

碱液后处理对纳米 ZSM-5 沸石孔道和酸度的影响

赵文平, 刘满丽, 孔德嘉, 刘春燕, 张宝珠, 郭洪臣*

(大连理工大学 化工学院催化化学与工程系、精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 采用 XRD、 N_2 物理吸附、 NH_3 -TPD 以及 TEM、IR 和 NMR 手段, 系统研究了 NaOH 碱液后处理对低硅铝比纳米 ZSM-5 沸石 (Si/Al 摩尔比为 14.5、晶粒度为 20 ~ 50 nm) 孔道和酸度的影响. 结果表明, 在碱液中, 低硅铝比纳米 ZSM-5 沸石主要发生限域脱硅, 而且低硅铝比纳米 ZSM-5 沸石的碱液脱硅难度大于高硅铝比沸石. 但在适当的碱液处理条件下 (碱硅比为 0.19 ~ 0.35, 温度为 60 ~ 80 °C, 处理时间为 2 ~ 5 h) 可以在其晶体内产生大量介孔, 增加比表面积和孔容; 同时增加弱酸和中强酸的浓度, 并提高 L 酸比例. L 酸的大量增加主要是由于产生了裸露的骨架铝 ($=Al^{6+}$), 这与文献的观点有所不同.

关键词: 低硅铝比; 纳米 ZSM-5 沸石; 碱液处理; 孔道; 酸度

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

近年来, 纳米 ZSM-5 沸石的高比表面积、丰富外表面酸中心、短扩散通道和多孔口特点, 及其在许多催化反应中表现出的高活性和优越的抗积碳失活能力备受关注^[1-8]. 另一方面, 借助于碱液后处理在高硅铝比沸石如 ZSM-5 的大晶体中产生介孔, 从而改善其催化性能也成为催化领域的一个研究热点^[9-12]. 与低硅铝比沸石常用水蒸气钝化和酸处理进行脱铝改性的传统做法^[13-16]相比, 碱液处理高硅沸石不但能对骨架进行选择性的脱硅, 在晶体中产生能与微孔相通的介孔, 改善大晶粒沸石的微孔扩散性, 而且能够很好地保持沸石的酸性. 目前, 碱液处理改性的沸石催化剂已用于异构化反应^[17]、烷基化反应^[18]、裂解反应^[19]、甲烷无氧芳构化反应^[20]、甲醇转化反应^[21-22]以及其它一些受传质限制的反应, 表现出了与纳米沸石相似的优点. 由于大晶粒沸石的微孔扩散阻力问题比较突出, 所以迄今为止的碱液处理改性工作主要针对大晶粒沸石. 文献认为^[23], 当 MFI 沸石的 Si/Al 原子比为 25 ~ 50 时, 碱液处理可得到具有适宜介孔结构和酸性的改性沸石. 用碱液处理纳米 ZSM-5 沸石的研究已有少量报道^[24], 但所研究的沸石母体 Si/Al 原子比一般高于 25, 对更低硅铝比的纳米 ZSM-5 沸石碱液处理研究鲜有报道.

因此, 我们系统研究了 NaOH 碱液处理对低硅铝比纳米 ZSM-5 沸石孔道结构和酸性的影响, 着重考察了碱硅比 (摩尔比)、温度、处理时间的适宜范

围, 得到了一些有益信息.

1 实验部分

1.1 NaOH 碱液处理

采用的纳米 ZSM-5 沸石母体为钠型, 用正丁胺模板剂合成 (工业品, Si/Al = 14.5 (摩尔比), 晶粒尺寸为 20 ~ 50 nm). 碱液处理的过程如下: 首先, 将纳米沸石母体在空气气氛中程序升温焙烧以脱除模板剂. 然后, 将一定量脱模板剂 ZSM-5 沸石母体加入到带水夹套的三口平底石英玻璃瓶中, 安装好磁力搅拌器和回流装置, 并按照一定碱硅比加入 NaOH 溶液, 在搅拌下加热回流处理样品. 当样品在一定温度下处理一定时间后, 用冷水搅拌冷却至室温, 并过滤洗涤至中性. 最后, 采用常规方法用 NH_4NO_3 溶液将碱液处理过的样品交换成氢型, 并干燥 (110 °C 下 12 h), 焙烧 (540 °C 下 6 h) 以获得氢型沸石产品.

1.2 样品表征

晶相表征用 X 射线多晶粉末衍射技术 (XRD), 采用日本 Rigaku 公司 D/max-2004 型 x 射线衍射仪, 测定条件为 $CuK\alpha$ 辐射, 管电压 40 KV, 管电流 100 mA, 扫描范围 $2\theta = 4^\circ \sim 40^\circ$, 扫描步幅 0.02° . 样品的相对结晶度计算采用 2θ 为 7.9° 、 8.7° 、 23.0° 、 23.9° 和 24.4° 的 5 个峰高之和与沸石母体在这 5 个衍射峰处的峰高之和的比值.

收稿日期: 2013-05-17; 修回日期: 2013-08-02.

作者简介: 赵文平 (1985-), 女, 博士研究生. E-mail: zwpsky@126.com.

* 通讯联系人, E-mail: hongchenguo@163.com.

样品的孔结构表征采用低温 N_2 物理吸附方法, 使用美国麦克公司 TriStar II 3020 型物理吸附仪, 实验在 77 K 下进行. 测定吸附等温线之前, 样品先在马弗炉中 540 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧 1 h, 然后将 0.2 g 样品装入吸附管并在 350 $^{\circ}\text{C}$ 下脱气处理 3 h. 分别采用 BET 方程计算样品的比表面积、t-Plot 法计算样品的内、外表面积和 BJH 法分析孔容、介孔分布. 样品的元素含量采用 Bruker SRS 3400 型 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 测定.

