

# NiO/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固体碱负载 磺化酞菁钴催化剂的制备及表征

梅 华 胡 敏 马洪霞 姚虎卿

(南京工业大学化学化工学院, 江苏 南京 210009)

**摘要:**采用浸渍法制备了 NiO/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载磺化酞菁钴 (CoPcS) 催化剂, 研究了其催化硫醇常温氧化反应性能, 并用 X 射线衍射、BET 法和 CO<sub>2</sub>-程序升温脱附等技术进行表征。与 MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CoPcS 催化剂相比, NiO/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CoPcS 催化剂具有较高的初活性和良好的稳定性。

**关键词:**脱硫醇; 固体碱; 助催化剂

中图分类号: TQ426.65

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)06-0037-03

## Preparation and characterization of NiO/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid base supported sulfonated cobalt phthalocyanine catalyst

MEI Hua, HU Min, MA Hong-xia, YAO Hu-qing

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

**Abstract:** NiO/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid base supported sulfonated cobalt phthalocyanine catalyst (CoPcS) was prepared by the impregnation method. The catalyst could be used in mercaptan oxidation reaction at room temperature and was characterized by X ray diffractometry (XRD), the Brunner-Emmett-Teller (BET), and CO<sub>2</sub>-temperature programmed desorption (TPD) techniques. This catalyst has higher initial activity and better stability than MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CoPcS catalyst.

**Key words:** desulfuration; solid base; cocatalyst

目前工业上普遍采用的脱硫醇工艺是 UOP 公司开发的 Mercox 技术<sup>[1]</sup>, 其脱硫醇机理是硫醇在碱性环境中催化氧化成危害较少的二硫化物<sup>[2]</sup>。该工艺因废碱液排放量大, 无法满足环保要求, 用固体碱代替液体碱已成为重要的研究方向。在众多固体碱中, 氧化镁具有适度的碱性、高的表面积、良好的抗油抗水性和热稳定性, 是一类适合于多种碱性氛围的反应体系, 研究者也取得一些成果<sup>[3-6]</sup>。考虑到目前已有的固体碱催化剂催化寿命短, 极易失活<sup>[7]</sup>, 笔者在 MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系中加入助催化剂 NiO, 试图改善其催化性能。通过浸渍法负载磺化酞菁钴 (CoPcS), 制备了同时具有碱中心和氧化中心的硫醇氧化双功能催化剂, 应用于油品脱硫醇反应, 在实验范围内取得了很好的结果。

## 1 实验部分

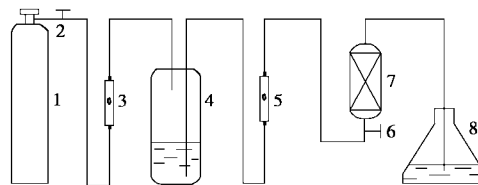
### 1.1 催化剂的制备

以 MgO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为原料, 加入适量 NiO, 采用混合法制备镁铝摩尔比为 3:1 的固体碱载体。该样品在 200℃ N<sub>2</sub> 保护下焙烧 12 h, 再升温至 400℃, 保持

8 h。破碎后选取粒度为 12~30 目的固体碱载体。然后将一定量 CoPcS 溶解在无水甲醇中, 浸渍 NiO/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 一定时间后, 真空下脱去甲醇, 制备得到催化剂。

### 1.2 催化剂的评价

**静态实验:**将 25 mL 含硫醇体积分数  $1 \times 10^{-3}$  的石油醚溶液, 加入到装有 1 g 催化剂的密闭反应器中, 开动磁力搅拌, 并定时测定硫醇的浓度。



1—N<sub>2</sub> 钢瓶; 2—阀门; 3—气体流量计; 4—硫醇溶液储液罐;  
5—液体流量计; 6—阀门; 7—固定床反应器; 8—回收石油醚

图 1 动态实验装置

**动态实验:**如图 1 所示, 将 5 L 含硫醇体积分数  $1 \times 10^{-3}$  的石油醚溶液倒入储液罐, 约 8 g 粒径为 12~30 目的催化剂, 装入固定床反应器中, 开启 N<sub>2</sub> 阀门, 调节流量, 将含硫醇的石油醚压到反应器中,

空速为  $0.5 \text{ h}^{-1}$ , 硫醇在催化剂的作用下与石油醚中的溶解氧反应生成二硫化物。在反应器出口回收石油醚, 分析检测反应器出口石油醚中硫醇的含量。

