

文章编号:1671-6833(2010)05-0013-05

## 高岭土微球原位晶化合成 K-Na L 沸石

陈宜良<sup>1</sup>, 樊红超<sup>1</sup>, 张忠东<sup>2</sup>, 郭士岭<sup>1</sup>, 南慧芳<sup>1</sup>

(1. 郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001; 2. 兰州石化研究院, 甘肃 兰州 730060)

**摘 要:** 以高岭土微球为硅源和铝源, 采用水热晶化法在高岭土微球上原位合成 K-Na L 沸石, 考察了钾钠比、碱量、铝量、硅量和水含量等因素对 K-Na L 沸石合成的影响, 并采用 XRD 和 SEM 对合成的产品进行表征和形貌观察。结果表明: 凝胶组成基本配比为  $n(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) = 4.2 : 1.0 : 15 : 210$ , 当钾钠摩尔比  $n(\text{K}_2\text{O}) : n(\text{Na}_2\text{O}) = 7 : 3$  时合成 L 沸石的相对结晶度最高; 保持钾钠摩尔比为 7:3, 分别改变碱量、铝量、铝量和水含量, 当  $3.3 < x_1 < 4.8$  时, K-Na L 沸石的相对结晶度随着碱量升高而增大, 当  $x_1 > 4.2$  以后结晶度升高速率降低; 相对结晶度随着  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的增多先升高后降低, 在  $x_2 = 1.4$  时结晶度达到最高; 硅源的性质对 K-Na L 沸石的影响较高, 只有在  $9 < x_3 < 18$  之间才能合成出 K-Na L 沸石; K-Na L 沸石的相对结晶度随着水含量的升高而降低, 当  $x_4 > 310$  时无 K-Na L 沸石生成。

**关键词:** 高岭土微球; K-Na L 沸石; 水热晶化

**中图分类号:** O643.36 **文献标识码:** A

### 0 引言

沸石催化剂的制备方法通常是“先晶化再成形”<sup>[1-3]</sup>。另一种制备方法是: 首先制备催化剂预成形体, 然后将其水热晶化原位生长沸石分子筛, 最后改性得到产品催化剂<sup>[4-6]</sup>, 该技术路线可概括为“先成形再晶化”。高岭土因资源丰富、价格低廉, 合成分子筛成本低而成为一种理想的原位晶化基质。其代表技术有 Engelhard 公司的原位晶化技术<sup>[7]</sup>。该技术可以有效缩短催化剂制备流程, 大幅提高单釜产率, 降低生产成本。小晶粒分子筛原位生长于催化剂基质上, 可以解决小晶粒分子筛固液分离困难的问题。沸石分子筛直接生长在高岭土微球表面和孔道内部, 可以直接应用于流化床和固定床, 具有较好应用前景。目前在高岭土微球上合成 Y 型、ZSM-5 沸石已有报道<sup>[8-10]</sup>, 笔者在高岭土微球上原位晶化合成 K-Na L 沸石进行探讨。

### 1 实验部分

#### 1.1 实验试剂

高土微球(工业级), 偏土微球(工业级), 氢氧化钾(工业级), 氢氧化钠(分析纯), 偏铝酸钾

溶液(自制), 白炭黑(工业级), 蒸馏水(自制), 硅溶胶(工业级)。

#### 1.2 实验仪器

XRD 测定采用丹东奥龙 Y-2000 Automated X-ray Diffractometer System 的 X 射线衍射仪。SEM 采用 HITACHI 公司 H-600 型扫描电镜。

#### 1.3 导向剂的制备

将计量好的  $\text{KAlO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  和 KOH 均匀混合, 加入到已预热好的定量硅溶胶中, 边加边搅拌, 而后密闭放入 34 ℃ 恒温水浴中陈化 24 h, 体系由凝胶变为半透明的溶胶后即成为晶化导向剂。

#### 1.4 实验过程

以高土微球、偏土微球和补加的白炭黑为硅源, 以高土微球和偏土微球为铝源。首先将计量好的  $\text{H}_2\text{O}$ 、KOH 和 NaOH 混合均匀, 然后加入计量好的偏土和高土, 最后补加一定量的白炭黑。混合均匀搅拌 30 min 后, 加入一定量的导向剂, 继续搅拌 30 min, 然后放入反应釜中, 120 ℃ 下水热晶化 24 h, 取出水热反应釜, 用水冷却至室温, 抽滤, 洗涤至中性。

#### 1.5 相对结晶度的计算

图 1 为 L 沸石标准样品 XRD 谱图。

收稿日期: 2010-02-04; 修订日期: 2010-05-14

作者简介: 陈宜良(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, E-mail: liangchen@zzu.edu.cn.

