

完美骨架全硅 沸石性质研究 · 合成全硅 沸石与脱铝 沸石的性质比较

宋茂莹 王喜庆 龙英才*

(复旦大学化学系 上海 200433)

摘要 以四乙基氢氧化铵为模板剂,正硅酸乙酯为硅源,静置水热法合成全硅 沸石. 用硝酸(13 mol/L)对硅铝比(Si/Al)为 20 的 Na⁺ 沸石回流脱铝. 焙烧后的上述两样品经粉末 X 射线衍射、低温氮吸附、核磁共振、红外光谱、吸附等温线等表征,发现合成的全硅 沸石骨架与孔道结构完美并具有很高的表面疏水/亲有机物的吸附特性.

关键词 合成全硅 沸石, 脱铝 沸石, 结构表征, 完美骨架, 疏水性

Studies on Properties of Pure-silica Zeolite · Comparison of Synthetic Pure-silica Zeolite with Dealuminated Zeolite

SONG, Mao-Ying WANG, Xi-Qing LONG, Ying-Cai *

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract A pure silica BEA type zeolite (Si-) was hydrothermally synthesized in a system of SiO₂-TEAOH-HF-H₂O without stirring. Tetraethylammonium hydroxide (TEAOH) was used as the structure directing agent and tetraethylorthosilicate (TEOS) with reagent grade was used as the silica source. zeolite with a low Si/Al ratio (Si/Al = 20) was dealuminated by reaction with nitric acid solution (13 mol/L) at reflux temperature. The calcined Si- and dealuminated zeolite were characterized with XRD, FT-IR, ²⁹Si MAS NMR and adsorption isotherms. The comparison of Si- with a dealuminated zeolite has proved that the Si- possesses a perfect [Si-O] framework and porous structure, and exhibits high hydrophobic/organophilic properties.

Key words synthetic pure-silica zeolite, dealuminated zeolite, structural characterization, perfect framework, hydrophobicity

目前许多溶剂释放控制系统利用活性炭将溶剂与推移气体分离,然而活性炭在此过程中存在一些问题^[1]. 例如在温度逐渐升高时活性炭很容易燃烧,再者它能促进溶剂聚合或氧化成毒性或不溶性化合物. 疏水沸石如全硅 沸石、全硅 MFI 型沸石、脱铝 Y 沸石等由于具有不燃性、热稳定性可达 600

以上、以及易再生等优点,可以作为活性炭的一种理想的替代品. 因高硅沸石在催化及吸附分离方

面表现出独特的优势,关于全硅(高硅)沸石的研究已经引起了广泛的兴趣. 有关高硅 Y 沸石或 MFI 型沸石的研究很多,但高硅 沸石的研究相对较少.

沸石具有三维十二元环拓扑结构,最早由 Wadlinger 等人^[2]合成得到,其硅铝比(Si/Al)为 5 ~ 100. 高硅 沸石不像高硅 Y 沸石那样只能通过脱铝方法获得,它还可通过直接水热合成的方法得到. 市售 沸石可通过六氟硅酸铵^[3,4],盐酸^[5],草

* Email: yclong@fudan.edu.cn

Received July 25, 2001; revised October 25, 2001; accepted November 7, 2001.

国家自然科学基金(No. 20073010)以及教育部博士点基金资助项目.

