

EU-1分子筛的合成及其在正己烷异构化反应中的催化性能

张 通^{1,2} 史 静² 薛招腾¹ 毛东森^{*,1} 滕加伟^{*,2}

(¹上海应用技术大学化学与环境工程学院, 上海 201418)

(²中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院绿色化工与工业催化国家重点实验室, 上海 201208)

摘要: 在不同硅铝比($n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$)的合成凝胶(含纯硅凝胶)中引入晶种, 合成了纯相的EU-1分子筛。研究了铝源、模板剂和晶种添加量对EU-1分子筛的结晶度、形貌尺寸等的影响; 重点研究了不同硅铝比对样品结晶度、晶粒尺寸、酸性、比表面积和孔容等的影响。将合成结果绘制成了纯相EU-1分子筛的合成条件三元图, 从三元图可看出, 晶种法可显著扩大纯相EU-1分子筛的合成区域。将Pt/H-EU-1用于正己烷异构化反应, 结果表明, 该催化剂具有优异的正己烷异构化活性及稳定性, 对异构烷烃有较高的选择性。

关键词: EU-1分子筛; 硅铝比; 模板剂; 晶种; 合成区域; 正己烷异构化

中图分类号: O643; TQ426

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2023)04-0659-12

DOI: 10.11862/CJIC.2023.038

Synthesis and catalytic activity in *n*-hexane isomerization of EU-1 zeolite

ZHANG Tong^{1,2} SHI Jing² XUE Zhao-Teng¹ MAO Dong-Sen^{*,1} TENG Jia-Wei^{*,2}

(¹School of Chemical and Environment Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

(²State Key Laboratory of Green Chemical Engineering and Industrial Catalysis,

Sinopec Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, Shanghai 201208, China)

Abstract: In this study, a series of pure-phase EU-1 zeolites were synthesized by introducing seeds into a series of synthetic gels with different $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios ($n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, containing pure silicon gel). The effect of the aluminum source, the amount of template and seed on the crystallinity, and the morphology and size of EU-1 zeolite were investigated. The effects of different $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios synthesis systems on the crystallinity, crystal size, acidic property, specific surface area, and pore volume of the samples were emphatically studied. Pure phase EU-1 was synthesized not only in a high-silicon system but also in an aluminum-free system by the seeding method. The results were plotted into a ternary plot of the synthesis conditions of pure phase EU-1 zeolite. It is obvious from the ternary plot that the crystal seed method can significantly expand the synthesis region of pure phase EU-1 zeolite. Pt/H-EU-1 was applied to catalyze the *n*-hexane isomerization reaction. The results showed that the catalyst had excellent *n*-hexane isomerization activity and stability, and high selectivity to isoparaffins.

Keywords: EU-1 zeolite; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio; directing agent; seed crystal; synthetic region; *n*-hexane isomerization

EU-1分子筛的结构类型为EUO型, 属于正交晶系, 具有一维十元环孔道(0.58 nm×0.41 nm)及十二元环的侧袋(0.68 nm×0.58 nm)^[1]。由于其独特的孔

道结构, EU-1分子筛在芳烃转化^[2-4]、甲醇制丙烯(MTP)^[5]和石脑油裂解^[6]等反应中展现了良好的催化性能。例如在二甲苯异构化反应中, EU-1分子筛表

收稿日期: 2022-10-11。收修改稿日期: 2023-03-09。

上海市自然科学基金(No.20ZR1455500)和上海应用技术大学引进人才科研启动项目(No.YJ2021-34)资助。

*通信联系人。E-mail: dsmao@sit.edu.cn, tengjw@sinopec.com

现出优异的活性和选择性^[7-8],在C₈芳烃总损失以及歧化和烷基转移损失方面均优于已经工业应用的丝光沸石(MOR)和ZSM-5分子筛^[9-10]。此外,高硅铝比的EU-1分子筛在催化甲醇制烃(MTH)反应中更是表现出酸密度低、抗积碳能力强和稳定性高的特点^[11]。因此,合成高硅铝比的EU-1分子筛在理论研究和实际应用方面都具有重要意义。

合成EU-1分子筛的方法众多。Wu等^[11]使用无溶剂法成功合成了EU-1分子筛,提高了目标产物的产率。Xu等^[12]研究了一种合成EU-1分子筛的可持续路线,在低压下绿色合成出高结晶度的EU-1分子筛。目前,水热合成法是最常用的EU-1分子筛的合成方法,使用的模板剂主要有2种,分别是溴化六甲铵(hexamethonium bromide, HMBR₂)和二甲基苄胺(dibenzyl - dimethyl ammonium, DBDMA)^[6]。其中, HMBR₂被广泛用于EU-1分子筛的合成,可以在硅铝比低于120时合成出纯相的EU-1分子筛^[13-14],但是当硅铝比较高时,EU-1分子筛成核的表面活化能和晶化的表面活化能都高于ZSM-48分子筛,合成的EU-1分子筛处于一种亚稳定状态,容易转变成ZSM-48分子筛^[15]。虽然经过高温蒸汽脱铝^[16-17]、酸处理脱铝^[18]等后处理手段可以提高分子筛的硅铝比,但是后处理会产生不完整的无定形结构和缺陷位点,形成的介孔会降低催化剂的择形选择性。所以在较高硅铝比的凝胶中,如何抑制ZSM-48分子筛的形成,直接得到纯相EU-1分子筛并扩大其合成区域仍是一个重大难题。

正己烷异构化反应可以将正构烷烃选择性转化成支链异构烷烃,有效提高辛烷值,对于汽油油品的升级具有重要作用^[19-20]。工业上,异构化催化剂主要采用金属-分子筛催化剂体系,此体系遵循金属-酸双活性位点协同催化反应机理^[21]。研究表明,催化剂酸性位点的数量或强度显著影响催化剂的反应性能,如果酸性位点的数量或强度不足会导致催化反应的转化率较低;如果酸性位点过多、过强则会引发裂解副反应^[22-23]。因此,开发具有适当酸性的金属-分子筛催化剂体系,在保证转化率的同时提高支链异构烷烃的选择性一直是研究的热点之一。

我们使用晶种法在高硅铝比凝胶甚至是无铝凝胶中开展纯相EU-1分子筛的合成,扩大纯相EU-1分子筛的合成区域,并系统探索了不同因素对所得分子筛性质的影响。同时将所制备的EU-1分

子筛拓展应用于正己烷的异构化反应中,研究其催化性能,为开发高效的金属-分子筛催化剂提供实证参考。

1 实验部分

1.1 试剂与材料

硅溶胶(40%)、偏铝酸钠(sodium aluminate, NaAlO₂, Al₂O₃含量不小于41%)、九水合硝酸铝(aluminum nitrate nonahydrate, Al(NO₃)₃·9H₂O)、异丙醇铝(aluminum isopropoxide, C₉H₂₁AlO₃)、氢氧化钠(sodium hydroxide, NaOH)和四氨合硝酸铂([Pt(NH₃)₄](NO₃)₂)均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。HMBR₂为分析纯,购自东京化成工业株式会社。

1.2 EU-1晶种的制备

EU-1晶种是根据Casci等^[11]提供的方法,按照SiO₂、Al₂O₃、Na₂O、HMBR₂、H₂O初始物质的量之比1:(1/40):0.1:0.15:30制备而成,得到的产物为高结晶度的纯相EU-1分子筛。将此样品作为晶种添加到后续的合成体系中并开展一系列的研究。

