

# 采用协同导向法合成 ZSM-5/ZSM-11 共生分子筛的研究

潘学林 (江苏华伦化工有限公司, 江苏 扬州 225200)

**摘要:** 本文对共生现象相关原理进行分析, 并采用协同导向法, 通过实验方式对 ZSM-5/ZSM-11 共生分析筛与晶种加入量、碱度与硅铝比等因素间的关系加以阐述。根据实验结果可知, Beta 晶种的添加使 ZSM-5 合成相区得以拓展, 改变分子筛晶体尺寸, 发挥出协同导向作用。同时, 晶种的加入使分子筛的形状发生改变, 有助于促进纳米晶粒形成。

**关键词:** 协同导向法; ZSM-5/ZSM-11; 共生分子筛

## 0 引言

上世纪 70 年代末, Mobil 企业开发出一种新型分子筛, 即 ZSM-5/ZSM-11 共生分子筛, 拥有独立的 X 射线衍射谱图, 且将 ZSM-5 记作 I, 将 ZSM-11 记作 S。该企业在后期专利中对两个分子筛的作用进行披露, 可在诸多反应中起到良好的催化作用。在学术研究方面, 有专家对四丙基铵和四丁基铵的比例进行调整, 获得 ZSM-5 与 ZSM-11 两种结构不同的共生分子筛, 并认定二者的交界处带有缺陷。

## 1 共生现象概述

在分子筛合成期间, 可通过增加晶种的方式提高晶化速度, 缩减晶粒尺寸, 且晶种还可发挥结构导向作用。在合成期间, 增加特定量的晶种不但可合成拥有相同结构的分子筛, 即“同晶导向法”; 还可合成多种带有不同结构的分子筛, 即“异晶导向法”。通常情况下, 当目标分子筛与晶种分子筛拥有相同构筑单元时, 可实现分子筛异晶导向合成。以 BEA 分子筛为例, 其构成单元为 mor、bea 与 mtw, 上述三类分子筛均带有相同构成单元 mor, 在特定条件下, 分子筛可导向 ZSM-5 生成<sup>[1]</sup>。

## 2 ZSM-5/ZSM-11 共生分子筛合成实验

### 2.1 分子筛合成

在共生分子筛合成期间, 首先要创造以下实验条件, 即在室温状态下将 NaOH 与 NaAlO<sub>2</sub> 放入水中, 将四丁基溴化铵加入其中, 使上述物质在水中搅拌 30min 左右溶解。将 Beta 分子筛作为晶种加入到溶液内, 搅拌 45min 左右, 最后滴入硅溶液, 持续搅拌 1h 后使混合物均匀。投料物质量配比为 0.3TBABr, 其中 SiO<sub>2</sub> 的配比范围为 0.24-0.48 之间; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为 40 倍的 H<sub>2</sub>O, NaOH 配比范围为 0.0067-0.05。将混合物取出移动到装有热晶化釜内, 在 150℃ 温度下反应 2h, 待反应完毕后, 将固体过滤出来, 在 550℃ 的炉内干燥焙烧 6h, 得到分子筛产品。

### 2.2 主要表征

样品 X 射线图谱采用型号为 X Pert PRO 射线粉末衍射仪采集; 采用日本生产的型号为 S-4800 的电子显微镜对晶体形貌进行扫描, 加速电压设定为 3.5kV; 利

