

XRD 粉末衍射法研究微波场作用下 4A 分子筛的合成

钟声亮, 张迈生*, 苏 锵

中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275

摘 要 在微波场作用下合成了粒度均匀、白度和钙离子交换容量高、性能优异的 4A 分子筛。用 XRD 粉末衍射法研究了硅铝比、水钠比、微波功率和微波加热时间对微波合成 4A 分子筛的影响, 找出了在微波场作用下合成 4A 分子筛的最佳条件, 并用 IR, SEM 和 DSC 等方法对合成的产物进行了表征。

主题词 微波场; 4A 分子筛; 表征; XRD

中图分类号: O722 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)07-1360-04

引 言

4A 分子筛在催化、吸附和分离、干燥和洗涤等领域有着广泛的应用, 特别是作为传统洗涤助剂三聚磷酸钠的替代品倍受关注^[1]。但用传统的水热晶化方法合成 4A 分子筛所需的时间较长, 能耗较大, 生产成本较高。

微波技术是近代科学发展的一种新的合成技术, 它具有加热快速、节能、环保、清洁和操作简单的特点, 已在化学领域得到了广泛的应用^[2-6]。已有人用微波法合成了 4A 分子筛^[2-4], 但对微波场作用下合成 4A 分子筛的配方工艺条件的研究还很少。本文用 XRD 研究了微波场作用下各因素对合成 4A 分子筛的影响, 找出了在微波场作用下合成 4A 分子筛的最佳条件。并用 DSC, IR, SEM 和粒度分析对合成的分子筛进行了物理表征。实验结果表明, 在最佳条件下合成的 4A 分子筛的平均粒径为 1.5 μm , 粒度小于 4 μm 的占 100%, 钙离子交换容量每克达 325 mg CaCO_3 , 各项性能指标均达到了国家轻工部优等品的规定标准。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

硅酸钠, 广州化学试剂厂, AR; 氢氧化铝, 天津化学试剂厂, AR; 氢氧化钠, 广州化学试剂厂, AR; 4A 分子筛, 山东铝厂。微波发射装置采用 LG(天津)电器有限公司 WD800(MG-5520SD)型微波炉(最大功率为 800 W)。XRD 采用日本理学 D/MAX2200 型衍射仪(Cu 靶 $K\alpha$ 线, 管压 40 kV, 管流 30 mA)测定。FTIR 采用 BRUKER VECTOR22 红

外光谱仪测定(KBr 压片)。DSC 用美国 Perkin-Elmer DTA 1700 型差热分析仪测定。SEM 用 Philips 公司 XL-30 型扫描电镜拍摄。粒度分析用 Mastersizer 2000 版激光粒度分析仪测定。钙离子交换容量和白度按《中华人民共和国行业标准——洗涤剂用 4A 沸石》(QB 1768—93)的方法测定。

1.2 微波合成方法

在不断搅拌的条件下将硅酸钠溶液加入到自制的偏铝酸钠溶液中混合成胶, 按一定的比例调整碱和去离子水的用量, 放入微波炉中晶化。控制一定的微波功率和反应时间, 经过滤、水洗(洗至 pH 为 10~11)和烘干后即得到 4A 分子筛。

2 结果与讨论

2.1 原料对比对微波合成产物 XRD 谱的影响

2.1.1 硅铝比的影响

硅铝比(SiO_2 和 Al_2O_3 的摩尔比)是影响 4A 分子筛合成的一个重要因素, 其值在 1.6~2.4 范围内较好^[7]。为了研究它对 4A 分子筛合成的影响, 预先选定水钠比(摩尔比), 微波功率和微波加热时间等条件, 然后改变硅铝比, 并在 1.0~2.5 之间选取四个值进行合成, 其 XRD 测试结果如图 1 所示。由图可知, 在相同条件下当硅铝比为 1.4 和 2.5 时所得的样品均显示 4A 分子筛的特征峰(PDF39-0222), 但峰的低强度很低, 这说明硅铝比太大或太小均不利于 4A 分子筛晶体的生长。当硅铝比为 1.7 和 2.0 时合成产物的峰值很高, 说明其结晶度较好, 2.0 时结晶度更好些。

收稿日期: 2005-05-16, 修订日期: 2005-08-18

基金项目: 广东省科技攻关基金(2002C31601), 广州市科技重点攻关基金(2003Z2-D2081), 广州市基础研究基金(2002G1-C0351)和北京大学稀土材料化学与应用国家重点实验室开放课题(200409)资助项目

