

改性 MCM-22 分子筛吸附脱除油品中二氯甲烷的研究

刘卫兵, 邹滢*, 刘宁强

(华东理工大学石油加工研究所, 上海 200237)

摘要:采用离子交换法制备了不同金属离子(Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{3+})改性的 MCM-22 分子筛。采用 XRD、 NH_3 -TPD 和 BET 对吸附剂进行了表征,同时,考察了 MCM-22 分子筛经不同金属离子改性后作为吸附剂对模型化合物的脱氯性能,优化了吸附剂的活化条件,并在吸附试验中研究了最优吸附剂吸附二氯甲烷的动力学和吸附活化能。结果表明,吸附剂的最优活化温度及时间分别为 450℃ 和 4 h。脱氯效果顺序为: NiMCM-22 > CoMCM-22 > FeMCM-22 > MCM-22,最优吸附剂 NiMCM-22 分子筛上吸附动力学可用拟二级动力学进行较好的描述,吸附过程以化学吸附为主。

关键词:油品;二氯甲烷;脱氯;MCM-22 分子筛

中图分类号:TE624

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)04-0108-04

Adsorption of dichloromethane from oil with modified MCM-22 zeolites

LIU Wei-bing, ZOU Ying*, LIU Ning-qiang

(Petroleum Processing Research Center, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: The modified MCM-22 zeolites are prepared by ion exchanging with Ni^{2+} , Co^{2+} and Fe^{3+} ions and characterized by XRD, NH_3 -TPD and BET. The dechlorination performance of the obtained adsorbents, MCM-22 zeolites modified with metal ions, is studied. The activation conditions of the adsorbents are optimized. The dynamics of dichloromethane and adsorption activation energy of the optimal adsorbents are also investigated. The results show that the optimal activation temperature and activation time are 450℃ and 4 hours, respectively. The dechlorination performance of the modified adsorbents is found to follow the order: NiMCM-22 > CoMCM-22 > FeMCM-22 > MCM-22. The adsorption dynamics of NiMCM-22 appears to be pseudo-second order equation and the adsorption process is chemical adsorption.

Key words: oil; dichloromethane; dechlorination; MCM-22 zeolite

催化重整工艺过程中的氯腐蚀问题一直是石化行业重点关注的腐蚀问题之一。石脑油作为催化重整的原料,其含有的氯化物主要来源于采油过程中添加的以氯代烃为主的采油助剂^[1-2]。通过对石脑油中的有机氯化物形态及质量分数分析发现,石脑油中存在的有机氯化物主要为 1,2-二氯丙烷、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、四氯乙烷等^[3-4]。这些有机氯化物不溶于水,热稳定性好,很难在电脱盐中被脱除。在重整预加氢过程中这些有机氯化物易生成氯化氢,形成 $\text{HCl} + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ 腐蚀体系,腐蚀生产设备;与 NH_3 反应生成 NH_4Cl ,堵塞管道;与催化剂中的某些物质形成低熔点或易挥发的表面化合物,从而使催化剂永久失活^[5-6]。

近年来,采用吸附法脱除石脑油中有机氯化物的报道不断增多,其中以活性炭和分子筛等吸附剂为主,在分子筛系列中主要报道了 Y 型分子筛和 X 型分子筛^[7-11]。而对于 MCM-22 型分子筛在有机

氯化物吸附方面的研究报道还很少见。MCM-22 分子筛具有 2 种相互独立的十元环孔道体系,其中 1 种孔道体系内包含了大量的十二元环超笼和超笼通过重合形成的六元环的半超笼结构^[12-13]。这种复杂的孔道结构使 MCM-22 分子筛拥有较高的比表面积和优良的离子交换能力,因而有利于吸附反应的进行。

1 实验部分

1.1 实验试剂及仪器

试剂:MCM-22 分子筛(质量比 $\text{Si}/\text{Al} = 40$)、二氯甲烷、正己烷、硝酸镍、硝酸钴、硝酸铁,以上药品均为分析纯;冰醋酸(优级纯);蒸馏水。

仪器:KY-200 微库仑测定仪;马弗炉;加热搅拌器。

1.2 吸附剂改性

将 MCM-22 分子筛在马弗炉中活化后得

MCM-22 分子筛, 记为 MCM-22; 称取已活化的 MCM-22 分子筛 5 g, 加入 50 mL 0.1 mol/L 的硝酸盐溶液, 80℃ 搅拌 4 h, 冷却至常温后, 按 $n(\text{金属离子}):n(\text{CO}_3^{2-})=1$ 的比例缓慢滴加 0.2 mol/L 的 Na_2CO_3 溶液, 抽滤, 洗涤, 烘干, 活化, 得金属离子改性的分子筛, 即为改性后的吸附剂。记为 MeMCM-22 (Me 为交换的金属离子)。

