

УДК 542.973:549.67:543.422.8

УСКОРЕННЫЙ СИНТЕЗ ЦЕОЛИТА Y СУБМИКРОННЫХ РАЗМЕРОВ ПУТЕМ МИКРОВОЛНОВОГО НАГРЕВА

© 2021 г. Thiquynhxuan Le^{a, b, *}, Tian Wang^{a, b}, A. V. Ravindra^{a, d}, Yuquan Xu^{xiang^c},
Shaohua Ju^{a, b, **}, Libo Zhang^{a, b, ***}

^aФакультет металлургической и энергетической технологии,
Куньминский университет науки и технологии, Куньмин 650093, Юньнань, КНР

^bГоловная лаборатория новых металлургических процессов,
Куньминский университет науки и технологии, Куньмин 650093, Юньнань, КНР

^cЮньнанский центр инвестиций в разработку новых материалов,
Куньмин 650093, Юньнань, КНР

^dКафедра физики и нанотехнологий, Институт науки и технологий SRM,
Каттанкулатур, Тамил Наду, 603203 Индия

*e-mail: quynhxuanlt@kust.edu.cn

**e-mail: shj_200801@126.com

***e-mail: zhanglibopaper@126.com

Поступила в редакцию 05.11.2020 г.

После доработки 08.12.2020 г.

Принята к публикации 11.12.2020 г.

Цеолиты субмикронных размеров привлекают внимание исследователей, поскольку они отличаются термостабильностью, высокой каталитической активностью и однородным размером частиц. В настоящей работе описан новый метод синтеза цеолита Y субмикронных размеров, основанный на микроволновом нагревании. Исследовано влияние структурирующих агентов, температуры синтеза, времени кристаллизации и концентрации щелочи на результаты синтеза субмикронных частиц цеолита Y. Для характеристики полученных продуктов синтеза использованы методы РФА, СЭМ и проведены измерения размера частиц. Экспериментальные данные показали, что добавка структурирующего агента, повышение температуры, увеличение содержания щелочи и продолжительности микроволнового излучения способствуют образованию и росту кристаллов цеолита Y. Однако слишком большая концентрация щелочи приводит к растворению сформировавшихся кристаллов, а чрезмерное повышение температуры синтеза или времени кристаллизации нарушает однородное распределение частиц по размерам и даже вызывает структурные превращения. Показано, что при микроволновом нагреве смеси с $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3$, проведенном при 110°C всего за 2 ч удалось получить цеолит Y, в котором 80% кристаллического материала составляют частицы с размерами 0.5–0.8 мкм.

Ключевые слова: субмикронные частицы, цеолит Y, процесс синтеза, микроволновое излучение

DOI: 10.31857/S0453881121030047

1. ВВЕДЕНИЕ

Благодаря высокой каталитической активности и термостабильности цеолит Y нашел широкое применение в процессах каталитического крекинга, гидрокрекинга, каталитического риформинга, изомеризации и алкилирования [1–3]. Обычно размер частиц цеолита Y, получаемого традиционным гидротермальным способом, превышает 1 мкм [4, 5]. Однако у цеолитов с крупными размерами частиц внешняя поверхность мала,

а длина внутрикристаллических каналов довольно велика, что ухудшает поведение в катализе катализаторов, приготовленных из крупнокристаллических образцов. В то же время для мелкокристаллических цеолитов характерна большая внешняя поверхность, повышенная каталитическая активность, менее интенсивное коксообразование и, соответственно, лучшие показатели в катализе, чем у цеолитов с более крупными кристаллами [6–8]. Однако необходимость точно соблюдать условия эксплуатации и регенерации катализаторов не позволяет использовать в промышленности цеолиты с очень малыми кристаллитами.

Сокращения: РФА — рентгенофазовый анализ, СЭМ — сканирующая электронная микроскопия.

Кроме того, термическая и гидротермальная стабильность очень мелких частиц снижается, что приводит к потере стабильности катализаторов, содержащих такие частицы [9]. Подобные катализаторы не способны выдержать жестких условий в каталитическом реакторе и обеспечить необходимый срок службы. Таким образом возникает необходимость регулировать размер частиц цеолитов в определенных пределах с тем, чтобы приготовленные из них катализаторы обладали как высокой активностью, так и требуемой стабильностью.

Понятие “субмикронный цеолит” относится к цеолитам с размером частиц 0.1–1.0 мкм. На синтез таких субмикронных цеолитов и были направлены усилия многих исследователей [10, 11]. В ряде работ [9, 12–14] изучены корреляции между размером частиц цеолитов и их эффективностью в качестве катализаторов. Было установлено, что субмикронные цеолиты более эффективны в катализе, чем цеолиты микронного размера, а по сравнению с наноразмерными цеолитами Y (<100 нм) они отличаются повышенной стабильностью в гидротермальных условиях. Оказалось, что кристалличность цеолитов быстро падает по мере того, как увеличивается доля частиц с размером менее 0.5 мкм. Выяснилось также, что субмикроскопические цеолиты, содержащие частицы от 0.5 до 0.8 мкм, характеризуются однородным распределением частиц по размерам, а кроме того, они разрушаются при более высоких температурах, чем обычные коммерческие цеолиты Y [9, 14]. Соответственно, субмикроскопические цеолиты такого типа могут найти применение при приготовлении катализаторов каталитического крекинга. Обычно субмикроскопические цеолиты получают воздушнотруйным распылением порошка, который образуется в шаровой мельнице при растирании крупнокристаллических цеолитов, синтезируемых традиционным методом гидротермального синтеза [15]. Хотя этот метод и позволяет в определенных пределах уменьшить размер кристаллитов, часто он может привести к разрушению структуры и потере кристалличности и тем самым ухудшить активность и стабильность катализатора, который будет приготовлен на его основе. По-видимому, все эти трудности возможно обойти, если попытаться синтезировать цеолиты субмикронных размеров путем прямой кристаллизации.

