

线团式纳米 NaY 分子筛复合材料的制备、表征及催化性能

王雪静* 黄建华

(河南科技学院化学化工学院 新乡 453003)

摘 要 通过在偏高岭土水热合成 NaY 分子筛晶化过程中加入乙醇的方法制备出了线团式纳米 NaY 分子筛复合材料。采用 XRD、SEM、TEM、HREM 测试技术对其结构进行了表征,并研究了其物化性质和催化性能。结果表明,合成的分子筛是由纳米颗粒取向联结形成线状,然后再由线状缠绕成线团状的一种结构,颗粒大小为 100~150 nm,结晶度 59.61%,硅铝比 5.02。与常规分子筛复合材料相比,线团式纳米分子筛复合材料具有较大的比表面积和中孔体积,热稳定性和水热稳定性优于常规分子筛;并且具有较高的微分活性,较高的汽油产率,积炭少,因而具有很好的工业应用前景。

关键词 线团式纳米 NaY 分子筛,制备,表征,催化性能

中图分类号: O643.3 TQ424.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2008)07-0854-05

水热合成法是制备纳米 NaY 分子筛的常用方法。在水热合成法中降低分子筛直径的主要手段有:加入晶种或导向剂^[1],改变合成的工艺条件如改变合成温度、剪切速率、加料顺序^[2-3],提高合成体系的碱度^[4],添加稀土、葡萄糖和淀粉^[5],添加表面活性剂和有机溶剂^[6-7]等。这些方法普遍存在纳米 NaY 分子筛过滤困难、热稳定性和水热稳定性较差。因此,利用偏高岭土为原料,采用原位晶化法在偏高岭土上直接生成纳米分子筛复合材料是一个重要的研究方向。许名灿等^[8]通过原位晶化,在偏高岭土微球上合成出纳米 NaY 分子筛复合材料,其方法是在晶化时加入柠檬酸钠。王博等^[9]采用大分子淀粉作为模板剂,合成出粒径为 40 nm 的 NaY 分子筛复合材料。因为这 2 种方法在合成过程中均采用有机试剂,后处理比较繁杂。本文通过合成实验,找出了一条工艺简单、生产成本低廉的纳米 NaY 分子筛复合材料合成路线,并测试了其物化性质和催化性能。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

高岭土, Na₂SO₄ 溶液, 高碱偏铝酸钠, NaOH (化学纯), 无水乙醇 (化学纯)。

SX-5-12 型箱式电阻炉 (天津市斯特仪器有限公司); 435 VP 型环境扫描电子显微镜 (英国 LEO 公司); D5005 型 X 射线衍射仪 (德国 SIEMENS 公司), CuK α 辐射, 管流 15 mA, 管压 35 mV, 扫描速率 0.2°/min; 100CX 型透射电子显微镜 (日本电子公司); Tecnai F20 G2 型高分辨电子显微镜 (荷兰飞利浦公司); ASAP2400/2405 型自动吸附仪 (美国 micromeritics 公司); TA5000, DSC2910 型差热分析仪 (美国 TA 公司)。

1.2 实验方法

采用 X 射线衍射仪测定水热处理后分子筛的结晶度, 处理温度为 800 °C, 100% 水蒸汽老化。在微型固定床反应装置上测定催化剂的活性 (MAT), 微反活性评定采用北京华阳公司出品的微反评定装置, 原料油采用大港轻柴油, 评定条件: 催化剂经温度 800 °C 和 100% 水蒸汽老化 4 h, 460 °C 反应 70 s 后测定。产品选择性是在小型固定床反应装置上进行裂化, 原料油采用胜利油田的减压蜡油, 催化剂经温度 800 °C 和 100% 水蒸汽老化 4 h 后使用, 裂化反应温度为 490 °C, $n(\text{溶剂})/n(\text{油})=3.9$, 空速为 16 h⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 纳米 NaY 分子筛复合材料的制备

2.1.1 高岭土的处理及导向剂的制备 将高岭土烘干, 粉碎, 过 0.25 mm 筛, 650 °C 焙烧 4 h 即得到所需的偏高岭土。

取一定量的 Na_2SiO_3 溶液, 30 °C 快速搅拌下缓慢加入计量的偏铝酸钠, 搅拌 1 h 停止搅拌, 20 °C 静止陈化一定时间, 得到组成为 $(10 \sim 17) \text{SiO}_2 \cdot (0.7 \sim 1.3) \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (11 \sim 18) \text{Na}_2\text{O} \cdot (200 \sim 350) \text{H}_2\text{O}$ 的导向剂。

