

微波场辅助离子交换制备 NH_4^+ -LSX型分子筛

景超¹, 李晓峰^{1*}, 王艳悦², 王龙¹, 刘晓臻¹, 任鹏超¹, 窦涛^{1,3*}

(1. 太原理工大学 精细化工研究所, 山西 太原 030024; 2. 太原理工大学 材料科学与工程学院, 山西 太原 030024; 3. 中国石油大学(北京) 化工学院 CNPC 催化重点实验室, 北京 102249)

摘要:采用微波离子交换法对 Na-LSX 型沸石分子筛进行 NH_4^+ 交换。在固定液固比的条件下, 考察了微波功率、交换液浓度、交换温度、液固比、时间以及次数对交换度的影响, 并与传统水热离子交换法进行对比。得到了微波场辅助制备 NH_4^+ -LSX 型沸石分子筛的最佳工艺条件。

关键词: NH_4^+ -LSX 型沸石分子筛; 微波交换法; 水溶液交换法

中图分类号: TQ426

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)06-0091-04

Microwave field assisted ion exchange for preparation of NH_4^+ -LSX molecular sieves

JING Chao¹, LI Xiao-feng^{1*}, WANG Yan-yue², WANG Long¹, LIU Xiao-zhen¹,
REN Peng-chao¹, DOU Tao^{1,3*}

(1. Research Institute of Special Chemicals, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;
2. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;
3. CNPC Key Laboratory of Catalysis, College of Chemical Engineering, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China)

Abstract: (NH_4^+ , Na)-LSX molecular sieves are prepared by substituting Na^+ of Na-LSX via microwave field assisted ion-exchange method. The effects of radiation power, concentration, liquid-solid ratio, temperature, exchanging time and exchanging frequency on the exchange degree are studied. This microwave field assisted ion-exchange method is also compared with the conventional aqueous solution exchange one. The optimal operation condition for preparation of NH_4^+ -LSX molecular sieves in microwave field is obtained as well.

Key words: NH_4^+ -LSX molecular sieves; microwave radiation ion-exchange method aqueous solution exchange method

分子筛直接水热离子交换往往难以达到高的交换度, 金属盐的利用率也很低^[1]。李晓峰等^[2]通过两步法, 先将钠型分子筛交换为无机铵型分子筛, 然后利用含目标阳离子的氢氧化水溶液, 在一定条件下离子交换获得所需要的含目标阳离子的分子筛。该方法交换度高, 金属盐利用率达 100%。两步法离子交换其关键在第一步, 即如何更快更好获得铵型分子筛, 笔者尝试在微波辅助条件进行离子交换。

微波是频率在 300 MHz ~ 300 GHz, 即波长在 100 cm ~ 1 mm 范围内的电磁波^[3]。从 20 世纪 80 年代开始微波在化学领域得以广泛应用, 并形成了一门新兴的交叉学科——微波化学^[4]。1998 年美孚石油公司首次报道了微波合成分子筛后, 微波技

术广泛应用于分子筛制备领域^[5-6]。近年来, 离子交换领域引入了微波、超声等辅助技术, 取得较好的效果, 微波辅助分子筛离子交换有望发展为一种节能、高效的化工新技术^[7]。

在水热、微波辅助水热条件下, 笔者研究了 Na-LSX 型分子筛铵交换制备 NH_4^+ -LSX 型分子筛, 提高了两步法离子交换效率, 为开发高效、低成本的 Li-LSX 等功能分子筛提供可能。

1 实验部分

1.1 试剂、材料和仪器

Na-LSX 分子筛, 洛阳建龙化工公司生产; 氯化铵, 分析纯, 天津市科密欧试剂公司生产; 氯化钠、浓盐酸, 优级纯, 天津市科密欧试剂公司生产; 蒸馏水,

收稿日期: 2014-12-12

基金项目: 国家自然科学基金(20973123); 国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2012CB215002); 国际科技与交流专项项目(2010DFB40440)

作者简介: 景超(1989-), 女, 硕士生, 研究方向为新型吸附剂的研究, jingchao218@163.com; 李晓峰(1970-), 男, 博士, 副教授, 硕士生导师, 主要从事催化新材料研究, 通讯联系人, 0350-6014915, lixiaofeng6008@163.com; 窦涛(1950-), 男, 博士, 教授, 博士、硕士生导师, 主要从事分子筛合成化学与催化, 通讯联系人, dtaol@163.com。

