

文章编号: 1000-324X(2005)03-0635-06

无模板剂二次生长法制备可调大孔的沸石泡沫

王德举^{1,2}, 朱桂波¹, 张亚红¹, 刘仲能², 谢在库², 唐颐¹

(1. 复旦大学化学系上海市分子催化和功能材料重点实验室, 上海 200433; 2. 中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院, 上海 201208)

摘要: 利用聚氨酯泡沫为模板, 经纳米 silicalite-1 沸石晶种化后, 在不含有有机模板剂的凝胶体系中进行二次生长, 制备了具有丰富可调大孔的 ZSM-5 沸石材料, 该材料保持了聚氨酯泡沫模板的大孔结构. 这种沸石构建的大孔材料可以在一定程度上消除扩散限制, 有望使沸石在吸附、分离以及催化领域能够得到更有效的利用.

关键词: 模板; 二次生长; 沸石; 组装

中图分类号: TQ 174 **文献标识码:** A

1 引言

沸石分子筛是最重要的一类结晶微孔材料, 它具有均匀有序的微孔、大的比表面、高的水热稳定性、良好的离子交换性能及丰富可调的表面物化性质^[1], 广泛用于催化、吸附、离子交换和功能材料等领域. 随着精细化工的发展, 大晶粒沸石材料由于其孔道狭窄, 扩散阻力较大, 在涉及大分子或液相反应中, 不能达到预期的催化效果. 而小晶粒的沸石分子筛由于具有较大的外比表面积和较高的晶内扩散速率, 反应物分子易于到达催化活性位, 且生成的产物能够很快从孔道扩散出去, 在提高催化剂的利用率、增强大分子的转化能力、减小产物的深度反应、及降低催化剂结焦失活速度等方面都具有更优越的性能^[2~9]. 因此小晶粒特别是具有纳米级(粒径一般在100nm以下)尺寸的沸石合成及其性质研究成为近几年沸石分子筛研究领域的热点之一. 但是, 由于纳米沸石分离、回收困难及易于团聚的缺点使其作为催化剂直接使用受到限制. 目前解决纳米沸石易团聚又能有效利用其优良特性的方法之一是将其组装到一定基质上或自组装为多级有序孔道结构. 这种独特的大孔-微孔复合结构能够在实际催化反应中发挥协同作用, 例如以微孔作为反应场所, 大孔作为反应物分子的疏运通道, 从而在一定程度上消除了扩散限制, 使沸石能够得到更有效的利用. 模板技术是目前合成多级有序孔道材料的最有效也是用得最多的技术, 模板自身的形状和内部孔道结构都直接决定了产品的结构性质. 各种各样的模板如聚苯乙烯小球^[10]、SiO₂小球^[11]、碳纤维^[12]、醋酸纤维素滤膜^[13]、塑料泡沫^[14]、以及树木组织^[15]等被广泛地用作多级孔沸石材料的制备. 弹性的聚氨酯泡沫(PUF, 海绵)具有可以水热降解, 孔率可调,

收稿日期: 2004-04-16, 收到修改稿日期: 2004-05-28

基金项目: 国家自然科学基金(20405010, 20273016); 上海市科学技术委员会纳米专项基金(0249nm028)

作者简介: 王德举(1975-), 男, 硕士, 工程师. E-mail: djwang@sript.com.cn

通讯联系人: 唐颐. E-mail: yitang@fudan.edu.cn

可被压缩等性质,是一种理想的制备多级孔材料模板.本文通过预先纳米 silicalite-1 沸石晶种化^[10],结合晶种诱导无模板剂二次生长的方法^[16],选择适当的 PUF 为模板,方便快速地制备了大孔孔径可调的 ZSM-5 沸石泡沫材料,该方法具有成本低、速度快的优点.

