

微波加热法快速合成 T 型分子筛

周荣飞 刘 丹 顾 逸 林 晓* 徐南平

(南京工业大学膜科学技术研究所, 江苏省化学工程与技术重点实验室, 南京 210009)

关键词: 微波加热; 普通加热; T 型分子筛; 菱钾沸石; 毛沸石

中图分类号: O614 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2006)09-1719-04

Fast Preparation of Zeolite T by Microwave Heating

ZHOU Rong-Fei LIU Dan GU Yi LIN Xiao* XU Nan-Ping

(Membrane Science and Technology Research Center, Nanjing University of Technology, Key Laboratory of Chemical Engineering and Technology of Jiangsu Province, Nanjing 210009)

Abstract: Zeolite T crystals were synthesized by microwave heating and could be crystallized well within 8 h when the template was added in the gel. Compared with the conventional heating method, not only was crystallization time reduced over 80%, but also the crystallinity and surface area of crystals were improved. Similar phenomenon occurred in the presence of seeds. In addition to shorter synthesis time, the smaller crystals with narrower particle size distribution were obtained by the title method. These could be attributed to high heating rate, fast dissolution of gel and homogeneous heating of microwave irradiation.

Key words: microwave heating; conventional heating; zeolite T; offretite; erionite

由于具有高的水热稳定性和优良的孔道结构, T 型分子筛已成为一种高选择性的催化剂, 在低碳化合物的催化和重整等方面^[1-3]有较多的应用。近年来, 报道采用晶种法在无机多孔陶瓷支撑体上制备的 T 型分子筛膜^[4], 在脱除有机物/水混合物中的水时, 表现出优异的渗透汽化分离性能。然而, 提高 T 型分子筛膜的致密性和生长速率仍是亟待解决的问题。T 型分子筛的合成研究较少^[5-11], 制备过程均采用普通加热(Conventional Heating, CH)法。在无模板剂的条件下, T 型分子筛的结晶区间较窄, 结晶速率慢, 合成时间通常需要 6 d 以上^[5,6]。加入晶种或模板剂可以促进 T 型分子筛的结晶。王杏乔等报道^[7], 加入约 1 wt% 的晶种可以将合成时间缩短 30% 左右。添加模板阳离子如四甲基铵(TMA⁺)^[8-10]和三甲基苯

铵(BTMA⁺)^[11]能将合成时间缩短至 2~5 d, 同时也扩大了 T 型分子筛的结晶区间。总体来看, 普通加热合成 T 型分子筛的时间都较长(至少需要 2 d), 这无疑增加了合成成本。同时, 长的成核时间使得晶体颗粒分布较宽, 这在一定程度上影响了 T 型分子筛的催化和吸附性能; 宽分布的 T 型分子筛作为合成分子筛膜所需的晶种也将影响膜的致密性。

采用微波加热(Microwave Heating, MH)已经成功地合成了 LTA 型^[12]、FAU 型^[13]、MCM-41^[14]、ZSM-5^[15]和 AlPO₄-11^[16]等分子筛, 且均大幅度地缩短了合成时间。而 T 型分子筛在微波加热条件下的制备尚无报道。基于制备高性能的 T 型分子筛膜, 本工作从 T 型分子筛晶体生长入手, 采用微波加热法快速合成了颗粒细小、大小均匀的高结晶度 T 型分子筛晶

收稿日期: 2006-05-24。收修改稿日期: 2006-06-25。

国家重点基础发展规划 973 项目(No.2003CB615702), 江苏省高新技术发展项目(No.BG2004013), 江苏省高校新技术产业发展项目(No.JH03-049)资助。

