

# MCM-41-HY 复合分子筛的合成及其在深度加氢脱硫中的应用

任 靖<sup>1</sup>, 王安杰<sup>1,2</sup>, 李 翔<sup>1,2</sup>, 曹光伟<sup>1</sup>, 鲁墨弘<sup>1</sup>, 胡永康<sup>1,2</sup>

(1. 大连理工大学, 精细化工国家重点实验室,

2. 辽宁省省级高校石油化工技术与装备重点实验室, 大连 116012)

**摘要** 在水热条件下合成了包覆型 MCM-41-HY 复合分子筛. 采用 XRD、N<sub>2</sub> 气吸附和 SEM 等方法对其进行了表征. 结果表明, MCM-41-HY 复合分子筛和 MCM-41 与 H 型 Y 沸石(HY)的机械混合物明显不同, 在复合分子筛 MCM-41-HY 中, 中孔相 MCM-41 附晶生长在 HY 沸石上, 将 HY 包覆起来. 以二苯并噻吩为模型化合物, 考察了该材料负载 NiMo 催化剂的加氢脱硫活性. 结果表明, MCM-41-HY 复合分子筛与 MCM-41 和 HY 的机械混合物负载 NiMo 催化剂的加氢脱硫(HDS)活性相当, 但 MCM-41-HY 复合分子筛负载 NiMo 催化剂的裂化活性较低. 其裂化活性不同的原因在于其载体孔道结构和酸性位的分布不同.

**关键词** 复合分子筛; MCM-41; 合成; 加氢脱硫; HY 沸石

**中图分类号** O643.38; TE624.9 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2006)12-2353-04

自 1992 年, 美国 Mobil 公司的科学家首次成功地合成了 MCM-41 介孔分子筛材料以来<sup>[1]</sup>, 因其具有比表面积大、孔道规整、孔径和酸性可调等特点, 在催化领域研究中已引起广泛关注. 但此类介孔分子筛存在酸性较弱、水热稳定性差等缺点, 因此其应用前景受到了很大的限制<sup>[2]</sup>. 微孔分子筛虽然具有较强的酸性和较高的水热稳定性, 但由于其孔径较小, 限制了它在大分子反应中的应用. 为了拓宽其应用范围, 充分发挥二者的优点, 许多研究者合成出了多种具有介孔-微孔双重孔道结构的复合分子筛<sup>[3~5]</sup>. 但关于 MCM-41-HY 介-微孔复合分子筛在 HDS 反应中的应用研究尚未见报道.

我们的前期研究结果<sup>[6]</sup>表明, 在 MCM-41 中引入质量分数为 25% 的 HY 明显提高了 Ni-Mo 催化剂的 HDS 活性; 但也增加了催化剂的裂化活性, 使得许多产物裂化为小分子, 降低了液体收率. 为了克服上述缺点, 本文合成了包覆型 MCM-41-HY 复合分子筛. 以二苯并噻吩(DBT)为模型化合物, 考察了 MCM-41-HY 复合分子筛负载 Ni-Mo 催化剂的 HDS 性能, 以期在提高催化剂 HDS 活性的同时, 降低其裂化活性, 开发一种高效的深度 HDS 催化剂.

## 1 实验部分

### 1.1 MCM-41-HY 复合分子筛的合成及催化剂的制备

**1.1.1 MCM-41-HY 复合分子筛的合成** MCM-41-HY 按文献[5]方法制备. 称取 0.6 g HY 加入到 10 mL 质量分数为 25% 的十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)溶液中, 在室温下搅拌 24 h. 将 8.24 g 偏硅酸钠加入到 10 mL 去离子水中, 溶解后用 4 mol/L 硫酸调节使 pH = 11, 于室温搅拌 0.5 h. 称取 1.2 g CTAB 加入到 20 mL 去离子水中, 待溶解后将其滴加到含 HY 的混合物中, 然后再将上述混合物滴加到偏硅酸钠溶液中, 于室温搅拌 2 h. 装入不锈钢高压釜中, 于 120 °C 晶化 48 h, 固体产物经冷却, 洗涤, 过滤后, 于 120 °C 烘干, 在空气中于 560 °C 焙烧 6 h, 即得目的产物. 合成时调节 HY 的加入量, 使得合成产物中 HY 沸石的质量分数为 25%, 标记为 MCM-41-HY(C).

