

# 草酸脱铝改性的 ZSM-50 沸石的性质及其异构化性能

姜晶晶<sup>1</sup> 兰 玲<sup>2\*</sup> 鞠雅娜<sup>2</sup> 钟海军<sup>2</sup> 吴平易<sup>2</sup> 张泽廷<sup>1</sup>

(1. 北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029; 2. 中国石油天然气股份有限公司 石油化工研究院, 北京 100195)

**摘 要:** 对 ZSM-50 沸石进行了草酸脱铝改性, 利用 X 荧光光谱、X 射线粉末衍射、NH<sub>3</sub> 吸附-程序升温脱附、吡啶吸附红外光谱等方法考察了草酸改性对 ZSM-50 沸石的化学组成、晶型及表面酸性的影响, 并采用正庚烷作为模型化合物对其异构化性能进行评价。结果表明: 对 ZSM-50 沸石进行草酸改性处理, 在保持较高结晶度的同时, 可以有效改变其骨架硅铝比; 当脱铝程度达到约 26% 时, 沸石分子筛的酸性中心数量增加 20% 以上、L/B 酸的比例提高 1 倍以上, 同时酸强度基本保持不变, 沸石的异构化性能得到提高; 当脱铝程度达到 60% 时, 导致沸石骨架结构中铝空位过多, 酸性中心数量降低 30%, 造成异构化反应选择性下降, 副反应增强, 不利于异构化反应。

**关键词:** ZSM-50 沸石; 草酸; 正庚烷; 异构

**中图分类号:** TQ032

## 引 言

ZSM-50 沸石是一种具有 EUO 骨架结构类型的沸石分子筛, 于 1985 年由 Rubin 等<sup>[1]</sup>首先合成。这种沸石分子筛的骨架结构中含有沿 [100] 方向的十元环直型孔道以及向 [001] 方向膨出的、深度为 0.8 nm、口径为十二元环的侧袋结构<sup>[2]</sup>。这种特殊的结构使 ZSM-50 沸石在择形催化方面有广泛的发展前途。

沸石的酸量及其酸强度分布在催化反应中起决定性作用, 因此, 控制沸石的酸量及酸强度分布是沸石催化剂改性的重要目标之一<sup>[3]</sup>。适当提高沸石的骨架硅铝比, 可以有效改变酸性分布, 提高骨架的稳定性, 增强沸石的择形催化性能。关于 Y<sup>[4]</sup>、β<sup>[5]</sup>、L<sup>[6]</sup> 等沸石分子筛的改性研究报道很多, 其中提高沸石硅铝比的方法主要有水热处理、高温焙烧、酸处理和其他化学处理方法。酸处理是沸石改性的一种重要方法, 该方法利用酸可以与沸石中的铝发生反应, 而与硅不发生反应的特性, 用酸洗脱去沸石中的部分铝, 从而改变骨架硅铝比, 调变沸石的酸中心分布和酸强度, 达到沸石改性的目的。沈剑平

等<sup>[7]</sup>考察了酸处理对 β 沸石的影响, 经酸处理后, β 沸石的酸强度增加, 表面酸以 L 酸为主, 并且随着硅铝比的增加而增加。

本文用草酸溶液对沸石进行脱铝改性处理, 并通过改变反应条件, 制备了不同脱铝程度的改性 ZSM-50 沸石, 考察了其化学组成、结构性质和酸性分布的变化。并制成催化剂, 对其异构化性能进行评价。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

ZSM-50 沸石, 以二苯基二甲基铵 (DBDMA) 为模板剂合成; 草酸、六水硝酸镍、正庚烷, 化学纯, 北京化工厂。

### 1.2 催化剂样品制备

将 ZSM-50 沸石在马弗炉中采取程序升温的方法升温至 550 °C 焙烧 4 h 脱除模板剂; 采用 NH<sub>4</sub>Cl 溶液在一定条件下对沸石进行氨交换处理并在 450 °C 焙烧 4 h, 将沸石由钠型转换为氢型。

将预处理后 ZSM-50 沸石加入草酸溶液中, 调整草酸溶液的浓度、反应温度及反应时间, 得到脱铝程度不同的改性 ZSM-50 沸石, 然后进行水洗、干燥、焙烧处理, 作为催化剂载体。以等体积浸渍法在载体上负载一定量的硝酸镍, 经过干燥、焙烧处理, 制成催化剂。