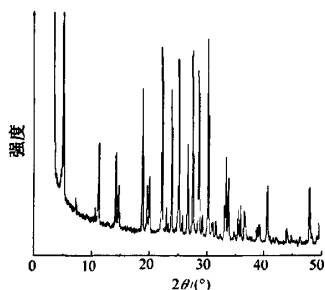


图1 标准样品的XRD图

Fig.1 Patterns of the reference zeolite L

相对结晶度测定:本实验选择L沸石的100, 220, 411和501晶面衍射峰作为被测峰,用4个峰的峰面积之和计量衍射峰强度,分别计算标准样品和试样的衍射峰强度 $I_0$ 和 $I_1$ ,其中相对结晶度为 $I_1/I_0 \times 100\%$ 。

## 2 结果讨论

### 2.1 $n(\text{K}_2\text{O}):n(\text{Na}_2\text{O})$ 对合成样品的影响

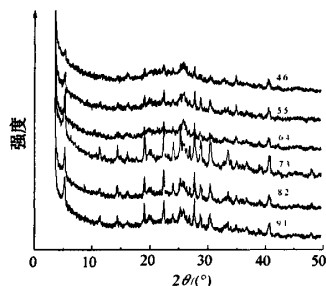
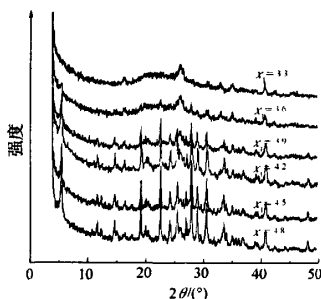
图2为不同的钾钠比、碱量、铝量、硅量和水含量下合成L沸石XRD图。图3为合成K-Na L沸石的相对结晶度随钾钠比、碱量、铝量、硅量和水含量的变化关系图。

根据正交实验,找出合成反应体系的基本配比为 $n(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{SiO}_2):n(\text{H}_2\text{O}) = 4.2:1.0:15:210$ ,改变钾钠摩尔比,采用 $n(\text{K}_2\text{O}):n(\text{Na}_2\text{O}) = 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5$ 和 $4:6$ 时,合成K-Na L沸石的XRD谱图如图2(a)所示。由图2(a)可以看出合成的样品都有K-Na L沸石的特征峰。图3(a)表明,随着钾钠摩尔比的增大,合成的K-Na L沸石的相对结晶度先增大后减小,当钾钠比为7:3时所合成K-Na L沸石的相对结晶度达到最大。L沸石的基本单元结构是钙霞石笼,而 $\text{K}^+$ 是钙霞石笼的主要构成部分<sup>[11]</sup>。合成钙霞石笼是在适当的硅酸根离子参与下围绕 $\text{K}^+$ 定向聚合的。 $\text{Na}^+$ 的加入在一定程度上能够提高L沸石的结晶度,但是在碱度不变时 $\text{Na}^+$ 过量会引起 $\text{K}^+$ 浓度的降低,影响L沸石骨架结构中钙霞石笼的形成,使相对结晶度降低。

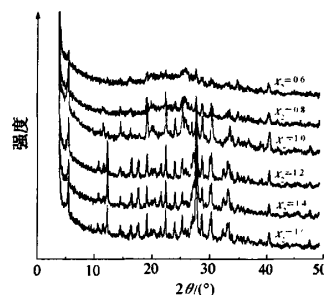
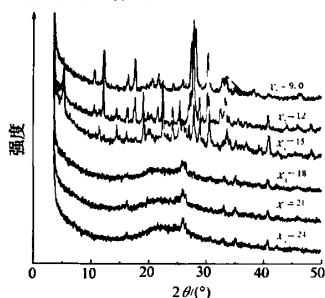
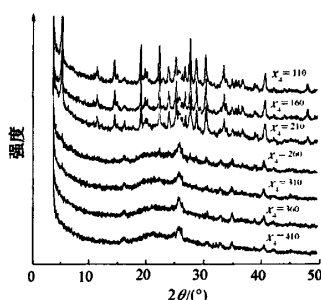
### 2.2 碱含量的影响

