

ZSM-11 沸石和 B-ZSM-11 沸石的合成及其性能研究

摘要

ZSM-11 沸石属于四方晶系,具有二维孔道结构,是重要的吸附剂及良好的择形催化剂。它与 ZSM-5 沸石同属于 Pentasil 家族,因其与 ZSM-5 沸石的结构极其相似,故在合成 ZSM-11 沸石的过程中很容易发生 ZSM-11/ZSM-5 共晶生长现象。因此,合成高纯度的 ZSM-11 沸石长期以来都是众多科研工作者的难题。以往主要是用四丁基溴化铵或四丁基氢氧化铵作模板剂在水热体系中合成 ZSM-11 沸石,本文在前人的基础上首次采用四丁基溴化铵和苯基三甲基氯化铵共同作模板剂合成出了高纯度的 ZSM-11 沸石。并着重从碱度、模板剂、水含量、晶化时间和晶化温度等几个方面详尽地考察了各个因素对晶化过程和合成样品的影响。通过考察两种模板剂对合成沸石的影响,发现四丁基溴化铵或四丁基氢氧化铵在合成 ZSM-11 沸石过程中起着重要的结构导向作用,而苯基三甲基氯化铵的存在也是很必要的,起着促使合成的 ZSM-11 沸石纯度更高,结晶更完好的作用。

原位固相转化法克服了水热体系和非水体系的一些缺点,具有提高产品质量、降低成本、环境友好等优势,是目前合成沸石的一种较为理想的方法。因此,本文在水热晶化法的基础上采用原位固相转化法合成纯相 ZSM-11 沸石,考察了合成过程中各因素对产物的影响,并传统的水热晶化法相比较。结果表明,采用原位固相转化法也能合成出结晶很好的沸石样品。此体系中水的含量极小, H_2O/SiO_2 最低可以降至 3 仍能合成结晶很好的 ZSM-11 沸石;在绝对无水的情况下,经多次实验均得到无定型产物,说明水在固相体系中起着必要的传热传质的作用。在固相体系合成中,矿

化剂 NaF 起到了促进成核结晶的作用,使得合成纯相的 ZSM-11 沸石更容易。

杂原子沸石分子筛的开发对分子筛的合成和催化领域具有很大的推动作用,是近几年研究的热点之一,由于在骨架中引入了具有高催化活性的杂原子,使沸石具有特殊的催化性能;通过调变或改性,这些杂原子沸石分子筛可具有多种催化功能,是良好的复合催化材料。因此,近年来人们越来越重视杂原子沸石的合成及应用开发。含杂原子的 ZSM-11 沸石也是人们关注的焦点之一。因此,本课题在合成纯硅 ZSM-11 沸石的基础上掺杂硼原子,进一步得到纯相、高结晶度的 B-ZSM-11 沸石。考察了加入硼原子对沸石合成过程及产品的影响,并通过各种表征证明硼原子进入沸石骨架。实验结果表明,合成 B-ZSM-11 沸石时,原料配比中 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比的范围比合成纯硅的 ZSM-11 沸石要宽,且随着掺入硼的量的增加,碱度需逐渐提高。同时,采用原位固相法合成掺杂的 B-ZSM-11 沸石,比较了两种体系下合成的样品以及纯硅 ZSM-11 沸石的异同,发现 B-ZSM-11 沸石的晶胞参数明显小于纯硅 ZSM-11 沸石,且原位固相法合成 B-ZSM-11 沸石的晶胞参数略大于水热晶化法合成的沸石样品。

纳米沸石具有更大的外表面积、高表面能、短孔道等优点,有利于在催化反应中加速传热传质和吸附过程,因此在提高催化剂利用率、增强反应活性和催化剂的选择性、延长反应运转周期、提高选择性以及降低结焦失活等方面均表现出优越性能。因此,本文在合成常规微米级 ZSM-11 沸石的基础上,通过调整原料配比和晶化条件,进一步合成出了粒径可控制在 10nm 以内的悬浮态 ZSM-11 沸石和 B-ZSM-11 沸石,并考察了原料配比和晶化时间对合成沸石的粒径、结晶度及比表面的影响。结果表明加入碱和乙醇能够有效地减小晶体粒径,延长晶化时间则可以明显增大晶粒尺寸。

关键词 ZSM-11, 双模板剂, 杂原子, 硼, 纳米沸石

STUDIES ON THE SYNTHESIS AND PERFORMANCE OF THE ZSM-11 AND B-ZSM-11 ZEOLITES

ABSTRACT

Zeolite ZSM-11 with idealized cell constants belongs to tetragonal, which has two-dimensional pore structure with intersecting straight channels. It is an important adsorbent and a good shape-selective catalyst. Both ZSM-11 and ZSM-5 belong to pentasil family and they have the similar structure. Therefore, the synthesis of zeolite ZSM-11 was usually a ZSM-11/ZSM-5 intergrowth, and that pure-phase ZSM-11 was quite difficult to prepare for many research workers. Up to now, synthesis of ZSM-11 zeolite has focused on using tetrabutylammonium(TBA) as structure-directing agent (SDA) in hydrothermal system. In this dissertation, pure-phase ZSM-11 was synthesized using TBA and BTMAl as co-templates for the first time. The influences of OH/SiO₂ ratio, template, the content of water, crystallization temperature and crystallization time on the synthesis of ZSM-11 have been clarified elaborately. It is found that the TBA is an important SDA in synthesis of ZSM-11 zeolite, and the BTMAl is also indispensable for synthesizing perfect ZSM-11 zeolite.

The in-situ solid-transformation method has some advantages that other methods don't have. It overcome some of the deficiencies of hydrothermal or nonaqueous synthesis. For instance, it can decrease the synthesis cost and

improve the quality of products. In addition, This route can be considered as a friendly environment method for its no mother liquid exists after the crystallization. So it is an ideal method for synthesis of zeolites. Therefore, in this dissertation, ZSM-11 zeolite was synthesized by in-situ solid-transformation method, which was compared with the traditional hydrothermal ways. Also the formation of the pure ZSM-11 is affected by many synthesis factors. The experimental results showed that the product was well crystallized even when the $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ molar ratio of the raw materials was lowed at 3. However, water is necessary to transfer heat and mass for synthesize zeolite ZSM-11 by in-situ solid-transformation method. Moreover, NaF as the mineralizer can promote the crystal nucleation and make the crystallization of zeolite ZSM-11 easier.

The exploiture of heteroatom-containing molecular sieves contributes much to the synthesis of the molecular sieves and the field of catalysis. Zeolites can have some special catalyst abilities for the incorporation of activity atoms of other elements in the framework position. Therefore, much attention has been paid to the heteroatom-containing molecular sieves in recent years. The heteroatom-containing zeolite ZSM-11 is one of the hotspots. Therefore, pure-phase B-ZSM-11 zeolite with high crystallization has been synthesized by using co-templates. The results of kinds of characterization showed that the boron was incorporated in the framework. The experimental results showed that the $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ratio of the raw materials in synthesis of B-ZSM-11 zeolite was wider than that of ZSM-11 zeolite. And the $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ratio needs to be increased if more boron should be incorporated into the framework of the ZSM-11 zeolite. At the same time, B-ZSM-11 zeolite was synthesized by in-situ solid-transformation method, which was compared with the traditional hydrothermal ways. As a result, the cell constants of B-ZSM-11 zeolite is obviously smaller than ZSM-11 zeolite. And the sample synthesized in the solid system is a little bigger than that synthesized in the hydrothermal system.

Nanosized zeolites have large external surface, high surface energy and

shorter channels as compared with the micro-sized zeolites. They are particularly suited for catalysis applications. The reduction of the particle size of zeolites from the micrometer to the nanometer scale can improve the mass- and heat-transfer in catalytic and sorption processes, enhance their activity, catalytic selectivity, ability of resisting coke formation and prolong their lifetime in some catalytic reactions. Therefore, nanosized ZSM-11 and B-ZSM-11 zeolites with average particle size less than 10nm have been synthesized successfully in this dissertation, which were characterized by X-ray diffraction, dynamic light scattering(DLS), IR, N₂ adsorption/desorption. The factors that influence particle size are also discussed, such as the ratio of the raw materials and the crystallization time. The results indicate that the addition of NaOH and EtOH can effectively minimize the particle size. And prolonging crystallization time leads to a considerable increase of the radius of the crystallites.

KEY WORDS ZSM-11, co-templates, heteroatom, boron, nanosized zeolite

声 明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在指导教师的指导下，独立进行研究所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含其他个人或集体已经发表或撰写过的科研成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本声明的法律责任由本人承担。

论文作者签名： 王小莉 日期： 2007.5

关于学位论文使用权的说明

本人完全了解太原理工大学有关保管、使用学位论文的规定，其中包括：①学校有权保管、并向有关部门送交学位论文的原件与复印件；②学校可以采用影印、缩印或其它复制手段复制并保存学位论文；③学校可允许学位论文被查阅或借阅；④学校可以学术交流为目的，复制赠送和交换学位论文；⑤学校可以公布学位论文的全部或部分内
容（保密学位论文在解密后遵守此规定）。

签 名： 王小莉 日期： 2007.5

导师签名： 侯涛 日期： 2007.5

第一章 文献综述及选题

1.1 沸石分子筛概述

1.1.1 沸石分子筛的定义

分子筛是一种能够在分子水平上筛分物质的多孔材料。包括沸石分子筛、磷酸铝分子筛和介孔材料，是一类重要的催化剂(催化剂载体)、吸附剂和离子交换剂。根据国际标准命名(IUPAC)对多孔材料的划分^[1]，将分子筛按其孔径尺寸分为三类，即孔径小于 2 纳米的为微孔分子筛(micropore)，孔径介于 2-50 纳米之间的为介孔分子筛(mesopore)，孔径大于 50 纳米的为大孔分子筛(macropore)。1756 年，瑞典一位矿物学家 A.F.Cronstedt 发现在加热一种晶体矿物时同时发生熔融和沸腾，便把这种矿物叫做沸石(zeolite)^[2]。沸石分子筛具有均匀的微孔，根据有效孔径，可用来筛分大小不同的流体分子的作用叫做分子筛作用。具有分子筛作用的物质很多。例如，天然的及合成的沸石、炭分子筛微孔玻璃、某些有机高聚物、某些无机物的薄膜、有机高分子膜等，其中最广泛的是沸石。

1.1.2 沸石分子筛的化学组成

分子筛的化学组成可表示为： $M_x/n[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]_z \cdot H_2O$ 。式中 M 是金属阳离子，n 是它的价数，x 是 AlO_2 的分子数，y 是 SiO_2 的分子数，z 是水分子数。可见，每个铝原子和硅原子平均起来都有 2 个氧原子。因为 AlO_2 带负电荷，所以金属阳离子的存在可使分子筛保持电中性。各种分子筛的区别，首先是化学组成的不同，如经验式中 M 可为 Na、K、Li、Ca、Mg 等金属离子，也可以是有机胺或复合离子。它们最根本的区别是晶体结构不同，不同的分子筛具有不同的性质。

1.1.3 沸石分子筛的晶体结构

构成硅铝沸石分子筛骨架的最基本结构单元是硅氧四面体 (SiO_4) 和铝氧四面体 (AlO_4)，在磷酸铝分子筛中，则为磷氧四面体(PO_4)。由于 Al 是正三价的，即铝氧四面体带有一个负电荷，因此需要有带正电荷的阳离子来中和，从而使整个骨架呈电中性。

而在磷酸铝分子筛中，由于磷是正五价，所以和铝构成中性的骨架结构。骨架中硅（铝）氧四面体被氧原子所连接。即每个氧原子为相邻二个四面体所共用（称氧桥）。

四面体通过氧桥连接成环，环上的四面体再通过氧桥互相连接，便构成三维骨架的孔穴（笼或空腔）。因此，分子筛的结构可从三个层次来表述：第一个结构层次：即构成分子筛骨架的硅氧四面体（ SiO_4 ）和铝氧四面体（ AlO_4 ）。第二个结构层次：即四面体通过氧桥相互连接的环。环有大有小，按成环的氧原子数划分，有五元环、六元环、十元环、十八元环等。环是分子筛的通道孔口，对通过的分子起筛分作用。第三个结构层次：即氧环通过氧桥互相联结形成具有三维空间的多面体。多面体中有中空的笼，笼是分子筛结构的重要特征。各种多元环三维地相互联结，可形成更复杂的、中空的多面体，这些多面体再进一步排列，即构成沸石的骨架结构。因此，这样的硅（铝）氧骨架结构是非常空旷的，具有许多排列整齐的晶穴、晶孔和孔道。金属阳离子就存在其中，水分子更是充满整个空旷的骨架。沸石中的阳离子可被其它阳离子所交换，水可通过加热脱去，硅（铝）氧骨架也可在一定条件下发生变化（例如部分脱铝等）。沸石的这些结构特点，正是它具有各种特性的内在原因。

1.1.4 沸石分子筛的物理化学性质

1.1.4.1 沸石分子筛的物理性质

合成沸石一般为白色晶体粉末，其粒度范围从纳米级到微米级不等。

孔径：沸石具有大量均匀微孔，孔径与一般物质的分子大小的数量级相当。

晶穴体积：占总面积的 40%~50%。

表面积：沸石具有很大的表面积，这些表面积主要存在于晶穴内部，外表面积占总的表面 1%左右。当沸石尺寸降到纳米级时，沸石的晶间孔在总的孔道中占很大比重，其孔径大于沸石内部孔道，所以纳米沸石的比表面积很大比例是由晶间孔提供的。

密度：含水沸石的密度范围一般为 2.0~2.3 克/毫升，沸石的密度与沸石的结构和阳离子有关，随阳离子分子量的增加而增加。

热稳定性：在 600~700℃ 的温度下晶体的结构不发生变化，可在高温下使用；但当粒径降到纳米级时，其水热稳定性降低；若分子筛的硅铝比提高，则超细分子筛的水热稳定性能提高。

导电性：沸石呈现出一种离子型的导电性，这是由于阳离子通过孔道结构移动所导

致。一般来说，沸石晶体的电导活化能和电导率较其他晶体的大。

1.1.4.2 沸石分子筛的化学性质

(1)沸石的离子交换性质

沸石与某种金属盐的水溶液相接触时，溶液中的金属阳离子可以进入沸石中，而沸石中的阳离子可被交换下来进入溶液中。

(2)沸石的吸附性质

由于沸石晶穴内部有强大的库仑场和极性作用，而晶穴又不会宽到使流体分子避免晶格中场的作用，所以脱水沸石中，使气体液化的趋势更为增强。因此，沸石作为吸附剂不仅具有筛分分子的作用，而且和其它类型吸附剂相比，即使在较高的温度较低吸附质分压下，仍有较高的吸附性。

(3)沸石的催化性质

阴离子骨架结构与催化性能的关系：多相催化反应是在固体催化剂上进行的，催化活性与催化剂活性的大小有关系。沸石作为催化剂或催化剂载体时，催化反应的进行受着沸石晶体大小的控制。晶孔和孔道的大小和形状都可以对催化起着选择性的作用。在一般的反应条件下沸石的内部孔道结构对反应方向起着主导的作用，呈现了择形催化性能。阳离子对催化性能的关系：根据反应类型的不同，沸石催化剂的活性中心或者位于充满阳离子的位子上，或者是脱去阳离子后的空位上。因此阳离子的性质对催化反应也起着重要的作用。

1.1.5 沸石的合成方法

尽管沸石一词来源于对天然沸石的研究，但是由于沸石优越特性的吸引，许多研究人员在实验室中通过人工的办法合成了人工合成沸石，又名沸石类分子筛，其许多特性比天然沸石还要优越。特别在现代化工及相关高科技领域中，人工合成沸石得到了越来越广泛的应用。迄今为止，关于沸石的合成方法主要有水热晶化法、非水体系合成法、干胶转换法（蒸汽相转移法）、极浓体系合成法、干粉体系合成法以及微波晶化法等^[3]。

(1)水热晶化法

水热晶化法是合成沸石分子筛与大量微孔化合物的有效途径，是最经典的合成方法。早在1959年由Milton等^[4]提出，是将铝源、硅源、无机碱和水按一定比例混合，

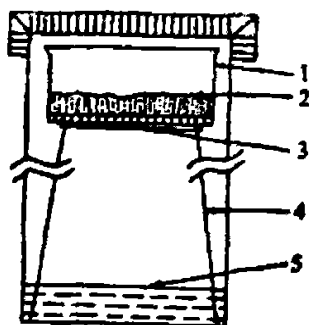
然后置于反应釜中，在高于 100℃ 的温度和自生压力下晶化。其特点在于用水作为反应的母液，加入硅源、铝源等反应试剂，在适当的温度下进行反应。水热合成条件提高了水的有效溶剂化能力，提高了反应物的溶解度和反应活性，使最初生成的初级凝胶发生重排和溶解，从而使晶体成核速度和晶化速度提高。合成过程中加料顺序、搅拌速度及晶化时间都会对晶化产物的结构和形貌产生很大的影响。

(2) 非水体系合成法

这种方法是 1985 年由 Bibby^[5] 和 Dale 在乙二醇和丙醇体系中合成纯硅方钠石所开创的一种新的沸石合成方法，不采用水而代之以有机物如醇类、胺类等作为溶剂或分散介质。1993 年加拿大科研人员 Ozin^[6] 利用非水体系合成了多种纯硅、硅铝、磷铝分子筛大单晶 Silicate-1、Ferrierite、Dodecasil-3C，此后又在非水体系下成功地合成了硫化锗大单晶^[7]。徐如人等将非水溶剂合成法用于分子筛合成了磷酸铝系分子筛^[8,9,10]。人们先后在双胺非水体系中制备了 ZSM-5、ZSM-35、ZSM-48 以及在醇体系中合成出新型沸石 CIT-5。该方法虽易控制产物的硅铝比，但仍需加入大量的有机介质，合成成本高，晶体表面有机物附着量大，污染大，沸石产率也较低。

(3) 干胶转换法 (dry gel conversion)

近年来，出现了一种干胶在蒸气相中合成沸石的方法，徐文旻等首次报道了硅铝干胶与水和胺的蒸气相接触转变成 MFI 型沸石。接着 Kim 等和 Matsukata 也报道并肯定了这种干胶转换技术对于合成不同种类的沸石，诸如：ANA、FER、MFI、MOR 和 CHA 是非常有用的。Matsukata 等^[9] 称这种方法为干胶转换法 (dry gel conversion)。其特点是预先制备干凝胶，并将其放置在一定的载体上，釜底液相不与悬置的硅铝凝胶直接接触，在反应温度下，由液相蒸发所形成的蒸汽与凝胶发生作用，使凝胶转变为沸石形成均匀的晶粒。Matsukata^[11] 又将干胶转换法分为两类：如果使用的是非挥发性的有机胺模板剂例如 TPA⁺ 时，则将有机胺直接加入干凝胶，釜底液相仅为水，这种方法称作水蒸汽帮助转换法 (steam-assisted conversion)；如果使用的是挥发性的有机胺模板剂例如 EDA 时，则釜底液相为有机胺和水，这种方法称作蒸汽相转移法 (vapor-phase transport) (蒸汽相转移法反应釜示意图^[12]见图 1-1)。

图 1-1 蒸汽相转移法反应釜示意图^[12]

(1. 容器; 2. 无定形凝胶; 3. 多孔筛板; 4. 不锈钢支架; 5. 液相)

Figure 1-1 Schematic diagram of special autoclave for the vapor-phase transport synthesis

沸石的干胶转换法具有很重要的实际应用价值, 并对我们理解沸石的结晶机制有很重要的意义。这一点徐等已指出, 干胶转换法减少了胶的消耗, 提高了沸石产率。Matsukata 等应用干胶转换法还合成了沸石膜, 并考察了盛放干胶使用不同的载体对晶化的影响^[13], 实验结果表明干胶与载体之间的界面在初始晶化中起着关键作用。

(4) 干粉体系合成法

干粉合成法是由窦涛等^[14]首次提出的, 其突出的特点在于反应体系自始至终呈干粉状态, 而所需的模板剂一般通过吸附方式进入反应体系, 从而有效地提高了产率。利用此方法, 已成功地合成了包括 ZSM-35、MCM-22、L 沸石在内的多种沸石产品。该方法突出的特点在于反应配料中只加入少量的液体物质, 使得晶化前后几乎没有可分离的液相物质, 有机物的消耗大大降低, 单位体积反应釜的沸石产量大幅度提高。

(5) 微波辐射合成法

微波辐射合成法是近年来新兴的一种合成沸石的方法, 它是将硅源铝源碱等原料按一定比例混合后, 置于微波辐射的范围之内, 经过一定时间, 生成沸石。微波作为一种能源用来合成分子筛或改变分子筛的性能。从合成原理上讲, 微波介电加热效应、微波离子传导损耗及局部过热效应等是加速化学反应的主要因素。微波这种原位(in situ)能量转换加热模式具有许多独特之处。微波与分子的耦合能力依赖于分子的性质, 这就有可能控制材料的性质和产生反应的选择性, 也就是说一种反应物或达到决定反应速率的过渡态配合物或中间体能选择地吸收微波能, 从而引起加热速率增加。除了热效应外, 微波可能还使一些分子的空间结构发生变化, 使一些化学键断裂或使分子活化, 从而促进多种类型的化学反应。

1.1.6 沸石分子筛的合成过程及影响因素

1.1.6.1 沸石分子筛的合成过程

沸石的合成方法有好多种，但沸石的化学合成在沸石的合成中仍占据主导地位，其合成过程大体包括：

- 1) 按一定比例配制反应混合物，老化一定时间。
- 2) 将反应混合物置于反应容器中，在一定温度下晶化。
- 3) 晶化结束，经过滤、洗涤、干燥，得到白色沸石晶体粉末。

1.1.6.2 沸石合成过程的主要影响因素

硅铝比和碱度是影响沸石合成过程及产品质量的主要因素。硅铝比越高，则晶化速度越慢，产品的硅铝比也越高，粒度也越大。碱度越大，则晶化速度越快，而产品的硅铝比也越低，粒度也越小。由于反应混合物的组成对合成过程及产品质量有很大的影响，所以必须配制均匀的反应混合物。否则，会由于局部物料的配比改变而产生杂晶甚至失败。为此，如在溶液中进行合成，还需强力搅拌，并需采取适当的投料顺序。此外，晶化温度等都不同程度影响着合成过程的进程和合成产品的种类、性能。