酸^[6]、硝酸^[7]、四氯化硅^[3]及高温水热处理^[4]等方法脱铝。全硅 沸石可用二甲基二苯基铵^[8]或者四乙基氢氧化铵^[9]为模板剂水热法直接合成。

Stelzer 等人曾对全硅 沸石, 脱铝 沸石, 脱铝 Y 沸石的疏水性能进行过比较研究^[10], 但他们用的脱铝方法较复杂、不易操作, 且未对使这些沸石产生不同疏水性的骨架及孔道结构性质等方面进行表征和讨论。本文以四乙基氢氧化铵为模板剂水热合成得到全硅 沸石, 用浓硝酸(13 mol/L)对硅铝比较低的 沸石进行一步法回流得到高硅脱铝 沸石。所获两样品经过系统表征, 发现脱铝 沸石中含有大量介孔且有 Si-OH 和 Si-1Al 缺陷, 而合成的全硅 沸石无 Si-OH 及阳离子缺陷, 孔道结构完美, 疏水性优良。这为我们拟进行的有关全硅 沸石吸/脱附性质及主/客体相互作用的研究提供了可靠的基础。

1 实验

1.1 全硅 沸石的制备

按文献^[9]的方法, 以 TEAOH SiO₂ HF H₂O 为 0.54 1 0.54 10 的摩尔配料比计算各种原料的用量, 准确称取 TEAOH 14.313 g, TEOS 15.160 g, HF 1.945 g, H₂O 3.974 g。将 TEOS (试剂级)、TEAOH (40%, Fluka 公司)与蒸馏水充分混合, 用电磁搅拌器搅拌约 12~24 h, 让乙醇完全挥发后, 加入 沸石晶种约 100 mg 搅拌, 再逐滴加入氢氟酸溶液(40%), 边滴边搅拌, 直至原料成为糊状。装入容积为 100 mL 聚四氟乙烯反应釜中, 密封。置于 130 或 140 烘箱中, 恒温静置晶化, 时间约 4~5 d。反应完全后, 取出反应釜, 冷却, 产物经过滤、洗涤后于 80 烘箱内烘干, 得到全硅 沸石样品。合成得到的样品在氮气气氛中经程序升温至 580 后, 恒温焙烧 4 h, 以脱除沸石孔道中的有机模板剂。

1.2 脱铝 沸石样品的制备

所用的 Na⁺ 沸石样品(Si/Al = 20)从南开大学购得, 根据文献^[11]报道方法将此样品脱铝。1 g Na⁺ 沸石样品与 100 mL 浓硝酸(13 mol/L)混合, 置于一圆底烧瓶中, 然后将圆底烧瓶浸入 80 水浴中, 回流加热 8~10 h, 降至室温, 将脱铝后的样品过滤, 蒸馏水洗涤, 在 70 下烘干。脱铝后的 沸石在氮

气流中经程序升温至 580 焙烧 4 h, 进行活化。

1.3 样品的表征

用 Philips XL30 扫描电镜拍摄电镜照片。

以日本理学 D-MAX/ -A 自动衍射仪摄取 X 射线粉末衍射谱, 进行物相鉴定。条件为: CuK_α, Ni 滤波, 管压 30 kV, 管电流 20 mA, 狭缝宽度 0.3 nm, 扫描范围: 5°~40°, 扫描速度: 8°/min。

用 Bruker MSL-300 核磁共振仪测定 沸石的²⁹Si MAS NMR 谱。其共振频率: 59.627 MHz, 射频场强度: 13.089 kHz, 脉冲宽度: 2.5 μs, 循环时间: 3 s。

用 Nicolet Magna-550 红外光谱仪测量其 FT-IR 谱图, 扫描范围是: 400~2000 cm⁻¹, 采用 KBr 压片, 其中 KBr 与样品的质量比为 100:1。

在室温下, 以 Sartorius-7012 超微量电子真空吸附天平, 测定样品对水和正己烷的等温吸附等温线。在 77.35 K 温度下, 用 Micromeritics AS AP2000 仪, 测定样品的低温氮吸/脱附等温线。