酸度分布表征采用程序升温氨气脱附法 (NH_3 -TPD), 实验在 Quaniachrome 公司生产的 CHEMBET-3000 型化学吸附仪上进行, 主要操作步骤为: 将 0.14 g 样品放在 U 型石英玻璃管中, 于 600 $^{\circ}\text{C}$ 下用氨气吹扫 1.0 h, 然后降温至 150 $^{\circ}\text{C}$ 并吸附 NH_3 至饱和, 然后吹扫脱除物理吸附的氨气, 再以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温脱附氨气至 600 $^{\circ}\text{C}$, 记录脱附谱图, 在此过程中氨气流速控制在 20 mL/min. 样品的酸性和羟基区表征采用吡啶吸附傅里叶变换红外光谱技术 (Py-FTIR), 实验均在 Nicolet 6700 红外光谱仪上进行. 主要操作步骤为: 将 10 mg 于玛瑙研钵中充分研磨后的催化剂样品在不锈钢压模中压成 $\phi = 15$ mm 的自支撑薄片, 装入带有 CaF_2 的红外池中, 在 400 $^{\circ}\text{C}$ 下抽到 3.5×10^{-3} Pa 后, 冷却至室温, 扫描谱图作为本底. 再在室温下吸附吡啶 0.5 h, 然后程序升温至 150 $^{\circ}\text{C}$ 进行真空脱附 0.5 h, 冷却至室温, 扫描光谱图. 其中扫描范围为 4 000 ~ 400 cm^{-1} , 扫描次数为 64 次.

另外, 样品的晶貌采用透射电镜表征, 实验在美国 FEI 公司 Tecnai G2 20 Stwin 型电子显微镜上进行, 样品的固体核磁共振 (MAS NMR) 实验在 Varian Infinity plus-400 型谱仪上进行.

2 结果与讨论

2.1 碱硅比 ($[\text{OH}]/[\text{SiO}_2]$ 摩尔比) 的影响

在处理温度和时间分别为 80 $^{\circ}\text{C}$ 和 2 h 的条件下, 考察了碱硅比对纳米 ZSM-5 沸石孔道和酸度的影响. 在实验条件下改变碱硅比不会改变纳米 HZSM-5 沸石的 MFI 晶体结构, 样品中未出现杂晶 (图 1). 但随着碱硅比的提高, 样品的相对结晶度明显下降, 并且样品的硅铝比也随着碱硅比的提高而降低 (见表 1), 这说明碱液处理主要在沸石中发生了脱硅. 从图 2 可以看出, 随着碱硅比的增大, 样品在中压区的滞后环增大. 计算结果表明 (表

1), 随着碱硅比增大, 样品的微孔比表面积逐渐减小, 而外比表面积、介孔孔容和总孔容增大, 从而使得 BET 比表面积先增大后减小. 碱硅比在 0.19 ~ 0.35 范围内有利于产生介孔, 且当碱硅比为 0.35 时, 样品的结晶度虽下降许多但得到的介孔体系最佳. 碱硅比太低 (如 0.06) 作用不明显, 而碱硅比太高 (如 0.57) 则会导致严重脱硅, 样品的微孔损失过多, 结晶度严重下降. 从处理效果看, 我们取得的较佳处理效果远不如文献中在相近碱硅比 (0.37) 相近温度 (75 $^{\circ}\text{C}$) 下处理高硅铝比 ($\text{Si}/\text{Al} = 37$) ZSM-5 沸石处理 0.5 h 时取得的效果 (沸石总比表面积增加了 21%, 外比表面积增加了 400%, 总孔容增加了 126%)^[25]. 这表明沸石的硅铝比对碱液处理的条件有重要影响.

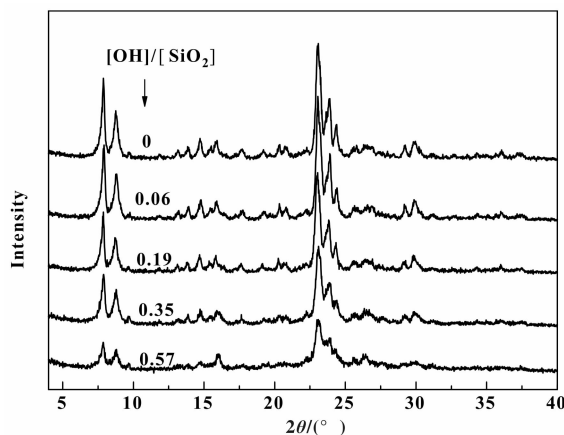


图 1 不同碱硅比制备样品的 XRD 谱图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of samples prepared with different $[\text{OH}]/[\text{SiO}_2]$

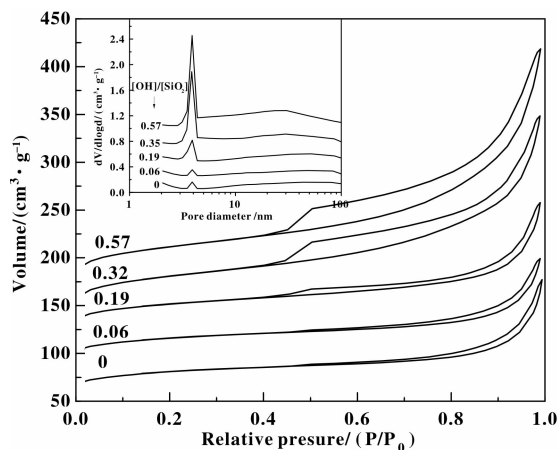


图 2 不同碱硅比制备样品的氮气吸附-脱附等温线及孔径分布图

Fig. 2 N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of samples prepared with different $[\text{OH}]/[\text{SiO}_2]$

表 1 不同[OH]/[SiO₂]制备的样品的相对结晶度、硅铝比和氮气物理吸附表征数据

Table 1 Relative crystallinity、Si/Al molar ratio and N₂ adsorption datas of all samples prepared with different [OH]/[SiO₂]

[OH]/[SiO ₂]	Relative Crystallinity/%	Si/Al	S _{BET} /(m ² ·g ⁻¹)	V _{total} /(cm ³ ·g ⁻¹)	V _{meso} /(cm ³ ·g ⁻¹)	V _{micro} /(cm ³ ·g ⁻¹)	S _{micro} /(m ² ·g ⁻¹)	S _{meso} /(m ² ·g ⁻¹)
0	100	14.5	308	0.29	0.19	0.10	220	88
0.06	100	14.2	311	0.30	0.20	0.10	220	91
0.19	86	12.4	328	0.31	0.20	0.11	228	100
0.35	68	10.2	345	0.42	0.32	0.09	200	145
0.57	37	8.3	316	0.46	0.39	0.07	162	154

