

ZSM-5、ZSM-57 分子筛和丝光沸石间的转晶规律

刘百军* 曾贤君 王辉 黄永 汪梅

(中国石油大学(北京)CNPC 催化重点实验室, 北京 102249)

摘要: 考察了硅铝比、碱度、有机胺模板剂、晶化时间及温度等合成条件对 ZSM-5、ZSM-57 分子筛和丝光沸石之间相互转晶的影响。发现较高的碱度、较长的晶化时间有利于合成丝光沸石; 较低的碱度、较高的诱导晶化温度、较长的晶化时间有利于合成低硅铝比的 ZSM-57 分子筛; 合成低硅铝比的 ZSM-5 分子筛则需要能在能合成丝光沸石和 ZSM-57 分子筛的碱度区间内精确调节碱度, 缩短晶化时间、降低诱导晶化温度、加入适当晶种, 有利于合成低硅铝比的 ZSM-5 分子筛。合成条件稍微改变, 会导致各种沸石之间发生转晶, 晶化产物出现两种或两种以上的晶型。

关键词: ZSM-5; ZSM-57; 丝光沸石; 转晶

中图分类号: O643

Crystal Transformation among ZSM-5, ZSM-57 and Mordenite

LIU Bai-Jun* ZENG Xian-Jun WANG Hui HUANG Yong WANG Mei

(Key Laboratory of Catalysis of CNPC, China University of Petroleum, Beijing 102249, P. R. China)

Abstract: The crystal transformation among ZSM-5, ZSM-57, and mordenite was studied under different conditions, such as $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio, alkalinity, *n*-butylamine template, crystallization time, and temperature. The results showed that higher alkalinity and longer crystallization time were of benefit to mordenite; lower alkalinity and higher induction temperature of crystallization were in favor of ZSM-57 with low $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ ratio; alkalinity was required to be adjusted accurately to synthesize ZSM-5 with low $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ ratio, shortening of crystallization time, decrease in induction temperature of crystallization, and the addition of seed crystal were all in favor of ZSM-5 with low $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ ratio. A slight change in the above conditions would result in the transformation among the three crystals, and two or more crystal phases could be observed in the products.

Key Words: Zeolite ZSM-5; Zeolite ZSM-57; Mordenite; Crystal transformation

ZSM-5 与 ZSM-57 分子筛均属于 Ferrierite 系沸石, 具有非常特殊的孔道结构及催化性能, 因其良好的热稳定性和耐酸性及良好的疏水性和水蒸气稳定性而受到国内外石油化工界的重视^[1]。其中 ZSM-5 用于烃类芳构化^[2]、芳烃烷基化^[3]、甲苯歧化^[4]等非常重要的化工过程, 而 ZSM-57 相对于 ZSM-5 有更好的烷烃裂化性能^[1]。丝光沸石具有一维直孔通道, 有优良的耐热、耐酸和异构化性能。超低硅铝比的 ZSM-5 与 ZSM-57 分子筛和高硅铝比的丝光沸石合成条件比较相近, 而且彼此之间容易发生转晶。

研究三种沸石之间的相互转晶规律有助于研究三种沸石对于某些化工反应潜在的协同作用规律。

本研究从合成体系出发, 以水玻璃为硅源, 硫酸铝为铝源, 预置 ZSM-5 晶种, 加入有机胺模板剂, 变温晶化, 研究了 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 比、碱度、模板剂用量、晶种加入量, 以及晶化温度对合成这三种沸石的影响。

1 实验部分

1.1 样品的合成

Received: September 26, 2006; Revised: November 8, 2006; Published on Web: March 14, 2007.

*Corresponding author. Email: bjliu@cup.edu.cn; Tel: +8610-89733751.

国家自然科学基金(20576077)和国家“973”重大基础研究(2004CB217805)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

按一定的比例,将硫酸铝(分析纯,天津市福晨化学试剂厂)、硫酸(分析纯,天津市福晨化学试剂厂)、氯化钠(分析纯,天津市福晨化学试剂厂)和水配成 A 溶液;水玻璃(工业品,模数 3.4,中国石油兰州石化公司催化剂厂)、ZSM-5 晶种(工业品,南开大学催化剂厂)和水配成 B 溶液;正丁胺(分析纯,上海试剂一厂)为 C 溶液. 先将 B 溶液装入三口烧瓶中,在强烈搅拌下加入 C 溶液,最后加入 A 溶液,然后开始升温至 100 °C,转移至高压釜中,变温晶化 1-3 天,晶化完毕后降至常温,抽滤,洗涤至 pH 值为 8,在 120 °C 烘箱中干燥 2 h 后,得到产物.

