

文章编号: 1001-3555(2014)02-0097-08

Al-ITQ-13 分子筛的快速合成及表征

贾妙娟¹, 李晓峰^{1,*}, 潘瑞丽², 张燕挺¹, 孙晓涛¹, 景超¹, 窦涛^{1,3,*}

(1. 太原理工大学精细化工研究所, 山西太原 030024; 2. 太原科技大学化学与生物工程学院, 山西太原 030021;
3. 中国石油大学(北京)化工学院 CNPC 催化重点实验室, 北京 102249)

摘要: 通过设计首次提出针对 ITQ-13 分子筛晶化促进剂的合成策略, ITQ-13 分子筛. 通过 X 射线粉末衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、N₂ 吸附、原位红外 (FTIR) 及固体核磁 (²⁷Al NMR) 等测试手段对 ITQ-13 分子筛的物化性能进行了表征, 考察了晶化过程中结晶度的变化, 得出了晶化过程的动力学参数, 对晶化机理进行了探讨. 结果表明: 快速合成法与传统方法合成的 ITQ-13 分子筛具有相似的物化性能, 并且可以合成含有更多骨架铝的 ITQ-13 分子筛; NO₃⁻ 的加入通过极化憎水基团, 加速 SiOSi 物质结合, 降低 ITQ-13 分子筛的成核活化能以及生长活化能, 从而可以提高晶化速率, 缩短晶化时间至 11 h.

关键词: ITQ-13 分子筛; 促进剂; 晶化时间; 晶化机理
中图分类号: O643.32 **文献标志码:** A

微孔分子筛作为酸催化剂的主体, 其新结构与高性能的开发一直是人们研究的热点. 已知的分子筛拓扑结构中, 偶数四面体环窗口是普遍存在的, 而奇数环窗口较少见到. 而 ITQ-13 分子筛, 是由 Mobil 公司于 2002 年开发的一种同时具有 9×10 三维孔道结构, 且九元环与十元环两种孔道相互交叉的新型材料^[1]. 这种材料独特的结构特点引起了科研工作者的重点关注. Comma 等^[2]以氢氧化六甲双铵为模板剂、正硅酸乙酯为硅源在氟化氢的存在下合成了纯硅与硅硼结构的 ITQ-13 分子筛, 并通过铝同晶取代硼制备了含铝的 ITQ-13 分子筛. German 等^[3]研究了氟离子在 ITQ-13 分子筛中的存在状态, 认为其位于双四元环的中心或位于两个 4¹5²6² 笼相交的四元环附近, 形成了一个短的 Si-F 键; 并在研究过程中提出键角接近 130° 的 Ge-O-Ge 易形成稳定的双四元环次级结构单元. Castañeda 等^[4]使用原位合成法首次在合成体系中直接合成了酸性较强的含铝的 ITQ-13 分子筛, 并用于 *n*-癸烷催化裂化性能测试, 并认为 ITQ-13 较小的孔道规模加强了酸性梯度, 促进了其在汽油裂解中直链烯烃的选择性, 增加了丙烯/丙烷比.

目前, 科学家对 ITQ-13 分子筛的研究已经取

得了一定的成果, 然而其还停留在实验室研究阶段, 并没有得到广泛的工业应用. 其原因主要有三: 一是晶化时间长, 据文献^[5]报道通常需要 3~10 d 的晶化时间; 二是合成成本高, 在 ITQ-13 分子筛的合成中通常需要加入大量昂贵的氧化锆来促进其晶化^[6]; 三是在合成体系中直接制备 Al-ITQ-13 的条件苛刻, 重现性差.

Rajiv Kumar 等^[7]通过实验验证在 ZSM-5 的合成中加入少量的 ClO₄⁻, PO₄³⁻, NO₃⁻ 等阴离子促进剂能够极大的提高部分分子筛的晶化过程. 通过设计和实践晶化促进剂的合成策略, 在合成体系中添加少量的硝酸铁, 仅需晶化 11 h 快速合成了含有骨架铝的 Al-ITQ-13 分子筛, 解决了该类分子筛合成周期长的难题, 并与传统方法合成的样品进行了性能比较; 从结晶动力学出发, 研究了促进剂的加入对于晶化过程的影响, 进一步确定合成体系的动力学参数, 为快速合成 ITQ-13 分子筛提供理论支持.

1 实验部分

1.1 试剂

白炭黑: 质量分数 92%, 山西河曲化工厂; 偏铝酸钠、氢氧化钠、氟化铵: AR, 天津市科密欧试

收稿日期: 2013-12-05; 修回日期: 2014-02-25.

基金项目: 国家自然科学基金(20973123), 国家重点基础研究发展计划(973 计划)(编号: 2012CB215002), 国际科技与交流专项项目:(编号: 2010DFB40440).

作者简介: 贾妙娟(1985-), 女, 硕士研究生, 主要从事催化新材料研究, 490061098@163.com.

