

文章编号:1671-6833(2009)02-0014-05

## 高岭土微球原位晶化 L 沸石的改性

陈宜俚<sup>1</sup>, 刘琳<sup>1</sup>, 张忠东<sup>2</sup>, 李毅<sup>3</sup>, 樊红超<sup>1</sup>

(1. 郑州大学 化工学院, 河南 郑州 450001; 2. 兰州石化研究院, 甘肃 兰州 730000; 3. 平顶山神马工程塑料有限公司, 河南 平顶山 467000)

**摘 要:** 对高岭土微球上合成的 L 沸石进行改性, 降低其氧化钾含量, 提高其硅铝比. 对离子交换时的硫酸铵量、温度、时间进行了优化, 考察了焙烧方式对硅铝比和结晶度的影响, 并将离子交换、柠檬酸处理和水蒸气焙烧相结合以提高沸石的硅铝比. 结果表明, 离子交换时最佳的反应条件为沸石: 水: 硫酸铵比例为 1 g: 10 mL: 1 g, 反应温度 80 ℃, 反应时间 2 h. 离子交换结合水蒸气焙烧能有效提高沸石的硅铝比, 但产物的结晶度有所降低, 焙烧时进行程序升温对结晶度的保持没有效果. 离子交换、柠檬酸处理结合水热焙烧能在保持晶体结构完整的同时显著提高沸石的硅铝比, 柠檬酸浓度为 0.10 mol/L 时, 三交三柠三焙(E)样品结晶度为 82%, 硅铝比达到了 13.60.

**关键词:** 高岭土微球; L 沸石; 离子交换; 焙烧; 柠檬酸处理

**中图分类号:** TQ 424.25 **文献标识码:** A

### 0 引言

L 沸石优良的催化性能使其在石油裂化、催化重整、芳构化等过程中有着广阔的应用前景. 但是 L 沸石较小的晶粒尺寸引起的过滤难题限制了其在工业上的推广应用. 文献[1]在高岭土微球上原位合成出了纳米沸石分子筛, 文献[2]尝试以高岭土经过不同温度焙烧得到的高土和偏土制成微球后以一定比例混合来作为合成 L 沸石的硅源和铝源, 补加白炭黑、氢氧化钾、水和导向剂, 在微球上原位合成了 L 沸石. 产物易过滤, 并有较高的结晶度<sup>[2]</sup>, 与以常规的凝胶法合成的沸石相比, 以高土和偏土微球为原料合成的沸石, 在晶粒大小、水热稳定性、活性和抗重金属性能等方面具有独特的特点, 且由于高岭土价格低廉、合成沸石成本低, 在学术界和企业界引起人们的开发研究兴趣<sup>[3]</sup>.

同时, 石油催化裂化要求 L 沸石催化剂具有较高的骨架硅铝比和较低的氧化钾含量, 但由于其特殊的晶化环境和晶体结构的限制, 一般制得的产品碱性阳离子含量较高且硅铝比较低<sup>[4]</sup>. 因此通过不同的改性方法对合成的沸石进行改性,

从而降低其钾含量并提高其硅铝比非常必要.

对高土和偏土微球上合成的 L 沸石的改性在文献中鲜见报道. 早期的研究表明, 经过氨离子交换的 L 沸石能在不损坏沸石结构的前提下完全脱氨. 本试验中, 考察了加入硫酸铵进行离子交换对降低沸石钾含量的效果, 优化了离子交换的反应条件, 并通过离子交换后进行水蒸气焙烧、离子交换后进行柠檬酸处理再进行水蒸气焙烧, 考察了焙烧和酸处理对沸石硅铝比和结晶度的影响.

