

碱源对低模硅比凝胶水热合成 β 沸石的影响

郑步梅, 万玉凤, 谢 红, 郭洪臣*

(大连理工大学 化工学院催化化学与工程系, 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 以四乙基氢氧化铵为模板剂, 研究了低模硅比条件下 β 沸石的合成规律. 发现晶种和模板剂之间存在明显的协同导向作用. 但碱源对晶种和模板剂的导向作用以及 β 沸石产物有明显影响. 以 NaOH 为碱源时, 晶种的作用主要是缩短晶化诱导期, 而模板剂的作用主要是提高晶体生长速率. 以氨水为碱源时, 晶种和模板剂对缩短诱导期和提高晶体生长速率都有贡献. 总的来说, 以 NaOH 为碱源时凝胶的晶化速率较快. 但是 β 沸石产物的硅铝比很低, 且晶粒度较大, 团聚体比较紧密. 相比之下, 以氨水为碱源有利于提高 β 沸石的硅铝比. 同时, 所合成的 β 沸石晶粒度小, 外表面积大, 团聚体中介孔较多.

关键词: 四乙基氢氧化铵; 低模硅比; β 沸石; 氨水; 硅铝比

中图分类号: TQ 426.6; O643.3

文献标志码: A

β 沸石是由 Mobil 公司于 1967 年首次合成的, 它是具有三维十二元环交叉孔道结构的高硅沸石^[1]. β 沸石在苯烷基化和多烷基苯的烷基转移反应等方面已经得到了重要的工业应用. 虽然 β 沸石在烃类裂解、异构化和有机合成中还有较大的应用潜力^[2-3], 但其实际应用受到了合成成本高的不利影响.

四乙基氢氧化铵 (TEAOH) 是水热合成 β 沸石的最佳模板剂. β 沸石合成成本高主要是由于 TEAOH 价格昂贵且用量较大 ($\text{TEA}^+/\text{SiO}_2 = 0.3 \sim 0.6$)^[4-6]. 近年来, Xie 等^[7-9] 采用加入晶种的方法在高碱度凝胶体系中实现了 β 沸石的无模板合成 ($\text{NaOH}/\text{SiO}_2 = 0.50$), 这从根本上提供了降低 β 沸石合成成本的可能性. 但是目前在无模板合成体系中只能得到硅铝比很低的 β 沸石产物 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 10$)^[10-12]. 这意味着, 一方面在无模板体系中合成 β 沸石的产品收率低 (大量 SiO_2 溶解在高碱度的合成母液中), 另一方面无模板体系合成的低硅铝比 β 沸石的应用范围可能受到限制. 这是因为, 一般来说, 沸石硅铝比过低会降低骨架的水热稳定性, 同时还会造成酸中心密度过高, 加速催化剂的积碳失活. 实际上, 在低模硅比下水热合成 β 沸石已经有文献报道^[13-19]. 例如, Borade 等^[14-15] 在低水硅比的粘稠凝胶体系中合成富铝 β 沸石, 可将模板剂

的用量降至 $\text{TEAOH}/\text{SiO}_2$ 比约为 0.17, 其 β 沸石产物硅铝比与凝胶接近. 刘冠华等^[16] 采用固体硅胶表面润湿法合成 β 沸石, 可将 $\text{TEAOH}/\text{SiO}_2$ 比降至 0.11 左右, 但 β 沸石产物硅铝比远低于凝胶硅铝比^[17]. 周群等^[19] 通过向无模板剂的初始凝胶中加入少量导向剂 (由铝酸钠、TEAOH、NaOH 和白炭黑制备) 大幅度降低了 TEAOH 的用量, 但从该体系中只能合成出 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 8~15 的 β 沸石产品. 由此可见, 目前在低模硅比体系中合成 β 沸石也面临着产品硅铝比偏低的问题. 因此, 针对无模板和低模硅比的 β 沸石水热合成体系继续开展基础和应用层面上的研究十分必要.

我们选择加晶种的低模硅比水热合成体系 ($\text{TEAOH}/\text{SiO}_2 \leq 0.15$), 通过比较氢氧化钠和氨水两种碱源对 β 沸石合成的影响, 探讨了提高 β 沸石产物硅铝比的途径和模板剂与晶种的协同导向作用.

1 实验部分

1.1 原料

在低模硅比水热合成体系中合成 β 沸石, 以白炭黑为硅源 (含 99.9% SiO_2 , 沈阳化工股份有限公司), 以偏铝酸钠为铝源 (含 41% Al_2O_3 , 国药集团化学试剂有限公司), 以四乙基氢氧化铵为模板剂

收稿日期: 2013-09-12; 修回日期: 2013-10-14.

作者简介: 郑步梅 (1983-), 女, 博士研究生, E-mail: bumeizheng@163.com.

* 通讯联系人, E-mail: hongchenguo@163.com..

(含 20% TEOAH, 河间市庆丰石棉化工有限公司); 分别以氢氧化钠(96%, 天津市科密欧化学试剂有限公司)和氨水(含 25% NH_3 , 天津市凯信化学工业有限公司)为补充碱源。

1.2 合成方法

在低模硅比下水热合成 β 沸石时, 初始凝胶按 $n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{TEA}_2\text{O}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) = 4.4 \sim 11.4 : 0 \sim 3 : 1 : 40 : 520$ 或者 $n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{TEA}_2\text{O}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) :$

$n(\text{SiO}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1.1 : 3 \sim 10 : 0 \sim 3 : 1 : 40 : 520$ 摩尔比配料。如图 1 所示, 首先在搅拌条件下将白炭黑、四乙基氢氧化铵溶液、氢氧化钠或氨水、去离子水混合均匀, 再加入铝酸钠水溶液成胶, 最后加入晶种(晶种加入百分比以原料中 SiO_2 重量计)继续搅拌 40 min, 接着用剪切乳化机处理 10 min, 然后转入水热晶化釜中, 于 150 $^\circ\text{C}$ 静态晶化。晶化产物经抽滤、洗涤和 110 $^\circ\text{C}$ 下干燥得到 β 沸石样品。

