

多级孔 ZSM-5 纳米晶团聚体分子筛的合成与优化研究

邹杨杨¹, 朱鹏¹, 吕晓欢¹, 聂海伟¹, 刘海鸥¹, 张雄福^{1*}, 刘国东²

(1. 大连理工大学化工学院化学工艺系, 辽宁大连 116024;

2. 中国科学院大连化学物理研究所, 催化基础国家重点实验室, 辽宁大连 116023)

摘要: 采用纳米粒子自组装策略, 选择传统微孔模板剂四丙基氢氧化铵 (TPAOH) 为单一模板剂和廉价的硅溶胶为硅源, 合成了多级孔 ZSM-5 纳米晶团聚体分子筛。考察了硅铝摩尔比和体系 Na⁺ 摩尔分数对纳米晶团聚体 ZSM-5 分子筛形貌的影响, 并追踪了不同晶化时间下纳米晶团聚体的形成过程, 最后利用 XRD、SEM 和氮气吸附/脱附等表征手段对所合成分子筛的性质进行分析。结果表明, 低硅铝摩尔比有利于纳米晶团聚体分子筛的形成, 同时合成体系中的 Na⁺ 对团聚体的形成具有重要作用。经优化调控后, 小试可合成固体收率达 94.2% 的 ZSM-5 纳米晶团聚体分子筛, 经 3 L 合成釜进行 40 倍的放大合成可成功获得高结晶度、高产率的产品。

关键词: ZSM-5 分子筛; 多级孔分子筛; 纳米团聚体; 分子筛合成

中图分类号: TQ426

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)01-0171-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.01.031

Synthesis and optimization of ZSM-5 nanocrystallite aggregates with hierarchical pores

ZOU Yang-yang¹, ZHU Peng¹, LV Xiao-huan¹, NIE Hai-wei¹, LIU Hai-ou¹,
ZHANG Xiong-fu^{1*}, LIU Guo-dong²

(1. Department of Chemical Process, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract: ZSM-5 nanocrystalline aggregates zeolites with hierarchical pores are synthesized by means of the nanoparticles self-assembly strategy, using tetrapropyl ammonium hydroxide (TPAOH) as the single template and cheap silica sol as silicon source. The effects of SiO₂/Al₂O₃ ratio and the contents of Na⁺ on the morphology of ZSM-5 nanocrystalline aggregates zeolites are investigated. The formation process of nanocrystalline aggregates is tracked at different crystallization times. The properties of the synthesized molecular sieve are analyzed by means of XRD, SEM, nitrogen adsorption/desorption and other characterization measurements. The results show that the lower SiO₂/Al₂O₃ ratio is conducive to the formation of molecular sieve of nanocrystalline aggregates, and Na⁺ in the synthetic system plays an important role in the formation of the aggregates. After the optimization and regulation, ZSM-5 nanocrystalline aggregates with a solid yield of 94.2% can be synthesized in the pilot test. The product with high crystallinity and high yield can be successfully synthesized by a 3-L synthesis reactor with a 40-fold amplification.

Key words: ZSM-5 molecular sieve; hierarchical molecular sieve; nano aggregates; molecular sieve synthesis

分子筛作为一类无机多孔材料自问世以来受到广泛地关注, 其中美国 Mobil 公司以季铵盐作为模板剂合成 ZSM-5 分子筛的研究具有里程碑式的意义^[1]。ZSM-5 分子筛因其具有独特的交叉十元环孔道^[2]、可调控酸性位点和良好水热稳定性等性

能, 在各种石油产品加工过程如催化裂化、烷基化、异构化和甲苯歧化反应等领域有着极为广泛的应用^[3-6]。但由于其只具有单一的微孔孔道, 不利于大分子反应物和产物在孔道内的扩散, 因而易在工业应用中造成催化剂的积炭和寿命缩短等

收稿日期: 2023-03-30; 修回日期: 2023-11-16

基金项目: 大连理工大学-大连化物所合作项目 (HX20230236)

