

## 技术进展

## 分子筛酸性增强方法研究进展

祝新利<sup>1</sup> 刘昌俊<sup>1</sup> 张月萍<sup>2</sup>

(1. 天津大学化工学院 绿色合成与转化教育部重点实验室, 天津 300072;

2. 天津大学化学系, 天津 300072)

**摘要:**沸石分子筛的酸性特征在很大程度上决定着分子筛的应用方向, 增强分子筛的酸性在一些情况下变得十分必要。简单回顾了分子筛的发展历程, 对常规脱铝、化学气相沉积二氧化硅、负载强酸、柠檬酸修饰、等离子体处理等增强分子筛酸性的方法进行评述。分析了相关酸性增强的机理, 指出不同处理方法的作用机理各不相同, 引起分子筛结构的不同变化, 进一步影响着酸性的变化。

**关键词:**分子筛; 酸性; 增强方法; 等离子体

中图分类号: O643.31; TQ426.95

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)12-0012-04

## Progress in enhancement of zeolite acidity

ZHU Xin-li<sup>1</sup>, LIU Chang-jun<sup>1</sup>, ZHANG Yue-ping<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory for Green Chemical Technology of Ministry of Education, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Department of Chemistry, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** Acidity is a very important character of zeolites, which determines the application of zeolites in catalysis. In some cases, the enhancement of zeolite acidity becomes important and necessary. After a brief introduction on development of zeolites, the methods for enhancement of zeolite acidity are reviewed, including the modification of zeolites using conventional dealumination, chemical vapour deposition of silica, loading with strong acid, citric modification and plasma treatment. The nature of every method is different from each other, leading to different changes in structure of zeolites, and further affecting the acidity of zeolites.

**Key words:** zeolite; acidity; enhancement method; plasma

自从 20 世纪 60 年代初 Weisz 提出规整分子筛的“择形催化”概念以来, 分子筛催化剂已经取得了长足的发展, 广泛应用于工业生产和实验室研究。分子筛不论是直接用作催化剂还是用作催化剂载体, 都离不开 2 个基本特性: 酸性和孔道结构。适宜的酸性和孔道结构是决定催化剂活性和选择性的重要因素。酸强度和酸量的改变会很大程度地影响分子筛的活性和选择性。在实际应用中, 往往需要合适的酸强度和充足的酸量。为了提高分子筛的催化性能, 很多情况下必须增强其酸性, 笔者对增强分子筛酸性的方法进行了评述。

## 1 分子筛和分子筛的酸性

## 1.1 分子筛及其发展

沸石分子筛是有三维空间晶体结构的硅铝酸盐, 其通式为  $xM_{2/n}O \cdot yAl_2O_3 \cdot zSiO_2 \cdot wH_2O$ , 其中, M

为第一或第二主族的离子,  $n$  是离子的价数,  $w$  是分子筛中含有的水分子数目。如果分子筛中 Al 和 Si 可以分别被正三价和正四价的离子所替代, 则为广义的沸石分子筛。四面基本单元由氧原子连接成具有分子尺度的孔道和空腔的三维空间结构是分子筛的结构特征; 具有强酸性的酸位则是分子筛的活性中心。

第一代分子筛是 20 世纪 60 年代发展的低、中硅铝比沸石, 如 X、Y 型分子筛。第二代分子筛是 20 世纪 70 年代由美国美孚 (Mobil) 公司开发的高硅三维交叉直通道结构沸石, 其代表为 ZSM-5 型沸石, 这些高硅沸石绝大多数孔径在 0.6 nm 左右。第三代沸石是 20 世纪 80 年代由美国联合碳化物公司 (UCC) 开发的非硅、铝骨架的磷酸铝系列分子筛。1992 年 Mobil 公司开发出规则的介孔分子筛, 如具有六方排列的均匀介孔 MCM-41 分子筛, 孔径在

