



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109550481 A

(43)申请公布日 2019.04.02

(21)申请号 201710875028.3

(22)申请日 2017.09.25

(71)申请人 中国石化扬子石油化工有限公司  
地址 210048 江苏省南京市六合区大厂新华路777号

申请人 中国石油化工股份有限公司

(72)发明人 凌泽济 崔群 王海燕 周敏  
李卫卫

(74)专利代理机构 南京天翼专利代理有限责任公司 32112

代理人 李建芳

(51)Int.Cl.

B01J 20/22(2006.01)

B01J 20/30(2006.01)

C10G 25/00(2006.01)

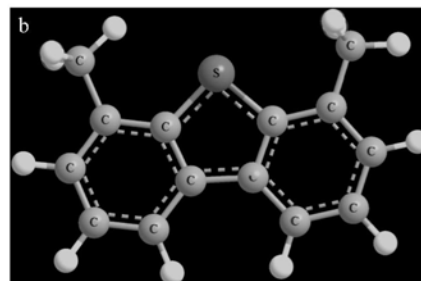
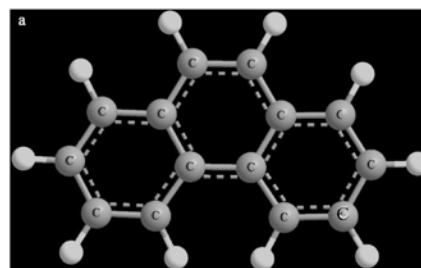
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种采用等体积浸渍法对金属有机骨架材料改性的方法及所得材料的应用

(57)摘要

本发明公开了一种采用等体积浸渍法对金属有机骨架材料改性的方法及所得材料的应用。改性的方法,包括如下步骤:A、将金属有机骨架材料(MOFs)和DMF混合,并加热回流11-14h,然后去除液体物质;B、将步骤A所得物料在200-250℃空气中煅烧5-10h,得到纯化的金属有机骨架材料;C、采用等体积浸渍法对步骤B所得金属有机骨架材料进行金属离子改性,即得金属有机骨架材料改性材料。本发明所得的金属有机骨架材料改性材料,具有吸附容量大和可控的孔结构尺寸,且选择性高,对于柴油中分子直径较大的硫化物有很好的脱除效果,可用于柴油中DBTs的超深度吸附脱硫过程中。



1. 一种采用等体积浸渍法对金属有机骨架材料改性的方法,其特征在于:包括如下步骤:

- A、将金属有机骨架材料和DMF混合,并加热回流11-14h,然后去除液体物质;
- B、将步骤A所得物料在200-250°C空气中煅烧5-10h,得到纯化的金属有机骨架材料;
- C、采用等体积浸渍法对步骤B所得金属有机骨架材料进行金属离子改性,即得金属有机骨架材料改性材料。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤C为将步骤B所得金属有机骨架材料在金属盐溶液中浸渍24-28h,之后在150-180°C下进行烘干5-7h,最后升温至 $600 \pm 10$ °C烘干4-8h,即得金属有机骨架材料改性材料。

3. 如权利要求2所述的方法,其特征在于:步骤C中,金属有机骨架材料与金属盐的质量比为0.5-2。

4. 如权利要求2所述的方法,其特征在于:步骤C为将步骤B所得金属有机骨架材料与金属盐溶液溶于去离子水中,在室温下浸渍24-28h,之后在150-180°C下进行烘干5-7h,最后升温至600°C烘干4-8h,即得金属有机骨架材料改性材料,其中,金属有机骨架材料与去离子水的比例是1/0.5~2 (g/mL)。

5. 如权利要求2所述的方法,其特征在于:步骤C中,金属盐的金属离子为: $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{3+}$ 或 $\text{Ce}^{3+}$ 。

6. 如权利要求1-5任意一项所述的方法,其特征在于:步骤A中,金属有机骨架材料的金属离子为Cr, Mn, Ti, Zr或Cu中的至少一种。

7. 如权利要求6中所述的方法,其特征在于:步骤A中,金属有机骨架材料为MIL-101 (Cr)、UiO-66 (Zr)、MoF-74 (Mn)、HKUST-1或MoF-125 (Ti)。

