Vol. 18, No. 4 Apr., 2002

# 高硅无铝 Mo-Beta 沸石的合成与结构表征

何红运\*.1 丁 红<sup>2</sup> 庞文琴<sup>2</sup> (<sup>1</sup>湖南师范大学化学化工学院、长沙 410006) (<sup>2</sup>吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室、长春 130023)

用水热晶化法合成了无铝 Mo-Beta 沸石,讨论了合成条件对无铝 Mo-Beta 沸石晶化的影响,通过化学分析、XRD、IR.DTA/ TGA、TEM、NMR、ICP 和 UV-Vis 紫外漫反射光谱测定了样品的 n(SiO<sub>2</sub>)/n(MoO<sub>3</sub>)比,并对其结构进行了表征、结果表明、所合成 的 Mo-Beta 沸石晶粒均匀、 Mo 存在于沸石骨架中,由于 Mo 的掺入、引起 Beta 沸石红外光谱、差热分析曲线及晶胞参数、 <sup>39</sup>SiMASNMR 谱等发生变化。

关键词:	Mo-Beta 沸石	水热合成	沸石
分类号;	0611, 4		

众所周知, Beta 沸石与钼化合物均是优良的催 化剂<sup>11-71</sup>,若能将两者合为一体,即将钼原子引入到 Beta 沸石的骨架中,可望开发出一种性能更加优良 的新型工业催化剂,鉴于其诱人的应用前景,我们对 Mo-Beta 沸石的合成进行了深入研究。本文报道在 水热体系中 Mo-Beta 沸石的合成及结构表征。有关 Mo-Beta 沸石的合成目前尚未见文献报道。

## 1 实验部分

## 1、1 试剂和仪器

白炭黑(沈阳,工业级、含 SiO<sub>2</sub> 99.9%), 钼酸铵(沈 阳, A. R.), 四乙基氢氧化胺(TEAOH, 抚顺,工业 级),氢氧化钠(北京, A. R.), 蒸馏水(自制), 所用其 余试剂均为分析纯。

美国 Perkin-Elmer Optima 3300 DV ICP 元素分 析仪;美国 Nicolet Impact 410 型红外光谱仪;美国 Perkin-Elmer TGA 和 DTA1700 型差热热重分析仪; 日本 Hitachi H-8100 型透射电子显微镜; 德国 Siemens D5005 粉末 X-ray 衍射仪, D8 Discovery with GADDS 型组合化学 X 射线衍射仪。

1.2 Mo-Beta 沸石的水热合成

反应物按下列氧化物物质的量比配料: (30~80)SiO<sub>2</sub>: 3. 0MoO<sub>3</sub>: (0. 0~6. 5)Na<sub>2</sub>O: (11~14) (TEA)<sub>2</sub>O: (800~1100) H<sub>2</sub>O, 采用水热晶化法能制备 出 Mo-Beta 沸石, 合成步骤是:将钼酸铵加入水中, 同时加入 TEAOH 溶液,敞开容器搅拌 O. 5h 以上, 使钼酸铵溶解,并使产生的 NH<sub>3</sub> 挥发,然后在强力 搅拌下缓慢加入白炭黑,继续搅拌 O. 5h 以上,加入 NaOH 溶液,再强力搅拌 Ih 后,将所得均匀凝胶转 入带聚四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜中,保存在恒 温 140℃的烘箱中 5~11 天,取出反应釜在空气中 冷却至室温,产物用高速离心机离心分离,用蒸馏水 洗涤 至接近中性,最后在 373K 下烘干.即得 Mo-Beta 沸石原粉。

