

• 研究论文 •

无粘结剂 ZSM-5 沸石催化剂骨架脱铝改性的研究

程晓维 汪靖 郭娟 龙英才*

(复旦大学化学系 上海市分子催化与新材料重点实验室 上海 200433)

摘要 对比了无粘结剂和含粘结剂 ZSM-5 沸石催化剂的吸附性质, 证实前者的优良品质. 以 ^{27}Al 固体核磁共振(MAS NMR)考察了盐酸处理、水蒸气处理及水蒸气-盐酸相结合处理后无粘结剂 ZSM-5 沸石催化剂的骨架脱铝行为以及非骨架铝的状态. 以 X 射线粉末衍射(XRD), X 射线荧光光谱(XRF), 低温氮吸附, NH_3 -TPD 和吡啶吸附原位红外光谱(*in situ* IR)等详细表征了骨架脱铝对其晶体、元素组成及孔结构、表面强(S)酸与弱(L)酸、Brønsted(B)酸与 Lewis(L)酸酸量分布等影响. 揭示了水蒸气处理的深度骨架脱铝强烈地调变沸石的结构和表面酸性的本质, 证明了该处理方式对调变 S 酸和 B 酸起主导作用.

关键词 ZSM-5 沸石; 催化剂; 无粘结剂; 骨架脱铝; 酸性质

Binder-free ZSM-5 Zeolite Catalysts Modified with Framework De-alumination

CHENG, Xiao-Wei WANG, Jing GUO, Juan LONG, Ying-Cai*

(Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract The adsorption properties of binder-free and binder-containing ZSM-5 zeolite catalysts were compared, and the former one was proved to possess the excellent properties. The binder-free ZSM-5 zeolite catalyst has been treated with HCl solution, steaming, and steaming combined with HCl solution, respectively. The de-alumination behavior and the states of yielded non-framework aluminum on the treated catalysts were studied with ^{27}Al MAS NMR. Some important properties of the treated catalysts, such as the crystalline structures, compositions, pore structures, and distribution of surface strong (S) and weak (W) acidity, Brønsted (B) and Lewis (L) acidity, have been investigated in detail with X-ray diffraction, XRF, N_2 adsorption, NH_3 -TPD and pyridine-adsorption *in situ* infrared spectroscopy, respectively. The nature of strong tuning effect on the properties of the zeolite framework and surface solid acidity has been revealed for the zeolite catalyst treated with steaming, which plays the key role in tuning the S acidity and B acidity.

Keywords ZSM-5 zeolite; catalyst; binder-free; framework de-alumination; acidity

ZSM-5 (MFI 型)沸石分子筛特殊的十元环直孔道(孔径为 $0.53 \text{ nm} \times 0.56 \text{ nm}$)及正弦孔道(孔径为 $0.51 \text{ nm} \times 0.55 \text{ nm}$)^[1], 高热稳定性与水热稳定性等优良品质, 是工业催化和吸附分离领域研究和应用最广泛的沸石分子筛之一. 众所周知, 分子扩散性能及表面酸性是影响沸石分子筛性能与寿命的重要因素. 文献报道通常采

用化学改性来调变沸石分子筛表面酸性质和孔径^[2-5], 方法虽简便易行, 但在一定程度上会损伤晶体结构及酸性中心. 以原位合成方法可直接得到缺陷位较少的介-微孔复合的沸石分子筛(mesoporous zeolite)^[6]. 此外, 纳米沸石分子筛($<100 \text{ nm}$)能减少分子在孔道内部的扩散路程, 增大外比表面积, 从而有效提高分子扩散性能^[7].

* E-mail: yclong@fudan.edu.cn; Tel.: 0086-021-65643913; Fax: 0086-021-65641740.

Received November 12, 2007; revised April 20, 2008; accepted June 10, 2008.

然而纳米沸石在合成过程中反应时间较长,产物分离困难,成本较高,工业生产与应用受到严格限制^[8].沸石分子筛固体酸的表面 Brönsted(B)酸和 Lewis(L)酸,通常认为是催化反应的活性中心.通过调变骨架硅铝比^[9],改变平衡阳离子种类与含量^[10],负载不同金属氧化物^[11]以及在骨架或孔道中引入酸性更强的物质^[12]等,可以调变 B 酸和 L 酸的酸量及酸强度,使其应用于不同的催化反应. Fan 等^[3]分别采用水蒸气、盐酸、柠檬酸等对 ZSM-5 沸石进行改性,发现水蒸气与盐酸改性能对沸石骨架产生脱铝作用,而柠檬酸改性则能使脱除的非骨架铝返回骨架并重新排列,达到调变表面酸性的目的.

在沸石催化剂研发阶段,通常采取两种方式,其一是先对沸石分子筛进行表面改性,再加粘结剂成形后测试沸石的催化性能^[3],粘结剂在其中的作用则不予考虑.这会干扰有效活性组分的表征数据(如化学成分、比表面积与孔性质、骨架组成和固体酸性等)的真实性,不利于清晰了解不同方法改性后活性组分的物性调变导致催化性能改变的真正原因.其二是将制备改性处理并进行物性表征后的沸石原粉压片、破碎过筛制得具有一定强度、粒度约几十目的颗粒,进行催化评价.在中试放大和工业应用中,通常在改性处理后的沸石粉中加入 20% 以上的粘结剂(如硅溶胶、硅铝胶、氢氧化铝、高岭土等)制成条形或球形,以达到高强度和低磨损.选择的粘结剂应在所研究的催化反应中呈惰性,但仍会显著降低催化剂中沸石活性组分的有效含量和比表面积,堵塞孔道,降低分子的扩散性能,改变其表面酸性等.这往往使工业放大制成的成形催化剂与实验室的压片催化剂,无论在其表征的物性上还是在催化性能上都产生较大差距,影响产业化进程.

