

X射线衍射吸收法测定ZSM-5分子筛 结晶度

储 刚

张 璟

王 毅

(抚顺石油学院应用化学系)

(安庆石油化工总厂研究院)

提出了一种新的X射线衍射定量相分析方法——吸收法,解决了无法得到待测晶相的标样或一组无非晶相的参考试样时含非晶相待测试样的定量问题。该方法测定的结晶度只与待测试样的衍射强度和相的质量吸收系数有关,并采用最小二乘法回归分析,降低误差。

主题词: 分子筛 ZSM沸石 X射线衍射分析 回归分析

一、前 言

合成分子筛的种类很多,由于它具有独特的骨架结构,被广泛地应用于石油化工产品的生产中。分子筛的结晶度是衡量分子筛产品质量的一项重要指标,因此分子筛结晶度测定结果的准确性一直是分子筛研究和生产部门十分关心的问题,而大多数的结晶度测定是需要纯相标准物的,如工作曲线法、K值法及联立方程法等^[1-6]。分子筛结晶相组分是在分子筛制备过程中逐渐形成的,它的纯相标准物是制备不出来的,这就给结晶度的测定带来了困难。人们都在寻找不用标准物的X射线衍射测定分子筛结晶度的方法。

我们推导出一种新的X射线衍射定量相分析方法——吸收法,解决了无法得到待测晶相的标样或一组无非晶相参考试样来组成联立方程组时含非晶相待测试样的定量问题。

本方法用高纯硅粉作参比相,结晶度只与待测试样的衍射强度和相的质量吸收系数有关,实验和数据处理简便易行,并采用

最小二乘法回归分析,进一步提高了测定精度。

二、原 理

设待测试样*i* (或*s*) 含有两相,即已知成分的晶相和非晶相。根据Klug^[7]的定量X射线分析方程:

$$I_i = K \frac{x_i}{\mu_i} \quad (1)$$

式中, I_i 为*i*试样的晶相特定衍射谱线的强度; K 为与晶相结构和实验条件有关的常数; x_i 为*i*试样的晶相组分含量,即*i*试样的结晶度; μ_i 为*i*试样的质量吸收系数。

若在待测试样*i*中加入 A_i 质量分数的纯参比相*p*,则在混合试样中:

$$I'_i = K \frac{x_i}{\mu'_i} (1 - A_i) \quad (2)$$

$$I'_{ip} = K_p \frac{A_i}{\mu'_i} \quad (3)$$

$$\text{对纯 } p \text{ 相试样: } I_p = K_p \frac{1}{\mu_p} \quad (4)$$

由式(1)、(2)、(3)、(4)可求得各待测试样的质量吸收系数 μ_i :

$$\mu_i = \frac{I_P I'_i}{I_i I'_{iP}} \cdot \frac{A_i \mu_P}{(1 - A_i)} \quad (5)$$

由式(1), 且令 i 、 s 两待测试样的晶相组分含量比为 R_i , 则:

$$x_i = \frac{I_i \mu_i}{I_i \mu_s} x_s = R_i x_s \quad (6)$$

设 μ 、 μ' 分别为待测试样中晶相和非晶相的质量吸收系数, 则:

$$\begin{cases} \mu_i = \mu' (1 - x_i) + \mu x_i = \mu' (1 - R_i x_s) + \mu R_i x_s \\ \mu_s = \mu' (1 - x_s) + \mu x_s \end{cases} \quad (7)$$

若有两个组成相同而结晶度不同的待测试样 ($x_i \neq x_s$), 由式(7)可同时解得两待测试样的结晶度和非晶相的质量吸收系数 μ' 。

在能提供 m 个待测试样 ($m > 2$) 时, 用最小二乘法进行回归分析。

由式(7)消除 μ' :

$$x_s [R_i (\mu - \mu_s) + \mu_i - \mu] = \mu_i - \mu_s$$

$$\text{令 } Q^* = \sum_{i=1}^m \{x_s [R_i (\mu - \mu_s) + \mu_i - \mu] - \mu_i + \mu_s\}^2$$

我们对 Q^* 求极小, 来确定总误差最小的 x_s 值, 令 $\partial Q^* / \partial x_s = 0$:

$$\text{得: } x_s = \frac{\sum_{i=1}^m (\mu_i - \mu_s) [R_i (\mu - \mu_s) + \mu_i - \mu]}{\sum_{i=1}^m [R_i (\mu - \mu_s) + \mu_i - \mu]^2} \quad (8)$$