2.1.2 纳米 Y 型分子筛复合材料的制备 按照 1 ~ 10 g Na_2O : 1 g Al_2O_3 : 4 ~ 15 g SiO_2 : 40 ~ 300 mL H_2O : x 的乙醇进行原料配比。

在温度为 40 °C、质量分数为 5% NaOH 溶液中, 磁力搅拌缓慢加入导向剂, Na_2SiO_3 溶液, 偏高岭土粉, 搅拌 15 min 然后加入乙醇, 搅拌 10 min 停止搅拌, 40 °C 静止陈化 1 h 放入 90 °C 的水浴中, 磁力搅拌下晶化一定时间, 冷却, 过滤, 洗涤至 pH 值呈中性, 100 ~ 120 °C 干燥固体 12 h 即制得纳米 NaY 分子筛复合材料。

2.2 纳米 NaY 分子筛复合材料的表征

产物的 XRD 分析如图 1 所示。图中显示了典型的 NaY 分子筛的峰形和峰位, 分子筛结晶度为 59.61%, 硅铝摩尔比为 5.02。

用扫描电子显微镜观察产物的形貌和颗粒大小, 如图 2 所示。从图中可以看出, 产物形貌先是由纳米颗粒取向联结成线状, 然后再由线状缠绕成线团状, 粒度在 100 ~ 150 nm 之间, 这种形貌显然不同于常规 NaY 分子筛的立方八面体形貌 (图 2 b)。

用透射电子显微镜观察纳米 NaY 型分子筛复合材料的结构。NaY 分子筛复合材料属粉末固体, 很难用一般的制样方法来制备适合于在透射电镜下观察的样品。北京科技大学方克明教授发明的 RTO 制样法是将样品单层包埋在金属铜里, 然后用离子减薄仪从两面对其进行减薄, 直至减薄到纳米级, 这样可以获得理想的用于研究颗粒内部结构的透射电子显微镜样品。图 3 为用这种制样法制备的纳米分子筛复合材料薄膜样品的透射电子显微镜照片。从图中可以看出, 分子筛颗粒均匀地分布在非晶相基质中。图 4 为这种材料的高分辨电子显微镜照片。图中可以看出, 分子筛颗粒大小在几个纳米左右。

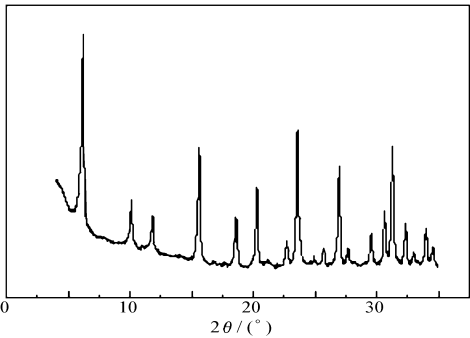


图 1 线团式纳米 NaY 分子筛复合材料的 XRD 图
Fig 1 XRD pattern of clew nano-sized NaY zeolite

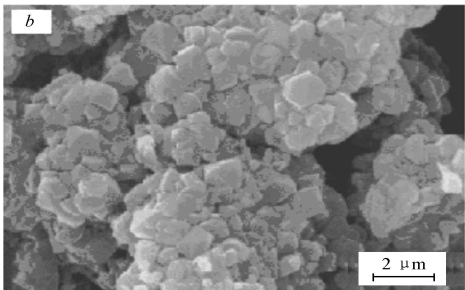
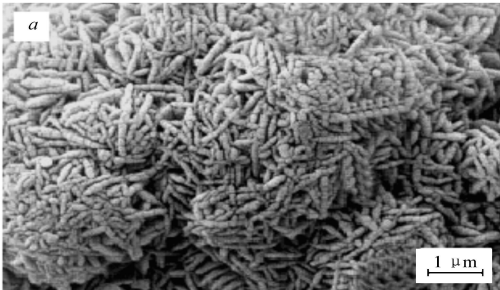


图 2 NaY 分子筛复合材料的 SEM 照片

Fig 2 SEM images of NaY zeolite

a clew nano-sized NaY zeolite b normal NaY zeolite

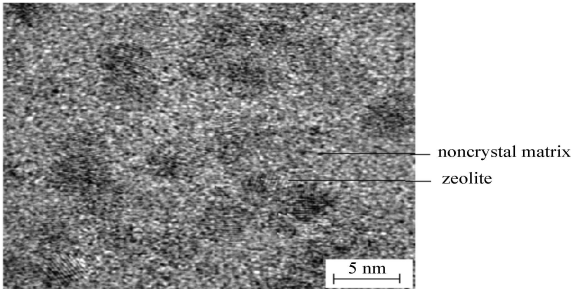
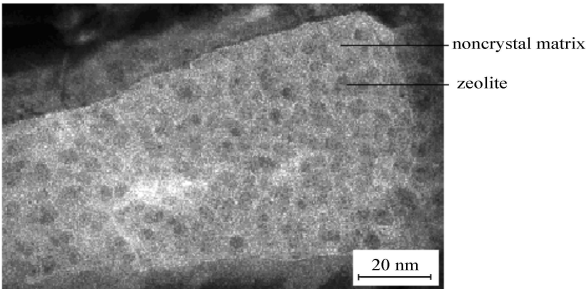


