

蒸汽相转化法原位诱导沸石化制备 Y-ZSM-5 双沸石复合物

高禾鑫¹ 李 鹏¹ 杜艳泽^{1,2} 郑家军^{*,1} 潘 梦¹ 刘芝平^{*,1} 李瑞丰¹

(¹ 太原理工大学能源化工与催化研究中心, 太原 030024)

(² 抚顺石油化工研究院, 抚顺 113001)

摘要: 针对 Y 型沸石在 ZSM-5 沸石干胶制备及晶化过程中易于溶解、坍塌的问题, 采用葡萄糖在水热处理条件下对 Y 沸石进行包膜处理, 提高了 Y 沸石在高温、高碱度环境中的稳定性, 并采用蒸汽相转化法制备了同时含有 Y 和 ZSM-5 的双沸石复合物。对影响沸石复合物形成的因素如 Y 沸石表面碳包膜改性、凝胶碱度、晶化时间等进行了详细讨论。采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、傅立叶变换红外(FT-IR)、N₂ 吸附-脱附、能谱(EDS)以及 NH₃-TPD 等手段对制备的材料进行了表征。结果表明通过蒸汽相转化法能获得 Y 和 ZSM-5 两相共存的双沸石复合物, 产物中的 ZSM-5 沸石相先驱体随蒸汽处理时间的延长逐渐从蠕虫状无定型向纳米多晶 ZSM-5 沸石转变, 纳米多晶聚集体与 Y 型沸石晶粒之间紧密相连, 相互包埋。在异丙苯催化裂化反应中, 合成的沸石复合物的活性和稳定性介于 Y 和 ZSM-5 之间, 优于对应的机械混合物。

关键词: 沸石; 复合物; 蒸汽相转化法; 催化裂化

中图分类号: TQ174 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2017)07-1249-08

DOI: 10.11862/CJIC.2017.148

Y-ZSM-5 Zeolite-Zeolite Composites Prepared by the Steam-Assisted Conversion Method

GAO He-Xin¹ LI Peng¹ DU Yan-Ze^{1,2} ZHENG Jia-Jun^{*,1} PAN Meng¹ LIU Zhi-Ping^{*,1} LI Rui-Feng¹

(¹Research Center of Energy Chemical & Catalytic Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(²Fushun Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, SINOPEC, Fushun, Liaoning 113001, China)

Abstract: Y zeolite crystals is liable to be depolymerized because of the attack of alkali species on its frameworks, which even causes the framework collapse. During the synthesis of the zeolite-zeolite composite composed of FAU and MFI, the dissolution of Y zeolite crystals will change the composition of gel precursors yielding MFI zeolite phase. In present work, Y zeolite crystals, which was mixed with the gel precursors of ZSM-5, were modified with carbon membrane yielded from glucose by hydrothermally treatment at 180 °C for 3 h. Zeolite-zeolite composite consisting of FAU and MFI was therefore synthesized by the steam-assisted conversion (SAC) method. The factors affecting the formation of the composite were investigated in details. The as-synthesized samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, N₂ adsorption-desorption, energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and NH₃-TPD. The results showed that the precursors yielding ZSM-5 zeolite gradually transferred from a worm-like morphology to nano-sized MFI zeolite crystals. As compared with the pure Y, ZSM-5 or the corresponding physical mixture of Y and ZSM-5 with the similar composition and ratio, the activity and catalytic life of the zeolite composite investigated during the isopropylbenzene catalytic crack fall between those of the single Y and ZSM-5 catalysts, while significantly better than those of the corresponding physical mixture.

Keywords: zeolite; composites; steam-assisted conversion method; catalytic crack

收稿日期: 2017-03-10。收修改稿日期: 2017-05-08。

国家自然科学基金委-中石化联合基金重点支持项目(No.U1463209)、国家自然科学基金(No.21371129; 21376157)和中国石油化工股份有限公司项目(No.116050)资助。

*通信联系人。E-mail: zhengjiajun@tyut.edu.cn, 1969938580@qq.com

0 引言

催化裂化(FCC)是炼油工业最主要的工艺之一^[1],Y型和ZSM-5分子筛是催化裂解催化剂2种最主要的活性组元。Y型分子筛具有相对较大的微孔孔道,有利于提高催化裂化过程中对汽-柴油的选择性。ZSM-5具有独特的三维孔道结构、强酸性和良好的择形选择性,在催化裂化过程中有利于提高产物中烯烃特别是低碳烯烃的选择性。近10年来,研究人员花费相当多的精力对Y型分子筛进行改性,其中制备Y型分子筛与其它分子筛的复合分子筛材料是一种有效途径^[2-6]。复合分子筛是近20年来发展起来的一类新型分子筛材料,此类材料主要是采用特殊的分子筛合成技术,不使用粘结剂,采用不同的合成方法将不同结构、不同酸性的分子筛结合起来。复合分子筛各组分间可能随机分布,可能形成核-壳结构。不同组分间性能互补、能适当增强分子筛间的协同作用,提高催化剂的催化效率^[7-11]。

