

ZSM-35 分子筛的静态合成和晶化机理

鞠晓花^{1,2}, 范峰滔², 田福平¹, 冯兆池²¹大连理工大学化工学院化学系精细化工国家重点实验室, 辽宁大连 116024²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: 以环己胺为有机模板剂, 硅溶胶为硅源, 采用静态合成法在 220 °C 的水热体系中制得了 ZSM-35 分子筛纯相。当初始凝胶中含有一定量的 K⁺ 时, 在晶化过程中, K⁺ 与 Na⁺ 的共同作用可以很好地抑制混晶丝光沸石的生成, 且当 $n(K^+)/n(K^+ + Na^+) = 0.3$ 时, 制得的 ZSM-35 分子筛晶化度最高。利用 X 射线衍射和紫外拉曼光谱对分子筛形成的最佳条件以及晶化机理进行了研究。发现合成初期前体中含有五元环和六元环的硅物种构筑单元。通过水热晶化过程, 与硅酸盐的五元环或六元环有关的 450 cm⁻¹ 处紫外拉曼谱峰增强, 在晶化后期, 随着无定形凝胶逐渐被消耗, 在 421, 312 和 215 cm⁻¹ 处出现新的 ZSM-35 结构的特征拉曼谱峰, 说明这些环物种相互聚集最终形成了 ZSM-35 分子筛。

关键词: ZSM-35 分子筛; 静态合成; 环己胺; 晶化机理

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Static Synthesis and Crystallization Mechanism of ZSM-35 Zeolite

JU Xiaohua^{1,2}, FAN Fengtao², TIAN Fuping^{1,*}, FENG Zhaochi^{2,*}¹State Key Laboratory of Fine Chemicals, Department of Chemistry, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China²State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China

Abstract: The pure ZSM-35 zeolite was synthesized in a static hydrothermal system at 220 °C using cyclohexylamine as the template and silica sol as the Si source. When the initial gel contained a certain amount of K⁺, the mutual role of K⁺ and Na⁺ inhibited the formation of mordenite, and well crystallized product was formed with $n(K^+)/n(K^+ + Na^+) = 0.3$. Optimum regions of the synthetic conditions of ZSM-35 zeolite obtained by X-ray diffraction were $n(M_2O)/n(Al_2O_3) = 3.2-3.4$ and $n(SiO_2)/n(Al_2O_3) = 22$. The building units in the precursor were identified as five-membered and six-membered silicate rings by UV-Raman spectroscopy. The intensity of the Raman band at 450 cm⁻¹ increased in the beginning of crystallization, and the new bands at 421, 312, and 215 cm⁻¹ appeared with consuming the amorphous gel, indicating that the ring species were turned out to be aggregate through the hydrothermal treatment, and finally formed ZSM-35 zeolite. The strong Raman band at 421 cm⁻¹ should be assigned to the bending vibration of the five-membered silicate ring, and the Raman band at 312 cm⁻¹ might correspond to the six-membered silicate ring of ZSM-35 zeolite framework.

Key words: ZSM-35 zeolite; static synthesis; cyclohexylamine; crystallization mechanism

ZSM-35 分子筛 (FER) 中八元环孔道和六元环孔道交叉处形成 0.6~0.7 nm 的球形笼, 因而具有优良的吸附性能和较好的择形催化性能^[1]。它可用于芳烃烷基化、烯烃齐聚、二甲苯异构化、烯烃异构化、重整液和石脑油的改质以及燃料油降低倾点等过

程^[2,3]。目前, 合成 ZSM-35 分子筛用的有机模板剂包括乙二胺^[4]、正丁胺^[5]、六亚甲基胺^[6]、1,4 环己二胺^[7]、四氢呋喃^[8]和环己胺^[9]等。

尽管有关微孔分子筛的制备以及成核和晶体成长机理的报道很多 (涉及分子筛合成中初级结构单

收稿日期: 2009-12-16.

联系人: 田福平. Tel: (0411)83020358; Fax: (0411)84706313; E-mail: fptian@dlut.edu.cn

冯兆池. Tel: (0411)84379302; Fax: (0411)84694447; E-mail: zcfeng@dicp.ac.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20773118); 国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 2009CB623507).