# 2 结果与讨论

## 2.1 影响 Mo-Beta 合成的因素

表 1 是反应混合物在 140℃ 静态晶化所得结 果。合成 Mo-Beta 沸石适宜的 n(MoO<sub>3</sub>)/n(SiO<sub>2</sub>)比 范围为 0.038 ~ 0.10, n(MoO<sub>3</sub>)/n(SiO<sub>2</sub>)低于 0.025 时,产物伴有石英相杂晶,高于 0.15 时,反应物一般 不晶化。随着反应混合物中 MoO<sub>3</sub> 含量的增加、所得 产品中钼的含量也稍有增加,然而,所有产品中钼的 含量均不太高。在合成反应混合物中需要有较高的 钼含量才能制备出 Beta 沸石相,而产品中钼的含量 却又不高。这一现象说明 Mo(W)难与 Si (M)匹配进入

收稿日期:2001-09-06。收修改稿日期:2001-12-26。 国家重大基础研究项目(No. G2000077507),吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室资助。中科院武汉波谱与原子分子物体国家

重点实验室资助(No. 7152012)。

<sup>\*</sup> 通讯联系人。E-mail: zengyue@ cs. hn. cn

第一作者:何红运,男,45岁,副教授;研究方向:无机合成与烟火化学。

44	1	ο.	<u></u>
无	1	а.	Ŧ.

Talbe 1 Results of the Synthesis of Mo-Beta Zeolites							
		initial mixture mol ratios					
sample SiO2	MoO1	Na <sub>2</sub> O	(TEA)20	H₂O	mie of crystall(zarion/ i	poase	
Mo-1	80	3, 0	2.5	<u>1</u> 4	900	2400	β
Mo-2	60	3, 0	2.5	14	900	2400	β
Mo-3	40	3.0	2.5	14	900	2400	β
Mo-4	30	3,0	25	14	900	2400	β
Mo-S	20	3,0	25	]4	900	2400	gel
Mu-6	60	1.5	2.5	14	900	2400	eta + cristobalite
Mo-7	60	1, 0	2.5	14	900	2400	mixed crystal
Мо-8	60	3.0	6.5	12	900	2400	β
Mo-9	60	3.0	4.5	12	900	2400	β
Mo-10	60	3, 0	25	12	900	2400	β
Mo-11	60	3. 0	4.5	14	900	2400	β
Mo-12	60	3.0	35	14	900	2400	ß
Mu-13	60	3.0	1.5	14	900	2400	β
Mo-14	60	3.0	0.0	14	900	2400	β
Mo-15	60	3.0	3.5	13	900	2400	β
Mo-16	60	3.0	3.5	12	900	2400	ß
Mo-17	60	3. 0	3.5	1]	900	2400	β
Mo-18	60	30	3, 5	10	900	2400	$\beta$ + ZSM-5
Mo-19	60	3. 0	3.5	9	900	2400	mixed crystal
Mo-20	60	3. 0	2.5	9	900	2400	mixed crystal
Mo-21	60	3.0	ι.5	9	900	2400	mixed crystal
Mo-22	60	3.0	4.5	9	900	2400	mixed crystal
Mo-23	60	30	2.5	12	800	2400	β
Mo-24	60	3.0	2.5	12	1000	2400	β
Mo-25	60	3.0	2.5	12	1100	2400	β
Mo-26	60	3.0	2.5	12	1200	2400	ZSM-5
Mo-27	60	30	2.5	12	1300	2400	ZSM-5
Mo-28	60	3.0	2.5	14	900	1440	gel
Mo-29	60	3.0	2.5	14	900	2000	$\beta(\text{small crystals})$

沸石骨架,这是由于钼原子半径太大的缘故,但我们 所选用的钼源 MoO4<sup>2-</sup>对 Beta 沸石的形成有促进作 用,这可归属于 Beat 沸石形成过程的盐效应,即 MoO4<sup>2-</sup>的存在,对模板剂 TEA<sup>+</sup>阳离子与 SiO4<sup>4-</sup>阴离 子的相互作用产生影响。这为我们如何制备高硅沸 石提供了新的思路。

