

CuHY 分子筛中铜离子的分布与吸附脱硫性能

范闯光¹, 方金龙¹, 周龙昌¹, 李望良², 李斌¹, 邢建民², 刘自力¹

(1. 广西大学化学化工学院, 南宁 530004; 2. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100871)

摘要 采用等体积浸渍法制备具有不同 Cu 负载量的 CuHY 分子筛吸附剂. 用 X 射线衍射(XRD)、比表面积(BET)和氨程序升温脱附(NH₃-TPD)技术对分子筛吸附剂进行了表征, 并测定了 CuHY 分子筛吸附剂在含二苯并噻吩(DBT)模拟柴油中的吸附脱硫性能; 通过多晶 XRD 确定了 Cu²⁺ 在 Cu8HY 分子筛笼内的结构与分布. 实验结果表明, 分子筛的骨架结构没有发生改变, 部分 Cu²⁺ 进入 Y 型分子筛笼内, 分子筛样品强酸中心有所减少, 中强酸中心有所增加; 进入 Y 型分子筛笼内的 Cu²⁺, 一部分处于 β 笼的 S_I 位, 另一部分位于分子筛超笼中的 S_{II} 位上, 并与笼内的水分子配位. 处于超笼中的 S_{II} 位 Cu²⁺ 对模拟柴油中的 DBT 分子具有吸附作用, 是吸附脱硫的中心. 而当模拟柴油中存在萘时, 与 DBT 分子会产生竞争吸附.

关键词 CuHY 分子筛吸附剂; 二苯并噻吩(DBT); 吸附脱硫

中图分类号 O647

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2008)09-1834-07

燃料油中的含硫化合物在燃烧后会生成硫氧化物(SO_x), 其中最主要的是 SO₂; 硫氧化物不仅腐蚀发动机, 而且还能形成酸雨^[1]. 减少汽车尾气中 SO_x 排放量的关键是降低燃料油中的含硫量. 因此开展燃料油脱硫的研究, 生产符合标准的清洁燃料油具有重要意义^[2]. 目前, 生产清洁燃料油的技术主要有加氢脱硫和非加氢脱硫两大类技术. 前者对于二苯并噻吩(DBT)和 4,6-二甲基二苯并噻吩(4,6-DMDBT)等化合物的脱除较为困难^[3]. 后者主要有氧化脱硫^[4-6]、生物脱硫^[7]、萃取脱硫^[8]和吸附脱硫^[9,10]等方法. 吸附脱硫由于方法简便、迅速的特点而受到普遍关注, 成为发展较快的脱硫技术之一. Zinner 等^[11]研究发现, X 和 Y 型分子筛能从汽油中吸附脱除含硫化合物, 且烃类损失小. Yang 等^[3,12,13]通过对 Y 型分子筛改性以提高分子筛对噻吩类含硫化合物的选择性, 用液相离子交换或气相离子交换法在 Y 型分子筛中引入 Cu⁺ 和 Ag⁺, 制备 Cu(I)Y 和 Ag(I)Y 型分子筛, 并将其用于吸附汽油和柴油中的噻吩类含硫化合物, 其吸附脱硫性能较好. 但上述实验条件非常苛刻, 反应体系中不能存在水, 而且也仅从分子轨道的理论出发^[3], 计算得出分子筛中的 Cu⁺ 与噻吩类含硫化合物形成 π 络合物, 解释了分子筛有较好选择性的原因. 文献[14]认为, CuNaX 型分子筛在无水的条件下, Cu²⁺ 离子定位于 X 型分子筛的 S_{II} 位置, 有水存在的条件下, Cu²⁺ 离子迁移脱离 S_{II} 位. 但在适量水的条件下, Cu²⁺ 离子在 Y 型分子筛中如何定位, 以及定位的情况对柴油的吸附脱硫性能的影响目前尚未见报道.

本文采用等体积浸渍法制备出含有 Cu²⁺ 离子的 CuHY 分子筛, 利用多晶 X 射线衍射确定了 Cu²⁺ 离子在含适量水的 CuHY 分子筛笼内的数量和分布, 并研究了其与吸附脱硫性能的关系.

1 实验部分

1.1 分子筛的制备

采用等体积浸渍法制备 CuHY 分子筛吸附剂. 称取一定量的 HY 分子筛 [$n(\text{Si}):n(\text{Al})=2.6$], 置于瓷蒸发皿中, 再称取一定量的 CuCl₂·2H₂O, 用定量的去离子水溶解, 将溶液缓慢滴加到 HY 分子筛中, 搅拌均匀, 静置一段时间. 置于 80 和 150 °C 的烘箱中分别恒温 2 h, 然后在 550 °C 的隧道窑炉中焙

收稿日期: 2008-03-24.

