

骨架杂原子对 Y 型分子筛结构稳定性的影响

沈志虹¹, 鞠雅娜¹, 陈然¹, 齐欣¹, 李聃¹

(1. 石油大学(北京)中国石油天然气集团公司催化重点实验室, 北京 102249;

2. 中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院, 北京 102249)

摘要: 采用水热晶化法合成了含骨架杂原子的 Y 分子筛(BY、TiY、FeY), 并对经过离子交换及超稳处理后得到的超稳型 USY、USBY、USTiY 和 USFeY 分子筛进行了水热处理和差示扫描量热测定, 考察了杂原子 B、Ti、Fe 对 Y 分子筛结构稳定性的影响. 结果表明: 杂原子 Ti 的引入, 明显提高了 Y 分子筛的热及水热稳定性; 而杂原子 B、Fe 的引入则降低了 Y 分子筛的热及水热稳定性, 特别是 FeY 分子筛的水热稳定性下降较多.

关键词: 杂原子; Y 分子筛; 结构稳定性

中图分类号: O643.3 **文献标识码:** A

将杂原子(如 B, Ga, Ti, Fe, Co, Ni 等)引入分子筛骨架可以调变分子筛的表面酸性, 改善分子筛的催化活性和选择性, 使其表现出更独特的催化特性. 因此, 有关杂原子 ZSM-[¹]、AlPO-[²] 或 MCM-[³] 系列分子筛的合成和催化性能研究, 已成为当前新型催化材料的一个热门课题. 但迄今为止, 关于引入骨架杂原子对分子筛的热及水热稳定性影响的报道却很少. Y 型分子筛的主要用于催化裂化催化剂中, 其热和水热稳定性是分子筛最重要的性能之一, 由于 Y 型分子筛的骨架硅铝比较低, 杂原子进入分子筛骨架比较困难[⁴], 而进入骨架的杂原子对 Y 型分子筛的结构稳定性的影响更是关系到杂原子 Y 分子筛能否应用于工业催化剂的关键问题.

我们通过优化 Y 分子筛的晶化合成条件, 采用直接水热合成法得到了含杂原子 B、Ti、Fe 的 Y 型分子筛, 并利用差示扫描量热法分别测定了相同条件下水热合成的 Y、BY、TiY、FeY 分子筛的晶格破坏温度, 考察了杂原子 B、Ti、Fe 对 Y 分子筛骨架的耐热、耐水热稳定性的影响.

1 实验部分

1.1 分子筛的制备及超稳化处理

按文献[4]的方法合成导向剂, 然后将硅源、铝源、硼源(或钛源、或铁源)、导向剂、碱和水按

照一定的配比混合, 充分搅拌至反应物料混合均匀, 将所得的凝胶装入有聚四氟内衬不锈钢压力釜中, 在 100 °C 下晶化一定时间, 产物经抽滤、洗涤至滤液呈中性, 干燥后得 Y、BY、TiY 和 FeY 分子筛原粉样品.

按固液比 1: 10 的比例, 分别称取一定量的 Y、BY、TiY 和 FeY 分子筛原粉, 加入到 1 mol/L 的硫酸铵溶液中, 在 85 °C 温度下不断搅拌, 交换反应一定时间后, 再经过滤、洗涤、干燥, 在 540 °C 温度下焙烧 2 h, 再放入 0.5 mol/L 的硫酸铵溶液中进行交换、过滤、洗涤, 然后将湿滤饼转移至坩埚内压紧, 坩埚加盖, 置于马弗炉内, 750 °C 焙烧 4 h, 即得超稳型分子筛(USY、USBY、USTiY 和 US-FeY). 用 XRD 测定超稳前后各分子筛的结晶度, 其比值即为分子筛超稳后的结晶保留度.

1.2 分子筛的结晶度的测定

采用日本岛津 X-6000 型 X 射线粉末衍射仪(Cu K α 射线, 管电压 40 kV, 管电流 100 mA)分析样品的结晶度和晶胞常数. 结晶度的测定: 扫描速度 2°/min, 扫描范围 $2\theta = 5^\circ \sim 40^\circ$. 用已标定相对结晶度为 86% 的 NaY 分子筛为标样, 根据试样和标样的八个特征峰面积之比, 计算分子筛的相对结晶度.

