

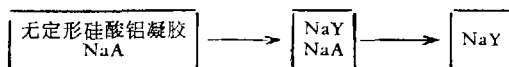
晶化导向剂作用下 NaY 沸石晶化过程的研究

须沁华 鲍书林 董家骥

(南京大学化学系)

摘 要

本文在晶化导向剂的作用下,研究了 NaY 沸石的晶核形成和晶体成长过程。在 55°—100℃ 的温度区间内,计算了该沸石的晶核形成和晶体成长的表现活化能。研究了 NaA 沸石在 NaY 沸石的晶化条件下转变为 NaY 沸石的重新晶化——转晶过程。其过程可表示为:



并发现当凝胶晶化几乎完全时,NaA 沸石才开始重新晶化。由扫描电子显微镜观察和转晶动力学曲线表明,其机理包括 NaA 沸石晶体表面的“降阶”和溶解过程。NaY 沸石的晶核形成和晶体成长是直接发生在 NaA 沸石的晶体表面。

沸石分子筛的晶化过程已为许多学者所研究。Breck, Flanigen^[1] 和 McNical^[2] 等认为沸石的晶核形成和晶体成长发生于凝胶固相。而 Zhdanov^[3], Kerr^[4] 等认为沸石分子筛的晶核形成和晶体成长在液相中进行。Domine, Quobex^[5] 对于丝光沸石进行了晶化动力学的研究。Kerr^[4], Ciric^[6] 等定量地研究了 NaA 沸石形成的动力学过程,认为 NaA 沸石的晶体成长是一种自身催化过程。Kacirek 及 Lechert^[7-9] 等研究了不同数量及不同大小的 NaX 晶种存在下,对于 NaY 沸石晶化过程的影响。

我们研究了在晶化导向剂的作用下,NaY 沸石的晶化过程,计算了 NaY 沸石的晶核形成和晶体成长的表现活化能。

众所周知,在晶化过程中形成的沸石相为一介稳状态,可以从一种沸石相转变为另一种沸石相。这是由沸石的本身性质和所处的化学环境决定的。Breck^[10] 曾指出 NaA 沸石晶化完成后,若仍让其与母液共存,则它可重新晶化为“P”型沸石。在晶化过程中 NaX 及 NaY 沸石亦能重新晶化为“P”型沸石。据文献报道^[11],在 ZSM-4 沸石的晶化环境下,其它物质(例如 Y 型沸石、丝光沸石、粘土等)可以重新晶化为 ZSM-4 沸石。Robson^[12] 指出高硅斜发沸石在碱性介质中经过无定形态,可转为八面沸石。Dwyer^[13] 研究 ZSM-4 的合成过程时指出,在 TMA⁺ 离子作用下,八面沸石可直接重新晶化为 ZSM-4,其中不经过无定形态。

我们用扫描电子显微镜,高真空吸附等法研究了在 NaY 沸石的晶化环境下,NaA 沸石重新晶化为 NaY 沸石晶体的过程,发现 NaY 沸石的晶核形成和晶体成长直接发生于 NaA 沸石的晶体表面上。

一、实验部分

本实验所用试剂为高硅中性水玻璃 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 3.8$), C. P. 级氧化铝, 氢氧化钠和硫酸铝等。

实验中所用晶化导向剂的反应混合物配比为 $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 15$, $\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 16$, $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O}} = 20^{[1]}$ 。在搅拌下,将偏铝酸钠,水和氢氧化钠的混合溶液均匀地加入到水玻璃中去,事先调节二种溶液的温度皆为 32°C ,然后于 32°C 下老化 24 小时备用。