Следует, однако, напомнить, что процесс синтеза цеолита Y традиционным гидротермальным методом занимает 10–50 ч, а иногда даже и несколько дней [16–18]. Повышение продолжительности кристаллизации сокращает съем продукции и отражается на эффективности использо-

вания цеолитных катализаторов. Для того чтобы сократить продолжительность синтеза, прибегают к помощи микроволнового нагрева, которое обеспечивает быстрое нагревание, высокую селективность и хороший выход продуктов. В одной из первых работ [17] с помощью пульсирующего микроволнового излучения реакционную смесь нагрели до 120°C, выдержали при этой температуре 2–6 мин для завершения процесса зародышеобразования и после этого еще 3–6 ч поддерживали температуру смеси на уровне 100°C до окончания периода роста кристаллов. Эти данные показали возможность использования микроволнового нагрева для синтеза цеолита Y с хорошей кристалличностью за непродолжительное время и при сравнительно невысокой температуре. В работе [18] приведены данные о том, что с помощью микроволнового нагрева можно быстро синтезировать цеолит Y с размерами кристаллитов ≤ 0.5 мкм. Согласно другим данным, микроволновое нагревание при 100°C в течение 1–4 ч позволяет получать цеолит Y с размерами частиц от 160 до 220 нм [19]. Таким образом, микроволновой синтез характеризуется меньшим временем кристаллизации и приводит к образованию продуктов с лучшей кристалличностью и с более мелкими кристаллитами, чем традиционный гидротермальный синтез. Однако во всех этих работах было отмечено, что размеры синтезированных кристаллитов обычно не превышают 0.5 мкм, и только в редких случаях удавалось синтезировать цеолит Y с более крупными частицами, например, цеолит с размерами кристаллитов 0.5–0.8 мкм.

В настоящей работе подробно исследованы методы ускоренного синтеза субмикронного цеолита Y с помощью микроволнового нагрева. Изучено влияние, температуры синтеза, времени кристаллизации и концентрации щелочи на результаты синтеза субмикронных частиц цеолита и выявлены оптимальные условия синтеза. Для характеристики морфологии и фазового состава полученные продукты синтеза проанализированы методами РФА, СЭМ; было определено распределение частиц по размерам.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Реагенты

Использованы следующие реагенты: гидроксид натрия (Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd., Китай), силиказоль (Shandong Yousuo Chemical Technology Co., Ltd., Китай), алюминат натрия (Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd., Китай).

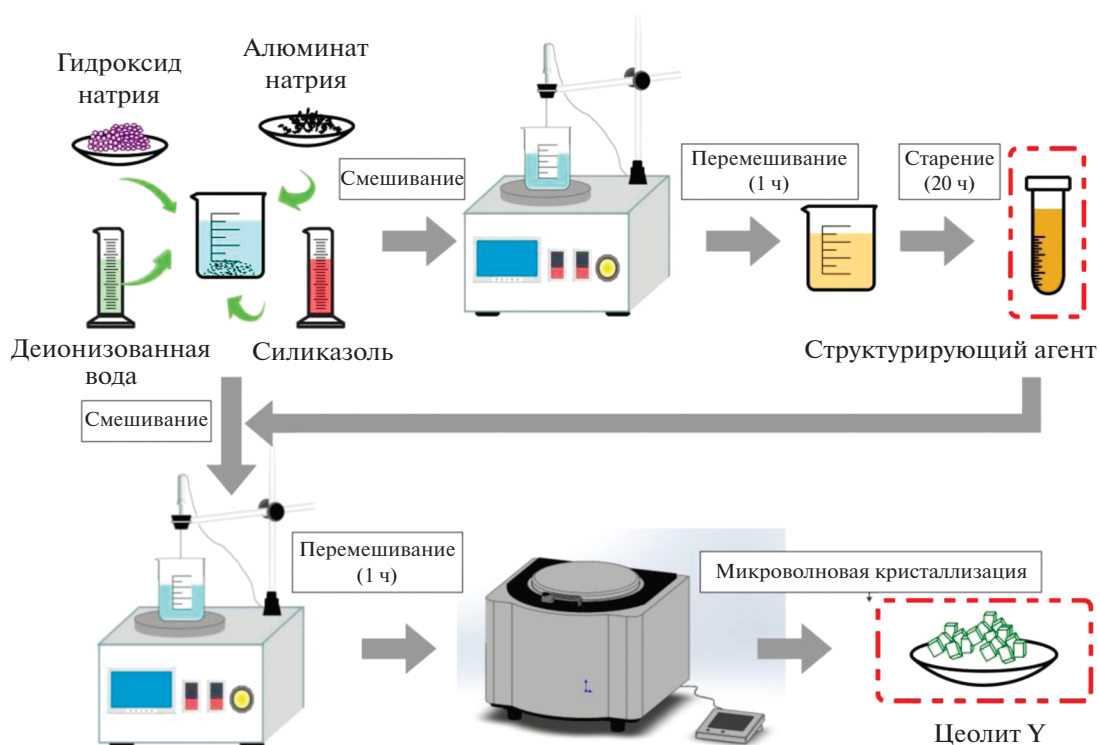


Рис. 1. Схема синтеза цеолита Y.

2.2. Метод синтеза

На рис. 1 приведена схема синтеза цеолита Y. Согласно этой схеме в емкость с деионизированной водой последовательно добавляли гидроксид натрия, алюминат натрия и силиказоль, смесь перемешивали 1 ч при комнатной температуре, а затем подвергали старению в течение 20 ч. При этом формировалась структурирующая добавка со следующими молярными соотношениями компонентов: $17 \text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 17 \text{ SiO}_2 : 345 \text{ H}_2\text{O}$.

Затем гидроксид натрия, алюминат натрия, силиказоль и свежеприготовленную структурирующую добавку последовательно добавляли емкость с деионизированной водой. Состав цеолита Y, полученного в данной работе, отличался следующими молярными соотношениями компонентов: $x \text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 8 \text{ SiO}_2 : 209 \text{ H}_2\text{O}$, где x — молярная доля щелочи. Содержание структурирующего агента составляло 10% от общей массы цеолита Y. Приготовленный коллоидный раствор перемешивали 1 ч и заливали во фторопластовый реактор, который помещали в микроволновую печь. Затем коллоидный раствор нагревали до нужной температуры и проводили кристаллизацию в микроволновой печи мощностью 800 Вт под давлением 2 кПа. После завершения кристаллизации синтезированный продукт отделяли фильтрованием от жидкой фазы и высушивали 12 ч при 100°C .

