

## 脱铝方法对富硅丝光沸石 性质的影响

李邦银 高滋\*

(复旦大学化学系)

本文用酸浸取, 水蒸汽处理加酸浸取和 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 类质同晶取代三种不同方法制备了Si/Al比为6—15左右的富硅丝光沸石样品, 并且用多种实验手段测定了它们的相对结晶度, 羟基空穴摩尔分数, 晶胞参数, 红外反对称伸缩振动频率, 热稳定性和水热稳定性, 表面酸性和催化活性. 实验结果表明脱铝方法对富硅丝光沸石的性质有很大的影响, 不同的脱铝方法得到的沸石样品在许多方面有显著的差别. 文中对此进行了详细的描述, 并对产生这些差别的结构因素进行了讨论.

**关键词** 丝光沸石 脱铝方法 丝光沸石的性质 沸石的结构

丝光沸石是用途比较广的一种分子筛催化材料. 以丝光沸石为主要活性成份的催化剂已被成功地用于甲苯歧化、二甲苯异构化和低碳烷烃加氢异构化等生产工艺. 文献中曾多次指出适当地脱铝有利于提高丝光沸石的催化性能. 例如, Topchieva等人<sup>[1]</sup>发现脱铝能提高丝光沸石的异丙苯裂解活性; Koradia等人<sup>[2]</sup>指出用于正戊烷加氢异构化的丝光沸石催化剂的最佳 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比为17左右; Meyer等人<sup>[3]</sup>则报导降低沸石铝含量可增加丝光沸石催化剂在甲醇制汽油反应中的稳定性. 但是沸石的脱铝过程是很复杂的, 采用不同的脱铝方法, 在骨架铝含量减少的同时, 往往会不同程度地产生晶格缺陷和非骨架碎片, 导致沸石的性质变化. 另外, 丝光沸石骨架有四种不等价的T原子(Si或Al), 脱铝位置不同也将引起沸石性质上的差异. 因此不同实验室用不同的脱铝方法得到的相同硅铝比的丝光沸石, 往往在理化性质和催化活性方面有明显的差别. 由于对造成这种差别的原因尚不十分清楚, 使丝光沸石催化剂制备工艺的选择至今还存在一定的偶然因素. 本文对酸浸取(AHM), 水蒸汽处理加酸浸取(WAHM)和 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 去铝补硅(SHM)三种不同方法得到的Si/Al比6—15左右的脱铝丝光沸石, 用多种实验手段进行表征, 并且研究了它们各种性质与沸石铝含量的关系, 目的在于了解丝光沸石的改性规律, 以及影响丝光沸石各种性质的内在因素, 为优化丝光沸石催化剂的制造工艺提供信息.

## 实验方法

1. 样品的制备 本文所用的 HM 沸石是以本实验室合成的 NaM 为原料, 经  $\text{NH}_4\text{Cl}$  在适当条件下交换得到。SHM 系列样品由  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  去铝补硅方法得到<sup>[4]</sup>, AHM 系列样品由  $2-10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl 与 HM 沸石作用制得, WAHM 系列样品是先用  $350-550^\circ\text{C}$  的水蒸汽处理 HM 沸石, 然后再用  $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl 浸取制得。

### 2. 样品的表征

(1) X 射线衍射 XRD 实验在 Rigaku D/MAX-II A 衍射仪上进行, 所用 X 光源为  $\text{CuK}\alpha$ 。样品相对结晶度由 XRD 图谱中  $2\theta$  为  $15.3^\circ$ 、 $22.2^\circ$ 、 $25.7^\circ$ 、 $26.2^\circ$ 、 $27.7^\circ$ 、 $30.8^\circ$  六条衍射峰高度之和与原始 HM 比较得到。

用标准硅粉的 Si(111), Si(220), Si(311) 的  $K\alpha$  峰为标准对样品 XRD 图谱中的 (0 10 0), (004), (10 0 0) 衍射峰校正后, 计算样品的晶胞参数  $a, b$  和  $c$ 。

