

# 纳米棒插接多级孔 ZSM-11 分子筛形貌影响因素研究

于庆君<sup>1,2</sup>, 李春义<sup>2</sup>, 山红红<sup>2</sup>, 唐晓龙<sup>1</sup>, 易红宏<sup>1</sup>

(1. 北京科技大学环境工程系, 北京 100083; 2. 中国石油大学化学工程学院, 山东青岛 266580)

**摘要:**采用先低温后高温的两段晶化方法在含有四丁基溴化铵的单一模板体系中合成具有插接形貌的 ZSM-11 分子筛。分别从硅源、铝源、硅铝比、碱源和模板剂的种类对插接形貌形成的影响因素进行分析。结果表明:硅源、铝源以及碱源的种类主要是通过影响解聚-聚合的速率来影响体系的成核以及晶体生长的速率,从而对结晶动力学以及最终产品的晶粒尺寸产生影响,并不会对插接形貌产生大的影响;与固体硅源(硅胶小球)相比,使用液体硅源(硅溶胶和水玻璃)能够在较短时间内得到尺寸较小的分子筛产品;与无机铝源相比,采用异丙醇铝较易在较短时间内获得小晶粒产品;与 Li<sup>+</sup>和 Na<sup>+</sup>相比,含有 K<sup>+</sup>的体系中产品分子筛尺寸较大;模板剂的种类直接影响到最终结晶产物的形貌特征,四丁基铵离子的存在是这种插接形貌形成的必要条件。随着合成体系含铝量的减小,插接形貌变得不再明显,铝的存在是这种插接形貌形成的必不可少的影响因素之一。

**关键词:**插接形貌; ZSM-11 分子筛; 多级孔; 影响因素

**中图分类号:**TE 624.9      **文献标志码:**A

**引用格式:**于庆君,李春义,山红红,等. 纳米棒插接多级孔 ZSM-11 分子筛形貌影响因素研究 [J]. 中国石油大学学报(自然科学版),2016,40(2):155-162.

YU Qingjun, LI Chunyi, SHAN Honghong, et al. Factors affecting the intergrowth morphology of hierarchical ZSM-11 microspheres[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2016,40(2):155-162.

## Factors affecting the intergrowth morphology of hierarchical ZSM-11 microspheres

YU Qingjun<sup>1,2</sup>, LI Chunyi<sup>2</sup>, SHAN Honghong<sup>2</sup>, TANG Xiaolong<sup>1</sup>, YI Honghong<sup>1</sup>

(1. Department of Environmental Engineering in University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;  
2. School of Chemical Engineering in China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

**Abstract:** The hierarchical ZSM-11 microspheres with intergrowth morphology have been synthesized by using tetrabutylammonium bromide (TBABr) as the single template via a two-stage temperature-varying crystallization route. The effects of silica source, aluminum source, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio, alkali cations and the organic templates on the formation of intergrowth morphology were investigated. It is found that the silica sources, aluminum sources and the alkali cations mainly influence the rate of nucleation and the crystal growth via the depolymerization-polymerization rate, which affects the crystallization kinetics and the grain size of the final product. And there is no significant influence on the intergrowth morphology. Compared with silica source (silica gel microsphere), using liquid silica source (water glass and silica sol), can obtain smaller sized zeolite microspheres. It is favorable to get smaller crystals in a short period when using aluminiumisopropoxide as aluminum source compared with inorganic aluminum source. Besides, it is found the existence of K<sup>+</sup> could suppress the fast formation of small crystals relative to the Li<sup>+</sup> and Na<sup>+</sup>. The formation of the intergrowth morphology of the crystal product is affected directly by the template types, in which the existence of tetrabutylammonium cation is a key factor. It is also found that the intergrowth

收稿日期:2015-11-03

基金项目:国家自然科学基金项目(21507004);中央高校基本科研业务费专项(FRF-TP-15-046A1);中国博士后基金项目(2015M580996)

作者简介:于庆君(1986-),女,博士,研究方向为分子筛合成。E-mail: yqj19861029@126.com。

通讯作者:李春义(1969-),男,教授,博士,博士生导师,研究方向为天然气与石油加工。E-mail: chyli\_upc@126.com。

morphology becomes less evident with the decline of the Al amount in the system. And the presence of Al is one of the necessary factors for this intergrowth morphology.