Подобную методику применяли в опытах по изучению влияния структурирующего агента, температуры синтеза ($70, 100, 110$ и 130°C), продолжительности кристаллизации (0.5, 1, 2 и 2.5 ч), а также молярного отношения щелочной добавки $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$ (1, 3, 4 и 5) на качество продуктов синтеза.

2.3. Изучение продуктов

Фазовый состав продуктов изучали методом порошковой рентгенографии на дифрактометре Rigaku dX 2000 ("Rigaku", Япония) при CuK-излучении (40 кВт и 25 мА). Полученные рентгенограммы обрабатывали с помощью программы MDI Jade (версия 6.0).

Для исследования микроструктуры применяли электронный микроскоп XL20 ("Philips", Нидерланды). Для наблюдения за распределением кристаллитов по размеру использовали определитель размера частиц JL-1177 Laser ("Chengdu Jingxin", Китай).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Влияние структурирующей добавки

Структурирующая добавка содержит многочисленные зародыши будущих кристаллов, кри-

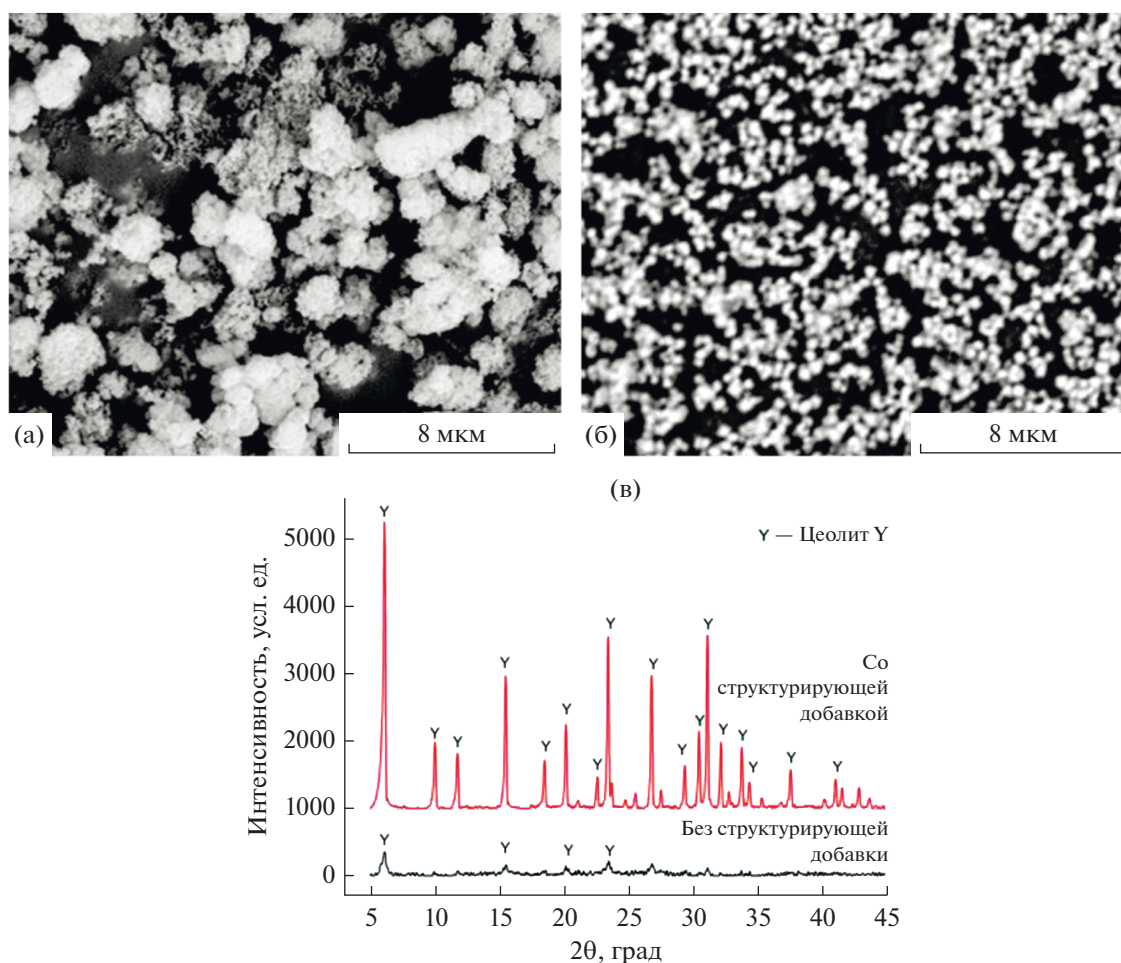


Рис. 2. СЭМ-изображения продуктов, синтезированных без структурирующей добавки (а) и в присутствии структурирующей добавки (б); дифрактограммы продуктов синтеза (в). Условия синтеза: $T = 100^\circ\text{C}$, $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3$, время кристаллизации — 2 ч.

сталлизация которых пока еще не завершена. Эти зародыши при синтезе выполняют роль центров кристаллизации. Исследование влияния структурирующей добавки на качество продуктов синтеза в микроволновом поле было проведено при следующих условиях: $T = 100^\circ\text{C}$, время кристаллизации — 2 ч, мольный коэффициент щелочной добавки — 3. Электронно-микроскопические изображения и рентгенограммы продуктов синтеза приведены на рис. 2.

Согласно результатам электронной микроскопии (рис. 2а) продукты, полученные без введения структурирующей добавки, представляют собой аморфные смеси, которые обычно образуются путем слипания различных слоев геля или прослоек геля, покрывающих зародыши кристаллитов. В состав этих смесей входят следующие компоненты: соединения 4-координированных атомов Al, которые не вошли в состав силикаалюмогеля, неактивные соединения кремния и исходный сили-

каалюмогель. Продукт, приготовленный в подобных условиях, дает рентгенограмму, на которой заметны очень слабые пики, характерные для цеолита Y (рис. 2в). Эти результаты можно объяснить тем, что в отсутствие структурирующей добавки лишь очень небольшая часть исходного неструктурированного силикаалюмогеля подвергается растворению и перекристаллизации в цеолит Y в течение двухчасового синтеза при 100°C . Из-за низких скоростей зародышеобразования и роста кристаллитов цеолит кристаллизуется очень медленно.

