

环境友好新材料的开发:微波法研制固体强碱 及其在油品脱硫醇中的应用

朱建华* 王英 吴振 淳远 须沁华

(南京大学化学化工学院,南京 210093)

用微波辐射能将 MgO 等氧化物负载在 NaY 等分子筛及 SiO₂ 的表面上,形成具有强碱性和高比表面的复合新材料,并实现了制备过程中的“零排放”而成为环境友好新工艺。本文探讨了沸石孔结构、表面含水量以及客体性质对于微波法制备样品的影响,并探讨了新型固体强碱在汽油脱硫醇工艺中的应用。

关键词: 微波负载法 多孔性固体强碱 汽油脱硫醇 分子筛基复合新催化材料
分类号: P426.2

环境污染是威胁人类生存的全球性问题,也是新世纪中化学研究所面临的挑战。保护环境不仅需要整治污染,而且需要进行“绿色化学”研究以开发“原子经济型”工业生产新工艺并实现“零排放”。环境友好复合新催化材料的研制和应用将是“绿色化学”研究中的一个重要环节。

汽油、柴油等石油产品中的杂质硫醇产生恶臭,既影响油品质量又腐蚀发动机,通常是采用催化氧化法脱除,即在强碱性介质中,以磺化酞菁钴(CoPc)为催化剂,用空气将硫醇氧化成无害的二硫化物溶解在油品中^[1]。工业上先将 CoPc 浸泡在活性炭上,再经 NaOH 水溶液浸泡后,即可使用。但是,浸泡之后产生的 NaOH 废液和催化剂在使用中碱的流失会造成严重的环境污染。发展无废碱液排放新工艺的关键是用固体碱代替液体碱^[2],而且要求固体碱材料能耐水冲刷。这就只能采用难溶于水的碱性化合物使其在多孔材料上高分散后产生碱位,而这些化合物是不能用通常的浸渍或离子交换法进行负载的。鉴此选用微波技术进行尝试。

微波辐射近年来在化学中被广泛应用^[3]。当体系中含有离子时,微波辐射能使之很快到达反应温度,同时实现在分子水平上的搅拌。微波加热中存在着热点和表面效应^[3],能使物体表面上某些点发热而体相温度基本不变,这样既能加快客体物质在主体表面的分散,又能避免主体结构在高温下坍塌,很适合调变修饰材料的表面性质以及制备复合材料。本文将探讨如何通过微波辐射法将 MgO 等氧化物负载在 NaY 等沸石上,并将新型固体碱试用于汽油中硫醇的催化氧化脱除反应。

1 实验部分

NaY、NaZSM-5 和 K β 等沸石的 Si/Al 比、比表面等性能如文献^[4]所述。SiO₂ 产自青岛海洋化工厂;轻质 MgO 的密度为 8 mL · g⁻¹,使用前先经 873K 焙烧 4h。将 MgO 与 NaY 沸石按一定

收稿日期:1999-06-28。修改稿日期:1999-08-24。

国家自然科学基金资助项目(No. 29773020)。

* 通讯联系人。

第一作者:朱建华,男,45岁,教授;研究方向:沸石化学与催化新材料。

比例混合,先研磨 20 min,然后置于微波炉(工作频率为 2450 MHz,800W,通常使用 40%的功率)中辐射 20 min 即得到 MgO/NaY 样品。其他复合型样品亦用同法制成。为了研究沸石含水量对于微波法负载 MgO 的影响,部分 MgO 与 NaY 沸石的混合物研磨后经水蒸汽在室温下饱和和处理,另一部分在 473K 脱水后密封保存。

XRD 测试:采用 Cu 靶,管电压为 40 kV,管电流为 100 mA。以 $R = \text{XRD 谱中残存 MgO (200)峰强度} / \text{NaY 沸石 (111)峰强度}$ 来表征 MgO 的分散情况。

