

## (Al)EU-1 和 (B、Ce) EU-1 沸石的合成与表征研究

### 摘 要

EU-1 是属于 EUO 型沸石中的一种, 在[100]晶面方向具有一维十元环孔道结构 ( $0.58 \times 0.41 \text{nm}$ ), 每个晶胞中含有这样的两组孔道, 并且沸石十元环孔道侧边还含有空旷的十二元环 ( $0.68 \times 0.58 \text{nm}$ ) 支袋, 它连接着[001]方向的主孔道, 且分别位于该主孔道的两侧, 这样十二元环大支袋沿主孔道方向由 2-fold 的螺旋轴连接。EU-1 沸石的孔道维数和侧支袋使得该沸石成为了诸如苯异丙基化和二甲苯异构化等择形反应的有价值的催化剂, 尤其是在二甲苯异构化反应中具有非常高的活性和选择性。而目前, 国内二甲苯异构化催化剂仍停留在 MOR 和 ZSM-5 沸石上, EU-1 沸石的出现, 无疑为二甲苯异构化催化剂提供了广阔的发展空间。因此, 首先是需要结合国内实际情况, 探索一条适合国情的、原料基本立足国内的 EU-1 合成路线; 另外, 合成该沸石晶化时间长特点使其应用受到了极大的限制。为符合当前石油化工发展的趋势, 开发一种新的高效率的合成方法制备 EU-1 沸石, 以解决晶化时间长的问题已迫在眉睫。

本论文尝试在  $\text{HMBR}_2\text{-M}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  (M: Na, K, Li) 合成体系中, 以溴化六甲双铵 ( $\text{HMBR}_2$ ) 为模板, 硅溶胶、偏铝酸钠等为硅铝原料合成 EU-1 沸石, 从碱源、碱度、硅铝比、模板剂、水含量、硅源、铝源、晶化时间和晶化温度等几个方面系统考察了各个因素对晶化过程和合成样品的影响, 并用 XRD、FT-IR、TG-DTA、SEM 等手段对其进行了物化表征。由于在此体系中直接合成 EU-1 沸石还存在晶化时间长的缺陷, 故在此基础上, 采用加入同质、异质晶种和促进剂, 对其进行了工艺改进以缩短晶化时间。对比了同质、异质晶种及促进剂对合成晶化时间的影响。实验结果表明同质、异质晶种和促进剂对缩短晶化时间都能起到很好的效果, 其中促进剂的效果最为明显, 可以使晶化时间由原来的 7 天缩短至 30 小时左右。晶化时间的极大缩短为 EU-1 沸石的工业化奠定了良好的基础。

此外, 在实验室合成 EU-1 沸石的基础上, 于 1L 和 10L 反应釜进行了放大, 放大结果进一步证明了该方法的可行性。

最后, 进行了 (B、Ce) EU-1 沸石的探索研究, 通过 XRD、FT-IR、TG-DTA 等手

段对产物进行了物化性能表征, 表征结果表明: 合成样品的相对结晶度有所下降; 红外谱图中出现了一些特殊吸收峰, 热重放热峰温度随晶胞的增大或缩小呈有规律的变化。故而认为 B、Ce 原子被成功引入沸石骨架。

**关键词:** EU-1 EUO 二甲苯异构化 促进剂 晶种 沸石

# THE STUDIES ON THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF (Al)EU-1 AND (B、Ce)EU-1 ZEOLITES

## ABSTRACT

The EU-1 zeolite is one of EUO type zeolites, it has a uni-dimensional 10 T-ring channel structure( $0.58 \times 0.41 \text{ nm}$ ) in the [100] direction with two channels per unit cell. However, the materials also possesses large, 12 T-ring, side pockets ( $0.68 \times 0.58 \text{ nm}$ ) which lead off the main channel in the [001] direction and are arranged alternately on either side of the [001] channel such that they are related by a 2-fold screw axis in the channel direction. Thanks to the dimensions of the channels and side pockets, EU-1 zeolite is a kind of useful catalyst active component for shape selective reactions such as isopropylation of benzene and xylene isomerisation. Especially in xylene isomerisation, it has higher activity and selectivity. At present, most catalyst for xylene isomerisation, however, still uses MOR and ZSM-5 zeolites as active component. Undoubtedly with the substitution of EU-1 zeolite, catalyst of xylene isomerisation is more effective. So, firstly it is necessary to search a way for synthesis of EU-1 zeolite based upon the internal practical situation of our country and internal raw material. In addition, the characteristic of this zeolite needed long crystallization time restricts its application. To catch up with the current petrochemical development, it's important to empolder a new high efficient synthesis method to resolve the problem.

In this paper, the EU-1 zeolite was synthesized by sodium hydroxide (or potassium hydroxide, lithium hydroxide), silicon gel, hexamethonium bromide, sodium aluminate. The influences of alkalinity,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio, the amount of template and deionized water, silicon source, aluminium source, crystallization time and crystallization temperature on the process of crystallization and properties of products were discussed systemically. Physicochemical properties of the as-synthesized EU-1 zeolite were characterized by XRD, FT-IR TG-DTA and SEM techniques. To reduce crystallization time, we optimized the process by adding

heterogeneity, homogeneity crystal seed and promoter, the effects of which on crystallization time were compared. The results indicate that the crystallization time are much decreased by added heterogeneity, homogeneity crystal seed and promoter, and promoter can shorten the crystallization time from 7 days to about 30 hours more efficiently. The shortened crystallization time makes the industrialization of the EU-1 zeolite more possible.

Furthermore, the EU-1 zeolite was synthesized in 1L and 10L stainless steel autoclave. The results testify the feasibility of this synthesized method.

Finally, (B、Ce) EU-1 zeolites were exploringly synthesized. The synthesized samples were characterized by XRD, FT-IR, TG-DTA. The results indicate that the relative crystallinity declines, some special absorbed peaks appear on FT-IR, and the temperature corresponding to exothermic peak change regularly with unit cell swelling or shrinking. As a result, B and Ce are thought to be incorporated in the zeolite framework.

**KEY WORDS:** EU-1, EUO, xylene isomerization, promoter, crystal seed, 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： 徐景会 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： 徐景会 日期： 2007.5

导师签名： 襄涛 日期： 2007.5

## 第一章 文献综述及选题

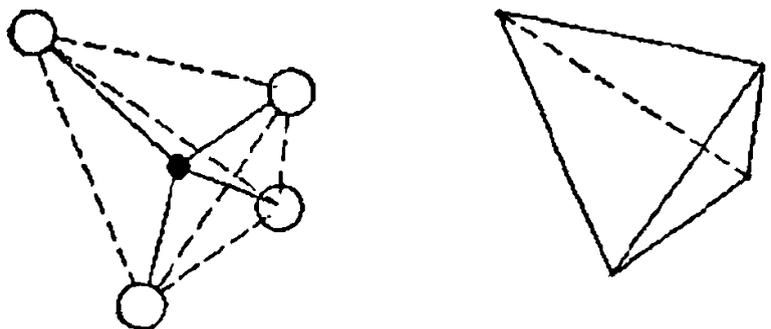
### 1.1 沸石分子筛简介

#### 1.1.1 沸石分子筛的概念

1756年瑞典矿物学家 Crinstedt 发现一种矿物在灼烧时产生类似起泡沸腾现象，于是将这种矿物命名为沸石 (zeolite)。19世纪中，人们对天然沸石的微孔性质及其在吸附、离子交换等方面的性能有了进一步的认识，直到20世纪40年代，以 Barrer R M 为首的沸石化学家，才成功地模仿天然沸石的生成环境，在水热条件下合成出首批低硅铝比的沸石分子筛，这为以后的分子筛工业和科学的大踏步发展奠定了科学的基础<sup>[1]</sup>。沸石晶体具有空旷的骨架结构，在结构中有许多均匀的孔道和容积较大的笼，并具有很大的内表面积，若将沸石孔道和笼中体积较大的阳离子交换掉，再加热赶走孔道和笼中的水，沸石就具有选择性吸附分子的能力，直径比较小的分子可以进入沸石孔道和笼中，而直径比较大的分子则被拒之于外，故又被称之为沸石分子筛。

通常，沸石和分子筛的定义经常混淆。分子筛是一个比较广泛的概念，用来描述一种具有选择吸附性质的材料，包括各种组成和孔性的固体晶态材料和非晶态材料<sup>[2]</sup>。分子筛独特的孔道系统使其具有筛分不同尺寸分子的能力，这也是这类材料被称之为分子筛的原因。

沸石分子筛是由  $TO_4$  四面体之间通过共享顶点而形成的三维骨架结构。骨架 T 原子通常是指 Si 和 Al 原子，也可以用磷、镓、锗、钒、钛、铬、铁等元素替代或部分取代骨架硅或铝，而形成一些杂原子型分子筛，除非特别指明骨架元素外，一般均指硅铝沸石分子筛，这些  $[SiO_4]$  和  $[AlO_4]$  四面体是构成沸石分子筛骨架的最基本结构单元，即初级结构单元，在这些四面体中，硅和铝都以高价氧化态的形式出现，采取  $sp^3$  杂化轨道与氧原子成键，Si-O 平均键长为  $1.61\text{\AA}$ ，Al-O 平均键长为  $1.75\text{\AA}$ <sup>[3]</sup>。下图为硅（铝）氧四面体的结构示意图，图中黑圆点代表硅或铝原子，白圆圈代表氧原子。



为简便起见，常把它写作如下的平面结构式：



$TO_4$  四面体通过顶点的氧原子互相联结，形成花样繁多的二级结构单元，各种二级结构单元按照不同的排列方式能够组装了不同的沸石骨架结构。在此组装过程中，二级结构单元往往能组成新的更大的孔笼。每个孔笼又通过多元环窗口与其它孔笼相通，在沸石晶体内部孔笼之间形成了许多通道，称之为孔道。沸石主孔笼的最大多元环窗口尺寸通常成为该沸石的孔径。不同的沸石孔径大小不同，孔道形状亦不同，孔道体系的维数也有差别。

在沸石的孔道和笼中存在着用以平衡骨架负电荷的可交换阳离子和可以自由流动的吸附水分子，沸石结晶的晶胞结构式可以通过氧化物来表示，其经典的化学通式为<sup>[4]</sup>：



式中  $M(I), M(II)$  分别表示一价或二价金属离子， $n$  为沸石分子筛的硅铝比， $m$  为吸附水的摩尔数，其中  $n$  的数值总大于 1，即沸石分子筛的结构遵循 Lowenstein<sup>[5]</sup> 规则，在四面体位置上的两个 Al 原子不能相邻，也就是说在沸石分子筛骨架中不可能存在 Al—O—Al 键。

随着分子筛合成技术及应用技术的不断发展和完善，分子筛作为主要的催化材料、吸附分离材料与离子交换材料，在石油加工、石油化工与精细化工及日用化工中起着愈来愈重要的作用。目前，分子筛已经不只局限于以上的应用，它作为一种具有纳米级尺

寸窗口、孔道和孔笼的新型固体材料，在分子电子学、非线性光学、化学传感器和高能电池等领域正在酝酿着新的突破。

### 1.1.2 分子筛的分类

自从十八世纪沸石被首次发现以来，人们已经发现四十余种天然沸石。经过科学工作者半个多世纪的努力，无机微孔材料的范围已不仅局限于硅铝沸石、磷酸铝类微孔材料，而是大大扩展到元素周期表中二十余种元素，除包含主族元素如：镓、锡等，还包含过渡元素如：钒、钼、钴、铁等。骨架元素的配体也由单一的氧化物发展到硫化物、氯化物、氮化物及其它有机配体。目前，按骨架元素组成不同，分子筛可以大致分为三种类型<sup>[6]</sup>：硅酸盐类分子筛、磷酸盐类分子筛及其它主族元素分子筛。

而从孔道排列和骨架原子的有序性来分析，分子筛又可以分为以下三种类型<sup>[7]</sup>：第一类即为经典的微孔晶体材料，如传统的沸石、 $\text{AlPO}_4$ <sup>[9]</sup>分子筛等具有规整的孔道排列和骨架原子有序性；第二类为上世纪九十年代以来所发现的 M41S 系列<sup>[9,10]</sup>、SBA<sup>[11,12]</sup>系列等介孔材料，其孔径尺寸分布均匀，孔道排列规整有序，但组成其骨架的原子排列无序，象无定形硅；第三类如 KIT-1<sup>[7]</sup>、HMS<sup>[13]</sup>、MSU-X<sup>[13]</sup>等具有均匀的孔径分布（同第二类分子筛），但孔道排列及组成骨架的原子排列都是无序的，但这类分子筛有着比 MCM-41 高的比表面积和水热稳定性<sup>[7]</sup>。

根据 IUPAC<sup>[14]</sup>的定义，孔径小于 2nm 的材料为微孔材料，孔径在 2—50nm 的材料属于介孔材料，而大于 50nm 的为微孔材料。微孔分子筛是当今工业中应用最广泛的催化剂，它之所以在催化领域有如此广泛的应用，是由其结构特点决定的<sup>[15,16]</sup>：1、微孔分子筛具有很高的表面积和吸附能力；2、吸附能力可以通过调变其亲水—憎水性质加以控制；3、在微孔分子筛骨架中可以产生反应的活性位（如酸性位），并且可以选择不同的活性位的强度和数量用于不同的反应；4、微孔分子筛孔道和孔穴的尺寸与很多分子相当（0.5-1.2nm），并且微孔分子筛的强电场与客体分子的电子限制相匹配；5、微孔分子筛复杂的孔道结构对不同类型的分子具有选择性，如反应物、产物和过渡态，这可以控制反应向所需要的方向进行，而尽量避免副反应的发生；6、以上所有这些性质还取决于一个最重要的性质：热稳定性和水热稳定性，在微孔分子筛中，可以找到大量的具有很好的热稳定性及抵抗水蒸气和化学品的材料。

由于微孔沸石分子筛独特、规整的晶体结构和孔结构，使其具有特别的“择形催化”

功能以及强的吸附分离性能，从而广泛应用在催化、吸附和分离等领域。

## 1.2 微孔分子筛研究进展

由于微孔分子筛的广泛应用，国内外对分子筛展开了大量的研究工作，截至 2007 年 2 月，据国际分子筛协会官方网站统计，已经确认结构的微孔分子筛已达到 176 种。

不断发现新型结构的分子筛富有科学上的理论意义，而将已知结构的分子筛进行大规模的生产和利用则具有实际应用价值，但目前这方面还存在很多问题：如合成品化时间长、合成技术的放大、合成成本的降低以及如何减轻合成废物对环境的污染等。因此，尽管具有确认结构的微孔分子筛类型已达 176 种，但其中已被大规模工业生产和应用的只占到其中很小的比例。故而缩短分子筛晶化时间、降低分子筛的合成成本和减少废液排放成为很多分子筛工业化所亟待解决的问题。国内外对此展开了大量的研究工作，除去传统的水热合成以外，出现了一些新颖的合成方法。大致可分为如下几类：

### 一、干凝胶法 (dry gel conversion)

干凝胶法 (dry gel conversion, DGC 法) 首先是把氧化硅凝胶 (或硅铝凝胶) 和结构导向剂很好的混合，混合物含有少量的水，或在干凝胶下放置少量的水，在特定装置的反应釜中进行反应，温度 150~200℃。我国徐文旻<sup>[17]</sup>等是此法最早的创始人之一。这个方法是利用硅羟基的高反应活性 (氧化硅凝胶含有大量的硅羟基)。此法即可应用于碱性体系也可用于酸性含氟离子体系。干凝胶合成法可以减少结构导向剂的用量，并且便于沸石的直接形成。

近年来，国内外有关干凝胶法合成分子筛的报道已经很多，如 Matsukata M<sup>[18, 19]</sup> 用干凝胶法成功的合成出了具有不同 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比 (30-730) 的 β 型沸石。他认为干凝胶法可以分为两种类型：一、如结构导向剂 (SDA) 为乙二胺等易挥发性物质，则硅铝干凝胶是在水与乙二醇的蒸汽作用下进行晶化，他称之为蒸汽相转化法 (vapor-phase transport method)；二、如结构导向剂为难挥发性如 TEA，则干凝胶制备时，应同时加入 TEA，使其与硅铝源充分混合均匀，蒸发，加热至干凝胶，然后在水蒸气作用下晶化，他称之为蒸汽辅助晶化法 (steam assisted crystallization method)。

与传统的水热合成法制备分子筛相比干凝胶法具有显著的优势：1、能够大大减少有机模板剂的用量；2、可以省去产品与母液分离的繁杂步骤、不产生大量废液 (对环境友好)。3、能够提高沸石分子筛的产率，从而减少了资源的浪费。合成沸石分子筛的干

凝胶法具有很重要的实际应用价值，并对我们理解沸石的晶化机理有很重要的意义，近年来受到众多研究者的关注。

## 二、混合模板剂的合成和非焙烧法的模板剂回收

在合成沸石分子筛时，通常情况下都需要用到模板剂，而合成某些分子筛时，由于合成分子筛时所需要的模板剂价格过于昂贵（如：合成EU-1沸石时用到的溴化六甲双铵），或某些模板剂本身有剧毒（如某些环状冠醚）。这在一定程度上极大的限制了该沸石的工业化生产。因此，无论从降低合成成本、还是从环境保护的角度考虑，都希望减少昂贵的模板剂用量。

通常合成分子筛所用的模板剂不仅具有导向分子筛形成的作用，还有相当一部分质子化平衡骨架电荷起稳定孔道的作用<sup>[20, 21, 22, 23]</sup>，即使是具有选择性导向的结构特殊的有机胺也是如此<sup>[24]</sup>。宋毅等<sup>[25]</sup>等综述了混合模板剂的合成和非焙烧法的模板剂回收相关的文献，其中如六亚甲基亚胺(HMI)具有导向MCM-22分子筛(MWW型)结构的特性，而模拟研究<sup>[24]</sup>和元素分析结果则表明，相当一部分的HMI处于质子化状态。因此，如果合成某种分子筛所需的模板剂比较昂贵，可以考虑选择加入其它物质(起辅助模板剂的作用)，从而降低合成成本。徐龙伢等<sup>[26]</sup>以HMI和环己胺(CHA)为混合模板剂，在固体硅胶体系中低成本合成了MCM-22分子筛。Zones等<sup>[27]</sup>也曾采用混合模板剂合成出新型的SSZ-47高硅分子筛。

Lee等<sup>[28]</sup>报道了一项新的研究结果，即合成的分子筛无需焙烧就可脱除模板剂。他们首先用碘甲烷将1, 4-dioxa-8-azaspiro decane处理成季铵盐形式，得到化合物I，化合物I在碱性条件下与乙二醇发生缩醛反应，生成分子较大的有机物II。以有机物II为模板剂，控制适当的水热合成条件即可得到ZSM-5分子筛。将合成的ZSM-5分子筛原粉置于适宜的酸性溶液中，其中有机物II重新分解成化合物I和乙二醇，这两种物质能够扩散出分子筛孔道，留存于液相中循环利用。该方法不需要焙烧就可脱除分子筛中的模板剂，因此对环境极为友好。此外，利用类似的方法他们还合成了ZSM-11和ZSM-12分子筛。

在合成沸石分子筛时，采用混合模板剂来代替单一的模板剂，可以减少某些价格昂贵模板剂的用量，这在一定程度上可以减少合成成本。而非焙烧法脱除模板剂的方法，无疑给我们传统脱除模板剂的方法上开辟了一个新的思路，它既可以极大的减少对环境的污染也可以使得昂贵的模板剂得以循环使用。

### 三、微波加热法

从降低能耗和提高合成效率的角度出发,缩短晶化时间非常必要。添加晶种或提高晶化温度是缩短合成时间的常用方法,但其效果有限,而且提高晶化温度的方法对设备性能提出了更高的要求,使得其受到了很大的限制。而微波加热法则是能够大幅度缩短合成时间的一种手段,近年来受到较多的关注。自20世纪80年代起,微波加热法开始应用于分子筛领域的研究,主要涉及分子筛粉末的合成、支撑分子筛膜的制备、分子筛表面负载活性组分以及分子筛的改性等方面。微波加热法与传统方法相比,具有反应速率快、反应条件温和、能耗低、分子筛粒度分布窄及合成液配比区间宽的特点,而且合成的分子筛具有较高的纯度、窄的粒径分布和均一的形态<sup>[25]</sup>。自1993年Arafat等应用微波技术合成出Y型和ZSM-5分子筛以来,采用微波加热法相继合成出X型、A型、 $AlPO_4$ 型、ANA型、GIS型、SAPO-5型以及介孔的MCM-41和MCM-48分子筛等。近期微波加热法合成的分子筛主要有VS-1<sup>[29]</sup>、TMI-VSB-1<sup>[30]</sup>、 $AlPO_4-5$ <sup>[31,32]</sup>、Silicalite-1<sup>[33]</sup>、K-H<sup>[34]</sup>、TS-2<sup>[35]</sup>、LSX<sup>[36]</sup>、介孔SBA-16<sup>[37]</sup>分子筛等。

然而,微波加热法应用于分子筛合成领域尚有许多理论和技术问题亟待解决。如微波作用于分子筛合成液时,不但存在着热效应而且还有非热效应,但目前缺乏对非热效应的清晰认识,尚无法完整表述微波的作用过程和作用机理。而且目前合成分子筛所用的微波装置大多是家用微波炉,控制反应温度、压力和功率很不方便,更谈不上大规模地合成分子筛产品。

### 四、导向剂法

导向剂<sup>[38]</sup>是根据合成沸石的种类而特制的一种硅铝酸盐溶胶(或凝胶),其溶胶粒子大小约为几十纳米,这种胶体粒子为聚合态硅铝酸根的阴离子,而负电荷主要来源于粒子表面的羟基。这种溶胶在一定温度下,经一定时间老化后,使溶胶逐步转化生成极微小颗粒的晶核,具有极高的分散度。导向剂法是指在合成沸石的原始凝胶中加入适量的导向剂,随着晶化温度的升高和晶化时间的延长,由于导向剂中晶核的存在,使得这种微晶核迅速进入晶体的生长期,此时大量的硅铝酸根离子聚合而进入骨架,使晶体不断生长,从而极大的缩短了晶化时间。由于导向剂中存在所需要沸石的微晶核,所以这种方法是在合成沸石的初始凝胶中提供了沸石晶体生长所必须的微晶核,其本质是减少了晶体的诱导期。

李守贵等<sup>[39,40]</sup>报道了导向剂法合成L沸石,在初始凝胶中添加适量的导向剂不仅可以

使得L沸石的晶化时间缩短1/2以上,而且在一定程度上可以抑制杂晶P型沸石、T型沸石的生长,并研究了L沸石导向剂的陈化机制。

焦淑红等<sup>[38]</sup>研究了导向剂在合成4A沸石中的作用,发现导向剂不仅可以缩短诱导期,加快晶化速率,使沸石结晶粒子微细、均匀,而且扩大了形成沸石的初始凝胶的配比范围。

