

偏高岭土水热合成 NaY 分子筛的机理研究

王雪静* 张甲敏 杨胜凯 杨风霞
(河南科技学院化学化工学院, 新乡 453003)

摘要: 采用茂名高岭土水热合成 NaY 分子筛, 用 IR, XRD, NMR, SEM, HRTEM 等分析了其晶化过程。结果表明: 偏高岭土水热合成 Y 型分子筛是固相转变机理, 晶化过程是一个扩散-成胶-原位重排的过程。

关键词: 偏高岭土; NaY 分子筛; 机理

中图分类号: O613.72; O643.36; TQ424.25

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)02-0235-06

Formation Mechanism of NaY Zeolite Synthesized from Metakaolinite

WANG Xue-Jing* ZHANG Jia-Min YANG Sheng-Kai YANG Feng-Xia
(School of Chemistry and Chemical Engineer Institute of Science and Technology, XinXiang, Henan 453003)

Abstract: NaY zeolite was synthesized from metakaolinite by hydrothermal method. The process of crystallization was studied by TEM, NMR, IR, XRD, SEM, HRTEM. The results show that mechanism of NaY zeolite synthesized from metakaolinite is solid transformation mechanism, and the process of synthesizing NaY zeolite from metakaolinite is an in situ process of diffusing-gelling-resetting.

Key words: metakaolinite; NaY zeolite; formation mechanism

0 引 言

NaY 分子筛是石油工业应用很广泛的一种石油催化剂, 偏高岭土水热合成 NaY 分子筛是一种很有潜力的制备 NaY 型分子筛的方法。偏高岭土既可用作载体担载催化剂, 也可做为合成分子筛的原料, 是一种理想的原位晶化载体。在偏高岭土上原位晶化生长 NaY 分子筛有两种方法, 一种是在偏高岭土微球上原位晶化, 另一种是直接偏高岭土粉末上原位晶化。早在 20 世纪 60 年代就有专利报道在无定型的偏高岭土上原位晶化 A、X、Y 型分子筛的方法^[1]。1985 年, 美国 Engelhard Corporation 的 Brown 等^[2]在专利中报道了一种在偏高岭土微球上原位合成 NaY 分子筛的路径。1993 年, Elena 等^[3]用同样的方法在偏高岭土微球上原位晶化合成出了 NaY 分子

筛, 并且清楚地观察到 0.2~0.7 μm 大小的晶粒。1999 年许名灿等^[4]通过原位晶化, 在偏高岭土微球上合成出 NaY 分子筛, 粒径大概在 300 nm 左右。郑淑琴等^[5,6]报道了用偏高岭土水热合成 NaY 分子筛, 指出了一些合成条件对分子筛结构和性能的影响。还有一些文献也报道了偏高岭土水热合成 NaY 分子筛^[7-9]。

尽管一些文献报道了偏高岭土水热合成 NaY 分子筛的制备研究, 但对它的形成机理报道得不多。周顺翔等^[10]研究了 10 种产地高岭土原位晶化制备 NaY 型分子筛, 通过研究反应条件对晶化过程的影响提出了 NaY 分子筛的形成机理, 他的研究重点是不同产地高岭土的晶化相区, 对 NaY 分子筛的形成机理只是简单提了一下, 没有进行深入的分析。本工作通过对茂名偏高岭土的晶化过程进行详细研究,

收稿日期: 2007-10-07。收修改稿日期: 2007-12-11。

河南省自然科学基金(No.0111030200)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: xjw1206@163.com

第一作者: 王雪静, 女, 40 岁, 副教授, 博士; 研究方向: 无机材料。

来探讨它的形成机理。

1 实验部分

1.1 主要原料及试剂

茂名高岭土($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)购自茂名市茂群高岭土有限公司,水玻璃(模数 3.4, SiO_2 浓度为 $4.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)和高碱偏铝酸钠(含 Na_2O 18.9%, Al_2O_3 3.0%)均购自周村催化剂厂,氢氧化钠(化学纯)购自北京化工厂。

1.2 合成实验

(1) 高岭土的处理

将高岭土烘干、粉碎,过 60 目($250 \mu\text{m}$)筛, 650°C 煅烧 4 h,即得到所需的偏高岭土,其化学成分如下(%): Na_2O :0.28; MgO :0.12; Al_2O_3 :47.40; SiO_2 :49.80; P_2O_5 :0.24; SO_3 :0.11; K_2O :0.61; TiO_2 :0.43; Fe_2O_3 :0.90。