1.1.7 沸石分子筛的晶化机理和动力学规律

1.1.7.1 沸石分子筛的晶化机理

沸石分子筛的晶化是一个十分复杂的过程，它涉及到硅酸根的聚合态和硅铝酸根的结构，硅酸根与铝酸根的缩聚反应，凝胶的形成和晶体的生成等。经过多年的研究，目前关于沸石分子筛的晶化机理具有代表性的主要有以下几种：

(1) 液相转变机理

Zhdanov 等详细的论述了液相机理，并用实验加以证明^[15]。他们认为：沸石晶核是在液相中或在凝胶的界面上形成的，晶核生长消耗溶液中的硅酸根水合离子；溶液提供了沸石晶体生长所需要的可溶结构单元；晶化过程中液相组分的消耗导致了凝胶固相的继续溶解。

原料混合以后，首先生成初始的硅铝酸盐凝胶，这种凝胶是在高浓度条件下形成的，其形成速度很快，因而是无序状态的，但这些凝胶中可能含有某些简单的初级结构单元，

如四元环、六元环等。这种凝胶和液相建立了溶解平衡，硅铝酸根离子的溶度积依赖于凝胶的结构和温度，当升温晶化时建立起新的凝胶和溶液的平衡。液相中硅铝酸根浓度的增加导致晶核的形成，相继为晶体的生长。成核和晶体的生长消耗了液相中的硅酸根离子，并引起无定形凝胶的继续溶解，最终凝胶完全溶解，沸石晶体完全生长。

(2)固相转变机理

固相机理认为，在晶化过程中既无凝胶固相的溶解，也无液相直接参与沸石的成核及晶体的生长。在凝胶固相中，由于硅铝酸盐骨架缩聚、重排而导致沸石的成核及晶体的生长。

当原料混合时，硅酸根和铝酸根聚合生成硅铝酸盐初始凝胶。于此同时虽然也产生了凝胶间液相，但是液相部分不参加晶化，并且液相在整个晶化过程中恒定不变。初始凝胶在 OH⁻离子的作用下解聚重排，形成某些沸石所需要的初级结构单元，这些初级结构单元围绕水合阳离子重排构成多面体，这些多面体再进一步聚合、连接形成沸石晶体。

(3)双相转变机理

近年来国外有人主张双相转变机理，认为沸石晶化的固相机理及液相机理都存在，它们可以分别发生在两种体系，也可以在同一种体系中发生。例如，Gabelica^[16]发现采用不同的反应物配比和反应条件，ZSM-5 合成体系中固相转变和液相转变两种方式均可能发生。

综上所述，关于沸石分子筛生成机理的研究已经取得了相当的进展，但是目前仍处于发展中，主要的困难是成核前期硅铝酸根结构以及成核数量的测定和凝胶的结构的测定还缺乏有效的实验方法，因此各种合成机理还有待于进一步研究证实。

1.1.7.2 沸石分子筛合成动力学和热力学规律

1.沸石分子筛的晶化分为两个阶段：

(1)成核阶段，包括晶核生长前期，晶核的自发快速生长期和晶核生长后期。在晶核生长前期，合成体系中局部的过饱和驱动了晶核的生长，过饱和度越大，则晶核的生长越快。在晶核的自发快速生长期，晶核进一步生长，并形成晶体。在晶核生长的后期，由于与已经存在的晶核的生长存在竞争，因此，晶核的形成速率降低。

(2)晶体生长阶段，包括晶体生长前期和晶体生长后期。在晶体生长前期，晶体的生长速率及产率随时间的延长而变大。在晶体的生长后期，用于晶体生长的有效组分消耗殆尽，因此晶体线性增长速率和产率变小。

- 2.合成体系中大于临界尺寸的晶核数目越多,则最终形成的晶体粒度越小。
- 3.合成出的沸石分子筛的粒度分布取决于晶体生长速率和成核速率。如果晶体的生长速率快速消耗了新产生的晶核,则合成的沸石分子筛具有比较均匀的粒度分布。反之则合成出的沸石分子筛具有较宽的粒度分布范围。

1.1.8 沸石分子筛的应用

沸石分子筛作为离子交换材料、吸附剂、催化剂等,在化学工业、石油化工等领域发挥着重要的作用。随着新材料领域和电子、信息等行业的不断发展,其使用范围已经跳出传统行业,在诸如新型异形分子筛吸附剂、催化剂和催化蒸馏元件、气体和液体分离膜、气体传感器、非线性光学材料、荧光材料、低介电常数材料和防腐材料等方面得到应用或具有潜在的应用前景。

其中,沸石分子筛最主要是在催化过程中的应用。随着工农业的高速度发展,对油品的需要越来越多,迫切要求提高工业水平。因此,分子筛问世后,很快就被应用到炼油工业上,引起催化裂化工业革命。继催化裂化沸石催化剂后,推动一连串具有碳离子型反应的工艺过程的发展,如结合沸石结构特点发展了像选择重整等择形催化新工艺过程;促进了如甲苯歧化等催化过程的工业化;引起了如加氢裂化等工艺过程催化剂的革新。

择形催化(Shape-Selective Catalysis)是1960年Weise和Frilette在研究小孔沸石的催化反应过程时首创的一个名词,来描述这类分子筛的独特催化性能。他们发现以分子筛作催化剂时,反应主要是在晶内进行,而且只有那些大小和形状与沸石孔道相匹配,能够扩散进出的分子才能成为反应物和产物,这就是择形催化。至今的四十年间,除小孔催化剂外,大量分子筛如ZSM-5^[17],ZSM-11^[18],ZSM-23^[19],ZSM-35^[20],Mordenite,Y^[21]等经研究具有择形功能。更为重要的是,具有这种功能的催化剂已开发用于工业生产,因此对择形反应进行深入研究具有重要意义。其实际意义在于可用来增加目的产物的产量,或有效的抑制副反应的进行,这一高度选择性的特点导致催化反应从以往的按分子的化学类别进行向按分子的形状进行转变。

分子筛的择形作用基础是它们具有一种或几种单一分布的孔径,其孔径大小具有分子大小的数量级,即小于1nm,因而有分子筛分效应。而作为催化剂还必须具有可交换的阳离子,允许进入催化性能不同的各种阳离子,这些阳离子若交换为H⁺,则能产生

数目很多的强酸中心。正是这种分子筛分作用和离子交换性质，才使其成为良好的择形催化剂。

依据孔大小是否限制反应物分子进入和产物分子离开或某些反应过渡态能否进行，择形催化剂常区分为以下四种类型：反应物择形性(Reactant Shape Selective)，产物择形性(Product Shape Selective)，约束过渡态择形(Restricted Shape Selective)，分子穿行控制择形性(Molecular Traffic Control Shape Selective)。

1.2 纳米沸石分子筛概述

1.2.1 纳米沸石分子筛的发展

纳米分子筛因其较好的催化性能已对许多反应产生了革命性的催化作用，近年来，纳米分子筛的合成已引起广泛的关注，大量的分子筛如 Silicalite-1^[22]，ZSM-5^[23]，A^[24]， β ^[25]，AlPO₄-5^[26]等已成功地制备出粒径小于 100 nm 的微晶。Van Grieken 等^[27]发现以异丙醇铝为铝源、较长的老化时间、较高的碱度以及较低的钠含量有利于小晶粒沸石的形成，并在此基础上得到了 10~100nm(TEM)的 ZSM-5 沸石。程志林等^[28]人在较低的晶化温度下，向合成体系中加入适量的碱金属盐，可使 ZSM-5 沸石的粒径下降到 60nm(TEM)左右。Dwyer^[29]等采用丁酮为溶剂及少量烷基苯磺酸为表面活性剂，合成出了晶粒度在 30~150nm 的 ZSM-5 沸石。此外，降低晶化温度和向合成体系中加入晶种等方法也可有效地减小晶粒尺寸^[30]。除了经典水热晶化法外，Schmidt 等^[31]采用受限空间法在惰性中孔介质中晶化沸石，然后除去惰性介质得到高结晶度的纳米沸石，并且现已采用该法在碳黑介质内合成出了多种纳米沸石。

1.2.2 纳米沸石分子筛的物化特性

1.2.2.1 纳米沸石分子筛的特点

纳米粒子是指尺寸小于几百纳米的固体颗粒。当分子筛的粒度从微米级降到纳米级后，有些物理化学性质如催化性能、热稳定性、化学活性等都发生了很大的变化。纳米分子筛主要具有以下特点：

(1)外表面积大，表面能较高，外表面活性中心多，外表面的性质较活泼。由于纳米沸石分子筛的晶粒度大大减小，外表面与内表面之比也大大增加。对于外表面活性中心

参与反应并且反应物分子尺寸大于沸石分子筛孔径时，纳米沸石分子筛将表现出优越性。

(2)具有短而规整的孔道，致使反应物分子能够快速进入，产物分子快速离开沸石分子筛孔道。纳米沸石分子筛晶内孔道长度的缩短，减小了分子的晶内扩散阻力。这对于受扩散限制的反应是非常有利的。反应物分子和产物分子在分子筛晶体上的扩散性能，将会明显影响分子筛的催化活性及选择性。

(3)骨架组分分布均匀，改善了催化剂的活性和选择性。沸石分子筛的催化作用和酸碱性质有关，酸碱性质对催化活性的好坏起主要作用。对于酸催化反应，影响沸石分子筛酸性质（酸中心的数目、强度及酸中心的分布）主要是铝的分布。同微米沸石分子筛相比，纳米沸石分子筛晶体具有更均匀的铝的空间分布，可以有效地消除铝浓度梯度，提高晶内扩散速率；同时也降低了表面酸中心密度，提高了表面酸强度。

1.2.2.2 纳米沸石分子筛的物化性能

(1)表面特性

众所周知，当沸石分子筛的内外表面之比超过了 300 时，外表面的活性中心可以忽略，而纳米沸石分子筛的内外表面之比远远小于 300，因此外表面对反应活性将会产生显著的影响^[32]。

王祥生等^[33]测定吡啶(Py)和 2,8-二甲基喹啉(2,8-DMQ)在不同晶粒 HZSM-5 分子筛上的吸附量表明，晶粒变小后，外表面酸中心数量显著增加。沸石分子筛催化的择形性将可能由这些外表面上的活性中心所改变。Fracnkel 等发现，在甲苯烷基化反应中，大晶粒沸石分子筛催化剂有利于对位选择性的提高，而小晶粒沸石分子筛催化剂有利于邻位产物的形成。其原因是：大晶粒沸石分子筛孔道长，对位烷基苯尺寸小、易扩散，是对位择形有利。而小晶粒沸石分子筛外表面酸量多，而且存在着“半”超笼对形成较大邻二甲苯分子有利；另外，外表面硅羟基含量高，可以对其外表面进行有效的改性，从而调变其催化性能。

(2)吸附性能

纳米沸石分子筛孔容积和孔隙率较大，因此，其吸附性能很特别。王祥生等^[33]采用分子量、物化性质基本相同，分子大小不同的三种烷烃：正己烷(nH)，3-甲基戊烷(3-MP)，2,2,3-三甲基丁烷(2,2,3-TMB)为吸附质，对不同晶粒大小的 NaZSM-5 沸石分子筛吸附实验结果表明(见表 1-1)，分子

表 1-1 不同晶粒 NaZSM-5 分子筛对烷烃的吸附

Tabal 1-1 The adsorption of alkyl hydrocarbon with NaZSM-5 zeolite of different size

Crystal size(μm)	Adsorption capacity(%)		
	nH	2,2,3-TMB	3-MP
2*4	100	0	100
1*1	100	1	100
0.05	100	25	100

尺寸小于 ZSM-5 沸石分子筛孔口的 3-MP 和 nH 分子能进入沸石分子筛孔道, 在孔内吸附; 分子尺寸大于 ZSM-5 沸石分子筛孔口的 2,2,3-TMB 的吸附量随着晶粒的变小而增加, 此结果证明了纳米沸石分子筛聚集体能形成晶间空隙, 即二次孔道, 对大分子具有强的吸附能力。

(3) 扩散特性

由于纳米沸石分子筛晶粒小, 孔道短, 故晶内扩散阻力小, 有利于反应物或产物分子快速进出沸石分子筛孔道, 特别是反应物分子或产物分子尺寸与沸石分子筛孔口尺寸相差不多时, 纳米沸石分子筛将表现出更大的优越性, 一方面可以提高反应的转化率, 另一方面减少了产物分子在孔道中的聚积, 从而减少积炭的发生, 提高了沸石分子筛的使用寿命^[34]。

(4) 水热稳定性和热稳定性

Weiping Zhang 等^[35]人采用高分辨的核磁共振对纳米 HZSM-5 沸石分子筛的热稳定性和水热稳定性进行了研究, 结果表明, 纳米沸石分子筛的热稳定性不如微米级沸石分子筛, 而水热稳定性较好。其原因可能是: 在高温焙烧过程中, 纳米 HZSM-5 沸石分子筛发生了脱铝和脱硅两个过程, 而对于微米 HZSM-5 沸石分子筛, 只有脱铝过程发生。但是, 纳米 HZSM-5 沸石分子筛的水热稳定性却较好, 因为在水热处理过程中, 无定型硅发生了重新分布。王岚等^[36]人对纳米 ZSM-5 沸石分子筛的热稳定性研究, 也得到相同的结论。

综上所述, 纳米沸石分子筛的特点, 突出表现在外表面积大, 表面能高, 外表面酸中心数量增加, 吸附能力强, 特别对大分子的吸附是微米分子筛所达不到的, 这既有利于对大分子的活化, 也有利于对外表面的改性; 另外, 纳米沸石分子筛孔道短而规整, 有利于反应物和产物分子的扩散, 从而减少积炭的发生; 但是其热稳定性不及微米沸石分子筛, 还有待于进一步的改善。

1.2.3 纳米沸石分子筛在催化反应中的应用

由于纳米 ZSM-5 沸石分子筛与传统的微米 ZSM-5 沸石分子筛相比具有显著优点,因此,纳米 ZSM-5 沸石分子筛将逐步替代传统的微米 ZSM-5 沸石分子筛,在以下领域中得到应用:催化汽油改质、催化裂化、柴油降凝、石油化工(合成乙苯,合成对二甲苯)、精细化工等。大连理工大学已经成功开发纳米 ZSM-5 沸石分子筛的催化汽油芳构化降烯烃工业技术,苯烃化合成乙苯、液化气低碳烃芳构化生产苯、甲苯、二甲苯和清洁汽油技术方面都取得了很大进展。纳米沸石分子筛在催化反应中有以下特点:

(1)特有的产物选择性

纳米沸石分子筛晶粒小,孔道短,晶内扩散阻力小,含有丰富的晶间隙,具有较强的吸附能力,尤其对大分子活化有利,有利于提高大分子的选择性。

(2)较高的催化活性

纳米沸石分子筛外表面原子处于价键不饱和状态,易于吸附其他分子,因而表现出较高的催化活性。例如,在加氢裂化反应中,统一温度下,小晶粒沸石分子筛可使原料的转化率提高 25%以上。凡是对于受扩散限制的反应以及分子直径大于沸石分子筛孔径的大分子的裂化反应等,使用纳米沸石分子筛都会比普通沸石分子筛有更好的活性。

(3)较长的催化剂寿命

纳米沸石分子筛的特性之一就是抗积炭能力强,因而可有效延长催化剂的使用寿命,因为产物能很快从小晶粒沸石分子筛孔道扩散出去,降低了反应深度而使积炭失活减慢。在乙烯的齐聚反应^[37]中发现,纳米 HZSM-5 沸石分子筛晶粒越小,抗积炭能力越强,催化剂寿命越长。

(4)较高的负载金属组分量和高分散性

金属组分在沸石分子筛上的有效负载量和分散性是决定负载型催化剂性能的主要因素。研究表明,金属组分的含量有一定的限度,超过这个值,金属组分将以聚集体的形势覆盖在沸石分子筛的表面或堵塞孔口,从而降低催化剂的活性和选择性。纳米沸石分子筛具有较大的外表面积,较多的孔口,金属组分更容易进入沸石分子筛孔道,提高其分散度和有效含量,从而提高了催化活性,维持了更长的使用寿命^[38]。

1.2.4 纳米沸石分子筛的合成方法

(1)提高合成体系的碱度和降低晶化温度

合成体系碱度的提高,加速了晶核的形成,导致晶核的形成速率高于晶体的增长速率,降低了晶粒大小。Rollman 等^[39]报道,合成 ZSM-5 分子筛,当 OH^-/SiO_2 的比值较大时,得到高分散的小晶粒分子筛,而当 OH^-/SiO_2 的比值较小时,则有利于大晶粒分子筛的形成。Persson 等^[40]发现,晶化温度由 98°C 降到 80°C 时,MFI 型分子筛的粒径从 95nm 下降到 79nm 。王中南等^[41]也发现晶化温度在 $100\sim 120^\circ\text{C}$ 范围内,能得到 100nm 以下的小晶粒 ZSM-5 沸石分子筛。当温度高于 130°C 时,得到的 ZSM-5 沸石分子筛晶粒大于 700nm 。

(2)添加导向剂或晶种

沸石分子筛的晶粒度的大小主要于晶核的形成速率和晶体的生长速率有关,加入导向剂和晶种的目的是增加晶核数,从而使晶核的形成速率大于晶体的生长速率,降低晶粒大小。Shiralkar 等^[42]在合成体系中加入 $1\sim 10\text{wt}\%$ 的晶种,则 ZSM-5 沸石分子筛的晶粒大小从 $3\sim 4\mu\text{m}$ 下降到 $2.0\sim 2.5\mu\text{m}$ 。

(3)添加碱金属盐

Shiralkar 等^[42]报道在合成体系中加入 KF,可使 ZSM-5 沸石分子筛的晶粒从 $2.5\sim 3.5\mu\text{m}$ 下降到 $0.3\sim 0.5\mu\text{m}$,王中南等^[41]也报道了合成体系中加入 NaCl,ZSM-5 沸石分子筛的平均粒径从 135nm 下降到 60nm 。 $\text{NaCl}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的比值在 $30\sim 60$ 较为适宜,当 $\text{NaCl}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 小于 15 或过高时,均得不到超细 ZSM-5 沸石分子筛。其原因是:氯化钠的增加,导致了 Na^+ 的增多, Na^+ 的增多会降低反应液的过饱和度,从而导致了沸石分子筛的晶化速率和成核速率都减慢,在一定范围内,氯化钠的加入量对晶体的生长速率影响较大,所以使成核速率大于晶体的生长速率,是沸石分子筛的晶粒变小,超出了这个范围,对成核速率影响较大,致使成核速率小于晶体生长速率,使沸石分子筛的晶粒变大。

(4)添加表面活性剂等有机溶剂

在合成体系中加入表面活性剂和水溶性多聚物,可得到粒度均一的细晶沸石分子筛。Dwyer 等^[29]在合成 ZSM-5 沸石分子筛时,使用丁酮作溶剂并加入少量的表面活性剂烷基苯磺酸钠,可使粒度降到 30nm 左右。

(5)限定空间法

Madsen 等^[43,44]采用活性炭作为限定空间材料,晶化温度 180°C,晶化时间为 48h,合成了 20~40nm 的 ZSM-5 沸石。此方法具有易控制、粒度分部均匀、结晶度高等优点,是合成各种纳米沸石分子筛的好方法之一。

(6)模板剂法

Valtehev^[45]用碱性模板剂代替一定量的氢氧化钠,在 60°C 下晶化 300 小时,合成出 50nm 的 MFI 型沸石分子筛。

从以上文献报道可知,沸石分子筛超细化途径在于,通过控制合成条件,使体系产生尽可能多的晶核及较快的成核速率,只有当晶核的成核速率快于生长速率时,沸石分子筛的超细化才有可能。

1.2.5 影响纳米沸石合成的因素

1.分散剂和分散介质的影响

(1)分散介质

选择分散介质的基本原则为相同极性原则,即具有极性表面的颗粒在极性溶剂中易于分散。因此,合成纳米沸石的分散介质选择极性介质,如水、乙醇、丁醇、二甲亚砜、左右旋糖、丁酮等。

(2)分散剂

高表面能的纳米沸石前身物聚集为粒度较大的晶核是自发过程。因此,制备纳米沸石的关键是降低前身物的高表面能,增加前身物胶粒间的斥力,抑制晶体增长。保证极性颗粒在极性介质中的良好分散所需要的物理化学条件主要是加入分散剂,分散剂的添加创造了颗粒间的互相排斥。常见分散剂主要有以下 3 种:

①电解质

电解质如 NaOH、NaCl 等分散剂在颗粒表面吸附,一方面显著地提高颗粒表面电位的绝对值,从而产生强的双电层静电排斥作用。同时,电解质也可增强颗粒表面对水的润湿程度,从而有效地防止颗粒在水中的团聚,可有效控制纳米沸石的粒度。

②表面活性剂

表面活性剂的疏水基团吸附在高表面能的纳米沸石前身物胶粒表面。而亲水基团自由延伸到分散介质中,使纳米沸石的前驱体表面的亲水性增加,接触角减小,其在水中的分

散趋势增大。Dwyer 等^[29]在合成 ZSM-5 沸石中使用了酮作溶剂,并加入少量表面活性剂烷基苯磺酸钠,合成粒径 30nm 左右的沸石。

③有机高聚物

高分子聚合物作为分散剂主要是利用它在纳米沸石前驱体表面的吸附,产生强大的空间排斥作用,形成空间位垒,从而控制纳米沸石的尺寸。

2.矿化剂的影响

矿化剂是指从一介稳相通过沉淀溶解和晶化过程生成一个新相所需要的化合物(离子)。沸石合成所用的矿化剂主要有 OH^- 、 F^- 和有机络合剂。通常,合成沸石是高 pH 条件下, OH^- 作为矿化剂增大硅酸盐物种的溶解度,在高 pH 条件下,有利于硅铝凝胶的解聚,形成更多晶核,使晶核析出速率高出晶体的增长速率,降低晶体粒度。大量研究表明,提高体系的 TBAOH/ SiO_2 比、 OH^-/SiO_2 比和减小 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比等方法可有效减小沸石的粒度,尤其是 TBAOH 含量的增加对分子筛粒度的影响最明显。

