

1,12-烷基二胺-Na₂O-SiO₂-Al₂O₃-H₂O 系统中 ZSM-11 沸石的合成及其鉴定

龙英才

(复旦大学化学系, 上海 200433)

以硅溶胶为硅源, 在 0.30 1,12-烷基二胺-X Na₂O-Y Al₂O₃-Z H₂O 体系中, 研究 ZSM-11 沸石于 160~200℃ 区间的水热结晶. 用 XRD 鉴定产物. 合成纯相 ZSM-11 的反应物配比是 X=0.05; Y=0~0.011; Z=40. 其反应温度为 160~180℃. 加入 ZSM-11 晶种或添加 NaF 可加快结晶速度, 导致 ZXS-11(silicalite-II) 柱状单晶的生成. 该单晶的最大尺寸可达 20×20×60μm.

关键词: ZSM-11 silicalite-II 单晶 1,12-烷基二胺 合成 氟化物

前 言

高硅沸石 ZSM-11 是重要的吸附剂及催化剂. 它最初是在含四丁基铵或四丁基磷的体系中水热合成的⁽¹⁾. 以 C₇~C₁₂ 烷基二胺为结构导向剂, 也可诱导 ZSM-11 沸石结晶⁽²⁾.

Pentasil 沸石 ZSM-11 与 ZSM-5 都是由 [SiO₄] 及 [AlO₄] 四面体构成的骨架, 内含相近似的 10 氧元环交叉孔道. ZSM-11 为两组直孔道, 孔径 0.53×0.54nm⁽³⁾. ZSM-5 为一组直孔道(0.55×0.51nm) 及一组呈正弦曲线形弯曲孔道(0.56×0.53nm)⁽⁴⁾. 含有机胺(或铵)的 ZSM-5(silicalite-I) 合成产物是正交对称, 空间群 *Pnma*, *a*=2.007nm, *b*=1.992nm, *c*=1.342nm. 而 ZSM-11(silicalite-II) 属四方对称, 空间群 *I4m2*, *a*=*b*=2.012nm, *c*=1.344nm. 由于结构相近, 易形成过渡相(intermediate) ZSM-5/11. 过渡相的生成与合成体系及反应物的组成有关. 例如在四丁基磷体系中, 若不加铝盐, 130℃ 结晶时生成 ZSM-11 纯相, 而 160℃ 生成 ZSM-5. 形成两相的温度边界明确, 而无过渡相. 但含铝盐的体系, 通常易产生 ZSM-5/11⁽⁵⁻⁷⁾.

以白炭黑为硅源的四丁基溴化铵(TBABr)、六甲基溴化铵(HMBr₆)、以及 1,12-烷基二胺(DADA)混合物体系中, 若加入氟离子可生成针状 ZSM-11 单晶, 尺寸达到 200μm. 而仅含 1,12-烷基二胺的体系, 只能生成 ZSM-48⁽⁸⁾.

ZSM-11、ZSM-5 及 ZSM-5/11 的吸附性质与催化性质有明显差异⁽⁵⁾, 因而研究它的合成规律是很有意义的. 本文以 1,12-烷基二胺为模板剂, 以硅溶胶为硅源, 在 Na₂O-SiO₂-Al₂O₃-H₂O 体系中, 研究 ZSM-11 的生成与形貌, ZSM-5/11 相及其他杂相的生成, 以及 NaF·NaCl 等盐对结晶的影响.

实 验

试剂

以硅溶胶为硅源($\text{SiO}_2 = 26.51\%$, $\text{Na}_2\text{O} = 0.40\%$), 以分析纯 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 配制的溶液为铝源($\text{Al}_2\text{O}_3 = 5.19\%$). NaOH , NaCl , NaF 均为国产试剂级. 1,12- C_{12} 烷基二胺为 Aldrich 试剂级, 含量 $> 98\%$.

合成

试验的体系是 $0.30 \text{ 1,12-}\text{C}_{12} \text{ 烷基二胺} - X \text{ Na}_2\text{O} - Y \text{ Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - Z \text{ H}_2\text{O}$. 烷基二胺相对含量保持不变, 而改变反应物的碱度($\text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2$)、硅铝比、水含量($\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2$) 以及添加 NaCl 及 NaF . 反应温度为 $160 \sim 200^\circ\text{C}$, 反应时间为 40h 至 11d.

将经计量的硅溶胶与烷基胺混合, 搅拌成均匀胶体. 然后与 NaOH 水溶液(或混以 NaCl , NaF) 混合, 再与经计量的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液混合、搅拌, 使反应物呈均匀胶体. 将此胶体倒入容量为 30ml 的内衬四氟乙烯不锈钢反应釜内, 于 $160 \sim 200^\circ\text{C}$ 恒温($\pm 2^\circ\text{C}$) 静置晶化. 水热反应产物用热蒸馏水洗涤后烘干.

