

## 用叶蜡石合成 Y 型沸石的研究

刘新锦 黄铁钢  
(厦门大学化学系,361005)

### 摘 要

用福州叶蜡石,在适量补硅的条件下,可合成出 Y 型沸石产物,用 XRD 进行了表征,其硅铝比为 4.1~5.0,每克叶蜡石可制出 1.2 克产品,对焙烧和合成过程进行了分析和讨论,试验结果表明:叶蜡石可作为合成 Y 型沸石的廉价原料,有良好的应用前景。

关键词: Y 型沸石、水热合成,叶蜡石

### Researchs on Synthesis of Zeolite Y from Pyrophyllite

Liu Xinjin Huang Tiegang  
(Chemistry Department, Xiamen University)

### Abstract

Zeolite Y was synthesised from Fuzhou pyrophyllite under condition of adding an amount of  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . The products were characterized by XRD. The ratio of  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  equals 4.1~5.0. The per gram pyrophyllite yield of zeolite Y is 1.2 gram. The process of roast and synthesis were analyzed and discussed. The results of experiments show that the pyrophyllite can act as a kind of low-priced raw material for the synthesis of Zeolite Y and displays good application prospects.

Key words: zeolite Y, hydrothermal synthesis, pyrophyllite

### 1. 引言

Y 型沸石作为优良的催化剂和吸附剂在炼油和化学工业中均有重要应用。可用纯化工原料合成,亦可用含硅铝的天然原料制备。叶蜡石是一种具有蜡状光泽的含水硅铝酸盐矿物。国内资源丰富,已开发的矿点达 100 多处<sup>[1]</sup>,其成分中  $\text{SiO}_2$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量之比通常为 2~6,有利于直接合成硅铝比较低的 A 型或 X 型沸石<sup>[2-3]</sup>,但难以直接合成出 Y 型沸石,我们尝试在适量补充硅化合物的条件下,合成出 Y 型沸石,找到用叶蜡石合成该类沸石的关键条件,为充分利用这种矿物资

源,降低此类沸石的合成成本开辟了一条新途径。

### 2. 实验

#### 2.1 合成过程

(1) 焙烧:福州叶蜡石粉( $\text{SiO}_2$  65%~68%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ~19%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ~0.35%)和碱按一定比例混合,经高温(600~800℃)焙烧,使其转化为活性的硅铝酸盐。

(2) 导向剂的制备:水玻璃在搅拌下加入适量的高碱偏铝酸钠,然后静置老化备用。

(3) 成胶与晶化:在第一步所得的焙烧

产物中加入水,在 40~70℃ 下搅拌,使其成胶,再加入适量的水玻璃,导向剂,于 92~98℃ 晶化约 16~24 小时。

(4) 尾处理:晶化后的产物经过滤,洗涤、干燥,即可得 Y 型沸石产品。

## 2.2 产物的鉴定、测试

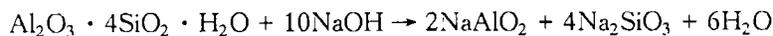
(1) 产物的鉴定:

用 X 射线衍射法对产物进行鉴定

仪器:日本理学(Rigaku) Rotaflex D<sup>max</sup>-C XRD 系统。

操作条件: CuK<sub>α</sub> (λ = 0.15406nm), 40kV, 30mA, 扫描速度: 8°/min, 扫描范围 4°~40°。

(2) 相对结晶度的测定:用 XRD 谱峰积分强度比较法测定。以兰州炼油厂生产全合成 NaY 分子筛作参比标准(结晶度为 93%),与待测的合成试验样品在同样的测试条件下扫描,以谱图中对应的特征衍射峰(111)(533)(642)积分强度之和作比较得出相对结晶度。



实验发现,在较低温度和较低碱量下焙烧,叶蜡石结构只部分被破坏。XRD 表明,

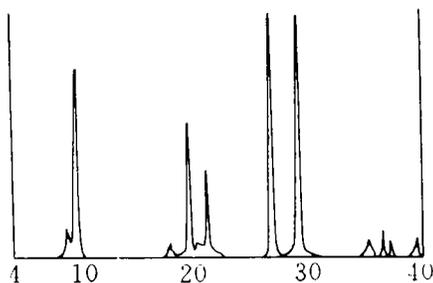


图1 叶蜡石的 XRD 图

低角度衍射峰消失(见图1、图2)。经此焙烧的矿粉很坚硬,用人工难以磨细,不能合成出沸石。当温度和碱量均够高,叶蜡石结构基

(3) 硅铝比(即 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的摩尔比)的测定:根据硅铝比与晶胞常数之间的关系来测定。待测沸石样品经 120° 干燥,磨细,放入干燥器中饱和吸湿 24 小时以上(干燥器底部装有饱和 NH<sub>4</sub>Cl - KNO<sub>3</sub> 溶液),用 XRD 法准确测定(555)衍射峰的 2θ 值及对应的 d 值,即可求晶胞参数 a<sub>0</sub>, (a<sub>0</sub> = d√(h<sup>2</sup> + k<sup>2</sup> + l<sup>2</sup>)),再依经验公式:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{25.248 - a_0}{0.245} \times 2$$

