

[研究快报]

Y 沸石水热转晶为 ECR-1 沸石的研究

丁红, 宋江伟, 任利敏, 肖丰收

(吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室, 长春 130012)

关键词 无有机模板剂; 转晶; 水热条件; ECR-1 沸石; Y 沸石

中图分类号 O614

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)02-0255-03

硅铝沸石分子筛具有规则的微孔孔道和大的比表面积, 被广泛应用到气体吸附和分离、离子交换及催化等领域^[1,2]. 迄今, 采用有机分子作为模板剂已经合成了许多新拓扑结构的沸石以及高硅沸石. 但是该方法存在有机模板剂价格高昂, 高温焙烧除去有机模板会产生大量有害气体污染环境^[3]等缺点. 因此, 人们尝试对沸石中的有机模板剂进行循环使用, 例如 Takewaki 等^[4]报道了合成 Beta 沸石的模板剂 TEA⁺可以通过离子交换部分回收, Lee 等^[5,6]设计的模板剂能在沸石的孔道中分解成小的分子, 其从沸石的孔道中脱离出来后又可以转化成合成沸石的模板剂, 从而实现了有机模板的循环使用. 但是, 最理想的方法还是在没有有机模板存在下合成沸石分子筛. Xiao 等^[7~9]报道了通过调节体系 Na₂O/SiO₂、加入晶种溶液和加入晶种的方法分别合成了沸石 ECR-1、ZSM-34 和沸石 Beta.

ECR-1 具有十二元孔道, 其通常是在有机模板存在下合成的^[10,11], 我们曾报道了在无有机模板剂条件下合成沸石 ECR-1^[7], 本文报道在无有机模板剂存在的条件下 Y 沸石水热转晶为沸石 ECR-1 的研究结果. 因为 Y 沸石具有合成简单、价格低廉和不使用有机模板等特点, 所以对由 Y 沸石转晶为 ECR-1 的研究, 对其在工业上的应用具有重要意义.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器 水玻璃[SiO₂: 253.8 g/L, n(Na₂O)/n(SiO₂) = 1/3.37, d = 1.33 g/mL, 湖南长岭催化剂厂]、铝酸钠(L. R. 级, 中国医药上海化学试剂公司)、氢氧化钠(A. R. 级, 上海化学试剂公司)、十八水合硫酸铝(A. R. 级, 天津市光复精细化工研究所).

Rigaku D/MAX 2550 型 X 射线衍射仪(40 kV, 200 mV, Cu K α , 以 0.02 间隔阶梯扫描, 扫描速度 3°/min); JEOL-JSM-6300 型扫描电子显微镜(加速电压 4 ~ 5 kV, JEOL 2010F), 等离子体(ICP)在 Perkin-Elmer 3300 DV ICP 分析仪上进行.

1.2 实验过程 配制前驱体溶液: 将 0.446 g NaAlO₂ 和 1.619 g NaOH 溶解于 4 mL 去离子水中, 在搅拌下缓慢滴加到 7.1 mL 水玻璃中. 将此溶液在室温下静置 20 h, 即得前驱体溶液 [n(SiO₂): n(Al₂O₃): n(Na₂O): n(H₂O) = 15: 1: 16: 320].

样品的合成: 将 10 mL 水玻璃和 1.2 mL 去离子水混合, 搅拌均匀后加入上述制备的前驱体溶液 1.4 mL, 搅拌均匀后, 加入 2.4 mL 由 NaAlO₂ 和 NaOH 所配制的溶液(Al₂O₃: 1.02 mol/L; Na₂O: 2.18 mol/L), 最后加入 2.3 mL Al₂(SO₄)₃ 溶液(Al₂O₃: 0.88 mol/L), 形成硅铝凝胶 [n(SiO₂): n(Al₂O₃): n(Na₂O): n(H₂O) = 10: 1: 2.5: 250]. 搅拌均匀后, 将该凝胶装入到以聚四氟乙烯为衬里的不锈钢反应釜中, 于 100 °C 下晶化 5 ~ 13 d 后, 过滤, 洗涤, 于室温下晾干后得到产物.

2 结果与讨论

图 1 为不同晶化时间得到的晶化产物的 XRD 谱峰. 由于体系的碱度比较低, 所以在 100 °C 下晶化

收稿日期: 2008-10-28.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20773049)资助.