本文的研究对象均经过焙烧和氨交换预处理, 分别为未经草酸脱铝改性的 ZSM-50 沸石、经过 0.5

收稿日期: 2011-02-13

基金项目: 中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院院控基金项目 (09-YK-05-06)

第一作者: 女, 1985 年生, 硕士生

\* 通讯联系人

E-mail: lanling@petrochina.com.cn

mol/L 和 1.0 mol/L 的草酸溶液改性后的 ZSM-50 沸石,分别命名为 ZSM-50(1)、ZSM-50(2)、ZSM-50(3)。

### 1.3 表征方法

采用 ZSX Primus II 型 X 荧光光谱仪对样品做 XRF 分析,测试条件为:Rh 靶,  $\text{CuK}_\alpha$  射线,电压 30 kV,发射电流 100 mA。

采用荷兰帕纳科公司 X'Pert PRO X 射线粉末衍射仪测定样品晶相结构,测试条件为:  $\text{CuK}_\alpha$  射线 ( $\lambda = 0.1541874 \text{ nm}$ ) 为辐射源, Ni 滤光片,管压 45 kV,管流 40 mA,扫描速度  $1.8(^{\circ})/\text{min}$ ,扫描角度  $3^{\circ} \sim 50^{\circ}$ 。

采用 Micromeritics 公司 2920 全自动程序升温化学吸附仪对样品进行酸性分析。先以  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速度程序升温至  $400^{\circ}\text{C}$ ,通入氦气 1 h 对样品进行预处理,再自然降温至  $120^{\circ}\text{C}$ ,通入吸附气体(吸附气体为  $\text{NH}_3$  和 He 的混合气,其中  $\text{NH}_3$  占 10%) 1 h 后,再用 He 吹扫 3 h。然后以  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速度程序升温至  $700^{\circ}\text{C}$ ,TCD 检测  $\text{NH}_3$  的脱附量。

采用吡啶吸附红外光谱法测定沸石的酸类型,吡啶吸附扫描范围  $1400 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ 。B 酸量由  $1540 \text{ cm}^{-1}$  处吸附峰的强度表征,L 酸量由  $1450 \text{ cm}^{-1}$  处吸附峰的强度表征。 $200^{\circ}\text{C}$  时测得的酸量为总酸量, $350^{\circ}\text{C}$  时测得的酸量为强酸量,两者之差为弱酸量。

### 1.4 催化剂活性评价

催化剂样品的活性评价在 10 mL 固定床微反装置上进行。将 3 g 催化剂用石英砂 1:1 (体积比) 稀释,装填于反应管恒温段,两端用石英砂填满。氢油比为 100:1 (体积比),体积空速为  $3.0 \text{ h}^{-1}$ ,氢压为 1.5 MPa,反应温度为  $200 \sim 280^{\circ}\text{C}$ 。反应产物经冷凝后取样,采用 Agilent 7890A 气相色谱(Pona 色谱柱,FID 检测器)进行定量分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 草酸改性对 ZSM-50 沸石组成的影响

采用 X 射线荧光光谱仪对 ZSM-50 沸石及其改性样品进行化学组成分析,分析结果见表 1。从表 1 中的数据可以看出,草酸改性后,沸石中硅的质量分数增加,铝的质量分数降低,且随着草酸浓度的增大,硅铝比越来越高。其脱铝程度分别为 26.6% 和 60%。

实验过程中发现,通过调整草酸的浓度、反应温

度及反应时间可以得到脱铝程度从 10% ~ 60% 不等的各种改性沸石,且随着草酸浓度的增大、反应温度的提高、反应时间的延长,脱铝程度越来越大。这说明调节草酸改性的反应条件可以有效改变 ZSM-50 沸石的化学组成。

表 1 ZSM-50 系列沸石样品的化学组成分析

Table 1 Compositions of the ZSM-50 molecular sieves

催化剂	$w(\text{SiO}_2) / \%$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3) / \%$	$n(\text{SiO}_2) / n(\text{Al}_2\text{O}_3)$
ZSM-50(1)	94.9	4.56	35.3
ZSM-50(2)	96.0	3.65	44.7
ZSM-50(3)	96.7	2.91	56.5

