

## 高负载量丝光沸石/堇青石整体式催化剂的原位合成和表征

薛 斌 李兰冬 章福祥\* 关乃佳

(南开大学化学学院新催化材料科学研究所,天津 300071)

**摘要:** 采用原位合成法制备了高负载量的丝光沸石/堇青石整体式催化剂,考察了晶种添加、晶化方式(静/动态)和投料硅铝比等因素的影响,通过称重计算了丝光沸石负载量,并结合 XRD,SEM 等表征手段对其结晶状况和形貌进行了分析。结果表明,原位合成可有效制备高负载量(最高可达 47.4%)的丝光沸石/堇青石整体式催化剂。晶种添加有利于提高丝光沸石负载量。静态晶化负载量一般高于动态晶化,但动态晶化方式则有利于更高水硅比条件下丝光沸石的生成。投料硅铝比和晶化方式的协同作用,共同影响分子筛负载量和形貌。

**关键词:** 丝光沸石; 堇青石; 原位合成; 负载量; 形貌

中图分类号: O643.36 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2006)12-2197-05

### *In Situ* Synthesis and Characterization of High-loading Mordenite/Cordierite Monolith

XUE Bin LI Lan-Dong ZHANG Fu-Xiang\* GUAN Nai-Jia

(Institute of New Catalytic Materials Science, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

**Abstract:** High-loading mordenite/cordierite monoliths were synthesized via an *in situ* hydrothermal route. Effects such as seed addition, crystallization modes (static or dynamic), batch SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratios on the synthesized products were investigated. The catalyst loading was calculated with methods of weighing, crystallinity and morphology were characterized by XRD and SEM. Results indicate that high-loading mordenite/cordierite monoliths (up to 47.4%) can be obtained. The addition of seeds increases the loading of mordenite. Generally, the loading in case of static crystallization is higher than that of dynamic mode, which, however, is advantageous to the crystallization of mordenite in the system with high H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> ratio. Meanwhile, the synergetic effect of batch SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratios and crystallization modes have great influence on the loading and surface morphology of products.

**Key words:** mordenite; cordierite; *in situ* synthesis; loading; morphology

丝光沸石是一种重要的分子筛材料,具有良好的热稳定性、水热稳定性和耐酸性,在传统石油和精细化工领域如催化裂化、催化重整、脱蜡、异构化、烷基化,以及其它环保催化和各种吸附分离过程中都有着重要应用<sup>[1]</sup>。然而,在一些实际工业应用中如汽车尾气净化处理,分散型的丝光沸石粉末并不能满足工业化要求,这也是分子筛类催化剂所共同面临的一个问题。通常需要将分子筛负载到具有

一定形状的载体表面(堇青石、不锈钢和铝合金等)制备成整体式催化剂。在诸多载体中,堇青石由于具有孔隙率高、易于加工成形、机械强度高、热膨胀性质与分子筛相近等优点被广泛用于整体式催化剂的载体<sup>[2]</sup>。

在分子筛/堇青石整体式催化剂的制备中,原位水热合成是一种非常有效的方法,其优点是分子筛与堇青石之间具有较强的结合力,整体式催化剂稳

收稿日期:2006-08-03。收修改稿日期:2006-09-11。

国家自然科学基金(No.20233030,20603019,20573059)、973 项目(No.2003CB615801)和天津大学南开大学共建项目资助。

\*通讯联系人。E-mail: zhangfx@nankai.edu.cn

第一作者:薛 斌,男,26 岁,硕士研究生;研究方向:环境催化。

定性好。许多报道表明,ZSM-5<sup>[3,4]</sup>, 镁碱沸石<sup>[5]</sup>,  $\beta$ 分子筛<sup>[6]</sup>, 丝光沸石<sup>[7]</sup>均能在堇青石表面较好地原位负载, 并对合成过程有不同程度的讨论, 但这些报道均存在分子筛负载量低、制备过程相对复杂、需要加入有机模板剂和合成机理涉及较少等问题。因此原位合成分子筛/堇青石整体式催化剂仍需深入研究。

