

用 Na 水玻璃合成 L 沸石*

程爱珠 张循良 陈宜俚 郭士岑 秦建昭

(郑州工学院化工系)

摘 要: 本文讨论了用 Na 水玻璃为原料合成 L 沸石的新方法。用 TEM、XRD、电子衍射测定其结构, 并对甲苯定向氯化进行活性评价。

关键词: 沸石, 催化剂, 合成, 结构, 活性

中国图书分类号: TQ314

L 沸石是一种人工合成沸石。其结构孔道是由交替的六方柱笼和钙霞石笼在 C 轴方向重叠组成的, 再按六重轴旋转产生十二员环的大孔道。孔径约 7.1\AA 左右, 空间群为 P_6/mmm , 典型的单晶胞组成: $M_9Al_9Si_{27}O_{72} \cdot 21H_2O$ 。其中 M 表示 1 价阳离子 K^+ 或 K^+ 和 Na^+ 。

鉴于它的结构与性能特征, L 沸石广泛地用于石油炼制工业上烃类重整反应和烃加工反应中。在烃类重整工艺中目的是提高生产芳烃和高辛烷值汽油。在烃加工反应是提高对所需产物的选择性和烃类环化、歧化反应等。在色谱分析中作载体、干燥剂和吸附分离剂。特别指出是它在石油炼制工业重整反应上作芳构化催化剂, 具有高活性、高选择性、脱氢裂解付产物少和寿命长的优点。国外学者一致认为 $Pt/BaKL$ 是有可能代替传统的 Pt/Al_2O_3 催化剂。国外正进行工业化尝试。然而, L 沸石在烃加工反应方面的应用, 国外报导较少, 国内也未见有关这方面的文章。我们用合成的 L 沸石作催化剂对甲苯进行氯化反应, 结果使甲苯的转化率达到 100%, 并且大大地提高了对氯甲苯在混氯产物中的选择性。说明 L 沸石在苯的衍生物合成方面具有择形功能。目前, L 沸石的合成国外已实现了工业化生产。国内近几年对 L 沸石的合成进展很快。有吉林大学徐如人等报导的 L 沸石合成规律及其晶化机理等方面研究工作。南京大学张惠良等人发表用硅藻土等为原料合成 L 沸石。我们在查阅国内外资料以后, 开展了合成 L 沸石的研究工作。特别指出的是采用 Na 水玻璃为原料代替硅溶胶, 并且使 SiO_2/Al_2O_3 比值降低为 3.2~4.0, 容易操作且方便; 采用晶导向剂缩短了晶化周期, 大大地降低了成本, 为 L 沸石的合成在我国实现工业化生产提供新的方法和实验依据。

1 实验:

1.1 仪器和药品: 高压反应釜, 磁力搅拌器, 抽滤器和烘箱。

药品: Na 水玻璃, KOH (C.P.), Al_2O_3 (工业品), $Al_2(SO_4)_3$ (C.P.)。

1.2 L 沸石合成: 按一定的配料比, 把 KOH 溶解在 Na 水玻璃中, 在确定的温度下加

* 收稿日期: 1990-09-24

入铝源, 搅拌均匀, 形成凝胶。然后和导向剂一起转入反应釜内进行晶化反应。待晶化完成后, 经冷却、过滤、洗涤、干燥, 置于饱和 NH_4Cl 干燥器中饱和。

1.3 导向剂的合成: 取一定量固体 KOH , 铝源、硅源和本混合, 充分搅拌均匀, 形成凝胶, 置于烘箱内进行陈化。陈化数小时后即得导向剂。

1.4 催化剂的活性评价: 取液体甲苯在 L 沸石催化剂和助催化剂的存在下, 直接通入 Cl_2 气, 于反应釜中进行甲苯定向氯化多相催化反应。评价催化剂性能。反应装置采用常规间歇式釜反应。

2 实验分析结果:

2.1 XRD 分析: 将置于 NH_4Cl 干燥器中的样品取出, 压片, 放入 XRD 仪样品架上, 进行扫描。得图 1, 对标准 L 沸石样品作同样分析处理。操作条件:

扫描速度: $4^\circ / \text{min}$

管压: 35KV

管电流: 15mA

Cu 靶: $\text{K}\alpha = 1.5418\text{\AA}$

由图谱对照分析结果, 明显的指出合成的 L 沸石与标准 L 沸石的晶体特征衍射峰是相同的。

2.2 TEM 和电子衍射分析: 把粉末样品放入小试管中, 加少量蒸馏水, 用超声波振荡仪振荡 30 分钟。取悬浮液滴在喷碳铜网上, 凉干以后在 TEM 透射电子显微镜下面观察和摄像。观察结果指出合成的 L 沸石平均粒度为 $0.20 \sim 0.50 \mu\text{m}$ 制得 L 沸石晶相图如图 2, 图 3 所示。

