

高岭土微球上无胺法 ZSM-5 的原位合成

王有和 李 翔 刘欣梅 阎子峰*

(中国石油大学(华东)重质油国家重点实验室, CNPC 催化重点实验室, 青岛 266555)

摘要: 无胺体系中, 采用水热法在焙烧高岭土微球上原位晶化合成了 ZSM-5 分子筛。考察了晶化温度、晶化时间、晶种加入量以及合成体系硅铝比等主要因素对分子筛合成的影响, 得出了较佳的原位晶化合成条件。采用 XRD、SEM、N₂ 吸附脱附等手段对合成样品进行了表征。结果表明: 在高岭土微球上合成出了颗粒尺寸小于 1 μm 的小晶粒原位 ZSM-5 分子筛; 晶化产物的比表面积、总孔容、微孔表面积和微孔孔容均明显增大, 微孔分布集中于 0.54 nm。

关键词: 高岭土微球; 无胺法; 晶种; 原位合成; ZSM-5 分子筛

中图分类号: O611.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2009)03-0533-06

In-situ Synthesis of ZSM-5 on Kaolin Microspheres from Amine-free System

WANG You-He LI Xiang LIU Xin-Mei YAN Zi-Feng*

(The State Key Laboratory for Heavy Oil Processing, The Key Laboratory of Catalysis,
CNPC, China University of Petroleum(Huadong), Qingdao, Shandong 266555)

Abstract: ZSM-5 zeolites were synthesized *in-situ* on kaolin microspheres by hydrothermal crystallization method from amine-free system. The optimal synthesis conditions were obtained. The preparation factors were investigated such as crystallization temperature, crystallization time, amount of crystal seed, silicon to aluminum ratio. The synthesized samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and N₂ adsorption and desorption. The results showed that small-sized ZSM-5 crystallites, with less than 1 micron diameter were effectively formed on kaolin microspheres. The synthesized products had larger specific surface area and micropore volume. The micropore size was centered at about 0.54 nm.

Key words: kaolin microspheres; amine-free system; crystal seed; *in-situ* synthesis; ZSM-5 zeolite

ZSM-5 分子筛是 Mobil 公司于 20 世纪 70 年代开发的具有独特三维通道结构的高硅择形分子筛, 具有二维 10 $\times$ 10 环的孔道结构(0.56 $\times$ 0.53 nm 和 0.55 $\times$ 0.51 nm)^[1]。由于它具有高硅铝比和亲油疏水的特性, 同时具有优良的活性、耐酸性和水热稳定性, 经改性后在芳构化、异构化、烷基化、脱烷基、取代芳烃的歧化等反应中表现出独特的性能而被广泛地用作催化裂化(Fluid Catalytic Cracking, FCC)催化剂助剂, 满足炼油企业降低汽油烯烃含量、生产高辛烷值

汽油或多产低碳烯烃(乙烯、丙烯)的需要^[2-4]。

研究表明^[5], 通过原位晶化技术制备的 FCC 催化剂由于活性组份和基质都是载体经特殊工艺处理转化而来, 因此催化剂的活性、水热稳定性、抗重金属性、选择性以及抗磨性能、再生性能等都将得到改善。此外分子筛能均匀分布在基质孔壁上, 且在基质上可生成纳米-亚微米分子筛, 这样还可大大提高分子筛的利用率, 因此原位晶化合成技术已成为制备新型高效 FCC 催化剂的发展方向之一。当前在高岭

收稿日期: 2008-12-02。收修改稿日期: 2009-01-12。

山东省自然科学基金(No.Y2006B38)、中国石油天然气集团公司(No.07-03-04-04)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zfyancat@hdpu.edu.cn; Tel: 0532-86981856