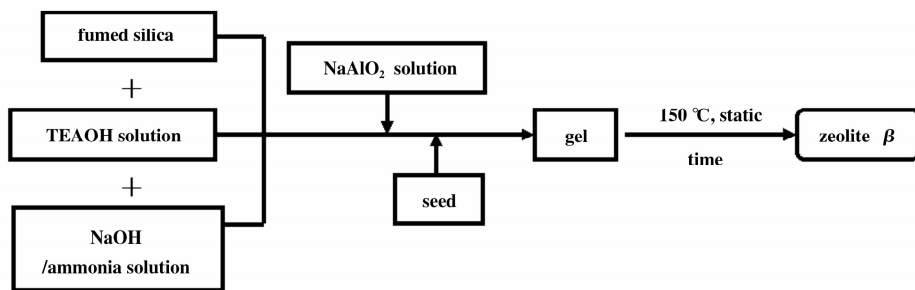


图 1 β 沸石合成过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of β zeolite synthesis

β 沸石晶种按如下方法制备: 初始凝胶按 $n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{TEA}_2\text{O}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1.4 : 4.5 : 1 : 30 : 583$ 摩尔比配料, 不加晶种, 在搅拌下合成, 其它晶化条件和产物后处理同上。所得 β 沸石晶种属于纳米团聚体, 硅铝比约为 23, 作晶种时未经过焙烧处理。

1.3 样品表征

采用 Rigaku D/max-2004 型 X 射线粉末衍射仪 (XRD) 进行物相分析, $\text{Cu K}\alpha$ 射线, 管压 40 kV, 管流 100 mA, 扫描范围 2θ 为 $4^\circ \sim 40^\circ$ 。以 $2\theta \approx 22.4^\circ$ 处衍射峰与基准样的相对强度比值, 作为样品的相对结晶度。采用 SUPRA 55 SAPHIRE 型场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 进行形貌与粒度分析。采用 Bruker SRS 3400 型 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 进行硅铝比测定。另外, 还采用 Micromeritics 公司的 ASAP2000 型物理吸附仪对样品进行了比表面积和孔容测定。

2 结果与讨论

2.1 以 NaOH 为碱源在低模硅比下合成 β 沸石

在凝胶 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比为 40、 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比为 13 的条件下, 考察了 TEOAH、NaOH 和晶种用量对 β

沸石合成的影响。

由表 1 可见, 具有较高模硅比 ($\text{TEAOH}/\text{SiO}_2 = 0.30$) 的凝胶 A (参比凝胶) 晶化 21 h 后得到了高结晶度的 β 沸石纯相, 其产物硅铝比为 29, XRD 谱图如图 2 所示。含有 10% 晶种和 NaOH/SiO_2 为 0.50 的无模板凝胶 B1, 在晶化 7 h 后, 产物的相对结晶度约 30% (以凝胶 A 的晶化产物为基准, 下同)。将模硅比从 0.01 逐渐增加至 0.10, 相应地将 NaOH/SiO_2 比由 0.49 降低至 0.40 以保持总碱度不变, 则所得凝胶 B2 ~ B5 的晶化产物结晶度由 59.5% 增加至 95.4%, 这表明少量模板剂的加入对于提高 β 沸石结晶度有重要作用。另外, 从凝胶 B1 及模硅比为 0.15 但不含晶种的凝胶 B8 和 B11 的对比中可以看出, 只有少量模板剂或者只加入晶种都不能有效合成 β 沸石。由此可见, 在低模硅比下合成 β 沸石时晶种与模板剂之间存在十分重要的协同导向作用。

为了分析模板剂和晶种在低模硅比下对合成 β 沸石所起到的作用, 我们作出了 3 组凝胶的晶化曲线, 如图 2(a、b、c) 所示。在图 2(a) 中, 凝胶 B1 ~ B5 的晶化曲线反映了在晶种用量 10% 的相同条件下模硅比自 0.01 提高至 0.10 对凝胶晶化动力学的

表 1 以 NaOH 为碱源合成 β 沸石

Table 1 Synthesis of zeolite β with NaOH as alkali source

Sample	Gel composition			Product			
	TEAOH/SiO ₂	NaOH/SiO ₂	Seed/%	Time ^a /h	Phase	Crystallinity ^b /%	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
A	0.30	—	—	21	β	100	29
B1	0	0.50	10	7	β	29.9	12
B2	0.01	0.49	10	7	β	59.5	12
B3	0.03	0.47	10	7	β	73.4	13
B4	0.05	0.45	10	7	β	85.2	13
B5	0.10	0.40	10	7	β	95.4	13
B6	0.10	0.40	5	11	β	93.7	12
B7	0.15	0.35	5	11	β	98.2	13
B8	0.15	0.35	—	96	MOR	—	—
B9	0.15	0.25	5	41	β	17.1	—
B10	0.15	0.15	5	43	β	16.1	—
B11	0.15	0.15	—	144	β +MOR	15.9	—

a. Time needed for high crystallinity of β phase; b. Calculated on the basis of sample A.

