

文章编号: 1001-8719(2023)06-1231-11

高温水蒸气热处理对 H-MOR 分子筛骨架铝稳定性的影响

刘冲^{1,2}, 徐舒涛¹, 魏迎旭¹, 刘中民^{1,2}

(1. 中国科学院大连化学物理研究所 低碳催化技术国家工程研究中心, 辽宁 大连 116023; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: H-MOR 分子筛是目前已发现的分子筛类催化剂中最具活性和选择性的二甲醚羰基化反应催化剂。在实际工业应用中, H-MOR 分子筛往往不可避免地发生脱铝现象, 导致分子筛 Brønsted 酸量降低, 从而降低分子筛的二甲醚羰基化反应活性。通过一维和二维固体核磁共振实验研究了高温(700 °C)、不同水蒸气处理时间下 H-MOR 分子筛的物化性质及骨架铝的稳定性。随着水蒸气处理时间的增加, H-MOR 分子筛脱铝程度加剧, Brønsted 酸量下降。H-MOR 存在四配位铝物种 Al(IV)-1、Al(VI)-2 及六配位铝物种 Al(VI)。高温水蒸气处理后, 出现新的铝物种 Al(V) 信号。H-MOR 在经过水蒸气处理后, 骨架四配位铝物种 Al(IV)-1 先转变为扭曲四配位铝物种 Al(IV)-2, 接着转变为五配位铝物种 Al(V) 和六配位铝物种 Al(VI), 进一步转变为铝的氧化物。

关键词: H-MOR; 固体核磁共振; 水蒸气处理; 骨架铝; 稳定性

中图分类号: TQ426.94 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1001-8719.2023.06.002

Effect of High Temperature Steam Heat Treatment on the Framework Aluminum Stability of H-MOR Zeolite

LIU Chong^{1,2}, XU Shutao¹, WEI Yingxu¹, LIU Zhongmin^{1,2}

(1. National Engineering Research Center for Low Carbon Catalytic Technology, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: H-MOR zeolite is the most active and selective catalyst for the carbonylation of dimethyl ether among the zeolite catalysts that have been found so far. In practical industrial applications, the dealumination of H-MOR zeolites is inevitable in most cases, which results in a decrease in Brønsted acid amount, thus reducing the dimethyl ether activity of zeolites. The physical and chemical properties of H-MOR zeolite and the stability of framework aluminum were investigated by 1D and 2D solid-state nuclear magnetic resonance (NMR) experiments at high temperature (700 °C) and different steam treatment time. With the increase of steam treatment time, the dealumination degree of H-MOR zeolite was intensified, and the Brønsted acid amount decreased. There are tetra-coordinated aluminum species Al(IV)-1 and Al(VI)-2 and hexa-coordinated aluminum species Al(VI) in H-MOR. After high temperature steam treatment, new aluminum species Al(V) signals appear. After H-MOR is treated with steam, the framework tetra-coordinated aluminum species Al(IV)-1 is first transformed into twisted tetra-coordinated aluminum species Al(IV)-2, then into the penta-

收稿日期: 2023-02-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(21972142, 22022202, 22241801, 21991092, 21991090, 22288101)、大连市杰出青年基金项目(2021RJ01)和中国科学院先导专项(XDA21030200)资助

第一作者: 刘冲, 男, 硕士研究生, 从事 MOR 分子筛骨架铝稳定性研究, E-mail: liuchong@dicp.ac.cn

通讯联系人: 徐舒涛, 男, 研究员, 博士, 从事原位固体核磁共振在分子筛催化反应中的应用研究, Tel: 0411-84379942, E-mail: xushutao@dicp.ac.cn

coordinated aluminum species Al(V) and hexa-coordinated aluminum species Al(VI), and further into oxides of aluminum.

Key words: H-MOR; solid-state nuclear magnetic resonance (NMR); steam treatment; framework aluminum; stability

分子筛是一种由硅氧四面体和铝氧四面体通过氧桥连接而成的具有特殊孔道结构和酸性性质的晶体材料, 长期以来, 在催化领域发挥了极大的作用^[1-5]。H-MOR 分子筛上二甲醚(DME)羰基化制乙酸甲酯(MA)以及乙酸甲酯(MA)加氢制备乙醇工艺, 实现了对煤炭资源的高效清洁利用, 近年来备受关注^[6]。2006 年, H-MOR 分子筛首次被报道具有优异的二甲醚羰基化反应活性^[7]。Iglesia 等^[8]分别考察了丝光沸石分子筛中八元环和十二元环孔道内二甲醚羰基化反应的活性, 发现二甲醚羰基化反应速率与八元环孔道中 Brønsted (B)酸密度成正比。Corma 等^[9]通过理论计算对丝光沸石分子筛不同活性位点上的二甲醚羰基化活性进行了详细研究, 发现当铝原子位于八元环孔道内 T3 位置时二甲醚羰基化反应的选择性更高。Shen 等^[10]通过分步晶化法合成了片状结构的 MOR 分子筛, 利用二维固体核磁技术和理论计算, 发现八元环孔道的铝原子富集在 T3 位点; 此外, 位于八元环孔道内的 T4 酸性位也具有催化作用, 但其活性只有 T3 位的 1/4, 证明了 T3 位在催化二甲醚羰基化反应中的主导作用。此外, 研究学者们还通过各种手段对 H-MOR 分子筛进行了一系列的改性, 找出可提高其活性和稳定性的方法^[11-17]。2017 年 1 月, 由中国科学院大连化学物理研究所开发的全球首套 10^5 t/a 煤基乙醇工业示范项目打通全流程, 生产出合格的无水乙醇; 2022 年 9 月, 全球规模最大的煤基乙醇项目(乙醇产量 5×10^5 t/a)在中国陕西省投产成功。

MOR 分子筛具有 4 个晶体学不等价阳离子位点和 10 个氧位点, 其沿[001]方向存在着椭圆形的十二元环直孔道($0.67 \text{ nm} \times 0.70 \text{ nm}$)和八元环窄孔道($0.28 \text{ nm} \times 0.57 \text{ nm}$), 两者由[010]方向上的八元环孔道($0.34 \text{ nm} \times 0.48 \text{ nm}$)进行连接, 通常称其为侧口袋^[6,18-19]。MOR 分子筛上二甲醚羰基化反应机理可以通过红外光谱^[20]、固体核磁共振^[21]和理论计算^[22]等多种方法进行广泛研究。分子筛具有的催化性能主要取决于其本身的骨架硅/铝比以及独特的孔道结构。分子筛的骨架硅/铝比与分子筛的水热稳定性、物化性能、酸性及催化活性密切相

关^[11,23]。因而通过直接合成或后处理来改变分子筛的骨架硅/铝比, 从而调控其性质和功能, 在分子筛催化研究中是常见且有效的方法。

水蒸气处理分子筛是目前较为常见的一种脱铝方法。分子筛发生脱铝后, 分子筛的骨架硅/铝比会增加, 在脱铝过程中, 由于脱铝反应的特殊环境, 可能会造成骨架的缺陷, 甚至骨架坍塌, 还会产生新的骨架铝物种或不同类型的非骨架铝物种。新产生的铝物种存在于分子筛孔道内或分子筛表面, 会改变分子筛的性质和功能, 尤其是与结构紧密相连的酸性、水热稳定性和催化性能^[23-26]。这些结果的产生与所用脱铝方法和条件密切相关。因此研究分子筛的水热稳定性等有助于进一步研究分子筛的催化性能。固体核磁共振技术是提供分子筛结构和酸性分布的有力工具。¹H 和 ²⁷Al MAS NMR 实验能够区分分子筛中不同铝羟基以及不同配位状态下的铝物种, ²⁷Al MQ MAS NMR 和 ¹H-¹H DQ-SQ NMR 实验能够进一步观察它们的空间邻近性^[26-27]。

