

β沸石的合成研究

周 峰, 李广战

(中国铝业山东分公司, 山东 淄博 255052)

摘 要: 采用固体硅胶为硅源, 利用成本较低的TEABr为模板剂合成β沸石, 通过XRD及SEM等系统考察了投料硅铝比、晶化温度、模板剂浓度、碱度、晶化时间等因素对β沸石晶化过程的影响。在较短的晶化时间和高固含的合成体系中制备了结晶完善的高纯度β沸石。

关键词: β沸石; TEABr; 模板剂; 碱度; 晶化

中图分类号: TQ424.45 文献标识码: A 文章编号: 1004-4620(2007)06-0055-03

Synthetic Research of β-zeolite

ZHOU Feng, LI Guang-zhan

(Shandong Aluminum Corporation, Aluminum Corporation of China, Zibo 255052, China)

Abstract: Adopting solid silica gel as silica source and utilizing TEABr with lower cost as the template substance β-zeolite was synthesized. Through the XRD and SEM, the influence of factors on producing β-zeolite, such as, the ratio of silica to aluminum of the feeding, crystallization temperature, template substance density, alkalinity, crystallization time, etc. were studied systematically. High purity β-zeolite of perfect crystallization in a shorter crystallization time and synthetic system of high density was produced.

Key words: β-zeolite; TEABr; template substance; alkalinity; crystallization

1 前 言

β沸石是由美国Mobil公司在1967年研究成功的, 属于立方晶系, 晶胞参数为 $(1.204 \pm 0.014) \text{ nm}^{[1]}$, 具有独特的三维孔道结构^[2], 且具有结构稳定、耐酸和抗结焦性好等特点, 具有与X、Y型等大孔分子筛相近的对正己烷^[3]、环己烷和水的吸附能力, 但比Y型分子筛有更高的硅铝比。因此, 在加氢裂化、异构化、烷基化和烯烃水合等多种石油化工过程中表现出良好的催化性能^[4]。

β沸石合成中需加入大量的有机模板剂, 最常用的是四乙基氢氧化铵(TEAOH)^[5], 这种模板剂由于生成周期长、产率低, 故价格昂贵, 不利于β沸石的工业化生产。以TEABr^[6]和氨水为复合模板剂合成β沸石, 该方法使用普通硅源和成本较低的TEABr, 但其OH-/SiO₂摩尔比需高达0.7~1.05, 若降低OH-/SiO₂摩尔比, 则晶化速度将非常缓慢^[7]。而以TEABr为模板剂制备β沸石, 采用固体硅胶(SiO₂)^[8]为硅源, 减少了反应原料中水的含量, 可以大大缩短晶化时间。

2 实验部分

2.1 β沸石的合成

按一定摩尔比配料, 采用水热晶化法在不锈钢反应釜中合成, 称取一定量的TEABr溶于定量水中, 再向上述溶液中依次加入氢氧化钠溶液和铝酸钠溶液, 强烈搅拌30 min, 使之混合均匀。将此混合液倒入高压反应釜中, 缓慢加入硅胶。反应混合物在140~150 °C温度下晶化40 h, 经抽滤、洗涤, 140 °C干燥即可得到β沸

石产品。

2.2 表征方法

用日本理学D/MAX-III A型X射线粉末衍射分析仪鉴定物相, 在 2θ 角为 $24\sim 20^\circ$ 之间连续扫描积分, 测定相对结晶度, 在 2θ 角为 $40\sim 12^\circ$ 之间用 0.01° 进行阶梯扫描, 选取相对独立峰测定晶胞参数, $\text{CuK}\alpha$ 辐射, Ni滤波片, 40 kV, 40 mA。

β 沸石标样由抚顺石油三厂催化剂厂提供, Na_2O 含量测定采用上海分析仪器厂生产的6400-A火焰光度计进行测定, 硅铝摩尔比采用化学分析法测定; 晶体形貌采用CAMBRIDGES-360型扫描电子显微镜和OXFORD公司生产的Link ISIS型能谱仪进行测定, 扫描电压20 kV, 放大8 000倍^[9]。