从图 3 可以看出，在碱硅比为 0.20 左右时，样品 NH₃-TPD 的低温区脱附峰(位于 200 ~ 400 ℃)面积增加，而高温区脱附峰(位于 450 ~ 600 ℃)面积尚未减少，表明样品的弱酸和中强酸浓度增加而强酸浓度没有下降。当碱硅比高于 0.20 时，虽然样品的弱酸和中强酸浓度也是增加的，但是强酸浓度会下降。

和表 2)，当温度 ≤ 60℃ 时，碱处理对吸附等温线中压区的滞后环影响不大，但样品的总比表面积和总孔容有所增加。从微孔比表面积和孔容增加的现象来看，在此条件下碱溶液可能有脱除沸石孔道内无定型物质的作用。当温度 > 60 ℃ 时，样品的吸附等温线中压区滞后环明显增大。氮气物理吸附结果表明，在此温度范围内碱液处理能够在沸石晶体中产生介孔。但总的来说，在我们所考察的温度范围内碱液处理对沸石比表面积和孔容的改变较小。这与文献相比有较大不同。Groen 等^[25-26]在考察碱液处理高硅 ZSM-5 沸石 (Si/Al>25) 时，温度的变化对碱液处理效果影响显著。这再次表明沸石的硅铝比对碱液处理的条件有重要影响。另外，从图 6 可以看出，在所考察的温度范围内，碱液处理对样品表面的强酸浓度影响不大，但可使弱酸和中强酸浓度增加(60 ℃、70 ℃ 下处理的样品 TPD 谱线与 50 ℃ 下处理的样品重叠，未列出)。

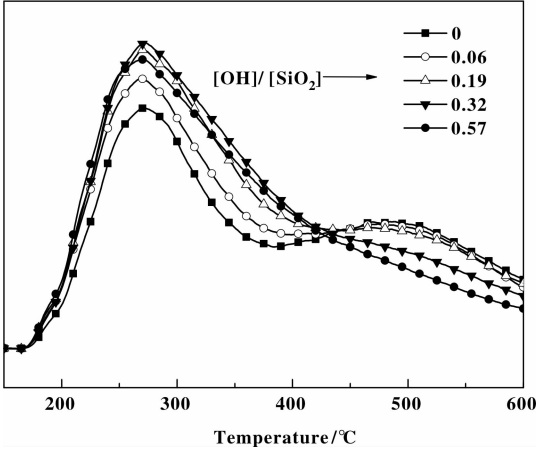


图 3 不同碱硅比制备样品的 NH₃-TPD 图

Fig. 3 NH₃-TPD profiles of samples prepared with different [OH]/[SiO₂]

2.2 处理温度的影响

在碱硅比和处理时间分别为 0.19 和 2 h 的条件下考察了温度的影响，在 50 ~ 80 ℃ 的范围内，碱液处理也没有改变样品的晶体结构(图 4)，只是相对结晶度随着处理温度的提高而降低(见表 2)。样品的硅铝比在 50 ℃ 下碱处理后有明显下降，在 50 ~ 70 ℃ 范围内随处理温度的提高，硅铝比略有下降，当温度达到 80 ℃ 时，脱硅程度加大，硅铝比下降明显(见表 2)。氮气物理吸附结果表明(图 5

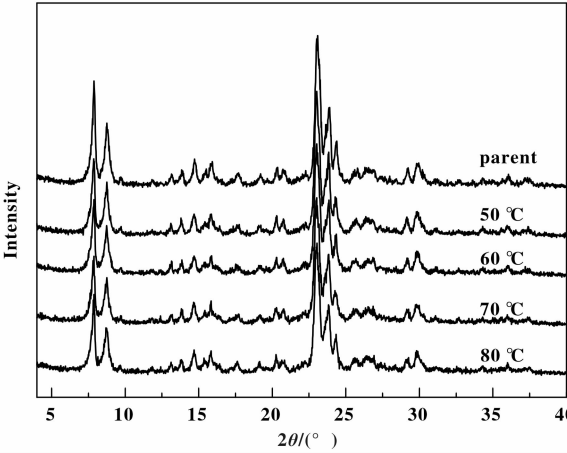


图 4 不同处理温度下制备样品的 XRD 谱图

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of samples prepared at different treatment temperatures

表 2 不同碱液处理温度制备的样品的相对结晶度、硅铝比和氮气物理吸附表征数据
Table 2 Relative crystallinity, Si/Al molar ratio and N₂ adsorption datas of all samples prepared at different alkaline treatment temperatures

Sample treatment temp./℃	Relative Crystallinity/%	Si/Al	S _{BET} /(m ² · g ⁻¹)	V _{total} /(cm ³ · g ⁻¹)	V _{meso} /(cm ³ · g ⁻¹)	V _{micro} /(cm ³ · g ⁻¹)	S _{micro} /(m ² · g ⁻¹)	S _{meso} /(m ² · g ⁻¹)
parent	100	14.5	308	0.289	0.187	0.102	220	88
50	92	13.4	315	0.288	0.182	0.106	228	87
60	88	13.3	325	0.299	0.191	0.108	234	91
70	85	13.2	338	0.302	0.192	0.110	238	100
80	86	12.4	328	0.310	0.204	0.106	228	100

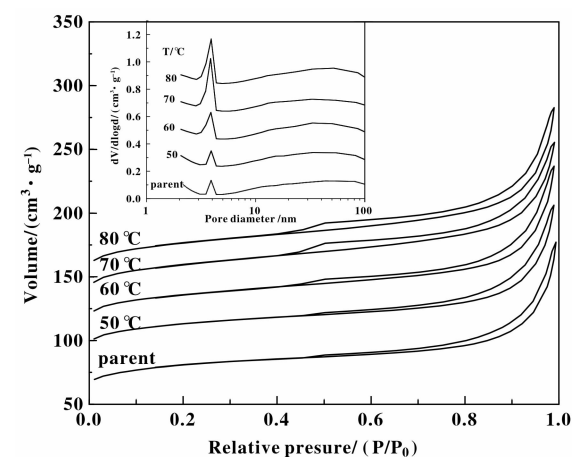


图 5 不同处理温度下制备样品的氮气吸附-脱附等温线及孔径分布图

Fig. 5 N₂ adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of samples prepared at different treatment temperatures

