

[19]中华人民共和国专利局

[11] 公开号 CN 1093952A



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93104301.8

[51]Int.Cl⁵

B01J 37/30

[43]公开日 1994年10月26日

[22]申请日 93.4.10

[71]申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022吉林省长春市斯大林大街109号

共同申请人 吉林大学

[72]发明人 李荣生 张武阳 温瑞武 杨胥微

[74]专利代理机构 中国科学院长春专利事务所

代理人 曹桂珍

B01J 29/28

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 高交换度稀土ZSM-5沸石的水热制备方法

[57]摘要

本发明属于新型催化材料——高交换度稀土ZSM-5沸石的制备方法。本发明采用水热交换技术，将稀土盐溶液与ZSM-5沸石置于密封容器内，在100—300℃，101.3KPa—8590×10³KPa条件下进行交换，制得交换度最高可达70%的稀土ZSM-5沸石。

(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1. 一种稀土ZSM-5沸石的水热制备方法, 其特征在于该方法是在一个密封的耐压的容器内, 放入稀土盐和ZSM-5沸石的混合物, 稀土盐包括氯化镧, 氯化铈, 氯化镨, 硝酸镧, 硝酸铈, 硝酸镨, 这些盐的溶液浓度为 $0.5 \sim 2 \text{ mol/dm}^3$, 稀土盐溶液的体积与沸石的重量比为 $5 \sim 50 \text{ ml/g}$, ZSM-5沸石的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比为 $5 \sim 30$, 所用ZSM-5沸石原料类型为HZSM5, NaZSM-5, KZSM-5, $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$, CaZSM-5, MgZSM-5, 交换温度为 $100 \sim 300^\circ\text{C}$, 交换压力为 $101.3 \text{ KPa} \sim 8590 \text{ KPa}$ 。

高交换度稀土ZSM-5沸石的水热制备方法

本发明属于新型催化材料——高交换度稀土ZSM-5沸石的制备方法。

不论天然与人工合成的沸石，对烃类的转化都有催化活性。目前化学工业用得较多的是HZSM-5，即其中可交换阳离子是 H^+ 。还有Mg ZSM-5，其中交换阳离子是 Mg^{2+} 。Satterfield, C. N. <<实用多相催化>> (北京大学出版社1990年，庞礼等译9212) 公开了一种制备普通离子交换沸石的方法，这种方法是在大气压下将有关盐的溶液与沸石混合进行交换。因为是在大气压下，交换温度最多只能达到 $100^{\circ}C$ 。这种方法不能制得高交换度稀土ZSM-5沸石，因为稀土离子在此条件下发生水合而增大了尺寸，不易进入沸石孔道与其中的其它阳离子交换。

本发明的目的是采用水热交换技术，在高温高压环境中，制备高交换度的稀土ZSM-5沸石。

本发明在一个密封的耐压容器内，放入稀土盐和ZSM-5沸石的混合物。稀土盐包括氯化镧，氯化铈，氯化镨，硝酸镧，硝酸铈，硝酸镨等，这些盐的溶液的浓度为 $0.5 \sim 2 \text{ mol/dm}^3$ ，稀土盐溶液的体积与沸石的重量比为 $5 \sim 50 \text{ ml/g}$ ，ZSM-5沸石的 SiO_2/Al_2O_3 比为 $5 \sim 30$ 所用ZSM-5沸石原料类型为HZSM-5，NaZSM-5，KZSM-5， NH_4 ZSM-5，CaZSM-5，MgZSM-5。交换温度 $100 \sim 300^{\circ}C$ ，交换压力 $101.3 \text{ kPa} \sim 8590 \text{ kPa}$ ；

交换度的计算方法如下：

MZSM-5沸石的单胞分子式为 $M_nAl_nSi_{96-n} \cdot O_{192} \cdot 16H_2O$, 其中M为一价阳离子, n代表一价阳离子或Al的数目, 若ZSM-5的 SiO_2/Al_2O_3 比为25, 则 $n=71$, 单胞分子式变为 $M_{7.1} Al_{7.1} Si_{88.9} O_{192} \cdot 16H_2O$, 若La在ZSM-5内以 La^{3+} 形式存, 则一个 La^{3+} 置换3个 M^+ , 则单胞分子式变为:

$L_{x/3}M_{7.1-3x} Al_{7.1} Si_{88.9} O_{192} \cdot 16H_2O$ 。500℃ 焙烧后成 $L_{x/3}M_{7.1-3x} Al_{7.1} Si_{88.9} O_{192}$ 。于是,

$$La \text{ 含量} = \frac{138.9X}{5767.9 + 135.9X} \cdot 100\%$$

$$La \text{ 的交换度} = \frac{3X}{7.11} \cdot 100\%$$

本发明由于交换体系是密封的, 因而温度可以升到 100℃ 以上, 压力也随混合物温度的升高而加高, 在这样一个高温高压环境中, 稀土离子水合程度降低或不发生, 因此易于进入沸石发生交换, 可制得交换度最高可达70%的稀土ZSM-5沸石, 即ZSM-5 沸石内可交换阳离子有70% 可被交换成单一或混合稀土阳离子。

本发明提供的实施例如下:

实施例1:

将 SiO_2/Al_2O_3 为25 的NaZSM-5沸石10g与200ml浓度为0.8mol/dm³的 $La(NO_3)_3$ 溶液, 装入热压釜内, 升至 300℃ 并恒温6h, 然后将固体分出, 蒸馏水洗去 NO_3^- 和 Na^+ , 烘干后即成 $LaNaZSM-5$ 。其La的交换度经分析为70%, 即骨架Al与交换入的La的摩尔比为1:0.23。

实施例2:

取10g SiO_2/Al_2O_3 比为25的 NH_4ZSM-5 沸石与100ml浓度为0.8mol

/dm³的La(NO₃)₃溶液在300℃下交换4h, 得LaNH₄ZSM-5沸石, 对La的交换度为43%, 即其骨架Al与交换进沸石的La的摩尔比为0.142。

实施例3:

SiO₂/Al₂O₃比为30的HZSM-5沸石5g与30ml浓度为1.8mol/dm³的LaCl₃溶液混合装入热压釜内, 升至150℃, 交换10h, 然后分离洗涤, 得LaHZSM-5沸石。经分析, La的交换度为51%, 相当于骨架Al与La的摩尔比为0.168。

实施例4:

取10g SiO₂/Al₂O₃比为25的NaZSM-5沸石与200ml浓度为1.0mol/dm³的氯化镨溶液在250℃下交换6h, 制得PrNaZSM-5沸石。Pr的交换度为68%, 相当于骨架Al与Pr的摩尔比为0.224。

实施例5:

SiO₂/Al₂O₃为30的HZSMg-5沸石10g与200ml浓度为0.8mol/dm³的CeCl₃溶液在热压釜内, 300℃下交换6h, 制得CeHZSM-5沸石, 其中铈的交换度为68%, 相当于骨架Al与Ce的摩尔比为0.224。

实施例6:

SiO₂/Al₂O₃为10的HZSM-5沸石10g与200ml浓度为0.8mol/dm³的LaCl₃溶液装入热压釜内, 在300℃下交换5h, 得到LaHZSM-5沸石, La的交换度为73%, 相当于骨架Al与La的摩尔比为0.238。

实施例7:

取SiO₂/Al₂O₃比为20的NH₄ZSM-5沸石10g与浓度为0.5mol/dm³的LaCl₃溶液100ml混合, 装入热压釜内, 在300℃下交换10h。再经洗涤、烘干得LaNH₄ZSM-5沸石。La的交换度为50%, 相当于骨架Al与La的摩尔比为0.166。