1.2 样品的表征

采用日本岛津公司生产的 LabXRD-6000 型 X 射线衍射仪进行物相分析, Cu 靶, K_{α} 辐射源, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA.

1.3 相对含量的计算

ZSM-5 分子筛和丝光沸石相对含量的计算采用对比法,即将纯的 ZSM-5 分子筛和丝光沸石按不同的比例混合,测定 XRD,根据 ZSM-5 分子筛和丝光沸石的特征峰面积与含量的关系制作标准曲线,然后将本研究合成的共晶分子筛中各分子筛特征峰面积与标准曲线进行对比,得到 ZSM-5 分子筛和丝光沸石的含量(相对含量). ZSM-57 分子筛相对含量的计算采用特征峰面积除以各分子筛特征 XRD 衍射峰面积之和而得到. 其中 ZSM-5 的特征峰取 $2\theta=23.18^{\circ}$ 、 23.32° 、 23.74° 、 23.99° 、 24.45° , 丝光沸石的特征峰取 $2\theta=6.51^{\circ}$ 、 9.77° 、 22.20° 、 25.63° 、 26.67° , ZSM-57 的特征峰取 $2\theta=9.46^{\circ}$ 、 25.21° .

2 结果与讨论

2.1 硅铝比($n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$)对晶化产物的影响

首先考察了硅铝比($n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$)为 20 和 25 时晶化产物中 ZSM-5、ZSM-57 和丝光沸石三种分子筛的分布,结果如图 1 所示. 由图 1 可以看出,当硅铝比为 20 时,主要产物是丝光沸石,其次为 ZSM-5 分子筛,同时含有少量的 ZSM-57 分子筛;当硅铝比提高到 25 时,ZSM-5 分子筛的相对含量增加,丝光沸石的相对含量减少,ZSM-57 的相对含量略有减少,可见硅铝比对某种分子筛的相对含量有着一定的影响. 对于某一种分子筛,一般只能在较窄的硅铝比区域内合成出来,而要合成出特定硅铝比的分子筛,只能借助特殊条件下特种结构导向剂的作用才能够实现^[5]. 此外硅的含量能够决定合成体

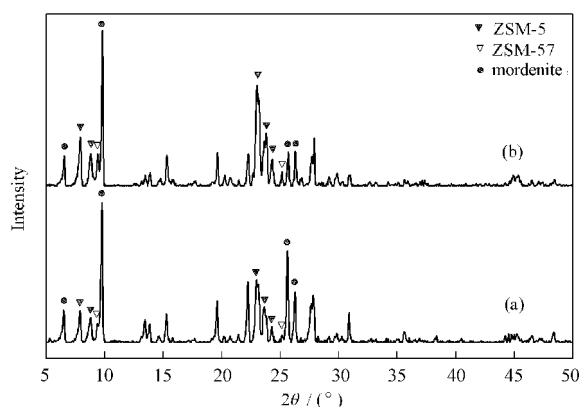


图 1 不同投料硅铝比的晶化产物 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of the samples with different $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ ratios

(a) $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=20$, (b) $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=25$

系中硅酸根离子的聚合态,如单聚态和多聚态,这对有机胺按什么形态导向生成分子筛至关重要^[6,7]. 在合成低硅铝比 ZSM-5 分子筛时,其硅铝比一般控制在 15-25 间,但此时晶化产物可能出现多种晶型同时存在的情况,如 ZSM-5 与丝光沸石的混晶,ZSM-5 与 ZSM-57 的混晶,甚至三种结晶并存.

