

文章编号:0253-2409(2005)03-0351-04

TEAOH-TMABr-Al₂O₃-SiO₂-H₂O 体系中 小晶粒 offretite 沸石的合成研究

徐红^{1,2,3},董晋湘³,田震³,王建国¹

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所,山西太原 030001;2. 中国科学院研究生院,北京 100039;

3. 太原理工大学精细化工研究所,山西太原 030024)

摘要:不加无机强碱,在纯有机胺体系中合成了小晶粒 offretite 沸石,并采用 XRD、SEM、FT-IR 以及苯与丙烯烷基化制异丙苯探针反应对典型样品进行了结构性能表征。结果表明,采用四乙基氢氧化铵 TEOH 与四甲基溴化铵 TMABr 为双模板剂时,TEOH 的量对合成产物影响很大,而 TMABr 的量增大容易导致生成 Beta 沸石。所合成的 offretite 沸石在苯与丙烯烷基化制异丙苯反应中活性和选择性较高。

关键词:offretite 沸石;合成;性能

中图分类号:TE624.9⁺9 **文献标识码:**A

传统沸石的合成都是在 M₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O 或 M₂O-有机模板剂-Al₂O₃-SiO₂-H₂O 体系中进行(M₂O: Na₂O、K₂O 或 Li₂O),其中无机强碱是必须的。最近 Blackwell 等^[1]在低 SiO₂/Al₂O₃ 比下,选用四乙基氢氧化铵(TEOH)和四甲基氯化铵(TMABr)为模板剂,不加入无机碱,在 TEOH-Al₂O₃-SiO₂-TMABr-H₂O 体系中,合成出具有高离子交换性和高酸强度的新型沸石 UZM-4 和 UZM-5,开拓了合成新型晶体结构沸石的新途径。

offretite 沸石具有 12 元环主孔道,在 C 轴方向有 0.67 nm 的孔,具有良好的异构化催化特性,最早是由 Aiello 和 Barrer 在 Na⁺、K⁺、TMA 体系中合成的^[2]。随后,Hedlund 在 100 °C 合成出了粒径 30 nm ~ 250 nm 的 offretite 沸石^[3]。Gao 等^[4]以邻苯二酚为络合剂,合成出了 10 μm ~ 30 μm 的 offretite 沸石单晶。在二噁烷的准非水体系中,也合成出 offretite 沸石^[5]。但在纯有机胺体系中,不加入无机强碱合成 offretite 沸石还未见文献报道。

本文以不同硅铝比的硅铝微球为原料,在 TEOH-TMABr-Al₂O₃-SiO₂-H₂O 体系中,合成出晶粒 100 nm ~ 300 nm 的小晶粒 offretite 沸石。通过改变凝胶化学组成和有机胺用量等,研究了在纯有机胺体系中 offretite 沸石的合成规律,并采用 XRD、SEM、FT-IR 和苯与丙烯烷基化制异丙苯微型连续流动固定床反应器技术对典型样品的基本性能进行了表征。

1 实验部分

1.1 样品的制备 以不同硅铝比的硅铝微球为硅铝源,四乙基氢氧化铵、四甲基溴化铵为模板剂,根据合成分子筛凝胶的组成配比称取各种物料,并按照一定的顺序混合均匀配制成凝胶,封入 50 mL 晶化釜中,在 398 K ~ 453 K 晶化 7 d。将晶化得到的固体产物用去离子水洗涤至中性,然后在 120 °C 干燥 8 h,即得到 offretite 沸石样品。

H-offretite 样品的制备:offretite 沸石原粉经过焙烧脱除模板剂,即成 H-offretite。

1.2 样品表征 物相鉴定:用 Regaku D/max 2500X 射线衍射仪,Cu 靶,40 kV,100 mA。样品的红外光谱测定:KBr 压片方法分散处理样品,用 Perkin Elmer-1730 红外光谱仪测定样品的骨架振动特征。晶体形貌用 JEOL JSM-35C 扫描电镜观测。