第一作者: 王有和, 男, 32 岁, 博士研究生, 讲师; 研究方向: 催化新材料与新型催化剂。

土基质上原位晶化合成 ZSM-5 分子筛催化剂引起了国内外的极大兴趣^[6-11], 早期研究主要是在挤条成型后的高岭土基质上原位合成 ZSM-5 分子筛用作汽车尾气处理催化剂^[6-8], 最近几年的研究主要集中在喷雾成型后的高岭土微球上原位合成 ZSM-5 分子筛用作 FCC 催化剂助剂^[9-11]。在上述相关报道中, 除文献^[9]使用异质 Y 晶种液作导向剂外, 其他研究者均使用了有机胺模板剂来原位合成 ZSM-5 分子筛。有机胺模板剂价格比较昂贵且存在较大的毒性, 会造成环境污染, 并危害操作人员的健康, 因此, 在无胺体系中合成 ZSM-5 分子筛的路线备受关注^[12]。为此, 本工作不使用任何模板剂, 仅以 ZSM-5 分子筛为晶种, 探索了在焙烧高岭土微球上原位晶化合成 ZSM-5 分子筛的研究。

1 实验部分

1.1 主要原料

高岭土微球, 淄博华庆粉体材料科技公司生产, 其化学组成(干基计, 质量)为: SiO_2 49.90%, Al_2O_3 32.93%, Na_2O 1.97%, Fe_2O_3 0.54%, 灼减 12.91%, 余量为钙、钛等其它杂质; ZSM-5 原粉, 南开大学催化剂厂的工业产品, 硅铝比为 50; 硅酸和氢氧化钠, 化学纯试剂, 国药集团化学试剂有限公司生产。

1.2 高岭土微球的焙烧及活性硅铝的测定

取一定量的高岭土微球于马弗炉内 980 °C 焙烧 2 h 即得焙烧高岭土微球。焙烧高岭土微球中活性 SiO_2 的含量采用碱溶法测定, 活性 Al_2O_3 的含量采用酸溶法测定。

1.3 高岭土微球上 ZSM-5 分子筛的原位晶化合成

按照物质的量的比 $5.5\text{Na}_2\text{O} : x\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 2500\text{H}_2\text{O}$ (SiO_2 包括外加的 SiO_2 以及焙烧微球中的活性 SiO_2 , Al_2O_3 以焙烧微球中的活性 Al_2O_3 计) 的组成配置溶液, 将焙烧高岭土微球, 加入到 NaOH 、硅酸和水等混合溶液中, 然后再添加体系中 SiO_2 质量 3%~15% 的 ZSM-5 干粉作为晶种, 搅拌均匀后将混合物转移到配有聚四氟乙烯衬里的高压反应釜内, 在 100~180 °C 下恒温水热晶化 12~72 h, 冷却、抽滤、洗涤、干燥, 得到原位晶化产物。

1.4 原位晶化产物的表征

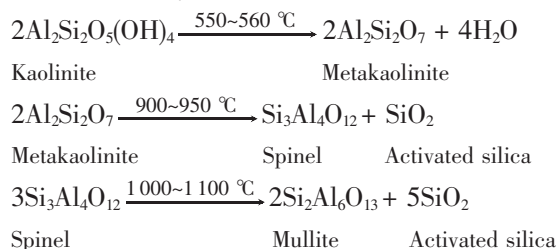
用荷兰帕纳科公司的 X' Pert PRO X 射线衍射 (XRD) 仪分析样品的物相, 测试条件为 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射 ($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$), 靶流 40 mA, 靶压 40 kV, 扫描速度 $(2\theta)2^\circ\cdot\text{min}^{-1}$, 扫描范围 5~60°, 发散狭缝 $\text{DS}=1^\circ$, 反

射狭缝 $\text{SS}=1^\circ$, 接收狭缝 $\text{RS}=0.30\ \text{mm}$, 固体探测器, 采用闪烁计数器控制衍射线强度。用荷兰 FEI 公司的 Sirion 200 型扫描电镜 (SEM) 观测样品形貌, 电压 10.0 kV。用美国麦克公司的 ASAP2010C 多功能吸附仪测试样品的比表面积、孔结构、孔容等, 用高纯氮作为吸附介质, 以液氮为冷阱, 依据静态低温吸附容量法进行有关结构参数的测定。比表面积通过 BET 法测算, 微孔表面积采用 t -plot 法测定, 微孔采用 HK 法测定。