自制。

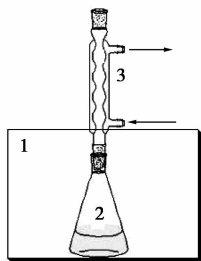
恒温加热磁力搅拌水浴锅, DF-101S 型, 巩义市英峪予华仪器厂生产; 微波反应器, MCR-3 型, 巩义市予华仪器有限责任公司生产, 设置程序后自动控制; 火焰离子光度计, 6400A 型, 山东高密彩虹分析仪器有限公司生产; X 射线粉末衍射仪, Bruker D8 Advance 型, 德国生产; TENSOR 27 型红外光谱仪, 德国布鲁克光谱仪器公司生产。

1.2 实验内容

将 Na-LSX 分子筛原粉与一定浓度氯化铵溶液在烧瓶中混合均匀, 通过微波化学反应器(如图 1 所示)加热或水浴锅中加热进行离子交换, 使用冷凝回流管保证圆底烧瓶中的交换溶液浓度恒定。交换一定时间后过滤、洗涤至中性, 在小于 60℃ 条件下干燥后得到 NH₄-LSX 分子筛。考察微波功率、交换温度、单次交换时间、交换次数、氯化铵溶液浓度对 Na-LSX 交换度的影响。其中:

$$\text{交换度} = [(C_{\text{Na}_2\text{O}} - A_{\text{Na}_2\text{O}}) / C_{\text{Na}_2\text{O}}] \times 100\%$$

式中, $C_{\text{Na}_2\text{O}}$ 为 Na-LSX 分子筛原粉的 Na₂O 质量分数, %; $A_{\text{Na}_2\text{O}}$ 为离子交换后 NH₄-LSX 分子筛中 Na₂O 质量分数, %。



1—微波反应器; 2—锥形瓶; 3—冷凝管

图 1 实验装置示意图

样品 Na₂O 质量分数检测方法: 先将样品用优级纯浓盐酸消解, 用蒸馏水多次淋洗将钠离子转移至溶液中, 然后定容, 利用火焰离子光度计检测钠离子浓度, 计算样品氧化钠质量分数。

2 结果与讨论

2.1 微波功率对离子交换的影响

在 $T=80^\circ\text{C}$, $t=1\text{ h/次}$, $n=1\text{ 次}$, $C=3\text{ mol/L}$, 液固比为 10:1 的条件下, 不同微波功率对交换度的影响如图 2 所示。从图 2 可以看出, 微波功率从 40 W 到 80 W, 交换度由 55.10% 提高到 78.47%。虽然 80~200 W 之间, 交换度随着微波功率的增加而增大, 但是增幅趋于平缓。所以, 选择 80 W 为微波交换时的最佳功率。

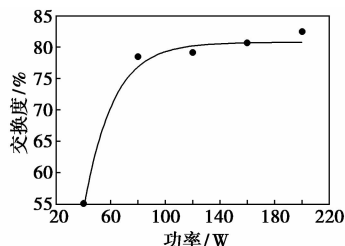
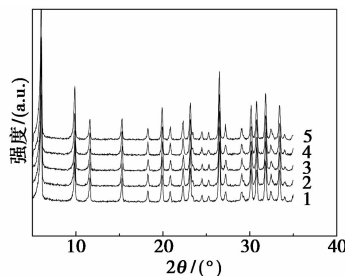


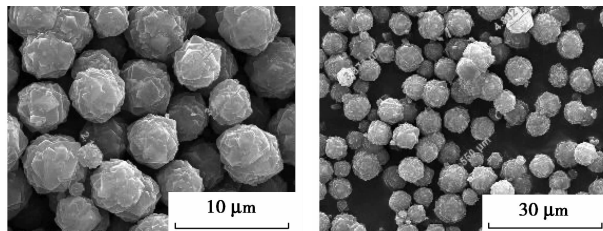
图 2 微波功率对 NH₄-LSX 型沸石分子筛交换度的影响

分子筛样品的 XRD 谱图如图 3 所示。从图 3 可以看出, 引入微波场并没有破坏 NH₄-LSX 型沸石分子筛的结构, 这与矫庆泽等^[8] 研究的结果一致。分子筛样品 SEM 照片如图 4 所示。从图 4 可以看出, LSX 型沸石分子筛的粒径范围较窄, 轮廓清晰。说明在微波场条件下进行离子交换对分子筛的形貌没有影响。