1.3 晶种法合成EU-1分子筛

分别按照初始凝胶比 $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{Na}_2\text{O}}:n_{\text{HMBR}_2}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1:(1/x):0.13:y:40$ (添加铝源时,硅铝比 $x=80\sim 600$, $y=0.18\sim 0.40$)、 $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{Na}_2\text{O}}:n_{\text{HMBR}_2}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1:0.13:y:40$ (不添加铝源时, $y=0.18\sim 0.40$)并添加SiO₂质量分数2.5%~35.0%的晶种(文中晶种添加量用 r 表示)合成编号为E-1~E-27的样品,见表1。E-1~E-3为使用不同铝源、在低硅合成体系中所得的样品,E-4~E-18和E-27为高硅合成体系所得的样品,E-19~E-26为无铝合成体系所得的样品。典型的合成步骤:将适量NaAlO₂加入到H₂O中,室温下搅拌1 h,加入NaOH继续搅拌1 h后加入HMBR₂直至完全溶解,然后加入晶种于室温下搅拌1 h,最后加入硅溶胶,室温下动态陈化12 h后转入带有聚四氟内衬的不锈钢高压反应釜,170℃晶化3 d,经过冷却、洗涤和干燥后即可得到EU-1分子筛原粉。将EU-1分子筛原粉放入马弗炉中于550℃焙烧5 h去除模板剂后得到EU-1分子筛。

1.4 Pt/H-EU-1催化剂的制备

将EU-1分子筛加入到浓度为1.0 mol·L⁻¹的硝酸铵溶液中(液固比为5 mL·g⁻¹),于90℃搅拌交换2 h,重复3次后经去离子水洗涤、抽滤、烘干、焙烧,制得H型EU-1分子筛,记为H-EU-1。

表1 溴化六甲铵体系下晶种法合成 EU-1 分子筛的条件

Table 1 Conditions for synthesis of EU-1 zeolites by seed crystal in hexamethonium bromide system

Sample	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>r</i> / %
E-1	80	0.18	2.5
E-2 ^a	80	0.18	2.5
E-3 ^b	80	0.18	2.5
E-4	160	0.18	2.5
E-5	160	0.30	2.5
E-6	160	0.40	2.5
E-7	200	0.18	2.5
E-8	200	0.30	2.5
E-9	200	0.40	2.5
E-10	300	0.18	2.5
E-11	300	0.30	2.5
E-12	300	0.40	2.5
E-13	400	0.18	2.5
E-14	400	0.30	2.5
E-15	400	0.40	2.5
E-16	600	0.18	2.5
E-17	600	0.30	2.5
E-18	600	0.40	2.5
E-19	—	0.18	35.0
E-20	—	0.30	35.0
E-21	—	0.40	35.0
E-22	—	0.40	25.0
E-23	—	0.40	15.0
E-24	—	0.40	5.0
E-25	—	0.40	2.5
E-26	—	0.40	0.0
E-27	300	0.40	35.0

All samples used sodium aluminate as aluminum source except samples E-2 and E-3: ^a E-2 used aluminum nitrate nonahydrate as aluminum source; ^b E-3 used aluminum isopropoxide as aluminum source.

使用 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 作为金属 Pt 前驱体,采用离子交换法制备 Pt/H-EU-1 催化剂。制备过程如下:将 4 g 质量分数 1% 的 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 溶液加入到 35 g 去离子水中,搅拌均匀后加入 2 g H-EU-1 分子筛。室温下搅拌 24 h,经离心、洗涤后放置于 90 °C 烘箱中充分干燥,再于 350 °C 条件下煅烧 2 h,升温速率为 0.2 °C·min⁻¹,最终得到 Pt/H-EU-1 催化剂。控制所有样品的 Pt 负载量为 1%。

1.5 EU-1 分子筛表征

样品的晶相结构采用德国 D8 ADVANCE X 射线衍射仪(XRD)测定,测试条件:Cu K α , Ni 滤波,波

长 0.154 06 nm,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描范围 $2\theta=5^\circ\sim 50^\circ$,扫描速率为 5 (°)·min⁻¹。设定样品 E-6 的结晶度为 100%,其他样品在 19.08°、20.54°、22.19°、23.32° 和 23.98° 附近的特征峰强度和除以 E-6 在相同位置的特征峰强度和,得到各样品的相对结晶度。

采用美国 Thermo Fisher 公司 Nova NanoSEM 450 型扫描电子显微镜(SEM)对样品的形貌进行表征,电压为 15 kV。采用美国麦克仪器公司 Micromeritics TriStar 3000 氮吸附仪测定样品的比表面积和孔体积,用 Brunauer-Emmett-Teller(BET)方法计算比表面积,用 *t*-plot 方法计算微孔孔体积。采用美国 Nicolet 6700 傅里叶红外光谱仪对样品进行吡啶红外(Py-IR)表征,样品先于 400 °C 下 N₂ 吹扫,记录背景后逐渐降温,在 400、350、250 和 150 °C 扫描,得到各温度下的样品背景。150 °C 吸附吡啶后程序升温,在 150、250、350 和 400 °C 扫描,得到各温度下的样品本体谱,扫描的波长范围为 400~4 000 cm⁻¹。

1.6 正己烷异构化反应性能评价

正己烷异构化反应在常压微型固定床反应装置上进行,反应器内径为 8 mm,反应温度为 240~345 °C,正己烷的质量空速为 5.28 h⁻¹,氢气和正己烷的物质的量之比为 5.8。将 0.3 g 20~40 目(0.38~0.83 mm)的 Pt/H-EU-1 催化剂装填于微型反应器中,在 40 mL·min⁻¹ 的 H₂ 条件下升温至 450 °C,原位还原 1 h 后降温至反应温度 240 °C,将正己烷进料泵打开,反应开始。使用气相色谱仪(Agilent GC7890B)对产物进行在线分析,该色谱仪配备含有氧化铝毛细管柱的氢火焰离子检测器(FID)。

正己烷转化率(conversion, *C*)、异构烷烃产物选择性(selectivity, *S*)和异构烷烃产物的总收率(yield, *Y*)的计算公式如下:

$$C=(A_{\text{Total}}-A_{n\text{-C}_6})/A_{\text{Total}}\times 100\% \quad (1)$$

$$S_{i\text{-C}_6}=A_{i\text{-C}_6}/(A_{\text{Total}}-A_{n\text{-C}_6})\times 100\% \quad (2)$$

$$Y=CS_{\text{Total-}i\text{-C}_6} \quad (3)$$

式中, A_{Total} 、 $A_{n\text{-C}_6}$ 、 $A_{i\text{-C}_6}$ 、 $S_{i\text{-C}_6}$ 和 $S_{\text{Total-}i\text{-C}_6}$ 分别表示所有烃类的峰面积、正己烷的峰面积、异构烷烃的峰面积、异构烷烃的选择性和异构烷烃的总选择性,其中异构烷烃包括 2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、2,3-二甲基丁烷和 2,2-二甲基丁烷,异构烷烃的总选择性为上述 4 种 C₆ 异构烷烃选择性之和。

2 结果与讨论

2.1 EU-1分子筛的合成

2.1.1 铝源的影响

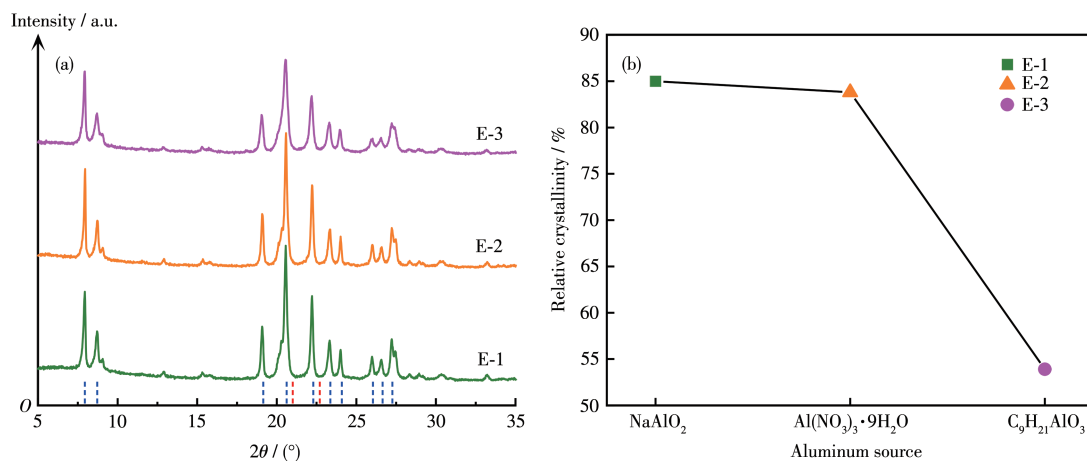
E-1、E-2和E-3分别为使用偏铝酸钠、硝酸铝和异丙醇铝在低硅铝比($x=80$)条件下合成的样品。图1a是3个样品的XRD图。从图中可以看出,样品的主要特征峰位于 7.93° 、 8.75° 、 19.08° 、 20.54° 、 22.19° 、 23.32° 、 23.98° 、 26.01° 、 26.58° 和 27.27° 附近,与文献^[24]报道的EU-1分子筛特征衍射峰位置完全一致,说明使用3种不同的铝源均可合成纯相的EU-1分子筛。E-1、E-2和E-3的相对结晶度见图1b。从图中可以看出3个样品的相对结晶度大小为E-1>E-2>E-3。图2是E-1、E-2和E-3的SEM照片,3个样品的粒径有所不同,从大到小为E-2(约 $7\ \mu\text{m}$)>E-1(约 $3.5\ \mu\text{m}$)>E-3(约 $3\ \mu\text{m}$);而且使用异丙醇铝作为铝源的E-3有明显的团聚现象。以偏铝酸钠为铝源合成的EU-1分子筛结晶度高、晶粒较小,所以后续研究都

