Vol.33, No.4 Aug. 2019

文章编号: 1001-3555(2019)04-0363-08

柠檬酸溶液中 NaY 分子筛的脱铝行为

王舒君^{1,2},刘璞生²,谢 鑫²,杜晓辉²,高雄厚^{3*},刘 颖^{1*} (1. 西北师范大学 化学化工学院,甘肃 兰州 730070;

2. 中国石油石油化工研究院兰州化工研究中心, 甘肃 兰州 730060;

3. 中国石油石油化工研究院, 北京 100195)

摘要: 硅铝分子筛有机酸配合脱铝是提高其稳定性、引入介孔的一种重要方法.采用 X 射线衍射、N₂物理吸附、高分辨透射电镜、傅里叶变换红外光谱、²⁷ Al 和²⁹ Si 固体魔角自旋核磁共振光谱等方法研究了 NaY 分子筛柠檬酸脱铝行为.结果表明,柠檬酸浓度对 NaY 分子筛骨架 Al 原子的脱出影响尤为显著.反应起始阶段,分子筛骨架铝原子快速脱出,其晶体结构遭到严重破坏.随着反应的进行,分子筛硅铝比和结晶度皆有所增加,表明其骨架结构可能进行了重新排列.75℃下,0.10 mol/L 柠檬酸处理 2 h 的脱铝分子筛样品,与 NaY 分子筛样品相比,其骨架硅铝比增加了 0.6、外表面增加了 17 m²・g⁻¹,脱铝同时产生了大量无定形硅.

关键词: NaY 分子筛; 柠檬酸; 硅铝比; 介孔

中图分类号: 0643.3 文献标志码: A

Y型分子筛由于其独特的孔道结构、化学组成 以及优异的汽油选择性在催化裂化催化剂中获得了 重要应用,是迄今为止用量最大的一种硅铝分子 筛^[1-3]. NaY 分子筛是制备活性 Y 型分子筛的原材 料, 其12 元环直径约为0.735 nm. 由于 NaY 分子筛 显碱性,因此在使用之前,需要经过化学及物理改 性等步骤将其转化为酸性分子筛.目前,工业上普 遍采用离子交换及水热超稳工艺制备改性分子筛, 改性分子筛的稳定性和孔结构也得到改善[4-5]. 然 而,由于分子筛催化剂长时间循环与苛刻的高温水 热环境,其稳定性仍受到严峻考验^[6-7].同时由于 炼厂增加效益的需求,催化裂化装置加工越来越多 的重质原料油,改善重油大分子在分子筛上的扩散 速率也迫在眉睫.利用有机酸和铝原子之间强的配 位作用,缓慢将硅铝分子筛中的铝原子从骨架脱出 是提高分子筛硅铝比、改善其稳定性、同时引入介 孔的有效方法^[8-9]. 刘辉等^[10]研究了 NaY 分子筛在 不同酸溶液中的脱铝行为,研究发现与无机酸相 比,有机酸配合脱铝可在保持 NaY 分子筛结晶度的 同时,制备出介孔 Y 型分子筛.王子健等^[11]研究了 NaY 分子筛在草酸溶液中的脱铝行为,发现草酸是 一种配合能力较强的有机酸配合剂,能够明显改善Y型分子筛的硅铝比.此外,还有学者将硅铝分子筛水热超稳和有机酸配合脱铝相结合,以期改善分子筛稳定性,同时引入介孔^[12].柠檬酸是一种三元有机酸,和 Al³⁺离子具有非常强的配合能力,而采用柠檬酸溶液直接处理 NaY 分子筛改善分子筛硅铝比、引入介孔的方法鲜有报道.

我们采用 X 射线衍射、N₂物理吸附、高分辨透 射电镜、红外光谱及固体核磁共振光谱等手段表征 了脱铝分子筛样品的物理化学性质,阐述了柠檬酸 溶液中,NaY 分子筛脱铝行为以及介孔的引入过程.