3 结果与讨论

3.1 投料硅铝比对生成 β 沸石的影响

不同投料硅铝比($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)与相应产物的性质列于表1。由表1可知, 投料硅铝比在25~500范围内, 均可合成出 β 沸石, 但仅在投料硅铝比为100时可以得到纯 β 相的沸石。投料硅铝比低时(25~100), 产物硅铝比高于投料硅铝比; 投料硅铝比高时(250~500), 产物硅铝比低于投料硅铝比。说明低硅铝比投料时, 硅的利用率高, 而在高硅铝比投料时, 硅的利用率低, 随着产物硅铝比的提高, 晶胞参数 a_0 逐渐减小, 这是因为Si-O键和Al-O键的键长不同($\gamma_{\text{Si-O}}=0.161$ nm, $\gamma_{\text{Al-O}}=0.175$ nm), 硅铝比提高, 晶胞中铝的相对量减少, 即Al-O键减少, 相应的Si-O键增加, 导致晶胞发生收缩现象。

表1 投料硅铝比对产物硅铝比和晶胞参数的影响

投料硅铝比	25	60	100	250	500
产物硅铝比	40	120	165	203	248
晶胞参数 a_0/nm	1.211	1.198	1.197	1.195	1.175

3.2 晶化温度对生成 β 沸石的影响

晶化温度对沸石成相相区的影响较大, 从而影响了沸石的相对结晶度。图1为不同温度下合成的 β 沸石相对结晶度的变化, 可看出温度范围为 $140\sim 150^\circ\text{C}$ 是沸石相对结晶度明显变化的转折点。低于 140°C 时, 由于晶体生长的速度变慢, 晶化时间变长; 高于 150°C 时, 容易生成丝光沸石、ZSM-12、ZSM-5等杂晶。因为沸石分子筛是硅铝酸盐的介稳化合物, TEA^+ 不是合成 β 沸石的专用模板剂, 所以体系中实际上存在生成不同沸石的竞争反应。高温使 TEA^+ 离子排列无序化, 不易形成具有三维通道的 β 沸石, 而有利于二维通道体系ZSM-5、ZSM-12和一维通道体系丝光沸石的形成。

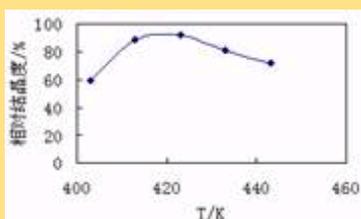


图1 晶化温度对生成 β 沸石的影响

3.3 无机碱碱度(OH^-/SiO_2)的影响

在沸石的水热合成中, 反应混合物的pH值有着十分重要的作用。实验通过氢氧化钠来调节pH值, $\text{OH}^-/\text{SiO}_2=0.6\sim 0.8$ 时有利于获得纯 β 沸石(见图2)。碱度偏低时, β 沸石的相对结晶度较低, 分析认为是低的 OH^- 离子浓度使硅胶的溶解速度变慢, 抑制了沸石晶核的形成; 碱度偏高时, 导致沸石成核时即被溶解, 使合成沸石的诱导期变长, 延长了成核时间。

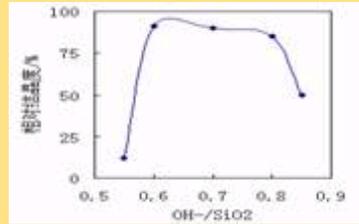


图2 OH⁻/SiO₂对生成β沸石的影响

3.4 水含量 (H₂O/SiO₂) 的影响

水含量的改变对β沸石晶化的影响如图3所示。当H₂O/SiO₂<5时，随着水含量增加，晶化速度加快，这是由于水作为活性物质，其含量的增加有利于合成体系中各种反应组分的混合移动及形成羟基化离子或水合离子，从而促进了反应的进行。当H₂O/SiO₂>5时，随着水含量的增加，晶化速度略有下降，这是由于水含量的增加，会降低体系的碱度，同时体系中各组分的浓度也降低，聚合反应速度减慢，因而晶化速度呈一定的下降趋势。