合成 NaY 沸石的反应混合物配比为 $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 180\text{H}_2\text{O}$, 在室温下,强烈搅拌,将偏铝酸钠溶液均匀地加入到水玻璃中去,然后加入硫酸铝溶液,待成胶均匀后,再加入晶化导向剂,激烈搅拌半小时,然后进行晶化。晶化导向剂的用量为反应混合物总量的 3%。反应混合物分别在 55°C , 70°C , 85°C 和 100°C 下进行晶化,每隔一定的时间取出一个样品,迅速冷却,过滤,洗涤至 $\text{pH} = 9-10$, 在 120°C 下烘干,再置于氯化铵饱和溶液的容器中进行饱和,用高真空重量法和 X-光衍射进行测定,根据固相样品对于苯的吸附量,用 Ciric^[6] 方法处理可得样品中 NaY 沸石的含量。

测得 55°C , 70°C , 85°C 和 100°C 下的晶化动力学曲线,如图 1 所示。

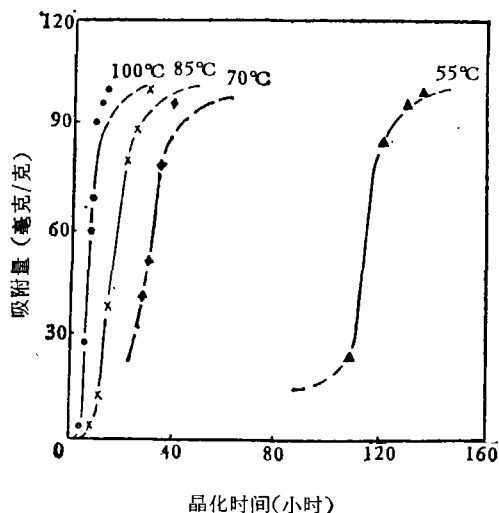


图 1 NaY 型沸石的晶化动力学曲线

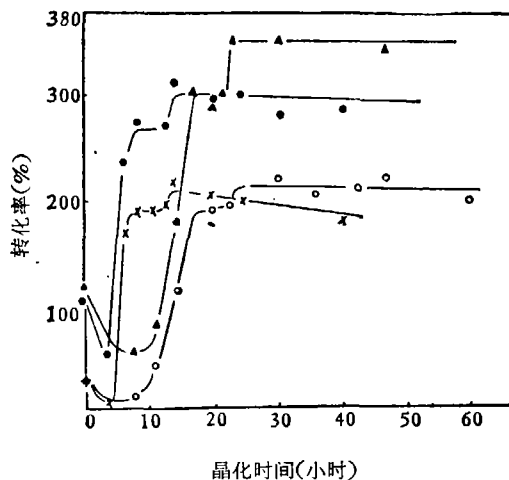


图 2 NaA 型沸石的转晶动力学曲线
(85°C , $\blacktriangle$ 为 H_2O , $\circ$ 为 C_6H_6 ; 100°C $\bullet$ 为 H_2O $\times$ 为 C_6H_6)

在 NaY 沸石的晶化环境下,组成为 $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 180\text{H}_2\text{O}$ 的反应混合物中,加入 NaY 沸石理论产量的 30% 的 NaA 沸石,其晶粒大小为 5 毫微米左右,实验结果表明经过一定时间的晶化后,所加入的 NaA 沸石几乎全部重新晶化为 NaY 沸石。图 2 为 85°C , 100°C 下由

苯及水的吸附量所得到的 NaA 沸石转变为 NaY 沸石的动力学曲线。

二、结果与讨论

1. 我们在 NaY 沸石的合成中所用“晶化导向剂”是一种半透明状的硅酸铝凝胶, 老化 24 小时后, 经 X 光衍射分析证明其为胶态 (见图 3), 对于苯的吸附量为 30 毫克/克左右。用透射电子显微镜观察得知其呈不规则形, 大小为 0.02 毫微米左右 (见图版 I, 1), 我们还发现随着老化时间的增长, 在 X 光衍射谱线上逐渐出现低硅八面沸石的特征谱线, 而且其颗粒度亦逐渐增大。