2 实验部分

2.1 仪器及原料

扫描电镜 (SEM) 在 Philips XL30 电镜上完成; X 射线多晶粉末衍射 (XRD) 在 Rigaku D/max-IIA 型 X 射线衍射仪上测得,以铜靶 $K\alpha$ 线,在管压 40kV,管电流 20mA 下扫描;样品的红外光谱在 Perkin-Elmer 983G 光栅式红外光谱仪上测得;低温氮气吸附在 Micromeritics ASAP-2000 物理吸附仪上进行.

四丙基氢氧化铵 (TPAOH, A.R., 1 M, Aldrich), 四乙氧基硅 (TEOS, A.R., 98%, 上海试剂厂), 硅溶胶 (Ludox SM-30, 30 wt%, DuPont product, Aldrich), 氢氧化钠 (NaOH, A.R., 上海菲达工贸有限公司和桥分公司), 硫酸铝 ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, 上海试剂厂), 聚二甲基二烯丙基氯化铵 (PDDA, $M_w < 200,000$, Aldrich), 聚对磺酸基苯乙烯 (PSS, $M_w = 70,000$, Aldrich)

2.2 沸石晶种修饰聚氨酯泡沫

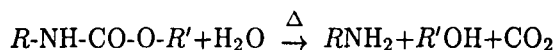
纳米 silicalite-1 沸石参照文献 [17] 方法制备.以四丙基氢氧化铵 (TPAOH) 溶液与 TEOS 为原料,按照 $(TPA)_2O:5.5SiO_2:22EtOH:90H_2O$ 的摩尔比混合,室温下搅拌老化过夜,然后放于 $100^\circ C$ 油浴中回流三天.产物反复离心水洗,分散成质量分数为 1.0% 的胶体溶液,用氨水调整 pH 到 10 左右.制备的 silicalite-1 沸石晶种用 XRD 和 SEM 表征, XRD 谱图显示其具有 MFI 沸石的衍射峰, SEM 表明其颗粒大小约为 80nm 左右. PUF 分别在 0.2% 聚二甲基二烯丙基氯化铵 (PDDA) 和浓度为 0.1% 聚对磺酸基苯乙烯 (PSS) 的溶液中按 PDDA/PSS/PDDA 的顺序交替吸附,使其表面带有均匀分布的正电荷.然后在 silicalite-1 沸石胶体溶液中吸附一层沸石,洗涤、干燥.

2.3 沸石泡沫的制备

采用无模板剂前驱体生长 ZSM-5 的方法^[16].按照摩尔配比为 $28Na_2O:1.5Al_2O_3:100SiO_2:4000H_2O$ 将 NaOH, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 、硅溶胶和水混合搅拌均匀,然后取适量与沸石晶种修饰的 PUF 混合,在 $180^\circ C$ 自升压力下反应 10h.所有产物均经洗涤、干燥,并在空气气氛中 $550^\circ C$ 焙烧 2h.

3 结果和讨论

选用的聚氨酯泡沫模板具有三维联接的网络结构(图 1(a)).吸附 silicalite-1 晶种的聚氨酯泡沫与前驱体透明溶液混合通过水热处理 10h 后,产物保持了聚氨酯泡沫的宏观形貌,而原来的聚氨酯泡沫模板则在水热处理过程中逐渐降解消失.聚氨酯由于有酯基或者氨基甲酸酯基和脲基的存在而使其耐水热性不佳,在一定温度、湿度和水等介质条件下容易发生水解反应而降解:



聚氨酯这种性质使其在沸石泡沫形成的过程中很容易通过水解反应降解除掉,免除后

处理除去模板过程. 从沸石产品的 SEM 照片中可以看出样品存在着类似于聚氨酯泡沫的不规则的大孔(图 1b), 孔径约在 $200\sim 500\mu\text{m}$ 范围之内, 大孔间在三维方向上互相连接. 原来

