

酸处理对 H-丝光沸石结构及其催化异构性能的影响

王雪源^{1,2}, 黄德奇², 岳金方², 罗志臣², 王元有², 张瑞云², 曾 韬^{1*}
(1.南京林业大学化学工程学院, 江苏 南京 210037;
2.扬州工业职业技术学院化学工程学院, 江苏 扬州 225127)

摘要:采用不同浓度的 HCl 处理 H-丝光沸石, 研究酸处理对 H-丝光沸石结构及其催化异构性能的影响。通过 XRD、N₂ 吸附-脱附表征手段考察 HCl 处理后 H-丝光沸石结晶度、比表面积、孔容的变化; 利用 Py-IR 测定了经酸处理后沸石 B/L 酸的变化; 通过 α -蒎烯催化异构实验考察经 HCl 处理后 H-丝光沸石的催化异构性能。结果表明, HCl 热处理对 H-丝光沸石比表面积有明显的影响, 且增大了丝光沸石的微孔和介孔孔容; HCl 热处理使 H-丝光沸石含有的 Brønsted 酸和 Lewis 酸中心数量大幅增加; 经 HCl 处理后 H-丝光沸石催化 α -蒎烯的转化率下降幅度为 12.7%~37.8%, 但蒎烯选择性大幅提高 22.7%~30.2%, 苈烯选择性不变。

关键词:酸处理; H-丝光沸石; 沸石结构; 催化异构

中图分类号: TQ35

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)04-0124-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.04.027

Effect of acid treatment on structure of H-mordenite and its catalytic performance in isomerization

WANG Xue-yuan^{1,2}, HUANG De-qi², YUE Jin-fang², LUO Zhi-chen², WANG Yuan-you², ZHANG Rui-yun², ZENG Tao^{1*}

(1.College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China;

2.School of Chemical Engineering, Yangzhou Polytechnic Institute, Yangzhou 225127, China)

Abstract: The effects of acid treatment on the structure and catalytic isomerization performance of H-mordenite are studied by treating H-mordenite with different concentrations of HCl. Changes of crystallinity, specific surface area and pore volume of H-mordenite after HCl treatment are revealed by means of XRD and N₂ adsorption-desorption characterization. Variations of B/L acid amount in H-mordenite after HCl treatment are determined by Py-IR, and the catalytic performance is investigated through the isomerization of α -pinene. It is shown that HCl heat treatment has a significant effect on the specific surface area of H-mordenite, which can also increase the microporous and mesoporous pore volume of H-mordenite, and result in a significant increase in the number of Brønsted and Lewis acid centers of H-mordenite. The conversion rate of α -pinene over H-mordenite after HCl treatment decreases 12.7%–37.8% than that over untreated one, but the selectivity of limonene increases dramatically by 22.7%–30.2% and that of camphene remains unchanged.

Key words: acid treatment; H-mordenite; zeolite structure; isomerization

脱铝对沸石分子筛的结构、酸性及硅铝含量均有影响, 通过脱铝可提高改性沸石分子筛的物理和化学稳定性, 改善其催化性能, 是分子筛研究的重要课题。脱铝的方法主要有酸溶液浸润处理和水热处理 2 种。经过脱铝在沸石中可以改变孔径, 引入一定数量的介孔。学者对 Y 型分子筛的介孔孔容、连续性和扩散性能等方面均进行了研究。

Janssen 等^[1]制备了孔容不同的 3 种 DUSY 型沸石分子筛, 并利用 N₂ 吸附-脱附和 TEM 对其进行

表征, 结果表明, 在蒸汽温度较低和酸浸润的环境下, DUSY 沸石分子筛中能够产生很多空穴; 在蒸汽温度较高和酸浸润的环境下, 样品晶体结晶度下降, 微孔孔容减少; 采用酸和蒸汽热处理的方法, 在沸石中可以产生一定数量的介孔, 但介孔的均匀性较差。Najar 等^[2]采用 XRD、IR、²⁹Si 和 ²⁷Al 核磁研究了 Y 沸石经过 HCl、HNO₃、H₂SiF₆ 处理后 Al 的分布情况, 结果表明, 所有的酸都能脱除样品中的骨架铝, 但是骨架外铝的类型和数量与所使用酸的性质及浓

