

# 高岭土原位晶化合成高结晶度 Y 型分子筛

李梦华<sup>1,2</sup>, 马波<sup>1\*</sup>, 晋伟娟<sup>1,2</sup>, 张喜文<sup>2</sup>, 秦波<sup>2</sup>

(1. 辽宁石油化工大学, 辽宁抚顺 113001; 2. 中国石化抚顺石油化工研究院, 辽宁抚顺 113001)

**摘要:**以 650℃ 焙烧的高岭土为硅铝源, 采用动态原位晶化的方法合成出结晶度高、比表面积大的 Y 型分子筛。采用 XRD、XRF、SEM、N<sub>2</sub> 吸附-脱附等手段对合成的 Y 型分子筛进行了表征。结果表明, 以焙烧高岭土为原料可以合成出比表面积大、结晶度高的 Y 型分子筛; 采用该方法合成的 Y 型分子筛不仅可以达到工业 Y 型分子筛的高结晶度, 并且其特有的基质结构和小晶粒在催化领域更具优势。

**关键词:**高岭土; 原位晶化; Y 型分子筛; 结晶度

中图分类号: TQ426.95

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)03-0105-03

## Synthesis of Zeolite Y with high crystallinity by *in situ* crystallization of Kaolin

LI Meng-hua<sup>1,2</sup>, MA Bo<sup>1</sup>, JIN Wei-juan<sup>1,2</sup>, ZHANG Xi-wen<sup>2</sup>, QIN Bo<sup>2</sup>

(1. Liaoning Petroleum Chemical University, Fushun 113001, China; 2. Fushun Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, SINOPEC, Fushun 113001, China)

**Abstract:** The zeolite Y with high crystallinity and surface area is synthesized by the dynamic *in situ* crystallization using calcined kaolin as raw material. The obtained zeolite Y is characterized by XRD, XRF, SEM and N<sub>2</sub> adsorption. The results show that the synthesized zeolite Y has high crystallinity and high surface area. It not only reaches the high crystallinity of industrial zeolite Y, but also has peculiar matrix structure and the small grains which make it taking more advantages in the field of catalysis.

**Key words:** Kaolin; *in situ* crystallization; zeolite Y; crystallinity

催化裂化(FCC)一直是现代化工的核心技术。Y型分子筛是催化裂化(FCC)催化剂的主要活性组分,其结晶度、硅铝比、孔结构等对催化性能影响的研究一直为人们所关注<sup>[1-5]</sup>。以高岭土为原料制备Y型分子筛的研究在国内外早有报道。高岭土原位晶化合成Y型分子筛技术是以天然高岭土为初始原料,采用一步法同时制备出活性组分和基质材料,再通过改性处理制备出高岭土型催化裂化(FCC)催化剂<sup>[6-8]</sup>。高岭土在一定温度焙烧可以脱去结构水,转化为具有很高活性的偏高岭土,在制备过程中,高岭土经焙烧后在水热条件下合成含Y型分子筛的晶化产物,晶化产物中的无定形物质即为基质组分<sup>[4-5]</sup>。

以偏高岭土提供硅铝源制备Y型分子筛的研究很多,但合成出的高岭土Y型分子筛的结晶度较低,比表面积较小<sup>[9-11]</sup>。笔者以偏高岭土为硅铝源,通过补加硅源,动态合成出了结晶度高、比表面积大的Y型分子筛,并对其进行了表征。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料及仪器

高岭土;水玻璃(工业级, SiO<sub>2</sub> 质量分数不小于 26.5%, 模数为 3.2~3.4);铝酸钠(化学纯, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

质量分数不小于 45%, 天津市光复精细化工研究所生产);氢氧化钠(分析纯, 天津光复科技发展有限公司生产);HX-6058A 大功率磁力搅拌器(山东菏泽华兴仪器仪表有限公司生产);LC-223 鼓风干燥箱(上海 ESPEC 环境设备有限公司生产);FYX 动态高压釜(大连通产高压釜容器制造有限公司生产);真空泵(黄岩仪表厂生产)。

### 1.2 实验步骤

#### 1.2.1 偏高土的制备

将高岭土细粉放入马弗炉中,按照 5~10℃/min 速率升温到 650℃,恒温焙烧 3 h 得到偏高岭土,然后降至室温,待用。

#### 1.2.2 导向剂的制备

以  $n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) = 16 : 1 : 15 : 320$  的比例依次将氢氧化钠、偏铝酸钠加入一定量水中,在搅拌状态下加入水玻璃,继续搅拌 30 min 后放入 35℃ 烘箱恒温陈化 24 h,待用。

