

## 表面活性剂 AEO-3 对 $\beta$ 沸石合成的促进作用

张维民 贾含琼 胡素芳 马静红\* 李瑞丰

(太原理工大学化学化工学院, 太原 030024)

**摘要:** 在常规  $\beta$  沸石的水热合成体系中加入非离子型表面活性剂脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO-3), 按照  $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{Na}_2\text{O}}:n_{\text{TEAOH}}:n_{\text{H}_2\text{O}}:n_{\text{AEO-3}}:n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}=(0.28\sim 1):40:1.55:10:640:(0.45\sim 7.69):11.37$  的配料比, 考察其作为助剂对  $\beta$  沸石合成的影响。实验发现, 与常规合成体系相比, AEO-3 的加入可促进硅铝酸盐溶胶的生成并增加了其均匀化程度, 同时增加了产品收率。所合成样品的 X 射线衍射、 $\text{N}_2$  和 Ar 吸附-脱附、扫描电镜、固体核磁和正癸烷吸附的表征结果表明, 表面活性剂 AEO-3 的加入使  $\beta$  沸石的纳米晶粒更加完整与均匀, 提高了结晶度和微孔体积, 并使得收率提高。所合成的  $\beta$  沸石的骨架硅铝比提高, 酸强度增加。另外, AEO-3 的加入提高了  $\beta$  沸石结构中的手性多形体 A 的比例。

**关键词:** 沸石; 水热合成; AEO-3; 结晶度; 产品收率; 多形体 A

**中图分类号:** O611.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2020)10-1917-08

**DOI:** 10.11862/CJIC.2020.219

## Promotion Effect of Surfactant AEO-3 on Synthesis of $\beta$ Zeolites

ZHANG Wei-Min JIA Han-Qiong HU Su-Fang MA Jing-Hong\* LI Rui-Feng

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** The effect of the nonionic surfactant primary alcohol ethoxylate (AEO-3) as an additive on the crystallization of  $\beta$  zeolites was investigated by adding it into the conventional hydrothermal synthesis system of the  $\beta$  zeolites with a formula of  $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{Na}_2\text{O}}:n_{\text{TEAOH}}:n_{\text{H}_2\text{O}}:n_{\text{AEO-3}}:n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}=(0.28\sim 1):40:1.55:10:640:(0.45\sim 7.69):11.37$ . It was indicated that the addition of AEO-3 could promote the formation of aluminosilicate sol and increase the degree of its homogenization, as well as the yield of the product. The as-synthesized samples were characterized by X-ray diffraction,  $\text{N}_2$  and Ar adsorption-desorption, scanning electron microscope, NMR and n-decane adsorption. The results showed that the nano particles of  $\beta$  zeolites were more complete and uniform, the crystallinity and micropore volume increased by the addition of surfactant AEO-3, and the yield of product, Si/Al ratio and acid strength increased as well. In addition, the addition of AEO-3 increased the proportion of chiral polymorph A in the structure of  $\beta$  zeolites.

**Keywords:** zeolites; hydrothermal synthesis; AEO-3; crystallinity; yield of product; polymorph A

## 0 引言

$\beta$  沸石是一种具有三维十二元环孔道结构的大孔沸石, 其孔口直径为 0.55 nm $\times$ 0.55 nm 和 0.76 nm $\times$ 0.64 nm<sup>[1]</sup>。与其它 2 种大孔沸石 Y 和 Mordenite

相比,  $\beta$  沸石具有相对开放的孔道体系(12R $\times$ 12R $\times$ 12R), 具有较高的硅铝比(Si/Al 比)、强酸性位点、较高的热稳定性和水热稳定性<sup>[2]</sup>。因此,  $\beta$  沸石作为催化剂被广泛应用于石油化工、精细化工、生物质转化等领域的催化反应<sup>[3-9]</sup>。特别是  $\beta$  沸石作为固体酸

