

文章编号: 1001-3555(2021)06-0495-08

以纯硅 silicalite-1 为晶种制备空心结构 ZSM-5 沸石分子筛

祁志福^{1,2}, 卓佐西^{1,2}, 胡晨晖^{1,2}, 刘春红^{1,2*}, 杜凯敏^{1,2}, 董黎路³, 薛 腾^{3*}, 刘月明^{3*}

(1. 浙江省火力发电高效节能与污染物控制技术研究重点实验室, 浙江 杭州 311121;

2. 浙江浙能技术研究院有限公司, 浙江 杭州 311121; 3. 华东师范大学 化学与
分子工程学院 上海市绿色化学与化工过程绿色化重点实验室, 上海 200062)

摘要: 微孔分子筛在实际应用过程中常常受到扩散限制的影响, 分子筛内部的利用率不高. 制备空心结构分子筛对于改善分子筛扩散传质、提高分子筛利用率具有重要意义. 以纯硅 silicalite-1 为晶种, 以四丙基氢氧化铵 (TPAOH) 为结构导向剂制备 ZSM-5 分子筛, 无定型硅铝物种首先在晶种表面晶化生长, 同时碱性合成体系的碱度则可以溶解不稳定的 silicalite-1 晶种, 通过控制调变生长与溶解的相对速率制备得到具有空心结构的 ZSM-5 分子筛. 所得空心结构 ZSM-5 分子筛在催化甲醇制烯烃的反应中表现出较好的选择性和优异的稳定性, 该多级孔道 ZSM-5 分子筛的制备方法简单、易操作, 具有广泛的应用潜力.

关键词: 水热合成; ZSM-5 分子筛; 空心结构; silicalite-1 晶种

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2021.06.001

沸石分子筛具有独特的孔道结构, 其微孔孔道在 0.5~1.5 nm 之间, 这赋予了沸石分子筛优异的择形选择性. 但较小的微孔孔道同样带来扩散传质的受限, 进而影响了沸石分子筛的催化性能及利用效率. 制备小颗粒、棒状或者片状分子筛以及在沸石分子筛中引入次级孔得到多级孔道分子筛可缩短扩散路径、改善孔道内扩散, 有效提高分子筛利用效率. 空心沸石分子筛作为一种特殊的多级孔道结构分子筛, 具有微孔壳层及由微孔环绕形成的介孔或大孔空腔, 呈现出许多独特的优点, 如: 空心分子筛壳层均一, 且厚度可通过改变合成参数调变; 晶粒尺寸足够大, 合成和应用过程中易于操作; 空腔结构可以封装催化剂作为纳米反应器等. 空心结构分子筛的制备和合成受到越来越多的关注.

沸石分子筛在碱性溶液中的稳定性受到其本身 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比的影响, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比过高时, 分子筛在碱性体系中不稳定, 容易被溶解脱除^[1]. 因此, 对于壳层富铝而晶核富硅的分子筛进行碱处理, 选择性地溶解富硅晶核部分可以形成空心结构沸石分子筛^[2]. Mei 等^[3]通过在含有 TPAOH 和外加铝源的条件处理 silicalite-1 分子筛得到 Si/

Al 在 25~100 之间的空心结构 ZSM-5 纳米晶体颗粒. 在碱处理高硅分子筛过程中, 有机结构导向剂也会保护骨架硅被过渡溶解的功能^[4-5], 利用这种性质, Dai 等^[6-7]通过使用 TPAOH 对 silicalite-1 进行脱硅再晶化成功制备了空心的 silicalite-1 分子筛 nanocubes 和大孔的单体 silicalite-1 分子筛以及表面富硅的空心 ZSM-5 分子筛. 后处理方法, 辅助以骨架铝、外加铝源以及有机结构导向剂的保护, 是制备空心结构分子筛的有效方法. 但需要说明的是后处理法制备空心结构分子筛步骤较为繁琐, 往往会产生大量的含碱废液. 如果能在合成过程中一步得到具有空心结构的分子筛则更具有诱惑力.

Ren 等^[8]在以 silicalite-1 做晶种制备 ZSM-5 分子筛时发现, 活性物种在晶种表面生长, 形成具有纯硅核层和硅铝壳层的核壳结构 ZSM-5 分子筛. 用 Na_2CO_3 溶液对所得 ZSM-5 分子筛进行处理, 则可以选择性地溶掉纯硅核层, 得到空心结构的 ZSM-5 分子筛. 沸石分子筛的合成通常是在碱性条件下进行^[9], 分子筛晶化完成达到分子筛溶解-晶化的动态平衡过程^[10], 因此如果制备的分子筛晶体内富硅区域, 则该部分在合成体系中更容易溶

收稿日期: 2021-08-12; 修回日期: 2021-10-11.

基金项目: 国家自然科学基金项目(21403070); 浙江省能源集团科技项目(ZNKJ-2018-114) (National Natural Science Foundation of China (21403070); Technology Program of Zhejiang Energy Group)(ZNKJ-2018-114)).

作者简介: 祁志福(1985-), 男, 博士研究生, 高级工程师, 研究方向为电力节能环保技术(Qi Zhi-fu(1985-), male, doctor, senior engineer; Research interest: energy conservation and environmental protection technology).

* 通讯联系人, E-mail: lch3333@sina.com; E-mail: txue@chem.ecnu.edu.cn; E-mail: ymlu@chem.ecnu.edu.cn.

