

# 活性炭基甲硫醇吸附剂的制备及再生研究

刘 强,柯 明\*,刘 峰,胡海强,宋昭峰

(中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室,北京 102249)

**摘要:**以煤质活性炭为载体,制备了硝酸和尿素复合改性的活性炭基吸附剂,利用 Boehm 滴定、X 射线光电子能谱(XPS)及  $N_2$  吸附脱附(BET)对活性炭进行表征。利用固定床微型反应装置,研究了活性炭对甲硫醇的吸附性能。结果表明,硝酸-尿素复合改性能显著提高活性炭的硫容,950℃焙烧后的改性活性炭的硫容达到 332.8 mg/g。XPS 结果表明,高温焙烧后产生的石墨型氮(N-Q)和吡啶型氮(N-6)是主要的活性中心。再生实验结果表明,400℃  $N_2$  热再生后,活性炭的硫容恢复较理想,再生 3 次后,硫容仍达到 298 mg/g。

**关键词:**活性炭;尿素;甲硫醇;热再生

中图分类号:TE624.9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)04-0121-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.04.029

## Preparation and regeneration of activated carbon adsorbents for the removal of methyl mercaptan

LIU Qiang, KE Ming\*, LIU Feng, HU Hai-qiang, SONG Zhao-zheng

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China)

**Abstract:** Coal-based activated carbon (AC) is modified with nitric acid and urea. The samples are characterized by Boehm titration,  $N_2$  adsorption-desorption ( $N_2$ -BET) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The removal of methyl mercaptan is tested in a fixed bed reactor. The results show that the sulphur capacity is significantly increased after modification and the sulphur capacity has reached at 330 mg/g for the sample calcined at 950℃. XPS results reveal that pyridinic N and quaternary N produced through the calcination process are the active sites. The adsorbent can be regenerated by thermal  $N_2$  at 400℃ and the sulphur capacity is still 298 mg/g after regeneration for three times.

**Key words:** activated carbon; urea; methyl mercaptan; thermal regeneration

甲硫醇是典型的硫醇类恶臭物质,具有嗅阈值低(0.000 574 1 mg/m<sup>3</sup>),难脱除的特点<sup>[1-2]</sup>。石油与天然气中广泛存在多种有机硫化物,炼化企业加工处理过程中会产生甲硫醇;医药中间体等合成工业也存在甲硫醇的排放<sup>[3-4]</sup>。甲硫醇释放到大气中不仅会造成环境污染,而且会损害人体健康。在化工生产过程中,原料中甲硫醇的存在会影响催化剂活性,甚至导致催化剂失活,因此,甲硫醇的脱除显得尤为重要。

当前主要的甲硫醇脱除方法包括吸附法、生物降解法和光催化氧化法等<sup>[5-7]</sup>。吸附法具有反应条件温和,脱硫率高和成本较低等优势,活性炭是一种优良的吸附剂载体,具有高比表面积和发达的孔隙结构,经过金属改性和含氮改性后,甲硫醇吸附能力可大大提升<sup>[8-9]</sup>。笔者采用商业煤质活性炭为载体,制备了氮改性活性炭吸附剂,该吸附剂硫容较大

且易于再生,具有良好的应用前景。

## 1 实验部分

### 1.1 吸附剂制备

以煤质活性炭为载体,用去离子水洗涤 3 次后于 110℃ 烘干,记为 AC。取 6 g 活性炭,与 60 mL 6 mol/L 硝酸溶液一同加入烧瓶中,于 70℃ 下搅拌 2 h,然后用大量去离子水洗涤至中性,烘干备用,记为 AC-H。取 6 g 氧化后的活性炭,加入 20 mL 溶有 4 g 尿素的乙醇溶液中,常温下搅拌 5 h 后蒸干。然后将其放入管式炉中,在氮气气氛下以 10℃/min 升温速率升到一定温度后焙烧 0.5 h。冷却后的样品用大量热水冲洗,除去残留的分解产物,干燥后即得吸附剂,记为 AC-HX,其中 X 表示焙烧温度。

