

## 稻壳基高纯度 NaP1 沸石的制备及其庚烷异构性能评价

张 洋<sup>1</sup> 崔艳红<sup>1</sup> 马守涛<sup>1,2</sup> 张 微<sup>1</sup> 魏媛媛<sup>1</sup> 所艳华<sup>\*1</sup>

(<sup>1</sup>东北石油大学化学化工学院, 大庆 163318)

(<sup>2</sup>中国石油大庆化工研究中心, 大庆 163714)

**摘要:** 以稻壳为硅源采用煅烧-水热法合成 NaP1 沸石, 考察了不同硅铝比( $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ )、水钠比( $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Na}_2\text{O}}$ )、晶化温度、晶化时间对沸石结晶度的影响, 并以其为载体制备  $x\%$  Ni/NaP1 ( $x\%$  为 Ni 与 NaP1 的质量比) 型烷烃异构催化剂。采用 X 射线衍射、红外光谱、扫描电子显微镜、透射电子显微镜-X 射线能谱、 $\text{N}_2$  气吸附-脱附、X 射线光电子能谱、 $\text{NH}_3$  程序升温脱附、差热分析表征手段对合成材料的晶体结构、微观形貌和金属分散性等进行分析, 研究了金属镍掺杂对 NaP1 酸性和热稳定性能的影响。结果表明以稻壳为硅源制备的 NaP1 沸石的最佳合成条件为水钠比为 35、硅铝比为 10、晶化温度为 95 °C、晶化时间为 12 h, 此时 NaP1 晶体的结晶度为 99.38%。在以正庚烷异构反应为探针的实验中, 4% Ni/NaP1 的催化性能最佳, 在还原温度 400 °C、还原时间 4 h、重时空速 3.52 h<sup>-1</sup>、反应温度为 320 °C 的条件下, 收率最大为 46.41%, 对正庚烷转化率和选择性分别为 65.49% 和 70.86%。

**关键词:** 稻壳; 沸石; 水热合成; 异构化; 多孔材料

中图分类号: P619.21<sup>+</sup>7; O643.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2021)09-1613-12

DOI: 10.11862/CJIC.2021.192

## Preparation of Rice Husk-Based High-Purity NaP1 Zeolite and Evaluation of Heptane Isomerization Performance

ZHANG Yang<sup>1</sup> CUI Yan-Hong<sup>1</sup> MA Shou-Tao<sup>1,2</sup> ZHANG Wei<sup>1</sup> WEI Yuan-Yuan<sup>1</sup> SUO Yan-Hua<sup>\*1</sup>

(<sup>1</sup>College of Chemistry and Chemical Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing, Heilongjiang 163318, China)

(<sup>2</sup>Daqing Petrochemical Research Center of PetroChina, Daqing, Heilongjiang 163714, China)

**Abstract:** NaP1 zeolite were synthesized by calcination-hydrothermal method using rice husk as the silicon source. The effects of different silicon-to-aluminum molar ratio ( $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ), water-to-sodium molar ratio ( $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Na}_2\text{O}}$ ), crystallization temperature and crystallization time on the crystallinity of zeolite were investigated. The alkane isomerization catalyst of  $x\%$  Ni/NaP1 ( $x\%$  was the mass ratio of Ni to NaP1) was prepared with the NaP1 zeolite as the support. X-ray powder diffraction, infrared spectroscopy, scanning electron microscope, transmission electron microscope-X-ray energy spectrum,  $\text{N}_2$  adsorption-desorption, X-ray photoelectron energy spectrum,  $\text{NH}_3$  temperature programmed desorption and differential thermal analysis characterization methods were used to analyze the crystal structure, microscopic morphology and metal dispersion of the synthesized materials, and the effect of nickel loading on the acidity and thermal stability of NaP1 were studied. The results showed that the optimal synthesis conditions for NaP1 zeolite prepared from rice husk as silicon source were as follows:  $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Na}_2\text{O}}=35$ ,  $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}=10$ , crystallization temperature was 95 °C, and the crystallization time was 12 h. Under these synthesizing conditions, the crystallinity of NaP1 crystal was 99.38%. In the experiment of *n*-heptane isomerization as a probe, 4% Ni/NaP1 had the best catalytic performance at a reduction temperature of 400 °C, reduction time of 4 h, weight hourly space velocity of 3.52 h<sup>-1</sup>, and re-

收稿日期: 2021-03-17。收修改稿日期: 2021-06-17。

东北石油大学国家自然科学基金培育基金(No.2017PYYL-03)资助。

\*通信联系人。E-mail: 33367123@qq.com

action temperature of 320 °C, and the maximum yield was 46.41%, with the conversion of *n*-heptane and selectivity of iso-heptane of 65.49% and 70.86%, respectively.

**Keywords:** rice husk; zeolites; hydrothermal synthesis; isomerization; porous materials

## 0 引言

正构烷烃异构化反应对提高汽油的辛烷值具有重要意义<sup>[1]</sup>,而使用性能优异的加氢异构催化剂是该反应过程优化的关键。研究表明烷烃异构催化剂不但需要满足金属位和酸性位的匹配,还需要具有适合异构反应过程中骨架重排所需的孔道结构<sup>[2-4]</sup>。Liu 等<sup>[5]</sup>证实介孔为长支链异构体的形成提供了空间,同时由于介孔结构限制了烷烃扩散,反应物停留时间延长,可以促进二次异构化反应从而提高异构收率,由此可见,选择适宜的介孔材料为催化剂载体,对实现长链烷烃异构化催化反应具有重要意义。沸石类材料具有独特的晶体结构、高比表面积和高稳定性的特点,使其在工业催化剂领域受到了广泛关注<sup>[6]</sup>。NaP1 是 GIS 型沸石,具有二维孔隙系统,并带有 2 个相交的八元氧环通道<sup>[7]</sup>。当 NaP1 沸石结晶度较高时,可存在由纳米级颗粒聚集形成介孔孔隙<sup>[8]</sup>。NaP1 具有良好的吸附、催化性能,可以应用于洗涤剂工业、精细化工、环境保护、石油化工、医药等诸多领域<sup>[8-13]</sup>。目前以工业、农业废弃物为原料制备分子筛的方法越来越受到人们的青睐<sup>[14]</sup>,例如, Othman<sup>[15]</sup>以稻壳为原料制备 ZSM-5 并应用于铅离子吸附; Deng<sup>[16]</sup>以粉煤灰为硅源合成 NaP 并用于铜离子吸附; Cardoso 等<sup>[17]</sup>用粉煤灰合成 NaP1 及 4A 分子筛并用于制备洗涤剂及污水处理; Panek 等<sup>[18]</sup>以粉煤灰合成 MCM-41 分子筛并将其应用于 CO<sub>2</sub> 吸附处理; Eng-Poh 等<sup>[19]</sup>以稻壳灰为硅源制备 LTJ 沸石并将其应用于 Knoevenagel 催化。生物质由于成分复杂,作为硅源制备 NaP1 沸石时经常出现混晶现象, Bohra 等<sup>[20-21]</sup>以稻壳灰合成 NaP1 沸石,得到的 NaP1 沸石含有大量 NaA 杂晶。我们选用具有丰富硅源的稻壳粉作为主要原料,采用一步煅烧的方法制备出了高结晶度的 NaP1 型介孔分子筛,一步煅烧的方法减少了稻壳制备稻壳灰的环节,其燃烧释放的热量可以促进反应物快速活化。通过金属浸渍的方法对 NaP1 载体进行表面修饰,设计出适用于庚烷异构反应的催化剂,为农业废弃物的综合应用提供了理论基础。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

所用原料有稻壳(黑龙江省农科院大庆分院提供)、氢氧化钠(购自天津大茂化学试剂厂, AR)、氢氧化铝(购自天津大茂化学试剂厂, AR)、硝酸镍(购自天津大茂化学试剂厂, AR)、蒸馏水(实验室自制)、正庚烷(购自天津大茂化学试剂厂, AR)、氢气(购自大庆雪龙气站, 99.99%)。

### 1.2 NaP1 沸石的制备

从晶化温度、晶化时间、硅铝比( $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ )、水钠比( $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Na}_2\text{O}}$ )四个因素探索了 NaP1 沸石的制备条件。采用单一因素考察的方法,除考察因素外,其他合成条件:晶化温度为 95 °C、晶化时间为 12 h、水钠比为 35、硅铝比为 10。将稻壳洗净、干燥、打碎,筛选 60~80 目稻壳粉(二氧化硅质量分数为 16%),按不同硅铝比、硅钠比,将稻壳粉与一定量 NaOH、Al(OH)<sub>3</sub> 混合,将混合物料放在灰皿中,置于马弗炉中 800 °C 焙烧 8 h,得到蓝色中间体块状固体。将其研磨至粉末状后按不同水钠比与去离子水混合,在不同温度下晶化一定时间,洗涤、抽滤至 pH 值小于 10,干燥 12 h 以上,研磨装袋,制得 NaP1 沸石。

