

文章编号: 1001-3555(2007)04-0300-04

水热和草酸改性对 Y 分子筛结构和酸性的影响

刘百军, 李敏, 冯智

(中国石油大学(北京) CNPC 催化重点实验室, 北京 102249)

摘要: 采用水热与草酸处理相结合的方法对 NaY 分子筛进行了超稳化和脱铝改性, 并利用 XRD、红外、NH₃-TPD 及原位红外技术测试了 Y 型分子筛结构和酸性. 结果表明, 水汽处理温度从 500 °C 提高到 600 °C, Y 型分子筛的晶胞常数 a₀ 从 2.4729 nm 降到 2.4461 nm, 硅铝比从 4.22 提高到 10.35, 相对结晶度从 53.4% 提高到 84.3%. 随着草酸加入量从 0.04 g/g 增加到 0.36 g/g, 总酸量从 0.462 mmol/g 降到 0.315 mmol/g.

关键词: 水热处理; 草酸; Y 分子筛; 改性

中图分类号: O643.32 **文献标识码:** A

Y 型分子筛作为催化剂在石油化工领域得到了广泛地应用, 通过对分子筛的改性可以提高其在某些领域的催化性能^[1]. 就 Y 型分子筛而言, 其改性方法基本上有两种: 一种是利用其硅铝骨架外 Na⁺ 的可交换特性, 将 Na⁺ 交换成其它的阳离子; 另一种方法是通过脱铝或脱铝补铝来提高分子筛硅铝骨架中的硅铝比以提高其催化反应的性能. 关于 Y 型分子筛的改性方法, 前人已做了大量的研究工作, 主要方法有: 高温水热法^[2, 3]、高温气相同晶取代法^[4]、氟硅酸铵液相反反应法^[5]、有机配位反应法^[6]、化学气相沉积法^[7]、酸脱铝法^[8, 9]等. 在上述几种 Y 型分子筛的改性方法中, 只有高温水热法实现了工业化; 高温气相法和氟硅酸铵液相反反应法均由于操作条件过分苛刻, 或改性后分子筛晶格中存在一些无法除去的杂质而影响其工业应用; 有机配位反应及酸脱铝法因反应条件相对缓和, 且改性后样品无明显缺陷, 因而表现出了十分诱人的工业化潜力. 不管以何种方法对 Y 分子筛进行改性, 都是采用单一的方法, 采用两种方法相结合对 Y 分子筛进行改性的研究还未见报道, 故本文采用两种方法相结合——水热超稳化和酸脱铝对 NaY 分子筛进行改性, 研究了改性 Y 分子筛的晶相结构及表面酸性质变化的规律.

1 实验部分

1.1 改性 Y 分子筛的制备

取 5.0 g NaY 分子筛(SiO₂/Al₂O₃为 4.22)置于

100 mL 三口瓶中, 再加入 6.5 g 硫酸铵和 50 mL 的水, 在 100 °C 水浴中加热搅拌 1 h 后, 过滤、洗涤三次, 之后将得到的 Y 分子筛在同样条件下再处理一次, 将滤饼(含水量 40% ~ 60%)置于加盖的坩埚中, 在 500 ~ 650 °C 下自热水汽处理 2 h. 将上述过程再重复一次, 即得到“四交(换)二焙(烧)”的水热超稳化的 Y 分子筛. 将上述超稳化的 Y 分子筛 5 g 放入三口瓶中, 加入浓度为 1 mol/L 的硫酸铵溶液 50 mL, 再加入草酸和草酸铵(质量比为 2:3)的缓冲溶液, 加完后搅拌一定的时间. 反应结束后, 过滤、水洗三次, 滤饼在 120 °C 下干燥 4 h, 600 °C 下焙烧 2 h, 得到水热超稳化-草酸处理的改性 Y 分子筛.

1.2 分子筛的表征

采用日本岛津公司产 XRD-6000 型 X-射线粉末衍射仪测定晶相结构, 测试条件: Cu-Kα 射线(λ = 0.154056 nm)为辐射源, Ni 滤光片, 管压 40 kV, 管流 30 mA, 扫描速度 1°/min, 用文献[9]的方法计算结晶硅含量. 采用德国 Bruker 的 I13 型红外光谱仪测样品的红外光谱, 扫描样品及本底, 扫描波数范围 400 ~ 1 300 cm⁻¹, 分辨率 4 cm⁻¹, 扫描次数 32. 样品的 NH₃-TPD 测试在自制的装置上进行, N₂为载气, 纯 NH₃为吸附气体, TCD 检测.

