

A 型分子筛的合成及影响分析

朱晓明 詹晓东 赵景平* 吴蔡杰 王子介 胡健美

金华永和氟化工有限公司 浙江金华 321000

摘 要: 合成分子筛的主要方法有离子交换法、水热合成法和水热转化法, 本文主要采用的是水热合成法来制备 A 型分子筛。它的优点是所得产物纯度高、分散性好、粒度易控制, 以及合成自然界中不存在的分子筛。本文中主要研究室温下 A 型分子筛的合成影响分析。配比一定, A 型分子筛的合成受时间的限制, 只有达到一定时间, 才能生成 A 型分子筛; 配比一定, 改变合成温度, 生成 A 型分子筛的时间缩短, 也就是升温有利于液相与凝胶之间平衡的移动; 改变偏铝酸钠的添加量, 所得的产品也不同。

关键词: A 型分子筛; 水热合成法; 室温; 凝胶

1 绪论

1.1 文献综述

1.1.1 分子筛简介

离子半径较大且含有金属离子(电价较低)和化合态的水, 加热后水分子连续失去, 但骨架结构不变, 形成许多直径大小均匀的空腔, 能把形状直径大小不同、沸点不同、饱和程度不同、极性程度不同的分子分离开来, 称为分子筛。

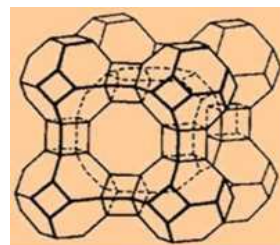
分子筛是结晶态的硅酸盐或硅铝酸盐, 具有筛分分子的特性, 其晶体结构中有规整而均匀的孔道, 能将混合物中的分子按大小加以筛分。

1.1.2 分子筛的晶体结构

沸石分子筛分为 α 笼和 β 笼, 是 A、X 和 Y 型分子筛晶体结构的基础。 α 笼为二十四面体, 笼的平均有效直径为 11.4Å, 窗口最大有效直径为 4.5Å; β 笼为十四面体, 笼的平均有效直径为 6.6Å, 窗口最大有效直径为 2.8Å; A 型分子筛属立方晶系, 如图 1, 图 2 所示。X 型和 Y 型分子筛骨架结构相同, 骨架硅铝比例的不同, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比等于 2.2 ~ 3.0 的称为 X 型分子筛, 而大于 3.0 的叫做 Y 型分子筛。

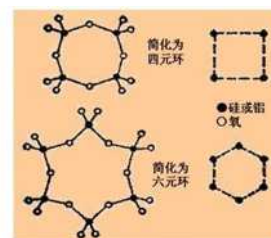


图 1 A 型分子筛晶体结构



A 型分子筛的笼形结构

图 2 A 型分子筛的笼型结构



硅(铝)氧四面体连接成四、六元环

图 3 A 型分子筛的构造图

硅氧 (SiO_4) 和铝氧 (AlO_4) 四面体中心是硅(或铝)原子, 各个硅氧(或铝氧)四面体通过处于四面体顶点的氧原子互相连接, 形成架状硅铝氧晶体结构; 所有 TO_4 四面体通过共享氧原子连接成多元环和笼, 如上图 3 所示。

1.1.3 分子筛的应用

分子筛的主要应用于干燥净化领域、废水处理领域、油品清洁领域、气体分离领域。3A 型分子筛主要用于不饱和和烃物料工业脱水; 4A 型分子筛主要用于天然气以及化工物质的干燥、分离; 5A 分子筛主要用于正异构烷烃的分离及干燥和精制; 10X 型分子筛主要用于石蜡精制及吸附分离

芳烃；13X 型分子筛主要用于气体的干燥与净化，催化剂载体；13XAPG 型分子筛常用于气体干燥。

目前炼油化工领域最主要的工艺——催化裂化，其过程中的催化剂基本全为分子筛。

1.1.4 分子筛的合成方法

1.1.4.1 水热合成法

水热合成法用于制取纯度较高及合成自然界中不存在的分子筛。将含硅化合物、含铝化合物、碱和水按适当比例混合，加热一定时间，即析出分子筛晶体。煅烧高岭土制备 X 型纳米沸石分子筛试验研究^[3]。采用水热合成法，以廉价的煅烧高岭土为原料制备。通过 X 射线衍射 (XRD) 和电子透射显微镜 (TEM)，来考察反应体系碱度、晶化时间和搅拌速率等对煅烧高岭土制备 X 型纳米沸石分子筛的影响。

