

不同分子筛前驱体对 γ -氧化铝改性的影响

刘大鹏^{1,2}, 杨 涛^{2,3}, 赵瑞玉^{2,3}

(1. 中国石油大学 理学院, 山东 青岛 266580; 2. 中国石油大学 CNPC 催化重点实验室, 山东 青岛 266580;
3. 中国石油大学 重质油国家重点实验室, 山东 青岛 266580)

摘要:用炭黑扩孔的方法制备出孔径较大的 γ - Al_2O_3 载体,然后用不同的 ZSM-5 分子筛前驱体对其进行表面改性。考察晶化时间、硅硼比等对 ZSM-5 分子筛前驱体的影响;采用 XRD、IR、Py-IR 和 BET 等手段对改性前后载体的酸性、孔结构等表面性质进行表征。结果表明:经过扩孔和 ZSM-5 分子筛前驱体改性后的 γ - Al_2O_3 载体的平均孔径由扩孔前的 6.9 nm 增加到 9.0 nm 左右,孔径分布中大于 10 nm 的孔有所增加;ZSM-5 前驱体改性后不会导致 γ - Al_2O_3 载体的堵孔;载体的酸性增强并出现一定的 B 酸位。

关键词:催化剂;分子筛前驱体;扩孔;表面改性

中图分类号: TE 624. 4 **文献标志码:** A

Effect of different zeolite precursors on modification of γ - Al_2O_3

LIU Da-peng^{1,2}, YANG Tao^{2,3}, ZHAO Rui-yu^{2,3}

(1. College of Science in China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;
2. CNPC Key Laboratory of Catalysis in China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;
3. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing in China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

Abstract: The γ - Al_2O_3 carrier with larger pore diameter was prepared by using carbon black method, and the surface was modified with different ZSM-5 zeolite precursors. The influences of crystallization time, the ratio of Si and B on ZSM-5 zeolite precursors were also examined. The samples were characterized by XRD, IR, Py-IR and BET analytical techniques to examine the surface property such as the acidity, pore structure. The results show that the γ - Al_2O_3 supports after pore enlargement and modification with ZSM-5 zeolite precursors have an average pore diameter of 9.0 nm compared with 6.9 nm before pore enlargement. There are more pores being larger than 10 nm in pore size distribution. The zeolite precursors would not block up the pores of γ - Al_2O_3 carrier. The acidity of carrier modified by ZSM-5 zeolite precursors is significantly enhanced and certain Brönsted acid sites emerge.

Key words: catalyst; zeolite precursors; pore enlargement; surface modification

随着清洁燃料质量标准快速升级,原油的重质化与劣质化趋势不断加剧,生产清洁柴油一直是世界炼油业的重大课题之一^[1-5]。传统的柴油 HDN 催化剂^[6]大多采用 γ - Al_2O_3 为载体,载体在催化剂中起担载活性组分和获得高分散率活性组分的作用。主要是因为其具有良好的结构性能、机械性能优良、稳定性好及价格低廉等特点^[7-9],但 γ - Al_2O_3 表面酸性较弱,对活性组分的影响较小,不能很好地满足深

度脱硫脱氮的要求。笔者以炭黑为扩孔剂制备出孔径较大的 γ - Al_2O_3 载体,然后采用不同的微孔分子筛前驱体对其进行表面改性,以期获得具有较高 B 酸酸性和适宜的加氢脱氮催化剂载体。

1 实 验

1.1 原料及试剂

硫酸铝($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$), AR, 上海美兴化

工股份有限公司产品;正硅酸四乙酯($\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$), AR, 国药集团化学试剂有限公司产品;四丙基氢氧化铵($\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{NO}$), 20% 水溶液(质量分数), Lancaster Synthesis 产品;硼酸(H_3BO_3), AR, 国药集团化学试剂有限公司产品;FW200 炭黑, 工业级, 上海研润光机科技有限公司产品;硝酸(HNO_3), AR, 南京化学试剂有限公司产品;十六烷基三甲基溴化铵($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$), AR, 国药集团化学试剂有限公司产品;氧化铝干胶(YH-24), 烟台恒辉化工有限公司产品。

