Vol Jan 1999

0647.33

高硅 Y 沸石的研制及性能

Ⅱ. 沸石孔结构及吸附性能

孙德坤· 鲍书林 陈 晶 须沁华· (南京大学化学化工学院,南京 210093)

LiNaY 沸石经 SiCl, 气相同晶脱铝补硅后制得系列高硅铝比、高结晶度的Y 沸石, 用低温氮吸附 法, 求得样品对 N。的吸附一脱附等温线, 从而计算其比表面和孔体和, 并采用 BiH 模型计算孔径分 布。用真空重量法测定了四种 C。化合物: 正己烷, 2, 3-二甲基丁烷, 苯、环己烷)的吸附等温线, 探讨 吸附量与吸附物的性能(极性, 几何构型), 吸附量与吸附剂脱铝深度的关系。从而得到, 经 SiCl, 同 晶取代后 Y 沸石的孔结构和表面性质与脱铝深度的关系。

关键词	<u>¥</u> 沸石	脱铝	吸附条()	溝石
分类号:	O647.3	0612.4		• 4

Y 沸石用 LiCl 交换后得到 LiNaY 沸石,再经 SiCl, 同晶脱铝补硅,所得样品的脱铝深度远远大于水热脱铝、EDTA 脱铝及(NH,)₂SiF。脱铝等方法^{1,1[2]},为开辟高硅铝比 Y 沸石的应用创造了有利条件。在 SiCl, 脱铝过程中产生了一 定量的非骨架铝和次级孔,其孔结构和比表面均发生一定变化,直接影响 Y 沸石在炼油工业中催化裂化活性及积炭等性能。我们通过低温氦吸附测定脱铝样品的比表面和孔结构,并选用不同极性、不同几何构型的四种 C。化合物为吸附物,以不同脱铝深度的 Y 沸石为吸附剂,求得其吸附等温线从而获得脱铝 Y 沸石的孔结构,表面性质与脱铝深度的关系。

1 实验

1.1 催化剂的制备和表征

由温州催化剂厂生产的 NaY(Si/Al=2.69)用 LiCl 进行离子交换后得到交换度为 63% 的 LiNaY 沸石,用 SiCl₁ 气相同晶取代脱铝补硅制得高硅铝比及完好结晶度^[3]的 LiNaY 沸石,用 XRD 和 IR 谱测定脱铝样品的晶胞参数 a₀ 和硅铝比^[3]。

1.2 低温氨吸附

在 micromeritric 孔径比表面测定仪(ASAP 2000 自动吸附仪)上测得样品的低温 N₂ 吸附- 脱附等温线。

1.3 真空重量法测定吸附等温线

选用不同极性、不同几何构型的四种 C。化合物为吸附物(1)正己烷,(2)2,3-二甲基丁烷,

收稿日期:1998-07-28。 收修改稿日期:1998-09-28。

 [●] 通讯联系人、

第一作者:孙德坤,女,57岁,副教授;研究方向;高硅Y沸石。

(3)苯、(4)环己烷。以三种不同硅铝比的 LiNaY 沸石为吸附剂,其硅铝比分别为 2.68,60.99, >100,用真空重量法测定样品的吸附等温线。

数据处理和结果讨论 $\mathbf{2}$

2.1 吸附剂和吸附质的物化参数

表 1 吸附剂的物化参数[1]

Table 1 Physicochemical Parameters of the Adsorbents

sample	St/Al	a0/ L
(1)LiNaY	2.68	24.624
(2)LIDAIY-1-W	60.99	24.230
(3)LiDAIY-2-W	>100	24.207
(4)LiDAIY-1-A	60.99	24, 230

* (2)(3) is samples water washed. (4) is samples acid washed.