元、中等核的形成和消耗以及孔道的形成等^[10]),然而由于水热晶化体系的复杂性,探明微孔分子筛形成机理仍具有极大的挑战性.分子筛的水热合成反应通常发生在多组分体系中,其中包含着贯穿整个反应的各种相互作用、化学反应、平衡、晶体成核和生长过程.更为复杂的是,这些过程中的各个因素之间相互联系,并且随着晶化的进行而改变.

紫外拉曼 (UV-Raman) 光谱具有避开荧光干扰和灵敏度高等优点,可灵敏地辨别分子筛结构^[11~13],是研究分子筛特别是微孔分子筛形成机理的有效手段.本文采用环己胺为有机模板剂,在静态条件下合成了 ZSM-35 分子筛,考察了 K^+ 含量、碱度和硅铝比等因素的影响,并探讨了 ZSM-35 分子筛的晶化过程,初步提出了 ZSM-35 分子筛的晶化机理.这为系统研究 ZSM-35 分子筛的合成化学以及更好地控制分子筛的晶化条件提供了理论依据.

1 实验部分

1.1 ZSM-35 的制备

将氢氧化钠(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司)和氢氧化钾(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司)溶解于去离子水配制成溶液,一半滴加到硅溶胶(30% SiO_2 ,大连惠和硅制品有限公司)中形成溶液 A,另一半滴加在铝酸钠(分析纯,中国医药上海化学试剂公司)水溶液中形成溶液 B.将溶液 B 慢慢滴加到溶液 A 中,搅拌 2 h 后加入环己胺(CHA,化学纯,天津市博迪化工有限公司).原料配比(摩尔比)为 $M_2O(M = K+Na):SiO_2:Al_2O_3:CHA:H_2O = (3.0 \sim 3.8):(22 \sim 26):1:10:1600$.将凝胶陈化过夜后转入不锈钢反应釜中,升温至 $220^\circ C$,静态晶化 48 h.晶化结束后,将反应釜猝冷,产物经过滤、洗涤,常压 $80^\circ C$ 烘干后得到分子筛原粉,再于 $600^\circ C$ 下焙烧 12 h,即得到 Na-ZSM-35 分子筛.

1.2 ZSM-35 的表征

X 射线衍射 (XRD) 实验在日本 Rigaku DINT D/max-2500/PC 型 X 射线衍射仪上进行. Cu 靶, K_α 射线源, $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$, Ni 滤波,管流 200 mA,管压 40 kV,扫描范围 $2\theta = 5^\circ \sim 40^\circ$,扫描速率 $5^\circ/\text{min}$,扫描步长 0.02° .

样品的 UV-Raman 光谱在 Jobin Yvon 公司 T64000 型拉曼光谱仪上测定.分光系统采用紫外光

区增强镀膜,探测器使用液氮冷却的 Spectrum One CCD 3000 型光电耦合探测器,其面阵像素为 1024×256 ;仪器分辨率为 4 cm^{-1} .激发光源采用美国 Coherent 公司 Innova 300 Fred 型腔内倍频氩离子激光器,可输出 244 nm 紫外激光.

2 结果与讨论

2.1 K^+ 对 ZSM-35 分子筛的影响

图 1 是以不同 K^+ 含量的初始凝胶合成的 ZSM-35 分子筛的 XRD 谱.由图可见,当不含 K^+ 时,所得样品除在 $2\theta = 9.4^\circ, 25.1^\circ$ 和 25.6° 处出现 FER 特征衍射峰外,还在 $2\theta = 9.8^\circ$ 和 27.7° 处出现丝光沸石 (MOR) 的特征衍射峰^[14].这说明在 ZSM-35 分子筛晶相生成的同时有少量的丝光沸石相生成.当初始凝胶中 $n(K^+)/n(K^++Na^+) = 0.2 \sim 0.4$ 时,合成产物中丝光沸石的衍射峰消失,仅能观察到 FER 的特征衍射峰,当 $n(K^+)/n(K^++Na^+) = 0.3$ 时,FER 的衍射峰最强,说明此时 ZSM-35 分子筛的结晶度最高.当初始凝胶中 $n(K^+)/n(K^++Na^+) = 0.5$ 时,ZSM-35 分子筛的特征衍射峰变弱,结晶度降低.这说明初始凝胶中 K^+ 越多,在成核阶段需要的时间就越长^[15];也就是说, K^+ 体系在成核阶段所需时间比 Na^+ 时的长.由此可见,在初始凝胶中加入少量的 K^+ 可以很好地抑制混晶丝光沸石的生成,即 ZSM-35 分子筛生成的相区由于 K^+ 和 Na^+ 的共同存在而变宽.但随着 K^+ 浓度的增