### 1.3 Ni/NaP1 催化剂的制备

取 1.2 中晶化温度为 95 °C、晶化时间为 12 h、水钠比为 35、硅铝比为 10 等最佳制备条件下合成的 NaP1 沸石 1.00 g,按 Ni 与 NaP1 的质量比  $x\%$  称取 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 固体并配制成 10 mL Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 水溶液,其中  $x=2, 4, 6$ ,将 NaP1 沸石与 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 水溶液混合,25 °C 搅拌 6 h,然后静止浸渍 48 h,80 °C 干燥,研磨 30 min,将研磨好的粉末放在坩埚中,置于马弗炉中 400 °C 焙烧 4 h,合成催化剂  $x\%$  Ni/NaP1 ( $x=2, 4, 6$ ),研磨备用。

### 1.4 催化剂的表征

采用德国布鲁克香港有限公司 TENSOR II 红外光谱仪进行样品的红外表征分析, KBr 压片,测量范围为 450~4 000 cm<sup>-1</sup>。采用德国 Zeiss German 公司 SIGMA 型热场扫描电镜 (SEM) 进行样品的微观形貌分析,10 kV 加速电压。采用美国 FEI 公司 Tecnai

F30型透射电子显微镜记录样品的TEM图像和X射线能谱(EDAX),加速电压为100~120 kV。采用日本株式会社理学SmartLab SE型X射线衍射仪进行样品的晶体结构分析,以Cu K $\alpha$ 为辐射源( $\lambda=0.154\ 184\ \text{nm}$ ),40 kV $\times$ 40 mA,广角XRD图的扫描速度为10 ( $^\circ$ ) $\cdot$ min $^{-1}$ ,扫描 $2\theta$ 范围为10 $^\circ$ ~80 $^\circ$ ,小角XRD图的扫描速度为1 ( $^\circ$ ) $\cdot$ min $^{-1}$ , $2\theta$ 范围为0.75 $^\circ$ ~3 $^\circ$ 。采用美国Micromeritics仪器公司ASAP 2020型N $_2$ 吸附-脱附仪测定N $_2$ 吸附性能并计算样品的比表面积、孔容和孔径分布。采用赛默飞世尔科技公司ESCALAB250Xi型X射线光电子能谱仪(XPS)对样品表面的元素及元素的化学态进行定性定量表征。采用美国麦克仪器公司Autochem II 2920型NH $_3$ 程序升温脱附仪(TPD)测试样品的NH $_3$ -TPD曲线,升温速率为5  $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,测试温度范围50~450  $^\circ\text{C}$ 。采用美国TA公司SDT Q600型差热-热重联用仪对样品进行TG-DTA分析,升温速率为10  $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,测试温度范围20~800  $^\circ\text{C}$ 。采用北京分析仪器厂GC-7980A型气相色谱仪分析样品催化活化庚烷的产物异构程度。

### 1.5 庚烷异构化性能评价

将NaP1和 $x\%$ Ni/NaP1( $x=2,4,6$ )作为催化剂,经压片、筛分得60~80目颗粒。正庚烷异构化反应在自组装不锈钢固定床反应器中进行,称取0.2 g催化剂放入反应器中,以2  $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升至400  $^\circ\text{C}$ ,氢气还原4 h,再以2  $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的降温速率使其降至所需的反应温度,然后用微量泵通入庚烷,重时空速为3.52 h $^{-1}$ ,稳定30 min后取样,采用GC-7980A型气相色谱仪进行分析。

$$R_c = \frac{n_c}{n_o} \times 100\% \quad (1)$$

$$R_s = \frac{n_i}{n_c} \times 100\% \quad (2)$$

$$R_y = R_c R_s \times 100\% \quad (3)$$

式中, $R_c$ 为正庚烷转化率, $R_s$ 为异庚烷选择性, $R_y$ 为收率, $n_o$ 为反应中通入正庚烷的量, $n_c$ 为反应消耗正庚烷的量, $n_i$ 为异庚烷产物总量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 稻壳制备NaP1型沸石的合成条件探究

#### 2.1.1 XRD表征分析

图1为不同条件下制备的NaP1沸石的XRD图,表1为通过jade 6.0拟合<sup>[22]</sup>计算出的结晶度、晶胞参

数和晶体粒径数据。由图1a可以看出,晶化时间为6 h时未出现NaP1的特征衍射峰,仅 $2\theta=18.4^\circ$ 左右出现强度较大的氢氧化铝特征峰。随晶化时间的增加, $2\theta=12.5^\circ, 17.6^\circ, 21.7^\circ, 30.8^\circ, 33.4^\circ$ 处NaP1的特征峰逐渐增强,相对结晶度也逐渐提高,晶粒尺寸变小(表1),同时在18.4 $^\circ$ 的氢氧化铝特征峰呈现逐渐减弱的趋势,说明随着晶化时间的延长,氢氧化铝逐渐与硅酸根结合形成了硅铝酸凝胶骨架,晶化时间为12 h时即可以得到结晶度较高的NaP1型沸石。由图1b可以看出晶化温度对合成NaP1沸石影响较大,晶化温度为65  $^\circ\text{C}$ 时无NaP1沸石形成,晶化温度为75、85、95  $^\circ\text{C}$ 时出现了NaP1沸石的特征峰,结晶度从20.15%增加到99.38%,晶粒尺寸从65.2 nm减小到21.5 nm(表1),这可能是由于晶化温度升高,溶液体系中硅铝酸盐的溶解速率及凝胶的聚集程度也同样增高。合成过程中调节水钠比可以考察碱液介质的影响,沸石的结晶过程是羟基自由基对体系中硅铝酸盐组分的解聚,虽然一定浓度的碱液会促进沸石的成核,但在羟基自由基的催化下也会造成Si—O—Si的断裂<sup>[23]</sup>。在图1c中当水钠比较低时,由于晶化过程中碱液浓度过高使NaP1脱硅富铝,从而出现氢氧化铝结晶峰<sup>[24]</sup>。随着水钠比的增大,碱液浓度下降,NaP1沸石特征峰强度也逐渐增强,沸石结晶度从67.02%增至99.38%。从图1d中可以看出硅铝比为6~10时均出现了较强的NaP1沸石的特征峰。当硅铝比为6和8时,样品为NaP1型和少量的X型分子筛混合,当硅铝比为10时,X型分子筛的特征峰消失,全部转化为NaP1型沸石。当硅铝比为12时,21.7 $^\circ$ 的衍射峰减弱,NaP1型沸石转变为NaP型沸石。

#### 2.1.2 IR表征分析

采用红外光谱可以对沸石的骨架构型进行判断,选择800  $^\circ\text{C}$ 焙烧后的稻壳灰(主要成分为非晶态二氧化硅)为参照物,在不同制备条件下所得样品的IR谱图如图2所示。稻壳灰中1 000~1 250  $\text{cm}^{-1}$ 的宽肩峰归属为Si—O—Si的反对称伸缩振动峰,810  $\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰归属为Si—O键对称伸缩振动峰,这2个特征峰在合成NaP1沸石样品中变窄、变弱,并且出现了红移现象,该现象与沸石结构中形成的Si—O—Al有关。随着NaP1沸石结晶度的增加,在605和440  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰也逐渐增强,其中605  $\text{cm}^{-1}$ 归属为NaP1沸石骨架中的双环结构,而440  $\text{cm}^{-1}$ 则与内部四面体Si(Al)—O弯曲振动有关。图3a中6 h和

