

XRD 法研究 CrO_3 与 NaY、NaM 分子筛的表面相互作用*

祁学永 王娅娟

(山东教育学院化学系, 济南 250013)

杨孔章

(山东大学胶体与界面化学研究所, 济南 250100)

关键词: X 射线衍射法, 三氧化铬, NaY 分子筛, NaM 分子筛, 相互作用

负载于多孔性、高比表面载体上的三氧化铬是重要的工业催化剂, 多年来人们对催化剂中 CrO_3 的存在状态以及与载体的相互作用进行了广泛的研究^[1-4], 发现 CrO_3 能在载体表面分散成非晶相的表面化合物, 非晶相 Cr(VI) 具有较高的催化活性. 我们曾经对 MoO_3/NaY , MoO_3/NaM 体系进行过系统的研究, 发现 MoO_3 与分子筛载体间存在强表面相互作用^[5]. 在此研究基础上, 选择了 CrO_3/NaY 、 CrO_3/NaM 体系, 采用 XRD 法对上述体系进行了研究. 结果表明 170 °C 下晶相 CrO_3 能在 NaY、NaM 分子筛上自发分散成非晶相 Cr(VI) , 且分散量大. CrO_3/NaY 、 CrO_3/NaM 样品中分子筛衍射峰降低, 结晶度下降, 分子筛骨架结构遭到部分破坏.

1 实验部分

1.1 试剂

CrO_3 为分析纯试剂(天津化学试剂厂); NaY、NaM 分子筛系大连催化剂厂生产, 其硅铝摩尔比分别为 5.3、13.3, 比表面分别为 $748 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $307 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

1.2 样品制备及防潮措施 参阅文献 [4].

1.3 仪器和测试条件

用丹东产 Y-3 型 X-光衍射仪, $\text{CuK}\alpha$ 射线, Ni 滤波片和正比计数器. X-光管工作电压 38kV, 管流 18 mA.

2 结果与讨论

2.1 CrO_3 和 NaY 混合样品烘烤前后 XRD 图的比较

含量分别为 0.051、0.160、0.394、0.794、1.23 g CrO_3/gNaY 五个机械混合样, 在 170 °C (低于 CrO_3 的熔点 196 °C) 真空烘烤 24 小时, 烘烤前后部分样品的 XRD 图如图 1 所示. NaY 分子筛衍射峰较多, CrO_3 的部分衍射峰与 NaY 的重叠. 但在 0.051, 0.160 g CrO_3/gNaY 混合样烘烤前的 XRD 图上 $2\theta=20.9^\circ$, 21.4° 处均可见明显的 CrO_3 晶相衍射峰(如 ↓ 所示). 其

1997-01-14 收到初稿, 1997-04-15 收到修改稿. 联系人: 王娅娟. * 国家自然科学基金资助项目.

中 $2\theta=21.4^\circ$ 为 CrO_3 最强衍射峰. 图 1.1 ~ 1.4 是烘烤后的 CrO_3/NaY 样品的 XRD 图, 已无 CrO_3 的晶相衍射峰, 剩下分子筛衍射峰. 图 1.5 是烘烤后的 $1.23\text{g CrO}_3/\text{gNaY}$ 样品的 XRD 图, 可见剩余 CrO_3 的晶相衍射峰. 由此说明 CrO_3 在 NaY 分子筛上有自发分散成非晶相表面层的趋势, 且分散量较大. 但这种自发分散仍然是有限度的, 超过此限, CrO_3 只能以剩余晶相存在.



图 1 CrO_3/NaY 样品的 XRD 谱图

Fig.1 X-ray powder diffraction patterns of CrO_3/NaY samples

(1') $0.051\text{gCrO}_3/\text{g NaY}$ mechanical mixture, (1) (1') baked at 170°C for 24h, (2') $0.160\text{gCrO}_3/\text{gNaY}$ mechanical mixture, (2)-(5) $0.160, 0.394, 0.794, 1.23\text{gCrO}_3/\text{gNaY}$ baked at 170°C for 24h

CrO_3 衍射峰. 但烘烤后 $1.26\text{g CrO}_3/\text{gNaM}$ 样品的 XRD 图有剩余的 CrO_3 衍射峰. 同样说明 CrO_3 可在 NaM 分子筛上自发分散成非晶相 Cr(VI) , 而且分散量也较大. 这一点与 $\text{MoO}_3/\text{分子筛体系}$ [5] 有所不同.

此外, 图 1 还提供了样品中 NaY 分子筛结构的信息, 随着 CrO_3 负载量增加, NaY 的衍射峰逐渐降低, 并伴有宽化现象. 说明 NaY 分子筛因 CrO_3 在其上分散, 骨架结构受到部分破坏, 结晶度降低. 比较图 1.1 与 1.1', 1.2 与 1.2' 还发现烘烤后样品的 NaY 衍射峰向低 2θ 方向移动约 0.2° . 根据布拉格方程: $2d \sin \theta = n\lambda$, 2θ 变小, 晶面间距 d 一定增大, 这从另一方面反映了 NaY 分子筛因负载了非晶相 Cr(VI) , 晶格结构变得松散.