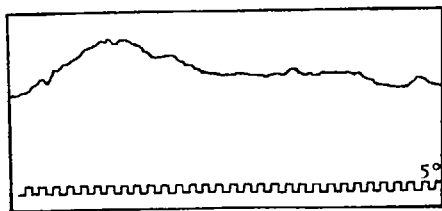


图 3 晶化导向剂的 X 光衍射图

2. 已知从无定形硅酸铝凝胶晶化为沸石分子筛, 其整个晶化过程可以分为二个阶段即“诱导期”和“晶体成长期”。在诱导期中晶核形成过程是速率的控制步骤, 晶核形成的表观活化能 E_n , 可用下式来计算^[15]:

$$\frac{d \ln(1/\theta)}{d(1/T)} = \frac{E_n}{R}$$

其中: θ 为诱导期, 即在晶化曲线上刚开始转变为晶相的那一点所需的时间。用同样的方法可求得晶体成长的表观活化能 E_c , 所得结果绘制成图 4 及图 5。根据图 4, 5 计算所得结果列于表 1

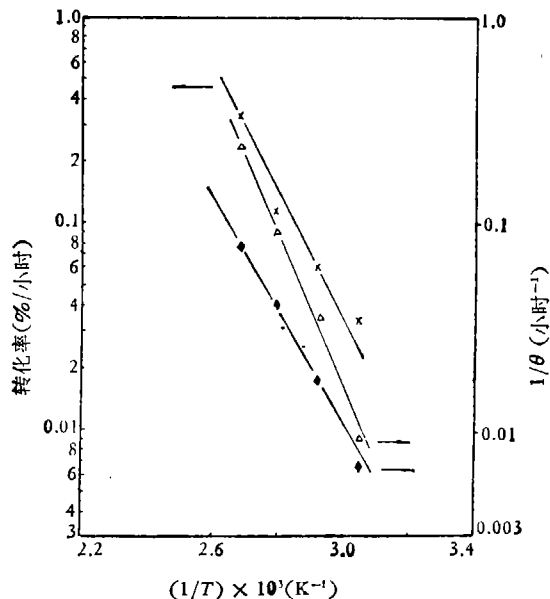


图 4 NaY 沸石的转化率、诱导期和晶体成长期时温度的关系(由吸附数据得出)

(× 为转化率, %小时⁻¹; Δ 为 1/θ; ◆ 为 1/c)

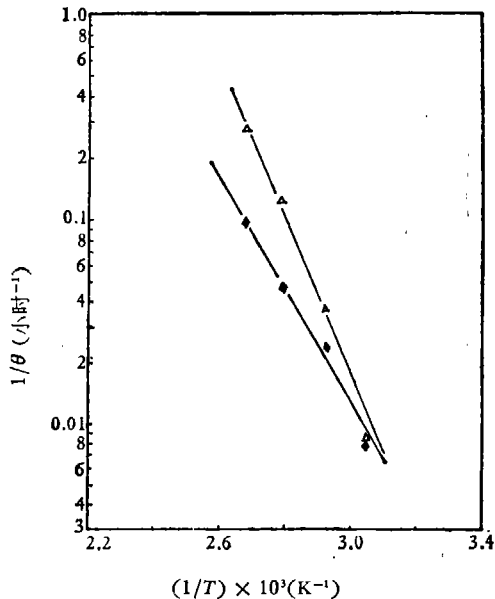


图 5 NaY 沸石的诱导期和晶体成长期对温度的关系(由 X 光衍射数据得出)

(Δ 为 1/θ, ◆ 为 1/c)

有关 NaY 沸石晶核形成的表观活化能 E_n , 文献上尚未见过报道; 我们所测得的 E_n 值为 17 千卡/克分子左右。

表 1 NaY 晶核形成和晶体成长的表现活化能 ($\text{Si}/\text{Al} = 2.45$) ($55^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$)

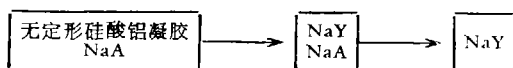
表现活化能 (千卡/克分子)

