

ZSM-5 分子筛结晶度及晶粒大小的影响因素

尹建军¹, 邢伟静¹, 李玉波¹, 张 佼¹, 张忠东², 高雄厚²

(1. 兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050; 2. 中国石油兰州化工研究中心, 甘肃 兰州 730060)

摘 要: 以硅溶胶为硅源, 偏铝酸钠为铝源, 用晶种法制备 ZSM-5 分子筛. 考察了物料混合方式、陈化时间、晶化时间、晶化温度、碱度和水量等对 ZSM-5 分子筛相对结晶度和晶粒大小的影响. 用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和激光粒度分析等对所合成样品进行了表征. 结果表明: 在一定的高碱度条件下形成高浓度的硅铝酸盐凝胶, 才能合成出晶化良好的样品, ZSM-5 分子筛是按固相机理形成的; 合成 ZSM-5 分子筛的相对结晶度和平均颗粒度均随晶化温度的升高及硅铝酸盐凝胶浓度的增加而增大, 在室温陈化 24 h、180 ℃ 晶化 12 ~ 24 h 时相对结晶度最高, 平均颗粒度基本上与陈化时间无关.

关 键 词: ZSM-5 分子筛; 结晶度; 晶粒大小; 硅铝酸盐凝胶

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

ZSM-5 是由美孚公司于 1972 年首次开发的高硅三维直通道新结构分子筛^[1], 具有极好的热稳定性、酸稳定性及催化活性, 疏水性和水蒸汽稳定性良好, 因而受到国内外石油化工界的高度重视, 是择形催化的首选催化材料, 迄今已被广泛地应用于炼厂的催化裂化过程, 可明显改善汽油质量, 并有效提高乙烯、丙烯等重要化工原料的产量^[2-7].

随着炼厂所用原油的日益劣质化, 对催化剂的要求也越来越高. 目前催化裂化所用普通 ZSM-5 的粒径一般在 5 ~ 7 μm 左右, 新开发的小晶粒 ZSM-5 的粒径一般在 2 μm 左右, 与普通 ZSM-5 相比, 小晶粒 ZSM-5 的外表面积大、外表面酸位数量多, 吸附能力强, 特别是对大分子的吸附作用是常规沸石所达不到的, 尽管其水热稳定性和热稳定性有所降低^[8], 但其孔道短而规整, 更有利于分子的扩散, 并且会产生大量的晶间孔(二次孔), 使其具有更强的抗积炭失活及抗硫中毒能力. 因此, 小晶粒 ZSM-5 的综合催化性能优于普通 ZSM-5.

目前, ZSM-5 的生产多采用模板剂法, 但这一工艺会因模板剂的使用而产生严重的环境污染, 随着国家环保新法规的颁布实施, 企业生产成本将大幅度提高, 迫切需要低成本的绿色 ZSM-5 生产工艺. 在不使用模板剂时, ZSM-5 的制备会变得很不稳定, 在料液中添加具有缩短晶化诱导期和结构导向等作用的晶种, 可在一定程度上解决这一问题.

我们以晶种法合成 ZSM-5 分子筛为基本工艺, 考察了物料混合方式、陈化时间、晶化时间、晶化温度、碱度和水量等因素对合成 ZSM-5 分子筛相对结晶度和晶粒尺寸的影响.

1 实验部分

1.1 原料

偏铝酸钠(NaAlO_2), AR, 天津市光复精细化学品研究所; 氢氧化钠(NaOH), AR, 天津市北辰方正试剂厂; NaZSM-5 分子筛, 工业级, 南开大学催化剂厂; 硅溶胶, 工业级, 其中 SiO_2 的质量浓度为 30.5%, 浙江宇达化工有限公司.

1.2 ZSM-5 分子筛的合成

将 NaOH 完全溶解于去离子水中, 加入 NaAlO_2 , 搅拌均匀至完全溶解作为铝源, 以硅溶胶为硅源, 将硅源缓慢滴入铝源中充分搅拌均匀后, 加入一定量的 Na 型 ZSM-5 分子筛为晶种. 使所得混合物的物料配比为 $n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{H}_2\text{O}) = 12:100:2:2\ 500$. 将混合物陈化 24 h, 在 180 ℃ 下晶化 24 h 后, 自然冷却, 离心分离, 用去离子水充分洗涤至中性, 110 ℃ 下烘干 12 h, 得 NaZSM-5 分子筛原粉.

