

## 气相法磷改性对 USY 沸石酸性及其水热稳定性的调控

张强<sup>1,2,3</sup>, 赵红娟<sup>3,4</sup>, 李蕊<sup>1,2,3</sup>, 王久江<sup>3,4</sup>, 翟敏慧<sup>1,2,3</sup>, 马跃<sup>1,2,3</sup>, 夏添<sup>1,2,3</sup>, 曾鹏晖<sup>1,2,3</sup>,  
任申勇<sup>1,2,3</sup>, 刘宏海<sup>3,4</sup>, 高雄厚<sup>3,4</sup>, 徐春明<sup>1,2,3</sup>, 申宝剑<sup>1,2,3\*</sup>

(1. 中国石油大学(北京)化学工程与环境学院, 北京 102249;  
2. 重质油全国重点实验室, 北京 102249; 3. CNPC 催化重点实验室, 北京 102249;  
4. 中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院兰州化工研究中心, 甘肃 兰州 730060)

**摘要:** 磷(P)改性是提高沸石催化剂稳定性的有效方法之一。我们考察了三氯化磷( $\text{PCl}_3$ )气相法和磷酸氢二铵浸渍法制备得到的不同 P 改性 USY 样品。研究发现, 2 种 P 改性方法制备的样品中 P 物种均能够与 USY 中的 Si—OH 发生相互作用, 同时夺取附近的非骨架 Al 物种, 将表现为 L 酸的 Si—O(EFAl)—Al 转变成显示强 B 酸的 Si—OH—Al。非骨架 Al 的迁移改善了沸石的孔径分布。在 600 °C 水热老化后发现, 气相法  $\text{PCl}_3$  改性后样品的桥羟基没有被破坏, 其原因是  $\text{PCl}_3$  改性后样品的 P 物种主要为低聚态 P 物种, 能够更好地与附近的四配位骨架 Al 发生相互作用, 从而保护沸石的桥羟基不被破坏。而浸渍法磷酸氢二铵改性后样品主要生成高聚态 P 物种, 与附近的四配位骨架 Al 发生相互作用能力弱, 保护沸石桥羟基的作用不强。因此, 气相法  $\text{PCl}_3$  改性样品在 600 °C 水热老化 4 h 后的强 B 酸量 ( $41 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 明显高于浸渍法 P 改性样品 ( $21 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )。在 800 和 900 °C 水热老化 4 h 后,  $\text{PCl}_3$  改性样品较浸渍法 P 改性样品和未改性样品展现了更高的结晶保留度, 结合正辛烷催化裂化反应数据, 表明气相法  $\text{PCl}_3$  改性后的 USY 样品具有更高的催化活性稳定性和结构稳定性。

**关键词:** USY 沸石; 气相法磷改性; 酸性改善; 水热稳定性

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2024.04.003

流化催化裂化 (FCC) 是现代炼油工业中最重要的转化工艺之一<sup>[1-2]</sup>。Y 型沸石是 FCC 催化剂的主要催化材料。在 FCC 工艺中, 由于催化剂需要经受高温水蒸气环境, 为了保证催化裂化装置长时间稳定运行, 催化裂化所用沸石催化剂的水热稳定性至关重要<sup>[3]</sup>。高温水蒸气环境会导致沸石脱铝, 致使 Si—OH—Al 被破坏, 从而损失 B 酸中心。因此, 为了阻止脱铝导致沸石酸性的损失, 提高沸石的水热稳定性十分重要。提高骨架硅铝比、稀土改性和 P 改性是提高 Y 沸石水热稳定性的普遍方法<sup>[1, 4-7]</sup>。沸石骨架硅铝比的提升, 骨架铝含量降低导致沸石脱铝几率降低, 另外 Si—O 键较 Al—O 键键长短、键能大, 使沸石结构变得更为稳定。将稀土元素通过离子交换引入沸石的超笼和小笼, 稀土元素替代  $\text{Na}^+$  与骨架 Al—O 键形成强的相互作用, 也可以保护沸石骨架结构防止其发生水热脱铝反应<sup>[5]</sup>。很多报道

证明了将 P 引入到沸石中, 不仅能够调节产物沸石的酸性, 而且能够提高沸石的水热稳定性<sup>[6-8]</sup>。李惠云等<sup>[9]</sup>将磷酸固载在纯硅介孔沸石 KIT-1 表面上, 得到了 P 改性 KIT-1 样品, 发现随着磷酸用量增加, 产物的酸性增加, 当磷酸负载量为 7% 时, 烷基化反应活性最好。吕仁庆等<sup>[10]</sup>采用水热老化和磷联合改性方法, 制备得到了 P 改性 HZSM-5 沸石, 发现与未改性 HZSM-5 样品相比, 在水热处理后, P-HZSM-5 表现出更优异的正庚烷裂化活性。刘从华等<sup>[11]</sup>采用稀土和磷 2 种方式对 Y 型沸石表面进行修饰, 发现改性后的 Y 型沸石 (P-RE-USY) 的酸性分布更集中在中强酸区间, 弱化了沸石表面活性中心, 增强了孔道的酸性中心, 因此在催化裂化反应过程中降低了烯烃的含量。Corma 等<sup>[12-13]</sup>研究了  $\text{H}_3\text{PO}_4$  改性的 USY 沸石, 认为改性后的样品并没有生成 SAPO 沸石类型的结构。在  $\text{H}_3\text{PO}_4$  改性后, 脱铝和

收稿日期: 2024-04-09; 修回日期: 2024-05-08.

基金项目: 国家自然科学基金创新研究群体项目 (22021004); 中国石油科研项目 (2022ZG16) (Innovative Research Groups of the National Natural Science Foundation of China (22021004); PetroChina Project (2022ZG16)).

作者简介: 张强 (1992-), 男, 博士研究生, 主要研究方向为工业催化与催化裂化 (Zhang Qiang(1992-), male, doctor degree candidate, mainly engaged in the research of industrial catalysis and catalytic cracking).

\* 通信联系人, E-mail: baojian@cup.edu.cn.

P—OH 的生成导致沸石的酸强度发生降低. Corma 等<sup>[7]</sup>继续采用磷酸和磷酸二氢铵浸渍不同硅铝比的 ZSM-5 样品, 发现不论采用何种 P 源, 改性后沸石样品的水热稳定性均增强. 在 P/Al 的摩尔比为 0.5~0.7 时, 样品的酸量和正癸烷催化裂化活性最高. 当 P-ZSM-5 用于裂化工业原料时, 丙烯和丁烯的选择性提升. Lischke 等<sup>[14]</sup>研究发现, 通过浸渍法制备 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 改性 HZSM-5 沸石, 导致沸石 B 酸量降低, 在焙烧和水热处理之前, 用热水将 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 洗去, 则沸石的 B 酸量能够完全恢复. 焙烧和水热处理会导致 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 浸渍法样品 B 酸不可逆降低. 水热处理发现, 与未改性样品相比, 磷酸改性的 HZSM-5 沸石的脱铝程度明显降低.

PCl<sub>3</sub> 气固反应法制备 P 改性沸石在 20 世纪 80—90 年代经过了较多的研究, 但是国外工作者主要针对是否能将 P 引入沸石骨架四面体位置进行了探索. 1986 年 Anderson<sup>[15]</sup>研究了 PCl<sub>3</sub> 与 NaY 沸石进行反应, 发现 PCl<sub>3</sub> 总是会导致沸石结晶度的明显降低, 并且随着 PCl<sub>3</sub> 用量和温度的升高以及反应时间的延长, 导致所得产物几乎变成无定型, 对于在反应过程中是否发生了 P 进入沸石骨架的同晶取代反应并没有得出结论. 1990 年, Kojima 等<sup>[16]</sup>研究了 PCl<sub>3</sub> 与 NaY 沸石的反应, 发现除非严格控制反应时间、反应物用量和反应温度, 否则产物沸石的结晶度明显遭到破坏, 并且提出产物沸石中部分 P 进入了沸石的骨架, 同时发现 PCl<sub>3</sub> 与 USY 沸石发生反应, P 不能进入沸石的骨架. 1992 年 Kojima 等<sup>[17]</sup>继续研究了 PCl<sub>3</sub> 与脱铝 Y 型沸石、丝光沸石和 ZSM-5 3 种不同沸石的 Na 型和 H 型发生反应, 认为 PCl<sub>3</sub> 与 Na 型沸石发生反应 P 才可能进入沸石的骨架, 而与 H 型反应 P 不能进入沸石的骨架. 1996 年 Hannus 等<sup>[18]</sup>研究了 PCl<sub>3</sub> 与 HY-FAU 和 HM-MOR 的反应, 发现 PCl<sub>3</sub> 能够明显破坏 HY-FAU 八面沸石的骨架, 而 HM-MOR 能够保持相对稳定. 并且得出结论, PCl<sub>3</sub> 与 HY-FAU 和 HM-MOR 反应, P 不能进入沸石的骨架. 总的来说, 前人使用 PCl<sub>3</sub> 改性沸石的主要目的是能否将 P 引入沸石骨架, 在与低硅铝比 NaY 直接反应时, 受限于产物的结晶度较低, 没有实际应用的意义, 因此, 并没有对后续产物沸石的酸性和稳定性方面开展进一步研究.

