

# ZSM-5/Y 核-壳复合分子筛的合成、表征及其催化性能研究

亢玉红\*, 马亚军, 李 健

(榆林学院陕西省低变质煤洁净利用重点实验室, 化学与化工学院, 陕西 榆林 719000)

**摘要:**以 ZSM-5 前驱体为硅源, 采用水玻璃和硫酸铝、偏铝酸钠、水玻璃为铝源和硅源, 经两步晶化法合成出核-壳 MFZ (MFI-FAU-Zeolite) 复合分子筛; 通过 XRD、SEM、FT-IR、NH<sub>3</sub>-TPD 等表征手段, 对 MFZ 复合材料的结构、酸性和形貌进行了研究; 考察并分析了 MFZ 复合分子筛在异丙基苯裂解反应中的性能, 及其酸性与孔结构在反应中的作用。结果表明, MFZ 复合分子筛强、弱酸的比例优于 Y 与 ZSM-5 的机械混合物, 说明 MFZ 复合分子筛不是单纯的机械混合物, 其弱酸量相对增多, 强酸量相对减少而发生的协同作用有利于提升裂解反应过程中的抗结焦能力, 从而延长了自身使用寿命。

**关键词:** 复合分子筛; 核-壳结构; 两步晶化法; 催化; 裂化

**中图分类号:** O643.3

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2016)10-0076-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.10.019

## Synthesis, characterization and catalytic property of core-shell MFI-FAU-Zeolite composite molecular sieve

KANG Yu-hong\*, MA Ya-jun, LI Jian

(Shaanxi Key Laboratory of Low Metamorphic Coal Clean Utilization, School Chemistry and Chemical Engineering, Yulin University, Yulin 71900, China)

**Abstract:** A core-shell MFI-FAU-Zeolite (MFZ) composite molecular sieve is synthesized by two-steps hydrothermal crystallization method, using pre-synthesized ZSM-5 precursor as silicon source of zeolite Y. The new silicon source and aluminum source are also added to adjust the gel system to an appropriate range. The framework, crystals patterns and acid property of MFZ composite molecular sieve are characterized by XRD, SEM, FT-IR and NH<sub>3</sub>-TPD. The properties, pore structure and acidity in isopropyl benzene cracking of this composite molecular sieve are studied. The results show that MFZ composite molecular sieve has better ratio of strong and weak acid, illustrating that MFZ composite molecular sieve is not a simply mixed product of Y and ZSM-5. The synergistic effect is attributed to the relatively increased amount of weak acid and decreased amount of strong acid, which is helpful to improve the anti-coking performance and extend its service life.

**Key words:** composite molecular sieve; core-shell structure; two-steps synthesis; catalysis; cracking

核-壳沸石复合分子筛是指在一种沸石晶体的外表面上包裹并生长上另一种沸石膜或多晶微粒而形成的复合材料, 通过复合作用后可使得该材料展现出良好的协同作用和优异的催化性能<sup>[1-2]</sup>。马忠林等<sup>[3]</sup>合成了 ZSM-5/MOR 混晶分子筛, 发现其在裂化和异构化反应过程较单纯的机械混合物就具有较高的活性; 陈洪林等<sup>[4]</sup>合成了 ZSM-5/Y 复合分子筛, 发现其在烃类的裂化反应中较单纯的机械混合物可获得更高的柴油产率。复合分子筛诸多优异的性能引起了研究者广泛的兴趣。

Y 型和 ZSM-5 型沸石分子筛改性后在催化裂化、加氢裂化、加氢异构化、烷烃芳构化和烷基化等反应过程中表现出诸多优异的性能, 是石油化工产业中非常重要的催化材料<sup>[2]</sup>。Y 型沸石具有三维畅通孔道的八面沸石骨架, 广泛应用于石油工业的催化裂化过程; ZSM-5 型沸石具有二维交联的十元环

孔道体系的微孔高硅沸石, 具有优良的热和水热稳定性。笔者通过两步晶化法, 以第 1 步合成的 ZSM-5 型沸石前驱体作为第 2 步合成 Y 型沸石的硅源, 有效地将 ZSM-5 型沸石与 Y 型沸石经复合形成核-壳结构的 MFZ 沸石分子筛, 并对其结构、形貌和异丙基苯在其上的裂化性能进行了研究。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及原料

氢氧化钠, 分析纯, 天津科耐恩化学试剂生产; 偏铝酸钠, 分析纯, 上海国药试剂集团生产; 硫酸铝, 分析纯, 天津市化学试剂三厂生产; 硅溶胶, 工业品, 青岛海洋化工厂生产; 水玻璃, 工业品, 青岛海洋化工厂生产; 四丙基溴化铵, 分析纯, 阿拉丁试剂(上海)有限公司生产; 浓硫酸, 分析纯, 天津科密欧化学试剂生产。

