

气相转移法合成 ZSM-5/SAPO-5 复合分子筛

张强, 李春义, 山红红, 杨朝合

(中国石油大学(华东)重质油国家重点实验室, 东营 257061)

摘要 以磷酸、拟薄水铝石和硅溶胶为原料, 三乙胺为模板剂, 采用气相转移法合成了一系列 ZSM-5/SAPO-5 复合分子筛. 产物经 X 射线衍射、扫描电镜、X 射线能量散射谱、红外光谱及 N_2 静态吸附法等手段对其进行了表征, 证明合成材料是以 ZSM-5 为核、SAPO-5 为壳的双结构分子筛. 实验结果表明, 干胶制备条件及液相组成都影响复合分子筛的结晶. 晶化温度的提高和晶化时间的延长有利于分子筛结晶度的提高. VPT 法可以减小 SAPO-5 和复合分子筛颗粒的直径, 改善 SAPO-5 在 ZSM-5 分子筛表面的分布. 重油裂化结果表明, 核壳结构复合分子筛对生成低碳烯烃的性能优于机械混合的样品.

关键词 ZSM-5; SAPO-5; 核壳结构分子筛; 气相转移法

中图分类号 O614; O643

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)11-2030-05

复合分子筛采用特殊的合成技术将具有不同孔道结构和酸性的分子筛组合到一起, 缩短了催化剂中不同类型分子筛间的距离, 增强了分子筛间的传质和协同作用, 有利于提高产品质量^[1]. 气相转移法[Vapor phase transport(VPT) method]^[2]具有模板剂用量少和废液排放量少、节省水用量及设备空间、省去产物与母液分离步骤等优势, 已成功用于合成 MFI, MOR 和 ZnAPO-34 及沸石膜^[3]等材料. 在合成 ZSM-5(core)/AlPO₄-5(shell)核壳结构分子筛中, 存在独立生长的 AlPO₄-5, 由于 AlPO₄-5 酸性较弱, 难以在催化方面广泛应用. 为改善核壳结构分子筛的性能, 本文采用气相转移法合成 ZSM-5/SAPO-5 核壳结构复合分子筛, 详细考察了合成条件等对复合分子筛的影响.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

拟薄水铝石(质量分数为 68% 的 Al₂O₃, 中国铝业股份有限公司); 异丙醇铝(质量分数 24.7%, 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司); 硅溶胶(质量分数为 40% SiO₂, 青岛海洋化工有限公司); 磷酸(质量分数 85%, 分析纯, 济南试剂总厂); 三乙胺(质量分数 99%, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司). 荷兰帕纳科公司 X'Pert Pro MPD 衍射仪; 荷兰 FEI Quanta 200 型扫描电镜; QUANTAX 400 型 X 射线能谱仪; 美国尼高力公司 NexuSTM 型傅里叶变换红外光谱仪; 美国 Micromeritics ASAP 2010 多功能吸附仪.

1.2 实验过程

将自制备的 ZSM-5 粉末与去离子水、磷酸、拟薄水铝石(或异丙醇铝)和硅溶胶混合, 制成均匀的凝胶, 然后再加热制成干胶, 研细, 装入聚四氟乙烯杯中, 置于高压釜的支架上, 釜底为去离子水-三乙胺的混合液, 恒温晶化一定时间. 合成样品经干燥、焙烧脱模板剂、离子交换等处理后, 与高岭土混合制成催化剂. 催化剂经 800 °C 水热老化后在重油微型反应装置上评价催化剂性能.

2 结果与讨论

2.1 ZSM-5/SAPO-5 复合分子筛的合成

2.1.1 制胶条件的影响 用 VPT 法合成复合分子筛的过程中, 干胶制备条件是合成复合分子筛的第

收稿日期: 2007-03-05.

基金项目: 中国石油天然气股份有限公司科技风险创新研究项目和石油大学(华东)大型贵重精密仪器设备开放基金资助.