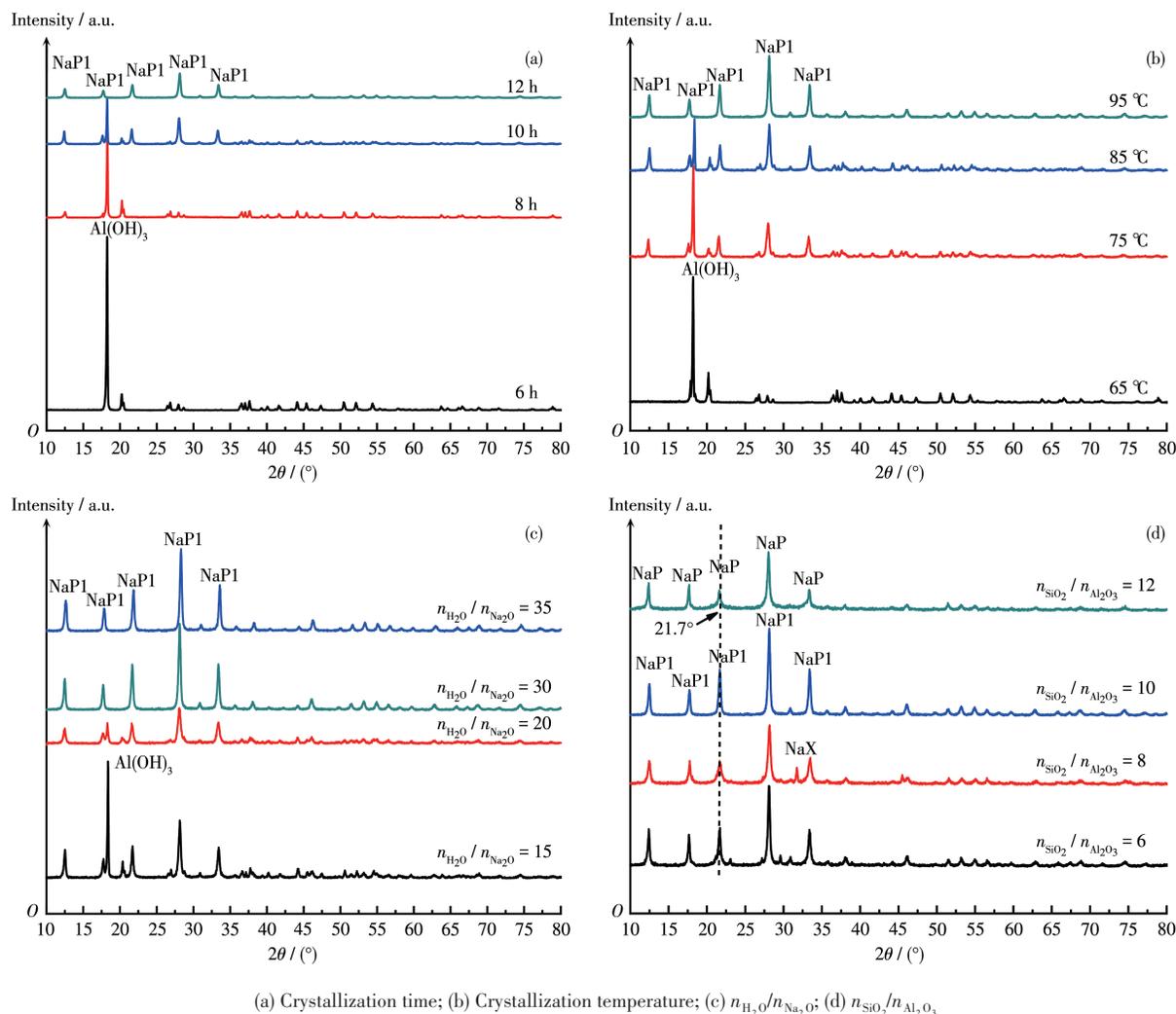


图1 不同制备条件下样品的XRD图

Fig.1 XRD patterns of samples under different preparation conditions

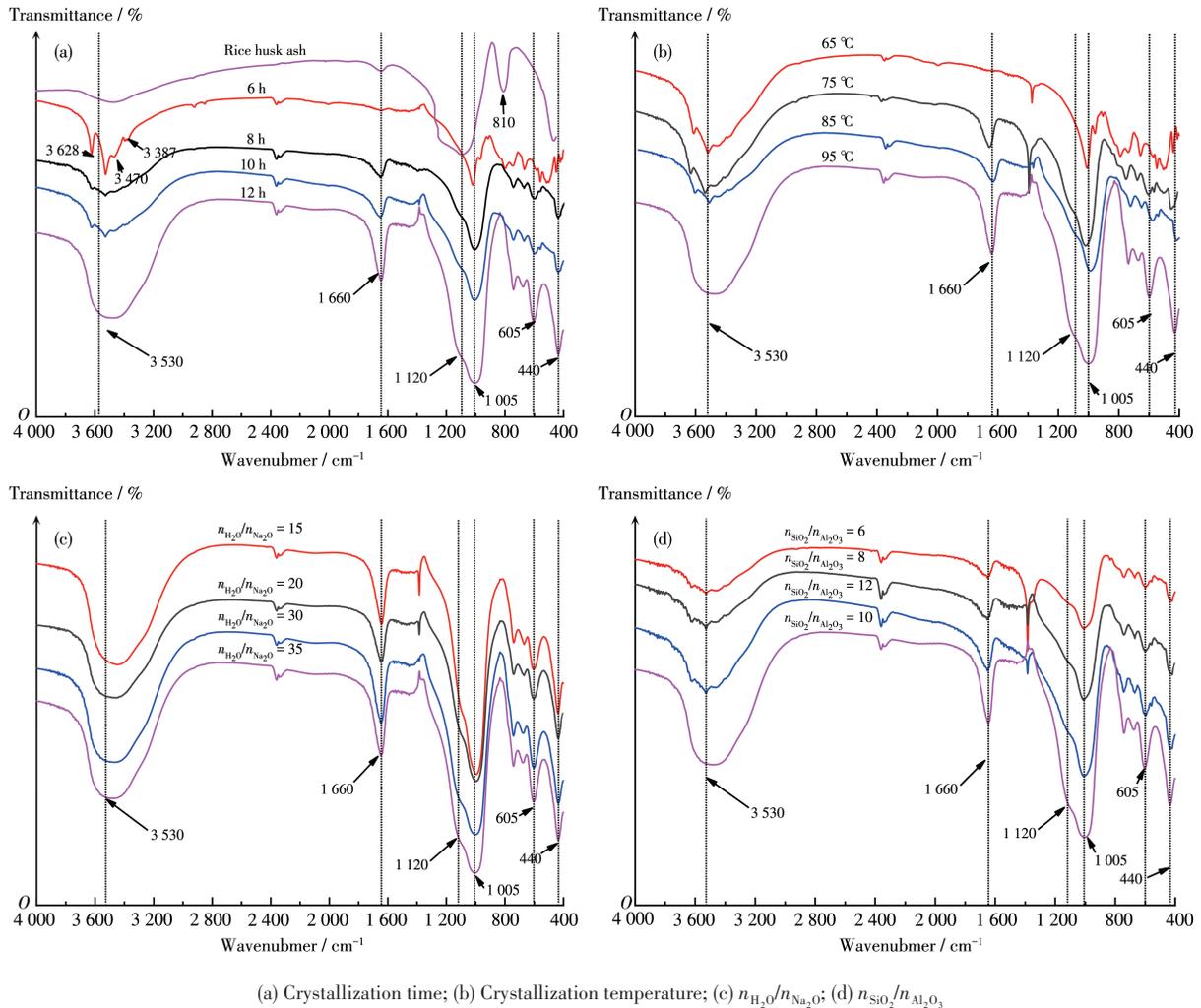
表1 不同制备条件下样品的晶体参数

Table 1 Crystal parameters of samples under different preparation conditions

Preparation condition	Investigation factor	Crystallinity / %	Cell parameter / nm			Crystal size / nm
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Crystallization temperature 95 °C, $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Na}_2\text{O}}=35$ , $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}=10$	Crystallization time 6 h	31.25	0.972	0.972	1.414	87.8
	Crystallization time 8 h	40.95	0.970	0.970	1.348	98.2
	Crystallization time 10 h	65.24	1.090	1.090	0.927	24.4
	Crystallization time 12 h	99.38	1.001	1.001	1.001	21.5
Crystallization time 12 h, $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Na}_2\text{O}}=35$ , $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}=10$	Crystallization temperature 65 °C	20.15	0.893	0.893	1.319	65.2
	Crystallization temperature 75 °C	60.90	0.991	0.991	1.029	49.9
	Crystallization temperature 85 °C	72.05	1.022	1.022	0.964	39.5
	Crystallization temperature 95 °C	99.38	1.001	1.001	1.001	21.5
Crystallization time 12 h, Crystallization temperature 95 °C, $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}=10$	$n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Na}_2\text{O}}=15$	67.02	1.026	1.026	0.960	50.7
	$n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Na}_2\text{O}}=20$	81.55	1.028	1.028	0.975	23.0
	$n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Na}_2\text{O}}=30$	99.29	1.001	1.001	1.001	21.5
	$n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Na}_2\text{O}}=35$	99.38	1.004	1.004	0.996	23.4

续表1

Crystallization time 12 h, Crystallization temperature 95 °C, $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Na}_2\text{O}}=35$	$n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}=6$	82.44	1.107	1.107	0.944	36.4
	$n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}=8$	89.72	1.103	1.103	0.947	27.5
	$n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}=10$	99.38	1.001	1.001	1.001	21.5
	$n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}=12$	99.35	1.005	1.005	1.010	22.5



(a) Crystallization time; (b) Crystallization temperature; (c)  $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Na}_2\text{O}}$ ; (d)  $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$