2 结果与讨论

2.1 高岭土微球的焙烧活化

高岭土的主要成分高岭石 (Kaolinite) 属 1:1 型二八面体层状硅酸盐粘土矿物, 理想的化学组成为 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 。其基本结构是由一层铝氧八面体和一层硅氧四面体构成的复层在 c 轴方向上周期性重复排列构成的, 这种晶体结构中的硅和铝都是非活性的, 无法对其直接改性。因此, 采用高岭土原位晶化合成分子筛, 通常需要预先将高岭土经过高温焙烧处理, 使其结构中有序的硅铝转化为具有化学活性的无定形硅铝。高岭土在焙烧过程中一般经历以下几个阶段的变化^[13]:



高岭土微球和 980 °C 焙烧高岭土微球的 XRD 图示于图 1。从图 1 可以看出, 高岭土微球的物相主要是高岭石和石英 ($2\theta=26.6^\circ$), 高岭土微球在 980 °C 焙烧之后, 高岭石的特征峰消失, 而在 $15^\circ\sim28^\circ$ 附近出现连续宽而平缓的丘状峰, 说明高岭土微球焙烧后高岭石的结构被破坏, 生成了无定形的活性 SiO_2 和 Al_2O_3 ^[14], 可为后续分子筛的合成提供全部铝源以及部分硅源。对于同一土源来说, 具有化学活性的 SiO_2 和 Al_2O_3 的多少与焙烧温度有关^[15]。从焙烧微球的 XRD 衍射图上还可以看出, 焙烧微球还具有较强的石英衍射峰 ($2\theta=20.8^\circ$ 、 26.6°), 同时出现了很弱的莫来石的特征峰, 说明微球中石英杂质含量较多, 并生成了微量莫来石。本工作分别采用碱溶法测得该焙烧高岭土微球中活性硅的含量为 19.05%, 采用酸溶法测得其活性铝的含量为 2.60%, 与文献^[15]报道

的数据十分接近。

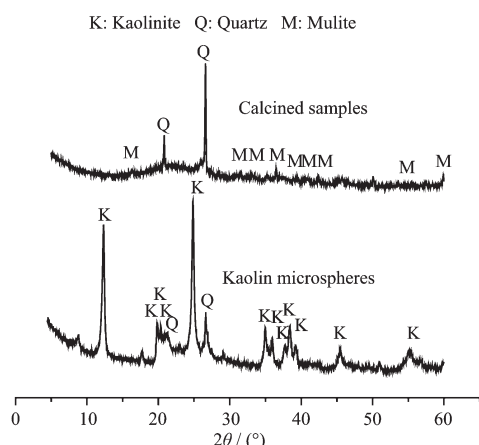


图1 高岭土微球焙烧前后的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of kaolin microspheres and the corresponding calcined samples

2.2 高岭土微球上 ZSM-5 分子筛的原位晶化合成

本工作以商业 ZSM-5 原粉为晶种,采用常规水热法,在 980 °C 焙烧高岭土微球上进行了原位晶化合成 ZSM-5 分子筛的研究,主要考察了晶化温度、晶化时间、晶种加入量以及合成体系硅铝比等因素对分子筛原位晶化合成的影响。

2.2.1 晶化温度的影响

在分子筛的合成过程中,温度是主要的动力学因素。因为硅铝酸凝胶转变为分子筛晶体需要能量,所以晶化过程必须要达到一定的温度才能保证晶体的形成。固定反应物物质的量的配比 $5.5\text{Na}_2\text{O}:42\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:2\,500\text{H}_2\text{O}$,反应时间为 48 h 的情况下,考察晶化温度对原位晶化合成样品结构的影响,所得结果如图 2 所示。

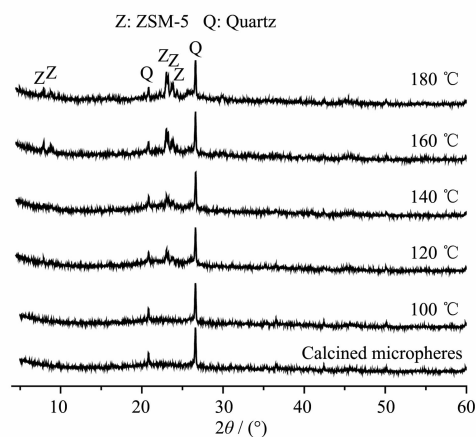


图2 不同晶化温度下晶化产物的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of as-synthesized samples at different crystallization temperatures

