

文章编号:1671-6833(2013)04-0103-04

## 高岭土原位合成 ZSM-5 中活性铝含量分析及影响

董贺新, 郭士岭, 王 静

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

**摘 要:**采用 EDTA 容量法,以 PAN 作为指示剂,准确分析不同温度下焙烧高岭土中的活性铝含量,滴定终点颜色变化明显.并讨论了活性硅、活性铝含量对原位晶化合成 ZSM-5 型分子筛的影响.750 ℃ 焙烧高岭土、外加铝源的 950 ℃ 焙烧高岭土都难以合成出 ZSM-5 型分子筛.以 950 ℃ 焙烧高岭土为载体和唯一铝源,外加硅源,适当调节碱、硅、水加入量,在 150 ℃,高硅铝比条件下得到杂晶少、结晶度较高的产品.通过此方法可区分高岭土中载体铝和用于合成的活性铝.原位晶化合成中硅铝配比以活性铝、活性硅含量计算较为合理.

**关键词:**高岭土; ZSM-5; 原位晶化; 活性氧化铝

**中图分类号:**TQ170.1,TQ426.95 **文献标志码:**A doi:10.3969/j.issn.1671-6833.2013.04.024

### 0 引言

传统 FCC 分子筛催化剂制备技术一般采用黏结剂法工艺,分两步法制备.尽管工艺成熟,在生产过程中仍存在不足,如分子筛与载体机械混合不均匀,存在二次加工过程,工艺繁琐.高岭土原位晶化法是指以高岭土为原料,采用预成型技术将其制成微球,再焙烧.本身可用作载体担载催化剂,其氧化硅、氧化铝成份也可作为合成沸石分子筛的硅源和铝源.在碱性溶液和一定晶化条件下,在孔道的内外表面直接生成各种分子筛.其优点是:分子筛晶粒小,活性高,结构稳定,水热稳定性好.

氧化铝是氢氧化铝加热脱水后的产物,随着起始氢氧化铝形态、脱水温度及条件的不同,可以得到各种形态的氧化铝,已确定的有 8 种,即  $\chi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\kappa$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\rho$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[1]</sup>.焙烧高岭土中的氧化铝可分为二类:一类在酸中具良好的活性,如  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,一般称之为活性铝;另一类为惰性铝,在酸中的活性很差.实际上活性氧化铝(简称活性铝)是高岭土中所有能和酸起反应的各种形态铝的集合.在高岭土的原位晶化反应中,惰性铝对反应基本上没有贡献<sup>[2]</sup>.而高温处理高岭土

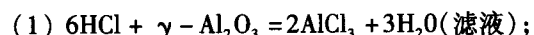
的目的就是降低活性铝含量,从而提高合成中参与反应的硅、铝的比例.采用碱熔法或 X 射线分析法可分析确定高岭土中的总铝,但不能分别定量确定其中的活性铝和惰性铝.张兴法等<sup>[3-4]</sup>在一定条件下对高岭土先作酸浸处理,后用 EDTA 容量法,以 PAN 作为指示剂分析确定其中的活性铝.

美国 Mobil 公司<sup>[5]</sup>首先开发了以 ZSM-5 (Zeolite Scony Mobil Number 5)沸石为代表的高硅沸石,其具有三维直孔道和“之”字形孔道结构,称为第二代沸石.该沸石孔径均一(一种或两种),为 0.6 nm 左右,具有良好的特性,亲油疏水,水热稳定性高.因其在石油工业上有重要应用,越来越受到人们的关注,成为研究最多的一种沸石.笔者通过对其合成,探讨了活性铝含量对原位晶化制备分子筛的影响.

### 1 实验部分

#### 1.1 活性铝含量测定原理

按照 EDTA 法测定活性氧化铝步骤,所发生的反应如下:

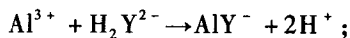


(2) 过量 EDTA 与铝等离子络合,EDTA 与  $\text{Al}^{3+}$  螯合的反应为

收稿日期:2013-02-20;修订日期:2013-05-20

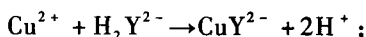
基金项目:中国石油天然气公司重质油裂化关键技术研究资助项目(040901-02-01).

作者简介:董贺新(1974-),男,河南郑州人,郑州大学工程师,硕士,从事新型催化材料的研究,E-mail:dhx719@zzu.edu.cn.