E_n		E_c	
(晶核形成)		(晶体成长)	
高真空吸附	X 光分析	X 光分析	高真空吸附
$1/\theta^*$	$1/\theta$	$1/c$	$1/c^{**}$ (转化率%/小时)
17.3	17.6	13.1	12.5 12.7

 θ^* 为诱导期, c^{**} 为晶体成长期。

3. 重新晶化过程: 我们用扫描电子显微镜观察了在 NaY 沸石的晶化环境下, NaA 沸石的转晶过程。开始晶化时反应混合物中存在着无定形硅酸铝凝胶和正方形的 NaA 沸石(见图版 I, 2a), 然后无定形硅酸铝凝胶几乎全部晶化为 NaY 沸石。此时 NaA 沸石尚未转变, 故可见到 Y 型和 A 型沸石共存(图版 I, 2b, c), 随着晶化时间的延长, NaA 沸石开始向 NaY 沸石转化。从图版 I, 2c 可清楚地见到在较大的正方形 NaA 沸石的晶体上 (~ 5 微米), 开始形成了许多小球形的 NaY 沸石晶体 (~ 0.5 微米)。NaA 沸石的晶体表面不断“降阶”和溶解, 从而提供了 NaY 沸石晶核形成和晶体成长所需的原料。最后 NaA 沸石晶体消失, 而转化为 NaY 沸石, 如图版 I, 2d 所示。

根据这些实验结果, 我们认为重新晶化过程是按下列方式进行:

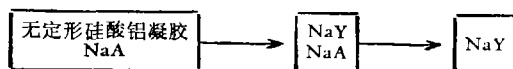


我们有趣地注意到用高真空吸附法测定对于苯和水的吸附量所做的晶化动力学曲线, 并证实了上述转晶过程。由图 2 可见到阶梯形的动力学曲线表明该过程明显地分为二个阶段, 第一阶段相当于无定形硅酸铝凝胶晶化为 NaY 沸石的过程, 故吸附量随着晶化时间的延长迅速增长。曲线达到第一水平阶段。图 2 表明在晶化温度为 100°C 时, 晶化 8—12 小时即为曲线的第一水平阶段。在该时期内, 由于 A 型基本上尚未重新晶化为 Y 型, 故吸附量大体不变。晶化 12 小时之后发生了 NaA 沸石转化为 NaY 沸石的过程, 所以吸附量继续上升, 而达到最大值。于是晶化曲线上升到第二水平阶段。此时 NaA 沸石转晶为 NaY 沸石。

三、结 论

1. 我们所研究的体系中, 在晶化导向剂的作用下, 反应混合物的组成为 $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 180\text{H}_2\text{O}$, 在 $55^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 的晶化温度区间内, 测得 NaY 沸石的晶核形成的表现活化能 $E_n \approx 17$ 千卡/克分子, 晶体成长表现活化能为 $E_c \approx 13$ 千卡/克分子。

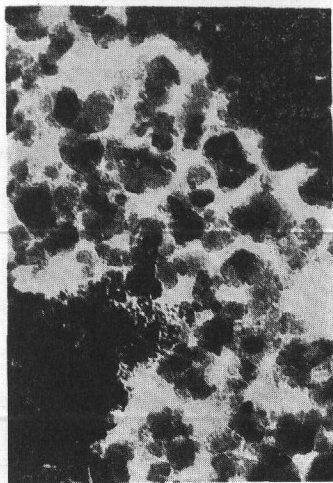
2. 研究了在形成 NaY 沸石的化学环境下, NaA 沸石重新晶化为 NaY 的过程。NaA 沸石是在无定形硅酸铝凝胶几乎全部晶化为 NaY 沸石后才开始重新晶化, 最后转变为 NaY 沸石。其转变过程可表示为