8. 利用权利要求1-5任意一项所述的方法所制备的金属有机骨架材料改性材料的应用,其特征在于:用于柴油中DBTs的脱除。

9. 如权利要求8所述的应用,其特征在于:DBTs为3-MDBT、4-MDBT、4,6-DMDBT、2,4-DMDBT、2,6-DMDBT或2,4,6-TMDBT中的至少一种。

10. 如权利要求8或9所述的应用,其特征在于:柴油中含有多环芳烃化合物,多环芳烃化合物为蒽、菲或联苯中的至少一种。

## 一种采用等体积浸渍法对金属有机骨架材料改性的方法及所得材料的应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种采用等体积浸渍法对金属有机骨架材料改性的方法及所得材料的应用,属于金属有机骨架材料改性领域。

### 背景技术

[0002] 现在生产低硫柴油炼油厂主要采用加氢脱硫技术和吸附脱硫技术,加氢脱硫技术在加氢脱硫过程中需要使用高活性催化剂、苛刻的工艺条件(300~340℃、1~10MPa)以及高氢耗,经过加氢脱硫所得柴油的品质变差,颜色为荧光绿;而吸附脱硫技术具有油品辛烷值不降低、能耗低、无污染、吸附剂可再生、无需氢气参加以及操作压力低等优点。根据柴油的硫化物与脱硫剂之间的相互作用机理,吸附脱硫技术可分为物理吸附脱硫、反应吸附脱硫和选择性吸附脱硫三类。部分吸附脱硫技术已经开始工业化,为了达到大规模工业化仍需解决吸附脱硫中吸附剂选择性不高、硫容量低以及吸附剂再生等问题。因此吸附脱硫技术中吸附剂的制备将成为未来的主要研究方向。

[0003] 近年来对柴油脱硫研究的专利越来越多,主要目的是为了脱除柴油中硫化物使其达到低硫柴油的标准,国内研究柴油脱硫的过程大部分为模拟柴油。

[0004] 专利CN102941066A公开了一种利用稻壳制备柴油脱硫吸附剂的制备方法,包括:1)将稻壳洗净、烘干、粉碎后,与一定浓度的磷酸溶液按一定的浸渍比例混合均匀,在100℃下放置24h;2)将上述处理后的稻壳两阶段分别在不同的温度下活化一定时间,活化后冷却,用热的去离子水洗至中性,然后在110℃下干燥12h;3)将上述干燥后的稻壳研磨,过100目筛,得到脱硫吸附剂。对柴油中DBT具有较高的吸附性,吸附量可达到28.89mg/g。

[0005] CN102241405A公开了一种还原型介孔硅铝酸盐分子筛及其制备方法,所述分子筛通过以下方法制备:1)制备介孔硅铝酸盐分子筛;2)过渡金属改性;3)用还原气体还原上述过渡金属离子改性过的介孔硅铝酸盐分子筛,还原温度为200℃~700℃。所得的介孔硅铝酸盐(MAS)盐吸附剂是一种微孔和介孔复合的分子筛,含有微孔Y型分子筛的初级和次级结构单元,既保持了微孔分子较高的酸密度和酸强度,又具有介孔分子筛的较大孔径以及良好的热稳定性和水热稳定性。

[0006] CN102936516A公开一种至少包括1个氧化步骤的在不存在氢的情况下,用两步或多步精制工艺过程处理烃油的方法,具体包括:向柴油中依次加入氧化剂和催化剂,在一定温度下搅拌一定时间后,冷却,过滤,分离,将分离得到的油相加入到甲醇中进行萃取,分层后收集柴油层,一级萃取柴油的脱硫率为78.2%,三级萃取柴油的脱硫率为97.7%,柴油硫含量为18μg/g,小于50μg/g,达到欧IV排放标准的要求。

[0007] 然而上述报道均为针对硫化物DBT的脱除,没研究吸附剂对DBTs(二苯并噻吩硫化物)的吸附情况,且上述报道均存在吸附效率低的问题。

### 发明内容

[0008] 为了解决现有技术中吸附剂吸附容量低、对硫化物的吸附选择性低等缺陷,本发明提供一种采用等体积浸渍法对金属有机骨架材料改性的方法及所得材料的应用。

[0009] 为解决上述技术问题,本发明所采用的技术方案如下:

[0010] 一种采用等体积浸渍法对金属有机骨架材料改性的方法,包括如下步骤:

[0011] A、将金属有机骨架材料(MOFs)和DMF混合,并加热回流11-14h,然后去除液体物质;

[0012] B、将步骤A所得物料在200-250℃空气中煅烧5-10h,得到纯化的金属有机骨架材料;

[0013] C、采用等体积浸渍法对步骤B所得金属有机骨架材料进行金属离子改性,即得金属有机骨架材料改性材料。

[0014] DMF为富马酸二甲脂。

[0015] 本发明涉及采用等体积浸渍法对金属有机骨架多孔吸附材料(MOFs)进行金属离子改性,并将改性后MOFs作为吸附剂应用于柴油中的二苯并噻吩硫化物(DBTs)的深度脱除过程中,提高了吸附剂的吸附选择性和硫容。

[0016] 为了进一步提高所得产品的硫容和吸附选择性,步骤C为将步骤B所得金属有机骨架材料在金属盐溶液中浸渍24-28h,之后在150-180℃下进行烘干5-7h,最后升温至600±10℃烘干4-8h,即得金属有机骨架材料改性材料。

[0017] 本申请所得金属有机骨架材料改性材料,可对DBTs进行深度吸附脱除。

[0018] 为了进一步提高所得产品的硫容和吸附选择性,步骤C中,金属有机骨架材料与金属盐的质量比为0.5-2。

[0019] 作为本申请优选的操作方法,步骤C为将步骤B所得金属有机骨架材料与金属盐溶液溶于去离子水中,在室温下浸渍24-28h,之后在150-180℃下进行烘干5-7h,最后升温至600℃烘干4-8h,即得金属有机骨架材料改性材料,其中,金属有机骨架材料与去离子水的比例是1/0.5~2(g/mL)。这样能进一步确保所得产品的质量。

[0020] 本申请室温指10-35℃的温度。

[0021] 作为优选,步骤C中,金属盐的金属离子为: $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{3+}$ 或 $\text{Ce}^{3+}$ 。这样可以进一步提高产品的硫容和吸附选择性。

[0022] 作为优选,步骤A中,金属有机骨架材料的金属离子为Cr,Mn,Ti,Zr或Cu中的至少一种。这样可以更进一步提高产品的硫容和吸附选择性。进一步优选,步骤A中,金属有机骨架材料为MIL-101(Cr)、UiO-66(Zr)、MoF-74(Mn)、HKUST-1或MoF-125(Ti)。

[0023] 上述方法所制备的金属有机骨架材料改性材料用于柴油中DBTs的脱除。

[0024] DBTs为二苯并噻吩类硫化物。

[0025] 上述DBTs为3-MDBT、4-MDBT、4,6-DMDBT、2,4-DMDBT、2,6-DMDBT或2,4,6-TMDBT中的至少一种。

[0026] 上述柴油中含有多环芳烃化合物(PAHs)。多环芳烃化合物为蒽、菲或联苯中的至少一种。

[0027] 上述所得的金属有机骨架材料改性材料,具备大的比表面积和可控的孔结构尺寸,同时经过浸渍法改性所得的吸附剂增加了吸附剂与硫化物之间的S-M作用力(即吸附剂孔道表面的金属原子与硫原子之间的化学键作用),提高了吸附剂对硫化物的选择性。此

外,金属离子主要以有能级跃迁、外层电子没有排满的副族金属为主。对柴油中DBTs的吸附选择性提高有利于改性金属有机骨架的DBTs吸附硫容的增加,对实现超低硫柴油中硫化物的脱除有广阔的应用前景。

[0028] 本发明未提及的技术均参照现有技术。

[0029] 本发明所得的金属有机骨架材料改性材料,具有吸附容量大和可控的孔结构尺寸,且选择性高,对于柴油中分子直径较大的硫化物(2,4,6-TMDBT等)有很好的脱除效果,可用于柴油中DBTs的超深度吸附脱硫过程中。

### 附图说明

[0030] 图1为(a)菲和(b)4,6-DMDBT的分子尺寸和结构;

[0031] 图2为(a)蒎和(b)2,4-DMDBT的分子尺寸和结构;

[0032] 图3为(a)联苯和(b)2,6-DMDBT的分子尺寸和结构;

