

文章编号: 1000-324X(2008)03-0592-05

# 汽相转化法制备无粘结剂小晶粒 ZSM-5 沸石

王德举, 刘仲能, 谢在库

(中国石油化工股份有限公司 上海石油化工研究院, 上海 201208)

**摘 要:** 以硅藻土为原料, 混合部分硅溶胶与少量晶种导向剂进行成型, 然后进行汽相转化, 制备了无粘结剂小晶粒 ZSM-5 沸石. 晶种导向剂中的沸石微晶和结构单元诱导硅铝原料转化为交错生长的 ZSM-5 沸石, 导致无粘结剂沸石的生成. 产物的表征结果表明, 制备的无粘结剂小晶粒 ZSM-5 成型沸石具有丰富的孔结构, 较大的比表面以及较高的机械强度, 酸性质可调, 可用作催化材料或吸附剂.

**关 键 词:** 汽相转化; 沸石; 硅藻土; 催化剂

**中图分类号:** TQ424, TQ426 **文献标识码:** A

## Preparation of Binder-free Ultrafine ZSM-5 Zeolite Monoliths by Vapor-phase Transformation Method

WANG De-Ju, LIU Zhong-Neng, XIE Zai-Ku

(Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, China Petroleum &amp; Chemical Corporation, Shanghai 201208, China)

**Abstract:** Using vapor-phase transformation method, binder-free monoliths of ultrafine ZSM-5 zeolite crystals were prepared by conversion of the preformed bodies of diatomite and silica sol, which mixed with some zeolite seeding directors. The tiny zeolite crystals and units in the seeding directors inducted the conversion of the alumino-silicalite raw materials into intergrown ZSM-5 zeolites, which resulted in binder-free zeolite monoliths. The prepared materials possess enriched porosity, high surface area, good mechanical strength and tunable acidity which can be verified by the characterization. The products have promising applications in catalyst and adsorbent.

**Key words:** vapor-phase transformation; zeolite; diatomite; catalyst

## 1 引言

沸石分子筛具有均匀有序的微孔、较大的比表面和孔容、良好的热稳定性<sup>[1]</sup>, 广泛应用于催化和吸附分离等领域, 特别在有机催化反应中, 沸石基催化剂起到了举足轻重的作用. 但是在涉及某些大分子的石油化工或者精细化工的反应中, 沸石材料由于其孔道狭窄, 有机分子在沸石晶内扩散阻力大, 这在很大程度上影响其催化性能, 不能达到预期的催化效果. 小晶粒沸石由于具有较短的晶内扩散孔道长度和较大的外表面, 有利于增大反应分子

与微孔内以及表面活性位的接触机会, 从而提高反应性能, 因此小晶粒沸石在某些反应中显示了独特的优势, 如具有独特的大分子选择性、较高的催化活性和较长的催化剂寿命等<sup>[2-5]</sup>. 而在实际操作中小晶粒沸石粉体并不能直接应用, 一般需要加入粘结剂进行成型, 以克服小晶粒沸石粉体回收困难、易失活和聚集、容易流失等弱点, 但是惰性粘结剂的引入也使得沸石分子筛有效表面积减小, 而且引入了扩散限制, 造成使用效率下降.

无粘结剂沸石分子筛是指沸石颗粒中不含惰性粘结剂或只含有少量粘结剂, 具有较高的沸石含

收稿日期: 2007-06-17, 收到修改稿日期: 2007-08-15

基金项目: 国家重大基础研究计划 (973) 项目 (2003CB615804); 国家自然科学基金 (20405010)

作者简介: 王德举 (1975-), 男, 工程师. E-mail: djwang@sript.com.cn

量, 因此可利用的有效表面积较大, 可能在某些有机反应中会具有较好的催化性能. 无粘结剂沸石分子筛可通过对沸石粉体进行机械压片获得, 也可以通过自组装备<sup>[6-8]</sup>, 但是较弱的机械强度和较高的成本限制了它们的实际应用. 某些硅铝酸盐矿物或者无定形的二氧化硅通过化学转化的方法也可以获得大小不一的沸石块<sup>[9-11]</sup>, 对沸石晶种修饰的二氧化硅前驱体进行液固相转晶也能够得到沸石块材料<sup>[12-14]</sup>.