导向剂法合成沸石分子筛有着诸多的优点,但合成不同的沸石分子筛,其导向剂的配比均需要作相应的调整,而且导向剂的制备需要的时间较长,且其有一定活性期。

## 五、干粉体系合成法

干粉体系合成法是有窦涛等<sup>[41]</sup>首次提出,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, ZSM-5和纯硅ZSM-50在内的多种沸石产品。

## 1.3 沸石分子筛的晶化机理

由于沸石的晶化过程涉及到太多的化学反应和平衡,沸石的成核和晶体的生长又随温度和时间的改变而变化,故而使得理解沸石的晶化机理非常困难,到目前为止,沸石的晶化机理主要有以下3种观点。

### 1、液相转变机理

论述有关液相转变机理的文章较多。20世纪60年代中期Kerr G T和Ciric J等从A型沸石的研究中提出了液相转变机理(简称液相机理),认为沸石晶体是从溶液中成核与生长的,初始凝胶至少是部分地溶解到溶液中,形成溶液中活性的硅酸根和铝酸根离子,他们又进一步地发生聚合反应而构成沸石晶体的结构单元,并且逐步形成沸石晶体。

Zhdanov S P等几乎是最早详细地论述了液相机理,并用实验加以证明。比Zhdanov S P稍晚一些,1997年Angell C L等对A型沸石的晶化机理进行了详细的探讨,论证了液相机理。

徐如人等<sup>[42]</sup>通过高能电子衍射技术直接证明了K-L型沸石的诱导期液相中有胶态晶核生成。又通过自己设计的Ga对Al的“中途取代实验”,直接而明确地证明了K-L型沸石的晶体生长系通过液相组分的参与而完成,从而证实了K-L型沸石地形成遵循液相机理。

具体的液相机理可参看图1-1。原料混合后,首先生成初始的硅铝酸盐凝胶。这种

凝胶是具有高浓度条件下形成的，其形成速度很快，因此无序度很高，但是这种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平衡。液相中多硅酸根与铝酸根浓度的增加导致晶核的形成，相继为晶体的生长、成核和晶体生长消耗了液相中的多硅酸根与铝酸根离子，并引起硅铝凝胶的继续溶解。由于沸石晶体的溶解度小于无定形凝胶的溶解度，其结果是凝胶的完全溶解，而产物沸石晶体的完全生长。

## 2、固相转变机理

1968年 Breck D W 和 Flanigen E M 首次在对硅铝酸盐晶化实验研究的基础上提出了固相机理。他们发现，沸石晶化过程总是伴随着无定形硅铝凝胶的形成与转化，他们发现生成凝胶的组成往往和最终沸石产物的组成相似。

20世纪70年代初，荷兰的 McNicol B D 及其合作者应用分子光谱技术跟踪了 A 型沸石晶化的整个过程，为固相机理提供了许多实验依据。

1989年太原理工大学的徐文旻等于凝胶固相直接晶化得到了 ZSM-5 和 ZSM-35，这有力的证明了固相转变的机理。

今年来使用较多的干凝胶法，其合成机理在一定程度上也证实了固相转变机理的合理性。

固相转变机理（简称固相机理）的观点认为，在晶化过程中既没有凝胶固相的溶解，也没有液相直接参与沸石的成核与晶体生长。只是凝胶固相的本身在一定的晶化条件下产生硅铝酸盐骨架的结构重排，而导致了沸石的成核和晶体的生长。

固相机理可以粗略的用图 1-2 表示，当各种原料混合后，硅酸盐与硅铝根聚合生成硅铝酸盐初始凝胶。与此同时，虽然也产生凝胶间液相，然而液相部分并不参与晶化反应。初始凝胶在 OH 离子的作用下发生解聚与结构重排，形成某些沸石晶化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。

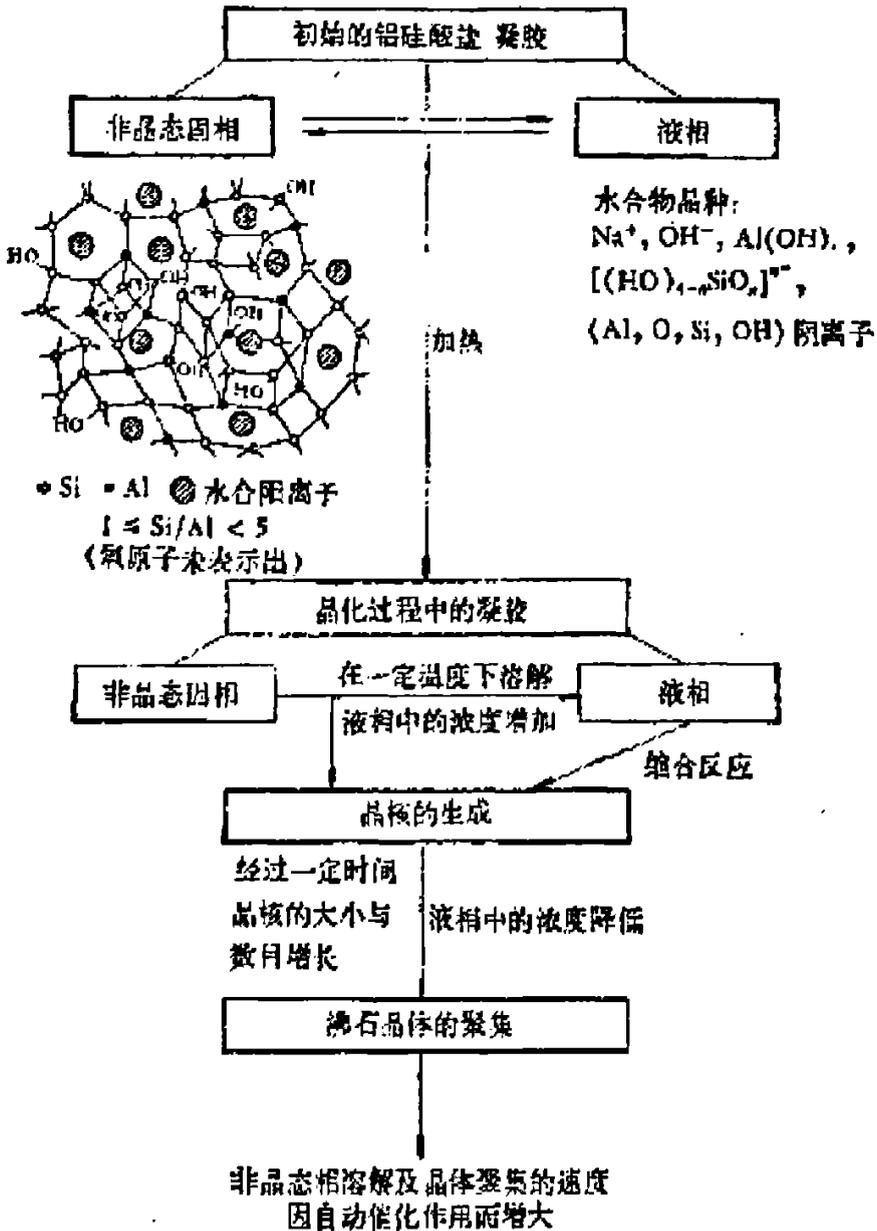


图 1-1 液相转化机理图

Figure 1-1 The mechanism of liquid-transformation system

### 3、双相转变机理

自 20 世纪 80 年代初期起, 国内外对沸石的生成过程机理, 存在固相转变与液相转变两种不同观点的同时, 有人提出双相转变机理的观点, 认为沸石晶化的固相化学转变

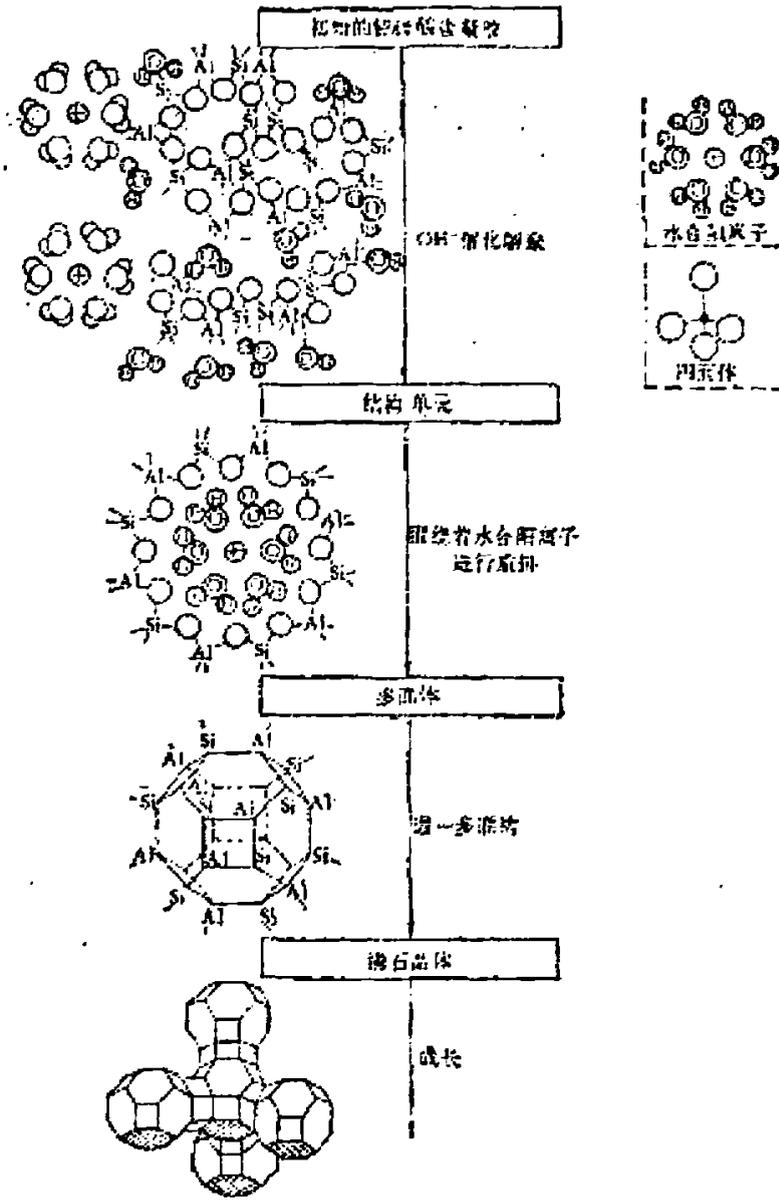


图 1-2 固相转化机理图

Figure 1-2 The mechanism of solid-transformation system

和液相转变都是存在的。它们可以分别发生在两种晶化反应体系中，也可以同时在一个体系中发生。Gabelica Z 等对 NaY 沸石晶化的研究表明，液相机理和固相机理同时发生在一个反应体系中。Iton 等认为，即使是同一种沸石，在不同条件下的晶化有时会遵循不同的途径与机理进行。2000 年 Grieken R Van 等在研究纳米态 ZSM-5 晶化时又提出

在此体系的晶化中既存在固相转变又有液相转变机制的存在。

综上所述,关于沸石或其它微孔化合物的晶化机理研究已经取得了相当的进展。但是目前仍处于发展中,远没有达到认识清楚以至于可以得到结论的程度。主要的困难与亟待解决的关键问题是:完善对水热合成条件下晶化过程细微以至定量的检测方法与技术,特别是对晶化过程中原始物料的液相结构;反应组分间的聚合反应与聚合产物存在状态与分布;分子态,溶胶与凝胶间的相变;核的生成;凝胶结构;结构导向剂在液相与凝胶相中的作用;介稳相结构与转晶等等原位检测技术的提高与完善。

## 1.4 沸石分子筛 EU-1 的研究背景

### 1.4.1 沸石分子筛 EU-1 的结构表征

EU-1 型沸石最早是由 Casci 等<sup>[43]</sup>于 1981 年用溴化六甲双铵合成,其骨架拓扑结构于 1988 年被 Briscoe<sup>[44]</sup>破解,其结构代码是 EUO,属于同一拓扑结构的沸石还有 TPZ-3<sup>[45]</sup>和 ZSM-50<sup>[46]</sup>。EU-1 属于正交晶系,空间群属于 Cmma,典型的晶胞参数为: $a = 13.901\text{\AA}$ ,  $b = 22.861\text{\AA}$ ,  $c = 20.582\text{\AA}$ ,  $\alpha = 90.000^\circ$ ,  $\beta = 90.000^\circ$ ,  $\gamma = 90.000^\circ$ ,  $\text{volume} = 6540.77\text{\AA}^3$ ,  $R_{\text{DLS}} = 0.0061$ 。EU-1 型沸石的孔道体系为一维孔道。图 1-3 为 EU-1 的平面结构示意图<sup>[47]</sup>。图 1-4 为不同晶面的结构示意图。

EU-1 型沸石在[100]晶面方向具有一维十元环孔道结构( $0.58 \times 0.41\text{nm}$ ),每个晶胞中含有这样的两组孔道,并且十元环孔道侧边还含有空旷的十二元环( $0.68 \times 0.58\text{nm}$ )支袋(side-pocket),支袋深  $0.81\text{nm}$ ,它连接着[001]方向的主孔道,且分别位于该主孔道的两侧,这样十二元环大孔腔沿主孔道方向由 2-fold 的螺旋轴连接<sup>[48]</sup>。由于 EU-1 沸石的孔道维数和侧支袋特有的特点使得该沸石在催化反应中表现出特殊的性质,成为了诸如苯异丙基化<sup>[49]</sup>和二甲苯异构化<sup>[50]</sup>等择形反应的有价值的催化剂,尤其是在二甲苯异构化反应中表现出优异的性能。

目前我国二甲苯异构化催化剂基本上还是以 ZSM-5 和 MOR 型沸石及其改性后的沸石为主,法国国家石油研究院从 1998 年开始研究 EUO 结构分子筛的合成,并将其应用于二甲苯异构化催化剂<sup>[51,52]</sup>,发现 EUO 在作为二甲苯异构化催化剂时,乙苯的转化率明显

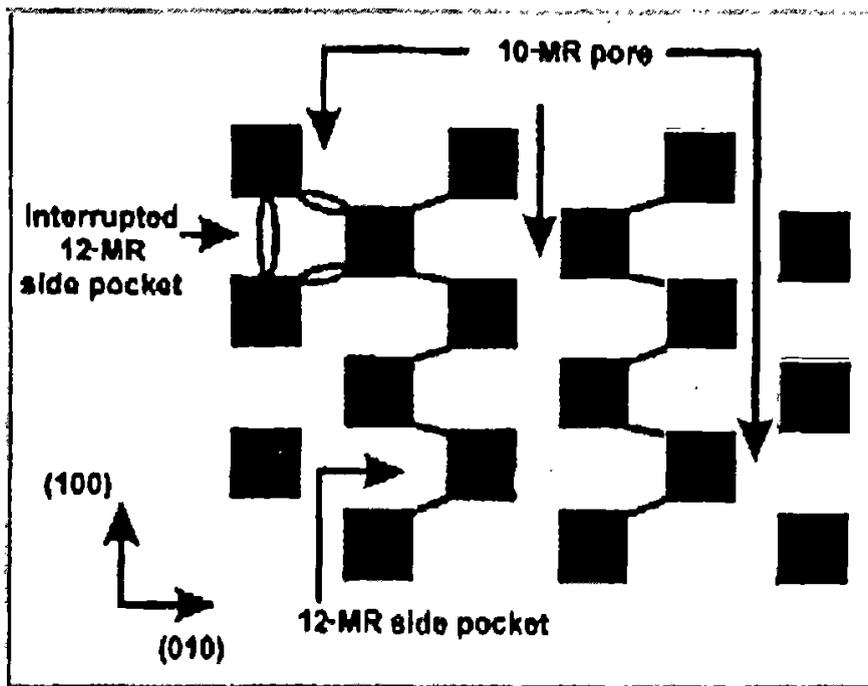
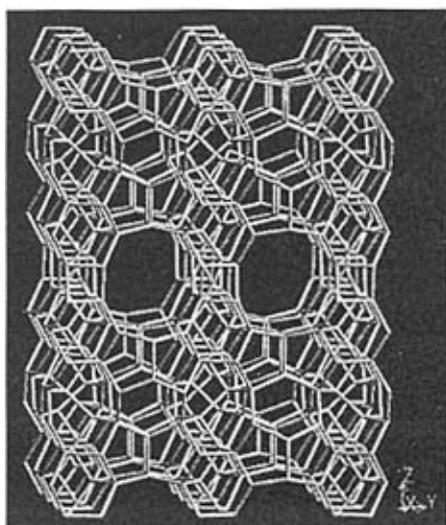
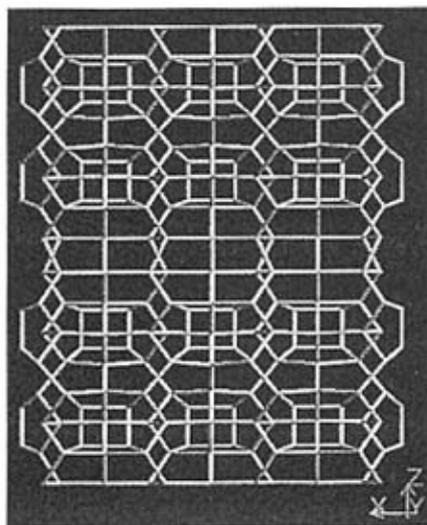


图 1-3 沿[001]晶面 EU-1 的十元环孔道体系和十二元环支袋平面结构示意图

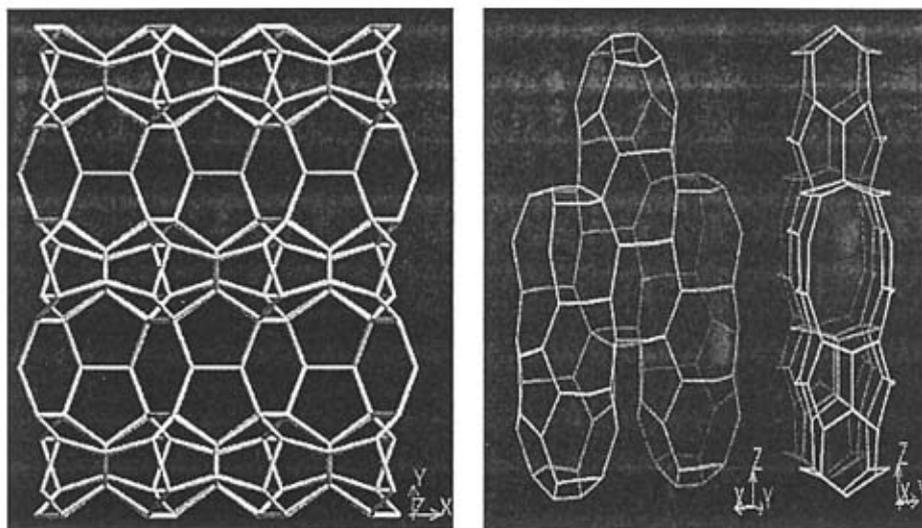
Figure 1-3 Section through the EU-1 framework structure perpendicular to the (001) direction showing the 10-MR pore system with 12-MR side-pockets



[100]晶面上的结构示意图

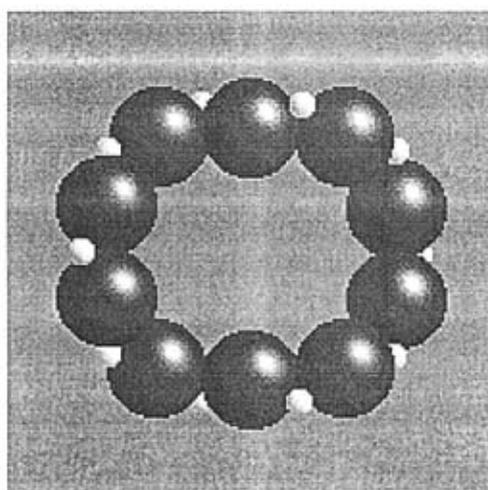


[010]晶面上的结构示意图



[001]晶面上的结构示意图

沿[001]晶面的孔道及侧袋结构



[100]晶面的 10 元环孔道

图 1-4 EU-1 沸石不同晶面的结构示意图

Figure 1-4 Structure of different directions in EU-1 zeolite

提高，并具有很高的对位异构体选择性和非常低的二甲苯损失。由此确定，EUO 型沸石是一类性能优异的新型二甲苯异构化催化剂载体。时至今日，对 EUO 型沸石的研究方兴未艾，Exxon 公司，法国石油研究院等接踵发表了一系列新的研究成果，如 EUO 沸石与 NES 沸石的共晶混合物；又如硼、镓、铁等原子强化的 EUO 沸石，低硅型 EUO 沸石及其在芳烃催化转化中的应用等等。还需要提及的是，近年来 Exxon-Mobil 又发现在蜡油异构化反应中，EUO 同样具有很具有吸引力的异构化功能，进一步拓宽了 EUO 在催化剂中

的应用前景。

#### 1.4.2 沸石分子筛 EU-1 的国内外研究进展

自 Casci 等报道了 EU-1 沸石以来,国外在该类型沸石的合成及其应用方面展开大量的研究工作,并相继发现了与其拓扑结构相同的 ZSM-50 和 TPZ-3。将该类型沸石应用于催化剂中,发现其在“芳族 C8 馏分”异构化反应中表现出了良好的催化性能,尤其是在活性方面。

在 EUO 型沸石的合成方面,国内李激扬等<sup>[53]</sup>从理论上,用分子动力学模拟的方法分别研究了用六甲胺(HM)和二苯基二甲基铵(DBDMA)合成 EU-1 和 ZSM-50 分子筛的可行性。模拟结构表明两种有机胺/铵存在于 EUO 的十二元环支袋中比存在于十元环孔道中结构更稳定。另外,模拟结构得到了 EU-1 和 ZSM-50 骨架结构中可能的 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比范围,以及铝原子在骨架中能量最有利的位置,其结构与实验报道相一致。研究结果表明主客体间电荷匹配原则是决定骨架结构的重要因素。

林民等<sup>[54]</sup>报道了用氟化物作为矿化剂,二羟基己烷双铵为模板剂,硅源为硅酸四乙酯、硅酸四丙酯或硅酸四丁酯,铝源为异丙醇铝或异丁醇铝。将其按一定配比混合,在 120~220℃ 下晶化 1 小时到 30 天,可得产品。用该法制得的分子筛具有良好的热稳定性、水热稳定性和酸性。

国外在 EUO 合成方面的研究工作较多,自 Casci 等报道了用 pentamethonium cations 或 hexamethonium cations 作为模板剂,在碱性体系合成 EU-1 沸石后,研究工作者在此方能展开了大量的研究工作。

