

文章编号:1671-6833(2007)04-0024-04

离子交换对 L 沸石的钾含量及酸性质的影响

陈宜佷, 史晓红, 郭士岭, 秦建昭, 徐 军, 詹予忠, 孙绍辉, 赵俊红

(郑州大学 化工学院, 河南 郑州 450001)

摘 要: 为优化 L 沸石在石油催化裂化中的应用, 以不同的离子交换方式对 L 沸石进行改性, 并考察了不同的离子交换方式对降低 L 沸石钾含量的影响, 以及改性后 L 沸石酸性质的变化。结果表明, 离子交换和水蒸汽处理相结合对降低 L 沸石的钾含量更为有效, 经过三次离子交换和三次水蒸汽处理的 L 沸石样品氧化钾含量可降至 0.82%。NH₃-TPD 程序升温脱附实验结果表明改性后的 L 沸石表面酸中心的强度提高, 酸强度分布变宽, 总酸量下降。从红外吡啶吸附谱图可以看出改性后 L 沸石表面出现了 B 酸中心和 L 酸中心。

关键词: L 沸石; 离子交换; 氧化钾含量; 酸性; 酸量; 酸强度

中图分类号: O 643.36

文献标识码: A

0 引言

酸型沸石是一种广泛应用于石油精炼厂和石化生产过程的催化剂。制备酸型沸石的一个重要步骤就是利用沸石分子筛中阳离子的可交换性进行离子交换。沸石科学的早期, 就已经开始了研究离子交换技术。如早在 20 世纪 40 年代 Barrer 就描述了丝光沸石的离子交换行为^[1]。沸石分子筛改性研究的另一重要方面就是提高沸石分子筛的 Si/Al^[2-5]。沸石分子筛的催化性能与其骨架 Si/Al 也有密切联系, 随着分子筛骨架 Si/Al 的提高, 其表面酸性中心密度降低, 酸性中心强度增加, 骨架的稳定性提高, 可以有效地抑制催化裂化过程中分子间氢转移反应和缩合反应从而减少汽油中烯烃含量。目前, 对沸石分子筛的改性研究报道较多的有 Y、 β 等沸石^[6-9]。

L 型沸石骨架由钙霞石笼(CAN 笼)和双六元环(D6R)组成, CAN 笼和 D6R 围绕着 c 轴的六重轴方向交替连接, 再按六重轴旋转产生十二元环的一维孔道。由于其优良的吸附催化性能, 在石油裂化、催化重整、芳构化等过程中有着广阔的应用前景^[10-11]。但由于其特殊的晶化环境及晶体结构的限制, 一般制得的产品碱性阳离子含量较高且硅铝比较低, 这均不利于其在 FCC 中的应用,

因此需要对 L 沸石进行改性。目前, 国内外对 L 沸石分子筛的改性研究相对较少, 而通过离子交换降低 KL 沸石中的氧化钾含量从而改变其酸性质及酸分布状况的研究尚未见报道。笔者主要以硫酸铵为铵盐对自制的 KL 型分子筛进行了离子交换研究, 考察了不同的离子交换方式降低 L 沸石中氧化钾含量效果以及改性后的 L 沸石酸性质的改变。

1 实验部分

1.1 原料

硫酸铵(分析纯); 钢瓶中的氨气经 KOH 脱水处理后使用; 吡啶(分析纯); 氮气(高纯); 氢氧化钾(工业级); 白碳黑(工业级); 氢氧化铝(工业级); L 沸石原粉(KL 沸石)由实验室自制: 即将氢氧化铝溶于热的氢氧化钾溶液中制成偏铝酸钾, 偏铝酸钾冷却至室温后以一定的投料比与氢氧化钾和白碳黑混合均匀制成凝胶然后加入导向剂于 150 ℃下晶化 30 h 合成, 其硅铝比为 2.76, 相对结晶度 100%, 氧化钾含量 18.42%。

1.2 离子交换

沸石分子筛与铵盐溶液按一定的比例混合后在 90 ℃恒温水浴中交换回流 3 h, 过滤、洗涤、干燥后直接在马弗炉中于 550 ℃下焙烧 2 h 或者干

收稿日期: 2007-08-26; 修订日期: 2007-09-19

基金项目: 河南省科技攻关计划资助项目(0424220182)

