

Al-MCM-41 介孔分子筛深度吸附脱硫的研究

王云芳¹, 李倩², 迟志明², 刘伟¹, 张坤³, 李青松¹

(1. 中国石油大学化学工程学院, 山东 青岛 266555; 2. 中国石油天然气华东勘察设计研究院, 山东 青岛 266071; 3. 中国石油大连润滑油厂, 辽宁 大连 116032)

摘要:以十六烷基三甲基溴化铵为模板剂、铝酸钠为铝源、硅酸钠为硅源、用水热合成法制备了不同硅铝比的 Al-MCM-41 分子筛, 负载不同金属离子对其改性, 并用 X 射线衍射仪(XRD)、N₂ 气吸附等方法对其进行了表征。同时, 考察了 Al-MCM-41(80) 负载不同金属离子作为吸附剂对模拟汽油的脱硫性能。结果表明, Al-MCM-41(80) 在 353 K 时的脱硫效果最好; 负载金属离子 Fe³⁺、Ni²⁺、Zn²⁺、Cu²⁺、Co²⁺、Ce³⁺ 的脱硫效果顺序为: Ni²⁺ > Co²⁺ > Zn²⁺ > Fe³⁺ > Ce³⁺ > Cu²⁺; 芳烃的加入降低了分子筛对噻吩的选择性。

关键词: Al-MCM-41; 分子筛; 模拟汽油; 吸附脱硫; 芳烃

中图分类号: TE624.55

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)09-0064-03

Deep desulfurization of gasoline by Al-MCM-41 mesoporous zeolite

WANG Yun-fang¹, LI Qian², CHI Zhi-ming², LIU Wei¹, ZHANG Kun³, LI Qing-song¹

(1. College of Chemical Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266555, China;

2. CNPC EastChina Design Institute, Qingdao 266071, China; 3. CNPC Dalian Blending Plant, Dalian 116032, China)

Abstract: Al-MCM-41 adsorbents with different Si/Al molar ratios are synthesized by a hydrothermal treatment according to the method reported elsewhere. In this paper, cetyltrimethyl ammoniumbromide is used as a template agent, and sodium aluminate and sodium silicate are used as aluminum source and silicon source, respectively. Al-MCM-41 adsorbents are modified by loading different metal ions such as Fe, Ni, Zn, Cu, Co and Ce. The adsorbents are characterized by means of X-ray diffraction and N₂ adsorption isotherm. The results indicate that Al-MCM-41(80) at 353 K has the biggest adsorption capacity. The adsorption capacity of the modified adsorbents is found to follow the order: Ni > Co > Zn > Fe > Ce > Cu. The addition of aromatic hydrocarbon reduces the selectivity of the adsorbents.

Key words: Al-MCM-41; adsorbent; model gasoline; adsorption desulfurization; aromatic hydrocarbon

汽油中的硫化物燃烧后会生成 SO_x, 不仅造成环境污染, 而且抑制汽车尾气净化催化剂的活性, 使汽油中的 NO_x 和未完全燃烧的烃类的净化效果变差。世界各国规定汽油中的硫含量 30 ~ 50 μg/g^[1], 而我国也要求汽油中硫含量不大于 150 μg/g。

催化加氢脱硫^[2]是普遍采用的方法, 但是需要高温高压, 设备投资与操作费用高, 还会使燃料油中烯烃饱和从而降低辛烷值。而吸附法脱硫^[3]具有操作条件温和、脱硫效果好、投资和操作费用低、烯烃不被饱和、燃料油中的辛烷值不降低等优点, 是一种新型的脱硫方法。

介孔材料一种很好的脱硫吸附剂。Mobil 公司于 1962 年合成了 MCM-41 新型介孔分子筛^[4], 这种分子筛的主要优势如下: 具有有序的一维孔道、比表面积较大和孔径较大等, 特别是在 1.5 ~ 10.0 nm 内孔径可以灵活变动, 使其有着广阔的应用前景。但是, 纯硅 MCM-41 介孔分子筛因孔壁为无定形, 因而水热稳定性较差; 离子交换能力小, 酸含量及酸强度低, 不具备催化反应能力。因此, 可以通过在 MCM-41 上负载某些杂原子, 使分子筛呈现某种活