图 3 线团式纳米 NaY 分子筛复合材料的 TEM 照片
Fig 3 TEM image of few nano-sized NaY zeolite

图 4 线团式纳米 NaY 分子筛复合材料的 HREM 照片
Fig 4 HREM image of few nano-sized NaY zeolite

本文采取在晶化过程中加入乙醇作为亲水剂和分散剂, 因为乙醇容易挥发, 在反应过程中即可挥发掉, 所以不存在后处理的问题, 工序比较简单, 而且可以在不改变现有工艺和设备的情况下合成纳米 NaY 分子筛复合材料, 投资少, 成本低。

2.3 经稀土交换的纳米 NaY 分子筛复合材料的物化性质

2.3.1 样品制备 将纳米 NaY 分子筛和常规 NaY 分子筛按 $m(\text{分子筛}) : m(\text{NH}_4\text{Cl}) : m(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 1 : 10$ 混合, $90\text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌 1.5 h 过滤, 干燥得 NH_4Y

将 NH_4Y 按 $m(\text{NH}_4\text{Y}) : m(\text{H}_2\text{O}) : m(\text{RECl}_3) = 1 : 10 : 1$ 混合, $90\text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌 1.5 h 过滤, 干燥, $550\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 1 h 再按 $m(\text{NH}_4\text{Y}) : m(\text{H}_2\text{O}) : m(\text{NH}_4\text{Cl}) = 1 : 10 : 1$ 进行交换 1~2 次, 得到稀土质量分数为 10% 的纳米 Y 型分子筛和常规 Y 型分子筛复合材料。

2.3.2 物化性质 测定经稀土交换过的纳米分子筛复合材料和常规分子筛复合材料的物化性质和水热稳定性, 如表 1、表 2 所示。从表 1 和表 2 可以看出, 线团式纳米分子筛复合材料的结构崩塌温度高于常规分子筛, 水热稳定性略优于常规分子筛。这是因为这种纳米分子筛复合材料的特殊形貌所造成的。从图 2 可以看出, 这种分子筛复合材料是按一定取向联结成线状, 再由线状缠绕成线团状的一种结构, 这种颗粒之间的联结增加了纳米颗粒的结构稳定性, 且纳米线与纳米线之间存在大量空隙, 结构比较疏松, 有利于热量的传递和扩散, 所以表现出较好的热稳定性和水热稳定性, 而常规分子筛复合材料颗粒之间堆积比较紧密, 不利于热量的扩散, 所以热稳定性和水热稳定性较差。

表 1 分子筛复合材料的物化性质
Table 1 Physicochemical properties of nano-sized NaY zeolite

Sample	Relative crystallinity/%	$10^{10} a_0^*/\text{m}$	$T^{**}/^\circ\text{C}$	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{DIE}}/(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{micropore}}/(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{mesopore}}/\text{g}$
nano-sized zeolite	59.61	24.68	907	762	0.36	0.28	17.23
conventional zeolite	61.13	24.70	879	645	0.35	0.30	3.52

* a_0 unit cell ** structure destroy

表 2 分子筛复合材料的水热稳定性
Table 2 Hydrothermal stability of nano-sized NaY zeolite

Sample	New zeolite crystallinity/%	Hydrothermal aging 8 h		Hydrothermal aging 16 h	
		Crystallinity/%	Crystallinity preserve/%	Crystallinity/%	Crystallinity preserve/%
nano-sized zeolite	59.61	26.14	43.85	19.43	32.59
conventional zeolite	61.13	25.77	42.16	18.98	31.05

线团式纳米分子筛复合材料由于颗粒度小, 所以比表面积比较大, 同时中孔体积也较大。

2.4 纳米 Y 型分子筛复合催化剂的催化性能

将得到的稀土纳米分子筛复合材料和常规分子筛复合材料与高岭土、去离子水、铝溶胶、拟薄水铝石按一定比例混合, 浆液烘干后, $600\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧, 粉碎, 得到分子筛质量分数为 30% 的 FCC 催化剂。

