

NiY/MCM-41 催化剂的制备及催化氧化脱硫研究

李智超, 李会鹏, 赵 华, 赵小龙, 卢传竹

(辽宁石油化工大学化学化工与环境学部, 辽宁 抚顺 113001)

摘要:采用后合成法制备复合分子筛 Y/MCM-41, 并以其为载体, 用活性组分硝酸镍对其改性, 制备 Ni-Y/MCM-41 催化剂, 并利用 XRD、BET、 N_2 吸附-脱附对其进行表征。结果表明, 复合分子筛同时具有微孔分子筛 Y 沸石和介孔材料 MCM-41 分子筛的特征。以硫质量分数为 300 $\mu\text{g/g}$ 的模拟油进行催化氧化脱硫实验, 考察了 Ni 离子的负载量、反应温度、反应时间、催化剂用量、氧化剂用量等工艺条件对脱硫率的影响。结果表明: 硝酸镍的负载量为 10%, 模拟油用量为 20 mL, 反应温度为 70 $^\circ\text{C}$, 反应时间为 80 min, 剂油比(催化剂与模拟油的质量比)为 1:70, $V(\text{H}_2\text{O}_2)/V(\text{油})=0.03$ 时, 脱硫率可达 86.53%。

关键词: Y/MCM-41 复合分子筛; 催化氧化; 脱硫

中图分类号: TQ426

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)02-0106-03

Preparation of Ni-Y/MCM-41 catalyst and its catalytic oxidation desulfurization performance

LI Zhi-chao, LI Hui-peng, ZHAO Hua, ZHAO Xiao-long, LU Chuan-zhu

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

Abstract: Under the hydrothermal condition, the Y/MCM-41 composite molecular sieve is synthesized by post-synthesis method. The Ni-Y/MCM-41 catalyst is prepared by loading different ratio of active component Ni on Y/MCM-41 composite supports, and characterized by XRD, BET and N_2 adsorption. It is found that Y/MCM-41 composite molecular sieve exhibits the properties of both microporous Y and mesoporous MCM-41. The effects of the proportion of Ni ion, reaction temperature, react time, amount of catalyst, dosage of oxidant and other process conditions on the desulfurization rate are investigated by the catalytic oxidative desulfurization method using model oil (300 $\mu\text{g/g}$) as the raw material. The results show that the desulfurization rate can reach 86.53% under the following conditions: 10% of Ni ion, 20 mL of model oil, 70 $^\circ\text{C}$ of reaction temperature, 80 minutes of reaction time, 1:70 mass ratio of catalyst to simulate oil, and 0.03 volumetric ratio of hydrogen peroxide and oil.

Key words: Y/MCM-41 composite molecular sieve; catalytic oxidation; desulfurization

超低硫、零排放汽油及柴油是世界燃料油清洁化发展的总趋势^[1-3]。传统的加氢脱硫工艺虽然有较好的脱硫效果, 但其氢气消耗较大, 工艺的投资大, 高活性的催化剂研究费用高, 因此面临着极大的挑战^[4-7]。氧化脱硫^[8-11]工艺因反应条件温和, 操作成本低, 能有效脱除燃料油中的苯并噻吩、二苯并噻吩及其衍生物^[12-13], 可实现深度脱硫, 辛烷值不受损失等优点, 已成为国内外非常活跃的一个研究领域。

笔者采用后合成法制备了 Y/MCM-41 复合分子筛, 并以其为载体, 负载不同比例的硝酸镍制备了 Ni-Y/MCM-41 催化剂, 对模拟油进行催化氧化脱硫研究, 优化其最佳工艺条件。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

硅酸钠、无水乙醇、噻吩, 分析纯, 国药集团化学

试剂有限公司生产; 模板剂 CTAB, 天津市大茂化学试剂厂生产; H_2O_2 , 质量分数为 30%, 沈阳市华东试剂厂生产; *N,N*-二甲基甲酰胺, 天津市大茂化学试剂厂生产; 模拟油(硫质量浓度为 302.3 $\text{ng}/\mu\text{L}$); Y/MCM-41 复合分子筛(实验室自制)。