В присутствии структурирующей добавки аморфный гель начинает быстро взаимодействовать с центрами кристаллизации и образует частички кристаллитов. В результате концентрация кристаллитов возрастает и увеличивается поверхность раздела кристаллической и аморфной фазы. Изображения в электронном микроскопе (рис. 2б) показывают результаты нагревания ре-

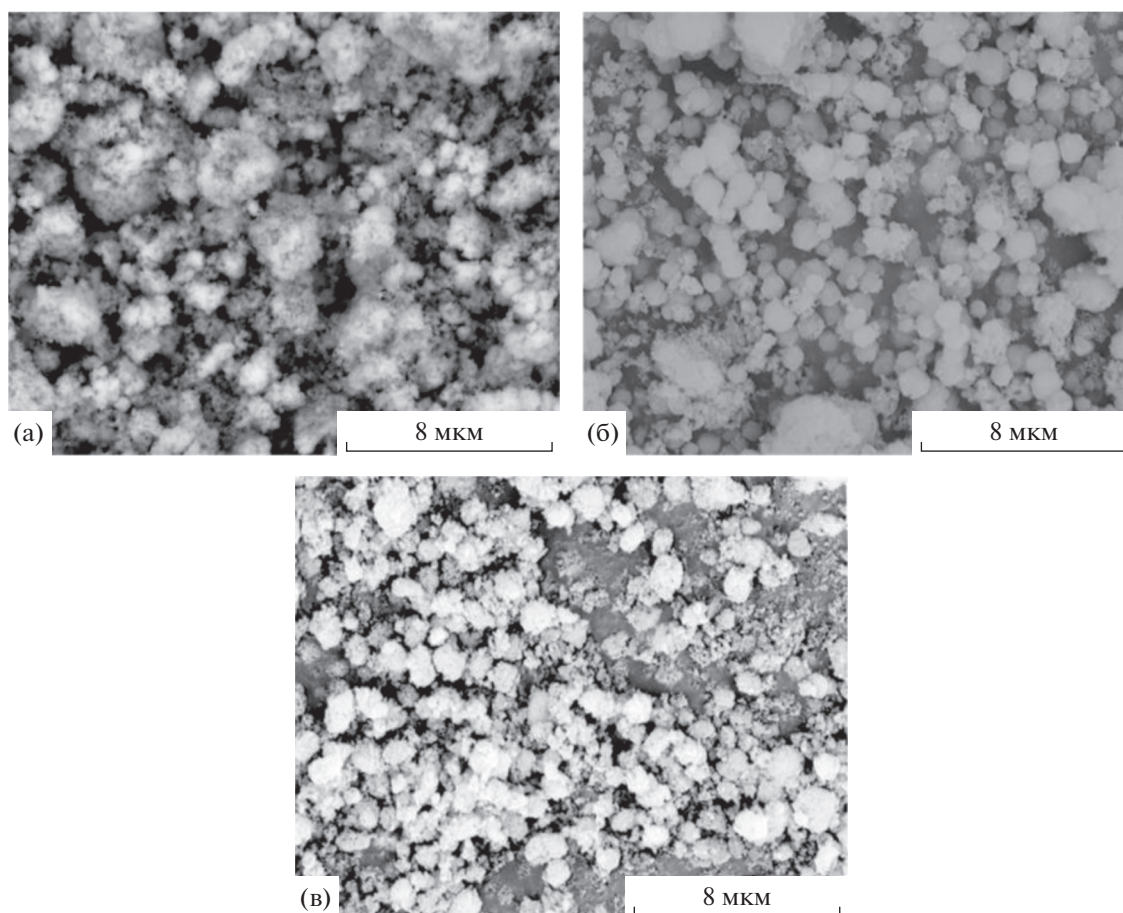


Рис. 3. СЭМ-изображения продуктов, синтезированных при отношении $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$ равном 1 (а), 4 (б) и 5 (в). Условия синтеза: $T = 100^\circ\text{C}$, время кристаллизации – 2 ч.

акционной массы, рассчитанной на синтез цеолита Y и содержащей 10 мас. % структурирующей добавки. Видно, что при 100°C в течение 2 ч формируются субмикронные частички цеолита Y с размером кристаллитов 0.1–0.4 мкм. Рентгенограмма, приведенная на рис. 2в, подтверждает, что в таких условиях синтеза единственной кристаллическим продуктом синтеза является цеолит Y. Возможно это объясняется тем, что структурирующая добавка содержит множество мельчайших зародышей с уже сформировавшейся кристаллической структурой, которые, как можно предположить, в ходе синтеза формируют основной каркас и выполняют роль промотора, ускоряющего процесс осаждения слоя геля на этом каркасе и последующий рост кристаллитов. В то же время оказалось, что присутствие структурирующей добавки в избыточных количествах резко ускоряет процесс зародышеобразования, повышает скорость роста кристаллов цеолита Y, что в конечном счете нарушает однородность распределения частиц по размеру в продуктах синте-

за. Исходя из вышесказанного, мы остановились на 10% концентрации структурирующей добавки в реакционной смеси.

3.2. Влияние содержания щелочной добавки

В опытах, проведенных путем микроволнового нагревания при 100°C в течение 2 ч, было исследовано, как отношение $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$ ($x = 1, 3, 4$ и 5) не влияет на качество продуктов синтеза. Электронно-микроскопические изображения продуктов синтеза показаны на рис. 3.

Увеличение доли щелочной добавки способствует растворению исходного силикаалюмогеля в жидкой фазе, что нарушает динамическое равновесие между силикаалюмогелем и жидкой фазой. Для того чтобы восстановить состояние динамического равновесия в реакционной системе, все большая доля алюмосиликатных соединений жидкой фазы вовлекается в процесс образования кристаллических зародышей или участвует во взаимодействии с уже сформировавшимися кри-

