

文章编号:1671-6833(2011)04-0086-04

少量乙醇对 L 沸石合成的影响

詹予忠¹, 库伟转¹, 王 法², 陈宜佺¹

(1. 郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001; 2. 惠生工程(中国)有限公司, 河南 郑州 450052)

摘 要:以白炭黑和偏铝酸钾为原料, 添加少量乙醇合成 L 沸石. 产物用 XRD 和 SEM 进行表征. 系统研究了晶化时间、晶化温度、合成原料配比等参数对产物纯度和结晶度的影响. 发现在合成体系中添加少量乙醇有利于合成纯度高、粒径较大、结晶度较高的 L 沸石. 优化的晶化温度是 130 ~ 150 °C, 更高的温度容易生成杂晶. 延长晶化时间、提高硅铝比有利于提高产品的结晶度, 但提高合成的碱度则使产品结晶度降低.

关键词: L 沸石; 水热合成; 结晶度; 晶貌

中图分类号: TQ426.94

文献标志码: A

0 引言

L 沸石是 1965 年由美国联合碳化物公司的 Breck 和 Acara^[1] 首先合成的一种人工合成沸石, 它的晶体结构是在 1969 年由 Barrer 和 Villiger^[2] 首次确定下来. 在最初的 L 沸石合成原料质量配比中 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 较高, L 沸石 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 质量比为 5.2 ~ 6.9, 因此原料利用率低^[3]. Wortel 等^[4] 提出在 200 °C 以上晶化 8 ~ 45 h 可得到 L 沸石, 但高温晶化速度太快, 晶型不规整, 易产生杂晶. 1987 年 EP 219354 专利中为了抑制 W 杂晶的生成, 合成体系中添加少量的镁、锰、铬、钙、钴、镍、锌等阳离子, 但晶化时间长且晶化区间较小. 加入导向剂^[5] 能提供更多的比表面积, 提高结晶度, 但活性不稳定受时间限制, 且合成的晶粒变小, 从而加大过滤的难度. 刘兴玉等^[6] 通过在合成 L 沸石的体系中加入适量的 L 沸石晶种, 加快了沸石的晶化速度, 抑制了杂晶的生成, 但 L 沸石晶种粒度较大, 活性相对较低, 同时要求晶种无杂晶. 2007 年日本岐阜大学的 Takayuki Ban 等^[7] 通过添加醇胺改变 L 沸石的晶体形状.

本实验前期工作通过向合成体系中添加适量的 L 沸石导向剂在较低温度和较短时间内成功合成出 L 沸石^[8-9], 并研究了导向剂的加入对其晶化区间的影响. 但产品存在结晶度低、产品过滤

困难等问题, 因此寻求一种更合适的添加剂解决以上问题是实现 L 沸石定向合成工业生产的首要任务. 笔者选乙醇做添加剂来合成 L 沸石.

1 实验部分

1.1 L 沸石的合成

按一定比例和次序将氢氧化钾、氢氧化铝、白炭黑和去离子水加入烧杯中, 搅拌一定时间直至反应物混合均匀后, 将物料加入 100 mL 不锈钢反应釜中, 在 150 °C 晶化一定时间. 晶化产物经过滤、洗涤和干燥后得到 L 沸石.

1.2 样品的表征

XRD 衍射: 采用丹东奥龙 Y-2000 Automated X-ray Diffractometer System X 射线衍射仪分析合成产品的物相结构, 石墨单色器, $\text{CuK}\alpha$ 线, 管电压 30 kV, 管电流 20 mA, 扫描速度 4.8 °/min, 扫描范围 3 ~ 40°.

SEM 形貌观察: 用荷兰 FEI 公司 Quanta 200 型扫描电镜观察合成样品的形貌及粒径大小.

2 结果与讨论

2.1 添加导向剂和乙醇对 L 沸石合成的影响

以白炭黑为硅源, 自制偏铝酸钾为铝源, 原料配比为: $4.2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{SiO}_2 \cdot 189\text{H}_2\text{O}$, 150 °C 晶化 24 h. 分别加入导向剂和乙醇合成样品进

收稿日期: 2011-01-18; 修订日期: 2011-04-22

基金项目: 中国石油天然气总公司资助项目 (09-YK-05-36).

作者简介: 詹予忠 (1965-), 男, 河南罗山人, 郑州大学教授, 博士, 主要从事应用表面与胶体化学研究, E-mail: zhanyz@zzu.edu.cn.

行检测如图1.