起始反应混合物中  $n(Na_2O)/n(SiO_2)$  比从 0.00~0.11 均可制备出 Beta 沸石相,反应混合物中 Na<sub>2</sub>O 含量的高低对 Mo-Beta 沸石的晶化速率影响 很小,即使不含 Na<sub>2</sub>O 时仍可在不太长的时间内得到 结晶度较高的产品,这同无铝的 (Fe, Ga, B)-Beta 沸 石合成有所不同<sup>81</sup>。

起始反应混合物中 n[(TEA) 2O]/n(SiO2)比对 Mo-Beta 沸石的晶化影响极大.n[(TEA) 2O]/ n(SiO2)比低于 0.17时,无论其它条件如何改变.制 备不出纯的 Beta 沸石相,更低的 n[(TEA) 2O]/ n(SiO<sub>2</sub>) 比,则只能得到以 ZSM-5 为主的杂晶,而高于 0.46 时,产品的结晶度也反而下降,这是由于凝胶中高浓度的有机分子对沸石的形成起于扰作用,这与 V-Al-Beta 沸石的合成类似<sup>(9)</sup>。

起始反应混合物中含  $H_2O$  量对 Beta 沸石的生成也影响极大,当  $n(H_2O) / n(SiO_2)$  比低于 13 时, 配料搅拌困难,当  $n(H_2O) / n(SiO_2)$  比高于 20 时, 得不到 Beta 沸石相,通常得到 ZSM-5 沸石,适宜的  $n(H_2O) / n(SiO_2)$ 比在 13~18 较窄的范围内。

#### 2.2 Mo-Beta 沸石的结构表征

我们对所合成的 Mo-Beta 沸石采用多种测试手 段做了结构表征,验证了 Mo 原子存在于沸石骨架 中。

2.2.1 XRD 与晶胞参数分析

图 1 是 Mo-Beta 沸石的 X 射线粉末衍射图。其 主要衍射峰与普通 Al-Beta 沸石基本相同, 只是峰位

维普资讯 http://www.cqvip.com



置有微小差别,由图可见,归属于 Bate 沸石 (330), (302), (304), (008) 和 (306) 面的特征衍射峰, AL-Beta 沸石在 21、58, 22、60, 25、46, 26.96 和 29、66°, Mo-Bate 沸石在 21、54、22、56、25、36、26、80 和 29、58°, 这说明 Mo-Beta 沸石与普通 Al-Beta 沸石 具有相似的骨架结构。对不同含 Mo 量的 Mo-Beta 沸 石采用 D8 型组合化学 X 射线衍射仪同时收集粉末 衍射数据, 按照 Higgins 等人提出的四方晶系公 式<sup>[10]</sup>计算得到的晶胞参数列于表 2,随着沸石中 Mo 含量的增加, 晶胞参数增大, 这是由于 Mo-O 键长大 于 Al-O 与 Si-O 键长所致<sup>[3, 12, 13]</sup>。晶胞体积随沸石中 Mo 含量的增加而增大, 证明 Mo 原子在沸石形成过 程中参与了沸石骨架构成,这也是 X 射线衍射峰位 置产生微小变化的原因。但由于所合成的 Mo-Beta 沸石中无铝以及 Mo 含量较低,实际上发生了 Mo、Si 同时对 Al-Beta 沸石中 Al 的同晶取代,并且以 Si 原 子占多数, 而 Si-O 键的键长比 Al-O 键短, Si 对 Al 的 同晶取代必使得晶胞体积变小, Mo、Si 同时对 Al 的 同晶取代对晶胞体积产生的相反影响相互抵消 Mo-Beta 沸石的晶胞体积反比 Al 含量相对较高的 Al-Beta 沸石小, 这与无铝的(Ga、Fe、B)-Beta 沸石有 所不同[8]。