### 1 试验部分

#### 1.1 原料

硫酸铵(分析纯); 乙二胺四乙酸二钠 EDTA(分析纯); 柠檬酸(分析纯); L 沸石由本实验室自制, 合成方法为: 将高岭土经过不同温度焙烧得到的高土和偏土分别制成微球, 以一定比例混合作为合成 L 沸石的硅源和铝源, 补加适量的白炭黑、氢氧化钾、水和导向剂, 搅拌均匀, 于室温下静置陈化一定时间后, 入釜, 在 80~90 ℃ 温度下搅拌反应 2~3 h 时间, 在高岭土微球上原位合成出 L 沸石.

收稿日期: 2008-11-29; 修订日期: 2008-12-20

基金项目: 河南省自然科学基金资助项目(72300420200)

作者简介: 陈宜俚(1953-), 女, 河北保定人, 郑州大学教授, 主要研究方向为催化新材料分子筛制备, Email: liangchen@zzu.edu.cn.

## 1.2 离子交换

将沸石与去离子水按 1 g: 10 mL 比例混合后,加入一定量的硫酸铵,混合后在一定温度恒温水浴中搅拌反应一定时间,过滤洗涤至无硫酸根离子,将滤饼烘干.试验中对硫酸铵用量、交换温度和时间进行了优化.

## 1.3 水蒸气焙烧

将沸石样品与去离子水在坩埚中按 1 g: 2.4 mL 的比例混合均匀后,加盖密封在马弗炉中于 550 ℃ 的温度下焙烧 2 h 进行水蒸气处理.焙烧时可采用从室温直接升温或程序升温(升温速率 10 ℃/min).

## 1.4 柠檬酸处理

采用一次离子交换后的 L 沸石:0.05 mol/L 的柠檬酸溶液 = 1 g: 10 mL 混合均匀后,于 80 ℃ 恒温水浴中搅拌反应 3 h 后烘干,得到一交一柠样品.按一交一柠样品:去离子水 = 1 g: 2.4 mL 的比例混合后,加盖密封于 550 ℃ 下焙烧 2 h,得到一交一柠一焙样品.焙烧时加入 EDTA(按 1 g 样品中加入 0.1 mol/L EDTA 0.2 mL)的样品以“一交一柠一焙(E)”表示.其他样品编号依次类推.

## 2 表征

### 2.1 原子吸收分光光度分析

氧化钾质量分数的测定利用原子吸收分光光度法<sup>[5]</sup>,所用仪器为中国北京谱析通用仪器有限责任公司生产的 TAS-986F 型原子吸收分光光度计.

### 2.2 傅里叶红外变换光谱仪分析

中国北京瑞利分析仪器公司 WQF-510 FTIR 型红外光谱仪测定沸石的红外光谱, KBr 压片,扫描条件为分辨率 4 cm<sup>-1</sup>,扫描次数 8,扫描范围为 4 000 ~ 400 cm<sup>-1</sup>.

### 2.3 电镜扫描(SEM)

采用 HITACHI 公司 H-600 型扫描电镜,电压 25 kV.

### 2.4 XRD 分析

X'Pert 型 X 射线衍射仪,荷兰帕纳科有限公司,在 40 kV, 40 mA 条件下, L 沸石原粉及改性后的 L 沸石在样品槽中经压片测定衍射数据,扫描范围 2θ = 2° ~ 50°, 根据衍射峰分析物相,并计算结晶度.

相对结晶度的测定:在标准 L 沸石的 XRD 图(图 1)中选取最强的 8 个峰的位置,分别为 2θ = 5.6°、19.3°、22.7°、25.6°、28.0°、29.1°、30.7°、

33.8°,在同样位置选择所合成的沸石原粉和改性后沸石样品的 8 个峰,用 8 强峰峰面积之和计算衍射峰强度,分别得到原粉和改性样品的衍射峰强度 I<sub>0</sub> 和 I<sub>1</sub>,以原粉的结晶度为 100%,则改性后沸石的相对结晶度为  $\frac{I_1}{I_0} \times 100\%$ .

