浙江理工大学学报(自然科学版),第 33 卷,第 4 期,2015 年 7 月 Journal of Zhejiang Sci-Tech University (Natural Sciences) Vol. 33, No. 4, Jul. 2015

文章编号: 1673-3851 (2015) 04-0475-06

# 具有大孔-介孔的分级孔结构碳

——合成及其吸附脱硫性能研究

# 管大翔, 王益良, 周宝成, 董晓平

(浙江理工大学理学院, 杭州 310018)

摘 要:报道了一种具有大孔-介孔两套孔的分级孔结构碳材料,并研究了其在燃油吸附脱硫方面的应用。材料的合成分为两步,先以 MgO 小球为硬模板,酚醛树脂为碳源,经反相复制的方法得到大孔碳材料;再经过 KOH 的化学活化,在碳骨架中引入介孔结构。以分级孔结构碳材料为吸附剂,二苯并噻吩为含硫模型分子,研究了吸附时间、二苯并噻吩浓度对吸附性能影响。吸附动力学研究表明,吸附过程遵循伪二阶模型,属于化学吸附。吸附等温线研究显示,吸附能较好地符合 Langmuir 等温式和 Freundlich 等温式,最大理论吸附量高达 153.6 mg/g。

关键词:大孔-介孔结构;分级孔结构碳;吸附脱硫;二苯并噻吩

中图分类号: TQ127.1 文献标志码: A

# 0 引言

燃油中含硫化合物的燃烧是造成酸雨的主要原因。各国相继制定了严苛的法规来限制燃油的含硫量,如美国要求含硫量小于 30 mg/kg,欧洲则为小于 10 mg/kg。燃油脱硫的技术主要有加氢脱硫<sup>[1-2]</sup>、氧化脱硫<sup>[3-4]</sup>、吸附脱硫<sup>[5-6]</sup>、萃取脱硫<sup>[7-8]</sup>和生物脱硫<sup>[9-10]</sup>。目前在工业中广泛应用的脱硫方法是加氢脱硫,但对燃油中的含硫芳香物,该法的脱除效果较差<sup>[11-12]</sup>。吸附脱硫法具有操作简便,能耗低和脱硫效率高的特点,成为最有应用前景的脱硫方法之一。其中,常用的吸附剂包括活性炭及改性活性炭<sup>[13-14]</sup>,沸石和金属负载的沸石<sup>[15]</sup>,以及各种过渡金属负载的介孔材料<sup>[16-17]</sup>。

决定一个吸附材料的吸附性能,除了自身的化学性质外,最重要的因素为吸附剂提供的表面积以及到达这些表面的孔道<sup>[18]</sup>。在众多吸附剂中,由于拥有较大的比表面积、廉价、无毒性、化学性能稳定

且易于获得等优点<sup>[19]</sup>,活性炭无疑是研究及应用最为广泛和深入的一类吸附材料。商业化的活性炭通常拥有较宽的孔径分布范围,包括微孔(<2 nm),介孔(2~50 nm)和大孔(>50 nm),但其中微孔占了绝大部分。而燃油中的含硫化合物一般分子尺寸较大,不能进入这些孔径过小的孔道,从而使活性炭中很大比例的表面不能得到应用。有序介孔碳材料的孔径范围为 2~10 nm,而且同样拥有较大的表面积和孔容,因此有望成为吸附较大硫化物分子的理想吸附剂。最近,Amini等研究了拥有双套孔结构的介孔碳 CMK-5 吸附二苯并噻吩的性能,与单套孔结构的介孔碳 CMK-5 吸附二苯并噻吩的性能,与单套孔结构的介孔碳 CMK-3 相比,CMK-5 展现出了更加优异的吸附性能。<sup>[20]</sup>

通常,吸附质被吸附到吸附剂表面上需要三个步骤;a)吸附质转移到溶液与吸附剂的边界;b)吸附质吸附到吸附质表面;c)吸附质在吸附剂孔道中扩散到达吸附活性位[21]。对于体积较大的多孔固体,在小孔径孔中的扩散是吸附过程的主要限速步骤。