表 2 Mo-Beta 沸石的晶胞参数 Table 2 Parameters of Unit Cell of Mo-Beta Zeolites

sample	Si/Mo	parameters of unit cell				
	of product	a, b/nm	c/nm	cell vol. /nm <sup>1</sup>		
Mo-2	120	1.2362	2.6569	4.0602		
Mo-3	80	1. 2394	2. 6561	4.0800		
Ma-4	60	1.2415	2,6560	4 0938		
Al-Beta <sup>1111</sup>	$Si \in Al = 29$	1. 2439	2.6556	4. 1092		

## 2.2.2 固体紫外漫反射光谱研究

#### (UV-Vis DRS)

杂原子进入沸石骨架、其化学环境发生变化、同与之相邻的 O 原子发生荷移跃迁的能量必发生变化,产生对应的吸收带,这可作为杂原子进入沸石骨架的证明,图 2 给出了 MoO<sub>3</sub>、合成 Mo-Beta 沸石的初始凝胶以及 Mo-Beta 沸石原粉的固体紫外可见漫反射光谱。可以看出 MoO<sub>3</sub> 和初始凝胶在 230nm 及345nm 两处出现强的吸收峰,而 Mo-Beta 沸石只在240nm 处出现强的吸收峰,在 380nm 处出现一个极弱的吸收峰,这表明存在于沸石中的 Mo 不是以MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>或 MoO<sub>1</sub>形式存在,这为 Mo 进入沸石骨架提供了一个证明。



图 2 Mo-Beta 沸石的 UV-vis 漫反射光谱

Fig. 2 UV-visible diffuse reflectance spectra of Mo-Beta zeolite a: Initial Mo-gel, b: MoO<sub>3</sub>, c: Mo-Beta

2.2.3 红外光谱(IR)分析

分子筛骨架红外振动光谱是用来分析杂原子是 否存在于骨架的有效方法之一,图3分别给出了



Al-Beta 和 Mo-Beta 沸石的红外光谱图, Mo-Beta 沸 石的红外光谱与 Al-Beta 沸石相类似,只是峰位稍有 移动, Perez 等人提出、Beta 沸石的特征吸收峰 为 525 和 575cm<sup>-1</sup> 附近的两个吸收峰<sup>[14]</sup>、其中 525cm<sup>-1</sup> 处吸收峰归属于骨架中双四元环的振动、 575cm<sup>-1</sup> 处吸收峰是由 Beta 沸石骨架中五元环的振动。 575cm<sup>-1</sup> 处吸收峰是由 Beta 沸石骨架中五元环的振动引起的。所合成的 Mo-Beta 沸石骨架中五元环的振动引起的。所合成的 Mo-Beta 沸石。这两个特征吸收 峰移到 523 和 573cm<sup>-1</sup> 附近、同时在 960cm<sup>-1</sup> 附近 出现一个吸收肩峰, 而 Al-Beta 沸石和合成 Mo-Beta 的初始凝胶没有这个吸收峰, 这与已报道的 V-Al-Beta 沸石相类似。一般认为 960cm<sup>-1</sup> 处的吸收 应归属于沸石骨架中与杂原子键合的 SiO4 四面体 单元的伸缩振动(O<sub>3</sub>Si-O-M, M = Ti, V, Mo 等)<sup>[9]</sup>。因 此, 合成的 Mo-Beta 沸石中 960cm<sup>-1</sup> 处附加峰的出 现,在某种程度上证明了 Mo 存在沸石骨架上。

2.2.4 差热 - 热重分析

图 4 为 Mo-Beta 沸石 (Mo-3) 在氧气气氛下的差 热和热重分析曲线,与文献报道的 Al-Beta 沸石比 较<sup>114</sup>,均出现了与吸留在沸石孔道中 TEAOH 的氧 化分解,平衡骨架负电荷的 TEA\*阳离子的氧化分 解以及在前两级分解后残留在孔道中的有机物的氧 化分解三个不同阶段相对应的放热峰,不同之处在 于第二个放热峰明显向低温方向移动,强度明显减 弱。我们认为, Mo 进入沸石骨架后,以六配位的形式 存在,即每个 Mo 原子除与周围的四个 SiO4 四面体 各共用一个氧原子外、另键合有两上端基氧原子、这 便使骨架带负电荷、沸石孔道中存在着平衡骨架负 电荷的 TEA\*阳离子。又由于 Mo 的原子半径大,其 含氧阴离子半径相对较大,与 TEA\*阳离子的相互 作用相对较弱,故 TEA\*阳离子更容易氧化,第二个