(2) 导向剂的制备

取 250 g 水玻璃,在 30°C 快速搅拌下缓慢加入 120 g 偏铝酸钠,搅拌 1 h,停止搅拌, 20°C 静止陈化 24 h,得到组成为 $16\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:15\text{Na}_2\text{O}:320\text{H}_2\text{O}$ 的导向剂。

(3) Y 型分子筛的制备

原料配比: $4\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:8\text{SiO}_2:280\text{H}_2\text{O}$

晶化步骤:

在 5%NaOH 溶液中, 40°C 磁力搅拌下缓慢加入导向剂,水玻璃,偏高岭土粉,搅拌 15 min,停止搅拌,静止陈化 1 h,放入 90°C 的水浴中,磁力搅拌下晶化。在不同晶化时间取样,冷却,过滤,收集母液,固体用蒸馏水洗涤直至 pH 值呈中性,再在 $100\sim 120^\circ\text{C}$ 干燥固体 12 h,即得固体样品。

1.3 性能表征

红外光谱用 Nicolet 公司 560 傅立叶变换红外光谱仪表征, KBr 压片,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描范围为 $4000\sim 400 \text{ cm}^{-1}$,扫描次数为 32 次。采用 Bruker 公司 DRX-400 核磁共振仪测定样品中 Si、Al 化学位移, ^{29}Si 谱实验条件: 59.6 MHz , TMS 外标, 5 s 脉冲延迟, 旋转速率 3 kHz , ^{27}Al 谱实验条件: 78.2 MHz , $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 外标, 0.1 s 脉冲延迟。英国 LEO 公司 435VP 环境扫描电镜观察样品的形貌,加速电压 20 kV 。Tecnai F20 G2 高分辨电镜观察分子筛的生长情况,加速电压 200 kV 。

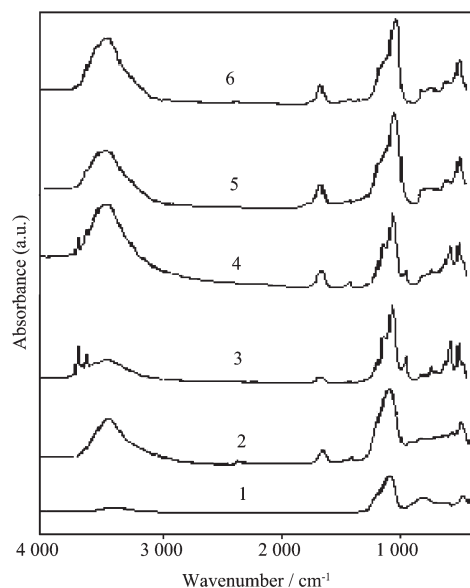
用 SIEMENS 公司 D5005 X-射线衍射仪进行样品的物相分析和相对结晶度测定, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$,固体探测器,管压 40 kV ,管流 40 mA ,

扫描步长 0.02° ,扫描速度 $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,扫描范围: $2\theta: 2^\circ \sim 70^\circ$,用定时计数方式测量 X 射线强度,产物的相对结晶度根据 RIPP146-90 标准方法进行测定^[11]。

2 结果与讨论

2.1 不同晶化时间固体产物的 IR 光谱分析

图 1 为在不同晶化时间固体产物的红外光谱图。从图中可以看出:曲线 1 呈现典型的偏高岭土的特征峰, 1075 cm^{-1} 对应于 Si-O 伸缩振动, 820 cm^{-1} 对应于 Al-O-Si 振动, 459 cm^{-1} 对应于 Si-O 弯曲振动, 820 cm^{-1} 处的谱带是偏高岭土的特征谱带。晶化 0 h(即陈化结束)时,在 3450 cm^{-1} 、 1620 cm^{-1} 处出现两峰,此两峰是吸附水和羟基的特征峰,说明在陈化阶段水和羟基开始进入固体中。晶化 4 h 时,出现了硅铝酸盐凝胶的特征峰: 1000 cm^{-1} , SiO_4^{4-} 聚合多面体伸缩振动峰; 720 cm^{-1} , 四面体对称伸缩振动峰; 570 cm^{-1} , 双六元环振动峰,其中 570 cm^{-1} 峰的出现标志着双六元环开始形成,而双六元环是构成 Y 型分子筛的基本结构单元; 460 cm^{-1} , Si-O-Al 弯曲振动峰,同时 1075 cm^{-1} 处的峰变得尖锐且出现分裂,而在 $3700 \text{ cm}^{-1} \sim 3800 \text{ cm}^{-1}$ 之间也出现 2 个分裂的弱峰,此为晶格水和羟基的峰,说明升温晶化后,随着硅铝酸凝胶的形成,硅铝酸根离子开始围绕着阳离子进行骨架重排,原来的吸附水进入晶格中。此后随