基金项目: 国家“九七三”计划(批准号: 2006CB202507)资助.

联系人简介: 李斌, 男, 博士, 教授, 主要从事分子筛与复合氧化物的合成与性能研究. E-mail: binli@gxu.edu.cn

烧 2 h, 冷却后用去离子水洗涤数次, 于 80 和 150 °C 的烘箱中分别烘 2 h, 再于 550 °C 的隧道窑炉中焙烧 7 h, 冷却至室温即得 CuHY 分子筛. 用此法制备了负载 Cu 的质量分数分别为 8%, 10%, 16% 和 20% 的 CuHY 样品, 分别用 Cu8HY, Cu10HY, Cu16HY 和 Cu20HY 表示.

1.2 表 征

将 CuHY 分子筛吸附剂样品及 HY 分子筛于 120 °C 空气气氛中烘干 4 h, 进行分析测试. 所有样品的 XRD 分析均在 Rigaku D/MAX-rA 型 X 射线衍射仪上进行, Cu 靶, 石墨单色器单色化, 管电压 40 kV, 管电流 100 mA. 用阶梯扫描的方式收集样品的衍射谱图, 阶梯宽度 0.02°, 停留时间 1 s, 扫描范围为 4° ~ 50°. 样品的 BET 比表面积测定采用 Micromeritics ASAP2010 型比表面积孔径快速分析仪, N₂ 气为吸附质, 在液氮温度下进行测定. NH₃-TPD 表征和酸量的测定在天津先权仪器有限公司生产的 TP-5000 型多用吸附仪上进行; 催化剂在 5 MPa 下压片, 破碎后筛分为 40 ~ 60 目, 装填量约为 0.1 g, He 气作为载气(20 mL/min), 升温速率为 10 °C/min, 热导池检测器, 并以饱和的硼酸水溶液吸收脱附的 NH₃ 气, 再用 HCl 滴定来测定样品的总酸量. 样品表面 Cu 含量使用英国 AXIS Ultra 型光电子能谱仪测定, 用 Al K α , 1486.6 eV, 仪器功率 225 W(15 kV \times 15 mA), 用化学分析法测定总的铜含量.

1.3 结构分析

用多晶 X 射线衍射法测定等体积浸渍法制备的 CuHY 分子筛中 Cu²⁺ 离子的分布状态. 实验数据在日本 Rigaku D/max 2rA 型 X 射线衍射仪上收集, Cu 靶, 40 kV, 160 mA, 石墨单色器单色化, 阶梯扫描, 阶宽 0.02°, 计数时间 10 s, 2 θ 扫描范围为 4° ~ 80°, 用闪烁计数器收集强度数据.

1.4 样品脱硫性能的初步评价

以模拟柴油为原料, 考察 CuHY 分子筛的脱硫性能. 模拟柴油 1: 正辛烷为溶剂 + 二苯并噻吩(DBT), 其中 DBT 的浓度为 5 mmol/L; 模拟柴油 2: 正辛烷为溶剂 + 二苯并噻吩(DBT) + 质量分数为 2% 的萘, 其中 DBT 的浓度为 5 mmol/L. 吸附脱硫前将 CuHY 分子筛样品于 120 °C 空气气氛中烘干 4 h. 用静态吸附脱硫法考察脱硫性能. 具体操作如下: 称取 0.3 g 分子筛吸附剂于三角瓶中, 按 1:50 的剂油质量体积比(1 g 吸附剂与 50 mL 模拟柴油比)加入到模拟柴油化合物溶液中, 在 50 °C 下摇动 0.5 h, 然后取出溶液分析硫含量. DBT 和萘的浓度用 HP1100 型高效液相色谱(美国安捷伦化学仪器公司)分析. 分析条件: 紫外-可见检测器, ZORBAXSB-C18 色谱柱, 流动相为甲醇-水(体积比 90:10), 流速为 1.0 mL/min, DBT 和萘的浓度采用外标法定量.

