

煤系高岭土水热合成LSX型分子筛

罗河济,周涛,赵威娜,张炳红
(武汉科技大学,湖北 武汉 430081)

摘要:以煤系高岭土为原料,采用低温胶化、高温晶化的两步水热法合成出了LSX分子筛。通过进行单因素试验,系统考察了胶化条件和晶化条件对合成分子筛的影响。通过对合成的分子筛进行静态吸水值测定、SEM、IR、XRD的表征得到优化条件为胶化时间4h,胶化温度50℃,晶化时间4h,晶化温度90℃。在此条件下合成的LSX型分子筛具有规则的晶体结构,静态水吸附量高达30.57%,结晶度达到93.46%,且不含任何杂晶。

关键词:煤系高岭土;水热合成;LSX型分子筛

中图分类号:TD97 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2012)05-0032-04

从上世纪70年代起,国内外就不断有用高岭土合成沸石分子筛的报道,陈晶、JIN PARK等^[1-3]用微波法煅烧高岭土并在微波辐射下合成4A沸石,Xinmei Liu等利用煤系高岭土,在外加硅酸钠的碱性体系中通过水热方法合成结晶度为65%~88%的NaY沸石^[4-5],王德举等^[6]采用导向剂,以偏高岭土为原料,在碱性体系中通过水热法合成了NaX沸石,晶粒大小在2~10 μm,施平等^[7]以煅烧高岭土为原料,在氢氧化钠碱性体系中通过水热法合成了平均粒径为20~30 μm、结晶度92%的LSX沸石。

目前制备LSX分子筛的报道不多,常用方法是低温胶化、高温晶化的两步合成法。在该方法中,胶化段和晶化段均对分子筛的合成具有重要的影响^[8-10]。但是在相关文献报道中,对两步合成法中

老化条件和晶化条件对晶化产物的影响研究较少或者不完全^[11-12]。为此,进行了两步法水热合成LSX分子筛的研究,并系统考察了合成过程中胶化条件和晶化条件对LSX分子筛合成的影响。

1 试验部分

1.1 试验仪器

增力电动搅拌器(DJ1C,100W)、烘箱(北京永光明医疗仪器厂,101型)、马弗炉(KSN-4D-11A)、高压反应釜。

1.2 试验药品

煤系高岭土(成份见表1);氢氧化钠:分析纯,含量≥96.0%,天津市凯通化学试剂有限公司;氢氧化钾:分析纯,含量≥85.0%,天津市凯通化学试剂有限公司。

表1 煤系高岭土化学成分分析结果/%

Tab 1 Chemical composition of kaolin

Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO ₂
44.5±2.0	51.5±2.0	<0.5	<1.5	<0.5	<0.3	<0.1	<0.2	<0.004

1.3 试验方法

以煤系高岭土、NaOH、KOH和蒸馏水、硅溶胶为原料,按摩尔配比Na₂O:K₂O:Al₂O₃:SiO₂:H₂O=5.5:1.65:1:2.2:122^[13]。在室温下剧烈搅

拌24h,然后把混合液装入高压反应釜,放入烘箱中进行胶化和晶化反应,所得产品用蒸馏水洗涤至pH<11,放入110℃烘箱中烘6h,装袋。称量质量为m的样品放到称量瓶中,放入底部装有饱和食盐水的

密闭容器中,在35℃放置24h,取出测定质量 M ,则静态吸水率为 $(M-m)/m * 100\%$ 。将样品做了XRD表征后,取最高的10个峰值叠加比上标准图谱的最高10个峰值叠加即可得到结晶度。

2 试验结果与讨论

2.1 胶化时间对分子筛合成过程的影响

试验样品在搅拌时间12h,胶化温度50℃,晶化时间4h,晶化温度90℃的条件下,改变水热合成的胶化时间,考察胶化时间对合成LSX型分子筛的影响,结果见图1。

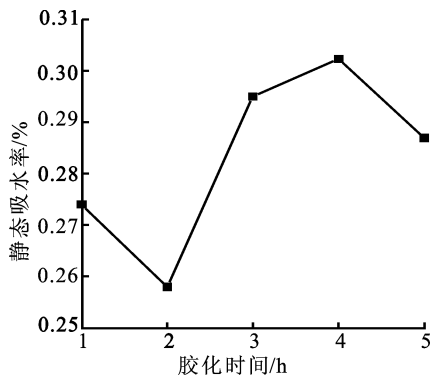


图1 不同胶化时间合成的LSX型分子筛的静态水的吸附率测定结果

Fig. 1 The synthesis of different gel time LSX zeolite adsorption of water for determination of the static results