(2) 红外光谱 红外光谱的测量是在 Perkin-Elmer 983G 红外光谱仪上进行。

将样品与 KBr 混合压片, 室温下扫描, 得到该样品在  $950-1250\text{cm}^{-1}$  范围内的四面体内反对称伸缩振动频率。

用红外方法测定沸石骨架空穴的摩尔分数时, 将钠型丝光沸石样品压成自支持片, 放入石英红外样品池内, 在  $200^\circ\text{C}$  和  $10^{-4}-10^{-5}\text{Torr}$  下预处理 3-4 小时, 然后进行扫描。空穴结构的摩尔分数由下式计算:

$$Z = \epsilon A_{3710}; \quad \epsilon = 2.577$$

式中  $A_{3710}$  代表在  $3710\text{cm}^{-1}$  处样品的红外吸收值,  $\epsilon$  是本实验室标定的消光系数, 标定方法参阅文献<sup>[5]</sup>。

用红外方法还测定了沸石表面酸性。将 HM 样品压成自支持片, 在石英红外样品池内,  $500^\circ\text{C}$  和  $10^{-4}-10^{-5}\text{Torr}$  下预抽空 4 小时, 然后吸附吡啶至平衡, 再记录  $200-500^\circ\text{C}$  抽空脱附吡啶后的红外光谱。由  $\text{PyB}(1545\text{cm}^{-1})$  和  $\text{PyL}(1450\text{cm}^{-1})$  两个红外吸收峰分别表征沸石表面的 B 酸和 L 酸。

(3) 程序升温脱附 TPD 测量在由 102G 气相色谱仪改装的装置上进行。吸附质为  $\text{NH}_3$ , 载气为 He。测定前样品先在  $550^\circ\text{C}$  活化 2 小时, 然后在  $120^\circ\text{C}$  下吸附  $\text{NH}_3$ , 平衡后以  $12^\circ/\text{min}$  升温, 同时记录  $\text{NH}_3$ -TPD 图谱, 并用外标法测定脱附氨量。

(4) 催化活性评价 催化活性测定在脉冲微反装置上进行。样品装填量为  $10-100\text{mg}$ , 反应温度控制精度为  $\pm 1^\circ\text{C}$ , 反应产物用色谱法鉴定。反应前催化剂在  $400^\circ\text{C}$  活化。

## 结果与讨论

1. 化学组成与结晶情况 实验中制备的三个系列样品的化学成份, 相对结晶度和空穴摩尔分数  $Z$  的测量结果列于表 1。

由表 1 可见, 丝光沸石的结构相当稳定, 经各种不同方法处理后, 除个别硅铝比高的样品外, 多数样品能保持 90% 以上的相对结晶度。空穴摩尔分数测定结果表明所采用的 HM 沸石原料本身含有少量羟基空穴, HCl 浸取使空穴增加, 而  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  处理则能在去铝的同时



进行补硅, 因而 SHM 沸石的空穴含量远比 AHM 沸石低。值得一提的是经水蒸汽脱铝的样品, 其结晶度明显高于单纯酸浸取的样品, 而且空穴量也有所减少, 说明丝光沸石与 Y 沸石不同, 水蒸汽处理对晶格的破坏作用不明显, 而且还可能发生骨架重排, 或者晶体中的无定形物质自动填补部份空穴, 证实了文献中的推测<sup>[8, 11]</sup>。

