

改性分子筛对有机氯的吸附性能研究

付春丽¹, 封兆辉², 张连喜^{1*}, 刘泉友¹, 彭证玮¹

¹重庆科技大学石油与天然气工程学院, 重庆

²中国石油大庆头台油田开发有限责任公司, 黑龙江 大庆

收稿日期: 2024年8月19日; 录用日期: 2024年9月26日; 发布日期: 2024年11月5日

摘要

分别选用硝酸铁、硝酸铜、硝酸铈、硝酸铋四种硝酸盐利用等体积浸渍法制备分子筛, 利用X射线衍射、氮气物理吸附对改性前后的分子筛进行表征。针对FeY分子筛, 考察了吸附时间、吸附温度、剂油比对脱除有机氯的性能影响。结果表明: 经硝酸铁、硝酸铜、硝酸铈、硝酸铋改性的分子筛, 硝酸铁改性效果最明显, 达到了70%。比表面积和孔结构的测定结果显示, 比表面积是影响脱氯效果的重要因素之一, 比表面积越大, 脱除效果越好。当吸附时间为240 min、吸附温度为50℃、剂油比为1:50时, 吸附效果达到最好。

关键词

NaY分子筛, 吸附, 有机氯

Study on the Adsorption Performance of Modified Molecular Sieves on Organochlorine

Chunli Fu¹, Zhaohui Feng², Lianxi Zhang^{1*}, Quanyou Liu¹, Zhengwei Peng¹

¹School of Petroleum Engineering, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing

²PetroChina Daqing Toutai Oilfield Development Co., Ltd., Daqing Heilongjiang

Received: Aug. 19th, 2024; accepted: Sep. 26th, 2024; published: Nov. 5th, 2024

Abstract

Four nitrates, ferric nitrate, copper nitrate, cerium nitrate and bismuth nitrate, were selected to prepare molecular sieves by volumetric impregnation method, and X-ray diffraction and nitrogen physisorption were used to characterize the molecular sieves before and after modification. In the case of FeY molecular sieve, the influence of adsorption time, adsorption temperature and agent-to-oil ratio on the dechlorination effect was explored. The results showed that after the molecular sieves were modified by ferric nitrate, copper nitrate, cerium nitrate and bismuth nitrate, ferric nitrate had the

*通讯作者。

文章引用: 付春丽, 封兆辉, 张连喜, 刘泉友, 彭证玮. 改性分子筛对有机氯的吸附性能研究[J]. 世界生态学, 2024, 13(4): 486-492. DOI: 10.12677/ije.2024.134062

most obvious modification effect, reaching 70%. The results of specific surface area and pore structure showed that specific surface area is one of the important factors affecting the dechlorination effect, and the larger the specific surface area, the better the removal effect. The best adsorption effect was achieved when the adsorption time was 240 min, the adsorption temperature was 50°C, and the agent-to-oil ratio was 1:50.

Keywords

NaY Molecular Sieve, Adsorption, Organochlorine

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

石油中有机氯会带来腐蚀、堵塞、中毒等危害,常见有机氯主要有二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、二氯丙烷等,由于存在难溶于水的特点,脱除问题也一直都是油田的一项重大难题。辽河油田[1]、塔河油田[2]等重大油田也都发现了严重的氯腐蚀问题,发现有机氯可能在高温水解条件下生成 HCl,与周围含水条件下出现电化学腐蚀,对生产造成重大影响[3]。因此,有机氯的脱除对于石油加工很有必要。

分子筛吸附法是目前现场使用最多且成本较低的方法,吸附效果受孔容孔径、比表面积等多方面的影响。如何在低成本下提高分子筛的脱氯效果也是当前研究的主要方向。刘卫兵等[4]通过引入不同金属,改变了分子筛表面的酸性,并发现 Ni 金属增大了中强酸酸量;崔世强等[5]引入氧化镁和氧化铁改性制备分子筛,发现金属氧化物的引入改变了分子筛的比表面积和孔径,提高了脱氯效果。利用金属改性分子筛,可以改变表面酸性和比表面积,提高分子筛的吸附性能,降低生产成本。因此,本文以 NaY 分子筛为研究对象,利用等体积浸渍法改性分子筛,探究不同金属离子改性对模拟油的吸附效果,通过氨气吸附脱附、X 射线衍射仪对改性分子筛进行表征。

