

钾霞石快速溶胶-凝胶法制备及表征

郑 骥^{1,2}, 马鸿文¹

(1. 中国地质大学 矿物材料国家专业实验室, 北京 100083; 2. 北京科技大学 土木与环境工程学院, 北京 100083)

摘要: 使用氨水调节 pH 值, 正硅酸乙酯-硝酸铝-硝酸钾-乙醇溶胶在 5~12 min 内快速形成凝胶, 最佳胶凝条件为 $H_2O/TEOS=25$, $EtOH/TEOS=4$, $pH\approx 9$ 。干凝胶在 862°C 晶化热处理 3 h 制备得到纳米级钾霞石粉体。合成钾霞石粉体一次粒子粒径约 50 nm, 团聚后的二次粒子粒径 5~20 μm , 平均孔径 11.2 nm, 孔径呈双峰分布, 属于中孔材料, 可用作催化剂助剂。

关键词: 钾霞石; 溶胶-凝胶法; 快速胶凝; 氨水

中图分类号: P578.972; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2006)04-0341-04

Fast sol-gel synthesis and characterization of kalsilite

ZHENG Ji^{1,2} and MA Hong-wen¹

(1. National Laboratory of Mineral Materials, China University of Geosciences, Beijing 100083, China;

2. Civil & Environmental Engineering School, University of Science and Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: A fast gelling process to synthesize kalsilite powder was performed by dropping aqua ammonia into the $TEOS-KNO_3-Al(NO_3)_3-EtOH-H_2O$ system, which resulted in the formation of a gel in 5~12 minutes. Compared with the traditional sol-gel method, the gelation time is greatly shortened. The optimum gelling conditions are as follows: molar ratio of H_2O to TEOS 25, molar ratio of EtOH to TEOS 4 and pH value about 9. Kalsilite powder is produced by treating the dried gel under 862°C for 3 hours. The synthesized kalsilite particle is nearly 50 nm, and most of the secondary particles 5~20 μm . The specific surface area of synthesized kalsilite is 26.3 m^2/g with an average intergranular pore size around 11.2 nm. The synthesized kalsilite powder is mesoporous with a bimodal pore distribution. Pure and homogeneous, stable in high temperature and with high potassium content and a bimodal pore distribution, the synthesized kalsilite powder can serve well as an efficient catalyst aid with relatively high application value.

Key words: kalsilite; sol-gel method; fast gelation; aqua ammonia

钾霞石($KAlSi_4O_{10}$)是一种硅酸盐类矿物,由于晶格中钾高温不易流失,目前已经被开发成催化剂助剂,适用于乙苯脱氢制苯乙烯、烃类蒸汽转化制氢以及合成氨等石油化工行业(车东晖等,1997;宋蔚等,1997;祝以湘等,1998)。工业制备钾霞石常采用1000°C焙烧焦宝石 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ 和 KOH (K_2CO_3)的方法,但其产品颗粒粗且化学成分不均一,不适合用作催化剂助剂。由于溶胶-凝胶法很容易实现多组分在分子或原子尺度上的均一性,产物颗粒可达纳米级,因此很多研究者开展了利用溶胶-凝胶法制备钾霞石的研究(Henderson and Taylor, 1988; Capobianco and Carpenter, 1989; Husheer and Thompson, 1999)。

然而,溶胶-凝胶法的工业应用面临着使用金属醇盐作为原料成本太高及溶胶胶凝时间太长的问题(Mackenzie, 2003)。针对该问题,国内外研究者开展了利用无机盐替代金属醇盐以及快速成胶的工艺研究(Sinkó and Mezei, 1998; Sinkó *et al.*, 2001)。

在 Sinkó 等人的研究方法基础上,本研究使用正硅酸乙酯为原料,使用价格低廉的硝酸盐引入钾和铝,并做出了以下3点改进:在室温条件下进行实验,成胶过程无需水浴加热;取消了回流过程,节约了8~14 h;通过氨水调节 pH 值后实现了溶胶的快速胶凝,并对制备得到的钾霞石进行了表征。

收稿日期: 2005-11-04; 修订日期: 2005-12-26

基金项目: 教育部博士学科点研究基金资助课题(1999049114)

