

## L型沸石的合成及其性能的研究

董家驷 须沁华

(南京大学化学系, 南京 210008)

崔海龙\*

(朝鲜民主主义人民共和国金日成大学, 化学系, 朝鲜)

本文利用水热法合成L型沸石导向剂, 应用XRD, 电子衍射等方法得出其导向活性的形成由诱导期, 活性生长期及活性稳定期三个阶段组成, 并证明导向活性组分是L型沸石的晶核前驱, 且表面富硅, 其晶胞常数 $a=1.83\text{nm}$ ,  $c=0.75\text{nm}$ ; 由晶核前驱至晶核形成和晶体成长过程的表现活化能分别为 $\sim 29\text{kJ/mol}$ 和 $\sim 78\text{kJ/mol}$ 。我们还利用该导向剂合成出不同颗粒度的L型沸石, 并分别测定他们的水、苯和正己烷的吸附等温线以及某些催化性能。

关键词: L型沸石 硅酸铝晶体

### 前 言

L型沸石是一种人工合成的钠钾型沸石, 晶胞参数 $a=1.84\text{nm}$ ,  $c=0.75\text{nm}$ , 典型的单胞组成为 $M_9Al_9Si_{27}O_{72} \cdot 12H_2O$ , 其中M为一价碱金属 $K^+$ 或 $K^+$ ,  $Na^+$ 。自60年代问世以来, 其硅源多数采用硅溶胶进行直接合成。合成条件较苛刻, 晶化周期长, 而且产品颗粒度较小<sup>(1-4)</sup>。

近几年由于L型沸石及其催化剂在链烷烃芳构化和苯及其衍生物的定向氯化等方面显示出独特的优越性, 重新引起了国内外学者的关注<sup>(3-5)</sup>。本文用导向剂法合成出不同颗粒度的L型沸石, 并对其性能进行了研究。

### 实 验 部 分

一. 原料与试剂 硅溶胶(含 $SiO_2$ : 27.12%); 沉淀二氧化硅(含 $H_2O$ : 17.50%); 铝酸钾溶液系本实验室制备; 其他皆为化学纯试剂。

二. 合成方法 按给定的合成配比, 将沉淀二氧化硅, 铝酸钾, 导向剂(或晶种), 补充水依次加入自制的反应缶中, 再搅拌30分钟, 然后于一定温度下晶化直至晶化完毕, 过滤, 洗涤至 $pH=8$ 后在 $110^\circ\text{C}$ 下干燥。

三. 导向剂活性鉴定 将制成的液相导向剂加到 $4.6K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 10SiO_2 \cdot 200H_2O$ 的配比体系中, 于 $150^\circ\text{C}$ 晶化5小时, 取出过滤, 洗涤, 根据所得沸石相对结晶度的高低衡量其导向活

本文于1992年9月18日收到。

\* 系来我系访问学者。

性的高低。在上述配比条件下,若不加导向剂,所得产物为无定形。与此同时还采用电子衍射法测定导向剂的活性。

四. L型沸石性能测定 用 XRD 检测样品的衍射峰形及相对结晶度<sup>(6)</sup>; 用 SEM 检测晶貌及其颗粒度<sup>(6)</sup>; 用 IR 及 NH<sub>3</sub>-TPD 测量样品的酸碱性<sup>(7)</sup>; 用电子衍射研究晶核形成<sup>(6)</sup>; 用真空重量法测定样品的吸附等温线<sup>(8)</sup>; 最后用微反测定样品的催化性能。

## 结果与讨论

### 一. 导向剂的性质与作用

#### 1. 导向活性的形成

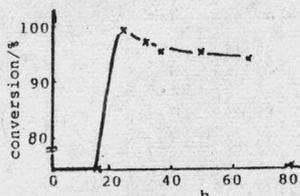


图1 导向活性与时间的关系

Fig.1 Directive activity versus time

图1表明导向剂活性的形成分三个时期与沸石相类似即诱导期,活性增长期和活性稳定期。从图中看出导向剂的活性增长较快,几小时后就达到最佳值。电子衍射图形表明在诱导期间无电子衍射线,一旦导向活性基团形成即产生衍射线,随着时间的延长衍射线越明显且越益