2.2 碱度($n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$)对晶化产物的影响

以硅铝比为 25 作为分子筛合成体系的投料比,考察了碱度对晶化产物的影响,结果如图 2 所示. 由图 2 可以看出,当碱度小于 4.4 时,晶化产物中几乎没有丝光沸石;随着碱度的提高,丝光沸石/ZSM-5 质量比逐渐增大,当碱度提高到 6.0 时,丝光沸石/ZSM-5 质量比达到 2.0,丝光沸石已经占有相当高的比例. 碱度的重要性在于决定硅酸根离子和铝酸根离子的聚合与解聚. 在初始混合条件下,碱性条件可以使水玻璃中的硅发生解聚,与单个铝酸根离子

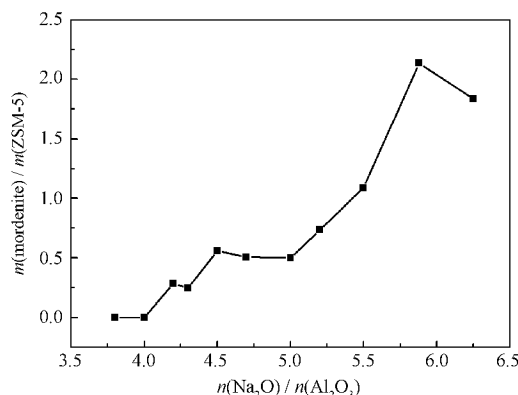


图 2 按硅铝摩尔比为 25 进行投料时碱度对产物的影响

Fig.2 Influence of alkalinity on the zeolite product distribution with the $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=25$

以及有机胺模板剂混合^[7]. 之后的水热晶化时, 由于溶液的过饱和度增加, 硅酸根离子并不与铝酸根离子反应生成沉淀(无定型硅铝), 而是按照一定的排列方式与铝酸根离子以及有机胺模板剂形成特定的分子筛初始结构(晶核), 最后晶核长大形成分子筛^[9]. 丝光沸石的硅铝比低于 ZSM-5 分子筛, 所以在使用同一模板剂的情况下, 高碱度能降低硅酸根离子的聚合度, 从而使铝酸根离子与少量的硅酸根离子结合形成硅铝比较低的丝光沸石; 而低碱度使硅酸根离子的聚合度增加, 跟铝酸根离子结合的硅酸根离子数目增多, 进而形成硅铝比较高的 ZSM-5 分子筛^[9,10].

当投料的硅铝比为 20 时, 碱度对晶化产物分布的影响如图 3 所示, 随着碱度的降低, 晶化产物中丝光沸石的量逐渐减少, 进一步降低碱度到 4.4, 丝光沸石完全消失, 只有 ZSM-5 和 ZSM-57 分子筛的混晶. 当碱度为 4.3 时, ZSM-57 分子筛的量很少, 基本上是 ZSM-5 分子筛, 这表明在低碱度下可以合成出硅铝比低于 20 的低硅 ZSM-5 分子筛. ZSM-57 的合成条件与 ZSM-5 很接近, 这也可以解释在碱度 4.4–4.8 之间随着碱度的降低, 混晶中丝光沸石的含量不断减少, 而 ZSM-5 和 ZSM-57 的含量却随之一起增多. 但能生成 ZSM-57 分子筛的碱度区间很小, 当投料硅铝比为 20 时, 只能在碱度为 4.4–4.8 的范围内生成 ZSM-57 分子筛. 继续降低碱度, 晶化产物中的晶型特征峰全部消失, 表现为无定型状态. 由此可以得出碱度对晶化产物分布的影响规律, 随碱度的降低, 晶化产物的变化趋势为, 丝光沸石→丝光沸石+ZSM-5+ZSM-57→ZSM-5+ZSM-57→ZSM-5→无定型硅铝.

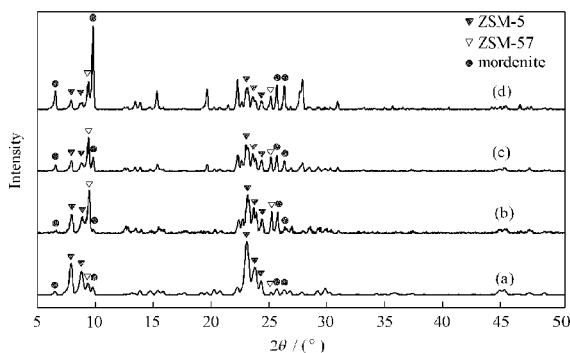


图 3 按硅铝摩尔比为 20 进行投料时不同碱度下合成分子筛的 XRD 谱图

Fig.3 XRD patterns of the zeolites prepared under different alkalinities with $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=20$
 $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$: (a) 4.3, (b) 4.4, (c) 4.5, (d) 4.8