2 结果与讨论

2.1 X 射线粉末衍射谱图的比较

焙烧后的脱铝 沸石样品(图 2c)与合成样品(图 2b)比较: 前者 X 射线粉末衍射谱的分辨率低, 25.54°, 29.05°, 29.75°, 30.71° 以及 33.67° 处的峰都未出现, 并且脱铝样品的谱峰宽化现象十分明显, 说明在此样品中沸石粒径分布不均匀。脱铝后样品基线相对不平, 说明经过脱铝样品结晶度有所下降。合成得到的全硅 沸石晶体为顶端呈现锯齿状的双棱台结构(如图 1), 长约 4~5 μm, 粒径均匀。全硅 沸石样品的粉末 X 射线衍射谱图如图 2 所示。经焙烧后的样品(图 2b)较之原样品(图 2a)衍射峰的相对强度发生了明显的变化, 7.74° 处的峰强度相对变强。从图 2(a)中可以看到, 它的基线十分平稳, 这说明合成的样品结晶度很高。从高倍扫描电镜(如图 1)中几乎看不到无定形, 也可证明原料几乎完全转化为了产物。在焙烧后样品的粉末 X 射线衍射谱图上(图 2b), 还可以看到, 在 2θ 值为 7.74°, 22.1° 位置的两个峰上各自明显存在一个肩峰, 表明沸石样品中存在有堆垛层错, 其概率值小于正常值 0.6^[12], 说明用此文的合成方法得到的样品更接近于 BEA 沸石的 A 型结晶态^[9]。

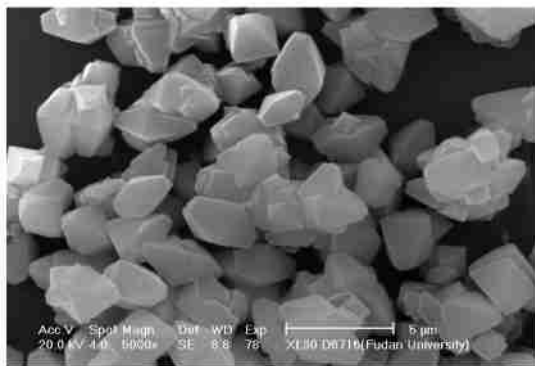


图1 合成全硅沸石的SEM

Figure 1 SEM photo of the as-synthesized Si- zeolite

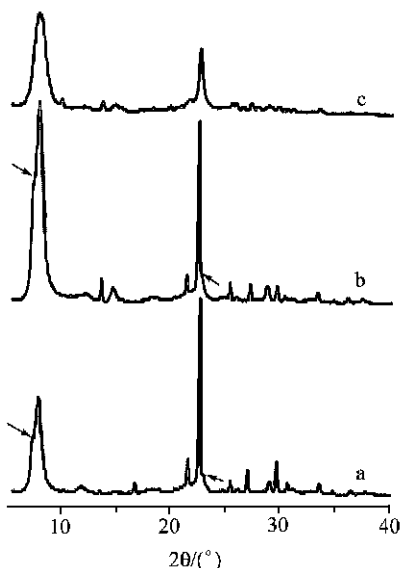


图2 沸石样品XRD谱图

(a) 未经焙烧的合成全硅沸石样品; (b) 580 °C, 氮气条件下焙烧4 h的合成全硅沸石; (c) 580 °C, 氮气条件下焙烧4 h的脱铝沸石

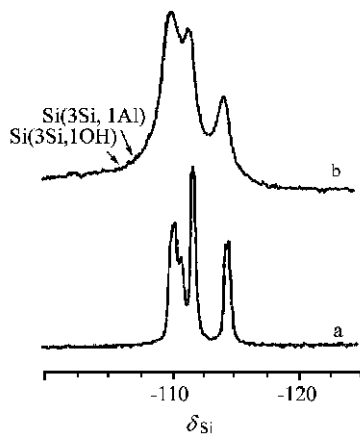
Figure 2 XRD patterns of zeolite samples

(a) the as-synthesized Si- zeolite; (b) the Si- zeolite after calcination at 580 °C for 4 h; (c) the dealuminated zeolite after calcination at 580 °C for 4 h

