

研究简报

微波场中 A 型分子筛及分子筛膜合成的研究

程志林 晁自胜* 万惠霖

(厦门大学化学系, 固体表面国家重点实验室, 厦门 361005)

关键词: 微波辐射 A 型分子筛 A 型分子筛膜
分类号: O611.6

微波辐射方法自 Chu^[1]等在专利中首次报道了用微波合成 A 型及 ZSM-5 的方法, 引起了广泛的注目。Arafat 等^[2]相继报道了应用微波技术合成 A、X 分子筛、羟基方钠石及 TMA 的情况, 他们应用微波技术还合成了高硅铝比的 Y 分子筛和 ZSM-5。Slangen 等^[3]也相继报道了微波合成 NaA, NaSOD, NaX, NaY 等沸石。Cundy^[4]等人报道了模板剂和晶种对微波合成 ZSM-5 晶化速率的影响。作为无机膜的一个重要分支, 分子筛膜研究近年来发展迅速^[5-7]。利用分子筛特有的孔道结构对气体或液体组份进行分离具有十分重要的应用前景。微波合成分子筛膜是最近报道的一种快速合成方法, 目前研究相对较少^[8-10]。Han^[9]等人首次采用了微波合成出 A 型分子筛膜, 认为微波合成分子筛膜具有致密和厚度薄等优点。Xu^[10]等人采用澄清的反应胶体系在微波条件下研究了多次合成对分子筛膜的影响, 同时作者对“微波效应”作了实验验证, 认为微波快速合成分子筛膜存在“微波效应”。值得指出的是他们的研究并未对合成条件如陈化时间、碱度、阳离子浓度 (Na⁺离子) 等条件对分子筛的影响进行详细考察, 而这些条件对于微波合成分子筛膜具有重要的指导意义。本文着重对微波场中合成条件对分子筛和分子筛膜合成作了较为详细的考察研究, 初步探讨了合成条件对微波合成 A 型分子筛膜的影响。运用 XRD, SEM 和 IR 等表征技术对其进行了表征。

1 实验部分

收稿日期: 2001-11-16。收修改稿日期: 2002-02-28。

国家重点基础研究发展规划资助项目 (No. G1999022401)。

* 通讯联系人。E-mail: zschao@jingxian.xmu.edu.cn

第一作者: 程志林, 男, 27岁, 博士, 研究方向: 无机膜分离。

1.1 样品表征

XRD 射线粉末衍射分析: 日本理光学 Rigaku Rotaflex D/MAX-C 型 X 射线仪进行物相分析, 使用 Cu K α ($\lambda = 1.5406\text{\AA}$) 射线, 管电压 40kV, 管电流 30mA, 扫描速度 $8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。

SEM 扫描电镜: 日本 Hitachi S-520 型扫描电子显微镜, 加速电压 20kV。

IR: 740-FTIR MCT-B 检测器, 扫描区间: $1200 \sim 400\text{cm}^{-1}$, 分辨率 4cm^{-1} , 扫描次数 32 次。

1.2 分子筛和分子筛膜的制备

按照配比: $3 \sim 6\text{Na}_2\text{O} : 2\text{SiO}_2 : 1\text{Al}_2\text{O}_3 : 150\text{H}_2\text{O}$ 将一定量的氢氧化钠 (分析纯, 上海兴塔化工厂) 和水 (蒸馏水) 加入到硅溶胶 (25%, 上海试剂二厂) 中, 剧烈搅拌至澄清, 逐滴加入铝酸钠溶液 ($1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 室温条件下剧烈搅拌 2h, 直接或陈化一段时间后转移至聚四氟乙烯反应容器中, 然后放入变频微波炉加热, 功率为 100W, 检测温度约为 90°C , 加热过程是在常压回流条件下进行的。变频微波炉是通过控制电流频率来控制微波功率, 因此加热更加均匀。载体为氧化铝陶瓷片, 空隙率为 40%, 直径为 23mm, 厚度 1.5mm。将经过打磨和超声波震荡处理的载体预先吸附晶种后, 竖立放置在聚四氟反应容器中与反应胶一起加热 4min ~ 25min, 反应胶的体积始终保持在 40mL。加热完后产品经冷却、洗涤、抽滤后, 120°C 干燥烘备用。