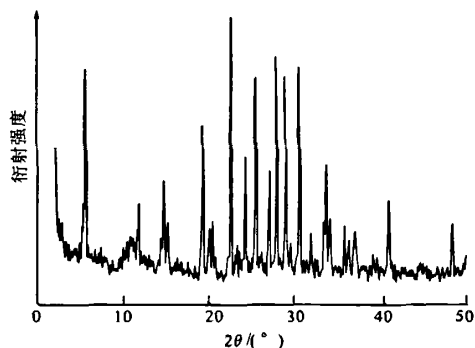


图 1 标准 L 沸石的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of the reference zeolite L

## 3 结果与讨论

### 3.1 离子交换反应条件的优化

用原子吸收法测定样品中的氧化钾质量分数.试验中考察了硫酸铵用量、离子交换的温度和时间对沸石中氧化钾含量的降低程度.合成的沸石原粉的氧化钾质量分数为 2.63%.结果如表 1 所示.

表 1 不同反应条件下产品的 K<sub>2</sub>O 含量

Tab.1 The K<sub>2</sub>O content of the products with different reaction conditions

样品	沸石:水: 硫酸铵	交换温度 T/℃	交换时间 t/h	氧化钾质 量分数/%
1	1g:10mL:0.5g	90	3	1.65
2	1g:10mL:1g	90	3	1.31
3	1g:10mL:1.5g	90	3	1.14
4	1g:10mL:1g	70	3	1.38
5	1g:10mL:1g	80	3	1.31
6	1g:10mL:1g	80	2	1.34
7	1g:10mL:1g	80	2.5	1.31

由表 1 可以看出,随着硫酸铵用量的增加,样品的钾含量逐渐降低,当沸石:水:硫酸铵比例为 1 g: 10 mL: 1.5 g 时,进行随后的水蒸气焙烧,因为氨离子含量过高,样品在密闭容器中焙烧,容易喷溢;离子交换的温度和时间对氧化钾含量的影响不大.因此,确定最佳的反应条件为沸石:水:硫酸铵 = 1 g: 10 mL: 1 g,交换温度为 80 ℃,交换时

间为 2 h.

考察了 3 次离子交换 3 次焙烧后沸石氧化钾含量的变化,如表 2 所示.

表 2 离子交换和焙烧后样品中氧化钾的含量

Tab.2 The K<sub>2</sub>O content of products after ion-exchange and calcination

样品	原粉	一交	一交 一焙	二交 一焙	二交 二焙	三交 二焙	三交 三焙
氧化钾质 量分数/%	2.63	1.51	1.45	0.87	0.84	0.55	0.59

由表 2 得出,随着离子交换次数的增加,钾含量逐渐降低,三次离子交换后,钾含量降至 0.55%. 焙烧对钾离子的脱除没有效果.

3.2 水蒸气焙烧对硅铝比的影响

据文献[6]报道,L 型沸石的骨架红外谱中, -770 cm<sup>-1</sup>附近的吸收带频率和 L 沸石骨架中 Al 的物质的量分数之间存在经验公式:  $X_{Al} = -7.309 \times 10^{-3}(f_{770} - 760) + 0.3242$  (式中  $X_{Al}$  为骨架中 Al 的物质的量分数,  $f_{770}$  为 -770 cm<sup>-1</sup>附近的吸收带频率,其相关系数为 0.998 9),从而可以从沸石的红外谱图中计算出沸石的骨架硅铝比. 本试验中对沸石样品进行离子交换然后进行

水蒸气焙烧,考察了自然升温焙烧和程序升温焙烧对沸石硅铝比和结晶度的影响,结果见表 3.

表 3 不同样品的硅铝比和相对结晶度

Tab.3 The Si/Al ratio and relative crystallinity of different products

样品	硅铝比 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$	相对结晶度 %
沸石原粉	2.72	100
一交一焙	3.15	82
一交一焙(程序升温)	3.15	83
二交二焙	3.70	75
二交二焙(程序升温)	3.70	78

由表 3 看出,随着焙烧次数的增多,硅铝比进一步提高,结晶度逐渐降低. 焙烧时进行程序升温对结晶度的保留没有明显效果. 这可能是因为,以高土和偏土微球为原料制得的 L 沸石具有较高的热稳定性,直接升温尚不至于造成其结构的急剧坍塌.

