

AgY 和 AgMgY 吸附剂吸附脱硫性能的考察

时雪梅¹, 刘 民¹, 郭新闻¹, 宋春山^{1,2}

(1. 大连理工大学化工学院催化化学与工程系, 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024;
2. 美国宾夕法尼亚州立大学能源与地球环境工程系能源研究所, 宾夕法尼亚 16802)

摘要: 采用液相离子交换法制备一系列 AgY 和 AgMgY 吸附剂。以噻吩的正辛烷溶液为模型化合物, 在小型固定床上考察不同浓度硝酸银和硝酸镁制备的 AgY 单金属吸附剂和 AgMgY 双金属吸附剂的吸附脱硫性能。结果表明: 当 Ag⁺ 为 0.30 mol/L、Mg²⁺ 为 0.15 mol/L 时, 吸附剂的脱硫能力最佳。从穿透曲线可看出: 每克 AgY、AgMgY 吸附剂的最大处理量分别为 72、120 mL 汽油, AgMgY 双金属吸附剂的脱硫性能明显好于 AgY 单金属吸附剂。通过 X 射线衍射仪 (XRD)、X 射线荧光光谱仪 (XRF)、程序升温还原 (TPR) 和傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR) 等对吸附剂进行表征, 发现 Mg²⁺ 的存在 (作为一种助剂) 提高了吸附剂的 L 酸含量并使其还原性增强, 更有利于吸附。经过再生后的吸附剂, 其脱硫能力较新鲜吸附剂相比没有明显的下降。

关键词: 噻吩; AgY; AgMgY; 吸附脱硫

中图分类号: TE624.55

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)08-0050-04

Investigation of adsorption desulfurization of gasoline by AgY and AgMgY adsorbents

SHI Xue-mei¹, LIU Min¹, GUO Xin-wen¹, SONG Chun-shan^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Department of Catalysis Chemistry and Engineering, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. Department of Energy and Geo-Environmental Engineering, Energy Institute, Pennsylvania State University, Pennsylvania 16802, USA)

Abstract: AgY and AgMgY adsorbents are prepared by liquid ion-exchange method. The effect of concentration of AgNO₃ and Mg(NO₃)₂ on the adsorption desulfurization of AgY and AgMgY is investigated by small fixed bed using thiophene in the *n*-hexane as model gasoline. The results show that, the best adsorption desulfurization can be obtained with 0.3 mol/L of the concentration of Ag⁺ solution and 0.15 mol/L of the concentration of Mg²⁺ solution. It also can be seen from the breakthrough curve that the maximum treatment capacity of AgY and AgMgY is 72 mL/g and 120 mL/g. The adsorption desulfurization property of AgMgY is much better than that of AgY. The adsorbents are characterized by XRD, XRF, TPR, FT-IR, and so on. The presence of Mg²⁺ as a co-catalyst helps to increase the content of Lewis acidity and enhance its reduction ability which is beneficial to improve the adsorption desulfurization. Adsorption capacity of the used adsorbents is not descended comparing with new adsorbents.

Key words: thiophene; AgY; AgMgY; adsorption desulfurization

当今社会, 汽车尾气对环境的污染越来越严重^[1], 因此开展燃料油脱硫技术的研究, 生产符合标准的清洁燃料油具有重要的意义。目前主要的脱硫方法为加氢脱硫和非加氢脱硫。前者^[2]不仅需要高温、高压而且还需要大量的载气, 并且很难脱除 4,6-二甲基噻吩等大分子化合物; 后者主要包括吸附脱硫^[3-9]、氧化脱硫^[10]、生物脱硫和萃取脱硫^[11]等, 其中吸附脱硫不需要高温、高压同时也不用 H₂ 作载气, 从而节省了大量的能源, 因此成为目前有潜力的脱硫方法之一。Zinnen 等^[12] 在早期的研究中把 Cu⁺、Zn²⁺ 和 Ag⁺ 负载在 X 和 Y 分子筛上, 用于脱硫, 辛烷值几乎没有损失; Yang 等和 Maldonado 等通过液相离子交换法制备了 Cu(I)Y 和 Ag(I)Y (π -Complexation) 吸附剂, 具有很好的吸附选择

性^[13-15]; Velu 等^[16] 还发现 K-NiY 吸附剂同样具有很好的脱硫性能。但到目前为止, 关于 AgMgY 吸附剂在汽油吸附脱硫方面的报道很少。