### 具体实施方式

[0033] 为了更好地理解本发明,下面结合实施例进一步阐明本发明的内容,但本发明的内容不仅仅局限于下面的实施例。

[0034] 各实施例所用金属有机骨架材料(MOFs)经过如下方法处理:

[0035] A、将金属有机骨架材料(MOFs)和DMF回流12.5h,然后去除液体物质;

[0036] B、将步骤A所得物料在220-230℃空气中煅烧8h,得到纯化的金属有机骨架材料;

[0037] 实施案例1

[0038] 取 $m_{MIL-101(Cr)} : m_{Ni(NO_3)_2} = 0.5$ ,并将两者混合溶于去离子水中(金属有机骨架材料MIL-101(Cr)与去离子水的比例是1/1(g/mL)),在室温下浸渍24h,之后在150℃下进行烘干,时间维持5h,最后程序升温至600℃,并对其进行烘干4h得脱硫吸附剂。对其进行静态吸附实验考察,在初始硫浓度为150ppm时,硫化物包括3-MDBT(30ppm)、4,6-DMDBT(70ppm)和2,4,6-TMDBT(50ppm),烃组分为30wt%的菲,其他为正辛烷。固液比为 $0.5g_{ads}/25mL_{fuel}$ ,吸附温度30℃,转速为100r/min。案例1中的金属离子改性的有机骨架对DBTs的饱和硫容为 $50.08mg_{-DBTs}/g_{ads}$ ,改性前的金属有机骨架(没有经过步骤A和B处理)对DBTs的饱和硫容为 $20.2mg_{-DBTs}/g_{ads}$ 。这是由于菲与硫化物(4,6-DMDBT)有相似的分子结构其竞争吸附较大,其分子尺寸和结构如图1所示,而经过金属离子负载之后增加了吸附剂对DBTs的吸附选择性,从而提高了对DBTs的吸附量。

[0039] 实施案例2

[0040] 取 $m_{UiO-66(Zr)} : m_{Ce(NO_3)_3} = 0.8$ ,并将两者混合溶于去离子水中(金属有机骨架材料UiO-66(Zr)与去离子水的比例是1/1.5(g/mL)),在室温下浸渍26h,之后在160℃下进行烘干,时间维持6h,最后程序升温至600℃,并对其进行烘干6h得脱硫吸附剂。对其进行静态吸附实验考察,在初始硫浓度为100ppm时,硫化物包括4-MDBT(20ppm)、2,4-DMDBT(60ppm)和2,4,6-TMDBT(20ppm),烃组分为20wt%的蒎,其他为正辛烷。固液比为 $0.5g_{ads}/25mL_{fuel}$ ,吸附温度30℃,转速为100r/min。案例2中的金属离子改性的有机骨架对DBTs的饱和硫容为 $40.32mg_{-DBTs}/g_{ads}$ ,改性前的金属有机骨架对DBTs的饱和硫容为 $13.12mg_{-DBTs}/g_{ads}$ 。这是由于蒎与硫化物(2,4-DMDBT)有较大的竞争吸附,其分子尺寸和结构如图2所示,而经过金属离

子负载之后增加了吸附剂对DBTs的吸附选择性,从而提高了对DBTs的吸附量。

[0041] 实施案例3

[0042] 取 $m_{\text{MMOF-125(Ti)}} : m_{\text{Co(NO}_3)_3} = 1$ ,并将两者混合溶于去离子水中(金属有机骨架材料MoF-125(Ti)与去离子水的比例是1/0.8(g/mL)),在室温下浸渍28h,之后在180℃下进行烘干,时间维持7h,最后程序升温至600℃,并对其进行烘干8h得脱硫吸附剂。对其进行静态吸附实验考察,在初始硫浓度为200ppm时,硫化物包括4-MDBT(50ppm)、2,6-DMDBT(80ppm)和2,4,6-TMDBT(70ppm),烃组分为40wt%的联苯,其他为正辛烷。固液比为 $0.5g_{\text{ads}}/25mL_{\text{fuel}}$ ,吸附温度30℃,转速为100r/min。案例3中的金属离子改性的有机骨架对DBTs的饱和硫容为 $80.14mg_{\text{-DBTs}}/g_{\text{ads}}$ ,改性前的金属有机骨架对DBTs的饱和硫容为 $41.21mg_{\text{-DBTs}}/g_{\text{ads}}$ 。这是由于联苯与硫化物(2,6-DMDBT)有较大的竞争吸附,其分子尺寸和结构如图2所示,而经过金属离子负载之后增加了吸附剂对DBTs的吸附选择性,从而提高了对DBTs的吸附量。