本工作采用汽相转化法制备具有较高机械强度的无粘结剂小晶粒 ZSM-5 沸石块材料.

## 2 实验部分

### 2.1 仪器及原料

样品形貌和晶粒大小在 Philips XL30E 扫描电子显微镜 (SEM) 上完成; X 射线多晶粉末衍射 (XRD) 在 Rigaku D/max-1400 型 X 射线衍射仪上测得, 以铜靶  $K\alpha$  线, 在管压 40kV, 管电流 40mA 下扫描, 范围为  $2\theta=5^\circ \sim 50^\circ$ ; 低温物理吸附在 Micromeritics 公司 Tristar 3000 物理吸附仪上进行. 通过  $\text{NH}_3$  吸附程序升温脱附 ( $\text{NH}_3$ -TPD) 的方法表征样品的酸性, 称取 50mg 样品置于试样管中, 在  $600^\circ\text{C}$  下通入 He 气预处理 2h, 冷却至室温后通入  $\text{NH}_3$  吸附至平衡, 升温至  $150^\circ\text{C}$  吹扫 30min 脱除物理吸附的氨, 以  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的升温速率脱附, 色谱 (热导检测仪) 检测脱附  $\text{NH}_3$  的信号.

四丙基氢氧化铵 (TPAOH, 25wt%), 正硅酸四乙酯 (TEOS, 98wt%), 硅溶胶 (广州化工厂, 二氧化硅含量 40wt%), 硅藻土 (测定组成为:  $\text{SiO}_2$  87.74wt%, Al 1.44wt%, Ca 0.18wt%, Fe 0.80wt%, K 0.24wt%, Mg 0.30wt%, Na 0.09wt%, 其它 9.21%), 白炭黑, 乙二胺 (A.R.), 三乙胺 (A.R.). 晶种导向剂是参考文献方法<sup>[15]</sup> 利用四丙基氢氧化铵 (TPAOH) 溶液、TEOS 和水按照  $(\text{TPA})_2\text{O}:5.5\text{SiO}_2:22\text{EtOH}:90\text{H}_2\text{O}$  的摩尔比混合搅拌均匀在一定温度下老化制备所得.

## 2.2 材料的制备

### 2.2.1 原料挤条成型

按照表 1 配比称取所需原料, 加入适量上述制备的晶种导向剂、硅溶胶以及水进行混捏挤条, 然后干燥备用, 得到  $\phi 2\text{mm} \times (2 \sim 6)\text{mm}$  的圆柱状产物.

### 2.2.2 无粘结剂小晶粒 ZSM-5 沸石的制备

在 100mL 晶化釜中预先加入 15g 摩尔比为 2:9:6 的三乙胺, 乙二胺和蒸馏水的混合物, 将 30g 上述制备的圆柱状前驱体置于反应釜中多孔不锈钢网上方密封后参考文献 [16] 在  $180^\circ\text{C}$  自升压力下汽相转化处理 5d. 产物取出后用蒸馏水洗涤, 晾干后在空气气氛中于  $600^\circ\text{C}$  焙烧 4h.