收稿日期: 2020-04-23。收修改稿日期: 2020-08-20。

国家自然科学基金(No.21978192)和山西省科技创新重点团队(No.2014131006)资助项目。

\*通信联系人。E-mail: majinghong@tyut.edu.cn

催化剂,在重油大分子的加氢裂化中显示出独特的催化性能<sup>[10-12]</sup>。

1967年,美国 Mobil 公司首次以四乙基氢氧化铵为结构导向剂合成了  $\beta$  沸石<sup>[13]</sup>。然而提高沸石合成过程中沸石的收率和所合成沸石的结晶度以及增大沸石合成产品的 Si/Al 比始终是  $\beta$  沸石合成的研究热点。为了提高沸石的结晶度,谢传欣等<sup>[14]</sup>利用表面润湿晶化法合成了  $\beta$  沸石。在此过程中加入碱处理后的  $\beta$  沸石作为晶种,提高了  $\beta$  沸石的结晶度;Zarama 等<sup>[15]</sup>研究了不同铝源包括铝酸钠和硫酸铝对  $\beta$  沸石结晶度的影响,发现硫酸铝作为铝源可以获得结晶度较高的  $\beta$  沸石,但是母液中残留的  $\text{SO}_4^{2-}$  会对环境产生不良影响;Inagaki 等<sup>[16]</sup>利用蒸汽相法合成  $\beta$  沸石,然后将样品在相同温度下热处理 12 h,以此提高  $\beta$  沸石的结晶度。此外,传统的水热合成法合成  $\beta$  沸石的固体收率较低。为了提高合成沸石的收率,文献报道<sup>[17]</sup>利用润湿晶化法合成  $\beta$  沸石,以提高  $\beta$  沸石的单釜产量。但该合成方法的工艺繁琐,不利于  $\beta$  沸石的大规模工业化生产;Möller 等<sup>[18]</sup>采用蒸汽相法合成了介孔  $\beta$  沸石,虽可提高固体的产率,但是利用蒸汽相法合成沸石的工艺在工业生产中较难实现;Cambior 等<sup>[19]</sup>以水热合成法制备  $\beta$  沸石,配料 Si/Al 比为 25 时,得到的产物固体收率约为 60%,而随着配料 Si/Al 比的提高,沸石的产率逐渐降低。当配料 Si/Al 比为 200 时, $\beta$  沸石的固体产率仅为 17%;Möller 等<sup>[20]</sup>在水热法合成  $\beta$  沸石的凝胶中加入聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDADMA),PDADMA 作为介孔模板剂的同时还可以通过其絮凝的作用,提高产品的收率。研究表明,在沸石的合成过程中,铝的利用率通常较高,可达到 85%~100%,而硅的利用率随着投料 Si/Al 比的提高由 90% 降至 25% 左右<sup>[21]</sup>。因此,在沸石的合成过程中,限制产品固体收率的主要因素是硅源的利用率较低。

$\beta$  沸石内部结构由手性的多形体 A(四方晶系)、非手性的多形体 B(单斜晶系)和多形体 C(单斜晶系)组成。通常水热合成的  $\beta$  沸石由 A 型和 B 型多形体组成,对于纯硅  $\beta$  沸石,其相对比例为 44:56,C 型多形体的含量极少<sup>[22-24]</sup>。具有手性多形体 A 结构的  $\beta$  沸石是最先被发现的具有手性特征的大孔分子筛<sup>[25]</sup>,这种手性特征使得  $\beta$  沸石在非对称催化中具有潜在应用<sup>[26]</sup>。然而,由于多形体 A 在晶化过程中的选择性较低,因此,很难得到纯手性多形体或富

多形体 A 型的  $\beta$  沸石<sup>[27-29]</sup>。

为此,针对目前  $\beta$  沸石合成过程和产品中存在的问题,我们尝试在常规的  $\beta$  沸石水热合成体系中加入少量廉价易得的非离子型表面活性剂 AEO-3(脂肪醇聚氧乙烯醚),通过一步法直接合成  $\beta$  沸石,以提高沸石产品的收率和硅铝比。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

试剂有偏铝酸钠( $\text{NaAlO}_2$ ,  $w_{\text{Al}_2\text{O}_3} \geq 41\%$ , CP, 天津市科密欧化学试剂有限公司)、白炭黑( $\text{SiO}_2$ , 92%, 通化双龙化工股份有限公司)、四乙基氢氧化铵(TEAOH, AR, 25% 水溶液, 阿拉丁)、乙醇( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司)、蒸馏水( $\text{H}_2\text{O}$ , 自制)、脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO-3,  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ,  $n=3\sim 4$ , CP, 中国日用化学工业研究院)。

### 1.2 沸石的合成

按照  $n_{\text{Al}_2\text{O}_3} : n_{\text{SiO}_2} : n_{\text{Na}_2\text{O}} : n_{\text{TEAOH}} : n_{\text{H}_2\text{O}} : n_{\text{AEO-3}} : n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = (0.28\sim 1) : 40 : 1.55 : 10 : 640 : (0.45\sim 7.69) : 11.37$  的配料比将偏铝酸钠溶于蒸馏水中。待完全溶解后,向溶液中加入四乙基氢氧化铵并充分搅拌,然后加入乙醇,同时加入 AEO-3 并剧烈搅拌,随后缓慢加入白炭黑,搅拌 30 min 后将凝胶转移至带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜内,在 140 °C 恒温晶化 7 d。所得样品经过蒸馏水洗涤至 pH=7~8,经干燥和 550 °C 焙烧后,得到系列  $\beta$  沸石样品,记为 BEA-A- $n$  ( $n=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ )。

在不添加 AEO-3 的情况下,采用同样的配料比和制备方法,制备系列  $\beta$  沸石,所得样品记为 BEA-M- $n$  ( $n=1, 2, 3$ )。

$\beta$  沸石的固体收率通过焙烧后的沸石质量除以凝胶中加入的  $\text{SiO}_2$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的总质量计算所得。

### 1.3 沸石的表征

X 射线衍射(XRD)图采用日本 Shimadzu XRD-6000 型 X 射线衍射仪测试,  $\text{Cu K}\alpha$  靶( $\lambda=0.15418$  nm)辐射,石墨单色器,电压为 40 kV,电流为 30 mA,扫描范围为  $5^\circ\sim 35^\circ$ ,扫描速度为  $8^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。以样品 BEA-M-1 沸石的峰面积为基准,将  $2\theta=20^\circ\sim 25^\circ$  之间的 XRD 峰面积进行积分,其它样品的对应峰面积与基准的比值即为相对结晶度( $\text{RC}_{\text{XRD}}$ )。