* 通讯联系人, Tel: 0351-6014915, E-mail: lixiaofeng6008@163.com; Tel: + 86-13834654915, E-mail: dtao1@163.com.

剂公司;氧化锆:GR,阿拉丁公司.溴化六甲双铵:质量分数大于98%,Acros公司.

1.2 Al-ITQ-13 分子筛的合成

1.2.1 传统方法合成 将一定量自制的氢氧化六甲双铵溶于水中,室温搅拌均匀后将白炭黑、偏铝酸钠、氧化锆、氟化铵按摩尔配比 $0.15R(OH)_2 : 0.05GeO_2 : 0.024Al_2O_3 : SiO_2 : 0.59NH_4F : 10H_2O$ 混合后加入适量晶种(硅氧化物的2%)搅拌均匀,将其转移入带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,于 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 动态晶化,晶化结束后淬冷,将产品取出后过滤并洗涤至中性,在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 2 h 后取出即得合成样品,记作: Al-ITQ-13(A, as-syn). 将合成样品在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 空气气氛中焙烧 6 h,脱除模板剂后,即得焙烧样品,记作: Al-ITQ-13(A, calcined).

1.2.2 快速方法合成 快速合成法采用传统方法制备 ITQ-13 分子筛相同的原料组成与配比制备凝胶混合物,最后加入一定量的 $Fe(NO_3)_3$ (硅氧化物的1%),室温搅拌均匀.将混合物转入带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,于 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 晶化.晶化结束后淬冷,将样品取出后过滤并洗涤至中性,在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 2 h 后取出,即得合成样品,记作: Al-ITQ-13(B, as-syn). 合成样品在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 空气气氛中焙烧 6 h,脱除模板剂后,即得焙烧样品,记作: Al-ITQ-13(B, calcined).

1.3 样品的表征

采用德国 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪对样品的物相及相对结晶度进行检测,测试条件: Cu 靶 $K\alpha$ 射线, Ni 滤波,管电压 36 kV,管电流 30 mA,扫描范围是 $5^\circ \sim 35^\circ$. 采用荷兰 FEI Quanta 200F 型场发射扫描电子显微镜观测产物的形貌. FT-IR 分析采用 BIO-RAD 型红外光谱仪测试分子筛样品的骨架振动. ^{27}Al MAS NMR 在瑞士 Bruker Avance III 500MHz 核磁共振仪上检测,共振频率为 130.33 MHz,谱宽 400×10^6 ,采样时间 9.88 ms 延迟时间 1 s,脉冲宽度 $0.9\ \mu\text{s}$,采样次数为 1 000,转速为 8 000 Hz. N_2 吸附/脱附测试在美国 Micromeritics 公司 ASAP2000 自动物理吸附仪上进行.

2 结果与讨论

2.1 ITQ-13 分子筛的物化表征

采用快速合成法可降低合成成本、提高晶化效率.需要关注的是新方法与传统方法合成样品的结

构性能的差异.通过合成样品进行系统表征,将获得合成方法与材料性能的关联关系.其中,更需要关注的是本方法制备的 ITQ-13 分子筛中 Al 物种是否被引入骨架及引入量的多少,它是优化 ITQ-13 分子筛催化性能的主要控制参数.

2.1.1 XRD 表征 图 1 为快速合成法与传统方法合成样品的 XRD 谱图.从图 1 可以看出,快速合成法与传统方法制备的样品与文献报道的 ITQ-13 分子筛特征衍射峰完全吻合^[4,13],说明成功合成了 ITQ-13 分子筛.通过对比两种方法合成样品的 XRD 图谱,我们发现:在 2θ 角为 11.3° 附近,传统方法合成的样品多出一个峰,但是通过焙烧之后又消失;快速法合成的样品在 2θ 角 7.0° 、 15.5° 、 16.3° 左右的衍射峰经过焙烧后都有所加强,说明其所对应的 100、020、202 晶面在焙烧时可能发生了部分转晶或结构塌陷.然而传统法合成的样品焙烧后却只在 15.4° 与 16.4° 的衍射峰增强明显, 7.0° 左右的衍射峰强度变化不明显.这说明促进剂的加入在促进 ITQ-13 分子筛的快速晶化过程中,对于 100 晶面可能造成了一定的缺陷,只有焙烧后才能晶化完整.通过对比两组样品焙烧前后的衍射峰强度可以发现焙烧之后样品的衍射峰强度都有所降低,这有可能是在高温焙烧过程中由于部分骨架坍塌造成^[14].

