

蒸汽相法硼硅 MFI 沸石的合成与表征

董晋湘* 赵兴国 周 锋

(太原工业大学, 太原 030024)

刘世政

(太原市地质矿产局, 太原 030006)

顾永达

(中国科学院山西煤炭化学研究所, 太原 030001)

吴 锋

(北京理工大学化学与材料工程学院, 北京 100081)

在三乙胺(Et_3N)-乙二胺(EDA)- H_2O 蒸汽相中, 无定形凝胶 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 晶化生成硼硅 MFI(ZSM-5)沸石。研究了硼硅 MFI 沸石的适宜晶化条件, 以及氯化钠、碳酸钠和磷酸钠取代氢氧化钠作为钠源的影响。晶体结构参数、 ^{11}B NMR、FT-IR 的结果表明, 由蒸汽相法合成的硼硅 MFI 沸石, 其硼原子进入了沸石骨架。

关键词: 硼硅 MFI 沸石 蒸汽相法 合成 表征

前 言

蒸汽相法是一种合成沸石的新方法, 利用它可以合成 MFI 沸石^(1,2)、FER 沸石⁽³⁾、MOR 沸石⁽²⁾、沸石薄膜⁽⁴⁾和新型沸石与金属复合材料⁽⁵⁾, 且合成产物具有良好的性能^(5,6)。但用该法合成杂原子硼全部取代铝的硼硅沸石, 尚未见正式报道。

沸石分子筛中元素的同晶取代, 是该领域的一个重要研究方向, 同晶取代产物具有优良的催化反应特性。硼硅 MFI 沸石是 M. Taramasso 等首先合成的, 它在醚分解反应中显示出良好的催化性能⁽⁷⁾。关于含硼的 MFI 沸石, 其合成与性质的研究已有许多报道⁽⁸⁻¹⁰⁾。本文则正式报道了用蒸汽相法, 由无定形凝胶 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 合成硼硅 MFI 沸石。研究了凝胶和釜底液相组成变化对硼硅 MFI 沸石纯相生成的影响。用 XRD、FT-IR、 ^{11}B NMR 和晶体结构参数表征了合成的硼硅 MFI 沸石的物理化学性质。

实 验 部 分

一. 合成原料

三乙胺、乙二胺、硼酸、氢氧化钠、氯化钠、碳酸钠和磷酸钠均为二级试剂; 白炭黑为工业级气相法产品 (Al_2O_3 小于 10ppm, 沈阳化工厂); 蒸馏水自制。

二. 合成方法

* 本文于1994年4月12日收到。

国家自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

硼酸溶于 NaOH 溶液后, 加入适量白炭黑, 搅拌均匀, 成为无定形含硼凝胶。其余合成步骤均与文献[1]相同。晶化温度为 $453 \pm 2\text{K}$ 。

三. 物理化学性质的表征

用 X-射线衍射仪(Rigaku 2034)进行样品的物相鉴定, 相对结晶度由 $2\theta = 7.9^\circ$ 、 8.8° 、 23.0° 、 23.2° 、 23.4° 、 23.6° 和 24.7° 的衍射峰强度相加之和进行比较计算而得。用 KBr 压片法制样, 在 IR-5DX 红外吸收光谱仪上测定样品的骨架元素振动情况。Varian XL-200 型核磁共振波谱仪记录硼硅 MFI 沸石的 ^{11}B NMR 谱。

结 果 与 讨 论

一. 无定形凝胶组成的影响

固定釜底含胺液相的组成, 在晶化时间为 5 天时, 研究了无定形凝胶组成改变对合成硼硅 MFI 沸石纯相的影响。结果表明(见表 1), 合成硼硅 MFI 沸石, 其竞争相为 $\alpha\text{-SiO}_2$ 。在 $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 不超过 1.0 时, 钠量增加可以提高相对结晶速度; $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 大于 1.0 时, 产物中易出现 $\alpha\text{-SiO}_2$ 。 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 为 20-30, 硼硅 MFI 沸石的生长较好, 太高则易于产生 $\alpha\text{-SiO}_2$ 。

表 1 凝胶组成的影响

Table 1 Influence of Gel Composition

No.	$\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$	results
1	0.2	25.0	15% B-SiMFI
2	0.8	25.0	90% B-SiMFI
3	1.0	25.0	100% B-SiMFI
4	1.5	25.0	25% B-SiMFI + $\alpha\text{-SiO}_2$
5	2.0	25.0	$\alpha\text{-SiO}_2$
6	1.0	15.0	10% B-SiMFI
7	1.0	20.0	95% B-SiMFI
8	1.0	30.0	90% B-SiMFI
9	1.0	40.0	80% B-SiMFI
10	1.0	70.0	30% B-SiMFI + $\alpha\text{-SiO}_2$

二. 钠源的影响

凝胶组成不变的条件下, 仅改变钠源, 以 NaCl, Na_2CO_3 和 Na_3PO_4 代替 NaOH, 考察其影响。表 2 的结果表明, 不同盐取代 NaOH 作为钠源, 均可合成出硼硅 MFI 沸石。硼硅 MFI 沸石的相对结晶速度, 以 NaOH 较快, 其余依次为 $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaCl} > \text{Na}_3\text{PO}_4$ 。

