

镓改性 ZSM-5 沸石中镓活性中心的形成与表征*

余励勤 朱高忠 温瑞武 张昌军 李宣文 刘兴云
(北京大学化学系, 北京 100871)

摘要 采用脉冲微反体系研究了经不同程度还原和不同镓含量的 GaZSM-5 沸石的芳构化性能与吡啶吸附红外光谱特征谱带吸收度的关联, 证实了 1458cm^{-1} 吸收带能用于表征与 Ga 物种有关的活性中心, 并研究了沸石的硅铝比对 Ga 中心形成和 Ga 的价态对芳构化性能的影响. 结果表明, 对 Ga 含量相同的样品来说, 硅铝比愈低, 起始 Ga 中心生成量愈多, 高价态与低价态的 Ga 中心对丙烷芳构化反应都有促进作用.

关键词: GaZSM-5 沸石, 丙烷芳构化, 吡啶吸附红外光谱

GaZSM-5 沸石由于能明显提高低分子烃的芳构化性能及其活性中心形成的独特历程, 引起了广泛的关注. 尽管文献报导了有关芳构化作用的镓中心的研究结果, 但对镓中心的形成、形态以及表征仍有不少问题有待解决. 一些文献结果表明, 不管用浸渍或交换方法引入 Ga 到 ZSM-5 沸石后, Ga 物种主要存在于沸石颗粒的外表面, 需经氢或烃的还原处理才向沸石微孔内移动^[1,2]. 而 Zhang^[3] 的文献数据则说明, 焙烧(空气气氛)过程中, Ga 即可发生这种移动. 关于 Ga 活性中心的价态则有的认为是高价态^[4], 有的认为是低价态^[5]. 一些作者曾试用红外光谱的特征吸收带对 Ga 中心进行表征. Naccache 提出 3660cm^{-1} ^[6]、Kanazirev 提出 3250cm^{-1} ^[7] 和 CO 吸附谱的 2155cm^{-1} 吸收带^[8], 余^[9] 及 Shpiro^[10] 报导的吡啶吸附谱的 1458 、 1461cm^{-1} 吸收带等. 但这些报导都存在着缺陷, 例如, 3660cm^{-1} 带无特征性, 其吸收度未与 Ga 含量关联; 3250cm^{-1} 只能表征 Ga 物种还原过程中第一阶段的产物, 并非活性中心. 所有这些表征都尚未与芳构化反应性能相关联, 不能确定其表征的 Ga 物种就是活性中心. 本文采用脉冲微反体系, 研究经不同程度还原处理以及不同 Ga 含量的 GaHZSM-5 沸石的芳构化性能, 并与红外光谱特征谱带吸收度相关联, 证实了 1458cm^{-1} 吸收带可表征与 Ga 物种有关的活性中心, 并研究了沸石的硅铝比对镓中心的形成和 Ga 的价态对芳构化性能的影响.

1 实验

(1) 催化剂的制备: 硅铝比 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) 分别为 25、30、52.7 的 $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ 沸石定量地加入 $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液进行浸渍, 经 383K 烘干, 823K 焙烧 3h 得到 GaZSM-5 沸石.

1993-03-09 收到初稿, 1993-11-30 收到修改稿. 联系人: 余励勤. * 国家自然科学基金资助项目

(2) 脉冲微反体系: 60mg 40-60 目的沸石样品置于 U 型石英反应管内, 以高纯氮为载气, 流速 $50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 丙烷通过六通阀脉冲进样, 每脉冲为 0.6mL . H_2 处理时, 停通载气, 反应温度为 823K . 反应产物经 75m 角鲨烷毛细管柱分离后用氢焰鉴定器检测. 根据产物分布计算丙烷转化率 (conv.)、芳烃收率 (Y_A) 和芳烃选择性 (S_A).

(3) 吡啶吸附红外光谱: 经一定条件预处理后的样品在 200°C 下脱气到真空度为 $1\times 10^{-2}\text{Pa}$, 吸附吡啶然后脱附至 $1-2\times 10^{-1}\text{Pa}$. 用布鲁克出品的 IFS-25 型 FT-IR 仪摄谱, 分辨率为 2cm^{-1} .

