

导向剂室温老化合成低硅 X 型沸石

杜春华 叶亚平 王明文 钱维兰 赵小红 李科

北京科技大学应用科学学院, 北京 100083

摘要 利用导向剂室温(15~30℃)老化后高温晶化合成低硅 X 型沸石(LSX),用 XRD 测定样品晶型. 对导向剂作用的研究表明,加入老化 5h 的导向剂 $17\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 250\text{H}_2\text{O}$ 可抑制 LSX 样品中的羟基方钠石(HS)杂晶,但没有加快 LSX 反应体系的晶化速度. 对原料配比和反应条件的研究表明,产物对 $\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ 摩尔比和 $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ 摩尔比非常敏感,稍有变化就会引起杂晶的生成;随着室温老化和晶化温度的升高以及时间的延长,样品 LSX 结晶度增大. 室温(25~30℃)老化 12h、110℃晶化 3h 合成的 LSX 结晶度好、纯度高, Si/Al 摩尔比为 1.02 ± 0.03 .

关键词 低硅 X 型沸石(LSX); 导向剂; 老化; 晶化

分类号 TQ 424.25; O 643.1

Synthesis of low-silica X-zeolite (LSX) via crystallization directing agent under aging at room temperature

DU Chunhua, YE Yaping, WANG Mingwen, QIAN Weilan, ZHAO Xiaohong, LI Ke

School of Applied Science, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

ABSTRACT Low-silica X zeolite (LSX) with the molar ratio 2.0 of SiO_2 to Al_2O_3 was prepared by introducing the crystallization directing agent (CDA) under aging at room temperature (15–30℃) and crystallizing at 100–110℃. The crystal structure of LSX was characterized by XRD. The effect of CDA ($17\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 250\text{H}_2\text{O}$) on the crystallization of LSX was studied. The results showed that the additive of CDA aged for 5 h could inhibit from impurity hydroxysodalite (HS) in LSX, but could not speed up the rate of crystallization. The study on the ratio of raw material showed that the purity of LSX was greatly influenced by the changes in molar ratio of $\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ and $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$. The crystallinity of product LSX raised with increasing reaction temperature and aging time. The fine purity and crystallinity of the product could be obtained when aging for 12 h at room temperature (25–30℃) and crystallizing for 3 h at 110℃, and the molar ratio Si/Al of product LSX was 1.02 ± 0.03 .

KEY WORDS low-silica X zeolite (LSX); crystallization directing agent; aging; crystallization

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (摩尔比) 在 2.0~2.5 之间的 X 型沸石被称为低硅 X 型沸石 (low-silica X-zeolite, 简称 LSX), 它对钙镁离子有较高的交换容量. 对空分富氧沸石吸附剂的研究发现 LSX 经 Li^+ 交换后具有较好的富氧性能; 与其他硅铝比较高的 X 型沸石相比, LSX 在相同的 Li^+ 交换度时有较高的 N_2 吸附容量^[1-2]. 因此研究合成具有最低硅铝比的 X 型沸石对提高其富氧性能很有必要.

目前在钠钾体系 (NaOH 和 KOH) 中, 水热法合

成 LSX 的方法主要有: (1) 一步低温晶化法. Buhl 等^[3] 在 50~100℃ 晶化 7~10 h 得到质量分数 45%~80% 的八面沸石以及一些 P 型、羟基方钠石 (HS) 杂晶和无定形物质; Basaldella 等^[4] 用煅烧过的高岭土在钠钾体系中 56℃ 晶化 48 h 以上, 合成了较纯的 LSX. (2) 低温老化再高温晶化两段法. Günter 等^[5] 采用 40℃ 低温老化 72 h 或 45℃ 老化 24 h, 93℃ 高温晶化 5 h 或 100℃ 晶化 2~3 h 得到含有 A 型杂晶的 LSX; 蒋化等^[6] 在 50~80℃ 老化 3~10 h, 100℃ 晶化 2 h 合成了 LSX, 研究了原料配比 (摩尔比) $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) = 0.70 \sim 0.80$, $\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) = 15.5 \sim 20.0$ 的变化对产物的影响. (3) 加导向剂的两段法. 王仰东等^[7] 向反应体系中加入 5% (质量分数) 配比为 $17\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$

收稿日期: 2007-02-26 修回日期: 2007-03-31

基金项目: 北京市自然科学基金资助项目 (No. 8042015)

作者简介: 杜春华 (1980-), 女, 硕士研究生; 叶亚平 (1962-), 教授, 博士, E-mail: yypfree@sas.ustb.edu.cn