联系人简介: 肖丰收, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事分子筛和介孔材料合成、表征和性能方面的研究.

E-mail: fsxiao@mail.jlu.edu.cn

7 d 的产物 Y 沸石的结晶度仍然不高. 随着晶化时间的延长, 当晶化时间为 9 d 时, Y 沸石进一步生长, 同时可以观察到在 8.3° , 9.7° , 11.2° 和 13.0° 等处出现新谱峰, 这些新的谱峰都归属于沸石 ECR-1. 随着晶化时间的继续增加, 归于沸石 ECR-1 谱峰产生并逐渐变强. 当晶化时间达到 13 d 时, 沸石 Y 的谱峰完全消失.

图 2 为不同晶化时间得到产物的电子扫描电镜照片, 其结果与 XRD 谱图一致. 从图 2 可以看到, 随着晶化时间的延长, 产品的形貌从粒状晶体慢慢变化为麦捆状晶体, 这表明 Y 沸石水热转晶为 ECR-1 沸石. 值得注意的是, 当晶化时间为 9 d 时 [图 2(B)], 可以看到两种晶体并存, 其中小的粒状晶体为 Y 沸石, 而大的麦捆状晶体为 ECR-1 沸石. 当晶化时间为 11 d 时, 从电镜照片可以清楚地看到大量的麦捆状 ECR-1 沸石, 并且可以注意到小的粒状晶体比晶化时间为 9 d 时的产物表面更光滑, 而且有的晶体出现了明显被侵蚀后的窟窿 [图 2(C)]. 因此, 在此过程中, 沸石 Y 晶体不断溶解, 提供了沸石 ECR-1 生长所需要的硅源和铝源等营养物质^[12~17]. 当晶化时间为 13 d 时 [图 2(D)], 可以看到粒状晶体完全消失, 产物全部是麦捆状的晶体^[7,10,11], 这表明产物为纯相的沸石 ECR-1, 与 XRD 表征的结果相吻合. 如果把晶化时间延长到 21 d, 所得产物仍然为沸石 ECR-1.

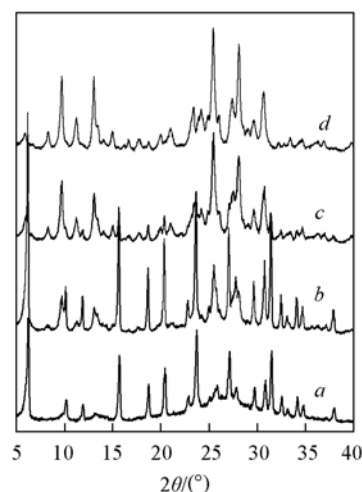


Fig. 1 XRD patterns of the samples crystallized at 7 d (a), 9 d (b), 11 d (c), and 13 d (d)

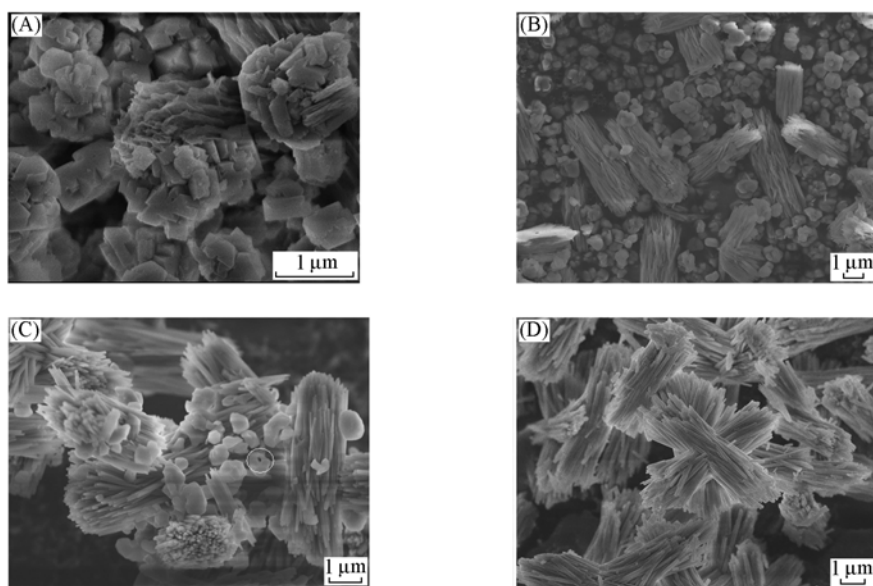


Fig. 2 SEM images of the samples crystallized at 7 d (A), 9 d (B), 11 d (C), and 13 d (D)

以上的合成是在初始凝胶 $n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{SiO}_2) = 0.25$ 的条件下进行的. 如果把初始凝胶的 $n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{SiO}_2)$ 提高到 0.33, 得到的反应产物则是 P 沸石, 而不是沸石 ECR-1. 因此, 低碱度对于沸石 ECR-1 的生长非常重要.

