

# 脱铝 NaY 沸石封装磷钨酸催化剂的制备、表征及催化性能评价

孙浩伟, 吴学华, 徐天宇, 董 蕾, 周 慧, 苏有勇\*  
(昆明理工大学农业与食品学院, 云南 昆明 650500)

**摘要:**以脱铝改性的 NaY 分子筛为载体, 利用原位合成法将磷钨酸封装进改性后的 NaY 牢笼内, 制得一系列 PW-DY 催化剂。以油酸的转化率为指标, 考察了催化剂对油酸酯化反应的催化性能影响, 得出 PW-DY 催化剂的最佳制备条件, 并对该条件下的催化剂进行了 SEM-EDS、FT-IR、XRD 表征。结果表明, 当 NaY 改性时溶液体系的 pH 为 3、钨酸钠的添加质量为 0.8 g、磷酸化时间为 6 h 时, 所得催化剂催化性能最优。在醇油摩尔比为 20:1、催化剂质量分数为 4%、反应温度为 110°C、反应时间 6 h 的条件下, 催化剂的油酸转化率可达 64.5%。

**关键词:** NaY; 磷钨酸; 封装法; 油酸; 酯化反应

**中图分类号:** O643.32

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2020)04-0115-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.04.025

## Preparation, characterization and catalytic performance evaluation of dealuminated NaY zeolite encapsulated phosphotungstic acid catalyst

SUN Hao-wei, WU Xue-hua, XU Tian-yu, DONG Lei, ZHOU Hui, SU You-yong\*

(Faculty of Agriculture and Food, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

**Abstract:** Using dealuminated NaY molecular sieve as carrier, a series of PW-DY catalysts are prepared through encapsulating phosphotungstic acid into dealuminated NaY cage by in situ synthesis method. Taking the conversion rate of oleic acid as an index, the effects of the catalysts on esterification of oleic acid are investigated, and the optimum preparation conditions of PW-DY catalysts are obtained. The catalysts are characterized by SEM-EDS, FT-IR and XRD. It is shown that the best catalytic performance can be given by the catalyst that are prepared under the following conditions: pH of the solution system is 3 when NaY is dealuminated, the adding amount of sodium tungstate is 0.8 g and the phosphorylation process last for 6 h. The conversion rate of oleic acid can reach 64.5% when the best catalyst is used with an adding content of 4%, the molar ratio of alcohol oil to oleic acid is 20:1, reaction temperature maintains at 110°C and reaction spends 6 h.

**Key words:** NaY; phosphotungstic acid; encapsulation method; oleic acid; esterification reaction

随着全球能源需求的增加, 生物柴油作为一种可再生能源受到广泛地关注<sup>[1-2]</sup>。生物柴油现在被公认为是一种“绿色燃料”, 与传统柴油相比具有许多优势。杂多酸(HPAs)是多金属氧酸盐(POM)化合物中的一类固体酸<sup>[3]</sup>, 具有酸性强、稳定性好, 而且具有氧化还原性, 对环境无污染, 是一类多功能的新型绿色催化剂。

由于 HPA 是一种非多孔材料, 可溶于极性介质, 因此在多孔材料上负载 HPA 以提高催化活性<sup>[4]</sup>。杂多酸负载在二氧化硅<sup>[5]</sup>、SBA-15<sup>[6]</sup>、H $\beta$ <sup>[7]</sup>、MCM-48<sup>[8]</sup>、MCM-41<sup>[9]</sup>等载体上, 在催化反应中表现出优异的催化性能。负载型杂多酸催化剂的主要问题是极性反应体系中杂多酸容易溶脱, 导致催化剂稳定性差。由于 Y 型分子筛超笼的直径为 1.3 nm, 窗口直径为 0.74 nm, 将 1 nm 左右的

杂多酸在 Y 型分子筛的超笼中合成后, 杂多酸被禁锢在分子筛窗口内无法逸出。如 Mukai 等<sup>[10-11]</sup>将杂多酸封闭在超笼中形成“ship in a bottle”类型催化剂, 成功地将钼钨杂多酸原位合成于脱铝 Y 沸石分子筛的超笼中。Jin Dingfeng 等<sup>[12]</sup>利用微波辅助将磷钨杂多酸原位合成于 Y 沸石分子筛上。笔者以脱铝改性的 NaY 分子筛为载体, 利用原位合成法将磷钨酸封装进改性后的 NaY 牢笼内, 制得一系列 PW-DY 催化剂。以油酸的转化率为指标, 考察催化剂的催化性能, 得出最佳制备条件下的 PW-DY 催化剂。