由图 2 可知,给定的实验条件下,晶化温度为 100 °C 时,合成产物的 XRD 图与焙烧微球的相比无明显变化,说明合成产物为无定形态,原因可能是由于温度过低,不能提供足够的能量促使硅铝酸凝胶转变为分子筛晶体;120~180 °C 的温度范围内,经过原位晶化反应后,在焙烧高岭土微球的石英及莫来石背景峰下,2 θ 为 7.9°、8.8°、23.2°、23.9°以及 24.4°处都出现了新的 ZSM-5 分子筛的特征衍射峰^[1],无其他杂峰,表明上述晶化产物中均含有 ZSM-5 分子筛,无其他杂质。石英和莫来石的特征峰在晶化过程中基本没有变化,可以推测石英等在分子筛的原位晶化合成过程中处于惰性状态,没有参与反应。

由图 2 还可知,随着晶化温度的升高,晶化产物中 ZSM-5 分子筛的衍射峰强度逐渐增强,相对结晶度也随之升高,160 °C 时达到最高,继续升高温度,相对结晶度反而略有降低。这是由于升高温度会加快晶核生成的速率及线性增长的速率,可以促使凝胶中的固相溶解,液相浓度增加,从而加速晶核的生长,进而快速生成分子筛晶体。同时晶化温度提高后,也促进了晶化体系向热力学性质更为稳定的体系转化。因此,提高晶化温度,不仅缩短了诱导期,而且提高了晶化速度。但是温度过高,将有可能引发转晶现象,从而导致结晶度降低。所以,适宜的晶化温度为 160 °C。

2.2.2 晶化时间的影响

合成 ZSM-5 分子筛同合成 Y 分子筛、丝光沸石一样,具有明显的诱导期。在诱导期间,反应生成物绝大部分为无定形物质,诱导期一过反应迅速生成分子筛,一般不同的合成方法诱导期也都不相同。由于分子筛材料是亚稳相,可以转化成其他晶相,因此晶化时间在分子筛合成过程中是一个很重要的影响因素。160 °C 下,固定反应物物质的量的配比 $5.5\text{Na}_2\text{O}:42\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:2\,500\text{H}_2\text{O}$,考察晶化时间对原位晶化合成样品结构的影响,所得如图 3 所示。

由图 3 可知,在高岭土微球上原位晶化合成 ZSM-5 分子筛的诱导期比较长,12 h 左右才生成 ZSM-5 分子筛。原因可能是由于合成体系中的全部铝源以及部分硅源由高岭土微球所提供的,在晶化过程中这些活性硅铝源首先要发生溶解后才能进入反应体系,同常规水热方法相比,增加的溶解过程势必会延长分子筛的诱导期。随着晶化时间的延长,ZSM-5 分子筛的相对结晶度逐渐升高,当晶化时间达 48 h 以后,相对结晶度趋于平稳,从能耗角度来

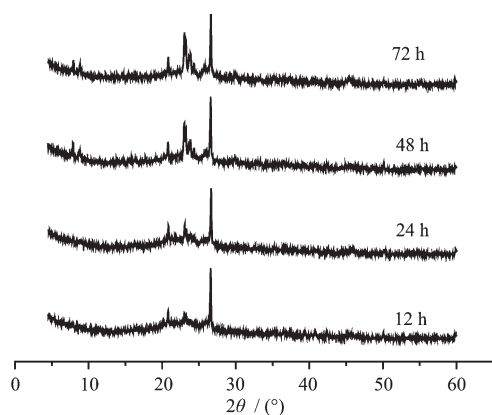


图 3 不同晶化时间下晶化产物的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of as-synthesized samples at different crystallization times