## 1.2 催化剂制备

采用两步水热晶化法,首先将氢氧化钠、硅溶胶、硫酸铝、四丙基溴化铵、硫酸和蒸馏水按照  $n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3):n(\text{TPABr}):n(\text{H}_2\text{SO}_4):n(\text{H}_2\text{O})=2:40:1:4.3:7.5:1:880$ ,以一定顺序并在搅拌条件下进行投料,室温陈化2 h后置于水热反应釜中,在180℃下晶化140~150 h制得ZSM-5型沸石前驱体。调整该固液体系的pH,以溶解的ZSM-5型沸石前驱体为硅源,加入一定量的偏铝酸钠,调整新溶胶体系的配比为: $3.5n(\text{Na}_2\text{O}):9n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3):120n(\text{H}_2\text{O}):3\% \sim 5\% \text{ Y}$ 导向剂(Y导向剂的配比为 $15n(\text{Na}_2\text{O}):16n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3):320n(\text{H}_2\text{O})$ ),室温条件下剧烈搅拌2 h后移至水热反应釜中,在90℃下晶化18 h。离心、洗涤、干燥后得到复合分子筛。在氧气气氛中550℃焙烧5 h得到多级孔分子筛MFZ样品。将焙烧后的产物置于浓度为0.5 mol/L的 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液中,在60~80℃的条件下进行3次离子交换,干燥,550℃焙烧2 h,得到氢型MFZ复合分子筛。

## 1.3 催化剂表征

利用日本岛津(Shimadzu)生产的XRD-6000型全自动旋转靶X-射线衍射仪( $\text{Cu-K}\alpha$ 射线,Ni滤波,管电压为40 kV,管电流为30 mA)对样品的晶相进行分析。利用日产JEOL/JSM-6700F型扫描电镜仪观察样品的形貌和晶粒的大小。利用日本岛津公司生产的FT-IR8400型红外光谱仪分析样品的骨架结构。利用美国康塔(Quantachrome)公司Quantachrome Quadrasorb SI型物理吸附仪对样品的比表面与孔径进行分析。 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 实验在美国Micromeritics公司Autochem II 2920型全自动程序升温化学吸附仪上进行。

## 1.4 催化反应

选用异丙基苯催化裂化反应作为催化材料性质的探针反应,在常压于固定床微型在线色谱反应装置上考察催化剂对异丙基苯催化裂解反应的催化性能。反应前将0.1 g催化剂装入石英反应管中,在 $\text{N}_2$ 气氛中于550℃活化2 h,降温至反应所需温度,利用 $\text{N}_2$ 气流将异丙基苯通过鼓泡法带入反应器中反应。整个反应产物采出管线控制温度在160℃以上,产物用安捷伦GC1790气相色谱仪进行在线分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 表征

Y型与ZSM-5型分子筛和MFZ复合分子筛样品的XRD衍射图如图1所示。从图1中可以看出,2 $\theta$ 在6.16、10.05、15.52、20.26°等附近的衍射峰为Y型分子筛的特征衍射峰,具有FAU结构的六方晶系;而2 $\theta$ 在7.90、8.75、23.00°等附近的衍射峰为ZSM-5型分子筛的特征衍射峰,具有MFI结构的正交晶系。样品MFZ是兼具Y型和ZSM-5型分子筛全部衍射峰或部分衍射峰的复合分子筛,在以ZSM-5前驱体为硅源的溶解过程中,仍产生了一定量的无定形产物,表明两步水热晶化法在以ZSM-5

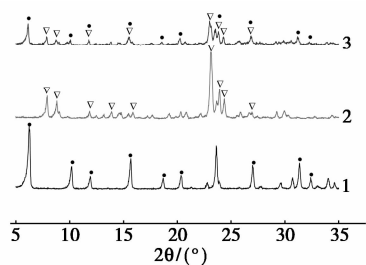


图1 不同分子筛的XRD谱图

(上接第75页)

(2) 蒽在超临界乙醇中的萃取率随着温度和压力增大而增大,在温度为270~275℃,压力为12 MPa时,萃取率较高,达到61%以上,继续升温 and 增压,萃取率增加的幅度不大。

(3) 通过恒容升温方法来研究焦油中蒽在超临界乙醇的萃取效果是可行的,且操作简单。乙醇是一种优秀的超临界萃取剂,价格便宜且无污染,将其用于萃取蒽是可行的。

## 参考文献

[1] 丁一慧,陈航,王东飞,等. 高温煤焦油的超临界萃取分馏研究[J]. 燃料化学学报,2010,38(2):140-143.

