

脱氮吸附剂深度脱除模拟含氮油中氯化物的研究*

王胜强 梁 毅 杨 磊 于宏兵

(南开大学环境科学与工程学院, 天津 300071)

摘要 将磷酸、甲醛气体负载于介孔分子筛 SBA-15 中制备脱氮吸附剂, 其中 SBA-15、磷酸、甲醛的质量比为 10 : 7 : 3。以喹啉、吲哚和咔唑为目标氮化物, 二甲苯及二甲苯和十二烷的混合液为溶剂配制模拟含氮油, 考察了反应温度、氮化物类型对脱氮反应速率的影响以及磷酸、甲醛的脱氮机制。结果表明, 磷酸可以有效脱除碱性氮化物和低浓度非碱性氮化物, 甲醛能强化吸附剂对非碱性氮化物的选择性。在 70 ℃、脱氮吸附剂与高浓度模拟含氮油质量比为 2.0 : 30.0 的条件下, 模拟含氮油中的氮化物在 90 min 内可以被深度脱除。磷酸对碱性氮化物的脱除机制为磷酸和碱性氮化物间的配合作用和酸碱反应, 磷酸对非碱性氮化物的脱除机制为氮化物和甲醛在酸催化下缩合反应生成聚合物。反应吸附剂再生回用后的脱氮能力随氮化物碱性的增强而减弱。

关键词 深度脱氮 车用燃油 脱氮吸附剂 喹啉 吲哚 咔唑

Deep removal of nitrogen-containing compounds from vehicle fuels using denitrogenation adsorbent WANG Shengqiang, LIANG Yi, YANG Lei, YU Hongbing, (College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract: Highly efficient denitrogenation adsorbent was prepared by loading phosphotungstic acid (PTA) and formaldehyde gases on mesoporous molecular SBA-15. The mass ratio of SBA-15 : PTA : formaldehyde gases was 10 : 7 : 3. Quinoline, indole and carbazole were used as the target nitrogen-containing compounds in vehicle fuels in which xylene or the mixture of xylene and dodecane was used as the solvents. The effect of temperature and concentration of nitrogen-containing compounds on denitrogenation rate was investigated; the deep denitrogenation mechanism of PTA and formaldehyde was also studied. The results showed that the basic nitrogen-containing compounds and non-basic compounds with low-concentration in model fuels can be deeply removed by adsorbent without loading formaldehyde. The selectivity of the adsorbent in the removal of non-basic nitrogen-containing compounds and the reaction rate benefited from the existence of formaldehyde in the pores. Model fuels with ultra-low concentration nitrogen were obtained in 90 min at 70 ℃ when the mass proportion between adsorbent and model fuels containing quinoline, indole and carbazole was 2.0 : 30.0. The mechanism of basic nitrogen-containing compounds removal by PTA was the formation of charge-transfer complexes and acid-base reaction; while the non-basic nitrogen-containing compounds were removed by the condensation reaction with formaldehyde under the control of PTA. The regenerated denitrogenation adsorbent was recycled and the efficiency declined according with the increase of the basicity of nitrogen-containing compounds.

Keywords: deep denitrogenation; vehicle fuel; denitrogenation adsorbent; quinoline; indole; carbazole

随着机动车保有量的持续增加, 机动车尾气排放的氮氧化物已成为城市大气环境污染的主要来源之一。控制机动车尾气氮氧化物的排放量, 除了发展内燃机机内净化技术和尾气净化技术外, 降低燃油氮化物也是一种有效手段。燃油中的氮化物可分为碱性氮化物和酸性氮化物。前者包括苯胺、吡啶、喹啉及其衍生物, 后者包括吲哚、咔唑及其衍生物。目前, 炼油厂普遍采用加氢精制工艺脱除燃油中的氮化物。加氢精制工艺较为成熟, 燃油收率高,

