

## 催化剂制备与工艺

# 晶种导向剂法制备纳米 ZSM - 5沸石

王德举\*, 李学礼, 刘仲能, 谢在库

(中国石化上海石油化工研究院, 上海 201208)

**摘要:**在水热合成体系中添加自制晶种导向剂成功制备了纳米 ZSM - 5沸石,考察了晶种导向剂、晶化温度和合成体系硅铝物质的量比对合成纳米 ZSM - 5沸石的影响。制备的晶种导向剂是全硅的 Silicalite - 1沸石纳米颗粒、沸石初级或次级结构单元的  $SiO_2$  以及模板剂 TPAOH 的混合胶体溶液,结果表明,在 ZSM - 5沸石制备体系中添加晶种导向剂可有效降低有机模板剂的使用量,缩短晶化时间,并能得到纳米尺寸的 ZSM - 5沸石,降低晶化温度和合成体系硅铝比有利于减小纳米 ZSM - 5沸石晶体尺寸。

**关键词:**催化化学;晶种导向剂;纳米 ZSM - 5沸石;模板剂

**中图分类号:** TQ424. 25; TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-1143(2008)04-0019-05

## Preparation of nanosized ZSM -5 zeolite using seeding director

WANG Deju\*, LI Xueli, LIU Zhongneng, XIE Zaiku

(Sinopec Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, Shanghai 201208, China)

**Abstract:** Nanosized ZSM-5 zeolite was prepared by hydrothermal method with addition of as-prepared seeding director. Effects of seeding director, crystallization temperature and silica/alumina molar ratio were investigated. The as-prepared seeding director was a mixed colloid solution of nanosized all-silica Silicalite-1 zeolites, primary and secondary silica building units for zeolite and TPAOH templates. It was shown that adoption of seeding director in hydrothermal preparation of ZSM-5 zeolite lowered the template dosage, shorten the crystallization time and resulted in nanosized ZSM-5 zeolite. Lowering crystallization temperature and alumina/silica molar ratio favored smaller nanosized ZSM-5 zeolite.

**Key words:** catalytic chemistry; seeding director; nanosized ZSM-5 zeolite; template

**CLC number:** TQ424. 25; TB383 **Document code:** A **Article ID:** 1008-1143(2008)04-0019-05

沸石是结晶的微孔硅铝酸盐,具有大的比表面积、高的水热稳定性、良好的离子交换性能以及丰富可调的表面物化性能<sup>[1]</sup>,在催化、吸附、离子交换和功能材料等方面具有广泛的用途,特别在工业催化领域。但在涉及到大分子的催化反应中,尺寸较大的反应分子由于扩散限制难以到达沸石微孔内活性位,从而不能达到预期的催化效果。而小晶粒的沸石一方面具有较大的外比表面积可提供较多的外表面活性位,另一方面具有较短的晶内孔道,因而具有较高的晶内扩散速率,可以使反应物分子易于到达

催化活性位,并且生成的产物能够很快从孔道扩散出去。因此,小晶粒沸石特别是纳米沸石在提高催化剂的利用率、增强大分子的转化能力、减少产物的深度反应以及降低催化剂结焦失活速率等方面都具有优越的性能<sup>[2-9]</sup>。近年来,具有纳米尺寸的沸石合成及其性能的研究成为关注的热点<sup>[10]</sup>。

ZSM - 5沸石以其独特的孔道结构和酸性成为一种重要的催化材料,在有机催化反应中得到广泛应用。小晶粒的 ZSM - 5沸石在催化反应中表现出良好的催化性能<sup>[3,6,8,11]</sup>,因此,对小晶粒特别是纳

收稿日期: 2007 - 11 - 30 基金项目: 国家重大基础研究计划 (973)项目 (2003CB615804); 国家自然科学基金项目 (20405010)

