

ZSM-34 分子筛的合成及其催化甲醇转化制烯烃反应性能

周 帆^{1,2}, 田 鹏¹, 刘中民¹, 刘广宇¹, 常福祥^{1,2}, 李金哲^{1,2}

(1 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁大连 116023; 2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 以氯化胆碱为模板剂, 采用水热合成法在较短的晶化时间内合成了 OFF/ERI 共晶体 ZSM-34, 考察了各种合成条件对产物的影响。通过调变合成参数可以获得不同 ERI 含量的 ZSM-34。用 X 射线衍射、扫描电子显微镜和 X 射线荧光分析等对合成产物进行了表征。吸附实验显示, 所合成的分子筛具有较大的孔容, 其对正己烷的吸附容量为 11.4%。HZSM-34 分子筛对甲醇转化制烯烃(MTO)反应具有良好的催化活性和高的乙烯选择性, 低碳烯烃(乙烯+丙烯)选择性高达 86.0%, 并且在反应过程中始终维持在较高的水平, 不受甲醇转化率降低的影响。高温水蒸气处理后的分子筛酸性降低, 大大抑制了 MTO 初始反应中丙烷的选择性, 而初始低碳烯烃的选择性则明显提高。

关键词: ZSM-34; 分子筛; 水热合成; 甲醇转化制烯烃; 氯化胆碱

中图分类号: O643 文献标识码: A

Synthesis of ZSM-34 and Its Catalytic Properties in Methanol-to-Olefins Reaction

ZHOU Fan^{1,2}, TIAN Peng¹, LIU Zhongmin^{1*}, LIU Guangyu¹, CHANG Fuxiang^{1,2}, LI Jinzhe^{1,2}

(1 Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China;

2 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: ZSM-34 (OFF/ERI intergrowth) was synthesized using choline chloride as the template in a shorter crystallization time under hydrothermal conditions. Many factors that may influence the synthesis were investigated. The ERI content in ZSM-34 could be adjusted by selecting different synthesis conditions. The synthesized products were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and X-ray fluorescence spectroscopy. Adsorption experiments showed that ZSM-34 possessed high pore volume, and the adsorption amount of *n*-hexane reached 11.4%. In the methanol-to-olefins reaction, HZSM-34 exhibited high selectivity for ethylene. The maximum selectivity for total olefins (C₂H₄ + C₃H₆) over HZSM-34 was 86.0%, and it nearly did not change even when the methanol conversion decreased. High-temperature steam treatment increased the framework Si/Al ratio and thus decreased the acidity of HZSM-34, which led to the obvious decrease in propane selectivity and the increase in initial olefins selectivity.

Key words: ZSM-34; molecular sieve; hydrothermal synthesis; methanol-to-olefins reaction; choline chloride

ZSM-34 分子筛是菱钾沸石(OFF)与毛沸石(ERI)交互生长在一起形成的共晶体^[1~4], 属于八元环孔道占主导的小孔分子筛。OFF 沸石和 ERI 沸石都是以钙霞石笼为基本结构单元, 通过双六元环连接形成的三维骨架结构, 在结构上具有一定的相近性, 因此在 OFF 沸石的生长过程中很容易夹杂

ERI 微畴(即出现堆积错误, 有序或无序堆积), 从而得到几种不同的 OFF/ERI 共晶沸石, 如 ZSM-34, Linde T 和 TMA-OFF 等。由于具有适宜的孔道结构, ZSM-34 在甲醇转化制烯烃反应(MTO)中表现出较好的低碳烯烃选择性^[5,6]。另外, ZSM-34 也可用于选择性催化脱蜡^[7,8]和烃类吸附^[9]等。

ZSM-34 在吸附性质上呈现出与其它共晶家族分子筛不同的特征,其对环己烷的吸附量介于 OFF 和 ERI 之间^[10].

