

Zn(NO₃)₂改性多孔碳的制备及其 吸附液蜡油中芳烃的研究

肖 杨 毛佳宇 黄仪永 王仔祚 杨正敏

(中南民族大学 化学与材料科学学院 催化材料科学国家民委-教育部重点实验室 武汉 430074)

摘 要 为探讨 Zn(NO₃)₂ 改性多孔碳的制备以及其对液蜡油中芳烃的吸附性能,以三聚氰胺为氮源,柠檬酸钙为碳源,硝酸锌为造孔剂,制备了多孔碳材料.利用氮气吸附/脱附、XRD、FT-IR、SEM、拉曼光谱等对产物的形貌和结构进行了表征,并探讨了多孔碳对液蜡油中芳烃的吸附行为.结果表明:硝酸锌改性的多孔碳材料具有更高的比表面积(827.5 m²·g⁻¹),并较液蜡油中的芳烃具有更好的吸附性能(吸附量 q_e 高达 32.45 mg·g⁻¹),远高于商业活性炭、硅胶和 10X 分子筛.

关键词 液蜡油;多孔碳;吸附

中图分类号 TQ424.1 文献标识码 A 文章编号 1672-4321(2017)04-0009-05

Preparation of Zn(NO₃)₂ Modified Porous Carbon and Its Adsorption of Aromatic Hydrocarbons in Liquid Wax Oil

Xiao Yang, Mao Jiayu, Huang Yiyong, Wang Zizuo, Yang Zhengmin

(Key Laboratory of Catalysis and Material Science of the State Ethnic Affairs Commission & Ministry of Education, College of Chemistry and Materials Science, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China)

Abstract In order to investigate the preparation of Zn(NO₃)₂ modified porous carbon and its adsorption on aromatic hydrocarbons in liquid wax oil, the porous carbon material was prepared by using melamine as nitrogen source, calcium citrate as carbon source and zinc nitrate as pore-forming agent. The morphology and structure of the carbon materials were characterized by N₂ adsorption/desorption, XRD, FT-IR, SEM and Raman spectra. The adsorption behavior of aromatic hydrocarbon in the liquid wax was also investigated. The results showed that the zinc nitrate modified porous carbon possessed a higher specific surface area(827.5 m²·g⁻¹) and better adsorption performance (adsorption capacity q_e up to 32.45 mg·g⁻¹) than aromatic hydrocarbon in the liquid wax, which was much higher than commercial activated carbon, silica gel and 10X molecular sieve.

Keywords liquid wax; porous carbon; adsorption

液蜡油是一种重要的化工基础原料,由它可以制备出一系列的化工产品,如氯化石蜡、农药乳化剂、皮革、塑料增塑剂、化肥添加剂及化妆品等.国内主要通过尿素脱蜡和分子筛脱蜡这两种方法生产液蜡油,其中芳烃含量高会影响产品的色泽、稳定性和 pH 值等,故去除液蜡油中的芳香烃化合物具有重要的意义.目前去除芳烃的方法有:加氢脱芳、发烟硫酸精制脱芳、吸附、离子液体和低共熔溶剂.其中吸附法是通过吸附剂和液蜡油中的芳香烃化合物之间

发生化学反应形成配合键或离子键而将液蜡油中芳香烃分离出来,具有能耗低、设备腐蚀小、价格低廉、操作简便及高效率等优点而备受关注^[1].吸附过程中选择高性能多孔吸附剂尤为重要,它具有超高的比表面积、大的孔隙率、优越的化学稳定性与机械稳定性及独特的导电性能,是一种吸附性能优良的材料^[2],被广泛用于气体分子、有机污染物、重金属离子等的吸附^[3-4].

本文先通过以水为溶剂热反应^[5-6]制备了多孔

收稿日期 2017-02-28

作者简介 肖 杨(1974-)男,副教授,博士,研究方向:催化反应工程,Email: xiaoyang@mail.scuec.edu.cn

基金项目 湖北省自然科学基金资助项目(BZY16022)

碳前驱体 经过高温碳化、盐酸浸泡、水洗 最终得到产品 并探讨了其形成机理和其对液蜡油中芳香烃的吸附性能. 三聚氰胺具有较高的含氮量以及较高的氨基活性在反应中充当氮源^[7]; 柠檬酸钙既是碳源 也是模板剂 还提供羟基、羧基等极性基团; 硝酸锌在反应中起到制孔剂和稳定碳骨架的作用 可以增大材料的比表面积和丰富材料的孔结构. 混合物中芳香烃的吸附选择性取决于不饱和烃和芳香族化合物之间的 π - π 相互作用 以及材料中 π -电子受体极性基团的存在 因为这些基团对芳香族化合物有更高的亲和力^[8]. 与 Fuertes 等^[9] 2 次焙烧生成氮掺杂多孔碳材料相比 本文采用一步水热合成氮掺杂前驱体 操作更加简便.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