为了定量地反映 NaY 的结晶度同 CrO_3 分散量的关系, 实验测定了同一样品烘烤前后 NaY 的三个较强衍射峰 ($2\theta=15.8^\circ, 23.7^\circ, 27.2^\circ$) 的峰强度, 用三个峰强度之和的比值 $I_{\text{烘}}/I_{\text{未烘}}$ 表示相对结晶度 [5], 结果列于表 1. 可见, 随着 CrO_3 分散量增加, NaY 相对结晶度近乎线性下降.

2.2 CrO_3 和 NaM 混合样品烘烤前后 XRD 图的比较

CrO_3/NaM 体系与 CrO_3/NaY 体系相似. $0.057, 0.194, 0.528\text{g CrO}_3/\text{g NaM}$ 样品烘烤前的 XRD 图中有明显的 CrO_3 晶相衍射峰. 烘烤后上述样品的 XRD 图, 未见

表 1 CrO_3 分散量对 NaY 相对结晶度的影响

Table 1 Effect of CrO_3 dispersion amount on the relative crystallinity of NaY

Dispersion amount of CrO_3 ($\text{gCrO}_3/\text{gNaY}$)	0.051	0.160	0.394
Relative crystallinity of NaY (%)	81.8	58.6	38.3

CrO₃ 分散量对 NaM 相对结晶度的影响见表 2. 比较表 1 与表 2 可知对于相同的 CrO₃ 分散量, NaM 的结晶度要比 NaY 的高得多. 这是由于 NaM 分子筛硅铝比高, 骨架结构较稳定所致 [5].

烘烤后 CrO₃/NaM 样品的 NaM 分子筛衍射峰向低 2θ 方向移动 0.15°. 这些同样说明分散 CrO₃ 对稳定性较高的 NaM 分子筛也有影响.

表 2 CrO₃ 分散量对 NaM 相对结晶度的影响

Table 2 Effect of CrO₃ dispersion amount on the relative crystallinity of NaM

Dispersion amount of CrO ₃ (gCrO ₃ /gNaM)	0.057	0.194	0.528
Relative crystallinity of NaM (%)	90.7	87.2	63.2

2.3 讨论

CrO₃ 在 NaY(NaM) 分子筛表面上的分散是活性组份与分子筛相互作用的结果. 许多氧化物或盐类在载体表面可作单层或亚单层分散 [6], 按 O²⁻ 作密置单层排布来估算 [4], CrO₃ 的单层容量为 0.081 g/100 m². 本实验所采用的 NaY 和 NaM 分子筛其比表面分别为 748 m²·g⁻¹ 和 307 m²·g⁻¹, 可算得每克 NaY 和 NaM 上的单层分散量分别是 0.61 克和 0.25 克. 显然, CrO₃ 的实际最大分散量均超过理论计算的单层分散量, 尤其是对 CrO₃/NaM 体系. 说明非晶相 CrO₃ 在 NaY、NaM 分子筛表面不是以单层分散, 可能是以同多酸根的缔合形式存在 [3].

550 °C 焙烧 24 小时后的纯 NaY、NaM 的 XRD 衍射峰强度并不降低, 那么为什么 170 °C 的烘烤就使得 CrO₃/分子筛样品中分子筛的骨架结构受到部分破坏? 这揭示了 CrO₃ 在分子筛上的分散与分子筛结构遭到破坏有必然的联系. 烘烤过程中 CrO₃ 进入分子筛笼中同分子筛骨架上的 (Si, Al)O₄ 四面体作用, 使得四面体之间的氧桥部分断裂, NaY、NaM 分子筛的晶格结构就受到破坏, 表现在 XRD 衍射峰强度降低, 结晶度下降.

参 考 文 献

- 1 Hogan J P. *J. Polym. Sci., Part A-1*, 1970, 8:2637
- 2 Zecchina A, Garrone E, Ghiotti G, et al. *E., J. Phys. Chem.*, 1975, 79:966
- 3 Groeneveld C, Wittgen P P M M, van Kersbergen A M, et al. *J. Catal.*, 1979, 59:153
- 4 刘英敏, 黄超然, 裴人才等. *物理化学学报*, 1988, 4(4): 376
- 5 杨孔章, 王娟娟, 董玉林. *物理化学学报*, 1990, 6(3): 290
- 6 谢有杨, 杨乃芳, 刘英敏等. *中国科学 (B 辑)*, 1982, 8:673

XRD Studies on the Interaction between CrO₃ and NaY, NaM Zeolites

Qi Xueyong Wang Yajuan

(Department of Chemistry, Shandong Institute of Education, Jinan 250013)

Yang Kongzhang

(Institute of Colloid and Interface Chemistry, Shandong University, Jinan 250100)

Abstract CrO₃/NaY and CrO₃/NaM zeolite systems have been studied by X-ray diffraction (XRD). CrO₃/NaY(or CrO₃/NaM) samples with various amounts of CrO₃ were prepared by mixing CrO₃ and NaY(or NaM) in dry atmosphere, and by baking at 170 °C for 24 hours. The results showed that CrO₃ could disperse spontaneously onto NaY, NaM zeolites as a non-crystalline layer during baking. The framework of NaY and NaM zeolites was destroyed by the dispersed CrO₃ because of the strong surface interaction. The crystallinity of NaY(or NaM) decreased with the increase of CrO₃ loading.

Keywords: X-ray diffraction method, Chromium trioxide, NaY zeolite, NaM zeolite, Interaction