2.2 骨架及孔道结构性质的比较

焙烧后样品的 ^{29}Si MAS NMR 谱图如图3所示, 图3a对应合成沸石样品, δ_{Si} - 110.60, - 111.11, - 112.04, - 114.61及 - 114.83处的五个峰分别对应沸石晶体中不同的结晶学位置^[9]. 而仅有三个宽化的共振峰出现在脱铝样品的核磁谱图中(见图3b), 与文献[10]报道是一致的. 在 δ_{Si} - 104和 - 106处分别出现 $\text{Si}(3\text{Si}, 1\text{OH})$ 与 $\text{Si}(3\text{Si}, 1\text{Al})$ 的肩峰. 在合成样品谱图(见图3a)中 δ_{Si} - 98 ~ - 108范围内

无隆起峰, 基线很平, 说明没有 Si-OH 缺陷, 骨架中更无铝元素掺杂.

图3 沸石的 ^{29}Si MAS NMR谱图

(a) 焙烧过的合成全硅沸石; (b) 焙烧过的脱铝沸石

Figure 3 ^{29}Si MAS NMR spectra of zeolite samples

(a) the Si- zeolite after calcination at 580 °C for 4 h; (b) the dealuminated zeolite after calcination at 580 °C for 4 h

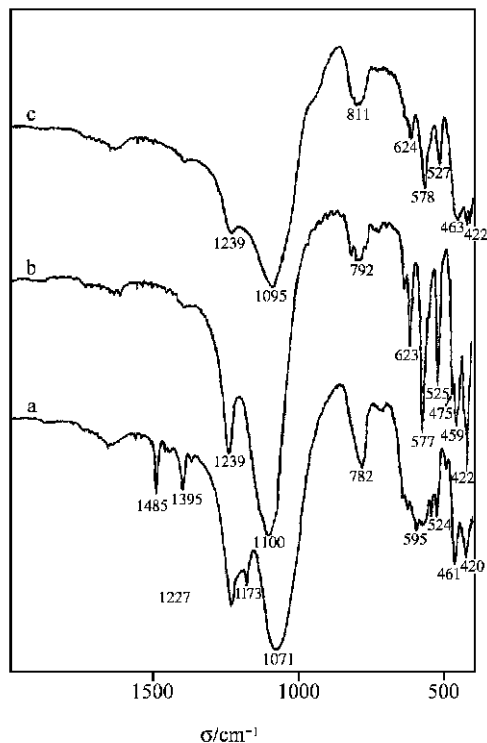


图4 沸石样品的FT-IR谱图

(a) 合成全硅沸石样品; (b) 焙烧后的合成全硅沸石; (c) 焙烧后的脱铝沸石

Figure 4 FT-IR spectra of zeolite samples

(a) the as-synthesized Si- zeolite; (b) the Si- zeolite after calcination at 580 °C in nitrogen for 4 h; (c) the dealuminated zeolite after calcination at 580 °C in nitrogen for 4 h

经过焙烧和未经焙烧的合成 沸石的 FT-IR 谱图分别见于图 4a 和 4b. 从前者可以看出,样品在 $1239, 1099, 791\text{ cm}^{-1}$ 三个峰对应于硅氧四面体外部和内部的反对称和对称伸缩振动,而 $643, 623, 577, 525\text{ cm}^{-1}$ 处的峰对应于骨架的双环振动^[13], $492, 459, 421\text{ cm}^{-1}$ 处的峰则对应于 T-O 弯曲振动^[14]. 焙烧后的样品与未经焙烧的样品相比,各个峰的位置向高波数方向移动. 比较脱铝样品(图 4c)与合成样品(图 4b),发现后者在 $520 \sim 820\text{ cm}^{-1}$ 范围内呈现出高分辨率的精细谱,这表明经焙烧的全硅 沸石样品骨架结构的完美性.