作者简介: 邹杨杨 (1998-), 男, 硕士生, 研究方向为分子筛合成与催化, 13342127242@163.com; 张雄福 (1963-), 男, 博士, 教授, 研究方向为分子筛及其膜合成与催化分离应用, 通讯联系人, xzfzhang@dlut.edu.cn。

问题^[7],而引入多级孔结构则是一种有效的解决方案。

构造多级孔结构的方法通常分为模板法和非模板法。模板法是指通过向分子筛合成母液中加入硬模板如碳纳米管等固体物质或者软模板如阳离子聚合物等有机物分子来构造多级孔结构^[8-9],2种模板法均具有优点,如通过改变硬模板的性质可以调整所得沸石的孔隙分布,而使用软模板法制备的沸石可以保持较高的骨架结晶度,但是模板剂费用昂贵和后续污染处理困难等问题限制了其在工业上的应用。非模板法包括后处理法和生长动力学控制合成法^[10]。后处理法是对分子筛进行二次脱硅或脱铝形成多级孔结构,但此方法易造成分子筛结晶度降低,而且会带来大量废碱液、废气处理问题,同样不利于工业生产。而生长动力学控制法具有成本低、操作简易和污染较小等优点。生长动力学控制合成法是指通过改变合成体系中各物料的组成、配比和晶化条件等因素实现对纳米颗粒的扩散速率和团聚方式的有效控制,从而调控晶体的成核与生长过程的方法^[11]。Ding等^[12]通过两步晶化法精准控制铝的外延生长,而仅使用 TPAOH 单一模板剂成功合成了具有多级孔孔道的核-壳结构 ZSM-5 分子筛;Wang等^[13]同样仅使用 TPAOH 而不引入第 2 介孔模板剂的方法,通过精确控制晶化过程中的陈化和晶化阶段的温度与时间,一锅法得到疏松的多级孔 ZSM-5 纳米团聚体,该催化剂在正辛烷催化裂化反应中表现出长寿命优势。

笔者以 TPAOH 为唯一模板剂,通过控制分子筛晶化过程中的“成核-生长”过程,在 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为 30~150 的范围内合成了一次粒子尺寸在 50~100 nm 的多级孔 ZSM-5 纳米晶团聚体分子筛,考察了硅铝摩尔比和体系 Na^+ 摩尔分数对纳米晶团聚体 ZSM-5 分子筛形貌的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与原料

硅溶胶(SiO_2 ,质量分数为 30%)、偏铝酸钠(NaAlO_2 ,分析纯)、硫酸铝($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$,分析纯)、四丙基氢氧化铵(TPAOH,质量分数 25%)、氢氧化钠(NaOH ,分析纯)、氢氧化钾(KOH ,分析纯)、氯化钠(NaCl ,分析纯)、氯化钾(KCl ,分析纯)。

1.2 实验过程

按摩尔比 $n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{NaOH}) :$

$n(\text{TPAOH}) : n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{NaCl}) = 1\ 000 : (3.33 \sim 33.3) : (0 \sim 180) : (100 \sim 220) : (13\ 000 \sim 20\ 000) : (0 \sim 120)$ 的比例称取定量的硅溶胶、偏铝酸钠(或硫酸铝)、氢氧化钠、模板剂、水和氯化钠后,以一定加料顺序均匀混合,室温陈化 3 h,将得到的凝胶置于聚四氟乙烯内衬的合成釜中,于 170℃ 晶化一定时间。晶化结束将其冷却、洗涤至中性,于 80℃ 干燥,最后于马弗炉 550℃ 焙烧 6 h。

1.3 分子筛表征

利用 D/Max 2400X 射线衍射仪(XRD)对样品进行结构和晶相鉴定,测试电压为 40 kV,电流为 100 mA,扫描速率为 8°/min。利用 NOVA Nano SEM 450 型冷场电子显微镜观察分子筛晶貌和粒径,加速电压为 5 kV,电流为 8 A,射频 50/60 Hz。利用 ASAP 2000 型物理吸附仪进行氮气吸附/脱附测试,样品先 573 K 真空脱气 10 h,然后 77 K 下测试。