综上所述, P 改性是用于提高产物沸石催化裂化水热稳定性并调变其酸性的重要手段, 其效果在学术界和工业界得到了广泛的认可. 目前, 广泛使用

的 P 改性方法为浸渍法和离子交换法, 对于气相法 PCl<sub>3</sub> 作为 P 改性磷源, 由于前期研究的产物结晶度较低没有实用价值而被人们忽略. 我们发现, 当使用 PCl<sub>3</sub> 改性 USY 样品时, 由于 USY 样品的稳定性较高, 在经过 PCl<sub>3</sub> 处理样品仍能保持较高的相对结晶度. 因此, 考察了气相法 PCl<sub>3</sub> 改性 USY 沸石水热老化前后的酸性以及正辛烷催化裂化反应活性, 并与常规浸渍法进行对比, 以期后续科研工作者提供一种新的 P 改性沸石的制备思路.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂样品的制备

**USY 制备:** 将 NaY(中国石油兰州石化催化剂厂, SiO<sub>2</sub>: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 摩尔比为 5.2, 相对结晶度为 93%) 缓慢加入到氯化铵(天津光复有限公司, AR) 溶液中不断搅拌均匀, 其中 NaY: 氯化铵: 去离子水的质量比为 1:1:10, 在 90 °C 条件下交换 1 h, 经过抽滤洗涤到中性后, 置于 120 °C 烘箱中烘干 10 h, 然后置于马弗炉中以 8 °C·min<sup>-1</sup> 的升温速率升温至 650 °C 后通入饱和水蒸气处理 2 h, 得到一交一水热的样品. 将所得样品再次重复上述步骤得到两交两水热的 USY 样品.

**USY-A 制备:** 将过量的 USY 样品经焙烧处理得到干燥的 USY 样品. 称取 30 g 干燥的 USY 样品置于反应釜中, 开启搅拌, 升高反应温度为 400 °C 后, 使用流量 80 mL·min<sup>-1</sup> 的 N<sub>2</sub> 作为载气将 3 g 三氯化磷(PCl<sub>3</sub>, 山东西亚试剂, AR) 吹入反应装置中, 反应完成后继续吹扫 30 min, 以除去残留的反应物以及 AlCl<sub>3</sub> (沸点 178 °C), 降温后抽滤洗涤样品至中性, 在 120 °C 烘干后得到 PCl<sub>3</sub> 改性 USY 样品, 记为 USY-A.

**USY-B 制备:** 称取一定量的磷酸氢二铵(天津光复有限公司, AR) 配置成溶液, 等体积浸渍于干燥的 USY 样品上, 室温晾干 8 h 后在 120 °C 下烘干 10 h, 以 4 °C·min<sup>-1</sup> 的升温速率升温至 550 °C 焙烧 4 h, 得到浸渍法磷改性 USY 样品, 记为 USY-B.

**样品水热老化处理:** 以 USY 样品为例, 将 USY 样品以 8 °C·min<sup>-1</sup> 的升温速率升温至 600 °C 后通入饱和水蒸气处理 4 h, 得到水热老化后的样品, 记为 USY-H, 相应的 USY-A 经 600 °C 水蒸气处理 4 h 的样品记为 USY-A-H, USY-B 经 600 °C 水蒸气处理 4 h 的样品记为 USY-B-H. 800 和 900 °C 水热处理方法仅改变处理温度, 其余条件不变.

### 1.2 仪器表征方法

采用 X 射线粉末衍射仪 (PANalytical) 测定沸石样品的相对结晶度, 骨架  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  和晶胞常数. 测定时管电流为 40 mA, 管电压为 40 kV. 测定结晶度的扫描范围为  $5^\circ\sim 50^\circ$ , 测定骨架  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  的扫描范围为  $28^\circ\sim 32^\circ$ . 采用  $\text{N}_2$  物理吸附 (美国麦克 TriSTAR II 3020) 测定样品的比表面积和孔径分布. 采用化学吸附仪 (美国麦克 AUTOCHEM II 2029 型) 测定样品酸性. 采用 X 荧光光谱仪 (PANalytical Axios Max 型) 测定样品的磷含量和  $\text{Na}_2\text{O}$  含量. 采用傅里叶红外光谱仪 (美国 Thermo Fisher 的 Nicolet IS10 型) 测定沸石的羟基红外和吡啶红外. 采用安捷伦 600 MHz 固体核磁测定沸石的  $^{31}\text{P}$  和  $^{27}\text{Al}$  核磁.

### 1.3 正辛烷催化裂化反应

采用模型化合物正辛烷考察样品的催化性能. 称取 100 mg 烘干后的样品置于固定床反应器中. 在  $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  的  $\text{N}_2$  氛围中以  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的升温速率升温至  $500\text{ }^\circ\text{C}$  活化 2 h 后. 由  $\text{N}_2$  将正辛烷携带进入固定床反应器中 ( $\text{WHSV} = 4.2\text{ h}^{-1}$ ). 反应温度为  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , 反应产物通过气相色谱 (Agilent GC 7890A) 在线分析产物组成.

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相结构及组成分析

图 1 为 USY、 $\text{PCl}_3$  改性样品 USY-A、浸渍法磷改性样品 USY-B 以及 3 种样品  $600\text{ }^\circ\text{C}$  水热老化 4 h 后的 XRD 图谱, 从图中可以看出, 所有样品均具有 Y 型沸石的特征峰. 表 1 为 USY、USY-A 和 USY-B 样品水热老化前后样品的物相组成结构信息. 从表中可以看出, 与 USY 样品相比, USY-A 样

品的相对结晶度发生了一定程度的降低, 骨架硅铝比和体相硅铝比均出现了明显提高, 这说明  $\text{PCl}_3$  对 USY 的骨架产生了脱铝效果, 破坏了部分沸石骨架结构, 这和以前的报道相一致<sup>[15, 18]</sup>. 而浸渍法制备的 USY-B 样品的相对结晶度和骨架硅铝比仅发生微小变化, 这说明浸渍法几乎没有对 USY 产生破坏作用. 与 USY 相比,  $\text{PCl}_3$  改性的 USY-A 的  $\text{Na}_2\text{O}$  含量发生明显降低, 这表明  $\text{PCl}_3$  改性过程  $\text{PCl}_3$  分解产生的  $\text{Cl}^-$  与  $\text{Na}^+$  发生配位生成  $\text{NaCl}$  脱离分子筛的结构,  $\text{H}^+$  或者部分 P 物种替换了沸石中的  $\text{Na}^+$ , 导致其  $\text{Na}_2\text{O}$  含量发生明显降低. 在  $600\text{ }^\circ\text{C}$  水热老化 4 h 后, 所有样品的相对结晶度均发生了一定程度的降低, 且骨架硅铝比均发生了提升, 这说明水热处理导致沸石发生了脱铝反应, 对沸石结构产生了破坏和晶胞收缩.

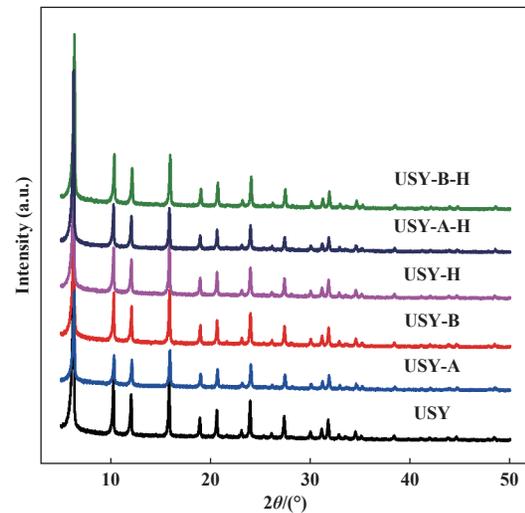


图 1 USY、USY-A、USY-B、USY-H、USY-A-H 和 USY-B-H 样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of USY, USY-A, USY-B, USY-H, USY-A-H and USY-B-H samples

表 1 USY、USY-A、USY-B、USY-H、USY-A-H 和 USY-B-H 样品的相对结晶度 (RC)、骨架硅铝比 (XRD)、体相硅铝比 (XRF) 和晶胞常数

Table 1 Relative crystallinity(RC), framework  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  mole ratio (XRD), bulk  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  mole ratio (XRF) and unit cell constant of USY, USY-A, USY-B, USY-H, USY-A-H and USY-B-H samples

Sample	RC/%	Cell parameter/nm	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (XRD)	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (XRF)	$\text{P}_2\text{O}_5/\%$ (Mass fraction)	$\text{Na}_2\text{O}/\%$ (Mass fraction)
USY	76	2.435 6	18.2	5.7	—	0.850
USY-A	62	2.434 6	19.6	6.6	3.638	0.279
USY-B	79	2.435 5	18.4	5.7	3.973	0.837
USY-H	74	2.434 0	20.4	—	—	—
USY-A-H	58	2.431 7	24.4	—	—	—
USY-B-H	74	2.432 7	22.5	—	—	—

## 2.2 结构性质

图 2 为各样品的  $N_2$  吸脱附等温线和孔径分布图. 可以看出所有样品均呈现出典型的 IV 型等温线, 出现明显的迟滞环, 说明所有沸石样品均为含有介孔的材料. USY 样品的最可几孔径分布主要在 12.5 nm 附近, 而经过 P 改性和水热处理后样品的最可几孔径分布主要集中在 29.5 nm 附近, 这说明在处理后的样品的介孔孔径变大, 这将更有利于反应物分子特别是大体积反应物分子的扩散. 表 2 为样品详细的比表面积和孔径数据. 与 USY 样品相比, 所有磷改性和经 600 °C 水热处理后样品的 BET 比表面积均发生了降低. 并且观

察到经  $PCl_3$  处理后 USY-A 样品的比表面积发生了较大幅度的降低, 结合表 1 中 USY-A 样品的相对结晶度也发生明显降低, 因此可知其比表面积降低是由于  $PCl_3$  导致 USY 骨架脱铝, 破坏沸石骨架结构. 浸渍法 USY-B 样品比表面积仅发生些许降低, 主要是由于部分 P 物种堵塞了沸石的孔道结构<sup>[19-20]</sup>. 值得注意的是, 在水热老化处理后,  $PCl_3$  改性 USY-A 样品的总比表面积并没有发生降低, 而浸渍法 P 改性 USY-B 样品的比表面积发生了明显降低, 我们认为这一现象说明,  $PCl_3$  改性样品 USY-A 中的 P 物种对沸石的保护作用优于浸渍法 USY-B 样品.