采用 Nicolet 公司的 MAGNA-IR 560 E. S. P 红外光谱仪, 按 1: 100KBr 之比压片, 扫描波数 400

$\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$, 分辨率 $4\ \text{cm}^{-1}$, 扫描次数 32, 记录红外透光率谱图, 利用工作站对谱图进行处理.

1.3 分子筛的热稳定性的测定

采用德国 STA 公司的 409PC 热分析仪, 根据差示扫描量热(DSC)曲线和热重分析(TG)曲线考察超稳后分子筛的晶格破坏峰, 测量温度范围 $20 \sim 1\ 500\ ^\circ\text{C}$, 升温速率 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$.

1.4 分子筛的水热稳定性的测定

在 $780\ ^\circ\text{C}$ 、100% 水蒸气的条件下, 将经离子交换和超稳处理后的分子筛水热处理 4h, 得水热老化分子筛. 用 XRD 测定经水热老化后的分子筛的结晶度, 与水热前的结晶度相比, 其比值为分子筛水

热后的结晶保留度.

2 结果与讨论

2.1 杂原子对 Y 型分子筛结晶度的影响

分别用 XRD、IR 法计算了分子筛的结晶度, 计算结果见表 1. 由 XRD 谱图中八面沸石的八个特征

表 1 杂原子对分子筛结晶度的影响

Table 1 Effect of hetero-atom on the crystallinity of Y zeolite

	Y	BY	TiY	FeY
Crystallinity by XRD	86.2	88.0	74.6	72.6
Crystallinity by IR	87.1	89.7	87.4	86.7

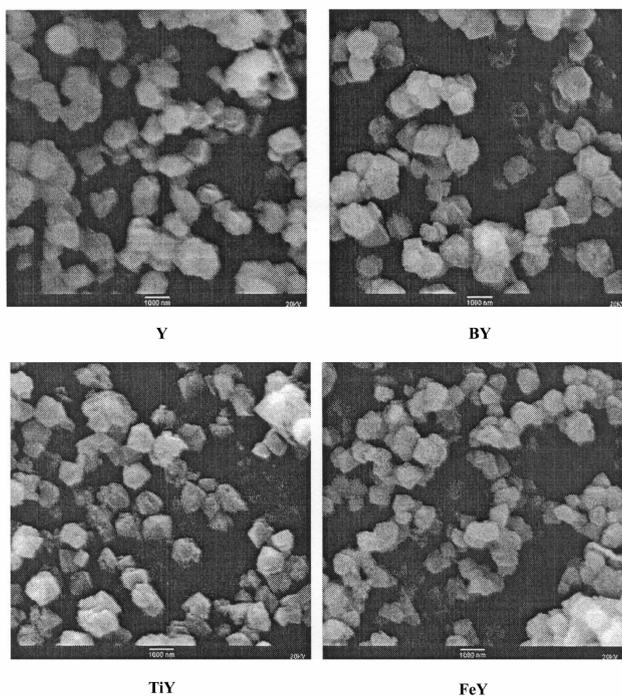


图 1 杂原子 Y 分子筛的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD images of samples

峰面积的相对比值而计算的结晶度数据可知, BY 分子筛的结晶度略高于 NaY 分子筛, 而 TiY 和 FeY 分子筛的结晶度则明显低于 NaY 分子筛, 这一方面是由于杂原子进入分子筛骨架的影响, 另一方面是由于 B 元素对 X 射线的吸收率较低, 基本不会影响 XRD 的衍射峰强度, 而过渡金属元素对 X 射线的吸收率远大于硅铝元素, 导致 XRD 的衍射峰强度明显降低, 因此由 XRD 衍射峰强度计算的结晶度偏低. 为了消除元素对 X 射线吸收率不同的影响, 又采用 IR 法测定了分子筛的结晶度, 即根据样品的 IR 谱图中 $580\ \text{cm}^{-1}$ (代表外部结构的双六元环