产品稳定性好, 但脱氮率较低, 还需要有充足的氢源, 设备投资及操作费用高。碱性氮化物在催化加氢过程中会使酸性催化剂的活性中心减少, 造成催化剂中毒。非碱性氮化物具有较低的加氢反应活性, 深度加氢也难以完全脱除^[1-6], 同时氮化物还对加氢脱硫具有很强的抑制作用^[7-9]。因此, 采用加氢方法去除燃油中氮化物的效果十分有限, 开发选择性高的非加氢深度脱氮方法是一项艰巨而迫切的任务。非加氢深度脱氮方法主要有酸精制、络合法、萃

第一作者: 王胜强, 男, 1977 年生, 博士, 讲师, 主要从事吸附材料的环境应用研究。

* 国家自然科学基金资助项目 (No. 21006053); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目 (No. 65010551); 天津市循环经济与低碳发展人文社科研究基地开放课题 (No. 951004)。

取法、生物脱氮、氧化法、反应吸附法等。反应吸附法是将化学反应和吸附剂的吸附作用相耦合来提高对目标化合物的选择性,从而快速去除目标化合物的方法。周新锐等^[10]以过氧化叔丁醇(TBHP)为均相氧化剂,MoO₃/Al₂O₃为催化剂,咪唑-十氢萘溶液作为模拟含氮油,对 MoO₃/Al₂O₃脱除模拟含氮油中咪唑的效果进行了系统研究,结果显示 MoO₃/Al₂O₃具有较高的催化活性,反应后咪唑脱除率达到 77.3%,氧化产物为含氧类化合物,但其氧化产物单组分化学结构有待进一步研究。

笔者以介孔分子筛 SBA-15 为载体,先后负载磷钨酸和甲醛气体,制备脱氮吸附剂。以咪唑、吡啶和咪唑为目标氮化物,采用二甲苯和十二烷作溶剂配制模拟含氮油,研究了脱氮吸附剂对模拟含氮油的脱氮过程,考察了反应温度、模拟含氮油中氮化物类型对脱氮反应速率的影响以及磷钨酸、甲醛的脱氮机制,并对比了高温再生吸附剂的脱氮效果,为制备清洁车用燃油提供理论支持。

1 实验部分

1.1 实验药品和仪器

实验药品:咪唑、吡啶、咪唑、二甲苯、十二烷、磷钨酸、甲醛溶液均为分析纯。

实验仪器:KDN-2000 型化学发光定氮仪;501 型超级恒温器;TL78-1 型电磁加热搅拌器;比表面积分析仪(N₂, -196 ℃);DZG403 型电热真空干燥箱;DGG101-1 型电热鼓风干燥箱。

1.2 脱氮吸附剂的制备

取 1.0 g 粒径为 0.154~0.180 mm 的 SBA-15 加入到由 0.7 g 磷钨酸配制的质量分数为 8% 的水溶液中浸渍搅拌 30 min,在 100 ℃下烘干 12 h 后,在真空干燥箱中 120 ℃、-0.09 MPa 下烘干 5 h,冷却到室温,制得 1.7 g 磷钨酸吸附剂(以下简写成 PTA/SBA-15)。常温常压下,以 N₂为载气负载甲醛气体分子至 PTA/SBA-15,吸附一定时间后,得到负载 0.3 g 甲醛气体的脱氮吸附剂。脱氮吸附剂中的 SBA-15、磷钨酸、甲醛的质量比为 10:7:3。

1.3 模拟含氮油的组成

分别以咪唑、吡啶和咪唑为目标氮化物,采用二甲苯和十二烷作溶剂配制低浓度和高浓度模拟含氮油,其组成见表 1。

1.4 实验方法和燃油氮含量的测定

将制备好的脱氮吸附剂与模拟含氮油按照一定

表 1 不同模拟含氮油的组成
Table 1 Model fuels consisted of solvents and different nitrogen-containing compounds

类型	溶剂	咪唑 /(ng·μL ⁻¹)	吡啶 /(ng·μL ⁻¹)	咪唑 /(ng·μL ⁻¹)
低浓度模拟含氮油	20% (质量分数,下同) 二甲苯 + 80%十二烷	160.0	160.0	40.0
高浓度模拟含氮油	100%二甲苯	270.0	270.0	270.0