1.3 ZSM-5 分子筛表征

用 Rigaku D/max-2004 型 X 射线衍射仪表征分子筛的晶相结构, 采用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线, 管电压 40 kV,

管电流 35 mA. 相对结晶度用样品的 (2θ) 22.5° ~ 25°衍射峰面积与参比样 (2θ) 22.5° ~ 25°衍射峰面积的百分比值表示, 用市售商品 ZSM-5 分子筛样品为参比样; 用 S-4800 型场发射环境扫描电子显微镜观察典型样品的晶粒大小和形貌; 用 Malvern2000型激光粒度分析仪分析粒度分布; 用德国 Bruker 公司的 IFS88 型红外光谱仪表征分子筛骨架结构, 波数范围 4 000 ~ 400 cm⁻¹. 所有表征样品均直接用未经处理的 NaZSM-5 分子筛原粉.

2 结果与讨论

ZSM-5 分子筛的合成过程一般分为两个阶段, 分别为晶核形成期 (即诱导期) 和晶体生长期 (晶化期). 在诱导期, 物料混合后, 首先生成初始的硅铝酸盐凝胶, 这种凝胶是在高浓度条件下形成的, 呈介稳态, 形成速度快且无序, 但含有某些简单的 ZSM-5 初级结构单元, 如四元环、六元环的硅铝酸根离子等, 并可与液相建立如图 1 所示的溶解平衡. ZSM-5 的形成可分为固相机理、液相机理和固液相混合机理. 固相机理是由高浓度的、组成和结构合适的硅铝酸盐凝胶胶粒相互作用、缓慢组装、直接形成核并长大的; 液相机理是由凝胶中组成和结构合适的硅铝酸根离子相互作用, 形成 ZSM-5 晶核并长大的, 由于 ZSM-5 分子筛晶体的溶解度小于硅铝酸盐凝胶的溶解度, 成核和晶体生长会不断消耗硅铝酸盐凝胶, 其结果是凝胶完全溶解, 并形成 ZSM-5 晶体; 混合机理则是前两者兼有.

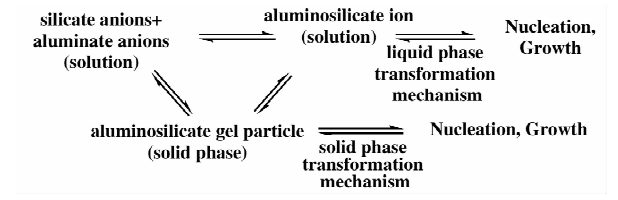


图 1 ZSM-5 分子筛的合成过程

Fig. 1 the synthesis process of ZSM-5 zeolite

组成和结构合适的高浓度硅铝酸盐凝胶的形成, 可以提供足够的形核及晶体生长所需的特定结构单元, 是合成高结晶度 ZSM-5 分子筛的关键, 所合成 ZSM-5 晶粒的大小, 取决于形核数量以及晶体生长等因素.

2.1 物料的混合

在合成 ZSM-5 分子筛时, 物料的混合方式对于 ZSM-5 的形成有着显著的影响, 图 2 为不同加料顺

序合成样品的 XRD 谱图. 硅源滴加入铝源 (图 2. a) 所合成 ZSM-5 的相对结晶度为 171%, 颗粒小且均匀 (图 3), 铝源滴加入硅源 (图 2. b) 所合成 ZSM-5 的相对结晶度也高达 121%. 采用缓慢滴加方式加料时, 均无杂晶形成, 若将物料直接混合 (图 2. c), 得到的晶化产物不是 ZSM-5 分子筛, 而是 α-SiO₂.

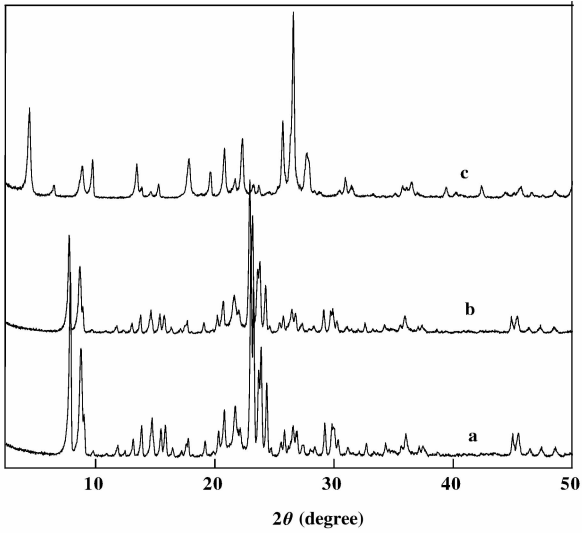


图 2 不同加料顺序合成样品 XRD 谱图
Fig. 2 XRD patterns of the samples with different mixing ways
a. Si was added into Al; b. Al was added into Si;
c. Al and Si were mixed directly