**1.1.2 催化剂的制备** MCM-41 和 HY 的机械混合物采用机械研磨法制备, 其中 HY 的质量分数为

收稿日期: 2006-01-03.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20333030 和 20503003)资助.

联系人简介: 王安杰(1965 年出生), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事非均相催化加氢研究. E-mail: ajwang@dlut.edu.cn

25%, 标记为 MCM-41-HY(M).

催化剂采用共浸渍法制备.  $\text{MoO}_3$  和  $\text{NiO}$  的负载量分别为 20% 和 7.8%. 制得的催化剂分别标记为  $\text{NiMo}/\text{MCM-41-HY(C)}$  和  $\text{NiMo}/\text{MCM-41-HY(M)}$ .

## 1.2 样品的表征

采用 D/MAX-2400 型 X 射线衍射仪 ( $\text{Cu K}\alpha$  辐射源, Ni 滤波, 管电压 40 kV, 电流 100 mA) 测定样品的物相; 采用 ASAP2010 自动吸附仪测定样品的吸附等温线, 据此计算孔结构参数; 采用扫描电镜 (JSM-5600LV) 观察产物的形貌.

## 1.3 HDS 活性评价

HDS 反应在内径为 8 mm 的不锈钢高压固定床反应器中进行. HDS 反应前, 先进行预硫化. 反应压力为 4.0 MPa, 反应原料为含质量分数为 1.0% DBT 的十氢化萘溶液, 空速 (WHSV) 为  $54 \text{ h}^{-1}$ . 原料及其反应产物采用 Agilent-6890+ 气相色谱仪分析.

# 2 结果与讨论

## 2.1 载体的表征

图 1 为合成 MCM-41-HY(C) 复合分子筛的 XRD 谱图. 图 1 中,  $2\theta$  为  $2.2^\circ$ ,  $6.2^\circ$  和  $23.7^\circ$  的 X 射线衍射峰分别为 MCM-41 和 Y 沸石的特征峰<sup>[7,8]</sup>. 说明合成样品同时具有 MCM-41 的介孔结构和 Y 沸石的微孔结构.

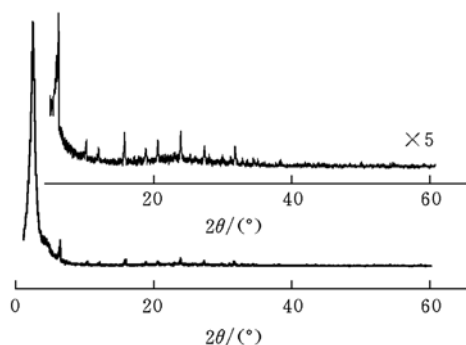


Fig. 1 XRD patterns of the synthesized MCM-41-HY(C) composite molecular sieve

Inset: XRD patterns at high angle.

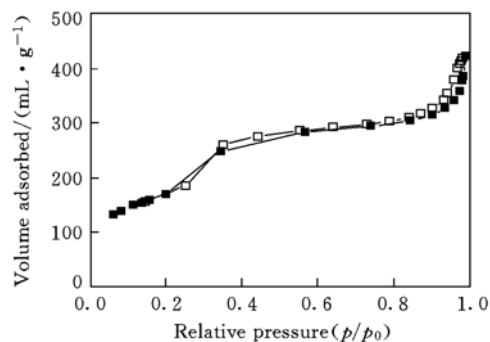


Fig. 2 The  $\text{N}_2$  adsorption isotherm of MCM-41-HY(C)

■ Adsorption; □ desorption.

