

Y型沸石的铝化及其性能研究

鲍书林 于秋明 须沁华 黄旻

(南京大学化学系, 南京 210008)

用 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 溶液对Y型沸石进行铝化, 得到了不同硅铝比的铝化Y型沸石。XRD实验表明Al原子进入Y型沸石骨架, 晶胞常数 a_0 增大, 而且晶胞常数 a_0 的增大与铝化程度有一定的关系。铝化Y型沸石的吸附量略有降低。IR研究表明, 骨架振动, 表面羟基谱峰变化不明显。在铝化Y型沸石上存在B酸和L酸, 其主要是B酸中心。

关键词: Y型沸石 铝化作用 富铝Y型沸石性质

沸石分子筛的改性, 在应用水热法处理、EDTA及 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 液相处理等脱铝方面文献上已有大量报道^[1]。但是, 在其逆向反应方面—铝化, 则尚未引起人们的足够重视。近年来, 才在沸石铝化方面进行了一些研究。用 AlCl_3 气—固相置换和 $(\text{NH}_3)_3\text{AlF}_6$ 液相对高硅沸石铝化, 根据 ^{29}Si -、 ^{27}Al -MASNMR、TPD、FTIR等研究结果表明, Al原子进入分子筛骨架^[2-5]。但对低硅沸石的铝化迄今报道甚少^[6,7], 其铝化方法均采用 AlCl_3 气—固相置换法。

本文采用了 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 液相对Y型沸石进行液—固相铝化, 得到了结晶度较好, 不同硅铝比的铝化样品, 并用XRD、IR、吸附等方法对其性能进行了研究。

实验部分

一. 样品制备:

~15g NH_4Y 分子筛(NaY, 南京无机化工厂提供, 加入 $0.4\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}\text{NH}_4\text{NO}_3$ 溶液, 其固液比为1:15, 70℃交换1小时, 连续交换六次制得)加入150ml蒸馏水, 搅拌、升温至~80℃, 用浓氨水调节pH值为10.5~11.0, 然后缓慢滴加 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 饱和溶液(~ $0.02\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)100ml, 滴加过程中仍保持pH值为10.5~11.0, 3小时滴加完毕, 并分别使其继续反应3小时、6小时、12小时, 以得到不同铝化程度的样品。反应完毕后, 用蒸馏水洗至中性, 分离、烘干, 样品分别记为 Ay_{-3} 、 Ay_{-6} 和 Ay_{-12} 。

二. 物相分析及晶胞常数的测定:

NH_4Y 及铝化样品在120℃下烘干2小时, 放入含有饱和 NH_4Cl 溶液的器皿中恒湿24小时, 在岛津XD-3A型衍射仪上测谱。

1. 物相分析:

采用Cu靶, 管压35kV, 管流15mA, 时间常数25, 扫描速度4, 扫描范围 $40^\circ \sim 5^\circ$ 。

2. 晶胞常数的测定:

以 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 的(111)衍射峰为内标, 选择样品的(333)和(440)衍射峰的 2θ 角求取 a_0 值。每个样品扫描 5 次, 取其平均值。

三. 吸附等温线的测定:

用高真空重量法测定了 NH_4Y 及铝化 Y 型样品对于苯的吸附等温线。

四. 骨架振动的 IR 谱:

恒湿后样品与 KBr 固体按 1:100 比例研磨后在 $5\text{T}/\text{cm}^2$ 压力下成形。扫描范围为 $200\sim 1400\text{cm}^{-1}$, 扫描方式 4, PE 983 IR 光谱仪上测定。

五. 表面羟基及酸性:

1. 表面羟基及酸性

$\sim 6\text{mg}/\text{cm}^2$ 本底压片, 以高纯 N_2 为载气, 流速为 $50\text{ml}/\text{min}$, 以 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 300°C 、 500°C , 记录 IR 谱图。

