

## 低碳链饱和醇对 L 沸石合成的影响

詹予忠<sup>1</sup>, 李晓旭<sup>1</sup>, 王 法<sup>2</sup>, 陈宜俚<sup>1</sup>

(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, 低碳链饱和醇为添加剂合成了 L 沸石, 并系统研究了甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、乙二醇和丙三醇对 L 沸石晶粒尺寸及晶体形貌的影响. 实验结果表明: 无添加剂合成的 L 沸石为扁圆柱形, 粒径较小; 而分别添加少量上述 6 种醇所得 L 沸石则均呈扁平蚌状, 粒径显著增大, 而且结晶度较好; 在一定范围内增加乙醇的添加量, 依次获得不同形貌的 L 沸石晶体, 但结晶度逐渐降低.

**关键词:** L 沸石; 水热合成; 晶粒尺寸; 晶体形貌

**中图分类号:** TQ426.94

**文献标志码:** A

doi:10.3969/j.issn.1671-6833.2013.03.010

### 0 引言

L 沸石是由 Breck 等<sup>[1]</sup>于 1965 年首次合成的一种含钾人工沸石, 其基本结构单元是钙霞石笼(CAN 笼)和双六元环(D6R). CAN 笼和 D6R 沿 *c* 轴方向交替堆叠, 再按六重轴旋转产生十二元环的一维直孔道, 孔道直径 0.71 nm. L 沸石具有重要的工业应用价值, 在催化重整<sup>[2]</sup>、催化裂化<sup>[3]</sup>、芳烃定向氯化<sup>[4]</sup>等石油化工过程中表现出优良的催化性能, 具有广阔的应用前景. 对于沸石催化剂来说, 晶粒尺寸和晶体形貌影响沸石孔道长度, 进而影响反应物分子在沸石晶体内的扩散和反应性能<sup>[5-6]</sup>. 因此, 调控分子筛的晶粒大小及晶体形貌, 以得到不同反应性能的沸石催化剂成为目前研究的热点. 2004 年 Yong 等<sup>[7]</sup>通过改变 L 沸石的初始凝胶配比和晶化温度, 得到了不同结晶度、晶体尺寸及形貌的 L 沸石. 但通过单一调节合成条件来控制 L 沸石的效果有限, 调节效果不如使用添加剂. 2005 年 Carr 等<sup>[8]</sup>在水/油/表面活性剂体系中合成了高长径比、低硅的棒状 L 沸石. 2007 年 Ban 等<sup>[9]</sup>在 L 沸石的原始凝胶中添加不同含量的醇胺, 显著改变了 L 沸石的晶体形貌, 所得合成产物为薄片状晶体. 2011 年 Gomez 等<sup>[10]</sup>在 L 沸石的合成体系中加入乙醇, 通过调整乙醇的加入比例, 得到了高结晶度的圆盘状 L 沸石.

本实验前期研究了添加少量乙醇时对 L 沸石合成的影响<sup>[11]</sup>. 结果表明, 乙醇的加入有利于 L 沸石的合成, 且使 L 沸石的晶体粒度变大, 改善了原始 L 沸石粒径小、过滤困难的缺点. 为了研究清楚低碳链饱和醇类对 L 沸石的影响, 笔者进一步进行了系统的实验.

### 1 实验部分

#### 1.1 L 沸石的合成

L 沸石合成的原始摩尔配比为  $4.2 \text{ K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{SiO}_2 \cdot 189\text{H}_2\text{O}$ , 所用试剂除白炭黑为工业品外其余均为市售分析纯试剂. 将氢氧化铝先溶于氢氧化钾, 再加入白炭黑和去离子水, 经机械搅拌至形成均匀凝胶. 取计量添加剂滴加到该凝胶中, 继续搅拌 1 h. 将反应混合物转移至 100 ml 带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 150 ℃ 条件下静态水热反应 24 h. 晶化产物经过滤、洗涤和干燥后即得样品. 添加量按凝胶体积分数计算. S-0 为无添加剂合成的 L 沸石. 添加不同醇类所得样品编号如表 1 所示.

