

# 铝改性硅溶胶合成 ZSM-5 分子筛方法的研究

赵旭, 史凯, 任轶轩, 张红智, 李宁, 张伟, 李晓峰\*  
(太原理工大学化学工程与技术学院, 山西太原 030024)

**摘要:**采用离子交换法制备铝改性硅溶胶,通过水热合成法制备合成了 ZSM-5 分子筛。利用 XRD、SEM、FT-IR、N<sub>2</sub> 吸附-脱附对其形貌、结构进行表征,并进行了乙苯脱乙基型二甲苯异构化反应催化性能评价。结果表明,该合成方法在 140℃ 晶化 48 h 合成了高结晶度的 ZSM-5 分子筛。随着用碱量的提高,粒径逐渐减小,形貌从棱柱形向椭圆形转变,二甲苯异构活性达到 23.95%,乙苯的转化率为 56.38%,二甲苯损失率为 0.65%。

**关键词:**铝改性硅溶胶;ZSM-5 分子筛;晶化温度;NaOH 用量

**中图分类号:**0643.3

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2022)06-0149-04

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.06.030

## Research on synthesis method of ZSM-5 molecular sieve from aluminum modified silica sol

ZHAO Xu, SHI Kai, REN Yi-xuan, ZHANG Hong-zhi, LI Ning, ZHANG Wei, LI Xiao-feng\*  
(College of Chemical Engineering and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:**Aluminum modified silica sol is prepared via ion exchange method, and used to synthesize ZSM-5 molecular sieve via hydrothermal synthesis method at 140°C. The morphology and structure of the samples are characterized by means of XRD, SEM, FT-IR and N<sub>2</sub> adsorption-desorption. The catalytic performance of the samples is evaluated through the isomerization of ethylbenzene to xylene. Results show clearly that ZSM-5 molecular sieve with a high crystallinity has been synthesized at 140°C for 48 h, which has a regular appearance. With the increase of NaOH dosage, the particle size of ZSM-5 molecular sieve drops gradually, and the morphology changes from prismatic to elliptical cylindrical. Over the prepared ZSM-5 molecular sieve, the isomerization activity of xylene reaches 23.95%, the conversion rate of ethylbenzene is 56.38%, and the loss rate of xylene is 0.65%.

**Key words:**aluminum modified silica sol; ZSM-5 molecular sieve; crystallization temperature; dosage of NaOH

ZSM-5 分子筛是美国 Mobil 公司于 1972 年首次合成出来的一种具有三维双十元环孔道结构的高硅分子筛<sup>[1-3]</sup>,其具有优良的择形选择性、广泛可调的酸性以及良好的稳定性等优异的特性,一直备受国内外研究者的青睐。

通常水热法合成 ZSM-5 分子筛需要硅源和铝源作为基本原料,用酸和碱来调节体系的 pH,大多数时候还需要添加一定量的模板剂,晶化温度大多在 150~180℃。王萍等<sup>[4]</sup>利用季铵铝源在 120℃ 就合成了一种高硅铝比的纳米 ZSM-5 分子筛,有较高的结晶度、较大的比表面积及丰富的堆积介孔。方永浩等<sup>[5-7]</sup>研究发现,铝改性硅溶胶中的 Al 主要是在次级配位圈上与 [SiO<sub>4</sub>] 四面体相连接的 [AlO<sub>4</sub>] 四面体的形式存在。在前人的研究基础上提出了制备一种铝改性硅溶胶合成 ZSM-5 分子筛的方法,Al

能够在 TEAOH 的作用下在硅溶胶中与 Si 有一定的 ZSM-5 分子筛的前驱体结构,降低合成 ZSM-5 分子筛的晶化条件。

笔者采用离子交换法制备了一种铝改性硅溶胶,并将其作为硅源和铝源通过水热合成法制备 ZSM-5 分子筛,在 140℃ 晶化 48 h 制备出纯相高结晶度、形貌规整的 ZSM-5 分子筛,降低了反应能耗。

## 1 实验部分

### 1.1 材料、试剂和仪器

732 型阳离子交换树脂;水玻璃, SiO<sub>2</sub> 质量分数 21.4%, Na<sub>2</sub>O 质量分数 6.99%,抚顺市华龙水玻璃厂生产;市购硅溶胶, SiO<sub>2</sub> 质量分数为 30%,青岛基亿达硅胶试剂有限公司生产;模板剂四乙基氢氧化铵,质量分数为 35%,金坛西南化工研究院生产;