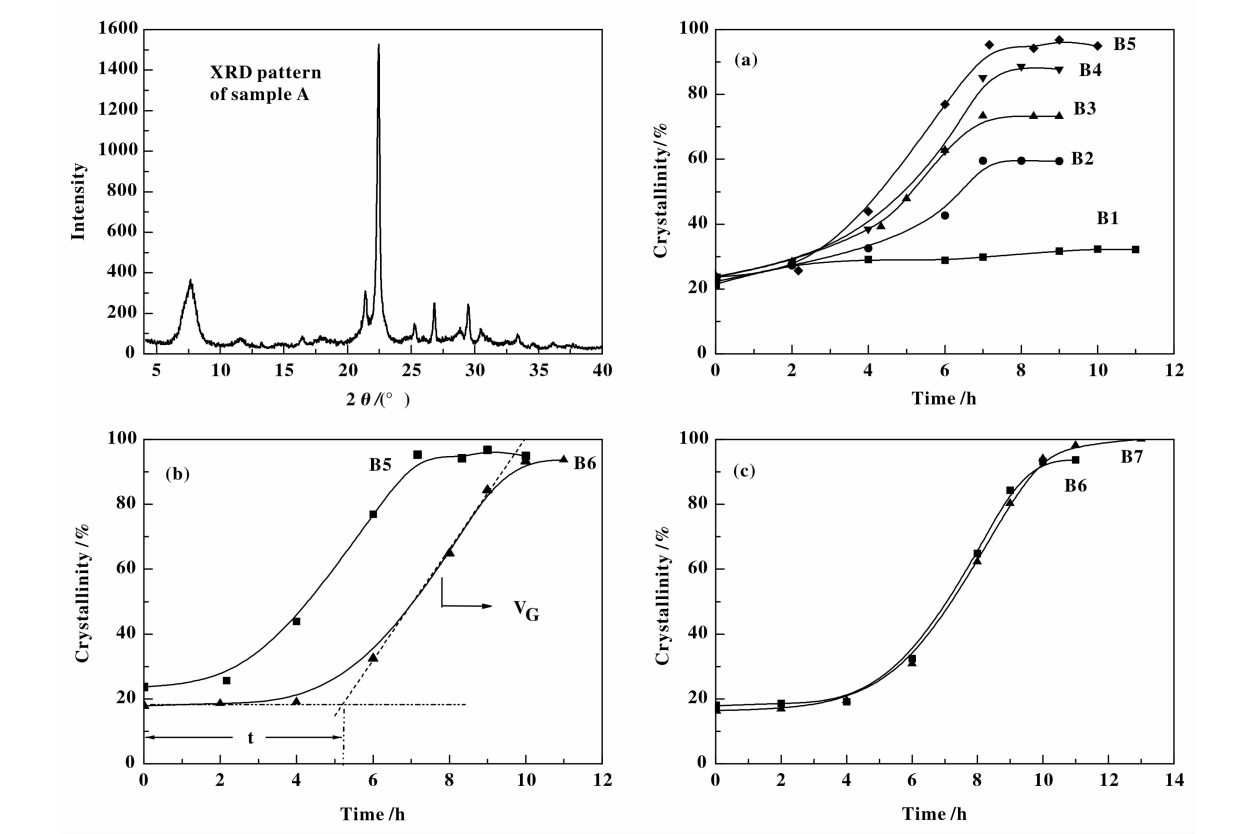


图 2 以 NaOH 为碱源合成 β 沸石的晶化曲线

Fig. 2 Crystallization curves of zeolite β synthesized with NaOH as alkali source (a, b, c)

影响. 在图 2(b) 中, 凝胶 B5 和 B6 的晶化曲线反映了在模硅比为 0. 10 的相同条件下晶种用量由 10% 减少为 5% 对凝胶晶化动力学的影响. 在图 2(c) 中, 凝胶 B6 和 B7 的晶化曲线反映了在晶种用量为 5% 的条件下将模硅比自 0. 10 进一步提高至 0. 15 对凝胶晶化动力学的影响. 根据文献[20–21] 确定的以上 3 组凝胶的晶化诱导期 t 和晶体生长速率 V_c (如凝胶 B6 的晶化曲线所示) 的结果列于表 2 中. 从上述结果可以看出, 当保持晶种量 10% 不变时, 在模硅比小于 0. 10 范围内提高模硅比, 基本不改变凝胶的晶化诱导期 (均为 3 h 左右), 但晶体生长速率随之提高 (图 2(a)). 当模硅比保持 0. 10 而晶种用量从 10% 降为 5% 时, 晶体生长速率变化不大, 但晶化诱导期延长了近一倍 (图 2(b)). 这表明, 在低模硅比下合成 β 沸石, 模板剂的作用主要是加快晶体生长速率, 而晶种的作用主要是缩短晶化诱导期.

表 2 以 NaOH 为碱源合成 β 沸石的晶化动力学参数

Table 2 Crystallization kinetic parameters of zeolite β synthesis with NaOH as alkali source

Sample	t / h	$V_c / (\% / h)$
B1	—	—
B2	3. 0	8. 4
B3	3. 1	13. 0
B4	3. 1	15. 0
B5	2. 7	16. 3
B6	5. 3	17. 1
B7	5. 1	16. 0

众所周知, 晶化诱导期是凝胶产生晶核的阶段. 加入晶种缩短诱导期的事实表明晶种能直接提供晶核或者加速晶核产生. 文献认为, 晶种在分子筛合成中的作用方式有以下几种可能^[7–8,12]: (a) 晶种直接作为晶核, 为凝胶晶化提供生长表面; (b) 晶种部分溶解后的剩余主体部分起晶核作用. 在无模板合成 β 沸石过程中, 人们认为晶种主要通过这种方式发挥作用^[7–8,12]; (c) 晶种溶解下来的结构片段诱发凝胶成核. 另一方面, 模板剂在分子筛合成过程中的作用是使特定的基本结构单元或者 TO_4 四面体围绕其分子进行重排, 从而诱导凝胶成核或

导向晶体生长, 模板剂分子最后被包含于分子筛孔道中起空间填充作用和平衡骨架负电荷作用^[23–25]. 因此, 晶种和少量模板剂在低模硅比下合成 β 沸石中表现出的协同导向作用可以解释为: 首先, 晶种以如上所述的方式直接提供晶核或者诱导产生晶核, 缩短诱导期. 然后, 模板剂分子在晶核表面使特定的基本结构单元重排, 加快晶体生长速率.

值得注意的是, 在图 2(a) 中凝胶 B1 ~ B4 在晶化 7 h 后的结晶度只达到 30% ~ 85% 左右, 继续延长晶化时间对于提高凝胶的晶化程度作用很小. 实际上, 上述凝胶在晶化 7 h 之后就似乎已经停止晶化了. 然而随着模板剂用量的逐步增加, 凝胶 B1 ~ B5 不但晶体生长速率逐步加快, 而且所能达到的最大结晶度也逐步提高. 这一现象进一步说明 TEOH 模板剂对 β 沸石晶体生长的决定性作用. 如图 2(c) 所示, 在晶种用量为 5% 的条件下, 将模硅比自 0. 10 进一步提高至 0. 15, 所得凝胶 B6 和 B7 的晶化曲线基本重合且最终的结晶度相差不大. 这表明, 合成高结晶度 β 沸石存在最低模硅比. 据文献报道^[4,26–27], 对于 β 沸石合成来说, 模板剂 TEOH 在 β 沸石单胞中 (含有 64 个 TO_4 四面体) 的最大填充数为 6 个 TEA^+ . 这可能就是合成高结晶度 β 沸石存在最低模硅比的原因.

