

固相热法合成分子筛的研究进展

陈武超, 高歌*

(新疆大学化学化工学院石油天然气精细化工教育部和自治区重点实验室, 新疆 乌鲁木齐 830046)

摘要:总结了固相热法在合成分子筛上取得的进展,从合成硅铝分子筛、磷酸铝分子筛2方面进行分类讨论。综述了固相热法合成分子筛的优点,探讨其合成机理,并对其未来的发展趋势进行了展望。

关键词:固相热法;研磨;分子筛;合成机理

中图分类号:0643.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)05-0025-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.05.007

Progress of solvent-free synthesis of molecular sieves

CHEN Wu-chao, GAO Ge*

(Key Laboratory of Oil and Gas Fine Chemicals, Ministry of Education and Xingjiang Uyghur Autonomous Region, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiangjiang University, Urumqi 830046, China)

Abstract: The progress of solvent-free synthesis of molecular sieves is reviewed from the aspects of preparation of aluminosilicate zeolites and aluminophosphate molecular sieves. The advantages and synthesis mechanism of solvent-free synthesis of molecular sieves are discussed. The prospects for preparation of molecular sieves are also proposed.

Key words: solvent-free synthesis; grinding; molecular sieve; synthesis mechanism

分子筛具有均匀的孔径、高的比表面积等特性,广泛用于吸附、分离、催化、功能材料、光电材料等工业领域^[1-5],其主要合成方法包括水热或有机溶剂热合成法^[6]、干凝胶转换法^[7]、离子热法^[8-9]。水热和溶剂热合成法是制备分子筛最经典的方法,但此方法产率低、环境污染大;干凝胶转换法制备过程复杂,离子热法在降低反应压力方面有了很大改进,但离子液体昂贵的价格使这种方法广泛的工业应用受到限制。另外,这些方法都需要大量溶剂的作用,无法从根本上解决浪费溶剂、污染环境这一重要问题。2012年, Ren等^[10]报道了一种只需将固体原料混合研磨、加热晶化,不需要添加任何溶剂,研磨10~20 min便可直接装釜晶化制备分子筛的新方法——固相热法,为合成更廉价、更绿色的新型分子筛开辟了新航路。

固相热法发展迅速,目前已经合成了SOD、MFI、FAU、AEL、CHA等多种骨架结构的分子筛,还在无模板剂条件下合成了ZSM-5和Beta等分子筛。本文中针对固相热法的发展成果、合成机理及优点等方面进行论述,而目前其发展成果可分为硅铝分子筛、磷酸铝分子筛2方面。

1 固相热法合成硅铝分子筛

作为用固相热法最先成功合成的分子筛,硅铝

分子筛的研究较为透彻,研究方向由水合硅源($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、模板剂向无水硅源(SiO_2)、无模板剂方向发展,其研究成果主要分为3个方面:水合硅源固相热法、无水硅源固相热法、无模板剂固相热法。

1.1 水合硅源固相热法

任利敏等^[10-11]以合成S-Si-ZSM-5分子筛为例,将1.315 g $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、0.30~0.36 g 无定型氧化硅、0.24 g 四丙基溴化铵(TPABr)、0.40~0.46 g NH_4Cl 放入研钵中,混合研磨10~20 min后,将固体混合物倒入反应釜中,并在180℃下晶化24~48 h,抽滤烘干后便得到S-Si-ZSM-5分子筛。合成过程中样品总是以固体的形式存在,由于在合成过程中硅源和铝源不断结晶转化,因此随着晶化时间的增加,样品的体积会不断减小。具有一定晶型的原料随着晶化时间的增加,2 h后先转变成无定型固体,10 h后再结晶成S-Si-ZSM-5分子筛,18 h后晶化完全。相对于传统方法合成的分子筛,固相热法合成的分子筛晶体颗粒更大,这可能与晶化过程中晶体颗粒的相互聚合密切相关。值得注意的是,在以 NH_4Cl 为原料的体系中,带入少量的自由水或结晶水(如 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)在晶化过程中是必不可少的^[12]。此外,合成系统的碱度也很重要,这主要是因为水作为反应引发剂,提供和传递了 H^+ 和 OH^- ^[13-14],并与固体碱性系统一起相互作用促

收稿日期:2015-10-14

基金项目:重点实验室开放课题(209-62201)

作者简介:陈武超(1990-),男,硕士生;高歌(1969-),博士,副教授,主要从事分离工程及工业催化方面的研究,通讯联系人,0991-4830117, hlgaoge@126.com。

