

模板剂四乙基氢氧化铵的用量对合成的 β 沸石结构及脱胺的影响

谢在库^a 陈庆龄^b 张成芳^a 陈波^b 陆丽元^b

(a. 华东理工大学化工工艺研究所 上海 200237) (b. 上海石油化工研究院 上海 201208)

摘 要: 研究四乙基氢氧化铵 (TEA-OH) 模板剂用量对合成的 β 沸石的结构及脱胺行为的影响, 合成 β 沸石的模板剂的较佳用量 (TEA^+/Al) 为 2.10 ~ 1.68, 合成的 β 沸石的相对结晶度均大于 84%; β 沸石中的铝含量 ($\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})$) 及骨架铝含量 ($\text{TdAl}/(\text{TdAl}+\text{OhAl})$) 随晶化混合液的 TEA^+/Al 而变, 存在最佳 TEA^+/Al 点为 1.9, 此时合成的 β 沸石非骨架铝量最少, 结构硅铝比最高; 含 TEA 的 β 沸石脱胺过程为 Hofmann 降解反应, TGA 测定的失重量、DSC 测定的吸热量与 β 沸石中 TEA 含量密切相关。

关键词: β 沸石; TEA-OH 模板剂; 结构; 脱胺; Hofmann 降解反应

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

1 引言

具有十二员环的三维高硅大孔 β 沸石是 1967 年由 Wadlinger 首先合成的^[1], 其结构模型于 1988 年由 Newsam 等确定^[2]. 近 10 年来, 许多文献报道了四乙基氢氧化铵 (TEA-OH)^[1, 3]、四乙基溴化铵 (TEA-Br)^[4]、二苄基-1, 4-二氮二杂环 (2, 2, 2) 辛烷/甲胺 (DABCO/MA)^[5, 6] 等模板剂对合成 β 沸石的影响. 以拟薄水铝石 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 为铝源, 不同 TEA-OH 模板剂用量对合成 β 沸石的结构及 β 沸石脱胺行为的影响未见详细报道, 本文通过合成的 β 沸石的理化表征来揭示 TEA-OH 用量对合成的 β 沸石结构和脱胺行为的影响, 同时认为空气存在下的高升温速率的 β 沸石脱胺过程为吸热的 Hofmann 降解反应。

2 实验部分

2.1 β 沸石的制备

以 TEA-OH 为模板剂, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为铝源, 固体硅胶为硅源, 在 140 ~ 160 °C 下, 水热晶化 60 h 合成 Na β 沸石, 晶化混合液的原料摩尔比: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 35$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.102$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 3.19$, TEA-OH 的用量 (TEA^+/Al) 分别为 2.28, 2.10, 1.92, 1.68, 1.40, 1.05, 相应的 OH^-/SiO_2 分别为 0.33, 0.32, 0.31, 0.30, 0.29, 0.27, 合成的沸石样品分别记作 $\beta-1$ 、 $\beta-2$ 、 $\beta-3$ 、 $\beta-4$ 、 $\beta-5$ 、 $\beta-6$, 其中 $\beta-1$ 、 $\beta-2$ 、 $\beta-3$ 、 $\beta-4$ 的化学硅铝比分别为 22.2、22.9、

* 通讯联系人, Email: xzk@sript.com.cn

24.2, 23.2,

2.2 β 沸石的表征

以日本理学 D-max/1400 XRD 衍射仪, $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 进行物相表征; IR 光谱扫描采用 Bruker IFS88, FT-IR 仪, 分辨率为 4.0 cm^{-1} , KBr 压片制样; DSC/TGA 使用美国 Universal VI.10B TA 仪, 空气和氮气流下测试, 流速为 60 ml/min , 升温速率为 $20\text{ }^\circ\text{C/min}$; 采用美国 PS-6 真空型电感耦合等离子体发射光谱 (ICP) 进行 $\text{Na}\beta$ 沸石中 Al, Si, Na 元素分析, 计算化学 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比; 以 Bruker 公司的 AMX-400 进行 ^{29}Si NMR 及 ^{27}Al NMR 表征, 魔角转速 4 kHz , 硅谱脉冲宽度 $\text{PI}=2\mu$ (-45° 脉冲), TMS 外标, 铝谱脉冲宽度 $\text{PI}=0.5\mu$ ($<\pi/12$ 脉冲), $(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 外标, 样品测试前饱和吸水。