从图1可以看出,胶化时间对生成分子筛的性能有很大的影响。当胶化时间为1h时,LSX型分子筛的静态水吸附量较低,这是由于胶化的前一个小时,还处于生成初级凝胶状态,且结构较稳定,当胶化时间达到2h时,LSX型分子筛的静态水的吸附率有所减少,是由于初级凝胶结构不稳定,并且还未向次级凝胶转化,当胶化时间达到4h时,LSX型分子筛的静态水的吸附率达到一个最大值30.54%,是由于次级凝胶的增多,为后面的晶化提供了更多的原料。时间再延长到5h时,LSX型分子筛的静态水吸附率开始减小了。是由于胶化时间过长,LSX分子筛的次级凝胶分解^[14],所以确定胶化时间为4h。

2.2 胶化温度对分子筛合成过程的影响

在搅拌时间12h、胶化时间4h,晶化时间4h,晶化温度90℃的条件下,改变水热合成的胶化温度,考察胶化温度对合成LSX型分子筛的影响,其XRD和SEM图分别见图2、3。

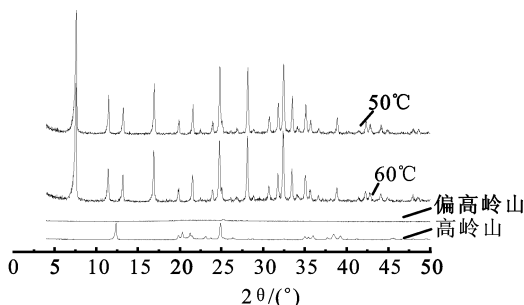


图2 标准与合成LSX型分子筛以及高岭土的XRD图对比

Fig. 2 Standard and synthesis of LSX zeolite and kaolin XRD image contrast

由图2可知,高岭土煅烧前的晶相为一些天然矿物质,煅烧后的偏高岭土几乎没有晶相,证明其结构被破坏。胶化温度为50℃时,在7.46,16.84,24.96,28.02,32.52处均形成了较为完整的衍射峰,说明已经形成了较为完整的LSX型分子筛,并计算结晶度结果为93.46%,胶化温度为60℃时,在这些位置也出现了衍射峰,说明也形成了较为完整的LSX型分子筛,但其结晶度仅为89.68%,两个条件下均未发现别的杂质衍射峰,说明生成的是LSX型分子筛纯度很高。

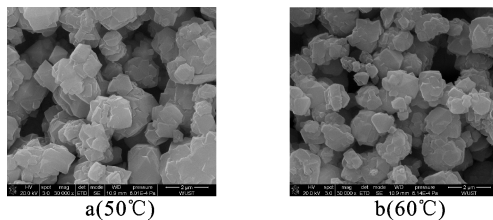


图3 不同胶化温度合成的LSX型分子筛的SEM图

Fig. 3 Different gelling temperature synthesis of LSX zeolite SEM images

由图3可以看出,当胶化温度为50℃时,已经形成了较为完整的八面体结构单元,这与标准的LSX的形貌相符,当胶化温度上升为60℃时,虽然也有八面体结构单元,但结构明显不够完整,甚至表面还附着很多小颗粒,结合图2,说明胶化温度为50℃时不含杂质,且结晶度高。因此可以确定胶化的最佳温度为50℃。

2.3 晶化时间对合成LSX分子筛的影响

在搅拌时间12h,胶化时间4h,胶化温度50℃,晶化温度90℃的条件下,改变水热合成的晶化时

间,考察晶化时间对合成 LSX 型分子筛的影响,其红外图谱见图 4。

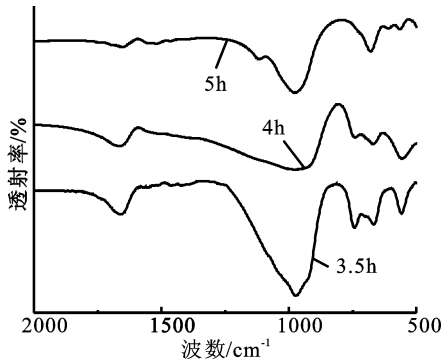


图 4 不同晶化时间合成的 LSX 型分子筛的红外图

Fig. 4 Different crystallization time of the LSX zeolite synthesis infrared images