300# 液蜡油(其芳香烃的主要成分是烷基苯和烷基萘 芳香烃含量质量分数 < 13% 由江苏淮安清江石化提供) 三聚氰胺($C_3H_6N_6$, 分析纯)、六水合硝酸锌 [$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 分析纯]、浓盐酸(分析纯, 质量浓度 36% ~ 38%)、乙醇(C_2H_6O , 分析纯)、2,2,4-三甲基戊烷 [$(CH_3)_2CHCH_2C(CH_3)_3$]、活性炭、10X 分子筛均购于国药集团化学试剂有限公司, 柱层析硅胶购于上海品嘉实验室耗材实业有限公司, 柠檬酸钙四水合物($C_{12}H_{10}Ca_3O_{14} \cdot 4H_2O$, 分析纯, 阿拉丁).

热分析仪(TG, Netzsch STA 449C), 傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nexus 470), X 光电子能谱(XPS, Multilab 2000), 物理化学吸附仪(BET, Micromeritics, ASAP 2020 型), X-射线粉末衍射仪(XRD, Bruker advance D8 型), 高分辨场发射电子显微镜(SEM, Hitachi Su801), 拉曼光谱(Raman, DXR) 紫外-可见分光光度计(UV-2550 型, 日本岛津).

1.2 样品的制备

取 0.03 mol 的三聚氰胺与 0.01 mol 柠檬酸钙加入水中 充分搅拌混合均匀后 150 °C 水热反应 48 h 置于管式炉中 确保气密性完好 通入 N_2 . 设置参数: 碳化阶段以 $2\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率从室温升至 850 °C 保温 2 h. 将得到的产品进行盐酸浸泡、水洗 直至滤液 pH 为 7.0 100 °C 下干燥 12 h 得到多孔碳产品 记为 C1.

为了考察碳材料表面扩孔剂硝酸锌对液蜡油中

芳香烃吸附性的影响 在三聚氰胺和柠檬酸钙的水溶液中加入 0.04 mol 硝酸锌 水热反应后焙烧得到的多孔碳记为 C2.

1.3 吸附剂吸附性能测试

由于液蜡油中的饱和烃只含有 σ 键 在近紫外区没有吸收 而芳香烃具有共轭的芳环或稠环结构 这一结构使其在紫外区具有特定的吸收 因此可以通过紫外分光光度法评价所制备材料的吸附性能. 液蜡油中芳香烃含量测定依据中华人民共和国石油化工行业标准 SH/T0409-92. 具体方法为: 准确称取 0.1 g 吸附剂 将其加入到 100 mL 的具塞三角烧瓶中 用量筒移取 50 mL 液蜡油于三角烧瓶中 将其置于恒温振荡器中 在 25 °C、100 r/min 的频率下震荡 12 h 后离心 得到上清液. 用紫外分光光度法测量液蜡油的吸光度并计算出上清液中芳香烃的浓度以及各类吸附剂的芳香烃吸附量 液蜡油中芳香烃吸附量的表达式如下:

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m}$$

式中 c_0 和 c_e ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 分别为液蜡油中芳香烃的初始浓度和吸附后的浓度; q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 为吸附量大小; V (L) 为溶液的体积; m (g) 为吸附剂的质量.

2 结果与讨论

2.1 多孔形成过程及其表征

在氮气氛围中对多孔碳前驱体进行热重分析. 热重曲线(TG)如图1所示 多孔碳前驱体在 240 ~ 680 °C 之间出现多个失重平台 可能是原料中柠檬酸钙、三聚氰胺和硝酸锌高温分解释放出二氧化碳、水、氮气等气体^[10]. 这些气体被氮气流带走 留下形成的多孔碳和金属氧化物. 这些金属氧化物又可以作为硬模板在后期酸处理中除去产生孔道.