表1 样品的成份和结晶度测试结果

Table 1 Chemical composition and crystallinity of the samples

Sample	Composition (wt%)			Si/Al	Al/(Al+Si)	Relative crystallinity (%)	Defect structure Z
	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>				
HM(6.9)	<0.01	9.19	74.96	6.93	0.1262	100	0.034
SHM(7.9)	<0.01	8.58	79.73	7.89	0.1125	103	0.038
SHM(9.4)	<0.01	7.27	80.80	9.44	0.0958	99	0.029
SHM(10.9)	<0.01	6.37	81.73	10.90	0.0841	105	0.023
SHM(12.5)	<0.01	5.68	83.34	12.45	0.0743	95	0.037
SHM(14.4)	<0.01	5.13	86.97	14.39	0.0650	31	0.048
AHM(7.8)	<0.01	8.19	75.60	7.84	0.1131	100	0.045
AHM(8.7)	<0.01	7.43	76.34	8.72	0.1028	97	0.053
AHM(10.1)	<0.01	6.78	82.05	10.13	0.0899	93	0.064
AHM(12.6)	<0.01	5.40	78.76	12.55	0.0738	89	0.080
AHM(14.7)	<0.01	4.72	81.76	14.71	0.0637	85	0.102
WAHM(10.3)	<0.01	6.56	79.09	10.24	0.0889	94	0.053
WAHM(12.1)	<0.01	5.67	80.89	12.11	0.0763	99	0.056
WAHM(14.0)	<0.01	5.06	83.40	13.99	0.0667	98	0.052

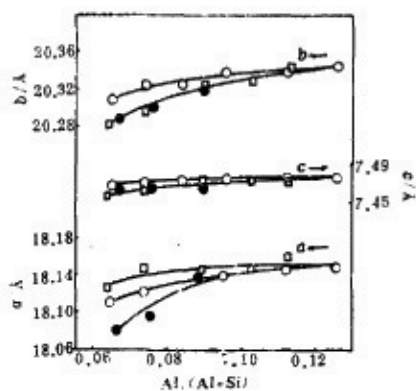


图1 晶胞参数与Al/(Al+Si)的关系

Fig.1 Unit cell parameters vs Al/(Al+Si)

○—SHM; □—AHM; △—WAHM

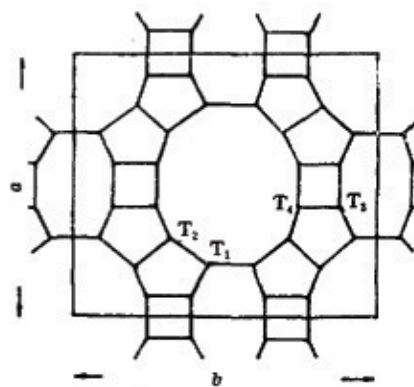


图2 丝光沸石骨架结构在c轴方向投影图

Fig.2 Mordenite framework viewed along c axis

2. 晶胞参数 不同脱铝方法制得的丝光沸石样品的晶胞参数随Al/(Al+Si)变化的情况见图1。丝光沸石骨架上有T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>和T<sub>4</sub>四种不等价的Al位见图2。根据Olsson等人<sup>[8]</sup>的实验结果, 这四种Al原子脱除时对晶胞参数a, b和c的影响是不等同的。T<sub>2</sub>位Al脱除时, b降低最多而a降低最少, T<sub>1</sub>位Al脱除时, a和b降低多于c, T<sub>3</sub>和T<sub>4</sub>位的Al是比

较难以脱除的,如果它们被脱除则  $c$  降低最多。由图 1 的结果看出,随着样品铝含量减少,  $c$  降低很少,说明在我们所采用的实验条件下,脱除的可能主要是  $T_1$  和  $T_2$  位的铝。另外以图中曲线的下降趋势还可以看出,开始脱铝时  $b$  的下降比  $a$  快,说明先脱除的或取代的可能是  $T_2$  位铝。

图 1 上 SHM 沸石样品的  $b$  和  $c$  略大于 AHM 和 WAHM 沸石样品,而且 SHM 样品的  $a$  也略大于 WAHM 样品,说明补硅能使丝光沸石晶胞有所增大。令人感到反常的是经酸浸取的 AHM 沸石样品,随着铝的脱除,  $a$  方向的晶胞参数变化很少,这可能是由于脱铝以后,晶体内存在张力引起的。