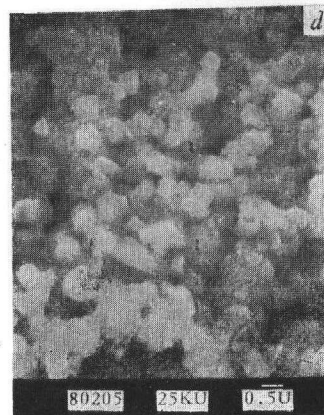
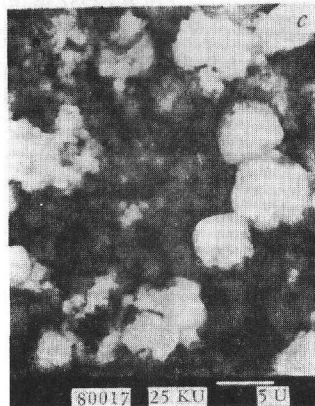
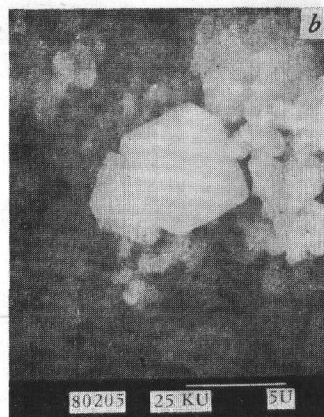
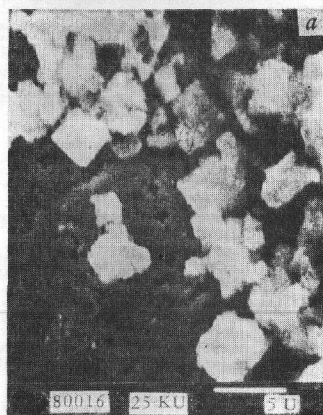
扫描电子显微图和重新晶化曲线都表明了这样的过程,其包括 NaA 沸石晶体表面的“降阶”和溶解。并发现 NaY 沸石的晶核形成和晶体成长直接发生于 NaA 沸石的晶体表面上。

参 考 文 献

- [1] Breck, O. W., Flanigen, E. M., *Molecular Sieves*, Society of Chemical Industry, London, 1968, 47—61.
- [2] McNical, B. D., Pott, G. T., Loos, R. K., *J. Phys. Chem.*, **76**(1972), 3388.
- [3] Zhdanov, S. P., *Advan. Chem. Soc.*, **101**(1971), 20.
- [4] Kerr, G. T., *J. Phys. Chem.*, **70**(1966), 1047.
- [5] Domine, D., Quobex, J., *Molecular Sieves*, Society of Chemical Industry, London, 1968, 78.
- [6] Cirie, J., *J. Colloid Interface Sci.*, **28**(1968), 315.
- [7] Hartmut Kacirek, Hans Lechert, *J. Phys. Chem.*, **79**(1975), 1589.
- [8] ———, *ibid.*, **80**(1976), 1291.
- [9] ———, *ACS symposium ser.*, **40**(1977), 244.
- [10] Breck, D. W., *Zeolite Molecular Sieves, Structure Chemistry and Use*, Wiley, New York, 1974.
- [11] *U. S. Patent*, 1,297,256.
- [12] Robson, H. E., Riley, K. L., *ACS symposium ser.*, **40**(1977), 233.
- [13] Dwyer, F. G., Pochen Chu, *J. Catal.*, **59**(1979), 263.
- [14] *U. S. Patent*, 3,639,099.
- [15] Culfaz, A., Sand, L. B., *Advan. Chem. Ser.*, **121**(1973), 140.



1. 晶化导向剂的透射电子显微镜图($\times 88000$)



2. NaA 型沸石重新晶化为 NaY 型沸石的扫描电子显微镜图

(晶化温度 100°C . a. 晶化 0 小时, b. 晶化 8 小时, c. 晶化 12 小时, d. 晶化 10 小时)