2 结果与讨论

2.1 多级孔 ZSM-5 纳米晶团聚体形成过程的探究

分子筛的生长都要经历“成核-生长”的过程^[14],为了对纳米晶团聚体的形成进行分析,首先追踪了多级孔 ZSM-5 纳米晶团聚体分子筛的形成过程。以投料 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为 50 的样品为例,使用 SEM 和 XRD 表征手段探究了不同晶化时间下纳米晶团聚体分子筛的形貌和结晶变化。

不同晶化时间下纳米晶团聚体分子筛样品形貌、结晶程度及收率变化情况如图 1、图 2 及表 1 所示。从图 1(a)中可以看出,当分子筛样品在 170℃ 下晶化 6 h 时,凝胶已经开始晶化并形成了“蠕虫状”的纳米粒子,这些纳米粒子相互“粘连”呈现一团一团的聚集体形貌,说明团聚现象的发生和纳米粒子的生长同时进行,即这些未完全晶化的“一次粒子”边生长边团聚;从图 2 中可以看出,当晶化时间为 6 h 时已经出现了 MFI 型特征峰,但是衍射峰的低强度,特征峰并不明显。继续延长晶化时间至 9 h,从图 1(b)中可以看出,大部分粒子已经晶化,有了明显的颗粒晶貌,但仍有部分凝胶未晶化,XRD 谱图也出现了 MFI 型特征五指峰,说明此时样品开始晶化但仍未完全;当晶化时间为 12 h 时,从图 1(c)中可以看出,纳米晶团聚体的一次粒子和二次粒子均已晶化良好,XRD 谱图也显示此

时结晶度较好,焙烧后的固体收率达到了 80% 以上;继续延长晶化时间至 24 h,从图 1(d) 中可以看出,一次粒子之间有明显的孔隙,同时 XRD 衍射峰的强度较晶化 12 h 时也有了较为明显的提升,产品的收率继续提高至 87.6%。继续延长晶化至 36 h 时得到的产品收率基本无变化,说明较适宜的晶化时间为 24 h。

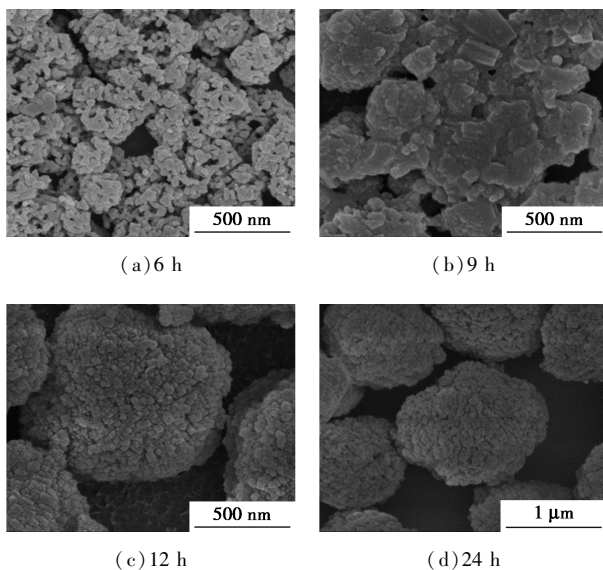


图 1 不同晶化时间样品的 SEM 图

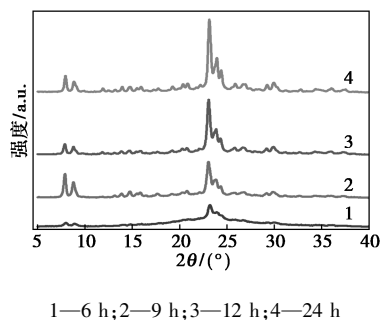


图 2 不同晶化时间样品的 XRD 图

表 1 不同晶化时间样品的固体收率

晶化时间/h	6	9	12	24	36
固体收率/%	48.5	71.5	81.5	87.6	87.8

通过 SEM 图对所合成分子筛样品的一次和二次粒子的粒径分布分别进行统计分析,结果如图 3 所示。从图 3(a) 中可以看出,团聚体的一次粒子大小集中在 50~100 nm,平均粒径约为 78 nm;从图 3(b) 中可以看出,二次粒子的粒径大小集中在 1~1.8 μm,平均粒径约为 1.5 μm,说明二次粒子的均一性较好。