此外, 由表 1 可知, 虽然在低模硅比体系中利用晶种与模板剂的协同作用 (适宜的晶种和模板剂用量) 可以合成出高结晶度的 β 沸石, 但所得 β 沸石的硅铝比仅为 12 ~ 13, 远低于凝胶硅铝比 40. 这表明凝胶中的大量氧化硅并未晶化, 而是转移到碱性母液中. 根据估算, 凝胶 A 的 β 沸石收率在 70% 以上, 但其它低模硅比凝胶的 β 沸石收率仅为 30% 左右. 如此低收率意味着硅源的大量浪费, 不利于工业应用. 考虑到以 NaOH 为碱源时凝胶的碱度高可能导致 β 沸石收率低, 因此在模硅比和晶种加入量分别为 0. 15 和 5% 的条件下, 将 NaOH/SiO₂ 比分别取 0. 25、0. 15, 则所得凝胶 B9、B10 即使晶化 40 h 以上仍难以晶化, β 沸石结晶度小于 20%, 与初始凝胶中由晶种提供的结晶度相当. 这说明, 在低模硅比体系中以 NaOH 为碱源合成 β 沸石高碱度是必须的.

2.2 用氨水代替 NaOH 合成 β 沸石

为了寻求提高低模硅比凝胶合成 β 沸石的硅铝比, 我们尝试用氨水代替 NaOH 作为碱源.

如表 3 所示, 当模硅比和晶种用量分别为 0. 10

和 10% 时，将凝胶 B5 中的 NaOH 用氨水等摩尔替代，即 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.40$ ，则所得凝胶 C1 晶化 72 h 后产物结晶度为 70.5%，其硅铝比可达 23。将凝胶 C1 的氨水用量自 0.40 降低为 0.20，则所得凝胶 C2 晶化速度变慢，85 h 后结晶度达到 71.5%，但产物 β 沸石的硅铝比可提高至 29，这与表 1 中高模硅比凝胶 A 的 β 沸石产物组成相当，说明在低模硅比体系中以氨水代替 NaOH 合成 β 沸石可以克服沸石产物硅铝比低的问题，提高硅源的利用率（根据硅铝比估计， β 沸石收率不低于 70%）。这可能

是因为，一方面氨水的碱度弱于 NaOH，因此以氨水为碱源的碱性母液对硅酸盐的溶解度低，从而迫使大量硅析出成为晶化产物；另一方面，弱电离的氨水在进入沸石孔道时，有可能更多地以中性水合分子形式 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 NH_4OH) 而不是以阳离子形式 (NH_4^+) 进入沸石孔道。这种以中性分子形式进入沸石孔道的氨不需要骨架铝来提供平衡负电荷，这也有利于提高 β 沸石产物的硅铝比。但以氨水为碱源的不足之处是凝胶的晶化速率低，晶化时间长， β 沸石结晶度略低。

表 3 以氨水为碱源时凝胶组成对 β 沸石合成的影响
Table 3 Influence of gel composition on the synthesis of zeolite β with ammonia solution as an alkali source

Sample	Gel composition			Product			
	TEAOH/SiO ₂	NH ₃ · H ₂ O/SiO ₂	Seed/%	Time ^a /h	Phase	Crystallinity ^b /%	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
C1	0.10	0.40	10	72	β	70.5	23
C2	0.10	0.20	10	85	β	71.5	29
C3	0.05	0.25	10	192	β	24.6	—
C4	0.10	0.20	5	120	β	74.1	28
C5	0.15	0.15	5	34	β	83.9	28
C6	0.15	0.15	—	167	β	29.8	—

a. Time needed for high crystallinity of β phase; b. Calculated on the basis of sample A.

在凝胶 2 的基础上，保持模硅比 (TEAOH/SiO₂) 和氨硅比 (NH₃ · H₂O/SiO₂) 之和为 0.30 不变，发现当把模硅比减少一半时 (从 0.10 降为 0.05)，则凝胶 C3 晶化 192 h 后结晶度仅为 24.6%。另一方面，将模硅比增加 50% (从 0.10 增加为 0.15)，同时不加晶种，则凝胶 C6 晶化 167 h 后结晶度同样很低，仅为 29.8%。由此可见，在低模硅比的条件下以氨水为碱源合成高结晶度 β 沸石同样需要模板剂和晶种的协同导向作用。这与以 NaOH 为碱源时得到的结论一致。但研究发现，当以氨水取代 NaOH 为碱源时，模板剂和晶种在合成 β 沸石中的作用有所变化。这可从图 3 中的晶化曲线和表 4 中的晶化动力学数据看出。在图 3(a) 中，凝胶 C1 和 C2 的晶化曲线反映了在模硅比为 0.10、晶种用量 10% 的相同条件下氨硅比由 0.40 降低至 0.20 对凝胶晶化动力学的影响。在图 3(b) 中，凝胶 C2 和 C3 的晶化曲线反映了在晶种用量为 10% 的相同条件下将模硅比由 0.10 降低至 0.05 对凝胶

晶化动力学的影响。在图 3(c) 中，凝胶 C2 和 C4 的晶化曲线反映了在模硅比为 0.10 的相同条件下晶种用量由 10% 降低至 5% 对凝胶晶化动力学的影响。在图 3(d) 中，凝胶 C4 和 C5 的晶化曲线反映了在晶种用量为 5% 的相同条件下将模硅比自 0.10 进一步提高至 0.15 对凝胶晶化动力学的影响。由上述结果可见，总的来说，在以氨水为碱源时模硅比对晶化诱导期和晶体生长速率都有明显影响，即提高模硅比不但能加快晶体生长速率而且还能缩短诱导期。提高模硅比使诱导期缩短可能意味着模板剂诱导凝胶成核，这与以 NaOH 为碱源时明显不同。不仅如此，在此体系中模硅比对合成 β 沸石的影响程度明显大于以 NaOH 为碱源时的影响程度。这可能是因为氨水属于弱碱，尽管模硅比变化时保持模硅比和氨硅比之和为 0.30 不变，但是凝胶的实际碱度仍会发生变化。也就是说，模硅比的变化同时引起了凝胶碱度变化。因此，模硅比对晶化诱导期和晶体生长速率的影响实际上还包含了碱度的