有关Y型沸石与ZSM-5沸石复合分子筛的研究很早就受到了人们的关注。申宝剑等^[2-3]以四乙基溴化铵和四丁基溴化铵为模板剂,采用两步晶化合成方法,在合成Y型沸石的基础上合成了ZSM-5/Y复合分子筛;贾卫等^[4]以乙二醇为模板剂,采用两步晶化法,在先合成ZSM-5分子筛的基础上合成出了具有双微孔结构的Y/ZSM-5复合分子筛。我们先前通过将ZSM-5沸石凝胶前驱体预晶化一段时间后加入Y型沸石后制备干胶,再经蒸汽相转化制备了Y与ZSM-5沸石复合物^[12]。

针对Y型沸石在ZSM-5沸石干胶制备过程中易于溶解、坍塌^[12]的问题,本文采用葡萄糖在水热处理条件下对Y型沸石进行碳包膜处理,提高了Y型沸石在高温、高碱度环境中的稳定性。并采用蒸汽相转化法制备了同时含有Y和ZSM-5的双沸石复合物。在借助蒸汽促进干胶转化为晶体的过程中,蒸汽处理还有利于Y型沸石的脱铝,一方面提高了复合物中Y型沸石相的硅铝比;另一方面还因铝物种的抽出在Y型沸石中形成了二次介孔结构。

1 实验方法

1.1 实验试剂

铝酸钠(NaAlO_2 ,分析纯,上海国药试剂集团), $w_{\text{Al}_2\text{O}_3}=41\%$, $w_{\text{Na}_2\text{O}}=35\%$;氢氧化钠(分析纯,天津科密欧化学试剂开发中心), $w_{\text{NaOH}}=96\%$;硅溶胶(工业品,

青岛海洋试剂厂), $w_{\text{SiO}_2}=40\%$;四丙基溴化铵(TPABr,化学纯,天津科密欧化学试剂开发中心);Y型沸石(硅铝比5.0,抚顺石油化工研究院);蒸馏水(自制)。

1.2 Y-ZSM-5的合成

Y型沸石的碳包膜处理:称取6g葡萄糖溶于60 mL蒸馏水中,加入6g Y型沸石分散均匀后,转入100 mL不锈钢反应釜中,放入180℃恒温烘箱中6h后,取出并用自来水冷却、过滤、干燥,重复上述操作1~3次,记为Y@C- n ,其中 n 为碳包膜次数。

干胶的制备:在室温下,按照物质的量之比 $n_{\text{NaCl}}:n_{\text{Na}_2\text{O}}:n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{TPABr}}:n_{\text{H}_2\text{SO}_4}:n_{\text{H}_2\text{O}}=20:7.6:40:1:4.3:4.8:881$ 配制凝胶。加入5g NaY@C- n 搅拌均匀后放入75℃恒温烘箱中干燥即为干胶,备用。

复合分子筛的合成:按文献^[12]所描述方法制备Y-ZSM-5沸石复合物。于180℃下晶化1~6d,经洗涤、过滤、干燥后,命名为Y-ZSM-5- t , t 代表蒸汽相处理时间(d)。

氢型沸石的制备:钠型沸石在通空气的情况下于550℃恒温焙烧6h,之后用0.5 mol·L⁻¹硝酸铵溶液以固液比1/20(g·mL⁻¹)交换3次,每次为2h,550℃恒温煅烧6h,即得到氢型沸石样品,命名为HY。

1.3 催化剂表征

NH_3 -TPD在天津先权公司TP-5076型全自动程序升温化学吸附仪上进行。100 mg样品置于石英管中,先用30 mL·min⁻¹的载气(He)进行吹扫,样品随后以10℃·min⁻¹升至400℃进行处理3h,再降至120℃,通入 $V_{\text{NH}_3}:V_{\text{He}}=15:85$ 的混合气,30 mL·min⁻¹,吸附30 min,然后切换为纯He吹扫,待基线平稳后,以10℃·min⁻¹升至600℃进行 NH_3 程序升温脱附,TCD检测器检测 NH_3 的脱附量;氮气吸附-脱附试验在美国康塔(Quantachrome)公司的Quantachrome Quadrasorb S型物理吸附仪上进行;X射线衍射于日本岛津公司LabX XRD-6000型全自动旋转靶X射线衍射仪上进行。 $\text{Cu K}\alpha$ 射线($\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$),Ni滤波,40 kV,30 mA,8°·min⁻¹的扫描速度,步长0.01°,扫描范围为5°~35°;红外扫描采用日本岛津公司FT-IR 8400型红外光谱仪,采用与溴化钾粉末混合制片的方法制得样品片剂;样品的形貌、晶粒大小以及能谱分析采用S-4800扫描电镜进行测试。

1.4 催化测试

氢型沸石制成20~40目的颗粒^[9],取200 mg样

品装入石英反应管中,300 ℃恒温下、50 mL·min⁻¹的 N₂ 气流中活化 2 h。随后恒温在 300 ℃,利用 N₂ 载气气流在 40 ℃下通过鼓泡法将枯烯带入反应管中反应。整个管路保持在 120 ℃以上避免枯烯冷凝,气流控制在 50 mL·min⁻¹;气相色谱(氢焰,GDX101 色谱柱)进行在线分析。