### 2.2 改性 ZSM-50 沸石的晶相结构

X-射线多晶衍射的图谱如图 1 所示。沸石进行脱铝改性前后,没有特征峰消失,也没有新的特征峰出现,这说明草酸脱铝没有破坏分子筛的骨架结构。XRD 衍射数据显示,改性沸石的特征衍射峰向小角度方向发生微小的偏移,说明沸石的晶胞略有增大,这是由脱铝后骨架结构中形成的铝空位造成的。经过近似计算得到改性沸石的相对结晶度均在 90% 以上,这表明用草酸脱铝可以制备高结晶度的脱铝 ZSM-50 沸石。

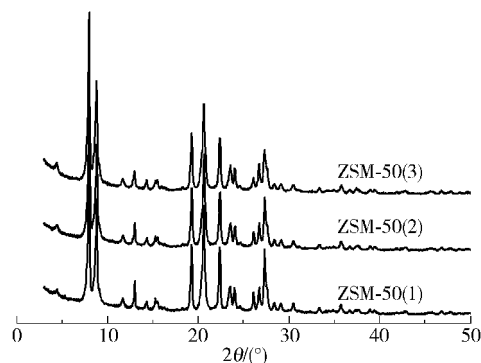


图 1 ZSM-50 系列沸石的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the ZSM-50 molecular sieves

### 2.3 改性 ZSM-50 沸石的酸性分布

图 2 是 ZSM-50 沸石的  $\text{NH}_3$ -TPD 谱图, $200^{\circ}\text{C}$  左右出现弱酸中心的吸收峰,在  $360^{\circ}\text{C}$  左右出现中强酸中心的吸收峰。从图 2 可以看出,ZSM-50(2) 的弱酸量和中强酸量较原粉均有明显的上升,通过近似计算可得到弱酸量增加 24% 左右,中强酸量增加 20% 左右;当脱铝程度进一步提高时,弱酸量较原粉下降 32% 左右,中强酸量无明显变化。随着脱铝程度的变化,脱附峰的位置没有明显的变化,这说明用

草酸脱铝处理基本不会改变 ZSM-50 沸石酸强度。

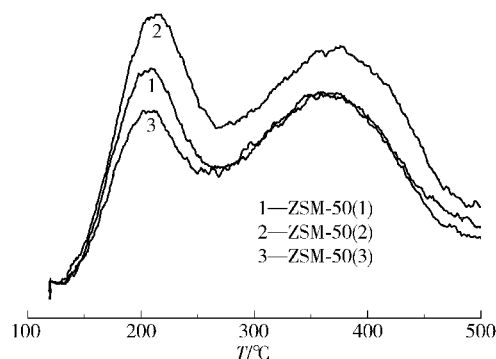


图2 ZSM-50 系列沸石的  $\text{NH}_3$ -TPD 谱图

Fig. 2  $\text{NH}_3$ -TPD spectra of the ZSM-50 molecular sieves

进一步采用吡啶吸附红外光谱法对沸石的酸类型进行了表征,表征结果如图 3 ~ 4 所示。其中  $1545\text{ cm}^{-1}$  带表征 B 酸位,  $1455\text{ cm}^{-1}$  带表征 L 酸位,  $1490\text{ cm}^{-1}$  附近的谱带是 B 酸和 L 酸共同作用的结果。图 3 是沸石在  $200\text{ }^\circ\text{C}$  时的吡啶吸附红外光谱,表征的是沸石的总酸量,从图 3 明显可以看出不同脱铝程度的 ZSM-50 沸石的 B 酸和 L 酸的量不同。随着脱铝程度的加深, B 酸量和叠加区域的酸量都有较明显的减少。在 ZSM-50 原粉中,表征 L 酸部位的是  $1455\text{ cm}^{-1}$  和  $1446\text{ cm}^{-1}$  构成的双峰谱带,这说明在 ZSM-50 沸石表面上存在两种强度不同的 L 酸。经过草酸处理后,  $1446\text{ cm}^{-1}$  带消失,  $1455\text{ cm}^{-1}$  带增强,表明草酸改性脱除了部分稳定性较差的 L 酸性中心,并且将部分骨架铝转移到表面,表现出 L 酸的性质。