3 结果与讨论

3.1 TEA-OH 模板剂用量对合成 β 沸石的结晶度及特征结构影响

图 1 为不同 TEA-OH 模板剂用量合成的 β 沸石的 XRD 谱。从图 1 可以看出: 从 $\beta-1$ 到 $\beta-4$ 样品均存在 β 沸石典型的宽峰及强峰^[2-4], 在 TEA^+/Al 为 $2.28 \sim 1.68$ 范围内, 均可合成 β 沸石, 当 $\text{TEA}^+/\text{Al} \leq 1.40$ 时, 合成的样品 $\beta-5$ 、 $\beta-6$ 中仅存在少量的 β 沸石。当 $\text{TEA}^+/\text{Al}=1.68$ 时, 由于模板剂用量偏低, 相对结晶度从 $\text{TEA}^+/\text{Al}=1.9$ 时的 100% 下降到 84% 。

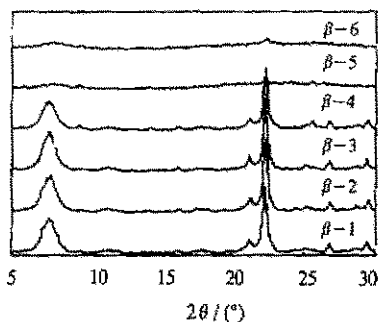


图 1 不同模板剂用量合成的 β 沸石的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of as-synthesized Beta zeolites with different template concentrations in gel

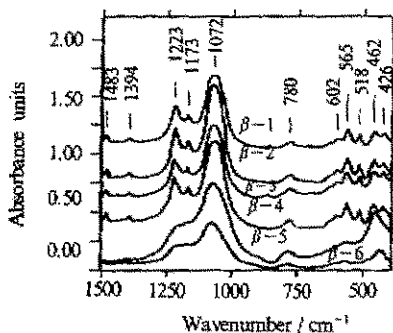


图 2 不同模板剂用量合成的 β 沸石的 IR 谱

Fig. 2 IR Spectra of as-synthesized Beta zeolites with different template concentrations in gel

图 2 为不同模板剂用量合成的 β 沸石的 IR 谱。其中 $1250 \sim 950\text{ cm}^{-1}$ 为四面体外部连接的反对称伸缩振动峰; $600 \sim 500\text{ cm}^{-1}$ 为与双环振动有关的三个峰, $500 \sim 400\text{ cm}^{-1}$ 存在两个 β 沸石开口结构 T-O 弯曲振动峰^[3]。当 TEA^+/Al 小于 1.40 时, IR 谱中无 β 沸石的双环及开孔振动峰, 仅存在无定型硅铝酸盐的四面体外部连接的伸缩振动峰, 当 $\text{TEA}^+/\text{Al} > 1.68$ 时, 形成了 β 沸石的双环、开孔振动特征峰, 表明 β 沸石已经形成, 这与 XRD 的研究结果是一致的。

3.2 TEA-OH 模板剂用量对合成的 β 沸石结构硅及铝状态的影响

图 3 为不同模板剂用量合成 β 沸石的 ^{29}Si NMR 谱。对图 3 的 ^{29}Si NMR 谱进行高斯分布拟合, $\beta-1 \sim \beta-4$ 均存在 5 种不同化学环境的结构硅。约 -100 ppm 为 $\text{Si}(2\text{Al})$, $-104 \sim -105\text{ ppm}$ 为 $\text{Si}(\text{OH})$ 或 $\text{Si}(\text{O}^-)$, -107 ppm 为 $\text{Si}(1\text{Al})$, -111 及 -115 ppm 为 $\text{Si}(0\text{Al})$, 除 $-104 \sim -105\text{ ppm}$ 外, 与文献报道一致^[7]。高温焙烧脱胶后的 $\text{Na}\beta$ 或 $\text{H}\beta$ 沸石存在 $-104 \sim -105\text{ ppm}$ 峰, 对应于