2 结果与讨论

2.1 Y 型沸石表面包膜改性

先前的研究^[12]表明,在干胶制备过程中,由于体系中碱度会随水分减少而增大,事先加入的 Y 型沸石会发生解聚溶解现象,并可能显著改变凝胶前驱体的组成,在后续合成过程中易于出现杂晶。本文拟通过对 Y 型沸石表面碳包膜来抑制碱性物种在干胶制备和 ZSM-5 沸石晶化过程中对 Y 型沸石骨架的破坏。

从图 1 中可以看到,NaY 沸石的氮吸附-脱附等温线为 I 型,为典型的微孔材料特征,微孔表面积为 741 m²·g⁻¹;包膜后的 NaY@C-*n* 材料基本上没有吸附量,NaY@C-1、NaY@C-2、NaY@C-3 三个样品的微孔面积分别为 27,20 和 21 m²·g⁻¹,远远低于初始的 Y 沸石。上述结果说明 NaY 沸石外表面被连续性致密物所包裹,以至于连 N₂ 分子也不能通过。

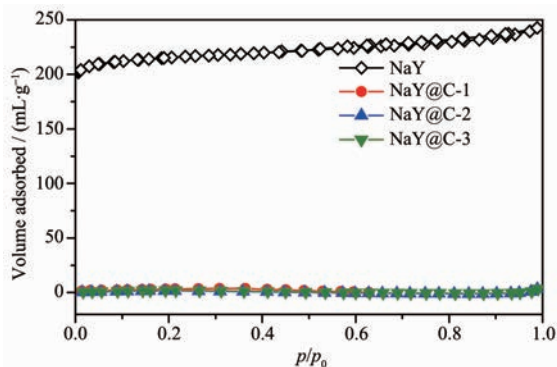
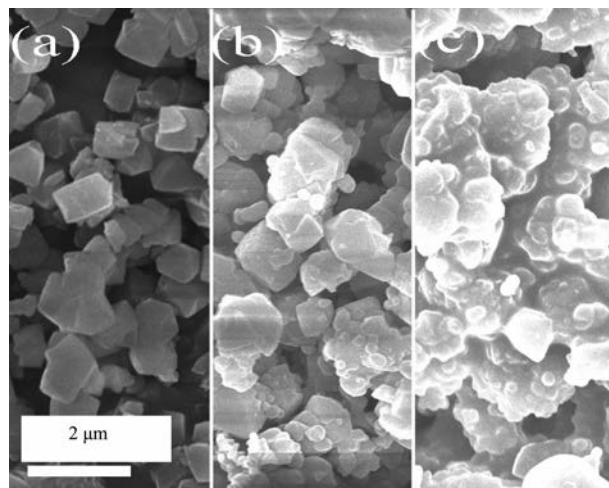


图 1 NaY 和 NaY@C-*n* 的 N₂ 吸附-脱附图

Fig.1 N₂ adsorption-desorption isotherm of NaY and NaY@C-*n* samples

图 2 是 NaY 碳包膜前后的扫描电镜图。纯 Y 型沸石呈现典型的八面沸石的特征^[1,13],棱角分明;包膜后的 NaY@C 则渐失棱角,且随着碳包膜处理次数的增加,Y 型沸石的八面沸石晶体形貌逐渐变得模糊,原来相对分散、棱角分明的颗粒,彼此粘连在一起。EDS 分析表明 NaY@C-1 表面富含碳元素(Supporting Information Fig.S2),而纯 Y 沸石主要为硅、氧、铝 3 种元素(Fig.S3~6)。上述结果表明葡萄糖



(a) NaY, (b) NaY@C-1, (c) NaY@C-2

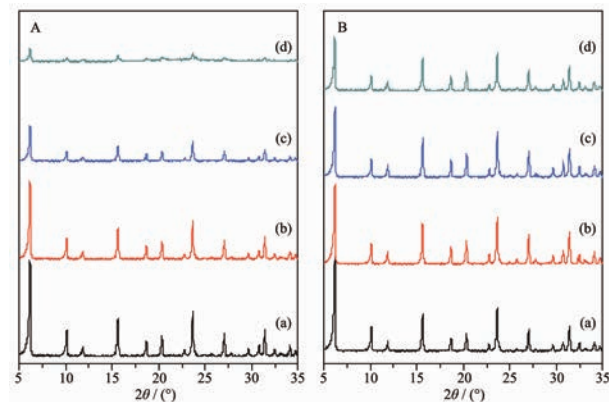
图 2 样品的扫描电镜图

Fig.2 SEM images of the samples

经过水热处理碳化后成功包裹在 Y 沸石核上。

在水热合成体系中,凝胶的碱度对晶核的形成及生长起非常重要的作用。适宜的碱性体系不仅维持足够多的硅氧四面体和铝氧四面体,而且还会缩短诱导期并加速晶体的生长。但是,凝胶体系中过多的 OH⁻ 会加速事先加入的 Y 型分子筛晶体的溶解,进而不利于复合分子筛中 Y 沸石相的保留,且易产生杂晶^[12]。因此 Y 型沸石或 Y@C 材料在后续 ZSM-5 沸石合成过程的碱性环境中的稳定性对获得 Y-ZSM-5 沸石复合物是十分重要的。

图 3 为 NaY 和 NaY@C-1 (固液比 1/10 g·mL⁻¹) 在不同碱性溶液中 75 ℃下处理 16 h 后样品的 XRD 图。随碱度增加,NaY 和 NaY@C 稳定性均不同程度降低。在相同的碱度条件处理下,经过包膜处理后的 NaY@C 材料的稳定性显著增加。尽管氮