**Keywords:** intergrowth morphology; ZSM-11; hierarchical; factors

ZSM-11 分子筛为三维孔道体系,与 ZSM-5 分子筛有相似的化学组成和孔径,但是孔道结构却有着明显的差异。ZSM-11 由沿 a 轴和 b 轴方向交叉的直孔道组成,孔道内扩散阻力明显小于 ZSM-5,在一些特殊的择形催化领域表现出优良的催化性能<sup>[1-3]</sup>。虽然 ZSM-11 的直孔道具有较小的扩散阻力,但是孔径尺寸限制了大分子在其内部的转化。为了充分利用 ZSM-11 交叉直孔道扩散阻力小的优势,需要尽可能地缩短扩散路径。通常采用减小分子筛晶粒尺寸和引入介孔,但当分子筛晶粒尺寸减小至一定程度之后,会引起水热稳定性差以及择形性差等问题。相比之下,合成多级孔结构的 ZSM-11 分子筛成为更具优势的选择。创造多级孔的方法主要有后处理法、双模板法、单模板法等<sup>[4]</sup>,最为有效和简便的是采用具有双功能的单一模板剂,通过调整晶化条件直接诱导合成出具有微孔-介孔复合结构的分子筛材料<sup>[5]</sup>。YU 等<sup>[6]</sup>采用两段晶化方法,在只含有四丁基溴化铵的单一模板体系中合成出具有纳米棒插接形貌特征的 ZSM-11 微球颗粒。其中,组成微球的纳米棒具有标准的微孔孔道的结构,而纳米棒彼此插接之后形成的间隙孔便成为介孔(或大孔)。这种特殊的插接形貌既保证了分子在纳米棒晶体内的扩散路径较短,同时彼此插接之后形成的微球也克服了纳米晶分离困难的问题。此外,由于材料同时具备了微孔-介孔的多级孔结构,在重油催化裂解<sup>[7]</sup>以及甘油脱水制丙烯醛的反应<sup>[8]</sup>中均表现出优良的催化活性。这种特殊形貌是该材料发挥优秀催化性能的重要原因,晶化方式(单段/两段)主要是通过成核和晶体的生长速率而对最终产品的尺寸产生影响<sup>[6]</sup>。笔者分别从硅源、铝源、硅铝比、碱源和模板剂的种类对插接形貌形成的影响因素进行分析,确定各因素对插接形貌形成的影响。

## 1 实验

### 1.1 分子筛的合成

采用硅溶胶为硅源、硫酸铝为铝源、氢氧化钠为碱源和四丁基溴化铵为模板剂,按照文献[6]中的合成方法制备多级孔 ZSM-11。在搅拌的条件下,分别制备溶液 A:33.05 g 硅溶胶、1.16 g 四丁基溴化铵和 20 g 去离子;溶液 B:2.26 g 硫酸铝、2.54 g

氢氧化钠和 20 g 去离子水。将溶液 B 缓慢加至溶液 A 中,继续强搅至均匀。得到的反应混合物的摩尔比为  $n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2) : n((\text{TBA})_2\text{O}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 9.0 : 1.0 : 65 : 0.53 : 1300$ 。将得到的初始凝胶转移至带有聚四氟内衬的反应釜中,密封后置入水热合成的烘箱中,采用先低温后高温的两段方法进行晶化,即先于 90 °C 恒温 24 h,然后升温至 170 °C 继续恒温 12 ~ 48 h。反应釜冷却后,将固体与母液分离,固体经去离子水洗涤至中性,在空气中 120 °C 干燥后,经 550 °C 焙烧 2 h 除去模板剂,得到分子筛原粉。将所使用的硅源依次用水玻璃和粗孔硅胶代替,铝源由硫酸铝、铝酸钠、硝酸铝、氯化铝和异丙醇铝代替,碱源由氢氧化锂和氢氧化钾代替,模板剂由 1,8-辛二胺(DAOT)代替,考察原料种类对产品形貌的影响。调整凝胶的硅铝比,合成不同硅铝比的 ZSM-11 分子筛,考察硅铝比对产物形貌的影响。

### 1.2 表征方法

分子筛样品的晶相采用荷兰中日纳科公司的 X'Pert PRO MPD 衍射仪进行分析。光源为 Cu 靶 K $\alpha$  辐射(X 射线波长  $\lambda = 1.540598$ ),管电压 45 kV,管电流 40 mA,扫描波长 0.0167°,发射狭缝为 1°,散射狭缝为 2°,在  $2\theta$  值为 5 ~ 60°内记录分子筛样品的衍射图谱。样品的 SEM 图片由日本日立公司的 S-4800 扫描电子显微镜拍摄而得。工作电压为 0.5 ~ 30 kV,放大倍数为 30×800 000。N<sub>2</sub> 物理吸附实验在美国康塔 Autosorb(Quantachrome)仪器上进行。样品经过 300 °C 真空处理 12 h 后,以高纯 N<sub>2</sub> 为吸附质,在液氮(77 K)温度下进行吸脱附等温线的测定。其中总的比表面数据根据修正后的 BET 方程计算,即利用单点 BET 和多点 BET 相结合的方式而得。总的孔容由样品在相对压力( $p/p_0$ )为 0.990 时的吸附量计算而得。微孔表面以及微孔孔容由 t-plot 方法计算,相应的外表面(介孔表面)以及介孔孔容则为总的比表面和总孔容与微孔表面和微孔孔容的作差而得。

## 2 结果分析

### 2.1 硅源的影响

将体系中的硅源由硅溶胶更换为液体硅源水玻璃之后,经过较短的晶化时间(18 h)便可得到纯相

的 ZSM-11 晶体(图 1(a)),并且也呈现出与硅溶胶体系产物分子筛( $S_0$ )类似的形貌结构——“纳米棒插接”的球形颗粒,但是其尺寸明显减小(图 2(a))。采用硅胶小球作为固体硅源的体系则不同,在硅溶胶体系的晶化时间内得到的产物为无定形,通过延长高温晶化时间至 2 倍(48 h)时,可以得到结晶良好的产物(图 1(c))。低倍扫描电镜观察结果显示,所得到的产物主要呈现的仍然是球形颗粒的形貌,但是粒度和形状都很不均匀,且周围还存在着大量的不规整的块状结构(图 2(c))。在较高放大倍数下观察到这些颗粒的表面仍然呈现出棒状晶体组装的形貌。与硅溶胶体系得到产物所呈现出的明显的“插接”形貌不同,前者组成颗粒的纳米棒堆积得更加密集(图 2(d)),故由此而产生的晶间介

