

水热法合成 β 沸石结晶度的研究

李文兵¹ 潘惠芳² 黄文来¹ 王中礼¹ 袁章福¹

(1. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100080; 2. 石油大学化工学院, 北京 102200)

摘要:以四乙基氢氧化铵为模板剂, 采用水热法合成 β 沸石。考察水热法合成 β 沸石时体系中有有机模板剂用量、水硅比、钠硅比及晶化时间等对合成的 β 沸石相对结晶度的作用。样品的相对结晶度用 X 射线衍射仪分析。得出各种因素对合成 β 沸石相对结晶度的影响。

关键词:水热法; β 沸石; 合成; 结晶度

中图分类号: TQ426.6

文献标识码: A

Study on crystallinity of zeolite beta synthesized by hydrothermal method

LI Wen-bing¹, PAN Hui-fang², HUNG Wen-lai¹, WANG Zhong-li¹, YUAN Zhang-fu¹

(1. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China;

2. Institute of Chemical Engineering, Petroleum University, Beijing 102200, China)

Abstract: Synthesis of zeolite beta by hydrothermal method was studied with tetraethylammonium hydroxide (TEA-OH) as an organic template. Effects of the amount of organic template, ratio of water to silica, sodium oxide to silica, and time of crystallization on relative crystallinity of zeolite beta were studied. Influences of these factors on crystal morphology of zeolite beta were characterized by using XRD. Results indicated the relation between these influencing factors and crystallinity of zeolite beta.

Key words: hydrothermal crystallization; zeolite beta; synthesis; crystallinity

β 沸石是 Wadlinger 等人^[1]1967 年采用四乙基氢氧化铵 (TEAOH) 模板剂首次合成的, 它具有三维交错十二元环通道结构^[2,3]、良好的耐酸性、抗结焦性、很高的热稳定性、水热稳定性及耐磨性能。在 H 型 β 沸石中只有一种质子酸中心, 在氢化^[4]、裂化^[5]、脱蜡^[6]等石油化工过程中是一种非常有效的催化剂。其硅铝比一般很高, 并可以在几十至几百的范围内进行调节。在流化催化裂化 (FCC) 催化剂中加入少量改性 β 沸石, 可以提高 FCC 催化剂的水热稳定性和抗积炭性能, 对掺炼渣油具有重要的现实意义。此外如果在 FCC 催化剂中加入 β 沸石, 还可以明显提高裂化产物的选择性, 能在保证轻油收率的同时, 提高异构烷烃含量和汽油产品的辛烷值, 改善油品的质量。

β 沸石生产成本高一直是影响其普遍应用的主要原因, 而模板剂的价格和用量及生产周期较长是决定 β 沸石价格的关键因素。笔者采用水热法合成 β 沸石, 对各种因素进行了系统研究, 得出了各

种因素对 β 沸石产品结晶度的影响, 提出了本体系 β 沸石晶化机理。

1 实验

1.1 原料

四乙基氢氧化铵 (TEAOH), 1.15 mol/L, 工业级; 偏铝酸钠 (NaAlO_2), 实验试剂, Al_2O_3 质量分数不少于 43%; 氢氧化钠, 分析纯, 质量分数不少于 96.0%; 粗孔硅胶, 工业级, 100~200 目; 去离子水。

1.2 合成方法

采用水热晶化法, 在不锈钢反应罐中静态合成。以四乙基氢氧化铵为模板剂、偏铝酸钠为铝源、氢氧化钠为部分钠源、粗孔硅胶为硅源, 以及去离子水, 按一定摩尔比投料, 使体系处于润湿状态, 搅拌一定时间, 达到均匀后, 将反应体系转移至不锈钢反应罐中, 密封后放入烘箱, 采用恒温晶化或分段升温晶化, 晶化完成后, 从烘箱中取出不锈钢反应罐, 冷却至常温, 用循环水式多用真空泵抽滤、洗涤、干燥得

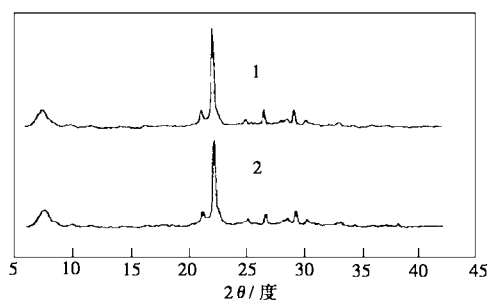
β 沸石。

1.3 β 沸石的表征

通过X射线衍射(XRD粉末法)对样品进行物相检测,以按经典方法合成的 β 沸石标样(抚顺石油三厂)作结晶度测定的外标,以样品特征衍射峰测定结晶度。采用X射线粉末衍射仪(北大青鸟BDX3200型), $\text{CuK}\alpha$ 辐射,Ni滤波,管压为36 kV,管电流20 mA,步宽 0.01° 。晶相测定扫描范围 2θ 为 $5^\circ \sim 45^\circ$,扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$ 。相对结晶度测定扫描范围 2θ 为 $20.2^\circ \sim 24.6^\circ$,扫描速度为 $0.5^\circ/\text{min}$,以 $2\theta = 22.4^\circ$ 左右特征衍射峰的峰面积正比于样品的峰面积,计算出样品的相对结晶度。

