

高稳定性层柱粘土分子筛 的催化性能

高滋* 焦金保

(复旦大学化学系)

本文用酸碱滴定和红外光谱等方法对新型多孔材料——高稳定性层柱粘土分子筛(简称AIR)的表面酸性,催化活性和选择性进行了测定和研究,发现AIR的催化特性与HY和USY沸石有明显差别。根据实验研究,可以推测,AIR这种新型催化剂材料适用于有效酸强度较弱的大分子酸催化反应。

层柱分子筛是一类新型多孔材料,适宜于用作烃类转化催化剂,吸附剂和催化剂载体。这类材料的优点是原料便宜,制造工艺简单,孔径大而可调,有表面酸性和离子交换性能,但是其致命弱点是热稳定性和水热稳定性差,因而未能在工业上广泛应用。近年来北京石油化工科学研究院利用我国天然资源,合成了一种高稳定性的层柱粘土分子筛,经800°C水蒸汽处理17小时,尚能保持稳定,已在国内外申请专利^[1]。

本文用酸碱滴定和红外光谱方法对这种层柱粘土分子筛(简称AIR)的表面酸位数量,强度分布和类型进行了测定,并且选择了一系列典型的酸催化反应和各种不同大小和结构分子的裂解反应,考察了AIR对这些反应的催化活性和选择性。将所得结果与HY和USY沸石进行了比较,发现AIR的催化特性与HY和USY沸石有明显的差别。

实 验

一、样品

本文所用的层柱粘土分子筛(AIR)由北京石油化工研究院提供,合成方法见专利,^[1]样品的层间距为8.9 Å。HY沸石由NaY经NH₄Cl交换制得,USY沸石由NH₄Y经高温水蒸汽处理制得。各种样品的化学分析及XRD相对结晶度数据见表1。

表1 样品的化学组成和结晶度

Table 1 Chemical composition and crystallinity of the samples

Sample	Na ₂ O/wt%	Al ₂ O ₃ /wt%	SiO ₂ /wt%	Si/Al	Relative crystallinity(%)
AIR	2.10	39.20	43.80	0.95	—
HY	1.57	16.11	49.35	2.59	95
USY	0.16	17.30	58.30	2.86	68

1987年9月14日收到初稿,1988年5月3日收到修改稿。

二. 实验方法

1. 酸碱滴定法 样品事先研磨至 200 目以下, 在 400°C 马弗炉中焙烧 4 小时, 然后进行滴定, 详细实验步骤见文献^[2, 3]。

2. 红外光谱法 用 PE 983G 型光谱仪记录样品的红外图谱。样品制成自支持薄园片, 在 450°C 和 10^{-4} - 10^{-5} Torr 下抽空 5-6 小时, 然后在 200°C 下吸附吡啶至平衡, 再在不同的温度下抽空脱附后, 记录吡啶吸附图谱。

3. 催化活性评价 采用脉冲微反装置, 催化剂装填量为 10-100mg。反应温度控制精度 $\pm 1^\circ\text{C}$, 反应产物以色谱法检测。反应物为化学纯试剂, 载气为 H_2 。

结果与讨论

一. 表面酸性测量 用正丁胺滴定法测定的样品总酸量数据列于表 2。AIR 的总酸量为 0.45mmole g^{-1} , 比 HY 和 USY 沸石小 4-5 倍。用 Hammett 指示剂法测定的样品酸强度分布情况见图 1。不同条件处理的 AIR 和 HY 沸石的酸强度分布情况十分类似, 有两个极大值, 相当于 $\text{H}_0 = -3.0$ - -0.8 和 $\text{H}_0 = 3.3$ - 4.8 的中强酸位和弱酸位, 只是 HY 沸石的表面酸位尤其是中强酸位比 AIR 多。而 USY 则与它们不同, 在 $\text{H}_0 = -8.2$ - -5.6 处还出现另一个极大值。目前许多人认为这种强酸位的出现与沸石的脱铝有关^[4]。