$\text{Si}(3\text{Si}, 1\text{OH})^{\text{B}}$, 可以推测含 TEA 的 β 沸石, 亦应含有相应的 Si 羟基配位, 即 $\text{Si}(3\text{Si}, 1\text{OH})$, 经分峰计算表明, 随着模板剂用量的增加, 所合成的 β 沸石的 $\text{Si}(1\text{Al})$ 位相对含量从 $\beta-4$ 到 $\beta-3$ 逐渐下降, 从 $\beta-3$ 到 $\beta-1$ 逐渐增多; $\text{Si}(3\text{Si}, 1\text{OH})$ 及 $\text{Si}(2\text{Al})$ 位相对含量的变化规律与 $\text{Si}(1\text{Al})$ 位类似; 两个 $\text{Si}(0\text{Al})$ 位之和的相对含量从 $\beta-4$ 到 $\beta-3$ 略有增加, 从 $\beta-3$ 到 $\beta-1$ 逐渐下降。

图 4 为以不同模板剂用量合成的 β 沸石中铝含量 ($\text{Al}/\text{Al}+\text{Si}$) 与相应晶化混合液中 TEA^+/Al 的关系, 其中 $\text{Al}/\text{Al}+\text{Si}$ 是化学分析后计算的。从图 4 可以看出, β 沸石中的铝含量

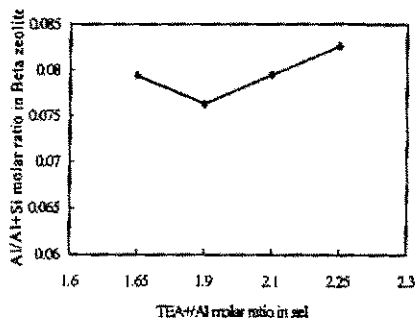


图 4 β 沸石的 $\text{Al}/\text{Al}+\text{Si}$ 比与晶化混合物中 TEA^+/Al 的关系

Fig. 4 Molar ratio of $\text{Al}/\text{Al}+\text{Si}$ in zeolite Beta vs. that of TEA^+/Al in gel

与晶化混合液的 TEA^+/Al 对应关系中存在着一个最小点。随着晶化混合液中 TEA^+/Al 从 1.68 增大至 1.92, β 沸石中的铝含量减少, 这与 Perez-Pariente 在研究以 NaAlO_2 为铝源的 TEA-OH 模板剂用量对合成 β 沸石的影响^[3] 相同, 在相对结晶度大于 80% 时, 随着 TEA^+/Al 的增大, β 沸石中的铝含量呈线性下降; 当 TEA^+/Al 为 1.92, $\text{Al}/\text{Al}+\text{Si}$ 为最小值, β 沸石中的铝含量最少, 相应的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 最大; 当 TEA^+/Al 继续增大时, $\text{Al}/\text{Al}+\text{Si}$ 线性增加, β 沸石中铝含量逐渐增多, 相应的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 逐渐下降, 导致上述现象主要是 TEA-OH 用量不同, 引起晶化液碱度差异 (0.30 ~ 0.33), 从而影响了结构 Si/Al 比。

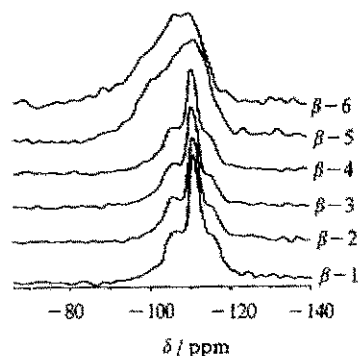


图 3 不同模板剂用量合成的 β 沸石的 ^{29}Si NMR 谱
Fig. 3 ^{29}Si NMR spectra of as-synthesized Beta zeolites with different template concentrations in gel