收稿日期: 2019-06-05; 修回日期: 2020-02-11

基金项目: 江苏省高等学校自然科学研究面上项目(17KJB150046)

作者简介: 王雪源(1970-), 男, 博士, 教授, 主要从事林产精细化学品研究工作, wxy100000@163.com; 曾韬(1952-), 男, 大学, 教授, 博士生导师, 研究方向为萜类化学与利用、林产精细化学品及香料合成, 通讯联系人, zengtao@njfu.edu.cn。

度有关,在样品中也可以检测到硅醇和六配位非骨架铝,研究还发现酸处理导致沸石结构毁坏。Agustina等^[3]用HCl处理天然丝光沸石催化正己烷反应,并将合成丝光沸石与美国产天然丝光沸石进行样品反应活性对比,实验结果发现,随着酸处理时间的增加,正己烷转化率增加;正己烷转化率还随着样品硅铝比的增加而增加,原因是硅铝比高的样品表面对正己烷的吸附能力更强,导致转化率更高。与合成沸石相比,天然丝光沸石正己烷的转化率更低,原因是沸石结晶度只有合成沸石的60%。

笔者采用不同浓度的HCl对H-丝光沸石进行处理,制备出系列改性H-MOR(氢型丝光沸石)。以XRD、N₂-吸附-脱附、Py-IR为分析手段,研究经HCl处理后H-MOR晶体结构、比表面积、孔容、酸含量等催化因素的变化情况。

1 实验材料与仪器

1.1 主要试剂与仪器

试剂:氢型丝光沸石,沸石原料粒径为3~7 μm,硅铝比为18,上海申垦环保新材料有限公司(中国上海)生产;α-蒎烯,α-蒎烯原料中α-蒎烯、蒎烯及其他有机物的质量分数分别为93.007%、5.36%和1.632%,江西吉水县兴华天然香料有限公司(中国江西)生产;HCl、AgNO₃,均为分析纯,国药集团生产。

仪器:DF-1集热式磁力加热搅拌器;Agilent 7890A气相色谱仪,安捷伦仪器公司生产。

1.2 催化剂的制备

H-丝光沸石样品在真空干燥箱内120℃烘干24 h,取10 g装入圆底烧瓶与100 mL不同浓度的HCl(0、0.1、0.5、1、2 mol/L)混合,于80℃混合搅拌1 h,过滤,水洗直至滤饼不含Cl⁻。经HCl处理后的H-丝光沸石在真空干燥箱内120℃烘干24 h,然后放入马弗炉于700℃焙烧3 h,得到改性H-丝光沸石,经0、0.1、0.5、1、2 mol/L HCl处理的样品分别命名为0[#]、1[#]、2[#]、3[#]、4[#]样品。

2 实验方法

2.1 α-蒎烯异构反应实验

α-蒎烯异构反应实验过程:反应在常压、氮气保护、带回流装置、装有磁力搅拌的三口烧瓶中进行。在烧瓶中装入0.8 g的改性H-丝光沸石催化剂及20 mL α-蒎烯,所有反应均加入新制备的催化剂并在140℃下进行,反应6 h,每1 h取样1次并通

过GC进行分析测定(Agilent 7890A型气相色谱仪,HP-5毛细管柱,N₂为载气,氢火焰检测器),确定产物各成分的含量。利用Agilent 7890A-5975C型气相色谱-质谱联用仪确定各产物的种类。