氟离子作为矿化剂取代 OH^- , 允许在接近中性或酸性条件下合成许多结构,特别是那些高硅或全硅分子筛和合成杂原子(B、Al、Fe、Ga、Ti) 取代的高硅沸石。祁晓岚在合成纳米 β 沸石时发现,其它条件相近和投料硅铝比相同时,含氟体系晶化可生长纳米尺寸 β 沸石,无氟离子则合成出大晶粒的 β 沸石,合理调配 F^-/SiO_2 比与碱度,可在 TBAOH/ SiO_2 摩尔比 0.04 条件下合成纳米尺寸 β 沸石,不仅在实践上打破了这一领域目前 TBAOH/ SiO_2 最低值为 0.09 的记录,而且在科学上将无胺合成 β 沸石的理论推进了一步。

3.导向剂或品种的影响

(1) 导向剂

合成纳米沸石的关键是在成核期生成大量的晶核和抑制晶粒长大,而导向剂中形成了大量的微晶核,这些晶核在新的合成体系中充当了成核中心,从而有利于降低沸石的粒度。导向剂法较大幅度地降低了模板剂的用量,如果与表面活性剂等方法相结合,则工业化生产纳米沸石的前景将很好。

(2) 加晶种

由于晶种的加入,异相成核诱导产生更多沸石晶核,自然有利于形成小晶核;但同时也会强化沸石的晶化,所以要求缩短晶化时间,否则沸石晶粒易于长大。

1.3 杂原子沸石分子筛概述

1.3.1 杂原子沸石分子筛的特点

杂原子沸石分子筛是利用性质类似硅、铝的其它元素，部分或全部地取代沸石骨架中的硅或铝而构成的杂原子沸石的骨架。这些引入沸石骨架的元素可以是某些主族元素，也可以是有变价特征的过渡元素。在这些杂原子沸石分子筛骨架中，由于引入了有催化活性的金属原子，因此使沸石具有特殊的催化性能；通过调变或改性，这些杂原子沸石分子筛可具有多种催化功能，是良好的复合催化材料。

引入杂原子对分子筛的酸性、孔径及催化性能产生调变作用，使其作为活性中心，从而影响分子筛的催化性能。杂原子分子筛的开发对分子筛的合成和催化领域具有很大的推动作用最近十多年来，人们对这类分子筛的合成、结构及催化作用进行了深入的研究，杂原子沸石已受到很大重视。

1.3.2 杂原子沸石分子筛的发展

传统概念的沸石分子筛是指硅氧四面体和铝氧四面体通过共用氧桥互相连接从而构成的一类具有孔道和笼形结构的阴离子硅铝酸盐。二十世纪八十年代，联合碳化公司(UCC)的 Wilson 等人首次合成了 20 余种非硅铝骨架的磷酸铝系列分子筛，因而打破沸石分子筛由硅氧四面体和铝氧四面体组成的传统概念，同时他们尝试在水热条件下制备含 Fe、Cr、Ti 等具有变价特征的部分金属（简称杂原子）的分子筛。磷酸铝系列分子筛的成功合成，使分子筛的传统概念发生了根本的变化，同时他也给人们一个重要的启迪，只要在合适的条件下，其它非硅铝元素也可以形成具有类似硅铝分子筛的结构。因而，为新型分子筛的合成开辟了一条新途径。

1971 年，Ueda 和 Flanigen 首次在美国分子筛会议上分别报告了含钼和含磷沸石的合成工作，使杂原子沸石的合成研究受到广泛的重视。1978 年，Laszlo 等分别合成了含 V, Cr, Fe, As 等元素的沸石分子筛^[46]。1980 年，Taramasso 在第五次国际分子筛会议上首次报告了四种硼硅沸石分子筛的合成工作，1982 年，Whittam 合成了 Nu-5, Nu-13 类型的杂原子沸石分子筛。在第七届国际分子筛会议后，裘式伦教授在氟离子存在下的微酸性体系中合成出了许多杂原子 ZSM-5 型分子筛，由于他系统地研究了杂原子 ZSM-5 型分子筛的合成规律和合成影响因素以及杂原子的微孔结构环境，得到许多有意义的结

论^[46]。后来, 杂原子 M-ZSM-5 (M=Ti、Fe、V、Ga、Ge、Mo、Sn、W、Ni、Ca、In、La 等)的合成研究也不断报道, 特别是 80 年代后期到 90 年代初期, 杂原子分子筛的研究与报道不断增多。

ZSM-11 是重要的吸附剂及催化剂, 属 Pentasil 型沸石, 具有二维孔道结构。近年来, 把杂原子引入该类分子筛的骨架得到改性的沸石催化剂, 已经成为国内外分子筛化学界瞩目的课题。目前已有文献报道将 B、Al、Fe、Ti、V、Zr 等原子引入 ZSM-11 分子筛骨架^[47-52]。吉林大学无机合成研究室从 1981 年开始硼硅 Pentasil 型沸石分子筛的合成研究工作, 同时开展了含 Cr, Ti, Zr, Fe, V, Ga, Ge, Sn, Mo, W 等多种杂原子沸石分子筛的合成研究, 并取得了一些进展。

1.3.3 杂原子沸石分子筛的合成方法

和硅铝沸石一样, 杂原子沸石分子筛一般采用水热合成法。用于合成原料的其它元素化合物可以是氧化物、含氧酸、盐、络合物等。反应混合物在一定温度下进行晶化反应, 可得到杂原子沸石分子筛^[53]。

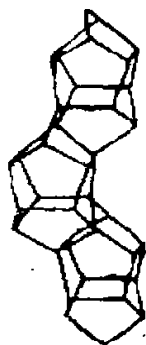
杂原子沸石分子筛的合成也可以采用置换法。硅铝沸石为了提高硅铝比, 可以将沸石在一定温度与 SiCl_4 蒸汽进行气固相反应, Si 可以置换沸石骨架中的 Al。杂原子沸石分子筛合成也可以采用类似的反应。如将 BCl_3 或 B_2H_6 与 ZSM-11 沸石在一定温度下进行置换反应, 可得到含 B-ZSM-11 沸石; 用 TiCl_4 与 ZSM-11 沸石进行置换反应, 可得到含 Ti-ZSM-11 沸石。这种方法要求使用的含杂原子化合物有较高挥发性^[54]。

1.3.4 杂原子分子筛的应用

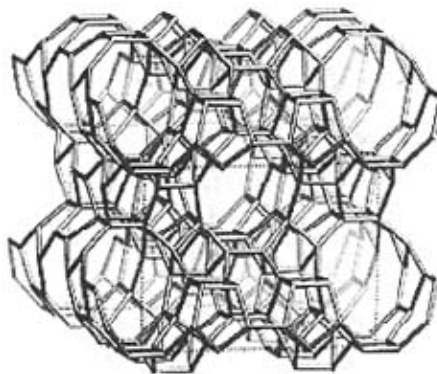
自 TS-1 为代表的杂原子分子筛首次合成以来的至今二十年时间里, 杂原子分子筛被广泛应用于许多反应中, 其中不仅包括酸碱催化的许多反应中, 还包括以 H_2O_2 水溶液为氧化剂的一系列有机化合物的催化氧化反应, 如催化氧化多种直链和支链烯烃, 以及环烯烃等进行环氧化反应, 催化芳烃进行烃基化反应, 催化环己酮进行氨氧化反应, 催化氧化一些直链和环状的烷烃以及醇和胺的反应。此外, 还可用于催化氧化硫化物得到对应的硫醚, 催化氧化芳胺得到对应的亚硝基苯等具有独特的择形催化功能。同其它类型的催化体系相比较, 该体系有(1)反应条件温和(常压, $0\sim 100^\circ\text{C}$); (2)独特的择形催化氧化功能; (3)环境要求低等优点。从而为开发绿色化工及环境友好工艺提供了新的途径。

1.4 选题目的及意义

ZSM-11 沸石属于四方晶系，具有二维孔道结构，是重要的吸附剂及良好的择形催化剂，它与 ZSM-5 沸石同属于 Pentasil 家族，具有同一形式的片状结构，与 ZSM-5 不同的是，相邻的层之间不是以对称中心相关，而是以镜面相关，由此而产生出平行于 a 方向和 b 方向的十元环直孔道，孔道尺寸为 $5.4\text{\AA} \times 5.3\text{\AA}$ 。其骨架结构图如下：



ZSM-11 沸石的骨架链



ZSM-11 沸石的骨架结构图

图 1-3 ZSM-11 沸石的骨架结构

Figure 1-3 The framework of ZSM-11 zeolite

因其与 ZSM-5 沸石的结构极其相似，故在合成 ZSM-11 沸石的过程中极易产生 ZSM-5 杂晶。因此，合成高纯度的 ZSM-11 沸石长期以来都是众多科研工作者的难题。以往的文献主要是采用四丁基溴化铵或四丁基氢氧化铵作模板剂在水热体系中合成 ZSM-11 沸石，本文在前人的基础上采用四丁基溴化铵和苯基三甲基氯化铵共同作模板剂合成了高纯度的 ZSM-11 沸石。

如前文所述，杂原子分子筛的开发对分子筛的合成和催化领域具有很大的推动作用。由于在骨架中引入了具有高催化活性的杂原子，因此使沸石具有特殊的催化性能；通过调变或改性，这些杂原子沸石分子筛可具有多种催化功能，是良好的复合催化材料。引入杂原子对分子筛的酸性、孔径及催化性能产生调变作用，使其可作为活性中心，从而影响分子筛的催化性能。最近十多年来，人们对这类分子筛的合成、结构及催化作用进行了深入的研究，杂原子沸石已受到很大重视。除了将杂原子引入 ZSM-5 沸石骨架以外，含杂原子的 ZSM-11 沸石也是人们关注的焦点之一，其中最典型的是 TS-2 的合成及应用。因此，本课题在合成纯硅 ZSM-11 沸石的基础上，进一步得到纯相、高结晶

度的 B-ZSM-11 杂原子沸石。

原位固相转化法结合了各种合成方法的优势:具备了产品结晶度高,硅铝比易控制,制备过程收率高、单耗低、能耗低以及制备成本大幅度降低等优势;并且实施在不需要调整设备结构和操作条件的前提下保证工艺所需要的传质、传热。因此,原位固相转化法合成各种沸石是目前一种较理想的合成方法。本文选择在水热合成的基础上实现干法合成 ZSM-11 沸石及含杂原子的 B-ZSM-11 沸石。其特点在于反应体系始终呈干粉状态,而模板剂是以吸附方式进入体系(如醇和胺类)或粉末直接混合(如表面活性剂)。与水热合成相比,干法合成不需要陈化且晶化时间较短,大大缩短了晶化时间,提高了生产效率。

由于纳米沸石具有更大的外表面积,使更多的活性中心得到暴露,有效地消除扩散效应,而使催化剂效率得到充分发挥。且其具有更多的在外部的孔口,不易被沉积物堵塞,有利于延长反应运转周期,因此在提高催化剂利用率、增加大分子转化能力、减小深度反应、提高选择性以及降低结焦失活等方面均表现出优越性能。而且纳米沸石还可投入到难合成的体系中,促进沸石成核,加快反应速度,特别用于杂原子沸石的合成中。因此,本文在合成常规微米级 ZSM-11 沸石的基础上进一步合成出了粒径可控制在 5nm~100nm 的 ZSM-11 沸石和 B-ZSM-11 沸石。

针对上述情况,本论文主要开展了以下工作:

1.在水热体系中,采用四丁基溴化铵和苯基三甲基氯化铵共同作为模板剂合成了高纯度的 ZSM-11 沸石,并考察了各种原料配比及晶化条件对合成过程及所合成沸石的纯度及结晶度的影响,得到一系列晶化规律。

2.在水热晶化基础上采用原位固相转化法合成纯相 ZSM-11 沸石,并与水热体系合成相比较,进而探索两种晶化方法在合成机理、晶化过程上的异同及对产物的形貌和结晶度的影响。

3.通过调整原料配比和晶化条件,合成出粒径小于 10nm 的悬浮态 ZSM-11 沸石,并考察了原料配比和晶化时间对合成沸石的粒径、结晶度及比表面的影响。

4.在 ZSM-11 沸石骨架中引入硼原子,分别在水热体系和干粉体系中合成出了 B-ZSM-11 沸石,并考察了原料配比及晶化条件的影响。

5.在合成纳米 ZSM-11 沸石的基础上合成纳米 B-ZSM-11 沸石,考察了晶化条件的影响,并比较了纳米 ZSM-11 沸石和纳米 B-ZSM-11 沸石的异同。

参考文献:

- [1]IUPAC Manual of Symbols and Terminology,Pure and Apply Chemistry,1978,31,578.
- [2]A.F.Cronstedt, Akad. Handl. Stockholm, 1756, 17, 120.
- [3]冯芳霞, 窦涛, 萧墉壮. ZSM-35 沸石的合成与应用. 化学通报, 1998, 2: 25~30.
http://www.iza-structure.org/databases
- [4]Milton R M. U S Patent 2882243. 1959
- [5]Bibby D.M., Dale M.P., Synthesis of silica-sodalite from non-aqueous systems, Nature, 1985, 317(6039):661-668
- [6]Alex kuperman, Susan Nadimi, Scott Oliver et al, Non-aqueous synthesis of giant crystals of zeolites and molecular sieves, Letters to Nature, 1993, 365 (6443):239-242
- [7]Mark J.MacLachlan, Neil Coombs, Geoffrey A.Ozin, et al, Non-aqueous supramolecular assembly of mesostructured metal germanium sulphides from $(\text{Ge}_4\text{S}_{10})^{4-}$ clusters, Nature, 1999, 397(6874):681-684
- [8]Xiao F S, Qiu S L, Pang W Q et al. New Development in Microporous Materials, Adv. Materials., 1999, 11:1091-1099
- [9]Chen J S, Pang W Q, Xu R R, Mixed-bonded Open Framework Aluminophosphates and Related Layered Materials,Topics in Catalysis, 1999,9:93-103
- [10]Huo Q S, Xu R R, Li S G et al., Synthesis and Characterization of a Novel Extra Large Ring of Aluminophosphate JDF-20, J.Chem.Soc., Chemical Communications, 1992,12:875-876
- [11] M.Matsukata, T.Osaki, M.Ogura etc.Crystallization behavior of zeolite beta during steam – assisted crystallization of dry gel Microporous and Mesoporous Materials 56 (2002) 1~10
- [12]董晋湘, 董平. 蒸汽相法合成沸石的技术进展.石油化工[J],1995, 24(3):221~223
- [13]Masahiko Matsukata,Norikazu Nishiyama,Korekazu Ueyama. Crystallization of FER and MFI zeolites by a vapor-phase transport method Microporous Materials. 7 (1996):109~117
- [14]Tao D, Fangxia F, Yongzhang X. Dry method synthesis of pure silica form of zeolite ZSM-35. J. Natur. Gas Chem., 1997, 6 (1): 76
- [15]Gabelica, Z., et al., Appl. Catal. , 1, 201(1980)
- [16]Zhdanov, S. P., Adv. Chem. Ser., 101, 20(1971)
- [17]Argauer R.J. and lang G.R., U.S. Patent 3,802,886 (November 14, 1972) [18]Chu P, U.S. Patent 3,709,979 (January 9, 1973)
- [19]Plank C. J., Rosinski E.J.and Rubin M.Z., U.S.Patent 4,076,842(February 28, 1978)

- [20]Plank C. J. , Rosinski E. J.and Rubin M. Z. , U.S. Patent4,016,245(April 5,1997)
- [21]Csicsery, S. M. , J. Catal.,19,394(1970)
- [22]Persson, A. E. ; Schoeman,B. J. ; Otterstedt , J. E. Zeolites 1994 , 14 , 557.
- [23]Shiralkar,V. P.; Joshi, P. N.;Eapen,M. J. ; Rao, B. S.Zeolites 1991,11 , 511.
- [24]Schoeman, B. J. ; Sterte , J. ; Otterstedt , J. E. Zeolites 1994 , 14 , 110.
- [25]Cambor , M. A. ; Corma , A. ; Mifsud , A. ; Perez Pariente , J. ; Valencia , S. Stud. Surf. Sci. Catal. 1997 , 105 , 341.
- [26]Mintava, S., Mo, S., Bein, T. Chem. Mater. 1998, 10, 4030.
- [27]Van Grieken R, Sotelo J L, Menendez J M, et al. A nomalous Crystallization Mechanism in the Synthesis of Nonacrystalline ZSM-5[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2000, 39(1/2): 135~147.
- [28]程志林, 晁自胜, 林海强等. 碱金属盐对 ZSM-5 分子筛晶化的影响[J].无机化学学报, 2003, 4 (19) : 396~400.
- [29]Dwyer F G , Chu P. Zeolite ZSM-5[P]. Eur Pat Appl, 11362. 1980.
- [30]王亚军, 唐颐, 王星东 纳米沸石的合成、性质、组装及应用[J]. 石油化工, 2002, 31(3): 217~223.
- [31]Schmidt I, Madsen C, Jacobsen C J H. Confined Space Synthesis: A Novel Route to Nanosized Zeolite [J]. Inorg Chem, 2000, 39(11): 2279~2283.
- [32] M Yamamura, K Chaki, T Wakatsuki .et al.In situ observation of nucleation and growth :A light Scattering Study Zeolites,1994,14:163.
- [33]王学勤, 王祥生.沸石选择性催化作用的研究.石油学报(石油加工), 1994, 10: 38-40
- [34]Samuel J, Tauster, E.W., David and John J. Zeolite catalyst and preparation thereof, US Patent 4,552,856[P] ,1985
- [35]Weiping Zhang, Xiuwen Han, Xiumei Liu .et al .The stability of nanosized HZSM-5 zeolite: a high- resolution solid-state NMR study .Microporous and Mesoporous Materials,2001,50:13-23
- [36]王岚, 孟霜鹤, 谭志诚等, 纳米分子筛 ZSM-5 的热稳定性研究.催化学报, 2001, 22 (5): 491-493
- [37]M Sugimoto, H Katsuno, K Takatsu et al. Correlation between the crystal size and catalytic properties of ZSM-5 Zeolites. Zeolites,1987,7:503
- [38]S T Tauster, E W Vaughan David , J Steger. Zeolite catalyst and preparation thereof. US Patent 4,552,856[P], 1985

- [39]Loimann L D, Valvoesik E W .Continuous Stream Preparation of Crystalline Zeolites,Eur pat Appl,21675[P],1981
- [40]Persson A e,Schoeman B J ,Otterstedt J E.The Synthesis of Discrete Colloidal Particles of TPA-Silicalite-1.Zeolites,1994,14(7):557-567
- [41]王中南,殷行知,薛用芳. 小晶粒 ZSM-5 沸石的合成及其晶形的研究.石油化工.1983, 12 (12): 744-748
- [42]Shiralkar V P,Joshi P N,Eapen M J,et al. Synthesis of ZSM-5 with Variable Crystallite Size and its Influence on Physicochemical Properties. Zeolites, 1991,11(5):511-516
- [43]Madsen C, Jacobsen C. Confined Space Synthesis, A Novel Route to Nanosized Zeolites. Inorg. Chem, 2000,39(11):2279-2283
- [44]Madsen C, Jacobsen C. Nanosized zeolite crystals-convenient control of crystal size distribution by confined space synthesis. Chem. Commun. 1999,8: 673-674.
- [45]Valtchev V., Mintova S..Layer-by-layer preparation of zeolite coatings of nanosized crystals. Micro.Meso.Mater., 2001,43:41-49
- [46]何驰剑.杂原子 β 沸石的合成及其性能研究.[学位论文], 湖南师范大学, 2005
- [47]Wang X S, Guo X W. Characterization and Catalytic Properties of Low Coat Titanium[J]. Catal Today, 1999, 51(1): 177-186.
- [48]Pierella L B, Eimer G A, Anunziata O A . Selection Ethane Conversion into Aromatic Hydrocarbons over Zn-ZSM-11 Zeolites[J]. Reac Kinet Catal Lett, 1998, 63(2): 271-278.
- [49]Simon M W , Xu W Q , Suib S L. Isomerization Reaction of n-Butanes over Isomorphously Substituted B/Al-ZSM-11 Zeolite[J]. Microp Mater, 1994, 2(5): 477-486.
- [50]Ramaswamy A V , Sivasanker S , Ratnasamy P . Selective Oxidation Reaction over Metallosilicate Molecular Sieves: A Comparison of Titanium and Vanadium Silicates with MEL Structure[J]. Microp Mater, 1994, 2(5):451-458.
- [51]Reddy J S , Reddy K R , Kumar R . Ferrisilicate Analogs of ZSM-11[J]. Zeolite, 1991, 11(6):553
- [52]季山, 李欢玲, 廖世军, 等. ZSM-11 型 Zr-Si 分子筛的合成研究[J]. 分子催化, 2001, 15(4):273-276.
- [53]郭新闻,王祥生,李明丰等. Ti-ZSM-11 的气固相合成、表征及其催化性能,催化学报,1997 18(5):428~431
- [54]Fa Zhi Zhang. Xinwen Guo. Qi Zhao et al. Preparation of titanium -containing zeolites with MEL structure from B-ZSM-11 and their characterization, Applied Catalysis A: General 2000 (192) :157~163