若在沸石分子筛粉中加入粘结剂成形后,通过化学方法将其中的粘结剂转变为同结构类型的沸石,先制成无粘结剂的基底催化剂,获得工业应用所需要的抗压强度及磨损.而后对其进行不同的改性处理,表征其物性并评价其催化性能,以确定工业的最佳制备条件.这种新的制备过程所得到的无粘结剂沸石催化剂,无疑将克服上述有粘结剂催化剂的诸多缺点.

本文对比了相同化学组成的无粘结剂和有粘结剂 H-ZSM-5 沸石催化剂的吸附和孔性质,并以无粘结剂 ZSM-5 沸石催化剂为基底材料,分别采用盐酸溶液、水蒸气、水蒸气结合盐酸溶液等处理方法对其进行改性,考察由此发生的沸石骨架脱铝行为和非骨架铝的状态,及其对化学组成、晶体与孔结构,表面酸性质的影响,以揭示骨架脱铝调变沸石结构和表面酸性的本质.我们进一步的研究表明改性的无粘结剂 ZSM-5 沸石催化剂的催化反应行为显然不同.

1 实验部分

1.1 材料和试剂

无粘结剂 H-ZSM-5 沸石催化剂(球状,直径 2 mm,化学硅铝比=31, Na_2O <0.1%,平均压碎强度>40 N/粒,上海复旭分子筛有限公司,编号为 ZCA),有粘结剂 H-ZSM-5 沸石分子筛(球状,直径 2 mm,化学硅铝比=30, Na_2O <0.1%,平均压碎强度>22 N/粒,上海复旭分子筛有限公司,编号为 ZCE),盐酸(上海菲达工贸有限公司),去离子水等.

1.2 催化剂的改性处理

(A) 盐酸溶液改性: ZCA 在 1.0 mol/L HCl 溶液中,固液比为 1:10, 100 °C 下回流处理 3 h,去离子水洗涤三次,置于烘箱中 80 °C 烘干,得 ZCB.

(B) 水蒸气改性: ZCA 在 550 °C 饱和水蒸气中(体积空速为 10 h⁻¹)处理 6 h,得 ZCC.

(C) 水蒸气结合盐酸溶液改性: ZCC 在 1.0 mol/L HCl 溶液中,固液比为 1:10, 100 °C 下回流处理 3 h,去离子水洗涤三次,在烘箱中 80 °C 烘干,得 ZCD.

改性后催化剂平均抗压强度均大于 35 N/粒.

1.3 物化性质表征

用日本理学 D-MAX/IIA 自动 X 射线衍射仪进行样品物相鉴定,辐射条件为 Cu K α 靶, 30 kV/20 mA,扫描范围 5°~35°,速度为 8 (°)/min. 样品相对结晶度由 XRD 衍射仪数据处理系统自动测定打印的总净强度与总衍射强度的比值计算.

化学组成由德国 Bruker AXS S4 Explorer X-射线荧光光谱仪测定.辐射条件为 Rh 靶,电压 50 kV,电流 50 mA.

²⁷Al MAS NMR 谱图由德国 Bruker MSL-300 核磁共振波谱仪测定. ²⁷Al 共振频率 78.205 MHz,谱宽 δ 为 200,转子转速 3.0 kHz,射频场频率 51.0 kHz,反转角 18°,循环时间 500 ms, ²⁷Al 化学位移以 AlCl₃·6H₂O 作为参考.待测样品以饱和 AlCl₃ 溶液室温预先平衡 24 h.

比表面积和孔容积采用低温氮吸附法测定,仪器为美国 Micromeritics Tristar 3000,温度 -196 °C,测定之前样品需经 550 °C 活化 6 h,并在系统内真空条件下 300 °C 活化 3 h.

NH₃-TPD 是在常压下不锈钢 U 型管内,由带有热导检测器(TCD)的气相色谱仪进行检测.测定之前样品需经 550 °C 预活化 6 h.约 100 mg 样品预先在 He 气氛中 500 °C 保持 1 h,冷却至 120 °C 后,在 He 气氛中将 NH₃ 注入 U 型管内直至吸附饱和,然后以 10 °C·min⁻¹ 的速度升温至 550 °C 以脱附 NH₃,并以液氮冷阱冷却收集.

原位红外光谱由美国 Nicolet Nexus-470 红外光谱

仪测定, 扫描范围 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$, 精度为 4 cm^{-1} , 累计扫描 32 次. 测定之前样品需经 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 预活化 6 h. 压片样品置于样品池中在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、高于 $5\times 10^{-3}\text{ torr}$ 真空度下维持 4 h 以脱水净化. 降至室温后, 接到可做原位吸附的系统上, 首先扫描本底(空气)谱, 再扫描未吸附过的样品谱, 相除可得到纯样品的红外光谱图. 观察样品中的羟基及水, 待其除净, 再以纯样品作为本底谱, 在室温下吸附净化过的吡啶饱和蒸气, 平衡 15 min 后拍谱, 可得到吸附吡啶样品的红外光谱图; 然后升温至不同温度($100, 200, 300\text{ }^{\circ}\text{C}$)脱去吸附的吡啶, 弱酸定义为 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 与 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 吡啶红外吸收积分面积之差, 强酸定义为 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 与 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 吡啶红外吸收积分面积之差, 而总酸则定义为弱酸与强酸之和. 每到一个温度平衡 10 min 后拍谱, 观察样品的酸性质及酸强度.