#### 1.2 样品表征

XRD 衍射: 合成产品的物相结构采用丹东奥龙 Y-2000 Automated X-ray Diffractometer System X 射线衍射仪进行分析. 测试条件: 石墨单色器, Cu K $\alpha$  线, 管电压 30 kV, 管电流 20 mA, 扫描速度 5 °/min, 扫描范围 3°~50°.

收稿日期: 2012-11-11; 修订日期: 2012-12-20

基金项目: 中国石油天然气总公司项目(09-YK-05-36)

作者简介: 詹予忠(1965-), 男, 河南省罗山县人, 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.

表 1 添加剂与样品编号  
Tab.1 Additives and sample number

编号	添加剂	添加量 /%	编号	添加剂	添加量 /%
S-0	—	—	S-6	丙三醇	6
S-1	甲醇	6	S-7	乙醇	2
S-2	乙醇	6	S-8	乙醇	10
S-3	异丙醇	6	S-9	乙醇	20
S-4	正丁醇	6	S-10	乙醇	30
S-5	乙二醇	6			

注:添加剂的含量按凝胶体积计算,为体积分数.

SEM 形貌观察:采用荷兰 FEI 公司 Quanta200 型扫描电子显微镜观察合成样品的晶体粒径大小及晶体形貌.

本实验采用“八强峰面积”法计算 L 型沸石的相对结晶度,样品的相对结晶度 = 样品的八强峰面积之和/标准样品的八强峰面积之和.采用无添加剂合成的样品 S-0 作为标准.

2 结果与讨论

2.1 不同低碳链饱和醇添加剂对 L 沸石合成的影响

图 1 为以 6 种低碳链饱和醇为添加剂合成 L 沸石的 XRD 图及相对结晶度图.无添加剂合成的样品 S-0 与文献中标准 L 沸石 XRD 图谱一致<sup>[12-13]</sup>,笔者将其作为原始标准样品.将样品 S-1~S-6 与原始 L 沸石 S-0 的 XRD 图谱比较可知,添加少量 6 种低碳链饱和醇之后,产物 S-1~S-6 均为 L 沸石纯相,没有杂晶峰出现.这说明,适量醇类添加剂对 L 沸石的生成无阻碍作用.其中,添加甲醇、乙醇、乙二醇合成 L 沸石的相对结晶度高达 90% 以上,因此,可考虑作为优良的添加剂来控制沸石晶体形貌.

图 2 为样品 S-0~S-6 的 SEM 图片.从图中可得知,无添加剂合成的原始 L 沸石晶粒大小不到 0.5 μm,呈扁圆柱状.而以低碳链饱和醇类作为添加剂所合成样品的晶体粒度达到 1.5 μm,明显大于无任何添加剂合成的 L 沸石,且晶体形貌变化显著,均为扁平蚌状.现有的一些理论认为,低碳链醇类添加剂作为有机溶剂在沸石分子筛合成中具备堆积效应,可诱导多级结构层状分子筛的生成.1993 年 Morris<sup>[14]</sup> 的报道中提到当 Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O 体系中存在易与 Al 发生螯合作用的物质如三乙醇胺(TEA)时,会抑制 LTA 型与 FAU(X) 型沸石晶化过程中的成核速度,从而导致最后的晶

化产物晶粒较大且均匀.笔者认为,在本次合成实验中醇类添加剂起到了相似的作用,即成核抑制剂作用,从而导致产物晶粒增大.

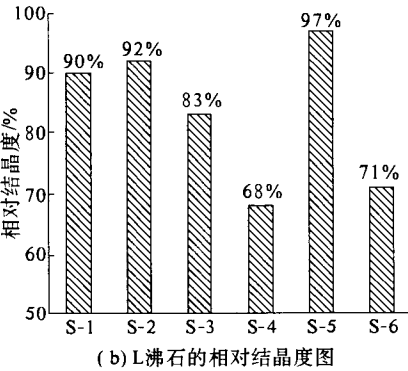
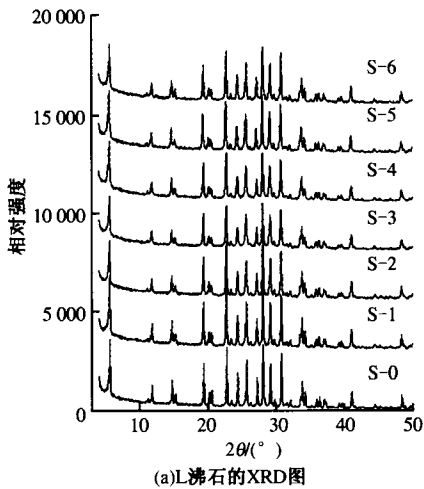