#### 1.2.3 水热合成 Y 型分子筛

将一定量的氢氧化钠、偏高岭土依次加入一定量水中,在搅拌状态下加入水玻璃和导向剂,继续搅拌 30 min 后倒入动态高压反应釜中,100℃ 动态恒温晶化 48 h 后冷却,抽滤,用蒸馏水洗涤至中性,最

后在 100℃ 烘箱里干燥 12 h, 得到 Y 型分子筛。

### 1.3 样品表征

X 射线衍射(XRD)分析:采用日本理学株式会社生产的 D/max-2500 型全自动旋转靶 X-射线衍射仪。Cu 靶 K $\alpha$  射线,石墨单色器,工作电压为 40 kV,管电流为 80 mA,扫描范围为 5~40°。

X 射线荧光光谱分析(XRF):采用日本理学公司生产的 ZSX100e 型 X-射线荧光光谱仪测定分子筛硅铝比。工作电压为 30 kV,工作电流为 100 mA, PET 晶体, PC 探测器,标准准直器,视野光栅为 30 mm。

N<sub>2</sub> 吸附-脱附:采用美国麦克仪器公司生产的 ASAP2420 型物理吸附仪。测定前,样品要经过 300℃ 抽真空活化 4 h 以上,然后将样品瓶置于液氮罐中进行 N<sub>2</sub> 吸附-脱附试验。

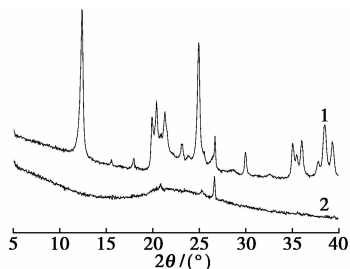
扫描电镜分析(SEM):采用日本 JEOL 公司生产的 JSM-7500F 型扫描电子显微镜,配备 EDAX-EDS,工作电压为 20 kV,工作距离为 15 mm,分辨率为 1.5 nm。具体方法为:取干燥分子筛样品放入一定量的乙醇溶液中,超声波分散制得悬浊液,将悬浊液滴加在电镜铜台上,乙醇挥发后,放置在真空喷镀仪中,选择 20 mA 电流,喷 Pt 200 s,之后在扫描电子显微镜上扫描。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 高岭土的焙烧活化

高岭土的基本成分是高岭石,理想化学组成为 Al<sub>4</sub>[(OH)<sub>8</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>],简式可表示为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O,具有层状结构,其中的硅原子、铝原子都是以结晶形式存在,不易破坏,因此生粉不能用于直接合成 Y 型分子筛。

高岭土焙烧前后的 XRD 图如图 1 所示。从图 1 可以看出,焙烧前生粉具有的晶体结构不适合用于直接合成 Y 型分子筛,而经 650℃ 焙烧的高岭土会



1—焙烧前;2—焙烧后

图 1 高岭土焙烧前后 XRD 图

吸热脱羟基转变成无定形的偏高岭土,使其活性硅铝增加。当温度升高到 900℃ 时,偏高岭土开始有新的晶相出现,转化为尖晶石,当温度继续上升至 1 000℃ 时,尖晶石又明显转晶为莫来石,因此,从硅铝“营养质”(焙烧后具有活性的硅铝)上讲,最适合作为原位晶化的材料就是偏高岭土。

高岭土焙烧温度对原位晶化产物的影响如表 1 所示。从表 1 可以看出,偏土为基质的产物具有最高的结晶度,达到 49%,生粉的结晶度最低,说明偏土的活性硅铝“营养质”数量比较高且比较搭配,而尖晶石和莫来石为基质的产物结晶度相近,也相对较低。

表 1 高岭土焙烧温度对原位晶化产物的影响

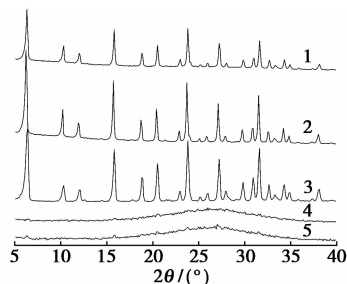
编号	基质说明	结晶度/%	晶胞常数/nm
Y-1	生粉	32	2.472
Y-2	烧土(500℃)	37	2.471
Y-3	偏土(600℃)	49	2.471
Y-4	尖晶石(940℃)	36	2.456
Y-5	莫来石(1400℃)	36	2.469