物料混合方式对 ZSM-5 的合成有着很大的影响. 实际所用硅源是 pH 为 9 的商品硅溶胶, 所用铝源是 pH 为 13 ~ 14 的偏铝酸钠溶液, 当把硅源和铝源的料液直接混合时, 硅溶胶会在铝源作用下发生聚沉, 形成 SiO₂沉淀, 铝源也会因硅源的碱度低而形成 Al(OH)₃沉淀, 大量的沉淀难以被二次胶溶形成硅铝酸盐凝胶 (也可能是胶溶所需时间太长), 所以不能合成出 ZSM-5. 若采用缓慢滴加的物料混合方式, 同样会发生 Al(OH)₃沉淀的生成和硅溶胶的聚沉, 但沉淀量少, 在料液作用下很快地二次胶溶形成硅铝酸盐溶胶, 可以合成 ZSM-5 分子筛. 当把硅源滴加到铝源中时, 硅溶胶被破坏会形成少量的 SiO₂沉淀, 它在铝源中二次胶溶形成硅铝酸盐溶胶, 由于铝源的碱度高, 所以料液可以持续保持高碱度, 有利于合成 ZSM-5 分子筛; 而把铝源滴加到硅源中时, 会产生少量的 Al(OH)₃和 SiO₂沉淀, 二次胶溶后也可以形成硅铝酸盐溶胶, 但由于硅源的碱度较低, 随着铝源滴加量的增加, 混合料液的碱

度会逐渐增加，硅铝酸盐溶胶的组成和胶团结构也会发生变化，具有一定的不稳定性，会对 ZSM-5 的

合成产生一定影响。所以在实际操作中采用把硅源滴加到铝源中的物料混合方式。

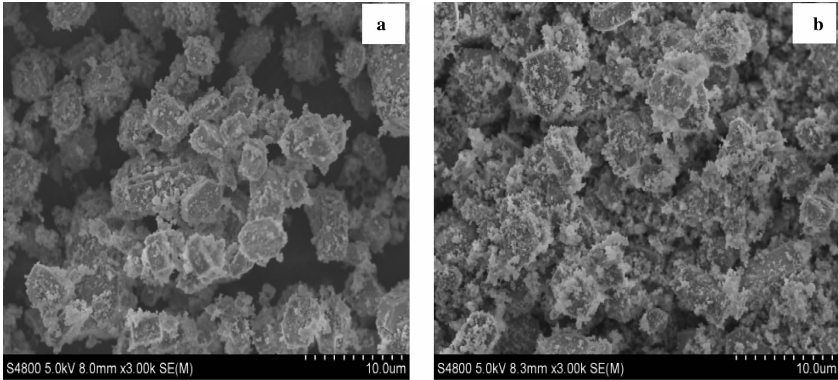


图 3 不同加料顺序合成样品的 SEM 图
Fig. 3 SEM images of the samples prepared with different mixing ways
a. Si was added into Al; b. Al was added into Si

合成 ZSM-5 分子筛样品的红外光谱图如图 4 所示。样品具有 ZSM-5 分子筛的特征 IR 吸收： $\sim 1\,230$ 、 $\sim 1\,090$ 、 ~ 790 、 ~ 546 和 $\sim 450\text{ cm}^{-1}$ [9]。