作者简介: 王德举, 1975年生, 男, 山东省蒙阴县人, 硕士, 工程师。

通讯联系人: 王德举。

米尺寸 ZSM-5 沸石的研究很有必要。制备纳米 ZSM-5 沸石普遍采用较多的有机模板剂,为得到均一透明的溶胶采用正硅酸乙酯为硅源。使用有机模板剂四丙基氢氧化铵 (TPAOH) 为碱源,在无碱金属离子条件下可以合成出分散的 ZSM-5 沸石胶体,该方法操作简单,对粒径的可控性强,并且产物粒子的单分散性较好<sup>[12]</sup>,但较低的钠含量及较低的晶化温度不利于铝进入沸石骨架。而以异丙醇铝为铝源合成纳米 ZSM-5 沸石时,钠离子的存在会导致晶粒明显增大<sup>[13]</sup>。以有机胺正丁胺为模板剂制备纳米 ZSM-5 沸石,通过加入无机盐调变沸石粒径可使其晶粒减小至 70 nm 左右<sup>[14]</sup>。

添加沸石晶种合成沸石可以缩短晶化时间,得到较高质量沸石<sup>[15]</sup>。添加导向剂可以将天然硅铝矿物原料水热转化为微米级尺寸的 NaX 沸石<sup>[16]</sup>。周群等<sup>[17]</sup>研究了导向剂法合成沸石,认为在合成过程中是导向剂中的沸石微晶核起到重要的导向作用。Reding G 等<sup>[18]</sup>采用两步法首先制备纳米 Silicalite-1 沸石,将分离出来的纳米 Silicalite-1 沸石再添加到含有有机模板剂的合成体系中可以得到纳米 ZSM-5 沸石。

本文通过一种有别于采用沸石晶体作为晶种制备沸石的方法,首先制备了一种含有全硅 Silicalite-1 沸石纳米颗粒、沸石初级或次级结构单元的二氧化硅以及模板剂 TPAOH 的晶种导向剂胶体溶液,然后添加到合成体系中水热合成纳米 ZSM-5 沸石,并考察晶化条件对纳米 ZSM-5 沸石产物的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 晶种导向剂的制备

以四丙基氢氧化铵 (TPAOH) 溶液与正硅酸四乙酯 (TEOS) 为原料,按照  $n(\text{TPAOH}) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{EOH}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 5.5 : 22 : 90$  混合,室温下搅拌过夜,然后在一定温度老化一定时间制得。

### 1.2 纳米 ZSM-5 沸石的制备

将 40% 硅溶胶、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 、NaOH 以及去离子水按  $n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{YAl}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) = 28 : 1 : 100 : 4000$  混合搅拌成胶,再添加一定量上述制备的晶种导向剂搅拌均匀,然后在密闭晶化釜中进行晶化,晶化温度 (140 ~ 180) °C,经过滤、洗涤、烘干和焙烧得到产物。

### 1.3 仪器与原料

扫描电镜 (SEM) 和透射电镜 (TEM) 分别在 Philips XL30E 电镜上和 Philips Tecnai 20 型透射电镜拍摄; X 射线多晶粉末衍射 (XRD) 在 Bruker D8 advance 型 X 射线衍射仪上测得; 低温氮气吸附在 Micromeritics Tristar 3000 物理吸附仪上进行。R 光谱表征在 Bruker IFS88 型红外光谱仪 (分辨率  $4 \text{ cm}^{-1}$ ) 上进行。

四丙基氢氧化铵 (质量分数 25%), 正硅酸四乙酯 (TEOS, 上海试剂厂), 硅溶胶 (质量分数 40%), 氢氧化钠, 硫酸铝 [ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , 上海试剂厂]。

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶种导向剂的表征

制备的晶种导向剂外观为乳白色半透明的溶胶,将其干燥焙烧后,分别进行 XRD、R 和物理吸附表征。焙烧样品的 XRD 谱图 (图 1) 具有典型的 MFI 沸石结晶峰,表明已有 Silicalite-1 沸石生成。

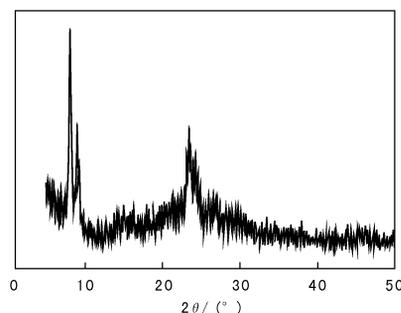


图 1 焙烧后晶种导向剂的 XRD 谱图  
Figure 1 XRD patterns for the seeding director after calcination