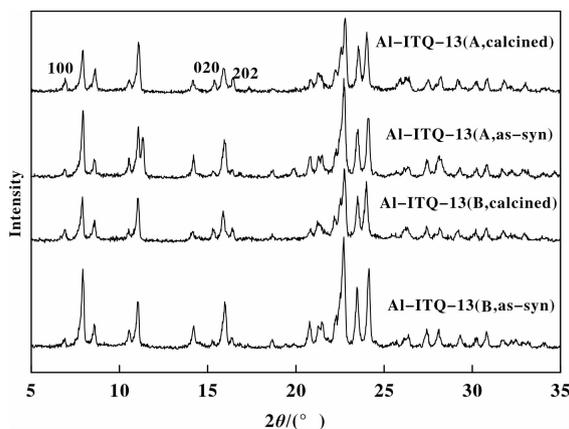


图 1 Al-ITQ-13 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of Al-ITQ-13 zeolites

2.1.2 IR 表征 图 2 为合成样品的 FT-IR 谱图.从图 2 可以看出,快速合成法与传统方法合成的样品的 IR 振动峰位置基本一致.其中 471 cm^{-1} 附近的吸收峰为内部四面体 T-O 弯曲振动^[15]; 546 cm^{-1} 附近的吸收峰为双四元环振动; 800 cm^{-1} 为外部连

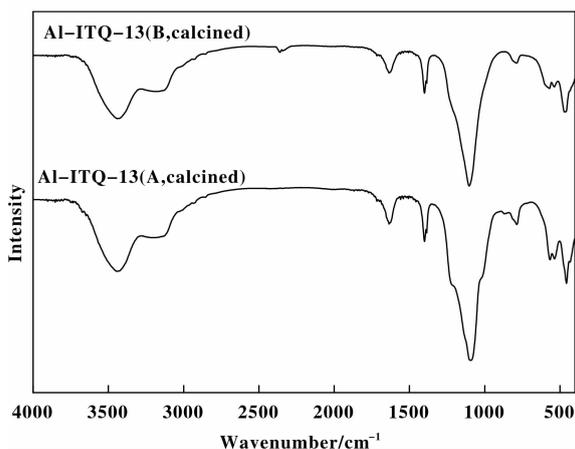


图 2 Al-ITQ-13 分子筛的 IR 谱图

Fig. 2 IR spectra of Al-ITQ-13 zeolites

接的对称伸缩振动; $1\ 119\ \text{cm}^{-1}$ 为内部四面体的不对称伸缩振动; $3\ 174\ \text{cm}^{-1}$ 、 $3\ 427\ \text{cm}^{-1}$ 附近的为晶格水的振动; $1\ 635\ \text{cm}^{-1}$ 附近的为表面羟基的振动,

各吸收峰与文献报道的一致^[16]. IR 表征进一步说明我们在本实验体系中快速合成了 ITQ-13 分子筛.

2.1.3 SEM 表征 快速合成法与传统方法合成的样品的 SEM 照片见图 3. 从图 3 可看出, 快速合成法与传统方法合成的 Al-ITQ-13 分子筛形貌基本相同, 与文献报道基本一致. 从图 3 中还可以看出, 由快速合成法合成的 Al-ITQ-13 分子筛比传统方法合成的 Al-ITQ-13 分子筛具有较大的粒径, 并且颗粒均匀. 这可能是由于在快速合成法中, 加入了促进剂, 提高了 ITQ-13 分子筛的晶体成核速率与生长速率, 改变了晶化过程, 所以快速合成法生成的晶体具有较大的粒径^[17].

2.1.4 比表面和孔结构表征 表 1 分别列出快速合成法与传统方法合成样品的 N_2 吸附数据. 由表 1 可看出, 两种不同方法合成的 ITQ-13 分子筛的比表面积、孔容、孔径相当. 说明两种方法得到的样品具有相似的表面积和孔性质.

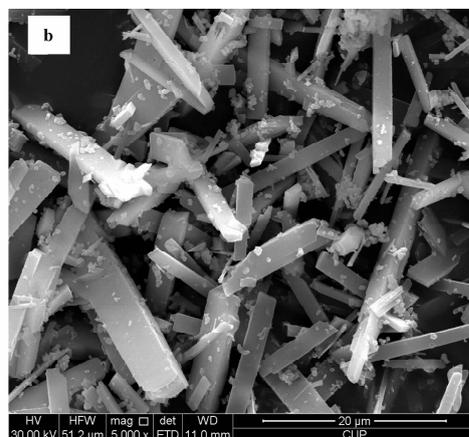
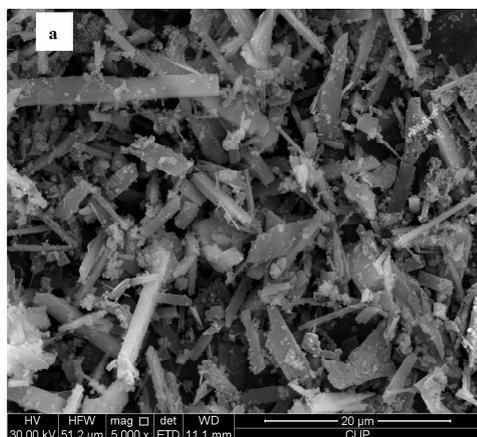