2 结果与讨论

2.1 有粘结剂与无粘结剂 ZSM-5 沸石催化剂对比

有粘结剂(ZCE)与无粘结剂(ZCA)ZSM-5 沸石催化剂的 XRD 谱图, 均呈典型的 MFI 沸石结构衍射峰(见图 1A)^[18]. ZCE 的 XRD 谱在 $22^{\circ}\sim 28^{\circ}$ 之间的基线上升, 是无定形小包峰所致(见图 1 椭圆所示范围位置的谱线), 这对应于成形过程中加入的少量无定形粘结剂; 而样品 ZCA 的 XRD 谱中不存在其它杂晶相, 衍射峰强度明显上升, 在 $22^{\circ}\sim 28^{\circ}$ 的基线平坦, 其结晶度比 ZCE 提高 20%, 这表明 ZCA 中 ZSM-5 沸石含量明显高于 ZCE. ZCA 断面的 SEM 照片(见图 1B)以及其后的吸附数据也证明此点, 说明其属于无粘结剂沸石催化剂. ZCA 的平均抗压强度为 40 N/粒, 较 ZCE 的 24 N/粒提高 60% 以上.

有粘结剂(ZCE)与无粘结剂(ZCA)ZSM-5 沸石催化剂的低温氮吸附曲线, 均呈微孔结构典型的 I 类吸附-脱附曲线(见图 2A). 样品 ZCE 在 $p/p_0=0.15$ 左右出现滞后环,

到 $p/p_0=0.45$ 滞后环更为明显, 在 $p/p_0=0.80$ 附近突然增大, 直至 $p/p_0=1.0$ 结束. 这说明在成形过程中形成大量孔径分布很宽的介孔, 其对应的比表面积和孔容积分别为 $86\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.136\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$. 样品 ZCE 的 BET 比表面积为 $290\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、微孔比表面积 $203\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 与微孔容积 $0.090\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, 比 ZCA 相应的数据 $374\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, $278\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.124\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ (见表 1)分别低 29%, 37% 和 38%. 显然, 所加入的粘结剂对微孔造成的堵塞作用超过了对结晶度的影响(见表 1). 样品 ZCA 的 BET 比表面积、微孔比表面积与微孔容积相应增大, 平均孔径则略减小, 与 H-ZSM-5 沸石原粉的相应数据十分接近^[2a], 该事实说明造成微孔堵塞的粘结剂几乎全部转变为沸石分子筛, 使孔道完全开放. ZCA 在 $p/p_0=0.45\sim 0.95$ 也存在明显滞后环, 这是无粘结剂转变为沸石后由沸石晶粒(晶体大小约 $0.5\times 1.0\times 4.0\text{ }\mu\text{m}$, 图 1B)堆积所形成的晶间孔所致, 它的孔径分布集中于约 3.2 nm 左右, 在 6.9 nm 左右亦有分布, 这些介孔将有利于分子的扩散(见图 2B).

2.2 改性无粘结剂 ZSM-5 沸石催化剂性质表征

2.2.1 XRD 谱图

ZCA 经不同方法改性后获得的样品 XRD 谱图均保持 MFI 沸石结构类型^[18](见图 3), 改性并未损伤其晶体结构. 改性后样品仍然为完整球状结构, 抗压强度未明显降低. HCl 溶液处理所得样品(ZCB)的 XRD 衍射峰 (7.5° 左右)略有增强, 其相对结晶度则基本不变(表 2, 99.7%). 而 ZCA 经饱和水蒸气处理后所得样品 ZCC 在 7.5° 左右的衍射峰明显增强, 结晶度也提高, 这可能是由于水蒸气处理有较显著的脱铝作用, 提高了骨架硅铝比, 使其结晶度提高^[2b]. ZCC 再经 HCl 溶液处理后得到 ZCD, 其 XRD 衍射峰强度及结晶度均未发生明显变化, 意味着 HCl 溶液改性对 ZSM-5 沸石催化剂骨架结构的作用并不显著.

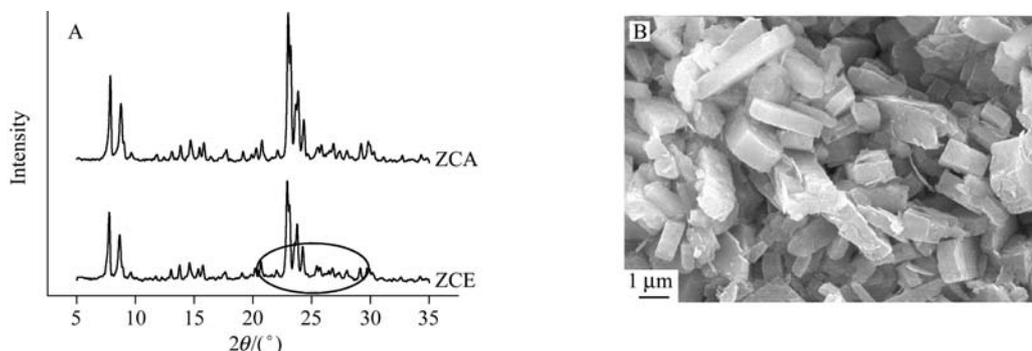


图 1 有粘结剂与无粘结剂 ZSM-5 沸石的 XRD 谱图(A), 无粘结剂 ZSM-5 沸石的 SEM 照片(B)