测定催化剂的微反活性和裂化性能, 结果如表 3 所示。从表 3 可以看出, 线团式纳米分子筛复合催

化剂具有以下一些特点: (1)较高的微分活性; (2)较高的汽油产率; (3)气体少, 焦炭少; (4)较高的转化率。

表 3 催化剂的小型反应器评价结果
Table 3 Test results of catalysts in small fixed-bed reactor

Sample	MAT ^a /%	gas	gasoline	W ^b /% diesel	coke	heavy oil	Conversion/%
nanosized zeolite	78	11.6	67.2	14.7	2.1	4.4	80.9
conventional zeolite	71	13.7	62.3	10.8	3.4	8.8	79.4

a MAT: micro reaction activity; b mass fraction in product

线团式纳米分子筛复合材料具有较大的比表面积, 提供了更多的表面活性中心, 同时颗粒小, 扩散通道短, 扩散阻力小, 使得原料油容易接近活性中心, 再加上分子筛在非晶相基质中均匀分布, 不存在反应死区, 所以表现出较大的微分活性。由于重质油分子尺寸较大, 难以直接进入一般裂化催化剂活性组分的微孔通道中进行裂化反应, 而线团式纳米分子筛复合材料中孔体积较大, 有利于重油大分子的进入, 为重质油大分子提供了十分理想的裂化反应场所, 改善了催化剂的重质油裂化能力, 降低了重油产率, 提高了汽油的产率。同时线团式纳米分子筛复合材料结构疏松, 有利于烯烃分子扩散, 减少烯烃分子局部过裂化生成焦炭的几率, 所以最后产品中焦炭含量较低。

2.5 线团式纳米分子筛的形成机理

通过研究不同晶化时间固体样品的形貌变化对线团式纳米分子筛的形成机理进行了初步探讨。不同晶化时间固体样品的电子扫描照片如图 5所示。

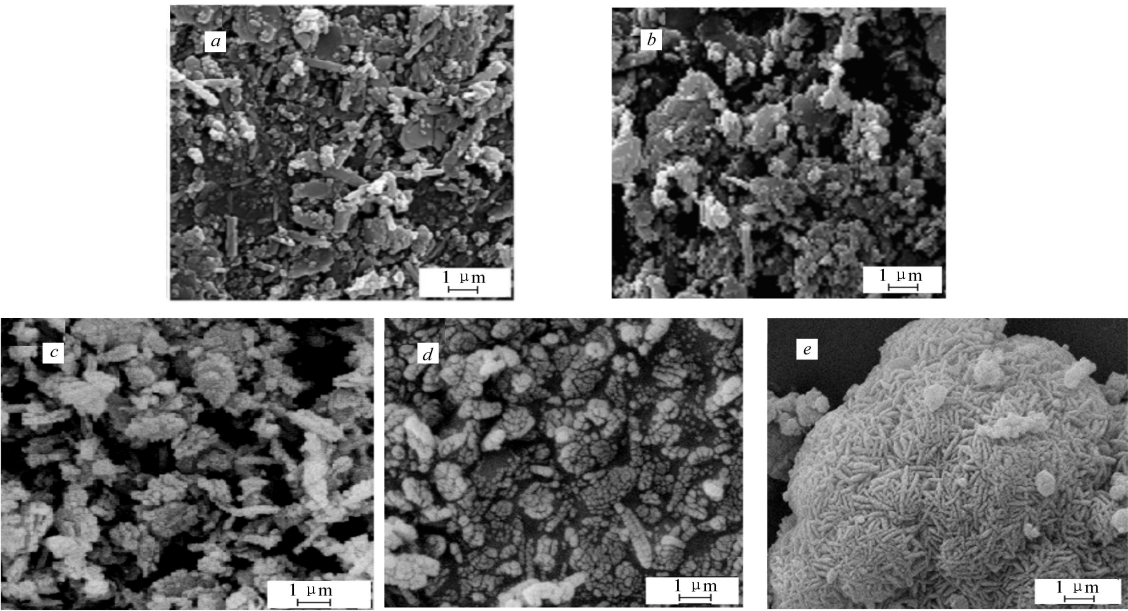


图 5 不同晶化时间固体产物的 SEM照片
Fig 5 SEM images of products at different crystal time
Crystallization time/h: a 0 b 4 c 8 d 12 e 16