由于 OFF/ERI 共晶家族的分子筛在结构上比较相近,需要在适宜的合成条件下才能得到 ZSM-34. 通常使用氯化胆碱(CC)^[6,10]为模板剂来合成 ZSM-34,但该方法晶化时间较长,一般不少于 25 d (100 °C),提高晶化温度至 150 °C 可以将晶化时间缩短到 8 d. 也有文献使用二胺类有机物(如 1,6-己二胺)来合成 ZSM-34^[11]. 本文以氯化胆碱为模板剂,详细调变合成凝胶中各组分的摩尔配比,尤其是碱离子的浓度和比例,在较低的晶化温度下水热合成 ZSM-34. 考察了晶化温度、模板剂用量、碱金属离子钠钾比、碱离子浓度及硅铝比等条件对合成产物的影响. 以甲醇转化制烯烃为模型反应,评价了 ZSM-34 分子筛的催化性能,考察了高温水蒸气处理对 ZSM-34 催化性能的影响.

1 实验部分

1.1 分子筛的合成

将 KOH(82%,沈阳市化学试剂厂),NaAlO₂(含量≥41%,中国医药集团上海化学试剂公司)和 NaOH(AR,沈阳市联邦试剂厂)混合后溶于蒸馏水,剧烈搅拌后得澄清溶液 A. 将氯化胆碱(AR,上海试剂三厂)溶于蒸馏水制得溶液 B. 在剧烈搅拌下,将溶液 B 缓缓滴入溶液 A,再将硅溶胶(28% SiO₂,工业品)逐滴缓慢加入混合液中,继续搅拌 60 min,得白色凝胶. 典型的初始凝胶摩尔组成为 1.3CC:12.7SiO₂:1.0Al₂O₃:0.7K₂O:2.5Na₂O:212H₂O. 将凝胶转移到有聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,在 25 °C 老化 10 h 后,于一定温度下晶化 120 h. 晶化结束后,洗涤至中性,干燥,即得 Na 型 ZSM-34. 将 Na 型 ZSM-34 焙烧后,用 1 mol/L NH₄NO₃(AR,沈阳市化学试剂厂)溶液交换 3 次,烘干,即得 NH₄-ZSM-34,焙烧后制得 HZSM-34.

高温水蒸气处理:将 NH₄-ZSM-34 分子筛在 700 °C 用饱和水蒸气处理 16 h,再用 1 mol/L HCl(固液比 1 g:10 ml)在 80 °C 处理 2 h,洗涤烘干焙烧后即得到水处理的分子筛,记为 700-HZSM-34.

室温直接酸洗:用 0.5 mol/L HCl(固液比 1 g:10 ml)室温处理 NH₄-ZSM-34 分子筛 2 h,洗涤烘干焙烧后即得到室温直接酸洗样品,记为 RT-HZSM-34.

1.2 分子筛的表征

分子筛样品的 X 射线衍射(XRD)在日本理学 D/max-rb 型 X 射线衍射仪上测定,Cu 靶,K_α 辐射源(λ=0.154 06 nm),电压 40 kV,电流 40 mA. 晶体的形貌由 KYKY-AMRAY-1000B 型扫描电子显微镜(SEM)观察. 样品组成采用 Philips 公司 Magix 2424 型 X 射线荧光分析仪(XRF)测定.

分子筛的吸附性能测定:焙烧后的分子筛经压片,筛分 20~40 目的样品,550 °C 下通空气活化 30 min,然后降至室温,用 40 ml/min 的 N₂ 携带吸附质常温常压下通过分子筛,直至质量不发生变化.

1.3 分子筛的活性评价

采用固定床不锈钢反应器评价分子筛样品对甲醇转化反应的催化性能. 将焙烧后的样品压片,破碎筛分出 20~40 目的颗粒 2.5 g,装入反应器中,在 550 °C 下通氦气活化 30 min,然后降至反应温度进行反应,甲醇采用微量泵进料(WHSV=1 h⁻¹). 反应产物组成用 Varian 3800 型气相色谱仪在线分析,FID 检测器,Poraplot Q-HT 毛细管柱.

2 结果与讨论

2.1 合成参数对 ZSM-34 的影响

2.1.1 晶化温度的影响

固定合成凝胶摩尔配比 1.3CC:12.7SiO₂:1.0Al₂O₃:2.5Na₂O:0.7K₂O:212H₂O,晶化时间 120 h,考察了晶化温度对合成产物的影响,结果列于表 1. 图 1 为部分样品的 XRD 谱. 由于 XRD 上 2θ=9.62° 处的衍射峰为 ZSM-34 的特征峰,因此表 1 中列出了每个样品的 XRD 谱中 2θ=9.62° 和 7.65° 处峰相对强度的比值,该比值大小直接反映 ZSM-34 样品中 ERI 含量的高低^[10,12].

