

小晶粒 Y 分子筛的合成及其晶化过程研究

桑石云^{1,2}, 田 鹏¹, 孟霜鹤¹, 张阳阳^{1,2}, 刘子玉^{1,2}, 刘中民¹

(1. 中国科学院 大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

[摘要] 采用两步变温法在无模板剂、导向剂、品种及添加剂存在的条件下, 合成了小晶粒 Y 分子筛, 并采用 XRD, SEM, FTIR, XRF 手段考察了其晶化过程。实验结果表明, 在晶化初期凝胶固相是富硅的, 随着晶化时间的延长, 硅铝凝胶逐渐形成许多微晶核, 这种微晶核随晶化过程迅速长大形成小晶粒 Y 分子筛。在晶体生长期固相硅铝比基本不变, 表明硅铝同步进入骨架。

[关键词] 小晶粒; Y 分子筛; 水热合成; 晶化过程

[中图分类号] TQ 246 [文献标识码] A

近年来, 小晶粒 Y 分子筛的合成引起了科研工作者的广泛关注。究其原因, 是小晶粒尺寸的 Y 分子筛由于具有较大的外表面积和较高的晶内扩散速率, 在转化加工大分子原料, 减少产物的二次裂化及降低催化剂结焦等方面, 表现出比常规晶粒尺寸 Y 分子筛更为优越的性能。目前, 水热合成小晶粒 Y 分子筛的方法主要有向合成体系添加品种或导向剂^[1,2], 或引入络合剂等^[3,4], 或加入分散介质, 如醇类等^[5], 或改善工艺条件, 如低温成胶、高速搅拌。而对在无模板剂、品种、导向剂及任何添加剂存在的条件下合成小晶粒 Y 沸石的报道较少, 对其晶化过程研究更少。

本工作旨在考察在无模板剂、品种、导向剂及任何添加剂存在的条件下采用两步变温法直接合成小晶粒 Y 沸石的规律, 企图探寻出一条更洁净和成本较低的适合工业生产的合成路线, 并利用 XRD, SEM, FTIR, XRF 表征手段对其晶化过程进行研究。

1 实验部分

1.1 试样的合成

以硅溶胶(工业级), 异丙醇铝(化学纯), 氢氧化钠(分析纯)和去离子水为原料, 按配料比 $10\text{Na}_2\text{O} : 1.0\text{Al}_2\text{O}_3 : 15\text{SiO}_2 : 300\text{H}_2\text{O}$ 进行投料, 首先将异丙醇铝添加到一定量的氢氧化钠水溶液中, 搅拌使其溶解, 然后将称量好的硅溶胶滴加到上述溶液中, 形成凝胶。室温下搅拌 1 h 后将其转移到带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 采用两步变温晶化(313 K 和 333 K), 取出不同晶化时间的产物。产物经离心洗涤干燥后即制得分子筛试样。

1.2 试样的表征

试样的物相采用日本理学 D/max-rB 型 X 射

线衍射仪测定, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射源, 电压为 30 ~ 40 kV, 电流为 40 ~ 50 mA。采用 KYKY-1000B 型扫描电镜观察试样的形貌。试样的固体组成采用 Philips Magix 型 X 荧光分析仪测定。使用 Bruker EQUINOX 55 红外光谱仪, 测定试样骨架振动峰。相对结晶度的计算以两步变温晶化低温晶化 24 h 高温晶化 48 h 试样的结晶度为 100%, 取 $14 \sim 35^\circ (2\theta)$ 之间的 8 个衍射峰高与 (533) 峰半高宽的乘积作为分子筛的衍射强度, 来测定试样的相对结晶度。

2 结果与讨论

2.1 小晶粒 Y 分子筛的 XRD 表征结果

图 1 为不同晶化时间小晶粒 Y 分子筛试样的 XRD 谱图。从图 1 可见, 除 Y 分子筛外, 整个晶化过程中无其它晶相出现, 说明合成试样具有较高的纯度。在低温晶化期间, 固相产物为无定形, 进入高温晶化阶段, 随着时间的延长, 即在高温晶化 28 h 后, 产物的 XRD 谱图开始有非常微弱的小峰出现。到 30 h, Y 分子筛的特征衍射峰基本形成, 尽管峰强度较弱, 说明已经有 Y 分子筛晶体形成。随后的 4 h, 晶体快速生长, 结晶度不断增加, 特征衍射峰强度也逐步增强。到 34 h 已经基本完成晶化。进一步延长晶化时间至 48 h, 衍射峰强度不发生明显变化。