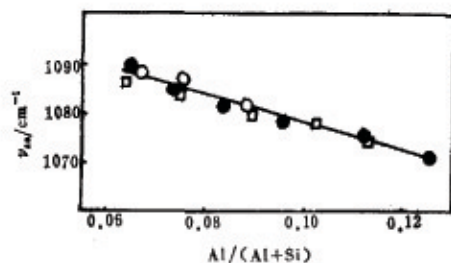


图3 反对称伸缩振动频率与  $Al/(Al+Si)$  关系  
Fig.3 Asymmetric stretch frequency vs  $Al/(Al+Si)$   
○—SHM; □—AHM; △—WAHM

3. 红外四面体内反对称伸缩振动 在红外光谱  $950-1250\text{cm}^{-1}$  区域内的四面体内反对称伸缩振动频率能反映沸石骨架 T—O 键的平均强度。不同脱铝方法制得的丝光沸石反对称伸缩振动频率随 Al 含量变化情况见图3。随着铝含量减少,所有样品的反对称伸缩振动频率都是增加的,因为 Si—O 键比 Al—O 键强,而且数据基本上处在一条直线上。经最小二乘法拟合,该直线方程为:

$$\nu_{as} = -259.8 \frac{Al}{Al+Si} + 1104.5; r = 0.97$$

上述实验结果说明丝光沸石的红外四面体内反对称伸缩振动频率与晶胞参数不一样,它表征的是沸石骨架上四面体内 T—O 键的性质,对于由不同脱铝方法引起的四面体外部微观环境的变化不敏感。

沸石的晶胞参数和红外四面体内反对称伸缩振动频率的数值,常用于估算沸石的骨架硅铝比。鉴于上述情况,可以认为对不同类型的丝光沸石,利用红外四面体内反对称伸缩振动频率测定骨架硅铝比晶胞参数方法更为合理,因为其结果可以不受或少受制备方法的影响。

#### 4. 热稳定性和水热稳定性

将各种类型的丝光沸石样品在干燥  $N_2$  和 100% 水蒸汽中高温焙烧 4 小时,然后测定其相对结晶度,得到的结果列于表 2,表中的结晶保留度是样品焙烧以后残留的结晶度百分率。

表2 样品的热稳定性和水热稳定性

Table 2 Thermal stability and hydrothermal stability of the samples

Sample	Retained crystallinity (%)		
	800°C, $N_2$ , 4h	1000°C, $N_2$ , 4h	800°C, $H_2O$ , 4h
HM(6.9)	81	34	62
SHM(7.9)	81	35	66
SHM(9.4)	87	45	71
SHM(10.9)	87	60	81
SHM(12.5)	87	58	80
SHM(14.4)	84	58	75
AHM(7.8)	80	37	72
AHM(8.7)	77	28	72
AHM(10.1)	75	无定形	80
AHM(12.6)	72	无定形	83
AHM(14.7)	67	无定形	86
WAHM(10.2)	79	无定形	78
WAHM(12.1)	80	无定形	79
WAHM(14.0)	85	无定形	84



从表 2 数据看出, 丝光沸石的热稳定性与硅铝比和晶体空穴量有关, 硅铝比高和空穴少的样品热稳定性较高。三类沸石样品的热稳定性次序为 SHM>WAHM>AHM。水蒸汽处理对丝光沸石样品的稳定性影响不很大。经 800°C 水蒸汽处理以后 AHM 样品的结晶保留度反而略有增加, 此现象再一次说明在水蒸汽处理过程中有可能出现丝光沸石骨架重排或空穴自动填补现象, 使沸石晶体的稳定性增加。