*通讯联系人。E-mail:linx@njut.edu.cn; Tel: 025-83587187

第一作者: 周荣飞, 男, 26 岁, 硕士研究生; 研究方向: 分子筛及分子筛膜制备。

种,并研究了微波加热对 T 型分子筛晶化的影响。

1 实验部分

1.1 分子筛合成

将氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铝、无定形二氧化硅粉末和去离子水按 $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{Na}_2\text{O}}:n_{\text{K}_2\text{O}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1:0.055:0.23:0.08:11.7$ 的物质的量配比,在剧烈搅拌的情况下配成均匀溶胶,根据实验需要添加模板剂或晶种,再在 30 ℃ 的条件下震荡老化 12 h。老化后的溶胶倒入聚四氟乙烯反应釜中,最后置入微波反应器中进行反应。添加模板剂和晶种的溶胶分别反应为 0~20 h 和 0~48 h。本工作中所使用的晶种是在添加 1wt% 模板剂微波合成 8 h 的条件下制备而成。微波反应器可以通过温度传感器控制微波的功率并即时显示反应的温度和压力。微波加热程序为:500 W 高功率下 2 min 内快速加热溶胶至 100 ℃,逐渐降低功率维持反应温度直至稳定在 80 W 左右,反应结束后抽虑,反复洗涤至中性于烘箱中烘干备用。为了形成对比,添加模板剂和晶种的溶胶分别在 100 ℃ 的电烘箱中的合成 48 h 和 72 h。

1.2 产物分析与表征

合成的样品经 X 射线衍射仪(XRD, BRUKER, D8 ADVANCE)表征产物的晶相和结晶情况,测试条件为 $\text{CuK}\alpha$ 辐射,石墨单色器,管压 40 kV,管流 120 mA。相对结晶度由产物与标准样品的衍射峰(以 $2\theta=7.7^\circ$ 、 13.3° 和 20.4° 处的特征峰为依据)比较而得,本工作以高结晶度的晶种作为标准样品。通过扫描电子显微镜(SEM, FEI, QUANTA 200)来检测颗粒的尺寸和形貌。采用激光粒径分布检测器(MALVERN, MALVERN 2000)来检测样品的平均粒径和分布,用水作为分散剂,测定前样品在超声器中处理 45 min 以获得更好的分散。样品经红外光谱仪(IR, NICOLET, NEXUS 670)检测 T 型分子筛的 IR 特征峰, KBr 压片法,扫描区间为 $1900\sim 400\text{ cm}^{-1}$,分辨率为 2 cm^{-1} ,扫描次数为 32 次。采用比表面测试仪器(QUANTA CHROME, CHEMBET-3000)的氮吸附试验测定样品的比表面积,添加模板剂的样品需要在 550 ℃ 下焙烧 6 h 以去除模板剂,所有样品测试前需要在 130 ℃ 干燥 1 h 以彻底烘干。

2 结果与讨论

添加晶种或模板剂的溶胶分别在微波和普通两加热体系中的晶化曲线如图 1 所示。在微波加热体

系中,添加模板剂的溶胶晶化 5~6 h 后,产物中未能检测到 T 型分子筛晶相;反应时间增至 8 h 时,T 型分子筛的特征峰在样品 XRD 图中已非常明显,从其结晶曲线可以看出,此时,反应基本达到平衡;继续延长反应时间至 20 h,产物中仍除了 T 型分子筛而没有其它晶体生成。这说明,此溶胶适宜通过微波加热合成 T 型分子筛,同时形成的 T 型分子筛在体系中相对稳定,较长的反应时间内仍未转化为其它晶体。而添加晶种时,反应达到平衡的时间增加至 20 h(图 1b),这表明,添加晶种的结晶速率要低于添加模板剂的结晶速率。在普通加热体系中,添加模板剂的溶胶至少需要 40 h 才能基本反应完全。比较分别采用微波(图 1a)和普通加热(图 1c)下的 T 型分子筛结晶曲线,微波加热大大提高了 T 型分子筛的结晶速率,合成时间比普通加热缩短了 80%。

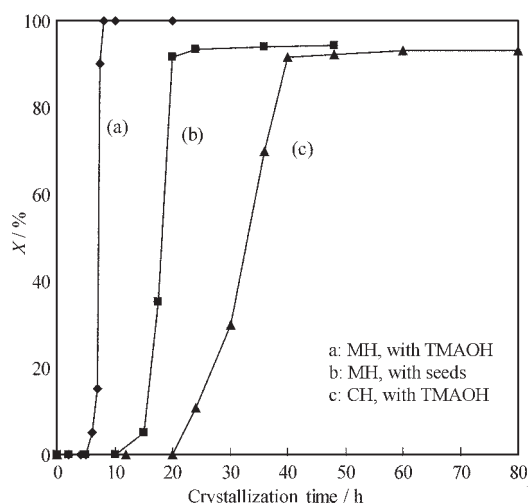


图 1 微波加热和普通加热合成 T 型分子筛的晶化曲线
Fig.1 Crystallization curves of zeolite T synthesized by MH and CH