超声波作用下膨润土合成 X 型分子筛的研究^[4]。纳米 X- 型沸石制备及其对含铅废水处理试验^{[5][6]}。结果显示，纳米级 X- 型沸石分子筛能循环使用，可应用于含铅废水的处理。

1.1.4.2 水热转化法

水热转化法在过量碱存在时^[7]，使固态铝硅酸盐水热转化成分子筛。一般用高岭土、膨润土等作为原料，也可用合成的硅铝凝胶颗粒。此法成本低，但产品纯度较低。

1.1.4.3 离子交换法

离子交换法通常在水溶液中将 Na⁺ 分子筛转变为含有所需阳离子的分子筛。高岭土超细分子筛复合光催化剂降解亚甲基蓝的研究^[8]。X 型泡沸石分子筛的活化研究^[9]。Na X 型分子筛可以用各种阳离子进行交换，这些产品，依其用途可分为两类，一类与 Na X 相同，仍作为筛分、催化，例如 CaX、Sr1 等；另一类作为金属载体催化剂，如 Ag X、Pt X 等。本文 Yt Sr X 和 Ag X 为例，对这两类交换型分子筛的活化分别进行研究，考察了受热条件对分子筛失水情况、结晶组成的影响，并根据实际使用效果，提出各自的最佳活化条件。

2 合成机理及合成路线

2.1 液相转变机理

Zhdanov 认为沸石晶核是在液相中或在凝胶的界面上形

成的。成核和晶体的生长消耗了液相中的硅酸根离子，并引起无定形凝胶的继续溶解，最终凝胶完全溶解，沸石晶体完全生长。

2.1.1 固相转变机理

固相机理认为，在晶化过程中既无凝胶的固相溶解，也无液相直接参与沸石的形成及晶体的生长。当原料混合时，铝酸根和硅酸根聚合生成硅铝酸盐初始凝胶，并在 OH⁻ 离子的作用下解聚重排，形成某些初级结构单元。虽产生液相，但液相部分不参加晶化，且液相在整个晶化过程中恒定不变。

2.1.2 双相转变机理

双相转变机理，认为沸石分子筛晶化的固相机理及液相机理都存在，它们可以在同一体系中发生，也可以在分别发生在两种体系。例如 Gabclica 发现采用不同的反应物配比和反应条件，ZSM-5 合成体系中固相转变和液相转变两种方式均可能发生。

2.2 合成路线如下图所示

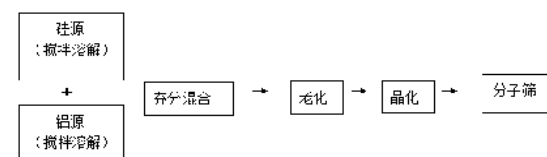


图 4 A 型分子筛的合成路线

3 实验部分

3.1 实验仪器及药品

3.1.1 实验仪器和药品如下表 1 和表 2 所示

表 1 实验仪器及规格

仪器或设备名称	生产厂家
85-2 恒温磁力搅拌器	金坛市杰瑞电器有限公司
SHB-B95A 循环水式多用真空泵	郑州市上街华科仪器厂
GZX-GF101-1-BS-2 电热恒温鼓风干燥箱	上海贸德实验设备有限公司
JY/1002 电子天平	上海精密科学仪器有限公司
D8 Advance 型 X 射线衍射仪	德国 Bruker 公司
QUANTA-200 型 SEM 扫描电镜	荷兰 FEI 公司
JK-300DB 数控超声波清洗器	合肥金尼克机械制造有限公司

表 2 实验主要原料及规格

原料名称	分子式	分子量	百分含量	规格	生产厂家
氢氧化钠	NaOH	40	≥ 96%	AR	上海展云化工有限公司
偏铝酸钠	NaAlO ₂	62	w (Al ₂ O ₃) ≥ 41%	CP	国药集团化学试剂有限公司
硅酸钠晶体	Na ₂ SiO ₃ · 9H ₂ O	284	w(Na ₂ O) ≥ 19.3~22.8% Na ₂ O:SiO ₂ =1.03 ± 0.03	AR	上海菱峰化学试剂有限公司

