

碱金属盐对 ZSM-5 分子筛晶化的影响

程志林* 晁自胜 林海强 万惠霖

(厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

关键词: 纳米 ZSM-5 分子筛 微米 ZSM-5 分子筛 碱金属盐
分类号: O614

ZSM-5 型分子筛作为催化剂活性组元或催化剂载体而广泛应用于择型催化等炼油过程中。常规方法合成的 ZSM-5 分子筛一般具有 1000nm 左右的晶粒尺寸, 纳米尺寸晶粒的分子筛合成相对比较困难。Rollmann 等^[1]和 Olson 等^[2]在合成 ZSM-5 分子筛时发现, 当 OH^-/SiO_2 的比值大于 0.3 时, 得到高度分散的小晶粒分子筛, 反之, 得到较大的分子筛晶粒。这主要与碱度的提高, 加速了形成更多的晶核, 使晶核的形成速率高于晶体增长的速率, 从而降低晶粒大小。Persson 等^[3]发现, 当晶化温度从 98℃ 降到 80℃ 时, MFI 型分子筛的粒径从 95nm 下降到 79nm。Shiralkar 等^[4]在合成体系中加入 1~10% (质量分数) 的晶种, 则 ZSM-5 的晶粒度从 3~4μm 下降到 2.0~2.5μm, 而在合成体系中加入 KF, 可使 ZSM-5 的晶粒从 2.5~3.5μm 下降到 0.3~0.5μm。秦关林等^[5]和王中南等^[6]采用正丁胺或乙胺为模板剂, 在搅拌并大量加入 NaCl 的条件下合成出晶粒尺寸在 50~70nm 左右的 ZSM-5 分子筛。Dwyer 等^[7]在合成 ZSM-5 时, 使用了丁酮作为溶剂及少量的烷基苯磺酸钠作为表面活性剂, 最终所得 ZSM-5 的晶粒度为 0.03~0.15μm。Madsen 等^[8,9]采用活性炭作为限定空间材料, 合成出 20~40nm 的 ZSM-5 分子筛。至今已用小晶粒分子筛作为催化剂的反应有: 加氢裂化^[10], 流化催化裂化^[11,12], 苯的烷基化^[13], 烯烃的齐聚反应^[14], 甲醇制汽油 (MTG)^[15], 甲胺的合成^[16]等, 这些反应的结果显示, 小晶粒分子筛在反应中表现出: 反应活性高、对产物特有的选择

性、抗积炭能力强等优点。本文采用四丙基溴化铵为模板剂, 在静态并添加不同碱金属盐条件下合成具有不同纳米尺寸的 ZSM-5 分子筛, 通过运用 TEM, IR, TG-DSC 和 BET 等表征技术对小晶粒 ZSM-5 分子筛进行表征分析, 考察了碱金属盐对 ZSM-5 晶粒度的影响, 探讨了碱金属盐对合成小晶粒 ZSM-5 分子筛的作用机理。

1 实验部分

以硫酸铝、硅溶胶、氢氧化钠和去离子水为起始原料、以四丙基溴化铵为模板剂按照配比: $n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{碱金属盐}) : n(\text{TPABr}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : (10 \sim 80) : (5 \sim 10) : (40 \sim 112) : (10 \sim 15) : (1000 \sim 3500)$ 的比例在剧烈的搅拌下配制成凝胶状反应胶。其中碱金属盐有 NaCl, KCl, Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, NaI, Na_2SO_3 和 NaH_2PO_4 。添加碱金属盐的摩尔数是以 Na^+ 为基准, 即在上述比例中, 所有添加的碱金属盐具有相同的阳离子摩尔数。晶化温度为 100~150℃, 晶化时间为 1~9d。通过添加不同碱金属盐得到不同尺寸的晶粒度。