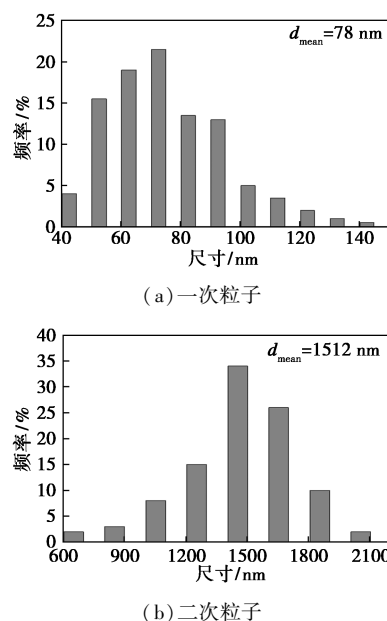


图 3 样品一次粒子和二次粒子粒径分布图

样品的 N_2 吸附脱附等温线和 BJH 孔径分布如图 4 所示。从图 4(a) 中可以看出,在 p/p_0 为 0.4~0.9 范围内出现明显的回滞环,符合 IV 型特征等温线,表明纳米晶团聚体分子筛同时存在微孔和介孔结构,BJH 孔径分布图显示其介孔孔径集中在 4.75 nm。多级孔 ZSM-5 纳米晶团聚体分子筛的 BET 比表面积达 $437 \text{ m}^2/\text{g}$,说明所合成的纳米晶团聚体分子筛具有较高的比表面积。

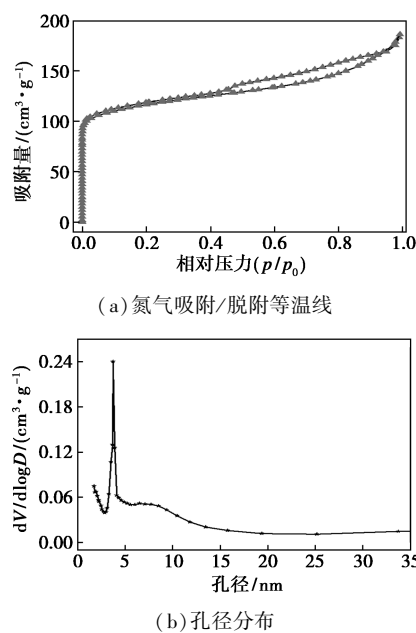


图 4 氮气吸附/脱附等温线和 BJH 孔径分布

2.2 硅铝摩尔比对多级孔 ZSM-5 纳米晶团聚体的影响

分子筛的硅铝摩尔比对其酸强度和密度都有影

响,从而影响催化剂的催化活性^[15],而对于纳米晶团聚体分子筛而言,不同的硅铝摩尔比也会改变晶粒的生长速率和形貌。不同硅铝摩尔比下所合成 ZSM-5 分子筛的 SEM 图和 XRD 图如图 5 所示。由图 5 (a) ~ 图 5 (e) 中可以看出,当 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 在 30~150 范围时,所得二次粒子的粒径在 1~2 μm ,是由 50~100 nm 的一次粒子组装堆积团聚而成。一次粒子堆积团聚过程可以形成孔隙,产生介孔孔道,并形成多级孔结构。但继续提高 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 至 200 时,所得分子筛产品的二次粒子表面相对光滑,表面的一次粒子连接更为紧密。进一步提高 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 至 300 时,团聚体基本失去一次粒子团聚现象,缺少孔隙。从图 5 (f) 中可以看出,所有样品均在 5~10° 和 20~25° 出现“五指”特征峰值,说明所合成样品都为 MFI 拓扑结构的纯相,由衍射峰的强度可知所有产品的结晶度均良好。