### 1.2 吸附剂的分析表征

利用 Autosorb-iQ 孔径分析仪(美国康塔仪器

公司生产)分析样品比表面积、孔容和孔分布;利用 ESCALab250 型 X 射线光电能谱仪(美国赛默飞公司生产)对活性炭进行 XPS 分析;活性炭表面的酸碱基团含量由 Boehm 滴定法测定;采用 Mettler Toledo 热重分析仪(瑞士梅特勒托利多公司生产)对活性炭进行热重分析。

### 1.3 吸附剂活性评价

甲硫醇吸附实验在固定床微型反应装置中进行,体积分数为 1% 甲硫醇由合成空气或高纯氮气稀释到反应体积分数为 0.2%。反应温度为 25℃,由水浴加热控制。水蒸气由水饱和器引入,相对湿度为 80%,反应空速为 7 500 h<sup>-1</sup>。吸附反应测试前,用空气(相对湿度为 80%,25℃)将活性炭预加湿 1 h。吸附尾气每隔 10 min 采用 GC-6890 气相色谱仪进行分析。以出口气体浓度与进口气体浓度比达到 98% 时定义为吸附剂穿透,疏容计算方法为:

$$S = [QM \int_0^t (1 - C_{inlet}/C_{outlet}) dt] / 22.4m$$

式中: $C_{inlet}$  和  $C_{outlet}$  分别为进口和出口甲硫醇浓度; $Q$  为气体流量; $t$  为反应时间; $m$  为吸附剂质量; $M$  为甲硫醇相对分子质量; $S$  为吸附剂疏容。

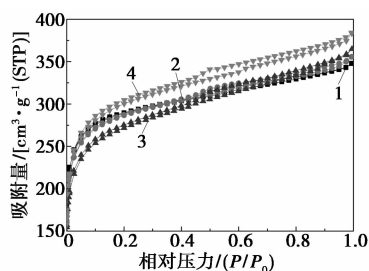
### 1.4 吸附剂的再生

当活性炭吸附剂的甲硫醇脱除率降至 98% 时停止反应。采用 N<sub>2</sub> 保护热再生的方法对吸附剂进行再生,将反应后的吸附剂置于管式炉中,在氮气气氛下以 10℃/min 速率升温到一定温度下保持 2 h,降至室温,即得再生后的催化剂。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附剂的 BET 分析

活性炭改性前后的 N<sub>2</sub> 吸附脱附曲线如图 1 所示。由图 1 可以看出,原始活性炭及含氮改性活性炭的 N<sub>2</sub> 吸附等温线都属于 I 型等温线,表明其孔分布都是以微孔分布为主,同时含有少量的介孔和大孔。活性炭吸附剂的孔结构如表 1 所示。由表 1 可知,硝酸处理后活性炭 AC-H 微孔体积由 0.392 cm<sup>3</sup>/g 降到 0.381 cm<sup>3</sup>/g,总孔体积由 0.539 cm<sup>3</sup>/g 增加到 0.550 cm<sup>3</sup>/g,表明硝酸处理对活性炭具有扩孔作用<sup>[10]</sup>。尿素改性后的活性炭 AC-H550 和 AC-H950 的总孔体积分别增加到 0.564 cm<sup>3</sup>/g 和 0.594 cm<sup>3</sup>/g,说明尿素改性活性炭经高温处理后,孔道结构进一步发展,总孔体积呈现增大的趋势。



1—AC;2—AC-H;3—AC-H550;4—AC-H950

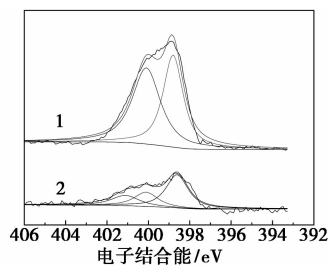
图 1 活性炭吸附剂的 BET 图

表 1 活性炭吸附剂的孔结构性质

样品	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$V_{mic}/(cm^3 \cdot g^{-1})$	$V_t/(cm^3 \cdot g^{-1})$
AC	1102	0.392	0.539
AC-H	1077	0.381	0.550
AC-H550	1003	0.358	0.564
AC-H950	1115	0.399	0.594