从表 1 可以看出,在较宽的温度范围(110~150 °C)都可以合成出 ZSM-34. 晶化温度为 150 °C 时,合成的 ZSM-34 中 I₂/I₁ 比值高达 11.2%,根据文献^[10,12]判定,此样品中 ERI 的含量很高,在 80% 以上;温度过低凝胶不能很好晶化,产物为无定形;当晶化温度为 160 °C 时,合成产物主要呈现 MAZ 沸石的晶相(MAZ 含有十二元环和八元环孔道).

图 2 为部分样品的 SEM 照片. 可以看出,各样品均形貌均一,表明样品是 OFF/ERI 的共晶体,而不是两者的简单物理混合物. 晶化温度较低时,样品为六棱柱状晶体;晶化温度升高,晶粒变大,但六棱柱晶体不再是单晶,而是由细片状晶体组成.

表 1 晶化温度和模板剂用量对合成产物的影响

Table 1 Influence of crystallization temperature and choline chloride (CC) amount on synthesized product

Sample	x	$\theta/^\circ\text{C}$	Product	Relative intensity in XRD			
				I_1	I_2	I_3	I_2/I_1
1	1.3	90	amorphous	—	—	—	—
2	1.3	110	ZSM-34	72.0	4.6	55.1	0.063
3	1.3	130	ZSM-34	91.5	4.9	47.0	0.054
4	1.3	140	ZSM-34	100.0	4.9	56.2	0.049
5	1.3	150	ZSM-34	61.5	6.9	43.3	0.112
6	1.3	160	MAZ + little ZSM-34	—	—	—	—
7	0	140	OFF + PHI	20.8	—	12.8	—
8	0.6	140	OFF + PHI	13.9	—	11.8	—
9	2.3	140	ZSM-34	89.5	2.3	61.8	0.026
10	3.3	140	ZSM-34	66.5	3.5	55.0	0.052
11	5.3	140	ZSM-34	56.3	3.1	47.6	0.055
12	6.3	140	ZSM-34	47.6	3.3	48.4	0.068

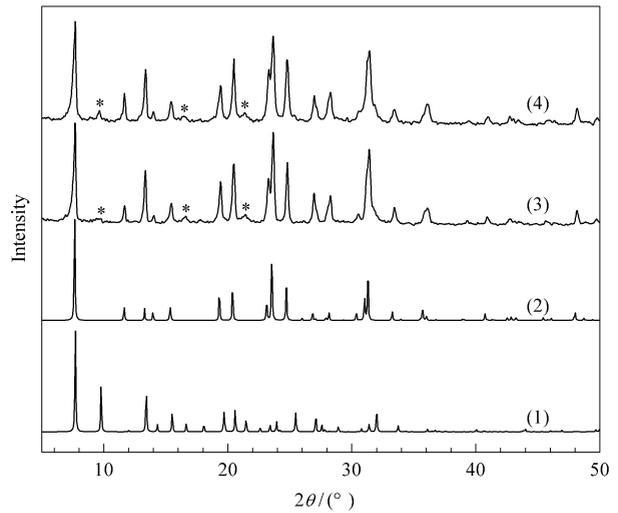
Gel composition $x\text{CC} : 12.7\text{SiO}_2 : 1.0\text{Al}_2\text{O}_3 : 2.5\text{Na}_2\text{O} : 0.7\text{K}_2\text{O} : 212\text{H}_2\text{O}$, 120 h. I_1 , I_2 , and I_3 refer to the relative intensity of $2\theta = 7.65^\circ$, 9.62° , and 31.33° , respectively.