保持钾钠摩尔比为7:3,根据 $n(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{SiO}_2):n(\text{H}_2\text{O}) = x_1:1.0:15:210$ ,改变用碱量,当 $x_1$ 为3.3,3.6,3.9,4.2,4.5和4.8时合成K-Na L沸石样品的XRD图如图2(b)所示。图3(b)为不同碱含量下合成K-Na L沸石的相对结晶度。

从图2(b)、图3(b)可以看出, $x_1$ 低于3.3

(a) 不同 $n(\text{K}_2\text{O}):n(\text{Na}_2\text{O})$ 下合成的L沸石

(b) 不同碱量下合成L沸石

(c) 不同 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 量下合成的L沸石(d) 不同 $\text{SiO}_2$ 含量下合成的L沸石

(e) 不同水含量下合成的L沸石

图2 不同条件下合成的样品XRD图

Fig.2 XRD Patterns of products with differt conditons

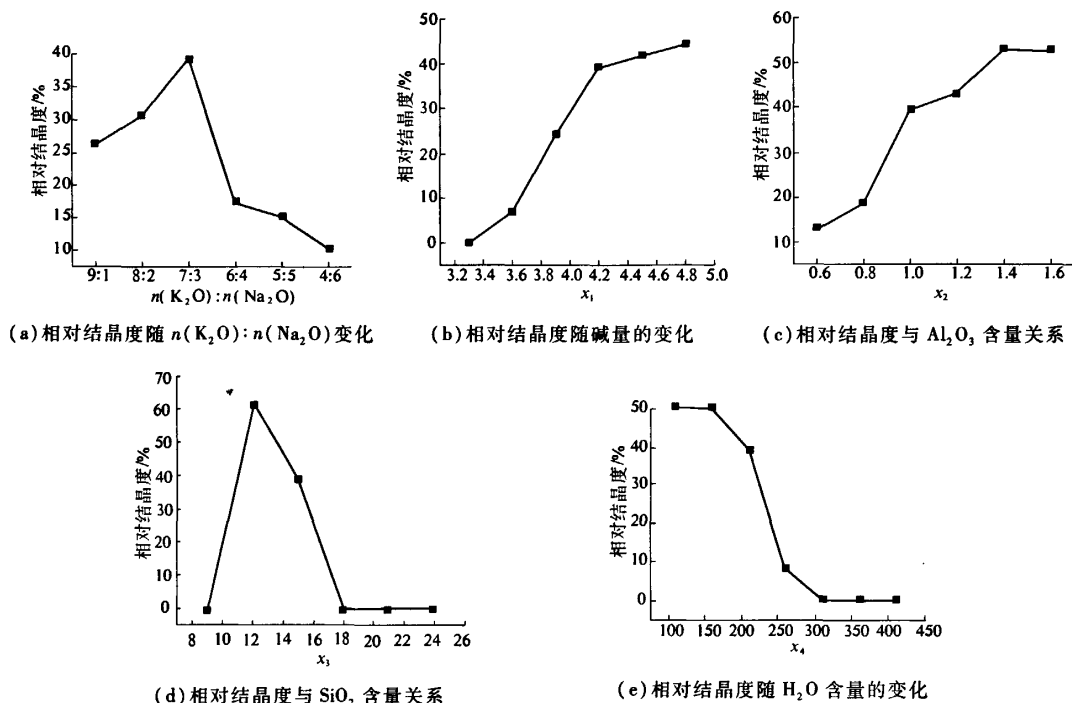


图3 样品的相对结晶度随着各种因素的影响  
Fig.3 The changing relative crytasinity with the mole ratio of factors

时无 K-Na L 沸石生成。随着碱量的升高, K-Na L 沸石的相对结晶度逐渐升高,这是由于 K-Na L 沸石晶体的生成一般都经历了凝胶的形成、溶解和重结晶过程<sup>[12]</sup>。笔者合成 K-Na L 沸石的硅源和铝源来自于高土、偏土和补加的白炭黑。K-Na L 沸石晶体生长的过程需要从高土和偏土中溶解生成的活性硅和活性铝成分。碱量增加引起母液 pH 值增大,使合成 K-Na L 沸石的初期阶段可以得到更多活性硅和活性铝;再者可以引起晶种数量的增多,加速凝胶的溶解和再结晶,因此随着碱量的升高, K-Na L 沸石的相对结晶度也逐渐升高。当碱量较低时,母液中没有足够的活性硅和活性铝形成晶核和出现转晶形成 T 沸石晶核,从而抑制了 K-Na L 沸石的生成。