联系人简介: 李春义, 男, 博士, 教授, 主要从事多相催化研究. E-mail: chyli@hdpu.edu.cn

一步. 将 ZSM-5 与拟薄水铝石、磷酸和硅溶胶混合均匀, 然后在不同温度下干燥. 当凝胶于 80 °C 干燥 4 h, 合成样品的 XRD 谱图中存在 ZSM-5 和 SAPO-5 的特征峰, 说明形成了 ZSM-5/SAPO-5 复合分子筛. 在合成 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 过程中^[4], 铝源与磷酸反应后生成 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{H}_3\text{PO}_4)]^{3+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot (\text{H}_2\text{PO}_4)]^{2+}$ 和 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{PO}_4)_2]^+$ 等水合离子. 采用水热晶化法合成 ZSM-5/ $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 复合分子筛时, 水合离子浓度较低, 与 ZSM-5 接触并结合的机会有限. 同时, 附着在 ZSM-5 表面的 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 微晶也容易溶解在溶液中, 所以样品中存在大量脱离 ZSM-5 表面独立生长的 $\text{AlPO}_4\text{-5}$. 采用 VPT 法合成时, 凝胶水分慢慢减少, 溶液浓度逐渐变大, 磷铝水合离子有更多的机会与 ZSM-5 表面接触, 更容易借水合作用或者依靠磷铝凝胶的粘结性负载在 ZSM-5 表面. 根据非均匀成核机制和固相转化机理, 在两种分子筛的相界面上更容易产生晶核, 这些晶核再直接转化成 SAPO-5. 因此, 采用 VPT 法可能更容易形成核壳结构的复合分子筛. 将凝胶在 160 °C 干燥 4 h 或于 60 °C 干燥 48 h 时, 合成样品中没有 SAPO-5 特征峰, 不能形成复合分子筛. 这是因为凝胶干燥温度过高或干燥时间过长, 凝胶中吸附水的弯曲振动 (1630 cm^{-1})、 AlO—H 伸缩振动 (3300 cm^{-1})^[5] 和 Si—OH , SiO—H 振动峰 ($910 \sim 970 \text{ cm}^{-1}$) 明显减弱, 凝胶孔容和比表面积减少^[6]. 这种凝胶结构对气相水蒸气和模板剂分子的吸附能力减弱, 不利于聚合物结构的重排和晶核的产生. 当凝胶采用苛刻的干燥条件, 液相水含量足够多时, 合成样品中才出现峰强度较低的 SAPO-5 特征峰. 但 XRD 显示样品中含有少量杂晶峰, 并且液相水量已经超过了水热合成法的水用量, 失去了 VPT 法合成分子筛的优势.

2.1.2 铝源的影响 采用 VPT 法合成 MgAPO-5 时^[7], 以异丙醇铝为铝源可以合成纯相 MgAPO-5 , 以拟薄水铝石为铝源则出现 MgAPO-34 杂晶. 本实验中, 以异丙醇铝和拟薄水铝石为铝源都能合成 ZSM-5/SAPO-5 复合分子筛, 并且没有发现杂晶相生成. 以异丙醇铝为铝源时, SAPO-5 结晶度略低. 在 2θ 为 7.45° , 21.17° 和 22.41° 附近的半峰宽略有变大, 根据 Scherrer 公式 $d = 0.94\lambda/\beta\cos\theta$ (λ 为 X 射线波长, β 为衍射峰半高宽, d 为晶体的平均粒度), 说明 SAPO-5 颗粒略小. 这可能是由于异丙醇铝溶于水后分解生成异丙醇, 改变了初始物种与溶剂之间的溶剂化作用, 从而影响凝胶缩聚反应速度所致. 也可能是在采用 VPT 法分子筛时合成体系中水量少, 异丙醇铝中铝向骨架铝转化较困难的缘故.

2.1.3 凝胶中晶种含量影响 文献[8]指出, 采用 VPT 法合成时, 凝胶中含水量较少, 不能形成类似水热合成法中的液固共存体系, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 转化动力不足, 需要加入 F^- 促进凝胶中 Al 进入骨架. 在本实验条件下, 未加入 HF 也能合成不含无定形和杂晶相的 ZSM-5/SAPO-5 复合分子筛. 为提高 SAPO-5 结晶度, 在凝胶中加入适当的晶种. 图 1 为 SAPO-5 晶种含量不同时合成样品的 XRD 谱图. 从图 1 中可以看出, 晶种含量增加, 复合分子筛中 SAPO-5 结晶度先增加后降低. 说明干胶中适量的 SAPO-5 晶种可以降低结晶能垒, 缩短诱导期, 提高分子筛结晶速度. 同时, 加入晶种引起 SAPO-5 生长取向发生改变, 定义 $D = \text{SAPO-5 分子筛的}(002) \text{ 衍射峰强度}/(100) \text{ 衍射峰强度}$ ^[9], 晶种含量增加, D 值增加, SAPO-5 表面率降低^[10], 说明合成复合分子筛中 SAPO-5 样品更容易沿着 a 轴方向生长. 可见, 在 VPT 法合成过程中, 加入适量晶种对 SAPO-5 颗粒 c 轴的生长存在一定的抑制作用.

