硅改性制备疏水性沸石分子筛蜂窝体

王喜芹[1], 李凯[1], 魏冰[2], 栾志强[1*]

(1. 防化研究院, 北京 100191; 2. 中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘要: 通过氢型沸石分子筛粉体与粘结剂、助剂和水混合成面团状后挤压成型, 干燥焙烧, 再通过四氯化硅疏水改性处理, 制备了一种蜂窝状复合沸石分子筛吸附剂. 通过低温 N_2 吸附、XRD、吸苯等手段对所制备的分子筛蜂窝体进行表征和评价. 结果表明所制备的复合沸石分子筛蜂窝体经过硅改性处理后, 硅铝比由 4 提高至 22, 比表面和总孔容略降, $P/P_0 = 0.95$ 时吸苯量比改性前稍高, 达 18.05%. 相对湿度 80% RH 条件下($P/P_0 = 0.95$) 苯的饱和吸附量还能达到 15%, 与改性前相比增加了 1 倍多, 疏水性优良.

关键词: 沸石; 蜂窝体; 吸附剂; 疏水改性; 四氯化硅

中图分类号: X701 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2011)12-3653-04

Preparation of Honeycombed Monolithic Zeolite and Hydrophobic Modification with $SiCl_4$

WANG Xi-qin[1], LI Kai[1], WEI Bing[2], LUAN Zhi-qiang[1]

(1. Research Institute of Chemical Defense, Beijing 100191, China; 2. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining Technology(Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: A kind of hydrophobic zeolitic monolith were prepared by mixing HY/ZSM-5, additives and water, followed by processes of extrusion and drying, and then hydrophobic modification with $SiCl_4$. The structures and properties of the adsorbent were examined by nitrogen adsorption and desorption measurement, XRD, and benzene adsorption experiment. The results show that those adsorbents possess hierarchical pore structures and excellent hydrophobicity.

Key words: zeolite; honeycombed monolith; adsorbent; hydrophobic modification; $SiCl_4$

VOCs (volatile organic compounds) 一般具有毒性, 某些甚至可以致癌, 能引起严重的环境问题. 常规的方法是用活性炭吸附[1,2]. 疏水性分子筛即使在很高的相对湿度下(80% RH) 其吸水量仍旧很低, 对有机物吸附选择性高[3,4], 且该材料不可燃, 可以高温再生, 适用的温度范围比碳材料更宽, 某种程度上更适合做工业吸附剂或催化剂.

分子筛疏水改性的方法很多, 脱铝/脱铝补硅(dealumination / dealumination-silicon-exchange reaction) 的方法应用最广, 包括水热法、无水气相法[5~10]、液相氟硅酸法及配位化学法等. 但是这些粉体改性的方法用在成型体改性上, 疏水效果如何, 以及改性对整体结构影响方面的研究很少.

本实验的目的是采用挤压成型法制备一种分子筛蜂窝, 通过无水气相法疏水改性, 使其适用于高湿度条件下工业有机废气治理.

1 材料与方法

1.1 实验原料与仪器设备

Y 型、ZSM-5 型分子筛粉体, 粘结剂, 助剂, 压片机, 不锈钢高温管式电炉, 酸洗槽, 马弗炉.

1.2 样品制备

将适量 Y 型粉体通过压片机压成片状, 标记为 Y-pellet. 将氢型 Y 分子筛粉体和 ZSM-5 粉体按比例与适量无机粘结剂和其他助剂混合均匀, 捏合成面团状后经过方孔模挤压成 50 mm × 50 mm × 100 mm 的蜂窝体. 成型的胚料干燥后, 550℃ 焙烧 2 h, 自然降至室温, 得样品标记为 Y-M. 将 Y-M 放入不锈钢高温管式电炉中, 程序升温至 350℃, 氮气保护条件下通入四氯化硅处理 1 h, 降温后一定的温度下在去离子水中或稀酸溶液中处理 1 h, 水洗至中性后, 150℃ 条件下干燥 2 h, 得样品分别标记为 Y-SiH 和 Y-SiA.

