

乙酸处理脱铝对丝光沸石结构、酸性质及其催化性能的影响

韩海波^{1,2}, 王有和¹, 李康², 雷杰², 刘丹禾², 阎子峰¹

(1. 中国石油大学 重质油国家重点实验室, 青岛 266580; 2. 中石化炼化工程集团 洛阳技术研发中心, 洛阳 471003)

摘要: 基于丝光沸石(HMOR)催化合成乙酸甲酯稳定性较差及八元环边袋结构酸性位专一性催化作用的特性, 提出了利用乙酸处理具有八元环-Na 和十二元环-H 的 MOR 以制备选择性脱铝及疏通八元环边袋结构技术。采用 XRD、²⁷Al-NMR、NH₃-TPD、吡啶红外和 N₂ 吸-脱附等手段对催化剂进行了表征, 分别考察了不同乙酸浓度处理条件对分子筛催化剂骨架结构、酸性质、微孔结构以及催化合成乙酸甲酯性能的影响。结果表明, 通过合适浓度乙酸溶液处理, HMOR 分子筛的硅铝比、微孔体积、中值孔径都增大, BJH 孔径分布未见明显变化, 乙酸溶液处理脱除了 HMOR 中十二元环的 Al, 最大限度地保留了八元环边袋结构中的 Al。改性后的 HMOR 催化剂二甲醚转化率平稳期由 18 h 延长至 50 h, 催化剂的稳定性能得以改善, 催化剂转化率由 45.6% 降至 43.8%, 催化剂活性略有降低。

关键词: DME 羰基化; 酸处理; 脱铝; 孔分布

中图分类号: O643 文献标识码: A

Acetic Acid Leaching on the Structure, Acidity and Performance of HMOR Catalyst

HAN Hai-Bo^{1,2}, WANG You-He¹, LI Kang², LEI Jie², LIU Dan-He², YAN Zi-Feng¹

(1. State Key Laboratory for Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China; 2. Luoyang R&D Center of Technology of Sinopec Engineering (Group) CO., LTD., Luoyang 471003, China)

Abstract: Acid sites located inside the 8-ring side-pockets of mordenite are highly active for DME carbonylation. However, mordenite deactivates very fast during the reaction because of non-selective reactions happening inside the 12-ring main channels of zeolites. In the present study, HMOR was treated by acid leaching using acetic acid of different concentration, with the purpose to selectively remove framework Al which is located inside 12-ring channels. Physicochemical characteristics of the parent and acid-treated mordenites were studied by complementary methods including: XRD, ²⁷Al-NMR, NH₃-TPD, pyridine IR, and N₂ adsorption-desorption. The results show that the acid treatment, if appropriately applied, increases both the Si/Al and micropore volume of the samples, without significantly changing the mesopore size distribution. Most of the framework Al species in the 12-membered ring channels of HMOR were removed, without impacting those located inside the 8-ring channels. The catalytic results show that the initial activity of catalyst decreased slightly from 45.6% to 43.8%. On the other hand, the activity stability improved substantially, with stabilization period prolonged obviously from 18 h to 50 h.

Key words: DME carbonylation; acid treatment; dealumination; pore size distribution

收稿日期: 2018-05-11; 收到修改稿日期: 2018-07-17

基金项目: 中石化炼化工程(集团)股份有限公司支持项目(SER118020); 国家自然科学基金(21776311); 中央高校基本科研业务费专项资金(15CX05030A)

Sinopec Engineering (Group) CO., LTD. Support Project (SER118020); National Natural Science Foundation of China (21776311); Fundamental Research Funds for the Central Universities (15CX05030A)

作者简介: 韩海波(1976-), 男, 博士研究生. E-mail: hanhb.lpec@sinopec.com

通讯作者: 阎子峰, 教授. E-mail: zfyancat@upc.edu.cn

2006 年美国伯克利 Iglesia 研究小组^[1-2]首次发现 HMOR 在二甲醚(DME)羰基化制取乙酸甲酯(MA)反应中表现出高反应活性和接近 100%的产物选择性,这一发现为由煤→合成气→甲醇→二甲醚→乙酸甲酯→乙醇制备乙醇的工艺路线提供了可能,该工艺是一条新兴的煤制乙醇路线,具有反应条件温和、原子经济性高、选择性好、催化剂廉价易得等优点^[3-5]。Boronat 等^[6-8]进一步研究认为, HMOR 结构中八元环孔道的酸性位为 DME 羰基化的活性中心,并将这种催化反应形象比喻成类似于“酶”的“专一性”作用,而十二元环孔道中的酸性位没有羰基化活性,但可以发生类似甲醇制烯烃(MTO)等反应而产生积碳堵塞催化剂孔道,使催化剂稳定性变差,这一原因阻碍了催化剂的工业化应用。