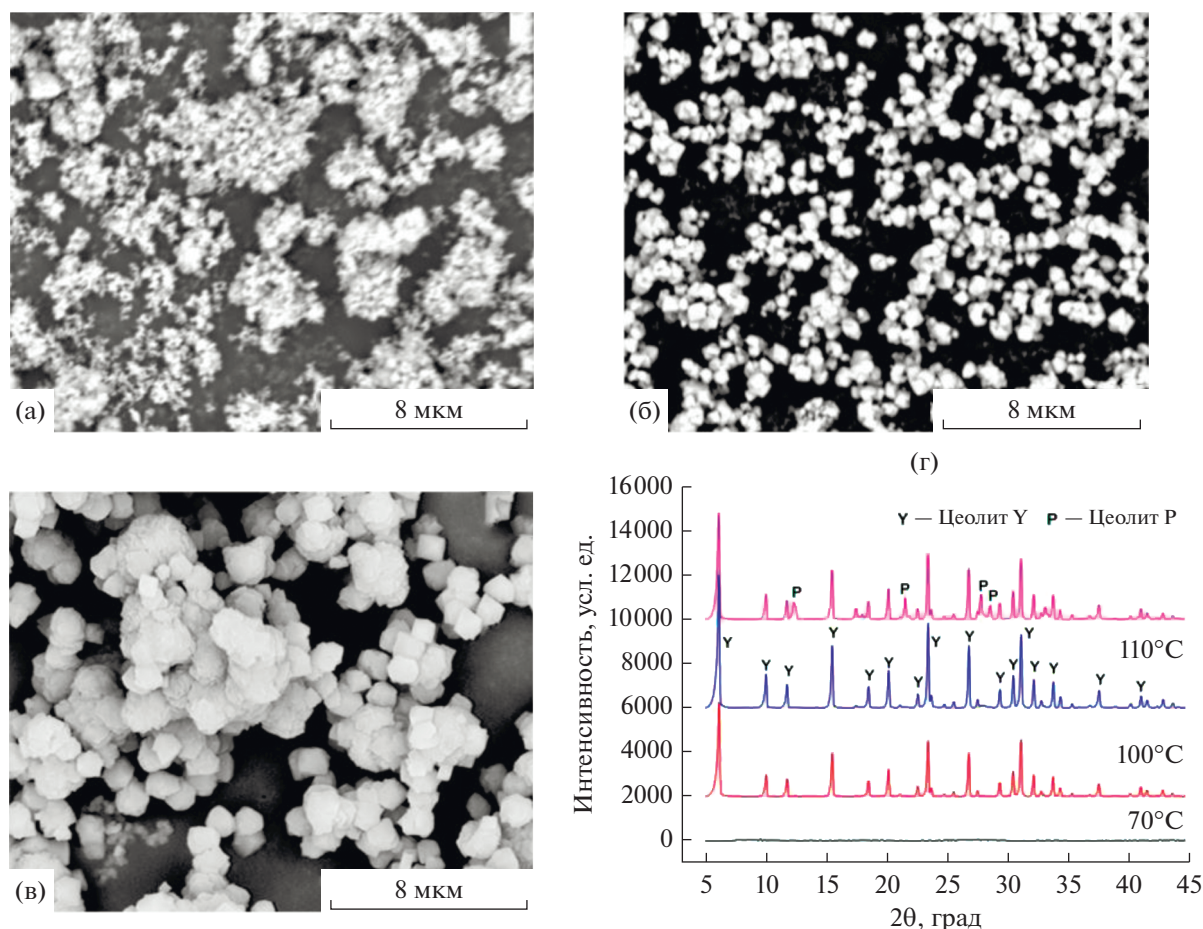


Рис. 4. СЭМ-изображения продуктов, синтезированных при 70 (а), 110 (б) и 130°C (в); дифрактограммы продуктов, полученных при различных температурах (г). Условия синтеза: $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3$, время кристаллизации – 2 ч.

сталлическими зародышами. В результате наблюдается рост размера кристаллитов.

Очевидно, так можно объяснить превращение аморфного геля в цеолитные кристаллиты субмикронного размера, которое по данным СЭМ происходит при увеличении отношения $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$ от 1 до 3 (рис. 2б и 3а). По мере того как количество щелочной добавки приближается к необходимому для завершения синтеза, устанавливается равновесие между процессами кристаллизации и растворения алюмосиликатной фазы, однако при ее избытке усиливает процесс повторного растворения уже сформировавшихся кристаллов. На рис. 3б и 3в хорошо видно, что продукты, полученные из смесей с отношением $x = 4$ или 5, содержат много аморфного геля. Следовательно, они хуже окристаллизованы, чем продукты, образованные из смесей с $x = 3$. Соответственно для всех дальнейших опытов было выбрано отношение $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3$.

3.3. Влияние температуры синтеза

Для изучения влияния температуры на качество продуктов синтеза кристаллизацию смесей с отношением $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3$ проводили в микроволновом режиме в течение 2 ч при температурах 70, 100, 110 и 130°C. На рис. 4 приведены электронно-микроскопические снимки продуктов синтеза, полученных при различных температурах. Результаты анализов методами СЭМ и рентгенографии обобщены в табл. 1.

В синтезе цеолитов можно выделить две стадии. Первая стадия представляет собой процесс зародышеобразования, в ходе которого структурно неупорядоченный силикаалюмогель превращается в зародыши, то есть в мелкие кристаллиты с регулярной структурой. На второй стадии – стадии роста кристаллов – возникают более крупные кристаллы. Это происходит либо за счет созревания зародышей, либо за счет присоединения к ним частичек геля. Просматривая рис. 4а и 4г, можно обратить внимание, что ни на электрон-

Таблица 1. Результаты анализа методами СЭМ и РФА образцов, полученных при различных температурах синтеза

Температура, °С	Данные СЭМ	Данные РФА	
		цеолит Y	цеолит P
70	Аморфный гель	—	—
100	Кристаллиты цеолита ≤ 0.4 мкм	√ (сильные отражения)	—
110	Кристаллиты цеолита с размерами 0.5–0.8 мкм	√ (очень сильные отражения)	—
130	Кристаллиты цеолита с размерами 1.0–2 и 2–4 мкм	√ (слабые отражения)	√

Прочерки означают, что соответствующая фаза в продукте синтеза отсутствует.

Таблица 2. Результаты анализа методами СЭМ и РФА образцов, полученных при различной продолжительности синтеза

Время, ч	Данные СЭМ	Данные РФА	
		цеолит Y	цеолит P
0.5	Основная масса — подложка геля и небольшая примесь зародышей кристаллов	√ (очень слабые отражения)	—
1	Снижение содержания геля и увеличение содержания кристаллитов цеолитов с размером ≤ 0.4 мкм	√ (сильные отражения)	—
2	Преобладают кристаллиты цеолитов с размером 0.5–0.8 мкм	√ (очень сильные отражения)	—
2.5	Отдельные кристаллиты или агрегаты с размером 1.0–3 мкм	√ (сильные отражения)	—

Прочерки означают, что соответствующая фаза в продукте синтеза отсутствует.