笔者采用液相离子交换法制备了 AgY 和 AgMgY 吸附剂, 通过 XRD、XRF、TPR 和 FT-IR 等对吸附剂进行表征, 并通过脱硫实验优化出最佳离子浓度的 AgY 和 AgMgY 吸附剂。

1 实验部分

1.1 吸附剂的制备

NaY 分子筛 (SiO₂/Al₂O₃ = 2.3, 购自山东齐鲁石化公司) 为母体。NH₄Y 分子筛制备: NaY 分子筛与 0.4 mol/L NH₄NO₃ 溶液 [NaY 分子筛质量 (g): 溶液体积 (mL) = 1:10] 80℃ 下搅拌 2 h, 过滤并用去

收稿日期: 2011-04-22

作者简介: 时雪梅 (1984-), 女, 硕士生; 郭新闻 (1967-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事分子筛催化的研究, 0411-84986133, guoxw@dlut.edu.cn。

离子水洗至 pH = 7, 120℃ 烘干 12 h, 同样条件下再处理 2 次^[17]。AgY 吸附剂制备: NH₄Y 分子筛与一定浓度 AgNO₃ 溶液 (1:10) 30℃ 下交换 4 h, 去离子水洗至滤液 pH = 7, 120℃ 下烘干 12 h, 450℃ 马弗炉中焙烧 6 h。AgMgY 吸附剂制备: 用不同浓度 Mg²⁺ 对 NH₄Y 分子筛进行改性, 再用 0.3 mol/L AgNO₃ 溶液 30℃ 下交换 4 h, 去离子水洗至滤液 pH = 7, 120℃ 烘干 12 h, 450℃ 马弗炉中焙烧 6 h。

1.2 主要原料

模拟化合物组成如表 1 所示。甲苯、噻吩、Mg(NO₃)₂ 和 AgNO₃ 均为分析纯试剂, 购自国药集团化学试剂有限公司。

表 1 模型化合物的组成

模型化合物	噻吩(T)/ppm S	甲苯质量分数/%
模型化合物 1	413	0
模型化合物 2	413	1
模型化合物 3	413	5

1.3 表征

吸附剂的 XRD 采用 Rigaku D/max -2400 型 X 射线衍射仪测定, Cu K_α 辐射, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描范围 2θ = 5° ~ 50°; 吸附剂化学组成由德国 SRD3400 型 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 测定; 吸附剂的分散性和还原性由程序升温还原 (H₂-TPR) 测定, 吸附剂放入 U 型管中, 200℃ 高纯氩气 (40 mL/min) 吹扫 1 h, 降至室温, 切换成 10% H₂/Ar 还原气, 40 mL/min 的速度继续吹扫, 待基线平稳, 以 10℃/min 升至 900℃, 同时记录氢信号的变化; 采用德国 Bruker 公司 EQUINOX55 型傅里叶变换红外光谱仪测定吸附剂的酸中心类型及分布, 扫描范围 4 000 ~ 400 cm⁻¹。

1.4 固定床吸附反应器

在固定床反应器上评价吸附剂的脱硫能力。吸附剂放入 450℃ 的马弗炉中脱水 4 h 后, 装入反应器评价脱硫性能, 采用中国姜堰高科 ZWK22001 型微机硫氯分析仪测定硫含量。吸附温度: 75℃, 液时空速 (LHSV): 8.4 h⁻¹。

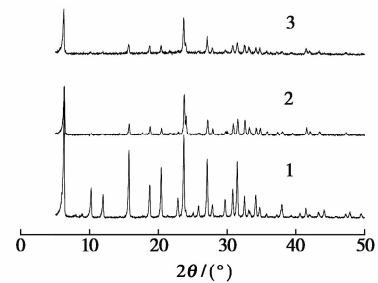
2 结果与讨论

2.1 吸附剂的表征结果

2.1.1 XRD 表征

图 1 为 NH₄Y、AgY 和 AgMgY 吸附剂的 XRD 谱图 (2θ = 5° ~ 50°), 可看出经 Ag⁺、Mg²⁺ 改性后的吸

附剂基本保持 Y 分子筛的特征峰, 说明吸附剂拓扑结构没有变化, 但结晶度大大下降。AgY 和 AgMgY 吸附剂的结晶度分别降为 NH₄Y 分子筛的 35% 和 33%。导致结晶度下降的可能原因是: ① 吸附剂经高温处理后发生了晶格塌陷导致相对结晶度下降; ② Y 分子筛在交换过程中可能发生了一定的脱铝现象 (如表 2 所示)。AgY 和 AgMgY 吸附剂在 10° ~ 15° 没有衍射峰, XRD 谱图中也没有观察到单质 Ag、Ag₂O 和 MgO 的衍射峰, 表明 Ag⁺ 和 Mg²⁺ 在 Y 型分子筛上呈高度分散状态。