2. 实验方案

2.1. 实验试剂与仪器

1,2-二氯乙烷、二氯甲烷、氯辛烷、十二烷、硝酸铋,五水合物、硝酸铜、硝酸铈,六水合物、硝酸铁,九水合物,分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;NaY 分子筛(硅铝比为 20,工业级)。将 1,2-二氯乙烷、二氯甲烷、氯辛烷溶于十二烷中,配成有机氯浓度为 8 mg/g 的模拟油。

电子天平,冠森生物科技有限公司;恒温摇床,杭州米欧仪器有限公司;马弗炉,上海喆泰机械制造有限公司;气相色谱仪,安捷伦科技有限公司;烘箱,天津市泰斯特仪器有限公司;磁力搅拌器,郑州予科仪器设备有限公司。

2.2. 改性分子筛的制备

采用等体积浸渍法进行金属离子改性。将 5 g NaY 分子筛放入马弗炉中在 500°C 下焙烧 6 小时完成活化,分别称取 0.15 g 硝酸铁,九水合物、0.06 g 硝酸铜、0.038 g 硝酸铋,五水合物、0.08 g 硝酸铈,六水合物溶于 5 ml 去离子水,再加入 5 g 活化后的分子筛,混合置于常温下若干时间,然后在 80°C 烘箱内干燥,再在 500°C 马弗炉下焙烧若干时间,得到四种改性分子筛样品。

2.3. 静态吸附实验

分别取 1 g NaY 分子筛和 60 mL 模拟油进行混合, 密闭搅拌至分子筛均匀分散在油中, 放入恒温摇床在 40°下吸附 5 h, 静置一段时间后取出上层清液, 测试剩余油品氯含量。

2.4. 分析方法

2.4.1. 有机氯含量测定及脱除率计算分析

采用气相色谱仪(GC-8890)对剩余油中的氯含量进行测定。设置仪器进样口温度为 250℃, 柱箱初始温度为 50℃, 以 10℃/min 升温至 300℃; FID 检测器温度为 350℃, H₂ 流量为 30 mL/min, 空气流量为 350 mL/min, 尾吹气流量为 30 mL/min。

综合气相色谱图采用外标法计算氯含量, 即通过分析相同条件下的模拟油中三种有机氯的出峰位置及峰面积, 利用公式可以得出被测油品有机氯化物的含量。计算公式如下:

$$c_i = c_s \times A_i / A_s \quad (1)$$

式中: c_s ——标准溶液中有机氯化物的含量, mg/g; c_i ——被测油样中有机氯化物的含量, mg/g; A_s ——标准有机氯化物的峰面积, Hz·s; A_i ——被测油样中有机氯化物的峰面积, Hz·s。

分子筛脱除效果用脱除率表示, 计算公式如下:

$$\varphi = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: C_t ——在特定时刻 t 模拟油的有机氯化物含量, ug/g; C_0 ——模拟油的初始有机氯含量, ug/g; φ ——脱除率, %。

2.4.2. 微观物相结构测试(XRD)

采用 X 射线衍射仪观察分子筛物相组成和改性前后内部的晶体变化。选择的测试条件为: 设备电压 40,000 V, 电流 100 mA, 扫描速度 0.02°/s, 衍射角范围为 20°~80°。

2.4.3. 比表面积及孔结构测定(BET)

采用比表面积分析仪对分子筛进行氮气低温吸附脱附测试, 测试计算得到分子筛全孔的比表面积、孔径及孔容等大小。测试方法: 将分子筛在 300℃下进行脱气, 而后在液氮环境下进行吸脱附。