2.1.4 液相组成的影响 当凝胶组成及制备干胶的条件一致时, 反应釜底的液相组成对分子筛的结晶起着决定性的作用. 图 2 为不同模板剂用量条件下合成样品的 XRD 谱图. 从图 2 中可以看出, 液相模板剂用量增加, 复合分子筛中 SAPO-5 特征峰强度逐渐增加, 这与水热体系合成 SAPO-5 的变化规律类似^[11]. 采用 VPT 法合成分子筛时, 模板剂分子主要起到填充孔道和结构导向的作用. 模板剂用量少, 降低了液相 pH 值和孔道填充量, 合成样品中存在一些无定形物质. 模板剂含量增加, 分子筛结构趋于完美, 分子筛各个晶面特征峰强度增加. 结果表明, 模板剂与 Al_2O_3 摩尔比为 1 时, 可以合成出结

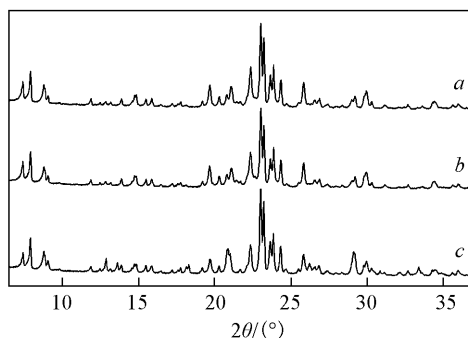


Fig. 1 XRD patterns of the samples synthesized at different contents of crystal seed

$m(\text{Crystal seed})/m(\text{P}_2\text{O}_5)$: a. 0%; b. 1.5%; c. 7.5%.

晶度较高的 ZSM-5/SAPO-5 复合分子筛.

采用水热晶化法合成分子筛时,水溶剂具有溶解原料生成硅铝酸盐水合凝胶、参与 T—O—T 键的水解和生成、填充孔道、稳定孔结构,在高温高压下加速和促进水合凝胶进行结构重排的作用.采用 VPT 法合成分子筛时,通常认为水蒸气浓缩到先驱凝胶微孔中,与气相建立一定的气液平衡.凝胶中硅、磷、铝物种溶解后和有机质子相互作用生成晶核,晶体向着凝胶表面生长.但关于液相水对分子筛的作用一直存在不同的意见. Althoff 等^[12]指出,干胶可以在没有液相水条件下完成结晶,而合成 ZnAPO-34^[13]时,液相水量对结晶没有太大的影响,但使用乙醇液相时只能生成无定形物质. Matsukata^[14]指出,采用少量的外部水也能完成结晶,认为尽管水的存在可以增加结晶速率,但水的作用还不能完全理解.实验中当没有液相水存在时,样品中也含有 SAPO-5 特征峰.可见干胶含有适当水分,无论反应釜内是否含有液相水都能生成 SAPO-5,但水的存在可以增加 SAPO-5 的结晶度.

2.1.5 晶化条件的影响 晶化条件是分子筛形成的重要参数之一,影响分子筛的形成和结晶度等性质.图 3 示出了 160 和 180 °C 晶化不同时间合成样品的结晶度变化.在两种温度下,SAPO-5 结晶度随晶化时间延长而增加,这与水热体系合成 SAPO-5 的结晶度变化规律类似^[15].晶化时间相同时,晶化温度越高,样品中 SAPO-5 结晶度越高.晶化时间从 24 h 延长到 48 h 时,于 180 °C 合成的样品中 SAPO-5 结晶度增加幅度较大,说明高温更有利于提高分子筛的结晶速率.但晶化时间过长,ZSM-5 的结晶度降低,这可能是 ZSM-5 长时间处于酸性环境和高温高压蒸气氛围,晶体结构受到破坏.

