

NaY 分子筛的草酸改性及表征

姚志松¹, 吴学华², 徐天宇¹, 孙浩伟¹, 苏有勇¹

(1. 昆明理工大学 农业与食品学院, 昆明 650500; 2. 昆明理工大学 理学院, 昆明 650500)

摘要:采用草酸对 NaY 分子筛进行改性, 通过单因素试验优化改性条件, 采用 GC-MS 分析了最佳改性条件下制备的改性分子筛催化裂化餐厨废油所得液体产物的组成, 并使用 XRD、FT-IR、NH₃-TPD 等对改性前后 NaY 分子筛进行表征。结果表明: 最佳改性条件为草酸浓度 0.08 mol/L、反应温度 20 °C、反应时间 30 min; 以最佳的条件下制备的草酸改性 NaY 分子筛进行催化裂化餐厨废油反应, 餐厨废油的转化率为 49.97%, 产气量为 3 252 mL, 液体产物的酸值(KOH)为 0.42 mg/g, 皂化值(KOH)为 11.69 mg/g; 液体产物的主要成分为芳香烃(43.57%)、烯烃(28.24%)和烷烃(12.69%)等; 改性后的分子筛结构保持完整, 相对结晶度提高, 骨架硅铝比增大, 同时存在弱酸中心和强酸中心。

关键词: NaY 分子筛; 草酸; 改性; 餐厨废油; 催化裂化

中图分类号: TQ426; O657

文献标识码: A

文章编号: 1003-7969(2021)04-0148-05

Modification of NaY zeolite by oxalic acid and its characteristics

YAO Zhisong¹, WU Xuehua², XU Tianyu¹, SUN Haowei¹, SU Youyong¹

(1. Faculty of Agriculture and Food, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China;

2. Faculty of Science, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

Abstract: NaY zeolite was modified by oxalic acid, and the modification conditions were optimized by single factor experiment. The components of liquid products obtained from cracking of waste cooking oil catalyzed by the modified NaY zeolite under the optimal modification conditions were analyzed by GC-MS, and NaY zeolite before and after modification was characterized by XRD, FT-IR and NH₃-TPD. The results showed that the optimal modification conditions were obtained as follows: oxalic acid concentration 0.08 mol/L, reaction temperature 20 °C and reaction time 30 min. The oxalic acid modified NaY zeolite was used in the catalytic cracking of waste cooking oil, and the conversion rate of waste cooking oil was 49.97%, gas productivity 3 252 mL, acid value and saponification value of the liquid products were 0.42 mgKOH/g and 11.69 mgKOH/g, respectively. The main components of liquid products were aromatic hydrocarbons (43.57%), olefins (28.24%) and alkanes (12.69%). After modification, the zeolite sieve structure remained intact, the relative crystallinity increased, the ratio of silicon to aluminum increased, and there were weak acid center and strong acid center.

Key words: NaY zeolite; oxalic acid; modification; waste cooking oil; catalytic cracking

能源是人类进步的重要基础, 随着各国经济的

不断发展, 对各种资源的需求日益增加, 化石能源日渐枯竭, 各国对可再生资源的开发与利用的进程不断加快^[1-5]。生物质能具有污染小、易储存等特点, 是可再生资源的重要组成部分, 其中利用油脂催化裂化制备燃料油也是研究方向之一^[6-8]。Y 型分子筛作为酸催化剂被广泛应用于石油化工领域的催化裂化、加氢裂化和烷基化^[9-10]等反应中。NaY 分子筛是阳离子为 Na⁺ 的 Y 型分子筛, 具有发达的三维

收稿日期: 2020-06-03; 修回日期: 2020-12-21

基金项目: 国家自然科学基金(51466004)

作者简介: 姚志松(1995), 男, 硕士研究生, 研究方向为生物质能转换与利用(E-mail) yaozhisong818@163.com。

通信作者: 苏有勇, 教授, 博士(E-mail) youyongsu@gmail.com。

立体孔结构和丰富的表面酸性位,是流化催化裂化催化剂的主要活性组分,对其进行改性,可得到具有不同硅铝比、表面酸性和孔结构的分子筛,从而改善NaY分子筛的水热稳定性和催化性能等,以适应不同的催化过程^[11-12]。NaY分子筛的改性方法有离子交换法^[13]、高温水热脱铝法、高温气相脱铝法^[14]、酸脱铝法^[15]、氟硅酸铵脱铝法和络合剂脱铝法^[16-17]等。