解,形成空心结构.基于此,拟制备纯硅 silicalite-1 并用作晶种制备 ZSM-5 分子筛,通过对晶种相对稳定性和分子筛晶化速率的控制,利用合成体系的碱度原位溶解不稳定的 silicalite-1 晶核部分,构筑形成空心结构 ZSM-5 分子筛,并以甲醇制烯烃(MTO)作为探针反应,考察所得空心结构分子筛的催化性能.

1 实验部分

1.1 Silicalite-1 晶种的制备

采用胶态晶种导向法制备 silicalite-1 晶种^[11].按 $\text{SiO}_2 : 0.35\text{TPAOH} : 20\text{H}_2\text{O} : 4\text{EtOH}$ 的摩尔比组成制备胶态晶种,其具体实验步骤如下:将硅酸四乙酯(TEOS)加入到四丙基氢氧化铵水溶液和去离子水中,室温搅拌使 TEOS 充分水解,80 °C 水热处理 72 h,得胶态晶种(col-seeds).silicalite-1 晶种的制备是以水玻璃为硅源,四乙基溴化铵(TEABr)做结构导向剂,通过硫酸(H_2SO_4 , 98%)调节合成体系碱度,合成摩尔配比为: $\text{SiO}_2 : 0.05\text{Na}_2\text{O} : 0.08\text{TEABr} : 30\text{H}_2\text{O} : 0.5\text{col-seeds}$.其具体步骤如下:将所需 TEABr 和 H_2SO_4 溶解在去离子水中,然后逐滴加入到搅拌的水玻璃中,随后加入胶态晶种 col-seeds,将混合物转移至水热釜中并于 175 °C 晶化 24 h,过滤、洗涤、干燥得晶种原粉,命名为 S-A.将晶种原粉焙烧除去模板,命名为 S-C.

1.2 合成空心结构 ZSM-5 分子筛

空心结构 ZSM-5 分子筛合成的摩尔配比为 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=60$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.12$, $\text{TPAOH}/\text{SiO}_2=0.08$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=100$,晶种用量为晶种中的 SiO_2 分别占总体合成配方中 SiO_2 的 25%、50% 和 75%.具体操作是将偏铝酸钠(NaAlO_2 , 其中 Al_2O_3 53.6%, Na_2O 43.8%)、氢氧化钠(NaOH)和四丙基氢氧化铵(TPAOH, 25%)溶于去离子水中,在上述溶液中滴加硅溶胶(SiO_2 , 30%),搅拌,随后加入一定量 Silicalite-1 晶种;转移至水热釜中于 180 °C 下水热晶化 48 h.反应结束后过滤、洗涤、干燥,然后焙烧,得到空心结构 ZSM-5 分子筛 H-Z5.

1.3 样品表征

X 射线衍射(XRD)表征使用日本 Rigaku 公司的 Ultima IV 型 X 射线衍射仪,测试条件为 Cu 靶, $\text{K}\alpha$ 辐射源($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$),测试电压为 35 kV,电流为 25 mA,扫描范围 $5^\circ \sim 50^\circ$,扫描速度 $30^\circ/\text{min}$.

采用美国 PerkinElmer 公司的电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, Optima 8300)表征所得空心结构 ZSM-5 分子筛的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比,测试前采用 HF 酸消解样品.

低温氮气吸脱附测试在美国 Quantachrome 公司 Autosorb-3B 型物理吸附仪上进行,分析温度为 -196 °C,采用 Brunauer - Emmett - Teller (BET) 方程计算比表面积, t -plot 方程区分材料的微、介孔性质,总孔体积由相对比压为 0.99 处样品氮气吸附量获得,采用 DFT (N_2 @77K on silica, cylindric pore, NLDFT adsorption branch)法计算样品的介孔孔径分布.

Silicalite-1 晶种以及所得空心结构 ZSM-5 分子筛的形貌以及颗粒尺寸表征在日本 Hitachi 公司的 S4800 型扫描电子显微镜上进行,工作电压为 3 kV,电流 10 mA.

空心结构 ZSM-5 分子筛样品的透射电镜(TEM)表征在美国 FEI 公司的 TECNAI G2 F30 透射电子显微镜上进行.测试前将样品于无水乙醇研磨、超声分散、滴在铜网上,自然风干后测试,加速电压为 300 kV. STEM-mapping 测试在 TEM 自带的美国 AMETEK 公司 EDX 能谱仪上进行.

固体 ^{27}Al 魔角自旋核磁共振谱(^{27}Al MAS-NMR)在美国 VARIAN VNMR-400WB 型核磁共振仪上获得,共振频率 104.18 MHz,转速 10 000 r/min,弛豫时间 4 s,以 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 为参比标准.

1.4 催化性能评价

以甲醇制低碳烯烃(MTO)作为探针反应,初步考察了空心结构分子筛的催化性能.反应在常压固定床上进行,分子筛经压片、破碎,筛取粒径 0.900~0.450 mm 的样品 0.8 g 装入内径 10 mm 的反应管,通氮气于 550 °C 活化 3 h 后降温至 450 °C,由微量进料泵以 $\text{N}_2/\text{CH}_3\text{OH}=8.99$ 的比例通入甲醇.反应过程采用 Agilent GC7890A 型气相色谱仪监测,产物用 HP-PLOT Q 毛细管柱(30 m $\times$ 0.53 mm $\times$ 40 μm)、Dikma 2 m $\times$ 1/8 5A 柱、Dikma 2 m $\times$ 1/8 Porapak Q 柱和两根 Dikma 1 m $\times$ 1/8 Porapak Q 柱分离. FID 检测反应生成的烃类,两个 TCD 分别检测 H_2 和 N_2 . 甲醇及其脱水产物二甲醚均被视为反应物,烃类收率为产物中烃类产物总峰面积与烃类总峰面积、甲醇峰面积以及两倍的二甲醚峰面积之和的比值,产物选择性为某产物对应峰面积占所有烃类产物总峰面积的百分比.