### 1.3 微量硫醇分析方法

硫醇浓度采用火焰光度检测器的气相色谱仪进行分析。色谱柱为毛细管柱, 分析条件: 柱箱  $50^\circ\text{C}$ ; 进样器  $200^\circ\text{C}$ ; 检测器  $150^\circ\text{C}$ ; 载气 ( $\text{N}_2$ )  $25 \text{ mL/min}$ ,  $\text{H}_2$   $30 \text{ mL/min}$ ; 空气  $300 \text{ mL/min}$ ; 进样体积  $0.5 \mu\text{L}$ 。

### 1.4 催化剂的表征

催化剂中物相分析在日本理学 X 射线粉末衍射仪 (XRD) 上进行。主要测试条件:  $\text{Cu K}_\alpha$  射线, 镍单色器, 电压  $40 \text{ kV}$ , 电流  $30 \text{ mA}$ 。

采用  $\text{CO}_2$  程序升温脱附 ( $\text{CO}_2\text{-TPD}$ ) 进行固体碱的碱性表征。样品质量为  $0.5 \text{ g}$  ( $12 \sim 30$  目), 在  $\text{He}$  气流 ( $30 \text{ mL/min}$ ) 下以  $10^\circ\text{C/min}$  程序升温至  $750^\circ\text{C}$ , 活化  $1 \text{ h}$ , 然后降至室温。切换引入  $\text{CO}_2$  气流 (纯度为  $99.99\%$ ), 吸附  $0.5 \text{ h}$ 。再切换引入  $\text{He}$  气流 ( $30 \text{ mL/min}$ ) 抽空吹扫  $0.5 \text{ h}$ 。在  $\text{He}$  气流下以  $10^\circ\text{C/min}$  程序升温至  $750^\circ\text{C}$ , 脱附出的  $\text{CO}_2$  用热导检测器检测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{NiO/MgO/Al}_2\text{O}_3$ 负载 $\text{CoPcS}$ 催化剂的催化性能

实验研究发现  $\text{NiO}$  的加入使催化剂活性和稳定性发生显著改变。图 2 是不同  $\text{NiO}$  含量的  $\text{MgO/Al}_2\text{O}_3\text{-CoPcS}$  的静态实验 (反应  $5 \text{ min}$ ) 结果。当  $\text{NiO}$  的质量分数大于  $5\% \sim 12\%$  时,  $\text{NiO}$  含量的增加使催化反应速度降低, 可能是过多的  $\text{NiO}$  掩盖了  $\text{MgO}$  表面的碱性中心。

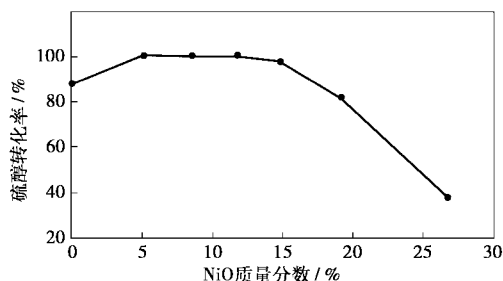
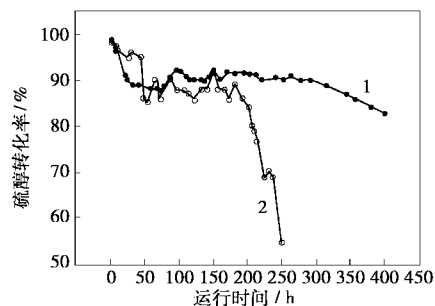


图 2 助剂  $\text{NiO}$  的含量对  $\text{MgO/Al}_2\text{O}_3\text{-CoPcS}$  的影响

图 3 是  $\text{MgO/Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{NiO/MgO/Al}_2\text{O}_3$  负载  $\text{CoPcS}$  催化剂的动态实验结果, 两种催化剂初活性均达  $98\%$  左右, 但前者在反应  $200 \text{ h}$  后转换率下降至  $80\%$  以下; 而  $\text{NiO/MgO/Al}_2\text{O}_3\text{-CoPcS}$  催化剂在

$200 \text{ h}$  内转化率保持在  $90\%$  左右,  $400 \text{ h}$  内保持在  $80\%$  以上。这说明  $\text{NiO}$  的加入使得后者的催化稳定性要明显优于前者。

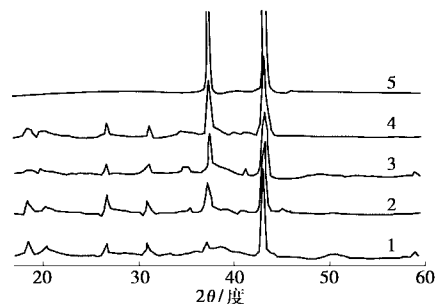


1— $\text{NiO/MgO/Al}_2\text{O}_3\text{-CoPcS}$ ; 2— $\text{MgO/Al}_2\text{O}_3\text{-CoPcS}$