1.3 表征与评价

采用 Quantachrome autosorb1 型 N_2 吸附仪作低温 N_2 吸脱附实验, 样品在 473 K 真空脱气 3 h, 吸附等温线测定温度 77 K. 采用西门子 D5005D 型 X 射

收稿日期: 2011-05-30; 修订日期: 2011-08-13
基金项目: 国家高技术研究发展计划(863) 项目(2006AA06A310)
作者简介: 王喜芹(1973 ~), 女, 工程师, 主要研究方向为大气污染净化材料和治理技术, E-mail: wangxiqin@vip.sina.com
* 通讯联系人, E-mail: luanzhiqiang63@vip.sina.com

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

线粉末衍射仪(XRD),Cu Kα 辐射,40 kV,250 mA;狭缝系统为 DS 发射狭缝 1°,SS 散射狭缝 1°,RS 接受狭缝 0.3 mm;扫描范围为 5°~60°,扫描速度 5°·min^{-1},步宽 0.02°.通过吸苯仪测量 0.175 和 0.95 分压条件下吸苯百分含量,吸附温度 20℃,样品测试前在 550℃活化 2 h,增湿条件为相对湿度为 60% 或 80% RH 气流,增湿时间 6 h.

2 结果与讨论

2.1 N_2 吸附等温线

图 1 和图 2 给出了 Y-M 硅改性处理前后实验样品的氮气吸脱附等温线以及依据等温线用 DFT 法计算的样品的孔径分布.表 1 给出了所有样品的孔隙结构数据,其中比表面采用 BET 法,内外比表面采用 t-plot 法,微孔孔容采用 MP 法,中孔孔容采用 BJH 法得到.

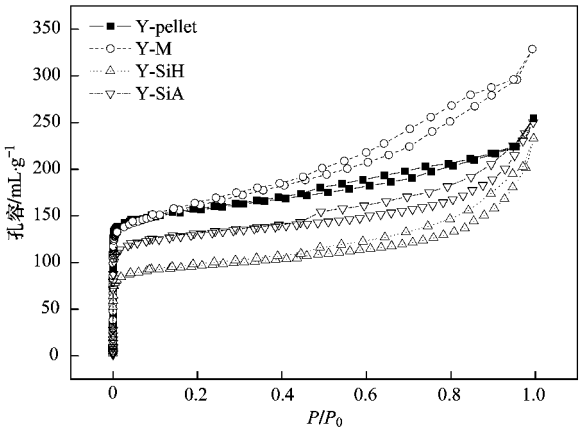

图 1 系列样品 N_2 吸附等温线(77 K)

Fig. 1 N_2 adsorption isotherms of samples(77 K)

从图 1 可以看出,Y 型沸石粉体经过压片后样品(Y-pellet)的低温 N_2 吸附等温线,基本上呈现微孔结构,只有少量晶体颗粒团聚和压片过程中形成的晶间中孔;图 2 的孔径分布表明 Y-pellet 样品集中的中孔位于 4~6 nm 左右,沸石的结构性微孔与

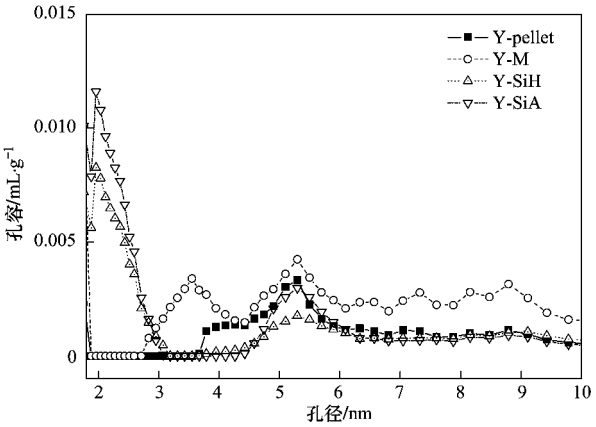

图 2 系列样品的 DFT 分布曲线

Fig. 2 DFT pore size distribution curves of samples

压片过程形成的晶间孔区别明显.成型后样品(Y-M)吸脱附等温线出现了压力范围很宽的滞后环,预示着宽的孔隙分布,说明在成型的过程中因为晶间孔、粘结剂和助剂加入增加了中孔结构;在 3~4 nm 处增加了集中的孔隙.Y-SiH 和 Y-SiA 样品与 Y-M 相比,吸附平台均有所降低,Y-SiH 样品降低更多,说明经过硅改性处理后微孔的吸附容量降低,副产物对微孔形成部分堵塞.DFT 孔径分布也表明硅改性处理使样品在 2 nm 附近的中孔增多,3~4 nm 附近的中孔消失.

