

抑制 β 沸石骨架脱铝的焙烧研究

孔德金, 邢宇*, 陈波, 王辉

(中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院, 上海 201208)

李承烈

(华东理工大学, 上海 200037)

摘要: 研究了因焙烧过程升温速率对 β 沸石模板剂的热分解过程的影响, 不同升温速率下Na β 沸石焙烧的尾气组成; 还测定了Na β 沸石的TG-DTG谱, 400 $^{\circ}$ C下Na β 沸石的FTIR谱图, 以及在不同温度下焙烧4 h后的XRD谱图及 29 Si、 27 Al的NMR结果. 根据这些结果, 提出了分段焙烧脱胺方法, 使有机胺在260~420 $^{\circ}$ C间的两个恒温段充分发生Hofmann降解反应, 从而使分解产生的乙烯和水蒸气能够随空气流自然排出焙烧体系, 可使焙烧过程中产生的热能得到分阶段逐步地释放, 同时可避免高温下沸石骨架水热脱铝的负作用, 得到骨架脱铝少、结晶度高的脱胺 β 沸石.

关键词: β 沸石; 模板剂脱除; 焙烧; 脱铝

中图分类号: O611.4 **文献标识码:** A

1 前言

β 沸石具有良好的热稳定性和水热稳定性, 在石油化学工业中有广阔的应用前景. β 沸石合成一般使用四乙基氢氧化铵或四乙基溴化铵作为模板剂. 研究表明^[1], 在空气气氛中直接高温焙烧 β 沸石会导致 β 沸石骨架严重脱铝以及部分骨架坍塌. 张建业等提出了真空焙烧方法^[1], 但条件苛刻, 难以在工业生产中应用. 采用先在 N_2 气氛下于204 $^{\circ}$ C的较低温度下处理 β 沸石, 再于空气气氛下在540 $^{\circ}$ C进行焙烧的方法^[2], 虽有环境危害小的特点, 但对生产设备要求较高, 并且焙烧过程中要进行气体的切换, 操作复杂. 先在 β 沸石中加入强氧化剂, 如高氯酸、高氯酸盐等, 再于300~500 $^{\circ}$ C空气中焙烧脱胺^[3]; 或者先加入还原剂, 如肼或肼的盐酸盐等溶液, 搅拌反应, 过滤洗涤, 然后焙烧脱胺^[4], 虽然这两种方法都能有效提高 β 沸石中有机胺的脱除速率以及脱胺后 β 沸石的结晶度, 但生产操作不安全, 而且对环境危害较大. 有高硅铝比、高抗氮性和高固体酸量的结构稳定的 β 沸石制造方法^[5], 但获得的 β 沸石的硅铝比过高, 说明沸石骨架铝损失较多. 以上研究大多

着眼于焙烧前后 β 沸石结晶度和表面酸性质的变化, 而对沸石骨架铝含量变化则研究甚少.

很多反应, 例如甲苯歧化反应、芳烃间的烷基转移反应等, 需要骨架硅铝比在某一范围的沸石分子筛, 以提供足够的酸量, 要求焙烧过程中能够抑制 β 沸石骨架脱铝. 本文通过TG-DTG、FTIR、XRD以及NMR等分析表征手段以及焙烧时尾气组成分析, 详细研究了焙烧前后 β 沸石骨架硅铝比的变化, 以及 β 沸石模板剂热分解过程, 提出了在空气气氛中直接分段恒温焙烧脱胺方法, 可获得骨架铝损失少、结晶度高的脱胺 β 沸石的制备方法.

2 实验

2.1 有机胺热分解试验

试验在5 mL微型反应器装置上进行. Na β 沸石原粉(抚顺石油三厂催化剂厂生产, 四乙基氢氧化铵模板剂)经压片后粉碎至0.4~0.8 mm, 称取5 g置于反应器的恒温段内, 管式炉加热, YCC-1型精密温控仪控制热分解温度. 通过针形阀调节载气流量. 有机胺热分解产物取样后由HP5890气相色谱仪分析其组成, PLOT-Q石英毛细管.

* 通讯联系人, 电话: 021-68462197-5115, E-mail: engineeringxing@yahoo.com

收稿日期: 2001-08-24; 修回日期: 2002-02-25.

2.2 物化表征

TGA: 采用 Universal V2. 4F TA Instruments 仪器, 空气气氛, 升温速率为 5°C/min.

IR: BRUKER 公司 IFS-88 傅里叶变换红外光谱仪.

