

H⁺Y型分子筛(SiO₂/Al₂O₃:60/1)的酸性位表征: AutoChem的脉冲化学吸附和TPD应用

前言

分子筛和其它催化剂的 Brønsted 酸度是影响反应动力学的重要因素。因此，这些酸位点的表征非常重要，通常是参照氨化学吸附法测定催化剂酸度的标准试验方法(ASTM D 4824)进行表征。此外，另一种表征方法则是使用丙胺对样品进行脉冲化学吸附，随后进行程序升温脱附 (TPD) 并连用质谱仪检测丙烯的方式进行分析 (见图 1)。采用带有蒸汽发生器选件的 AutoChem 化学吸附仪与质谱仪联用可以进行该过程的完整表征分析。

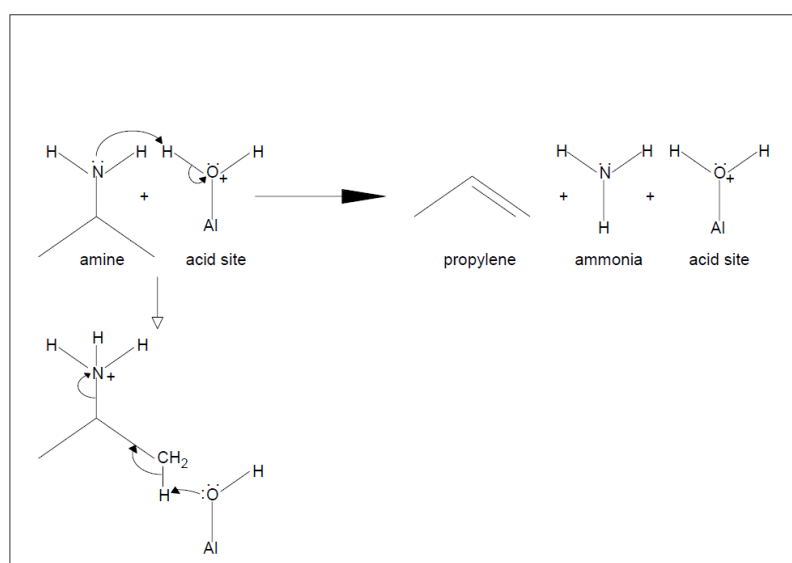


Figure 1. The amine reacts with acid sites to decompose into propylene and ammonia via a mechanism analogous to Hofmann Elimination.

实验部分:

材料

本文中使用的分子筛为H⁺Y(SiO₂/Al₂O₃:60/1)。分别以异丙胺 (> 99.5%GC) 和丙胺 (> 99.0%GC) 作为试剂。丙烯 (> 99%) 也用于校正。

制备

Y型分子筛可以带有不同的阳离子，包括NH₄⁺和H⁺。这些阳离子可通过升温转变为H⁺。样品首先在惰气气氛中以10°C/min的速率加热至500°C进行活化，然后降温至分析温度200°C。

分析

Y型分子筛活化后即进行脉冲化学吸附。在此步骤中，采用惰性气体氦气，通过流经一个 5cm³ 的 loop 环向样品中注入 10 次丙胺蒸汽，以确保样品吸附饱和。分析的最后一步是

程序升温脱附（TPD）。在这一步中，质谱仪开始扫描检测产物丙烯信号。数据是在 200 ℃ 到 500 ℃ 的程序升温期间采集得到。

结果分析：

数据

为了获得定量数据，质谱仪必须通过采用高精度注射器刺穿垫圈注入已知体积 V_{cal} 的待检测气体(丙烯)来进行校准。质谱仪信号的峰面积可以通过 AutoChem 峰值编辑软件得到。为了增加校正精度，可以进行多次注射直至峰面积相似为止。然后可以对这些峰面积取平均值，以给出实际气体体积与质谱仪峰面积之间的转换系数 V_{cal}/A_{cal} ，从而计算出分子筛的酸度。图 2 为此过程的示例。

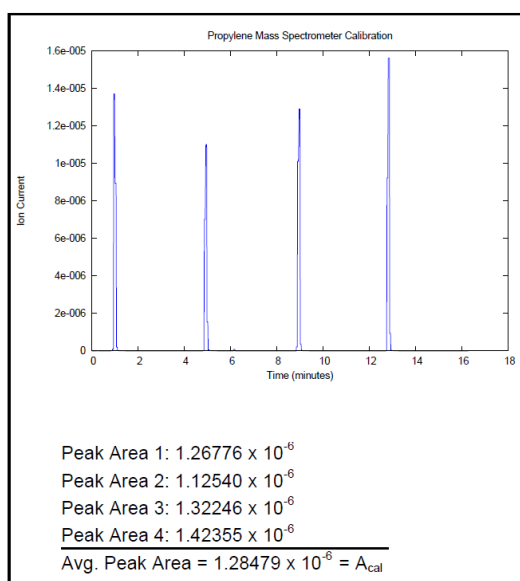


Figure 2. Example of mass spectrometer signal during an area-volume calibration.