2 结果与讨论

2.1 分子筛的 XRD 分析

图 1 为具有不同 Cu 含量的 CuHY 分子筛吸附剂样品的 XRD 谱图. 由图 1 可见, 所有样品的 XRD 谱图均以 Y 型分子筛的特征峰为主, 表明分子筛的骨架结构仍保持较好. Cu8HY 和 Cu10HY 样品的 XRD 谱图只有 Y 型分子筛的特征峰, 未出现 CuO 和 CuCl₂ 的衍射峰, 说明这两个样品在制备过程中 CuCl₂ 基本上全部与 HY 分子筛进行了离子交换, Cu²⁺ 进入分子筛体相, 若尚有未交换的 CuCl₂ 量也是极少的, 经空气中高温焙烧后所生成的 CuO 量也十分少, 且以晶粒小于 4 nm 的微粒高度分散在分子筛表面上, 不能被 XRD 检测出. 而 Cu16HY 和 Cu20HY 样品的衍射图中除了 Y 型分子筛的特征峰外, 还出现了 CuO 晶体的特征峰, 说明在制备过程中当 Cu 含量过高时, 一部分 CuCl₂ 与 HY 分子筛进行了离子交换, Cu²⁺ 进入分子筛的体相, HCl 经空气中高温焙烧后逃逸, 而未交换的部分 CuCl₂ 在空气中高温焙烧后生成 CuO 和 Cl₂ 气, Cl₂ 气逃逸, CuO 形成了晶粒, 从而产生 CuO 的衍射峰.

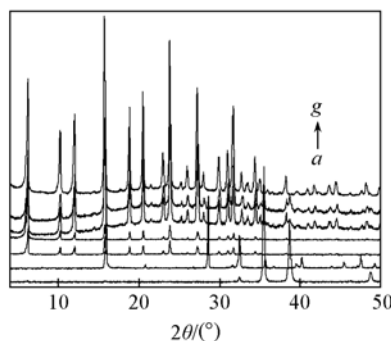


Fig. 1 XRD patterns of CuHY samples with different Cu loadings
a. CuO; b. CuCl₂; c. Cu8HY; d. Cu10HY;
e. Cu16HY; f. Cu20HY; g. HY.

2.2 分子筛样品的比表面积分析

表1为HY分子筛和不同Cu负载量CuHY分子筛吸附剂的比表面积测定结果.

化学分析和光电子能谱(XPS)测定结果表明,Cu8HY分子筛样品中总铜含量和表面铜含量分别为8.7%和2.8%,说明一部分 Cu^{2+} 处于分子筛表面,而另一部分 Cu^{2+} 则进入分子筛体相.由表1可以看出,随着分子筛中Cu含量的增加,CuHY分子筛样品的比表面积下降,这表明一方面,铜物种沉积在分子筛的外表面,另一方面部分 Cu^{2+} 进入分子筛体相,部分占据了分子筛内表面后,引起分子筛表面积发生变化,这与XRD分析结果一致.

2.3 分子筛的 NH_3 -TPD分析

图2为不同Cu负载量的CuHY分子筛吸附剂和HY分子筛的 NH_3 -TPD谱图.在图2中490 K左右的脱附峰为物理吸附的 NH_3 的脱附峰^[15],660 K左右的脱附峰为分子筛强酸中心吸附的 NH_3 的脱附峰^[16].由图2可见,随着Cu负载量的增加,高温脱附峰的峰面积逐渐减少,而低温脱附峰的峰位向高温移动,从HY分子筛的491 K增加到Cu20HY分子筛的504 K,弱酸位的酸强度增加;且随着Cu负载量的增加,分子筛吸附剂的强酸中心逐渐减少,而中强酸中心增加.

表2为 NH_3 -TPD法测定的HY分子筛和不同Cu负载量分子筛样品的总酸量.由表2中数据可见,在Cu负载量不太高的情况下,随着Cu负载量的增加,样品的总酸量(以每克HY折算)逐步增加.这说明 Cu^{2+} 进入到分子筛体相后,一方面部分掩蔽了分子筛的强酸中心,造成强酸中心的酸量下降;另一方面 Cu^{2+} 对 NH_3 也有很强的吸附作用,从而导致样品的中强酸酸量增加.但当Cu的负载量达到一定量后,样品总酸量反而下降,这主要是由于过量的 CuCl_2 有一部分未与HY进行离子交换,经空气中高温焙烧生成了CuO,CuO聚结在分子筛外表面,阻塞了分子筛的孔口,并掩蔽了部分酸中心,从而导致分子筛的酸量降低,这与XRD及BET的表征结果一致.

Table 2 Total amount of acid via NH_3 -TPD in different CuHY samples

Sample	Total amount of acid/(mmol · g ⁻¹)	Total amount of acid/(mmol · g ⁻¹ HY)
HY	1.277	1.277
Cu8HY	1.262	1.372
Cu10HY	1.252	1.391
Cu16HY	0.989	1.177
Cu20HY	0.866	1.083