采用日本 Shimadzu IR Affinity-1 红外光谱仪测定样品的红外光谱图(FT-IR)。

利用荷兰帕纳克公司生产的 Epsilon1 型科研版 X 荧光光谱仪测试样品的 X 射线荧光光谱(XRF), 测试元素范围: Na~Am, 测试浓度范围:  $10^{-6}$ ~1。靶材(Tube Anode)为 Ag 靶, 检测器(Detector)为 SDD5, 电压为 50 kV, 电流为 100  $\mu$ A。定量标准为帕纳克公司 Omnia 无标样分析程序。

在 Bruker Avance III 500 MHz 超导高分辨核磁共振谱仪上测试沸石样品的  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 和  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 谱。

采用日本电子株式会社 JSM-6700F 型扫描电子显微镜(SEM)测试样品的形貌, 工作电压为 5~20 kV。

采用美国 Quantachrome 公司的 QUADRASORB SI 型测试仪测试样品的  $\text{N}_2$  和 Ar 吸附-脱附等温线。样品的比表面积( $S_{\text{BET}}$ )由 BET(Brunauer-Emmett-Teller)方程计算所得, 微孔体积( $V_{\text{mic}}$ )由 DFT(密度泛函理论)模型得到, 累积孔体积分布由吸附曲线依据 DFT 模型得到。测试前样品经 300  $^{\circ}\text{C}$  真空(低于  $10^{-5}$  Pa)活化 3 h。

正癸烷吸附等温线的测定采用英国 Hiden 公司的智能重量分析仪 IGA-002(Intelligent Gravimetric Analyser)。实验开始前, 先将质量约 50 mg 的吸

附剂样品在 400  $^{\circ}\text{C}$ 、压力小于  $10^{-4}$  Pa 的条件下进行活化, 以除去样品中含有的水分及杂质。然后, 在设定的实验温度下, 根据预先设定的压力点自动进行吸附实验, 最终得到在一定压力范围内吸附质在吸附剂样品上的吸附等温线。测试温度为 323 K, 压力范围为 0~250 Pa。

$\text{NH}_3$  程序升温脱附( $\text{NH}_3$ -TPD)测试使用天津先权 TP-5076 型全自动程序升温化学吸附仪。实验开始前, 将样品在 He 气氛下于 550  $^{\circ}\text{C}$  活化, 然后在 120  $^{\circ}\text{C}$  下吸附  $\text{NH}_3$  至饱和, 用 He 气吹扫后以 10  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  的升温速率脱附至 700  $^{\circ}\text{C}$ 。

采用德国 NETZSCH STA449 F3 热重分析仪对样品进行微商热重分析(DTG)测试。选取空气气氛, 升温速率为 10  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , 温度范围为 30~800  $^{\circ}\text{C}$ 。

## 2 结果与讨论

在  $n_{\text{Al}_2\text{O}_3} : n_{\text{SiO}_2} : n_{\text{Na}_2\text{O}} : n_{\text{TEAOH}} : n_{\text{H}_2\text{O}} : n_{\text{AEO-3}} : n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = (0.28 \sim 1) : 40 : 1.55 : 10 : 640 : (0.45 \sim 7.69) : 11.37$  的配料比的前提下, 首先考察了配料硅铝比( $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ )为 40、100 和 140 时, 加入相同量的 AEO-3 对所合成  $\beta$  沸石的影响, 其中  $n_{\text{AEO-3}}/(n_{\text{SiO}_2} + n_{\text{Al}_2\text{O}_3}) = 0.04$ 。由图 1A