1: metakaolinite, 2: crystallizing 0 h, 3: crystallizing 4 h, 4: crystallizing 6 h, 5: crystallizing 8 h, 6: crystallizing 12 h

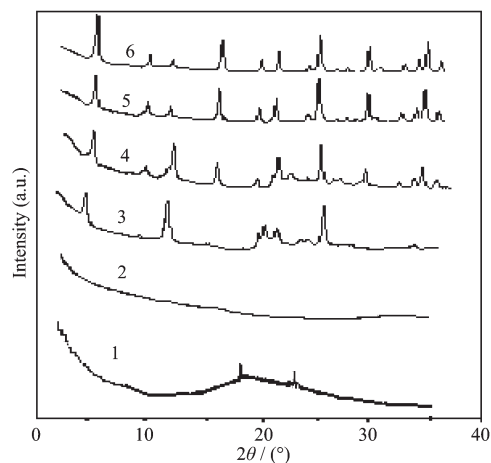
图 1 不同晶化时间固体产物的红外光谱图

Fig.1 FTIR spectra of the sample at different crystallization times

着晶化的进行,象征 Y 型分子筛的特征峰不断得到加强,凝胶中 1000 cm^{-1} 处 SiO_4^{4-} 聚合多面体的伸缩振动峰不断减弱直至消失,晶化 8 h 时,Y 型分子筛的红外特征峰已清晰可见,继续晶化(晶化 12 h),峰形变化不大。

2.2 不同晶化时间固体产物的 XRD 分析

不同晶化时间的固体产物的 XRD 分析结果如图 2 所示,相对结晶度和晶化曲线如图 3 所示。



1: metakaolinite, 2: crystallizing 0 h, 3: crystallizing 4 h, 4: crystallizing 6 h, 5: crystallizing 8 h, 6: crystallizing 12 h

图 2 不同晶化时间固体产物的 X 射线衍射图
Fig.2 XRD patterns of the sample at different crystallization times

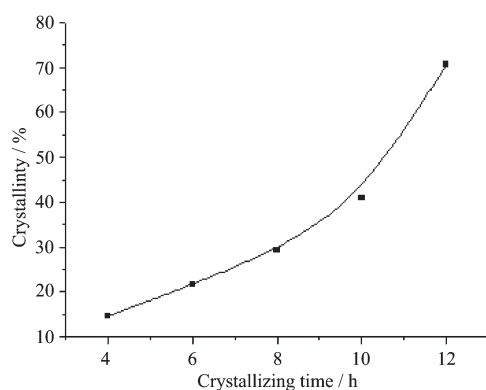


图 3 偏高岭土的晶化曲线

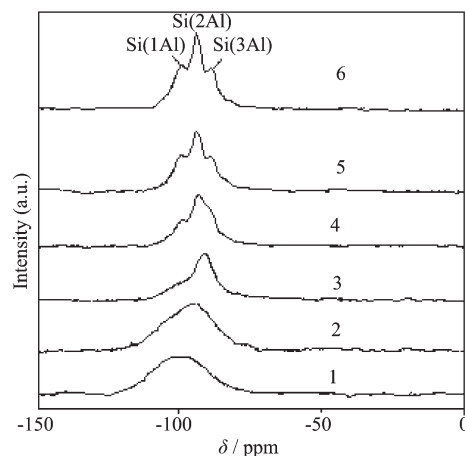
Fig.3 Crystallization curve of metakaolinite