2.4 Cu^{2+} 离子在Y型分子筛中的分布

对样品的化学组成测定可得出Cu8HY(于120 °C焙烧4 h)的晶胞式为 $\text{Cu}_{17.23}\text{H}_{36.1}\text{Al}_{53.33}\text{Si}_{138.67}\text{O}_{384}$.通常,经烘干后的Y型分子筛置于空气中(尤其湿度较大时),其XRD图的第一个衍射峰[(111)晶面衍射峰]强度随着时间增长逐渐变低,而其余的衍射峰基本不变,这是由于分子筛在空气中极易吸水,进入分子筛体相未定位的水,一般是处于晶面间距最大的层间,从而影响了此晶面对应的第一级衍射.Y型分子筛的第一个衍射峰对应于(111)的面心一级结构,而在Y型分子筛的XRD谱图中所有衍射对应的晶面的(111)晶面,面间距最大.因此分子筛的吸水对其(111)晶面衍射峰强度影响最大.所以对X和Y型分子筛及其调变后的样品进行结构测定时,往往舍去低角度的(111)衍射峰.因此在Cu8HY分子筛的结构测定中,我们选取的衍射是除(111)衍射之外的8°~80°的衍射强度.

Table 1 BET surface of CuHY samples with different Cu loadings

Sample	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
HY	581.81
Cu8HY	434.78
Cu10HY	429.05
Cu16HY	372.63
Cu20HY	351.22

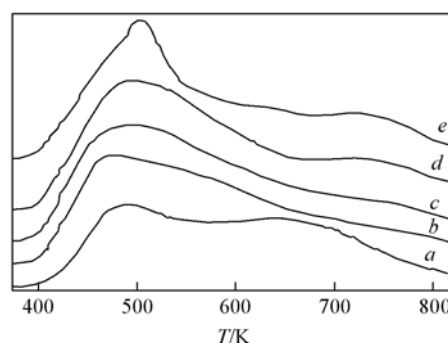


Fig. 2 NH_3 -TPD spectra of CuHY samples with different Cu loadings

a. HY; b. Cu8HY; c. Cu10HY; d. Cu16HY; e. Cu20HY.

Cu8HY 分子筛是多晶样品, 按照文献[17,18]方法使用 Fullprof 2000 程序对 Cu8HY 分子筛中所有的骨架原子和骨架外的 Cu 和 O 原子的结构进行 Rietveld 精修, 计算值与观察值的 X 射线衍射图如图 3 所示. Cu8HY 样品的 Rietveld 法修正结果列于表 3, 得出的晶体学数据列于表 4. 由表 3 可以看出, Cu8HY 样品修正后的可靠因子 R_F , R_{Bragg} , R_P 和 R_{WP} 的对数值均在较小的可接受范围内, 说明修正的结果是可靠的. 从表 4 可看出, Cu8HY 分子筛样品晶胞中有 6.91 个 Cu^{2+} 离子可几地定位在 Y 型分子筛的 β 笼 S_{I} 的 32 个位上, 9.79 个 Cu^{2+} 离子可几地定位在超笼中 S_{II} 的 96 个位置上, 平均每个超

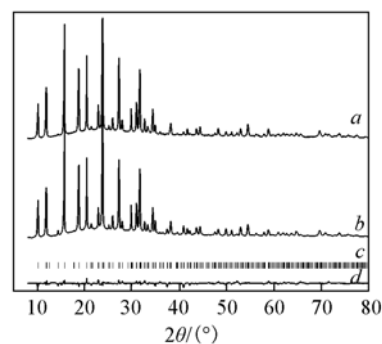


Fig. 3 Calculated and observed patterns of XRD for Cu8HY

a. Calculated(I_c); b. observed(I_o);
c. Bragg position; d. different($I_o - I_c$).

Table 3 Crystallographic parameters corrected by Rietveld for Cu8HY sample*

Sample	Cu8HY	Number of structural variables	33
Crystal system	Cubic	Peak profile	Split pseudo-Voigt
Space group	$Fd\bar{3}m$ (No. 227)	Background correction	Linear interpolation of background point
a/nm	2.44490(2)	R_F	0.074
λ/nm	0.15406 (Cu $K\alpha_1$), 0.15443 (Cu $K\alpha_2$) [$I(K\alpha_2):I(K\alpha_1) = 0.5$]	R_{Bragg}	0.077
Range $2\theta/(\circ)$	8—80	R_P	0.119
Step width $2\theta/(\circ)$	0.02	R_{WP}	0.116
Number of point	3600	R_{EXP}	0.076
Number of restraint	0		

* ESD of the least significant figure is given in the parentheses.