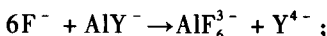


(3) 用弱碱和乙酸-乙酸钠缓冲溶液调节酸碱度,使  $\text{pH} \approx 4.0$ ;

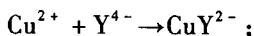
(4) 第一次用  $\text{CuSO}_4$  溶液滴定过量的 EDTA (不计读数),反应为



(5) 加氟化钠,使 EDTA 络合的铝离子变为氟铝络离子,并释出等摩尔 EDTA:



(6) 第二次用  $\text{CuSO}_4$  溶液滴定释出的 EDTA:



(7) 终点时变色反应:  $\text{Cu}^{2+} + \text{PAN} \rightarrow \text{Cu} - \text{PAN}$  (红色).

## 1.2 活性铝含量测定方法

高岭土滤液的制备方法:称取 1g 高温煅烧的高岭土,将 1:3 盐酸 80 mL 在恒温水浴中预热到 70 °C 后,迅速将高岭土加入搅拌 2 h,冷却,过滤.滤液移入 500 mL 容量瓶中,定容到刻度线.

活性氧化铝的测定:取 10 mL 稀释后的酸浸滤液于 250 mL 三角烧瓶中,加入  $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 EDTA 25 mL,然后用水稀释至 80 mL 左右,加热煮沸 1~2 min.加入  $\text{pH} = 4.3$  的乙酸-乙酸钠缓冲溶液 10 mL,用弱碱调节  $\text{pH}$  值  $= 4.0$  左右.冷至 90 °C 加入 PAN 指示剂 7~8 滴,用  $0.035 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{CuSO}_4$  溶液滴定,开始时呈现黄色,随着  $\text{CuSO}_4$  标液的加入,颜色逐渐变绿加深,至变成灰绿色时,再加一滴变成紫色,此时就是终点.这一步不计读数,冷至室温,加入 10% 的氟化钠溶液约 40 mL,再次加热煮沸,看到样品由紫色变成绿色.再补加 1~2 滴 PAN 指示剂,再次滴定至终点(由绿变紫),记下读数.

活性铝 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 的百分含量按下式计算:

$$\text{Al}_2\text{O}_3\% = [(V \times M \times V_1/V_2)/W] \times 100/2.$$

式中:  $V_1$  为测定溶液的总体积, mL;  $V_2$  为分取溶

液的分体积, mL;  $V$  为  $\text{CuSO}_4$  溶液的体积, mL;  $M$  为  $\text{CuSO}_4$  摩尔浓度,  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $W$  为试样重, g.

## 1.3 ZSM-5 型分子筛的原位晶化合成

采用焦作高岭土为原料,经研磨、筛分、酸洗、碱洗、抽滤、干燥后制成高岭土微球,再进行焙烧处理:750 °C 焙烧得到偏土,950 °C 焙烧得到高土<sup>[6-7]</sup>.以 5 g 偏土(高土)为部分硅源和铝源,按  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  适宜配比,加入相应水玻璃、白炭黑、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、蒸馏水以及适量经超声波分散 20 min 的 ZSM-5 晶种(南开大学),搅拌使之混合均匀,置入不锈钢高压釜(内置聚四氟乙烯衬里)中,于烘箱内一定温度下动态晶化一定时间,晶化完毕后,减压抽滤,并洗涤滤饼至中性;120 °C 下烘 2 h,得到合成产品.产品分析测试方法采用 X 射线衍射分析(XRD).仪器为丹东奥龙 Y-2000 Automated X-ray Diffractometer System X 射线衍射仪.

## 2 结果分析

我们曾采用徐超,张兴法等分析方法以二甲酚橙作为指示剂,滴定终点颜色突变不十分明显.查阅相关资料<sup>[8]</sup>,采用金属指示剂 PAN,颜色由黄变绿最后滴定终点为紫色,易于辨别.

EDTA 法测定焙烧高岭土活性氧化铝时,酸浸高土滤液的酸量会直接影响到活性铝浸出率,分析结果为酸量越高活性铝含量越大,因此应严格控制样品的酸浸量;另外,待测溶液  $\text{pH}$  值直接影响到滴定终点指示剂颜色的突变,应加入弱碱进行调节.

采用上述分析方法对合成原料中偏土、高土、HZSM-5 晶种进行了活性铝含量分析,高土活性铝含量下降明显.其它合成原料组成分析方法为:活性  $\text{SiO}_2$  采用氟硅酸钾容量法,  $\text{Na}_2\text{O}$  采用酸碱滴定法,白炭黑采用重量法.各合成原料主要组成见表 1.