5. 表面酸性 用 NH<sub>3</sub>-TPD 和 IR 吡啶吸附法测定了不同类型丝光沸石样品的表面酸性。在所有样品的 TPD 图谱上都有两个 NH<sub>3</sub> 脱附峰, 低温峰峰温变化不大, 保持在 230°C 左右, 高温峰峰温在 525-595°C 之间, 随铝含量减少而逐渐下降, 说明酸强度有所降低, 详细数据列于表 3。

比较三系列样品的 NH<sub>3</sub>-TPD 结果, 可以看到它们的酸位量和酸强度分布相差不多, 弱酸位  $n_I$  和强酸位  $n_{II}$  的数目均随样品铝含量降低而减少。只是经酸浸取的丝光沸石样品 AHM 的强酸位比其他两个系列样品略多, 而且酸强度亦略高。表中大部份样品的  $n_I$  和  $n_{II}$  之和大于计算的铝位数, 这是因为在我们的实验条件下,  $n_I$  中可能包含有一部分物理吸附的 NH<sub>3</sub>。

表3 样品的 NH<sub>3</sub>-TPD 数据  
Table 3 NH<sub>3</sub>-TPD data of the samples

Sample	Peak temperature(°C)		Acid site ( $\times 10^{21}/g$ )			$n_{Al}$ ( $\times 10^{20}/g$ )
	I	II	$n_I$	$n_{II}$	total	
HM(6.3)	237	592	3.3	9.5	12.8	10.8
SHM(7.9)	228	573	3.6	9.1	12.7	10.1
SHM(9.4)	228	550	3.0	7.1	10.1	8.6
SHM(12.5)	228	527	2.0	5.6	7.6	6.7
SHM(14.4)	235	529	2.0	3.6	5.6	6.1
AHM(7.8)	235	578	2.7	9.5	12.2	9.7
AHM(8.7)	234	576	2.4	8.0	10.4	8.8
AHM(10.1)	225	547	1.8	7.8	9.6	8.1
AHM(12.6)	223	550	1.6	7.1	8.7	6.4
AHM(14.7)	228	540	0.8	6.2	7.0	5.6
WAHM(10.2)	239	559	2.1	7.2	9.3	7.7
WAHM(12.1)	236	538	1.2	5.2	6.4	6.7
WAHM(14.0)	235	528	0.6	4.0	4.6	6.0

用 IR 吡啶吸附法测定表面酸性的实验结果见表 4。所有丝光沸石样品 1545cm<sup>-1</sup> 峰的强度均大于 1450cm<sup>-1</sup> 峰, 说明 B 酸位是主要的。随着样品铝含量减少, SHM 沸石样品的 B 酸和 L 酸都是下降的, 而 AHM 沸石样品则在 Si/Al 比 10 左右出现极大值。对相同硅铝比的沸石样品来说, 除了 AHM(7.8) 以外, 由红外吡啶吸附法测出的总酸量和 B 酸量次序为 AHM>WAHM>SHM。Raatz 等人<sup>[9]</sup> 曾经用电子衍射方法证明丝光沸石结晶时如果沿  $(a, c)$  面错位,  $c/2$  向量有可能造成孔道堵塞, 使沸石的苯吸附量下降, 形成所谓小孔丝光沸石。用酸处理小孔丝光沸石可以除去孔道堵塞处的 Al, 而使孔道重新畅通。本文所采用的丝光沸石原料苯吸附量在 3.0% 左右, 介于标准的大孔丝光沸石 (~9%) 和小孔丝光沸石 (~1%) 之间, 属于局部的小孔丝光沸石。因而未经酸处理的 SHM 和用水蒸汽加弱酸处理的 WAHM 可能有部份表面酸位由于孔道堵塞而不能被吡啶分子接近, 这是造成吡啶吸附量降低的主要原

因。上述实验结果说明,所用沸石原料不是标准大孔丝光沸石,而当吸附质或反应物分子较大时,在制备吸附剂和催化剂过程中采用酸处理步骤对提高沸石表面酸性位的利用率是有利的,