$s = 1, 2, 3, \dots, m$ 。

解式(8)可得到 m 个待测试样的较为精确的结晶度值。

式(8)中各样品的质量吸收系数 μ_i 由式(5)计算得到, 晶相的质量吸收系数 μ 可由下式计算:

$$\mu = \sum_{i=1}^m \mu_i^* w_i$$

式中, μ_i^* 为组成晶相的第 i 类原子对所用 X 射线波长的质量吸收系数, w_i 为第 i 类原子

在晶相中所占质量百分数。

三、实验

对本方法的实验验证选择多晶标样: CaCO_3 ($\mu = 70.94$), Si ($\mu = 60.60$), 非晶态相选用 SiO_2 。实测分子筛样品选用抚顺石油三厂催化剂分厂提供的工业合成 ZSM-5 沸石分子筛。以 SiO_2 、 CaCO_3 按不同比例配制待测样, Si 为参比相。分子筛 (ZSM-5, $\mu = 35.18$) 结晶度的测定也以 Si 为参比相。根据实验结果选出不被干扰和重叠的各相主要衍射: CaCO_3 (111), Si (111), ZSM-5 (501) 作为测量积分强度的衍射线。

用日本理学公司的 D/max-rB 型 12kW 旋转靶 X 射线衍射仪测定衍射强度。CuK α 辐射; 光阑系统为 $\text{DS} = \text{SS} = 1^\circ$, $\text{RS} = 0.15\text{mm}$; 闪烁计数器前加石墨单色器; 管压: 50kV, 管流: 100mA; 用慢扫描方式由计算机程序控制给出扣除背景后的衍射线积分强度。每组实验的管电压、电流等实验条件严格保持一致。测量强度的每个试样均经 5 次制样, 对每个试样的各次测定值进行统计平均得到实验强度值。

表 1 列出了验证本方法可靠性的配比试样测量值。表 2 给出了对合成分子筛样品结晶度的测定结果。

四、结果与讨论

1. 从表 1 测得的结果和已知配比含量比较, 表明两者的含量是接近的。可见利用 X 射线衍射吸收法测定结晶度是可行的, 只要提供晶相含量有差异的待测样品即可。

2. 应选择与待测相的质量系数相近的标准化合物作参比相, 以避免由于试样的显微吸收效应的影响而进行衍射强度修正。

3. 本方法也受到一些限制。如: 需要同时测定两个以上的样品才能解出样品中的晶相含量, 因此对仪器的稳定性要求较高; 误差随待测样品间晶相含量的差异的减小而

表 1 配比含量及测量结果①

样 品	积分强度/计数值·s ⁻¹			配比含量/%	参比相/%	结果/%	相对误差/%
	I_{CaCO_3}	I'_{CaCO_3}	I'_{Si}				
1	1989844	1043472	1884153	70.0	50.0	71.2	-1.71
2	1695411	1354218	1145128	50.0	25.0	50.7	-1.40
3	1594542	1203671	1210441	40.0	25.0	42.6	-1.50
4	1245832	1085438	1402345	35.0	25.0	33.2	5.14
5	587938	397182	1491738	10.0	25.0	10.9	-9.00
6			3440342		100.0		

① I_{CaCO_3} 为原样特定谱线积分强度, I'_{CaCO_3} 为加入参比相(Si)后样品特定谱线积分强度, I'_{Si} 为参比相(Si)在样品中的特定谱线积分强度。

表 2 ZSM-5分子筛结晶度测定值①

样 品	积分强度/计数值·s ⁻¹			参比相/%	μ 值/g·cm ⁻³	结晶度/%	
	I_{ZSM-5}	I'_{ZSM-5}	I'_{Si}			本 法	相对法
1	785226	277484	903676	50.0	34.31	89.2	89.2
2	760246	262551	889451	50.0	33.97	85.8	86.4
3	745695	247581	866294	50.0	33.32	83.1	84.7
4	756991	258998	880541	50.0	34.08	85.5	86.0
5	735418	245673	867845	50.0	33.24	82.3	83.5
6			1443520	100.0	60.60		

① 相对法取相对于1号样品的强度值比 $X_i = \frac{I_i}{I_1} \times 100\%$ ($i=2\sim5$), 这里假定1号样品的结晶度为89.2%。