2 结果与讨论

2.1 Silicalite-1 晶种

用做晶种的 silicalite-1 分子筛的 XRD 和 SEM 照片如图 1a 和图 2a 所示. 所制备得到的 silicalite-1 的 XRD 具有典型的 MFI 拓扑结构衍射峰, 基线平坦, 说明 silicalite-1 晶种具有良好的结晶度. silicalite-1 分子筛晶粒呈纳米小球状形貌, 颗粒均匀, 晶粒尺寸 100 nm 左右(图 2a), 具有相对较高的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比(1863.5, 表 1). 焙烧前后的样品均用做晶种制备 ZSM-5 分子筛, 考察晶种焙烧及晶种用量对 ZSM-5 分子筛空心结构的影响.

2.2 空心结构 ZSM-5 分子筛的 XRD 表征

采用不同晶种(焙烧前 S-A 和焙烧后 S-C)以及不同用量的焙烧晶种(25%, 50% 和 75%)所得 ZSM-5 分子筛的 XRD 如图 1b-e 所示. 无论采用未焙烧的 silicalite-1 原粉 S-A 还是焙烧后的 S-C, 以及采用不同量(25%、50% 和 75%)的焙烧晶种, 所得样品 H-Z5(S-A-50%), H-Z5(S-C-25%), H-Z5(S-C-50%) 和 H-Z5(S-C-75%) 均具有和 silicalite-1 晶种一致的衍射峰(图 1a), 说明所得分子筛具有 MFI 拓扑结构, 基线平坦, 衍射峰清晰、明显, 无杂晶衍射峰, 说明所得 ZSM-5 样品具有良好的纯度和结晶度. 所得 ZSM-5 分子筛的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比在 52~54 之间(表 1), 略低于投料 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比, 这与分子筛合成的碱性体系中硅利用率较铝的利用率低相关.

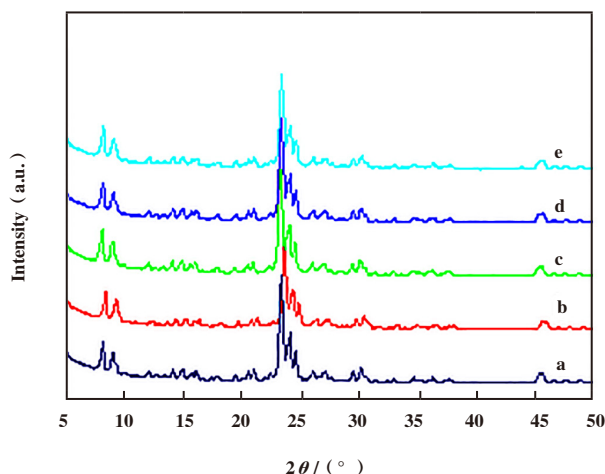


图1 晶种 silicalite-1 和空心结构 ZSM-5 分子筛的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the silicalite-1 seeds and the prepared hollow-structured ZSM-5 samples

a. silicalite-1 seeds; b. H-Z5(S-A-50%); c. H-Z5(S-C-25%); d. H-Z5(S-C-50%); e. H-Z5(S-C-75%)

2.3 空心结构 ZSM-5 分子筛的 SEM 表征

所得样品 H-Z5(S-A-50%), H-Z5(S-C-25%), H-Z5(S-C-50%) 和 H-Z5(S-C-75%) 的 SEM 照片如图 2b-e 所示. 所得 ZSM-5 样品颗粒均匀, 粒径尺寸略大于用做晶种 Silicalite-1 的尺寸(图 2a), 这种现象与 Ren 等^[8]提出的活性物种在晶种表面生长的机理相匹配, 即活性硅铝物种在晶种表

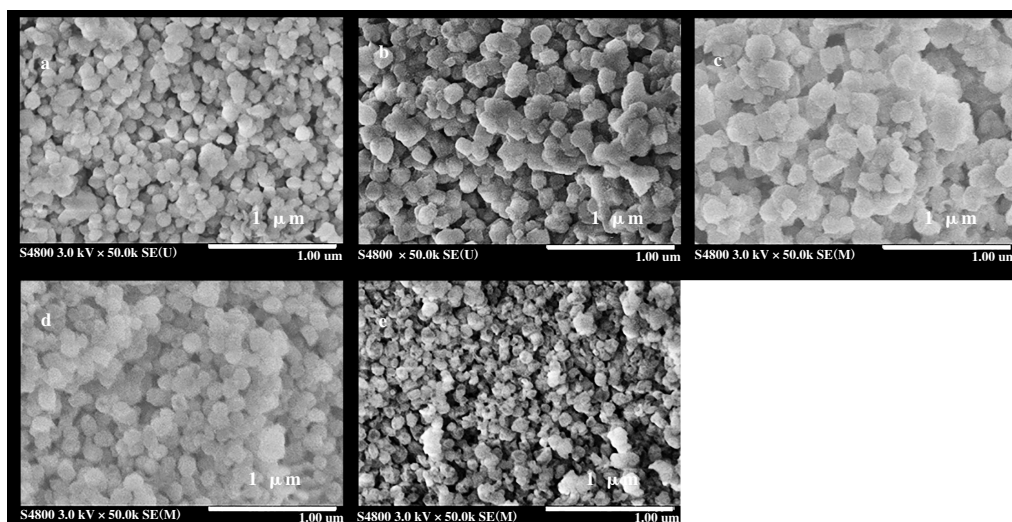


图2 晶种 silicalite-1 和所得空心结构 ZSM-5 分子筛的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of the silicalite-1 seeds and the prepared hollow-structured ZSM-5 samples

a. silicalite-1 seeds; b. H-Z5(S-A-50%); c. H-Z5(S-C-25%); d. H-Z5(S-C-50%); e. H-Z5(S-C-75%)

