

无有机胺体系中高硅 ZSM-5 沸石的一步合成

胡素芳 王 艳 马静红* 李瑞丰

(太原理工大学化学化工学院, 太原 030024)

摘要: 在无有机胺模板剂和不加晶种体系中, 采用较低晶化温度 (130 °C), 在水热体系中一步合成了形貌均一的板块状高硅 ZSM-5 沸石 ($n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3} > 90$)。系统地考察了合成体系中原料的物质的量之比对合成 ZSM-5 沸石的影响。通过 X 射线衍射(XRD), 傅里叶红外光谱(FT-IR), 扫描电镜(SEM), 低温氮气吸附/脱附和固体核磁共振(^{29}Si MAS NMR)等技术手段对合成的 ZSM-5 沸石进行了物化表征。结果表明, 当原料的物质的量之比 $n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}/n_{\text{SiO}_2}=2.8$ 、 $n_{\text{Na}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}=0.14$ 和 $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}=150$ 时, 可合成具有高结晶度的 ZSM-5 纯相沸石。比表面积和微孔容积分别为 $409 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.14 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 其骨架 $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 达到 96.4。

关键词: 无有机胺体系; ZSM-5 沸石; 高硅; 水热合成

中图分类号: O613.72 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2019)12-2253-07

DOI: 10.11862/CJIC.2019.263

One-Step Synthesis of High-Silica ZSM-5 in the Absence of Organic Amine

HU Su-Fang WANG Yan MA Jing-Hong* LI Rui-Feng

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The plate-like high-silica ZSM-5 zeolite ($n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3} > 90$) with uniform morphology was synthesized by hydrothermal method at a lower crystallization temperature (130 °C) in the absence of organic amine and seed. The effects on ratio of the amount of substance of reactants on the synthesis of high-silica ZSM-5 zeolite were systematically investigated. The synthesized high-silica ZSM-5 zeolite was characterized by XRD, FT-IR, SEM, N_2 adsorption/desorption and ^{29}Si MAS NMR techniques. Results confirmed that the synthesized ZSM-5 zeolite ($n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}/n_{\text{SiO}_2}=2.8$, $n_{\text{Na}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}=0.14$, $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}=150$) exhibited high crystallinity of the product. The specific surface area and micropore volume were $409 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and $0.14 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. ^{29}Si MAS NMR analysis showed that the $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ was 96.4.

Keywords: absence of organic amine; ZSM-5 zeolite; high-silica; hydrothermal synthesis

0 引 言

ZSM-5 沸石是具有 MFI 拓扑结构的高硅沸石, 有两种相互交联的 10 元环孔道^[1], 分别是平行于 [010]轴的直筒型孔道和平行于 [100]轴的正弦形孔道^[2]。ZSM-5 沸石独特的三维交叉孔道结构(孔径约 0.55 nm)使其对反应物和产物分子具有特定的择形

选择性。ZSM-5 沸石的硅铝比可在 10 到 ∞ (silicalite-1)之间调变, 其酸性也随之改变, 从而适应于各种碳氢化合物的催化反应, 如催化裂化、异构化、芳构化、烷基化等, 在石油化工和工业催化领域得到广泛应用^[3-7]。

1972 年, 美国 Mobil 公司第一次报道了用四丙基氢氧化胺为模板剂合成了 ZSM-5 沸石^[8]。有机胺

收稿日期: 2019-05-08。收修改稿日期: 2019-07-30。

国家自然科学基金(No.U1510127)和山西省科技创新重点团队(No.2014131006)资助项目。

*通信联系人。E-mail: majinghong@tyut.edu.cn

被认为是合成 ZSM-5 沸石必不可少的原料之一。常用的有机胺结构导向剂有季铵类模板剂,多元醇,多元胺,醚,环烷等^[9-13]。尽管有机胺模板剂在合成 ZSM-5 沸石过程中具有优异的结构导向作用,但其价格昂贵,使用成本高,环境污染大。为了克服有机胺模板剂在合成 ZSM-5 沸石过程中的诸多不利因素,许多科研工作者尝试在无有机胺模板剂条件下合成 ZSM-5 沸石^[14-27]。1981 年,Flanigen 报道了无有机胺模板剂条件下,200 ℃、68~72 h 合成出具有 MFI 拓扑结构的 ZSM-5 沸石^[14],说明无有机胺模板剂法合成 ZSM-5 沸石分子筛的方案可行有效。李赫咥以水玻璃、硫酸铝和无机酸为原料在物质的量之比 $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}=25\sim150$ 和无有机胺的条件下成功合成出 $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}=25\sim55$ 的纯相 ZSM-5 沸石,但原料 $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}>150$ 时,出现 $\alpha\text{-SiO}_2$ 杂晶^[15]。在无有机胺模板剂条件下合成 ZSM-5 沸石时,添加晶种是重要的途径之一。Pan^[16]和 Yu^[17]分别通过添加 NaY 和 ZSM-11 晶种,在不同条件下合成了微米级尺寸的 ZSM-5 沸石。Razavian^[18]以 silicalite-1 为晶种,170 ℃晶化制备了晶粒大小 2.4~7.4 μm 的 ZSM-5 沸石。

