

# 弱酸性介质中Fe-ZSM-5型分子筛的 合成与鉴定

裘式纶 庞文琴 张春田

(吉林大学合成与催化研究所, 长春)

在弱酸性介质中,  $\text{NH}_4\text{F}$  存在下, 以四丙基溴化铵(TPABr)为模板剂, 采用水热合成法成功地合成了Fe-ZSM-5型分子筛。合成中pH值为5—7。该分子筛原粉为铵型, 经高温灼烧后可直接转化为氢型。X射线衍射、扫描电镜及电子探针、红外光谱、顺磁共振谱、 $^{29}\text{Si}$ 高分辨固体核磁共振谱、差热分析等对Fe-ZSM-5型分子筛的研究确证了Fe对Fe-ZSM-5型沸石骨架的同晶取代。X射线光电子能谱和穆斯堡尔谱对Fe-ZSM-5分子筛原粉的研究表明, Fe-ZSM-5分子筛中铁的价态是以三价和二价共存。

**关键词:** 分子筛 Fe-ZSM-5 水热合成

近年来, 用其他元素对硅铝分子筛中的铝进行同晶取代的研究, 引起了人们的广泛关注。在碱性介质中合成Fe-ZSM-5型分子筛及其催化性能的研究也有所报道<sup>(1-4)</sup>。但在碱性介质中合成Fe-ZSM-5沸石也存在许多缺点: 由于Fe的特殊性, 在碱性介质中, 混合物液相中没有足够的溶解度, 难以把较多的Fe引入沸石骨架, 一般Si/Fe比大于35。同时, 在晶化过程中, 由于极易沉淀在固相的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的存在, 大大影响了Fe-ZSM-5分子筛的结晶度。在碱性介质中合成Fe-ZSM-5沸石, 需有NaOH等强碱参与反应, 因此晶化后得到的是Na型Fe-ZSM-5沸石原粉。这种原粉必须经过复杂的离子交换才能得到氢型沸石, 这在一定程度上限制了该种分子筛的应用。本文报道了在弱酸性介质中,  $\text{NH}_4\text{F}$ 存在下, Fe-ZSM-5型分子筛的合成。这种新的合成途径, 克服了碱性介质中合成的上述缺点, 合成了含铁量高(Si/Fe=15), 结晶度高的铵型分子筛原粉, 得到了令人满意的结果。首次发现了在Fe-ZSM-5沸石中,  $\text{Fe}(\text{III})$ 和 $\text{Fe}(\text{II})$ 共存的现象。多种研究手段为Fe对ZSM-5沸石骨架的同晶取代提供了充分的证据。

## 实验部分

### 一、主要原料

白炭黑(沈阳化工厂产品); 硫酸铁(AR级); 四丙基溴化铵(TPABr)(瑞士

Fluka产品); 氟化铵(AR级)和二次去离子水。

## 二、仪器及操作条件

XRD分析采用日本理学D/MAX- $\text{II}$ A型X射线衍射仪,  $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 40kV, 30mA。测定Fe-ZSM-5沸石单位晶胞参数用 $1^\circ/8\text{min}$ 慢扫描, KCl为内标物, 在 $13\text{--}35^\circ(2\theta)$ 区间选择10条相对独立的衍射峰, 用最小二乘法修正程序计算得到。用 $1^\circ/16\text{min}$ 的慢扫描测定 $44.5\text{--}46.0^\circ(2\theta)$ 间两个强衍射峰(10, 0, 0 + 8, 0, 4), (0, 10, 0)间距。用日本日立公司的X-650型配有波谱分析的扫描电镜对样品的晶体形貌和电子探针微区进行分析。Fe-ZSM-5沸石的骨架振动用美国Nicolet公司的FTIR-5 DX型红外光谱仪测定, KBr压片法。灼烧后HFe-ZSM-5表面酸性测量, 采用本底压片法, 在 $400^\circ\text{C}$ 下活化后吸附吡啶, 真空度 $1 \times 10^{-6}\text{mmHg}$ ,  $150^\circ\text{C}$ 下脱去物理吸附后用红外光谱仪测定。顺磁共振谱采用瑞士Bruker公司的200D型顺磁共振仪记录在室温下的HFe-ZSM-5沸石的顺磁共振信号。用装有Doty型魔角探头的Varian XL-200型超导核磁共振仪测定样品的 $^{29}\text{Si}$  MAS NMR谱。差热分析采用北京分析仪器厂产品装备有自编微机处理装置, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , 测量过程中用高纯氮气保护。XPS分析采用英国VG公司的ESCA谱仪, 真空度 $1 \times 10^{-10}\text{mmHg}$ , 标准峰位为 $\text{C}_{1s} = 285.00\text{eV}$ 。采用等加速穆斯堡尔谱仪, 以纯 $\alpha$ 铁标定速度, 在室温下测定样品的穆斯堡尔谱, 所得参数经电子计算机拟合。