在波数 $550\text{--}580\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰被归属为 LSX 型分子筛的双六元环的特征振动峰。从图 4 可以看出,当晶化时间为 3.5h 时,合成的 LSX 型分子筛在该处有一定强度的振动强度,这与 LSX 分子筛的骨架相吻合,延长晶化时间,在 $550\text{--}580\text{cm}^{-1}$ 处的振动频率强度逐渐增强。减少晶化时间,X 型沸石的振动强度不高,不高的原因为缩短晶化时间,体系中的组分还未充分结晶完,晶化时间的长短不仅影响沸石晶体的结晶度,而且影响晶粒大小,延长晶化时间晶粒增大。在生成某种沸石的配比范围内,当其他条件固定时,碱度越大,则晶化速度越快,而产品的硅铝比越低,粒度也越小。反之,碱度越低,则晶化速度越慢,而产品的硅铝比越高,粒度也越大。经比较可以看出,当晶化时间为 4h 时合成的 LSX 型分子筛在 $550\text{--}580\text{cm}^{-1}$ 处的振动强度最大。所以确定合成 LSX 型分子筛的最佳晶化时间为 4

2.4 晶化温度对合成 LSX 分子筛的影响

在搅拌时间 12h,胶化时间 4h,胶化温度 50°C ,晶化时间 4h 的条件下,改变水热合成的晶化温度,考察晶化温度对合成 LSX 型分子筛的影响,三种不同晶化温度下合成的 LSX 型分子筛的 XRD 谱图见图 5。

从图 5 中可以看出晶化温度对合成 LSX 型分子筛有很大的影响。三个温度下在 $7.46, 16.84, 24.96, 28.02, 32.52$ 处均形成了较为完整的衍射峰,说明都已经形成了较为完整的 LSX 型分子筛,计算结晶度发现,晶化温度为 90°C 时结晶度达到 93.46% 。这是因为随着晶化温度的升高,会加快成

核和晶化速度,使分子筛生长结构更为完整,从而提高结晶度。但晶化温度过高时,快速的晶化速度会使晶核生长不均匀,继续分析其他衍射峰发现,晶化温度为 85°C 和 90°C 时均未发现别的衍射峰,但晶化温度为 95°C 时从第五个峰开始出现了几个 A 型分子筛的特征衍射峰,这是因为晶化温度过高时,此晶化区间已经和 A 型分子筛接近,而且相对来说 A 型的分子筛更稳定,造成晶化温度为 95°C 时结晶度降低。所以,本试验选定适宜的晶化温度为 90°C 。

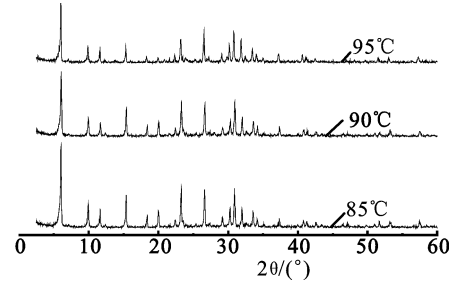


图 5 不同晶化温度合成的 LSX 型分子筛的 XRD 图

Fig. 5 Different crystallization temperature synthesis of LSX zeolite by XRD picture

3 结 论

本研究考察了胶化条件和晶化条件对合成分子筛的影响,进行单因素条件试验,通过对合成的分子筛进行静态吸水值测定、SEM、IR、XRD 的表征得到优化条件为胶化时间 4h,胶化温度 50°C ,晶化时间 4h,晶化温度 90°C 。在此条件下合成的 LSX 型分子筛具有规则的晶体结构,静态水吸附量高达 30.57% 。结晶度达到 93.46% ,且不含任何杂晶。

参考文献:

[1] Chen Jing, Sun De-kun, Dong shao chun, et al. Microwave synthesis of calcined kaolin and zeolite 4A detergent [J]. Chin. Jinorg. Chem, 2000, 16(5): 769-773.

[2] Jin Park, Byong Chan Kim, Seong Soo Park, et. al. Dispersion of ultrafine SiC particles in molten Al-12Si alloy [J]. J. Mater. Sci. lett., 2001, 20: 531-533.

[3] Lee S G, Kim J K, Kwon J Y, Crystallization behavior of luster glaze containing caria [J]. J. Mater. Sci. lett, 2005, 486-487: 281-284.

[4] Liu Xin-mei, Yan Zi-feng, Wang Huai-ping, Phase Transformation of Nanosized Zirconia [J]. J. Natural Gas Chem., 2003, 12: 63-70.