在不使用有机胺模板剂,也不添加晶种条件下合成 ZSM-5 沸石时,Shiralkar 研究发现,在 150~190 ℃合成的样品 $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}=30\sim60$ 。 $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}<30$ 会产生丝光沸石的杂晶, $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}>60$ 则会产生 $\alpha\text{-SiO}_2$ 的杂晶^[25]。Narayanan 也发现,当 $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}>50$ 时,产物中出现了 $\alpha\text{-SiO}_2$ 杂晶^[27]。合成产物 $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 并不随着投料 $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 的增加而提高,当投料 $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}=70$ 时,产物骨架 $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 仅为 40; 投料 $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}>80$ 时,产物中会出现石英的杂晶。

通常 ZSM-5 沸石合成所需的晶化温度为 150~200 ℃。在 ZSM-5 沸石的合成过程中多聚态的硅首先解聚成低聚态,才能参与沸石的晶化^[28]。在晶化初期,即沸石成核阶段,多聚态的硅未完全解聚,合成体系中会同时形成 ZSM-5 沸石晶核和石英杂晶晶核。晶化温度越高,所形成的晶核生长越快,从而得到 ZSM-5 和杂晶的混合相。在无有机胺模板剂条件下,难以合成高 $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 比的纯相 ZSM-5 沸石^[29]。

晶化温度(130 ℃)较低时,合成凝胶中 ZSM-5 沸石成核和晶化速率大大降低,晶化时间(7 d)相对较长。在晶化初期,反应原料在较低晶化温度(130

℃)条件下,硅酸盐较好地溶解在凝胶体系中。多聚酸根相对较少,硅铝酸盐也得到了充分接触,不易产生 $\alpha\text{-SiO}_2$ 。凝胶体系中多形成沸石晶核,并且抑制石英杂晶晶核的形成^[29],从而有利于高硅 ZSM-5 沸石的制备。

因此,本文在较低晶化温度(130 ℃)条件下,不使用有机胺模板剂和晶种的合成体系中,采用一步合成法制备高硅 ZSM-5 沸石。分别考察了合成凝胶物质的量之比($n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}/n_{\text{SiO}_2}$, $n_{\text{Na}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$, $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$)对合成的 ZSM-5 沸石性能的影响。通过 X 射线衍射(XRD),傅里叶红外光谱(FT-IR),扫描电镜(SEM),氮气吸附/脱附和固体核磁共振(^{29}Si MAS NMR)技术对合成的 ZSM-5 沸石进行表征。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

NaAlO_2 , NaOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 均为分析纯试剂,购于天津市科密欧化学试剂有限公司,使用时未经纯化。气相 SiO_2 型号为 Aerosil@200,购于赢创工业股份公司。去离子水为自制。

将制得的样品在 ShimadzuXRD-6000 型 X 射线衍射仪上进行 X 射线衍射(XRD)分析,Cu 靶 $K\alpha$ 辐射源($\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$),Ni 滤波,石墨单色器,电压 40 kV,电流 30 mA,扫描范围 $5^\circ\sim35^\circ$,扫描速度 $8^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。将 2θ 范围在 $22.5^\circ\sim25^\circ$ 之间的 XRD 衍射峰面积进行积分,并以 T-ZSM-5 在 $22.5^\circ\sim25^\circ$ 之间的 XRD 衍射峰面积作为 100%结晶度,制得的样品的 XRD 对应的衍射峰面积与 T-ZSM-5 作对比得到相对结晶度(RC)。

采用 Shimadzu IR Affinity-1 型傅里叶变换红外光谱仪测试样品的骨架结构。将沸石固体粉末样品与 KBr 混合制成透明薄片,进行红外扫描,波数范围是 $4\ 000\sim200\ \text{cm}^{-1}$,扫描分辨率为 $4\ \text{cm}^{-1}$,扫描次数为 36 次。