3.2 实验步骤

3.2.1 在 25℃条件下合成 A 型分子筛

(1) 首先,用刷子将所需的试管和烧杯清洗一遍,然后再用 JK-300DB 数控超声波清洗器清洗,超声波不少于 20min。完毕之后再用蒸馏水清洗,用保鲜膜封闭,备用。

(2) 取 2 个备用的大烧杯,标记 A、B。用电子天平准确称取 6.00g 偏铝酸钠固体于 A 烧杯中,再准确称取 11.22g NaOH 固体于 A 烧杯中,用电子天平准确称取 14.19g 硅酸钠晶体于 B 烧杯中,在称取过程中,要用称量纸,防止药品吸潮。接着用量筒量取 110ml 蒸馏水于 A 烧杯中,60ml 蒸馏水于 B 烧杯中。分别在 A、B 两烧杯中放一个已清洗的磁转子。将 A、B 两烧杯分别放在两个恒温磁力搅拌器上搅拌,至两烧杯中的固体完全溶解。

(3) 待两烧杯中的固体完全溶解时,冷却至室温,将 B 烧杯中的溶液缓慢倒入 A 烧杯中,强力搅拌 1h。接着取 10 个备用的大试管,将搅拌好的凝胶液分到 10 个试管中,并用保鲜膜封口,于电热恒温鼓风干燥箱中在 25℃条件下恒温。

(4) 在 1h、3h、5h、12h、24h、3 天、5 天、7 天、10 天、15 天取样,将产品用真空泵抽滤,洗涤,并在电热恒温鼓风干燥箱中干燥。

(5) 将充分干燥后的产品装袋,标记,接着用 X 射线衍射仪和 SEM 扫描电镜观察其波谱图和电镜图。

3.2.2 在 95℃条件下合成 A 型分子筛

(1) (2) (3) 同 3.2.1 步骤相同。

(4) 在 0.5h、1h、1.5h、2.0h、2.5h、3.0h、5.0h、7.0h、10.0h、24h 取样,将产品用真空泵抽滤,洗涤,并在电热恒温鼓风干燥箱中干燥。

(5) 同 3.2.1 步骤相同。

3.2.3 反应物的配比对分子筛合成的影响

(1) 同 3.2.1 步骤相同。

(2) 取 6 个备用的大烧杯,标记 A、B、C、D、a、b、c、d。用电子天平分别准确称取 2.0g、3.2g、4.7 g、5.6g 偏铝酸钠固体于 A、B、C、D 四个烧杯中,再准确称取四份质量为 11.22g NaOH 固体于 A、B、C、D 四个烧杯中,再用电子天平准确称取四份质量为 14.19g 硅酸钠晶体于 a、b、c、d 四个烧杯中,在称取过程中,要用称量纸,防止药品吸潮。接着用量筒量取 100ml 蒸馏水于 A 烧杯中,70ml 蒸馏水于

a 烧杯中;量取 110ml 蒸馏水于 B 烧杯中,60ml 蒸馏水于 b 烧杯中;量取 120ml 蒸馏水于 C 烧杯中,50ml 蒸馏水于 c 烧杯中;量取 130ml 蒸馏水于 D 烧杯中,40ml 于 d 烧杯中。再分别在 A、B、C、D、a、b、c、d 8 个烧杯中放一个已清洗的磁转子。将 A、B、C、D、a、b、c、d 8 个烧杯分别放在 8 个恒温磁力搅拌器上搅拌,至 8 个烧杯中的固体完全溶解。

(3) 待 8 个烧杯中的固体完全溶解时,冷却至室温,将 a 烧杯中的溶液缓慢倒入 A 烧杯中,强力搅拌 1h; b 烧杯中的溶液缓慢倒入 B 烧杯中,强力搅拌 1h; 将 c 烧杯中的溶液缓慢倒入 C 烧杯中, d 烧杯的溶液倒入 D 烧杯中,强力搅拌 1h。接着取 4 个备用的大试管标记 1、2、3、4,将搅拌好的凝胶液分别取四个样品于 4 个试管中,并用保鲜膜封口,于电热恒温鼓风干燥箱中在 25℃条件下恒温。