笔者前期的工作研究了不同焙烧温度($450 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$)下 MOR 分子筛的骨架铝分布情况以及二甲醚羰基化性能, 发现随着焙烧温度的上升($>500 \text{ }^\circ\text{C}$), 分子筛样品的局部环境发生了脱铝现象, 产生了明显的缺陷羟基以及 B 酸量的下降, 且随着温度的升高, 二甲醚羰基化反应性能下降^[28]。本研究主要通过固体核磁共振技术分析高温水蒸气处理对 H-MOR 分子筛的骨架铝稳定性的影响, 探究骨架铝到非骨架铝的动态演变机理。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

实验用原料为纯 Na-MOR 分子筛($n(\text{Si})/n(\text{Al})=8$, 含有模板剂), 购自南开分子筛催化剂厂; 硝酸铵(NH_4NO_3), 分析纯, 购自天津市科密欧化学试剂有限公司。

1.2 催化剂的制备

首先, 将 Na-MOR 分子筛置于马弗炉中, 以升温速率 $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 程序升温至 $550 \text{ }^\circ\text{C}$, 焙烧 6 h, 以除去模板剂。然后, 在浓度为 1 mol/L 的 NH_4NO_3

水溶液中进行离子交换,水浴温度为 80 °C,交换 3 次,每次 2 h,离心后于干燥箱中干燥 12 h,得到 NH₄-MOR 分子筛。将 NH₄-MOR 分子筛置于管式炉中,在流动的干燥空气中(100 mL/min)由室温(25 °C)升温程序升温至 550 °C,保持 4 h,即可得到 H 型分子筛 H-MOR。H-MOR 样品在 N₂(100 mL/min)气氛、700 °C 水蒸气下分别处理 10、30、60、120 min,根据不同的水蒸气处理时间制备得样品分别命名为 H-MOR-X(X 为 10、30、60、120)。

1.2 催化剂的表征

采用荷兰帕纳科公司 X'Pert PRO 型 X 射线粉末衍射仪获取样品的 XRD 谱图。测试条件为:Cu 靶, K α 线辐射源,波长为 0.15418 nm,工作电压 40 kV,工作电流 40 mA,扫描范围为 5°~60°,扫描速率为 5°/min。通过日本日立公司的 Hitachi SU8020 型扫描电子显微镜(SEM)观察样品的形貌。测试前需要将样品分散至导电胶上,抽真空。一般测试条件为:加速电压 2 kV,电流 10 mA,工作距离 6 mm。

实验采用瑞士 Bruker 公司生产的 Bruker Advance NEO 500(11.7 T)和 Bruker Advance III 600(14.1 T)进行固体核磁表征。采用 Bruker Advance NEO 500(11.7 T)进行一维固体核磁实验¹H、²⁹Si、²⁷Al MAS NMR 测试。¹H MAS NMR 谱图采用 3.2 mm H-X-Y 三共振探头进行测试,采用单脉冲序列,转速为 20 kHz,功率为 48 W, $\pi/2$ 脉冲宽度为 3.8 μ s,脉冲时间间隔 100 s,采样次数为 8 次,化学位移参考金刚烷($\delta=1.74$)。样品测试之前需要真空环境脱水,在真空条件($<10^{-3}$ Pa)下保持温度 420 °C 脱水 12 h 以上。以金刚烷作为外标物,对分子筛样品的 B 酸量进行定量。²⁷Al MAS NMR 和²⁹Si MAS NMR 谱图采用 4 mm H-X 双共振探头进行测试。其中,²⁷Al MAS NMR 采用 onepulse 序列,功率为 88 W, $\pi/12$ 脉冲宽度为 0.39 μ s,采样间隔为 1 s,化学位移参考 1 mol/L Al(NO₃)₃ 水溶液($\delta=0$)。²⁹Si MAS NMR 采用高功率质子去耦序列,转速为 8 kHz,功率为 130 W,采样间隔为 10 s, $\pi/4$ 脉冲宽度为 2.2 μ s,采样次数为 512 次,化学位移参考高岭土($\delta=-91.5$)。采用 DMFIT 中高斯-洛伦兹(Gaussian-Lorentz)线型对 3 种谱图进行去卷积拟合^[29]。其中²⁹Si MAS NMR 谱可直接按照式(1)计算骨架 $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ 。

$$\frac{n(\text{Si})}{n(\text{Al})} = \frac{I_4 + I_3 + I_2 + I_1 + I_0}{I_4 + 0.75I_3 + 0.5I_2 + 0.25I_1} \quad (1)$$

式中, I_i (i 为 0、1、2、3、4)为²⁹Si MAS NMR 谱中 Si(i Al)信号峰拟合后的峰面积。

采用 Bruker Advance III 600(14.1 T)进行二维固体核磁实验²⁷Al MQ MAS NMR 和¹H-¹H DQ-SQ 实验测试,采用 3.2 mm H-X-Y 三共振探头。²⁷Al MQ MAS NMR 实验采用 mp3qzqf 序列,转速为 20 kHz,弛豫时间为 0.5 s,激发脉冲宽度为 4.5 μ s,转化脉冲宽度为 1.5 μ s,选择性脉冲宽度为 17.5 μ s。¹H-¹H DQ-SQ 实验测试的样品同样需要在真空条件($<10^{-3}$ Pa)下保持温度 420 °C 脱水 12 h 以上。采用 pc72 daswf 序列,弛豫时间为 2 s。

2 结果与讨论

2.1 高温水蒸气处理前后 H-MOR 分子筛的物化性质

2.1.1 XRD 和 SEM 表征结果

为了考察高温水蒸气处理前后 H-MOR 分子筛宏观晶体结构的变化,进行了 XRD 表征测试,结果如图 1 所示。从图 1 可以看出,H-MOR 分子筛以及水蒸气处理后的样品 H-MOR-X(X 为 10、30、60、120)均出现了明显的 MOR 分子筛特征衍射峰。为了进一步考察高温水蒸气处理对 H-MOR 分子筛晶体结构的影响,选取了 9.8°、19.6°、22.4°、25.7°、26.4°(分别对应于(200)、(330)、(150)、(202)和(350)晶面)5 个特征衍射峰作为标准,以 H-MOR 的相对结晶度定义为 100%,通过样品衍射峰的面积与初始 H-MOR(参考样品)的面积之比来

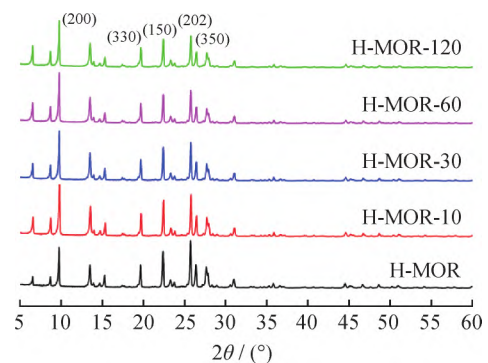


图 1 H-MOR 及 700 °C 水蒸气处理不同时间后样品的 X 射线衍射图

Fig 1 XRD patterns of H-MOR zeolites after steam treatment at 700 °C for various time periods

评估样品的相对结晶度(C_{XRD} ,%)^[30]。表 1 为处理后样品的物理化学性质。表 1 为处理后样品的物理化学性质。由表 1 可以看出, H-MOR-10、H-MOR-30、H-MOR-60、H-MOR-120 样品的相对结晶度分别为 103.2%、103.9%、105.4%、101.0%。这说明经过不同时间水蒸气处理后的样品可保持良好的结晶度且相对结晶度略微增加。

