

研究简报 ·

多孔玻璃粉在蒸汽相中自转晶合成含硼 CF-2 沸石

董维阳^a 任 瑜^a 邱锡鹏^b 周伟正^a 龙英才^{*, a}

(^a复旦大学 化学系分子催化与创新材料实验室 上海 200433)

(^b复旦大学 计算机科学与工程系 上海 200433)

摘要 在甲胺和水的蒸汽相中,多孔玻璃粉自转晶为高结晶度纯相含硼 TON 类型的 CF-2 沸石。¹¹B MAS NMR 证明硼原子基本上进入了沸石骨架。扫描电镜照片显示,合成的 CF-2 沸石中既有单个晶体,也有由许多单个晶体构成的扇形聚集体。单个晶体呈长条形。

关键词 含硼 CF-2 沸石,自转晶合成,多孔玻璃粉,蒸汽相, XRD, ¹¹B MAS NMR, SEM

Synthesis of Boron-containing CF-2 Zeolite by Self-transformation of Porous Glass Granules in a Vapor Phase

DONG, Wei-Yang^a REN, Yu^a QIU, Xi-Peng^b ZHOU, Wei-Zheng^a LONG, Ying-Cai^{*, a}

(^aLaboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)

(^bDepartment of Computer Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract Boron-containing CF-2 zeolite with high crystallinity and purity, which is first reported, was synthesized by self-transformation of porous glass granules in the vapor phase of methylamine and water. ¹¹B MAS NMR spectra prove that the atoms of B in the raw glass have been essentially completely incorporated into the zeolite framework. The as-synthesized crystals of CF-2 zeolite are rectangular rod-shaped. Some of the crystals are individuals and the others are aggregates.

Key words boron-containing CF-2, zeolite, self-transformation, porous glass granules, vapor phase, XRD, ¹¹B MAS NMR, SEM

CF-2^[1]沸石最初是由复旦大学龙英才于 1983 年命名并报道的一种新的合成沸石,该沸石是在烷基胺-Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O 体系中,在水热条件下合成的;晶体外形为针状、放射状聚集体,该沸石具有高的热稳定性(大于 1073 K)。文献报道类似结构的沸石还有 Theta-1^[2], UN-10^[3], KZ-2^[4], ISF-1^[5], ZSM-22^[6]等,它们都具有相似的 X 射线衍射谱图和相同的拓扑骨架结构,均属 TON 型沸石。这类沸石的骨架拓扑结构由 5, 6 和 10-元氧环组成,10-元氧环是一维直孔道,开口直径为 0.45 nm × 0.55 nm^[7,8],小于 ZSM-5, ZSM-35 和 ZSM-11 沸石的孔径^[7],属于中

孔沸石家族成员。该沸石结构中无孔道交叉口和相应的交叉处的大孔容积,这具有特殊的结构性质。

在 TON 沸石上研究的重要催化反应有:二甲醚和一元醇反应转化为低级的链烯^[3];甲醇转化为烃,获得高产率芳香族化合物^[4,9],相同的结果在 ZSM-5 沸石上也可以获得^[10];甲苯与甲醇烷基化反应制对二甲苯^[11];二甲苯异构化^[12];石油原料的催化脱蜡^[13];1-丁烯异构化为异丁烯^[14];正丁烷转化为芳香烃^[15]等。由于 TON 沸石一维 10-元氧环直孔道以及低的孔容积,使它具有良好的择形性;低的固体酸性可进行适度的异构化反应、提高选择性和降低深

* E-mail: yclong@fudan.edu.cn; Fax: (+86)-021-56533195

Received December 25, 2001; revised February 26, 2002; accepted March 25, 2002.

度裂化反应^[14].

文献中报道合成 TON 型沸石的主要方法是传统的水热法^[1,4,7,8,10,11,14~16],且迄今为止,含硼 TON 型沸石尚未见文献报道.本文采用汽-固相反应法,在甲胺和水的混合蒸汽相中,首次将含硼多孔玻璃粉自转晶成为含硼 CF-2 沸石.

1 实验部分

1.1 原料

所用的含硼多孔玻璃粉是通过 20 目筛分的颗粒,最大粒径为 1.76 mm.多孔玻璃粉的化学组成: $w(\text{SiO}_2) = 95.93\%$, $w(\text{B}_2\text{O}_3) = 3.20\%$, $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0.35\%$, $w(\text{Na}_2\text{O}) = 0.52\%$. (Si 和 Al 的含量由化学滴定法测得;B 的含量由 ICP 法测得;Na 的含量由原子吸收法测得).氧化物的摩尔比为: $n(\text{SiO}_2)/n(\text{B}_2\text{O}_3) = 34.7$, $n(\text{SiO}_2)/[n(\text{B}_2\text{O}_3) + n(\text{Al}_2\text{O}_3)] = 32.3$.低温氮吸附法测得多孔玻璃的最可几孔径分布、BET 表面积以及孔容积分别是 7.5 nm, 155 m²/g 和 0.32 cm³/g.模板剂为 $w = 25\% \sim 30\%$ 的试剂级甲胺水溶液(上海第三试剂厂).合成的含硼 CF-2 沸石的化学组成为: $w(\text{SiO}_2) = 94.96\%$, $w(\text{B}_2\text{O}_3) = 3.95\%$, $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0.68\%$, $w(\text{Na}_2\text{O}) = 0.41\%$.氧化物的摩尔比为: $n(\text{SiO}_2)/n(\text{B}_2\text{O}_3) = 27.8$, $n(\text{SiO}_2)/[n(\text{B}_2\text{O}_3) + n(\text{Al}_2\text{O}_3)] = 24.9$ (Si, B, Al 和 Na 的含量由 Field Emission Auger Microprobe 法测得).