收稿日期:2021-07-13;修回日期:2022-03-30

基金项目:国家科技型中小企业创新项目(14C26211400552)

作者简介:赵旭(1997-),男,硕士研究生,研究方向为分子筛催化吸附新材料,731626741@qq.com;李晓峰(1970-),男,博士,教授,研究方向为分子筛催化吸附新材料,通讯联系人,lixiaofeng6008@163.com。

ZSM-5 分子筛标样,南开大学催化剂厂生产;去离子水,实验室自制;固体偏铝酸钠、固体氢氧化钠、氨水溶液。

离子交换柱、81-2 型恒温磁力搅拌器,上海司乐仪器公司生产;DF-101S 型恒温加热磁力搅拌器,巩义予华仪器公司生产;PHS-3C 型精密酸度计,杭州齐威仪器公司生产;101 型电热鼓风干燥箱,杭州绿博仪器公司生产;SGQ 型真空管式炉,湘潭三星仪器公司生产;DX-2700 型 X 射线衍射仪,丹东方圆仪器公司生产;JSM-6700F 型扫描电子显微镜,日本 JEOL 公司生产;ASAP2460 型氮气物理吸附仪,美国 MicroActive 公司生产。

## 1.2 制备方法

### 1.2.1 铝改性硅溶胶的制备

取 25.5 g 水玻璃加入到 200 mL 烧杯 A 中,加 156.4 g 去离子水搅拌稀释,然后通过 732 型阳离子交换树脂去除钠离子制得活性硅酸。将 0.17 g 偏铝酸钠加入到 2.64 g 四乙基氢氧化铵中搅拌至完全溶解,然后加入到活性硅酸中,用氨水调节 pH 至 9.6,搅拌 30 min,记为溶液 A。取另 500 mL 烧杯 B,依次加入 20 g 市购硅溶胶、20 g 去离子水,搅拌均匀作为母液使用,记为溶液 B。将溶液 B 进行 90℃ 水浴加热,将溶液 A 缓慢匀速滴加到溶液 B 中,滴加速度为 4.5 mL/min,滴完后陈化 30 min,在此阶段溶胶会进行粒径增长。随后将水浴温度调节至 70℃ 进行水浴蒸发浓缩,得到 SiO<sub>2</sub> 质量分数约为 20% 的铝改性硅溶胶。

### 1.2.2 ZSM-5 分子筛的制备

在 100 mL 烧杯中,按  $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{NaOH}) : n(\text{SiO}_2) = 7 : (0.13 \sim 0.26) : 1$  的比例依次加入去离子水、氢氧化钠、铝改性硅溶胶,另外加入 0.3 g ZSM-5 分子筛晶种,室温下搅拌 45 min,然后将初始凝胶装入不锈钢反应釜的聚四氟乙烯内衬中,放入烘箱在 120~140℃ 下水热晶化 12~48 h。得到的产物用去离子水洗涤至中性,100℃ 干燥 12 h,研磨成粉末,将研磨好的粉末置于坩埚中,氮气保护下在管式炉中缓慢升温至 450℃,恒温煅烧 12 h,最终制得目标 ZSM-5 分子筛。

## 1.3 表征方法

XRD 测试条件:扫描范围  $2\theta$  为 5~50°,升温速率为 8°/min,步长为 0.02。

SEM 测试条件:均匀涂敷于载玻片的导电胶上并喷金预处理。

FT-IR 测试条件:采用溴化钾压片法,波数范围:4 000~400 cm<sup>-1</sup>。

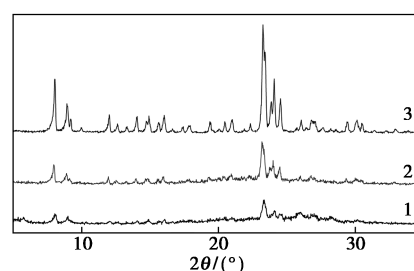
N<sub>2</sub> 吸附-脱附条件:300℃ 下真空处理,-196℃ 下静态吸附氮气。

性能评价:370℃,氢气分压 0.8 MPa,质量空速 8 h<sup>-1</sup>,氢烃比 2.0。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 表征和分析

