

稀土含量对 Y 型分子筛酸性的影响

刘璞生¹, 张忠东^{1, 2*}, 汪毅¹, 孙雪芹¹, 刘涛¹, 赵连鸿¹, 余颖龙³, 高雄厚¹

(1. 石油化工研究院兰州化工研究中心, 甘肃兰州 730060; 2. 兰州理工大学石油化工学院, 甘肃兰州 730050; 3. 石油化工研究院, 北京 100195)

摘要: 用离子交换法制备了不同稀土含量的 Y 型分子筛 (REY)。X 射线衍射分析表明稀土离子已进入分子筛的晶格位置, 衍射谱上未出现稀土氧化物的特征衍射峰。用 NH₃ 程序升温热脱附法和吡啶红外光谱法研究了分子筛的酸性。结果表明, 与稀土含量较低的 Y 型分子筛相比, 高稀土含量的分子筛拥有较少的 Lewis 酸中心 (151 μmol g⁻¹) 和较多的强酸中心。由稀土 Y 型分子筛制备的模型催化剂的反应性能进一步反映了分子筛酸性随稀土含量的变化规律, 随着稀土含量的增加, 催化剂的重油产率由 5.93% 降低到 5.15%。此外, 吡啶环变形模 ν₁₉₁ 红外光谱间接证明了稀土离子有抑制骨架 Al 原子脱出的作用。

关键词: Y 型分子筛; 离子交换; NH₃ 程序升温热脱附; 吡啶红外光谱; 稀土

中图分类号: TQ426.95 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4343(2010)04-0510-05

REY 分子筛在催化裂化领域有着非常广泛的应用, 炼油企业根据生产需求、原料油性质和装置特点合理选择含有不同稀土含量的 Y 型分子筛^[1~4]。目前, 工业上广泛应用的稀土 Y 型分子筛有 REY, REHY 和 REUSY 等, 不同 RE 离子交换改性和不同工艺制备的 REY 型分子筛性能差别较大。催化裂化反应是酸催化反应, 分子筛的酸性对裂化反应性能影响较大。掌握分子筛离子交换知识和 RE 对 Y 型分子筛的酸性的影响规律, 对生产实践有重要的指导意义^[5~7]。

本文用 NH₃ 程序升温热脱附法和吡啶吸附红外光谱法详细研究了不同 RE 含量 Y 型分子筛的酸性, 同时给出了含有 REY 分子筛的模型催化剂的反应性能, 并应用分子筛酸性知识阐述了模型催化剂的反应性能的产品分布规律。利用吡啶环变形振动模 ν₁₉₁ 的红外光谱分析了 RE 阳离子对骨架 Al 原子的稳定作用。

1 实验

1.1 样品制备 本实验所用的 REY 分子筛由离子交换法制得, 具体的制备工艺为: 将 50 g NaY 分子筛 (干基, SiO₂/Al₂O₃ ~ 5) 分散到盛有 500 g 去离子水的烧杯中, 在充分搅拌的情况下, 加入一

定量的 La(NO₃)₃·6H₂O; 将体系温度升到 373 K, 搅拌条件下交换 1 h, 过滤洗涤; 等滤饼烘干后, 在 773 K 高温水蒸气条件下焙烧 2 h, 制得不同稀土含量的 REY 分子筛。

1.2 稀土 Y 型分子筛表征 用 X 射线荧光光谱 (XRF, Rigaku ZSX Primus) 分析样品中 Na 和 RE 的含量 (质量分数, 下同)。用 X 射线衍射内标法测定分子筛的晶胞参数, 衍射数据的收集条件为: 5°~90°, 连续扫描, 扫描步长 0.02°, 铜靶, Rigaku D/max-2200 型衍射仪。用 NH₃ 程序升温热脱附 (NH₃-TPD, Micromeritics AUTOCHEM II 2920) 和吡啶吸附红外光谱 (Bruke TENSOR27) 研究了分子筛的酸性。为叙述方便, 记不同 RE 含量的 Y 型分子筛为 REY_n (n 为阿拉伯数字), n 越大表明 RE 含量越多。