考虑到草酸脱铝法得到的催化剂中介孔比例明显增加,可减少二次反应,因此本试验采用草酸对NaY分子筛进行改性,并将改性分子筛应用于实验室自制装置进行催化裂化反应。重点考察了不同条件下改性NaY分子筛对餐厨废油催化裂化的影响,包括餐厨废油的转化率、产气量、液体产物的酸值与皂化值的变化,在此基础上得到最佳的改性条件,并对催化裂化液体产物的成分进行分析,另外对改性催化剂进行了表征,为餐厨废油催化裂化制备高品质燃料油提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 试验材料

餐厨废油,取自昆明理工大学恬园餐厅,其酸值(KOH)、皂化值(KOH)和密度(25℃)分别为6.58、184.98 mg/g和906.40 g/cm³。NaY分子筛,购于南开大学催化剂厂;草酸等均为分析纯,购于国药试剂厂。

SRJK-13高温管式炉,北京永光明医疗仪器有限公司;D8 Advance X射线衍射仪,德国Bruker公司;Nicoler IS10型傅里叶变换红外光谱仪,美国Nicoler公司;TRACE DSQ气相色谱-质谱联用仪,美国Finnigan质谱公司;化学吸附分析仪,Quantachrome Instruments公司;BW100蠕动泵。

1.2 试验方法

1.2.1 NaY分子筛的改性

向5.0 g NaY分子筛中加入50 mL 0.1 g/mL (NH₄)₂SO₄溶液,混合打浆,加入100 mL草酸溶液,在一定温度下反应一段时间,反应结束后过滤、水洗,在105℃过夜干燥,然后放入马弗炉中在550℃下焙烧6 h,得到改进的NaY,命名为DY。

将DY与拟薄水铝石以质量比3:2混合,加入1.0 g田菁粉与5.0 g 4%的稀硝酸混合均匀,然后搓揉成直径约为3 mm的球形,放入烘箱于105℃下过夜干燥,然后放入马弗炉中在550℃下焙烧6 h,得到球形DY,即草酸改性NaY分子筛。

1.2.2 催化剂催化性能评价

采用实验室自制催化裂化固定床装置进行催化

剂的性能评价^[18]。将15.0 g草酸改性NaY分子筛装入石英管中,然后把石英管放入高温管式炉中,打开加热装置;当达到预设温度475℃后,保持恒定温度475℃,餐厨废油通过蠕动泵以2.77 h⁻¹的质量空速进入石英管中,进行催化裂化反应。反应产物经冷凝后,气体产物进入气体收集装置,记录产气量,液体产物进入液体收集装置,以液体产物量占反应前液体量比例计算转化率,分别参照GB/T 264—1983、GB/T 8021—2003测定液体产物的酸值和皂化值。

1.2.3 液体产物成分分析

采用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)对液体产物成分进行分析。分析条件:DB-17色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);升温程序为起始温度50℃,保持3 min,以10℃/min升温到100℃,保持5 min,再以10℃/min升温到180℃,再以20℃/min升温到280℃,保持5 min;载气为He,流量1.0 mL/min;进样口温度230℃;EI离子源,电离能量70 eV,离子源温度200℃。

1.2.4 催化剂结构表征

XRD表征:Cu Kα射线,管电压40 kV,管电流40 mA,扫描角度范围5°~50°,扫描速率1(°)/min。

FT-IR表征:样品与溴化钾按照1:150的比例混合,研磨制片,采用傅里叶变换红外光谱仪进行测定。仪器参数:扫描波数范围400~4 000 cm⁻¹,分辨率4 cm⁻¹。

NH₃-TPD分析:使用化学吸附分析仪进行分析。

2 结果与讨论

2.1 NaY分子筛改性条件的单因素试验

2.1.1 草酸浓度的影响

在反应时间30 min、反应温度20℃条件下,研究草酸浓度对草酸改性NaY分子筛催化性能的影响,结果见图1、图2。

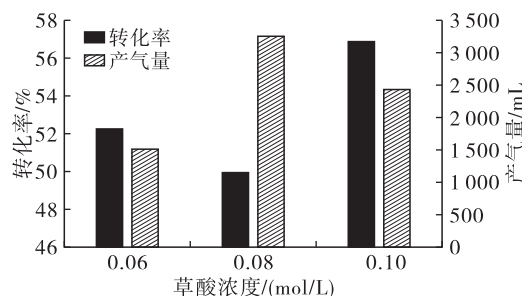


图1 草酸浓度对转化率与产气量的影响

由图1可以看出,随着草酸浓度的增加,餐厨废油的转化率先降低后升高,在草酸浓度为0.10 mol/L

时,餐厨废油的转化率达到最大,为 56.90%。随着草酸浓度的增加,催化裂化的产气量先升高后降低,在草酸浓度为 0.08 mol/L 时,催化裂化的产气量达到最大,为 3 252 mL。