Glenn W 等<sup>[55]</sup>研究了在合成体系中有无碱金属离子时对 EU-1 和 EU-2 的晶化产物的影响。当体系中不加碱金属离子时,用氨水替代,结果表明当初始凝胶配比合适时,在碱体系和无碱体系中,均可得到 EU-1 和 EU-2 沸石。研究还发现,随着体系中氨水含量的增加,所得产物 EU-1 和 EU-2 的晶体尺寸也相应的变大。合成沸石所需要的模板剂采用相应的季铵盐或季铵碱均可。

在欧洲专利申请 EP-A-0042226 中描述的 EU-1 沸石,是使用聚亚甲基  $\alpha - \omega$  二铵烷基衍生物或所述衍生物的降解产物或所述衍生物前体作为模板剂制备的。

G. N. Rao 等<sup>[56]</sup>报道了高硅 EUO 型沸石—ZSM-50 的合成,其与 EU-1 沸石的合成主要区别在于所用模板剂为甲苯二甲基胺(BDMA)和氯化甲苯。Dodwell 和 Casci 等报道了用

hexamethonium cations 合成 EU-1 时, 其初始凝胶  $44 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 120$  时, 可得纯相 EU-1; 当  $120 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 240$  时为 EU-1 和 EU-2 的混晶;  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 240$  时为纯相的 EU-2。在本文中用甲苯二甲基胺 (BDMA) 和氯化甲苯作为模板剂时, 其初始凝胶的硅铝比可在  $70 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 600$  范围内调变, 而得到纯相的 ZSM-50 沸石。否则得到无定形物质。文章详细研究了温度、低温陈化、配料硅铝比、碱硅比和模板剂等对产物的影响。用吸附、红外和热重对其进行了表征, 并且对其进行了催化活性评价。

具有 EUO 结构的 ZSM-50 沸石还可以用单一模板剂——二苯甲基二甲基铵 (DBDMA) 作为模板剂制备。

在欧洲专利申请 EP-A-0051318 中描述的 TPZ-3 沸石, 是使用合成 EU-1 沸石时所使用的模板剂制备的。

B. Marler 等<sup>[57]</sup>开发了结构与 EUO 类似的沸石 RUB-35, 其合成过程中所用模板剂为四甲基氢氧化磷 (TMPOH), 其典型配比组成为:  $1.0\text{SiO}_2:1.33\text{TMPOH}:0.34\text{B}_2\text{O}_3:120\text{H}_2\text{O} \approx 2\text{CH}_3\text{OH}$ 。反应混合物分别于 160、180、200、220°C 温度下晶化 217 天, 然后洗涤、过滤、干燥的产物。用此方法制得的 RUB-35 其 XRD 衍射谱图与 EU-1 类似, 但在其结构中存在堆垛缺陷, 也就是说在 RUB-35 中由于存在 NON 沸石使得其孔道发生了堵塞。

Andreas Arnold 等<sup>[58]</sup>用干凝胶法制备了 [Al]EU-1 和 [Ga]EU-1 沸石, 其制备过程为: 1、将 2.8g 的溴化六甲双铵 (HMBR) 溶于去离子水, 然后添加 10g 硅溶胶, 室温搅拌两小时, 得 a 溶液。2、将 0.22g 铝酸钠和 0.49g 氢氧化钠溶于 3g 水中, 得 b 溶液。3、将 a 和 b 溶液混合搅拌两小时, 然后在搅拌条件下于 353K 搅拌烘 5 小时, 即得其干凝胶, 将其研磨成细粉, 取 1.5g 粉末放于有 1.0g 水的反应釜中, 于 453K 下反应 7 天以上得到 [Al]EU-1。其硅铝比的改变依靠铝酸钠的变化而变化, 其它不变, 用该方法制备的 EU-1 沸石其硅铝比有了较大范围的波动, 可由原来的  $44 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 120$  调变为  $36 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 284$ 。用干凝胶法合成 EU-1 沸石的关键影响参数是钠离子和模板剂的含量, 当钠离子对应于硅铝比大于 100 时, 会导致 EU-2 或无定形物质的生成; 而  $\text{HMBR}_2/\text{SiO}_2 < 0.11$  时会导致  $\alpha$  石英的生成。用  $^{13}\text{C}$  MAS NMR 研究了模板剂在干凝胶和沸石中的变化, 发现在制备干凝胶过程中, 模板剂保持不变, 而在干凝胶转化过程中, 少量模板剂分子发生了霍夫曼降解, 降解产物残留在 EU-1 沸石的孔道了支袋中。热重分析表明主要的失重峰在 600~733K 之间, 模板剂一部分存在于沸石的外表面, 一部分存在于沸石的孔道中。通过魔角旋转核磁共振

振技术 ( $^{29}\text{Si}$  MAS NMR) 比较焙烧前和焙烧后样品, 分析认为孔道中的六甲铵离子补偿骨架上  $\text{SiO}^-$  物种。杂原子 [Ga]EU-1 沸石的制备过程类似 [Al]EU-1 的制备, 其硅镓比与传统水热合成法相比, 硅镓比也有了较大范围的波动, 由原来的  $54 < \text{SiO}_2/\text{Ga}_2\text{O}_3 < 100$  变为  $24 < \text{SiO}_2/\text{Ga}_2\text{O}_3 < 192$ 。用  $^{13}\text{C}$  MAS NMR 技术比较了  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 46$  和  $\text{SiO}_2/\text{Ga}_2\text{O}_3 = 48$  时, 氢型 [Al]EU-1 和 [Ga]EU-1 沸石的酸性, 由于铝和镓的电负性的不同, 引起酸性的变化, 使得 [Al]EU-1 的酸性要高于 [Ga]EU-1 的酸性。

不同杂原子改性沸石会使沸石的酸性发生变化或使沸石具有氧化性能, 从而制得不同酸性的沸石或具有双功能催化性质的沸石。一般改变沸石的催化性能的手段为用三价或四价的金属离子同晶取代铝或者硅, 在沸石骨架中引入的杂原子通常为 B、Ga、Fe、Ge、Ti 等。目前, 对 EU-1 的杂原子改性研究, 除了上述在干凝胶体系下合成 [Ga]EU-1 外, 还有在水热体系中合成 [Fe]EU-1<sup>[59]</sup> 和 [Ga]EU-1<sup>[60]</sup>。

最近, Roberto Millini 等<sup>[61]</sup> 报道了 B 改性 EUO 拓扑结构的合成与表征。以氢氧化钠为碱源, 偏铝酸钠为铝源, 硼酸为硼源, 正硅酸乙酯 (TEOS) 和气相二氧化硅 (fumed  $\text{SiO}_2$ ) 为硅源, 溴化六甲双铵为模板剂制备 EU-1 沸石。其具体合成方法如下: 将适量的氢氧化钠、六甲铵碱和硼酸溶解于去离子水中, 然后加入铝酸钠溶解, 在搅拌条件下滴加正硅酸乙酯 (或缓慢加入气相二氧化硅), 当正硅酸乙酯完全水解, 凝胶变为白色均相悬浮液时, 将其转移到不锈钢反应釜中于 448K 晶化适当时间, 骤冷、洗涤, 于 393K 干燥 24h 后, 于 823K 焙烧 5h, 再与醋酸铵离子交换为铵型, 随后在 823K 焙烧即得产物。结果表明用正硅酸乙酯作为硅源, 晶化 7 天可以得到纯的结晶度好的 B-EU-1 沸石, 而用气相二氧化硅则需要 14 天才能得到相同的结果。当  $5 < \text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 < 10$  时, 可以得到结晶度良好的 B-EU-1 沸石, 否则得到无定形物质或者不明相。研究发现,  $\text{OH}^-$  离子在合成 B-EU-1 沸石时起着重要的作用, 不仅调节 pH 值的大小而且在 B-EU-1 沸石的成核和晶化过程中起着决定性的作用。用分子模型和 XRD 技术得到了 B-EU-1 沸石的结构模型。特别用 quench dynamics protocol (结合高温 MD 和 EM 技术) 技术证明了六甲铵离子在 B-EU-1 沸石中的位置。用 Rietveld 方法分析了在 B-EU-1 沸石中晶胞参数的变化。

纵观有关 EUO 型沸石的合成过程, 可以发现, 要制得低硅铝比的 EUO 型沸石, 采用的模板剂一般选用溴化六甲双铵及其衍生物; 而要制得高硅铝比的 EUO 型沸石, 采用的模板剂一般为二苯甲基二甲基铵 (或再加入部分氯化甲苯) 及其衍生物。合成 EUO 型沸石时, 选用的模板剂不同, 会导致该沸石中活性位置的变化, 致使其在催化反应中表现

出不同的选择性。Wim Souverijns 等<sup>[47]</sup>研究了用两种模板剂溴化六甲双铵 (HM) 和二苯甲基二甲基铵 (DBDMA) 分别合成 EUO 型沸石, 并选用正癸烷做其异构化和加氢裂化反应来测定合成出的 EU-1 和 ZSM-50 活性位的位置。结果表明, 在用二苯甲基二甲基铵合成的 ZSM-50 中, 二苯甲基二甲基铵中的氮原子位于 12 元环支袋的口上; 而用六甲铵合成的 EU-1 中, 由于六甲铵中有两个氮, 所以一个氮原子位于 12 元环支袋底部, 另一个氮原子位于 10 元环孔道的轴上。六甲铵离子和二苯甲基二甲基铵离子的正电荷用于平衡骨架 [AlO<sub>4</sub>] 四面体的负电荷, 铝原子的位置决定了 Brønsted 酸的位置, 进而决定了其对应的活性位。最终使得其对应的活性位为: ZSM-50 沸石中的活性位位于 12 元环支袋的口上; EU-1 沸石中的活性位位于 12 元环支袋底部和 10 元环孔道的轴上(见图 1-5)。

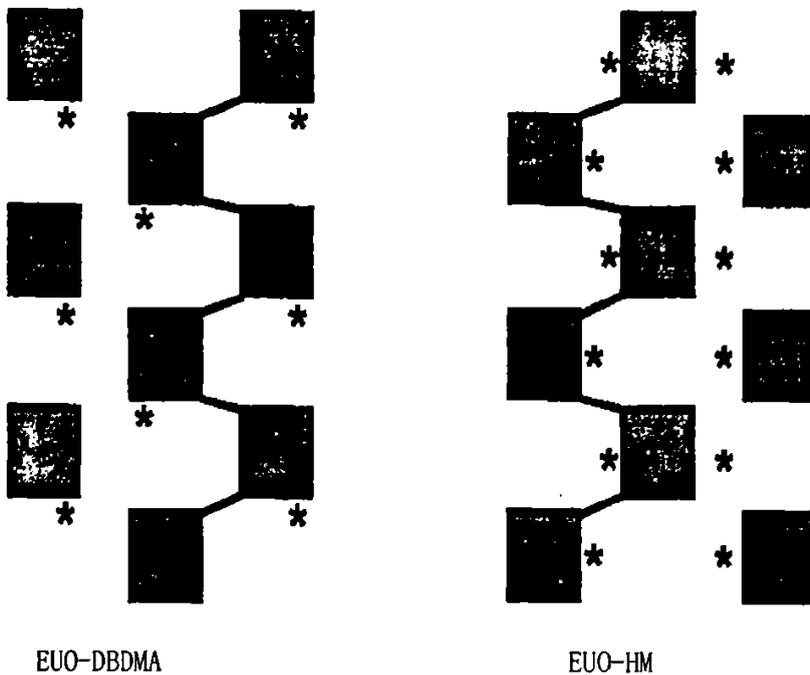


图 1-5 不同模板剂合成 EUO 沸石的活性位示意图

Figure 1-5 Location of the active sites in EUO-DBDMA and EUO-HM

在随后的研究中 Inmaculada Peral 等<sup>[62]</sup>用中子衍射技术对用上述两种模板剂合成的 EUO 型沸石的结构进行了比较, 结果进一步证实了 Wim Souverijns 等的研究结果。

### 1.5 选题的目的和意义

EUO 型沸石是 20 世纪 90 年代发展起来的新型分子筛, 据国外文献和专利报道,

该类沸石具有对于苯的异丙基化反应，特别是对于二甲苯异构化反应具有特殊的分子择形功能，同时它具有对Ⅷ类金属的很突出的分散特点，因此在二甲苯异构化反应中具有非常高的活性和选择性，被誉为新一代的二甲苯异构化催化材料的首选。

EUO 型沸石在二甲苯异构化反应中具有非常高的活性和选择性，是因为它特殊的孔结构。EUO 型沸石包括 EU-1、TPZ-3 和 ZSM-50 三种类型的沸石，晶体物相和孔结构基本相同。仅以沸石 EU-1 为例，其空间群为  $Cmma$ ，在 $[100]$ 晶面方向具有一维十元环孔道结构 ( $0.58 \times 0.41 \text{nm}$ )，并且每个晶胞中含有这样的两组孔道。然而，该材料中十元环孔道侧边还含有空旷的十二元环 ( $0.68 \times 0.58 \text{nm}$ ) 支袋，它连接着 $[001]$ 方向的主孔道，且分别位于该主孔道的两侧，这样十二元环大支袋沿主孔道方向出 2-fold 的螺旋轴连接。EU-1 沸石的孔道维数和侧支袋使得该沸石成为了诸如苯异丙基化和二甲苯异构化等择形反应的有价值的催化剂。

现行使用的二甲苯异构化催化剂的主要载体和酸性组元是丝光沸石和 ZSM-5 沸石。与 EUO 型沸石相比，以丝光沸石和 ZSM-5 沸石为载体的二甲苯异构化催化剂的乙苯转化率和对二甲苯选择性明显偏低。所以 EUO 型沸石一出现，就受到西方石油公司的青睐，它们纷纷组织人力、物力开展相关研究，已申请了一系列制备技术的相关发明专利，但目前国内在此方面的研究较少。

我国石油化工发展的形势推动着二甲苯异构化催化剂及其载体沸石的生产技术向高效、节能、低耗和清洁化发展。抚顺石化分公司催化剂厂是我国二甲苯异构化催化剂的唯一生产基地，承担着全国各地芳烃厂对二甲苯异构化催化剂的需求，渴望这一催化剂的技术进步。为此，我们在抚顺石化分公司支持下，在我国率先开展 EUO 型沸石合成技术的研究工作，并进行了中试放大。

针对国内形势发展需要，本论文进行了大量的工作：

- 1、采用  $\text{HMBR}_2\text{-M}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  (M: Na, K, Li) 合成体系成功合成出高质量的 EU-1 沸石分子筛。
- 2、在以上研究的基础上，用同、异质晶种和添加不同的促进剂解决了合成 EU-1 时晶化时间过长的的问题。
- 3、在实验室合成的基础上于 1L 和 10L 反应釜进行放大。
- 4、进行了 (B、Ce) EU-1 的合成探索研究。

## 参 考 文 献

- [1]徐如人、庞文琴等,分子筛与多孔材料化学,北京,科学出版社,2004,1。
- [2]J.W.Macbain,The sorption of Gases and Vapors by Solid,Rutledge and Sons,London,Chapter 5,1932.
- [3]徐如人、庞文琴等,分子筛与多孔材料化学,北京,科学出版社,2004,39。
- [4]高滋,沸石催化与分离技术,北京,中国石化出版社,1999。
- [5]Lowenstein W Am.Mineral. 1954,39: 92。
- [6]Russell E Morris,Scott J Weigel.The synthesis of molecular sieves from non-aqueous solvents.Chemical Society Review,1997,26, 309
- [7]Ryoo R.,Kim J.M,Shin C.H, et al.,Phys.Chem.,1996,100,17718.
- [8]徐如人,庞文琴,屠文岗等,沸石分子筛的结构与合成,吉林大学出版社,1987,1-200。
- [9]Beck J.S.,Vartuli J.C.,Roth W.J.,et al.,J.Am.Chem.Soc.,1992,114,10934.
- [10]Kresge C.T.,Leonowicz M.E.,Roth W.J.,et al.,Nature,1992, 359, 710。
- [11]Huo Q.S.,Megolese D.I.,Stucky G.D.,Science,1994, 368, 317。
- [12]Huo Q.S.,Stucky G.D.,Science,1995, 268, 1234。
- [13]Bagshaw S.A.,Prouzet E.,Pinnavaia T.J.,Science,1995,269,1242.
- [14]IUPAC Mannual of Symbols and Terminology, Pure and Apply Chemistry,1978,31,578.
- [15]A.Corma,Chem.Rev.,1997,97,2373.
- [16]A.Corma,Chem.Rev.,1995,95,559-614.
- [17]Xu W, Dong J, Li et al. A Noval method for the preparation of Zeolites ZSM-5, J.Chem.Soc.Chem.Commun.1990, 755。
- [18]Rao P, Prasad R, H, Leon Y et al.Synthesis of BEA by Dry Gel Conversion and Its Characterization.1998,21, 305-313。
- [19]Matsukata M, Osaki T, Ogura M et al. Crystallization Behavior of Zeolite Beta during Steam-assited Crystallization of Dry Gel, Microporous Mesoporous Mater.2002, 56, 1~10。
- [20]刘军(译),有机分子在分子筛合成中的作用,齐齐哈尔师范学院学报(自然科学版),1994,14(1),29-33。
- [21]许磊,王公慰,魏迎旭等,模板剂在分子筛合成中的作用,石油化工,2000,29(4),248-251。

- [22]王利军,李宝会,金庆华等,模板剂在沸石合成过程中的作用机理研究,化学物理学报.2000,13(3),343-348。
- [23]朱水平,金庆华,李宝会等,模板剂在分子筛合成过程中的作用机理,无机化学学报,1999,15(3),331-335。
- [24]Rollmann L D, Schlenker J L, Lawton S L, et al. On the Role of Small Amines in Zeolite Synthesis. *J Phys Chem B*, 1999, 103 (34), 7175-7183。
- [25]宋毅,牛雄雷,翟玉春等,微孔分子筛合成的研究进展,石油化工,2005,9(34),807-812。
- [26]徐龙伢,牛雄雷,谢素娟,一种MCM-22分子筛的合成方法,中国, CN 200410098957.0.2004。
- [27]Zones S I, Hwang S J. Synthesis of High Silica Zeolites Using a Mixed Quaternary Ammonium Cation, Amine Approach: Discovery of Zeolite SSZ-47. *Chem Mater*, 2002, 14 (1), 313-320。
- [28]Lee H, Zones S I, Davis M E. A Combustion-Free Methodology for Synthesizing Zeolites and Zeolite-Like Materials. *Nature*, 2003, 425 (3956), 385-388。
- [29]Phiriyawirut P, Jamieson A M, Wongkasemjit S. VS-1 Zeolite Synthesized Directly from Silatrane. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2005, 77 (2-3), 203-213。
- [30]Jhung S H, Chang J S, Yoon J W, et al. Synthesis of Transition-Metal-Incorporated Nickel Phosphate Molecular Sieves TMI-VSB-1. *Chem. Mater.*, 2004, 16 (26), 5552-5555。
- [31]Jhung S H, Chang J S, Kim D S, et al. Effects of Silica on the Synthesis of AFI Molecular Sieve in Acid and Base Conditions Under Microwave Irradiation. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2004, 71 (1-3), 135-142。
- [32]Ganschow M, Hellriegel C, Kneuper E, et al. Panchromatic Chromophore Mixtures in an AlPO<sub>4</sub>-5 Molecular Sieve: Spatial Separation Effects and Energy Transfer Cascades. *Adv. Funct Mater*, 2004, 14 (3), 269-276。
- [33]Kim K Y, Ahn W S, Park D W, et al. Microwave Synthesis of Titanium Silicalite-1 Using Solid Phase Precursors. *Bull Korean Chem Soc*, 2004, 25 (5), 634-638。
- [34]Sathupunya M, Gulari E, Jamieson A, et al. Microwave-Assisted Preparation of Zeolite K-H from Alumatrane and Silatrane. *Microporous Mesoporous Mater*, 2004, 69 (3), 157-164。
- [35]Serrano D P, Uguina M A, Sanz R, et al. Synthesis and Crystallization Mechanism of

Zeolite TS-2 by Microwave and Conventional Heating. *Microporous Mesoporous Mater*,2004,69 (3), 197-208.

[36]Romero M D,Gomez J M, Ovejero G, et al. Synthesis of LSX Zeolite by Microwave Heating. *Mater Res Bull*, 2004,39 (3), 389-400.

[37]Hwang Young Kyu, Chang Jong San, Kwon Y U, et al. Microwave Synthesis of Cubic Mesoporous Silica SBA-16. *Microporous Mesoporous Mater*,2004,68 (1-3), 21-27.

[38]焦淑红, 邹若飞, 武玉梅, 导向剂在合成洗用 4A 沸石中的应用, *江苏化工*, 2004, 32 (3), 48-50.

[39]李守贵, 徐如人, 导向剂法合成 L 型沸石, *中国*, CN 85 1 03013 A.

[40]李守贵, 李锡凯, 徐如人, L 沸石导向剂陈化机制的研究, *高等学校化学学报*, 1992, 13, 145-148.

[41]Tao D, Fangxia F, Yongzhuang X. Dry method synthesis of pure silica form of zeolite ZSM-35. *J.Natur.Gas Chem.*,1997,6 (1), 76.

[42]徐如人, 刘新生, 沸石分子筛的生长机理与晶体生长. *化学学报*, 1984, 42 (3), 227-232.

[43]Casci,J L.,Lowe B M. and Whitam, T. V. *Eur. Pat. Appl.* 42226(1981).

[44]N.A.Briscoe, D.W.Johnson and M.D.Shannon. The framework topology of zeolite EU-1. *Zeolites*,1988,8, 74-76.

[45]K.Sumitani, T. Sakai, Y.Yamasaki et al. *Eur. Patent* 51318 (1982)

[46]M.K.Rubin, *US Patent* 4640829 (1987)

[47]Wim Souverijins, Lieve Rombouts, Johan A.Martens et al. Molecular shape selectivity of EUO zeolites. *Microporous Materials*. 1995,4,123-130.

[48]David J. Willock, Dewi W. Lewis,C.Richard A. Catlow et al. Designing templates for the synthesis of microporous solids using de novo molecular design methods. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 1997,119,415-424.

[49]A.R.Pradhan, A.N.Kotasthane and B.S.Rao, *App.Catal.* 1991,72,311.

[50]G.N.Rao, R. Kumar and P.Ratnasamy, *App.Catal.*..1989,49,307.

[51]Rouleau L,Lacombe S,Alario F, et al. Process for Preparing a Zeolite with Structure Type EUO[P]. *US* 6342200,2002-01-29.

[52]Merlen E, Alario F, Lacombe S, et al. Catalyst Containing a Zeolite EUO and the Catalyst

in a Process for Isomerizing Aromatic Compounds Containg 8 Carbon Atoms per Molecule[P].US 6057486,2000-05-02.

[53]李激扬, 于吉红, 徐如人等, 理论研究两种具有 EUO 骨架结构类型的分子筛 EU-1 和 ZSM-50.高等学校化学学报, 2005, 26, 397-400.