## 3 结果和讨论

硅藻土是一种天然的富含硅铝酸盐的沉积岩矿物, 具有微米级的孔道结构, 主要用于助滤剂、保温材料和催化剂载体, 也可用作合成沸石的硅铝原料<sup>[17,18]</sup> 汽相转化法是一种有效转化包括硅铝矿物在内的硅铝原料制备沸石的方法<sup>[18,19]</sup>, 实验首先考察了汽相转化之前的 S1 样品, 将硅藻土和少量硅溶胶混捏挤条成型的 S1 样品, 焙烧后进行 XRD

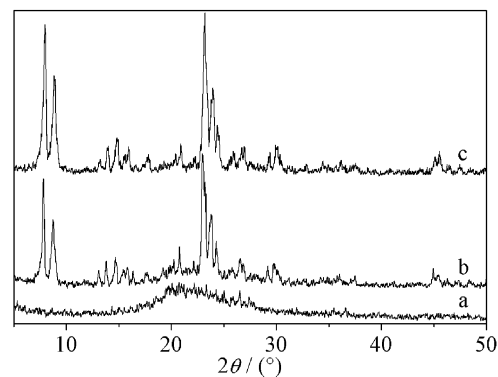


图 1 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the samples

S1 before (a) and after (b) vapor-phase transformation, and S2 after vapor-phase transformation (c)

表 1 不同原料配比制备沸石产物的 BET 表面积

Table 1 Surface area of products prepared from raw materials with different ratios

Samples	Raw materials/g			BET surface area/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	External surface area/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
	Diatomite	Silica sol	Seeding director		
S1	300	15	15	224.7	87.1
S2	200	300	30	304.3	143.4
S3	200	300	0	28.6	22.5

表征,其 XRD 图谱无明显的特征衍射峰出现,只是在  $15^{\circ} \sim 30^{\circ}$  之间出现了弥散的馒头峰(图 1a),表明其主要成分为无定形物质.对 S1 样品进行汽相转化处理 5d,所得产物保持了原来的圆柱体形状,其 XRD 图谱(图 1b)与未转化之前的样品(图 1a)比较显示原有的代表无定形相的衍射弥散峰基本消失,而 MFI 沸石特有的晶相特征衍射峰出现,表明 ZSM-5 沸石晶体生成,并且消耗了原料中的无定形硅铝物质,硅藻土已经基本转化.对 S1 汽相转化处理 5d 后的样品进行扫描电镜观察,其截面的 SEM 照片显示所获得的无粘结剂小晶粒 ZSM-5 成型沸石内部由不规则的晶体构成,颗粒大小约在  $200 \sim 500 \text{ nm}$  范围之内(图 2(a)).扫描电镜还显示构成无粘结剂小晶粒 ZSM-5 成型沸石的颗粒之间相互交错生长(图 2(a)),这就保证了成型体具有较高的强度.沸石颗粒之间的交错生长、颗粒之间的互相堆积以及原来硅藻土的孔道保留的空隙产生了大孔结构,SEM 结果表明这些大孔的尺寸约在  $100 \sim 1000 \text{ nm}$  之间(图 2(a)).汽相转化处理 5d 的样品的 BET 表面积通过低温氮吸附测定为  $224.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 其外比表面积达到  $87.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

加入更多的硅溶胶与硅藻土进行成型后汽相转化所得的 S2 产物比 S1 产物具有更高的结晶度(图 1(b),(c)),S2 产物的 XRD 谱图中 ZSM-5 沸石的衍射峰比 S1 产物高.硅溶胶在成型过程中起到了粘结剂的作用,而在汽相转化过程中硅溶胶提供的硅源又是一种比硅藻土更容易转化为 ZSM-5 沸石的原料,含有较多硅溶胶的前躯体 ZSM-5 沸石生长的速度要快,所以生成的 S2 无粘结剂小晶粒 ZSM-5 沸石产物具有更高的结晶度. S2 产物的横截面的 SEM 照片显示 ZSM-5 沸石晶体的尺寸在  $100 \sim 500 \text{ nm}$  左右,在 S2 样品中可以看到硅藻土原有的多孔骨架结构被保留下来(图 2(b),(c)),并且这种多孔骨架结构已经是由小晶粒的 ZSM-5 沸石晶体交错生长在一起构成的.硅藻土宏观结构的保存是由于硅溶胶提供了更易转化的活性二氧化硅,因此避免了过度从硅藻土中抽出硅铝物质,从而保留了硅藻土的多孔骨架结构.小晶粒 ZSM-5 沸石之间的交错生长使得沸石晶粒在没有粘结剂的情况下自支撑为沸石块材料,并且具有较高的机械强度,S2 样品的抗压强度高达  $1.15 \text{ MPa}$ ,因此该方法制备的样品具有足够的强度应用于工业催化、吸附分离等领域.