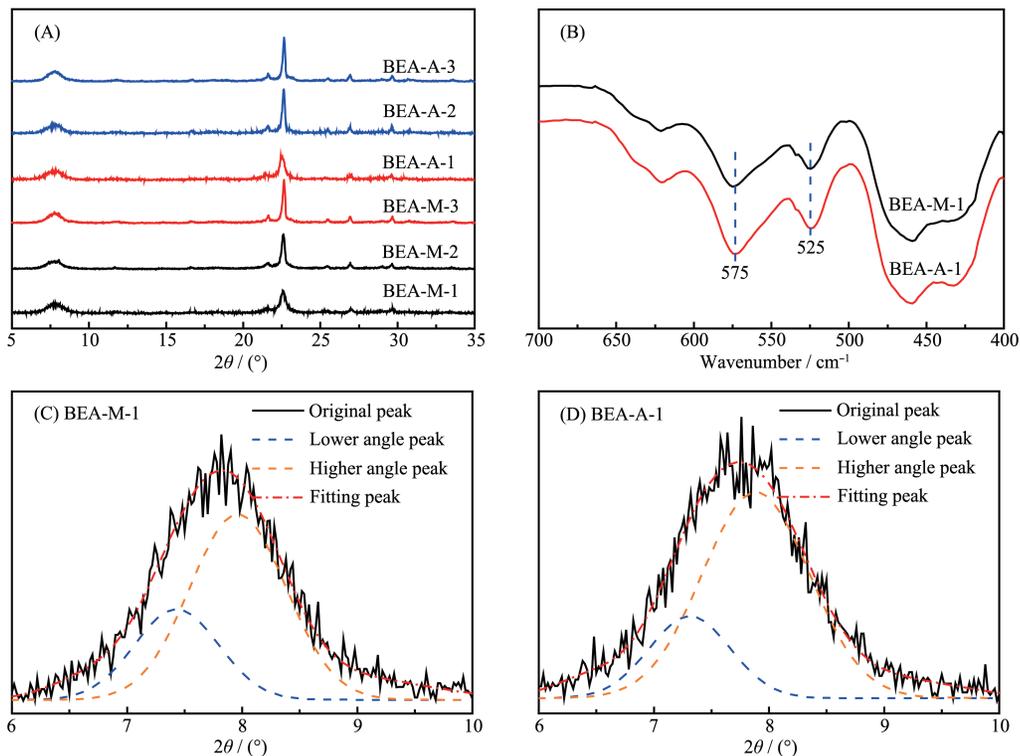


图1  $\beta$  沸石的 XRD 图 (A)、FT-IR 谱图 (B) 和小角 XRD 拟合图 (C、D)

Fig.1 XRD patterns (A), FT-IR spectra (B) and fitting peaks of low angle peak of  $\beta$  zeolites (C, D)

可知,在加入 AEO-3 的合成体系中,3 种不同配料硅铝比所合成的样品(BEA-A-1、BEA-A-2、BEA-A-3)在  $7.8^\circ$  和  $22.4^\circ$  的衍射峰均与未加 AEO-3 所合成  $\beta$  沸石(BEA-M-1、BEA-M-2、BEA-M-3)的衍射峰一致<sup>[30]</sup>,没有出现杂峰,说明所合成的沸石均为纯相的  $\beta$  沸石。以 BEA-M-1 沸石的峰面积为基准计算相对结晶度,发现 BEA-A 系列样品较 BEA-M 系列样品的相对结晶度均有相应的提高。同时,考察了  $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}=40$  时,合成体系中 AEO-3 的加入量对合成样品的影响,其中  $n_{\text{AEO-3}}/(n_{\text{SiO}_2}+n_{\text{Al}_2\text{O}_3})=0.01\sim 0.19$ 。由表 1 可知,在考察的范围内所合成的  $\beta$  沸石同样具有较高的相对结晶度。图 1B 显示了沸石 BEA-M-1 和 BEA-A-1 的 FT-IR 谱图,在  $575$  和  $525\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是  $\beta$  沸石的特征吸收峰,分别归属于 T-O-T(T=Si 或 Al)组成的五元环或六元环<sup>[31]</sup>,进一步证明了通过 2 种方式合成的沸石均为  $\beta$  沸石。

另外,经对  $\beta$  沸石的小角度特征峰( $2\theta=7.6^\circ$ )进行拟合分析可知(图 1C 和 1D),该峰可分为  $2\theta=7.34^\circ$  和  $7.92^\circ$  的 2 个峰。通过计算峰的面积进一步发现, BEA-M 和 BEA-A 两个系列对应样品的峰面积之比有所差异,例如, BEA-M-1 和 BEA-A-1 的相对峰面积之比分别为 31:69 和 25:75。研究已知,在  $2\theta=7.34^\circ$  处的峰归属于多形体 B 中(110)晶面的衍射峰,而  $2\theta=7.92^\circ$  处的峰归属于多形体 A 中(101)晶面的衍射峰<sup>[24]</sup>。A 的峰面积与 A 和 B 的总峰面积之比可以表示 A 型多形体在整个  $\beta$  沸石中的相对量。由表 1 可知,随着配料硅铝比的增加, A 型多形体的比例增加,并且适量 AEO-3 的加入可使所合成的  $\beta$  沸石中

多形体 A 的相对量增加。考虑到手性多形体 A 在不对称和对映选择性催化方面潜在的应用,研究者在合成富含多形体 A 的  $\beta$  沸石的研究方面做了大量的工作。闫文付等<sup>[25]</sup>采用特殊的有机模板剂或控制合成初始混合物的酸度,开发了合成富含多形 A 纯硅  $\beta$  沸石的方法,得到了含有 70% 以上的手性多形体 A 的  $\beta$  沸石。但对于非全硅  $\beta$  沸石中关于调控多形体 A 和 B 的相对比例的研究未见报道。