作者简介: 钟声亮, 1977 年生, 中山大学化学与化学工程学院博士研究生 * 通讯联系人

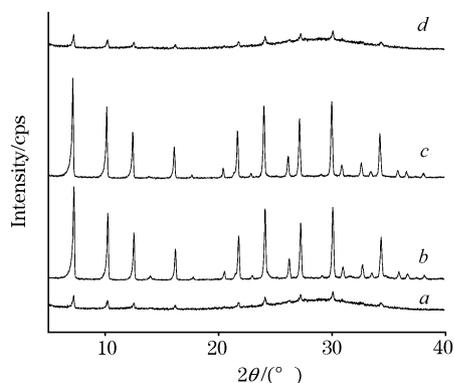


Fig. 1 Effect of molar ratio($\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$) on the synthesis of zeolite 4A
a: 1.4; b: 1.7; c: 2.0; d: 2.5

2.1.2 水钠比的影响

水钠比也是影响 4A 分子筛合成的一个重要因素, 其值在 25~62.5 范围内较好^[7]。为了考察它对微波合成 4A 分子筛的影响, 预先选定硅铝比为 2.0, 微波加热功率和加热时间等条件保持不变, 水钠比在 30~90 之间选取四个值, 结果如图 2 所示。从图可知所合成的产物均具有 4A 分子筛的特征峰, 但当水钠比为 90 时得到的样品峰值的强度很低, 说明产物的结晶度很低; 而当水钠比小于 60 时, XRD 谱图出现了羟基方钠石(简称 HS)杂质峰, 产物的结晶度也较低。以 60 为最佳, 既没有杂峰, 产物的结晶度也高。若水钠比过高则成核速度很慢, 反应很难进行, 所需时间很长; 而水钠比的减小有利于硅铝凝胶的解聚, 形成更多的晶核, 加快成核的速度。但水钠比过低则容易出现羟基方钠石杂质, 影响产物的纯度和质量。

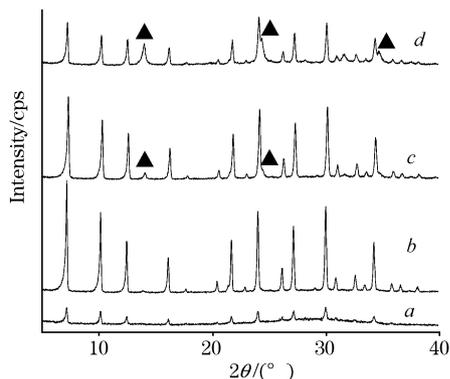


Fig. 2 Effect of molar ratio ($\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O}$) on the synthesis of zeolite 4A
a: 90; b: 60; c: 45; d: 30
▲: Stand for HS

2.2 微波条件对合成产物 XRD 的影响

2.2.1 微波功率的影响

为了研究微波功率对 4A 分子筛合成的影响, 固定硅铝比 2.0、水钠比 60 和微波加热时间 25 min, 依次设定微波功率为 20%, 40%, 60% 和 100% 进行合成, 其 XRD 测试结果

如图 3 所示。从图可知, 当微波功率为 20% 时, 合成产物峰的强度很低, 说明此时结晶度很低。当功率为 60% 或大于 60% 时, 产物的 XRD 图上会出现 HS 杂质峰, 产物的结晶度也下降。以微波功率为 40% 时为最佳, 合成样品的结晶度较好, 也没有其他杂晶峰存在。功率过低则反应温度低, 合成时间很长, 且反应很难进行, 通常得不到稳定的分子筛骨架结构; 功率过高时则容易生成 HS, 从而影响产物的纯度和质量。有文献报道^[3, 4], 在微波场作用下可以在较短的时间合成 4A 分子筛, 但产物中有少量 HS 杂质存在, 文献作者认为这是由于微波反应速度太快, 没有形成足够的 4A 分子筛晶种造成的。如先将反应过程形成的胶体陈化足够长时间则可避免 HS 的生成。为此, 本文在实验过程中加入一定量的 4A 分子筛晶种, 表明晶种的加入不仅可以抑制 HS 的生成, 还可以加快合成的速度。

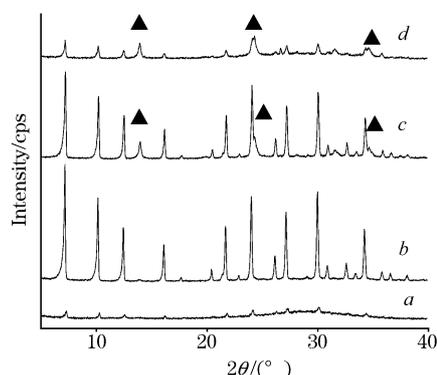


Fig. 3 Effect of microwave power on the synthesis of zeolite 4A
a: 20%; b: 40%; c: 60%; d: 100%