固体碱的耐水冲刷性测定:样品经过一定量的水多次淋洗,并用 HCl 标准溶液滴定淋洗液的碱含量,直到淋洗液不呈碱性为止,然后滴定该样品的残余碱量。

反应实验:将磺化酞箐钴溶于甲醇,再按 1wt.-% 的负载量浸泡固体碱以制成“一体化”催化剂;或浸泡在活性炭上,再与固体碱组成“分立式”催化剂,粒度为 20~40 目。硫醇催化氧化反应在密闭玻璃装置中进行,常压、反应温度保持在 311K。100 mg 催化剂先经 1 mL 的甲醇(A. R. 级)浸泡 10min,再加入 8mL 的正辛烷(杭州炼油厂制, C. P. 级)并搅拌;然后通入氧气并保持一定的体积,最后加入 1.0 mL 的 1-辛硫醇(Acros 产品)。以反应中耗氧量表征硫醇的转化率以及催化剂的活性^[5]。

2 结果与讨论

2.1 氧化物在沸石分子筛上的分散情况

图 1 给出 NaY 沸石负载 MgO 以及微波辐射前后其 XRD 谱的变化。可以看出:NaY 沸石与 20 wt.-% 的 MgO 研磨混合样品谱图上的 MgO(200)特征峰极强;经过微波辐射后,该特征峰急剧减小,表明大部分的 MgO 已经高度分散在沸石表面而不再保持原有的晶相,因此不能被 XRD 方法所测出;而载体仍然保持 NaY 沸石的 XRD 谱,说明我们采用的微波辐射条件不损伤沸石结构。实验表明,微波法负载 MgO 对于沸石孔径等结构的影响很小^[4-6]。负载 20wt.-% MgO 后的样品中由于沸石所占比例减小、MgO 占据沸石孔道而使其比表面小于负载前 ($766 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),但是仍然高达 $561 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$;其孔容为 $0.344 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 。相反,浸渍法制备的 20% $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaY}$ 样品其比表面只有 $409 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,孔容也下降为 $0.192 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

表 1 微波负载样品上 R 值的测定结果

Table 1 R Value of the Zeolites Loaded Oxides under Microwave Irradiation

molecular sieves carrier	surface area	pore size	oxide	loading amount	condition of microwave R		
	/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	/ nm		/ $(\text{wt.} \cdot \%)$	irradiation (power)	value	
NaZSM-5	354	0.5	MgO	5.0	800W × 40%	0.04	
Kβ	458	0.7	MgO	5.0	as above	0	
KL	246	0.7	MgO	5.0	as above	0	
AlPO ₄ -11	190	0.5	MgO	5.0	as above	0.05	
HMS	990	3.0	MgO	10.0	as above	0	
NaY	766	0.7	MgO	5.0	as above	0.06	
				10.0	as above	0.07	
				20.0	as above	0.08	
				22.0	as above	0.56	
				ZnO	5.0	-	0.35
						as above	0.35
				10.0	800W × 80%	0.32	
	800W × 40%	0.69					