(4) 透射电镜及 X-光散射能谱 (TEM-DEX): 在带有 DEX 谱仪的日本产 JEOL200 型透射电镜上进行.

(5) TPR 实验: 氦氮混合气 ($\text{N}_2/\text{H}_2=9$), 流速 $30\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 升温速率 $15\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$, 样品量 200mg .

2 结果与讨论

2.1 GaZSM-5(52.7) 沸石的芳构化活性与吡啶吸附红外光谱吸收带吸收度的关联

2.1.1 不同还原程度的 GaZSM-5 沸石样品

在 550°C 下经不同丙烷脉冲数和不同时间氦处理得到还原程度不同的样品, 其丙烷芳构化活性数据列于表 1.

表 1 不同还原程度的 GaZSM-5 样品的丙烷芳构化结果

Table 1 Conversion of propane on GaZSM-5 samples with various extents of reduction treatments

No.	Treatments	Conversion ($100\times W$)	Yield ($100\times W$)			Selectivity ($100\times W$)	
			C_1+C_2	C_4	Aromatics	Aromatics	C_1+C_2
O ₁	Air, 30min.	42.5	24.6	9.44	8.31	19.6	57.9
I	1p ⁽¹⁾ , H_2 5min. ⁽²⁾	56.8	20.8	10.0	25.7	45.2	38.7
II	1p, H_2 8min.	61.3	18.0	5.03	37.0	61.9	29.4
III	H_2 10min., 1p,	66.3	18.1	5.54	42.2	63.7	27.3
IV	H_2 15min., 5p	74.7	18.3	4.46	51.2	68.5	24.5
V	H_2 10min., 10p regeneration	73.7	18.5	4.65	50.2	68.5	25.2

(1) The pulse number of propane (2) Time of H_2 treatment

结果表明, 样品还原程度增加, 丙烷转化率、芳烃收率和选择性都随之增加; 相反, 碳 1、碳 2、碳 4 (C_1 、 C_2 、 C_4) 收率和选择性则降低. 这可能是由于, 随着还原程度的增加, GaZSM-5 沸石中主要以 Ga_2O_3 聚集态存在于外表面的 Ga 物种, 逐渐转化成低价 Ga 并进入沸石孔道内, 随 Ga 分散度增加而增加了 Ga 活性中心^[1,2,11].

此系列样品以及氢型 ZSM-5 沸石 (HZ) 的吡啶吸附红外光谱见图 1. 可以看出, 与 HZSM-5 相比, GaZSM-5 沸石的 Lewis 酸特征吸收带峰顶位置从 1450cm^{-1} 附近移到 1458cm^{-1} 附近, 并随着还原处理程度的增加, 1450cm^{-1} 峰成了肩峰. 利用沸石骨架吸收带 1870cm^{-1} 为内标, 计算吡啶吸附红外光谱 (PY-IR) 上各个吸收带的吸收度 $A^{[12]}$, 结果如表 2 所示.

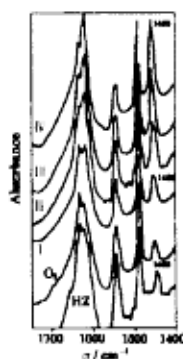


图 1 不同还原程度的 Ga(1.9) Z(52.7) 沸石的 PY-IR 谱

Fig.1 PY-IR spectra of Ga(1.9) Z(52.7) Zeolite with different extent of reduction (HZ-HZSM-5)

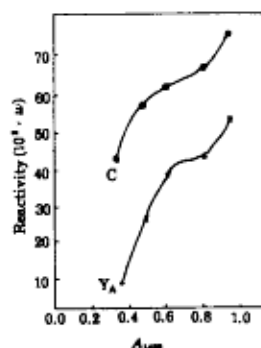


图 2 不同还原程度的 GaZSM-5 沸石的芳构化活性与 PY-IR 谱的 1458cm^{-1} 吸收度的关联

Fig.2 Relationship between aromatization activity and A_{1458} of GaZSM-5 samples after reduction with different extents
C: Conversion, Y_A : aromatic yield