2.2.2 微波加热时间的影响

固定反应物的硅铝比为 2.0、水钠比为 60 和微波功率为 40% 进行合成, 微波加热时间在 10~60 min 范围内选取四个值进行合成, 得产物的 XRD 测试结果见图 4。从图可知, 当加热时间为 10 min 时开始出现弱 4A 峰, 即产物的结晶度较低。在 25 min 时峰的强度最高, 即产物的结晶度最好。如果进一步延长反应时间, 则在 XRD 谱图上会有 HS 峰的出现, 结晶度也下降, 当加热 60 min 时全部生成了 HS。这是因为 4A 分子筛是一个介稳相, 在碱性条件下会向更稳定的 HS 相过渡。由此可知时间过短则产物的结晶度低, 而时间过长则会使生成的 4A 分子筛发生转晶而生成 HS, 影响产物纯度和质量。而如果用传统的加热方法最少需要 2 h, 而用微波合成 4A 分子筛能大大减少合成时间和能耗, 这也是用微波合成 4A 分子筛的一个优势。

2.3 最佳条件下微波合成 4A 分子筛的光谱特性

图 5 是硅铝比为 2.0、水钠比为 60、微波功率为 40% 和微波加热时间为 25 min 条件下合成的 4A 分子筛的 XRD 图, 和标准谱图完全吻合, 这说明在微波场的作用下可合成纯度较高的 4A 分子筛。此外, 从图还可知所合成的 4A 分子筛具有较高的结晶度, 其结晶度为 95% (以山东铝厂为 100%)。结晶度是衡量 4A 分子筛的一个重要指标, 一般说来结晶度

越高则钙离子交换容量越高。因此要确保 4A 分子筛有较高的钙离子交换容量则要求合成的产物具有较高的结晶度。

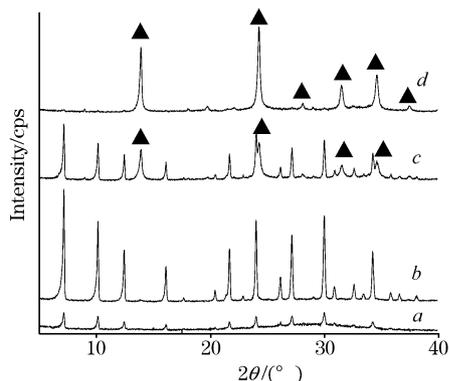


Fig. 4 Effect of microwave heating time on the synthesis of zeolite 4A

a: 10 min; b: 20 min; c: 30 min; d: 60 min

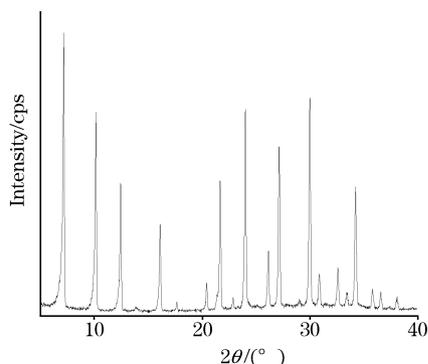


Fig. 5 XRD pattern of zeolite 4A synthesized under optimal condition

从图 6 可知所合成的样品具有 4A 分子筛的 IR 征峰^[8] ($1\ 005, 673, 555, 466\ \text{cm}^{-1}$), 并且没有其他杂峰的存在, 这也进一步说明所合成产物的纯度较高。

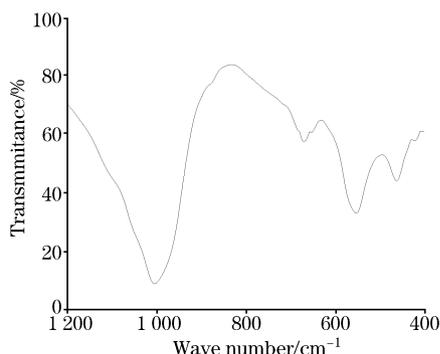


Fig. 6 IR spectrum of zeolite 4A synthesized under optimal condition

图 7 是样品的差热曲线图, $180\ ^\circ\text{C}$ 的吸热峰是样品的脱结构水峰, 而 $865\ ^\circ\text{C}$ 的放热峰则是样品的晶格破坏峰, 从这可知微波合成的 4A 分子筛具有较好的热稳定性。

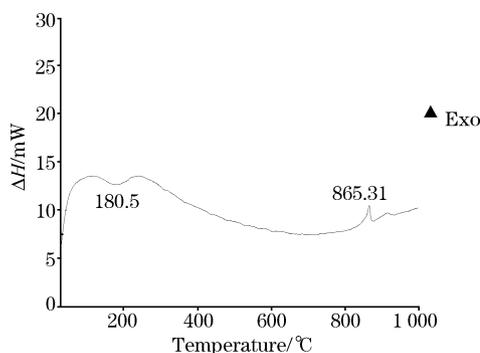


Fig. 7 DSC pattern of zeolite 4A synthesized under optimal condition

图 8 是样品的 SEM 电镜照片, 从图可知用微波法合成的样品的晶形为球形或类球形, 平均粒径大小为 $1.5\ \mu\text{m}$ 。这和用常规加热法得到的产物不同, 一般说来用常规加热法合成的产物呈立方形。因此用微波合成的 4A 分子筛用作洗涤助剂时可减少和纤维之间的磨擦, 保持衣服的光泽, 比常规加热法合成的样品更适合用作洗涤助剂。