1 实验部分

1.1 实验原料

NaY 分子筛,实验室自制(骨架硅铝比 5.10, 钠含量 13.47%(重量百分比),晶胞常数 2.468 nm, 相对结晶度 96%(重量百分比));柠檬酸,分析纯, 国药集团化学试剂有限公司;硫酸,分析纯,国药 集团化学试剂有限公司.

1.2 样品制备

将 NaY 分子筛与去离子水以 1:10 的比例混

收稿日期: 2019-07-16; 修回日期: 2019-07-23.

基金项目:中国石油重大专项(2016E-0701)(Science and Technology Major Project of Petro China).

作者简介:王舒君(1993-),女,硕士,山西太原人,主要从事催化材料的研究,997464329@qq.com(WangShujun(1993-),female,master,from Taiyuan of Shanxi province, mainly engaged in the research of catalytic materials, 997464329@qq.com).

^{*} 通讯联系人, E-mail:gaoxionghou@petrochina.com.cn.

合,并用 FLUKO FA 25 model 高速剪切机进行充分 细化.搅拌情况下,首先用质量百分含量 20%的硫 酸溶液调节分子筛浆液 pH 值至范围 5.3~5.7. 然后 将一定量的质量百分含量 50%的柠檬酸溶液缓慢 滴加至分子筛浆液.滴加完毕后,将分子筛浆液置 于 75℃水浴中,充分反应 2 h.待反应结束后,在 布氏漏斗上将分子筛浆液进行分离,收集滤饼和滤 液待用.将不同浓度柠檬酸脱铝分子筛样品命名为 NaY/x CTA,其中,"x"表示柠檬酸溶液浓度.

1.3 样品表征

采用日本 Rigaku 公司 D/max-2200PC 型 X 射 线衍射仪(XRD)分析分子筛样品的相对结晶度(C/C_0)与晶胞常数 (a)(采用内标法测定分子筛晶胞 常数,内标物为 Si 粉);采用日本 Rigaku 公司 ZSX-Primus II 型 X 射线荧光光谱仪(XRF)测定分子筛 样品的化学组成及化学硅铝比 (*Bulk SAR*);采用美 国 Micromeritics 公司 ASAP 2460 比表面分析仪分析 分子筛样品的比表面(SA)与孔体积(PV);采用美 国 FEI 公司 Tecnai G2 S-TWIN F20 型场发射透射电 子显微镜(HR TEM)研究分子筛样品的表面形貌; 采用美国 Bruker 公司 TENSOR 27 型傅里叶变换红 外光谱仪(FT-IR)分析分子筛样品的羟基伸缩振动 与酸量;采用美国 Bruker 公司 AVANCEIII 400 WB 型固体魔角自旋核磁共振仪(MAS NMR)研究分子 筛样品的骨架硅铝比(Framework SAR)以及 Al、Si 原子的化学配位情况.

2 结果与讨论

2.1 温度对 NaY 分子筛脱铝的影响

表1是NaY分子筛在不同温度(T)脱铝2h后的理化性质.由表1可以看出,随着反应温度的升高,脱铝分子筛的相对结晶度、化学硅铝比及其晶

表 1 不同温度脱铝 NaY 分子筛的理化性质(柠檬酸浓度 0.1 mol/L)

Table 1 Physicochemical properties of the dealuminated zeolite NaY at different temperatures (C_{CTA} 0.1 mol/L)

$T \neq h$	$Na_2O \neq wt\%$	Al_2O_3 / wt%	SiO_2 / wt%	SAR/(mol/mol)	C/C ₀ / wt%	a/angstrom
25	9.86	14.10	56.43	6.80	47	24.65
50	9.73	13.99	56.71	6.90	50	24.64
75	9.71	13.72	55.91	6.92	51	24.65
90	9.81	14.35	57.02	6.75	52	24.66

胞常数并未发生显著变化.根据化学反应平衡理 论,升高反应温度,化学反应将向着吸收热量的反 应方向移动,如下式所示,

 $\mathbf{K} = \exp\left[-\Delta_{\mathrm{r}} G_{\mathrm{m}} / \mathrm{RT}\right]$

然而,在25~90 ℃温度范围内,升高温度并没 有显著改变分子筛脱铝反应的平衡常数,这表明 NaY 分子筛柠檬酸脱铝反应可能是一个吉布斯自由 能(Δ_rG)远远大于 *RT* 的反应.