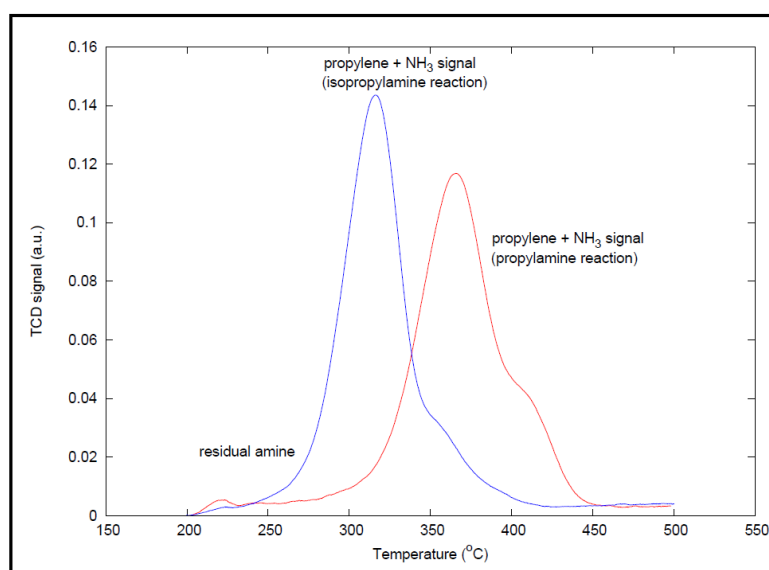


Figure 3. Thermal conductivity data from the AutoChem.

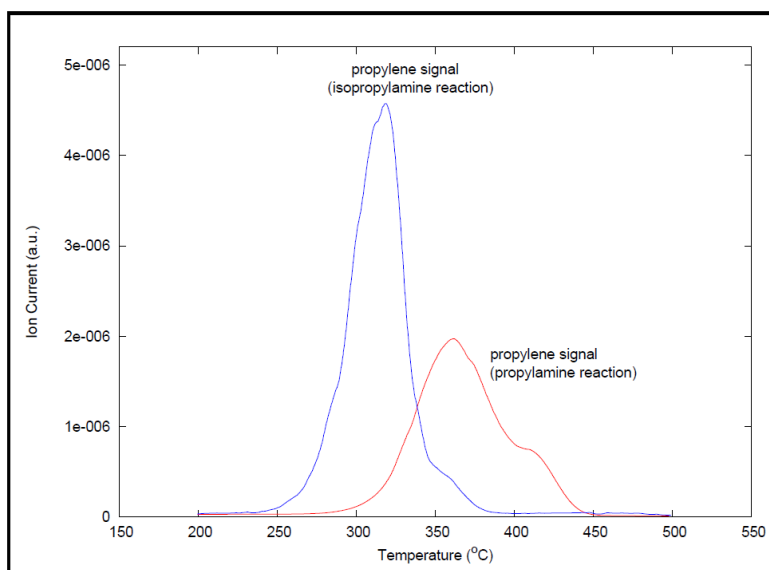


Figure 4. Mass spectrometer peak results.

此外，图 3 和图 4 表明，热导检测方法可检测到化学吸附中残留的胺和氨，而质谱仪检测则已区分出丙烯信号，从而可以计算酸位点的浓度。对图 4 中丙烯信号积分后可得峰面积 A_{pms} ，酸位点浓度 N_{as} 可通过下式进行计算：

$$N_{\text{as}} = A_{\text{pms}} \left(\frac{V_{\text{cal}}}{A_{\text{cal}}} \right) \left(\frac{\text{L}}{10^3 \text{ cc}} \right) \left(\frac{\text{mole}}{22.414 \text{ L @ STP}} \right) \left(\frac{10^6 \mu\text{moles}}{\text{mole}} \right)$$

以下是由图 4 中数据得到的计算值，浓度值的单位为酸位微摩尔/每克分子筛。

$$N_{\text{as}}^{\text{isopropylamine}} = 676.31 \mu\text{moles/g}$$

$$N_{\text{as}}^{\text{propylamine}} = 448.00 \mu\text{moles/g}$$