第二章 实验与研究方法

2.1 实验原料与设备

2.1.1 实验原料

正硅酸乙酯：分析纯，天津市大茂化学试剂厂

硅溶胶： $[\text{SiO}_2]=8.62\text{M}$ ， $[\text{OH}^-]=0.19\text{M}$ ，青岛海洋化工厂

白炭黑：含量为 92%，山西河曲化工厂。

四丁基溴化铵：合成试剂，山西瑞士化工有限公司

四丁基氢氧化铵：50%水溶液，金坛市西南化工研究所

苯基三甲基氯化铵：分析纯，金坛市华东化工研究所

无水乙醇：分析纯，天津市化学试剂三厂

氢氧化钠：分析纯，天津市科密欧化学试剂开发中心。

去离子水：本校生产。

2.1.2 实验设备

电热恒温干燥箱：天津市通达实验电炉厂

磁力加热搅拌器：江苏金坛大地自动化仪器厂

马弗炉：天津东亚电炉厂 SX₂-4-10 型

水浴锅：巩义市英欲予华仪器厂 DF-101S

不锈钢自压釜：100mL,自制

真空泵：2XZ-4 型，黄岩仪表厂

2.2 产品的测试及表征

2.2.1 晶体结构的测定

X-射线衍射法 (XRD) 是测定分子筛材料的晶体结构最有效工具。在分子筛测试中, X-射线粉末衍射技术通常被用于新合成物质的鉴定或者合成后处理过程的监控。在 X 射线粉末衍射法对分子筛材料的表征中, 可以利用图谱中的不同特征获取许多有用信息^[1], 如表 2-1 所示。

表 2-1 X 射线粉末衍射图谱提供信息一览表
Table2-1 The information provided by the XRD patterns

特 征	提 供 信 息
峰位置 (2θ值)	晶胞尺寸或孔径尺寸粗略估计
无指数谱线	晶体不纯或指数标引不正确
系统性缺少反射	对 称 性
背景谱线	存在 (没有) 无定性物质
峰 宽	晶化域大小、堆积缺陷
峰 强 度	晶体结构和结晶度

X 射线粉末衍射法 (XRD) 是测定沸石晶体结构最有效的工具。在沸石测试中, XRD 通常被用于新合成物质的鉴定或者合成后处理过程的监控。在这两种情况下都要采取与工业衍射图谱对照的方法。通常, 焙烧样品的谱线比合成样品的谱线更强烈。非骨架物种强烈影响低角度衍射线, 含有不同阳离子或者不同有机物种的同种物质也可能在低角度具有完全不同的相对强度, 然而高角度位置的衍射峰通常是由骨架原子的位置所决定的, 所以这些峰具有可比性。高角度的衍射谱线随硅铝比增加有向后移动的趋势, 可以定量计算出骨架硅铝比。根据衍射峰的位置 2θ 还可以计算出晶面间距 d 值。通过晶面指标化可以推导出晶体晶系和晶胞参数。

2.2.2 孔结构的测定

N_2 吸脱附法^[2]仍是测量沸石分子筛孔结构的常用方法。通过解析物理吸脱附数据和吸脱附等温线, 可获得一系列有关孔结构方面的数据, 例如: 孔径分布、孔容、孔体积和比表面积等。用不同尺寸的探针分子测定分子筛的孔径是一种简单有效的办法。因动力直径比分子筛孔径小的分子才能被吸附, 而动力直径比分子筛孔径大的分子则被排斥在外。 N_2 吸附脱附是测定其孔结构的最常用的办法。通过其吸附脱附平衡等温线可判定孔的类型。因为吸附平衡等温线的形状与材料的孔组织结构有关。微孔材料的吸附平衡等温线一般为 I 型; 一定条件下, 超微孔固体的吸附平衡等温线

为VI型；介孔材料（MCM-41, SBA 系列介孔材料）多呈现IV型；大孔材料的吸附平衡等温线为II型。另外，通过吸附平衡等温线可得到如比表面积、孔径分布及孔体积等孔结构数据。探针分子 N₂ 的 Pauling 尺寸为 0.41nm×0.30nm，动力学直径为 0.364 nm。

2.2.3 晶体形貌和物相鉴定

扫描电镜（SEM）能够直接观察样品表面的结构；分子筛的晶形晶貌，如分子筛的类型、长宽比、单晶的识别、晶粒生长受影响情况、晶粒分布情况；外表面积如相对粗糙度、二次成核作用等；其它分子筛类型如相的纯度、无定型物质；另外还包括新物种的存在。有时合成条件和反应物的变化会影响晶体形貌和大小，这些变化是不能通过 X 射线衍射方法测得的，而这些信息可能帮助控制产物质量，也有助于理解反应机理等。

实验方法：首先将样品干燥，在 50℃，10⁻⁵ 帕的真空条件下净化处理 12 小时。然后将处理好的样品放入样品盘，用物理方法镀金。最后放入电镜，进行扫描测试。通过沸石的 SEM 图像，我们可以获得以下信息^[1]：

表 2-2: SEM 提供信息一览表

Table2-2 The information provided by the SEM picture

项 目	细 节
晶 形	沸石的类型、长宽比、单晶的识别 晶粒生长受影响情况、晶粒分布情况
外 表 面	相对粗糙度、二次成核作用
其它沸石类型	相的纯度、无定型物质
未知物种	新物质的存在

2.2.4 骨架结构的测定

红外光谱可以表征化学键进而表征分子结构，可以用来识别化合物和结构中的官能团。在沸石和分子筛研究中的应用主要有：分子筛骨架构型的判别，骨架元素的组成分析，阳离子的分布情况，表面羟基结构，表面酸性，催化性能以及分子筛的客体的结构等方面。

2.3 本课题使用的测试仪器

粉末 X-射线衍射 (XRD): X 射线衍射采用 Rigaku D/max-2500 型 X 射线衍射仪。
测试条件: $\text{CuK}\alpha$ 光源辐射, 后单色器, 管电压 40KV, 管电流 100mA, 扫描速率 $1^\circ/\text{min}$ 。

N_2 吸脱附: N_2 吸脱附采用 Micromeritics/ASAP2000 自动物理吸附仪测定在 -196°C 下样品的 N_2 吸附、脱附等温线及孔径分布、孔容和比表面积等孔性质。

扫描电子显微镜 (SEM): 采用日产 JEOL/JSM-6700F 型扫描电镜仪观测样品的形貌以及测定颗粒的颗粒大小。

FT-IR 分析: 采用 BIO-RAD 型红外光谱仪测试分子筛样品的骨架振动, 分辨率 2cm^{-1} , 扫描累加次数 16 次, 固体样品与 KBr 按照质量比 1: 160 混合, 研磨、压片。

紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis spectra): 采用美国 PE 公司生产的 Lambda Bio40 型紫外-可见光谱仪分析。

参考文献

- [1]Robson H, Microporous Materials, 1998,22,495-666
- [2]安德森等.催化剂表征与测试 北京: 烃加工出版社, 1985, 211-217

第三章 双模板剂水热晶化法合成 ZSM-11 沸石

模板剂对合成分子筛的晶体结构、孔穴、孔径及结晶过程都起着重要作用, 要得到具有理想孔结构的沸石分子筛, 在人工合成沸石时就要寻找合适的模板剂。从最初用碱金属或碱土金属合成较小孔径或笼的分子筛, 到60年代开始用季铵盐或季铵碱合成各种高硅或全硅沸石, 80年代初, 人们又用有机胺合成出磷铝分子筛。

ZSM-11沸石与ZSM-5沸石同属于Pentasil家族, 由于它们结构极其相似, 在合成过程中很容易产生杂晶。为了得到纯相的ZSM-11沸石, 人们尝试了各种模板剂, 目前已经成功用于合成ZSM-11沸石的模板剂有四丁基铵盐(TBA)或四丁基磷盐(TPA)^[1]、3, 5-二甲基哌啶(3,5-DMP)的衍生物^[2]以及2, 2-二乙氧基三甲基铵(DEOTA)^[3]。其中最经典的模板剂是TBABr或TBAOH, 但仍然很难避免ZSM-11/ZSM-5共晶生长^[3]。本文首次以苯基三甲基氯化铵(BTMACl)和TBABr(或TBAOH)共同做模板合成高纯度及高结晶度的ZSM-11沸石, 并且发现用此两种模板剂共同作用所得的产品结晶度更高, 且重复性更好。并考察了碱度、水及模板剂的用量对合成ZSM-11沸石的纯度及结晶度的影响, 找到了双模板水热体系中合成纯相ZSM-11的最佳配比。

3.1 ZSM-11 沸石的制备

将水和一定量的氢氧化钠溶液加入烧杯中, 搅拌下加入模板剂 TBABr 和 BTMACl, 待模板剂溶解后逐滴加入硅溶胶, 室温下搅拌三个小时后放入带有聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 于 130℃~200℃烘箱中晶化 1~8 天。其投料比为: $(0.01\sim0.10)\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2:(0\sim0.20)\text{BTMACl}:(0\sim0.15)\text{TBABr}:(10\sim40)\text{H}_2\text{O}$ 。待样品晶化完全后, 将样品取出洗涤至中性后抽滤, 再放入 100℃烘箱中干燥过夜, 得到粉末样品。将合成样品研磨后, 置于马弗炉中, 升温速率 2℃/min, 在空气气氛下 550℃焙烧 6 小时以去除模板剂。

3.2 ZSM-11 沸石的表征

3.2.1 X 射线衍射分析

我们选取了一个在水热体系中合成的ZSM-11沸石样品作为例子，图3-1为该样品焙烧前后的XRD图谱。

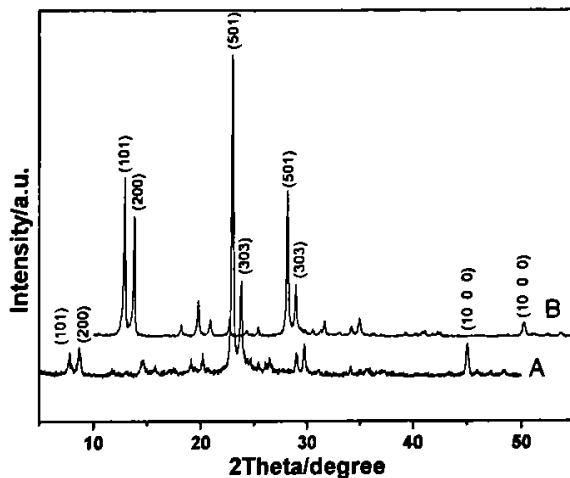


图3-1 双模板水热晶化法合成的ZSM-11沸石的XRD图谱 (A)焙烧前(B)焙烧后
Figure 3-1 XRD pattern of ZSM-11 zeolite synthesized by co-templates in hydrothermal system (A)uncalcined (B)calcined

由图3-1可知，其衍射峰位置与文献[4]报道的ZSM-11沸石完全吻合，表明在双模板体系中确实合成了纯相的ZSM-11沸石，且结晶度都比较高。同时发现焙烧前后峰的相对强度有明显改变，相对于焙烧前，焙烧后的ZSM-11沸石的(101)晶面和(200)晶面更加规整有序，在XRD图上表现为 $2\theta=7.90$ 和 $2\theta=8.71$ 处的衍射峰明显长高；而(501)晶面、(303)晶面和(10 0 0)晶面的相对有序度下降，XRD图上表现为 $2\theta=23.26$ 、 $2\theta=24.07$ 和 $2\theta=45.28$ 处的衍射峰有所下降。且焙烧后各衍射峰的位置略向高角度偏移，由布拉格方程 $2d\sin\theta=\lambda$ 可知，向高角度偏移说明焙烧后的沸石晶面间距变小，这是由于焙烧过程中模板剂的烧除使得晶胞收缩，晶面间距变小。焙烧前后各峰的相对强度和位置的改变说明在焙烧过程中晶体发生了结构重整。

3.2.2 红外光谱分析

图3-2中红外光谱的各吸收峰与文献^[5]上的ZSM-11沸石的红外光谱相对照发现，它们的吸收峰位置基本一致。进一步证明了所合成的样品为ZSM-11沸石。其中， 1225 cm^{-1} 和 1105 cm^{-1} 附近的吸收峰分别为外部 TO_4 四面体和内部 TO_4 四面体的反对称伸缩振动， 456 cm^{-1} 附近的吸收峰为硅氧键的弯曲振动， 803 cm^{-1} 附近为外部连接的 TO_4 四面体的对称伸缩振动， 556 cm^{-1} 附近为ZSM-11沸石骨架中双五元环基本结构单元的振动

特征峰， 973cm^{-1} 附近的吸收应归属于在表面形成的 $\text{O}_3\text{Si-OH}$ 四面体单位结构中 Si-OH 键的伸缩振动。

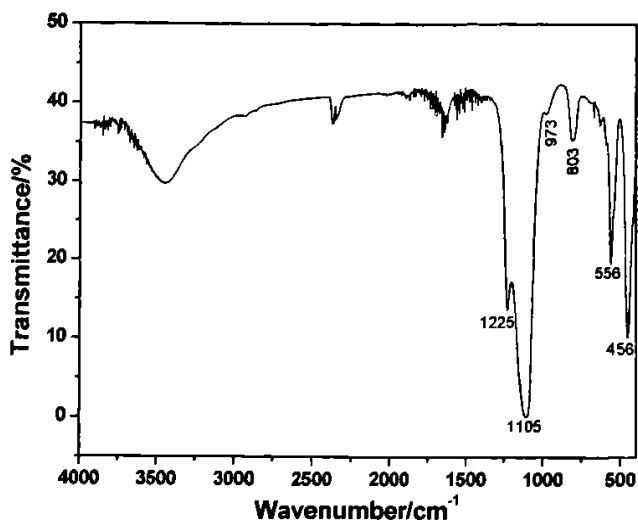


图 3-2 水热晶化法合成 ZSM-11 沸石的红外谱图
Figure 3-2 IR spectrum of ZSM-11 zeolite synthesized by co-templates in hydrothermal system

3.2.3 扫描电镜分析

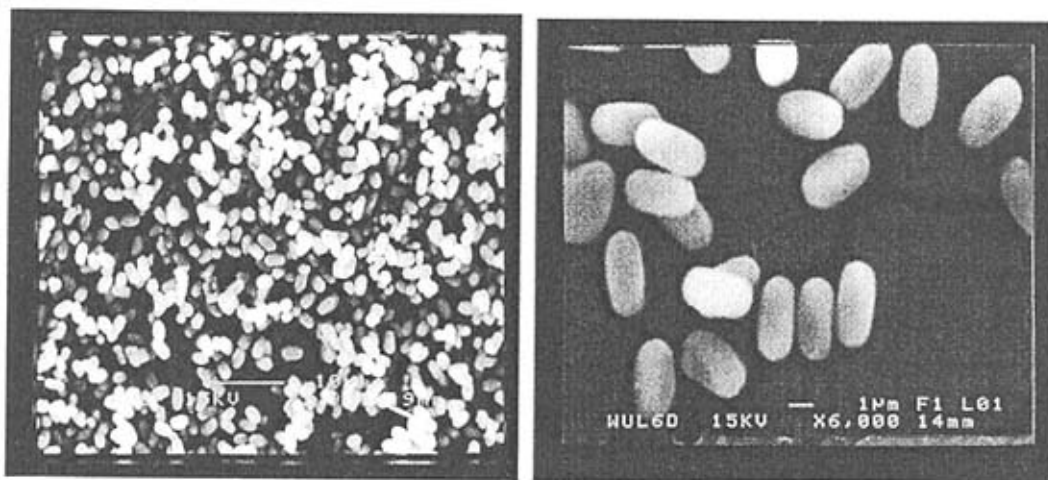


图 3-3 不同放大倍数的水热合成 ZSM-11 沸石的 SEM 图
Figure 3-3 SEM pictures of ZSM-11 zeolite synthesized by co-templates in hydrothermal system

由图 3-3 可以看到，本文在水热体系中用双模板合成的 ZSM-11 沸石呈现为十分规则的椭圆形，长约 $3\mu\text{m}$ ，直径约 $1.5\mu\text{m}$ ，说明在此体系中能够合成纯相的结晶完好的 ZSM-11 沸石，其粒度均一且分散性好。

3.3 影响因素分析与讨论

3.3.1 不同 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比对合成 ZSM-11 沸石的影响

由于碱的用量对合成沸石分子筛的晶形及结晶度有重要的影响, 本文首先考察了 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比对合成 ZSM-11 沸石的纯度及结晶度的影响, 找到了合成纯相 ZSM-11 沸石的最佳 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比。保持其他原料配比不变的条件下调整 NaOH 的用量, 使得 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比从 0.030 逐渐增加到 0.075, 水热晶化法合成 ZSM-11 沸石。所得实验结果如下:

表 3-1 不同 OH^-/SiO_2 比值对合成 ZSM-11 沸石的影响
Table 3-1 Effect of OH^-/SiO_2 ratio on ZSM-11 zeolite synthesized

样品号	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	物 相
A	0.030	ZSM-5+ ZSM-11
B	0.040	ZSM-5+ZSM-11
C	0.045	ZSM-11
D	0.050	ZSM-11
E	0.055	ZSM-11
F	0.065	ZSM-11+ SiO_2
G	0.075	ZSM-11+ZSM-5+ SiO_2

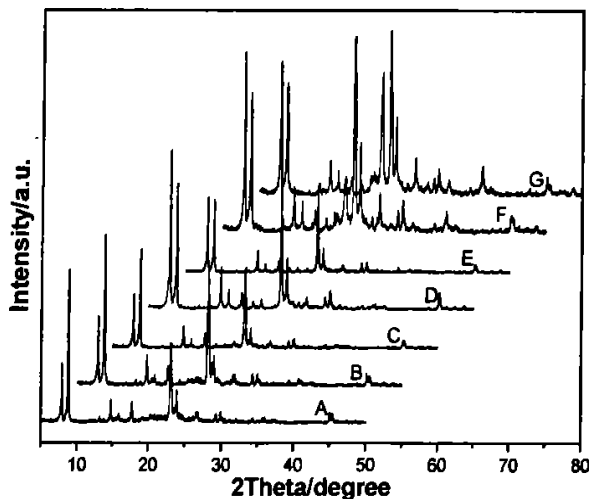


图 3-4 不同 OH^-/SiO_2 条件下生成的 ZSM-11 沸石的 XRD 图谱
Figure 3-4 XRD patterns of samples obtained in different OH^-/SiO_2 ratio conditions
(A: $\text{OH}^-/\text{SiO}_2=0.030$, B: $\text{OH}^-/\text{SiO}_2=0.040$, C: $\text{OH}^-/\text{SiO}_2=0.045$, D: $\text{OH}^-/\text{SiO}_2=0.050$,
E: $\text{OH}^-/\text{SiO}_2=0.055$, F: $\text{OH}^-/\text{SiO}_2=0.65$, G: $\text{OH}^-/\text{SiO}_2=0.075$)

由表 3-1 和图 3-4 可以看出, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.050$ 为最佳配比, 并且碱的用量越接近于此配比越有利于合成纯相的、高结晶度的 ZSM-11 沸石。碱量过小时易产生 ZSM-5 杂晶, 碱量过大则易产生石英杂晶。由 XRD 图谱还可以得知, 随着碱度的增加, 各衍射峰向高角度方向有一定的偏移, 说明高碱度下合成的样品的晶胞参数略有减小。这可能是由于初始凝胶在 OH^- 离子作用下解聚重排, 形成沸石所需要的初级结构单元, 在碱度较高时, 初始凝胶解聚所得到的初级结构单元较小, 故形成沸石的结构就较致密, 晶胞参数就较小, 以致于碱度过高时容易产生致密的石英相杂晶, 反之则形成沸石的晶胞参数较大。

3.3.2 不同 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比对合成 ZSM-11 沸石的影响

保持其他原料配比不变, 其中 A 至 E 号样品硅源为硅溶胶, 而 6 和 7 两个样品由于 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 太小, 改用白炭黑做硅源。将 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 从 28 逐渐减小到 4, 相同晶化条件下所得物相变化如下:

表 3-2 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 对合成 ZSM-11 沸石的影响
Tabal3-2 Effect of $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ratio on ZSM-11 zeolite synthesized

样品号	$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	物 相	相对结晶度
A	28	ZSM-11	62.3%
B	20	ZSM-11	100%
C	16	ZSM-11	92.4%
D	12	ZSM-11	87.2%
E	9	ZSM-11	89.3%
F	6	ZSM-11+无定形	25.4%
G	4	无定形	0.0%

由表 3-2 和图 3-5 可以看出, 在其他组分为最佳配比的条件下, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 从 28 减小到 9 的过程中都能生成纯相的 ZSM-11 分子筛, XRD 图基本相同且与文献报道一致, 结晶度也大体相当。当 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比减小到 6 时合成的样品只有小部分生成了 ZSM-11 沸石, 大部分为无定形 SiO_2 。而当 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比减小到 4 时所合成的样品则完全为无定形 SiO_2 。这一系列数据说明水热合成中 H_2O 可能起着传热传质及催化的作用, 在有足够的 H_2O 作为介质的情况下, H_2O 在比较大的范围内对合成样品的物相及结晶度影响不大。而当 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比过低时, 反应组分的传热传质作用受到限制而导致产物品化不完全甚至不能形成晶体。

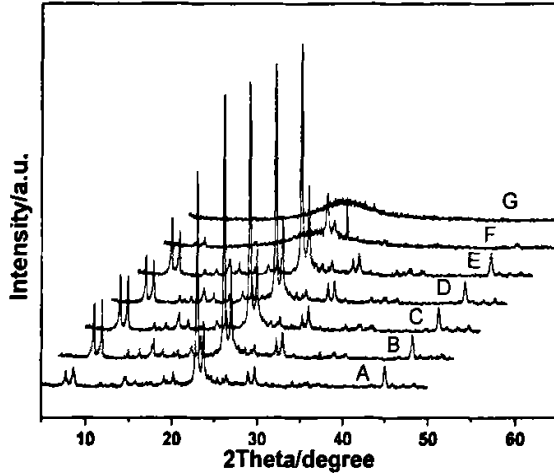


图 3-5 不同 H_2O/SiO_2 条件下生成的 ZSM-11 沸石的 XRD 图谱
 Figure 3-5 XRD patterns of samples obtained in different H_2O/SiO_2 ratio conditions
 (A: $H_2O/SiO_2=28$ B: $H_2O/SiO_2=20$ C: $H_2O/SiO_2=16$ D: $H_2O/SiO_2=12$
 E: $H_2O/SiO_2=9$ F: $H_2O/SiO_2=6$ G: $H_2O/SiO_2=4$)