从图 2 中可以看出:偏高岭土呈无定形非晶态,但还有石英的峰。陈化结束(即晶化 0 h)时,石英在碱的作用下溶解,此时产物还是非晶态。晶化 4 h 时,Y 型分子筛的一些晶面已经出现,(111)($2\theta=6.2^\circ$)、(220)($2\theta=10.11^\circ$)、(422)($2\theta=17.56^\circ$)、(511)($2\theta=18.64^\circ$)、(440)($2\theta=20.31^\circ$)、(551)($2\theta=25.72^\circ$) 的特征峰显示出来了。此后随着晶化的进行,Y 型分子筛的晶

面生长越来越完善,特征峰数目越来越多且越来越尖锐,晶化 12 h 时,呈现出完整的 Y 型分子筛的衍射峰。

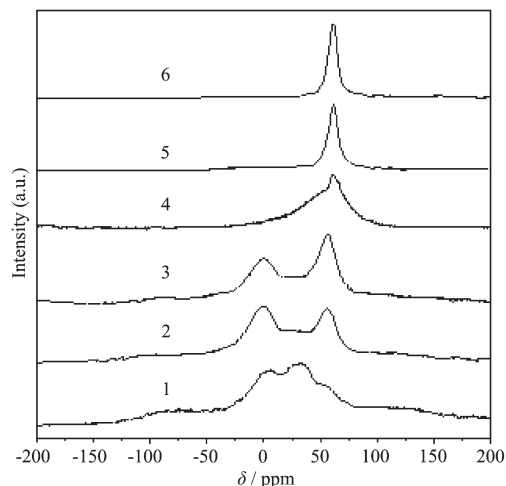
2.3 不同晶化时间固体产物的 ^{29}Si 、 ^{27}Al MAS NMR

取不同晶化时间的固体产物进行固相 ^{29}Si 、 ^{27}Al MAS NMR 分析,结果如图 4 和图 5 所示。



1: metakaolinite, 2: crystallizing 0 h, 3: crystallizing 4 h, 4: crystallizing 6 h, 5: crystallizing 8 h, 6: crystallizing 12 h

图 4 不同晶化时间固体产物的 ^{29}Si MAS NMR 图
Fig.4 ^{29}Si MAS NMR spectra of samples at different crystallization times



1: metakaolinite, 2: crystallizing 0 h, 3: crystallizing 4 h, 4: crystallizing 6 h, 5: crystallizing 8 h, 6: crystallizing 12 h

图 5 不同晶化时间固体产物的 ^{27}Al MAS NMR 图
Fig.5 ^{27}Al MAS NMR spectra of samples at different crystallization times

从 ^{29}Si MAS NMR 谱图可以看出:茂名高岭土经 650°C 煅烧 4 h, 其 ^{29}Si MAS NMR 在 -99.24 处有一较宽的大峰包。陈化结束,峰的位置向高场移动(峰

尖在 -95.89),说明偏高岭土经过陈化,溶液中的硅酸根离子和导向剂中的硅铝酸根离子扩散到固体中,和固体中的活性 Al、Si 形成凝胶,在凝胶层中更多的铝氧四面体和硅氧四面体相连接,但此时各结构单元峰没有分裂开。晶化 4 h 时,峰的位置继续向高场移动且峰形变得尖锐,在 -93.09 有一较尖锐的峰,此峰属于 Si(2Al)的峰,同时峰形开始分裂,在 -99.14 有一较弱峰,此峰属于 Si(1Al)的峰。晶化 6 h 时, -93.09 处的峰变得更尖锐,说明此时 Si(2Al)的数目增加。晶化 8 h 时,峰形进一步分裂,除 -93.09 、 -99.14 处的峰外,还出现了 -88.84 的峰,此峰属于 Si(3Al)的峰,另外在 -82.45 处还有一不明显的峰,此峰属于 Si(4Al)的峰。晶化 12 h 时的峰形和晶化 8 h 时的峰形类似。通过分析晶化过程固体产物的 ^{29}Si MAS NMR 的变化可以得知:随着晶化的进行,越来越多的铝氧四面体连接到硅氧四面体上,且硅氧四面体有序度越来越高。

