

Ce-EU-1 分子筛的合成和表征^①

杨冬花 周志宽 赵君芙^a 葛超 窦涛^{②b,c}

(太原理工大学化学化工学院 太原市迎泽西大街 79 号 030024)

^a(太原理工大学材料科学与工程学院 太原市 030024)

^b(太原理工大学精细化工研究所 太原市迎泽西大街 79 号 030024)

^c(中国石油天然气集团公司催化重点实验室 北京市 102249)

摘要 采用水热法,以溴化六甲双铵(HMBr₂)为模板剂,硅溶胶、偏铝酸钠为硅铝源,以六水硝酸铈为铈源合成了稀土 Ce-EU-1 分子筛,并通过 XRD、FTIR、紫外-可见漫反射光谱、热重分析(TG-DTG)和氮气吸附-脱附等测试手段对合成样品的孔道结构、物化性能及 Ce 的存在状态进行了表征。XRD 结果表明,合成样品不仅具有很高的纯度和结晶度,为典型的立方有序排列的 EU-1 结构,而且部分 Ce 已取代 Si 或 Al 进入微孔分子筛的骨架。样品的 FTIR 图谱在 980cm⁻¹附近有明显的 Si—O—Ce 特征吸收峰,证明 Ce 存在于分子筛的骨架中。紫外-可见漫反射图谱显示,在 253nm 附近出现 O—Ce 之间的电子跃迁特征峰,进一步证明了 Ce 进入了分子筛骨架。氮气吸附-脱附结果表明了 Ce 的掺入对分子筛的物化性能和孔道结构产生了影响。同时考察了镧系其他金属离子(Ln: La、Nd、Sm 和 Gd)对 EU-1 分子筛的影响,发现随着镧系离子半径的减小,Ln-EU-1 分子筛的相对结晶度逐渐降低,晶胞体积减小。

关键词 Ce-EU-1 分子筛; 稀土; 水热法; 表征

中图分类号: O657.61

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2011)01-0364-05

1 引言

EU-1 分子筛对于二甲苯异构化反应具有特殊的分子择形功能,在二甲苯异构化反应中具有非常高的活性和选择性^[1-5]。我国稀土资源极其丰富,产量居于世界首位,稀土金属对烃类分子的裂解、异构化、芳烃烷基化的催化反应等有高的催化和反应活性^[6,7]。考虑到稀土金属和 EU-1 分子筛两者对异构化反应都具有催化活性,如果将稀土金属掺杂进入 EU-1 分子筛,在二甲苯异构化反应中两者就可起到协同催化效应。迄今为止,有关这方面的文献报道较少。

本文以溴化六甲双铵(HMBr₂)为模板剂,硅溶胶、偏铝酸钠等为硅铝源,分别以氧化镧、硝酸铈、氧化钕、氧化钐和氧化钇为稀土原料合成了掺杂稀土 EU-1 分子筛,并对合成 Ce-EU-1 分子筛进行了一系列分析表征。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

XRD-6000 型 X 射线衍射仪(日本 Shimadzu 公司); FTIR-8400 型红外光谱仪(日本 Shimadzu 公司); 300Scan 紫外-可见光谱仪(美国 Varian 公司); JS94H 电泳仪(上海中晨数字设备技术有限

① 国家重点基础发展计划(973 计划, 2004CB217806); 国家自然科学基金资助项目(20973123)

② 联系人, E-mail: dtao1@163.com

作者简介: 杨冬花(1963—),女,山西省长治市人,副教授,在读博士,主要从事分子筛材料研究工作。

收稿日期: 2010-08-27; 接受日期: 2010-09-17

公司); ASAP2020 型自动吸附仪(美国 Micromeritics 公司); STA409C 热分析仪(德国 Netzch 公司)。

偏铝酸钠、氢氧化钠(AR, 天津科密欧化学试剂开发中心); 氧化镧、六水硝酸铈、氧化钆、氧化钪、氧化钇(AR, 上海跃龙有色金属有限公司); 硅酸钠(CP, 天津试剂三厂); 模板剂溴化六甲双铵(HMBr₂), 实验室自制。实验用水为去离子水。