样品的形貌通过 JEOL/JSM-6700F 型扫描电镜观测,工作电压为 5~20 kV。先将一薄层导电胶粘在样品台上,然后将测试样品的粉末撒到导电胶上,用于扫描电镜仪分析。

样品的孔结构采用 Quantachrome NOVA 1200e 型物理吸附仪进行测试。将大约 70 mg 的样品 300 ℃真空活化 3 h,然后在 $-196\ ^\circ\text{C}$ 下进行 N_2 吸附/脱附实验。样品的比表面积由 BET 方程计算,微孔孔容由 t -plot 法求得。

样品的 NMR 测试在 Bruker Avance III 500 MHz 超导高分辨核磁共振谱仪进行。 ^{29}Si NMR 谱测试条件:共振频率:99.36 MHz,谱宽(化学位移):200,采样时间:25.9 ms,延迟时间:5 s,脉冲宽度:1.5 μs ,采样次数:2 048,转速:8 000 Hz。

1.2 ZSM-5 沸石的合成

ZSM-5 沸石的合成:反应混合物按照 $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{H}_2\text{O}}:n_{\text{Na}_2\text{O}}:n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}=1:(0.0035\sim 0.013):54.7:(0.12\sim 0.17):(1.4\sim 4.2)$ 的物质的量之比,首先将气相 SiO_2 , NaAlO_2 , NaOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 依次加入去离子水中,并将其置于 30 $^\circ\text{C}$ 水浴中搅拌 2 h。然后把搅拌均匀的凝胶混合物转移至带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,在 130 $^\circ\text{C}$ 烘箱中晶化 7~20 d。晶化结束后,将所得产物快速冷却至室温,固液分离,用去离子水洗涤固体沉淀物至 $\text{pH}=7$,然后于 100 $^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥。干燥后的产物以 2 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 200 $^\circ\text{C}$ 恒温 2 h,再以 2 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 550 $^\circ\text{C}$ 焙烧 8 h,即得

到 ZSM-5 沸石。将合成凝胶中不同反应物配比合成的 ZSM-5 样品命名为 $\text{Z-}x\text{N}(n_{\text{Na}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2})\text{-}y\text{S}(n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3})\text{-}z\text{C}(n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}/n_{\text{SiO}_2})$, 其中 x 代表 $n_{\text{Na}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$, y 代表 $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, z 代表 $n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}/n_{\text{SiO}_2}$ 。

以 TPABr 为结构导向剂合成 ZSM-5 沸石,按照 $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{H}_2\text{O}}:n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}:n_{\text{TPABr}}:n_{\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}}:n_{\text{Na}_2\text{O}}=1:0.006\ 7:16.5:2.0:0.05:0.3:0.014$ 的物质的量之比于 180 $^\circ\text{C}$ 晶化 3 d,得到的 ZSM-5 沸石样品命名为 T-ZSM-5。

2 结果与讨论

本文考察了在 $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{H}_2\text{O}}:n_{\text{Na}_2\text{O}}:n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}=1:(0.0035\sim 0.013):54.7:(0.12\sim 0.17):(1.4\sim 4.2)$ 的原料的物质的量之比范围内原料组成对合成 ZSM-5 沸石的影响,如表 1 所示。结果表明,在合成凝胶体系中,加入乙醇,130 $^\circ\text{C}$ 下晶化 7 d,所合成的样品均为纯相的 ZSM-5 沸石,原料配比的变化仅使 ZSM-5 沸石相对结晶度发生改变。