红外光谱是在 740-FTIR 型 IR 光谱仪上进行, 扫描区间: $1200 \sim 400\text{cm}^{-1}$, 分辨率 4cm^{-1} , 扫描次数 32 次。样品的形貌和晶粒度大小是在 JEM-100CX 型透射电子显微镜上进行。相对结晶度计算是通过合成样品与工业标准样品的峰面积比较而得。使用 SORPTOMATIC-1900 型自动吸附仪, 测定分子筛的比表面积。在 NETZSCH STA 449CT 型 TG-DSC 分析

收稿日期: 2002-09-24。收修改稿日期: 2002-12-16。

中国石化集团公司科技开发项目资助 (No. X598010)。

* 通讯联系人。E-mail: zlcheng@yanan.xmu.edu.cn

第一作者: 程志林, 男, 28 岁, 博士生; 研究方向: 纳米分子筛和无机膜分离。

仪上进行热重 - 差热分析, 样品重量为 40mg, 在空气气氛中进行, 升温速率 $10\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 。XRD 在 Rigaku Rotaflex D/MAX-C 型 X- 光粉末衍射仪上进行, 用于样品的物相分析。使用 Cu 靶 ($K\alpha$, $\lambda = 0.15406\text{nm}$) 为射线源, 管电压 40kV, 管电流 30mA, 扫描速度 $8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 XRD 和 TEM 表征结果

图 1 给出了纳米尺寸与常规尺寸的 XRD 图。参照标准 ZSM-5 谱图, 所合成的样品均为 ZSM-5 分子筛。与微米尺寸的样品 (没有添加碱金属盐) 相比, 纳米尺寸样品的峰宽有宽化现象, 表明样品具有纳米尺寸。从图 2 给出的几种添加碱金属盐样品的 TEM 图可以看出, 添加 NaCl, KCl 和 $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 得到样品的晶粒度最小, 在 40 ~ 60nm 左右, 而添加 NaH_2PO_4 得到样品的晶粒度在 300nm 左右, 但与没有添加碱金属盐的样品 ($\sim 1\mu\text{m}$) 比较, 添加碱金属盐的晶粒度明显减小, 表明添加碱金属盐具有减小晶粒度尺寸的作用。

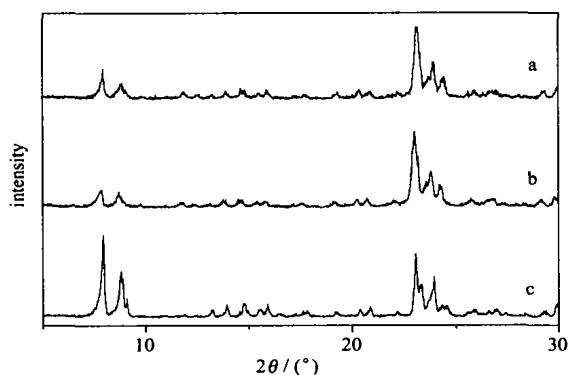


图 1 纳米 ZSM-5 分子筛和微米 ZSM-5 分子筛的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of nanosized ZSM-5 zeolites and micro-sized ZSM-5 zeolite ($1\mu\text{m}$)

a: adding NaCl, b: adding KCl, c: micro-sized ZSM-5 zeolite

2.2 添加碱金属盐的晶化曲线

Persson 等^[17]在研究 Na^+ 离子对 ZSM-5 分子筛合成影响时认为, Na^+ 之所以加速晶化速率可能是在铝离子嵌入骨架时, 起到充当比 TPA⁺ 更为有效的电荷平衡作用^[18]。徐如人等^[19]提出的正电四面体模型中认为 Na^+ 离子作为中心体, 其它无机分子与其配位构成正电四面体, 而钠离子在这里起到阳离