图 3 ITQ-13 的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of ITQ-13 zeolites

a: Al-ITQ-13(A, calcined); b: Al-ITQ-13(B, calcined)

表 1 样品的孔结构参数

Table 1 parameters of porosity of samples prepared by different method

Samples	$S_{\text{BET}} /$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$S_{(\text{Micropore})} /$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{(\text{Total pore})} /$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{(\text{Micropore})} /$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$D_p /$ nm
Al-ITQ-13(A, calcined)	192	175	0.101	0.082	2.10
Al-ITQ-13(B, calcined)	188	185	0.099	0.086	2.11

2.1.5 ^{27}Al MAS NMR 表征 图 4 为两种方法合成样品的 ^{27}Al MAS NMR 谱图. 从图 4 可以获取 Al

的配位环境和分布状态的重要信息, 四配位的骨架 Al 位于化学位移为 $50 \sim 60\ \text{ppm}$ 处, 而非骨架的六

配位 Al 位于 0 ppm 附近^[18]. 从图 4 中可以看出, 两种方法合成的分子筛都含有骨架四配位 Al, 说明两种方法都得到了含有骨架铝的 Al-ITQ-13 分子筛. 通过观察两种方法合成样品的信号峰, 我们发现, 快速法合成的样品 Al-ITQ-13 (B, calcined) 中骨架 Al 的信号峰均明显高于传统方法合成的样品 Al-ITQ-13 (A, calcined) 对应的信号峰. 通过对其峰面积进行计算得到快速法中骨架铝含量为总铝含量的

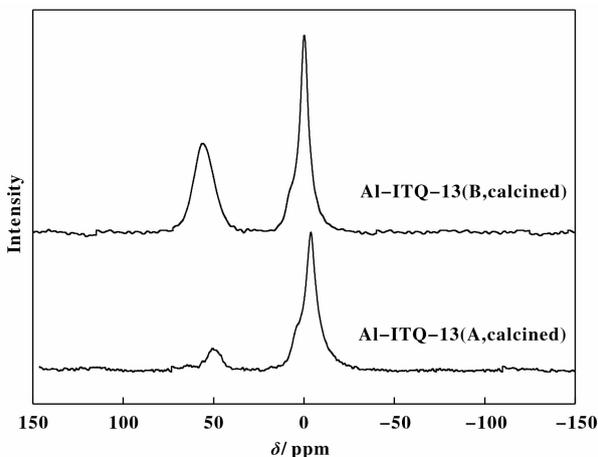


图 4 ITQ-13 分子筛的²⁷Al MAS NMR 图谱
Fig. 4 ²⁷Al MAS NMR spectra of Al-ITQ-13 zeolites

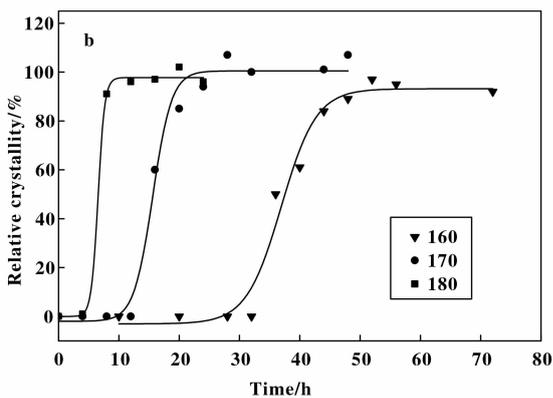
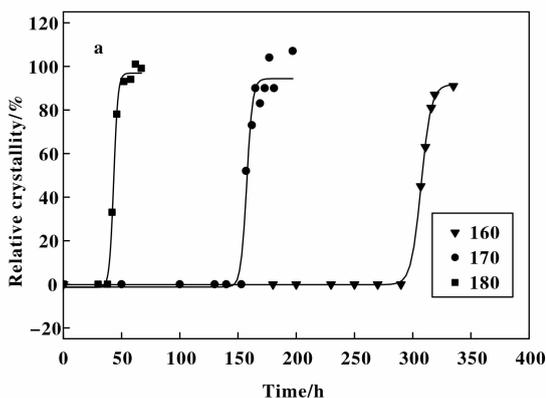


图 5 ITQ-13 分子筛的晶化动力学曲线

Fig. 5 Kinetic curves of ITQ-13 zeolite crystallization

a: Traditional synthesis method; b: Rapid synthesis method

为了进一步分析促进剂在 ITQ-13 分子筛合成中的晶化机理, 通过晶化动力学曲线的成核诱导期和晶体生长期可计算分子筛合成的表观成核活化能 (E_n) 及成长活化能 (E_c), (见表 2).

表观成核活化能 (E_n) 可以通过以下公式进行

45.6%, 而传统法中的为 11.9%, 说明快速法合成的样品中 Al 更容易进入骨架. 但在快速法合成的 Al-ITQ-13 (B, calcined) 样品中, 非骨架六配位 Al 所占的比例明显增大, 大量非骨架 Al 的存在, 可能是由于焙烧过程中部分骨架铝脱落造成的^[19].

