

文章编号: 1001-3555(2007)01-0079-03

# ZSM-5 表面酸性的 CLD 改性及其对择形催化性能的影响

朱志荣<sup>1,2</sup>, 谢在库<sup>2</sup>, 陈庆龄<sup>2</sup>, 杨为民<sup>2</sup>, 李 为<sup>2</sup>, 李 灿<sup>1\*</sup>

(1 中国科学院大连化学物理研究所 辽宁 大连 116023, 2 中石化上海石油化工研究院 上海 201208)

关键词: 化学气相硅沉积; ZSM-5; 择形催化; 表面酸性; 改性

中图分类号: O643; TQ426 文献标识码: A

为了获得分子筛催化反应中所需产物的高择形催化选择性, 往往必须消除分子筛外表面酸性和减少孔道开口尺寸. 目前, 各种改性方法已被用于提高 ZSM-5 的选择性, 例如金属、非金属化合物的浸渍, 化学气相硅沉积(SiO<sub>2</sub>-CVD)和预结焦处理等<sup>1</sup>. 虽然采用大分子有机物可以消除分子筛外表面的酸性位, 但这种改性在反应条件下尤其在高的反应温度下是不稳定的<sup>2</sup>. 采用磷、硅、钙、镁和硼化合物对 ZSM-5 浸渍处理虽然可以消除外表面酸性位, 但它也很大程度地减少了孔内酸性位<sup>3</sup>. 在线预结焦处理改性在实际上往往难于控制, 且这种改性在催化剂再生后必须重新处理<sup>4</sup>. 据报道, 在用于甲苯选择性歧化的 ZSM-5 催化剂的制备中, 预结焦改性也被化学液相硅沉积改性(SiO<sub>2</sub>-CLD)所取代<sup>5</sup>. 目前, 分子筛的简单硅氧烷 SiO<sub>2</sub>-CVD 改性机理, 如四甲基硅氧烷和四乙氧硅氧烷已经被人们研究过, 研究认为通过硅氧烷和沸石羟基间硅烷化作用导致了在沸石孔道和表面上的硅沉积. 但是, 至于 SiO<sub>2</sub>-CLD 的有机硅改性剂, 尤其是实用的聚硅氧烷在分子筛表面上分解沉积及其对分子筛孔结构和酸性影响的过程尚不清楚, 目前也没有系统地被研究过; 因此开展分子筛 SiO<sub>2</sub>-CLD 改性方法机理及对分子筛择形催化性质影响的研究, 对于分子筛择形催化有着广泛重要的意义.

## 1 实验部分

分子筛的 SiO<sub>2</sub>-CLD 改性: 合成的 ZSM-5 分子筛(Si/Al ~ 15)用 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>溶液在 363K 交换成 NH<sub>4</sub>型; 然后以聚硅氧烷(聚二甲基硅氧烷 PDMS)/NH<sub>4</sub>型 ZSM-5 为 0.1(重量)混合, 并且在室温下搅拌

4 h, 过滤干燥后, 以 1 ~ 3 °C/min 速率加热到 550 °C. 上述过程 - 重复三、四次后, ZSM-5 的 SiO<sub>2</sub>-CLD 改性完成.

1, 3, 5-三异丙苯/异丙苯择形裂解反应: 为表征改性后沸石外表面酸性的变化情况, 进行了异丙苯及 1, 3, 5-三异丙苯(TIPB)裂解反应的考察. 催化装量为 1 g, 反应在常压微型固定床反应器中进行, 反应温度为 350 °C, 质量空速 5 h<sup>-1</sup>, 载气(高纯 H<sub>2</sub>)流速为 150 mL/min, 温度稳定后进料, 反应 15 min 后取样分析. 在带有毛细管色谱柱和 FID 检测器的气相色谱进行反应产物组成分析, 修正面积归一定量.

## 2 结果与讨论

### 2.1 硅沉积及其对 ZSM-5 酸性的影响

图 1 红外光谱显示在焙烧前骨架桥键羟基 3601-2cm<sup>-1</sup>和非骨架铝羟基 3659-62cm<sup>-1</sup>开始减少; 而硅醇羟基 3739-41cm<sup>-1</sup>仅在焙烧后减少. 这说明了沸石酸性羟基在 SiO<sub>2</sub>-CLD 改性中起着重要作用.

为了进一步调查沸石酸性羟基对 SiO<sub>2</sub>-CLD 改性过程的影响, 在 Silicate-1 和酸性的 HZSM-5 进行了 SiO<sub>2</sub>-CLD 改性的比较试验. 图 2 中实验结果显示 PDMS 聚硅氧烷分解产物的分布是不同于纯硅 Silicate-1; 这表明酸性位参与了 PDMS 的分解作用过程. 不同于在 Silicate-1 单一的热裂解过程, HZSM-5 酸性羟基可以通过氢键和聚硅氧烷 Si-O-Si 键作用, 而促使聚硅氧烷的分解, 同时, 在此过程中酸性位本身也被钝化. 对于通常 10% 聚硅氧烷/ZSM-5 改性过程, 部分聚硅氧烷分子化学吸附在酸性位上, 而其余的聚硅氧烷物理吸附在非酸性的硅

收稿日期: 2006-12-05

作者简介: 朱志荣(1964-), 博士, 教授, 从事分子筛催化剂研究.