利用物理吸附表征了 S2 产物的织构性质(图 3a),S2 产物的氮气吸附脱附等温线在低压区有一

个类似于 I 型的强烈吸附,在  $P/P_0 > 0.45$  的高压区有一个明显的滞后环.在低压区的强烈吸附来源于产物中的沸石微孔,而高压区的滞后环则表明产物中存在部分介孔,主要来源于沸石颗粒之间的交错生长、互相堆积以及原来硅藻土的孔道保留的空隙. S2 样品的 BET 表面积和微孔孔容分别为  $304.3$  和  $0.08 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ,而其外比表面积高达  $143.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,占了 BET 比表面积的 47%,几乎是其 BET 比表面积的一半,这可能对于大分子反应具有更大的可利用的有效表面积.高的外比表面主要是因为小晶粒的 ZSM-5 沸石晶体交错生长在一起,因此在焙烧的过程中不会发生像小晶粒沸石粉体那样的团聚,从而保留了较高的外比表面积.而 S1 产物中硅藻土宏观骨架的坍塌造成了部分外比表面积的损失,因此外比表面积低于 S2 产物(表 1).S1 产物的微孔孔容为  $0.06 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ,相比 S2 产物较低的微孔孔容和吸附容量(图 3)可能是由于部分硅藻土原料未全部转化或者由于硅藻土中含有较高的杂质造成的.

在前躯体成型过程中混入的少量晶种导向剂在转化硅藻土和其它二氧化硅硅源形成 ZSM-5 沸石时起到重要作用.在晶种导向剂的制备过程中,大量的 ZSM-5 沸石结构单元或者微晶形成,表征结果显示制备的晶种导向剂包括 Silicalite-1 沸石纳米颗粒、含沸石初级或次级结构单元的二氧化硅以及模板剂 TPAOH 的混合胶体溶液.在原料成型过程中晶种导向剂胶体溶液极易分散,其中 Silicalite-1 沸石纳米颗粒、含沸石初级或次级结构单元的二氧化硅在汽相转化过程中作为成核中心诱导或者加速 ZSM-5 沸石的形成和生长,并可降低沸石的晶粒度.在晶种导向剂的诱导晶化作用下,包括硅藻土以及硅溶胶在内的硅源在有机胺蒸汽气氛中逐渐围绕晶种长大形成交错生长的沸石块材料,并最终形成了无粘结剂的小晶粒 ZSM-5 沸石. S3 在成型过程中不加入晶种导向剂(表 1),在相同条件下进行汽相转化,产物的 XRD 图谱显示没有任何 ZSM-5 沸石分子筛形成,这一点也可以从产物较低的 BET 比表面积(表 1)和较低的吸附容量得以证实(图 3c).这说明晶种导向剂在汽相转化制备无粘结剂小晶粒 ZSM-5 沸石过程中起到了至关重要的作用.