1.3 吸附剂表征

吸附剂物相及结构采用 D/max 2550VB/PC 型 X 射线衍射仪进行测定; 吸附剂的酸性分布采用 Auto chem. II 2920 全自动程序升温化学吸附仪进行测定; 吸附剂的比表面积和孔径分布采用 ASAP 2010 全自动比表面积及微孔物理吸附仪进行测定, 孔容的计算用 BJH 法, 比表面积的计算用 BET 方法, 孔径分布用 DFT 密度函数方法计算。

1.4 平衡吸附氯容量测定

以正己烷为模型油, 二氯甲烷为有机氯化物, 配制质量浓度为 80 mg/L 的二氯甲烷-正己烷溶液作为吸附实验的模型化合物。取按剂油比 1:40 的比例, 30℃ 恒温吸附 3 h 后取样, 测定溶液中有有机氯的质量浓度, 计算平衡吸附氯容量 Q_e 、脱氯率 ϕ :

$$Q_e = [m_1(C_0 - C_e)/m_2\rho] \times 10^{-3} \quad (1)$$

$$\phi = [(C_0 - C_e)/C_0] \times 100\% \quad (2)$$

式中, m_1 为溶液质量 (g); m_2 为吸附剂质量 (g); ρ 为溶液密度 (g/mL); C_0 为模型化合物的初始有机氯质量浓度 (mg/L); C_e 为吸附平衡时有机氯质量浓度 (mg/L)。

1.5 吸附动力学测定

称取 80 mg/L 的二氯甲烷-正己烷溶液 20 g 于三口烧瓶中, 然后加入 0.5 g 吸附剂, 保持吸附动力学实验过程中温度恒定。每隔 10 min 取样, 测定溶液中有有机氯的质量浓度, 直至其不发生变化, 计算不同时刻二氯甲烷在吸附剂上的吸附量, 确定吸附动力学。

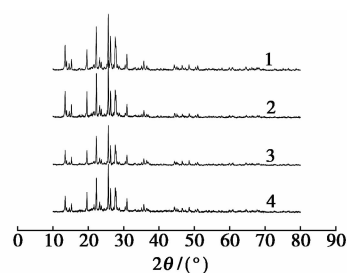
2 结果与讨论

2.1 吸附剂表征

2.1.1 X 射线衍射分析 (XRD)

不同金属离子改性 MCM-22 分子筛的 XRD 谱图如图 1 所示。

由图 1 可见, 经过金属离子 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{3+} 改性后的 MCM-22 分子筛与未改性的 MCM-22 分子筛的 XRD 谱图没有发生明显变化, 在 $2\theta = 22^\circ \sim 24^\circ$ 、 $26^\circ \sim 28^\circ$ 等几处都出现了尖锐的衍射峰, 这是



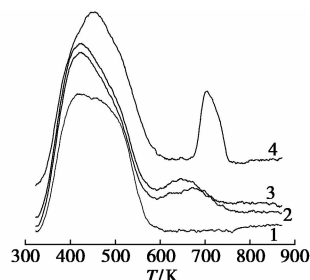
1—MCM-22; 2—FeMCM-22; 3—CoMCM-22; 4—NiMCM-22

图 1 不同金属离子改性 MCM-22 分子筛的 XRD 谱图

MCM-22 分子筛的特征峰, 说明经过金属改性后, 虽然在分子筛的孔道和空腔中引入了金属离子, 但并没有破坏分子筛的结构。进入分子筛骨架中的离子均以平衡骨架电荷的形式存在, 将金属离子负载在 MCM-22 分子筛的结构中。但分子筛的衍射峰强度有所下降, 说明经金属离子改性后分子筛的结晶度降低了, 部分晶体结构被破坏。

2.1.2 氨吸附及程序升温脱附 (NH_3 -TPD)

不同金属改性的 MCM-22 分子筛的 NH_3 -TPD 曲线及结果分别如图 2、表 1 所示。由图 2 可见, 从酸性位上看, MCM-22 分子筛的表面只有弱酸酸性位, 经过金属离子改性后的 MCM-22 分子筛在原有的弱酸酸性位之外, 还出现了不同强度的中强酸酸性位。