1—NH₄Y; 2—AgY; 3—AgMgY

图 1 吸附剂的 XRD 谱图

表 2 吸附剂的化学组成

样品	化学组成 (质量分数)/%					M ⁿ⁺ /Al ³⁺ 摩尔比		
	Si	Al	Na	Mg	Ag	Ag ⁺ / Al ³⁺	Mg ²⁺ / Al ³⁺	SiO ₂ / Al ₂ O ₃
NH ₄ Y	32.39	13.24	3.83	—	—	—	—	4.7
AgY	22.68	8.89	3.35	—	29.50	0.86	—	4.9
AgMgY	25.57	9.42	0.56	0.34	25.57	0.68	0.04	5.2

2.1.2 XRF 表征

吸附剂的元素组成如表 2 所示。NH₄Y 分子筛的 SiO₂/Al₂O₃ 为 4.7, AgY 吸附剂的 SiO₂/Al₂O₃ 为 4.9, AgMgY 吸附剂的 SiO₂/Al₂O₃ 为 5.2, 说明经改性吸附剂发生了一定程度的脱铝。

2.1.3 H₂-TPR 表征

图 2 为吸附剂样品的 H₂-TPR 谱图, 可以看出 AgY 吸附剂有 3 个还原峰, 分别出现在 100、400℃ 和 750℃, 说明它具有 3 种化学环境, 而 AgMgY 吸附剂只有 2 个还原峰, 分别出现在 100℃ 和 400℃。100℃ 左右出现的峰为 AgO 的还原峰 (硝酸银分解先生成 AgO, AgO 再分解生成 Ag₂O 和 O₂), 400℃ 左右出现的峰为 Ag₂O 的还原峰。AgMgY 双金属吸附剂和 AgY 单金属吸附剂相比, 400℃ 左右出现的还原峰向高温方向移动 (大约 10℃), 且峰面积大幅度下降, 峰宽变宽, 可知加入 Mg²⁺ 后, 提高了吸附剂的

低温活性^[18];AgMgY 吸附剂在 750℃ 几乎没有还原峰,说明 Mg²⁺ 的存在作为一种助剂提高了活性组分的还原性^[16]。

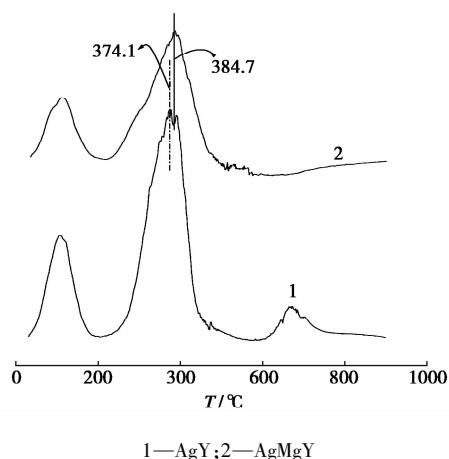


图 2 吸附剂的 H₂-TPR 谱图

2.1.4 FT-IR 表征

图 3 为吸附剂样品的 FT-IR 光谱,首先吡啶常温吸附 5~10 min,然后分别在 150℃ 和 450℃ 下脱附。从图 3 和表 3 都可以看出脱附温度无论是 150℃ 还是 450℃,都有如下趋势: B 酸, AgY > AgMgY; L 酸, AgMgY > AgY; L 酸/B 酸, AgMgY > AgY。其可能原因是:金属 Mg²⁺ 是电子接受体,它的存在覆盖了 Y 分子筛孔道上的部分 B 酸中心,使 B 酸酸量大幅度减少, L 酸酸量明显增加,这与早期的研究结果一致^[19]。