## 1 材料与方 法

### 1.1 试验材料与仪器

NaY 分子筛, 南开大学试剂厂生产; 柠檬酸, 天

收稿日期: 2019-06-03; 修回日期: 2020-02-10

基金项目: 国家自然科学基金(51466004)

作者简介: 孙浩伟(1994-), 男, 硕士研究生, 主要从事生物质能转换与利用方面的研究, 451306707@qq.com; 苏有勇(1969-), 男, 博士, 教授, 主要从事生物质能转换与利用方面的研究, 通讯联系人, 497611561@qq.com。

津市北方天医化学试剂厂生产;钨酸钠、硝酸、磷酸、油酸、甲醇,天津风船化学试剂科技有限公司生产。

试验中使用的主要仪器如表 1 所示。

表 1 试验仪器

仪器名称	型号	生产厂家
智能微型反应釜	YZPR-50	上海岩征实验仪器有限公司
电子分析天平	AL204	梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司
电热鼓风恒温干燥箱	101-1A	沪南电炉烘箱厂
马弗炉	5-12	北京市永光明医疗仪器公司
旋转蒸发器	RE-52A	上海亚荣生化仪器厂

## 1.2 试验方法

### 1.2.1 催化剂的制备

称取一定量的 NaY 分子筛,加入 0.1 g/mL  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  溶液,边搅拌边缓慢滴加已配好的柠檬酸溶液,调节 pH,再将浆液升温至 95℃,搅拌回流反应一段时间,然后过滤离心洗涤至中性,将得到的样品在同样条件下再处理 1 次,将所得样品在 105℃ 下干燥,550℃ 下焙烧,即得改性后的 DY 分子筛。

称取一定量的钨酸钠和 DY 分子筛溶于去离子水中,滴加 1.5 mol/L 硝酸至 pH 在 7.0 附近,搅拌一段时间,然后将浆液加入反应釜在 130℃ 下反应 12 h,冷却后滴加 3 mol/L 磷酸至 pH=2.0,升温至 40℃ 下回流搅拌一定时间<sup>[13]</sup>,然后过滤离心洗涤,将所得样品表面的磷钨酸洗净,在 105℃ 下干燥,250℃ 下焙烧,得到的催化剂记为 PW-DY。

考察 NaY 改性的 pH、钨酸钠的添加质量、磷酸化时间对油酸转化率的影响,进行单因素试验研究,得到最优的催化剂制备条件,试验条件如表 2 所示。

表 2 PW-DY 催化剂的试验条件

影响因素	1	2	3	4	5	6	7
NaY 改性时体系的 pH	2	3	4	3	3	3	3
钨酸钠添加质量/g	0.8	0.8	0.8	0.6	1.0	0.8	0.8
磷酸化时间/h	6	6	6	6	6	4	8

### 1.2.2 油酸的酯化反应

称取醇油摩尔比 20:1、质量分数为 4% 的催化剂加入到反应釜中,在 110℃ 下反应 6 h。反应后固液分离,用旋转蒸发器将液体蒸至恒重。参考 GB/T 5530—2005 中所述的方法计算反应后产物的酸值,以油酸的转化率为考察指标,油酸酯化反应后

的转化率计算式为:

$$\text{转化率} = (1 - \text{反应后的酸值} / \text{初始酸值}) \times 100\%$$

## 1.3 催化剂的表征分析

### 1.3.1 SEM 分析

SEM 分析在日本电子生产的 JEOL 电子显微镜下进行,样品通过抽真空镀金使其表面带电后进行扫描测定。

### 1.3.2 傅里叶红外光谱表征分析

傅里叶红外光谱分析在马里兰州沃尔瑟姆公司生产的 Nicolet IS 10 傅里叶红外光谱仪器上进行, KBr 压片,室温下测试。

### 1.3.3 X 射线衍射仪表征

利用德国 Bruker 公司生产的 D8 Advance X 射线衍射仪进行分析,CuK $\alpha$  射线,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,扫描角度范围为 5~50°,扫描速率为 1°/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的催化性能评价