图2 不同制备条件下样品的IR谱图

Fig.2 IR spectra of samples under different preparation conditions

图3b中65 °C制备的样品中位于3 387、3 470、3 530和3 628  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰归属为氢氧化铝中的羟基<sup>[23,25-26]</sup>,这与图1a中6 h和图1b中65 °C制备的样品显示出强的氢氧化铝特征峰相吻合,在结晶度较高的NaP1沸石样品中羟基尖峰会变宽,并在1 660  $\text{cm}^{-1}$ 出现新的特征峰,所以3 530和1 660  $\text{cm}^{-1}$ 附近的谱带可作为固相NaP1沸石上结构水和羟基的特征峰。

### 2.1.3 SEM表征分析

将图3中样品的SEM照片与图1中样品的XRD

图对照分析可知,NaP1是具有特征微晶形貌的颗粒。随着晶化时间与晶化温度的提高,样品由无序片层结构慢慢堆积而成,长程有序度增加,在晶化时间12 h、晶化温度95 °C时NaP1沸石表面是由多边形棱块状晶体组成,此时样品晶粒尺寸最小,结晶度最高,杂质最少。在最佳晶化条件下,调整物料的物质之量之比,均可以得到微晶球状产物,颗粒尺寸为0.5~3  $\mu\text{m}$ ,由此可见,晶化条件是控制NaP1沸石结晶度的关键因素。随着水钠比的增大,NaP1沸石微晶球面上多边形颗粒的棱角越来越清

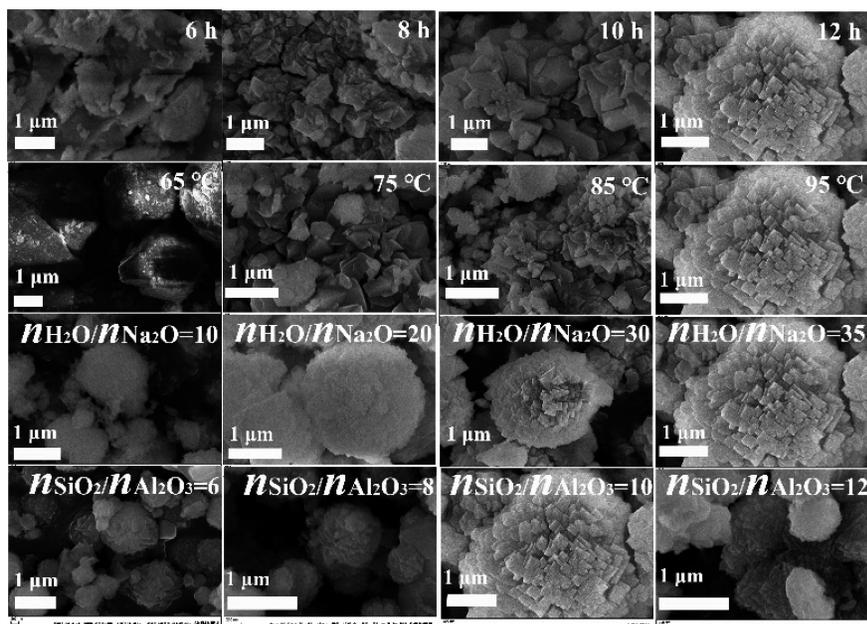


图3 不同制备条件下样品的SEM照片

Fig.3 SEM images of samples under different preparation conditions

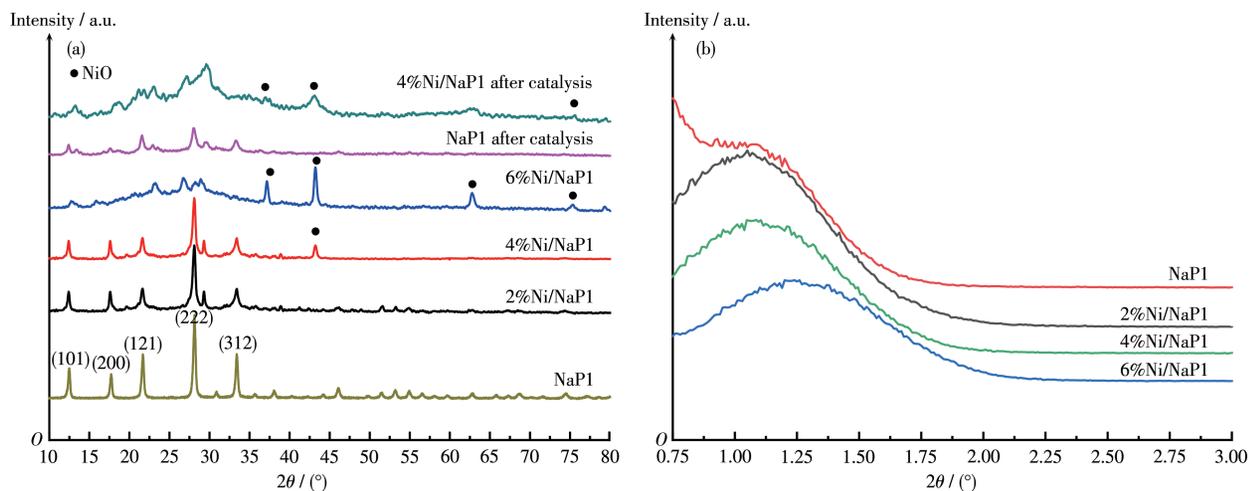
晰,当水钠比为35时沸石表面微晶锐度最高,沸石相对结晶度也最高。反应物料中二氧化硅的含量在控制单个球体和微晶形态方面也起着重要作用<sup>[27]</sup>,硅铝比为6和8的样品中除了有多边晶体聚集形成的微米球,还混有少量八面体型X分子筛<sup>[28]</sup>。硅铝比为10时,NaP1沸石尺寸均匀、形貌规整。硅铝比为12时,微米球尺寸变小,多边形晶粒的锐度下降,该组照片可与图1中的XRD图相吻合。

## 2.2 金属Ni对NaP1催化剂的改性研究

### 2.2.1 XRD表征分析

图4为NaP1和 $x\%$ Ni/NaP1催化前后的XRD图。

经jade 6.0计算<sup>[22]</sup>所得样品的晶胞参数如表2所示。NaP1在 $2\theta=10^\circ\sim 35^\circ$ 之间表现出(101)、(200)、(121)、(222)、(312)较强的特征衍射, $x\%$ Ni/NaP1与NaP1相比,广角衍射峰强度均有所下降,并且衍射强度随着金属Ni负载量的增加下降得越来越明显,结晶度由99.38%降至27.13%,这说明金属镍掺杂后对NaP1晶体结构产生一定程度破坏。2%Ni/NaP1样品在催化前未检测到与NiO对应的衍射峰,可能是由于金属含量较少,在NaP1沸石表面分散性良好。在4%Ni/NaP1和6%Ni/NaP1样品的广角XRD图上出现了氧化镍特征峰,可能是由于晶粒表面金属团



(a) Wide-angle XRD patterns; (b) Small-angle XRD patterns

图4 NaP1和 $x\%$ Ni/NaP1的XRD图Fig.4 XRD patterns of NaP1 and  $x\%$ Ni/NaP1

表2 金属Ni掺杂对NaP1晶体结构的影响

Table 2 Effect of metallic nickel doping on the crystal structure of NaP1

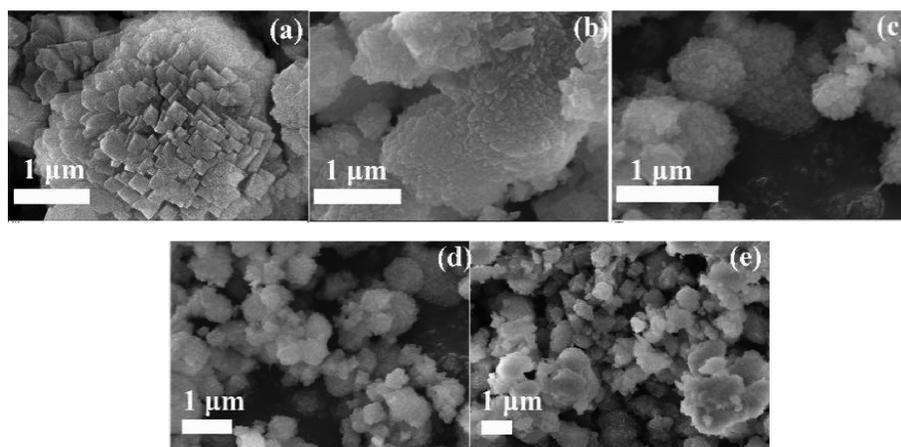
Sample	Crystallinity / %	Cell parameter / nm		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
NaP1	99.38	1.001	1.001	1.001
2%Ni/NaP1	89.23	0.994	0.994	1.016
4%Ni/NaP1	73.85	1.006	1.006	1.007
6%Ni/NaP1	27.13	0.921	0.921	1.011
NaP1 after catalysis	34.94	1.008	1.008	1.019
4%Ni/NaP1 after catalysis	16.08	1.027	1.027	0.960