收稿日期: 2014-10-17

基金项目:教育部留学归国基金(教外司留[2012]940号);浙江理工大学521人才计划

作者简介:管大翔(1988-),男,江苏盐城人,硕士研究生,主要从事应用化学的研究。

通信作者: 董晓平, E-mial: xpdong@zstu. edu. cn

将多孔吸附剂设计成分级结构,如多孔碳纳米球、大孔-介孔复合的多孔碳等,可有效缩短吸附质在小孔中的扩散程,从而提高吸附速率。本文以 MgO 小球为硬模板,酚醛树脂为碳源,通过硬模板复制和化学活化的途径,制备了具有大孔-介孔的分级孔结构碳材料(macro-mesoporous hierarchical porous carbon, MMHPC)。并以二苯并噻吩为模型含硫分子,研究了 MMHPC 材料的吸附脱硫性能,考察了吸附温度、吸附质浓度等的影响,明确了吸附动力学模型和吸附等温线类型。

## 1 试 验

#### 1.1 试验方法

MMHPC 材料的合成采用硬模板复制以及 KOH 化学活化<sup>[22-23]</sup>的途径。具体如下:首先将作为碳源的 可溶性酚醛树脂 4 g 溶解于 20 mL 乙醇中,然后在磁力搅拌下将作为硬模板的 4 g MgO 小球加入到上述 溶液中。继续搅拌 3 h 后,在 60℃的环境下挥发溶剂。将干燥后的酚醛树脂/MgO 小球混合物转移到刚玉坩埚中,在氮气保护下 600℃碳化处理 4 h。冷却至室温后,碳化后的产物经1 mol/L的盐酸和去离子水多次洗涤后得到大孔碳材料。将 1 g 大孔碳材料分散在含 4 g KOH 的 20 mL 去离子水中,常温搅拌 2 h 后,在 100℃下烘干。然后转移到管式炉中氮气氛围下 700℃活化 2 h。得到的材料经过 1 mol/L的盐酸和去离子水洗涤,得到 MMHPC 材料。

#### 1.2 表征

材料的形貌及结构通过扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi S-4800)和透射电子显微镜 (TEM, JEOL JEM-2100)进行观察。氮气吸附-脱附曲线在 Micromeritics ASAP 2020 型吸附仪上测得,操作温度为一196℃(液氮温度),样品在测试前先在氮气保护下 200℃进行脱水预处理。比表面积和孔径分布分别由 BET 法和 DFT 方法计算得到。

#### 1.3 吸附性能测试

以二苯并噻吩的正己烷溶液模拟含硫燃油,研究 MMHPC材料的吸附脱硫性能。具体考察了吸附时 间和二苯并噻吩溶液浓度对吸附剂吸附性能的影响。

#### 1.3.1 吸附时间

称取 20 mg 的吸附剂加入到 50 mL 1 000 mg/L 的二苯并噻吩溶液中。室温条件下搅拌,每隔一定的时间移取 5 mL 混合液,离心分离,在 325 nm 处测上层清液的吸光度,并计算不同吸附时间的二苯并噻吩吸附量。

$$q_t = (C_0 - C_t) w/m \tag{1}$$

其中: $q_t$  是 t 时刻染料的吸附量, $C_0$  是初始浓度, $C_t$  是 t 时刻浓度,w 是溶液总体积,m 是吸附剂质量。

#### 1.3.2 二苯并噻吩浓度

称取 20 mg 吸附剂,加入到 50 mL 一定浓度的 二苯并噻吩溶液中。室温条件搅拌 60 min 达到吸 附平衡后,取 5 mL 混合液,离心分离,在 325 nm 处 测上层清液的吸光度,并计算不同溶液浓度的二苯并噻吩平衡吸附量。

