Ω型沸石分子筛的合成过程及其性质

须沁华　章蕙珠　董家骏　王　瑞

（南京大学化学系催化研究室）

Ω型沸石分子筛系一种含有机胺离子的硅酸铝晶体[1-5]，据文献报道，它具有优越的耐酸、耐水蒸气及耐热稳定性．由于它可吸附 $(C_4F_9)_3N$，因此Ω型沸石的孔径大约为 11 Å 左右，其克分子氧化式为：

$$[xR_2O + yM_{2/n}O]\cdot Al_2O_3\cdot zSiO_2\cdot aH_2O,$$

其中 R 表示氢、铵、有机胺或其混合物；M表示金属离子；n 表示离子的价数；$x = 0—0.7$，$y = 0.5—1.5$，$z = 5—20$，$a = 0—10$．

Barrer 及 Villiger[6] 根据 X-光衍射数据提出Ω型沸石的结构．Flanigen 等人测定过Ω型沸石的红外光谱[7]，关于Ω型沸石的吸附及催化性能研究得还很少．

我们用新鲜沉淀的二氧化硅、三水氧化铝、氢氧化钠、四甲基氢化胺等做原料，在配比为

$$SiO_2/Al_2O_3 = 7.5—10,\quad 有机胺/总碱^* = 0.1—0.2,$$

$$总碱/SiO_2 = 0.2—0.4,\quad H_2O/总碱 = 40—50$$

的范围内制得硅酸铝凝胶，于 120—160℃ 晶化 10—94 小时，皆可合成出Ω型沸石，其克分子氧化式（Ω—146）为：$\{0.80Na_2O + 0.20[(CH_3)_4N]_2O\}\cdot Al_2O_3\cdot 7.57SiO_2\cdot 5.68H_2O$．

图 1 为其电子显微镜图，可见Ω型沸石正如文献所述，它不是光滑的球形，而是微小晶粒聚集而成的球形聚合体[1-2]，其大小约为 1.5 μ 左右．

晶化 24 小时的Ω型沸石的 X-光衍射谱图，与 ZSM-4 的 X-光衍射谱图非常相象，表明这二类沸石的骨架结构十分相似[2,8]，故仅仅用 X-光衍射图是不能区分这二类沸石的．我们根据Ω型沸石与 ZSM-4 型的孔径大小不同（前者约为 11 Å，后者约为 6 Å），采用三乙胺（直径大小约为 8.3 Å）作为"码尺"分子，可以区分它们．