质量比混合,在恒温水浴磁力搅拌下开始脱氮反应,搅拌速率为 500 r/min,定时取样 0.2 mL,分析模拟含氮油中氮化物含量。实验结束后,将脱氮吸附剂与模拟含氮油过滤分离,N₂吹扫 1 h,然后在空气中 400 ℃下加热 3 h,室温下继续吸附甲醛气体再生。燃油中氮化物含量在 KDN-2000 型化学发光定氮仪上采用外标法测定。

2 结果与讨论

2.1 SBA-15 及 PTA/SBA-15 的比表面积和孔结构的表征

SBA-15 及 PTA/SBA-15 的比表面积及孔结构特征通过-196 ℃下 N₂的吸附-脱附等温线(见图 1)进行测定。吸附剂的比表面积采用 BET 方法^[11]计算,孔径分布采用 BJH 方法^[12]计算,SBA-15 及 PTA/SBA-15 的孔径分布曲线见图 2。SBA-15 及 PTA/SBA-15 的比表面积(S, m²/g)、平均孔径(d, nm)和孔容(V, cm³/g)的计算结果见表 2。

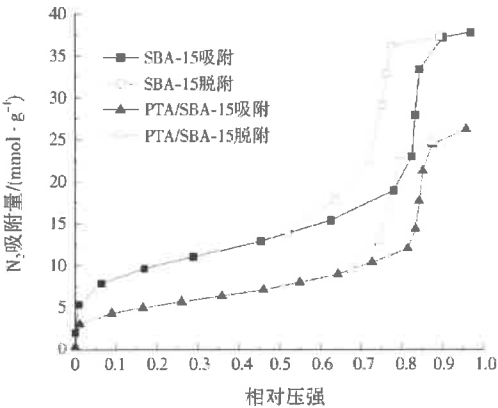


图 1 SBA-15 及 PTA/SBA-15 在 -196 ℃下 N₂ 吸附-脱附等温线

Fig. 1 N₂ adsorption-desorption isotherms of SBA-15 and PTA/SBA-15 at -196 ℃

表 2 SBA-15 及 PTA/SBA-15 的结构参数
Table 2 Structural parameters of SBA-15 and PTA/SBA-15

吸附剂	S/(m ² ·g ⁻¹)	V/(cm ³ ·g ⁻¹)	d/nm
SBA-15	701	1.01	7.74
PTA/SBA-15	359	0.66	6.84

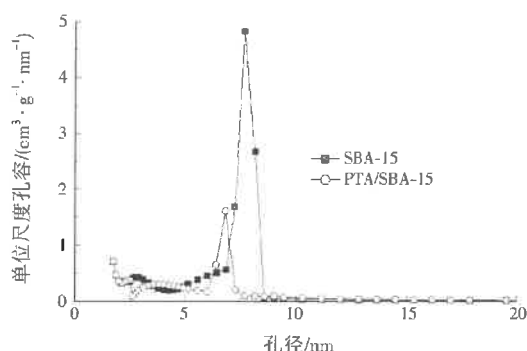


图2 SBA-15及PTA/SBA-15孔径分布曲线

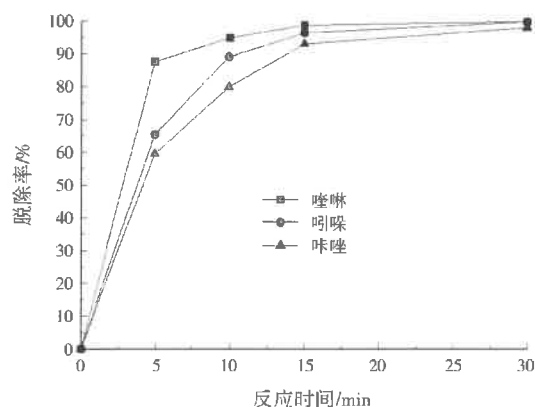
Fig. 2 Pore size distribution of SBA-15 and PTA/SBA-15