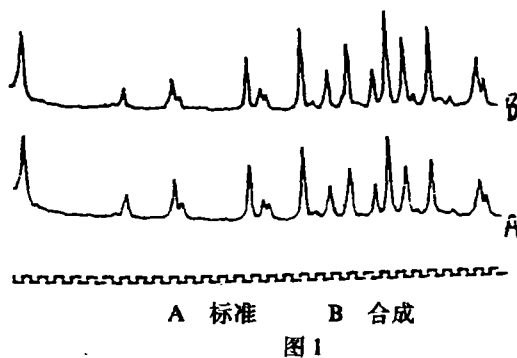


图 1



图 2

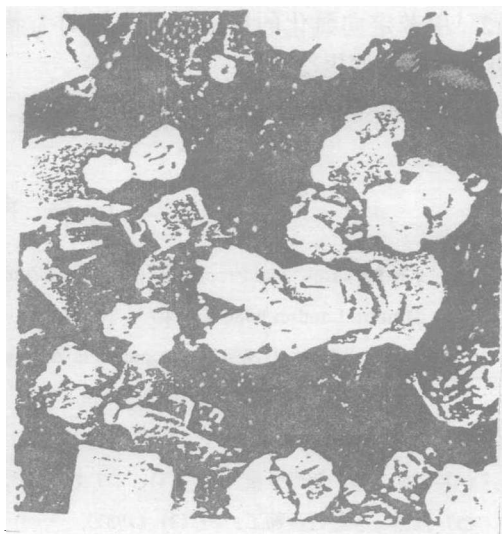


图 3

又对样品作电子衍射分析。由电子衍射提供的数据可以计算出 L 沸石的晶胞参数 a , c 值 $\bar{a} = 18.29 \text{ \AA}$, $\bar{c} = 7.52 \text{ \AA}$ 与 L 沸石晶胞常数文献值 $a = 18.04 \text{ \AA}$, $c = 7.5 \text{ \AA}$ 比较吻合。确证合成的沸石是属于 L 沸石。其衍射图如图 4 所示。

2.3 催化剂活性评价结果见表 1

表 1: 甲苯定向氯化反应催化剂的活性和混氯产物中对位的选择性。

催化剂种类	甲苯转化率(%)	混氯产物中对氯甲苯选择性(%)
13X	38	45.0
Y 沸石	39	49.0
ZSM-5	较低	32.0
L 沸石 ^新	99.8	88.0
L 沸石 ^合	99.9	90.8

从表 1 清楚看出 L 沸石对甲苯定向氯化的多相催化反应, 具有高活性 (约 100%) 和选择性好 (90%)。

3 结 论

3.1 从 XRD 的测定, TEM 的观察和电子衍射分析提供的数据。充分证明我们合成的沸石具有 L 沸石特征。说明用 Na 水玻璃代替硅溶胶可用于合成 L 沸石。Na 水玻璃原料价廉, 代替硅溶胶又使操作简单易行, 具有合成 L 沸石的经济和工业应用价值。

3.2 甲苯定向氯化的反应结果, 说明 L 沸石是芳烃氯化高活性高选择性的催化剂。具有明显的择形催化功能。

3.3 L 沸石的择形催化功能的机理研究工作需进一步跟踪进行。

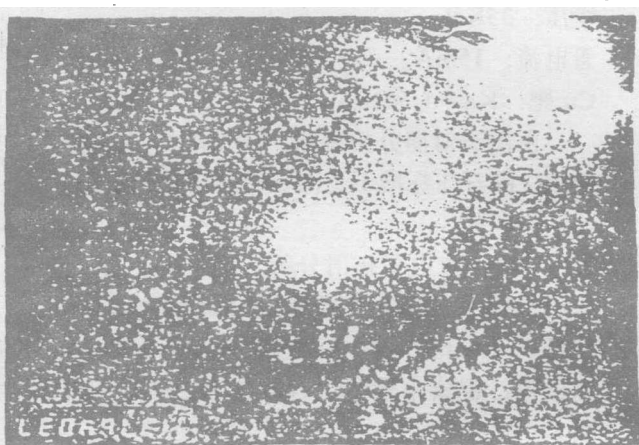


图 4

参 考 文 献

- (1) J.R. Bernareil, et al. Proc 5th. Int Conge Zeolite colltes. Neples. (1980) Hofdon London. P680 (1980)
- (2) T.R Hughes. et al. New Development in Zeolite science and Technologe. Kaden sha Elsevier Toky-Amstordan. P7-25 (1986) .
- (3) T.R Hughes. et al. U.S.P (4) 631, 123
- (4) 徐如人等, 化学学报. 42, (3): 227 (1984) .
- (5) 张惠良等, 石油加工. 23 (3) (1987)

L-Zeolite of synthesized with sodium silicate

Chen Aizhu Gong Shiling, Chen Yiliang

Zhang Xunliang, Qing Jianzhao
(Zhengzhou Insititute of Technology)

Abstract: We preadent a New Metyod of synthesizing L-type Zeolite With sodirm silicate (50%) .The stracture of the synthesizes Zeolite is measured by means TEM, XRD, and electron siffraction.The activity to the chlorination toluene is also evaluated.

Keywords: Zeolite, Synthesis, Structure, Activity.