面生长形成富硅的晶核和富铝的壳层. 这是空心结

构 ZSM-5 分子筛形成的关键, 通过控制合成体系的

碱度原位溶解在碱性溶液中相对不稳定的富硅晶核,则可以构筑空心结构分子筛.随着晶种用量的增加,所得 ZSM-5 样品颗粒逐渐变小(图 2c-e),这也再次证明了晶种表面生长的机理,即随着晶种用量的增加,晶种提供的可供活性硅铝物种生长的外表面积增加,同时活性硅铝物种减少,因此所得 ZSM-5 分子筛的晶粒尺寸减小.

2.4 空心 ZSM-5 分子筛的 TEM 和 STEM-mapping 表征

通过 TEM 对所得样品 H-Z5 (S-A-50%)、H-Z5 (S-C-25%)、H-Z5 (S-C-50%) 和 H-Z5 (S-C-75%) 的形貌及空心结构进行进一步表征.以焙烧后的 silicalite-1 分子筛做晶种制备得到的样品 H-Z5 (S-C-25%)、H-Z5 (S-C-50%) 和 H-Z5 (S-C-75%) 均呈现出明显的空心结构特征(图 3b-d),且随着晶种用量的增加晶粒尺寸逐渐减少,这与 SEM 表征结果一致.同时空心结构 ZSM-5 分子筛的壳层厚度随晶种用量的增加而减小,即可以通过晶种用量调节空心结构分子筛壳层的厚度.如 2.3 节中所述,随着晶种用量的增加,晶种提供的可供活性硅铝物种

生长的外表面积增加,同时活性硅铝物种减少,所得 ZSM-5 分子筛的晶粒尺寸减小,同时富铝壳层的厚度减小,当富硅的晶核部分溶解形成空心结构后,其空心壳层变薄.需要指出的是,当使用未焙烧的、含有结构导向剂的 Silicalite-1 分子筛原粉做晶种时,所得 ZSM-5 分子筛 H-Z5 (S-A-50%) 的空心结构并非十分明显(图 3a).据文献报道,分子筛碱处理脱硅时,其溶解受到其本身硅铝比以及模板剂的影响^[1, 5, 12-13],当模板剂存在时,在碱性溶液中模板剂会保护分子筛免于受到 OH⁻ 离子的攻击而溶解,因此当使用含有结构导向剂的 Silicalite-1 原粉做晶种时,合成体系中的碱度比较难以原位溶解富硅的 silicalite-1 晶核,从而无法形成空心结构.对空心结构 ZSM-5 分子筛 H-Z5 (S-C-75%) 的 STEM-mapping (图 3e) 表明, Si、Al 元素主要分布在空心结构分子筛的壳层,分子筛内部 Si、Al 元素的信号强度相对较弱,这与 TEM 表征的结果相匹配.而在空心结构分子筛的壳层中 Si、Al 元素分布均匀.

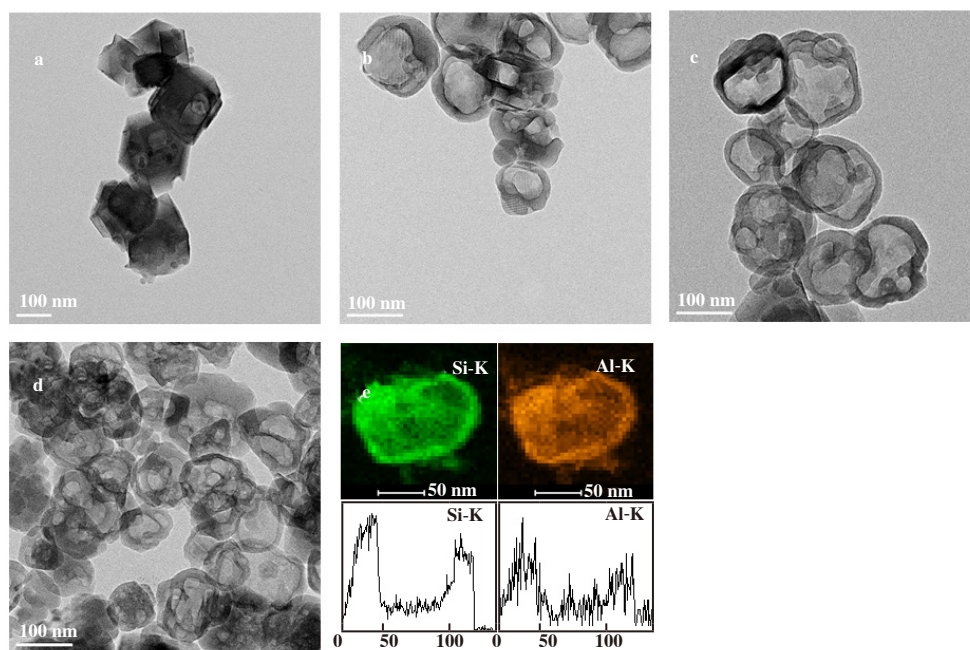


图 3 所得空心结构 ZSM-5 分子筛的 TEM 照片(a-d) 和元素分布图(e)