但从其  $15(9) \sim 35(9)$  的大包峰来看,结晶度不高,表明除沸石晶体外,还有含沸石初级或次级结构单元的无定型  $\text{SiO}_2$  存在。焙烧样品的 R 谱图 (图 2 焙烧后) 在  $457 \text{ cm}^{-1}$ 、 $550 \text{ cm}^{-1}$  和  $962 \text{ cm}^{-1}$  的谱带分别归属于四面体变形振动、双环振动和  $\text{Q}^3 \text{ Si-OH}$  振动,在  $1089 \text{ cm}^{-1}$  的谱带归属于沸石骨架特征的  $\text{Si-O}$  反对称伸缩振动<sup>[19-20]</sup>,表明沸石结构的产生。而未焙烧样品 (图 2 焙烧前) 在  $1473.5 \text{ cm}^{-1}$  左右的吸收峰则为 C-N 的变形振动峰,表明样品中仍含有一定数量的 TPAOH 模板剂。焙烧样品的 BET 比表面积为  $589.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,而微孔表面积为  $246.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,微孔面积之外的 BET 比表面积则

可能是由于纳米沸石颗粒提供的较大外比表面积以及含沸石初级或次级结构单元的初级  $SiO_2$  颗粒对比表面的贡献。综上所述,制备的晶种导向剂是 Silicalite - 1沸石纳米颗粒、含沸石初级或次级结构单元的  $SiO_2$  以及模板剂 TPAOH 的混合胶体溶液。

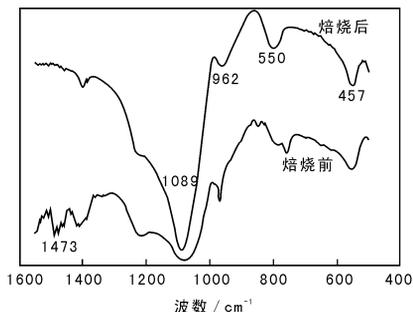


图 2 焙烧前、后晶种导向剂的红外光谱  
Figure 2 IR spectra for the seeding director after and before calcination

### 2.2 纳米 ZSM - 5沸石的合成

在  $Y = 1.5$  的成胶体系中分别添加质量分数为 5% 和 2.7% 的晶种导向剂,然后在 180 °C 自升压力下晶化 10 h,所得产物的 XRD 谱图表明其晶相为 MF 沸石,谱图基线平直,峰形尖锐,产物为结晶度较高的 ZSM - 5 沸石。图 3 为产物的 SEM 照片。表征结果表明,添加质量分数 5% 和 2.7% 的晶种导向剂所制备的 ZSM - 5 沸石晶粒大小均在 (100 ~ 200) nm,差别较小,而且晶粒形貌接近于立方体,但由于晶粒减小表面能升高导致晶体的边角不明显。以上表征结果说明,在添加晶种导向剂的情况下,可以在较短时间内快速合成出纳米 ZSM - 5 沸石,并且在较高的合成温度进行晶化也有利于铝进入沸石骨架<sup>[12]</sup>。而在没有晶种导向剂加入且在上述相同的制备条件下,产物的 XRD 谱图表明没有沸石生成,说明晶种导向剂在诱导 ZSM - 5 沸石生长起到重要作用<sup>[21]</sup>。

在  $Y = 1.5$  的成胶体系中添加质量分数 5% 和 2.7% 的晶种导向剂后,体系中  $n(TPAOH) : n(SiO_2)$  分别为 1.53 和 1.96,远远低于文献 [10] 合成纳米 MF 沸石的比值。这是因为添加的晶种导向剂含有丰富的 Silicalite - 1 沸石纳米颗粒和沸石的初级或次级结构单元的  $SiO_2$ ,这些纳米沸石颗粒以及结构单元可以作为沸石生长的晶核,诱导沸石生长,同时模板剂 TPAOH 也会促进形成新的沸石晶核。

另外,由于制备的晶种导向剂作为一种胶体溶

液添加到合成体系中极易分散,不同于沸石晶体作为晶种时需要首先溶解为某种适当的结构单元才能作为晶核<sup>[18,22]</sup>,可以极大地缩短诱导期。因此,在合成体系中加入晶种导向剂可以明显加快晶化速率,并降低 ZSM - 5 沸石的晶粒粒度。