表2 滴定法测定的样品表面总酸量
Table 2 Surface acidity by titration method

Sample	Heat treatment	Total acidity mmole g^{-1}
AIR ₁	650°C, 4 h	0.44
AIR ₂	650°C, 100% steam, 4 h	0.43
AIR ₃	750°C, 100% steam, 4 h	0.48
HY	400°C, 4 h	2.32
USR	400°C, 4 h	1.97

二. 红外吡啶吸附光谱 AIR₁ 在红外羟基区域的图谱见图 2。真空处理前在 3640cm^{-1} 处有一对应于粘土结构羟基的吸收峰^[5], 在 3400cm^{-1} 处有一宽峰, 可能是物理吸附水的羟基峰。经 450°C 抽空 5 小时后, 出现四个羟基峰, 位置在 3671 、 3641 、 3508 和 3474cm^{-1} 处。样品吸附吡啶以后, 3508 和 3474cm^{-1} 两个峰明显减少, 而其它两个峰不变。前者可能属于柱子上的羟基, 而后者可能属于粘土板上的羟基, 是吡啶分子不能接近的。AIR₂ 和 AIR₃ 的羟基 IR 谱与 AIR₁ 是类似的。

AIR₁ 吸附吡啶前后在 1700 - 1300cm^{-1} 范围的 IR 谱见图 3。可以看到代表 B 酸的 1540cm^{-1} 峰极小, 而代表 L 酸的 1450cm^{-1} 峰较大, 且随吡啶脱附温度升高而逐渐减小。样品在 1450cm^{-1} 处的红外吸收率与脱附温度的关系见图 4。AIR₂ 和 AIR₃ 的情况与 AIR₁ 类似, 只是它们的 1450cm^{-1} 峰略小, 而 1540cm^{-1} 峰略有增加。

上述结果说明 AIR 样品的表面酸位主要是 L 酸, 来源于氧化铝柱子上的 OH 基。这一点与 HY 和 USY 沸石是不同的。HY 沸石的表面酸位主要是 B 酸, 而 USY 沸石则既有 B 酸, 又有 L 酸^[6]。

三. 典型酸催化反应活性 本文选择了异丙苯裂解, 环己烯转化和异丙醇脱水等三种典型的酸催化反应对样品进行考察。根据文献报导, 这三种反应所需要的催化剂有效酸强度分别为强酸, 中强酸和弱酸^[7, 8]。考察 AIR₁ 对这些反应的催化性能, 可以进一步验证其表面酸

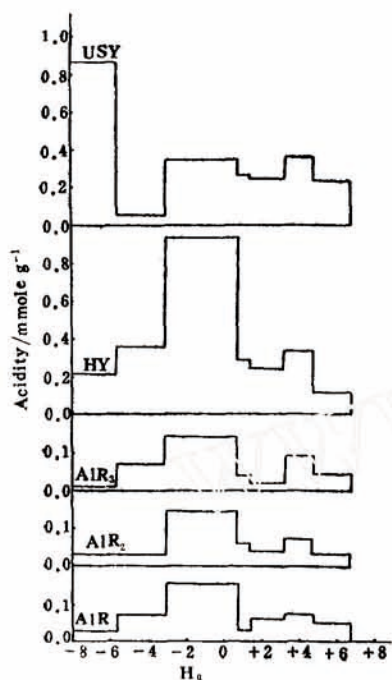


图1 酸强度分布图
Fig. 1 Acid strength distribution

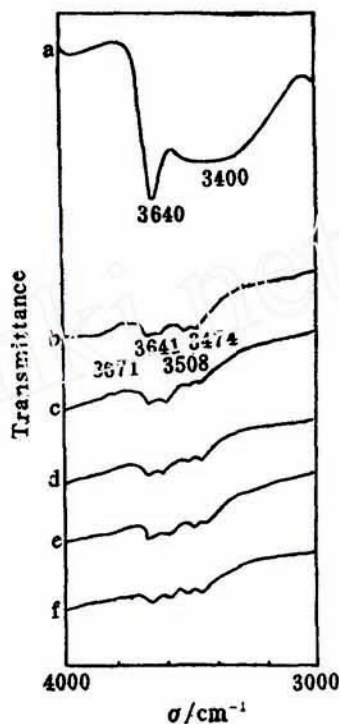


图2 AlR₁的IR谱
Fig. 2 IR spectra of AlR₁
a. before evacuation
b. after evacuated at 450°C
c, d, e, f. after pyridine desorption at 200, 300, 400 and 450°C