ZCA—无粘结剂沸石; ZCE—含粘结剂沸石

Figure 1 XRD patterns of the binder-containing and binder-free ZSM-5 zeolites, respectively (A), and SEM image of the binder-free ZSM-5 zeolite (B)

ZCA—binder-free zeolite; ZCE—binder-containing zeolite

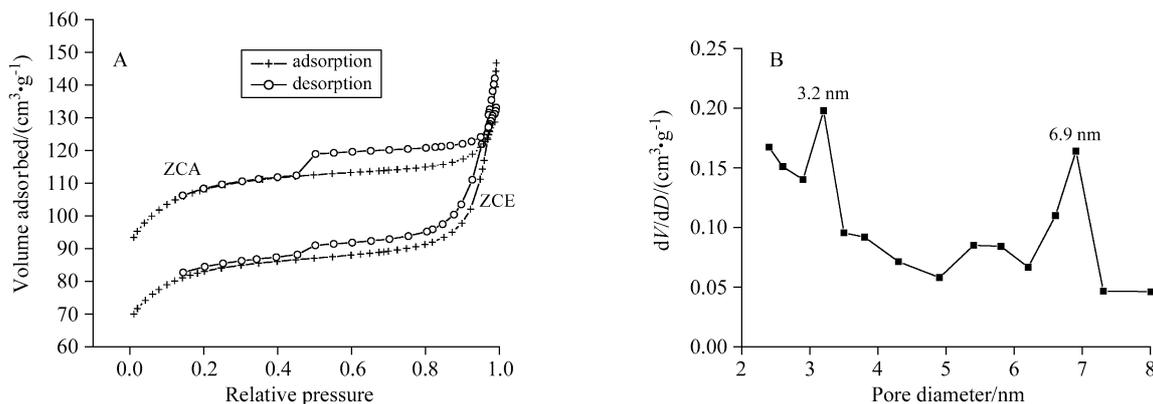


图2 有粘结剂与无粘结剂 ZSM-5 沸石的低温氮吸附-脱附曲线(A)和无粘结剂 ZSM-5 沸石孔径分布图(B)

ZCA—无粘结剂沸石; ZCE—含粘结剂沸石

Figure 2 N_2 adsorption and desorption isotherms (A) of the binder-containing and binder-free ZSM-5 zeolites, respectively, and pore distribution of binder-free ZSM-5 zeolite (B)

ZCA—binder-free; ZCE—binder-containing

表1 由低温氮吸附-脱附测定的有粘结剂与改性无粘结剂 ZSM-5 沸石的比表面积和孔容积

Table 1 The surface area and volume of the binder-containing and modified binder-free ZSM-5 zeolites determined from N_2 adsorption and desorption

Sample	Surface area/($m^2 \cdot g^{-1}$)				Volume/($cm^3 \cdot g^{-1}$)			Pore size/nm	
	BET	Langmuir	Micropore	Percent	Mesopore	Total	Micropore		Percent
ZCA	374	477	278	74.2%	97	0.206	0.124	60.2%	2.2
ZCB	366	465	269	73.4%	97	0.242	0.120	49.6%	2.7
ZCC	345	429	153	44.4%	192	0.218	0.069	31.7%	2.5
ZCD	356	441	144	40.5%	212	0.231	0.067	29.0%	2.6
ZCE	290	367	203	70.2%	86	0.226	0.090	39.8%	3.1

表2 未改性与改性后无粘结剂 ZSM-5 沸石的结晶度、化学及骨架硅铝比

Table 2 The crystallinities, chemical and framework SiO_2/Al_2O_3 ratios of the raw and modified binder-free ZSM-5 zeolites

Sample	Crystallinity/%	Chemical SiO_2/Al_2O_3	Contents of aluminum		Framework SiO_2/Al_2O_3
			Tetrahedral	Octahedral	
ZCA	100	31.0	95.1%	4.9%	32.6
ZCB	99.7	32.5	90.3%	9.7%	36.0
ZCC	104	28.1	46.6%	53.4%	60.3
ZCD	106	41.2	64.0%	36.0%	64.4

2.2.2 ^{27}Al MAS NMR 谱

三种改性处理均对沸石催化剂骨架产生不同程度的脱铝作用. 样品 ^{27}Al MAS NMR 谱图(见图 4)清晰显示, 在化学位移 δ 0 附近产生六配位非骨架铝. 样品 ZCA 在 δ 53.5 有一个明显的化学位移, 对应于沸石分子筛四配位骨架铝, 其峰宽(Width)为 593.8 Hz, 信噪比(Signal/Noise)为 712.1; 在 δ 0 还有一个很弱的峰, 所对应的非骨架铝含量仅为 4.9%(该非骨架铝为原 H-ZSM-5 粉体所有), 峰宽为 516.4 Hz, 信噪比为 34.0. 样品 ZCB 则在 δ 0.4 产生一个明显的尖锐的化学位移峰, 其对应

的非骨架铝含量略有增大, 但峰宽减小(106.6), 信噪比提高(85.2); 骨架铝对应的化学位移峰的峰宽变化不大, 但信噪比降低. 这说明 HCl 溶液对沸石分子筛骨架脱铝作用较弱, 非骨架铝的化学环境趋于单一, 结合低温氮吸附结果, 可知该非骨架铝主要位于沸石孔道内(见表 1). 由 XRF 测得 ZCA 的化学硅铝比(SiO_2/Al_2O_3)略低于 ZCB, 扣除非骨架铝后, ZCA 和 ZCB 的骨架硅铝比分别为 32.6 和 36.0(表 2). 样品 ZCC 骨架四配位铝化学位移峰的峰宽明显增大, 信噪比降低; 分裂为两个峰(化学位移分别为 δ -1.0, δ 24.6)的非骨架铝, 含量分别为