2.2 样品的合成

按 $n(\text{HMBr}_2) : n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{Ln}_2\text{O}_3) : n(\text{H}_2\text{O}) = (6-10) : (8-12) : (1-10) : (600-1000) : (0-0.6) : (600-1000)$, 将一定质量的氢氧化钠溶解于一定量的水中, 然后加入适量的偏铝酸钠和溴化六甲双铵, 搅拌使其溶解, 待溶解均匀后加入硅酸钠, 充分搅拌使上述反应液混合均匀, 然后将混合溶胶转移至不锈钢反应釜中, 放入烘箱, 于 420—450K 静止晶化 2—3d 后取出, 淬冷至室温, 用水洗至中性, 抽滤后于 350K 干燥后得到白色粉末, 即为 EU-1 分子筛样品。

按 $n(\text{SiO}_2) / n(\text{Ln}_2\text{O}_3)$ (Ln: La、Ce、Nd、Sm 和 Gd) = 100 比例称取, 计算得到的一定质量的稀土固体氧化物, 采取硝酸溶解制成硝酸盐加入配制的 EU-1 样品混合溶胶, 充分搅拌后, 按照上述合成条件即可制备掺杂稀土的 EU-1 分子筛样品。

3 结果与讨论

3.1 掺杂 Ce-EU-1 分子筛的表征

图 1 为合成的 EU-1 和 Ce-EU-1 分子筛样品的 XRD 图谱。两者的 XRD 图谱在 $5^\circ < 2\theta < 35^\circ$ 的范围内都有 10 个特征吸收峰, 由于这些衍射峰的位置和强度与文献^[8,9]报道的 EU-1 分子筛的衍射图谱基本吻合, 初步表明在实验中 Ce 掺入体系后仍能合成 EU-1 分子筛, 且没有任何杂晶。通过对比发现: 本实验条件下合成的 Ce-EU-1 分子筛的 XRD 图谱衍射峰强度较含铝 EU-1 分子筛样品略有下降, Ce-EU-1 样品的 2θ 值略微向低角度方向移动, 这表明分子筛骨架结构中的部分 Si 或 Al 已被原子半径较大的 Ce 所取代。

图 2 为合成的 EU-1 和 Ce-EU-1 分子筛样品的 FTIR 谱图, 通过对比发现两者的吸收峰位置基本一致, 再将图中红外光谱的各个吸收峰与文献[8]报道的结果相对照, 发现它们的吸收峰位置基本一致, 证明了所合成的样品为 EU-1 分子筛。由图 2 可以看出, 与普通 EU-1 分子筛的红外图谱相比, Ce-EU-1 分子筛在 980cm^{-1} 处出现了一个新的尖而弱的 Si—O—Ce 的吸收峰, 此结果与 Bejoy T 等^[10]报道的稀土进入骨架后在 970cm^{-1} 出现 Si—O—Ce 吸收峰的吸收谱带的结果相一致, 再一次证明了 Ce 已进入 EU-1 分子筛的骨架结构中。