(4) 在 10h 时取样,将产品用真空泵抽滤,洗涤,并在电热恒温鼓风干燥箱中干燥。

(5) 同 3.2.1 步骤相同。

3.3 结果与讨论

3.3.1 反应时间对反应的影响分析

(1) 图 5 是 A 型分子筛的 XRD 标准图,配比为 NaAlO_2 为 6.00g、NaOH 为 11.22g、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为 14.19g、蒸馏水为 170ml,在室温下制备 A 型分子筛。5 天、6 天、7 天、14 天样品的 XRD 图如图 6。6 天、7 天、14 天样品放大六万的 SEM 图分别如图 7,图 8,图 9 所示。

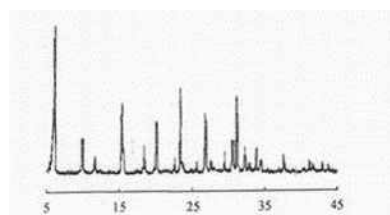


图 5 A 型分子筛 XRD 标准图

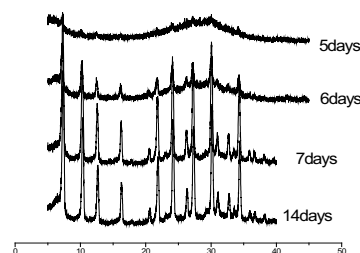


图 6 室温下样品的 XRD 图

由图 5 样品的 XRD 图可知在 6 天时才有少量的 A 型分子筛产生,7 天时样品合成为 A 型分子筛。7 天和 14 天的

XRD 图比较可知, 7 天为合成 A 型分子筛的佳值点。

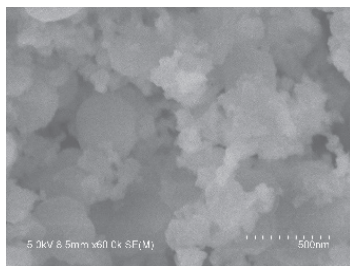


图 7 6 天时样品的 SEM 图

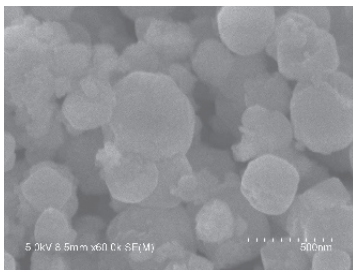


图 8 7 天时样品的 SEM 图

由 6 天、7 天、14 天样品放大六万倍的电镜图也可分析, 分别是图 7、图 8、图 9。比较可知图 7 中只有少量的 A 型分子筛晶体, 而图 8 和图 9 几乎全为 A 型分子筛晶体。因此晶化时间达到一定程度时才能有 A 型分子筛产生, 因为由液相转变机理可知, 晶核生成时, 液相和凝胶达到溶解平衡需要一定的时间。

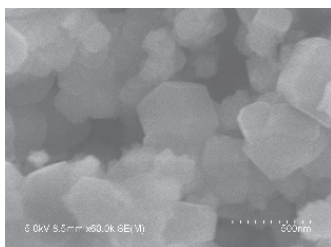


图 9 14 天时样品的 SEM 图

3.3.2 反应温度对反应的影响分析

图 10 为 95℃ 下合成 A 型分子筛, 配比与室温下合成 A 型分子筛的配比相同, 其为样品 XRD 图。室温下合成 A 型分子筛 7 天时样品 XRD 图和 95℃ 条件下合成 A 型分子筛 3.5h 时样品 XRD 图如图 11 所示。

由图 10 可知 3.5h 的 XRD 图的样品为 A 型分子筛, 而当温度不变时, 随着时间的变化, 将会合成 X 型分子筛, 由此可知, 3.5h 为合成 A 型分子筛的佳值点。由图 11 和图 5 比较可知, 样品在 25℃ 时 7 天才能合成 A 型分子筛, 而在 95℃ 时 3.5h 就能合成 A 型分子筛。因此升温更有利于合