но-микроскопических снимках, ни на рентгенограммах образца, синтезированного при пониженной (70°C) температуре, нет признаков присутствия цеолита Y. Кристаллические частички более крупного размера появляются только в продуктах, полученных при более высоких температурах синтеза. Обычно за меру кристалличности цеолитов принимают величину дифракционных максимумов. В области температур 70–100°C наступает важный этап, когда в аморфной подложке силикаалюмогеля возникают зародыши цеолита Y. В этом температурном интервале наблюдается рост кристаллов, однако, судя по небольшим размерам частиц цеолита Y, что хорошо видно на СЭМ-изображениях (рис. 2б), скорость их роста отстает от скорости зародышеобразования. Поскольку на снимке цеолита Y (рис. 2б) подложка силикаалюмогеля не видна, можно предположить, что в ходе синтеза при 100°C все зародыши полностью превращаются в кристаллиты. Изображения, полученные с помощью электронного микроскопа (рис. 4б и 4в), свидетельствуют, что при повышении температуры до 110–130°C отчетливо проявляется стадия роста кристаллов, и размер кристаллитов постепенно

увеличивается. Основную часть продуктов синтеза, полученных при 110°C, образуют частицы с размером 0.5–0.8 мкм, и кроме цеолита Y других кристаллических фаз этот продукт не содержит. Однако оказалось, что при повышении температуры до 130°C частички кристаллитов объединяются и уплотняются с образованием примесной фазы (цеолит P), которая отличается большей плотностью и более крупными частицами с размером 2–4 мкм. Просматривая дифрактограммы образцов, полученных при 130°C (рис. 4г), можно легко заметить, что помимо цеолита Y в них содержится цеолит P. Результаты проведенных анализов подтверждают, что путем нагревания реакционной смеси в микроволновом режиме при 100–110°C можно быстро (за 2 ч) синтезировать цеолит Y. В литературе отмечалось, что субмикронный цеолит с размерами частиц 0.5–0.8 мкм отличается не только равномерным распределением частиц по размерам, но и высокой термостабильностью [9, 14]. Поэтому на основе цеолита Y, синтезированного при 110°C, можно приготовить более эффективный катализатор процесса каталитического крекинга в кипящем слое, чем на основе цеолита, полученного при 100°C.

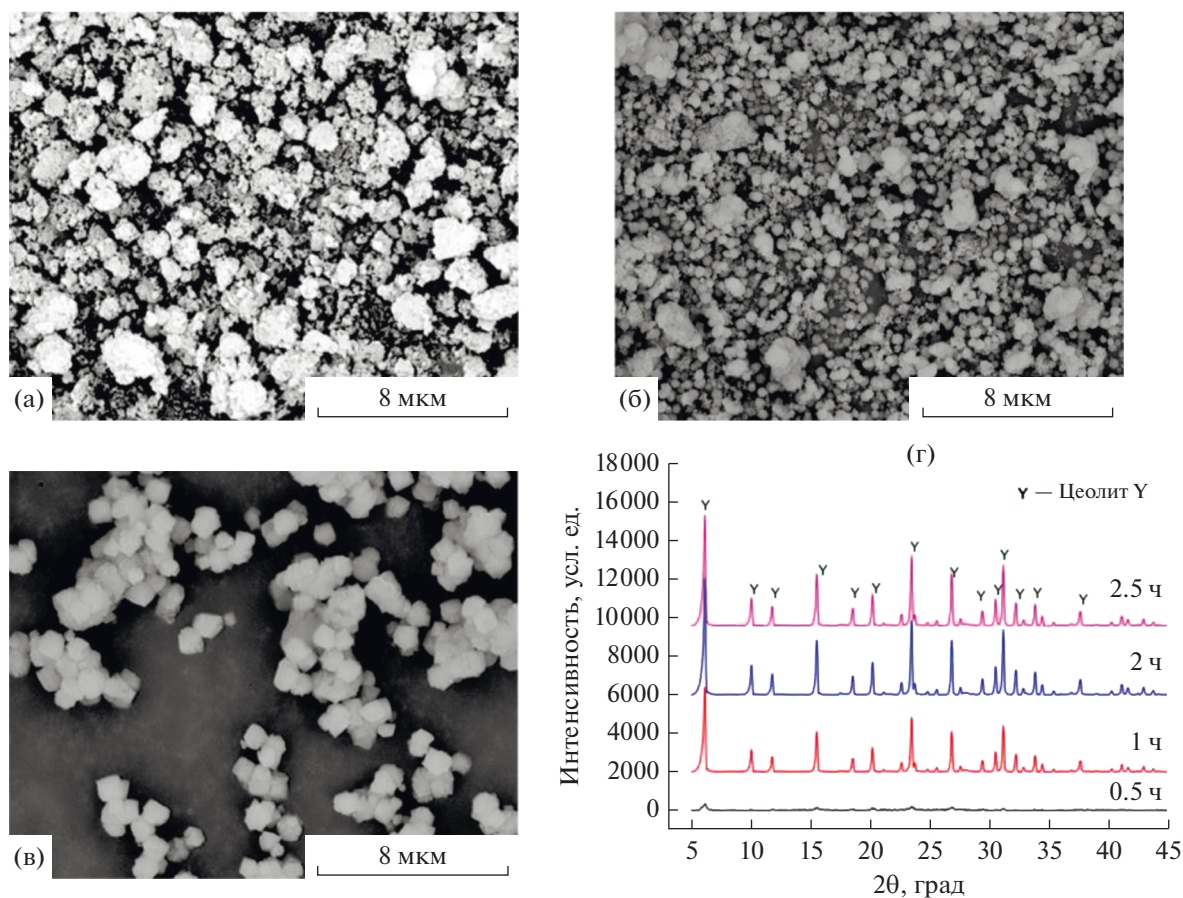


Рис. 5. СЭМ-изображения продуктов, синтезированных в течение 0.5 (а), 1 (б), 2 (в) и 2.5 ч (г) дифрактограммы продуктов, полученных при различной продолжительности кристаллизации. Условия синтеза: $T = 110^\circ\text{C}$, $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3$.