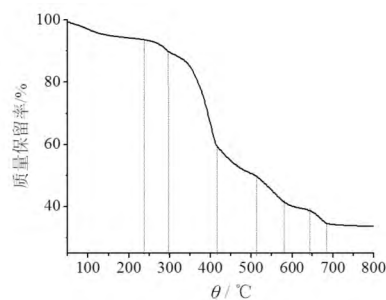


图1 C2 前驱体的 TG 曲线
Fig. 1 TG curves of C2 precursor

2.2 化学组分分析

为证实所制备样品的化学组分,对高温焙烧后的产物进行了 FTIR 和 XPS 分析. FTIR 结果如图 2 所示,在 3417 cm⁻¹ 处为羧酸中羟基伸缩振动峰^[11], 2925 cm⁻¹ 处的峰则是 -CH₂-NH-CH₂- 或者 -CH₂-NH-CH₃ 中 C-H 的伸缩振动峰, 650, 690 和 814 cm⁻¹ 属于芳香化合物的 N-H 面外变形振动峰. 1384 和 1318 cm⁻¹ 分别为脂肪族和芳香化合物 NO 的伸缩振动, 3450 和 3551 cm⁻¹ 处有两个吸收峰, 可能是 N-H 键的伸缩振动峰^[12], 1620 cm⁻¹ 处则为苯环 CC 键的伸缩振动峰^[13].

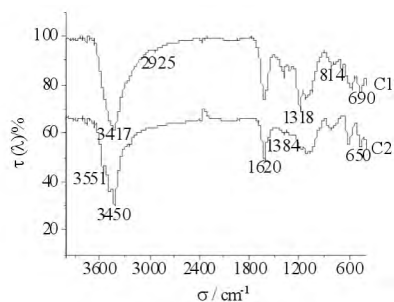
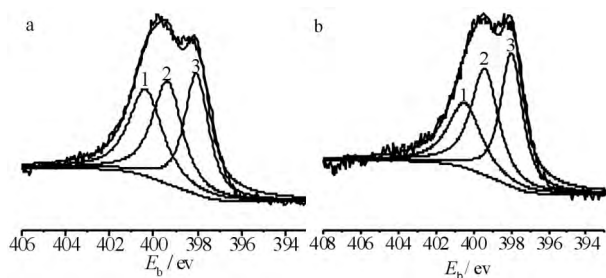


图2 多孔碳 C1 和 C2 的傅里叶变换红外光谱

Fig.2 FTIR spectra of porous carbon C1 and C2

为了解样品中氮元素的掺杂情况,采用 XPS 能谱对样品 C1 和 C2 进行表征,结果如图 3 所示. C1 和 C2 的样品都具有 N1s 特征峰,说明 N 原子被成功的引入到碳原子的骨架结构中. 碳化样品中的氮元素主要以吡啶型氮 [*N*-pyridine, (397.9 ± 0.1) eV]、氨基氮 [*N*-amide, (399.3 ± 0.1) eV] 和吡咯型氮 [*N*-pyrrole, (400.2 ± 0.2) eV] 三种形式存在.



1) *N*-pyrrole; 2) *N*-amide; 3) *N*-pyridine

图3 多孔碳 C1 (a) 和 C2 (b) XPS 的 N1s 谱图

Fig.3 N1s XPS spectra of porous carbon C1 (a) and C2 (b)

2.3 XRD 和拉曼光谱图表征

对样品 C1 和 C2 进行 XRD 和拉曼光谱分析,结果见图 4. 由图 4a 可见: C1 和 C2 在 27° 与 43° 出现两个衍射峰,分别归属于石墨化碳的 (002) 与 (100) 衍射峰^[14],表明 2 种多孔碳材料具有石墨化孔壁材料的特征.

拉曼光谱用于评价碳材料的石墨化程度,图 4b

中 C1 和 C2 样品在 1333 cm⁻¹ (D 峰) 和 1597 cm⁻¹ (G 峰) 处出现一对明显的宽峰,这 2 处出现的峰为类石墨烯的典型拉曼峰. 1597 cm⁻¹ 是体相晶态石墨的典型拉曼峰,称 G 带,它代表的是 C 原子 sp² 杂化的面内伸缩振动,具有 E_{2g} 对称性. 1333 cm⁻¹ 处的拉曼峰源自石墨碳晶态边缘的振动,称为 D 带^[15]. 一般而言, ID/IG 的大小用于判断碳材料的结晶度和无序度. C2 的 ID/IG 值 1.33 大于 C1 的 1.26,表明硝酸锌的加入降低了碳材料的石墨化程度,有利于提供更多活性位点以增强吸附效果^[16].