[54]林民, 焦永东, 朱斌等, 一种 EUO 结构硅铝分子筛的制备方法, 中国, CN 1796278 A,2006.

[55]Glenn W. Dodwell, R. P. Denkewicz and L. B. Sand. Crystallization of EU-1 and EU-2 in alkali and alkali-free systems, zeolites,1985,5, 153-157.

[56]G. N. Rao,P. N. Joshi, A. N. Kotasthane,P. Ratnasamy. Synthesis and characterization of high-silica EU-1. Zeolites,1989,9, 483-490.

[57]B. Marler, P. Daniels, J. Sane i Mune. Synthesis and structure of RUB-35, a disordered material of the EUO-NES-NON family. Microporous Mesoporous Mater,2003, 64, 185-201.

[58]Andreas Arnold, Michael Hunger, Jens Weitkamp. Dry-gel synthesis of zeolites [Al]EU-1 and [Ga]EU-1. Microporous Mesoporous Mater,2004,67,205-213.

[59]R. Kumar, A. Thangaraj, Eighth International Zeolite Conference-Recent Research Reports, Amsterdam,1989, 13.

[60]G. N. Rao,V. P. Shiralkar, A.N. Kotasthane, et al . Molecular Sieves. Synthesis of Microporous Solids ,vol. 1, Van Nostrand-Reinhold,New York,1992, 153.

[61]Roberto Millini, Luciano C. Carluccio, Angela Carati et al. Synthesis and characterization of borosilicates with the EUO framework topology. Microporous Mesoporous Mater,2001,46, 191-201.

[62]Inmaculada Peral, Camille Y. Jones, Saji P. Varkey et al. Structural comparison of two EUO-type zeolites investigated by neutron diffraction. Microporous Mesoporous Mater, 2004,71, 125-133.

## 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

- 硅溶胶：北京兴达信化工公司 (5.98mol/L)
- 偏铝酸钠：分析纯，国药集团化学试剂有限公司
- 氢氧化钠：分析纯，天津市科密欧化学试剂开发中心
- 氢氧化钾：分析纯，天津市科密欧化学试剂开发中心
- 溴化六甲双铵：美国 ACROS 公司
- 硝酸镁：分析纯，含量 $\geq 99\%$  北京化工厂
- 硝酸铈：分析纯，含量 $\geq 99\%$  天津市科密欧化学试剂开发中心
- 硼酸：分析纯，含量 $\geq 98.5\%$  天津市科密欧化学试剂开发中心
- 硼酸钠：分析纯，含量 $\geq 99\%$  上海试剂二厂
- 硫酸铝：分析纯，含量 $\geq 99\%$  国药集团化学试剂有限公司
- 硅铝微球： $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=10$  抚顺催化剂厂
- 白炭黑：含量为 92% 山西河曲化工厂
- 去离子水：本校生产

#### 2.1.2 实验设备

- 磁力加热搅拌器：江苏金坛大地自动化仪器厂
- 电热恒温干燥箱：天津市通达实验电炉厂
- 不锈钢反应釜：上海依艺机械设备有限公司
- 马弗炉：天津东亚电炉厂 SX<sub>2</sub>-4-10 型
- 水浴锅：巩义市英欲予华仪器厂 DF-101S 型

## 2.2 本课题使用的主要研究方法

### 2.2.1 晶体结构的测定

表 2-1 X 射线粉末衍射图谱提供信息一览表

Table 2-1 The information provided by the XRD patterns

特征	提供信息
峰位置 (2θ 值)	晶面间距
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) 无定型物质
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, 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。在这两种情况下都要采用与标准衍射谱对照的方法, 看该图谱是不是“沸石模拟 XRD 粉末衍射图谱”, IZA 的粉末衍射文件或者其它数据文件中的某个图谱。通常, 焙烧样品的谱线比直接合成样品的谱线更强烈。非骨架物种强烈影响低角度衍射峰, 含有不同阳离子或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, 高角度衍射线的强度通常是由骨架原子的位置所决定的, 所以这些峰具有较好的可比性。

在 X 射线粉末衍射法对沸石分子筛表征中, 可以利用图谱中的不同特征来获取许多有用的信息<sup>[1]</sup>, 如表 2-1 所示。

从表 2-1 可知, 测定主要衍射峰的强度可以判断样品的结晶度。取样品的一个特征值的强度之和与标准样品相比较, 可计算样品的相对结晶度。

$$\text{相对结晶度 (\%)} = \frac{\text{样品的 } hkl \text{ 峰强度}}{\text{标样的 } hkl \text{ 峰强度}} \times 100\%$$

在本实验中选取标准样品的特征值和特征强度如下:

特征值 (2θ 值)	7.93	8.75	19.08	20.54	22.19	23.32	23.98	26.01	26.58	27.27
特征强度 (cps)	300	173.3	290	680	423.3	240	173.3	163.3	160	296.7

由特征衍射峰的峰宽还可以按 Scherrer<sup>[1]</sup>公式计算样品的平均晶粒尺寸。

$$\text{平均晶粒尺寸} = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta}$$

式中,  $\lambda$  —— X 射线波长,  $B$  —— 衍射峰半高峰,  $\theta$  —— 衍射角。由上式可知, 在 X 射线波长和衍射角相同的情况下, 衍射峰半高宽可反映晶粒的大小。

### 2.2.2 孔结构的测定

虽然 X 射线结构分析可以告诉我们沸石样品的孔道和孔笼的尺寸, 以及孔道的维数, 但是这些数据只适用于完美的晶体样品, 当样品中有缺陷或杂质时, 它们往往与实际情况存在较大的差别。因此要了解真实样品的孔径和孔体积等参数, 还需要直接测量。

用不同尺寸的探针分子来测定沸石的孔径是一种最简单有效的方法, 因动力直径比沸石孔径小的分子才能被吸附, 而动力直径比沸石孔径大的分子则被排斥在外。测定多孔物质的低温氮吸附等温线, 可以得到其比表面积和孔体积数据。对沸石类型的微孔材料 (孔径 < 2nm), 采用  $t$ -作图法和  $as$ -作图法可以得到微孔体积数据。探针分子  $N_2$  的 Pauling 尺寸为 0.41nm×0.30nm, 动力学直径为 0.364nm。

### 2.2.3 晶体形貌和物相鉴定

用电子显微镜可观察沸石晶体的形貌和大小, 高分辨透射电镜 (TEM) 还能直接观察堆垛层错缺陷以及进行物相鉴定。其中 TEM 在分子筛合成中的应用有<sup>[2]</sup>: (1) 物相鉴定: 不同晶相分子筛的 TEM 显微图像常常呈现出不同的特征形态, 可据此进行晶相鉴定。在这方面, TEM 首先借助 X 射线衍射结构作为依据, 有时也可以辅证 X 射线的测试结果。

(2) 晶粒大小及分布的测定: 首先摄取要测定的晶粒的大致范围内的 TEM 图像, 然后

计算出晶粒的大小及分布。(3) 分子筛制备工艺跟踪与催化剂失活分析：晶化的不同阶段其形貌差异很大，在不同阶段采样，拍摄 TEM 图像，不仅对沸石的工业制备工艺条件可以提供必要信息，而且还可以用来进行晶体动力学方面的研究；沸石催化剂失活的各种因素会在结构变化中有所反映，可以借助 TEM 进行观察。(4) 催化剂形貌和结构观察：出于高分辨电镜商品化，高分辨在研究催化剂的形貌和结构方面表现出很大的潜力。

扫描电镜 (SEM) 能够直接观察样品表明的结构；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。有事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 射线衍射方法测定的，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。

#### 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汇总的应用主要有：分子筛骨架结构的判别，骨架元素的组成分析，阳离子的分布情况，表明羟基结构，表明酸性，催化性能以及分子筛的客体的结构的方面。

#### 2.2.5 化学组成分析

测定分子筛化学组成时，最令人感兴趣的是 Na、Si 和 Al 的含量，其结果通常用  $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  物质质量比来表示。测定化学组成的方法大致可分为两类：一类是破坏性的湿法分析；一类是非破坏性的物理分析。由于湿法分析手续繁杂，花费的时间较多，已逐步为一些新的快速分析方法所取代。但化学分析方法仍以其高精度的特点占一定优势，在许多情况下往往配合使用。其具体实验步骤为：

- 1、将烘干的试样放于铂金坩锅中，称重。再与 2 勺研细的碳酸钠粉末搅拌均匀后，用 2 勺碳酸钠覆盖于表面。

- 2、将装有样品的铂金坩锅在  $950^\circ\text{C}$  下焙烧 20min 后，趁热取出。

- 3、将 1:1 的 HCl (体积比) 将整个坩锅及样品溶于大烧杯中，待坩锅底部的样品全部溶解后，再在坩锅内加入 1:1 的 HCl 静置片刻，最后用蒸馏水冲静坩锅后，取出坩锅。

4、在 100℃水浴中蒸干烧杯中溶液后，沿壁加入 15ml 1: 1 的 HCl，再次蒸干后，用水过滤。

5、用热蒸馏水冲洗烧杯，再加少量稀 HCl 冲洗，过滤，将 SiO<sub>2</sub> 留在滤纸上，溶液过滤到容量瓶中，再用蒸馏水不断冲洗漏斗里的 SiO<sub>2</sub>，冲洗干净后，将滤纸上的 SiO<sub>2</sub> 在 950℃焙烧 1.5h。

6、焙烧后的 SiO<sub>2</sub> 直接称重，而 Al 含量用常规的滴定方法进行滴定分析。

## 2.3 测试仪器及测试条件

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: CuK $\alpha$  光源辐射, 后单色器, 管电压 40KV, 管电流 100mA, 扫描速率 1°/min。

N<sub>2</sub> 吸脱附: 采用 Micromeritics/ASAP2000 自动物理吸附仪测定样品的 N<sub>2</sub> 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): 采用日本 JEOL/JSM-6700F 型扫描电镜仪观测样品的形貌以及测定颗粒大小。

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<sup>-1</sup>, 扫描累加次数 16 次, 固体样品与 KBr 按质量比 1: 160 混合, 研磨、压片。

热重 (TG-DTA): 德国 Netzsch/STA409C, 载气: N<sub>2</sub>; 升温速度: 10℃/min; 温度范围: 32℃~900℃

NH<sub>3</sub>-TPD: NH<sub>3</sub> 程序升温脱附对样品酸性质德测定在天津先权仪器有限公司 TP-5000-II 仪器上进行, 载气流速为 40ml/min, 升温区间为 120~600℃, 升温速率为 10℃/min, 600℃恒温 30min 后降温到 120℃保持恒定, 吸氨 30min 后以氮气吹扫 2h。

## 参 考 文 献

[1] Robson H, Microporous Materials, 1998, 22, 495-666.

[2] 刘西尧等, 工业催化剂分析测试表征, 北京: 烃加工出版社, 1990, 225-328.

## 第三章 EU-1 沸石的合成研究

关于 EU-1 沸石的合成, 在国外已有若干的文献报道, 而国内还几乎未见有关 EU-1 合成的公开报道, 我们在参考国外相关文献的基础上, 结合实际, 首先尝试在  $\text{HMBR}_2\text{-M}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  (M: Na、K、Li) 合成体系中, 以溴化六甲双铵 ( $\text{HMBR}_2$ ) 为模板, 硅溶胶、偏铝酸钠等为硅铝原料合成 EU-1 沸石, 从碱源, 碱度、硅铝比、模板剂、水含量、硅源、铝源、晶化时间和晶化温度等几个方面系统考察了各个因素对晶化过程和合成样品的影响, 并用 XRD、FT-IR、TG-DTA、SEM 等手段对其进行了物化表征。

### 3.1 EU-1 沸石的制备

将一定比例的氢氧化钠溶解于少量的水中, 然后加入适量的偏铝酸钠和溴化六甲双铵 ( $\text{HMBR}_2$ ), 搅拌使其溶解, 待其冷却后加入硅溶胶, 搅拌使其混合均匀, 然后将其转移至不锈钢反应釜, 放入烘箱, 在  $150\sim 180^\circ\text{C}$  温度范围内晶化 1~7 天。反应投料比为: (a)  $\text{Na}_2\text{O}$ : (b)  $\text{SiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$ : (c)  $\text{HMBR}_2$ : (d)  $\text{H}_2\text{O}$ 。待样品晶化完全后, 将样品取出洗涤、抽滤, 再放入  $100^\circ\text{C}$  烘箱中干燥, 得到合成样品。合成路线示意图如图 3-1。

将合成样品研磨后, 置于马弗炉中, 升温速率  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ , 在空气气氛下  $550^\circ\text{C}$  焙烧 6 小时以去除模板剂。取 1g 样品加入 100ml 硝酸铵 (1mol/L) 溶液中, 于  $80^\circ\text{C}$  水浴条件下加热搅拌, 每次交换 5h, 经过两次交换后, 于  $120^\circ\text{C}$  下干燥 4h,  $550^\circ\text{C}$  焙烧 2h 得到用作催化剂的氢型样品。

### 3.2 EU-1 沸石的表征

#### 3.2.1 XRD 表征

选取了在  $\text{HMBR}_2\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  体系中合成的 EU-1 沸石样品作为例子, 选取适当的配料比, 在  $180^\circ\text{C}$  下晶化 7 天, 图 3-2 为该样品的 XRD 图谱。

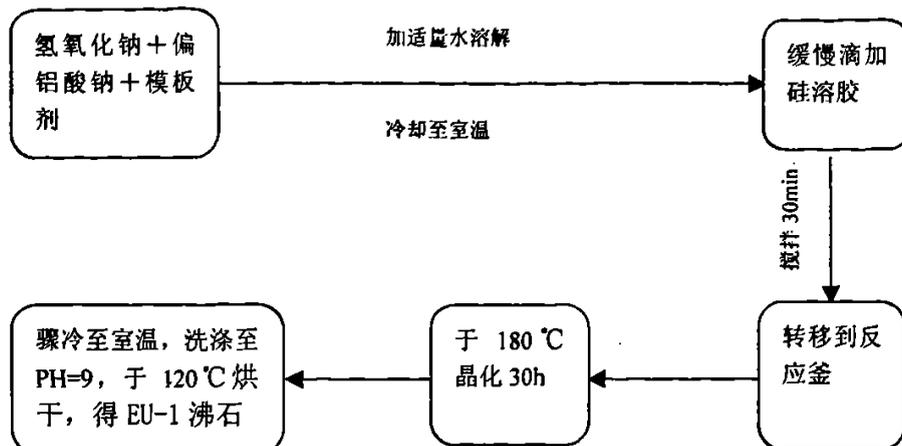


图 3-1 合成路线示意图

Figure 3-1 The flow chart of synthesized zeolites

从图 3-2 可知, 由于其衍射峰位置和强度与 IZA ([www.iza-structure.org](http://www.iza-structure.org)) 报道的 EU-1 沸石的衍射图谱完全吻合, 表明在实验中确实合成了 EU-1 沸石, 且没有任何杂晶。说明我们在实验中所采用的原料和方法是完全可行的, 并为该沸石的工业放大提供了工艺参数及依据。

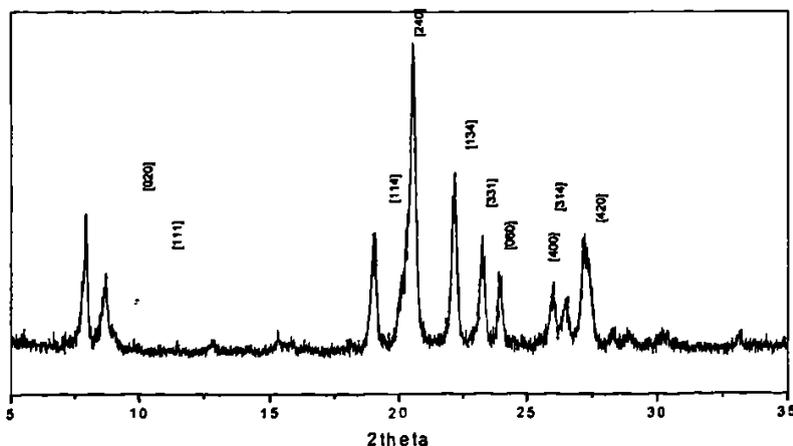


图 3-2 合成 EU-1 沸石的 XRD 图谱

Figure 3-2 XRD pattern of the as-synthesized EU-1 zeolite

### 3.2.2 红外光谱

图 3-3 所示为在适当条件下合成沸石样品的 FT-IR 谱图，我们将图中红外光谱的各个吸收峰与文献<sup>[1]</sup>报道的相对照发现，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 EU-1 沸石。

一般来讲，分子筛红外光谱图中频率小于  $1250\text{cm}^{-1}$  的振动区为骨架基频振动区，振动峰位于  $2000\text{cm}^{-1}$ 、 $1890\text{cm}^{-1}$ 、 $1630\text{cm}^{-1}$  附近的骨架振动峰的合频、泛频带，大于  $3000\text{cm}^{-1}$  出现的振动峰代表的是表面羟基及吸附水的振动。图 3-3 给出了合成 EU-1 分子筛的 FT-IR 图谱，研究表明， $462\text{cm}^{-1}$  为 T-O-T (T 为 Si 或 Al) 键的弯曲振动， $554\text{cm}^{-1}$  为分子筛内部连接的双五元环振动， $786\text{cm}^{-1}$  为内部连接的对称伸缩振动， $1098\text{cm}^{-1}$ 、 $1229\text{cm}^{-1}$  处的振动均为内部四面体的不对称伸缩振动， $1643\text{cm}^{-1}$  为表面羟基的振动， $2360\text{cm}^{-1}$  附近的小双峰为空气中的  $\text{CO}_2$  的振动峰， $3448\text{cm}^{-1}$  为晶格水的振动，与文献<sup>[1]</sup>所报道的红外振动峰的归属相吻合。

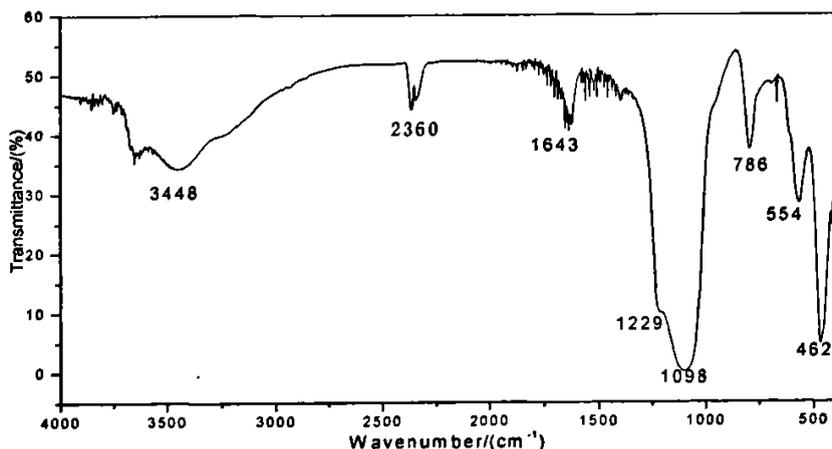


图 3-3 合成 EU-1 沸石的红外谱图

Figure 3-3 FT-IR spectrum of the as-synthesized EU-1 zeolite

### 3.2.3 热重 (TG-DTA) 分析

图 3-4 所示为在一定条件下合成 EU-1 沸石样品的热重分析曲线。从 DG/DTA 曲线中可以看出，在 640K 以下有约 2% 的失重，这应归属于表面水和晶格水的脱除。而主要的失重峰在 650~800K 之间，从 DTA 曲线上可以看到两个明显的失重峰，分别位于

681K 和 764K, 研究认为<sup>[2, 3, 4]</sup>这是模板剂的脱除造成的, 模板剂的脱除分为两部分, 一部分存在于沸石孔道的模板剂在 681K 左右分解, 另一部分孔道内的模板剂分解温度高的原因, 可能是由于孔道内的这部分模板剂——六甲铵离子要平衡骨架 $[AlO_4]^-$ 的负电荷或沸石骨架缺陷造成的  $SiO^-$  物种的负电荷, 负电荷对有机胺离子的束缚引起的。模板

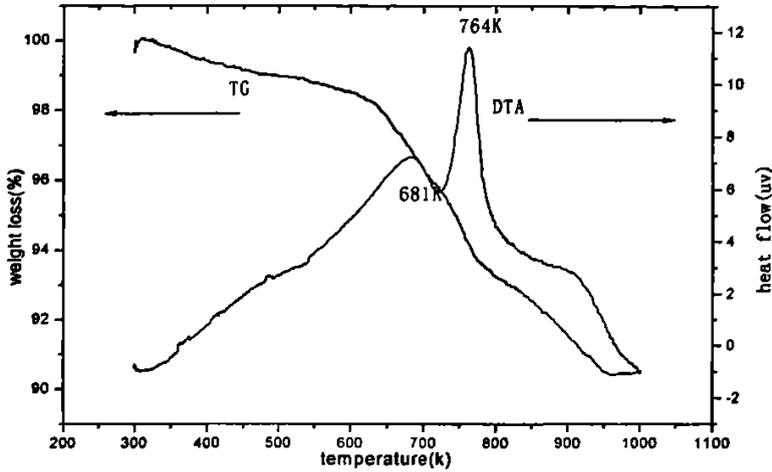


图 3-4 合成 EU-1 沸石的 TG/DTA 曲线

Figure 3-4 TG/DTA plots of the as-synthesized EU-1 zeolite in extremely dense system

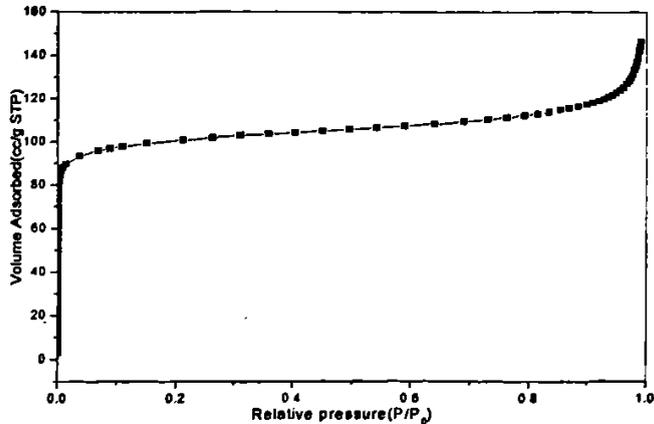


图 3-5 EU-1 沸石的  $N_2$  吸附等温线

Figure 3-5  $N_2$  adsorption isotherms of as-synthesized EU-1 zeolite

剂的总量约占沸石总质量的 8%左右。

### 3.2.4 N<sub>2</sub>吸附表征

图 3-5 为合成 EU-1 沸石样品的 N<sub>2</sub> 吸附等温线, 从图中可以看出, 这是一个典型的 I 型吸附平衡等温线, 说明 EU-1 沸石为微孔结构。N<sub>2</sub> 吸附表征结果表明, EU-1 沸石的 BET 比表面积为 359.77m<sup>2</sup>/g, 孔体积为 0.13cm<sup>3</sup>/g, 孔径为 0.51nm。