### 2.2 导向剂对合成 Y 型分子筛的影响

导向剂在合成 Y 型分子筛过程中起着非常关键的作用,其活性的高低直接影响产品 Y 型分子筛的质量,且导向剂的硅铝比也是影响 Y 型分子筛合成的重要因素,直接影响到原位合成的成败。因此,采取高效导向剂制备 Y 型分子筛可以起到缩短晶化时间,抑制杂晶生成,提高产物结晶度等作用。

在合成 Y 型分子筛的实验中,分别加入导向剂 1 [ $n(\text{Si}):n(\text{Al})=6$ ]、导向剂 2 [ $n(\text{Si}):n(\text{Al})=7.5$ ]、导向剂 3 [ $n(\text{Si}):n(\text{Al})=8$ ]、导向剂 4 [ $n(\text{Si}):n(\text{Al})=9$ ]和导向剂 5 [ $n(\text{Si}):n(\text{Al})=9.5$ ]。采用不同硅铝比 [ $n(\text{Si}):n(\text{Al})$ ] 的导向剂合成的晶化产物的 XRD 图如图 2 所示。硅铝比越大,导向剂的外观越透明均一,存放时间越长,效果越好。但硅铝比并不是越大越好,当达到一定程度时,导向剂的效果开始下降,甚至失效。从图 2 中可以看出,硅铝比在 6.0~8.0 时可以成功合成 Y 型分子筛;硅铝比在 6.0~7.5 时,晶化产物的衍射峰强度随着硅铝比的增加而增加;但当达到 8.0 时,可以看出有少量 P 杂晶的衍射峰出现(由于峰强非常小,几乎可以忽略),且其衍射峰强度较硅铝比为 7.5 的晶化产物有所下降;当硅铝比超过 8.0 时产物没有分子筛晶体特征衍射峰出现,体系仍是无定形硅铝,说明当硅铝比超过 8.0 时,导向剂会失效,导致原位晶化失

败。其中采用导向剂2制备的晶化产物的XRD峰强度明显高于采用其他导向剂制备的晶化产物。这说明硅铝比在7.5时制备的晶化产物结晶度最高。因此采用导向剂2原位合成高岭土Y型分子筛。



1— $n(\text{Si}):n(\text{Al})=6$ ; 2— $n(\text{Si}):n(\text{Al})=7.5$ ; 3— $n(\text{Si}):n(\text{Al})=8$ ;  
4— $n(\text{Si}):n(\text{Al})=9$ ; 5— $n(\text{Si}):n(\text{Al})=9.5$