由表2可见,与SBA-15相比,PTA/SBA-15的比表面积和孔容均有所减少,说明磷钨酸成功地负载到SBA-15孔隙中。SBA-15及PTA/SBA-15的孔结构仍以中孔为主,中孔结构有利于提高氮化物分子在吸附剂孔内的扩散速度。负载磷钨酸后,PTA/SBA-15的比表面积仍可达到 $359\text{ m}^2/\text{g}$,较大的比表面积为氮化物和吸附剂提供了大量的反应空间,使得纳米尺度的低浓度脱氮反应能够快速进行。

2.2 脱氮效果分析

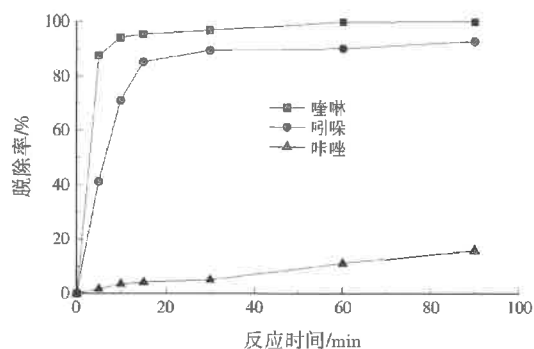
2.2.1 磷钨酸在脱氮反应中的作用

在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 下,采用PTA/SBA-15分别处理3种低浓度模拟含氮油,PTA/SBA-15与模拟含氮油质量比为 $1.7:30.0$,脱氮效果见图3。由图3可见,PTA/SBA-15在一定温度下具有脱除低浓度氮化物的能力。由于SBA-15不能选择性脱除氮化物,因此PTA/SBA-15对氮化物的脱除主要是分散在SBA-15孔中磷钨酸的作用。随着反应时间的增加,脱氮率随之增加,30 min后,3种模拟含氮油中的氮化物被完全脱除,3种氮化物的脱除率为喹啉>吡啶>吡嗪。这是因为目标氮化物具有给电子而磷钨

图3 PTA/SBA-15在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 下对低浓度模拟含氮油的脱氮效果Fig. 3 Denitrogenation of low-concentration model fuels by PTA/SBA-15 at $70\text{ }^\circ\text{C}$

酸中的杂多阴离子具有接受电子的特性,受体磷钨酸和给体氮化物之间存在较强的相互作用并发生了电子转移,因而形成荷移配合物,同时荷移配合物中杂多阴离子都仍然保持Keggin结构^[13]。3种氮化物中喹啉给出电子的能力最强,其次是吡啶和吡嗪,从而导致喹啉、吡啶和吡嗪与受体磷钨酸之间的相互作用逐渐减弱,脱氮速率有所下降。

采用同样比例的PTA/SBA-15处理3种高浓度模拟含氮油,脱氮效果见图4。由图4可见,由于氮化物含量的增加,3种氮化物脱除率均有不同程度地下降,其中吡嗪的脱除率下降最明显。这是因为氮化物的脱除机制除形成荷移配合物外,磷钨酸本身还是一种强B酸,可以和具有一定碱性的氮化物发生酸碱成盐反应。喹啉属于碱性氮化物,可以和磷钨酸在吸附剂孔内快速反应,因此经90 min后,喹啉被完全脱除。吡啶和吡嗪属于非碱性氮化物,但吡啶具有弱碱性,因此在吡啶浓度较低时,可以被PTA/SBA-15完全脱除,当吡啶浓度增加时,磷钨酸和吡啶的酸碱反应逐渐达到平衡,吡啶脱除率最终达到92.80%,仍会有部分吡啶不能脱除。吡嗪的碱性相比吡啶更弱,同时分子量较大,反应活性更低,在90 min时吡嗪的脱除率仅有15.83%。因此,仅仅基于磷钨酸不能深度脱除模拟含氮油中的非碱性氮化物。

图4 PTA/SBA-15在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 下对高浓度模拟含氮油的脱氮效果Fig. 4 Denitrogenation of high-concentration model fuels by PTA/SBA-15 at $70\text{ }^\circ\text{C}$

