

## H(Fe)ZSM-5 分子筛的合成、表征及其催化性能的研究

岳 璞 颜贻春 沈文霞 丁莹如

(南京大学化学系, 南京 210008)

用水热法合成出含铁 ZSM-5 沸石, 并对其物相、外貌、结构组成、吸附、表面酸性和催化活性等性能作了测试。ESR 和 XPS 测定结果表明  $\text{Fe}^{3+}$  进入沸石骨架。实验结果表明, 表面总酸性较弱, L 酸位浓度较大的 H(Fe)ZSM-5 在甲醇转化反应中有利于低碳烃的齐聚和异构化, 而酸性较强的 HZSM-5 易使低碳烯烃氢转移而生成大量的气态烃。

关键词: H(Fe)ZSM-5 分子筛 红外光谱 光电子能谱 甲醇转化反应

ZSM-5 沸石是一种高效、多功能的择型催化剂。为了进一步提高 ZSM-5 对各反应过程的定向性, 继八十年代初期 Tarmasso 首先合成了 ZSM-5 型 B-Si 分子筛后又有二十多种元素的 ZSM-5 型杂原子分子筛见诸报道<sup>[1]</sup>。研究结果表明, 它们具有比 ZSM-5 更为优异的催化性能及更长的催化寿命。

本文合成出了 (Fe)ZSM-5 型分子筛, 并用 X 光物相分析、扫描电子显微镜 (SEM)、X 光电子能谱 (XPS)、电子自旋共振谱 (ESR)、BET 真空吸附、红外光谱 (IR) 及程序升温脱附 (TPD) 等手段对其物相、外貌、骨架组成、吸附及表面酸性等性能进行了测试鉴定。并以甲醇转化反应的活性和选择性比较了氢型 (Fe)ZSM-5 和 ZSM-5 沸石两者的催化性能。

### 实 验 部 分

一. (Fe)ZSM-5 沸石的合成 (Fe)ZSM-5 是按一定的摩尔比在 160℃ 下水热晶化获得的, 经 550℃ 焙烧四小时脱掉有机胺。

二. TPD 法测定表面酸强度 称取 50mg 20-40 目的样品装入反应管, 500℃ 下氮气吹扫后在 120℃ 下吸附  $\text{NH}_3$ , 程序升温脱附的  $\text{NH}_3$  用气相色谱仪热导池检测。

三. IR 法测定表面酸性质 样品压片 ( $5-6\text{mg}/\text{cm}^2$ ) 后放进  $\text{CaF}_2$  窗口的红外吸收池中, 经  $10^{-5}$  torr 的预处理后冷至室温吸附吡啶。在 250℃ 脱附至  $10^{-4}$  torr 以除掉物理吸附的吡啶。降至室温, 在 FT-IR 5DX 谱仪上测得谱图。

四. XPS 的测定 实验在 V.G.Scientific ESCA LABK II 谱仪上进行。X 射线源为  $\text{AlK}\alpha$  (1486.6eV), 在 15kV 和 300W 下操作。分析室真空度优于  $2 \times 10^{-9}$  mb, 以  $\text{C}1s = 284.6\text{eV}$  作结合能内标。

五. ESR 的测定 实验在 ER200D-SRC 仪器上进行。测定温度为室温 (297K), 中心磁场为 0.3466T, 微波共振频率  $\text{SF} = 9.4\text{kHz}$ , 扫描范围  $\text{SW} = 0.68\text{T}$ 。

### 结果与讨论

#### 一. H(Fe)ZSM-5 沸石的表征

##### 1. H(Fe)ZSM-5 沸石的鉴定

样品交换为 H(Fe)ZSM-5 后用 5% HCl 洗涤六次, 经分析样品组成为 (wt%) SiO<sub>2</sub>: 87.9%; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 12.1%。部分鉴定数据见表 1 及图 1, 2。