成 A 型分子筛。

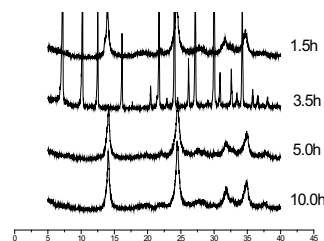


图 10 95℃ 下样品的 XRD 图

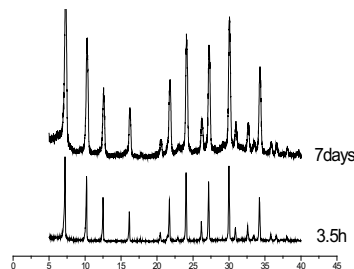


图 11 室温与 95℃ 下样品的 XRD 图

3.3.3 反应物的配比对反应的影响分析

图 12 为在室温下不同的配比来合成 A 型分子筛的 XRD 图, 改变 NaAlO_2 的添加量可获得合成 A 型分子筛的最佳配比, 添加 2.0g, 3.2g, 4.7g, 5.6g NaAlO_2 样品的 XRD 图如 3-8 所示。

由图 12 和图 5 比较可知, 当其它配比不变时, 改变偏铝酸钠的添加量, 将会合成不同的产品。偏铝酸钠的量为 2.0g 时, 产品中杂质过多; 当偏铝酸钠的量为 4.7g 和 5.6g 时, 其 XRD 图与图 5 比较, 有几个峰是多的, 说明当偏铝酸钠的添加量为大于 4.7g 时, 有其它产品合成; 而偏铝酸钠的量为 3.2g 时, 其 XRD 图和图 5 较吻合, 说明杂质较少。

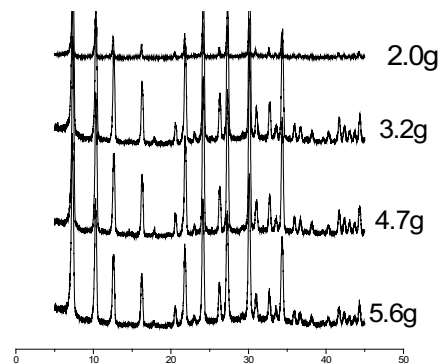


图 12 不同 NaAlO_2 添加量的 XRD 图

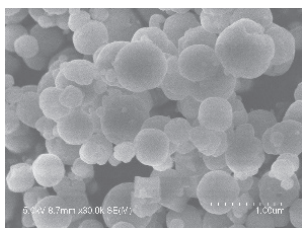


图 13 NaAlO₂ 添加量 3.2 样品的 SEM 图

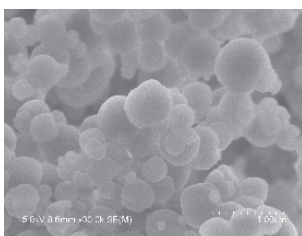


图 14 NaAlO₂ 添加量 4.7 样品的 SEM 图

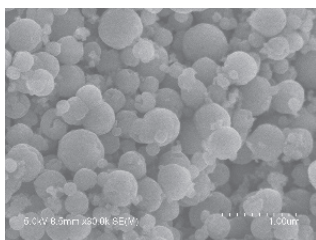


图 15 NaAlO₂ 添加量 5.6g 样品的 SEM 图

因此 4.74g 硅酸钠晶体、3.74gNaOH 固体和 170ml 蒸馏水, 添加 3.2g 偏铝酸钠为合成 A 型分子筛的佳值。由样品的 SEM 图可知, 在放大三万倍的情况下, 图 13 中样品含有的杂质较少, 图 14 中样品开始有少量生成, 而图 15 样品中杂质较多。根据液相转变机理可知, 由于金属离子溶解时, 液相与凝胶存在一个溶解平衡, 改变偏铝酸钠的添加量, 将会改变凝胶的结构, 进而影响硅铝离子的溶解形式, 达到影响晶核的效果。