孔的量也较少(表 1)。

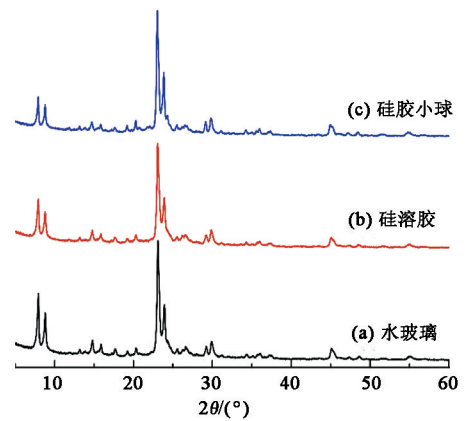


图 1 不同硅源结晶产品的 XRD 谱图

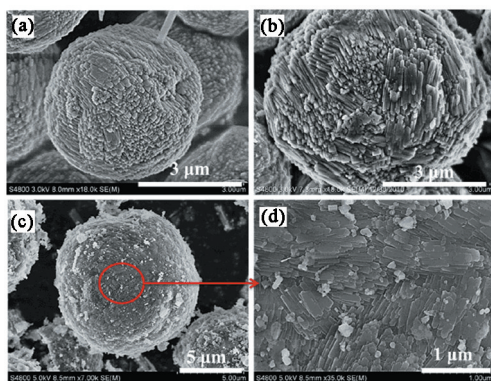
Fig. 1 XRD patterns of samples synthesized from various silicon sources

表 1 不同原料以及不同硅铝比产品 ZSM-11 分子筛的性质表征

Table 1 Properties of ZSM-11 samples synthesized from systems with different raw materials and  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratios

样品	影响因素	晶化时间 t/h	晶粒尺寸/ $\mu\text{m}$	微孔表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	外表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	微孔孔容/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	介孔孔容/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
空白	$S_0$	—	24	6.5 ~ 7.5	319.5	93.2	0.14
硅源	Si-w	水玻璃	18	3.5 ~ 4.5	341.0	88.0	0.11
	Si-g	硅胶小球	48	6.0 ~ 12.5	336.0	48.6	0.08
铝源	Al-1	铝酸钠	48	10.0 ~ 11.5	295.6	49.1	0.09
	Al-2	氯化铝	24	8.0 ~ 9.0	300.7	92.1	0.14
	Al-3	硝酸铝	40	12.0 ~ 13.5	294.7	63.4	0.11
	Al-4	异丙醇铝	24	3.5 ~ 4.5	326.9	52.4	0.09
碱金属离子	S-Li	锂离子	24	6.0 ~ 8.0	263.3	65.6	0.11
	S-Na	钠离子	24	5.5 ~ 7.0	314.6	71.7	0.12
	S-K	钾离子	24	8.5 ~ 10.0	309.4	61.6	0.10
硅铝比 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ )	SRA200	200	12	1.5 ~ 2.0	289.2	69.8	0.12
	SRA100	100	20	3.0 ~ 4.0	310.7	100.6	0.13
	SRA35	35	48	9.0 ~ 11.0	300.1	47.3	0.08
模板剂	$S_{\text{DATO}}$	辛二胺	30	6.0 ~ 7.0	386.3	27.6	0.15

注:样品  $S_0$  ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 65$ ) 根据文献[6]制备而得,分别采用硅溶胶作为硅源、硫酸铝作为铝源、氢氧化钠为碱源、四丁基溴化铵为模板剂;晶化时间为高温晶化(170 °C)所需要的时间(h),所有样品低温(90 °C)晶化时间均为 24 h。



(a) 水玻璃; (b) 硅溶胶; (c)、(d) 硅胶小球

图 2 不同硅源产品分子筛的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of samples synthesized from various silicon sources

硅铝分子筛的形成主要是硅酸根离子与铝酸根离子在模板剂以及水合作用下聚集形成初级结构单元并进一步堆积成为分子筛的过程。这三种硅源的碱度和聚合程度不同,导致其与铝物种的作用方式不同,从而造成产物形貌的差异。硅溶胶是直径为几纳米到几百纳米的超微细二氧化硅颗粒,在水溶液中以胶团的形式存在<sup>[9-10]</sup>。当使用硅溶胶为硅源时,溶液中的胶体颗粒因为表面吸附模板剂阳离子  $\text{TBA}^+$  而稳定。这些  $\text{TBA}^+$  因为自身体积较大,无法直接进入无定形硅颗粒的内部结构中。所以,无定形的硅颗粒必须首先解聚成可溶性的硅物种,然后这些硅物种与溶液中存在的铝物种围绕着  $\text{TBA}^+$  进行重排,从而形成无机-有机结构的物种,即晶核或晶核的前驱体,继续生长成为 ZSM-11 晶体。水玻璃是硅酸钠的水溶液,



由不同聚合态的硅酸根离子组成<sup>[9]</sup>,不需要如同硅溶胶的解聚过程,因此在较短的时间内便可以促进晶化的完成。而硅溶胶首先需要进行解聚,然后再发生组装成核,所需的时间要比前者更长。相对于硅溶胶和水玻璃两种液体硅源,硅胶小球的聚合度更高,解聚速度也最慢,使得分子筛的成核速率很慢,因此,需要较长的时间来完成晶化,最终产品的晶粒尺寸偏大,且分布极不均匀。