# 2 结果与讨论

# 2.1 MMHPC 材料的形成机理

图 1 为 MMHPC 材料的合成机理示意图。该分级孔结构碳通过硬模板复制和化学活化两步制备得到。首先将碳源可溶性酚醛树脂浇筑在硬模板 MgO 小球的空隙中,碳化后形成碳壳包裹 MgO 小球的结构。MgO 经过酸洗脱除后,得到具有大孔结构的碳材料。MMHPC 中的介孔部分通过 KOH 的化学活化引入。作为常见的碳材料活化方法,KOH 活化的一般认为在 600℃以上按反应式(2)的机理进行。

$$6KOH + 2C \longrightarrow 2K + 2K_2CO_3 + 3H_2 \qquad (2)$$

碳骨架中的部分碳原子作为还原剂,在惰性气氛保护下将 KOH 分解形成的  $K_2O$  还原为金属 K,而本身氧化后的  $CO_2$  又与  $K_2O$  反应生成  $K_2CO_3$ 。而活化后形成的介孔孔道正是来自于反应掉的碳原子留下的空隙。

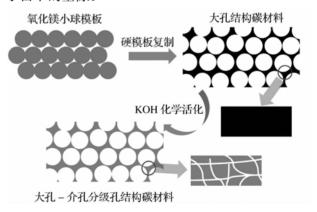
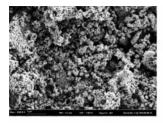


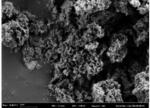
图 1 MMHPC 材料合成示意图

#### 2.2 MMHPC 材料的形貌与结构特征

材料的形貌特征通过扫描电子显微镜观察。图 2(a)为作为硬模板的市售 MgO 小球的 SEM 照片,小球的直径在 50~100 nm 范围。图 2(b)为 MMHPC 材料的 SEM 照片,从图中可以看出其大孔结构,孔径与 MgO 小球的尺寸一致,这表明了 MMHPC 的大孔来自于 MgO 小球的硬模板作用。

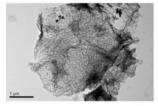
图 2(c)和(d)为分级结构多孔碳材料不同放大倍数的 TEM 照片,其中可以清楚的看到材料的多孔结构,其孔径与 SEM 的结果相一致。

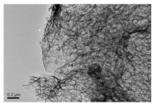




(a) 硬模板MgO小球的SEM照片

(b) MMHPC材料的SEM照片





(c) MMHPC材料的TEM照片

(d) MMHPC材料的TEM照片

图 2 材料的微观形貌照片

活化剂的用量是化学活化造孔过程中的一个重要因素,因此,笔者研究了不同 KOH 用量对分级孔结构碳材料孔道结构的影响。图 3 为经过不同 KOH/C 质量比的活化后材料(标记为 KOH/C-x,其中 x=0,0.5,1.0,2.0 和 4.0,代表 KOH 与 C 的质量比)的氮气吸附脱附等温线以及相应的孔径分布。由图 3 可以看出,未经 KOH 活化的样品(KOH/C-0),其等温线类型属于 I 类曲线。这说明 KOH/C-0

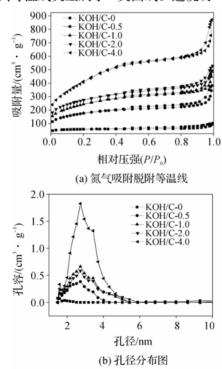


图 3 不同 KOH 量活化所得碳材料的氮吸附数据

的孔道结构以微孔为主,这些微孔主要来自于酚醛树脂的高温裂解和骨架收缩形成的孔隙。而这部分孔隙是相当有限的,KOH/C-0样品的比表面积不到200 m²/g,且大部分来自微孔。随着KOH的引入,等温线由Ⅰ类曲线向Ⅱ类曲线过渡,这也表明了材料的孔道结构从微孔向介孔过渡。从孔径分布数据看,KOH/C-0样品中几乎没有大于2 nm的孔分布,而活化后的样品,其孔径主要集中在2~5 nm。