性, 以实现改善 MCM-41 分子筛性能^[5]的目的。

笔者采用水热合成法制备了不同硅铝比的 Al-MCM-41 分子筛, 并对 Al-MCM-41(80) 负载不同金属离子进行改性^[6], 分别对它们的脱硫性能进行了初步研究。

1 实验部分

1.1 吸附剂的制备

不同铝含量的 Al-MCM-41 吸附剂的制备步骤如下:

在搅拌下, 将十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)溶解于一定量的去离子水中, 得到模板剂溶液; 逐步加入铝酸钠、硅酸钠, 加入过程中要不断搅拌, 并用 2 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液调节 pH, 使 pH 为 10 ~ 11。当出现胶体后再搅拌 1 h; 将溶液转移到高压反应釜中, 在 120℃ 下晶化一定时间; 待其晶化完全后, 将所得产品进行过滤、洗涤, 80℃ 的空气中进行干燥, 最后在 550℃ 下焙烧 6 h 以除掉模板剂; 通过过量浸渍法对 Al-MCM-41 吸附剂进行改性, 负载的金属离子分别为 Fe³⁺、Ni²⁺、Zn²⁺、Cu²⁺、Co²⁺、Ce³⁺。以

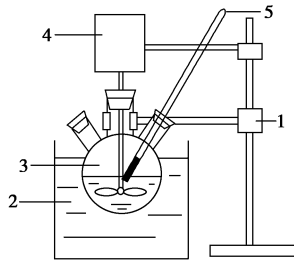
制备 Fe-Al-MCM-41 为例:将 Al-MCM-41 分子筛加入到 0.2 mol/L 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液中,室温搅拌 24 h,用一定量去离子水抽滤洗涤后于 80℃ 烘干,氮气保护下 400℃ 焙烧 4 h。在用于吸附脱硫前个别分子筛(负载 Ni)要进行还原,即将分子筛在 500℃ 下用氢气还原 4 h。

1.2 分子筛的表征

样品的 XRD 分析用荷兰帕纳科公司的 X'Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪;静态吸附实验采用美国麦克公司的 TriStar 3000 多功能吸附仪;通过 BJH 方法,计算出中孔孔容,并可根据结果做出孔径分布图;通过 BET 法测定比表面积大小。

1.3 模拟汽油的静态吸附脱硫实验

配制噻吩浓度为 1000 $\mu\text{g}/\text{g}$ 、不含甲苯和含甲苯质量分数为 5% 和 10% 的正庚烷溶液作为汽油模拟组分,对分子筛的吸附脱硫性能进行考察。静态吸附实验装置见图 1。



1—铁架台;2—油浴锅;3—三口烧瓶;4—搅拌器;5—温度计

图1 间歇式吸附实验装置示意图

2 结果与讨论

2.1 Al-MCM-41 的结构和物理性质

对制备不同硅铝比的 Al-MCM-41 分子筛进行了 XRD、 N_2 吸附-脱附和 BET 表征,结果表明,Al-MCM-41(80) 具有较完美的六方晶型结构,且比表面积、孔径、孔容都较大,选用 Al-MCM-41(80) 作为载体。

2.2 静态脱硫实验结果分析

图 2 给出了不同硅铝比的 Al-MCM-41 分子筛

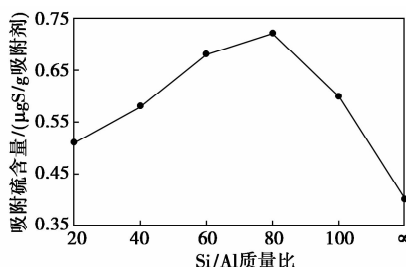


图2 不同硅铝比对吸附效果的影响

吸附脱硫效果比较。模拟汽油初始硫含量为 1000 $\mu\text{g}/\text{g}$,温度为 60℃,油剂比为 60:1。

可以看出,Al 的引入使 MCM-41 分子筛的吸附脱硫效果变好。同时,随着硅铝比的增加,脱硫效果呈现先增大后减少的趋势,且在 Si/Al 质量比 = 80 时分子筛吸附效果达到最好。硅铝比过小分子筛的结晶程度减弱,导致 MCM-41 六方晶型结构的无法形成;反之,加入铝较少会减少分子筛的酸性位,导致吸附效果降低。