### 2.2 铝源的影响

原料中的铝以化合物的形式被加入到合成体系中,在碱性环境下会转变成为铝酸根形式。为了使铝以合适的形式与硅酸根离子结合,需要根据铝源的性质向体系中加入一定量的酸或碱调节体系的pH。实验发现,通过调整体系的pH,使用不同铝源均可以得到纯相的ZSM-11分子筛(图3)。但是,不同铝源体系所需要的晶化时间却有着明显的差异。观察所使用的铝源可以发现,当Al以Al<sup>3+</sup>的形式被加入到合成体系中,完成晶化所需的时间明显小于其以AlO<sub>2</sub><sup>-</sup>的形式引入的体系。这说明硅酸根离子只能与一定形式的铝酸根反应形成分子筛的骨架,而不同形式的铝物种转变为这种能够与硅酸根结合的铝酸根的难易程度不同,从而影响了晶化速度。此外,使用硝酸铝作为铝源时所需要晶化时间相对于硫酸铝和氯化铝都加长,说明NO<sub>3</sub><sup>-</sup>对晶体的生长具有一定的抑制作用。

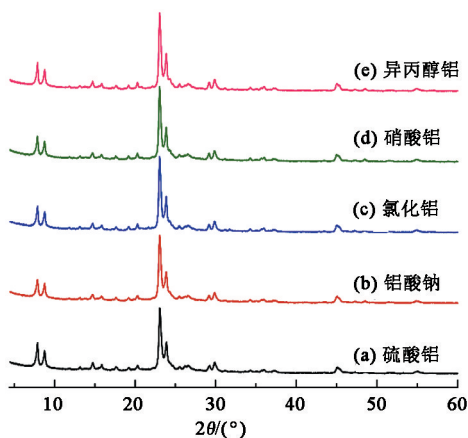
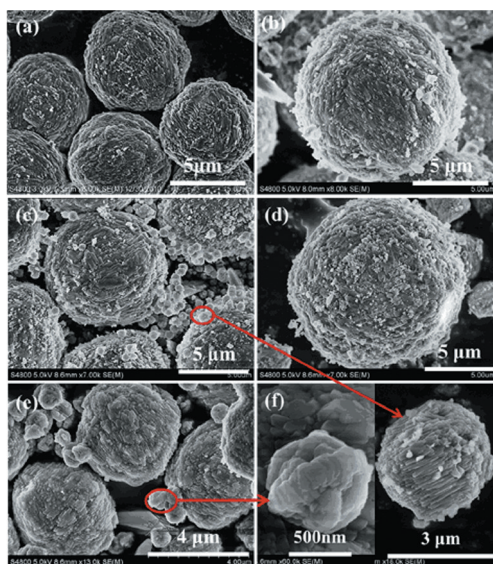


图3 不同铝源产品分子筛的XRD谱图  
Fig.3 XRD patterns of samples synthesized by two-stage crystallization from various aluminum sources

不同铝源得到的样品形貌如图4所示,均呈现球形颗粒的形貌特征,每个微球在较高放大倍数下均呈现出纳米棒插接或者堆积的形貌特点。低温氮气吸脱附曲线也具有明显的滞后回环,表明微晶堆

积插接后彼此之间间隙孔的存在。尽管如此,这些晶间介孔的分布却因为所使用铝源的不同而有所差异。其中,需要较长时间完成晶化的铝酸钠和硝酸铝体系中得到产品晶粒尺寸最大(图4(b)、(d)),相应的外表面和介孔孔径则较小(表1),再次验证了Al以AlO<sub>2</sub><sup>-</sup>的存在形式参与到晶化过程中会影响体系的成核速率,而NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的存在也在一定程度上抑制了晶核的形成。因此,经过相同低温段,相对于其他Al源,这两种铝源的体系中形成晶核数目较少,进入高温段之后便需要较长的时间才能完全消耗体系中的硅铝物种,最终形成数目较少而尺寸较大的颗粒。相比之下,以硫酸铝和氯化铝为铝源



(a) 硫酸铝;(b) 铝酸钠;(c) 氯化铝;(d) 硝酸铝;(e) 异丙醇铝

图4 不同铝源产品分子筛的SEM图片  
Fig.4 SEM images of samples synthesized by two-stage crystallization from various aluminum sources

的体系得到的产品晶粒尺寸分布在6~9 μm,所需要的晶化时间也相当,并且产品分子筛也呈现出较好的介孔性质,说明Al以Al<sup>3+</sup>形式引入到合成体系中后能够转变为合适的铝物种参与ZSM-11骨架的形成。当使用异丙醇铝为铝源时,完成晶化所需要的时间最短,相应产品的晶粒尺寸也最小,但却呈现出较小的外表面和介孔孔径。这可能是由于晶粒尺寸减小所引起的颗粒团聚所致。值得注意的是,在氯化铝和异丙醇铝的体系中除了以上讨论的较大尺寸的颗粒之外,还存在着一些小颗粒,进行表面放大后(图4(f))仍然呈现多晶自组装的特点。由此说明,体系中形成的初始晶核彼此团聚,因此,进入晶体生长阶段之后便会成为纳米晶或纳米棒插接堆积

的状态;而体系中同时存在的两种不同尺寸分布的颗粒则说明这两种体系中的晶核的形成存在不同的情况。其中,在早期形成的晶核进入生长阶段后迅速生长成为较大尺寸的晶体,另一部分在晶化后期形成的晶核由于生长时间较短还未长大便因为原料的消耗而结束生长。

### 2.3 硅铝比的影响

不同硅铝比的 ZSM-11 及纯相 ZSM-5 的 XRD 谱图见图 5,其中,图 5(a)~(d)为 ZSM-11。可以看出,随着原料 Si/Al 比的增加,各产物仍然呈现