合成全硅 沸石与脱铝 沸石样品的低温氮吸附/脱附等温线分别示于图 5a 与 5b. 图 5a 中当 $p/p_0 = 0.2$ 时样品的 BET 比表面为 $430\text{ m}^2/\text{g}$, 孔容积为 0.20 mL/g , 与文献[9, 10]值基本一致.

介孔容积与总孔容积的比例为 $1/50$. 脱铝 沸

石样品的总比表面积为 $486\text{ m}^2/\text{g}$, 其中介孔比表面积为 $126\text{ m}^2/\text{g}$, 总孔容积为 0.40 mL/g , 介孔容积为 0.32 mL/g . 这些数据表明脱铝 沸石的孔道主要为介孔所占据. 由上述数据的比较发现合成全硅 沸石样品具有完美的孔道结构.

2.3 疏水性能的比较

全硅 沸石样品在室温下的水和正己烷吸附等温线如图 6a 所示,当 $p/p_0 = 0.2$ 时,正己烷和水的吸附质量百分数分别为 13.0 和 0.25 ,两者的比值为 52 . 水和正己烷在脱铝 沸石上的吸附等温线见图 6b,当 $p/p_0 = 0.2$ 时,正己烷和水的吸附百分量分别为 11.85 和 0.96 ,其比值为 12 . 有机吸附质与水在高硅沸石上的吸附百分量的比值可作为描述沸石疏水性能的一种定量指标^[15, 16],上述比较说明合成的全硅 沸石样品具有优良的疏水亲有机物性质.

