

文章编号: 0253-2409(2013)09-1092-05

## 铈离子改性 Y 型分子筛吸附剂对 苯中噻吩动态吸附及其主要影响因素的研究

常晋豫, 廖俊杰, 张艳军, 范利君, 马琳, 鲍卫仁, 常丽萍

(太原理工大学 煤科学与技术省部共建国家重点实验室培育基地, 山西 太原 030024)

**摘要:** 通过固定床吸附实验考察了吸附剂的粒径、空速与浓度及床层温度等操作参数对苯中噻吩吸附的影响。结果表明, 上述因素分别通过改变内、外扩散过程的传质阻力以及其物理吸附行为来影响噻吩的脱除。最佳的参数是, 吸附剂粒径为 0.2 ~ 0.3 mm, 空速为 0.85 h<sup>-1</sup>, 床层温度为室温。在此条件下, CeY 吸附剂能将噻吩浓度为 500 mg/L 苯溶液中的噻吩完全脱除, 其噻吩的穿透时间和吸附量可达 400 min 和 4.61 mg/g 以上。

**关键词:** CeY 吸附剂; 噻吩; 苯; 吸附; 操作参数

**中图分类号:** O647.33 **文献标识码:** A

### Effect of operation parameters on adsorption of thiophene from benzene over CeY sorbent

CHANG Jin-yu, LIAO Jun-jie, ZHANG Yan-jun, FAN Li-jun, MA Lin, BAO Wei-ren, CHANG Li-ping

(State Key Laboratory Breeding Base of Coal Science and Technology Co-founded by Shanxi Province and the Ministry of Science and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** The effect of operation parameters, such as particle size of the CeY sorbent, space velocity, and concentration of the solution and temperature of the fixed bed, on the adsorption of thiophene from benzene was investigated. The results show that this effect can be ascribed to the change of the inner and external diffusion process of the mass transfer resistance and the adsorption type, which are affected by those operation parameters respectively. The suitable operation parameters were the particle sizes of 0.2 ~ 0.3 mm, space velocity of the solution of 0.85 h<sup>-1</sup>. At the conditions of room temperature and atmospheric pressure, CeY sorbent can entirely remove the thiophene from benzene with the breakthrough time and adsorption capacity of thiophene of above 400 min and 4.61 mg/g in the benzene containing thiophene 500 mg/L, respectively.

**Key words:** CeY sorbent; thiophene; benzene; adsorption; operation parameter

苯作为重要的化工原料,用途非常广泛。其生产技术和产量已经成为衡量一个国家石化工业发展水平的重要标志之一<sup>[1]</sup>。除石油苯外,煤化工的副产物焦化苯也是苯的重要来源,中国煤化工产业的快速发展使焦化苯深加工链延长、产品种类丰富,有望部分替代石油苯满足不断增加的市场需求。但焦化粗苯中的杂质含量复杂,特别是与苯具有非常相似物理、化学性质的噻吩的脱除尤其困难,这在很大程度上限制了焦化苯的使用范围<sup>[2]</sup>。苯作为原料合成化学品时对苯的杂质含量要求较为苛刻,例如生产苯胺时,苯中噻吩的含量需要小于 1×10<sup>-6</sup>。传统的硫酸酸洗法、催化加氢法在脱硫的同时,会严重腐蚀设备,并对环境造成污染,且因其脱硫机理的限制无法达到噻吩的深度脱除。近年来,许多脱硫方

法由于其反应条件温和、操作简单,受到了人们的关注,例如氧化脱硫法中的 Ti-MWW 分子筛氧化脱硫<sup>[3]</sup>,钛硅分子筛/过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)氧化脱硫<sup>[4~7]</sup>,但是仍然难以达到苯为原料的脱硫精度要求。与之相比,吸附法具有脱硫精度高、设备投资小、不排放对环境有污染的废物等优点<sup>[8]</sup>。吸附法脱除油品中噻吩的研究已有较多<sup>[9~12]</sup>,但在焦化苯脱硫领域中的研究还很少,这与苯对噻吩存在竞争吸附而影响其脱除效率有关。作者对不同金属离子改性分子筛吸附噻吩的初步研究结果显示,铈离子改性的 NaY 型分子筛所制备的 CeY 吸附剂对苯中噻吩具有较好的吸附脱除能力<sup>[13]</sup>。本实验主要进行固定床动态吸附过程中,操作参数对 CeY 吸附剂脱硫性能影响的研究及其作用机理的分析,为噻吩高效脱