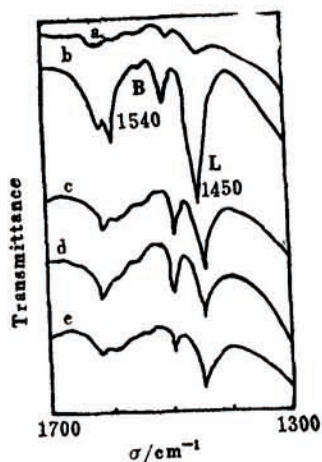


图3 AlR₁的吡啶吸附IR谱
Fig. 3 Pyridine adsorption spectra of AlR₁
a. after evacuated at 450°C
b, c, d, e. after pyridine desorption at 200, 300, 400 and 450°C

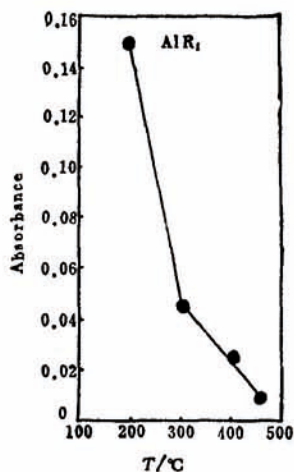


图4 1450cm⁻¹吸收率与脱附温度的关系
Fig. 4 Absorbance at 1450cm⁻¹ vs desorption temperature

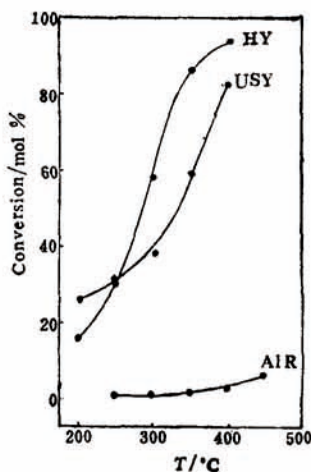


图5 异丙苯裂解活性
Fig. 5 Cumene cracking activity

性及酸催化反应能力。

1. 异丙苯裂解 图5所示为AIR₁, HY和USY在不同温度下的异丙苯裂解活性。由图可知,虽然AIR₁的酸量比HY和USY小4—5倍,但对异丙苯裂解的催化活性却比HY和USY低得多,说明异丙苯裂解不仅需要强酸,而且可能需要的是B酸^[8]。

2. 环己烯转化 在H₂气氛中,环己烯在样品上发生骨架异构化、氢转移和氢解反应,生成环己烷,甲基环戊烷和各种裂解产物。不同温度下,AIR, HY和USY样品上环己烯转化反应的情况见图6。HY和USY沸石的催化活性比AIR₁大,如以250°C时环己烯的转化率相比较,则HY和USY的活性是AIR₁的5倍左右。同时,它们的选择性亦有差别。AIR₁的产物中环己烷比甲基环戊烷多,表明氢转移反应比骨架异构化容易进行。而HY和USY的产物则随反应温度而变化,低温时与AIR₁相同,也是环己烷占优势,但随着温度升高,甲基环戊烷逐渐占优势。可能是由于在HY和USY上骨架异构化反应的活化能比氢转移反应大,因而骨架异构化反应的选择性随温度升高而急剧增加。