XRD: 采用日本理学电机株式会社 D-Max/1400X 射线衍射仪, CuK α 辐射, 40 kV \times 40 mA, DS: 1°, SS: 1°, RS: 0.3 nm, 样品测试前饱和吸水. 以 2θ 为 13.45°, 14.78°, 21.38°, 22.43°, 25.34°, 27.09°, 28.96°, 29.60°, 33.56° 的 9 个主要衍射峰强度之和计算结晶度.

MAS-NMR: 在 Bruker 公司 AMX-400 核磁共振仪上进行. 魔角转速 4K, 硅谱 (^{29}Si NMR) 脉冲宽度 $P1 = 2\mu$ (-45° 脉冲), TMS 外标, 铝谱 (^{27}Al NMR) 脉冲宽度 $P1 = 0.5\mu$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 外标, 样品测试前吸水量达到饱和.

3 结果与讨论

3.1 Na β 沸石模板剂热分解

图 1 为 Na β 沸石的 TG-DTG 图. 图中 DTG 曲线上有四个峰, 对应四个失重区. 第一个峰出现在 110~180°C, 失重幅度较小, 为 2.785%, 这是由于沸石吸附水的脱附所致. 第二个峰与第三个峰可看作一个峰, 第二个峰可看作第三个峰的肩峰; 这两个峰出现在 270~420°C, 失重幅度最大, 为 11.05%, 在这个区发生了有机胺分解和氧化. 第四个峰出现在 500~620°C, 失重幅度较大, 为 4.979%, 有机胺分解产物、积碳以及尚未分解的部分有机胺发生完全氧

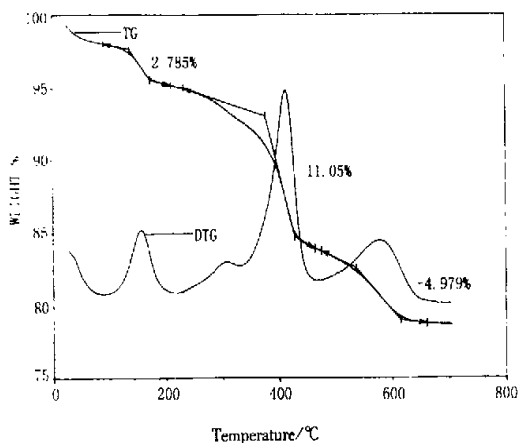


图 1 Na β 沸石的 TG-DTG 谱图

Fig. 1 TG-DTG spectrum of zeolite Na β

化反应是造成失重的原因.

图 2 是实验室利用 FTIR 测定了在 13.3 mPa、400°C 下的 Na β 的红外谱. 从图 2 可见, 第一次扫描测定时, 在 3019 cm^{-1} 处出现了表征 C=C-H 上碳氢键伸缩振动的特征峰, 同时, 在 2988 和 2958 cm^{-1} 分别出现了 -CH $_3$ 基团及 -CH $_2$ - 基团的伸缩振动峰, 并在 1500~1350 cm^{-1} 内出现了炔类峰. 随后, 在 13.3 mPa 下, 降至室温后再升至 400°C 进行第二次扫描测定, 发现在 1600~1400 cm^{-1} 区出现了表征积碳的 1595、1475 和 1389 cm^{-1} 峰⁶¹, 说明在 400°C, 有机胺分解生成了不饱和烃, 并有积碳生成.

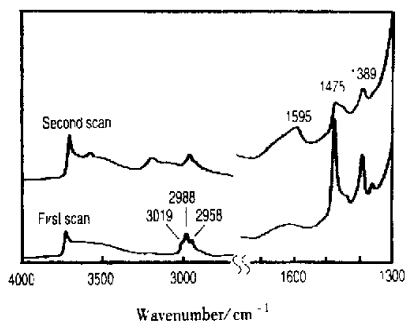
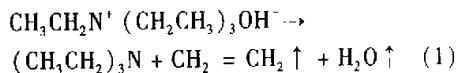


图 2 Na β 的 FTIR 图谱

Fig. 2 FTIR spectra of zeolite Na β

为了进一步开展有机胺分解行为的研究, 实验室中进行了不同升温速率的 Na β 沸石焙烧试验, 结果见表 1. 从表中看出, 焙烧时生成了 C $_2$ H $_4$, 表明在空气气氛中有有机胺也发生了 Hofmann 降级反应:



同时, 焙烧生成 CO $_2$, 表明在空气气氛中有有机胺及其分解产物发生了氧化反应, 并将释放大量的热能. 结合表 1 和图 1 可以看出, 在空气气氛下以 2°C/min 的低速进行升温焙烧时, 在低于 200°C 的温度区间, 既没有 CO $_2$ 也没有 C $_2$ H $_4$ 生成, 说明该温度区间的失重原因是沸石吸附水的脱附; 当温度升至 270°C 时, 开始生成乙烯和 CO $_2$, 但含量均较低, 说明有机胺在 270°C 时已开始发生 Hofmann 降级反应生成乙烯, 同时也发生了氧化反应生成 CO $_2$; 在 347~408°C, 尾气中乙烯和 CO $_2$ 含量均显著上升, 但乙烯含量高于 CO $_2$ 含量, 说明此温度区间 Hofmann 降级反应占优势; 在 492°C 以上温度区间, 随着温度的进一步升高, 乙烯含量下降, 同时 CO $_2$ 含量急剧增加, 说明此温度区间发生的主要是有机物的氧化反应.

在空气气氛下,以 $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的低速进行升温焙烧时, 尾气组成分布与 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时基本相同.

表1 不同焙烧条件下的尾气组成
Table 1 Composition of gas products dependence on calcination conditions

Experiment No.	Rate/ $(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Time/min	Composition of gas products /%		
				CO_2	C_2H_4	NH_3
1	2	215	60	0.0	0.0	0.0
		270	90	2.1	1.9	0.0
		347	130	5.4	6.0	0.0
		408	160	7.2	7.9	0.0
		492	200	9.3	0.1	0.0
		511	230	21.8	0.2	0.0
		521	260	27.5	0.0	0.0
		537	300	30.6	0.0	0.0
2	4	100	10	0.0	0.0	0.0
		200	30	0.0	0.0	0.0
		350	70	1.9	9.0	0.0
		500	110	15.7	0.1	0.0
3	20	100	10	0.0	0.0	0.0
		400	40	0.0	trace*	0.0
		500	65	13.9	0.0	0.0
		500	90	22.6	0.0	0.0
		500	170	10.9	0.0	0.0

在空气气氛下,以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的高速进行升温焙烧时,在常温到 400°C ,只检测到痕量 C_2H_4 ,未检测到 CO_2 ,说明由于升温速率过快,在此温度区间的停留时间过短,有机胺的 Hofmann 降解反应程度很小,氧化反应几乎还没有发生.在 500°C 时恒定温度,只检测到大量 CO_2 ,却未检测到 C_2H_4 ,这说明有机胺在 500°C 时几乎只发生氧化反应,而未发生 Hofmann 降解反应.

由以上对分解产物检测结果的分析可知, $270 \sim 408^{\circ}\text{C}$ 是有机胺发生 Hofmann 降解反应的温度区间,与 DTG 曲线上的峰2和峰3对应,由于实验中进行焙烧尾气检测时取样时间间隔较长,因此有机胺 Hofmann 降解反应温度区间可以参照 TG - DTG 曲线上的对应温度区间进行划分,即应在 $260 \sim 420^{\circ}\text{C}$.此外,有机胺在 $\geq 260^{\circ}\text{C}$ 后发生可测出的氧化反应;在 $260 \sim 492^{\circ}\text{C}$ 有机胺氧化反应速率低,因为检测到氧化产物 CO_2 浓度低;在高于 492°C 的温度区间有机胺的氧化反应速率显著增大,因为检测到氧化产

物 CO_2 浓度明显增高,说明有机胺的氧化反应主要发生在高于 492°C 的温度区间.

3.2 $\text{Na}\beta$ 沸石分段恒温焙烧

传统焙烧法由于升温过快,模板剂来不及充分发生 Hofmann 降解反应,有机胺在高温有氧条件下迅速氧化,集中放热,焙烧温度迅速升至 550°C ,沸石处于高温环境后有有机胺氧化放热进一步使沸石孔道内温度骤升,导致骨架大量脱铝,结晶度大幅降低,部分沸石骨架坍塌.

为了解决这些问题,获得高结晶度的脱胺 $\text{Na}\beta$,结合以上研究结果,本文提出了直接分段恒温焙烧脱胺方法:首先,低温区间($110 \sim 180^{\circ}\text{C}$)脱水,使沸石吸附水逸出体系,防止后续高温区间水热脱铝;然后,在有机胺发生 Hofmann 降解反应的中温区间($260 \sim 420^{\circ}\text{C}$)设置1或2个恒温段,使有机胺充分发生 Hofmann 降解反应;最后,在 $540 \sim 550^{\circ}\text{C}$ 的高温区间烧除残留积炭,由于积炭的数量有限,在发生氧化反应时放热不多,沸石孔道内的温度不至于过高.