我们分别采用 XRF 和  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 测试了 BEA-M 和 BEA-A 系列样品的体相和骨架硅铝比。由表 2 数据可知, BEA-M 系列样品的体相硅铝比和骨架硅铝比均高于对应 BEA-A 系列样品的硅铝比。图 2 分别为 BEA-M-1 和 BEA-A-1 的  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 分峰拟合谱图和  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 谱图。由图可知,2 个样品的  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 和  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 都呈现出类似性。在  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 谱图中化学位移  $\delta=60$  处的峰对应四配位的骨架铝 Al(IV),  $\delta=30$  处的峰对应五配位的非骨架铝 Al(V),  $\delta=0$  处的峰对应六配位的非骨架铝 Al(VI)。在  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 谱图中,  $\delta=-115$  及  $-111$  附近处的共振峰归属于骨架上的 Si(4Si, 0Al),  $\delta=-107$  处共振峰归属于沸石骨架上的 Si(3Si, 1Al),  $\delta=-102$  处共振峰归属于沸石骨架上的 Si(3Si, 1OH),  $\delta=-98$  处共振峰归属于沸石骨架上的 Si(2Si, 2Al),  $\delta=-93$  处共振峰归属于沸石骨架上的 Si(1Si, 3Al)<sup>[32-33]</sup>。由  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 谱图的拟合数据可知,与 BEA-M-1 相比, BEA-A-1 沸石中 Si(2Si, 2Al)和 Si(1Si, 3Al)相对比例减少,从而使得骨架硅铝比高于 BEA-M-1。同样,由 BEA-A-2 和 BEA-A-3 与其对应的 BEA-M-2 和

表 1 配料组成对  $\beta$  沸石合成的影响

Table 1 Influence of ingredient composition on the synthesis of  $\beta$  zeolite

Sample	Molar ratio of gel composition		RC <sub>XRD</sub> / %	Peak area ratio*	Product yield / %
	$n_{\text{AEO-3}}/(n_{\text{SiO}_2}+n_{\text{Al}_2\text{O}_3})$	$n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$			
BEA-M-1	0	40	100	69:31	70
BEA-M-2	0	100	117	70:30	61
BEA-M-3	0	140	116	73:27	54
BEA-A-1	0.04	40	124	75:25	74
BEA-A-2	0.04	100	140	74:26	68
BEA-A-3	0.04	140	128	80:20	62
BEA-A-4	0.01	40	119	75:25	75
BEA-A-5	0.06	40	123	76:24	76
BEA-A-6	0.11	40	126	72:28	74
BEA-A-7	0.19	40	116	70:30	73

\* Ratio of the peak areas of polymorph A to polymorph B

表2  $\beta$  沸石的  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 拟合数据  
Table 2 Fitting data of  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR of  $\beta$  zeolites

Sample	Fitting area percentage / %						$n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ (NMR)	$n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ (XRF)
	Si(4Si,0Al), $\delta=-115$	Si(4Si,0Al), $\delta=-111$	Si(3Si,1Al), $\delta=-107$	Si(3Si,1OH), $\delta=-102$	Si(2Si,2Al), $\delta=-98$	Si(1Si,3Al), $\delta=-93$		
BEA-M-1	11.5	52.3	16.4	9.0	5.4	5.4	9.3	12.4
BEA-A-1	11.6	53.5	17.8	8.8	5.0	3.3	11.2	14.1
BEA-M-2	12.4	57.2	13.7	10.8	3.9	1.9	14.6	25.3
BEA-A-2	14.9	58.3	10.8	11.3	3.6	1.1	18.8	31.5
BEA-M-3	16.8	44.1	21.4	13.5	2.2	2.0	12.6	28.4
BEA-A-3	19.6	45.2	14.7	17.3	1.8	1.4	17.8	36.3

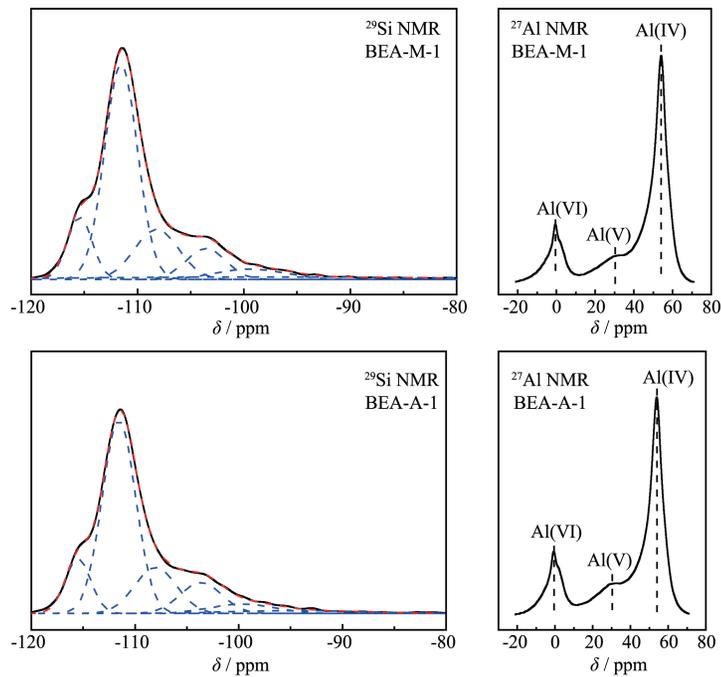


图2  $\beta$  沸石的  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 的拟合谱图和  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 谱图

Fig.2 Fitting spectra of  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR and spectra of  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR of  $\beta$  zeolites