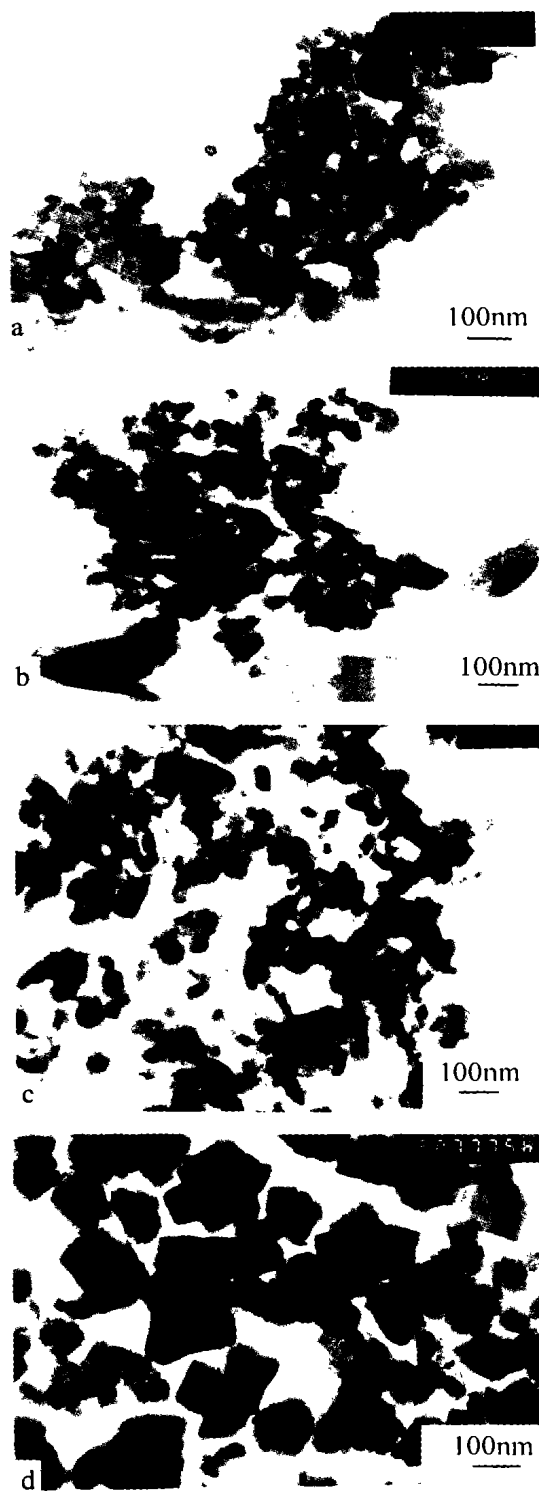


图 2 添加不同碱金属盐的样品的 TEM 照片

Fig. 2 TEM images of the various samples prepared by adding the different alkali metals salts

a: adding NaCl, b: adding KCl, c: adding $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, d: adding NaH_2PO_4

子模板剂的作用。在五配位中间体机理中, 带负电荷的五配位中间体 (Al) 被阳离子吸引并且围绕其进行缩聚反应, 生成共价型的复杂离子, 后继续反应生成凝胶骨架; 而在阳离子“桥联”凝胶机理中, 阳离子起到使硅铝酸根或硅酸根进一步缩聚的“桥联”的作用^[20, 21]。上述这些理论充分说明钠离子在分子筛形成过程中起到了重要的作用。从图 3 给出了添加不同碱金属盐 (相同阳离子浓度) 的晶化曲线可以看出, 不同碱金属盐对 ZSM-5 分子筛晶化速率存在明显的差异, 但添加碱金属盐的分子筛晶化速率要比没有添加的快, 这也验证了钠离子和钾离子具有加速分子筛晶化速率的结论^[17]。在所有添加的碱金属盐中, 添加 NaH_2PO_4 和 $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 的晶化速率相对较慢, 其次是添加 Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , NaI 和 Na_2SO_3 , 而添加 NaCl 和 KCl 晶化速率最快, 这表明晶化速率除了与碱金属盐阳离子 (Na^+ , K^+) 有显著的关系外, 可能与不同阴离子的性质也有关系。这一实验结果同样验证了 Kumar 等^[22]认为磷酸根, 硝酸根, 硫酸根和碳酸根等促进性阴离子能够加速晶化速率的结论。从图中可以看出, 添加具有相同阳离子而不同阴离子的碱金属盐的晶化速率也不相同, 就是具有相同配位数的碱金属盐的晶化速率也存在差异 (如 NaH_2PO_4 , $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 和 NaCl , KCl)。在本实验中, 添加 NaH_2PO_4 和 $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 之所以晶化速率较慢, 可能是因为磷酸根和乙酸根较容易与溶液中的 Al^{3+} 形成配位络合物, 在一定程度上可能抑制 Al^{3+} 进入骨架的速率, 而铝离子进入骨架被认为是速率控制步骤^[23, 24]。