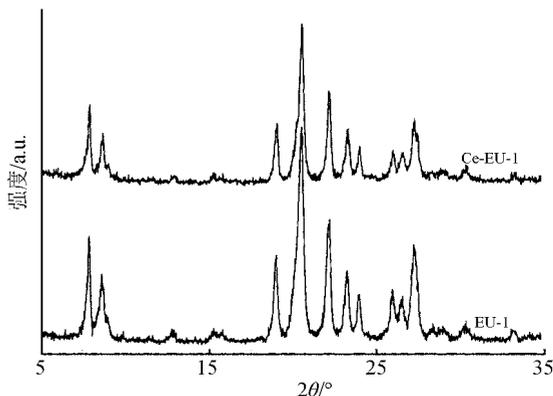


图 1 EU-1 和 Ce-EU-1 分子筛的 XRD 图谱

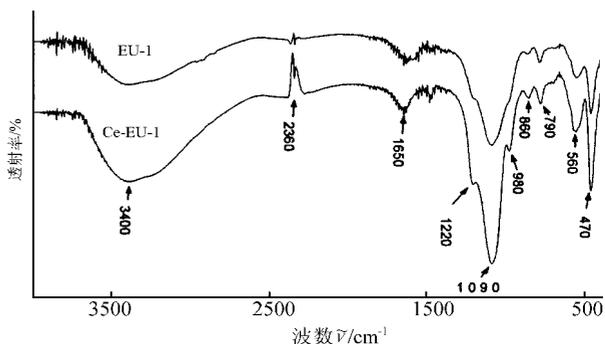


图 2 EU-1 与 Ce-EU-1 分子筛的红外光谱

图 3 为合成的 EU-1 和 Ce-EU-1 分子筛的紫外-可见漫反射光谱。由图可知, 相比于 EU-1 分

子筛, Ce-EU-1 分子筛的 UV-Vis 漫反射(DR) 图谱中出现了波长为 253nm 附近的新特征吸收峰, 这是 Ce-EU-1 分子筛骨架 O 原子的成键 2p 电子向骨架四配位的 Ce 原子的空 d 轨道的 $p-d^{[10,11]}$ 跃迁; 而在 300—480nm 没有出现明显的特征吸收峰, 这表明分子筛骨架外不存在 Ce 的氧化物; 在 600—650nm 范围出现的较弱吸收峰是源于四面体位置上 Ce 的 $f-f^{[11,12]}$ 跃迁。上述现象进一步证实 Ce 进入了分子筛 EU-1 的骨架结构中。

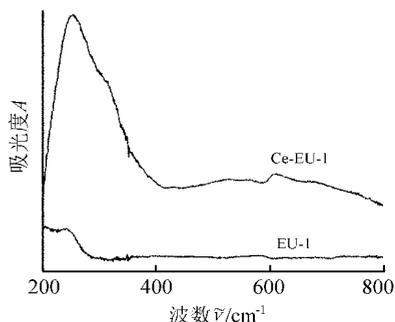


图 3 EU-1 和 Ce-EU-1 分子筛的紫外-可见漫反射光谱

图 4 分别为经过焙烧的 EU-1 和 Ce-EU-1 分子筛样品的 N_2 吸附-脱附曲线。由图可知, EU-1 和 Ce-EU-1 分子筛的吸附-脱附曲线同属于 Langmuir I 型, 在相对压力 $P/P_0 > 0.9$ 时, 吸附曲线明显上翘, 这是纳米微晶堆积产生规则的二次孔道的特征, 二者的孔径分布图表明它们都具有一定的介孔结构。EU-1 分子筛的吸附和脱附曲线吻合得很好, 而 Ce-EU-1 分子筛的脱附曲线在 $P/P_0 = 0.5$ 处迅速下降出现明显的滞后环, 说明该样品具有一定的孔径分布均一的介孔。