## 三、合成方法

采用水热合成法, 反应物的物料配比为:  $1\text{SiO}_2 \cdot (0.005 - 0.10)\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.25\text{TPABr} \cdot (0.4 - 2.0)\text{NH}_4\text{F} \cdot (40 - 100)\text{H}_2\text{O}$ 。首先在去离子水中加入定量的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , TPABr和 $\text{NH}_4\text{F}$ , 待完全溶解后, 将此混合溶液加入定量的白炭黑中, 充分搅拌使之形成均匀的凝胶, 再缓缓加入 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节混合物的pH值到5—7, 再搅拌2—5小时。将此均匀胶状混合物装入带有聚四氟乙烯衬套的不锈钢反应釜中, 在 $190^\circ\text{C}$ 下晶化2—8天, 过滤, 用去离子水充分洗涤固体产物, 在 $110^\circ\text{C}$ 下烘干2小时得铵型Fe-ZSM-5沸石原粉。在 $600^\circ\text{C}$ 下灼烧2.5小时后得氢型Fe-ZSM-5分子筛。

# 实验结果与讨论

17

## 一、Fe-ZSM-5型分子筛的合成

### (1) 弱酸性介质中合成Fe-ZSM-5型分子筛的化学基础

一般水热法合成分子筛均在碱性介质中合成, 有NaOH等强碱参加, 混合物的pH值大于10, 从而保证 $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等原料在起始混合物中有一定的溶解度, 使分子筛的晶化反应得以进行<sup>[6]</sup>。而在中性或弱酸性介质中,  $\text{SiO}_2$ 的溶解度几乎为零(pH=7时,  $\text{SiO}_2$ 的溶解度为120ppm)。由于没有足够的可溶性酸根离子,  $\text{SiO}_2$ 凝胶在晶化过程中不发生变化。但在 $\text{F}^-$ 的存在和作用下, 在弱酸性介质中, 由于形成 $\text{SiF}_6^{2-}$ ,  $\text{AlF}_6^{3-}$ 等可溶性配合物<sup>[6, 7]</sup>, 这些配合物再在晶化温度和压力下进一步水解成 $\text{SiOF}_4^{2-}$ ,  $\text{AlOF}_4^{3-}$ 等含Si—O, Al—O键的形式, 因而具备了硅铝酸盐缩聚, 晶化成分子筛的必要条件。在1986年第七届国际分子筛会议上, Guth等<sup>[8]</sup>首次报道了非碱性介质中Pentasil型硅铝酸盐沸石的合成。在弱酸性介质中,  $\text{Fe}^{3+}$ 极易与 $\text{F}^-$ 采用形成较稳定的

可溶性 $\text{FeF}_4^-$ 配合物<sup>[6]</sup>, 其水解产物 $\text{FeOF}_2$ 具备了与 $\text{SiOF}_4^{2-}$ 缩合成ZSM-5沸石四面体结构单元的能力。因此, 这种新的合成介质能够克服碱性介质中可溶性含铁化合物缺少弊病, 抑制 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 等非沸石相的生成, 为将更多的Fe引入沸石骨架提供了充足的Fe源。

## (2) Fe-ZSM-5沸石的合成条件

综上所述,  $\text{F}^-$ 是在弱酸性介质Fe-ZSM-5沸石的合成中不可缺少的。 $\text{NaF}$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$ 均可提供合成所必需的 $\text{F}^-$ 。考虑到铵型分子筛原粉具有不必经过离子交换, 经灼烧后即可直接转化为氢型沸石的优点, 我们在合成中选用了 $\text{NH}_4\text{F}$ 。由于氟硅酸盐、氟铁酸盐配合物的生成、水解, 制约着分子筛晶体的晶化速率, 所以选用适量的 $\text{NH}_4\text{F}$ , 是合成Fe-ZSM-5沸石的关键。实验结果表明, 在起始物料配比中 $\text{NH}_4\text{F}/\text{SiO}_2$ 比应大于0.3, 以0.4—2.0为宜。晶化温度为150—200℃, 通常采用190℃, 晶化时间2—8天, 延长晶化时间到20天, 未发现有非ZSM-5沸石相的产生。在弱酸性介质中, Fe-ZSM-5型分子筛合成的合宜物料配比为,  $1\text{SiO}_2 \cdot (0.005 - 0.10)\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.25\text{TPA Br} \cdot (0.4 - 2.0)\text{NH}_4\text{F} \cdot (40 - 100)\text{H}_2\text{O}$ , 混合物pH值为5—7, 晶化后pH值基本不变。