图2 不同硅铝比导向剂合成的晶化产物XRD图

### 2.3 原位合成晶化产物的SEM分析

原位合成Y型分子筛和工业制备Y型分子筛的SEM照片如图3所示。

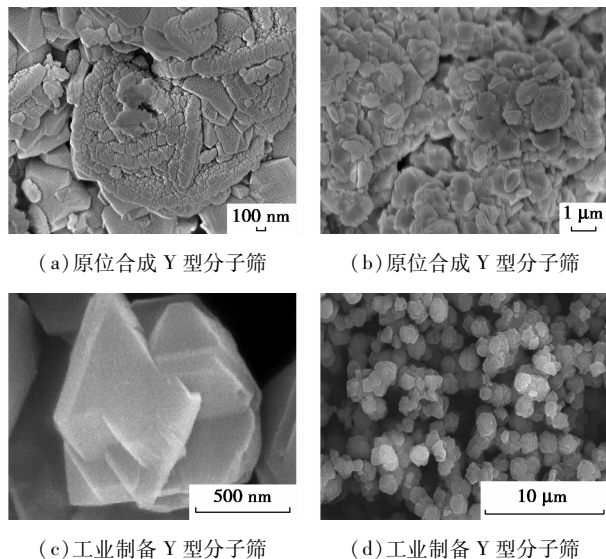


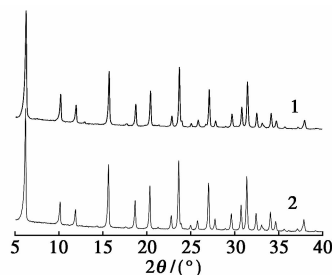
图3 原位合成Y型分子筛和工业制备Y型分子筛的SEM照片

从图3(a)可知,从微观上,可以直观地看出原位合成的分子筛的晶粒生长并附着在基质表面上,而且从尺寸上衡量,生长的分子筛晶粒很小,接近纳米级别。从图3(b)可以看出,原位合成分子筛不同于传统工业制备Y型分子筛晶粒聚集形态,除了以基质为骨架附着其上外,还通过基质片状物的交错形成蜿蜒曲折的腔腔,这为催化过程的大分子反应提供了更好的扩散条件。从图3(a)可以看出,原位合成Y型分子筛不同于传统工业制备Y型分子筛,Y型分子筛通常为 $1\sim 10\ \mu\text{m}$ 大小的晶粒,而原位合

成分子筛晶粒大小约在 $200\ \text{nm}$ 左右。在多相催化反应中,烃分子在沸石上的扩散是整个反应速度的控制步骤,分子筛晶粒的降低,增加了外表面的活性中心,降低了扩散阻力,使重油大分子接近活性中心的几率增大,有利于催化反应。而对比图3(d),对于传统工业制备的Y型分子筛,即使属于超微粒Y型分子筛,单个颗粒直径一般在 $1\ \mu\text{m}$ 左右且不具备二次颗粒,单个晶粒呈现散堆而不是交联成骨架的形态存在。因此,合成的原位晶化产物较传统工业制备Y型分子筛在催化领域更有优势。

### 2.4 原位合成晶化产物的分析

工业Y型分子筛和本实验原位合成的高岭土Y型分子筛样品的XRD图如图4所示。分子筛样品的结构分析如表2所示。与图2中样品的XRD峰形一致,且峰高强度基本相同。而从表2中可以看出,两者的比表面积、孔容、孔径基本相当,晶胞常数完全一致,且原位合成Y型分子筛样品的BET比表面积高达 $830\ \text{m}^2/\text{g}$ ,相对结晶度高达92.2%。



1—工业Y型分子筛; 2—原位合成Y型分子筛

图4 工业Y型分子筛和原位合成Y型分子筛样品的XRD图

表2 分子筛样品的结构分析

样品	BET比 表面积/ ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	总孔容/ ( $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ )	平均 孔径/ nm	晶胞 常数/ nm	相对结 晶度/ %
工业Y型分子筛	883	0.37	1.73	2.470	100
原位合成Y型分子筛	830	0.36	1.68	2.470	92.2

注:相对结晶度是指原位合成Y型分子筛样品的结晶度与工业Y型分子筛的结晶度的比值。

## 3 结论

采用原位晶化的方法,以 $650\ ^\circ\text{C}$ 焙烧高岭土提供活性硅铝,通过补加硅源,在最优硅铝比的导向剂下合成了结晶度高、比表面积大的高岭土Y型分子筛。

(下转第109页)

化学吸附仪上进行;吡啶吸附红外光谱(Py-IR)分析在德国 Bruker 公司生产的 EQUINOX55 型红外光谱仪上进行。

### 1.3 催化剂反应性能评价

催化剂的反应评价在常压固定床反应器上进行。将 1 g 催化剂样品(20~40目)置于内径 0.8 cm 的不锈钢管式反应器中,填充一层惰性瓷球,再置入 1 g  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,反应器其他部分填充惰性瓷球。反应温度为 380℃,进料空速  $WHSV = 2 \text{ h}^{-1}$ 。产物经冷凝分离,气相产物采用天美 GC7890F 气相色谱仪进行分析,HP-PLOTQ 毛细柱(30 m × 4 mm)。液相产物采用天美 GC-7890 气相色谱仪进行分析,OV101 毛细柱(50 m × 0.23 mm × 0.50  $\mu\text{m}$ )。汽油品质由石科院开发的 PONA 法计算,分别得到产物芳烃、烯烃、异构烷烃、正构烷烃及环烷烃的体积分数(%)。

甲醇转化率  $X_M$  计算式为:

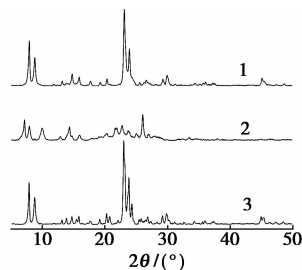
$$X_M = (1 - \text{反应产物中甲醇的摩尔分数} / \text{反应进料中甲醇的摩尔分数}) \times 100\%$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 结果分析