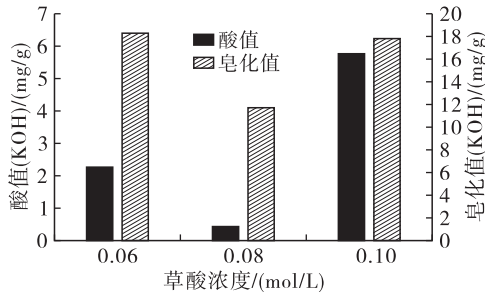


图2 草酸浓度对酸值与皂化值的影响

由图2可以看出,随着草酸浓度的增加,液体产物的酸值、皂化值先降低后升高,在草酸浓度为 0.08 mol/L 时,液体产物的酸值(KOH)、皂化值(KOH)均达到最小,分别为 0.42、11.69 mg/g。随着草酸浓度的增大,NaY 分子筛中大量的游离铝和骨架中部分铝被脱除,NaY 分子筛的骨架硅铝比增大,相对结晶度提高,所以液体产物的酸值和皂化值降低,产气量增加;随着草酸浓度的继续增大,NaY 分子筛骨架中大量的铝被脱除,导致 NaY 分子筛骨架结构坍塌,相对结晶度降低,所以液体产物的酸值和皂化值增加,产气量降低。

2.1.2 反应时间的影响

在草酸浓度 0.08 mol/L、反应温度 20 °C 条件下,研究反应时间对草酸改性 NaY 分子筛催化性能的影响,结果见图3、图4。

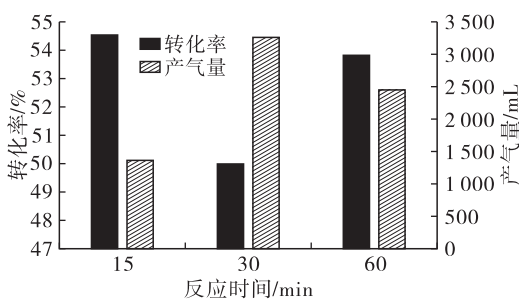


图3 反应时间对转化率与产气量的影响

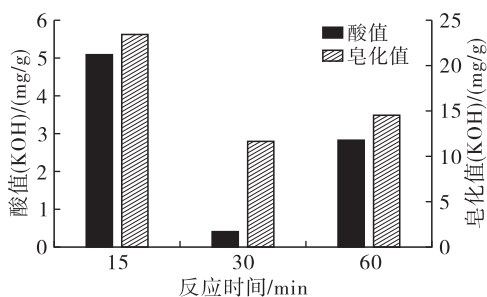


图4 反应时间对酸值与皂化值的影响

由图3可以看出,随着反应时间的延长,餐厨废

油的转化率先降低后升高,在反应时间为 15 min 时,餐厨废油的转化率达到最大,为 54.50%。随着反应时间的延长,催化裂化的产气量先升高后降低,在反应时间为 30 min 时,催化裂化的产气量达到最大,为 3 252 mL。由图4可以看出,随着反应时间的延长,液体产物的酸值、皂化值先降低后升高,在反应时间为 30 min 时,液体产物的酸值(KOH)、皂化值(KOH)达到最小,分别为 0.42、11.69 mg/g。随着反应时间的延长,NaY 分子筛中大量的游离铝和骨架中部分铝被脱除,NaY 分子筛的骨架硅铝比增大,相对结晶度提高,所以液体产物的酸值和皂化值降低,产气量增加;随着反应时间的继续延长,NaY 分子筛骨架中大量的铝被脱除,导致 NaY 分子筛骨架结构坍塌,相对结晶度降低,所以酸值和皂化值增加,产气量降低。