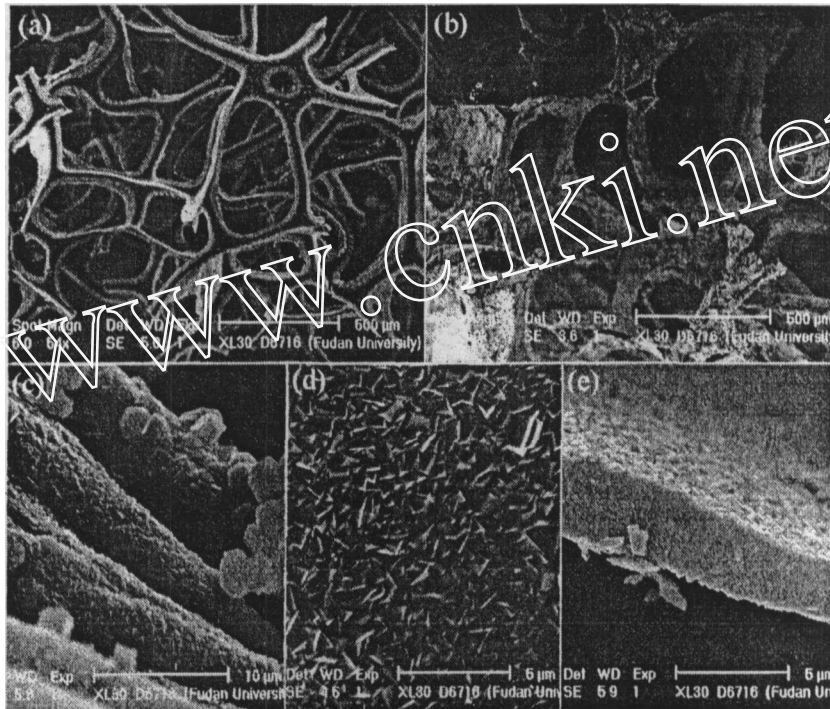


图 1 聚氨酯泡沫模板 (a), 未压缩聚氨酯泡沫为模板制备的 ZSM-5 沸石大孔泡沫 (b) 及大孔孔壁沸石膜 (c),(d),(e) 的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of (a) the PUF template, (b) the resulting macroporous zeolite ZSM-5 foams by the non-compressed PUF template, (c, d and e) the ZSM-5 membranes surrounding the macropores

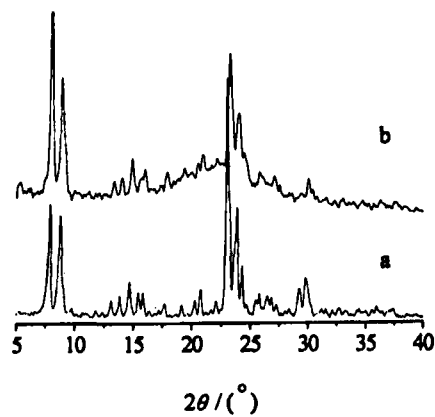


图 2 ZSM-5 沸石泡沫的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of the zeolite ZSM-5 foams (a) Before hydrothermal treatment; (b) After hydrothermal treatment