看,晶化时间 48 h 较佳。当然,不同的晶化温度所需的最佳晶化时间会有所不同,晶化温度越高,晶化时间相对较短;晶化温度低,则晶化时间相对较长。

2.2.3 晶种加入量的影响

目前通过添加晶种的方法来合成分子筛的作用机理还不是很清楚,窦涛等^[16]推测,当晶化开始时,硅铝微晶物种从晶种表面首先溶解到体系中,其作用是:一方面可使初级结构单元以其为中心进行生长,增加目的产物成核及生长的活性位,即为晶化过程提供了更多的生长面;另一方面抑制其它杂晶的生长。晶种在分子筛的合成中可能起到类似于导向剂的作用,因此,晶种的加入可以提高晶化速度。一般来讲,大量晶种的加入,从诱导晶化的角度来讲是有利的,但从降低生产成本的角度来讲却是不利的。固定其他实验条件,考察晶种加入量对原位晶化合成样品结构的影响,所得结果如图 4 所示。

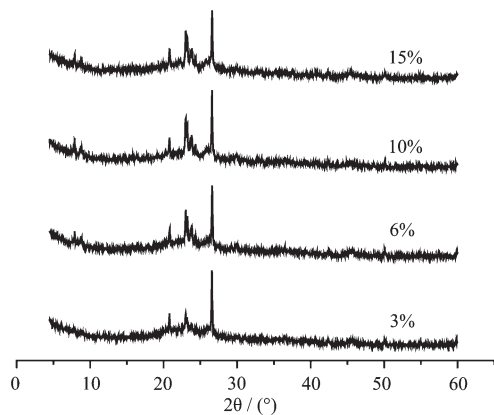


图 4 不同晶种加入量晶化产物的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of as-synthesized samples at different amounts of crystal seeds

由图 4 可知,在晶种加入量较少的时候,随着 ZSM-5 加入量的增大,由于提供 ZSM-5 分子筛成核中心增多,使反应向生成 ZSM-5 分子筛的方向移动,产物中 ZSM-5 分子筛的相对结晶度也逐渐升高。然而并不是晶种加入量越多越好,当晶种加入量超过 10%(晶种质量占晶化液中 SiO_2 质量的百分比)后,分子筛的相对结晶度不再增加。推测可能是由于晶种过量,在反应体系中处于过饱和状态,这样过量的晶种不能溶解,从而起不到“导向剂”的作用。综合考虑到生产成本,晶种加入量以 10% 为宜。

2.2.4 合成体系中 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比的影响

对合成预定种类的分子筛来说,晶化原料配比是至关重要的,它对分子筛特定骨架结构的形成起很大影响。原料配比中硅铝比不仅影响凝胶体系的晶化速度而且影响合成分子筛的类型。在晶化温度为 160 $^{\circ}\text{C}$,晶化时间为 48 h,晶种加入量 10% 的条件下,考察合成体系 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比(反应物物质的量的配比为 $5.5\text{Na}_2\text{O}:x\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:2500\text{H}_2\text{O}$)对原位晶化合成样品结构的影响,所得结果如图 5 所示。

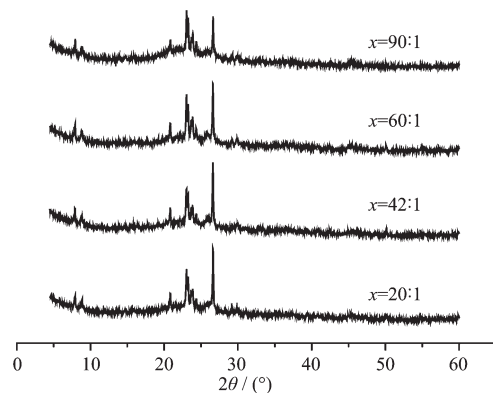
图 5 不同投料 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比晶化产物的 XRD 图

Fig.5 XRD patterns of as-synthesized samples at different silicon to aluminum ratios

由图 5 可看出,体系硅铝比在大于 20:1 的前提下,均合成出了不含其他杂晶的 ZSM-5 分子筛,体系硅铝比在本实验条件下对产物中的相对结晶度影响并不大。但是体系硅铝比对晶化产物的硅铝比或者其他性能可能的影响,有待进一步论证。