图 4 是沸石在  $350\text{ }^\circ\text{C}$  时的吡啶吸附红外光谱,表征的是沸石酸性位中的中强酸。ZSM-50(1) 在

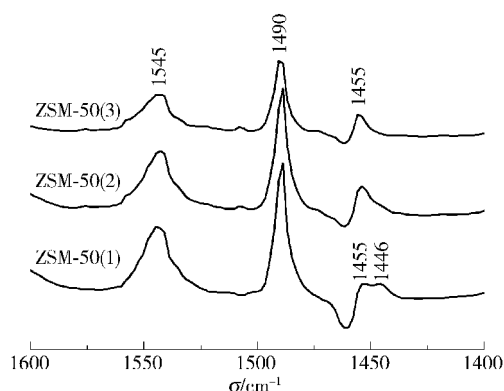


图3 ZSM-50 系列沸石在  $200\text{ }^\circ\text{C}$  的 Py-IR 谱图

Fig. 3 Py-IR spectra of the ZSM-50 molecular sieves at  $200\text{ }^\circ\text{C}$

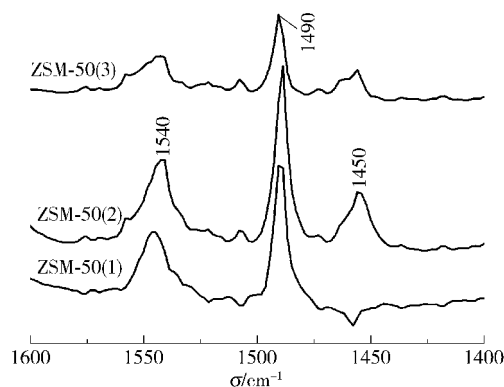


图4 ZSM-50 系列沸石在  $350\text{ }^\circ\text{C}$  的 Py-IR 谱图

Fig. 4 Py-IR spectra of the ZSM-50 molecular sieves at  $350\text{ }^\circ\text{C}$   $1450\text{ cm}^{-1}$  没有谱带, ZSM-50(2) 中  $1540\text{ cm}^{-1}$  附近的 B 酸和  $1490\text{ cm}^{-1}$  的叠加区域的谱带较 ZSM-50(1) 显著增强, 并且出现很明显的 L 酸谱带; ZSM-50(3) 中 B 酸和叠加区域的谱带较原粉有显著的下降, 且新出现 L 酸谱带并不明显。具体表征数据见表 2 所示。

表2 ZSM-50 系列沸石表面酸类型

Table 2 Surface acidities of the ZSM-50 molecular sieves

催化剂样品	酸量/ $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$					
	弱 B 酸	中强 B 酸	弱 L 酸	中强 L 酸	弱酸 L/B	中强酸 L/B
ZSM-50(1)	0.967	0.668	0.065	0	0.067	0
ZSM-50(2)	0.279	0.606	0.137	0.187	0.491	0.309
ZSM-50(3)	0.419	0.129	0.077	0.072	0.184	0.558

从  $\text{NH}_3$ -TPD 及 Py-IR 分析结果来看,适当的草酸处理可以有效改变沸石中的酸性位分布,提高沸石中 L 酸/B 酸的比例,并且保持酸强度不变。但如果脱铝程度过大,虽然可以维持很高的相对结晶度,但由于骨架结构中铝空位过多,酸性又会有所降低。

## 2.4 异构化性能评价

由于 ZSM-50 沸石具有一维椭圆形孔道,有效孔径为  $0.41\text{ nm} \times 0.54\text{ nm}$ ,仅允许直链烷烃进入孔道中并发生异构化反应,因此我们选用重整汽油中含量较高的  $n\text{-C}_7$  作为模型化合物进行催化性能评价。