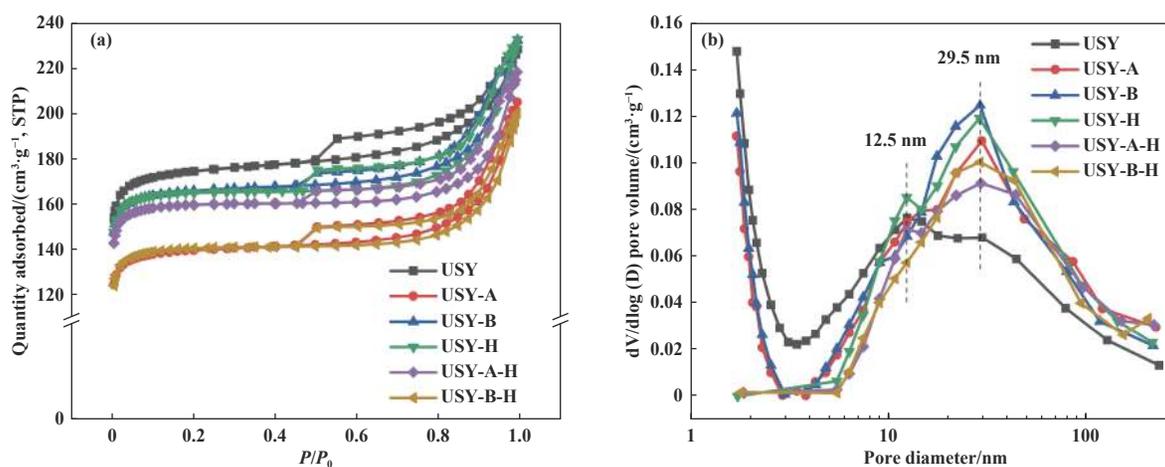


图 2 USY、USY-A、USY-B、USY-H、USY-A-H 和 USY-B-H 样品的 (a) 氮气吸脱附曲线和 (b) 孔径分布图

Fig.2 (a)  $N_2$  adsorption and desorption curves and (b) pore size distribution diagram of USY, USY-A, USY-B, USY-H, USY-A-H and USY-B-H samples

表 2 USY、USY-A、USY-B、USY-H、USY-A-H 和 USY-B-H 样品的结构性质

Table 2 Texture properties of USY, USY-A, USY-B, USY-H, USY-A-H and USY-B-H samples

Sample	$S_{BET} / (m^2 \cdot g^{-1})$	$S_{Micro} / (m^2 \cdot g^{-1})$	$S_{External} / (m^2 \cdot g^{-1})$	$V_{Total} / (cm^3 \cdot g^{-1})$	$V_{Micro} / (cm^3 \cdot g^{-1})$	$V_{Meso} / (cm^3 \cdot g^{-1})$
USY	557	496	61	0.353	0.243	0.110
USY-A	445	404	41	0.317	0.198	0.119
USY-B	530	484	46	0.360	0.236	0.124
USY-H	524	491	33	0.360	0.241	0.119
USY-A-H	448	415	33	0.309	0.203	0.106
USY-B-H	507	475	32	0.338	0.233	0.105

## 2.3 催化性能

采用模型化合物正辛烷来考察样品的催化性能, 结果如图 3 所示. 惊奇地发现, 与未改性的 USY 样品相比, P 改性 USY-A 和 USY-B 样品均表现出了更高的正辛烷转化率即更高的催化活性. 这不符合常规的认识, 即 P 改性会覆盖酸性位点, 导致沸

石的酸性和催化活性降低<sup>[19]</sup>. 另外, 为了考察催化活性稳定性, 对这些样品进行了 600 °C 水热老化处理, 发现  $PCl_3$  改性的水热后样品 USY-A-H 保持了最高的催化活性, 而浸渍法 P 改性水热后样品 USY-B-H 的催化活性几乎和 USY-H 一致, 表明常规浸渍法 P 改性在 600 °C 水热的缓和处理条件下并没有

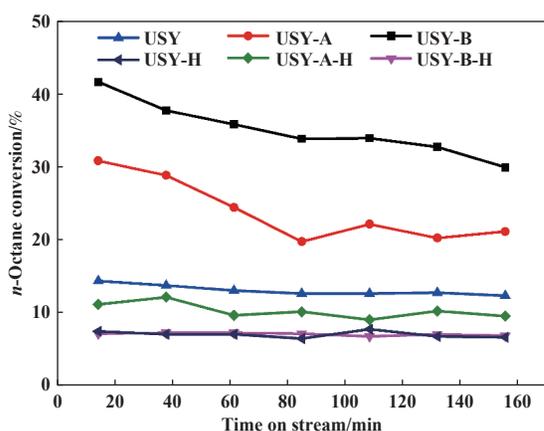


图3 USY、USY-A、USY-B、USY-H、USY-A-H和USY-B-H样品的正辛烷转化率

Fig.3 n-Octane conversion rate of USY, USY-A, USY-B, USY-H, USY-A-H and USY-B-H samples

表现出提高沸石的水热活性稳定性的特点. 这一结果再次说明了  $\text{PCl}_3$  气相法改性得到的 USY-A 样品中的 P 物种与浸渍法 USY-B 中的 P 物种存在差异, 气相法  $\text{PCl}_3$  改性能够提高沸石的活性稳定性. 为了揭示其背后的原因, 我们有必要关注 2 种制备方法所得产物 P 物种之间的差异.

同时我们发现, 浸渍法制备的 USY-B 样品较气相  $\text{PCl}_3$  制备的 USY-A 和未改性的 USY 样品的正辛烷催化裂化活性高. 这需要我们考虑催化剂的使用条件即流化催化裂化的反应环境. 流化催化裂化工艺 (FCC) 的催化剂需要承受长期高温水蒸气的环境, 因此其水热稳定性至关重要. 虽然浸渍法制备的 USY-B 样品具有较高的初始活性, 但是其在水热老化后活性降低明显, 而  $\text{PCl}_3$  气相法改性的

USY-A 样品的虽然初始活性稍差, 但是水热稳定性高, 在水热老化后正辛烷转化率高过浸渍法 USY-B-H. 因此, 可以预计气相  $\text{PCl}_3$  改性的 USY-A 较浸渍法制备的 USY-B 样品和 USY 样品在长时间使用过程中催化剂活性会降低的较慢. 综上所述, 从实际应用的角度考虑, 气相  $\text{PCl}_3$  改性更有优势.

## 2.4 酸性调变及其机理

为了探究 P 改性 USY 样品具有更高催化活性和稳定性的原因, 对 USY、USY-A 和 USY-B 样品进行了  $\text{NH}_3$ -TPD 表征, 如图 4(a) 所示. 表征结果发现, USY-A 样品的弱酸量低于 USY, 而强酸量明显高于 USY, 这是由于  $\text{PCl}_3$  导致沸石脱铝后孤立的  $\text{AlO}_4^-$  含量提升, 将部分原本是弱酸的 Al 位点转变成强酸位点, 进而增加了强酸量<sup>[21]</sup>. 继续观察浸渍法样品, 发现浸渍法制备的 USY-B 样品较 USY 的整体酸量均发生了明显的增加, 即 P 改性不仅没有降低沸石的酸量, 反而提高了 USY 的总酸量, 也就是说 P 的引入提供了更多的酸性位点. 通过查阅文献发现, 有报道证明了 P 改性 ZSM-5 沸石能够提高沸石的弱酸性, 且 P 能够插入到沸石脱铝产生的 Si-OH 窝中进入沸石的骨架结构, 并且该结构还能够起到稳定沸石骨架 Al 的作用, 进而提高沸石催化剂的活性稳定性<sup>[22]</sup>. 为了阐明本工作中是否发生这一反应, 对 3 个样品进行了羟基红外的表征, 如图 4(b) 所示, 其中  $3630\text{ cm}^{-1}$  处为超笼中的 Si-OH-Al 桥羟基,  $3565\text{ cm}^{-1}$  处为方钠石笼和六方柱笼的 Si-OH-Al 桥羟基,  $3743\text{ cm}^{-1}$  的特征峰为表面 Si-OH 的特征峰<sup>[23-24]</sup>. 从图中可以看出, 无论是  $\text{PCl}_3$  气相法改性还是浸渍法 P 改性, 所得产物 USY-

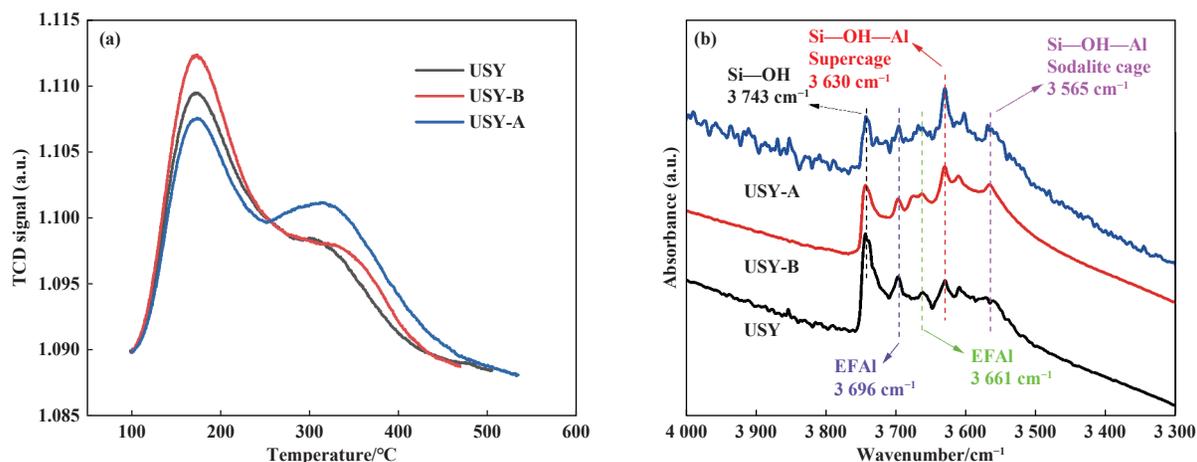


图4 USY、USY-A 和 USY-B 的 (a)  $\text{NH}_3$ -TPD 图和 (b) 羟基红外光谱图

Fig.4 (a)  $\text{NH}_3$ -TPD curve and (b) hydroxyl infrared spectrum of USY, USY-A and USY-B