(a)~(d): $c_{\text{OH}^-} = 0, 0.4, 0.8, 1.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively

图 3 碱度对 NaY (A)及 NaY@C-1 (B)的影响

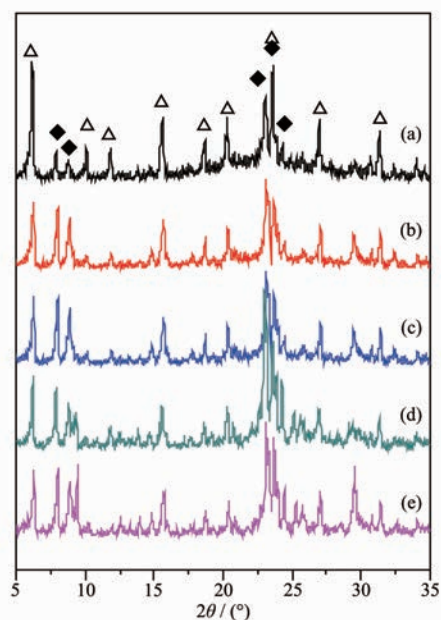
Fig.3 Effect of alkalinity on NaY (A) and NaY@C-1 (B)

气几乎不能透过 NaY@C 材料的碳膜,但是比 N_2 分子动力学直径 0.364 nm 更小的 OH $^-$ (动力学直径为 0.137 nm)仍然能部分穿透碳膜,上述结果表明碳包膜后能够在实验所需的碱度范围内对 NaY 沸石起到一定保护作用,但仍不能完全阻止碱液对 NaY 沸石骨架的破坏作用。

2.2 Y-ZSM-5 沸石复合物合成

图 4 为由 NaY@C-1 材料与不同碱度的 ZSM-5 凝胶混合制得干胶,再经蒸汽相法转化相同时间后产物的 XRD 图。从图 4 中可以得知,随着 ZSM-5 前驱体凝胶碱度的增大,NaY 沸石的特征衍射峰有减弱趋势,减弱到一定程度后达到基本稳定;而 ZSM-5 沸石的特征峰^[14-15]逐渐增强,碱液浓度增至 0.4 mol·L $^{-1}$,其特征峰强度达到最大且结晶度也相对最高;当碱度进一步加大至 0.8 mol·L $^{-1}$ 时,样品中出现了 ZSM-35 沸石的特征峰。

图 5 为含 NaY、NaY@C-1 干胶经蒸汽处理不同时间后产物的 XRD 图。由图 5A 可见,随着蒸汽处理时间延长,NaY 沸石的特征衍射峰逐渐减弱直至消失;当晶化 3 d 时,同时出现了 ZSM-5 和 ZSM-35 沸石特征峰;当晶化时间大于 6 d 时,NaY 沸石特征峰几乎完全消失,产物含有 ZSM-5 和 ZSM-35 沸石特征峰,上述结果表明直接将 NaY 沸石加入 ZSM-5 沸石前驱体凝胶制备的干胶在后续的合成中很难得到目标产物即 Y 和 ZSM-5 沸石复合物,这与我们前期的研究结果是一致的^[12]。原因在于干胶中的 NaY



(a)~(e): c_{OH^-} = 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 mol·L $^{-1}$, respectively;

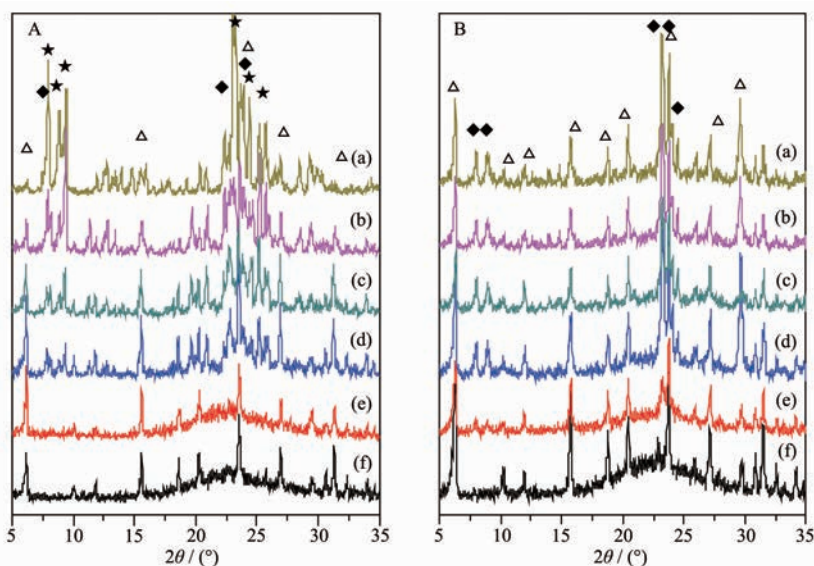
△: Y zeolite; ◆: ZSM-5 zeolite

图 4 凝胶碱度对沸石复合物合成的影响

Fig.4 Effect of alkalinity in the gel yielding the dry gel on the as-synthesized zeolite-zeolite samples