HMOR 分子筛是具有一维孔道结构的沸石分子筛,其孔道结构主要包括十二元环(0.67 nm×0.70 nm)主孔道和八元环(0.28 nm×0.57 nm)边袋结构^[9-11]。由于一维孔道结构各层并不是正对着相互重叠在一起,而是相互间具有一定位移或扭转,因此其实际孔径应低于理论值。并且该一维孔道结构极易在反应过程中被积碳所阻塞,从而阻碍反应物及产物的扩散,导致催化剂快速失活。积碳与催化剂酸性质有着密切联系,催化剂中铝原子分布影响着催化剂酸性质,理论分析表明^[12], HMOR 骨架上有 4 个不等价铝原子 T(1)、T(2)、T(3)和 T(4),其中 T(1)和 T(2)位铝位于十二元环孔道中, T(3)和 T(4)位铝位于八元环孔道中,即 T(3)和 T(4)位铝为 DME 羰基化活性中心。

为了提高 HMOR 羰基化反应稳定性,研究重点主要在于选择性钝化十二元环孔道中酸性位,同时保留八元环孔道中的酸性位以及提高八元环边袋结构的扩散能力,通常采用高温水热处理^[13-14]、负载金属离子改性^[15-17]、吡啶改性^[18]、酸处理脱铝^[19-22]等方法选择性修饰 HMOR 分子筛催化剂的十二元环孔道结构中的酸量、酸强度或酸分布等参数,从而达到优化催化剂性能的目的。其中酸处理脱铝是最简单、有效设计高稳定性 DEM 羰基化 HMOR 催化剂的方法,但是目前根据 HMOR 耐酸性差异主要采用盐酸或硝酸等进行脱铝处理,研究仅针对整体脱铝处理,并未针对特定位置脱铝。虽然可以脱除 HMOR 中一部分不利用 DEM 羰基化反应的十二元环中的 Al,但同时脱除了希望保留的八元环中的 Al。本工作拟通过乙酸溶液处理具有八元环-Na⁺和十二元环-H⁺的 MOR 来实现选择性脱除十二元环中 Al,并最大限度保留 HMOR 八元环边袋结构中 Al,

从而制备高稳定性 DME 羰基化 HMOR 催化剂,并且本方法能够使 HMOR 中八元环边袋结构得到疏通, HMOR 脱铝后负载 Cu 元素制备 DME 羰基化催化剂,考察乙酸溶液处理改性对 HMOR 分子筛催化剂的骨架结构、酸性质、孔结构以及 DME 羰基化反应性能的影响。

1 实验方法

1.1 原料与试剂

HMOR 分子筛,其 $n(\text{Si}) : n(\text{Al}) = 10.2$,由江苏奥科石油化学技术有限公司提供;乙酸(AR)、吡啶(AR), NaOH(AR)、NH₄NO₃(AR)由洛阳化学试剂厂提供; DME(99.0%)、CO(99.99%)、H₂(99.99%)、N₂(99.99%)由洛阳华普气体科技有限公司提供。

1.2 催化剂制备

HMOR 在固定床反应器中进行吡啶吸附,以空速为 20 mL/(min·g)的吡啶与氮气的混合气体(吡啶 5%、氮气 95%)连续处理 6 h,得到八元环-H 和十二元环-Py 的 MOR;随后将催化剂置于 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液中处理 2 h,温度 60 °C,固液比 1:6,得到八元环-Na 和十二元环-Py 的 MOR;再在 550 °C 下焙烧 4.5 h,得到八元环-Na 和十二元环-H 的 MOR。再将催化剂放入 1、3、6 mol/L 的乙酸溶液中进行脱铝处理,处理条件为固液比 1:6、时间 4 h、温度 80 °C。处理后催化剂与 0.8 mol/L 的 NH₄NO₃ 溶液按照 10:1 的质量比混合,在 80 °C 恒温水浴中搅拌 12 h 后冷却抽滤,重复 3 次后滤饼在 120 °C 下干燥 12 h,干燥后在 550 °C 下焙烧 6 h,得到不同浓度乙酸溶液处理后的 HMOR 分子筛。将上述乙酸溶液处理后的 HMOR 分子筛与一定比例的 SB 粉(拟薄水铝石)、田菁粉、柠檬酸、硝酸、水混合,混捏挤条成型后在室温下晾干,经过 120 °C 干燥 12 h,550 °C 焙烧 6 h,焙烧后的条状催化剂粉碎至 420~840 μm 待用。采用等体积浸渍法引入改性元素 Cu 获得成品催化剂,Cu 的负载量为 5%。将 1、3、6 mol/L 的乙酸溶液处理后的催化剂分别记做 AC01、AC02、AC03,未进行乙酸溶液处理的催化剂记做 AC00,作为对比样。

1.3 催化剂表征

在荷兰 PANalytical'Pert Powder 型 X 射线衍射仪上进行 XRD 表征。采用 Cu-Kα 为发射源(波长为 0.1541 nm),管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描范围 $2\theta = 5^\circ \sim 50^\circ$ 。