从 ^{27}Al MAS NMR 谱图可知茂名高岭土经 650°C 煅烧 4 h 后,Al 以四(δ 64.45)、五(δ 30.27)、六配位

(δ -2.63)共存。陈化结束,五配 Al 的峰不见了,只剩下四、六配位 Al 的特征峰,这说明五配位 Al 不稳定,在碱的作用下很快转变为四配位 Al。随着晶化时间的延长,四配位 Al 含量逐渐增加,六配位 Al 含量逐渐减少,且四配位 Al 的峰越来越尖锐,说明 AlO_4 化学环境的对称性逐渐得到完善,也就是说 AlO_4 逐渐由无序转变为有序。晶化 8 h 时,六配位 Al 的特征峰已经很微弱。晶化 12 h 时,六配位 Al 的特征峰几乎看不见了,虽然此时固体产物结晶度只有 75.5%,但产物中已经不存在六配位 Al 了,所以产物中的非晶相是一种不同于偏高岭土结构的无定型结构。这是因为 OH $^-$ 体积很小,往固体内部扩散很容易,能够均匀地扩散到固体内部每一部分,使得六配位 Al 在 OH $^-$ 的热作用下全部转变成四配位 Al,但四配位 Al 并未全部参与反应,少量与硅酸根离子形成一种不同于偏高岭土结构的无定型物。

2.4 不同晶化时间固体产物的形貌研究

不同晶化时间的固体产物的扫描电镜观察结果如图 6 所示。

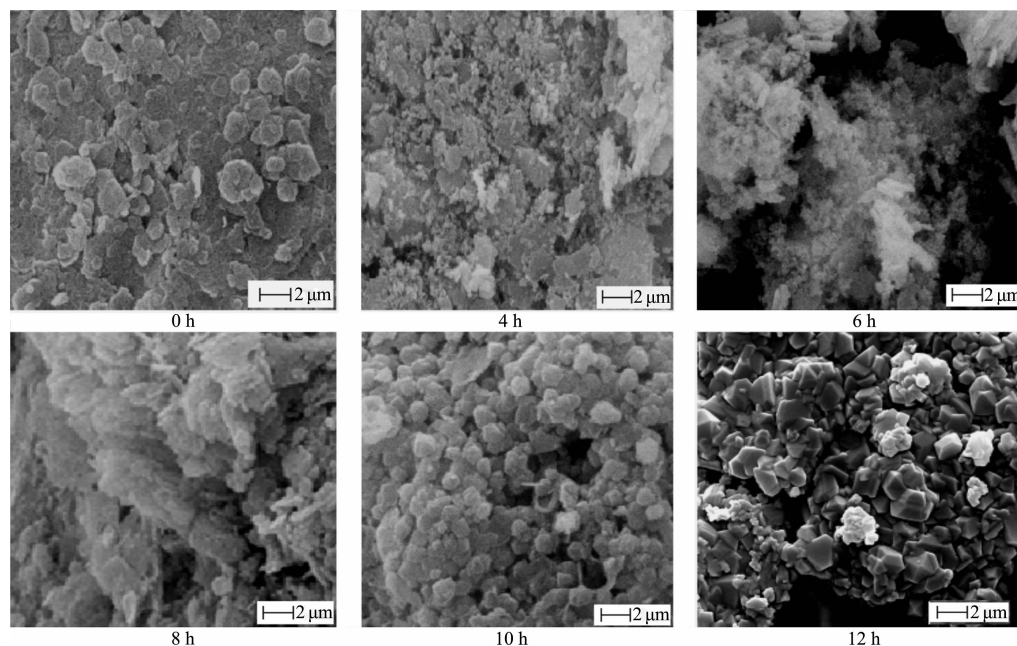


图 6 不同晶化时间固体产物的 SEM 照片

Fig.6 SEM images of samples at different crystallization times

由茂名偏高岭土晶化过程中固体产物的 SEM 照片可知:晶化 0 h 时(即陈化结束,开始升温晶化前),固体产物形貌和原来偏高岭土形貌相似,用美国 VARION 公司生产的等离子体发射光谱仪(ICP OES) 分析陈化结束时母液中的 Si 含量 Si:13.59%, Al ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$):937.3, 而加料结束时母液中 Si 含量:

11.69%, Al 含量:518 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,显然陈化结束时母液中 Si、Al 含量比加料结束时液相中 Si、Al 含量稍有增加,说明陈化阶段固体表面活性有少量 Si、Al 溶解到溶液中,虽然在陈化阶段溶液中的 Si、Al 也扩散到固体中,但此时溶解速率大于扩散速率。升温晶化后,溶液中 Si、Al 含量迅速下降(晶化 1 h 时,溶液