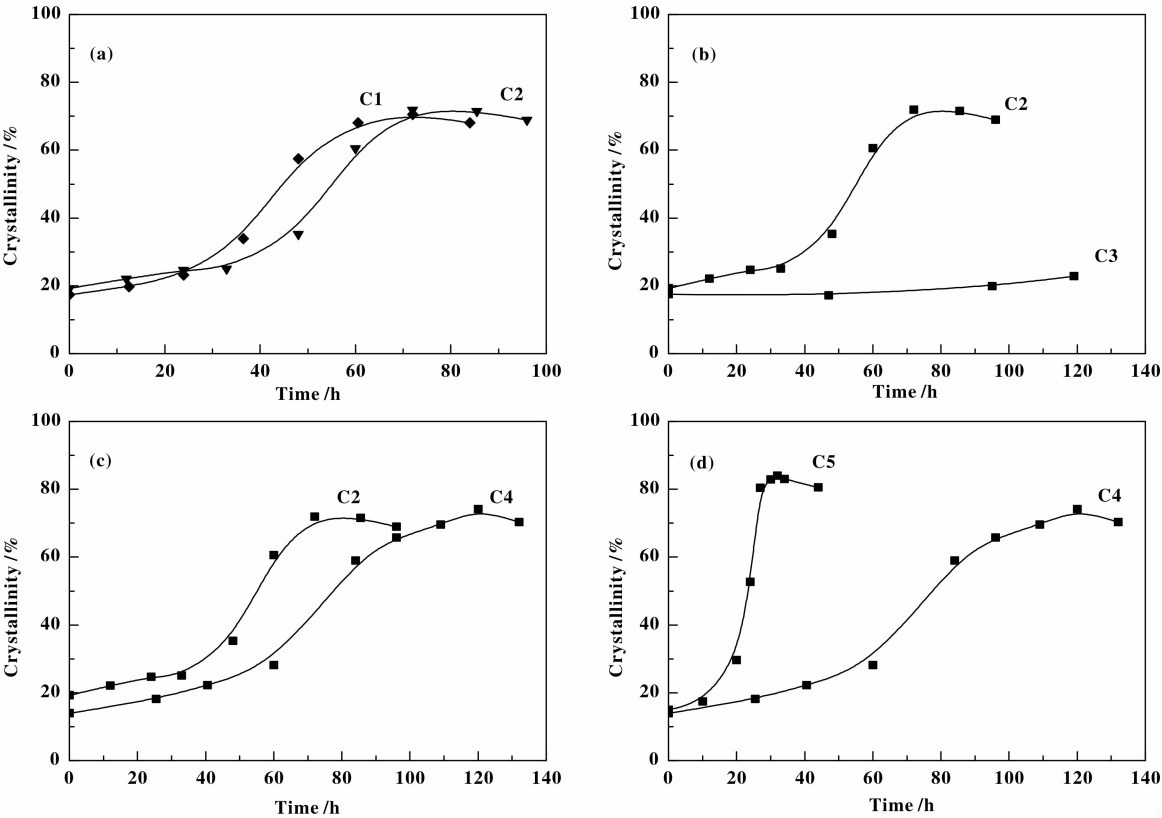


图 3 以氨水为碱源时凝胶组成对 β 沸石晶化动力学的影响

Fig. 3 Effect of gel composition on the crystallization kinetics of zeolite β with ammonia solution as an alkali source

表 4 以氨水为碱源时凝胶合成 β 沸石晶化动力学参数

Table 4 Crystallization kinetic parameters of zeolite β synthesized with ammonia solution as an alkali source

Sample	t / h	$V_G / (\% / h)$
C1	23.0	1.4
C2	36.0	1.5
C3	—	—
C4	45.3	1.1
C5	18.1	7.2

影响. 另一方面, 当以氨水代替 NaOH 为碱源时, 晶种用量对晶化诱导期和晶体生长速率也都有明显影响. 即提高晶种用量不但能缩短诱导期而且还能加快晶体生长速率. 这意味着氨水碱源比 NaOH 碱源更有利于晶种提供晶核. 如前所述^[22-23], 在分子筛合成中晶种提供晶核的可能方式包括: (a) 晶种直接作为晶核; (b) 晶种部分溶解后的剩余主体部分起晶核作用; (c) 晶种部分溶解后的剩余主体部分起晶核作用, 同时被溶解下来的结构片段也参与

诱发凝胶成核. 我们由此推测, 当以强碱性的 NaOH 为碱源时, 晶种在凝胶的诱导期中会发生部分溶解, 晶种可能以 (b) 方式提供晶核, 而从晶种上溶解下来的溶解物主要是低聚态硅铝酸根物种甚至单个硅酸根离子, 它们不利于诱导凝胶成核. 然而, 当以弱碱性的氨水为碱源时, 晶种在凝胶的诱导期中虽然也会发生部分溶解, 但晶种的溶解物可能主要是高聚合态的硅铝酸根物种, 它们有利于诱导凝胶成核, 因此晶种可能以 (c) 方式提供晶核. 这就是说, 当以氨水为碱源时同样的晶种用量可能产生更多的晶核, 即能为凝胶提供更多的晶体生长表面, 因而可以提高晶体生长速率. 但晶核数量只是影响晶化速率的一个方面. 由于氨水碱性弱对晶化速率影响较大, 所以采用以氨水为碱源时总体上存在晶化速率慢, 结晶度低的问题.