2.3 模板剂量对晶化产物的影响

模板剂在分子筛的合成过程中起结构导向的作用^[11]. 本文考察了以硅铝比 25 进行投料时模板剂量对晶化产物分布的影响, 结果如图 4 所示. 由于硅铝比为 25 的合成体系没有生成丝光沸石, 故只讨论了 ZSM-5 与 ZSM-57 的相对含量与模板剂量间的关系. 当正丁胺与 Al_2O_3 的摩尔比为 18 时, 产物中 60% 是 ZSM-5, 40% 是 ZSM-57. 当正丁胺与 Al_2O_3 的摩尔比为 36 时, ZSM-5 的相对含量下降到 43%, 而 ZSM-57 的相对含量上升到 57%. 由于 ZSM-5 的晶体结构和 ZSM-57 很相似, ZSM-5 为二元空间孔道结构, (010) 面为 $0.51 \text{ nm} \times 0.57 \text{ nm}$ 的椭圆型十元环, (001) 面为直径是 0.54 nm 近似圆形的十元环^[12]; ZSM-57 也为二元空间孔道结构, (100) 面为 $0.51 \text{ nm} \times 0.54 \text{ nm}$ 的椭圆形八元环^[1]. 以正丁胺为导向剂合成微孔分子筛时, N 原子位于走向不同的两个孔道的交叉处, 烷基伸向孔道内, 由于正丁胺的尺寸更接近于 ZSM-57 的孔道尺寸, 因而其更有利于导向生成 ZSM-57 分子筛.

2.4 诱导温度与时间对晶化产物的影响

取投料硅铝比为 20、碱度为 4.3、晶化温度 210°C , 考察了诱导温度、诱导时间及晶化时间对晶化产物分布的影响. 结果如图 5 和图 6 所示.

分子筛的合成过程分为两步: 诱导期和晶化期, 其中诱导期又分为低温诱导期和高温诱导期. 温度低于 150°C 的诱导期称为低温诱导期, $150\text{--}210^\circ\text{C}$ 的诱导期称为高温诱导期.

首先考察了诱导温度对产物分布的影响, 经低温诱导期和高温诱导期及 210°C 的晶化期后(诱导

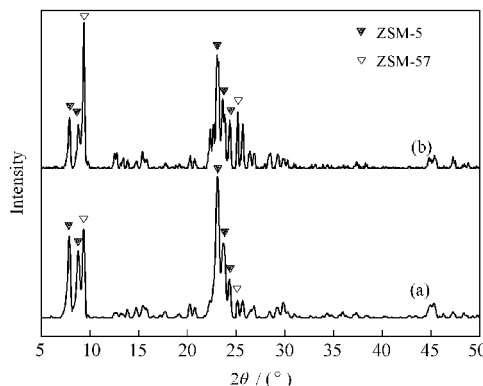


图 4 正丁胺加入量对合成产物的影响

Fig 4 Influence of *n*-butylamine on zeolite product distribution

(a) $n(n\text{-butylamine}):n(\text{alumina})=18$, (b) $n(n\text{-butylamine}):n(\text{alumina})=36$

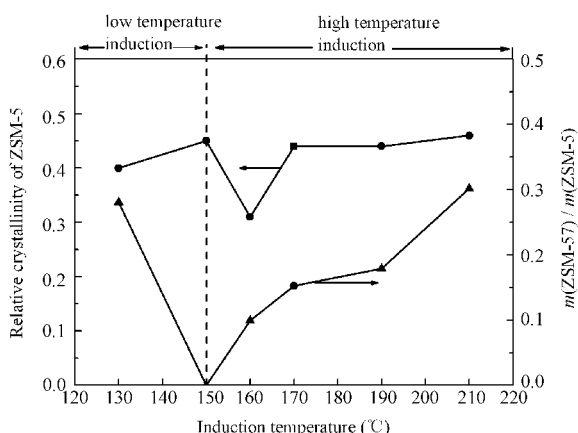


图5 硅铝比为 20 投料时诱导温度对产物组成的影响
Fig.5 Influence of the induction temperature on product distribution with the $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=20$