## 3.3 影响因素

本文在考察了上述体系中合成 EU-1 沸石的可行性后, 下面着重从碱源、碱度、模板剂用量、硅铝比、水含量、硅源、铝源、晶化时间和晶化温度等几个方面考察各个影响因素对合成产物的影响。

### 3.3.1 不同碱源及碱度对产物的影响

合成沸石选用的矿化剂可分为两类: 碱和氟化物。大多数沸石都是在碱性条件下合成。本文在碱性条件下合成 EU-1 沸石, 并详细考察了不同碱源及碱度对合成产物的影响。一般来讲, OH<sup>-</sup>/Si 比升高会增加硅与铝原料的溶解度, 以及改变原料物种在合成体系中的聚合态及其分布。如多硅酸根在碱度大的体系中, 聚合度降低, 且能加快溶液中多硅酸根与铝酸根离子间的聚合成胶与胶溶速度, 总的结果造成增高碱度, 缩短诱导期和成核时间, 加快晶化速度。

图 3-6 为不同 OH<sup>-</sup>/SiO<sub>2</sub> (碱源为 NaOH) 条件下的 XRD 衍射谱图, 从图中可以看出在 OH<sup>-</sup>/SiO<sub>2</sub> 在一定范围内均可得到 EU-1 沸石, 碱度过小产物为无定型, 过大则会出现石英相。另外, 从产品的相对结晶度可以发现, 在其它晶化条件不变时, EU-1 沸石的相对结晶度随碱度的增加而先增加后减小, 在 OH<sup>-</sup>/SiO<sub>2</sub>=D 时的相对结晶度最高。

在沸石合成过程中, 所选用的碱源不同, 也就是说同样的碱性条件下, 碱金属离子的选择对产品的物化性能也有着重要的影响。本节在除碱以外其它条件不变的条件下, 分别选用 NaOH、KOH、LiOH 作为碱源, 分别考察了它们对产物的影响。通过 XRD 衍射表征发现, 在 NaOH 和 KOH 及它们的混合物体系中均可得到结晶度良好的 EU-1 沸石, 而用 LiOH 作为碱源时, 原本在 2θ=24.77° 处很不明显的小峰的强度变高。通过扫描电镜 (SEM) 发现选用不同的碱源对产品晶体形貌有很大的影响, 见图 3-7。从图中可以看出在 NaOH 作为碱源时合成的 EU-1 沸石晶粒较小, 呈小球状大小约为 0.2

×0.2μm，分布较均匀；而在 KOH 作为碱源时所得 EU-1 沸石晶粒较大，呈鹅卵石状大小约为 0.8×1μm，分布也较均匀；在 LiOH 作为碱源时，合成所得晶体呈椭圆形，大小约为 2×5μm。另外，从 LiOH 作为碱源合成 EU-1 沸石的扫描电镜中可以看出，有少量

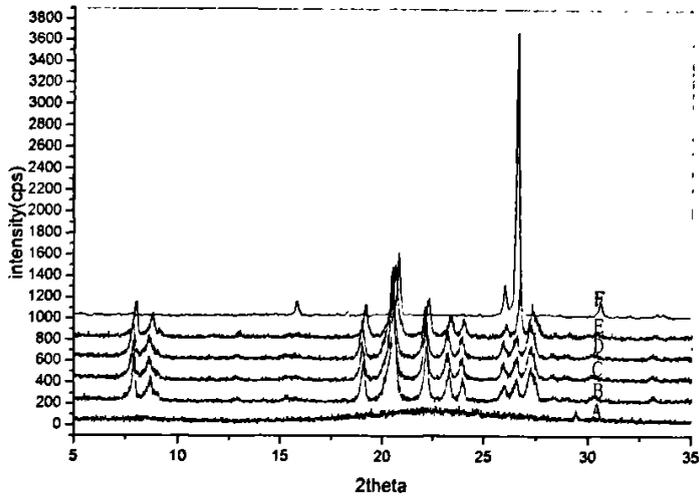
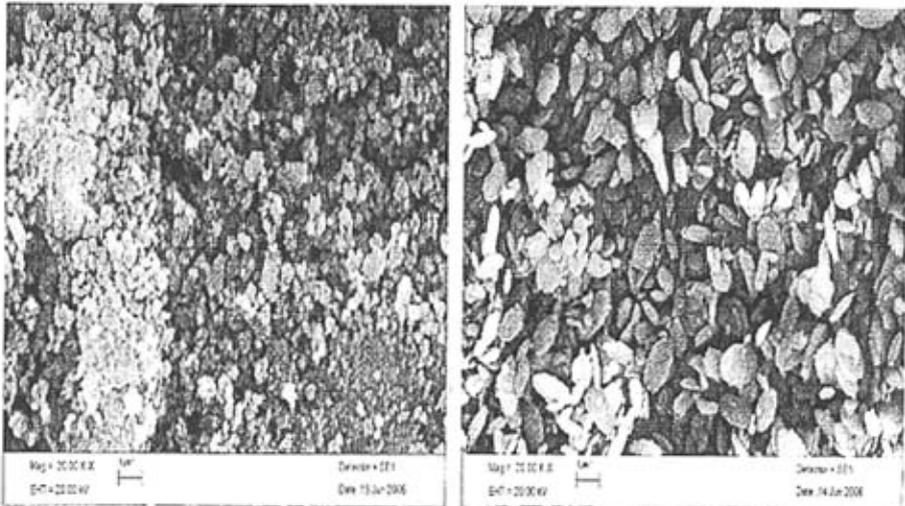


图 3-6 不同  $\text{OH}^{-1}/\text{Si}$  条件下的 XRD 谱

F > E > D > C > B > A

Figure3-6 XRD patterns at different  $\text{OH}^{-1}/\text{Si}$  conditions



NaOH 体系

KOH 体系



LiOH 体系

图 3-7 合成样品的扫描电镜图片

Figure 3-7 SEM micrographs of the as-synthesized EU-1 zeolite

针状晶体混杂于 EU-1 沸石中，这应该与前面所述  $2\theta=24.77^\circ$  处的峰变强有关。这说明碱金属离子在整个晶化过程中不仅起调节 PH 值的作用，而且参与沸石晶体的生长，与模板剂一起在沸石的晶化过程中也起协同作用<sup>[6]</sup>。

### 3.3.2 模板剂对产物的影响

#### 3.3.2.1 模板剂的选择对 EU-1 沸石合成的影响

有关模板剂的作用有关文献中做过大量报道。一般认为模板剂在分子筛的合成中起着结构导向和电荷平衡的双重作用，模板剂也被称之为结构导向剂。模板剂的选择对于沸石分子筛的合成非常重要。

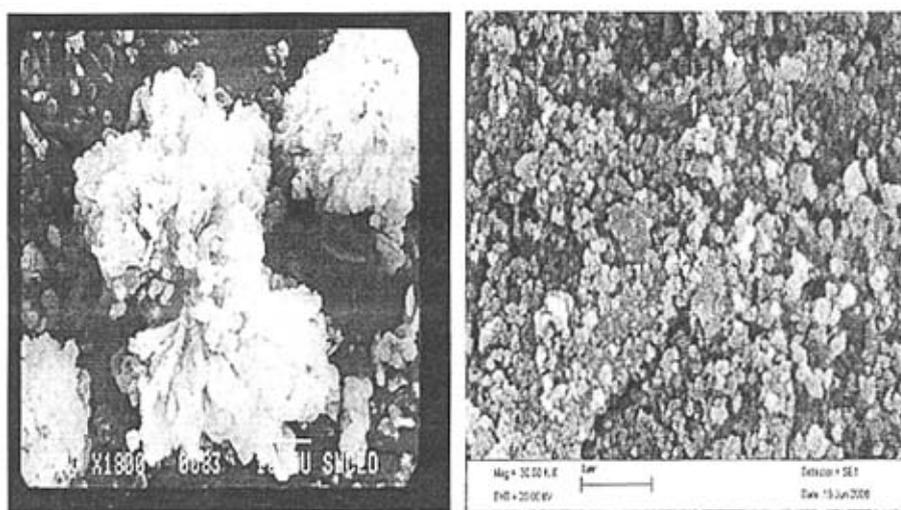
本文选用了双季铵盐  $[(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_n\text{N}^+(\text{CH}_3)_3] \cdot 2\text{Br}^-$  ( $n=3, 4, 5, 6, 10$ ) 作为模板剂，在合成初始配比相同的情况下，于  $180^\circ\text{C}$  下晶化 7 天，考察模板剂对合成 EU-1 沸石的影响，实验结果见表 3-1 所示。

从表 3-1 的结果可以看出，在所选合成条件下，选用  $[(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_3] \cdot 2\text{Br}^-$ 、 $[(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_6\text{N}^+(\text{CH}_3)_3] \cdot 2\text{Br}^-$ ，都可以作为合成 EU-1 沸石的模板剂，但从结晶度以及合成模板剂的成本角度考虑，一般合成 EU-1 沸石都选用  $[(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_3] \cdot 2\text{Br}^-$  作为模板剂。

表 3-1 模板剂对沸石合成的影响

Table 3-1 Effect of template on zeolite synthesis

样品编号	模板剂	产物物相	相对结晶度
1 #	$[(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_3] \cdot 2\text{Br}^-$	无定形	—
2 #	$[(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_4\text{N}^+(\text{CH}_3)_3] \cdot 2\text{Br}^-$	无定形	—
3 #	$[(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_5\text{N}^+(\text{CH}_3)_3] \cdot 2\text{Br}^-$	EU-1	98%
4 #	$[(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_6\text{N}^+(\text{CH}_3)_3] \cdot 2\text{Br}^-$	EU-1	100%
5 #	$[(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_{10}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3] \cdot 2\text{Br}^-$	无定形	—



A:  $[(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_5\text{N}^+(\text{CH}_3)_3] \cdot 2\text{Br}^-$       B:  $[(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_6\text{N}^+(\text{CH}_3)_3] \cdot 2\text{Br}^-$

图 3-8 不同模板剂合成 EU-1 沸石的扫描电镜图

Figure 3-8 SEM micrographs of EU-1 zeolite synthesized using different templates

对于上述合成的 EU-1 沸石，用扫描电镜对其进行了表征，表征结果如图 3-8，从图中可以看出二者差异较为明显，前者的颗粒较大、外形较规整、表面较光滑，为圆球状的堆积体其颗粒大小为  $1.5 \times 1.5 \mu\text{m}$ ；而后者颗粒较小约为  $0.2 \times 0.2 \mu\text{m}$ ，其外表明粗糙，但分散度较好一些。

在此可以看出，碱源的选择以及模板剂的选择对所得产物的形貌及大小有着，很大的影响，可以进一步推测，在 EU-1 沸石的晶化过程中，碱金属离子与模板剂的对 EU-1 沸石的形成有着协同作用。

### 3.3.2.2 模板剂的量对合成 EU-1 沸石的影响

选用溴化六甲双铵作为模板剂, 在其它配比相同的条件下, 于 180℃ 下晶化 7 天, 考察模板剂对合成 EU-1 沸石的影响, 实验结果见下表 3-2, 从表中可以看出模板剂的量对合成结果有着重要的影响, 当  $\text{HMBR}_2/\text{SiO}_2$  比等于 0 时, 产物为无定形, 随着  $\text{HMBR}_2/\text{SiO}_2$  的增大, 产物由无定形逐渐转化为 EU-1 沸石。充分说明了加入到原料中的  $\text{HMBR}_2$  起到了模板剂的作用, 而且要得到一定结晶度的产品, 模板剂有一最低用量。

表 3-2 模板剂的量对合成的影响

$A < B < C < D < E$

Table 3-2 Effect of the template content on samples synthesized

样品编号	1#	2#	3#	4#	5#
$\text{HMBR}_2/\text{SiO}_2$	A	B	C	D	E
物相	amorphous	EU-1	EU-1	EU-1	EU-1
相对结晶度 (%)	—	26	75	100	101

### 3.3.3 原料性质的影响

分别选用三种铝源和三种硅源作为合成原料, 采用 3.1 所述的方法进行 EU-1 沸石的合成。考察了原料性质对合成 EU-1 沸石的影响。

#### (1) 铝源的影响

选用 3 种编号分别为偏铝酸钠、硫酸铝、拟薄水铝石, 3 种不同性质的铝源进行了 EU-1 沸石的合成。固定原料配比于 180℃ 下晶化 7 天, 其中硅源选用硅溶胶。当选用硫酸铝和拟薄水铝石时, 为了减少  $\text{Na}^+$  离子的影响, 分别再添加适量的  $\text{NaCl}$ 。实验结果如图 3-9 和表 3-3 所示。

可以看出, 在该合成条件下, 采用 3 种铝源均合成出了纯相的 EU-1 沸石, 但结晶度有所差别, 采用偏铝酸钠合成 EU-1 沸石相对结晶度较高可以达到 100%, 硫酸铝其次可以到 88.9%, 而拟薄水铝石最低, 仅有 44.6%。铝源的变化造成结晶产物的差别可能与 3 种铝源的性质有关。

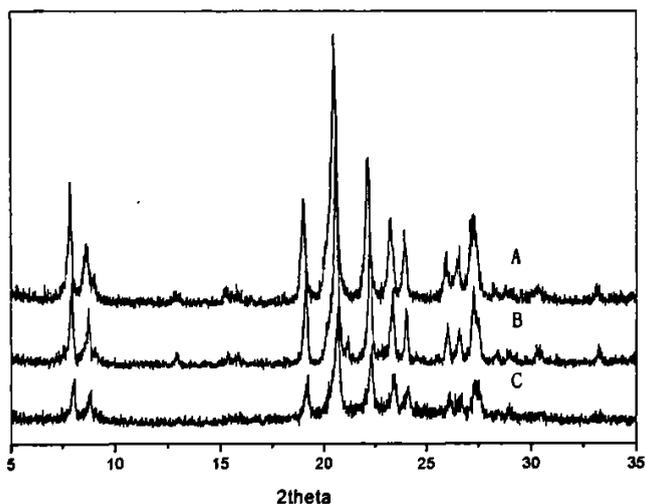


图 3-9 不同铝源合成的 EU-1 沸石 XRD 谱图

A: 偏铝酸钠 B: 硫酸铝 C: 拟薄水铝石

Figure.3-9 XRD patterns of EU-1 zeolite in different aluminum source

表 3-3 不同铝源对合成 EU-1 沸石的影响

Table 3-3 Effect of different aluminium source on as-synthesized zeolites

铝源	晶相	相对结晶度(%)
偏铝酸钠	EU-1	100
硫酸铝	EU-1	88.9
拟薄水铝石	EU-1	44.6

文献报道<sup>[6]</sup>，采用活性高的铝源时，其反应活性直接影响沸石成核速率和晶化速率。在成胶过程中，选用偏铝酸钠和硫酸铝时，由于这两种铝源在水中的溶解度很高，在碱性条件下，其中的铝主要以铝酸根离子（主要是  $Al(OH)_4^-$ ）的形式存在于成胶体系，进而在晶化条件下发生聚合。造成偏铝酸钠和硫酸铝合成结果差异的原因是由于硫酸铝的加入导致晶化体系 PH 的改变而引起的，当对其 PH 值进行适当调整后，其结晶度也会随之而改变。而以拟薄水铝石为铝源时，由于其中的氧化铝溶解速率相对较慢，成胶结束时可能还存在未完全反应的氧化铝颗粒，到了晶化过程时，凝胶中一部分未反应完全的氧化铝颗粒继续溶解成胶，另一部分则可能成为生成致密相的晶核，从而诱导致密相的

生成。因此，选用拟薄水铝石作为铝源时，其相对结晶度相对较低，故而铝源的选择应充分考虑铝源的溶解过程和胶体形成过程的平衡。

### (2) 硅源的影响

分别选用硅溶胶和白炭黑作为硅源进行了 EU-1 沸石的合成。固定原料配比于 180 °C 下晶化 7 天，铝源选用偏铝酸钠。实验结果如图 3-10 和表 3-4 所示。

可以看出，用硅溶胶作为硅源合成 EU-1 沸石，其产物相对结晶度可以达到 100%，而用白炭黑作硅源，产物相对结晶度也可以达到 99%，说明硅溶胶和白炭黑作为硅源均能合成出纯相的相对结晶度较高的 EU-1 沸石。

### 3.3.4 硅铝比对合成的影响

研究发现，反应体系中的配料硅铝比对产物有着重要的影响，从表 3-5 可以看出，反应体系中的配料硅铝比可以在一个较大的范围内调变，从而合成出不同硅铝比的 EU-1 沸石。但要得到纯物相的 EU-1 沸石，配料硅铝比需要控制在一定范围之间，如果小于最小值则容易得到 ANA 和 EU-1 沸石的混晶，甚至得到纯 ANA 物相；如果大于最大值则

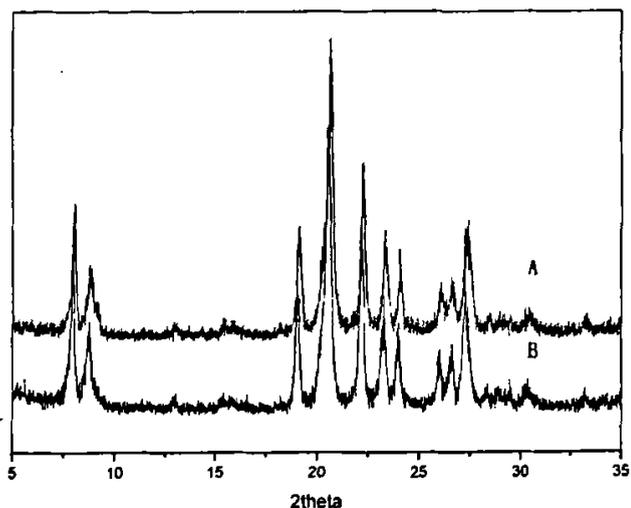


图 3-10 不同硅源合成 EU-1 沸石的 XRD 谱图

A: 硅溶胶 B: 白炭黑

Figure.3-10 XRD patterns of EU-1 zeolite in different silicon source

表 3-4 不同硅源对合成 EU-1 沸石的影响

Table 3-4 Effect of different silicon source on as-synthesized zeolites

硅源	晶相	相对结晶度(%)
硅溶胶	EU-1	100
白炭黑	EU-1	99

容易得到 EU-2 和 EU-1 的混晶，甚至得到纯 EU-2 物相。

表 3-5. 配料硅铝比对合成 EU-1 的影响

Table 3-5. Effect of  $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$  ratios on synthesis of the EU-1

样品编号	配料 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$	晶相	产物
			$n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ )
1#	15	ANA	—
2#	20	ANA+EU-1	—
3#	31	EU-1	31.56
4#	80	EU-1	65.94
5#	180	EU-1	80.51
6#	240	EU-1+EU-2	—
7#	280	EU-2	—

### 3.3.5 水量对合成的影响

为了明确水量对产物的影响，我们进行了一系列的实验，试验结果见表 3-6，表 3-6 为固定其它配比改变水量，在 180℃ 下晶化，考察水量对合成产物的影响。

从表中可以看出随着水量的减少，样品的结晶度呈逐渐上升的趋势，这是由于随着水量的减少，体系中的碱度随之增大，碱度增大会随之增加硅与铝原料的溶解度，以及改变原料物种在合成体系中的聚合态及其分布，多硅酸根在碱度大的体系中，聚合度降低，且能加快溶液中多硅酸根与铝酸根离子间的聚合成胶与胶溶速度，总的结果造成碱度增大，缩短诱导期和成核时间，加快晶化速度，从而使得在一定的晶化时间内，碱度越大，相对结晶度越高。这与前面所述的碱度对产物的影响的结果相一致。

表 3-6 水量对合成产物的影响

Table 3-6 Effect of H<sub>2</sub>O content on the as-synthesized sample

样品编号	H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	时间 (d)	物相	相对结晶度 (%)
1#	A	7	EU-1	96
2#	B	7	EU-1	100
3#	C	7	EU-1	98
4#	D	7	EU-1	95.4
5#	E	7	EU-1	83.3
6#	F	7	EU-1	77.8
7#	G	7	EU-1	72.7
8#	H	7	EU-1	68
9#	I	7	EU-1	66.6

说明: A<B<C<D<E<F<G<H<I

从环保节能的角度考虑, 我们选取在较低的水硅比体系中合成 EU-1 沸石。

### 3.3.6 晶化时间对合成的影响

众所周知, 合适的晶化时间对沸石的合成是一个重要的因素。晶化时间不够, 会使合成样品混有无定形相或杂晶, 使得产品结晶度低; 但由于大部分沸石是一种介稳态, 若晶化时间过长, 会使最初生成的纯相晶体转晶生成其它相。

为了研究晶化时间对合成 EU-1 沸石的影响, 固定投料配比, 在晶化过程中于不同时间分别取样, 对其做 XRD 检测, 其检测结果如图 3-11、3-12, 从图中可以发现, 晶化曲线呈 S 型, 在晶化初期相当长的时间内, 用 X 射线衍射并没有检测出 EU-1 沸石晶体的存在, 为 EU-1 沸石的诱导期大约为 2 天, 随后时间的延长, 晶体结晶度逐渐增高, 进入晶体的生长期大约为 4 天。当晶化时间大于 7 天时, 得到产品的相对结晶度并无太大变化, 但若时间过长则会出现石英相。