图 2 给出了微波和普通加热条件下合成 T 型分子筛的 XRD 图。两种加热条件下合成的产物均具有强的 T 型分子筛的特征衍射峰 ($2\theta=7.7^\circ$ 、 13.3° 和 20.4°),而没有其他晶体的杂峰,可以看出,与普通加热相同,添加模板剂或晶种的溶胶在微波加热条件下生成了纯的 T 型分子筛。T 型分子筛是菱钾沸石和毛沸石的共晶,两者结构非常相似,在 XRD 图中,毛沸石在 $2\theta=9.7^\circ$ 和 16.5° 处有区别于菱钾沸石的特征峰。前已报道^[10],在普通加热条件下,由于 TMA⁺模板离子和含菱钾沸石为主体的晶种的诱导作用,产物中的毛沸石的特征峰消失(或非常微弱)。如图 2a, 2b 所示,微波加热合成的产物中的毛沸石的特征峰

同样非常微弱,这表明,在微波加热体系,TMA+模板离子和晶种均能诱导溶胶生成含菱钾沸石为主体的 T 型分子筛。

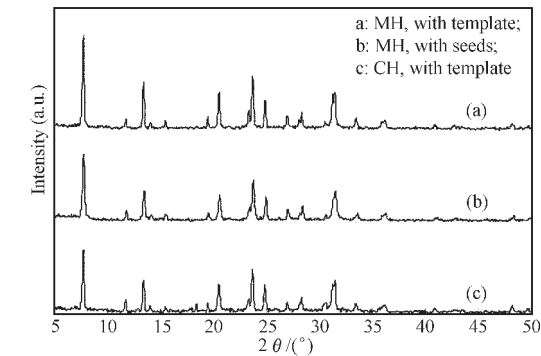


图 2 微波加热和普通加热合成 T 型分子筛的 XRD 图
Fig.2 XRD patterns of zeolite T synthesized by MH and CH

表 1 列出了微波加热和普通加热合成 T 型分子筛的物化性质。比较两种加热条件下的合成时间可知,微波加热合成 T 型分子筛可以大大缩短反应时间。添加模板剂时,微波加热合成将结晶时间从原来的 48 h 减少为 8 h,缩短了 80% 的反应时间。类似地,添加晶种时,结晶时间也缩短了约 76%。从产物的相对结晶度来看,无论是添加模板剂还是晶种的溶胶在微波加热条件下合成 T 型分子筛的结晶度均高于普通加热的合成。同时,采用微波加热也能减少颗粒尺寸和提高晶体的比表面积。例如,添加模板

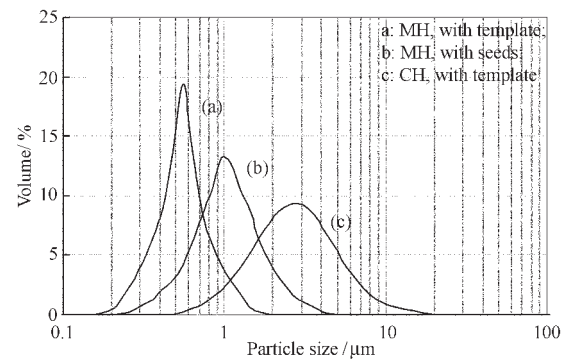


图 3 不同合成条件下制备的 T 型分子筛的颗粒大小分布
Fig.3 Particle size distribution of zeolite T prepared under different synthesis conditions

剂时,在普通加热条件下合成的分子筛平均粒径为 2.5 μm ,比表面积为 $400\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,而微波加热合成的分子筛的平均粒径和比表面积分别为 0.6 μm 和 $500\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。图 3 比较了两种加热条件下合成的分子筛的颗粒大小分布,可以明显看出,微波加热条件下合成的 T 型分子筛颗粒大小的分布更窄。综合表 1 和图 3 的结果可知,微波加热合成能获得颗粒尺寸更小、颗粒大小分布更窄和结晶度、比表面积更高的 T 型分子筛。