3.3.3 模板剂的量对合成 ZSM-11 沸石的影响

1. 主模板剂 TBABr 对合成 ZSM-11 沸石的影响及作用

为防止碱度的变化影响对模板剂的考察，我们用 TBABr 代替 TBAOH 做模板剂。保持其他配比不变，调整 TBABr/SiO₂ 从 0.10 降低到 0.03，170℃ 下晶化 4 天，所得实验结果如下：

表 3-3 TBABr/SiO₂ 对合成 ZSM-11 沸石的影响
 Tabal 3-3 Effect of TBABr/SiO₂ ratio on ZSM-11 zeolite synthesized

样品号	TBABr/SiO ₂	物相
A	0.10	ZSM-11
B	0.08	ZSM-11
C	0.05	ZSM-11
D	0.03	ZSM-11
E	0.01	ZSM-11+无定形
F	0.00	无定形

由表 3-3 和图 3-6 可以看出，模板剂 TBABr 的用量直接影响着合成样品的物相和结晶度，在保持其他配比及合成条件不变的情况下，当 TBABr/SiO₂ 降低到 0.03 时仍能合成纯相的 ZSM-11 沸石，但此时合成的 ZSM-11 沸石的相对结晶度较低。当模板剂 TBABr 增加到 TBABr/SiO₂=0.05 时合成的 ZSM-11 沸石的相对结晶度明显提高，再增加 TBABr 的用量则 ZSM-11 沸石的相对结晶度不但不会继续提高，反而有所下降。说明适量的模

板剂能够起到结构导向的作用，促进沸石晶化，但过量的模板剂不但不会加速沸石生长，反而会影响沸石晶体的生长。

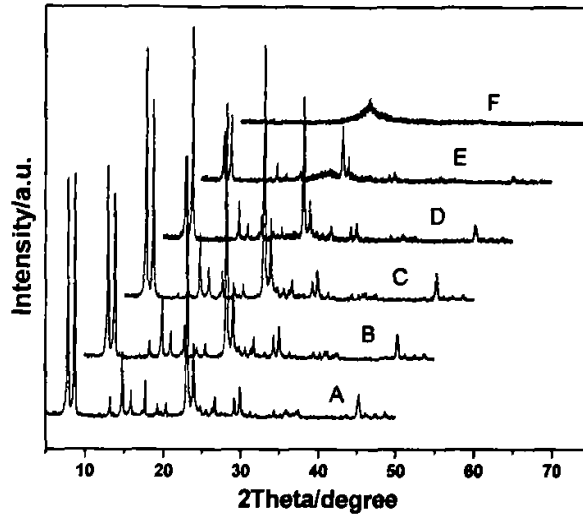


图 3-6 不同 TBABr/SiO₂ 条件下生成的 ZSM-11 沸石的 XRD 图谱
 Figure 3-6 XRD patterns of samples obtained in different TBABr/SiO₂ ratio conditions
 (A:TBABr/SiO₂=0.10 B:TBABr/SiO₂=0.08 C:TBABr/SiO₂=0.05 D:TBABr/SiO₂=0.03
 E:TBABr/SiO₂=0.01 F:TBABr/SiO₂=0)

2. 模板剂 BTMACl 的用量对合成 ZSM-11 沸石的影响

保持其他原料配比不变，调整 BTMACl 的用量使 BTMACl/SiO₂ 从 0.04 增加到 0.14，170℃ 下晶化 4 天，所得实验结果如下：

表 3-4 BTMACl/SiO₂ 对合成 ZSM-11 沸石的影响
 Tabal 3-4 Effect of BTMACl/SiO₂ ratio on ZSM-11 zeolite synthesized

样品号	BTMACl/SiO ₂	物相
A	0.04	ZSM-11+SiO ₂
B	0.06	ZSM-11+SiO ₂
C	0.08	ZSM-11
D	0.09	ZSM-11
E	0.10	ZSM-11
F	0.12	ZSM-11
G	0.14	ZSM-11+无定形

由表 3-4 和图 3-7 可以看出，当 BTMACl/SiO₂ 小于等于 0.06 时合成的产品有 SiO₂ 杂质，且结晶度较低，当 BTMACl/SiO₂ 增加到 0.08 时能够合成纯相的 ZSM-11 沸石。继续提高 BTMACl/SiO₂ 直至 0.10 仍能得到纯相的 ZSM-11 沸石，且随着 BTMACl 的用量增加，合成的 ZSM-11 沸石的相对结晶度也越高，但过量的 BTMACl 的加入又会影响

沸石的生长导致其结晶度下降。说明合成 ZSM-11 沸石时,在适当的范围内增加 BTMACl 的用量有利于合成纯相的 ZSM-11 沸石,并能缩短晶化时间,提高相对结晶度。

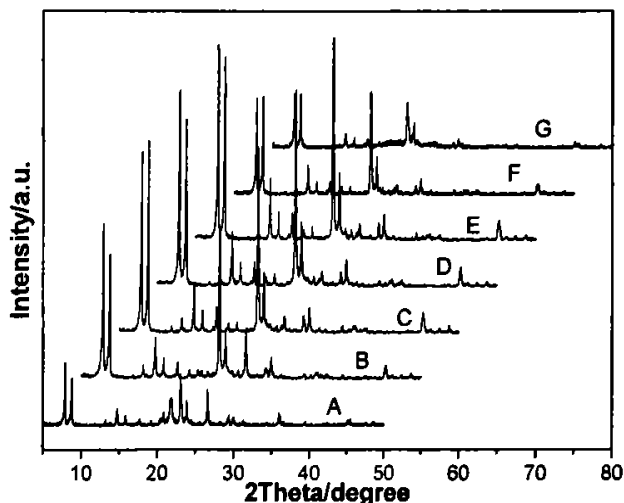


图 3-7 不同 BTMACl/SiO₂ 条件下生成的 ZSM-11 沸石的 XRD 图谱
 Figure 3-7 XRD patterns of samples obtained in different BTMACl/SiO₂ ratio conditions
 (A:BTMACl/SiO₂=0.04 B:BTMACl/SiO₂=0.06 C:BTMACl/SiO₂=0.08 D:BTMACl/SiO₂=0.09
 E:BTMACl/SiO₂=0.10 F:BTMACl/SiO₂=0.12 G:BTMACl/SiO₂=0.14)

由以上分析 TBABr(TBAOH)和 BTMACl 对合成 ZSM-11 沸石的影响可知: TBABr(TBAOH)作为合成 ZSM-11 沸石的传统的模板剂决定着沸石的晶体结构,而 BTMACl 的主要作用可能是促进晶体成核及生长速度,缩短晶化时间,提高结晶度,并抑制杂晶的出现。

参考文献

- [1]P. A. Jacobs, J. A. Martens, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 33, p.147~166.
- [2]Yumi Nakagawa. Zeolite ZSM-11 and a process for preparing zeolite ZSM-11 using 3, 5-dimethylpiperidinium templating agent. US Patent 6444191 B1. Sep.3, 2002
- [3]Patrick M. Piccione, Mark E. Davis. A new structure-directing agent for the synthesis of prue-phase ZSM-11. *Microporous and Mesoporous Materials*. 49(2001): 163~169
- [4]M. M. J. Treacy, J. B. Higgins. *Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites*. International Zeolite Association .2001
- [5]郭新闻, 刘毅慧, 王祥生等.超细ZSM-11分子筛低温合成及表征.大连理工大学学报.2001, 41(4):426~430

第四章 原位固相转化法合成纯相 ZSM-11 沸石

由于传统的水热法合成沸石的成本高、产率低且污染严重,近年来,人们先后采用蒸汽相法(VPT)及在非水体系中成功地合成了多种沸石分子筛。本章采用双模板剂在固相体系中合成ZSM-11沸石,发现将 H_2O/SiO_2 降低到3仍能合成纯相的ZSM-11沸石,并考察了碱度、晶化时间、矿化剂及模板剂用量等因素对合成ZSM-11沸石的形貌、纯度和结晶度的影响。

4.1 ZSM-11 沸石的制备

先将固态模板剂 TBABr和 BTMAl, 一定量的硅源白炭黑, 以及矿化剂氟化钠在研钵中研细, 放入塑料烧杯中, 再加入一定量的氢氧化钠溶液和极少量的水, 搅拌约15分钟, 原料混合均匀后呈干粉状态, 投料比为 $(0.01 \sim 0.10)Na_2O:SiO_2:(0 \sim 0.20)BTMAl:(0 \sim 0.15)TBABr:(0 \sim 10)H_2O:(0 \sim 0.30)NaF$, 最后装入带有聚四氟乙烯内衬的反应釜中在 $170^\circ C$ 下晶化96h。晶化结束后, 产物为潮湿粉末状固体, 没有可分离的液体, 将产物洗涤至中性后于 $100^\circ C$ 烘干, 于 $550^\circ C$ 焙烧6h得到ZSM-11沸石样品。

4.2 ZSM-11 沸石的表征

4.2.1 X 射线衍射分析

图4-1为固相体系中合成的ZSM-11沸石焙烧前后的X射线衍射图谱, 其衍射峰位置与文献[1]报道的ZSM-11沸石完全吻合, 表明在固相体系中利用双模板剂确实合成了纯相的高结晶度的ZSM-11沸石。并且焙烧前后各衍射峰的相对强度的改变与水热合成的样品类似。图4-2为两种不同体系下合成的ZSM-11沸石焙烧前的X射线衍射图谱的对比, 由图可以看出, 在固相体系中合成了和水热体系相当的纯相ZSM-11沸石, 且其结晶度都比较高, 但是相对于水热合成来说, 固相法合成的样品结晶度还是略差一些, 这一点由两者的XRD图谱的基线是否平整也可以看出来, 固相法合成的样品的基线不如水热合成的样品基线整齐。

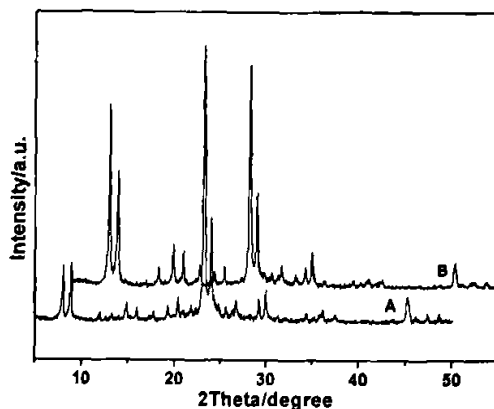


图4-1 原位固相转化法合成的ZSM-11沸石的XRD图谱(A)焙烧前(B)焙烧后
Figure 4-1 XRD pattern of ZSM-11 zeolite synthesized by in situ solid-transformation method (A)uncalcined (B)calcined

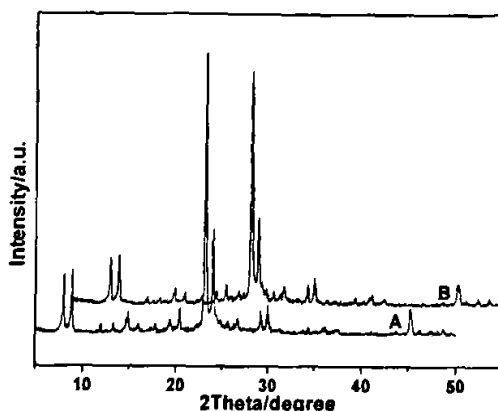


图4-2 不同体系合成的ZSM-11沸石的XRD图谱(A)水热体系(B)固相体系
Figure 4-2 XRD pattern of ZSM-11 zeolite synthesized in different system (A) in hydrothermal system (B) by in situ solid-transformation method

4.2.2 红外光谱分析

图 4-3 为两种不同体系中合成的 ZSM-11 沸石的红外光谱图，二者的各吸收峰都与文献[2]上的 ZSM-11 沸石的红外光谱的吸收峰位置基本一致。说明本文用原位固相法也合成出了 ZSM-11 沸石。其中， 1225 cm^{-1} 和 1105 cm^{-1} 附近的吸收峰分别为外部 TO_4 四面体和内部 TO_4 四面体的反对称伸缩振动， 456 cm^{-1} 附近的吸收峰为硅氧键的弯曲振动， 803 cm^{-1} 附近为外部连接的 TO_4 四面体的对称伸缩振动， 556 cm^{-1} 附近为 ZSM-11 沸石骨架中双五元环基本结构单元的振动特征峰。图中 A 和 B 的差别在于 A 中 970 cm^{-1} 处表面硅羟基的特征峰在 B 中没有出现，这可能是由于固相法合成原料中水量极少，不足以形成表面硅羟基，或者形成的很少，经烘干和焙烧后又被除去了，故红外测试中不产生此峰。

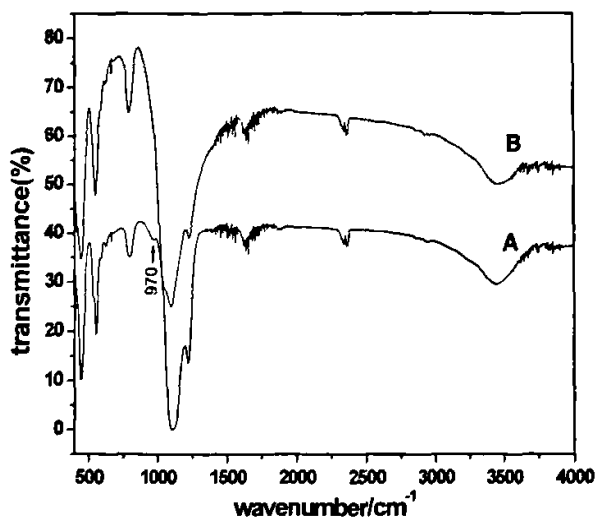


图 4-3 不同体系中含成的 ZSM-11 沸石的红外谱图 (A) 水热体系 (B) 固相体系
 Figure 4-3 IR spectrum of ZSM-11 zeolite synthesized in different system (A) in hydrothermal system (B) by in situ solid-transformation method

4.2.3 扫描电镜分析

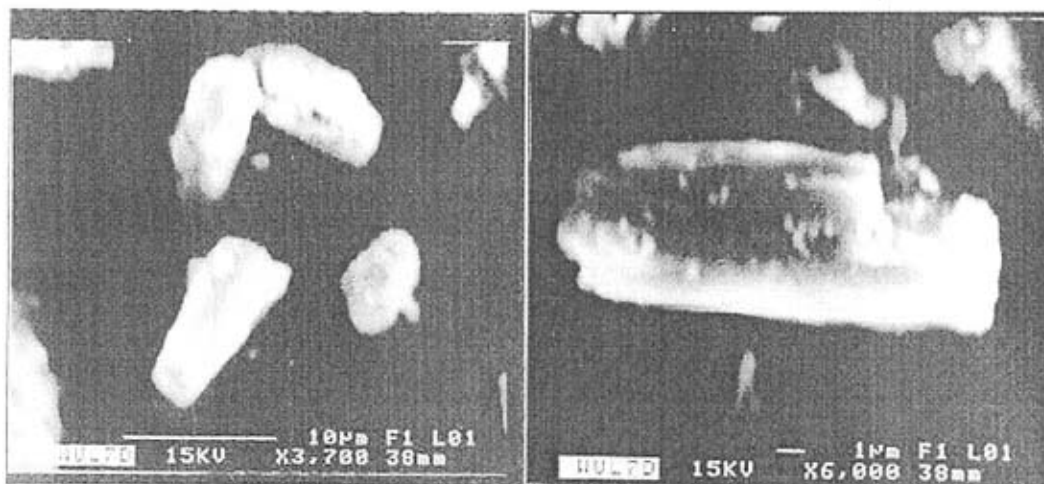


图 4-4 不同放大倍数的固相法合成 ZSM-11 沸石的 SEM 图
 Figure 4-4 SEM pictures of ZSM-11 zeolite synthesized by in situ solid-transformation method

图 4-4 为固相体系中合成的 ZSM-11 沸石的电镜照片，可以看出，与水热合成的样品相比，固相体系中合成的 ZSM-11 沸石在形貌上略有不同，呈现为比较规则的圆柱形，其晶粒尺寸也比较大，长约 $10\mu\text{m}$ ，直径约 $5\mu\text{m}$ 。但由图也可以看出，固相体系合成的样品不如水热合成的样品结晶完美，表现为形貌不太规则，粒度不够均一。说明其结晶度不如水热合成的高，这与 XRD 图谱表明的结果相一致。

4.3 影响因素分析

4.3.1 反应组分对合成 ZSM-11 沸石的影响

4.3.1.1 两种模板剂的相对含量的影响

在以往的文献中，合成ZSM-11沸石一般采用单一的TBAOH或者TBABr作为模板剂，但只用这种模板剂合成ZSM-11沸石，晶化或者焙烧过程中容易产生ZSM-5杂晶，这与文献[3]报道的相一致，通常在XRD中显示为 $2\theta=45^\circ$ 处为双峰。本文首次引入了BTMACl与TBABr共同作为模板剂合成出了纯相的ZSM-11沸石。保持其他配比和模板剂的总配比不变，调整TBABr/SiO₂和BTMACl/SiO₂的相对含量，相同晶化条件下所得实验结果如下：

表4-1 TBABr/SiO₂和BTMACl/SiO₂的相对含量的影响
 Tabal4-1 Effect of TBABr/SiO₂ and BTMACl/SiO₂ ratio of synthesis mixture

样品号	TBABr/SiO ₂	BTMACl/SiO ₂	物相
A	0.14	0.00	ZSM-11+ZSM-5
B	0.12	0.02	ZSM-11+ZSM-5
C	0.08	0.06	ZSM-11
D	0.05	0.09	ZSM-11
E	0.04	0.10	ZSM-11
F	0.02	0.12	ZSM-11+无定形
G	0.00	0.14	无定形

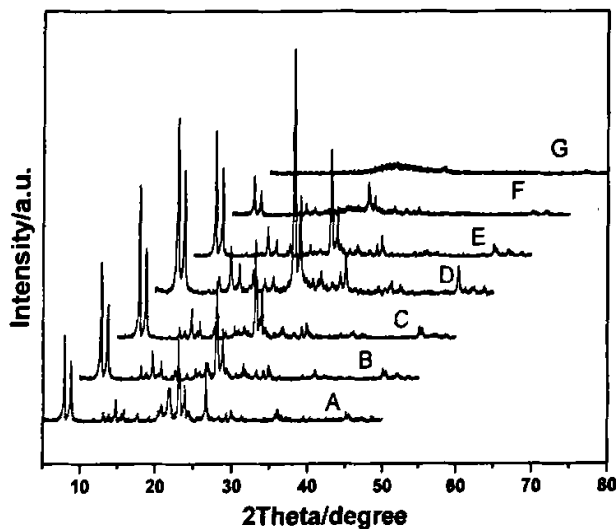


图4-5 模板剂的相对含量对合成ZSM-11沸石的影响
 Figure 4-5 Effect of TBABr/SiO₂ and BTMACl/SiO₂ ratio on the samples

由表4-1可以看出，适当加入BTMACl有利于ZSM-11沸石合成过程中的纯化，当TBABr/SiO₂=0.05且BTMACl/SiO₂=0.09时，合成的沸石为纯相的ZSM-11沸石，且其结晶度最高；而且由图4-5的XRD图可以看出，两个模板剂的配比越接近于此，其合成的样品中所含杂晶越少，即生成的ZSM-11沸石越纯，且其结晶度越高。由于沸石的晶化机理比较复杂，对于BTMACl的作用原理还有待进一步研究，但现有的实验已经表明它在合成ZSM-11沸石的过程中起到了一定的模板剂的作用。

4.3.1.2 不同 H₂O/SiO₂ 比的影响

在水热合成中，水含量的多少对合成样品的影响不是很明显，而在原位固相合成中，由于水的含量极小，因此 H₂O/SiO₂ 的改变对合成样品的物相影响很大。保持其他配比不变，H₂O/SiO₂ 从 7 减小到 2，考察 H₂O 的量对固相法合成 ZSM-11 的影响，实验结果如下：

表 4-2 不同 H₂O/SiO₂ 比对合成 ZSM-11 沸石的影响
Table 4-2 Effect of H₂O/ SiO₂ ratio of synthesis mixture

样品号	H ₂ O/SiO ₂	物相
A	7.0	ZSM-11+ZSM-5+SiO ₂
B	6.0	ZSM-11+SiO ₂
C	5.0	ZSM-11
D	4.0	ZSM-11
E	3.0	ZSM-11
F	2.2	ZSM-11+ZSM-5
G	0.0	无定形

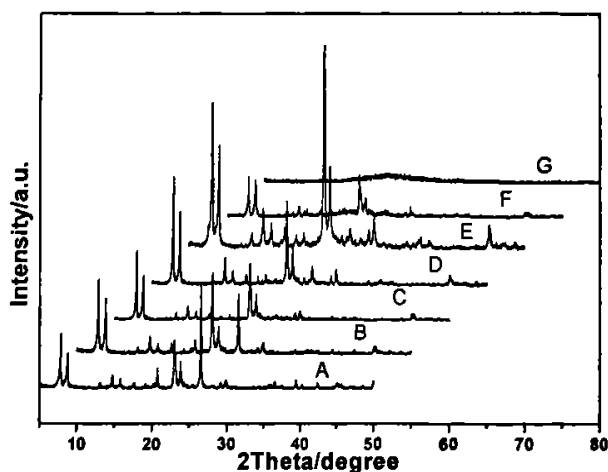


图 4-6 不同 H₂O/SiO₂ 比对合成 ZSM-11 沸石的影响
Figure 4-6 Effect of H₂O/ SiO₂ ratio on the samples

由表 4-2 和图 4-6 可知, 在本实验中, 其他组分配比不变且晶化条件相同的情况下, $H_2O/SiO_2=3.0$ 时可以合成出纯相的高结晶度的 ZSM-11 沸石, 当 H_2O/SiO_2 比接近此配比时, 如 $H_2O/SiO_2=4.0$ 或 5.0 时, 也能合成相对较纯的 ZSM-11 沸石, 但其结晶度都不是很高。当 H_2O/SiO_2 提高至 6.0 和 7.0 时, 合成样品中含有 ZSM-5 和石英相杂晶, 这可能是由于水的含量提高, 碱在水中的活性大大增加, 相当于碱度过量而造成的。而当 $H_2O/SiO_2=2.2$ 时, 由于水量过少导致传热传质不充分, 晶化速度慢且晶化不完全, 从而得到的沸石结晶度不高。在绝对无水 (即 $H_2O/SiO_2=0$) 时, 经多次实验均无晶体生成, 说明水在固相体系中起着必要的传热传质的作用。