RPP-200A 微库仑滴定仪, 泰州市中环分仪器有限公司生产。

1.2 催化剂制备

1.2.1 复合分子筛的制备

称取一定量的 HY 加入到 80 mL 摩尔分数为 25% 的十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)溶液中, 在 25 $^\circ\text{C}$ 下搅拌 24 h, 制成 A 溶液; 将定量的偏硅酸钠加入定量去离子水中, 加热溶解, 制成 B 溶液。然后将 A 溶液滴加到 B 溶液中, 滴加结束后补水 76 mL, 在室温下搅拌 2 h, 用 4 mol/L 的 H_2SO_4 调节至 $\text{pH}=11$, 100 $^\circ\text{C}$ 下晶化 48 h, 固体产物经冷却, 洗

涂,过滤,干燥后,于100℃烘干,然后在马弗炉中于550℃焙烧6 h,即得目的产物 Y/MCM-41。

1.2.2 催化剂的制备

采用浸渍法制备催化剂。将一定比例的硝酸镍、自制的分子筛加入烧杯,加入定量的蒸馏水溶解,室温下浸渍24 h,60℃水浴蒸干,混合液体即将蒸干时,取出并在干燥箱内100℃干燥12 h后取出,马弗炉内550℃煅烧4 h,制得催化剂。

1.3 催化剂表征

利用日本 Rigaku D/MAX-1AX 射线衍射仪进行 XRD 表征。Cu 靶, $K\alpha$ 为辐射源,石墨单色器,镍滤波,电压为40 kV,管电流为30 mA,小角度范围为 $0.7^\circ \sim 5^\circ$,扫描速率为 $0.5^\circ/\text{min}$,步长为 0.01° 。

1.4 催化氧化脱硫实验

以噻吩为溶质,正辛烷为溶剂,配置 $300 \mu\text{g/g}$ 的模拟油。取20 mL 模拟油加入250 mL 三口烧瓶中,升温至70℃,加入一定量的 Ni-Y/MCM-41 催化剂、无水乙醇、过氧化氢(30%),回流反应80 min。油样冷却静止后,滤除催化剂,用 *N,N*-二甲基甲酰胺萃取2次,去离子水萃取1次。取萃取后的油样用 RPP-200A 微库仑滴定仪测定其硫质量分数。

2 结果与讨论

2.1 Y/MCM-41 的 XRD 分析

合成的 Y/MCM-41 复合分子筛的 XRD 谱图如图1所示。由图1可以看出,在介孔衍射区域, 2θ 为 2.18° 处的衍射峰为介孔分子筛 MCM-41 特有的六方排列衍射峰;在微孔衍射区域, 2θ 为 6.73° 和 23.82° 处的衍射峰为 Y 沸石的特征衍射峰,合成的 Y/MCM-41 不单具有规整的 MCM-41 结构,同时也具有规整的 Y 沸石的结构,说明合成样品为微介孔复合分子筛。

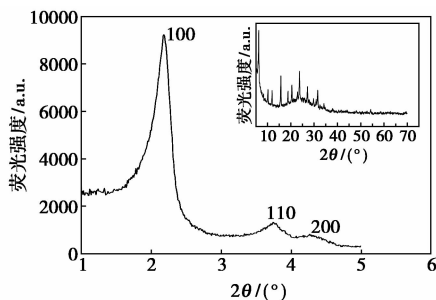


图1 Y/MCM-41 复合分子筛的 XRD 图

2.2 氧化脱硫

2.2.1 Ni 的不同负载量对氧化脱硫的影响

噻吩/正辛烷模拟油(硫质量浓度为 $302.3 \text{ ng}/\mu\text{L}$)

为20 mL,催化剂用量都为1:70(催化剂与模拟油的质量比),氧化剂 H_2O_2 用量为3%(氧化剂与模拟油的体积比),反应温度为70℃,反应时间为100 min,乙醇助剂为3 mL,考察 Ni 的不同负载量的催化剂对催化氧化脱硫的影响,如图2所示。

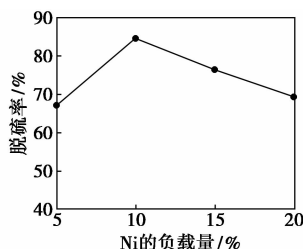


图2 Ni 的不同负载量对脱硫率的影响

由图2可知,当负载活性组分 Ni 后,脱硫率有明显的增加, Ni 的负载量达到10%时,脱硫率最高,之后随着 Ni 负载量的增加,脱硫率反而降低。这是由于过量的 Ni 阻塞了分子筛的介孔孔道,导致分子筛的比表面积降低,从而导致分子筛的活性中心数量减少。因此确定 Ni 的最佳负载量为10%。