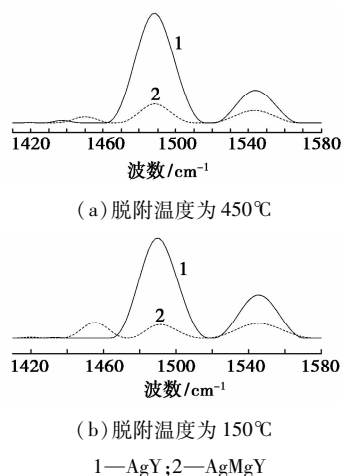


图 3 吸附剂的 FT-IR 谱图

表 3 吸附剂在不同温度下的 L 酸和 B 酸的比值

样品	脱附温度/℃	L 酸/B 酸
AgY	150	0.0329
	450	0.0030
AgMgY	150	0.3308
	450	0.6790

2.2 Ag⁺ 浓度的影响

图 4 为 AgY 单金属吸附剂对模拟化合物的吸附脱硫性能,从图 4 中可以看出:随着 Ag⁺ 浓度增加,吸附脱硫能力先增加后降低。从穿透曲线也可看出:Ag⁺ 浓度为 0.30 mol/L 时,此时吸附能力最大,1 g 吸附剂能得到 72 mL 的无硫汽油(硫含量在 1 × 10⁻⁶ 以下)。AgY 分子筛具有很好的脱硫性能,因为它不仅利用了范德华力进行了物理吸附(NH₄Y 分子筛脱硫只是简单的物理吸附),而且还利用了 Ag⁺ 和噻吩之间形成 π-络合键吸附噻吩中的硫^[15](π-络合键的作用一般比范德华力大,它的存在大大提高了 AgY 吸附剂的脱硫性能)。

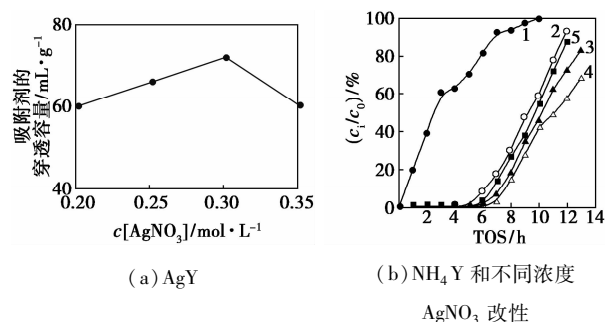


图 4 不同浓度 Ag⁺ 改性的吸附剂对脱硫性能的影响

2.3 Mg²⁺ 浓度的影响

AgMgY 双金属吸附剂模拟汽油中脱除噻吩的能力如图 5 所示,随着 Mg²⁺ 浓度的增加,脱硫能力先增加后降低。从穿透曲线看出:Mg²⁺ 浓度为 0.15 mol/L, Ag⁺ 浓度为 0.30 mol/L 时,脱硫能力最大,此时 1 g 吸附剂能处理 120 mL 的无硫汽油, AgMgY 双金属吸附剂的脱硫能力明显好于 AgY 单金属吸附剂。可能原因是:① AgMgY 吸附剂的 L 酸含量远

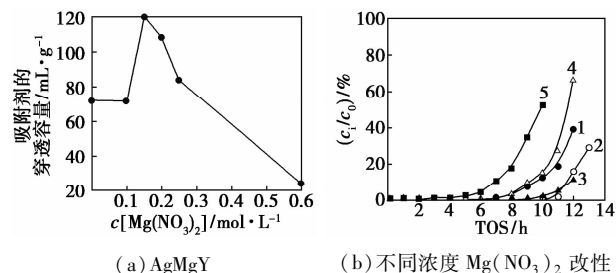


图 5 不同浓度 Mg²⁺ 改性对吸附剂脱硫性能的影响

大于AgY吸附剂,说明高的L酸含量对吸附脱除噻吩中的硫更有利(因为噻吩是一种L碱);②双金属吸附剂的吸附量比单金属吸附剂的吸附量高,可能是双金属之间发生了协同的作用,增强了吸附效果^[7];③Mg²⁺的存在提高吸附剂对酸性硫化物的吸附能力。