酸性质是沸石分子筛材料的重要方面,对 S2 产物进行了  $\text{NH}_3$ -TPD 表征. S2 产物在  $170 \sim 480^{\circ}\text{C}$  之间有一连续的峰(图 4a),而经过与硝酸铵溶液进行离子交换在  $600^{\circ}\text{C}$  焙烧之后的 S2 产物在  $170 \sim$

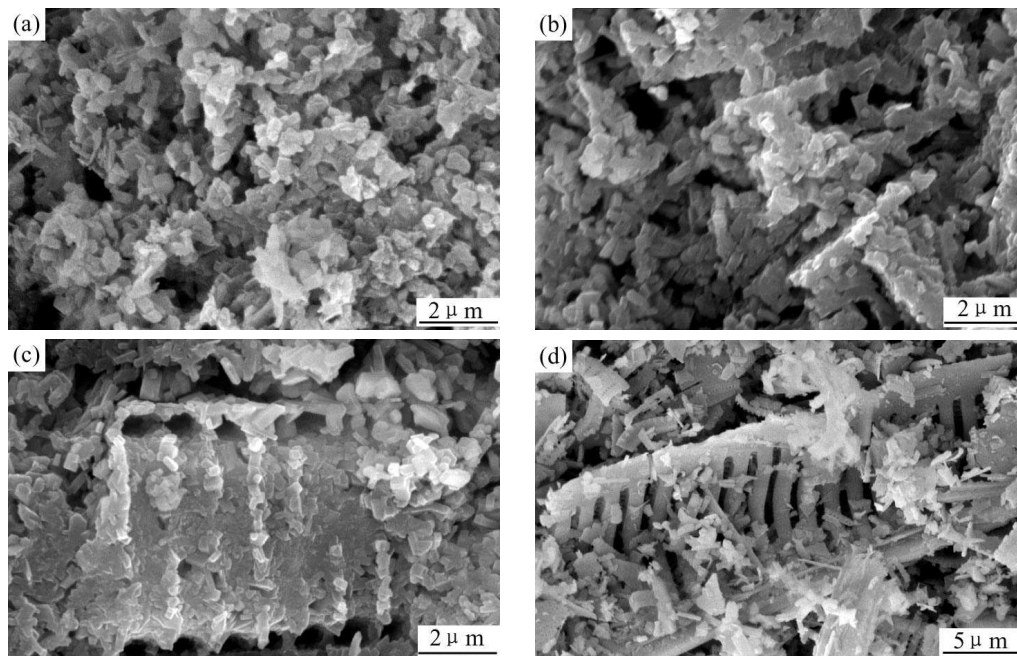


图 2 样品的扫描电镜照片: S1 样品的截面图 (a), S2 样品的截面图 (b,c) 及原料硅藻土 (d)

Fig. 2 SEM images of (a) S1 products, (b,c) S2 products and (d) diatomite

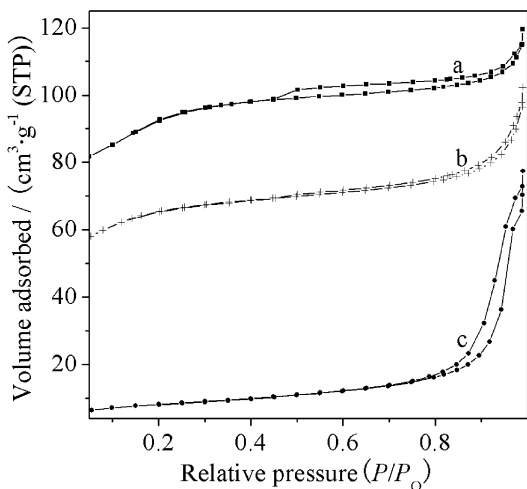


图 3 S2(a)、S1(b) 和 S3(c) 的氮气吸附脱附等温线  
Fig. 3 Nitrogen gas absorption-desorption isotherms of the S2 (a), S1 (b) and S3 (c) products

480°C 有两个明显的峰 (图 4b), 峰顶分别在 205 和 370°C, 而 370°C 的峰远远大于 205°C 的峰. 这表明经过一次铵离子交换焙烧, 样品酸性质发生了较大变化, 总酸量和强酸量都增大, 而弱酸量有所减小.