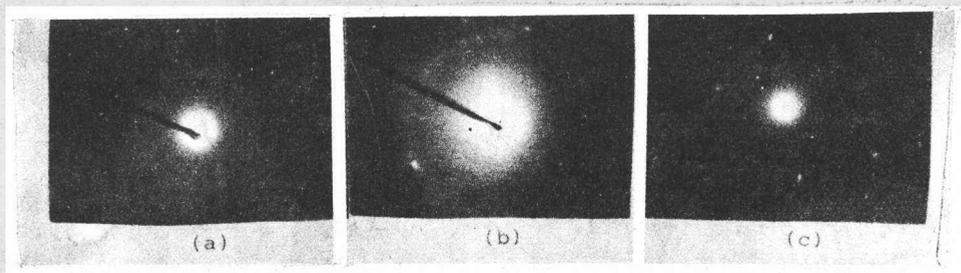


图2 导向剂形成过程

Fig.2 Formation process of direction agent

(a)absent directive activity (b)formation of directive activity (c)stability of directive activity

表1. 电子衍射法计算出的晶胞参数

Table 1 Electron Diffraction Data  $\lambda L = 34.136$

	1	2	3	4	
$R(\text{mm})$	7.75	11.75	4.60	2.15	$a_{\text{literature}} = 18.34 \text{ \AA}$
$d_{\text{measure}}(\text{Å})$	4.40	2.91	7.42	15.9	$c_{\text{literature}} = 7.49 \text{ \AA}$
$d_{\text{literature}}(\text{Å})$	4.39	2.91	7.49	15.8	$a_{\text{count}} = 18.04 \text{ \AA}$
$[h \ k \ l]$	310	220	001	100	$c_{\text{count}} = 7.50 \text{ \AA}$

using the following form of hexagonal system  $\left[\frac{1}{d} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \left(\frac{l}{c}\right)^2\right]$ ,

the cell parameter  $a$  and  $c$  have been calculated

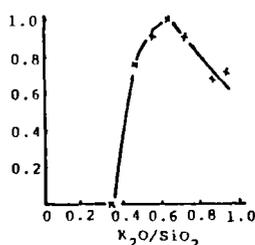
增多如图2所示。根据这些电子衍射线算出该活性基团的晶胞参数,如表1所示。表明具有

方向活性的导向剂中含有 L 型沸石的微晶结构, 该活性基团就是 L 型沸石的晶核前驱。通过对导向剂的微区分析结果表明, 刚形成的晶核前驱表面是富硅, 随着粒子成长, 表面  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  逐渐向 L 型沸石的  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比接近 (见表 2)。若将导向剂晶化一定时间后再经过滤, 洗涤, 样品的 XRD 谱中出现 L 型沸石的特征衍射峰, 计算出的晶胞参数与电子衍射法所得的结果相一致, 进一步证明该导向剂已具有稳定的晶核前驱。

表 2 导向剂的微区分析

	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$
form for directive activity	12	5.8
stable direction activity	8.5	4.8

## 2. $\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比对导向活性的影响

图 3  $\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  与转化率的关系Fig.3  $\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  via conversion

如图 3 所示, 导向剂在  $\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  比为 0.3 以下无活性, 随着体系碱度增高, 导向活性增大并达一极大值。众所周知,  $\text{K}^+$  是形成 L 型沸石中次级结构单元—钙霞石笼的模板剂, 如果其浓度和数量不足将不利于晶核前驱的形成, 所以在  $\text{K}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  比中皆有一最佳值, 其值在 0.3~1 之间, 根据 Newell<sup>[9]</sup> 对 L 型沸石中不同位置阳离子的定量计算表明双六元环中心的  $\text{K}^+$  和钙霞石笼的  $\text{K}^+$  要占总离子数的 30%, 恰好与实验相符。如果用  $\text{Na}^+$  全部代替  $\text{K}^+$ , 则将有利于类钙十字石晶核的形成。  $\text{K}_2\text{O}$  浓度可调节硅源中硅酸根的聚合状态, 适当的碱度有利于硅酸根解聚以形成足够的不同形态的硅单体以满足微晶形成的需要, 碱度过高将使酸根解聚的低聚合度碎片增多, 不利于形成富硅的晶核前驱, 因此  $\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  比只有在最佳范围内才呈现最高活性。