3. 结果与讨论

3.1. 不同金属离子改性吸附剂脱氯性能评价

将改性完成的分子筛进行静态吸附实验, 研究分子筛改性前后不同硝酸盐对模拟油中有机氯的脱除效果。得到的吸附效果如图 1 所示。其中, CeY 分子筛是经过硝酸铈改性, CuY 分子筛是经过硝酸铜改性, FeY 分子筛是经过硝酸铁改性, BiY 分子筛是经过硝酸铋改性。

从图 1 可知, 观察 NaY 分子筛改性前后发现, 经四种硝酸盐溶液改性后, 脱除效果有不同程度的提高, 对有机氯的脱除效果为 FeY > CuY > CeY > BiY, 其中硝酸铁脱除效果最明显, 达到了 72%。说明铁离子对 NaY 分子筛改性效果更显著。

3.2. 微观物相结构测试分析

图 2 是经过分子筛改性前后的 XRD 图谱。从图 2 可以观察到, 分子筛均在 23.64°等多处出现了特征衍射峰, 说明分子筛仍保留原有晶体结构[6]; 观察所有特征峰, 没有发现对应的金属氧化物, 说明硝酸

盐在改性中以金属离子的方式分散在分子筛上，没有发生团聚的现象。与 NaY 分子筛对比，在 $2\theta=32.84$ 处所有经硝酸盐改性后的分子筛衍射强度有所降低，是因为金属离子进入分子筛影响了分子筛的结晶度，破坏了晶体结构。特殊的是 BiY 分子筛，在 $2\theta=34.84$ 处，衍射峰消失，说明金属 Bi 的引入掩盖了该处的衍射峰。

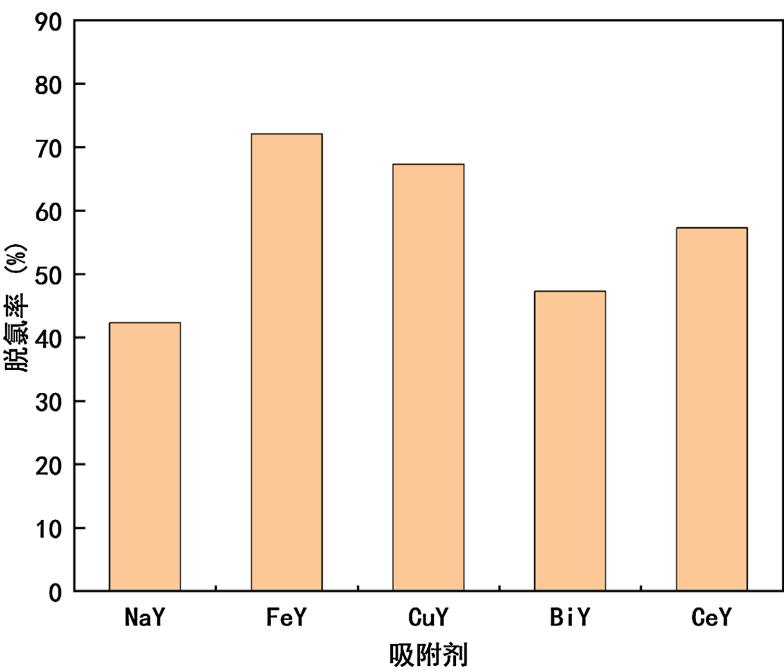


Figure 1. Dechlorination rates of different zeolites before and after modification
图 1. 改性前后不同分子筛的脱氯率