2.2 催化剂的表征

2.2.1 X-射线衍射分析(XRD)

X-射线衍射分析(XRD)在Rigaku D/max-rb转靶型衍射仪上进行,石墨单色器,Cu Kα靶线,λ=1.540 6 nm,管电压为40 kV,管电流为30 mA,扫描速率为5°/min,扫描范围为4~50°。

2.2.2 N₂吸附脱附曲线

利用Quantachrome Autosorb iQ2全自动气体吸附分析仪测定微孔分子筛和微孔介孔复合分子筛的比表面积和孔容,在分析测试前,样品于300℃真空脱气12 h,采用多点BET法计算比表面积。微孔和介孔孔容、孔径分别用DR方程确定。

2.2.3 Py-IR分析

对吸附吡啶的样品进行红外光谱扫描,KBr压片法测定其L酸、B酸及总酸量。FT-IR光谱(4 000~400 cm⁻¹)采用Thermo Nicolet Nexus 470 spectrometer傅里叶变换红外光谱仪。分辨率为4 cm⁻¹,扫描次数为64。

2.3 产物的分析方式

利用Agilent 7890A型气相色谱仪检测反应产物,RTX-5毛细管柱,N₂为载气,氢火焰检测器。氮气的柱前压力为0.3 MPa,氢气压力为0.1 MPa,空气压力为0.15 MPa,进样器与检测器温度为250℃。将与催化剂分离出来的反应液(包括未反应的反应物及产物)用进样器进样0.05 μL,程序升温的条件下进行检测。升温程序为:初始柱温为40℃(保持1 min),以1℃/min的速度升温至60℃(保持1 min),再以20℃/min的升温速度升温至200℃。利用面积归一化法计算各产物的含量。GC-MS分析:利用Agilent 7890A-5975C型气相色谱-质谱联用仪确定各产物的种类。氦气为载气,质谱的离子源为四级杆EL检测器,分流比为50:1,进样量为0.1 μL,程序升温的条件下进行检测。升温程序为:初始温度为40℃,维持1 min,以1℃/min的升温速度升温至60℃,并维持1 min;再以20℃/min的升温速度升至200℃。根据质谱确定各产物的种类。

2.4 计算方法

α-蒎烯转化率(X_T)和蒎烯选择性(S_C)、蒎烯选择性(S_L)的计算式分别为:

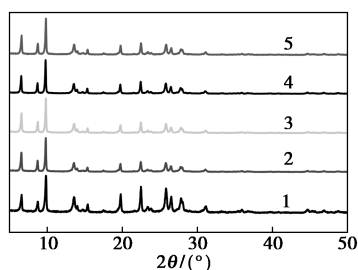
$$X_T = [(\alpha - \text{蒎烯反应的物质的量}) / (\text{原料中 } \alpha - \text{蒎烯总的物质的量})] \times 100\% \quad (1)$$

$$S_C \text{ 或 } S_L = [(\text{产物中新生成蒎烯或苧烯的物质的量}) / (\alpha - \text{蒎烯反应的物质的量})] \times 100\% \quad (2)$$

3 结果与讨论

3.1 X-射线衍射分析

利用 XRD 对样品进行表征,考察样品经 HCl 处理后晶体变化情况,沸石样品 XRD 谱图如图 1 所示。根据 XRD 分析计算得到结晶度数据,结果如表 1 所示。由图 1 中可以看出,0# 样品结晶峰与 1#、2#、3#、4# 样品结晶峰在 2θ 13.59、19.70、22.45、25.78、26.47、27.74° 等处存在明显差别,0# 样品峰高是 1#~4# 样品峰高的 2~3 倍,但结晶峰位置没有发生变化,说明 HCl 对沸石晶体结构有影响。原因是 H-丝光沸石经盐酸处理后发生骨架铝脱铝现象^[4],对晶体结构产生影响,但在随后的焙烧过程中,晶体再次结晶,结晶峰强度变化应与晶面择优取向有关,使得样品晶体结晶度未受到明显影响。与参比 0# 样品对比,改性沸石结晶度均略有减少,结晶度下降幅度在 1.1%~3.88% 之间(见表 1),说明经 0.1~2 mol/L HCl 的处理基本没有改变 HM 沸石的晶体结构,但 HCl 处理对晶体晶面的生长方向产生了影响。