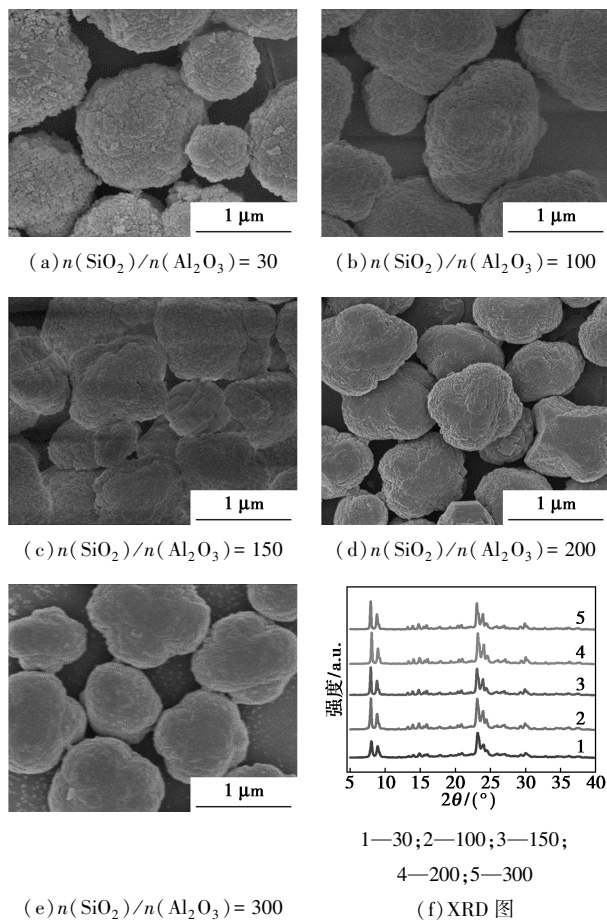


图 5 不同硅铝摩尔比合成的分子筛的 SEM 和 XRD 图

实验结果表明:低硅铝摩尔比更有利于生成较小的一次纳米粒子,从而更有利于多级孔 ZSM-5 纳

米晶团聚体的形成,后续实验均以 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 50$ 为例。

2.3 Na⁺摩尔分数对多级孔 ZSM-5 纳米晶团聚体的影响

文献[16]的研究发现,体系中 Na⁺对纳米粒子的生长具有促进作用,为了探究其在本合成体系中的作用,以硫酸铝作为铝源,采用氢氧化钠和额外添加的氯化钠作为钠源,探讨 Na⁺摩尔分数对多级孔 ZSM-5 纳米晶团聚体形貌和结晶程度的影响。不同 Na⁺摩尔分数下所得到产品的 SEM 和 XRD 图如图 6 所示。