2.2.2 反应温度对催化氧化脱硫的影响

噻吩/正辛烷模拟油(硫的质量浓度为 $302.3 \text{ ng}/\mu\text{L}$)20 mL, Ni-Y/MCM-41(质量分数为10%)催化剂用量为1:70(催化剂与模拟油的质量比),氧化剂 H_2O_2 用量为3%(氧化剂与模拟油的体积比),反应时间为100 min,乙醇助剂为3 mL,反应温度对噻吩/正辛烷模拟油脱硫率的影响如图3所示。

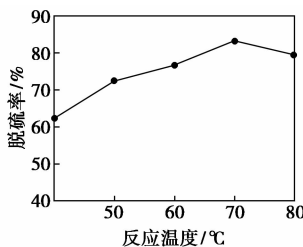


图3 反应温度对脱硫率的影响

由图3可知,催化剂的活性随着反应温度的升高有着先增大后降低的趋势,当反应温度为70℃时,脱硫率已经超过了80%,之后反应温度逐渐升高,脱硫率增加的并不明显,这主要是因为催化剂的催化活性会随反应温度的升高而提高,但反应温度对氧化剂 H_2O_2 的影响也很大。当温度超过70℃以后, H_2O_2 受热分解加快,使催化剂的脱硫效果降低,且随着反应温度的升高,油品的色度加深,油品的不稳定性因素增加。综上所述,确定最佳反应温度为70℃。

2.2.3 催化剂用量对催化氧化脱硫的影响

噻吩/正辛烷模拟油(硫质量浓度为 $302.3 \text{ ng}/\mu\text{L}$)

为 20 mL, 氧化剂 H_2O_2 用量为 3% (氧化剂与模拟油的体积比), 反应温度为 $70^\circ C$, 反应时间为 100 min, 乙醇助剂为 3 mL, 催化剂用量对噻吩/正辛烷模拟油脱硫率的影响如图 4 所示。

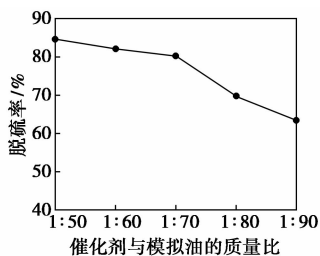


图 4 催化剂用量对脱硫率的影响

由图 4 可知, 随着催化用量的增加, 脱硫率迅速增大, 催化剂用量超过 1:70 时, 脱硫率增加的幅度变的较为缓慢。主要是因为反应伴随着催化剂的加入, 催化剂活性中心的数量变多, 脱硫效果好。而继续增加催化剂的用量时, 脱硫率没有很大幅度的提高, 在同等效果情况下, 选择用量小者为最佳。因此最佳催化剂与模拟油的质量比等于 1:70。

2.2.4 氧化剂用量对催化氧化脱硫的影响

噻吩/正辛烷模拟油 (硫的质量浓度为 $302.3 \text{ ng}/\mu\text{L}$) 20 mL, Nio-Y/MCM-41 (质量分数为 10%) 催化剂为 1:70 (催化剂与模拟油的质量比), 氧化剂 H_2O_2 用量为 3% (氧化剂与模拟油的体积比), 反应温度为 $70^\circ C$, 反应时间为 100 min, 乙醇助剂为 3 mL, 氧化剂用量对噻吩/正辛烷模拟油脱硫率的影响如图 5 所示。

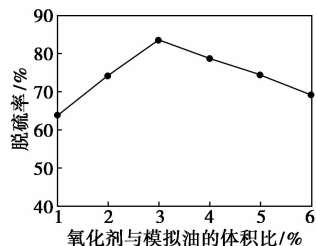


图 5 氧化剂的用量对脱硫率的影响

由图 5 可知, 随着 H_2O_2 用量的增加, 脱硫率也随之增大, 当 H_2O_2 用量为 3% 时, 脱硫率达到最大, 氧化剂 H_2O_2 用量超过 3% 时, 脱硫率降低。开始时, 随着 H_2O_2 用量的增加, 反应过程中参加反应的氧化剂量增多, 脱硫率增大, 一旦超过脱硫率最大值, 过多的 H_2O_2 利用效率变低, 不仅使过多的 H_2O_2 会被过度氧化为亚砷和砷类硫化物, 而变成亲油性较大并且难被萃取剂萃取的大分子硫化物, 导致脱硫率下降。因此最佳 H_2O_2 用量为 3%。