二. L 型沸石的合成 本文根据专利<sup>[10]</sup>可以合成出不同粒度的 L 型沸石。

1. 不同颗粒度的 L 型沸石 应用硅溶胶, 水玻璃, 硅胶为原料, 在导向剂存在下皆可合成出 L 型沸石, 其颗粒度在  $0.2\sim 0.5\mu\text{m}$  之间, 如图 4 所示。若在合成过程中调变晶化条件及合成配比也可合成出大颗粒的 L 型沸石, 如图 5 所示, 图 5 中样品的颗粒度约为  $20\mu\text{m}$ , 图中表明它是由无数个小颗粒聚集而成(见图 5 左边的图形)。

2. 大颗粒 L 型沸石的形成 将 L 型沸石晶种加到合成该沸石的凝胶体系中, 在  $150^\circ\text{C}$  晶化不同时间取样分析如图 6 所示。图中可见, 起始时(0hr)胶团系由若干晶种夹杂在凝胶体系中, 当晶化一定时间后, 胶团中凝胶经解聚, 溶解后在晶种表面形成晶体(1hr), 并相互连成一大颗粒(24hr)。

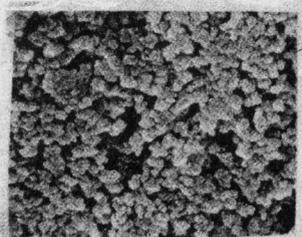


图4 小颗粒L型沸石

Fig. 4 Small particle of KL zeolite

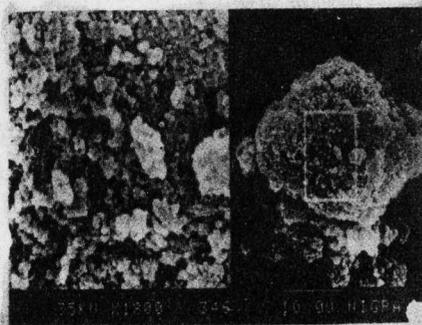


图5 大颗粒L型沸石

Fig. 5 Large particle of KL zeolite

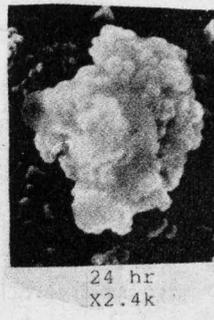
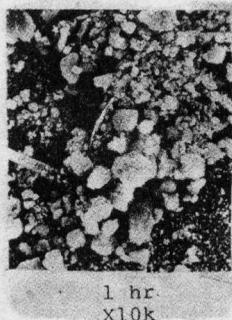
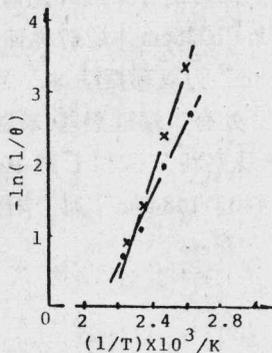


图6 大颗粒L型沸石形成过程

Fig. 6 Formation of large particle for L-zeolite

3. L型沸石的晶化动力学曲线 利用沉淀 SiO<sub>2</sub> 为硅源, 在合成 L型沸石的反应混合物中, 测得 110℃、130℃、150℃、170℃ 温度下的晶化动力学曲线<sup>(8)</sup>, 其中导向剂用量为反应混合物总量的 3%, 由晶化动力学曲线可绘制诱导期或晶体生长期(用  $\theta$  表示)倒数的对数与  $1/T$  的图形, 如图 7 所示, 从图 7 中求出沸石的晶体表观晶核形成活化能  $E_n$  和晶体生长活化能  $E_c$ , 分别为 29.1kJ/mol 和 79.3kJ/mol, 如果在上述混合物配比中不加导向剂, 测出其晶化动力学曲线, 计算出的表观晶核形成活化能值约为 110kJ/mol.