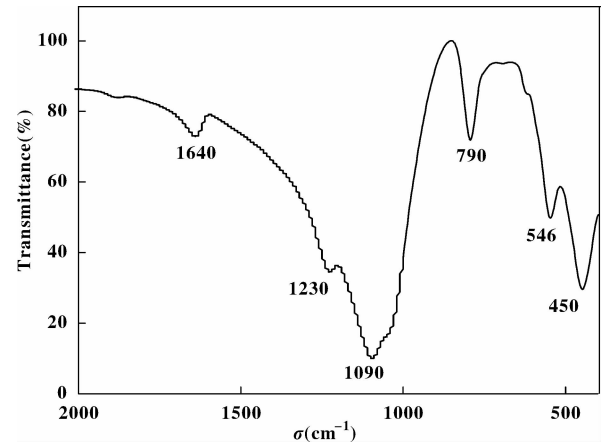


图 4 合成的 ZSM-5 分子筛的红外谱图
Fig. 4 IR spectra of synthesized ZSM-5 zeolite

2.2 陈化时间

图 5 为不同陈化时间合成 ZSM-5 分子筛的 XRD 谱图。从图中可以看出，陈化时间为 0 ~ 48 h 的料液在晶化完成后均出现了明显的 ZSM-5 分子筛的特征衍射峰，由表 1 所列实验结果可知，陈化时间对所合成 ZSM-5 的相对结晶度影响较大，但对颗粒度没有明显影响。其原因是在物料滴加混合过程中，料液中硅铝酸盐凝胶不断形成，浓度逐渐增加，ZSM-5 晶核也会不断形成，因此，未经陈化的料液晶化后也可以制得 ZSM-5。料液硅铝酸盐凝胶的陈化是主要的晶核形成期 [10]，合成 ZSM-5 的相对结晶度与可以形核并

长大的硅铝酸盐凝胶在料液中所占比例成正比。由于料液中所形成的硅铝酸盐凝胶是介稳态的，随着陈化时间的增加，其组成和结构首先会逐渐转变得有利于 ZSM-5 形核，再继续增加陈化时间时，介稳态硅铝酸盐凝胶的组成和结构也会继续变化，逐渐不利于 ZSM-5 的形核与长大，同时由于图 1 所示平衡的存在，已经形成的晶核也可能被逐渐转化。因此，随着陈化时间的增加，所合成 ZSM-5 的相对结晶度会随着料液中硅铝酸盐凝胶的浓度而先增大，再减小，在陈化 24 h 时相对结晶度达最大。陈化时间对合成 ZSM-5 的颗粒度没有明显影响，说明 ZSM-5 的形核数量也与料液中硅铝酸盐凝胶的量成正比，则 ZSM-5 可能主要是以固相机理形成的，即由组成和结构合适的硅铝酸盐凝胶胶粒相互作用、缓慢组装、直接形核并长大的。

表 1 不同陈化时间对相对结晶度及平均粒径的影响
Table 1 The effect of different ageing time on relative crystallinity and average particle size

Aging time (h)	Relative crystallinity (%)	Average particle size (μm)
0	64	5.042
12	107	5.302
24	145	5.770
36	106	5.039
48	63	5.255

2.3 晶化温度的影响

晶化温度是影响分子筛晶化速率的关键因素之

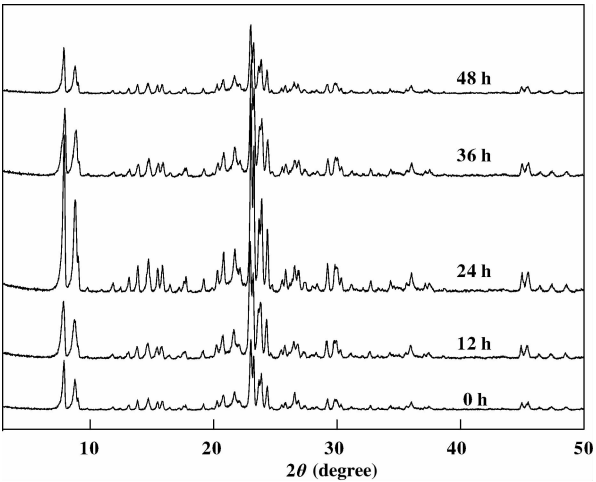


图 5 组成为 $12\text{Na}_2\text{O}:100\text{SiO}_2:2\text{Al}_2\text{O}_3:2500\text{H}_2\text{O}$ 不同陈化时间 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 下晶化 24 h 合成样品的 XRD 图

Fig. 5 XRD patterns showing the effect of different aging time on the phase of solid product obtained at $180\text{ }^\circ\text{C}$ for 24 h from $12\text{Na}_2\text{O}:100\text{SiO}_2:2\text{Al}_2\text{O}_3:2500\text{H}_2\text{O}$

一, 提高晶化温度会加快晶核长大, 加速晶粒生长, 图 6 为不同晶化温度合成 ZSM-5 分子筛的 XRD 谱图. 在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 的较低温度下晶化, 产物是无定型或微晶态, 得不到 ZSM-5 分子筛晶体, 当晶化温度升高到 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 时, ZSM-5 的相对结晶度急速升高, 颗粒粒径略有增加(表 2). 这可能是由于 ZSM-5 是按固相机理形成的, 当水热晶化温度逐渐升高时, 料液中硅铝酸盐凝胶自组装形核并长大的速率也逐渐增加, 硅铝酸盐凝胶的结构可能会变得更有利于 ZSM-5 的形核与晶粒长大, 凝胶固相的溶解度加大, 晶体生长速度也会增大^[11], 晶化过程也完成得更彻底, 水热晶化温度为 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 时晶化效果最好.