1.3 催化剂活性评价 用微型连续流动固定床反应器评价催化剂性能。反应器为长 300 mm、内径 6 mm 的不锈钢管。催化剂用量 0.2 g,苯质量空速 180 h⁻¹,苯/丙烯比为 4(摩尔比)。反应产物采用岛津 7 A 气相色谱仪分析,FID 检测器,OV-101 色谱柱,检测室温度 180 °C,程序升温,起始温度 80 °C,终止温度 130 °C。

2 结果与讨论

2.1 合成样品的物相鉴定 图 1 是合成样品 offretite 沸石的 XRD 谱图,可以看出样品(a)为

收稿日期:2004-08-26;修回日期:2005-04-27

基金项目:国家自然科学基金(20373047);山西省自然科学基金(20041024)。

作者简介:徐红(1967-),女,河北乐亭人,博士研究生,现从事沸石分子筛的研究。E-mail: xuhongwork@yahoo.com.cn.

offretite 沸石的纯相^[6],样品(b)的结晶度较差不如样品(a),而且在 $2\theta = 10.1^\circ$ 和 $22.5^\circ \sim 25.0^\circ$ 有 erionite 沸石峰。这是因为 offretite 沸石在结构上与 erionite 相似,合成时常常得到二者的混晶,很难得到 offretite 沸石的纯相。图1表明在复合有机模板剂 TEAOH-TMABr 体系中,TEAOH 用量的加大,有效地抑制了 erionite 沸石的生长。

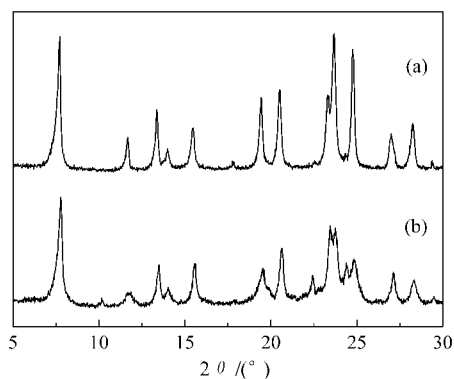


图1 合成样品的XRD谱图

Figure 1 Powder XRD spectra

(a) 12TEAOH: TMABr: Al_2O_3 : 13.5 SiO_2 : 240 H_2O ;

(b) 8TEAOH: TMABr: Al_2O_3 : 13.5 SiO_2 : 240 H_2O

2.2 合成条件的影响

2.2.1 不同硅铝比的微球对合成的影响 在 TEAOH/TMABr = 12.0 (摩尔比), $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 17.8$ (摩尔比)体系中,423 K,晶化7 d,研究微球的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (摩尔比)变化对合成沸石的影响,结果见表1。当微球的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (摩尔比) = 5.0 ~ 13.5,得到 offretite 沸石;当 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (摩尔比) = 24.6 ~ 55.0,合成产物是 Beta 沸石^[6]。显然,在这个合成体系中,选用硅铝比低的微球易得到 offretite 沸石。

表1 不同硅铝比的微球对合成的影响

Table 1 Effect of different $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ gel on synthesis

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol ratio)	5.0	10.0	13.5	24.6	55.0
Phase	off	off	off	Beta	Beta

off—offretite; Beta—Beta zeolite

2.2.2 TEAOH、TMABr 的用量对合成的影响 以 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 13.5$ (摩尔比)的微球为原料,在 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (摩尔比) = 17.8, TMABr = 1.0 mol 体系中,423 K,晶化7 d,研究 TEAOH 的用量对合成的影响,见表2。当 TEAOH = 10 mol ~ 12 mol 时,得到小晶粒 offretite 沸石,粒径为 100 nm ~ 400 nm;当 TEAOH = 8 mol 时,得到 offretite 沸石和 erionite 沸石