图 2 为 MCM-41-HY(C) 的  $\text{N}_2$  气吸附等温线. 由图 2 可见, 其吸附类型为 IV 型, 当相对压力为 0.20 ~ 0.35 时, 吸附量陡然上升, 且对应一个小的滞后环, 它是  $\text{N}_2$  气在介孔 MCM-41 内产生的毛细管凝聚的结果; 当相对压力  $> 0.35$  时, 也存在一个滞后环, 它来源于颗粒间孔隙造成的毛细管凝聚. 其 BET 比表面积为  $1089 \text{ m}^2/\text{g}$ , 孔容为  $0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$ , 分子筛的孔径主要集中在 0.63 和 2.2 nm, 分别对应于分子筛中的微孔和介孔结构.

图 3 为 HY, MCM-41, MCM-41-HY(M) 和 MCM-41-HY(C) 的 SEM 照片. 由图 3 可见, HY 颗粒为规整的沸石晶粒, MCM-41 没有明显的晶粒, 呈无定形. 在 MCM-41-HY(M) 的 SEM 照片中, HY 晶粒与 MCM-41 机械混和在一起, 两种颗粒只是独立存在的, 只有少部分颗粒发生粘连. 而在 MCM-41-HY(C) 的 SEM 照片中几乎看不到 HY 晶粒, 只能观察到一种疏松微米级的片状或块状颗粒, 而且颗粒明显变大, 表明 HY 晶粒可能被中孔相 MCM-41 包覆起来, 即 MCM-41 是沿着 HY 的外表面附晶生长的.

## 2.2 加氢脱硫反应

图 4 为  $\text{NiMo}/\text{MCM-41-HY(C)}$  和  $\text{NiMo}/\text{MCM-41-HY(M)}$  催化 DBT 加氢脱硫时转化率随温度的变化关系. 由图 4 可见,  $\text{NiMo}/\text{MCM-41-HY(C)}$  催化剂具有较高的 HDS 活性, 与  $\text{NiMo}/\text{MCM-41-HY(M)}$  催化剂的活性相当. 在  $340 \text{ }^\circ\text{C}$  和空速为  $54 \text{ h}^{-1}$  的条件下, DBT 的转化率超过 95%, 远高于 MCM-41 负载的 Ni-Mo 催化剂<sup>[6]</sup>. 但其裂化活性 (见图 5) 与  $\text{NiMo}/\text{MCM-41-HY(M)}$  相比却显著下降. 这可能是由于在 MCM-41-HY(C) 中 HY 沸石被 MCM-41 所包覆, DBT 及加氢脱硫生成的联苯 (BP) 和环己烷基苯

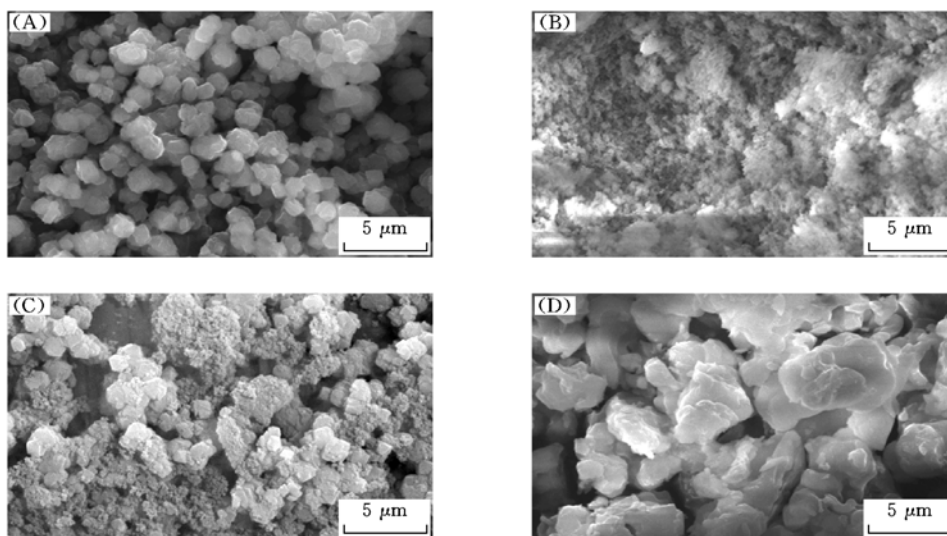


Fig. 3 SEM images of HY(A), MCM-41(B), MCM-41-HY(M)(C) and MCM-41-HY(C)(D)