图7 L型沸石形成的诱导期(·)和晶体生长期(x)与时间的关系图  
Fig.7 Dependence of induction period (·) and crystal growth period (x) on temperature for L-zeolite



### 三. L型沸石的性能

1. 吸附性能 不同颗粒度的 L 型沸石对水, 正己烷和苯的吸附等温线如图 8 所示. 由图中可见小颗粒 L 型沸石对水的吸附等温线呈 S 形, 比压越高毛细凝聚越利害, 而大颗粒的 L 型沸石, 由于它是由许多小颗粒聚集而成, 故颗粒间的毛细凝聚相对而言要缓和些, 由此对表面张力小的苯和正己烷而言其吸附等温线呈现兰格茂尔型.

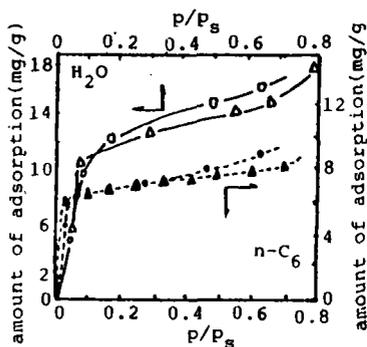


图 8 a 在 298K 下 L-沸石对 H<sub>2</sub>O 和对 n-C<sub>6</sub> 的吸附等温线

Fig.8 a Adsorption isotherm for H<sub>2</sub>O and n-C<sub>6</sub>  
o · —small particle  
△▲ —large particle

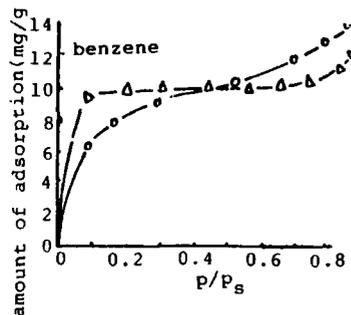


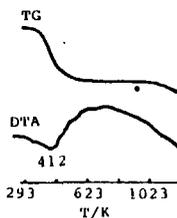
图 8 b 在 298K 下 L 型沸石对苯的吸附等温线

Fig.8 b Adsorption isotherm for benzene  
△ —small particle  
o —large particle

2. 热稳定性 如图 9 所示, 其中 412K 处峰为脱吸附水, 从 TG-DTA 图谱中看出样品即使加热到 1223K 仍未破坏.

图 9 TG-DTA 图

Fig.9 TG-DTA curves



3. 红外光谱 L 型沸石的骨架红外光谱, 无论是大颗粒或是小颗粒样品皆是一样的, 如图 10a 所示, 其中 1103, 1026cm<sup>-1</sup> 是对称伸缩键和反对称伸缩振动键, 771, 723cm<sup>-1</sup> 为 T-O 键的弯曲振动, 619cm<sup>-1</sup> 为双环振动键, 而 3429cm<sup>-1</sup> 为水峰, 图 10b 为沸石的吡啶吸附红外光谱, 其中 3748cm<sup>-1</sup> 处有末端硅羟基(未划出), 1588, 1484, 1440cm<sup>-1</sup> 处有吸收峰, 随温度升高而减弱, 这里未观察到 B 酸和 L 酸中心的特征峰, 实验发现在吸附脱附吡啶时, 其硅羟基峰没有变化, 而 1440, 1484cm<sup>-1</sup> 属于阳离子与吡啶作用产生的<sup>(11)</sup>, 1588cm<sup>-1</sup> 为物理吸附峰.

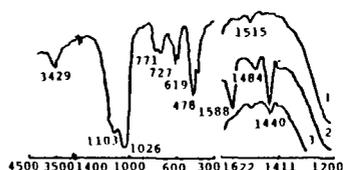


图10 a 红外光谱

b 室温下吸附吡啶的红外光谱

Fig.10 a IR spectrum

b IR spectrum after pyridine

adsorption at room temperature

1. before pyridine adsorption

2. 423K after pyridine adsorption

3. 623K after pyridine adsorption

#### 4. 催化性能

a. KL型沸石载铂后对直链烷烃的芳构化有特别优异的性能,我们在常压下,反应温度为495℃时,铂载在大小不同颗粒的L型沸石上,其正己烷的芳构化选择性分别为~80%和~92%远比Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>重整催化剂约高出好几倍,若用BaKL型沸石载铂后在上述条件下,苯的选择性皆可在95~98%.

b.我们用L型沸石制成不同的氯化催化剂,对芳烃及其衍生物的定向氯化结果见表3.表明L型沸石有优异的定向氯化功能.