利用扫描电镜(SEM)分析了 NH_4 -MOR 以及水蒸气处理前后 H-MOR 分子筛样品的形貌尺寸变化, 结果如图 2 所示。由图 2 可以观察到, 从原始的 NH_4 -MOR 到 H-MOR 分子筛以及水蒸气处理后的样品 H-MOR-X(X 为 10、30、60、120), 其形貌尺寸几乎没有发生变化, 均由尺寸为 200~300 nm 的板状晶体簇集而成。这说明水蒸气处理过程对 MOR 分子筛的形貌没有明显影响, 这与 XRD 结果基本一致。

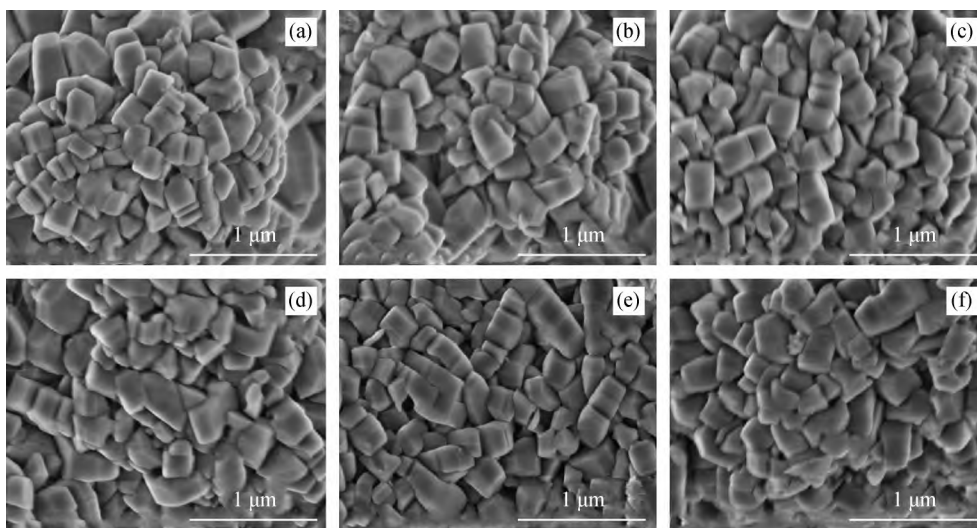


图 2 H-MOR 及 700 °C 水蒸气处理不同时间后样品的扫描电镜照片

Fig 2 SEM images of H-MOR zeolites after steam treatment at 700 °C for various time periods

(a) NH_4 -MOR; (b) H-MOR; (c) H-MOR-10; (d) H-MOR-30; (e) H-MOR-60; (f) H-MOR-120

2.1.2 ^1H 、 ^{29}Si 、 ^{27}Al MAS NMR 表征结果

固体核磁共振技术在分子筛的结构表征、酸性表征以及反应机理方面有着广泛的应用^[31-38]。为了进一步研究水蒸气处理前后 H-MOR 分子筛骨架结构及酸性的变化, 分别进行了 ^1H 、 ^{29}Si 、 ^{27}Al MAS NMR 表征。首先利用 ^{29}Si MAS NMR 和 ^{27}Al MAS NMR 考察了不同时间水蒸气处理后样品的微观结构变化。H-MOR 分子筛以及水蒸气处理后样品 H-MOR-X(X 为 10、30、60、120) 的 ^{29}Si MAS NMR 谱图如图 3 所示。谱图中 δ 为 -99、-102 和

表 1 H-MOR 及 700 °C 下不同时间水蒸气处理后样品的物理化学性质

Table 1 Physicochemical properties of H-MOR zeolites after steam treatment at 700 °C for various time periods

Sample	$C_{\text{XRD}}/\%$	$n(\text{Si})/n(\text{Al})^{1)}$	$\rho/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$		
			Brönsted acid ²⁾	Al-OH	Si-OH
H-MOR	100	10.5	1.17	0.17	0.06
H-MOR-10	103.2	12.3	0.22	0.39	0.05
H-MOR-30	103.9	17.1	0.14	0.35	0.07
H-MOR-60	105.4	20.1	0.11	0.29	0.08
H-MOR-120	101.0	22.1	0.07	0.23	0.07

C_{XRD} —Relative crystallinity degree

1) Framework $n(\text{Si})/n(\text{Al})$, obtained by ^{29}Si MAS NMR experiments; 2) Brönsted acid amount, obtained by ^1H MAS NMR experiments

-106 处信号峰分别归属为 Si(2Al)、Si-OH 和 Si(1Al)物种^[13, 39], δ 为 -112 和 -114.5 处归属为结晶学不等价的 Si(0Al)物种信号^[13-15]。从图 3 可以看出, 随着水蒸气处理时间的增加, Si(1Al)信号峰强度逐渐降低, Si(0Al)信号峰强度逐渐增加, 这意味着样品的骨架结构遭到破坏。通过对谱图进行高斯-洛伦兹分峰拟合, 可以计算得到 H-MOR 分子筛以及水蒸气处理后样品 H-MOR-X(X 为 10、30、60、120) 的骨架 $n(\text{Si})/n(\text{Al})$, 如表 1 所示。可以计算得出, 分子筛的骨架 $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ 由 H-MOR

样品的 10.5 增加到 H-MOR-120 样品的 22.1, 说明水蒸气处理后, H-MOR 分子筛发生脱铝现象, 并且随着水蒸气处理时间的增加, 分子筛脱铝程度逐渐加剧, 分子筛骨架结构受到破坏, 稳定性降低。

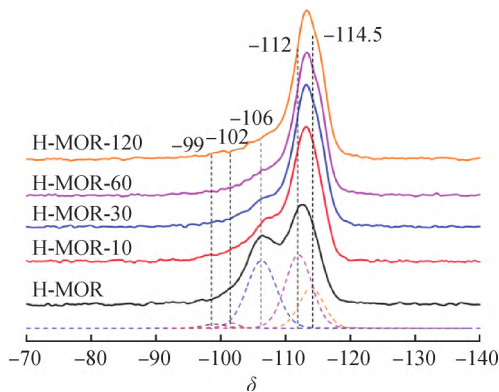


图 3 H-MOR 及 700 °C 下不同时间水蒸气处理后样品的²⁹Si MAS NMR 谱图

Fig 3 ²⁹Si MAS NMR spectra of H-MOR zeolites after steam treatment at 700 °C for various time periods

NH₄-MOR、H-MOR 分子筛以及水蒸气处理后样品 H-MOR-X (X 为 10、30、60、120) 的²⁷Al MAS NMR 谱图, 如图 4 所示。对于 NH₄-MOR 分子筛来说, 只出现了对称性很好的四配位骨架铝 Al(IV)-1 信号峰, 位于 $\delta=55$ 。对于 H-MOR 分子筛, Al(IV)-1 信号峰强度降低伴随一定程度展宽并且对称性降低, 在高场处 (δ 为 40~50) 出现第 2 种四配位骨架铝 Al(IV)-2 信号, 同时观测六配位铝物种 Al(VI) 信号峰, 位于 $\delta=0$ 附近。关于 Al(IV)-2 信号, 相关文献归属为扭曲四配位铝物种, 含有 1 个或多个 Al-OH, 与骨架部分成键^[40-41]。这些说明在焙烧的过程中, 分子筛的骨架结构在微观尺度发生了一定程度的变化。对 H-MOR 分子筛在 700 °C 进行水蒸气处理后 Al(IV)-1 信号强度明显降低, 半峰宽显著增加, Al(IV)-2、Al(V) 和 Al(VI) 物种信号进一步增强, 说明高温水蒸气处理后分子筛的结构发生了更显著的变化。随着水蒸气处理时间的增加, 发现 Al(V) 和 Al(VI) 物种信号更加明显, 可能是由 Al(IV)-2 转化得到。综上, 对 H-MOR 分子筛进行水蒸气处理后, 样品的骨架铝稳定性变差, 发生了骨架铝向非骨架铝的转变, 这与²⁹Si MAS NMR 结论相一致。

