

文章编号:1673-5005(2010)01-0144-05

改性高岭土吸附卟啉钒的热力学行为

刘章勇, 张玉贞, 张小英, 刘光轩, 刘 东

(中国石油大学 重质油国家重点实验室, 山东 东营 257061)

摘要:以环己烷作为溶剂、酸改性和负载镍的高岭土作为吸附剂,研究卟啉钒(钒氧-2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-八乙基卟啉, VO-OEP)的吸附行为,从热力学角度探讨其吸附机制。结果表明:酸改性和负载镍的高岭土对卟啉钒的吸附符合 Langmuir 吸附等温线,说明卟啉钒单层吸附在改性高岭土上;吸附为自发过程,放热反应,吸附热均大于 40 kJ/mol,说明有化学键的作用力。

关键词:卟啉钒; 改性高岭土; 吸附; 热力学

中图分类号:TE 624 **文献标志码:**A

Absorption thermodynamics behavior of VO-OEP on modified kaolinite

LIU Zhang-yong, ZHANG Yu-zhen, ZHANG Xiao-ying, LIU Guang-xuan, LIU Dong

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing in China University of Petroleum, Dongying 257061, China)

Abstract: The absorption behaviors of VO-OEP were researched using acid modified and supported Ni kaolinite as adsorbents in cyclohexane. The absorption mechanism was investigated with thermodynamics. The results show that the absorption process follows the law of Langmuir, which indicates that the monolayer VO-OEP is absorbed on modified kaolinite. The absorption of VO-OEP is exothermic in nature and the absorption heat values exceed 40 kJ/mol, which illustrates that chemical bonds exist between VO-OEP and modified kaolinite.

Key words: VO-OEP; modified kaolinite; absorption; thermodynamics

重油中存在的金属可导致重油加工过程中催化剂中毒和失活^[1],金属中毒而以镍和钒中毒最为显著。特别是钒,由于其中毒是不可逆的^[2],因此在相同中毒量的情况下,对催化剂的破坏程度要比镍严重得多。目前工业化的脱除钒方法主要是加氢脱金属(HDM)。在加氢脱金属过程中,反应物分子必须吸附在催化剂表面上反应才能发生,因此有必要研究钒在催化剂上的吸附行为,这对于脱金属机制的深入认识、催化剂的筛选、改善催化剂的使用条件和优化工业装置操作有重要意义。镍、钒在石油中主要以卟啉化合物的形态存在,目前已鉴定出 ETIO(初卟啉)、DPEP(脱氧叶红初卟啉)和 RHODO(玫红卟啉)三类卟啉化合物^[3-4]。VO-ETIO(初卟啉)结构和钒氧-2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-八乙基卟啉

(VO-OEP)类似^[5],笔者利用 VO-OEP 作为模拟化合物,研究其在环己烷中的吸附行为,探讨吸附剂吸附量和活性位的关系。

1 实验

1.1 实验药品和仪器

实验所用主要药品:钒氧-2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-八乙基卟啉(VO-OEP),由 Sigma-Aldrich 公司提供,纯度大于 97%,与石油初卟啉(ETIO)的结构类似(图 1);环己烷、硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)为市售分析纯试剂;高岭土,工业品,直径为 80 ~ 120 μm 。

主要仪器:超级恒温水浴(501A),调速多用振荡器(HY-2),752PC 型紫外-可见分光光度计, Mi-

收稿日期:2009-10-28

基金项目:中国石油科技创新基金(2008D-5006-04-03)

作者简介:刘章勇(1968-),男(汉族),山东东营人,工程师,博士研究生,从事重油加工研究。

chromeritics TriStar 3000 型多功能吸附仪, NEXUS 型傅里叶变换红外光谱仪。

图 1 VO-OEP 和 VO-ETIO 的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of VO-OEP and VO-ETIO