表 2 PY-IR 谱上各吸收带的吸收度 A

Table 2 The absorbance of different bands in the PY-IR spectra of GaZSM-5 samples

No.	Sample	A_{1450}	A_{1458}	A_{1548}	A_{1624}	A_{1638}
O ₁	As Table 1	0.268	0.317	0.850	1.311	1.474
O ₂	N ₂ , 6hr	0.348	0.315	0.809	1.288	1.461
I	As Table 1	0.422	0.519	0.675	1.307	1.326
II	As Table 1	0.553	0.651	0.677	1.238	1.212
III	As Table 1	0.521	0.862	0.582	1.410	1.212
IV	As Table 1	0.519	1.000	0.472	1.417	1.106
V	As Table 1	0.441	0.917	0.431	1.347	1.049

从表 2 可以看出, 随 GaZSM-5 沸石还原处理程度的增加 (从样品 O 到 V 的次序), A_{1450} 无明显的有规律的变化. 与 HZ 样品相比, 可以认为, 1450cm^{-1} 吸收带是沸石固有的与铝有关的 Lewis 酸中心与吡啶作用后所产生的. A_{1458} 则随还原处理程度增加而增大, 并与芳构化活性的增加有平行关系 (图 2). 有理由认为, 1458cm^{-1} 吸收带与在丙烷芳构化反应中起活性中心作用的 Ga 中心有关. 因为后者也是一类 Lewis 酸中心. 众所周知, 1548cm^{-1} 吸收带是吡啶在质子酸中心上吸附所产生的, 它表征质子酸中心. 它随还原处理程度的增加而降低. 这与 Ga^{3+} 还原过程要消耗质子酸 [13] 有关. 1636cm^{-1} 吸收带的吸收度与 A_{1548} 的变化有同样的趋势, 它也是与质子酸中心有关 [14]. 1624cm^{-1} 吸收带随还原处理程度增加变化不大, 这是因为它的吸收度是质子酸中心减少和 Lewis 酸增加的共同贡献所致. O₁ 和 O₂ 样品的谱图无明显变化, 说明增加在非还原气氛下的焙烧 ($550\text{ }^\circ\text{C}$) 时间对 Ga 中心形成和酸中心无大的影响.

2.1.2 不同 Ga 含量的 GaZSM-5(52.7) 样品

(550 °C) 时间对 Ga 中心形成和酸中心无大的影响。

2.1.2 不同 Ga 含量的 GaZSM-5(52.7) 样品

为了进一步证实 1458cm^{-1} 吸收带能表征 Ga 芳构化活性中心, 考察了不同 Ga 含量的 GaZSM-5(52.7) 样品的 PY-IR 谱并与芳构化活性关联。图 3 列出了经 550°C 处理 20min 后的样品的 PY-IR 谱。



图 3 不同 Ga 含量的 GaZSM-5 沸石 (H_2 还原后) 的 PY-IR 图

Fig.3 PY-IR spectra of GaZSM-5 Zeolites (after reduction by H_2) with different Ga content

A) HZSM-5; B) Ga(0.5)Z; C) Ga(1.0)Z; D) Ga(1.9)Z

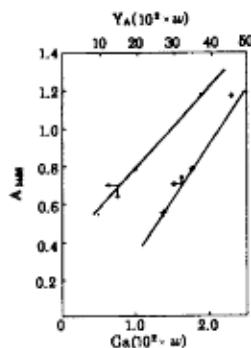


图 4 A_{1458} 与 GaZSM-5 沸石的 Y_A 和 Ga 含量的关系

Fig.4 A_{1458} vs Y_A and Ga content of GaZSM-5 zeolites

从图 3 可见, 当引入质量分数为 0.5% 的镓后, 在 1458cm^{-1} 附近出现肩峰, 随着镓含量的增加, 从肩峰变成主峰, 其吸收度也随之增加。 A_{1458} 与 Ga 含量及芳构化活性的关联见图 4。图 4 表明, 随还原处理后样品的 Ga 含量增加, A_{1458} 增加; 相应的 Y_A 也增加。以上结果可以确认, 1458cm^{-1} 吸收带无疑是与芳构化反应活性中心之一的 Ga 物种相联系的, 它可以用来表征 Ga 活性中心。