图 3 催化剂动态催化性能

### 2.2 影响 $\text{NiO/MgO/Al}_2\text{O}_3$ 负载 $\text{CoPcS}$ 催化剂催化性能的因素

图 4 是不同  $\text{NiO}$  含量的  $\text{MgO/Al}_2\text{O}_3$  催化剂的 XRD 图谱 (谱线有简化), 从中可见加入  $\text{NiO}$  前后催化剂的 XRD 谱一致, 并且未出现新晶型。而  $\text{NiO}$  的特征衍射峰随着  $\text{NiO}$  含量的增加而增加。



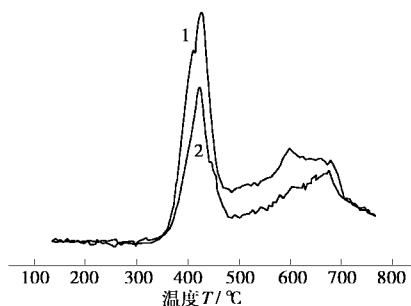
1— $\text{MgO/Al}_2\text{O}_3$ ; 2— $5\% \text{ NiO/MgO/Al}_2\text{O}_3$ ;

3— $8\% \text{ NiO/MgO/Al}_2\text{O}_3$ ; 4— $11\% \text{ NiO/MgO/Al}_2\text{O}_3$ ; 5— $\text{NiO}$

图 4 不同  $\text{NiO}$  含量催化剂的 XRD 衍射图

对含  $\text{NiO}$  质量分数为  $5\%$  的  $\text{MgO/Al}_2\text{O}_3$  催化剂 (以下简称  $\text{NiO/MgO/Al}_2\text{O}_3$  固体碱催化剂) 进行  $\text{CO}_2\text{-TPD}$  表征实验, 并与未加  $\text{NiO}$  的催化剂 ( $\text{Mg/Al}$  组成和制备方法均相同) 进行比较, 结果见图 5。图 5 中, 两者有 2 个分别位于  $430^\circ\text{C}$  和  $700^\circ\text{C}$  左右相同的脱附峰, 且前者对  $\text{CO}_2$  的吸附量明显大于后者对  $\text{CO}_2$  的吸附量。这说明两者具有 2 个相同的碱性位, 并且  $\text{NiO/MgO/Al}_2\text{O}_3$  催化剂表面的碱量要大于  $\text{MgO/Al}_2\text{O}_3$  催化剂。而  $\text{NiO/MgO/Al}_2\text{O}_3$  催化剂的  $\text{CO}_2\text{-TPD}$  谱图在约  $600^\circ\text{C}$  处出现第三个峰, 该峰位于另两峰之间, 这表明  $\text{NiO/MgO/Al}_2\text{O}_3$  催化剂表面存在另一种碱性中心, 碱强度介于另两类碱中心之间。RSH 显弱酸性, 催化剂碱性越强越利于其解离

成  $RS^-$ , 从而表现出固体碱碱中心越多, 催化活性越高的反应规律<sup>[5]</sup>。而 NiO 的加入不仅使 MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂表面碱量增加, 而且也使碱中心增加, 从而提高了催化剂的活性和稳定性。

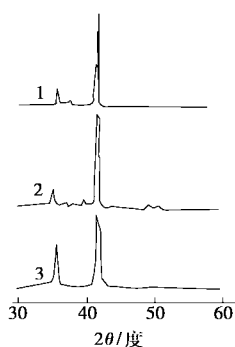


1—NiO/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂; 2—MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂

图5 NiO 对 MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固体碱催化剂碱性的影响

### 2.3 助催化剂 NiO 的作用机理分析

MgO 晶体为配位数为 6 的 NaCl 型离子晶体<sup>[8]</sup>, 在 MgO 晶体的晶胞中, O 原子和 Mg 原子的配位数均为 6。但一般情况下, MgO 晶体表面存在缺陷而产生低配位数的原子, 从而在其表面形成较强的碱性中心<sup>[9-10]</sup>。



1—MgO; 2—MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂; 3—NiO/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂

图6 NiO 的添加对催化剂晶粒尺寸的影响

据文献报道<sup>[9]</sup>, MgO 中添加另外一种金属阳离子, 可以增加其碱性。当添加的金属阳离子半径接近于 Mg<sup>2+</sup> 的半径时, 碱量显著增加。在众多的阳离子中, Cu<sup>2+</sup> 的加入使 MgO 的碱性达到最大值, Ni<sup>2+</sup> 次之。笔者认为催化剂中加入少量的助剂 NiO 之所以能使其碱性增强, 催化活性提高, 正是由于 Ni<sup>2+</sup> 取代了 MgO 晶格中的 Mg<sup>2+</sup>, 而使其产生更多的晶体缺陷。由于晶体的许多性质一般不决定于原子在晶体结构中的规则排列, 而决定于结构中不规则排列的晶体缺陷<sup>[11]</sup>, 故采用 XRD 技术和线变宽原理<sup>[12-13]</sup>对纯 MgO、MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 NiO/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固

体碱催化剂进行表征, 以考察 NiO 在催化剂晶体缺陷中所起的作用, 结果如图 6 所示。MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂在加入 NiO 后 (200) 面的特征峰明显变宽。晶粒尺寸与衍射线半高宽的关系满足谢乐公式:  $D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$ , 式中  $D$  为在所测衍射线 HKL 方向的晶粒尺寸;  $K$  为常数, 当应用半高宽度时  $K$  取 0.89;  $\lambda$  为 X 射线的波长;  $\beta$  为衍射线 HKL 方向的半高宽;  $\theta$  为该方向的 X 射线入射角。根据谢乐公式分别估算了图 6 中 MgO、MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 NiO/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (NiO 质量分数 5%) 固体碱催化剂的晶粒尺寸, 其中  $K$  取 0.89,  $\lambda$  取 154.178 pm, 入射角  $2\theta$  为 42.907°,  $\beta$  从图谱中读取, 计算结果见表 1。

表 1 催化剂晶粒尺寸

参数	催化剂		
	MgO	MgO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO/MgO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
200 面半高宽	0.332°	0.334°	0.552°
200 面半高宽(弧度)/10 <sup>-3</sup>	5.679	5.825	9.627
晶粒尺寸/nm	25.96	25.31	15.32

可知 MgO 与 MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固体碱催化剂的晶粒尺寸相近, 没有大的变化; 当在催化剂中加入 NiO 后, MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶粒尺寸由 25.31 nm 降为 15.32 nm, 明显变小。晶体的晶粒尺寸越小, 说明晶体缺陷数目越多。也说明了催化剂中的 Ni<sup>2+</sup> 离子取代 MgO 中的 Mg<sup>2+</sup> 离子产生了更多的晶体缺陷, 其中包括较多的位错、堆垛层错、亚晶粒间界、晶粒间界等。因此出现了较多的配位不饱和棱、面、角(包括较多的 O<sup>2-</sup> 缺陷), 从而产生了较多的碱性中心。

### 3 结论

在 MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合氧化物负载磺化酞菁钴催化剂中加入一定含量的 NiO, 不仅能提高催化剂的活性, 而且也使稳定性得到大大改善。CO<sub>2</sub>-TPD 实验表明, NiO 的加入, 使催化剂表面碱中心种类增加。根据 XRD 实验结果, 添加了 NiO 的催化剂其 X 射线特征衍射峰变宽, 这证明 Ni<sup>2+</sup> 的存在, 使得晶格中产生更多的晶体缺陷, 从而影响催化剂的表面性质, 改善催化剂的催化性能。

### 参考文献

- [1] UOP, Inc. Mercaptan oxidation in a liquid hydrocarbon with a metal phthalocyanine catalyst[P]. US 4088569, 1978-05-09.

## 2.4 催化剂用量对己二酸收率的影响

催化剂用量对环己烷氧化制备己二酸反应也有明显影响,而且区别于普通催化剂的是,并非催化剂用量越大,产物收率越高。

由图 4 可以看出,曲线在催化剂用量为 1.5 mg 时出现了转折点。当催化剂用量少于 1.5 mg 时,己二酸收率随用量的增加而增加;当催化剂用量大于 1.5 mg 时,增加催化剂用量,己二酸收率反而下降。造成该现象的可能原因是随着催化剂用量的增加,首先,大环的金属卟啉分子之间相互屏蔽,从而造成空间位阻,不利于铁原子、底物和分子氧之间相互碰撞,另外,邻氯铁卟啉分子的自聚也是导致己二酸收率降低的原因之一。