2.2.2 甲醛在脱氮反应中的作用

PTA/SBA-15负载甲醛制得脱氮吸附剂。在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 下,采用脱氮吸附剂分别处理3种低浓度模拟含氮油,脱氮吸附剂与模拟含氮油质量比为 $2.0:30.0$,脱氮效果见图5。由图5可见,氮化物脱除速率为喹啉>吡啶>吡嗪,通过比较图5和图3可以看出,PTA/SBA-15负载甲醛气体后,其对非碱性氮化物的选择性有一定程度的提高。

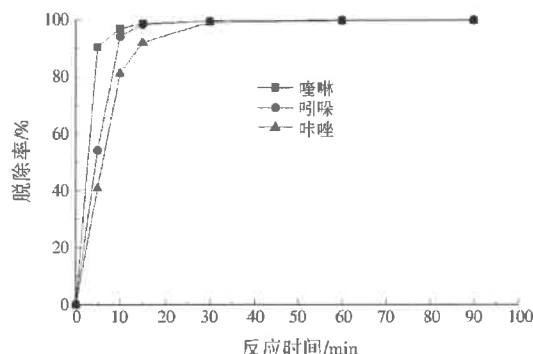


图5 脱氮吸附剂在70℃对低浓度模拟含氮油的脱氮效果

Fig. 5 Denitrogenation of low-concentration model fuels by denitrogenatio adsorbents

2.2.3 温度对脱氮反应速率的影响

调节反应温度分别为60、70、80℃,在脱氮吸附剂和模拟含氮油质量比为2.0:30.0条件下处理高浓度含喹啉模拟油,结果如图6所示。由图6可见,随着反应温度的升高,喹啉脱除率逐渐增加,在80℃时的脱除率最大,30 min后喹啉几乎被完全吸附脱除。

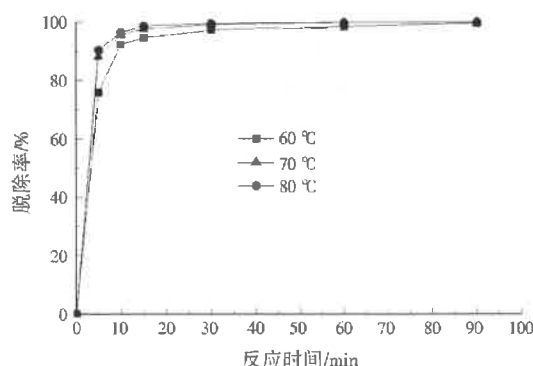


图6 脱氮吸附剂对高浓度含喹啉模拟油的脱氮效果

Fig. 6 Removal of quinoline from high-concentration model fuels by denitrogenatio adsorbents

调节反应温度分别为60、70、80℃,在脱氮吸附剂和模拟含氮油质量比为2.0:30.0条件下处理高浓度含吲哚模拟油,结果如图7所示。由图7可见,与高浓度含喹啉模拟油相似,随着反应温度的升高,高浓度含吲哚模拟油的脱氮速率也随之加快。结合图4中PTA/SBA-15对高浓度含吲哚模拟油的脱氮效果相比,70℃下脱氮吸附剂对吲哚的脱除效果有了明显的提升。这是因为吲哚具有弱碱性,它能与质子酸结合,形成荷移配合物,同时吲哚属于非碱性氮化物,可以在酸催化下和甲醛发生聚合反应,生产二聚体和三聚体,在一定程度上可以强化脱氮吸附剂对吲哚的选择性,从而加强对吲哚的脱除效果。

调节反应温度分别为60、70、80℃,在脱氮吸附

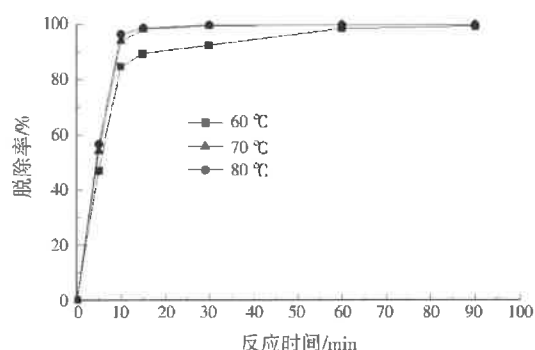


图7 脱氮吸附剂对高浓度含吲哚模拟油的脱氮效果

Fig. 7 Removal of indole from high-concentration model fuels by denitrogenatio adsorbents