表 2	吸附	质的	物化	参数
-----	----	----	----	----

Table 2	Physicochemical	Parameters	of	Adsorbates
---------	-----------------	------------	----	------------

- Jk	relative	kinecic	structure (ype	
ausoroate	molecular weight	diameter / nm		
(a)benzene(C ₆ H ₆)	78	0. 585	cyclic	
$(b)_n$ -Hexane (C_6H_{14})	86	0.43	hnear	
(c)2,3-dimethylbutane($\mathbf{C}_{\mathbf{f}}\mathbf{H}_{1\mathbf{f}}$)	86		branched	
(d)cyclohexane($C_{t}H_{12}$)	84	0 60	cyclic	

2.2 低温氦吸附结果分析

2.2.1 脱铝深度与 N2 吸附量的关系 N. 在 77K 下在样品上的吸附-脱附等温线如 图1所示。

从图 1 可见,脱铝后样品对 N₂ 的表观饱 和吸附量比母体 LiNaY 为低,且随着脱铝深度 增加降低程度也增加,该现象的主要原因是脱 铝碎片(包括非骨架铝的聚集体及少量无定形 硅)堵塞了分子筛部分孔道所致[4]。经酸洗后 的样品的吸附量比水洗样品更加低,可能有少 量正常孔结构遭酸破坏使比表面下降,从而导 ·致吸附量下降。

图 1 中除母体 LiNaY 外,脱铝样品上均出 现滞后环,说明 SiCl, 气相脱铝过程中有二次 孔形成。

2.2.2 脱铝深度对孔结构的影响

以BJH 独立圆柱简模型计算样品的孔结, Fig. 1 Adsorption isotherms of nitrogen at 77 K on 构数据列入表 3。



(1) Si/Al = 2.68, (2) Si/Al = 60.99 water washed, (3)Si/Al>100 water washed. (4) Si/Al=60, 99 acid washed

图 1 77K 时样品的吸附等温线

the samples

• 101 •

Table 3 Specific Surface Area and Pore volume or Samples								
sample	specific surface area/ $(m^2 + g^{-1})$			pore volume/1m ¹ • g ⁻ - 10 ⁻⁺)			-+ ,	
	ப் _{BET}		பி _{ரியை}	SRET (Γ Þ	ا ت	і він	<u>I вин</u> и 35
(1)LiNa'i	624	589	34	5.4	0.3252	0.2579	0.0586	18.0
(2)LiDAIY-1 W	377	338	38	9.2	0. 2973	0 1608	0.1685	56.7
13)LiDAIY 2-W	345	284	5.9	17.4	0 2504	0.1345	0.1372	54.8
(4)LiDAlY-1 A	278	224	53	19.1	0.2489	0.1060	U 1734	ռ <u></u> , 7

表 3 样品的比表面和孔体积

* (2)(3)is samples water washed. (4) is samples acid washed.

从表 3 可见,用 BET 法计算得到的比表面 SBET和微孔比表面 Sm 均随脱铝深度的增加而 减小、而中孔比表面 Nmess 以及中孔比表面在 BET 比表面中所占的比例 Smess/SBET 均随着脱 铝深度的增加而增加。相应的孔体积情况为: 用单点法计算得到总孔体积¹"(当 P/Ps→1)和 微孔体积 Vm均随着脱铝深度的增加而减小。 而用 BJH 独立圆柱筒模型计算得到的中孔体 积 Fam(1.7~300 nm)以及 Fam在 F* 中的百分 含量均比母体 LiNaY 增加 2~3 倍,再将同一 样品经水洗(2)和酸洗(4)后作一比较,发现经 酸洗后样品的中孔比表面 Smess 和孔体积 FBH以 及它们在 BET 法计算值中的分数 Smess / Shert 和 ↓ JHH / V° 均增加了,表明酸洗能够洗去样品中孔 内更多的脱铝碎片。综上所述再一次证明了脱 铝过程中有次级孔形成,且随着脱铝深度的增 加, 微孔减少而中孔增加。

2.2.3 脱铝深度对二次孔径分布的影响 根据脱附等温线数据、用 BJH 独立圆柱模 Fig. 2 Pore distribution curves of zeolites Y treated with 型计算出二次孔的孔径分布曲线如图 2 所示。



LIDAIY-2; ····· LIDAIY-1; ···· LINaY 图 2 用 SiCl, 脱铝 Y 分子筛中的二次孔分布曲线 S_1Cl_1

从图 2 可见 • 孔径在 3 • 5~4 • 0 nm 间的体积分率 dv/dlgD 随着脱铝深度的增加明显增加 、 例如样品(2)(Si/A1=60.99)的峰高为样品(1)(Si/A1=2.68)的 2.2 倍。样品(3)(Si/A1>100) 的峰高为样品(1)的4倍。可见二次孔径在3.5~4.0 nm 范围为最概然分布,在实验结果与文 献档的报道相符合。

