

文章编号:1671-6833(2003)03-0072-03

L 沸石合成晶化区研究

李靖如, 梁晓军, 詹予忠, 陈宜良, 郭士岭

(郑州大学化工学院, 河南 郑州 450002)

摘要:以沉淀二氧化硅、氢氧化铝为硅源和铝源、氢氧化钾和氢氧化钠为碱源,在水热条件下合成了 L 沸石,研究了在加入 L 沸石导向剂情况下 L 沸石的晶化相区及随合成条件的变化.实验发现硅铝比 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 等于 14 时,不加 L 沸石晶化导向剂,在 150 °C 晶化时不能得到纯的 L 沸石,产物为无定形或主要为 W 沸石.加入 L 沸石导向剂容易在低硅铝比时合成纯净的 L 沸石,适宜的 L 沸石合成条件是同时具有较低的碱硅比和较低的水碱比.硅铝比等于 14 时,晶化温度从 130 °C 升高到 170 °C, L 沸石晶化区向低水碱比方向缩小,同时向较高碱硅比方向略有扩大;硅铝比和钾碱比降低均使 L 沸石晶化区向低碱硅比和低水碱比方向缩小.

关键词: L 沸石; 合成; 晶化区; 沸石导向剂

中图分类号: O 782.1

文献标识码: A

0 引言

L 沸石是一种含钾人工合成沸石,在自然界尚未发现与其类似的矿物,其基本结构单元为钙霞石笼和六方柱笼,交替的六方柱笼和钙霞石笼在 c 轴方向重叠,再按六重轴旋转产生 12 员环的一维孔道,孔径 0.71 nm,动力学直径 0.81 nm. L 沸石的应用非常广泛,特别是载铂的 L 沸石,对 C₆—C₈ 烷烃的芳构化,有比传统双功能催化剂高得多的活性和选择性,引起了广泛的研究兴趣^[1]. L 沸石催化剂还对甲苯定向氯化合成对氯甲苯有很高的活性和选择性^[2,3]. 总之, L 沸石具有广阔的工业应用前景,对 L 沸石的开发研究,日益受到人们的重视.

L 沸石的合成一般采用水热合成法.早期的文献主要采用高碱度、高硅铝比配方,晶化时间长,原料浪费严重.李守贵等^[4]在 L 型沸石液相成核研究的基础上,首次发现了 L 沸石晶化导向剂.使用 L 沸石导向剂技术使晶化相区变宽,晶化时间缩短.南京大学也申请了 L 沸石导向剂专利^[5],该导向剂硅铝比较低,导向剂高活性期可达一周以上,便于工业应用.本文研究加导向剂条件下,用较廉价的白碳黑(沉淀二氧化硅)为硅源,在较高温度下 L 沸石的晶化相区.

1 实验部分

1.1 实验材料

硅溶胶:工业品,二氧化硅含量 25.2%. 氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化铝均为分析纯试剂.沉淀二氧化硅为自制,将工业水玻璃稀释后,在一定温度下,用稀释过的工业硫酸中和至一定酸度,沉淀经过滤、洗涤、烘干后,研磨至粒径小于 0.154 mm. 铝酸钾溶液:氢氧化铝溶于浓热氢氧化钾溶液中,稀释、冷却,过滤,得澄清溶液,分析其中氧化钾和氧化铝含量.

1.2 实验方法

导向剂的制备^[5]:按配比 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{SiO}_2 \cdot 320\text{H}_2\text{O}$,将计算量的铝酸钾、氢氧化钾和水均匀混合,加入到已预热至 50 °C 的定量硅溶胶中,边加入边搅拌,加完后再搅拌 0.5 h 得到白色凝胶.密闭,置 34 °C 恒温水浴中陈化 24 h,体系由凝胶变为半透明溶胶后即成为晶化导向剂. L 沸石的合成:将计算量的铝酸钾溶液、氢氧化钾、氢氧化钠、去离子水、沉淀二氧化硅混合均匀,加入适量的导向剂,再混合均匀,移入不锈钢压热釜中,密闭,置于烘箱中,在一定温度下静止晶化 24 h.产物经过滤、洗涤后,于 120 °C 烘 4 h,置于含有氯化铵饱和溶液的恒湿器中,室温

收稿日期:2003-02-28;修订日期:2003-05-10

基金项目:河南省高校青年骨干教师计划资助项目

作者简介:李靖如(1977-),女,河南省获嘉县人,郑州大学硕士研究生.