1.3 模型催化剂反应性能研究 将不同稀土含量的 REY 分子筛制备成模型催化剂, 分别标记含有 REY-1, REY-2 和 REY-3 分子筛的催化剂为 Cat-1, Cat-2 和 Cat-3。模型催化剂的具体制备工艺如下: 高岭土加水打浆, 等高岭土分散均匀后, 向体系中依次加入氧化铝粘结剂和相应的 REY 分子筛; 搅拌 1 h 后, 将浆料喷雾成形 (Niro VSD-12.5R 型喷雾塔) 制得半成品催化剂; 半成品催化剂经焙

收稿日期: 2009-12-17; 修订日期: 2010-04-27

基金项目: 国家 973 项目 (2010CB226900) 资助

作者简介: 刘璞生 (1982-), 男, 硕士, 工程师; 研究方向: 催化裂化炼油催化剂

* 通讯联系人 (E-mail: liupusheng@petrochina.com.cn)

烧、洗涤工艺即可得到成品催化剂。模型催化剂的反应性能在 ACE (advanced cracking evaluation Kayser R+ MultiMode型反应器) 上完成。ACE 评价之前, 模型催化剂已经过水蒸气减活处理, 减活处理条件为: 1073 K, 100% 水蒸气处理 17 h。模型催化剂与原料油的反应条件为: 反应温度 803 K, 催化剂/原料油的质量比为 5, 空速为 8 h^{-1} , 反应器装 9 g 催化剂, 原料油进料速率 $1.2 \text{ g} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

表 1 是不同 RE 含量 Y 型分子筛的 X 射线荧光分析结果。图 1 是不同 RE 含量 Y 型分子筛的 X 射线衍射谱图, 衍射谱上没有出现 RE_2O_3 的特征衍射峰, 表明稀土离子已进入 Y 型分子筛的阳离子位置, 占据了分子筛的晶格位置。从图中还可看出, 随着稀土交换量的增加, 衍射谱的特征衍射峰向低角度发生了偏移。图 2 是分子筛晶胞参数随稀土含量的变化曲线, 分子筛中稀土含量越多, 分子筛的晶胞参数越大。

烃类分子在分子筛孔道内进行何种反应, 与分子筛酸中心的强弱有很大关系。研究分子筛酸性中心的强弱对于了解沸石分子筛孔道内的化学反应是有益的。扩散到分子筛孔道内的 NH_3 分子与酸中心结合时, 结合力越强, 脱附所需要的能量

表 1 REY_n 分子筛的化学组成 (% , 质量分数)

Table 1 Chemical composition of REY_n zeolites (% , mass fraction)

Zeolite samples	Na_2O	RE_2O_3
REY-1	1.57	1.64
REY-2	1.17	7.64
REY-3	0.94	13.94

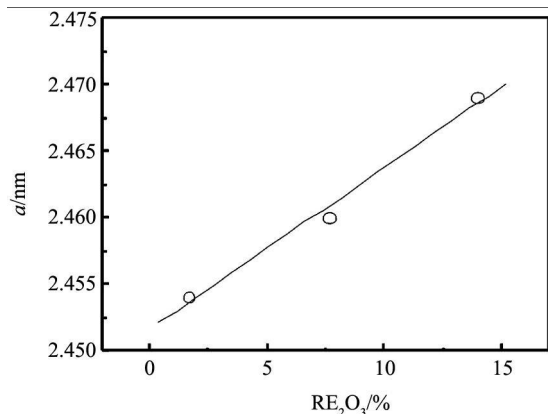


图 2 REY 分子筛晶胞参数 a 随 RE_2O_3 含量的变化曲线

Fig 2 RE_2O_3 content dependence of crystallographic parameter a for REY zeolites