代表 TEA\* 阳离子氧化分解的放热峰向低温方向移动。又由于存在于沸石骨架中的钼含量小,故该放热峰强度小,由图 4 可以看出、在 TEA\* 阳离子氧化分解的范围内,对应热失重 3.0%,与 Mo-Beta 沸石样品 (Mo-3)中 Si / Mo 比为 80,即含 Mo 1.45% 基本相允合,证明 Mo 进入了沸石骨架。

2.2.5 \*\*SiMASNMR 研究

Mo-Beta 沸石的 <sup>29</sup>SiMASNMR 谱示于图 5, 有两 个分辨清晰、强度较大的共振谱峰、化学位移分别为 - 100.7和 - 109.4、参照 Occelli 等人对 Ga-Beta 沸 石 <sup>19</sup>Si 固体核磁共振信号的归属,可以把 - 100.7 ppm 处信号归属为 Si(3Si, 1Mo), 109.4ppm 处信号 归属为(4Si, 0Mo), Mo-Beta 沸石的(3Si, 1Mo)信号比 Al-Beta 沸石同类信号增大了约 5.5ppm, 这是由于 Si-O-Mo 核电子结合与 Si-O-Al 不同所致<sup>(15)</sup>, 样品中 不含铝, Si(3Si, 1Mo)信号的存在, 表明 Mo 原子存在 于沸石骨架上。





2.2.6 透射电镜(TEM)

Mo-Beta 沸石 (Mo-3) 样品的透射电镜照片示于 图 6、可以看出, 该沸石虽颗粒较细, 但粒度均匀, 表 面干净、形状规则、样品中没有其它胶态物质存在, 说明样品晶化非常完全, 结合 X 射线衍射图谱与 ICP 元素分析结果、可进一步证明样品为含 Mo 的 Beta 沸石。

## 3 结 论

(1)利用水热晶化法首次合成了 Mo-Beta 沸石。合成 Mo-Beta 沸石适宜的原料配比(物质的量比)为: (30~80) SiO<sub>2</sub>: 3. 0MoO<sub>3</sub>: (0.0~6.5) Na<sub>2</sub>O:



图 6 Mo-Beta 沸石的透射电镜照片 Fig. 6 TEM of Mo-Beta zeolite

 $(11 \sim 14)$  (TEA)<sub>2</sub>O:  $(800 \sim 1100)$  H<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

(2) Mo-Beta 沸石的晶胞参数随 Mo 含量的增加 而增大: XRD 谱图与 Al-Beta 沸石基本相同, 只是衍 射峰位置稍有差别, 红外光谱中表征骨架双四元环 和五元环振动的特征吸收峰位向低波数方向移动, 并在 960cm<sup>-1</sup> 多出现了一个吸收肩峰; DTA 曲线上 与平衡骨架负电荷的 TEA\*阳离子氧化分解相对应 的波热峰明显向低温方向移动、且强度明显减弱; <sup>29</sup>SiMASNMR 谱有两个分辨清晰且强度较大的共振 谱峰。

(3) 虽然产品中 Mo 含量随初始凝胶中投料增 多而增大(见表1和表2),但相对含量却很少、且远 远低于投料中的 Mo 含量,在给定实验条件下,Mo 含量最高的产品 Mo/Si 比为 1:60、说明 Mo 原子比 较难进入沸石骨架、但反应混合物中一定浓度的 MoO<sup>2-</sup>对 Beta 沸石的形成有促进作用。

#### 参考文献

[1] GE Xin(葛 欣), ZHANG Hui-Liang(张惠良), SHI Jie
(时 杰), CHEN Jian-Qiang(陈见强) et al Wuji Huazue

Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry), **1998**, **14** (4), 401.