表 2 钠源的影响

Table 2 Influence of Sodium Sources

No.	Na sources	crystalline time (hours)	results
1	NaOH	120	100% B-SiMFI
2	NaCl	168	98% B-SiMFI
3	Na_2CO_3	130	98% B-SiMFI
4	Na_3PO_4	240	105% B-SiMFI

三. 釜底液相组成的影响

取凝胶中 $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 为 1.0, $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 为 25, 晶化时间为 5 天, 研究了釜底液相组成改变对硼硅 MFI 沸石合成的影响。图 1 为其结晶相图。显然, EDA 单独使用, 产物中含 FER

沸石相; Et_3N 单独使用, 凝胶尚未晶化, 只有当二者组配使用时, 才能合成硼硅 MFI 沸石, 这一点与水热法规律不同。在水热法合成硼硅 MFI 沸石时, EDA 可以作为模板剂, 无需 Et_3N 的存在⁽⁷⁾。此外, 形成硼硅 MFI 沸石的液相组成区域较宽, 表明蒸汽相法合成硼硅 MFI 沸石较易, 是制备硼硅 MFI 沸石的较好方法。

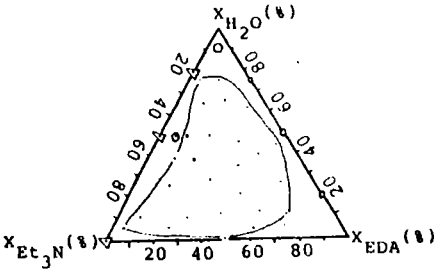


图1 硼硅 MFI 沸石的结晶区域图
Fig.1 Ternary crystallization area of
B-SiMFI zeolite

- B-SiMFI
- B-SiMFI+B-SiFER
- ⊙B-SiMFI+ α - SiO_2
- △amorphous

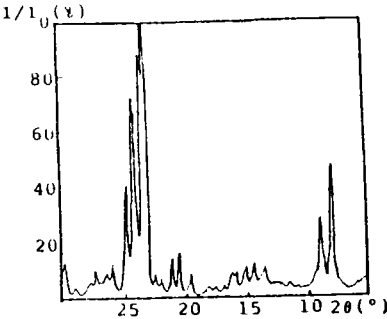


图2 硼硅 MFI 沸石的 XRD 谱图
Fig.2 XRD pattern of B-SiMFI zeolite

四. 物相鉴定

图2是典型的合成样品的XRD谱图, 与文献[7]比较, 其衍射特征相似, 为硼硅 MFI 沸石。且在 2θ 为 24.7° 和 29.6° 附近的衍射峰为单峰, 表明本法合成的硼硅 MFI 沸石晶体属正交晶系。

五. 晶体结构参数

按正交晶系处理, 参照 MFI 沸石的原子坐标参数和晶胞特征, 用阶梯扫描方法收集硼硅 MFI 沸石的衍射数据, 用 XRS-82 计算程序, 计算硼硅 MFI 沸石的单位晶胞参数和孔道尺寸。从表3结果可以看出, 本法合成的硼硅 MFI 沸石, 其单位晶胞参数明显小于 MFI 沸石, 大于非水体系合成的硼硅 MFI 沸石。一般认为, 在沸石中的 Al-O 键长 $>$ Si-O 键长 $>$ B-O 键长, 因此单位晶胞中硼含量增加, 将导致单位晶胞参数减小。表3中所列三个样品, 其单位晶胞参数和化学组成结果与理论预测相吻合, 表明蒸汽相法合成的硼硅 MFI 沸石中, 硼原子进入了沸石骨架。同时, 本法合成的硼硅 MFI 沸石的孔道直径值也证明了这一点。它的椭圆形正弦和直通孔道, a 和 b 轴之值接近, 较其他两种样品更趋向于圆。由于它的样品中硅含量高, 减少了非硅元素的 Al-O 或 B-O 键长与 Si-O 键长不同造成的孔道形状扭曲, 故此更趋于圆。且单位晶胞参数, 孔道直径和化学分析的结果吻合并能互相印证。

表 3 硼硅 MFI 沸石的晶体结构参数

Table 3 Structural Parameters of B-SiMFI Zeolite

samples	unit cell parameter (nm)			channel size (nm)		Si B (or Al)
	a	b	c	straight	sinusoidal	
B-SiMFI	1.998	1.979	1.333	0.530 × 0.547	0.520 × 0.547	32.25
B-SiMFI*	1.994	1.324	1.324	0.516 × 0.541	0.506 × 0.549	25.00
MFI	2.014	1.994	1.346	0.519 × 0.560	0.510 × 0.591	21.85

* The sample was prepared by nonaqueous method. Its synthesizing conditions refer to reference [10].