收稿日期: 2012-11-13; 修回日期: 2013-02-11。

基金项目: 国家自然科学基金(51242003, 51372161); 太原市科技局资助(110148085); 山西省研究生优秀创新项目(20113032); 山西省回国留学人员科研资助(2012-0039)。

联系作者: 常丽萍(1964-), 女, 教授, Tel/Fax: 0351-6010482; E-mail: lpchang@tyut.edu.cn。

除技术的实施提供有效的基础数据和理论指导。

## 1 实验部分

### 1.1 吸附剂的制备

基于作者前期研究工作<sup>[14]</sup>,在最优化的条件下进行NaY分子筛( $\varphi=3\text{ mm}$ 颗粒)的金属离子改性,制备出CeY分子筛作为实验用样进行不同条件下的吸附行为考察。称取10.00 g购置于南京合一化工有限公司的NaY型分子筛(Si/Al比为5)置于烧瓶中,加入100 mL浓度为0.1 mol/L的硝酸铈溶液,在100 °C加热回流的条件下离子交换4 h、过滤,所得滤饼在烘箱中120 °C下干燥12 h,马弗炉中700 °C下焙烧2 h,然后重复以上过程一次,即制得实验用CeY吸附剂,将制得的吸附剂进行筛分,得到粒径分别在0.5~0.7 mm、0.3~0.5 mm、0.2~0.3 mm和0.1~0.2 mm的吸附剂。

### 1.2 固定床动态吸附实验

CeY吸附剂的脱硫活性评价在固定床反应装置中进行,实验流程示意图见图1。该装置主要包括可控制液体空速的微量进样泵、加热用恒温水浴、填充吸附剂的U型玻璃反应管和用于产物分析的气相色谱仪。焦化苯的模拟溶液由色谱纯试剂苯和分析纯试剂噻吩,按实验设定噻吩浓度的比例配制而成。微量进样泵按设定的流量将含噻吩的苯溶液

引入预置9.00 g CeY吸附剂的内径为15 mm的U型玻璃吸附管中,床层温度由恒温水浴依据实验设置范围进行调控,出口溶液中噻吩的浓度用上海海欣色谱仪器有限公司生产的配备火焰光度检测器(FPD)的GC-950型气相色谱仪测定,每隔10 min采样一次。气相色谱检测条件为,柱温80 °C、气化温度120 °C、检测器温度160 °C、高纯氮气为载气,柱压0.1 MPa;高纯氢气流量40 mL/min;空气流量50 mL/min。通过吸附剂床层后苯溶液中噻吩的含量很低,为了减小实验误差、确保测定结果的准确性,实验中出口苯中噻吩的含量通过噻吩与苯的色谱谱峰的面积对比分析获得<sup>[15]</sup>。当出口溶液中噻吩浓度为1 mg/L时(质量分数约为 $1.14\times 10^{-6}$ ),认为穿透并停止实验。因为溶液中噻吩的含量明显小于苯,吸附噻吩后出口溶液的流量变化可忽略不计,故吸附剂对噻吩的吸附量 $Q$ 可按照下式进行计算。

$$Q = \frac{\int_0^t q_v (c_0 - c) dt}{1000m} \quad (1)$$

式中, $Q$ 为CeY吸附剂对噻吩的吸附量(mg/g), $q_v$ 为溶液的流量(mL/min), $c_0$ 为入口溶液中噻吩的浓度(mg/L), $c$ 为某一时刻出口溶液中噻吩的浓度(mg/L), $t$ 为吸附反应时间(min), $m$ 为CeY吸附剂的质量(g)。

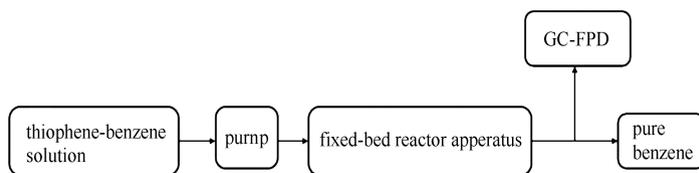


图1 固定床吸附流程示意图

Figure 1 Process chart of the fixed-bed reactor apparatus for the adsorption of thiophene