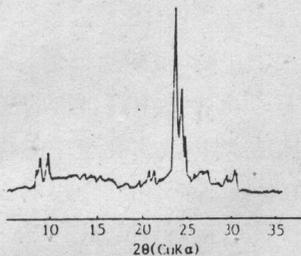


图 1 H(Fe)ZSM-5 样品的 X 光衍射图(2θ = 5~35°)

Fig.1 X-ray diffraction profile of H(Fe)ZSM-5 (2θ = 5~35°)

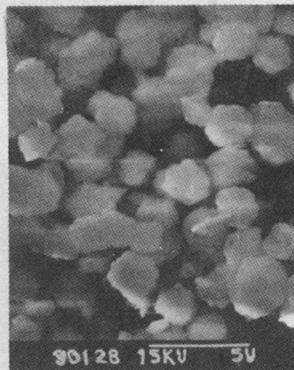


图 2 H(Fe)ZSM-5 扫描电镜照片

Fig.2 SEM photograph of H(Fe)ZSM-5

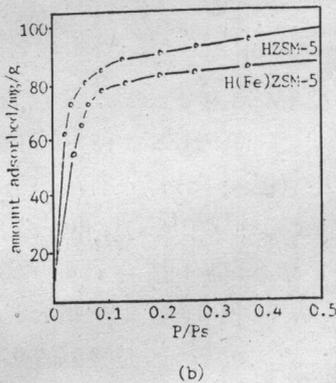
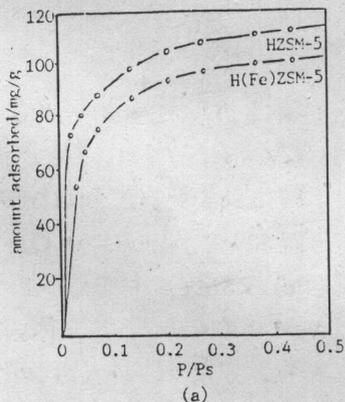


图 3 (a) 甲醇吸附等温线(28°C)  
(b) 正己烷吸附等温线(28°C)

Fig.3 Adsorption isotherms (a) methanol (b) n-hexane at 28°C

表 1 H(Fe)ZSM-5 样品的部分鉴定数据

Table 1 Some Characterization of H(Fe)ZSM-5

X-ray diffraction profile	morphology of the SEM photograph	amount adsorbed (mg/g)		
		n-hexane	methanol	n-butylamine
Type ZSM-5	the same type with ZSM-5	83.1	90.5	96.1

用 BET 真空重量法测定了 H(Fe)ZSM-5 沸石对于正己烷和甲醇的吸附等温线。图 3 结果表明,它具有与 HZSM-5 沸石相似的吸附性能。也就是它具有与 HZSM-5 相同的孔道结构。

2. ESR 的测定 在 H (Fe) ZSM-5 的电子自旋共振谱中 (图 4) 出现二个信号峰, 其  $g$  值分别为  $g=4.3$ ,  $g=4.0\sim 2.0$ 。文献<sup>[2]</sup>已经指出  $g=4.3$  信号是由骨架中高自旋的三价铁离子产生的。 $g=4.0\sim 2.0$  很宽的叠加峰是  $Fe_2O_3$  相中的  $Fe^{3+}$  的信号峰以及由孔道中的缔合离子通过交换和偶极-偶极相互作用而产生的信号峰叠加。交换和偶极-偶极相互作用的程度随缔合离子数目的改变而变化。由此可见,所合成的 H(Fe)ZSM-5 沸石确有一定量的  $Fe^{3+}$  进入骨架。

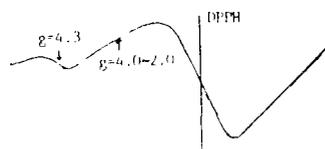


图 4 H(Fe)ZSM-5 的 ESR 谱图(室温)