在醇油摩尔比为 20:1、催化剂质量分数为 4%、反应温度为 110℃、反应时间为 6 h 的条件下,催化剂对油酸酯化转化率的影响如表 3 所示。

表 3 催化剂对油酸转化率的影响

催化剂	1	2	3	4	5	6	7
转化率/%	58.4	64.5	61.5	55.7	64.2	57.8	62.6

从表 3 中可以看出,第 2 组和第 5 组的实验条件下的转化率较高,而第 4 组实验条件下的转化率最低,说明钨酸钠的添加质量对催化剂的催化性能影响较大,第 1~3 组对比考察了 NaY 改性 pH 的影响,其中 pH 为 2 时的催化活性最低,这应该是改性 pH 过低使得催化剂的硅铝比变化较大,影响了催化活性。第 2、6、7 组实验条件下考察了磷酸化时间对催化剂催化油酸酯化反应的影响,当磷酸化时间在 4 h 时,转化率最低,这是由于磷钨酸时间过低使得磷钨酸的封装不充分导致的。第 2 组的油酸转化率最高,其制备的条件是 NaY 改性 pH=3、钨酸钠添加质量为 0.8 g、磷酸化时间为 6 h。

### 2.2 重复使用试验

选择最优制备条件下的催化剂即第 2 组催化剂进行重复使用实验,结果如表 4 所示。其反应条件:在反应釜中,醇油摩尔比为 20:1、催化剂质量分数为 4%、反应时间为 6 h、反应温度为 110℃。催化剂在使用后,只需要用蒸馏水反复洗涤,在 105℃ 下干

燥后即投入下一次使用。

表4 最优催化剂的重复使用试验

重复使用次数	1	2	3	4
转化率/%	64.5	63.7	61.2	57.8

由表4可以看出,催化剂在重复使用4次后催化活性依然没有明显的下降,说明该催化剂具有较好的稳定性。

### 2.3 催化剂的表征

选择最优制备条件下的催化剂,即第2组催化剂进行表征。

#### 2.3.1 SEM-EDS 表征

不同样品的扫描电镜图如图1所示。

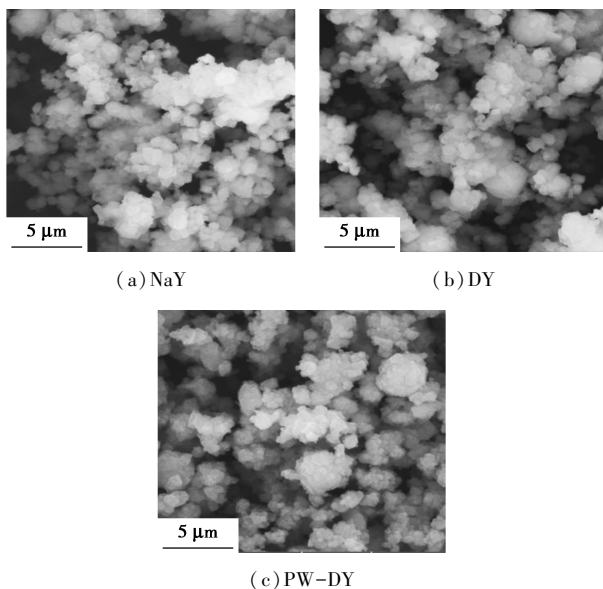


图1 不同样品的扫描电镜图

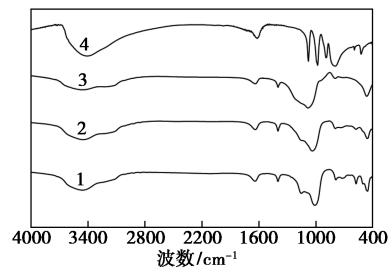
由图1(a)中可以看出,NaY沸石分子筛的晶体结构完整,晶粒分布均匀。由图1(b)中可以看出,经柠檬酸改性后的DY样品的表面形貌没有太大的变化,但硅铝质量比增加(如表5所示),由2.49增加为2.70。由图1(c)中可以看出,封装后的催化剂的晶体形貌依然没有太大的变化,但硅铝质量比进一步增加为2.88。

表5 不同样品的硅铝质量比

样品	$w(\text{Al})/\%$	$w(\text{Si})/\%$	$m(\text{Si})/m(\text{Al})$
NaY	7.39	18.42	2.49
DY	10.86	29.36	2.70
PW-DY	8.78	25.29	2.88