2. 吡啶吸附的 IR 谱

同上条件压片, N_2 流速不变, 升温至 500°C 停留 15 分钟后, 温度降至 200°C , 同时流速降为 $10\text{ml}/\text{min}$, 注入 $3\mu\text{l}$ 吡啶, 吹扫 1 小时, 记录 IR 谱, 然后升温至 300°C 、 500°C 吹扫 1 小时, 记录 IR 谱。

结果与讨论

一. 铝化作用对 Y 型沸石结晶度及晶胞常数的影响:

XRD 测定表明(图 1), 经过 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 液相铝化得到的样品, 其相对结晶度与 NH_4Y 基本相同, 未见有杂质峰出现。这说明在从 Y 型沸石骨架中脱 Si 补 Al 的过程中, 没有引起骨架的塌陷, 铝化后的样品仍具有较好的晶体骨架结构。

晶胞常数的测定用内标法, 从布拉格式算出 a_0 , 再根据下式:

$$N_{\text{Al}} = 107.1(a_0 - 24.238)^{(8)}$$

计算出单胞中 Al 原子数 N_{Al} 。从表 1 可看出随着铝化程度的增加, 晶胞常数 a_0 值逐渐增大, 单胞中铝原子数 N_{Al} 值增加, 硅铝比变小。

我们认为: 用 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 对 Y 型沸石铝化时, 可能是依下述铝化方式进行:

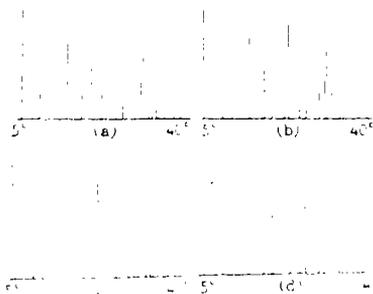
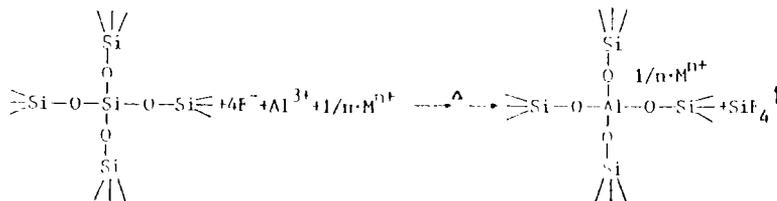


图 1 NH_4Y 及铝化 Y 型沸石的 XRD 谱图

Fig.1 X-ray diffraction spectra of NH_4Y and aluminated Y zeolite
a NH_4Y b Ay_3
c Ay_7 d Ay_{12}

$(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 水解产生 F^- ，而 F^- 对骨架 Si 有较强的配位能力，将 Si 从骨架中配位而产生成相应的 SiF_4 ，骨架中生成相应的“缺陷”，从而使 Al 原子能直接填补到“缺陷”中去，由于 Al 原子的进入骨架，而 Al-O 键 (1.75 Å) 大于 Si-O 键 (1.66 Å) 致使晶胞常数 a_0 增大。

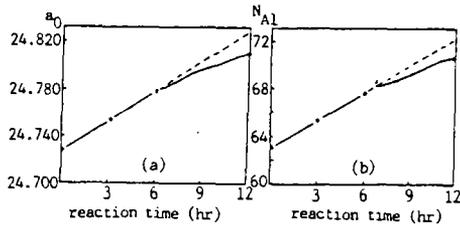


图 2 铝化时间与晶胞常数 a_0 (a) 和单胞中铝原子数 N_{Al} (b) 之间的关系

Fig.2 Relationship between alumination time and unit cell parameter a_0 (a) and the number of aluminium in unit cell (b)

将晶胞常数 a_0 及单胞中铝原子数 N_{Al} 分别对铝化时间作图，得图 2。从图中可看出，当铝化时间较短时，($< 6\text{hr}$)，晶胞常数 a_0 的增加及单胞中 N_{Al} 的增加与铝化时间的延长线成线性关系。但当铝化时间继续延长时，($> 6\text{hr}$)，则偏离直线，说明这时铝化程度减少。这是由于铝化时间继续延长时，骨架中 Si 原子逐渐减少，同时溶液中 F 亦相应减少，而使铝化趋于困难。