利用脱水的样品通过¹H MAS NMR 光谱定量研究了不同时间水蒸气处理后样品的酸性, 结果如

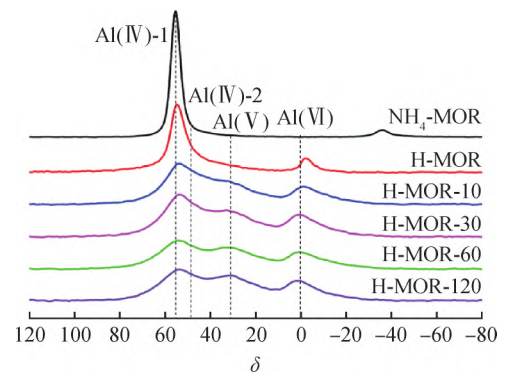


图 4 H-MOR 及 700 °C 下不同时间水蒸气处理后样品的²⁷Al MAS NMR 谱图

Fig 4 ²⁷Al MAS NMR spectra of H-MOR zeolites after steam treatment at 700 °C for various time periods

图 5 所示。 $\delta=3.9$ 处的信号归属于桥式羟基 (B 酸位), 在 $\delta=2.6$ 处的信号峰归属为 Al-OH 物种, 在 $\delta=1.7$ 处的信号峰归属为 Si-OH 物种^[28]。对于 H-MOR 样品, 在 $\delta=6.4$ 处检测到 1 个信号, 为残余的 NH₄⁺, 经过 DMFIT 分峰拟合后, 发现残留的 NH₄⁺ 与 B 酸量的占比约为 1.4%, 因此可以忽略不计, 不影响高温水处理后样品的分峰拟合结果。进一步通过分峰拟合和外标法可以得到分子筛的 B 酸量, 如表 1 所示。对于水蒸气处理前后的 H-MOR 分子筛样品, B 酸量由 H-MOR 的 1.17 mmol/g 下降至 H-MOR-120 的 0.07 mmol/g, 说明经过水蒸气处理后, H-MOR 分子筛样品发生了不同程度的脱铝现象, 这与²⁹Si MAS NMR 以及²⁷Al MAS NMR 表征所得结果相一致。随着水蒸气处理时间的增加, Al-OH 含量先增加后降低。说明 H-MOR 分

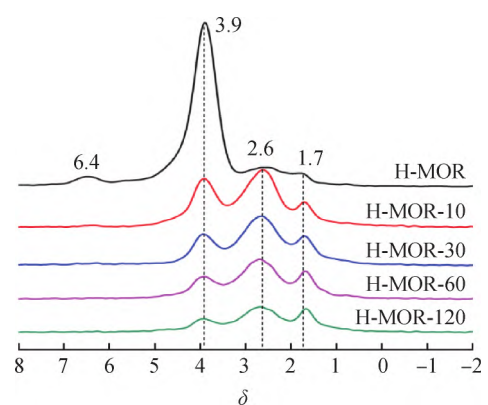


图 5 H-MOR 及 700 °C 下不同时间水蒸气处理后样品的¹H MAS NMR 谱图

Fig 5 ¹H MAS NMR spectra of H-MOR zeolites after steam treatment at 700 °C for various time periods

子筛在初始水蒸气处理时, Al(IV)-1 先是转化为 Al(IV)-2, 产生更多的 Al-OH 物种; 当处理时间增加后, Al(IV)-2 逐渐转化为 Al(V) 物种以及 Al(VI) 物种, 发生脱铝和 Al-OH 缩合反应。通过上述表征发现高温水蒸气处理后分子筛的宏观结构并未受到破坏, 但是微观尺度观测发现骨架 Al 原子发生了明显的脱铝现象, 且随着高温水蒸气处理时间的增加, 脱铝现象逐渐加重, 骨架 $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ 逐渐增加, B 酸量显著降低, 因此可以判断高温水蒸气处

理使样品的 B 酸结构受到明显破坏, 其稳定性显著降低。

2.2 MOR 分子筛脱铝过程的研究

2.2.1 MOR 分子筛铝物种的识别

H-MOR 经过水蒸气处理后, 铝配位状态发生了明显的变化。在脱铝过程中, 骨架铝结构发生了复杂的变化, 因此详细考察水蒸气处理过程中铝配位状态的演变, 有助于理解水蒸气处理对 H-MOR 分子筛骨架铝稳定性的影响。图 6 为 H-MOR 及 700 °C

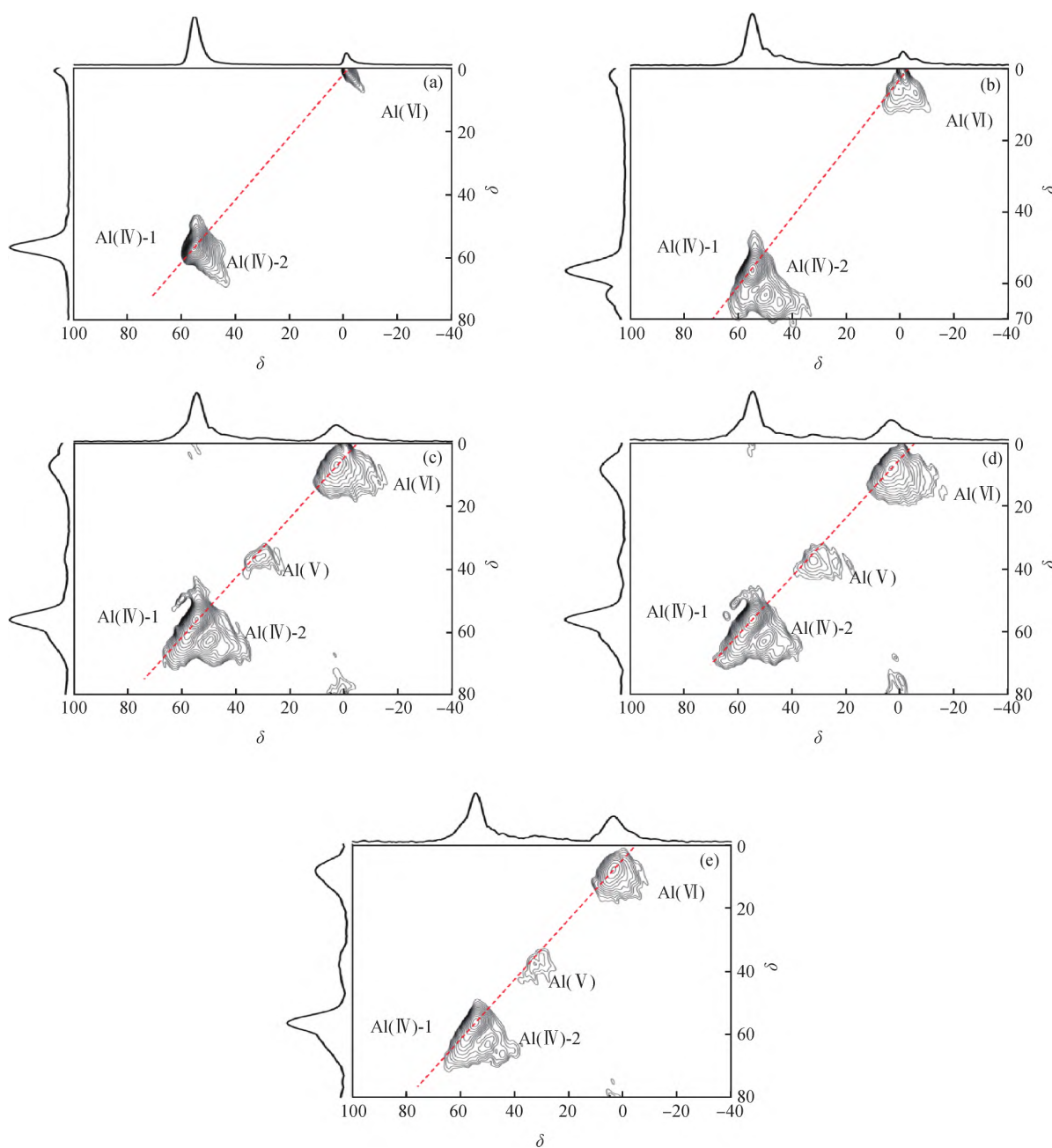


图 6 H-MOR 及 700 °C 下不同时间水蒸气处理后样品的 ^{27}Al MQ MAS NMR 谱图

Fig 6 ^{27}Al MQ MAS NMR spectra of H-MOR zeolites after steam treatment at 700 °C for various time periods