进了分子筛的合成。

另外,往原料中加入拟薄水铝石、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 Ga_2O_3 、 H_3BO_3 其中的 1 种或多种,就能通过固相热法合成多种杂原子 S-M-ZSM-5 分子筛。利用 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、无定形氧化硅作为硅源, NaAlO_2 作为铝源, TPABr 或二氨基盐酸胍作为模板剂,通过固相热法已经成功地合成了 SOD、MFI、FAU、SSZ-13、EUO 等^[15] 多种骨架结构的分子筛。此外,将纳米 CaCO_3 (平均直径 100 nm) 作为固体模板剂添加到合成 S-Si-ZSM-5 的原料中,通过研磨、结晶后,再经过酸处理,便能够得到孔径在 100 nm 左右的介孔 S-Si-ZSM-5 分子筛。

1.2 无水硅源固相热法

虽然固相热法制备分子筛已经表现出许多优点,但在合成过程中,仍然需要少量的自由水或由原料带入的结晶水,因此对于在很多大规模工业生产中应用的传统的无水硅源 (SiO_2), 固相热法力不从心。而在水热法中,氟体系能在 pH 较低条件下合成分子筛^[16], 从理论而言,这样就有利于 SiO_2 替代 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 。肖丰收课题组^[17] 受此启发,在此基础上利用 NH_4F 代替 NH_4Cl , 用硅胶取代 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 再添加 TPABr 进行研磨晶化,在 550℃ 下煅烧 5 h 后,做 N_2 吸附等温线,发现吸附等温线是典型的 Langmuir 吸附曲线,证明分子筛属于 MFI 结构,其比表面积和孔体积分别是 $423 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.18 \text{ cm}^3/\text{g}$, 这些性质与水热法合成的 S-Si-ZSM-5 分子筛基本相同,证明了产物是 S-Si-ZSM-5 分子筛。研究还发现, $\text{NH}_4\text{F}/\text{SiO}_2$ 和 $\text{TPABr}/\text{SiO}_2$ 的比值会强烈影响分子筛的结晶,当 $\text{NH}_4\text{F}/\text{SiO}_2 < 0.05$ 、 $\text{TPABr}/\text{SiO}_2 < 0.02$ 时,只能获得无定型产物,而在 $\text{NH}_4\text{F}/\text{SiO}_2 = 0.15$ 、 $\text{TPABr}/\text{SiO}_2 < 0.035$ 时,最适宜分子筛的合成。在常温简单研磨后, NH_4F 会和 SiO_2 生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, 证明研磨不是一个简单的物理混合,而是会发生化学反应,但又与干凝胶方法不同,干凝胶方法中 NH_4F 会与 SiO_2 生成 SiF_4 ^[18]。从这个体系中可看出,水并不是合成分子筛必须的成分,至少可通过其他物质替代它的作用。肖丰收课题组开创性地用无水硅源固相热法合成了分子筛,这一方面打破了水合物对合成分子筛的束缚,使人们不必刻意去寻找、添加昂贵的水合物,而是根据实际添加原料,这样就增大了可研究范围,增加了固相热法的潜力;另一方面,这将对现有合成分子筛机理、方法产生巨大的挑战。

另外,与水合硅源固相热法一样,往原料中加入

FeCl_3 、 B_2O_3 等杂原子前驱体,通过无水硅源固相热法可合成 S-B-ZSM-5、S-Fe-ZSM-5 等杂原子分子筛,这一结论证明,该方法同样适合于杂原子分子筛的合成。最后,通过这一方法还合成了不同骨架结构的分子筛,包括 BEA、EUO 和 TON 等结构,其中,将 Beta 分子筛经过 550℃ 焙烧 5 h 后,做 N_2 吸附等温线,发现其也是典型的 Langmuir 吸附曲线,并且比表面积和孔径分别为 $511 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.23 \text{ cm}^3/\text{g}$, 这些值可与水热法合成的 Beta 分子筛相媲美。相对于水热法,无水硅源固相热法有着更简单的步骤、更高的产率,并且这里使用的模板剂是廉价的有机溴化物(在水热合成 Beta 分子筛时,使用有机溴化物作模板剂无法合成,一般只能使用昂贵的有机氢氧化铵类);相对于水合硅源固相热法,无水硅源固相热法更接近工业化。