2.2 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比对 GaZSM-5 沸石中 Ga 活性中心形成的影响

测定了 Ga 质量分数 W 皆为 1.9% 的不同硅铝比的 GaZSM-5 样品未经还原处理的丙烷第一脉冲的芳烃收率以及经逐渐处理得到的最大芳烃收率, 结果如下表 3。表 3 表明, 丙烷第一脉冲的芳烃收率随 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比增加而大大减少, A_{1458} 也有相应的变化, 这说明, 尽管载 Ga 量相同, 但在未经还原处理前, GaZSM-5 样品所生成的 Ga 中心量是不同的, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 愈低, A_{1458} 愈高, 即生成的 Ga 中心愈多。这显示了 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比对 Ga 活性中心的生成有重要影响。表 3 中的 Y_{A_0}/Y_{A_m} 是起始芳收与经还原处理达到的最高芳收的比值。 A_0/A_m 是相应的 GaZSM-5 样品上 Ga 活性中心量的比值。它们反映了 GaZSM-5 样品未经还原处理前“自动”生成 Ga 活性中心量与加上经还原处理使 Ga 物种进一步分散而生成的 Ga 活性中心总量之比。这个比值愈小, 说明样品对需经还原处理以促进 Ga 活性中心的形成的依赖性愈大。这可以作如下解释: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比愈高, 沸石

条件下, 浸渍所用的 Ga 盐分解成 Ga_2O_3 聚集态的稳定性比较高, Ga_2O_3 进入沸石孔道的程度受到 SiO_2/Al_2O_3 比的限制, 在 SiO_2/Al_2O_3 比值较高时, Ga 物种主要以 Ga_2O_3 聚集态的形式存在于沸石的外表面, 如文献^[1,2]所述. 由于 Ga_2O_3 的比表面很低, 这时产生的表面 Ga 活性中心很少. 而当 SiO_2/Al_2O_3 比足够低时, 与上述情况相反, 未经还原处理即有比较多的 Ga 物种进入孔道, 分散程度增加而产生更多的 Ga 活性中心.

表 3 SiO_2/Al_2O_3 比对 GaZSM-5 沸石活性和 A_{1458} 吸收度的影响

Table 3 The effect of SiO_2/Al_2O_3 ratio on the aromatization activity and A_{1458} of GaZSM-5 samples

SiO_2/Al_2O_3 ratio	25	30	52.7
Aromatic yield for the first Pulse/ Y_{A_0}	52.0	32.7	8.31
Maximum aromatic yield/ Y_{A_m}	65.4	58.0	51.2
Selectivity for the first pulse/ S_{A_0}	67.0	48.5	19.6
Maximum aromatic selectivity/ S_{A_m}	74.8	70.3	68.5
Ratio of Y_{A_0}/Y_{A_m}	0.80	0.56	0.16
Ratio of S_{A_0}/S_{A_m}	0.90	0.69	0.28
A_{1458} (fresh sample)/ A_0	0.96	0.71	0.32
A_{1458} (max.)/ A_m	1.14	1.09	1.00
Ratio of A_0/A_m	0.84	0.65	0.32

从 TEM 电镜 X-光能谱对未经还原处理的 GaZSM-5 沸石样品的不同颗粒不同部位上 Ga 含量的测定结果显示 (表 4), SiO_2/Al_2O_3 比较低的样品, Ga 含量比较均匀, 说明 Ga 物种分散较好, 有可能产生较多的 Ga 活性中心.