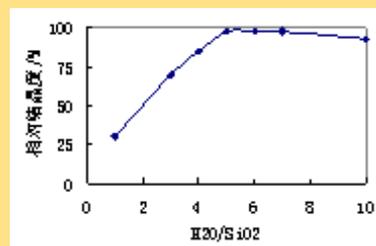


图3 H₂O/SiO₂对生成β沸石的影响

3.5 铵浓度对生成β沸石的影响

铵浓度 (TEA⁺/SiO₂) 的变化对β沸石晶化过程的影响见图4。由图4可见，在TEA⁺/SiO₂<0.2时，随着铵浓度的提高，晶化速度明显加快，这是因为铵作为模板分子会加速单体硅和铝向聚合态的转化，同时铵能提高体系的碱度，加速晶化过程；当TEA⁺/SiO₂>0.2时，β沸石的相对结晶度下降。合成β沸石体系中，TEA⁺/SiO₂ 比的变化范围很小，说明模板分子在沸石晶体中的充填是定量的。

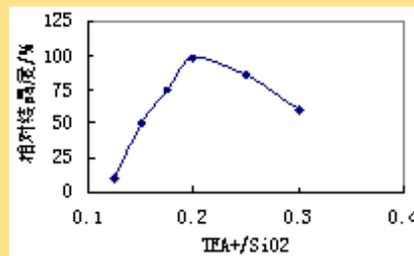


图4 TEA⁺/SiO₂对生成β沸石的影响

3.6 晶化时间对生成β沸石的影响

体系投料组成在SiO₂:Al₂O₃:Na₂O:TEABr:H₂O相同条件下，均采用两段晶化法，不同晶化时间，所得β沸石产品XRD图谱如图5所示。随着晶化时间的延长，2θ角为7.68°和22.38°处的峰逐渐变高（曲线2）；到20 h时，2θ角为21.42°处开始出现β沸石的特征肩峰（曲线3）；40 h以后，特征峰不再增高，说明反应达到平衡。从不同晶化时间合成β沸石固体样品的XRD图还可知，除β沸石外，整个晶化过程中无其他结晶相出现。在晶化初期虽然固相主要呈无定形，但β沸石特征衍射峰已出现，峰强度很弱，表明已有β沸石晶核形成。整个诱导期，特征峰强度略有增强，表明形成的β沸石晶核数目增大。

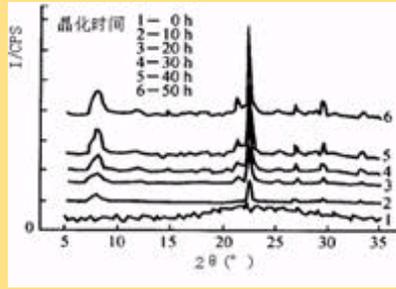


图5 合成 β 沸石的XRD图谱

将上述X光图谱所测相对结晶度与时间做成晶化时间与结晶度的关系曲线如图6所示。由图6可见，晶化曲线有两个拐点，表明在不同晶化时间有不同的结晶速率。成核诱导期较长，晶核形成后， β 沸石晶化从诱导期向生长期转变，晶化曲线呈现急剧上升趋势。而当 β 沸石晶化从生长期向结束期转变时，晶化曲线变平滑，接近水平。从图5还可知，除 β 沸石外，整个晶化过程中无其他结晶相出现。在晶化初期虽然固相主要呈无定形，但 β 沸石特征衍射峰已出现，峰强度很弱，表明已有 β 沸石晶核形成。整个诱导期，特征峰强度略有增强，表明形成的 β 沸石晶核数目增大。生长期特征峰强度迅速增强，结晶度急剧增加。到结束期 β 沸石结晶度增加很少，再增加晶化时间，结晶仍然缓慢，而且能耗很大，对 β 沸石晶化意义不大。

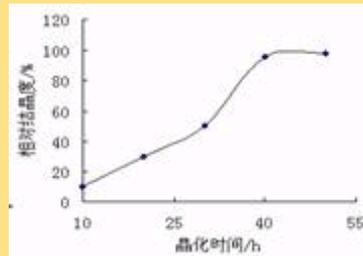


图6 晶化时间与相对结晶度的关系

4 β 沸石的物相

4.1 β 沸石XRD射线衍射

取晶化样品作XRD衍射分析，样品的XRD图谱如图7所示。小角度衍射的宽峰及大角度衍射的窄峰反映了由四方晶系及单斜晶系共生构成的高度晶格缺陷的 β 沸石结构的特殊性，其特征指数与文献[2]完全吻合（见表2）。