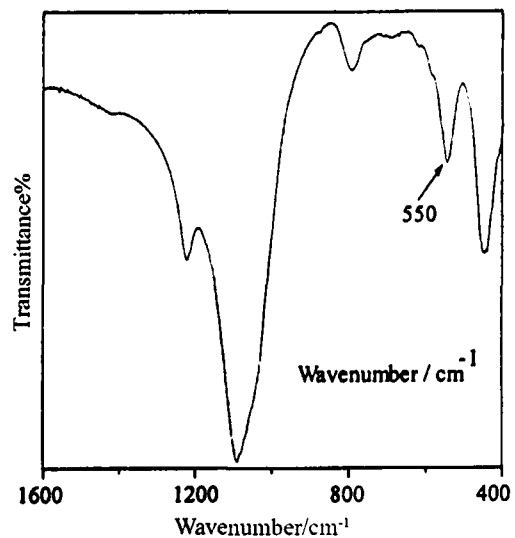


图 3 ZSM-5 沸石泡沫的 IR 图谱
Fig. 3 IR spectrum of the zeolite ZSM-5 foams

纳米级的 silicalite-1 沸石经过水热反应交错生长为沸石膜(图 1(c)、(d)),该沸石膜由亚微米级的沸石微粒构成,颗粒大小约为 800nm 左右(图 1(d)).沸石膜断面的电镜照片(图 1(e)) 清楚显示其厚度在 2~4 μm 之间.产物的 XRD 图谱显示了较强的 MFI 沸石的衍射峰(图 2a),其基线平直,表明生成的 ZSM-5 具有很好的结晶度.所得产物在 550 $^{\circ}\text{C}$ 下水蒸气处理 4h 后,仍能保持较高的结晶度(图 2b),表明其具有较好的水热稳定性,并且处理后的产品的 XRD 图谱显示在 $2\theta=7\sim 9^{\circ}$ 之间的衍射峰有所增长,而 $2\theta=22\sim 25^{\circ}$ 之间的衍射峰却有所降低.样品也用红外光谱进行了表征,在样品的 IR 图谱(图 3)中,在 900~1200 cm^{-1} 范围内的振动归属于沸石骨架特征的 T-O(T=Si 或者 Al) 不对称振动, 550 cm^{-1} 处的吸收峰为 MFI 结构特征吸收峰,而且位于 550 和 450 cm^{-1} 处的两个峰强度的比值也表明其很高的结晶度.

样品的织构性质可以通过低温氮气吸附和扫描电镜来进行表征.样品的氮气吸附脱附等温线在低压区有一个类似于 I 型的强烈吸附,在 $P/P_0 > 0.45$ 的高压区有一个明显的滞后环.在低压区的强烈吸附来源于产品中的沸石微孔,而高压区的滞后环则表明产品中存在部分介孔.利用吸附

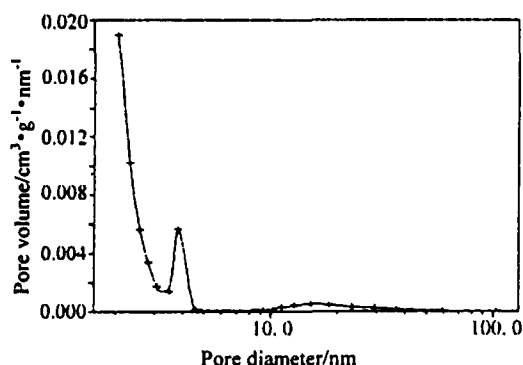


图 4 BJH 方法计算的样品的孔分布曲线

Fig. 4 Pore size distribution of the sample calculated by the BJH method

分支通过 BJH 方法计算的孔分布曲线(图 4)表明产品在大约 4nm 处和 >7nm 处存在着介孔和大孔,它们可归属于沸石交错生长时形成的空隙.而 SEM 照片上显示的微米级的大孔

