

高温水热超稳 Y 型分子筛改性分析

王定国

中国石化催化剂有限公司长岭分公司, 湖南 岳阳 414000

DOI:10.61369/ME.2026020027

摘 要 : 超稳 Y 型分子筛在催化裂化及重油转化中具有重要作用, 但在高温水热环境下易发生骨架脱铝、晶胞收缩及酸性衰减等结构变化, 进而影响其稳定性与催化性能。围绕高温水热条件下超稳 Y 型分子筛的改性问题, 以晶胞收缩为分析主线, 考察骨架脱铝引起的结构重整过程, 分析其对孔道特征、酸性中心分布及应用性能的影响, 并结合水热处理、化学改性和复合调控等路径, 探讨晶胞参数变化与材料性能演变之间的对应关系。结果表明, 适度晶胞收缩有利于骨架稳定化和酸性优化, 过度收缩则会导致孔结构受损和催化功能下降。围绕晶胞收缩开展改性分析, 可为高稳定性超稳 Y 型分子筛的优化提供依据。

关 键 词 : 超稳 Y 型分子筛; 高温水热; 晶胞收缩; 骨架脱铝; 改性分析

Modification Analysis of High Temperature Hydrothermal Ultra Stable Y Zeolite

Wang Dingguo

Changling Branch of Sinopec Catalyst Co., Ltd., Yueyang, Hunan 414000

Abstract : ultra stable Y-zeolite plays an important role in catalytic cracking and heavy oil conversion, but it is prone to structural changes such as dealumination of framework, cell shrinkage and acid decay under high temperature hydrothermal environment, which will affect its stability and catalytic performance. Focusing on the modification of ultra stable Y-zeolite under high temperature hydrothermal conditions, the structural reforming process caused by framework dealumination was investigated by taking cell shrinkage as the main analysis line, and its influence on pore characteristics, acid center distribution and application performance was analyzed. The corresponding relationship between cell parameter changes and material performance evolution was discussed by combining hydrothermal treatment, chemical modification and composite control. The results show that moderate cell shrinkage is conducive to the stabilization of the skeleton and the optimization of acidity, while excessive shrinkage will lead to the damage of pore structure and the decline of catalytic function. The modification analysis around cell shrinkage can provide a basis for the optimization of high stability and ultra stable Y-zeolite.

Keywords : ultra stable Y zeolite; high temperature hydrothermal; cell contraction; dealumination of framework; modification analysis

超稳 Y 型分子筛是催化裂化体系中的关键酸性材料, 其骨架结构、晶胞参数和孔道特征直接影响大分子裂化反应的活性、选择性与运行稳定性。随着原料重质化趋势增强, 催化剂长期处于高温含水环境中, Y 型分子筛在服役过程中常出现骨架脱铝、晶胞收缩、酸中心迁移和孔道结构变化等现象, 材料稳定性面临更高要求^[1]。晶胞收缩是高温水热条件下超稳 Y 型分子筛骨架演变的重要结构表征, 它不仅反映脱铝程度, 也与孔结构调整、酸性重构及催化性能变化密切相关。

一、高温水热处理下超稳 Y 型分子筛的晶胞收缩与结构演变

(一) 高温水热环境对晶胞收缩形成的影响

超稳 Y 型分子筛骨架由硅氧四面体和铝氧四面体构成, 在高温水热条件下, 骨架中的 Al—O 键稳定性下降, 部分骨架铝逐步脱离四面体配位环境, 导致骨架硅铝比上升。随着骨架铝减少, 晶胞参数发生变化, 表现为晶胞逐步收缩。晶胞收缩不是孤立现象, 而是骨架脱铝和局部重排共同作用的结果。适度晶胞收缩通

常表明分子筛骨架由相对不稳定状态向更高硅、更高稳定性的结构转变, 这一过程有利于提高材料的热稳定性和水热耐受能力。若水热处理过强, 晶胞收缩幅度过大, 则意味着骨架缺陷持续累积, 材料会由稳定化重整转向结构损伤, 最终影响孔道完整性和功能保持能力。因此, 晶胞收缩程度可视为判断高温水热改性是否合理的重要结构信号。