2.3 原位晶化产物的形貌

对比图 6 中的(a)和(b)可以看出,原位晶化反应后焙烧高岭土微球形状保持良好,在其表面上可以明显地发现包裹了一层密集的 ZSM-5 分子筛晶粒。将图 6(b)的表面进一步放大后,见图 6 中(c),可以清楚地看到,在焙烧高岭土微球的表面上聚集着大量



(a)Calcined microspheres(1000x); (b)as-synthesized samples(800x); (c)as-synthesized samples(20000x)

图 6 焙烧高岭土微球及晶化产物的 SEM 照片

Fig.6 SEM micrographs of calcined kaolin microspheres and as-synthesized samples

的 ZSM-5 分子筛,形状类似六棱柱形(形貌不完整),大小约 $0.4\sim 1\ \mu\text{m}$ 左右。与普通方法合成的微米量级 ZSM-5 分子筛相比,利用原位晶化技术合成的 ZSM-5 分子筛颗粒尺寸($<1\ \mu\text{m}$)明显减小,因此采用该方法有利于合成亚微米级、甚至纳米级小晶粒 ZSM-5 分子筛。

2.4 原位晶化产物的比表面积和孔分布

焙烧高岭土微球与原位晶化产物的吸附-脱附等温线见图 7,比表面积和孔体积见表 1。

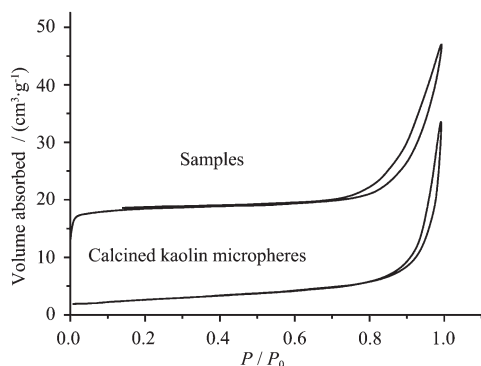


图 7 焙烧高岭土微球与原位晶化产物的吸附-脱附等温线

Fig.7 Adsorption and desorption isotherm of calcined kaolin microspheres and as-synthesized samples

表 1 焙烧高岭土微球与原位晶化产物的比表面积和孔体积
Table 1 Specific surface area and pore volume of calcined kaolin microspheres and as-synthesized products

Property	Calcined kaolin microspheres	As-synthesized products
Total surface area / ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	10	60
Micropore area / ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	0.2	56
Total pore volume / ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)	0.028	0.056
Micropore volume / ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)	0.00	0.030
Micropore median pore diameter / nm	1.02	0.54

由图 7 和表 1 可看出,焙烧高岭土微球的吸附量很低,比表面积很小,微孔孔容为零。原位晶化产物的吸附量较焙烧高岭土微球有较大地提高,比表面积和总孔容明显增加,微孔比表面积和微孔孔容则显著增大,且微孔平均孔径减小,以上事实均说明原位晶化产物中有微孔材料的生成。由图 8 可知,晶化产物的微孔孔径分布主要集中在 $0.54\ \text{nm}$ 左右,与典型的 ZSM-5 分子筛的微孔分布基本一致。

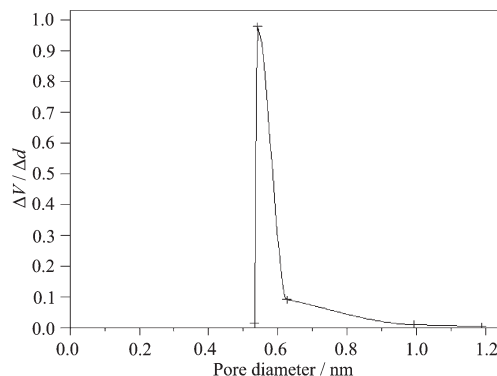


图 8 原位晶化产物的微孔分布

Fig.8 Micropore size distribution of products

3 结 论

(1) 高岭土微球 $980\ ^\circ\text{C}$ 焙烧后,高岭石结构遭到破坏,生成了无定形的活性硅铝,为原位晶化合成 ZSM-5 分子筛提供了全部铝源以及部分硅源。