1—0#; 2—1#; 3—2#; 4—3#; 5—4#

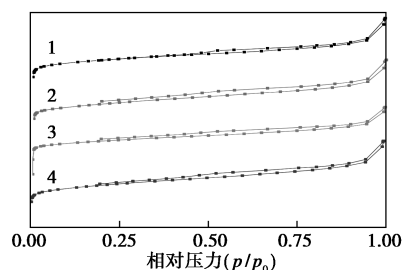
图 1 样品 XRD 图谱

表 1 沸石表征的数据

沸石	结晶度/%	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	平均孔径/ nm	孔容/ (cc·g ⁻¹)	微孔孔容/ (cc·g ⁻¹)	介孔孔容/ (cc·g ⁻¹)
0	94.21	468.650	0.877	0.298	0.181	0.117
1	93.16	516.473	2.450	0.316	0.205	0.111
2	92.03	508.104	2.826	0.359	0.200	0.159
3	90.84	517.554	2.776	0.359	0.203	0.156
4	90.55	530.668	2.655	0.352	0.208	0.144

3.2 N₂-吸附脱附曲线

利用 Quantachrome Autosorb iQ2 气体吸附分析仪测定沸石样品的 N₂ 吸附-脱附等温线,如图 2 所示。根据 N₂ 吸附-脱附等温线计算得到的样品比表面积、孔容、微孔孔容、孔径等数据如表 1 所示。从表 1 可以看出,经 HCl 处理的样品(1#、2#、3#、4#)比表面积较未经 HCl 处理的样品(0#)增大了 8.54%~13.23%,且除了 1# 样品外,处理沸石的 HCl 浓度越大,样品比表面积越大,说明对 H-丝光沸石进行 HCl 热处理可以增加 H-丝光沸石的比表面积,且在 HCl 浓度在 0.5~2.0 mol/L 范围内,HCl 浓度越大,H-丝光沸石的比表面积增加越多。



1—1#; 2—2#; 3—3#; 4—4#

图 2 样品 N₂-吸附脱附曲线

经 HCl 处理的 H-丝光沸石(1#、2#、3#、4#)孔容较未经处理的 H-丝光沸石(0#)增大了 6.04%~20.47%,HCl 浓度为 0.5~2.0 mol/L 时,孔容增大明显,说明浸泡 H-丝光沸石的 HCl 浓度在 0.5 mol/L 以上时,能够有效地扩大 H-丝光沸石的孔容,在 HCl 浓度为 0.1 mol/L 时,孔容扩大主要是微孔孔容扩大导致的,而在 HCl 浓度为 0.5~2 mol/L 时,则主要因为介孔孔容扩大导致样品孔容扩大。产生上述结果的原因是,HCl 浸泡沸石可以脱除沸石晶体结构中的骨架 Al^[5],骨架铝的脱除使得沸石孔容变大,当 HCl 浓度为 0.1 mol/L 时主要使微孔孔容增大,在 HCl 浓度为 0.5 mol/L 以上,不但微孔孔容扩大变成介孔而且使介孔孔容变大。

3.3 Py-IR 分析

吡啶红外吸附用来检测沸石中 Brönsted 酸和 Lewis 酸,1 545 cm⁻¹和 1 450 cm⁻¹分别是 Brönsted 酸和 Lewis 酸中心特征吸收峰^[6]。样品的 Py-IR 谱图如图 3 所示。由图 3 中可以看出,1#~4# 样品在 1 545 cm⁻¹处的峰强度与 0# 样品接近,说明经 HCl 处理后的样品 Brönsted 酸中心的量变化不大,HCl 处理 H-丝光沸石对其含有的 Brönsted 酸影响很小,这是由于 Brönsted 酸主要是沸石中的羟基电离出的