收稿日期: 2004-05-26; 修回日期: 2004-08-31

基金项目: 国家杰出青年科学基金资助课题 (20225618)

作者简介: 祝新利 (1980-), 男, 硕士生; 刘昌俊 (1964-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事等离子体化学、一氧化碳化学和催化等领域的研究, 022-27890078, changliu@public.tpt.tj.cn。

2~10 nm之间。经过几代的发展,分子筛已经种类繁多,适宜于多种场合。

## 1.2 酸性及其表征方法

分子筛中存在 Brønsted 酸(B 酸),也存在 Lewis 酸(L 酸)。B 酸与羟基有关,而 L 酸与三配位体铝原子有关。一定条件下,B 酸和 L 酸可以相互转化。分子筛中酸性位是其催化活性中心,不同的反应需要不同的酸中心催化。增强酸强度和增多酸量是提高催化活性的重要办法。

在催化实验中有多种表征酸性的方法,常用的有碱性分子滴定、碱性分子吸附和程序升温脱附、振动谱图(红外光谱)、核磁共振谱、光电子能谱及正电子湮灭谱<sup>[1]</sup>等。其中红外光谱和核磁共振(包括魔角旋转核磁共振)对于同时测量 B 酸和 L 酸位非常有用。结合程序升温脱附则同时可以获得这些酸位的相对强度。酸性的绝对强弱用 hammett 酸函数( $H_0$ )表示,通常用 hammett 指示剂来指示。

## 2 增强分子筛酸性的常规方法

### 2.1 常规脱铝

分子筛脱铝是增强分子筛酸性最常用的方法,脱铝过程也是任何热处理过程中不可避免的。众多研究者对分子筛脱铝进行了深入研究。分子筛脱铝可以通过水蒸气热处理或干燥空气焙烧来实现。脱铝过程中,晶格中的部分铝物种从骨架迁移出来,成为非骨架铝,L 酸位有可能在这些非骨架铝物种上形成<sup>[2]</sup>。经高温处理,将会使分子筛的 B 酸转化为 L 酸。经水热处理脱羟基后,保留的 B 酸通常强于未经处理的。因此,脱铝将会降低酸量,而增加酸强<sup>[3]</sup>,并且可以调变分子筛的多孔性。

大量文献中报道了用中等强度水蒸气处理分子筛(如 HZSM-5<sup>[4-6]</sup>、H-Y<sup>[7-8]</sup>、H- $\beta$ <sup>[9]</sup>等),研究结果表明分子筛的酸性将会增强。Van Bokhoven 等<sup>[9]</sup>研究了水蒸气热处理对  $\beta$  分子筛孔结构和酸性的影响。 $\text{NH}_4$ - $\beta$  分子筛经过水蒸气和焙烧处理,四面体配位结构骨架铝在脱除  $\text{NH}_3$  后由于水的作用变为八面体配位结构,这种情况也在 HZSM-5<sup>[10]</sup> 和 H-Y<sup>[11]</sup> 分子筛上发生。同时,在脱除  $\text{NH}_3$  过程中产生了 L 酸位,这些 L 酸位被认为与八面体配位骨架铝有关。

用高强度水蒸气处理将导致分子筛不可逆的结构变化,即分子筛中同时存在铝的四面体配位结构和八面体配位结构。高强度水蒸气热处理会增强分子筛的 L 酸酸性,如用 550℃ 的水蒸气处理会显著

增强 L 酸催化的 Meerwein-Ponndorf-Verly (MPV) 反应活性<sup>[9]</sup>。

Imbert 等<sup>[12-13]</sup>研究了水蒸气热处理脱铝并加以酸处理对 HFAU 分子筛上甲酚转化的影响。用中等强度的水蒸气热处理,使得部分铝从骨架中脱出,形成骨架外铝,这些骨架外铝与骨架铝的 B 酸位相互作用,导致强 B 酸位的产生。而用高强度的水蒸气处理,导致形成的骨架外铝被水蒸气洗出,强 B 酸位并不产生,酸量减少。中等强度的水蒸气处理可以增加酸量和增强酸强,提高甲酚转化的活性。