在美国 Micromeritics ASAP2020 型物理吸附仪

上进行 N_2 吸附-脱附表征, 在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 的真空环境中除气除水处理 5 h, 在温度 77 K ($-196\text{ }^\circ\text{C}$) 下用液氮与其充分接触使之达到吸附平衡。根据氮气的总加入量和吸附平衡后的残余量, 计算出氮气的吸附量。由 BET 公式计算得到样品的比表面积, t -plot 法获得微孔比表面积, BJH 法得到孔径分布, 总孔体积是由相对压力 0.9980 时氮气的总吸附量计算得到, 微孔体积由 t -plot 法获得, 中值孔径及微孔孔径分布由 H-K 法获得。

吡啶吸附红外表征测试以吡啶为探针分子, 采用 Thermo Nicolet 公司的傅里叶变换红外光谱表征 H-MOR 样品的酸量和酸的类型。称取约 15 mg 样品, 用玛瑙研钵研细后压制完整薄片。将压好的薄片置于可加热和抽真空并安装 CaF_2 窗片的原位池中。采用 MCT 探测器对样品进行扫描, 波数范围为 $4000\sim 1000\text{ cm}^{-1}$, 扫描次数为 32, 分辨率为 4 cm^{-1} 。吡啶吸附前样品在 673 K 下对样品进行脱气处理 1 h, 以清洁催化剂表面; 然后降温至 423 K 时, 在 N_2 载气下用进样器将吡啶注入进样口 0.5 h, 然后抽真空 0.5 h, 扫描记录样品谱图。

在麦克公司的 Autochem II 2920 吸附仪上进行 NH_3 -TPD 表征, 称取 0.1 g 催化剂置于石英管中, 在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以 30 mL/min 的 N_2 吹扫 1 h, 随后以 30 mL/min 的流速通入含 10vol% NH_3 的 He 混合气吸附 0.5 h, 再用 He 气吹扫 1 h 脱除物理吸附的 NH_3 , 最后升温至 $700\text{ }^\circ\text{C}$, 用 TCD 检测记录 TPD 曲线。

1.4 催化剂活性评价

在高压固定床反应器上评价催化剂性能, 反应器为长度 800 mm、内径 12 mm 的不锈钢管。称取 8 g 催化剂填装至反应器中部, 反应器上下端均填充惰性载体石英砂, 6 MPa 下测试装置的气密性, 测试完毕后升温至 $450\text{ }^\circ\text{C}$, H_2 还原 Cu 处理 8 h, N_2 吹扫 4 h, 随后装置降温至 $190\text{ }^\circ\text{C}$, 大量注入 CO 和 H_2 后装置压力调至 4.5 MPa, 用双柱塞微量泵打入原料 DME, BROOKS 流量计打入 CO 和 H_2 , 混合原料摩尔比为 $DME:CO:H_2=2:5:3$, 混合原料空速为 $3000\text{ mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$, 反应气体产物在线色谱分析, 定时取液体产品离线分析。

2 结果与讨论

2.1 酸处理改性对 HMOR 分子筛骨架结构的影响

图 1 为不同浓度乙酸处理前后分子筛的 XRD 图谱, 由图谱可知, 分子筛具有典型的 MOR 特征衍射峰, 乙酸溶液处理 HMOR 并未使其基本骨架结构

发生明显变化。但是随着乙酸处理浓度的升高, HMOR 的结晶度逐渐降低($99\%\rightarrow 97\%\rightarrow 95\%$), 结晶度降低是由于 HMOR 骨架中的铝原子脱除或转移为非骨架铝^[23]。由表 1 结果可知, 铝原子的脱除使得 HMOR 的 Si/Al 原子比逐渐增加($12.3\rightarrow 13.6\rightarrow 15.2$)。酸处理脱铝在样品的 ^{27}Al -NMR 图谱中进一步得到验证, 图 2 中 $\delta=0$ 和 55 化学位移分别对应 HMOR 六配位非骨架铝和四配位骨架铝。随着乙酸溶液处理浓度的不断升高, 其骨架铝含量逐渐降低而非骨架铝略有增加, 但骨架铝的含量降低幅度更快。样品 AC02 和 AC03 在 $\delta=55$ 处出现了明显的拖尾现象, 这说明 HMOR 中产生了非骨架四配位铝^[24], 这一部分铝虽然与骨架并不相连, 但是与骨架有着很强的相互作用。

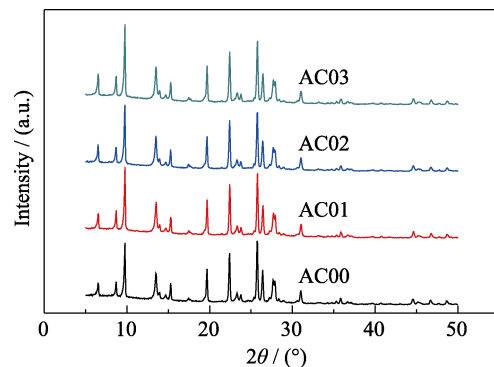


图 1 不同浓度乙酸处理丝光沸石的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of HMOR zeolites treated with different concentrations of acetic acid