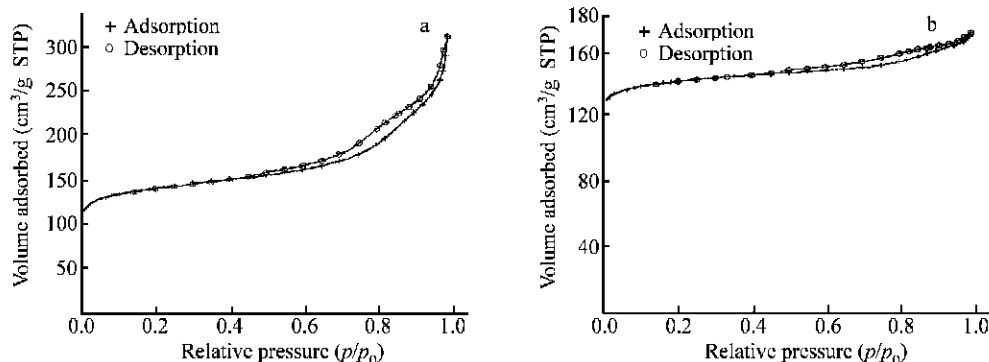


图 5 沸石的低温氮吸附脱附等温线

(a) 焙烧后的合成全硅 沸石; (b) 焙烧后的脱铝 沸石

Figure 5 N_2 adsorption and desorption isotherms of zeolite samples

(a) the calcined Si^- zeolite; (b) the calcined dealuminated zeolite

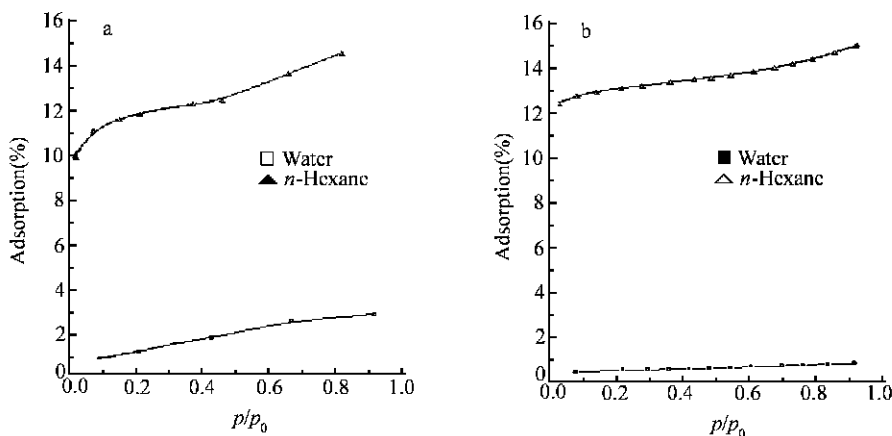


图 6 水以及正己烷在 沸石上的吸附等温线

(a) 焙烧后的合成全硅 沸石; (b) 焙烧后的脱铝 沸石

Figure 6 Adsorption isotherms of water and *n*-hexane at room temperature on zeolite samples

(a) calcined Si^- zeolite; (b) calcined dealuminated zeolite

3 结论

结构与吸附性质表征数据表明焙烧后的全硅沸石样品中无 Si-OH 及阳离子缺陷, Si-O 骨架以及孔道结构完美, 具有优良的疏水亲有机物吸附特性. 是进行吸附性质, 催化性质, 主/客体相互作用研究的理想 BEA 型结构沸石材料.

References

- 1 Blocki, S. W. *Environ. Prog.* **1993**, 12, 226.
- 2 Wadlinger, R. L.; Kerr, G. T.; Rosinski, E. J. *US* 3 308 069, **1967**.
- 3 Weitkamp, J.; Sakuth, M.; Chen, C.-Y.; Ernst, S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1908.
- 4 Parikh, P. A.; Subrahmanyam, N.; Bhat, Y. S.; Halgeri, A. B. *J. Mol. Catal.* **1994**, 88, 85.
- 5 Maache, M.; Janin, A.; Lavalley, J. C.; Joly, J. F.; Benazzi, E. *Zeolites* **1993**, 13, 419.
- 6 Apelian, M. R.; Fung, A. S.; Kennedy, G. J.; Degnan, T. F. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 16577.
- 7 Bourgeat Lami, E.; Fajula, F.; Anglerot, D.; Des Courieres, T. *Microporous Mater.* **1993**, 1, 237.
- 8 van der Waal, J. C.; Ggutto, M. S.; van Bekkum, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1241.
- 9 Cambor, M. A.; Corma, A.; Valencia, S. *Chem. Commun.* **1996**, 2365.
- 10 Stelzer, J.; Paulus, M.; Hunger, M.; Weitkamp, J. *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, 22, 1.
- 11 Bourgeat Lami, E.; Fajula, F.; Anglerot, D.; des Courieres, T. *Microporous Mater.* **1993**, 1, 237.
- 12 Newsam, J. M.; Treacy, M. M. J.; Koetsier, W. T.; de Gruyter, C. B. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1988**, 420, 375.
- 13 Lohse, U.; Fricke, R.; Pilz, W.; Schreier, E.; Carkisch, C.; Jancke, K. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, 93(3), 505.
- 14 Qian, B.; Jiang, H.-W.; Sun, Y.-J.; Long, Y.-C. *Langmuir* **2001**, 17, 1119.
- 15 Berke, C. H.; Kiss, A.; Kleinschmit, P.; Weitkamp, J. *Chem. Ing. Tech.* **1991**, 63, 623.
- 16 Weitkamp, J.; Kleinschmit, P.; Berke, C. H. *Proceeding of 9th International Zeolite Conference*, Vol. 2, Eds: von Ballmoos, R.; Higgins, J. B.; Treacy, M. M. J., Butterworth Heinemann, Boston, **1992**, p. 79.

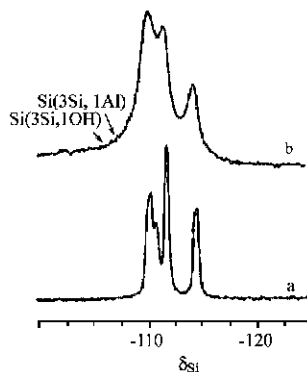
(A0107263 SHEN, H.)