4 结论

(1) 通过对 25℃ 和 95℃ 时合成 A 型分子筛可知, 在相同的合成温度下, 在不同时间点取样时, 会得到不同的结果, 合成分子筛受合成时间的影响, 而且也可能会生成其他产品, 比如图 10, 当检测 5h 的样品时, 生成了另外一种产品, 也就是方钠石分子筛。主要是因为液相与凝胶之间存在一个溶解平衡, 而达到平衡需要一定的时间。时间长了也可能会产生新的产品。

(2) 温度不同, 而原料相同时, 升温则会加速 A 型分子筛的形成。主要是升温有利于液相和凝胶之间平衡的移动。

(3) 通过第三个实验可知, 相同的原料, 不同的配比将会合成不同的产品。因为, 不同的偏铝酸钠添加量将会改变凝胶的结构, 进而影响晶核的结构。

从实验的结论也可以知道, 不同合成温度, 不同合成时间, 不同配比, 将会合成不同的产品。因此稍稍改变一下条件将会有新的产品生成, 这对于分子筛的研究及应用将会是一个很大的进步, 对于人们的生产生活将会有极大的帮助。

参考文献:

- [1] 徐如人, 庞文琴, 屠昆岗等. 沸石分子筛的结构与合成 [M]. 吉林: 吉林大学出版社, 1988
- [2] 尚少建, 张少红等. 分子筛催化剂的研究进展 [J]. 化工进展, 2011, 30(增刊): 407-410
- [3] 施平平、王银叶、秦永宁. 煅烧高岭土制备 X 型纳米沸石分子筛试验研究 [J]. 天津化工, 2004, 18 (3): 19-21
- [4] 蒋月秀、潘文杰、李利明. 超声波作用下膨润土合成 X 型分子筛的研究 [J]. 非金属矿, 2011, 34 (2): 40
- [5] 施平平, 刘金泉, 王银叶, 毕飞. 纳米 X- 型沸石制备及其对含铅废水处理试验 [J]. 化学工业与工程. 2005, 22 (3): 182-186
- [6] 孙家寿, 刘扇, 鲍世聪等. 天然沸石吸附剂除铅性能 [N]. 武汉化工学院学报, 1998, 20 (3): 32-36
- [7] Fengmei Zhang, Xingtian Shu, Zhicheng, Xieqing, Wang, et. PENTASIL-TYPE MOLECULAR SIEVE CONTAINING COMPOSITION AND ITS PREPARATION METHOD [P]. China Petrochemical Corporation, Research Institute of Petroleum Processing, both of Beijing, Japan, 2000
- [8] Jihad Mohammed Dakka, Whitehouse Station, NJ (US), Machteld M. Mertens, Boortmeerbeek (BE), Daria Nowakiwska Lissy, Glen Mills, PA (US). CRYSTALLINE MOLECULAR SIEVES [P]. ExxonMobil Chemical Patents Inc, Houston, TX (US). 2006
- [9] 许中强, 卢冠忠, 陈庆龄, 马忆华. 二次生长法在多孔载体上制备 X 型分子筛膜 [N]. 催化学报, 2000, 21 (5): 489-493
- [10] Stephen J. Miller, Charles R. Wilson, both of San Francisco, Calif. METHOD OF MAKING MICROPOROUS NON-ZEOLITIC MOLECULAR SIEVES [P]. Chevron Research and Technology Company, San Francisco, Calif. 1999

[11]BRIGATTIMARIA FRANCA, FRANCHINI GIANCARLO,FRIGIERIPAOLA, et al.Treatment of industrial wastewater using zeolititeand sepiolite,natural microprous materials[J].Canadian Journal of Chemical Engineering,1999,77(1):163-168.

[12]OUKI K S ,KAVAIVIVAGH M .Performance of natural zeolites for The treatment of mixed metal-contaminated effluents[J] .Waste Management&Research , 1997,15(4):383-394

[13]YUAN G.,SEYAMA H , SOMA M.Adsorption of some heavy metals by nature zeolites:XPS and batch studies[J] .Journal of Environmental Science and Health ,Part I,1999,34(3):625-648

作者简介: 朱晓明 (1989—), 男, 汉族, 硕士研究生, 绿色化学合成与分离。

通讯作者: 赵景平 (1983—), 男, 汉族, 本科, 高级工程师, 高分子化学及有机氟化工。