表 4 不同 SiO_2/Al_2O_3 比的 GaZSM-5 沸石在随意挑选晶粒上部位上的 Ga 含量

Table 4 Ga content of GaZSM-5 zeolite with different SiO_2/Al_2O_3 ratio of arbitrarily selected crystal particles and parts

Sample	Ga content ($10^2 \times W$)							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Ga(1.9)Z(25)	2.23	1.70	3.18	2.51	1.48	1.44	2.71	1.91
Ga(1.9)Z(52.7)	1.70	4.14	0	0	0	0	0.78	0

2.3 关于 GaZSM-5 沸石中 Ga 活性中心的价态

Ga 活性中心是低价 Ga 还是高价 Ga, 文献中有不同的看法^[4,5]. 从我们的脉冲反应结果看, Ga 活性中心中的 Ga 可以是高价的也可以是低价态的, 所根据的事实归纳如下:

(1) 未经还原处理的 GaZSM-5(25) 样品第一脉冲的芳烃收率为还原处理达最高活性样品的 80%(表 3). 这表明, 未经还原的 Ga 中心具有高芳构化活性, 这时的 Ga 活性中心应当以 +3 价 Ga 状态存在. 经还原处理后活性稍有提高主要是 Ga 物种进一步分散使 Ga 活性中心量增加之故.

(2) 从表 1 可见, 经还原处理达到高芳构化活性的样品 (IV) 与空气 550°C 再生后丙烷第一脉冲的活性 (样品 V) 基本相同. 根据文献^[4] 以及我们的 TPR 实验 (见下), 550°C 空气处理能使被还原的 GaZSM-5 沸石中的 Ga 物种重新转化为高价 Ga. 经 550°C 再生后的第一脉冲仍保持高活性, 表明 +3 价 Ga 的 Ga 中心起作用.

(2) 从表 1 可见, 经还原处理达到高芳构化活性的样品 (IV) 与空气 550℃ 再生后丙烷第一脉冲的活性 (样品 V) 基本相同. 根据文献 [4] 以及我们的 TPR 实验 (见下), 550℃ 空气处理能使被还原的 GaZSM-5 沸石中的 Ga 物种重新转化为高价 Ga. 经 550℃ 再生后的第一脉冲仍保持高活性, 表明 +3 价 Ga 的 Ga 中心起作用.

(3) 表 1、3 数据表明, 随还原处理程度的增加, 芳构化性能增加, 我们以前的工作 [11] 已表明, 在 500℃ 以上经 H₂ 处理的 GaZSM-5 样品中 Ga 物种已被还原成低价. 在连续脉冲反应过程中, 反应体系处于还原气氛中, 已还原的 Ga 中心不可能呈高价 Ga 状态. 这又说明, 低价态 Ga 中心也是芳构化中心.

为了进一步验证上述结论, 进行了如下的试验: 取样品 Ga(1.9)Z(52.7), 经 550℃ 活化后, 测定丙烷第一脉冲的芳烃收率, 为 6.0% (质量分数 W). 通 H₂ 于 600℃ 处理 0.5h 后, 芳烃收率提高到 38.2% (W). 样品再经空气 600℃ 处理 1h 后芳烃收率为 37.2% (W), 没有明显的变化. 该样品的 TPR (程序升温还原) 实验 (图 5) 表明, 新鲜样品分别在 430 和 526℃ 出现还原峰 (a), Ga 物种被还原. 图中 b 为二次 TPR 后的样品再经 600℃ 空气活化 1h 后的 TPR 谱. 峰面积定量表明, 消耗 H₂ 量相当于样品中 Ga 物种从三价到 1 价. 由此可以推知, 经 H₂ 600℃ 处理后 Ga 呈低价态, 经空气 600℃ 再处理后 Ga 呈高价态 (3 价). 而其微反芳构化活性大体相同, 说明高价 Ga 与低价 Ga 中心都能对丙烷芳构化起催化作用. 尽管二者的脱氢能力可能有差别, 但在我们的实验条件下, 观察不到其芳构化能力的明显差别.