1—MCM-22; 2—FeMCM-22; 3—CoMCM-22; 4—NiMCM-22

图 2 不同金属改性的 MCM-22 分子筛的 NH_3 -TPD 曲线

表 1 不同金属改性的 MCM-22 分子筛的 NH_3 -TPD 结果

吸附剂	总酸量/ g	T_1 ①/K	弱酸酸 量/g	T_2 ②/K	中强酸 酸量/g
MCM-22	6.5881	417.65	6.5881	—	—
FeMCM-22	6.2713	428.75	5.9756	694.65	0.2957
CoMCM-22	6.2848	420.15	5.9788	648.15	0.3060
NiMCM-22	7.5622	446.65	6.6980	704.35	0.8642

注: ① T_1 为弱酸酸性位所对应的脱附峰温度; ② T_2 为中强酸酸性位所对应的脱附峰温度。

性位。由表 1 可见,从总酸量上看,FeMCM-22 < CoMCM-22 < MCM-22 < NiMCM-22;从中强酸的酸量上看,FeMCM-22 < CoMCM-22 < NiMCM-22,所以,从 TPD 的结果表明,金属离子改性 MCM-22 分子筛过程中产生了中强酸酸性位。中强酸酸量与负载的金属离子种类有关。

2.1.3 孔结构及比表面分析(BET)

MCM-22 与 NiMCM-22 分子筛的 BET 比表面积及孔容分析数据如表 2 所示。由表 2 中数据可见,经 Ni²⁺ 改性后 NiMCM-22 分子筛的比表面积、孔容及孔径略有下降。这是由于部分的 Ni²⁺ 附着在分子筛表面及孔道附近,以及经过高温活化后,分子筛的骨架出现了轻微坍塌所导致的。

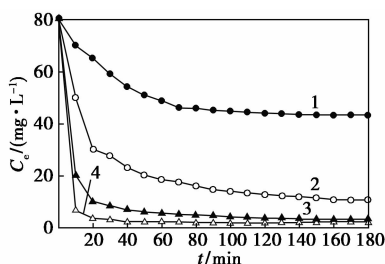
表 2 MCM-22 和 NiMCM-22 分子筛的比表面积及孔结构表征

吸附剂	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/ nm
MCM-22	476	0.58	0.597
NiMCM-22	431	0.53	0.531

2.2 制备条件对吸附剂脱氯效果的影响

2.2.1 金属离子影响

将 Fe³⁺、Co²⁺、Ni²⁺ 金属离子负载到 MCM-22 筛上得到不同金属离子改性的 MCM-22 分子筛吸附剂,450℃ 活化 4 h,分别考察 4 种吸附剂对模型化合物中二氯甲烷的吸附能力,结果如图 3 及表 3 所示。



1—MCM-22;2—FeMCM-22;3—CoMCM-22;4—NiMCM-22

图 3 溶液中有有机氯质量浓度随时间的变化

表 3 不同金属离子交换的 MCM-22 分子筛脱氯效果

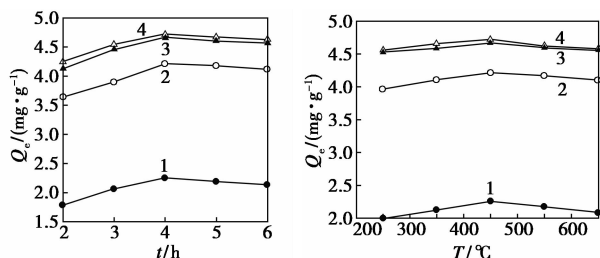
吸附剂	平衡吸附量 Q_e /(mg·g ⁻¹)	氯脱除率 ϕ /%
MCM-22	2.255	46.2
FeMCM-22	4.212	86.5
NiMCM-22	4.778	97.0
CoMCM-22	4.676	96.0

由图 3 可见,金属改性后的吸附剂与未改性的 MCM-22 分子筛相比,初始吸附速率明显加快,能更

快的达到吸附平衡。由表 3 可见,不同金属改性后的平衡吸附氯容量依次是: NiMCM-22 > CoMCM-22 > FeMCM-22 > MCM-22。NiMCM-22 分子筛的脱氯率较未改性的 MCM-22 分子筛的脱氯率提高了 1.1 倍。这是由于经金属离子改性后吸附剂产生了中强酸酸性位,使吸附剂的吸附能力明显增加,所以经过 Fe³⁺、Co²⁺、Ni²⁺ 改性的 MCM-22 分子筛较未改性的分子筛的吸附脱氯能力有了显著提高,且中强酸的酸性越强,吸附剂的吸附脱氯性能越好,所以 NiMCM-22 分子筛具有最佳的吸附脱氯性能。