作者简介: 陈宜佷(1953-), 女, 河北保定人, 郑州大学教授, 硕士研究生导师, 主要研究方向为催化新材料分子筛制备, E-mail: liangchen@zzu.edu.cn

燥后的沸石样品与去离子水按一定的比例混合均匀后在马弗炉中于 550 ℃ 下焙烧 2 h 进行水蒸汽处理。

1.3 氧化钾含量的测定

作者主要采用火焰原子吸收分光光度法测定沸石样品的氧化钾含量。所用仪器为北京谱析通用仪器有限责任公司生产的 TAS-986F 型原子吸收分光光度计。该仪器分析的主要步骤^[12]：称取 0.25 g 的分子筛样品，加适量的硼酐-碳酸锂混合熔剂，在石墨粉内衬的陶瓷坩埚中于 950 ℃ 高温熔融，熔块用稀硝酸溶解，然后用原子吸收火焰光度法测定钾离子的浓度。为了消除硅和铝对原子吸收的干扰，我们在标准溶液中添加了适量的硅和铝。

1.4 NH₃-TPD 测定

将沸石样品研细后在 10 MPa 压力下压成片状，然后将所得到的样品片剪碎过筛制成 380 ~ 830 μm 的样品颗粒，准确称取 0.3 g 颗粒样品装入样品管。将样品管接入系统，通过程序控温仪控制温度以 10 ℃/min 的速率将样品管加热至 350 ℃ 以净化样品表面并活化样品。在此过程中，处理气（高纯氮）以 35 mL/min 的速度通过六通阀排空，而色谱载气（高纯氮）以 25 mL/min 的速度通过六通阀进入色谱。活化 2 h 后使样品管降温至 80 ℃，以一定流速的高纯氮吹扫 30 min 后，打开热导和记录仪直至记录仪基线平稳后连续注入一定量的 NH₃ 直至样品吸附饱和。然后将六通阀切换到脱附气路，待记录仪基线平稳后通过程序控温仪控制温度以 10 ℃/min 的速率将样品管加热至 500 ℃，脱附气通过六通阀进入色谱，而色谱气经六通阀后排空。在记录仪上可得到电信号对时间的曲线，再通过热电偶测温可得到时间和温度的程序升温脱附曲线。

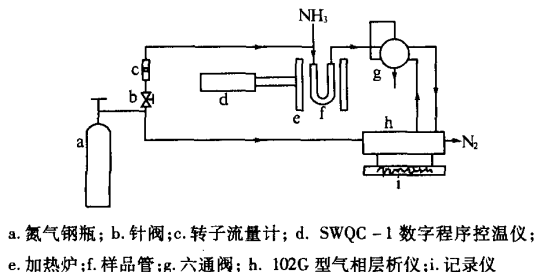


图 1 TPD 实验装置图

Fig. 1 The experimental facility of TPD test

1.5 吡啶红外吸附

将样品烘干后，称取 13.00 mg，在 20 MPa 下
万方数据

压片，压片后准确称取自撑片的质量。然后将其放入自制的带有 CaF₂ 窗口的红外池中，在 400 ℃ 下抽空，当真空度达到 1×10^{-3} mmHg 后再继续抽空 4 h，待加热后的样品温度降至室温时，取下红外池，测空白分子筛的红外光谱，其波数范围为 4 000 ~ 1 200 cm⁻¹。然后在室温条件下吸附吡啶，待吸附饱和后，抽空 30 min 去除物理吸附的吡啶，取下红外池测吸附吡啶饱和后样品的红外光谱。笔者分别在 150, 250, 350, 400 ℃ 下吸附吡啶饱和后再抽空 30 min 后测定了样品的红外光谱。谱图用 FTIR-8300 型傅立叶变换红外光谱仪测得，分辨率为 4 cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 离子交换方式对氧化钾含量的影响