图 1 以不同醇类为添加剂所得 L 沸石的 XRD 图谱及相对结晶度  
Fig.1 XRD patterns and relative crystallinity of zeolite-L with the addition of different alcohols

2.2 低碳链饱和醇添加量对 L 沸石合成的影响

为了进一步深入研究低碳链饱和醇添加量对 L 沸石合成的影响,选取对 L 沸石结晶度影响不大的乙醇为研究对象,固定其他条件,考察乙醇添加量的大幅度变化对产物的影响.不同乙醇添加量合成 L 沸石的 XRD 图和相对结晶图见图 3.

由图 3 可以看出,在一定范围内改变乙醇的添加量所得产品仍为纯 L 沸石,没有其他杂晶出现.但随着乙醇添加量的进一步增多,L 沸石的特征峰逐渐减弱,当乙醇添加量达到凝胶体积的 30% (体积分数)时,第一个特征峰已不再是最大特征峰.从乙醇添加量和 L 沸石相对结晶度的关系图中也可直观地看出,乙醇的添加量为 2% 时,所得 L 沸石相对结晶度较高,而随着乙醇添加量的增加结晶度开始逐渐降低,乙醇添加量达到 30% 时相对结晶度下降到 49%.

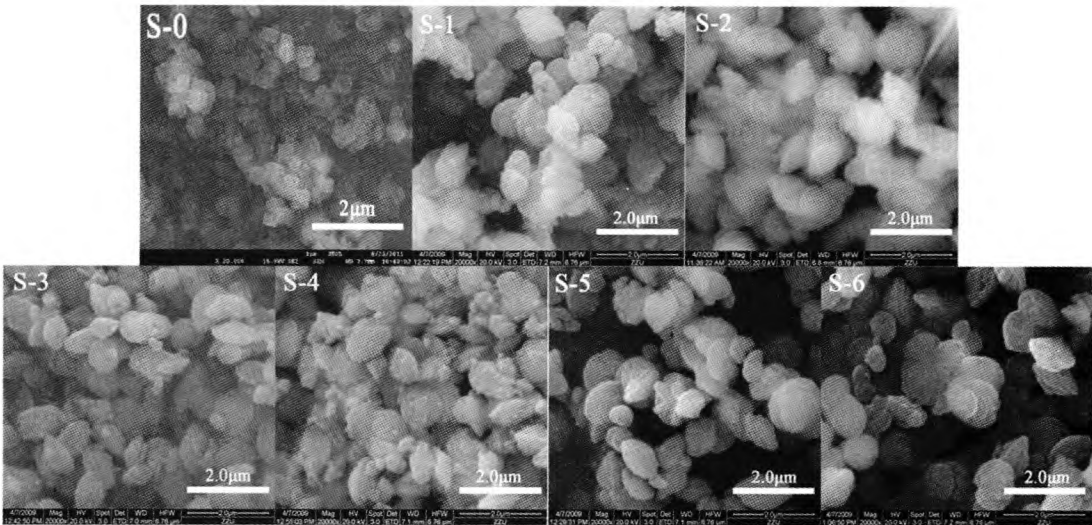


图 2 以不同醇类为添加剂所得 L 沸石的 SEM 图  
Fig.2 SEM images of zeolit - L crystals with the addition of different alcohols