3.3 柠檬酸处理对硅铝比的影响

据文献[7]报道,柠檬酸对  $\beta$  沸石具有脱铝和补硅的双重功能. 本实验采用了离子交换和柠檬酸处理以及水蒸气焙烧相结合的方法,对 L 沸石进行改性,所得的样品硅铝比与结晶度如表 4 所示.

表 4 不同样品的硅铝比和相对结晶度

Tab.4 The Si/Al ratio and relative crystallinity of different products

样品制备过程	柠檬酸溶液 c 为 0.05 mol/L		柠檬酸溶液 c 为 0.10 mol/L	
	相对结晶度/%	骨架硅铝比	相对结晶度/%	骨架硅铝比
		$n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$		$n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$
沸石原粉	100	2.53	100	2.53
一交一柠	127	2.82	129	3.40
一交一柠一焙(E)	95	3.15	103	4.32
一交一柠一焙	91	3.15	98	4.32
二交二柠一焙(E)	109	3.41	110	5.95
二交二柠一焙	106	3.41	105	5.97
二交二柠二焙(E)	69	4.42	92	8.24
二交二柠二焙	64	4.87	88	8.24
三交三柠二焙(E)	83	6.03	95	10.65
三交三柠二焙	79	6.03	91	10.57
三交三柠三焙(E)	53	7.76	82	13.60
三交三柠三焙	50	9.0	73	14.22

从表 4 中可以看出,柠檬酸处理和水蒸气焙烧两者均有利于硅铝比的提高,柠檬酸处理使结晶度得到提高,这一点在文献[8-9]中也有报道,这可能和络合脱铝的反应机理有关. 文献[10]解释了对 NaY 沸石进行柠檬酸脱铝可保持

较好结晶度的原因,认为它是电离平衡和络合平衡相互作用的结果.

从表 4 还可以得出,焙烧时加入 EDTA 对晶体结构的保持是有益的. 随着焙烧次数的增加,沸石的硅铝比逐步提高,相对结晶度逐渐降低. 由此

发现本试验中晶体结构的破坏主要是由于焙烧引起的。当柠檬酸浓度由 0.05 mol/L 提高为 0.10 mol/L 时,在保持较高结晶度的前提下,得到了更理想的硅铝比。其中三交三柠三焙(E)样品结晶度为 82%,硅铝比达到了 13.60。

从沸石的红外谱图图 2 可以看出改性后沸石的硅铝比的提高和骨架的变化,与硅铝比有关的 L 沸石的 T-O(Si-O 或 Al-O)反对称伸缩振动在  $1030\text{ cm}^{-1}$  附近, $1030\text{ cm}^{-1}$  吸收峰在改性后向高波数方向移动,表明 L 沸石骨架硅铝比的升高。 $728\text{ cm}^{-1}$  和  $771\text{ cm}^{-1}$  附近吸收峰为  $\text{TO}_4$  内部四面体和外部连接的四面体的对称伸缩振动吸收峰,改性后样品中  $728\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰几乎消失,说明此时骨架已发生变化。