表 2 不同晶化温度对相对结晶度及平均粒径的影响

Table 2 The effect of different synthesis temperature on relative crystallinity and average particle size

Crytallization temperature($^\circ\text{C}$)	Relative crystallinity (%)	Average particle size(μm)
140	27	5.303
160	69	6.103
180	171	6.649

2.4 晶化时间的影响

表 3 为晶化时间不同时合成 ZSM-5 分子筛的相对结晶度及平均粒径. 随着晶化时间的延长, 相

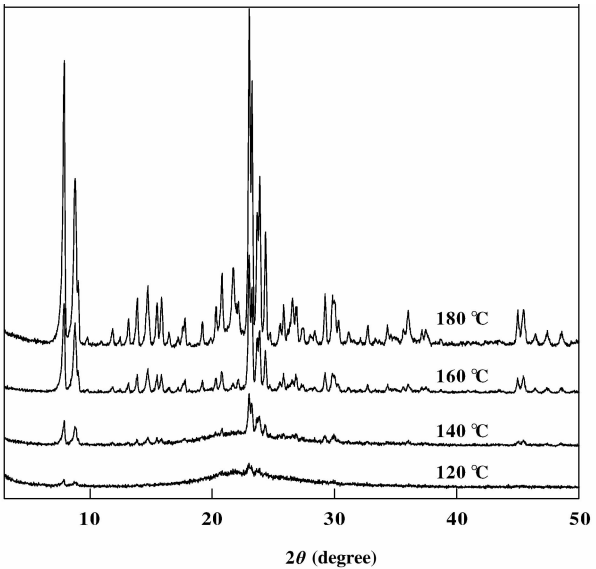


图 6 组成为 $12\text{Na}_2\text{O}:100\text{SiO}_2:2\text{Al}_2\text{O}_3:2500\text{H}_2\text{O}$ 不同晶化温度下晶化 24 h 合成样品的 XRD 图

Fig. 6 XRD patterns showing the effect of different crytallization temperature on the phase of solid product obtained for 24 h from $12\text{Na}_2\text{O}:100\text{SiO}_2:2\text{Al}_2\text{O}_3:2500\text{H}_2\text{O}$

对结晶度先增大后减小, 平均粒径也有类似变化. 在给定的晶化温度条件下, 晶化时间过短时, 晶化过程进行不够完全, 相对结晶度偏低, 平均颗粒度也较小; 随着晶化时间的延长, 硅铝酸盐凝胶可能会不断转变为适应 ZSM-5 晶核长大的组成和结构, 使得晶化过程得以持续进行, 相对结晶度逐渐升高, 进入稳定期^[12], 相对结晶度和平均粒径逐渐增大; 但随着晶化时间继续延长到 36 h 以上时, 出现了明显的 $\alpha\text{-SiO}_2$ 衍射峰(图 7), 新形成的介稳态 ZSM-5 相会明显地转变为稳态的 SiO_2 相, 相对结晶度显著降低, 合成 ZSM-5 分子筛的颗粒度也会变小, 合适的晶化时间为 $12\sim24\text{ h}$.

表 3 晶化时间对 ZSM-5 分子筛相对结晶度及平均粒径的影响

Table 3 The effect of different crystallization time on relative crystallinity and average particle size

Crytallization time(h)	Relative crystallinity (%)	Average particle size(μm)
6	68	3.114
12	143	5.650
24	171	6.649
36	93	6.848
48	58	4.636