1—40 W; 2—80 W; 3—120 W; 4—160 W; 5—200 W

图 3 不同微波功率下 NH₄-LSX 型沸石分子筛 XRD 图



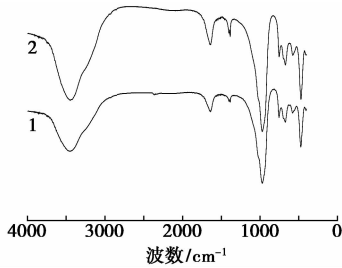
(a) Na-LSX 型沸石分子筛

(b) 交换后的 NH₄-LSX 型沸石分子筛

图 4 交换前后 LSX 型沸石分子筛 SEM 图

分子筛样品 FT-IR 谱图如图 5 所示。从图 5 可以看出, 交换前后 LSX 型分子筛均在 1700 cm^{-1} 和 3450 cm^{-1} 左右出现结构水—OH 反对称伸缩振动峰和水的 H—O—H 弯曲振动峰。 500 cm^{-1} 和 995 cm^{-1} 附近分别出现 Si—O 伸缩振动峰和 Si—OH 弯曲振动峰^[9], 而 Si—OH 键代表了沸石骨架原子成键的基本特征, 所以该峰最强, 可见, 沸石骨架的基本结构未发生变化。此外, 750 cm^{-1} 左右出现

四面体外部伸缩振动峰, 650 cm^{-1} 左右出现四面体内部伸缩振动峰^[10]。 $1\ 300\text{ cm}^{-1}$ 左右出现 NH_4^+ 的特征峰^[11]。

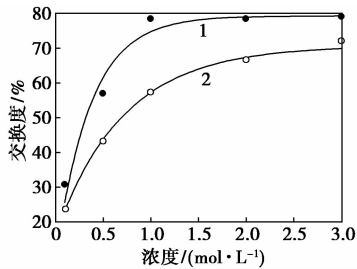


1—Na-LSX 型沸石分子筛;
2—交换后的 NH_4 -LSX 型沸石分子筛

图5 交换前后 LSX 型沸石分子筛 FT-IR 图

2.2 交换液浓度对离子交换的影响

交换液中阳离子浓度是离子交换的重要影响因素。阳离子的浓度越大,交换度就越大。将微波功率定为 80 W ,交换温度为 80°C ,液固比为 $10:1$,交换时间为 1 h /次,交换次数为 1 次,考察交换液浓度对交换度的影响,结果如图6所示。由图6可知,当 NH_4^+ 浓度为 1 mol/L 时,离子交换达到平衡,微波辅助离子交换度较高,达到 80% 。

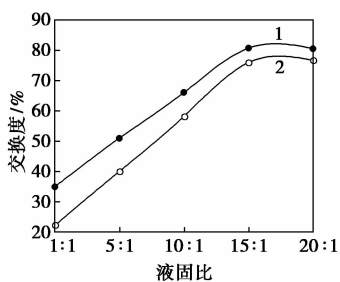


1—微波离子交换;2—水热离子交换

图6 交换液浓度对 NH_4 -LSX 型沸石分子筛交换度的影响

2.3 液固比对离子交换的影响

在 $T = 80^\circ\text{C}$, $t = 1\text{ h}$ /次, $n = 1$ 次, $C = 1\text{ mol/L}$,



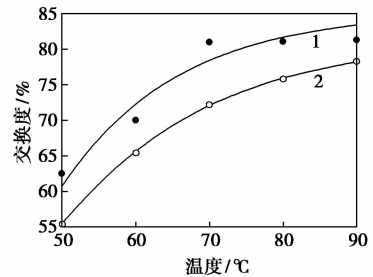
1—微波离子交换;2—水热离子交换

图7 不同液固比对 NH_4 -LSX 型沸石分子筛交换度的影响

$P = 80\text{ W}$ 条件下,液固比对交换度的影响如图7所示。从图7中可以看出,保持其他交换条件不变,液固比增加,交换度增加;且同等条件下微波辅助较水热法交换度高出 $5\% \sim 10\%$ 。当液固比增至 $15:1$ 时,交换度达到最大并基本保持不变,此时微波辅助离子交换交换度为 80% ,而水热法离子交换度为 75.9% 。

2.4 温度对离子交换的影响

将微波功率固定为 80 W ,交换液浓度为 1 mol/L ,液固比为 $15:1$,交换时间为 1 h /次,交换次数为 1 次,考察温度对交换度的影响,结果如图8所示。从图8可以得出,在相同温度条件下,微波交换的交换度整体高于水热交换,原因是微波加热不同于传统的导体导热、对流及热辐射等加热方式^[3],微波加热是在电磁场中能使整个介质内外同时加热的一种体加热方式^[3-4],同等条件下,微波辅助分子筛离子交换效率较高。