Hong 等<sup>[6,14-15]</sup>用干燥空气焙烧和水蒸气热处理 H-Y、HZSM-5 及 HMOR,发现脱铝使得酸强度增强。McQueen 等<sup>[16]</sup>研究了脱铝的 Mazzite 分子筛酸性,发现经水蒸气脱铝的 Mazzite 分子筛负载 Pt 催化剂在戊烷和己烷异构化中显示出高于工业上使用的 Pt/HMOR 的活性,这是由于水蒸气热处理脱铝使得酸性增强,并且反应物易于到达骨架上的强 B 酸位(桥羟基 Si-OH-Al)。当处在与给定酸位最近相邻位置的铝原子数降低时,这个酸位的酸强度将会增强。因此减少结构单元中的铝原子可以增强酸强度,进而控制合适的水蒸气处理或是焙烧的温度、时间和处理强度来控制脱铝的程度就可以获得需要的酸性。

### 2.2 沉积 $\text{SiO}_2$

在分子筛表面通过化学气相沉积法沉积  $\text{SiO}_2$  可以改变分子筛的表面性质。Niwa 等<sup>[17-18]</sup>以  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  为硅源对化学气相沉积  $\text{SiO}_2$  进行了广泛的研究, HZSM-5 表面沉积  $\text{SiO}_2$  可以使分子筛外表面钝化,减小分子筛表面的非选择性反应。Shaikh 等<sup>[19]</sup>以原硅酸四乙酯为硅源,对 HZSM-5 进行了表面沉积  $\text{SiO}_2$  的酸性研究。研究发现,表面沉积  $\text{SiO}_2$  的 HZSM-5 的 B 酸酸性显著增强,而 L 酸酸性减弱。沉积 9.86%  $\text{SiO}_2$  的 HZSM-5,可明显提高乙苯歧化反应活性,使得对位二乙苯的选择性从 38.0% 提高到 99.9%。B 酸的增强是因为处于脱铝状况的铝物种依然部分地连接在骨架上,由于大量  $\text{SiO}_2$  的沉积,这些铝物种被重新推回骨架中,它们被沉积的  $\text{SiO}_2$  层覆盖,形成内部的 B 酸酸位。

### 2.3 负载强酸

固体超强酸的发现给人们的启发是,给分子筛负载强酸来增强酸性。丝光沸石分子筛的酸性和催化活性可以通过含氟化合物来提高<sup>[20]</sup>,或是通过银离子交换,再用  $\text{H}_2\text{S}$  处理来增强丝光沸石的酸性。Lei 等<sup>[21]</sup>对 HMOR 用 0.5 mol/L  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  浸渍

30 min, 过滤, 110℃干燥, 650℃焙烧 4 h, 使得 HMOR 的酸性显著增强, 使戊烷异构化反应的催化活性显著提高。其酸性增强的原因是分子筛中的骨架外铝与  $\text{SO}_4^{2-}$  作用在分子筛的表面生成超强酸, 使得酸性增强。

杂多酸和超强酸都是酸性极强的固体酸, 它们也可以被用来增强分子筛的酸性。MCM-41 具有良好的介孔结构, 但由于其酸性较弱, 稳定性低, 很难应用于工业催化<sup>[22]</sup>。Kozheunikov 等<sup>[23]</sup>将杂多酸 (HPAs) 负载于 MCM-41 上, 使酸性增强, 在异丁基苯酚与异丁烯的烷基化反应中显示出比杂多酸强甚至与浓硫酸相当的催化活性。Xia 等<sup>[24]</sup>将  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  负载于 MCM-41 上, 但其介孔结构受到一定程度的破坏。尽管以上将强酸中心成功地负载于介孔分子筛中, 但这些强酸中心物种部分地堵塞介孔分子筛的孔道。