表1为不同 KOH 用量活化得到样品的孔结构参数。BET 比表面积随着 KOH 用量的增加而增高,其中介孔比表面积所占的比例也逐步增加。这是由于随着 KOH 量的增加,碳骨架中微孔空隙逐渐增多,增加的微孔则不断缔合,从而形成介孔结构。当 KOH 与碳的比例为质量比 4.0:1 时,所获得样品具有最佳的孔结构,比表面积达到 1502.7 m²/g,且全部来自介孔结构。因此,在下面的实验中采用该最佳结构作为吸附剂,来研究二苯并噻吩的吸附。

表 1 不同 KOH 量活化所得碳材料的孔结构参数

样品	$S_{ m BET}/$	$S_{ m micro} /$	$S_{ m meso} /$	孔容/
	$(m^2 \cdot g^{-1})$	$(m^2 \cdot g^{-1})$	$(m^2 \cdot g^{-1})$	$(cm^3 \cdot g^{-1})$
KOH/C-0	194.6	150.3	44.3	0.12
KOH/C-0.5	626.9	155.4	471.4	0.43
KOH/C-1.0	872.8	159.9	712.8	0.59
KOH/C-2.0	971.1	276.6	694.3	0.67
KOH/C-4.0	1 502.7	_	1 502.7	1.05

注: $S_{\rm BET}$ 一BET 方法比表面积; $S_{\rm micro}$ 一微孔比表面积(t-plot 法计算); $S_{\rm meso}$ 一介孔比表面积, $S_{\rm meso}$ = $S_{\rm BET}$ - $S_{\rm micro}$ 。

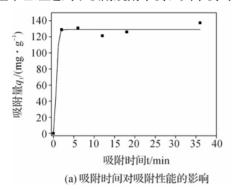
# 2.3 MMHPC吸附二苯并噻吩性能

除了材料本身的化学性质外,决定一个吸附剂 吸附性能的主要因素是比表面积和孔道结构。在活性位密度一定的情况下,比表面积越高,表面的吸附 活性位也就越多,可以被吸附的吸附质分子也越多。但是,在被表面吸附前,吸附质分子首先需要通过孔道从溶液体相扩散到吸附剂的表面。当孔径小于吸附质分子尺寸时,吸附质不能通过孔道到达表面活性位,从而无法完成吸附。此外,液相吸附中吸附速率通常受吸附质在吸附剂孔道中的扩散控制。孔扩散的阻力主要来自于吸附质与吸附剂孔壁的碰撞,孔道的孔径越大,所受到的阻力就越小,吸附速率就越快。

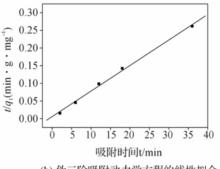
以上所制备的 MMHPC 材料不仅具有极高的 比表面积,从而为吸附提供了大量的活性位点,而且 其孔径介于 2~5.0 nm(比表面积主要由介孔所贡献),非常适合吸附质分子的扩散。此外,大孔的存 在使吸附质从体相快速扩散到介孔的外表面,缩短 了在介孔中的扩散程,从而提高了吸附速率。以该 分级孔结构的碳材料为吸附剂,对含硫化合物二苯并噻吩的吸附进行了研究。

#### 2.3.1 吸附时间的影响及动力学研究

通过将吸附剂在二苯并噻吩溶液中搅拌 0~40 min 来研究吸附时间对吸附行为的影响(图 4a)。由图看出,二苯并噻吩在 MMHPC 材料中吸附速度非常快,吸附 2 min 后,基本已经达到了吸附脱附平衡。其平衡时



间远远小于介孔碳材料 CMK-3、CMK-5 以及磁性的 Ni-CMK-3<sup>[20,24]</sup>。材料所表现出的极短平衡吸附时间 主要是由其结构的新颖性所决定的。相比于介孔碳材料,在分级孔结构碳中,大孔与大孔之间是非常薄的孔壁;而介孔孔道分布在大孔的孔壁上,孔道的长度较短。二苯并噻吩分子通过大孔可快速从溶液体相扩散 到大孔的孔壁表面,并进入介孔孔道到达孔底。