不同类型分子筛的 XRD 表征谱图如图 1 所示。由图 1 可看出,HZSM-5 具有典型的 MFI 特征结

构<sup>[7]</sup>,在  $2\theta = 7.8^\circ(011)$ 、 $8.7^\circ(020)$ 、 $22.9^\circ(501)$ 、 $23.6^\circ(033)$ 、 $24.3^\circ(133)$  处均有特征峰出现。HMCM-22 在  $6 \sim 8^\circ$  和  $12 \sim 15^\circ$  处有衍射峰出现,在  $22 \sim 27^\circ$  有最强的 2 个衍射峰,表现出 MWW 的特征结构,与文献[8-9]报道一致。HZSM-11 在  $2\theta = 8$ 、 $8.8$ 、 $23$ 、 $23.9$ 、 $45^\circ$  出现衍射峰,并且在  $45^\circ$  处的衍射峰没有明显裂分,说明是 MEL 结构<sup>[10-11]</sup>。



1—HZSM-11;2—HMCM-22;3—HZSM-5

图 1 不同分子筛的 XRD 谱图

### 2.2 SEM 分析

不同类型催化剂的 SEM 图如图 2 所示。

由图 2 可以看出,HZSM-5 分子筛是由大小为 70~100 nm 的长方体小颗粒构成的团聚体;HMCM-22 分子筛是由片状结构构成,大小为 1~2  $\mu\text{m}$ ;HZSM-11 是由大小约为 500 nm 的球形团聚体构成,这些球形团聚体又是由大小约为 50 nm 的小颗粒团聚而成。

(上接第 107 页)

合成出的高岭土 Y 型分子筛的相对结晶度高达 92.2%,BET 比表面积高达 830  $\text{m}^2/\text{g}$ 。这说明制备的高岭土 Y 型分子筛不仅可以达到工业应用 Y 型分子筛的标准,且合成出的高岭土 Y 型分子筛由于其小晶粒和基质特有的骨架结构,使其较传统 Y 型分子筛在催化领域更有优势。

### 参考文献

[1] Brown S M, Durante V A, Reagan W J, et al. Fluid catalytic cracking catalyst comprising microspheres containing more than about 40 percent by weight Y-faujasite and methods for making; US, 4493902 [P]. 1985-01-15.  
 [2] 杨贵东,邢伟,胡清勋,等.利用 Taguchi 法以高岭土为原料制备高硅 NaY 分子筛[J].无机化学学报,2009,25(4):616-622.  
 [3] 吴杰,秦永宁,马智,等.由煤系高岭土合成小晶粒 NaY 分子筛及其应用[J].化学工业与工程,2006,23(1):18-20.  
 [4] Covarrubias C, Garcia R, Arriagada R. Cr(III) exchange on zeolites obtained from kaolin and natural mordenite[J]. Microporous and

Mesoporous Materials, 2006, 88:220-231.

[5] 刘欣梅,阎子峰,王槐平.由煤系高岭土原位合成 NaY 分子筛[J].石油大学学报:自然科学版,2002,26:94-99.  
 [6] 宋海涛,刘泽龙,陈蓓艳,等. FCC 催化剂组元上轻柴油裂化反应焦炭的结构组成[J].石油学报:石油加工,2004,20(5):71-77.  
 [7] 李全昌,孟益民,陶祖贻. Y 型沸石和高岭土原位晶化产品的 Tb/Tb\* 同位素交换及 Na/Tb, Tb/Na 离子交换动力学[J].离子交换与吸附,1994,3(10):193-197.  
 [8] 李全昌,孟益民,陶祖贻.高岭土原位晶化产品及全合成 Y 型沸石的稀土离子交换平衡[J].离子交换与吸附,1994,3(10):238-242.  
 [9] Brown S M, Durante V A, Reagan W J. Fluid catalytic cracking catalyst comprising microspheres; US, 4493902 [P]. 1985-01-15.  
 [10] Elena I, Bonetto R, Juan C T. Synthesis of NaY zeolite on preformed kaolinite spheres-evolution of zeolite content and textural properties with the reaction time[J]. Ind Eng Chem Res, 1993, 32:751-7521.  
 [11] 李艳慧,赵谦,周旭平,等.以高岭土为原料的复合分子筛的水热合成[J].硅酸盐学报,2010,38(12):2340-2345. ■