表4 样品的红外吡啶吸附测定结果

Table 4 Data of IR pyridine adsorption measurements for the samples

Sample	T / °C	Absorbance (mg·cm <sup>-2</sup> )		Sample	T / °C	Absorbance (mg·cm <sup>-2</sup> )	
		B acid (1545cm <sup>-1</sup> )	L acid (1450cm <sup>-1</sup> )			B acid (1545cm <sup>-1</sup> )	L acid (1450cm <sup>-1</sup> )
HM(6.9)	200	0.064	0.014	AHM(10.1)	400	0.025	0.008
	300	0.060	0.010		500	0.010	0.007
	400	0.056	0.010		200	0.042	0.011
SHM(7.9)	500	0.042	0.010	AHM(12.6)	300	0.037	0.008
	200	0.046	0.012		400	0.023	0.010
	300	0.046	0.012		500	0.009	0.007
SHM(10.9)	400	0.033	0.009	AHM(14.7)	200	0.030	0.004
	500	0.031	0.006		300	0.025	0.004
	200	0.040	0.003		400	0.017	0.004
SHM(12.5)	300	0.035	0.003	500	0.004	0.003	
	400	0.025	0.003	200	0.050	0.010	
	500	0.015	0.003	WAHM(10.2)	300	0.041	0.008
200	0.015	0.003	400		0.028	0.009	
300	0.014	0.003	500		0.009	0.010	
AHM(7.8)	400	0.015	0.002	WAHM(12.1)	200	0.029	0.007
	500	0.007	0.002		300	0.023	0.005
	200	0.035	0.002		400	0.015	0.004
AHM(10.1)	300	0.035	0.003	500	0.006	0.002	
	400	0.031	0.004	200	0.019	0.003	
	500	0.016	0.005	WAHM(14.0)	300	0.018	0.002
200	0.047	0.011	400		0.014	0.002	
300	0.038	0.007	500		0.004	0.003	

表5 样品的酸催化反应活性

Table 5 Catalytic activities of the samples toward acid-catalyzed reactions

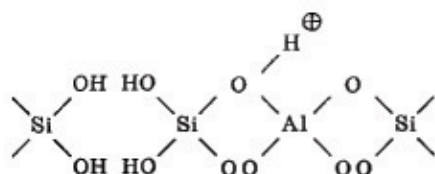
Sample	Initial conversion (%)	
	cumene cracking*	propanol dehydration**
HM(6.9)	76.3	43.4
SHM(7.9)	65.7	28.6
SHM(10.9)	36.0	26.3
SHM(12.5)	17.9	20.4
SHM(14.4)	3.5	9.5
AHM(7.8)	79.1	79.8
AHM(10.1)	80.6	84.5
AHM(12.6)	85.4	78.8
AHM(14.7)	74.9	80.0
WAHM(10.2)	84.4	62.1
WAHM(12.1)	88.1	65.1
WAHM(14.0)	76.8	63.0

\* 20mg catalyst, \*\*10mg catalyst



## 6. 催化活性

(1) 异丙苯裂解 异丙苯裂解是典型的强酸性催化反应。在 250°C 常压临氢条件下，测定了三类沸石样品的裂解初活性，结果列于表 5。AHM 和 WAHM 沸石的裂解活性都比 SHM 沸石高，而且在 Si/Al 比 12 左右出现活性极大值。此实验结果与 Kiovsky 等人<sup>[10]</sup>在酸脱铝丝光沸石上得到的实验数据相一致。产生这种现象的原因之一是前面提到的 AHM 和 WAHM 沸石中反应物分子可接近的酸位大于 SHM。另一个原因则可能是 Kiovsky 等人提出的羟基空穴对质子的极化作用。这种极化作用能吸引电子云偏离质子，使质子酸性加强，见下图。