图 5 为以不同模板剂用量合成的 β 沸石的 ^{27}Al NMR 谱, 由图可见, 表征骨架四面体铝 (TdAl) 的 50 ppm 峰强度无明显变化, 而表征铝氧八面体的非骨架^[9](OhAl) 的 10 ppm 峰强度呈规律性的变化, $\beta-3$ 样品的 OhAl 峰强度最弱。根据图 5 的 ^{27}Al NMR 谱的峰面积计算的 β 沸石中骨架铝与晶化混合液中 TEA^+/Al 的关系示于图 6。从图 6 可以看出, β 沸石中骨架铝 ($\text{TdAl}/\text{TdAl}+\text{OhAl}$) 与晶化混合液中的 TEA^+/Al 关系存在一个最大值, 随着晶化混合液中 TEA^+/Al 从 1.68 增大至 1.92, β 沸石中的非骨架铝量减少, 当 TEA^+/Al 为 1.9 时,

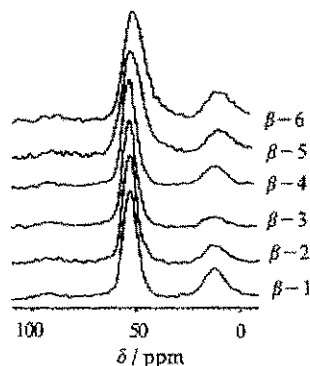


图 5 不同模板剂用量合成的 β 沸石的 ^{27}Al NMR 谱
Fig. 5 ^{27}Al NMR spectra of as-synthesized Beta zeolites with different template concentrations in gel

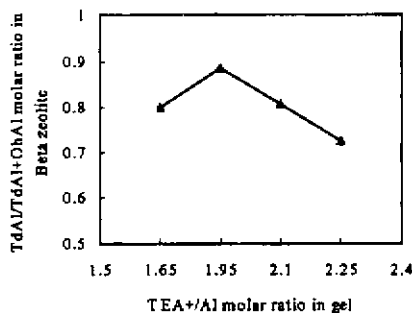


图6 β 沸石的 TdAl/TdAl+OhAl 比与晶化混合物中 TEA⁺/Al 的关系

Fig. 6 Molar ratio of TdAl/TdAl+OhAl in zeolite Beta vs. that of TEA⁺/Al in gel

3.3 TEA-OH 含量对合成 β 沸石焙烧脱胺的影响

从图7 $\beta-3$ 的 TGA 谱可知: 在 N₂ 气氛下, 存在4个失重区, I 区: 25 ~ 150 °C, 失重幅度较小; II 区: 150 ~ 350 °C, 失重幅度较大; III 区: 350 ~ 550 °C, 失重幅度最大; IV 区: 550 ~ 730 °C, 失重不多, 在空气流下, 同样存在四个失重区, I 区: 25 ~ 150 °C, 失重幅度较小; II 区: 150 ~ 350 °C, 失重幅度较大; III 区: 350 ~ 550 °C, 失重幅度最大; IV 区: 550 ~ 730 °C, 失重幅度较大。这与文献报道的 β 沸石 TGA 失重峰区^[9]是一致的。由图可见, β 沸石在 N₂ 与空气流下失重峰的明显差异仅在 IV 区, 主要是由于在 N₂ 气与空气中的 β 沸石的脱胺机理不同所致^[10]。