从扫描电子显微镜照片可以看出, 偏高岭土加乙醇晶化过程中固体产物形貌的变化规律。晶化 0 h 时 (即陈化结束, 图 5 a), 溶液中硅铝酸根离子快速扩散到固体表面, 和固体中的活性硅铝形成凝胶无定型小颗粒, 这时片状和棒状的固体颗粒保持原来的形貌。升温晶化后, 偏高岭土在热碱的作用下开始溶解, 颗粒变小, 从晶化 4 h (图 5 b) 的扫描电子显微镜照片可以清楚地看到这一现象。继续晶化, 一方面是偏高岭土的凝胶化裂解; 另一方面是分子筛晶体的生长, 这 2 个过程同时存在于晶化体系中。乙醇是

一种亲水性有机溶剂, 晶化体系中加入乙醇, 能够润湿固体表面, 降低表面自由能, 使溶液中离子快速扩散到固体表面和内部, 这样凝胶层中碱含量高, 固体裂解速度大于晶体生长速度, 同时凝胶层中硅铝酸盐过饱和度大, 成核数量多, 故最后固体产物颗粒度小。乙醇又是一种有机分散剂, 可以使溶液中的离子分散得更均匀, 成胶均匀, 这样晶化产物颗粒大小比较均匀。从晶化 12 h 时 (图 5 d) 的扫描电子显微镜照片可见, 此时晶化产物颗粒已经很小且大小均匀, 虽然片状和棒状形貌完全消失, 但是小颗粒还保持原位不变, 有的是棒状取向, 有的还是片状取向, 颗粒呈浑圆形短柱状。小颗粒比表面积大, 表面自由能高, 活性大, 不稳定, 继续晶化时, 在搅拌的作用下, 小颗粒先是在轴向方向联结成线状, 然后再由线状缠绕成线团状, 这就是晶化 16 h 时 (图 5 e) 固体产物的形貌, 这样的形貌可以降低颗粒界面自由能, 使颗粒稳定存在。

乙醇在晶化过程中不但起有机分散剂和表面活性剂的作用, 而且乙醇中存在羟基, 羟基能够和 NaY 型分子筛中硅氧四面体和铝氧四面体中的氧形成氢键, 从而吸附在分子筛的晶面上, 形成阻断层, 抑制晶体的生长, 使晶体生长速度变慢, 同时也改变了晶体生长过程中各个晶面的生长速度, 抑制 {111} 和 {100} 单形的叠和生长, 使得最后生长出来的 NaY 型分子筛复合材料没有显示出其典型的立方八面体的形貌特征。

参 考 文 献

1 WANG Bo(王博). J Xi'an Petroleum Institute J., 1998 13(6): 22

2 CHAO ZiSheng(晁自胜), LN Hai-Qiang(林海强), CHEN Guo-Zhou(陈国周), WU Ting-Hua(吴廷华), WAN Hui-Lin(万惠霖). Chen J Chinese Univ(高等学校化学学报) [J], 2001 22(1): 10

3 LI Rui-Feng(李瑞丰), YANG Huai-Xin(杨槐馨), SONG Fen(宋芬), XIE Ke-Chang(谢克昌), HOU Mei-Fang(侯梅芳). CN 1 296 915 A [J], 2001

4 Schuman B J Stere J Otterstedt J E. Chem Soc Chem Commun [J], 1993 (12): 994

5 Ambrose W A Warthmore P. US Patent 4 372 931 [J], 1983

6 Linder T Lechen H. Zeolites [J], 1996 16(2): 196

7 Mather P K Scherzer J. US Patent 3 516 786 [J], 1970

8 XUM ing-Chan(许名灿), CHENG Mo-Jie(程谟杰), BAO Xin-He(包信和). CN 1 393 402 A [J], 1983

9 Wang B Ma H Z Qi Z S. Chinese Chem Lett [J], 2002 13(4): 385

Synthesis Characterization and Properties of
Cfew Nano-Sized NaY Zeolite

WANG Xue-Jing^{*}, HUANG Jian-Hua

(Chemistry and Chemical Engineer School, Henna Institute of Science and Technology, Xinxiang 453003)

Abstract Cfew nano sized NaY zeolite was synthesized from metakaolin by adding alcohol to the hydrothermal synthesis system. Its structure was characterized by XRD, SEM, TEM, HREM, and its physicochemical properties and catalytic characteristics were studied. The results show that the size of the product with cfew morphology is 100 ~ 150 nm, relative crystallinity 59.61%, and Si/Al ratio 5.02. Compared with conventional NaY zeolite, this kind of nano-sized zeolite has a larger surface area and mesopore volume, better thermal and hydrothermal stability, higher cracking activity, higher gasoline selectivity, lower coke and dry gas selectivity. So it has good industry application prospects.

Keywords nano-sized NaY zeolite synthesis characterization catalytic characteristic