由图1和图2可知,不添加任何物质得到的产品晶粒小,相对结晶度低且含有杂晶.导向剂的加入能较大程度提高产品的相对结晶度,但同时使得L沸石晶体粒度变小,加大产品过滤难度.添加2%的乙醇后相对结晶度有大幅度的提高,得到的L沸石的粒度大于无任何添加剂和添加导向剂合成的L沸石.

2.2 反应温度的影响

固定其他反应条件,改变反应的温度,将样品进行XRD检测,如图3所示.

由图3可以看到,在较低温度时产物主要为无定型态,但在120℃反应时,从产品的XRD图中可以看出已经有少量的L沸石生成.130℃时产物基本已完全为L沸石,且结晶度高,但杂晶较多.140℃,150℃时能生产结晶度高的纯L沸石,且150℃时结晶度达到最高.但是,随着温度

继续上升到180℃时,L沸石的最大特征峰已经消失,产物主要为发光沸石,当温度上升到200℃时,产物中又见L沸石产生,杂晶较多,L沸石的特征峰强度也不高.说明在150℃以下,温度的升高有利于L沸石合成.

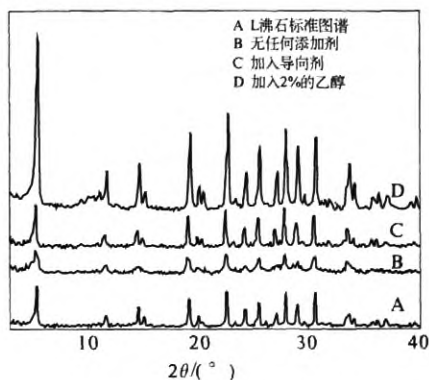


图1 导向剂和乙醇的影响

Fig.1 Influence of directing agent and ethanol on the product

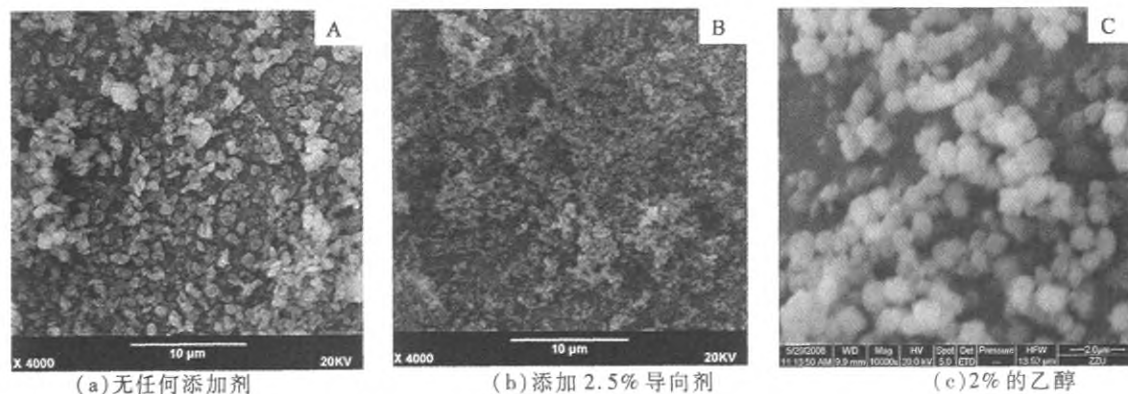


图2 L沸石的电镜图

Fig.2 SEM images of zeolite L

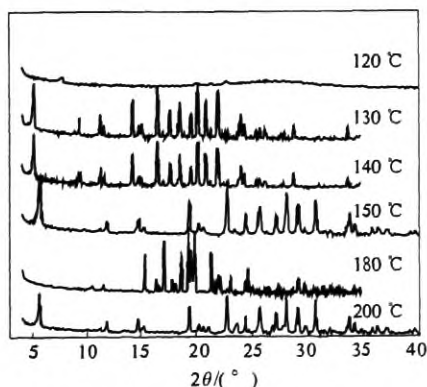


图3 不同反应温度产物XRD图谱

Fig.3 XRD patterns of the products at different reaction temperature

2.3 反应时间的影响

固定反应体系组成、晶化温度,考察晶化时间对合成产品相对结晶度的影响.与标准XRD图谱

(图1中A)对比,计算不同反应时间产物相对结晶度.

从图4可以看出,水热反应12h时,产物的XRD图上还未出现L沸石特征峰,但在衍射角5.4°附近已经有细微的衍射峰出现,表明反应体系已有L沸石生成的迹象.随着晶化时间的延长,晶化速率明显增大,L沸石的相对结晶度增加,20h时产物的XRD图谱上L沸石的衍射峰已完全形成.在晶化时间为48h时,产物相对结晶度最高,且未见明显杂晶,但晶化时间过长会增加能耗,降低合成效率.