BEA-M-3 的  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 的拟合结果看出,加入 AEO-3 所制备的  $\beta$  沸石中 Si(4Si, 0Al) 和 Si(3Si, 1OH) 的相对比例增加,从而使得骨架硅铝比提高。

此外,通过对晶化后未脱模板剂的 BEA-M-1 和 BEA-A-1 样品前驱体的热重分析发现(图3), 2 个样品的 DTG 曲线几乎重合,未发现 AEO-3 的脱附和分解峰,说明 AEO-3 并没有滞留于所合成的  $\beta$  沸石孔内,即参与沸石的晶化。但是,通过对  $\beta$  沸石合成过程的观察发现,在形成凝胶的过程中,表面活性剂 AEO-3 的添加使得凝胶变得更加均匀,硅源白炭黑更加充分地分散在凝胶中。

因此推测在  $\beta$  沸石的合成过程中,AEO-3 起到了表面活性剂的作用,这使凝胶前驱体更加均匀。

通过计算发现,合成体系中加入 AEO-3 使得  $\beta$  沸石的固体收率提高了 3%~8%。通常在  $\beta$  沸石的合成中铝的利用率较高,而影响固体收率的主要原因是

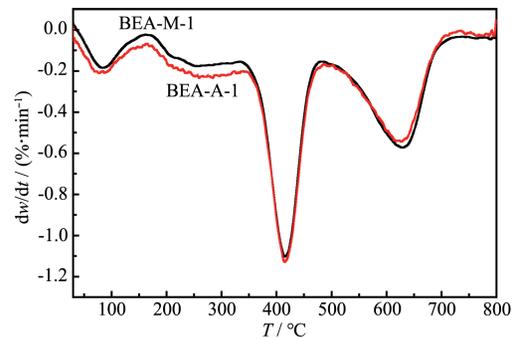


图3  $\beta$  沸石的 DTG 曲线

Fig.3 DTG curves of  $\beta$  zeolites

硅的利用率<sup>[21]</sup>。因此,硅利用率的提高可增加沸石的收率和硅铝比。

图4分别为BEA-M-1和BEA-A-1沸石的SEM图。2种方法合成的 $\beta$ 沸石外观形貌相似,均呈现为椭球状纳米晶粒聚集体形貌,但BEA-A-1较BEA-M-1的外观尺寸较大。两者的主要区别为BEA-M-1由无规则粒状的小晶粒聚集而成,晶粒间较为疏松,而BEA-A-1由纳米片状晶体紧密聚集而成,纳米晶体晶型完整且大小均匀,表现出高的相对结晶度,这与XRD结果一致。

图5A和5B分别为BEA-M-1和BEA-A-1的 $N_2$ 和Ar吸附-脱附等温线。虽然二者在2种气体中的

曲线都呈现出 $\beta$ 沸石典型的微孔吸附特征,但BEA-A-1在 $p/p_0 < 0.1$ 时均表现出较BEA-M-1高的吸附量,说明BEA-A-1的微孔体积较高。从样品的累积孔体积随孔径变化图(图5B插图)可以看出,在孔径小于0.8 nm的微孔区内,BEA-A-1的累积孔体积明显高于BEA-M-1。通过Ar吸附等温线计算可知BEA-A-1样品的总比表面积 $S_{BET}$ 达到 $772 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,而BEA-M-1的 $S_{BET}$ 为 $574 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,同时BEA-A-1的微孔体积达到了 $0.24 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。另外,通过正癸烷分子在BEA-M-1和BEA-A-1两种 $\beta$ 沸石上的吸附等温线的测试进一步考察了AEO-3的加入对合成样品微孔体积的影响。从图5C中可以看出,虽然在所研究的温度

