

In-situ Synthesis of Ferrierite and Beta Molecular Sieves on Honeycomb-shaped Cordierite

Shan Xuelei, Guan Xudong, Guan Naijia, Liu Shuangxi, Xiang Shouhe
(ICM, Chemistry Department, Nankai University, Tianjin 300071 China)

Abstract In-situ synthesis of ferrierite and Beta zeolites coated on the honeycomb-shaped cordierite was reported. The influences of composition of the synthesizing mixture, crystallizing time, pretreatment of cordierite and other related factors on the formation of zeolite layer were investigated. And the optimal synthesis conditions were obtained. The results of XRD and SEM show that under this hydrothermal synthesis condition, a continuous layer of ferrierite or Beta zeolite was coated on the both inner and outer surface of the honeycomb-shaped cordierite. It may be a novel monolithic catalyst material in the near future.

Keywords in-situ synthesis, ferrierite, Beta zeolite, cordierite

摘要 本文报道了镁碱沸石和Beta分子筛在蜂窝状堇青石载体上的原位合成, 并探讨了物料配比、晶化时间、载体预处理等因素对原位合成的影响, 获得了适宜的合成条件。XRD和SEM的结果显示, 使用水热法可使镁碱沸石和Beta分子筛均匀牢固地覆盖在蜂窝状堇青石载体的表面和孔道内壁。为今后使用这种新型复合材料作为汽车尾气净化催化剂打下了基础。

关键词 原位合成、镁碱沸石、Beta分子筛、堇青石

蜂窝状堇青石上镁碱沸石和Beta分子筛的原位合成

单学蕾 关旭东 关乃佳** 刘双喜 项寿鹤
(南开大学化学系新催化材料研究所 天津 300071)

载体表面原位合成分子筛可以充分利用分子筛的内外面, 同时发挥载体优良的导热性、低传质阻力、高机械强度等优点。近年来, 这方面研究方兴未艾^[1-3]。自从Iwamoto率先发现Cu-ZSM-5对NO分解和还原具有活性以来, 关于分子筛催化剂用于消除汽车尾气中氮氧化物的报道层出不穷^[4-6]。我们曾经报道了将Cu-ZSM-5原位合成在蜂窝状堇青石上用于汽车尾气中NO分解^[7,8]。本文借鉴了分子筛膜制备的理论和技術, 在蜂窝状堇青石上合成了镁碱沸石和Beta分子筛。为整体式汽车尾气净化催化剂的研究拓宽了道路, 有着广阔的应用前景。

1. 原位合成

1.1 镁碱沸石的合成

将硅溶胶, 吡咯烷, 氢氧化钠, 偏铝酸钠和水按照计算好的投料量在反应釜中, 充分搅拌均匀后, 将堇青石蜂窝载体垂直地浸没在溶胶里, 438K晶化70~100h。晶化后, 块状产物要经超声波水洗, 以除去附着物, 然后383K烘干12h。

1.2 Beta分子筛的合成

将硅溶胶, 四乙基氢氧化胺, 氢氧化钠, 偏铝酸钠和水按照计算好的投料量在反应釜中, 充分搅拌均匀后, 将堇青石蜂窝载体垂直地浸没在溶胶里, 423K晶化60~90h。其他同上。

1.3 XRD、SEM测试

产物的物相由XRD谱图确定(BD90X光衍射仪, 北大青鸟光机电研究所生产), 其中蜂窝状的块状样品, 取刨开的内孔道表面作为测定对象; 用SEM观察产物的形态和外貌(Hitachi X-650 扫描电镜仪)。

表1 不同晶化条件对镁碱沸石原位合成结果的影响

样品编号	合成条件*		合成后样品的XRD结果	
	碱度	晶化时间(h)	体系中的镁碱沸石	堇青石载体表面的镁碱沸石
M01	高	60	晶化不完全	检测不到
M02	高	72	结晶度较高, 晶相单一	结晶度不高
M03	高	120	结晶度高, 晶相单一	结晶度不高, 堇青石结晶度也

				有所下降, 并有新峰出现
M04**	低	110	结晶度高, 晶相单一	结晶度高, 晶相单一

*投料比: $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}:\text{R}$ (吡咯烷) : $\text{H}_2\text{O}=35:1:2.8:8:464$; ** $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}=35:1.8$, 其他条件不变。