2.4 原料配比对L沸石合成的影响

采用不同的原料配比,添加体积分数2%乙醇添加剂,在150℃下晶化24h,分别考察其水含量、钾含量、硅含量对L沸石结晶度的影响.

通过图5分析可知, $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 变化

范围在 170 ~ 300 时, 均能合成出 L 沸石. 在较低水铝比和较高水铝比时, 均能获得具有较高相对结晶度的 L 沸石产物. 但当 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 低

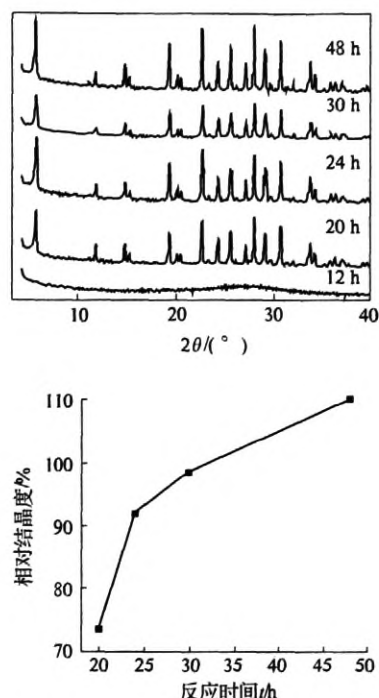


图 4 不同反应时间产物 XRD 图及相对结晶度
Fig. 4 XRD patterns and relative crystallinity of the products in different reaction time

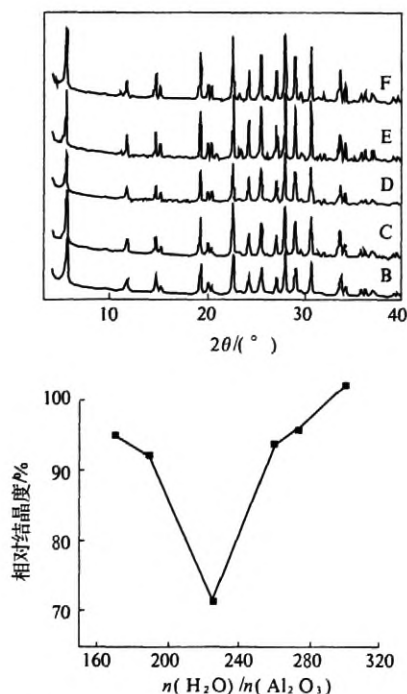


图 5 不同水含量产物 XRD 图及相对结晶度, 原料配比为: $4.2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{SiO}_2 \cdot a\text{H}_2\text{O}$; B 170; C 189; D 225; E 260; F 300
Fig. 5 XRD patterns and relative crystallinity of zeolite L with different amount of water

于 170 时, 白炭黑浓度较大, 原料混合物非常黏稠, 搅拌非常困难; 当 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为 300 时, 已经出现较多杂晶峰, 难以获得纯度高的 L 沸石, 这可能是因为增加水含量使得体系碱度降低, 易出现杂晶.

从图 6 可以看出, 相对结晶度随硅铝比的增加而增加. 在其它条件不变的情况下, 白炭黑的增加使得体系增稠, 搅拌困难. 硅铝比为 14 时可获得较高相对结晶度产物.

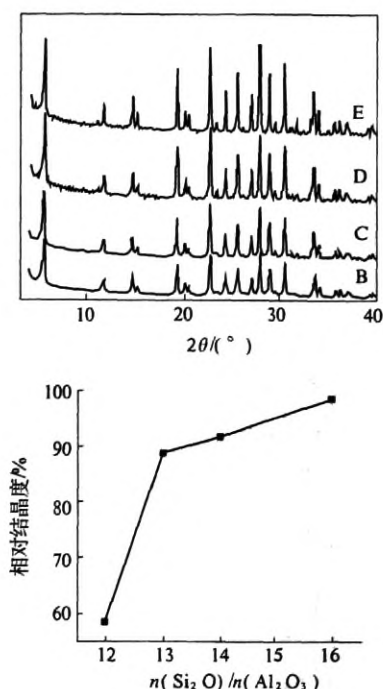


图 6 不同硅含量产物 XRD 图及相对结晶度原料配比为: $4.2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot b\text{SiO}_2 \cdot 189\text{H}_2\text{O}$; B 12; C 13; D 14; E 16
Fig. 6 XRD patterns and relative crystallinity of zeolite L with different amount of silica aerogel

从图 7 可看出, 随着钾含量的增加, 产物的相对结晶度明显降低. 但钾含量较低时, 体系碱度太低, 也不利于 L 沸石的合成, 产物中杂晶较多.