### 1.3 吸附剂的表征

CeY吸附剂的晶相结构采用日本理学D/max-rB型X射线衍射仪进行表征,Cu  $K\alpha$ 辐射源( $\lambda=0.15408\text{ nm}$ ),管电压40 kV,管电流100 mA,以 $5^\circ/\text{min}$ 的扫描速率 $5^\circ\sim 45^\circ$ 扫描。吸附剂的孔结构参数用意大利CE公司生产的Sorptomatic 1900型多用吸附仪测定,用BET方程计算比表面积,对吸附曲线进行HK模型计算得到吸附剂的孔径分布。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CeY吸附剂的表征

所制得的CeY吸附剂的XRD谱图见图2。

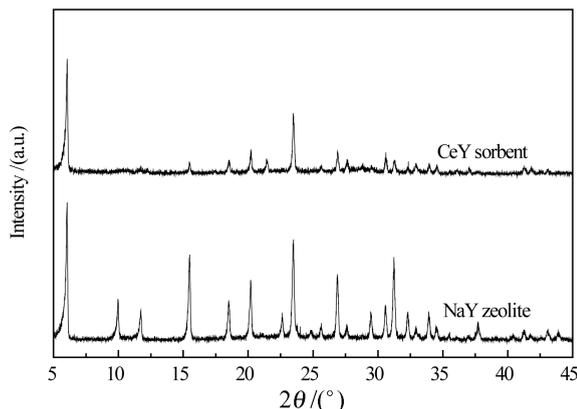


图2 NaY分子筛和CeY吸附剂的XRD谱图

Figure 2 XRD patterns of NaY zeolite and CeY sorbent

由图2可以看出,NaY在硝酸铈溶液中离子交换改性两次后制得的CeY吸附剂衍射峰强度明显低于NaY分子筛,但仍表现出Y型分子筛的特征衍射峰,表明CeY吸附剂结晶度有所降低,但保持了Y型分子筛的骨架结构。NaY分子筛和CeY吸附剂的孔结构参数见表1。由表1可知,经离子交换后,分子筛的比表面积和孔体积均增加,这应该与分子筛进行Ce离子交换改性时,一个 $\text{Ce}^{3+}$ 可以交换三个 $\text{Na}^+$ 有关。

## 2.2 操作参数对CeY吸附剂脱除噻吩性能的影响

图3为不同粒径CeY吸附剂在室温、噻吩初始浓度500 mg/L和 $0.85 \text{ h}^{-1}$ 空速条件下对噻吩脱除的结果,相应穿透时间内噻吩吸附量的结果见表2。

表1 NaY和CeY吸附剂的孔结构

Table 1 Pore structure parameters of NaY zeolite and CeY sorbent

Sample	NaY zeolite	CeY sorbent
$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	375	420
Specific pore volume $v/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	86	96

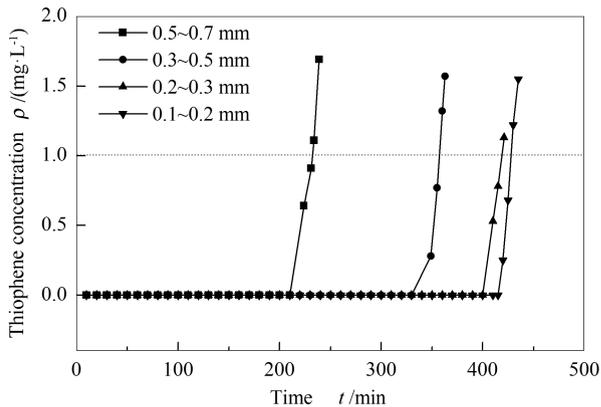


图3 CeY吸附剂粒径对噻吩脱除的影响  
Figure 3 Effect of particle size on the capacity of CeY sorbent removing thiophene from benzene (at room temperature; thiophene concentration of 500 mg/L; space velocity of  $0.85 \text{ h}^{-1}$ )

由图3和表2可知,吸附剂的粒径对其脱除噻吩的能力具有明显的作用,粒径越小,吸附剂床层的穿透时间越长,对噻吩的吸附量也越大。这应该是因为CeY吸附剂对噻吩的吸附会受到内扩散的影响,吸附剂粒径越小,内扩散阻力越低,越有利于吸附的进行。表3为不同粒径CeY吸附剂的比表面积和与其相对应的操作参数。由表3可知,吸附剂粒径越小,吸附剂的比表面积越大,其对噻吩的吸附脱除也越有利。由图3和表2还可知,当吸附剂的