1.2 吸附剂的制备

吸附剂为高岭土, 化学成分(质量分数)为: Al_2O_3 32.93%, SiO_2 49.92%, Fe_2O_3 0.54%, Na_2O 1.97%, 烧损 14.64%。使用前进行酸改性: 高岭土在马弗炉中煅烧至 600 °C, 保温 40 min, 用盐酸溶液进行两次浸取。第一次浸取的盐酸质量分数为 15%, 质量液固比为 30, 第二次浸取的盐酸质量分数为 20%, 质量液固比为 30, 两次浸出温度均为 95 °C, 浸出时间为 5 h。浸出后过滤冲洗至中性, 得到酸改性高岭土。采用等体积浸渍法制备负载 6% 镍的高岭土: 量取 6 mL 水, 分别将 0.74 g 硝酸镍放入盛水的烧杯中, 完全溶解后, 将 5 g 高岭土放入烧杯中浸渍一晚上, 然后在 120 °C 的烘箱中烘 3 h, 最后在马弗炉中 500 °C 煅烧 3 h。表 1 为酸改性高岭土和负载 6% 镍的高岭土比表面积和孔径分布。

表 1 酸改性高岭土和负载 6% 镍的高岭土比表面积和孔径分布

Table 1 Distribution of surface area and pore size of acid modified kaolinite and 6% Ni kaolinite

样品	平均孔径 d/nm	比表面积 $S/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
酸改性高岭土	4.50	122.45
负载 6% 镍高岭土	4.13	118.24

1.3 吸附实验

分别称取 0.05 g 酸改性高岭土和负载 6% 镍的高岭土(使用前均经过 150 °C 干燥处理), 置于 10 mL 含卟啉钒、初始质量分数为 3×10^{-6} , 63×10^{-6} , 93×10^{-6} 的环己烷模拟溶液中, 30, 40, 50 °C 下于恒温振荡器中以 120 r/min 振荡吸附 24 h 后, 利用紫外可见光谱仪测定吸附后溶液中卟啉钒的质量浓度。

2 结果分析

2.1 卟啉钒的吸附等温曲线

描述固-液吸附等温线的最常用的表达式是

Langmuir 吸附等温式和 Freundlich 吸附等温式。

Langmuir 等温式为

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L} + \frac{c_e}{q_{\max}} \quad (1)$$

式中, q_{\max} 为理论单分子饱和吸附量, 10^{-3} ; K_L 为 Langmuir 常数, L/g; $q_{\max} K_L$ 为吸附质在吸附剂表面的相对亲和力^[6], L/g; c_e 为环己烷中 VO-OEP 的质量浓度, mg/L; q_e 为平衡吸附量, 10^{-3} 。

在 30 °C 下测定不同平衡浓度时卟啉钒在两种改性高岭土中的吸附量, 以 c_e/q_e 对平衡时环己烷中 VO-OEP 的质量浓度 c_e 作图, 得到等温吸附曲线见图 2。

图 2 卟啉钒的 langmuir 吸附等温线

Fig. 2 VO-OEP langmuir absorption isotherm Freundlich 等温式为

$$\lg q_e = \frac{1}{n} \lg c_e + \lg K_f \quad (2)$$

式中, $1/n$ 和 K_f 为 Freundlich 常数。

为了进一步考察卟啉钒在两种改性高岭土表面的吸附平衡行为, 采用 Freundlich 方程对吸附等温线进行拟合, 结果见图 3。

图 3 卟啉钒的 Freundlich 吸附等温线

Fig. 3 VO-OEP Freundlich adsorption isotherm

酸改性高岭土、负载镍的高岭土 Langmuir 常数计算和 Freundlich 拟合结果见表 2。由表 2 可知: Langmuir 拟合的相关系数分别为 0.9999 和 0.9989, 说明这两种物质对卟啉钒的吸附符合 Langmuir 吸附等温线; Freundlich 拟合的相关系数分别为 0.9455 和

0.9026, 显著低于 Langmuir 拟合的相关系数, 表明在改性高岭土上。Langmuir 能较好地拟合吸附等温线, 卟啉钒单层吸附

表2 吸附等温线常数

Table 2 Absorption isotherm constants

样品	Langmuir 常数			Freundlich 常数		
	$q_{max}/10^{-3}$	$K_L/(L \cdot g^{-1})$	R^2	$1/n$	K_f	R^2
酸改性高岭土	0.3961	2.6323	0.9999	0.0954	0.3258	0.9455
负载6%镍高岭土	0.4870	3.2729	0.9989	0.1453	0.3730	0.9026

2.2 吸附热力学参数

假设吸附是理想吸附, 应用 Gibbs 方程计算各热力学函数:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (3)$$