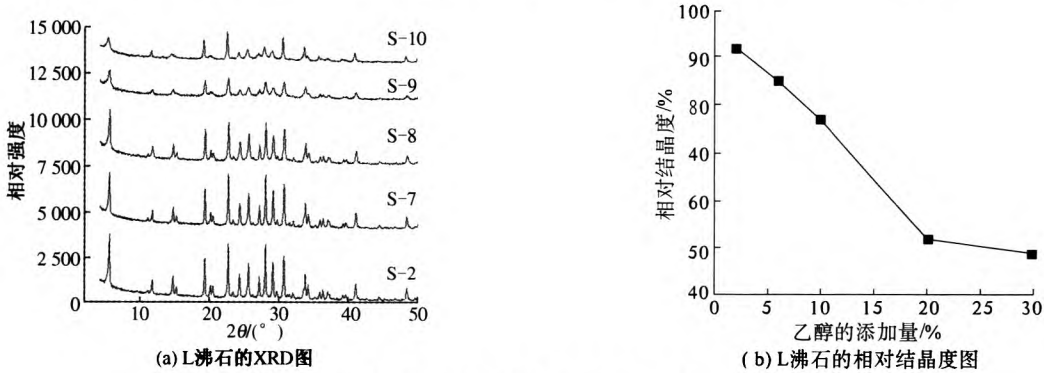


图 3 不同乙醇添加量合成 L 沸石的 XRD 图及相对结晶度图  
Fig.3 XRD patterns and relative crystallinity of zeolit - L with different addition amount of ethanol

通过改变乙醇的添加量,获得了 4 种形貌截然不同的 L 型沸石,如图 4 所示.可以看出,当乙醇添加量为 2% 时,合成 L 沸石的晶粒尺寸稍大于无任何添加剂合成的原始 L 沸石,且晶粒形状比原始 L 沸石稍扁.乙醇添加量增加到 10% 时所得 L 沸石晶粒尺寸明显增大,晶体形貌进一步向低长径比发展,成圆盘状且盘面不光滑,有片状凸起. Gomez 等<sup>[10]</sup>的研究中也发现随着 L 沸石原始凝胶中乙醇添加量的增多,所得 L 沸石晶粒

长径比逐渐变小,产品晶体形貌从长柱状转变扁圆盘形.他们认为乙醇的加入有利于棱柱面方向钙霞石笼的生长.随着乙醇添加量增加到 20% 和 30% 时,晶体粒度大小无明显变化,但产品的形貌变化显著,从原来的圆盘形逐渐转变为花椰菜形.笔者认为这种形貌是由于在 L 沸石晶化过程中高含量的乙醇发挥了某种作用,导致片状及小球状的小颗粒无序堆积而形成的,目前有关高浓度醇类添加剂的影响鲜见报道.

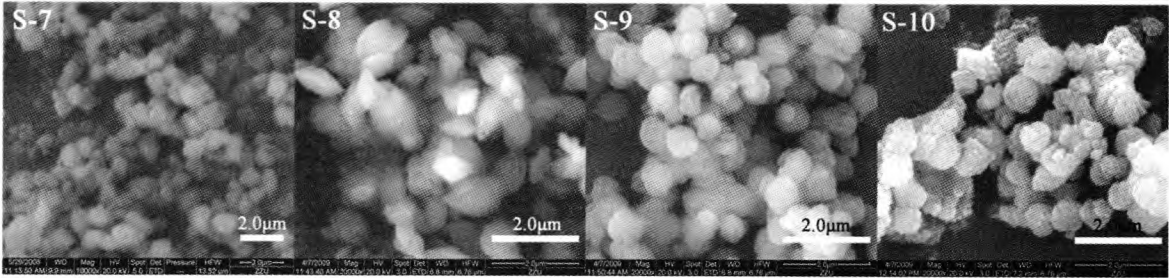


图 4 不同乙醇添加量合成 L 沸石的 SEM 图  
Fig.4 SEM images of zeolit - L crystals with different addition amount of ethanol

### 3 结论

在150℃条件下,分别以甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、乙二醇、丙三醇作为添加剂,添加量达到6%(体积分数),晶化24h成功合成出高结晶度的L沸石.添加不同醇类所得产品均为扁平蚌状L沸石,且晶体粒径均明显大于无添加剂时相同条件下合成的L沸石.固定其他反应条件,大幅改变乙醇添加量,结果表明,适量乙醇不影响L沸石的合成且产品相对结晶度较好,随着添加量的增大结晶度开始下降.乙醇添加量对L沸石的晶体形貌也有很大影响,依次获得了蚌状、圆球形、花椰菜形L沸石晶体.高浓度乙醇对L沸石晶化过程中的作用机理仍需进一步研究.