2.3 比表面与晶粒度的关系

图 4 给出了比表面与晶粒度 (完全晶化时) 大小,

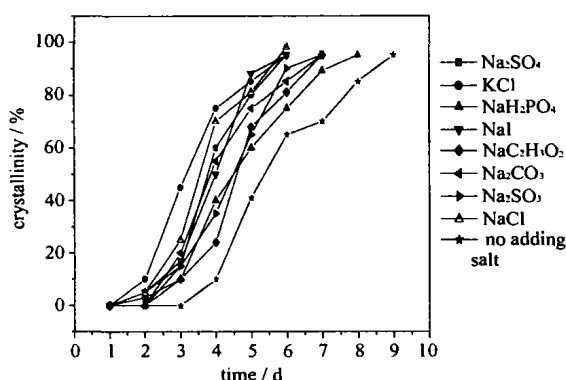


图 3 添加不同碱金属盐对 ZSM-5 晶化速率的影响

Fig. 3 Effect of the different alkali metal salts on crystallization rate

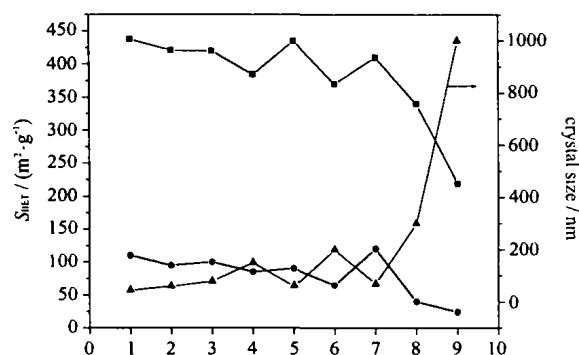


图 4 比表面与晶粒度的关系

Fig. 4 Relationship between surface area and crystal size
1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8: adding NaCl , KCl , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, NaI , Na_2SO_3 , NaH_2PO_4 , respectively, 9: ZSM-5 zeolite without adding the alkali metal salt

■: overall surface area; ●: outer surface area

的关系。添加 NaH_2PO_4 的晶粒度最大 (约 300nm), 最小的是添加 NaCl 、 $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 和 KCl (40 ~ 60nm), 这表明添加不同碱金属盐除了影响晶化速率外, 晶粒尺寸大小也受其影响。这种影响可能归结为碱金属盐中不同阴离子的作用^[22]。通过外表面积 (脱模板剂前) 和总表面积 (脱模板剂后) 与晶粒度的关系可见, 纳米尺寸的分子筛的外表面积要显著大于微米尺寸的分子筛, 而总的表面积也相对较大。因此, 纳米分子筛可能具有这些特点, 具有更大的外表面积和外表面积活性中心; 具有更多暴露在外部的分子筛晶胞; 具有短而规整的孔道等。