为了考察柠檬酸处理对高岭土微球上合成的 L 沸石的形貌的影响,对一交一柠样品进行了 SEM 观察(图 3),并与合成的沸石原粉进行比较,

观察改性后微球是否破坏,以及 L 沸石的形貌的变化。

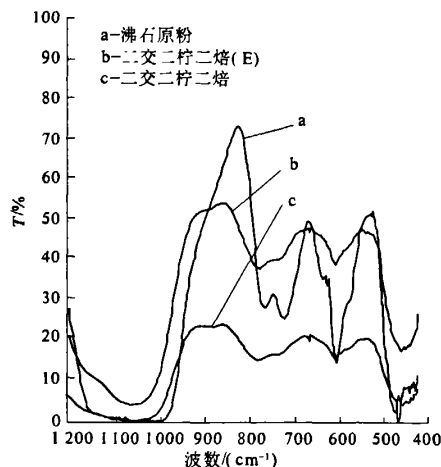


图 2 沸石的傅立叶变换红外谱图

Fig. 2 The FTIR spectrum of the products

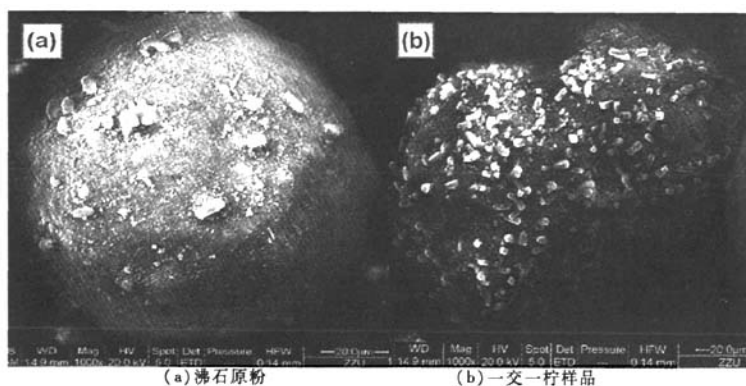


图 3 沸石的 SEM 照片

Fig. 3 The SEM images of products

从图 3 可以看出,一交一柠样品微球结构保持完好,微球的表面仍然被 L 沸石严密包裹,并且在微球表面出现了更多的长棱柱状的 L 沸石晶粒,晶型更加规整。文献[11]中报道了 L 沸石晶体的尺寸和长宽比随着合成体系中硅含量的增加和钾含量的降低而增大。一交一柠样品 SEM 图中长棱柱状晶体的出现可能是沸石硅铝比的提高和钾含量的降低引起的。

从样品 XRD 图(图 4)可以看出,离子交换和柠檬酸处理及焙烧后的样品仍保持 L 沸石的特征峰,一交一柠样品的峰强度有所提高,焙烧后峰强度降低很多,表明柠檬酸处理后样品的结晶度有所提高,而焙烧后结晶度降低比较明显。

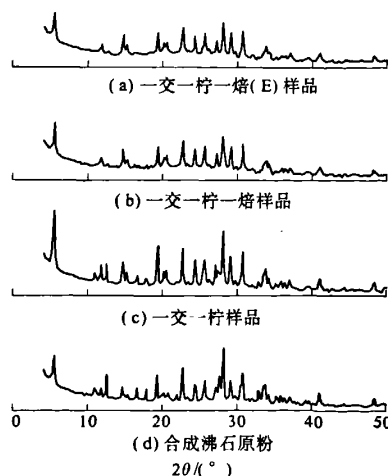


图 4 不同样品的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD pattern of different products

#### 4 结论

(1) 确定离子交换最佳的反应条件为:沸石:水:硫酸铵的比例为 1 g:10 mL:1 g, 80 °C 交换反应 2 h. 随着交换次数的增加,氧化钾含量逐渐降低,3 次离子交换后降至 0.55%.

(2) 离子交换后,随着焙烧次数的增加,硅铝比进一步提高,结晶度呈现降低的趋势. 程序升温焙烧对结晶度的保持没有效果.

(3) 离子交换后进行柠檬酸处理和水蒸气焙烧均有利于沸石脱铝,柠檬酸处理可以提高沸石的结晶度,结晶度的降低主要是由于焙烧引起的,焙烧时加入 EDTA 对于结晶度的保持是有益的. 用 0.10 mol/L 的柠檬酸改性的三交三柠三焙(E) 样品硅铝比为 13.6,并保持了 82% 的结晶度. 产品的 SEM 图显示柠檬酸处理后高岭土微球没有破坏,沸石保持了较好的形貌特征.