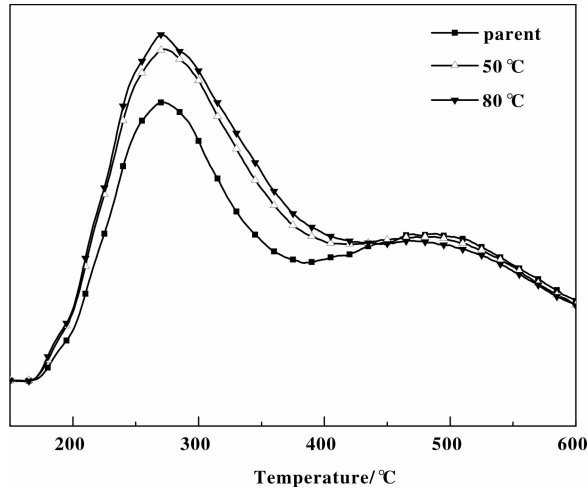


图 6 不同处理温度下制备样品的 NH₃-TPD 图
Fig. 6 NH₃-TPD profiles of samples prepared at different treatment temperatures

2.3 处理时间的影响

在碱硅比和处理温度分别为 0.19 和 80 ° C 的条件下考察了处理时间的影响. 在处理时间为 2 ~ 8 h 的范围内, 碱液处理同样不改变样品的晶体结构 (图 7), 只是相对结晶度随着处理时间的延长而降低 (见表 3). 样品的硅铝比随处理时间的延长先降低后增加 (见表 3). 氮气物理吸附结果表明 (图 8 和表 3), 当处理时间为 2 h 时, 样品就会在氮气物理吸附等温线的中压区产生明显的滞后环, 表明样品中有介孔产生. 处理时间的变化主要对介孔的孔容和比表面积产生影响. 即, 随着处理时间的延长, 样品的介孔比表面积和孔容先增大后减小, 在处理时间为 5 h 时达到最大值. 从图 9 可以看出, 当处理时间在 2 ~ 5 h 范围内时, 样品的强酸浓度不受影响而弱酸和中强酸浓度明显增加; 当处理时间达到 8 h 时, 样品的强酸浓度开始下降.

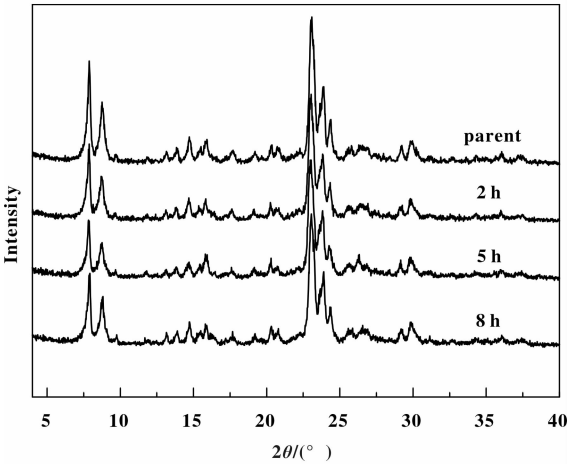


图 7 不同处理时间下制备样品的 XRD 谱图
Fig. 7 X-ray diffraction patterns of samples prepared at different treatment time

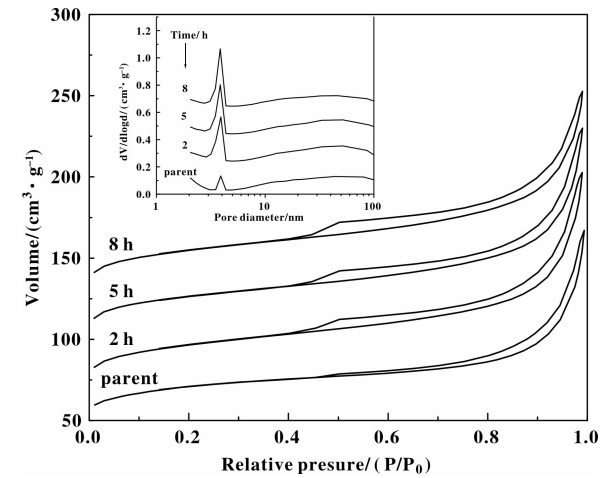


图 8 不同处理时间下制备样品的氮气吸附-脱附等温线及孔径分布图

Fig. 8 N₂ adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of samples prepared at different treatment time

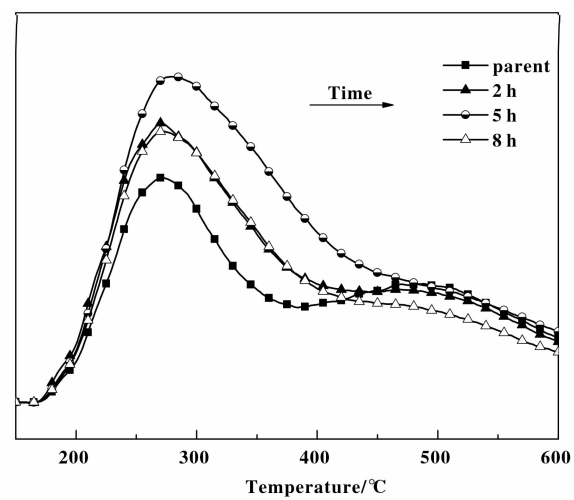


图 9 不同处理时间下制备样品的 NH₃-TPD 图

Fig. 9 NH₃-TPD profiles of samples prepared at different treatment time

表 3 不同碱液处理时间制备的样品的相对结晶度、硅铝比和氮气物理吸附表征数据
Table 3 Relative crystallinity, Si/Al molar ratio and N₂ adsorption datas of all samples prepared at different alkaline treatment time

Sample treatment time/h	Relative Crystallinity/%	Si/Al	S _{BET} /(m ² · g ⁻¹)	V _{total} /(cm ³ · g ⁻¹)	V _{meso} /(cm ³ · g ⁻¹)	V _{micro} /(cm ³ · g ⁻¹)	S _{micro} /(m ² · g ⁻¹)	S _{meso} /(m ² · g ⁻¹)
parent	100	14.5	308	0.29	0.19	0.10	220	88
2	86	12.4	328	0.31	0.20	0.11	228	100
5	84	11.6	340	0.33	0.24	0.09	216	124
8	80	13.2	318	0.31	0.20	0.11	221	97

2.4 碱液处理低硅铝比 ZSM-5 沸石过程的特点

在较佳的碱处理条件(碱硅比为 0.19, 处理温度为 80 ℃, 处理时间为 5 h)下制备了一个改性样品, 用 TEM、IR、NH₃-TPD 和 NMR 方法对母体和改性样品进行了对比表征. 结果列于图 10 ~ 图 13.