4.3.1.3 不同 NaF/SiO₂ 比的影响

如前文所述, 固相体系中 H_2O/SiO_2 极小, 不利于成核结晶, 加入一定量的矿化剂 NaF 有利于反应组分成核结晶, 但对于每一种沸石, 其所需加入量不同。本文就合成 ZSM-11 沸石, 考察了加入矿化剂 NaF 对合成样品的影响。保持其他配比不变, 加入 NaF 做矿化剂, NaF/SiO₂ 比由 0 逐渐增加到 0.24, 所得实验结果如下:

表 4-3 NaF/SiO₂ 比对合成 ZSM-11 沸石的影响
Table 4-3 Effect of NaF / SiO₂ ratio on the samples

样品号	NaF/SiO ₂	物相
A	0.00	ZSM-11+无定形
B	0.06	ZSM-11
C	0.12	ZSM-11
D	0.24	ZSM-11+ZSM-5

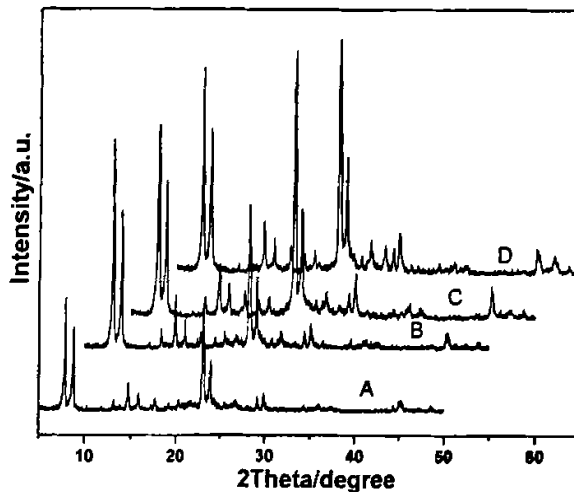


图 4-7 NaF/SiO₂ 比对合成 ZSM-11 沸石的影响
Figure 4-7 Effect of NaF / SiO₂ ratio of synthesis mixture

由表 4-3 及图 4-7 可以看出, 当 $\text{NaF}/\text{SiO}_2=0$ 时, 合成的样品只有部分结晶, 说明无定形原料尚未完全转化成晶体, 随着 NaF/SiO_2 的增大, 产物的结晶度明显提高, 当 NaF/SiO_2 增加到 0.12 时合成出了纯相的高结晶度的 ZSM-11 沸石, 说明 NaF 的确起到了矿化剂的作用, 促进了晶体的成核结晶。而当 NaF/SiO_2 增大到 0.24 时则会产生 ZSM-5 杂晶。说明 NaF/SiO_2 越接近 0.12 所合成的 ZSM-11 沸石越纯, 而当 NaF/SiO_2 过大则易生成结构更稳定的 ZSM-5 沸石, 这与文献[4]报道的结果相一致。

4.3.2 晶化时间的影响

在最佳配比及晶化温度为 170°C 条件下, 考察晶化时间分别为 3~7 天时固相体系中合成样品的物相, 所得实验结果如下:

表 4-4 晶化时间对合成 ZSM-11 沸石的影响
Table 4-4 Effect of crystallization time on the ZSM-11 zeolite

样品号	晶化时间	物 相
A	3d	ZSM-11
B	4d	ZSM-11
C	5d	ZSM-11
D	7d	ZSM-11+ SiO_2

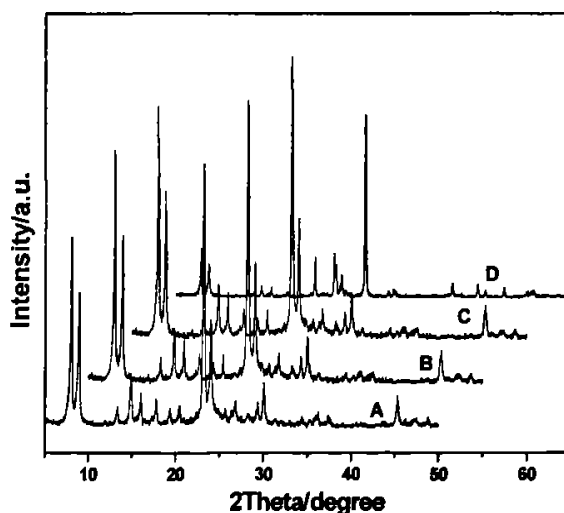


图 4-8 晶化时间对合成 ZSM-11 沸石的影响
Figure 4-8 Effect of crystallization time on ZSM-11 zeolite

由表 4-4 和图 4-8 可以看出, 晶化 3 天即可生成纯相 ZSM-11 沸石, 延长晶化时间至 5 天不发生转晶, 继续延长晶化时间至 7 天则部分转晶为石英相杂晶。而水热晶化法合成 ZSM-11 沸石通常需要 7 天才能晶化完全。这说明原位固相转化法比水热晶化法大大节省了时间, 提高了生产效率。

4.4 小结

采用双模板剂在原位固相体系中也能合成出纯相的 ZSM-11 沸石, 此体系中水量极小, 但却是传热传质所必需的, 在绝对无水的体系中不能够成核结晶形成沸石晶体。另外, 适量的矿化剂 NaF 的加入对晶体成核结晶是有很有效的, 但加入过量的矿化剂又容易产生 ZSM-5 杂晶。

参考文献

- [1]M. M. J. Treacy, J. B. Higgins. Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites. International Zeolite Association.2001
- [2]郭新闻, 刘毅慧, 王祥生等.超细 ZSM-11 分子筛低温合成及表征.大连理工大学学报.2001, 41(4):426-430
- [3]Patrick M. Piccione, Mark E. Davis. A new structure-directing agent for the synthesis of prue-phase ZSM-11. Microporous and Mesoporous Materials. 49(2001): 163-169
- [4]郭清萍, 白玉文, 冯芳霞等.干粉合成中氟离子对 ZSM-5 沸石的结构定向作用.燃料化学学报.1999, 27(2):126-129

第五章 纳米 ZSM-11 沸石的合成及表征

纳米分子筛具有较大的比表面积,在液体中能够形成稳定的悬浮态沸石分子筛,丰富了沸石膜的制备方法,作为催化剂比普通分子筛具有更高的催化活性^[1],预期其用于浆态床反应,具有重要的工业价值。目前多种纳米分子筛的合成方法已被实现,但对沸石晶粒度的控制仍是研究热点。Van Grieken 等^[2]发现,以异丙醇铝为铝源、较长的老化时间、较高的碱度以及较低的钠含量有利于小晶粒沸石的形成,并在此基础上得到了 10~100nm 的 ZSM-5 沸石。采用降低晶化温度和向合成体系中加入晶种等方法也可有效地减小晶粒尺寸。除了经典水热晶化法外, Schmidt 等^[3]采用受限空间法在惰性中孔介质中晶化沸石,然后除去惰性介质得到高结晶度的纳米沸石,并且现已采用该法在碳黑介质内合成出了多种纳米沸石。本文在低温条件下,通过调整碱度和乙醇的用量合成出了 10nm 以内的 ZSM-11 沸石。

5.1 纳米 ZSM-11 沸石的制备

在烧杯中依次加入一定量的 H_2O 、 $NaOH$ 和 C_2H_5OH ,搅拌条件下加入TBAOH,待溶液混合均匀后,强烈搅拌下逐滴加入硅源TEOS,原料配比范围为 $(0\sim 0.3)Na_2O:SiO_2:(0\sim 1)TBAOH:(8\sim 100)H_2O$ 。室温下密封搅拌24h后装入反应釜,于 $100^\circ C$ 下晶化4~20天,得到奶白色悬浮液样品。按铵盐:奶液:水为1:10:100的配比加热絮凝后,经多次洗涤并离心分离至中性,经烘干并焙烧得到粉末样品。

5.2 纳米 ZSM-11 沸石的表征

5.2.1 物相结构分析

图 5-1 为不同粒度的 ZSM-11 沸石样品焙烧后的 XRD 谱图。由图可以看出,纳米 ZSM-11 的出峰位置与微米级 ZSM-11 沸石的标准图谱完全相符,并且各特征峰明显宽化,峰的高度远低于微米 ZSM-11 沸石,这是由于小粒子间存在消光效应造成的^[4]。因此,在表征小粒径沸石分子筛时,其结晶度应由红外光谱中的特征峰来判断^[5]。

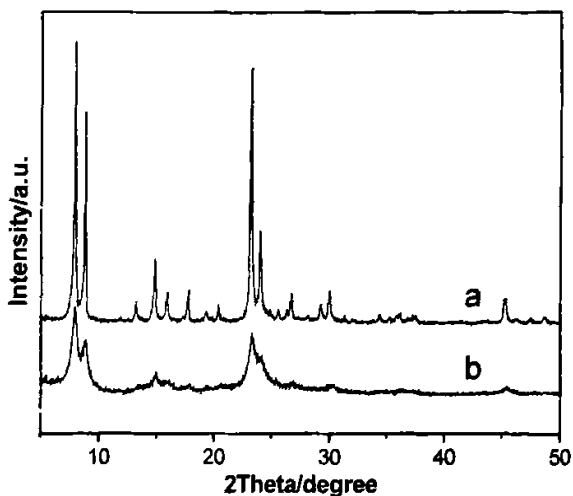


图 5-1 焙烧后的 ZSM-11 沸石的 XRD 图 (a) 微米级 (b) 纳米级
 Fig.5-1 XRD patterns of calcined ZSM-11 zeolite (a) Micron (b) Nanosized

5.2.2 粒度分布分析

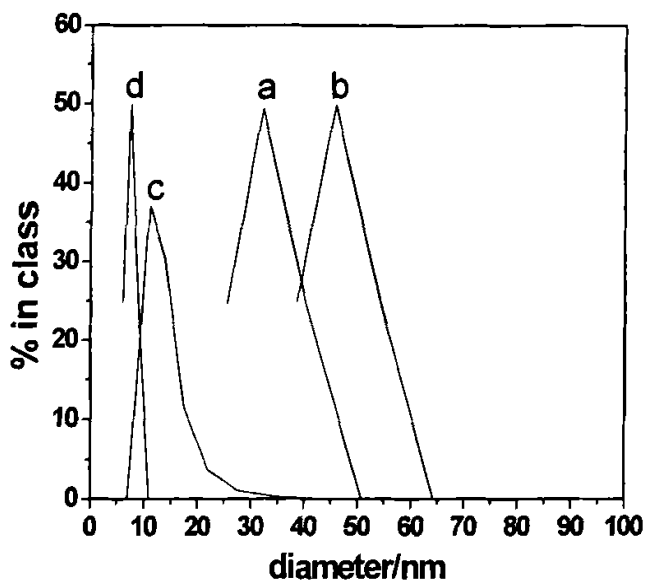


图 5-2 不同晶化条件下所得纳米 ZSM-11 沸石的粒度分布图
 (a) 晶化 6 天 (b) 晶化 8 天 (c) 原料中含有 NaOH (d) 原料中含有 C₂H₅OH
 Fig.5-2 DLS datas of nanosized ZSM-11 crystallized in different conditions
 (a)6 days (b)8 days (c)NaOH in the raw materials (d)C₂H₅OH in the raw materials

由悬浮态样品直接测得粒径分布，不同合成条件下所得样品的测试结果如图 5-2 所示。由图可以看出，晶化 6 天所得到的纳米 ZSM-11 沸石平均粒径为 32.5nm，但有小部

分粒径大于 100nm; 晶化 8 天所得样品的平均粒径为 46.0nm, 几乎没有粒径大于 100nm 的晶粒。这说明随着晶化时间的延长, 晶体粒径增大, 但更趋于均一。在原料组分中加入适量的 NaOH 或者 C_2H_5OH 后能得到平均粒径为 10nm 左右的悬浮态纳米 ZSM-11 沸石, 而加入 C_2H_5OH 使所合成的产物粒径更小且分布更窄, 更趋于均一。究其原因可能是由于碱度越高, 硅源中低聚态硅酸根离子越多, 加入 NaOH 使得硅源分解成更加低聚合态的硅酸根离子次级结构单元, 其粒径相对较小, 因此合成的纳米沸石晶粒就更小。而加入 C_2H_5OH 使得硅源更加分散, 这也有利于生成更小粒径的纳米沸石。

5.2.3 傅立叶红外光谱 (FT-IR) 分析

文献[6]曾报道, IR 谱图中, $550cm^{-1}$ 和 $460cm^{-1}$ 处的吸收峰强度之比 $I_{550} : I_{460}$ 可用来计算沸石的结晶度, 当 $I_{550} : I_{460}$ 大于 0.7 时, 可以认为沸石的结晶度接近 100%。图 5-3 为焙烧后 ZSM-11 沸石的红外光谱图。由图可以看出, 本文合成的纳米 ZSM-11 沸石的 $I_{550} : I_{460}$ 在 0.7 左右, 因此认为其具有较高的结晶度。由图还可以看出, 纳米分子筛在 $960cm^{-1}$ 附近具有更强的特征峰, 该峰由具有多羟基的表面 $[SiO_4]$ 单元不对称伸缩振动引起, 归属为与 SiO_4 四面体的硅原子直接相连的末端羟基^[7]。纳米分子筛由于粒径小外表面积大而具有更多的末端羟基^[5], 进一步说明本文合成的是纳米沸石。

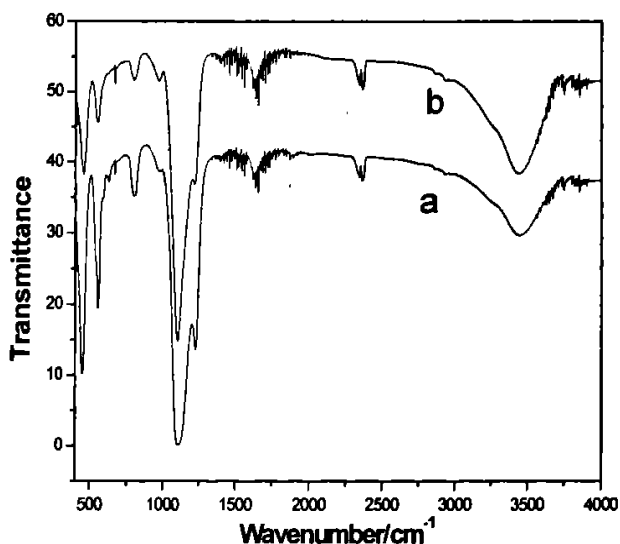


图 5-3 焙烧后的 ZSM-11 沸石的红外光谱图 (a) 微米级 (b) 纳米级
Fig. 5-3 FT-IR spectra of calcined ZSM-11 zeolite (a) Micron (b) Nanosize

5.2.4 氮吸附结果分析

图 5-4 为纳米 ZSM-11 沸石的 N_2 吸附等温线。由图可以看出，此吸附等温线在低压区与普通微孔沸石的 I 型吸附等温线相似，由于吸附质与孔壁之间的强相互作用，吸附开始于很低的相对压力。而在高压区又与介孔材料的 IV 型吸附等温线相似，发生毛细管凝聚现象，吸附等温线上表现出一个突跃^[6]。这是由于小粒子之间堆积成二次孔，且二次孔孔径分布在介孔范围内，产生类似介孔材料的毛细管凝聚现象，说明本文合成的纳米 ZSM-11 沸石具有很小的粒径，且粒度分布范围窄。

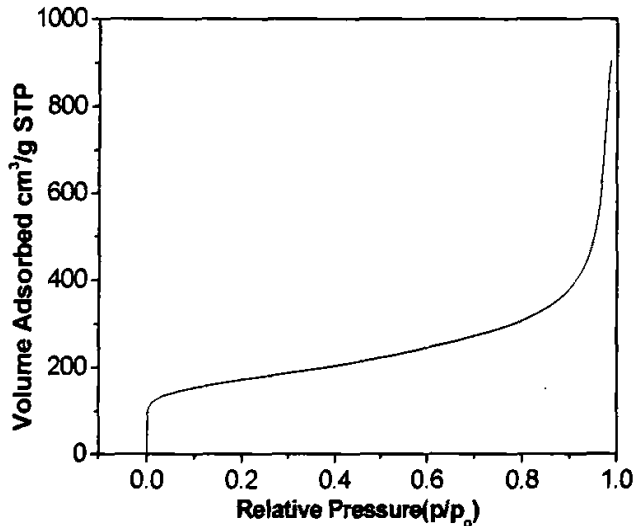


图 5-4 纳米 ZSM-11 沸石的 N_2 吸附等温线

Fig.5-4 N_2 adsorption isotherms of nanosized ZSM-11 zeolite

表 5-1 为氮吸附测定的 ZSM-11 沸石样品的孔性质结果。由表 5-1 可以看出，与微米级 ZSM-11（粒径约 $3\mu m$ ）相比，纳米级 ZSM-11（平均粒径 46nm）的微孔孔容和微孔内表面积明显减小，而 BET 比表面积却高出 84%，说明纳米 ZSM-11 沸石由于粒径很小，外表面大大增加。并且纳米级 ZSM-11 的总孔容是其微孔孔容的两倍多，总孔容与微孔孔容之差是介孔孔容，说明小粒子堆积出大量的二次孔，且其孔径分布在介孔范围内，这与图 5-4 所得结论相一致。而当粒度减小到 5nm 时，其比表面和孔容却又有所减小，这可能是由于粒径过小而使得粒子发生团聚，从而使得外表面积和孔容减小。

表5-1 不同尺寸的ZSM-11沸石样品的孔性质 (A)3 μ m (B)46nm (C)5nm
 Table 5-1 Pore property of the as-synthesized ZSM-11 samples of different size
 (A)3 μ m (B)46nm (C)5nm

Sample	BET surface area/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	Micropore surface area/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	Total pore volume/ $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	Micropore volume / $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$
A	359.56	306.67	0.1433	0.1315
B	600.51	205.22	0.1899	0.0924
C	437.93	257.34	0.156	0.112

5.3 小结

在低温水热体系中合成出了稳定的悬浮液状纳米 ZSM-11 沸石，并通过调整晶化时间、碱度及乙醇的用量合成不同粒径的纳米 ZSM-11 沸石，得到平均粒径在 10nm 以内的 ZSM-11 沸石，大大提高了比表面积，可望在沸石膜材料的制备和催化反应上得到很好的应用。

参考文献

- [1]董俊萍, 余辉, 谢颂海等. [J]. 化学学报, 2002, 60(5): 950-954.
- [2]Van Grieken R, Sotelo J L, Menendez J M, et al. [J]. Microporous Mesoporous Mater, 2000, 39(1/2): 135-147.
- [3]Schmidt I, Madsen C, Jacobsen C J H. [J]. Inorg Chem, 2000, 39(11): 2279-2283.
- [4]Adnadjevic B, Vukicevic J, Flipovicrojka Z, et al. [J]. Zeolites, 1990(10): 699-702.
- [5]郭新闻, 刘毅慧, 王祥生等. [J]. 大连理工大学学报, 2001, 41(4): 426-430.
- [6]Lenoc L, On D T, Solomykna S, et al. [J]. Stud Surf Sci Catal, 1996, 101: 611-620.
- [7]唐祥海. [D]. 天津: 南开大学, 1996.
- [8]徐如人, 庞文琴. [M]. 北京: 科学出版社, 2004. 145-146.