表 1 中的数据表明,Y-M 的 BET 比表面积为 589 m^2·g^{-1},与 Y-pellet 相当,但是因为黏结剂的微孔堵塞作用,Y-M 的内比表面积只有 106 m^2·g^{-1},比 Y-pellet 的 373 m^2·g^{-1} 降低显著,同时晶间孔和焙烧烧失所获得的外比表面增加至 483 m^2·g^{-1},BJH 中孔容积达到0.368 0 mL·g^{-1}.硅改性处理过的样品 Y-SiH 和 Y-SiA 比表面积和孔容积均降低较多,微孔孔容降低最明显,应该是脱铝补硅过程产生的非骨架铝和反应副产物占据了部分孔道,造成吸附容量偏低.Y-SiA 样品比 Y-SiH 样品总孔、微孔和中孔的容积均有提高,一般认为是酸洗过程洗掉了孔道中的非骨架铝和部分的副产物,疏通了孔道的缘故.

表 1 系列样品的比表面与孔结构分析

Table 1 BET surface areas and pore volumes of samples

名称	S_{BET} BET 比表面 /m^2·g^{-1}	$S_{internal}$ t-plot 内比表面 /m^2·g^{-1}	$S_{external}$ t-plot 外比表面 /m^2·g^{-1}	$V_{total-MP}$ MP 总孔容积 /mL·g^{-1}	$V_{micro-MP}$ MP 微孔容积 /mL·g^{-1}	$V_{meso-BJH}$ BJH 中孔容积 /mL·g^{-1}
Y-pellet	586	373	213	0.394 9	0.144 2	0.214 7
Y-M	589	106	483	0.509 5	0.196 2	0.368 0
Y-SiH	360	—	—	0.360 8	0.032 24	0.229 8
Y-SiA	489	—	—	0.387 8	0.056 25	0.252 0

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2.2　X 射线粉末衍射谱分析

图 3 是硅改性后水洗(Y-SiH)和酸洗(Y-SiA)样品的 XRD 谱图,经过硅改性后经过酸洗处理的样品,与水洗样品相比峰强度明显提高,相对结晶度提高. 处理后样品各衍射峰的 2θ 值增大. 由于Si—O键比Al—O键短,故随硅铝比提高,晶胞会略有收缩,2θ 值增大. 这说明硅改性的过程中,样品均发生了显著脱铝.

根据 XRD 数据,按照中华人民共和国石油化工行业标准——NaY 分子筛晶胞参数测定法[11],选取 54°(799 晶面)和 58.3°左右(3315 晶面)2 个值计算晶胞参数 a_0,取算术平均值. 再采用 Breck 曲线法[12]计算硅铝比,结果见表 2. Breck 曲线法公式: $Si/Al = (2.5858 - a_0)/(a_0 - 2.4191)$. 从表 2 中系列数据,可以看出 Y-pellet 和 Y-M 蜂窝样品硅铝比均为 4 左右; 经过 Si 改性样品的硅铝比达到 17 和 22; 再酸处理样品硅铝比达到 22,硅改性后硅铝比提高显著. 酸处理的样品比水洗样品的硅铝比也有所提高,说明酸处理也能增强脱铝程度. 硅铝比的提高是沸石的疏水性增强的一个重要指标,上述数据表明经过处理后样品的疏水性能得到很大的提高.

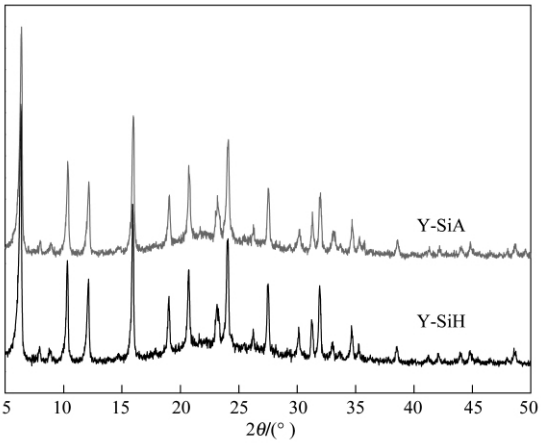

图 3　样品的 XRD 谱图

Fig. 3　XRD spectrum of Y-SiH and Y-SiA

表 2　样品晶胞参数 a_0 和硅铝比[1)]