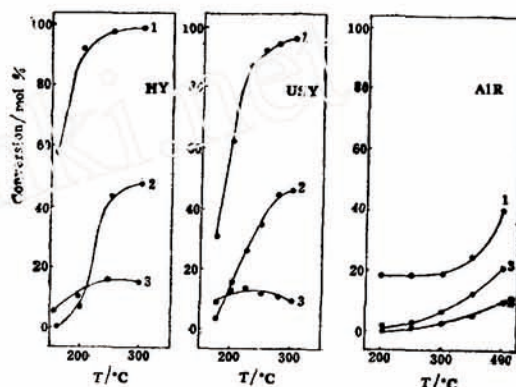


图6 环己烯转化活性
Fig. 6 Cyclohexene conversion activity

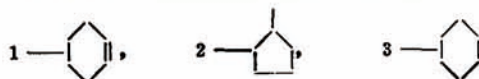


图7为H₀ ≤ +3.3的表面酸量与250°C时样品催化活性之间的关系。可以看到环己烷和甲基环戊烷的产率以及环己烯的转化率与催化剂酸量之间存在近似的线性关系。此结果证实了文献提出的环己烯转化反应的有效酸强度为H₀ ≤ +3.3的说法。而且还说明酸类型对环己烯转化反应影响不大,环己烯的氢转移,骨架异构化和氢解在B酸和L酸位上均能进行。

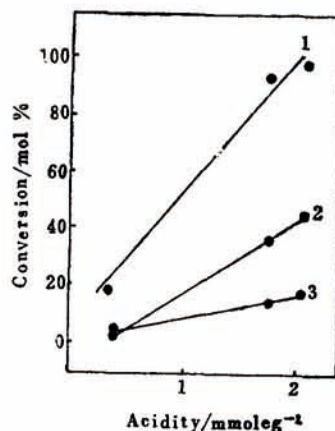


图7 反应活性与表面酸性
Fig. 7 Activity vs acidity
(T = 250°C)
1、2、3同上图

3. 异丙醇脱水 图8所示为不同温度下AIR₁, HY和USY对异丙醇脱水反应的活性。由于HY和USY与AIR₁的活性差别较大,为了比较起见,实验时HY和USY上异丙醇的进样量(5μl)为AIR₁(1μl)的5倍。由图可以看到HY和USY的活性仍然比AIR₁高很多,但是随着温度升高,AIR₁的活性也增加很快。实验结果说明B酸和L酸对异丙醇脱水反应均有活性。如果反应条件合适,AIR₁对这类弱酸性催化反应是良好的催化剂。但是另一方面,虽然异丙醇脱水是弱酸性催化反应,看来似乎酸强度越高对反应还是有利的,所以其催化活性次序为USY > HY > AIR₁。

四、其他大小和结构不同的烃类分子裂解反应

1. 十氢萘裂解 十氢萘分子直径为7.5 Å,比异丙苯(6.8 Å)大。它有顺反两种

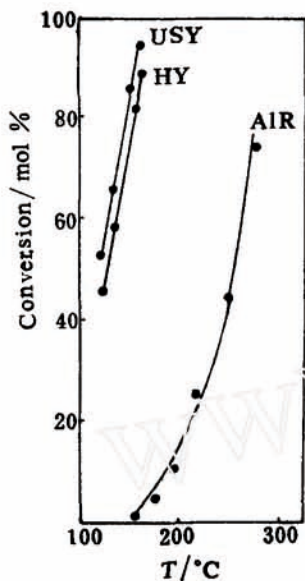


图8 异丙醇脱水活性
Fig. 8 Isopropyl alcohol dehydration activity

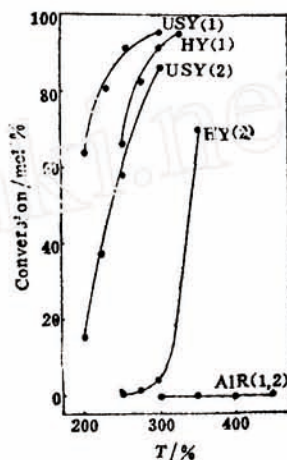


图9 十氢萘裂解活性
Fig. 9 Decahydronaphthalene cracking activity
1—顺式, 2—反式

异构体。图9所示为不同温度下两种异构体的裂解活性。AIR₁对顺反两种异构体的裂解活性很低, 几乎接近于零, 而USY和HY沸石的活性要高得多。由此推测十氢萘的开环裂解比异丙苯的侧链断裂需要更强的酸位。同时, 图9还说明在各种温度下顺式十氢萘均比反式