第六章 含杂原子的 B-ZSM-11 沸石的合成及表征

杂原子沸石分子筛对分子筛的合成和催化领域具有很大的推动作用，是良好的复合催化材料。因此，本文在合成纯硅 ZSM-11 沸石的基础上，分别在水热和固相两种体系中合成出了 B-ZSM-11 沸石，并进一步合成出了纳米 B-ZSM-11 沸石。考察了各个体系中加入硼原子对沸石合成过程及产品的影响，通过各种表征证明硼原子进入了沸石骨架，并比较了不同体系中合成的 ZSM-11 沸石和 B-ZSM-11 沸石的异同。

6.1 水热晶化法合成 B-ZSM-11 沸石

6.1.1 B-ZSM-11 沸石的制备

在烧杯中依次加入一定量的水和 NaOH；搅拌下加入 H_3BO_3 及模板剂 BTMACl 和 TBAOH；待固态原料溶解后逐滴加入硅溶胶；烧杯加封塑料布，防止模板剂挥发；投料比范围为 $(0.01 \sim 0.20)Na_2O:(0.01 \sim 0.10)H_3BO_3:SiO_2:(0 \sim 0.20)BTMACl:(0 \sim 0.15)TBAOH:(10 \sim 40)H_2O$ ，继续在磁力搅拌器上搅拌 2~3 小时后装入带有聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中陈化一天，再在 $170^\circ C$ 的烘箱中晶化 1~10 天；晶化完全后取出反应釜，淬冷，洗涤样品至中性，在 $100^\circ C$ 烘箱中烘干，研磨；再在马弗炉中 $550^\circ C$ 下焙烧 6 小时即得粉末样品。

6.1.2 B-ZSM-11 沸石的表征

6.1.2.1 物相分析测试

图 6-1 为水热晶化法合成的 B-ZSM-11 和 ZSM-11 沸石的 XRD 图，由图可以看出 B-ZSM-11 和 ZSM-11 沸石都具有标准的 MEL 型骨架结构^[1]，且具有相对较高的结晶度，

说明采用与合成 ZSM-11 沸石相同的方法可以成功合成出 B-ZSM-11 沸石。图中还可以看到 B-ZSM-11 沸石的 XRD 图谱的各衍射峰相对于 ZSM-11 沸石发生向高角度偏移的现象, 由布拉格方程 $2d\sin\theta=\lambda$ 可知, 向高角度偏移说明沸石晶面间距变小, 即 B-ZSM-11 沸石要比 ZSM-11 沸石的晶胞参数小。这是由于硼原子半径及 B-O 键长(1.41 Å)分别小于硅的原子半径及 Si-O 键长(1.61Å), 在 ZSM-11 沸石的同晶取代中, 硼原子取代骨架中的硅原子, 出现晶胞缩小现象是必然的, 由此从结构上看, 硼原子进入了 ZSM-11 沸石的骨架^[2]。

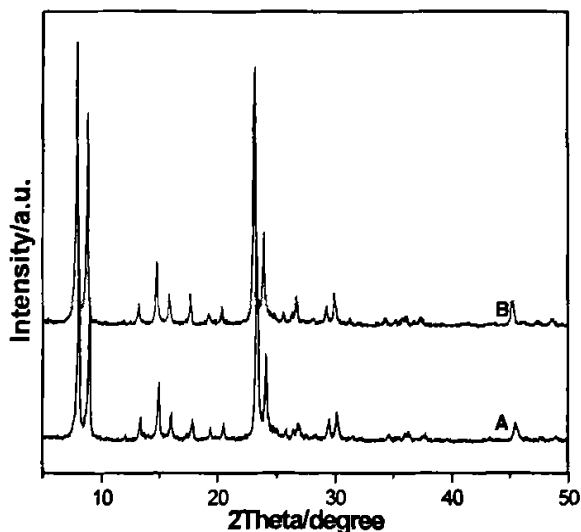


图6-1 水热晶化法合成的B-ZSM-11和ZSM-11沸石的XRD图谱 (A) B-ZSM-11 (B) ZSM-11
 Figure 6-1 XRD pattern of B-ZSM-11 and ZSM-11 zeolite synthesized in hydrothermal system (A)B-ZSM-11(B)ZSM-11

6.1.2.2 红外光谱分析

图6-2为水热晶化法合成的B-ZSM-11和ZSM-11沸石的红外光谱图, 由图可以看出 B-ZSM-11和ZSM-11沸石都具有标准的MEL型骨架结构。据文献[3]报道, 930cm^{-1} 为硼取代的骨架 TO_4 四面体中与Si-OH相邻的硼的特征峰, 而 1380cm^{-1} 处为三价硼的特征峰, 即未进入骨架的硼的特征峰; 图中B的 930cm^{-1} 附近的特征峰可以作为硼进入ZSM-11沸石骨架的直接证据, 而 1380cm^{-1} 处无明显的特征峰, 说明B-ZSM-11沸石样品中不含有未进入骨架的硼。

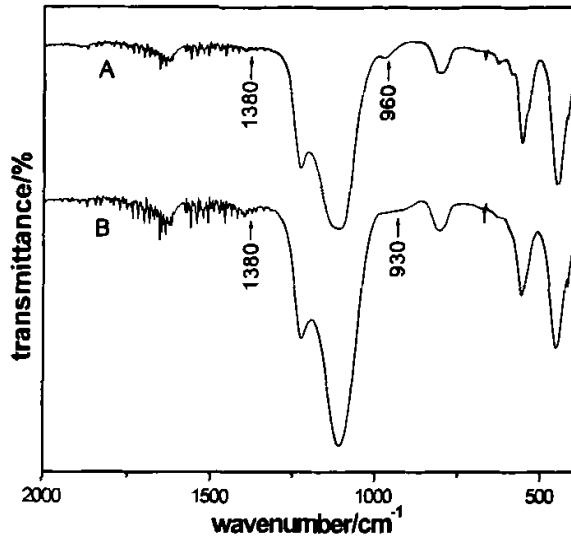


图6-2 水热晶化法合成B-ZSM-11和ZSM-11沸石的FTIR图谱 (A) ZSM-11 (B) B-ZSM-11
 Figure 6-2 IR spectrum of B-ZSM-11 and ZSM-11 zeolite synthesized in hydrothermal system (A)ZSM-11 (B)B-ZSM-11

6.1.2.3 紫外光谱分析

图 6-3 为 B-ZSM-11 和 ZSM-11 沸石的紫外可见漫反射图谱,二者都在 200~260nm 处出现特征峰,而在 300nm 以后无明显特征峰,这说明硼进入了沸石骨架,而不存在非骨架的硼原子^[4]。

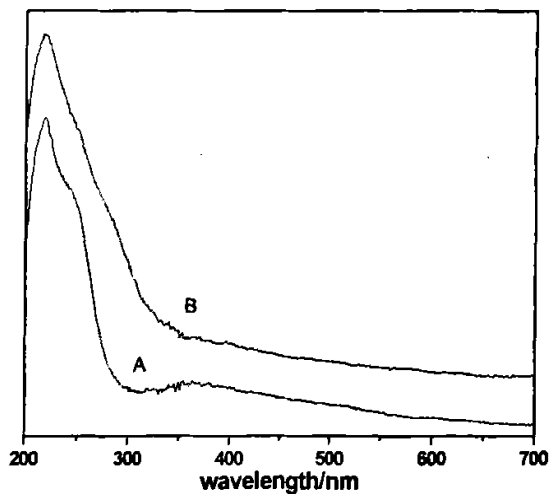


图6-3 B-ZSM-11和ZSM-11沸石的紫外-可见漫反射谱图 (A) ZSM-11 (B) B-ZSM-11
 Figure 6-3 Diffuse reflectance spectra in the UV-Visible region of B-ZSM-11 and ZSM-11 zeolite (A) ZSM-11 (B) B-ZSM-11

6.1.3 水热晶化法合成 B-ZSM-11 沸石的影响因素

6.1.3.1 不同 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 对合成 B-ZSM-11 沸石的影响

由于碱的用量对合成沸石分子筛的晶形及结晶度有重要的影响，在沸石的合成过程中， OH^-/SiO_2 比值是一个非常重要的因素，碱度升高会缩短成核时间，加快晶化速度。碱度强烈地影响硅酸盐的溶解度，二氧化硅在 $\text{pH}<10$ 时溶解度很低，但其随碱度升高而提高很快，碱度的升高能改变硅铝酸根阴离子的聚合态分布，硅酸根离子的聚合态随碱度升高而降低， OH^-/SiO_2 比值直接影响晶化产物和晶化过程。

因此，本文首先考察了 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 对合成 B-ZSM-11 沸石的纯度及结晶度的影响，找到了合成纯相 ZSM-11 沸石的最佳 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 范围。保持其他配比不变的条件下调整 NaOH 的用量，使得 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 从 0.08 逐渐增加到 0.20，所得实验结果如下表：

表 6-1: $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比对合成 B-ZSM-11 沸石的影响
Table 6-1 Effect of $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ratio on the sample syntyesized

样品号	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	物相
A	0.08	B-ZSM-11
B	0.10	B-ZSM-11
C	0.12	B-ZSM-11
D	0.14	B-ZSM-11
E	0.16	B-ZSM-11
F	0.18	B-ZSM-11 + B-ZSM-5
G	0.20	B-ZSM-11 + B-ZSM-5

由表 6-1 可知，当 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比在 0.08~0.16 时，都能够合成纯相的 B-ZSM-11 沸石，比合成无硼的 ZSM-11 具有更宽的碱度范围，这可能是由于硼酸是三元弱酸，其与碱部分中和后形成缓冲溶液从而使碱度范围加大。但若碱度继续增大则会产生 B-ZSM-5 杂晶。

6.1.3.2 不同 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 比的 B-ZSM-11 沸石的合成

保持其他配比不变，改变 H_3BO_3 的用量，使得 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 从 60 减小到 10，所得实验结果如下：

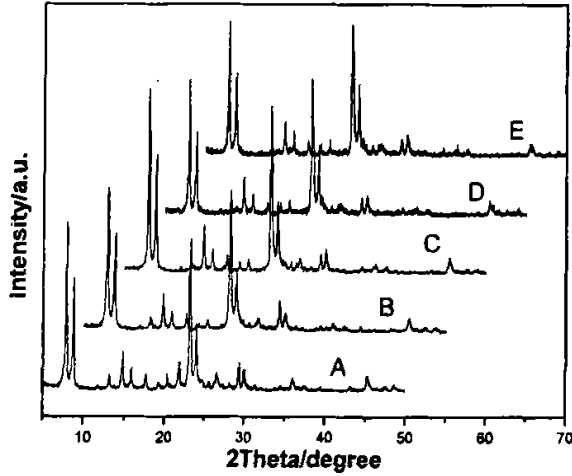


图 6-4 不同 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 的 B-ZSM-11 沸石的 XRD 谱图

Figure 6-4 XRD patterns of B-ZSM-11 zeolites with different $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ ratio

表 6-2: 不同 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 的 B-ZSM-11 沸石的合成

Table 6-2 Synthesis of B-ZSM-11 zeolite with different $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ ratio

样品号	$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$	物相
A	60	B-ZSM-11
B	40	B-ZSM-11
C	20	B-ZSM-11
D	15	B-ZSM-11 + B-ZSM-5
E	10	B-ZSM-11 + B-ZSM-5

由表 6-2 和图 6-4 可知, 在碱度一定的条件下, 当 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 从 60 减小到 20 时, 都能够合成纯相的 B-ZSM-11 沸石。继续增大硼酸的量, 使得 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 减小到 15 或者更低, 则产生少量的 B-ZSM-5 杂晶, 这可能是因为硼的量加大需要更高的碱度, 通过提高碱度可能合成 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 更低的 B-ZSM-11 沸石。

6.2 原位固相转化法合成 B-ZSM-11 沸石

6.2.1 固相体系中 B-ZSM-11 沸石的制备

先将模板剂 BTMCl 与 TBABr 在玻璃研钵中混合研磨; 加入 NaF 与 H_3BO_3 继续研磨并加入硅源白炭黑研磨, 使固态组分混合均匀; 将固体混合物转移至塑料烧杯; 加入定量的 NaOH 溶液及少量水, 搅拌 15 分钟使反应组分混合均匀, 其投料比为 $(0.01 \sim 0.20)\text{Na}_2\text{O}:(0 \sim 0.20)\text{BTMCl}:(0 \sim 0.15)\text{TBABr}:(0 \sim 10)\text{H}_2\text{O}:(0 \sim 0.30)\text{NaF}$; 装入

带有聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中，在 170℃烘箱中晶化 1~10 天；取釜后淬冷，洗涤至中性，在 100℃烘箱中烘干后研磨；再在马弗炉中于 550℃下焙烧 6 小时即得目标产物。

6.2.2 固相体系中合成 B-ZSM-11 沸石的影响因素

6.2.2.1 不同 Na₂O/SiO₂ 比对合成 B-ZSM-11 沸石的影响

保持其他配比不变的情况下，调整原料中 NaOH 的用量，使得 Na₂O/SiO₂ 从 0.02 逐渐增加到 0.20，采用原位固相法合成 B-ZSM-11 沸石，所得实验结果如下：

表 6-3 不同 Na₂O/SiO₂ 比对合成 B-ZSM-11 沸石的影响
Table 6-3 Effect of Na₂O/SiO₂ ratio on B-ZSM-11 zeolite

样品号	Na ₂ O/SiO ₂	物相
A	0.02	无定形
B	0.08	B-ZSM-11
C	0.16	B-ZSM-11
D	0.18	B-ZSM-11+B-ZSM-5
E	0.20	B-ZSM-11+SiO ₂

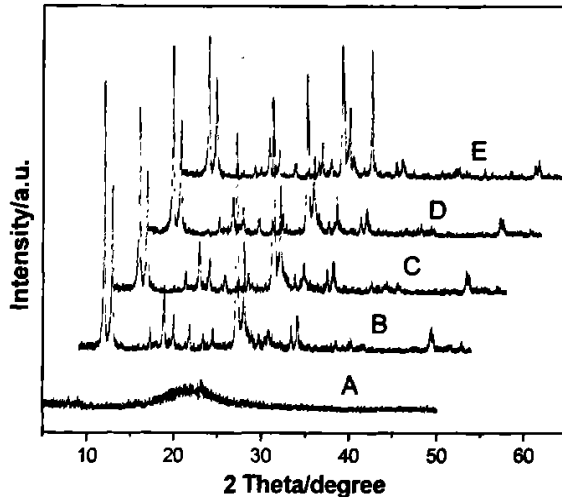


图 6-5 不同 Na₂O/SiO₂ 的 B-ZSM-11 沸石的 XRD 谱图
Fig. 6-5 XRD pattern of B-ZSM-11 zeolite synthesized in different Na₂O/SiO₂ ratios

由表 6-3 和图 6-5 可以看出，其他组分一定的条件下，Na₂O/SiO₂ 在 0.08~0.16 范围内能够合成纯相的 B-ZSM-11 沸石，小于此范围则生成部分或全部无定形物质，这可能

是由于碱度过低时，反应体系中含有较少的可溶性 SiO_2 ，不利于晶体的形成和生长，从而成为无定形的结构。若碱度过高，沸石的晶体变得不稳定，容易生成 $\alpha\text{-SiO}_2$ 杂晶^[5]。因此，采用原位固相法合成 B-ZSM-11 沸石时，其 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 应该在 0.08~0.16 范围内，此碱度范围与水热合成的基本一致，说明在固相反应中加入一定量传热传质的介质，适当条件下能够合成出相应的沸石分子筛。

6.2.2.2 不同 NaF/SiO_2 比对合成 B-ZSM-11 沸石的影响

原位固相转化法合成 B-ZSM-11 沸石时 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 极小，不利于成核结晶，加入一定量的矿化剂 NaF 有利于反应组分成核结晶。保持其他配比不变，加入 NaF 做矿化剂， NaF/SiO_2 由 0 逐渐增加到 0.20，所得实验结果如下：

表 6-4: 不同 NaF/SiO_2 对合成 B-ZSM-11 沸石的影响
Table 6-4 Effect of NaF/SiO_2 ratio on B-ZSM-11 zeolite

样品号	NaF/SiO_2	物相
A	0.00	无定形
B	0.05	无定形+B-ZSM-11
C	0.08	B-ZSM-11
D	0.15	B-ZSM-11 + B-ZSM-5
E	0.20	B-ZSM-11 + B-ZSM-5

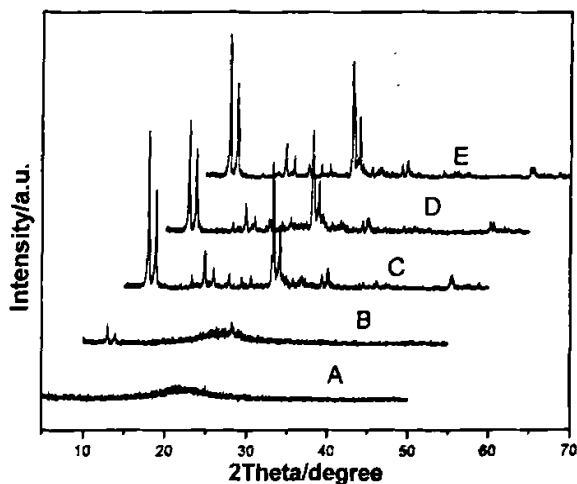


图 6-6 不同 NaF/SiO_2 的 B-ZSM-11 沸石的 XRD 谱图
Fig. 6-6 XRD patterns of B-ZSM-11 zeolites synthesized in different NaF/SiO_2 ratio

由表 6-4 及图 6-6 可以看出，当 NaF/SiO_2 为 0 时产物为完全的无定形物质，随着 NaF/SiO_2 的增大，产物由无定形逐渐结晶生成 B-ZSM-11 沸石，当 NaF/SiO_2 增加到 0.08

时生成纯相的 B-ZSM-11 沸石, 继续加大 NaF 的用量则产生 B-ZSM-5 杂晶。这说明 NaF 作为矿化剂起到了重要的促进成核结晶的作用, 对合成沸石的晶体结构及结晶度都有很大的影响, 合成不同的沸石分子筛需要加入的 NaF 的量也不尽相同。一般来说加入过量的 NaF 容易产生 ZSM-5 杂晶, 这与文献^[6]报道的结果相一致。

6.2.2.3 考察晶化时间的影响

在最佳配比及晶化温度为 170℃ 条件下, 考察晶化时间分别为 1~7 天时原位固相法合成 B-ZSM-11 沸石的物相, 实验结果如下:

表 6-5: 不同晶化时间对合成 B-ZSM-11 沸石的影响
Table 6-5 Effect of crystallization time on B-ZSM-11 zeolite

样品号	晶化时间/天	物相
A	1	无定形+B-ZSM-11
B	2	B-ZSM-11
C	3	B-ZSM-11
D	4	B-ZSM-11
E	5	B-ZSM-11+无定形
F	6	B-ZSM-11+无定形
G	7	B-ZSM-11+无定形

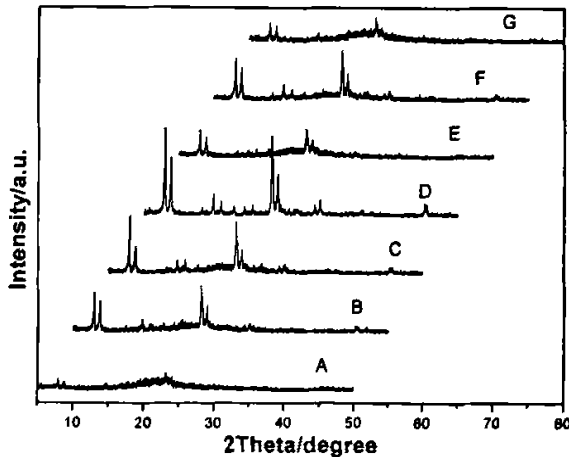


图 6-7 不同晶化时间所得 B-ZSM-11 沸石的 XRD 谱图

Fig. 6-7 XRD pattern of B-ZSM-11 zeolite synthesized in different crystallization time

由表 6-5 及图 6-7 可以看出, 前四天随着晶化时间的延长, 合成样品的相对结晶度逐渐地增加, 晶化四天时结晶度最高, 且合成的样品为纯相的 B-ZSM-11 沸石; 而随着

晶化时间的继续延长, 所得样品的相对结晶度则又有所下降, 这可能是由于产生了杂晶相而使得合成样品的相对结晶度又有所下降^[5]。

6.2.3 不同体系下合成的 B-ZSM-11 的晶胞参数

分别以 B-ZSM-11 沸石的(101)晶面和(200)晶面所对应的 XRD 图中的两个主峰为标准, 通过 Bragg 方程 ($2d\sin\theta=\lambda$, 其中 $\lambda=0.154178\text{nm}$) 计算 d 值; 因 B-ZSM-11 沸石骨架结构为 MEL 型, 属于四方晶系, 故可由公式 $1/d^2(hkl)=(h^2+k^2)/a^2+l^2/c^2$ 计算晶胞参数, 所得结果如表 6-6 所示。

由表 6-6 可以看出, 水热和固相两种体系中合成的 B-ZSM-11 的晶胞参数都有所减小, 这是由于硼原子比硅原子半径小, B-O 键长(1.41 Å)比 Si-O(1.61 Å)键长短, 当硼取代骨架中的硅原子时出现晶胞收缩现象, 使得晶胞参数减小, 说明硼进入了沸石骨架四面体中。而固相法合成的 B-ZSM-11 沸石又比水热合成的晶胞参数略大, 可能是由于操作过程及反应体系有所不同所致, 水热体系中原料经溶解重排结合更紧密, 从而使得合成沸石的晶胞参数更小。

表 6-6: 不同体系下合成的 B-ZSM-11 的晶胞参数
Table 6-6 Unit cell parameters of B-ZSM-11 zeolites synthesized in different systems

样品	2θ	d/Å	晶胞参数/Å
标准 ZSM-11	7.93	11.150	A=b=20.067
(全硅)	8.81	10.033	c=13.411
水热体系	8.06	10.969	a=b=19.738
B-ZSM-11	8.96	9.869	c=13.194
固相体系	7.99	11.065	a=b=19.938
B-ZSM-11	8.87	9.969	c=13.301

6.3 纳米 B-ZSM-11 沸石的合成

6.3.1 纳米 B-ZSM-11 沸石的制备

在烧杯中依次加入水和 NaOH 溶液, 常温搅拌下加入 H_3BO_3 , 待 H_3BO_3 溶解后加入模板剂 TBAOH, 最后逐滴加入正硅酸己酯, 密封条件下常温搅拌 24 小时后装入带有聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 于 100°C 烘箱中晶化 3~15 天, 其投料比范围为 $(0.00\sim 0.30)\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2:(0\sim 1)\text{TBAOH}:(10\sim 100)\text{H}_2\text{O}:(0.01\sim 0.10)\text{H}_3\text{BO}_3$ 。待晶化完全后取釜并淬冷得白色奶液状样品, 按铵盐:奶液:水=1:10:100 的配比加热絮凝后, 多次洗涤并离心分离

至中性后放入 100℃烘箱中烘干；再在马弗炉中 550℃下焙烧 6 小时即得粉末样品。以下是不同碱度条件下合成的纳米 B-ZSM-11 沸石，所得实验结果如表 6-7 所示。

表 6-7: 不同碱度下合成的纳米 B-ZSM-11 沸石
Table 6-7 Nanosized B-ZSM-11 zeolite syntesized in different Na₂O/SiO₂ ratios

样品号	SiO ₂ /B ₂ O ₃	Na ₂ O/ SiO ₂	物相
A	76	0.00	B-ZSM-11
B	76	0.05	B-ZSM-11
C	76	0.10	B-ZSM-11
D	76	0.15	B-ZSM-11
E	40	0.00	B-ZSM-11
F	40	0.10	B-ZSM-11
G	40	0.20	B-ZSM-11

由表 6-7 可知，SiO₂/B₂O₃=76 和 SiO₂/B₂O₃=40 时，Na₂O/ SiO₂ 从 0 增大到 0.20 或更大范围内，均能合成纯相的纳米级 B-ZSM-11，碱度范围较宽，这是由于合成纳米级沸石时一般要加入更多的模板剂，而此处所用模板剂为有机碱 TBAOH，故在一定范围内加入 NaOH 对反应体系的碱度影响不大，不影响合成沸石的结构类型，但对粒径大小有明显影响。