的混晶;当 TEAOH = 6 mol 时,得到无定形样品。可见,在保持 TMABr 用量不变的情况下,TEAOH 用量越高,越易得到小晶粒 offretite 沸石。这可能是由于在 TEAOH-TMABr 复合模板剂作用下,硅铝微球缓慢溶解,形成较多晶粒成核中心,这些晶核分散了物料聚集形成晶体的方向,从而生成较多的小晶粒,且这种效应随着 TEAOH 用量的增加而更加明显。另一原因可能是 TEAOH 用量的加大,改变了晶化液的 pH 值,在碱度较大的情况下易得到小晶粒沸石。同时,TEAOH 用量的增大,也有效地抑制了 erionite 沸石的生长。

表3是在 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (摩尔比) = 13.5, TEAOH = 12 mol, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 17.8$ (摩尔比)体系中, TMABr 的用量对合成的影响,当 TMABr = 0.5 mol ~ 1.0 mol 时,可以得到小晶粒 offretite 沸石;TMABr = 1.5 mol ~ 3.0 mol 时,合成产物为 offretite 和 Beta 的混晶。可见,在 TEAOH 用量不变下, TMABr 用量增加导致 Beta 沸石生成。

表2 TEAOH 的用量对合成的影响

Table 2 Effect of different dosage of TEAOH on synthesis

TEAOH n/mol	12	10	8	6
Phase	off	off	off + erionite	amorphous
Particle size d/nm	100 ~ 300	100 ~ 400		

表3 TMABr 的用量对合成的影响

Table 3 Effect of different dosage of TMABr on synthesis

TMABr n/mol	0	0.5	1.0	1.5	3.0
Phase	40% off	93% off	100% off	off + Beta	off + Beta

尽管 TEAOH 和 TMABr 都可以单独作为 Beta 沸石的模板剂^[7],但在 TEAOH-TMABr 复合模板剂的体系中,TEAOH 的用量是得到小晶粒 offretite 沸石的关键,与 TMABr 相比,TEAOH 对于 offretite 沸石的合成具有更强的模板作用。TMABr 用量少时,在体系中可能主要起到了调节碱度的作用,但随着 TMABr 用量的加大,易导致 Beta 沸石的生成。

2.2.3 改变 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比对合成的影响 表4表明,在 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 13.5$ (摩尔比), TEAOH/TMABr (摩尔比) = 12 体系中,423 K,晶化7 d,当 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 17.8 \sim 26.7$ 时,产物为 100 nm ~ 300 nm 的小晶粒 offretite 沸石;但当 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 35.6$ 时,产物为普通 offretite 沸石。可见,水量的增大,降低了体系的

表4 不同的 H₂O/SiO₂ 对合成的影响

Table 4 Effect of different H₂O/SiO₂ on synthesis

H ₂ O/SiO ₂ (mol ratio)	17.8	21.8	26.7	35.6
Phase	off	off	off	off
Particle size <i>d</i> /nm	100 ~ 300	100 ~ 300	100 ~ 300	100 ~ 300

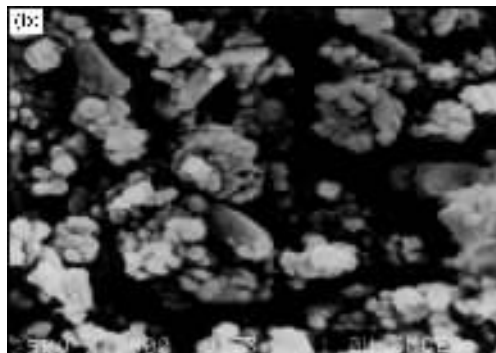
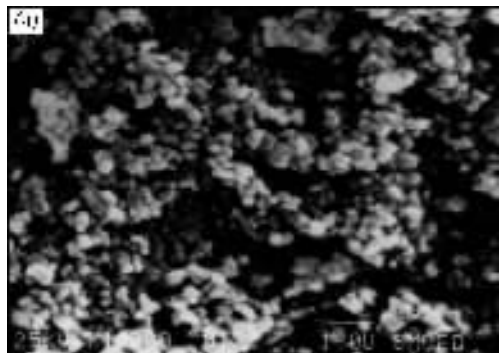