时间和晶化时间都是 20 h), 产物的分布如图 5 所示。

低温诱导: 150 °C 以下的诱导温度是形成大量晶核的阶段, 此温度下一般不会结晶生成 ZSM-5 与 ZSM-57 分子筛。随着温度的升高, ZSM-5 的相对含量升高, 说明诱导温度升高, 有利于生成 ZSM-5 分子筛的晶核。当诱导温度为 150 °C 时, ZSM-57 相对于 ZSM-5 的含量达到最小值, 说明 150 °C 是 ZSM-5 分子筛大量成核的温度。

高温诱导: 诱导温度高于 160 °C, ZSM-5 与 ZSM-57 分子筛均可直接晶化生成。160 °C 时 ZSM-5 的结晶度较低, 说明 ZSM-57 的成核期在 160 °C 附近形成了大量的 ZSM-57 晶核, 随着诱导温度的升高, ZSM-57 相对 ZSM-5 的含量增加, 高温诱导更适合于合成 ZSM-57。

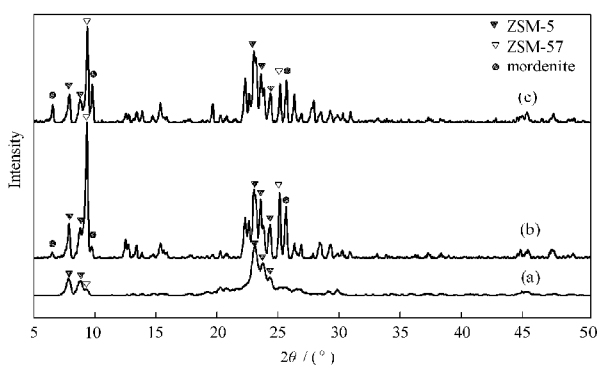


图6 不同晶化时间得到样品的 XRD 谱
Fig.6 XRD patterns of the samples with different crystallization times
(a) 20 h, (b) 35 h, (c) 50 h

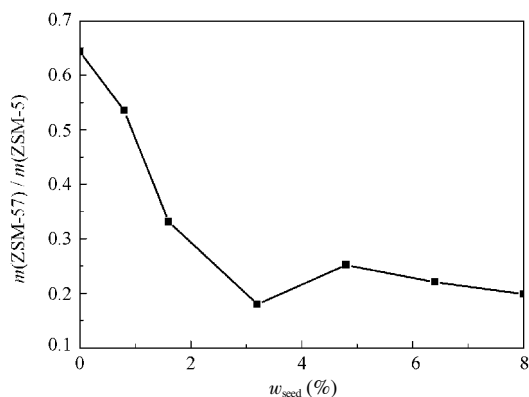


图7 晶种加入量对产物组成的影响
Fig.7 Influence of the seed on product distribution

由于分子筛在结晶过程中会出现大量生成晶核的诱导成核期和结晶快速生长的晶化期^[4], 如果能准确找到分子筛最佳的诱导温度和晶化温度, 不仅会提高分子筛的纯度, 减少杂晶的量, 而且晶化的时间会大大缩短。

图 6 是诱导时间为 20 h 时、晶化温度 210 °C 时, 晶化时间与晶化产物分布的关系。由图 6 可见, 当晶化时间为 20 h 时, 可以看出 ZSM-5 的特征峰高, ZSM-57 的特征峰很低, 表明 ZSM-57 的量很少, 没有出现丝光沸石的特征峰, 说明没有丝光沸石生成; 当晶化时间延长至 35 h 时, 可以看到明显的 ZSM-57 和丝光沸石的特征峰, 表明有较多量的 ZSM-57 和丝光沸石生成; 进一步延长晶化时间至 50 h, 产物中丝光沸石和 ZSM-57 的特征峰明显升高, 说明二者的量均较多。上述情况说明, 晶化产物随着晶化时间的延长而发生改变, 随晶化时间延长晶化产物从 ZSM-5 分子筛向 ZSM-57 分子筛和丝光沸石发生转晶, 由此得出合成体系中三种分子筛的稳定性顺序为 ZSM-5 < ZSM-57 < 丝光沸石。因此, 要想得到 ZSM-5 分子筛, 就要求晶化时间尽可能短。