2.4 吸附剂再生性能的考察

AgY和AgMgY吸附剂的再生是在450℃的马弗炉中焙烧6h,其吸附曲线如图6所示,经过6次再生后吸附剂的脱硫能力基本不变,说明此吸附剂具有很好的再生性能。

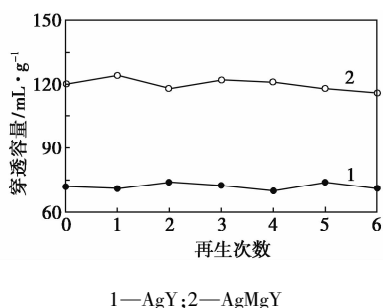


图6 新鲜和再生后的AgY和AgMgY吸附剂的穿透曲线

3 结语

(1) AgMgY双金属吸附剂的脱硫能力明显好于AgY单金属吸附剂,Mg²⁺的存在作为一种助剂,大大提高了低温活性。

(2) AgY和AgMgY吸附剂都具有很好的再生性能,分别经过6次连续再生,其脱硫能力几乎都没有下降。

参考文献

- [1] Ma X L, Sun L, Song C S. 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.
- [2] Zhao X B, Guo X W, Wang X S. Characterization of modified nanoscale ZSM-5 catalyst and its application in FCC gasoline upgrading process [J]. *Energy Fuels*, 2006, 20(4): 1388–1391.
- [3] 赵晓波, 郭新闻, 王祥生. 改性纳米HZSM-5催化剂在FCC汽油改制中的应用 [J]. *石油学报: 石油加工*, 2006, 22(6): 20–23.
- [4] Ma X L, Velu S, Kim J H, *et al.* Deep desulfurization of gasoline by selective adsorption over solid adsorbents and impact of analytical methods on ppm-level sulfur quantification for fuel cell applications [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, 56(1/2): 137–147.
- [5] Velu S, Ma X L, Song C S. Selective adsorption for removing sulfur from jet fuel over zeolite-based adsorbents [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2003, 42(21): 5293–5304.
- [6] Song C S. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel [J]. *Catalysis Today*, 2003, 86(1/2/3/4): 211–263.
- [7] Zhang J C, Song L F, Hu J Y, *et al.* Investigation on gasoline deep desulfurization for fuel cell applications [J]. *Energy Convers Manage*, 2005, 46(1): 1–9.
- [8] Yang R T, Hernandez-Maldonado A J, Cannella W. Desulfurization of transportation fuels with zeolite under ambient conditions [J]. *Science*, 2003, 301(5629): 79–81.
- [9] Xue M, Chitrakar R, Sakane K, *et al.* Preparation of cerium loaded Y-zeolites for removal of organic sulfur compounds from hydrodesulfurized gasoline and diesel oil [J]. *Colloid Interface Sci*, 2006, 298(2): 535–542.
- [10] Aleander V A, Elena V F, Andrey Z L, *et al.* Vanadium peroxocomplexes as oxidation catalysts of sulfur organic compounds by hydrogen peroxide in bi-phase systems [J]. *Catalysis Today*, 2003, 78(1/2/3/4): 319–325.
- [11] Zhang S G, Zhang Q L, Zhang Z C. Extractive desulfurization and denitrogenation of fuels using ionic liquids [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2004, 43(2): 614–622.
- [12] Zinnen H A, Nemeth L T, Holmgren J R, *et al.* Removal of organic sulfur compounds from FCC gasoline using regenerable adsorbents: US, 19970998931 [P]. 1998–12–01.
- [13] Yang R T, Takahashi A, Yang F H. New sorbents for desulfurization of liquid fuels by π -complexation [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2001, 40(24): 6236–6239.
- [14] Maldonado A H, Yang R T. Desulfurization of commercial liquid fuels by selective adsorption via π -complexation with Cu(I)-Y zeolite [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2003, 42(13): 3103–3110.
- [15] Maldonado A H, Yang R T. Desulfurization of liquid fuels by adsorption via π -complexation with Cu(I)-Y and Ag(I)-Y zeolites [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2003, 42(1): 123–129.
- [16] Velu S, Song C S, Engelhard M, *et al.* Adsorptive removal of organic sulfur compounds from jet fuel over K-exchanged NiY zeolites prepared by impregnation and ion exchange [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2005, 44(15): 5740–5749.
- [17] Tian F P, Wu W C, Jiang Z X, *et al.* The study of thiophene adsorption on to La(III)-exchanged zeolite NaY by FT-IR spectroscopy [J]. *Colloid Inter Sci*, 2006, 301(2): 395–401.
- [18] Weaver J F, Hoflund G B. Surface characterization study of the thermal decomposition AgO [J]. *J Phys Chem*, 1994, 98(34): 8519–8524.
- [19] Abuzied B M, Schwieger W, Unger A. Nitrous oxide decomposition over transition metal exchanged ZSM-5 zeolites prepared by the solid-state ion-exchange method [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 84(1/2): 277–288. ■