1.2 制备与表征

含硼 CF-2 沸石的制备是在密闭的、容积为 35 mL 不锈钢高压反应釜 (autoclave) 中进行.将多孔玻璃粉盛于四周开有很多小孔的聚四氟乙烯容器内,再将该容器置于反应釜内的不锈钢支架上,釜底部有约 10 mL $w = 25\% \sim 30\%$ 的甲胺水溶液,多孔玻璃粉与反应釜底部的液面不直接接触,在反应温度下仅能与甲胺和水的蒸汽相接触.将反应釜密封后,置于 473 K 的烘箱内进行反应.反应完成后,取出反应釜冷却,取出样品,在 373 K 的烘箱中干燥 10 h.

样品在 Rigaku D-MAX/ IFA 型 X 射线衍射仪上进行物相鉴定. Cu K 辐射 ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$), Ni 滤波,管压 30 kV,管流 20 mA,扫描范围 $5^\circ \sim 45^\circ (2\theta)$.

¹¹B MAS NMR 单循环固体魔角旋转核磁共振在 Bruker DMX 300 型核磁共振仪上于室温下进行测试.条件是:共振频率 96.29 MHz,转子速度 12 kHz,射频场强度 50 kHz,数据点 1 k.单循环谱的条件是:

对应的 8 脉冲宽度 0.44 μs ,循环时间 1 s,延迟时间 6 μs ,累计扫描次数 1241.用四硼酸钠作为 ¹¹B 化学位移第二外标样, $\delta = 1.31 \times 10^{-6}$.样品的扫描电镜 (SEM) 表征在 PHILIPS XL SERIES, XL 30 型仪器上进行.表征前先将粉状样品分散在洁净的载体上,然后镀一薄层金膜.

2 结果与讨论

2.1 物相鉴定

图 1a 是原料多孔玻璃粉的 XRD 谱,该谱上没有任何特征峰,表明原多孔玻璃粉为无定型.图 1b 为合成样品的 XRD 谱,谱上有许多特征峰,各特征峰的位置与标准谱及文献中报道的 CF-2 沸石的 XRD 谱上的特征峰位置相符,证明合成的样品为 CF-2 沸石.该谱上没有任何杂晶峰,证明合成的样品为纯相.该谱的基线较平,且峰较强,表明 CF-2 沸石的结晶度高.

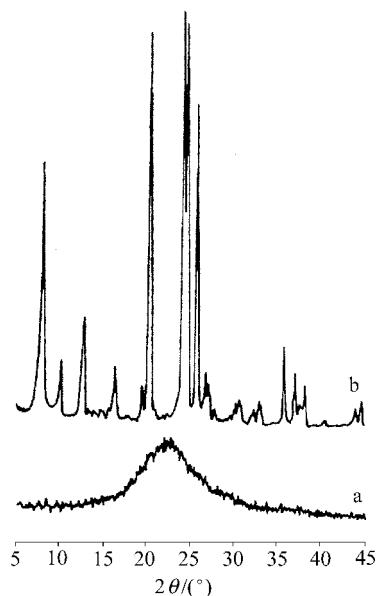


图 1 XRD 谱

(a) 原料多孔玻璃粉; (b) 合成的含硼 CF-2 沸石

Figure 1 XRD patterns

(a) initial porous glass granules; (b) the as-synthesized B-containing CF-2 zeolite

2.2 ¹¹B MAS NMR

图 2a 是原料多孔玻璃的 ¹¹B MAS NMR 谱,该谱由三个较宽峰偶合在一起组成一个很宽的带,位于 -1.6×10^{-6} 处的共振峰归属于多孔玻璃网络上不规则、不均匀分布的 BO₄ 四面体单位.分别位于 5.3×10^{-6} 和 -14.7×10^{-6} 处的两个峰归属于多孔玻璃

网络上三配位的 BO_3 单位, 为一对成对出现孪生峰^[17]. 由此可知, 多孔玻璃中硼原子有两种配位状态: 网络上四面体配位的硼氧基团和网络上三配位的硼氧基团. 图 2b 是合成的 CF-2 沸石的谱, 该谱中只有一个很窄、尖锐、对称的单峰, 位于 -3.7×10^{-6} 处. 该峰归属于 CF-2 沸石骨架上排列非常有序的 BO_4 四面体单位. 在该谱中几乎看不到网络上四面体配位和三配位的硼氧基团峰, 表明硼原子基本上进入沸石骨架^[17], 所合成的沸石为含硼 CF-2. 也间接反映出该沸石的结晶度高.