表 1 不同浓度乙酸处理丝光沸石的相对结晶度和硅铝比
Table 1 Relative crystallinity and Si/Al of HMOR zeolites treated with different concentrations of acetic acid

Sample	AC00	AC01	AC02	AC03
$n(\text{Si})/n(\text{Al})$	10.2	12.3	13.6	15.2
Crystallinity/%	100	99	97	95

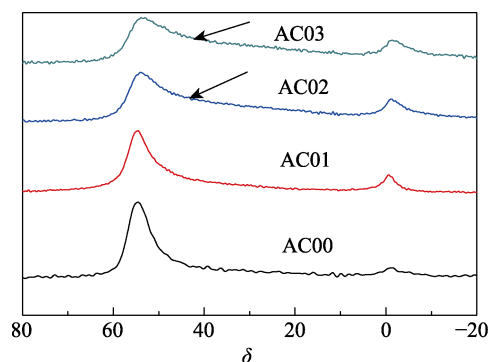


图 2 不同浓度乙酸处理丝光沸石的 ^{27}Al -NMR 图谱

Fig. 2 ^{27}Al -NMR spectra of HMOR zeolites treated with different concentrations of acetic acid

2.2 酸处理改性对 HMOR 分子筛酸性质的影响

HMOR 分子筛中 Al 分布影响着催化剂的酸性性质, 一般采用 FT-IR、NMR 和 NH_3 -TPD 等^[25]方法来表征 HMOR 的酸性性质, 但是定量分析 HMOR 中八元环和十二元环中酸性性质则是一项具有挑战性的工作。 NH_3 具有强碱性和较小的动力学直径(0.26 nm), 常用来表征分子筛的总酸性性质。吡啶以其对红外光谱的敏感性及在红外谱图上极易区分 Brønsted 酸及 Lewis 酸中心的特点, 常用来表征分子筛的 Brønsted 酸及 Lewis 酸性性质。而吡啶分子大小(0.59 nm)介于 HMOR 分子筛中八元环(0.57 nm \times 2.6 nm)与十二元环(0.7 nm)之间, 故 FT-IR 仅表征 HMOR 十二元环孔道中的酸性性质。

图 3(a)为不同浓度乙酸处理前后分子筛的 NH_3 -TPD 谱图, 由图谱可知, 所有 HMOR 分子筛均出现了 2 个明显的 NH_3 脱附峰, 分别对应 HMOR 的弱酸中心和强酸中心, 并且强酸中心的峰具有更宽及不对称性特点, 和文献[26-28]测试的 NH_3 -TPD 图谱一致。图 3(a)中把 NH_3 -TPD 曲线分为 3 个峰(P_1 、 P_2 、 P_3), P_2 和 P_3 峰分别对应着 Lewis 酸和 Brønsted 酸中心。低温区的脱附峰由 NH_3 的物理吸附或 NH_3 氢键引起, 一些研究者^[13,28-29]认为高温区不对称峰为典型的 Brønsted 酸中心; Niwa 等^[30]通过 IR-TPD 和

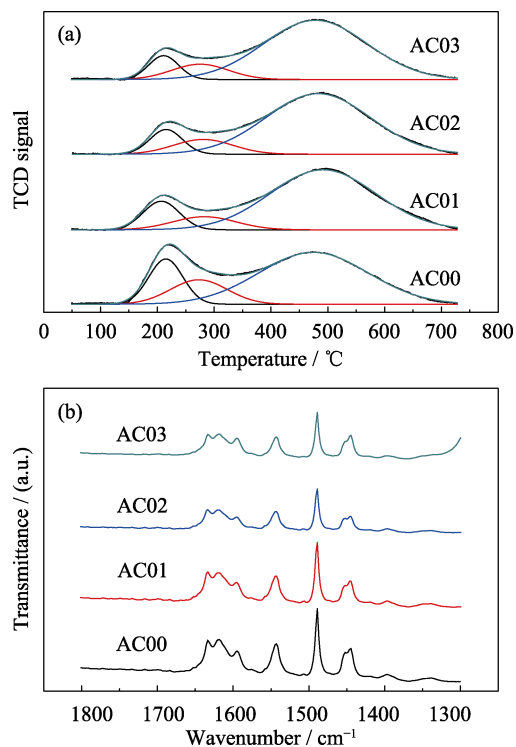


图 3 不同浓度乙酸处理丝光沸石的酸性性质
Fig. 3 Acidity properties of HMOR zeolites treated with different concentrations of acetic acid
(a) NH_3 -TPD; (b) FT-IR

MS-TPD 的方法研究了 NH_3 在高温区的脱附, 认为高温区脱附的 NH_3 主要来自和 Brønsted 酸中心结合的 NH_4^+ ; Bates 等^[31]也进一步确认 NH_3 -TPD 高温区脱附峰与分子筛骨架的 Brønsted 酸中心有关。还有研究者^[28,32]认为 NH_3 -TPD 曲线可以分为 3 个峰, 由于不对称具有肩峰的高温脱附峰可以分为 2 个峰, 最高温度区间的脱附峰为分子筛的强酸中心, 反映了分子筛骨架中 Brønsted 酸中心性质。DME 羰基化反应中 Brønsted 酸作为活性中心已经得到广泛证实^[28], Li 研究团队^[28]通过分析催化剂 NH_3 -TPD 性质与 DME 羰基化反应活性的关系验证了 P_3 峰的大小决定了催化剂的活性, 进一步确定了 P_3 峰的大小反映了催化剂骨架的 Brønsted 酸性性质。

