

偏高岭土水热合成 4A 沸石晶化行为的研究

高 俊* 高 智 简 丽 乔淑萍 智科端

(内蒙古工业大学化工学院, 呼和浩特 010062)

关键词: 偏高岭土 4A 沸石 晶化机理
分类号: O613.72 O614.3+1 P619.23+2

以偏高岭土为原料合成 4A 沸石, 由于其合成过程工艺简单, 成本低而一直受到普遍的关注。对于该法晶化过程的行为研究, 近年来陆续出现报道。Rocha 等^[1]研究认为偏高岭土在碱液中缓慢溶解, 形成含 SiO_3^{2-} 、 SiOH 基团和 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 的溶液, 逐步缩合为硅铝酸钠凝胶, 再进一步形成 4A 沸石晶粒并通过结构重排而转变为 4A 沸石。王建等^[2]研究提出偏高岭土在 NaOH 溶液中部分溶解, 且迅速转变为偏高岭土*, 并伴有硅铝酸钠凝胶产生, 同时偏高岭土* 也不断在碱液的作用下凝胶化, 生成的凝胶再进一步转变为 4A 沸石, 因而合成的 4A 沸石产品与化学合成法存在着较大的差异。对偏高岭土合成 4A 沸石的晶化历程, 作者曾进行过研究^[3], 发现偏高岭土在碱液中溶解很小, 由偏高岭土转为 4A 沸石晶型, 主要是在偏高岭土固相的基础上进行的。本文拟从合成过程的机理方面, 探讨偏高岭土合成 4A 沸石的晶化过程行为及其与化学法合成产品差异的关键所在。

1 实验部分

高岭土 ($\text{SiO}_2: \text{Al}_2\text{O}_3 = 2.03$) 取自内蒙古某地, 除杂、磨细处理后, 经过 800°C 高温焙烧制得偏高岭土, 然后按化学计量配比加入到 NaOH 溶液中。加热并在搅拌下进行水热合成反应, 间隔一定时间进行取样分析检测, 直至过程晶化完全为止。

XRD 采用日本理学 D/max-III 型 X 射线衍射仪 ($\text{Cu K}\alpha$, $20\text{mA}/35\text{kV}$) 进行测定; FT-IR 采用美国 NICOLET 公司 Nexus 670 型付里叶红外变换光谱仪测定, KBr 压片。SEM 在 S-530 型扫描电子显微镜下进行形貌观察, 加速电压 25kV 。其它分析为化学分析法。

2 结果与讨论

2.1 4A 沸石晶化过程

2.1.1 笼形晶核胚体的形成

水热合成反应初期, 扫描电子显微镜下观察到在原无规则状的偏高岭土中出现了 $1 \sim 2\mu\text{m}$ 的笼形状固相物(图 1a), XRD 谱图显示由一个弥散的峰所组成, 与原偏高岭土相差不大, 衍射数据见表 1。因其未显示出晶体的特征衍射峰, 所以推断为一种形成晶核的前期晶穴结构

收稿日期 2001-03-14。收修改稿日期: 2001-05-08。

内蒙古自然科学基金资助项目 (No. 971302-2)。

* 通讯联系人。

第一作者: 高 俊, 男, 46 岁, 副教授, 研究方向: 高岭土开发与应用。

表 1 反应初期固相 X 射线衍射数据

Table 1 XRD Data of Sample and MetaKaolinite in Reacting after 4hr

$2\theta/(\circ)$		INT		width		$d/\text{\AA}$		I/I_0	
metak [*]	sample	metak	sample	metak	sample	metak	sample	metak	sample
21.38	21.50	286	145	0.27	0.18	4.153	4.130	95	84
23.12	23.42	290	129	0.33	0.15	3.844	3.795	96	75
24.10	24.12	268	124	0.18	0.15	3.690	3.687	89	72
25.20	25.92	277	151	0.21	0.15	3.531	3.435	92	88
28.76	28.84	193	135	0.21	0.12	3.102	3.093	64	78
29.14	29.28	182	131	0.18	0.15	3.062	3.048	60	76
30.06	29.92	168	134	0.33	0.12	2.970	2.984	56	78
31.14	31.72	164	128	0.21	0.15	2.870	2.819	54	74

Note: Metak is the abbreviation of MetaKaolinite.