通过以上表征可以清楚的看到, 快速法与传统法合成的 ITQ-13 分子筛具有相似的结构、形貌及孔性质. 但快速法得到的样品中更多铝的存在, 说明促进剂在 ITQ-13 分子筛的合成中, 不仅促进了晶核的生成与生长, 而且有利于骨架铝的引入.

2.2 ITQ-13 分子筛的晶化动力学以及晶化机理探讨

分子筛的成核以及晶体生长过程与晶化温度以及初始凝胶组分具有很大的关系, 因而分别考察了添加硝酸铁与否合成 ITQ-13 分子筛在 180、170 和 160 °C 温度下的晶化动力学曲线, 如图 5 所示. 从图 5 中可以看出 ITQ-13 分子筛的晶化曲线为 S 型曲线, 包括成核期、生长期以及稳定期; 快速合成法在温度为 180 °C 时晶化 10 h 时结晶度已经超过 100%, 而传统方法 180 °C 时晶化 43 h 结晶度才达到 100%. 由此可见, 快速合成法可在较短的时间内快速合成高结晶度的 ITQ-13 分子筛, 将 180 °C 时的分子筛的合成时间由 43 h 缩短至 11 h.

计算^[21-23]:

$$\ln(1/t_0) = -\frac{E_n}{R} \times \frac{1}{T} + A_0$$

其中 t_0 为成核时间 (见表 2), A_0 是常数.

成长活化能的 (E_c) 的计算公式如下^[19, 22-23]:

$$\ln(1/t_1) = -\frac{E_c}{R} \times \frac{1}{T} + A_1$$

其中 t_1 为晶化反应时间(见表 2), A_1 为常数.

图 6 为根据公式得到的阿伦尼乌斯曲线, 从图中得出的活化能数据见表 2. 从图 6a 可以计算出 ITQ-13 分子筛传统合成法与快速合成法的表观成核活化能分别为 172.4 kJ/mol 和 151.7 kJ/mol(见表 2). 由此可见, 在初始凝胶中添加促进剂硝酸铁

之后, 降低了其成核活化能, 提高了其成核速率, 从图 6b 中的阿伦尼乌斯曲线可以计算出传统方法与快速合成法的表观生长活化能分别为 96.9 kJ/mol 与 84.7 kJ/mol(见表 2). 由此可知, 硝酸铁的存在也降低了反应的活化能, 提高了其生长速率, 因而快速合成法的晶体粒径较小, 这与图 3 所示的 SEM 照片相一致.

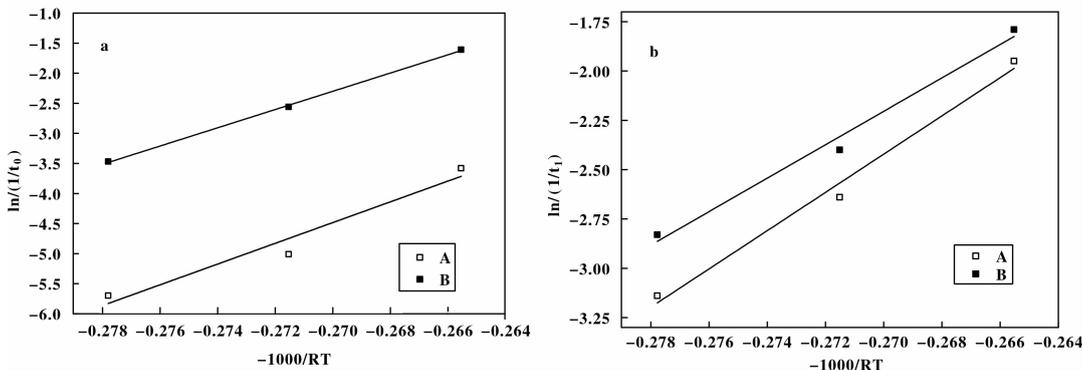


图 6 ITQ-13 分子筛的阿伦尼乌斯曲线

Fig. 6 Arrhenius plots of ITQ-13 zeolites

a: Nucleation periods; b: crystallization periods

表 2 为 ITQ-13 分子筛的成核诱导期、生长期、表观成核活化能和表观生长活化能数据. 从表 2 中可以看出随着晶化温度的升高, ITQ-13 分子筛的成核诱导期大大缩短, 生长期也有一定的缩短, 相对于

晶体生长, 成核是一个较慢的过程, 硝酸根阴离子的加入影响了其晶化过程. 从表 2 中可以看到 ITQ-13 分子筛的成核活化能均大于其生长活化能, 因而成核过程为其控制步骤, 因而高温有利于其晶化.