图 3(b)为不同浓度乙酸处理前后分子筛的 FT-IR 谱图, 由谱图可知, 所有 HMOR 分子筛均出现了 Brønsted 酸及 Lewis 酸中心, 吡啶和 Brønsted 酸性位(Py-H⁺)结合的红外振动峰在 1545 cm^{-1} 处, 吡啶和 Lewis 酸(Py-L)结合的红外振动峰在 1454 cm^{-1} 处, 1490 cm^{-1} 处红外振动峰是 Brønsted 酸和 Lewis 酸性位共同与吡啶作用的结果^[33]。

通过 NH_3 -TPD 曲线分峰的方法确定 HMOR 中总的 Brønsted 酸量, FT-IR 曲线中 1545 cm^{-1} 红外振动峰确定 MOR 中十二元环中的 Brønsted 酸量, 由 $B_{8-MR} = B_{\text{framework}} - B_{12-MR}$ 计算得到 HMOR 中八元环结构中的 Brønsted 酸量, 结果见表 2。由表 2 可知, $B_{\text{framework}}$ 和 B_{12-MR} 酸量随着乙酸处理浓度的升高而快速减少, 而 B_{8-MR} 酸量略有所降低, $B_{\text{framework}}$ 的降低主要由 B_{12-MR} 的降低引起的, 故可知乙酸处理具有八元环-Na 和十二元环-H 的 MOR 主要脱除了十二元环孔道结构中的 Al, 而最大限度保留了八元环结构中的 Al。

2.3 酸处理改性对 HMOR 分子筛孔结构的影响

图 4 为不同浓度乙酸处理前后分子筛的氮气等温吸脱附曲线和 BJH 孔径分布图, 由图可知, HMOR 氮气等温吸脱附曲线符合典型的 IV 型等温吸脱附线特征, 随着乙酸处理浓度的升高, HMOR 分子筛

表 2 不同浓度乙酸处理丝光沸石不同孔道 B 酸性性质
Table 2 Properties of B acid sites in different channels of HMOR zeolites treated with different concentrations of acetic acid

Sample	$B_{\text{framework}}$ / ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	B_{12-MR} / ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	B_{8-MR} / ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)
AC00	898.1	436.3	461.8
AC01	780.2	322.5	457.7
AC02	668.8	225.3	443.5
AC03	591.6	170.4	421.2

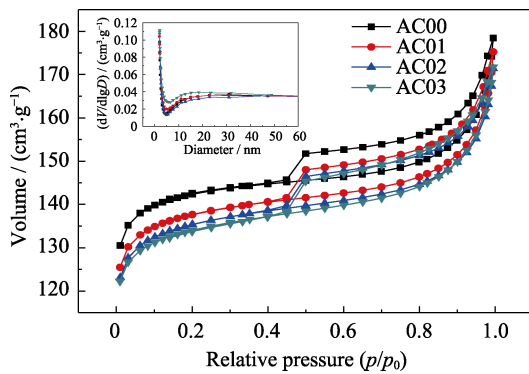


图 4 不同浓度乙酸处理丝光沸石的等温吸脱附曲线及孔径分布曲线

Fig. 4 N₂ adsorption-desorption isotherms and pore diameter distribution of HMOR zeolites treated with different concentrations of acetic acid

氮气吸附量逐渐降低, BJH 孔径分布未见明显变化。如表 3 所示, 随着乙酸处理浓度的升高, HMOR 分子筛比表面积、微孔面积、总孔体积逐渐降低, 主要原因在于酸处理过程中一部分骨架铝转移为非骨架铝^[23], 非骨架铝的存在阻塞了 HMOR 分子筛孔道。值得注意的是, 乙酸处理后催化剂的氮气等温吸脱附曲线在 $p/p_0=0\sim0.4$ 曲线段比未经乙酸处理催化剂斜率大, 这说明催化剂孔结构在微孔区域有较明显的变化, 如表 3 所示, 随着乙酸处理浓度的升高, 微孔体积由 $0.18\text{ cm}^3/\text{g}$ 增加至 $0.19\text{ cm}^3/\text{g}$, 微孔体积的增加能够为反应提供更多接触活性位。

图 5 为不同浓度乙酸处理前后分子筛的 H-K 累积孔体积曲线图, 由图可知, HMOR 的氮气吸附量随着乙酸处理浓度的升高而逐渐增加, 即微孔 ($0\sim1.2\text{ nm}$) 体积和中值孔径有所增加。虽然中值孔径有所增加, 但是在该区域内氮气吸附量的增加并不是线性, 在 H-K 累积孔体积曲线图中 A-B 区间