(a) H-MOR; (b) H-MOR-10; (c) H-MOR-30; (d) H-MOR-60; (e) H-MOR-120

下不同时间水蒸气处理后样品的²⁷Al MQ MAS NMR 谱图。水蒸气处理前, H-MOR 显示了3种类型的配位铝, 分别为 Al(IV)-1、Al(IV)-2 和 Al(VI) 物种, 如图 6(a) 所示。经过水蒸气处理 10 min 后, H-MOR-10 出现了更明显的 Al(IV)-2, 同时 Al(VI) 物种也呈现更复杂的分布(如图 6(b) 所示)。随着水蒸气处理时间的增加, Al(V) 信号可以被观测到(如图 6(c)~6(e) 所示), 说明在水蒸气处理过程中 Al(V) 物种有所增加。结合固体核磁共振结果推测, H-MOR 经过水蒸气处理后, Al(IV)-1 物种结构遭受破坏, 形成 Al(IV)-2 物种, Al(IV)-2 物种进一步演化为 Al(V) 和 Al(VI) 物种。此外, 还可以看出, 水蒸气处理后样品的 Al(VI) 物种不同于 H-MOR 样品的 Al(VI) 物种, 具有更宽范围的各向同性化学位移, 说明 Al(VI) 物种同样发生了复杂变化。

2.2.2 MOR 分子筛羟基物种空间邻近性

二维¹H-¹H DQ-SQ NMR 是一种有效的可以检测脱铝分子筛的质子与质子之间(空间距离小于 0.5 nm)的空间邻近效应的方法^[27]。沿对角线(A, A)出现信号代表由具有相同化学位移的质子存在空间邻近性;(A, B)代表非对角线峰, 对应于具有不同化学位移的2个质子之间的相关关系。图7为 H-MOR 分子筛水蒸气处理前后的¹H-¹H DQ-SQ NMR 谱图, 其中 A 代表 B 酸位点(Si-OH-Al), B1 和 B2 代表不同 Al-OH 物种, C 代表 Si-OH, D 代表残余的 NH₄⁺, E 代表非骨架 Al-OH(B2)物种对 B 酸的扰动, F 代表 Al(IV)-2 处骨架 Al-OH(B1)物种对 B 酸的扰动。

H-MOR 水蒸气处理前的¹H-¹H DQ-SQ NMR 谱图如图 7(a) 所示。在 δ 为(1.7, 3.4)处出现第1个自相关峰(C, C), 对应于非酸性 Si-OH 之间的空间邻近性。在 δ 为(3.9, 7.8)处出现第2个很强的自相关峰(A, A), 表明 H-MOR 分子筛中 B 酸位点物种之间存在空间邻近性^[42-43]。在 δ 为(2.6, 5.0)和(2.4, 5.0)处出现了第1对非对角相关峰(B1, B2), 表明 H-MOR 样品存在2种空间相关的 Al-OH 物种, 分别为 B1 和 B2。在 δ 为(3.9, 6.3)和(2.4, 6.3)处出现了第2对非对角相关峰(A, B2), 表明 B 酸位点物种和 Al-OH(B2)物种之间存在空间相关性^[44]。在 δ 为(6.4, 12.8)处出现第3个很强的自相关峰(D, D), 对应于残余的 NH₄⁺ 之间的空间邻近性, 说明 NH₄-MOR 焙烧为 H-MOR 的过程中 NH₄⁺ 没

有焙烧完全, 出现了自相关。此外, 在 δ 为(6.4, 8.8)和(2.4, 8.8)出现了第3对非对角相关峰(D, B2), 代表了残余的 NH₄⁺ 和 Al-OH(B2)物种之间存在空间相关性; 在 δ 为(3.9, 10.3)和(6.4, 10.3)处出现了第4对非对角相关峰(D, A), 代表了 B 酸位点和残余的 NH₄⁺ 物种之间存在空间相关性。图 7(a)中 F 区域出现的第5对非对角相关峰 δ 为(2.6, 15.8~17.8)和(13.2~15.2, 15.8~17.8)处也存在空间相关性, 这个新信号的出现表明与 Al-OH 物种有着必然的联系, δ 为 13.2~15.2 处出现的宽信号可以归属为受 B1 处 Al-OH 物种($\delta=2.6$)扰动的 B 酸位点。

H-MOR 分子筛经过水蒸气处理后, 其¹H-¹H DQ-SQ NMR 谱图发生了显著变化。H-MOR 分子筛水蒸气处理 10 min 后 HMOR-10 样品的谱图如图 7(b) 所示。在 δ 为(1.7, 3.4)处出现第1个自相关峰(C, C), 对应于非酸性 Si-OH 之间的空间邻近性。在 δ 为(3.9, 7.8)处出现第2个 B 酸位点自相关峰(A, A), 但是相对于图 7(a)中的自相关峰相关性降低, 表明 B 酸位点骨架铝结构受到了破坏, B 酸量降低。在 δ 为(2.6, 5.0)和(2.4, 5.0)处同样出现了第1对非对角相关峰(B1, B2)。在 δ 为(3.9, 6.5)和(2.6, 6.5)处出现了第2对非对角相关峰(A, B1), 表明 B 酸位点物种和 Al-OH(B1)物种之间存在空间相关性, 这与 H-MOR 样品(A, B2)相关不同, 说明在脱铝过程当中部分骨架铝物种(Si-OH-Al)在发生演变, 因此, B1 被认为是 Al(IV)-2 物种。图 7(b)中 E 区域出现的第3对非对角相关峰 δ 为(2.4, 9.0~11.6)和(6.6~9.2, 9.0~11.6)处也存在空间相关性, δ 为 6.6~9.2 时出现的宽信号可以归属为 B2 处 Al-OH 物种($\delta=2.4$)对 B 酸位点物种的扰动^[41, 44-46]。图 7(b)中 F 区域出现的第4对非对角相关峰 δ 为(2.6, 14.4~18.0)和(11.8~15.4, 14.4~18.0)处存在空间相关性, δ 为 11.8~15.4 处出现的宽信号可以归属为受 Al(IV)-2 处骨架 Al-OH 物种($\delta=2.6$)扰动的 B 酸位。此外, 相对于 H-MOR 分子筛, HMOR-10 样品残余的 NH₄⁺ 焙烧完全。

H-MOR 分子筛水蒸气处理 30 min 后 HMOR-30 样品的谱图如图 7(c) 所示, 与 HMOR-10 样品信息类似。H-MOR 分子筛水蒸气处理 60 min 后 HMOR-60 样品和 120 min 后 HMOR-120 样品的谱图分别如图 7(d) 和 7(e) 所示。对于这2种样品, 只