1.2 分子筛前驱体改性载体的制备

1.2.1 不同的 ZSM-5 分子筛前驱体的合成

在恒温水浴下($50\text{ }^\circ\text{C}$), 将一定量的 TPAOH 溶于去离子水中搅拌均匀。然后加入硫酸铝(或硼酸), 搅拌溶解后再加入硅源 TEOS, 搅拌 2.5 h 待溶液澄清后停止搅拌并装入聚四氟乙烯衬里的不锈钢晶化釜, 于 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下晶化一定时间。 $n(\text{Si})/n(\text{Al})=30$, $n(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}) : n(\text{TPAOH}) : n(\text{TEOS}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 18.7 : 60 : 2054$ 。也可以用 H_3BO_3 部分或者全部代替 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 制备不同 $n(\text{Si})/n(\text{B})$ 或者不同 $n(\text{Si})/n(\text{B}+\text{Al})$ 的 ZSM-5 分子筛前驱体。

1.2.2 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体的炭黑扩孔

将一定量的表面活性剂(OP-10)溶于水中, 搅拌一段时间后, 再加入一定量 FW200 炭黑, 搅拌均匀后在超声波中震荡一定时间。将配制好的炭黑分散液分次加入定量氧化铝干胶粉并充分混捏均匀, 再加入 2% 的田菁粉和一定量的稀硝酸。挤条成型后自然晾干, 最后在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧 4 h 烧去炭黑。

1.2.3 分子筛前驱体对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体的改性

采用超声波等体积浸渍法, 将含有 ZSM-5 分子筛前驱体的溶液进行稀释后, 等体积浸渍于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上, 对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 进行表面改性, 经搅拌、干燥、焙烧后制得 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 改性载体, 备用。

1.3 样品表征

1.3.1 X 射线衍射(XRD)分析

所有样品的晶相分析采用荷兰 PANalytical 公司的 X'Pert MPD Pro 型 X 射线衍射分析(XRD)。使用 $\text{CuK}\alpha$ 射线, 管电压 45 kV, 管电流 40 mA, 2θ 采样范围为 $5^\circ \sim 75^\circ$ 。

1.3.2 吡啶-红外吸附(Py-IR)

以吡啶吸附红外法测定样品的酸类型。实验方法为: 所有样品预先同时在真空干燥器内于抽真空条件下室温吸附吡啶 6 h, 而后取出置于真空干燥箱

内 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 脱附 0.5 h, 然后在漫反射红外谱仪上测定其 IR 谱图, 采样时每个样品均以相应的未吸附吡啶样品做参比, 将二者差谱得到该样品的吡啶-IR 谱图。红外光谱分析采用美国 Thermo Nicolet 公司的 Nexus 型傅里叶变化漫反射红外光谱仪, 采样范围为 $400 \sim 4000\text{ cm}^{-1}$ (使用漫反射模式时采样范围为 $600 \sim 4000\text{ cm}^{-1}$)。

1.3.3 比表面和孔结构分析

样品的孔道结构参数在美国 Micromeritics ASAP2020 物理吸附仪上进行。分析在液氮温度(77 K)下进行, 吸附质为氮气。根据等温下 N_2 在分子筛表面上的吸附量随压力变化的特征, 可以做出该分子筛的吸附/脱附等温线, 根据该图计算出孔径分布, 考察孔结构; 通过 BJH 方法, 计算平均孔径的大小、孔容、BET 表面积。

2 结果讨论

2.1 不同晶化时间的分子筛前驱体对氧化铝改性的影响

按照合成出 $n(\text{Si})/n(\text{Al})=45$, $n(\text{Si})/n(\text{B})=45$ 和 $n(\text{Si})/n(\text{B}+\text{Al})=45$ 的前驱体, 冷却后加入十六烷基三甲基溴化铵水溶液中, 搅拌 3 h 后装入聚四氟乙烯为衬里的晶化釜, 在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下晶化 48 h, 冷却抽滤得到白色固体, 干燥, 焙烧所得到的样品做 XRD 分析结果见图 1。

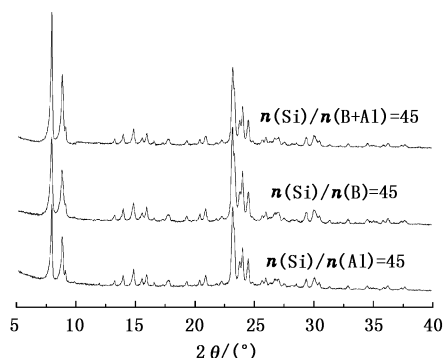


图 1 不同的前驱体用 CTAB 组装后的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of different zeolite precursors assembled with CTAB