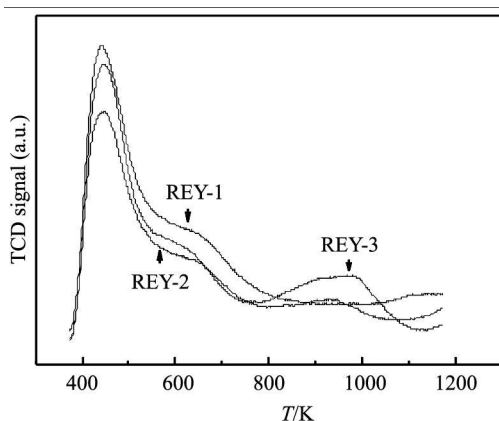


图 3 REY 分子筛的 NH_3 -TPD 曲线

Fig 3 NH_3 -TPD profiles of REY zeolites

就越高, 酸中心强度也就越高。图 3 是 REY 分子筛的 NH_3 -TPD 曲线。从图 3 可以看出, 在 REY 分子筛的 NH_3 -TPD 曲线上, NH_3 分子有 3 个脱附峰。中心在 440, 630 和 950 K 的脱附峰分别为弱酸、中强酸和强酸的脱附峰。随着 RE 含量的增加, REY 分子筛的弱酸和中强酸中心数目逐渐减少, 而强酸中心逐渐增多。这是因为随着分子筛中 RE 含量的增加, 更多的 H 离子被 RE 离子替代, 弱酸和中强酸中心减少, 而由 RE 离子极化作用产生的强酸中心增加。因此, 与 REY-1 和 REY-2 分子筛相比, REY-3 分子筛具有更多的强酸中心^[8, 9]。

图 4 是 REY 分子筛吸附吡啶后的红外光谱。吡啶分子和不同类型的酸中心结合, 代表吡啶环变形振动模 ν_{1915} 的谱带在红外光谱中出现的位置也不尽相同, 因此, 吡啶分子可以有效区分 Y 型分子筛的酸性中心。在吡啶吸附红外光谱上, 1450 和

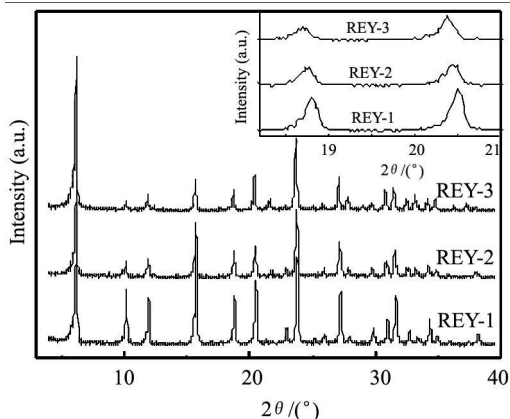


图 1 REY_n 分子筛的 X 射线衍射谱图

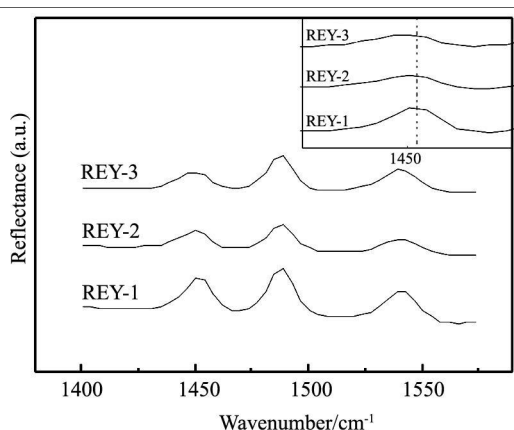


图 4 REY η 分子筛酸中心吸附吡啶后的红外光谱

Fig 4 Infrared spectra of pyridine absorbed on Brønsted and Lewis sites for REY η

1540 cm^{-1} 附近的谱带分别对应 Y型分子筛的 Lewis酸中心和 Brønsted酸中心^[10-11]。如表 2所示,随着 RE含量的增加, Y型分子筛 Lewis酸中心逐渐减少。REY η 分子筛的处理工艺基本相同,在高温条件下,低稀土含量 Y型分子筛经过脱羟基和 彀脱骨架 Al原子行为,形成大量三配位 Al(Si)原子和 彀非骨架 Al原子。三配位 Al(Si)原子和 彀非骨架 Al原子都是分子筛的 Lewis中心。随着 RE含量的增加,分子筛骨架 Al原子的脱出行为受到明显抑制,分子筛 Lewis酸中心显著减少。随着稀土含量的增加, REY分子筛酸性呈现如下的变化规律: (1) Lewis酸中心逐渐减少; (2) Brønsted酸中心先减少后增加。这是由于 RE离子对骨架 Al原子脱出有明显的抑制作用,随着 RE离子的增加,由非骨架 Al产生的 Lewis中心减少。此外,随着稀土含量的增加, RE离子交换了更多的 H离子,而此时由 RE离子极化作用产生的 Brønsted酸中心较少,总 Brønsted酸中心先减少;但随着 RE含量的进一步增多,由 RE离子极化作用产生的 Brønsted酸中心增多。