以偏铝酸钠作为铝源。

2.1.2 模板剂添加量的影响

模板剂在分子筛合成过程中起到的作用主要有:(1)支撑分子筛骨架^[25];(2)平衡分子筛骨架电荷^[26];(3)模板作用^[27];(4)结构导向作用^[28];(5)其他作用。HMBR₂在EU-1分子筛的合成中可能起到上述的一种或多种作用,因此模板剂的添加量会对EU-1分子筛的合成产生重要影响。在2种合成体系中改变模板剂的添加量,研究模板剂添加量对EU-1分子筛合成的影响。

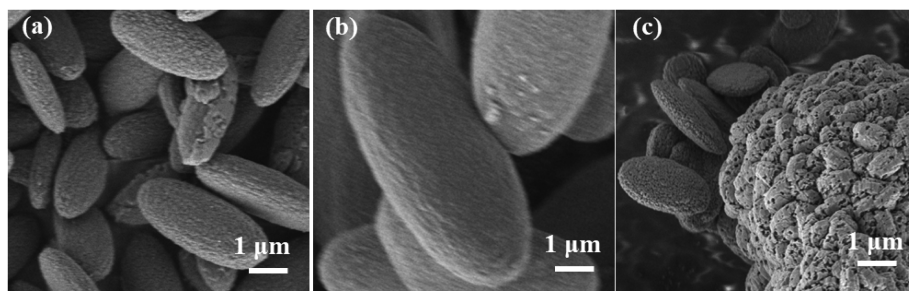
在高硅合成体系中($x=160\sim600$),固定晶种添加量 $r=2.5\%$,设置 $y=0.18$ 、 0.30 和 0.40 合成了样品E-4~E-18。经过XRD表征证实样品E-4~E-18均为纯相的EU-1分子筛,其XRD图提供在图S1(Supporting information)中。图3为样品E-4~E-18的相对结晶度,图3a为 $x=160$ 时样品的结晶度曲线,此硅铝比下增加模板剂的添加量,样品的相对结晶度显著提高;图3b~3e为 $x\geq 200$ 时样品的结晶度曲线,可以看



The blue dotted lines are positions of EU-1 characteristic peaks and the red dotted lines are positions of ZSM-48 characteristic peaks

图1 不同铝源制备的EU-1样品的XRD图(a)和相对结晶度(b)

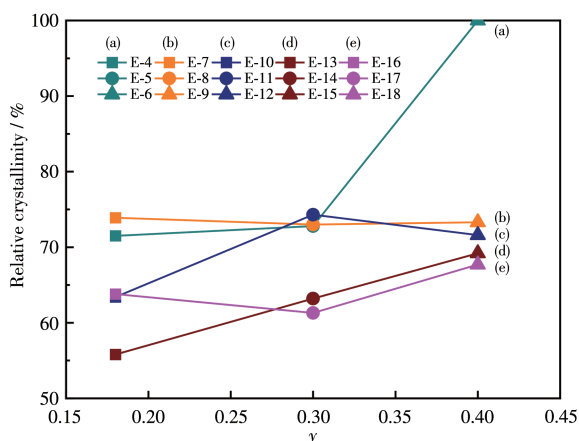
Fig.1 XRD patterns (a) and relative crystallinities (b) of EU-1 samples prepared from different aluminum sources



(a) E-1; (b) E-2; (c) E-3

图2 不同铝源制备的EU-1样品的SEM照片

Fig.2 SEM images of EU-1 samples prepared from different aluminum sources



(a) $x=160$; (b) $x=200$; (c) $x=300$; (d) $x=400$; (e) $x=600$

图3 在不同硅铝比下不同模板剂添加量制备的EU-1样品的相对结晶度

Fig.3 Relative crystallinities of EU-1 samples prepared with different amounts of template under different $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios

出,硅铝比超过200后,模板剂增加对样品相对结晶度的提升不明显,说明仅仅增加模板剂含量无法显著提高EU-1分子筛的结晶度。

选取了 $x=300$ 的样品E-10、E-11和E-12进行SEM表征,其结果如图4所示。从图4中可以看出,EU-1分子筛的粒径大小为E-10(约1 μm)>E-11(约0.8 μm)>E-12(约0.6 μm)。可见,随着模板剂用量的增加,分子筛的粒径逐渐减小。这是因为模板剂的增加可以加快分子筛成核的速率,有利于生成更多的晶核,所以减小了分子筛的晶粒尺寸^[29]。

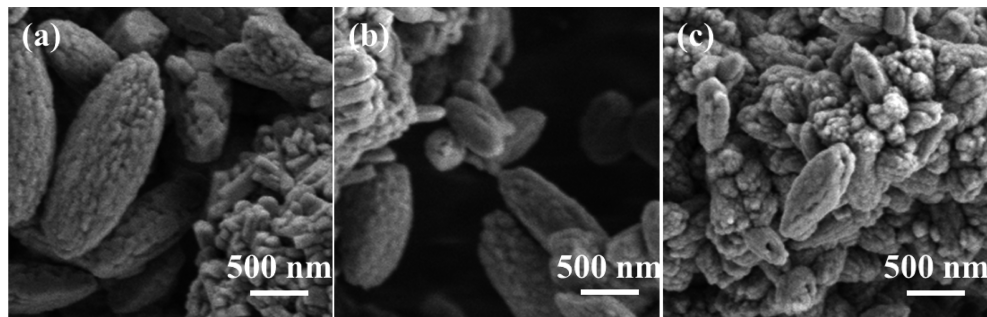
在无铝合成体系中,只添加2.5%的晶种无法合成出纯相的EU-1分子筛,故将晶种添加量提高到35.0%来研究模板剂添加量的影响。在无铝体系中添加的晶种量为0.2~2 g,而合成出的EU-1分子筛的质量约为10 g,说明无铝凝胶中发生了结晶,产物

并非只是添加的晶种,而是合成了新的产物。E-19、E-20和E-21为 $y=0.18$ 、0.30和0.40时合成的样品。图5a是E-19、E-20和E-21的XRD图。从图中可以看出,随着模板剂用量的增加,ZSM-48分子筛的特征峰逐渐减弱直至最后消失。为了更直观地显示模板剂用量的作用,将3个样品在 21.02° 和 22.73° 附近的ZSM-48特征峰强度和与在 19.08° 、 20.54° 、 22.19° 、 23.32° 和 23.98° 附近的EU-1特征峰强度值的比值($I_{\text{ZSM-48}}/I_{\text{EU-1}}$)绘制在图5b中。可以发现,随着模板剂用量的增加,2种分子筛的比值逐渐减小,表明ZSM-48分子筛的生长受到抑制,样品逐渐转变为纯相的EU-1分子筛。当模板剂用量增大到 $y=0.40$ 时,该比值为0,此时ZSM-48分子筛完全消失,样品为纯相的EU-1分子筛。由此可见,模板剂用量的增加不仅可以增大EU-1分子筛的结晶度,还对ZSM-48分子筛的生成有抑制作用。