3.4. Влияние времени кристаллизации

Для изучения влияния времени кристаллизации на качество продуктов синтеза реакцию смесь ($x = 3$) нагревали при 110°C в микроволновом режиме в течение 0.5, 1, 2 и 2.5 ч. Электронно-микроскопические изображения и рентгенограммы продуктов, полученных за разное время синтеза, приведены на рис. 5. Результаты анализов методами СЭМ и РФА обобщены в табл. 2.

На дифрактограмме образца, синтезированного за 0.5 ч, видны слабые дифракционные максимумы, характерные для цеолита (рис. 5г), и интенсивность этих пиков возрастает по мере увеличения продолжительности кристаллизации. На рис. 5а и 5б видно, что при изменении времени синтеза от 0.5 до 1 ч доля аморфной фазы сокращается, а содержание частиц цеолита Y в продуктах синтеза повышается. Таким образом, увеличение продолжительности кристаллизации способствует превращению аморфного геля в цеолитные кристаллы. Однако даже после нагревания в течение 1 ч определенная часть силика-

алюмогеля не проходит цеолитизацию и обнаруживается в продуктах кристаллизации вместе с цеолитом Y. Это указывает на то, что прогревания реакционной массы в течение 1 ч не достаточно для того, чтобы важный этап образования зародышей цеолита Y в слоях аморфного геля мог завершиться. Только при более продолжительном синтезе скорость зародышеобразования снижается и рост кристаллов становится основным процессом. Рентгенограмма продукта, синтезированного за 2 ч, подтверждает, что цеолит Y становится единственной сформировавшейся кристаллической фазой, а на СЭМ-снимках (рис. 4б) видно, что основная масса цеолита состоит из частиц размером 0.5–0.8 мкм. Увеличение времени кристаллизации до 2.5 ч не приводит к появлению посторонних фаз, но частицы цеолита Y заметно вырастают или образуют крупные микрочастицы размером 1.0–3 мкм (рис. 5в). Отсюда следует, что для получения цеолитов Y субмикронного размера условия синтеза должны предусматривать кристаллизацию при 110°C в течение 2 ч. Продукт, полученный при этих условиях, содержит однородные по разме-

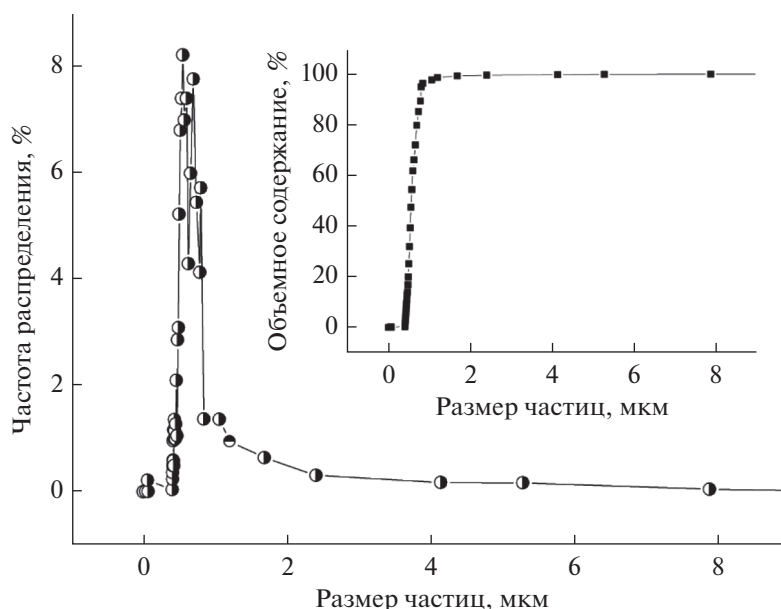


Рис. 6. Распределение по размеру частиц цеолита Y синтезированного при 110°C в течение 2 ч из смеси с отношением $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3$ в режиме микроволнового нагревания.

ру и полностью сформированные частицы. Как видно на рис. 6, диапазон размера частиц цеолита Y, синтезированного в микроволновом режиме при 110°C в течение 2 ч из смеси с отношением $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3$, довольно узок. Объемное содержание частиц субмикронного размера составляет 92%, а относительный объем частиц с размером 0.5–0.8 мкм достигает 80%.

Имеющаяся в литературе информация о связи между условиями синтеза и размером частиц цеолита Y представлена в табл. 3. Согласно этим данным субмикронный цеолит Y можно синтезировать при 100–110°C за 16–32 ч, используя классический гидротермальный метод, неоднократно описанный в литературе [9, 20]. Однако в продуктах синтеза обнаруживается присутствие в неболь-

Таблица 3. Литературные данные о связи условий синтеза с размером образующихся частиц цеолита Y

Метод нагревания	Температура синтеза, °C	Время кристаллизации, ч	Размер частиц, мкм	Ссылка
Обычное нагревание	100	24–32	0.32–1.1	[9]
Обычное нагревание	110	16	0.1–8 мкм; 65% частиц субмикронного размера	[20]
Микроволновое нагревание	90	12	0.15–0.25	[15]
Микроволновое нагревание	Образование зародышей при 120°C и рост кристаллов при 100°C	Образование зародышей (30 с) и рост кристаллов (10 мин)	≤ 0.5	[18]
Обычное нагревание	100	3–6	0.16–0.28	[19]
Микроволновое нагревание	100	0.75–4	0.18–0.28	
Микроволновое нагревание	110	2	Субмикронный цеолит Y; 80% частиц – кристаллиты 0.5–0.8 мкм	Настоящая работа

ших количествах цеолита Р [20]. Таким образом, в настоящей работе с помощью микроволнового нагрева удалось сократить время кристаллизации и синтезировать цеолит Y с более однородным размером частиц и без посторонних примесей. В табл. 3 приведены результаты исследований, в которых также был использован микроволновой режим, но метод, описанный в представленной работе, позволяет значительно уменьшить продолжительность кристаллизации и при этом получить более однородные по размеру и незагрязненные примесями частицы.