2 结果与讨论

图1是实验室合成 β 沸石与 β 沸石标样的XRD谱图。由图可见该 β 沸石结晶良好,没有杂晶,表明在合适的条件下可合成出高结晶度的 β 沸石。



1—实验室合成 β 沸石;2—标样 β 沸石

图1 β 沸石的XRD谱图

2.1 模板剂用量对 β 沸石相对结晶度的影响

在 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 及 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 摩尔比相同条件下,引入不同模板剂用量,晶化均采用两段晶化法,测定合成的 β 沸石产品的相对结晶度,见图2。

从图2可以看出在相同的晶化条件下,随着模板剂用量的增加, β 沸石的相对结晶度逐渐增加,当用量达到某一值时, β 沸石相对结晶度迅速增加,此后随模板剂用量的继续增加, β 沸石相对结晶度增加趋势减弱,这表明模板剂用量达一定程度后趋于过量。对模板剂的作用机理,国内外到目前为止尚不十分清楚,一种模板剂可以合成多种沸石,而不同

模板剂也可合成出同一种沸石。Pereze等人^[7]在研究合成 β 沸石的成核机理时提出,TEA⁺首先在液相中与硅酸根或多硅酸根结合形成化合物,再与溶解的铝结合。在TEAOH的协同作用下,经由一系列中间过渡态而形成 β 沸石微晶核,其中TEAOH及其阳离子诱导了 β 沸石的成核和晶体生长并起着平衡 β 沸石骨架负电荷的作用。由于TEAOH的分子大小与 β 沸石的直孔道尺寸十分接近,因此可认为TEAOH直接诱导了 β 沸石十二元环直孔道的形成。

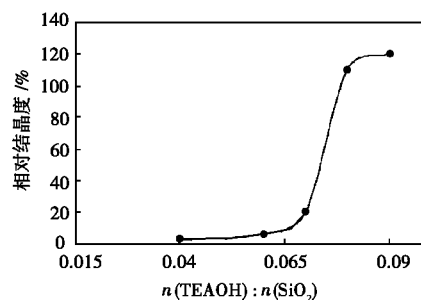


图2 模板剂用量对 β 沸石相对结晶度的影响

2.2 水硅比对 β 沸石结晶度的影响

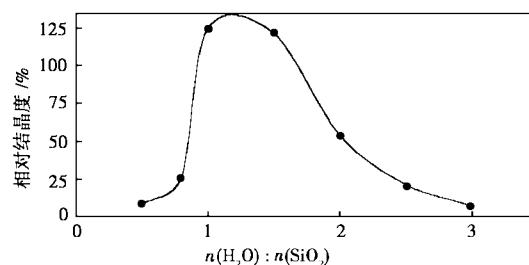


图3 水硅比对相对结晶度的影响

体系投料组成在其他条件相同下采用不同水用量,晶化均采用两段晶化法,测得合成 β 沸石产品的相对结晶度,见图3。从图3可以看出,在其他条件相同的情况下,体系水硅比对合成 β 沸石的结晶度有重要影响。不同水硅比, β 沸石产品结晶度相差极大。因为水用量的多少,直接影响到硅胶表面的润湿程度和体系pH值的高低。 $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{SiO}_2)$ 在2.0~2.5对生成相对结晶度超过100%的 β 沸石最有利。这表明适量的水可以得到较高的体系的模板剂浓度,有利于体系模板剂分子形成板状胶束,对

(上接第29页)

[10] 赵天从. 重金属冶金学(下册)[M]. 北京:冶金工业出版社, 1981. 134

[11] 东北工学院有色金属冶炼教研室. 铅冶金[M]. 北京:冶金工业出版社, 1976. 220

[12] 杨文远, 郑从杰, 樊永忠. 转炉溅渣护炉技术研究[J]. 钢铁研究学报, 1998(3): 8~12

[13] 王书桓, 李福民, 王硕明. 基于分熔理论的溅渣护炉渣调整技术[J]. 河北理工学院学报, 2000(增刊): 12~16

[14] 吴胜文, 马润宏, 金山同. 转炉溅渣层炉渣的分熔现象[J]. 钢铁研究学报, 1998(3): 8~12

合成的导向作用好,体系晶化的效果就好。但水量低到一定程度时,其溶剂化作用就会减弱,对固体硅胶的溶解不利,因此不利于晶化反应。当水的用量较高时,体系模板剂的浓度降低,同时碱度降低,对硅胶的溶解也不利,使晶化的诱导期加长,所以在同样的晶化条件下,生成 β 沸石的结晶度降低。