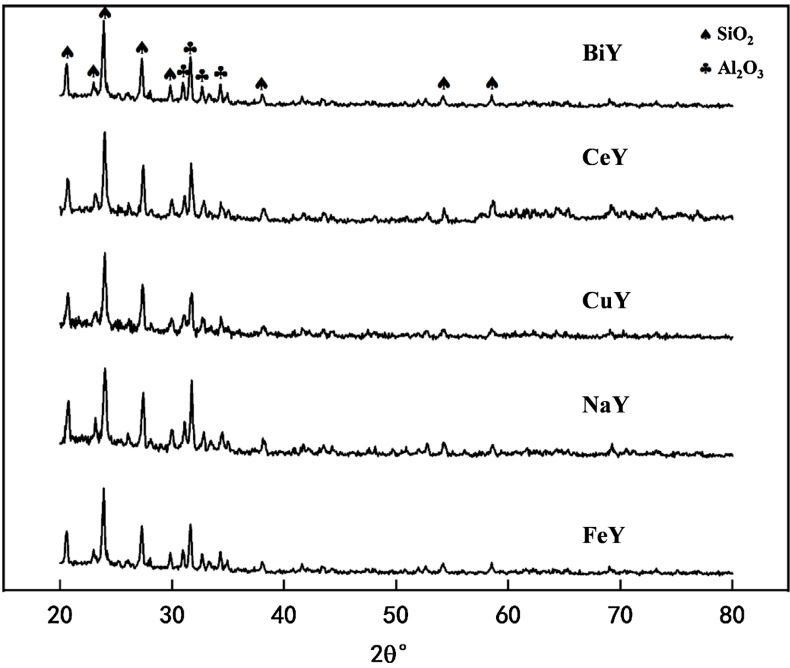


Figure 2. XRD images of molecular sieves before and after modification with different nitrates
图 2. 分子筛经过不同硝酸盐改性前后的 XRD 图

3.3. 比表面积以及孔结构测定分析

利用 BET 分析仪可以了解分子筛在改性前后的变化, 进一步了解不同硝酸盐改性对分子筛吸附效果影响的原因。测定结果如表 1 所示。

Table 1. BET data for different adsorbents
表 1. 不同吸附剂的 BET 数据

分子筛	比表面积(m ² /g)	平均孔径(nm)	平均孔容(cm ³ /g)
NaY	681.23	0.860	0.3992
FeY	704.74	0.987	0.4071
CuY	703.52	0.923	0.4067
BiY	675.92	0.787	0.3841
CeY	701.45	0.891	0.4019

从表 1 可以得出分子筛经过不同硝酸盐改性, 比表面积、孔径孔容等都有增大, 与吸附性能对比发现, 铁改性的分子筛比表面积、孔径、孔容最大, 而其吸附性能也最强, 说明随着比表面积、孔径、孔容增大, 吸附性能也增强。分析五组数据发现, 经过硝酸铋改性后的分子筛比表面积有所下降, 结合吸附性能评价和 XRD 分析可能是因为 Bi-Y 分子筛在改性过程中可能出现了堆积的现象, 造成了部分堵塞。

3.4. 吸附时间对脱氯效果的影响

选用 FeY 分子筛考察吸附时间分别为 60 min、120 min、180 min、240 min、300 min 条件下分子筛的吸附性能影响。同样, 分别取 1 g FeY 分子筛和 60 mL 模拟油, 在 40°下吸附不同时间, 得到的实验结果如图 3 所示。

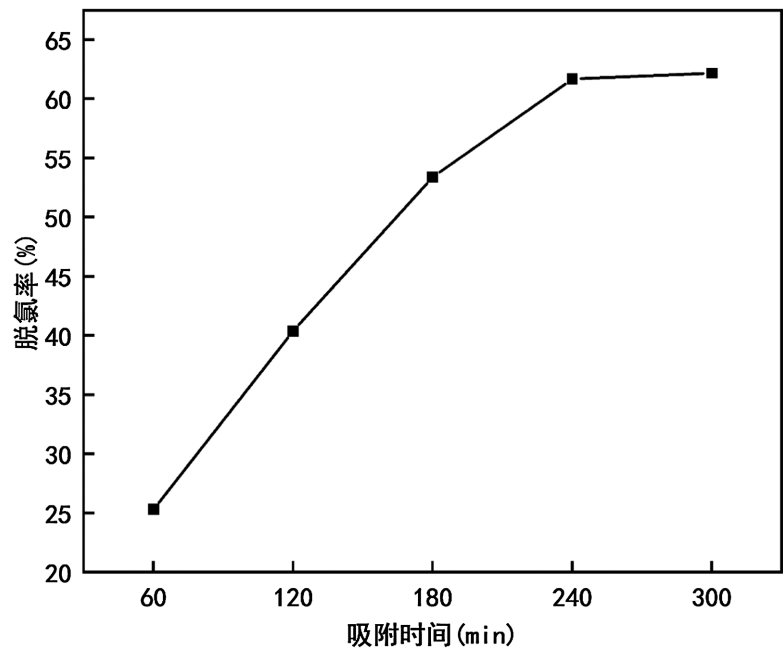


Figure 3. Effect of different adsorption times on dechlorination effect
图 3. 不同吸附时间对脱氯效果的影响