1.3 无模板剂固相热法

有机模板剂的发现在短时间内极大地推动了沸石分子筛的发展,但随着节能环保观念越来越深入人心,人们发现使用有机结构导向剂存在价格昂贵、污染环境等问题,并且不易除去,无论是用高温焙烧,还是用萃取、氧化分解等方法,都难以保证在不破坏沸石分子筛骨架结构的前提下完全除去模板剂。2014 年, Wu 等^[19] 通过添加晶种而不加模板剂,利用固相热法合成了 Beta 分子筛和 ZSM-5 分子筛及其衍生的杂原子分子筛。

1.3.1 合成 Beta 分子筛

往研钵中加入 0.73 g NaAlO_2 、0.48 g NaOH 和 0.34 g 煅烧过的 Beta 分子筛晶种 ($\text{Si}/\text{Al} = 12.5$), 研磨后在 120℃ 下晶化 9 d, 得到 3 g 产物。通过 XRD 图谱能够证明该产物是 Beta 分子筛,且其硅铝比为 5.9。值得注意的是, Beta 分子筛晶种的加入是必不可少的,如果缺少晶种,就会得到无定型产物或者 MOR 分子筛。 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 和 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的比值也会大大影响 Beta 分子筛的合成,只有当 $4.72 < \text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} < 5.12$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 约为 17 时才能合成 Beta 分子筛,其他情况均会出现 GIS 或 MOR 等杂质。

1.3.2 合成 ZSM-5 分子筛

往研钵中加入 1.5 g $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、0.65 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 、1.35 g 硅胶以及 0.17 g ZSM-5 晶种,研磨后在 180℃ 晶化 13 h 之后,得到 1.9 g 产物。经 XRD、SEM 等表征结果证明,产物属于 MFI 结构。研究发现,同合成 Beta 分子筛一样, ZSM-5 晶种、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和少量水对于产物的合成至关重要,而合适的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 28.5$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 \geq 1$ 。有

趣的是,用该方法合成的 ZSM-5 分子筛同样能作为晶种可以合成下一批 ZSM-5 分子筛,这样就有利于减少生产设备,降低生产成本,更容易工业化。

上述研究可以看出,无模板剂研磨法过程简便、环境友好、成本低廉、产率较高,并且同传统合成的分子筛一样,展现出了优异的催化性能,是一种潜力无限,值得人们深入研究的新方法。

2 固相热法合成磷酸铝分子筛

随着对固相热法研究的深入,磷酸铝分子筛逐渐开始被人重视。Jin 等^[20-22]利用固相热法成功合成了 CHA(SAPO-34)、AFI(SAPO-5、APO-5)、AEL(SAPO-11、APO-11)、SOD(SAPO-20)和 GIS(SAPO-43)等结构的分子筛,还合成了一些杂原子磷酸盐,如 CoAPO-11 和 MnAPO-11 等分子筛。由于 SAPO-11 是工业上加氢脱蜡、提升柴油品质的催化剂,因此下面以 SAPO-11 为例论述固相热法合成磷酸铝分子筛。

往研钵中加入 0.036 g 无定型氧化硅、0.785 g $\text{DPA} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ 和 0.364 g 拟薄水铝石,混合研磨后在 200℃ 下晶化 24 ~ 72 h,再通过洗涤烘干得到产物,通过 XRD、 N_2 吸附等温线、SEM 和 TEM 图像证明,产物属于 AEL 骨架结构的分子筛,其比表面积和孔体积分别为 $212 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.16 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。在合成过程中,控制 $\text{DPA} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的比值很重要,合适的 $\text{DPA} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.6$,当小于 1.4 时,产物为无定型相;大于 1.8 时,出现 APO-T 杂质;而且达到 2.2 时,产物为纯净的 APO-T。另外,硅含量对产物的影响也非常大,随着其含量的增加,比表面积会先减小后增加,这可能是硅对铝的取代导致分子筛内原子的无序排布,比表面积再增加可能是过量的白炭黑增加了产物的孔容。

3 固相热法的优点及其机理探讨

3.1 固相热法的优点

相比于传统的合成分子筛的方法,固相热法有着以下显著的优势。

(1)高收率。传统方法中,由于溶剂的存在,反应结束时,不可避免地会有一部分反应物溶解在溶剂中,导致收率的降低,其产物收率一般在 82% ~ 86%,而固相热法根本不使用溶剂,完全避免了上述问题,因此其收率高达 93% ~ 95%。

(2)减少溶剂的使用。传统方法中由于使用大量溶剂(主要是水),既造成资源的浪费,在排放时

又容易造成污染,在水资源缺乏的地方,这一问题更加突出。固相热法从根本上解决了这一问题,不使用溶剂不仅节约了资源,保护了环境,而且将降低生产成本,使产品更具市场竞争力。