Fig.3 TEM(a-d) and STEM elemental mapping (e) images of the prepared hollow-structured ZSM-5 samples

a. H-Z5(S-A-50%); b. H-Z5(S-C-25%); c. H-Z5(S-C-50%); d-e. H-Z5(S-C-75%)

2.5 空心结构 ZSM-5 分子筛的 ²⁷Al MAS-NMR 表征

空心结构 ZSM-5 分子筛中铝元素的配位状态通过 ²⁷Al MAS-NMR 进行了进一步表征,结果如图 4 所示.所得 ZSM-5 分子筛均在化学位移 ~55 处呈

现较强的信号峰,归属于四配位骨架铝物种的共振信号.而在化学位移为 0 处没有明显可见的归属于六配位铝的信号峰,说明铝原子在晶化过程中几乎全部以四配位状态进入到空心结构 ZSM-5 分子筛

骨架中^[14].

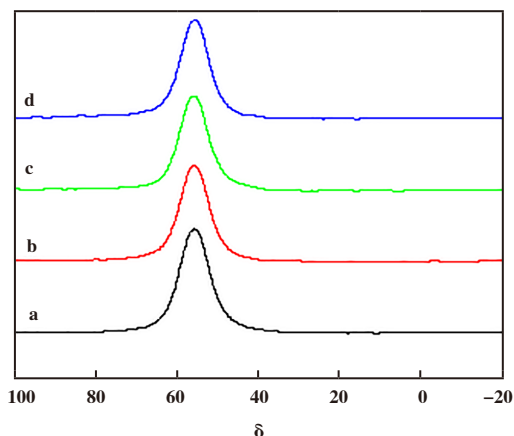


图4 所得空心结构ZSM-5分子筛的²⁷Al MAS-NMR图谱

Fig.4 ²⁷Al MAS-NMR spectrum of the prepared hollow-structured ZSM-5 samples

a. H-Z5(S-A-50%); b. H-Z5(S-C-25%); c. H-Z5(S-C-50%);
d. H-Z5(S-C-75%)

2.6 空心结构ZSM-5分子筛的N₂吸脱附表征

通过N₂吸脱附对所得空心结构ZSM-5分子筛的结构性质进行了进一步表征与确认,其N₂吸脱附等温线和孔径分布如图5所示.与所用具有相同拓扑结构的silicalite-1晶种相同,所得样品的吸脱附等温线在低比压处均有比较明显的吸附,对应于N₂分子在ZSM-5分子筛微孔中的填充^[15],说明样

品的微孔特性,其结果与XRD表征的高结晶度相匹配,即所得材料的壳层为高度晶化的ZSM-5分子筛.而与silicalite-1晶种不同的是,所得样品的吸附等温线在相对较高的比压处均呈现不同程度的滞后环,滞后环归属于H₂型,吸脱附等温线的脱附支在相对比压(p/p_0)为0.45处与吸附支闭合,这是典型的空心材料吸附等温线的特点,冷凝于空心结构内部的N₂分子的脱附受到壳层微孔的影响而延迟,形成滞后环^[16].而H-Z5(S-A-50%)样品较样品H-Z5(S-C-25%)、H-Z5(S-C-50%)和H-Z5(S-C-75%),滞后环相对较小,这也与TEM表征结果一致.从TEM结果上看,H-Z5(S-A-50%)的空心结构也不如以焙烧晶种得到的H-Z5(S-C-25%)、H-Z5(S-C-50%)和H-Z5(S-C-75%)样品明显.图5B给出了silicalite-1晶种以及所得样品在介孔/大孔区域的孔径分布图,使用未焙烧的、含有结构导向剂的silicalite-1分子筛原粉做晶种制得ZSM-5分子筛H-Z5(S-A-50%)的孔径分布和silicalite-1分子筛类似,其孔径分布峰相对较弱,这与其没有形成明显的空心结构相关.而采用焙烧晶种得到H-Z5(S-C-25%)、H-Z5(S-C-50%)和H-Z5(S-C-75%)则呈现出明显的介孔/大孔分布,且随着焙烧晶种用量的增加,孔径分布峰更加明显和集中,特别是样品H-Z5(S-C-50%)和H-Z5(S-C-75%),对应于焙烧晶种用量的增加所得分子筛呈现更加丰富的空心结构.

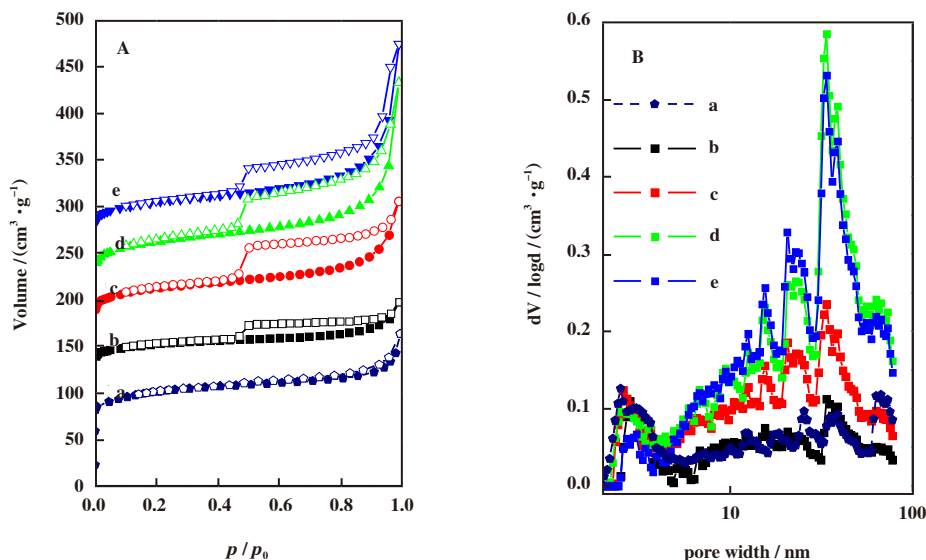


图5 晶种silicalite-1和所得空心结构ZSM-5分子筛的等温氮气吸附-脱附曲线(A)及孔径分布曲线(B)