H⁺形成的^[7],而H-丝光沸石样品中Na⁺、K⁺等阳离子很少,所以Brönsted酸中心量增加较少。1[#]~4[#]样品在1450 cm⁻¹处峰强度明显较0[#]样品大很多,说明经HCl处理后的样品Lewis酸中心的量变化很大,这是由于沸石孔径增大,使得吡啶分子进入孔道更容易,与Lewis酸中心结合数量增加导致Py-IR表征曲线中显示Lewis酸中心数量增多^[8],HCl浸泡沸石使沸石中骨架铝从Si—O—Al骨架中脱离成为游离铝,导致经HCl处理的沸石中所含Lewis酸中心量增加。通过上述分析可以得到,HCl处理可以改变H-丝光沸石的酸性,且主要改变沸石的Lewis酸中心量。

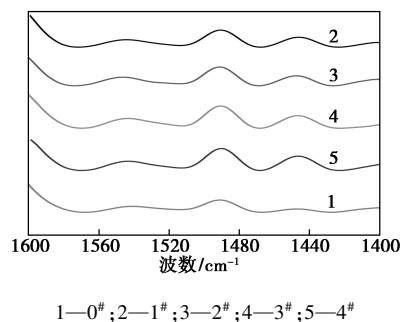


图3 样品Py-IR图谱

3.4 α-蒎烯转化率及蒎烯、苧烯选择性实验

为考察经HCl处理后的H-丝光沸石催化α-蒎烯异构反应的情况,采用0[#]、1[#]、2[#]、3[#]、4[#]样品与α-蒎烯进行反应,考察HCl浓度对α-蒎烯转化率及蒎烯、苧烯选择性的影响。

3.4.1 HCl浓度对α-蒎烯转化率的影响

HCl浓度对α-蒎烯转化率的影响如图4所示。

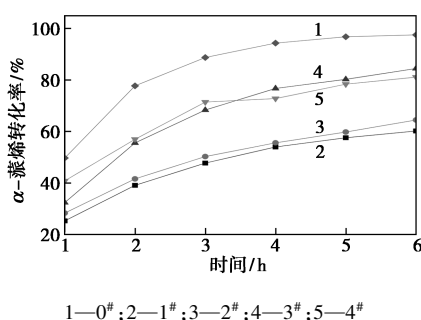


图4 HCl浓度对α-蒎烯转化率的影响

从图4中可以看出,所有沸石样品的α-蒎烯转化率在反应时间内均呈增长趋势,0[#]样品的α-蒎烯转化率最高,在反应5 h时α-蒎烯转化率为96.8%;3[#]和4[#]样品的α-蒎烯转化率在反应6 h时分别为84.46%和81.12%;而1[#]和2[#]样品的α-蒎烯转化率最低,在反应6 h时分别为60.23%和

64.49%。从各样品催化α-蒎烯转化率的数据可以看出,HCl处理导致H-丝光沸石催化α-蒎烯异构反应的活性下降,HCl浓度越小,对催化剂活性的影响越大。对H-丝光沸石进行Py-IR表征的结果表明,1[#]~4[#]样品中所含Brönsted酸和Lewis酸量相近,且0[#]样品中所含Brönsted酸和Lewis酸量均少于1[#]~4[#]样品,因此H-丝光沸石催化α-蒎烯的活性高低与H-丝光沸石中Brönsted酸和Lewis酸量无直接关系。从表1中可以看出,1[#]~4[#]样品比表面积大于0[#],但催化剂比表面积增加并未提高催化剂活性,说明H-丝光沸石比表面积不是导致催化剂具有良好活性的主要因素。