由式(3)可得

$$\ln K = -\Delta H^0/RT + \Delta S^0/R \quad (4)$$

式中, ΔG^0 为标准吸附自由能, kJ/mol; ΔH^0 为标准吸附自由焓, kJ/mol; ΔS^0 为标准吸附熵变, J/(mol · K); R 为气体摩尔常数, 8.314 J/(mol · K); T 为绝对温度, K; K 为吸附系数(本实验中即为 K_L)。

利用式(3)可得 ΔG^0 值。若不考虑温度对 ΔH^0 和 ΔS^0 的影响, K_L 和热力学常数 ΔH^0 , ΔS^0 间满足 Van't Hoff's 方程^[7]: $\ln K_L = \Delta S^0/R - \Delta H^0/RT$, 显然 $\ln K_L \sim 1/T$ 应符合直线关系, 从所得的线性方程的斜率和截距可得出 ΔH^0 , ΔS^0 值(图4)。改性高岭土对卟啉钒的吸附热力学参数见表3。

图4 Van't Hoff's 点图

Fig.4 Van't Hoff's plot

表3 改性高岭土对卟啉钒的吸附热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters for absorption of VO-OEP onto modified kaolinite

样品	$-\Delta H^0/$	$-\Delta S^0/$	$-\Delta G^0/(kJ \cdot mol^{-1})$		
	(kJ · mol ⁻¹)	(J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	303 K	313 K	323 K
酸改性高岭土	41.9948	127.1294	3.4746	2.2034	0.9320
负载6%镍高岭土	43.9362	135.1108	2.9976	1.6465	0.2954

3 讨论

表2的数据显示, 负载镍的高岭土比酸改性高岭土平衡吸附量(q_{max})高了22.95%, 这可能与吸附

剂表面的酸强度和酸量有关。

卟啉环是一个大的环状结构(图1), 其中的钒以 VO^{2+} 形式存在。文献报道金属卟啉钒和吸附剂(催化剂)表面作用有3种^[8]: ①卟啉钒大环的共轭 π 电子作为电子供体, 和吸附剂表面的酸性中心之间存在电荷转移作用; ②钒卟啉中的 VO^{2+} 中的 O^{2-} 作为电子供体, 和吸附剂表面酸性中心之间存在电荷转移作用; ③卟啉钒中的 VO^{2+} 中的 V^{4+} 作为电子受体, 和吸附剂表面碱性中心(O^{2-})之间存在电荷转移作用。但是, Mitchell^[9]认为卟啉钒优先吸附在催化剂过渡金属离子上。卟啉钒和吸附剂的这3种作用机制如图5所示。

对于 Al_2O_3 作载体负载镍的吸附剂(催化剂)而言, 酸性中心既包括配位不饱和的 Ni^{2+} , 又包括 Al_2O_3 表面的 Al^{3+} , 碱性中心是 Al_2O_3 载体上的 O^{2-} 。

图5 钒卟啉和吸附剂表面的作用机制

Fig.5 Interaction mechanism between VO-OEP and absorbent surface

高岭土经过 600 °C 焙烧后, 变成偏高岭土, 其中的氧化铝易与酸发生化学反应^[10], 其反应式如下: $2SiO_2 \cdot Al_2O_3 + HCl \longrightarrow 2SiO_2(Al_2O_3)_{0.9}H_{0.6} + 0.2AlCl_3 + 0.4HCl$ 。

偏高岭土中的氧化铝以 $AlCl_3$ 的形式进入液相, 随着反应时间的延长, 液相中的氧化铝不断增加, 被抽提到液相中的铝又被吸附到了固相表面上。Lussier^[11]利用 XPS 研究发现偏高岭土与酸反应形成的酸改性高岭土表面是富铝的。因此, 高岭土经过酸改性后, Al_2O_3 是其表面主要成分。决定氧化铝表面酸(碱)性的最重要因素是其表面上的羟基及其数目, 或者表面的羟基脱水产生的 Al^{3+} 和 O^{2-} , 如下所示:

其中 Al^{3+} 具有 L 酸性质, O^{2-} 则起到碱的作用。因此,吡啶钒和酸改性高岭土的作用包括吡啶环的共轭 π 电子和吸附剂表面的酸性中心之间存在电荷转移作用, VO^{2+} 中的 O^{2-} 和吸附剂表面酸性中心之间的电荷转移作用及 VO^{2+} 中的 V^{4+} 和吸附剂表面碱性中心 (O^{2-}) 之间存在电荷转移作用。