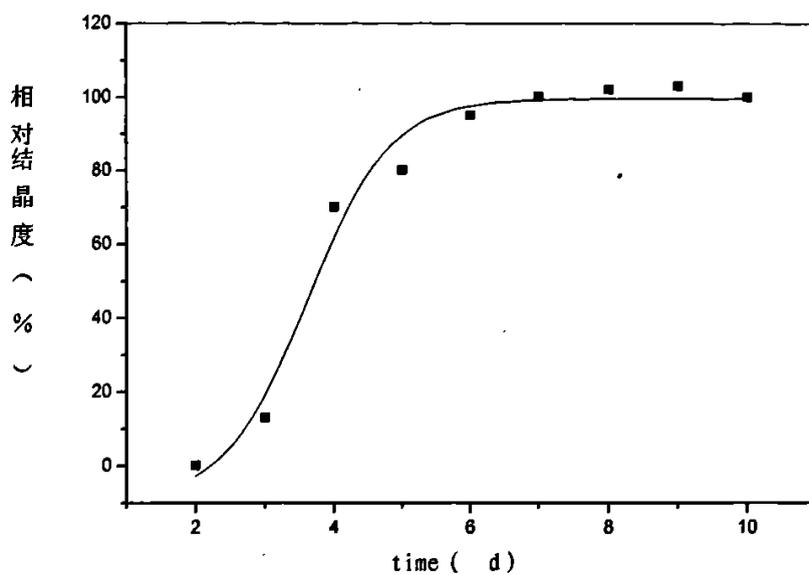


图 3-11 晶化时间对合成样品的结晶度的影响

Figure 3-11 Effect of crystallization time on the as-synthesized zeolites

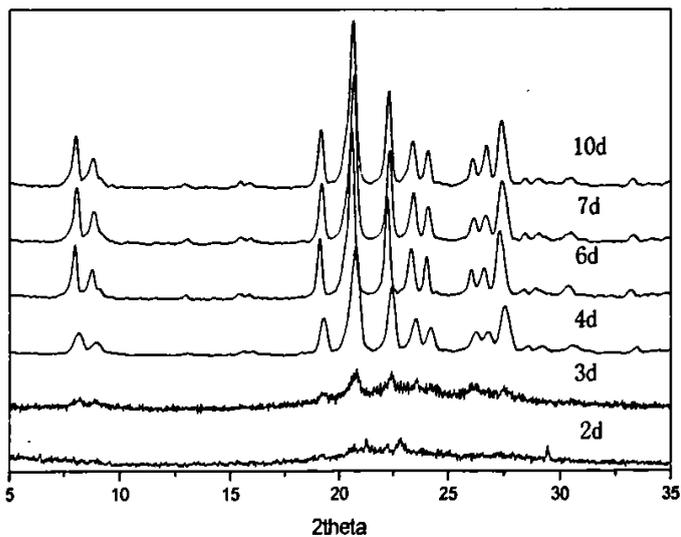


图 3-12 不同晶化时间下合成样品的 XRD 谱图

Figure 3-12 XRD patterns of the as-synthesized samples at different crystallization time

### 3.3.7 晶化温度对合成的影响

图 3-13 为固定合成原料组成, 改变晶化温度 (分别为 453K 和 423K), 于不同时间取样, 与标准样品相比, 测得其相对结晶度后得到的晶化动力学曲线。从图中可以看出随着温度的升高, 晶核的诱导期与生长期都相对缩短, 说明提高温度可以提高其晶化速率, 这是由于随着温度的升高, 反应物的活性增强, 晶化速率加快, 从而缩短了反应时间。但是单纯依靠提高晶化温度来增加晶化速率, 这在实际生产中受到很大的限制, 原因是: 过高的温度不仅容易产生杂晶而且对设备的传质、传热以及安全性提出更高的要求, 从而增加生产成本, 故实际生产中应根据实际条件来选择适当的晶化温度。

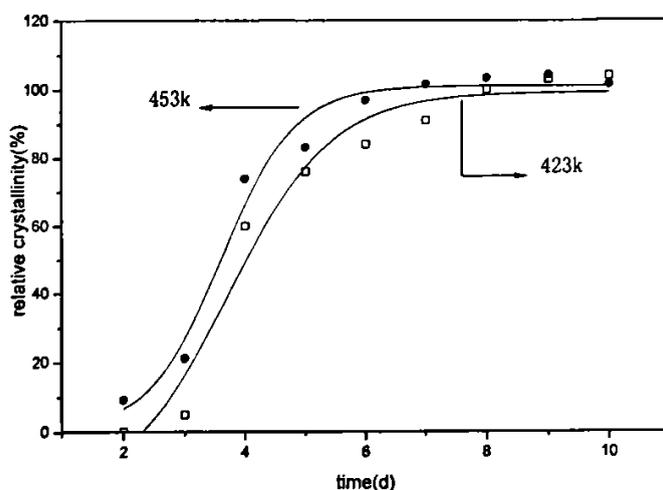


图 3-13 不同晶化温度下晶化动力学曲线

Figure 3-13 The curves of crystallization kinetics obtained at different temperature

从上述的研究中可以看出, 在制备 EU-1 沸石时, 其晶化时间相当长, 这极大的限制了 EU-1 沸石的生产应用, 要使得其能工业化生产, 必须解决晶化时间长的问题。

## 小节

本章首先在  $\text{HMBBr}_2\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  体系中成功地合成了高纯度 EUO 型的 EU-1 型沸石; 然后系统地研究了 EU-1 沸石的晶化过程和各种影响因素, 并用 XRD、SEM、IR、TG-DTA 等表征手段对其结构、形貌等特点进行了研究。

得到主要结论如下:

1、本文在  $\text{HMBBr}_2\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  体系中合成 EU-1 沸石，通过一系列表征，并与文献上合成的 EU-1 沸石进行了比较，结果表明在实验中所采用的原料和方法是完全可行的，并为该沸石的工业放大提供了工艺参数及依据。

2、反应物料中碱源的选择以及模板剂的选择对所得 EU-1 沸石的形貌有着重大的影响。模板剂为溴化六甲双铵<sup>+</sup>时，碱源为 NaOH 时，所得 EU-1 沸石晶粒较小；碱源为 KOH 时，所得到的 EU-1 沸石晶粒较大，形貌会更加规整有序；用 LiOH 作为碱源时，所得 EU-1 沸石晶粒也较大，但原本在  $2\theta=24.77^\circ$  处很不明显的小峰的强度变高。说明在 EU-1 沸石的晶化过程中，碱金属离子与模板剂起协同作用，共同影响促进了 EU-1 沸石的生长。

3、考察了模板剂、碱度、硅铝比以及水量等因素对合成样品 EU-1 结晶度的影响，结果表明：模板剂在 EU-1 沸石的晶化过程中起结构导向的作用，EU-1 沸石的相对结晶度随模板剂用量的增加而增加，并且模板剂有一最低用量。在固定其它条件时，EU-1 沸石的相对结晶度随碱度的增加而呈先增加后减小的趋势。配料硅铝比对最终晶化产物起着决定性因素，要制得纯相的 EU-1 沸石，配料硅铝比必须在一定的范围内。对水量的研究表明，合成体系中的水量有一最佳点，水量或多或少都会影响最终产物的相对结晶度。合成 EU-1 沸石有一较佳的初始凝胶组成范围。

4、考察了不同原料对合成的影响，结果表明，硅铝源分别为硅溶胶和偏铝酸钠时的产物相对结晶度最高。

5、从晶化动力学曲线中可以看出，合成 EU-1 沸石分子筛的诱导期和晶体生长期时间较长，这是制备 EU-1 沸石分子筛的难点之一，同时也是限制其工业应用的一大障碍。另外，合成所需模板剂的价格昂贵也是限制其应用的一大障碍，解决这两大障碍对 EU-1 沸石的工业化生产有着重要的意义。

## 参 考 文 献

- [1]G. N. Rao,P. N. Joshi, A. N. Kotasthane,P. Ratnasamy. Synthesis and characterization of high-silica EU-1. Zeolites,1989,9, 483-490。  
[2]Andreas Arnold, Michael Hunger, Jens Weitkamp. Dry-gel synthesis of zeolites [Al]EU-1

and [Ga]EU-1. *Microporous Mesoporous Mater*,2004,67,205-213.

[3]R.Millini, L.C. Carluccio, A. Carati, W.O. Parker. *Microporous Mesoporous Mater*. 2001, 46, 191-201.

[4]Roberto Millini, Luciano C. Carluccio, Angela Carati et al. Synthesis and characterization of borbsilicates with the EUO framework topology. *Microporous Mesoporous Mater*,2001,46, 191-201.

[5]Glenn W. Dodwell, R. P. Denkwicz and L. B. Sand. Crystallization of EU-1 and EU-2 in alkali and alkali-free systems, *zeolites*,1985,5, 153-157.

[6]Alfonzo M, Goldwasser J, Lopez C M et al. *J Mol Catal A Chem*,1995,98: 35.

## 第四章 合成工艺的改进

显然上一章所采用的原料和方法是合成 EU-1 沸石分子筛完全可行的合成工艺路线,但是也存在着明显的缺陷,合成所需晶化时间过长是限制其工业化生产的首要障碍。这一障碍是 EU-1 沸石工业化生产亟待解决的首要问题。

R. Kumar 等<sup>[1,2]</sup>详细研究了促进剂对 MFI 型沸石的作用,发现在合成体系中加入少量的促进剂可以明显提高其晶化速率,缩短晶化时间,并用  $^{29}\text{Si}$  NMR 检测晶化过程中硅物种的变化,发现促进剂加速了低聚物(主要是四面体)硅的形成,从而加速了晶体的成核和生长;随后又用  $^{31}\text{P}$  NMR 研究了  $\text{PO}_4^{3-}$  对 MFI 型沸石的作用,结果表明  $\text{PO}_4^{3-}$  加速了晶体的成核和生长;另外促进剂的加入不仅使所得晶体更小更均匀,而且还有提高产率的作用。文献还报道了促进剂的引入对其它沸石如: ZSM-22、BEA、Y、Si-NCL-1 等也有类似的作用。Mennon 也认为促进剂的加入对沸石的合成有加速作用。这对沸石合成中晶化时间长的缺陷提供了一条很好的路线。受 R. Kumar 等研究的启发,在本章中我们,采用了加入促进剂及晶种的方法,对其晶化过程进行了详细的研究,并进行比较,尝试解决合成晶化时间长的问题,探索出一条经济实用的晶化路线,并对其合成机理进行了探讨。

### 4.1 促进剂法快速合成 EU-1 沸石分子筛

R. Kumar 等在反应体系中加入的促进剂为带有不同含氧酸根的酸或者盐类,对 MFI 类沸石的研究表明不同促进剂对沸石晶化速率的提高不同,不同含氧酸根加速 MFI 类沸石晶化的顺序为:  $\text{ClO}_4^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{AsO}_3^- > \text{none}$  见图 4-1,其原因为不同含氧酸根离子的电荷与半径不同有关,半径与电荷之比越小,其加速晶化的效果越好。从图中可以看出,  $\text{NO}_3^-$  对加速成核和晶化效果最好。文献中提到  $\text{HClO}_4$  可以将 EU-1 沸石的晶化时间由 144h 缩短至 40h。为了系统研究促进剂对 EU-1 沸石的晶化时间的影响,我们选用两种不同促进剂进行了系统研究。

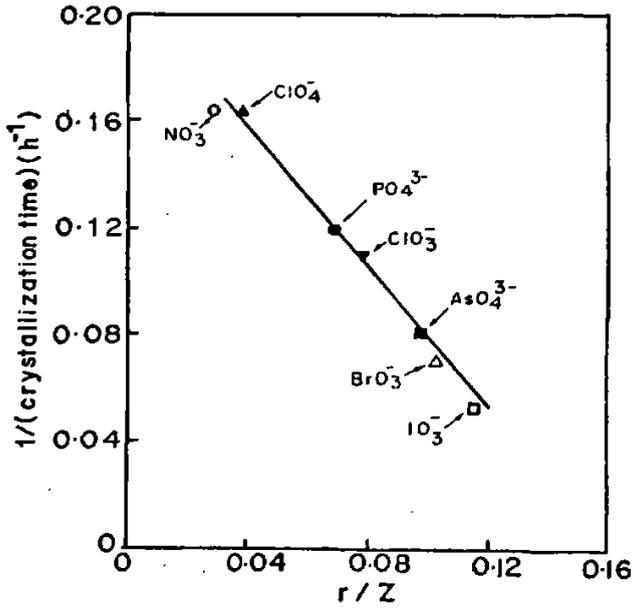


图 4-1 合成 ZSM-5 时, 不同含氧酸根的电荷与半径之比与晶化时间的关系图

Fig.4-1 Correlation between crystallization time and the charge/radius( $Z/r$ ) ratio of the central cation of the promoter oxyanion in the synthesis of ZSM-5

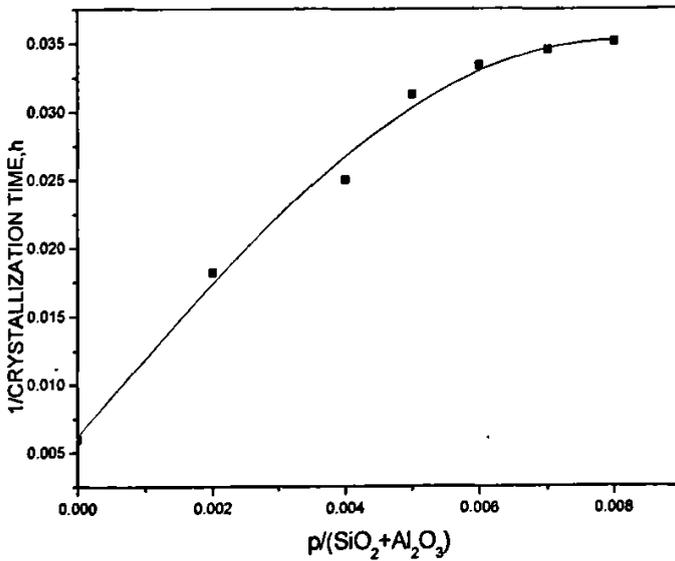
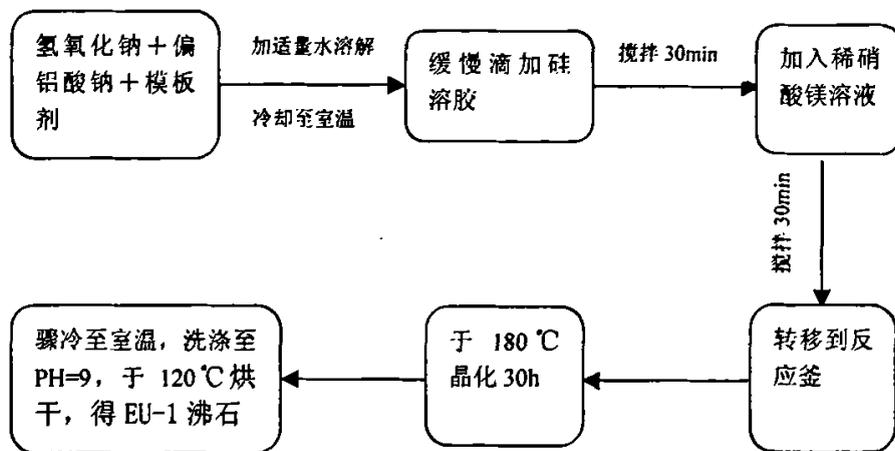


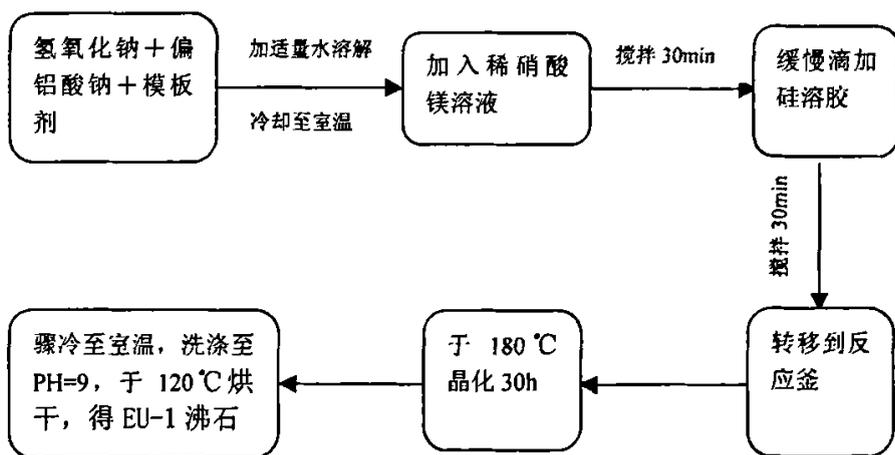
图 4-2 促进剂添加量对 EU-1 晶化时间的影响

Figure 4-2 Effect of promoter concentration on the synthesis time of EU-1

#### 4.1.1 促进剂为硝酸镁溶液对合成的影响



A



B

选用了稀硝酸镁溶液为促进剂，详细考察了在反应合成体系中添加稀硝酸镁溶液，对产物的影响，首先考察了不同  $P/(SiO_2+Al_2O_3)$ （其中 P、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$  分别为硝酸镁、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$  的质量）时，硝酸镁对产物的影响见图 4-2，从图中可以看出随着硝酸镁含量的增加，晶化时间呈线性减小，直至一最佳点，随后变化并不明显。这与合成沸石分子筛时，反应物的配比一般为一范围，但有一最佳配比类似。

随后主要考察了  $P/(SiO_2+Al_2O_3) = 0.006$  时，促进剂的加入顺序对产物的影响，

选取 A、B 两条不同的路线配料，其加料顺序如上图所示：

实验结果见表 4-1：

表 4-1 促进剂加入顺序对晶化的影响

Table 4-1 Effect of promoter on the synthesized time

方案	物相	晶化时间(h)	相对结晶度(%)
A	EU-1	30	98
B	EU-1	30	102

从表 4-1 中可以看出，促进剂的加入顺序对产物相对结晶度有着一定的影响，先加促进剂的结晶度要高于后加促进剂的。分析其原因可能为：促进剂的加入先于硅溶胶时，在碱、铝、模板剂的混合体系中，促进剂所带有的含氧酸根离子能构很好的分散开来；而当硅溶胶先于促进剂的加入时，由于在碱、铝、模板剂体系中，加入硅溶胶后，整个体系会变成凝胶态，随后再加入促进剂时，由于体系环境的改变，不利于促进剂所带有的含氧酸根离子的分散。从而使得在晶化时间相同的情况下，造成其相对结晶度上的差异。

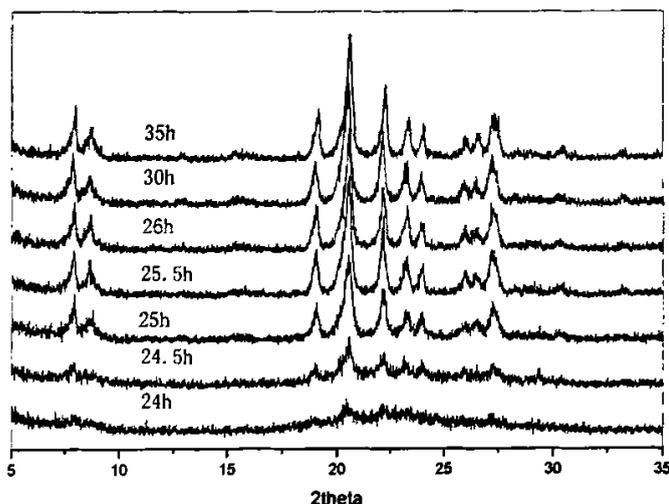


图 4-3 加促进剂后不同时间下的 XRD 谱图

Figure 4-3 XRD patterns of different times added promoter

为了研究晶化过程，我们选取  $P/(SiO_2+Al_2O_3) = 0.006$ ，晶化时严格控制合成条件，加料顺序按方按 B，在反应配比相同的条件下，于  $180^\circ C$  下晶化，在不同时间取样，对其进行 XRD 表征，表征结果如图 4-3。从图 4-3 中可以看出，所取样品在 24h 时，为无

定形物质，而于 0.5h 后则出现了 EU-1 沸石的特征峰，随着时间的增加，样品的结晶度逐渐提高，当时间到 30h 以后，样品的结晶度基本不发生变化，说明 EU-1 沸石的生长已基本完成。

做加促进剂和不加促进剂的 180℃ 时的晶化动力学曲线（图 4-4）从曲线上可以看出，与不加促进剂时相比，加入促进剂后 EU-1 沸石的诱导期由原来的 3d 缩短为 24.5h，而晶体生长期也由原来的 4d 缩短为 5.5h。这说明促进剂的引入对 EU-1 沸石晶化过程中晶核的产生以及晶核的生长都有起到了促进作用。

我们对实验中所取的样品进行了红外跟踪测试，见图 4-5。

从图 4-5 中可以发现，在晶化时间为 24h 时，红外光谱图中在  $500\sim 600\text{cm}^{-1}$  之间并没有出现任何峰。而 EU-1 沸石的基本结构单元是双五元环，如果有 EU-1 沸石的晶核则在  $560\text{cm}^{-1}$  处附近会有体现双五元环的一个小振动峰出现。而当晶化时间再延长 0.5h 后，在  $560\text{cm}^{-1}$  处就出现了小峰，随着时间的延长，在  $560\text{cm}^{-1}$  处的振动峰越来越明显，说明晶体中的双五元环也越来越多，EU-1 沸石晶体也趋于完美。当晶化时间达到 30h 后，红外光谱图不在发生明显的变化，说明 EU-1 沸石已经基本稳定。这与 XRD 表征结果相一致。

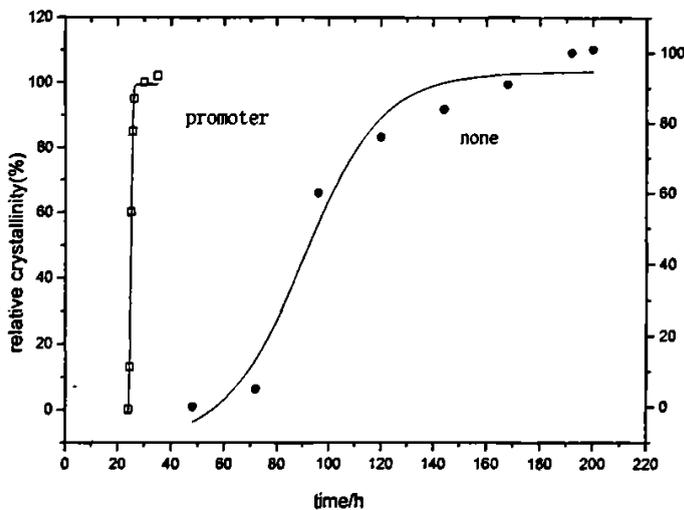


图 4-4 不同条件下晶化动力学曲线

Figure 4-4 The curves of crystallization kinetics obtained at different conditions

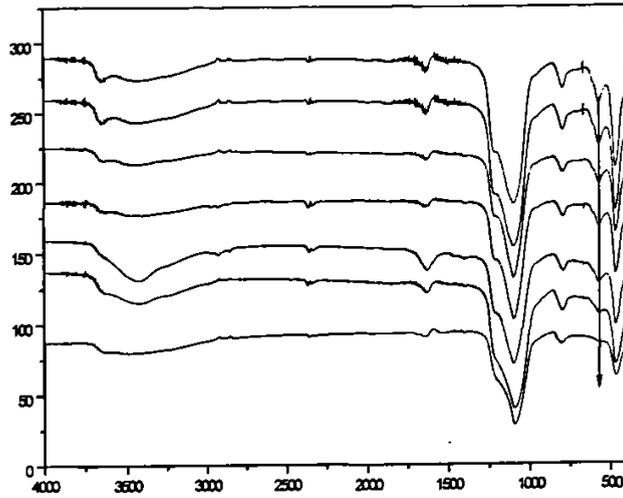


图 4-5 不同晶化时间下的红外光谱图

Figure 4-5 FT-IR spectrums at different crystallization time

#### 4.1.2 促进剂为磷酸二氢钠对合成的影响

为了与加硝酸镁溶液时进行对比，我们选取  $P / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 0.006$ （质量分数，P 为磷酸二氢钠），晶化时为严格控制合成条件，加料顺序按方按 B，在反应配比相同的