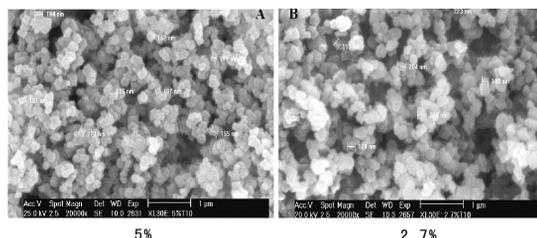


图 3 添加不同比例的晶种导向剂制备的纳米 ZSM - 5 沸石 SEM 照片  
Figure 3 SEM images of nanosized ZSM - 5 synthesized with different amount of seeding director

温度是影响沸石晶化的重要因素,对上述  $Y = 1.5$  的凝胶中添加质量分数 5% 的晶种导向剂在 150 °C 自升压力下进行晶化,图 4 为 150 °C 晶化 10 h 和 48 h 制备产物的 XRD 谱图,图 5 为 150 °C 晶化 48 h 制备产物的 SEM 照片。

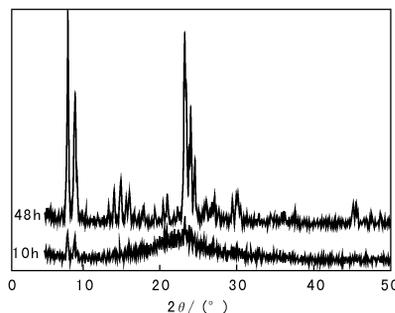


图 4 150 °C 晶化 10 h 和 48 h 制备产物的 XRD 谱图  
Figure 4 XRD patterns for samples synthesized at 150 °C and crystallization for 10 h and 48 h

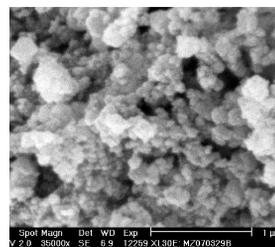


图 5 150 °C 晶化 48 h 制备产物的 SEM 照片  
Figure 5 SEM image of samples synthesized at 150 °C and crystallization for 48 h

由图 4~5 可以看出,晶化 10 h 所得产物的 XRD 谱图中 MF 特征峰出现,但强度较低。还有无定型的大包峰(10 h),表明虽然已有 ZSM-5 沸石生成,但结晶度较低,样品并未晶化完全。延长晶化时间为 48 h,所得产物的 XRD 谱图基线平直且 MF 沸石特征峰峰形尖锐(48 h),表明较高结晶度的 ZSM-5 沸石生成。从表征结果可以看出,150 °C 晶化 48 h 所制备的产物是由小于 100 nm 的颗粒团聚而成,且晶体形貌接近于球形,根据 XRD 线宽法,按 Scherrer 公式计算其平均晶粒尺寸为 40 nm,明显小于 180 °C 晶化 10 h 所制备产物的晶粒尺寸。表明降低晶化温度有利于沸石晶粒尺寸的进一步减小,这是因为降低晶化温度有利于大量沸石晶核的自发形成,从而导致沸石粒径减小,但沸石晶体生长速率变慢,晶化时间延长。

降低合成体系硅铝物质的量比,考察  $Y=3.75$  的成胶体系中添加质量分数 5% 的晶种导向剂在 180 °C 自生压力下晶化 10 h 合成纳米 ZSM-5 沸石,结果见图 6。

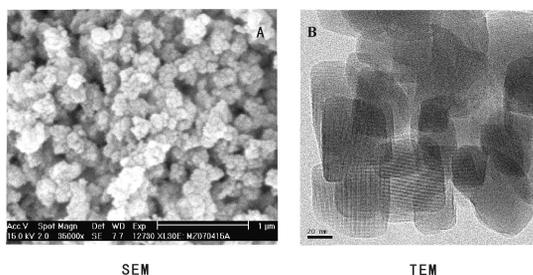


图 6  $Y=3.75$  体系中的 SEM 和 TEM 照片

Figure 6 SEM and TEM images of the samples prepared at 180 °C/crystallization for 10 h and at 150 °C/crystallization for 48 h, respectively ( $Y=3.75$ )