2 结果与讨论

2.1 镁碱沸石的合成

表1列举了镁碱沸石在不同原位合成条件得到的结果。从中可以看出晶化时间低于72h, 体系中出现了镁碱沸石的晶相, 但晶化不完全, 在载体表面几乎检测不到镁碱沸石的晶相。随着晶化时间的延长, 体系中镁碱沸石的晶化越来越完全, 同时载体表面可以检测到镁碱沸石的晶相, 而且随着镁碱沸石分子筛层厚度的增加, 其相对于堇青石的XRD峰强度越来越占优势(见图1)。说明在镁碱沸石晶化的过程中, 体系中部分硅胶会与堇青石载体表面的氧化铝或氧化硅作用, 使晶化在载体的表面进行, 生成的晶粒相互堆积、连接, 逐渐成为一薄层, 最后均匀地覆盖在载体的表面。当晶化时间超过120h以后, 因为长时间处于强碱体系中, 堇青石会被碱过度溶蚀, 造成结晶度下降, 并影响整体式产物的强度。所以应该适当降低合成体系的碱度, 并将晶化时间控制在70~120h之间。得到的样品不仅不堵塞堇青石的蜂窝孔道, 而且在蜂窝状通道内表面也均匀地分布了一层镁碱沸石的分子筛。从图2放大500倍的照片上看, 蜂窝状堇青石的孔道内壁均匀地合成上了一层小球状的分子筛团, 从放大5000倍的照片上看, 原位合成的镁碱沸石的晶型非常好。由于产物是经过超声波清洗过的, 说明分子筛与载体的结合非常牢固。

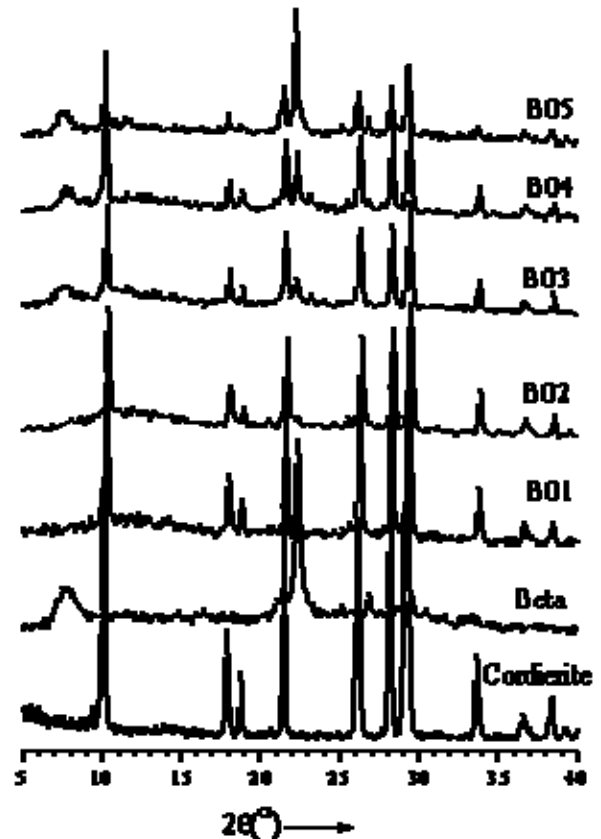


图1 原位合成镁碱沸石后样品的XRD谱图

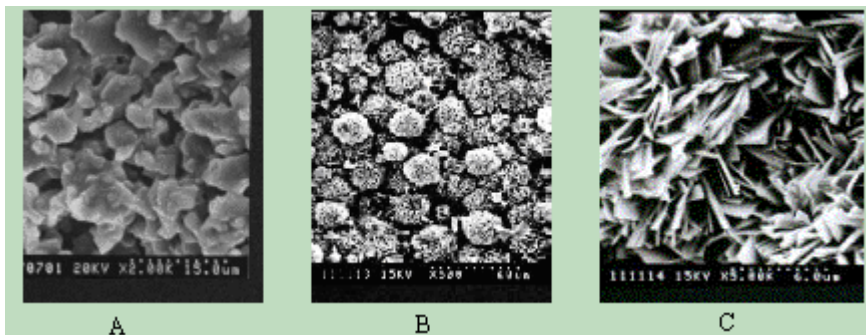


图2 空白堇青石与镁碱沸石原位合成后的电镜照片

A 堇青石表面;

B、C 孔道内表面原位合成的结果 (B 500位; C 5000倍)

2.2 Beta的合成

表2 不同晶化条件对Beta分子筛原位合成结果的影响

样品编号	合成条件*		合成后样品的XRD结果	
	硅铝比	晶化时间(小时)	体系中的Beta分子筛	堇青石表面的Beta分子筛
B01	35	65	结晶度较高, 晶相单一	检测不到
B02	35	120	结晶度高, 晶相单一	检测不到
B03**	35	120**	结晶度高, 有杂峰	特征峰较弱, 有杂峰
B04§	35	90	结晶度高, 晶相单一	结晶度高, 晶相单一
B05§	120	70	结晶度高, 晶相单一	结晶度高, 晶相单一