表 1 铝化 Y 型沸石的晶胞常数 a_0 及硅铝比

Table 1 Unit Cell Parameter and Si / Al Ratio of Aluminated Y Zeolite

samples	unit cell parameter (Å)	N_{Al}	$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$
NH_4Y	24.730	52.7	5.3
Ay_{-3}	24.754	55.3	4.9
Ay_{-6}	24.776	57.6	4.7
Ay_{-12}	24.807	60.8	4.3

二. 骨架振动的 IR 谱研究:

对铝化 Y 型沸石测定了中 IR 区的骨架振动谱(图 3)。从图中可见铝化后的 Y 型沸石，其骨架振动的 IR 谱与 Y 型沸石基本上相似，说明铝化未改变原来的骨架结构。尽管 Ay_{-12} 的 Si / Al 比与 X 型沸石相近似，但其骨架振动的 IR 谱仍是 Y 型沸石的特征谱，未呈现 X 型沸石的特征谱。随着骨架中 Al 原子数的增多，其骨架振动的 IR 谱峰应向低波数方向移动。但在我们的实验中，所得 IR 谱峰较宽，故其频率移动不太明显。

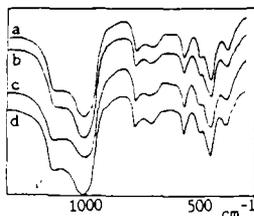


图 3 铝化 Y 型沸石骨架振动的 IR 谱图

Fig.3 Framework vibration IR spectra of aluminated Y zeolite

- a. NH_4Y , b. Ay_{-3} ,
- c. Ay_{-6} , d. Ay_{-12}

三. 铝化 Y 型沸石吸附性能的研究:

用高真空重量法测定了 NH_4Y 及铝化 Y 型沸石的吸附等温线，见图 4。其铝化 Y 型沸石对于苯的吸附等温线仍为 Langmuir 型。该性能很好地说明铝化并未改变或影响其沸石的“孔穴”结构。随着铝化程度的增加，其吸附量有所降低。沸石分子筛的吸附容量与其“孔穴”大小和骨架所带电荷等因素有关，铝化后 Al 原子进入骨架，使得晶胞常数有所增加。但是另一方

面, 由于铝化使得骨架负电荷数目增加, 而增加了平衡阳离子的数目而导致吸附的下降。C.D.Cheng⁽²⁾用 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 溶液铝化高硅ZSM-5沸石时, 亦得到同样的结果。

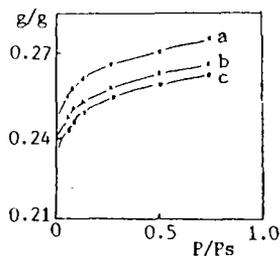


图4 30℃下铝化Y型沸石对苯的吸附等温线

Fig. 4 Benzene adsorption isotherms of aluminated Y Zeolite at 30°C
a. NH_4Y , b. Ay_3 , c. Ay_6

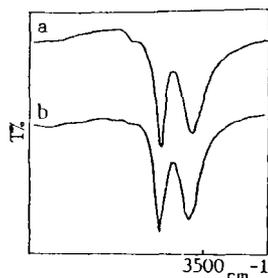


图5 铝化Y型(a)及HY型沸石(b)的表面羟基IR谱
Fig. 5 IR spectra of aluminated Y (a) and HY zeolite (b) in OH region

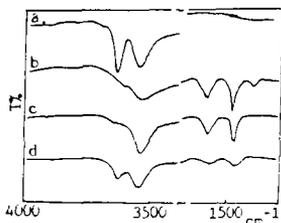


图6 Ay_3 沸石吸附吡啶后不同脱附温度下的IR谱
Fig. 6 Pyridine adsorption IR spectra of Ay_3 at different temperature,
a. Ay_3 , b. 200°C, c. 300°C, d. 500°C