Fig.4 ESR spectra of H(Fe)ZSM-5 at room temperature

### 3. X 射线光电子能谱

图 5 是 H(Fe)ZSM-5 和  $Fe_2O_3$  负载在 HZSM-5 ( $Fe_2O_3$  / HZSM-5) 样品上的 XPS 谱图。由图 5 (a) 可见, 在 H(Fe)ZSM-5 中仅在 533.1eV 处有一个  $O1s$  峰。而  $Fe_2O_3$  负载在 HZSM-5 的样品中 (图 4 (b)) 分别在 529.2eV 和 532.8eV 处有二个  $O1s$  峰。Borade<sup>[3]</sup> 认为, 533eV 为沸石分子筛骨架中的  $O1s$  电子结合能, 而 529eV 为  $Fe_2O_3$  中  $O1s$  电子结合能。比较两个样品的  $Fe 2p_{3/2}$  电子结合能可见。H (Fe) ZSM-5 中  $Fe$  的  $2p_{3/2}$  电子结合能 (711.8eV) 与  $Fe_2O_3$  中  $Fe$  的  $2p_{3/2}$  电子结合能 (710.9eV) 相差 0.9eV。这是因为处于沸石骨架中的  $Fe$  是四面体配位的, 而  $Fe_2O_3$  是典型的八面体配位。如果  $Fe^{3+}$  进入沸石骨架, 配位的化学环境发生变化, 从而引起结合能的变化。上述结果也进一步表明  $Fe^{3+}$  进入了分子筛的骨架。

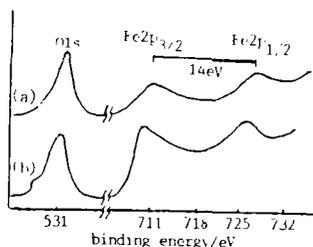


图 5 XPS 谱 (a) H(Fe)ZSM-5

(b)  $Fe_2O_3$  / HZSM-5

Fig.5 XPS spectra of (a) H(Fe)ZSM-5

(b)  $Fe_2O_3$  / HZSM-5

## 二. IR 法研究分子筛的表面酸性质

以吡啶作为化学探针分子研究了分子筛表面的酸性质。根据 Parry<sup>[4]</sup> 的工作, 红外谱图

上出现在  $1450\text{cm}^{-1}$ 、 $1490\text{cm}^{-1}$ 、 $1620\text{cm}^{-1}$  的吸收峰应归属于 L 酸同吡啶的相互作用；而在  $1550\text{cm}^{-1}$ 、 $1490\text{cm}^{-1}$ 、 $1640\text{cm}^{-1}$  的吸收峰应归属于 B 酸的贡献。一般  $1450\text{cm}^{-1}$ 、 $1550\text{cm}^{-1}$  分别作为 L 酸和 B 酸出现的特征峰。从图 6 (a) 可以看到, HZSM-5 沸石表面酸中心的形式主要是 B 酸, 仅显示很少量的 L 酸中心。图 6 (b) 表示 H (Fe) ZSM-5 分子筛表面上 L 酸中心数目明显增多, 与 HZSM-5 相比较 B 酸中心浓度较小。我们认为这可能是由于 Fe 进入骨架引起  $e/r$  值发生变化。同时由于  $\text{FeO}_4$  取代  $\text{SiO}_4$ , 配位性质不同以及 Fe-O 和 Al-O 键长不相同, 为保持 ZSM-5 的空间结构, 势必发生扭变现象, 从而引起表面酸性质的变化<sup>[5]</sup>。