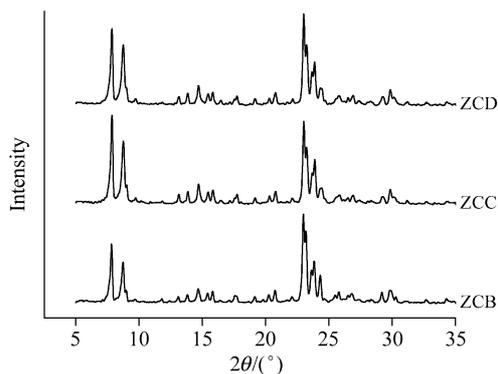


图3 无粘结剂 ZSM-5 沸石的 XRD 谱图

ZCB—酸处理; ZCC—水蒸气处理; ZCD—水蒸气结合酸处理

Figure 3 XRD patterns of the modified binder-free ZSM-5 zeolites

ZCB—acid treatment; ZCC—steaming treatment; ZCD—steaming combined with acid treatment

38.8%和14.6%，可能分别对应位于微孔孔道内与孔道外不同状态的六配位铝。该样品非骨架铝含量高于骨架铝。与 ZCA 相比，ZCC 的化学硅铝比基本不变，但骨架硅铝比明显增大(表 2)。这说明饱和水蒸气改性能使沸石分子筛骨架深度脱铝，致使骨架硅铝比明显提高。从骨架脱除的大量非骨架铝仍有可能堵塞孔道，从而影响分子扩散及催化性能。为了降低非骨架铝含量，提高孔道的开放程度，以 HCl 溶液再次处理 ZCC 制得的样品 ZCD，在 δ 24.6 位置的化学位移峰消失(见图 4)，非骨架铝含量降至 36.0%，与 ZCC 在 δ -1.0 所对应的非骨架铝含量接近，同时峰宽降低，信噪比提高，表明 δ 24.6 对应的非骨架铝完全被 HCl 溶液清除，结合低温氮吸附数据中的介孔比表面积与孔容积增大，而微孔比表面积与孔容积略降低(见表 1)，证明了水蒸气改性后在沸石微孔孔道内和孔道外均产生非骨架铝，而 HCl 溶液仅对孔道外的非骨架铝产生脱除作用。ZCD 的化学及骨架硅铝比分别提高至 41.2 和 64.4。显示采用进一步酸处理可脱除部分非骨架铝，由此使骨架硅铝比明显提高。

2.2.3 低温氮吸附

不同方法改性后样品的低温氮吸附曲线示于图 5，I 类吸附-脱附曲线表明改性后样品仍保持典型的微孔吸附。与 ZCA 相类似，吸附-脱附等温线在 $p/p_0 > 0.45$ 时均出现明显的滞后环，这是因为样品中存在一定量有利于分子扩散的介孔。相比于 ZCA，样品 ZCB 的 BET 比表面积及微孔比表面积略有降低，介孔比表面积则增大(见表 1)。相应，其总孔容积和介孔孔容积均增大，而微孔孔容积则略降低，这是 HCl 溶液处理后脱铝所致。部分骨架铝脱除后使沸石骨架形成缺陷，并增大了相应的介孔比表面积，孔容积及孔径。而微孔比表面积和孔容积的降低则是从骨架脱下的非骨架铝覆盖和堵塞孔道造

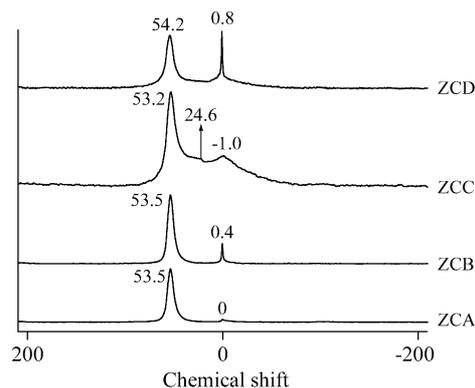


图4 未改性与改性后无粘结剂 ZSM-5 沸石的 ^{27}Al MAS NMR 谱图

ZCA—无粘结剂沸石; ZCB—酸处理; ZCC—水蒸气处理; ZCD—水蒸气结合酸处理

Figure 4 ^{27}Al MAS NMR spectra of the raw and modified binder-free ZSM-5 zeolites

ZCA—binder-free zeolite; ZCB—acid treatment; ZCC—steaming treatment; ZCD—steaming combined with acid treatment

成的。ZCA 经饱和水蒸气处理后制成的 ZCC，在 $p/p_0 = 0.15 \sim 0.35$ 低分压区间内出现一个明显滞后环，这与有粘结剂催化剂 ZCE 在低分压区的滞后环现象类似。样品 ZCC 的 BET 比表面积明显降低，总孔容积增大，微孔比表面积和孔容积则降低 30% 左右。特别突出的是该样品的孔分布以介孔为主，介孔比表面积占总比表面积的 55.6%，而介孔孔容积占总孔容积 68.3%，孔径也相应增大。大量介孔产生说明饱和水蒸气比 HCl 溶液对沸石分子筛孔结构作用更为强烈，主要是因为水蒸气使催化剂骨架脱铝作用更强(见 2.2.2 部分讨论)。样品 ZCD 在 $p/p_0 = 0.15 \sim 0.30$ 区间内的滞后环仍然保持，微孔比表面积和孔容积进一步降低，但 BET 比表面积和总孔容积均

