

文章编号: 1001-3555(2019)03-0209-10

# 水汽和空气焙烧制备 LaY 沸石的 SiCl<sub>4</sub> 气相超稳研究

张德奇<sup>1,3,4</sup>, 郭巧霞<sup>1,3,4\*</sup>, 刘星煜<sup>2,3,4</sup>, 孙华阳<sup>1,3,4</sup>, 赵红娟<sup>5</sup>, 刘宏海<sup>5</sup>, 王宝杰<sup>5</sup>,  
高雄厚<sup>5</sup>, 申宝剑<sup>2,3,4\*</sup>

(1. 中国石油大学(北京)理学院, 北京 102249; 2. 中国石油大学(北京)化学工程与环境学院, 北京 102249;  
3. 重质油国家重点实验室, 北京 102249; 4. CNPC 催化重点实验室, 北京 102249;  
5. 中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院, 北京 102206)

**摘要:** 为了考察不同焙烧条件制备的 LaY 沸石在 SiCl<sub>4</sub> 气相超稳后性能的差异, 采用离子交换和氨水沉淀相结合的方法将 La 离子负载到 NaY 沸石上, 经水蒸汽焙烧或空气焙烧得到不同 La 负载量的 LaYS 和 LaYB 沸石, 再经过 SiCl<sub>4</sub> 气相超稳改性得到 DLaYS 和 DLaYB 沸石. XRD 数据表明水蒸汽焙烧能使沸石发生更为明显的骨架脱铝; 不同 La 负载量的 LaY 沸石经 SiCl<sub>4</sub> 气相超稳改性都能顺利实现晶胞收缩. XRF 数据表明气相超稳和洗涤过程伴随着稀土 La 的大量流失, DLaYB 沸石中的 La 流失量相对较小. NH<sub>3</sub>-TPD 和 Py-IR 数据表明 La 负载量相同时, DLaYS 沸石的总酸量少于 DLaYB 沸石的总酸量. 固定流化床重油催化裂化评价结果显示, 与参比催化剂相比, DLaYS 催化剂和 DLaYB 催化剂都具有汽油收率高、柴油收率低, 及总轻质油收率高的特点. La 负载量相同时, DLaYS 催化剂的汽油收率低于 DLaYB 催化剂.

**关键词:** LaY 沸石; 焙烧条件; SiCl<sub>4</sub> 气相超稳; 催化性能

**中图分类号:** O643.3 **文献标志码:** A

Y 型沸石作为流化催化裂化(FCC)催化剂的活性组分长期受科研工作者的青睐. 合成的 NaY 沸石不能直接作为催化剂的活性组分, 经稀土离子和铵离子交换改性得到的 REY 沸石能提高 Y 型沸石的稳定性、调节酸性质, 从而改善催化性能<sup>[1-2]</sup>. 稀土种类对 Y 型沸石的催化性能影响甚大, 而经 La 交换的 Y 型沸石的催化性能有着明显的优势<sup>[3]</sup>. 此外, 离子交换后的焙烧条件也是影响 REY 沸石催化性能的重要因素<sup>[4-14]</sup>.

除离子交换改性外, 提高硅铝比(SiO<sub>2</sub>与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的摩尔比)是另一种调变 Y 型沸石催化性能的重要方法. 长期以来工业上普遍采用铵离子交换与水蒸汽焙烧相结合的方法提高 Y 型沸石的硅铝比. 自 1980 年首次报道<sup>[15]</sup> NaY 沸石与气相 SiCl<sub>4</sub> 反应得到的高硅铝比 Y 型沸石以来, 国内外逐渐出现了 NaY 沸石经 SiCl<sub>4</sub> 气相超稳化得到高硅 Y 型沸石的研究<sup>[16-22]</sup>, 并将此方法推广到 REY 沸石与 SiCl<sub>4</sub> 气相超稳化反应的研究与应用<sup>[23-25]</sup>.

尽管如此, NaY 沸石与 La 离子交换后由不同焙烧条件制备得到的 LaY 沸石经 SiCl<sub>4</sub> 气相超稳改性后, 其性质与性能有何异同? 还未见相关研究报告. 因此, 我们采用两种不同焙烧条件(水蒸汽焙烧和空气焙烧)得到不同的 LaY 沸石, 而后不同的 LaY 沸石经 SiCl<sub>4</sub> 气相超稳改性得到不同的 DLaY 沸石, 研究了不同的 DLaY 沸石性质与性能的差异.

## 1 实验部分

### 1.1 LaY 沸石的制备

称取一定质量的 NaY 沸石(中国石油兰州石化公司催化剂厂)、质量为 NaY 沸石质量的 4%(重量百分数)的氯化镧七水合物(以 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 计, 山东西亚化学有限公司, AR), 与 5 倍于 NaY 沸石质量的去离子水, 参照专利 CN 1733362A<sup>[26]</sup> 将 NaY-H<sub>2</sub>O-LaCl<sub>3</sub> 三元混合体系在 60 °C 水浴下交换 1 h, 体系 pH=3.5; 氨水调节体系 pH=9.5, 搅拌 5 min, 抽滤, 干燥; 得到的样品记为 LaNaY4(4 表示 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负

收稿日期: 2019-05-13; 修回日期: 2019-06-23.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号:U1462202,21776304)资助, 中国石油科技项目(Supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No.: U1462202, 21776304), Scientific and Technical Project of Petro China).

作者简介: 张德奇(1993-), 男, 硕士生.(Zhang Deqi (1993-), male, postgraduate student).

\* 通讯联系人, E-mail:qxguo@cup.edu.cn; E-mail:baojian@cup.edu.cn.

载量为 NaY 沸石的 4% (重量百分数), 以下各样品中的数字意义皆相同). 以相同的方法制备出  $\text{La}_2\text{O}_3$  负载量为 NaY 沸石的 15% (重量百分数) 的样品, 记为 LaNaY15;

分别称取适量的 LaNaY4 和 LaNaY15 在 600 °C 条件下、100% 水蒸汽焙烧 1.5 h, 焙烧后的样品分别记为 LaYS4、LaYS15;

分别称取适量的 LaNaY4 和 LaNaY15 在 600 °C 条件下、空气焙烧 1.5 h, 焙烧后的样品分别记为 LaYB4、LaYB15.

## 1.2 参比样品及 DLaY 沸石的制备

分别称取干基质量为 100 g 的 LaYS4 和 LaYS15, 通过“两交两焙”得到参比样品, 分别记为 2J2B4、2J2B15. 铵交换温度为 90 °C, 时间为 1 h, 试剂为氯化铵; 焙烧温度为 550 °C, 时间为 2 h.