下平衡 24h 后供分析测试用。

产品分析:晶相分析采用日本理学 Dmax-III_x 射线衍射仪,管压 40kV,管流 100mA,铜 K α 辐射,镍滤光片。合成的典型 L 沸石的 XRD 如图 1 所示。

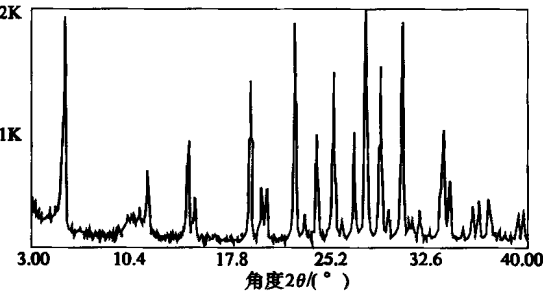


图 1 L 沸石的 X 射线衍射图
Fig. 1 XRD of L zedite

2 结果与讨论

2.1 导向剂对 L 沸石晶化区的影响

合成 L 沸石时,随着原料硅铝比 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 的降低,合成区逐渐缩小。当硅铝比低于 15 时,稳定合成困难。本实验采用较低的硅铝比,当 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=14$, 150℃ 晶化时,如不加 L 沸石晶化导向剂,则在所研究的范围内不易合成纯净的 L 沸石,产品不同程度地含有 W 杂晶,在低碱度时产物则为无定形,这说明低硅铝比配料不利于 L 沸石的合成。

当加入 L 沸石晶化导向剂后,导向剂中大量的 L 沸石晶核将起到晶种作用, L 沸石的生长与 W 沸石的成核与生长竞争,在一定程度上抑制了 W 沸石的生成,使 L 沸石的晶化区扩大,为低硅铝比条件下合成 L 沸石提供了方便。实验结果见表 1。

表 1 L 沸石晶化导向剂对合成的影响 150℃ 晶化

| 配比 | 晶型 | |
|---|-------|------------|
| | 不加导向剂 | 加 2.5% 导向剂 |
| 3.5K ₂ O·Al ₂ O ₃ ·14SiO ₂ ·189H ₂ O | 无定形 | 纯 L |
| 4.2K ₂ O·Al ₂ O ₃ ·14SiO ₂ ·189H ₂ O | L+W | 纯 L |
| 4.9K ₂ O·Al ₂ O ₃ ·14SiO ₂ ·189H ₂ O | 主要是 W | 纯 L |

文献报道晶化导向剂的用量一般为 1%~10%(按 Al₂O₃ 计算),最佳用量 3%~5%。本实验发现,导向剂用量从 2.5% 降至 0.25% 时,对 L 沸石合成区没有明显的影响,但用量太低时,导向剂不易分散均匀,起不到晶种的作用,易生成 W 杂晶;导向剂用量过高,产品粒度小,过滤洗涤困难。以下实验中导向剂用量均为 2.5%。