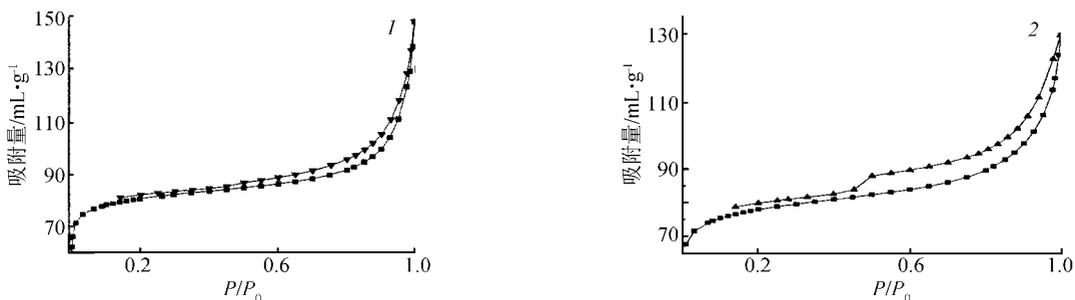


图 4 分子筛的 N_2 吸附-脱附曲线和孔径分布曲线

1—EU-1; 2—Ce-EU-1。

由于 Ce 掺杂, EU-1 分子筛的表面积 (B. E. T) 从 $272\text{m}^2/\text{g}$ 增加到 $294\text{m}^2/\text{g}$, 孔体积从 $0.11\text{cm}^3/\text{g}$ 增加到 $0.12\text{cm}^3/\text{g}$, 孔径宽从 0.603nm 下降到 0.595nm 。由于 Ce—O 键长 (0.257nm) 大于 Al—O 键长 (0.175nm), 当 Ce 原子取代骨架中的 Al 原子后, 从而使孔体积增大, 导致孔道宽度尺寸略减小, 可见 Ce 进入 EU-1 分子筛骨架对其孔结构产生了影响。

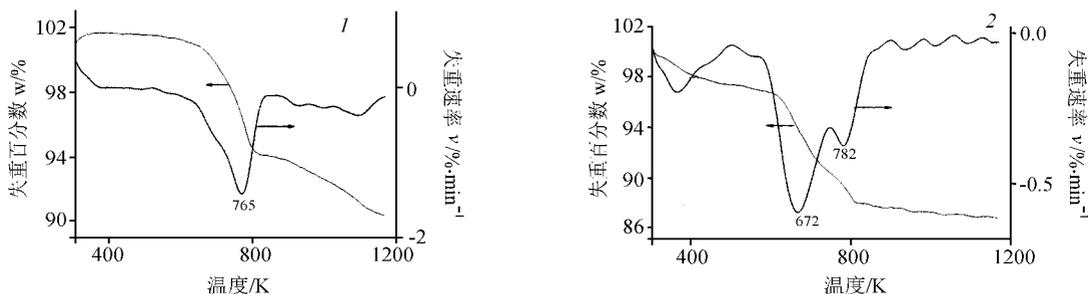


图 5 分子筛的 TG-DTG 曲线

1—EU-1; 2—Ce-EU-1。

由图 5 可见, 2 种分子筛的失重区间位于 $373\text{—}575\text{K}$ 之间, 归属为物理吸附水的脱附。在 $600\text{—}1100\text{K}$ 之间的失重峰归属于分子筛骨架中原子与模板剂 (HMBr₂) 作用并导致的模板剂的脱

除和分解。EU-1 的在 765K 模板剂脱出, Ce-EU-1 分子筛模板剂脱出分两步, 可以解释为: Ce-EU-1 分子筛 672K 是孔道中模板剂脱出, 随着温度升高到 782K, 孔道侧袋的模板剂才发生热分解而脱除, 进而间接证明了 Ce 原子已经进入了分子筛骨架。

3.2 掺杂镧系元素 Ln-EU-1 分子筛

图 6 为在相同的 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Ln}_2\text{O}_3)$ 、 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 、晶化温度、晶化时间、反应物添加顺序下, 合成的 Ln-EU-1 分子筛的 XRD 图。由图可知, 成功地合成了结晶度较高的 Ln-EU-1 分子筛。由于镧系收缩, 掺杂原子半径逐渐减小, 样品的(240)晶面对应的衍射角 2θ 值略微向低角度方向移动, 样品的相对结晶度呈下降趋势。

由表 1 可以看出, 随着稀土离子半径的减小, 样品的相对结晶度由 La-EU-1 的 100% 减少至 Sm-EU-1 的 50.8%, 降低幅度接近 50%。由胶体电泳测得结果可知, 硅胶表面带负电, 引入稀土离子后, 中和了胶体表面电荷, 溶液 Zeta (电动电势) 电位上升。当稀土金属离子带相同电荷时, 随着半径的减小, 对反应液溶胶稳定性的破坏作用也越大, 溶胶体系的胶体离子与模板剂的导向作用减弱, 使晶体生长缓慢, 导致合成样品的结晶度降低。由表 1 看出, 随着镧系收缩, 通过 XRD 数据计算, 晶胞参数总体呈减小趋势, 这一结果也暗示着杂原子已经进入到分子筛的骨架结构中。此结果与胡冰^[13]等报道的由于镧系