A 和 USY-B 的  $3743\text{ cm}^{-1}$  处 Si—OH 特征峰均发生了明显的降低, 这也就说明了, 磷物种与沸石的表面 Si—OH 发生作用, 形成了末端 Si—O—P 键. 根据上述文献报道, 这种状态的 P 能够为沸石提供弱酸位点, 因此增加了沸石的弱酸量, 符合 USY-B 相较 USY 样品弱酸量提升的结果. 这一现象说明, P 物种与 Si—OH 发生相互作用, 为沸石提供了弱酸位点. 关于 USY-B 样品的强酸量也出现了稍微提升, 这是由于浸渍法 P 改性过程中沸石的轻微脱铝引起的. 继续观察羟基红外图谱, 发现 2 种方法改性得到 USY-A 和 USY-B 样品超笼 ( $3630\text{ cm}^{-1}$ ) 和小笼 ( $3565\text{ cm}^{-1}$ ) 的 Si—OH—Al 特征峰较 USY 样品均发生了一定程度的增强. 这说明 P 改性能够增加沸石的 Si—OH—Al 的数量. 前人的工作表明, 在 USY 的制备过程中, 会产生大量非骨架 Al 物种, 其会残留在沸石的孔道内, 不仅堵塞沸石的孔道结构, 而且会替代 B 酸 Si—OH—Al 位点中的  $\text{H}^+$ , 与沸石中的 Si—O—Al 键发生相互作用, 形成 Lewis 酸位点<sup>[25-27]</sup>. 已知沸石中引入的 P 物种与 Al 物种很容易结合形成磷铝物种<sup>[28-29]</sup>, 那么也就说明, 沸石中的 P 物种能够吸引非骨架 Al 物种, 从而使两者发生结合, 形成磷铝物种. 根据上述沸石在 P 改性后的 Si—OH—Al 的量增多, 我们做一个大胆的假设, 即与骨架 Si—O—Al 键相互作用的非骨架 Al 物种被夺走了才导致 Si—OH—Al 得以恢复.

为了印证这一猜想, 对 USY、USY-A 和 USY-B 3 个样品进行了  $^{27}\text{Al}$  核磁表征, 结果如图 5 所示. 由于  $\text{PCl}_3$  对沸石骨架的脱铝作用, 会导致沸石非骨架 Al 明显增加, 即使 P 物种吸引了附近的非骨架

Al 物种, 由于其脱铝效果, 因此很难分辨出非骨架 Al 含量是否降低. 因此仅对比 USY 和浸渍法 USY-B 样品. 从图 5 中可以看出, 在经过浸渍法 P 改性后, 与 USY 相比, USY-B 样品化学位移  $\delta$  值 -1 处的六配位非骨架 Al 的特征峰发生了降低, 这说明在浸渍法 P 改性后六配位非骨架 Al 的量减少了, 表明部分六配位非骨架 Al 与 P 产生了相互作用被消耗.  $\delta$  30 处为五配位非骨架 Al 或者扭曲的四配位非骨架 Al 的特征峰, 同时在  $\delta$  39 处不再是扁平状态, 说明此处有新的特峰出现, 有文献报道在  $\delta$  39 处为 P 物种与四配位骨架 Al 形成相互作用的特征峰, 该峰的出现表明 P 物种与 Al 发生相互作用<sup>[30-32]</sup>. 由于  $\delta$  30 处非骨架 Al 的特征峰和  $\delta$  39 处 P 物种与 Al 相互作用产生的特征峰互相干扰, 很难判断  $\delta$  30 处的非骨架 Al 的含量是否降低. 有文献报道, 在红外光谱  $3661\text{ cm}^{-1}$  附近的峰为五配位非骨架 Al—OH 的特征峰<sup>[25]</sup>, 观察图 4(b) 羟基红外光谱数据, 发现, 该特征峰也发生了降低. 同时  $3696\text{ cm}^{-1}$  也为非骨架 Al—OH 的特征峰, 同样发生了降低<sup>[33]</sup>. 非骨架 Al—OH 的特征峰降低也表明了沸石内的非骨架 Al 与 P 物种发生了相互作用. 综上所述, 通过对比 USY 和浸渍法制备的 USY-B 的羟基红外和  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 数据可知, 非骨架 Al—OH 的吸收峰降低和  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 在  $\delta$  -1 处六配位非骨架 Al 共振峰降低均表明 P 物种与非骨架 Al 发生相互作用. 同时在 P 引入后, 沸石的 Si—OH—Al 桥羟基增多. 综合所有这些变化, 我们可以初步得出结论浸渍法 P 引入后夺取了 Si—O(EFAl)—Al 中的非骨架 Al, 从而使其恢复成 Si—OH—Al. 前述均为浸渍法 USY-B 样品发生的变化, 观察图 4(b) 的气相法 USY-A 样品的羟基红外数据, 可以看出, USY-A 样品的 Si—OH 的吸收峰也发生了明显降低, 同时  $3630\text{ cm}^{-1}$  和  $3565\text{ cm}^{-1}$  的桥羟基的吸收峰也明显增强, 这揭示了  $\text{PCl}_3$  改性后的 P 物种同样吸引了非骨架 Al 物种, 从而使 Si—O(EFAl)—Al 转变成 Si—OH—Al.

为了更进一步说明  $\text{PCl}_3$  改性的 P 物种较浸渍法中的 P 物种能够更好的与沸石中的四配位骨架 Al 发生相互作用. 我们对比了气相法  $\text{PCl}_3$  改性 USY-A 样品和浸渍法制备的 USY-B 样品的  $^{27}\text{Al}$  核磁中 P—Al 相互作用的特征峰 ( $\delta$  39) 与四配位骨架 Al ( $\delta$  57) 特征峰强度的比值. 气相法制备 USY-A 样品的比值为 0.73, 而浸渍法制备的 USY-B 样品

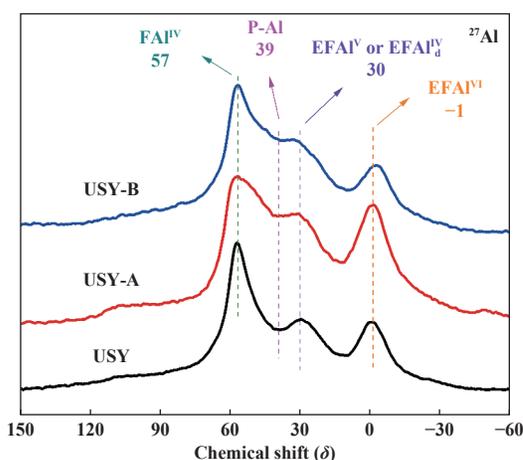


图 5 USY、USY-A 和 USY-B 的  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 光谱  
Fig.5  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra of USY, USY-A and USY-B

为 0.63, 该结果进一步说明气相法 P 物种能够更好的与沸石骨架 Al 发生相互作用. 同时对比了 2 个样品非骨架 Al 的特征峰 ( $\delta$  30 和 -1) 强度与四配位骨架 Al 特征峰 ( $\delta$  57) 的比值, 发现气相法  $\text{PCl}_3$  制备的 USY-A 样品  $\delta$  在 30 和 -1 处 EFAI/FAI 的比值为 0.75 和 0.81, 高于浸渍法制备的 USY-B 样品  $\delta$  在 30 和 -1 处 EFAI/FAI 的比值为 0.63 和 0.45. 这是由于  $\text{PCl}_3$  具有脱铝效果, 导致 USY-A 样品含有更多的非骨架 Al 物种. 也就说明  $\text{PCl}_3$  改性后的 USY-A 样品由于 P 物种与四配位骨架 Al 发生相互作用以及  $\text{PCl}_3$  的脱铝效果, 导致 USY-A 样品较 USY-B 样品四配位骨架 Al 的含量更低.

回顾图 2(b) 的孔径分布曲线, 发现在经过 2 种方法 P 改性后, 样品的平均孔径从 12.5 提升到 29.5 nm, 提升了 1.36 倍. 已知, 在 USY 的制备过程中, 大量的非骨架 Al 残留在孔道内, 导致孔道堵塞, 减小孔直径. 在 P 改性后, 样品的孔道直径明显增加, 这也就说明了 P 改性同时还清理了堵塞的孔道, 即 P 改性吸引了沸石孔道结构中的非骨架 Al 物种, 从而导致孔直径增加, 这也进一步说明了在 P 在与 Si-OH 发生相互作用后, 同时也与附近的非骨架 Al 物种发生相互作用, 进一步验证了 P 物种与非骨架 Al 发生相互作用, 从而使 Si-O(EFAI)-Al 转变

成 Si-OH-Al 桥羟基.