#### 参考文献:

- [1] 许名灿,程谟杰,谭大力,等. 沸石分子筛在高岭土微球上的生长[J]. 催化学报,2001,22(1):31-34.
- [2] 牛静静,郭士岭,陈宜俚,等. 高岭土微球原化晶化 L 沸石及其表征[J]. 河南化工,2007,24(12):13

-14.

- [3] 孙书红,王智峰,马建泰. 高岭土合成沸石分子筛的研究进展[J]. 分子催化,2007,21(2):186-192.
- [4] 陈宜俚,史晓红,郭士岭,等. 离子交换对 L 沸石的钾含量及酸性质的影响[J]. 郑州大学学报:工学版,2007,28(4):24-27.
- [5] GB11904-1989,水质、钾和钠的测定-火焰原子吸收分光光度法[S].
- [6] 魏红梅,肖鹏峰,何农跃. 中孔 L 型沸石骨架 Si/Al 的红外光谱测定[J]. 化工时刊,2002,(4):31-33.
- [7] 谢在库,陈庆龄,张成芳,等. H $\beta$  沸石表面酸性质的研究[J]. 催化学报,2000,21(1):47-51.
- [8] 翟玲娟,刘民,董香梅,等. 柠檬酸浸渍改性 H- $\beta$  沸石对 2-(4'-乙基苯甲酰基)苯甲酸脱水合成 2-乙基蒽醌反应的催化性能[J]. 催化学报,2008,29(8):701-704.
- [9] 赵培侠,刘靖. 改性 H $\beta$  沸石的物化性能表征[J]. 河南化工,2008,25(1):21-24.
- [10] 刘辉. 八面沸石改性的基础和改性研究[D]. 北京:北京大学化学与分子工程学院,1999.
- [11] LEE Y J, LEE J S, YOON K B. Synthesis of long zeolite-L crystals with flat facets[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2005, 80:237-246.

### Modification of Zeolite L in Situ-synthesis on kaolin Microspheres

CHEN Yi-liang<sup>1</sup>, LIU Lin<sup>1</sup>, ZHANG Zhong-dong<sup>2</sup>, LI Yi<sup>3</sup>, FAN Hong-chao<sup>1</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Research Institute of Lanzhou Petrochemical Corporation, Lanzhou 730000, China; 3. Shenma Engineering Plastic Company Limited, Pingdingshan 467000, China)

**Abstract:** The zeolite L synthesised on Kaolin microspheres was modified to reduce its K<sub>2</sub>O content and to improve its Si/Al ratio. The optimizing experiments were employed by changing the quantity of ammonium sulfate, the reaction time and temperature in ion-exchange. The influence of the different calcination methods on Si/Al ratio and crystallinity of zeolite L was investigated, at the same time, tests were carried on to increase the Si/Al ratio of zeolite L by means of ion-exchange, citric acid treatment combined with hydrothermal calcination. The optimum conditions in ion-exchange reaction were obtained as follows: reactant ratio: 1g zeolite-L:10 mL water:1g ammonium sulfate; reaction temperature: 80°C; reaction time: 2h. The Si/Al ratio could be elevated effectively by calcination after ion-exchange reaction, but the crystallinity was decreased, meanwhile, temperature programmed calcination was of no effect for the crystallinity. The Si/Al ratio of zeolite L was dramatically enhanced and reached 13.6 by combined use of ion-exchange, citric acid treatment and hydrothermal treatment while the good crystallinity was held at 82%, when the concentration of citric acid was 0.10 mol/L and the zeolite was treated three times by ion exchange, citric acid dealumination, and hydrothermal calcination with EDTA.

**Key words:** Kaolin microspheres; zeolite L; ion-exchange; calcination; citric acid treatment