称取干基质量为 100 g 的 LaYS 沸石或 LaYB 沸石在 550 °C 的条件下焙烧脱水 1 h, 降温至 410 °C 保持恒温, 通入高纯氮气携带的  $\text{SiCl}_4$  (阿拉丁试剂有限公司, 99.5%) 蒸汽,  $\text{SiCl}_4$  总质量为 25 g, 反应时间为 1 h; 反应结束后继续通入高纯氮气吹扫 1 h, 降温后取出产物. 洗涤, 抽滤, 干燥后的产物分别记为 DLaYS4、DLaYB4、DLaYS15、DLaYB15.

## 1.3 含 DLaY 活性组分微球 FCC 催化剂的制备

以沸石为 35%、铝溶胶为 15%、高岭土为 50% 的干基质量和一定量的去离子水将 2J2B4、2J2B15、DLaYS4、DLaYB4、DLaYS15、DLaYB15 分别喷雾成型. 将成型后的微球在 800 °C、100% 水蒸汽老化处理 4 h, 制成待测催化剂, 分别记为 2J2B4cat、2J2B15cat、DLaYS4cat、DLaYB4cat、DLaYS15cat、DLaYB15cat.

## 1.4 沸石的表征

采用型号为 PANalytical X'PERT POWER 的 X 射线粉末衍射仪获得样品相对结晶度、晶胞常数和骨架硅铝比,  $\text{CuK}\alpha$ , 工作电压为 40 kV, 工作电流为 40 mA. 相对结晶度扫描范围为  $5^\circ \sim 50^\circ$ , 扫描速率为  $2^\circ/\text{min}$ . 骨架硅铝比扫描范围为  $28^\circ \sim 32^\circ$ , 扫描速率为  $0.5^\circ/\text{min}$ .

采用 Panalytical Axios Max 型 X 荧光光谱仪 (XRF) 分析样品的化学元素组成.

采用美国麦克仪器公司 TriStar II 3020 物理吸附仪, 以  $\text{N}_2$  为探针分子在  $-196^\circ\text{C}$  下测定样品的织构性质.

采用美国麦克仪器公司 2920 型化学吸附仪,

以  $\text{NH}_3$  作为探针分子, 采集  $100 \sim 600^\circ\text{C}$  的脱附信号 ( $\text{NH}_3$ -TPD), 表征样品的酸性.

采用美国 Thermo Fisher 公司 Nicolet IS10 型傅里叶变换红外光谱分析仪, 采集沸石的红外光谱, 采集范围为  $3400 \sim 3800\text{ cm}^{-1}$ , 扫描次数为 32, 分辨率为  $4\text{ cm}^{-1}$ ; 以吡啶作为探针分子, 获得沸石脱附吡啶后的红外光谱, 用 EMEIS 推导的公式计算沸石的酸量, 采集范围为  $1300 \sim 4000\text{ cm}^{-1}$ , 扫描次数为 32, 分辨率为  $4\text{ cm}^{-1}$ .

## 1.5 催化裂化反应评价

采用大连工业催化裂化原料油 (VGO) 在美国 KTI 技术公司设计生产的 ACE 固定流化床催化裂化评价装置进行评价. 原料油的进料速率为  $1.5\text{ g}/\text{min}$ , 进料为 1.5 g, 剂油质量比为 6.0, 反应温度为  $530^\circ\text{C}$ . 反应 75 s 完成, 获得气相及液相产物后, 以 Agilent6890 色谱分析其整体产物组成.

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的物相结构分析

各沸石样品的物相结构如表 1 所示. LaNaY4 和 LaNaY15 的相对结晶度低于 NaY 原粉, 且 LaNaY15

表 1 Y 型沸石的相对结晶度、硅铝比、晶胞常数

Table 1 Relative crystallinity, silica alumina ratio, cell parameter of Y zeolites

Sample	Relative crystallinity/%	SAR (XRD)	Cell parameter/ $\text{\AA}$
NaY	97	5.1	24.66
LaNaY4	79	5.1	24.66
LaYS4	76	5.5	24.64
LaYB4	75	5.2	24.66
2J2B4	67	5.8	24.62
DLaYS4	83	11.9	24.43
DLaYB4	86	11.3	24.44
LaNaY15	69	5.1	24.66
2J2B15	64	6.1	24.60
LaYS15	55	5.5	24.64
LaYB15	52	5.2	24.66
DLaYS15	74	10.8	24.45
DLaYB15	62	10.3	24.46

SAR(XRD): Silica alumina ratio characterized by XRD, which is the framework silica alumina ratio of zeolite.

的相对结晶度低于 LaNaY4。原因是 La 元素吸收了部分 X 射线导致衍射强度减小，由特征衍射峰面积计算得到样品的相对结晶度因此降低。由于水蒸汽焙烧和空气焙烧都导致骨架脱铝，LaYS4、LaYB4、LaYS15、LaYB15 的相对结晶度再次略有降低。DLaYS4、DLaYB4、DLaYS15、DLaYB15 的相对结晶度比 LaYS4、LaYB4、LaYS15、LaYB15 有所升高。原因之一是气相超稳反应和后续的洗涤步骤导致部分 La 元素被脱除(元素分析数据见表2)导致 La 元素对 X 射线的吸收作用减弱；原因之二是水蒸汽焙烧和空气焙烧过程中因脱铝产生的骨架结构缺陷被 SiCl<sub>4</sub> 不同程度地填补修复，致使沸石结构规整性变好。

不同条件焙烧后，样品的骨架硅铝比的大小关系为 LaYS4>LaYB4，LaYS15>LaYB15。原因是和空气焙烧相比，水蒸汽焙烧能使沸石发生更为明显的骨架脱铝。SiCl<sub>4</sub> 气相超稳后沸石的骨架硅铝比大小关系为 DLaYS4>DLaYB4，DLaYS15>DLaYB15。原因有二：其一，LaYS4 和 LaYS15 的骨架硅铝比分别

大于 LaYB4 和 LaYB15 的骨架硅铝比，即制备原料的硅铝比较高；其二，水蒸汽焙烧得到的 LaYS4 和 LaYS15 骨架缺陷较多(表3所列织构数据中，与 LaYB4 和 LaYB15 相比，LaYS4 和 LaYS15 的介孔体积较大)，使得 SiCl<sub>4</sub> 在沸石晶内扩散快捷，易于发生脱铝补硅反应，骨架硅铝比提升得更高。此外，沸石的骨架硅铝比 DLaYS4>DLaYS15，DLaYB4>DLaYB15。可能的原因有二：其一，稀土元素对沸石骨架具有支撑作用，且含量越高，支撑作用越大，高稀土含量的样品在 SiCl<sub>4</sub> 气相超稳改性后，晶胞收缩受到抑制，故晶胞常数较大，由 Breck-Flanigen 公式计算得到的骨架硅铝比偏小；其二，La 离子能够稳定骨架，抑制脱铝，且含量越多，作用越强。