2.2 时间对 NaY 分子筛脱铝的影响

研究还考察了柠檬酸脱铝时间(t)对 NaY 分子 筛理化性质的影响,结果如表 2 所示.可以看出, 反应初始阶段,分子筛化学硅铝比急剧增加,而随

表 2 不同时间脱铝 NaY 分子筛的理化性质(柠檬酸浓度 0.1 mol/L)

Table 2 Physicochemical	properties of the	e dealuminated	zeolite NaY	at different	times (C_{CTA}	0.1	mol/L
	proposition of the						

$T \neq h$	$Na_2O \neq wt\%$	Al_2O_3 / wt%	SiO ₂ / wt%	SAR/(mol/mol)	C/C ₀ / wt%	a/angstrom
0	10.07	14.56	54.68	6.38	48	24.66
1	9.58	13.79	56.70	6.99	45	24.67
2	9.60	13.70	56.37	6.99	46	24.67
4	9.54	13.70	56.41	7.00	51	24.67
8	9.36	13.33	54.91	7.00	53	24.66
16	9.51	13.76	56.88	7.03	56	24.66
32	9.39	13.86	57.68	7.07	56	24.68

着反应时间的延长, 硅铝比并无明显变化. 与化学 硅铝比不同, 分子筛相对结晶度呈现先下降, 后缓 慢上升的趋势, 并未发生单调下降. 这可能是由于 反应初始 NaY 分子筛脱铝速率高, 而随着反应时间 的延长, 分子筛骨架可能进行了重新排列.

2.3 柠檬酸浓度对 NaY 分子筛脱铝的影响

图1为脱铝分子筛样品的XRD 谱图. 由图1可 以看出, 所有分子筛样品 XRD 谱图上均出现了 NaY 分子筛的特征衍射峰. 柠檬酸浓度越高, 分子 筛样品的特征衍射峰强度越弱, 表明柠檬酸脱铝对 分子筛晶体结构造成了严重破坏. 当柠檬酸脱铝对 分子筛晶体结构造成了严重破坏. 当柠檬酸浓度低 于 0.10 mol/L 时, 其 XRD 谱图上没有出现无定形 SiO₂的特征衍射峰, 进一步增加柠檬酸浓度, 其 XRD 谱图上出现了大量无定形 SiO₂的特征衍射 峰^[13]. 脱铝分子筛样品的理化性质如表 3 所示, 随 着柠檬酸浓度的增加, 分子筛相对结晶度显著降 低、晶胞常数缓慢收缩、化学硅铝比和骨架硅铝比



Fig.1 XRD patterns of the dealuminated zeolite samples

逐渐上升. 与化学硅铝比相比, 骨架硅铝比增加缓 慢, 这可能是由于分子筛骨架大范围脱铝后, 富硅 物种未能及时与骨架重新反应导致的.

表 3 不同浓度脱铝 NaY 分子筛的理化性质

Tab	le 3	Physicoc	hemical	properties	of	thedea	luminated	zeolite	NaY	at	different	concentrations
-----	------	----------	---------	------------	----	--------	-----------	---------	-----	----	-----------	----------------

S	Na ₂ O	C/C_0		TotalSA*	$TotalPV^*$	SAR/(mol/mol)	
Sample	/wt%	1%	a/ angstrom	$/(m^2\boldsymbol{\cdot}g^{-1})$	$/(\mathrm{cm}^3 \cdot \mathrm{g}^{-1})$	Bulk	Framework
NaY/0.00 mol/L CTA	13.47	96	24.68	991(44)	0.37(0.036)	5.2	5.1
NaY/0.05 mol/L CTA	11.73	79	24.67	942(56)	0.35(0.044)	5.9	5.5
NaY/0.10 mol/L CTA	9.98	51	24.66	867(61)	0.32(0.044)	6.9	5.7
NaY/0.15 mol/L CTA	8.14	37	24.65	699(52)	0.25(0.038)	8.4	6.1
NaY/0.20 mol/L CTA	6.37	25	24.64	499(42)	0.19(0.034)	10.7	6.5

* The data in the parentheses are surface areas and pore volumes for mesopores.