聚。从NaP1和4%Ni/NaP1催化前后广角XRD图对比可知,在载体活化后沸石特征峰杂峰增多,可能是由于庚烷附着以及积碳效应造成的沸石结晶度下降。按照国际纯化学和应用化学联合会(IUPAC)的定义<sup>[29]</sup>,介孔材料为孔径2~50 nm的多孔材料,根据布拉格方程 $d_{hkl}=\lambda/(2\sin\theta_{hkl})$ (相应的 $2\theta=0^\circ\sim4^\circ$ ,正好处于小角度衍射的范围内)可以判定介孔材料的介观结构、空间群归属、有序度<sup>[30]</sup>。图4b中在 $1^\circ\sim2^\circ$ 出现了衍射峰,可能是NaP1沸石堆积的片层状微粒产生的堆积孔造成的<sup>[27]</sup>,负载金属后的样品中衍射峰强度变大,并且随着金属Ni负载量的增加,小角XRD衍射峰向右移动,以上现象表明NaP1和 $x\%$ Ni/

NaP1可能存在介孔结构<sup>[31]</sup>,沸石负载金属后介孔的有序度增强<sup>[32]</sup>。

### 2.2.2 SEM表征分析

图5为NaP1和 $x\%$ Ni/NaP1( $x=2,4,6$ )及4%Ni/NaP1催化后的SEM图,由图5a~5d可知,随着金属Ni的掺杂,沸石表面微晶锐度降低,表面出现微量结焦物质,说明金属的掺杂导致沸石的相对结晶度下降。从图5e可以看出,4%Ni/NaP1在催化庚烷后,表面结焦更为明显,这可能是由催化剂表明形成积碳所致。使用过的催化剂仍为多面体晶粒聚集的球体,说明4%Ni/NaP1稳定性较好,有循环利用的价值。



(a) NaP1; (b) 2%Ni/NaP1; (c) 4%Ni/NaP1; (d) 6%Ni/NaP1; (e) 4%Ni/NaP1 after catalysis

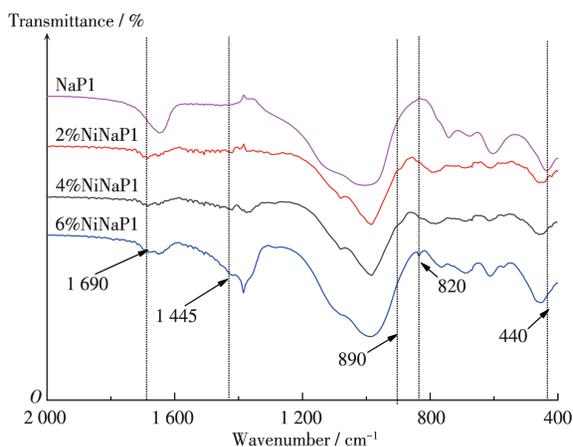
图5 NaP1和 $x\%$ Ni/NaP1催化剂的SEM照片

Fig.5 SEM images of NaP1 and  $x\%$ Ni/NaP1 catalysts

### 2.2.3 IR表征分析

图6为NaP1和 $x\%$ Ni/NaP1( $x=2,4,6$ )的IR谱图。由图可知,负载金属Ni的催化剂仍保持了NaP1骨架结构特征。在 $440\text{ cm}^{-1}$ 处 $x\%$ Ni/NaP1沸石骨架中Si(Al)—O的弯曲振动吸收峰发生了蓝移,可能是表面负载的金属镍化物与骨架结构中的硅(铝)相互作用,使其Si(Al)—O稳定性增强所致。 $x\%$ Ni/NaP1( $x=$

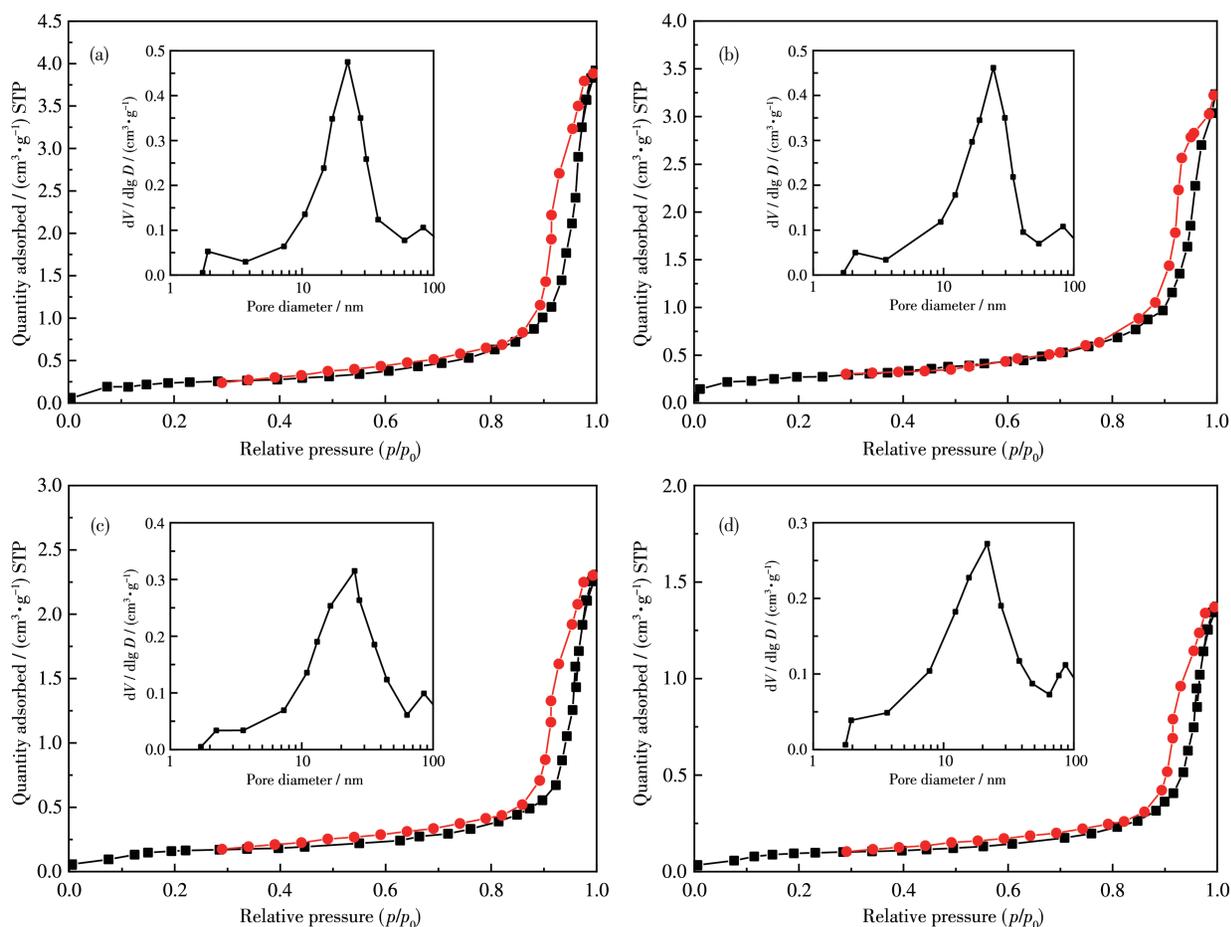
2,4,6)样品在 $1\ 690, 1\ 445, 820\text{ cm}^{-1}$ 处出现了强度较低的NiO特征吸收峰<sup>[33]</sup>,随着金属含量的增加,该组特征峰的强度也增强,该现象也与图4a的表征结果相吻合,并且在 $890\text{ cm}^{-1}$ 处未出现金属进入沸石骨架所形成的特征峰<sup>[34-36]</sup>,说明金属Ni在合成过程中并未替换骨架中的 $\text{Si}^{4+}(\text{Al}^{3+})$ ,而是以金属氧化物的形式分散负载在沸石的表面。

图6 NaP1和 $x\%$ Ni/NaP1的IR谱图Fig.6 IR spectra of NaP1 and  $x\%$ Ni/NaP1

#### 2.2.4 N<sub>2</sub>吸附-脱附表征分析

图7为NaP1和 $x\%$ Ni/NaP1( $x=2, 4, 6$ )的N<sub>2</sub>吸附-脱附等温线,可以看出4个样品均具有介孔材料典型的Langmuir IV型等温线。样品的滞后环出现在