表 2 REY η 分子筛吡啶吸附红外酸性 (473 K)

Table 2 Infrared acid properties of REY η (473 K)

Zeolite samples	Acid amount/($\mu\text{mol g}^{-1}$)	
	Lewis	Brønsted
REY-1	307.974	405.481
REY-2	160.828	197.356
REY-3	151.717	297.847

骨架三配位 Al(Si)原子 ($\equiv\text{Al}\equiv\text{Si}^+$)和 彀非骨架铝原子 ($\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_n^{3+}$, AlO^+)是沸石分子筛 Lewis酸中心。吡啶分子和不同类型的 Lewis酸中心结合,也可反映在吡啶分子环变形振动模 ν_{19b} 的红外光谱上^[11],即吡啶分子和不同化学环境的 Al原子配位, ν_{19b} 振动模在红外光谱上出现的位置也将发生相应的变化。从图 4可以看出,随着 RE含量的增加, 1450 cm^{-1} 波数附近的反射峰向低波数方向移动。在高温条件下,低 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 Y型分子筛的骨架 Al原子容易从沸石骨架上脱出,形成大量的非骨架 Al原子,此时吡啶分子和非骨架 Al结合几率增多,如图 5(a)所示。随着分子筛中 RE含量的增加, Y型分子筛的骨架 Al脱出行为将会得到明显抑制,吡啶分子和高温焙烧脱羟基形成的三配位骨架 Al(Si)原子的作用几率大大增加,如图 5(b)所示。与非骨架 Al原子相比,骨架 Al原子的电负性较小,与吡啶分子作用的力常数较小,吡啶分子环变形模 ν_{19b} 在红外光谱上出现的波数也较低。因此, REY型分子筛的红外光谱 1450 cm^{-1} 波数的变化也可反映稀土离子对 Y型分子筛骨架 Al原子脱出行为的抑制。

表 3是 Cat-1, Cat-2和 Cat-3三种模型催化剂 ACE评价结果。从三种催化剂的反应结果看,随着分子筛中稀土含量的增加,裂化产物中重油产率下降,干气和焦炭产率逐渐增加。与 REY-1和 REY-2相比, REY-3分子筛中稀土含量最高,强酸

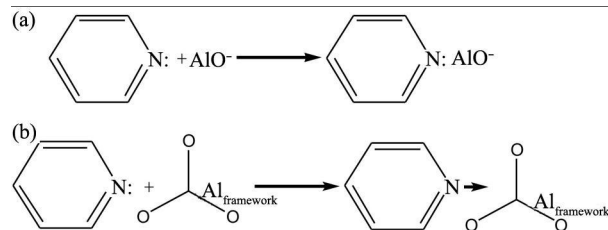


图 5 吡啶和不同化学环境的 Al原子配位示意图

Fig 5 Coordination schematics of Al atoms in various chemical states with pyridine

表 3 催化剂 ACE评价结果 (%)

Table 3 Evaluation results of catalysts on ACE unit(%)

Catalysts	Gas	Coke	Bottom
Cat-1	2.39	8.83	5.93
Cat-2	2.11	9.27	5.59
Cat-3	2.62	9.24	5.15

表 4 原料油性质

Table 4 Properties of feedstock

Item		Value
Molecular weight/(g mol^{-1})		378
Density/(kg m^{-3} , 343 K)		872.4
Carbon residue/%		5.31
Freezing point/K		301
Viscosity/($V_{373\text{K}}$, $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)		17.81
Element/%	N	0.20
	S	0.24
Heavy metal/($\mu\text{g g}^{-1}$)	Fe	18.58
	Ni	8.54
	Ca	2.63
	Cu	0.04
	V	4.56
	Pb	0.02
	Na	2
Hydrocarbon type composition/%	Saturated	53.0
	Aromatics	38.2
	Resins	8.8
	Asphaltenes	0

中心最多,重油裂解能力最强,达到 5.15%,但同时由于过度裂化了烃类分子,产生了较多的干气和焦炭,干气和焦炭产率分别为 2.62%和 9.24%。原料油性质分析如表 4所示。