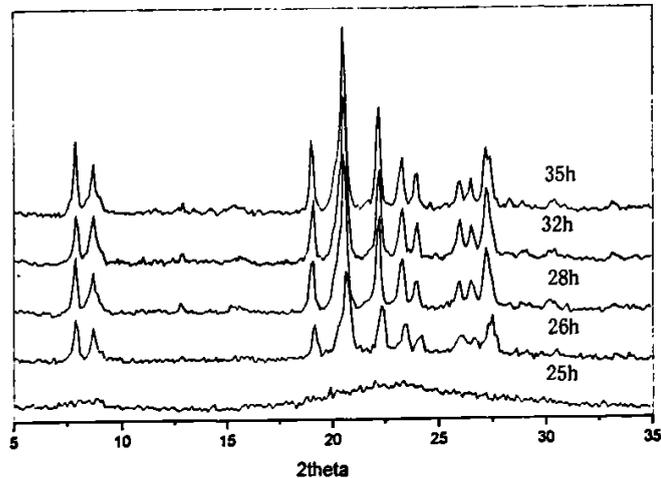


图 4-6 加促进剂后不同时间下的 XRD 谱图

Figure 4-6 XRD patterns of different times added promoter

条件下，于  $180^\circ\text{C}$  下晶化，在不同时间取样，对其进行 XRD 表征，表征结果如图 4-6。

为了比较用硝酸根离子和磷酸根离子在晶化过程中的极化作用，做其晶化动力学曲线，如图 4-7。

从其晶化动力学曲线中，可以看出，硝酸根离子和磷酸根离子都能够起到缩短晶化时间的作用，但两种促进剂对晶体的成核和生长控制能力不同，其成核诱导期和晶体生长期随促进剂离子的极化能力的增加而缩短。

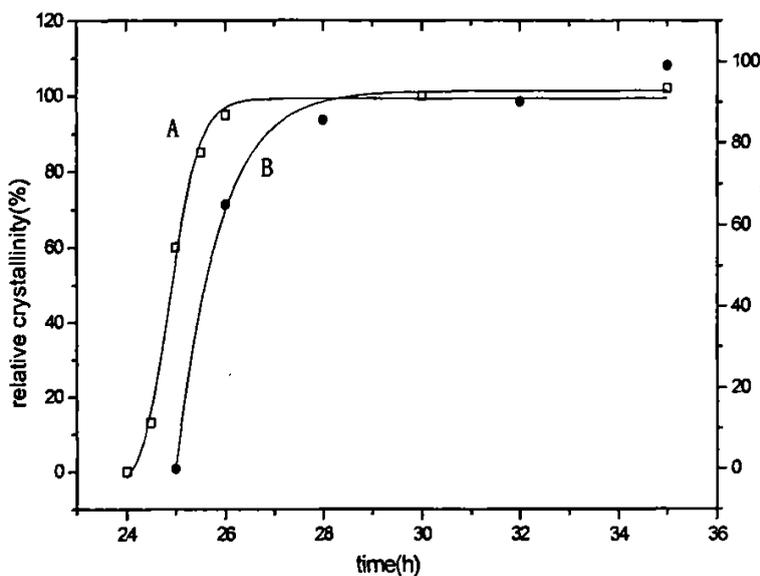


图 4-7 不同条件下晶化动力学曲线

A: 硝酸镁 B: 磷酸二氢钠

Figure 4-7 The curves of crystallization kinetics obtained at different conditions

#### 4.1.3 促进剂合成 EU-1 沸石和不加促进剂合成 EU-1 沸石的红外表征

当沸石分子筛骨架发生变化后，会导致其对应的红外骨架谱图发生微小的变化，红外特征峰位移或有新的特征峰出现，对比两种条件下合成沸石的红外光谱图(如图 4-8)，并未发现有任何变化，说明采用促进剂法合成与传统条件下合成的 EU-1 沸石分子筛，结构上没有任何差异。

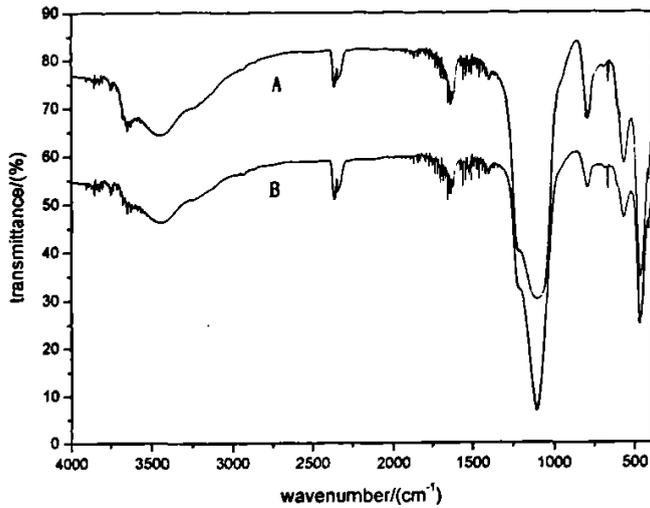


图 4-8 加促进剂和不加促进剂的红外谱图

A: none B: 硝酸镁

Figure 4-8 FT-IR spectrums with and without promoter

## 4.2 晶种法合成 EU-1 沸石分子筛

### 4.2.1 同质晶种和异质晶种对合成的影响

从对 EU-1 沸石晶化过程的研究结果, 不难看出合成 EU-1 沸石时, 在不添加促进剂的情况下, 晶化时间长的原因是晶核的诱导期以及晶核的生长期过长, 而加入促进剂后, 在促进剂阴离子的极化作用下, 会明显缩短晶核的诱导期及晶核的生长期。而在合成体系中, 引入晶种, 利用晶种与模板剂的协同作用, 促进诱导成核, 也可以缩短晶化时间。

为了考察晶种在晶化体系中的作用, 为此设计了两个方案: 1、用已经合成的 EU-1 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=56$ ) 沸石作为同质晶种加入到合成体系中。2、用 MOR( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=10$ ) 和 ZSM-5 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=165$ ) 作为异质晶种加入到合成体系中。在  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=56$ 、 $\text{HMBR}_2/\text{SiO}_2=0.1$ 、 $\text{OH}^-/\text{SiO}_2=0.24$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=12.4$ 。在  $180^\circ\text{C}$  下晶化。结果见表 4-2。

表 4-2 同质、异质晶种对合成的影响

Table 4-2 Effect of homogeneity and heterogeneity crystal seeds on the as-synthesized samples

样品编号	晶化时间 (h)	晶种			晶种添加量 (%)	物相	相对结晶度 (%)
		EU-1	MOR	ZSM-5			
1#	28	√			1.5	EU-1	16
2#	35	√			1.5	EU-1	85
3#	45	√			1.5	EU-1	103
4#	28		√		1.5	EU-1	13
5#	35		√		1.5	EU-1	80
6#	45		√		1.5	EU-1	98
7#	28			√	1.5	EU-1	15
8#	35			√	1.5	EU-1	82
9#	45			√	1.5	EU-1	99

从表中可以看出,用 1.5% (晶种的质量/合成体系中硅铝总质量) 的同质晶种(EU-1) 和异质晶种 (MOR 和 ZSM-5) 加入到合成体系中都能在一定程度上缩短晶化时间, 但与加入促进剂相比, 其晶化时间仍较长。

众所周知,沸石分子筛在碱性体系中会发生降解, 分解为次级结构单元。沸石分子筛的这一特点已被广泛用于合成介孔-微孔复合分子筛, 并且取得了很大的进展。在此, 合成结果也说明了沸石分子筛的这一特点。在合成体系中加入同质、异质晶种, 由于合成体系碱度非常大, 故可以认为加入的晶种在反应釜中于一定时间一定温度下会降解为其次级结构单元——五元环, 从而为 EU-1 沸石生长所必需的晶核提供了基础, 这就解决了在普通合成条件下 EU-1 沸石的晶核生成困难的问题。在加入 1.5% 的晶种时, 从产物的相对结晶度上来看, 在晶化时间相同的条件下, 加入同质晶种的相对结晶度要比加入异质晶种的高, 这也就是说同质晶种的加入更有利于 EU-1 沸石的生长。而异质晶种 MOR 和 ZSM-5 的加入也能促进 EU-1 沸石的生长, 并且没有杂晶相的生成。在实验条件下, 反应体系中的异质晶种和模板剂都会对产品分子筛的结构类型起导向作用, 并且相互之间为竞争作用<sup>[4]</sup>。异质晶种对微晶核的结构导向作用占绝对优势时, 产品则会是 MOR、ZSM-5 沸石; 相反, 在实验条件下如果模板剂胶束的结构导向作用占绝对优势时, 产品则为 EU-1 沸石; 而两者的结构导向能力相当时, 产物就可能会出现 EU-1 沸

石和相应分子筛（MOR、ZSM-5 沸石等）的混合物。由结果可以看出，模板剂在晶化过程中的导向作用在晶化反应过程中起到了决定性的作用，致使产品为纯的 EU-1 沸石，而无 MOR、ZSM-5 沸石的出现。但要达到相同的结晶度需要的时间会更长一些，不同异质晶种的加入对晶化时间的提高并无明显的差异。

由此可知，在合成 EU-1 沸石的晶化体系中，直接加入一定比例的同质晶种和异质晶种时，同质晶种的效果要好于异质晶种。其原因可能是<sup>[9]</sup>，同质晶种和异质晶种沸石的空间原子连接顺序和孔道结构等特征各不相同，但沸石骨架的二级结构单元均是  $\text{AlO}_4^-$  和  $\text{SiO}_4$  通过氧原子首尾相连形成，按一定顺序组装而成的复杂而有序的结构。具有规整、有序结构的 MOR 沸石、ZSM-5 沸石作为异质晶种引入到合成体系以后，就会促进工作溶液中处于无序状态的  $\text{AlO}_4^-$  和  $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$  的定向聚合，形成构建沸石骨架所必需的二级结构单元。由于异质晶种对产品微晶核的结构导向作用不强，所以达到相同结晶度时，异质晶种所需要的晶化时间比同质晶种的长。

#### 4.2.2 晶种添加量对合成的影响

固定投料比于 180℃ 下晶化 45h。考察同质晶种和异质晶种添加量对合成的影响。同质晶种添加量对合成的影响见表 4-3。

表 4-3 同质晶种添加量对合成的影响

Table 4-3 Effect of amount of homogeneous cryatal seed on synthesis

样品编号	1#	2#	3#	4#	5#	6#
EU-1 添加量 (%)	0	1	1.5	2	5	10
物相	amorphous	EU-1	EU-1	EU-1	EU-1	EU-1
相对结晶度 (%)	0	98.1	103.6	105.1	104.2	105.2

从表 4-3 中可以看出，同质晶种添加量达到 2% 以后，再增加其添加量产物相对结晶度不再发生较大改变。由此可知，当晶种添加量小于 1.5% 时，由于晶种添加量较少，使其促进晶化反应的作用不能得到充分发挥，所以出现了随晶种添加量的增加，产品的相对结晶度持续增加的现象；晶种添加量大于 2% 以后，产品的相对结晶度未持续增加，

而是基本保持不变，说明在本合成条件下，2%的晶种添加量为最佳用量。另外，当晶种添加量超过2%以后，得到的产物会发生结块现象。

异质晶种添加量对合成的影响，结果见表4-4。

表4-4 异质晶种添加量对合成的影响

Table 4-4 Effect of amount of heterogeneous cryatal seed on synthesis

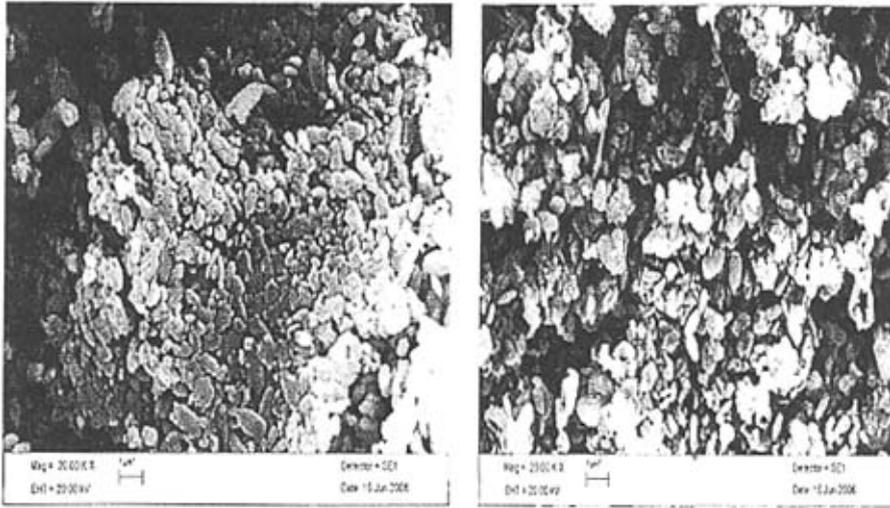
样品编号	1#	2#	3#	4#	5#	6#
MOR 添加量 (%)	0	1	1.5	2	5	10
物相	amorphous	EU-1	EU-1	EU-1	EU-1	EU-1 + $\alpha$ 石英
相对结晶度 (%)	0	95.6	98	100.3	84.3	—

样品编号	1#	2#	3#	4#	5#	6#
ZSM-5 添加量 (%)	0	1	1.5	2	5	10
物相	amorphous	EU-1	EU-1	EU-1	EU-1	EU-1 + $\alpha$ 石英
相对结晶度 (%)	0	96.4	99	101.2	84.1	—

从4-4中可以看出，异质晶种 MOR 和 ZSM-5 沸石的添加量和产品的相对结晶度之间有一线性对应关系。晶种添加量在1~2%之间时，随着异质晶种添加量的增加，产物相对结晶度呈逐渐增大的趋势，当晶种添加量达到5%以后，产物的相对结晶度逐渐减小，但是再随着异质晶种添加量的增加，产物中并没有出现 MOR 和 ZSM-5 的特征峰，而是出现了  $\alpha$  石英相。说明模板剂在晶化过程中对晶核的生长占绝对优势，起决定性作用。而  $\alpha$  石英相的出现分析其原因可能为：1、加入的过量的异质晶种会吸收合成体系中的水，使得体系的碱度进一步增加。2、分散于合成体系中的晶种过多时，会影响硅

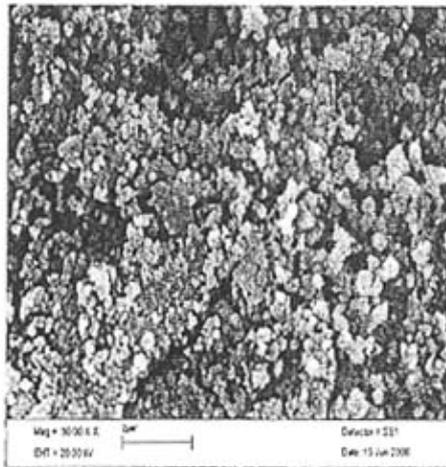
物种的重排和  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  水合离子的迁移、扩散过程从而影响晶化反应的顺利进行<sup>[3]</sup>。3、异质晶种中硅铝物种的降解导致体系中的硅铝比发生了较大的改变。此外，在异质晶种添加量大于 2% 以后，晶化产物也出现了明显结块现象。

### 4.3 EU-1 沸石的 SEM 表征

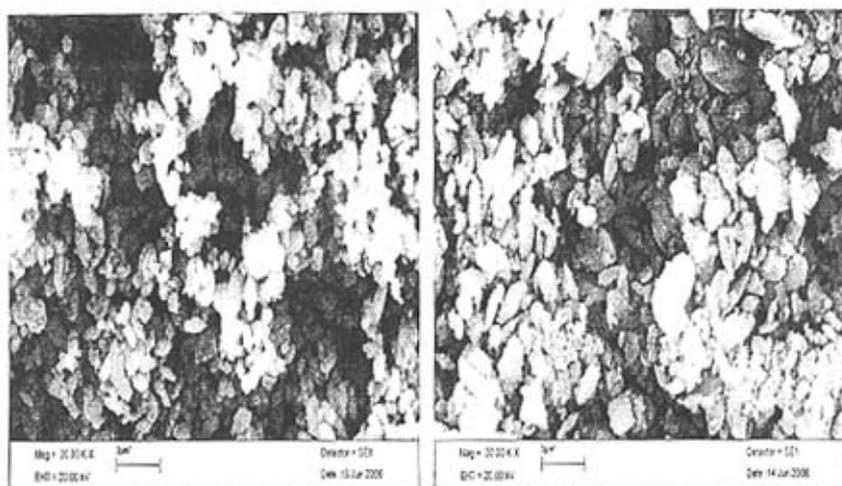


加促进剂

加 EU-1 晶种



NONE



加 MOR

加 ZSM-5

图 4-9 不同方法合成的 EU-1 沸石的扫描电镜图

Figure 4-9 SEM micrographs of EU-1 zeolite synthesized using different methods

图 4-9 中分别给出了晶种添加量为 1.5%、促进剂为硝酸镁和除配比组成物料外不加任何其它物质的扫描电镜图。对比不同方法合成的 EU-1 沸石的 SEM 图，可以发现，加入促进剂、EU-1 晶种、MOR 晶种、ZSM-5 晶种合成出的 EU-1 沸石的形貌均为椭圆形，且其大小约为  $0.5 \times 1 \mu\text{m}$ ，而用普通方法合成出的 EU-1 沸石的颗粒为小球状，其大小约为  $0.2 \times 0.2 \mu\text{m}$ 。结合合成 EU-1 沸石的晶化时间，可以推测，晶粒较大 EU-1 沸石的生成并不单纯是促进剂的作用或者是同质、异质晶种所提供的晶核的作用，而与晶化时间有着密切的关系。由于合成体系的  $\text{PH} \approx 13$ ，在碱度大的合成条件下，较短的晶化时间可以得较大的 EU-1 沸石晶粒。

对比促进剂和同质、异质晶种对产物的影响，可以看出它们的晶化机理明显不同，尤其是在成核阶段。对于促进剂加入后，晶化体系在含氧酸根离子的极化作用下，不仅诱导了微晶核的生成而且加速了晶核的生长。而同质、异质晶种加入到晶化体系后，可以推测其机理为：首先是在碱的作用下同质、异质晶种发生降解，然后在模板剂的强力结构导向作用下，与反应体系中的硅铝物种重新组装，由于同质、异质晶种在碱性条件下降解提供了晶体生长所必需的微晶核，故反应体系诱导生成晶核的时间被大大缩短，使整个体系很快过渡到晶核的生长期，从而在一定程度上缩短了晶化时间。

#### 4.4 EU-1 的放大

在实验室合成的基础上,分别于 1L 和 10L 反应釜中进行放大。放大结果如下表 4-5。

从放大结果可以看出,于 1L 反应釜合成的产物相对结晶度略有下降,分析原因为:在静态条件下,晶化体系的传质、传热受到一定影响所致。于 10L 反应釜合成的产物相对结晶度略有提高,说明搅拌条件下,更利于反应体系的晶化和 EU-1 沸石晶体的生长,而且此反应体系的传质、传热性能均能满足工业上的要求。

表 4-5 EU-1 的放大结果

Table 4-5 Synthesis results of EU-1 zeolite in 1L and 10L

反应釜	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol)		物相	相对结晶度
	投料	产物		
1L	56	40.14	EU-1	98%
10L	56	40.03	EU-1	102%

说明: 1L 反应釜为静态条件, 10L 反应釜为搅拌条件

总之,放大结果进一步证明了此方法的可行性,为 EU-1 的工业化奠定了良好的基础。

#### 小 节

本章采用了不同方法对上一章所述的 EU-1 的合成条件进行了改进,并取得了突破性进展,极大的缩短了晶化时间,从而为 EU-1 沸石的工业化生产奠定了坚实的基础。

从上述的研究中,可以得到一下结论:

1、在添加促进剂稀硝酸镁溶液时,当  $P / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 0.006$  时,可以将晶化时间有原来的 7 天缩短至 30h。其原因为:在晶化体系中由于促进剂的引入,使得晶化体系环境的改变,在促进剂的极化作用下,不仅加速了 EU-1 沸石晶核的产生而且加速了晶核的生长。

2、促进剂的加入顺序不同,使得其在体系中的分散效果不同,从而对产物的结晶度会造成一定的影响,实验结果表明,促进剂先于硅溶胶加入到体系时的效果要好一些。

3、对比添加促进剂和不添加促进剂时的晶化动力学曲线可以发现,晶核的形成成为生成 EU-1 沸石的控制步骤,促进剂的加入可以加速晶核的产生。通过对晶化过程的红外光谱监测,更进一步验证了这一事实。

4、基于对 EU-1 沸石晶化过程的红外监测结果,对比了在合成体系中加入同质(EU-1)、异质(ZSM-5、MOR)晶种,并对其进行了系统研究,研究表明,随着晶种添加量的增加,晶化时间逐渐缩短,当添加量增加到一定比例后,其晶化时间的变化不明显;但当异质晶种的量增加到 10%时,在合成产品中则会出现石英相,而同质晶种则不会产生。其原因可能为:1、加入的过量的异质晶种会吸收合成体系中的水,使得体系的碱度进一步增加。2、分散于合成体系中的晶种过多时,会影响硅物种的重排和  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  水合离子的迁移、扩散过程从而影响晶化反应的顺利进行。3、异质晶种中硅铝物种的降解导致体系中的硅铝比发生了较大的改变。

5、对不同方法合成的 EU-1 沸石进行了电镜表征,结果表明添加促进剂和同质、异质晶种时,所得 EU-1 沸石为椭圆形晶体,且其晶粒大小约为  $0.5 \times 1 \mu\text{m}$ ,而在配比组成相同的情况下,不添加任何其它物质时,所得产物为小球状,其晶粒大小为  $0.2 \times 0.2 \mu\text{m}$ 。其原因可能是由于合成体系碱度较大,较长的晶化时间不利于大晶粒的生长。

6、放大结果表明进一步证明了本方法的可行性。

## 参 考 文 献

- [1]R. Kumar, P. Mukherjee,R.K.Pandey et al.Role of oxyanions as promoter for enhancing nucleation and crystallization in the synthesis of MFI-type microporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials* . 22(1998), 23-31.
- [2]Rajiv Kumar,Asim Bhaumik,Ranjeet Kaur Ahedi et al.Promoter-induced enhancement of the crystallization rate of zeolites and related molecular sieves. *Nature*.381(1996), 298-300.
- [3]谢传欣,潘惠芳,表明润湿法合成 $\beta$ 沸石体系中晶种作用的研究,化学物理学报,2005, 1 (18), 129-135.