2.2.5 反应时间对催化氧化脱硫的影响

噻吩/正辛烷模拟油 (硫质量浓度为 $302.3 \text{ ng}/\mu\text{L}$) 20 mL, Nio-Y/MCM-41 (质量分数为 10%) 催化剂为 1:70 (催化剂与模拟油的质量比), 氧化剂 H_2O_2 用量为 3% (氧化剂与模拟油的体积比), 反应温度为 $70^\circ C$, 乙醇助剂为 3 mL, 反应时间对噻吩/正辛烷模拟油脱硫率的影响如图 6 所示。

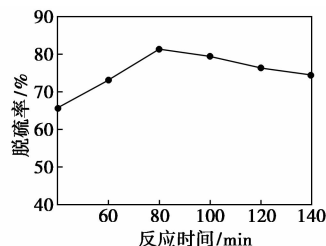


图 6 反应时间对脱硫率的影响

由图 6 可以看出, 在反应温度一定的条件下, 随着反应时间的增加, 脱硫率短时间内先迅速上升后逐渐平稳, 但反应时间达到 80 min 时, 脱硫率就已经达到 80% 以上, 这主要是因为反应刚刚开始时, 催化剂没有达到吸附饱和, 其反应活性中心数目较多, 所以反应速率很快; 当反应进行一段时间时, 氧化剂 H_2O_2 的浓度在逐渐降低, 催化剂的活性中心数目也在逐渐减少。当反应时间达到 80 min 以后, 脱硫率已近近平稳。因此, 催化氧化脱硫反应时间选择 80 min。

2.2.6 催化剂的稳定性

在最优的条件下考察催化剂的重复使用性能, 如图 7 所示。催化剂在使用了 5 次后, 虽然脱硫率降低但仍然保持了一定的催化活性, 具有一定的催化性能, 可以重复使用。

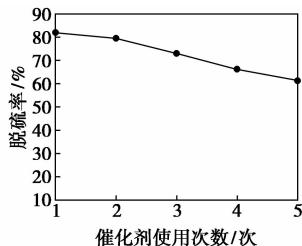


图 7 催化剂的重复使用性能

3 结论

(1) 采用后合成法制备复合分子筛 Y/MCM-41, XRD 测试结果表明, Y 沸石与介孔材料 MCM-41 较好的结合在一起, 使复合分子筛不仅具有微孔沸石的特征峰, 还有介孔材料的特征峰。

(下转第 110 页)

公司生产)。

1.2 实验方法

1.2.1 模板法制备铈掺杂氧化锌介孔材料

采用模板法,以 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为锌源, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为铈源,三乙醇胺为模板剂,搅拌使其充分溶解,用 NaOH 溶液调节 pH,于 110°C 左右使其充分反应,采用不同的煅烧温度和煅烧时间,制备出 Ce 掺杂 ZnO 的介孔材料。

1.2.2 实验室模拟废水的制备

亚甲基蓝标准曲线的绘制:称取 0.25 g 亚甲基蓝,用蒸馏水溶解后,移入 250 mL 容量瓶中,稀释至标线,此溶液质量浓度为 1 g/L。移取 1 mL 稀释至 100 mL,取 0.0、5.0、10.0、20.0、20.0、50 mL 定容至 50.0 mL,于 664 nm 处测定其吸光度,绘制标准曲线,如图 1 所示。

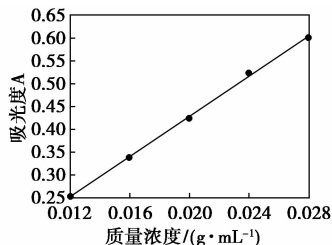


图 1 亚甲基蓝的标准曲线

由图 1 可知,该实验条件下所得出的线性回归方程为 $A = 0.2219C - 0.0200$,相关系数 $R = 0.9996$ 。

即实验测得亚甲基蓝溶液的吸光度和质量浓度呈良好的线性关系,因此可以用吸光度直接反应亚甲基蓝溶液浓度的大小。用吸光度的变化与起始吸光度的大小的比值 $[(A_0 - A)/A_0] \times 100\%$ 来反映亚甲基蓝溶液的脱色率。即降解率