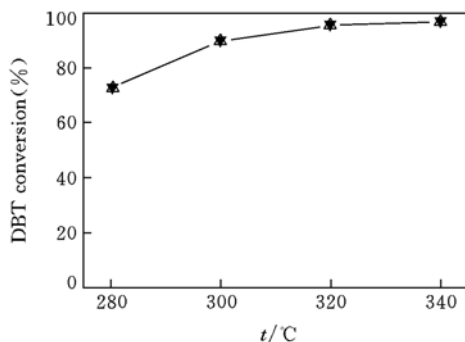


Fig. 4 DBT conversion as a function of reaction temperature in hydrodesulfurization

△ NiMo/MCM-41-HY(M); ▼ NiMo/MCM-41-HY(C).

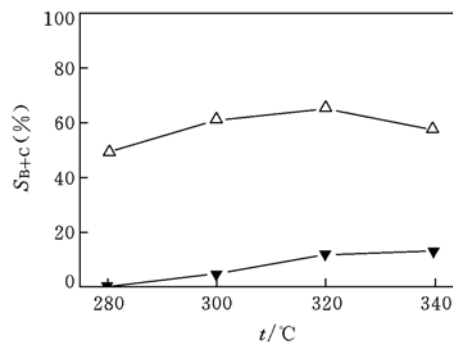


Fig. 5 Selectivity of benzene and cyclohexane as a function of reaction temperature in the hydrodesulfurization of DBT

△ NiMo/MCM-41-HY(M); ▼ NiMo/MCM-41-HY(C).

(CHB)不能与HY沸石的强酸中心直接接触,因此BP和CHB难于在强酸中心上继续发生裂解反应生成苯和环己烷(B+C)。可见,以合成的包覆型复合型分子筛作为载体制备的催化剂具有较高的HDS活性和较低的加氢裂化活性,因此是一种良好的深度HDS催化剂。

### 3 结 论

用附晶生长法制备了包覆型MCM-41-HY复合分子筛,其负载Ni-Mo制备的催化剂表现出很高的HDS活性。DBT加氢脱硫反应结果表明,合成的复合分子筛与MCM-41和HY的机械混合物相比,其HDS活性相当。在340℃及空速为54 h<sup>-1</sup>的条件下,DBT的转化率高于95%,而催化剂的加氢裂化选择性却从65%下降到了13%。低的裂化活性可能是由于MCM-41附晶生长在HY沸石上,将HY沸石表面的强酸中心覆盖起来,DBT及HDS的产物难以与HY表面的强酸中心直接接触的缘故。因此,以包覆型复合型分子筛MCM-41-HY作载体制备的催化剂具有较高的HDS活性和较低的加氢裂化活性,是一种良好的深度HDS催化剂。

### 参 考 文 献

- [1] Beck J. S., Vartuli J. C., Roth W. J. *et al.*. J. Am. Chem. Soc. [J], 1992, **114**(27): 10834—10843
- [2] Trong On D., Desplandier-Giscard D., Danumah C. *et al.*. Appl. Catal. A [J], 2001, **222**: 299—357
- [3] GUO Wan-Ping(郭万平), HUANG Li-Min(黄立民), CHEN Hai-Ying(陈海鹰) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1999, **20**(3): 356—358