Fig.5 N₂ isotherms (A) and pore size distributions (B) of the silicalite-1 seeds and the prepared hollow-structured ZSM-5 samples

a. silicalite-1 seeds; b. H-Z5(S-A-50%); c. H-Z5(S-C-25%); d. H-Z5(S-C-50%); e. H-Z5(S-C-75%)

所得样品的结构性质列于表 1 中, 所有样品的微孔体积 (V_{mic}) 在 $0.13\sim 0.14\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, 微孔比表面积 (S_{mic}) 在 $290\sim 320\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 之间, 与所用 silicalite-1 晶种的微孔体积 ($0.15\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$) 与微孔比表面积 ($330.8\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) 相当, 说明样品具有良好的结晶度, 空心结构 ZSM-5 分子筛的壳层高度晶化. H-Z5 (S-A-50%) 的介孔体积 (V_{meso} , $0.09\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$) 和外表面积 (S_{ext} , $48.0\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) 与 silicalite-1 晶种相差不大 (分别为 $0.09\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $33.0\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), 这与前面 TEM 表征结果一致, 即含有结构导向剂的 silicalite-1 分子筛原粉不利于空心结构的原位构

筑. 而采用焙烧 silicalite-1 分子筛晶种得到的样品 H-Z5 (S-C-25%)、H-Z5 (S-C-50%) 和 H-Z5 (S-C-75%) 外表面积和介孔体积明显大于 silicalite-1 晶种和 H-Z5 (S-A-50%), 具有丰富晶内介孔, 且随着焙烧晶种用量的增加晶内介孔逐渐增加, H-Z5 (S-C-50%) 的外表面积 ($99.5\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) 和介孔体积 ($0.31\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$) 明显大于 Z5 (S-C-50%) 的外表面积 ($76.1\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) 和介孔体积 ($0.18\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$), 但当继续增加焙烧晶种的用量至 75%, 外表面积和介孔体积不再有明显变化, 分别为 $81.6\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和介孔体积 $0.30\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$.

表 1 空心结构 ZSM-5 分子筛的结构性质

Table 1 Textural properties of the prepared hollow-structured ZSM-5 samples

Sample	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{a}}$ ratio	$S_{\text{BET}}^{\text{b}}$ $/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$S_{\text{mic}}^{\text{c}}$ $/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$S_{\text{ext}}^{\text{c}}$ $/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	V_{t}^{d} $/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	$V_{\text{mic}}^{\text{e}}$ $/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	$V_{\text{meso}}^{\text{e}}$ $/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$
Silicalite-1 seed	1863.5	364.1	330.8	33.3	0.24	0.15	0.09
H-Z5(S-A-50%)	53.0	363.0	315.0	48.0	0.23	0.14	0.09
H-Z5(S-C-25%)	52.4	399.6	323.5	76.1	0.32	0.14	0.18
H-Z5(S-C-50%)	53.2	407.7	308.2	99.5	0.45	0.14	0.31
H-Z5(S-C-75%)	54.1	371.4	289.8	81.6	0.43	0.13	0.30

a. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ determined using ICP-OES; b. BET surface area calculated using BET method; c. S_{ext} , S_{mic} , and V_{mic} , external surface area, micropore area, and micropore volume, respectively, calculated using t -plot method; d. Total pore volume calculated from the N_2 adsorbed at $p/p_0 = 0.99$; e. Secondary pore volume, $V_{\text{meso}} = V_{\text{t}} - V_{\text{mic}}$

2.7 空心结构 ZSM-5 分子筛的催化性能

以甲醇制烯烃 (MTO) 做探针反应考察了所得空心结构分子筛的催化性能, 选择以 75% 的焙烧晶种制备的空心结构 ZSM-5 分子筛 (H-Z5 (S-C-75%)) 为代表, 并将其与具有相似硅铝比和晶粒大小的常规 ZSM-5 分子筛 (Nano-Z5) 比较, 反应前样品通过焙烧除去模板剂后用 NH_4Cl 进行铵交换, 所得铵型分子筛焙烧后得到具有酸性的 H 型分子筛. MTO 反应结果如图 6 所示. H-Z5 (S-C-75%) 的低碳烯烃的总选择性、C4 烯烃以及丙烯的选择性均明显高于 Nano Z5, 其原因在于空心结构分子筛 H-Z5 (S-C-75%) 具有较薄的壳层, 使得反应中产生的烯烃能够很快扩散出去, 避免了副反应的发生. 特别需要指出的是 H-Z5 (S-C-75%) 催化寿命明显高于具有相似硅铝比和晶粒大小的常规 ZSM-5 分子筛