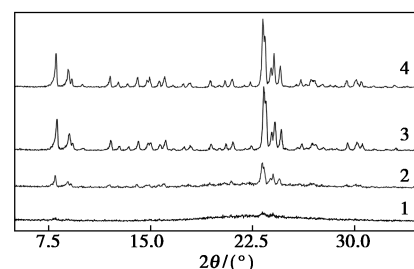
不同晶化条件合成 ZSM-5 分子筛试样的 XRD 谱图如图 1 所示。



1—120℃;2—130℃;3—140℃

(a) 不同晶化温度试样的 XRD 谱图

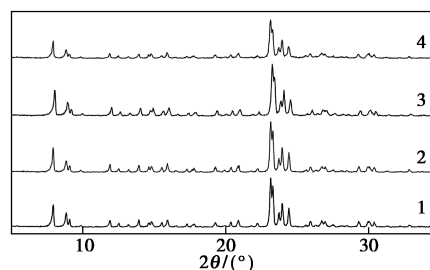
注:晶化时间为 48 h,NaOH 质量为 1.66 g。



1—12 h;2—24 h;3—36 h;4—48 h

(b) 不同晶化时间试样的 XRD 谱图

注:晶化温度为 140℃,NaOH 质量为 1.66 g。



1—1.00 g;2—1.33 g;3—1.66 g;4—1.99 g

(c) 不同 NaOH 质量试样的 XRD 谱图

注:晶化温度为 140℃,晶化时间为 48 h。

图 1 不同晶化条件合成 ZSM-5 分子筛试样的 XRD 谱图

由图 1(a)可知,晶化温度为 120℃ 时即出现了细微的 ZSM-5 分子筛特征峰( $2\theta$  分别为 7.9、8.9、

23.1°、23.9°和 24.5°<sup>[8]</sup>,这是由于在较低的晶化温度下不足以形成晶核,从而产物大多处于无定型状态;在 130℃ 时出现了明显的 ZSM-5 特征峰,但结晶度不高;在 140℃ 时制备的样品具有典型单一的 ZSM-5 分子筛特征衍射峰,没有观察到新的衍射峰出现,表明该样品纯相无杂晶。

由图 1(b)可知,晶化时间为 12 h 时出现了细微的 ZSM-5 分子筛的特征峰,延长晶化时间至 24 h 时出现了 ZSM-5 分子筛的 5 个主要特征峰,但整体结晶度较差,继续延长晶化时间至 36 h 和 48 h 时均出现了明显的 ZSM-5 分子筛的特征峰。

由图 1(c)可知,氢氧化钠添加质量为 1~1.99 g 时均可以在该晶化条件下合成高结晶度的 ZSM-5 分子筛,当 NaOH 添加质量为 1.99 g 时,特征峰的强度有所减弱,结晶度有所下降。这是由于体系碱度过高会抑制溶液中晶核的形成和晶体的生长,从而使分子筛结晶度有所下降。

## 2.2 SEM 表征和分析

在晶化温度为 140℃、晶化时间为 48 h 时,不同 NaOH 质量合成 ZSM-5 分子筛试样的 SEM 照片如图 2 所示。由图 2 中可以看出,在不同的 NaOH/SiO<sub>2</sub> 条件下,制备了 2 种不同形貌的 ZSM-5 分子筛,分别为棱柱形(表面光滑平整)、椭圆柱形。由图 2(a)中可以看出,样品粒径大约在 3 μm 左右;由图 2(b)中可以看出,样品粒径大约在 2~3 μm 左右;由图 2(c)中可以看出,样品大小不等,粒径大多在 1~2 μm 左右,有团聚现象;由图 2(d)中可以看出,样品未晶化完全,结晶度不高,与 XRD 分析结