表 1 ZSM-5 沸石的合成凝胶物质的量之比和产品的相对结晶度

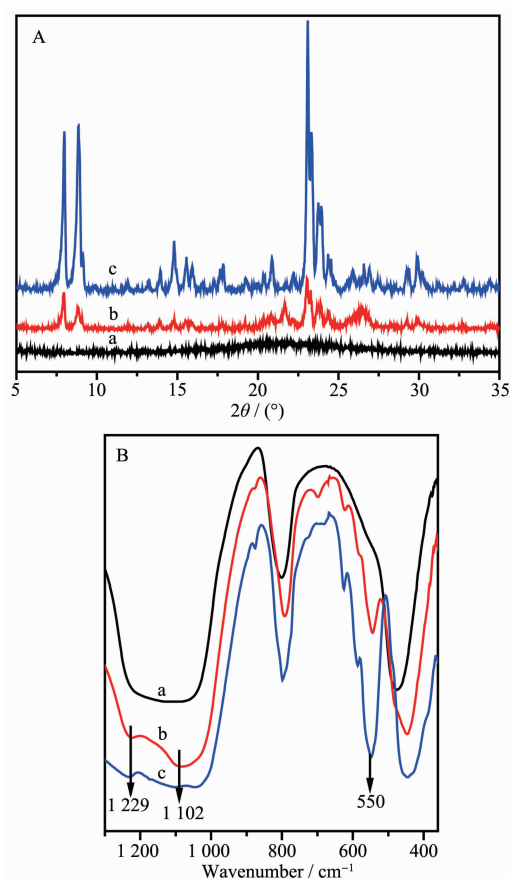
Table 1 Ratio of the amount of substance of gel and relative crystallinities (RC) of ZSM-5 samples

Sample	Ratio of the amount of substance of gel			Time / d	RC _{XRD} / %
	$n_{\text{Na}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$	$n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}/n_{\text{SiO}_2}$		
Z-0.14N-150S-0C	0.14	150	0	7	0
Z-0.14N-150S-0C(20 d)	0.14	150	0	20	22
Z-0.14N-150S-1.4C	0.14	150	1.4	7	16
Z-0.14N-150S-2.1C	0.14	150	2.1	7	63
Z-0.14N-150S-2.8C	0.14	150	2.8	7	108
Z-0.14N-150S-3.5C	0.14	150	3.5	7	76
Z-0.14N-150S-4.2C	0.14	150	4.2	7	53
Z-0.17N-150S-1.4C	0.17	150	1.4	7	13
Z-0.17N-150S-2.1C	0.17	150	2.1	7	90
Z-0.17N-150S-2.8C	0.17	150	2.8	7	65
Z-0.17N-150S-3.5C	0.17	150	3.5	7	43
Z-0.17N-150S-4.2C	0.17	150	4.2	7	30
Z-0.12N-150S-2.8C	0.12	150	2.8	7	35
Z-0.14N-76S-2.8C	0.14	76	2.8	7	39
Z-0.14N-100S-2.8C	0.14	100	2.8	7	85
Z-0.14N-286S-2.8C	0.14	286	2.8	7	27
Z-0.17N-76S-2.8C	0.17	76	2.8	7	33
Z-0.17N-100S-2.8C	0.17	100	2.8	7	50
Z-0.17N-286S-2.8C	0.17	286	2.8	7	48

2.1 $n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}/n_{\text{SiO}_2}$ 对 ZSM-5 沸石结晶度的影响

在合成凝胶中不添加乙醇,130 $^\circ\text{C}$ 晶化 7 d 后制得的 Z-0.14N-150S-0C 样品 XRD 结果为无定形

(图 1A)。延长晶化时间至 20 d 后合成的 Z-0.14N-150S-0C(20 d)样品才出现微弱的 ZSM-5 沸石的特征衍射峰,相对结晶度仅为 22%。相同条件下,添加



a: Z-0.14N-150S-0C; b: Z-0.14N-150S-0C(20 d);
c: Z-0.14N-150S-2.8C

图 1 ZSM-5 沸石的 XRD 图和傅里叶红外光谱图

Fig.1 X-ray diffraction patterns and FT-IR spectra of ZSM-5 zeolites

乙醇晶化 7 d 制得的 ZSM-5 沸石(Z-0.14N-150S-2.8C)的相对结晶度达到 108%。

通过以上 3 种方法制得的 ZSM-5 沸石的相对结晶度也在 FT-IR 谱图中得以显现。图 1B 为合成的 ZSM-5 沸石的傅里叶红外光谱图,550 cm^{-1} 处的红外谱带归属于 pentasil 的双五元环^[10,30],Z-0.14N-150S-0C 样品在 550 cm^{-1} 处几乎无双五元环振动峰。晶化时间延长至 20 d 后,Z-0.14N-150S-0C(20 d) 样品在 550 cm^{-1} 处有明显双五元环振动峰出现。在 1 229 cm^{-1} 的外部四面体和 1 102 cm^{-1} 的内部四面体的 T-O-T 非对称伸缩振动峰也较为明显^[31]。乙醇加入后,Z-0.14N-150S-2.8C 样品在 550 cm^{-1} 处双五元环振动峰的强度明显高于 Z-0.14N-150S-0C(20 d) 样品,充分表明乙醇的加入大大加速了 ZSM-5 沸石的晶化速度。向凝胶中加入乙醇能够缩短晶化诱导期、加速沸石的成核和晶体生长^[32]。