Table 4 Structural parameters of Cu8HY sample*

Atom	Wyckoff. position	x	y	z	Population parameter	U
Si1	192i	-0.0513(1)	0.1241(1)	0.0354(1)	138.67	2.2
Al2	192i	-0.0513(1)	0.1241(1)	0.0354(1)	53.33	2.2
O1	96h	0.0000	-0.1074(1)	0.1074(1)	96.00	2.0
O2	96g	-0.0009(1)	-0.0009(1)	0.1440(2)	96.00	2.0
O3	96g	0.0738(1)	0.0738(1)	-0.0285(3)	96.00	2.0
O4	96g	0.0728(2)	0.0728(2)	0.3168(2)	96.00	2.0
Cu1	32e	0.0924(3)	0.0924(3)	0.0924(3)	6.91	7.7
H ₂ O1	32e	0.1718(4)	0.1718(4)	0.1718(4)	27.80	9.6
H ₂ O2	96g	0.2409(9)	0.2409(9)	0.4183(9)	18.58	9.9
H ₂ O3	32e	0.2891(6)	0.2891(6)	0.2891(6)	13.36	9.7
Cu2	96g	0.3529(5)	0.3529(5)	0.2279(6)	9.79	7.2

* x, y, z : practional coordinate; population parameter; defined as atom numbers per unit cell; thermal parameters are U/nm^2 . The ESD of the least significant figure is given in the parentheses. The ESD in the population parameters for Cu ion and H_2O are as follows; $\text{H}_2\text{O}(1)$ 0.002; $\text{H}_2\text{O}(2)$ 0.003; $\text{H}_2\text{O}(3)$ 0.002; Cu2, 0.001. The others are less than 0.001.

笼有 1.22 个 Cu^{2+} 离子. 另外还有 27.80 个 $\text{H}_2\text{O1}$ 可几地定位在 β 笼 S_{I} 的 32 个位上, 与定位于 S_{I} 位的 Cu^{2+} 离子配位. 在超笼中的 S_{II} 位置和另外一个位置还分别可几地定位了 13.36 个和 18.58 个水分子. 依据 Cu8HY 的晶胞式和 XPS 表面分析的结果, 如 Cu8HY 样品全部是完整的分子筛晶体, 除分子筛表面铜物种外, 分子筛晶体内的铜离子平均每个晶胞只有 12.26 个, 而结构分析结果表明, Cu8HY 样品中分子筛晶体中平均每个晶胞有 16.70 个 Cu^{2+} 离子, 这是由于在制备 Cu8HY 样品的过程中, 部分分子筛发生塌陷变为无定形硅铝氧化物, 使样品中分子筛晶体的量减少的结果. 有关 Cu^{2+} 离子

Table 5 Bond length of Cu ions in Cu8HY zeolite sample

Bond	Bond length/nm	Bond	Bond length/nm
Cu1—H ₂ O1	0.200(1)	Cu2—H ₂ O2	0.319(2)
Cu1—O2	0.341(1)	Cu2—H ₂ O3	2.670(3)
Cu1—O3	0.302(1)	H ₂ O2—O4	3.320(2)

的配位情况见表5. 从表4和表5中可看出, Cu^{2+} 离子与6个骨架氧配位, 并与3个非满占的水配位. Cu^{2+} 离子在 β 笼中的位置及其与6个骨架氧和3个 S_{II} 位的水的配位与文献[17]基本一致.

由表4和5可见, Cu^{2+} 离子取代HY分子筛中的部分 H^+ , 在 β 笼中定位, 由于所处的位置不可能与DBT接触, 但稳定了Y型分子筛的骨架结构, 提高了分子筛的热稳定性. Cu^{2+} 离子取代HY分子筛的 H^+ , 使样品的强酸中心减少. 在分子筛吸水的情况下, 定位于 β 笼 S_{II} 位的 Cu^{2+} 离子除了与骨架氧配位外, 还与定位于 β 笼 S_{II} 位的水配位, 致使水分子极化^[19], 有效吸引着 OH^- , 使 H^+ 呈一定程度的游离状态, 提高了体系的总酸量. 因此定位于 β 笼 S_{II} 位的 Cu^{2+} 离子减缓了 Cu^{2+} 取代 H^+ 所引起的酸量下降, 同时增加了分子筛的中强酸量, 故随着 Cu^{2+} 离子量的适当增加, CuHY样品的总酸量并未下降, 而是略有增加. 超笼中 Cu^{2+} 离子和水的分布见图4. 由图4可见, 在超笼中的9.79个 Cu^{2+} 是定位在超笼中的 S_{III} 位置, 可与DBT接触, 因此是CuHY的吸附中心. 文献[14]报道了CuNaX中 Cu^{2+} 离子在八面沸石的超笼中的迁移现象, 当超笼中不含水时, Cu^{2+} 离子定位于 S_{II} 位置, 当超笼所吸附的水量增加时, 定位于 S_{II} 位置的 Cu^{2+} 离子减少, 当分子筛饱和吸水后, 超笼中的 Cu^{2+} 离子基本不定位. 因此, 本文所得到的结果与文献[14]对CuNaX结论并不完全相同, 即在适量水存在时, Cu^{2+} 离子在分子筛的超笼中也能定位, 而且定位于 S_{III} 位, 并与水配位. Cu8HY分子筛样品经120℃烘干4h, 超笼中仍然有31.94个水分子, 即平均每个超笼中有3.99个水分子. 其中有13.36个水分子在超笼中的 S_{II} 位置, 这可能是水分子取代 Cu^{2+} 离子, 使 Cu^{2+} 离子从 S_{II} 位置迁移出来的初始结果.