实验结果表明，在合成Ω型沸石中，阳离子 Me_4N^+ 及 Na^+ 离子起着重要作用．表 1 数据

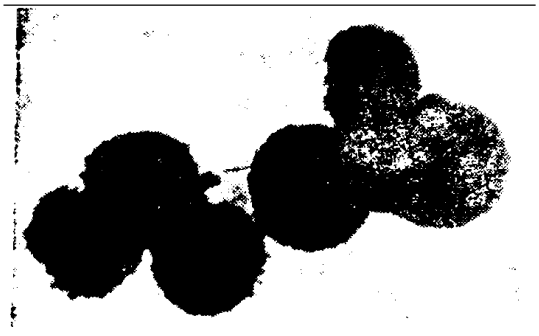


图 1　Ω型的电子显微镜照片（放大 10^4 倍）

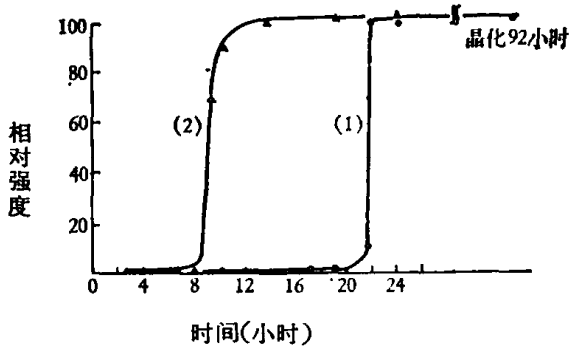


图 2　Ω型沸石晶化动力学曲线
(1) 140° 晶化；　(2) 158° 晶化

本文 1979 年 2 月 26 日收到．

* 总碱系指 $Na_2O + (Me_4N)_2O$．

说明，在该配比条件下，单独存在 Me_4N^+ 或 Na^+ 时都得不到Ω型沸石，有机胺/总碱比值小于0.06则生成方沸石，比值大于0.13则对水合方钠石的生成有利，只有当有机胺/总碱＝0.06—0.13之间方可生成Ω型沸石．这可能是由于十四面体的钠菱沸石笼子对于四甲基胺离子具有很大的亲和性，而较小的 Na^+，对于形成较小的结构单元是必不可少的。因此二种阳离子必须以适当比例存在时，才能合成出Ω型，由此可见阳离子在合成Ω型沸石中的“结构定向”作用。

表1　有机胺用量试验

配比：$SiO_2/Al_2O_3 = 10$，总碱/$SiO_2 = 0.212$，H_2O/总碱＝44，晶化温度140℃，晶化时间92小时

$Na_2O\times10^{-2}$（克分子数）	$(Me_4N)_2O\times10^{-2}$（克分子数）	$\frac{(Me_4N)_2O}{Na_2O+(Me_4N)_2O}$	晶　　相
4.25	0	0	方沸石
4.17	0.083	0.02	大量方沸石＋少量Ω型
4.07	0.183	0.043	方沸石与Ω型量相当
4.00	0.273	0.064	Ω型
3.89	0.363	0.085	Ω型
3.80	0.545	0.130	Ω型
3.43	0.822	0.193	水合方钠石与Ω型量相当
1.96	2.29	0.540	大量水合方钠石＋极少量Ω型
0	4.25	1	水合方钠石

图2为用凝胶混合物组成为 $[1.95Na_2O + 0.17(Me_4N)_2O]\cdot Al_2O_3\cdot 10SiO_2\cdot 88H_2O$ 的硅酸铝凝胶在140℃及158℃测出的晶化动力学曲线，图中的相对强度系指给定样品和晶化达完全样品的X-光衍射图中三根谱线（2θ＝9.7°，23.4。及25.3°）的相对强度．可见提高温度可缩短诱导期．在配比为 $[1.70Na_2O + 0.35(Me_4N)_2O]\cdot Al_2O_3\cdot 10SiO_2\cdot 88H_2O$ 的硅酸铝凝胶中，加入50%的Y型晶体粉末（50%量系指加入按原配比所得产品重量的一半），在140℃晶化10小时后，样品X-光衍射谱图仍为典型的Y型谱线，晶化12小时后，Y型的谱线全部消失，同时出现典型的Ω型沸石谱线，24小时后样品晶化已达完全（见图3），由此可见，起始加入的50% Y型沸石，迅速转为Ω型，并且产物重量也比未加Y型沸石时约增加50%，表明所加入的Y型已全部转成Ω型沸石．

图3　Y型转晶为Ω型沸石的X-光衍射图

图4为加入50% Y型沸石的晶化动力学曲线．比较图2及图4中140℃时的晶化动力学曲线，可知加入Y型进行转晶时还可缩短其诱导期，加速Ω型沸石的形成．因此，在形成Ω型沸石过程中，加入的Y型晶体粉末，不但起着提供“原料”的作用，并且还能形成大量活性碎片，起着“晶种”的作用．这些试验事实都支持沸石合成的液相转晶学说．

我们用高真空重量法测定了甲醇、水、苯及三乙胺的几种吸附物在Ω型沸石上的吸附等温

线．样品在350℃，真空度为10^{-5}mmHg下脱附4小时，然后在25℃下吸附，所得吸附等温线如图5所示．发现在较高比压下，这几种吸附物都有不同程度的上翘现象．我们认为，这是由于Ω型沸石的晶粒很小[1,2]，在形成球形聚集体时，二级孔结构所造成的毛细凝聚作用的缘故．