2.4 热稳定性测定结果

图 5 给出纳米与微米尺寸的 ZSM-5 分子筛的 TG-DSC 图。从图中可见, 不同晶粒度大小的样品在热重和差热分析中表现出明显的不同。当晶粒度为 40nm 时, 在温度为 350 ~ 450℃ 区间, 失重率在 9% 左右, 这归结为模板剂的脱出失重峰; 在温度为 900 ~ 1000℃ 区间, 失重率为 1% 左右, 这可以归结为晶体向无定型结构转变的过程; 而当晶粒度为 150nm 和 300nm 时, 在第一个温度区间的失重率分别为 8% 和 6% 左右, 而在第二个温度区间内的失重几乎为零, 这表明粒径越小热稳定性能越差^[25]。微米尺寸的分子筛在第一个区间的失重率为 1% 左右, 之后失重完全。从差热曲线可以得到同样的结论。TG-DSC 结果表明, 由于纳米 ZSM-5 分子筛的总孔容和孔隙率都较大, 吸附模板剂的量较微米尺寸

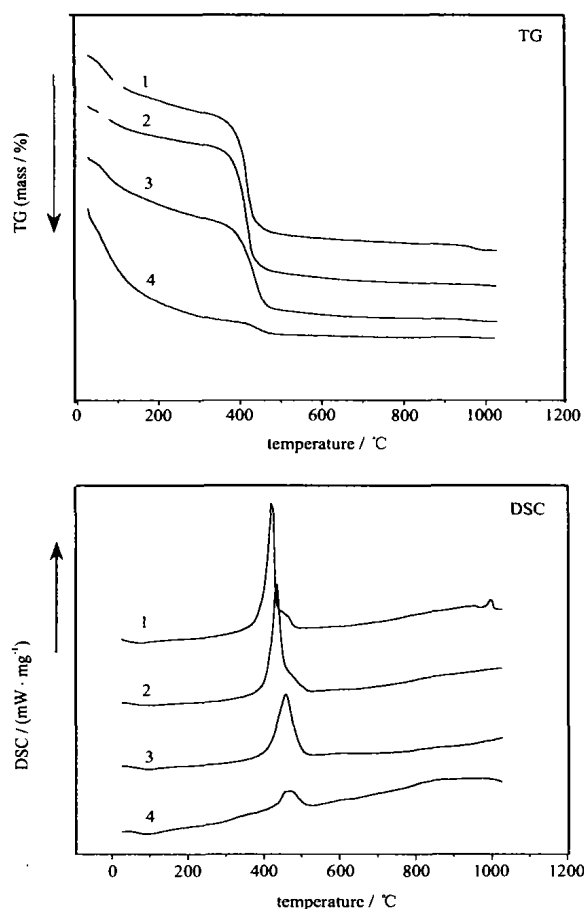


图 5 不同晶粒尺寸 ZSM-5 分子筛的 TG-DSC 分析

Fig. 5 TG-DSC curves of ZSM-5 zeolites with different crystal sizes

1, 2, 3, 4: crystal size about 40nm, 150nm, 300nm, 1000nm, respectively

的多, 因此失重率也相对较大, 这与文献^[25]的结果相一致。从图 6 给出的纳米分子筛随着温度变化的 XRD 谱图。从图中可以看出, 随着温度的从 200℃ 提高到 800℃, 峰强没有太显著的变化, 而当温度提高到 1000℃ 时, ZSM-5 分子筛的特征峰几乎消失, 仅仅存在的是晶体 SiO₂ 的特征峰, 这说明分子筛在 800~1000℃ 之间发生骨架崩塌, 而微米尺寸的 ZSM-5 分子筛一般耐温可以达到 1000℃ 以上, 这与上述 TG-DSC 分析的结果相一致。

2.5 纳米分子筛和微米分子筛的 IR 结果

图 5 给出了纳米尺寸和微米尺寸 ZSM-5 分子筛的 IR 谱图。随着晶粒度从 40nm 增加到 1000nm, 在 1150cm⁻¹ 左右波数的峰强逐渐减弱, 可能是由于分子筛中硅铝比的不同造成的^[26]。粒径增加到 150