由图 1 可见, 在 $2\theta=5^\circ \sim 10^\circ$ 出现两个尖的衍射峰, 在 $2\theta=20^\circ \sim 25^\circ$ 出现 3 个尖的衍射峰, 对照标准谱图可知上述 5 个峰是 ZSM-5 的特征峰^[10]。由此可知新得到的产物延长晶化时间均可以合成 ZSM-5 分子筛。合成前驱体的思路是在 ZSM-5 分子筛晶体长大之前终止晶化, 以得到含有 ZSM-5 次级结构单元的前驱体。晶化时间太短得不到微孔分子筛次

级结构单元,时间太长晶粒长大容易堵塞 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的孔道。因此晶化时间是影响前驱体质量的关键因素之一,分子筛前驱体虽然还未完全长成分子筛,但是已经具备分子筛的一些性质,如酸性、次级结构单元等。为考察晶化时间的影响,固定硅硼比为 45、晶化温度为 $100\text{ }^\circ\text{C}$,晶化时间由 1 h 延长至 18 h,然后用所得到的前驱体浸渍扩孔后的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。得到载体的 XRD 谱图和 IR 谱图如图 2、3 所示。

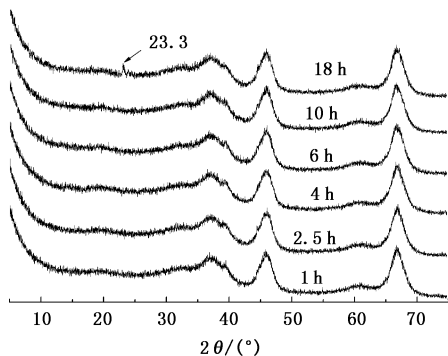


图2 不同晶化时间的 ZSM-5 前驱体改性扩孔后 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modified with zeolite precursors at different crystallization time

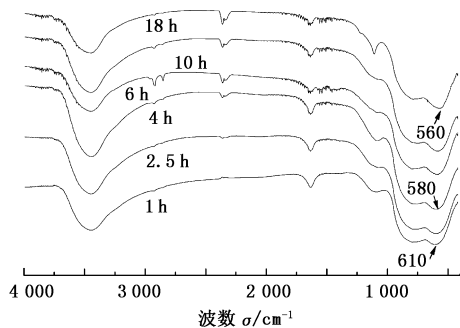


图3 不同晶化时间的 ZSM-5 前驱体改性扩孔后 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 IR 谱图

Fig. 3 IR spectra of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modified with zeolite precursors at different crystallization time

从图 2 可知,随着晶化时间的延长,样品在 $2\theta=23^\circ$ 左右的衍射峰强度逐渐增大,晶化时间 18 h 以内的样品在此处只出现一个“馒头峰”而无 ZSM-5 晶粒的特征衍射峰。当晶化时间达 18 h 时出现了 ZSM-5 沸石分子筛的特征衍射峰,说明此时样品中已有部分微晶生成。从合成样品的外观可以观察到,随着晶化时间的延长溶液逐渐由澄清变为浑浊,说明形成的固体颗粒在逐渐增大,这与 XRD 分析结果一致。

从图 3 可以看出,不同晶化时间的前驱物改性样品在 600 cm^{-1} 处均存在较宽的衍射峰。但是随着

晶化时间的延长,衍射峰的最低端从高波数向低波数发生了位移。LIU 等^[11]指出:波数为 $550\sim600\text{ cm}^{-1}$ 处的峰归属于 ZSM-5 分子筛中五元环的收缩振动峰。但是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在 $590\sim790\text{ cm}^{-1}$ 内存在一具有精细结构的宽峰,此峰可区别 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与其他晶型的氧化铝。两个峰的叠加导致 ZSM-5 前驱物次级结构单元五元环的峰不明显。但是衍射峰的向低波数的位移说明晶化时间延长,有利于 ZSM-5 次级结构单元的形成。