图 1 不同沸石分子筛的 XRD 谱

Fig 1 XRD patterns of different zeolites

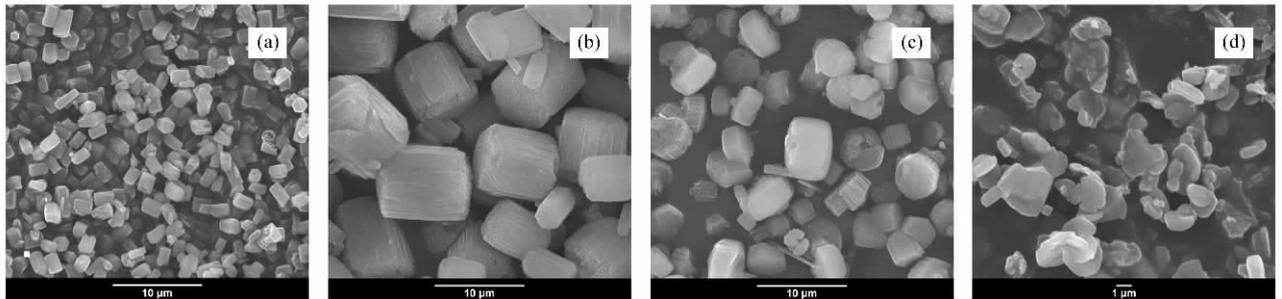
(1) $\text{ERI}^{[12]}$, (2) $\text{OFF}^{[12]}$, (3) Sample 2, (4) Sample 5
(* Characteristic peaks of ZSM-34 at $2\theta = 9.62^\circ$, 16.62° , and 21.34° , 1 odd lines^[10].)

图 2 不同 ZSM-34 样品的扫描电镜照片

Fig 2 SEM images of different ZSM-34 samples

(a) Sample 2, (b) Sample 4, (c) Sample 5, (d) Sample 12

值得注意的是,几个样品 XRD 谱上 $2\theta = 7.65^\circ$ 峰强度的变化程度要远远大于 $2\theta = 31.33^\circ$ 峰,结合样品的 SEM 照片可知,三个样品均结晶良好,没有无定形物质存在.因此,我们认为不能简单地根据 $2\theta = 7.65^\circ$ 处峰强度来判断样品的结晶度,还应该同时结合其它峰强度和 SEM 进行判定.这种情况有可能与 ZSM-34 是 OFF 和 ERI 两种沸石的共晶体有关,两种沸石的相对峰强度可能存在差别,因此伴随着样品中 ERI 含量的变化,样品的 XRD 峰强度也相应发生变化.

2.1.2 模板剂用量的影响

在分子筛合成过程中,模板剂起结构导向、电荷平衡和孔道填充等多种作用.模板剂用量对合成产物的影响见表 1.当 $x < 1.3$ 时,XRD 谱(未示出)显示合成产物结晶度差,为含有 PHI 的 OFF 晶相.

模板剂用量从 1.3 增加到 6.3 时,合成产物均为 ZSM-34,但是随着模板剂用量的增加,合成产物的结晶度(I_1 和 I_3)逐渐降低,同时产物中 ERI 含量(I_2/I_1 比值)呈现增加的趋势.样品的 SEM 照片(图 2(b)和(d))显示,随着模板剂用量的增加,ZSM-34 分子筛由六棱柱状逐渐转化为小的六方片状晶体.另外,本文还考察了初始凝胶配料为 $x\text{CC} : 15.9\text{SiO}_2 : 1.0\text{Al}_2\text{O}_3 : 2.7\text{Na}_2\text{O} : 1.7\text{K}_2\text{O} : 440\text{H}_2\text{O}$ 的体系中模板剂用量对合成产物的影响,所得规律与上面相同.

2.1.3 凝胶中 Na^+/K^+ 摩尔比的影响

只有少数硅铝沸石可以在纯有机模板剂体系中合成,多数情况下碱金属阳离子的存在是必不可少的,碱金属阳离子种类和浓度对合成产物具有重要影响.固定合成凝胶中碱的总摩尔用量,考察了

Na^+/K^+ 比对 ZSM-34 的影响, 结果见表 2。由于使用 NaAlO_2 作为铝源, 因此在固定合成凝胶中硅铝比的条件下无法考察 Na^+/K^+ 比小于 1.3 的情况。