正庚烷异构化反应是在临氢条件下,在加氢脱氢中心(金属镍提供)和酸性中心(沸石分子筛提供)上进行的,遵循正碳离子反应机理<sup>[8]</sup>。本文考察了 ZSM-50 沸石在草酸改性前后对正庚烷的异构化性能。根据色谱分析结果可知,其液相反应产物中主要包括正庚烷的异构化产物、正庚烷的裂解产物和少量裂解产物的异构体。采用如下指标对评价产品进行表征:

$$x = 1 - (n_{\text{产物中的正庚烷}}/n_{\text{进料}}) \times 100\% \tag{1}$$

$$y = n_{\text{目标产物}}/n_{\text{反应总产物}} \times 100\% \tag{2}$$

$$z = n_{\text{异构化产物}}/n_{\text{正庚烷进料}} \times 100\% \tag{3}$$

其中: $x$  为总转化率, $y$  为目标产物选择性, $z$  为异构化活性。

表 3 中列出的是正庚烷在 3 种沸石制成的催化剂上的转化率及主要反应产物的选择性。从表 3 数据可以看出,3 种沸石的催化活性顺序为:ZSM-50(2) > ZSM-50(3) > ZSM-50(1),这与 NH<sub>3</sub>-TPD 表征的催化剂的酸量关系一致。催化剂上酸性中心的数量直接影响其异构反应的活性,催化剂上酸中心的数量越多,催化活性就越高<sup>[9]</sup>。

表 3 正庚烷在 ZSM-50 系列沸石上的转化  
Table 3 Conversion and product selectivities for reactions of *n*-heptane on ZSM-50 molecular sieves

催化剂 样品	反应 转化率/%	产物选择性/%				
		正丁烷	正戊烷	正己烷	2-甲基己烷	3-甲基己烷
ZSM-50(1)	34.64	1.63	8.51	14.80	32.05	24.15
ZSM-50(2)	86.48	0.42	5.87	13.15	34.58	26.26
ZSM-50(3)	47.16	0	0.87	72.47	5.90	10.12

催化剂 样品	产物选择性/%				
	3-乙基戊烷	2,3-二甲基戊烷	2,4-二甲基戊烷	2,2,4-三甲基戊烷	顺式-1,3-二甲基环戊烷
ZSM-50(1)	1.52	5.00	2.34	4.54	2.76
ZSM-50(2)	1.57	5.12	2.13	5.06	2.93
ZSM-50(3)	1.05	2.15	0	4.25	2.08

催化剂样品	产物选择性/%				异构化相对 活性/%
	反式-1,3-二甲基环戊烷	裂解产物	单支链异构体	多支链异构体	
ZSM-50(1)	2.71	24.94	57.72	17.34	100
ZSM-50(2)	2.91	19.44	62.41	18.15	268
ZSM-50(3)	2.22	73.34	17.07	10.70	50.4

在反应选择性方面,脱铝程度为 26.6% 的 ZSM-50(2) 沸石的裂解选择性较原粉有所下降,异构化选择性有所提高,且异构产品以单支链异构烷烃为主。脱铝程度为 60% 的 ZSM-50(3) 沸石的异构化选择性大幅度降低,反应生成物以裂解产物为主。造成上述现象可能的原因是:经草酸改性后的 ZSM-50(2) 沸石中出现明显的 L 酸,因而异构化活性远高于没有 L 酸存在的 ZSM-50(1)。但 ZSM-50(3) 脱铝程度过高,造成沸石骨架结构中铝空位过多,酸性中心数量下降,催化剂活性大大降低。根据表中的数据,并结合 Py-IR 的表征结果可以认为,催化剂的异构化性能与沸石的酸性分布密切相关,适当程度的脱铝可以有效改善 ZSM-50 沸石的异构化性能。

3 结论

- (1)草酸改性可以有效脱除 ZSM-50 沸石中部分骨架铝,同时维持沸石具有较高的相对结晶度。
- (2)脱铝程度为 26.6% 的改性 ZSM-50 沸石跟原粉相比,其弱酸中心的数量增加了 24%,中强酸中心的数量增加了 20%,L/B 酸的比例增加 1 倍,异构化活性提高 1.5 倍以上。
- (3)脱铝程度为 60% 的改性分子筛,其酸性中心数量减少 30%,异构化活性降低 50%,裂解反应选择性增加近 2 倍。

参考文献:

[1] Rubin M K, Cynwyd B, Pa. Synthesis of crystalline silicate ZSM-50 using dibenzylidimethylammonium Ions and