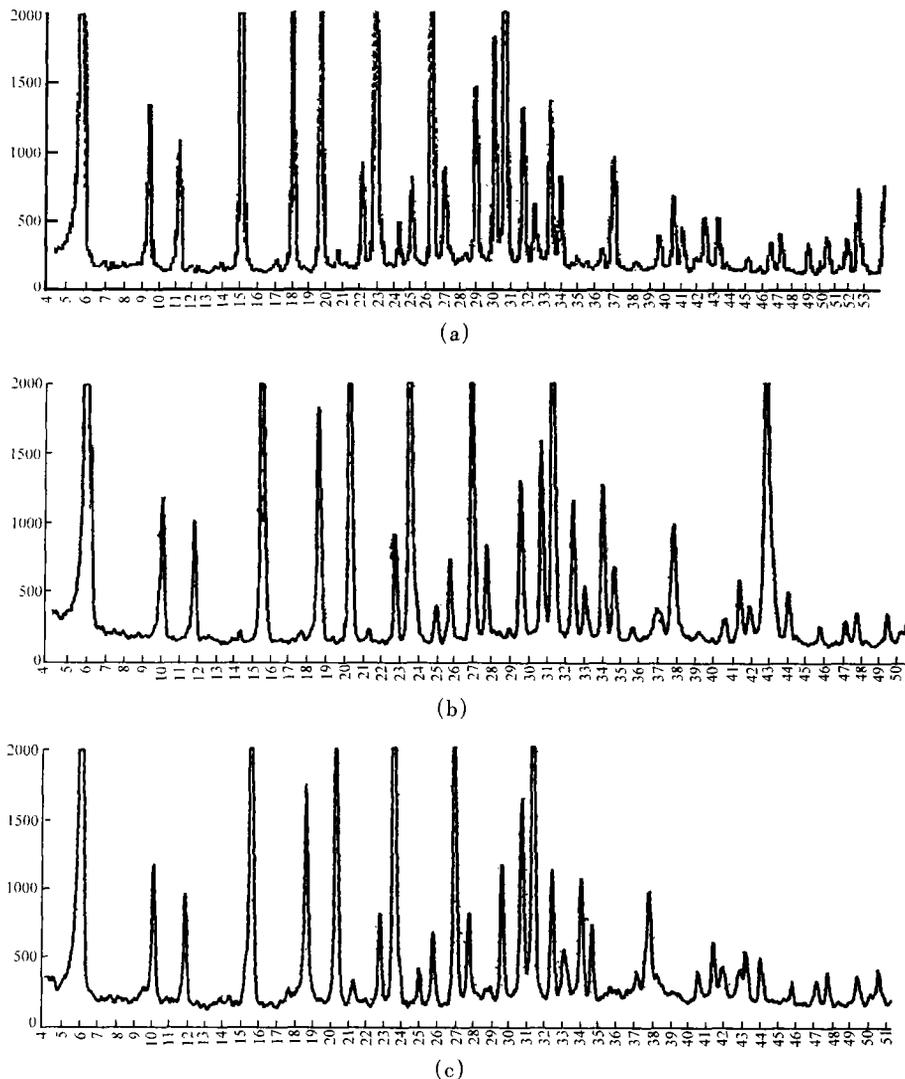


图 1 MgO/NaY 沸石的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of (a) NaY zeolite, (b) mixture of NaY zeolite and MgO (20 wt.-%) and (c) 20% MgO/NaY samples

表 1 给出沸石孔结构对于 MgO 分散的影响。将 5wt.-% 的 MgO 负载上 KL, K β , NaZSM-5 和 AlPO₄-11, 然后用微波辐射 20min。在孔径为 0.7 nm 的大微孔 KL 和 K β 沸石的 XRD 谱图上, 未发现 MgO(200) 特征峰, R 值为 0。但是在孔径为 0.5 nm 左右的中微孔沸石 NaZSM-5 和 AlPO₄-11 的谱图上, 却观察到 MgO(200) 的特征峰, 其 R 值分别为 0.04 和 0.05。为了验证沸石的孔效应, 在相同条件下又将 10 wt.-% 的 MgO 用微波法分散在孔径达 3nm 的中孔分子筛 HMS 上。实验中确实没有在相应的 XRD 谱图上发现 MgO(200) 特征峰, 其 R 值也为 0, 这说明较大孔径确实有利于 MgO 在沸石上的分散。从表 1 上还可看出: 沸石载体的比表面越大越有利于 MgO 的高分散, 但是也有例外如 NaZSM-5 和 KL 沸石。这是因为这些沸石中有许多窄小的通道和笼是 N₂ 能进去而 MgO 进不去的。所以 MgO 分散所能利用的实际有效表面积受到沸