表 2 Na^+/K^+ 摩尔比对合成产物的影响

Sample	$n(\text{Na}^+)/n(\text{K}^+)$	Product	Relative intensity in XRD			
			I_1	I_2	I_3	I_2/I_1
13	1.3	ZSM-34	100.0	1.9	44.5	0.019
14	2.4	ZSM-34	99.4	2.2	35.3	0.022
4	3.6	ZSM-34	56.7	2.8	31.8	0.049
15	5.9	ZSM-34	33.3	3.2	29.0	0.095
16	12.8	MAZ + little ZSM-34	—	—	—	—
17	∞	MAZ	—	—	—	—

Gel composition 1.3CC : 12.7SiO₂ : 1.0Al₂O₃ : 3.2(Na₂O + K₂O) : 212H₂O, 140 °C, 120 h.

当配料中 Na^+/K^+ 比从 1.3 增加到 5.9 时, 合成产物均为 ZSM-34; $\text{Na}^+/\text{K}^+ > 5.9$ 时, 合成产物中出现 MAZ 沸石; 继续增大 Na^+/K^+ 比, MAZ 所占比例逐渐增大; 当配料中没有钾离子时, 合成产物为纯 MAZ 沸石。

从表 2 还可以看出, 合成的 ZSM-34 沸石结晶度随凝胶中 Na^+/K^+ 比的增加而降低, 同时样品中 ERI 的含量逐渐增大。本文还考察了初始凝胶配料为 2.2CC : 15.9SiO₂ : 1.0Al₂O₃ : 4.4(Na₂O + K₂O) : 440H₂O ($\text{Na}^+/\text{K}^+ = 0.7 \sim \infty$) 的合成体系中 Na^+/K^+ 比对合成产物的影响, 所得规律与上面相似。 Na^+/K^+ 比大于 5 以后开始出现 MAZ 沸石晶相, 无钾离子时合成产物为纯 MAZ 沸石。

2.1.4 碱离子浓度的影响

固定合成凝胶中 Na^+/K^+ 比, 考察了碱离子浓度对合成 ZSM-34 的影响, 结果见表 3。实验表明,

只能在较窄的碱度范围内合成 ZSM-34。初始凝胶碱度太小(即 $y < 2.7$), 产品以无定形相存在; $2.7 \leq y \leq 3.1$ 范围内可以合成出 ZSM-34, 但样品中 ERI 的含量随碱离子浓度的提高而降低; 进一步增加凝胶的碱度, 合成产物的 XRD 谱上 $2\theta = 9.6^\circ$ 处衍射峰消失, 谱图呈现 OFF 沸石的特征。

表 3 碱离子浓度对合成产物的影响

Sample	y	Product	Relative intensity in XRD			
			I_1	I_2	I_3	I_2/I_1
18	2.5	amorphous	—	—	—	—
19	2.7	ZSM-34	36.9	3.3	29.1	0.090
20	2.9	ZSM-34	64.3	2.1	31.3	0.033
14	3.1	ZSM-34	100.0	2.2	35.5	0.022
21	3.4	OFF	88.8	—	43.8	—
22	3.8	OFF	82.5	—	42.6	—

Gel composition 1.3CC : 12.7SiO₂ : 1.0Al₂O₃ : $y(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) : 212\text{H}_2\text{O}$, $n(\text{Na}^+)/n(\text{K}^+) = 2.4$, 140 °C, 120 h.

部分样品的 SEM 照片示于图 3。可以看出, 几个样品均结晶良好, 没有无定形物质存在。随着初始凝胶中碱度的增加, 产物的形貌发生了相应的变化, 六棱柱状晶体逐渐变细长, 这也对应于产物由 ZSM-34 逐渐过渡到 OFF。

2.1.5 硅铝比的影响

表 4 给出了合成凝胶中硅铝比对合成产物的影响。可以看出, 只能在较窄的硅铝比范围内合成出 ZSM-34, 硅铝比大于 8.0 后, 合成产物为无定形相。ZSM-34 的硅铝比随凝胶中硅铝比的增加略有提高, 最大值为 4.3。