中 Si 含量:11.90%, Al 含量:577.6 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 溶液中离子和晶胚不断扩散到固体中, 和固体中的活性 Si、Al 形成凝胶层, 凝胶层的存在阻止了固体表面活性 Si、Al 继续溶解到溶液中, 同时偏高岭土在碱的作用下发生溶解, 变为可溶性的硅酸根和铝酸根离子, 五配位和六配位 Al 不断转变为四配位 Al, 晶格发生扭曲, 结构变得疏松, 大颗粒裂解为小颗粒, 颗粒边缘变得不规则, 从晶化 4 h 和 6 h 的固体产物的扫描电镜照片上可以很清楚地看到这一现象。另外, 还可以看到晶化 4 h 时片状的固体颗粒表面附着许多球形小颗粒, 这是扩散到固体表面的硅铝酸根离子和晶胚与固体表面活性 Si、Al 形成的凝胶无定型物, 这一阶段称为成核期。在成核期, 凝胶层中的晶胚在过饱和浓度的驱动力驱使下, 开始形

核, 成为稳定的晶核。此后进入晶体生长期, 在此期间, 发生两种过程, 一方面是晶体的生长, 颗粒变大, 另一方面是偏高岭土的溶解凝胶化, 颗粒变小。晶化 10 h~12 h 是晶体的快速生长期, 从形貌上看, 晶化 10 h 时产物已经变成晶棱不明显的多面体, 12 h 时产物已经变成 Y 型分子筛典型的立方八面体形貌。

2.5 高分辨电镜观察 Y 型分子筛的生长过程

本工作采用 RTO 制样法^[12]制备适合于在高分辨电镜下观察的样品, 观察颗粒剖面的高分辨电镜像, 分析固体产物的表面和内部结构。

取茂名偏高岭土晶化 0 h、8 h、10 h、12 h 的固体产物切取薄膜样品, 用 Tecnai F20 G2 高分辨电镜摄取样品的高分辨 TEM 图像, 结果如图 7 所示。