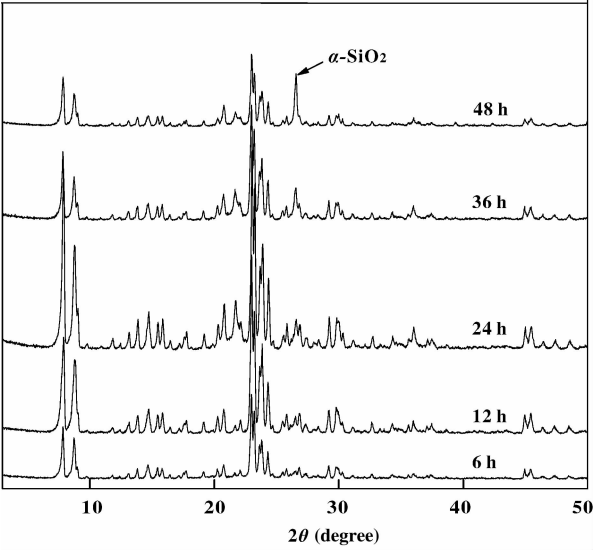


图 7 组成为 $12\text{Na}_2\text{O}: 100\text{SiO}_2: 2\text{Al}_2\text{O}_3: 2500\text{H}_2\text{O}$ $180\text{ }^\circ\text{C}$ 下不同晶化时间合成样品的 XRD 图
Fig. 7 XRD patterns showing the effect of different crystallization time on the phase of solid product obtained at $180\text{ }^\circ\text{C}$ from $12\text{Na}_2\text{O}: 100\text{SiO}_2: 2\text{Al}_2\text{O}_3: 2500\text{H}_2\text{O}$

2.5 碱度的影响

料液碱度是合成 ZSM-5 分子筛的关键因素之一。碱度主要有两个作用，一是保证高浓度硅铝酸盐凝胶的形成，二是控制料液中硅铝酸盐阴离子的状态以及各组分的平衡分布，保证合成反应向 ZSM-5 分子筛形成的方向进行。

以 $n(\text{Na}_2\text{O}): n(\text{H}_2\text{O}) = x: 2\ 500$ 作为碱度，改变 x 考察了碱度对合成 ZSM-5 分子筛的影响。图 8 为不同碱度条件下合成 ZSM-5 分子筛样品的 XRD 谱图，可以看出，在 $x = 12、20$ 时，可以得到高结晶度的 ZSM-5 分子筛，碱度太高或太低均无法有效合成 ZSM-5。因为碱度太低时无法形成稳定的高浓度硅铝酸盐凝胶，影响了有效形核；碱度太高时，晶化产物主要是丝光沸石晶相，可能是所形成硅铝酸盐凝胶的组成和结构不利于 ZSM-5 分子筛的有效形核，或者是介稳态 ZSM-5 分子筛晶核和晶体的转晶速率过高所致。

2.6 水量影响

料液中水用量的变化主要是改变了硅和铝的分析浓度以及碱度，从而影响了所形成硅铝酸盐凝胶的组成和结构，对 ZSM-5 的晶核形成、晶体生长、结晶度及颗粒度均有显著影响。

以料液组成为 $12\ \text{Na}_2\text{O}: 100\text{SiO}_2: 2\text{Al}_2\text{O}_3: y\text{H}_2\text{O}$

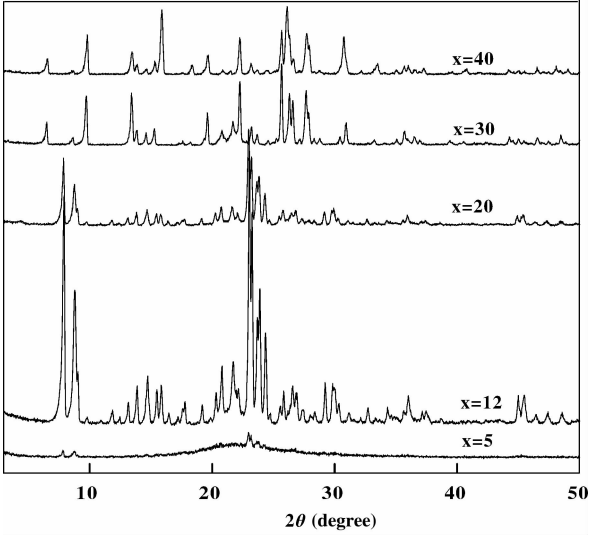


图 8 组成为 $x\text{Na}_2\text{O}: 100\text{SiO}_2: 2\text{Al}_2\text{O}_3: 2500\text{H}_2\text{O}$ $180\text{ }^\circ\text{C}$ 下晶化 24 h 合成样品的 XRD 图
Fig. 8 XRD patterns showing the effect of Na_2O content on the phase of solid product obtained at $180\text{ }^\circ\text{C}$ for 24 h from $x\text{Na}_2\text{O}: 100\text{SiO}_2: 2\text{Al}_2\text{O}_3: 2500\text{H}_2\text{O}$