(2) 无胺体系中,仅以商业 ZSM-5 原粉为晶种,在 $980\ ^\circ\text{C}$ 焙烧后的高岭土微球上原位水热晶化合成了颗粒小于 $1\ \mu\text{m}$ 的小晶粒原位 ZSM-5 分子筛。

(3) 含原位 ZSM-5 分子筛的高岭土微球比表面积和总孔容增大,微孔比表面积和微孔孔容则显著增大,微孔分布集中。

(4) 在 $980\ ^\circ\text{C}$ 焙烧高岭土微球上原位晶化合成 ZSM-5 分子筛的过程中,晶化温度、晶化时间以及晶

种加入量等都对合成产物的相对结晶度有较大的影响,合成体系 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比相对来说影响较小。适宜的原位晶化合成条件如下:晶化温度为 $160\text{ }^\circ\text{C}$,晶化时间为 48 h ,10%的晶种加入量,合成体系 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比介于 20:1~90:1 之间。

参考文献:

- [1] Kokotailo G T, Lawton S L, Olson D H, et al. *Nature*, **1978**, **272**:437~438
- [2] ZHANG Bao-Xiang(张宝香), LI Yong-Tai(李永泰). *Industrial Catalysis(Gongye Cuihua)*, **2006**, **14**(8):23~36
- [3] TIAN Hui-Ping(田辉平). *Petroleum Refinery Engineering (Lianyou Jishu Yu Gongcheng)*, **2006**, **36**(11):6~11
- [4] ZHANG Pei-qing(张培青), WANG Xiang-Sheng(王祥生), GUO Hong-Chen(郭洪臣). *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2003**, **24**(3):159~160
- [5] ZHENG Shu-Qin(郑淑琴), YANG Jian-Guo(羊建国), GAO Xiong-Hou(高雄厚), et al. *China Non-metallic Mining Industry Herald(Zhongguo Feijinshukuang Gongye Daokan)*, **2003**, (2):27~29
- [6] Dwyer F G, Schwartz A B. *U.S. Patent* 4091007, **1978**.
- [7] Bhore N A, Dwyer F G, Marler D O, et al. *U.S. Patent* 5254322, **1993**.
- [8] Katsuki H, Furuta S, Komarneni S. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2000**, **83**(5):1093~1097
- [9] Xu M T, Macaoay J. *U.S. Patent* 6908603 B2, **2005**.
- [10] SUN Shu-Hong(孙书红), MA Jian-Tai(马建泰), PANG Xin-Mei(庞新梅), et al. *J. Chin. Ceram. Soc.(Guisuanyan Xuebao)*, **2006**, **34**(6):757~761
- [11] FENG Hui(冯会), LI Chun-Yi(李春义), ZHENG Ting-Lu(郑亭路), et al. *J. Mol. Catal. (Fenzi Cuihua)*, **2007**, **21**(Supplement):149~150
- [12] JIANG Jie(姜杰), SONG Chun-Min(宋春敏), YAN Zi-Feng(阎子峰), et al. *Petroleum Processing and Petrochemicals (Shiyou Lianzhi Yu Huagong)*, **2008**, **39**(4):16~20
- [13] Breck D W. *Zeolite Molecular Sieves-structure, Chemistry and Use*. New York: John Wiley, **1974**. 314~315
- [14] Haden W L, Dzierzanowski F J. *U.S. Patent* 3663165, **1972**.
- [15] ZHENG Shu-Qin(郑淑琴), CHANG Xiao-Ping(常小平), GAO Xiong-Hou(高雄厚), et al. *Non-metallic Mines (Feijinshu Kuang)*, **2002**, **25**(6):5~7
- [16] LI Xiao-Feng(李晓峰), WANG Li-Li(王丽丽), DOU Tao(窦涛), et al. *Acta Petrolei Sinica(Shiyou Xuebao)*, **2006**, **10**(Supplement):93~95