250H₂O的导向剂室温动态老化92~95℃动态晶化后,得到了Si/Al=1.03(摩尔比)的LSX,指出碱金属阳离子对硅铝酸根的缩聚反应、胶体化学性质及沸石骨架结构的形成均有十分重要的影响;崔邑诚等^[8]利用导向剂两段法50~70℃阶梯升温老化4h,90℃静态晶化2~3h合成了高纯度的LSX,得到了导向剂合成三相图,并指出导向剂在室温老化开始时无活性,8~22h后活性迅速提高且在一段时间内保持稳定。

文献中对导向剂的导向作用及机理尚不明确,普遍认为凝胶溶胶态的晶化导向剂起加快晶化速度和晶化导向作用,导向剂不仅提供了沸石晶核前驱物(晶芽),还产生了供沸石晶体生长的不同聚合态的硅铝碎片^[7-8]。针对目前多采用40~100℃老化或晶化3~48h,温度高、时间长,对能源和设备有一定的要求。为减少能耗和反应时间,本文采用加导向剂室温(15~30℃)老化后高温(100~110℃)晶化的两段法合成LSX,探讨了导向剂的作用及原料配比和合成条件对沸石产品LSX纯度和结晶度的影响。

1 实验

1.1 实验原料

将NaOH、KOH(分析纯,北京化工厂)配置为一定浓度的NaOH、KOH溶液,用邻苯二甲酸氢钾标定其浓度;Na₂SiO₃·9H₂O(分析纯,北京益利精细化学品有限公司)配置为密度在1.3g·mL⁻¹左右的Na₂SiO₃溶液,重量法分析其浓度;NaAlO₂(化学纯,北京化学试剂公司)。

1.2 导向剂制备

按配比为17Na₂O·6SiO₂·Al₂O₃·250H₂O制备导向剂^[7]。准确称取一定质量NaAlO₂于聚四氟乙烯密封反应容器中,加入一定量去离子水与NaOH溶液,搅拌均匀后加入一定量Na₂SiO₃溶液。继续搅拌0.5h后,于室温静态老化,待用。

1.3 LSX沸石的合成

准确称取一定质量NaAlO₂于聚四氟乙烯密封反应容器中,加入一定量去离子水与NaOH和KOH溶液,边搅拌边逐滴加入一定量Na₂SiO₃溶液。搅拌均匀后加入占反应物总质量3%~4%的导向剂,继续搅拌0.5h,室温静态老化一定时间,100~110℃晶化2.5~3h。趁热过滤,洗涤产品至滤液pH为9~10,100~110℃烘2~3h。

1.4 分析方法

用日本理学(Rigaku)D_{MAX}-TB X射线粉末衍射

仪测定样品晶型,测定前300℃灼烧50min。测定条件为:2θ/θ偶合连续扫描,2θ为2.5~60°,步宽0.02°,Cu靶,管电压40kV,管电流150mA。

EDTA络合滴定法分析样品中Al³⁺含量,重量法分析其中SiO₂含量。

2 结果与讨论

2.1 导向剂的作用

由于硅铝酸根缩聚反应的复杂性和导向剂胶体化学性质随时间变化,导向剂在沸石合成过程的导向作用和机理尚无定论,尤其是对某一组成的导向剂研究报道较少^[7,9-10]。为确定本实验所用导向剂17Na₂O·6SiO₂·Al₂O₃·250H₂O在室温老化高温晶化制备LSX沸石过程中的作用,进行了如下实验。反应物配比Si/Al=1.0,(Na₂O+K₂O)/SiO₂=3.75,Na₂O/(Na₂O+K₂O)=0.77,H₂O/(Na₂O+K₂O)=17.0,室温25~30℃老化0.5~24h,100℃晶化3h。实验条件和结果见表1,产物XRD谱图见图1。

表1 导向剂对产品结晶度和杂晶含量的影响

Table 1 Effect of crystallization directing agent on the crystallinity and purity of LSX

实验编号	导向剂老化时间/h	LSX老化时间/h	X相对结晶度*/%	HS杂晶质量分数/%	产物Si/Al
G1	无导向剂	0.5	72.66	6.58	1.01
G2	无导向剂	24.0	72.59	15.82	1.00
G3	0.5	0.5	63.11	22.37	1.02
G4	5.0	0.5	53.65	8.75	1.02
G5	5.0	3.0	50.86	7.09	1.01
G6	44.0	16.0	54.81	7.45	1.03