我们的前期研究结果也发现<sup>[8]</sup>: 不使用有机模板剂, A 型、Y 型、丝光沸石和 ZSM-5 等分子筛均能有效原位水热合成到堇青石表面, 合成过程简便, 并发现丝光沸石与堇青石有较好的相容性。基于此, 本文更加详细地考察了丝光沸石/堇青石整体式催化剂原位合成过程中晶种添加、晶化方式和投料硅铝比等因素对丝光沸石负载量、形貌等的影响, 加深了对此合成过程的认识, 并且丝光沸石负载量最高达到了 47.4%。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

丝光沸石/堇青石整体式催化剂采用水热法原位合成。以硅溶胶为硅源, 以铝片为铝源。合成体系 1 ( $H_2O/SiO_2=26$ ) 为:  $Na_2O:Al_2O_3:SiO_2:H_2O=6:n:30:780$  ( $n=1, 1.5, 3$ )。合成体系 2 ( $H_2O/SiO_2=80$ ) 为:  $Na_2O:Al_2O_3:SiO_2:H_2O=15.2:1:40:3\ 200$ 。(以上均为物质的量之比)。晶种添加采取直接把丝光沸石粉末投入合成原液中的方式。其它合成步骤详见我们的前期工作<sup>[8]</sup>。

堇青石载体规格为 24 mm × 50 mm, 60 cells · cm<sup>2</sup>, 方孔, 壁厚约为 0.3 mm。

通过称重计算丝光沸石负载量。计算公式如下:

$$\text{丝光沸石负载量} = \frac{\text{合成后堇青石质量} - \text{合成前堇青石质量}}{\text{合成前堇青石质量}} \times 100\%$$

本文中丝光沸石/堇青石整体式催化剂标记原则如下: 合成体系 1 ( $H_2O/SiO_2=26$ ) 催化剂记为 MOR/Cor-26-N-S(或 D)(投料硅铝比 N=30, 20, 10)。合成体系 2 ( $H_2O/SiO_2=80$ ) 催化剂记为 MOR/Cor-80-40-S(或 D)(投料硅铝比 40)。其中 S 表示静态(static), D 表示动态(dynamic)。

### 1.2 催化剂表征

将丝光沸石/堇青石整体式催化剂切割为 10 mm × 10 mm × 2 mm 的薄片进行表征, 物相分析在 Rigaku D/max-2500 型 X 射线衍射仪上进行, 辐射源为 Cu K $\alpha$  ( $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$ ), 石墨单色器, 电压 40

mV, 电流 100 mA。催化剂表面事先经过喷金处理, 之后选择不同的区域在 Shimadzu SS-550 型扫描电子显微镜上观察形貌并成像。

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶种添加对丝光沸石/堇青石整体式催化剂负载量的影响

丝光沸石合成过程中, 反应原液添加丝光沸石晶种, 可以加快丝光沸石的晶化速率。原位合成中, 晶种添加对提高丝光沸石负载量也是有帮助的。表 1 是合成体系 1 ( $n=1$ ) 静态合成时, 不同晶种量对丝光沸石负载量的影响情况。

表 1 晶种对丝光沸石负载量的影响

Table 1 Effects of crystal seeds on loading of mordenite on cordierite

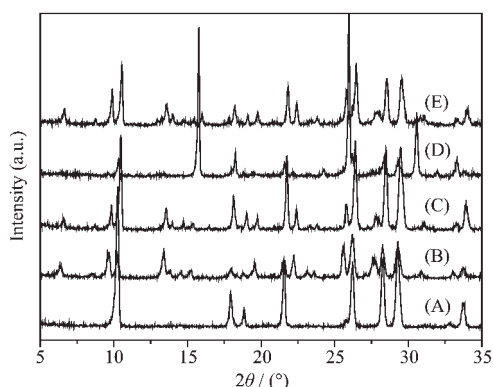
Monolith	Seed added / (g / 25 mL gel)	Mordenite loading / %
—	—	10.2
Mordenite / cordierite	0.1	23.0
Mordenite / cordierite	0.2	45.8
Mordenite / cordierite	0.3	27.3

表 1 结果表明, 添加晶种能明显提高丝光沸石负载量, 但随着添加量增大, 丝光沸石负载量呈先增加后减少的变化。这可能是由于过高的晶种添加量, 使丝光沸石晶化速率过快, 抑制了晶核与堇青石的相互作用, 不利于丝光沸石在堇青石表面的生长。值得一提的是, 为了提高负载量, 文献<sup>[7]</sup>采用了在堇青石表面涂敷晶种的方法, 而本工作直接将丝光沸石粉末作为晶种投入到反应原液中, 操作过程大大简化, 并达到了与其相同的效果。