6.3.2 纳米 B-ZSM-11 沸石的表征

6.3.2.1 物相结构分析

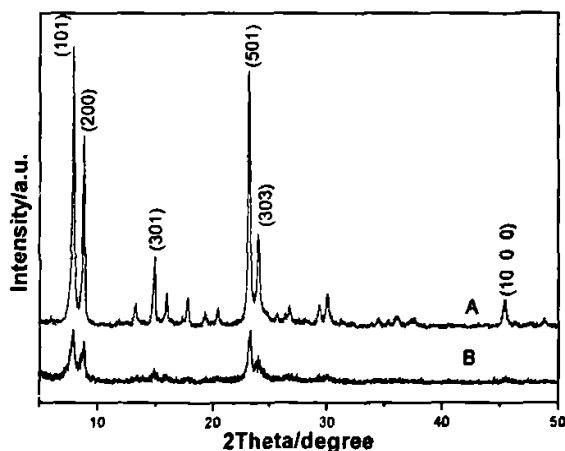


图 6-8 不同粒度的 B-ZSM-11 沸石焙烧后的 XRD 图 (a) 微米级 (b) 纳米级
Fig.6-8 XRD patterns of calcined B-ZSM-11 of different size (a) Micron (b) Nanosize

图 6-8 为不同粒度的 B-ZSM-11 沸石焙烧后的 XRD 图, 由图可以看出, 纳米 B-ZSM-11 沸石的主要特征峰的位置与标准图谱完全相符, 并且各特征峰明显宽化, 结晶度远低于微米级分子筛, 由 XRD 谱图中 4 个特征峰的强度计算相对结晶度, 以微米级 B-ZSM-11 为基准, 则纳米 B-ZSM-11 的相对结晶度不足 30%。因此, 图中纳米 B-ZSM-11 的 XRD 图谱只有(101)、(200)、(501)和(303)晶面的衍射峰比较清晰, 而相对较弱的如(301)晶面、(10 0 0)晶面的特征峰以及更弱的小峰几乎显示不出来。纳米级分子筛 XRD 图各特征峰远低于微米级分子筛, 这是由于小粒子间存在消光效应造成的, 不能作为结晶度高低的判断标准, 因此, 在表征超细分子筛时, 其结晶度应由红外光谱中的特征峰来判断^[7]。

6.3.2.2 红外光谱分析

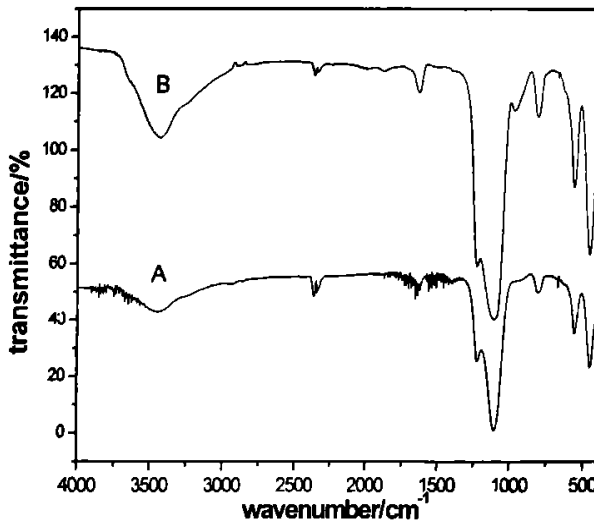


图 6-9 不同粒度的 B-ZSM-11 沸石的红外光谱图 (a) 微米级 (b) 纳米级
Fig.6-9 IR spectrum of B-ZSM-11 zeolite of different size (a) Micron (b) Nanosized

图 6-9 为不同粒度的 B-ZSM-11 沸石的红外光谱图, 由图可以看出, 纳米级 B-ZSM-11 沸石的特征峰与常规微米级 B-ZSM-11 沸石的红外光谱图基本一致, 且纳米 B-ZSM-11 沸石的 $I_{550} : I_{460}$ 在 0.7 左右。文献曾报道^[8], IR 谱图中, 当 $I_{550} : I_{460}$ 大于 0.7 时, 可以认为沸石的结晶度接近 100%。因此, 可以认为本文所合成的纳米 B-ZSM-11 沸石分子筛具有较高的结晶度。另外, 从图中还可以看出, 纳米 B-ZSM-11 沸石在 960cm^{-1} 附近出现了一个更强的特征峰; 该峰由具有多羟基的表面 $[\text{SiO}_4]$ 单元不对称伸缩振动引起,

归属为与 SiO_4 四面体的硅原子直接相连的末端羟基^[9]。这说明纳米沸石由于粒径较小而具有更多的末端羟基。

6.3.2.3 粒度分布分析

图 6-10 为不同晶化时间所得悬浮态纳米 B-ZSM-11 沸石的粒径分布图,由图可以看出,晶化 10 天所得到的纳米 B-ZSM-11 沸石平均粒径为 4.6nm;晶化 12 天所得到的纳米 B-ZSM-11 沸石平均粒径为 9.5nm,二者几乎都没有粒径大于 100nm 的晶粒,且其粒径分布都比较均一。这说明晶体已经生长得比较完整,且随着晶化时间的延长,晶体粒径增大,这与纳米 ZSM-11 沸石所得结果相一致。同时,与图 5-2 所示的纳米 ZSM-11 沸石的粒径分布图相对照,发现同等条件下合成的 B-ZSM-11 沸石和 ZSM-11 沸石, B-ZSM-11 沸石晶化 10 天却比 ZSM-11 沸石晶化 8 天还小,这可能是由于硼原子较硅原子小以致于同等条件下合成的晶体粒径也比较小。

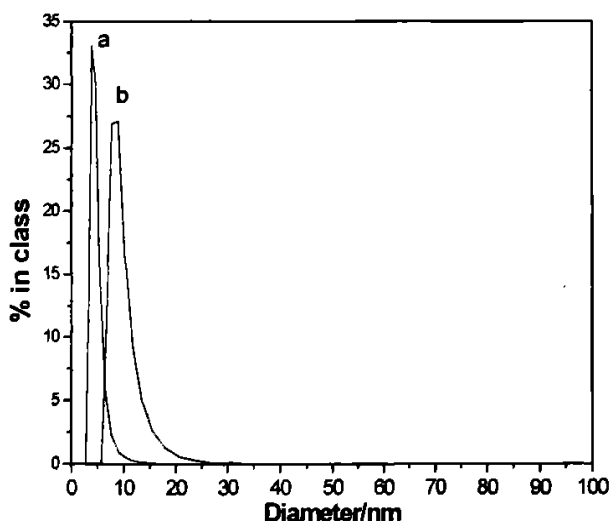


图 6-10 不同晶化时间所得纳米 B-ZSM-11 沸石的粒径分布图 (a) 10 天 (b) 12 天
Fig.6-10 DLS datas of nanosized B-ZSM-11 crystallized for different time (a) 10 days (b) 12 days

6.3.2.4 氮吸附结果分析

图 6-11 为焙烧后的纳米 B-ZSM-11 沸石的 N_2 吸附等温线,从图中可以看出,此吸附等温线在低压区与普通微孔沸石的 I 型吸附等温线相似,由于吸附质与孔壁之间的强相互作用,吸附开始在很低的相对压力。而在高压区又与介孔材料的 IV 型吸附等温线相似,在高压区发生毛细管凝聚现象,吸附等温线上表现一个突跃,介孔的孔径越大,

毛细管凝聚发生的压力越高^[10]。样品在 P/P_0 为 0.4~1 之间有一个较大的滞后环，此为介孔材料的特征，这说明纳米 B-ZSM-11 沸石具有很小的粒径，且粒度分布范围窄，粒子之间堆积成均匀的二次孔，且分布在介孔范围内，因此产生介孔材料的毛细管凝聚现象和滞后环。

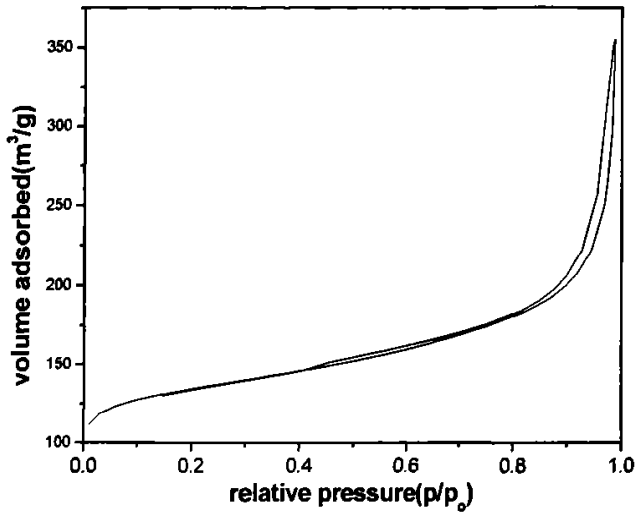


图 6-11 纳米 B-ZSM-11 沸石的 N_2 吸附/脱附等温线
Figure 6-11 The N_2 adsorption-desorption isotherms of the B-ZSM-11 zeolite

氮吸附结果如表 3-8 所示，与微米级 B-ZSM-11 沸石相比，纳米级 B-ZSM-11 沸石的 BET 比表面、微孔比表面积、总孔容以及微孔孔容都明显增加，说明纳米 B-ZSM-11 沸石由于粒径减小且堆积的二次孔在介孔范围内，从而使得比表面及孔容增加。

表 3-8 不同尺寸的 B-ZSM-11 沸石的氮吸附结果 (A)微米级 (B)纳米级 (5nm)
Table 3-8 The N_2 adsorption results of B-ZSM-11 zeolite (A)Micron (B)Nanosize(5nm)

Samples	BET surface area/ $m^2 \cdot g^{-1}$	Micropore area/ $m^2 \cdot g^{-1}$	Total pore volume/ $cm^3 \cdot g^{-1}$	Micropore volume / $cm^3 \cdot g^{-1}$
A	326.16	264.19	0.128	0.113
B	473.90	291.14	0.173	0.131

6.4 小结

本文在水热和固相两种体系中成功合成出了掺杂原子的 B-ZSM-11 沸石，各种表征证明硼原子进入了沸石骨架。实验结果发现 B-ZSM-11 沸石的晶胞参数明显小于纯硅 ZSM-11 沸石，且原位固相法合成的 B-ZSM-11 沸石的晶胞参数略大于水热晶化法合成的沸石样品。通过比较合成的纳米沸石的异同，发现相同晶化条件下合成的纳米 B-ZSM-11 沸石的粒度小于纯硅 ZSM-11 沸石。

参考文献

- [1]M. M. J. Treacy, J. B. Higgins. Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites. International Zeolite Association. 2001
- [2]施力, 徐洁, 李承烈.杂原子分子筛 B-ZSM-5 的合成与表征.合成化学.1995, 3(2): 143~146
- [3]窦涛.分子筛合成过程中的固体化学及分子筛新材料.[学位论文], 中科院山西煤炭化学研究所, 1998
- [4]何驰剑.杂原子 β 沸石的合成及其性能研究.[学位论文], 湖南师范大学, 2005
- [5]季山, 李欢玲等.ZSM-11 型 Zr-Si 分子筛的合成研究,分子催化,2001, 15(4):273~276
- [6]郭清萍, 白玉文, 冯芳霞等.干粉合成中氟离子对 ZSM-5 沸石的结构定向作用.燃料化学学报.1999, 27(2):126~129
- [7]Adnadjevic B, Vukicevic J, Filipovicrojka Z et al. The influence of NaX zeolite particle size on crystallinity measured by the XRD method [J], Zeolites, 1990(10): 699~702
- [8]Lenoc, Ondt, Solomykinas et al. Characterization of two different framework titaniumsites and quantification of extraframework species in TS-1 silicalites[J], StudSurf SciCatal, 1996
- [9]唐祥海.新型高硅金属杂原子分子筛的水热晶化合成与理化性质研究,天津: 南开大学, 1996
- [10]孙慧勇,胡津仙,王建国等.小晶粒分子筛合成过程中晶粒大小和分布的控制,石油化工, 2001 30(3)188~191

第七章 结论与展望

7.1 结论

本论文主要进行的研究工作是：使用双模板剂利用水热晶化法和原位固相转化法分别合成了纯相的 ZSM-11 沸石以及掺杂原子的 B-ZSM-11 沸石，并对合成产品进行了一系列表征测试，系统考察了 ZSM-11 和 B-ZSM-11 沸石在两种体系下的晶化过程及影响因素，得到了一系列合成沸石的晶化规律。同时合成了相应的纳米 ZSM-11 和 B-ZSM-11 沸石，考察了碱和醇的用量以及晶化时间的影响，并比较了不同粒径的沸石合成过程的影响规律的不同。得到的主要结论如下：

1. 本文利用双模板剂采用水热晶化法合成具有 MEL 拓扑结构的 ZSM-11 沸石，通过 XRD、SEM、FT-IR、 N_2 吸附等手段对合成的各系列样品进行表征，并与文献上水热体系合成的 ZSM-11 沸石进行了比较，结果表明本体系中合成纯相的 ZSM-11 沸石是可行的，并且合成产物结晶完好，没有杂晶 ZSM-5 沸石出现。
2. 考察了晶化条件对合成 ZSM-11 沸石的影响规律，发现合成纯相的 ZSM-11 沸石的相区比较窄，其中反应物料中的碱硅比对最终产物的结构和组成起着非常关键的作用。
3. 双模板体系中合成纯相的 ZSM-11 沸石，两种模板剂都起着重要作用，四丁基溴化铵(四丁基氢氧化铵)是合成 ZSM-11 沸石的经典的模板剂，具有很好的结构导向作用，而苯基三甲基氯化铵作为辅助的模板剂也起到了促进合成纯相的 ZSM-11 沸石的作用，比单一的四丁基铵做模板剂合成的 ZSM-11 沸石纯度更高，结晶更完好。
4. 在水热体系中合成 ZSM-11 沸石，在 H_2O/SiO_2 比较大时， H_2O/SiO_2 比对晶化产物影响不大，而当 H_2O/SiO_2 比较小时，由于传热传质受限以致于影响合成沸石的形貌和结晶度。
5. 将水热体系合成纯相的 ZSM-11 沸石的晶化条件稍作改变，即可在固相体系中合成相对较纯的 ZSM-11 沸石，并考察了原料配比及晶化时间对合成沸石的物相和结晶度的影响。
6. 在固相体系中，引入 NaF 作矿化剂，起到了很好的促进成核结晶的作用，在 $H_2O/SiO_2=3$ 时，不加矿化剂合成产物为无定形物质，适量的添加 NaF 可以合成出纯相的 ZSM-11 沸

石，而加入过量的 NaF 则容易产生 ZSM-5 沸石杂晶。

7. 由于固相体系中水的含量极小，而水量的改变又直接影响着各原料的浓度，故在其他条件不变的情况下， H_2O/SiO_2 在很小范围内改变，都对合成产品的物相有很大影响。而当原料中完全不含水时，经多次实验都不能合成出晶体相，说明水在固相体系合成中起着重要的传热传质及催化作用，是必不可少的重要介质。

8. 通过调整原料配比和晶化条件，合成出了悬浮态的纳米 ZSM-11 沸石，并考察了碱和醇的加入对合成沸石的粒径的影响。经测试表明，在不加碱和醇的条件下可以合成出 30~50nm 的悬浮态 ZSM-11 沸石，而加入碱和醇可以明显减小粒度，合成 10nm 以内的 ZSM-11 沸石。

9. 经表征发现，纳米 ZSM-11 沸石在 XRD 图谱上显示较宽的特征峰，这是小粒子的消光效应造成的，故在说明纳米粒子的结晶度时需要用 IR 测试来表征，IR 测试结果表明本文合成出了结晶度较高的纳米 ZSM-11 沸石。

10. 纳米沸石的显著特征除了粒度比较小以外，最重要的就是外表面积比较大，50nm 左右的纳米沸石的比表面能够达到普通微米级样品的两倍左右，但更小粒径的纳米沸石由于更容易团聚，其比表面和孔容又有所减小。

11. 在水热晶化合成纯硅 ZSM-11 沸石的基础上，通过调整碱度掺入杂原子，合成 B-ZSM-11 沸石，通过各种表征证明硼原子进入了沸石骨架。

12. 合成 B-ZSM-11 沸石的碱度范围比合成纯硅的 ZSM-11 沸石宽，且随着加入硼的量的增大，碱的用量也相应提高。在碱度一定的条件下，当 SiO_2/B_2O_3 从 60 减小到 20 时，能够合成出纯相的 B-ZSM-11 沸石。继续增大硼酸的量，则产生少量的 B-ZSM-5 杂晶，可以通过提高碱度继续合成 SiO_2/B_2O_3 更低的 B-ZSM-11 沸石。

13. 在水热晶化法合成 B-ZSM-11 沸石的基础上，采用原位固相转化法也能得到较纯的 B-ZSM-11 沸石，其碱度范围与水热合成的规律基本一致。

14. 在固相体系中合成 B-ZSM-11 沸石，适当添加矿化剂 NaF 同样起着促进成核结晶的作用，对合成沸石的晶形及结晶度都有很大影响，合成不同的沸石分子筛需要加入的 NaF 的量也不尽相同。

15. 无论是 ZSM-11 沸石还是 B-ZSM-11 沸石的合成，在干粉体系中得到样品在结晶度和纯度方面都不如在水热体系中那样完好，但干法合成节省原料和晶化时间，生产效率高。

16. 在合成纳米 ZSM-11 沸石和常规微米级 B-ZSM-11 沸石的基础上，合成出了纳米

B-ZSM-11 沸石，并比较了三者的异同，发现纳米 B-ZSM-11 沸石与纳米 ZSM-11 沸石具有类似的性质，比表面比常规微米级 ZSM-11 沸石大大增加，且小粒子间堆积出的二次孔分布在介孔范围内。

7.2 研究特色与创新

本论文的研究特色及创新：

1. 首次采用苯基三甲基氯化铵和四丁基溴化铵共同作模板剂，合成出了高纯度的 ZSM-11 沸石，结晶度高且晶粒规则、均一。并系统考察了两种模板剂各自的作用以及其他原料配比和晶化条件对合成样品的影响。
2. 首次采用双模板剂在固相体系中合成出了 ZSM-11 沸石，将 H_2O/SiO_2 比降至 3 仍能合成出纯相的 ZSM-11 沸石，添加适量的矿化剂 NaF 以确保在极少量水存在的条件下，传热传质仍然能够很好地完成。
3. 成功合成出悬浮态纳米 ZSM-11 沸石，并通过调整碱和醇的量得到粒度可控的纳米沸石，最小能够合成出 10nm 以内的沸石晶体。
4. 在采用双模板剂合成纯硅 ZSM-11 沸石的基础上，分别在水热和固相两种体系中掺杂硼原子，合成出了不同 SiO_2/B_2O_3 比的 B-ZSM-11 沸石，并通过表征证明硼原子进入了沸石骨架。
5. 在合成纳米 ZSM-11 沸石和常规微米级 B-ZSM-11 沸石的基础上，合成出了纳米 B-ZSM-11 沸石，其粒径可减小至 5nm 左右。

7.3 工作设想

1. 本论文考察了两种模板剂的相对含量对合成沸石的影响，但对于模板剂的作用机理，尤其是苯基三甲基氯化铵的存在既有利于合成纯相的 ZSM-11 沸石，而又不能单独作为模板剂的根本原因尚未搞清楚，仍需要做更深入的研究。
2. 本文在水热和固相两种体系中都合成出了 ZSM-11 沸石，二者各有优势，水热体系中合成的样品结晶更完好，固相体系节省原料和时间，提高了生产效率，同时减少了对环境的污染。如果能够将二者的优势集于一身，找到水热和固相体系两种极端状态的最佳平衡点，对于工业化生产会更加有利。

3. 本论文合成出了粒径很小的纳米 ZSM-11 沸石，在水中为悬浮态，预期用于浆态床反应，在石油化工的某些反应中起到重要的催化作用。
4. 本论文对于合成出的 B-ZSM-11 沸石的表征，只做了定性的分析，说明硼已进入沸石骨架，还需要进一步有力地分析其进入骨架中的含量，并进一步分析其酸性等性能。

致 谢

本论文是在导师窦涛教授的悉心指导下完成的。窦老师高尚的人格，严谨的治学态度，勇于开拓创新的学者风范都使我受益匪浅。三年的言传身教，不仅是知识与方法的传授，更是学术品德，生活态度的感染，而这些都是馈赠予我一生享用不尽的财富。李玉平和闫子春老师在本人学习和生活上给予了无微不至的关怀和指导，李老师在学术上的一丝不苟、勤于思考的作风给了我深刻的印象，也使我受益匪浅，在实验中具体问题的解决和论文的最后完成工作中，李老师都给予了我极大的帮助。闫老师在实验中严谨认真的作风和在生活中热情慷慨的态度对我影响颇深，使我在实验和生活中养成了良好的习惯。同时感谢吴岚老师在本课题开题阶段提供的实验数据和理论指导。在此，谨向辛勤培育我的窦涛教授表示深深的敬意和衷心的感谢！向多年来一直关心和帮助我的李玉平老师、闫子春老师和吴岚老师表示由衷的感谢！

真诚感谢同课题组的李晓峰、张伟、霍全、徐景炎、叶玉花、王立志、王丽丽等同学在学习和生活中所给予我的无私帮助和关怀。同时也感谢精细所所有给过我关心和帮助的老师 and 同学！

最后，感谢我的亲人和朋友在我学习期间付出的心血，谢谢你们给予我的支持、鼓励与关爱！

硕士期间发表论文

- [1] 王小莉, 吴岚, 李玉平等. 悬浮态纳米 ZSM-11 沸石的合成及表征. 石油学报(石油加工). 2006, 22 (增刊): 228~230. (EI 收录)
- [2] Lan Wu, Xiaoli Wang, Fuxiang Li et al. Synthesis and Characterization of Zeolite ZSM-11 with Co-templates in Hydrothermal System. Journal of fuel chemistry and technology. (in press), (EI 收录)
- [3] Li Y P, Zhang W, Wang X L, Zhang Y, Dou T, Xie K C. Synthesis, characterization, and catalytic properties of a hydrothermally stable Beta/MCM-41 composite from well-crystallized zeolite Beta. J.Porous.Mater. (in press), (SCI 收录)
- [4] Li Y P, Zhang W, Wang X L, Dou T, Xie K C. Synthesis of MCM-22/MCM-41 composites with zeolite MCM-22 as precursor. Stud. Surf. Sci. Catal. (in press), (SCI 收录)