2 结果与讨论

2.1 陈化时间对分子筛和分子筛膜合成的影响

陈化的目的是为了形成更多的晶核,只有晶核的数量接近饱和后晶化速率才能加快。从图 1 中可见,陈化时间对微波合成分子筛和分子筛膜的影响是明显的。随着陈化时间的延长,体系中晶核的数目增多,从而加快了晶体成长的速率。当陈化时间为 9h,已出现 A 型分子筛的特征峰,表明这时体系中的晶核数量已经接近饱和,晶核的数量已不成为制约晶体生长的主要因素,晶核开始逐渐吸收周围包裹的溶质而长大形成晶体。因此可以认为:微波加热之所以快速,很可能是微波加速了晶核生成的速率,从而使晶核数量在很短的时间内达到或接近饱和。同样陈化时间对合成分子筛膜有较显著的影响,陈化时间增加,有利于载体上分子筛膜的生长,陈化时间增加到 12h 后,微波加热 12min,分子筛膜开始生长在载体上。

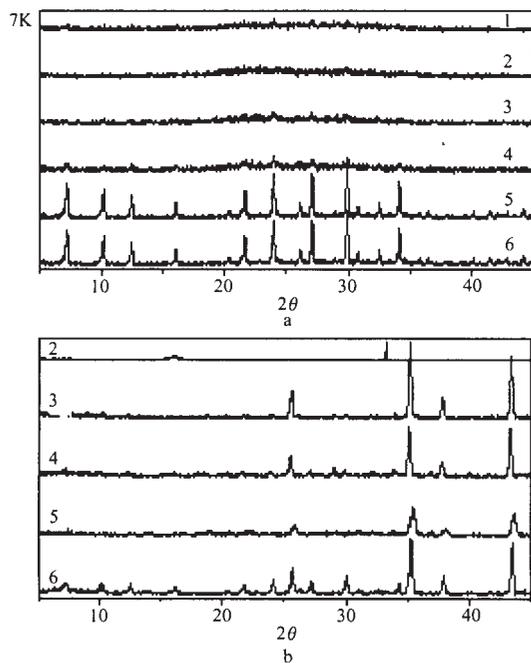


图 1 陈化时间对分子筛和分子筛膜的影响

Fig. 1 Effect of aging time on zeolite and zeolite membrane (100W, 12min) (3Na₂O: 2SiO₂: 1Al₂O₃: 150H₂O)
a: zeolite, b: zeolite membrane (1: 3h, 2: 5h, 3: 7h, 4: 9h, 5: 10h, 6: 12h)

2.2 碱度对分子筛和分子筛膜的影响

从图 2, 3 碱度对分子筛和分子筛膜合成的影响可见,碱度的提高明显加快了分子筛和分子筛膜的形成速率。当碱度较低时 (4Na₂O), 合成时间 8min, 分子筛已经形成, 分子筛膜也开始生长在载体

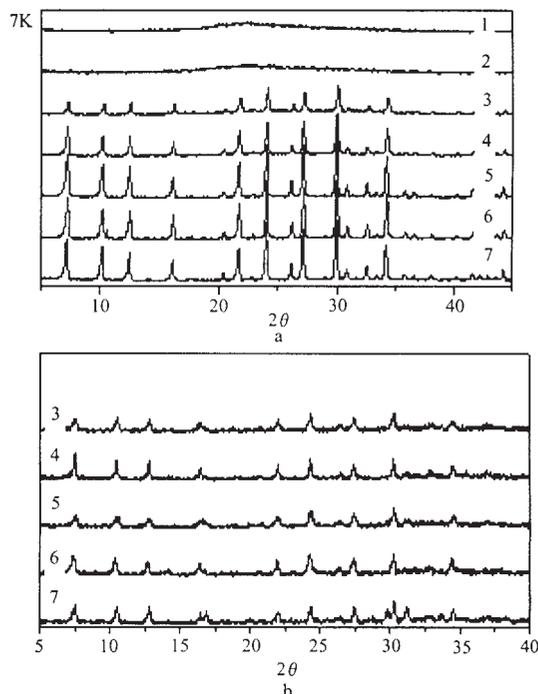


图 2 碱度对分子筛和分子筛膜的影响

Fig. 2 Effect of alkalinity on zeolite and zeolite membrane (4Na₂O: 2SiO₂: 1Al₂O₃: 150H₂O)
a: zeolite, b: zeolite membrane (1: 4min, 2: 6min, 3: 8min, 4: 10min, 5: 15min, 6: 20min, 7: 25min)