由图 3 可知, Fe-Y 分子筛呈现出先快速增加后逐渐平缓的趋势, 分子筛随着吸附时间的增长, 其吸附效果也增强, 说明分子筛随着温度的增加, 吸附活性位点暴露更多。吸附时间从 60~240 min, 脱氯率都在增长, 在 240 min 之后, 开始趋于平缓, 说明分子筛在 240 min 时吸附效果最好。

3.5. 吸附温度对脱氯效果的影响

吸附温度是影响脱氯效果的重要因素之一, 考察在吸附温度分别为 30、40、50、60℃条件下分子筛的吸附性能影响, 分别取 1 g Fe-Y 分子筛和 60 mL 模拟油, 在不同温度下吸附 5 h, 得到的实验结果如图 4 所示。从图 4 可以看出, Fe-Y 分子筛在低于 50℃时脱氯效果随着温度的增加而增加, 在 50℃时脱氯率达到了 74%, 而在高于 50℃时脱氯效果随着时间的增加而减少, 可能是因为在高温条件下, 吸附容易产生脱附, 导致脱氯率下降。因此, 选择吸附温度为 50℃时脱氯效果最好。

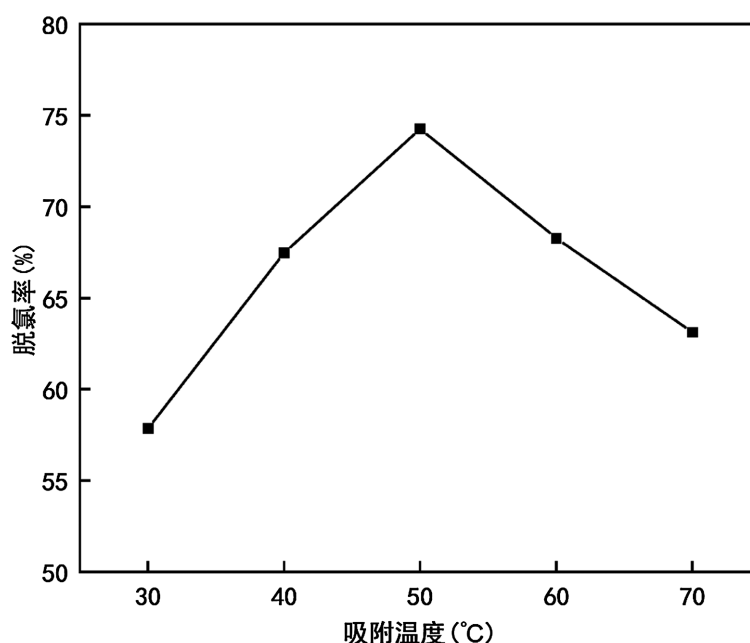


Figure 4. Effect of different adsorption temperatures on dechlorination effect
图 4. 不同吸附温度对脱氯效果的影响

3.6. 剂油比对脱氯效果的影响

剂油比是指吸附剂的质量与模拟油体积之比, 分别探究剂油比为 1:30、1:40、1:50、1:60 的条件下在 40℃下吸附 5 h, 测试剩余油的有机氯含量, 得到的分子筛脱氯率如图 5 所示。

由图 5 可知, 在剂油比为 1:50 时, 脱氯效果最好, 达到了 70%。随着剂油比的减小, 有机氯的脱除率先增大后减少, 说明随着有机氯的含量增大, 分子筛的活性位点是有限的, 即吸附容量是有限的, 在吸附完成后剩余油的有机氯含量逐渐增大, 达到分子筛的最大吸附容量后脱氯率减小。因此, 当剂油比为 1:50 时, 脱除效果最好。