Vasile 等<sup>[25]</sup>用磷酸浸渍处理 HZSM-5 分子筛, 磷酸与 B 酸位作用, 使得强酸位被酸性较弱的一  $\text{PO}_4\text{H}_2$  取代, 酸强度减弱, 但提高了聚合物高温裂解芳烃的选择性。无论是液体酸还是固体酸, 都可以被负载于分子筛上以提高酸性。液体酸适合于孔道较小的分子筛; 而固体酸由于本身是固体, 适合于孔道较大的分子筛, 但是如何保持分子筛孔道结构的完好是关键。负载酸的酸性强弱将决定修饰后分子筛的酸性强弱, 用  $\text{SO}_4^{2-}$  处理的 HMOR 的酸性有所增强, 而用磷酸处理的 HZSM-5 的酸性却降低了, 就说明了这个道理。

#### 2.4 柠檬酸改性

在尝试了各种无机酸改性分子筛之后, 人们开始尝试使用有机酸对分子筛进行修饰。柠檬酸改性分子筛是一种新奇的改性方法。Ding 等<sup>[26]</sup>率先研究了柠檬酸改性的 USY 分子筛, 并认为在改性过程中分子筛的骨架发生了重组。部分铝物种与柠檬酸形成化合物离开分子筛, 留下的空位形成了介孔。Liu 和 Yan<sup>[27]</sup>研究了柠檬酸改性并加以水蒸气处理的 USY 的酸性, 指出, 由于柠檬酸的存在, 水蒸气处理可以洗去非定形或非骨架铝, 有利于微孔的产生, 并使得在脱铝后形成的纳米孔和酸性呈一定的梯度分布<sup>[28]</sup>。介孔酸位减少, 微孔酸位增多, 酸性增强。红外光谱表明, 微孔的酸性明显强于介孔的酸性。这样的梯度分布有利于重油裂解液化石油气和柴油产率的提高和控制积碳的生成。

Xie 等<sup>[29]</sup>在 823 K 下空气流中焙烧  $\beta$  分子筛 5 h, 再与 1 mol/L 氨水在 353 ~ 363 K 交换 4 h, 然后

在 353 ~ 363 K 下用 0.5 mol/L 的柠檬酸溶液处理 4 h, 393 K 干燥 5 h, 空气流中于 823 K 焙烧 5 h, 得到柠檬酸改性的  $\beta$  分子筛。改性后分子筛的酸强度降低, 而酸量增加; B 酸酸量增加, 而 L 酸酸量基本保持不变。酸量增多可能是因为用柠檬酸处理使得分子筛在 Si(2Al) 位脱铝, 而在 Si(0Al) 加入铝。因此, 改性后  $\beta$  分子筛在甲苯和  $\text{C}_9$  芳烃的歧化和烷基转移反应中的催化活性显著增强。柠檬酸处理分子筛还是一种比较新的方法, 其应用研究和理论研究还有待进一步深入。

### 3 增强分子筛酸性的等离子体方法

等离子体是处于电离状态的气体。等离子体的特殊能量状态可以用来活化常规难以活化的过程, 越来越引起化学化工研究者的关注, 将等离子体技术应用于催化剂制备领域的研究也越来越广泛和深入<sup>[30-31]</sup>。研究表明, 使用微波放电等离子体处理 HY 分子筛 5 min, 可以使 HY 的水分和 -OH 基团去除, 并且分子筛中会产生 L 酸位<sup>[30]</sup>。处理后的催化剂在正丁烷裂解反应中显示出了较常规焙烧制备得到的催化剂活性高的优点。这种处理还避免了常规高温焙烧对分子筛结构的破坏。Ming 和 Spark<sup>[32]</sup>通过扩散反射红外傅里叶变换和重氢实验研究了射频等离子体对高岭土修饰后酸性增强的原因, 认为在等离子体作用下高岭土的表面和内部结构发生了变化, 产生了 (HO—)Si—O 或 (HO—)Al—O 基团与氢键结合的羟基, 使得酸性增强。