图1是样品的 XRD 谱图。由图1可知，经改性得到的12个样品均未出现新的特征衍射峰，各样品均保持了 Y 型沸石的结构特征。

将图1局部放大，得到图2。已有的研究结果<sup>[1,7-8,25-28]</sup>表明水蒸汽焙烧和空气焙烧能使 RE 离

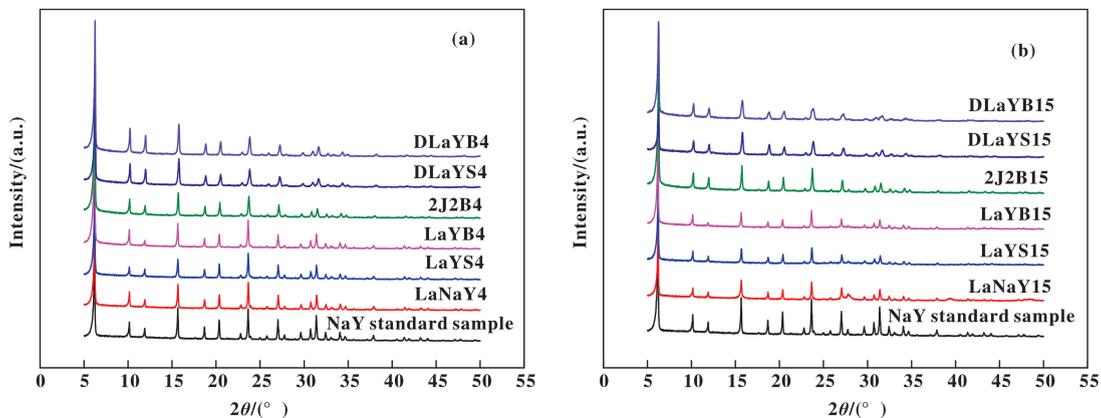


图1 LaNaY4 系列(a)和 LaNaY15 系列(b)样品的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of LaNaY4 series (a) and LaNaY15 series (b) zeolites

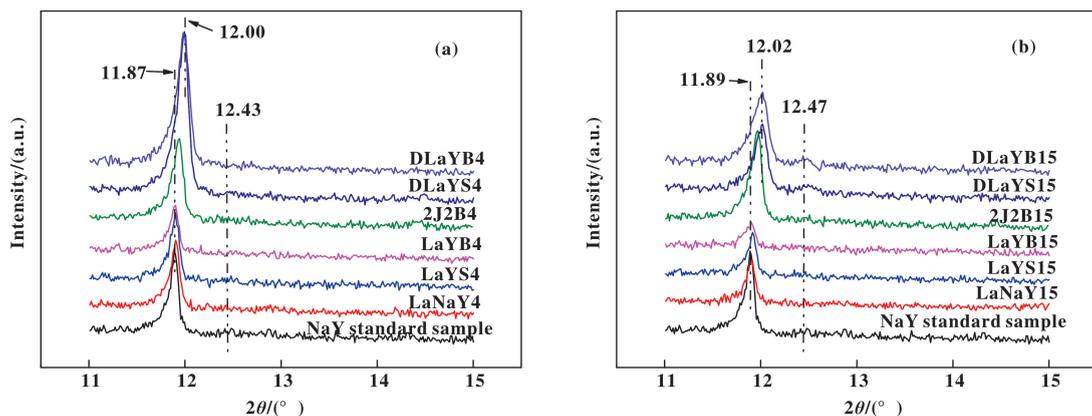


图2 LaNaY4 系列(a)和 LaNaY15 系列(b)样品 11°-15° 的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of 11°-15° of LaNaY4 series (a) and LaNaY15 series (b) zeolites

子会从超笼内迁移至方钠石笼. 衍射峰强度之比  $I_{11.87^\circ \pm 0.07^\circ} / I_{12.43^\circ \pm 0.07^\circ}$  越大, 方钠石笼中 RE 元素的相对含量越多. 由图 2 可知, LaNaY4、LaNaY15、LaYS4、LaYB4、2J2B4、LaYS15、LaYB15、2J2B15 都没有在  $2\theta$  角  $12.43^\circ \pm 0.07^\circ$  出现衍射峰, 超笼中几乎没有 La 离子. 在水蒸汽焙烧和空气焙烧中, 是否所有的 La 离子都从超笼迁移至方钠石笼? 在 3.4 节根据相关数据进一步讨论. DLaYS15 和 DLaYB15 在  $2\theta$  角  $12.47^\circ$  出现了衍射峰, 则有 La 离子定位于超笼. DLaYS4 和 DLaYB4 没有在  $2\theta$  角  $12.43^\circ \pm 0.07^\circ$  出现衍射峰, 说明超笼内几乎没有 La 离子. 结合表 2 相关数据, 高 La 负载量的 LaY 沸石在  $\text{SiCl}_4$  气相超稳过程中, 方钠石笼内的 La 离子发生了迁移, 一部分迁移的 La 离子定位于超笼, 一部分 La 离子已流失; 低 La 负载量的 LaY 沸石在气相超稳过程中, 绝大多数发生迁移的 La 离子已流失.

## 2.2 样品的化学元素组成

样品的化学元素组成如表 2 所示. 经过不同条件的焙烧, LaYS4 和 LaYB4, LaYS15 和 LaYB15 相比于 LaNaY4 和 LaNaY15, 其稀土含量都略有减少.

表 2 Y 型沸石的 XRF 元素分析

Table 2 Chemical composition of Y zeolites obtained by XRF analysis

Sample	Na <sub>2</sub> O /(wt%)	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /(wt%)	SAR (XRF)
NaY	13.75	-	5.5
LaNaY4	10.02	3.92	5.5
LaYS4	10.18	3.40	5.5
LaYB4	10.30	3.44	5.5
2J2B4	1.20	3.63	6.2
DLaYS4	1.95	2.04	9.1
DLaYB4	1.95	2.41	8.3
LaNaY15	6.97	14.40	5.5
LaYS15	7.26	13.08	5.4
LaYB15	7.19	13.71	5.4
2J2B15	0.47	6.18	5.6
DLaYS15	1.56	7.03	7.3
DLaYB15	1.42	7.14	7.7

SAR(XRF): Silica alumina ratio characterized by XRF, which is the bulk silica alumina ratio of zeolite.