### 2.2 吸附剂的 XPS 表征

尿素改性活性炭样品的 XPS 谱图与分析结果分别如图 2 和表 2 所示。由图 2 可知,尿素改性后氮掺入到活性炭中,分别归属为 398.6 eV 的吡啶型 N(N-6),400.1 eV 的吡咯型氮(N-5)和 401.1 eV 的石墨型氮(N-Q)<sup>[11-12]</sup>。550℃ 焙烧后的活性炭含氮量较高,达到 7.21%,主要以吡啶型氮和吡咯型氮为主,950℃ 高温焙烧后含氮量降为 2.88%,但是吡啶型氮的相对质量分数增加到 53.97%,石墨型氮相对质量分数从零增加到 21.19%。结果表明,950℃ 高温焙烧后,氮进入到活性炭基体中,从而提高了活性炭表面的电子转移能力<sup>[13]</sup>。



1—AC-H550;2—AC-H950

图 2 活性炭吸附剂的 XPS 谱图

表 2 活性炭吸附剂的 XPS 结果

样品	含氮质量 分数/%	不同含氮官能团分布/%		
		N-6	N-Q	N-5
AC-H550	7.21	46.40	0	53.60
AC-H950	2.88	53.97	21.19	24.84

## 2.3 吸附剂的 Boehm 滴定

活性炭改性前后的 Boehm 滴定结果如表 3 所示。原始活性炭表面酸碱基团含量都较低,经过硝酸改性后,酸性基团含量显著升高,而碱性基团含量迅速降低,pH 降低,改性活性炭呈现酸性<sup>[14]</sup>。尿素浸渍高温焙烧后,AC-H550 和 AC-H950 表面的酸性基团含量降低,碱性基团含量增加,说明尿素改性引入了碱性的含氮基团,活性炭 pH 升高,整体呈现碱性。与 AC-H550 相比,AC-H950 的酸性基团和碱性基团含量都有所下降,这是由于高温下一些基团发生了分解。

表 3 活性炭吸附剂的 Boehm 滴定结果

样品	pH	酸性基团含量/ (mmol·g <sup>-1</sup> )	碱性基团含量/ (mmol·g <sup>-1</sup> )	总基团含量/ (mmol·g <sup>-1</sup> )
AC	7.38	0.41	0.32	0.73
AC-H	2.87	1.50	0.04	1.54
AC-550	8.02	0.39	0.85	1.24
AC-950	8.59	0.32	0.71	1.03

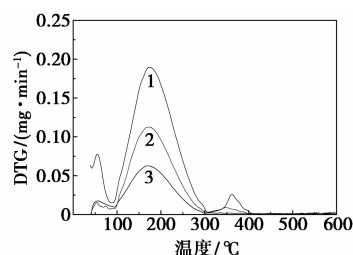
## 2.4 吸附剂的脱硫性能

活性炭吸附剂的脱硫结果如表 4 所示。由表 4 可以看出,未改性活性炭硫容较低,仅为 124.6 mg/g,尿素改性高温焙烧后,硫容显著增加,550℃ 焙烧后的 AC-H550 硫容达到 251.1 mg/g,而 950℃ 高温焙烧处理后的 AC-H950 硫容进一步升高到 332.8 mg/g。吸附甲硫醇后活性炭 pH 均下降,其中以 AC-H950 下降最多,pH 降至 3.79,说明甲硫醇在吸附过程中发生了深度氧化反应,生成了酸性物种吸附在活性炭上。综合 XPS 和 Boehm 滴定分析结果可知,尿素改性活性炭引入了碱性的含氮基团,特别是石墨型氮,大大提高了活性炭的电子转移能力,从而提高了对甲硫醇的吸附氧化能力。对硫容最高的 AC-H950 活性炭进行了反应条件考察,干燥空气下硫容(记为 AC-H950A)降为 153.7 mg/g,干燥氮气下硫容(记为 AC-H950N)进一步降低到 72.6 mg/g。这是因为甲硫醇主要吸附在活性炭表面,氧化生成二甲基二硫醚吸附在活性炭上。水会在活性炭表面形成一层水膜,甲硫醇溶解于水中解离生成甲硫醇离子,与溶于水的氧气发生氧化反应<sup>[15]</sup>。因此氧气和水的存在会促进甲硫醇的吸附氧化。对不同反应条件下吸附反应后的吸附剂进行热重分析,DTG 曲线如图 3 所示。50~100℃ 的峰代表的是水的脱附,100~300℃ 的峰代表的是二甲基二硫醚的脱附,300~400℃ 的峰代表的是深度氧化