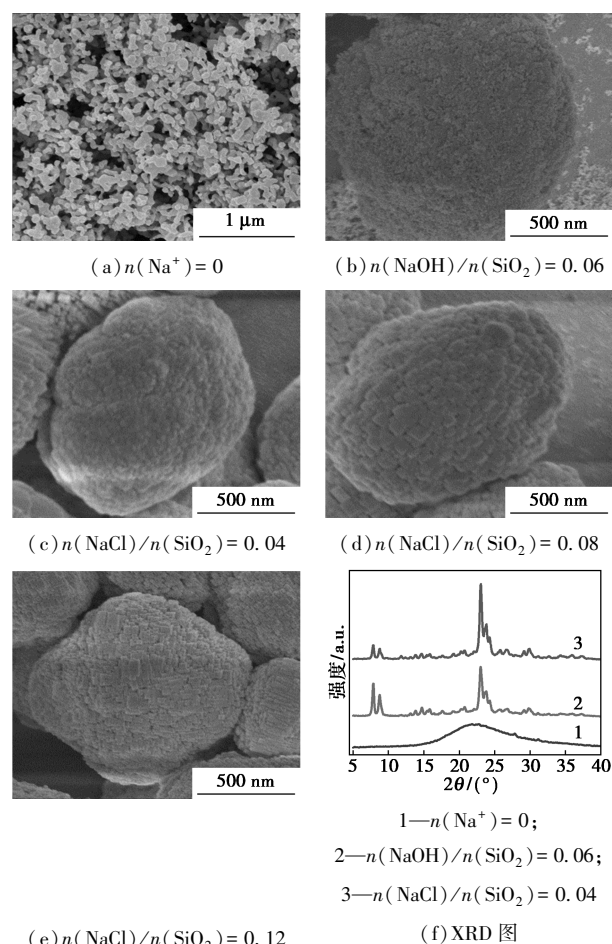


图 6 不同 Na⁺摩尔分数样品的 SEM 和 XRD 图

固定 NaOH 和 TPAOH 的含量不变,通过向体系中加入不同摩尔分数的 NaCl 来进一步调控粒子的生长。当 $n(\text{NaCl})/n(\text{SiO}_2) = 0.04$ 时,XRD 谱图显示结晶度较好,但是从图 6 (c) 中可以看出,二次粒子表面不够疏松,没有呈现一次粒子堆积的形貌,推测这是由于一次粒子粒径较小,一次粒子之间的生长连接较为紧密,这种结构不利于晶间介孔的形成。从图 6 (d) 中可以看出,进一步提高 $n(\text{NaCl})/n(\text{SiO}_2)$ 至 0.08 时,得到的团聚体一次粒子粒径在

50~100 nm,一次粒子连接较为疏松,利于介孔结构的形成。继续提高 $n(\text{NaCl})/n(\text{SiO}_2)$ 至 0.12 时,从图 6(e)中可以看出,与 $n(\text{NaCl})/n(\text{SiO}_2)=0.08$ 时相比,无论一次粒子还是二次粒子的尺寸都有所增大,这是由于一次粒子的粒径增大继而导致二次粒子的增大,增大的一次粒子会使得分子筛的比表面积减小。

为了进一步证明 Na^+ 是纳米晶团聚现象的主要作用,将原料中的氢氧化钠和氯化钠替换成等摩尔的氢氧化钾和氯化钾,结果如图 7 所示。从图 7 中可以看出, Na^+ 结构导向生成的是纳米晶团聚体, K^+ 结构导向生成的是大单晶,这一结果也与文献[17-18]的相关报道类似。

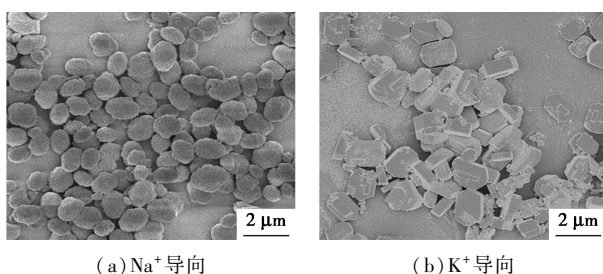


图 7 不同离子导向合成样品的 SEM 图

由此可见, Na^+ 对于团聚体的形成具有决定作用,体系中的 Na^+ 不仅可以结构导向一次粒子的生成,而且调控 Na^+ 摩尔分数可以控制一次粒子的尺寸,进而影响粒子之间的孔隙,调节介孔结构的生成。同时经调控后体系中物料的利用率也得到了提高,当 $n(\text{NaCl})/n(\text{SiO}_2)=0.08$ 时,固体收率从 87.6% 增大到 94.2%,进一步优化了小试合成配比,提高了合成分子筛收率。

2.4 多级孔 ZSM-5 纳米晶团聚体的中试放大

通过优化多级孔 ZSM-5 纳米晶团聚体的小试合成条件,得到了一种高结晶度、高产率的分子筛产品。为探索该分子筛合成的潜在工业应用,考察了其合成放大性能。实验室小试合成均采用静态晶化的方式,而工业上大规模制备分子筛时,为了保持整个体系的浓度和温度均匀,主要采用动态搅拌方式进行合成。因此,考察了转动晶化方式对多级孔 ZSM-5 纳米晶团聚体合成的影响,结果如图 8 所示。采用小试的最佳配比,设定小试合成釜转速为 12 r/min 时,从图 8(a)中可以看出,团聚体的二次粒子之间存在相互粘连的情况,推断是转动晶化破坏了晶核的产生过程,减少了晶核的数量,所以出现了晶体粘连生长的现象^[19]。基于此,通过向体系中增大 Na^+ 摩尔分数来增加晶核的数量,进而解决转