本文作者在研究 EDTA 脱铝 Y 沸石的酸性时，也曾发现类似的增强效应<sup>[11]</sup>。由于上述酸性增强效应，随着样品中空穴量增加，催化活性有所增加。但是脱 Al 过多，由于酸位量减少，催化活性重新下降，因而出现了极大值。这种酸性增强效应在  $\text{NH}_3$ -TPD 和红外吡啶吸附法测量表面酸性时，表现不明显。有可能是因为样品活化温度过高，空穴羟基在 427°C 以上开始脱去<sup>[10]</sup>。

(2) 正丙醇脱水 正丙醇脱水是典型的中等强度酸性催化反应。在 250°C 常压临氢条件下测定了三类沸石样品的正丙醇脱水初活性，结果列于表 5。与异丙苯裂解反应结果相似，AHM 和 WAHM 沸石对正丙醇脱水反应的催化活性亦明显高于 SHM 沸石，并且在 Si/Al 比 10—12 左右出现活性极大值。其原因仍然是两类沸石样品中反应物分子可接近的表面酸位较多，以及羟基空穴对质子酸的增强作用。

(3) 甲苯歧化 在 400°C 常压临氢条件下，测定了三类沸石样品对甲苯歧化反应的活性和选择性，结果列于表 6。由表 6 可知，随着样品铝含量减少，三类沸石的甲苯转化率都是下

表6 甲苯歧化反应产物分布

Table 6 Product distribution of toluene disproportionation on mordenites

Sample	Mole %							Conversion %	$\frac{\Sigma X}{B}$	
	Nonaromatics	B	T	pX	mX	oX	$\Sigma\text{TMB}$			
HM(6.9)	0.33	20.87	62.42	3.26	7.78	3.40	1.94	14.44	37.6	0.69
SHM(7.9)	0.28	19.98	64.37	3.18	7.21	3.28	1.70	13.67	35.6	0.68
SHM(9.4)	0.20	17.32	68.71	3.00	6.75	2.87	1.15	12.62	31.3	0.73
SHM(10.9)	0.13	7.38	86.04	1.36	3.31	1.47	0.31	6.14	14.0	0.83
SHM(12.5)	0.10	1.25	97.06	0.45	0.69	0.34	0.12	1.48	2.9	1.18
AHM(7.8)	0.38	22.79	60.03	3.65	8.28	3.58	1.28	15.51	40.0	0.68
AHM(10.1)	0.39	22.42	59.20	3.64	8.20	3.77	2.38	15.61	40.8	0.70
AHM(12.6)	0.35	16.17	70.07	2.78	6.47	2.90	1.25	12.15	29.9	0.75
AHM(14.7)	0.25	16.02	70.60	2.85	6.33	2.82	1.14	12.00	29.4	0.75
WAHM(10.2)	0.88	26.18	52.63	4.00	9.06	4.10	3.14	17.16	47.4	0.66
WAHM(12.1)	0.48	23.47	57.54	3.97	8.64	3.76	2.14	16.37	42.5	0.70
WAHM(14.0)	0.23	22.03	58.76	3.90	8.52	3.80	2.77	16.22	41.2	0.74

降的。甲苯歧化是双分子反应，沸石表面酸位密度下降，显然对该反应是不利的。对相同硅铝比的丝光沸石样品来说，甲苯歧化活性次序为 WAHM>AHM>>SHM，这可能还是由于可接近的表面酸位数量不同以及上述质子酸增强效应的缘故。然而，随着反应活性降低，产品中的非芳烃和三甲苯是减少的，而  $\Sigma X/B$  是上升的，说明甲苯歧化反应的选择性是增加的。

(4) 邻二甲苯异构化 在250°C常压临氢条件下，测定了三类沸石样品对邻二甲苯异构化反应的催化活性和选择性，结果列于表7。随着样品铝含量降低，三类沸石样品的总转化率是下降的，但是异构化反应的选择性却是上升的，这是因为异构化反应与歧化反应不同，它是单分子反应，不受酸位密度的影响。对相同硅铝比的沸石样品来说，反应总转化率次序为 AHM>WAHM>>SHM，但三类沸石样品的异构化反应选择性相差不多。