从 TEM 照片(图 10)可见, 碱液处理后, 纳米沸石团聚体内出现了密集的亮斑. 这些亮斑的尺度都在介孔区(≤50 nm). 因此, TEM 照片提供的信息证实, 碱液处理可以在低硅铝比 ZSM-5 沸石中产生丰富的介孔.

从羟基红外光谱(图 11 左)上可见, 纳米沸石母体有较强的桥羟基吸收峰(位于 3 610 cm⁻¹), 较明显的铝羟基吸收峰(位于 3 665 cm⁻¹), 以及较弱的末端硅羟基吸收峰(位于 3 740 cm⁻¹). 与母体相比, 碱液处理样品的桥羟基吸收峰和铝羟基吸收峰强度变化不大, 但末端硅羟基吸收峰的强度显著增强. 从吡啶红外光谱(图 11 右)可见, 与母体相比,

碱液处理样品的 L 酸(1 450 cm⁻¹)的吸收峰显著增强, B 酸(1 540 cm⁻¹)的吸收峰也有所增强. 因此, 红外光谱提供的信息表明, 碱液处理脱硅产生了大量的末端硅羟基和 L 酸中心, B 酸中心的浓度由于骨架脱硅而提高.

从 NH₃-TPD 图(图 12)可以看出, 碱液处理使沸石的中强酸和弱酸的浓度显著增加, 而强酸的浓度无明显变化. 从²⁷Al-NMR 谱(图 13 左)上可见, 纳米 ZSM-5 沸石母体既有骨架铝(δ≈53 ppm)也有非骨架铝(δ≈0 ppm). 令人惊诧的是, 碱液处理样品骨架铝峰变化不明显, 而非骨架铝峰却明显减弱, 这表明碱液处理低硅铝比 ZSM-5 沸石过程中有明显的脱除沸石中非骨架铝的作用, 而没有明显的脱除骨架铝作用. 这一点与文献报道的高硅铝比 ZSM-5 沸石中的非骨架铝能被轻度的碱液处理所脱除是一致的^[17]. 碱液处理脱除沸石中非骨架铝的作用还可以从轻度碱液处理时(低温、短时间)增加

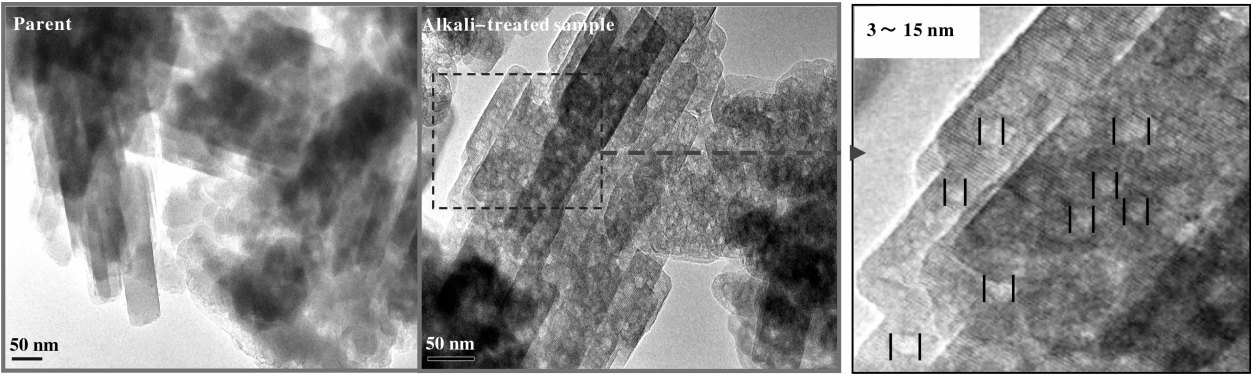


图 10 纳米 ZSM-5 沸石母体及其碱液处理样品的 TEM 照片

Fig. 10 TEM photos of nano-ZSM-5 zeolite parent and alkali-treated sample

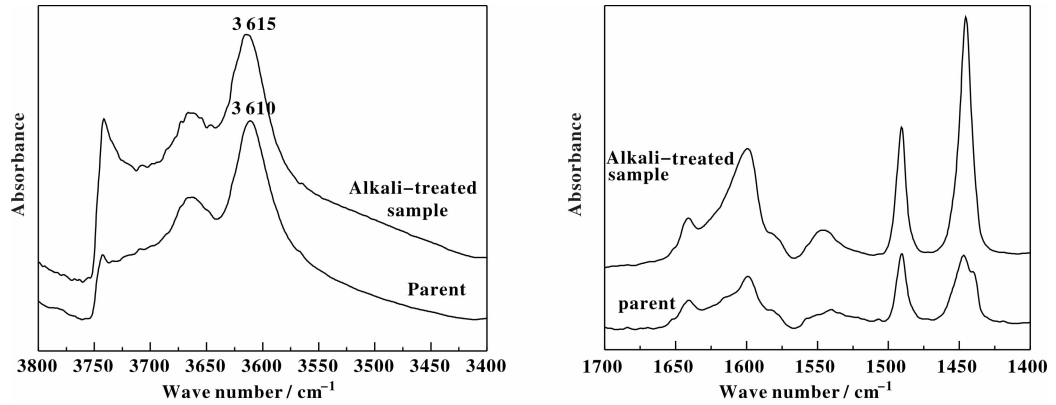


图 11 纳米 ZSM-5 沸石母体及其碱液处理样品的 IR 光谱. (左图: 羟基区红外; 右图: 吡啶吸附红外)

Fig. 11 FTIR spectra of nano-ZSM-5 zeolite parent and alkali-treated sample. (left: OH-IR; right: Py-IR)