- [4] LI Yu-Ping(李玉平), LI Xiang-Lan(李香兰), ZHANG Ying(张 瑛) *et al.*. Journal of Fuel Chemistry and Technology(燃料化学学报)[J], 2002, **30**(2): 162—166
- [5] Kloetstra K. R., Zandbergen H. W., Jansen J. C. *et al.*. Microporous Mater. [J], 1996, **6**(5/6): 287—293
- [6] Ren J., Wang A. J., Xiang L. *et al.*. Prepr. Pap. Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem. [J], 2004, **49**(3): 283—286
- [7] Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J. *et al.*. Nature[J], 1992, **359**(6397): 710—712
- [8] Roland von Ballmoos. Collection of Simulated XRD Power Patterns For Zeolites[M], Princeton: The Structure Commission of the International Zeolite Association, 1984: 34—35

## Synthesis of MCM-41-HY Composite Molecular Sieves and Their Application to Deep Hydrodesulfurization

REN Jing<sup>1</sup>, WANG An-Jie<sup>1,2\*</sup>, LI Xiang<sup>1,2</sup>, CAO Guang-Wei<sup>1</sup>, LU Mo-Hong<sup>1</sup>, HU Yong-Kang<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Fine Chemicals, 2. Liaoning Key Laboratory of Petroleum Technology and Equipments, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

**Abstract** MCM-41-HY composite molecular sieves were synthesized hydrothermally, and characterized by means of XRD, N<sub>2</sub> adsorption and SEM. A comparison was made between the mechanical mixture of MCM-41 and HY, and the synthesized MCM-41-HY composite molecular sieves as the hydrodesulfurization(HDS) catalyst support. Both exhibit excellent activities in the HDS hydrodesulfurization of dibenzothiophene, but, the composite shows a much lower hydrocracking activity than the mechanical mixture. It is proposed that the lower hydrocracking activity of MCM-41-HY composite molecular sieves may be attributed to the bimodal structure in which HY zeolite is wrapped by the mesoporous MCM-41.

**Keywords** Composite molecular sieves; MCM-41; Synthesis; Hydrodesulfurization; HY zeolite

(Ed.: V, I)

2005 年化学类期刊总被引频次和影响因子排序表

期刊名称	总被引 频次	学科内 排名	影响 因子	学科内 排名	期刊名称	总被引 频次	学科内 排名	影响 因子	学科内 排名
CHEMICAL RESEARCH IN CHINESE UNIVERSITIES	166	31	0.268	31	合成化学	324	27	0.269	30
CHINESE CHEMICAL LETTERS	449	23	0.192	34	化学进展	524	19	0.777	7
CHINESE JOURNAL OF POLYMER SCIENCE	146	35	0.268	31	化学试剂	466	22	0.314	28
催化学报	1466	4	0.990	1	化学通报	1099	10	0.534	17
电化学	274	29	0.324	27	化学学报	2086	3	0.893	3
分析测试学报	898	14	0.672	11	化学研究	152	33	0.351	24
分析化学	3085	2	0.662	12	化学研究与应用	647	17	0.325	26
分析科学学报	501	20	0.344	25	化学与生物工程	163	32	0.174	35
分析实验室	889	15	0.416	23	化学与粘合	281	28	0.258	33
分子催化	443	24	0.527	18	环境化学	982	13	0.546	16
分子科学学报	152	33	0.573	15	结构化学	367	26	0.498	20
感光科学与光化学	227	30	0.470	21	煤炭化学	386	25	0.679	10
高等学校化学学报	4063	1	0.787	6	燃料化学学报	863	16	0.982	2
高分子通报	475	21	0.301	29	色谱	1099	10	0.613	13
高分子学报	1423	5	0.772	8	无机化学学报	1150	8	0.703	9
功能高分子学报	589	18	0.422	22	物理化学学报	1380	7	0.848	4
					应用化学	1408	6	0.575	14
					有机化学	1065	12	0.836	5
					中国科学 B	1142	9	0.500	19

——摘自中国科学技术信息研究所 2006 年版中国科技期刊引证报告(核心版)