图2 合成样品 offretite 沸石的电镜照片

Figure 2 SEM picture of offretite

(a) 12TEAOH: TMABr: Al₂O₃: 13. 5SiO₂: 240H₂O ; (b) 8TEAOH: TMABr: Al₂O₃: 13. 5SiO₂: 240H₂O

2.4 合成样品的骨架振动特征 FT-IR 方法表征了典型样品的骨架振动特征。由图3可见,所合成的典型样品,在 420 cm⁻¹ ~ 500 cm⁻¹(T-O 键弯曲振动)、500 cm⁻¹ ~ 650 cm⁻¹(双环振动)、650 cm⁻¹ ~ 720 cm⁻¹(内部对称伸缩振动)、750 cm⁻¹ ~ 820 cm⁻¹(外部对称伸缩振动)和 920 cm⁻¹ ~ 1 250 cm⁻¹(反对称伸缩振动)都有特征振动谱带。TEAOH/TMABr = 8 合成的样品与 TEAOH/TMABr = 12 相比较,在波数为 443 cm⁻¹和 565 cm⁻¹出现不同的骨架振动峰,这是因为 TEAOH/TMABr = 8 的样品中含有少量的 erionite 沸石。

碱度,不利于小晶粒 offretite 沸石的合成。

2.3 晶体形貌 图2是合成样品 offretite 沸石的电镜表征结果。可以看出在 12 TEAOH: TMABr: Al₂O₃: 13. 5SiO₂: 240H₂O 体系中,得到的晶体粒径小,为 100 nm ~ 300 nm。在 8TEAOH: TMABr: Al₂O₃: 13. 5 SiO₂: 240H₂O 体系中,粒径较大,为不规则片状。

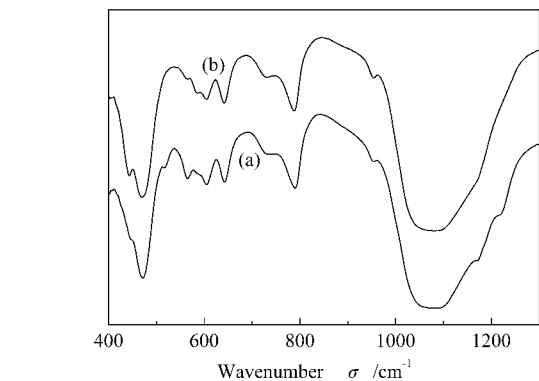


图3 合成样品的 FT-IR 谱图

Figure 3 FT-IR pattern of typical samples

(a) 12TEAOH: TMABr: Al₂O₃: 13. 5SiO₂: 240H₂O ;
(b) 8TEAOH: TMABr: Al₂O₃: 13. 5SiO₂: 240H₂O

2.5 合成样品的催化性能 采用微型连续流动固定床反应器,选用苯和丙烯生成异丙苯为模型反应,考察了 H-offretite 沸石的催化性能。由表5可以看出,H-offretite 沸石具有较高的催化活性和选择性,在反应初期(2 h 以内),催化活性为 82. 75%。在 4 h ~ 14 h,催化反应达到平衡,丙烯转化率达到 100% ,同时,催化选择性在 87. 90% ~ 89. 45%。反应到 16 h 后,催化剂开始失活。

表5 H-offretite 的催化性能

Table 5 Catalytic Properties of H-offretite

Reaction time <i>t</i> /h	Propylene conversion <i>x</i> /%	Selectivity <i>s</i> /%
2	82. 75	89. 41
4	100. 00	87. 93
7	100. 00	87. 49
10	100. 00	89. 47
12	100. 00	88. 24
14	100. 00	89. 18
16	91. 52	91. 28
20	43. 98	91. 51

参考文献:

- [1] BLACKWELL C S , BROACH W R , GATTER M G , *et al.* . Open-framework materials synthesized in the TMA⁺/TEA⁺ mixed-template system : The new low Si/Al ratio zeolites UZM-4 and UZM-5[J]. *Angew Chem Int Ed* , 2003 , **42**(15) : 1737-1740.
- [2] AIELLO R , BARRER R. Hydrothermal chemistry of silicates : XIV Zeolite crystallization in presence of mixed bases[J]. *J Chem Soc A , Inorg Phys Theor* , 1970(9) : 1470-1475.
- [3] HEDLUND J , KURPAN E. Synthesis of nanosized offretite crystals[J]. *Stud Surf Sci Catal* , 2001 , **35**(2) : 12.
- [4] GAO F F , ZHU G S , LI X T , *et al.* . The synthesis of offretite single crystals using pyrocatechol as complex agent[J]. *Stud Surf Sci Catal* , 2001 , **35**(3) : 8.
- [5] MATIJASIC A , PATARIN J. Synthesis of OFF-type zeolite in a quasi non aqueous medium : structure directing role of *p*-dioxane and alkaline cation[J]. *Microporous Mesoporous Mater* , 1999 , **29**(3) : 405-412.
- [6] TREACY M M J , HIGGINS J B. Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites[M]. New York : Elsevier , 2001.
- [7] 傅吉全. 不同模板剂制成的 β 沸石对苯与丙烯烷基化反应的影响[J]. *燃料化学学报* , 2003 , **31**(3) : 254-258.
(FU Ji-quan. Influence of zeolite- β synthesized by different templates on alkylation of benzene with propylene[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* , 2003 , **31**(3) : 254-258.)

Synthesis of small size crystalline offretite in TEOH-TMABr-Al₂O₃-SiO₂-H₂O system

XU Hong^{1,2,3} , DONG Jin-xiang³ , TIAN Zhen³ , WANG Jian-guo¹

(1. *State Key Laboratory of Coal Conversion Institute of Coal Chemistry , Chinese Academy of Sciences , Taiyuan 030001 , China ;*

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences , Beijing 100039 , China ;

3. Research Institute of Special Chemicals , Taiyuan University of Technology , Taiyuan 030024 , China)

Abstract : The traditional route for the synthesis of zeolites is in the system of M₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O or M₂O-organic template-Al₂O₃-SiO₂-H₂O (M₂O : Na₂O , K₂O or Li₂O) , in which inorganic alkali is necessary. Recent advances in zeolite synthesis have centered on high silica zeolite systems or have employed exotic templates. However , low Si/Al ratio zeolites are particularly attractive because they can offer high acid site density for catalytic applications and greater ion-exchange capacity in addition to compositional diversity for separation processes. Blackwell reported their discovery of two new zeolite materials UZM-4 and UZM-5 , synthesized at low Si/Al ratio by using the combination of two of the most common organic templates , tetramethylammonium and tetraethylammonium ions. This exploits a new approach for novel zeolites synthesis. Offretite was first described by Gonnard and has relatively large pores of 0.67 nm running in the c-direction. It has been synthesized by several methods , such as in the system containing tetramethylammonium (TMA) , Na⁺ , K⁺ or *p*-dioxane and alkaline cations as well. Offretite synthesized by using only the combination of two organic templates (TEOH , TMABr) has not yet to be reported. In this paper , small crystalline offretite was synthesized in a TEOH/TMABr mixed template system at a typical synthesis composition of 12TEOH: TMABr: Al₂O₃: 13.5SiO₂: 240H₂O , and at crystallization temperature of 423 K within 7 days. The samples were characterized by XRD , SEM and IR. The catalytic properties of offretite were investigated in the alkylation of benzene with propene. These results showed that the dosage of TEOH directly affects the crystalline phase and size of the product. Compared with TMABr , TEOH played a more important role in the crystallization. With increasing the dosage of TMABr , zeolite Beta is obtained. The catalytic properties of H-offretite are superior in benzene alkylation reaction.

Key words : zeolite offretite ; synthesis ; properties

Foundation item : National Natural Science Foundation of China (20373047) ; ShanXi Natural Science Foundation (20041024) .

Author introduction : XU Hong (1967-) , female , Ph. D. student , engaged in research of zeolite.

E-mail : xuhongwork@yahoo.com.cn.