2 结果与讨论

2.1 水汽处理温度对 Y 型分子筛晶体结构的影响

水汽处理温度对 Y 分子筛的结构有很大的影

收稿日期: 2006-06-28; 修回日期: 2006-09-08.

基金项目: 国家“973”重大基础研究项目(No. 2004CB217805).

作者简介: 刘百军, 男, 生于 1965 年, 博士, 副研.

响. 在交换温度为 100 °C、离子交换时间为 1 h、焙烧时间为 2 h 及分子筛含水量为 40% ~ 60% 的条件

下, 考察了水汽处理温度对 Y 结构的影响. 结果如表 1 所示.

表 1 水汽处理温度对 NaY 改性效果的影响

Table 1 Influence of steam treatment temperature on the structure of zeolite Y

Treatment temperature (°C)	Crystal cell parameters/ a_0 (nm)	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Relative crystallinity (Xc, %)
-	2.4727	4.22	100
500	2.4576	6.65	53.4
550	2.4541	7.54	74.8
600	2.4461	10.35	84.3
650	2.4420	12.54	55.6

由表 1 数据可以看出, 未经离子交换和水汽处理的分子筛其 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 4.22, 随着水汽处理温度的提高, Y 型分子筛的晶胞常数 a_0 逐渐减小, 分子筛骨架的硅铝比逐渐提高, 当温度为 600 °C 时, a_0 为 2.4461 nm, 硅铝比达到了 10.35. 由 a_0 和硅铝比的数据说明, Y 型分子筛发生了明显的脱铝现象, 水汽处理温度越高分子筛的脱铝量越大. 在 500 ~ 600 °C 范围内, Y 型分子筛的相对结晶度随处理温度的升高而增大, 当温度达 600 °C 时, 相对结晶度达到最大值, 这表明在水热条件下, 分子筛骨架上铝即可以在水蒸气的作用脱离骨架, 脱离骨架的铝或未反应的铝和未反应的 Si^{4+} 发生固相反应而生成 Y 型分子筛, 且温度越高, 生成 Y 型分子筛的反应速率越快, 所以, 存在水汽处理温度越高, Y 型分子筛的相对结晶度越高的现象. 进一步提高温度到 650 °C, 这时对 Y 型分子筛存在热破坏的现

象, 故相对结晶度反而下降.

2.2 草酸加入量对 Y 型分子筛晶体结构的影响

分子筛经过四次铵交换和两次水热处理(草酸改性的 USY 分子筛, 均是以水汽处理温度为 600 °C, 水汽处理时间为 2 h, Y 型分子筛含水量为 40% ~ 50% 条件制备的)后, 内部产生了许多非骨架铝, 这些非骨架铝不可避免的要堵塞分子筛的孔道, 导致反应分子扩散性能降低, 活性中心的有效利用率降低, 因此它在分子筛中的含量需要适当控制. 用草酸对水热改性后的分子筛进行处理, 清洗残留在分子筛孔道中的部分非骨架铝, 并利用草酸的酸性, 进一步脱铝以调节分子筛的酸性.

向四交二焙的 Y 型分子筛中加入一定量的草酸-草酸铵溶液, 在 100 °C 下反应 1 h, 考察草酸加入量对 Y 型分子筛结构的影响, 结果如表 2 所示.

由表 2 可以看出, 当草酸加入量小于 0.28 g/

表 2 草酸加入量对 Y 型分子筛结构的影响

Table 3 Influence of amount of oxalic acid on the structure of zeolite Y

Amount of oxalic acid (g/g)	Crystal cell parameters/ a_0 (nm)	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Relative crystallinity/ Xc (%)
0.04	2.4490	9.16	89.8
0.12	2.4488	9.21	89.8
0.20	2.4489	9.20	90.5
0.28	2.4489	9.18	102.8
0.36	2.4462	10.31	86.0

g, 随草酸加入量的增加, Y 型分子筛的晶胞常数 a_0 和硅铝比变化都很小, 表明此时脱除的主要是水热处理过程中形成的无定型铝, 骨架上的铝被脱除的不多, 如果按 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 改变的数值来计算的话, 则被脱除的骨架铝的量不超过 10%. 当加入量为 0.36 g/g 时, Y 分子筛的硅铝比提高较多, 晶胞常数 a_0 也下降许多, 表明此时被脱除的骨架铝较多, 即便如此, 被脱除的骨架铝也只有 20% 左右. 相对

结晶度的变化是随着草酸加入量的增加而变化很小, 只是略有增加.