粒径由 $0.5 \sim 0.7 \text{ mm}$ 依次减小至 $0.3 \sim 0.5 \text{ mm}$ 、 $0.2 \sim 0.3 \text{ mm}$ 和 $0.1 \sim 0.2 \text{ mm}$ 时,穿透时间和噻吩吸附量增大的幅度依次减小,粒径为 $0.2 \sim 0.3 \text{ mm}$ 时吸附剂脱硫能力增大的趋势明显变缓,这是因为吸附剂的粒径越小,吸附剂的堆密度就越大,对应吸附噻吩的空速就越大(相关数据见表3),这样会使得噻吩在较短的时间内通过吸附剂床层,从而对吸附不利,所以增大趋势变缓的现象是内扩散和空速共同作用的结果。可以认为,当吸附剂粒径为 $0.2 \sim 0.3 \text{ mm}$ 时,已基本消除了内扩散的影响。同时,随着粒径的减小,吸附剂床层的压降增大、能耗相应地也会增加,因此,CeY吸附剂最佳粒径为 $0.2 \sim 0.3 \text{ mm}$ 。

表2 不同粒径CeY吸附剂对苯中噻吩的吸附量

Table 2 Adsorption capacity of CeY sorbent with different particle size

Particle size $d/\text{mm}$	$0.5 \sim 0.7$	$0.3 \sim 0.5$	$0.2 \sim 0.3$	$0.1 \sim 0.2$
$Q/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	2.57	3.94	4.61	4.72

表3 不同粒径CeY吸附剂的

比表面积和与其相对应的操作参数

Table 3 Pore structure parameters of CeY sorbents with different particle size and the corresponding operation parameters

Particle size $d/\text{mm}$	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Bulk density $\rho/(\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1})$	Space velocity $/\text{h}^{-1}$
$0.1 \sim 0.2$	441.12	0.655 4	0.874
$0.2 \sim 0.3$	424.09	0.633 9	0.845
$0.3 \sim 0.5$	418.37	0.622 0	0.827
$0.5 \sim 0.7$	403.39	0.612 2	0.816

图4为含噻吩的苯空速不同的条件下,吸附剂脱除噻吩的实验结果。由图4可以看出,空速由 $0.42 \text{ h}^{-1}$ 增加到 $1.27 \text{ h}^{-1}$ 时,吸附剂的穿透时间和噻吩的吸附量呈现先增加后降低的趋势,在空速为 $0.85 \text{ h}^{-1}$ 时,穿透时间最长(为415 min),噻吩的吸附量最大(为4.61 mg/g)。这应该与吸附剂对噻吩吸附时噻吩分子从液相主体向CeY分子筛外表面扩散的影响有关。空速由 $0.42 \text{ h}^{-1}$ 增加到 $0.85 \text{ h}^{-1}$ 的过程是一个边界层静止液膜厚度逐渐减小、外扩散阻力随之减小的过程,故空速越大,外扩散阻力越小,吸附质越容易从液相主体迁移至吸附剂的外表面,从而越有利于吸附反应的进行,但当空速继续增大到 $1.27 \text{ h}^{-1}$ 时,溶液在固定床中的停留时间明显缩短,会使部分吸附质噻吩在吸附剂上来不及吸附

就被带出床层。

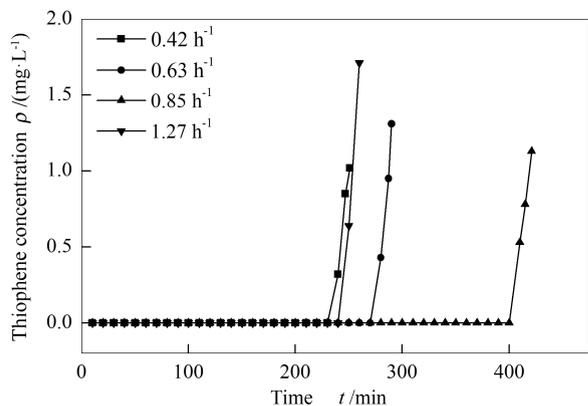


图4 空速对CeY吸附剂脱除噻吩的影响

Figure 4 Effect of space velocity on the capacity of CeY sorbent removing thiophene from benzene (at room temperature, thiophene concentration of 500 mg/L, sorbent particle size of 0.2 ~ 0.3 mm)

表4 不同空速下CeY吸附剂对苯中噻吩的吸附量  
Table 4 Adsorption capacity of CeY sorbent under different space velocity

Space velocity /h <sup>-1</sup>	0.42	0.63	0.85	1.27
Q/(mg·g <sup>-1</sup> )	1.37	1.39	4.61	4.17