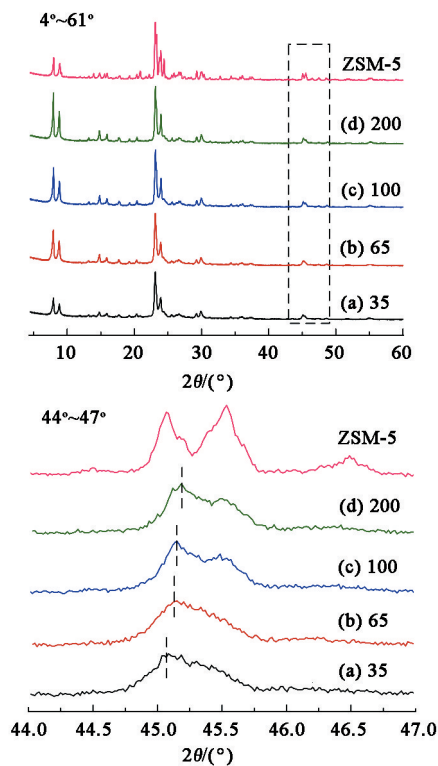


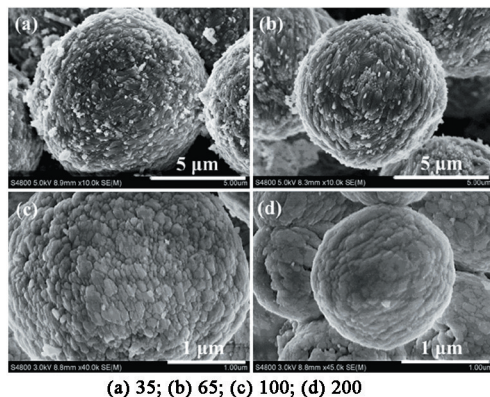
图 5 不同硅铝比分子筛的 XRD 谱图

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of pure ZSM-5 zeolite structures (e) and experimental MEL zeolites synthesized with different Si/Al ratios

ZSM-11 晶相的特征峰。但是在  $2\theta = 45^\circ$  附近的衍射峰却存在着明显的差异。可以发现,纯相的 MEL 在此角度处只出现一个匀称的单峰, MFI 结构则出现双峰。所合成的样品中,当硅铝比超过 100 时,在  $2\theta = 45^\circ$  处出现类似 MFI 结构的双峰,说明材料中 MFI 结构的出现。由此也说明在一定范围内,Al 的存在可以稳定 MEL 的骨架结构。这可能是由于体系中 Al 含量较高时,形成的  $[\text{AlO}_4]^-$  带有负电荷,其与带正电荷的  $\text{TBA}^+$  之间的相互作用要比不带电荷的  $[\text{SiO}_4]$  强。因此,在铝含量较高的体系中更容易形成对称性较高的骨架结构。此外,随着硅铝比的

减小,单峰向低角度发生位移,这主要是由于 Al 含量的增加导致晶格参数的下降所致。当 Al 含量较高时,晶格中较多的 Al 改变了键的性质。骨架中 Si 被四配位的 Al 取代之后会产生负电荷,带负电荷的 Al 共同导致整个骨架带一定的负电荷。因此 Al 含量的增加使得晶格中原来较多的共价键转变为离子键。这将会使晶格发生扭曲,从而影响到孔道的椭圆度,引起晶格参数的变化。通常分子筛晶格的扭曲会导致晶相向更稳定的构型转变,或者导致结构中产生少量的杂晶。Gonzalez 等提出了正交晶系的 MEL 结构,该晶系的 MEL 结构在  $2\theta = 45^\circ$  处的特征单峰向低角度位移<sup>[11]</sup>。对比实验中样品的 XRD 谱图变化,可以推断,当硅铝比由 65 降至 35 时,产物的晶型可能由 MEL 结构的四方晶系向正交晶系发生了转变。

除了影响产物的晶相外,原料硅铝比在一定程度上影响到体系的晶化速率,从而引起晶粒尺寸与形貌的变化。图 6 所示为不同硅铝比样品的 SEM 图片。不同硅铝比的样品均呈现出小晶体堆积成球



(a) 35; (b) 65; (c) 100; (d) 200

图 6 不同硅铝比 ZSM-11 分子筛的 SEM 图

Fig. 6 SEM images of ZSM-11 with different Si/Al ratio

形颗粒的形貌,但是,随着硅铝比的增加,晶粒尺寸逐渐减小,小晶体之间的堆叠更加密集。当硅铝比为 200 时,样品中小晶粒堆积的形貌变得不明显。此外,随着硅铝比的增加,产品分子筛的颗粒尺寸逐渐减小,由  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 35$  的  $10 \mu\text{m}$  降至  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 200$  的  $2 \mu\text{m}$  左右。在 ZSM-11 合成的过程中,活性硅源首先在碱性的环境下解聚生成单体的硅酸根阴离子。形成的带负电的单体硅酸根离子与体系中的铝酸盐物种结合之后生成硅铝酸盐的复合物,或者直接与模板剂  $\text{TBA}^+$  相互作用形成硅四面体,然后再形成稳定的晶核<sup>[12]</sup>。因此,较高的硅铝比更有利于成核<sup>[13-14]</sup>;而在铝含量较高的凝胶中,