2.2.2 活化温度和时间影响

选取 250~650℃ 之间的 5 个不同的温度和 2~6 h 之间 5 个不同的时间分别活化 MCM-22、FeMCM-22、CoMCM-22、NiMCM-22 4 种吸附剂,考察其吸附二氯甲烷的性能,结果如图 4 所示。由图 4 中可以看出,随着活化温度及时间的升高,吸附剂对二氯甲烷的吸附容量也随之增加,当活化温度升高至 450℃,活化时间为 4 h 时,吸附剂的吸附容量达到最佳;活化温度及时间继续升高,吸附剂的吸附容量开始下降。这是由于吸附剂表面部分杂质基团在加热过程中分解,释放出表面活性位,在吸附剂表面形成大量微孔,有利于二氯甲烷的吸附,而过高的活化温度和长时间的焙烧会导致吸附剂的骨架发生坍塌,破坏吸附剂的晶体结构,堵塞吸附质的传质通道,从而使吸附剂的吸附能力下降。



(a) 活化时间的影响

(b) 活化温度的影响

1—MCM-22;2—FeMCM-22;3—CoMCM-22;4—NiMCM-22

图 4 活化温度及时间对吸附氯容量的影响

2.3 表观吸附动力学

2.3.1 动力学模型建立

假设二氯甲烷在 NiMCM-22 分子筛上的吸附动力学满足拟二级动力学模型(MCKay 方程),根据 MCKay 方程有:

$$dQ_t/dt = k(Q_e - Q_t)^2 \quad (3)$$

其中, k 为拟二级动力学的吸附平衡常数, $\text{g}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

利用边界条件对式(3)积分可得:

$$t/Q_t = 1/kQ_e^2 + t/Q_e \quad (4)$$

由式(4)可知 t/Q_t 与时间 t 成线性关系,若以 t/Q_t 对 t 作图得一直线,则可通过斜率和截距得到 k 和 Q_e 。

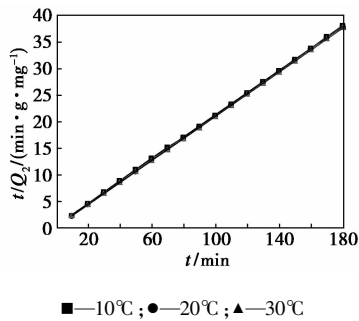


图5 二氯甲烷在NiMCM-22分子筛上吸附的 $(t/Q_t) \sim t$ 曲线

不同温度下,初始浓度为80 mg/L的二氯甲烷-正己烷溶液在NiMCM-22分子筛上的拟二级动力学拟合图形如图5所示,由拟合出来的直线方程可计算出NiMCM-22分子筛吸附二氯甲烷的动力学模型参数,具体数值如表4所示。

表4 二氯甲烷在NiMCM-22分子筛上的拟二级动力学参数

$T/^\circ\text{C}$	$Q_{e,\text{exp}}^{①}$	$Q_{e,\text{cal}}^{②}$	k	R
10	4.719	4.789	0.0957	0.9998
20	4.755	4.790	0.1798	0.9999
30	4.778	4.806	0.3396	0.9997

注:① $Q_{e,\text{exp}}$ 和② $Q_{e,\text{cal}}$ 分别表示为实验所得的平衡吸附量和拟合所得的平衡吸附量。

由图5及表4可知,采用拟二级动力学方程对吸附数据进行线性拟合,得到直线的决定系数 R^2 值大于0.99,说明该线性拟合对数据分析的可信度高,随着温度升高,吸附速率增大,说明温度升高,吸附达到平衡的时间越短。且 $Q_{e,\text{exp}}$ 和 $Q_{e,\text{cal}}$ 的值相差非常小,因此说明拟二级动力学方程能够对二氯甲烷在NiMCM-22分子筛上的吸附过程进行描述。

2.3.2 吸附活化能的计算

根据拟二级动力学模型的速率常数,可以采用Arrhenius方程表示成热力学温度的函数:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (5)$$

式中, k 为拟二级动力学模型速率常数, $\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$, A 为指前因子, E_a 为吸附活化能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $R = 8.413 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 。

对式(5)两端取对数可以得到:

$$\ln k = \ln A + (-E_a/RT) \quad (6)$$

由式(6)可知, $\ln k$ 与 $1/T$ 成线性关系,以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图得一直线,则可通过斜率和截距得到 E_a 和 $\ln A$,如图6所示。