作者简介: 郑 骥(1977-), 汉族, 博士, 矿物材料专业, E-mail: zengce2005@126.com。

1 实验

将提前配制好的正硅酸乙酯 (TEOS) 的乙醇 (EtOH) 混合溶液及硝酸铝、硝酸钾的水溶液按摩尔比 $\text{TEOS}:\text{Al}(\text{NO}_3)_3:\text{KNO}_3=1:1:1$ 进行混合, 加入蒸馏水调节 $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ 摩尔比值, 使用磁力搅拌器进行强力搅拌, 混合均匀后缓慢滴加氨水, 倾斜容器与水平面成 45° 角, 当混合体系表面未见明显流动, 即可认为此时已经凝胶化, 从原料开始混合到形成凝胶所用时间记为胶凝时间。湿凝胶于 105°C 下在电热鼓风干燥箱中干燥, 干凝胶再在马弗炉中进行晶化热处理以制备钾霞石。

NMR 分析使用 Varian UnityInova 300 型核磁共振仪, ^{27}Al NMR 共振频率为 78.17 MHz, 延迟时间为 1 s, 以饱和硫酸铝溶液定标; ^{29}Si NMR 共振频率为 59.587 MHz, 延迟时间 3 s, 以四甲基硅烷 [TMS, $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$] 定标, 由中国石油化工科学研究院完成。红外分析使用 PE983G 红外分光光度计, KBr 压片, 由北京大学赵印香完成。物相分析使用日本 D/Max-RC X 射线衍射仪, Cu 靶, 连续扫描速度为 $8^\circ/\text{min}$, 由中国地质大学 (北京) 陈荣秀完成。形貌分析使用英国 LEO-435VP 型扫描电镜, 由中国石油勘探规划设计研究院分析完成。比表面积测试使用美国 ASAP2405 吸附仪, 氮气吸附, 采用 BJH 算法计算孔径分布, 由中国石油化工科学研究院分析测试。成分分析采用湿化学全分析方法, 由中国地质大学 (北京) 化学分析室龙梅等完成。

2 结果分析与讨论

2.1 合成工艺

溶胶-凝胶工艺涉及到水解、聚合等多个反应, 影响凝胶形成的因素包括水硅比、pH 值、溶剂用量及催化剂用量等。随着 pH 值升高, 胶凝时间相应缩短 ($\text{EtOH}:\text{TEOS}=4$) (图 1), pH 值在 2~4 范围内, 体系形成凝胶需要 19~31 h; pH 值在 7~8.5 范围内, 5~12min 内即可迅速形成凝胶。由图 1 还可

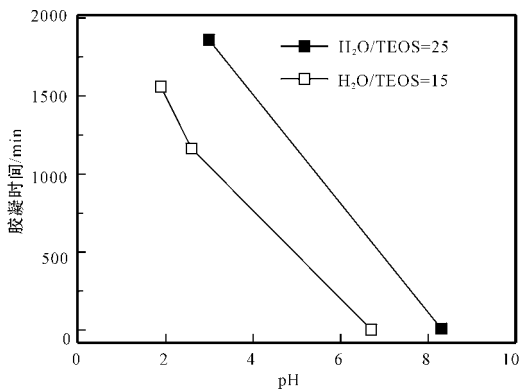


图 1 pH 值和水用量对胶凝时间的影响

Fig. 1 Effects of pH value and H_2O content on gelation time

看出, 水硅比值越大, 体系胶凝时间越长, 尤其是在强酸性条件下, 水加入量对体系成胶时间影响更为显著。

图 2 给出了 $\text{TEOS} 0.02 \text{ mol}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=25$, $\text{EtOH}/\text{TEOS}=4$ 时氨水用量与体系 pH 值的关系。当 $\text{pH}<4$ 时, 体系 pH 值随着氨水的加入而缓慢增加, 此后滴加少量的氨水即可引起 pH 值的显著增加; pH 值接近 9 时体系迅速转变成凝胶。碱性的增强能够实现快速胶凝, 但是氨水滴加太快将出现沉淀, 且形成的胶体颗粒粗 (Sinkó *et al.*, 2001), 因此滴加氨水应尽可能缓慢, 并同时强力搅拌。