表 3 不同浓度乙酸处理分子筛催化剂的比表面积和孔性质

Samples	AC00	AC01	AC02	AC03
$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	477	476	455	449
$S_{\text{mic}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	422	416	386	387
$S_{\text{ext}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	55	60	69	62
$V_{\text{total}}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	0.28	0.28	0.28	0.27
$V_{\text{micro}}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	0.18	0.18	0.19	0.19
Median pore diameter/nm	0.59	0.60	0.61	0.62
Micropore distribution $/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$				
<0.6/nm	0.066	0.071	0.076	0.081
0.6-0.7/nm	0.029	0.027	0.021	0.020
0.7-1.2/nm	0.032	0.037	0.043	0.044

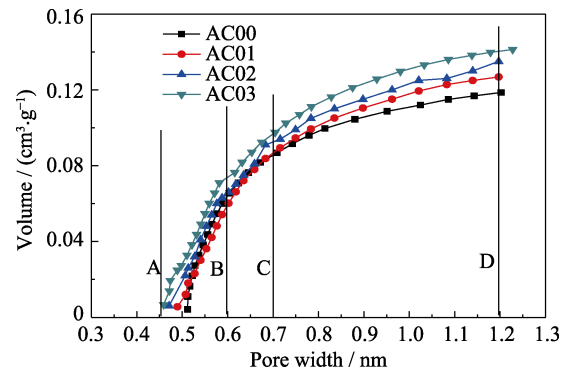


图 5 不同浓度乙酸处理丝光沸石的 H-K 累积孔体积图
Fig. 5 H-K cumulative pore volume of HMOR zeolites treated with different concentrations of acetic acid

($4.5\sim6.0\text{ nm}$) 的斜率大于 B-C 区间($0.6\sim0.7\text{ nm}$) 和 C-D 区间($0.7\sim1.2\text{ nm}$), 因此中值孔径的增加主要归结于 A-B 区间孔径的增加。如表 3 所示, 随着乙酸处理浓度的升高, 其微孔孔径分布中小于 0.6 nm 微孔体积明显增加, 而 $0.6\sim0.7\text{ nm}$ 区间内微孔体积明显降低。由于 HMOR 十二元环主孔道直径为 0.67 nm 左右, 上述结果说明经过乙酸处理后 HMOR 微孔体积的增加主要归结于 HMOR 八元环边袋结构的疏通。并且 H-K 累积孔体积曲线的起始点(即最小微孔直径)随着酸处理浓度的增加而逐渐降低($0.49\rightarrow0.47\rightarrow0.46$)。

图 6 为不同浓度乙酸处理分子筛催化剂的 H-K 孔径分布图, 由孔径分布图可知, 酸处理后的 HMOR 分子筛在孔径为 $0.5\sim6.0\text{ nm}$ 左右出现了更宽、更高的峰, 该峰位对应 HMOR 八元环边袋结构, 更进一步说明酸处理后的 HMOR 分子筛八元环边袋结构得到了疏通。

2.4 酸处理改性对 HMOR 分子筛反应性能的影响

为了进一步验证乙酸溶液处理具有八元环- Na^+ 和十二元环- H^+ 的 MOR 来实现选择性脱除十二元

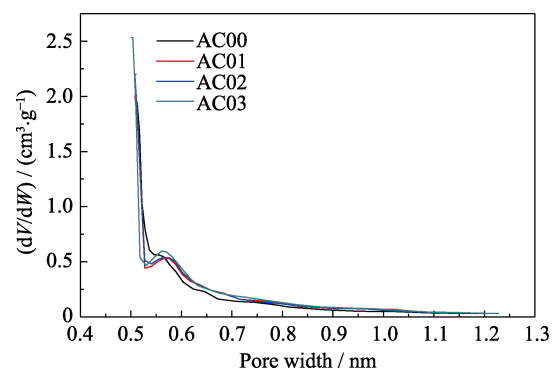


图 6 不同浓度乙酸处理丝光沸石的 H-K 孔径分布图
Fig. 6 H-K differential pore volume of HMOR zeolites treated with different concentrations of acetic acid

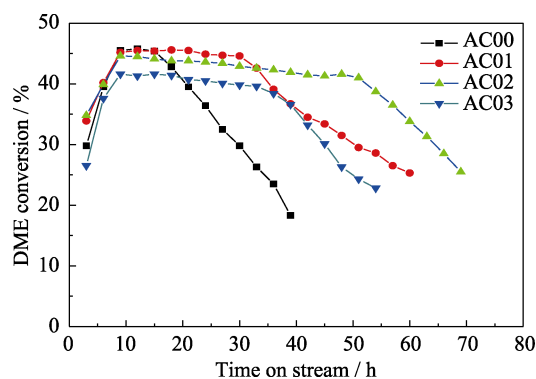


图 7 不同浓度乙酸处理丝光沸石失活曲线

Fig. 7 Inactivation curves of HMOR zeolites treated with different concentrations of acetic acid