产物的脱附<sup>[8,16]</sup>。

表 4 活性炭吸附剂的硫容

样品	吸水量/(mg·g <sup>-1</sup> )	pHE	硫容/(mg·g <sup>-1</sup> )
AC	95.8	5.56	124.6
AC-H550	118.2	4.62	251.1
AC-H950	103.5	3.79	332.8
AC-H950A	0	5.03	153.7
AC-H950N	0	6.81	72.6



1—AC-H950;2—AC-H950A;3—AC-H950N

图 3 不同反应条件下反应后 AC-H950 的 DTG 图

## 2.5 再生温度和再生次数的影响

吸附剂的再生性能是非常重要的指标,对吸附后的 AC-H950 活性炭,利用 N<sub>2</sub> 热再生方法考察了其再生性能<sup>[17]</sup>。再生温度对吸附剂脱硫性能的影响如表 5 所示。由表 5 可以看出,200℃ 热再生时,吸附剂硫容恢复不理想,硫容较低,仅能达到 104.2 mg/g。随着再生温度的升高,吸附剂硫容恢复较好。再生温度为 400℃ 时,硫容几乎完全恢复,达到 318.7 mg/g。继续升高再生温度,对硫容影响很小,因此选定 400℃ 为再生温度。为考察吸附剂的稳定性,对吸附剂进行 3 次再生实验,结果如表 6 所示。再生 3 次后,活性炭硫容稍有降低,仍能达到 298.9 mg/g。热再生实验表明,该吸附剂具有良好的再生性能。

表 5 再生温度的影响

再生温度/℃	200	300	400	500
硫容/(mg·g <sup>-1</sup> )	104.2	243.9	318.7	320.5

表 6 再生次数的影响

再生次数	1	2	3
硫容/(mg·g <sup>-1</sup> )	318.7	305.2	298.9

## 3 结论

利用硝酸和尿素复合改性的方法制备氮改性的

活性炭吸附剂。石墨型氮和吡啶型氮的引入显著提高了吸附剂的硫容,氧气和水蒸气的存在对吸附剂脱硫影响较大。该方法制备的吸附剂经 400℃ N<sub>2</sub> 热再生,硫容恢复较好,3 次再生后硫容没有明显下降,可多次重复利用。

### 参考文献

[1] 王亚恩,易红宏,唐晓龙,等. 甲硫醇气体治理方法的研究进展[J]. 现代化工,2016,6(6):37-41.

[2] Maria C I, Failcal L. Solubility of total reduced sulfurs (hydrogen sulfide, methyl mercaptan, dimethyl sulfide, and dimethyl disulfide) in liquids[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2007, 52(2):2-19.

[3] 戴万能,石磊,刘文祝,等. 含硫气田恶臭气体阈值与恶臭强度的关系[J]. 化工环保,2016,36(1):106-109.

[4] 刘海弟,李伟曼,马翔,等. 负载铜的活性炭用于低浓度甲硫醇的吸附[J]. 无机化学学报,2016,32(2):1026-1032.

[5] Cai Weimeng, Lu Guohui, He Jie, et al. The adsorption feature and photocatalytic oxidation activity of K<sub>1-2x</sub>M<sub>x</sub>TiNbO<sub>5</sub> (M = Mn, Ni) for methyl mercaptan in methane[J]. Ceramics International, 2012, 38(4):3167-3174.

[6] van Leerdam R C, van den Bosch P L F, Lens P N L. Reactions between methanethiol and biologically produced sulfur particles[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(4):1320-1326.