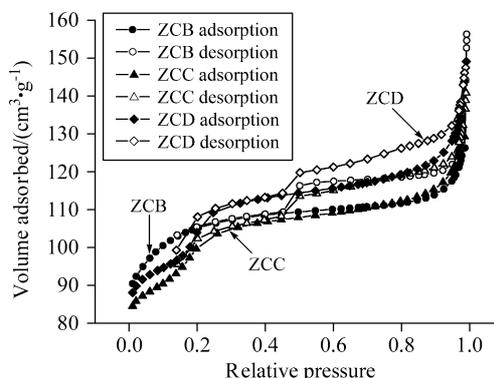


图5 改性无粘结剂 ZSM-5 沸石低温氮吸附-脱附曲线

ZCB—酸处理; ZCC—水蒸气处理; ZCD—水蒸气结合酸处理

Figure 5 N_2 adsorption and desorption isotherms of the modified binder-free ZSM-5 zeolites

ZCB—acid treatment; ZCC—steaming treatment; ZCD—steaming combined with acid treatment

增大, 这是介孔比表面积和孔容积相应增大所致(表 1), 表明 HCl 溶液处理后该样品介孔进一步扩大.

2.2.4 酸性质表征

图 6 为不同方法改性后样品的 NH_3 -TPD 曲线, 除 ZCB 外, 其它均显现两个典型的 NH_3 分子脱附峰, 低脱附温度对应于沸石分子筛的弱酸位, 而高脱附温度对应其强酸位. 样品 ZCA 所对应的 NH_3 脱附温度分别为 267, 480 $^\circ\text{C}$, 其酸量为 $1.43 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, 而 ZCB 弱酸位的 NH_3 脱附温度为 256 $^\circ\text{C}$, 强酸位则分裂为双峰, 分别为 424, 475 $^\circ\text{C}$. 这说明经 HCl 溶液改性后样品酸强度有所降低, 其酸量则降低 2.7%, 为 $1.39 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$. 样品 ZCC 的 NH_3 脱附温度进一步降低, 分别为 239, 457 $^\circ\text{C}$, 酸量为 $0.41 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, 仅为 ZCA 的 28.8%, 表明水蒸气处理能明显降低沸石分子筛的酸强度及酸量, 这显然与大量骨架铝脱除后催化剂骨架硅铝比提高相关. 该样品再经 HCl 溶液处理后, 酸强度略有降低, 说明 HCl 溶液处理对催化剂的酸强度与酸量影响较弱. 元素并结合 NMR 分析表明 ZCD 的化学以及骨架硅铝比都高于 ZCC(表 2), 但其酸量上升 2.0% ($0.44 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$), 这可能是由于酸处理产生羟基骨架缺陷所引起的.

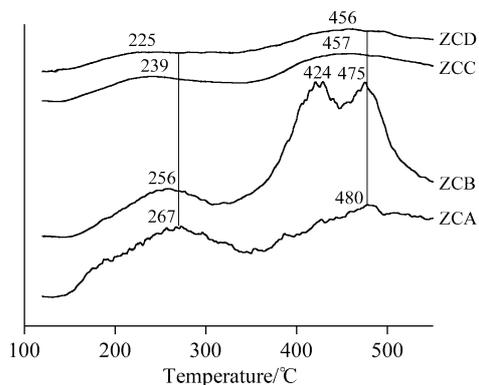


图 6 未改性与改性无粘结剂 ZSM-5 沸石 NH_3 -TPD 曲线

ZCA—无粘结剂沸石; ZCB—酸处理; ZCC—水蒸气处理; ZCD—水蒸气结合酸处理

Figure 6 NH_3 -TPD curves of the raw and modified binder-free ZSM-5 zeolites

ZCA—binder-free zeolite; ZCB—acid treatment; ZCC—steaming treatment; ZCD—steaming combined with acid treatment

图 7 为系统脱水后样品的红外光谱, 可看出样品表面吸附的 H_2O 分子完全被脱附, ZCA 与 ZCD 在 3600 cm^{-1} 左右出现吸收峰, 归属于 $\text{Al}(\text{OH})$, 而样品 ZCB 与 ZCC 在该位置的吸收峰不明显, 说明 HCl 处理或水蒸气处理能有效降低 $\text{Al}(\text{OH})$ 含量. 在 $4000\sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ 范围内吸收峰均不明显, 说明 $\text{Si}(\text{OH})$, $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$ 含量较低. 图 8 为不同脱附温度样品的吡啶吸附原位红外光谱, 三个典型的吸收峰, 波数分别为 $1540, 1490, 1450 \text{ cm}^{-1}$,