表 1 各合成原料组成表

Tab. 1 The main chemical composition of the raw material

原料	$\text{Na}_2\text{O}$	活性 $\text{SiO}_2$	活性 $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	原料产地
750 °C 焙烧焦作偏土	0.00	20.27	36.39	0.00	焦作庆阳
950 °C 焙烧焦作高土	0.00	27.52	4.76	0.00	焦作庆阳
水玻璃	9.04	31.86	0.00	59.1	天津华创
白炭黑	0.00	93.94	0.00	6.06	苏州东化钒硅公司
HZSM-5 晶种	0.11	92.89	4.42	0.00	南开大学

按 5 mL 水玻璃所含  $\text{Na}_2\text{O}$  为基准,参照通用的 ZSM-5 分子筛碱硅铝比,计算相应的 Si、Al 加

入量,部分合成配比和合成结果见表 2.

表 2 合成配比和结果表

Tab.2 Synthesis ratio and results of synthesis products

编号	原料	水玻璃/mL	白炭黑/g	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /g	温度/℃	时间/h	相对结晶度
1	偏土	5.0	3.997 1	0.000 0	170	48	0.000 0
2	高土	5.0	3.992 7	1.070 6	170	48	0.068 2
3	高土	5.0	3.992 6	0.532 8	170	48	0.072 4
4	高土	5.0	3.992 9	0.000 0	170	48	0.282 2
5	高土	5.0	4.053 2	0.000 0	150	48	0.200 3

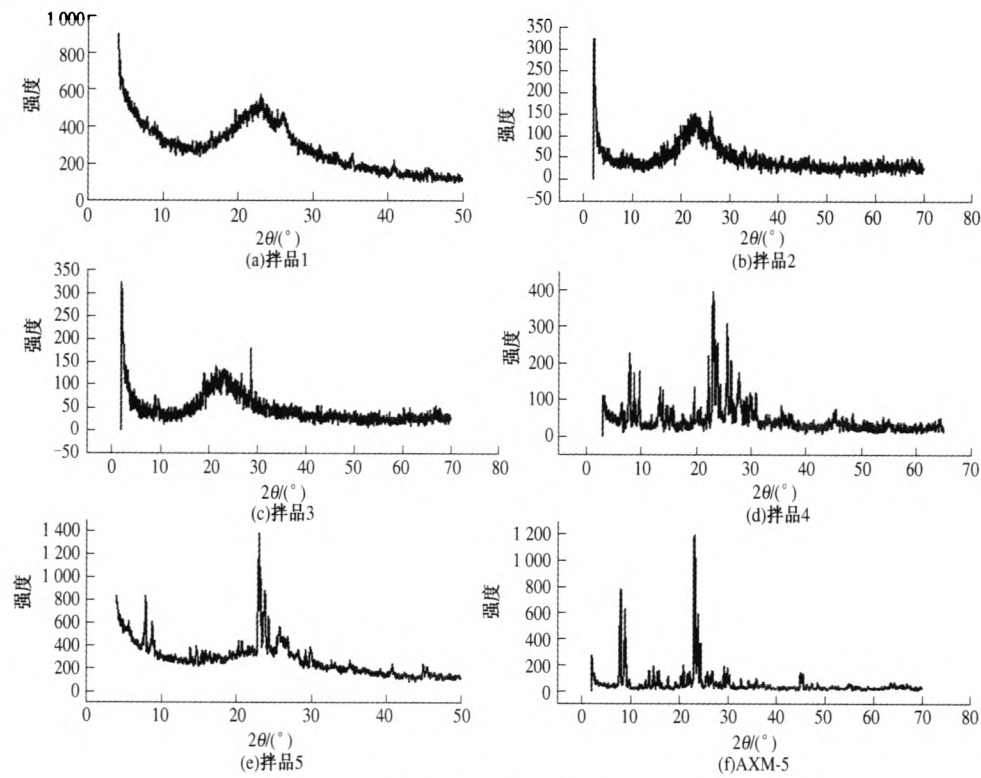


图 1 合成产品的 XRD 图

Fig.1 The XRD patterns of the synthesis products

部分合成配比及产品衍射分析图见表 2 和图 1。合成时间短,难以形成晶型,而时间过长,又易形成尖晶石等杂晶。通过单因素实验,确定合成反应时间为 40 ~ 50 h。固定反应时间,改变原料配比,确定原位合成的条件。对照标准 HZSM-5 晶种图谱图 1—HZSM-5 可知,1 号产品(XRD 图 1(a))、2 号产品(XRD 图 1(b))、3 号产品(XRD 图 1(c))都未能得到明显的 ZSM-5 分子筛特征衍射峰。原因是通过上述分析方法得到的 HZSM-5 晶种硅铝比(活性硅、活性铝的质量比)高达约 20:1,与通用文献值相近。1 号配比中偏土的活性铝含量明显偏高,2 号配比中以高土为原料活性铝含量明显降低,但外加铝源达到文献值硅铝比也难以合成出高硅铝比的 ZSM-5 分子筛。能够原位晶化合成出 ZSM-5 分子筛的硅铝比达到晶化条件,须额外添加硅源。4 号产品(XRD 图 1