(3)缩短合成时间。水热法合成高硼硅铝分子筛 B-Al-EU-1 需要 168 h,杨冬花等^[23]利用固相热法快速合成了高硼硅铝分子筛 B-Al-EU-1,将合成时间缩短至 48 h,而 Wu 等^[19]用无模板剂固相热法合成 ZSM-5 仅用了 13 h,大部分固相热法都能够缩短晶化时间,这不仅有利于工厂生产更多的产品,也能降低每个产品的生产成本。

(4)极大地增加单釜利用率。水热法合成分子筛时,大部分空间会被溶剂占用,固相热法合成分子筛时,大部分空间填充的是固体反应物,这样就会大大提高单釜利用率,同样的反应釜,固相热法单次合成的产品量约是水热法的 3 倍。与缩短反应时间一样,提高单釜利用率就能降低耗能和节约人力,降低生产成本。

(5)简化合成步骤。固相热法利用几分钟的研磨取代了水热法的多步搅拌加料,这样既节约人力物力,又节约时间和能源。

(6)降低生产的危险性。固相热法很少使用有毒的模板剂,而且反应压力也大大降低,这既能降低生产时危险性,又能大大节约设备成本,还可将反应在玻璃管中进行,更直观地研究反应过程。

(7)降低对环境的污染。由于不使用溶剂和高产率,固相热法比水热法产生更少的污染物,如果使用无模板剂研磨法,则更能彻底解决模板剂污染环境。

(8)增加方法的可变性。将固相热法应用于工业化增加了工业上对合成分子筛的原料、方法的选择性,可通过综合考虑选择一种最廉价的方法。

3.2 固相热法的机理探讨

在水热体系中,对于无模板剂添加晶种的方法,Xie 等^[24]提出了“核-壳”合成机理,他认为 Beta 晶种会先溶解最外面一部分,然后凝胶围绕晶种开始生长,直至全部转变成分子筛。而 Itabashi 等^[25]也从骨架结构的变化提出了自己的看法,他认为晶种和凝胶能够自发形成与分子筛相同结构单元的骨架,这是晶种诱导合成分子筛的根本原因。这 2 种说法其实都符合固相转变机理。

1964 年,Brack^[26]提出固相转变机理,他认为是凝胶骨架的结构重排导致了分子筛的成核和晶体的生长。首先,凝胶结构在 OH^- 或者 F^- 的作用下发

生解聚作用(如图 1 所示),然后在阳离子(H_3O^+ 或 NH_4^+)的作用下,凝胶中的硅酸根离子和硅酸铝发生原位重排构成多面体,这些多面体能通过缩聚反应一步步成长为最终的沸石晶体^[27]。从肖丰收的“核-壳”合成机理的研究可以看出, OH^- 或者 F^- 对晶种也能发生解聚作用,而且发生解聚作用之后的晶种就能与凝胶或者多面体发生作用,促使晶体生长。

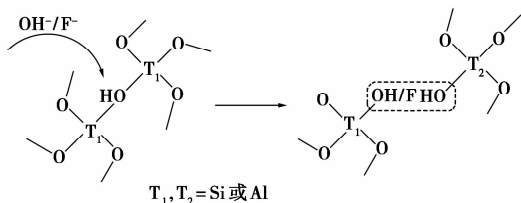


图 1 水或 F^- 的作用机理示意图

总体而言,固相热法的合成机理分为 2 部分,即成核过程和晶体生长过程,根据现有实验结论可以看出,成核过程必须要在结构导向剂的帮助下完成,而无模板剂固相热法则说明晶体的生长不一定需要结构导向剂的作用。水或 F^- 等极性物种作为反应引发剂,极大地提高了分子筛的晶化动力学^[28],加快硅物种的水解或缩聚,促进分子筛的合成。

4 结语

固相热法是一种高效、廉价的合成分子筛的方法,有巨大的工业应用潜力,但研究还非常不成熟,例如无模板剂固相热法能合成的种类太少,磷酸盐分子筛 MPO_4 ($\text{M} = \text{Ga}, \text{Sn}$ 等) 还没能通过固相热法合成等。总之,进一步发掘固相热法的潜力,拓展其工业应用,努力实现工业化,是今后固相热法的发展方向。

参考文献

[1] Choi M, Na K, Kim J, *et al.* Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived catalysts [J]. *Nature*, 2009, 461 (7261): 246 - 250.

[2] Davis M E, Lobo R F. Zeolite and molecular sieve synthesis [J]. *Chemistry of Materials*, 1992, (4): 756.