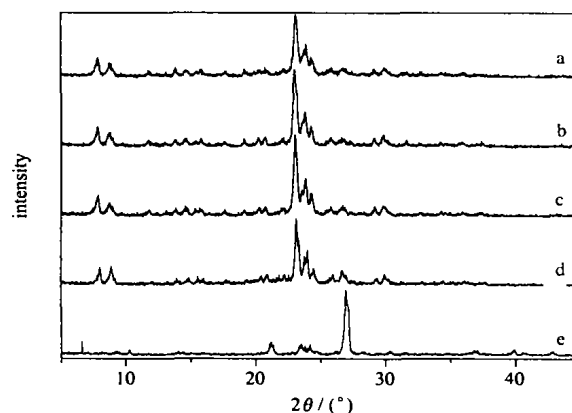


图 6 纳米分子筛随温度变化的 XRD 图

Fig. 6 XRD patterns of nanosized ZSM-5 with crystal size about 40nm as a function of temperature

a: 200℃, b: 400℃, c: 600℃, d: 800℃, e: 1000℃

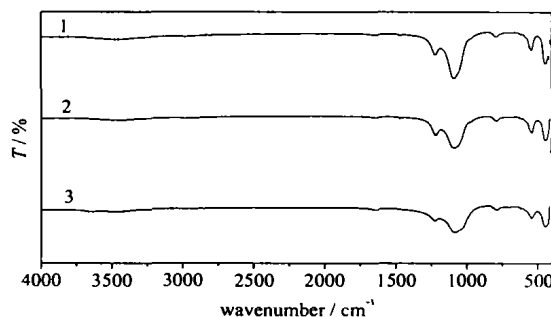


图 7 不同晶粒尺寸 ZSM-5 分子筛的 IR 谱图

Fig. 7 IR spectra of ZSM-5 zeolites with different crystal sizes

1, 2, 3: crystal size about 40nm, 150nm, 1000nm

nm 的样品峰型与微米尺寸基本一致。

综上所述, 碱金属盐中除了阳离子对晶化速率和晶粒度有影响外, 阴离子的性质也与之有关; 不同晶粒尺寸样品的比表面比较显示, 纳米尺寸的 ZSM-5 拥有较大的外表面积; TG-DSC 和 XRD 表征证明了纳米尺寸的 ZSM-5 分子筛表现出较低的热稳定性能。

参 考 文 献

- [1] Rollmann L. D., Valyocsik E. W. *Eur. Pat.* 21675, 1981.
- [2] Olson D. H., Rollmann L. D., Valyocsik E. W., *Eur. Pat.* 26962, 1981.
- [3] Persson A. E., Schoman B. J., Otterstedt J. E. *Zeolites*, 1994, 14, 557.
- [4] Shiralkar V. P., Joshi P. N., Eapen M. J. *Zeolites*, 1991,