分别对应于样品的 Brönsted(B)酸, Brönsted(B)酸 + Lewis(L)酸, Lewis(L)酸, 可看出随脱附温度升高, 其所对应吸收峰的积分面积均降低. 样品 ZCA 与 ZCB 的 B 酸所对应的积分面积明显大于 L 酸, 且吸收峰都较对称; 而 ZCC 与 ZCD 的 B 酸所对应的积分面积与 L 酸差别不大, 并且吸收峰均有宽化及分裂现象. 由吡啶吸附原位红外光谱所计算的样品酸量, 包括强(S)酸和弱(W)酸, Brönsted(B)酸与 Lewis(L)酸, 酸量数据示于表 3. 可看出样品 ZCA 与 ZCB 中以 S 酸和 B 酸为主, 其酸量均明显高于相应的 W 酸和 L 酸. 经 HCl 溶液处理后, ZCB 的 W 酸和 L 酸酸量均高于 ZCA, ZCC 也具有相同的现象, 这与改性后骨架缺陷位增多有关, 即 W 酸和 L 酸主要取决于催化剂表面羟基的含量. 相比于 ZCA, 改性后样品 S 酸与 B 酸酸量均降低, 总酸量也相应减小, 说明 S 酸和 B 酸取决于沸石骨架硅铝比, 改性使沸石骨架脱铝导致骨架硅铝比提高, 则 S 酸、B 酸以及总酸酸量均降低. 水蒸气处理比 HCl 处理对 W 酸和 L 酸的增强作用较弱, 但对 S 酸和 B 酸的降低作用更强. 从表中还可以看出, 样品 ZCD 不同酸位的酸量在四个样品中均最低, W 酸与 L 酸酸量甚至等同, 这说明水蒸气与 HCl 溶液相结合改性的方法, 对降低不同酸位酸量具有特殊的效果.

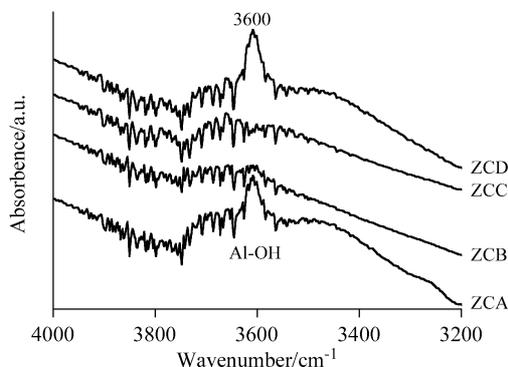


图 7 系统脱水后无粘结剂 ZSM-5 沸石 FT-IR 谱图

ZCA—无粘结剂沸石; ZCB—酸处理; ZCC—水蒸气处理; ZCD—水蒸气结合酸处理

Figure 7 FT-IR spectra of binder-free ZSM-5 zeolites after dehydration in the system

ZCA—binder-free zeolite; ZCB—acid treatment; ZCC—steaming treatment; ZCD—steaming combined with acid treatment

3 结论

相比于有粘结剂 ZSM-5 沸石催化剂, 无粘结剂 ZSM-5 催化剂具有较高的结晶度, 抗压强度及优良的孔结构与吸附性质. HCl 溶液, 水蒸气及水蒸气结合 HCl 溶液处理三种方法改性的无粘结剂 ZSM-5 沸石催化剂, 都不同程度发生骨架脱铝形成缺陷位, 提高骨架硅铝

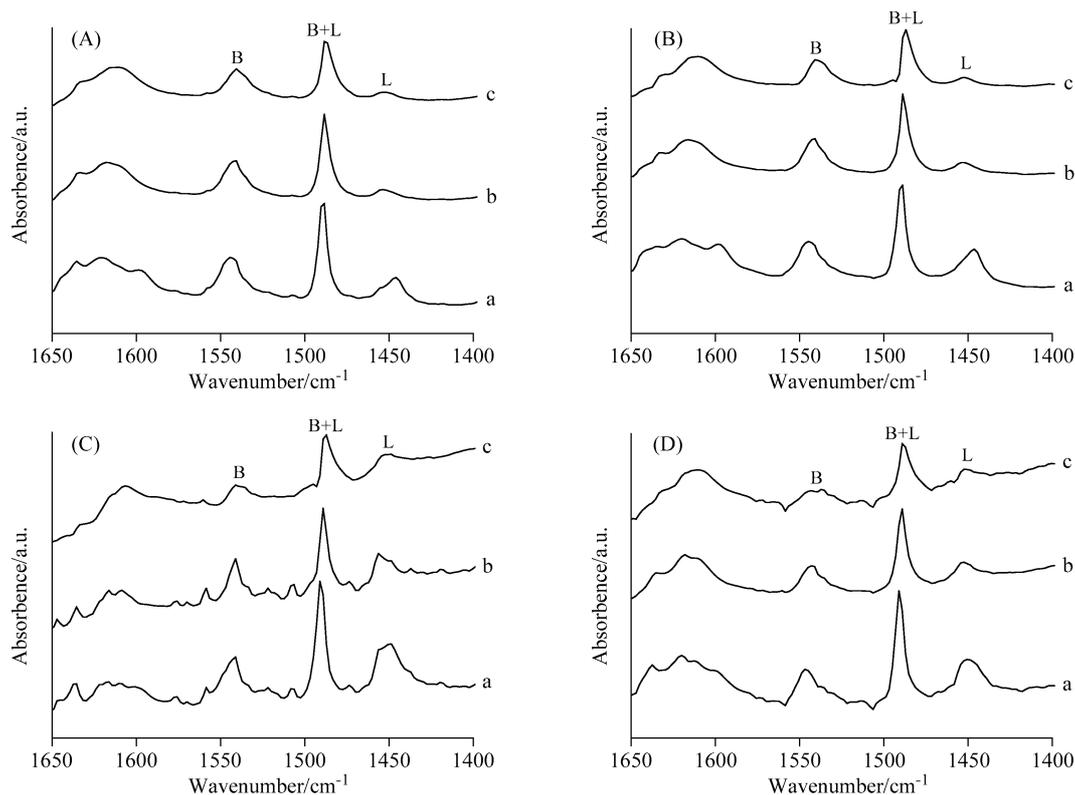


图 8 不同温度下无粘结剂 ZSM-5 沸石吡啶吸附原位 FT-IR 谱图

a—100 °C; b—200 °C; c—300 °C; A—无粘结剂沸石; B—酸处理; C—水蒸气处理; D—水蒸气结合酸处理

Figure 8 pyridine-adsorbed *in situ* FT-IR spectra of binder-free ZSM-5 zeolites at different temperatures

a—100 °C; b—200 °C; c—300 °C; A—binder-free zeolite; B—acid treatment; C—steaming treatment; D—steaming combined with acid treatment