高压段( $p/p_0=0.8\sim 1.0$ ),说明合成材料中的介孔尺寸比较大。在 $p/p_0=0.9$ 附近吸附-脱附曲线几乎垂直于横坐标,而相对压力在接近饱和蒸气压时未出现平台,可以判断出沸石存在多级孔且孔道连通性较好。从孔径分布图上可以看出样品的孔径主要分布在3个区域:(1)存在少量尺寸为1~2 nm的微孔,可归属于NaP1沸石内部结构形成的孔隙;(2)存在大量10~30 nm的介孔,可能是由NaP1沸石多边颗粒聚集形成的晶间孔<sup>[27]</sup>,因此NaP1晶体的形状、大小、结晶度、聚集情况以及微晶间距都会对NaP1沸石孔隙率产生影响;(3)存在少量70~100 nm的大孔,可能是由NaP1沸石晶体聚集形成的微球之间产生的狭缝孔<sup>[27]</sup>。通过观察可以发现,NaP1沸石负载金属后对N<sub>2</sub>的吸附容量降低(图7),因此计算出的比表面积和孔体积也有所减少(表3),原因可能是NaP1沸石表面部分孔道及狭缝孔道被氧化镍填充,孔道堵塞无法进行吸附。



(a) NaP1; (b) 2%Ni/NaP1; (c) 4%Ni/NaP1; (d) 6%Ni/NaP1

图7 NaP1和 $x\%$ Ni/NaP1的N<sub>2</sub>吸附-脱附等温线及相应的孔径分布图(插图)Fig.7 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms and corresponding pore distribution curves (Inset) of NaP1 and  $x\%$ Ni/NaP1

表3 NaP1和x%Ni/NaP1的N<sub>2</sub>吸附-脱附分析数据<sup>a</sup>  
Table 3 Nitrogen adsorption-desorption analysis data of NaP1 and x%Ni/NaP1<sup>a</sup>

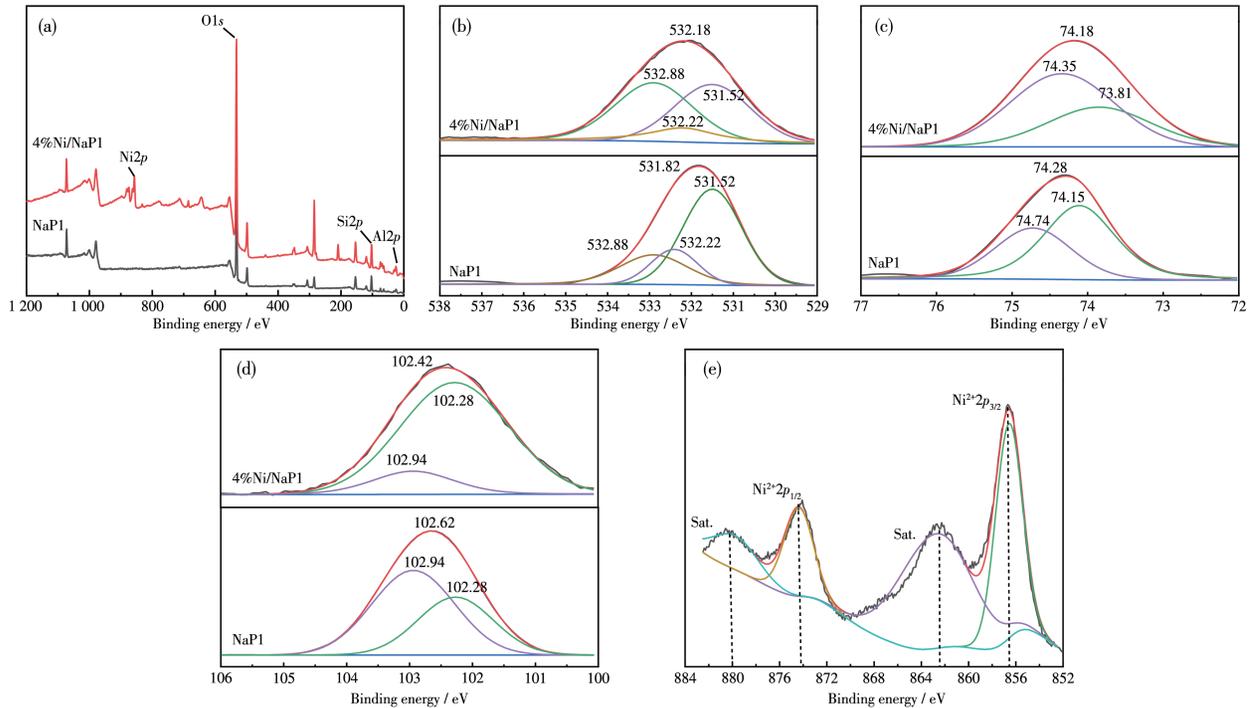
Sample	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{micro}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{micro}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Average pore width / nm
NaP1	32	28	0.290	0.120	24.70
2%Ni/NaP1	27	23	0.241	0.081	20.59
4%Ni/NaP1	23	20	0.207	0.067	17.65
6%Ni/NaP1	20	17	0.181	0.049	15.44

<sup>a</sup>  $S_{\text{BET}}$ : Brunauer-Emmett-Teller surface area;  $S_{\text{micro}}$ : micropore surface area;  $V_{\text{total}}$ : total pore volume;  $V_{\text{micro}}$ : micropore pore volume.

2.2.5 XPS表征分析

为了考察合成材料中元素的结合状态,对NaP1和4%Ni/NaP1两个样品进行了XPS测试,其结果如图8所示。NaP1样品中O1s的拟合谱图中531.52和532.22 eV处为(Al)Si—O等晶格氧的峰,532.88 eV处为硅醇基团(Si—OH)(图8b)<sup>[4]</sup>,而硅醇基团可为烷烃异构反应催化剂提供酸性中心<sup>[37]</sup>。Al2p拟合谱图中的2个谱峰74.15和74.74 eV表示Al—O有四面体和八面体2种结构(图8c),Si2p谱图中102.94和102.28

eV处特征峰分别表示Si—O和Si—OH的结合能峰(图8d)。在4%Ni/NaP1中Al2p结合能从74.28 eV转移到74.18 eV, Si2p结合能从102.62 eV转移到102.42 eV<sup>[37]</sup>, O1s中Si—O结合能从531.82 eV转移到532.18 eV,可能是因为镍在沸石表面通过取代硅成为晶格镍<sup>[38]</sup>。由于电子的自旋裂解, Ni2p有Ni<sup>2+</sup>2p<sub>3/2</sub>和Ni<sup>2+</sup>2p<sub>1/2</sub>两个轨道峰和伴随Ni被X射线照射导致电子转移产生的2个卫星峰(图8e)<sup>[5]</sup>,这表明硝酸镍掺杂后镍的价态没有发生变化,仍为NiO。



(a) XPS full spectra; (b) O1s; (c) Al2p; (d) Si2p; (e) Ni<sup>2+</sup>2p of 4%Ni/NaP1