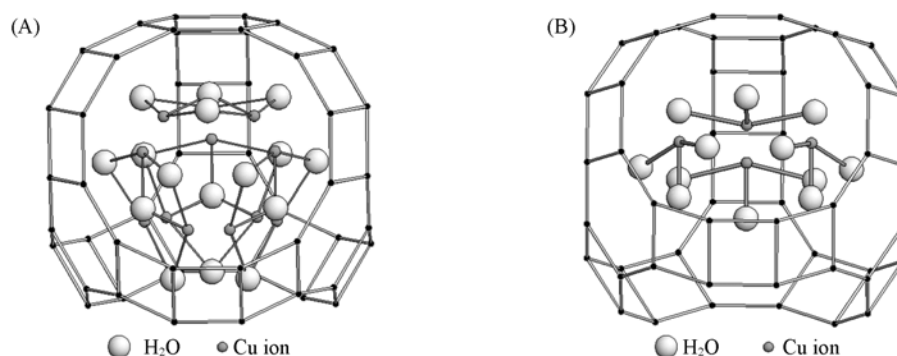


Fig. 4 Wyckoff positions and coordinates of Cu ions(A) and distribution of Cu ions and H_2O (B) inside supercages of CuHY zeolites

2.5 分子筛的脱硫性能分析

在两种模拟柴油中分别测定分子筛吸附剂的脱硫效果, 结果见表6. 从表6可见, 经过120℃烘干4h的Cu8HY, Cu10HY分子筛样品在不含萘的模拟柴油溶液中均具有不同程度的吸附脱硫效果. 含适量水的Cu8HY, Cu10HY分子筛与HY分子筛相比较, 随着高度分散的Cu量增加, 分子筛吸附含硫化合物DBT的能力增强; 而对于含Cu过量的Cu16HY和Cu20HY分子筛, 吸附脱除DBT的能力下降.

Table 6 Desulfurization properties of CuHY zeolites samples with different Cu loadings

Sample	DBT residual content/($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)		Adsorption capacity/($\text{mg S} \cdot \text{g}^{-1}$)	
	No naphthalene	Containing naphthalene	No naphthalene	Containing naphthalene
HY	0.468	3.590	12.508	3.892
Cu8HY	0.073	3.073	13.600	5.319
Cu10HY	0.047	3.058	13.670	5.360
Cu16HY	0.215	3.408	12.920	4.298
Cu20HY	1.103	3.457	10.756	4.259
Cu20HY*	4.244	5.000	4.170	0.000

* Water saturated absorption sample.

用纯分子筛作吸附剂, 主要以物理方式吸附含硫化合物, 而含Cu分子筛除以物理吸附方式吸附DBT之外, 同时在分子筛超笼中定位于 S_{III} 位上的 Cu^{2+} 离子与DBT分子形成 π 络合, 产生了化学吸附, 从而提高了CuHY分子筛的吸附脱硫性能. 所以含有高度分散 Cu^{2+} 的CuHY分子筛的吸附脱硫效果比HY分子筛的效果好. Cu8HY和Cu10HY分子筛样品均不出现晶相铜, 即对于Cu10HY分子筛样

品中有更多高度分散的 Cu 离子, 故 Cu10HY 分子筛具有更好的吸附脱硫能力. 在 Cu 含量过量的 Cu16HY 和 Cu20HY 分子筛上, 有 CuO 晶粒存在于 CuHY 分子筛表相, 堵塞分子筛的孔穴, 阻碍了 DBT 分子进入分子筛体相, 降低了 Cu 离子的使用效率, 同时也使样品的吸附脱硫性能下降. 文献[3, 20]报道了对含铜的 Y 型分子筛在无氧条件下高温处理, 并在无水的情况下进行常温吸附脱硫, 是由于处于 S_{II} 位上的 Cu^+ 离子与含硫化合物噻吩形成 π 络合, 产生化学吸附所致. 但我们认为, 他们在高温无氧条件下对催化剂进行处理, 一方面使二价铜变为一价铜, 另一方面是脱出分子筛样品超笼中的水分子, 从而使铜离子的配位点很好地裸露出来, 同时能更好地定位在 Y 型分子筛的 S_{II} 位, 但当温度降低到常温后, Cu^+ 会发生歧化反应而转化成 Cu 原子和 Cu^{2+} 离子, 所以文献[3, 20]中起脱硫作用的离子并非 Cu^+ , 而是 Cu^{2+} . 本文的研究结果表明, 在有氧且温度不高的情况下对含铜的 Y 型分子筛进行处理, 所得到的含适量水的 CuHY 分子筛, Cu^{2+} 离子在超笼中的定位并不是在通常 S_{II} 位置, 而是处于 S_{III} 位, 并与水配位, 有迁移的可能, 所以含适量水的 Cu^{2+} 的吸附脱硫性能不如不含水的 CuHY 分子筛吸附剂; 但其超笼中的 Cu^{2+} 离子对含硫化合物 DBT 同样具有较好的吸附作用.