四.表面羟基及酸性的研究:

1. 铝化Y型沸石的表面羟基

经过铝化后的Y型沸石, 其表面-OH的IR谱如图5(a)所示, 其与HY沸石基本类似, 存在于超笼中的-OH峰(3640cm^{-1})和方钠石笼中的-OH(3540cm^{-1})。此外在 3724cm^{-1} 处还有一小峰, 该峰可能是Si原子脱去后, Al原子未能及时补上而留下的“空穴”。Si-OH谱峰。与HY相比较, 其超笼中的-OH和方钠石笼中的-OH峰强度均与HY相类似, 这是由于低硅沸石铝化较难, 进入骨架的Al原子有限, 因此, Al-OH峰强度增加不明显。正如在对高硅ZSM-5($\text{Si}/\text{Al}=26000$)铝化后, 从表面-OH的IR谱中只能观察到 3740cm^{-1} Si-OH峰的明显减弱, 而 3610cm^{-1} 处只有一微小的峰⁽²⁾。

2. 表面酸性的研究

用吡啶吸附的IR谱研究了铝化Y型沸石的表面酸性。 Ay_3 吸附吡啶后, 在不同温度下脱附的IR谱(图6)。铝化Y型沸石吸附吡啶主要在超笼中, 存在 1540cm^{-1} B酸吸附峰和 1450cm^{-1} L酸吸附峰, 其说明铝化后的Y型沸石仍具有B酸和L酸, 主要为B酸中心。温度升高, 吡啶吸附峰逐渐减弱。500℃脱附吡啶吸附峰基本上消除, 超笼中-OH峰又重新出现。

结 论

在低硅Y型沸石上用 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 进行液相铝化, 铝化后的样品, 其晶胞常数 a_0 随铝化程度的增加而增大。对于苯的吸附量随铝化程度的增加而有所下降。由于进入骨架中的铝原子

数不多, 故 IR 骨架振动、表面-OH 及吡啶吸附后的 IR 谱变化均不太明显。

参 考 文 献

- (1) Scherzer, J., *Catalytic Materials Relationship between Structure and Reactivity* (Ed. Whyte T. E. et al.), p157, (1984).
- (2) Chang, C.D., Chu, Cynthia T. W., Miale, J. N., Bridger, R.F., Celvert, R.B., *J.A. C. S.*, **106**, 8143(1984).
- (3) Anderson, M. W., Klinowski, J., Liu, X. S., *J. C. S., Chem. Commun.*, **108**, 1596(1986).
- (4) Namba Seitara, Yamagishi Koji, Yashima Tatsuaki, *Chem. Let.*, **6**, 1109(1987).
- (5) Dessau, R.M., Kerr, G.T., *Zeolites*, **4**, 315(1984).
- (6) Kearby, K.K., U.S. patent, 3,644,220, (1972).
- (7) 庞文琴、赵大庆、张萍, 第三届全国分子筛会议论文摘要集 (上), 1988.
- (8) Sohn, J. K., Decanio, S. J., Lunsford, J. H., O'Donell, *Zeolites*, **6**, 225(1986).

PREPERATION AND PROPERTIES OF ALUMINATED Y ZEOLITE

Bao Shulin Yu Qiuming Xu Qinhua Huang Ming

(*Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210008*)

The different Si / Al ratios of Y zeolites aluminated with $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ were obtained. Aluminium inserted in the framework was varified by XRD. The unit cell parameter a_0 was increased and the amount of adsorption was decreased with the increasing of aluminatation. Pyridine adsorption IR spectra showed that both Bronsted and Lewis acid sites present on the surface of aluminated Y zeolites, but mainly were Bronsted acid sites. IR spectra also showed that the wavenumber of framework vibration and the intensity of surface hydroxyl groups bands were slightly changed.

Keywords: Y zeolite aluminatation properties of aluminium-rich zeolite