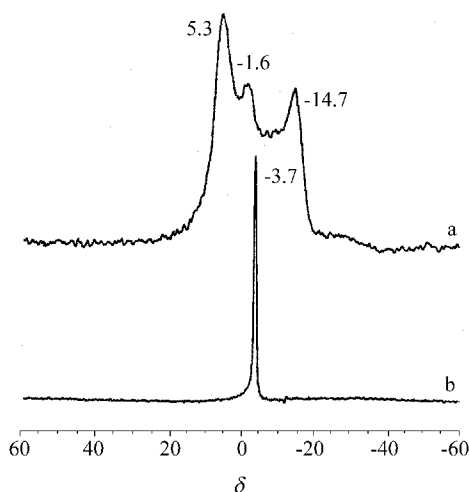


图 2 ^{11}B 固体核磁共振谱

(a) 原料多孔玻璃粉; (b) 合成的含硼 CF-2 沸石

Figure 2 ^{11}B MAS NMR spectra

(a) initial porous glass granules; (b) the as-synthesized B-containing CF-2 zeolite

2.3 SEM

图 3a 是原料多孔玻璃粉的 SEM 照片, 可以看出原料颗粒外形为无定形, 照片中颗粒尺寸小于 $100 \mu\text{m}$, 且无沸石晶体. 在多孔玻璃粉中最大颗粒尺寸为 1.76 mm (本文中未显示照片). 这些颗粒在甲胺和水的蒸汽相中反应 240 h 后, 几乎完全自发地转变为 CF-2 沸石晶体. 图 3b 是合成的含硼 CF-2 沸石的扫描电镜照片. 照片中有单个晶体, 也有由许多单个晶体构成的扇形聚集体. 单个晶体为长条形, 尺寸为 $(0.30 \sim 1.1) \times (1.1 \sim 22) \mu\text{m}$. 聚集体的尺寸大小不一, 形状各异. 照片还显示合成的含硼 CF-2 沸石结晶度高, 无杂晶. 与 XRD 及 ^{11}B MAS NMR 谱的表征结果相吻合. 有关含硼 CF-2 沸石的固相转晶机理、吸附及催化等性质目前正在进行深入的研究.



(a) 原料多孔玻璃粉
(a) initial porous glass granules



(b) 合成的含硼 CF-2 沸石
(b) the as-synthesized B-containing CF-2 zeolite

图 3 扫描电镜照片

Figure 3 SEM photographs

致谢 作者感谢吴泰琉和王力平老师在核磁共振测试方面所给予的帮助, 并感谢乐英红博士测试多孔玻璃的孔性质.

References

- Long, Y.-C. *Chin. Sci. Bull.* **1983**, 20, 1241.
(龙英才, 科学通报, **1983**, 20, 1241.)
- British Petroleum *Eur. Pat. Appl.* 0 057 049A1, **1981**.
- Hogan, P.-J.; Stewart, A.; Whittam, T.-V. *Eur. Pat. Appl.* 065 400, **1982**.
- Parker, L.-M.; Bibby, D.-M. *Zeolites* **1983**, 3, 8.
- Takatsu, K.; Kawata, N. *Eur. Pat. Appl.* 087 017, **1983**.
- Valyocsik, E.-W.; Pa, Y. *U. S. Pat.* 4 481 177, **1984**.
- Kokotailo, G.-T.; Schlenker, J.-L.; Dwyer, F.-G.; Valyocsik, E.-W. *Zeolites* **1985**, 5, 349.
- Marler, B. *Zeolites* **1987**, 7, 393.
- Chang, C.-D.; Lang, W.-H.; Bell, W.-K. *Catal. Org. Synth.*, New York, Dekker, **1981**.

- 10 Spencer, M.-S. ; Whittam, T.-V. *Acta Phys. Chem.* **1978**, 24, 307.
- 11 Hogan, P.-J. ; Whittam, T.-V. ; Birtill, J.-J. ; Stewart, A. *Zeolites* **1984**, 4, 275.
- 12 Olson, D.-H. ; Calvert, R.-B. ; Valyocsik, E.-W. *Eur. Pat. Appl.* 102 716, **1983**.
- 13 Dwyer, F.-G. *U. S. Pat.* 4 556 477, **1985**.
- 14 Simon, M.-W. ; Suib, S.-L. ; O 'Young, C.-L. *J. Catal.* **1994**, 147, 484.
- 15 Kumar, N. ; Lindfors, L.-E. ; Byggningsbacka, R. *Appl. Catal. A-Gen.* **1996**, 139, 189.
- 16 Vartuli, J.-C. ; Kennedy, G.-J. ; Yoon, B.-A. ; Malek, A. *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, 38, 247.
- 17 Dong, W.-Y. ; Sun, Y.-J. ; He, H.-Y. ; Long, Y.-C. *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, 32, 93.

(A0112258 LU, Y. J. ; LING, J.)