从目前文献报道来看, 只有少数沸石的硅铝比可以在较宽的范围内变化, 而 OFF 和 ERI 的硅铝比一般都不高于 6^[13]。因此, ZSM-34 中的硅铝比

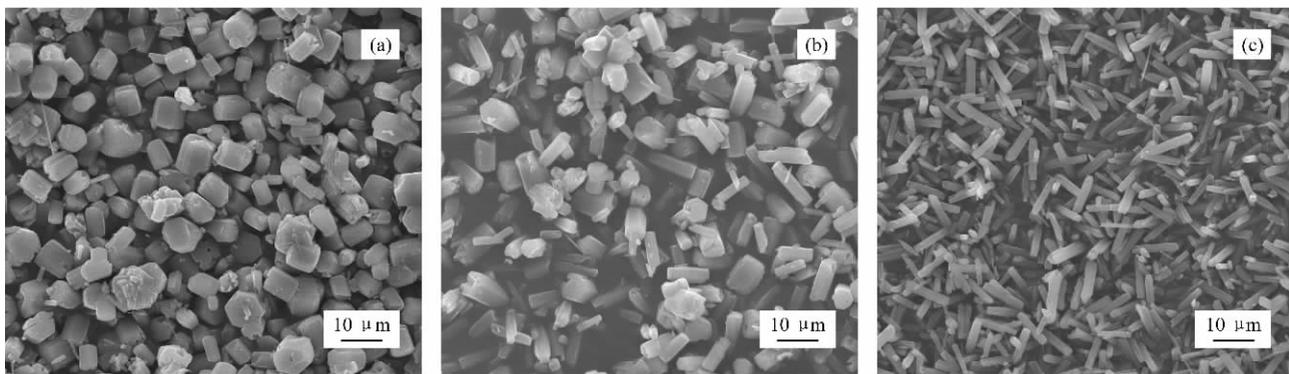


图 3 不同碱离子浓度下合成产物的扫描电镜照片

Fig 3 SEM images of products synthesized with different alkali cation concentration in the gel
(a) Sample 20, (b) Sample 14, (c) Sample 22

也应该大约在此范围内. 分别按照硅原子和铝原子计算了合成样品的收率(见表 4). 由于合成凝胶中

的硅铝比要大于产物的硅铝比,即硅是过量的,因此按硅原子计算的收率明显低于按铝原子计算的.

表 4 凝胶中硅铝比对合成产物的影响
Table 4 Influence of Si/Al molar ratio in gel on synthesized product

Sample	Product	$n(\text{Si})/n(\text{Al})$ in gel	$n(\text{Si})/n(\text{Al})$ in product	Yield based on Si (%)	Yield based on Al (%)	Relative intensity in XRD			
						I_1	I_2	I_3	I_2/I_1
23	amorphous	31.8	—	—	—	—	—	—	—
24	amorphous	10.6	—	—	—	—	—	—	—
25	ZSM-34	8.0	4.3	46.9	86.7	88.7	5.9	77.4	0.067
4	ZSM-34	6.4	3.9	56.0	91.6	100.0	4.9	56.2	0.049

Gel composition 1.3CC:12.7SiO₂:zAl₂O₃:2.5Na₂O:0.7K₂O:212H₂O, 140 °C, 120 h.

2.2 HZSM-34 分子筛的吸附性能

不同分子筛的吸附性能见表 5. 可以看出, HZSM-34(样品 11)对正己烷和环己烷的吸附量分别为 11.4% 和 4.0%, 与文献报道的数值接近^[10]. 对比 ZSM-34, OFF 和 ERI 的吸附性能可以发现, ZSM-34 对正己烷的吸附能力明显高于后两者. 尽管 ZSM-34 中 ERI 的比例较高, 但其对环己烷还是具有一定的吸附能力, 说明 ZSM-34 中 ERI 和 OFF 的交错堆积很有可能不是规整有序的.

表 5 不同分子筛的吸附性能

Table 5 Adsorption properties of different zeolites

Sample	Adsorption amount (%)	
	<i>n</i> -Hexane	Cyclohexane
Sample 11	11.4	4.0
ZSM-34*	10.7	4.3
Synthetic OFF*	8.8	7.8
Synthetic ERI*	6.5	1.0
Zeolite T*	6.6	0.8

* The data quoted from Ref[10].