动晶化带来的二次粒子粘连的问题。从图 8(b)中可以看出,当 $n(\text{NaCl})/n(\text{SiO}_2)$ 为 0.10 时,由于体系中 Na^+ 摩尔分数的提升,二次粒子粘连现象基本消失,与小试静态方式合成的产品一致。所以,通过适当改变体系 Na^+ 摩尔分数成功解决了转动合成所造成的纳米晶团聚组装改变的问题。

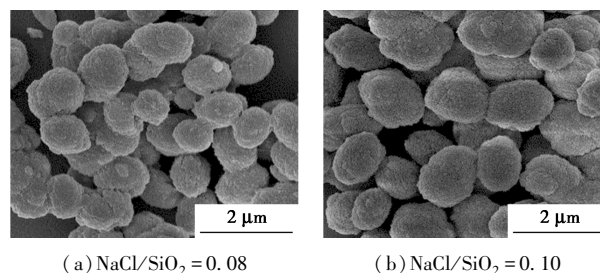


图 8 转动晶化下不同 $n(\text{NaCl})/n(\text{SiO}_2)$ 样品的 SEM 图

采用 3 L 高压合成釜对调整后的小试最佳配方进行等比例 40 倍放大合成,得到体积约 2.1 L 的合成液,设置晶化条件为 170℃ 下晶化 24 h,搅拌速度为 600 r/min。放大合成样品的 SEM 图如图 9 所示,小试和放大合成样品的 XRD 谱图如图 10 所示。在小试最优配方放大时, $n(\text{NaCl})/n(\text{SiO}_2)=0.10$,从图 9(a)中可以看出,尽管二次粒子仍是由一次粒子团聚而形成,但二次粒子的尺寸不够均匀,从图 10 中也可以看出产品的结晶度较小试也偏低。为了解决这一问题仍采用增大 Na^+ 摩尔分数的方法,当提高 $n(\text{NaCl})/n(\text{SiO}_2)$ 至 0.12 时,从图 10 中可以看出,此时产品的结晶度有了明显的提高,同小试时相差无几,高倍 SEM 图显示一次粒子颗粒感强,且低倍 SEM 图显示绝大部分二次粒子的尺寸较为

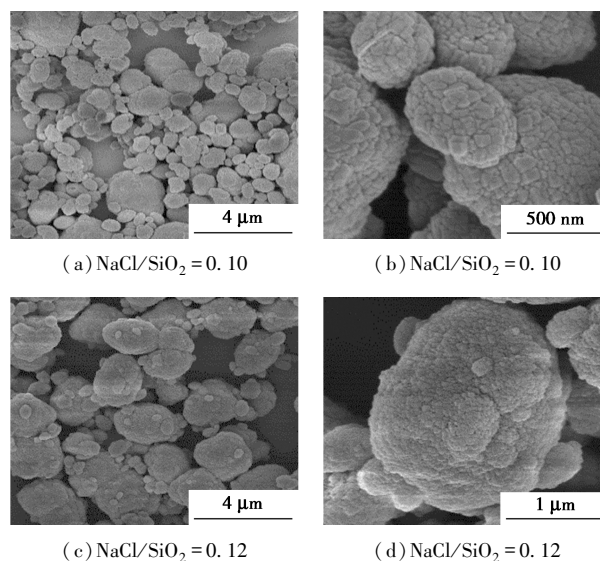
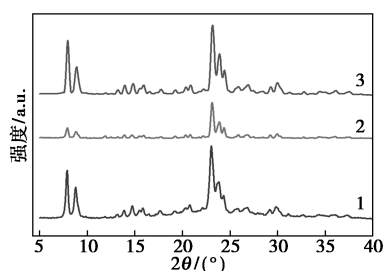


图 9 放大合成样品的 SEM 图



1— $n(\text{NaCl})/n(\text{SiO}_2) = 0.10$ (小试); 2— $n(\text{NaCl})/n(\text{SiO}_2) = 0.10$ (放大); 3— $n(\text{NaCl})/n(\text{SiO}_2) = 0.12$ (放大)

图 10 小试和放大合成样品的 XRD 图

一致,约为 2~3 μm ,产品的收率也在 90% 以上,由此成功得到了放大 40 倍的合成产品。

3 结论

(1) 使用单一传统微孔分子筛模板剂 TPAOH 合成了多级孔 ZSM-5 纳米晶团聚体分子筛,产品的比表面积达到 437 m^2/g ,小试固体收率为 94.2%。