### 2.2 晶化方式(静态/动态)对丝光沸石/堇青石整体式催化剂原位合成的影响

图 1 是按照合成体系 1 和合成体系 2 制备的不同晶化方式下丝光沸石/堇青石整体式催化剂的 XRD 图。

对于合成体系 1 ( $H_2O/SiO_2=26$ ), MOR/Cor-26-30-S 中丝光沸石衍射峰和堇青石衍射峰强度相当, 负载量为 45.8%, 而 MOR/Cor-26-30-D 中丝光沸石衍射峰明显弱于堇青石衍射峰, 负载量为 14.0%, 这说明静态合成不仅有利于丝光沸石晶相在堇青石表面成核和附着生长, 提高丝光沸石的负载量, 而且能促进丝光沸石的晶化, 提高分子筛的相对结晶度。



(A) blank cordierite, (B) MOR/Cor-26-30-S,  
(C) MOR/Cor-26-30-D, (D) MOR/Cor-80-40-S,  
(E) MOR/Cor-80-40-D

图 1 不同晶化方式合成的丝光沸石/堇青石整体式催化 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of mordenite/cordierite monolithic catalysts by different crystallization mode

对于合成体系  $2(\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=40)$ , 静态合成导致杂晶方沸石(ANA)生成, 得不到丝光沸石晶相; 而动态合成则能成功制备出丝光沸石晶相, 负载量为 9.8%。由此可见, 动态晶化对于高水硅比合成条件下丝光沸石在堇青石上的原位合成起到关键的作用。高水硅比的使用大大减少了硅源、铝源和碱源的投料量, 合成路线具有经济、绿色等优点。

分子筛合成时采用动态方式, 往往可以加快晶化速率, 减小晶粒尺寸。在  $\beta$  负载堇青石原位合成中采用动态晶化技术已有报道<sup>[6]</sup>, 而对于丝光沸石/堇青石整体式催化剂原位合成并没有这方面的报道。

### 2.3 投料硅铝比对丝光沸石/堇青石整体式催化剂原位合成的影响

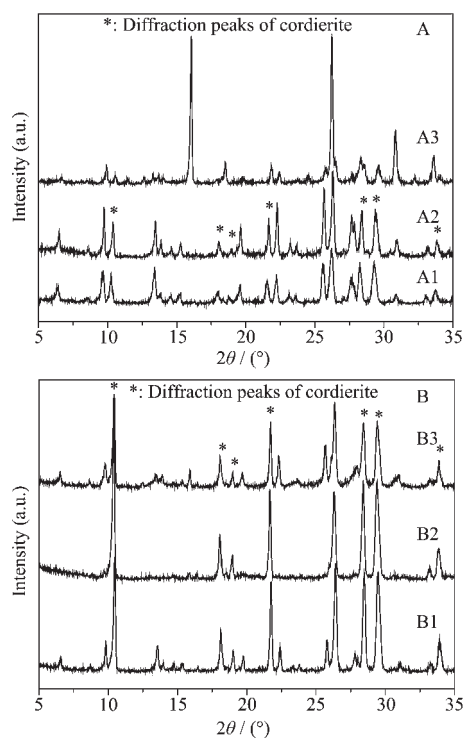
以合成体系 **1** 为例, 本文考察了不同投料硅铝比下丝光沸石/堇青石整体式催化剂的合成。图 2 和表 2 分别为不同投料硅铝比合成的丝光沸石/堇青石整体式催化剂的 XRD 图和分子筛负载量数据。

图表结果表明, 静态晶化时, 投料硅铝比的变化对丝光沸石的负载影响不大, 但对分子筛的晶相和结晶度影响明显。随着投料硅铝比降低, 丝光沸石负载量略有增加(最高为 47.4%), 但投料硅铝比过低(10) 则导致方沸石(ANA)生成而不是丝光沸石。投料硅铝比适当降低有利于提高丝光沸石的相对结晶度, 如 MOR/Cor-26-20-S 中丝光沸石衍射峰结晶度大于 MOR/Cor-26-30-S。这可能是因为 Al 物种的适当增加会加快丝光沸石的成核和晶化, 从而