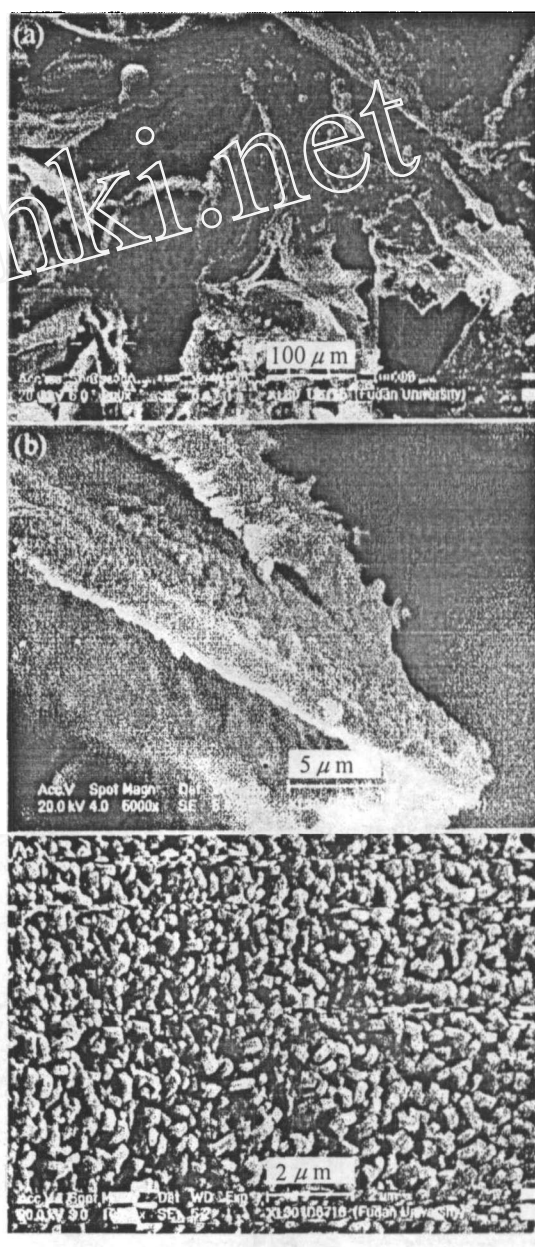


图 5 压缩聚氨酯泡沫为模板制备的 ZSM-5 沸石大孔泡沫 (a) 及沸石膜侧面 (b) 和顶面 (c) 的电镜照片

Fig. 5 SEM photos of (a) the macroporous zeolite ZSM-5 foams by the compressed PUF template and (b,c) the side and top of the ZSM-5 membranes

是类似于聚氨酯泡沫的不规则的大孔。

ZSM-5 沸石泡沫的大孔孔径及形状可以通过压缩聚氨酯泡沫模板来实现。压缩聚氨酯泡沫作为模板制备的沸石泡沫其大孔孔径明显减小(图 5(a)), 大孔之间排列更加紧密, 但是孔的形状不很规则, 被压缩成长条状。扫描电镜照片显示由于聚氨酯泡沫模板在沸石生长过程中降解, 因此所生成的构成大孔的沸石膜在聚氨酯泡沫模板的两边生长, 即形成了双层的 ZSM-5 沸石膜结构(图 5(b)), 膜的厚度 $< 1\mu\text{m}$, 且其表面的沸石晶粒也比未压缩模板所得材料(图 1(d)) 要小, 约在 200nm 左右(图 5(c)), 该现象可能是由于压缩后的聚氨酯泡沫中 silicalite-1 晶种含量相对增高, 并且相对较多的聚氨酯分解后也可能使沸石生长的微环境或者碱性发生了变化。这样的沸石泡沫比上述未经压缩的聚氨酯泡沫作为模板制备的沸石泡沫具有更好的机械强度。另外, 沸石泡沫大孔孔径的调变还可以通过选择具有合适孔径的 PUF 作为模板来实现。

结果表明, 该方法制备的 ZSM-5 沸石泡沫材料具有在三维方向上互相连通的大孔, 并且孔墙由具有很高结晶度的 ZSM-5 沸石交错生长构成。该材料的大孔孔径还可以通过选择具有适当大孔的聚氨酯泡沫模板或者压缩聚氨酯泡沫模板进行调变。较小的大孔能够更加紧密的排列并使材料的强度得到提高, 有利于实际应用中的操作。

合成过程中发现晶种是制备沸石泡沫的前提, 如果没有晶种的修饰, 在上述任何合成条件下都不会得到 ZSM-5 沸石泡沫, 表明纳米 silicalite-1 沸石晶种在水热处理过程中起到了诱导沸石表面生长晶化的作用。吸附聚电解质分子是调节 PUF 基底表面电性的一种有效手段, 是沸石晶种化的基础^[18]。按 PDDA/PSS/PDDA 的顺序交替吸附正负聚电解质后, 可以保证 PUF 表面修饰有均匀的正电荷, 在其与处于弱碱性溶液中带有负电性的纳米沸石胶体溶液接触时, 表面可以修饰一层均匀的沸石晶种。另外, 所得沸石泡沫中沸石晶粒大小不但受修饰晶种量的影响, 而且和生长温度相关: 温度越高, 沸石晶体生长速度越快, 得到的晶粒越大; 相反, 较低的生长温度可以获得较小尺寸的沸石组成的沸石泡沫。