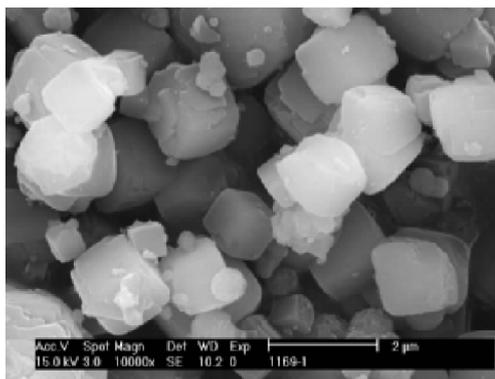


Fig. 8 SEM pattern of zeolite 4A synthesized under optimal condition

2.4 微波合成 4A 分子筛的其他性能表征

图 9 是样品的粒度分布图, 其平均粒径为 $1.5\ \mu\text{m}$, 粒径小于 $4\ \mu\text{m}$ 的百分数可达 100%, 从图还可知其粒度分布很均匀。经测定钙离子交换容量每克可达 $325\ \text{mg}\ \text{CaCO}_3$, 白度为 95%, 各项性能均达到了国家优等品的规定。

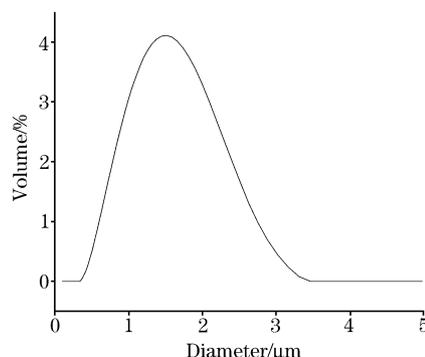


Fig. 9 Crystal size distribution pattern of zeolite 4A synthesized under optimal condition

3 结 论

在微波场作用下合成了质量达到国家轻工部优等品的4A分子筛,用XRD分析了硅铝比、水钠比、微波功率、微波加热时间等对合成4A分子筛的影响,找到了微波合成的

最佳条件,即硅铝比为2.0、水钠比为60、微波功率为40%、微波加热时间为25 min。微波场作用下合成4A分子筛的速度要比常规加热法快得多。粒度分布和电镜图片表明,本文合成的4A分子筛颗粒较细,棱角模糊较圆滑,比用常规加热法合成的4A分子筛更适合用作代磷洗涤剂。

参 考 文 献

- [1] Imbert F E, Moreno C, Montero A. *Zeolites*, 1994, 14: 374.
- [2] CHEN Jing, SUN De-kun, DONG Shao-chun, et al(陈晶,孙德坤,董少春,等). *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), 2000, 16(5): 769.
- [3] Lucio B, Edoardo P. J. *Crystal Growth*, 2003, 247: 555.
- [4] Slangen P M, Jansen J C, Bekkum H. *Microporous Materials*, 1997, 7: 259.
- [5] ZHANG Mai-sheng, YAO Yun-feng, YANG Yan-sheng(张迈生,姚云峰,杨燕生). *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), 2000, 16(1): 119.
- [6] ZHANG Mai-sheng, LI Jun-jun, YAN Chun-hua(张迈生,李君君,严纯华). *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析), 2001, 21(3): 304.
- [7] XU De-lin(徐德林). *China Surfactant Detergent and Cosmetics*(日用化学工业), 1985, 1: 1.
- [8] XU Ru-ren, PANG Wen-qin, TU Kun-gang(徐如人,庞文琴,屠昆岗). *Zeolite Molecular Sieves Structure and Synthesis*(沸石分子筛的结构与合成). Changchun: Jilin University Press(长春:吉林大学出版社), 1987. 95.

Studies on the Synthesis of Zeolite 4A in Microwave Field by Means of X-Ray Diffraction

ZHONG Sheng-liang, ZHANG Mai-sheng*, SU Qiang

School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China

Abstract Good quality zeolite 4A with homogenous particle size, high whiteness and high calcium exchangeability was successfully synthesized in microwave field. The effects of the ratio of silica to aluminium, the ratio of water to sodium, the power of microwave, and the time of microwave heating on the synthesis of zeolite 4A were studied by means of X-ray diffraction. And the products were also characterized by IR, SEM and DSC. The optimal condition for the synthesis of zeolite 4A in microwave was found.

Keywords Microwave field; Zeolite 4A; Characterization; XRD

(Received May 16, 2005; accepted Aug. 18, 2005)

* Corresponding author