由表 6 中的数据可见, 当在含硫模拟混合物中加入萘时, CuHY 分子筛吸附脱除 DBT 的变化规律与不含萘时相似; 且在含萘的溶液中, 所有 CuHY 分子筛对 DBT 的吸附脱硫性能都下降, 其中 Cu8HY, Cu10HY, Cu16HY 和 Cu20HY 的脱硫性能分别下降了 60.9%, 60.8%, 66.7% 和 60.4%. 这表明, 一方面 CuHY 分子筛中的 Cu^{2+} 离子与溶液中的萘分子所形成的吸附规律与 DBT 分子相似; 另一方面萘对 DBT 产生了竞争吸附. 因为萘分子的体积比 DBT 分子小, 空间位阻也小, 极易进入分子筛的笼中, 且分子中存在 π 轨道, 同样具有与 Cu^{2+} 离子形成 π 络合的能力. 由于竞争吸附的结果, 在有萘存在的情况下, CuHY 分子筛对 DBT 分子的吸附能力减弱, 即样品对 DBT 分子吸附的选择性降低.

从表 6 中数据还可以看出, 分子筛样品饱和吸水后对 DBT 分子的吸附能力大幅度降低, 甚至在含萘的溶液中几乎没有脱硫效果. 这是因为 CuHY 分子筛在饱和吸水的条件下, 孔穴中的 Cu^{2+} 离子在大量水分子的作用下发生了迁移, 没有在分子筛的超笼中定位, 不能形成定向配位, 而是被大量的水分子所包围, 使其对 DBT 分子和萘的吸附能力都大幅度减弱.

综上所述, 以含适量 $CuCl_2$ 的浸渍液, 采用等体积浸渍法制备出含适量水的 CuHY 分子筛, 大部分 $CuCl_2$ 与 HY 进行离子交换, 进入分子筛的笼中, 在进入分子筛笼的 Cu^{2+} 离子中, 有部分 Cu^{2+} 离子定位在 Y 型分子筛 β 笼的 S_I 位, 也有部分 Cu^{2+} 离子定位于分子筛超笼中的 S_{III} 位上, 并与水分子配位. Cu^{2+} 离子的存在并未改变分子筛的骨架结构, 而是对分子筛的骨架起到稳定作用; 同时 Cu^{2+} 离子进入分子筛的笼后, 对强酸中心产生掩蔽作用, 同时由于 Cu^{2+} 离子对 NH_3 也有很强的吸附作用, 因而造成分子筛的中强酸增强, 总酸量增加. 定位于 CuHY 分子筛超笼中 S_{III} 位上的 Cu^{2+} 离子是吸附中心, 在含硫模型混合物中具有较好的吸附 DBT 分子的脱硫性能; 当 Cu 物种在分子筛上高度分散, 且不出现在 CuO 晶相时, 随着 Cu 担载量的增加, 脱硫效果增强. 萘与 DBT 能产生竞争吸附, 所以萘的存在及分子筛含有过多水都会直接影响 CuHY 分子筛的吸附脱硫性能. 因此, 在制备吸附脱硫的 CuHY 分子筛吸附剂时, 首先是在增加 Cu 担载量的同时, 保证 Cu 物种在分子筛上高度分散且不出现在 CuO 晶相, 其次是在吸附脱硫前, 脱出吸附剂中的水分子, 使 Cu 离子更好地定位在分子筛超笼的 S_{II} 位, 同时也使 Cu 离子的配位点裸露出来, 从而提高吸附剂的吸附脱硫能力.