## 二、Fe-ZSM-5型分子筛的鉴定

### (1) XRD分析

Fe-ZSM-5沸石原粉的XRD分析表明其物相为ZSM-5型, 属正交晶系。灼烧后的HFe-ZSM-5沸石的晶体对称性随Si/Fe比增大而降低。当Si/Fe比小于76时, 表现为正交对称性。当Si/Fe > 76时, 则表现为与Silicalite-I相同的单斜对称性。这一结果与H-ZSM-5沸石的情况相似, H-ZSM-5沸石由正交对称性降为单斜对称性的转变点为Si/Al = 84<sup>[10]</sup>。图1给出不同Si/Fe比样品的HFe-ZSM-5沸石XRD图。图中 $2\theta = 24.4^\circ$  (1, 3, 3)处的分裂表明由正交晶系列单斜晶系的转变。

Pollack<sup>[11]</sup>等对灼烧后的ZSM-5沸石XRD谱中两个较强衍射峰(10, 0, 0, +8, 0, 4), (0, 10, 0)的峰间距进行了研究, 得出了峰间距随Si/Al比增大而加宽的结论。我们对HFe-ZSM-5样品的XRD分析得出了相似的结果。对Si/Fe = 15, 41, 76,  $\infty$  (Silicalite-I)四个样品, 其两峰间距 $\Delta 2\theta$ 值分别为0.440, 0.509, 0.513和0.569。这种变化应与Fe处于ZSM-5沸石晶格位置有关。它们的谱图见图2。

表1列出不同Si/Fe比的HFe-ZSM-5沸石的单位晶胞参数。可以看到, 随分子筛中Fe含量的增加, 其单位晶胞体积逐渐变大, 这是由于在 $\text{TO}_4$ 四面体结构单元中(T = Si, Fe), Fe—O键键长大于Si—O键长, Fe对ZSM-5沸石骨架中Si的同晶取代所致。表中Si/Fe =  $\infty$ 的样品为Silicalite-I。当Si/Fe < 76时, HFe-ZSM-5型分子筛显示为正交对称性,  $\beta = 90^\circ$ 。当Si/Fe  $\geq 76$ 时, 对称性降为单斜,  $\beta = 90.6^\circ$ 。

### (2) 晶体形貌和电子探针分析

图3给出Fe-ZSM-5沸石的扫描电镜照片。从照片中可看出, Fe-ZSM-5沸石晶体生长完好, 无非沸石相及无定形物存在。Si/Fe = 15的样品中, 沸石晶体表面有较多孪晶沿bc片生长。

Fe-ZSM-5沸石的电子探针照片见图4。样品的Si/Fe = 15。照片底部表明Fe含量的波谱峰与中部横贯晶体的扫描线通过分子筛晶体的位置相一致, 这表明Fe确实被引入ZSM-5分子筛晶体骨架中。

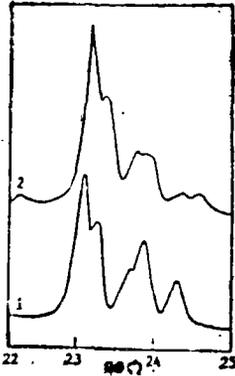


图1 不同Si/Fe样品的XRD图  
Fig.1 XRD spectra of HFe-ZSM-5 ( $2\theta = 22 - 25^\circ$ )

1. Si/Fe = 15, 2. Si/Fe = 76

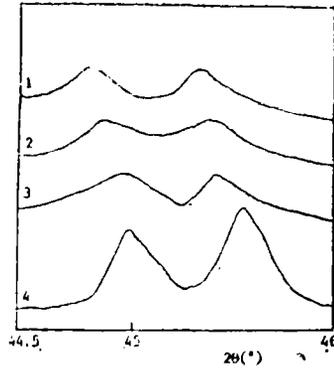


图2 不同Si/Fe比样品的XRD图  
Fig.2 XRD spectra of HFe-ZSM-5 ( $2\theta = 44.5 - 46.0^\circ$ )