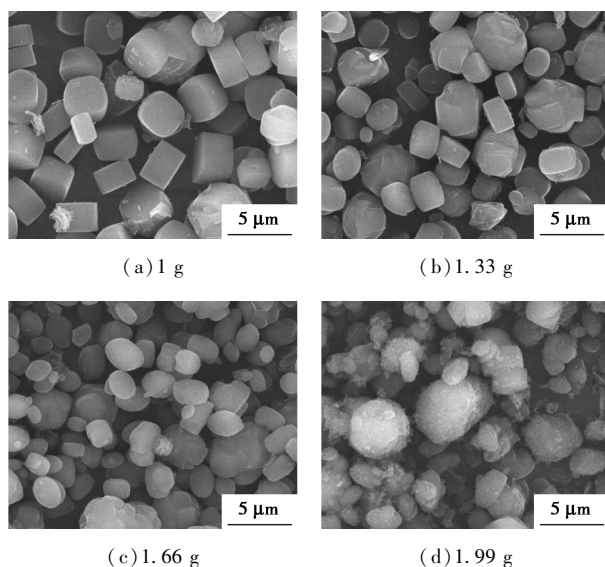


图 2 不同 NaOH 质量试样的 SEM 照片

果一致,所以用碱量是影响 ZSM-5 分子筛形貌的一个重要因素。在该体系下,随着体系 pH 的升高(NaOH 质量增加),分子筛形貌由规则的棱柱形向椭圆柱形转化,并且粒径逐渐地减小。原因是随着用碱量的增加,提高了原料的溶解度,在晶化诱导阶段,反应物的浓度不同,形成的晶核数量就不同,从而导致分子筛的粒径变化。

## 2.3 FT-IR 表征和分析

晶化温度为 140℃、晶化时间为 48 h、NaOH 添加质量为 1.66 g 时合成得到的 ZSM-5 分子筛试样的红外分析结果如图 3 所示。

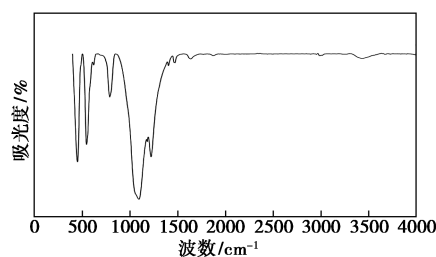


图 3 试样 ZSM-5 的 FT-IR 谱图

由图 3 可知,该合成方法合成的 ZSM-5 分子筛在 458、546、800、1102 cm<sup>-1</sup>以及 1226 cm<sup>-1</sup>处均出现了 ZSM-5 分子筛的骨架振动特征峰<sup>[9-10]</sup>。458 cm<sup>-1</sup>附近处的振动峰是 T—O(T 为 Si 或 Al)键变角振动吸收的弯曲峰,800 cm<sup>-1</sup>附近处的振动峰是典型的 Si—O 键对称吸收振动峰,1102 cm<sup>-1</sup>附近处是 T—O—T 键的反对称吸收峰,这 3 个峰都属于 TO<sub>4</sub> 四面体的内部振动吸收。546 cm<sup>-1</sup>附近处的振动峰归属于 pentasil 家族的五元环结构振动峰<sup>[11]</sup>,而 1226 cm<sup>-1</sup>附近处的振动峰则是 ZSM-5 分子筛骨架结构中 Si—O—T 键反对称伸缩振动峰<sup>[12]</sup>。进一步证明该合成方法并没有改变分子筛的骨架结构,合成产物为 ZSM-5 分子筛,与 XRD 结果相吻合。

## 2.4 N<sub>2</sub> 吸附-脱附表征和分析

晶化温度为 140℃、晶化时间为 48 h、NaOH 添加质量为 1.66 g 条件下合成样品的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线如图 4 所示,其孔结构参数如表 1 所示。从图 4 中可以看出,与 IUPAC 中的分类一致<sup>[13]</sup>,该样品表现出典型的 IV 型等温线的特征,在极低比压区( $p/p_0 < 0.1$ )吸附体积迅速增大,此为典型的微孔特征<sup>[14]</sup>。在  $p/p_0 > 0.9$  处有明显的滞后环出现,表明分子筛有介孔存在。由表 1 可知,该工艺流程合成的 ZSM-5 分子筛的 BET 比表面积和微孔比表面积

分别为  $410 \text{ m}^2/\text{g}$  和  $338 \text{ m}^2/\text{g}$ , 总孔容为  $0.2150 \text{ cm}^3/\text{g}$ , 微孔孔容为  $0.1350 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。该样品为微-介孔多级孔结构。

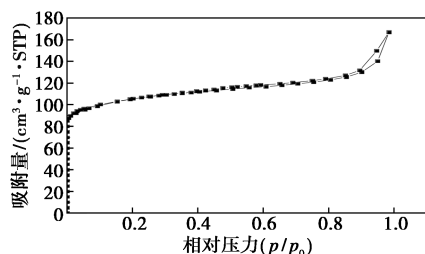


图 4 试样 ZSM-5 的  $\text{N}_2$  吸附-脱附谱图

表 1 ZSM-5 分子筛样品的孔结构参数

样品	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$			孔容/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$		
	BET	微孔	介孔	总孔容	微孔	介孔
ZSM-5	410	338	72	0.2150	0.1350	0.0800

