

高硅 Y 型沸石的研制及性能

I. LiNaY 沸石的 SiCl₄ 脱铝

孙德坤 鲍书林 陈晶

(南京大学化学系, 南京 210008)

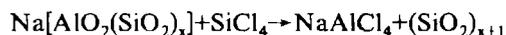
LiNaY 沸石经 SiCl₄ 气相脱铝补硅而制得一系列高硅铝比 Y 沸石, 用 XRD, IR 测定脱铝沸石的晶胞参数 a_0 , 骨架硅铝比 Si_F/Al_F 和其结构稳定性。用 TG-DTA 法研究其表面憎水性能。用真空重量法研究其吸附性能。结果表明随着骨架脱铝量的增加其结构稳定性和憎水性都随之增加。对极性分子的吸附能力随之下降。

关键词: Y 沸石 脱铝 表征

序 言

Y 型沸石经超稳, 脱铝处理后, 其结构、吸附性能, 酸性和催化裂化性能都有所调变, 脱铝导致了沸石骨架硅铝比的增加。这些性能的改变都明显地影响了沸石的稳定性, 催化活性和选择性, 增加了 Fcc 汽油的辛烷值⁽¹⁾。

Y 型沸石用 SiCl₄ 气相脱铝为 Beycr 和 Belcnghaja 所首先报道⁽²⁾, 其脱铝反应的化学式为:



将 NaY 经离子交换得到 LiNaY, 再用 SiCl₄ 气相脱铝, 获得了脱铝深度高, 结晶度好的高硅 Y 型沸石。本文研究了反应条件对 LiNaY 沸石脱铝深度的影响, 制得了硅铝比大于 100 的高硅 Y 型沸石。还研究了系列脱铝样品的骨架硅铝比与结构稳定性, 憎水性和吸附性能的关系。

实 验 部 分

一. 样品制备

用温州催化剂厂生产的 NaY 沸石经筛选后用浓度为 1 mol · dm⁻³ 的 LiCl 溶液进行离子交换。交换条件为固液比 1:10, 353K, 每次交换 2 小时, 共交换 4 次。用蒸馏水洗涤至无 Cl⁻ 离子。制得了 Li/Na 为 5:3 的 LiNaY 沸石。

将 LiNaY 沸石装入垂直的石英反应管内, (内径 28mm) 通入干燥 N₂ 气, 在 373K 下脱水 4 小时, 冷却至一定温度, 然后通入已饱和了 SiCl₄ 蒸气的干燥 N₂ 气, 以一定的升温速率升至最终反应温度, 恒温一定时间后停止通入 SiCl₄ 蒸气, 并用干燥 N₂ 吹扫金属氯化物, 然后用蒸馏水洗涤至无 Cl⁻ 离子, 于 393K 下干燥即成。

二. 样品的物性表征

1. XRD 谱的测定: 用日本理学 D/Max- γ_A 转靶 X 射线衍射仪, 管压 20kV, 管流 50mA, 扫描从 $45^\circ - 5^\circ$, 晶胞参数 a_0 和骨架硅铝比的关系式为⁽³⁾。

$$\text{Si} / \text{Al} = [1.92 - m(a_0 - x)] / m(a_0 - x)$$

2. IR 光谱图的测定: 用 Nicolet 170 SXFTIR 型双光束傅利叶红外光谱仪测定脱铝样品的骨架振动谱带、波数范围 $400 \sim 1400 \text{cm}^{-1}$, 用内部反对称伸展振动频率 ν_{as} 计算骨架硅铝比⁽⁴⁾。

$$\text{Si} / \text{Al} = [4.45 - 4.099 \times 10^{-3} \nu_{as}]^{-1} - 1$$

3. TG-DTA 测定: 用日本理学 TG-DTA 测定热失重和差热线, 将样品盛于 NH_4Cl 饱和水液器皿内, 待其达平衡后, 测定 TG-DTA 图, 从热失重线绘制失重速率 dW / dT 与温度 T 的关系图, 从而获得骨架硅铝比与憎水性能的关系⁽⁵⁾。