- 11, 511.
- [5] QIN Guan-Lin(秦关林), WU Chuan-Chang(武传昌), MU Rong-Hua(穆荣华) *Shiyou Lianzhi (Petroleum Processing and Petrochemicals)*, **1978**, (11 ~ 12), 85.
- [6] WANG Zhong-Nan(王中南), YIN Xing-Zhi(殷行知), XUE Yong-Fang(薛用芳) *Shiyou Huagong (Petrochemical Technology)*, **1983**, (12), 744.
- [7] Chu P., Dwyer F. G., Clarke V. J. *Eur. Pat.* 358827, **1990**.
- [8] Madsen C., Jacobsen C. J. H. *Inorg. Chem.*, **2000**, **39**, 2279.
- [9] Madsen C., Jacobsen C. J. H. *Chem. Commun.*, **1999**, **8**, 673.
- [10] Absil R. P., Katzer J. R., Lissy O. N. *US Patent*, 5401704, **1995**.
- [11] Rajagopalan K., Peters A. W., Edwards G. C. *Appl. Catal. A*, **1986**, **23**(1), 69.
- [12] Cambor M. A., Corma A., Martinez A. *Appl. Catal. A*, **1989**, **55**(1), 65.
- [13] Bonetto L., Cambor M. A., Corma A. *Appl. Catal. A*, **1992**, **82**(1), 37.
- [14] Chang C. D., Chen N. Y., Chu C. T. *US. Pat.*, 5271920, **1993**.
- [15] Yamamura M., Chaki K., Wakatsuki T. *Zeolites*, **1994**, **14**(6), 643.
- [16] Sugimoto M., Katsuno H., Takasu K. *Zeolites*, **1987**, **7**(6), 503.
- [17] Persson A. E., Schoeman B. J., Sterte J. *Zeolites*, **1995**, **15**, 611.
- [18] de Ruiter R., Jansen J. C., Van Bekkum J. *Zeolites*, **1992**, **12**, 56.
- [19] XU Ru-Ren(徐如人), PANG Wen-Qin(庞文琴), TU Kun-Kang(屠昆岗) *Zeolite Molecular Sieves Structure and Synthesis (沸石分子筛的结构与合成)*, Jilin: Jilin University Press, **1987**, p250.
- [20] Glasser D. L. S., Harvey G. *Proc. 6th Int. Conf. Zeolites*, **1983**, p925.
- [21] Harvey G., Glasser D. L. S. *Zeolite Synthesis, ACS Symposium Series Vol. 398*. American Chemical Society: Washington DC, **1989**, p49.
- [22] Kumar R., Bhaumik A., Ahedi R. K. *Nature*, **1996**, **381**, 298.
- [23] Kuhl G. H. *Adv. Chem. Ser.*, **1971**, **101**, 63.
- [24] Lindner T., Lechert H. *Zeolites*, **1996**, **16**, 196.
- [25] WANG Lan(王岚), MENG Shuang-He(孟霜鹤), TAN Zhi-Ceng(谭志城) *Cuihua Xuebao (Chinese Journal of Catalysis)*, **2001**, **22**(5), 491.
- [26] XU Ru-Ren(徐如人), PANG Wen-Qin(庞文琴), TU Kun-Kang(屠昆岗) *Zeolite Molecular Sieves Structure and Synthesis (沸石分子筛的结构与合成)*, Jilin: Jilin University Press, **1987**, p90.

Effect of Alkali Metal Salt on Crystallization of ZSM-5 Zeolite

CHENG Zhi-Lin CHAO Zi-Sheng* LIN Hai-Qiang WAN Hui-Lin

(Chemistry Department of Xiamen University, State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, Xiamen 361005)

Effect of different alkali metal salts on the crystal size and the crystallization rate of ZSM-5 zeolite was detailedly investigated in this paper. The samples prepared by adding the different alkali metal salts were characterized by using XRD, TEM, TG-DSC, BET and IR techniques. The XRD results showed that, for the nanosized ZSM-5 zeolite, the characteristic peaks broadened on the XRD patterns in comparison with the micro-sized ZSM-5 zeolite. The SEM results verified that the crystal size of zeolites prepared by adding different alkali metal salts had different results, and adding NaCl, NaC₂H₃O₂ and KCl showed the better effect of reducing crystal size, which are about of 40 ~ 60nm size. The crystallization curve of adding the different alkali metal salts suggested that the crystallization rate was significantly affected by the anions in the alkali metal salt besides the cations. Moreover, the crystal size likewise depended on the anion in the alkali metal salt. In addition, the BET results suggested that the nanosized ZSM-5 zeolite possessed a larger outer surface area in comparison with the micro-sized ZSM-5 zeolite. The thermostability of the samples was determined by TG-DSC technique, indicating that the nanosized ZSM-5 zeolite had a poor thermostability as compared with the micro-sized ZSM-5 zeolite. The possible difference of the samples with different crystal sizes on IR spectra was also given.

Keywords: nanosized ZSM-5 zeolite micro-sized ZSM-5 zeolite alkali metal salt