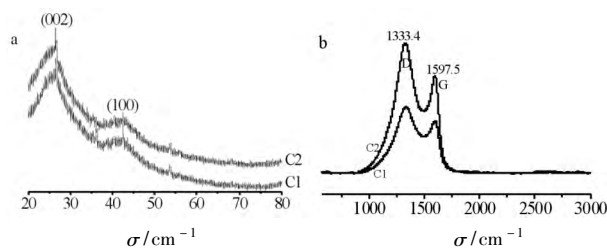


图4 多孔碳 C1 和 C2 的 XRD (a) 和拉曼光谱图 (b)

Fig.4 XRD patterns (a) and Raman spectra (b) of porous carbon C1 and C2

2.4 形貌表征

样品形貌采用 SEM 进行了表征,结果如图 5 所示. 由图 5a 可见,未经硝酸锌改性的多孔碳呈长条快状,由图 5b 可见样品表面有一些细小的孔. 图 5c, 5d 中多孔碳为改性后样品,可见碳层间重叠分布,有明显层次结构,孔隙贯穿性好,孔结构发达. 估计是硝酸锌在反应过程中起到了造孔剂的作用. 硝酸锌在约 360 °C 可完全分解,在反应过程中产生二氧化氮和氧气,分解过程中生成的氧化锌可起到模板作用,在后期盐酸处理的时候,留下大量的介孔. 一般而言,相比于微孔,介孔在内表面质量传输上有一定的优势,它可使吸附质分子更易进入吸附剂内部,而硝酸锌的加入使得整个材料的孔隙结构更为丰富,有利于芳香烃分子在孔内的扩散.

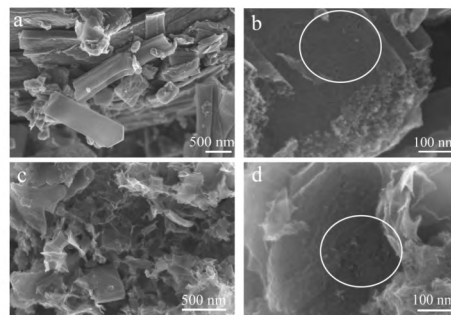


图5 多孔碳 C1 (a, b) 和 C2 (c, d) 的 SEM 图

Fig.5 SEM image of porous carbon C1 (a, b) and C2 (c, d)

2.5 孔结构分析

由 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 方程计算出

吸附剂的总比表面积,由 Barret-Joyner-Halenda (BJH) 法计算得到样品的孔径分布图. 根据相对压力为0.994时的氮气吸附量计算吸附剂的总孔容和平均孔径. 图6为多孔碳的 N_2 吸附-脱附曲线,在低压下吸附曲线较陡,表明多孔碳中存在一定的微孔结构^[17]. 在相对压力为0.4~1.0内存在明显的滞后环,说明材料具有中孔结构. 从样品的吸脱附曲线可见:在低压处吸附的容量急速增加,这意味着材料具有微孔. 由此可以说明材料表面有介孔和微孔结构. 由于在反应中,柠檬酸钙既能够充当碳源,也可以充当模板剂,后者的原理是柠檬酸钙热分解时产生小分子(如 H_2O 、 CO_2) 在产物中产生微孔,焙烧后生成的 CaO 可充当硬模板,后期用盐酸除去 CaO 后可在样品中形成介孔. 氮源三聚氰胺在分解过程中也会产生小分子在产物中留下孔道.

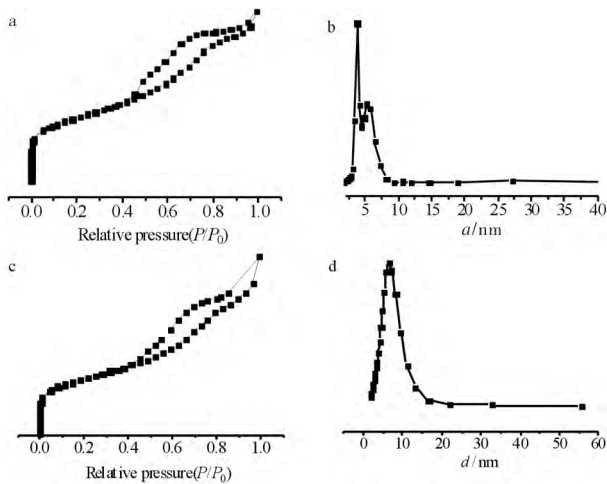


图6 多孔碳 C1 和 C2 的氮吸脱附等温线 (a, c) 及孔径分布图 (b, d)

Fig. 6 Nitrogen sorption isotherms (a, c) and pore size distribution (b, d) of porous carbon C1 and C2