1. Si/Fe = 15, 2. Si/Fe = 41,  
3. Si/Fe = 76, 4. Si/Fe =  $\infty$

表1 HFe-ZSM-5沸石的单位晶胞参数

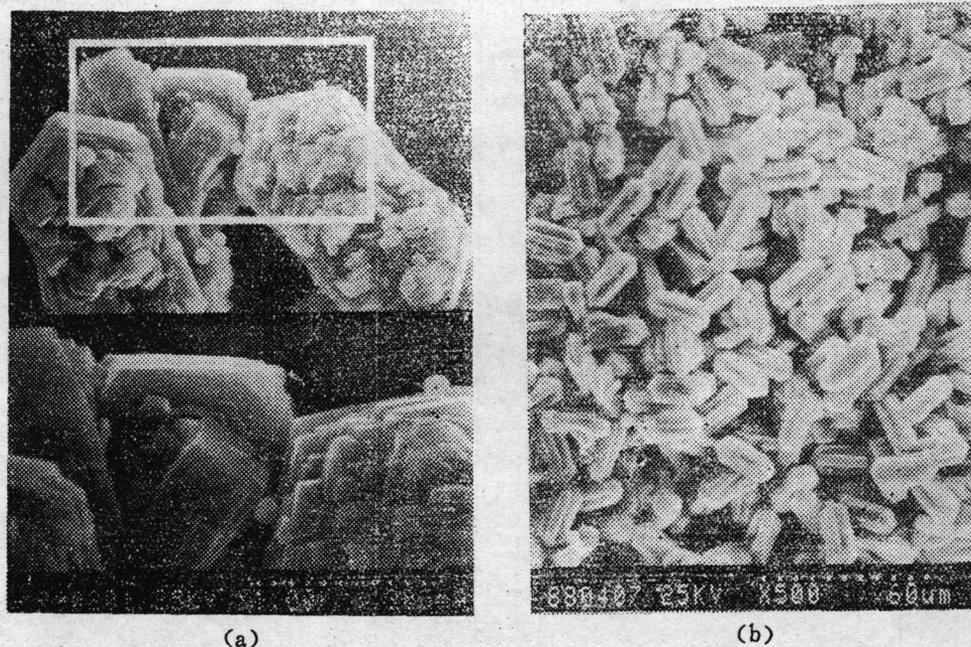
Table 1 Unit Cell Parameters of HFe-ZSM-5

Si/Fe	unit cell parameters				unit cell volume( $\text{\AA}^3$ )
	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$\beta(^{\circ})$	
15	20.138	19.978	13.445	90	5408.9
20	20.135	20.070	13.363	90	5408.1
41	20.127	20.002	13.431	90	5406.9
76	20.119	19.909	13.383	90.62	5360.6
$\infty$	20.118	19.896	13.392	90.59	5359.6

### (3) 红外光谱分析

Fe-ZSM-5 分子筛 (Si/Fe = 15) 的IR谱中, 1226, 1082, 786, , 545, 446 $\text{cm}^{-1}$  处的红外吸收可分别归属为沸石骨架中T—O—T键的外部联结, 反对称伸缩振动, 对称伸缩振动, 双五元环结构单元振动和弯曲振动模式<sup>(1,2)</sup>。与Silicalite-I相比, 其外部联结, 反对称和对称伸缩振动谱带, Fe-ZSM-5 沸石分别向低波数位移了9、8和6个波数。这种位移是由于Fe对Si的同晶置换, 使T—O键平均键长增大, 折合质量增加引起的。

用IR谱仪测定经灼烧后转化为HFe-ZSM-5的表面酸性, 发现具有L酸和B酸两种酸中心。它们在IR谱中分别出现在1449、1632 $\text{cm}^{-1}$ 和1546、1640 $\text{cm}^{-1}$ 。在1491 $\text{cm}^{-1}$ 还观察到了L+B酸的峰位。注意到Silicalite-I不存在表面酸中心的事实, 显然, HFe-ZSM-5沸石的表面酸性源于 $\text{Fe}^{3+}$ 对 $\text{Si}^{4+}$ 的晶格取代。



(a)