Studies on Properties of Pure-silica Zeolite

. Comparison of Synthetic Pure-silica Zeolite with Dealuminated Zeolite

SONG, Mao-Ying; WANG, Xi-Qing; LONG, Ying-Cai

Acta Chimica Sinica **2002**, 60(3), 446



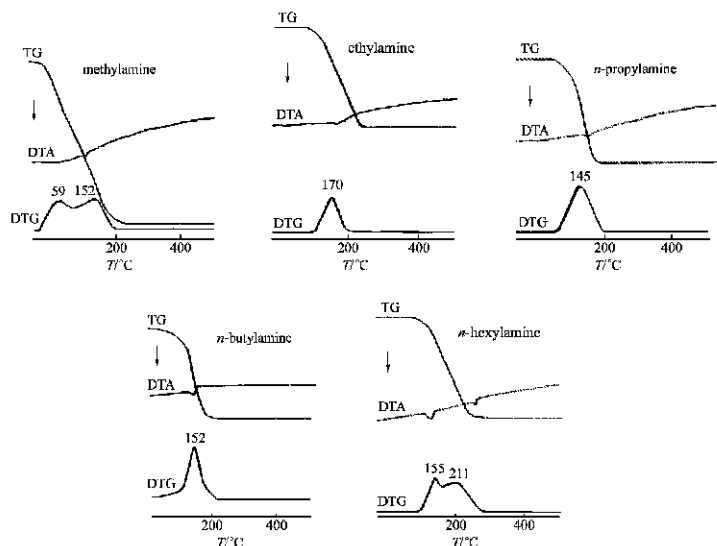
The comparison of Si^- with a dealuminated zeolite has proved that the Si^- possesses a perfect $[\text{Si}-\text{O}]$ framework and porous structure, and exhibits high hydrophobic/organophilic properties.

Studies on Properties of Pure-silica Zeolite

. Adsorption/Desorption Behavior and Isotheric Heat of Organic Adsorbates

SONG, Mao-Ying; WANG, Xi-Qing; QIAN, Bin; ZENG, Yu; LONG, Ying-Cai

Acta Chimica Sinica **2002**, 60(3), 451

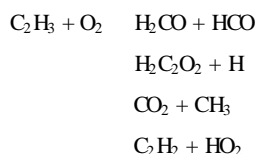


The adsorption/desorption behaviors of 17 organic compounds on synthetic pure silica BEA type zeolite and the interaction between these adsorbates and the zeolite framework were investigated by means of TG/DTG/DTA analysis.

Quantum Chemical Study on the Mechanism for the Reaction of C_2H_3 Radical with O_2

LI, Lai-Cai; WANG, Xin; TIAN, An-Min

Acta Chimica Sinica **2002**, 60(3), 457

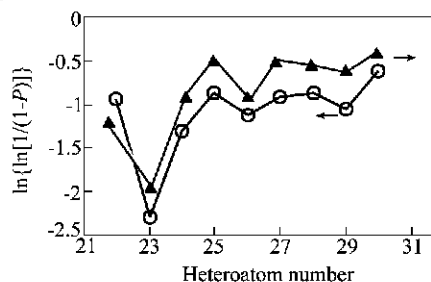


Ab initio UMP2 (full) method has been used to study the mechanism for the reaction of C_2H_3 radical with O_2 on the potential energy surface.

Influence of Transition Elements Dopant on the Photocatalytic Activities of Nanometer TiO_2

FENG, Liang-Rong; LÜ, Shao-Jie; QIU, Fa-Li

Acta Chimica Sinica **2002**, 60(3), 463



A series of nanometer TiO_2 photocatalysts doped respectively by elements with atomic number from 23 to 30 were prepared. The linear regression (triangle in the figure) of the ratio of electronic affinity to 6 power of ionic radius of doped atom and magnetic moment could describe their photocatalytic activity (hole in the figure) well.