4 结论

利用聚氨酯泡沫作为模板, 通过表面修饰沸石晶种然后在不含有有机模板剂的凝胶体系中二次生长, 可以快速的合成 ZSM-5 沸石泡沫。聚氨酯泡沫在沸石生长过程中完全降解。制备的沸石泡沫材料由于沸石晶粒之间的交错生长具有较高的机械强度, 可以满足一些实际操作中的应用。

参考文献

- [1] Davis M E. *Ind Eng Chem Res*, 1991, **30** (8): 1675-1683.
- [2] Van der Pol A J H P, Verduyn A J, Van der Hooff J H C, et al. *Appl Catal A*, 1992, **92** (2): 113-130.
- [3] Shiralkar V P, Joshi P N, Eapen M J, et al. *Zeolites*, 1991, **11** (5): 511-516.
- [4] Camborm M A, Corma A, Martinez A, et al. *App Catal A*, 1989, **55** (1): 65-74.
- [5] Aguiar E F S, Valle M L M, Silva M P, et al. *Zeolites*, 1995, **15** (7): 620-623.
- [6] Pu S B, Inui T. *Zeolites*, 1996, **17** (4): 334-339.
- [7] Arribas M A, Martinez A. *Catal Today*, 2001, **65** (2): 117-122.
- [8] Yamamura M, Chaki K, Wakatsuki T, et al. *Zeolites*, 1994, **14** (8): 643-649.
- [9] Landau M V, Vradman L, Valtchev V, et al. *Ind Eng Chem Res*, 2003, **42** (12): 2773-2782.

- [10] Wang X D, Yang W L, Tang Y, *et al. Chem Commun*, 2000, **21**: 2161–2162.
[11] Dong A G, Wang Y J, Tang Y, *et al. Adv Mater*, 2002, **14** (20): 1506–1510.
[12] Wang Y J, Tang Y, Wang X D, *et al. Chem. Lett.*, 2000, **29** (11): 1344–1345.
[13] Wang Y J, Tang Y, Dong A G, *et al. Adv Mater*, 2002, **14** (13–14): 994–997.
[14] Lee Y, Lee J S, Park Y S, *et al. Adv Mater*, 2001, **13** (16): 1259–1263.
[15] Dong A G, Wang Y J, Tang Y, *et al. Adv Mater*, 2002, **14** (12): 926–929.
[16] Mintova S, Hedlund J, Valtchev V, *et al. J Mater Chem*, 1998, **8** (10): 2217–2221.
[17] Persson A E, Schoman B J, Sterte J, *et al. Zeolites*, 1994, **14** (7): 557–567.
[18] 王德举, 唐 颀, 董安钢, 等. 化学学报, 2003, **61** (9): 1423–1429.

Template-free Secondary Growth Preparation of Zeolite Foams with Controllable Macropores

WANG De-Ju^{1,2}, ZHU Gui-Bo¹, ZHANG Ya-Hong¹, LIU Zhong-Neng², XIE Zai-Ku², TANG Yi²

(1. Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China; 2. Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, SINOPEC, Shanghai 201208, China)

Abstract: By using the nanosized silicalite-1 zeolite preseeded polyurethane foams (PUFs) as templates combined with the zeolite seed-induced secondary growth in a synthesis gel free from organic templates, the large monolithic ZSM-5 zeolite foams which well inherit the morphology of PUF were simply prepared. The novel macroporous materials constructed by the zeolite units can eliminate the diffusion in some degree and have more effective promised applications in adsorption, ion exchange and catalysis.

Key words template; secondary growth; zeolite; assembly