2.2 小晶粒 Y 分子筛的 FTIR 表征结果

图 2 为不同晶化时间的小晶粒 Y 分子筛的 FTIR 谱图。从图 2 可以看出, 当未进行晶化时, 固体产物的谱峰(曲线 a)比较简单, 只有两个明显的红外吸收峰(1116 cm^{-1} 和 476 cm^{-1}), 可分别归属于四面体 Si-O-T ($\text{T} = \text{Si}$ 或 Al) 外部连接反对称

[作者简介] 桑石云(1974-), 女, 辽宁省铁岭市人, 博士生。联系人: 刘中民, 电话 0411-84685510, 电邮 liuzm@dicp.ac.cn。

伸缩振动^[6]和结构不敏感的四面体 TO_4 ($T = \text{Si}$ 或 Al) 的 $T-\text{O}$ 弯曲振动^[7]。这和 XRD 结果一致, 进一步证实试样是无定形的。在晶化初期 (曲线 b, c), 试样的红外谱图就发生了明显的变化, 除了 1116 cm^{-1} 和 476 cm^{-1} 两个吸收峰向低波数方向位移外, 又在 711 cm^{-1} 处、 860 cm^{-1} 处出现了两个新的吸收峰, 表明硅铝凝胶的结构已经发生了变化, 正重新排列形成构成 Y 分子筛骨架的结构单元。

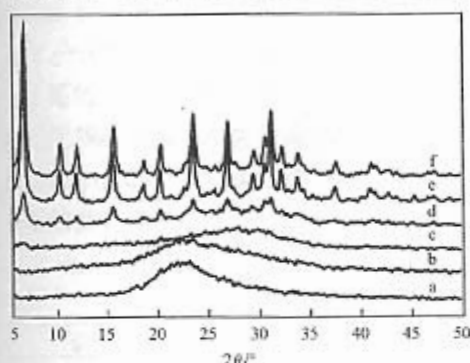


图1 不同晶化时间的小晶粒 Y 分子筛试样的 XRD 谱图

a. 313 K 0 h; b. 313 K 24 h; c. 313 K 24 h, 333 K 28 h;
d. 313 K 24 h, 333 K 30 h; e. 313 K 24 h, 333 K 34 h;
f. 313 K 24 h, 333 K 48 h (图2 和图3 同图1)

随着晶化的进行, 在 570 cm^{-1} 处开始出现较弱的吸收峰 (曲线 d), 这是 Y 分子筛的特征吸收峰, 这表明 Y 分子筛的特征骨架结构已经形成, 即分子筛的晶核形成过程已基本完成, 这一点和 XRD 结果

符合的很好。到晶化 34 h, 570 cm^{-1} 处的吸收峰逐渐增强, 1116 cm^{-1} 吸收峰也向低波数移动并逐渐形成一个强吸收峰和一个肩峰 (1000 cm^{-1} 和 1110 cm^{-1} , 归属于内部四面体的反对称伸缩振动^[8]), 860 cm^{-1} 吸收峰逐渐消失, 711 cm^{-1} 吸收峰也逐渐位移分裂成 769 cm^{-1} 和 683 cm^{-1} 两个吸收峰, 它们可分别归属为外部四面体和内部四面体 TO_4 ($T = \text{Si}$ 或 Al) 的对称伸缩振动^[8], Y 分子筛的典型红外谱图已经出现, 表明 Y 分子筛的结晶度在此期间迅速增加, 并达到最大。到晶化 48 h, 各个吸收峰强度基本不再发生变化。这些结果和 XRD 谱图的结果一致。