石孔结构影响,小于沸石的比表面。

表2给出预处理等因素对于MgO在NaY沸石上微波分散的影响。不难看出,使用微波辐射法修饰沸石时,(1)要控制沸石表面的吸附水数量。NaY沸石在室温、373K和473K时的含水量分别为25、21和7 wt.-%^[7];由于沸石中的水吸收微波能量,所以据报道^[8]NaY沸石经水蒸汽饱和的样品其表面温度(553~563K)要高于经过673K处理样品(403~423K)。但是,NaY沸石经水化处理不仅会使超笼中阳离子数目增加^[9]而影响MgO的分散,而且水化会使阳离子吸收微波的能力增强^[10]从而减少MgO所得到的微波能量。在使用一定功率的微波辐射负载MgO的过程中,应当尽量减少沸石载体本身对于微波的吸收而加大MgO的吸收比例,所以从我们的实验结果看,沸石经过473K预处理(其R值为0.28)比经过水蒸汽饱和(R值为0.45)更有利于MgO的分散。(2)样品应当放置在微波炉转盘中距转轴等距离的位置上,并铺成大约1mm厚的薄层以利于吸收微波能量。(3)避免使用过大功率的微波辐射以防止沸石表面过热。据报道NaX经700W微波辐射6min,其表面可高于1473K^[8];虽然MgO的熔点(约3073K^[11])远远高于此温度而不至于熔融,但是不仅氧化物的分散在这种处于部分熔融状态的沸石表面上会由于阳离子/晶格粒子的运动加剧而受到妨碍,而且已被分散的氧化物也有可能聚结而导致R值变大^[6]。

表2 影响MgO在NaY沸石上微波分散的因素

Table 2 Factors Affecting Dispersion of MgO on Zeolite NaY under Microwave Irradiation

pretreatment of the sample	position of the sample in the irradiation	R value
saturated in water vapor at room temperature, for 35h	sealed in a small bottle	0.45
for 35 h	spread as a thin layer	0.38
for 216 h	sealed in a small bottle	0.46
heated at 473K, 2h	sealed in a small bottle	0.28
increased the power	sealed in a small bottle	0.48
used in the microwave	in an open small bottle	0.48
irradiation to 800W × 100%	spread as a thin layer	0.51

conditions: loading amount of MgO was 21wt.-%; power used was 800W × 40% irradiation time was 20 minutes

从表1还可以看出:氧化物在沸石上的微波辐射分散与其固有性质有关。和MgO相比,ZnO的分散阈值极低,负载量为5 wt.-%的样品经微波辐射前后的R值竟然没有变化,加大辐射功率一倍也仅仅使R值由0.35略微改变到0.32。这意味着微波辐射对于ZnO在沸石上的分散所起作用甚微。原因之一是Zn的金属性较弱,其Sanderson电负性(2.22)大于Mg(1.32)^[11]。因此ZnO的离子性较弱并且带有共价性质,微波辐射对之所能产生的热效应和分子级搅拌效应都将低于MgO。另外,ZnO的标准摩尔熔化热(18.70 kJ · mol⁻¹)远远低于MgO(77.42 kJ · mol⁻¹)^[12]。不难看出:化合物的标准摩尔熔化热大,就容易被微波辐射所分散,在NaY沸石上的分散阈值也高。

2.2 负载MgO固体碱的碱性及在催化氧化脱除汽油中硫醇反应中的应用

如表3所示,NaY沸石本身没有水溶性碱量,总碱量也只有0.559 mmol · g⁻¹;负载10wt.-%的MgO之后,不仅其总碱量增加了5倍,而且水溶性碱量从零增至1.573 mmol · g⁻¹。随着MgO负载量的上升,样品水溶性碱量的增长幅度大于其总碱量的增长幅度(表3)。和相应的Na₂CO₃浸渍样品相比,微波辐射法负载MgO所制样品无论是总碱量还是水溶性碱量都比较大。将水滑石通过微波辐射分散到沸石上,制成的MgAlO/NaY也是固体碱,但是总碱量较小而且几乎没有水溶性碱。产生这种差异的原因之一是氧化物的特性。和Na₂CO₃、水滑石