由于铝酸根会与硅酸根离子反应,阻止了形成晶核所必须的单硅酸根浓度的增加,从而抑制了晶核的生成<sup>[15]</sup>。体系在低温下完成成核过程之后,形成的晶核进入高温晶化阶段之后迅速生长,消耗周围凝胶中的硅铝物种直至凝胶被消耗完毕,晶化结束。故而低温段形成的晶核数目越少,最终生长而成的产物晶粒尺寸越大,而形成的晶核在高温段完成生长所需要的时间也越长。所以,随着凝胶中铝含量的增加,晶体生长所需要的时间由 12 h 增加至 48 h,分子筛的晶粒尺寸则由 2 μm 增加至 10 μm。

值得注意的是,除了产品颗粒尺寸的变化,组成微球的纳米棒尺寸也随着铝含量的减少而逐渐减小,尤其当硅铝比为 200 时,产品微球的插接形貌变得不再明显,由此也引起了孔性质的变化。如图 7 所示,当硅铝比为 65 或 100 时,样品的吸脱附等温线在相对压力为 0.4~0.9 出现明显的滞后回环,经

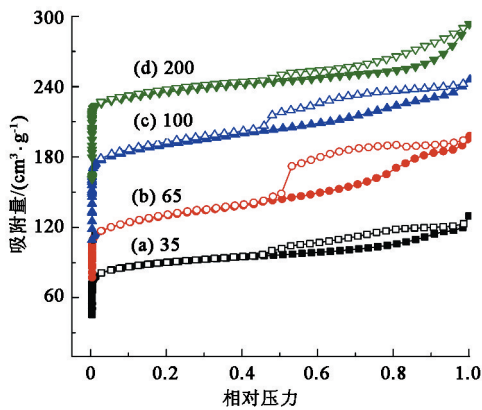


图 7 不同硅铝比 ZSM-11 分子筛的低温氮气吸脱附等温线

Fig. 7 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of ZSM-11 with different Si/Al ratio

过计算,样品 SAR65 和 SAR100 具有较大的外表面积(93.2 和 100.6 m<sup>2</sup>/g)和较大的介孔孔容(0.14 和 0.13 cm<sup>3</sup>/g)。相比之下,当硅铝比降低至 35 时,样品 SAR35 的外表面和介孔孔容明显减小(47.3 和 0.10 cm<sup>3</sup>/g)。对比样品的 SEM 图片发现,富铝样品 SAR35 尽管微球颗粒尺寸较大,但是组成微球的纳米棒尺寸却较 SAR65 显著减小。如此大的微球需要这些微小尺寸的纳米棒相互插接堆叠而成,必定会导致纳米棒之间堆叠得紧密度大大增强,致使晶间间隙减小。当硅铝比过高时,组成样品 SAR200 微球表面的微晶变得模糊,纳米棒之间似乎不是独立存在的,而是彼此黏连在一起,由此导致外表面减小(69.8 m<sup>2</sup>/g)。尽管外表面明显减小,计算而得的 SAR200 的介孔孔容却与 SAR100 接近。仔细观察样品 SAR200 微球表面,不难发现,微球颗

粒存在着明显的缺陷(图 6(d)),可能为测得的介孔孔容作出较大的贡献。

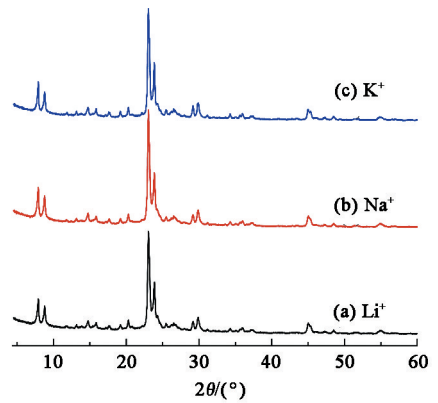
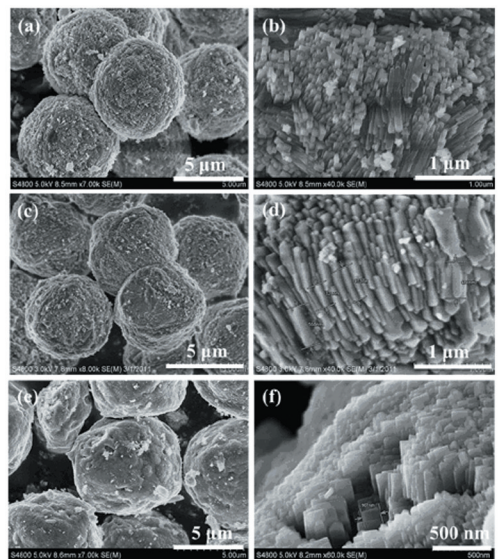


图 8 不同碱金属离子作用下产品分子筛的 XRD 谱图  
Fig. 8 XRD patterns of samples synthesized by two-stage crystallization in presence of different alkali ion

2.4 碱金属阳离子的影响

图 9 是不同碱金属离子作用下得到产物的形貌表征。可以看出,在添加 Li<sup>+</sup> 和 Na<sup>+</sup> 体系中得到产物晶粒度相当, K<sup>+</sup> 体系则较大。这主要与体系所形成的晶核数目有关。在 ZSM-11 的合成过程中, TBA<sup>+</sup> 在其骨架的形成过程中起到重要的模板作用,硅酸



(a)、(b) Li<sup>+</sup>; (c)、(d) Na<sup>+</sup>; (e)、(f) K<sup>+</sup>

图 9 不同碱金属离子作用下产物分子筛的 SEM 图  
Fig. 9 SEM images of samples synthesized by two-stage crystallization in presence of different alkali ion

