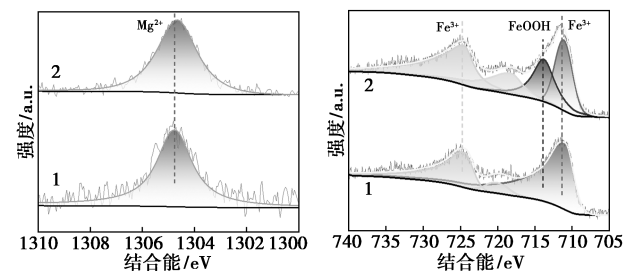


1—MFOR2-20;

2—MFOR2-20-S

(a) 样品脱硫前后的全谱图

(b) S 2p 的 XPS 谱图



1—MFOR2-20;

2—MFOR2-20-S

(c) Mg 1s 的 XPS 谱图

1—MFOR2-20;

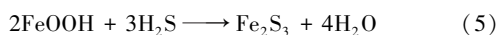
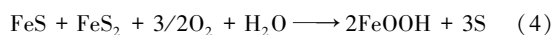
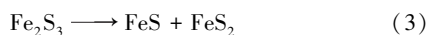
2—MFOR2-20-S

(d) Fe 2p 的 XPS 谱图

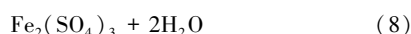
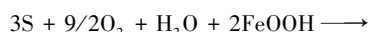
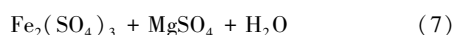
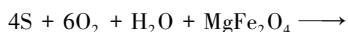
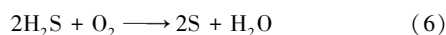
图 6 MFOR2-20 和 MFOR2-20-S 的 XPS 谱图

$\text{Fe}_2\text{S}_3$  是热力学不稳定的<sup>[25-26]</sup>, 即使在室温下,  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  也很容易分解为 FeS 和  $\text{FeS}_2$  [见式 (3)]。因此, 在 MFOR2-20-S 中检测到的  $\text{Fe}^{3+}$  来自 FeOOH, FeOOH 是在加湿空气中 FeS 和  $\text{FeS}_2$  氧化产生的

[见式(4)]。值得注意的是,FeOOH 还可以与 H<sub>2</sub>S 反应生成 Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 和 H<sub>2</sub>O[见式(5)]<sup>[26]</sup>,使反应[见式(4)和式(5)]再次发生。这导致了链式反应,最终形成了更多的单质硫。链式反应是吸附剂去除 H<sub>2</sub>S 的重要原因,所涉及的反应如下:



XPS 表征结果表明,脱硫产物主要由单质硫和硫酸盐组成。单质硫是主要的产物。因此,除式(4)外,式(6)还产生单质硫。此外,生成的单质硫会与金属氧化物或羟基氧化铁发生氧化反应生成硫酸盐,导致金属氧化物的部分消耗,具体反应如式(7)和式(8)所示<sup>[29,31]</sup>。



反应生成的硫原子经过不断的成核和生长,会形成大尺寸的硫团聚体,储存在吸附剂的孔结构中。随着金属氧化物的消耗、吸附剂的孔体积被脱硫产物逐渐填充以及活性位点被产物覆盖,吸附剂也随之失活。

### 3 结论

(1) 负载在活性炭上的 MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 可以作为一种高效的脱硫剂,在室温下可以从加湿空气中去除大量的 H<sub>2</sub>S,其中吸附剂 MFOR2-20 的吸附性能最好,达到 204 mg/mL(571 mg/g)。

(2) 脱硫过程包括反应性吸附和催化氧化,此外,由于在排出的吸附剂中没有检测到硫化铁,因此在脱硫过程中会形成 FeOOH 作为中间体,起到催化作用,引起链式反应,产生更多的单质硫。

(3) 除了活性相的化学特性外,催化剂的饱和硫容量还与吸附剂的孔结构有关,因为较小的孔隙可以改善催化剂的分散,提供吸附中心,并储存由单质硫和硫酸盐组成的所有吸附剂的脱硫产物。

### 参考文献

[1] De Crisci A G, Moniri A, Xu Y. Hydrogen from hydrogen sulfide: Towards a more sustainable hydrogen economy [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(3): 1299-1327.  
[2] Beauchamp R O, Bus J S, Popp J A, et al. A critical review of the literature on hydrogen sulfide toxicity [J]. CRC Critical Reviews in

Toxicology, 1984, 13(1): 25-97.