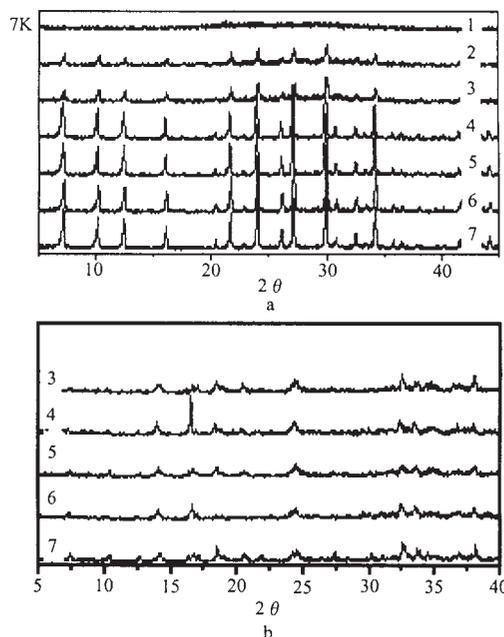


图 3 碱度对分子筛和分子筛膜的影响

Fig. 3 Effect of alkalinity on zeolite and zeolite membrane (6Na₂O: 2SiO₂: 1Al₂O₃: 150H₂O)
a: zeolite, b: zeolite membrane (1: 4min, 2: 6min, 3: 8min, 4: 10min, 5: 15min, 6: 20min, 7: 25min)

上;而当碱度提高到(6Na₂O)时,合成6min,A型分子筛晶体特征峰开始出现,而分子筛膜却直到20min后才有微弱的特征峰出现,与碱度较低比较,峰明显减弱。这些现象表明,碱度的提高有利于加速晶化速率,但对于合成分子筛膜来说,碱度的提高同时加速了载体表面生长晶体的溶解,因为分子筛膜的生长首先是在载体与溶液界面的凝胶层开始,碱度的增加无疑加速了凝胶层的溶解,不利于分子筛膜的形成。同时值得注意的是,在微波场中,碱度的提高并没有导致反应胶相中杂晶的出现(方钠石),而在常规条件下如此高的碱度将很容易出现杂晶相方钠石,这说明微波加热诱导期较短,甚至没有诱导期,从而有效地防止其它结晶相的生成。

2.3 Na⁺离子对分子筛和分子筛膜的影响

由图4可见,钠离子含量的增加并未加快分子筛晶化速率,这表明钠离子含量不是加快分子筛晶化速率的主要因素,很可能是上面所述的碱度是加快分子筛晶化速率的主要因素之一。同时实验结果显示,晶体粒径随着Na⁺离子浓度的增加而明显增大,从钠离子浓度为(6Na₂⁺)的400nm左右增加到钠离子浓度为(12Na₂⁺)1.5μm,这表明阳离子在硅铝酸盐的缩聚反应中起到重要的作用。在五配位中

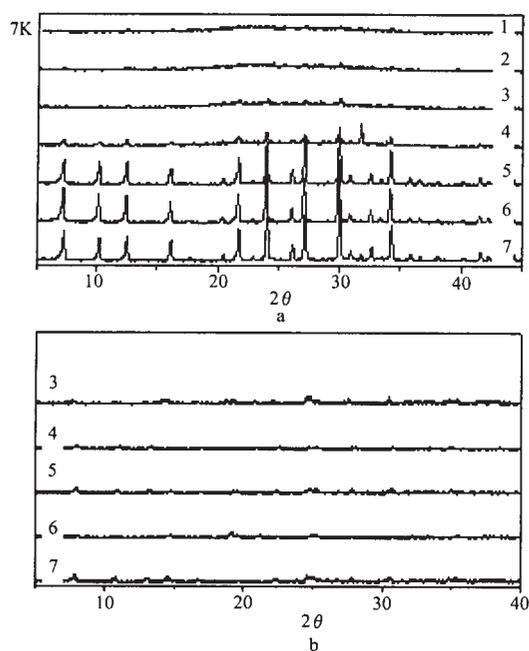


图4 钠离子浓度对分子筛和分子筛膜的影响

Fig. 4 Effect of Na⁺ concentration on zeolite and zeolite membrane (3Na₂O: 2SiO₂: 1Al₂O₃: 150H₂O: 6NaCl)
a: zeolite, b: zeolite membrane (1: 4min, 2: 6min, 3: 8min, 4: 10min, 5: 15min, 6: 20min, 7: 25min)