- the product produced: US, 4640829[P]. 1987-02-03.
- [2] Baerlocher C, McCusker L B, Olson D H. Atlas of zeolite framework types [M]. 6th Ed. Amsterdam: Elsevier Science, 2007.
- [3] Rao G N, Kumer R, Ratnasamy P. Shape selectivity of zeolite EU-1 in reactions of aromatic hydrocarbons[J]. Applied Catalysis, 1989, 49(2): 307-318.
- [4] 刘百军, 李敏, 冯智. 水热和草酸改性对 Y 分子筛结构和酸性的影响[J]. 分子催化, 2007, 21(4): 300-303.
- Liu B J, Li M, Feng Z. Effects of hydrothermal and oxalic acid treatment on the structure and acidity of Y-Type zeolite [J]. Journal of Molecular Catalysis (China), 2007, 21(4): 300-303. (in Chinese)
- [5] 范广, 林诚.  $\beta$  分子筛的改性研究进展[J]. 分子催化, 2005, 19(5): 408-417.
- Fan G, Lin C. Review on research progress of modification of zeolite beta[J]. Journal of Molecular Catalysis (China), 2005, 19(5): 408-417. (in Chinese)
- [6] 陈宜狼, 史晓红, 郭士岭, 等. L 型沸石的离子交换与脱铝改性研究[J]. 工业催化, 2008, 16(9): 41-45.
- Chen Y L, Shi X H, Guo S L, et al. Study on the Ion exchange and dealuminization of L zeolites[J]. Industrial Catalysis, 2008, 16(9): 41-45. (in Chinese)
- [7] 沈剑平, 李悦, 孙铁, 等. 酸处理对  $\beta$  沸石结构和酸性的影响[J]. 高等学校化学学报, 1995, 16(6): 943-947.
- Shen J P, Li Y, Sun T, et al. Effect of acid treatment on the structure and acidity of beta zeolite [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 1995, 16(6): 943-947. (in Chinese)
- [8] 崔敏, 柳云骐, 李学礼, 等. 正己烷在 Zn 改性的 Pd/HY 催化剂上的异构化[J]. 石油与天然气化工, 2007, 36(2): 93-96.
- Cui M, Liu Y Q, Li X L, et al. Zn-modified Pd/HY zeolite catalysts for hydroisomerization of n-hexane [J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2007, 36(2): 93-96. (in Chinese)
- [9] 刘平, 任杰, 孙予罕. 改进水热法合成 SAPO-11 及其酸性和异构化活性[J]. 催化学报, 2008, 29(4): 379-384.
- Liu P, Ren J, Sun Y H. Acidity and isomerization activity of SAPO-11 synthesized by an improved hydrothermal method[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2008, 29(4): 379-384. (in Chinese)

## Isomerization performance of ZSM-50 zeolite modified by oxalic acid

JIANG JingJing LAN Ling JU YaNa ZHONG HaiJun WU PingYi ZHANG ZeTing

(1. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. Petrochemical Research Institute of Petrochina Company Limited, Beijing 100195, China)

**Abstract:** Dealumination of ZSM-50 zeolite using oxalic acid has been investigated in an attempt to improve its catalytic properties in the isomerization of straight-chain paraffins. The effects of oxalic acid treatment on the chemical composition, crystallinity and surface acidity of ZSM-50 zeolite were studied by XRF, XRD,  $\text{NH}_3$ -TPD and pyridine IR. The isomerization performance was evaluated in a fixed-bed reactor using *n*-heptane as a model compound. The characterization results showed that oxalic acid treatment increased the framework  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  molar ratio in the ZSM-50 zeolite without significantly affecting the relative crystallinity. A dealumination degree of 26% increased the number of acid sites by 20% and raised the Lewis/Brønsted acid ratio by a factor of two, whilst retaining the acid intensity, resulting in an improvement in the isomerization performance of ZSM-50. A dealumination degree of 60% resulted in additional aluminum vacancies in the framework and decreased the number of acid sites by 30%, which favored the side reactions and lowered the selectivity of isomerization.

**Key words:** ZSM-50 zeolite; oxalic acid; *n*-heptane; isomerization