(2) 合成体系中 Na^+ 可以控制晶化阶段晶核的形成和生长,并实现纳米粒子自组装得到多级孔 ZSM-5 纳米晶团聚体分子筛。

(3) 对小试最优配方进行 40 倍放大合成,获得结晶度良好的合格分子筛产品,收率超过 90%。具有很好的应用开发前景。

参考文献

- [1] 徐如人,庞文琴,霍启升.纳米科学与技术:分子筛与多孔材料化学[M].北京:科学出版社,2015.
- [2] Kokotailo G T, Lawton S L, Olson D H, *et al.* Structure of synthetic zeolite ZSM-5[J]. *Nature*, 1978, 272: 437-438.
- [3] Rahimi N, Karimzadeh R. Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2011, 398: 1-17.
- [4] Fattahi M, Behbahani R M, Hamoule T. Synthesis promotion and product distribution for HZSM-5 and modified Zn/HZSM-5 catalysts for MTG process[J]. *Fuel*, 2016, 181: 248-258.
- [5] Golabek K, Tarach K A. Xylenes transformation over zeolites ZSM-5 ruled by acidic properties[J]. *Spectrochimica acta part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018, 192: 361-367.
- [6] Liu N, Zhu X, Hua S, *et al.* A facile strategy for preparation of phos-

phorus modified HZSM-5 shape-selective catalysts and its performances in disproportionation of toluene[J]. *Catalysis Communications*, 2016, 77: 60-64.

- [7] Karger J, Valiullin R. Mass transfer in mesoporous materials; The benefit of microscopic diffusion measurement[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42: 4172-4197.
- [8] Xue C, Xu T, Zheng J, *et al.* Silicalite-1 monolith with vertically aligned mesopores templated from carbon nanotube array [J]. *Materials Letters*, 2015, 154: 55-59.
- [9] Wang L, Zhang Z, Yin C, *et al.* Hierarchical mesoporous zeolites with controllable mesoporosity templated from cationic polymers [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, 131 (1/2/3): 58-67.
- [10] Chal R, Gerardin C, Bulut M, *et al.* Overview and industrial assessment of synthesis strategies towards zeolites with mesopores [J]. *Chem Cat Chem*, 2011, 3: 67-81.
- [11] 张强.单晶纳米/多级孔 ZSM-5 和 Beta 分子筛合成及催化性能研究[D].吉林:吉林大学,2019.
- [12] Ding K, Corma A, *et al.* Constructing hierarchical porous zeolites via Kinetic regulation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(35): 11238-11241.
- [13] Wang Y, Li S, Liu Y C, *et al.* Hierarchical ZSM-5 zeolite fabricated with loosely nanocrystallite aggregates without secondary template [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(25): 9136-9148.
- [14] Mintova S, Olson N H, Valtchev V, *et al.* Mechanism of zeolite a nanocrystal growth from colloids at room temperature [J]. *Science*, 1999, 283(5404): 958-960.
- [15] 王文兰,刘百军,曾贤君.低硅铝比 ZSM-5 分子筛上 C4 烃的催化裂解反应[J]. *物理化学学报*, 2008, (11): 2102-2107.
- [16] 刘春燕.ZSM-5 沸石水热合成中的晶粒度调控[D].辽宁:大连理工大学,2014.
- [17] Kang N Y, Song B S, Lee C W, *et al.* The effect of Na_2SO_4 salt on the synthesis of ZSM-5 by template free crystallization method [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, 118 (1/2/3): 361-372.
- [18] Larsen S C. Nanocrystalline zeolites and zeolite structures: Synthesis, characterization, and applications [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(50): 18464-18474.
- [19] Bebon C, Colson D, Marrot B, *et al.* Synthesis of zeolites; Study and application of a new process of homogeneous shaking out of the medium to minimize the shear rate during the crystallization [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2002, 53: 13-20. ■

《现代化工》欢迎广大作者踊跃投稿,投稿系统: <http://www.xdhg.com.cn>