间体机理中,阳离子起到平衡带负电荷的五配位中间体(Al);在阳离子“桥联”凝胶机理中,阳离子起到使硅铝酸根进一步缩聚的“桥联”的作用^[11,12]。在常规条件下,较高的钠离子浓度也将导致方钠石杂晶的形成^[13]。此外,从图中可见,钠离子浓度的增加也不利于分子筛膜的合成,与图2相比,峰强度明显较弱。

2.4 微波合成分子筛 IR 表征

硅铝分子筛中存在两种类型的红外谱带,第一类是属于内部连接的红外振动谱带,另一类是属于四面体外部连接的红外谱带。如图5所示,随着合成时间的延长,内部四面体的反对称伸缩振动谱带~1050cm⁻¹(图中1位)逐渐增强,第二类的反对称伸缩振动谱带~1100cm⁻¹(图中2位)逐渐减弱,合成时间为20min后这一峰位消失,然而与此相反的是第一类的T-O弯曲振动谱带~480cm⁻¹(图中1位)随着合成时间的延续逐渐减弱,第二类的双环振动谱带~580cm⁻¹(图中2位)逐渐增强。这可能是因为:随着时间的延续,晶化不完全的晶核吸收周围的一些四面体结构单元而使自己原有的晶核被包裹所引起晶体结构变化过程。

2.5 微波合成 A 型分子筛膜的表征

从图6给出的常规加热和微波加热合成分子筛膜的XRD可见,微波合成分子筛膜的速率要快于体系中分子筛的合成(在相同的配比条件下出现分子

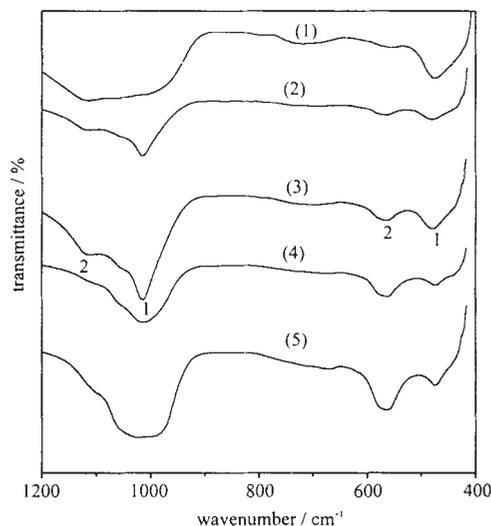


图5 不同微波合成时间的 IR 谱图

Fig. 5 IR spectrogram of different microwave synthesis times (3Na₂O: 2SiO₂: 1Al₂O₃: 150H₂O)
1: 10min, 2: 12min, 3: 15min, 4: 20min, 5: 25min