LaYS 和 LaYB 沸石经  $\text{SiCl}_4$  气相超稳反应得到 DLaYS 和 DLaYB 沸石, 其体相硅铝比提高,  $\text{Na}_2\text{O}$  含量显著降低, 相当比例的 La 离子也随之流失. 与 LaNaY4 相比, DLaYS4 的  $\text{La}_2\text{O}_3$  负载量相对下降了 47.96%; DLaYB4 的  $\text{La}_2\text{O}_3$  负载量相对下降了 38.52%. 与 LaNaY15 相比, DLaYS15 的  $\text{La}_2\text{O}_3$  负载量相对下降了 51.18%; DLaYB15 的  $\text{La}_2\text{O}_3$  负载量相对下降了 50.42%. 这说明 LaYS 沸石和 LaYB 沸石经  $\text{SiCl}_4$  气相超稳处理, 在后续洗涤步骤中都会导致大量 La 离子流失. La 负载量相同时, DLaYB 沸石的 La 流失量比 DLaYS 沸石的 La 流失量小. 经过“两交两焙”得到的 2J2B4 和 2J2B15 也发生大量 La 离子流失现象. 比较表 1 中的骨架硅铝比和表 2 中的体相硅铝比, 二者在数值上略有差异. DLaYS4、DLaYB4、DLaYS15、DLaYB15 的体相硅铝比均小于各自的骨架硅铝比, 这是因为气相超稳处理后的 Y 型沸石, 经去离子水洗涤后孔道内仍残留了一定量的非骨架铝(3.3 节 OH-IR 表征可佐证非骨架铝的存在).

## 2.3 样品的羟基归属

样品的 OH-IR 光谱如图 3 所示. 各样品的羟基吸收峰中,  $3744\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰归属为沸石的终端 Si-OH, 无酸性<sup>[28]</sup>;  $3737\text{ cm}^{-1}$  的肩峰归属为沸石脱铝缺陷位的终端 Si-OH<sup>[29]</sup>;  $3692\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰归属六配位非骨架铝的 Al-OH<sup>[30]</sup>,  $3680\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰归属为骨架脱铝后生成了非骨架的 Al-OH<sup>[29]</sup>;  $3645\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰归属为超笼内具有酸性的桥羟基, 且能与碱性分子进行离子交换反应<sup>[31-32]</sup>;  $3627\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰亦为超笼内的酸性桥羟基<sup>[33]</sup>;  $3613\text{ cm}^{-1}$  亦归属为超笼内的桥羟基<sup>[34]</sup>,  $3560\text{ cm}^{-1}$  附近归属为方钠石笼或六方柱笼内显弱酸性的羟基,  $3530\sim 3550\text{ cm}^{-1}$  归属为定位于方钠石笼中的 La-OH<sup>[28,35-36]</sup>.

LaNaY4 和 LaNaY15 两个样品仅有 3 种羟基. LaNaY15 各羟基吸收峰的峰面积均大于 LaNaY4 相对应的吸收峰的峰面积, 尤其是  $3645\sim 3647\text{ cm}^{-1}$  和  $3557\sim 3560\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰. 原因是 LaNaY15 中有更多的 La 离子交换进入沸石的体相内, 对水的极化作用更强, 导致数量更多的酸性羟基出现.

LaYS4、LaYS15、LaYB4、LaYB15 均出现了 4 个羟基吸收峰.  $3692\text{ cm}^{-1}$  出现的羟基吸收峰是空气焙烧或水蒸汽焙烧过程中生成的非骨架铝的 Al-OH. La 负载量相同时, 吸收峰的面积表现为 LaYS >

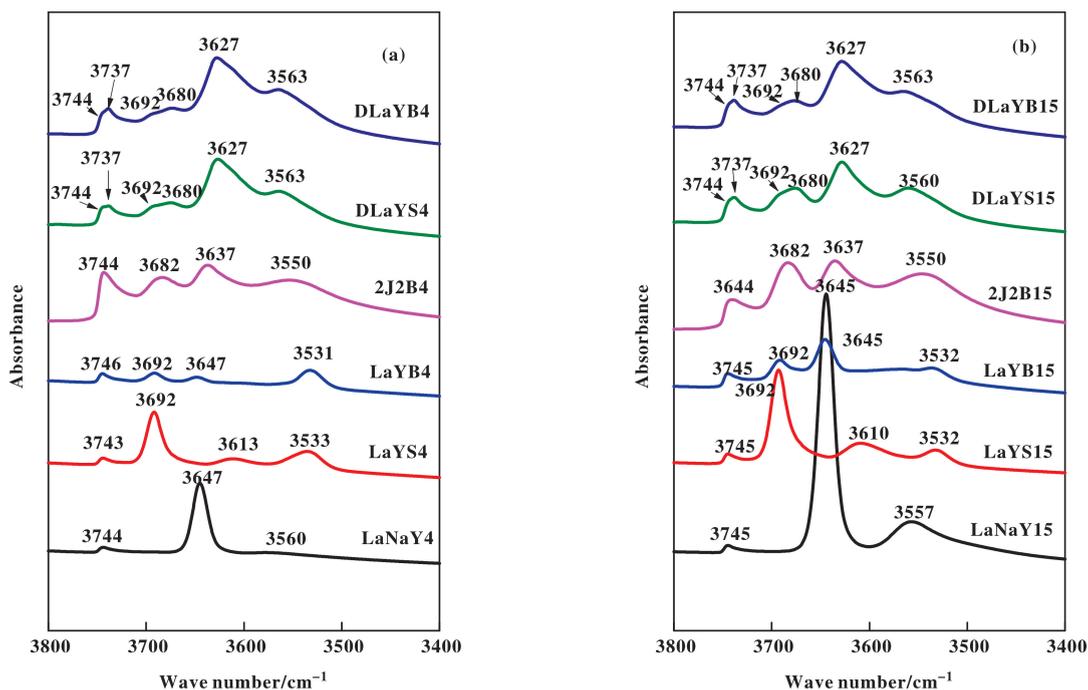


图3 LaNaY4系列(a)和LaNaY15(b)系列样品的OH-IR谱图

Fig.3 OH-IR spectra of LaNaY4 series (a) and LaNaY15 series (b) zeolites

LaYB. 原因是与空气焙烧相比,水蒸汽焙烧能导致更为明显的骨架脱铝。LaYS4和LaYS15在 $3645\text{ cm}^{-1}$ 附近的羟基峰消失,在 $3610\sim 3613\text{ cm}^{-1}$ 处出现了一个新的吸收峰,该羟基也是一种酸性羟基;而LaYB4和LaYB15在 $3645\text{ cm}^{-1}$ 附近的羟基峰依然存在,这是不同焙烧条件导致沸石酸性羟基的差异。