## 2.5 性能评价

对晶化温度为  $140^\circ\text{C}$ 、晶化时间为 48 h、NaOH 添加质量为 1.66 g 合成得到的 ZSM-5 分子筛试样进行乙苯脱乙基型二甲苯异构化反应催化性能评价。在反应温度为  $370^\circ\text{C}$ 、氢气分压为 0.8 MPa、质量空速为  $8 \text{ h}^{-1}$ 、氢烃比为 2.0 条件下的催化性能评价数据如表 2 所示。由表 2 中可以看出,二甲苯异构活性达到 23.95%,乙苯的转化率为 56.38%,二甲苯损失率为 0.65%。

表 2 ZSM-5 分子筛样品的催化性能评价数据

样品	异构化	乙苯	二甲苯	苯的
	活性/%	转化率/%	损失率/%	选择性/%
ZSM-5	23.95	56.38	0.65	73.23

## 3 结论

(1) 采用离子交换法制备了一种特种铝改性硅溶胶,通过水热合成法在晶化温度为  $140^\circ\text{C}$ 、晶化时间为 48 h、NaOH 添加质量为 1~1.99 g 的条件均可以成功合成纯相、高结晶度、形貌规整的 ZSM-5 分子筛。

(2) 铝改性硅溶胶制备 ZSM-5 分子筛反应过程中,随着用碱量的增加,分子筛的形貌从棱柱形向椭圆柱形转化,粒径逐渐减小。当用碱量过多时,体系中过多的  $\text{OH}^{-1}$  则会抑制 ZSM-5 分子筛晶核的形成,有较低的结晶度。

## 参考文献

- [1] Argauer R J, Landolt G R. Crystalline zeolite ZSM-5 and method of preparing the same; US, 3702886.A [P]. 1972-11-14.
- [2] 徐如人. 分子筛与多孔材料化学 [M]. 北京: 科学出版社, 2004: 35-55.
- [3] Weisz P B, Frilette V J. Intracrystalline and molecular sharp selective catalysis zeolite salts [J]. *Phy Chem*, 1960, 64(3): 382.
- [4] 中国化学会. 高硅铝比纳米 ZSM-5 分子筛的无钠合成及表征 [C]. 第十七届全国分子筛学术大会. 银川: 王萍, 2013.
- [5] 方永浩, 杨南如, 田能彦, 等. 铝改性硅溶胶胶粒结构随 PH 值的变化 [J]. *硅酸盐学报*, 1995, 03: 301-307.
- [6] 方永浩, 杨南如. 铝改性硅溶胶胶粒组成与结构关系研究 [J]. *硅酸盐学报*, 1995, 02: 184-189.
- [7] 杨训成, 陈连喜, 范渊卿. 一种铝改性硅溶胶的制备方法: 中国, 201410673957.2 [P]. 2015-05-06.
- [8] Treacy M M J, Higgins J B. Collection of simulated xrd powder patterns for zeolites [M]. UK: Elsevier Science, 2007: 276-277.
- [9] Kuai S L, Zhang Y Z, Hu X F. Band structures, applications and preparations of photonic crystals [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2001, 16(2): 193-199.
- [10] Yue C, Runhua L, Jiansheng L, et al. Synthesis of ZSM-5 zeolite membranes without organic templates using a varying-concentration technique [J]. *Rare Metals*, 2006, 25(z1): 384-389.
- [11] Yu Y H, Fujishima A, Gu Z Z, et al. Self-assembly of monodisperse spheres on substrates with different wettability [J]. *Applied Physics A*, 2005, 81(1): 47-49.
- [12] Yan Q, Zhou Z, Zhao X S. Inward-growing self-assembly of colloidal crystal films on horizontal substrates [J]. *Langmuir*, 2005, 21(7): 3158-3164.
- [13] Neimark A V, Sing K, Thommes M. Surface area and porosity [M]. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2008.
- [14] Haul R. Adsorption surface area and porosity [J]. *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*, 1969, 63(1-4): 220-221. ■