特征振动)与 $460\ \text{cm}^{-1}$ (代表内部结构的四面体振动)两峰强度之比, 计算其结晶度. 由 IR 法计算的结晶度表明, 在分子筛骨架中引入少量的杂原子对 Y 分子筛的结晶度影响很小, 其中添加 B 元素使分子筛的结晶度增加, Fe 使分子筛的结晶度略有下降, 其下降的幅度远低于由 XRD 数据计算所得, 而引入 Ti 元素则基本不影响分子筛的结晶度, 这也与扫描电镜 SEM 谱图(图 1)观察的结果一致.

2.2 杂原子对 Y 型分子筛超稳处理的影响

将水热合成的 Y 和 BY、TiY、FeY 分子筛在相同条件下进行离子交换和超稳化处理, 利用 XRD

和差示扫描量热法测定了超稳处理后分子筛的结晶度保留度和晶格破坏温度。

Y型分子筛的超稳化过程实际上就是缓和的脱离骨架铝的过程,在轻微的水热条件下分子筛骨架中的铝脱出,而残存于骨架外的少量硅(或杂原子)迁移进入分子筛的骨架。一般说来,经过超稳处理后分子筛的结晶度有一定程度的下降,但分子筛骨架结构的稳定性则会明显增加。本实验中经过离子交换和超稳处理后,分子筛的结晶度都有所下降,但分子筛的晶格破坏峰温度明显提高(Y型分子筛原粉的晶格破坏峰温度为960℃),说明达到了稳定分子筛骨架的效果。其中BY、FeY分子筛的结晶保留度较纯Y分子筛均有所下降,特别是FeY分子筛下降的更明显,而TiY分子筛的结晶保留度较纯

Y分子筛却有所增加。

由于杂原子Ti在分子筛中的氧化态和Si的一样,都是正4价,当钛原子取代铝原子进入分子筛骨架后,相当于增加了骨架中四价离子的数目,也使骨架中相邻两个铝原子的间隔增大,其效果相当于提高了分子筛骨架的硅铝比,因此TiY分子筛在超稳过程中骨架铝的脱出速度减缓,分子筛的骨架稳定性提高,分子筛在超稳处理后的结晶保留度也较高。而Y分子筛骨架中的B和Fe都是以正3价氧化态存在,基本不影响分子筛骨架的负电性,但与铝离子相比,B和Fe的离子半径与硅相差较大,因此导致分子筛的骨架张力增加,骨架稳定性下降。

从表2数据还可以看出,超稳后USBY和

表2 杂原子对Y分子筛结构稳定性的影响

Table 2 Effect of hetero-atom on the stability of Y zeolite framework

	USY	USBY	USTiY	USFeY
Crystallinity before ultrastabilization (%)	86.2	88.0	74.6	72.6
Crystallinity after ultrastabilization (%)	80.6	81.0	71.9	57.6
Reserved crystallinity (%)	93.5	92.0	96.4	79.3
Temperature of lattice destruction (°C)	1 011	1 000	1 030	1 000

USFeY分子筛的晶格破坏温度均低于USY分子筛的晶格破坏温度;而USTiY分子筛的晶格破坏温度明显高于USY分子筛的晶格破坏温度。这说明硼和铁进入到Y分子筛骨架后,使Y分子筛骨架的热稳定性有所降低,而Ti进入分子筛骨架后则提高了Y型分子筛的热稳定性能。

2.3 杂原子对Y型分子筛水热稳定性的影响

为了考察杂原子B、Ti、Fe对Y分子筛水热稳

表3 杂原子对分子筛水热稳定性的影响

Table 3 Effect of hetero-atom on the hydrothermal stability of Y zeolite

	USY	USBY	USTiY	USFeY
Crystallinity before hydrothermal treatment (%)	80.6	81.0	71.9	57.6
Crystallinity after hydrothermal treatment (%)	66.0	45.3	61.7	12.2
Reserved crystallinity (%)	81.9	55.9	85.8	21.2