既然证明了 USY 在经过 P 改性后样品中的 Y 沸石的超笼和小笼中的 Si-OH-Al 得以恢复, 一般认为超笼和小笼中的部分桥羟基显示强 B 酸酸性, 因此, 在 P 改性后样品的强 B 酸酸量也应该是呈现增加的情况. 为了印证这一推论, 对 USY、USY-A 和 USY-B 进行了吡啶红外表征. 所得结果如图 6 所示. 其中  $1545\text{ cm}^{-1}$  为 B 酸的特征峰,  $1454\text{ cm}^{-1}$  为 L 酸的特征峰<sup>[34]</sup>. 吸附吡啶后的样品经过  $200\text{ }^\circ\text{C}$  脱附后为样品的总酸量 (图 6(a)).  $350\text{ }^\circ\text{C}$  脱附吡啶为样品的强酸量 (图 6(b)). 通过吡啶红外光谱图计算得到 3 种样品的酸量分布结果, 如表 3 所示. 从表中可以看出, 3 种样品的总 B 酸量几乎没有变化, 但是对比 USY 和浸渍法 USY-B 样品的总 L 酸酸量, USY-B 样品的总 L 酸酸量发生明显降低 (从 USY 的 75 降低到 USY-B 的  $45\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ). 这说明提供 L 酸酸量的部分非骨架 Al 被消耗了, 这符合前面得出的结论 P 物种与非骨架 Al (显 L 酸) 发生作用, 导致了 L 酸酸量降低. 并且发现, 在经过 P 改性后, USY-A 和 USY-B 的强 B 酸酸量发生明显提升, 符合图 4(b) 的羟基红外表征结果. 从 L 酸酸量降低, 强 B 酸酸量增强的结果可以得出结论, P 改性过程中将部分 L 酸转换成了强 B 酸. 该结果进

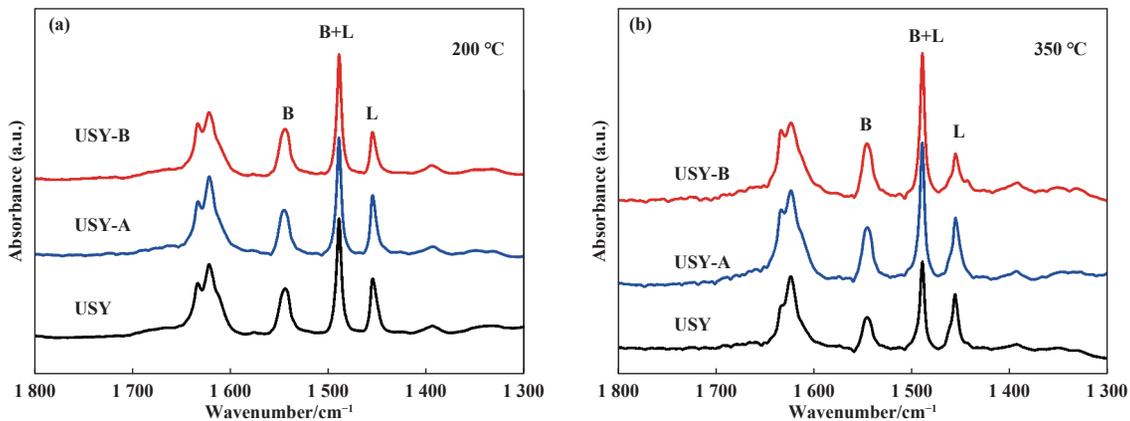


图 6 USY、USY-A 和 USY-B 在 (a)  $200\text{ }^\circ\text{C}$  和 (b)  $350\text{ }^\circ\text{C}$  脱附吡啶后的红外光谱图

Fig.6 Infrared spectra of USY, USY-A and USY-B after desorption of pyridine at (a)  $200\text{ }^\circ\text{C}$  and (b)  $350\text{ }^\circ\text{C}$

表 3 USY、USY-A 和 USY-B 的 B 酸和 L 酸酸量

Table 3 Amounts of B acid and L acid of USY, USY-A and USY-B

Sample	Total acid site ( $200\text{ }^\circ\text{C}$ )/( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )				Strong acid site ( $350\text{ }^\circ\text{C}$ )/( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )			
	B	L	B+L	B/L	B	L	B+L	B/L
USY-B	120	45	165	2.67	53	25	78	2.12
USY-A	119	62	181	1.92	53	36	89	1.47
USY	123	72	195	1.71	37	33	70	1.12

一步证明了 P 改性将 Si—O(EFAl)—Al 转变成了 Si—OH—Al 桥羟基。

PCl<sub>3</sub> 气相法导致沸石脱铝产生非骨架 Al(显 L 酸), 同时 P 物种又能够将非骨架 Al 清除, 释放 B 酸位点. 因此, 我们对比了气相法 PCl<sub>3</sub> 改性的 USY-A 样品和 USY 样品的 B 酸/L 酸的比值. 发现, USY-A 样品的 B 酸/L 酸的比值高于 USY 样品, 那么也就说明在 PCl<sub>3</sub> 改性后, P 物种清除非骨架 Al 形成 B 酸位点较 PCl<sub>3</sub> 导致沸石脱铝形成 L 酸位点的作用更显著. 同时, 我们又对比了 USY-A 和 USY-B 样品的 B/L 值, 发现 USY-A 样品的 B/L 值低于 USY-B 样品的 B/L 值. 这是由于气相法 PCl<sub>3</sub> 在制备过程中会导致沸石脱铝, 从而产生显 L 酸的非骨架 Al, 而浸渍法制备过程中几乎没有非骨架 Al 的产生 (USY-B 样品的相对结晶度较 USY 样品没有发生明显变化, 见表 1), 因此, USY-A 由于含有更多的表现为 L 酸的非骨架 Al 物种, 从而导致 USY-A 的 B/L 低于 USY-B.

从上述分析可以得出如下结论: 1) 无论何种 P 源, P 改性中的 P 物种均可以与沸石中的 Si—OH 发生相互作用, 生成末端的硅磷物种; 2) 末端硅磷物种能够夺取与骨架 Si—O—Al 键相互作用的非骨架 Al, 从而使 Si—O(EFAl)—Al 恢复成 Si—OH—Al, 将 L 酸转化成强 B 酸; 3) 在硅磷物种夺取非骨架 Al 的过程中, 使非骨架 Al 发生了迁移, 起到了清理沸石的孔道的作用; 4) PCl<sub>3</sub> 气相法改性与传统浸渍法相比, 产物具有更多的强酸, 同时含有更多的桥羟基.

## 2.5 水热稳定性

P 改性广泛用于提高沸石的水热稳定性, 因此对比了 2 种制备方法得到的 P 改性样品的水热稳定性差异, 以期能够得到更优的 P 改性沸石的制备手段. 前面的图 3 中对比展示了 600 °C 水热老化 4 h 后的 3 种样品 USY-H、USY-A-H、USY-B-H 的正辛烷转化率, 发现 USY-A-H 的活性明显高于 USY-H 和 USY-B-H, 且 USY-H 和 USY-B-H 的活性相当, 表明了 PCl<sub>3</sub> 改性明显提高了 Y 沸石活性稳定性. 而浸渍法 P 改性样品中的 P 物种并没有出现预期的提高沸石活性稳定性的效果. 为了研究这种原因, 对 3 种水热后的样品进行了 NH<sub>3</sub>-TPD 表征, 结果如图 7 所示. 在 170 °C 左右为弱酸的特征峰, 300 °C 左右为强酸的特征峰<sup>[34]</sup>, 对照分析可以发现, PCl<sub>3</sub>

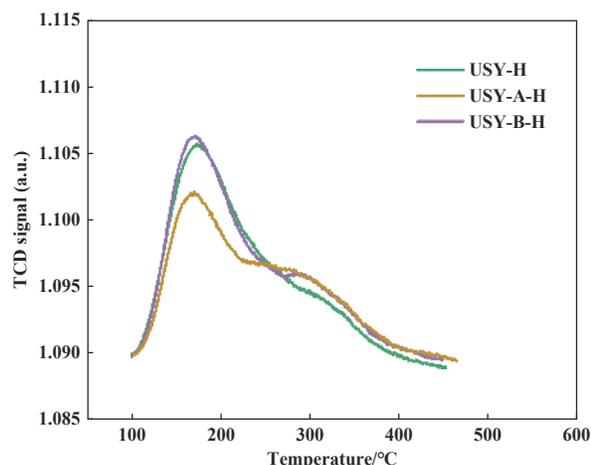


图 7 USY-H、USY-A-H 和 USY-B-H 的 NH<sub>3</sub>-TPD 图

Fig.7 NH<sub>3</sub>-TPD curve of USY-H, USY-A-H and USY-B-H

改性的 USY-A-H 样品的强酸量最多, 弱酸量最少. 且可以明显看出, USY-A-H 样品的总酸量也是最低的. 那么也就说明其在水热老化后具有更高活性的原因是由于其具有更高的强酸量. 通过对比图 7 和图 4(a), 发现在 600 °C 水热老化后所有样品的总酸量发生明显降低, 同时观察表 2 数据, 发现水热前后样品的比表面积和孔结构变化并不大. 因此认为在水热老化前后酸量降低是样品催化活性降低的主要原因, 酸性降低的原因是沸石在水热条件下骨架铝被破坏.

为了进一步研究水热老化后的 USY-A-H 样品具有最高活性的原因, 对 3 种样品水热老化前后的羟基红外进行了表征, 结果图 8 所示. 图 8(a) 为水热后 3 种样品的羟基红外光谱图, 可以看出, 水热老化后的 USY-A-H 样品 3 630 cm<sup>-1</sup> 的超笼桥羟基和 3 565 cm<sup>-1</sup> 的小笼桥羟基的特征峰最强, 这说明在水热老化后, 样品 USY-A 的桥羟基保留最为完整, 这也就解释了为什么 USY-A 样品具有最高的活性. 图 8(b) 为 USY 样品水热老化前后的羟基红外图, 从图中可以看出, 在水热老化后, 样品 3 630 cm<sup>-1</sup> 的超笼桥羟基的特征峰发生了明显降低, 而 3 565 cm<sup>-1</sup> 小笼中的桥羟基特征峰出现了增强, 3 743 cm<sup>-1</sup> 的 Si—OH 的特征峰也发生了降低, 3 696 和 3 661 cm<sup>-1</sup> 的非骨架 Al—OH 特征峰变弱, 这说明在水热处理后, 部分非骨架 Al 向方钠石笼发生了迁移, 修复了部分 Si—OH, 从而导致方钠石笼的桥羟基得以恢复. 同时可以看出, 在 3 610 cm<sup>-1</sup> 的特征峰为四配位非骨架 Al—OH 的特征峰<sup>[25]</sup>,