2.3 碱源对合成 β 沸石晶貌和 N_2 吸附性的影响

如图 4 所示, 用高模硅比凝胶合成的 β 沸石参比样品 (A: TEAOH/SiO₂ = 0.30, 未加晶种、NaOH 和氨水) 为球形团聚体, 尺寸约 300 nm; 而通过少量模板剂和晶种协同导向合成的 β 沸石样品 B5、

B6(以 NaOH 为碱源)和 C2、C4、C5(以氨水为碱源)均为不规则团聚体. 仔细观察可以发现, 以 NaOH 为碱源合成的 β 沸石样品 B5 和 B6 的团聚体

是由较大的晶体构成的, 而以氨水为碱源合成的 β 沸石样品 C2、C4 和 C5 的团聚体则是由较小的晶体构成的.

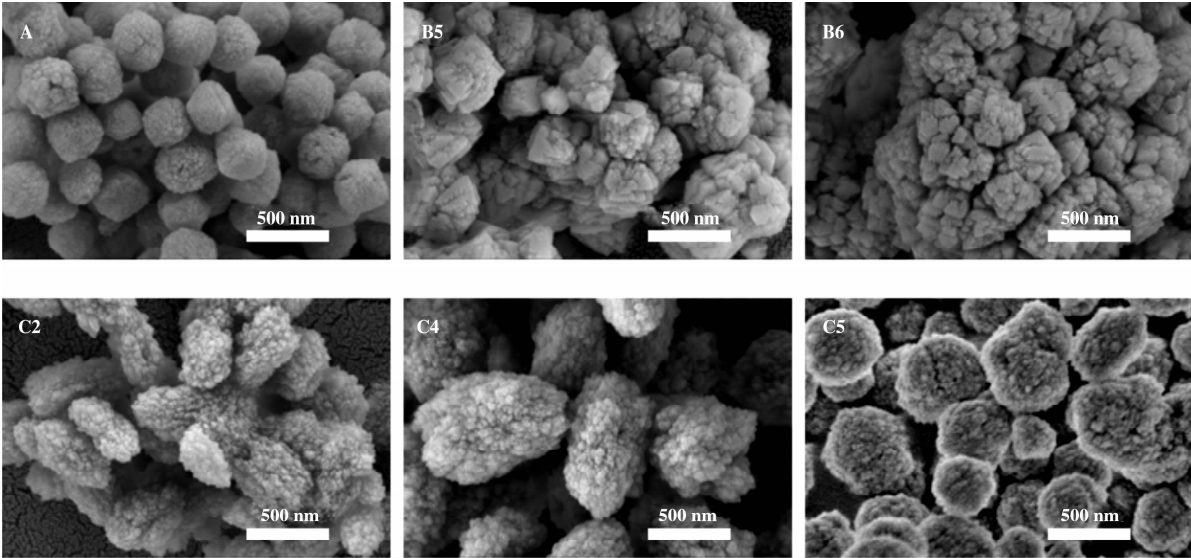


图 4 合成碱源对 β 沸石晶貌的影响
Fig.4 Effect of alkali source on the morphology of zeolite β

由图 5 可见, 由不同碱源合成的 β 沸石样品的 N_2 吸附等温线均在 $P/P_0>0.4$ 处出现滞后环, 表明样品中都存在介孔. 这种介孔可能是由晶粒团聚产生的. 以 NaOH 为碱源合成的 β 沸石样品 (B5) 的 N_2 物理吸附等温线与在高模硅比下合成的 β 沸石参比样品 (A) 相似, 但与以氨水为碱源合成的 β 沸石样品 (C4、C5) 存在明显差异: 前者的吸附支和脱附支比较接近, 滞后环狭窄; 后者的吸附支和脱附支距离较大, 滞后环宽大且在中压区尤为明显. 这表明以氨水为碱源合成的 β 沸石样品可能具有更多的介孔. 由表 5 的计算结果可知, 在低模硅比下, 以氨水为碱源合成的 β 沸石确实具有更大的介孔体积和外表面积. 这些都与扫描电镜表征结果相吻合. 即以氨水为碱源合成的 β 沸石由于晶粒度较小所以其团聚体中可产生更多的介孔^[28-29]. 另外发现, 以氨水为碱源合成的 β 沸石虽然其 XRD 相对结晶度明显低于以 NaOH 为碱源合成的 β 沸石, 但它们的微孔体积却十分接近. 根据文献报道^[11,25], 沸石的微孔体积也可用于表征样品的相对结晶度. 因此, 从微孔体积的角度看, 用氨水为碱源合成的 β 沸石其实与用 NaOH 为碱源合成的 β 沸石在结晶

度上并无明显差别. 由此看来, 以氨水为碱源合成的 β 沸石很可能是由于晶体粒度太小因而 XRD 衍射峰强度降低. 这种晶体粒度与 XRD 衍射强度之间的对应关系在微米-纳米沸石中是众所周知的现象.

另外, 上述电镜和 N_2 物理吸附结果还与我们提出的晶种和模板剂在不同碱源下具有不同导向作用的观点相吻合. 即, 在以 NaOH 为碱源的凝胶中, 晶种可能以部分溶解后的主体部分提供晶核, 模板剂主要是促进凝胶中的特定结构单元在晶种表面的重排组装. 由于晶种部分溶解后的主体部分所能提供的晶核数量有限而且非常集中, 因而凝胶的晶化产物晶粒度较大, 团聚体比较致密, 介孔较少. 另一方面, 在以氨水为碱源的凝胶中, 晶种可能除了能以部分溶解后的主体部分提供晶核外, 还能以聚合度较高的溶解物诱导凝胶成核. 同时, 模板剂除了具有促进凝胶中的特定结构单元在晶种表面重排组装的作用外, 还能诱导凝胶成核. 这就使得以氨水为碱源的凝胶中晶核数量较多且比较分散, 所以凝胶晶化产物晶粒度较小, 团聚体相对松散, 介孔较多.