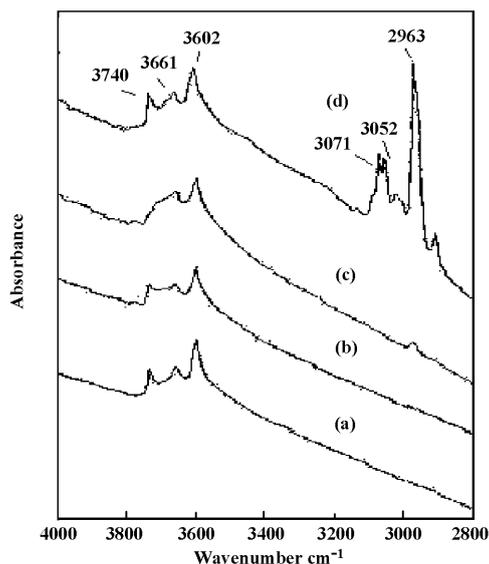


图 1 修饰前后 ZSM-5 的红外光谱图

Fig. 1 IR spectra of parent ZSM-5 and modified ZSM-5.

( a ) parent ZSM-5, ( b ) one-cycle modified ZSM-5, ( c ) four-cycle modified ZSM-5, ( d ) impregnated ZSM-5 with PPMS before calcination.

表面上. 因此, 在酸性沸石上聚硅氧烷的分解过程应为物理吸附化合物的热裂解和化学吸附物的化学降解相结合.

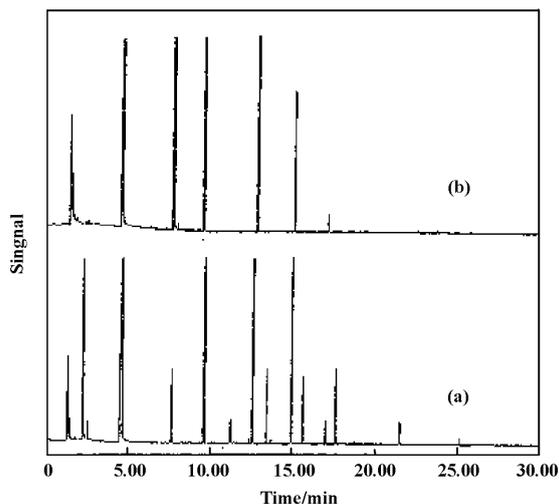


图 2 PDMS 分解产物的色谱图

Fig. 2 Chromatograms of products of PDMS decomposition over ZSM-5 and silicate-1.

( a ) ZSM-5, ( b ) silicate-1.

图 3 中  $\text{NH}_3$ -TPD 结果显示 PDMS 改性的 ZSM-5 酸量少于未改性的 ZSM-5, 并且随着改性次数的增加逐渐下降. 但是改性 ZSM-5 酸强度分布是接近于改性前 ZSM-5, 并且在改性过程保持基本不变. 这个结果表明聚硅氧烷  $\text{SiO}_2$ -CLD 改性对 ZSM-5 酸性位的消

除主要取决于酸性位在 ZSM-5 上的所在位置, 而不是它酸性质. 另一方面, IR 光谱显示在四次  $\text{SiO}_2$ -CLD 改性后, 硅醇基几乎消失, 而大部分骨架桥羟基和非骨架铝羟基的保留. 这清楚地表明了硅醇基在焙烧处理中与硅物种相互作用导致它的消失.

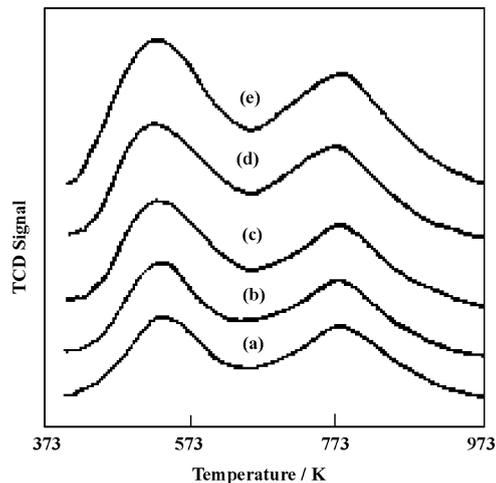


图 3 修饰前后 ZSM-5 的  $\text{NH}_3$ -TPD 图

Fig. 3  $\text{NH}_3$ -TPD patterns of parent ZSM-5

and four-cycle modified ZSM-5.