产物鉴定

用偏光显微镜观察结晶外形. 用日本岛津 S-520 扫描电镜拍摄外貌. 用日本理学 D-MAX / II A 自动衍射仪进行样品的粉末 XRD 鉴定. 辐射条件是 $\text{CuK}\alpha$, 40kV, 20mA, Ni 滤波. 快扫描范围是 $5 \sim 50^\circ / 2\theta$, 速度 $8^\circ / \text{分}$, 计数衰减 10K. 慢扫描速度为 $1 / 2^\circ / \text{分}$, 扫描范围及衰减分别为 $7 \sim 10^\circ / 2\theta$, $2 \times 10\text{K}$; $22 \sim 25^\circ / 2\theta$, $2 \times 10\text{K}$; $44 \sim 46^\circ / 2\theta$, $\times 8\text{K}$.

结 果 与 讨 论

合成产物晶相的确定

ZSM-5 与 ZSM-11 粉末 XRD 谱有相似的特征. 在 2θ 为 7.9° 、 8.9° 、 23.2° 和 23.9° 有特征强衍射峰(参见图 1 及图 2), 相鉴定有一定的困难. 但二者的对称性不同. 对 1 相同的某一 hkl 衍射, 在 ZSM-5 的 XRD 谱中, 因 $h \neq k$, 可能出现两条衍射峰. 而 ZSM-11, 因 $h = k$, 只呈现一条衍射峰. 根据晶体结构数据经计算机拟合所得 XRD 谱⁽⁹⁾, ZSM-5 的某些特征峰的衍射指数及衍射角(2θ) 分别为 $101(7.95^\circ)$ 、 $011(7.96^\circ)$ 、 $200(8.83^\circ)$ 、 $020(8.89^\circ)$; $501(23.19^\circ)$ 、 $051(23.32^\circ)$; $303(23.99^\circ)$ 、 $033(24.04^\circ)$; $1000(45.29^\circ)$ 、 $0100(45.59^\circ)$. 而相应的 ZSM-11 特征峰是 $101(7.93^\circ)$; $200(8.81^\circ)$; $501(23.13^\circ)$ $303(23.94^\circ)$; $1000(45.19^\circ)$. 上述数据可作为区分 ZSM-11 与 ZSM-5/11 的基本依据.

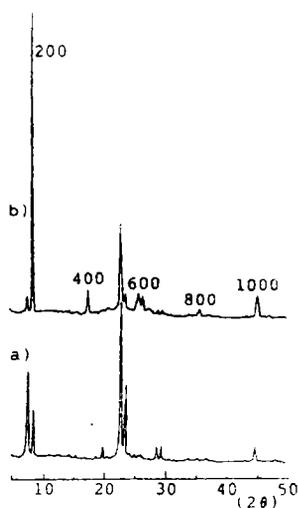


图1 ZSM-11 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of ZSM-11

- (a) aggregate,
- (b) single crystals

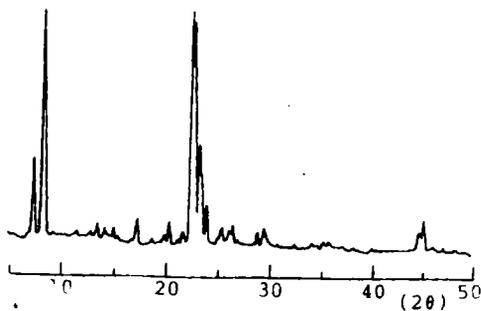


图2 ZSM-5 沸石的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of ZSM-5

在具体实验中，小角度处的衍射双峰(如 7.9° 及 $8.9^\circ / 2\theta$)，因分辨率低，不易观察到(见图3)。在 $22 \sim 25^\circ / 2\theta$ 与 $44 \sim 45^\circ / 2\theta$ ，峰的分率明显提高，ZSM-5 与 ZSM-11 的鉴定较为可靠⁽⁵⁻⁷⁾。但在本研究的体系中，可能产生的杂相 ZBM-30 沸石⁽¹⁰⁾(即 EU-2⁽¹¹⁾)，在 $23^\circ / 2\theta$ 附近有强衍射峰(见图4)。因此，以 $22 \sim 24^\circ / 2\theta$ 峰的分裂与否作为鉴定 ZSM-5 及 ZSM-11 依据并不可靠。只有 $44 \sim 46^\circ / 2\theta$ 峰是否分裂，才具有特征性。