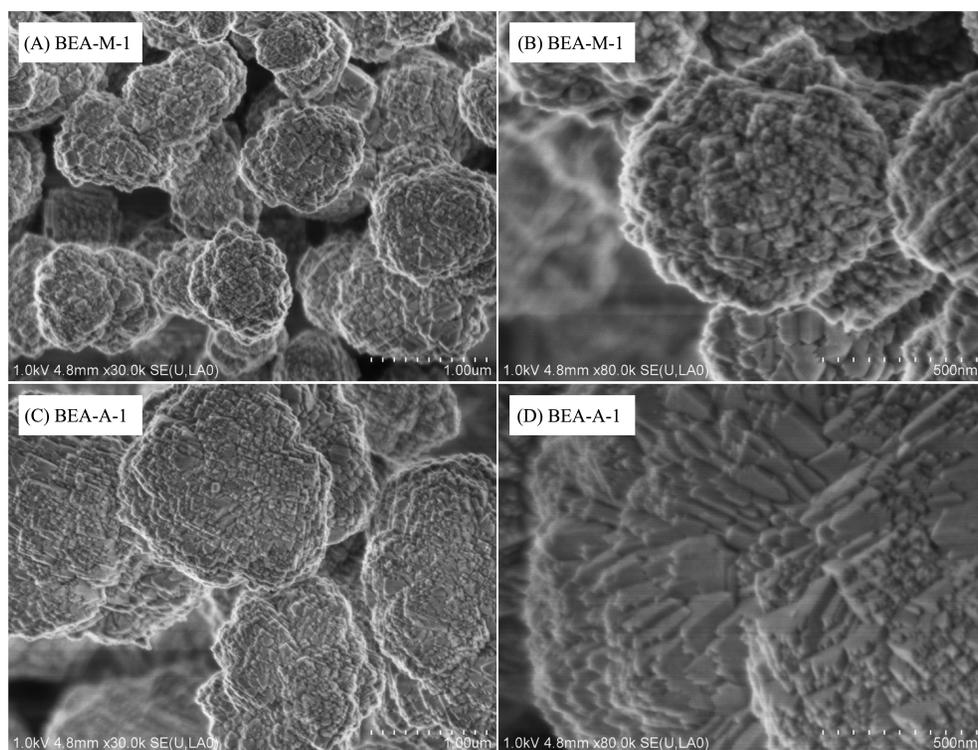


图4  $\beta$ 沸石的SEM图

Fig.4 SEM images of  $\beta$  zeolites

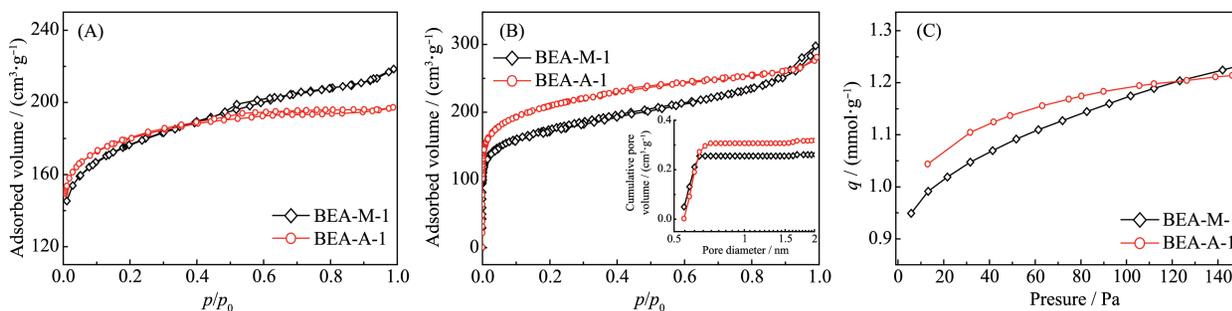


图5  $\beta$ 沸石的 $N_2$ 吸附-脱附等温线(A)、Ar吸附-脱附等温线和DFT累积孔体积曲线(B)及正癸烷吸附等温线(C)

Fig.5  $N_2$  adsorption-desorption isotherms (A), Ar adsorption-desorption isotherms and cumulative pore volume distribution (B) and n-decane adsorption isotherms of  $\beta$  zeolites (C)

和吸附压力范围内,正癸烷在 2 种  $\beta$  沸石上的吸附量均随着吸附压力的增加而增加,但增加程度不同。在吸附压力低于 120 Pa( $p/p_0 < 0.16$ )时,沸石 BEA-A-1 的吸附量均高于 BEA-M-1,并且在较低压力下, BEA-A-1 呈现出比 BEA-M-1 更高的正癸烷的吸附量,此结果再次证明了 BEA-A-1 比 BEA-M-1 具有较高的微孔体积。高的碳氢化合物吸附量对于 BEA-A-1 在催化和吸附领域的应用具有重要的意义,为其应用奠定了基础。3 种吸附分子在  $\beta$  沸石上的吸附行为均证明了添加 AEO-3 提高了  $\beta$  沸石的微孔体积。

图 6 为  $\beta$  沸石 BEA-M-1 和 BEA-A-1 的  $\text{NH}_3$ -TPD 图。由图可知,二者的  $\text{NH}_3$  脱附曲线相似,在 250 和 420  $^\circ\text{C}$  附近均有 2 个明显的脱附峰,分别代表弱酸和强酸的脱附峰。计算可知二者总酸量基本一致,但 BEA-M-1 和 BEA-A-1 的强酸量与弱酸量的比例分别为 34:66 和 41:59。BEA-A-1 的强酸量的占比提高与其较 BEA-M-1 高的 Si/Al 比有关。