以固液比为 1(g):10(ml) 于 90 ℃ 恒温水浴中交换回流 3 h 进行离子交换，不同铵盐浓度及不同的离子交换方式各改性 L 沸石分子筛中氧化钾的含量结果见表 1。

表 1 各改性 L 沸石分子筛的氧化钾含量

Tab. 1 The K₂O content of the different products

样品 编号	NH ₄ ⁺ 的浓度/ (mol · L ⁻¹)	离子交换方式	氧化钾 含量/%
1#	1.5	1 次离子交换后焙烧	7.31
2#	1.8	1 次离子交换后焙烧	5.19
3#	2.1	1 次离子交换后焙烧	4.45
4#	3.0	1 次离子交换后焙烧	4.28
5#	2.1	2 次离子交换后焙烧	4.24
6#	2.1	3 次离子交换后焙烧	3.89
7#	2.1	4 次离子交换后焙烧	3.55
8#	2.1	5 次离子交换后焙烧	2.84
9#	2.1	离子交换和焙烧交替进行三次	2.84
10#	2.1	离子交换和焙烧交替进行五次	1.26
11#	2.1	两次离子交换和水蒸汽处理交替进行两次	1.04
12#	2.1	离子交换和水蒸汽处理交替进行三次	0.82

由表 1 可以看出，随着交换混合物中 NH₄⁺ 离子浓度的增加，经一次离子交换后进行焙烧处理的分子筛中氧化钾含量呈下降的趋势，但下降的幅度越来越小。当 NH₄⁺ 离子浓度为 3.0 mol/L 时 4# 分子筛样品中的氧化钾含量仅比 2.1 mol/L 时的 3# 样品下降了 0.17%，即在较高铵盐浓度时靠提高铵盐浓度增加 L 沸石分子筛的离子交换效率效果不太显著。这是因为沸石分子筛与铵盐水溶液接触时，溶液中的阳离子与分子筛中的阳离子存在着离子交换反应平衡： $A^+Z^- + B^+ \rightleftharpoons B^+Z^-$

$Z^- + A^+$ (式中 Z^- 为沸石的阴离子骨架, A^+ 为交换前沸石中含有的阳离子, B^+ 为水溶液中的金属阳离子)^[13]. 增加反应物的浓度利于反应的进行, 但当分子筛中的阳离子交换量达到一定程度时, 已不能使那些不易交换的阳离子交换下来.

同时可以看出, 在固定的反应条件下随着离子交换次数的增加样品中氧化钾的含量降低, 第一次离子交换的交换效率较高, 以后离子交换的效率依次降低. 铵盐与分子筛固体的比例为 1.5 时, 经过五次离子交换过后, 样品 8# 的氧化钾含量只降低到了 2.84%. 这是由于阳离子在 L 沸石中有四种位置, 只有位于 12 元环孔道内的阳离子易于交换, 而其它三种阳离子位于主孔道外很接近骨架氧原子, 与骨架氧原子间的分子力较大不易被交换下来^[11]. 由 9#、10#、11#、12# 分子筛样品的氧化钾含量结果比较可知离子交换和水蒸汽处理相结合有利于 L 沸石中氧化钾的脱除, 这可能是因为在水蒸汽焙烧的过程中发生了离子的重排, 使得 L 沸石中部分不易被交换的阳离子位改变成了易于交换的阳离子位, 因此间歇式的离子交换更利于沸石中阳离子的脱除.

2.2 沸石的酸强度分布测定结果

由图 2 可以看出: 没有经过改性的 L 沸石只有一个脱附峰, 而经离子交换改性处理过的 L 沸石均有二个脱附峰. 其中低温脱附峰表征弱酸位, 高温脱附峰表征强酸位, 表明改性后的 L 沸石表面出现了弱酸中心和强酸中心, 其表面酸中心的强度分布变宽. 且改性后各样品的 NH_3 的脱附面积明显减小, 表明它们的总酸量明显下降^[14-15]. 样品 2 交 2 焙 + 水的高温峰对应的温度 (288 °C) 明显高于 3 交 3 焙 + 水样品的高温峰温度 (251 °C), 说明焙烧时加水即进行水蒸汽处理能增加 L 沸石强酸中心强度. 1 交 1 焙 + 水样品的高温峰

温 (257 °C) 明显低于 2 交 2 焙 + 水样品的高温峰 (288 °C), 说明增加水蒸汽处理次数也能提高 L 沸石强酸中心强度. 各改性后的 L 沸石样品弱酸脱附峰对应的温度比 KL 沸石原粉略有提高, 表明改性后的 L 沸石弱酸强度也有升高.