3.4.2 HCl浓度对蒎烯选择性的影响

HCl浓度对蒎烯选择性的影响如图5所示。

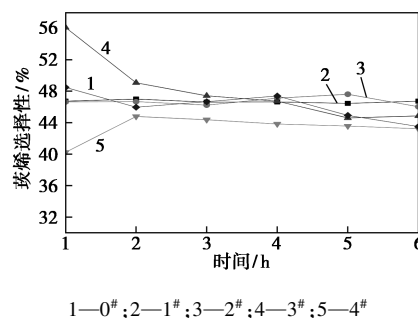


图5 HCl浓度对蒎烯选择性的影响

从图5中可以看出,反应6 h时,经HCl处理后的样品的蒎烯选择性在43.24%~46.74%之间,差别不大,1[#]、2[#]、3[#]、4[#]样品蒎烯选择性分别为46.74%、46.03%、44.87%、43.24%,可以看出,HCl浓度越大,蒎烯选择性越低,但影响有限。0[#]样品(未经HCl处理)的蒎烯选择性为43.51%,与1[#]~4[#]样品的蒎烯选择性很接近。Py-IR表征的结果表明,1[#]~4[#]样品中所含Brönsted酸和Lewis酸量相近,而0[#]样品中所含Brönsted酸和Lewis酸量均少于1[#]~4[#]样品,说明H-丝光沸石中Brönsted酸和Lewis酸量在本实验范围内不能影响蒎烯的选择性。表1中N₂吸附-脱附曲线表征数据表明,1[#]~4[#]样品的比表面积大于0[#]样品8.54%~13.23%,孔容大于0[#]样品6.04%~20.47%,微孔孔容大于0[#]样品10.50%~14.92%;介孔孔容1[#]比0[#]小5.13%,2[#]~4[#]比0[#]样品大23.08%~35.90%。因此,经HCl处理的H-丝光沸石的比表面积、孔容、微孔孔容和介孔孔容均较未经HCl处理的H-丝光沸石有明显变化,但在其催化的α-蒎烯异构反应中蒎烯选择性上没有明显联系,因此在本实验范围内,H-丝光沸石

表面变化对萜烯选择性没有影响。

3.4.3 HCl 浓度对萜烯选择性的影响

HCl 浓度对萜烯选择性的影响如图 6 所示。

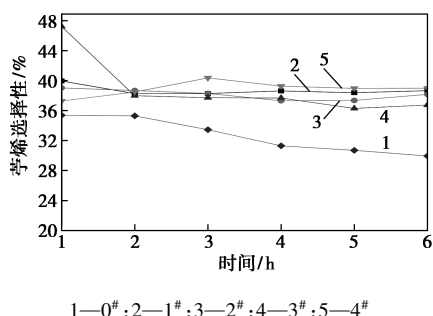


图 6 HCl 浓度对萜烯选择性的影响

由图 6 中可以看出,反应进行 6 h,1[#]~4[#]样品的萜烯选择性在 36.74%~38.98% 之间,0[#]样品选择性为 29.93%,改性样品与参比样品(0[#])相比,萜烯选择性大幅增加了 30%左右,说明 HCl 处理可明显改善 H-丝光沸石对萜烯的催化选择性。这是由于萜烯选择性与沸石微孔孔容有关,经 HCl 处理后沸石微孔孔容扩大,导致 α -蒎烯经 H-丝光沸石催化异构时更易于生成萜烯。

4 结论

(1) HCl 热处理对 H-丝光沸石比表面积有明显的影响,且沸石结晶度变化不大,在 HCl 浓度为 0.5~2.0 mol/L 范围内,HCl 浓度越大,H-丝光沸石的比表面积增加越多;HCl 热处理增大了丝光沸石的微孔和介孔孔容。