增高, 也随晶相含量的绝对量的减小而增加。但若待测样品较多时, 只要其中有两个待测样品的晶相含量差别较大, 通过最小二乘法回归分析仍能得到较为理想的结果。此外待测样品间的结晶状态是否完全一致, 也是误差的一个可能来源。

4. 待测样品的晶相和非晶相的质量吸收系数不能太接近或相等, 否则结晶度结果异常, 但通过表2看, 对分子筛样品测定结果的比较, 各试样的质量吸收系数均不同, 说明分子筛中晶相和非晶相的组成并不完全一致。故用此方法对这类分子筛结晶度进行测定是可行的。

5. X射线衍射吸收法的进一步展开, 将能用于两相系以上分子筛和其它含有非晶组分的复相样品的相定量分析, 从而进一步

完善X射线衍射定量相分析方法。

(本文收到日期1990年9月30日)

参 考 文 献

- (1) Chang, F. H., *J. Appl. Cryst.*, (7), 1974, 519.
- (2) 储刚、沈春玉, 《理化检验(物理分册)》, 24(5), 1988, 36.
- (3) 储刚、姜文选, 《计算机与应用化学》, 7(3), 1990, 225.
- (4) 储刚、沈春玉等, 《第三届全国无机固体化学与合成化学学术会议论文集》, 哈尔滨, 1990, 146.
- (5) Chu G., Shen C. Y., et al., *The First Changchun International Symposium on Analytical Chemistry*, Changchun, 1990, 351.
- (6) 刘凤仁、嵇掌山等, 《石油学报(石油加工)》, 4(2), 1988, 106.
- (7) Klug, H. P., Alexander, L. E., *Anal. Chem.*, (20), 1948, 886.

原油残余馏分组分分布的预测

杜连贵 郭天民

(石油大学北京研究生部)

本文介绍了应用五次多项式和指数函数拟合实验数据预测原油残余馏分组分分布的方法,可分别用于有、无实沸点蒸馏(或气相色谱模拟蒸馏)实验数据的情况。将本方法与状态方程相结合应用于预测油藏原油饱和压力及液相密度均取得较好效果。

主题词: 原油 原油蒸馏 馏程 分布 预测 密度 泡点 压力

一、引言

在进行原油组分分析时,应用实沸点蒸馏或气相色谱模拟蒸馏均因受到油品分解温度的限制不能将馏分分离完全,蒸馏结束时仍有相当数量的重质馏分未能蒸出。这部分残余馏分含有大量的重烃组分,但其成分难于确定。在进行原油相态行为及物性计算时,残余馏分的组分分布对预测结果有明显的影晌,因此如何准确预测原油残余馏分的组分分布是改进原油相态和物性计算的一项重要课题。

二、有实沸点蒸馏数据的情况

原油实沸点蒸馏时一般可蒸出50m%的馏分,并可对蒸出的各窄馏分测定其密度、分子量和平均沸点数据。为将实测的实沸点蒸馏曲线外推至100%馏出率, Pedersen^[1]首先通过对北海原油实沸点蒸馏实测数据的分析建立以下预测80m%和100m%馏出点温度(分别用 T_{80} 和 T_{100} 表示)的关联式:

$$T_{80} = 10^{-0.2127 T_{50}^{1.103} \cdot SG^{-0.6495}} \quad (1)$$

$$T_{100} = 10^{1.08 - T_{50}^{0.7097} \cdot SG^{0.6717}} \quad (2)$$

式中, T_{50} 为馏出50m%时的温度(K), SG

DETERMINATION OF CRYSTALLINITY OF ZSM-5 MOLECULAR SIEVE BY X-RAY DIFFRACTION ABSORPTION METHOD

Chu Gang

(Department of Applied Chemistry,
Fushun Petroleum Institute)

Zhang Jing Wang Yi

(Research Institute of Anqing
General Petrochemical Works)

Abstract

A new method of quantitative phase analysis by absorption method of X-ray diffraction is presented, in which the quantitative problem can be solved when standard sample of a phase for analysis or a whole series of samples without amorphous composition can not be obtained. The crystallinity thus determined, is only related to the diffraction intensity of samples for analysis and the mass absorption coefficient of the phases. The least square analysis method is used to process the experimental data for minimizing the deviation.