当酸洗高岭土载体负载上镍组分后,钒吡啶和吸附剂表面也存在上述 3 种作用,但是酸性增加,如图 6 所示。

图 6 改性高岭土的 Py-IR 谱图

Fig. 6 Py-IR patterns of modified kaolinite

图 6 中 1469 cm^{-1} 是改性高岭土的 L 酸部位, 1545 cm^{-1} 是其 B 酸部位,其中酸改性高岭土的 B 酸谱带强度很小, 1447 cm^{-1} 是 L 酸 B 酸叠加的结果。从图中可以看出:负载镍高岭土 L 酸和 B 酸谱带强度大于酸洗高岭土 L 酸和 B 酸谱带,说明负载镍高岭土酸性大于酸洗高岭土酸性,增加的酸性来源于配位不饱和金属 Ni^{2+} 离子^[12]; NiO 在高岭土表面上的分散是通过形成表面 $\text{Ni}-\text{O}-\text{Al}$ 键来实现的,这样也造成了催化剂表面碱量的降低,酸性增强,因此酸改性高岭土负载金属镍后,不仅酸量增加,而且酸的强度也加强,从而使得负载镍的高岭土比酸改性高岭土平衡吸附量大。这和 Mitchell 的结论^[9]一致。

表 2 中 $1/n$ 是小于 1 的数,表明吡啶钒在两种改性高岭土表面表现出越来越弱的吸附趋势。这是因为随着吡啶钒逐步覆盖改性高岭土表面的吸附位,吡啶钒之间的斥力就慢慢接近吸引力,这样固相表面平衡吸附浓度 (q_e) 增加的幅度要小于液相平衡浓度 (c_e) 增加的幅度。

从表 3 可以看出:酸改性高岭土和负载镍的高

岭土 $\Delta H^0 < 0$, 表明该吸附是放热过程,即降低温度对吸附有利,这符合溶液中固体吸附的一般规律,这就要求在工业化脱金属过程中,必须适当地降低脱金属操作温度,以使更多的吡啶钒吸附在催化剂上;其 ΔH^0 绝对值大于 40 kJ/mol , 表明是化学吸附,吸附质与吸附剂之间存在化学键力,这和前面分析的吡啶环与吸附剂有化学配位作用力是相符的;负载镍的高岭土吸附焓大于酸洗高岭土吸附焓,说明负载镍的高岭土比酸改性高岭土有更强的吸附能力,这与平衡吸附的结果是一致的。

吸附自由能是吸附驱动力的体现。由表 3 可见,两种改性高岭土对吡啶钒的吸附自由能 $\Delta G^0 < 0$, 说明吸附质倾向于从溶液中吸附到吸附剂的表面,吸附过程为自发过程。随着温度升高, ΔG^0 绝对值减小,说明在固-液吸附体系存在着计量置换过程,即溶质分子的吸附必然伴随着一定数量的溶剂分子的脱附^[13-14]。 $\Delta S^0 < 0$ 表明吡啶钒分子从溶液中的自由态到被吸附的状态是有序增加的过程^[15]。

4 结 论

(1) 两种改性吸附剂对吡啶钒的吸附符合 Langmuir 吸附等温线,表明吡啶钒单层吸附在改性高岭土上。

(2) 负载 6% 镍的高岭土比酸改性高岭土吸附量提高了 22.95%, 负载镍的高岭土酸性高于酸改性高岭土的。

(3) 酸改性高岭土和负载镍的高岭土对吡啶钒的吸附表现为自发放热过程,并且吸附热较大 (大于 40 kJ/mol), 说明有化学键作用力。

参考文献:

- [1] 罗艳托,朱建华,张世杰. 金属元素对原油加工的危害及分离研究现状[J]. 青岛科技大学学报, 2003, 24 (增): 34-37.
LUO Yan-tuo, ZHU Jian-hua, ZHANG Shi-jie. The effects of metals in crude oil on refinery operations and Its Separation Processes [J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology, 2003, 24 (sup): 34-37.
- [2] 卓润生,王芳珠,孙歆,等. 钒中毒与捕钒剂对催化裂化催化剂结构和性能的影响[J]. 石油学报: 石油加工, 1999, 15(1): 22-26.
ZHUO Run-sheng, WANG Fang-zhu, SUN Xin, et al. Influence of vanadium poisoning and vanadium trapping agent on the structure and catalytic properties of FCC catalysts [J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing

- Section), 1999, 15(1):22-26.
- [3] ZARAGOZA I P, SANTAMARIA R, SALCEDO R. The interaction of vanadyl porphyrin with the HY zeolite surface[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2009, 307(1/2):64-70.
- [4] KNÖZNGER H, CORDISCHI D, VIELHABER B. Adsorption of oxovanadium(IV) porphyrins on oxides and molybdenum-containing catalysts [J]. *Catalysis Today*, 1990, 7(4):447-466.
- [5] 徐海, 于道永, 王宗贤, 等. 金属卟啉催化加氢脱金属的初步研究[J]. *石油学报: 石油加工*, 2001, 17(4): 18-23.
XU Hai, YU Dao-yong, WANG Zong-xian, et al. Study of the catalytic hydrodemetalization of nickel and vanadium porphyrins [J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2001, 17(4):18-23.
- [6] JAYNE D, ZHANG Y, HAJI S, et al. Dynamics of removal of organosulfur compounds from diesel by adsorption on carbon aerogels for fuel cell applications[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2005, 30(11): 1287-1293.
- [7] 张春丽, 任广军, 宋恩军, 等. TiO_2 柱撑膨润土对染料茜素红的吸附行为[J]. *应用化学*, 2006, 23(3):305-308.
ZHANG Chun-li, REN Guang-jun, SONG En-jun, et al. Adsorption of alizarin red on TiO_2 pillared bentonite in aqueous solution[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2006, 23(3):305-308.
- [8] 曹轩, 沙清桂, 郭金梁. 金属卟啉在石油加氢脱硫催化剂表面吸附机制的 ESR 研究[J]. *波谱学杂志*, 1990, 7(1):25-31.
CAO Xuan, SHA Qing-gui, GUO Jin-liang. Mechanism of the adsorption of metallo-porphyrin on the surface of HDS ($\text{Co-Mo-Al}_2\text{O}_3$) [J]. *Chinese Journal of Magnetic Resonance*, 1990, 7(1):25-31.
- [9] MITCHELL P C H, SCOTT C E. The interaction of vanadium and nickel porphyrins with molybdenum-based hydroprocessing catalysts: relevance to catalyst deactivation and catalytic demetallization [J]. *Polyhedron*, 1986, 5(1/2):237-241.
- [10] LUSSIER R J, CITY E. Acid-reacted metakaolin catalyst and catalyst support compositions: US, 4843052 [P]. 1989-06-27.
- [11] LUSSIER R J. A novel clay-based catalytic material-preparation and properties [J]. *Journal of Catalysis*, 1991, 129(1):225-237.
- [12] 赵壁英, 康志军, 李超, 等. $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 体系的表面酸性研究[J]. *催化学报*, 1985, 6(3):219-223.
ZHAO Bi-ying, KANG Zhi-jun, LI Chao, et al. Study of the surface acidity systems $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 1985, 6(3): 219-223.
- [13] 陈禹银, 耿信笃. 液-固吸附体系中计量置换吸附模型的热力学研究[J]. *高等学校化学学报*, 1993, 14(10):1432-1436.
CHEN Yu-yin, GENG Xin-du. Chemical studies on thermodynamics of stoichiometric displacement model for adsorption of solute from liquid-solid system [J]. *Journal of Chinese Universities*, 1993, 14(10):1432-1436.
- [14] BANERJEE K, CHEREMISINOFF N P, CHENG S L. Adsorption kinetics of o-xylene by fly ash [J]. *Water Research*, 1997, 31(2):249-261.
- [15] 李倩, 岳钦艳, 高宝玉, 等. 阳离子膨润土对分散染料的吸附动力学研究[J]. *高等学校化学学报*, 2006, 27(6):1113-1117.
LI Qian, YUE Qin-yan, GAO Bao-yu, et al. Kinetics of adsorption of disperse dyes at cationic bentonites [J]. *Journal of Chinese Universities*, 2006, 27(6):1113-1117.

(编辑 刘为清)