不会对沸石结构造成严重破坏. 实验结果验证了该方法的可行性.

3.3 Na β 沸石焙烧工艺对结晶度的影响

使用马弗炉, 在空气气氛下, 以与 TGA 实验相同的升温速率(5 $^{\circ}$ C/min)进行了 Na β 沸石的焙烧, 并在指定温度下恒温 4 h, 得到的样品经 XRD 测定相对结晶度, 结果见图 3 和表 2.

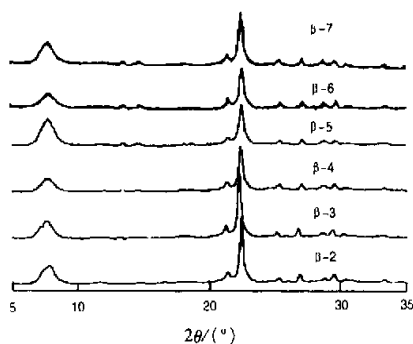


图3 焙烧后的 Na β 沸石的 XRD 谱

Fig. 3 XRD spectra of zeolite Na β calcined in the muffle

表 2 数据说明, 在 250 $^{\circ}$ C 下恒温焙烧对沸石的结晶度没有明显影响, 但也无法彻底脱除模板剂. 而在 120 $^{\circ}$ C 下恒温实际只是烘干过程. 在 500 $^{\circ}$ C 下焙烧, 其结晶度已下降至 81.4, 也难以彻底脱除模板剂. 在 550 $^{\circ}$ C 下焙烧, 虽能彻底脱除模板剂, 但沸石的结晶度只有 78.1. 而在 700 $^{\circ}$ C 下焙烧, 虽能彻底脱除模板剂, 但沸石的结晶度受到了严重的影响, 仅有 74.9. 这说明, 传统的高温恒温焙烧工艺虽能彻底脱除模板剂, 但易造成严重的沸石骨架坍塌、沸石孔道堵塞, 导致 β 沸石结晶度较大幅度的下降.

采用本研究提出的直接分段恒温焙烧脱胺方法获得的 β -7, 其结晶度达到了 96.3. 说明该方法在空气气氛中焙烧钠型 β 沸石, 既能彻底脱除模板剂, 又能保持沸石的结晶度.

表 2 焙烧过的 β 沸石相对结晶度

Table 2 Relative crystallinity of calcined Beta zeolites

Sample ^a	Calcination temperature/ $^{\circ}$ C	Relative crystallinity ^b
β -1	-	100
β -2	120	100
β -3	250	99.0
β -4	500	81.4
β -5	700	74.9
β -6	550	78.1
β -7	New method	96.3

Note: β -1, as synthesized zeolite Beta;

β -6, zeolite Beta calcined by conventional method(550 $^{\circ}$ C, for 6 h);

β -7, zeolite Beta calcined by the method presented in this work.

3.4 Na β 的焙烧对骨架铝比的影响

表 3 是 β -2、 β -6 和 β -7 三样品的 29 Si MAS NMR 和 27 Al MAS NMR 测定结果.

可以看出, 无论采用哪一种焙烧方法, 都会造成 β 沸石骨架铝脱出, 表现为 29 Si MAS NMR 测得的骨架硅铝比均上升. 但焙烧方法不同, 骨架铝脱出量有显著差别.

用传统焙烧法制备的脱胺 Na β (β -6), 其 Si(2Al) 和 Si(1Al) 峰面积百分比均有明显下降, 说明脱铝程度较大, 脱铝发生在 Si(2Al) 和 Si(1Al) 位, 尤其是 Si(2Al) 位出现较严重脱铝, 焙烧后骨架硅铝比 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 从 25.0 上升到了 44.9. 而用直接分段恒温焙烧脱胺方法制备的 Na β (β -7), Si(2Al) 峰面积百分比下降不多, 而 Si(1Al) 峰面积百分比略有上升, 说明脱铝程度很小且主要发生在 Si(2Al) 位, 部分 Si(2Al) 位脱铝后生成了 Si(1Al) 位. 焙烧后骨架硅铝比仅从原先的 25.0 升到 28.9, 骨架铝损失很少. 使用直接分段恒温焙烧脱胺方法制备的 β -7 与用传统焙烧法制备的 β -6 相比, 归属铝氧八面体