表3 L型沸石催化剂上芳烃氯化反应

Table 3 L-Type Zeolite Catalyst for Liquid-Phase Chlorination Reactions

	reaction	product	conversion(%)	p-selectivity(%)
L-zeolite catalyst-1	toluene	p-chlorotoluene	> 98	> 80
L-zeolite catalyst-2	chlorobenzene	p-dichlorobenzene	> 95	> 90
L-zeolite catalyst-3	phenol	p-chlorophenol	> 95	> 80

\* Catalyst-1,-2,-3 indicate different model catalyst respectively.

## 结 论

1.导向剂活性形成由诱导期,活性生长期及活性稳定期三部分组成,L型沸石导向剂中活性成份是L型沸石的晶核前驱,从晶核前驱到晶核形成的表观活化能为29kJ/mol,而晶体生长的表观活化能为~78kJ/mol.

2.用L型沸石导向剂在不同的反应条件下,可制出颗粒度不同的L型沸石,大颗粒L型沸石由许多小颗粒L型沸石聚集而成.

3.以L型沸石为母体可制出优异的芳构化及定向氯化催化剂,其活性好,对位选择性高.

## 参 考 文 献

- [1] Li Shougui, Xu Ruren, CN 85103013(1986).
- [2] Barrer, R.M., Villiger, H., Z. Krist., 125, 352(1986).
- [3] Petrus, V.J., Eur. Pat. Appl. EP 219354(1987).
- [4] Miyazaki, Hiroshi, Aimoto, Michiyuki, Itabashi Keiji, JP(昭)62132726(1987).
- [5] Maria, W.T., Petrus, V.T., Eur. Pat. Appl. EP 220881(1987).
- [6] 董家驊, 鲍书林, 须沁华, 南京大学学报 22(1), 83(1986).

- [7] Xu Qinhua, Yan Aizhen, Bao Shulin, Xu Kaijun, *New Developments in Zeolite Science and Technology*, Edited by Y. Murakami et al., Copyright by Kodanshu Ltd, Tokyo, Japan, p.835(1986).
- [8] 须沁华、鲍书林、董家驷, *中国科学*, XXV(4), 347(1981).
- [9] Newell, P.A., LVC, Rees, *Zeolite*, 3(1), 22(1983).
- [10] 董家驷、须沁华, CN 91106970(1991).
- [11] Hughes, T.R., Buss, W.C., Tamm, P.W., Jacobson, R.L., *New Developments in Zeolite Science and Technology*, Japan Kodanshu Ltd., p.725(1986).

## STUDIES ON THE SYNTHESIS AND PROPERTIES OF L-TYPE ZEOLITE

Dong Jialu            Xu Qinhua

(*Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210008*)

Choi Hae Ryong

(*Department of Chemistry, Kim Il Sung University, RPD of Korea*)

The directional activity for crystallization directional agent of L-type zeolite have been investigated by means of XRD, electron diffraction and other method. We found that the formation of directional activity is composed by three steps: induction, activity-growth and stability period. The composition of directional activity of L-type zeolite is the nucleus precursor which show enrich silica on the surface. The cell parameters  $a$  and  $c$  are equal to 1.83nm and 0.75nm respectively. The apparent activation energy for nucleation of zeolite and for crystal growth of L-type zeolite are equal to  $29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  and  $\sim 78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  respectively. The L-type zeolites with different particle size were synthesized by crystallization directional agent of L-type zeolite. The adsorption isothermals of  $\text{H}_2\text{O}$ , benzene and  $n$ -hexane were determined respectively and the catalytic properties of L-type zeolite for chlorination for aromatic hydrocarbons and aromatization of  $\text{C}_6 \sim \text{C}_8$  alkanes over Pt/L were studied.

**Keywords:**        L type zeolite        aluminosilicate crystal