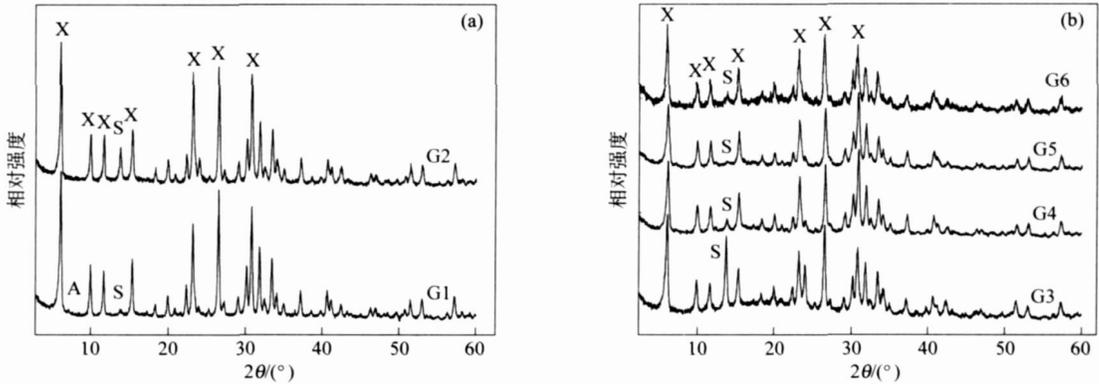
注:X相对结晶度是指以110℃晶化时产品的XRD谱图中杂晶峰最小且X型峰最高的产品结晶度为100%,由峰强受水影响较小的峰高加和计算。其中衍射峰晶面分别是{331}、{333}、{440}、{533}、{624}、{660}、{555}和{664}^[11]。

由表1的G1、G2组实验条件和图1(a)产物XRD谱图可知,在该配比的LSX反应混合物中不加导向剂可以得到Si/Al=1.02±0.3的LSX沸石,但产物LSX沸石中含有羟基方钠石(HS)和A型杂晶,见图1(a)曲线G1中2θ=14.05,24.46°等处的HS峰和2θ=7.20,12.49°等处的A型峰。虽然随LSX反应混合物老化时间延长A型杂晶减少,但HS杂晶增多,见图1(a)曲线G2中HS峰较高。说明不加导向剂时,延长LSX反应混合物老化时间不能抑制产品中的HS杂晶。

由表1的G4、G5、G6组实验条件和图2(b)曲

线 G4、G5、G6 的产物 XRD 谱图可知, 加入导向剂后产品中的 HS 杂晶峰减小, 表明导向剂可以抑制 HS 杂晶. 但新制的导向剂对产品中的 HS 杂晶无抑制作用, 如图 1(b) 曲线 G3 中 HS 杂晶峰较高; 随着导向剂老化时间延长 HS 杂晶减少如图 1(b) 曲线 G4, $2\theta=14.05^\circ$ 处的 HS 峰减小; 且 LSX 反应混合物老化时间延长, 产品中的 HS 杂晶进一步减少如图 1(b) 曲线 G5. 表明导向剂有一个成长期^[8], 在导

向剂作用下 LSX 反应混合物老化时间延长有助于 HS 杂晶转晶. 加入老化 5 h 以上的导向剂可有效抑制产品中的 HS 杂晶, LSX 反应混合物老化 3 h HS 杂晶已很少, 再延长导向剂和 LSX 反应混合物老化时间对产品的结晶度和杂晶含量影响不大如图 1(b) 曲线 G6. 导向剂的活性存在稳定期^[8], 本实验中导向剂在 5~48 h 内是稳定的, 比文献[8]中导向剂需要老化 8 h 进一步缩短.



G1、G2、G3、G4、G5 和 G6 合成沸石实验条件见表 1, X-X 型沸石, A-A 型沸石, S-羟基方钠石

图 1 合成 LSX 沸石的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of product LSX

由表 1 的 G1、G3 和 G4 实验结果及图 1(a) 曲线 G1 和图 1(b) 曲线 G3、G4 比较可知, 加入导向剂没有增大产品 LSX 沸石的结晶度; LSX 反应混合物老化时间相同时, 无导向剂产品的结晶度比有导向剂产品的高. 表明导向剂 $17\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 250\text{H}_2\text{O}$ 没有加快 LSX 反应混合物即硅铝溶胶凝胶的晶化速度.