2.1.3 反应温度的影响

在草酸浓度 0.08 mol/L、反应时间 30 min 条件下,研究反应温度对草酸改性 NaY 分子筛催化性能的影响,结果分别见图5、图6。

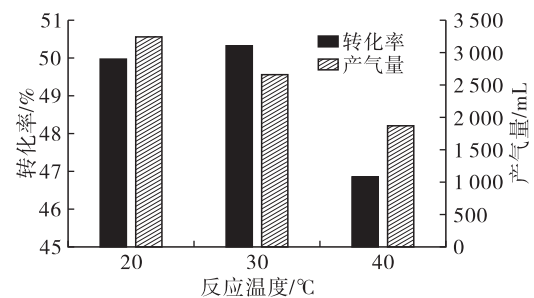


图5 反应温度对转化率与产气量的影响

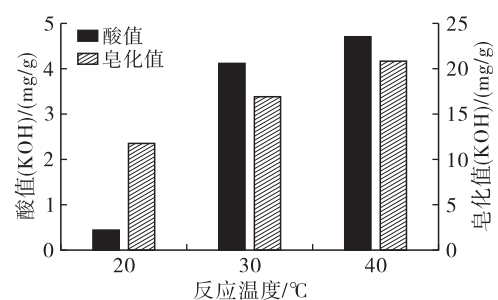


图6 反应温度对酸值与皂化值的影响

由图5可以看出,随着反应温度的升高,餐厨废油的转化率先升高后降低,在反应温度为 30 °C 时,餐厨废油的转化率达到最大,为 50.34%。随着反应温度的升高,催化裂化的产气量逐渐降低,在反应温度为 20 °C 时,催化裂化的产气量达到最大,为 3 252 mL。由图6可以看出,随着反应温度的升高,液体产物的酸值、皂化值逐渐升高,在反应温度为 20 °C 时,液体产物的酸值(KOH)、皂化值(KOH)达到最小,分别为 0.42、11.69 mg/g。

考虑餐厨废油转化率、产气量、液体产物酸值和皂化值的情况下,确定最佳改性条件为草酸浓度 0.08 mol/L、反应温度 20 °C、反应时间 30 min。在此条件下进行催化裂化反应,餐厨废油的转化率为 49.97%,产气量为 3 252 mL,液体产物的酸值(KOH)为 0.42 mg/g,皂化值(KOH)为 11.69 mg/g。

2.2 液体产物的成分分析

将最佳改性条件下所得草酸改性 NaY 分子筛催化剂催化裂化餐厨废油,所得液体产物的 GC-MS 分析结果见表 1。

表 1 液体产物的主要成分及含量 %

主要成分	含量	主要成分	含量
芳香烃	43.57	醛	0.18
烷烃	12.69	醇	5.63
烯烃	28.24	酮	2.16
炔烃	2.86	羧酸	0.53
酯	0.74	其他	3.40

从表 1 可以看出,液体产物的主要成分为芳香烃、烯烃和烷烃等,含量分别为 43.57%、28.24%、12.69%。

2.3 催化剂的结构表征

2.3.1 XRD

图 7 为草酸改性前后 NaY 分子筛样品的 XRD 图谱。

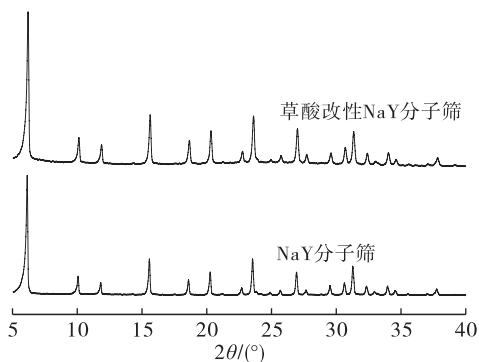


图 7 草酸改性前后 NaY 分子筛样品的 XRD 图谱

从图 7 可以看出,草酸改性后 NaY 分子筛 XRD 谱图仍然保留了其特征衍射峰,说明草酸改性后未改变其基本的骨架结构,但峰强度略有升高。以 NaY 分子筛的结晶度为 100%,计算草酸改性 NaY 分子筛的相对结晶度为 145%。可能的原因是在酸性环境中, $C_2O_4^{2-}$ 容易和 Al^{3+} 结合生成不同配比的络合物,有利于铝的脱除^[19],草酸脱去了大量的游离铝和骨架中的部分铝,导致草酸改性 NaY 分子筛的骨架硅铝比增大,但分子筛结构仍然保持完整,相对结晶度提高^[20-21]。