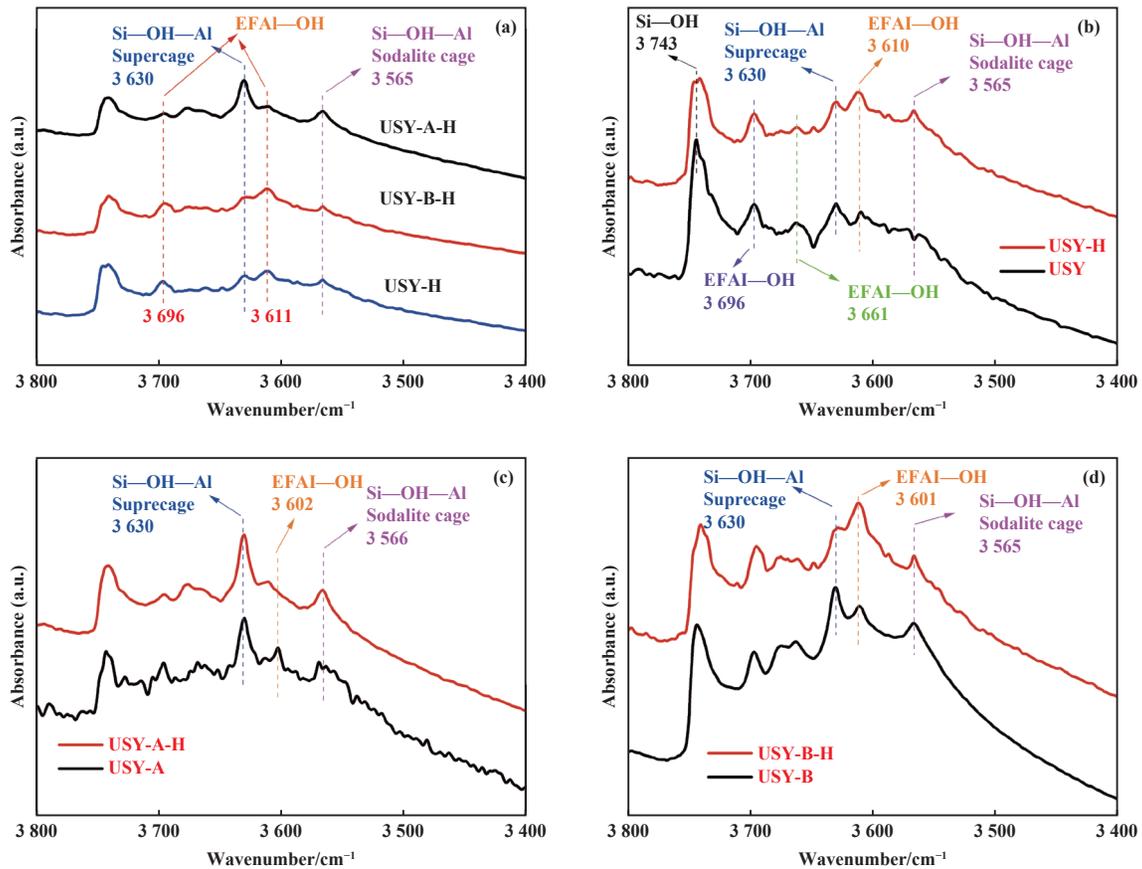


图 8 (a) USY-H、USY-A-H 和 USY-B-H 的羟基红外图; (b) USY、(c) USY-A 和 (d) USY-B 水热前后样品的羟基红外图  
 Fig.8 (a) Hydroxyl infrared spectra of USY-H, USY-A-H and USY-B-H; Hydroxyl infrared spectra of (b) USY, (c) USY-A and (d) USY-B samples before and after hydrothermal treatment

该特征峰明显增强, 而附近的  $3630\text{ cm}^{-1}$  超笼桥羟基特征峰降低, 推测是由于超笼桥羟基的四配位骨架 Al 被脱除导致的  $3610\text{ cm}^{-1}$  四配位非骨架 Al 的形成. 图 8(c) 为 USY-A 样品水热老化后样品的羟基红外图, 从图中可以看出, 在水热老化后, 样品的  $3630\text{ cm}^{-1}$  超笼和  $3565\text{ cm}^{-1}$  小笼中的桥羟基的特征峰并没有发生明显降低, 这说明气相法  $\text{PCl}_3$  制备的样品中的 P 物种起到了很好的保护沸石桥羟基的作用. 图 8(d) 浸渍法 P 改性的 USY-B 样品的  $3630\text{ cm}^{-1}$  超笼和  $3565\text{ cm}^{-1}$  小笼桥羟基的特征峰发生明显降低, 同时  $3610\text{ cm}^{-1}$  四配位非骨架 Al—OH 的特征峰明显增强, 这说明 USY-B 中的 P 物种对沸石中的桥羟基并没有起到很好的保护作用.

根据上述结果, USY-A 样品的超笼和小笼中的桥羟基在水热老化后能够保留完整, 而超笼中和小笼中的部分桥羟基显示强 B 酸酸性. 因此, 采用吡啶红外光谱进一步表征研究了样品的 B 酸和 L 酸

酸量, 如图 9 所示. 其中  $200\text{ }^\circ\text{C}$  得到的是沸石的总 B 酸和总 L 酸 Py-IR 光谱图, 而  $350\text{ }^\circ\text{C}$  得到的是沸石的强 B 酸和强 L 酸光谱图, 根据光谱图计算得到沸石的 B 酸和 L 酸的酸分布, 结果列于表 4. 由于部分超笼和小笼中的桥羟基表现为强 B 酸酸量, 和预期的一样, USY-A 样品的强 B 酸酸量最多, 符合上述羟基红外的表征结果. 同时发现浸渍法 USY-B 样品的强 B 酸量最少, 表明浸渍法 P 改性对保护 Y 沸石桥羟基没有作用.

为了进一步分析 2 种 P 改性样品水热稳定性不同的原因, 对 3 种样品  $600\text{ }^\circ\text{C}$  水热老化前后进行了  $^{31}\text{P}$  MAS NMR 和  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 表征, 结果如图 10 所示. 图 10(a) 为 USY-A 样品水热老化前后的  $^{31}\text{P}$  MAS NMR 数据, 其中  $\delta$  值  $-16$  的峰为短链聚磷酸盐,  $\delta$  值  $-21$ 、 $-24$  和  $-26$  的峰为聚合物磷酸盐<sup>[13, 35]</sup>. 从图中可以看出在水热老化后,  $\delta$  值  $-16$ 、 $-21$ 、 $-24$  的特征峰变得不明显或基本消失, 只剩下

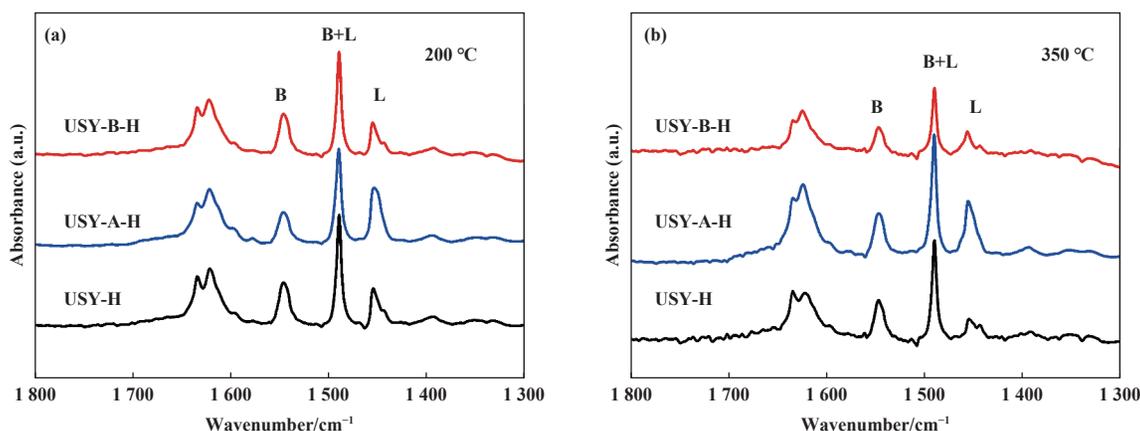


图 9 USY-H、USY-A-H 和 USY-B-H 在 (a) 200 °C 和 (b) 350 °C 脱附吡啶后的红外光谱图

Fig.9 Infrared spectra of USY-H, USY-A-H and USY-B-H after desorption of pyridine at (a) 200 °C and (b) 350 °C

表 4 USY-H、USY-A-H 和 USY-B-H 的 B 酸和 L 酸酸量

Table 4 Amounts of B acid and L acid of USY-H, USY-A-H and USY-B-H

Sample	Total acid site (200 °C)/( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )				Strong acid site (350 °C)/( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )			
	B	L	B+L	B/L	B	L	B+L	B/L
USY-B-H	89	43	132	2.07	21	16	37	1.31
USY-A-H	70	82	152	0.85	41	36	77	1.14
USY-H	93	55	148	1.69	35	14	49	2.50

一个单独的  $\delta -26$  的特征峰, 根据一般规律, P 的化学位移越大, 其聚合程度越高, 这说明在水热老化后的 P 物种由低聚态向更高的聚合态转化. 图 10(b) 为 USY-B 样品水热老化前后的  $^{31}\text{P}$  MAS NMR 数据, 从图中可以看出, P 的化学位移最强峰从水热前的  $\delta -26$  迁移到  $-28$ , 这同样说明在水热老化后 P 的聚合程度增加<sup>[7]</sup>. 对比 USY-A 和 USY-B 水热前的  $^{31}\text{P}$  MAS NMR 数据, 发现 USY-A 明显存在许多较低聚集态的 P 物种 (化学位移  $\delta$  为  $-16, -21, -24$ ), 而 USY-B 样品仅存在一个明显的  $-26$  的特征峰, 这说明在水热前 USY-A 样品的聚合程度更小, 那么也就说明  $\text{PCl}_3$  改性得到的 P 物种更容易在沸石的孔道内迁移, 这样对 Y 沸石的骨架的保护效果更好, 这符合前人的报道, P 的聚合程度越低对 ZSM-5 沸石四配位骨架 Al 的保护效果越好<sup>[30]</sup>. 图 10(c) 为没有 P 改性的 USY 样品水热前后的  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 数据, 其中  $\delta$  在  $-1$  处的特征峰为沸石中的六配位非骨架 Al 的特征峰,  $\delta 30$  为沸石中的五配位和扭曲四配位非骨架 Al 的特征峰,  $\delta 57$  为沸石中四配位骨架 Al 的特征峰, 可以发现, 在水热老化前后并没有新的 Al 核磁的特征峰出现, 仅发生了

峰强度的变化, 并没有新的特征峰出现. 图 10(d) 为 USY-A 样品水热老化前后的  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 数据, 可以发现, 在水热老化后, 明显出现了一个  $\delta 39$  的特征峰, 而图 10(e) 浸渍法 USY-B 样品该  $\delta 39$  特征峰并不明显, 此特征峰在 ZSM-5 磷改性文献中被证明是被 P 保护后的四配位骨架 Al 的特征峰, 因而能够提升沸石的催化活性稳定性<sup>[30-32]</sup>. 综上所述, 气相法  $\text{PCl}_3$  改性沸石中的 P 物种聚合程度较低, 能够更好的与 Y 沸石的四配位骨架 Al 发生作用形成  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 谱在  $\delta 39$  处 P 保护后的四配位骨架 Al 的特征峰, 因此导致其催化活性稳定性较高.