2.2 K^+ 含量和水碱比对产品晶型的影响

LSX 的合成对反应物的水碱比和钠钾比非常敏感^[6], 在本实验室温老化和高温晶化的合成中也发现反应物配比稍有变化就会产生杂晶, 为此研究了反应物的水碱比和钠钾比对产品晶型的影响. 固定反应物配比中 $\text{Si}/\text{Al} = 1.0$, $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Si} = 3.75$ 使 $\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) = 16.5 \sim 17.5$, $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) = 0.74 \sim 1.0$ ($\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ 和 $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ 分别简称为 $\text{H}_2\text{O}/\text{NaK}$ 和 Na/NaK). 导向剂老化 5~48 h, LSX 反应混合物室温 $25 \sim 30^\circ\text{C}$ 老化 12 h, 100°C 晶化 3 h. 反应物配比数据和产物晶型见表 2, 产物的 XRD 谱图见图 2.

由图 2(a) 曲线 H2、H3 得到水碱比一定时 ($\text{H}_2\text{O}/\text{NaK} = 17.0$), 钠钾比增大 ($\text{Na}/\text{NaK} = 0.74 \sim 0.78$) 则 LSX 沸石产品中容易产生 HS 杂晶; 减小则容易产生 A 型杂晶. $\text{Na}/\text{NaK} = 1.0$ (无 K^+) 时产

品只有 HS 而无 X 型沸石, 见图 2(a) 曲线 H1.

表 2 不同 LSX 反应物配比对产品晶型的影响

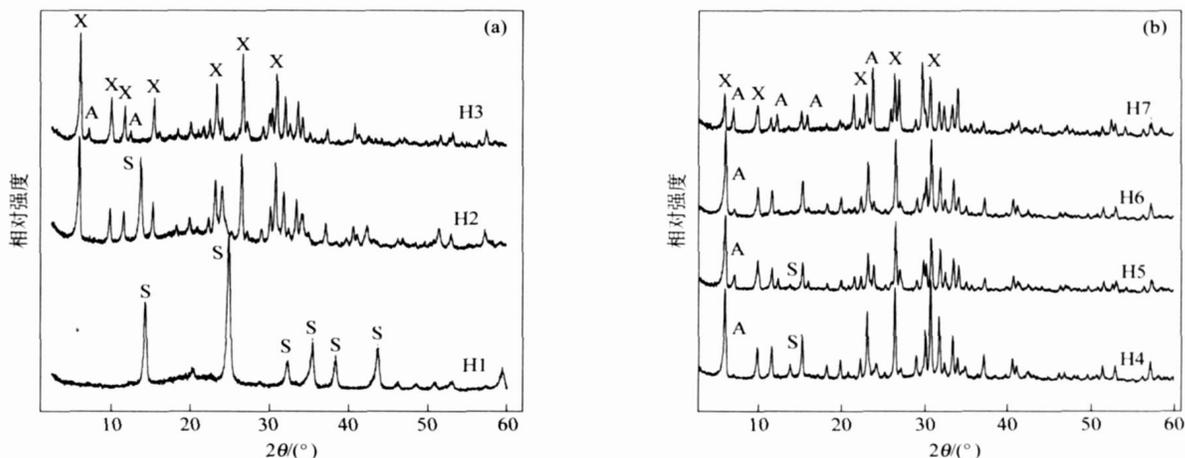
Table 2 Effect of the different compositions of LSX reagent on the crystal type of products

实验编号	Na/NaK	H ₂ O/NaK	产品晶型	Si/Al
H1	1.0	17.0	HS	1.01
H2	0.78	17.0	X, HS	1.02
H3	0.74	17.0	X, A	1.03
H4	0.77	17.5	X, HS & A	1.00
H5	0.75	16.5	X, HS & A	1.02
H6	0.75	17.0	X, A	1.03
H7	0.75	17.5	X, A	1.01

由图 2(b) 曲线 H5、H6、H7 得到钠钾比一定时 ($\text{Na}/\text{NaK} = 0.75$), 水碱比增大 ($\text{H}_2\text{O}/\text{NaK} = 16.5 \sim 17.5$) LSX 沸石产品中容易产生 A 型杂晶; 减小容易产生 HS 杂晶. 适当的水碱比和钠钾比可以使产品中杂晶最少, 如图 2(b) 曲线 H6 中 A 和 HS 型杂晶均较少.

由图 2(b) 曲线 H4、H5 得到, 钠钾比和水碱比同时增大或减小 ($\text{H}_2\text{O}/\text{NaK} = 17.5$ 且 $\text{Na}/\text{NaK} = 0.77$ 或 $\text{H}_2\text{O}/\text{NaK} = 16.5$ 且 $\text{Na}/\text{NaK} = 0.75$), 则 LSX 沸石产品中同时产生 HS 和 A 型杂晶.