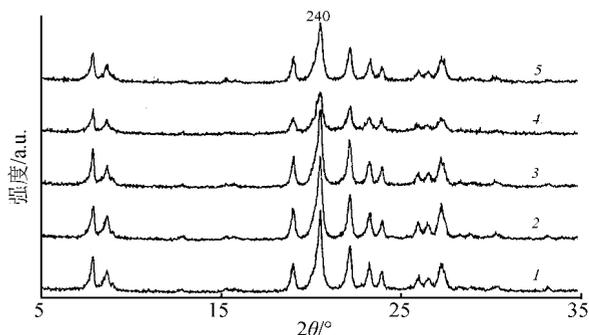


图 6 掺杂镧系稀土元素分子筛的 XRD 图

1—La-EU-1; 2—Ce-EU-1;
3—Nd-EU-1; 4—Sm-EU-1;
5—Gd-EU-1。

收缩, 掺杂后分子筛骨架中的孔道尺寸不断地缩小结果相一致。但 Ln-EU-1 分子筛中晶胞参数减小的幅度很弱, 从 La-EU-1 到 Gd-EU-1 晶胞体积只减小了 1.40%。这是由于稀土取代了 EU-1 分子筛中的部分硅或铝, 而稀土离子半径相差不大, 晶胞体积变化不大。稀土原子的半径、电荷、配位环境与分子筛中原有的硅铝相比有很大的差异, 故掺杂稀土原子进入 EU-1 分子筛中存在的配位形式和稀土 EU-1 分子筛的催化性能有待于进一步的深入研究。

表 1 镧系稀土元素分子筛的数据

分子筛	Ln^{3+} 半径 (nm)	相对结晶度 (%)	体积 (nm^3)
La-EU-1	0.1061	100.0	6.3726
Ce-EU-1	0.1034	82.7	6.3601
Nd-EU-1	0.0995	67.9	6.3283
Sm-EU-1	0.0964	50.8	6.2950
Gd-EU-1	0.0938	52.7	6.2832

注: Ln 为镧系元素。

4 结论

在给定的实验条件下, 已成功合成了掺杂 Ce 的 EU-1 分子筛, 通过 XRD、FTIR、UV-Vis DR、TG-DTG 及 N_2 的吸附脱附等测试手段对合成样品进行表征, 证实了 Ce 已被成功地引入到分子筛的骨架结构中。同时还合成了镧系掺杂的 Ln-EU-1 分子筛, 随着镧系收缩, 分子筛晶胞体积减小, 结晶度降低。通过掺杂稀土离子, 可以对 EU-1 分子筛的孔道结构、相对结晶度, 晶胞体积进行调节, 达到增强 EU-1 分子筛催化活性目的, 为今后进行相关方面的研究提供研究基础。