#### 2.3.2 红外光谱表征

不同样品的FT-IR图谱如图2所示。



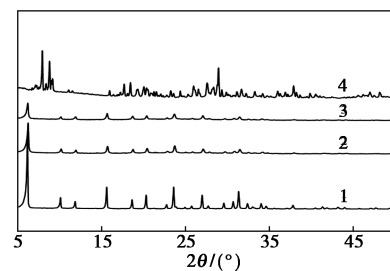
1—NaY;2—DY;3—PW-DY;4—PW

图2 不同样品的红外光谱

从图2中可以看出,Keggin型TPA在1080、982、892、892和798 $\text{cm}^{-1}$ 处有明显的特征峰<sup>[14]</sup>,其中,1080 $\text{cm}^{-1}$ 和982 $\text{cm}^{-1}$ 分别对应P—O和W=O的特征峰,892 $\text{cm}^{-1}$ 和798 $\text{cm}^{-1}$ 对应W—O—W的特征峰。PW-DY的结构并没有明显的PW的特征峰,这是由于表面的磷钨酸已经被洗干净,剩余的磷钨酸封装在孔内的原因<sup>[15]</sup>。

#### 2.3.3 XRD 表征

样品的XRD分析结果如图3所示。



1—NaY;2—DY;3—PW-DY;4—PW

图3 不同样品的XRD谱图

从图3中可以看出,NaY分子筛的特征峰明显,结晶度高。经柠檬酸脱铝改性的DY样品与NaY分子筛有着一致的特征峰,但晶体结构部分被破坏,结晶度降低。PW-DY的特征峰与NaY分子筛和载体DY也保持一致,但晶体结构进一步被破坏,并未检测到磷钨酸的特征峰,说明磷钨酸在DY表面呈高度分散状态<sup>[16]</sup>。

## 3 结论

以脱铝改性的NaY分子筛为载体,利用原位合成法将磷钨酸封装进改性后的NaY牢笼内,制得一系列催化剂。以油酸的转化率为指标,考察催化剂对油酸酯化反应的影响,试验结果表明,催化剂的最佳制备条件为:NaY改性时溶液体系的pH为3、钨酸钠的添加质量为0.8g、磷酸化时间为6h。FT-IR和XRD分析结果表明,催化剂保持良好的晶

体结构,磷钨酸很好地分散在脱铝改性后的 NaY 孔道内,扫描电镜的结果进一步得出催化剂与载体保持一致的形貌以及磷钨酸的均匀分散。当醇油摩尔比为 20:1、催化剂质量分数为 4%、反应温度为 110℃、反应时间为 6 h 的条件下,油酸转化率可达 64.5%。经 4 次重复使用,转化率没有明显下降。

### 参考文献

- [1] 王婷,蔡文静,刘熠斌,等.固体酸催化制备生物柴油研究进展[J].化工进展,2016,35(9):2783-2789.
- [2] Chamack M, Mahjoub A R, Akbari A. Zirconium-modified mesoporous silica as an efficient catalyst for the production of fuel additives from glycerol[J]. Catalysis Communications, 2018, 110: 1-4.
- [3] Ziad T Alismael, Ammar S Abbas, Talib M Albayati, et al. Biodiesel from batch and continuous oleic acid esterification using zeolite catalysts[J]. Fuel, 2018, 234: 170-176.
- [4] Juan Alcañiz-Monge, Guido Trautwein, Juan Pablo Marco-Lozar. Biodiesel production by acid catalysis with heteropolyacids supported on activated carbon fibers[J]. Applied Catalysis A: General, 2013, 468: 432-441.
- [5] Luiz A M Cardoso, Walter Alves Jr, Angélica R E Gonzaga, et al. Friedel-Crafts acylation of anisole with acetic anhydride over silica-supported heteropolyphosphotungstic acid (HPW/SiO<sub>2</sub>) [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004, 209(1-2): 189-197.
- [6] Varsha Brahmkhatri, Anjali Patel. 12-Tungstophosphoric acid anchored to SBA-15: An efficient, environmentally benign reusable catalysts for biodiesel production by esterification of free fatty acids [J]. Applied Catalysis A: General, 2011, 403(1-2): 161-172.
- [7] Patel A, Narkhede N. 12-Tungstophosphoric acid anchored to zeolite

Hβ; Synthesis, characterization, and biodiesel production by esterification of oleic acid with methanol [J]. Energy & Fuels, 2012, 26(9): 6025-6032.

