

负载型层柱黏土对模拟柴油中二苯并噻吩选择吸附性能的研究

王琪莹, 刘自力, 邹汉波, 吴俊荣, 林维明

(广州大学化学化工学院, 广东 广州 510006)

摘要:用钠基蒙脱土合成了钛层柱黏土(Ti-PILCs),以合成的Ti-PILCs为载体负载过渡金属制备了层柱黏土吸附剂,研究了对二苯并噻吩/正己烷模拟柴油体系的选择吸附性能。Ti-PILCs对二苯并噻吩具有一定的选择吸附能力;Ti-PILCs负载Ag、Zn、Cu或Ni等过渡金属后显著提高了选择吸附性能。采用浸渍法负载Zn,Zn负载量为0.5%(质量分数)、400℃焙烧的Zn/Ti-PILCs可达到最佳的吸附效果,DBT去除率达90.6%。Zn/Ti-PILCs吸附后经加热可多次再生,其再生吸附性能良好。

关键词:层柱黏土;二苯并噻吩;脱硫;吸附剂

中图分类号:TE626.24

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2009)05-0040-03

Selective adsorption of DBT by pillared clays from model diesel oil

WANG Qi-ying, LIU Zi-li, ZOU Han-bo, WU Jun-rong, LIN Wei-ming

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Pillared clays Ti-PILCs are synthesized from Na-Mt. Ti-PILCs doped with transition metal are studied as adsorbents for selective adsorption of DBT from model diesel oil. Ti-PILCs has some selective adsorption ability, and after doped with Ag, Zn, Cu or Ni its selective adsorption capability can be improved. The incipient wetness impregnated Zn/Ti-PILCs with 0.5% mass ratio of Zn and calcined at 400°C has the best performance among them. After the treatment the DBT removal rate can reach 90.6%. And Zn/Ti-PILCs can be regenerated by heating with a good adsorptive capacity.

Key words: PILCs; dibenzothiophene; desulfurization; adsorbent

噻吩类硫化物尤其是大分子的苯并噻吩(BT)和二苯并噻吩(DBT)是柴油中的主要含硫化合物,用传统的加氢脱硫方法难以脱除,吸附脱硫是非加氢脱硫技术的研究热点。已开发的吸附剂载体有活性炭、分子筛^[1-2]和金属氧化物,活性炭和分子筛吸附效果较好,但存在成本较高以及回收困难等问题,而金属氧化物则由于比表面低,吸附效果有待改进。层柱黏土(PILCs)是一种新型的类分子筛多孔固体复合材料,其原料天然黏土储量丰富,廉价易得。前期研究工作表明层柱黏土具有中孔孔径(2 nm或以上)、较大的比表面、适当酸性和热稳定性^[3],其孔径适合于DBT等大分子反应物和产物的进出,且孔径可调控。笔者用合成的Ti-PILCs层柱黏土制备吸附剂,研究了对模拟柴油中二苯并噻吩的吸附性能,期望可用于柴油深度脱硫。

1 实验部分

1.1 吸附剂的制备

原料黏土为信阳蒙脱土厂生产的钠基蒙脱土

(Na-Mt),交换容量(CEC)为80 mmol/(100 g),使用前经110℃烘干。常温下,将TiCl₄滴入HCl溶液中,搅拌,室温老化,制得Ti柱化剂溶液。将钠基蒙脱土配成土液,按一定的Ti/土比,室温下将柱化剂滴入土液,搅拌反应,静置。过滤洗涤至无Cl⁻,干燥焙烧得到层柱黏土Ti-PILCs。

(1)浸渍法制备吸附剂:按照设定的金属活性组分负载量,用金属硝酸盐溶液等体积浸渍层柱黏土2 h、100℃干燥5 h、400℃焙烧5 h,得到浸渍法制备吸附剂,记为金属/Ti-PILCs。

(2)离子交换法制备吸附剂:以合成的Ti-PILCs为载体,加入金属硝酸盐溶液,用氨水调节至pH为7,在50℃下搅拌反应6 h,过滤洗涤,100℃干燥5 h、400℃焙烧5 h得离子交换法制备的吸附剂。