2.1.3 晶种添加量的影响

晶种的添加使溶液中存在大量的晶核,晶体围绕晶核生长,大大缩短了晶体生长的诱导期,从而减少了分子筛合成的时间。晶种添加量的不同会对合成的EU-1分子筛产生不同的影响。通过前面的研究发现,在高硅体系中只需要少量的晶种就能合成出纯相的EU-1分子筛,而在无铝体系中当模板剂添加量不足时($y<0.40$),添加较多的晶种也无法合成出纯相的EU-1分子筛,所以在无铝体系中选择 $y=0.40$ 来研究晶种添加量的影响。

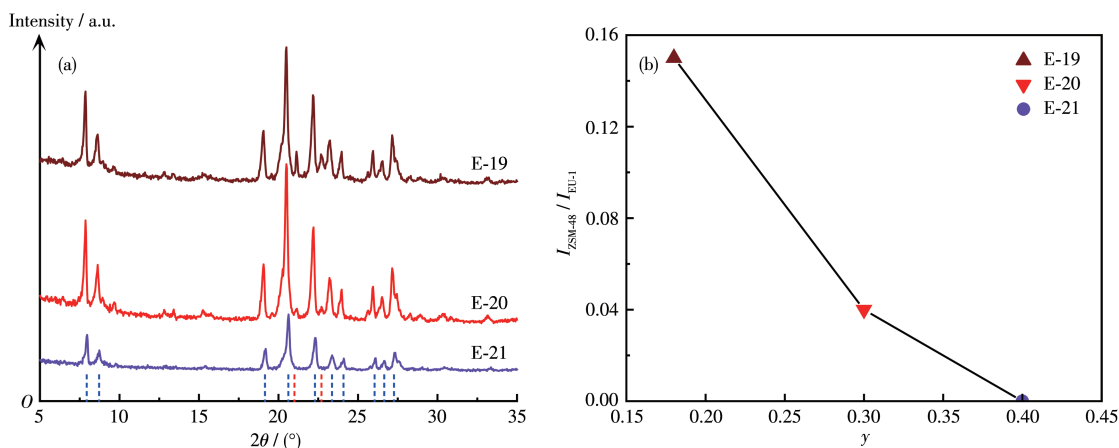
E-21~E-26是不添加铝源和 $y=0.40$ 时,逐渐减少晶种添加量合成的样品。图6a是样品E-21~E-26的XRD图。从XRD图中可以看出,未添加晶种时,EU-1与ZSM-48最强特征峰的强度相差不大,说明此时产物中存在大量的ZSM-48分子筛;随着晶种添加量的增加,ZSM-48分子筛的特征峰强度降低,当



(a) E-10; (b) E-11; (c) E-12

图4 不同模板剂添加量制备的EU-1样品的SEM照片

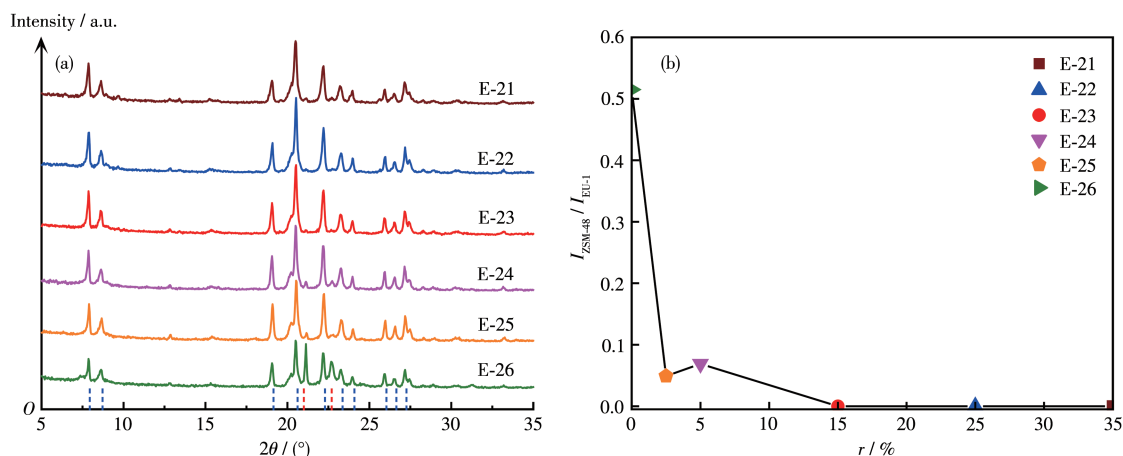
Fig.4 SEM images of EU-1 samples prepared with different amounts of template



The blue dotted lines are positions of EU-1 characteristic peaks and the red dotted lines are positions of ZSM-48 characteristic peaks

图5 无铝体系下不同模板剂添加量制备的EU-1样品的XRD图(a)及相应的 $I_{\text{ZSM-48}}/I_{\text{EU-1}}$ (b)

Fig.5 XRD patterns (a) and corresponding $I_{\text{ZSM-48}}/I_{\text{EU-1}}$ (b) of EU-1 samples prepared with different amounts of template in the aluminum-free system



The blue dotted lines are positions of EU-1 characteristic peaks and the red dotted lines are positions of ZSM-48 characteristic peaks

图6 无铝体系下不同晶种添加量制备EU-1样品的XRD图(a)及相应的 $I_{\text{ZSM-48}}/I_{\text{EU-1}}$ (b)

Fig.6 XRD patterns (a) and corresponding $I_{\text{ZSM-48}}/I_{\text{EU-1}}$ (b) of EU-1 samples prepared with different amounts of seed crystal in the aluminum-free system

晶种添加量 $r \geq 15.0\%$ 时, ZSM-48 分子筛的特征峰消失。

E-21~E-26 样品的 $I_{\text{ZSM-48}}/I_{\text{EU-1}}$ 比值如图 6b 所示。从图中可以看出, 不添加晶种时, 产物的 $I_{\text{ZSM-48}}/I_{\text{EU-1}}$ 超过 0.5, 说明存在较多的 ZSM-48 分子筛; 添加 2.5% 晶种时, $I_{\text{ZSM-48}}/I_{\text{EU-1}}$ 显著下降; 继续增大晶种添加量至 $r \geq 15.0\%$ 时, $I_{\text{ZSM-48}}/I_{\text{EU-1}} = 0$, 表明此时的产物为纯相的 EU-1 分子筛。图 6 说明添加较少的晶种就可以明显减少 ZSM-48 分子筛的生成, 但是要完全抑制 ZSM-48 分子筛的生成还需继续增加晶种的用量。本研究无铝合成体系的晶种添加量至少要达到 15.0% 才能得到纯相的 EU-1 分子筛。

E-21~E-26 是不全为纯相的 EU-1 分子筛, 不宜比较样品间结晶度的差别, 故使用特征峰 (9.08° 、 20.54° 、 22.19° 、 23.32° 和 23.98° 处) 强度和代替结晶度来研究晶种对 EU-1 分子筛合成的影响。从图 7 中可以发现, 不添加晶种时, EU-1 特征峰强度很弱, ZSM-48 分子筛大量存在; 增大晶种添加量至 2.5% 时, EU-1 特征峰强度显著增强; 继续增大晶种添加量对 EU-1 特征峰强度的影响不大, 说明体系中只需要少量的晶种就可以显著地促进 EU-1 晶体的生长。但要完全消除 ZSM-48 杂晶, 需要添加大于 15.0% 的晶种量。