图 2 为脱铝分子筛样品的 N_2 物理吸附等温线. 所有样品的 N_2 物理吸附等温线均满足 I 型等温线的特点,即微孔吸附剂的吸附特性^[14]. NaY 分子筛 柠檬酸脱铝后,其饱和吸附量显著下降,且浓度越高,饱和吸附量越低.如表 3 所示,当柠檬酸浓度为 0.10 mol/L 时,其总比表面积下降了 124 m² · g⁻¹,外 表面积增加了 17 m² · g⁻¹. 但随着柠檬酸浓度的进一 步增加,外表面积和介孔孔体积都呈下降趋势,这可 能是由于分子筛骨架结构大量坍塌造成的.

图 3 为脱铝 NaY 分子筛样品的 TEM 照片.由 图 3 可以看出, NaY 分子筛柠檬酸处理后,其表面 发生了明显变化.当柠檬酸浓度 ≤ 0.15 mol/L 时, 分子筛外表面出现了因柠檬酸腐蚀而产生的小坑,



Fig.2 N_2 adsorption and desorption isotherms for



图 3 脱铝分子筛样品的 TEM 图像 Fig.3 TEM images of the dealuminated zeolite samples a) NaY/0.00 mol/L CTA; b) NaY/0.05 mol/L CTA; c) NaY/0.10 mol/L CTA; d) NaY/0.15 mol/L CTA; e) NaY/0.20 mol/L CTA

且柠檬酸浓度越高,因腐蚀产生的小坑数目越 多^[15].进一步增加柠檬酸浓度,分子筛表面形貌遭 到了更严重的破坏.如图 3e 所示,当柠檬酸浓度为 0.20 mol/L 时,分子筛表面形貌遭到了严重破坏, 与分子筛 XRD 和 N₂物理吸附数据一致.

图 4 是脱铝分子筛样品的羟基伸缩傅里叶变换 红外谱图. 由图 4 可以看出, HY 分子筛红外光谱上 不仅出现了 Si-OH-Al 羟基的吸收峰,还出现了少量 Si-OH 羟 基 吸 收 峰, 这 可 能 是 由 于 HY 分 子 筛





Si-OH-Al 羟基水解引起的^[16]. NaY 分子筛有机酸脱 铝时,铝原子从分子筛骨架脱出,产生了大量的 Si-OH 羟基. 当柠檬酸浓度为 0.05 mol/L 时,样品的末 端羟基及桥羟基数量最多,进一步增加柠檬酸浓 度,Si-OH 及 Si-OH-Al 羟基的数量反而降低,表明 分子筛过度脱铝时,其末端羟基稳定性较差^[17].

图 5 为脱铝分子筛样品的 Py-IR 光谱. 由图 5 可以看出,在 HY 分子筛 Py-IR 光谱 1450 和 1540 cm⁻¹出现了 L 酸与 B 酸的特征吸收峰^[7]. 当柠



图 5 脱铝分子筛样品的 Py-IR 酸性谱图(200 ℃) Fig.5 Py-IR spectra of acidity for the dealuminated zeolite samples(200 ℃)

檬酸浓度为 0.05 mol/L 时,脱铝分子筛样品的 B 酸酸量和 B/L 最大(见表 4).随着柠檬酸浓度的进一

步增加,脱铝分子筛样品的 B 酸酸量、L 酸酸量及 B/L 急剧下降,表明分子筛骨架结构遭到了严重破

Table 4 Acid amounts of the dealuminated zeolite HY at different concentrations

Sl.	200° C / (µmol · g ⁻¹)						
Sample	B acidquantity	L acidquantity	B/L				
HY/0.00 mol/L CTA	372.2	653.4	0.57				
HY/0.05 mol/L CTA	420.8	576.5	0.73				
HY/0.10 mol/L CTA	292.7	488.5	0.60				
HY/0.15 mol/L CTA	243.8	452.5	0.54				
HY/0.20 mol/L CTA	109.3	275.3	0.40				

坏,与脱铝分子筛样品羟基伸缩红外数据一致.