图 2 表明了不同乙醇加入量合成的 ZSM-5 沸石的相对结晶度。 $n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}/n_{\text{SiO}_2}$ 低时,Z-0.14N-150S-1.4C 和 Z-0.17N-150S-1.4C 样品的相对结晶度很低(16%和 13%)。合成凝胶中乙醇量少时,所有硅氧四面体不足以和铝氧四面体结合起来,晶化时间大大延长。随着乙醇含量的增加,ZSM-5 沸石晶化诱导期缩短,晶化速率加快^[27]。对于 Z-0.17N-150S-2.1C 样品,相对结晶度最大值为 90%,说明乙醇与 Na^+ 对 ZSM-5 沸石的晶化是相互促进的作用。当 Na^+ 含量较低时,合成结晶度较高的 ZSM-5 沸石所需乙醇量较多;而 Na^+ 含量较高时,较少的乙醇量即可得到结晶度较高的 ZSM-5 沸石,说明在合成凝胶体系中 Na^+ 与乙醇均能促进 ZSM-5 沸石晶化。

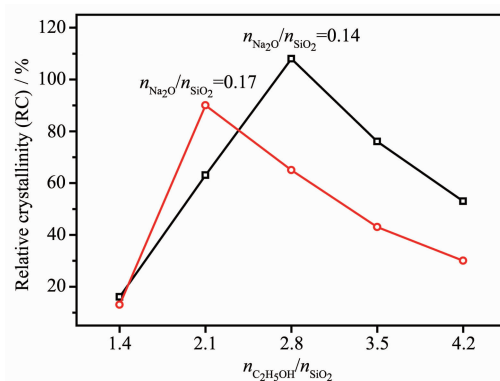


图 2 不同乙醇量合成的 ZSM-5 沸石的相对结晶度

Fig.2 Relative crystallinities (RC) of ZSM-5 samples synthesized using different amount of ethanol

Na^+ 具有结构导向和电荷平衡作用。合成凝胶中 $n_{\text{Na}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$ 较低时, Na^+ 含量较少, Na^+ 未参与合成凝胶中的部分硅铝酸盐的结构导向和电荷平衡作用。合成的样品会产生致密相石英($\alpha\text{-SiO}_2$)的杂晶,因而反应体系需要较高的碱量^[22]。而本文的合成凝胶中 $n_{\text{Na}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$ 较低时,制得的样品没有杂相生成,说明了乙醇参与的重要性,乙醇能抑制 $\alpha\text{-SiO}_2$ 杂晶的产生^[32]。在本实验条件中,晶化温度(130 $^{\circ}\text{C}$)较低,晶化时间相对较长(7 d),硅酸盐较好地溶解在凝胶体系中。多聚酸根相对较少,硅铝酸盐也得到了充分接触,不易产生 $\alpha\text{-SiO}_2$ 。

2.2 $n_{\text{Na}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$ 对 ZSM-5 沸石结晶度的影响

碱度影响 ZSM-5 沸石的合成。碱度影响了硅铝酸盐在合成凝胶中的聚集速率和成核速率,且沸石合成体系中 Na^+ 对硅铝酸盐有结构导向作用^[22]。本文考察了 $n_{\text{Na}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$ ($n_{\text{Na}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}=0.12, 0.14, 0.17$) 对合

成 ZSM-5 沸石的影响。 $n_{\text{Na}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$ 较低时,形成的晶核数量较少,无定形物质较多,Z-0.12N-150S-2.8C 样品的相对结晶度仅为 35%。 $n_{\text{Na}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$ 提高为 0.14 时,Z-0.14N-150S-2.8C 样品的相对结晶度(108%)明显提高。继续提高 $n_{\text{Na}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$ 至 0.17,Z-0.17N-150S-2.8C 样品的相对结晶度(65%)降低,说明碱度过高,晶体生长与溶解形成竞争关系,硅铝酸盐的溶解速率增加,对晶体生长产生不利影响,晶体发生二次溶解^[33]。