结晶保留度,而USTiY分子筛的结晶保留度则高于USY分子筛。这说明杂原子硼、铁进入分子筛骨架后会显著降低Y分子筛的水热稳定性,而钛进入Y分子筛骨架,则有利于提高分子筛骨架的水热稳定性。

骨架硼元素影响Y分子筛水热稳定性的原因可能是因为B-O键长比Al-O键长较短,所形成的BO₄四面体不如AlO₄四面体稳定,在分子筛骨架

定性的影响,将经离子交换和超稳处理后的USY、USBY、USTiY和USFeY分子筛在780℃、100%水蒸气的条件下老化处理4h,测定水热处理前后分子筛的结晶度,并计算结晶保留度。

由表3数据可以看出,经780℃水热处理后,USY和USBY、USTiY、USFeY分子筛的结晶度均有所下降。其中USBY、USFeY分子筛结晶度的下降幅度较大,其结晶保留度明显低于USY分子筛的

中与BO₄四面体相连的四个Si-O键的键强也会受到一定的张力而减弱,因此导致分子筛的热骨架稳定性下降^[5]。另一方面由于B₂O₃的酸性要大于Al₂O₃的酸性,在高温水蒸气的存在下,生成少量的H₃BO₃加剧了对分子筛骨架的破坏作用,因此硼进入分子筛骨架后,对Y分子筛水热稳定性的影响要比对分子筛热稳定性的影响更加显著。而骨架Fe影响Y分子筛水热稳定性的原因,则是由于Fe-O

键长明显长于 Al - O 键长, 所形成的 FeO_4 四面体不如 AlO_4 四面体稳定, 容易扭曲、松弛和断裂, 因此导致分子筛骨架的热稳定性下降; 另一方面是由