4. 吸附量的测定, 用真空重量法测定系列硅铝比样品对水, 苯和正己烷的吸附等温线, 探讨不同硅铝比与吸附性能的关系。

结果与讨论

一. 反应条件对脱铝深度的影响

反应温度、升温速率、反应时间对 Y 型沸石的脱铝深度都有着明显影响, 当反应条件完全相同时 LiNaY 的脱铝深度大于 NaY , 这是由于 Li^+ 离子的位阻小于 Na^+ 离子的位阻, 易于 SiCl_4 同晶取代骨架铝所致。反应温度高限为 823K, 超过该温度结构遭破坏, 在 823K 以下进行反应时, 脱铝深度随着反应温度提高而增加。见表 1 中 (4) (5) (6) (7) 号样品。在同一脱铝温度下脱铝时间增加脱铝深度也增加, 见表 1 中 (7) (8) 号样品。升温速率是关系到能否获得完好结晶和高硅 Y 沸石的关键。尤其在高温拟控制 $1\text{K} / \text{min}$ 左右。在高温区若升温速率过快, 反应放出的热量不能及时扩散造成局部过热, 将致使结构崩塌。

二. 晶胞参数 a_0 , 骨架振动频率 ν_{as} 与骨架硅铝比的关系:

从图 1 可知, 用 SiCl_4 同晶取代后的脱铝样品 (见本文表 1 中 (9) 号样品) 的 XRD 谱图与母体 LiNaY 比较, 完全保持 Y 型沸石的特征。且结晶度很高, 保持了原有的晶体结构。

LiNaY 沸石经 SiCl_4 同晶取代后其晶胞参数 a_0 随脱铝深度增加而渐次减小。相应的硅铝比依次增加, 见表 1, 这是由于 Si-O 键 (键长 1.61\AA) 取代了 Al-O 键 (键长 1.69\AA) 使晶胞缩小所致。

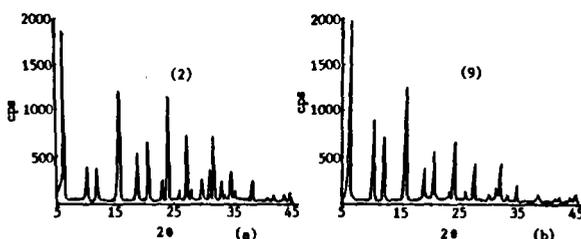


图 1 LiNaY 沸石经 SiCl_4 脱铝前后的 X 射线谱图

Fig.1 XRD spectra of zeolite LiNaY samples before and after dealumination with SiCl_4

LiNaY 沸石经 SiCl_4 同晶取代脱铝后随着脱铝深度的增加其骨架振动频率渐向高频方向位移, 说明脱铝沸石的骨架稳定性得到改善, 这是由于振动频率 ν 正比键力常数 \sqrt{K} , 键力常数

K 越大结构越稳定, 所以骨架振动频率越大结构也越稳定。

在 SiCl_4 同晶取代过程中, 由于硅氧键取代了铝氧键才导致了脱铝沸石结构稳定性的增加。

综上所述 LiNaY 沸石用 SiCl_4 同晶取代后, 随着脱铝深度的增加 a_0 随之减小。骨架振动频率随之增加。

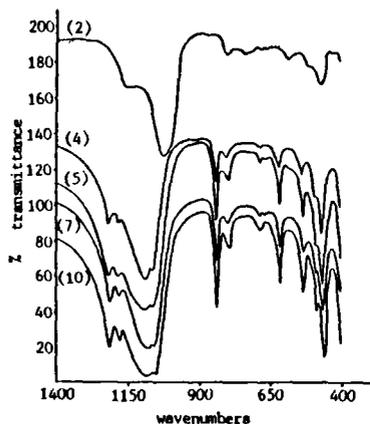


图 2 脱铝 Y 沸石骨架振动红外光谱

Fig.2 IR spectra of dealuminated Y zeolites in framework vibration region

表 1 脱铝样品的骨架振动频率 ν , 晶胞参数 a_0 和骨架 Si / Al 值

Table 1 Value of ν , Frequencies of Framework Vibration, a_0 , Unit Cell Parameter and Framework Composition Si / Al of Dealuminated Samples