( a ) the fourth cycle, ( b ) the third cycle, ( c ) the second cycle, ( d ) the first cycle, ( e ) unmodified.

由上可见, 在 ZSM-5 的  $\text{SiO}_2$ -CLD 改性过程中, 聚硅氧烷化合物首先通过物理和化学作用吸附在 ZSM-5 外表面上, 在  $\text{SiO}_2$ -CLD 的焙烧处理中, 聚硅氧烷化合物通过热裂解和化学降解分解为更小分子的硅物种, 它们覆盖在 ZSM-5 外表面或孔内酸性位. 在高温下硅物种进一步和 ZSM-5 酸性位作用, 并伴随着硅物种自身的氧化过程在 ZSM-5 上转化为二氧化硅.

## 2.2 硅沉积对 ZSM-5 择形催化性能的影响

1, 3, 5-三异丙基苯 (TIPB) 的裂解反应常用来作为表征沸石外表面活性位的探针反应. 异丙苯由于它较小的分子尺寸, 异丙苯裂解反应既可以在外表面也可在孔道内进行. 表 1 中结果显示了在  $\text{SiO}_2$ -CLD 第一次改性中, 异丙苯和 TIPB 的裂解活性均大幅度下降. 这表明了第一次改性对沸石外表面酸性影响最为显著. 在后续的改性过程中, 异丙苯和 TIPB 裂解活性逐渐下降, 由于用于催化两个裂解反应的酸性活性位连续下降.  $\text{NH}_3$ -TPD 表征也清楚地显示了在四次  $\text{SiO}_2$ -CLD 改性中酸性位变化的这一趋势. 在四次改性后, 改性 ZSM-5 的 TIPB 转化率相对于未改性前减少了 95%, 但改性 ZSM-5

仍保留了较高的异丙苯裂解活性. 因此, 改性 ZSM-5 分子筛体现了较好择形催化性能.

表 1 在改性 ZSM-5 上异丙苯/TIPB 裂解结果

Table 1 The results of cracking reactions of cumene /TIPB over modified ZSM-5<sup>a</sup>

Reactants	One cycle	Two cycles	Three cycles	Four cycles
Cumene	0.79	0.68	0.59	0.51
TIPB	0.69	0.43	0.22	0.05

a The normalized conversion of cumene or TIPB relative to 1.00 over the parent ZSM-5

致谢: 作者感谢苏红博士在 PGC-MS 测试中给予的帮助. 本项目得到了上海自然科学基金(03DJ14004)的支助, 在此一并致谢.

### 参考文献:

[1] Zheng, S.; Heydenrych, H. R.; Jentys, A.; Lercher, J. A. *J. Phys. Chem. [J]*, **106**, (2002)9952

[2] Bower, C.; Dutta, P. K. *J. Catal. [J]*, **122**, (1990) 271

[3] Aboul-Gheit A. K., Abdel-Hamid S. M., Emam E. A. [J], *Appl. Catal. A*, **179**, (1999)107

[4] Kaeding W. W.; Young L. B.; Chu C. C., *J. Catal. [J]*, **89**, (1984)267

[5] Rotman D. *Chemical Week [J]*, **30**, (1995) 18

## CLD modification for acidity of ZSM-5 and its effect on the shape-selective catalysis

ZHU Zhi-rong<sup>1,2</sup>, XIE Zai-ku<sup>2</sup>, CHEN Qing-ling<sup>2</sup>, LI Wei<sup>2</sup>, YANG Wei-min<sup>2</sup>, LI Can<sup>1\*</sup>

(1State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, 457 Zhongshan Road, Dalian 116023, China;

2Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, SINOPEC, 1658 Pudong Beilu, Shanghai 201208, China)

SiO<sub>2</sub>-CLD modification for ZSM-5 acidity was investigated by pyrolysis gas chromatography-mass spectrometer (PGC-MS), Py-IR, NH<sub>3</sub>-TPD. In SiO<sub>2</sub>-CLD modification, the decomposition of polysiloxane to silica is the acid-catalyzed degradation combing the thermal pyrolysis, with the following oxidation at high temperature. Though the silanol groups disappear after the modification, most of the framework bridging hydroxyls and non-framework-Al hydroxyls remain. Besides, the acidic amount of the modified ZSM-5 drops gradually with increasing extent of modification, but the acidic strength distribution of the modified ZSM-5 is similar to that of parent ZSM-5. After two-cycle modification, TIPB conversion of the modified ZSM-5 is reduced by 95%, so its external surface may be regarded to be nearly inactive. The activity for cracking of 1,3,5-triisopropylbenzene (TIPB) is close to zero over the modified ZSM-5, but the modified ZSM-5 retains high activity for cracking of cumene. So, SiO<sub>2</sub>-CLD with polysiloxane is an ideal way of modification for obtaining the shape-selective ZSM-5 catalyst.

**Key words:** CLD modification; shape-selectivity; acidity; catalysis; ZSM-5