2.3 $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 对 ZSM-5 沸石结晶度的影响

ZSM-5 沸石合成凝胶中硅铝比是最重要的影响因素之一^[20]。表 1 和图 3 给出了合成凝胶中不同 $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 对合成沸石产品的影响,Z-0.14N-76S-2.8C 和 Z-0.17N-76S-2.8C 样品的相对结晶度较低(39%和 33%)。合成凝胶中 Al_2O_3 含量增加,所需晶化温度升高,过渡态和结晶态所需的活化能也越高,诱导期延长,铝的引入降低了晶化速率^[34]。

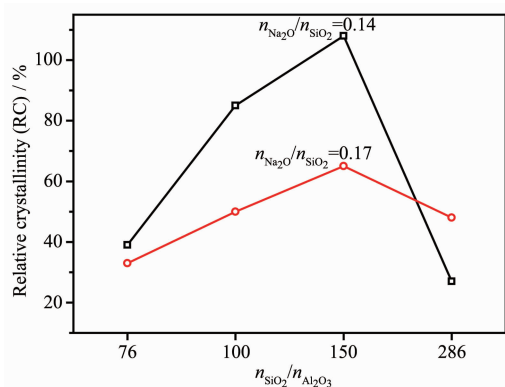
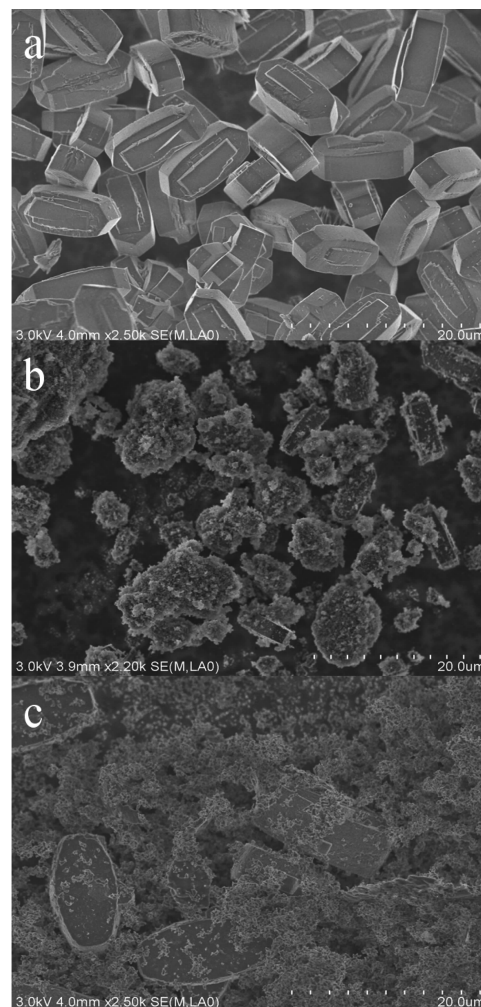


图 3 不同 $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 合成的 ZSM-5 沸石相对结晶度

Fig.3 Relative crystallinities (RC) of ZSM-5 samples synthesized with different $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$

Z-0.14N-76S-2.8C、Z-0.14N-100S-2.8C、Z-0.14N-150S-2.8C、Z-0.14N-286S-2.8C 样品的相对结晶度分别为 39%、85%、108%、27%;Z-0.17N-76S-2.8C、Z-0.17N-100S-2.8C、Z-0.17N-150S-2.8C、Z-0.17N-286S-2.8C 样品的相对的结晶度分别为 33%、50%、65%、48%。由此可知,合成凝胶中碱度太高,对硅铝酸盐成核与晶体生长带来不利影响,合成的 ZSM-5 沸石相对结晶度明显降低。随着凝胶中 $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 的提高,ZSM-5 沸石的成核速度和晶体生长速度加快。本文在合成凝胶原料配比 $n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}/n_{\text{SiO}_2} = 1.4 \sim 4.2$, $n_{\text{Na}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2} = 0.12 \sim 0.17$, $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 76 \sim 286$ 范围内,成功制备了纯相 ZSM-5 沸石。