### 2.3 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量的影响

保持钾钠比为 7:3, 根据  $n(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) = 4.2 : x_2 : 15 : 210$ , 改变铝用量, 采用  $x_2 = 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4$  和 1.6, 合成 K-Na L 沸石的 XRD 如图 2(c) 所示。图 3(c) 是在不同  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量下合成 K-Na L 沸石的相对结晶度图。

从图中可以看出,随着  $\text{Al}_2\text{O}_3$  加入量的升高, K-Na L 沸石的相对结晶度逐渐增大,达到最高峰

值后相对结晶度随  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的加入量升高而降低。 $x_2 = 1.4$  时, K-Na L 沸石的相对结晶度为 52.66%, 达到峰值, 之后相对结晶度降低。

据文献[12]报道:铝源的性质对合成的 L 沸石具有很大的影响。笔者所用的铝源完全来自于高土和偏土中的铝成分,随着计量铝的增加,可溶出的活性铝的成分增加。因此随着铝含量增加合成 K-Na L 沸石的相对结晶度也随之增大。同时由于盐效应,反应体系中铝盐的大量增加反而会降低 K-Na L 沸石的相对结晶度。因而当  $x_2 > 1.4$  时,合成 K-Na L 沸石的相对结晶度随之下降。

### 2.4 $\text{SiO}_2$ 的影响

保持钾钠比为 7:3, 根据  $n(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) = 4.2 : 1.0 : x_3 : 210$ , 改变硅用量, 采用  $x_3 = 9, 12, 15, 18, 21$  和 24, 合成 K-Na L 沸石的 XRD 图如图 2(d) 所示。图 3(d) 为在不同的  $n_3(\text{SiO}_2)$  下合成 K-Na L 沸石的相对结晶度图。

从图中可以看出,当  $x_3 < 9$  和  $> 18$  时皆无 K-Na L 沸石生成,硅源对 L 沸石的合成影响较大。当碱量不变时,增加  $\text{SiO}_2$  的含量相当于降低了母液的碱度,引起反应混合物中由于硅酸盐凝胶的分散而形成的可溶性的活性离子降低甚至发生转晶现

象,所以当  $x_3 > 18$  时,无 K-Na L 沸石生成. 当  $\text{SiO}_2$  含量降低到一定程度时,硅酸盐凝胶分散形成的活性离子由于额外的碱而发生缩聚,从而使晶核难以生成或者发生转晶,使 K-Na L 沸石难以生成或者降低其相对结晶度,当  $x_3 < 9$  时,无 K-Na L 沸石生成.

## 2.5 $\text{H}_2\text{O}$ 的影响

保持钾钠比为 7:3, 根据  $n(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) = 4.2 : 1.0 : 15 : x_4$ , 改变  $\text{H}_2\text{O}$  用量, 采用  $x_4 = 110, 160, 210, 260, 310, 360$  和 410, 合成 K-Na L 沸石的 XRD 如图 2(e) 所示. 图 3(e) 为在不同的  $\text{H}_2\text{O}$  量下合成 K-Na L 沸石的相对结晶度图.

从图中可以看出, 当  $x_4 < 310$  时有 K-Na L 沸石的生成, K-Na L 沸石的相对结晶度随着  $\text{H}_2\text{O}$  的增加而逐渐降低. 合成沸石体系中的水主要作为溶解介质来调节体系内各基团的平衡关系和作为物质扩散传递的媒介, 参与沸石的形成和晶化过程<sup>[12]</sup>. 当  $x_4 > 310$  时, 由于体系中碱含量不变, 水量增加引起体系的 pH 下降, 使可溶出的活性硅和活性铝太少导致 K-Na L 沸石前期晶核无法生成, 无 K-Na L 沸石生成.