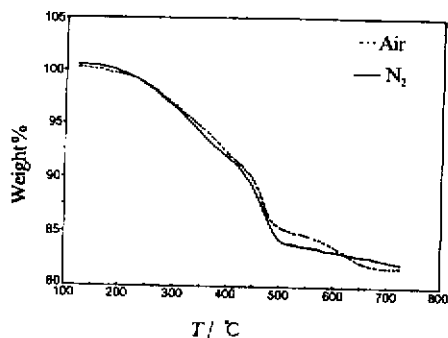


图7 $\beta-3$ 样品的 TGA 谱

Fig. 7 TGA spectra of $\beta-3$ sample

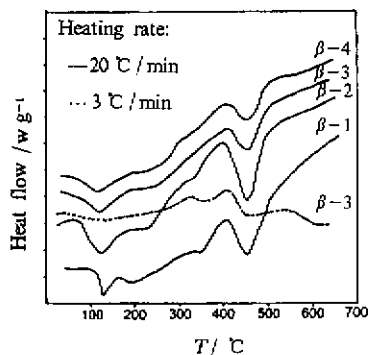
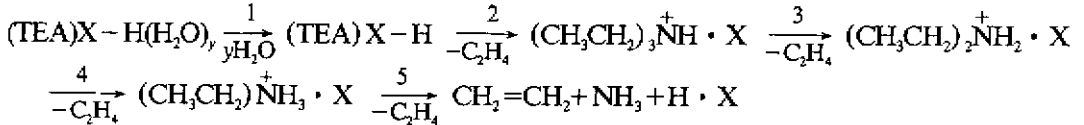


图8 不同模板剂含量合成 β 沸石在空气流下的 DSC 谱
Fig. 8 DSC spectra of as-synthesized Beta zeolites with different template concentrations in gel measured in a flow of air

从 $\beta-1$ 到 $\beta-4$ 样品的 DSC 谱(图8)可知, 在空气流下, 存在3或4个吸热峰。Perez-Pariente 认为^[7], 在空气流下的 β 沸石 DSC 谱存在4个峰, 第1个峰为吸热峰, 第2到第4峰为放热峰, 分别对应于吸附水脱附、TEA-OH 分解、TEA⁺ 热解、以及包茛有机物的氧化分解。Su 曾报道氨气流下的 β 沸石 DSC 谱^[11], 认为仅存3个吸热峰, 分别对应于吸附水脱附、TEA-OH 分解和 TEA⁺ 热解。Eourgeat-Lawi 分别研究了空气及氨气流下的 β 沸石脱胺行为^[10], 前者的 DTA 谱存在1个吸热峰, 3个放热峰, 后者仅存在4个吸热峰, 由此认为 β 沸石脱胺主要为

TdAl/TdAl+OhAl 值最大, 此时 β 沸石中非骨架 Al 最低, 当 TEA⁺/Al 继续增大时, TdAl/TdAl+OhAl 值又呈线性下降。造成这种情况有两个方面的原因: ① 当 TEA⁺/Al 较小时, 由于 TEA⁺ 不足, β 沸石结晶度相对较差, 晶格缺陷位较多, 且 Si(2Al) 位也较多; ② 当 TEA⁺/Al 较大时, 由于 TEA⁺ 充裕, 足以使晶化完全, 合成高结晶度 β 沸石, 但随 TEA⁺/Al 继续增大, 晶化混合液的碱度从 0.31 增大到 0.33, 由于碱度的增大, 促使 TdAl 向 OhAl 转化^[9]。

Hofmann 降解反应,为了解释本文实验中观察到的 β 沸石 DSC 谱上存在 3 或 4 个吸热峰,在空气流下,研究了 β -3 沸石升温速率对脱胺过程的影响,将升温速率从 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降至 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,得到了与文献 [7, 10] 报道一致的结果(见图 8 中虚线图),由此可见,引起差异的根本原因是由于脱胺时升温速率不同所致。根据本文所观察到的现象,在空气流量为 60 ml/min,升温速率为 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的脱胺条件下,可能的脱胺过程如下:



式中, X 为 $\text{Si}-\text{O}^-$ 或 $(\text{Al}-\text{O}-\text{Si})^-$ 或 OH^-

由于脱胺升温速率太快,空气供氧量相对较少,TEA 氧化放热反应减弱, Hofmann 降解反应占主导因素, DSC 谱表现为吸热峰,从 DSC 谱向放热方向飘移可知,氧化反应伴随着 Hofmann 降解反应发生。

从上述脱胺物理化学反应过程可以知道, DSC 谱上将存在 3 或 4 个吸热峰,过程 1 为水脱附,由于反应级数不同及反应速率的差异,过程 2~4 为 Hofmann 低级降解反应 ($n \leq 3$),过程 5 为 Hofmann 高级降解反应。在 4 个 β 沸石样品中, β -1、 β -2 存在 4 个吸热峰,而 β -3 和 β -4 不存在第 3 个吸热峰,这由于 β -3 和 β -4 沸石合成时模板剂用量低,以及升温速率太快,脱胺过程发生的低级 Hofmann 降解反应在第 2 吸热峰阶段已基本完成。