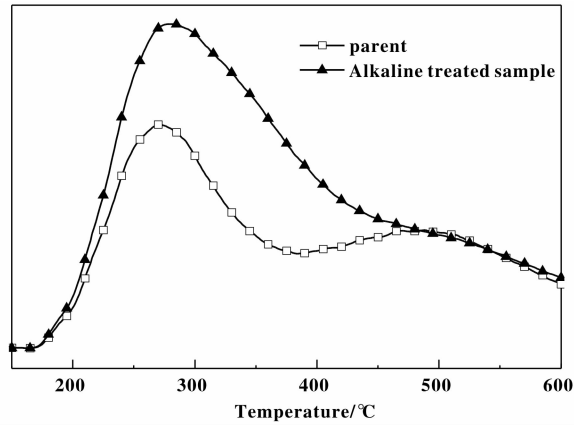


图 12 纳米 ZSM-5 沸石母体及其碱液处理样品的 NH₃-TPD 谱图

Fig. 12 NH₃-TPD profiles of nano-ZSM-5 zeolite parent and alkali-treated sample

沸石微孔的孔容和比表面积中得到证实. 另外, 从²⁹Si-NMR 谱(图 13 右)可见, 纳米沸石母体和碱

液处理样品均有归属于 Q4 位骨架硅(Si(OSi)₄)的化学位移($\delta = -113$ 和 -116 ppm)、归属于与 Al 相连的骨架硅(Si(OAl)(OSi)₃)的化学位移($\delta = -107$ ppm)和归属于 Q3 位骨架硅(Si(OH)(OSi)₃)的化学位移($\delta = -102$ ppm). 从中可以看出, 碱液处理后, 骨架铝的浓度有所增加, 这与硅铝比的测试结果相符. 值得注意的是, 碱液处理后, Q3 位骨架硅的信号减弱, 但是在 $\delta = -97$ ppm 处出现了归属于 Si(OH)(OAl)(OSi)₂ 的共振峰, 它是由 Si—O—Si 键断裂造成的^[27]. 结合羟基红外光谱推断, 碱处理后低硅铝比 ZSM-5 沸石的末端硅羟基($3\,740\text{ cm}^{-1}$)增多可能是产生了大量与骨架铝相连的硅羟基即 Si(OH)(OAl)(OSi)₂ 所致. 碱处理样品中 Q3 位骨架硅的信号减弱可能是低硅铝比 ZSM-5 沸石中的这种富硅部位容易进一步发生脱硅所致. 因此, 低硅铝比 ZSM-5 沸石经过碱处理能够较稳定存在的是由骨架 Al 稳定的部位(如 Si(OH)(OAl)(OSi)₂).

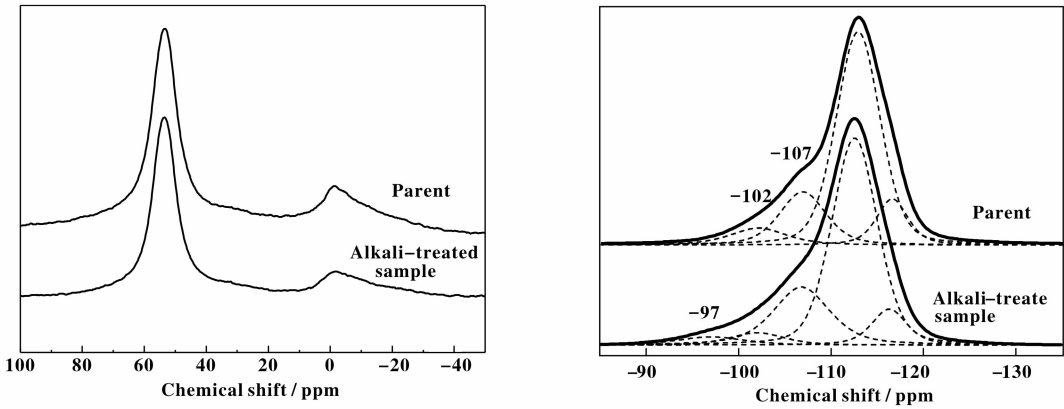


图 13 纳米 ZSM-5 沸石母体及其碱液处理样品的 MAS NMR 谱图

Fig. 13 NMR spectra of nano-ZSM-5 zeolite parent and alkali-treated sample (left: ^{27}Al -NMR; right: ^{29}Si -NMR)

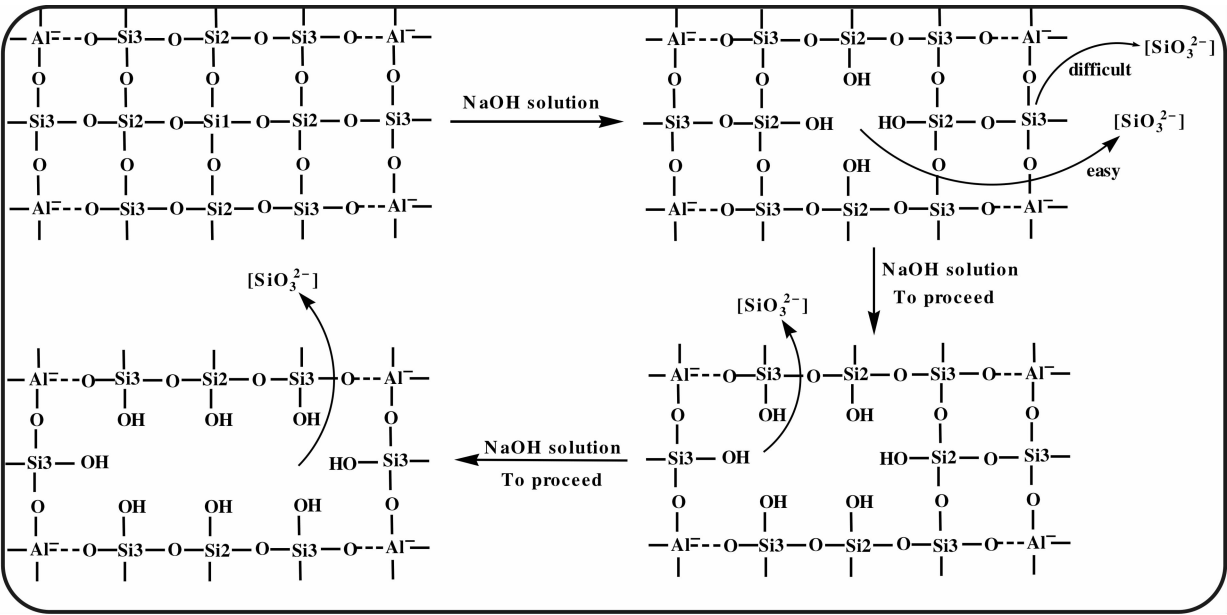


图 14 低硅铝比纳米 ZSM-5 沸石在 NaOH 溶液中脱硅过程示意图

Fig. 14 Simplified schematic desilication process of nano-ZSM-5 zeolite in NaOH solution