图 6 为脱铝分子筛样品的²⁷ AI MAS NMR 谱图. 由图6可以看出,所有样品在化学位移~61处出现



了4配位骨架铝的共振信号^[18],没有出现6配位非 骨架铝的共振信号. NaY分子筛中的铝原子的配位 数为4,6配位的非骨架铝几乎不存在. NaY分子筛 有机酸配合脱铝后,会产生大量的非骨架铝. 脱铝 分子筛的²⁷AI MAS NMR 谱图中之所以没出现6配 位铝共振信号,是因为分子筛脱铝过程产生的非骨 架铝在过滤分离过程中进入了滤液. 此外,还可看 出,随着柠檬酸浓度的增加,4配位铝的核磁共振 信号发生了宽化,这可能是因为柠檬酸浓度较高 时,分子筛的脱铝速率较快,4配位铝发生扭曲导 致的^[19].

NaY 分子筛的柠檬酸脱铝过程如图示 1 所示. 在该反应过程中,柠檬酸根离子与骨架铝原子发生 配合,脱铝的同时形成大量 Si-OH. 柠檬酸浓度较 高时, Si-OH 数量降低,可能是分子筛骨架结构稳 定性较差的缘故.



framework aluminum

图 7 为脱铝分子筛样品的²⁹Si MAS NMR 谱图. NaY 分子筛²⁹Si MAS NMR 谱中的共振信号按化学 位移 - 89、-95、-100、-105 依次为Si (3Al)、 Si (2Al)、Si (1Al)和Si (0Al)的共振信号^[20-21].由 于骨架硅铝比较高的原因,NaY 分子筛并没有出现 Si (4Al)共振信号.由图7可以看出,脱铝分子筛样 品Si (3Al)、Si (2Al)、Si (1Al)和Si (0Al)共振信 号的化学位移没有发生明显的变化,但随着柠檬酸 浓度的增加,在化学位移为-111处出现了无定形



zeolite samples

Si (0Al)的共振信号^[22],在硅铝分子筛草酸脱铝实 验中也发现了相同的规律^[9].对²⁹Si MAS NMR 峰面 积分峰拟合后,发现柠檬酸脱铝对分子筛 Si (2Al) 影响尤为显著,对 Si (3Al)共振吸收也有一定的影 响,如表 5 所示.

表 5 脱铝分子筛样品 Si (0Al)、Si (1Al)、Si (2Al)和 Si (3Al)含量百分比,%

Table	5 Relative percenta	ge of Si (0Al)	Si (1Al)	Si (2Al)
	and Si (3Al) in the	e dealuminated ze	eolite NaY,	%

Sample	Si(0Al) *	Si(1Al)	Si(2Al)	Si(3Al)
NaY/0.00 CTA	10	35	43	12
NaY/0.05 CTA	12	38	40	9
NaY/0.10 CTA	15	39	37	9
NaY/0.15 CTA	18	40	34	8
NaY/0.20 CTA	21	42	30	7

* Si (0Al) consists of the framework and extra-framework Si (0Al) species.

3 结论

柠檬酸配合脱铝是一种提高 NaY 分子筛硅铝 比,引入介孔的重要方法.在众多影响因素中,柠 檬酸浓度对分子筛铝的脱出速率影响最为显著.

(1)反应起始阶段, NaY分子筛骨架铝原子在 配合剂的作用下,快速从分子筛骨架脱出,相对结 晶度急剧下降、硅铝比升高.随着反应时间的推进, 分子筛化学硅铝比以及相对结晶度都有所增加,可 能是骨架结构重新进行了排列;

(2) 75 ℃下, 经 0.10 mol/L 柠檬酸处理 2 h 的 脱铝分子筛样品, 与 NaY 分子筛样品相比, 其骨架 硅铝比增加了 0.6, 介孔比表面增加了 17 m² · g⁻¹, 脱铝同时产生了大量无定形硅,可以作为合成其他 分子筛的原料, 为复合分子筛的合成提供一种重要 思路.