LaYS4、LaYS15、LaYB4、LaYB15在 $3531\sim 3533\text{ cm}^{-1}$ 处均有吸收峰,而DLaYS4、DLaYS15、DLaYB4、DLaYB15在 $3531\sim 3533\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰均消失,在 $3560\text{ cm}^{-1}$ 附近出现了一个不对称的宽峰,原因是沸石经 $\text{SiCl}_4$ 气相超稳处理发生了硅铝同晶置换反应后,骨架硅铝组成改变导致方钠石笼内La-OH的化学环境发生了较大改变,同时也与方钠石笼内La-OH的减少有关。结合XRD谱图和XRF元素分析数据,进一步说明方钠石笼内的La离子在气相超稳过程发生了向超笼和分子筛体外的迁移。气相超稳过程中,补硅不及时能导致沸石出现脱铝缺陷位,因此DLaYS4、DLaYS15、DLaYB4、DLaYB15在 $3737\text{ cm}^{-1}$ 出现了一个肩峰,该峰对应于沸石脱铝缺陷位上的终端Si-OH。此外,3645和 $3613\text{ cm}^{-1}$ 附近的羟基吸收峰都消失,而在 $3627\text{ cm}^{-1}$ 处出现了一个新的酸性羟基吸收峰,这一现象

应与La离子所处环境中骨架硅铝比的变化有关。

## 2.4 样品的织构性质

样品的织构性质如表3所示。与NaY沸石相比,LaYS沸石和LaYB沸石的织构性质有所变化。原因之一是水蒸汽焙烧或空气焙烧后,沸石发生骨架脱铝,晶胞收缩,导致孔体积和比表面积减小。原因之二是非骨架铝和水合La离子导致了堵孔效应。

众所周知, $\text{N}_2$ 分子(动力学直径 $0.364\text{ nm}$ )不能进入Y型沸石的方钠石笼(六元环孔径 $0.23\text{ nm}$ ),以 $\text{N}_2$ 为探针分子所测为沸石超笼的比表面积和晶粒外比表面积。假设水蒸汽焙烧或空气焙烧使超笼内的La离子全部迁移至方钠石笼,则LaYS或LaYB的总比表面积( $S_{\text{BET}}$ )数值应与NaY沸石相同。实测的数据与理论假设存在出入。因此,可以说明LaNaY沸石经水蒸汽焙烧或空气焙烧后,仍有少量La离子滞留在超笼内,因量少而并不能被XRD表征检测到这一现象。

Trigueiro等<sup>[37]</sup>认为,Y型沸石超笼内的水合稀土离子与非骨架铝因占据一定空间导致堵孔效应,沸石的比表面积因此减小。且随着稀土负载量的增加,堵孔效应逐渐明显。水蒸汽焙烧和空气焙烧后,滞留在超笼内的水合La离子与非骨架铝共同导致了堵孔效应,总孔体积( $V_{\text{total}}$ )和总比表面积( $S_{\text{BET}}$ )

表 3 Y 型沸石的织构性质  
Table 3 Texture properties of Y zeolites

Sample	$S_{\text{BET}}/$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$S_{\text{micro}}/$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$S_{\text{external}}/$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{total}}/$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{micro}}/$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{meso}}/$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
NaY	760	714	46	0.391	0.349	0.042
LaNaY4	728	687	41	0.371	0.336	0.035
LaYS4	678	642	36	0.349	0.314	0.035
LaYB4	717	678	38	0.364	0.332	0.033
2J2B4	746	677	70	0.384	0.332	0.052
DLaYS4	652	612	40	0.335	0.299	0.036
DLaYB4	663	617	45	0.342	0.303	0.039
LaNaY15	648	609	39	0.337	0.298	0.039
LaYS15	581	543	38	0.316	0.266	0.050
LaYB15	619	583	36	0.323	0.285	0.038
2J2B15	823	773	49	0.443	0.380	0.063
DLaYS15	611	557	54	0.329	0.272	0.057
DLaYB15	625	580	45	0.333	0.284	0.049

减小. 对比相同 La 负载量的 LaYS 和 LaYB 沸石, 水蒸汽焙烧产生的非骨架铝更多, 因此堵孔效应更加明显.

在气相超稳处理过程中, 沸石发生硅铝同晶置换反应, 晶胞收缩, 导致  $V_{\text{total}}$  和  $S_{\text{BET}}$  减小; 然而, 气相超稳及后续洗涤过程导致大量的骨架铝、Na 离子和 La 离子被脱除. 这些离子的脱除能够减缓堵孔效应, 导致  $V_{\text{total}}$  和  $S_{\text{BET}}$  增大. 因此, 较之于气相超稳处理前, 气相超稳处理后沸石的织构性质变化情况由晶胞收缩和阳离子脱除综合决定. 由表 3 中的数据可知, 低 La 含量的 LaYS 和 LaYB 沸石经气相超稳处理后, 由于晶胞收缩是主要的影响因素, 其  $V_{\text{total}}$  和  $S_{\text{BET}}$  进一步减小; 高 La 含量的 LaYS 和 LaYB 沸石经气相超稳处理后, 由于够减缓堵孔效应是主要的影响因素, 其  $V_{\text{total}}$  和  $S_{\text{BET}}$  略有增大.

## 2.5 样品的酸性性质表征

样品的  $\text{NH}_3$ -TPD 曲线如图 4 所示.

采用 origin8.5 作图软件对 DLaYS4、DLaYB4、DLaYS15、DLaYB15 进行分峰拟合, 计算其脱附峰面积, 表 4 为计算结果. 以脱附峰面积的大小关系定性描述沸石酸量的相对多少, 则无论是总酸量还是中强酸量, 其大小关系都为  $\text{DLaYB4} > \text{DLaYS4}$ ,

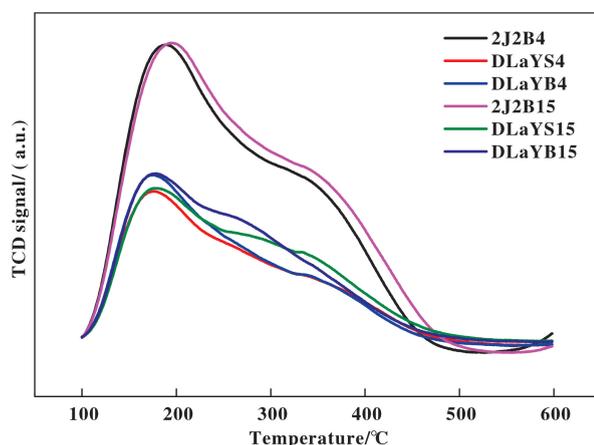


图 4 DLaY 沸石的  $\text{NH}_3$ -TPD 曲线

Fig.4  $\text{NH}_3$ -TPD curves of DLaY zeolites

$\text{DLaYB15} > \text{DLaYS15}$ . 即 La 离子负载量相同时, 由空气焙烧得到的 LaYB 沸石经  $\text{SiCl}_4$  气相超稳处理后得到 DLaYB 沸石的总酸量和强酸量较多.