(b) 伪二阶吸附动力学方程的线性拟合

图 4 动力学研究

为了更好地理解二苯并噻吩在分级孔结构碳上 吸附过程,对吸附动力学进行了研究,所采用的动力 学模型为伪一阶吸附动力学和伪二阶吸附动力学。 伪一阶吸附动力学方程如下:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{3}$$

其中  $k_1$  (min<sup>-1</sup>)表示伪一阶动力学模型的速率常数,通过  $ln(q_e-q_t)\sim t$  线性拟合,可获得动力学相关参数 (表 2)。由表 2 可知,伪一阶动力学的线性拟合回归系数仅为 0.509,且计算得到的平衡吸附量与实验值相差巨大,表明吸附过程并不符合伪一阶动力学。

表 2 动力学模型拟合数据

理论计算的平衡	伪一阶动力学模型			伪二阶动力学模型		
吸附量(mg • g <sup>-1</sup> )	Cal. $q_e (\text{mg g}^{-1})$	$K_1$	$R^2$	Cal. $q_e (\text{mg g}^{-1})$	$K_2$	$R^2$
137. 52	8.43	0.026	0.509	138.31	0.0072	0.998

伪二阶吸附动力学方程如下:

$$t/q_t = 1/k_2(q_e)^2 - t/q_e$$
 (4)

其中  $k_2$  (g·mg<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>)表示伪二阶动力学模型的速率常数。通过对  $t/q_t \sim t$  作图(图 4b),可获得非常好的线性关系(线性回归系数为 0. 998)。且通过伪二阶方程拟合得到的理论平衡吸附量与实验值相近,表明二苯并噻吩在分级孔结构碳材料上的吸附遵循伪二阶吸附动力学模型,属于化学吸附。

## 2.3.2 吸附质浓度的影响及吸附等温线研究

通过将吸附剂按照 0.4 g/L 的用量分散在浓度为 500~1 400 mg/L 的二苯并噻吩溶液中,考察吸附质浓度对吸附行为的影响(图 5a)。从图 5 可以看出,当平衡吸附浓度逐渐增加时 MMHPC 上的二苯并噻吩平衡吸附量从 91.2 mg/L 增加到 153.6 mg/L。为了能够更好地描述二苯并噻吩吸附到该吸附剂表面的机理,本文用两种吸附等温线模型来

拟合平衡吸附数据,分别为 Langmuir 模型和 Freundlich 模型。Langmuir 模型是一种理想化的 单层吸附模型,假设吸附剂表面是均匀的,每个位点 吸附一个分子,且没有相互作用。Langmuir 的平衡 表达式为:

$$q_e = q_{\text{max}} K_L C_e / (1 + K_L C_e) \tag{5}$$

其中: $K_L(L mg^{-1})$ 代表 Langmuir 等温常数, $q_{max}$ 为最大吸附量。通过转化可得到如下线性公式:

$$C_e/q_e = 1/q_{\text{max}} K_L + C_e/q_{\text{max}} \tag{6}$$

Freundlich 等温吸附模型认为固体表面是不均匀的,吸附分子之间存在相互作用,其表达式如下:

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e \tag{7}$$

其中  $K_F(L \cdot g^{-1})$  和 n 为 Freundlich 常数,分别代表吸附能力和吸附密度。

图 5(b)和(c)分别为 Langmuir 模型和 Freundlich 模型的线性拟合图。两者对吸附等温线都具有较好的线性拟合度,其线性回归系数分别为 0.989

和 0.993(表 3)。最大吸附量为 153.6 mg/g,高于 文献报道的介孔碳 CMK-3 (62.5 mg/g)、CMK-5 (125 mg/g)、Ni-CMK-3 (62 mg/g)的最大理论吸附量。