表 3 由吡啶吸附原位红外光谱计算的 ZSM-5 沸石催化剂不同位置酸量

Table 3 Acidity of different sites for ZSM-5 zeolite catalysts determined with pyridine-adsorbed *in situ* FT-IR spectra

Sample	Weak acidity/(a.u.·g ⁻¹)	Strong acidity/(a.u.·g ⁻¹)	Lewis acidity/(a.u.·g ⁻¹)	Brönsted acidity/(a.u.·g ⁻¹)	Total acidity/(a.u.·g ⁻¹)
ZCA	34.579	138.038	25.047	147.57	172.617
ZCB	46.138	115.842	32.376	129.604	161.98
ZCC	40.941	30.941	28.588	43.294	71.882
ZCD	28.318	28.318	20.374	36.262	56.636

比。所产生的非骨架铝，堵塞孔道，却形成有利于分子扩散一定量的介孔。改性能有效调变表面酸性质，使 S 酸和 B 酸酸量降低。HCl 溶液改性与水蒸气改性能增强 W 酸和 L 酸，后者对无粘结剂 ZSM-5 沸石催化剂物性调变作用强于 HCl 溶液，对调变 S 酸和 B 酸起主导作用。二者相结合改性能降低 W 酸和 L 酸。

References

- Baerlocher, C.; McCusker, L. B.; Olson, D. H. In *Atlas of Zeolite Framework Types*, Elsevier science, Amsterdam, **2007**, p. 212.
- (a) Groen, J. C.; Moulijn, J. A.; Perez-Ramirez, J. *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *87*, 153.
(b) Cheng, X.-W.; Zhong, Y.; Wang, J.; Guo, J.; Huang, Q.; Long, Y.-C. *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *83*, 233.
- (a) Fan, Y.; Lin, X.-Y.; Shi, G.; Liu, H.-Y.; Bao, X.-J. *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *98*, 174.
(b) Fan, Y.; Bao, X.-J.; Lin, X.-Y.; Shi, G.; Liu, H.-Y. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 15411.
- (a) Ogura, M.; Shinomiya, S. Y.; Tateno, J.; Nara, Y.; Nomura, M.; Kikuchi, E.; Matsukata, M. *Appl. Catal. A-Gen.* **2001**, *219*, 33.
(b) Groen, J. C.; Moulijn, J. A.; Perez-Ramirez, J. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2121.
- (a) Klemm, E.; Seitz, M.; Scheidat, H.; Emig, G. *J. Catal.* **1998**, *173*, 177.
(b) Shaikh, R. A.; Hegde, S. G.; Behlekar, A. A.; Rao, B. S. *Catal. Today* **1999**, *49*, 201.

- 6 (a) Bagshaw, S. A.; Baxter, N. I.; Brew, D. R. M.; Hosie, C. F.; Nie, Y. T.; Jaenicke, S.; Khuan, C. G. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2235.
(b) Xiao, F.-S.; Wang, L.-F.; Yin, C.-Y.; Lin, K.-F.; Di, Y.; Li, J.-X.; Xu, R.-R.; Su, D.-S.; Schlogl, R.; Yokoi, T.; Tatsumi, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 3090.
(c) Tao, Y.-S.; Kanoh, H.; Abrams, L.; Kaneko, K. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 896.
- 7 (a) Dong, J.-P.; Zou, J.; Long, Y.-C. *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *57*, 9.
(b) Bauer, F.; Chen, W.-H.; Ernst, H.; Huang, S.-J.; Freyer, A.; Liu, S.-B. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *72*, 81.
- 8 Tosheva, L.; Valtchev, V. P. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2494.
- 9 (a) Simon-Masseron, A.; Marques, J. P.; Lopes, J. M.; Ribeiro, F. R.; Gener, I.; Guisnet, M. *Appl. Catal. A-Gen.* **2007**, *316*, 75.
(b) Liu, L.; Cheng, M.-J.; Ma, D.; Hu, G.; Pan, X.-L.; Bao, X.-H. *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *94*, 304.
- 10 (a) Mavrodinova, V.; Popova, M.; Mihalyi, MR.; Pal-Borbely, G.; Minchev, C. *Appl. Catal. A-Gen.* **2004**, *262*, 75.
(b) Rojasova, E.; Smieskova, A.; Hudec, P.; Zidek, Z. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1999**, *66*, 91.
- 11 (a) Hu, Z.-S.; Wei, L.-H.; Dong, J.-X.; Wang, J.-R.; Chen, S.-Y.; Peng, S.-Y. *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *28*, 49.
(b) Wu, P.; Kan, Q.-B.; Wang, X.-X.; Wang, D.-W.; Xing, H.-J.; Yang, P.-P.; Wu, T.-H. *Appl. Catal. A-Gen.* **2005**, *282*, 39.
- 12 (a) Tynjala, P.; Pakkanen, T.-T. *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *20*, 363.
(b) Tynjala, P.; Pakkanen, T.-T.; Mustamaki, S. *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 5280.

(A0711122 SUN, H. P.; ZHENG, G. C.)