3 结 论

在无有机模板剂存在的条件下实现了由沸石 Y 向沸石 ECR-1 的水热转化. 在此转变过程中, 沸石 Y 与沸石 ECR-1 竞争生长, 沸石 Y 的溶解提供了沸石 ECR-1 生长的硅铝等营养源. 另外, 碱度是这个水热转变的重要因素, 在相对高碱度 [$n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{SiO}_2) = 0.33$] 时会发生沸石 Y 到沸石 P 的转晶; 而在相对较低的碱度 [$n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{SiO}_2) = 0.25$] 时则发生沸石 Y 到沸石 ECR-1 的转晶.

参 考 文 献

- [1] Corma A. . Chem. Rev. [J], 1995, **95**: 559—614
- [2] Davis M. E. . Nature[J], 2002, **417**: 813—821
- [3] Chen Z. W. , Li S. , Yan Y. S. . Chem. Mater. [J], 2005, **17**: 2262—2266
- [4] Takewaki T. , Beck L. W. , Davis M. E. . J. Phys. Chem. B[J], 1999, **103**: 2674—2679
- [5] Lee H. , Zone S. I. , Davis M. E. . Nature[J], 2003, **425**: 385—388
- [6] Lee H. , Zone S. I. , Davis M. E. . J. Phys. Chem. B[J], 2005, **109**: 2187—2191
- [7] Song J. W. , Dai L. , Ji Y. Y. , *et al.* . Chem. Mater. [J], 2006, **18**: 2775—2777
- [8] Wu Z. F. , Song J. W. , Ji Y. Y. , *et al.* . Chem. Mater. [J], 2008, **20**: 357—359
- [9] Xie B. , Song J. W. , Ren L. M. , *et al.* . Chem. Mater. [J], 2008, **20**: 4533—4539
- [10] Leonovicz M. E. , Vaughan D. E. W. . Nature[J], 1987, **329**: 819—821
- [11] Chen C. S. H. , Schlender J. L. , Wentzek S. E. . Zeolites[J], 1996, **17**: 393—400
- [12] Zones S. I. , van Nordstand R. A. . Zeolites[J], 1988, **8**: 166—174
- [13] Zones S. I. . J. Chem. Soc. , Faraday Trans. [J], 1991, **87**: 3709—3716
- [14] Dwyer F. G. , Chu P. . J. Catal. [J], 1979, **59**: 263—271
- [15] Chiyoda O. , Davis M. E. . Microporous Mesoporous Mater. [J], 1999, **32**: 257—264
- [16] XU Ru-Ren(徐如人), LI Shou-Gui(李守贵), HAN Shu-Yun(韩淑芸), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 1985, **6**(9): 765—770
- [17] FENG Shou-Hua(冯守华), LI Shou-Gui(李守贵), XU Ru-Ren(徐如人), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 1985, **6**(10): 855—860

Synthesis of Zeolite ECR-1 from Hydrothermal Phase Transition of Zeolite Y

DING Hong, SONG Jiang-Wei, REN Li-Min, XIAO Feng-Shou*

(State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, Jilin University, Changchun 130023, China)

Abstract Aluminosilicate zeolite ECR-1 was successfully obtained under hydrothermal condition at 100 °C by hydrothermal phase transition of zeolite Y in the absence of organic template. When $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ ratio in the starting aluminosilicate gel [$n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{H}_2\text{O}) = 10:1.0:2.5-3.3:200$] was 0.33, the phase transition from zeolite Y to zeolite P occurred. However, when the $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ ratio was 0.25, zeolite Y was converted into zeolite ECR-1. In this case, zeolite Y was served as nutrient for the crystallization of zeolite ECR-1.

Keywords Organic-template free; Phase transition; Hydrothermal condition; Zeolite ECR-1; Zeolite Y
(Ed. : S, I)