2.3 HZSM-34 分子筛的催化性能

用甲醇转化制烯烃反应评价了 HZSM-34(样品 11)的催化性能, 结果如图 4 所示. 随着反应的进行, 甲醇转化率逐渐降低; 低碳烯烃(乙烯+丙烯)的选择性先上升而后基本保持稳定, 并不受甲醇转化率降低的影响, 始终维持在较高的数值(>80%, 最高值为 86.0%); 反应初期丙烷的选择性较高(24%), 其后明显下降.

反应产物中丙烷/丙烯的比值大小与氢转移反应程度密切相关, 初始反应中高的丙烷选择性应该与 HZSM-34 中较低的硅铝比有关(大的酸量和高的酸强度). 随着反应的进行, 强酸中心逐渐失去活性, 使氢转移反应的程度和丙烷的选择性也降低. 值得注意的是, 在反应产物选择性保持稳定的区间内, 乙烯的选择性明显高于丙烯(比值大于 2), 体现

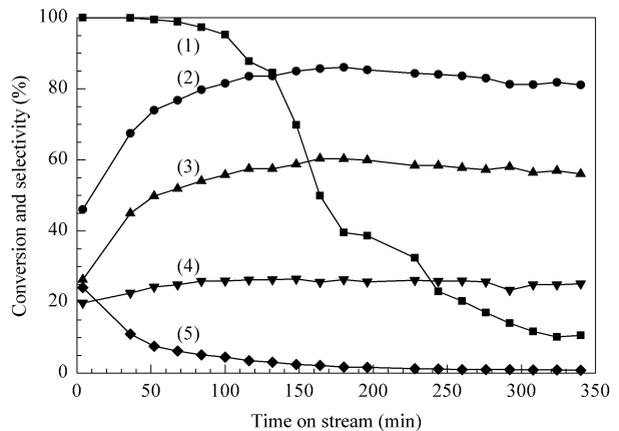


图 4 HZSM-34 分子筛对甲醇转化反应的活性和选择性
Fig 4 Conversion and selectivity of HZSM-34 (Sample 11) for methanol-to-olefins reaction
(1) X(CH₃OH), (2) S(C₂H₄ + C₃H₆),
(3) S(C₂H₄), (4) S(C₃H₆), (5) S(C₃H₈)
(400 °C, 20% methanol, WHSV = 1 h⁻¹.)

出高乙烯选择性的特点. 这一特点明显区别于目前用于 MTO 反应的成熟催化剂 SAPO-34. 在 400 °C 的反应温度下, SAPO-34 上乙烯和丙烯的选择性是比较接近的^[14], 只有在反应温度高于 450 °C 后, 乙烯选择性才明显高于丙烯.

表 6 列出了 HZSM-34、高温水蒸气处理的 700-HZSM-34 和室温直接酸洗的 RT-HZSM-34 样品的 MTO 反应结果. 相比于 HZSM-34, 700-HZSM-34 样品上初始反应产物中的低碳烯烃选择性升高, 而丙烷的选择性明显受到抑制; 反应进行到 52 min 时, 乙烯的选择性上升到 60.5%, 乙烯/丙烯选择性之比为 3, 表现出很高的乙烯选择性. RT-HZSM-34 上的产物选择性相比于 HZSM-34 没有太大变化, 但反应 36 min 后甲醇的转化率就降低到 88.7%.

对比三个样品的 XRD 结果(未示出)发现, 700-HZSM-34 的结晶度不但没有下降, 反而略有提

高,而室温直接酸洗样品的结晶度降低较大. 这些结果说明,高温水蒸气处理过程中 HZSM-34 发生了骨架脱铝和重排,因为只有形成高硅铝比的骨架

结构,才能保证样品在随后的 80 °C 酸洗时保持稳定,这同时也与样品上 MTO 反应产物中丙烷选择性降低(酸中心数量减少)相一致.