表7 邻二甲苯异构化反应产物分布  
Table 7 Product distribution of *o*-xylene isomerization on mordenites

Sample	Mole %						Conversion %	$S_1$ $(\frac{pX+mX}{100-oX})$	$S_2$ $(\frac{T+\Sigma TMB}{100-oX})$	
	Nonaromatics	B	T	pX	mX	oX				$\Sigma TMB$
HM(6.9)	1.04	1.91	18.33	10.34	32.55	25.74	10.08	74.96	57.75	38.26
SHM(7.9)	1.03	1.56	16.13	10.19	34.15	26.21	16.02	73.79	60.09	43.57
SHM(10.9)	0.43	0.25	7.52	8.15	24.60	32.50	6.45	47.40	69.09	29.47
AHM(10.1)	1.13	1.57	20.43	12.92	36.25	15.69	11.34	84.31	59.07	37.72
AHM(14.7)	0.97	1.26	13.07	9.65	36.36	31.14	7.61	68.86	66.82	30.03
WAHM(10.2)	1.06	1.86	17.51	11.66	36.90	20.25	11.82	79.75	60.89	36.78
WAHM(14.0)	1.08	1.02	13.98	9.28	33.71	29.89	11.04	70.11	61.35	35.69

### 参 考 文 献

- [1] Topchieva, K.V., Romanovsky, B.V., Piguzova, L.I., Thoang, H.S. and Bizreh, Y.W., "Proceedings 4th International Congress on Catalysis, Moscow, 1968" (B.A. Kazansky, ED.), Adler, New York, 1968.
- [2] Koradia, P.B., Kiovsky, J.R. and Asim, M.Y., *J. Catal.*, 1980, 66, 290.
- [3] Meyers, B.L., Fleisch, T.H., Ray, G.J., Miller, J.T. and Hall, J.B., *J. Catal.*, 1983, 110, 82.
- [4] 李邦根, 高滋, 催化学报 1990, 11(6), 1.
- [5] 唐顺, 朱玉琴, 高滋, 催化学报, 1988, 9 (4), 373.
- [6] Chen, N.Y. and Smith, F.A., *Inorg. Chem.*, 1976, 15 (2), 295.
- [7] Ha, B.H., Guidot, J. and Barthomeuf, D., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1979, 75, 1245, 2366.
- [8] Olsson, R.W. and Rollman, L.D., *Inorg. Chem.*, 1977, 16(13), 651.
- [9] Raatz, F., Marcilly, C. and Freund, E., *Zeolites*, 1985, 5, 329.
- [10] Kiovsky, J.R., Goyette, W.J. and Nottermann, T.M., *J. Catal.*, 1978, 52, 25.
- [11] Gao, Z., Tang, Y. and Zhu, Y.Q., *Applied Catalysis*, 1989, 56, 83.



# THE INFLUENCE OF DEALUMINATION METHODS ON THE PROPERTIES OF MORDENITES

Li Bangyin Gao Zi\*

(Chemistry Department, Fudan University)

## ABSTRACT

High silica mordenites with Si/Al ratios in the range of 6-15 were prepared by acid leaching, steaming plus acid leaching and isomorphous substitution with  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  methods. The relative crystallinity, hydroxyl nest mole fraction, unit cell parameters, infrared asymmetric stretch frequency, thermal and hydrothermal stability, surface acidity and catalytic activities of the mordenites were investigated with various techniques. It has been found that the properties of the mordenites depend strongly on the preparation methods. Samples prepared with various dealumination procedures show significant difference in many aspects. These differences were described in detail and explained in relation to structural changes of the zeolites.

**Keyword:** Mordenites, Dealumination method, Properties of mordenites, Structure of zeolites