沸石在 ZSM-5 形成过程中遭受高温、高碱度环境逐渐脱出骨架硅铝物种,致使自身骨架坍塌,并改变 ZSM-5 沸石前驱体组成,进而出现 ZSM-35 杂晶。

从图 5B 可以看到,随着时间的延长,NaY 沸石的特征衍射峰强度几乎无变化,当晶化时间为 2 d



(a) Y-ZSM-5-6, (b) Y-ZSM-5-5, (c) Y-ZSM-5-4, (d) Y-ZSM-5-3, (e) Y-ZSM-5-2, (f) Y-ZSM-5-1; △: Y zeolite; ◆: ZSM-5 zeolite; ★: ZSM-35 zeolite

图 5 不同晶化时间样品 XRD 图: (A) NaY 干胶前驱体; (B) NaY@C-1 干胶前驱体

Fig.5 XRD patterns of as-synthesized samples with different crystalline time: (A) NaY dry gel; (B) NaY@C-1 dry gel

时,出现了 ZSM-5 沸石的特征峰,其后特征峰强度逐渐增强,当晶化时间大于 3 d 后,产物结晶度基本稳定。上述结果表明:利用 NaY@C-1 材料与 ZSM-5 凝胶溶液混合制得的干胶,经蒸汽相转化能顺利得到 Y 和 ZSM-5 两相共存的复合物。说明前期对 NaY 沸石碳包膜处理是行之有效的,在一定程度上抑制了 NaY 沸石在高温碱性蒸汽中骨架坍塌,有效保持干胶组成恒定,有利于 ZSM-5 沸石的生成。

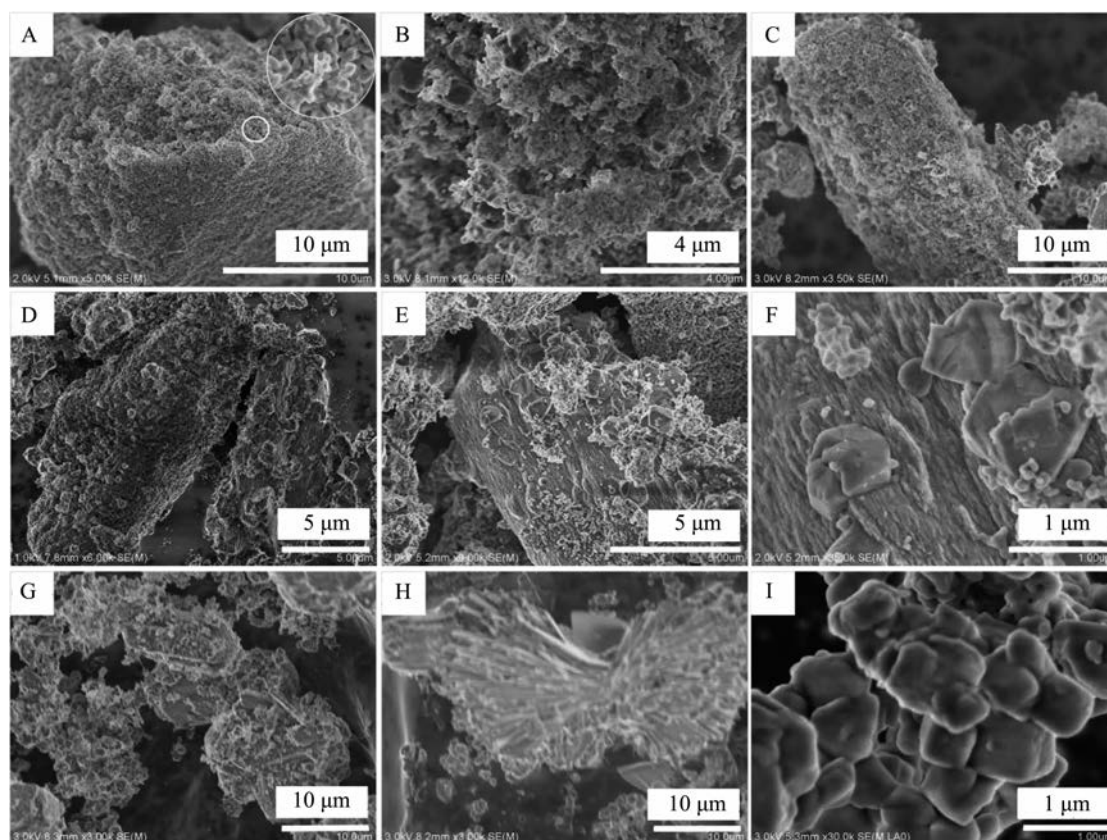
2.3 表 征

图 6 为 NaY@C-1 制得干胶经蒸汽相转化不同时间后产物的扫描电镜图。当晶化时间低于 2 d, Y 型沸石被包埋在蠕虫状的无定型 ZSM-5 沸石前驱体干胶中;随着晶化时间的延长,蠕虫状疏松多孔的 ZSM-5 前驱体变成数十纳米的颗粒,与 Y 相互包埋(图 6B);当晶化时间达到 3~5 d(图 6D~G),部分纳米颗粒分化并聚集成 5~10 μm 大的块状颗粒,EDS 分析表明其硅铝比大致为 30~40 之间(Fig.S3~7),应为 ZSM-5 沸石相,并可见部分八面沸石镶嵌在大的块状 ZSM-5 沸石上面(图 6F);当晶化 6 d 时间(图