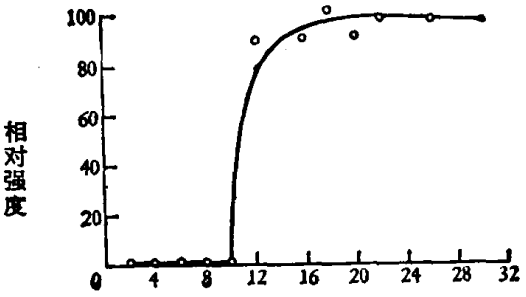


图4　Y型转晶为Ω型沸石的动力学曲线
40℃，加入50%的Y型沸石）

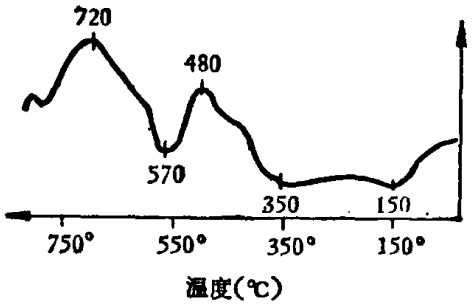


图6　Ω型沸石的热谱图
（该图谱系由南京炼油厂研究所采用自制的简易差热仪绘制）

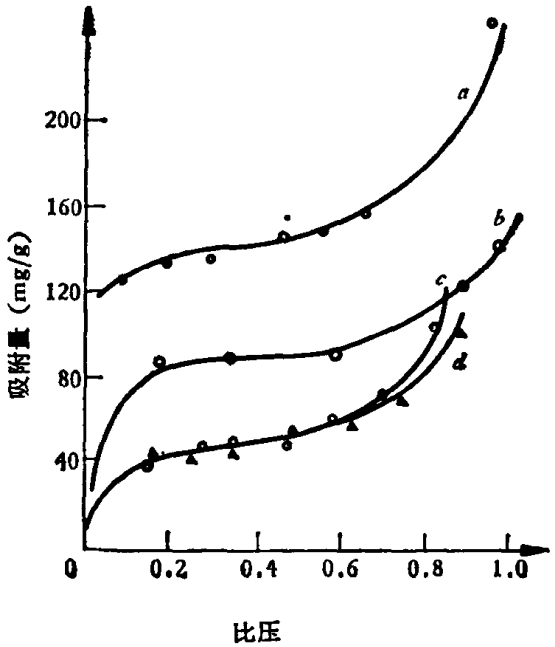


图5　吸附等温线
a. 甲醇；　b. 水；　c. 三乙胺；　d. 苯

我们在不同温度下焙烧Ω型沸石，发现经700℃焙烧后的样品，其X-光衍射谱线的强度大大降低，吸附量也明显下降，表明该沸石晶体结构已开始破坏，经800℃焙烧后的样品，X-光衍射图表明已成为无定形．

据文献[4]报道，Ω型沸石中的有机胺离子处在钠菱沸石笼子及主孔道二种位置上，我们得到的热谱图（见图6）表明在150℃的吸热峰为脱水峰，350℃和570℃处的吸热峰认为是有机胺离子的分解，其中350℃处的吸热峰可能是少量吸留在主孔道中的有机胺离子的热分解；570℃附近较大的吸热峰可能是钠菱沸石笼子中热稳定性较高的有机胺离子的热分解；而480℃附近的放热峰也许是部份有机胺的氧化．在720℃时的放热峰，表明Ω型沸石在该温度下晶体结构已遭破坏．

参　考　文　献

[1] *Brit.* 1,178,186, 1970.
[2] Perrotta, A. J., Kibby, C., Mitchell, B. R. & Tucci, E. R., *J. Catal.*, **55** (1978), 240.
[3] Aiello, R. & Barrer, R. M., *J. chem. Soc.* (A), 1970, 1470.
[4] Cole, J. F., *Adv. Chem. Ser.*, **121** (1973), 583.
[5] Weeks, Jr. T. J., Kirnak, D. G., Bujalski, R. L. & Bolton, A. P., *J. Chem. Soc. Faraday I.*, **72**(1976), 575.
[6] Barrer, R. M. & Villiger, H., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1969, 659.
[7] Flanigen, E. M., Khatami, H. & Szymanski, H. A., *Adv. Chem. Ser.*, **101** (1971), 201.
[8] Haynes, Jr. H. W., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **17** (1978), 2:273.