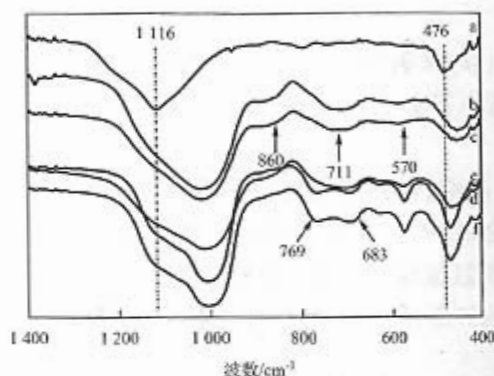


图2 不同晶化时间的小晶粒 Y 分子筛试样的 FTIR 谱图

2.3 小晶粒 Y 分子筛的 SEM 表征结果

不同晶化时间的小晶粒 Y 分子筛试样的扫描电镜照片见图 3。

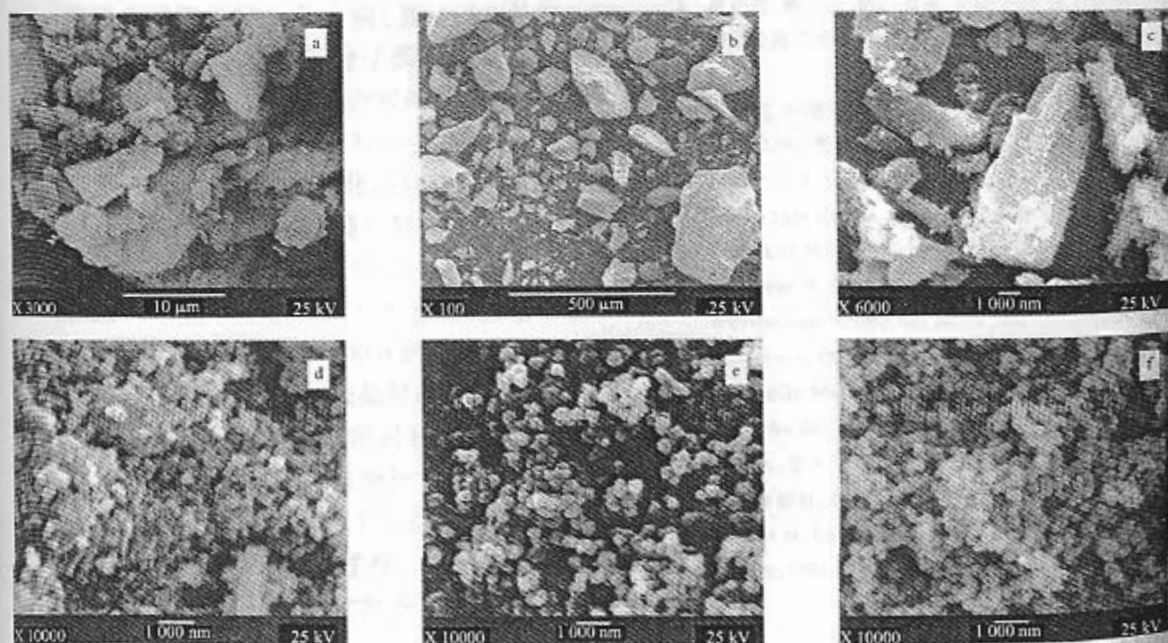


图3 不同晶化时间的小晶粒 Y 分子筛试样的 SEM 照片

由图 3 可以看出, 在未进行晶化时, 凝胶是富硅 (XRF 结果见表 1), 固相产物主要以凝胶大颗粒

为主, 这与 Mintova 等^[7] 在胶体的 Y 分子筛体系中观察到的结果不同, 他们观察到在胶体的 Y 分子

筛体系的晶化初期凝胶是以约 25 ~ 35 nm 的凝胶粒子形式存在的, 而且这些凝胶粒子有明显的边界。这可能是由于体系的不同导致胶体的存在状态不同。在晶化初期(图 3b, c), 固体产物的形貌变化较小, 但各元素含量都发生了变化, 而且固相的硅铝比值下降, 这有可能是胶体在胶体-液相界面发生溶解重排, 形成结构单元, (例如六元环) 它们是形成分子筛的前体, 进而形成分子筛的晶核^[9], 这和 XRD、FTIR 结果一致。随着晶化时间的延长, 固相颗粒的表面逐渐生成许多微小晶粒(图 3d, 即小晶粒 Y 分子筛), 表现为 XRD 及红外谱图均已形成 Y 分子筛的特征图谱, 但强度较弱。而在晶化生长期, 硅铝比基本不变, 大块的凝胶颗粒逐渐被消耗转变成无数小晶粒, 表明硅铝按一定比例同步进入骨架, 直至结晶完全。

表 1 不同晶化时间的小晶粒 Y 分子筛固相试样的 SiO_2 与 Al_2O_3 的摩尔比

试样	a	b	c	d	e	f
$n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3)$	18.19	3.51	3.36	3.52	3.35	3.35