6H),复合样品中出现了大的片状的晶体,应归结于 ZSM-35 沸石相。而不添加 Y 型沸石即由纯 ZSM-5 沸石前驱体凝胶制备的干胶经蒸汽相转化的样品晶粒介于数微米至 30 微米、大小不等且形貌不同的块状颗粒^[16]。

进一步对晶化 3 d 样品做 EDS 分析,结果表明纳米级小颗粒硅铝比在 34.2~37.8 范围内(Fig.S4),略低于板块状的大颗粒的硅铝比,也应归属于 ZSM-5 沸石相;而小的八面沸石晶体的硅铝比为 6.2,应归属于 Y 型沸石相。结合样品的 XRD 图,样品中仅有 Y 型沸石及 ZSM-5 沸石的特征衍射峰,上述结果进一步验证所合成的样品为 ZSM-5 和 Y 两相沸石复合物。EDS 分析结果表明沸石复合物中 Y 沸石相的硅铝比较原料 NaY 沸石的硅铝比 (5.0) 要略高。

FT-IR 对分子筛的骨架结构变化比较敏感,能够较好的检测沸石分子筛骨架的细微变化。图 7 为不同晶化时间产物的骨架红外图谱。Y 型分子筛的主要特征骨架振动峰有 T-O-T 键反对称伸缩振

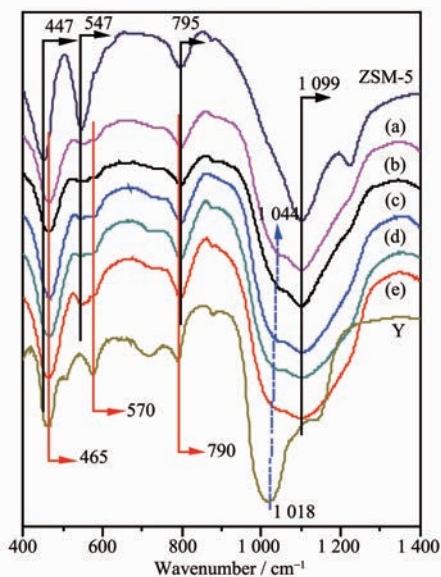


(A) 0 h; (B) Y-ZSM-5-1; (C) Y-ZSM-5-2; (D), Y-ZSM-5-3; (E), (F) Y-ZSM-5-4; (G) Y-ZSM-5-5; (H) Y-ZSM-5-6; (I) Y zeolite

图 6 不同晶化时间样品的扫描电镜图

Fig.6 SEM images of samples with different crystalline time

动峰 $1\ 018\ \text{cm}^{-1}$, T-O-T 键对称伸缩振动峰 $790\ \text{cm}^{-1}$, 双六元环振动峰 $570\ \text{cm}^{-1}$, T-O 弯曲振动峰 $465\ \text{cm}^{-1}$ ^[17]; ZSM-5 分子筛的主要特征骨架振动峰有 T-O-T 键反对称伸缩振动峰 $1\ 099\ \text{cm}^{-1}$, T-O-T 键对称伸缩振动峰 $795\ \text{cm}^{-1}$, 五元环振动峰 $547\ \text{cm}^{-1}$, T-O 弯曲振动峰 $447\ \text{cm}^{-1}$ ^[18]。从图 7 中可以看出, 复合物都具有 Y 与 ZSM-5 沸石的主要特征骨架振动峰。文献^[17]认为吸收强度最大的位于 $1\ 000\sim 1\ 100\ \text{cm}^{-1}$ 吸收带对沸石分子筛中 Si、Al 含量非常敏感, Al 含量的增加会导致此带向低波数移动。随着蒸汽处理时间延长, 沸石复合物中 Y 型沸石相的 T-O-T 键反对称伸缩振动峰由原料纯 NaY 沸石的 $1\ 018\ \text{cm}^{-1}$ 逐渐偏移至 $1\ 044\ \text{cm}^{-1}$ 处。表明沸石复合物中的 Y 型沸石相较原料 NaY 沸石具有更高的硅铝比, 表明 Y 型沸石在蒸汽相转化过程中可能存在一个脱铝过程, 且随着蒸汽处理时间延长, Y 型沸石骨架脱铝逐渐加剧。



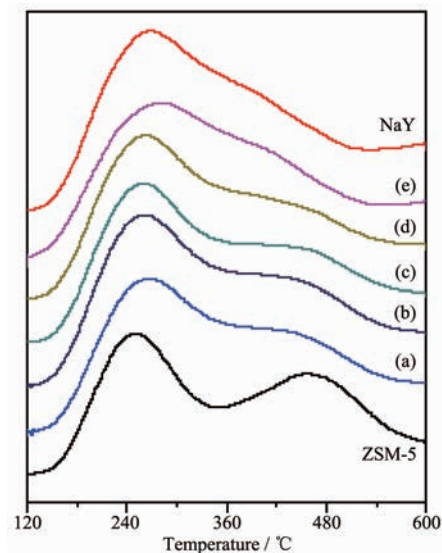
(a) Y-ZSM-5-6, (b) Y-ZSM-5-5, (c) Y-ZSM-5-4, (d) Y-ZSM-5-3, (e) Y-ZSM-5-2