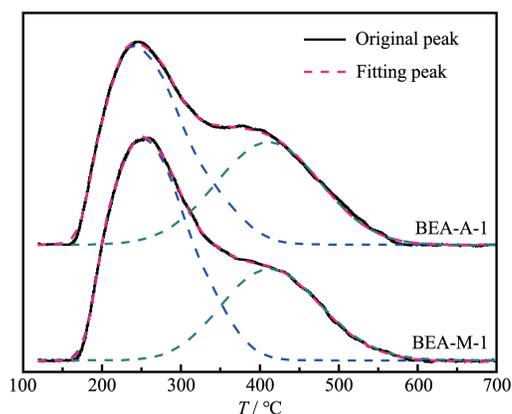


图 6  $\beta$  沸石的  $\text{NH}_3$ -TPD 拟合图

Fig.6 Fitting curves of  $\text{NH}_3$ -TPD curves of  $\beta$  zeolites

### 3 结论

在常规的合成  $\beta$  沸石的凝胶中加入少量的非离子型表面活性剂 AEO-3(脂肪醇聚氧乙烯醚),可以有效地增加凝胶的均匀性和白炭黑硅源在其凝胶中的分散性,从而有利于硅进入  $\beta$  沸石骨架,提高了硅的利用率和产品的收率。在相同配料情况下,所合成沸石的骨架硅铝比高于未加 AEO-3 所合成沸石的硅铝比。同时,所获得的  $\beta$  沸石较常规体系合成的  $\beta$  沸石具有较高的结晶度、比表面积和微孔体积,表现出较高的正癸烷吸附量。另外,其内部结构中的手性多形体 A 的比例也有所提高。这些研

究结果将有望提高  $\beta$  沸石在吸附、酸催化和手性催化中的应用性能。

#### 参考文献:

- [1] Treacy M M J, Newsam J M. *Nature*, **1988**, **332**(6161):249-251
- [2] Corma A, Fornés V, Montón J B, et al. *J. Catal.*, **1987**, **107**(2):288-295
- [3] Al-Eid M, Ding L H, Saleem Q, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2019**, **279**:99-106
- [4] Corma A. *Chem. Rev.*, **1995**, **95**(3):559-614
- [5] Nakao R, Kubota Y, Katada N, et al. *Appl. Catal. A*, **2004**, **273**(1/2):63-73
- [6] Nivarthi G S, Seshan K, Lercher J A. *Microporous Mesoporous Mater.*, **1998**, **22**(1/2/3):379-388
- [7] Clerici M G. *Top. Catal.*, **2000**, **13**(4):373-386
- [8] Moliner M. *Dalton Trans.*, **2014**, **43**(11):4197-4208
- [9] Brandenberger S, Kröcher O, Tissler A, et al. *Catal. Rev.: Sci. Eng.*, **2008**, **50**(4):492-531
- [10] Chen S, Yang Y R, Zhang K X, et al. *Catal. Today*, **2006**, **116**(1):2-5
- [11] Ali M A, Tatsumi T, Masuda T. *Appl. Catal. A*, **2002**, **233**(1):77-90
- [12] Landau M V, Vradman L, Valchev V, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2003**, **42**(12):2773-2782
- [13] Wadlinger R L, Kerr G T, Rosinski E J. *US Patent*, 3308069. 1967-03-07
- [14] XIE Chuan-Xin(谢传欣), PAN Hui-Fang(潘惠芳). *Chin. J. Chem. Phys.*(化学物理学报), **2005**, **18**(1):129-135
- [15] Pazos Zarama M C, Valencia Ríos J S, Alba M D, et al. *J. Porous Mater.*, **2007**, **14**(2):239-242
- [16] Inagaki S, Nakatsuyama K, Kikuchi E, et al. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2005**, **158**(5):343-350
- [17] QI Xiao-Lan(祁晓岚), LIU Xi-Yao(刘希尧). *Journal of Molecular Catalysis (China)*(分子催化), **1999**, **13**(6):471-482
- [18] Möller K, Yilmaz B, Jacubinas R M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, **133**(14):5284-5295
- [19] Cambor M A, Corma A, Valencia S. *Microporous Mesoporous Mater.*, **1998**, **25**(1/2/3):59-74
- [20] Möller K, Yilmaz B, Müller U, et al. *Chem. Mater.*, **2011**, **23**(19):4301-4310
- [21] Cambor M A, Corma A, Mifsud A, et al. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1997**, **105**:341-348
- [22] Lu T T, Yan W F, Xu R R. *Inorg. Chem. Front.*, **2019**, **6**(8):1938-1951
- [23] Newsam J M, Treacy M M J, Koetsier W T, et al. *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **1988**, **420**(1859):375-405

- [24] Higgins J B, LaPierre R B, Schlenker J L, et al. *Zeolites*, **1988**,**8**:446-452
- [25] YAN Wen-Fu(闫文付), TONG Ming-Quan(童明全), YU Ji-Hong(于吉红), et al. *Chinese Patent*, CN102190314A. 2011-09-21.
- [26] Dartt C B, Davis M E. *Catal. Today*, **1994**,**19**(1):151-186
- [27] Lu T T, Zhu L K, Wang X H, et al. *Inorg. Chem. Front.*, **2018**,**5**(7):1640-1645
- [28] Takagi Y, Komatsu T, Kitabata Y. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2008**,**109**(1/2/3):567-576
- [29] Lu T T, Zhu L K, Wang X H, et al. *Inorg. Chem. Front.*, **2018**,**5**(4):802-805
- [30] Pérez-Pariente J, Martens J A, Jacobs P A. *Appl. Catal.*, **1987**,**31**(1):35-64
- [31] Mintova S, Valtchev V, Onfroy T, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2006**,**90**(1/2/3):237-245
- [32] Pérez-Pariente J, Sanz J, Fornés V, et al. *J. Catal.*, **1990**,**124**(1):217-223
- [33] Maier S M, Jentys A, Lercher J A. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, **115**(16):8005-8013