(MgAlO)相比, MgO 的分子量最小,因此在负载量相同时能产生最多的碱量(见表 3)。实验证明,微波辐射也能有效地将 MgO 高分散到 SiO₂ 或活性炭上形成碱位。MgO 负载在 SiO₂ 上能比在 NaY 沸石上产生更多的水溶性碱,其原因与载体的表面状态有关,对此将另文报道。从表 3 也可看出, MgO 负载样品的碱量与其理论值的比值(即表 3 中 B/C)低于 0.7,明显小于 383K 烘干的 NaOH 或 Na₂CO₃ 浸渍样品(0.9~1.1),其原因很可能与这些浸渍法所制样品的湿度有关,但是需要进一步研究。

表 3 多孔性固体碱的碱性

Table 3 Basic Amount of Porous Solid Base

sample	loading method	loading amount (wt.-%)	basicity (mmol · g ⁻¹)			A/B	B/C
			soluble (A)	total (B)	calculated (C)		
NaY	-	-	0	0.559	-	-	-
Na ₂ CO ₃ /NaY	Imp ^{a)}	13.4	1.208	2.999	2.528	0.40	1.19
		19.9	1.799	3.913	3.751	0.46	1.04
MgO/NaY	MI ^{b)}	10.1	1.573	3.300	5.020	0.48	0.66
		15.1	2.902	5.260	7.533	0.55	0.70
		20.0	4.727	6.794	10.18	0.70	0.67
MgAlO/NaY	MI	10.1	0	1.269	2.208	0	0.58
		15.0	0	2.141	3.334	0	0.64
		20.1	0.087	2.842	4.408	0.03	0.64
MgO/SiO ₂	MI	9.0	1.942	2.641	4.521	0.73	0.59
NaOH/SiO ₂	Imp	10.4	1.022	2.427	2.591	0.42	0.94

^{a)} Imp means the impregnation method

^{b)} MI means the microwave irradiation method

实验表明:经过 10mL · g⁻¹ 的水冲洗后, 20% MgO/NaY 和 5% MgO/KL 样品分别损失 3.5% 和 1% 的碱量, 15% NaOH/NaY 和 20% Na₂CO₃/NaY 损失 40% 和 35%^[4], 而 12% KOH/KL 和 10% KNO₃/KL 样品则分别损失 20% 和 14% 的碱量。不难看出,由于 MgO 在水中的微溶性,负载 MgO 的固体碱其耐水冲刷性通常远远高于负载碱金属化合物的固体碱。

在催化氧化脱除汽油中硫醇的反应中,如果先将 CoPc 溶解在甲醇溶液中,再加入固体碱如 NaOH 或 MgO 或 20% MgO/NaY, 均显示出相同的硫醇转化率(图 2)。若将 1% CoPc 负载在活性炭上,在相同的条件下使用 20% MgO/NaY 或 NaOH 作为固体碱,其反应耗氧速率也相似,均为 1.0 mL · g⁻¹ · min⁻¹ 左右。文献认为反应体系中的甲醇起着传导质子的介质作用^[13],但是从实验情况看它可能还具有“激活”催化剂的功能。已知催化氧化硫醇的反应中涉及到碱位和酞菁钴氧化位的协同效应^[14, 15],而起作用的碱位主要是 OH⁻ 物种;反应体系中加入甲醇助剂很可能在固体碱上促成了这种“有效碱物种”的生成,和/或促进了碱位和酞菁钴氧化位的协同效应,从而使得固体碱可以代替 NaOH 溶液用于硫醇