$$\eta = [(A_0 - A)/A_0] \times 100\%$$

式中, A_0 为原溶液吸光度; A 为加入催化剂后的吸光度; C 为亚甲基蓝的质量浓度, mg/L。

1.2.3 对模拟废水的处理

移取上述 1 g/L 亚甲基蓝溶液 1 mL 并稀释至 100 mL,此时溶液质量浓度为 10 mg/L,避光放置待用。分别移取 3 份 25 mL 上述亚甲基蓝溶液 (10 mg/L) 于 100 mL 小烧杯中。分别加入不同条件制备的介孔材料,于阳光下照射 90 min,每隔 10 min 测其吸光度。

2 结果与讨论

2.1 含铈介孔材料催化活性的评价

分别移取 3 份 25 mL 上述亚甲基蓝溶液 (10 mg/L) 于 100 mL 小烧杯中,测其吸光度。分别称取上述含 Ce 和不含 Ce 的介孔材料 10 mg 于其中 2 只小烧杯中,另 1 份不加催化剂的亚甲基蓝溶液已作对照,于太阳光照条件下每隔 10 min 测其吸光度,以时间 t 为横坐标,降解率为纵坐标作其吸收曲线,如图 2 所示。

(上接第 108 页)

(2) 最佳催化氧化工艺条件:模拟油为 20 mL,硝酸镍的负载量为 10%,乙醇助剂用量为 3 mL,反应温度为 70°C ,催化剂与模拟油的质量比为 1:70,氧化剂与模拟油的体积比为 3%,反应时间为 80 min 时,脱硫率可达 86.53%。

(3) 催化剂在最佳的条件下重复使用 5 次,虽然脱硫率有所降低,但仍然就有较好的催化活性。

参考文献

- [1] 蒋宗轩,吕宏纛,张永娜,等. 燃油氧化脱硫[J]. 催化学报, 2011,32(5):707-715.
- [2] 赵丽娜. 大气硫污染与脱硫技术研究现状[J]. 中国化工贸易, 2011,3(7):231-236.
- [3] 孙裕苹,沈健. 酸处理铈催化模拟汽油氧脱硫的研究[J]. 石油炼制与化工, 2011,42(10):63-66.
- [4] 宋华,徐晓伟,代敏,等. Pt 对 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MCM}-41$ 催化剂加氢脱硫性能的影响[J]. 2013,34(11):2609-2616.
- [5] Zhou Anning, Ma Xiaoliang, Song Chunshan, et al. Deep desulfuriza-

tion of diesel fuels by selective adsorption with activated carbons [J]. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 2004, 49(3):329-332.

- [6] 孙守华. FCC 汽油选择性深度加氢脱硫工艺研究进展[J]. 化学工程师, 2013,21(3):47-50.
- [7] 董世伟,秦玉才,阮艳军,等. 改性 Y 型分子筛对 FCC 汽油脱硫性能的研究[J]. 燃料化学学报, 2013,41(3):341-345.
- [8] 何柏,曾文碧,陈双扣,等. 柴油氧化脱硫技术新进展[J]. 化学工业与工程技术, 2010,31(3):24-28.
- [9] 李志东. H_2O_2 氧化燃料油的脱硫研究[J]. 科技创新与应用, 2013,(1):16-17.
- [10] Wang Bo, Zhu Jianpeng, Ma Hongzhu. Desulfurization from thiophene by $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ catalytic oxidation at room temperature and atmospheric pressure[J]. Hazard Mater, 2009,164(1):256-264.
- [11] Farhan Al-Shabrani, Xiao Tiancun, Simon A Liewellyn, et al. Desulfurization of diesel via the H_2O_2 oxidation of aromatic sulfides to sulfones using a tungstate catalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007,73:311-316.
- [12] 魏妮,季生福,关月明,等. W 对 W-NiY/SBA-15 催化剂结构及二苯并噻吩加氢脱硫性能的影响[J]. 石油学报石油加工, 2011,27(16):852-859.
- [13] 马健,刘冬梅,王海彦,等. 烷基化脱除 FCC 汽油中噻吩硫研究进展[J]. 当代化工, 2013,42(9):1288-1290. ■