参考文献:

- [1] Xu Ru-ren(徐如人). Molecular sieve and porous materials chemistry (2nd Edition)(分子筛与多孔材料化学(第二版))[M]. Beijing: Science Press(北京科学出版社), 2014.
- [2] García-Martínez J, Li K, Krishnaiah G. A mesostructured Y zeolite as a superior FCC catalyst - from lab to refinery
 [J]. Chem Commun, 2012, 48(97): 11841.
- [3] Liu Xin-mei(刘欣梅), Qian Ling(钱岭), Yan Zi-feng (阎子峰). Review of the modification methods of faujasite zeolites in FCC process(Y型分子筛化学改性方法述 评)[J]. J Petrochem Univer(石油化工高等学校学报), 1997, 1997(4): 27-31.
- [4] Sherry H S. Ion-exchange properties of the natural zeolite erionite[J]. Clays and Clay Minerals, 1979, 27(3): 231-237.
- [5] Iyoki K, Yamaguchi Y, Endo A, et al. Formation of a dense non-crystalline layer on the surface of zeolite Y crystals under high-temperature steaming conditions [J]. Micro Mes Mater, 2018, 268: 77-83.
- [6] Verboekend D, Keller T C, Mitchells S, et al. Hierarchical FAU-and LTA-type zeolites by post-synthetic design: A new generation of highly efficient base catalysts [J]. Adv Fun Mater, 2013, 23(15): 1923–1934.
- [7] Liu P S, Zhang Z D, Jia M J, et al. ZSM-5 zeolites with different SiO₂/Al₂O₃ ratios as fluid catalytic cracking catalyst additives for residue cracking [J]. Chin J Catal, 2015, 36(6): 806-812.
- [8] Zhang Hai-tao(张海涛), Sun Shu-hong(孙书红), Teng Qiu-xia(滕秋霞), et al. Modification of zeolite Y by organic acid dealumination(Y型分子筛的有机酸改性) [J]. Indus Catal(工业催化), 2016, 24(8): 29-33.
- [9] Sun Shu-hong(孙书红), Huang Xiao-liang(黄校亮), Zheng Yun-feng(郑云峰), et al. Research of Y type molecular sieve modified by citric acid(柠檬酸改性 Y 型分 子筛的研究)[J]. Petrochem Technol & Appl(石化技术

与应用), 2018, 36(2): 83-87.