表1列出 C1 和 C2 的孔结构参数,由表1可见:加入扩孔剂硝酸锌的多孔碳 C2 的比表面积和总孔容分别为 $827.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1.183 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,大于 C1 的对应值 ($711.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.8512 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)

表1 C1 和 C2 的孔结构参数

Tab. 1 Pore structure parameters of C1 and C2

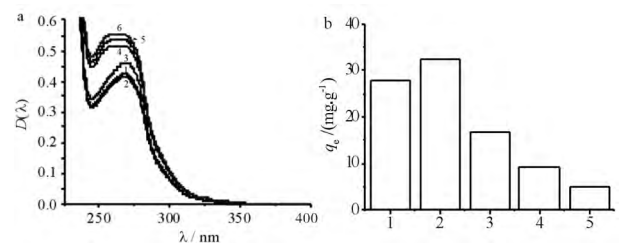
样品	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_g / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$D_{\text{av}} / \text{nm}$
C1	711.7	0.8512	8.429
C2	827.5	1.1830	11.440

2.6 吸附性能研究

2.6.1 吸附剂类型对吸附效果的影响

选用3种常用的吸附剂与本文所制备的2种碳材料进行吸附对比试验,在吸附剂用量、液蜡油的体积、吸附时间一定时,不同吸附剂对液蜡油中芳烃的

吸附结果如图7. 由图7可见:本实验所合成的2种多孔碳材料均优于商业吸附剂(活性炭、硅胶、10X分子筛),通过硝酸锌改性的多孔碳吸附性能最佳,其吸附量可达 $32.45 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,远高于活性炭 $16.76 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,估计是活性炭的微孔结构不利于液相扩散. 同时本实验所制备多孔碳材料有较大的比表面积和孔容,含有一些极性基团(CN , $COOH$ 和 $-NO_2$) 等,这些吸电子基团可以做 π -电子受体,与混合物中的芳烃形成共轭体系,增大与芳烃的亲合力,通过红外和 XPS 表征可证明材料中含有 $-OH$ 和 $-NH_2$,因此可以和芳香环形成大 π 键. 通过硝酸锌改性后碳材料能够显著提升吸附性能,是造孔剂硝酸锌能够提高材料的比表面积以及丰富材料的孔隙结构所致,与前面 SEM 和 BET 等表征结果一致.



1) C1; 2) C2; 3) 活性炭; 4) 硅胶; 5) 10X 分子筛; 6) 原液
图7 不同类型吸附剂吸附芳烃后的紫外光谱图 (a) 和吸附容量 (b)

Fig. 7 UV spectrum (a) and adsorption capacity (b) of different types of adsorbents after adsorbing aromatic hydrocarbons

2.6.2 吸附时间对吸附效果的影响

在吸附剂 C2 用量为 0.1 g ,液蜡油的体积为 200 mL ,在相应的时间检测液蜡油中芳烃含量,得到图8所示 C2 的吸附曲线. 从图8可见:在前 90 min ,C2 对液蜡油中芳烃的吸附量显著增大,随着时间推移,吸附量逐渐趋近饱和,在吸附时间为 300 min (5 h) 时达到吸附平衡状态,其吸附容量为 $33.681 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,与前述吸附值略等. 该实验结果表明前述 1.3 节所用吸附时间为 12 h ,实际已经达到了吸附平衡.

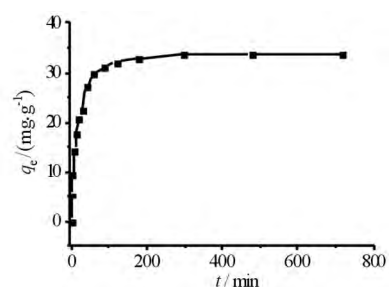


图8 吸附时间对吸附容量的影响

Fig. 8 Effect of adsorption time on adsorption capacity

3 结语

以三聚氰胺为氮源,柠檬酸钙为碳源,硝酸锌为造孔剂采用一步水热合成法制备出了多孔碳的前驱体,通过高温焙烧得到多孔碳材料。FT-IR 和 XPS 对产物的结构表征结果表明:多孔碳表面具有羰基、羟基、硝基等活性基团。XRD、拉曼光谱分析表明:这 2 种碳材料都属于石墨化孔壁材料,经硝酸锌改性后多孔碳的石墨化程度降低,有利于芳烃的吸附。SEM、 N_2 吸附-脱附分析发现材料表面存在介孔和微孔,加入扩孔剂硝酸锌能够增加材料的比表面积,提高对液蜡油中芳烃的吸附性能,在低芳烃含量的液蜡油中,其吸附容量可达 $32.45 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在同等条件下,实验所合成的 2 种多孔碳材料吸附性能明显优于商业活性炭、硅胶和 10X 分子筛。