为了进一步证明沸石的结构稳定性, 对不同样品采用更高的水热温度 (800 和 900 °C) 进行水热处理, 并分别计算了不同老化温度下沸石样品的结晶保留度. 结果如表 5 所示. 从表中可以看出, 在 800 和 900 °C 水热老化处理 4 h 后,  $\text{PCl}_3$  改性的 USY-A 样品均较 USY 和 USY-B 样品均具有更高的结晶保留度, 表明  $\text{PCl}_3$  改性后的 USY 不仅具有更优异的催化活性稳定性 (图 3), 而且具有更高的结构稳定性.

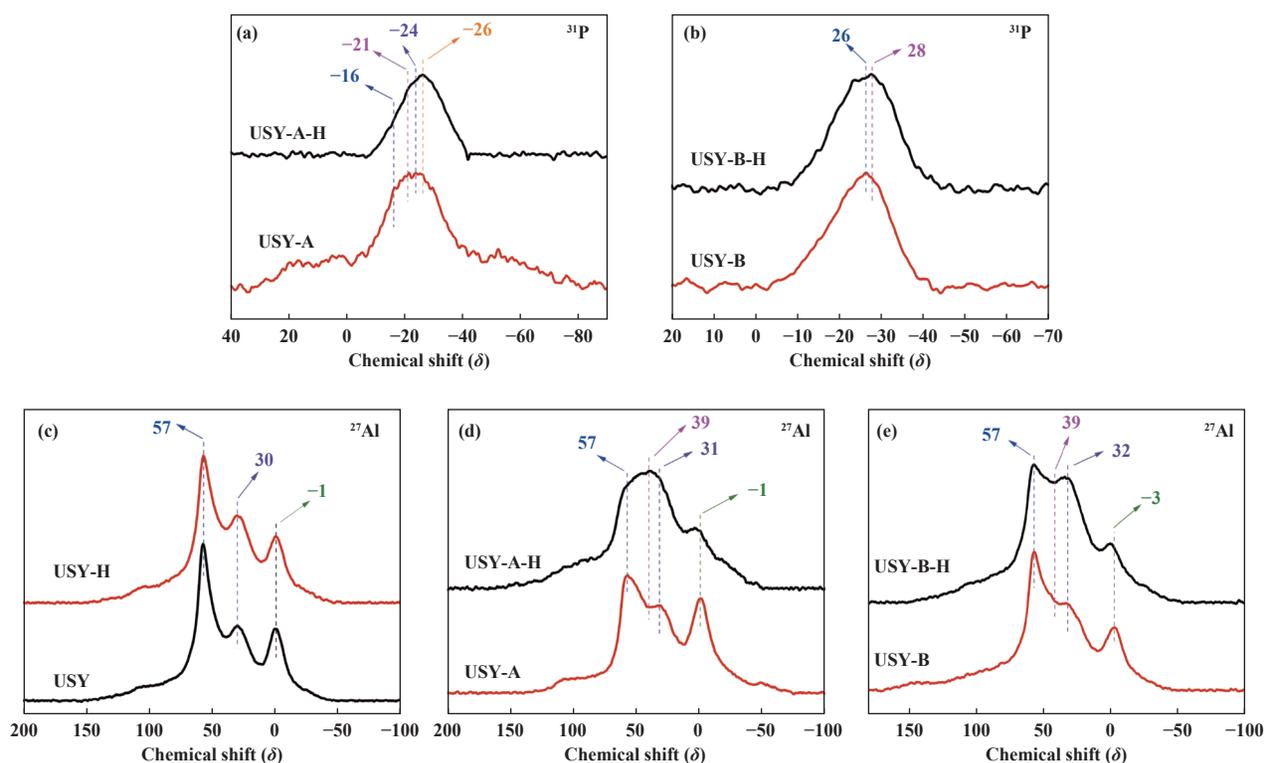


图 10 (a) USY-A 和 (b) USY-B 样品 600 °C 水热老化前后的<sup>31</sup>P MAS NMR 光谱; (c) USY、(d) USY-A 和 (e) USY-B 样品 600 °C 水热老化前后的<sup>27</sup>Al MAS NMR 光谱

Fig.10 <sup>31</sup>P MAS NMR spectra of (a) USY-A and (b) USY-B samples before and after hydrothermal aging at 600 °C; <sup>27</sup>Al MAS NMR spectra of (c) USY, (d) USY-A and (e) USY-B samples before and after hydrothermal aging at 600 °C

表 5 USY、USY-A、USY-B 样品在 800 和 900 °C 水热老化前后的相对结晶度 (RC) 和结晶保留度 (RC<sub>Ret</sub>)

Table 5 Relative crystallinity (RC) and crystallinity retention (RC<sub>Ret</sub>) of USY, USY-A and USY-B samples before and after hydrothermal aging at 800 and 900 °C for 4 h

Sample	RC/%	RC/% (800 °C)	RC <sub>Ret</sub> / % (800 °C)	RC/% (900 °C)	RC <sub>Ret</sub> / % (900 °C)
USY	76	60	79	39	51
USY-A	62	54	87	38	61
USY-B	79	58	73	34	43

### 3 结论

在 USY 的 P 改性过程中,  $\text{PCl}_3$  作为 P 源或者磷酸氢二铵作为 P 源, 均能够与制备 USY 过程中产生的  $\text{Si-OH}$  发生相互作用, 同时 P 物种能够夺取近平衡  $\text{Si-O-Al}$  键的非骨架 Al 物种, 从而将沸石中部分 L 酸 ( $\text{Si-O(EFAl)-Al}$ ) 转化成强 B 酸 ( $\text{Si-OH-Al}$ )。  $\text{PCl}_3$  气相法改性与传统浸渍法相比, 产物具有更多的强酸, 同时含有更多的桥羟基。 600 °C 水热老化后, 气相法  $\text{PCl}_3$  改性的 USY-A 具有更高的正辛烷催化裂化活性, 这是由于  $\text{PCl}_3$  改性后的样品由于 P 的聚合程度低, 能够更好地与四配

位骨架 Al 发生相互作用, 保护沸石中的桥羟基, 而浸渍法磷酸氢二铵改性的样品, 由于 P 物种的聚合程度高, 与沸石的骨架四配位 Al 发生相互作用能力弱, 保护沸石桥羟基的作用不强。 因此, 气相法  $\text{PCl}_3$  改性样品在 600 °C 水热老化 4 h 后的强 B 酸酸量 ( $41 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 明显高于浸渍法 P 改性样品 ( $21 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )。 在更高的水热老化温度 (800 和 900 °C) 下, 气相法  $\text{PCl}_3$  改性后的样品具有更高的结晶保留度, 结合低温 600 °C 水热老化后气相法  $\text{PCl}_3$  改性样品具有较高的正辛烷转化率, 表明与传统浸渍法相比, 气相法  $\text{PCl}_3$  改性后的 USY 不仅具有更优异

的催化活性稳定性,而且具有更高的结构稳定性.我们的研究表明,气相法  $\text{PCl}_3$  改性的沸石样品表现出了优异的活性稳定性和结构稳定性,该研究为今后 P 改性沸石的制备提供了一种新的途径.