吸附剂床层温度对噻吩吸附的影响见图5,表5为所对应的噻吩吸附量。

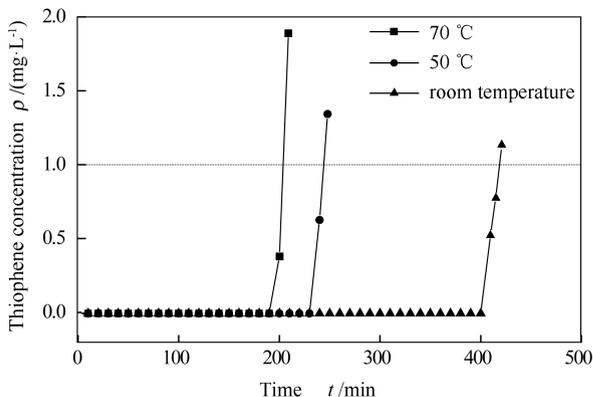


图5 床层温度对CeY吸附剂脱除噻吩的影响

Figure 5 Effect of bed temperature on the capacity of CeY sorbent removing thiophene from benzene (particle size of 0.2 ~ 0.3 mm, thiophene concentration of 500 mg/L, space velocity of 0.85 h<sup>-1</sup>)

由图5和表5可以看出,当从室温升高到70 °C时,吸附剂床层的穿透时间、吸附量降低。这也应该与CeY吸附剂对噻吩的吸附强度有关,噻吩在吸附剂表面的吸附存在物理吸附和化学吸附两种类型,其中,以化学吸附为主,但物理吸附的噻吩随温度的升高会脱附,导致吸附量变少,但在此温度范围内,

温度对化学吸附的噻吩影响不大,所以实验认为CeY吸附剂在室温下具有最佳的吸附能力。

表5 不同床层温度下CeY吸附剂对噻吩的吸附量  
Table 5 Adsorption capacity of CeY sorbent at different bed temperature

Temp. t/°C	Room temperature	50	70
Q/(mg·g <sup>-1</sup> )	4.61	2.67	2.22

图6为入口苯溶液中噻吩浓度对CeY吸附剂脱除噻吩的影响,表6为所对应的噻吩吸附量。由图6和表6可知,入口溶液中噻吩浓度减小,穿透时间明显延长,吸附量略有降低。但噻吩初始浓度较小时,可使得CeY吸附剂对溶液的处理量增加,当噻吩浓度为200 mg/L时,处理量达20.91 mL/g,是500 mg/L时处理量的2.4倍。

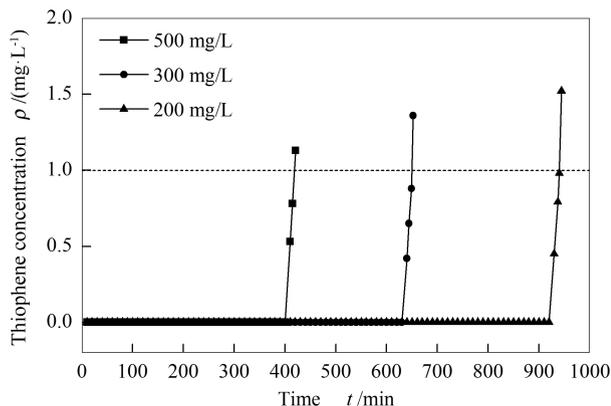


图6 溶液浓度对CeY吸附剂脱除噻吩的影响

Figure 6 Effect of thiophene concentration in solution on the capacity of CeY sorbent removing thiophene from benzene (at room temperature, sorbent particle size of 0.2 ~ 0.3 mm, space velocity of 0.85 h<sup>-1</sup>)

表6 不同浓度溶液下CeY吸附剂对噻吩的吸附量  
Table 6 Adsorption capacity of CeY sorbent in the solution with different concentration of thiophene

Concentration of thiophene ρ/(mg·L <sup>-1</sup> )	500	300	200
Q/(mg·g <sup>-1</sup> )	4.61	4.33	4.18

### 3 结论

Ce离子改性的NaY型分子筛吸附剂能较好地用于苯中低浓度噻吩的深度脱除,过程操作参数对吸附剂脱除噻吩的行为有较大的影响,其中,吸附剂粒径、溶液流量与噻吩含量分别通过改变内、外扩散过程的传质阻力来影响噻吩的吸附,床层温度通过物理吸附作用来影响噻吩的吸附。