(3)柱化剂中加入金属法制备吸附剂:在Ti-PILCs的合成过程中,按一定的金属离子负载量,将金属硝酸盐溶液加入到柱化剂中,再进行层柱黏土的合成,制备出层柱黏土吸附剂。

收稿日期:2009-02-18

基金项目:国家自然科学基金(20776031);广州市属高校科技计划项目(08C076)

作者简介:王琪莹(1973-),女,博士,副教授,主要从事环境催化和精细化工方面的研究,gzdxwqy@163.com。

1.2 吸附脱硫活性评价

室温下配制初始硫浓度为 10 mmol/L 的二苯并噻吩/正辛烷溶液。量取一定量的二苯并噻吩/正辛烷溶液于试管内,在试管内加入一定量制备的吸附剂,搅拌,室温下吸附一段时间后,经离心分离后测定溶液中的 DBT 含量。

吸附剂再生实验:当一次吸附过程结束,吸附剂经离心分离,在 100℃ 下干燥 1 h,350℃ 焙烧 1 h,使吸附剂再生。再生的吸附剂在相同的条件下再次进行吸附脱硫过程。

硫含量的检测:二苯并噻吩/正辛烷溶液稀释 50 倍后用紫外分光光度计检测其中的 DBT 含量。

2 结果与讨论

2.1 负载不同过渡金属的 Ti-PILCs 的吸附脱硫性能

以合成的 Ti-PILCs 为载体,用浸渍法负载过渡金属(金属负载量为质量分数 2.5%),制备一系列负载金属吸附剂 Ag/Ti-PILCs、Zn/Ti-PILCs、Cu/Ti-PILCs、Ni/Ti-PILCs、Fe/Ti-PILCs、Co/Ti-PILCs。在模拟柴油/吸附剂比为 5 mL/g 时,在静态吸附条件下考察了吸附剂的吸附脱硫性能,并与钠基土和 Ti-PILCs 的吸附性能作了对比,结果如图 1。结果显示,钠基蒙脱土对模拟柴油中的二苯并噻吩不具备选择吸附性能。钠基土经 TiO₂ 插层柱撑后,合成的 Ti-PILCs 具有一定的选择吸附脱硫性能,其吸附

脱硫率为 57%。二苯并噻吩的动力学直径约为 1.7 nm,接近中孔区^[4],钠基蒙脱土的孔径和比表面太小,对 DBT 没有选择吸附性能。而钠基土经 TiO₂ 插层柱撑后合成的 Ti-PILCs,其孔道结构发生了改变,其层间距增加,孔径变大^[3]。Ti-PILCs 对大分子的 DBT 具有一定的选择吸附性能,除了与其形成的层柱状孔道结构有关,还说明层间的 TiO₂ 柱子对 DBT 硫化物具有一定的选择吸附能力。Ti-PILCs 负载过渡金属 Ag、Zn 或 Cu 后,其吸附脱硫率显著增加,而不同过渡金属的选择吸附活性有明显差别,其中 Ag/Ti-PILCs 的吸附性能最好,其次是 Zn/Ti-PILCs,而 Fe/Ti-PILCs 的吸附脱硫率反而降低。其原因可能是不同过渡金属使得 Ti-PILCs 表面的局部酸碱性质发生了变化,不同过渡金属离子其酸碱度不同,使得对硫化物的吸附能力不同^[4]。此结果与以活性炭为载体负载过渡金属的吸附剂的吸附性能相似^[4]。Ag 成本偏高,在后续实验中采用 Zn/Ti-PILCs 作进一步的研究。

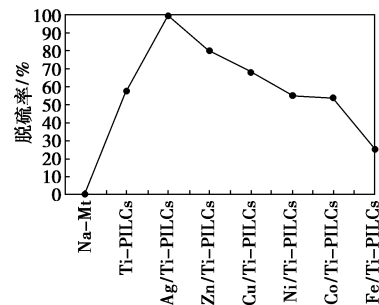


图 1 负载不同金属的 Ti-PILCs 的吸附脱硫性能

(上接第 39 页)