计算出晶化产物的硅铝比。

## 3. 结果与讨论

### 3.1 焙烧条件的探索

叶蜡石属单斜晶系,其组成为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 4SiO<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O(化学式为 Al<sub>2</sub>[Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>2</sub>)破坏其结构需在 1000℃ 以上。在加碱的条件下,可促使体系熔点降低,于 600~800℃ 焙烧,即可分解为可溶性的硅铝酸盐。过程的变化是复杂的,主要反应式可以表示为:

本上被破坏。XRD 谱图显示,4°~40° 衍射峰消失(见图3)。表示经此焙烧的矿粉主要组份已转化为无定形的偏硅酸钠 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 与偏铝酸钠 NaAlO<sub>2</sub>。原来叶蜡石中六配位的铝变成了四配位的可溶的活性的铝。随着结构的崩溃,硅亦由原来处在硅氧四面体层中无活性的硅变成了活性的硅。此焙烧产物经进一步处理:加水、成胶、补硅、晶化之后,可获得 Y 型沸石产品。

为了保证叶蜡石结构的充分彻底破坏,一般加入的碱都是适当过量的,这过量的碱也可为后续合成过程提供必要的碱性环境。

焙烧温度自然也是一个重要因素,也需适当,过高有形成玻璃体或结成硬块的危险,焙烧产物以保持粉状为宜。

对高岭土类矿物加碱焙烧产物质量的评

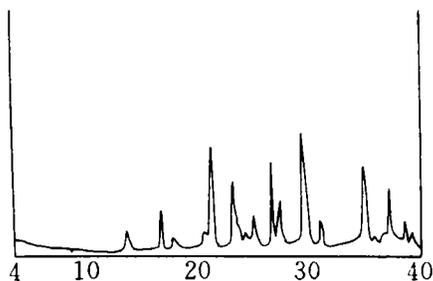


图2 叶蜡石低碱低温焙烧产物的XRD图

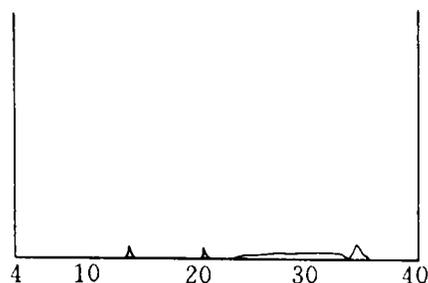


图3 叶蜡石高碱高温焙烧产物的XRD图

价通常是采用化学分析法、通过分析焙烧产物中活性硅铝的含量,了解其转变的程度。本试验采用XRD谱图比较法,直接指明叶蜡石结构被破坏的程度,以鉴定焙烧的效果和品质,找出最佳的控制条件。和化学分析法相比,迅速、准确可靠,可避免大量人力、物力和时间的浪费。

### 3.2 合成条件的研究

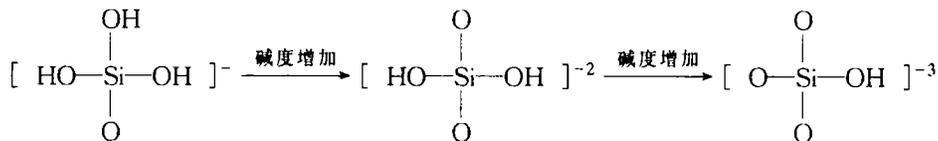
按叶蜡石本身硅铝的含量,合成沸石产物的硅铝比只能是3以下的X型沸石。要获得Y型沸石,必须提高投料的硅铝比,但单纯提高投料的硅铝比并不能就保证产物的硅铝比一定够高。例如,起初我们把投料硅铝比提高到9.8,得到的是低硅铝比的晶化产物( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.35$ )。进一步增加投料的硅铝比至~11,产物的硅铝比亦有所提高,达到3.78,但仍未超过4,这说明合成体系中,足够的投料硅铝比只是一个必要的条件,并非充分条件,还有其它重要因素,其中尤以碱度影响最大,实验结果表明,当碱度( $\text{mol}(\text{Na}_2\text{O})/(\text{H}_2\text{O})$ )大于1.4所得产物的硅铝比常小于4,要使产物Y型沸石的硅铝比达到4~5,则碱度宜控制在1~1.2之间(见表1)。