出现了 δ 为(1.7, 3.4)处的 Si-OH 自相关峰(C, C)、 δ 为(2.4, 5.0)和(2.6, 5.0)处非对角相关峰(B1, B2)以及 δ 为(3.9, 6.5)和(2.6, 6.5)处的非对角相关峰(A, B1)。其中关于 δ 为(3.9, 7.8)处的

B 酸位点自相关峰(A, A)基本上消失, 特别是对于 HMOR-120 样品, B 酸位点几乎消失不见, 表明随着水蒸气处理时间的增加, 样品的骨架结构遭到破坏, 脱铝现象加剧。

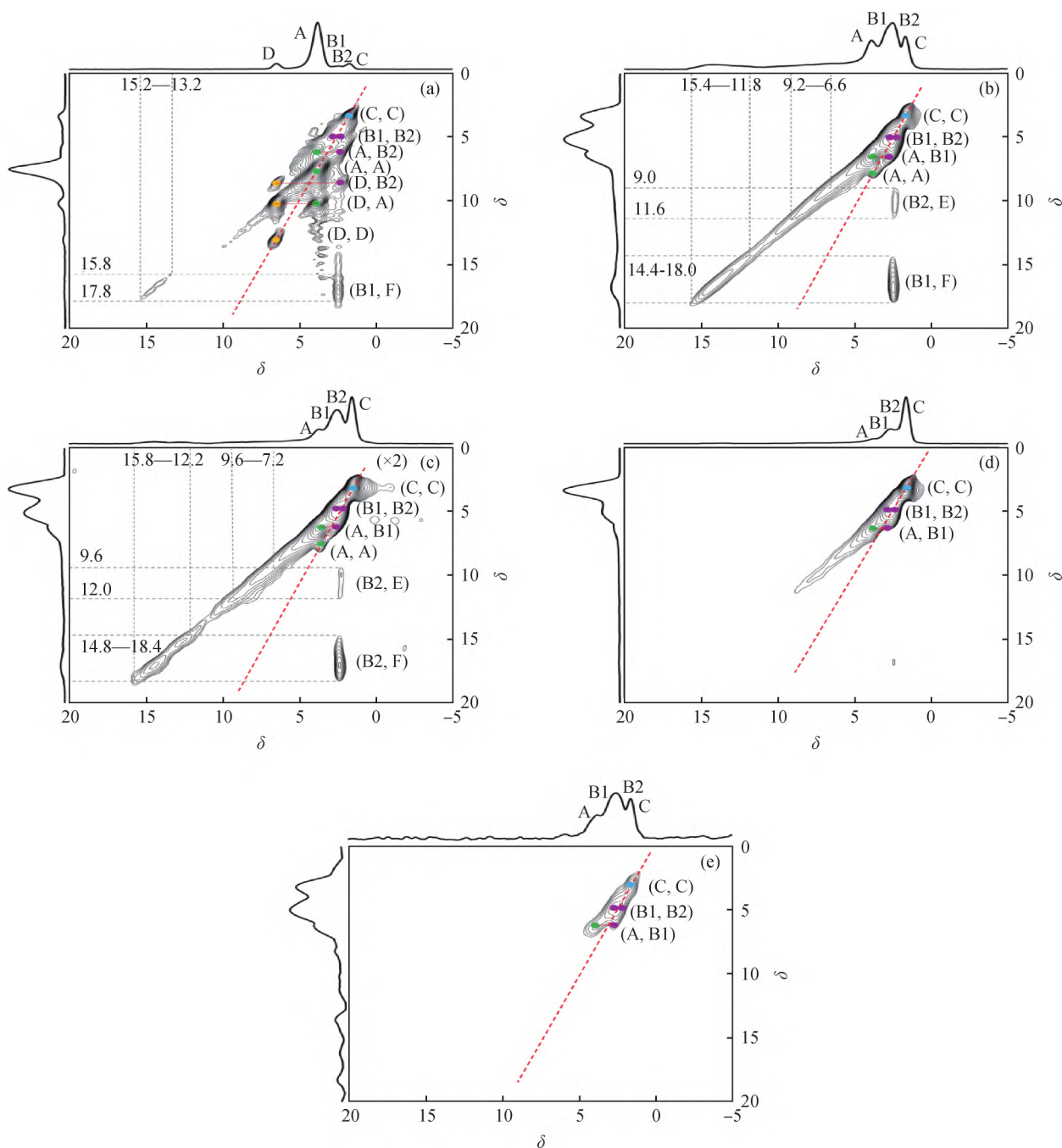


图 7 H-MOR 及 700 °C 下不同时间水蒸气处理后样品的 ^1H - ^1H DQ-SQ NMR 谱图

Fig 7 ^1H - ^1H DQ-SQ NMR spectra of H-MOR zeolites after steam treatment at 700 °C for various time periods

(a) H-MOR; (b) H-MOR-10; (c) H-MOR-30; (d) H-MOR-60; (e) H-MOR-120

因此, ^1H - ^1H DQ-SQ NMR 表征能够详细揭示水蒸气处理前后 H-MOR 分子筛中各羟基物种之间的空间相关性, 结合 ^{27}Al MQ MAS NMR 表征, 进

一步揭示了该过程中存在的脱铝机理的演变(如图 8 所示)。H-MOR 在经过水蒸气处理后, 骨架四配位铝 Al(IV)-1 先转变为扭曲四配位铝物种

Al(IV)-2, 随着水蒸气处理时间的增加, 扭曲四配位铝物种 Al(IV)-2 转变为五配位铝 Al(V) 物种和

六配位铝 Al(VI) 物种, 然后进一步转化为铝的氧化物。

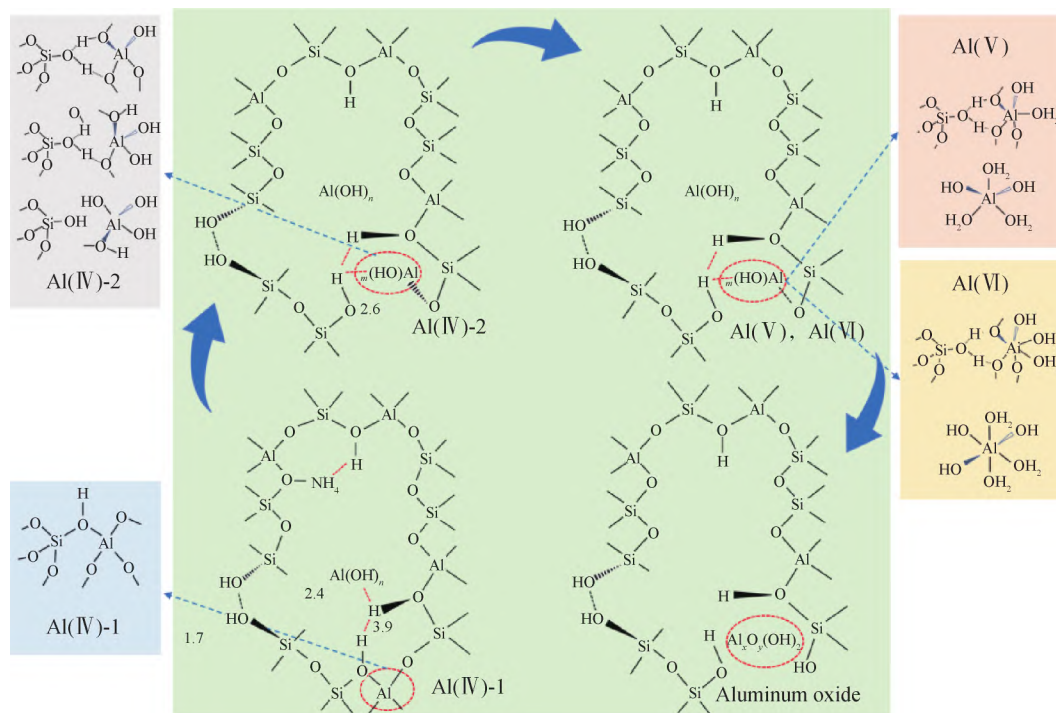


图 8 H-MOR 分子筛高温水气处理(700 °C)条件下脱铝过程的示意图

Fig 8 Schematic diagram for the dealumination process of H-MOR zeolites with steam treatment at 700 °C