剂和模拟含氮油质量比为2.0:30.0条件下处理高浓度含咔唑模拟油,结果如图8所示。由图8可见,在70℃时,脱氮吸附剂对咔唑具有最高的脱除率。结合图4中PTA/SBA-15对高浓度含咔唑模拟油的脱氮效果相比,70℃下脱氮吸附剂对咔唑的脱除效果有了明显的提升。这是因为咔唑属于非碱性氮化物,是一种亚胺,具有弱碱性,在酸催化下可以与醛发生缩聚反应。由此可以推测,脱氮吸附剂选择性脱除咔唑的机制在于咔唑和甲醛在磷钨酸催化下在吸附剂孔内发生了缩合反应,生成聚合物和水,缩合反应属于特征性反应,可以强化脱氮吸附剂对氮化物的选择性,提高吸附速率和吸附容量。脱氮吸附剂内咔唑和甲醛在酸催化下的反应机制见图9。

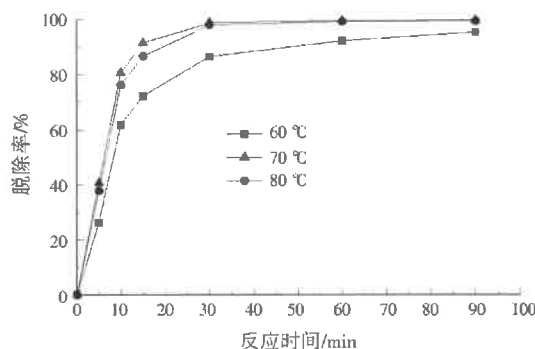


图8 脱氮吸附剂对高浓度含咔唑模拟油的脱氮效果

Fig. 8 Removal of carbazole from high-concentration model fuels by denitrogenatio adsorbents

由图8还可看出,当反应温度升高到80℃时,咔唑的脱除率稍有下降,这是因为随着反应温度升高,甲醛气体开始从脱氮吸附剂孔内脱附,从而导致脱除率略有下降。因此,采用反应吸附耦合处理模拟含氮油,最佳温度可以选择70℃。对于高浓度模拟含氮油,经过脱氮吸附剂处理90 min后,氮化物质量浓度一般可以降低至1.5 ng/μL以下。