体,称为晶核胚体。

同时对固相成分的分析表明,硅铝比($2\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)保持恒定,而钠铝比($\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$)略有升高^[2]。说明出现的笼形体只是由原偏高岭土中的 Si、Al 原子与液相中的 OH^- 离子结合而组成的非晶态结构体,即生成 4A 沸石晶核所需的多面体结构单元体。因高岭土 [$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$] 在高温焙烧时,随晶格中 (OH) 的脱出,将结构水完全排出其晶体框架被破坏,分解为无定形的 Al_2O_3 和 SiO_2 而成为偏高岭土 ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$)。在碱液中它们与 OH^- 离子形成硅氧四面体 (SiO_4) 和铝氧四面体 (AlO_4),这些四面体通过氧桥相互连接成环状结构,进而再进一步聚合而成笼形状的多面体。在 SEM 中可清晰地看到对称的 α 笼形状结构,FT-IR 分析具有 561.31cm^{-1} (双六元环振动)、 725.77cm^{-1} (四面体对称伸缩振动)、 844.47cm^{-1} (AlO_4 聚合多面体伸缩振动)、 1000.17cm^{-1} (SiO_4 聚合多面体伸缩振动) 谱峰,表明这些主要是在固相中形成的笼形状晶核胚体还不具备完整的 4A 沸石晶粒。

2.1.2 4A 沸石的晶化

由于笼形结构中存在相邻的多元环平面,曲率和张力大,从而表现出很大的活性,相互之间易于以共价键的方式结合,此外铝氧四面体带有一个负电荷,需要有一个带正电荷的阳离子来中和,使其显电中性。溶液中的 Na^+ 离子就逐步迁移到这些笼状的空腔中去结合,同时也促使笼状多面体之间在不饱和键的作用下相互聚集,将若干大小不等的笼状体构成完整的立方型晶体。这种立方体结构表面为相应的离子所饱和,因而其结构形状相对比较稳定,不再因与溶液接触而发生变形(图 1b),经 X 射线衍射确定其为 4A 沸石晶体,衍射数据见表 2。

合成过程固液相成分变化表明,当笼形晶核胚体形成足够数量,水合阳离子与结构单元结合到一定程度时,初期建立起的介稳状态为 4A 沸石的晶化过程所代替,而且这一状态的转变急剧进行,表现为固相中 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 急速升高,而液相中 NaOH 浓度和 Si、Al 浓度迅速降低。说明 4A 沸石的生成过程基本由两个步骤所组成,即无定型的偏高岭土在碱液中首先形成笼形状晶核胚体,然后这些胚体再重新聚合而成长为 4A 沸石晶体,整个过程为第一步骤所控制。

2.2 偏高岭土法与化学合成法产品差异

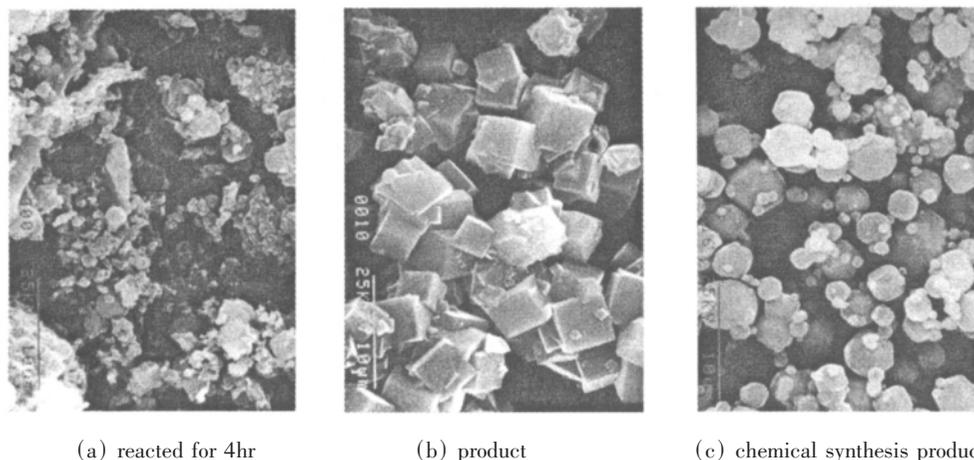
偏高岭土合成法与化学合成法的差异主要由于晶化行为不同所致。化学合成法一般认为是液相生成机理^[4],反应初始阶段体系中的反应物为 NaAlO_2 、 Na_2SiO_3 、NaOH 和胶状 SiO_2 ,生成的硅铝酸盐凝胶与液相中的硅铝酸根离子存在溶解平衡。液相中硅铝酸根浓度的增加导致了