(2) HCl 热处理使 H-丝光沸石含有的 Brønsted 酸和 Lewis 酸中心数量增加,且 Lewis 酸中心数量大

幅增加,增强了沸石 Brønsted 酸和 Lewis 酸的强度。

(3) 经 HCl 处理的 H-丝光沸石反应活性下降,在催化 α -蒎烯异构反应中萜烯选择性大幅提高,蒎烯选择性不变。

参考文献

- [1] Janssen A H, Koster A J, Jong K P D. On the shape of the mesopores in zeolite Y: A three-dimensional transmission electron microscopy study combined with texture analysis [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(46): 11905-11909.
- [2] Najjar H, Zina M S, Ghorbel A. Study of the effect of the acid dealumination on the physico-chemical properties of Y zeolite [J]. *Reaction Kinetics Mechanisms & Catalysis*, 2010, 100(2): 385-398.
- [3] Agustina E, Theresia P. The effect of acid dealumination of Indonesian zeolite on its physical, chemical and catalytic properties [J]. *Studies in Surface Science & Catalysis*, 1994, 84(10): 1021-1026.
- [4] Broekhoven E H V, Daamen S, Smeink R G, et al. The effect of dealumination procedure on the acidity and catalytic properties of Y zeolites [J]. *Studies in Surface Science & Catalysis*, 1989, 49(12): 1291-1300.
- [5] Triantafyllidis C S, Vlessidis A G, Nalbandian L, et al. Effect of the degree and type of the dealumination method on the structural, compositional and acidic characteristics of H-ZSM-5 zeolites [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2001, 47(2-3): 369-388.
- [6] Weitkamp J, Puppe L. *Catalysis and zeolites: Fundamentals and applications* [M]. Berlin: Springer, 1999: 226.
- [7] Sosćán H, Castellano O, Hernández J, et al. Acidity of the Brønsted acid sites of zeolites [J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2015, 82(3): 143-150.
- [8] Bhan A, Iglesia E. A link between reactivity and local structure in acid catalysis on zeolites [J]. *Cheminform*, 2008, 39(29): 559-567. ■

(上接第 123 页)

- [15] Ramanan R, Kannan K, Deshkar A, et al. Enhanced algal CO₂ sequestration through calcite deposition by *Chlorella* sp and *Spirulina platensis* in a mini-raceway pond [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(8): 2616-2622.
- [16] Hong M E, Sun B, Kumar A, et al. Enhanced biomass and lipid production of *Neochloris oleoabundans* under high light conditions by anisotropic nature of light-splitting CaCO₃ crystal [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 287: 121483.
- [17] Ouhenia S, Chateigner D, Belkhir M A, et al. Synthesis of calcium carbonate polymorphs in the presence of polyacrylic acid [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2008, 310(11): 2832-2841.
- [18] 陶羽. 混合微藻碳酸酐酶的环境调控及菌藻共生体系研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2013.
- [19] Yoshinori T, Kensuke N, Yusuke M. Molecular aspects of the

biophysical CO₂-concentrating mechanism and its regulation in marine diatoms [J]. *Journal of Experimental Botany*, 2017, 68(14): 3763.

- [20] 缪晓玲. 海洋浮游藻 (*Emiliania huxleyi*) 无机碳利用机理 [J]. *上海师范大学学报 (自然科学版)*, 1998, (4): 44-49.
- [21] Ana H, Jodi Y, Spencer M, et al. The role of Rubisco kinetics and pyrenoid morphology in shaping the CCM of haptophyte microalgae [J]. *Journal of Experimental Botany*, 2017, 68(14): 3959.
- [22] Hwangbo K, Lim J M, Jeong S W, et al. Elevated inorganic carbon concentrating mechanism confers tolerance to high light in an arctic *Chlorella* sp. ArM0029B [J]. *Frontiers In Plant Science*, 2018, 9: 590.
- [23] Yang Z N, Li X M, Umar A, et al. Insight into calcification of *Synechocystis* sp. enhanced by extracellular carbonic anhydrase [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(35): 29811-29817. ■