图 4a 为 Z-0.14N-150S-2.8C 样品(RC=108%)的 SEM 图像。从 SEM 图(图 4a)可以看出,ZSM-5 沸石形貌均一,表面光滑,观察不到无定形物质,均呈 $10 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ 的板状。碱度较低或 $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 较低合成的 ZSM-5 沸石相对结晶度较低。由图 4b 和 4c 也可看出,结晶度较低的 2 个 ZSM-5 沸石样品外表面存在大量的无定形物质,说明硅铝物种未完全晶化,结晶度较低。



a: Z-0.14N-150S-2.8C; b: Z-0.12N-150S-2.8C;
c: Z-0.14N-76S-2.8C

图 4 ZSM-5 沸石的扫描电镜

Fig.4 SEM images of zeolite ZSM-5

图 5 为 Z-0.14N-100S-2.8C 和 Z-0.14N-150S-2.8C 样品的低温氮气吸附/脱附等温线。由图可知,合成的 ZSM-5 沸石均具有类似的吸附/脱附等温线形状,为典型的 I 型等温线,具有单一的微孔结构特征。即在较低的压力($p/p_0 < 0.02$)范围内有明显高的气体吸附量;而在 $p/p_0 > 0.02$ 以上,氮气吸附

随相对压力的增加仅有较小的增加,并随之基本保持不变,即吸附量不再有明显变化。凝胶中 $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 为 100 和 150 时,合成的 ZSM-5 沸石的比表面积为 380 和 409 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,微孔孔容为 0.13 和 0.14 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$,表明其具有丰富的微孔孔隙。

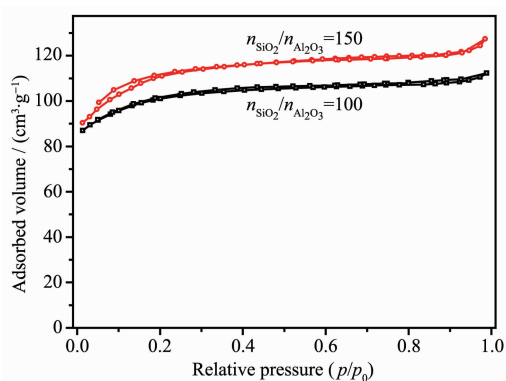


图 5 不同 $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 合成的 ZSM-5 沸石的氮气吸附/脱附等温线

Fig.5 N_2 adsorption/desorption isotherms of ZSM-5 samples synthesized at different $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$

ZSM-5 沸石的骨架硅铝配位通过 ^{29}Si MAS NMR 谱来进行测定。图 6 为 Z-0.14N-150S-2.8C 样品的 ^{29}Si MAS NMR 拟合图谱。化学位移-116 的肩峰和-113 的强响应峰归属为 $\text{Si}(\text{OSi})_4$, -106 处的小峰归属为 $(\text{AlO})\text{Si}(\text{OSi})_3$ 。计算可知,合成的 ZSM-5 沸石的骨架 $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}=96.4$,说明在实验中成功制备了高硅纯相的 ZSM-5 沸石。

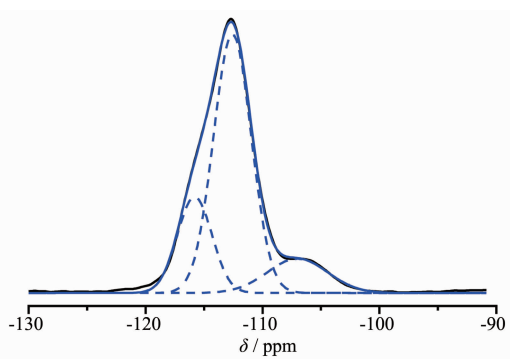


图 6 ZSM-5 沸石的 ^{29}Si MAS NMR 的拟合图谱

Fig.6 Fitting spectroscopy of ^{29}Si MAS NMR of ZSM-5 Zeolite

3 结 论

在不使用有机胺模板剂的条件下,采用较低晶化温度(130 $^{\circ}\text{C}$),一步直接合成出高 $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ($n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}=96.4$) 的 ZSM-5 沸石。考察了合成体系中 $n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$

$/n_{\text{SiO}_2}$, $n_{\text{Na}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$, $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 对合成高硅 ZSM-5 沸石的影响。结果表明,乙醇的加入可大大加速 ZSM-5 沸石的晶化速度,且抑制 $\alpha\text{-SiO}_2$ 杂晶的产生。与此同时,合成凝胶体系中 Na^+ 也能促进 ZSM-5 沸石晶化。适宜的 $n_{\text{Na}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$ 有利于 ZSM-5 沸石结晶度的提高。另外在合成凝胶中 $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}=76\sim 286$ 范围内,成功制备了纯相 ZSM-5 沸石。 $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 对 ZSM-5 的合成有着很大影响。随着 $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 的增加,合成的 ZSM-5 沸石相对结晶度也随之提高;当比值达到 150 时,结晶度达到最高,并随之下降。在 $n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}/n_{\text{SiO}_2}=2.8$, $n_{\text{Na}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}=0.14$ 和 $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}=150$ 的原料的物质的量之比条件下所合成的 ZSM-5 具有最高的结晶度和相应的微孔孔容,且形貌均一。