微波和普通加热条件下合成 T 型分子筛的形貌如图 4 所示。从 SEM 图可以看出,两种加热条件下合成的 T 型分子筛均呈棒状,微波加热合成的棒

表 1 不同合成条件下制备的 T 型分子筛性质的比较

Table 1 Comparison of zeolite T properties under different synthesis conditions

Sample	Heating method	Crystallization time / h	Average particle size / μm^a	Crystallinity / %	BET surface area / ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
with template	MH ^b	8	0.6	100	500
with seeds	MH	20	1.2	94	430
with template	CH ^c	48	2.6	85	400
with seeds	CH	84	4	75	350

^aDetermined by Particle size distribution tests; ^bMH: microwave heating; ^cCH: conventional heating

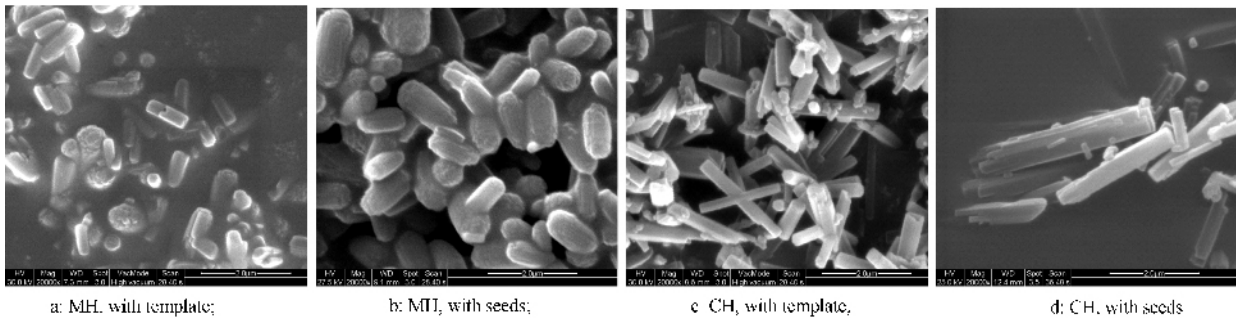


图 4 微波和普通加热条件下合成 T 型分子筛的 SEM 图
Fig.4 SEM images of zeolite T synthesized by MH and CH

状T型分子筛的长径比要明显低于普通加热。微波合成的晶粒尺寸约为1 μm ,显著小于添加模板剂和晶种的溶胶在普通加热条件下合成的T型分子筛晶粒尺寸(2~4 μm),这与粒度分布仪检测的结果基本吻合。

图5给出了微波加热和普通加热条件下合成T型分子筛的IR光谱。微波加热和普通加热合成产物IR光谱的峰形和位置非常相似。在578和627 cm^{-1} 处峰源于二元环伸缩振动;720和775 cm^{-1} 为对称伸缩振动峰;1030和1150 cm^{-1} 为反对称伸缩振动峰。这些特征峰均是T型分子筛的IR特征峰。

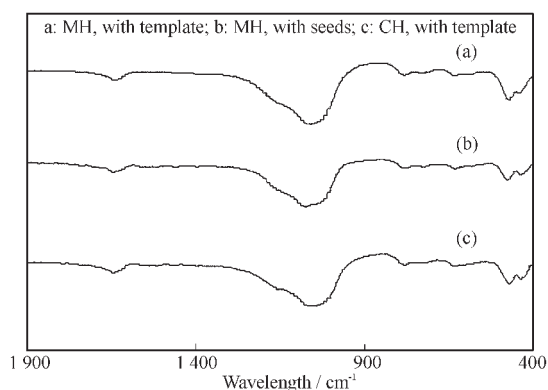


图5 微波加热和普通加热合成T型分子筛的IR谱图
Fig.5 IR spectra of zeolite T synthesized by MH and CH

和普通加热相比,微波加热快速合成T型分子筛的主要原因归结于微波加热的“微波效应”,这包括微波的快速、均匀加热和溶胶快速溶解等效应。由于微波产生的振动电磁场对水分子偶极子的作用,削弱了水分子的氢键,这些水分子具有很高的活化能,从而导致溶胶快速地溶解^[15]。一方面,微波快的加热速率使得溶胶在数分钟内达到结晶的温度,而在普通加热条件下需要更长的热平衡时间。另一方面,在微波加热的作用下,溶胶的溶解快速而均匀,体系中的硅酸根和铝酸根离子的浓度的提高必将促进晶核的形成和晶体生长,最终缩短结晶时间。