2.3 草酸加入量对 Y 型分子筛骨架振动的影响

分子筛的骨架振动反应 TO_4 四面体内部或外部联接键的强弱, 对分子筛骨架硅铝比相当灵敏. 由图 1 可知, 在 810 cm^{-1} 附近的峰是 O-T-O 对称伸缩振动峰 $U_s(\text{cm}^{-1})$, 1050 cm^{-1} 附近的峰是 O-T-O 反对称伸缩振动峰 $U_{as}(\text{cm}^{-1})$. 由于 Si-O 的键长

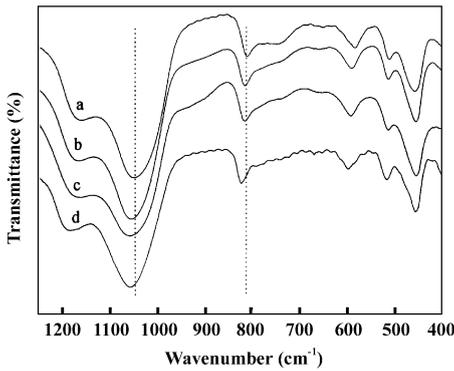


图1 改性分子筛的骨架振动红外光谱

Fig. 1 The framework vibrations IR spectra of modified zeolites Y

Amount of oxilic acid: a) 0.04 g/g, b) 0.20 g/g, c) 0.28 g/g, d) 0.36 g/g

(0.161 nm)比Al-O的键长(0.175 nm)短,又因铝的电负性较小,因而Al-O键的振动频率应比Si-O键的振动频率低,随硅铝比提高,振动频率增大^[10].图1(a)-(d)的振动光谱的振动频率依次向高波数移动,说明Y型分子筛的骨架硅铝比逐渐提高,同时也说明在此过程中确实存在着脱铝补硅的过程.

2.4 草酸加入量对Y型分子筛表面酸性的影响

改性Y分子筛NH₃-TPD测试结果如图2所示.从图2中可以看出,在NH₃-TPD图上有两个NH₃脱附峰,这表明在分子筛样品上存在着两种不同强度

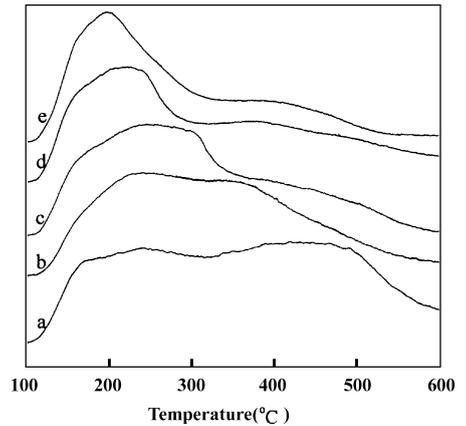


图2 草酸加入量对分子筛酸性的影响

Fig. 2 NH₃-TPD profiles of zeolite Y modified by different amount of oxalic acid

a) 0.04 g/g, b) 0.12 g/g, c) 0.20 g/g, d) 0.28 g/g, e) 0.36 g/g

的酸中心.随着草酸加入量的增加,改性Y型分子筛酸性发生了明显的变化,总酸量和强酸量明显减少,这是由于草酸加入量越多,则非骨架铝被脱除的越多,同时骨架铝也在减少,这两种结果都将导致酸性中心数量减少,因而改性Y型分子筛的酸量减少.

为了进一步考察草酸加入量对Y型分子筛表面酸类型的影响,又采用吡啶-IR法测试了改性Y型分子筛表面的酸性,实验结果见表3.

表3 草酸加入量对Y型分子筛表面酸性的影响

Table 3 Effect of amount of oxalic acid on the surface acidity of zeolite Y

Amount of oxalic acid (g/g)	Amount of acid / mmol · g ⁻¹				
	Weak B	Strong B	Weak L	Strong L	Gross
0.04	0.162	0.119	0.054	0.127	0.462
0.12	0.162	0.105	0.052	0.091	0.410
0.20	0.161	0.088	0.050	0.064	0.363
0.28	0.159	0.086	0.051	0.064	0.360
0.36	0.159	0.074	0.050	0.032	0.315

由表3可以看出,超稳化的Y型分子筛再用草酸处理后,分子筛的弱B酸中心数量变化很小,强B酸中心的数量减小,弱L酸中心数量略有减少,强L酸中心的数量减少得很多,并且总酸量减少,这与NH₃-TPD表征的结论基本一致.其原因是铝的脱出而减少了形成酸性中心的位置,故总酸量减少.从表2的结果看,改性后的Y型分子筛的晶胞常数、硅铝比及相对结晶度变化很小,但酸性测定的结果表明草酸加入量不同导致Y型分子筛的酸