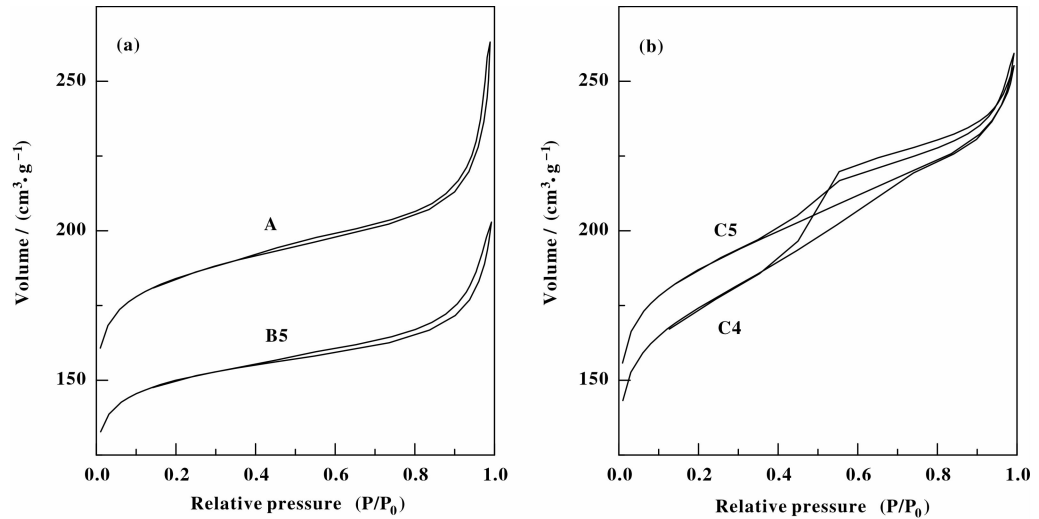


图 5 合成碱源对 β 沸石的 N_2 物理吸附性能的影响
Fig. 5 Effect of alkali source on the N_2 physisorption behavior of zeolite β

表 5 合成碱源对 β 沸石孔结构参数的影响
Table 5 Influence of alkali source on the porous parameters of zeolite β

Sample	S_{BET} $/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	S_{micro} $/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})^a$	S_{ext} $/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	V_{Total} $/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	V_{Micro} $/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})^a$	V_{Meso} $/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
A	699	575	124	0.38	0.23	0.15
B5	571	482	89	0.30	0.19	0.11
C4	650	447	203	0.39	0.18	0.21
C5	702	496	206	0.39	0.20	0.19

a. Determined by the t-plot method.

3 结 论

3.1 在低模硅比的凝胶($\text{TEAOH}/\text{SiO}_2 \leq 0.15$)中,以氨水为碱源有利于提高 β 沸石的硅铝比.同时,所合成的 β 沸石晶粒度小,外表面积大,团聚体中介孔较多.

3.2 在低模硅比的凝胶中合成 β 沸石,模板剂和晶种之间存在明显的协同导向作用.但是在不同碱源的凝胶中模板剂和晶种的导向作用有所不同.以 NaOH 为碱源时,晶种的作用主要是缩短晶化诱导期,而模板剂的作用主要是提高晶体生长速率.以氨水为碱源时,晶种和模板剂对缩短诱导期和提高晶体生长速率都有贡献.

参考文献:

[1] Wadinger R L, Kerr G T, Rosinski E J. Catalytic compo-

sition of a crystalline zeolite: US, US3308069 [P]. 1967.

[2] Carlo Perego, Patrizia Ingallina. Recent advances in the industrial alkylation of aromatics: new catalysts and new processes [J]. *Catal Today*, 2002, **73**: 3–22.

[3] Srinivasa Rao Varanasi, Prakash Kumar, Vijayalakshmi Ravi Puranik, *et al.* Structure, energetics and diffusion properties of isomers of trimethyl benzene in β zeolite: Uptake and Monte Carlo simulation study [J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2009, **125**: 135–142.

[4] Joaquin Perez-Pariente, Martens J A, Jacobs P A. Crystallization mechanism of zeolite beta from $(\text{TEA})_2\text{O}$, Na_2O and K_2O containing aluminosilicate gels [J]. *Appl Catal*, 1987, **31**: 35–64.

[5] Cambor M A, Mifsud A, Perez-Pariente J. Influence of the synthesis conditions on the crystallization of zeolite Beta [J]. *Zeolites*, 1991, **11**: 792–797.