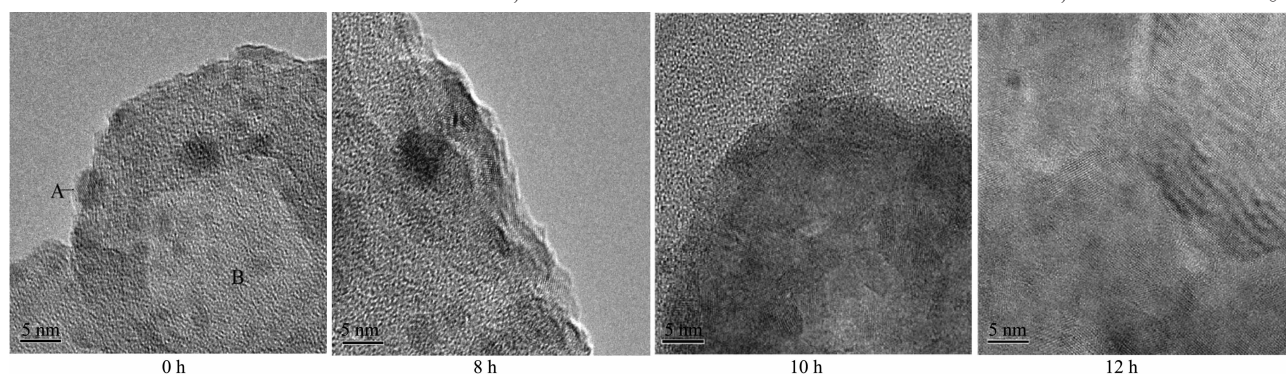


图7 不同晶化时间固体产物的高分辨电镜像

Fig.7 HRTEM images of samples at different crystallization times

由高分辨电镜照片可以很清楚地看到晶化过程中分子筛的生长情况。陈化阶段, 溶液中离子和晶胚扩散到固体表面的现象, 陈化结束时可以在固体表面偶尔能看到一两个晶粒的晶格条纹像(A 处), 这是导向剂中的晶胚在陈化阶段扩散到固体表面上去的, 徐如人等^[10]用 ^{23}Na 核磁共振法研究了导向剂的结构为 X 型分子筛, Y 型分子筛和 X 型分子筛结构相同, 只是骨架中硅铝比不同。随着晶化的进行, 溶液中离子和晶胚不断扩散到固体表面和内部, 和表面及内部的活性 Si、Al 形成凝胶层, 且从表面到内部存在一个浓度梯度, 表面处浓度最大, 故在过饱和度的驱动力下, 固体表面凝胶层内晶胚优先成核生长, 高聚合态的硅酸根离子不断补充到分子筛骨架中, 使分子筛硅铝比增加。晶粒长大到一定程度, 两个或多个晶粒相遇, 产生孪晶和多个晶粒合并在一起的现象, 也即出现多个晶粒交互生长的现象, 表面的晶体不断得到修复长大, 且布满整个固体表面, 但每个晶体颗粒大小不等, 一般在几纳米。与此同时,

扩散到固体内部的离子和晶胚也和固体内部的活性 Si、Al 形成过饱和的凝胶层而使晶胚成核长大, 晶化 10 h 时(这时产物结晶度为 40.92%), 固体内部出现了弥散分布的单个晶体颗粒, 且颗粒度较固体表面处晶体的颗粒度小。晶化 12 h 时(这时产物结晶度为 70.61%), 随着固体内部晶体的不断长大, 分子筛颗粒增大且交互生长。

3 结 论

由偏高岭土水热合成 NaY 型分子筛晶化过程的分析, 可以得出偏高岭土水热合成 NaY 型分子筛(包括成核和晶体生长)是主要是固相转变机理。在晶化过程中, 溶液中的离子和晶胚不断扩散到偏高岭土表面和内部, 和其中活性硅、铝形成过饱和的硅铝酸盐凝胶。在凝胶固相内, 硅铝酸盐骨架缩聚、重排, 而导致分子筛的成核。晶核形成后, 溶液中的硅铝酸根离子继续扩散到晶核上, 使晶核长大形成晶体。与此同时, 偏高岭土在碱的作用下不断溶解, 其

中五、六配位 Al 转变为四配位 Al, 提供晶化过程中晶体生长所需的铝源, 这一机理称之为扩散-成胶-原位重排晶化机理。

参考文献:

- [1] Taggart L L, Ribaud G L. *Process for Producing Molecular Sieve Bodies*. U. S. Patent 3119659, **1964**.
- [2] Brown S M, Durante V A, Reagan W J. *Fluid Catalytic Cracking Catalyst Comprising Microspheres*. U. S. Patent 4493902, **1985**.
- [3] Elena I, Bonetto R, Juan C T. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1993**, 32:751~752
- [4] XU Ming-Can(许名灿). *Thesis for the Doctorate of Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Science* (中国科学院大连物理化学研究所博士论文), **2000**.
- [5] ZHENG Shu-Qin(郑淑琴), WANG Zhi-Feng(王智峰), TAN Zeng-Guo(谭争国), et al. *Petrochemical Technology and Application*(Shihua Jishu Yu Yingyong), **2006**,24(2):104~106
- [6] ZHENG Shu-Qin(郑淑琴), YANG Jian-Guo(羊建国), GAO Xiong-HOU(高雄厚), et al. *China Non-Metallic Mining Industry Herald*(Zhongguo Fei Jinshu Kuang Gongye Daokan), **2003**,(2):26~29
- [7] Takhtamysheva A V, Konovalchikov L D, Nefedov B K. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, **1991**,26(8):397~399
- [8] Francis L H, Matawan N J. *Method for Producing Cracking Catalyst*. U. S. Patent 4581341, **1986**.
- [9] LIU Hong-Tao, BAO Xiao-Jun, WEI Wei-Sheng, et al. *Microporous and Mesoporous Material*, **2003**,66:117~125
- [10] ZOU Shun-Xiang(周顺翔), GAO Da-Wei(高大维), LU Hui-Juan(吕慧娟), et al. *Journal of Jilin University(Jilin Daxue Xuebao)*, **1981**,111(2):1~15
- [11] YANG Cui-Ding(杨翠定). *The Analysis Methods of Petrochemicals*(石油化工分析方法). Beijing: Science Press, **1990**.
- [12] FANG Ke-Ming(方克明), ZOU Xing(邹兴), SU Ji-Ling(苏继灵). *Modern Scientific Instruments(Xiandai Kexue Yiqi)*. **2003**,2:15~18