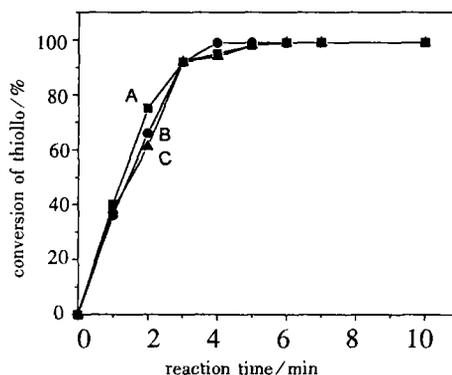


图 2 1-辛硫醇在 1% CoPc 甲醇溶液与(A)NaOH (B)MgO (C) 20% MgO/NaY 组成的催化反应体系中的转化率

Fig. 2 Conversion of thiols in the methanol solution of cobalt phthalocyanines and (A) NaOH (B) MgO (C) 20% MgO/NaY

转化反应。

如果将 CoPc 直接负载在 20% MgO/NaY 上,会覆盖载体的表面碱位,影响催化剂的反应活性。改将 1% CoPc 负载在活性炭上,再与 20% MgO/NaY 加入反应体系,反应耗氧量在 1h 中为 $150 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ (见图 3)。这意味着每克催化剂至少能转化硫醇(以 1-辛硫醇计算,下同)3.4 g,相当于将 40000 克左右的油品含硫醇量从 90 ppm 降低至 5 ppm 所需脱除的硫醇量。用 10% MgO/SiO₂ 替换反应体系中的 20% MgO/NaY,在不加入甲醇时其反应耗氧量在 1h 内也能达到 $220 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右(图 3),相当于转化硫醇 5.0g/g。

将 MgO 直接用微波法负载在活性炭上产生碱性而不需要再用 NaOH 溶液浸泡,能从根本上解决催化剂制备中废碱液的污染问题。活性炭负载了 10 wt.-% MgO 和 1 wt.-% CoPc 之后在反应 0.5h 时的耗氧量就达到 $173 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ (图 4),反应 7 次的累积耗氧量为 $918 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$;这相当于在进料空速为 20 h^{-1} ,油品硫醇含量为 100 ppm 的反应中运转 10557h 的耗氧量。

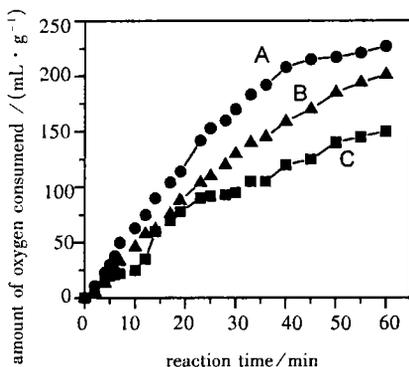


图 3 1-辛硫醇在 1% CoPc/活性炭与(A)10% MgO/SiO₂(B)10% MgO/SiO₂:20% MgO/NaY = 1:1, (C)20% MgO/NaY 组成的催化体系中的反应所耗氧气量

Fig. 3 Amount of oxygen consumed for conversing thiols in the catalytic system consisting 1% CoPc/Active carbon and(A)10% MgO/SiO₂(B)10% MgO/SiO₂: 20% MgO/NaY = 1:1 and (C)20% MgO/NaY

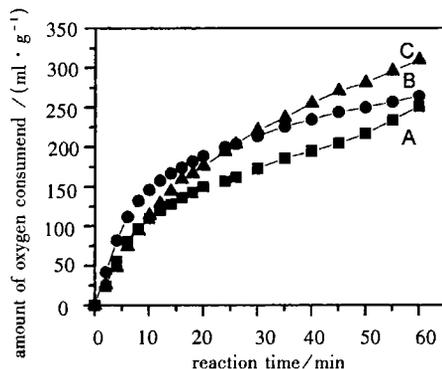


图 4 10% MgO/活性炭负载 1% CoPc 并存放(A)3 天,(B)7 天,(C)55 天后 1-辛硫醇催化氧化反应中所耗氧气量

Fig. 4 Amount of oxygen consumed for conversing thiols on the 10% MgO/Active carbon catalyst loaded 1% CoPc and stored for(A)3 days,(B)7days and (C)55 days