2.3 吸附条件的考察

静态吸附实验中保持模拟汽油的初始硫含量不变,考察吸附温度、油剂比、吸附时间对吸附效果的影响。

2.3.1 吸附温度的影响

考察 Al-MCM-41(80) 分子筛在 25、40、60、80℃ 的脱硫吸附效果。Al-MCM-41(80) 分子筛的饱和和吸附量与温度的关系如图 3 所示。

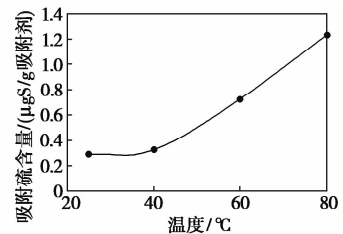


图3 温度对 Al-MCM-41(80) 分子筛吸附效果的影响

从图 3 中可以看出在一定温度范围内,Al-MCM-41(80) 分子筛的吸附脱硫效果随着温度的升高而升高,在 80℃ 时的吸附效果最好。这说明 Al-MCM-41 吸附脱硫不是单纯的物理吸附,而是有选择性的 π 络合吸附。因为温度的升高导致分子扩散速率增加,吸附剂的活性升高,从而使吸附传质效果变好,吸附脱硫量增加。

2.3.2 吸附时间的影响

在油剂质量比为 60、温度为 80℃ 的条件下,考察吸附时间对分子筛吸附脱硫效果的影响,

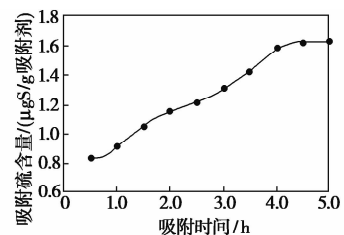


图4 吸附时间对 Al-MCM-41(80) 分子筛吸附效果的影响

Al-MCM-41(80)分子筛的饱和吸附量与时间的关系曲线如图 4 所示。

由图 4 可知,分子筛的吸附效果会随时间而变化,在某一时间点分子筛会达到吸附平衡。在一定温度时,Al-MCM-41(80)分子筛的吸附量随吸附时间的增加呈递增趋势。在吸附时间达到 5 h 后,吸附量基本不再变化,吸附达到平衡。因此实验中笔者采用吸附时间为 5 h。

由以上实验得到,Al-MCM-41(80)的吸附脱硫效果最好,且在温度 80℃、油剂质量比 60、吸附时间为 5 h 时吸附效果最佳。

2.4 Al-MCM-41(80)分子筛改性

2.4.1 负载金属的影响

选取 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{3+} 等金属离子对 Al-MCM-41(80)进行改性,考察其吸附脱硫效果。制备过程见 1.3 小节。图 5 为负载后各分子筛吸附效果比较。

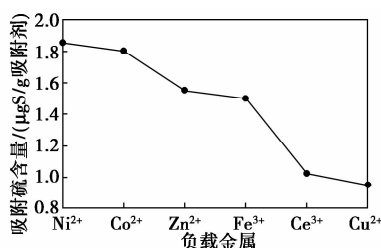


图 5 负载金属组分对吸附硫含量的影响

由图 5 可以得出,负载金属组分后分子筛的吸附脱硫效果有所提高,其吸附顺序为: $Ni^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Fe^{3+} > Ce^{3+} > Cu^{2+}$ 。其中 Ni-Al-MCM-41(80)分子筛的饱和吸附量最大,负载 Ni 的分子筛是一种比较好的络合吸附剂。