表 3 β 沸石的 NMR 分析结果

Table 3 Results of analysis determined by NMR for β zeolites

Sample	29 Si NMR					27 Al NMR	SAR [*]
	$P_{\text{Si(OAl)}}$	$P_{\text{Si(OAl)}}$	$P_{\text{Si(1Al)}}$	$P_{\text{Si(OH)}}$	$P_{\text{Si(2Al)}}$		
	$\text{CS}_{(-115)}$	$\text{CS}_{(-112)}$	$\text{CS}_{(-106)}$	$\text{CS}_{(-103)}$	$\text{CS}_{(-99)}$		
β -2	12.95	54.66	17.41	9.12	5.86	0.0000	25.0
β -6	15.73	57.19	12.44	13.12	1.51	0.0266	44.9
β -7	15.21	54.00	17.82	9.32	3.65	0.0183	28.9

* Structural ratio of silica to alumina for zeolite β .

的非骨架铝(OhAl)与表征骨架四面体铝(TdAl)的比值明显降低,说明骨架铝浓度与用传统焙烧法制备的 β -6相比有显著增高。

4 结论

提出了 β 沸石直接分段恒温焙烧脱胺法,该法可使有机胺分解过程中所产生的热量分阶段逐步释放,从而避免了传统焙烧法因有机物集中大量氧化放热而导致沸石孔道内温度过高,得以避免产生沸石骨架严重脱铝及结晶度大幅下降的负面效应,可生产骨架铝损失少、结晶保留度高的脱胺 β 沸石。

参 考 文 献

- [1] Zhang Jianye (张建业). *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报), 1999, 15: 1092
- [2] Yung F Chu, John P. McWilliams, USP 4916097, 1988
- [3] Da Zhijian (达志坚), Wang Ying (汪颖), Wang Fengtong (王凤桐), *et al.* CN 1117472A, 1996.
- [4] Da Zhijian (达志坚), Wang Ying (汪颖), Wang Fengtong (王凤桐), *et al.* CN 1117471A, 1996.
- [5] Zhang Kuixi (张奎喜), Tong Guangming (童广明), Yin Zequn (尹泽群), *et al.* CN 1105646A, 1998.
- [6] Wang Zongming (王宗明), He Xinxiang (何欣翔). Ed., (实用红外光谱学), Beijing (北京): (石油工业出版社), 1986. 218

Study on Calcination Method for Preventing Removal of Structural Aluminum from β Zeolite

Kong Dejin, Xing Yu*, Chen Bo, Wang Hui

(Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, Shanghai 201208)

Li Chenglie

(East China University of Science and Technology, Shanghai 200037)

Abstract The pyrogenic decomposition of template within zeolite Beta was greatly influenced by growth rate of calcination temperature. Inappropriate calcination methods would cause serious dealuminization from framework of β zeolite and severe reduction in β zeolite's crystallinity. Components of tail gas producing from calcination process were analyzed by chromatography. β zeolites calcined with different temperatures and as synthesized β zeolite were characterized by TG-DTG, FTIR, XRD, $^{29}\text{SiNMR}$ and $^{27}\text{AlNMR}$. Hofmann degradation of organic amine took place chiefly at temperature range from 260°C to 420°C. Then the oxidation of organic amine reacted mainly at temperature higher than 492°C. A stage by stage calcining method was presented by using above research results. Firstly, calcination carried at low temperature stage within range from 110°C to 180°C could eject water absorbed by β zeolite with air stream from the system, and hydrothermal dealuminization from framework of β zeolite that might occur at latter high temperature stage was able to be avoided. Secondly, one or two constant temperature stages placed at middle temperature range from 260°C to 420°C could make Hofmann degradation of organic amine react adequately, and moreover, combustible gas such as ethylene yielded from Hofmann degradation could be removed from the system and decomposition heat could be sent out stage by stage. Finally, a small quantity of residual was burned away at high temperature stage which is higher than 492°C. Temperature inside the pores of β zeolite wouldn't heighten excessively to destroy framework of β zeolite because heat energy produced from residual combusting was limited. By this method, removal of structural aluminum from β zeolite could be restrained effectively, furthermore, amine free β zeolite was able to be produced with high crystallinity.

Key words Zeolite beta, Template removal, Calcination, Dealuminization

* To whom correspondence should be addressed, Tel: 021-68462197-5115, E-mail: engineeryuxing@yahoo.com