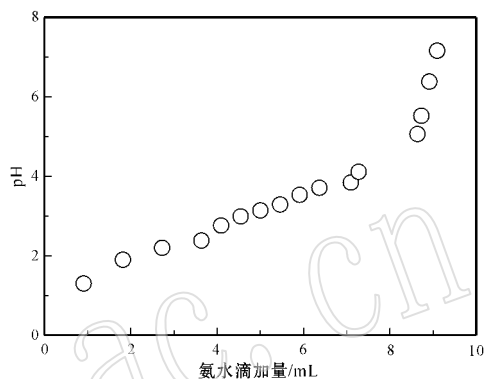


图 2 氨水滴加量对 pH 值的影响

Fig. 2 Effect of volume of $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ on pH value

通过对水硅比、氨水滴加量、乙醇用量等因素的实验研究, 确定溶胶-凝胶制备工艺的最佳条件为: $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=25$, $\text{EtOH}/\text{TEOS}=4$, $\text{pH}\approx 9$ 。

干凝胶差热分析在 862°C 出现放热峰, 这与钾霞石由六方晶系转变成斜方晶系的相变峰温度一致 (Dimitrijevic and Dondur, 1995)。在 862°C 对干凝胶晶化热处理 3h, 并对热处理产物进行了物相、成分、结构等分析测试。

2.2 合成钾霞石的表征

对产物进行 X 射线粉末衍射分析, 其结果与 PDF 卡片 48-1028 (钾霞石 $\text{KAlSi}_4\text{O}_{14}$) 对比证实, 所得粉体为单一物相的钾霞石 (图 3)。未观测到钾的无机盐或其他含钾物相, 表明钾

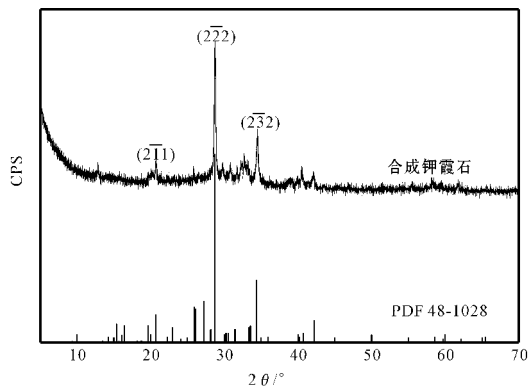


图 3 合成钾霞石的 XRD 图

Fig. 3 XRD pattern of synthesized kalsilite

全部赋存于铝硅酸盐晶格结构中。而差热分析结果表明,合成粉体 750℃ 以上没有明显的质量损失,表明钾霞石具有良好的热稳定性,高温时能有效控制钾流失,符合催化剂助剂的使用要求。

合成钾霞石粉的主要成分化学组成及通过程序 MI-FORM 计算得到的阳离子系数(O=4)(马鸿文,1999)见表 1。合成钾霞石化学式为 $(K_{0.983}Na_{0.014})Al_{0.968}Si_{1.012}O_4$, $(K+Na):(Al+Si)=0.50$,与理论值一致。 SiO_2 、 Al_2O_3 、 K_2O 、 Na_2O 4 种主要化学成分总和为 96.74%,其余为少量吸附水以及原料或者操作过程中引入的 0.85% 杂质(CaO 、 MgO 、 FeO 、 TiO_2)。

表 1 合成钾霞石的主要化学成分及阳离子系数

Table 1 Composition of synthesized kalsilite and its cation coefficient

$w_B/\%$				阳离子系数			
SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	Si^{4+}	Al^{3+}	K^+	Na^+
37.49	30.43	28.55	0.27	1.012	0.968	0.983	0.014

图 4 为合成钾霞石的红外光谱图。除了吸附水的振动谱带,只有钾霞石的 3 个特征谱(Carpenter and Cellai, 1996)。993 cm^{-1} 谱带属于 Si(Al)—O 反对称伸缩振动,692 cm^{-1} 属于 Si(Al)—O 对称伸缩振动,450 cm^{-1} 属于 Si(Al)—O 弯曲振动。测试结果表明,在钾铝硅酸盐干凝胶中存在的 Al—O 非对称伸缩振动谱带(560 cm^{-1})和硝酸根离子伸缩振动谱带(1380 cm^{-1})经过热处理后消失,合成钾霞石中只有 Si(Al)—O 的振动谱带,表明 Al 完全进入了 Si—O 网络骨架结构中,形成了 Si—O—Al 官能团,合成钾霞石中不存在单独的含铝相或者富铝相,结构均一。