六. 红外吸收光谱

硼硅 MFI 沸石样品, 经 KBr 压片, 用 FT-IR 表征骨架振动情况, 图 3 是用 Fourier Self-Deconvolution 技术处理后的 FT-IR 谱图。其中骨架原子的基本振动情况与 MFI 沸石类似。此外, 在 677cm^{-1} , 720cm^{-1} 和 920cm^{-1} 的吸收峰, 则可归属为样品中有 B-O-Si 键, 与文献值相近⁽⁸⁾, 为硼原子进入沸石骨架提供了又一证据。

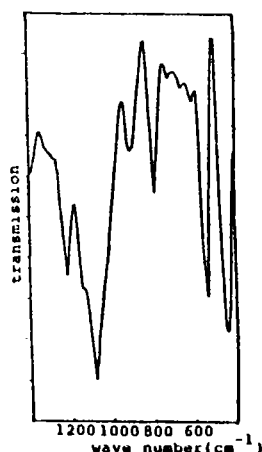
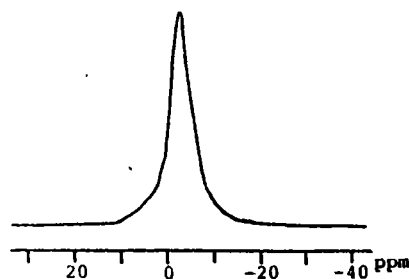


图 3 FT-IR 谱图

Fig.3 FT-IR pattern

图 4 ^{11}B NMR 谱图Fig.4 ^{11}B NMR pattern

七. 核磁共振波谱

Varian XL-200 核磁共振谱仪测定硼硅 MFI 沸石的 ^{11}B NMR 谱图, 表征它的硼原子配位情况。图中结果表明, 化学位移 δ 值为 -3.4ppm , 未发现电四极矩作用下的二级效应, 在主峰两侧没有出现两个小峰⁽⁹⁾。这表明, 硼原子处于正四面体中心, 电场梯度对称, 是硼原子进入沸石骨架的有力证明。

结 论

用蒸汽相法, 由无定形凝胶 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 合成出硼硅 MFI 沸石的纯相。合成中 NaCl , Na_2CO_3 , Na_3PO_4 可以作为 NaOH 的替代物作为钠源; 釜底液相以 $\text{Et}_3\text{N}-\text{EDA}-\text{H}_2\text{O}$ 构成较为适宜。单位晶胞参数的收缩, 孔道形状趋于圆形, 红外吸收光谱发现 B-O-Si 键,

^{11}B NMR 谱中的位于 -3.4ppm 的对称单峰, 为硼原子进入沸石骨架提供了有力证据。

致谢: 中科院武汉物理所李丽云、袁汉珍老师提供了 ^{11}B NMR测定结果; 中科院山西煤化所董庆年老师提供了 FT-IR 测定结果, 在此深表谢意!

参 考 文 献

- [1] Xu Wenyang, Dong Jinxiang, Li Jinping, Li Jianquan, Wu Feng, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 10, 755(1990).
- [2] Crca, F., Aiello, R., Nastro, A., Nagy, J. B., *Zeolites*, 11(4), 1(1991).
- [3] 徐文阳、董晋湘、李建权、姚以朝、李晋平, *石油学报(石油加工)*, 8(3), 37(1991).
- [4] Dong Jinxiang, Dou Tao, Zhao Xingguo, Gao Linghui, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 15, 1056(1992).
- [5] Li Jianquan, Dong Jinxiang, Liu Guanghuan, Xu Wenyang, Wu Feng, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 47(2), 287(1992).
- [6] Li Jianquan, Liu Guanghuan, Dong Jinxiang, Wu Dong, *Zeolites*, 13(8), 654(1993).
- [7] Taramasso, M., Perogo, G., Notari, B., Proc. of the 5'th Infr. Confer., on Zeolites, Napoli, 1980, Heyden, London, 40(1980).
- [8] Couduricr, G., Vcdrinc, J.C., *Pure and Appl. Chem.*, 58(10), 1389(1986).
- [9] Gabelica, Z., Nagy, J. B., Bodart, P., Debras, G., *Chem. Letters*, 7, 1059(1984).
- [10] 徐文阳、董晋湘、奚 涛、顾永达、李先国, *石油学报(石油加工)*, 7(1), 28(1991).

SYSTHESIS AND CHARACTERIZATION ON B-Si MFI ZEOLITE FROM THE VAPOUR PHASE METHOD

Dong Jinxiang Zhao Xingguo Zhou Feng

(Research Institute of Special Chemicals, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

Liu Shizheng

(Taiyuan Bureau of Geology and Miners, Taiyuan 030006)

Gu Yongda

(Institute of Coal Chemistry, Academy of Sciences of China, Taiyuan 030001)

Wu Feng

(College of Chemical Engineering and Materials, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Amorphous $\text{gel-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ grows into zeolite B-Si MFI in vapour-triethylamine (Et_3N)-ethyldiamine (EDA)- H_2O . They are studied suitable crystalline conditions for B-Si MFI and the influence of which NaCl , Na_2CO_3 , and Na_3PO_4 replace NaOH as sodium source. The results of crystalline structure parameter, ^{11}B NMR, and FT-IR illustrate that boron atoms of B-Si MFI zeolite from the vapour phase method are inside of zeolitic framework.

Keywords: B-Si MFI zeolite vapour phase method synthesis characterization