2.3 钠硅比对 β 沸石相对结晶度的影响

体系投料组成在其他条件相同的情况下,引入不同钠硅比,晶化均采用两段晶化法,所得 β 沸石产品的相对结晶度,见图 4。

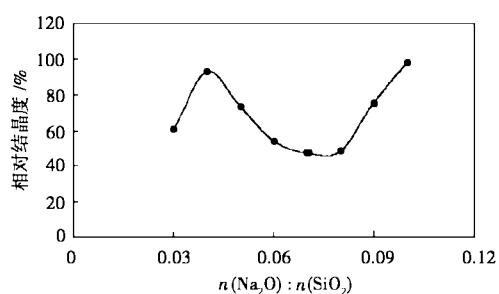


图 4 钠硅比对 β 沸石相对结晶度的影响

钠硅比对 β 沸石相对结晶度的影响表面上看比较特殊,但根据 β 沸石的多步晶化特点,也可以理解。Pereze 等人^[7]指出,在 TEAOH 模板剂体系中,缺少无机碱时无 β 沸石形成,所以钠硅比不能太低。 β 沸石所形成微晶核的骨架负电荷的部分由水合钠离子来平衡,而在随后的合成过程中,仅仅是这些微晶核在合适的条件下逐渐生长形成 β 沸石,此时正四面体的水合钠离子以及水分子填充在逐渐生长的 β 沸石孔道中,并在一定程度上起着促进 β 沸石晶体生长的结构导向作用。在较高钠硅比时,由于硅胶溶解快,也可合成出高结晶度 β 沸石,但生产成本较高,所以不宜采用。

2.4 晶化时间对 β 沸石结晶度的影响

体系投料组成在 $n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 、 $n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{SiO}_2)$ 、 $n(\text{TEAOH}) : n(\text{SiO}_2)$ 及 $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{SiO}_2)$ 相同条件下,晶化均采用两段晶化法,不同晶化时间,所得 β 沸石产品相对结晶度见图 5。

由图 5 可见,晶化曲线有两个拐点,表明在不同晶化时间有不同的结晶速率。成核诱导期较长,晶核形成后, β 沸石晶化从诱导期向生长期转变,晶化曲线呈现急剧上升趋势。而当 β 沸石晶化从生长期向结束期转变时,晶化曲线变平滑,接近水平。从不同晶化时间固体样品的 XRD 图还可知,除 β 沸石外,整个晶化过程中无其他结晶相出现。在晶化初期虽然固相主要呈无定形,但 β 沸石特征衍射峰已

出现,峰强度很弱,表明已有 β 沸石晶核形成。整个诱导期,特征峰强度略有增强,表明形成的 β 沸石晶核数目增大。生长期特征峰强度迅速增强,结晶度急剧增加。到结束期 β 沸石结晶度增加很少,再增加晶化时间,结晶仍然缓慢,而且能耗很大,对 β 沸石晶化意义不大。

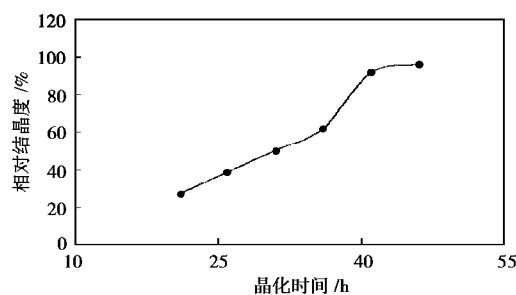


图 5 β 沸石晶化曲线

3 结论

(1) 在合适的条件下,体系模板剂用量 $n(\text{TEAOH}) : n(\text{SiO}_2)$ 在 0.08 附近,采用水热法,可以得到相对结晶度 100% 以上 β 的沸石产品。

(2) 体系的 $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{SiO}_2)$ 比在 2.0 ~ 2.5 左右对生成高相对结晶度 β 沸石最有利。较低的水用量可以使硅胶处于润湿状态,模板剂胶束附着在硅胶表面,可得到较高的物料浓度,反应效果很好。

(3) 在体系 $n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{SiO}_2)$ 比较低的条件下,可减少 NaOH 的用量,也可以生成相对结晶度很高的 β 沸石晶体。

(4) 晶化达一定时间后,体系的结晶度趋于平稳,再延长晶化时间,对体系的结晶度提高不大。因此可以采用适当的晶化时间,在最小能耗的情况下,达到 β 沸石结晶度的合理值。

参考文献

- [1] 顾敏仪,李才英,童颖.多产烯烃的裂化催化剂[P].CN,1099788A,1995-03-08
- [2] Treacy M M J, Newsam J M. Structure of zeolite beta[J]. Nature, 1988, 332: 249 ~ 251
- [3] Vaudry F, Renzo F D, Espiau P, et al. Aluminum-rich zeolite beta[J]. Zeolite, 1997, 19: 253 ~ 258
- [4] Eapen M J, Reddy K S N, Shiralkar V P. Hydrothermal crystallization of zeolite beta using tetraethylammonium bromide[J]. Zeolite, 1994, 14: 295 ~ 302
- [5] 李全芝.分子筛催化新进展[J].石油化工,1996,25(4):299 ~ 305
- [6] 周群.导向剂法合成 β 沸石的晶化机制研究[J].高等学校化学学报,2000,21(1):1 ~ 4
- [7] Perez-Pariente J, Martens J A, Rosinski E J. Hydrothermal crystallization of zeolite beta[J]. Appl Catal, 1987, 31: 35 ~ 64