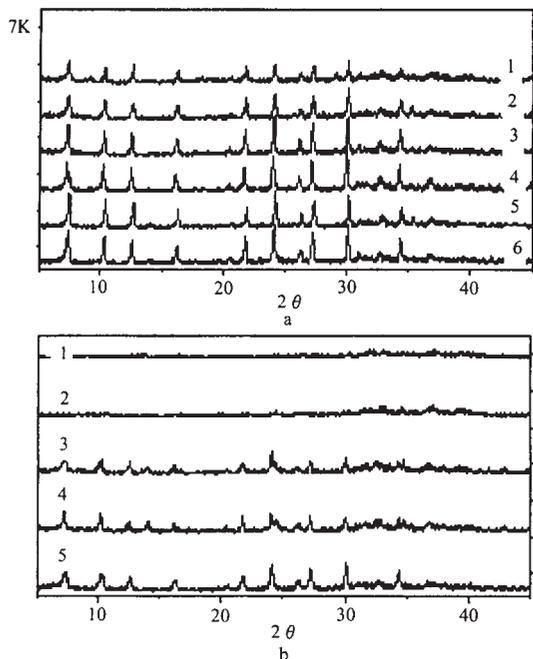


图 6 常规加热和微波加热合成 A 型分子筛膜对比 XRD 图

Fig. 6 XRD patterns of a type membrane synthesis under convention heating and microwave heating (3Na₂O: 2SiO₂: 1Al₂O₃: 150H₂O)
 a: microwave synthesis(1: 10min, 2: 12min, 3: 15min, 4: 18min, 5: 20min, 6: 25min)
 b: convention synthesis(1: 1h, 2: 3h, 3: 5h, 4: 7h, 5: 12h(90°C))

筛特征峰需要 13min), 与常规加热对比可见微波加热合成分子筛膜的具有快速且合成厚度薄等优点, 体现出 Xu^[10]等人验证的“微波效应”。

图 7 和图 8 给出了不同合成时间载体表面分子筛膜形成的 XRD 和 SEM 谱图, 可见合成 10min 后已经有分子筛晶体生长在氧化铝载体上, 合成时间 15min 后, 载体表面已经形成分子筛膜层; 合成时间 18min 后, 载体表面形成部分连生的分子筛膜层, 直到合成时间为 20min, 一层较致密、排列整齐 of 分子筛膜层生长在载体上。Jansen^[14]等认为微波加热合成分子筛的特点是由于微波加热条件下凝胶的快速溶解和微波加热合成迅速且均匀所致。作者还认为在微波加热条件下, 水分子的氢键被打断, 使水成为孤立的“活性水”。这些水分子具有很高的活化能, 从而导致凝胶的快速溶解。在微波合成沸石中水扮演着很重要的作用, 这种作用一方面表现在溶解凝胶的作用, 另一方面起到传递能量的作用。我们采用的合成体系是在常压下回流条件下进行的, 因此

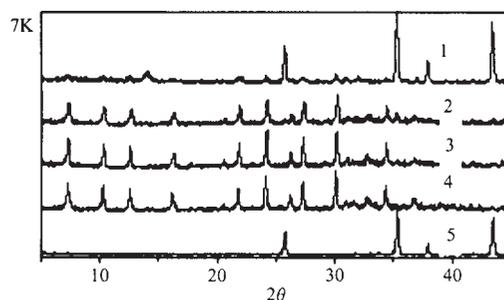


图 7 不同微波加热时间的 A 型分子筛膜 XRD
 Fig. 7 XRD patterns of a type zeolite membrane with different synthesis times (3Na₂O: 2SiO₂: 1Al₂O₃: 150H₂O)
 1: 10min, 2: 15min, 3: 18min, 4: 20min,
 5: α-alumina substrate

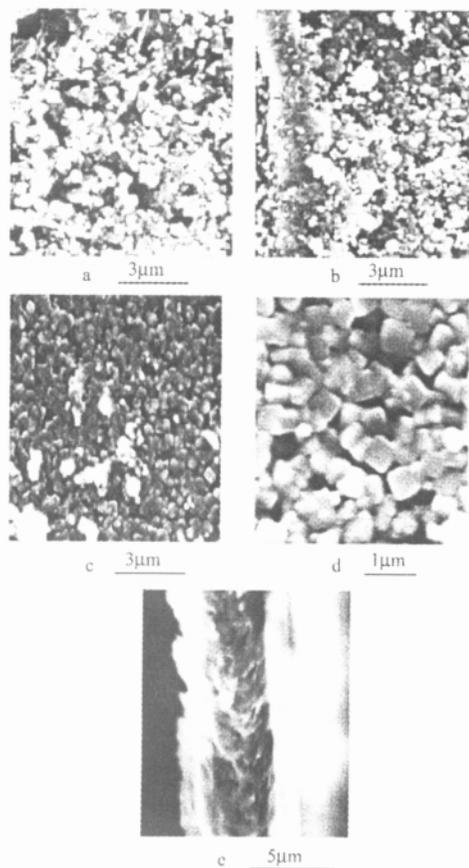


图 8 不同合成时间的 SEM 图

Fig. 8 SEM of different synthesis times
 a: 15min, b: 18min, c: 20min,
 d: 20min(magnified 10K), e: cross-section(20min)