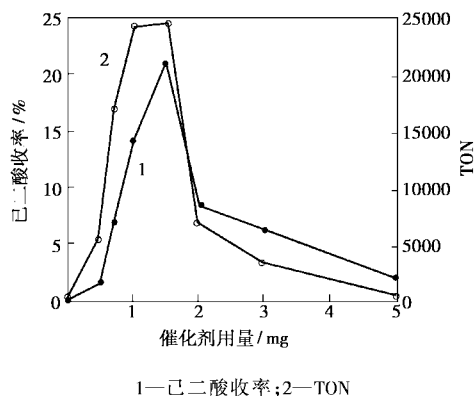


图 4 催化剂用量对己二酸收率的影响

从上述结果可看出,反应温度、反应压力和时间都存在一个最佳的值,符合一般氧化反应的规律;因为己二酸是中间氧化产物,与更小分子的含氧化合物和最后的氧化产物水和二氧化碳相比不稳定,温度太高又会导致脱水生成多环的焦油,因此必须控制好适合的反应条件才能高选择性地获得中间氧化产物。从催化剂的用量来看,一般是催化剂的量的

增加会导致目标产物的增加,由于本体系采用的是铁卟啉体系,相对反应物环己烷和氧气来说,它的体积很大,而铁卟啉体系的氧化作用必须始于氧气的活化,因此过多的催化剂导致催化剂本身互相屏蔽,减少了反应活化碰撞的几率;当然铁卟啉体系的自聚也属于卟啉化合物的常见现象,因此必须严格控制催化剂的量,以获得最佳的催化氧化效果。

## 3 结论

在仿生催化氧气液相氧化环己烷合成己二酸反应中,反应温度、反应时间、氧气压力、催化剂用量等因素对己二酸收率均有明显影响。优选的反应条件是:反应温度 140℃,反应时间 8 h,氧气压力 2.5 MPa,邻氯铁卟啉用量 1.5 mg。在优选的反应条件下,己二酸的收率可达 21.4%。催化剂邻氯铁卟啉在该反应中有良好的催化活性,且活性转化数很高。与传统方法相比,以清洁廉价的氧气作为氧化剂,反应过程中几乎没有工业“三废”产生,环境友好且节约成本。

## 参考文献

(上接第 39 页)

[2] Wallace T, Schriesheim A, Hurwitz H, et al. [J]. Ind Eng Chem Proc Des Dev, 1964, 3: 237 - 241.  
 [3] Jiang Deen, Pan Guangcheng. [J]. Appl Catal A: General, 2000, (2): 169 - 176.  
 [4] 刘琳, 淳远, 朱建华, 等. [J]. 燃料化学学报, 2002, 30(3): 239 - 243.  
 [5] 王辉国, 范志明, 柯明, 等. [J]. 石油化工, 1999, 28(3): 149 - 152.  
 [6] UOP, Inc. Catalyst for sweetening a sour hydrocarbon fraction [P]. US 5232887, 1993 - 08 - 03.

[1] 翌晨. [J]. 化工管理, 2003, (4): 26.  
 [2] 邓友全, 马祖福, 陈静, 等. 清洁催化氧化合成己二酸的方法 [P]. CN 1250769A, 2000 - 04 - 19.  
 [3] 宫红, 姜恒, 吕振波. [J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(7): 1121 - 1123.  
 [4] 宫红, 姜恒, 阎峰. [J]. 宁夏大学学报, 2001, 22(2): 102 - 104.  
 [5] Chavan S A, Srinivas D, Ratnasamy P. [J]. Catal, 2002, 212: 39 - 45.  
 [6] 张金辉, 宫红. [J]. 石油化工高等学校学报, 2003, 16(2): 25 - 28.  
 [7] 宫红, 杨中华, 姜恒, 等. [J]. 催化学报, 2002, 23(2): 182 - 184.  
 [8] 李华明, 纪明慧, 林海强, 等. [J]. 精细化工, 2003, 20(6): 377 - 380.  
 [9] 余远斌, 陈玉芸, 钟儒刚, 等. 四 - 氯苯基金属卟啉化合物及其制备方法及应用 [P]. CN 1277199A, 2000 - 12 - 20. ■  
 [7] 马洪霞, 梅华, 姚虎卿. [J]. 南京工业大学学报, 2003, 25(3): 62 - 65.  
 [8] 清山哲郎. 金属氧化物及其催化作用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1991. 27 - 28.  
 [9] 田部浩三. 新固体酸和碱及其催化作用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1979. 32 - 124.  
 [10] Coluccia S, Tench A J. Proceedings of the 7th International Congress on Catalysis [C]. Tokyo, 1981. 1160.  
 [11] 林栋梁. 晶体缺陷 [M]. 上海: 上海交通大学出版社, 1996. 3 - 4.  
 [12] 江德恩, 赵璧英, 谢有物. [J]. 物理化学学报, 2000, 2: 105 - 110.  
 [13] 范学运, 马仕明. [J]. 中国陶瓷工业, 2000, (2): 43 - 46. ■