此外, 从 E-21、E-22、E-24 和 E-26 的 SEM 照片

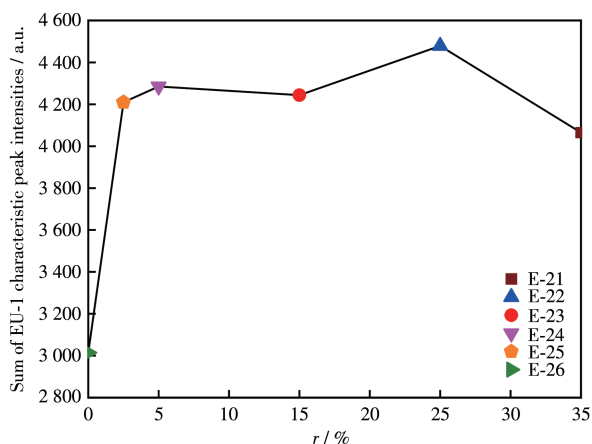


图7 无铝体系下不同晶种添加量制备的样品的EU-1特征峰强度和

Fig.7 Sum of EU-1 characteristic peak intensities of samples prepared with different amounts of seed crystal in the aluminum-free system

(图8)可以看出,EU-1分子筛的粒径大小为E-26(约 $3.5\ \mu\text{m}$)>E-24(约 $1.5\ \mu\text{m}$)>E-22(约 $1\ \mu\text{m}$)>E-21(约 $0.8\ \mu\text{m}$)。由此可见,晶种添加量越多,生成的EU-1分子筛的晶粒越小,原因可能是加入的晶种越多,体系中的晶核就越多,晶核对晶体长大的限制作用增强,从而形成的晶体粒径较小。

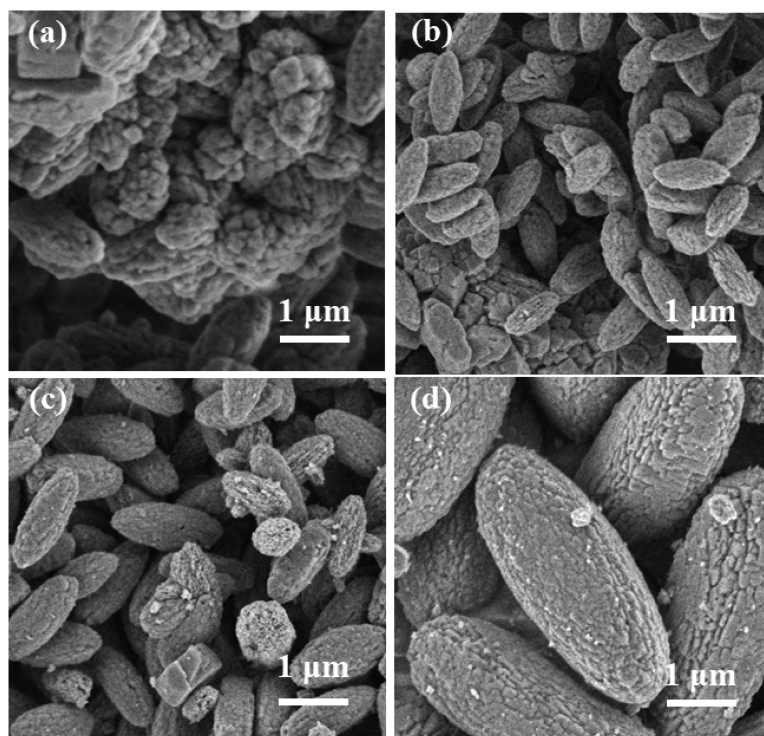
2.1.4 硅铝比的影响

在实验过程中发现,晶种法可以在很大硅铝比范围内甚至在无铝凝胶中合成出纯相的EU-1分子筛,但是合成凝胶中硅铝比的不同会使产物在结晶度、晶粒尺寸、酸性和孔道结构等方面存在差异。因此,利用高硅体系和无铝体系合成的样品研究了硅铝比对分子筛性质的影响。

为了研究硅铝比对EU-1分子筛结晶度的影响,在 $y=0.40$ 、 $r=2.5\%$ 时考察硅铝比对样品相对结晶度的影响,如图9所示。可见,随着硅铝比的升高,结晶度曲线呈下降趋势,说明提高硅铝比不利于合成高结晶度的纯相EU-1分子筛,这一现象与文献^[30]报道的EU-1分子筛在高硅铝比下难以合成的结论相一致。

为了研究硅铝比对EU-1分子筛晶粒尺寸的影响,对 $x=180$ 、200和300的样品E-6、E-9和E-12进行SEM表征,如图10所示。从中可以看出,三者的粒径大小为E-6(约 $0.8\ \mu\text{m}$)>E-9(约 $0.6\ \mu\text{m}$)>E-12(约 $0.5\ \mu\text{m}$)。可见,随着硅铝比的升高,EU-1分子筛的粒径有所减小。其原因可能是缺少了Al的连接,EU-1分子筛的粒径和结晶度下降。

为了研究合成凝胶硅铝比对比表面积、孔容和



(a) E-21; (b) E-22; (c) E-24; (d) E-26

图8 无铝体系下不同晶种添加量制备样品的SEM照片

Fig.8 SEM images of samples prepared with different amounts of seed crystal in the aluminum-free system

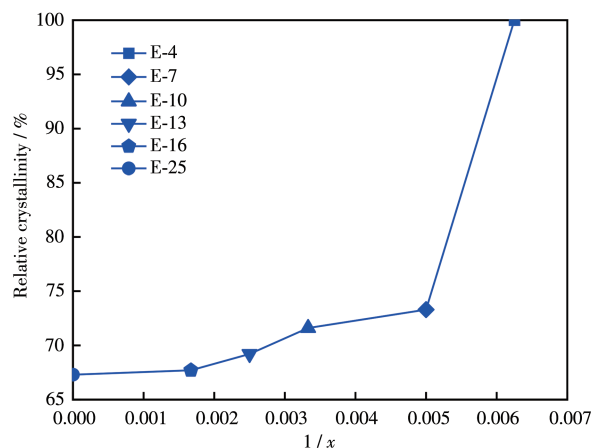
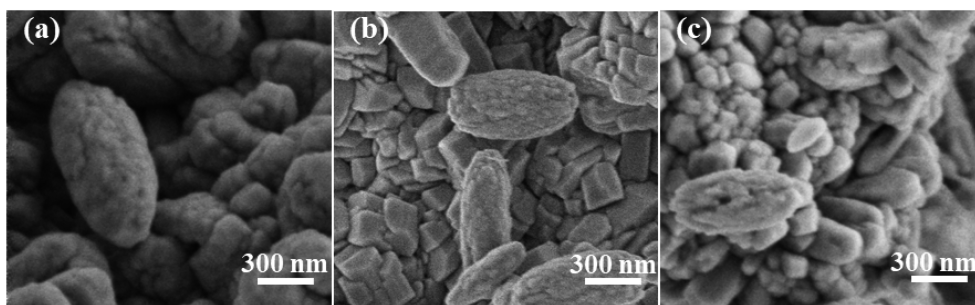


图9 不同硅铝比合成的EU-1样品的相对结晶度

Fig.9 Relative crystallinity of EU-1 samples prepared with different $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios

酸性的影响,分别在高硅体系和无铝体系合成了样品E-27和E-21。对其进行了 N_2 吸附-脱附表征,结果见图11和表2。根据表征结果可知,2个样品的吸附-脱附等温线都存在明显的回滞环,说明这2个EU-1样品中都具有介孔结构。随着硅铝比增大,比表面积(S_{BET})由 $348 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 降低至 $326 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,但总孔容(V_t)和微孔孔容(V_{mic})受硅铝比的影响不大。

采用Py-IR测定了H-E-27和H-E-21的酸性,结果如图12所示。图中 1540 cm^{-1} 处为B酸位点, 1450 cm^{-1} 处为L酸位点。虽然H-E-21为不添加铝源合成的EU-1分子筛,但由于合成过程中加入了晶种,故交换后得到的分子筛仍具有一定数量的酸性位点。谱图中显示2个样品的L酸均多于B酸,但2种酸的量都比较少;L酸数量随温度升高明显降低,