根据以上实验结果，我们认为低硅铝比 ZSM-5 沸石在碱液处理改性中发生的是限域脱硅，限域作用是由骨架铝提供的。众所周知，提高硅铝比使沸石酸性增强易溶于碱，而降低硅铝比使沸石碱性增强易溶于酸。换言之，在低硅铝比沸石骨架中，骨架铝和骨架铝之间的距离较近，与铝氧四面体直接相连的硅难脱除，因此碱液后处理脱硅只能发生在远离铝的富硅区域，这就是骨架铝限域脱硅的道理。低硅铝比纳米 ZSM-5 沸石碱液处理发生限域脱硅的原理示意图如图 14 所示，Si1、Si2、Si3 表示处于不同位置的骨架硅（相对于 Al 中心的位置），Si1

远离 Al、Si3 邻近 Al。因此，不同位置骨架硅被脱除的容易顺序是：Si1 > Si2 > Si3。由于脱硅受到限制，避免了沸石骨架大块溶解脱落和脱落体进一步溶解产生非骨架铝。但限域脱硅产生的介孔使一部分原本位于沸石孔道交叉点的 B 酸（强酸中心）微环境发生变化，因而酸强度由强酸衰减为中强酸和弱酸。碱处理样品的总酸浓度增加（TPD 谱面积增加）是由于脱硅增加了酸中心所致。同时，限域脱硅会在介孔表面产生大量裸露的骨架铝（ $\equiv \text{Al}^{\delta+}$ ），这种裸露的骨架铝因受到 3 个桥氧键的拉电子作用而显示较强的正电性，它们就是碱液处理增加的 L

酸中心. 上述推断可以很好的解释 NMR、IR 和 TPD 表征结果. 文献在高硅铝比 ZSM-5 沸石的碱处理研究中认为 L 酸的增加是由于碱处理产生的非骨架铝所致^[28]. 对比我们的结果可知, 碱液处理 ZSM-5 沸石增加 L 酸不限于非骨架铝一条途径. 在低硅铝比沸石中, 碱液处理增加 L 酸可能主要归因于裸露的骨架铝($\equiv \text{Al}^{\delta+}$); 在高硅铝比沸石中, 碱液处理增加 L 酸除了与非骨架铝的产生有关之外, 还可能与裸露骨架铝的产生有关.

3 结 论

3.1 在碱硅比为 0.06 ~ 0.35, 温度为 60 ~ 80 °C, 处理时间为 2 ~ 5 h 的适宜条件下, 对低硅铝比纳米 ZSM-5 沸石进行碱液处理可以制备出含有介孔的多级孔沸石, 其强酸中心浓度与母体相当, 但弱酸和中强酸的浓度显著提高.

3.2 低硅铝比沸石的碱液处理改性效果是通过限域脱硅实现的, 改性沸石中 L 酸的比例显著增加主要归因于产生了裸露骨架铝($\equiv \text{Al}^{\delta+}$).

参考文献:

- [1] Lubomira Tosheva, Valtchev V P. Nanozeolites: Synthesis, crystallization mechanism, and application [J]. *Chem Mater*, 2005, **17**: 2494–2513.
- [2] Zhang Wei-ping, Bao Xin-he, Guo Xin-wen, *et al.* A high-resolution solid-state NMR study on nano-structured HZSM-5 zeolite [J]. *Catal Lett*, 1999, **60**: 89–94.
- [3] Teruoki Tago, Hiroki Konno, Mariko Sakamoto, *et al.* Selective synthesis for light olefins from acetone over ZSM-5 zeolites with nano- and macro-crystal sizes [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2001, **403**: 183–191.
- [4] Song W, Justice R E, Jones C A, *et al.* Sized-dependent properties of nanocrystalline silicalite synthesized with systematically varied crystal sizes [J]. *Langmuir*, 2004, **20**: 4696–4702.
- [5] Jia Wen-hao (贾文浩), Xu Rui-fang (徐瑞芳), Li Fu-fen (李福芬), *et al.* Tailoring the acidity of nano-sized HZSM-5 zeolite and its effect on the catalytic cracking of LPG (纳米 HZSM-5 沸石酸度的调节及对液化气裂解反应的影响) [J]. *J Mol Catal (China) (分子催化)*, 2009, **23**(1): 11–16.
- [6] Sun Lin (孙琳), Zhang Yan-xia (张艳侠), Ye Na (叶娜), *et al.* Framework thermostability of nano-HZSM-5 zeolite and its regeneration performance as catalyst (纳米 HZSM-5 沸石的骨架热稳定性及其作为催化剂的可再生性) [J]. *J Mol Catal (China) (分子催化)*, 2010, **24**(3): 202–207.
- [7] Aisha · Nu-la-hong (艾沙·努拉洪), Liu Jia-xu (刘家旭), Zhao Wen-ping (赵文平), *et al.* Aromatization of n-butane and i-butane over modified nano-HZSM-5 catalyst. (正丁烷和异丁烷在改性纳米 HZSM-5 上的芳构化反应) [J]. *J Mol Catal (China) (分子催化)*, 2012, **26**(3): 257–264.
- [8] Mu Xu-hong, Wang Dian-zhong, Wang Yong-rui, *et al.* Nanosized molecular sieves as petroleum refining and petrochemical catalysts [J]. *Chin J Catal*, 2013, **34**: 69–79.
- [9] Javier Perez-Ramirez, Christensen C H, Kresten Egeblad, *et al.* Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design [J]. *Chem Soc Rev*, 2008, **37**: 2530–2542.
- [10] Chen Li-hua, Li Xiao-yun, Rooke Joanna Claire, *et al.* Hierarchically structured zeolites: synthesis, mass transport properties and applications [J]. *J Mater Chem*, 2012, **22**: 17381–17403.
- [11] Li Xiao-yun, Sun Ming-hui, Rooke Joanna Claire, *et al.* Synthesis and applications of hierarchically porous catalysts [J]. *Chin J Catal*, 2013, **34**: 22–47.
- [12] Kyungsu Na, Minkee Choi, Ryong Ryoo. Recent advances in the synthesis of hierarchically nanoporous zeolites [J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2013, **166**: 3–19.
- [13] Xie Hong-juan (解红娟), Wang Jun-wei (王军威), Feng Yue-lan (冯月兰), *et al.* Effect of hydrothermal treatment on aromatization of propane over Zn/HZSM-5 catalysts. (水热处理 Zn/HZSM-5 催化剂对丙烷芳构化反应的影响) [J]. *J Mol Catal (China) (分子催化)*, 2000, **14**(4): 289–293.
- [14] Zhang Wei-ping, Han Xiu-wen, Liu Xiu-mei, *et al.* Characterization of the acid sites in dealuminated nanosized HZSM-5 zeolite with the probe molecule trimethylphosphine [J]. *J Mol Catal A*, 2003, **194**: 107–113.
- [15] Yang Kang-zhen (杨抗震), Zhou Yu-ming (周钰明), Zhang Yi-wei (张一卫), *et al.* Effects of hydrothermal treatment on catalytic performance of P-ZSM-5 (水蒸气处理对 P-ZSM-5 催化性能的影响) [J]. *J Mol Catal (China) (分子催化)*, 2007, **21**(3): 210–223.
- [16] Kooyman P J, van der Waal P, van Bekkum H. Acid dealumination of ZSM-5 [J]. *Zeolites*, 1997, **18**: 50–53.
- [17] Song Yue-qin, Feng Yan-long, Liu Feng, *et al.* Effect of variations in pore structure and acidity of alkali treated ZSM-5 on the isomerization performance [J]. *J Mol*