Nano-Z5, Nano-Z5 连续反应 20 h, 甲醇的转化率开始明显下降, 反应 30 h 后甲醇转化率下降至 80% 左右 (图 6 B), 而空心结构分子筛 H-Z5 (S-C-75%) 反应 40 h 后, 其转化率依然保持在 85% 以上 (图 6 A). MTO 反应中催化剂失活通常是由反应过程中积碳堵塞分子筛孔道以及积碳覆盖催化剂的催化活性中心导致, 催化剂中空心结构的引入使其具有优异的容碳能力, 容碳能力的增强赋予了空心结构分子筛更优异的催化稳定性^[17]. 当然, MTO 过程中催化剂的活性、选择性以及失活速率受到分子筛硅铝比、酸量和酸强度等多种因素的影响^[18-19], 后续我们将针对 MTO 过程的要求优化空心结构 ZSM-5 的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比、调控其酸量及酸强度分布, 并系统考察其催化 MTO 反应的性能, 相信优化的空心结构 ZSM-5 分子筛会对 MTO 反应结果有显著的改善.

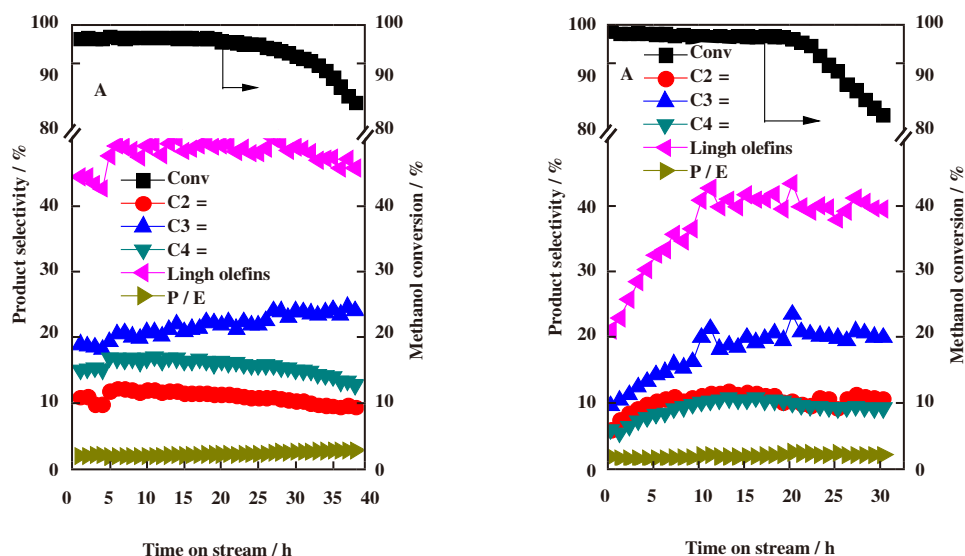


图6 空心结构分子筛 H-Z5 (A) 和常规 ZSM-5 分子筛 Nano-Z5 (B) 催化 MTO 反应的结果

Fig.6 Catalytic performance of the hollow-structured H-Z5 (A) and the conventional ZSM-5 Nano-Z5 (B)

3 总结

以纯硅 silicalite-1 分子筛作为晶种制备 ZSM-5 分子筛, 通过对晶种相对稳定性和分子筛晶化速率的控制, 硅铝物种首先在晶种表面成核生长随后利用合成体系的自身碱度原位溶解晶核部分不稳定的 silicalite-1, 一步合成制备得到空心结构 ZSM-5 分子筛. 所得空心结构 ZSM-5 分子筛壳层高度晶化, 具有和常规 ZSM-5 分子筛相当的微孔体积, 其空腔大小及壳层厚度可控. 空心结构 ZSM-5 分子筛具有多级孔道性质, 其外表面积和介孔体积分别高达 $99.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和介孔体积 $0.31 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 所得空心结构 ZSM-5 分子筛在 MTO 反应中表现出较高的低碳烯烃选择性和容碳能力, 催化稳定性明显提高. 该方法操作简单、方便大规模生产, 所得空心结构 ZSM-5 分子筛有望在催化过程中解决扩散限制、改善催化剂抗积碳能力、提高催化稳定性. 在环保、医药等新型领域也将发挥重要作用.

参考文献:

- [1] a. Groen J C, Jansen J C, Moulijn J A, *et al.* Optimal aluminum-assisted mesoporosity development in MFI zeolites by desilication[J], *J Phys Chem B*, 2004, **108**(35): 13062–13065.
b. Guo Yi-man(郭一曼), Ma Li-juan(马莉娟), Chen Xiao-mei(陈小梅), *et al.* MCF mesoporous molecular sieve supported Co catalyzed decomposition of

cyclohexyl hydroperoxide(MCF 介孔分子筛负载 Co 催化环己基过氧化氢分解)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2019, **33**(2): 140–148.

c. Xue Xiao-lu(薛晓璐), Gao Peng-fei(高鹏飞), Zhang Lei(张磊), *et al.* Fluorinated TS-1 prepared by microwave irradiation and its catalytic performance on ammoxidation of cyclohexanone(微波法合成氟改性 TS-1 及其催化环己酮氨肟化性能)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2019, **33**(1): 27–40.