和 H-O-BAF 各池 HRT 分别为 10、6、3 h 左右下,取得良好实验效果。该组合工艺对废水 COD、色度和总铬的去除率分别达到 72.8%、80.0% 和 66.6%,处理出水水质完全达到地方规定的二级排放标准(DB 44/56—2003)。水解酸化工艺在降低成本的前提下可提高废水的可生化性,而 BAF 工艺具有处理时间短、抗冲击能力强、出水水质好等特点,故 H-O-BAF 组合工艺处理效果好、成本低,适合皮革废水处理。

参考文献

- [1] 郑永东,白端超.物化-生化工艺处理皮革废水[J].工业用水与废水,2001,32(5):52-54.
- [2] 郑新萍.混凝沉降-生物膜法处理制革废水[J].环境技术,2004,(4):18-22.
- [3] Song Z, Williams C J, Edyvean R G J. Sedimentation of tannery wastewater[J]. Wat Res, 2000, 34(7): 2171-2176.

- [4] Song Z, William C J, Edyvean R G J. Treatment of tannery wastewater by chemical coagulation[J]. Desalination, 2004, 164: 249-259.
- [5] 马莉,张新申.制革工业综合废水生物处理的研究进展[J].皮革科学与工程,2006,16(2):65-71.
- [6] 李桂菊.生物法处理制革废水[J].皮革化工,2005,22(2):34-37.
- [7] 吴浩汀.制革工业废水处理技术及工程实例[M].北京:化学工业出版社,2002.
- [8] Lefebvre O, Vasudevan N, Torrijos M, et al. Halophilic biological treatment of tannery soak liquor in a sequencing batch reactor[J]. Water Res, 2005, 39: 1471-1480.
- [9] Stephenson T, Mann A, Upton J. The small footprint wastewater treatment process[J]. Chem Ind, 1993, 14: 533-536.
- [10] 崔福义,张兵,唐利.曝气生物滤池技术研究与进展[J].环境污染治理技术与设备,2005,6(10):1-7.
- [11] 谢文玉,钟理,陈建军.炼油厂轻度污染废水净化回用中试研究[J].现代化工,2006,26(11):50-53.
- [12] 谢文玉,钟理,陈建军,等.用循环曝气生物滤池工艺处理炼油碱渣废水[J].化工学报,2008,59(1):214-220. ■

2.2 金属负载方法对选择吸附性能的影响

分别用浸渍法、离子交换法和在柱化剂中加入金属的方法制备了 Zn/Ti-PILCs (Zn 负载量为 2.5% 质量分数), 考察了金属负载方法对 Zn/Ti-PILCs 吸附脱硫性能的影响, 结果是吸附脱硫率分别为 80.1%、71.6%、68.3%, 浸渍法效果最好。而经焙烧处理过的层柱黏土 Ti-PILCs 上可供交换的离子很少, 经离子交换负载上的金属很有限, 吸附活性位不足, 降低了离子交换法吸附剂的吸附性能。在柱化剂中加入金属法中, 过渡金属离子和聚合羟基 Ti 离子之间存在竞争离子交换, 使引入的过渡金属离子过少, 且竞争离子交换还会使 Ti-PILCs 层柱孔结构的生成不完善, 导致吸附活性的降低。

2.3 金属负载量对 Zn/Ti-PILCs 吸附脱硫性能的影响

制备了不同锌负载量的 Zn/Ti-PILCs, 考察了金属负载量对 Zn/Ti-PILCs 吸附脱硫性能的影响, 结果如图 2。锌负载量为 0.5% 质量分数时, Zn/Ti-PILCs 的吸附性能最好, 吸附脱硫率达 90.6%。当锌负载量高于或低于 0.5% 质量分数时, 随负载量的增加或减少, Zn/Ti-PILCs 的吸附脱硫性能逐渐变差。这可能是由于金属负载量的改变, 会引起金属物种存在形式发生改变。过低的 Zn 负载量, 不足以在载体表面形成足够的吸附活性位, 而过高会使金属聚集成团聚物, 影响活性组分的分散度, 使得可利用的吸附活性位减少^[3]。