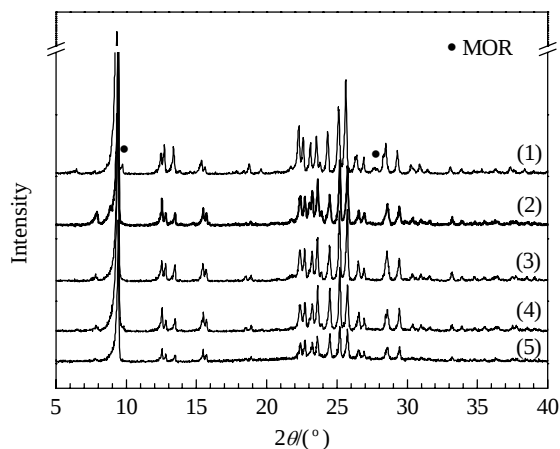


图 1 不同 K^+ 含量合成的 ZSM-35 分子筛的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of ZSM-35 samples synthesized at various $K^+/(K^++Na^+)$ molar ratios. (1) 0; (2) 0.2; (3) 0.3; (4) 0.4; (5) 0.5. Synthesis conditions: $n(M_2O):n(SiO_2):n(Al_2O_3):n(CHA):n(H_2O) = 3.6:22:1:10:1600$, $220^\circ C$, 48 h. MOR—Mordenite; CHA—Cyclohexylamine.

加,成核所需时间也要延长.因此,适宜的 $n(\text{K}^+)/n(\text{K}^++\text{Na}^+)=0.3$. 以下实验均采用此值.

2.2 碱度对 ZSM-35 分子筛的影响

图 2 是以不同碱度的初始凝胶合成的 ZSM-35 分子筛的 XRD 谱. 由图可见,所有样品上均可观察到完整的 ZSM-35 分子筛特征衍射峰 ($2\theta=9.4^\circ, 25.1^\circ$ 和 25.6°),但峰强度有所差异. 当 $n(\text{M}_2\text{O})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=2.8$ 时,所得样品衍射峰强度最弱,结晶度最低. 这说明 $\text{M}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比过低不利于 ZSM-35 分子筛的晶化. 这可能是由于硅溶胶实际为团簇的 SiO_2 聚合体,需要一定的碱度使 SiO_2 聚合体解聚形成低聚合度的硅,再与铝结合连接成环,从而形成分子筛成核所需要的次级结构单元^[16]. 当 $n(\text{M}_2\text{O})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=3.0\sim 3.8$ 时,所得产物 ZSM-35 分子筛特征衍射峰增强,表明具有较高的结晶度. 然而部分样品还在 21.7° 处出现归属于石英相的小峰,只有当 $n(\text{M}_2\text{O})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=3.2\sim 3.4$ 时,才能得到 ZSM-35 分子筛纯相. 当 $n(\text{M}_2\text{O})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=4.0$ 时,所得样品于 $2\theta=8.8^\circ$ 和 9.8° 处出现丝光沸石的特征衍射峰,表明有少量的丝光沸石杂晶形成. 由此可见, $n(\text{M}_2\text{O})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=3.2\sim 3.4$ 为最佳值.

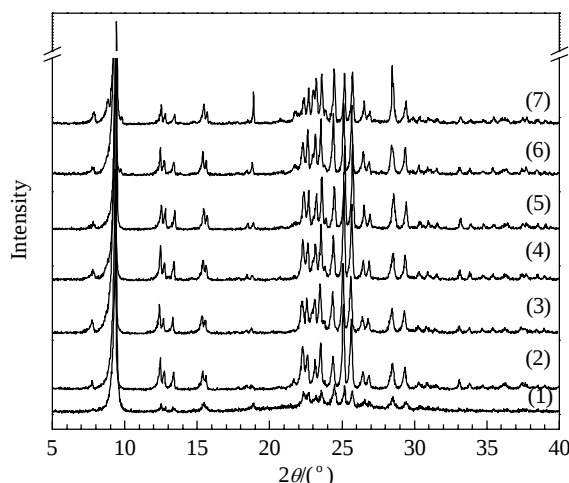


图 2 不同碱度合成的 ZSM-35 分子筛的 XRD 谱

Fig. 2. XRD patterns of ZSM-35 samples synthesized at various $\text{M}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratios. (1) 2.8; (2) 3.0; (3) 3.2; (4) 3.4; (5) 3.6; (6) 3.8; (7) 4.0. Synthesis conditions: $n(\text{M}_2\text{O}):n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{CHA}):n(\text{H}_2\text{O})=x:22:1:10:1600$, 220°C , 48 h.