(a) E-6; (b) E-9; (c) E-12

图10 不同硅铝比EU-1样品的SEM照片

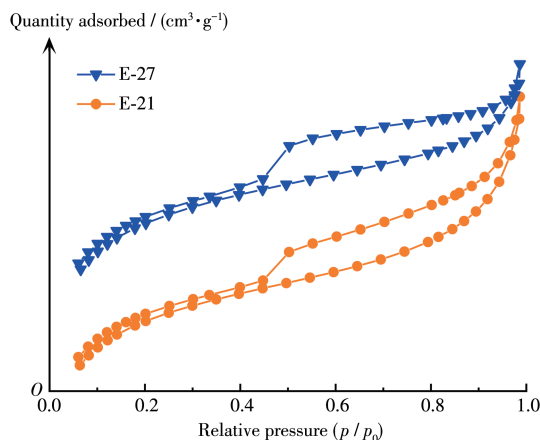
Fig.10 SEM images of EU-1 samples with different $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios图11 不同硅铝比EU-1样品的 N_2 吸附-脱附等温线Fig.11 N_2 adsorption-desorption isotherms of EU-1 samples with different $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios

表2 不同硅铝比合成EU-1样品的比表面积和孔容

Table 2 Specific surface areas and pore volumes of EU-1 samples with different $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios

Sample	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_t / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{mic}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
E-27	348	0.18	0.14
E-21	326	0.18	0.13

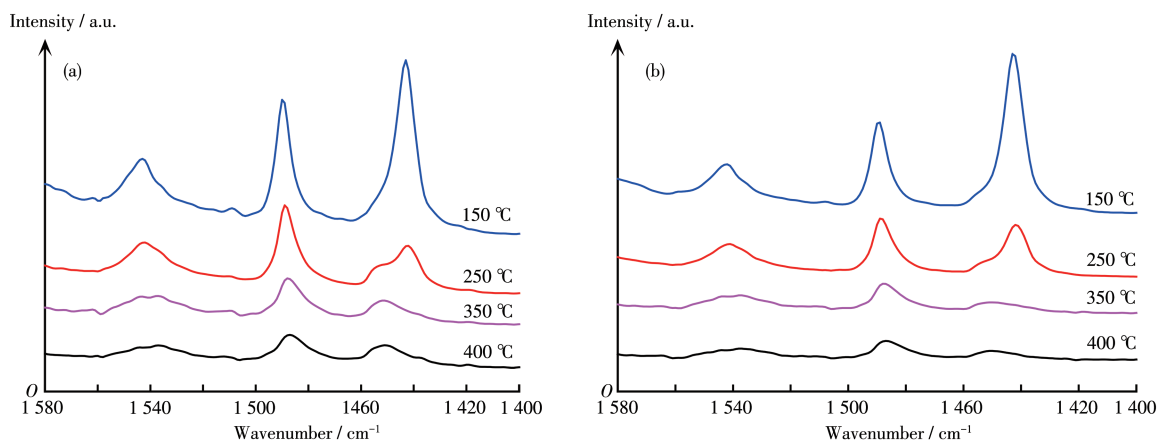


图12 不同硅铝比合成的(a) H-E-27和(b) H-E-21的Py-IR谱图

Fig.12 Py-IR spectra of (a) H-E-27 and (b) H-E-21 prepared with different $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios

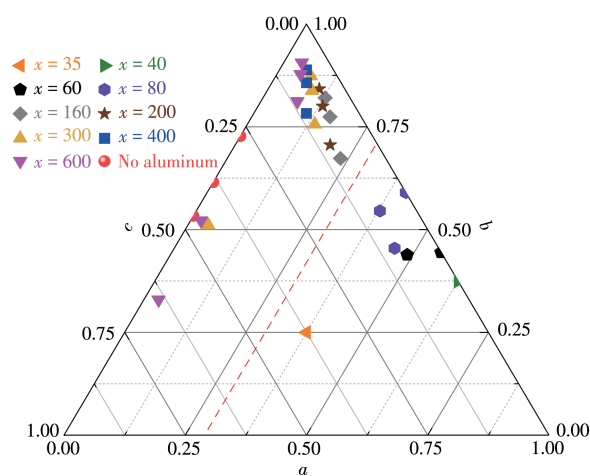
表明L酸位的强度弱于B酸位;随着硅铝比升高,B酸和L酸的量都减少,原因可能是缺少了与质子酸相连接的骨架铝,从而导致酸量下降^[31]。

2.1.5 晶种法合成EU-1分子筛的区域

上述研究结果表明,添加晶种可以在 HMBR_2 体系下扩大EU-1分子筛的合成区域,使得合成条件的可调变范围变大,纯相EU-1分子筛的合成变得简单。 $x=160\sim600$ 时,合成EU-1分子筛的其他条件的可调变范围较广, $y=0.18\sim0.40$ 且晶种添加量很少($r=2.5\%$)时就可以得到纯相的EU-1分子筛;不添加铝源时合成条件比较严苛,只有 $y=0.40$ 并且 $r>15.0\%$ 才能合成出纯相的EU-1分子筛。

将所有数据整理后绘制了晶种法制备EU-1分子筛合成区域的三元图(图13,图中各点与表1或表S2中的点一一对应,以 $x=35$ 的样品为例,其 $a=0.375$, $b=0.25$, $c=0.375$, $x=33$, $y=0.20$, $r=30.0\%$),图中某一点的位置代表3个变量间的比例关系,由于使用实际 x 做出的点过于密集,所以使用 $10/x$ 进行作图。在本研究中,红色虚线右侧的点为 $x<120$ 合成的EU-1分子筛,而 $x>120$ 的纯相EU-1分子筛只能在红色虚线左侧部分区域合成。在虚线左侧的区域,红色圆点为不添加铝源合成的EU-1分子筛,其他的彩色点为 $x=160\sim600$ 合成的EU-1分子筛。

根据文献^[15,32]可知,纯相EU-1分子筛只能在 $x<120$ 时才能合成;当 $x=120\sim240$ 时,产物为EU-1与ZSM-48的混合物,即此区域内纯相EU-1分子筛难以合成。本研究通过添加晶种、优化合成条件,减小了纯相EU-1分子筛的合成难度,有效扩大了EU-1分子筛的合成区域,可以在 $x=160$ 和不添加铝源下合成纯相EU-1分子筛。



Relative content of aluminum $a=(10/x)/(10/x+y+r)$; Relative content of the directing agent $b=y/(10/x+y+r)$; Relative content of seed $c=r/(10/x+y+r)$

图13 晶种法合成EU-1分子筛的三元图

Fig.13 Ternary plot of synthesis of EU-1 by seed crystal

2.2 EU-1 分子筛在正己烷异构化反应中的催化性能

如前所述,异构化反应的性能与催化剂酸性位点的数量和强度紧密相关。为此,选取 $x=300$ 和不添加铝源条件下合成的样品H-E-27和H-E-21(根据Py-IR表征已知,H-E-27酸性位点的数量大于H-E-21),制备了Pt/H-E-27和Pt/H-E-21催化剂并考察其催化正己烷异构化反应的性能。由图14a可知:2个样品的正己烷转化率随反应温度升高的变化情况相似。此外,在同一温度下,Pt/H-E-27的正己烷转化率均大于Pt/H-E-21,其最大值分别为85.6%和80.9%。此结果说明异构化反应的转化率随Pt/H-EU-1分子筛酸量的增加而升高。从图14b