sample	ν / cm^{-1}		$a_0 / \text{\AA}$ unit cell parameter	[Si / Al] ⁽³⁾ XRD	[Si / Al] ⁽⁴⁾ IR
	asymmetric stretch	symmetric stretch			
1 NaY	1020.35	793.68	24.652	2.62	2.68
2 LiNaY	1020.38	793.16	24.624	2.85	2.68
3 Li-DAIY-723-24	1080.45	836.79	24.318	12.12	37.3
4 Li-DAIY-723-2	1080.72	836.55	24.307	13.37	40.4
5 Li-DAIY-733-2	1081.18	837.93	24.293	15.34	43.9
6 Li-DAIY-743-2	1082.31	836.95			55.8
7 Li-DAIY-773-2	1082.72	837.09			61.7
8 Li-DAIY-773-6	1083.10	836.47			68.6
9 Li-DAIY-803-6	1085.00	836.83			150
10 Li-DAIY-Z	1086.21	837.04			

(1) Sample (3), Li-DAIY-723-24 in table, represents that patterns LiNaY is dealuminated with SiCl_4 at 723K for 24h.

三. LiNaY 经 SiCl_4 同晶取代后脱铝深度与沸石表面憎水性能的关系

测定系列不同 Si / Al 比样品的差热曲线和热失重曲线, 绘制失水速率 dW / dT 与温度 T 的关系图 (见图 3), 从该图可见曲线下的总面积为该样品的失水总量, 随着脱铝深度的增加, 失水总量减小, 也就是吸水性能减小, 憎水性能增加。脱水速率的峰值随着脱铝深度的增加而降低, 与该峰值相对应的温度也随之下降。由此可见随着脱铝深度增加, 骨架硅铝比增加致使原来的亲水表面向憎水表面转变从而导致在较低温度下脱水。

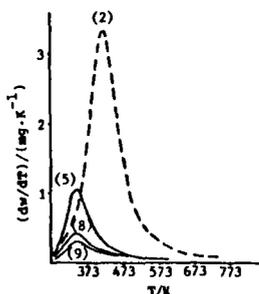


图 3 不同 Si / Al 沸石样品的
脱水速率与温度的关系

Fig.3 Relationship of H₂O-desorption
rate with temperature on
dealuminated samples
with different Si / Al

四. LiNaY 经 SiCl₄ 同晶取代后, 脱铝深度对不同极性吸附质的吸附性能的影响。

1. 系列脱铝样品对水的吸附性能的影响如图 4 所示。从该图可见, 母体 NaY 和 LiNaY 的吸水等温线呈 Langmuir 型, LiNaY 的饱和吸水量略大于 NaY, 这是由于 Li⁺ 的离子体积比 Na⁺ 小所致。

LiNaY 经 SiCl₄ 同晶取代后, 随着脱铝深度的增加硅铝比随之增加。对水的饱和吸附量明显下降, 憎水性明显增加, 其规律性与 TG-DTA 测定结果完全一致。脱铝后的样品在中等硅铝比时在高比压下 (即 $p/p_s = 0.80$) 吸水量陡然增加, 有毛细凝聚现象产生, 说明深度脱铝后的样品晶体内部方钠石笼打开导致了“二次孔”的形成。

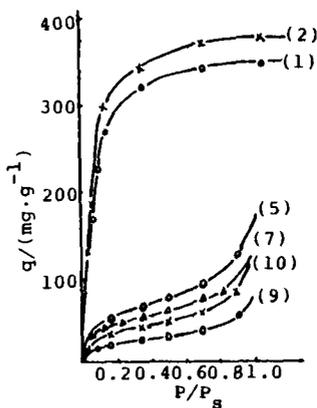


图 4 不同 Si / Al 比样品在 303K 时
对水的吸附等温线

Fig.4 Adsorption isotherms at 303K
for H₂O on dealuminated
samples with different Si / Al