固定床吸附实验的结果表明最佳操作参数是,

吸附剂粒径为 0.2 ~ 0.3 mm, 空速为 0.85 h<sup>-1</sup>, 床层温度为室温。在此条件下, CeY 吸附剂能将噻吩-苯溶液中的噻吩完全脱除, 噻吩含量为 200 mg/L 的

穿透时间最长为 930 min, 500 mg/L 溶液中噻吩的吸附量最大为 4.61 mg/g。

## 参考文献

- [1] 陈艳珍. 吸附法脱除焦化苯中噻吩的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2008.  
(CHEN Yan-zhen. Research on adsorption of thiophene in cooking benzol[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2008.)
- [2] 何建平, 李辉. 炼焦化学产品回收技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 221-226.  
(HE Jian-ping, LI Hui. Coking chemical products recovery technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 221-226.)
- [3] 程时富, 安莹, 司晓娟, 付贤磊, 高国华. Ti-TWW 分子筛催化叔丁基过氧化氢氧化脱硫[J]. 燃料化学学报, 2011, **39**(10): 771-775.  
(HE Shi-fu, AN Ying, SI Xiao-juan, FU Xian-lei, GAO Guo-hua. Oxidative desulfurization of diesel oil over Ti-MWW catalyst with TBHP as oxidant[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2011, **39**(10): 771-775.)
- [4] KONG L, LI G, WANG X, WANG Y. Thiophene oxidative over titanium silicate using hydrogen peroxide[J]. Chin J Catal, 2004, **25**(2): 89-90.
- [5] KONG L, LI G, WANG X, WU B. Oxidative desulfurization of organic sulfur in gasoline over Ag/TS-1[J]. Energy Fuels, 2006, **20**(3): 896-902.
- [6] SHIRAIISHI Y, HIRRAI T, KOMASAWA I. Oxidative desulfurization process for light oil using titanium silicate molecular sieve catalysts[J]. J Chem Eng Jpn, 2002, **35**(1/2): 1305-1310.
- [7] HULEA V, FAJULA F, BOUSQUET J. Mild oxidative desulfurization with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over Ti-containing molecular sieves-A very efficient method for removing aromatic sulfur compounds from fuels[J]. J Catal, 2001, **198**(1): 179-186.
- [8] 廖俊杰, 王文博, 王海堂, 靳庆麦, 常丽萍. 焦化苯中噻吩类硫化物脱除的研究[J]. 现代化工, 2009, **29**(S1): 219-221.  
(LIAO Jun-jie, WANG Wen-bo, WANG Hai-tang, JIN Qing-mai, CHANG Li-ping. Study on removing thiophene-like sulfides from cooking benzene[J]. Modern Chemical Industry, 2009, **29**(S1): 219-221.)
- [9] SONG C S. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel[J]. Catal Today, 2003, **86**: 211-263.
- [10] YANG R T, HERNANDEZ-MALDONADO A J, YANG F Y. Desulfurization of transportation fuels with zeolites under ambient conditions[J]. Science, 2003, **301**(5629): 79-80.
- [11] HERNÁNDEZ-MALDONADO A J, YANG R T. Desulfurization of diesel fuels by adsorption via  $\pi$ -complexation with vapor-phase exchanged Cu(I)-Y zeolites[J]. J Am Chem Soc, 2004, **126**(4): 992-993.
- [12] LIN L G, ZHANG Y Z, ZHANG H Y, LU F W. Adsorption and solvent desorption behavior of ion-exchanged modified Y zeolites for sulfur removal and for fuel cell applications[J]. J Colloid Interface Sci, 2011, **360**(2): 753-759.
- [13] LIAO J J, WANG W B, ZHANG Y J, XIE Y Y, CHANG L P, BAO W R. Adsorptive removal of thiophene from benzene by NaY zeolite ion exchanged with Ce(IV)[J]. Sep Sci Technol, 2012, **47**(13): 1880-1885.
- [14] HASHIMOTO K, MATZUO K, KOMINAMI H, KERA Y. Cerium oxides incorporated into zeolite cavities and their reactivity[J]. J Chem Soc, Faraday Trans, 1997, **20**: 3729-3732.
- [15] LIAO J J, ZHANG Y J, WANG W B, LI X L, CHANG L P. Detection of thiophene and CS<sub>2</sub> in coking benzene using GC-FPD[C]. 2011 International Conference on Computer Distributed Control and Intelligent Environmental Monitoring (CDCIEM 2011). 2011: 44-47.