- [10] Liu Hui(刘辉), Liu Xing-yun(刘兴云), Li Xuan-wen (李宣文), et al. Study of dealumination of NaY zeolite with different acids(NaY 沸石的酸脱铅)[J]. Petrochem Technol(石油化工), 1998, 1998(12): 18-23.
- [11] Wang Zi-jian (王子建), Fu Qiang (付强), Zhang Cheng-xi(张成喜), et al. Changes of crystallinity duuring dealumination of NaY zeolite by oxalic acid(草酸脱 铝 NaY 分子筛结晶度的变化规律)[J]. Acta Sin (Petro Proce Ings)(石油学报(石油加工)), 2018, 34 (4): 651-657.
- [12] Yan Z M, Ma D, Zhuang J Q, et al. On the acid-dealumination of USY zeolite: A solid state NMR investigation
 [J]. J Mol Catal A: Chem, 2003, 194(1/2): 153-167.
- [13] Omegna A, Vasic M, Anton van Bokhoven J, et al. Dealumination and realumination of microcrystalline zeolite beta: An XRD, FTIR and quantitative multinuclear (MQ) MAS NMR study[J]. Phys Chemis Chemic Phys, 2004, 6(2): 447.
- [14] Liu Pu-sheng(刘璞生), Sun Yan-bo(孙艳波), Fu Man-ping(付满平), et al. Preparation and catalytic cracking performance of zeolite Y with mesopores(含介 孔的Y型分子筛的合成及其催化裂化性能)[J]. Sino-Global Ener(中外能源), 2016, 21(9): 66-70.
- [15] Liu P S, Cui Y, Gong G B, et al. Vanadium contamination on the stability of zeolite USY and efficient passivation by La₂O₃ for cracking of residue oil [J]. Micro Mes Mater, 2019, 279: 345-351.
- [16] Janin A, Lavalley J C, Macedo A, et al. FT-IR study of the brönsted acid sites in dealuminated HY zeolites using specific probe molecules [J]. ACS Sym Ser, 1988, 1988 (368): 117-135.
- [17] Zhdanov S P, Kosheleva L S, Titova T I, et al. IR study of the peculiarities of the stabilization of the NH₄Na-Y zeolite structure during its hydrothermal dealumination [J]. Rus Chem Bull, 1993, 42(4): 619-623.
- [18] Guillon E, Quoineaud A A, Armaroli T, et al. Characterization of the superacidit Y in zeolite Y by ²⁷Al mas and ¹H/²⁷Al trapdor NMR and FTIR: Corrrelation with catalytic activity [J]. Stu Surf Scie Catal, 2004, 154 (4): 1539-1546.
- [19] Gola A, Rebours B, Milazzo E, et al. Effect of leaching agent in the dealumination of stabilized Y zeolites [J]. Micro Mes Mater, 2000, 40(1/3): 73-83.
- [20] Zhai Chun(翟纯), Hou Jun(侯军), Lu Wan-zhen(陆 婉珍).²⁹Si And ²⁷Al MAS NMR studies of dealuminated

Y zeolites" (²⁹Si、²⁷Al MAS NMR 法研究几种脱铝 Y 沸石) [J]. ACTA Petro Sin(Petro Proce) (石油学报(石 油加工)), 1991, **1991**(04): 52-57.

- [21] Kneller J M, Pietra ß T, Ott K C, et al. Synthesis of dealuminated zeolites NaY and MOR and characterization by diverse methodologies: ²⁷Al and ²⁹Si MAS NMR, XRD, and temperature dependent ¹²⁹Xe NMR[J]. Micro Mes Mater, 2003, 62(1/2): 121-131.
- [22] Pires J, Carvalho A, Pinto M, et al. Characterization of Y zeolites dealuminated by solid-state reaction with ammonium hexafluorosilicate [J]. J Por Mater, 2006, 13 (2): 107-114.

Dealumination Behavior of Zeolite NaY in Citric Acid Solution

WANG Shu-jun^{1, 2}, LIU Pu-sheng², XIE Xin², DU Xiao-hui², GAO Xiong-hou^{3*}, LIU Ying^{1*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China;

2. Lanzhou Petrochemical Research Center, PetroChina, Lanzhou 730060, China;

3. Petrochemical Research Institute, PetroChina, Beijing 100195, China)

Abstract: The dealumination of aluminosilicate zeolites by organic acid complexation is of great essence to improve the stability of zeolite and introduce mesopores into microporous zeolite. In this study, the dealumination of zeolite NaY by citric acid complexation is systematically investigated by X-ray diffraction, N₂ physical adsorption, highresolution transmission electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, ²⁷Al and ²⁹Si solid magic angle spin nuclear magnetic resonance spectroscopy. The results show that of several factors, the citric acid concentration plays a dominant role in the removal of Al atoms from the skeleton of zeolite NaY. At the initial stage, the crystal structure of zeolite NaY is severely damaged due to high extraction rate by citric acid. As the reaction proceeds, the silica/alumina ratio and relative crystallinity both increase. In contrast with the parent zeolite, the skeleton silica/alumina ratio and external surface area for the zeolite Y treated at 75 °C for 2 hours using 0.10 mol/L citric acid increase by 0.6 mol/mol and 17 m² · g⁻¹, respectively. The massive dealumination by citric acid complexation yields a large number of amorphous silica simultaneously.

Key words: zeolite NaY; citric acid; silica/alumina ratio; mesopore