表 6 不同分子筛上的 MTO 反应结果

Table 6 Methanol-to-olefins reaction results over different zeolites

Sample	$\frac{n(\text{Si})}{n(\text{Al})}$	t/min	Conversion (%)	Selectivity (%)							
				CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄₊	C ₅₊	C ₂ H ₄ + C ₃ H ₆
HZSM-34	4.29	4	100	3.0	41.3	0.6	27.0	12.3	11.5	4.3	68.3
		52	100	9.2	57.5	0.7	20.5	3.3	5.5	3.3	78.0
700-HZSM-34	4.40	4	100	3.0	46.8	0.6	27.6	6.9	9.7	5.4	74.4
		52	98.2	7.7	60.5	0.6	19.9	1.8	5.9	3.6	80.4
RT-HZSM-34	6.26	4	98.0	3.8	33.9	0.5	32.5	10.1	13.3	5.9	66.4
		36	88.7	7.7	53.0	0.7	25.3	3.1	7.9	2.3	78.3

450 °C, 10% methanol, WHSV = 1 h⁻¹.

HZSM-34 — NH₄-ZSM-34 (Sample 11) after calcinations.

700-HZSM-34 — NH₄-ZSM-34 (Sample 11) after high-temperature steam treatment at 700 °C for 16 h and 1 mol/L HCl acid leaching at 80 °C for 2 h.

RT-HZSM-34 — NH₄-ZSM-34 (Sample 11) after 0.5 mol/L HCl acid leaching at room temperature for 2 h.

3 结论

以氯化胆碱为模板剂,在较短的晶化时间内合成了 ZSM-34,提高了合成效率. 可以在较宽范围内变化晶化温度和模板剂用量而得到 ZSM-34,碱金属离子的种类和浓度对合成产物的影响较大,如果合成体系中没有 K⁺ 离子,则合成产物为纯 MAZ 沸石;较高的 Na⁺/K⁺ 比和较低的碱离子浓度可以有效提高 ZSM-34 中 ERI 的含量. 提高初始凝胶中的硅铝比不能有效增加 ZSM-34 的硅铝比. HZSM-34 用于 MTO 反应表现出高的乙烯选择性和总低碳烯烃选择性,并且低碳烯烃的选择性不随甲醇转化率的降低发生变化. 700 °C 高温水蒸气处理后,样品发生了脱铝和骨架重排,酸中心密度降低,初始低碳烯烃选择性增加,而丙烷选择性则受到明显抑制.

参 考 文 献

- 1 吕新春,赵荣,吴泰璇,王力平,孙俊俊. 化学学报(Lü X Ch, Zhao R, Wu T L, Wang L P, Sun Y J. *Acta Chim Sin*), 2005, **63**(11): 961
- 2 Auroux A, Occelli M L. *Stud Surf Sci Catal*, 1994, **84**: 693
- 3 陈迺沅. 石油与天然气化工(Chen N Y. *Chem Eng Oil Gas*), 1999, **28**(1): 17

- 4 Bessell S. *Appl Catal A*, 1995, **126**(2): 235
- 5 Anderson M W, Occelli M L, Klinowski J. *J Phys Chem*, 1992, **96**(1): 388
- 6 Occelli M L, Innes R A, Pollack S S, Sanders J V. *Zeolites*, 1987, **7**(3): 265
- 7 Chen N Y. In: Hightower J W ed. *Proceedings of the 5th International Congress on Catalysis. Vol 2. Amsterdam: North Holland*, 1973. 1343
- 8 Chen N Y, Schlenker J L, Garwood W E, Kokotailo G T. *J Catal*, 1984, **86**(1): 24
- 9 Cavalcante C L, Eic M, Ruthven D M, Occelli M L. *Zeolites*, 1995, **15**(4): 293
- 10 Rubin M K, Rosinski E J, Plank C J. US 4 086 186. 1978
- 11 Vartuli J C, Kennedy G J, Yoon B A, Malek A. *Microporous Mesoporous Mater*, 2000, **38**(2-3): 247
- 12 Treacy M M J, Higgins J B. *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites. 4th Ed. Amsterdam: Elsevier*, 2001. 379
- 13 Occelli M L, Innes R A, Apple T M, Gerstein B C. In: Olson D H, Bisio A eds. *Proceedings of the 6th International Zeolite Conference. London: Butterworths*, 1984. 674
- 14 Wu X C, Abraha M G, Anthony R G. *Appl Catal A*, 2004, **260**(1): 63

(Ed ChRH)