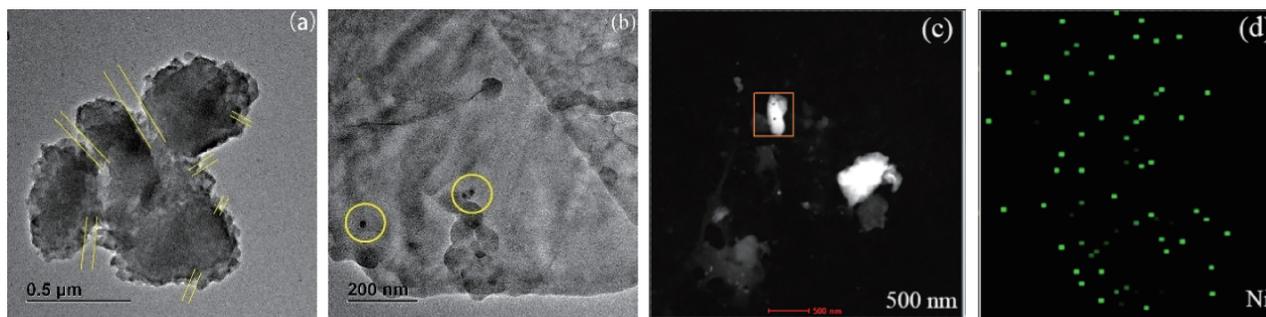
图8 NaP1和4%Ni/NaP1的XPS谱图

Fig.8 XPS spectra of NaP1 and 4%Ni/NaP1

2.2.6 NaP1和4%Ni/NaP1的TEM-EDAX表征分析

对NaP1和4%Ni/NaP1进行了TEM-EDAX表征,结果如图9所示。从图9a可以看出在NaP1沸石

上存在约为20 nm的晶间孔隙和60 nm左右的狭缝孔,这与样品的孔径分布情况相吻合。在图9b上4%Ni/NaP1样品有明显的金属纳米颗粒团簇,颗粒



(a) NaP1-TEM; (b) 4%Ni/NaP1-TEM; (c, d) 4%Ni/NaP1-EDAX

图9 NaP1和4%Ni/NaP1的TEM-EDAX图

Fig.9 TEM-EDAX diagrams of NaP1 and 4%Ni/NaP1

尺寸约10 nm。由图9c、9d的EDAX图上可以看出负载的氧化镍均匀地分散于沸石表面。

### 2.2.7 NH<sub>3</sub>-TPD表征分析

烷烃异构催化剂主要遵循金属-酸双功能机理,催化剂表面的酸性中心可为烷烃转化为正碳离子提供保障。Guo等<sup>[39]</sup>曾以3种不同金属-酸双功能催化剂考察了正十六烷加氢异构化的催化性能。我们采用NH<sub>3</sub>-TPD测定NaP1以及4%Ni/NaP1催化剂上的酸性强度和酸量,结果如图10所示。NaP1样品在125℃出现的脱附峰表明其表面存在弱酸中心<sup>[40]</sup>,这是由于NaP1为硅铝型沸石。4%Ni/NaP1催化剂上弱酸中心的酸量较NaP1明显增强,并在350℃出现了强酸中心<sup>[41]</sup>,这可能是由于Ni<sup>2+</sup>具有很强的配位性。从烷烃异构机理分析,酸量和酸强度的增加会促进烷烃生成碳正离子,配合催化剂金属位的吸氢脱氢功能更有利于烷烃异构反应。

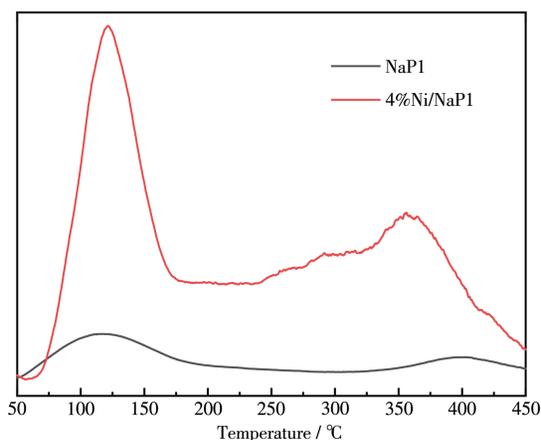


图10 NaP1和4%Ni/NaP1的NH<sub>3</sub>-TPD曲线

Fig.10 NH<sub>3</sub>-TPD curves of NaP1 and 4%Ni/NaP1

### 2.2.8 TG-DTA表征分析

图11为NaP1和4%Ni/NaP1的TG-DTA曲线,可以看出NaP1沸石样品有4步失重,20~150℃失去的

是结晶水,对应DTA曲线在122℃的吸热峰,150~300℃逐渐失去残留在狭缝和孔隙的水,300~600℃失去了沸石中的结构水,在600~670℃的失重是骨架中硅氧铝键重整所致,对应DTA曲线在663℃处有一个很强的放热峰。4%Ni/NaP1催化剂在122℃的吸热峰强度和TG曲线下降幅度均小于NaP1沸石,说明其所含有的结晶水较少,300~600℃之间的TG曲线比较平缓,并且在高温区没有出现放热峰,说明x%Ni/NaP1催化剂具有较高热稳定性<sup>[42-43]</sup>,更适合作为烷烃异构催化剂。

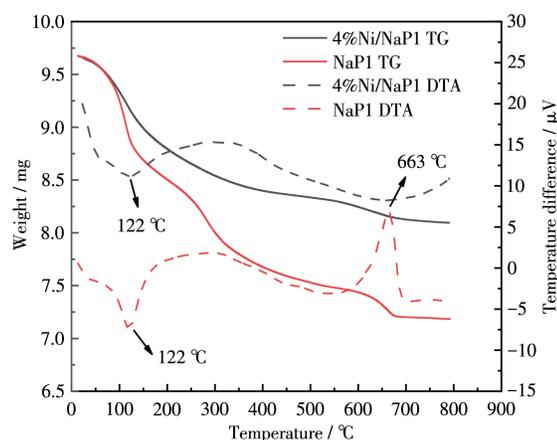


图11 NaP1和4%Ni/NaP1的TG-DTA曲线

Fig.11 TG-DTA curves of NaP1 and 4%Ni/NaP1

### 2.3 催化剂催化正庚烷加氢异构反应

以正庚烷异构反应为探针对NaP1和x%Ni/NaP1催化剂进行性能评价,结果如图12所示。NaP1的反应活性较低。随着Ni含量的增加,x%Ni/NaP1上正庚烷的转化率和异庚烷选择性呈现先增加后下降的趋势,镍含量为4%时反应活性最佳,其转化率为65.49%,异构选择性为70.86%。从烷烃异构反应的反应机理分析,催化剂的金属中心会随着镍含量的增加而增多,其脱氢/加氢功能也逐渐增

强,因此反应过程中能提供的活性过渡体(碳正离子)也就越多<sup>[44]</sup>,所以庚烷转化率增加。碳正离子在酸中心存在异构和裂解2个竞争反应,金属中心和酸中心的合理匹配是提高异庚烷选择性的关键因素。NaP1表面有少量的弱酸中心,但金属活性位不足,因此异构选择性较低。负载金属镍后催化剂表面的金属中心和酸中心均有所增加,所以异构选择性提高。在样品的XRD(图4)表征中可以发现氧化镍会在6%Ni/NaP1催化剂表面聚集,导致催化剂表面的金属-酸的协调性被破坏,表3数据显示当金属Ni含量增加时比表面积和孔容均下降,所以6%Ni/NaP1催化剂的转化率和选择性均下降。

考察反应温度对4%Ni/NaP1催化剂的影响,其结果如图13所示。由图可知,随着温度的不断上升,选择性不断下降,同时转化率持续上升。升高反应温度会促进裂解反应(吸热)的发生,而不利于异构反应(微放热)的进行,但过低的温度又会导致

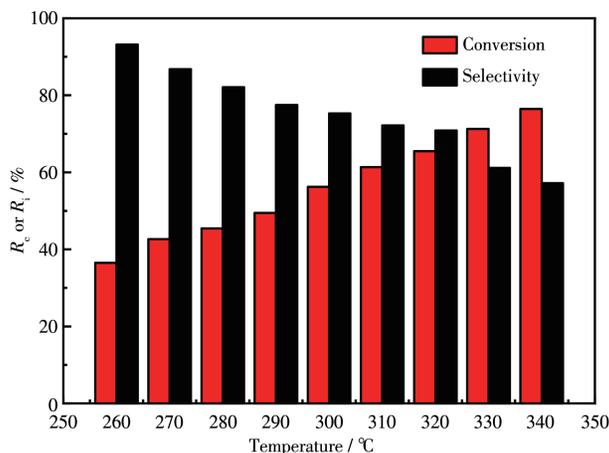


图13 4%Ni/NaP1催化剂性能随反应温度变化的柱状图

Fig.13 Bar graph of 4%Ni/NaP1 catalyst performance as a function of reaction temperature

### 3 结 论

(1) 通过调控原料比例和晶化条件,成功合成出了以稻壳为硅源的NaP1型沸石,该制备方法不但操作简单,减少了稻壳中提纯稻壳灰的步骤,而且合成出的NaP1型沸石具有结晶度高的特点,研究表明初始凝胶中碱度和晶化温度是控制晶体纯度的关键因素。

(2) 采用浸渍法对NaP1沸石进行金属镍负载改性,研究表明合成的 $x\%$ Ni/NaP1催化剂具有介孔孔道结构,金属Ni可在NaP1沸石表面高度分散。金属Ni改性不但提高了催化剂的热稳定性,而且调节了沸石表面的酸性,使 $x\%$ Ni/NaP1催化剂具有更优