表1

编号	投料			产物 <sup>*</sup> $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ (mol/l)	
1	11	0.89	1.60	3.78
2	11	0.89	1.33	3.93
3	11	0.89	1.21	4.11
4	11	0.89	1.07	4.78

\* 产物的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 均指4个以上的平均值。

碱度过高,产物硅铝比低,这可能是硅酸根阴离子的聚合度随碱度增高而降低,其中大部分基本上呈单态、它们随溶液碱度之不同而具有不同数目的羟基,因而带有不同的负电荷,如下所示:



而对于铝酸根来说,它在反应体系中的形态 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ,其上带有一个负电荷,倾向和负电荷不太高的单态硅氧四面体进行缩合

反应。碱度越高,单态硅氧四面体所带负电荷越来越多,而羟基则越来越少。无论是从电荷考虑还是从羟基考虑,既不利于与Al

(OH)<sub>4</sub> 缩合,更不利于硅氧四面体本身之间的缩合。这样,参与分子筛骨架结构中的硅必然相对减少,硅铝比因而随之降低。

### 3.3 产品

按上述讨论之最佳条件,即当叶蜡石在焙烧阶段得到充分彻底破坏,在合成阶段碱度控制在 1.0~1.2 范围,投料硅铝比在 10~11 之间,可稳定地合成出硅铝比为 4.1~5.0 的 Y 型沸石。产品的 XRD 谱图参见图 4,未见其它杂晶峰,相对结晶度为 ~80%。依小试结果计算,1 克叶蜡石可合成出 1.2 克 Y 型沸石产品。

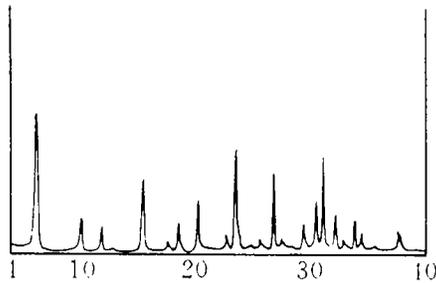


图 4 由叶蜡石合成的 NaY 的 XRD 图

### 3.4 有关工艺问题

用福州叶蜡石作为合成原料,通过加碱高温焙烧、加水溶解之后,只要焙烧条件控制适当,一般不溶物残渣很少,在成胶液中无明显的固体物,因而实际上无需过滤处理。这一方面使工艺过程大为简化,同时也可避免废渣带来的环保问题。

### 4. 结论

(1) 用福州叶蜡石,在适量补硅的条件下,可合成出 Y 型沸石。

(2) 叶蜡石加碱高温焙烧质量的好坏直接关系到后续合成过程的成败。

(3) 合成过程中控制碱度和投料硅铝比是获得高硅铝比产物的关键因素。

(4) 叶蜡石储量丰富,比高岭土价格更低,试验结果表明它是合成 Y 型沸石的一种更廉价的原料,有良好的应用前景。

### 参考文献

- [1] 方邨森等. 硅酸盐通报,1991,5:30.
- [2] 中国科学院地质研究所. 沸石矿物与应用研究(论文集). 科学出版社,1979,161.
- [3] 张可钦等. 石油化工,1980.8:468.

## 我国水泥散装化发展缓慢必须加快步伐

世界上工业化国家在现代化、社会化大生产的推动下,水泥的供应使用早已散装化。特别是经济发达的资本主义国家,散装水泥已占其水泥总产量的 70%~80%。日本、美国、前苏联等国家早在六、七十年代就实现了水泥散装化,散装率一直保持在 90% 以上。西欧的德国、法国、英国等国家七十年代初散装率也达到 70% 以上。而我们国家水泥年产量连续十一年位居世界第一,但散装率却远远落后于世界水平。1975 年我国的散装率是 10.5%,近几年发展有所加快,全国散装水泥的数量增长较快,“八五”期间平均年增长 700 万吨,但散装率仍不高,

1991 年是 12.8%,1992 年是 13.3%,1993 年是 12.8%,1994 年是 12.5%。1995 年全国散装水泥完成 5800 万吨,平均散装率是 13.0%。目前,列入统计的二十九个省、自治区、直辖市中,散装量超过 100 万吨的有十八个省、市,其中 300 万吨以上的只有 4 个省市,山东省达到 945 万吨,居全国的首位。散装率最高的上海市已达到 84.88%,但超过全国平均水平的只有 14 个省市。与本世纪末我国散装水泥率要达到 40% 的国家规划要求,相差很远,必须加快步伐,急起直追才行。

(王福珍)