不同晶化时间的 ZSM-5 前驱体 ($n(\text{Si})/n(\text{B})=45$) 改性样品的 Py-IR 谱图见图 4。由图 4 可见,晶化 4 h 的 ZSM-5 改性后的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在 1548.4 cm^{-1} 处有一振动峰,但峰强度不太明显,说明其表面存在部分 B 酸,但是 B 酸量较少。改性载体中同时存在 B 酸和 L 酸中心,但以 L 酸为主,B 酸增加不明显。而晶化 1 h 的样品只在 1444 cm^{-1} 处和 1490 cm^{-1} 各有一振动峰,即其表面只存在 L 酸性位。赵琰^[12]的研究表明,经 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 以上焙烧的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面仅有 L 酸无 B 酸。结合图 3 中 600 cm^{-1} 附近处衍射峰的位移,说明经过改性的载体存在 ZSM-5 次级结构单元。综合上述结果,确定 ZSM-5 前驱体合成的晶化时间为 4 h。Kirschhock C 等^[13]研究了 TPAOH-TEOS- H_2O 体系中前驱体的生成机制和大小。综合文献[13]和本文结果可以得出,晶化 4 h 即可得到含有 ZSM-5 分子筛的次级结构单元的前驱体。

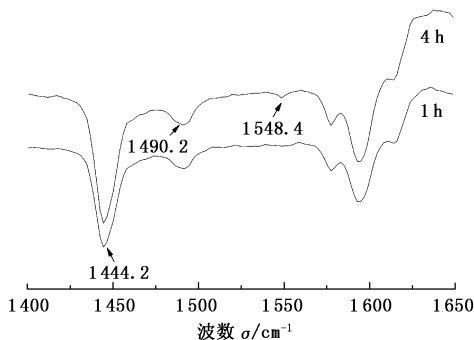


图4 不同晶化时间的 ZSM-5 前驱体改性样品的 Py-IR 谱图

Fig. 4 Py-IR spectra of pyridine adsorbed on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modified with zeolite precursors at different crystallization time

在改善载体酸性的同时,还应考虑前驱体对载体孔结构造成的影响。改性前后的样品进行孔结构、比表面和平均孔径分析的数据见表 1。

从表 1 可知,经 FW200 炭黑扩孔后 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的比表面积有所下降,但孔容和孔径都增加。因此可以得出 FW200 炭黑确实起到了扩大孔径的作用,扩

孔后孔径增大了 2 ~ 3 nm;对比经炭黑扩孔的 γ - Al_2O_3 和用 ZSM-5 前驱体浸渍后的 γ - Al_2O_3 的 BET 数据可以看出,前驱体改性后的 Al_2O_3 的比表面比炭黑扩孔后的比表面积有所增加,但孔容略有下降,平均孔径有所下降。

表 1 晶化时间对 ZSM-5 前驱体改性 γ - Al_2O_3 的孔结构性质的影响

Table 1 Effects of crystallization time on properties of pore structure of γ - Al_2O_3 modified with zeolite precursors				
样品	比表面积 $S/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔容 $V/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	BJH 平均 孔径 d/nm	
YH-24 γ - Al_2O_3	361.0	0.62	6.9	
炭黑扩孔后 γ - Al_2O_3	304.2	0.76	9.9	
炭黑扩孔后用不同晶化时间的 ZSM-5 前驱体改性 γ - Al_2O_3	1 h	320.5	0.70	8.8
	2.5 h	330.8	0.74	8.9
	4 h	338.1	0.76	9.0
	6 h	340.9	0.74	8.7
	10 h	340.8	0.75	8.8
	18 h	332.4	0.75	9.0

图 5 为炭黑扩孔前后以及 ZSM-5 前驱体改性的扩孔后的 γ - Al_2O_3 的孔径分布曲线。由图 5 可以明显发现, γ - Al_2O_3 孔道的最可几孔径并没有明显变化,但是炭黑扩孔后孔径在 10 nm 以上的孔的比例明显增加。刘静等^[9]发现,采用 β 分子筛前驱体对氧化铝表面改性后产生了 3.5 nm 左右的小孔,说明存在堵孔现象。而从图 5 中可以看出,经 ZSM-5 前驱体改性后的 γ - Al_2O_3 并未出现小孔,而且大于 10 nm 的孔更多。这说明使用炭黑作为扩孔剂可以有效地实现 γ - Al_2O_3 的扩孔,而且即使经过 ZSM-5 前驱体改性也没有出现堵孔的问题。