2.2 ZSM-5/SAPO-5 复合分子筛的表征

2.2.1 SEM 与 EDS 分析 图 4 为不同样品的 SEM 照片.ZSM-5 呈现六角棱形和圆形颗粒的团聚,颗粒表面光滑,长度大约为 3~4 μm.以拟薄水铝石为铝源合成的复合分子筛样品[图 4(B)],ZSM-5 的形貌基本被保留,但其表面包裹着一层颗粒,使之变得粗糙,证明合成的 ZSM-5/SAPO-5 复合分子筛确实为核壳型结构的复合材料,颗粒直径约为 4 μm.据文献[16]报道,采用水热晶化法合成的 ZSM-5/AlPO₄-5 核壳结构分子筛颗粒较大(约 10 μm).可见,采用 VPT 法在一定程度上改善了分子筛团聚,减小复合分子筛颗粒大小及 SAPO-5 的独立生长.以异丙醇铝为铝源同样能合成出核壳结构复合分子筛,但形貌有些差别[图 4(C)].对 ZSM-5 和气相转移法合成的复合分子筛颗粒表面进行 X 射

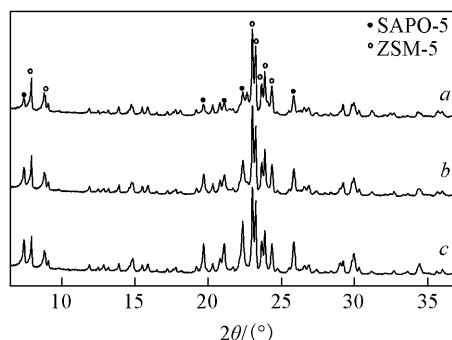


Fig. 2 XRD patterns of the samples synthesized at different molar ratios

$n(\text{Template})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$: a. 0.6; b. 0.8; c. 1.0.

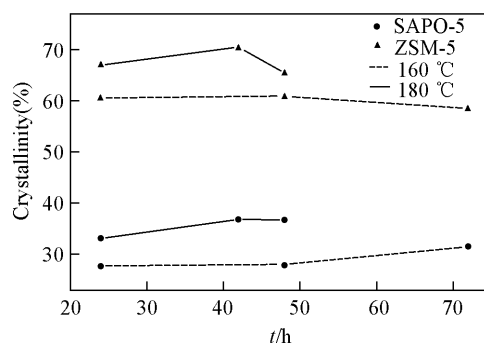


Fig. 3 Crystallinity of the samples synthesized at different temperatures and time

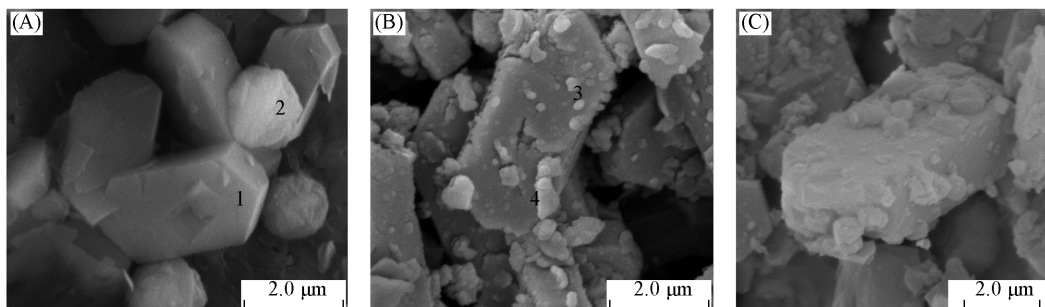


Fig. 4 SEM images of different samples

(A) ZSM-5; (B) ZSM-5/SAPO-5 zeolites synthesized with pseudo-boehmite as aluminum source at 180 °C for 42 h;

(C) ZSM-5/SAPO-5 zeolites synthesized with aluminum iso-propoxide as aluminum source at 180 °C for 42 h.

线能量散射谱(EDS)分析[图4中(A)中1和2位置及图4(B)中3和4位置],从表1可以发现,与ZSM-5表面元素分析数据相比,在图4(B)中的复合分子筛表面上含有 P_2O_5 组分,同时表面的 Al_2O_3 含量增加.结合XRD数据表明在ZSM-5表面颗粒为SAPO-5,进一步证明合成样品为ZSM-5/SAPO-5核壳结构复合分子筛.

2.2.2 红外表征 合成ZSM-5/MOR^[17]混晶分子筛、Y/MCM-41^[18]分子筛和MCM-41/ β ^[19]复合物样品中,IR光谱均出现振动峰偏移或产生新峰现象.红外光谱显示样品中含有ZSM-5及SAPO-5^[20]的特征谱带.与机械混合相比,采用VPT法合成样品的磷氧键对称伸缩振动峰($740 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$)略微发生偏移,这可能是由于两种分子筛间相互作用造成的,但没有出现两种分子筛都不具有的特征峰.

2.2.3 孔分布 表2为不同样品的孔结构数据.