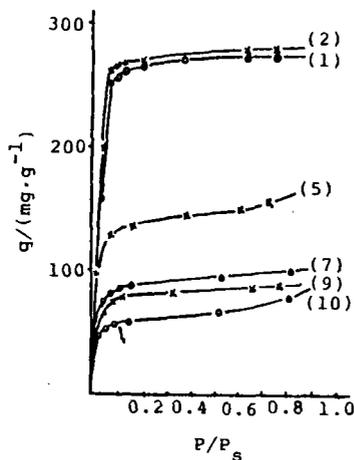


图 5 不同 Si / Al 比样品在 303K 时
对苯的吸附等温线

Fig.5 Adsorption isotherms at 303K
for C₆H₆ on dealuminated
samples with different Si / Al

2. 系列脱铝样品对苯的吸附性能影响如图 5 所示。从图中可见, 母体 NaY 和 LiNaY 对苯的吸附等温线也呈 Langmuir 型, LiNaY 的饱和吸苯量略大于 NaY, 脱铝沸石的饱和吸苯量随着脱铝深度的增加而下降, 脱铝沸石的吸苯等温线在高比压时与脱水等温线相对照尚未出现明显的毛细凝聚现象。

3. 系列脱铝样品对正己烷的吸附性能的影响如图 6 所示, 从该图可见, 系列脱铝样品对正己烷的饱和吸附量十分接近, 且在高比压下无毛细凝聚现象产生。

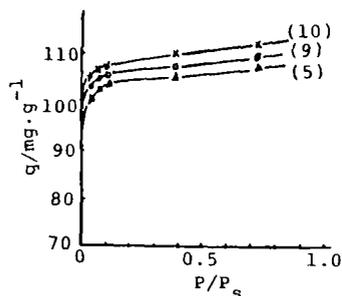


图 6. 不同 Si / Al 比沸石样品在 303K 对正己烷的吸附等温线

Fig.6 Adsorption isotherms at 303K for hexane on dealuminated samples with different Si / Al

小 结

1. LiNaY 经 SiCl_4 气相脱铝可得结晶完好的高硅 Y 沸石, 硅铝比大于 100。
 2. 不同脱铝深度的样品对不同极性吸附质分子的影响也不同, 其吸附量下降程度为水 > 苯 > 正己烷, 即吸附质分子的极性越大, 吸附量的下降也越大, 说明脱铝 Y 沸石的表面更趋于均匀。
 3. 随着脱铝深度的增加, 其表面憎水性能依次增加。
- 上述现象均由于脱铝 Y 沸石表面净的负电性下降, 对吸附极性分子的能力下降所致。

参 考 文 献

- [1] Scherzcr J., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **31**(3), 215(1989).
- [2] Prialiaud H., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **5**, 203(1980).
- [3] George T. Kerr., *Zeolites*, **9**, 350(1989).
- [4] Anderson M.W. et al., *J. Chem. Soc. Faraday. Trans. 1.*, **82**, 1449(1986).
- [5] Anderson M.W. et al., *J. Chem. Soc. Faraday. Trans. 1.*, **82**, 3569(1986).
- [6] Sulikowski B. et al., *J. Chem. Soc. Faraday. Trans. 1.*, **86**(1), 205(1990).

HIGH-SILICA Y ZEOLITE SYNTHESIS AND ITS PROPERTIES

I. DEALUMINATION OF LiNaY WITH SiCl_4

Sun Dekun Bao Shulin Chen Jing

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210008)

Highly crystalline zeolites with Si / Al ratio range from 3 to 100 have been prepared by dealumination of LiNaY with SiCl_4 . Unit cell parameter a_0 and framework composition Si / Al have been measured by X-ray diffraction analysis and infrared spectra of their framework. Property of hydrophobicity on a series of samples of zeolite LiNaY dealuminated have been performed by thermogravimetric analysis. Adsorption isotherms for water, benzene and hexane on a series of samples of dealuminated LiNaY zeolite have been discussed.

Keywords: zeolite dealumination characterization