## 2.6 样品的形貌特征

图 4 为高土、偏土和合成沸石的 SEM 图. 图 4(a) 和 (b) 分别是高土微球和偏土微球放大 1 000 倍的图片, 从上面可以看出, 喷雾成型的高土、偏土微球呈圆球形. 图 4(c) 和 (d) 是凝胶配比为  $n(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) = 4.2 : 1.0 : 15 : 210$  时,  $120\text{ }^\circ\text{C}$  下水热晶化 24 h 后合成的 K-Na L 沸石分子筛样品放大 1 000 倍和 2 000 倍后表面的情况. 图 4(c) 和 (d) 可以看出, 高岭土微球表面长出了密集的长方体状的晶体并且表面基本无脱落, 说明合成的沸石晶体很好的生长在高岭土微球表面. 晶体经 XRD 检测分析后为 K-Na L 沸石分子筛.

## 3 结论

笔者采用“先成形再晶化”的方法, 利用高岭土微球水热晶化合成了 K-Na L 沸石分子筛, 合成反应体系的基本配比  $n(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) = 4.2 : 1.0 : 15 : 210$ .

(1) 当  $n(\text{K}_2\text{O}) : n(\text{Na}_2\text{O}) = 7 : 3$  时合成的 K-Na L 沸石的相对结晶度最高.

(2) 在  $n(\text{K}_2\text{O}) : n(\text{Na}_2\text{O}) = 7 : 3$  条件下, 分别改变碱量、铝量、硅量和水量, 当  $3.3 < x_1 < 4.8$  时,

相对结晶度随着碱量的增加逐渐增加, 其中,  $x_1 > 4.2$  之后增加速率降低; 当  $0.6 < x_2 \leq 1.4$  时, 相对结晶度随  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的增加而增加, 当  $x_2 = 1.4$  时达最大, 之后随着  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的增多而降低;  $\text{SiO}_2$  对合成 K-Na L 沸石的影响较大, 仅在  $9 < x_3 < 18$  时能够生成 K-Na L 沸石分子筛; K-Na L 沸石随着  $\text{H}_2\text{O}$  含量的增多相对结晶度逐渐减小,  $x_4 > 310$  则不能合成.

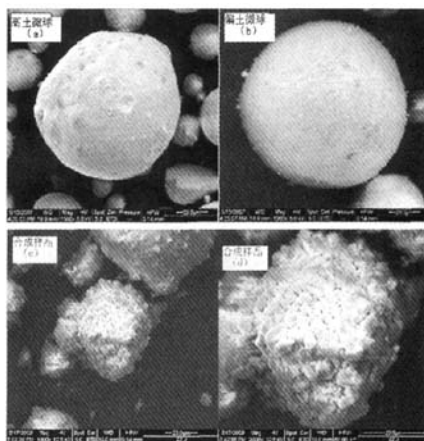


图 4 高土微球、偏土微球以及合成样品的 SEM 图

Fig.4 SEM images of Kaolin-microspheres, partial soil-microspheres and products

(3) 合成样品经 XRD 和 SEM 表征. 高岭土微球表面生成一层致密的呈长方体形状的 K-Na L 沸石分子筛晶体, 沸石晶体无脱落.

## 参考文献:

- [1] 刘春云, 柳云骐, 崔敏, 等. L 沸石的合成、表征及其运用[J]. 齐鲁石油化工, 2004, 32(4): 298 - 302.
- [2] WICHER T K, JOHANNES P V. Zeolite L perparation, USA: 5051387 [P]. 1991 - 09 - 04.
- [3] 孙剑飞, 田一光, 李广君, 等. L 沸石的高温合成[J]. 沈阳化工学院学报, 1997, 11(1): 55 - 60.
- [4] 李守贵, 李锡凯, 徐如仁. L 沸石导向陈化机制的研究[J]. 高等学校化学学报, 1992, 13(2): 145 - 148.
- [5] 牛静静. 高岭土微球原位晶化 L 沸石及其表征[D]. 郑州: 郑州大学化工与能源学院, 2008.
- [6] 潘晖华, 罗一斌, 王殿中, 等. 预成形高岭土微球原位合成 ZSM-5 沸石[C]//第十五届全国分子筛大会论文集. 洛阳: 中国化学会分子筛委员会, 2009.
- [7] Engelhard Corporation. Fluid catalytic cracking manufacturing process, USA: US6696378 [P]. 2004 - 02 - 24.
- [8] HEWELL P A. Process for Synthetic Zeolite A, USA: US3114603 [P]. 1963 - 12 - 17.
- [9] YOONG S K, WHA S A. Crystallization of zeolite L from