3 结论

采用固体核磁共振技术研究了高温(700 °C)不同水蒸气处理时间下 H-MOR 分子筛的物化性质以及骨架铝的稳定性, 得到如下结论:

(1)随着水蒸气处理时间的增加, H-MOR 分子筛脱铝程度加剧, Brönsted 酸量降低, 并且骨架铝结构发生了复杂的变化。

(2)H-MOR 分子筛存在 Al(IV)-1、Al(IV)-2 和 Al(VI)物种, 随着水蒸气处理时间的增加, 出现了 Al(V)物种信号。Al(VI)-2 物种是高温水蒸气处理的 H-MOR 分子筛骨架脱铝过程中骨架铝转变为无定形骨架外铝的中间物种。

(3)H-MOR 分子筛在经过水蒸气处理后, 骨架四配位铝 Al(IV)-1 先转变为扭曲四配位铝物种 Al(IV)-2, 随着水蒸气处理时间的增加, 扭曲四配位铝物种 Al(IV)-2 转变为五配位铝物种 Al(V)和六配位铝物种 Al(VI), 进一步转变为铝的氧化物。

参 考 文 献

- [1] 王彤, 邬长城, 赵梓淇, 等. Cu-Fe-Zn 改性 H-MOR 分子筛催化二甲醚羰基化合成乙酸甲酯[J]. 石油学报(石油加工), 2021, 37(5): 983-993. (WANG Tong, WU Changcheng, ZHAO Ziqi, et al. Carbonylation of dimethyl ether to methyl acetate over Cu-Fe-Zn modified H-MOR catalyst[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2021, 37(5): 983-993.)
- [2] 王晶晶, 王延飞, 赵梓贺, 等. 低硅/铝比介孔 USY 分子筛的制备及其 VGO 加氢裂化性能[J]. 石油学报(石油加工), 2022, 38(2): 245-255. (WANG Jingjing, WANG Yanfei, ZHAO Zihe, et al. Preparation of mesoporous USY zeolite with low Si/Al ratio and its VGO hydrocracking performance [J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2022, 38(2): 245-255.)
- [3] 田鑫, 李欣, 王薇, 等. H-ZSM-5/ZrO₂/SO₄²⁻ 固体酸复合催化剂的表征及烷基化反应性能[J]. 石油学报(石油加工), 2022, 38(5): 1042-1051. (TIAN Xin, LI Xin, WANG Wei, et al. Characterization and alkylation reaction performance of H-ZSM-5/ZrO₂/SO₄²⁻ solid acid composite catalyst[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2022, 38(5): 1042-1051.)

- [4] 宋绍彤, 李天舒, 鞠雅娜, 等. 不同硅/铝比 La/ZSM-5 分子筛对催化裂化轻汽油异构化/芳构化性能的影响[J]. 石油学报(石油加工), 2022, 38(3): 553-563. (SONG Shaotong, LI Tianshu, JU Ya'na, et al. Effect of La/ZSM-5 zeolites with different SiO₂/Al₂O₃ ratios on the isomerization/aromatization performance of FCC light gasoline [J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2022, 38(3): 553-563.)
- [5] 任印腾, 张安峰, 韩贺, 等. 水热处理对 HZSM-5 分子筛乙苯烷基化反应性能的影响[J]. 石油学报(石油加工), 2023, 39(1): 54-67. (REN Yinteng, ZHANG Anfeng, HAN He, et al. Effects of hydrothermal treatment on the catalytic performance of HZSM-5 molecular sieve for ethylbenzene/ethylene alkylation[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2023, 39(1): 54-67.)
- [6] ZHAN E S, XIONG Z P, SHEN W J. Dimethyl ether carbonylation over zeolites [J]. Journal of Energy Chemistry, 2019, 36(09): 51-63.
- [7] CHEUNG P, BHAN A, SUNLEY G J, et al. Selective carbonylation of dimethyl ether to methyl acetate catalyzed by acidic zeolites [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2006, 45(10): 1617-1620.
- [8] IGLESIA E, BHAN A, ALLIAN A D, et al. Specificity of sites within eight-membered ring zeolite channels for carbonylation of methyls to acetyls [J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(16): 4919-4924.
- [9] CORMA A, BORONAT M, MARTINEZ-SANCHEZ C, et al. Enzyme-like specificity in zeolites: A unique site position in mordenite for selective carbonylation of methanol and dimethyl ether with CO [J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(48): 16316-16323.
- [10] SHEN W J, XIONG Z P, QI G D, et al. Experimental identification of the active sites over a plate-like mordenite for the carbonylation of dimethyl ether [J]. Chem, 2023, 9(1): 76-92.
- [11] LIU J L, XUE H F, HUANG X M, et al. Stability enhancement of H-mordenite in dimethyl ether carbonylation to methyl acetate by pre-adsorption of pyridine [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2010, 31(7): 729-738.
- [12] CAO K P, FAN D, GAO M B, et al. Recognizing the important role of surface barriers in MOR zeolite catalyzed DME carbonylation reaction [J]. American Chemical Society Catalysis, 2021, 12(1): 1-7.
- [13] LIU R S, ZENG S, SUN T T, et al. Selective removal of acid sites in mordenite zeolite by trimethylchlorosilane silylation to improve dimethyl ether carbonylation stability [J]. American Chemical Society Catalysis, 2022, 12(8): 4491-4500.
- [14] CAO K P, FAN D, LI L Y, et al. Insights into the pyridine-modified MOR zeolite catalysts for DME carbonylation [J]. American Chemical Society Catalysis, 2020, 10(5): 3372-3380.
- [15] LIU R S, FAN B, ZHANG W N, et al. Increasing the number of aluminum atoms in T₃ sites of a mordenite zeolite by low-pressure SiCl₄ treatment to catalyze dimethyl ether carbonylation [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 61(18): e202116990.
- [16] NI Y M, SHI L, LIU H C, et al. A green route for methanol carbonylation [J]. Catalysis Science & Technology, 2017, 7(20): 4818-4822.
- [17] 丁湘浓, 房旭东, 刘红超, 等. 后处理调控丝光沸石性质及其对二甲醚羰基化反应影响的研究 [J]. 应用化工, 2022, 51(2): 349-353. (DING Xiangnong, FANG Xudong, LIU Hongchao, et al. Regulation of HMOR properties and its effect on DME carbonylation by posttreatment [J]. Applied Chemical Industry, 2022, 51(2): 349-353.)
- [18] PRAMOD K, BAJPAL. Synthesis of mordenite type zeolite [J]. Zeolites, 1986, 6(1): 2-8.
- [19] PRAMOD K, BAJPAL, RAO M S. Synthesis of mordenite type zeolite using silica from rice husk ash [J]. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, 1981, 20(4): 721-726.
- [20] BHAN A, ALLIAN A D, SUNLEY G J, et al. Specificity of sites within eight-membered ring zeolite channels for carbonylation of methyls to acetyls [J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(16): 4919-4924.
- [21] LI B J, XU J, HAN B, et al. Insight into dimethyl ether carbonylation reaction over mordenite zeolite from in-situ solid-state NMR spectroscopy [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(11): 5840-5847.
- [22] CHN Y Y, LO A Y, WANG C, et al. Origin of high selectivity of dimethyl ether carbonylation in the 8-membered ring channel of mordenite zeolite [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(25): 15503-15512.
- [23] O'DONOVAN A W, O'CONNOR C T, KOCH K R. Effect of acid and steam treatment of Na- and H-mordenite on their structural, acidic and catalytic properties [J]. Microporous Materials, 1995, 5(4): 185-202.
- [24] KNYAZEVA E E, NIKIFOROV A I, ZASUKHIN D A, et al. Dealumination of MOR zeolites with different crystal morphologies [J]. Petroleum Chemistry, 2019, 59(8): 860-869.
- [25] OUMI Y, NEMOTO S, NAWATA S, et al. Effect of the framework structure on the dealumination-realumination behavior of zeolite [J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 78(2): 551-557.
- [26] YU Z W, ZHENG A M, WANG Q, et al. Insights into the dealumination of zeolite HY revealed by sensitivity-enhanced ²⁷Al DQ-MAS NMR spectroscopy at high field [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 49(46): 8839-8843.
- [27] LI S H, ZHENG A M, SU Y C, et al. Brønsted/Lewis acid synergy in dealuminated HY zeolite: A combined solid-state NMR and theoretical calculation study [J].