- [2] Perez P. J., Marters J. A., Jcobs P. A. Zeolites, 1988, 8(1), 46.
- [3] Camblor M. A., Mifsud A., Perez-Pariente J. Zeolites, 1991, 11(3), 202; 11(11), 792.
- [4] Corma A., Fornes V., Monton J. B., Orchilles V. J. Catal., 1987, 107, 288.
- [5] HE Hong-Yun (何红运), PENG Feng (彭 峰) Cuthua Xuebao (Chinese Journal of Catalysis), 2000, 21(5), 391.
- [6] Chu Gaosheng, Bian Gaozhu, Fu Yilu Materials Letters, 2000, 43, 81.
- [7] YI Qiu-Shi(易求实), ZHANG Wei-Hua(张卫华), LIU Shi-Zhong(柳士忠), MEI Yu-Hua(梅毓华) Wuji Hwaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry), 2000, 17 (1), 55.
- [8] HE Hong-Yun(何红运), PANG Wen-Qin(庞文琴), MENG Xian-Ping(孟宪平), ZHOU Feng-Qi(周凤岐) Chem. J. Chinese Univ., 1993, 14(2), 159.
- [9] DU Hong-Bin, FANG Min, LIU Yun-Ling, QIU Shi-Lun Zeolites, 1997, 18, 33.
- [10] Higgins J. B., Lapierre R. B., Schlenker J. L., Rohrman A. C. Zeolites, 1988, 8(11), 446.
- [11] HE Hong-Yun(何红运), MENG Xian-Ping(孟宪平)、 PANG Wen-Qin(庞文琴) Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica), 1994, 52, 380.
- [12] PANG Wen-Qin(庞文琴)、QIU Shi-Lun(裘式纶)、WU Yu-Yao(吴玉瑶) Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)、 1987, 47, 476.
- [13]YU long(于 龙), PANG Wen-Qin(庞文琴) Shiyuu Huagong(Petrochemical Technology), 1993, 22, 379.
- [14] Perez P. J., Tohan A., Martens, Peter A. Appl. Catal., 1987, 31, 35.
- [15] Occelli M. L. Microporous and Mesoporous Materials, 1999, 30, 219.
- [16]LIN Su-Rong(靳索荣) YAO Li-Feng(姚礼峰), CHEN Yong-Xi(陈永熙) Wuji Huaxue Xuebao (Chinese Journal of Inorganic Chemistry), 2001, 17(2), 289.

# Synthesis and Structural Characterization of High-Silica and Aluminum-Free Zeolite Mo-Beta

HE Hong-Yun<sup>\*,1</sup> DING Hong<sup>2</sup> PANG Wen-Qin<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> Institute of Chemistry and Chemical Engineering Hunan Normal University, Changsha 410006) (<sup>2</sup> State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

Crystalline high-silica and aluminum-free zeolites Mo-Beta have been hydrothermally synthesized. The Influence of synthesis condition on the crystallization of high-silica and aluminum -free zeolites Mo-Beta has been investigated. The  $n(SiO_2)/n(MOO_3)$  ratios and structural characterization of products have been determined by means of chemical analysis, X-ray diffraction, IR spectra, DTA/TGA, TEM, NMR, ICP and UV-visible diffuse reflectance spectra. The results show that the particle sizes of Mo-Beta zeolites are uniform. Mo exists in skeleton frame of zeolites. The DTA curve of Mo-Beta, IR spectra and unit cell parameters of the resulting Mo-Beta zeolite were obviously changed due to the incorporation of Mo atoms into the framework of zeolite.

Keywords: Mo-Beta zeolite hydrothermal synthesis zeolite