分子筛负载一定量的金属离子后,吸附效果明显变好,这是因为吸附剂表面的金属与具有 π 电子的吸附质分子接触时,易于接受吸附质(噻吩)所提供的 π 电子,形成 σ 键。与此同时,金属将外层过多的 d 电子反馈到吸附质(噻吩)空的高能反键 π^* 轨道上,形成反馈 π 键。 σ - π 键的协同作用使金属同吸附质(噻吩)分子间的键合作用增强,发生 π 配合吸附作用。加入 Ni^{2+} 的吸附剂效果最好,说明 Ni^{2+} 与噻吩之间的吸附作用最强。

2.4.2 芳烃的影响

在模拟汽油中分别加入质量分数 5%、10% 的甲苯,考察芳烃对脱硫竞争吸附的影响。

由表 1 中数据可知,芳烃的加入明显降低了分

子筛的饱和吸附量,这说明芳烃与含硫化合物(噻吩)之间存在竞争吸附。分子筛的吸附脱硫顺序为: $Ni^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Fe^{3+} > Cu^{2+}$,也就是说在甲苯存在下,Ni-Al-MCM-41 的吸附脱硫效果最好。

表 1 负载金属分子筛的吸附硫含量

| 吸附硫含量/ ($\mu\text{gS/g}$ 吸附剂) | 负载金属离子 | | | | |
|-----------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | Ni^{2+} | Zn^{2+} | Fe^{3+} | Co^{2+} | Cu^{2+} |
| 质量分数 5% 甲苯 | 1.1415 | 1.0264 | 0.8726 | 0.9931 | 0.7217 |
| 质量分数 10% 甲苯 | 0.8402 | 0.8375 | 0.7504 | 0.8211 | 0.6830 |

3 结语

(1) Al 离子的加入能够提高 MCM-41 的吸附脱硫能力。对于不同 Si/Al 的 Al-MCM-41 分子筛,Al-MCM-41(80)的分子筛吸附脱硫效果最好。

(2) Al-MCM-41(80)分子筛的最佳吸附条件是:温度为 80℃,吸附时间 5 h,其饱和吸附量为 1.2305 $\mu\text{g(S)}/\text{g}$ (吸附剂)。

(3) 对于负载不同金属离子(Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Cu^{2+})的 Al-MCM-41(80)分子筛,吸附剂的饱和吸附量大小顺序为: $Ni^{2+} > Zn^{2+} > Fe^{3+} > Co^{2+} > Ce^{3+} > Cu^{2+}$,其中负载 Ni^{2+} 的分子筛在相同条件下吸附效果最好,饱和吸附量为 1.7386 $\text{g(S)}/100 \text{g}$ (吸附剂)。

(4) 芳烃的加入会降低分子筛的吸附选择性,其中负载 Ni 分子筛影响最小。

参考文献

- [1] Knudsen K G, Cooper B H, Topsøe H. Catalyst and process technologies for ultra low sulfur-diesel[J]. Applied Catalysis A: General, 1999, 189(2): 205-215.
- [2] 李书珍,王磊,沈本贤. 国外清洁燃料生产技术进展介孔材料[J]. 上海化工, 2004, 8: 36-39.
- [3] 刘炳泗,徐丹凤,吴祚祥. 新型 Cu-MCM-41 吸附剂的制备及其对柴油的吸附脱硫性能[J]. 催化学报, 2006, 27(5): 372-374.
- [4] Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates[J]. J Am Chem Soc, 1992, 114(27): 10834-10843.
- [5] Kosslick H, Lischke G, Parltz B, et al. Acidity and active sites of Al-MCM-41[J]. Applied Catalysis A: General, 1999, 184(1): 49-60.
- [6] 崔榕,刘晓勤. Ce-MCM-41 分子筛吸附剂的制备及其在模拟汽油脱硫中的性能[J]. 天然气化工, 2008, 33(2): 11-16. ■