采用 Py-IR 表征得到样品的 B 酸和 L 酸的酸量, 结果如表 5 所示. 无论是总 B 酸量(200 °C 时的 B 酸量)还是中强 B 酸量(350 °C 的 B 酸量), 两种 La 负载量的沸石酸量大小关系都表现为  $\text{DLaYB4} > \text{DLaYS4}$ ,  $\text{DLaYB15} > \text{DLaYS15}$ .

表 4 DL<sub>a</sub>Y 沸石 NH<sub>3</sub>-TPD 曲线的脱附峰面积Table 4 Area of desorption peaks of NH<sub>3</sub>-TPD curves of DL<sub>a</sub>Y zeolite

Sample	Area of weak acid	Area of strong acid	Area of total acid	Variance (R <sup>2</sup> )
DL <sub>a</sub> YS4	3.90	7.78	11.68	0.9890
DL <sub>a</sub> YB4	4.32	7.88	12.20	0.9887
DL <sub>a</sub> YS15	4.24	7.79	12.03	0.9881
DL <sub>a</sub> YB15	2.95	9.71	12.66	0.9901

表 5 DL<sub>a</sub>Y 沸石的 Py-IR 数据Table 5 Py-IR data of DL<sub>a</sub>Y zeolites

Sample	Acid content(200 °C)/(mmol · g <sup>-1</sup> )				Acid content(350 °C)/(mmol · g <sup>-1</sup> )			
	B	L	Total	B/L	B	L	Total	B/L
2J2B4	0.419	0.185	0.604	2.27	0.133	0.144	0.276	0.92
DL <sub>a</sub> YS4	0.390	0.128	0.518	3.05	0.168	0.080	0.248	2.11
DL <sub>a</sub> YB4	0.437	0.214	0.651	2.05	0.205	0.166	0.372	1.24
2J2B15	0.452	0.201	0.653	2.25	0.150	0.158	0.308	0.95
DL <sub>a</sub> YS15	0.388	0.178	0.565	2.18	0.146	0.118	0.264	1.24
DL <sub>a</sub> YB15	0.441	0.195	0.635	2.27	0.274	0.171	0.445	1.60

比较中强酸与总酸中的 B 酸与 L 酸的比例, DL<sub>a</sub>YS4、DL<sub>a</sub>YB4、DL<sub>a</sub>YS15、DL<sub>a</sub>YB15 的 B/L 值都大于 1, 即 B 酸所占比例大于 L 酸. 而 2J2B4 和 2J2B15 的总酸量中 B 酸所占比例大于 L 酸, 强酸量中 B 酸所占比例小于 L 酸.

与 NH<sub>3</sub>-TPD 表征结果相同, 无论是总酸量(200 °C 时的 Total) 还是总强酸量(350 °C 时的 Total), 都表现为 DL<sub>a</sub>YB > DL<sub>a</sub>YS, 即由空气焙烧得到

的 LaYB 沸石经 SiCl<sub>4</sub> 气相超稳处理后得到 DL<sub>a</sub>YB 沸石的总酸量和强酸量较多. 原因是相同 La 负载量的两种 Y 型沸石气相超稳改性后, DL<sub>a</sub>YB 沸石的硅铝比略低, 而 La 负载量略高.

## 2.6 催化裂化反应评价

采用工业催化裂化原料油作为反应原料, 在 ACE 固定流化床评价装置中进行反应评价, 各催化剂的产物分布如表 6 所示.

表 6 VGO 催化裂化产物分布

Table 6 Catalytic cracking product distribution of VGO

Product/wt%	2J2B4 cat	DL <sub>a</sub> YS4 cat	DL <sub>a</sub> YB4 cat	2J2B15 cat	DL <sub>a</sub> YS15 cat	DL <sub>a</sub> YB15 cat
Dry gas	2.27	2.53	2.50	2.10	2.53	2.69
LPG	19.19	18.39	18.97	17.29	19.45	18.11
Gasoline	38.83	43.07	43.36	37.83	42.50	43.69
LCO	21.70	18.98	18.25	22.82	18.68	17.22
Bottoms	8.98	7.39	7.45	10.92	6.98	7.61
Coke	9.03	9.63	9.47	9.04	9.85	10.68
Gasoline+ LCO	60.54	62.05	61.61	60.66	61.18	60.91

两种 La 负载量的催化剂产品分布表现出相同的规律, 即与参比催化剂 2J2Bcat 相比, DLaYScat 和 DLaYBcat 都表现出汽油收率高, 柴油(LCO)收率低, 轻质油(汽油+柴油)收率高的特点. 这主要是因为 DLaYScat 和 DLaYBcat 具有较为适宜的酸强度和为数较多的中强 B 酸量.

DLaYBcat 的汽油收率略高于 DLaYScat 的汽油收率, DLaYBcat 的柴油收率略低于 DLaYScat 的柴油收率, 这主要归因于 DLaYB 具有较高的总酸量和 B 酸酸量, 更加有利于烃类的催化裂化. 其次, 就轻质油(汽油+柴油)的综合收率而言, DLaYScat 高于 DLaYBcat.

此外, 随着 La 负载量增大, 2J2Bcat、DLaY-Scat、DLaYBcat 的焦炭收率都增加. 且 2J2Bcat 的干气收率比 DLaYScat 和 DLaYBcat 的干气收率低.

### 3 结论

LaNaY 沸石经水蒸汽焙烧和空气焙烧生成 LaYS 和 LaYB 沸石. 在此过程中, 与空气焙烧相比, 水蒸汽焙烧能使沸石发生更为明显的骨架脱铝现象, 从而生成了更多的非骨架铝. La 离子和非骨架铝致使堵孔效应发生, 与 LaNaY 沸石相比, LaYB 和 LaYS 沸石的比表面积和孔体积减小.

LaYB 和 LaYS 沸石经  $\text{SiCl}_4$  气相超稳改性得到 DLaYB 和 DLaYS 沸石, 沸石的晶胞收缩, 硅铝比增大. 在后续的洗涤过程中, 大量 La 离子流失. 与 DLaYS 沸石相比, DLaYB 沸石的 La 流失量相对较小.

沸石的 La 负载量相同时, 就总酸量、总 B 酸量、中强酸量和中强 B 酸量而言, 大小关系都有  $\text{DLaYB} > \text{DLaYS}$ . 此外, 无论是总酸量还是中强酸量, 4 个 DLaY 沸石样品均表现为 B 酸比例大于 L 酸比例.