- Na<sub>2</sub>O - K<sub>2</sub>O - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O system[J]. Powder Technology, 2004, 145: 10 - 19.
- [10] 许名灿. 高岭土微球上原位晶化纳米沸石分子筛 Y 的研究[D]. 大连:大连化学物理研究所, 2000.
- [11] BRECK D W. Zeolite Molecular Sieves[M]. New York: Wiley, 1974: 113.
- [12] 尹晓燕, 初乃波, 赵庆宇, 等. L 沸石合成及其影响因素的研究[J]. 硅酸盐通报, 2008, 27(4): 791 - 795.

### In-suit Synthesis of Zeolite K-Na L on Kaolin - microspheres

CHEN Yi - liang<sup>1</sup>, FAN Hong - chao<sup>1</sup>, ZHANG Zhong - dong<sup>2</sup>, GUO Shi - ling<sup>1</sup>, NAN Hui - fang<sup>1</sup>

(1. School of Chemical and Energy Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Research Institute of Lanzhou Petrochemical Corporation, Lanzhou 730060, China)

**Abstract:** In the study, zeolite K-Na L is in-suit synthesized through hydrothermal crystallization methods on kaolin microspheres used as the silica source and aluminium source. This paper studied the effects of different influential factors, such as the molar ratio of  $n(\text{K}_2\text{O}) : n(\text{Na}_2\text{O})$ , alkalinity,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  on the synthesis of zeolite K-Na L by univariate analysis experiment. The crystal phase of the as-prepared zeolites samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electronic microscopy (SEM). It's found that the relative crystallinity of zeolite K-Na L can reach to the highest when the molar ratio of  $n(\text{K}_2\text{O}) : n(\text{Na}_2\text{O})$  is 7:3; the base mole ration of the synthesis gel (maintain the molar ration of  $n(\text{K}_2\text{O})/n(\text{Na}_2\text{O}) = 7:3$ ) is  $n(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) = 4.2 : 1.0 : 15 : 210$ . It is concluded that the relative crystallinity of zeolite K-Na L increases with the increasing of alkalinity ( $3.3 < x_1 < 4.8$ ) and the increaseing ratio of the relative crystallinity gradually decreases ( $x_1 > 4.2$ ); the relative crystallinity first goes up and then down with the increasing of the molar of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and the relative crystallinity reaches to the highest when  $x_2$  equals to 1.4; the property of the silica sources has a great influence on the synthesis of zeolite K-Na L, and the zeolite K-Na L can only be synthesized when the  $x_3$  is in the region of  $9 < x_3 < 18$ ; the relative crystallinity decreased with increasing of the molar of  $\text{H}_2\text{O}$  and when  $x_4$  is greater than 310 zeolite K-Na L can not be synthesized.

**Key words:** mete-kaolin; zeolite K-Na L; hydrotherml crystallization

(上接第 8 页)

### Numerical Study of Convection Heat Transfer of Supercritical CO<sub>2</sub> in a Vertical Mini - tube

DONG Qi - wu, CAO Kan, LIU Min - shan, ZHANG Li - na

(Thermal Energy Engineering Research Center, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

**Abstract:** Convection heat transfer of CO<sub>2</sub> at supercritical pressures during cooling in vertical circular mini - tube with inner diameter of 0.4 mm was studied numerically using Realizable turbulent model. The effects of pressure, cooling water mass flux, CO<sub>2</sub> mass flow rate and CO<sub>2</sub> inlet temperature on the heat transfer coefficient were investigated. The simulated results indicate that cooling water mass flow rate and CO<sub>2</sub> inlet temperature have little influence on convection heat transfer of supercritical CO<sub>2</sub>, but CO<sub>2</sub> inlet mass flow rate and inlet pressure affect significantly. With the increasing of CO<sub>2</sub> mass flow rate, coefficient of heat transfer improves dramatically. The inlet pressure is closer to the critical pressure, the change of coefficient of heat transfer near critical point is more drastically, and the peak value is higher.

**Key words:** supercritical carbon dioxide; mini - tube; cooling condition; numerical study