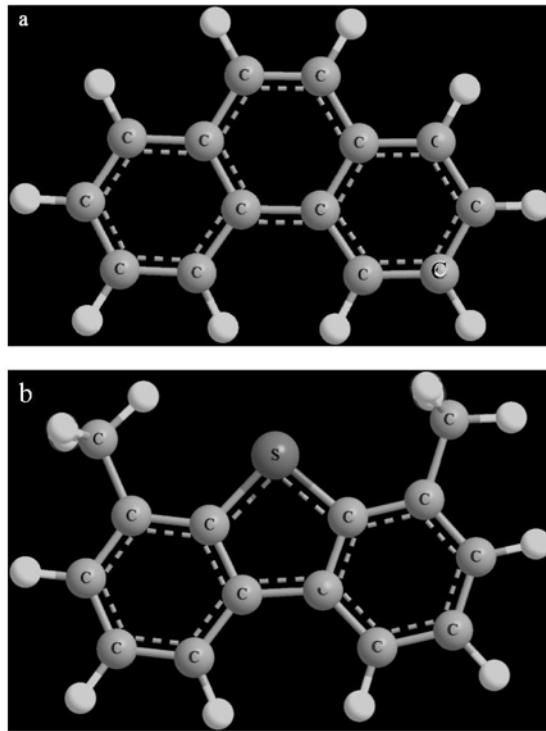


图1

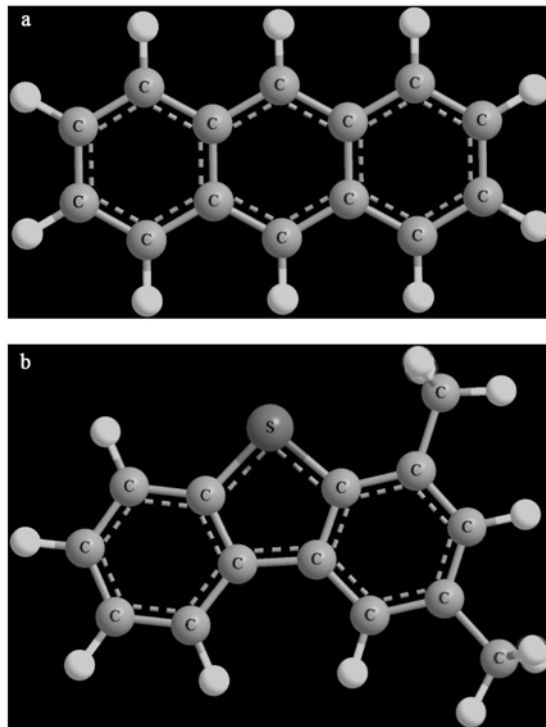


图2

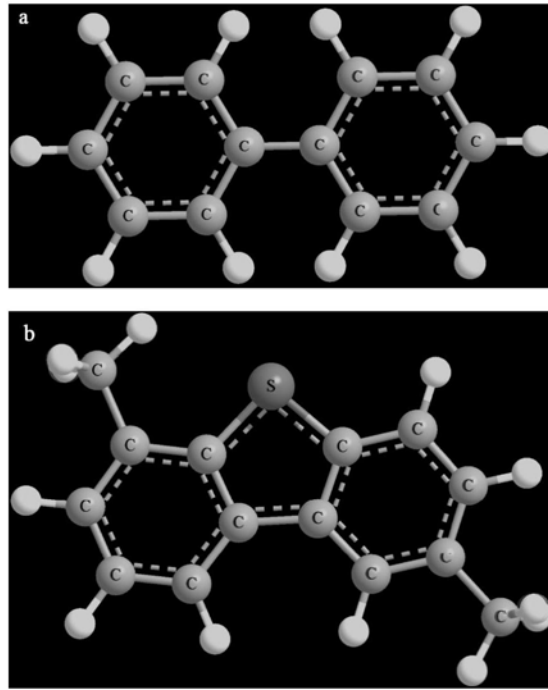


图3