- [3] Rezakazemi M, Heydari I, Zhang Z. Hybrid systems: Combining membrane and absorption technologies leads to more efficient acid gases (CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S) removal from natural gas [J]. Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, 2017, 18: 362-369.  
[4] Yang C, De Falco G, Florent L M, et al. The effect of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/activated carbon adsorbent photocatalytic activity on gas-phase desulfurization [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 423: 130255.  
[5] Saleh T A. Characterization, determination and elimination technologies for sulfur from petroleum; Toward cleaner fuel and a safe environment [J]. Trends in Environmental Analytical Chemistry, 2020, 25: e00080.  
[6] Ma Q, Chen W, Jin Z, et al. One-step synthesis of microporous nitrogen-doped biochar for efficient removal of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S [J]. Fuel, 2021, 289: 119932.  
[7] Ahmadi R, Alivand M S, Haj Mohammad Hossein Tehrani N, et al. Preparation of fiber-like nanoporous carbon from jute thread waste for superior CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S removal from natural gas; Experimental and DFT study [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 415: 129076.  
[8] Ali I, Saleh T A. Molybdenum boron based catalysts loaded on MnO alumina support for hydrodesulfurization of dibenzothiophene [J]. Inorganic Chemistry Communications, 2022, 138: 109237.  
[9] Pan Y, Chen M, Su Z, et al. Two-dimensional CaO/carbon heterostructures with unprecedented catalytic performance in room-temperature H<sub>2</sub>S oxidation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 280: 119444.  
[10] Xu C, Gu Q, Li S, et al. Heteroatom-doped monolithic carbocatalysts with improved sulfur selectivity and impurity tolerance for H<sub>2</sub>S selective oxidation [J]. ACS Catalysis, 2021, 11(14): 8591-8604.  
[11] Mirzaei A, Kim S S, Kim H W. Resistance-based H<sub>2</sub>S gas sensors using metal oxide nanostructures; A review of recent advances [J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 357: 314-331.  
[12] Yang C, Florent M, De Falco G, et al. ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/activated carbon as a regenerable adsorbent for catalytic removal of H<sub>2</sub>S from air at room temperature [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 394: 124906.  
[13] Chen S, Guo Y, Zhang J, et al. CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/activated carbon adsorbents enhance H<sub>2</sub>S adsorption and catalytic oxidation from humidified air at room temperature [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 431: 134097.  
[14] Yang C, Wang Y, Fan H, et al. Bifunctional ZnO-MgO/activated carbon adsorbents boost H<sub>2</sub>S room temperature adsorption and catalytic oxidation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 266: 118674.  
[15] De Falco G, Montagnaro F, Balsamo M, et al. Synergic effect of Zn and Cu oxides dispersed on activated carbon during reactive adsorption of H<sub>2</sub>S at room temperature [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2018, 257: 135-146.  
[16] Xu H, Pan Y, Hu F, et al. Anti-corrosion MgO nanoparticle-equipped graphene oxide nanosheet for efficient room-temperature H<sub>2</sub>S removal [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10(35): 18308-18321.

(下转第 207 页)

应所得,而 Co 基催化剂的氧化性较强,导致有更多的杂质酸生成。因此采用 Ni 基催化剂确实起到降低氧化性能、提高产物收率的目的。

### 3 结论

针对 Co 基催化剂氧化性能过强导致产品收率低的问题,采用氧化能力稍弱的醋酸镍代替醋酸钴,考察了 Ni-Mn-Br-Zr 各组分摩尔分数对偏三甲苯氧化性能的影响。 $n(\text{Ni}) : n(\text{Mn})$  的增加将提高催化剂的氧化性能,产品偏苯三酸的收率也随之增加,但副产物苯二甲酸和均苯四酸收率也明显上升。Br 作为引发剂对反应速率有较大的影响,随着 Br 摩尔分数的增加,反应前期速率( $k_1 \sim k_3$ )得到明显加速,但对于反应后期( $k_4$  和  $k_5$ )影响较小,这与反应后期偏三甲苯中的甲基不断被氧化为羧基,导致剩余甲基呈现缺电子,难以被氧化。Zr 的摩尔分数对反应性能影响不大。优化的催化剂  $n(\text{Ni}) : n(\text{Mn}) : n(\text{Br}) : n(\text{Zr})$  为 1:1:1:0.05, Ni 催化剂下偏苯三酸的摩尔收率达到了 56.60%,杂质酸收率为 3.16%;优于 Co 催化剂的 54.85% 和 3.66%。