2.3 硅/铝比对 ZSM-35 分子筛的影响

图 3 为以不同 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比的初始凝胶合成的 ZSM-35 分子筛的 XRD 谱. 可以看出,当 $n(\text{SiO}_2)/$

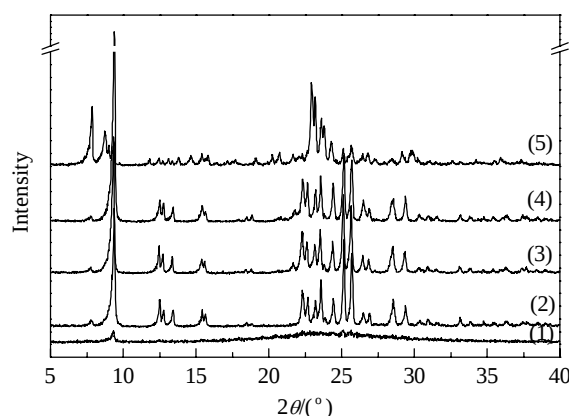


图 3 不同硅铝比合成的 ZSM-35 分子筛的 XRD 谱

Fig. 3. XRD patterns of ZSM-35 samples synthesized at various $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratios. (1) 20; (2) 22; (3) 24; (4) 26; (5) 28. Synthesis conditions: $n(\text{M}_2\text{O}):n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{CHA}):n(\text{H}_2\text{O})=3.3:x:1:10:1600$, 220°C , 48 h.

$n(\text{Al}_2\text{O}_3)=20$ 时,晶化 48 h 时才开始出现 ZSM-35 的特征衍射峰,可以认为在 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比较低时,成核时间较长,因此,晶化时间过短则导致产物结晶度低. 当 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=22\sim 26$ 时,所得样品均出现 ZSM-35 分子筛的特征衍射峰,且晶化度较高. 但当 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=24\sim 26$ 时,样品还在 $2\theta=21.7^\circ$ 处出现石英相的衍射峰. 可见,只有当 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=22$ 时,才能得到 ZSM-35 分子筛纯相. 在 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=28$ 时,晶化 48 h 时样品出现较强的 ZSM-5 分子筛的特征衍射峰 ($2\theta=7.8^\circ, 8.8^\circ$ 和 23°),而 ZSM-35 分子筛的特征衍射峰 ($2\theta=9.4^\circ$ 和 25.6°) 相对较弱. 说明此时体系倾向于形成 ZSM-5 分子筛. 综上所述,当 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=22$ 时才可得 ZSM-35 分子筛纯相.

2.4 ZSM-35 分子筛的晶化机理

图 4 给出了不同晶化时间合成的 ZSM-35 分子筛的 XRD 谱. 可以看出,晶化 20 h 时,样品在 $2\theta=9.4^\circ$ 处出现明显的衍射峰,说明合成体系中已经开始形成 FER 结构的小晶体,但在 $2\theta=15^\circ\sim 40^\circ$ 处未出现衍射峰,说明大部分中间体仍处于无定形状态. 晶化 36 h 时,样品在 $2\theta=9.4^\circ, 25.1^\circ$ 和 25.6° 处出现衍射峰,表明产物具有 FER 的晶体结构. 晶化 40 h 时样品特征衍射峰强度达到最高,说明此时已得到了高度晶化的 ZSM-35 分子筛.