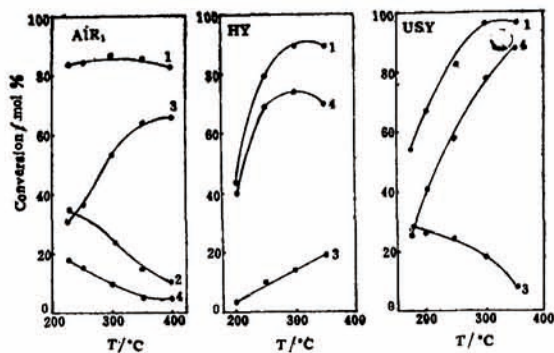
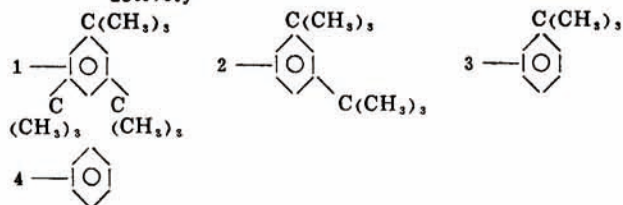


图10 1, 3, 5-三叔丁基苯裂解活性
Fig. 10 1, 3, 5-Tri-tert-butylbenzene cracking activity



十氢萘容易裂解, 这是因为顺式分子具有扭曲张力, 能量状态比较高的缘故。

2. 1, 3, 5-三叔丁基苯裂解:

图10所示为AIR₁, HY和USY上1, 3, 5-三叔丁基苯的裂解反应活性数据。低温时AIR₁上1, 3, 5-三叔丁基苯的转化率高于HY和USY, 高温时三种样品的活性不相上下。同时, 三种样品的催化裂解产物亦不相同。AIR₁上主要产物为叔丁基苯和1, 3-二叔丁基苯, 还有少量的苯, 随着温度升高, 产物中叔丁基苯增加, 而1, 3-二叔丁基苯和苯减少。HY和USY沸石上的主要产物为苯, 还有少量的叔丁基苯, 产物中未发现有1, 3-二叔丁基苯。

显然,与异丙苯和十氢萘相比,1,3,5-三叔丁基苯的裂解反应情况很不相同。1,3,5-三叔丁基苯分子直径为 9.4 \AA ,比Y沸石的孔径 7.4 \AA 要大。在低温下1,3,5-三叔丁基苯很难进入Y沸石晶内孔道,因而沸石晶内酸性位不能发挥作用,影响了反应的活性

AIR₁的层间距比Y沸石孔径大,1,3,5-三叔丁基苯恰好能较自由地进入其层间,因此虽然AIR₁的酸位比Y沸石少,但能充分发挥作用,反应活性反比HY和USY高,另外,1,3,5-三叔丁基苯分子上三个叔丁基的稳定性不同,第一、二个叔丁基比第三个叔丁基容易断裂。HY和USY沸石酸性强,表面酸位多,晶内空穴小,增加了空间位阻效应,三个叔丁基同时断裂的机会较大,因而反应产物以苯为主。与之相反,AIR₁的酸性弱,表面酸位密度低,晶内孔穴大,空间位阻效应小,因而容易形成1-叔丁基苯和1,3-二叔丁基苯。