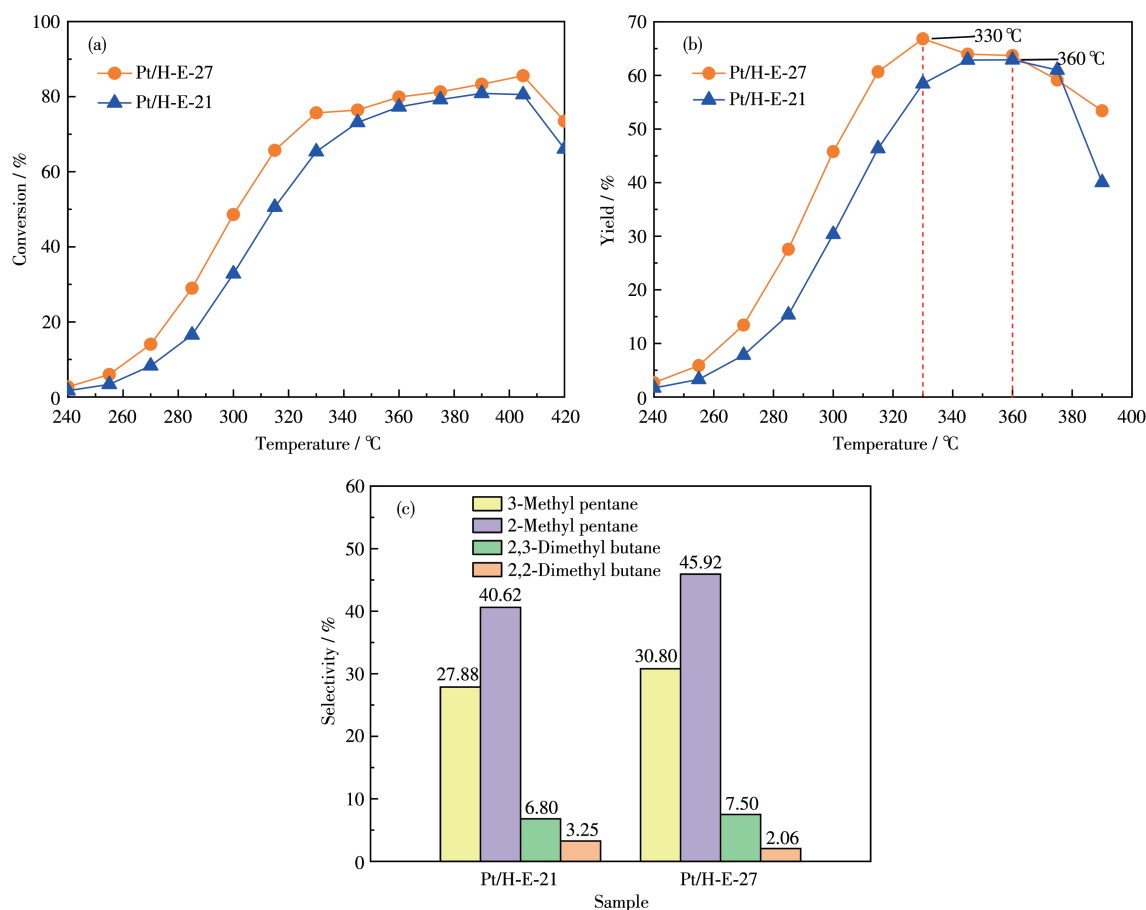


图14 Pt/H-E-21和Pt/H-E-27的正己烷转化率(a)和 C_6 异构化产物总收率(b)随温度的变化曲线以及对不同 C_6 异构化产物的选择性(c)

Fig.14 Change of *n*-hexane conversion (a) and C_6 isomerization product yield (b) of Pt/H-E-21 and Pt/H-E-27 with temperature and selectivity for different C_6 isomerization products (c)

中可以看出,样品酸量越多反应所需的最佳温度越低,最佳温度下的总收率却越高,说明在一定范围内产物收率随Pt/H-EU-1分子筛酸量增加而提高。

两个样品对不同 C_6 异构化产物的选择性如图14c所示。可以看出,与文献^[32]报道的Pt/H-ZSM-5分子筛催化剂相比,Pt/H-EU-1分子筛催化剂具有更高的双支链烷烃选择性。同时,随着Pt/H-EU-1分子筛酸量增多,异构化效率提高,转化率增高,异构烷烃选择性升高。

使用Pt/H-E-27进行了反应稳定性测试,图15为反应温度330°C下,正己烷转化率、 C_6 异构化产物总选择性和 C_6 异构化产物总收率随反应时间的变化曲线。由图15可以看出,正己烷的转化率、 C_6 异构化产物总选择性和 C_6 异构化产物总收率在反应之初(分别为74.4%、87.8%和65.4%)和反应72 h后(分别为73.8%、88.2%和65.1%)几乎无变化,表明Pt/H-E-27在催化正己烷异构化反应中具有优异的稳

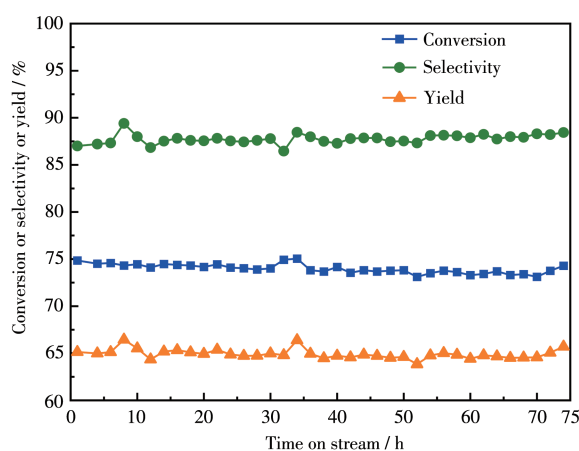


图15 Pt/H-E-27的正己烷转化率、 C_6 异构化产物总选择性和 C_6 异构化产物总收率随反应时间的变化

Fig.15 Changes of *n*-hexane conversion, C_6 isomerization product selectivity, and C_6 isomerization product yield versus reaction time over Pt/H-E-27

定性。

3 结 论

晶种法可以扩大 EU-1 分子筛的合成区域,合成的产物会因为合成凝胶的硅铝比、模板剂添加量和晶种添加量等因素的不同而发生改变:

(1) 使用不同铝源合成的 EU-1 分子筛的粒径存在着差异,具体为异丙醇铝(约 3 μm)<偏铝酸钠(约 3.5 μm)<硝酸铝(约 7 μm)。

(2) 模板剂添加量的不同影响分子筛的合成。在高硅体系中, $\gamma=0.18$ 就能得到纯相的 EU-1 分子筛;在无铝体系中,只有当 $\gamma \geq 0.40$ 才能合成出纯相的 EU-1 分子筛。仅仅依靠增加模板剂的用量在高硅铝比凝胶中合成高度结晶的 EU-1 分子筛的效果不够理想,但是可以减小分子筛的粒径。

(3) 晶种的添加可以扩大 EU-1 分子筛的合成区域。在高硅体系中, $r=2.5\%$ 就能得到纯相的 EU-1 分子筛;在无铝体系中,只有当 $r \geq 15.0\%$ 才能合成出纯相的 EU-1 分子筛,并且结晶度会随着晶种的增多而增大,但是当晶种过多时,会造成晶核诱导竞争性生长,从而产生不完整的晶体和碎片,导致结晶度的下降。加入的晶种越多,合成体系的晶核就越多,合成的分子筛的粒径就越小。

(4) 硅铝比的改变对 EU-1 分子筛的合成影响较大,随着硅铝比的升高,EU-1 分子筛的结晶度整体呈下降趋势,B 酸和 L 酸的数量都减少,比表面积和孔容都会减小,分子筛的粒径也减小。

(5) 三元图可以区分 EU-1 分子筛不同的合成区域,为后续合成 EU-1 分子筛的研究提供参考。

(6) 不同酸量的 Pt/H-EU-1 催化剂用于催化正己烷异构化反应中时,随着催化剂酸量的增加,正己烷的转化率和异构烷烃的总收率提高,异构烷烃的选择性增大。稳定性测试结果表明 Pt/H-EU-1 在催化正己烷异构化反应中具有优异的稳定性。

Supporting information is available at <http://www.wjhxxb.cn>

参考文献:

- [1]Casci J L, Lowe B M, Whittam T V. Zeolite EU-1: EP81302343.9. 1981-12-23.
- [2]Guillon E, Sanchez E. Modified EU-1 zeolite and its use in the isomerization of aromatic C_8 compounds: US20080281138. 2008-11-13.
- [3]Patarin J, Guillon E, Rouleau L, Goergen S. Preparation of a porous composite material based on EU-1 zeolite and its implementation in the isomerization of C_8 aromatics: US20090062585. 2009-05-05.
- [4]Teketel S, Skistad W, Benard S, Olsbye U, Lillerud K P, Beato P, Svelle S. Shape selectivity in the conversion of methanol to hydrocarbons: The catalytic performance of one-dimensional 10-ring zeolites: ZSM-22, ZSM-23, ZSM-48, and EU-1. *ACS Catal.*, **2011**,**2**(1):26-37
- [5]Hu S, Gong Y J, Xu Q H, Liu X L, Zhang Q, Zhang L L, Dou T. Highly selective formation of propylene from methanol over high-silica EU-1 zeolite catalyst. *Catal. Commun.*, **2012**,**28**:95-99
- [6]Ahmed M H M, Masuda T, Muraza O. The role of acidity, side pocket, and steam on maximizing propylene yield from light naphtha cracking over one-dimensional zeolites: Case studies of EU-1 and disordered ZSM-48. *Fuel*, **2019**,**258**:116034
- [7]Souverijns W, Rombouts L, Martens J A, Jacobs P A. Molecular shape selectivity of EUO zeolites. *Microporous Mater.*, **1995**,**4**(2):123-130
- [8]Pradhan A R, Kotasthane A N, Rao B S. Isopropylation of benzene over EU-1 zeolite catalyst. *Appl. Catal.*, **1991**,**72**(2):311-319
- [9]王建伟, 桂寿喜, 景振华. 二甲苯异构化催化剂的研究进展. 化工进展, **2004**,**23**(3):244-247,259
- WANG J W, GUI S X, JING Z H. Advance in research on xylene isomerization catalyst. *Chemical Industry and Engineering Progress*, **2004**,**23**(3):244-247,259
- [10]徐会青, 杜丽君, 刘全杰, 贾立明. 几种分子筛催化剂的二甲苯异构化反应性能研究. 石油炼制与化工, **2012**,**43**(11):55-58
- XU H Q, DU L J, LIU Q J, JIA L M. Study on the xylene isomerization performance of several molecular sieve catalysts. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, **2012**,**43**(11):55-58
- [11]Wu Q M, Liu X L, Zhu L F, Ding L H, Gao P, Wang X, Pan S X, Bian C Q, Meng X J, Xu J, Deng F, Maurer S, Müller U, Xiao F S. Solvent-free synthesis of zeolites from anhydrous starting raw solids. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**,**137**(3):1052-1055
- [12]Xu H, Zhu J, Wang X, Shen C, Meng S S, Zheng K, Lei C, Zhu L F. Sustainable route for synthesizing aluminosilicate EU-1 zeolite. *Molecules*, **2021**,**26**(5):1462-1472
- [13]Cacsi J L, Whittam T V, Lowe B M/David O, Attilio B. *Proceeding of the sixth international zeolites conference*. Reno: Butterworths & Sevenoaks, **1983**:894-904
- [14]Dodwell G W, Denkwicz R P, Sand L B. Crystallization of EU-1 and EU-2 in alkali and alkali-free systems. *Zeolites*, **1985**,**5**(3):153-157
- [15]Xu Q H, Gong Y J, Xu W J, Xu J, Deng F, Dou T. Synthesis of high-silica EU-1 zeolite in the presence of hexamethonium ions: A seeded approach for inhibiting ZSM-48. *J. Colloid Interface Sci.*, **2011**,**358**(1):252-260
- [16]Agostini G, Lamberti C, Palin L, Milanese M, Danilina N, Xu B, Janousch M, Bokhoven J A V. *In situ* XAS and XRPD parametric rietveld refinement to understand dealumination of Y zeolite catalyst. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**,**132**(2):667-678
- [17]李明晓, 贾进许, 孙晓艳, 樊宏飞, 王浩. 水热处理和硝酸处理对改性 Y 分子筛性能的影响. 石油化工, **2014**,**434**(4):412-419
- LI X M, JIA J X, SUN X Y, FAN H F, WANG H. Effects of hydrothermal and nitric acid treatment on modified Y zeolite. *Petrochemi-*

- cal Technology*, **2014**, **434**(4):412-419
- [18] Ahmed M H M, Muraza O, Amer A M A, Miyake K, Nishiyama N. Development of hierarchical EU-1 zeolite by sequential alkaline and acid treatments for selective dimethyl ether to propylene (DTP). *Appl. Catal. A-Gen.*, **2015**, **497**:127-134
- [19] Deldari H. Suitable catalysts for hydroisomerization of long-chain normal paraffins. *Appl. Catal. A-Gen.*, **2005**, **293**:1-10
- [20] 贾秀沐, 马守涛, 所艳华, 梁婷, 李桂雪, 汪颖军. C₅-C₈烷烃异构化催化剂的研究进展. *化学与黏合*, **2017**, **39**(2):126-131
- JIA X S, MA S T, SUO Y H, LIANG T, LI G X, WANG Y J. Research progress of C₅-C₈ alkanes isomerization catalysts. *Chemistry and Adhesion*, **2017**, **39**(2):126-131
- [21] Guisnet M. "Ideal" bifunctional catalysis over Pt-acid zeolites. *Catal. Today*, **2013**, **218**:123-134
- [22] Wang W, Liu C J, Wu W. Bifunctional catalysts for the hydroisomerization of *n*-alkanes: The effects of metal-acid balance and textural structure. *Catal. Sci. Technol.*, **2019**, **9**:4162-4187
- [23] Lyu Y C, Yu Z M, Yang Y, Wang X H, Zhao X X, Liu X M, Yan Z F. Metal-acid balance in the *in-situ* solid synthesized Ni/SAPO-11 catalyst for *n*-hexane hydroisomerization. *Fuel*, **2019**, **243**:398-405
- [24] Rao G N, Joshi P N, Kotasthane A N, Ratnasamy P. Synthesis and characterization of high-silica EU-1. *Zeolites*, **1989**, **9**(6):483-490
- [25] Jansen J C, Wilson S T. The preparation of oxide molecular sieves A. Synthesis of zeolites. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2001**, **137**:175-227
- [26] Bu X H, Feng P Y, Stucky G D. Large-cage zeolite structures with multidimensional 12-ring channels. *Science*, **1997**, **278**(5346):2080-2085
- [27] Lawton S L, Rohrbaugh W J. The framework topology of ZSM-48, a novel zeolite containing rings of three (Si Al)-O species. *Science*, **1990**, **247**(4948):1319-1322
- [28] Davis M E, Lobo R F. Zeolite and molecular sieve synthesis. *Chem. Mater.*, **1992**, **4**(4):756-768
- [29] Karimi R, Bayati B, Aghdam N C, Ejtemaee M, Babaluo A A. Studies of the effect of synthesis parameters on ZSM-5 nanocrystalline material during template-hydrothermal synthesis in the presence of chelating agent. *Powder Technol.*, **2012**, **229**:229-236
- [30] Li X F, Liu X Z, Zhang Y T, Liu Y M, Sun X T, Ren P C, Gao M, Dou T. Controllable synthesis of EU-1 molecular sieve with high SiO₂/Al₂O₃ ratios in thermodynamic stable sol system. *J. Porous Mater.*, **2016**, **23**:1557-1565
- [31] 吴明亮. 水热处理对Zn/ZSM-5分子筛酸性及己烯芳构化反应的影响研究. 北京: 中国石油大学, **2019**:1-77
- WU M L. *Study on the effect of hydrothermal treatment on the acidity and hexene aromatization of Zn/ZSM-5*. Beijing: China University of Petroleum, **2019**:1-77
- [32] Arnold A, Hunger M, Weitkamp J. Dry-gel synthesis of zeolites [Al]EU-1 and [Ga]EU-1. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2004**, **8**(1):205-213
- [33] 郝建旗, 周健, 滕加伟, 王仰东, 谢在库. Pt/ZSM-5金属-酸双活性位点距离对正己烷异构化反应性能的影响. *化学反应工程与工艺*, **2022**, **38**(4):310-317
- HAO J Q, ZHOU J, TENG J W, WANG Y D, XIE Z K. Effects of Pt/ZSM-5 metal-acid intimacy on the performance for hydroisomerization of *n*-hexane. *Chemical Reaction Engineering and Technology*, **2022**, **38**(4):310-317