*投料比: $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}:\text{TEA}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}=35:1:2:3.5:700$; **B01样品的重复合成, 累积合成时间120h
 § 合成前, 载体在40%的四乙基氢氧化氨溶液中浸泡6h。

表二给出了不同Beta分子筛的合成条件及其结果。发现晶化时间在65~120h之间, 体系中Beta分子筛粉末的结晶度非常好, 而载体上几乎检测不到Beta分子筛晶相, 或只有少量的附着物, 极容易被超声波洗掉。说明同样的水热方法, Beta分子筛更趋于在体系中生成粉末, 而不是长在堇青石的表面。对载体用四乙基氢氧化氨模板剂预先浸泡, 则发现Beta分子筛成功地合成在了载体的表面(见图3)。从图4的电镜照片可以看到, Beta分子筛的晶粒非常细小, 密密地覆盖在载体的表面。在实验中还发现, 低硅铝比的B04样品, 生成的分子筛层厚薄不均, 用肉眼可以看到部分分子筛还堵塞了堇青石的蜂窝孔道。而高硅铝比的B05样品, 合成的分子筛层厚度均匀, 而且没有孔道现象。这主要因为随着硅铝比的提高, 体系的流动性更好, 在静态合成的过程中, 硅铝胶在堇青石的蜂窝孔道内部扩散更均匀, 使得生成的晶粒分布也更加均匀, 避免了孔道堵塞。

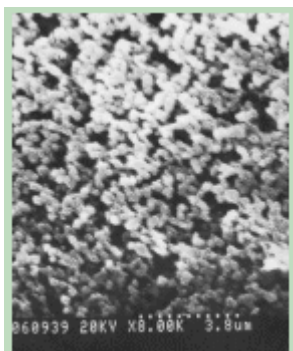


图4 BETA分子筛的原位合成(孔道内表面)电镜照片(8000倍)

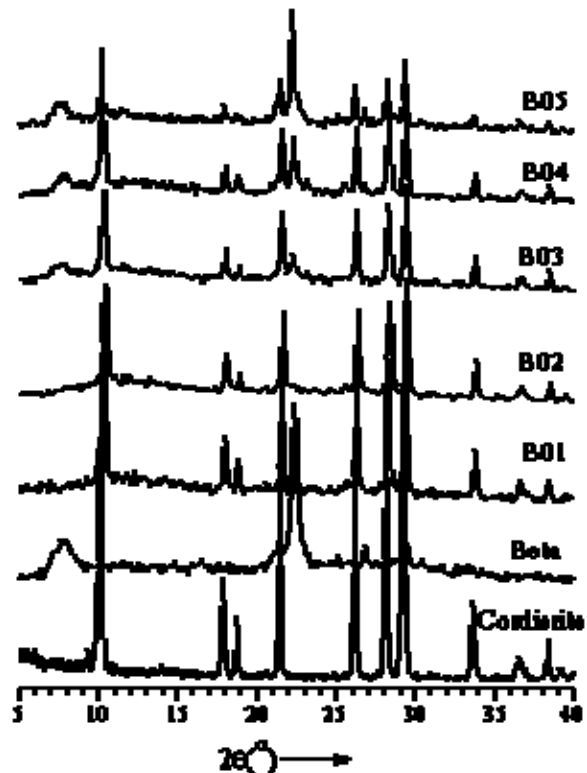


图3 原位合成Beta分子筛后样品的XRD谱图

3 参考文献

- [1] W.O.Haag, John G. Tsikoyiannis, USP 5,019,263, date of application: June 5, 1990.
- [2] W.O.Haag, John G. Tsikoyiannis, USP 5,069,794, date of application: March 25, 1991.
- [3] W.O.Haag, John G. Tsikoyiannis, USP 5,110,478, date of application: March 25, 1991.
- [4] Masakazu Iwamoto, Hidenori Yahiro, Catal. Today, 1994, 22: 5-18.
- [5] Gabriele Centi, Siglinda Perathoner, Appl. Catal. (A), 1995, 132: 179-259.
- [6] Yuejin Li and John N. Armor, Appl. Catal. (B), 1993, 3: L1-L11.
- [7] N.J. Guan, X.L. Shan, X. Zeng, et. al., 9th National Catalysis Conference, Beijing, 1998, 336-337.
- [8] N.J. Guan, X.L. Shan, K. Zhang, et. al., Proceeding of the 12th International Zeolite Conference, Materials Research Society (Edited by M.M.J.Treacy, et. al.), Warrendale, PA, 1999, Vol.3, 2803-2806.

单学蕾 女, 28岁, 物理化学专业, 博士。 **通讯联系人
 国家教育部重点科技项目(教技司(97)129号), 天津市自然科学基金项目(983606611), 天津科委国际合作项目资助课题。 1999-06-29收稿, 1999-10-20修回