性和酸量差别很大,究其原因,可能是在草酸脱铝的过程中,骨架铝和非骨架铝是同时被脱除的,而草酸的加入量越多,被脱除的非骨架铝越多,在草酸的加入量为0.04~0.28 g/g范围内,骨架铝的脱除不因草酸加入量的改变而改变.酸性和酸量的贡献即有骨架铝,也有非骨架铝,故随草酸加入量的增加,被脱除的非骨架铝的量增加,Y型分子筛的总酸量和强酸的酸量都下降.由于Y型分子筛主要是作为酸性催化剂用于催化裂化、加氢裂化等过

程, 因此酸类型和酸量的改变对 Y 型分子筛的催化性能将产生较大的影响.

3 结 论

3.1 水汽处理温度对 Y 型分子筛的晶胞常数、硅铝比及相对结晶度都有很大的影响, 水汽处理温度越高, 晶胞常数越小, 硅铝比越大, 而相对结晶度在 600 °C 时出现极值.

3.2 草酸的脱铝作用主要是脱除非骨架铝, 骨架铝被脱除的很少, 随草酸加入量的增加, 被脱除的非骨架铝越来越多, 则 Y 型分子筛的强酸和总酸量降低. 通过草酸脱铝可以调节 Y 型分子筛的酸量以适应不同反应的需要.

参考文献:

[1] Dong Song-tao (董松涛), Li Xuan-wen (李宣文), Li Da-dong (李大东). *Acta. Phys. Chem. Sin.* (物理化学学报)[J], 2002, **18**(3): 201 ~ 206

[2] Salman N, Rüscher C H, Buhl J-Chr, *et al.* *Micropo Mesopor Materials*[J], 2006, **90**(1 ~ 3): 339 ~ 346

[3] Huang Yao (黄 曜), Zhu Chong-ye (朱崇业), Li Quan-zhi (李全芝), *et al.* *J. Mol. Catal. (China)*. (分子催化)[J], 1993, **7**(5): 347 ~ 353

[4] Hey M J, Nock A, Rudham R. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* [J], 1986, **82**: 2 817 ~ 2 830

[5] Kowalak S, Szymkowiak E, Laniecki M. *J. Fluorine. Chem.* [J], 1999, **93**(2): 175 ~ 180

[6] Ding R G, Qian L, Yan Z F. *J. Mol. Catal. (China)* [J], 1997, **11**(3): 163 ~ 164

[7] Kim J H, Ikoma Y, Niwa M. *Micropor Mesopor Materials* [J], 1999, **32**(1 ~ 2): 37 ~ 44

[8] He Jing (何 静), Li Xuan-wen (李宣文), Liu Xing-yun (刘兴云), *et al.* *Acta. Phys. Chem. Sin.* (物理化学学报)[J], 1997, **13**(6): 554 ~ 559

[9] Li X M, Yan Z F. *Catal. Today*[J], 2001, **68**(1 ~ 3): 145 ~ 154

[10] Xu Ru-ren (徐如人), Pang Wen-qin (庞文琴), Tu Kun-gang (屠昆岗), *et al.* *Structure and Synthesis of Zeolite (沸石分子筛的结构与合成)* [M]. Jilin Univ. Press (吉林大学出版社), 1987, 91 ~ 96

Effects of Hydrothermal and Oxalic Acid Treatment on the Structure and Acidity of Y-Type Zeolite

LIU Bai-jun, LI Min, FENG Zhi

(The Key Laboratory of Catalysis, China National Petroleum Corporation, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: Ultra-stabilization and dealumination of Y zeolites were carried out with the combination of hydrothermal treatment and oxalic acid. The structure and acidity of the zeolites before and after modification were characterized by XRD, FT-IR, NH₃-TPD, and IR spectroscopy of pyridine adsorption. The crystal cell parameter decreased from 2.4729 to 2.4416 nm, the SiO₂/Al₂O₃ ratio increased from 4.22 to 10.35, and the relative crystallinity increased from 53.4% to 84.3%, respectively, with an increase of the steam temperature from 500 to 600 °C. The total acid amount decreased from 0.462 to 0.315 mmol/g with an increase in the addition of oxalic acid from 0.04 to 0.36 g/g.

Key words: Hydrothermal treatment; Oxalic acid; Zeolite Y; Modification