表 2 不同投料硅铝比的丝光沸石/堇青石整体式催化剂丝光沸石负载量

Table 2 MOR loading of MOR/Cordierite monolithic catalysts on different batches of  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Catalysts	Crystallization mode	Mordenite loading / %
MOR/Cor-26-30-S	Static	45.8
MOR/Cor-26-20-S	Static	47.4
MOR/Cor-26-10-S	Static	ANA
MOR/Cor-26-30-D	Dynamic	14.0
MOR/Cor-26-20-D	Dynamic	—
MOR/Cor-26-10-D	Dynamic	5.9



(A1) MOR/Cor-26-30-S, (A2) MOR/Cor-26-20-S,  
(A3) MOR/Cor-26-10-S,  
(B1) MOR/Cor-26-30-D, (B2) MOR/Cor-26-20-D,  
(B3) MOR/Cor-26-10-D

图 2 不同投料硅铝比的丝光沸石/堇青石整体式催化剂 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of mordenite/cordierite monolithic catalysts on different batch  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

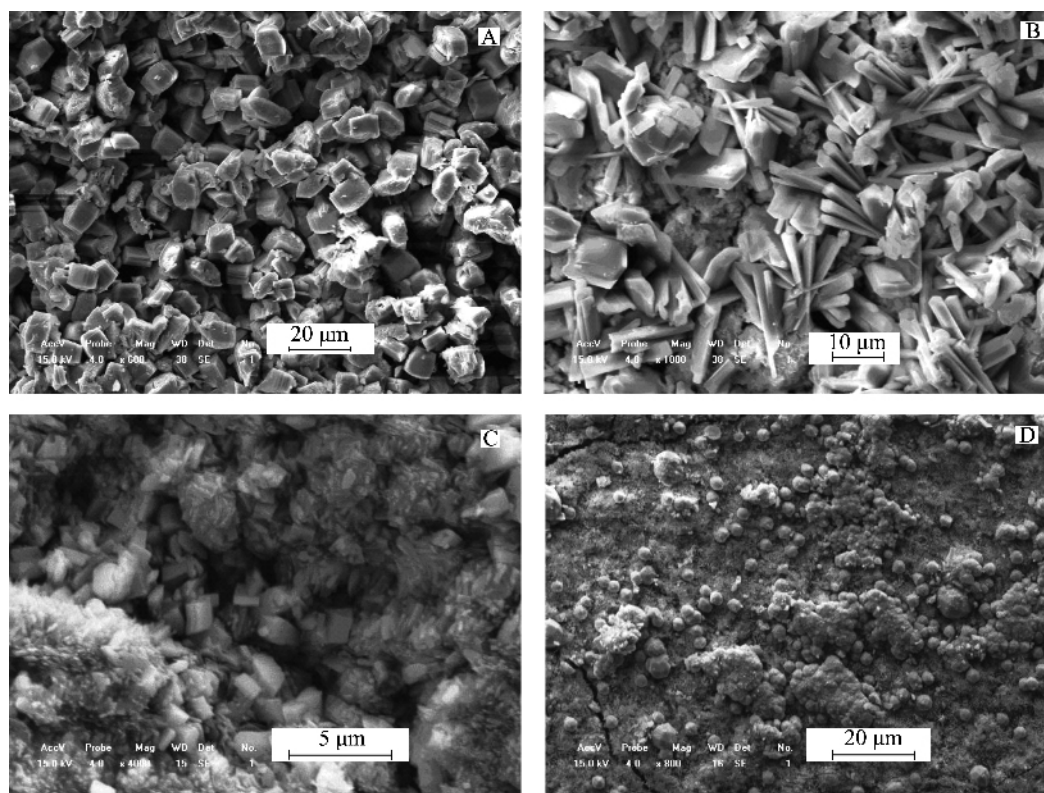
提高了丝光沸石在堇青石表面负载量和结晶度, 但 Al 物种过多(投料硅铝比为 10) 则可能超出了丝光沸石的结晶相区范围, 发生转晶, 生成了方沸石晶相。