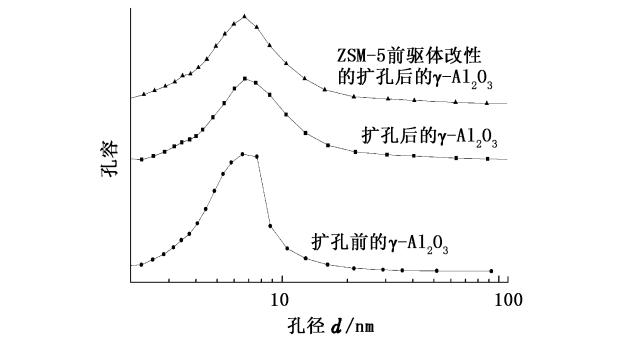


图 5 炭黑扩孔前后 γ - Al_2O_3 的孔径分布曲线
Fig. 5 Pore size distribution for γ - Al_2O_3 before and after pore enlargement and modification of ZSM-5 zeolite precursors

2.2 $n(\text{Si})/n(\text{B})$ 对分子筛前驱体的影响

100 $^{\circ}\text{C}$,晶化时间为 4 h,不同硅硼比的前驱体

改性 γ - Al_2O_3 载体的 XRD 谱图如图 6 所示。

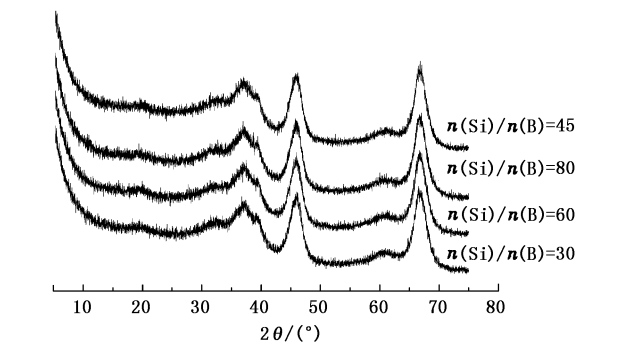


图 6 不同硅硼比 ZSM-5 前驱体改性 γ - Al_2O_3 载体的 XRD 谱图

Fig. 6 XRD patterns of γ - Al_2O_3 modified with zeolite precursors at different $n(\text{Si})/n(\text{B})$ ratio

图 6 中,在 $2\theta=23^{\circ}$ 左右,只存在代表前驱体结构的“馒头峰”,而没有出现 ZSM-5 分子筛晶体的特征衍射峰,说明经过扩孔和 ZSM-5 前驱体改性所制备的 γ - Al_2O_3 载体中,分子筛前驱体还未完全长成分子筛,但是已经具备分子筛的一些性质如酸性、次级结构单元等。Py-IR 也显示不同 $n(\text{Si})/n(\text{B})$ 改性的载体也都含有一定的 B 酸。

表 2 列出了不同硅硼比的 ZSM-5 前驱体改性前后 γ - Al_2O_3 载体的比表面积、孔容、平均孔径的变化。从表 2 中看出,孔容基本没有变化。说明改性后的 γ - Al_2O_3 并没有出现堵孔的现象,而且平均孔径增大。

表 2 硅硼比对 ZSM-5 前驱体改性 γ - Al_2O_3 的孔结构性质的影响

Table 2 Effects of $n(\text{Si})/n(\text{B})$ on properties of pore structure of γ - Al_2O_3 modified with zeolite precursors				
样品	比表面积 $S/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔容 $V/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	BJH 平均 孔径 d/nm	
YH-24 γ - Al_2O_3	361.0	0.62	6.9	
炭黑扩孔后 γ - Al_2O_3	304.2	0.76	9.9	
炭黑扩孔后用不同硅硼比的 ZSM-5 前驱体改性 γ - Al_2O_3	30	319.1	0.72	9.1
	45	318.0	0.74	9.3
	60	322.8	0.72	9.0
	80	326.9	0.75	9.2

3 结 论

(1) 炭黑扩孔可以使 γ - Al_2O_3 BJH 平均孔径从 6.9 nm 增大到 9.9 nm,有效起到扩大孔径的作用。

(2) ZSM-5 分子筛前驱体的典型配比为 $n(\text{Si})/n(\text{Al})=30, n(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}):n(\text{TPAOH}):$