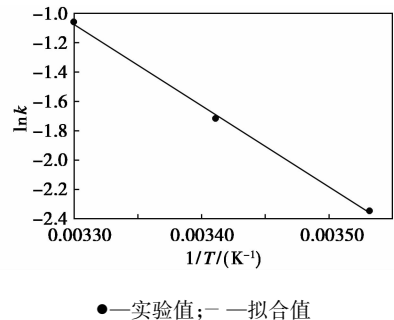


图6 NiMCM-22分子筛吸附二氯甲烷的 $\ln k \sim (1/T)$ 的线性关系

由拟合的曲线方程计算出吸附活化能 E_a 和 $\ln A$,曲线方程为:

$$\ln k = 17.1506 + (-5523.713/T) \quad (7)$$

曲线拟合的决定系数 R^2 为0.998,说明线性拟合度高。计算得到 $E_a = 45.924 \text{ kJ}/\text{mol}$ 。一般情况下,物理吸附的活化能为 $5 \sim 40 \text{ k}/\text{mol}$,化学吸附的活化能为 $40 \sim 800 \text{ kJ}/\text{mol}^{[14]}$ 。说明在该实验中,NiMCM-22分子筛对二氯甲烷的吸附主要为化学吸附。

3 结论

(1)MCM-22分子筛通过金属离子改性制备脱氯吸附剂,改性过程导致了吸附剂的比表面积、孔容及孔径略有降低。金属离子的引入,使MCM-22分子筛产生了新的中强酸酸性位,且中强酸量依次为:FeMCM-22 < CoMCM-22 < NiMCM-22。

(2)金属离子改性对MCM-22分子筛吸附脱氯能力的影响顺序: NiMCM-22 > CoMCM-22 > FeMCM-22 > MCM-22,且NiMCM-22分子筛的脱氯率较未改性的MCM-22分子筛的脱氯率提高了1.1倍;制备NiMCM-22分子筛吸附剂的适宜活化温度及活化时间分别为 450°C 和4 h。

(3)NiMCM-22分子筛吸附脱除二氯甲烷的吸附动力学可以用拟二级动力学进行较好的描述,吸附过程的吸附活化能为 $45.924 \text{ kJ}/\text{mol}$,吸附过程主要是化学吸附。

参考文献

- [1] 张晓静. 原油中氯化物的来源和分布及控制措施[J]. 炼油技术与工程, 2004, 34(2): 14-16.

的粉末,放入球磨罐中以 250 r/min 转速在行星球磨机中球磨 2 h,取一定量碳纳米管放入石墨罐,置于艾奇逊炉升温至 2 800℃ 以上进行石墨化处理,得到高结晶度石墨化碳纳米管。

(2)碳纳米管的分散。取一定量 TNWDIS 型纳米材料分散剂溶于一定量蒸馏水中超声 2 h,加入一定量碳纳米管超声 2 h,采用 4 000 r/min 高速剪切分散 2 h 后制得碳纳米管分散液。

(3)碳纳米管纸的制备。取一定量纸纤维置于蒸馏水中,采用 4 000 r/min 高速剪切分散 2 h,得到均匀的纸纤维悬浊液。将碳纳米管分散液缓慢倒入纸纤维悬浊液中,高速剪切 2 h 后采用真空抽滤法得到碳纳米管纸,烘干轧制。

1.3 柔性锌锰电池的制备

取适量二氧化锰,加入适量导电剂,以电解液润湿后,研磨成正极浆料。将正极浆料均匀地涂覆于浆层纸,60℃ 烘干 8 h,制得二氧化锰极片。将二氧化锰极片、石墨片、碳纳米管纸、锌片裁剪成适当大小,按照碳纳米管导电纸(石墨片)、二氧化锰极片、锌片的顺序组装成电池,压紧后真空封装制成柔性软包电池,进行电池测试。

1.4 表征方法

采用环境扫描电子显微镜 FEI Quanta 200、高分辨率透射电子显微镜 JEM-2100 观察样品形貌;利用 XRD DI SYSTEM 型多功能 X-射线衍射仪表征样品相与相结构;采用 St2258C 型多功能数字式四探针测试仪表征材料表面电阻及体积电阻率。