(二) 晶胞收缩对孔道结构与比表面积的影响

晶胞收缩直接反映骨架单元排列方式的变化, 这种变化会进一步传递至孔道体系。高温水热处理初期, 伴随适度脱铝和晶胞

轻微收缩，部分不稳定结构单元被清除，孔道环境趋于规整，材料可能保持较好的微孔骨架。随着晶胞持续收缩，骨架局部应力增加，微孔入口可能收窄，孔壁稳定性下降，导致比表面积、微孔体积和孔道连通性逐步减弱。若同时伴随非骨架铝沉积和局部重整，还可能形成一定数量的次级孔结构，使材料呈现微孔一介孔并存状态^[9]。由此可见，晶胞收缩并不只对应骨架尺寸变化，它还通过影响孔道尺度和空间连续性改变分子扩散条件。对超稳Y型分子筛而言，理想的改性方向不是单纯追求更大收缩幅度，而是在晶胞适度收缩的基础上维持主体微孔结构，并使传质路径得到优化。

（三）晶胞收缩诱导的酸性中心重构特征

高温水热条件下的晶胞收缩通常伴随骨架铝数量减少和铝物种迁移，这会直接改变分子筛酸性中心的构成与分布。随着晶胞收缩加深，部分由骨架铝形成的 Brønsted 酸中心减少，强酸位点衰减，而脱出的铝物种则可能形成新的 Lewis 酸中心。酸性中心的这种变化并非简单的总酸量降低，而是酸种比例、酸强度和酸位空间分布的重整过程。晶胞轻度收缩时，酸性中心通常会由过强向适中方向调整，有利于降低二次裂化和积炭倾向；晶胞过度收缩时，骨架完整性下降，酸位数量和可接近性同步受损，催化活性也会明显衰减。因此，晶胞收缩不仅是结构表征参数，也是酸性优化与功能重构的重要前提，其合理控制直接关系到超稳Y型分子筛的催化适配性。

二、晶胞收缩导向下超稳Y型分子筛的改性路径与工艺控制

（一）水热改性工艺参数对晶胞收缩的调节作用

高温水热改性工艺中，处理温度、蒸汽分压、处理时间和升温速率共同决定晶胞收缩的形成程度。温度升高会加快骨架脱铝和局部重排，使晶胞参数更明显地向收缩方向变化；蒸汽分压增大会增强水热作用强度，推动晶胞收缩过程加快；处理时间决定晶胞收缩的演变深度，时间不足时结构重整不充分，时间过长则可能引起过度收缩；升温速率则影响骨架应力释放方式，关系到缺陷扩展速度。工艺调控的关键不在于单一参数最优，而在于构建一个能够使晶胞适度收缩的协同窗口，使骨架稳定化、孔结构保持和酸性调整在同一工艺过程中协调实现。对超稳Y型分子筛改性而言，晶胞收缩程度是工艺效果的集中体现，也是参数优化的重要判据。

（二）化学改性对晶胞收缩过程的强化与修正

单纯水热处理虽然能够诱导晶胞收缩，但对收缩幅度和后续结构结果的控制仍有限，因此常需引入化学改性手段进行强化和修正。酸处理能够去除部分非骨架铝，使由无序沉积造成的局部

堵塞减轻，从而使晶胞收缩所对应的结构演变更加均衡。稀土离子交换可通过增强骨架局部稳定性，减缓过快脱铝引起的剧烈收缩，使晶胞参数变化保持在较可控范围内。补硅处理有助于提高骨架硅含量，抑制晶胞过度收缩后的缺陷扩展，改善结构连续性。磷改性则能调节酸中心强弱和分布，在晶胞收缩已发生的基础上进一步稳定酸性环境。化学改性的作用，不只是改变某一部性质，而是围绕晶胞收缩这一结构主线，对骨架重整过程进行修饰，使收缩效应更多地表现为稳定化而非损伤化。