$n(\text{TEOS}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 18.7 : 60 : 2054$; 前驱体晶化温度为 $100\text{ }^\circ\text{C}$; 最优晶化时间为 4 h 。也可以用 H_3BO_3 部分或者全部代替 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 制备不同 $n(\text{Si})/n(\text{B})$ 或者不同 $n(\text{Si})/n(\text{B}+\text{Al})$ 的 ZSM-5 分子筛前驱体。

(3) 在用 ZSM-5 分子筛前驱体对扩孔后的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 进行改性后可以发现, 载体中大于 10 nm 的孔增加; 存在 ZSM-5 次级结构单元且 ZSM-5 前驱体改性不会导致 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体的堵孔。经 ZSM-5 分子筛前驱体改性后载体的酸性增强并出现一定的 B 酸位。

参考文献:

- [1] 贺华, 罗资琴. 清洁柴油生产技术[J]. 石化技术与应用, 2002, 20(3): 202-205.
HE Hua, LUO Zi-qin. Manufacturing technologies for clean diesel[J]. Petrochemical Technology & Application, 2002, 20(3): 202-205.
- [2] FURIMSKY E. Selection of catalysts and reactors for hydroprocessing[J]. Applied Catalysis A: General, 1998, 171: 177-206.
- [3] 李矗, 王安杰, 鲁墨弘, 等. 加氢脱氮反应与加氢脱氮催化剂的研究进展[J]. 化工进展, 2003, 22(6): 583-588.
LI Chu, WANG An-jie, LU Mo-hong, et al. Advance in research on hydrodenitrogenation and its catalysts[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2003, 22(6): 583-588.
- [4] PRINS R, JIAN M, FLECHSENHAR M. Mechanism and kinetics of hydrodenitrogenation[J]. Polyhedron, 1997, 16: 3235-3246.
- [5] QU Liang-long, PRINS R. Different active sites in hydrodenitrogenation as determined by the influence of the support and fluorination[J]. Applied Catalysis A: General, 2003, 250: 105-115.
- [6] 李大东, 蒋福康. 清洁燃料生产技术的发展[J]. 中国工程科学, 2003, 5(3): 6-14.
LI Da-dong, JIANG Fu-kang. The new evolution of technology for clean fuel production[J]. Engineering Science, 2003, 5(3): 6-14.
- [7] 张登前, 段爱军, 赵震, 等. 加氢脱氮催化剂及反应机理研究进展[J]. 现代化工, 2007, 27(1): 54-59.
ZHANG Deng-qian, DUAN Ai-jun, ZHAO Zhen, et al. Research advances in catalysts and reaction mechanism for hydrodenitrogenation[J]. Modern Chemical Industry, 2007, 27(1): 54-59.
- [8] 刘大鹏, 李永丹. 加氢脱氮催化剂研究的新进展[J]. 化学进展, 2006, 18(4): 417-428.
LIU Da-peng, LI Yong-dan. Advances in catalytic hydrodenitrogenation[J]. Progress in Chemistry, 2006, 18(4): 417-428.
- [9] 刘静, 赵偷生, 刘益, 等. 催化剂载体的表面改性及加氢脱硫性能评价[J]. 石油学报: 石油加工, 2010, 26(4): 518-526.
LIU Jing, ZHAO Yu-sheng, LIU Yi, et al. Modification and evaluation of the catalyst support on hydrodesulfurization[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2010, 26(4): 518-526.
- [10] WANG Li-gang, SANG Shi-yun, MENG Shuang-he, et al. Direct synthesis of Zn-ZSM-5 with novel morphology[J]. Materials Letters, 2007, 61: 1675-1678.
- [11] LIU Yu, PINNAVAIA Thomas J. Aluminosilicate mesostructures with improved acidity and hydrothermal stability[J]. Journal of Material Chemistry, 2002, 12: 3179-3190.
- [12] 赵琰. 氧化铝、改性氧化铝及硅酸铝的酸性特征[J]. 工业催化, 2002, 10(2): 54-58.
ZHAO Yan. Acidity of alumina, modified alumina and aluminum silicate[J]. Industrial Catalysis, 2002, 10(2): 54-58.
- [13] KIRSCHHOCK C, RAVISHANKAR R, Van LOOVEREN L. Mechanism of transformation of precursors into nanoslabs in the early stages of MFI and MEL zeolite formation from TPAOH-TEOS- H_2O and TBAOH-TEOS- H_2O mixtures[J]. Journal of Physical Chemistry B, 1999, 103: 4972-4978.

(编辑 沈玉英)