图 5 给出了不同晶化时间合成的 ZSM-35 分子筛的 UV-Raman 光谱. 由图可见,初始前体在 450

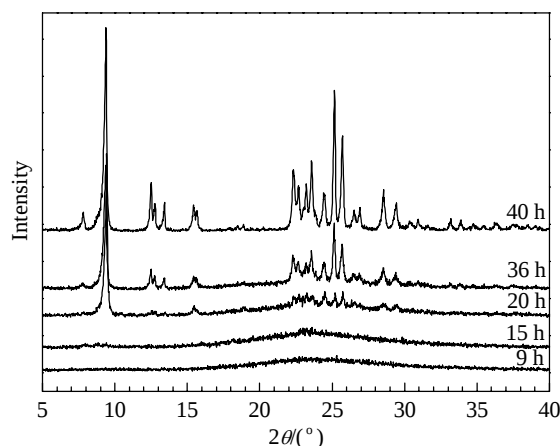


图 4 不同晶化时间合成的 ZSM-35 分子筛的 XRD 谱

Fig. 4. XRD patterns of ZSM-35 samples synthesized for different crystallization time. Synthesis conditions: $n(\text{M}_2\text{O}):n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{CHA}):n(\text{H}_2\text{O}) = 3.2:22:1:10:1600$, 220°C .

cm^{-1} 处出现特征宽峰, 可归属于硅酸盐的五元环和六元环的 Si-O-Si 对称伸缩振动 (即环呼吸振动)^[17,18]. 前体混合物经水热反应后 (9 和 15 h), 该宽峰增强, 表明无定形凝胶中硅酸盐五元环和六元环数目增加. 可见, 此时前体中的硅物种相互连接形成了环状化合物^[10]. 当晶化 20 h 时, 样品开始于 421 cm^{-1} 处出现峰, 表明无定形凝胶中开始形成少量的类似 FER 结构. 当晶化 36 h 时, 样品于 421 , 312 和 215 cm^{-1} 处出现 3 个明显的谱峰. 其中 421 cm^{-1} 处峰

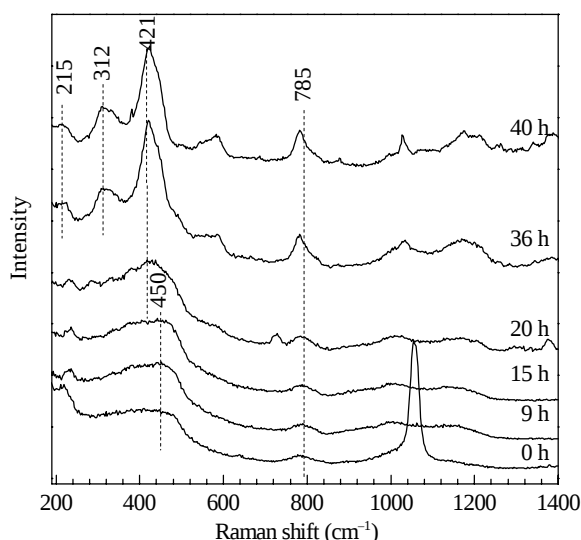


图 5 不同晶化时间合成的 ZSM-35 分子筛的 UV-Raman 光谱

Fig. 5. UV-Raman spectra excited with 244 nm of ZSM-35 samples synthesized for different crystallization time. Synthesis conditions: $n(\text{M}_2\text{O}):n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{CHA}):n(\text{H}_2\text{O}) = 3.2:22:1:10:1600$, 220°C .

归属于 ZSM-35 骨架的五元环呼吸振动峰; 312 cm^{-1} 处的谱峰可能是与 ZSM-35 的六元环骨架有关; 而 215 cm^{-1} 处峰可能是与 ZSM-35 的八元环骨架有关^[19]. 这些谱峰为 FER 结构的特征拉曼谱峰. 可见, 晶化 36 h 时, FER 骨架结构已经形成. 当样品晶化 40 h 后, FER 特征峰增强, 表明通过延长晶化时间可形成结晶度更高的 FER 样品. 不同晶化时间的样品都在 785 cm^{-1} 处出现谱峰, 可归属于 Si-O-Si 的对称伸缩振动峰^[10]; 当晶化 36 h 后, 该峰明显增强, 这是由于晶化过程中部分模板剂分解产生的拉曼谱峰与 Si-O-Si 的对称伸缩振动峰相叠加的原因.

基于 UV-Raman 光谱和 XRD 结果, 我们提出了 ZSM-35 分子筛的形成机理: 合成初期 (0~15 h) 的前体是五元环和六元环的硅物种, 其数量随着晶化时间的延长而增加; 进一步延长晶化时间导致这些硅物种相互连接形成具有 FER 结构的微孔分子筛晶核, 然后晶核通过消耗无定形凝胶中的五元环和六元环的硅物种而逐渐形成 ZSM-35 分子筛骨架的五元环、六元环和八元环, 最终长成大晶体.