Table 2　Cell parameter a_0 and Si/Al ratios of samples

样品	Y-pellet	Y-M	Y-SiH	Y-SiA
a_0	2.459 8	2.457 9	2.428 4	2.426 4
Si/Al	4	4	17	22

1) Breck 曲线法计算所得

2.3　吸苯实验

各种样品的吸苯性能见表 3. 样品 Y-M 在 $P/P_0 = 0.175$ 时吸苯量与原粉压片 Y-pellet 相当,在 $P/P_0 = 0.95$ 时吸苯量较原粉高,是因为成型过程中形成了发达的中孔结构. Y-M 样品在 60% RH 条件下增湿后,吸附活性位基本上被水分子占据,$P/P_0 = 0.175$ 时的吸苯量为零; $P/P_0 = 0.95$ 时吸苯量下降很多,由 17% 降至 7%. 酸洗处理后的样品 Y-SiA 在 80% 相对湿度增湿后 $P/P_0 = 0.175$ 时吸苯量仍保有 6%,$P/P_0 = 0.95$ 时吸苯量还能达到 15%. Y-SiA 样品与 Y-SiH 样品相比,在干燥和增湿条件下吸苯量均有显著提高,说明酸洗比水洗更易疏通孔道.

表 3　系列样品吸苯实验结果

Table 3　Results of Benzene adsorption capacity

样品名称	处理条件	苯分压(P/P_0)下吸附量/%	
		0.175	0.95
Y-pellet	干燥	11.83	14.56
Y-M	干燥	9.84	17.17
	RH 60% 增湿	0	7.55
Y-SiH	干燥	8.80	15.78
	RH 80% 增湿	4.06	13.46
Y-SiA	干燥	10.56	18.05
	RH 80% 增湿	6.12	15.11

3　结论

本研究通过将沸石分子筛粉体与粘结剂、助剂和水混合后挤压成型的方法,制备了一种成型沸石分子筛蜂窝体,再进行硅改性/酸洗改性处理,并通过低温氮吸附、XRD、吸苯等手段对所制备的疏水分子筛蜂窝进行表征与评价. 结果表明所制备的分子筛蜂窝体硅铝比约为 4,比表面为 589 $m^2 \cdot g^{-1}$,总孔容为0.509 5 $mL \cdot g^{-1}$,干燥条件下 $P/P_0 = 0.95$ 时吸苯量达 17.17%,增湿后降至 7%. 经过硅改性处理后,疏水分子筛蜂窝体硅铝比达到 22,比表面降至 489 $m^2 \cdot g^{-1}$,总孔容降至0.387 8 $mL \cdot g^{-1}$,$P/P_0 = 0.95$ 时吸苯量比改性前稍高,达 18.05%. 相对湿度 80% RH 条件下($P/P_0 = 0.95$)苯的饱和吸附量还能达到 15%,与改性前相比增加了 1 倍多,疏水性优良.

参考文献:

[1] Ruhl M J. Recover VOCs via adsorption on activated carbon [J]. Chemical Engineering Progress, 1993, **89**(7): 37-41.

[2] Ruddy E N, Carroll L A. Select the best VOC control strategy [J]. Chemical Engineering Progress, 1993, **89**(7): 28-35.

[3] Meininghaus K W C, Prins R. Sorption of volatile organic compounds on hydrophobic zeolites [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2000, **35-36**(4): 349-365.

[4] United States Environmental Protection Agency, EPA 456/F-98-004, zeolite-a versatile air pollutant adsorber [R]. 1998.

[5] Beyer H K, Belenykaja I M, Hange F, *et al.* Preparation of

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

high-silica faujasites by treatment with silicon tetrachloride [J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions Ⅰ, 1985, **81**(11): 2889-2901.

[6] Sulikowski B, Borbely G, Beyer H K, *et al*. Improved method for dealumination of faujasite-type zeolite with silicon tetrachloride [J]. Journal of Physical Chemistry, 1989, **93**(8): 3240-3243.

[7] Hölderich W F, Röhrlich N, Bartl P, *et al*. Stability of dye loaded faujasites against organic solvents: effect of $SiCl_4$ treatment [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2000, **2**(17): 3919-3923.

[8] 邵建国,肖淑勇,孟中岳. 有机硅化物对 NaY 沸石的改性 [J]. 催化学报, 1992, **13**(1): 74-78.

[9] Du J, Li Z, Da Z J. Rare earth zeolite Y and the preparation process thereof [P]. US 6991774, 2006.

[10] Kilic E, Yilmaz S. HZSM-5 and H-Ferrierite acidity modification by silylation and their activities in *n*-Butene isomerisation [J]. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2010, **8**: A164. http://www.bepress.com/ijcre/vol8/A164.

[11] SH/T 0339-92, 中华人民共和国石油化工行业标准. NaY 分子筛晶胞参数测定法 [S].

[12] 黄玮,储刚,丛玉凤. XRD 法测定沸石分子筛中硅铝比 [J]. 光谱实验室, 2003, **20**(3): 452-454.

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net