参 考 文 献

- [1] Açıkyıldız M, Gürses A, Güneş K, et al. A comparative examination of the adsorption mechanism of an anionic textile dye (RBY 3GL) onto the powdered activated carbon (PAC) using various the isotherm models and kinetics equations with linear and non-linear methods[J]. *Appl Surf Sci*, 2015, 354: 279-284.
- [2] Song J, Xu T, Gordin M L, et al. Nitrogen-doped mesoporous carbon promoted chemical adsorption of sulfur and fabrication of high-area-capacity sulfur cathode with exceptional cycling stability for lithium-sulfur batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2014, 24(9): 1243-1250.
- [3] Chen L, Ji T, Mu L, et al. Pore size dependent molecular adsorption of cationic dye in biomass derived hierarchically porous carbon[J]. *J Environ Monit*, 2017, 19(6): 168-177.
- [4] 崔龙哲,刘瑾,汪卓,等.磁性沸石的制备及吸附溶液中氨氮[J].*中南民族大学学报(自然科学版)*, 2017, 36(3): 10-13.
- [5] 唐和清,阮玉凤,聂刚,等.溶剂热制备纳米 Fe_3O_4 及其高效 Fenton 降解 4-氯苯酚[J].*中南民族大学学报(自然科学版)*, 2016, 35(2): 1-5.
- [6] 赵新筠,钱冰青,陆亚超,等.碘离子掺杂的对苯二甲酸铋的可见光催化降解罗丹明 B[J].*中南民族大学学报(自然科学版)*, 2016, 35(4): 12-16.
- [7] Ma G, Yang Q, Sun K, et al. Nitrogen-doped porous carbon derived from biomass waste for high-performance supercapacitor[J]. *Bioresour Technol*, 2015, 197: 137-142.
- [8] Shin K Y, Hong J Y, Jang J. Heavy metal ion adsorption behavior in nitrogen-doped magnetic carbon nanoparticles: Isotherms and kinetic study[J]. *J Hazard Mater*, 2011, 190(1/3): 36-44.
- [9] Ferrero G A, Sevilla M, Fuertes A B. Mesoporous carbons synthesized by direct carbonization of citrate salts for use as high-performance capacitors [J]. *Carbon*, 2015, 88: 239-251.
- [10] Gao Y, Li J, Liu Y, et al. Shape-controlled porous carbon from calcium citrate precursor and their intriguing application in lithium-ion batteries[J]. *Ionics*, 2017(7): 1-10.
- [11] 吴桂萍,吕琳,崔龙哲.柚子皮对亚甲基蓝吸附性能的研究[J].*中南民族大学学报(自然科学版)*, 2014, 33(3): 13-16.
- [12] Alatalo S M, Qiu K, Preuss K, et al. Soy protein directed hydrothermal synthesis of porous carbon aerogels for electrocatalytic oxygen reduction [J]. *Carbon*, 2016, 96: 622-630.
- [13] Du X, Wang L, Zhao W, et al. Preparation of hierarchical porous carbon from waste printed circuit boards for high performance electric double-layer capacitors [J]. *J Power Sources*, 2016, 323: 166-173.
- [14] Sun F, Gao J, Liu X, et al. Controllable nitrogen introduction into porous carbon with porosity retaining for investigating nitrogen doping effect on SO_2 adsorption [J]. *Chem Eng J*, 2016, 290: 116-124.
- [15] Yang S, Yang Y, He P, et al. Insights into oxidation mechanism of sp^2 - sp^3 hybrid carbon material: preparation of water-soluble 2D porous conductive network and detectable molecule separation [J]. *Langmuir* 2017, 33(4): 913-919.
- [16] Dai J, Sun J, Xie A, et al. Designed preparation of 3D hierarchically porous carbon material via solvothermal route and in situ activation for ultrahigh-efficiency dye removal: adsorption isotherm kinetics and thermodynamics characteristics [J]. *RSC Adv* 2016, 6(5): 3446-3457.
- [17] 王慧春,王发春,李宝林.基于环糊精的介孔碳材料的制备及催化性能[J].*高等学校化学学报*, 2016, 37(11): 2076-2084.