[7] Vega E, Lemus J, Anfruns A, et al. Adsorption of volatile sulphur compounds onto modified activated carbons: Effect of oxygen functional groups[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 258:77-83.

[8] Bashkova S, Bagreev A, Bandosz T J. Adsorption/oxidation of CH<sub>3</sub>SH on activated carbons containing nitrogen[J]. Langmuir, 2003, 19(15):6115-6121.

[9] Bashkova S, Bagreev A, Bandosz T J. Catalytic properties of activated carbon surface in the process of adsorption/oxidation of methyl mercaptan[J]. Catalysis Today, 2005, 99(3/4):323-328.

[10] 朱赛,何钦雅,赵亮,等. 硝酸氧化对三种活性炭结构及化学性能的影响[J]. 化学通报,2010,3:284-288.

[11] Andrey Bagreev, Menendez J A, Dukhno I, et al. Bituminous coal-based activated carbons modified with nitrogen as adsorbents of hydrogen sulfide[J]. Carbon, 2004, 42(3):469-476.

[12] 李莉香,赵宏伟,许微微,等. 铁基氮掺杂碳纳米管制备及其电催化性能[J]. 物理化学学报,2015,31(3):498-504.

[13] Lin L, Zhu Q, Xu A W. Noble-Metal-Free Fe-N/C catalyst for highly efficient oxygen reduction reaction under both alkaline and acidic conditions[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(31):11027-11033.

[14] 张志刚,马研研,范俊刚,等. 硝酸改性活性炭对模拟汽油中苯并噻吩的吸附[J]. 石油学报(石油加工),2014,30(1):47-52.

[15] 李巧艳,侯亚芹,韩小金,等. 三聚氰胺浸渍活性炭用于低温 NH<sub>3</sub>-SCR 脱硝的研究[J]. 燃料化学学报,2014,42(4):487-493.

[16] Liu Q, Ke M, Yu P, et al. Adsorption/oxidation of sulfur-containing gases on nitrogen-doped activated carbon[J]. MATEC Web of Conferences, 2016, 63(01033):1-4.

[17] 于丽丽,易红宏,宁平,等. 改性活性炭水解 COS 催化剂的再生方法[J]. 中南大学学报(自然科学版),2011,42(3):841-847. ■

## 赢创成为涂料行业领先的添加剂供应商

继 2017 年 1 月完成对空气产品公司功能材料部门的收购以后,赢创工业集团正逐渐成为涂料添加剂行业领先的供应商之一。

赢创新的涂料添加剂业务线包括以下三大块业务:

空气化工产品公司功能材料部门的特种添加剂业务:空气产品公司的功能材料部门一直是油漆及涂料工业的重要供应商,旗下最知名的产品包括 SURFYNOL® 和 DYNOLTM。该部门可以提供多种润湿剂、消泡剂、助磨剂和分散剂,帮助配方制造商生产完美的涂料。汽车涂料行业是其最重要的应用领域之一。

二氧化硅涂层:赢创二氧化硅业务中, AEROSIL® 和 ACEMATT® 是两大知名品牌。AEROSIL® 气相法二氧化硅

主要用于控制油漆和涂料的流变性,增加涂层厚度或作为触变剂、防沉剂和优化防锈功能。ACEMATT® 二氧化硅基层消光剂能改变涂料表层,使入射光线有选择性地被漫反射。消光剂颗粒在涂料表面形成的凹凸对人眼来说是不可见的,因此,涂料颜色和透明涂层的底层不会有显著的改变。

涂料添加剂:赢创的涂料添加剂业务线在市场上处于领先地位,特别是其水性涂料产品。迪高® 品牌因应涂层的不同功能拥有超过 200 种产品,为涂料及印刷油墨工业的客户提供了多样化的选择。除消泡剂和催干剂外,其添加剂产品还包括润湿剂、分散剂、流动性助剂、基层润湿剂和疏水型助剂,辅助树脂、纳米树脂和特种树脂也被加入了产品组合。(施嘉)