X 型沸石、A 型沸石和方钠石 S 都由相同的 β 特征笼构成, β 笼通过双六元环连接形成 X 型沸石,



H1、H2、H3、H4、H5 和 H6 合成沸石实验条件(见表 2), X—X 型沸石, A—A 型沸石, S—羟基方钠石

图 2 不同反应物配比合成 LSX 沸石的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of products with the different compositions of LSX reagent

通过双四元环连接形成 A 型沸石, 通过共面连接形成方钠石^[11]. 方钠石组成 $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} \cdot \text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$, 碱性溶液中方钠石中 Cl^- 常被 OH^- 代替而形成羟基方钠石组成 $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} \cdot (\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, 羟基方钠石 HS 和方钠石 S 的 XRD 谱图一致说明它们有相同的结构. X 型沸石的合成需要大量双六元环存在, K^+ 对双六元环有稳定作用, 只有 K^+ 含量增大到一定值时才可以抑制杂晶的产生^[7]. $\text{Na}/\text{NaK} = 1.0$ (无 K^+) 时只有 HS 产生而无 X 型沸石, 说明一定含量 K^+ 对 X 型沸石的产生和对 HS 杂晶的抑制都有很重要作用; 而过高的 K^+ 含量会导致 A 型杂晶的产生, 可能是由于 K^+ 影响了溶液中离子的平衡、生长基元的组态与数目以至于影响到晶体的生长过程而造成晶体形态的改变^[12]. 实验得到 Na/NaK 在 0.75~0.77 范围得到产品杂晶少.

A 型沸石有较宽的合成物料配比范围^[13], 与本实验合成 LSX 的物料配比相比具有较高的水碱比, 这与实验结果水碱比增大容易产生 A 型杂晶一致. HS 在合成 X 和 A 型沸石的过程中非常容易出现, 且在碱度较高的介质中稳定, 其含量随碱度升高而增加^[14], 这与实验结果水碱比减小(即碱度增加)容易产生 HS 杂晶一致. 所以要控制产物中的 A 型和 HS 杂晶, 反应物的水碱比既不宜过高也不宜过低, 过高容易产生 A 型杂晶, 过低容易产生 HS 杂晶. 实验得到反应物 $\text{H}_2\text{O}/\text{NaK}$ 在 16.5~17.0 范围内产品杂晶少.

2.3 老化和晶化的温度与时间对产品晶型和结晶度的影响

由于室温有一定的变化, 为确定老化和晶化的

温度与时间对产品杂晶含量及结晶度的影响进行了以下实验. 反应物配比为 $\text{Si}/\text{Al} = 1.0$ 、 $\text{NaK}/\text{Si} = 3.75$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{NaK} = 17.0$ 、 $\text{Na}/\text{NaK} = 0.75$, 导向剂老化 5~48 h, LSX 反应混合物室温 15~30 °C 老化 12 h, 100~110 °C 晶化 2.5~3 h, 具体实验条件和结果见表 3, 产物的 XRD 谱图见图 3.

表 3 老化和晶化的温度与时间对产品 LSX 结晶度的影响

Table 3 Effects of the temperature and time of aging and crystallizing on the crystallinity of products

实验编号	老化温度/°C	LSX 晶化温度/°C	LSX 晶化时间/h	LSX 相对结晶度/%	产物晶型
K1	15~20	100	3.0	59.50	X, HS & A
K2	20~25	100	3.0	61.97	X, A
K3	25~30	100	3.0	66.14	X, A
K4	25~30	100	2.5	55.87	X, HS & A
K5	25~30	110	2.5	87.61	X, HS & A
K6	25~30	110	3.0	100.00	X, HS & A

由表 3 中实验 K1、K2、K3 和图 3(a) 得到 LSX 反应混合物晶化温度和时间确定时, 随着老化温度升高产品 XRD 谱图的无定形晶胞变小且 HS 杂晶变小, 产物结晶度增大, 说明 LSX 反应混合物老化温度升高有助于增大产品结晶度减少 HS 杂晶.

由表 3 中实验 K3、K4、K5、K6 和图 3(a) 曲线 K3 及图 3(b) 得到 LSX 反应混合物老化时间和温度一定时, LSX 反应混合物晶化时间减小产品结晶度减小; 晶化温度升高产品结晶度增大. 本实验得到的较好反应条件为室温 25~30 °C 老化 12 h, 110 °C