[2] 何选明,陈康,陈怡佳,等. 超临界乙醇萃取咪唑的实验研究[J]. 化学与生物工程,2012,29(12):61-64.

[3] Mehmet Kuddusi Akalin, Selhan Karagoz, Mehmet Akyuz. Supercritical ethanol extraction of bio-oils from German beech wood; Design of experiments [J]. Industrial Crops and Products, 2013, 49: 720-729.

[4] 刘爱花,薛永强,翟建望. 从粗蒽中提取精蒽的研究[J]. 太原理工大学学报,2007,38(3):233-235.

[5] 水恒福,张德祥,张超群. 煤焦油分离与精制[M]. 北京:化学工业出版社,2006:268-269.

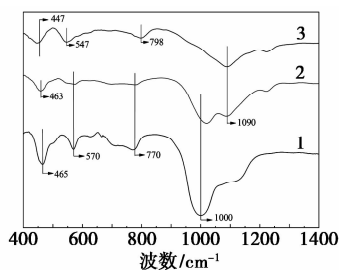
[6] Lalanne P, Rey S, Cansell F, et al. Attempt to explain the changes in solvation of polystyrene in supercritical  $\text{CO}_2$ /ethanol mixtures using Infrared and Raman spectroscopy [J]. J Supercrit Fluids, 2001, 19(2):199-207.

[7] 马玉花,赵忠,李科友,等. 超临界  $\text{CO}_2$  流体萃取杏仁油工艺研究[J]. 农业工程学报,2007,23(4):272-275. ■

型分子筛前驱体为硅源的基础上改变体系的凝胶组成后,可以合成 MFZ 复合分子筛。

## 2.2 FT-IR 表征

Y 型、ZSM-5 型分子筛及 MFZ 复合分子筛样品的骨架红外谱图如图 2 所示。由图 2 中可以看出, Y 型分子筛在  $1\ 000\ \text{cm}^{-1}$  处存在 T—O—T 键反对称伸缩振动峰,在  $770\ \text{cm}^{-1}$  处存在 T—O—T 键对称伸缩振动峰,  $570\ \text{cm}^{-1}$  处的双六元环振动峰和  $465\ \text{cm}^{-1}$  处的 T—O 弯曲振动峰是其主要特征骨架的振动峰<sup>[6]</sup>; ZSM-5 型分子筛在  $1\ 090\ \text{cm}^{-1}$  处存在 T—O—T 键反对称伸缩振动峰,在  $798\ \text{cm}^{-1}$  处存在 T—O—T 键对称伸缩振动峰,同时在  $547\ \text{cm}^{-1}$  处的五元环振动峰和  $447\ \text{cm}^{-1}$  处的 T—O 弯曲振动峰是其主要特征骨架的振动峰<sup>[7]</sup>。MFZ 复合分子筛同时具有 Y 型与 ZSM-5 型分子筛的主要特征骨架振动峰。



1—Y; 2—MFZ; 3—ZSM-5

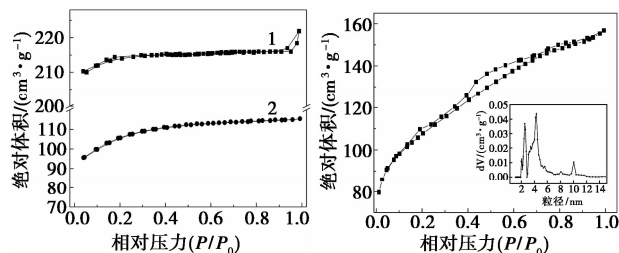
图 2 不同分子筛的 FT-IR 谱图

采用 FKS (Flanigen, Khatami and Szymanski) 法研究在吸收强度最大的  $1\ 000 \sim 1\ 100\ \text{cm}^{-1}$  范围内吸收带对沸石分子筛中 Si、Al 含量变化。结果发现, MFZ 复合分子筛在合成过程中, ZSM-5 分子筛骨架结构中的 Si 不断解聚,同时 Al 也不断从骨架结构脱落甚至是硅铝以小碎片形式整块脱落,在新体系中脱落的 Si、Al 以及小碎片可以直接或间接的作为 Y 型分子筛合成的原料,但 MFZ 复合分子筛原相中 ZSM-5 型分子筛硅铝比保持不变,整体骨架的硅铝摩尔比由高向低的方向进行转化。另外,随着 MFZ 复合分子筛原相中 Y 型分子筛当量的增大, ZSM-5 型分子筛 T—O 弯曲振动峰从  $447\ \text{cm}^{-1}$  逐渐迁移至到  $460\ \text{cm}^{-1}$  处,  $465\ \text{cm}^{-1}$  处为 Y 型分子筛的 T—O 弯曲振动峰。