2.3 IR-吡啶吸附重量法测酸性质

吡啶为强碱性分子, 其氮原子上的电子对可以与 B 酸/L 酸作用生成吡啶阳离子或配位络合物, 利用这种性质测定酸作用后的吡啶在 1 650 - 1 400 cm^{-1} 环振动区的吸附峰可以判断固体酸和离子液体的 B/L 酸类型及酸强度^[16]. 离子交换改性后氧化钾含量为 3.9% 的 HL 分子筛样品不同温度下的吡啶吸附红外谱图见图 3.

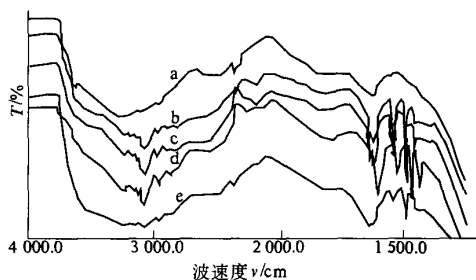


图 3 吡啶吸附红外谱图

Fig. 3 The IR spectrum of the modified product

图 3 中光谱 a 为空白样品的红外谱图, 光谱 b 为吸附吡啶饱和和后于室温下抽真空 0.5 h 所得, 光谱 c 为吸附吡啶饱和和后于 150 °C 下抽真空 0.5 h 所得, 光谱 d 为吡啶吸附饱和和后于 250 °C 下抽真空 0.5 h 所得, 光谱 e 为吸附吡啶饱和和后于 400 °C 下抽真空 0.5 h 所得. 由图可知, b、c、d、e 光谱图上在 1 450, 1 490, 1 540 cm^{-1} 及 1 620 cm^{-1} 处均出现了红外吸收峰, 其中 1 450 cm^{-1} 和 1 620 cm^{-1} 为 L 酸特征吸收峰, 1 540 cm^{-1} 为 B 酸特征吸收峰, 1 490 cm^{-1} 附近的吸附峰是 L 酸和 B 酸中心共同作用的结果. 由此可以看出经改性处理后的沸石分子筛样品表面产生了 B 酸和 L 酸中心. 同时可以看出, 随着脱附温度的提高, 表征 L 酸位 1 450 cm^{-1} 处的脱附峰强度逐渐增强, 但当脱附温度超过 250 °C 后又有所减弱, 而表征 L 酸位 1 620 cm^{-1} 处的脱附峰强度没有明显变化. 表征 B 酸位的脱附峰强度当脱附温度超过 150 °C 也随着脱附温度的升高而逐渐减弱.

3 结论

笔者通过对 L 沸石进行不同方式的离子交换的研究, 得出了离子交换和水蒸汽焙烧相结合

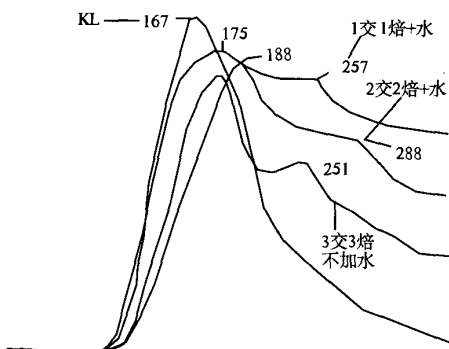


图 2 L 沸石的 NH_3 -TPD 谱图

Fig. 2 TPD spectrum of the ionic exchanged products

有利于L沸石中钾的脱除,其中离子交换和水蒸汽处理交替进行三次制得的样品氧化钾含量降低到了0.82%;两次离子交换和水蒸汽处理交替进行两次制得的样品氧化钾含量降低到了1.04%。由 NH_3 -TPD图可以看出经离子交换改性处理过的L沸石出现了两个 NH_3 脱附峰,酸强度有所增强,表面酸中心强度分布得到改善。从吡啶吸附-IR谱图可以看出经改性处理后的分子筛样品表面出现了B酸中心和L酸中心。