与机械混合样品相比,核壳结构分子筛的微孔比表面积略小,总比表面积增大,这是由于颗粒较小的SAPO-5壳层材料在ZSM-5表面的均匀分布造成了较多的中孔结构,中孔比表面积和中孔孔容有所增加.图5给出了ZSM-5/SAPO-5复合分子筛的微孔

孔分布.可以看出微孔孔径分布范围在 $0.51 \sim 0.65 \text{ nm}$,经解析后呈现双峰分布,两种分子筛的孔径分别在 0.54 和 0.57 nm 左右.

Table 1 Amount of oxides on the surface of ZSM-5 and core/shell structure zeolite

Sample	Position in Fig. 4	Mass fraction(%)		
		Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5
ZSM-5	1	3.98	96.02	0
	2	2.54	97.46	0
ZSM-5/SAPO-5	3	15.65	43.01	41.34
	4	19.04	31.97	48.99

Table 2 Pore structure parameters of the samples

Sample	Surface area/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$		Pore volume/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	
	Micropore	Total	Micropore	Total
ZSM-5	271.07	354.72	0.14	0.18
SAPO-5	235.29	271.26	0.10	0.17
Mechanical mixture	277.38	332.01	0.14	0.18
ZSM-5/SAPO-5	275.90	351.01	0.11	0.17

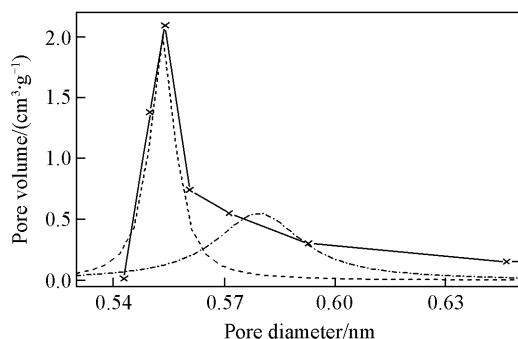


Fig. 5 Micropore distribution of ZSM-5/SAPO-5

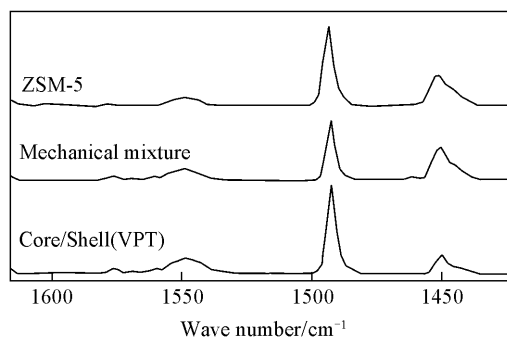


Fig. 6 IR spectra of pyridine adsorbed on different catalysts

2.3 核壳结构复合分子筛的催化性能

与ZSM-5和机械混合催化剂上的产物相比,以ZSM-5/SAPO-5核壳结构复合分子筛作为催化剂时的活性组分柴油收率较低.乙烯和丙烯的收率增加(表3).从图6可以看出,复合分子筛的B酸量较高,L酸较少,催化剂中这种酸性匹配更适于低碳烯烃的生成.

Table 3 Catalytic performance of different zeolite samples for heavy oil cracking*

Sample	Product distribution (%)				
	Ethene	Propene	Butene	Gasoline	Diesel
ZSM-5	3.6	17.9	13.7	18.2	10.2
Mechanical mixture	4.1	17.8	13.4	18.4	9.4
Core/Shell(VPT)	5.3	18.3	13.2	18.6	7.6

* Material: daqing vacuum gas oil; reaction conditions: $m(\text{catalyst})/m(\text{oil}) = 5$, $t = 540 \text{ }^\circ\text{C}$.

参 考 文 献

- [1] LIU Hong-Tao(刘洪涛), BAO Xiao-Jun(鲍晓军), WEI Wei-Sheng(魏伟胜), *et al.*. Chemical Industry and Engineering Progress(化工进展)[J], 2002, 21(12): 889—894
- [2] XU Wen-Yang(徐文阳), DONG Jin-Xiang(董晋湘), DOU Tao(窦涛), *et al.*. Sieve Synthesis with Vapor Phase Method, CN 1023554C[P], 1994