### 参考文献

- [1] 李涛.偏苯三酸酐生产技术及现状分析[J].石油化工技术与经济,2021,37(5):59-62.
- [2] 邢跃军.偏苯三酸酐的合成技术与应用前景[J].化工技术与开发,2020,49(9):49-53.
- [3] 李江华.偏苯三酸酐的生产工艺、市场和发展趋势[J].安徽化工,2022,48(3):31-34.
- [4] Partenheimer W. A chemical model for the Amoco MC oxygenation process to produce terephthalic acid[J]. Catalysis of Oxidation Organic Reactions, 1990, 40:321-346.
- [5] 曹正国,姚科屏.连续法氧化工艺生产偏苯三酸酐的方法[P]. ZL02143030.6, 2020-01-17.
- [6] Luo Yongjin, Zheng Yingbin, Zuo Jiachang, et al. Insights into the high performance of Mn-Co oxides derived from metal organic frameworks for total toluene oxidation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 349:119-127.
- [7] 成有为,李希,牛俊峰.对二甲苯液相催化氧化动力学(III)催化剂配比与浓度的影响[J].化工学报,2004,(4):580-585.
- [8] 吴尚.偏三甲苯液相空气氧化反应过程的模拟及研究[D].天津:天津大学,2004.
- [9] 金少瑾.甲苯液相氧化反应催化剂及其催化性能研究[D].杭州:浙江大学,2014.
- [10] Partenheimer W. The unusual characteristics of the aerobic oxidation of 3,4-dimethoxytoluene with metal/bromide catalysts[J]. Advanced Synthesis & Catalysis, 2004, 346(12):1495-1500.
- [11] 张莉.对二甲苯氧化过程中催化剂的影响规律研究[D].杭州:浙江大学,2003.
- [12] Partenheimer W. The effect of zirconium in metal/bromide catalysts on the autoxidation of p-xylene: Part II. Alternative metals to zirconium and the effect of zirconium on manganese(IV) dioxide formation and precipitation with pyromellitic acid[J]. Journal of Molecular Catalysis, A. Chemical, 2003, 206(1/2):131-144. ■
- [13] Kurian J, Mathew M J. Structural, optical and magnetic studies of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles prepared by hydrothermal/solvothermal method[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2018, 451:121-130.
- [14] Haetge J, Suchowski C, Brezesinski T. Ordered mesoporous  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Co}, \text{Cu}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ) thin films with nanocrystalline walls, uniform 16 nm diameter pores and high thermal stability: Template-directed synthesis and characterization of redox active trevorite[J]. Inorganic Chemistry, 2010, 49(24):11619-11626.
- [15] Seredych M, Bandoz A T J. Role of microporosity and nitrogen functionality on the surface of activated carbon in the process of desulfurization of digester gas[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(12):4704-4711.
- [16] Chen Q, Wang Z, Long D, et al. Role of pore structure of activated carbon fibers in the catalytic oxidation of  $\text{H}_2\text{S}$ [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(7):3152-3159.
- [17] 彭峰,黄仲涛.活性炭催化载体的表征[J].华南理工大学学报:自然科学版,1997,(5):5.
- [18] Bashkova S, Baker F S, Wu X, et al. Activated carbon catalyst for selective oxidation of hydrogen sulphide: On the influence of pore structure, surface characteristics, and catalytically-active nitrogen[J]. Carbon, 2007, 45(6):1354-1363.
- [19] Wang J, Ke C, Jia X, et al. Polyethyleneimine-functionalized mesoporous carbon nanosheets as metal-free catalysts for the selective oxidation of  $\text{H}_2\text{S}$  at room temperature[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 283:119650.
- [20] Xu Y, Chen Y, Ma C, et al. Functionalization of activated carbon fiber mat with bimetallic active sites for  $\text{NH}_3$  and  $\text{H}_2\text{S}$  adsorption at room temperature[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 303:122335.
- [21] Huang G, He E, Wang Z, et al. Synthesis and characterization of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  for  $\text{H}_2\text{S}$  removal at low temperature[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(34):8469-8478.
- [22] Cao Y, Shen L, Hu X, et al. Low temperature desulfurization on Co-doped  $\alpha\text{-FeOOH}$ : Tailoring the phase composition and creating the defects[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 306:124-130.
- [23] Pan Y, Chen M, Hu M, et al. Probing the room-temperature oxidative desulfurization activity of three-dimensional alkaline graphene aerogel[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 262:118266. ■