- [8] Sukriti Singh, Anjali Patel. 12-Tungstophosphoric acid supported on mesoporous molecular material; Synthesis, characterization and performance in biodiesel production [J]. Journal of Cleaner Production, 2014, 72: 46-56.
- [9] Brahmkhatri V, Patel A. Biodiesel production by esterification of free fatty acids over 12-tungstophosphoric acid anchored to MCM-41 [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(11): 6620-6628.
- [10] Mukai S R, Lin L, Masuda T, et al. Key factors for the encapsulation of Keggin-type heteropoly acids in the supercages of Y-type zeolite [J]. Chemical Engineering Science, 2001, 56(3): 799-804.
- [11] Mukai S R, Masuda T, Ogino I, et al. Preparation of encaged heteropoly acid catalyst by synthesizing 12-molybdophosphoric acid in the supercages of Y-type zeolite [J]. Applied Catalysis A: General, 1997, 165(1-2): 219-226.
- [12] Jin D, Gao J, Hou Z, et al. Microwave assisted in situ synthesis of USY-encapsulated heteropoly acid (HPW-USY) catalysts [J]. Applied Catalysis A: General, 2009, 352(1-2): 259-264.
- [13] 黎东维. 12-磷钨杂多酸催化剂的合成及负载新方法研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012.
- [14] Sulikowski B, Haber J, Kubacka A, et al. Novel "ship-in-the-bottle" type catalyst; Evidence for encapsulation of 12-tungstophosphoric acid in the supercage of synthetic faujasite [J]. Catalysis Letters, 1996, 39(1-2): 27-31.
- [15] 曾湘, 袁霞, 吴剑, 罗和安. 超稳 Y 沸石封装磷钨酸的制备、表征及其催化性能[J]. 化工学报, 2010, 61(6): 1463-1468.
- [16] Patel A, Brahmkhatri V. Kinetic study of oleic acid esterification over 12-tungstophosphoric acid catalyst anchored to different mesoporous silica supports [J]. Fuel Processing Technology, 2013, 113: 141-149. ■

(上接第 114 页)

### 参考文献

- [1] 汪秀丽, 张玉荣, 王玉忠. 淀粉基高分子材料的研究进展[J]. 高分子学报, 2011, (1): 24-37.
- [2] 张昊, 刘叶, 张毅, 等. L-精氨酸改性淀粉的制备及其抗菌薄膜的性能[J]. 精细化工, 2018, 35(2): 303-311.
- [3] Wang Su, Wang Qiang, Fan Xuerong, et al. Synthesis and characterization of starch-poly(methyl acrylate) graft copolymers using horseradish peroxidase [J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 136: 1010-1016.
- [4] 谢新玲, 熊海武, 童张法, 等. 5 种改性淀粉吸附 Cu<sup>2+</sup> 性能及动力学研究[J]. 功能材料, 2017, 48(2): 2009-2012, 2019.
- [5] Xiang Bo, Fan Wen, Yi Xiaowei, et al. Dithiocarbamate-modified starch derivatives with high heavy metal adsorption performance [J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 136: 30-37.
- [6] Wang Jianping, Yuan Shijie, Wang Yi, et al. Synthesis, characterization and application of a novel starch-based flocculant with high flocculation and dewatering properties [J]. Water Research, 2013, 47(8): 2643-2648.

- [7] 王晖强, 刘明华. 一种阳离子型淀粉基絮凝剂的制备[J]. 化学研究与应用, 2016, 28(12): 1699-1703.
- [8] 庞艳龙, 张占柱, 于志财. 干法合成阳离子淀粉的研究[J]. 造纸化学品, 2007, (1): 17-19.
- [9] 尹训兰, 董海洲, 张慧, 等. 半干法制备阳离子淀粉的工艺优化[J]. 食品与发酵工业, 2012, 38(3): 85-89.
- [10] 具本植, 张淑芬, 杨锦宗. 高取代度(0.7)阳离子淀粉干法制备研究[J]. 大连理工大学学报, 2002, (3): 290-293.
- [11] 蒋晨颖, 陈港, 邝其通, 等. 阳离子改性淀粉对喷墨涂层打印质量的影响[J]. 造纸科学与技术, 2018, 37(4): 48-52.
- [12] 牛凯, 张勇, 纪庆祝, 等. 碾轧活化淀粉湿法制备阳离子淀粉及其性能研究[J]. 食品与发酵工业, 2017, 43(9): 97-103.
- [13] 边晓彤, 李海花, 张利辉, 等. 三元阳离子淀粉絮凝剂的合成[J]. 现代化工, 2018, 38(1): 62-66, 68.
- [14] 葛学武. 淀粉接枝丙烯酸胺制备絮凝剂的研究方法[J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(4): 130-132.
- [15] Yang Z, Yuan B, Li H J, et al. Amphoteric starch-based flocculants can flocculate different contaminants with even opposite surface charges from water through molecular structure control [J]. Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014, 455: 28-35. ■