（三）复合改性下晶胞收缩与孔酸匹配的协同优化

在复杂催化反应体系中，仅通过单一手段控制晶胞收缩，往往难以兼顾结构稳定、传质效率和酸性匹配等要求。复合改性通过将水热处理与脱铝、补硅、稀土交换等手段结合起来，使晶胞收缩不仅成为骨架变化的结果，也成为整体性能设计的切入点^[9]。合理的复合改性可使晶胞在适度收缩过程中完成结构稳定化，同时保留主体微孔骨架并引入适量次级孔，从而改善大分子扩散能力。与之相对应，酸中心则由过强、过密分布向中强酸主导、空间分布更均衡的方向调整。这样形成的孔结构与酸性匹配关系，更适合重质原料转化条件下的反应需要。复合改性的价值，在于将晶胞收缩从单纯结构表征参数转化为连接骨架、孔道和酸性协同优化的核心控制线索。

三、晶胞收缩相关表征方法与性能评价

（一）晶胞收缩及骨架稳定性的表征分析

晶胞收缩的识别和分析，是高温水热超稳Y型分子筛改性研究中的关键环节。X射线衍射能够通过特征峰位置和晶胞常数变化反映分子筛晶胞收缩程度，是判断骨架演变最直接的方法。固体核磁共振可用于识别骨架铝与非骨架铝的存在状态，从而解释晶胞收缩与脱铝行为之间的内在联系。

（二）晶胞收缩对孔结构与酸性质的测试评价

晶胞收缩对材料功能的影响，需要通过孔结构与酸性质测试进一步加以验证。氮气吸附—脱附测试可获得比表面积、微孔体积、总孔容及孔径分布等参数，用于判断晶胞收缩后微孔骨架是否保持、传质路径是否优化以及次级孔结构是否适度形成。程序升温脱附和吡啶吸附红外测试可分析总酸量、酸强度和 Brønsted 酸与 Lewis 酸比例的变化，用于揭示晶胞收缩对酸中心重构的实际影响。测试结果若显示晶胞适度收缩、比表面积保留率较高、中强酸比例提升且酸位分布更均衡，通常说明改性效果较理想；若晶胞收缩过大，同时伴随微孔体积明显下降、总酸量快速衰减和酸位可达性降低，则说明结构演变已超出合理范围。由此，晶胞收缩可以作为连接表征结果与性能评价的重要中间参数。

表1 高温水热改性超稳Y型分子筛晶胞收缩相关表征指标与评价重点

指标类别	具体指标	常用测试方法	反映内容	评价重点
晶胞参数	晶胞常数、特征峰位变化	XRD	晶胞收缩程度与骨架有序性变化	晶胞收缩是否适度、结晶保持率是否稳定
骨架铝状态	骨架铝、非骨架铝分布	²⁷ Al MAS NMR	脱铝程度及铝物种迁移状态	晶胞收缩是否由适度脱铝引起
孔结构	比表面积、微孔体积、孔径分布	N ₂ 吸附—脱附（BET）	晶胞收缩对孔道体系的影响	微孔骨架是否保持、扩散通道是否改善
酸性质	总酸量、酸强度、B 酸 /L 酸比例	NH ₃ -TPD、Py-IR	晶胞收缩诱导的酸性重构	总酸衰减是否可控、中强酸占比是否提升
微观形貌	晶粒形貌、表面缺陷	SEM、TEM	局部损伤与颗粒完整性	晶胞收缩是否伴随明显缺陷累积
稳定性能	老化后结构与酸性保持情况	水热老化试验结合复测	长期服役条件下的稳定性	晶胞收缩后结构和功能是否持续稳定
应用性能	活性、选择性、积炭倾向	催化评价实验	晶胞收缩在实际反应中的最终表现	是否实现稳定性与催化性能平衡

通过上述指标的联合分析，可较为清晰地判断晶胞收缩对骨架、孔道和酸性中心的综合影响，并为改性效果判定提供结构依据。

（三）以晶胞收缩为核心的热稳定性与水热稳定性判定

超稳 Y 型分子筛在高温和蒸汽环境中的应用价值，主要取决于晶胞收缩是否处于可控范围以及由此带来的结构与功能保持能力。热稳定性评价关注晶胞参数变化、结晶度保持和酸性损失程度，水热稳定性评价则更强调蒸汽作用下晶胞收缩的持续演变。为定量表征高温水热处理前后超稳 Y 型分子筛的结构变化幅度，可引入晶胞收缩率，其表达式为：

$$S = \frac{a_0 - a_t}{a_0} \times 100\%$$

其中， S 为晶胞收缩率， a_0 为改性前样品的晶胞常数， a_t 为处理后样品的晶胞常数。 S 值越大，表明晶胞收缩程度越明显。若晶胞收缩适度，且结晶保持率、孔结构和酸性仍处于较稳定状态，说明材料具有较好的热稳定性和水热稳定性；若晶胞持续收缩并伴随微孔塌陷、酸性衰减和活性下降，则表明材料已进入失稳区间。