参考文献

- [1] Rouleau L, Lacombe S, Alario F *et al.* Process for Preparing a Zeolite with Structure Type EUO Using Structuring Agent Precursors and Its Use As a C8 Isomerisation Catalyst[P]. US: 6337063; 2002-01-08.
- [2] Rouleau L, Lacombe S, Alario F *et al.* Process for Preparing a Zeolite with Structure Type EUO[P]. US: 6342200; 2002-01-29.
- [3] Merlen E, Alario F, Lacombe S *et al.* Catalyst Containing a Zeolite EUO and the Use of the Catalyst in a Process for Isomerizing Aromatic Compounds Containing 8 Carbon Atoms Per Molecule[P]. US: 6057486; 2000-05-02.
- [4] Merlen E, Alario F, Martin O *et al.* EUO Zeolite Comprising Crystals and Aggregates of Crystals with Specific Granulometries and Its Use as a Catalyst in the Isomerisation of C8 Aromatic Compounds[P]. US: 6514479; 2003-02-04.
- [5] Milini R, Frigerio F, Bellussi G *et al.* A Priori Selection of Shape-Selective Zeolite Catalysts for the Synthesis of 2,6-Dimethylnaphthalene[J]. *Journal of Catalysis*, 2003, **217**(2): 298—309.
- [6] Wang X N, Zhen Z, Xu C M *et al.* Effects of Light Rare Earth on Acidity and Catalytic Performance of HZSM-5 Zeolite for Catalytic Cracking of Butane to Light Olefins[J]. *Journal of Rare Earths*, 2007, **25**(3): 321—328.
- [7] Zhao Z K, Qiao W H, Wang G *et al.* Alkylation of α -Methylnaphthalene with Long-Chain Olefins Catalyzed by Rare Earth Lanthanum Modified HY Zeolite[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, **250**(1—2): 50—56.
- [8] Dodwell G W, Denkwicz R P, Sand L B. Crystallization of EU-1 and EU-2 in Alkali and Alkali-Free Systems[J]. *Zeolites*, 1985, **5**: 153—157.
- [9] Arnold A, Hunger M, Weitkamp J. Dry-Gel Synthesis of Zeolites [Al]EU-1 and [Ga]EU-1[J]. *Microporous Mesoporous Materials*, 2004, **67**: 205—213.
- [10] Bejoy T, Sugunan S. Influence of Residual Cations (Na^+ , K^+ and Mg^{2+}) in the Alkylation Activity of Benzene with 1-Octene over Rare Earth Metal Ion Exchanged FAU-Y Zeolite[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004, **72**: 227—238.
- [11] Pepe A, Aparicio M, Cere's S *et al.* Preparation and Characterization of Cerium Doped Silica Sol-Gel Coatings on Glass and Aluminum Substrates[J]. *Non-Crystal. Solids*, 2004, **348**: 162—171.
- [12] Timofeeva M N, Jhung S H, Hwang Y K *et al.* Ce-Silica Mesoporous SBA-15 Type Materials for Oxidative Catalysis: Synthesis, Characterization, and Catalytic Application[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2007, **317**(1): 1—10.
- [13] 胡冰, 施剑林, 陈航榕, 铜系金属掺杂 MCM-41 分子筛的合成与表征[J]. *无机材料学报*, 2004, **19**(2): 329—334.

Synthesis and Characterization of Ce-EU-1 Zeolites

YANG Dong-Hua ZHOU Zhi-Kuan ZHAO Jun-Fu^a GE Chao DOU Tao^{b,c}

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China)

^a(College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China)

^bResearch Institute of Special Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China)

^c(Key Laboratory of Catalysis, China National Petroleum Co., Ltd., Beijing 102249, P. R. China)

Abstract The Ce-EU-1 zeolite was successfully synthesized by hydrothermal method, with HMBBr₂ as template, silica sol as Si source, sodium aluminates as Al source, and cerium (III) nitrate hexahydrate as Ce source. The pore structure, the properties, and the existence state of Ce were characterized by XRD, FTIR, UV-Vis DRS, TG-DTG and N₂ adsorption-desorption. The results of XRD indicated that the sample with high purity and crystallinity, not only possessed the microporous EU-1 structures and ordered cubic arrangements, but also Ce had partially displaced Si or Al and to get into the framework of microporous molecular sieve. The FTIR spectrum had the feature absorption peak for Si—O—Ce at 980cm⁻¹, which confirmed Ce was located in the framework of EU-1 zeolite. The UV-Vis DRS spectrum showed a characteristic peak at about 253nm for the electronic transition between O and Ce, that further verified Ce was incorporated into the framework of EU-1 zeolite. The results of N₂ adsorption-desorption showed that the incorporation of Ce into zeolite EU-1 had an impact on its pore structure. Moreover, effects of other metal ions (Ln: La, Nd, Sm and Gd) on EU-1 zeolite systems were studied. With decreasing the radius of rare earth ions, the relative crystallinity and unit cell volume of EU-1 zeolite samples reduced, respectively.

Key words Ce-EU-1 Zeolite; Rare Earths; Hydrothermal Method; Characterization