2.4 对于小晶粒 Y 沸石晶化过程的探讨

在图 4(a) 给出了我们所研究的小晶粒 Y 分子筛的晶化曲线。从图 4 可以看出, 此晶化曲线仍呈现出典型的自催化晶化过程的特点。在晶化初期相当一段时间内存在着一个诱导期, 在此期间内 XRD 检测不到晶体的存在。当晶化开始后晶化速度急剧加快, 之后缓慢而趋平缓。但是如果我们将这一曲线与常规八面沸石的晶化曲线(图 4(b))^[8] 相比较时, 则可以发现在小晶粒 Y 分子筛合成的条件下其所需的诱导期要比常规晶粒合成时长得多, 前者所需 50 h 左右, 而后者仅需 40 h 左右。其次, 也是最重要的差别在于其呈现自催化晶化过程特征的“S”型曲线的斜率, 亦即从初始晶化转折点到趋于平衡时所需的时间。小晶粒合成时这一过程从 52 h 开始转折到 58 h 趋于平衡仅需 6 h 左右, 而常规晶粒合成时则是从 50 h 开始至 200 h 约 150 h 左右才能完成。这就可以推断, 在常规晶粒的合成过程中, 成核和晶体生长是一个较缓慢的过程, 亦可能是成核与晶体生长均很缓慢, 晶体逐渐长大, 因此其晶粒亦较大。而在小晶粒分子筛的生长过程中, 成核和晶体生长是一个非常快速的过程, 亦是在经历了一段时间的组合、转化过程后大面积快速成核, 紧接着

快速生长的过程, 故其晶体的粒度较小。

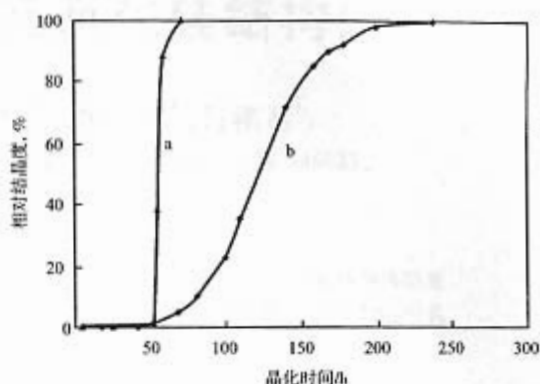


图 4 小晶粒 Y 分子筛(a)和常规八面沸石(b)的晶化曲线

3 结论

(1) 采用两步变温法在无模板剂、导向剂、晶种及其它添加剂存在的条件下合成了小晶粒 Y 分子筛。

(2) 对其晶化过程的研究表明, 小晶粒 Y 分子筛的晶化存在较长的诱导期, 从 SEM 的结果看主要是固体凝胶颗粒在凝胶-液相界面通过溶解重排先形成晶核, 而晶体生长迅速, 生长期相对较短。

参 考 文 献

- 1 马跃龙, 陈涵英, 彭少逸. 小颗粒 NaY 分子筛透明液相导向剂的制备及其性能. 催化学报, 1995, 16(5): 410-413
- 2 李瑞丰, 杨槐馨, 宋芬等. 纳米沸石的制备方法. 中国, CN 00136553.3. 2000
- 3 晁自胜, 林海强, 陈国周等. 超微 NaY 分子筛的合成(I) - 添加轻稀土离子的影响. 高等学校化学学报, 2000, 21(9): 1353-1358
- 4 晁自胜, 林海强, 陈国周等. 超微 NaY 分子筛的合成(I) - 添加铝络合剂的影响. 高等学校化学学报, 2001, 22(1): 10-15
- 5 Macher P K, Scherzer J. Method of Preparing MicroCrystalline Faujasite-Type Zeolite. US Pat Appl, US 3516786. 1970
- 6 Brett A H, Wang H T, Joseph M N, et al. Controlling Size and Yield of Zeolite Y Nanocrystals Using Tetramethylammonium Bromide. *Microporous Mesoporous Mater.* 2003, 59: 13-28
- 7 Mintova S, Olson N H, Bein T. Electron Microscopy Reveals the Nucleation Mechanism of Zeolite Y from Precursor Colloids. *Angew Chem Int Ed*, 1999, 38(21): 3201-3204
- 8 徐如人, 庞文琴, 屠昆岗等. 沸石分子筛的结构与合成. 长春: 吉林大学出版社, 1987. 94-95, 269-270
- 9 Lechert H, Kacirek H. The Kinetics of Nucleation of X-Zeolite. *Zeolites*, 1993, 13: 192-200

(编辑 李治泉)