用 Ni 滤波片对 Cu Ka 射线进行过滤处理, 管电流值为 35mA, 压力值为 38kV, 扫描角度为 3-45°, 以每分钟 6.4° 的速度扫描, 步长为 0.033°。因 ZSM-5 的 XRD 图谱中 2θ 位置位于晶面衍射峰, 可用衍射峰强度比作为共生分子筛内不同组分含量。当强度比在 0.1-0.68 之间时, 比值越大意味着共生结构内 ZSM-5 含量越大, 比值越小意味着 ZSM-11 的含量越大。利用 BET 法对样品比表面积进行计算, 范围在 0.01-0.2 之间, 再对样品微孔体积与外比表面积进行计算。利用型号为 Thermo XSP 电感耦合原子发射光谱对样品内的 Al 与 Si 等元素含量进行计算。在正式测试之前, 还要采用氢氟酸对样品进行溶解; N<sub>2</sub> 吸附表征采用型号为 Quadras orb evo 物理吸附仪, 在正式测试前放到温度为 300℃ 的真空环境内进行预处理, 时长在 5h 左右。采用型号为 AMI-3300 化学吸附仪开展测试工作, 每 100mg 样品在氦气范围内、活化 90min 后使温度降低到 100℃; 加入氦气后吸附 20min, 在温度相同情况下, 利用氦气吹扫样品, 通过物理方式将氦气去除, 最终以每分钟 10℃ 的速度提高温度, 将温度值由原本的 100℃ 提高到 600℃, 并对 TCD 信号与 NH<sub>3</sub> 间的关系进行分析<sup>[2]</sup>。

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 晶种加入量与共生结构关系

加入不同数量的晶种最终产生的分子筛表征不尽相同。在本实验中, 如若不加入 Beta 分子筛晶种, 所合成样品中的结晶度便会降低, 从 XRD 图谱中可以看出很明显的结构衍射峰; 待增加 1% 的晶种后, 洁净度便会有所提升, 衍射峰也会随之消失。针对 ZSM-5 结构来说, 在 22.5-24.5° 范围内衍射峰较为显著, 这意味着 ZSM-5 含量将超过 ZSM-11。可见, 晶种加入后使合成相区发生变化, 使分子筛合成范围得以拓展。通过计算可知, 14° 与 15° 位置的衍射峰强度较强, 意味着在此期间共生结构内的 ZSM-5 发挥主导作用。通过调整晶种加入量可使共生结构内 ZSM-5 含量发生改变。在晶种添加量提升情况下, 图谱中衍生峰带有较强的融合态势。在合成期间, 将 2%、5% 与 10% 晶种获得的图谱 I14 与 I15 进行对比, 数值分别为 0.46、0.41 和 0.38,

这意味着在晶种量不断提升情况下,共生结构内 ZSM-5 的含量逐渐降低,但 ZSM-11 的含量随之提升。值得强调的是,无论晶种添加数量如何,在产物内均未显现出 Beta 分子筛衍射峰,这意味着此类晶种合成期间出现溶解现象。经过深入研究可知,在溶解过程中碎片内含有 ZSM-5 与 ZSM-11 分子筛。当晶种加入量不同时,溶解形成的单元量也有所区别,由此产生大量组分含量不同的分子筛。在合成状态下,Beta 晶种占据主动地位,二者共同催生共生分子筛,这被称为“协同导向”。

将 Beta 分子筛晶种加入量调整为 1-10% 之间,在晶体合成后所得样品用 SEM 图像展现出来,发现全体样品均为条状聚集体。当晶种加入量为 1% 时,初级晶体大小为  $600\text{nm} \times 150\text{nm} \times 70\text{nm}$ ,在晶种量增加情况下,分子筛的晶体数量开始变小;当晶种加入量为 10% 时,初级晶体大小为  $200\text{nm} \times 50\text{nm} \times 30\text{nm}$ 。可见,加入晶种后可改变分子筛晶体尺寸,与以往研究结果相同。此外,当晶种数量增加时,共生结构内 ZSM-11 含量也会随之提升,这也是致使分子筛晶体规格缩小的主要原因之一。为使共生结构研究更加深入,可选择 ZSM-11 含量最高值,将晶种添加量确定为 10%,对配比与共生结构间的关系进行探究。