2.5 ZSM-5 晶种加入量对晶化产物的影响

虽然可以通过增加有机胺的量缩短晶化时间, 加快晶化速率, 但是有机胺的成本较高, 而且由于正丁胺的导向作用对 ZSM-5 和 ZSM-57 具有双向性, 因此本实验尝试通过增加 ZSM-5 的晶种加入量来加快晶化速率。

晶种的加入量对合成产物的相对结晶度有很大影响(如图 7), ZSM-5 分子筛晶种加入越多, 合成体系中的晶核越多, 越易于生成 ZSM-5 分子筛晶型, 而且能够抑制 ZSM-57 分子筛的生成。

3 结 论

综上所述,较高的碱度、较长的晶化时间有利于合成丝光沸石;较低的碱度、较高的诱导和晶化温度、较长的晶化时间更有利于合成低硅 ZSM-57 分子筛;合成低硅铝比的 ZSM-5 分子筛则需要能在能合成丝光沸石和 ZSM-57 分子筛的碱度区间内精确调节碱度,缩短晶化时间、降低诱导和晶化温度、加入适当的晶种以快速晶化合成低硅铝比的 ZSM-5 分子筛.而这些合成条件稍微改变,各种沸石之间发生转晶,晶化产物出现两种或两种以上的晶型.

References

- 1 Lee, S. H.; Lee, D. K.; Shin, C. H.; Paik, W. C.; Lee, W. M.; Hong, S. B. *J. Catal.*, **2000**, **196**(1): 158
- 2 Song, Y. Q.; Zhu, X. X.; Song, Y.; Wang, Q. X.; Xu, L. Y. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2006**, **302**(1): 69
- 3 Ge, X.; Wang, W. Y.; Shen, J. Y. *Chin. J. Inorg. Chem.*, **2001**, **17**(1): 17 [葛 欣, 王文月, 沈俭一. 无机化学学报, **2001**, **17**(1): 17]
- 4 Haag, W. O.; Lago, R. M.; Wsisz, P. B. *Faraday Discussion Chem. Soc.*, **1982**, **72**: 317
- 5 Xu, R. R.; Pang, W. Q.; Yu, J. H.; Huo, Q. S.; Chen, J. S. *Chemistry-zeolite and porous materials*. Beijing: Science Press, 2004: 93 [徐如人, 庞文琴, 于吉红, 霍启升, 陈接胜. 分子筛与多孔材料化学. 北京: 科学出版社, 2004: 93]
- 6 Li, S. G.; Mao, Y. C.; Xu, R. R.; Tang, A. Q. *Chem. J. Chin. Univ.*, **1995**, **16**(1): 22 [李守贵, 毛雅春, 徐如人, 唐敖庆. 高等学校化学学报, **1995**, **16**(1): 22]
- 7 Li, S. G.; Mao, Y. C.; Xu, R. R.; Tang, A. Q. *Chem. J. Chin. Univ.*, **1995**, **16**(10): 1491 [李守贵, 毛雅春, 徐如人, 唐敖庆. 高等学校化学学报, **1995**, **16**(10): 1491]
- 8 Yan, Z. F. *Nano-catalytic technology*. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 343 [阎子峰. 纳米催化技术. 北京: 化学工业出版社, 2003: 343]
- 9 Ma, Z. L.; Zhao, T. B.; Zong, B. N. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, **2004**, **20**(2): 22 [马忠林, 赵天波, 宗保宁. 石油学报(石油加工), **2004**, **20**(2): 22]
- 10 Sang, S. Y.; Chang, F. X.; Liu, Z. M.; He, C. Q.; He, Y. L.; Xu, L. *Catal. Today*, **2004**, **93-95**: 729
- 11 Kim, S. D.; Noh, S. H.; Seong, H. K.; Kim, W. J. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2004**, **72**(1-3): 185
- 12 Argauer, R. J.; Landolt, G. R. Crystalline zeolite ZSM-5 and method of preparing the same. US Patent, 3702886. 1972
- 13 Li, J. Y.; Yu, J. H.; Xu, R. R. *Chin. J. Inorg. Chem.*, **2004**, **20**(1): 1 [李激扬, 于吉红, 徐如人. 无机化学学报, **2004**, **20**(1): 1]