### 参考文献:

- [1] BRECK D W, TONAWANDA, ACARA N A, et al. Crystalline zeolite L; US, 3216789 [P]. 1965-11-09.
- [2] KAO J L, RAMSEY S A, HOUSTON, et al. Naphtha reforming catalyst and process; US, 5980731 [P]. 1999-11-09.
- [3] HIMPSL F L, KOERMER G S. Catalytic cracking of hydrocarbons with a mixture of zeolite L and zeolite Y; US, 5106485 [P]. 1992-04-21.
- [4] EUGENE L, AKRON, OHIO. Process for producing para-dichlorobenzene; US, 373965 [P]. 1989-06-30.
- [5] ITANI L, BOZHILOV K N, CLET G, et al. Factors that control zeolite L crystal size [J]. Chem Eur J, 2011, 17: 2199-2210.
- [6] LARLUS O, VALTCHEV V P. Crystal morphology control of LTL-type zeolite crystals [J]. Chem Mater, 2004, 16(17): 3381-3389.
- [7] YONG S K, WHA S A. Crystallization of zeolite L from  $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  system [J]. Powder Technology, 2004, 145: 10-19.
- [8] CARR C S, SHANTZ D F. Synthesis of high aspect ratio low-silica zeolite L rods in oil/water/surfactant mixtures [J]. Chem Mater, 2005, 17(24): 6192-6197.
- [9] BAN T, SAITO H, NAITO M, et al. Synthesis of zeolite L crystals with different shapes [J]. Porous Mater, 2007, 14: 119-126.
- [10] GOMEZ A G, SILVEIRA G D, DOAN H, et al. A facile method to tune zeolite L crystals with low aspect ratio [J]. Chem Commun, 2011, 47: 5876-5878.
- [11] 詹予忠, 库伟转, 王法. 少量乙醇对L沸石合成的影响[J]. 郑州大学学报:工学版, 2011, 32(4): 86-89.
- [12] YONG S K, WHA S A. Hydrothermal synthesis of zeolite L in a  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  mixed alkali system [J]. Korean J Chem Eng, 2008, 25(6): 1546-1552.
- [13] WAN Y, WILLIAMS C D, DUKE C V A, et al. Zeolite L synthesis using different molar gel compositions for the purpose of minimizing reagent waste [J]. Microporous Mesoporous Mater, 2001, 47: 79-84.
- [14] MORRIS M, DIXON A G, SACCO A, et al. Investigations on the relative effectiveness of some tertiary alkanolamines in the synthesis of large-crystal zeolite NaA [J]. Zeolites, 1993, 13: 113-121.

## Influence of Short Carbon Chain Saturated Alcohols on the Synthesis of Zeolite L

ZHAN Yu-zhong<sup>1</sup>, LI Xiao-xu<sup>1</sup>, WANG Fa<sup>2</sup>, CHEN Yi-liang<sup>1</sup>

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

**Abstract:** Zeolite L was synthesized by using silica aerogel and potassium aluminate as raw materials and short carbon chain saturated alcohols as additives. The effects of methanol, ethanol, isopropanol, butanol, glycol and glycerol on the crystal size and crystal morphology of zeolite L were investigated systematically. Particle size of zeolite L synthesized without adding additives was small and crystal morphology was flat cylinder. When adding small amount of various alcohols, the crystal morphology of the product was flat clam, the crystallinity was high and particle size of zeolite L increased obviously. Increasing ethanol amount in a certain range, the crystallinity was decreased and zeolite L with different shapes was obtained.

**Key words:** zeolite L; hydrothermal synthesis; particle size; crystal morphology