- [2] Groen J C, Bach T, Ziese U, *et al.* Creation of hollow zeolite architectures by controlled desilication of Al-zoned ZSM-5 crystals[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, **127**(31): 10792–10793.
- [3] Mei C, Liu Z, Wen P, *et al.* Regular HZSM-5 micro-boxes prepared via a mild alkaline treatment[J]. *J Mater Chem*, 2008, **18**(29): 3496–3500.
- [4] Wang D, Zhang L, Chen L, *et al.* Postsynthesis of mesoporous ZSM-5 zeolite by piperidine-assisted desilication and its superior catalytic properties in hydrocarbon cracking[J]. *J Mater Chem A*, 2015, **3**(7): 3511–3521.
- [5] Ding J, Wang M, Peng L, *et al.* Combined desilication and phosphorus modification for high-silica ZSM-5 zeolite with related study of hydrocarbon cracking performance[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2015, **503**(25): 147–155.
- [6] Dai C, Zhang A, Liu M, *et al.* Hollow ZSM-5 with silicon-rich surface, double shells, and functionalized interior with metallic nanoparticles and carbon nanotubes[J]. *Adv Funct Mater*, 2015, **25**(48): 7479–7487.

- [7] Dai C, Zhang A, Li L, *et al.* Synthesis of hollow nanocubes and macroporous monoliths of silicalite-1 by alkaline treatment[J]. *Chem Mater*, 2013, **25**(21): 4197–4205.
- [8] Ren N, Yang Z, Lv X, *et al.* A seed surface crystallization approach for rapid synthesis of submicron ZSM-5 zeolite with controllable crystal size and morphology[J]. *Micro Mes Mater*, 2010, **131**(1/3): 103–114.
- [9] Lobo R F, Zones S I, Davis M E. Structure-direction in zeolite synthesis[J]. *J Inclusion Phenom Mol Recognit Chem*, 1995, **21**(1): 47–78.
- [10] Cundy C S, Henty M S, Plaisted R J. Investigation of Na, TPA-ZSM-5 zeolite synthesis by chemical methods[J]. *Zeolites*, 1995, **15**(4): 342–352.
- [11] Xue T, Wang Y M, He M Y. Synthesis of ultra-high-silica ZSM-5 zeolites with tunable crystal sizes[J]. *Solid State Sci*, 2012, **14**(4): 409–418.
- [12] Groen J C, Peffer L A A, Moulijn J A, *et al.* Mechanism of hierarchical porosity development in MFI zeolites by desilication: The role of aluminium as a pore-directing agent[J]. *Chem- Eur J*, 2005, **11**(17): 4983–4994.
- [13] Pérez-Ramírez J, Verboekend D, Bonilla A, *et al.* Zeolite catalysts with tunable hierarchy factor by pore-growth moderators[J]. *Adv Funct Mater*, 2009, **19**(24): 3972–3979.
- [14] Sarv P, Fernandez C, Amoureux J P, *et al.* Distribution of tetrahedral aluminium sites in ZSM-5 type Zeolites: An ^{27}Al (multiquantum) magic angle spinning NMR study[J]. *J Phys Chem B*, 1996, **100**(50): 19223–19226.
- [15] Thommes M, Kaneko K, Neimark A V, *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution[J]. *Pure Appl Chem*, 2015, **87**(9): 1051–1069.
- [16] Thommes M. Physical adsorption characterization of nanoporous materials[J]. *Chem Ing Tech*, 2010, **82**(7): 1059–1073.
- [17] Schmidt F, Hoffmann C, Giordanino F, *et al.* Coke location in microporous and hierarchical ZSM-5 and the impact on the MTH reaction[J]. *J Catal*, 2013, **307**: 238–245.
- [18] Wang S, Li Z, Qin Z, *et al.* Catalytic roles of the acid sites in different pore channels of H-ZSM-5 zeolite for methanol-to-olefins conversion[J]. *Chin J Catal*, 2021, **42**(7): 1126–1136.
- [19] Lin L, Zhao S, Zhang D, *et al.* Acid strength controlled reaction pathways for the catalytic cracking of 1-pentene to propene over ZSM-5 [J]. *ACS Catal*, 2015, **5**(7): 4048–4059.

Synthesis of Hollow-structured ZSM-5 Using Silicalite-1 as Seeds

QI Zhi-fu^{1,2}, ZHUO Zuo-xi^{1,2}, HU Chen-hui^{1,2}, LIU Chun-hong^{1,2*}, DU Kai-min^{1,2}, DONG Li-lu³,
XUE Teng^{3*}, LIU Yue-ming^{3*}

(1. Zhejiang Provincial Key Laboratory of Energy Conservation & Pollutant Control Technology for Thermal Power, Hangzhou 311121, China; 2. Zhejiang Energy Group R&D Institute Co., Ltd., Hangzhou 311121, China; 3. School of Chemistry and Molecular Engineering, Shanghai Key Laboratory of Green Chemistry and Chemical Processes, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: Microporous zeolites usually suffered from diffusion limitation during the applications, leading to the incomplete utilization of the zeolites. The hollow-structured zeolites are helpful in enhancing the molecular diffusion and improving the utilization of the zeolites. In this paper, hollow-structured ZSM-5 was prepared by using silicalite-1 as seeds and tetrapropylammonium hydroxide as the structure-directing agent. The silicalite-1 crystals serving as the seeds were not as stable as the freshly formed Al-containing ZSM-5 in the alkaline medium. They dissolved and further served as the nutrition species, forming the hollow structure. The prepared hollow-structured ZSM-5 zeolite exhibited excellent olefin selectivity and catalytic stability during the methanol-to-olefin (MTO) reactions. This method is fast and facile, exhibiting wide potential for the large-scaled production of hierarchically porous hollow ZSM-5 zeolite.

Key words: hydrothermal synthesis; zeolite ZSM-5; hollow structure; silicalite-1 seeds