表 2 ITQ-13 分子筛的动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of ITQ-13 zeolite

T/°C	Traditional Method				Rapid Method			
	t_0	$E_{a,n}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	t_1	$E_{a,c}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	t_0	$E_{b,n}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	t_1	$E_{b,c}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
180	36		7		5		6	
170	150	172.4	14	96.9	13	151.7	11	84.7
160	303		23		32		17	

通过计算分析可知促进剂硝酸铁的加入, 减低了成核活化能以及生长活化能, 提高了成核速率以及生长速率, 缩短了晶化时间. 这可能是因为, 在沸石的晶化过程中共有 3 部分: 首先是 Q4 物在模板剂的周围进行聚集, 形成憎水层, 然后在范德华力的作用下互相靠近, 形成复合物, 相邻的 SiO

键互相脱水搭接, 导致晶体的成核以及生长^[24-25]. 硝酸根的存在可能极化了这种憎水的基团, 加速了 SiOSi 物质的结合, 促进了晶核的生成以及生长, 降低了其成核活化能以及生长活化能, 如图 7 所示. 这与 Knight 等以及 Davis 所讨论沸石的生成机理是一致的^[26].

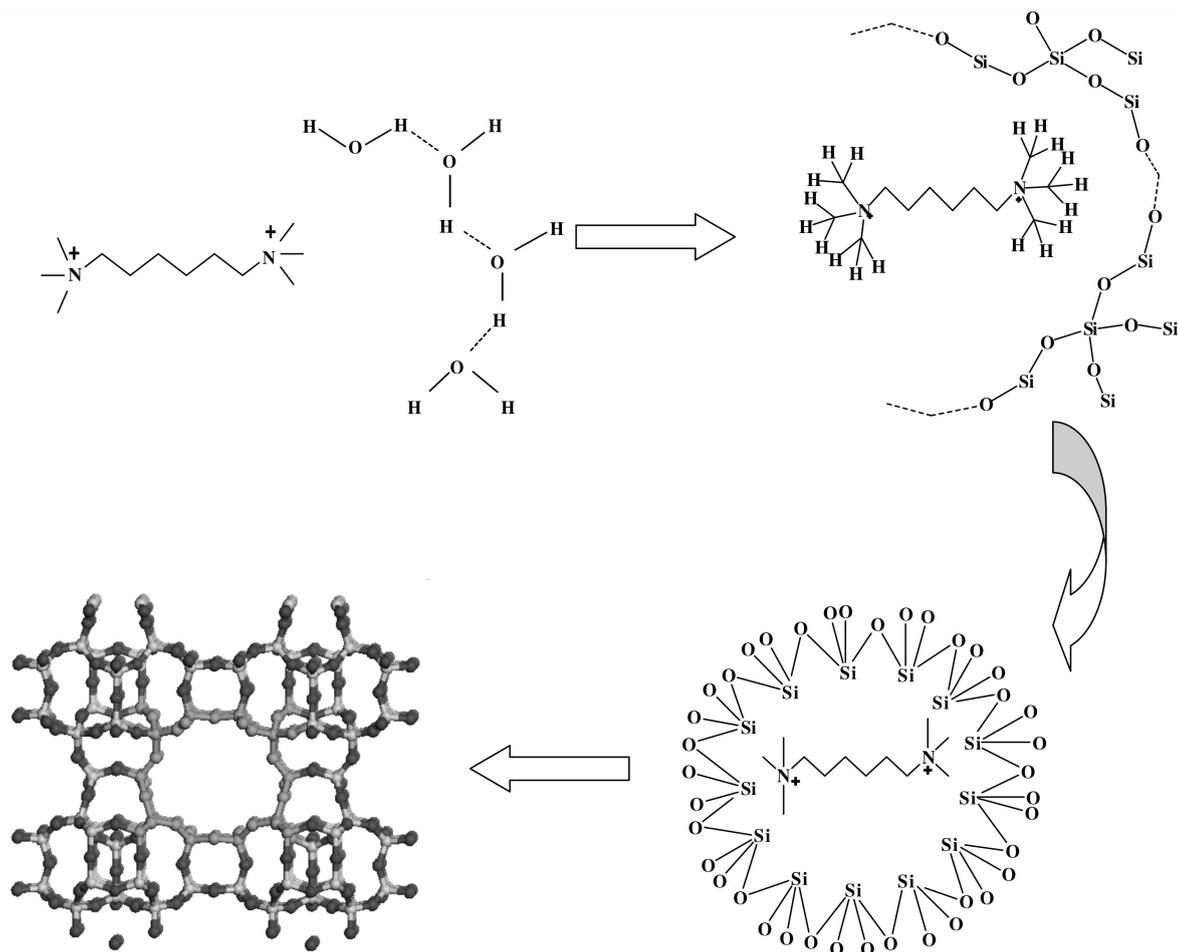
图7 ITQ-13分子筛的晶化示意图^[27]