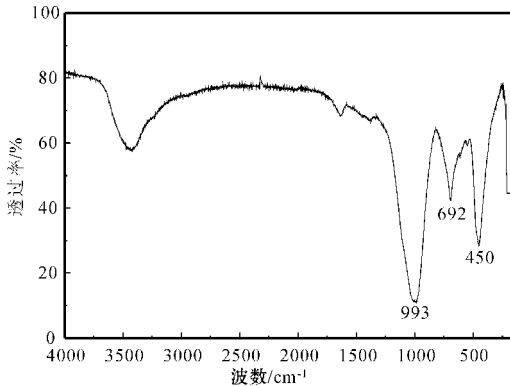


图 4 合成钾霞石的红外光谱图

Fig. 4 IR spectra of synthesized kalsilite

合成钾霞石粉 ^{27}Al NMR 和 ^{29}Si NMR 分析结果(图 5)表明,铝在合成钾霞石中只有四次配位,证明铝进入了硅的三维网络结构,形成了 Si—O—Al 官能团。而硅周围则只有一种环境 $Q^4(2Al)$,表明在硅氧四面体中 2 个铝替代了 2 个硅, $Al:Si=1$,铝硅呈有序分布,这与钾霞石的理想晶体结构相符(Perrotta and Smith, 1965),进一步证实了合成钾霞石具有均一的

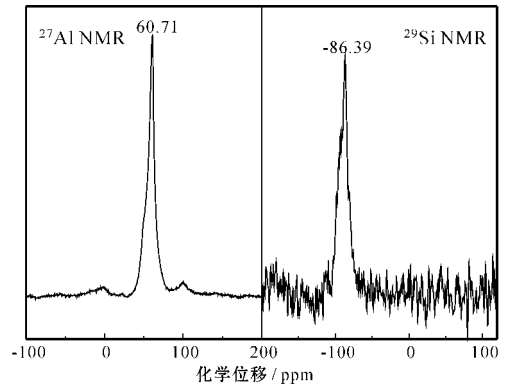


图 5 合成钾霞石的 ^{27}Al 和 ^{29}Si NMR 图

Fig. 5 ^{27}Al and ^{29}Si NMR spectra of synthesized kalsilite

微观结构。

氮气吸附孔径测试结果表明,合成钾霞石比表面积为 26.3 m^2/g ,平均孔径为 11.2 nm,实验合成得到的钾霞石粉末为中孔材料。合成钾霞石粉的氮气吸附等温线具有滞后环(图 6a),吸附支在饱和蒸汽压处陡起,脱附支则在中等 p/p_0 处陡降。其孔径分布则具有双峰特征(图 6b),表现为 4~5 nm 处的峰尖锐而窄,10~100 nm 峰形状不规则。合成钾霞石样品的孔径呈双峰分布有利于催化反应时发生选择性吸附(刘希尧,1993)。

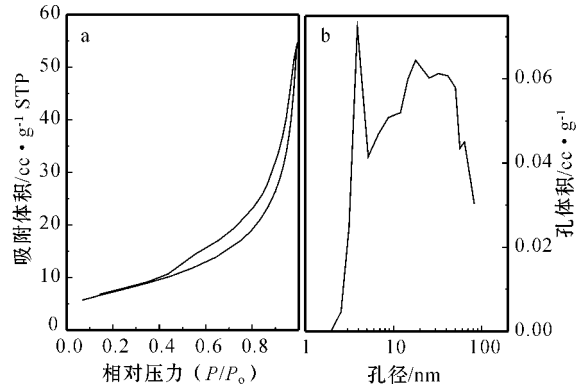


图 6 合成钾霞石粉末等温氮气吸附线和孔径分布

Fig. 6 Isotherm and pore distribution of synthetic kalsilite

图 7 为合成钾霞石粉末的扫描电镜照片。钾霞石一次粒子为球形,平均大小约 50 nm,一次粒子团聚形成块状二次粒子,其粒径 5~20 μm 。

3 结论

使用硝酸铝、硝酸钾、正硅酸乙酯为原料,乙醇作为溶剂,通过氨水调节 pH 值,可在 5~12 min 内快速形成凝胶,最优化工工艺条件为 $H_2O/TEOS=25$, $EtOH/TEOS=4$, $pH \approx 9$ 。干凝胶 862℃ 晶化热处理 3h 制备得到钾霞石粉体。合成钾霞石粉的物相单一、热稳定性好、具纳米级一次粒子及双峰分布中