#### 4 结论

在晶种导向剂的诱导晶化作用下, 对硅溶胶粘结成型的硅藻土成型体进行汽相转化, 制备了无粘结剂小晶粒 ZSM-5 沸石块材料. XRD、SEM 以及物理吸附等表征结果表明, 制备的无粘结剂

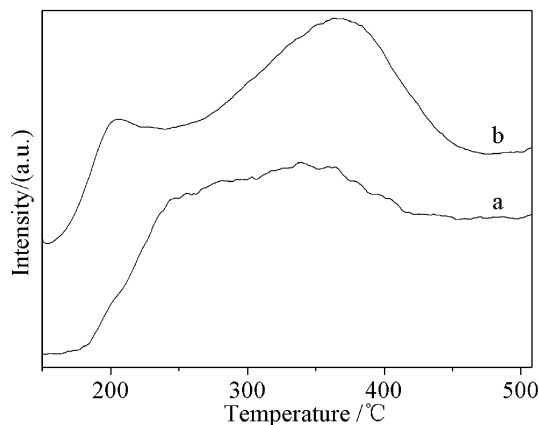


图 4 S2(a) 和  $\text{NH}_4^+$  交换 S2(b) 的  $\text{NH}_3$ -TPD 曲线  
Fig. 4  $\text{NH}_3$ -TPD profiles of the S2 (a) and (b)  $\text{NH}_4^+$  ion-exchanged S2 products

小晶粒 ZSM-5 成型沸石具有丰富的孔结构, 较大的比表面以及较高的强度, 酸性质可调, 具备了用作工业催化剂和吸附剂的基础, 可以满足一些实际操作中的应用.

#### 参考文献

- [1] Breck D W. Zeolite Molecular Sieves, Wiley, New York 1974.
- [2] Cambiorm M A, Corma A, Martinez A, et al. Appl. Catal. A, 1989, **55** (1): 65-74.
- [3] Shiralkar V P, Joshi P N, Eapen M J, et al. Zeolites, 1991, **11** (5): 511-516.

- [4] van der Pol A J H P, Verduyn A J, van der Hooff J H C, *et al. Appl. Catal. A*, 1992, **92 (2)**: 113–130.
- [5] Arribas M A, Martinez A. *Catal. Today*, 2001, **65 (2)**: 117–122.
- [6] Holland B T, Abrams L, Stein A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121 (17)**: 4308–4309.
- [7] Lee Y, Lee J S, Park Y S, *et al. Adv. Mater.*, 2001, **13 (16)**: 1259–1263.
- [8] Valtchev V. *J. Mater. Chem.*, 2002, **12 (6)**: 1914–1918.
- [9] Rauscher M, Selvam T, Schwieger W, *et al. Microporous Mesoporous Mater.*, 2004, **75 (3)**: 195–202.
- [10] Long YC 1998 CN1037415.
- [11] Nakahira A, Takezoe S, Yamasaki Y. *Chem. Lett.*, 2004, **33 (10)**: 1400–1401.
- [12] Dong A G, Wang Y J, Tang Y, *et al. Adv. Mater.*, 2002, **14 (20)**: 1506–1510.
- [13] Dong A G, Wang Y J, Tang Y, *et al. Adv. Mater.*, 2002, **14 (12)**: 926–929.
- [14] Mintova S, Hölzl M, Valtchev V, *et al. Chem. Mater.*, 2004, **16 (25)**: 5452–5459.
- [15] 王德举, 朱桂波, 张亚红, 等 (WANG De-Ju, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20 (3)**: 635–640.
- [16] Xu W Y, Dong J X, Li J P, *et al. J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1990. 755–756.
- [17] Anderson M W, Holmes S M, Hanif N, *et al. Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**: 2707–2710.
- [18] Wang Y J, Tang Y, Dong A G, *et al. J. Mater. Chem.*, 2002, **12 (6)**: 1812–1818.
- [19] Wang D J, Tang Y, Dong A G, *et al. Chinese Chem. Lett.*, 2003, **14 (12)**: 1299–1302.