Fig. 7 The crystallization mechanism of ITQ-13 zeolite

3 结论

3.1 采用添加促进剂的策略快速合成高质量的含铝 ITQ-13 分子筛，晶化时间缩短至 11 h，大幅度提高了晶化效率、降低了生产成本。

3.2 快速合成法与传统方法合成的 ITQ-13 分子筛相比，具有相似的物化性质，但快速法中促进剂硝酸铁的加入促使更多铝进入 ITQ-13 分子筛骨架，使其具有更好的应用前景。

3.3 通过晶化动力学计算可知，硝酸铁的添加，降低了成核活化能与生长活化能，缩短了成核时间，导致 ITQ-13 分子筛的晶化时间显著缩短。

3.4 高温有利于 ITQ-13 分子筛的晶化。

参考文献：

[1] Boix T, Puche M, Cambior M A, *et al.* Synthetic porous crystalline material ITQ-13, its synthesis and use [P],

US6471941 B1, 2002.

[2] Liu Xiao-long, Ravon Ugo, Tuel Alain. Effect of HF concentration on the composition and distribution of Ge species in the framework of ITQ-13 and ITQ-17 zeolites[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, **170**: 194-199.

[3] German Sastre, Angeles Pulido, Rafael Castaneda, *et al.* Effect of the germanium incorporation in the synthesis of EU-1, ITQ-13, ITQ-22, and ITQ-24 zeolites [J]. *J Phys Chem B*, 2004, **108**: 8830-8835.

[4] Castañeda R, Corma A, Fornés V, *et al.* Direct synthesis of a 9×10 member ring zeolite (Al-ITQ-13): A highly shape-selective catalyst for catalytic cracking[J]. *Journal of Catalysis*, 2006, **238**(1): 79-87.

[5] German Sastre, Avelino Corma. Predicting structural feasibility of silica and germania zeolites [J]. *J Phys Chem C*, 2010, **114**: 1667-1673.

[6] 徐龙伢, 许国梁, 朱向学等, CN[P]. 101274767A, 2007.

- [7] Rajiv Kumar, Asim Bhaumik, Ranjeet Kaur Ahedi, *et al.* Promoter-induced enhancement of the crystallization rate of zeolites and related molecular sieves[J]. *Nature*, 1996, **381**: 298-300.
- [8] Wang Xiao-xiao (王潇潇), Guo Shao-qing (郭少青), Zhang Wei (张伟), *et al.* SAPO-11 分子筛合成条件对其结晶度与催化性能的影响[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(4): 295-306.
- [9] LI Bo (李波), TANG Zhi-cheng (唐志诚), ZHANG Peng (张鹏), *et al.* Low cost raw material for one step synthesis of small crystal ZSM-5 molecular sieve[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(3): 227-234.
- [10] Ren Yong-li (任永利), Wang Ya-quan (王亚权), Mi Zhen-tao (米镇涛). Study on hydrothermal crystallization process of Fe- AlPO_4 -5 molecular sieve[J]. *Chemical Reaction Engineering and Technology* (化学反应工程与工艺), 2004, **20**(3): 209-212.
- [11] Xu Qing-hu, Gong Yan-jun, Xu Wen-jing, *et al.* Synthesis of high-silica EU-1 zeolite in the presence of hexamethonium ions: A seeded approach for inhibiting ZSM-48[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, **358**: 252-260.
- [12] Wang Li-qin (王丽琴), Wang Xiang-sheng (王祥生), Guo Xin-wen (郭新闻), *et al.* Study on crystallization kinetics for synthesis of TS-1 zeolite and its catalytic performance[J]. *Chinese Journal of Catalysis* (催化学报), 2003, **24**(2): 132-136.
- [13] Liu Xiao-long, Ravon Ugo, Tuel Alain. Fluoride removal from double four-member ring (D4R) units in as-synthesized Ge-containing zeolites [J]. *Chem Mater*, 2011, **23**: 5052-5057.
- [14] Corma A, Fornes V, Navarro M T, *et al.* Acidity and stability of MCM-41 crystalline aluminosilicates [J]. *Journal of Catalysis*, 1994, **148**(2): 569-574.
- [15] Pan Rui-li (潘瑞丽), Li Yu-ping (李玉平), Tan Qun-jun (谭群军), *et al.* The preparation and catalytic performance of mesoporous molecular sieve by recrystallization of FER zeolite [J]. *Journal of Molecular Catalysis (China)* (分子催化), 2011, **25**(5): 400-405.
- [16] Xu Chen (徐臣), Guan Jing-qi (管景奇), Wu Shu-Jie (吴淑杰), *et al.* Effect of silica source on the hydrothermal synthesis of ITQ-13 zeolite [J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2009, **25**(11): 2275-2278
- [17] Li Bo, Tang Zhi-cheng, Zhang Peng, *et al.* Low cost raw material for one step synthesis of small crystal ZSM-5 molecular sieve [J]. *Journal of Molecular Catalysis (China)* (分子催化), 2013, **27**(3): 227-234.
- [18] 徐如人, 庞文琴, 于吉红等, 分子筛与多孔材料化学 [M]. 北京: 科学出版社, 2004. 169.
- [19] Wei Dong-guang, Zhou Jing-lai, Zhang Bi-jiang. The influence of calcination on the structure of HZSM-5 [J]. *Journal of Molecular Catalysis (China)* (分子催化), 1996, **10**(6): 445-448.
- [20] Yin Jian-jun (尹建军), Xing Wei-jing (邢伟静), Li Yu-bo (李玉波), *et al.* ZSM-5 分子筛结晶度及晶粒大小的影响因素 [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2012, **26**(2): 162-168.
- [21] Rao G N, Joshi P N, Kotasthane A N, *et al.* Synthesis and characterization of high-silica EU-1 [J]. *Zeolites*, 1989, **9**: 483.
- [22] Mintova S, Valtchev V, Vultcheva E, *et al.* Crystallization kinetics of zeolite ZSM-5 [J]. *Zeolites*, 1992, **12**: 210-215.
- [23] Xu Qing-hu, Gong Yan-jun, Xu Wen-jing, *et al.* Synthesis of high-silica EU-1 zeolite in the presence of hexamethonium ions: A seeded approach for inhibiting ZSM-48 [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, **358**: 252-260.
- [24] Rajiv Kumar, Asim Bhaumik, Ranjeet Kaur Ahedi, *et al.* Promoter-induced enhancement of the crystallization rate of zeolites and related molecular sieves [J]. *Nature*, 1996, **381**: 298-300.
- [25] Kumar R, Mukherjee P, Pandey R K, *et al.* Role of oxyanions as promoter for enhancing nucleation and crystallization in the synthesis of MFI-type microporous materials [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998, **22**: 23-31.
- [26] Davis M E. Strategies for zeolite synthesis by design [J]. *Stud Surf Sci Catal*, 1995, **97**: 35-44.
- [27] Burkett S L, Davis M E. Mechanism of structure direction in the synthesis of pure-silica zeolites. 1. synthesis of TPA/Si-ZSM-5 [J]. *Chem Mater*, 1995, **7**: 920-928.