与静态晶化方式不同的是, 动态晶化过程中投料硅铝比对丝光沸石的成核、负载影响明显。当投



料硅铝比降为 20 时,产物方沸石(ANA)主要以游离粉末形式存在,在粉末和堇青石表面均没有观察到丝光沸石的生成;但随着投料硅铝比进一步降至 10 则又观察到少量丝光沸石在堇青石表面的负载,其衍射峰强度大大低于堇青石,同时存在方沸石(ANA)晶相杂峰( $2\theta=15.8^\circ$ ),负载量相对较低。这说明动态晶化方式下,投料硅铝比对丝光沸石在堇青石表面的成核和晶化等影响相对静态晶化更加复杂。其原因可能为:动态晶化一定程度上抑制了晶核在堇青石表面的附着和生长;另一方面影响沉积在堇青石表面晶核周围的局部硅、铝浓度,从而导致分子筛晶相结构变化。由于其作用机制较复杂,具体原因需要深入分析。

图 3 是采用不同晶化方式合成的不同投料硅铝比丝光沸石/堇青石整体式催化剂的 SEM 图像。从图中可以看出,晶化方式和投料硅铝比对催化剂形貌有着重要的影响。静态合成的催化剂,分子筛分布比较广泛、致密,晶粒尺寸较大,动态合成的催化剂由于负载量较低,分子筛分布比较稀疏,晶粒尺寸较小。静态晶化时,高投料硅铝比(30)催化剂丝光沸石层呈现纺锤状,低投料硅铝比(20)催化剂丝光沸石层呈现针状。动态晶化时,高投料硅铝比(30)催化剂丝光沸石层呈现立方状,同时有细碎颗粒存在,低投料硅铝比(10)催化剂丝光沸石层为球形粒子。不同的催化剂形貌可能对催化反应性能有着不同的影响,这一点还有待于进一步研究。



(A) MOR/Cor-26-30-S, (B) MOR/Cor-26-20-S, (C) MOR/Cor-26-30-D, (D) MOR/Cor-26-10-D

图 3 丝光沸石/堇青石整体式催化剂 SEM 图像

Fig.3 SEM images of mordenite/Cordierite monolithic catalysts

### 3 结论

成功地实现了丝光沸石/堇青石整体式催化剂的原位合成,发现晶种添加可明显提高丝光沸石负载量。动态晶化有利于高水硅比条件下细小丝光沸石的合成,静态晶化则有利于提高分子筛的负载量。丝光沸石在堇青石上的结晶状况及其形貌与晶

化方式、投料硅铝比等因素息息相关。本工作取得的最佳丝光沸石负载量可达 47.4%,其合成条件为水硅比 26,投料硅铝比 20,晶种量 0.2 g/25 mL 原液,静态晶化。这种高含量丝光沸石的负载以及丝光沸石形貌、尺寸等因素的差异对催化剂性能有着重要影响。

## 参考文献:

- [1] QI Xiao-Lan(祁晓岚), LIU Xi-Yao(刘希尧). *Fenzi Cuihua(J. Mol. Catal. (Chin.))*, **2002**,**16**(4):312~319
- [2] WANG Ya-Jun(王亚军), ZENG Qing-Xuan(曾庆轩), FENG Chang-Gen(冯长根). *Gongye Cuihua(Indus. Catal. (Chin.))*, **1999**,**(6)**:3~7
- [3] Shan X L, Guan N J, Zeng X, et al. *Chin. Chem. Lett.*, **1999**, **10**:885~888
- [4] WANG Ai-Qin(王爱琴), LIANG Dong-Bai(梁东白), XU Chang-Hai(徐长海), et al. *Cuihua Xuebao(Chin. J. Catal.)*, **2000**,**21**(1):19~22
- [5] SHAN Xue-Lei(单学蕾), GUAN Xu-Dong(关旭东), GUAN Nai-Jia(关乃佳), et al. **URL**: <http://www.hxtb.org/col/2000/c00022.htm>
- [6] Bueno-López A, Lozano-Castelló D, Such-Basúñoches I, et al. *Appl. Catal. B*, **2005**,**58**(1~2):1~7
- [7] Ulla M A, Miro E, Mallada R, et al. *Chem. Commun.*, **2004**, **4**(5):528~529
- [8] Li L D, Xue B, Chen J X, et al. *Appl. Catal. A*, **2005**,**292**:312~321