根离子围绕 TBA<sup>+</sup> 发生聚集后形成分子筛的晶核。碱金属阳离子与硅酸根离子相互作用后对晶核的生成起到了促进或者阻碍的作用<sup>[16]</sup>。通常情况下,碱金属水合离子的半径随着原子序数的增大而减小,由于 Li<sup>+</sup> 离子半径最小,故其静电场力最强,与水分子作用形成水合离子的现象也最显著,所形成的离

子半径也最大。离子半径越大,越有利于硅酸根阴离子与模板剂阳离子之间的相互作用形成晶核<sup>[12]</sup>。尽管Na<sup>+</sup>的水合离子半径要小于Li<sup>+</sup>,但是在较高的pH下,Na<sup>+</sup>离子的存在有利于水分子在硅铝酸根离子周围进行有序的排列,促进水凝胶体系的快速成核从而形成大量的活性中心,因此也有利于晶核的形成,最终导致产品尺寸与Li<sup>+</sup>体系相当。相比之下,K<sup>+</sup>水合离子半径最小,与硅酸根离子之间存在着较强的相互作用,对硅酸根围绕TBA<sup>+</sup>离子组装成核的过程具有一定的阻碍作用,致使晶核形成缓慢,最终得到尺寸较大的产物分子筛。

除了相似的尺寸分布,Li<sup>+</sup>和Na<sup>+</sup>体系得到的产品均呈现大量棒状微晶“插接”的形貌。添加K<sup>+</sup>后,得到的产物品粒尺寸显著增大,单个颗粒的形貌虽仍呈现大量微晶自组装的形态,但是微晶的尺寸却明显减小(图9(f))。此外,在微球颗粒表面存在着大量的空洞,说明这些小晶体在自组装成为如此大的微球颗粒的过程中会形成一些缺陷。样品的N<sub>2</sub>

吸脱附等温线也存在明显的滞后回环,通过t-plot方法计算出的微孔孔容与Na<sup>+</sup>体系得到的产品相当,介孔孔容也只是略有减小。

## 2.5 模板剂的影响

为了考察模板分子的影响,将模板剂分子由四丁基溴化铵更换为辛二胺,仍然采用先低温后高温的两段晶化方式。得到的产品分子筛的XRD谱图如图10所示,表明采用辛二胺为模板剂亦能得到纯的ZSM-11晶相。然而,产品分子筛的形貌却随着模板分子的变化而呈现出明显的不同。如图11所示,以辛二胺为模板得到的分子筛仍然呈现类似于TBABr体系产物的微球颗粒形貌,但是,对单个微球进行放大之后,发现纳米棒插接的形貌已经不复存在,取而代之的是不太明显的纳米晶彼此黏连而成的形貌特征,且微球中并无明显的缺陷形成。低温氮气吸脱附实验结果则证明所得到的材料呈现典型的I型吸脱附曲线,没有代表介孔的滞后回环的存在(图10(b))。由t-plot方法计算而得的外表面只

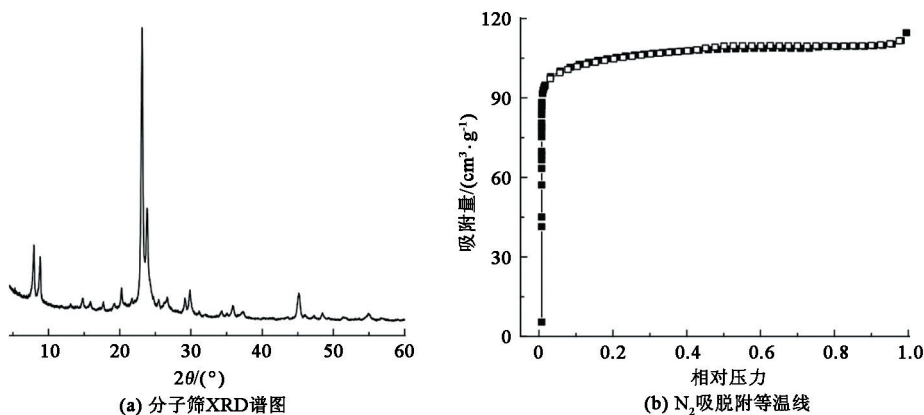


图10 以辛二胺为模板剂得到的产物分子筛的XRD谱图和N<sub>2</sub>吸脱附等温线

Fig. 10 XRD patterns and N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of samples synthesized by two-stage crystallization by using DAOT as template

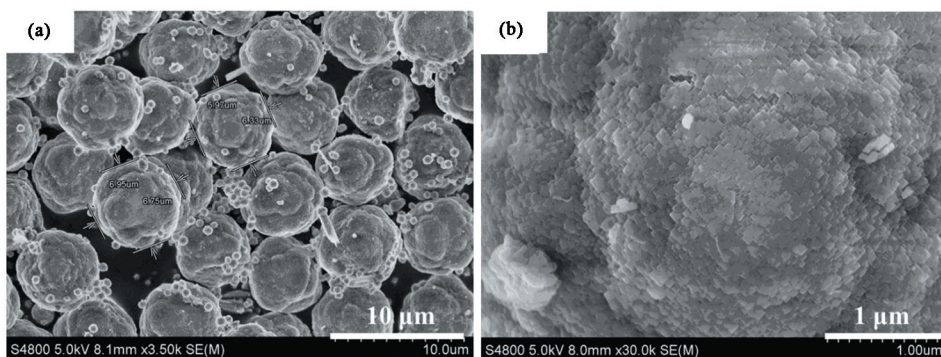


图11 以辛二胺为模板剂得到的产物分子筛的SEM图片

Fig. 11 SEM images of samples synthesized by two-stage crystallization by using DAOT as template