参 考 文 献

- [1] CUI Wen-Guang(崔文广), ZHOU Er-Peng(周二鹏), ZHAO Di-Shun(赵地顺), *et al.*. Hebei J. Indu. Sci. & Technol. (河北工业科技)[J], 2004, **21**(2): 1—6
- [2] ZHAO Ye(赵野), SHEN Bao-Jian(申宝剑), GAO Jin-Sen(高金森). Advances in Fine Petrochemicals(精细石油化工进展)[J], 2005, **6**(10): 47—53
- [3] Hernandez-Maldonado A. J., Yang R. T.. J. Am. Chem. Soc. [J], 2004, **126**(4): 992—993
- [4] Mei H., Mei B. W., Yen T. F.. Fuel[J], 2003, **82**(4): 405—414
- [5] ZHAO Di-Shun(赵地顺), REN Hong-Wei(任红威), LI Le(李乐). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2007, **28**(4): 739—742

- [6] ZHAO Di-Shun(赵地顺), LIU Cui-Wei(刘翠微), MA Si-Guo(马四国). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2006, **27**(4): 692—696
- [7] Abhigeet B. P., Catherine C. L., Brian P. H. . Division of Petroleum Chemistry[J], 2000, **45**(4): 689—691
- [8] Izumi F. . Process for Recovering Organic Sulfur Compounds from Fuel Oil, US 5753102[P], 1998
- [9] Song C. . Catalysis Today[J], 2003, **86**(4): 211—263
- [10] ZHANG Xiao-Jing(张晓静), QIN Ru-Yi(秦如意), LIU Jin-Long(刘金龙), *et al.* . Petroleum Refinery Engineering(炼油设计)[J], 2001, **31**(6): 41—47
- [11] Zinnen H. A., Nemeth L. T., Holmgren J. R., *et al.* . Removal of Organic Sulfur Compounds from FCC Gasoline Using Regenerable Adsorbents, US 5843300[P], 1998
- [12] Yang R. T., Hernandez-Maldonado A. J., Yang F. H. . Science[J], 2003, **301**: 79—81
- [13] Arturo J., Hernandez-Maldonado A. J., Yang R. T., *et al.* . Ind. Eng. Chem. Res. [J], 2004, **43**(19): 6142—6149
- [14] WEI Guo-Xiang(魏国祥), SONG De-Yu(宋德昱), YE Hui-Juan(叶慧娟), *et al.* . Journal of Fuel Chemistry and Technology(燃料化学学报)[J], 1985, **13**(1): 57—64
- [15] Hidalgo C. V., Itoh H., Hattori T., *et al.* . J. Catal. [J], 1984, **85**: 362—369
- [16] Lobree L. J., Hwang I. Ch., Reimer J. A., *et al.* . J. Catal. [J], 1999, **186**: 242—253
- [17] LI Bin(李斌), LI Shi-Jie(李士杰), LI Neng(李能), *et al.* . Chin. J. Catal. (催化学报)[J], 2005, **26**(4): 301—306
- [18] Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. . Mater. Sci. Forum. European Powder Diffraction Conference(EPDIC 7) [C], 2001, **378—381**: 118—123
- [19] GAO Zi(高滋), HE Ming-Yuan(何鸣元), DAI Yi-Yun(戴逸云), *et al.* . Zeolite Catalysis and Separation Technology(沸石催化与分离技术)[M], Beijing: China Petrochem Press, 1999: 47
- [20] Yang F. H., Hernandez-Maldonado A. J., Yang R. T. . Sep. Sci. Technol. [J], 2005, **39**(8): 1717—1732

Distribution of the Cu Ions in the CuHY Zeolite and Its Performance of Desulfurization

FAN Min-Guang¹, FANG Jin-Long¹, ZHOU Long-Chang¹, LI Wang-Liang², LI Bin^{1*},
XING Jian-Min², LIU Zi-Li¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China;
2. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100871, China)

Abstract The CuHY zeolites' adsorbents with different Cu loadings were prepared *via* isovolumic impregnation method, and characterized *via* X-ray diffraction(XRD), BET surface area measurement and NH₃ temperature-programmed desorption(NH₃-TPD) techniques. The CuHY zeolites adsorbents' performance of desulfurization was investigated in the model diesels containing dibenzothiophene(DBT). The crystalline structure of Cu8HY zeolite and the Cu²⁺ cations distribution in the cages of the Y zeolite was determined *via* powder XRD with Rietveld method. The results show that the frameworks of the Y zeolites were retained after Cu²⁺ cations entered the cages of the Y zeolites, the amounts of strong acid sites increased slightly and the amounts of mid-strong acid sites decreased slightly in the CuHY zeolite. At the same time, one part of Cu²⁺ cations entering the cages of Y zeolite, and situated at the sites S_I in the β cages, while another part of Cu²⁺ cations situated at sites S_{III} in the supercages and coordinated with water molecules in the supercages. The Cu²⁺ cations situating at sites S_{III} in the supercages can adsorb DBT molecules in the model diesels and become the centers of desulfurization. However, naphthalene molecules will resulting the competitive adsorption with DBT molecules if there are naphthalene molecules in the model diesels.

Keywords CuHY zeolites' adsorbent; Dibenzothiophene(DBT); Desulfurization

(Ed.: V, I)