由图 6 可以看出,所得样品的 XRD 谱图显示典型的 MF 沸石衍射谱图,表明产物为 ZSM-5 沸石,但从 SEM 电镜照片上看,样品是由小颗粒构成的团聚体,构成团聚体的小颗粒粒径很小,而且晶体形貌较图 5 不明显,根据 Scherrer 公式计算其平均沸石晶粒尺寸约为 36.5 nm。表明低硅铝物质的量比时能合成出更小的 ZSM-5 沸石晶粒,这是因为合成体系中较高的铝含量有利于沸石的成核<sup>[22]</sup>。对上述配比进一步降低晶化温度并延长晶化时间以保证原料完全晶化,在 150 °C 晶化 48 h 所得样品的 XRD 谱图同样显示了典型的 MF 沸石衍射图谱,表明生成了 ZSM-5 沸石。根据 Scherrer 公式计算的该沸石样品的平均

晶粒尺寸为 32.5 nm,根据 TEM 表征结果进一步确定制备 ZSM-5 沸石样品的晶粒尺寸在 (30~50) nm,与 Scherrer 公式的计算结果一致。150 °C 晶化 48 h 所得样品的 BET 表面积通过低温氮吸附测定为  $345.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,其外比表面积达到  $82.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,表明制备的纳米 ZSM-5 沸石具有较大的外比表面积。

### 3 结 语

在反应体系中添加少量的晶种导向剂,利用水热晶化的方法,可以成功制备纳米尺寸的 ZSM-5 沸石。这种方法可以减少模板剂的使用量,缩短晶化时间,并且可以在较高温度下合成。降低晶化温度和合成体系硅铝物质的量比有利于沸石尺寸的减小。

### 参考文献:

- [1] Davis M E. Zeolites and molecular sieves: not just ordinary catalysts[J]. 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. Why are some titanium silicalite-1 samples active and others not? [J]. Appl Catal A, 1992, 92(2): 113-130.
- [3] Shiralkar V P, Joshi P N, Eapen M J, et al. Synthesis of ZSM-5 with variable crystallite size and its influence on physicochemical properties[J]. Zeolites, 1991, 11(5): 511-516.
- [4] Cambom M A, Coma A, Martinez A, et al. Catalytic cracking of gasol: benefits in activity and selectivity of small Y zeolite crystallites stabilized by a higher silicon-to-aluminium ratio by synthesis[J]. App Catal, 1989, 55(1): 65-74.
- [5] Aguiar E F S, Valle M L M, Silva M P, et al. Influence of external surface area of rare-earth containing Y zeolites on the cracking of 1, 3, 5-triisopropylbenzene [J]. Zeolites, 1995, 15(7): 620-623.
- [6] Pu S B, Inui T. Influence of crystallite size on catalytic performance of HZSM-5 prepared by different methods in 2, 7-dimethylnaphthalene isomerization[J]. Zeolites, 1996, 17(4): 334-339.
- [7] Arribas M A, Martinez A. Simultaneous isomerization of *n*-heptane and saturation of benzene over Pt/Beta catalysts: the influence of zeolite crystal size on product selectivity and sulfur resistance[J]. Catal Today, 2001, 65(2): 117-122.
- [8] Yamamura M, Chaki K, Wakatsuki T, et al. Synthesis of ZSM-5 zeolite with small crystal size and its catalytic per-