2.3 再生脱氮吸附剂的脱氮效果

取再生次数为1~5次的脱氮吸附剂,与3种

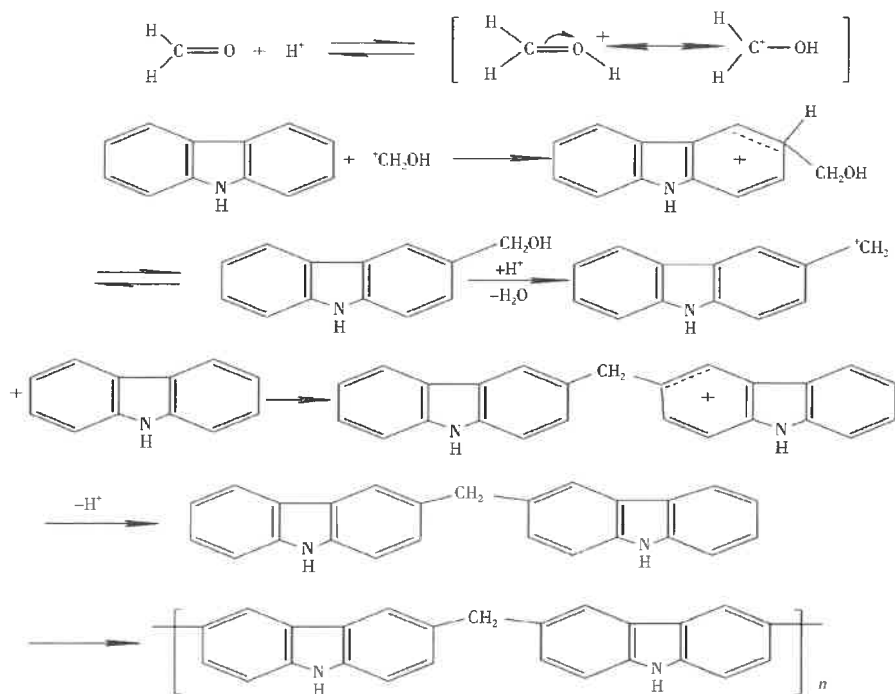


图9 脱氮吸附剂内吡唑和甲醛在酸催化下的反应机制

Fig. 9 The mechanism of denitrogenation reaction curred in pore spaces of adsorbent

高浓度模拟含氮油以 2.0 : 30.0 的质量比混合,在 70 °C 下脱氮处理 90 min,再生脱氮吸附剂对模拟含氮油的脱氮效果如图 10 所示。由图 10 可见,再生脱氮吸附剂在处理非碱性氯化物的脱氮性能高于处理碱性氯化物的脱氮性能,即脱氮吸附剂的再生性能随氮化物碱性的增强而减弱,原因在于碱性氮化物和磷钨酸的配合反应消耗了一定的质子,生成的配合物在加热条件下不能使磷钨酸恢复其原有的酸性。脱氮吸附剂脱除非碱性氯化物的机制主要是酸催化下的聚合反应,磷钨酸几乎不被消耗或消耗量很小,使得再生脱氮吸附剂处理非碱性氮化物更有优势。

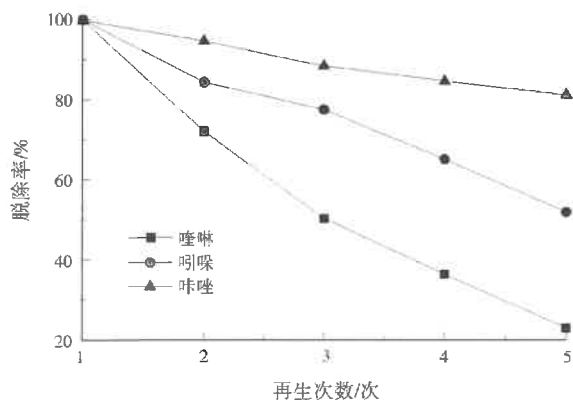


图 10 再生脱氮吸附剂对高浓度模拟含氮油脱氮率的影响

Fig. 10 Effects of regenerated and recycled adsorbents on nitrogen conversion of model fuels

3 结 论

(1) 磷钨酸可以有效脱除模拟含氮油中碱性氯化物和低浓度非碱性氮化物,甲醛能提高 PTA/SBA-15 对非碱性氯化物的选择性。在 70 °C、脱氮吸附剂与高浓度模拟含氮油质量比为 2.0 : 30.0 的条件下,模拟含氮油中的氮化物在 90 min 内都可以被深度脱除。

(2) 磷钨酸对碱性氯化物的脱除机制为磷钨酸和碱性氮化物间的配合作用和酸碱反应,磷钨酸对非碱性氯化物的脱除机制为氮化物和甲醛在酸催化下缩合反应生成聚合物。

(3) 再生脱氮吸附剂的脱氮性能与被处理氯化物的类型有关,脱氮吸附剂的再生性能随被处理氮化物碱性的增强而减弱。因此,反应吸附法更适合于深度脱除燃油中的非碱性氮化物,研究结果为以后的燃油深度脱氮和生产清洁燃料工作开辟一种新的思路。

参考文献:

- [1] WIWEL P, KNUDSEN K, ZEUTHEN P, et al. Assessing compositional changes of nitrogen compounds during hydrotreating of typical diesel range gas oils using a novel preconcentration technique coupled with gas chromatography and atomic emission detection[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2000, 39(2): 533-540.

(下转第 42 页)