3 结论

以环己胺为有机模板剂, 硅溶胶为硅源, 在 220°C 的水热体系中成功合成出 ZSM-35 分子筛纯相. 在晶化过程中, K^+ 与 Na^+ 的共同作用可很好地抑制混晶丝光沸石的生成, 且当 $n(\text{K}^+)/n(\text{K}^+ + \text{Na}^+) = 0.3$ 时, ZSM-35 分子筛的晶化度最高. 合成 ZSM-35 分子筛的相区为: $n(\text{M}_2\text{O})/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 3.2\sim 3.4$, $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 22$. 在合成初期, 凝胶中形成的五元环和六元环硅物种相互聚集形成了 ZSM-35 晶核, 通过消耗无定形凝胶逐渐长大, 最终形成晶化完全的 ZSM-35 分子筛. 初步提出了 ZSM-35 分子筛的形成机理, 为进一步系统地研究晶化机理提供了理论依据.

参 考 文 献

- 1 Baerlocher Ch, Meier W M, Olson D H. Atlas of Zeolite Framework Types. 5th Ed. Amsterdam: Elsevier, 2001. 134
- 2 Plank C J, Rosinski E J, Schwartz A B. US 3 992 466. 1976
- 3 谢素娟, 王清遐, 徐龙伢, 吴治华. 催化学报 (Xie S J, Wang Q X, Xu L Y, Wu Zh H. Chin J Catal), 2000, **21**: 287
- 4 Plank C J, Rosinski E J, Rubin M K. US 4 016 245. 1977
- 5 冯芳霞, 李爱秀, 窦涛, 萧塘壮, 曹景慧, 钟炳. 燃料化学学报 (Feng F X, Li A X, Dou T, Xiao Y Zh, Cao J H,

- Zhong B. *J Fuel Chem Technol*, 1997, **25**: 423
- 6 Rubin M K. US 4 925 548. 1990
- 7 Hellring S D, Chang C D, Lutner J D. US 5 190 736. 1993
- 8 Cheng X W, Wang J, Guo J, He H Y, Long Y C. *Micro-porous Mesoporous Mater*, 2009, **119**: 60
- 9 谢素娟, 彭建彪, 徐龙伢, 吴治华, 王清遐. 催化学报 (Xie S J, Peng J B, Xu L Y, Wu Zh H, Wang Q X. *Chin J Catal*), 2003, **24**: 531
- 10 Fan F T, Sun K J, Feng Z C, Xia H A, Han B, Lian Y X, Ying P L, Li C. *Chem Eur J*, 2009, **15**: 3268
- 11 范峰滔, 徐倩, 夏海岸, 孙科举, 冯兆池, 李灿. 催化学报 (Fan F T, Xu Q, Xia H A, Sun K J, Feng Zh Ch, Li C. *Chin J Catal*), 2009, **30**: 717
- 12 Li Y, Feng Z C, Xin H C, Fan F T, Zhang J, Magusin P C M M, Hensen E J M, van Santen R A, Yang Q H, Li C. *J Phys Chem B*, 2006, **110**: 26114
- 13 Zhang W H, Liang C H, Sun H J, Shen Z Q, Guan Y J, Ying P L, Li C. *Adv Mater*, 2002, **14**: 1776
- 14 Treacy M M J, Higgins J B. Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites. 4th Ed. Amsterdam: Elsevier, 2001. 244
- 15 Suzuki Y, Wakihara T, Itabashi K, Ogura M, Okubo T. *Top Catal*, 2009, **52**: 67
- 16 徐文昉, 李文渊, 曹景慧, 吴锋. 燃料化学学报 (Xu W Ch, Li W Y, Cao J H, Wu F. *J Fuel Chem Technol*), 1982, **10**: 161
- 17 Galeener F L. *Solid State Commun*, 1982, **44**: 1037
- 18 Fan F T, Feng Zh Ch, Li C. *Acc Chem Res*, 2010, **43**: 378
- 19 Dutta P K, Rao K M, Park J Y. *J Phys Chem*, 1991, **95**: 6654