3 结 论

随着 RE 含量的增加,分子筛的强酸中心增加, Lewis 酸中心减少。吡啶环变形振动模 ν_{19b} 的红外光谱随着 RE 含量的增加向低波数方向移动表明, RE 离子对骨架 Al 原子的脱出行为有抑制作用。强酸中心的增多加强了分子筛对重油分子的裂解能力,但同时由于过度裂解烃类分子产生了较多的焦炭和干气。总之,炼厂可以根据原料油性质和加工工艺合理选择含有不同 RE 含量 Y 型分

子筛的催化剂。

参考文献:

- [1] Coma A. State of the art and future challenge of zeolites as catalysts [J]. *Journal of Catalysis* 2003, 216(1-2): 298.
- [2] Coma A, Hemenegildo Garcia. Organic reactions catalyzed over solid acids [J]. *Catalysis Today* 1997, 38(3): 257.
- [3] Gan Jun, Wang Tao, Liu Zhijian, Tan Wenfang. Recent progress in industrial zeolites for petrochemical applications [J]. *Studies in Surface Science and Catalysis* 2007, 170(2): 1567.
- [4] Coma A, Fomes Vicente, Monton Juan B, Orcheills Antonio V. Structural and cracking properties of REHY zeolites. Activity selectivity and catalyst-decay optimization for n-heptane cracking [J]. *Ind Eng Chem: Prod Res Dev*, 1986, 25(2): 231.
- [5] Coma A. Application of zeolites in fluid catalytic cracking and related processes [J]. *Studies in Surface Science and Catalysis* 1989, 49: 49.
- [6] Julius Scherzer. Designing FCC catalysts with high-silica Y zeolites [J]. *Applied Catalysis* 1991, 75(1): 1.
- [7] Otterstedt J E, Zhu Yanming, Sterte J. Catalytic cracking of heavy oil over catalysts containing different types of zeolite Y in active and inactive matrices [J]. *Applied Catalysis* 1988, 38(1): 143.
- [8] Sherry Howard S. The ion exchange properties of zeolites. III. Rare earth ion exchange of synthetic faujasites [J]. *Journal of Colloid and Interface Science* 1968, 28(2): 288.
- [9] Scherrer Julius, Bass Jonathan L, Hunter Fred D. Structural characterization of hydrothermally treated lanthanum Y zeolites. I. Framework vibrational spectra and crystal structure [J]. *The Journal of Physical Chemistry* 1975, 79(12): 1194.
- [10] Scherzer Julius, Bass Jonathan L. Structural characterization of hydrothermally treated lanthanum Y zeolites. II. Infrared spectra in the hydroxyl stretching region and acid sites [J]. *The Journal of Physical Chemistry* 1975, 79(12): 1200.
- [11] Jens Weitkamp, Lothar Puppe. *Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications* [M]. New York: Springer 1999. 211.

Effects of Rare Earth Content on Acid Properties of Y Zeolite

Liu Pusheng¹, Zhang Zhongdong^{1, 2*}, Wang Yi¹, Sun Xueqin¹, Liu Tao¹, Zhao Lianhong¹, Yu Yinglong³, Gao Xionghou¹ (1. Lanzhou Petrochemical Research Center, Petrochemical Research Institute, Lanzhou 730060, China; 2. College of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 3. Petrochemical Research Institute, Beijing 100195, China)

Abstract: REY (RE = rare earth) zeolites with varying RE content were prepared by ion-exchange proce-

dures in aqueous systems. The X-ray diffraction analysis revealed that all RE ions were located at lattice sites

and no feature peaks of RE_2O_3 were detected in X-ray diffraction patterns. The NH_3 -temperature programmed desorption technique and infrared spectra of pyridine adsorbed on acid sites were employed to investigate acid properties of REY zeolites. It was found that the REY zeolites with high RE content possessed less Lewis acid sites ($151 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$) and more strong acid sites in comparison with those of low RE content Y zeolites. The reactive performances of model cata-

Key words: Y zeolite; ion-change; NH_3 -temperature programmed desorption; infrared spectra of pyridine adsorbed on acid sites; rare earths

lysts incorporating zeolites further demonstrated that the variation of acid properties played a critical role in acid based catalysis and the yield of bottom oil decreased from 5.93% to 5.15% with increasing RE content. Additionally, the infrared spectra of pyridine ring reformation model ν_{19b} revealed that RE ions could effectively inhibit the extraction of Al atoms from framework.