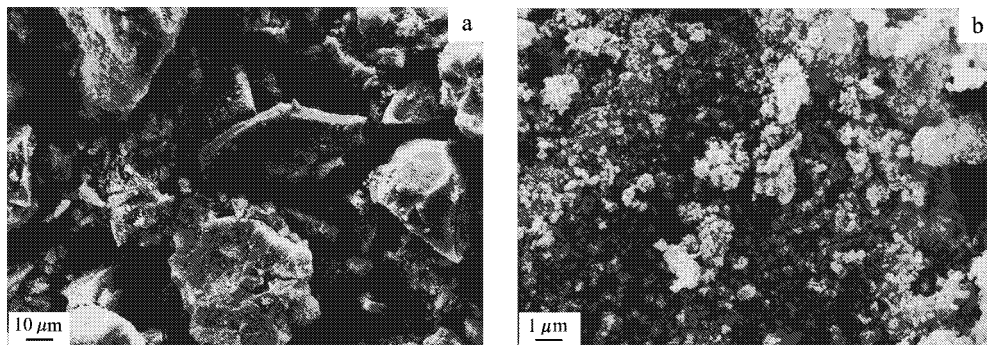


图7 合成钾霞石粉末的扫描电镜照片

Fig. 7 SEM photo of synthesized kalsilite powder

孔等特点使其具有很好的催化剂应用前景。

References

- Capobianco C and Carpenter M. 1989. Thermally induced changes in kalsilite $KAlSiO_4$ [J]. *American Mineralogist*, 74: 797~811.
- Carpenter M and Cellai D. 1996. Microstructures and high-temperature phase transitions in kalsilite [J]. *American Mineralogist*, 81: 561~584.
- Che Donghui, Li Zhenhua and Gao Jianguo. 1997. Refinement of baking process of kalsilite synthesis [J]. *Qilu Petrochemical Technology*, 25 (4): 235~237 (in Chinese).
- Dimitrijevic R and Dondur V. 1995. Synthesis and characterization of $KAlSiO_4$ polymorphs on the SiO_2 - $KAlO_2$ join: the end member of ANA type of zeolite framework [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 115: 214~224.
- Henderson C M B and Taylor D. 1988. The structural behavior of the nepheline family: (3) thermal expansion of kalsilite [J]. *Mineralogical Magazine*, 52: 708~711.
- Husheer S L G and Thompson J G. 1999. Cristobalite-related phases in the $KAlO_2$ - $KAlSiO_4$ system [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 147: 624~630.
- Liu Xiyao. 1993. Analysis of Industrial Catalyst [M]. Beijing: China Petrochemical Press, 240~245 (in Chinese).
- Ma Hongwen. 1999. Program of Thermodynamics of Crystalline Rock [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1~14 (in Chinese).
- Mackenzie J D. 2003. Sol-gel research achievements since 1981 and

prospects for the future [J]. *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 26: 23~27.

- Perrotta A J and Smith J V. 1965. The crystal structure of kalsilite $KAlSiO_4$ [J]. *Mineralogical Magazine*, 35: 588~595.
- Sinkó K and Mezei R. 1998. Preparation effects on sol-gel aluminosilicate gels [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 231: 1~9.
- Sinkó K, Mezei R and Zrinyi M. 2001. Gelation of aluminosilicate systems under different chemical conditions [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 21: 147~156.
- Song Wei, Liang Zhengchen and Qin Yongning. 1997. Influence of the method of adding potassium promoter on catalyst for dehydrogenation of diethylbenzene [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 13(1): 79~82 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Yixiang and Song Jianhua. 1998. Development of catalysts for ethylbenzene dehydrogenation [J]. *Petrochemical Technology*, 27: 204~208 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 车东晖, 李振华, 高建国. 1997. 合成钾霞石焙烧工艺的改进 [J]. *齐鲁石油化工*, 25(4): 235~237.
- 刘希尧. 1993. 工业催化剂分析测试表征 [M]. 北京: 中国石油化工出版社, 240~245.
- 马鸿文. 1999. 结晶岩热力学软件 [M]. 北京: 地质出版社, 1~14.
- 宋蔚, 梁珍成, 秦永宁. 1997. 助剂钾添加方式对多乙苯妥氢催化性能的影响 [J]. *物理化学学报*, 13(1): 79~82.
- 祝以湘, 宋建华. 1998. 乙苯脱氢催化剂的开发 [J]. *石油化工*, 27: 204~208.