环中 Al, 并最大限度地保留 HMOR 八元环边袋结构中 Al, 采用 DME 羰基化为探针反应, 考察乙酸溶液处理后 HMOR 催化活性及稳定性。图 7 为不同浓度乙酸处理催化剂的失活曲线, 反映了 DME 转化率在催化剂上随时间变化的情况, 二甲醚转化率随着反应的进行经历了上升期、平稳期及快速失活期, 二甲醚转化率的上升期和二甲醚反应的诱导期有关系, 当催化剂具有一定积碳时, 二甲醚转化率进入平稳期, 催化反应时间内目标产物 MA 选择性大于 98.4%。在本实验条件下, 未经过乙酸溶液处理的催化剂二甲醚平稳期转化率为 45.6%; 反应 18 h 后催化剂活性快速降低; 反应 39 h 时, 二甲醚转化率降低到 18.3%。经过乙酸溶液处理后的催化剂稳定性随乙酸溶液处理浓度发生明显变化。当乙酸溶液浓度为 1 和 3 mol/L 时, 二甲醚平稳期转化率分别为 45.2% 和 43.8%, 与未经过乙酸溶液处理的催化剂相比未见明显变化, 说明 HMOR 八元环边袋结构中的 DME 羰基化活性中心没有减少, 即本处理方法的脱铝最大限度地保留了八元环边袋结构中的 DME 羰基化活性中心的 Al。催化剂的平稳期延长至 33 和 50 h, 平稳期的延长主要由于 HMOR 十二元环中副反应活性中心减少, 降低了催化剂结焦失活, 进一步说明本方法处理的催化剂主要脱除 HMOR 十二元环结构中的 Al。当乙酸溶液处理浓度为 6 mol/L 时, 虽然二甲醚转化率平稳期得到延长, 但是二甲醚平稳期转化率 40.6%, 催化活性降低较多, 说明较高浓度乙酸溶液处理 HMOR 脱铝也会造成八元环边袋结构的脱铝。

3 结论

1) 乙酸溶液处理具有八元环-Na 和十二元环-H 的 MOR 可以选择性地脱除 HMOR 中十二元环孔道

的 T(1)和 T(2)位铝, 减少易于结焦的酸性位点, 延长催化剂寿命, 最大限度地保留八元环边袋结构中的 T(3)和 T(4)位铝, 合适酸浓度脱铝处理并未明显降低催化剂 DME 羰基化活性。

2) 合适的乙酸溶液处理可以使 HMOR 分子筛八元环边袋结构得到疏通, 增大了八元环结构微孔体积和中值孔径, 提高了八元环边袋结构催化活性位的可接近性, 并且有利于产品乙酸甲酯的扩散。

3) 合适的乙酸溶液处理可以重新调变 MOR 分子筛的酸分布, 让强酸和弱酸得到一个更适合二甲醚羰基化反应的分布。

参考文献:

- [1] BHAN A, ALLIAN A D, IGLESIA E. Specificity of sites within eight-membered ring zeolite channels for carbonylation of methyls to acetyls. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, **129(16)**: 4919–4924.
- [2] BHAN A, IGLESIA E. A link between reactivity and local structure in acid catalysis on zeolites. *Accounts of Chemical Research*, 2008, **41(4)**: 559–567.
- [3] CHEUNG P, BHAN A, SUNLEY G J. Site requirements and elementary steps in dimethyl ether carbon catalyzed by acidic zeolites. *Journal of Catalysis*, 2007, **245(1)**: 110–123.
- [4] CHEUNG P, BHAN A, SUNLEY G J, *et al.* Selective carbonylation of dimethylether to methyl acetate catalyzed by acidic zeolites. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, **45(10)**: 1617–1620.
- [5] LIU J, XUE H, HUANG X, *et al.* Dimethyl ether carbonylation to methyl acetate over HZSM-35. *Catalysis Letters*, 2010, **139(1/2)**: 33–37.
- [6] BORONAT M, MARTINEZ-SANCHEZ C, LAW D. Enzyme-like specificity in zeolites: a unique site position in mordenite for selective carbonylation of methanol and dimethyl ether with CO. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130(48)**: 16316–16323.
- [7] BORONAT M, MARTINEZ C, CORMA A. Mechanistic differences between methanol and dimethyl ether carbonylation in side pockets and large channels of mordenite. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, **13(7)**: 2603–2612.
- [8] BLASCO T, BORONAT M, CONCEPCION P. Carbonylation of methanol on metal–acid zeolites: evidence for a mechanism involving a multisite active center. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, **46(21)**: 3938–3941.
- [9] SANO T, WAKABAYASHI S, OUMI Y. Synthesis of large mordenite crystals in the presence of aliphatic alcohol. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2001, **46(1)**: 67–74.
- [10] OZIN G A, KUPERMAN A, STEIN A. Advanced zeolite, materials science. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1989, **28(3)**: 359–376.
- [11] COX S D, GIER T E, STUCKY G D. Inclusion tuning of nonlinear optical materials: switching the SHG of *p*-nitroaniline and 2-methyl-*p*-nitroaniline with molecular sieve hosts. *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110(9)**: 2986–2987.
- [12] YANG YI-QING, KONG XIOANG-MING, YANG DE-QIN. Study of MOR catalysts using high resolution solid-state NMR. *Chinese Journal of Magnetic Resonance*, 2001, **18(3)**: 243–247.
- [13] HUI X, HUANG X M, SHEN W J. Selective dealumination of