2 结果与讨论

2.1 CNT 纸作为集流体改性电池放电影响

2.1.1 不同集流体电阻表征

采用相同制作工艺,按质量比 1:1 将不同导电剂与纸纤维复合制成导电纸,制得炭黑纸、CNT 纸、

石墨化 CNT 纸,以石墨片作为对比,采用四探针电阻仪表征其电阻,如表 1 所示。

表 1 不同集流体的电阻

序号	导电剂	质量分数/ %	厚度/ mm	表面电阻/ ($\Omega \cdot \square^{-1}$)	体积电阻率/ ($\Omega \cdot \text{cm}$)
1	石墨片	100	0.92	0.064	0.07
2	炭黑	50	0.92	18.8	1.73
3	CNT	50	0.92	22.3	2.42
4	石墨化 CNT	50	0.92	6.07	0.66

由表 1 可以看出,集流体的电阻率从低到高依次为石墨片、石墨化 CNT 纸、炭黑纸、CNT 纸。其中石墨片的体积电阻率最小,为 0.07 $\Omega \cdot \text{cm}$,而 CNT 纸体积电阻率最大,为 2.42 $\Omega \cdot \text{cm}$ 。

2.1.2 不同集流体 SEM 表征

石墨片、炭黑纸、CNT 纸、石墨化 CNT 纸的 SEM 图如图 1 所示。

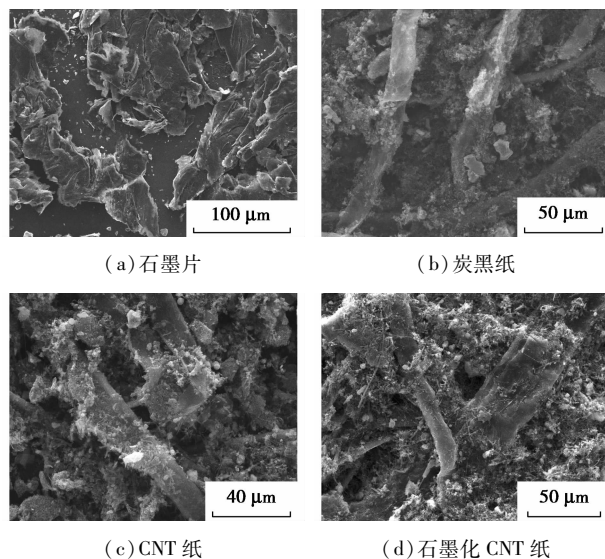


图 1 不同集流体的 SEM 图

(上接第 111 页)

- [2] 樊秀菊,朱建华,宋海峰,等.原油中氯的危害、来源分布及分布规律研究[J].现代化工,2009,1(增刊):340-343.
- [3] 史军歌,杨得凤,韩江华.石脑油中有机氯化物的形态及含量分析方法研究[J].石油炼制与化工,2013,44(8):85-89.
- [4] 南国枝,范维玉.石脑油中氯化物的分析[J].实验室研究与探索,2009,28(12):40-42.
- [5] 韩磊,刘小辉.炼油生产中有机氯的检测与控制[J].腐蚀与防护,2011,32(3):227-230.
- [6] 段永峰,彭松梓,于凤昌,等.石脑油中有机氯的危害与脱除进展[J].石油化工腐蚀与防护,2011,28(2):1-3.
- [7] 刘文举,万东锦.石脑油中有机氯的脱除[J].应用化学,2011,28(增刊):45-48.
- [8] 李敬岩,南国枝,范维玉,等.改性活性炭对石脑油中有机氯的

吸附性能研究[J].石油炼制与化工,2009,40(6):61-64.

- [9] 李立清,石瑞,顾庆伟,等.改性活性炭吸附二氯乙烷性能[J].中南大学学报,2013,44(4):1071-1077.
- [10] 樊秀菊,朱建华,武本成,等.1,2-二氯苯在吸附剂 N 上的吸附热力学和动力学[J].化工学报,2011,62(11):3179-3185.
- [11] 李超,石脑油非加氢脱氯脱氯工艺研究[D].上海:华东理工大学,2011.
- [12] Wu P, Komatsu T, Yashima T, et al. Selective formation of *p*-Xylene with disproportionation of toluene over MCM-22 catalysis[J]. Micropor Mesopor Mater, 1998, 22:343-356.
- [13] 刘中清,王一萌,傅军,等.静态水热晶化法高效合成 MCM-22 分子筛[J].催化学报,2002,23(5):439-442.
- [14] Nollet H, Roels M, Lutgen P, et al. Removal of PCBs from wastewater using fly ash[J]. Chemosphere, 2003, 53(6):655-665. ■