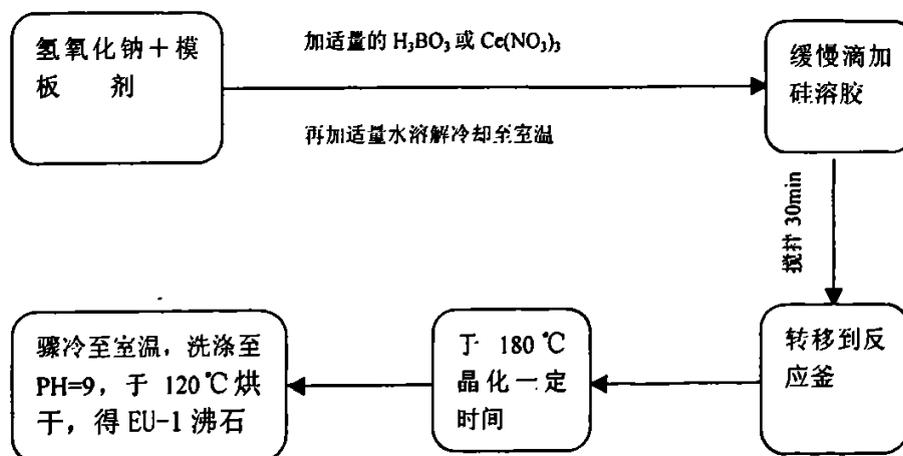
## 第五章 (B、Ce) EU-1 沸石的探索研究

沸石分子筛催化剂的活性和选择性源于Brønsted酸性(简称为B酸性)和特殊的孔道结构,而B酸性来源于骨架中的Si被Al或其它三价原子取代所产生的羟基。将杂原子引入沸石分子筛的骨架是对沸石分子筛改性的重要手段之一。由于杂原子对沸石分子筛的酸性、孔道结构、吸附性能及稳定性均有一定的调节作用,因此可以满足不同催化反应的要求。在某些反应中所表现出的活性和选择性明显优于硅铝沸石分子筛。例如:Fe-ZSM-5是甲烷直接氧化合成甲醇和苯氧化制苯酚的良好催化剂<sup>[1]</sup>;Ga-ZSM-5在烷烃制芳烃的反应中有很高的选择性<sup>[2]</sup>;TS-1成功用于有机物选择氧化反应中等<sup>[3]</sup>。

本章尝试用B、Ce改性EU-1沸石,并对其物化性能进行了表征。

### 5.1 杂原子 EU-1 沸石的制备

合成杂原子(B、Ce)EU-1沸石的工艺流程图如下:



## 5.2 结果与讨论

### 5.2.1 XRD 表征

图 5-1 是合成不同杂原子与硅铝 EU-1 沸石的 XRD 谱图, X 射线粉末衍射证明, 杂原子改性 EU-1 沸石具有与硅铝 EU-1 沸石相同的 XRD 谱图, 可以证明合成样品具有 EU-1 沸石的结构。但杂原子 B 和 Ce 的引入致使其结晶度明显下降, 这可能是由于杂原子的引入或仍有部分杂原子未进入骨架所致。

测得的晶胞参数和晶胞体积列于表 5-1。可以看出, 含 B 的 EU-1 沸石的晶胞体积明显小于硅铝 EU-1 沸石, 这是由于 B—O 键 (0.147nm) 比 Al—O 键 (0.175nm) 短, 使得晶胞收缩所致; 而含 Ce 的 EU-1 沸石的晶胞体积明显大于硅铝 EU-1 沸石, 这是由于 Ce—O 键 (0.257nm) 比 Al—O 键键长, 使得晶胞膨胀所致。EU-1 沸石分子筛的晶胞体积随杂原子的不同而有规律的缩小或膨胀, 说明杂原子被成功引入 EU-1 沸石分子筛骨架。

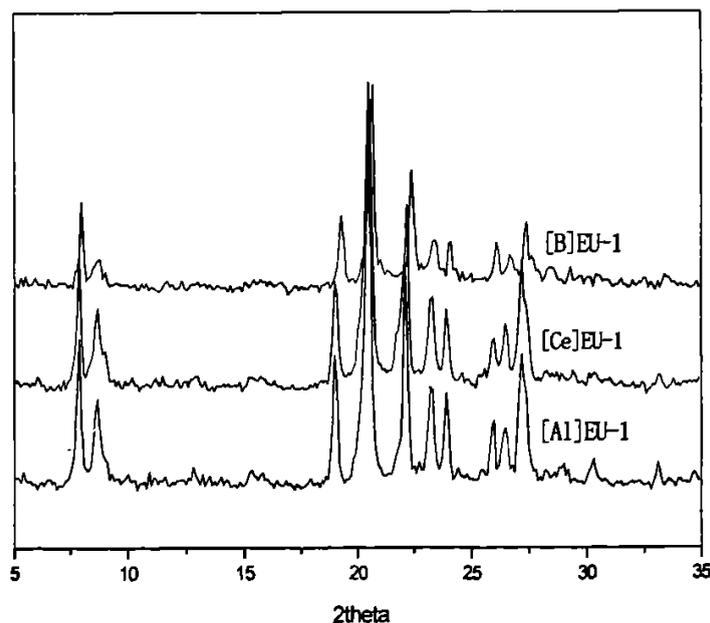


图 5-1 [B,Ce,Al]EU-1 沸石的 XRD 谱图

Figure 5-1 XRD patterns of [B,Ce,Al]EU-1 zeolites

表 5-1 合成 EU-1 沸石的晶胞参数

Table 5-1 Unit cell parameters of as-synthesized zeolites( $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ )

样品	晶胞参数/nm			晶胞体积/nm <sup>3</sup>
	a	b	c	
硅硼 EU-1 沸石	1.2189	2.2755	2.1127	5.860
硅铈 EU-1 沸石	1.2348	2.2980	2.1274	6.036
硅铝 EU-1 沸石	1.2311	2.3058	2.1211	6.020

### 5.2.2 FT-IR 表征

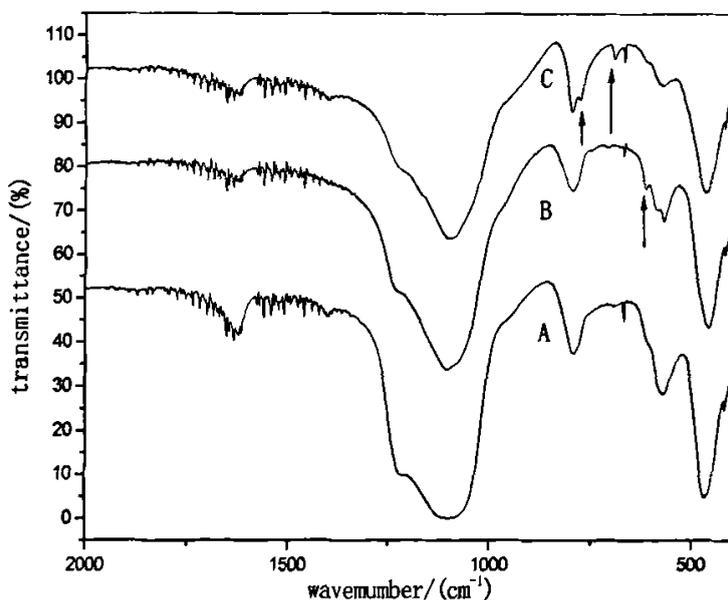


图 5-2 不同样品的红外谱图

A: Al-EU-1 沸石 B: Ce-EU-1 沸石 C: B-EU-1 沸石

Figure 5-2 FT-IR spectrum of different samples

硅铝 EU-1 沸石的红外吸收峰归属已在第三章描述过, 从图 5-2 可以看出, 杂原子 (B、Ce) EU-1 沸石与硅铝 EU-1 沸石红外谱图的峰形与位置基本一致。

对比吸收峰的具体位置 (见表 5-2) 发现, 各吸收峰并没有发生像其它类型的杂原子分子筛发生的全部红移或蓝移<sup>[9,5]</sup>, 而是一部分吸收峰向低波数, 一部分向高波数方向

移动。这可能与杂原子 B、Ce 的具体位置有关。

表 5-2 B-EU-1 沸石、Ce-EU-1 沸石、Al-EU-1 沸石的红外吸收峰位 ( $\text{cm}^{-1}$ )

Table 5-2 FT-IR absorption spectra of B-EU-1, Ce-EU-1 and Al-EU-1 zeolites

样品	内部四面体不对称伸缩振动		对称伸缩振动	双 5 元环振动	T-O-T 键的弯曲振动
B-EU-1	1211.6	1098.1	798.5	570.7	464.1
Ce-EU-1	1217.4	1104.8	795.8	568.2	457.6
Al-EU-1	1203.9	1099.5	795.2	567.9	467.7

另外，从图 5-2 中还可以发现，B-EU-1 沸石和 Ce-EU-1 沸石的红外谱图中除了具有硅铝 EU-1 沸石的特征吸收峰外，分别还有各自的吸收峰。在 B-EU-1 沸石的红外谱图中  $696.7$  和  $781.1 \text{ cm}^{-1}$  处各有一吸收峰，在 Ce-EU-1 沸石红外谱图中  $617.5 \text{ cm}^{-1}$  处有一吸收峰，这些新吸收峰<sup>[6]</sup>的出现可能是杂原子 (B、Ce) 进入骨架的证据。

### 5.2.3 TG-DTA 表征

图 5-3 为杂原子 EU-1 沸石的 TG-DTA 分析，结合第三章的分析表明，B-EU-1 沸石、Ce-EU-1 沸石、Al-EU-1 沸石的放热峰位置各不相同。Al-EU-1 沸石的放热峰分别在  $681\text{K}$  和  $764\text{K}$ ，而 Ce-EU-1 沸石的放热峰分别在  $634\text{K}$  和  $720\text{K}$ 。我们认为，这是由于 Ce 进入沸石骨架，Ce-O 键比 Al-O 键长造成对孔道中模板剂的束缚能力减弱引起的。B-EU-1 沸石的放热峰只有一个  $807\text{K}$ ，可以看出，B-EU-1 沸石的模板剂分解温度要高于其它两种沸石，其可能的原因为，由于 B-O 键比 Al-O 键短，B 进入沸石骨架造成晶胞收缩，晶胞的收缩使得对模板剂的束缚能力增强，从而使得孔道中的模板剂在较低温度下难以脱除，随着温度的升高，孔道中的模板剂才发生热分解而脱除。

B-EU-1 沸石、Ce-EU-1 沸石、Al-EU-1 沸石中的模板量分别约为：5%、10%、8%。其原因可能为：1、晶胞体积大小不同，使得其在孔道中的含量不同。2、结晶度的大小不同。

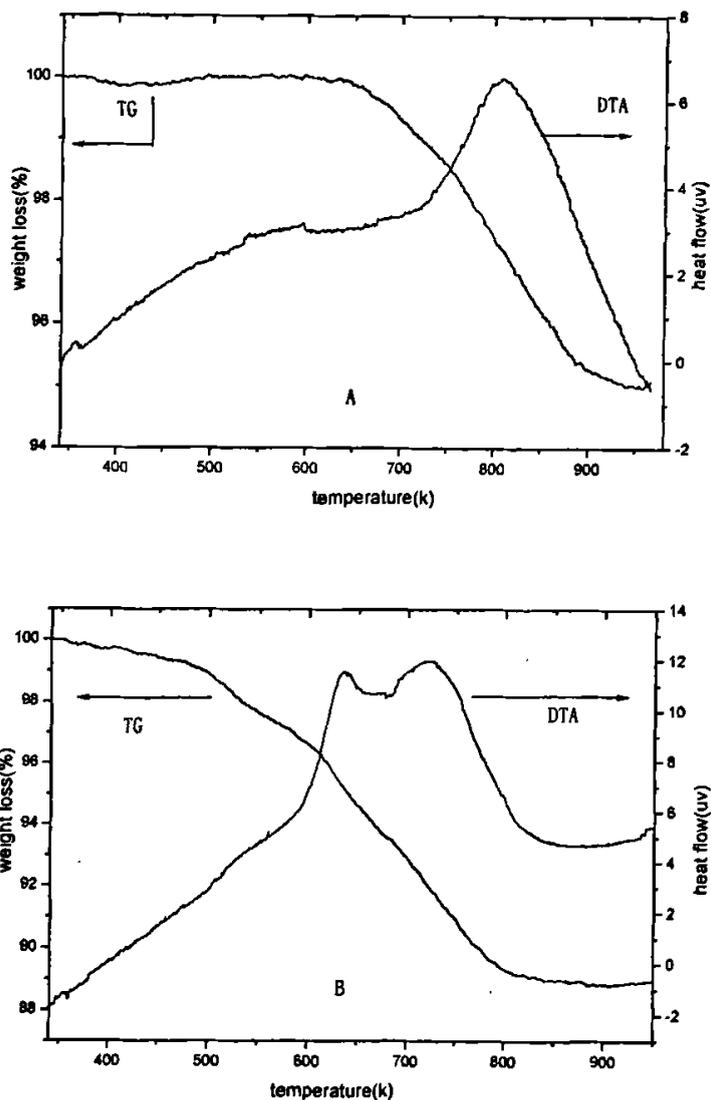


图 5-3 (B、Ce)EU-1 沸石的热重分析曲线

A: B - EU-1 B: Ce - EU-1

Figure 5-3 TG-DTA curves of (B、Ce) EU-1 zeolites

上述实验结果表明，杂原子（B、Ce）进入分子筛骨架显著改变了其物化性能，这为分子筛改性提供了重要依据。

## 小节

本章通过以硝酸铈和硼酸为铈源和硼源,进行了杂原子(B、Ce) EU-1 沸石的探索实验。通过 XRD、FT-IR 和 TG-DTA 对合成结果进行了表征,并计算了晶胞参数的变化。实验表明,B 和 Ce 杂原子被成功引入 EU-1 沸石骨架。

## 参考文献

- [1]Shilov A E. Shul G.B. Chem. Rev. 1997, 97, 2879
- [2]Genp N. S, Biyemet J. D, Guisnet M D. J Mol. Catal. 1988,45, 281
- [3]Thangaraj A, Kumar R, Ratansamy P. Appl. Catal., 1990, 57, 11
- [4]于龙, 庞文琴。杂原子 Sn-ZSM-12 型分子筛结构表征。石油化工, 1993, 22 (6), 379-381。
- [5]张长勇, 宋一兵, 叶飞等, Fe-ZSM-5 杂原子分子筛的合成与表征。光谱实验室, 2003, 20 (3), 448-450。
- [6]任永利, 刘国柱, 米镇涛。杂原子进入分子筛骨架结构的波谱学判据。化学通报, 2004, 6, 433-438

## 第六章 结论与展望

### 6.1 结论

1、本文在  $\text{HMBBr}_2\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  体系中合成 EU-1 沸石, 通过一系列表征, 并与文献上合成的 EU-1 沸石进行了比较, 结果表明在实验中所采用的原料和方法是完全可行的, 并为该沸石的工业放大提供了工艺参数及依据。

2、反应物料中碱源的选择以及模板剂的选择对所得 EU-1 沸石的形貌有着重大的影响。模板剂为溴化六甲双铵时, 碱源为 NaOH 时, 所得 EU-1 沸石晶粒较小; 碱源为 KOH 时, 所得到的 EU-1 沸石晶粒较大, 形貌会更加规整有序; 用 LiOH 作为碱源时, 所得 EU-1 沸石晶粒也较大, 但原本在  $2\theta=24.77^\circ$  处很不明显的小峰的强度变高。说明在 EU-1 沸石的晶化过程中, 碱金属离子与模板剂起协同作用, 共同影响促进了 EU-1 沸石的生长。

3、考察了模板剂、碱度、硅铝比以及水量等因素对合成样品 EU-1 结晶度的影响, 结果表明: 模板剂在 EU-1 沸石的晶化过程中起结构导向的作用, EU-1 沸石的相对结晶度随模板剂用量的增加而增加, 并且模板剂有一最低用量。在固定其它条件时, EU-1 沸石的相对结晶度随碱度的增加而呈先增加后减小的趋势。配料硅铝比对最终晶化产物起着决定性因素, 要制得纯相的 EU-1 沸石, 配料硅铝比必须在一定的范围内。对水量的研究表明, 合成体系中的水量有一最佳点, 水量或多或少都会影响最终产物的相对结晶度。合成 EU-1 沸石有一较佳的初始凝胶组成范围。

4、考察了不同原料对合成的影响, 结果表明, 硅铝源分别为硅溶胶和偏铝酸钠时的产物相对结晶度最高。

5、在添加促进剂稀硝酸镁溶液时, 当  $P/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)=0.006$  时, 可以将晶化时间有原来的 7 天缩短至 30h。其原因为: 在晶化体系中由于促进剂的引入, 使得晶化体系环境的改变, 在促进剂的极化作用下, 不仅加速了 EU-1 沸石晶核的产生而且加速了晶核的生长。

6、促进剂的加入顺序不同, 使得其在体系中的分散效果不同, 从而对产物的结晶

度会造成一定的影响,实验结果表明,促进剂先于硅溶胶加入到体系时的效果要好一些。

7、对比添加促进剂和不添加促进剂时的晶化动力学曲线可以发现,晶核的形成成为生成 EU-1 沸石的控制步骤,促进剂的加入可以加速晶核的产生。通过对晶化过程的红外光谱监测,更进一步验证了这一事实。

8、基于对 EU-1 沸石晶化过程的红外监测结果,对比了在合成体系中加入同质(EU-1)、异质(ZSM-5、MOR)晶种,并对其进行了系统研究,研究表明,随着晶种添加量的增加,晶化时间逐渐缩短,当添加量增加到一定比例后,其晶化时间的变化不明显;但当异质晶种的量增加到 10%时,在合成产品中则会出现石英相,而同质晶种则不会产生。其原因可能为:1、加入的过量的异质晶种会吸收合成体系中的水,使得体系的碱度进一步增加。2、分散于合成体系中的晶种过多时,会影响硅物种的重排和  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  水合离子的迁移、扩散过程从而影响晶化反应的顺利进行。3、异质晶种中硅铝物种的降解导致体系中的硅铝比发生了较大的改变。

9、对不同方法合成的 EU-1 沸石进行了电镜表征,结果表明添加促进剂和同质、异质晶种时,所得 EU-1 沸石为椭圆形晶体,且其晶粒大小约为  $0.5 \times 1 \mu\text{m}$ ,而在配比组成相同的情况下,不添加任何其它物质时,所得产物为小球状,其晶粒大小为  $0.2 \times 0.2 \mu\text{m}$ 。其原因可能是由于合成体系碱度较大,较长的晶化时间不利于大晶粒的生长。

10、放大结果进一步证明了本方法的可行性。

11、进行了杂原子(B、Ce)改性 EU-1 沸石的初步探索,结果表明,杂原子(B、Ce)被成功引入骨架。

## 6.2 研究特色与创新

- 1、参考国外文献的基础上,结合当地原料在国内开创性进行了 EU-1 沸石的研究。
- 2、采用在合成体系中引入晶种和促进剂的方法,极大的缩短了晶化时间。
- 3、EU-1 沸石的中试放大研究为工业放大奠定了坚实的基础。
- 4、对杂原子(B、Ce)改性 EU-1 沸石进行了初步探索,并取得了成功。

## 6.3 展望

1、本论文尽管详细的考察了在  $\text{HMBBr}_2\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  体系中各种影响因素对合成的影响,但原料硅铝比与产物间的硅铝比需要进一步研究;对加入促进剂和晶种

及不加促进剂和品种的晶化机理还有待更进一步的探讨。

2、本实验所需模板剂价格较高，能否用其它廉价模板剂替代或部分替代现用模板，将需要做进一步的实验证明。

3、杂原子改性 EU-1 沸石的合成工作还有待进一步系统研究，以改变杂原子在骨架上的含量和提高产品的结晶度。

4、不同方法合成 EU-1 沸石和杂原子改性后沸石的表征工作还需要进一步完善，如：热稳定性、水热稳定性等，特别是将其应用到催化剂中，以验证其预期的优异的二甲苯异构化性能。

## 致 谢

本论文是在恩师窦涛教授和李晓峰老师的悉心指导和亲切关怀下完成的。窦老师渊博的专业知识、严谨的治学态度、丰富的实践经验和高尚的人格都为本人所敬仰。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。李晓峰老师在本人学习和工作中给予了无微不至的关怀和指导，他在学术上的一丝不苟、勇于进取、勤于思考的作风给了我深刻的印象，也使我受益匪浅，实验中具体问题的解决和论文的最后完成工作中都倾注了李老师的巨大心血。在此，谨向辛勤培养我的窦涛教授和李晓峰老师表示深深的敬意和衷心的感谢！

真诚感谢同课题组的闫子春老师在我学习和生活中遇到困难时，所给予的无私帮助和关怀。感谢张伟、霍全、王小莉、叶玉花、王丽丽、王立志等同学在实验上的帮助和关心！同时也感谢精细所所有给过我关心和帮助的老师 and 同学！

感谢研究生部的各位老师！

感谢三年学习期间，所有关心和帮助我的朋友、老师和同学们！

## 硕 士 期 间 发 表 论 文

- [1]上海师范大学学报(自然科学版) 徐景炎、李晓峰、张伟等 固相法合成 L 型沸石 2005 : 131-133. 第六届全国催化剂制备科学与技术研讨会论文集
- [2]工业催化 徐景炎、李晓峰、霍全等 静态超浓体系合成 EU-1 型分子筛 2006 年第 14 卷增刊: 405-407。
- [3] 上海师范大学学报(自然科学版) 李晓峰、徐景炎、吕志平等 廉价体系中钛硅 TS-1 分子筛的固相法合成 2005: 60-62. 第六届全国催化剂制备科学与技术研讨会论文集
- [4]化工进展 李晓峰、徐景炎、李玉平等 分子筛生产工艺中的节能新技术——固相转化法的创新和应用 2006 年第 25 卷增刊: 94-97 。
- [5]第十三届全国催化学术会议论文集 李晓峰、徐景炎、王丽丽等 EU-1 沸石分子筛的固相法合成 P384。
- [6]15<sup>th</sup> International Zeolite Conference Xiaofeng Li, Jingyan Xu, Lili Wang et al. Fast and efficient synthesis of EU-1 zeolite using active seed crystals by solid-state transformation method (已接收)。
- [7]石油学报(石油加工) 李晓峰、王丽丽、徐景炎等 在 EU-1 分子筛合成中的同、异质晶种效应 2006, v22: 93-95。
- [8]石油学报(石油加工) 李晓峰、徐景炎、王丽丽等 干粉法合成丝光沸石及其性能表征 (已接收)
- [9]石油学报(石油加工) 李晓峰、徐景炎、王丽丽等 EU-1 分子筛的快速合成及其物相表征 (已投稿)
- [10]窦涛, 李晓峰, 徐景炎等, 一种高效率的 EU-1 分子筛的合成方法。(已提交)