### 3.2 碱度与共生结构关系

共生结构与碱度之间的联系不容小觑。当 NaOH 与 Si 比例在 0.24-0.48 之间时,合成分子筛的材料带有共生结构,样品内没有杂质存在。但在未添加晶种的情况下,低碱度情况下分子筛结晶度更低,但在碱度提升后很容易产生丝光沸石杂晶。这意味着 Beta 晶种的增加不但使晶化速度得以提升,还可使 ZSM-11 的合成范围扩大,这与前文的研究结果相同。此外,根据 XRD 图谱可知,碱度增加还可使衍射峰变得更加显著,这意味着共生结构内 ZSM-5 含量得以提升,ZSM-11 含量得以下降。但 NaOH 与 Si 比值增加会使样品内的 I14 与 I15 比值随之增加,这意味着共生分子筛内 ZSM-5 含量与碱度之间存在正比关系。当碱度值调整到 0.24-0.30 之间时,共生分子筛形状为短棒状,长度不超过 100nm,且碱度值与短棒长度为正比关系。当碱度提升到 0.36 时,晶体形状发生改变,从原本的棒状变为薄板;随着碱度的进一步提升,当数值为 0.42 时,薄板长度提升到 500nm,宽度也随之增加,并产生一系列六边形晶体;待碱度提高到 0.48 后,样品形状没有改变,长度与宽度均为 1,这意味着共生结构中 ZSM-5 的性质更为显著。从整体上看,碱度与晶体尺寸具有正比关系,形状更接近 ZSM-5 晶体,与 XRD 结果相同,也就是 ZSM-5 含量随着碱度提升而增加。通常情况下,合成分子筛碱度越高,凝胶内可形成晶核的数量便会越多,产生的晶体便越小;本文增加 Beta 晶种是为促进结晶生长,晶核数量

与碱度提升间的联系不够显著。

### 3.3 硅铝比与共生结构关系

要想确保合成碱度不发生改变,在较宽的硅铝比范围内均可获得共生结构分子筛。

当硅铝比为 20 时,XRD 图谱中  $22.5-24.5^\circ$  之间的分裂峰较为显著,这意味着此时结构内 ZSM-5 发挥着主导作用。在硅铝比不断提升阶段,图谱中的衍射峰开始逐渐融合,并在  $45^\circ$  位置融合为单峰;当硅铝比分别为 20、35、75 和 150 时,I14 与 I15 间的比值分别为 0.54、0.36、0.15、0.16,这意味着共生结构内 ZSM-5 含量降低,ZSM-11 含量提升。

当硅铝比数值处于 20-35 之间时,产物内硅铝比与投料硅铝比较为相似,这意味着原料内的 Al 与 Si 的利用率相近。当起始硅铝比范围在 75-150 之间时,因 Beta 分子筛的增加使原料内 Al 含量提升,因此产物内硅铝比的数值与投料相比较低。根据硅铝比的不同,样品的 SEM 图谱也不尽相同。

当硅铝比为 20 时,分子筛形状为矩形,共生结构中 ZSM-5 含量较高。但随着硅铝比不断提升,结构内 ZSM-11 含量增加速度加快,形状也从薄板变为纳米棒,且棒体的长度与粗细在不断缩小。

针对晶种加入量、碱度与硅铝比等因素综合分析,发现 Beta 晶种的添加使 ZSM-5 合成相区得以拓展,发挥出协同导向作用。同时,晶种的加入使分子筛的形状发生改变,有助于促进纳米晶粒形成。此外,通过改变合成条件,可使 ZSM-5 与 ZSM-11 含量在更大的范围内调整。

## 4 结论

综上所述,采用双模板剂与 Beta 晶种在协同导向下可合成共生分子筛,且 ZSM-5 与 ZSM-11 含量、硅铝比均可在较大的范围内灵活调节。Beta 分子筛的结构单元与 ZSM-5 较为相似,作为晶种的加入可使分子筛晶化速度得以加快,在降低碱度、提高硅铝比的情况下可获得更高 ZSM-11 含量的分子筛。合成获得的共生分子筛拥有孔结构丰富、结晶度高、酸性强等优势,作为一种新的研究思路,可为其他分子筛合成提供借鉴与参考。

### 参考文献:

- [1] 李婷婷.ZSM-5/11 共晶分子筛与多级孔道 ZSM-5 分子筛的合成 [D]. 华东理工大学,2019.
- [2] 马广伟,姜向东.ZSM-5/MOR 共生分子筛的合成机理 I——合成工艺对共生物相的影响 [J]. 硅酸盐学报,2019,37(11):1847-1852.

### 作者简介:

潘学林(1985-),男,民族:汉,籍贯:江苏省扬州市人,学历:硕士研究生,现有职称:高级工程师,研究方向:化工新材料、电子化学品、工业催化。