(b)

图3 Fe-ZSM-5扫描电镜照片

Fig. 3 SEM micrographs of Fe-ZSM-5  
 (a) Si/Fe = 15 (b) Si/Fe = 76

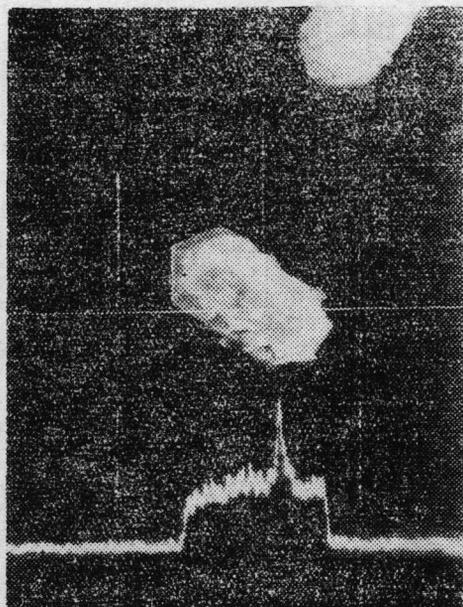


图4 Fe-ZSM-5电子探针照片

Fig. 4 Scanning electron microprobe analysis on Fe-ZSM-5 (Si/Fe = 15)

#### (4) ESR 分析

Fe-ZSM-5 沸石的ESR谱见图5。图中可看到两个明显的顺磁信号，其 $g$ 因子分别

## 参 考 文 献

- [1] Kouenhowen, H.W., Stock, W.H.J., USP 4,208,305 (1980).
- [2] Ratnasamy, P., Borade, R.B., Sivasanker, S., Shiralkar, V.P., Hedge, S.G., *Proc. of Int. Symp. on Zeolite Catalysis*, Siofok (Hungary), 137 (1985).
- [3] Dwyer, F., USP 3,941,871.
- [4] 岳勇、庞文琴, 石油学报(石油加工), 3, 41 (1987).
- [5] Barrer, R.M., *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, London, p.43 (1982).
- [6] Buslaev, Yu. A., Petrosiants, S. P., *Koord. Khim.*, 5, 163 (1979).
- [7] Mesmer, R. E., Falen, K. M., Baes, C. F., *Inorg. Chem.*, 12, 89 (1973).
- [8] Guth, J. L., Kessler, H., Wey, R., *Proc. of 7th Int. Conf. on Zeolites* Kodansha Ltd., Tokyo, p.121 (1986).
- [9] Rakov, E.G., Mel'nichenko, E.I., *Russian Chemical Reviews*, 9, 851 (1984).
- [10] Nakamoto, H., Takahashi, H., *Chem. Lett.*, 1013 (1981).
- [11] Pollack, S.S., Adkins, J.W., Wenzel, E.L., Newbury, D., *Zeolites*, 4, 181 (1984).
- [12] Jacobs, P.A., Bayer, H.K., Valyon, J., *Zeolites*, 1, 161 (1981).
- [13] Derouane, E.G., Mestdagh, M., Vielvoye, L., *J. Catal.*, 18, 90 (1970).
- [14] Wichterlova, B., *Zeolites*, 1, 181 (1981).
- [15] Fyfe, C.A., Gobbi, G.C., Klimovicki, J., Thomas, J.M., Ramdas, S., *Nature*, 296, 530 (1982).

# SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Fe-ZSM-5 ZEOLITE IN A SLIGHTLY ACIDIC MEDIUM

Qiu Shilun Pang Wenqin Zhang Chuntian

(*Institute of Synthetic and Catalytic Chemistry,  
Jilin University, Changchun*)

Fe-ZSM-5 zeolite was synthesized by hydrothermal crystallization from a mixture containing  $\text{NH}_4\text{F}$  and tetrapropylammonium bromide as template. pH values were 5-7.  $\text{NH}_4$ -form precursors were got and H-form Fe-ZSM-5 was directly obtained after calcination at high temperature. Fe-ZSM-5 zeolite was characterized by means of XRD, SEM and Scanning Electron Microprobe analysis, ESR,  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR, DTA, which proved that iron atoms were situated in the zeolite framework. XPS and Mössbauer studies on Fe-ZSM-5 precursors indicated that the iron situated in the zeolite showed both three and two valences.

**Keywords** molecular sieve Fe-ZSM-5 hydrothermal synthesis