[6] Kuechl D E, Benin A I, Knight L M, *et al.* Multiple

- paths to nanocrystalline high silica beta zeolite [J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2010, **127**: 104–118.
- [7] Xie Bin, Song Jiang-wei, Ren Li-min, *et al.* Organotemplate-free and fast route for synthesizing beta zeolite [J]. *Chem Mater*, 2008, **20**: 4533–4535.
- [8] Xie Bin, Zhang Hai-yan, Yang Cheng-guang, *et al.* Seed-directed synthesis of zeolites with enhanced performance in the absence of organic templates [J]. *Chem Commun*, 2011, **47**: 3945–3947.
- [9] Zhang Hai-yan, Xie Bin, Meng Xiang-ju, *et al.* Rational synthesis of beta zeolite with improved quality by decreasing crystallization temperature in organotemplate-free route [J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2013, **180**: 123–129.
- [10] Gerardo Majano, Luc Delmotte, Valtchev Valentin, *et al.* Al-rich zeolite beta by seeding in the absence of organic template [J]. *Chem Mater*, 2009, **21** (18): 4184–4191.
- [11] Yoshihiro Kamimura, Watcharop Chaikittisilp, Keiji Itabashi, *et al.* Critical factors in the the seed-assisted synthesis of zeolite beta and “green beta” from OSDA-free Na^+ -aluminosilicate gels [J]. *Chem Asian J*, 2010, **5**: 2182–2191.
- [12] Yoshihiro Kamimura, Shinya Tanahashi, Keiji Itabashi, *et al.* Crystallization behavior of zeolite beta in OSDA-free, seed-assisted synthesis [J]. *J Phys Chem C*, 2011, **115**: 744–750.
- [13] Ding Lian-hui, Zheng Ying. Effect of template concentration and gel dilution on crystallization and particle size of zeolite beta in the absence of alkali cations [J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2007, **103**: 94–101.
- [14] Borade R B, Abraham Clearfield. Synthesis of zeolite Beta from dense system containing a minimum of template [J]. *Catal Lett*, 1994, **26**: 285–289.
- [15] Borade R B, Abraham Clearfield. Preparation of aluminum-rich beta zeolite [J]. *Mesopor Mater*, 1996, **5**: 289–297.
- [16] Liu Guan-hua (刘冠华), He Ming-yuan (何鸣元), Shu Xing-tian (舒兴田). Symposium of 9th National Catalysis Academic Conference (第九届全国催化学术会议论文集) [M]. Hai chao Press (海潮出版社), 1998, 542.
- [17] Xie Zai-ku (谢在库), Chen Qing-ling (陈庆龄), Zhang Cheng-fang (张成芳), *et al.* Influence of the concentration of tetraethylammonium hydroxide as template on structure and thermal decomposition of as-synthesized beta zeolite [J]. *Chin J Chem Phys* (化学物理学报), 2000, **13**: 89–94.
- [18] Xie Chuan-xin (谢传欣), Pan Hui-fang (潘惠芳). Research on the effect of crystal seed on zeolite beta synthesis system by surface wet method [J]. *Chin J Chem Phys* (化学物理学报), 2005, **18**: 129–135.
- [19] Zhou Qun (周群), Qiu Shi-lun (裘式纶), Pang Wen-qin (庞文琴). Synthesis of low Si/Al β -zeolite by using nucleation gel [J]. *Chem J Chinese U* (高等学校化学学报), 1999, **20**: 693–695.
- [20] Li Gang (李钢). Synthesis, Characterization and catalytic properties in propylene epoxidation of titanium silicalites [D]. Ph. D. Dissertation of Dalian University of Technology (大连理工大学博士学位论文). 2000.
- [21] Qi Xiao-lan (祁晓岚), Liu Xi-yao (刘希尧), Chen Gang (陈钢), *et al.* Synthesis of β zeolite using TEABr-fluoride as composite template III. crystallization kinetics and influencing factors [J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2001, **22**: 45–48.
- [22] Thompson R W. Recent advances in the understanding of zeolite synthesis [M]. // Karge H G, Weitkamp J (Eds.). *Molecular Sieves Berlin*: Springer, 1998, **1**: 1.
- [23] Cundy C S, Cox P A. The hydrothermal synthesis of zeolites: precursors, intermediates and reaction mechanism [J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2005, **82**: 1–78.
- [24] Davis M E, Lobo R F. Zeolite and molecular sieve synthesis [J]. *Chem Mater*, 1992, **4**: 756–768.
- [25] Xu Ru-ren (徐如人), Pang Wen-qin (庞文琴), Yu Ji-Hong (于吉红), *et al.* Chemistry-zeolites and porous materials [M]. Beijing (北京): Science Press (科学出版社). 2004.
- [26] Cambor M A, Corma A, Mifsud A, *et al.* Synthesis of Nanocrystalline Zeolite Beta in the absence of alkali metal cations [M]. // Chon H, Ihm S K, Uh Y S (Eds.). *Stud Surf Sci Catal Elsevier Science*, 1998, **105**: 341–348.
- [27] Matsukata M, Osaki T, Ogura M, *et al.* Crystallization behavior of zeolite beta during steam-assisted crystallization of dry gel [J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2002, **56**: 1–10.
- [28] Cambor M A, Avelino Corma, Susana Valencia. Synthesis in fluoride media and characterisation of aluminosilicate zeolite beta [J]. *Micropor Mesopor Mater*, 1998, **25**: 59–74.
- [29] Kuechl D E, Benin A I, Knight L M, *et al.* Multiple paths to nanocrystalline high silica beta zeolite [J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2010, **127**: 104–118.

Influence of Alkali Source on the Hydrothermal Synthesis of Zeolite β with Low TEAOH/SiO₂ Ratio

ZHENG Bu-mei, WAN Yu-feng, XIE Hong, GUO Hong-chen*

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Department of Catalytic Chemistry and Engineering,
Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The synthesis of zeolite β in the condition of low TEAOH/SiO₂ ratio was investigated. Results show that the synergistic effect existed between seed and template in terms of structure-directing synthesis. However, significant influence of alkali source on the effects of template and seed, and the property of zeolite β products was observed. When NaOH was used as alkali source, the structure-directing effect of seed was mainly reflected by shortening the induction period while that of template was mainly reflected by improving the growth rate of crystals. However, when ammonia solution was used as alkali source, seed and template were found all favoring the nucleation and crystal growth. Although NaOH-containing gel showed faster crystallization rate, it produced zeolite β with lower SiO₂/Al₂O₃ ratio and dense aggregates which were composed of larger crystals. In contrast, the ammonia solution containing gel could produce zeolite β with much higher SiO₂/Al₂O₃ ratio and mesopore-enriched aggregates which were composed of smaller crystals.

Key words: tetraethylammonium hydroxide; low TEAOH/SiO₂ ratio; zeolite β ; ammonia solution; SiO₂/Al₂O₃ ratio

《分子催化》简介

《分子催化》是由中国科学院兰州化学物理研究所主办、中国科学院主管、科学出版社出版的向国内外公开发行的学术性刊物。主要报道有关分子催化方面最新进展与研究成果。辟有学术论文、研究简报、研究快报及综述等栏目。内容侧重于配位催化、酶催化、光助催化、催化过程中的立体化学问题、催化反应机理与动力学、催化剂表面态的研究及量子化学在催化学科中的应用等。工业催化过程中的均相催化剂、固载化学的均相催化剂、固载化的酶催化剂等活化、失活和再生；用于新催化过程的催化剂的优选与表征等方面的内容，本刊亦有报道。读者对象主要是科研单位及工矿企业中从事催化工作的科技人员、研究生、高等院校化学系和化工系的师生。

《分子催化》已被 EI、美国化学文摘 (CA)、俄罗斯化学文摘、中国科学引文数据库、中国化学文献数据库、中国学术期刊文摘、中国化工文摘等国内外文献数据库收录。《分子催化》现为《中文核心期刊要目总览》的中国核心期刊和中国科技核心期刊。曾荣获中科院和甘肃省科委“优秀期刊三等奖”和“优秀科技期刊”奖。

《分子催化》为双月刊，每逢双月末出版，大 16 开本，约 16 万字，每册定价 20.00 元。中国标准刊号：ISSN 1001-3555/CN 62-1039/O6。

欢迎订阅，欢迎来稿。