参考文献:

- [1] BARRER R M. Syntheses and reactions of mordenite [J]. Journal of the Chemical Society, 1948, 10: 1039/JR480002158; 2158-2163.
- [2] JACOBS P A, UYTTERHOEVEN J B. Assignment of hydroxyl bands in the infrared spectra of zeolites X and Y 2. After different pretreatments [J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 1973, 69 (2): 373-86.
- [3] BARTL P, HÖLDERICH W F. A study of the dealumination methods for zeolite L [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2000, 38 (2/3): 169-182.
- [4] WANG X P, ZHANG J M, LI M Z. Study on dealuminated Y zeolite for residue FCC [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2006, 34 (3): 319-323.
- [5] CHENG X W, WANG J, ZHANG M. Studies on CXN Natural Zeolite VII. High-silica and Ultra-stable Modification of Framework [J]. Acta Chimica Sinica, 2006, 64 (1): 1-8.
- [6] 谢在庫, 陈庆龄, 张成芳, 等. HB沸石表面酸性质的研究 [J]. 催化学报, 2000, 21 (1): 47-51.
- [7] 刘欣梅, 阎子峰. 草酸对超稳Y型分子筛的分子修饰 [J]. 石油与天然气化工, 2001, 30 (3): 120-123.
- [8] 李工, 李辉, 夏彬. HY、USHY和SSHY沸石的改性及催化性能 [J]. 石油化工高等学校学报, 1999, 12 (4): 51-55.
- [9] 李斌, 李士杰, 李能, 等. FCC催化剂中REHY分子筛的结构与酸性 [J]. 催化学报, 2005, 26 (4): 301-306.
- [10] 柯明, 朱坤磊, 宋昭峥, 等. L沸石的合成及其在催化方面应用的研究进展 [J]. 化工科技, 2005, 13 (6): 46-51.
- [11] 刘春英, 柳宇骐, 崔敏, 等. L型沸石的合成、表征及其应用 [J]. 齐鲁石油化工, 2004, 32 (4): 298-302.
- [12] GB11904-1989, 水质钾和钠的测定火焰原子吸收分光光度法 [S].
- [13] 中国科学院大连化学物理研究所分子筛组. 沸石分子筛 [M]. 北京: 科学出版社, 1978. 48-59.
- [14] 王星星, 陈晓蓉, 陈长林, 等. 分子筛水热处理对改性HZSM-5催化剂非临氢芳构化性能的影响 [J]. 石油炼制与化工, 2006, 37 (8): 7-11.
- [15] 任杰, 黄国文, 郑妙娟. 固体酸催化剂表面酸强度的程序升温脱附表征 [J]. 石油学报, 2006, 22 (3): 30-34.
- [16] 吴芹, 董斌琦, 韩明汉, 等. 氯铝酸离子液体的酸性及其催化烷基化反应研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27 (3): 460-464.

Effects of Ion Exchange for Zeolite L on the Potassium Content and Acidity

CHEN Yi-liang, SHI Xiao-hong, GUO Shi-ling, QIN Jian-zhao,
XU Jun, ZHAN Yu-zhong, SUN Shao-hui, ZHAO Jun-hong

(School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Zeolite L was modified by various ion exchanges to improve its use in the FCC. The effects of various ion exchanges on reducing the K_2O content and the changing of acidity of zeolite L were investigated. It was found that the combined use of ion exchanges with thermal treatments can reduce the potassium content of zeolite L remarkably. The K_2O of the modified zeolite which was treated by this method was reduced to 0.82%. The results of the NH_3 -TPD showed that the acid intensity increased, the acid distribution extended and the total acid amount of modified zeolite L decreased. Bronsted acid sites and Lewis acid sites can be found in Pyridine-adsorption-IR spectrum.

Key words: zeolite L; ion exchange; K_2O content; acidity; acid amount; acid strength