图 7 不同晶化时间样品的 FT-IR 图谱

Fig.7 FT-IR spectra of samples with different crystalline time

图 8 为样品的 NH_3 -TPD 曲线。可以看到 Y 型沸石主要以弱酸位居多且酸量大, ZSM-5 沸石的中强酸含量高。不同晶化时间下的复合产物均具有 2 个相对明显的脱附峰, 分别位于 $120\sim 360\ ^\circ\text{C}$ 、 $360\sim 600\ ^\circ\text{C}$ 区间。晶化初期的复合分子筛产物中 ZSM-5 沸石结晶度低, Y 型沸石相对含量高, 故在 $120\sim 360\ ^\circ\text{C}$ 范围内的脱附峰相对较低, 中强酸位逐渐增强的

趋势也间接反映了 ZSM-5 沸石随着晶化时间的延长逐渐由无定型向晶体转变的过程。

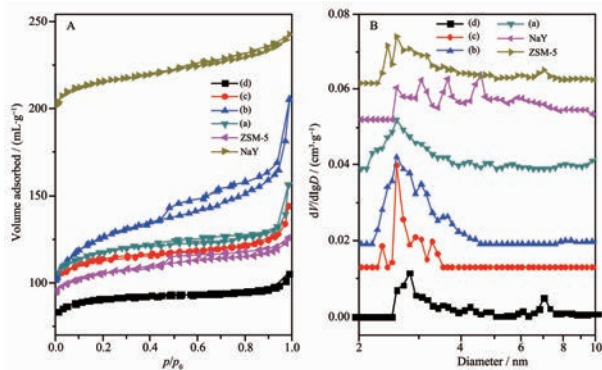


(a) Y-ZSM-5-6, (b) Y-ZSM-5-5, (c) Y-ZSM-5-4, (d) Y-ZSM-5-3, (e) Y-ZSM-5-2

图 8 不同晶化时间样品的 NH_3 -TPD 曲线

Fig.8 NH_3 -TPD curves of samples with different crystalline time

从图 9 中可以看到, 随着晶化时间的延长, 样品对氮气的吸附量逐渐提高, 表明样品中干胶向沸石转化程度或者说 ZSM-5 沸石的结晶度提高。复合物的等温线在 $p/p_0 \approx 0.8$ 以后, 吸附量出现激增, 归结于沸石复合物纳米晶粒之间二次介孔或大孔结构^[19]。存在于沸石复合物中的二次介孔结构可能来自两个方面: 其一, 起源于微小晶粒的堆积^[6,19], 结合图 6 的 SEM 图, 合成样品中存在大量由纳米晶粒聚集而成的大颗粒, 二次介孔结构可能来自这



(a) Y-ZSM-5-5, (b) Y-ZSM-5-4, (c) Y-ZSM-5-3, (d) Y-ZSM-5-2

图 9 样品的 N_2 吸附-脱附等温线及孔径分布图

Fig.9 N_2 adsorption-desorption isotherms (A) and pore size distribution curves (B) of samples

表 1 沸石复合物样品的物理结构性质
Table 1 Physical structural properties of samples

Sample	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{mic}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{ext}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{mic}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{meso}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
Y-ZSM-5-2	397	365	32	0.13	0.04
Y-ZSM-5-3	470	413	57	0.14	0.08
Y-ZSM-5-4	508	425	83	0.16	0.11
Y-ZSM-5-5	485	416	69	0.15	0.09
ZSM-5	423	396	27	0.15	0.03
Y	783	741	42	0.30	0.05

些颗粒堆积形成的晶粒间介孔结构;其二,可能来自蒸汽处理过程中 Y 型沸石相骨架脱铝过程^[12,20],即蒸汽处理过程中铝物种的抽出导致中孔结构的形成。

表 1 给出了沸石样品的物理结构性质,合成的沸石复合物的外表面积显著高于 Y 和 ZSM-5,归结于复合物中 ZSM-5 沸石相部分纳米化的缘故。

2.4 催化评价

从图 10 中可以看出,相同测试条件下,纯 ZSM-5 沸石催化剂失活速率相当快;Y 型沸石的活性高、且稳定;Y+ZSM-5 机械混合物样品催化性能介于两者之间;与对应的机械混合物相比,复合沸石对异丙苯的转化率高于对应的机械混合物,且失活相对较慢,但仍然比纯组分的 Y 型沸石转化率要低。原因在于,异丙苯的动力学直径小于 Y 沸石的微孔孔道,但是大于 ZSM-5 沸石微孔孔道,所以异丙苯可以进入 Y 沸石的微孔孔道,因而活性相对较高且稳定;对于 ZSM-5 沸石而言,异丙苯仅仅可以在外表面上进行裂解^[16],由于单一 ZSM-5 外表面因其粒径较大,可以利用的酸性位较少,因而失活较快。沸石复合物稳定性较对应机械混合物高的原