- mordenite for enhancing its stability in dimethyl ether carbonylation. *Catalysis Communications*, 2013, **37**: 75–79.
- [14] CHEN HANG-RONG, ZHOU XIAO-XIA, SHI JIAN-LIN. Research progress on hierarchically zeolites: structural control synthesis and catalytic applications. *Journal of Inorganic Materials*, 2018, **33(2)**: 113–128.
- [15] YANG G H, SAN X G, JIANG N, *et al.* A new method of ethanol synthesis from dimethyl ether and syngas in a sequential dual bed reactor with the modified zeolite and Cu/ZnO catalysts. *Catalysis Today*, 2011, **164(1)**: 425–428.
- [16] LI X G, SAN X G, ZHANG Y, *et al.* Direct synthesis of ethanol from dimethyl ether and syngas over combined H-mordenite and Cu/ZnO catalysts. *ChemSusChem*, 2010, **3(10)**: 1192–1199.
- [17] ZHAO NA, LI XIN-GANG, MA XIN-BIN. Influence of pretreatment and metal cation modification of H-MOR zeolite on performance of DME carbonylation. *CIESC Journal*, 2015, **66(9)**, 3504–3510.
- [18] LIU J L, XUE H F, HUANG X M. Stability enhancement of H-mordenite in dimethyl ether carbonylation to methyl acetate by pre-adsorption of pyridine. *Chin. J. Catal.*, 2010, **31(7)**: 729–738.
- [19] NAGABHATLA VISWANADHAM, MANOJ KUMAR. Effect of dealumination severity on the pore size distribution of mordenite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, **92**: 31–37.
- [20] SANDEEP K SAXENA, NAGABHATLA VISWANADHAM. Enhanced catalytic properties of mesoporous mordenite for benzyl alcohol. *Applied Surface Science*, 2017, **392**: 384–390.
- [21] ADRI N C LAAK, KRIJN P JONG. Mesoporous mordenites obtained by sequential acid and alkaline treatments catalysts for cumene production with enhanced accessibility. *Journal of Catalysis*, 2010, **276**: 170–180.
- [22] KYONG HWAN CHUNG. Dealumination of mordenites with acetic acid and their catalytic activity in the alkylation of cumene. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2008, **11**: 544–550.
- [23] BOVEIR M, ALVAREZ C M, LABORDE M A. Steam and acid dealumination of mordenite: characterization and influence on the catalytic performance in linear alkylbenzene synthesis. *Catal. Today*, 2006, **114**: 217–225.
- [24] ZHANG MING-JIN, YE CHAO-HUI. A multinuclear solid state NMR study on dealumination of MOR by steaming and acid-leaching. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2004, **25(8)**: 1490–1494.
- [25] HUANG S Y, WANG Y, WANG Z Z, *et al.* Cu-doped zeolites for catalytic oxidative carbonylation: the role of B acids. *Applied Catalysis A: General*, 2012, **417–418**: 236–242.
- [26] ASIMA S, MASAOKI H, TADAHIRO F, *et al.* Role of zeolite structure on NO reduction with diesel fuel over Pt supported zeolite catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, **111**: 488–492.
- [27] MIKI N, NAONOBU K. Measurements of acidic property of zeolites by temperature desorption of ammonia. *Catalysis Surveys from Japan*, 1997, **1**: 251–226.
- [28] LIU Y H, ZHAO N, XIAN H, *et al.* Facilely synthesized H-mordenite nanosheet assembly for carbonylation of dimethyl ether. *ACS Appl. Mater. Interf.*, 2015, **7**: 8398–8403.
- [29] WOOLERY G L, KUEHL G H. On the nature of framework B and L acid sites in ZSM-5. *Zeolites*, 1997, **19**: 288–296.
- [30] SUZUKI K, NODA T, NIWA M. IRMS-TPD of ammonia: direct and individual measurement of B acidity in zeolites and its relationship with the catalytic cracking activity. *Journal of Catalysis*, 2007, **250**: 151–160.
- [31] BATES S A, DELGASS W N. Methods for NH₃-TPD titration of B acid sites in Cu-zeolites that catalyze the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃. *Journal of Catalysis*, 2014, **312**: 26–36.
- [32] WANG L, LI W, WENG D. Role of B acidity in NH₃ selective catalytic reduction reaction on Cu/SAPO-34 catalysts. *Journal of Catalysis*, 2015, **324**: 98–106.
- [33] BARZETTI T, SELLI E, MOSCOTTI D, *et al.* Pyridine and ammonia as probes for FT-IR analysis of solid acid catalysts. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1996, **92 (21)**: 1401–1407.