于在高温水蒸气的条件下, 分子筛骨架上铁的脱出速度快于铝的脱出速度, 加剧了对分子筛骨架的破坏作用, 因此 $USFeY$ 分子筛的水热稳定性显著下

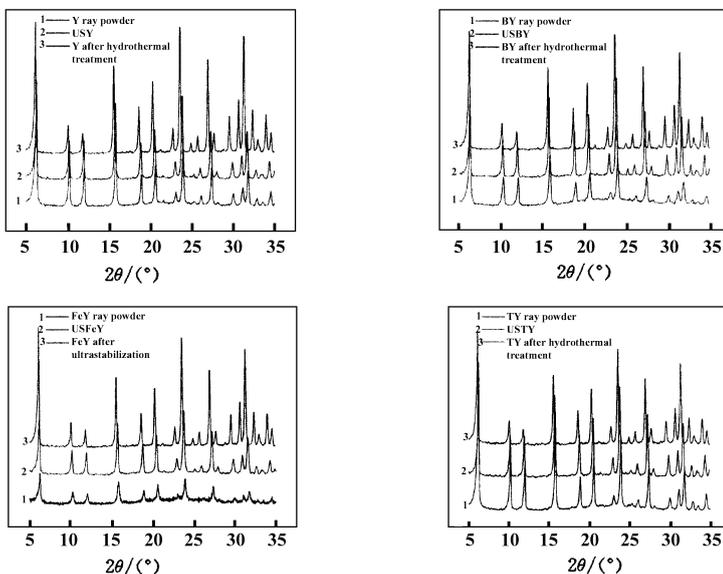


图 2 水热处理前后分子筛的 XRD 谱图
Fig. 2 XRD patterns of samples

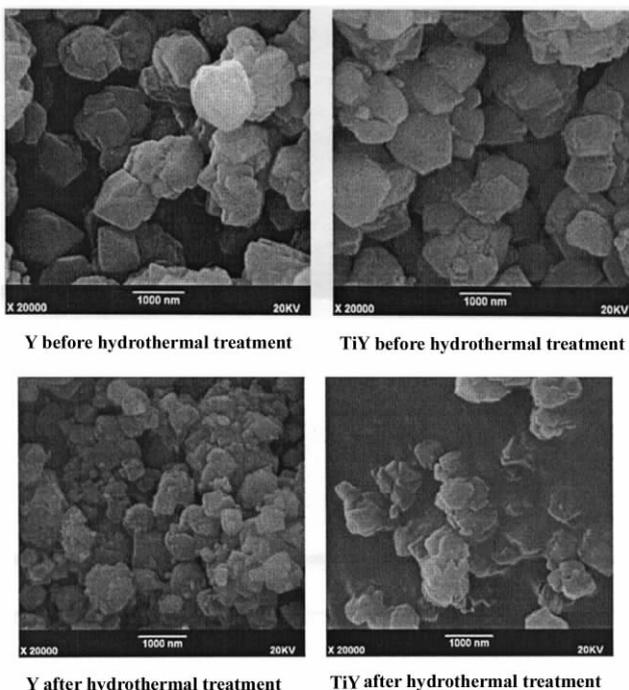


图 3 水热前后 Y、TiY 分子筛的 SEM 谱图

Fig. 3 SEM images of Y and TiY sample after hydrothermal treatment

降. 杂原子 Ti 能提高 Y 分子筛水热稳定性的主要原因, 可能与 Ti 的价态的有关的, 在水热处理条件下, 当分子筛骨架中的铝大量脱出时, 骨架外少量

四价的 Ti 和 Si 都可能迁移进入分子筛骨架, 填补由于脱铝而出现的空位, 因此, 提高了分子筛的抗水热处理能力, 增加了分子筛的骨架稳定性, 这与

骨架钛对分子筛的热稳定性的影响是一致的,其结果也间接证明了钛已进入 Y 分子筛骨架中.

从 Y、TiY 分子筛水热处理前后的 SEM 谱图可以直观地看出,分子筛经水热处理后其颗粒明显变小,其中纯 Y 分子筛水热后的颗粒大小存在明显差异, TiY 分子筛水热后的颗粒大小比较均匀. 晶体形貌保存较好.

3 结 论

3.1 不同杂原子进入分子筛的骨架后,对 Y 型分子筛的骨架稳定性的影响程度不同.

3.2 硼和铁进入分子筛骨架后,会降低 Y 分子筛的热和水热稳定性,其中杂原子 Fe 的影响更明显,而骨架 Ti 能明显提高 Y 型分子筛的热和水热

稳定性能.

参考文献:

- [1] Davies L J, Paul Mcmorn, Donald Bethell, *et al.* *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2001, **165**: 243
- [2] Ren Yong-li(任永利), Mi Zhen-tao(米镇涛). *J. Mol. Catal.* (分子催化)[J], 2005, 19(1): 12 ~ 16
- [3] Wei Qing-ling(魏庆玲), Shen Dong-ming(申东明), Tan Juan(谭 涓), *et al.* *Petro. Technol.* (石油化工)[J], 2006, 35(8): 725 ~ 729
- [4] Ju Ya-na(鞠雅娜), Shen Zhi-hong(沈志虹), Zhao Jia(赵 佳), *et al.* *Acta Physico - Chimica Sinica*(物理化学学报)[J], 2006, 22(1): 28 ~ 32
- [5] Gao Zi(高 滋), Xu Jin-suo(徐金锁). *Acta Chim. Sinica*(化学学报)[J], 1995, 53: 135 ~ 140

Effect of Hetero-atom on the Stability of Y Zeolite Framework

SHEN Zhi-hong, JU Ya-na, CHEN Ran, QI Xin, LI Dan

(1. Key Laboratory of Catalysis of CNPC, University of Petroleum, Beijing 102249, China;

2. Research Institute of Petroleum Processing of Petrochina Company Limited, Beijing 102249, China)

Abstract: The hetero-atomic(B、Ti、Fe)zeolite Y was synthesized via hydrothermal synthesis method. The thermal and hydrothermal stability of zeolite USY、USBY、USTiY and USFeY were characterized by DSC and XRD. The results showed that titanium in the framework of zeolite Y enhanced the thermal and hydrothermal stability, while boron and iron in the framework reduced the thermal and hydrothermal stability of zeolite Y, especially the hydrothermal stability of zeolite FeY reduced badly.

Key words: Hetero-atom; Zeolite Y; Hydrothermal stability