对大分子的高裂解活性是层柱粘土分子筛有别于沸石分子筛催化剂的一种可贵的特性,可以加以利用。而且其产生原因单纯地用表面酸性难以圆满解释,值得进一步深入探讨。

结 论

本文所研究的高稳定性层柱粘土分子筛是一种大孔弱酸性催化材料。其表面酸位浓度约为 $0.45 \text{ mmole} \cdot \text{g}^{-1}$,比HY和USY沸石低4—5倍,而且主要是来源于层间氧化铝柱子上的弱和中强的L酸位,B酸位浓度很低。因而它的酸催化反应特性与HY和USY比较,有明显的差别。对弱酸位和中强酸位催化的反应如异丙醇脱水和环己烯转化,AIR₁有催化作用,但是活性低于HY和USY沸石。对强酸位催化的反应如异丙苯裂解和十氢萘开环裂解,AIR₁的活性很低。然而对分子直径与AIR层间距接近的1,3,5-三叔丁基苯的脱烷基反应,AIR₁却显示出比HY和USY更高的活性,而且产物分布亦与HY和USY有所不同,有利于形成1-叔丁基苯和1,3-二叔丁基苯。根据上述特点,可以推测AIR这种新型催化材料适用于有效酸强度较弱的大分子酸催化反应。

作者感谢中国石油总公司北京石油化工科学研究院为本工作提供层柱粘土分子筛样品并给予经费资助。

参 考 文 献

- [1] Eur. P., 0197012, A 2, 1986
- [2] 复旦大学化学系催化组,石油化工,1975,4,379.
- [3] Benesi, H. A., *J. Phys. Chem.*, 1957, 61, 970.
- [4] Pine, L. A., Maher, P. J. and Wachter, W. A., *J. Catal.*, 1984, 85, 466.
- [5] Occelli, M. L. and Tindwa, R. M., *Clays and Clay Minerals*, 1983, 31, 22.
- [6] Rabo, J. A. (Ed.), "Zeolite Chemistry and Catalysis", Chapter 3, A. C. S. Monograph, 1976.
- [7] 余励勤等,催化学报,1985,6,136.
- [8] Tanabe, K., "Solid Acids and Bases," Kodansha, Tokyo, 1970.
- [9] Jacobs, P. A., "Carboniogenic Activity of Zeolites", Elsevier, N. Y., 1977.

CATALYTIC PERFORMANCE OF PILLARED INTERLAYERED CLAY MOLECULAR SIEVE WITH HIGH THERMAL STABILITY

Gao Zi* Jiao Jintao

(Chemistry Department, Fudan University)

ABSTRACT

The surface acidity of a kind of pillared interlayered clay molecular sieve with high thermal and hydrothermal stabilities (AIR) has been studied using titration and IR methods, and the experimental data obtained have been compared with that of HY and USY zeolites. The acid site density of AIR amounts to about $0.45 \text{ mmole g}^{-1}$, which is 4—5 times less than that of HY and USY zeolites. There are two maximums on the acid strength distribution curve of AIR corresponding to two types of acid sites with medium ($H_0 = -3.0-0.8$) and weak ($H_0 = 3.3-4.8$) acid strengths. In comparison with AIR, HY has more acid sites with medium acid strength and USY has additional acid sites with strong acid strength ($H_0 < -5.6$). IR pyridine adsorption spectra of AIR show that the acid sites on AIR are mainly Lewis acid sites from the alumina pillars.

The catalytic behavior of pillared interlayered clay molecular sieve was compared with those of HY and USY zeolites. For acid-catalyzed reactions such as dehydration of isopropanol and conversion of cyclohexene, in which acid sites with weak and medium acid strengths take the part of active sites, the activities of AIR are lower than that of HY and USY. For cracking of cumene and decalin which are known as reactions catalyzed by strong acid sites the activities of AIR are almost negligible. The activity of AIR towards dealkylation of bulky molecules as 1,3,5-tri-tert-butylbenzene (9.4 \AA) increases sharply and becomes comparable with HY and USY, and the product distributions of the three catalysts are different. This increase in activity and change in selectivity are unique to pillared interlayered clay molecular sieves.