- [3] ZENG Chang-Feng(曾昌凤), ZHANG Li-Xiong(张利雄), WANG Huan-Ting(王焕庭), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2004, **25**(2): 204—207
- [4] Prasad S., Liu S. B.. Micropor. Mater. [J], 1995, **4**(5): 391—394
- [5] XIONG Fei(熊飞), WANG Da-Jian(王达健), MENG Yan-Shuang(蒙延双), *et al.*. J. Mater. Metal. (材料与冶金学报)[J], 2004, **3**(3): 237—240
- [6] Thomas G., Nenoff T. M.. Micropor. Mesopor. Mater. [J], 2000, **41**(1—3): 295—305
- [7] Shyamal K. S., Suresh B. W., Yoshihiro K., *et al.*. Mater. Lett. [J], 2004, **58**(22/23): 2918—2923
- [8] LI Ji-Ping(李晋平), LIU Guang-Huan(刘光焕), CAO Jing-Hui(曹景慧), *et al.*. Acta Petrolei Sinica(Petroleum Processing Section) [石油学报(石油加工)][J], 1997, **13**(1): 36—40
- [9] Tsai T. G., Shih H. C., Liao S. J.. Micropor. Mesopor. Mater. [J], 1998, **22**(1—3): 333—341
- [10] Jhung S. H., Chang J. S., PARK S. E.. Chem. Mater. [J], 2004, **16**(8): 1394—1396
- [11] XIAO Tian-Cun(肖天存), WANG Hai-Tao(王海涛), SU Ji-Xin(苏继新). J. Mol. Catal. (分子催化)[J], 1998, **12**(4): 246—252
- [12] Althoff R., Unger K., Schuth F.. Micropor. Mater. [J], 1994, **2**(6): 563—564
- [13] Zhang X., Gavalas G. R.. Chem. Commun. [J], 1999: 97—98
- [14] Matukata M., Nishiyama N., Ueyama K.. Micropor. Mater. [J], 1996, **7**(2/3): 109—117
- [15] Xiao T. C., An L. D., Wang H. L.. Appl. Catal. A: General [J], 1995, **130**(2): 187—194
- [16] ZHANG Zhe(张哲), ZONG Bao-Ning(宗保宁). Chin. J. Catal. (催化学报)[J], 2003, **24**(11): 856—860
- [17] MA Zong-Lin(马忠林), ZHAO Tian-Bo(赵天波), ZONG Bao-Ning(宗保宁). Acta Petrolei Sinica(Petroleum Processing Section) [石油学报(石油加工)][J], 2004, **20**(2): 21—28
- [18] SHEN Bao-Jian(申宝剑), HUANG Hai-Yan(黄海燕), XU Chun-Ming(徐春明). Acta Chim. Sinica(化学学报)[J], 2003, **61**(12): 1904—1910
- [19] GUO Wan-Ping(郭万平), HUANG Li-Min(黄立民), CHEN Hai-Ying(陈海鹰). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1999, **20**(3): 356—358
- [20] Schnabel K. H., Finger G., Komatowaki J.. Micropor. Mater. [J], 1997, **11**(5/6): 293—302

ZSM-5/SAPO-5 Composite Molecular Sieves Synthesized by Vapor-phase Transport Technique

ZHANG Qiang, LI Chun-Yi*, SHAN Hong-Hong, YANG Chao-He

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum(East China), Dongying 257061, China)

Abstract The main drawback of the synthesized ZSM-5(core)/AlPO₄-5(shell) binary structure zeolites is large numbers of self-existent AlPO₄-5 zeolites and low acidity of the aluminophosphate molecular sieve. In order to overcome these problems, a series of ZSM-5(core)/SAPO-5(shell) binary structure zeolites were synthesized by vapor-phase transport technique(VPT). Phosphoric acid, pseudoboehmite, and silica sol were used as phosphorus, aluminum and silicon sources, respectively. Triethylamine(TEA) was used as the template. These synthesized samples were characterized by means of X-ray diffraction, scanning electron microscope, X-ray energy dispersive spectroscopy, Fourier transformed infrared spectroscopy and N₂-adsorption, respectively. The results indicate that the synthesized samples belong to binary structure zeolites with a ZSM-5 core and a SAPO-5 shell. The condition for preparing dry-gel and composition of liquid phase affect the crystallization of zeolites. Crystallinity of the synthesized samples increases as the crystallization temperature increased and the crystallization time is protracted. Using VPT technique for the synthesis of binary structure zeolites could reduce the SAPO-5 and composite molecular sieves size, and improve the distribution of SAPO-5 on the ZSM-5 surface. The experiments of heavy oil cracking show that the core/shell binary structure zeolite samples were more favourable for formation of light olefins than the mechanical mixture.

Keywords ZSM-5; SAPO-5; Core-shell binary structure zeolite; Vapor-phase transport technique

(Ed.: M, G)