表 1 不同模板剂用量合成的 β 沸石的 TGA 谱上失重量及 DSC 谱上的吸热量

Table 1 TGA weight losses and DSC endotherm results of as-synthesized Beta zeolites with different template concentrations

Sample No.	TGA		DSC
	N_2 (II+III+IV)% ^a	Air (II+III+IV)% ^a	Air Endotherm/ Jg^{-1} ^b
β -1	16.69	16.76	155
β -2	14.12	14.73	96
β -3	15.84	15.06	111
β -4	14.31	14.85	103

Note: a. regardless of water loss weight; b. regardless of water endotherm.

从表 1 可以看出,除 β -1 样品因模板剂用量太高,包藏的 TEA-OH 比较多,失重量、吸热量均最大外,从 β -2 到 β -4 三个样品,由于模板剂用量比较适中或略低,失重量及吸热量均与 β 沸石的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 相关,即硅铝比越高,结合的模板剂越多^[10], β 沸石中的 TEA^+/Al 越大,和晶化混合液中的 TEA^+/Al 无直接相关。主要是由于模板剂用量不同,使晶化混合液的碱度不同,引起 β 沸石 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的变化。

参 考 文 献

- [1] Wadlinger R L, Kerr G T, Rosinski E J. US P 3308069. 1967
- [2] Newsam J M, Treacy M M J, Koetsier W T, et al. Proc. R. Soc. Lond., 1988, A420: 375
- [3] Perez-Pariante J, Martens J A, Jacobs P A. Appl. Catal., 1987, 31: 35

- [4] Eapen M J, Reddy K S N, Shiralkar V P. *Zeolites*, 1994, **14**: 295
- [5] Mostowicz R, Testa F, Fonseca A, *et al.* . *Zeolites*, 1997, **18**: 308
- [6] Cauller P, Hazm J, Joly J F, *et al.* . *Zeolites*, 1992, **12**: 240
- [7] Perez-Pañente J, Sanz J, Fornes V. *et al.* . *J. Catal.* , 1990, **124**: 217
- [8] Jia C J, Massiani P, Barthomenf D. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* , 1993, **89**: 3659
- [9] Yang C, Xu Q H. *Zeolites*, 1997, **19**: 404
- [10] Eougeat-Lawi E, Direnzo F, Fajula F, Mutin P H, Courieres T D. *J. Phys. Chem.* , 1992, **96**: 3807
- [11] Su B L, Norberg V. *Zeolites*, 1997, **19**: 65

Influence of the Concentration of Tetraethylammonium Hydroxide as Template on Structure and Thermal Decomposition of as-Synthesized Beta Zeolite

Xie Zaiku^{a*} Chen Qingling^b Zhang Chengfang^a Cheng Bo^b Lu Liyuan^b

(a. Institute of Chemical Technology, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

(b. Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, Shanghai 201208)

Abstract Effects of the concentration of tetraethylammonium hydroxide (TEA-OH) in gel on the structure and the thermal decomposition of as-synthesized zeolite Beta have been explored. Under synthetic conditions of this study, the optimum concentration of TEA-OH(TEA⁺/Al) is from 2.10 to 1.68, the relative crystallinity of synthetic β -zeolite is over 84%. The relationship between aluminium content (Al/Al+Si) or framework aluminium content (TdAl/TdAl+OhAl) in β -zeolite and TEA⁺/Al ratio in gel, has an optimum point. At the optimum point of TEA⁺/Al in gel with 1.9, Beta zeolite with a lower non-framework aluminium (OhAl) content and a higher framework Si/Al ratio can be obtained. The thermal decomposition of as-synthesized Beta zeolite is Hofmann degradation, and the weight-loss by TGA, the total endotherm by DSC are closely related to the TEA content in as-synthesized Beta zeolite.

Keywords β -zeolite, TEA-OH template, Zeolite structure, TEA decomposition, Hofmann degradation

* To whom correspondence should be addressed.