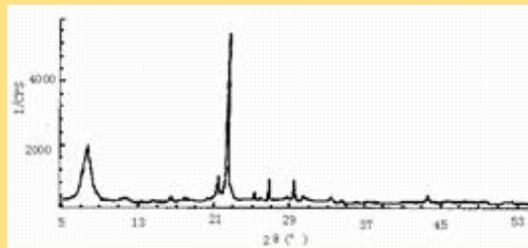


图7 β 沸石的XRD图谱

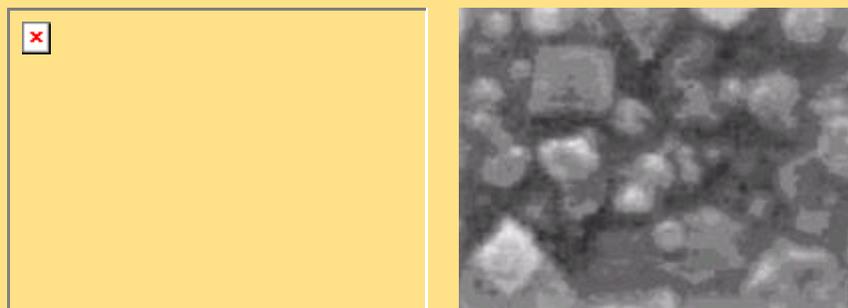
表2 β 沸石的XRD 数据

实验数据		文献数据	
$2\theta/(\circ)$	$d/\text{\AA}$	$2\theta/(\circ)$	$d/\text{\AA}$
7.75	11.38	7.70	11.47
13.23	6.68	11.68	7.57
21.44	4.14	21.46	4.17
22.46	3.95	22.42	3.96

25.33	3.51	25.35	3.51
26.76	3.32	26.85	3.32
29.49	3.02	29.56	3.02
30.58	2.92	30.60	2.92

4.2 β 沸石SEM照片分析

自制 β 沸石与 β 沸石标样的SEM照片见图8。由图8可见， β 沸石标样的晶粒较小（图8a），晶粒基本呈椭球形，颗粒大小较均匀；自制 β 沸石的晶粒（图8b）比标样大，晶粒呈立方体和椭球形两种，颗粒大小不太均匀。



标样 β 沸石

实验室合成 β 沸石

图8 β 沸石的电镜照片

5 结论

采用固体硅胶为原料，以TEABr为模板剂，通过调节体系碱度，控制晶化制度，成功合成了高纯度、结晶完善的 β 沸石。大大缩短了晶化时间，降低了合成体系的含水量，提高了合成固含，整体降低了 β 沸石的合成成本，有利于实施产业化。

参考文献：

- [1] 中国石油化工总公司石油化工科学研究院. β 沸石的制备方法[P]. 中国专利, CN, 1150119A. 1997-05-21.
- [2] New sam J.M., Treacy M.J., Koetsier W.T.. Structural Characterization of Zeolite Beta[J]. Proc R Soc Lond A, 1988, 420:375-4051.
- [3] Eapen M.J., Reddy K.S., Shiralkar V.R.. Hydro thermal crystallization of zeolite beta using tetraethyl- ammonium bromide[J]. Zeolites, 1994, 14:295-302.
- [4] 顾敏仪, 李才英, 童颖. 多产烯烃的裂化催化剂[P]. CN, 099788A, 1995203208.
- [5] Treacy M.J., Newsam J.M.. Structure of zeolite beta[J]. Nature, 1988, 332 :249-251.
- [6] Eapen M.J., Reddy K.S., Shiralkar V. P.. Hydrothermal crystallization of zeolite beta using tetraethylammonium bromide[J]. Zeolite, 1994, 14:295-302.
- [7] 李全芝. 分子筛催化新进展[J]. 石油化工, 1996, 25(4):299-305.
- [8] 周群. 导向剂法合成 β 沸石的晶化机制研究[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(1):1-4.
- [9] Perez P.J., Martens J.A., Rosinski E.J.. Hydrothermal crystallization of zeolite beta[J]. Appl Catal, 1987, 31 :35-64.