整体反应速率很慢,转化率过低。当反应温度为320℃时,异庚烷具有最大收率(46.41%)。

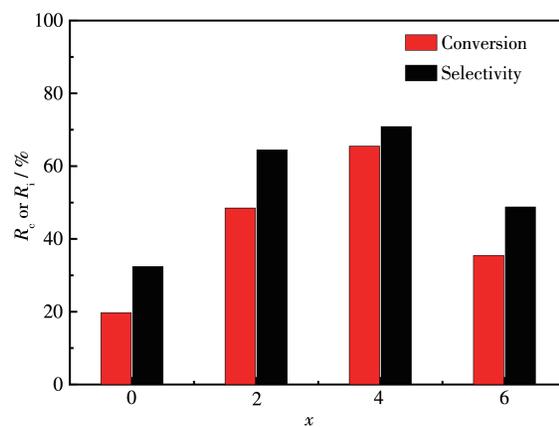
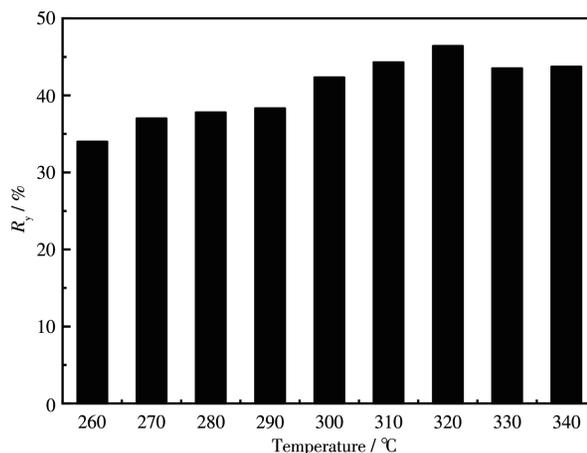


图12 NaP1和 $x\%$ Ni/NaP1催化剂性能随Ni含量变化的柱状图

Fig.12 Bar graph of NaP1 and  $x\%$ Ni/NaP1 catalyst performance as a function of Ni content



异的催化活性。

(3) 以正庚烷异构反应为探针对NaP1和 $x\%$ Ni/NaP1催化剂进行性能评价,研究表明镍含量为4%时反应活性最佳,其转化率和异构选择性分别为65.49%和70.86%,当反应温度为320℃时,异庚烷具有最大收率(46.41%)。

### 参考文献:

- [1] Hartmann M, Elangovan S P. *Chem. Eng. Technol.*, **2003**,**26**(12):1232-1235
- [2] Du Y Y, Yao H L, Zhao L, Yang H M, Wang M, Yuan L, Xu Y H, Li J S. *ChemNanoMat*, **2019**,**5**(9):1225-1232

- [3] Imyen T, Wannapakdee W, Limtrakul J, Wattanakit C. *Fuel*, **2019**, **254**:115593
- [4] Pu X Q, Yao L, Yang L, Jiang W J, Jiang X. *J. Cleaner Prod.*, **2020**, **265**:121822
- [5] Liu S Y, Zhang L, Zhang L W, Zhang H K, Ren J. *New J. Chem.*, **2020**, **44**(12):4744-4754
- [6] Barthomeuf D. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1996**, **38**(4):521-612
- [7] Huang Y, Dong D, Yao J, He L, Ho J, Kong C, Hill A J, Wang H. *Chem. Mater.*, **2010**, **22**(18):5271-5278
- [8] Shaban M, Abukhadra M R, Shahien M G, Ibrahim S S. *Environ. Chem. Lett.*, **2018**, **16**(1):275-280
- [9] Borai E H, Harjula R, Malinen L, Paajanen A. *J. Hazard. Mater.*, **2009**, **172**(1):416-422
- [10] El Saïdy N R, El-Habashi N, Saïed M M, Abdel-Razek M A S, Mohamed R A, Abozeïd A M, El-Midany S A, Abouelenien F A. *Environ. Monit. Assess.*, **2020**, **192**(12):779
- [11] Niri M V, Mahvi A H, Alimohammadi M, Shirmardi M, Golastanifar H, Mohammadi M J, Naeimabadi A, Khishdost M. *J. Water Health*, **2015**, **13**(2):394-405
- [12] Jiang N, Shang R, Heijman S G J, Rietveld L C. *Water Res.*, **2018**, **144**:145-161
- [13] Zhou C F, Cao Y, Zhuang T T, Huang W, Zhu J H. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**(11):4347-4357
- [14] Yusof A M, Nizam N A, Rashid N A. *J. Porous Mater.*, **2009**, **17**(1):39-47
- [15] Othman Ali I, Hassan A M, Shaaban S M, Soliman K S. *Sep. Purif. Technol.*, **2011**, **83**:38-44
- [16] Deng H, Ge Y. *RSC Adv.*, **2015**, **5**(12):9180-9188
- [17] Cardoso A M, Horn M B, Ferret L S, Azevedo C M, Pires M. *J. Hazard. Mater.*, **2015**, **287**:69-77
- [18] Panek R, Wdowin M, Franus W, Czarna D, Stevens L A, Deng H, Liu J, Sun C, Liu H, Snape C E. *J. CO<sub>2</sub> Util.*, **2017**, **22**:81-90
- [19] Ng E P, Lim G K, Khoo G L, Tan K H, Ooi B S, Adam F, Ling T C, Wong K L. *Mater. Chem. Phys.*, **2015**, **155**:30-35
- [20] Bohra S, Kundu D, Naskar M K. *Ceram. Int.*, **2014**, **40**(1):1229-1234
- [21] Bohra S, Kundu D, Naskar M K. *Mater. Lett.*, **2013**, **106**:182-185
- [22] Zheng B B, Luo Y F, Liao H L, Zhang C. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2017**, **37**(15):5017-5021
- [23] Feng G D, Cheng P, Yan W F, Boronat M, Li X, Su J H, Wang J Y, Li Y, Corma A, Xu R R, Yu J H. *Science*, **2016**, **351**(6278):1188-1191
- [24] Bosnar S, Subotic B. *Microporous Mesoporous Mater.*, **1999**, **28**(3):483-493
- [25] Cheng P, Feng G D, Sun C, Xu W J, Su J H, Yan W F, Yu J H. *Inorg. Chem. Front.*, **2018**, **5**(9):2106-2110
- [26] Chen X Q, Qiu M H, Li S G, Yang C G, Shi L, Zhou S J, Yu G, Ge L X, Yu X, Liu Z Y, Sun N N, Zhang K, Wang H, Wang M H, Zhong L S, Sun Y H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, **59**(28):11325-11329
- [27] Sharma P, Song J S, Han M H, Cho C H. *Sci. Rep.*, **2016**, **6**(1):22734
- [28] Katsuki H, Komarneni S. *J. Solid State Chem.*, **2009**, **182**(7):1749-1753
- [29] Milazzo G. *Bioelectrochem. Bioenerg.*, **1981**, **8**(2):285-286
- [30] 汤云晖. 分析测试学报, **2009**, **28**(3):365-367, 371  
TANG Y H. *Journal of Analysis and Testing*, **2009**, **28**(3):365-367, 371
- [31] 张显威, 苏亚欣, 程江浩, 林睿, 温妮妮, 邓文义, 周皞. 燃料化学学报, **2019**, **47**(11):1368-1378  
ZHANG X W, SU Y X, CHENG J H, LIN R, WEN N N, DENG W Y, ZHOU F. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, **2019**, **47**(11):1368-1378
- [32] 熊鹏辉. 中国石油大学(北京)硕士学位论文. **2019**.  
XIONG P H. *Thesis for the China University of Petroleum (Beijing)*. **2019**.
- [33] Annadurai K, Sudha V, Murugadoss G, Thangamuthu R. *J. Alloys Compd.*, **2021**, **852**:156911
- [34] Ahn W S, Lee K Y. *Catal. Surv. Asia*, **2005**, **9**(1):51-60
- [35] Smirnov K S, Vandegraaf B V. *Microporous Mater.*, **1996**, **7**(2/3):133-138
- [36] Araujo A S, Jaroniec M. *J. Colloid Interface Sci.*, **1999**, **218**(2):462-467
- [37] Zhang Y A, Kang W, Han H J, Wang H Y, Chen Y G, Gong X Z, Zhai C X, Song H. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2019**, **102**(12):7665-7677
- [38] Ruiz-Serrano D, Flores-Acosta M, Conde-Barajas E, Ramirez-Rosales D, Yanez-Limon J M, Ramirez-Bon R. *J. Mol. Struct.*, **2010**, **980**(1/2/3):149-155
- [39] Guo C M, Wang W, Zhang Y, Lin H L, Jia G Z, Li T, Xin Q, Bai X F, Wu W. *Fuel Process. Technol.*, **2021**, **214**:106717
- [40] Khatamian M, Khandar A A, Haghghi M, Ghadiri M, Darbandi M. *Powder Technol.*, **2010**, **203**(3):503-509
- [41] Rabie A M, Mohammed E A, Negm N A. *J. Mol. Liq.*, **2018**, **254**:260-266
- [42] Abu-Zied B M, Asiri A M. *Thermochim. Acta*, **2017**, **649**:54-62
- [43] Rao G N, Kotasthane A N. *Appl. Catal. A*, **1994**, **119**(1):33-43
- [44] Yadav R, Sakthivel A. *Appl. Catal. A*, **2014**, **481**:143-160