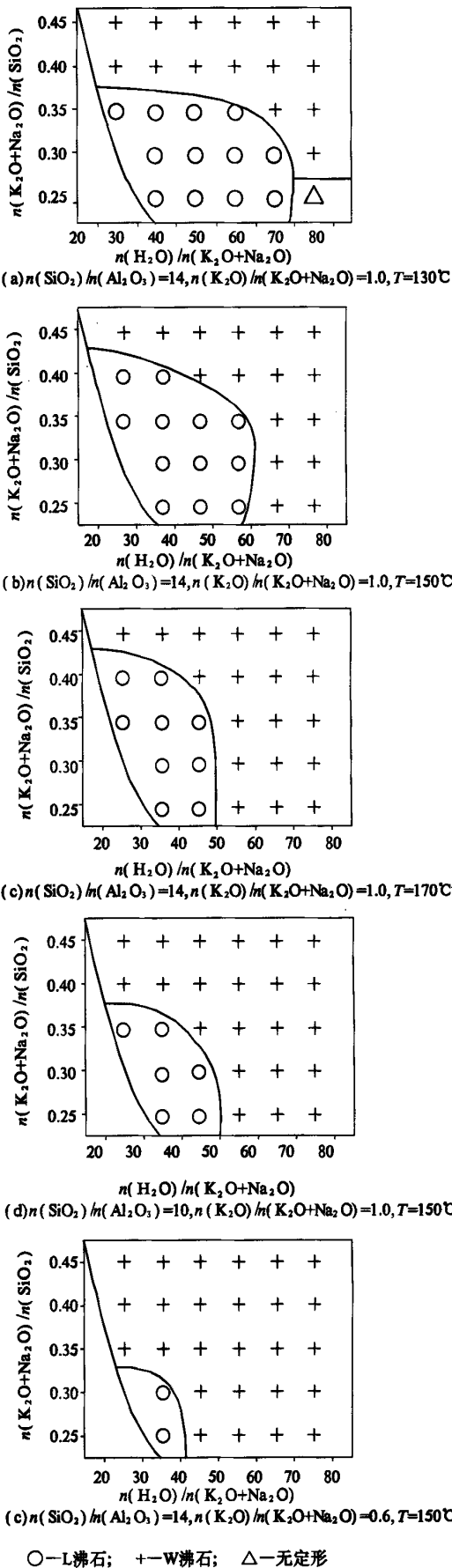


图 2 L 沸石的晶化相区

Fig. 2 Crystallization field of L zedite

2.2 晶化温度对L沸石晶化区的影响

图2(a),(b),(c)分别是在130℃、150℃和170℃条件下L沸石的晶化区。由图可见,随着温度升高,L沸石的晶化区向低水碱比方向缩小,同时,有向较高碱硅比扩大的趋势。这是因为温度升高使凝胶固相溶解度增大,液相浓度增加,从而加速晶核生成和晶体生长,这一效应同时作用于L沸石的生长和W沸石的成核与生长,二者竞争的结果导致L沸石合成区的变化。

2.3 硅铝比对L沸石晶化区的影响

理想L沸石的硅铝比为6,通常合成L沸石时,原料硅铝比较高,一般大于20。当减小硅铝比时,L沸石合成区明显缩小。如图2(b),(d)所示。这是因为硅铝比降低,降低了液相中L沸石生长所需的特定聚合态的硅酸根离子的浓度。

2.4 钾碱比对L沸石晶化区的影响

钾离子是合成L沸石的特征离子,这与L沸石的基本结构单元钙霞石笼的形成有关。用部分钠代替钾可以降低成本,但在相同条件下,用钠离子完全取代钾离子则不能合成L沸石。图2(e)是钾碱比等于0.6的L沸石合成相区,与图2(b)相比,结晶区明显缩小。

2.5 碱硅比和水碱比对L沸石晶化区的影响

由图2可以看出,较适宜的L沸石合成条件是较低的碱硅比和较低的水碱比。水碱比决定合成体系的碱度,碱硅比反映了碱量和硅量的相对大小,它们共同影响着原始凝胶的溶解度,特别是硅酸根离子的聚合态和构成沸石的基本结构单元的稳定性,这些基本单元是合成特定沸石必需的。

一般,在高碱度时,硅酸根离子的聚合度降低,生成的沸石一般是低硅铝比的小孔沸石,如W沸石。在低碱度时,硅酸根离子的聚合度增加,一般生成较高硅铝比的大孔沸石,如L沸石。当然,硅铝比过低,凝胶溶解很少,晶体生长缓慢,产物一般为无定形。另外,碱硅比和水碱比均过低时,配料时水量太少,原料难以混合均匀,不能得到均匀的凝胶,使合成无法进行。

3 结论

(1) 加入L沸石晶化导向剂可以扩大L沸石的晶化相区,使L沸石合成可以在较低的硅铝比下进行。

(2) 温度对L沸石晶化区有一定的影响;硅铝比和钾碱比降低均使L沸石晶化区缩小。

(3) 较适宜的L沸石合成条件是较低的碱硅比和较低的水碱比。

参考文献:

- [1] 方向明,李凤仪.载铂L型分子筛重整催化剂的发展趋势[J].江西科学,1996,14(3):189~194.
- [2] 武传昌,顾良证,缪承明.L沸石上氯苯的对位选择性氯化[J].精细化工,1994,11(3):33~37.
- [3] SINGH A P, KUMAR S B. Para selective chlorination of toluene with an L zeolite catalyst [J]. Applied Catalysis A: General, 1995, 126(1): 27~38.
- [4] 李守贵,王军,徐如人.L型沸石液相成核的研究[J].无机化学学报,1990,6(3):299~302.
- [5] 董家禄,须沁华.L沸石分子筛导向剂的配方及配制方法[P].中国专利:CN91106970,1991-10-16.

Study on Crystallization Field of L Zeolite

LI Jing -ru, LIANG Xiao -jun, ZHAN Yu -zhong, CHEN Yi -liang, GUO Shi -ling

(College of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: L type zeolite is synthesized with hydrothermal technique. The precipitated silicon dioxide and aluminium hydroxide are used as a source of silica and alumina, respectively. Potassium hydroxide and sodium hydroxide are used for alkali metal cations. The crystallization field of L zeolite and its changes with the synthesis conditions are studied. It is found that without L zeolite directing agent no pure L zeolite can be obtained at 150℃ and $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=14$, the products are amorphism or W zeolite. Using directing agent, L zeolite can be obtained easily in high purity at lower $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ ratio. The preferable synthesis conditions of L zeolite are lower water/alkali ratio and lower alkali/silica ratio. Increasing temperature from 130℃ to 170℃ the crystallization field of L zeolite at $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=14$ will shrink to lower water/alkali ratio and expand to higher alkali/silicon ratio. Decreasing either $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ or potassium/alkali ratio shrinks the crystallization field.

Key words: L zeolite; synthesis; crystallization field; directing agent of zeolite