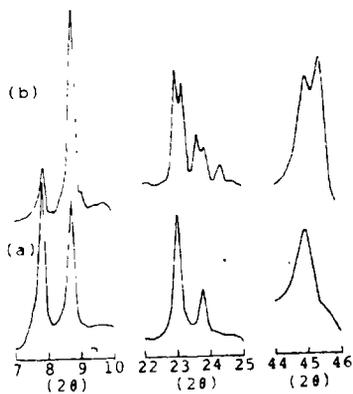


图3 ZSM-11(a)及ZSM-5(b)的选择扫描XRD谱

Fig.3 Slow scanning XRD patterns of ZSM-11(a) and ZSM-5(b)

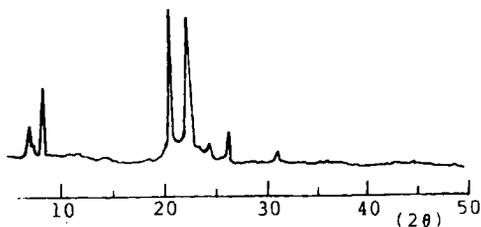


图4 ZBM-30(EU-2)沸石 XRD 谱

Fig.4 XRD patterns of zeolite ZBM-30(EU-2)

对于结晶较差(结构缺陷多)的 ZSM-5，在 $44 \sim 46^\circ / 2\theta$ 范围也可能只呈现单峰，但峰位在 $45.5^\circ / 2\theta$ 左右，峰形不对称。而 ZSM-11 的单峰，出现在 $44.9 \sim 45.2^\circ / 2\theta$ ，对称性较

好。可能产生的杂晶相 α - SiO_2 在 $45.8^\circ / 2\theta$ 有一衍射峰(图 5d)。但它与 ZSM-5/11 的双峰不重叠(图 5c)。根据本研究体系生成的各种晶相 XRD 谱特征峰相对位置, 可用全图($5 \sim 50^\circ / 2\theta$) 快扫描与选区($44 \sim 46^\circ / 2\theta$) 慢扫描相结合来鉴定产物相。快扫描主要用以区分 pentasil 沸石、ZBM-30、 α - SiO_2 及方晶石(cristobalite)。而慢扫描则是用以鉴别 ZSM-11 与 ZSM-5/11。

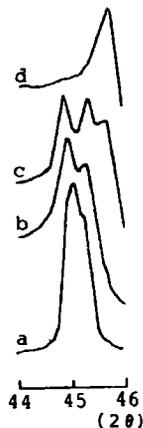


图 5 选区 XRD 慢扫描谱

Fig.5 Slow scanning XRD patterns of ZSM-5/11-(a) and (b), ZSM-5/11 with α - SiO_2 (c), and α - SiO_2 (d)

合成产物 XRD 谱在 $44 \sim 46^\circ / 2\theta$ 区域内通常出现以下三种情况: $45^\circ / 2\theta$ 左右的对称单峰(图 3a), 这是典型的 ZSM-11; 在该单峰高角度一侧相距 $0.2 \sim 0.3^\circ / 2\theta$ 出现相对强度不同的另一衍射峰, 构成了双峰(图 5a 与 b); 在该双峰的高角端 $0.1 \sim 0.2^\circ / 2\theta$ 出现第三个衍射峰(图 5c)。第二种情况的双峰, 可以认为是属于程度不同中间过渡相 ZSM-5/11, 而不是 ZSM-5⁽⁷⁾。而第三种情况是 ZSM-5/11 与 α - SiO_2 的混合物。

ZSM-11 沸石的生成条件

合成试验见表 1。在 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 90$ 的反应物中, 合成纯相 ZSM-11 多晶聚集体的配比为 $\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 40$, $\text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 0.05$ 。反应时间为 $7 \sim 10\text{d}$, 温度 $160 \sim 180^\circ\text{C}$ (No.4, 5)。减少水含量, 添加 NaF, 提高反应温度, 通常只能生成 ZSM-5/11, 并混有石英, 方晶石等相。

当反应物中未加 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 时, 若其他配比及反应温度与 No.4、5 相同, 也可得到 ZSM-11(silicalite-II), 但常伴生 ZBM-30(No.12)。提高反应温度, 减少水含量, 可以缩短反应时间, 却生成 ZSM-5/11。如在反应物中加入 ZSM-11 晶种 (No.13), 则可加快结晶速度, 生成纯相 ZSM-11 柱状单晶。若反应物中加入 NaF(No.14), 也可加快结晶速度, 获得较大的纯相 ZSM-11 柱状单晶, 其尺寸达 $20 \times 20 \times 60 \mu\text{m}$ (图 6)。将反应温度提高至 200°C , 或以 NaCl 取代 NaF, 均不能生成纯相 ZSM-11。