四、晶胞收缩对高温水热超稳 Y 型分子筛应用适配性的影响

（一）晶胞收缩对催化活性位保持能力的影响

催化裂化反应条件下，超稳 Y 型分子筛活性位的保持能力与晶胞收缩程度存在密切关系。适度晶胞收缩通常对应骨架脱铝后的稳定化重整，有利于削弱不稳定强酸位的快速失活倾向，并提高有效酸中心的长期利用率。此时，活性位不仅在数量上得到较好保留，在空间可接近性上也更具优势。若晶胞收缩过度，骨架缺陷增多，孔道连续性受损，酸位可达性下降，即使残余酸中心

仍存在，其实际利用效率也会显著降低。

（二）晶胞收缩对重油转化扩散性能与选择性的影响

重油分子尺寸大、反应过程复杂，对分子筛孔道体系和酸性环境极为敏感。晶胞适度收缩时，材料骨架趋于稳定，孔结构在保持主体微孔特征的同时可能形成更合理的传质环境，有助于大分子进入活性中心并及时扩散出孔道，降低孔内深度裂化和缩合积炭倾向。与此同时，酸性中心由过强向中强方向调整，也更利于控制副反应发生，改善目标产物选择性。若晶胞收缩过大，则微孔入口变窄、扩散阻力增加，反应物和中间产物易在孔内滞留，导致选择性下降和积炭加剧。

（三）工业应用中晶胞收缩控制的优化方向

从工业应用角度看，超稳 Y 型分子筛的改性优化不能只停留在实验室层面的脱铝或酸位调节，而应将晶胞收缩作为结构控制的重要抓手。不同硅铝比、晶粒尺寸和原料条件下，材料对高温水热环境的响应不同，晶胞收缩幅度及其后续性能影响也存在差异。工业催化剂体系中基质、粘结剂和功能组分的存在，还会进一步放大或削弱晶胞收缩的实际效应^[4]。未来优化方向应围绕目标反应体系，建立晶胞参数变化与孔结构保持、酸性分布、活性衰减和再生耐受之间的对应关系，使晶胞收缩由经验判断转向可控调节。

结语：高温水热条件下，超稳 Y 型分子筛的改性效果归根结底取决于晶胞收缩过程是否处于合理范围。适度晶胞收缩反映了骨架脱铝后的稳定化重整，有助于实现结构保持、孔道优化和酸性匹配之间的协调统一；过度晶胞收缩则会引发骨架缺陷累积、孔结构受损和催化功能衰减。以晶胞收缩为主线分析超稳 Y 型分子筛的改性行为，有助于从骨架演变源头理解材料性能变化规律，并为高稳定性、高适配性催化材料的优化提供更集中的技术依据。

参考文献

- [1] 陈光敏, 孙永杰, 陈鹏飞, 刘定华, 刘晓勤. 碱处理改性 ZSM-5 吸附分离间 / 对甲酚异构体 [J]. 高校化学工程学报, 2025, 39(03): 401-409.
- [2] 魏鑫杰, 王静静, 温志慧, 廖俊杰, 常丽萍. FAU 分子筛中金属活性位的构筑与表征研究进展 [J]. 应用化工, 2024, 53(12): 2989-2993+2998.
- [3] 王永超, 严加松, 王若瑜, 李蕊, 王仕豪. 苯乙烯在 4 种分子筛催化剂上的催化裂化规律 [J]. 应用化工, 2023, 52(05): 1343-1346+1352.
- [4] 李贵生, 史静, 何万仁, 赵国良, 滕加伟. 高分子及表面活性剂对 ZSM-5 分子筛形貌调控 [J]. 石油化工, 2023, 52(01): 20-28.