Rapid Synthesis and Characterization of Al-ITQ-13 Zeolite

JIA Miao-juan¹, LI Xiao-feng^{1*}, PAN Rui-li², ZHANG Yan-ting¹, SUN Xiao-tao¹,
JING Chao¹, DOU Tao^{1,3*}

- (1. *Research Institute of Special Chemicals, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;*
2. *Academy of Chemical and Biological Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030021, China*)

Abstract: A new approach was first developed to synthesize Al-ITQ-13 zeolite in a short time via adding promoter in the initial gels. The samples were characterized by XRD, SEM, N₂ adsorption, FTIR, and ²⁷Al NMR methods. The kinetic parameters were obtained and the crystallization mechanism was discussed by the way of studying the changes of relative crystallinity in the crystallization. It is showed that the physical properties of ITQ-13 synthesized by rapid synthesis method is similar to that synthesized by the traditional synthesis method. And ITQ-13 synthesized by rapid synthesis method contains more Al. The hydrophobic hydration spheres formed around silicate units was polarized by the promoter in the gel. And then the overlapping of SiOSi was facilitated. The ITQ-13 zeolite nucleation activation energy and growth activation energy was reduced so that the rate of crystallization was improved and the time of crystallization was shortened to 11 h.

Key words: ITQ-13 zeolite; promoter; crystallization time; crystallization mechanism

《分子催化》简介

《分子催化》是由中国科学院兰州化学物理研究所主办、中国科学院主管、科学出版社出版的向国内外公开发行的学术性刊物。主要报道有关分子催化方面最新进展与研究成果。辟有学术论文、研究简报、研究快报及综合述评等栏目。内容侧重于配位催化、酶催化、光助催化、催化过程中的立体化学问题、催化反应机理与动力学、催化剂表面态的研究及量子化学在催化学科中的应用等。工业催化过程中的均相催化剂、固载化学的均相催化剂、固载化的酶催化剂等活化、失活和再生；用于新催化过程的催化剂的优选与表征等方面的内容，本刊亦有报道。读者对象主要是科研单位及工矿企业中从事催化工作的科技人员、研究生、高等院校化学系和化工系的师生。

《分子催化》已被 EI、美国化学文摘(CA)、俄罗斯化学文摘、中国科学引文数据库、中国化学文献数据库、中国学术期刊文摘、中国化工文摘等国内外文献数据库收录。《分子催化》现为《中文核心期刊要目总览》的中国核心期刊和中国科技核心期刊。曾荣获中科院和甘肃省科委“优秀期刊三等奖”和“优秀科技期刊”奖。

《分子催化》为双月刊，每逢双月末出版，大 16 开本，约 16 万字，每册定价 25.00 元。中国标准刊号：ISSN 1001-3555/CN 62-1039/O6。

欢迎订阅，欢迎来稿。