因,在于 ZSM-5 沸石相的纳米化导致其外表面积增大(表 1),因而可以利用的酸性位增大。

3 结 论

利用碳包膜处理后的 Y 型沸石与 ZSM-5 沸石前驱体凝胶溶液混合制得干胶,采用蒸汽相转化成功制备了同时具有 Y 与 ZSM-5 沸石的复合材料。采用一系列表征手段对合成的样品进行表征分析,并利用枯烯裂解反应来评价复合沸石材料因外表面积的增大对大分子物质裂解性能的影响。结果表明碳包膜后的 NaY 沸石在 ZSM-5 沸石前驱体干胶制备过程中极大提高了对碱性物种的耐受程度,在随后的蒸汽相转化过程中成功制备了以 Y 型和纳米多晶 ZSM-5 相互包埋的双沸石复合物;合成出的样品存在二次介孔结构,主要源于 Y 型沸石蒸汽脱铝以及 ZSM-5 沸石纳米颗粒堆积形成;由于沸石复合物中 ZSM-5 相沸石纳米化现象,其外表面积增大,提高了对大分子如异丙苯的催化裂解性能。

Supporting information is available at <http://www.wjhxsb.cn>

参考文献:

- [1] YANG Gui-Dong(杨贵东), XING Wei(邢伟), HU Qing-Xun(胡清勋), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2009**,**25**(2):201-205
- [2] Chen H L, Shen B J, Pan H F. *Chem. Lett.*, **2003**,**32**(8):726-727
- [3] CHEN Hong-Lin(陈洪林), SHEN Bao-Jian(申宝剑), PAN Hui-Fang(潘惠芳). *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2004**,**20**(8):854-859
- [4] JIA Wei(贾卫), GOU Qun(郭群), CUI Xiao-Jing(崔晓静), et al. *Petrochem. Technol.*(石油化工), **2006**,**35**(9):832-836
- [5] GUO Da-Lei(郭大雷), ZHENG Jia-Jun(郑家军), YI Yu-Ming(易玉明), et al. *Acta Petrolei Sin.-Pet. Process. Sect.*(石油学报-石油加工), **2013**,**29**(4):591-596

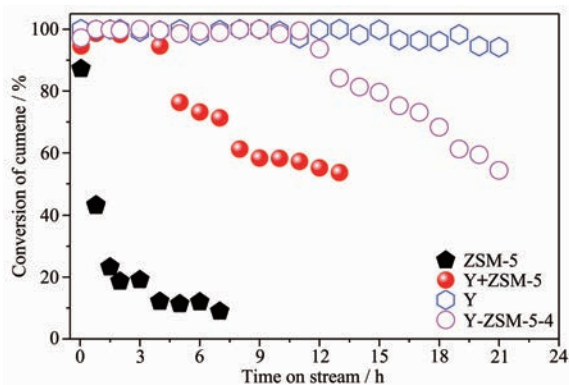


图 10 温度 300 °C 下样品的枯烯裂解性能

Fig.10 Catalytic cracking of cumene over the catalysts at 300 °C

- [6] LI Biao(李彪), ZHANG Hong-Yan(张鸿雁), ZHENG Jia-Jun(郑家军), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**,**31**(8):1563-1570
- [7] Guo W P, Huang L M, Deng P, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2001**,**44-45**:427-434
- [8] Karlsson A, Stocker M, Schmidt R. *Microporous Mesoporous Mater.*, **1999**,**27**(2/3):181-192
- [9] Liu H T, Bao X J, Wei W S, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2003**,**66**(1):117-125
- [10] Goto Y, Fukushima Y, Ogura M, et al. *J. Porous Mater.*, **2002**,**9**(1):43-48
- [11] Raja H P R P, Christopher C L. *J. Solid State Chem.*, **2002**, **167**(2):363-369
- [12] ZHANG Qiu(张球), TAN Wei(谭薇), ZHENG Jia-Jun(郑家军), et al. *J. Inorg. Mater.*(无机材料学报), **2014**,**29**(9):985-990
- [13] WANG Xue-Jing(王雪静), ZHANG Jia-Min(张甲敏), YANG Sheng-Kai(杨胜凯), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2008**,**24**(2):235-240
- [14] CHENG Zhi-lin(程志林), CHAO Zi-Sheng(晁自胜), LIN Hai-Qiang(林海强), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2003**,**19**(4):396-400
- [15] WANG You-He(王友和), LI Xiang(李翔), LIU Xin-Mei(刘欣梅), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2009**, **25**(3):533-538
- [16] ZHENG Jia-Jun(郑家军), ZHANG Hong-Yan(张鸿雁), PAN Meng(潘梦), et al. *J. Inorg. Mater.*(无机材料学报), **2015**,**30**(11):1157-1162
- [17] Flanigen E M, Khatami H, Szymanski H A. *Advance in Chemistry: Vol.101*. Washington DC: ACS, **1974**:201-229
- [18] XU Ru-Ren(徐如人), PANG Wen-Qin(庞文琴), TU Kun-Gang(屠昆岗). *Zeolite Molecular Sieves Structure and Synthesis*(沸石分子筛的结构与合成). Changchun: Jilin University Press, **1987**.
- [19] Zheng J J, Zeng Q H, Zhang Y Y, et al. *Chem. Mater.*, **2010**, **22**(22):6065-6074
- [20] van Donk S, Janssen A H, Bitter J H, et al. *Catal. Rev.*, **2003**,**45**(2):297-319