С использованием нашей методики микроволнового нагрева был получен субмикронный цеолит Y, у которого 80% частиц составляли кристаллиты с размером 0.5–0.8 мкм. В то же время, судя по данным табл. 3, размер частиц, полученных другими исследователями, был менее 0.5 мкм. Отсюда следует вывод, что наши образцы отличаются более однородным размером частиц, и поэтому на их основе можно приготовить более эффективные катализаторы.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Микроволновое нагревание использовано для синтеза цеолита Y субмикронных размеров. Исследовано влияние структурирующих агентов, температуры синтеза, времени кристаллизации и концентрации щелочи на результаты синтеза.

На основе полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1) введение структурирующей добавки, увеличение отношения $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$, повышение температуры или продолжительности микроволнового излучения способствуют формированию и росту размеров кристаллитов цеолита Y;

2) избыточное содержание щелочной добавки приводит к растворению уже сформировавшихся кристаллитов, а повышенная температура или слишком продолжительная кристаллизация нарушают однородное распределение частиц по размерам и вызывают появление посторонних кристаллических фаз;

3) кристаллизация смеси с отношением $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3$ при 110°C в течение 2 ч в микроволновом режиме позволяет получить цеолит субмикронный Y, у которого 80% частиц составляют кристаллиты с размером 0.5–0.8 мкм.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Авторы благодарят программу по интеллектуальному развитию Куньминского университета науки и технологии за финансовую поддержку данного исследования.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ren X.Y., Liu S.J., Qu R.Y., Xiao L.F., Hu P., Song H., Wu W.H., Zheng C.H., Wu X.C., Gao X. // Micropor. Mesopor. Mater. 2020. V. 295. P. 109940.
2. Bonaccorsi L., Calabrese L., Proverbio E. // Micropor. Mesopor. Mater. 2011. V. 14. № 1–3. P. 40.
3. Venkatesan C., Hongjun P., Kim J., Lee S., Ryoo R. // Micropor. Mesopor. Mater. 2019. V. 288. P. 109579.
4. Wang X.J., Yan, C.L. // Inorg. Mater. 2010. V. 46. № 5. P. 517.
5. Su J.M., Xu X.Z., Liu W.B., Liang Y.J. // Pet. Process. Petrochem. 2002. V. 12. P. 26. (In Chinese).
6. Cambor M.A., Corma A., Martínez A., Mocholí F.A., Pérez Pariente J. // Appl. Catal. 1989. V. 55. P. 65.
7. Holmberg B.A., Wang H.T., Norbeck J.M., Yan Y.S. // Micropor. Mesopor. Mater. 2003. V. 59. P. 13.
8. Padhy R.R., Shaw R., Tiwari S., Tiwari S.K. // J. Porous Mater. 2015. V. 22. № 6. P. 1483.
9. Shen, S.M. // Qilu Pet. Technol. 2002. V. 30. № 1. P. 6. (In Chinese).
10. Han S.Y., Liu Y., Yin C.R., Jiang N.Z. // Micropor. Mesopor. Mater. 2019. V. 275. P. 223.
11. Ren N., Yang Z.J., Lv X.C., Shi J., Zhang Y.H., Tang Y. // Micropor. Mesopor. Mater. 2010. V. 131. № 1–3. P. 103.
12. Panzarella B., Tompsett G.A., Yngvesson K.S., Conner W.C. // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. № 44. P. 12657.
13. Hu Y., Liu C., Zhang Y., Ren N., Tang Y. // Micropor. Mesopor. Mater. 2009. V. 119. № 1–3. P. 306.
14. Liu W.B., Su J.M., Xu X.Z., Da J.W., Wu L.P., Jing L.J. // J. Fuel Chem. Technol. 2001. V. 29. P. 19. (In Chinese).
15. Yang Z.Z., Liu Y.M., Yu C.L., Gu X.H., Xu N.P. // Membrane Sci. 2012. V. 392–393. P. 18.
16. Cundy, Colin S. // Collect. Czech. Chem. C. 1998. V. 63. № 11. P. 1699.
17. Araújo L.R.G.D., Cavalcante Jr. C.L., Farias K.M., Guedes I., Sasaki J.M., Freire P.T.C., Melo F.E.A., Mendes-Filho J. // Mater. Res. 1999. V. 2. № 2. P. 105.
18. Arafat A., Jansen J.C., Ebaid A.R., Bekkum H.V. // Zeolites. 1993. V. 13. № 3. P. 162.
19. Katsuki H., Furuta S., Komarneni S. // J. Porous Mater. 2001. V. 8. № 1. P. 5.
20. Li S.Y. // Chem. Eng. Eq. 2010. V. 6. P. 151. (In Chinese).

Fast Synthesis of Submicron Zeolite Y Using Microwave Heating

Thiquynhxuan Le^{1, 2, *}, Tian Wang^{1, 2}, A. V. Ravindra^{1, 4}, Yuquan Xuxiang³,
Shaohua Ju^{1, 2, **}, and Libo Zhang^{1, 2, ***}

¹*Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China*

²*Key Laboratory of Unconventional Metallurgy, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China*

³*Yunnan Communications Investment & Construction Group Materials Co. Ltd, Kunming 650093, Yunnan, China*

⁴*Department of Physics and Nanotechnology, SRM Institute of Science and Technology, Kattankulathur Tamilnadu, 603203 India*

**e-mail: quynhxuanlt@kust.edu.cn*

***e-mail: shj_200801@126.com*

****e-mail: zhanglibopaper@126.com*

Submicron zeolite has become the focus of research because of its high thermal stability, high catalytic activity, and uniform size. A rapid method for synthesizing submicron zeolite Y by using microwave heating is introduced in this work. The effect of directing agent, synthesis temperature, crystallization time, and alkali ratio on the synthesis of submicron zeolite Y is systematically investigated. XRD, SEM, and particle size investigations are carried out to characterize the obtained product. The experimental results show that adding directing agent, increasing the alkali ratio, increasing the temperature or prolonging the microwave radiation time are advantageous to the formation and growth of zeolite Y. However, the high alkali ratio leads to the dissolution of the generated crystal, while excessively increasing the temperature or crystallization time easily generates uneven-sized particles or causes crystal transformation. Submicron zeolite Y of particle size 0.5–0.8 μm accounting for 80% is synthesized at 110°C in just 2 h using alkali ratio of 3 under microwave heating.

Keywords: submicron, zeolite Y, synthesis process, microwave