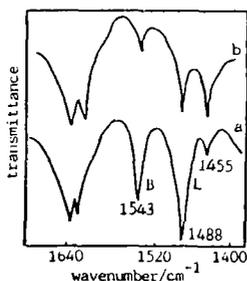


图 6 吡啶吸附的 IR 谱图

Fig.6 IR spectra of pyridine adsorption

(a) HZSM-5; (b) H(Fe)ZSM-5

### 三. H(Fe) ZSM-5 沸石在甲醇转化反应中的催化性能

由表 2 所列甲醇转化反应数据可以看出, 与 HZSM-5 相比较, H(Fe)ZSM-5 样品的  $\text{C}_2\text{-C}_4$  的选择性明显降低, 而  $\text{C}_5\text{-C}_{10}$  高碳烃的选择性却显著升高。这可能与沸石的表面酸性有关。由 H (Fe) ZSM-5 和 HZSM-5 的  $\text{NH}_3$  TPD 谱图(图 7)可以看出, 两个样品的峰 I 和峰 II 的  $T_M$  值分别在 425K 和 520K, 几乎没有变化。而表征强酸中心同氨结合的高温脱附峰 III 的  $T_M$  值却明显地向低温区移动(H(Fe)ZSM-5 的  $T_M(\text{III})$  是 628.5K; HZSM-5 的  $T_M(\text{III})$  是 719.6K)。这表明 H(Fe)ZSM-5 强酸位的强度低于 HZSM-5, 有利于低碳烃的齐聚和异构化而不易裂解。酸性较强的 HZSM-5 易使低碳烯烃氢转移裂解而生成大量的气态烃。

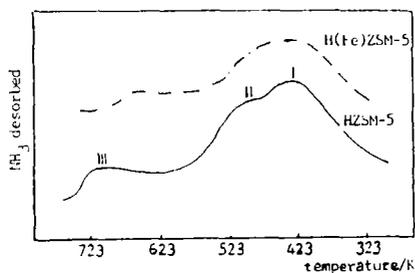


图 7  $\text{NH}_3$  TPD 谱图

Fig.7 TPD spectra of  $\text{NH}_3$

(a) HZSM-5; (b) H(Fe)ZSM-5

表 2 甲醇转化反应的活性和选择性

Table 2 Activity and Selectivity in Methanol Conversion Reaction

sample	conversion $\text{CH}_3\text{OH}(\%)$	selectivity (%)									
		$\text{C}_1$	$\text{C}_2$	$\text{C}_3$	$\text{C}_4$	$\text{C}_5$	$\text{C}_6$	$\text{C}_7$	$\text{C}_8$	$\text{C}_9$	$\text{C}_{10}$
HZSM-5	100	3.12	1.38	24.8	23.6	1.13	9.32	18.23	7.22	8.01	2.5
H(Fe)ZSM-5	100	0.10	1.26	8.63	9.11	9.11	14.24	11.42	15.5	13.9	5.98

## 参 考 文 献

- (1) Barrer, R.M., *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press Inc (London) LTD, p.251(1982).
- (2) Кузнецова, Л.И. и др., *Кинетика и Катализ*, 29(2), 489(1988).
- (3) Borade, R.B., *Zeolites*, 7, 398(1987).
- (4) Parry, E.D., *J.Catal.*, 2(3), 371(1982).
- (5) 肖丰收、徐丽华等, *催化学报*, 8(4), 358(1987).

## A STUDY OF SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CATALYTIC ACTIVITY OF H(Fe)ZSM-5

Yue Ying    Yen Yichun    Shen Wenxia    Ding Yingru

(*Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210008*)

H(Fe)ZSM-5 zeolite have been synthesised by hydrothermal method. An investigation of morphology, structure, composition, adsorption, surface acidity and catalytic activity has been carried out. It was proved by ESR and XPS spectra that  $\text{Fe}^{3+}$  ion were in the zeolite framework. The experiment results established that the surface acidity of H(Fe)ZSM-5 is weaker than that of HZSM-5 but the Lewis acid of H(Fe)ZSM-5 is stronger than that of HZSM-5. So in methanol conversion reaction H(Fe)ZSM-5 is good catalyst for polymerization and isomerization of paraffinic hydrocarbons with shorter carbon chain and HZSM-5 with stronger surface acid is good for cracking reaction and result in more gaseous hydrocarbons formation.

**Keywords:** H(Fe)ZSM-5 zeolite    IR    XPS    methanol conversion reaction