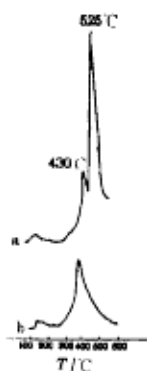


图 5 Ga(1.9)Z(52.7) 样品的 TPR 谱
Fig.5 TPR profiles of Ga(1.9)
Z(52.7) sample

(a) After activation in air for 1hr at 823K.

(b) after TPR the oxidation in air for 1hr at 873K.

3 结论

(1) 吡啶吸附红外光谱中 1458cm⁻¹ 附近的吸收带是低分子烃芳构化反应的 Ga 活性中心与吡啶生成的配位络合物所产生的特征吸收带, 可用来表征 Ga 活性中心;

(2) ZSM-5 沸石的 SiO₂/Al₂O₃ 比是影响 GaZSM-5 沸石中 Ga 活性中心形成的重要因素. SiO₂/Al₂O₃ 比愈高, 焙烧后产生的 Ga 活性中心愈少; 需经还原处理才能产生足够多的活性中心. 当 SiO₂/Al₂O₃ 比足够低时, 未经还原处理即能产生相当多的 Ga 活性中心;

(3) 高价 Ga 与低价 Ga 活性中心都能起丙烷芳构化反应活性中心的作用.

致谢: 本文得到北京中关村地区联合分析中心的资助.

参 考 文 献

- 1 Yakerson V I, Minachev Kh M, et al. *Catalysis Letters*, **1989**, **3**: 339
- 2 Joly J F, Ajot H, Merlen E, et al. *Applied Catalysis A: General*, **1991**, **79**: 249
- 3 Zhang Lingao, Chen Songying, Peng Shaoyi. Extended Abstracts and Program of the 9th International Zeolite Conference, Edited by Higgins J B et al., Butterworth-Heinemann, Rp. 107
- 4 Dooley K M, Chang C, Price G L. *Applied Catalysis A: General*, **1992**, **84**: 17
- 5 Price G L, Kanazirev V. *J. Catal.*, **1990**, **126**: 267
- 6 Meriandean P, Naccache C, *Applied Catalysis*, **1991**, **73**: L13
- 7 Kanazirev V, Piffer R, et al. *J. Mol. Catal.*, **1991**, **69**: L15
- 8 Kanazirev V, Price G L, Kazansky V B, et al. *J. Mol. Catal.*, **1991**, **70**:111
- 9 余励勤, 刘兴云, 李宜文等. 全国第五届催化会议文集. **1990**, C46
- 10 Shpiro E S, Shevchenko D P, et al. *Zeolites*, **1992**, **12**: 670
- 11 袁世斌, 余励勤, 刘兴云, 李宜文, 庞礼等. 催化学报, **1988**, **9**: 25
- 12 刘兴云, 余励勤, 李宜文等. 物理化学学报, **1985**, **1**: 533
- 13 Price G L, Kanazirev V. *J. Mol. Catal.*, **1991**, **66**: 115
- 14 Ward J W. *Zeolite Chemistry and Catalysis* (Ed. Rabo J A.), ACS Washington, 1976. Vol. 1, p.147

Formation and Characterization of Ga Active Site in GaZSM-5 Zeolite

She Liqin Zhu Gaozhong Wen Ruiwu Zhang Changjun Li Xuanwen Liu Xingyun
 (Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

Abstract The process of the formation of the Ga active site in GaZSM-5 zeolite (prepared by impregnation) and the enhancement of the aromatization activity following successive increasing extent of reduction of Ga species were observed by the IR spectra of pyridine adsorption and pulse microreaction system respectively. The results show that absorbance of the band near 1458cm^{-1} can be correlated with the aromatization activity and Ga content of GaZSM-5 zeolite, so it can be assigned to a pyridine complex with Ga active site. The effect of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio on the formation of Ga active site was also studied. It was found that the sample with lower $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio could form more Ga active sites. After measuring the aromatization activity by pulse microreaction and determining the valence state of Ga sites by TPR, the authors suggest that both the high and the low valence Ga active sites can play the role of the active sites in C_3H_8 aromatization.

Keywords: GaZSM-5 zeolite, C_3H_8 aromatization, IR spectra of pyridine adsorption