2.3 样品对 C。化合物的吸附

在样品(1)和样品(2)上的吸附等温线如图 3 所示。

从图3可见,吸附量最高的是苯,依次为正己烷、2.3-二甲基丁烷及环己烷。该次序与吸附 质的极性大小、几何构型和分子动力学直径均有关。苯和环己烷均为环型分子、动力学直径相 差无几,但苯的吸附量居首,环己烷在尾,而正己烷的动力学直径比苯小(0,43 nm < 0.585 nm),应该容易吸附,但吸附量却比苯小,说明吸附质的极性是影响吸附量大小的主要因素。



(a)benzene, (b)n-Hexane. (c)2,3-dimethybutane, (d)cyclohexane 图 3 样品在 303K 下的吸附等温线 Fig. 3 Adsorption isotherms at 303K on samples (1)Si/Al=2.68 and (2)Si/Al=60.99

在脱铝样品(2)(Si/Al=60.99)上,四种 C,吸附物的吸附量明显下降,其中对苯的吸附量 下降尤为显著。这是由于脱铝样品中 Al²⁺的减少致使分子筛静电场强度降低导致对具有一定 极性的苯分子的吸附量明显降低。

3 小 结

1)用 SiCl。气相同晶取代 LiNaY,所得脱铝 Y 沸石的微孔比表面和微孔体积均随着脱铝深度的增加而减小。而中孔比表面及中孔体积均比母体样品增大,所形成次级孔的孔径根据 BJH 模型计算得到最概然分布在 3.5~4.0 nm 之间。

2)对 N₂和四种 C₆化合物的吸附量均随着样品脱铝深度的增加而减少,而对于极性吸附物质的吸附量的降低尤为明显,说明样品的静电场强度随着脱铝深度的增加而降低。

参考文献

- []] Kerr G. T. J. Phys. Chem. , 1968, 72(7), 2594.
- [2] Skeels G. W., Breck D. W. Proc. Sixth Int. Zeaddes cont., Butterworths, Guidford, 1984. 87.
- [3] SUN De-Kun(孙德坤), BAO Shu-Lin(鲍书林), CHEN Jing(陈 晶) Wax Xuarue Xuebao(Chausse J. of anargana chemostry), 193, 9, 194.
- [4] Anderson M. W., Kinowski J. J. Chem. Soc. Fareday Trans. 1, 1986, 82, 569.
- [5] Scherzer J. Catal. Rev. Sci. Eng. , 1989, 31(3), 238-
- [6] Lohse U., Pahlke B., Kabus H. Chem. Tech. 1981. 33. 370.

÷ 1

[7] Loshse U., Engelhardt G., Patzelova V. Zoobbe, 1984, 4(2), 163.
[8] Thamm H., Stach H., Fiebig, W. Zoobe, 1983, 3(1), 45.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF HIGH-SILICA Y ZEOLITE I. PORF STRUCTURE AND ADSORPTION PROFERTIES

1. FORE STRUCTURE AND ADSORPTION PROFERITES

SUN De-Kun BAO Shu-Lin CHEN Jing XU Qin-Hua (Colorge of chemostry and chemical Engineering, National Lagrange 210093)

Well crystalline zeolites with high Si/Al ratio have been prepared by dealumination of LiNaY with SiCl₄ Vapour. N₂ adsorption isotherms at 77K of the Samples are determined. The Surface area and pore valume of the samples with different diameter have been calculated by BJH model. Adsorption isotherms for benzene, n-Hexane, 2.3 dimethylbutane and cyclohexane have been measured by means of vacuum gravimetric method. The relationship between uptake and different polar of sorbate on same sample, uptake and different Si/Al ratio for same sorbate have been discussed. The relationship between dealumination extent and pore structures of zeolite Y treated with SiCl₄ Vapour have also been discussed.

Keywords: zealites dealumination adsorption