的摩尔比投料，改变 y 值大小来考察水量对合成 ZSM-5 分子筛的影响，图 9 为不同水量下合成 ZSM-5 分子筛的 XRD 谱图。可以看出，当水量逐渐减少时，相对结晶度增高，但水量太少时 ($y = 1\ 500\ \text{mol}$) 会出现明显的杂晶，平均颗粒度也随着用水量的减少而增大(表 4)。这是因为随着水量的减少，料液中硅和铝的含量增加，可以形成更高浓度的硅铝酸盐凝胶，有利于凝胶胶粒相互作用、组装，形成 ZSM-5 分子筛的晶核并长大^[13]；在水量太少时会使碱度过度升高，从而导致杂晶产生。

表 4 不同水量对 ZSM-5 分子筛相对结晶度及平均粒径的影响
Table 4 The effect of different H_2O content on relative crystallinity and average particle size

H_2O content	Relative crystallinity (%)	Average particle size(μm)
2 500	171	6.649
4 000	103	5.945
6 000	54	4.939

2.7 ZSM-5 的合成稳定性与重复性

在料液投料组成不变的最优工艺条件下，我们对 ZSM-5 的合成稳定性和重复性进行了研究。结果

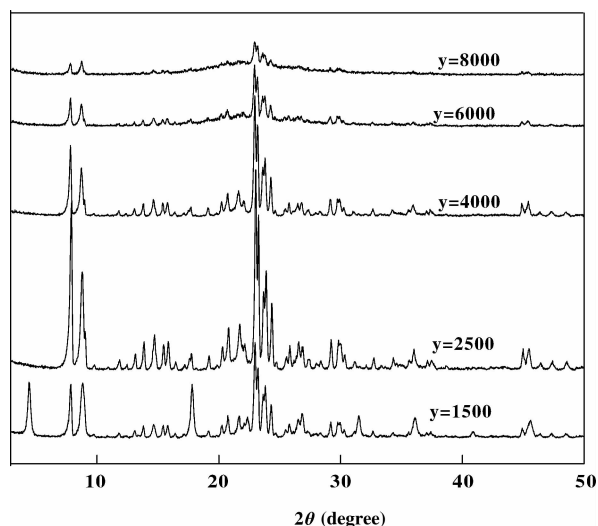


图9 组成为 $12\text{Na}_2\text{O}: 100\text{SiO}_2: 2\text{Al}_2\text{O}_3: y\text{H}_2\text{O}$ $180\text{ }^\circ\text{C}$

下晶化 24 h 合成样品的 XRD 图

Fig. 9 XRD patterns showing the effect of H_2O content on the phase of solid product obtained at $180\text{ }^\circ\text{C}$ for 24 h from $12\text{Na}_2\text{O}: 100\text{SiO}_2: 2\text{Al}_2\text{O}_3: y\text{H}_2\text{O}$

表明, 合成 ZSM-5 分子筛的相对结晶度平均为 145.6%, 颗粒粒径平均为 $5.8\text{ }\mu\text{m}$, 合成样品的形貌与图 3-a 一样, 该工艺合成 ZSM-5 的稳定性和重复性良好。

在实验研究中, 我们采用的晶种是南开大学催化剂厂生产的工业级 Na 型 ZSM-5 分子筛, 为了考察晶种类型的影响, 用常规离子交换法将其转化为 H 型 ZSM-5 分子筛用作晶种进行重复实验, 结果表明晶种类型影响很小. 这可能是由于反应是在 pH 值约为 14 的强碱性条件下进行的, H 型晶种在反应系统中又转变为 Na 型所致。

3 结 论

以硅溶胶为硅源, 偏铝酸钠为铝源, 用晶种法水热合成 ZSM-5 分子筛时, 以硅源向铝源中缓慢滴加的方式配制料液, 在一定的高碱度条件下形成高浓度的硅铝酸盐凝胶, 才能合成出晶化良好的样品, ZSM-5 分子筛的形成可能以固相机理为主。

合成 ZSM-5 分子筛的相对结晶度随晶化温度的升高及硅铝酸盐凝胶浓度的增加而增大; 随陈化时间和晶化时间的延长, 相对结晶度先升高再降低, 在室温陈化 24 h、 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 晶化 12 ~ 24 h 时相对结晶度最高. 合成 ZSM-5 分子筛的平均颗粒度亦随晶化温度的升高及硅铝酸盐凝胶浓度的增加而增

大, 随晶化时间的延长先增大再减小, 但基本上与陈化时间无关。

衷心感谢中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院对本项目的支持。

参考文献:

- [1] Algauer R J, Landolt G R. US [P], 3702886, 1972
- [2] Degnan T F, Chitnis G K, Schipper P H. History of ZSM-5 fluid catalytic cracking additive development at Mobil[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000, **3**(35-36): 245-252
- [3] Xu yue-bing(胥月兵), Lu jiang-yin(陆江银), Zhong mei(钟梅), *et al.* Catalytic application of ZSM-5 molecular sieve for light alkanes dehydrogenation [J]. *Progress in Chemistry* (化学进展), 2008, **20**(5): 650-656
- [4] Wang wen-lan(王文兰), Liu bai-jun(刘百军), Zeng xian-jun(曾贤君). Catalytic cracking of C_4 hydrocarbons on ZSM-5 molecular sieves with low $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio[J]. *Chinese Journal of Chemical Physics* (化学物理学报), 2008, **24**(11): 2102-2107
- [5] Qi Jian, Zhao Tianbo, Xu Xin, *et al.* Physicochemical properties and catalytic performance of a novel aluminosilicate composite zeolite for hydrocarbon cracking reaction [J]. *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*, 2010, **12**(1): 17-22
- [6] Ji Dekun, Li Shuyan, Ding Fuchen, *et al.* Investigation of ZSM-5/MCM-41 composite molecular sieve for reducing olefin content of FCC gasoline[J]. *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*, 2009, **11**(4): 10-17
- [7] Qin Jinlai, Ouyang Ying, Li Minggang, *et al.* Effects of metal oxide in ZSM-5 zeolite on its catalytic performance in FCC process[J]. *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*, 2011, **13**(2): 43-46
- [8] Song W, Justice R E, Jones C A, *et al.* Synthesis, characterization, and adsorption properties of nanocrystalline ZSM-5[J]. *Langmuir*, 2004, **20**: 8301-8306
- [9] Ogura M, Kawazu Y. Synthesis of ZSM-5 zeolite membranes without organic templates using a varying-concentration technique[J]. *Chem. Mater.*, 2003, **15**: 2661-2667
- [10] Nan Ren, Josip Bronic, Boris Subotic, *et al.* Controllable and SDA-free synthesis of sub-micrometer sized zeolite ZSM-5. Part 2: influence of sodium ions and ageing of the reaction mixture on the chemical composition, crystallinity and particulate properties of the products

- [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, **147**(1): 229 – 241
- [11] Jia ai-zhong(贾爱忠), Liu gai-xia(刘改霞), Fang wei-wei(方玮玮), *et al.* Ultrafast and high efficient synthesis of ZSM-5 zeolite [J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)* (石油学报(石油加工)), 2009, **10**: 53 – 57
- [12] N Kumar, V Nieminen, K Demirkan, *et al.* Effect of synthesis time and mode of stirring on physico-chemical and catalytic properties of ZSM-5 zeolite catalysts [J]. *Applied Catalysis A*, 2002, **235**(1-2): 113 – 123
- [13] Phairat Phiryawirut, Rathanawan Magaraphan, Alexander M Jamieson, *et al.* MFI zeolite synthesis directly from silatrane via sol-gel process and microwave technique [J]. *Mater Sci Eng A*, 2003, **361**(1-2): 147 – 154

The Influence Factors of the Crystallinity and Crystal Size of ZSM-5 Zeolite

YIN Jian-jun¹, XING Wei-jing¹, LI Yu-bo¹, ZHANG Jiao¹,
ZHANG Zhong-dong², GAO Xiong-hou²

(1. *College of Petrochemical Technology, Lanzhou Univ. of Tech., Lanzhou 730050, China;*

2. *Lanzhou Petrochemical Research Center, Petro. China, Lanzhou 730060, China)*

Abstract: ZSM-5 zeolite was synthesized by seeding technique using silica sol and aluminum sulfate as raw materials. The effects of key factors, such as the mixing modes of material, aging time, crystallization temperature, crystallization time, alkalinity and dosage of H₂O on the crystallinity and crystal size were investigated. The samples were characterized by XRD, SEM and LPSA etc. The result indicated that the high crystallinity ZSM-5 zeolite can only be synthesized with the high concentration aluminosilicate gel formed in the condition of certain high alkalinity. ZSM-5 zeolite crystallization proceeds is based on the solid-solid transformations mechanism. The higher of the crystallization temperature and the concentration of aluminosilicate gel, the higher of the relative crystallinity and average particle size, the sample of the highest crystallinity can be synthesized with the aging time of 24 h at room temperature and the crystallization time of 12 ~ 24 h at 180 °C. The aging time have a small influence on the crystal size.

Key words: ZSM-5 zeolite; crystallinity; crystal size; aluminosilicate gel