2.3.2 FT-IR

图 8 为草酸改性前后 NaY 分子筛样品的红外光谱图。

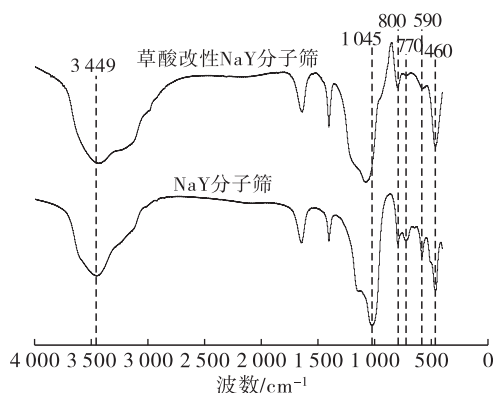


图 8 草酸改性前后 NaY 分子筛样品的红外光谱图

从图 8 可以看出:在 460 cm^{-1} 附近出现了分子筛的内部四面体 T—O(T = Si, Al) 弯曲振动吸收峰;在 770 cm^{-1} 附近的峰为内部四面体对称伸缩振动吸收峰;在 590 cm^{-1} 附近出现双六元环特征谱带;在 800 cm^{-1} 和 1 045 cm^{-1} 附近出现 T—O(T = Si, Al) 对称伸缩振动和反对称伸缩振动谱带;在 3 449 cm^{-1} 附近出现的峰为—OH 的伸缩振动吸收峰。相对于 NaY 分子筛,草酸改性 NaY 分子筛在 1 045 cm^{-1} 出现的 T—O 的对称伸缩振动向高波数方向偏移大约 70 cm^{-1} ,可能的原因是 Al—O 键长比 Si—O 键长长,键能较低,骨架振动频率增强,所以特征峰向高波数方向偏移,说明草酸改性 NaY 分子筛的骨架硅铝比增大,这与 XRD 表征结果一致。

2.3.3 NH_3 -TPD 分析

图 9 为草酸改性前后 NaY 分子筛样品的 NH_3 -TPD 图。

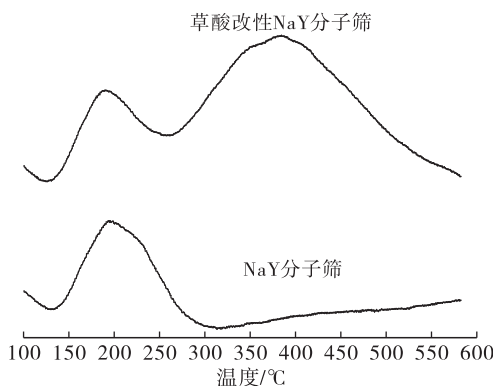


图 9 草酸改性前后 NaY 分子筛样品的 NH_3 -TPD 图

从图 9 可以看出,NaY 分子筛只在 200 °C 左右出现一个较大的 NH_3 脱附峰,所以 NaY 分子筛只存在弱酸中心,且弱酸强度较大。草酸改性 NaY 分子筛在 200 °C 和 400 °C 左右出现了两个 NH_3 脱附峰,

所以草酸改性 NaY 分子筛同时存在弱酸中心和强酸中心,且弱酸强度小于 NaY 分子筛的弱酸强度^[22-23],说明草酸改性 NaY 分子筛酸强度增强。

3 结论

采用草酸对 NaY 分子筛进行改性,最佳改性条件为草酸浓度 0.08 mol/L、反应温度 20℃、反应时间 30 min,在此条件下进行催化裂化反应,餐厨废油的转化率为 49.97%,产气量为 3 252 mL,液体产物的酸值(KOH)为 0.42 mg/g,皂化值(KOH)为 11.69 mg/g。液体产物的主要成分为芳香烃、烯烃和烷烃等。XRD 分析表明草酸改性 NaY 分子筛结构保持完整,相对结晶度提高;FT-IR 分析表明改性后分子筛骨架硅铝比增大;NH₃-TPD 分析表明改性分子筛同时存在弱酸中心和强酸中心。

参考文献:

- [1] BERGTHORSON J M, THOMSON M J. A review of the combustion and emissions properties of advanced transportation biofuels and their impact on existing and future engines[J]. *Renew Sust Energy Rev*, 2015, 42: 1393 - 1417.
- [2] 罗福强,王子玉,梁昱,等. 作为燃油的小桐子油的物化性质及黏温特性[J]. *农业工程学报*, 2010, 26(5): 227 - 231.
- [3] 刘晓娟,殷卫峰. 国内外生物质能开发利用的研究进展[J]. *洁净煤技术*, 2008(4):7 - 9.
- [4] DEMIRBAS A. Importance of biodiesel as transportation fuel[J]. *Energy Policy*, 2007, 35(9): 4661 - 4670.
- [5] 王海,卢旭东,张慧媛. 国内外生物质的开发与利用[J]. *农业工程学报*, 2006(S1):8 - 11.
- [6] SHANTANU K, CHRISTOPHER M S, KEVIN A, et al. A survey of catalysts for aromatics from fast pyrolysis of biomass[J]. *Appl Catal B Environ*, 2015, 174: 85 - 95.
- [7] 王东军,姜伟,赵仲阳,等. 油脂制备生物柴油工业化技术进展[J]. *天然气化工(化学与化工)*, 2017, 42(5):114 - 119.
- [8] SMITH B, GREENWELL H C, WHITING A. Catalytic upgrading of triglycerides and fatty acids to transport biofuels[J]. *Energy Environ Sci*, 2009, 2(3): 262 - 271.
- [9] CORMA A. Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions[J]. *Chem Rev*, 1995, 95(3): 559 - 614.
- [10] VAN DONK S, JANSSEN A H, BITTER J H, et al. Generation, characterization, and impact of mesopores in zeolite catalysts[J]. *Catal Rev*, 2003, 45(2): 297 - 319.
- [11] SCJERZER J. Octane - enhancing, zeolitic FCC catalysts: scientific and technical aspects[J]. *Catal Rev Sci Eng*, 1989, 31(3): 215 - 354.
- [12] KERR G T. Hydrogen zeolite Y, ultrastable zeolite Y, and aluminum - deficient zeolites[J]. *Mol Sieves*, 1973, 19:219 - 229.
- [13] HERNÁNDEZ - MALDONADO A J, YANG F H, QI G, et al. Desulfurization of transportation fuels by π - complexation sorbents: Cu (I) -, Ni (II) -, and Zn (II) - zeolites[J]. *Appl Catal B Environ*, 2005, 56(1/2): 111 - 126.
- [14] BEYER H K. Dealumination techniques for zeolites [M]//Post - synthesis modification I. Berlin Heidelberg: Springer, 2002.
- [15] PINHEIRO A N, VALENTINI A, SASAKI J M, et al. Highly stable dealuminated zeolite support for the production of hydrogen by dry reforming of methane[J]. *Appl Catal A Gen*, 2009, 355(1/2): 156 - 168.
- [16] XU B, BORDIGA S, PRINS R, et al. Effect of framework Si/Al ratio and extra - framework aluminum on the catalytic activity of Y zeolite[J]. *Appl Catal A Gen*, 2007, 333(2): 245 - 253.
- [17] DON T N, HUNG T N, HUYEN P T, et al. Synthesis, characterization and catalytic activity of nano - zeolite Y for the alkylation of benzene with isopropanol[J]. *Indian J Chem Technol*, 2016, 23(5):392 - 399.
- [18] 徐天宇,苏有勇,崔君君,等. H β 分子筛催化小桐子油制备生物基燃料[J]. *农业工程*, 2019, 9(7):25 - 28.
- [19] 刘兴云,张旭政,李宣文. NaY 沸石草酸脱铝[J]. *高等学校化学学报*, 1997(3):342 - 347.
- [20] SATO K, NISHIMURA Y, MATSUBAYASHI N, et al. Structural changes of Y zeolites during ion exchange treatment: effects of Si/Al ratio of the starting NaY[J]. *Microp Mesop Mat*, 2003, 59(2/3): 133 - 146.
- [21] 杨良,吴炎平,韩文祥,等. 纳米 NaY 分子筛的红外光谱研究[J]. *硅酸盐通报*, 2017, 36(12):4169 - 4172.
- [22] YUE M B, XUE T, JIAO W Q, et al. Dealumination, silicon insertion and H - proton exchange of NaY in one step with acid ethanol solution[J]. *Microp Mesop Mat*, 2012, 159: 50 - 56.
- [23] TRIANTAFILLIDIS C S, VLESSIDIS A G, EVMIRIDIS N P. Dealuminated H - Y zeolites: influence of the degree and the type of dealumination method on the structural and acidic characteristics of H - Y zeolites[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2000, 39(2): 307 - 319.