3 结 论

综上所述不难看出:和传统的浸渍方法相比,微波辐射负载 MgO 法在制备固体强碱的过程中既不需要繁多的操作和装置,也不产生废液或废气,是属于符合环境保护要求的“零排放”工艺。此外,MgO 被全部负载在沸石上而没有浪费或生成副产物,又是典型的“原子经济型”过程,因此可望成为研制固体碱材料的新途径。MgO 负载多孔碱材料在油品脱除硫醇反应中取代 NaOH 溶液以根治废碱液污染的新应用,则预示着环境友好新材料在工业生产上将发挥日益重要的作用。

致谢: 本课题先后得到八六三计划新材料领域、北京石油化工科学研究所和教育部回国人员启动基金(98-679)的资助, 谨表示衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] Basu B., Satapathy S., Bhatnagar A. K. *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **1993**, **35**(3), 571.
- [2] Arena B. J., Holmgren J. S., Barret A. F. *U. S. Pat.* 5286 372, Feb. 15, **1994**.
- [3] Galema S. A. *hem. Soc. Rev.*, **1997**, **26**(3), 233.
- [4] Wang Y., Zhu J. H., Cao J. M. et al *Microporous Mesoporous Mater.*, **1998**, **26**(1), 175.
- [5] LIU Hai-Chao(刘海超), YANG Xi-Yao(杨锡尧), MIN En-Ze(闵恩泽) et al *Advances in Catalysis Research* (催化研究进展), Xiamen: Xiamen Univ. Press, **1996**, p350.
- [6] Zhu J. H., Wang Y., Chun Y. et al *Mater. Lett.*, **1998**, **35**, 77.
- [7] Zhu J. H., Chun Y., Xu Q. H. et al *Mater. Lett.*, **1998**, **33**, 331.
- [8] Whittington B. L., Milestone N. B. *Zeolites*, **1992**, **12**(7), 815.
- [9] Marti J., Soria J., Cano F. H. *J. Coll. Int. Sci.*, **1977**, **60**(1), 82.
- [10] MacDowell J. F. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **1984**, **63**, 282.
- [11] GU Qin-Chao(顾庆超) *Xinbian Huaxue Yongbiao*(新编化学用表), Nanjing: Edu. Press Jiangsu, **1998**. p25.
- [12] Weast R. C. *CRC Handbook of Chemistry and Physics 63rd Edit*, **1982 ~ 1983**, B-250.
- [13] Arena B. J., Holmgren J. S. *U. S. Pat.* 5 232 887, Aug. 3, **1993**.
- [14] Wallace T. J., Schriesheim A., Hurwitz H. et al *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1964**, **3**(3), 237.
- [15] WANG Hui-Guo(王辉国), FAN Zhi-Ming(范志明), KE Ming(柯明) et al *Shiyou Huagong (Petrochemical Technology)*, **1999**, **28**(3), 149.

Investigation on the Novel Environment Benign Materials: The Solid Strong Bases prepared by Use of Microwave Irradiation and their Application for Sweetening

ZHU Jian-Hua WANG Ying WU Zhen CHUN Yuan XU Qin-Hua
(Chemistry & Chemical Engineering College, Nanjing University, Nanjing 210093)

Oxides such as MgO could be well dispersed on the host zeolite NaY or SiO₂, forming a coated layer on the surface of host by use of the microwave irradiation. Compared with the common methods such as ion exchange or impregnation, microwave irradiation costs less time, energy and money, and the operation is simpler. The resulting novel porous material has a strong basicity and a large surface area similar to host; Moreover, no any pollution was caused during the preparation process that is thus proven to be an environment benign one. In this paper the influence of many factors on the microwave irradiation, including the pore structure and the surface state of zeolite was investigated, and the intrinsic properties of guest materials were also discussed. The application of the new solid strong bases for sweetening was also investigated.

Keywords: microwave irradiation porous solid strong bases sweetening
new composite based molecular sieve