4. 结论

1) 分别采用四种硝酸盐对 NaY 分子筛进行等体积浸渍改性并对其进行了性能评价, 对有机氯的脱除效果为 FeY > CuY > CeY > BiY, 其中硝酸铁脱除效果最明显, 达到了 72%;

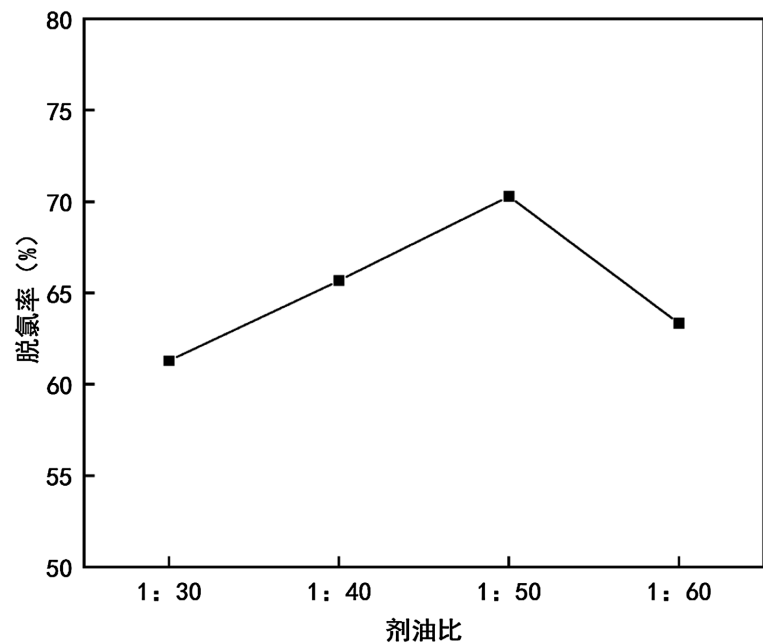


Figure 5. Effect of different agent-to-oil ratios on adsorption effect
图 5. 不同剂油比对吸附效果的影响

2) 对改性前后的分子筛进行了 X 射线衍射、比表面积和孔结构的测定, X 射线衍射结果显示, 改性后并未改变分子筛的初始结构, 比表面积和孔结构的测定结果显示, 比表面积及孔径是影响脱氯效果的重要因素之一;

3) 通过观察改变吸附时间、吸附温度对 FeY 分子筛的吸附效果影响, 结果发现, 在吸附时间为 240 min、吸附温度为 50℃、剂油比 1:50 时, 吸附效果达到了最好。

基金项目

重庆科技大学硕士研究生创新计划项目“改性分子筛对凝析油中有机氯的吸附性能研究”(YKJCX2320102)。

参考文献

[1] 樊秀菊, 朱建华. 原油中氯化物的来源分布及脱除技术研究进展[J]. 炼油与化工, 2009, 20(1): 8-11.
[2] 李宁. 原油中氯对催化分馏塔的危害及解决措施[J]. 天然气与石油, 2005, 23(3): 52-54.
[3] 胡渤, 武本成, 朱建华, 等. 原油中有机氯化物分布转化情况及危害性研究进展[J]. 世界石油工业, 2024, 31(3): 90-99.
[4] 刘卫兵, 邹滢, 刘宁强. 改性 MCM-22 分子筛吸附脱除油品中二氯甲烷的研究[J]. 现代化工, 2015, 35(4): 108-111, 113.
[5] 崔世强, 闫锋, 邵文君, 等. 金属改性 13X 分子筛及对石脑油吸附脱氯研究[J]. 石油化工高等学校学报, 2020, 33(2): 12-16.
[6] 谷洁, 程兴远, 黄丙田, 等. 重整油中有机氯化物的吸附脱除研究进展[J]. 炼油技术与工程, 2023, 53(8): 10-13.