- Catal A*, 2009, **310**: 130–137.
- [18] Sonia Abello, Adriana Bonilla, Javier Perez-Ramirez. Mesoporous ZSM-5 zeolite catalysts prepared by desilication with organic hydroxides and comparison with NaOH leaching [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2009, **364**: 191–198.
- [19] Masaru Ogura, Shin-ya Shinomiya, Junko Tateno, *et al.* Alkali-treatment technique-new method for modification of structural and acid-catalytic properties of ZSM-5 zeolites [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2001, **219**: 33–43.
- [20] Su Ling-ling, Liu Lin, Zhuang Jian-qin, *et al.* Creating mesopores in ZSM-5 zeolite by alkali treatment: a new way to enhance the catalytic performance of methane dehydroaromatization on Mo/HZSM-5 catalysts [J]. *Catal Lett*, 2003, **91**: 155–167.
- [21] Morten Bjørgen, Finn Joensen, Martin Spangsbørg Holm, *et al.* Methanol to gasoline over zeolite H-ZSM-5: Improved catalyst performance by treatment with NaOH [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2008, **345**: 43–50.
- [22] Jeongnam Kima, Minkee Choi, Ryong Ryoo. Effect of mesoporosity against the deactivation of MFI zeolite catalyst during the methanol-to-hydrocarbon conversion process [J]. *J Catal*, 2010, **269**: 219–228.
- [23] Groen J C, Moulijn J A, Javier Perez-Ramirez. Desilication; on the controlled generation of mesoporosity in MFI zeolites [J]. *J Mater Chem*, 2006, **16**: 2121–2131.
- [24] Christian Fernandez, Irina Stan, Jean-Pierre Gilson, *et al.* Hierarchical ZSM-5 zeolites in shape-selective xylene isomerization: role of mesoporosity and acid site speciation [J]. *Chem Eur J*, 2010, **16**: 6224–6233.
- [25] Groen J C, Peffer L A A, Moulijn J A, *et al.* Mesoporosity development in ZSM-5 zeolite upon optimized desilication conditions in alkaline medium [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 2004, **241**: 53–58.
- [26] Groen J C, Moulijn J A, Javier Perez-Ramirez. Alkaline posttreatment of MFI zeolites. From accelerated screening to scale-up [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2007, **46**: 4193–4201.
- [27] Zhang Wei-ping, Han Xiu-wen, Liu Xiu-mei, *et al.* The stability of nanosized HZSM-5 zeolite: a high-resolution solid-state NMR study. [J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2001, **50**: 13–23.
- [28] Martin Spangsbørg Holm, Stian Svelle, Finn Joensen, *et al.* Assessing the acid properties of desilicated ZSM-5 by FTIR using CO and 2,4,6-trimethylpyridine (collidine) as molecular probes [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2009, **356**: 23–30.

Effect of Alkaline Treatment on Pore and Acidity of Nano-ZSM-5 Zeolite

ZHAO Wen-ping, LIU Man-li, KONG De-jia, LIU Chun-yan, ZHANG Bao-zhu, GUO Hong-chen*
(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dept. of Catalytic Chemistry and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Effect of alkaline treatment on pore and acidity of nano-sized ZSM-5 zeolite (particle size = 20 ~ 50 nm, Si/Al = 14.5) was investigated by XRD, N₂-adsorption, NH₃-TPD, TEM, IR and NMR methods. The results show that under alkaline environment, nano-ZSM-5 with low Si/Al ratio mainly has restricted desilication. And it is more difficult for ZSM-5 zeolite with low Si/Al ratio to desilicate than that with high Si/Al ratio. However, Under appropriate alkaline treatment conditions ($[\text{OH}]/[\text{SiO}_2] = 0.19 \sim 0.35$, $T = 60 \sim 80\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 2 \sim 5\text{ h}$), abundant mesopores can be created, which results in the surface areas and pore volume increased; at the same time, the concentration of weak and middle strong acid was increased, especially the proportion of Lewis acid sites. Different from the opinion in literature, we think that the increased Lewis acid sites were mainly caused by the naked framework aluminium ($\equiv\text{Al}^{\delta+}$), which were generated by alkaline treatment.

Key words: low Si/Al ratio; nano-ZSM-5 zeolite; alkaline treatment; pore; acidity