参考文献:

- [1] Richards R E, Rees L V C. *Langmuir*, **1987**,**3**(3):335-340
- [2] Nguyen C M, Reyniers M F, Marin G B. *J. Catal.*, **2015**,**322**: 91-103
- [3] Bjrgen M, Svelle S, Joensen F, et al. *J. Catal.*, **2007**,**249**(2): 195-207
- [4] Svelle S, Joensen F, Nerlov J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**,**128**(46):14770-14771
- [5] Degnan T F, Chitnis G K, Schipper P H. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2000**,**35-6**(2):245-252
- [6] Bjrgen M, Joensen F, Holm M S, et al. *Appl. Catal. A Gen.*, **2008**,**345**(1):43-50
- [7] GAO He-Xin(高禾鑫), LI Peng(李鹏), DU Yan-Ze(杜艳泽), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**(7): 1249-1256
- [8] Argauer R J, Landolt G R. *US Patent*, 3702886. 1972-11-14.
- [9] Sang S, Chang F, Liu Z, et al. *Catal. Today*, **2004**,**93**:729-734
- [10] Kirschhock C E A, Ravishankar R, Verspeurt F, et al. *J. Phys. Chem. B*, **1999**,**103**(24):4965-4971
- [11] Xu W, Dong J, Li J, et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**(10):755-756
- [12] Boxhoorn G, Van Santen R A, Van Erp W A, et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**(4):264-265
- [13] Burkett S L, Davis M E. *Chem. Mater.*, **1995**,**7**(5):920-928
- [14] Grose R W, Flanigen E M. *US Patent*, 4257885. 1981-03-24
- [15] LI He-Zuan(李赫啍), XIANG Shou-He(项寿鹤), WU De-Ming(吴德明), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **1981**,**2**(4):124-126
- [16] Pan H, Pan Q, Zhao Y, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2010**, **49**(16):7294-7302

- [17]Yu Q, Meng X, Liu J, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2013**,**181**:192-200
- [18]Razavian M, Fatemi S, Komasi M. *Mater. Res. Bull.*, **2015**, **65**:253-259
- [19]Kim S D, Noh S H, Park J W, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2006**,**92**(1/2/3):181-188
- [20]Kim S D, Noh S H, Seong K H, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2004**,**72**(1/2/3):185-192
- [21]Zhang D, Wang R, Yang X. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2009**,**126**(1/2):8-13
- [22]Kalipcilar H, Culfaz A. *Cryst. Res. Technol.*, **2001**,**36**(11): 1197-1207
- [23]Yin Z, Chen Y, Wang Z, et al. *Adv. Mater. Res.*, **2015**,**1096**: 176-180
- [24]Hartanto D, Saputro O, Utomo W P, et al. *Asian J. Chem.*, **2016**,**28**(1):211
- [25]Shiralkar V P, Clearfield A. *Zeolites*, **1989**,**9**(5):363-370
- [26]Uguina M A, De Lucas A, Ruiz F, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1995**,**34**(2):451-456
- [27]Narayanan S, Sultana A, Le Q T, et al. *Appl. Catal. A Gen.*, **1998**,**168**(2):373-384
- [28]WANG Dian-Zhong(王殿中), SHU Xing-Tian(舒兴田), HE Ming-Yuan(何鸣元). *Pet. Process. Petrochem.*(石油炼制与化工), **2002**,**33**(6):16-18
- [29]LI Hong-Yuan(李宏愿), LIANG Juan(梁娟), YING Mu-Liang(应慕良), et al. *Chin. J. Catal.*(催化学报), **1983**,**4**(3): 244-247
- [30]Coudurier G, Naccache C, Vedrine J C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**(24):1413-1415
- [31]Ravishankar R, Kirschhock C, Schoeman B J, et al. *J. Phys. Chem. B*, **1998**,**102**(15):2633-2639
- [32]GAO Min(高敏), LIU Chun-Yan(刘春燕), WANG Ren(王刃), et al. *Chemistry*(化学通报), **2009**,**72**(12):1097-1103
- [33]Nada M H, Larsen S C. *Microporous and Mesoporous Mater.*, **2017**,**239**:444-452
- [34]Huang X, Wang Z. *Chin. J. Catal.*, **2011**,**32**(11):1702-1711