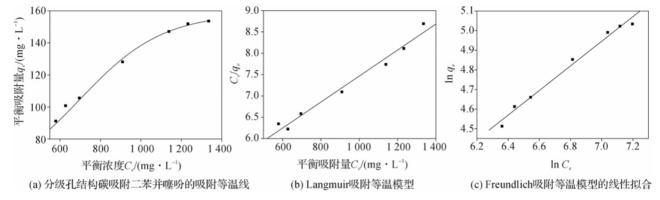


图 5 吸附质浓度影响及吸附等温线研究

表 3 吸附等温线的线性拟合数据

Langmuir 模型			Freundlich 模型			
$q_{ m max}/({ m mg}ullet{ m g}^{-1})$	$K_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	$R^2$	$K_F/(L \cdot g^{-1})$	n	$R^2$	
153, 6	$3.05\times10^{-3}$	0.989	0, 627	7	0, 993	

# 3 结 论

本文制备了一种具有大孔-介孔的分级孔结构碳材料并研究了其燃油吸附脱硫的性能。以 KOH/C 质量比为 4:1 活化后的碳材料拥有最高的比表面积和最佳的大孔-介孔分级孔结构。吸附实验表明二苯并噻吩在分级孔结构碳上吸附速率极快,并遵循伪二阶动力学模型。吸附等温线研究表明吸附过程能较好符合 Langmuir 等温式和 Freundlich 等温式,最大吸附量达到 153.6 mg/g,性能优于传统的介孔碳材料。

#### 参考文献:

- [1] Liu B, Chai Y M, Li Y P, et al. Kinetic investigation of the effect of H<sub>2</sub>S in the hydrodesulfurization of FCC gasoline[J]. Fuel, 2014, 123: 43-51.
- [2] Solis D, Agudo A L, Ramirez J, et al. Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes on bifunctional NiMo catalysts supported on zeolite-alumina composites [J]. Catalysis Today, 2006, 116: 469-477.
- [3] Lu M C, Wan M W, Biel L C, et al. The oxidative desulfurization of fuels with a transition metal catalyst: a comparative assessment of different mixing techniques [J]. International Journal of Green Energy, 2014, 11: 833-848.
- [4] Cho K S, Lee Y K. Effects of nitrogen compounds, aromatics, and aprotic solvents on the oxidative desulfurization (ODS) of light cycle oil over Ti-SBA-15 catalyst [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 147: 35-42.

- [5] Subhan F, Liu B S, Zhang Y, et al. High desulfurization characteristic of lanthanum loaded mesoporous MCM-41 sorbents for diesel fuel[J]. Fuel Processing Technology. 2012, 97: 71-78.
- [6] Sarda K K, Bhandari A, Pant K K, et al. Deep desulfurization of diesel fuel by selective adsorption over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni/ZSM-5 extrudates [J]. Fuel, 2012, 93: 86-91.
- [7] Zhou M D, Meng W Y, Li Y, et al. Extractive and catalytic oxidative desulfurization of gasoline by methyltrioxorhenium in ionic liquids[J]. Energy & Fuels, 2014, 28: 516-521.
- [8] Gao H S, Li Y G, Wu Y, et al. Extractive desulfurization of fuel using 3-methylpyridinium-based ionic liquids[J]. Energy & Fuels, 2009, 23: 2690-2694.
- [9] Bordoloi N K, Rai S K, Chaudhuri M K, et al. Deep-desulfurization of dibenzothiophene and its derivatives present in diesel oil by a newly isolated bacterium achromobacter sp. to reduce the environmental pollution from fossil fuel combustion [J]. Fuel Processing Technology, 2014, 119: 236-244.
- [10] Jiang X, Yang S, Li W L. Biodesulfurization of model compounds and de-asphalted bunker oil by mixed culture[J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2014, 172: 62-72.
- [11] Duarte F A, Mello P A, Bizzi C A, et al. Sulfur removal from hydrotreated petroleum fractions using ultrasound-assisted oxidative desulfurization process [J]. Fuel, 2011, 90: 2158-2164.
- [12] Song C S. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and