有  $27.6 \text{ m}^2/\text{g}$ , 远小于插接形貌的 ZSM-11 ( $93.2 \text{ m}^2/\text{g}$ ); 相应的介孔孔容则只有  $0.03 \text{ cm}^3/\text{g}$ , 可以忽略。相比之下, 样品的微孔比表面和微孔孔容则分别高达  $386.3 \text{ m}^2/\text{g}$  和  $0.15 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。由此可见, 采用 1,8-辛二胺作为模板剂只能诱导微孔 ZSM-11 的形成。

由以上实验结果可以确定模板剂的种类对 ZSM-11 的纳米棒插接形貌的形成起到了决定性的作用。使用四丁基溴化铵为模板剂, 可以得到具有纳米棒插接形貌的多级孔 ZSM-11 微球, 而使用辛二胺为模板剂时, 只能得到具有纯微孔结构的 ZSM-11 微球。

### 3 结 论

(1) 硅源、铝源以及碱源的种类主要通过影响解聚-聚合的速率来影响体系的成核以及晶体生长的速率, 从而对结晶动力学以及最终产品的晶粒尺寸产生影响, 并不会对插接形貌产生大的影响。

(2) 模板剂的种类直接影响到最终结晶产物的形貌特征, 而铝的存在也是这种插接形貌形成的必不可少的影响因素之一。

#### 参考文献:

- [1] MAESEN T L M, SCHENK M, VLUGT T, et al. Differences between MFI-and MEL-type zeolites in paraffin hydrocracking[J]. *Journal of Catalysis*, 2001, 203(2): 281-291.
- [2] ANUNZIATA O A, ORIO O, AGUIRRE M, et al. Transformation of light paraffins into aromatic hydrocarbons over H-ZSM-11 zeolite[J]. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 1988, 37(1): 205-210.
- [3] ANUNZIATA O A, PIERELLA L B, MARINO R G. Selective transformation of light olefins into aromatic hydrocarbons over pentasil zeolites[J]. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 1995, 54(2): 229-237.
- [4] TAO Y, KANO H, ABRAMS L, et al. Mesopore-modified zeolites: preparation, characterization, and applications[J]. *Chem Rev*, 2006, 106(3): 896-910.
- [5] YANG J, YU S, HU H, et al. Synthesis of ZSM-5 hierarchical microsphere-like particle by two stage varying temperature crystallization without secondary template [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 166(3): 1083-1089.
- [6] YU Q, CUI C, ZHANG Q, et al. Hierarchical ZSM-11 with intergrowth structures: synthesis, characterization and catalytic properties[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2013, 22(5): 761-768.
- [7] 于庆君, 陈静, 崔秋凯, 等. 纳米棒插接形貌 ZSM-11 基多级孔分子筛材料的催化裂解性能研究[J]. *石油*

炼制与化工, 2013, 44(10): 59-64.

YU Qingjun, CHEN Jing, CUI Qiukai, et al. Studies on catalytic activity of hierarchical ZSM-11 with intergrowth morphology [J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2013, 44(10): 59-64.

- [8] GU Y, CUI N, YU Q, et al. Study on the influence of channel structure properties in the dehydration of glycerol to acrolein over H-zeolite catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, 429/430: 9-16.
- [9] 彭建彪, 谢素娟, 王清遐, 等. 几种分子筛转晶和混晶的控制及单一晶体的优化合成[J]. *催化学报*, 2002, 23(4): 363-366.
- PENG Jianbiao, XIE Sujuan, WANG Qingxia, et al. Control of crystal transformation and mixed crystals of some zeolites and optimum conditions for synthesis of monocystal zeolites [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2002, 23(4): 363-366.
- [10] LI Q, MIHAILOVA B, CREASER D, et al. The nucleation period for crystallization of colloidal TPA-silicalite-1 with varying silica source[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000, 40(1): 53-62.
- [11] GONZALEZ G, GOMES M E, VITALE G, et al. Effect of Al content on phase transitions of zeolite MEL[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, 121(1): 26-33.
- [12] GABELICA Z, DEROUANE E G, BLOM N. Factors affecting the synthesis of pentasil zeolites [J]. *Catalytic Materials*, 1984, 248: 219-236.
- [13] MARTENS J, JACOBS P. Synthesis of high-silica aluminosilicate zeolites [M]. Elsevier: Elsevier Science Publishing Company Inc, 1987: 66-68.
- [14] 刘师前, 李亚男, 金照生, 等. ZSM-11 的合成及表征[J]. *精细石油化工进展*, 2011, 12(3): 24-29.
- LIU Shiqian, LI Yanan, JIN Zhaosheng, et al. Synthesis and characterization of ZSM-11 [J]. *Advances in Fine Petrochemicals*, 2011, 12(3): 24-29.
- [15] 于素霞. 多级孔道结构 ZSM-5 沸石分子筛的合成及催化应用[D]. 大连: 大连理工大学, 2009.
- YU Suxia. Hierarchical ZSM-5 zeolite: synthesis and catalytic application [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2009.
- [16] 屠昆岗, 徐如人.  $\text{NH}_4\text{OH-TBAOH}$  体系中碱金属离子对硅沸石生成的影响[J]. *高等学校化学学报*, 1985, 6(5): 383-388.
- TU Kungang, XU Ruren. The influence of alkali metal cations on formation of silicalite in  $\text{NH}_4\text{OH-TBAOH}$  system [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 1985, 6(5): 383-388.

(编辑 刘为清)