- formance for ethylene oligomerization [J]. Zeolites, 1994, 14(8): 643 - 649.
- [9] Landau M V, Vradman L, Valtchev V, et al Hydrocracking of heavy vacuum gas oil with a Pt/H-beta-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst effect of zeolite crystal size in the nanoscale range [J]. Ind Eng Chem Res, 2003, 42(12): 2773 - 2782
- [10] Tosheva L, Valtchev V. Nanozeolites: synthesis, crystallization mechanism, and applications [J]. Chem Mater, 2005, 17(10): 2494 - 2513
- [11] Mobil oil corporation Small crystal ZSM-5, as a catalyst US, 5240892 [P]. 1993.
- [12] Persson A E, Schoeman B J, Sterte J, et al Synthesis of stable suspensions of discrete colloidal zeolite (Na, TPA) ZSM-5 crystals [J]. Zeolites, 1995, 15(7): 611 - 619
- [13] Van Grieken R, Sotelo J L, Menendez J M, et al Anomalous crystallization mechanism in the synthesis of nanocrystalline ZSM-5 [J]. Microporous Mesoporous Mater, 2000, 39(1/2): 135 - 147.
- [14] Zhang W P, Bao X H, Guo X W, et al A high-resolution solid-state NMR study on nano-structured HZSM-5 zeolite [J]. Catal Lett, 1999, 60(1/2): 89 - 94
- [15] Thompson R W. Recent advances in the understanding of zeolite synthesis [J]. Molecule Sieves, 1998, (1): 1 - 33
- [16] 王德举, 唐硕, 刘仲能, 等. 导向剂法转化天然资源选择性制备 NaX沸石 [J]. 石油化工, 2004, 33(2): 136 - 140
- [17] 周群, 裘式纶, 庞文琴. 导向剂法合成沸石的晶化机制研究 [J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(1): 1 - 4.
- [18] Reding G, Maurer T, Kraushaar-Czametzi B. Comparing synthesis routes to nano-crystalline zeolite ZSM-5 [J]. Microporous Mesoporous Mater, 2003, 57(1): 83 - 92
- [19] Wang H T, Wang Z B, Huang L M, et al High-surface-area zeolitic silica with mesoporosity [J]. J Mater Chem, 2001, (11): 2307 - 2310
- [20] Holland B T. Transformation of mostly amorphous mesoscopic aluminosilicate colloids into high surface area mesoporous ZSM-5 [J]. Microporous Mesoporous Mater, 2006, 89(1-3): 291 - 299.
- [21] 王德举, 朱桂波, 张亚红, 等. 无模板剂二次生长法制备可调大孔的沸石泡沫 [J]. 无机材料学报, 2005, 20(3): 635 - 640
- [22] 李钢, 郭新闻, 王祥生, 等. 钛硅沸石合成中各组分作用研究 [J]. 燃料化学学报, 1999, 27(6): 565 - 567.
- [23] Cundy C S, Lowe B M, Sinclair D M. The crystallisation of zeolitic molecular sieves direct measurements of the growth behaviour of single crystals as a function of synthesis conditions [J]. J Chem Soc, Faraday Discuss, 1993, (95): 235 - 252

## 信息与动态

### 可减轻轮胎重量的合成橡胶用催化剂

理化学研究所、普利司通和 JSR 共同开发了可在实际反应条件下合成顺式结构 (CISSE) 含量高达 99% 的聚丁二烯 (超高顺式 BR) 的钌金属茂络合物催化剂。使用该催化剂, 聚合活性提高, 且使用量仅为原来的 1/5 000。由于合成橡胶的耐久性提高, 因此, 能够减轻轮胎的重量, 改善车辆的燃效。

在轮胎原料 - 合成橡胶中, 仅次于苯乙烯 - 丁二烯橡胶 (SBR) 的代表性原料是聚丁二烯 (BR), 特点是低温下具有柔软性、抗弯曲疲劳及磨损的耐久性出色。为了发挥这些特点, 通常在合成时, 使用催化剂使聚丁二烯发生反应形成顺式结构。原来的 BR 顺式结构含量在 92% ~ 97% 左右。最近的研究表明, 在制造出含量接近 100% 的超高顺式 BR 时, 橡胶材料的耐久性等得到了大

幅提高。虽然可在实验室中制造出超高顺式 BR, 但在工业上几乎没有能够合成的技术实例, 达到实用水平的可能性极低。

为解决这一课题, 此次利用钌金属茂络合物催化剂, 以超高顺式 BR 的可实现性为目标, 进行了共同研究。通过在分子级别分析钌金属茂络合物催化剂能够聚合超高顺式 BR 的原因, 通过实验验证, 设计出新的催化剂。

此次开发的催化剂具有较高的聚合活性, 能够使 100 万个丁二烯分子对络合物催化剂的 1 个钌原子发生反应, 从而大幅减少催化剂的使用量。另外, 即使在 70 的高温反应, 也可合成顺式构造的含量高达 99% 以上的 BR。