表 2 反应产物固相 X 射线衍射数据

Table 2 XRD Data of Solid Product

2 θ /(°)		d/Å		I/I ₀		h	k	l
product	LTA [*]	product	LTA [*]	product	LTA [*]			
7.04	7.18	12.545	12.305	62	100	2	0	0
12.32	12.46	7.178	7.104	42	25.4	2	2	2
15.98	16.11	5.541	5.503	35	17.8	4	2	0
21.54	21.36	4.122	4.160	60	2.3	5	3	1
23.86	23.99	3.726	3.710	87	46.3	6	2	2
26.00	26.11	3.424	3.413	27	11.3	6	4	0
27.00	27.12	3.299	3.289	86	43.3	6	4	2
29.84	29.94	2.991	2.984	100	47.6	6	4	4
30.72	30.83	2.908	2.900	20	9.0	8	2	2
32.44	32.54	2.757	2.751	27	9.4	8	4	0
34.10	34.18	2.627	2.623	63	34.6	6	6	4
35.64	35.75	2.517	2.512	15	6.9	8	4	4

Note: LTA is the Linde Type A, i. e., Na-A Zeolite^[4].



(a) reacted for 4hr

(b) product

(c) chemical synthesis product

图 1 样品的 SEM 照片

Fig. 1 SEM photographs of the samples(3000 ×)

与水合阴离子之间进行缩聚反应, 形成 4A 沸石晶核并长大成为晶体。这些晶体间的成长相互独立, 所以始终保持其笼形结构晶型不变, 而且粒度比较均匀(图 1c)。

在碱液中用偏高岭土水热合成时, 固液两相成分差别较大, 即使形成笼形状胚体时, 固相也仅微量溶解, 凝胶难以生成或很少生成, 液相中 Na⁺离子在电荷吸引下进入笼形状晶核胚体时, 发生急剧的缩合作用使外貌呈现棱角分明的立方体, 而且由于不饱和键的作用容易出现晶体间的聚集重叠现象。这样就自然使合成的 4A 沸石晶体较化学法及原高岭土粒子为大, 与钙离子交换时速率较慢等。

文献^[2]报道了偏高岭土中的 Fe³⁺在反应中不断从固相转移到液相, 这是因为 OH⁻离子的作用将使 Fe³⁺不断进入液相, 而液相中最初并无 Fe³⁺离子存在, 当 Fe³⁺分散到液相后就不可能再进入固相, 同时固相表面进行的晶化过程也就很难将 Fe³⁺包围在其内部, 从而说明反应主要是在固相表面进行的。

参 考 文 献

- [1] Rocha J., Kllnowski J. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1991**, **87**, 3091.
- [2] WANG Jian(王 建), DONG Jia-Lu(董家禄), LIU Yang(刘 杨) et al *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2000**, **16**(1), 31.
- [3] GAO Jun(高 俊), QIAO Shu-Ping(乔淑萍), Jian Li(简 丽) et al *Yingyong Huaxue(Chinese J. Appl. Chem.)*, **1999**, **16**(6), 53.
- [4] XU Ru-Ren(徐如人), PANG Wen-Qin(庞文琴), TU Kong-Guang(屠昆岗) et al *Zeolite Molecular Sieves Structure and Synthesis(沸石分子筛的结构与合成)*, Changchun: Jiling University Press, **1987**, p477, 266.

A Study of Crystallization of Zeolite 4A Prepared by MetaKaolinite

GAO Jun* GAO Zhi JIAN Li QIAO Shu-Ping ZHI Ke-Duan

(*Institute of Chemical Engineering, Inner Mongolia Polytechnic University, Hohhot 010062*)

The Crystallization of Zeolite 4A from MetaKaolinite was studied by chemical analysis, FT-IR, XRD and SEM. The results show that the Crystallization of Zeolite 4A is primary solid phase transform mechanism. It is found that the Cage-Shaped crystal nucleus embryos are firstly formed in the lye of metakaolinite, then the Cage-Shaped crystal nucleus embryos are put in order and the crystal of Zeolite 4A is taken shape, Because the metakaolinite method and Chemical Synthesis method have different forming mechanism, the difference of Zeolite 4A on performance is caused.

Keywords: MetaKaolinite zeolite 4A crystallization mechanism