[3] Davis M E. Ordered porous materials for emerging applications [J]. *Nature*, 2002, 417 (6891): 813.

[4] Olah G A. Beyond oil and gas: The methanol economy [J]. *Angewandte Chemie*, 2005, 44 (18): 2636 - 2639.

[5] Meng X J, Xiao F S. Green routes for synthesis of zeolites [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114 (2): 1521 - 1543.

[6] Bibby D M, Dale M P. Synthesis of silica-sodalite from nonaqueous systems [J]. *Nature*, 1985, 317 (6033): 157 - 158.

[7] Xu W Y, Dong J X, Li J P, *et al.* A novel method for the preparation of zeolite ZSM-5 [J]. *Journal of the Chemical Society*, 1990, (10): 755 - 756.

[8] Cooper E R, Andrews C D, Wheatley P S, *et al.* Ionic liquids and eutectic mixtures as solvent and template in synthesis of zeolite analogues [J]. *Nature*, 2004, 430 (7003): 1012 - 1016.

[9] Cooper E R, Morris R, James S L. Solventless synthesis of zeolites [J]. *Angewandte Chemie*, 2013, 52 (8): 2163 - 2165.

[10] Ren L M, Meng X J, Xiao F S, *et al.* Solvent-free synthesis of zeolites from solid raw materials [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134 (37): 15173 - 15176.

[11] 任志敏. 沸石分子筛材料合成新路线的探索 [D]. 长春: 吉林大学化学学院, 2012.

[12] Meng X J, Wu Q M, Xiao F S, *et al.* Solvent-free synthesis of zeolite catalysts [J]. *Science China: Chemistry*, 2015, 58 (1): 6 - 13.

[13] Marx D, Tuckerman M E, Hutter J, *et al.* The nature of the hydrated excess proton in water [J]. *Nature*, 1999, 397 (6720): 601.

[14] Tuckerman M E, Marx D, Parrinello M. The nature and transport mechanism of hydrated hydroxide ions in aqueous solution [J]. *Nature*, 2002, 417 (6892): 925.

[15] 王雄. 固相合成硅铝分子筛及其催化反应的研究 [D]. 杭州: 浙江大学理学院, 2015.

[16] 徐如人, 庞文琴, 于吉红, 等. 分子筛与多孔材料化学 [M]. 北京: 科学出版社, 2004: 237 - 239, 357 - 359.

[17] Deforth U, Unger K K, Schuth F. Dry synthesis of B-MFI, MTN- and MTW-type materials [J]. *Microporous Mater*, 1997, 9 (5/6): 287 - 290.

[18] Wu Q M, Liu X L, Xiao F S, *et al.* Solvent-free synthesis of zeolites from anhydrous starting raw solids [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137 (3): 1052 - 1055.

[19] Wu Q M, Wang X, Xiao F S, *et al.* Sustainable synthesis of zeolites without addition of both organotemplates and solvents [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136 (10): 4019 - 4025.

[20] 金银樱. 固相合成磷酸沸石分子筛及其应用 [D]. 杭州: 浙江大学理学院, 2014.

[21] Jin Y Y, Feng D, Xiao F S. Solvent-free synthesis of silicoaluminophosphate zeolites [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52 (35): 9172 - 9175.

[22] Jin Y Y, Meng X J, Xiao F S. Solvent-free syntheses of hierarchically porous aluminophosphate-based zeolites with AEL and AFI structures [J]. *Chemistry A European Journal*, 2014, 20 (52): 17616 - 17623.

[23] 杨冬花, 周朋燕, 赵君英, 等. 含杂原子分子筛 B-A1-EU-1 的快速合成与表征 [J]. *石油学报*, 2010, 26 (3): 371 - 375.

[24] Xie B, Zhang H, Xiao F S, *et al.* Seed-directed synthesis of zeolites with enhanced performance in the absence of organic templates [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47 (13): 3945 - 3947.

[25] Itabashi K, Kamimura, Y, Okubo T. A working hypothesis for broadening framework types of zeolites in seed-assisted synthesis without organic structure-directing agent [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134 (28): 11542 - 11549.

[26] Breck D W. Crystalline molecular sieves [J]. *Journal of Chemical Education*, 1964, 41 (12): 678 - 89.

[27] Barrer R M. Mineral synthesis by the hydrothermal technique [J]. *Chem Brit*, 1966, 2 (9): 380 - 94.

[28] Ma H J, Tian Z J, Xu R S, *et al.* Effect of water on the ionothermal synthesis of molecular sieves [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130 (26): 8120 - 8121. ■