#### 参考文献:

- [1] Vogt E T, Weckhuysen B M. Fluid catalytic cracking: Recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis[J]. *Chem Soc Rev*, 2015, **44**(20): 7342–7370.
- [2] Woltermann G M, Magee J S, Griffith S D. Commercial preparation and characterization of FCC catalysts[J]. *Stud Surf Sci Catal*, 1993, **76**: 105–144.
- [3] Corma A, Mengual J, Miguel P J. Steam catalytic cracking of naphtha over ZSM-5 zeolite for production of propene and ethene: Micro and macroscopic implications of the presence of steam[J]. *Appl Catal A Gen*, 2012, **417**: 220–235.
- [4] Li C Y, Rees L V. The thermal stability of faujasites with different Si/Al ratios[J]. *Zeolites*, 1986, **6**(1): 60–65.
- [5] Yu Shan-qing(于善青), Tian Hui-ping(田辉平), Zhu Yu-xia(朱玉霞), et al. Mechanism of rare earth cations on the stability and acidity of Y zeolites(稀土离子调变 Y 型分子筛结构稳定性和酸性的机制)[J]. *Acta Phys-Chim Sin*(物理化学学报), 2011, **27**(11): 2528–2534.
- [6] Yang G, Zhuang J, Wang Y, et al. Enhancement on the hydrothermal stability of ZSM-5 zeolites by the cooperation effect of exchanged lanthanum and phosphoric species[J]. *J Mol Struct*, 2005, **737**(2/3): 271–276.
- [7] Blasco T, Corma A, Martineztriguero J. Hydrothermal stabilization of ZSM-5 catalytic-cracking additives by phosphorus addition[J]. *J Catal*, 2006, **237**(2): 267–277.
- [8] Zhuang J, Ma D, Yang G, et al. Solid-state MAS NMR studies on the hydrothermal stability of the zeolite catalysts for residual oil selective catalytic cracking[J]. *J Catal*, 2004, **228**(1): 234–242.
- [9] Li Hui-yun(李惠云), Lv Bei-hong(吕蓓红). Preparation and catalytic properties of KIT-1 mesoporous molecular sieve functionalized with phosphoric acid(介孔分子筛 KIT-1 表面磷酸改性及其催化性能)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2009, **23**(1): 32–36.
- [10] Lv Ren-qing(吕仁庆), Cao Zuo-gang(曹作刚), Pan Xing-mao(潘行茂), et al. The activity and theoretical study of triethyl phosphate modified HZSM-5 zeolite(磷酸三乙酯改性 HZSM-5 沸石的活性及理论研
- 究)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2005, **19**(1): 55–60.
- [11] Liu Cong-hua(刘从华), Deng You-quan(邓友全), Gao Xiong-hou(高雄厚), et al. Effect of modification through rare earth and phosphorus on the reaction performance of cracking catalyst(稀土和磷改性对裂化催化剂反应性能的影响)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2004, **18**(2): 115–120.
- [12] Kolodziejski W, Fornés V, Corma A. Solid-state NMR study of ultrastable zeolite Y modified with orthophosphoric acid[J]. *Solid State Nucl Mag*, 1993, **2**(3): 121–129.
- [13] Corma A, Fornes V, Kolodziejski W, et al. Orthophosphoric acid interactions with ultrastable zeolite-Y: Infrared and NMR studies[J]. *J Catal*, 1994, **145**(1): 27–36.
- [14] Lischke G, Eckelt R, Jerschke H-G, et al. Spectroscopic and physicochemical characterization of P-modified H-ZSM-5[J]. *J Catal*, 1991, **132**(1): 229–243.
- [15] Anderson M W, Klinowski J. Zeolites treated with silicon tetrachloride vapour. Part 1. Preparation and characterisation[J]. *J Chem Soc Faraday Trans 1*, 1986, **82**(5): 1449–1469.
- [16] Kojima M, Lefebvre F, Taarit Y B. Modification of zeolite Y using phosphorus pentachloride[J]. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1990, **86**(4): 757–761.
- [17] Kojima M, Lefebvre F, Taarit Y B. Modification of siliceous zeolites using phosphorus pentachloride[J]. *Zeolites*, 1992, **12**(6): 724–727.
- [18] Hannus I, Kiricsi I, Fejes P, et al. Interaction of phosphorus trichloride with zeolites[J]. *Zeolites*, 1996, **16**(2/3): 142–148.
- [19] Soh J C, Chong S L, Hossain S S, et al. Catalytic ethylene production from ethanol dehydration over non-modified and phosphoric acid modified Zeolite H-Y (80) catalysts[J]. *Fuel Process Technol*, 2017, **158**: 85–95.
- [20] Ramesh K, Hui L M, Han Y F, et al. Structure and reactivity of phosphorous modified H-ZSM-5 catalysts for ethanol dehydration[J]. *Catal Commun*, 2009, **10**(5): 567–571.
- [21] Lago R, Haag W, Mikovsky R, et al. The nature of the catalytic sites in HZSM-5-activity enhancement[J]. *Stud Surf Sci Catal*, 1986, **28**: 677–684.
- [22] Xue N, Chen X, Nie L, et al. Understanding the enhancement of catalytic performance for olefin cracking: Hydrothermally stable acids in P/HZSM-5[J]. *J*

- Catal*, 2007, **248**(1): 20–28.
- [ 23 ] Zhang De-qi(张德奇), Guo Qiao-xia(郭巧霞), Liu Xing-yu(刘星煜), *et al.* SiCl<sub>4</sub> vapor treatment of LaY zeolite prepared by steam and air calcination(水汽和空气焙烧制备 LaY 沸石的 SiCl<sub>4</sub> 气相超稳研究)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2019, **33**(3): 209–218.
- [ 24 ] Makarova M A, Dwyer J. FTIR analysis of the hydroxyl region in US-Y zeolites[J]. *J Phys Chem*, 1993, **97**(24): 6337–6338.
- [ 25 ] Sam J, Fornes V, Corma A. Extraframework aluminium in steam-and SiCl<sub>4</sub>-dealuminated Y zeolite[J]. *J Chem Soc Faraday Trans 1*, 1988, **84**(9): 3113–3119.
- [ 26 ] Mota C J, Bhering D L, Rosenbach Jr N. A DFT study of the acidity of ultrastable Y zeolite: Where is the Brønsted/Lewis acid synergism[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2004, **43**(23): 3050–3053.
- [ 27 ] Li S, Zheng A, Su Y, *et al.* Brønsted/Lewis acid synergy in dealuminated HY zeolite: A combined solid-state NMR and theoretical calculation study[J]. *J Am Chem Soc*, 2007, **129**(36): 11161–11171.
- [ 28 ] Caro J, Bülow M, Derewinski M, *et al.* NMR and IR studies of zeolite H-ZSM-5 modified with orthophosphoric acid[J]. *J Catal*, 1990, **124**(2): 367–375.
- [ 29 ] Damodaran K, Wiench J W, Cabral De Menezes S M, *et al.* Modification of H-ZSM-5 zeolites with phosphorus. 2. Interaction between phosphorus and aluminum studied by solid-state NMR spectroscopy[J]. *Micropor Mesopor Mat*, 2006, **95**(1/3): 296–305.
- [ 30 ] Han L, Ouyang Y, Xing E, *et al.* Enhancing hydrothermal stability of framework Al in ZSM-5: From the view on the transformation between P and Al species by solid-state NMR spectroscopy[J]. *Chin J Chem Eng*, 2020, **28**(12): 3052–3060.
- [ 31 ] Wang C, Ouyang Y, Xing E, *et al.* Pressured hydrothermal activation on phosphorus to stabilize framework Al for better ZSM-5-based cracking catalysts[J]. *Micropor Mesopor Mat*, 2021, **323**: 111205.
- [ 32 ] Ni N, Gao X, Xing E, *et al.* Phosphorus promotion on hydrothermal stability of ZSM-5 by P precursors with different molecular sizes[J]. *Micropor Mesopor Mat*, 2023, **360**: 112706.
- [ 33 ] Lohse U, Löffler E, Hunger M, *et al.* Hydroxyl groups of the non-framework aluminium species in dealuminated Y zeolites[J]. *Zeolites*, 1987, **7**(1): 11–13.
- [ 34 ] Chen K, Wu X, Zhao J, *et al.* Organic-free modulation of the framework Al distribution in ZSM-5 zeolite by magnesium participated synthesis and its impact on the catalytic cracking reaction of alkanes[J]. *J Catal*, 2022, **413**: 735–750.
- [ 35 ] Lee Y J, Kim J M, Bae J W, *et al.* Phosphorus induced hydrothermal stability and enhanced catalytic activity of ZSM-5 in methanol to DME conversion[J]. *Fuel*, 2009, **88**(10): 1915–1921.

## Improvement of the Acidity and Hydrothermal Stability of USY Zeolite by Phosphorus Modification Using Gas-phase Method

ZHANG Qiang<sup>1,2,3</sup>, ZHAO Hong-juan<sup>3,4</sup>, LI Rui<sup>1,2,3</sup>, WANG Jiu-jiang<sup>3,4</sup>, ZHAI Min-hui<sup>1,2,3</sup>, MA Yue<sup>1,2,3</sup>, XIA Tian<sup>1,2,3</sup>, ZENG Peng-hui<sup>1,2,3</sup>, REN Shen-yong<sup>1,2,3</sup>, LIU Hong-hai<sup>3,4</sup>, GAO Xiong-hou<sup>3,4</sup>, XU Chun-ming<sup>1,2,3</sup>, SHEN Bao-jian<sup>1,2,3\*</sup>

(1. College of Chemical Engineering and Environment, China University of Petroleum, Beijing 102249, China; 2. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, Beijing 102249, China; 3. The Key Laboratory of Catalysis of CNPC, Beijing 102249, China; 4. Lanzhou Petrochemical Research Center, Petrochemical Research Institute, PetroChina Company Limited, Lanzhou 730060, China)

**Abstract:** P modification is an effective method to improve the stability of zeolite catalysts. This article discusses the differences between different P-modified USY zeolites prepared by the  $\text{PCl}_3$  gas-solid reaction method and the conventional  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  impregnation method. The study found that the P species of the two P modification methods can interact with the Si—OH in USY, and at the same time capture the nearby non-framework Al species, converting the L acidic (Si—O(EFAl)—Al) into a strong B acid Si—OH—Al. The migration of non-framework Al improves the pore size distribution of zeolite. After hydrothermal aging at 600 °C, it was found that the zeolite bridge hydroxyl group of the  $\text{PCl}_3$ -modified sample was not destroyed. The reason is that the P species of the  $\text{PCl}_3$ -modified sample was mainly an oligomeric P species, which can better interact with nearby the four-coordinated framework Al interacts to protect the bridge hydroxyl groups of the zeolite. The sample prepared by the impregnation method mainly generates higher polymer P species, which weakly interacts with the nearby four-coordinated framework Al, resulting in little protection for the bridge hydroxyl groups of the zeolite. Therefore, the amount of strong B acid ( $41 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) of the  $\text{PCl}_3$  modified sample by the gas phase method was significantly higher than that of the P-modified sample by the impregnation method ( $21 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) after hydrothermal aging at 600 °C for 4 h. After hydrothermal aging at 800 and 900 °C for 4 h, the  $\text{PCl}_3$  modified samples exhibited higher crystallinity retention compared to the impregnation method modified samples and the unmodified samples, combined with the fact that the  $\text{PCl}_3$ -modified sample has the highest *n*-octane catalytic cracking reaction activity after hydrothermal aging at 600 °C for 4 h, all results show that the USY sample modified by gas phase  $\text{PCl}_3$  has higher catalytic activity stability and structural stability.

**Key words:** USY zeolite; gas phase phosphorus modification; acidity improvement; hydrothermal stability