刘昌俊等<sup>[33-34]</sup>在常规浸渍法制备 Pd/HZSM-5 催化剂过程中, 增加了辉光放电等离子体处理过程, 使得催化剂的 B 酸量和 L 酸量分别从 1.222 mmol/g 和 1.025 mmol/g 增加到 1.375 mmol/g 和 1.239 mmol/g, 改进后的催化剂较未经处理的催化剂用于甲烷催化燃烧的活性和稳定性都有很大的提高。酸量的增多有助于增强活性组分 PdO 与载体分子筛的强相互作用, 提高分散性和稳定性。

张月萍等<sup>[35]</sup>使用等离子体处理然后焙烧制备了 Pt/NaZSM-5 催化剂, 该催化剂在甲烷无氧还原 NO 的反应中显示出远高于常规制备的 Pt/NaZSM-5 催化剂的活性, 尤其是低温活性。低于 693 K 条件下, 常规制备的 Pt/NaZSM-5 催化剂没有活性; 而经等离子体处理制备的催化剂在 673K 时, NO 转化为  $\text{N}_2$  的转化率却可以高达 61.3%。吡啶吸附红外研究表明, 经等离子体处理的催化剂较常规制备的催化剂的 B 酸酸量和 L 酸酸量分别提高了 11% 和

10%,见表1,酸量的增多被认为是提高活性组分分散性和提高催化活性的重要原因。

表1 Pt/NaZSM-5 催化剂基于吡啶吸附红外得出的

	B 酸和 L 酸酸量 <sup>[35]</sup>		mmol/g
	0.1% Pt/ NaZSM-5(C)	0.1% Pt/ NaZSM-5(P)	
I. 酸酸量	1.944	2.147	酸位增 加率/%
B. 酸酸量	0.0332	0.0369	11

注:C为常规制备的催化剂;P为等离子体处理制备的催化剂。

等离子体增强酸性的研究还很少,基本处于起步阶段。等离子体增强酸性的机理,如等离子体对脱铝程度的影响,对分子筛孔结构的影响,等离子体与分子筛作用方式和过程等等,依然不清楚。对等离子体的物理知识的欠缺限制了化学家们对等离子体增强酸性的机理研究。然而无论是等离子体增强酸性的应用研究,还是机理方面的探索都有极其重要的意义。

#### 4 结语

由于影响分子筛作为催化剂或催化剂载体的酸性的因素多种多样,如焙烧温度、负载组分性质和负载量以及同晶替代骨架中硅或铝元素的性质等,因此增强分子筛酸性的方法也很多。

增强分子筛酸性的常规方法,或多或少都与脱铝有关。等离子体增强酸性的研究还很少,其增强酸性的机理还有待进一步探索。分子筛的结构变化引起酸强度和酸量变化。关联结构变化和酸性变化,对于新方法的开发有重要意义,也有待进一步研究。