(d))在合成温度为 170 ℃得到了明显的 ZSM-5 分子筛特征峰。但是,出现了丝光沸石(mordenite)等杂晶峰。5 号产品(XRD 图 1(e))与标准 HZSM-5 图谱相比对,在衍射角为 7.9、8.8、23.0、23.8、24.4 角度五指特征峰明显,合成效果相对较好。晶化温度升高,相对结晶度<sup>[9-10]</sup>增大,但易出现杂晶;降低合成温度,相对结晶度降低,杂晶不易形成。

3 结论

- (1)以 PAN 作为指示剂,采用 EDTA 法分析高温焙烧高岭土微球活性铝含量,滴定终点颜色突变明显。
- (2)750 ℃焙烧得到的偏土活性铝含量较高,无法原位合成 ZSM-5 型分子筛。950 ℃焙烧得到的高土活性铝含量下降明显,但仍需额外添加硅

源才能原位合成 ZSM-5 型分子筛。

(3)按照上述分析方法确定铝(活性铝)的含量,后计算得到的硅铝配比高于文献值。

(4)通过上述分析方法,可区分煅烧高岭土中载体铝和用于合成的活性铝。硅铝配比计算以活性铝、活性硅计算更为合理、可靠,可作为原位晶化合成分子筛配比的通用基准。

### 参考文献:

- [1] 李强,马智. 活性氧化铝在 FCC 催化剂中的应用研究[J]. 工业催化,2006,14(1):64-67.
- [2] 徐超,张兴法,朝效钊,等. 高岭土中活性氧化铝测定[J]. 非金属矿,1998,5(21):13-14.
- [3] 张兴法,徐超,朝效钊,等. 高岭土和盐酸反应的控制步骤研究[J]. 合肥工业大学学报:自然科学版,1998,21(1):50-58.
- [4] 张兴法等. 高岭土和盐酸反应模型研究[J]. 非金属矿,1998(1):13-14.
- [5] ARGAUER R J, LANDOLT G R. CRYSTALLINE A. Zeolite ZSM-5 and Method of Preparing the same: USA,US6696378 [P].
- [6] Xu Ming-ting. In-situ ZSM-5 synthesis: USA, US2005181933[P].
- [7] Zampieri A, DUEEE A, SCHWIEGEV W, et al. ZSM-5 zeolite films on Si substrates grown by in situ seeding and secondary crystal growth and application in an electrochemical hydrocarbon gas sensor[J]. Micropor. Mesopor. Mater,2007, 08.026.
- [8] 中国建筑材料科学研究院水泥所编著[M]. 水泥及其原材料化学分析,北京:中国建材工业出版社,1995:23-96.
- [9] 陈新兴,郭士岭,陈宜佺,等. ZSM-5/丝光沸石混晶分子筛的合成、表征及性能研究[J]. 石油学报:石油加工,2011, 27(2):322-327.
- [10] 陈宜佺,樊红超,张忠东,等. 高岭土微球原位晶化合成 K-NaL 沸石[J]. 郑州大学学报:工学版,2010, 31(5):13-16.

## Content Analysis of Activated Aluminum and its Influence Based on In-situ Synthesis of ZSM-5 on Kaolin

Dong He-xin, Guo Shi-ling, Wang Jing

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** Taking PAN as indicator, a precise content analysis method of the activated aluminum which consists in calcined kaolin in the different temperature by the EDTA volumetric method is introduced in this paper. The color change of end-point is obvious. And the effect about content of activated aluminum based on in-situ crystallization synthesis of ZSM-5 is also discussed. ZSM-5 is difficult to be synthesized in situ crystallization in the kaolin calcined at 750 °C or at 950 °C added to the aluminum source. Crystallization products with little impure crystal, high degree was synthesized under the following conditions: the kaolin calcined at 950 °C as carrier and the only source of aluminum, adjunction of silicon source, appropriate regulation of alkali, silicon and water content, synthesis temperature of 150 °C. With this method, A distinction should be made between the difference in kaolin carrier of aluminum and used for the synthesis of active aluminum. And this paper presents a general method that act Si (activated silicon)-Al (activated aluminum) ratio as the ratio of synthetic zeolite in situ crystallization.

**Key words:** kaolin ZSM-5; in-situ crystallization; activated aluminum