## 2.3 N<sub>2</sub>-吸附-脱附表征

Y 型、ZSM-5 型分子筛及 MFZ 复合分子筛样品的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线及孔径分布图如图 3 所示。从图 3(a)中可以看出,普通的 Y 型与 ZSM-5 型分

子筛具有 I 型等温线的特点,在  $p/p_0$  值非常低时,由于在狭窄的微孔中吸附剂与吸附物间的强相互作用而导致吸附量急剧上升,属于典型的微孔材料。从图 3(b)中可以看出, N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线为 IV 型等温线且中孔直径范围约为  $6 \sim 10\ \text{nm}$ , 外比表面积高达  $121\ \text{m}^2/\text{g}$ , 且多级孔因子 (HF) 达到了 0.213 (如表 1 所示); 说明此类中孔的形成来自于晶体生长过程中微小晶粒的堆积与固体硅铝酸盐晶化后形成的空穴或孔道。



1—Y; 2—ZSM-5

(a) N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线

(b) MFZ 复合分子筛的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线及其 BJH 孔径分布

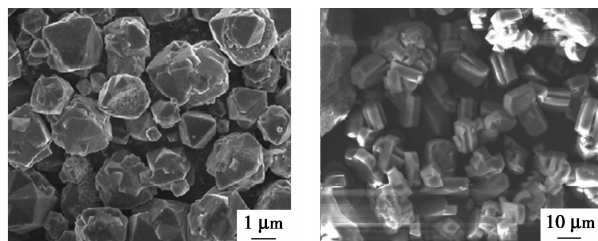
图 3 不同分子筛的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线及 MFZ 的 BJH 孔径分布图

表 1 不同分子筛结构孔道结构性质

样品	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{Ext}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{mic}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{meso}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	HF
Y	672	4	0.332	0.012	0.006
ZSM-5	361	25	0.160	0.060	0.050
MFZ	324	121	0.090	0.065	0.213

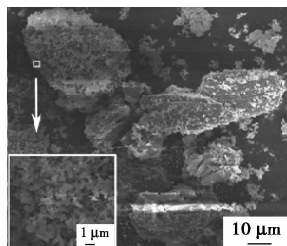
## 2.4 SEM 表征

Y 型、ZSM-5 型分子筛和 MFZ 复合分子筛样品的 SEM 照片如图 4 所示。八面体晶型的 Y 型分子



(a) Y

(b) ZSM-5



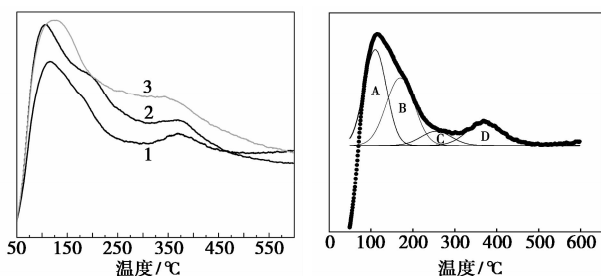
(c) MFZ

图 4 不同分子筛样品的 SEM 照片

和棱柱状的 ZSM-5 型分子筛具有规整的结构,晶界明显,几乎无晶粒聚集现象。MFZ 复合分子筛则呈现出板块状晶体,且在板块晶体外表面有机镶嵌着大量的八面沸石晶体,结合图 1 中样品的 XRD 衍射图谱,说明 MFZ 复合分子筛是 Y 和 ZSM-5 两相分子筛有机结合的复合沸石。

## 2.5 NH<sub>3</sub>-TPD 表征

HY、HZSM-5 和 HMFZ NH<sub>3</sub>-TPD 曲线及 HMFZ 的 NH<sub>3</sub>-TPD 曲线多峰拟合图如图 5 所示。50 ~ 150℃ 范围内为物理吸附态的 NH<sub>3</sub> 脱附峰,150 ~ 200℃ 范围内为弱化学吸附状态的 NH<sub>3</sub> 脱附峰<sup>[8]</sup>。HY、HZSM-5 和 HMFZ 弱化学吸附状态与强酸位吸附状态的 NH<sub>3</sub> 脱附峰在高斯函数拟合后面积比值如表 2 所示。HMFZ 复合分子筛中 HZSM-5 存在较 HY 具有更高的摩尔硅铝比,应具有较高的酸强度,但是复合分子筛由于二次晶化,导致其非骨架铝增多,弱化了强酸位的 B 酸,所以 HMFZ 复合分子筛样品的 S(B)/S(D) 值最高。