重油催化裂化评价结果表明, La 负载量相同时, DLaYScat 和 DLaYBcat 都比参比催化剂 2J2Bcat 的汽油收率高, 柴油收率低, 轻质油收率高. 且 DLaYScat 的汽油收率低于 DLaYBcat 的汽油收率, 而 DLaYScat 的轻质油收率高于 DLaYBcat 的轻质油收率. 随着 La 含量增加, 3 种催化剂的裂化产物中焦炭的收率都增加.

### 参考文献:

[1] a. Du X H, Zhang H T, Li X L, *et al.* Cation location

and migration in lanthanum exchanged NaY zeolite [J]. *Chin J Catal*, 2013, **34**(8): 1599-1607.

b. Ren Rong-xin(任容欣), Song Wan-cang(宋万仓), Liu Guan-feng(刘冠锋), *et al.* Recent research in preparation and application of hierarchical titanium silicalite-1 molecular sieve(多级孔钛硅分子筛的制备及应用进展) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2017, **31**(6): 594-604.

c. Hu Yun-feng(胡云峰), Su Xun-ming(苏寻明), Kang Qi-qi(康琪琪), *et al.* Catalytic performance of molecular sieves with different structures in 1-butene cracking(不同结构的分子筛在 1-丁烯中催化裂解性能的研究) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2017, **31**(1): 38-45.

[2] Chen Yu-ling(陈玉玲), Tu Shi-ying(屠式瑛). Characterization of a high-silica Y zeolite RSADY prepared by hydrothermal-chemical method (水热-化学法制备的 RASDY 沸石的性能表征) [J]. *Chin Petrol Proce Petrochem Technol*(石油炼制与化工), 1997, **28**(8): 22-26.

[3] Liu Xiao-peng(刘小鹏), Zhang Yong-ming(张永明), Wang Li-cheng(王立成), *et al.* Effect of La-Ce ratio on the performance of FCC catalysts (镧铈比对 FCC 催化剂性能的影响) [J]. *Bull Chin Cera Soc*(硅酸盐通报), 2016, **35**(2): 410-415.

[4] Liu Pu-sheng(刘璞生), Zhang Zhong-dong(张忠东), Wang Yi(汪毅), *et al.* Effects of rare earth content on acid properties of Y zeolite (稀土含量对 Y 型分子筛酸性的影响) [J]. *J Chin Rare Earth Soc*(中国稀土学报), 2010, **28**(4): 510-514.

[5] Li Jiang-cheng(李江成), Ren Shen-yong(任申勇), Zheng Qing-qing(郑庆庆), *et al.* Influence of modifying medium on treatment and catalytic performance of NaY zeolite(改性介质的调变对 NaY 沸石后处理及其催化裂化性能的影响) [J]. *J Chem Indus Engineer* (化工学报), 2016, **67**(8): 3394-3399.

[6] Li J C, Zeng P H, Zhao L, *et al.* Tuning of acidity in CeY catalytic cracking catalysts by controlling the migration of Ce in the ion exchange step through valence changes [J]. *J Catal*, 2015, **329**: 441-448.

[7] Wan Yan-bo(万焱波), Shu Xing-tian(舒兴田). Effect of steam calcination on performance of REY zeolite (水蒸气焙烧对 REY 沸石性能的影响) [J]. *Chin Petrol Proce Petrochem Technol*(石油炼制与化工), 1997, **28**(9): 20-23.

[8] Shu Xing-tian(舒兴田), He Ming-yuan(何鸣元), Feng Jing-kun(冯景坤), *et al.* CN(中国专利) 1053808A