- Journal of the American Chemical Society, 2007, 129 (36): 11161-11171.
- [28] 张瑾, 丁湘浓, 刘红超, 等. HMOR 分子筛骨架铝分布研究及二甲醚羰基化反应活性中心的辨识[J]. 化学学报, 2022, 80 (5): 590-597. (ZHANG Jin, DING Xiangnong, LIU Hongchao, et al. Study on the framework aluminum distributions of HMOR zeolite and identification of active sites for dimethyl ether carbonylation reaction[J]. Acta Chimica Sinica, 2022, 80(5): 590-597.)
- [29] HING A W, VEGA S, SCHAEFER J. Measurement of heteronuclear dipolar coupling by transferred-echo double-resonance NMR [J]. Journal of Magnetic Resonance, Series A, 1993, 103(2): 151-162.
- [30] LI Y, LI Z H, HUANG S Y, et al. Morphology-dependent catalytic performance of mordenite in carbonylation of dimethyl ether: Enhanced activity with high c/b ratio[J]. American Chemical Society Applied Materials Interfaces, 2019, 11(27): 24000-24005.
- [31] PAUL G, BISIO C, BRASCHI I, et al. Combined solid-state NMR, FT-IR and computational studies on layered and porous materials [J]. Chemical Society Reviews, 2018, 47(15): 5684-5739.
- [32] 高树树, 徐舒涛, 魏迎旭, 等. 固体核磁共振技术在甲醇制烯烃反应中的应用[J]. 波谱学杂志, 2021, 38 (4): 433-447. (GAO Shushu, XU Shutao, WEI Yingxu, et al. Applications of solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy[J]. Chinese Journal of Magnetic Resonance, 2021, 38(4): 433-447.)
- [33] 陈欣, 付颖懿, 岳斌, 等. 固体核磁共振技术研究金属氧化物类固体酸催化剂的酸碱性[J]. 波谱学杂志, 2021, 38(4): 491-502. (CHEN Xin, FU Yingyi, YUE Bin, et al. Acidity and basicity of solid acid catalysts studied by solid-state NMR [J]. Chinese Journal of Magnetic Resonance, 2021, 38(4): 491-502.)
- [34] 曾姝, 徐舒涛, 魏迎旭, 等. H-SSZ-13 分子筛催化乙醇脱水制乙烯反应的原位固体核磁共振研究[J]. 波谱学杂志, 2022, 39 (2): 123-132. (ZENG Shu, XU Shutao, WEI Yingxu, et al. Investigation of the ethanol dehydration to ethene reaction on H-SSZ-13 molecular sieve by in situ solid-state NMR spectroscopy [J]. Chinese Journal of Magnetic Resonance, 2022, 39(2): 123-132.)
- [35] 杨文杰, 黄骏. 基于固体核磁共振技术的固体酸结构、酸性及活性分析[J]. 波谱学杂志, 2021, 38(4): 460-473. (YANG Wenjie, HUANG Jun. Analysis of local structure, acidic property and activity of solid acids by solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy[J]. Chinese Journal of Magnetic Resonance, 2021, 38(4): 460-473.)
- [36] 王永祥, 王强, 徐君, 等. 六氟硅酸铵后处理对 H-ZSM-5 分子筛酸性影响的固体 NMR 研究[J]. 波谱学杂志, 2021, 38(4): 514-522. (WANG Yongxiang, WANG Qiang, XU Jun, et al. The effects of ammonium hexafluorosilicate post-treatment on the acidity of H-ZSM-5 zeolite studied by solid-state NMR spectroscopy [J]. Chinese Journal of Magnetic Resonance, 2021, 38 (4): 514-522.)
- [37] 肖瑶, 夏长久, 易先锋, 等. 固体核磁共振技术在锡硅分子筛表征中的应用[J]. 波谱学杂志, 2021, 38(4): 571-584. (XIAO Yao, XIA Changjiu, YI Xianfeng, et al. Progress in the studies on Sn-zeolites by solid-state nuclear magnetic resonance[J]. Chinese Journal of Magnetic Resonance, 2021, 38(4): 571-584.)
- [38] 夏锡锋, 张文静, 林芝晔, 等. 氧化物纳米材料表面结构与性质的固体核磁共振波谱研究[J]. 波谱学杂志, 2021, 38 (4): 533-542. (XIA Xifeng, ZHANG Wenjing, LIN Zhiye, et al. Solid-state NMR studies on the surface structure and properties of oxide nanomaterials[J]. Chinese Journal of Magnetic Resonance, 2021, 38(4): 533-542.)
- [39] FYFE C A, GOBBI G C, MURPHY W J, et al. Investigation of the contributions to the ^{29}Si MAS NMR line widths of zeolites and the detection of crystallographically inequivalent sites by the study of highly siliceous zeolites [J]. Journal of the American Chemical Society, 1984, 106(16): 4435-4438.
- [40] RAVI M, SUSHKEVICH V L, VAN BOKHOVEN J A. On the location of Lewis acidic aluminum in zeolite mordenite and the role of framework-associated aluminum in mediating the switch between Bronsted and Lewis acidity [J]. Chemical Science, 2021, 12 (11): 4094-4103.
- [41] CHEN K Z, HORSTMEIER S, NGUYEN V T, et al. Structure and catalytic characterization of a second framework Al(IV) site in zeolite catalysts revealed by NMR at 35.2 T [J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142(16): 7514-7523.
- [42] AKPORIAYE D E, DAHL I M, MOSTAD H B, et al. Aluminum distribution in chabazite: An experimental and computational study [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1996, 100(10): 4148-4153.
- [43] MLEKODAJ K, DEDECEKJ, PASHKOVA V, et al. Al organization in the SSZ-13 zeolite: Al distribution and extra-framework sites of divalent cations [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2018, 123 (23): 7968-7987.
- [44] FAN B F, ZHU D L, WANG L Y, et al. Dynamic evolution of Al species in the hydrothermal dealumination process of CHA zeolites [J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2022, 9(14): 3609-3618.
- [45] CHEN K Z, ABODOLRHAMANI M, SHEETS E, et al. Direct detection of multiple acidic proton sites in zeolite HZSM-5 [J]. The Journal of Physical Chemistry, 2017, 139(51): 18698-18704.
- [46] CHEN K Z, GAN Z H, HORSTMEIER S, et al. Distribution of aluminum species in zeolite catalysts: ^{27}Al NMR of framework, partially-coordinated framework, and non-framework moieties [J]. The Journal of Physical Chemistry, 2021, 143(17): 6669-6680.