保证了体系中水的含量保持基本不变。

微波加热之所以能促进载体表面分子筛膜的形成, 这可能是由于微波加热的“微波效应”加速了载体表面凝胶层的溶解而使载体表面与溶液界面的硅酸根和铝酸根离子的浓度增大就会在载体表面大量

同时成核;而且在分子筛晶体的生长阶段,由于加热均匀,分子筛晶体生长速度一致,合成分子筛膜中的晶体粒度较均匀。

3 结 论

(1) 采用微波来合成 A 型分子筛膜具有加热速度快,厚度薄,分子筛膜中分子筛排列规整等优点。反应胶的陈化对合成分子筛和分子筛膜有显著的影响,陈化时间只有达到 10h 以上才能在较短的时间内合成出分子筛膜。

(2) 在微波场中,碱度是控制晶化速率的主要因素之一,碱度太高不利于分子筛膜的生长;Na⁺离子浓度对晶化速率的影响不大,可能是控制晶体长大的因素之一,Na⁺离子浓度过高也不利于分子筛膜的合成。

参 考 文 献

- [1] Chu P., Dwyer F. G., Clarke V. J. *Eur. Pat.* 358827, **1990**.
- [2] Arafat A., Jansen J. C., Ebaid A. R., Van Bekkum H. *Zeolites*, **1993**, **13**, 162.
- [3] Slangen P. M., Jansen J. C., Van Bekkum H. *Zeolites*, **1997**, **18**, 63.
- [4] Cundy C. S., Plasited R. J., Zhao J. P. *Chem. Commun.*, **1998**, **11**, 45.
- [5] Ma Y. H., Zhou Y. J., Poladi R., Engwall E. *Separation and Purification Technology*, **2001**, **25**, 235.
- [6] Van de Graaf J. M., Kapteijn F., Jacob A. M. *Journal of Membrane Science*, **1998**, **144**, 87.
- [7] Aoki K., Kusakabe K., Morooka S. *Journal of Membrane Science*, **1998**, **141**, 197.
- [8] Tsai T. G., Shih H. C., Liao S. J., Chao K. J. *Microporous and Mesoporous Materials*, **1998**, **22**, 333.
- [9] Han Y., Ma H., Qiu S. L., Xiao F. S. *Microporous and Mesoporous Materials*, **1999**, **30**, 321.
- [10] Xu X. C., Yang W. S., Liu J., Lin L. W. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2001**, **25**, 475.
- [11] Glasser D. L. S., Harvey G. *Proc. 6th Int. Conf. Zeolites*, **1983**, p925.
- [12] Harvey G., Glasser D. L. S., *Zeolite Synthesis. ACS Symposium Series Vol. 398*, American Chemical Society, Washington DC, **1989**, p49.
- [13] LIN Hai-Qiang (林海强) *Synthesis Research of Zeolite Membrane as Well as Nanometer Zeolite (分子筛膜及纳米分子筛合成研究)*, Thesis for Doctorate of Xiamen University(厦门大学博士论文), **1999**.
- [14] Jansen J. C., Arafat A., Barakat A. K., van Bekkum H. *Synthesis of Microporous Materials Vol. 1*, Van Nostrand Reinhold: New York, **1992**, p507.

Research of A Type Zeolite as well as Zeolite Membrane by Microwave Technique Heating

CHENG Zhi-Lin CHAO Zi-Sheng* WAN Hui-Lin

(Chemistry Department and State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface of Xiamen University, Xiamen 361005)

Effects of aging time and alkalinity as well as cation concentration(Na⁺) on the synthesis of A type zeolite and zeolite membrane were investigated in this paper. The results showed that aging time for synthesis of A type zeolite and zeolite membrane had remarkable influence and alkalinity could accelerate the formation of zeolite but was disadvantage to zeolite membrane synthesis. Cation concentration(Na⁺) also couldn't accelerate the synthesis of zeolite and zeolite membrane but it was probable an important factor to accelerate crystal growth. Moreover, more compact zeolite membranes could be synthesized by this method while the thickness of membrane was thinner than that of convention. Zeolites and zeolite membranes were characterized by XRD, TEM as well as IR characterization techniques.

Keywords: microwave irradiation A type zeolite A type zeolite membrane