1—HMFZ;2—HY;3—HZSM-5

(a) 不同分子筛样品的 NH<sub>3</sub>-TPD 曲线图 (b) HMFZ 分子筛的 NH<sub>3</sub>-TPD 曲线多峰拟合图

图 5 不同分子筛样品的 NH<sub>3</sub>-TPD 曲线及 HMFZ 分子筛 NH<sub>3</sub>-TPD 曲线多峰拟合图

表 2 不同分子筛的 NH<sub>3</sub>-TPD 曲线高斯拟合数据

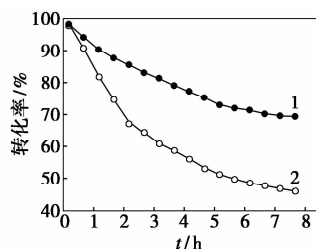
样品	S(B) <sup>①</sup>	S(D) <sup>②</sup>	S(B)/S(D)
HZSM-5	0.68	2.12	0.32
HY	0.82	1.59	0.52
HMFZ	1.38	0.52	2.65

注:①150 ~ 200℃ 内的弱化学吸附态的 NH<sub>3</sub> 的脱附峰拟合面积;②350 ~ 400℃ 内的强化学吸附态的 NH<sub>3</sub> 的脱附峰拟合面积。

## 2.6 催化表征

$m(\text{HY}):m(\text{HZSM-5})=1:1$  的机械混合物和 HMFZ 复合分子筛催化剂在异丙基苯裂解反应中转化率随时间的变化曲线如图 6 所示。从图 6 中可以看出,起始阶段 HY + HZSM-5 的机械混合物的转化率与 HMFZ 复合分子筛基本接近,随着异丙基苯裂

化反应的进行,机械混合样品转化率下降明显。原因是 HMFZ 复合分子筛经由二次晶化形成的非骨架铝,使得其弱酸量相对增多,且强酸位的 B 酸被弱化,强酸量减少,有利于抑制异丙基苯裂解反应中一系列“积炭”副反应的发生。



1—HMFZ;2—HY + HZSM-5

图 6 不同分子筛样品在不同反应时间的异丙基苯裂解率

## 3 结论

以 ZSM-5 型分子筛前驱体为硅源,通过改变合成体系的凝胶组成,经两步水热晶化法成功合成了具有核-壳结构的 MFZ 复合分子筛,具有相对较高的外比表面积和优异的多级孔结构。在异丙基苯的催化裂化反应中,MFZ 复合分子筛强酸位 B 酸被弱化有效抑制了“积炭”副反应的发生,延长了催化寿命。

## 参考文献

- [1] Wang Z, Wan W, Sun J, *et al.* Epitaxial growth of core-shell zeolite X-A composites[J]. *Cryst Eng Comm*, 2012, 14(6): 2204 - 2212.
- [2] Zheng J, Zeng Q, Zhang Y, *et al.* Hierarchical porous zeolite composite with a core-shell structure fabricated using  $\beta$ -zeolite crystals as nutrients as well as cores [J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(22): 6065 - 6074.
- [3] 马忠林, 赵天波, 宗宝宁. ZSM-5/丝光沸石混晶分子筛的合成、表征及其性能研究[J]. *石油学报(石油加工)*, 2004, 20(2): 21 - 27.
- [4] 陈洪林, 申宝剑, 潘惠芳. ZSM-5/Y 复合分子筛的酸性及其重油催化裂化性能[J]. *催化学报*, 2004, 25(9): 715 - 720.
- [5] Zheng J, Zeng Q, Yi Y, *et al.* The hierarchical effects of zeolite composites in catalysis[J]. *Catalysis Today*, 2011, 168(1): 124 - 132.
- [6] Flanigen E M, Khatami H, *et al.* Molecular sieve zeolites- I (Infrared structural studies of zeolite frameworks) [M]. Washington, DC: *Advance in Chemistry*, 1974: 201 - 229.
- [7] 徐如人, 庞文琴, 屠昆岗. 沸石分子筛的结构与合成[M]. 长春: 吉林大学出版社, 1987: 171 - 175.
- [8] Masahiko S, Miki N, Murakami Y. Relationship between acid amount and framework aluminum content in mordenite[J]. *Zeolites*, 1990, 10(6): 532 - 533. ■