- [P], 1991.
- [9] Song Jia-qing(宋家庆), Fan Jing(范菁), He Ming-yuan(何鸣元). CN(中国专利) 1733363A[P], 2006.
- [10] Tang Li(唐莉), Zhu Xue-mei(朱学梅), Sun Xue-qin(孙雪芹), *et al.* Influence of the rare earth content (La) on the performance and coke selective of USY molecular sieve(稀土含量(La)对 USY 沸石性能及其焦炭选择性的影响)[J]. *Appl Chem Indus(应用化工)*, 2012, **41**(9): 1661-1663.
- [11] Yu Shan-qing(于善青), Tian Hui-ping(田辉平), Zhu Yu-xia(朱玉霞), *et al.* Mechanism of rare earth cations on the stability and acidity of Y zeolite(稀土离子调变 Y 型沸石结构稳定性和酸性的机制)[J]. *Acta Phys-Chim Sin(物理化学学报)*, 2011, **27**(11): 2528-2534.
- [12] Li Bin(李斌), Li Shi-jie(李世杰), Li Neng(李能), *et al.* Structure and acidity of REHY zeolite in FCC catalyst(FCC 催化剂中 REHY 沸石的结构与酸性)[J]. *Chin J Catal(催化学报)*, 2005, **26**(4): 301-306.
- [13] Garcia P, Lima E, Aguilar J, *et al.* Fractal extre-frame-work species in dealuminated LaY zeolites and their catalytic activity[J]. *Catal Lett*, 2009, **128**: 385-391.
- [14] Bresinska I, Balkus K J. Studies of Gd(III)-Exchanged Y-Type zeolites relevant to magnetic resonance imaging[J]. *Phys Chem*, 1994, **98**(49): 12989-12994.
- [15] Beyer H K, Belenykaja I M. A new method for dealumination of faujasite-type zeolites[J]. *Catal Zeol*, 1980, **5**: 203-210.
- [16] Martens J, Geerts H, Grobet P J, *et al.* Dealumination of zeolite Y with  $\text{SiCl}_4$ : A two-step reaction[J]. *J Chem Soc Chem Commun*, 1990, **20**: 1418-1419.
- [17] Klinowski J, Thomas J M, Anderson M W, *et al.* Dealumination of mordenite using silicon tetrachloride vapour[J]. *Zeolites*, 1983, **3**(1): 5-7.
- [18] Anderson M W, Klinowski J. Zeolites treated with silicon tetrachloride vapour part 1.-preparation and characterisation[J]. *J Chem Soc Fara Trans*, 1986, **82**(1): 1449-1469.
- [19] Triantafillidis C S, Vlessidis A G, Evmiridis N P. Dealuminated H-Y zeolites: Influence of the degree and the type of dealumination method on the structural and acidic characteristics of H-Y zeolites[J]. *Indus Engineer Chem Res*, 2000, **39**(2): 307-319.
- [20] Xu Heng-yong(徐恒泳), Zhang Ying-zhen(张盈珍), Gu Shi-jian(古世鉴), *et al.* Study on dealuminated faujasite zeolites I. Preparation and characterization(脱铝八面沸石的研究 I 制备与表征)[J]. *Chin J Catal(催化学报)*, 1988, **9**(4): 358-365.
- [21] Zhang Ying-zhen(张盈珍), Xu Heng-yong(徐恒泳), Qi Kui-hua(戚奎华), *et al.* Study on dealuminated faujasite zeolites II. Hydroxyl and acidity(脱铝八面沸石的研究 II 羟基及其酸性)[J]. *Chin J Catal(催化学报)*, 1988, **9**(4): 66-372.
- [22] Xu Heng-yong(徐恒泳), Zhang Ying-zhen(张盈珍), Li Shu-lian(李淑莲), *et al.* Study on dealuminated faujasite zeolites III. stability(脱铝八面沸石的研究 III 稳定性)[J]. *Chin J Catal(催化学报)*, 1989, **10**(4): 49-53.
- [23] Du Jun(杜军), Li Cai-ying(李才英). CN(中国专利) 1127161A[P], 1996.
- [24] Du Jun(杜军), Li Zheng(李峥), Wang Peng(王鹏), *et al.* CN(中国专利) 1382525A[P], 2002.
- [25] Zhou L P(周灵萍), Li Zhen(李峥), Du Jun(杜军), *et al.* CN(中国专利) 101081369A[P], 2007.
- [26] Song Jia-qing(宋家庆), Fan Jing(范菁), He Ming-yuan(何鸣元). CN(中国专利) 1733362A[P], 2006.
- [27] Pan Hui-hua(潘晖华), He Ming-yuan(何鸣元), Song Jia-qing(宋家庆), *et al.* Study on lanthanum cation location in LaY zeolite(LaY 沸石中 La 离子定位的研究)[J]. *Acta Petrol Sin(石油学报)*, 2007, **23**(3): 87-91.
- [28] Zhen Kai-ji(甄开吉), Wang Guo-jia(王国甲), Bi Ying-li(毕颖丽), *et al.* Fundamentals of catalysis(3rd edition)(催化作用基础(第三版))[M]. *Beijing: Science Press(科学出版社)*, 2005. 117.
- [29] Sousa-Aguilar E F, Camorim V L D, Zotin F M Z, *et al.* A fourier transform infrared spectroscopy study of La-, Nd-, Sm-, Gd- and Dy-containing Y Zeolites[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 1998, **25**(1): 25-34.
- [30] Fritz P O, Lunsford J H. The effect of sodium poisoning on dealuminated Y-type zeolites[J]. *J Catal*, 1989, **118**(1): 85-98.
- [31] Zuo Wen-hua(左文华), Du Xiao-hui(杜晓辉), Yuan Cheng-yuan(袁程远), *et al.* Effect of unit cell sizes on the acidity and activity of Y zeolite(Y 型沸石晶胞参数对其酸性及活性的影响)[J]. *Petrochem Technol & Appl(石化技术与应用)*, 2015, **33**(6): 486-490.
- [32] Sousa-Aguilar E F, Trigueiro F E, Zotin F M Z. The role of rare earth elements in zeolites and cracking catalysts[J]. *Catal Today*, 2013, **218/219**: 115-122.
- [33] Moreira C R, Homs N, Fierroc J L G, *et al.* HUSY zeolite modified by lanthanum: Effect of lanthanum introduction as a vanadium trap[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2010, **133**: 75-81.

- [34] Zhang Le (张乐), Gao Xiong-hou (高雄厚), Zhang Yan-hui (张艳惠), *et al.* Effects of sodium content on physicochemical properties of USY zeolite (钠含量对超稳 Y 沸石物化性能的综合影响) [J]. *J Syn Cryst* (人工晶体学报), 2014, **43**(2): 454–464.
- [35] Li D, Li F, Ren J, *et al.* Rare earth-modified bifunctional Ni/HY catalysts [J]. *Appl Catal A-Gen*, 2003, **241**(1): 15–24.
- [36] Iwasaki M, Shinjoh H. Hydrothermal stability enhancement by sequential ion-exchange of rare earth metals on Fe/BEA zeolites used as NO reduction catalysts [J]. *Chem Commun*, 2011, **47**(13): 3966–3968.
- [37] Trigueiro F E, Monteiro D F J, Zotin F M Z, *et al.* Thermal stability of Y zeolites containing different rare earth cations [J]. *J Alloy Compd*, 2002, **344**(1/2): 337–341.

## SiCl<sub>4</sub> Vapor Treatment of LaY Zeolite Prepared by Steam and Air Calcination

ZHANG De-qi<sup>1,3,4</sup>, GUO Qiao-xia<sup>1,3,4\*</sup>, LIU Xing-yu<sup>2,3,4</sup>, SUN Hua-yang<sup>1,3,4</sup>, ZHAO Hong-juan<sup>5</sup>, LIU Hong-hai<sup>5</sup>, WANG Bao-jie<sup>5</sup>, GAO Xiong-hou<sup>5</sup>, SHEN Bao-jian<sup>2,3,4\*</sup>

(1. College of Science, China University of Petroleum, Beijing 102249, China;

2. College of Chemical Engineering and Environment, China University of Petroleum, Beijing 102249, China;

3. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, Beijing 102249, China;

4. Key Laboratory of CNPC, Beijing 102249, China;

5. Petrochemical Research Institute, Petro China Company Limited, Beijing 102206, China)

**Abstract:** In order to investigate the difference of performances of LaY zeolites prepared by different calcination condition and SiCl<sub>4</sub> vapor treatment, La ions were loaded onto NaY zeolite through the combination of ion exchange and ammonia deposition. LaYS zeolites and LaYB zeolites containing different La content, were obtained respectively by steam calcination or air calcination, and then, DLaYS zeolites or DLaYB zeolites were obtained by SiCl<sub>4</sub> vapor treatment. XRD data showed that more obvious dealuminization happened under steam calcination; besides, shrinkage of cell parameters of LaY zeolites containing different La content could be successfully achieved undergoing SiCl<sub>4</sub> vapor treatment. XRF data showed that underwent two processes of SiCl<sub>4</sub> vapor treatment and washing, a large number of rare earth La content lost. However, the loss of La content in DLaYB zeolites are relatively less than that of DLaYS zeolites. NH<sub>3</sub>-TPD and Py-IR data showed under the condition that La content is same, the total acid content of DLaYS zeolites were less than that of DLaYB zeolites. The results of fixed fluidized bed catalytic cracking reaction evaluation showed that both DLaYS catalysts and DLaYB catalysts have higher gasoline yield, lower LCO yield, and higher light oil yield than that of reference catalysts. When La content is same, the gasoline yield of DLaYS catalysts were lower than that of DLaYB catalysts.

**Key words:** zeolite LaY; calcination condition; SiCl<sub>4</sub> vapor treatment; catalytic performance