#### 参考文献

- [1] Corma A. [J]. Chemical Reviews, 1995, 95(3): 559 - 614.
- [2] Shertukde P V, Hall W K, Derepe J M, et al. [J]. Journal of Catalysis, 1993, 139(2): 468 - 481.
- [3] Barthomeuf D. [J]. Materials Chemistry and Physics, 1987, 17(1): 49 - 71.
- [4] Zholobenko V L, Kustov L M, Kazansky B V, et al. [J]. Zeolites, 1991, 11(1): 132 - 134.
- [5] Zholobenko V L, Kustov L M, Kazansky B V, et al. [J]. Zeolites, 1990, 10(4): 304 - 306.
- [6] Hong Y, Cruver V, Fripiat J J. [J]. Journal of Catalysis, 1996, 161(7): 766 - 775.
- [7] Beryerlein R A, Mevicker G B, Yacullo I. N, et al. [J]. Journal of Physical Chemistry, 1988, 92(7): 1967 - 1970.
- [8] Carvajal R, Chu P J, Lunsford J H. [J]. Journal of Catalysis, 1990, 125(9): 123 - 131.
- [9] Van Bokhoven J A, Koningsberger D C, Kunkeler P, et al. [J]. Journal of Catalysis, 2002, 211(10): 540 - 547.
- [10] Woolery G L, Huehl G H, Timken H C, et al. [J]. Zeolites, 1997, 19(10): 288 - 296.
- [11] Wouters B H, Chen T H, Grobet P J. [J]. Journal of the American Chemical Society, 1998, 120(44): 11419 - 11425.
- [12] Morin S, Ayrault P, Gnep N S, et al. [J]. Applied Catalysis A, 1998, 166(1): 281 - 292.
- [13] Imbert F E, Gnep N S, Ayrault P, et al. [J]. Applied Catalysis A, 2001, 215(7): 225 - 234.
- [14] Hong Y, Gruver V, Fripiat J J. [J]. Journal of Catalysis, 1994, 150(12): 421 - 429.
- [15] Hong Y, Fripiat J J. [J]. Microporous Materials, 1995, 4(8): 323 - 334.
- [16] McQueen D, Chiche B H, Fajula F, et al. [J]. Journal of Catalysis, 1996, 161(7): 587 - 596.
- [17] Niwa M, Katada N, Murakami Y. [J]. Journal of Catalysis, 1992, 134(3): 340 - 348.
- [18] Niwa M, Katada N, Murakami T. [J]. Journal of Physical Chemistry, 1990, 94(16): 6441 - 6445.
- [19] Shaikh R A, Hegde S G, Behlekar A A, et al. [J]. Catalysis Today, 1999, 49(2): 201 - 209.
- [20] Ghosh A K, Kydd R A. [J]. Journal of Catalysis, 1987, 103(2): 399 - 406.
- [21] Lei T, Xu J S, Gao Z. [J]. Materials Chemistry and Physics, 1999, 60(8): 177 - 181.
- [22] Corma A. [J]. Chemical Reviews, 1997, 97(6): 2373 - 2420.
- [23] Kozheunikov I V, Kloetstra K R, Sinnema A, et al. [J]. Journal of Molecular Catalysis A, 1996, 114(12): 287 - 298.
- [24] Xia Q H, Hidajat K, Kawi S. [J]. Chemical Communications, 2000, (22): 2229 - 2230.
- [25] Vasile C, Pakdel H, Mihai B, et al. [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2001, 57(2): 287 - 303.
- [26] Ding R G, Qian L, Yan Z F, et al. [J]. Journal of Molecular Catalysis (China), 1997, 11(3): 163 - 164.
- [27] Liu Xinmei, Yan Zifeng. [J]. Catalysis Today, 2001, 68(7): 145 - 154.
- [28] Kojima M, Lefebvre F, Ben Taarit Y. [J]. Zeolites, 1992, 12(6): 724 - 727.
- [29] Xie Zaiku, Chen Qingling, Zhang Chengfang, et al. [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2000, 104(13): 2853 - 2859.
- [30] Liu Changjun, Vissokov Gheorghii P, Jang Ben W L. [J]. Catalysis Today, 2002, 72(3): 173 - 184.
- [31] 于开录, 刘昌俊, 夏清, 等. [J]. 化学进展, 2002, 14(6): 456 - 461.
- [32] Ming Hui, Spark K M. [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2003, 107(3): 694 - 702.
- [33] Liu Changjun, Yu Kailu, Zhang Yueping, et al. [J]. Catalysis Communications, 2003, 4(7): 303 - 307.
- [34] Liu Changjun, Yu Kailu, Zhang Yueping, et al. [J]. Applied Catalysis B, 2004, 47(1): 95 - 100.
- [35] Zhang Yueping, Ma Peisheng, Zhu Xinli, et al. [J]. Catalysis Communications, 2004, 5(1): 35 - 39. ■