溶胶的溶解、晶核的数目和晶体生长的速率都直接影响最终晶体颗粒的尺寸和大小分布,这些都依赖于某些反应条件,如温度、添加剂(模板剂或晶种)和加热方式等的控制。颗粒细、分布窄的分子筛在催化和吸附方面的性能更优越^[17]。为了获得颗粒细、分布窄的晶体,重点应控制溶胶中的晶核均匀形成、几乎同时释放,并在很短的时间内快速生长成晶体。本工作采用微波加热与添加模板剂(或晶种)相结合,促进晶核快速均匀地形成,同时也加快晶体的

生长速率。前已述及,微波加热可以促进溶胶的溶解和加快晶体生长速率,晶体生长曲线(图1)也体现了晶体的生长速率快的特点。而微波加热的均匀特性使得晶核在体系中大量同时生成及快速晶体生长,这导致了T型分子筛颗粒尺寸和分布范围的减小。由此可以看出,微波加热能使溶胶中的晶核均匀形成并加快晶体的生长速率,是一种合成粒度细、大小分布窄的T型分子筛的有效方法。

3 结 论

添加模板剂和晶种的溶胶在微波加热条件下均快速地合成了高结晶度的T型分子筛,反应时间分别缩短至8 h和20 h。和普通加热比较,微波加热不仅成倍地加快反应速率,还可以减小颗粒尺寸和大小分布的范围。这主要是微波加热条件下凝胶的快速溶解和微波加热合成迅速且均匀所致。

参考文献:

- [1] Cichocki A. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **1980**,**76**:1380~1387
- [2] Ceckiewicz S. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **1984**,**80**:2989~2998
- [3] Cavalcante J C L, Eic M, Ruthven D M, et al. *Zeolites*, **1995**,**15**:293~307
- [4] Cui Y, Kita H, Okamoto K. *J. Membr. Sci.*, **2004**,**236**:17~27
- [5] Cichicki A, Koscielniak P. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2000**,**41**:241~251
- [6] WANG Xing-Qiao(王杏乔), XU Ru-Ren(徐如人). *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*(Chem. J. Chin. Univer.), **1984**,**5**:759~764
- [7] WANG Xing-Qiao(王杏乔), CHEN Zhong-Cai(陈忠财), HE Shu-Hua(何淑华), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*(Chem. J. Chin. Univer.), **1984**,**5**:83~87
- [8] Veda S, Nishimura M, Koizumi M. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1985**,**24**:105~109
- [9] Lillerud K P, Raeder J H. *Zeolites*, **1986**,**6**:474~483
- [10] ZHOU Rong-Fei(周荣飞), LIN Xiao(林 晓), XU Nan-Ping(徐南平). *Shiyou Xuebao*(Shiyou Jiagong)(Acta Petro. Sin. (Petro. Proc. Sect.)), **2005**,**1**:19~24
- [11] Howden M G. *Zeolites*, **1987**,**7**:260~264
- [12] Bonaccorsi L, Proverbio E. *J. Crystal Growth*, **2003**,**247**:555~562
- [13] CHENG Zhi-Lin(程志林), CHAO Zhi-Sheng(晁自胜), WAN Hui-Lin(万惠霖). *Wuli Huaxue Xuebao*(Acta Phys.-Chim. Sin.), **2003**,**19**:487~491
- [14] Wu C G, Bein T. *Chem. Commun.*, **1996**:925~926
- [15] Cundy C S, Plaisted R J, Zhao J P. *Chem. Commun.*, **1998**:1465~1467
- [16] Park M, Komarneni S. *Microporous Mesoporous Mater.*, **1998**,**20**:39~44
- [17] Madsen C, Jacobsen C J H. *Chem. Commun.*, **1999**:673~674