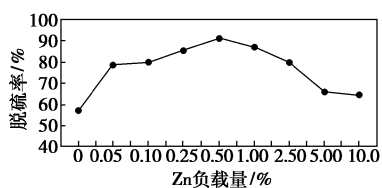


图 2 锌负载量对 Zn/Ti-PILCs 吸附脱硫性能的影响

2.4 焙烧温度对 Zn/Ti-PILCs 吸附脱硫性能的影响

Zn/Ti-PILCs 的焙烧过程影响金属活性组分的分布状态, 还会引起层柱黏土孔结构的改变。考察了焙烧温度对 Zn/Ti-PILCs 选择吸附性能的影响, 结果如图 3。400℃焙烧制备的 Zn/Ti-PILCs 其选择吸附脱硫性能最好, 焙烧温度太低和太高都引起吸附剂吸附活性的降低, 高温焙烧下吸附活性下降尤其显著。这可能是由于过高的焙烧温度, 会引起层柱黏土的部分微孔崩塌, 造成比表面和孔容降低, 还会引起金属组分的烧结, 导致吸附剂吸附性能的显

著降低。而过低的焙烧温度会使金属活性组分活化不完全, 也引起了吸附剂吸附性能的降低。合适的焙烧温度(400℃)可以使过渡金属组分在层柱黏土的内表面充分分散及活化, 从而使吸附剂具有最佳的选择吸附性能。

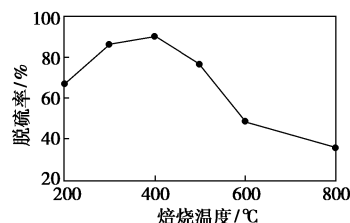


图 3 焙烧温度对 Zn/Ti-PILCs 吸附脱硫性能的影响

2.5 Zn/Ti-PILCs 再生吸附实验

将 Zn/Ti-PILCs 吸附剂在吸附反应结束后经加热再生, 考察了其多次再生后的吸附脱硫性能, 结果显示 Zn/Ti-PILCs 吸附剂经二次再生循环使用, 脱硫率为 88.9%, 较初次应用的 90.6% 仅下降 1.87%。说明 Zn/Ti-PILCs 吸附剂只需简单加热再生就能再次活化并重新应用, 有很好的应用前景。

3 结语

用 Ti-PILCs 为载体负载过渡金属, 制备出对模拟柴油中的二苯并噻吩具有选择吸附性能的吸附剂。Ti-PILCs 上负载 Ag、Zn、Cu 显著提高了吸附脱硫性能, 而负载 Ni、Fe、Co 则使吸附脱硫性能降低。Zn/Ti-PILCs 上合适的锌负载量为 0.5% 质量分数; 浸渍法制备的 Zn/Ti-PILCs 吸附性能比离子交换法和柱化剂中加入金属法好; 400℃焙烧的 Zn/Ti-PILCs 其吸附脱硫性能最好。Zn/Ti-PILCs 可以进行加热再生。

参考文献

- [1] Yang R T, Hernandez-Maldonado A J, Yang F H. Desulfurization of transportation fuels with zeolites under ambient conditions[J]. Science, 2003, 301: 79 - 81.
- [2] Hernández-Maldonado A J, Yang F H, Qi Gongshin, et al. Desulfurization of transportation fuels by π -complexation sorbents: Cu(I)-, Ni(II)-, and Zn(II)-zeolites[J]. Applied Catalysis B: Environmental[J]. 2005, 56: 111 - 126.
- [3] 王琪莹, 林维明, 等. 交联黏土合成及其在 C₃H₆ 选择性催化还原 NO_x 中的应用研究[J]. 高校化学工程学报, 2006, 20(4): 598 - 603.
- [4] 余谟鑫, 李忠, 夏启斌, 等. 活性炭表面负载金属离子对其吸附苯并噻吩的影响[J]. 化工学报, 2006, 58(8): 1943 - 1948. ■