4 结论

在 150 °C 下, 以 2% 体积分数乙醇作为添加剂, 晶化 24 h 能成功合成出高结晶度的 L 沸石, 其晶粒大于添加导向剂和无任何添加剂时的晶粒. 加入乙醇可优化 L 沸石合成条件, 扩大其水铝比, 硅铝比, 钾铝比范围, 晶化范围也得到扩大. 反应时间越长 L 沸石产物相对结晶度越高, 但延长反应时间会增加能耗, 降低经济效益. 温度的升高有利于 L 沸石晶化反应, 但当温度高于 180 °C 时其晶化机理有待进一步研究.

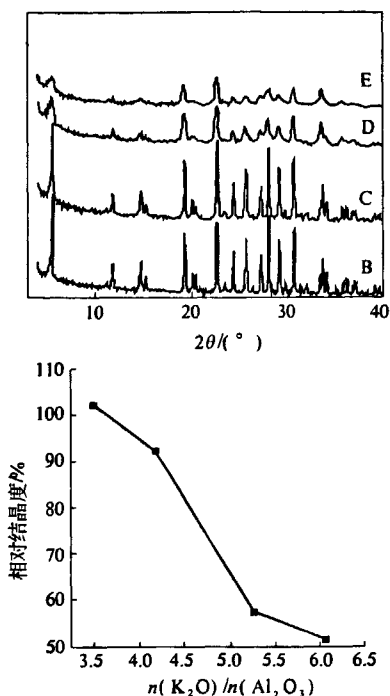


图7 不同钾含量产物XRD图及相对结晶度,原料配比为: $\text{cK}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{SiO}_2 \cdot 189\text{H}_2\text{O}$, B 3.5; C 4.2; C 5.26; D 6.1

Fig.7 XRD patterns and relative crystallinity of zeolite L with different amount of Potassium

参考文献:

[1] DONALD W B, BBECK W, AONAWANDA, et al.

Crystalline zeolite L[P]. US:3216789, 1965.

- [2] BARRER R M, VILLIGER H. The crystal structure of the synthetic zeolite L[J]. Z. Kristallogr., 1969, 128: 352 - 370.
- [3] YA W, CRAIG D W, CATHERINE V D, et al. Zeolite L synthesis using different molar gel compositions for the purpose of minimizing reagent waste[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2001, 47(1): 79 - 84.
- [4] VERDUJN J P, WORTEL T M, Hexagonal zeolite L[P]. EP:0220881, 1987.
- [5] 李守贵, 李锡凯, 徐如人. L沸石导向剂陈化机制的研究[J]. 高等学报化学学报, 1992, 13(2): 34 - 37.
- [6] 刘兴玉, 谢传新, 赵静, 等. 晶种在L沸石合成体系中的作用[J]. 石油大学学报: 自然科学版, 2004, 28(5): 103 - 107.
- [7] TAKAYUKI B. Synthesis of zeolite L crystals with different shapes[J]. Porous Mater, 2007(14): 119 - 126.
- [8] 李靖如, 梁晓军, 詹予忠. L沸石合成晶化区研究[J]. 郑州大学学报: 工学版, 2003, 24(3): 72 - 74.
- [9] 陈宜浪, 史晓红, 郭士岭, 等. 离子交换对L沸石的钾含量及酸性质的影响[J]. 郑州大学学报: 工学版, 2007, 28(4): 24 - 27.

Influence of a Small Amount of Ethanol on the Synthesis of Zeolite L

ZHAN Yu-zhong¹, KU Wei-zhuan¹, WANG Fa², CHEN Yi-liang¹

(1. School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Wison Engineering (China) Co. Ltd, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: Using silica aerogel and potassium aluminate as raw materials, zeolite L was synthesized by adding a small amount of ethanol. The products were characterized by XRD and SEM. The effects of synthesis parameters such as time, temperature, and raw material ratio on purity and crystallinity of zeolite L were also investigated systematically. It was found that adding a small amount of ethanol to synthesis mixture could synthesize zeolite L with higher purity, larger size, and higher crystallinity. The optimal temperature was 130-150 °C, and higher temperature might result in mixed crystal. Increasing time and Si/Al ratio could improve the crystallinity, but higher synthesis alkalinity reduced the crystallinity of zeolite L product.

Key words: zeolite L; hydrothermal synthesis; crystallinity; crystal morphology