- jet fuel[J]. Catalysis Today, 2003, 86: 211-263.
- [13] Fallah R N, Azizian S, Reggers G, et al. Effect of aromatics on the adsorption of thiophenic sulfur compounds from model diesel fuel by activated carbon cloth[J]. Fuel Processing Technology, 2014, 119: 278-285.
- [14] Fallah R N, Azizian S. Removal of thiophenic compounds from liquid fuel by different modified activated carbon cloths [J]. Fuel Processing Technology, 2012, 93: 45-52.
- [15] Qin Y C, Mo Z S, Yu W G, et al. Adsorption behaviors of thiophene, benzene, and cyclohexene on FAU zeolites: comparison of CeY obtained by liquid-, and solid-state ion exchange [J]. Applied Surface Science, 2014, 292; 5-15.
- [16] Liu X L, Guo J X, Chu Y H, et al. Desulfurization performance of iron supported on activated carbon[J]. Fuel, 2014, 123: 93-100.
- [17] Srivastav A, Srivastava V C. Adsorptive desulfurization by activated alumina [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 170: 1133-1140.
- [18] Wu Z X, Zhao D Y. Ordered mesoporous materials as adsorbents[J]. Chemical Communications, 2011, 47: 3332-3338.
- [19] Sahu J N, Acharya J, Meikap B C. Response surface

- modeling and optimization of chromium (VI) removal from aqueous solution using tamarind wood activated carbon in batch process [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 172; 818-825.
- [20] Nejad N F, Shams E, Amini M K, et al. Ordered mesoporous carbon CMK-5 as a potential sorbent for fuel desulfurization: application to the removal of dibenzothiophene and comparison with CMK-3 [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2013, 168: 239-246.
- [21] Cheung W H, Szeto Y S, Mckay G. Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan[J]. Bioresource Technology, 2007, 98: 2897-2904.
- [22] Lillo-Rodenas M A, Juan-Juan J, Cazorla-Amoros D, et al. About reactions occurring during chemical activation with hydroxides[J]. Carbon, 2004, 42: 1371-1375.
- [23] Gorka J, Zawislak A, Choma J, et al. KOH activation of mesoporous carbons obtained by soft-templating[J]. Carbon, 2008, 46: 1159-1161.
- [24] Nejad N F, Shams E, Amini M K, et al. Synthesis of magnetic mesoporous carbon and its application for adsorption of dibenzothiophene [J]. Fuel Processing Technology, 2013, 106: 376-384.

# Carbon with Hierarchical Macro-Mesoporous Structure ——Study on Synthesis and Adsorptive Desulfurization

GUAN Da-xiang, WANG Yi-liang, ZHOU Bao-cheng, DONG Xiao-ping (School of Science, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Carbon material with hierarchical macro-mesoporous structure was reported. Its application in fuel oil adsorptive desulfurization was studied. Material synthesis is divided into two steps. Firstly, macroporous carbon material was gained through opposition duplication by taking MgO spheres as hard template and phenolic resin as the carbon source; then, through chemical activation of KOH, mesoporous structure was introduced in carbon skeleton. Carbon material with hierarchical pore structure served as the adsorbent, and dibenzothiophene served as model molecules containing sulphur to study effects of adsorption time and dibenzothiophene concentration on adsorptive property. Adsorption kinetics researches show that the adsorption process follows pseudo second-order model and belongs to chemical absorption. Adsorption isotherm researches show that adsorption energy can well comply with Langmuir isothermal equation and Freundlich isothermal equation; the maximum theoretical adsorbing capacity is as high as 153.6 mg/g.

**Key words:** macro-mesoporous structure; carbon with hierarchical porous structure; adsorptive desulfurization; dibenzothiophene

(责任编辑: 许惠儿)