表 1 合成举例

Table 1 Synthesis Examples

No.	molar composition of reactants					reaction condition		phases of product
	Al ₂ O ₃	H ₂ O	Na ₂ O	SiO ₂	salt	temp. °C	period	
1	0.011	40	0	1	0	200	11d	A+C
2	0.011	40	0	1	0.4NaF	200	11d	ZSM-5/11+C+A
3	0.011	20	0.05	1	1.0NaF	200	40h	ZSM-5/11+Q
4	0.011	40	0.05	1	0	180	7d	ZSM-11
5	0.011	40	0.05	1	0	160	9d	ZSM-11
6	0.011	20	0.05	1	0	180	7d	ZSM-5/11+C
7	0.011	20	0.05	1	0	160	9d	ZSM-5/11+C+Q
8	0	20	0.05	1	0	200	40h	ZSM-5/11+C+Q
9	0	20	0	1	0	200	40h	A+C
10	0	20	0.05	1	0	180	7d	ZSM-5/11+C+Q
11	0	20	0.05	1	0	160	9d	ZSM-5/11+C+Q
12	0	40	0.05	1	0	180	7d	ZSM-11+B
13	0	40	0.05	1	0(seeds)	180	40h	ZSM-11 single crystals 10 × 10 × 30 μm
14	0	40	0.05	1	1.0NaF	180	40h	ZSM-11 single crystals 20 × 20 × 60 μm
15	0	40	0.05	1	1.0NaF	200	40h	ZSM-5/11+B+Q
16	0	40	0.05	1	0	200	40h	B+Q
17	0	40	0.05	1	1.0NaCl	200	40h	ZSM-5/11+Q+B
18	0	40	0.05	1	1.0NaCl	160	64h	ZSM-5/11+U
19	0	40	0.05	1	2.0NaCl	160	64h	ZSM-5/11+U

A-amorphous; Q-α-SiO₂ quartz; C-cristobalite; B-ZBM-30(EU-2); U-unknown phases

图 6 ZSM-11 单晶扫描电镜照片

Fig.6 Scanning electron photomicrograph of ZSM-11 single crystals



在 1,12-C₁₂-烷基二胺体系中生成的单晶及多晶聚集体, 虽然所有衍射峰位置都与文献数据⁽⁹⁾相符(见图 1a 与 b), 但单晶的衍射谱中(200)、(400)、(600)、(800) 及(1000) 峰相对强度明显提高。这显然是因 ZSM-11 小单晶在粉末衍射试样板上择优取向, 其(h00) 面、即单晶的柱面与试样板平面平行所致。

参 考 文 献

- [1] Chu, P., USP. 3, 709, 979(1973).
- [2] Rollmann, L. D., USP, 4, 108, 881(1978).
- [3] Fyfe, C. A., Gies, H., Kokotailo, G. T., Pasztor, C., Strobl, H., Cox, D.E., *J. A. C. S.*, **111**, 2470(1989).
- [4] Olson, D. H., Kokotailo, G. T., Lawton, S. L., Meier, W.M., *J. Phys. Chem.*, **85**, 2238(1981).
- [5] Foger, K., Sanders, J.V., Seddon, D., *Zeolites*, **4**, 337(1984).
- [6] Kaucic, V., Gaspersic, S., Hocevar, S., *Zeolites: Facts, Figures, Future*; Amsterdam, p.311(1989).
- [7] Hou, L. Y., Sand, L.B., *Proc. 6th. Int. Zeolite Conf.*, Reno, p.887(1983).
- [8] Mostowicz, R., Nastro, A., Crea, F., Nagy, J. B., *Zeolites*, **11**, 732(1991).
- [9] Ballmoos, R. V., Higgins, J. B., *Zeolites*, **11**, 442s, 446s(1990).
- [10] Laszlo, M., EP 0 046 504(1981).
- [11] Casci, J. L., Lowe, B. M., Vincent, T., GB 2 077 709(1981).

**SYNTHESIS OF ZSM-11(SILICALITE-II) IN
1,12-DIAMINODODECANE-Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O
SYSTEM AND ITS IDENTIFICATION**

Long Yingcai

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)

Hydrothermal synthesis of zeolite ZSM-11 (silicalite-II) was investigated in a system of 0.30 1,12-diaminododecane-X Na₂O-Y Al₂O₃-Z SiO₂-H₂O in the temperature range 160~200℃ with silica sol as silicon source and using XRD for identification. The optimum reaction molar composition for producing pure ZSM-11 were X=0.05, Y=0~0.05, Z=40 and temperature range was 160~180℃. Seeding of ZSM-11 or adding NaF can accelerate crystallization of ZSM-11 (silicalite-II) and led to form silicalite-II prismatic single crystals 20×20×60μm in size, which gave a very strong characteristic (h00) diffraction in XRD pattern. The ZSM-5/11—a intermediate of ZSM-5 and ZSM-11, zeolite ZBM-30(EU-2) and SiO₂ dense phase-quartz and cristobalite were observed in the system.

Keywords: ZSM-11 silicalite-II single crystals 1,12-diaminododecane
synthesis fluoride