1—微波离子交换;2—水热离子交换

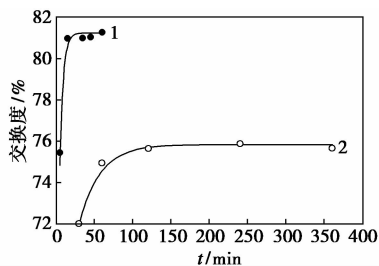
图8 温度对 NH_4 -LSX 型沸石分子筛交换度的影响

温度对 NH_4 -LSX 型沸石分子筛交换度的影响如图8所示。由图8可以看出,温度升高交换度增大。由于温度升高时交换液中离子的热运动有所加强, NH_4^+ 与 LSX 型沸石分子筛的碰撞机会增多,碰撞强度增大,从而使得离子交换度有所上升。在微波场条件下, $70 \sim 90^\circ\text{C}$ 的交换度基本维持不变, 70°C 为最佳交换温度,交换度为 80.9% ;而常规水热交换的交换温度为 $70 \sim 90^\circ\text{C}$ 时,交换度介于 $70\% \sim 80\%$,小于微波辅助时的离子交换度。

2.5 交换时间对离子交换的影响

在 $T = 70^\circ\text{C}$,液固比为 $15:1$, $n = 1$ 次, $C = 1\text{ mol/L}$, $P = 80\text{ W}$ 时,交换时间对交换度的影响如图9所示。由图9可以看出,水热交换 4 h 的交换度为 75.89% ,而在微波场条件下, 5 min 交换度就能达到 75.44% 。这是由于微波加热是一种内加热,具有加热速度快,加热均匀,无温度梯度,无滞后效应等特

点^[7]。在电磁场作用下,水分子直接吸收微波能而处于高速旋转和振动中^[12]。在微波场条件下的阳离子,其水合数应比传统加热溶液中阳离子的水合数少,即动力学半径小,易于进入一般情况下可交换的位置,加快了交换速率,缩短了达到平衡时间^[7]。

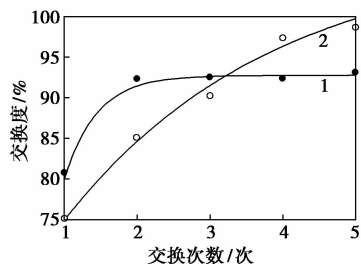


1—微波离子交换;2—水热离子交换

图 9 交换时间对 NH_4^+ -LSX 型沸石分子筛交换度的影响

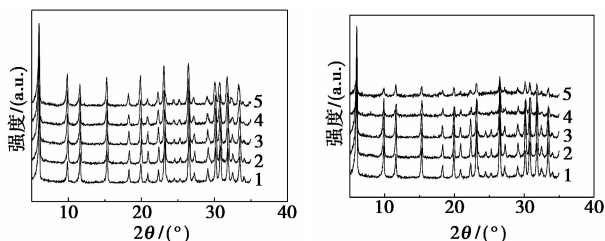
2.6 交换次数对离子交换的影响

在 $T = 70^\circ\text{C}$, 液固比为 15:1, $t = 15 \text{ min}$, $C = 1 \text{ mol/L}$, $P = 80 \text{ W}$ 时, 交换次数对交换度的影响如图 10 所示。从图 10 可以看出, 无论是微波交换还是水热交换, 一次交换都无法达到较高的交换度。原因是采用一次间歇交换时, 离子交换最终达到平衡态; 若不进行多次交换, 难以获得 90% 以上的交换度。



1—微波离子交换;2—水热离子交换

图 10 交换次数对 NH_4^+ -LSX 型沸石分子筛交换度的影响



(a) 微波离子交换

(b) 水热离子交换

1—交换 1 次;2—交换 2 次;3—交换 3 次;

4—交换 4 次;5—交换 5 次

图 11 不同交换次数的 NH_4^+ -LSX 型沸石分子筛 XRD 图

研究发现,微波辅助离子交换 2~3 次可以获得 92% 以上的交换度。尽管水热交换 4 次可以获得更高的交换度,但不同交换次数对 NH_4^+ -LSX 型沸石分子筛结构的影响如图 11 所示。由图 11 可以看出,交换度明显上升是由于分子筛结构破坏使其原有的 Na^+ 进入到交换液中,从而使分子筛中的 Na^+ 质量分数明显下降,其研究意义不大。

3 结论

微波法是一种快速高效的新型的离子交换法,比传统的水热离子法所得产物交换度明显提升,交换时间大大缩短,且对分子筛结构没有影响。

在实验室条件下,最佳微波交换条件为: NH_4Cl 溶液与 Na-LSX 分子筛的液固比为 15:1,交换温度为 70°C ,交换时间为 15 min,交换次数为 2 次,微波功率为 80 W;交换液浓度为 1 mol/L,经过滤、洗涤至中性和小于 60°C 干燥后得到 NH_4^+ -LSX 沸石分子筛。

参考文献

- [1] 中国科学院大连化学物理研究所分子筛组. 沸石分子筛[M]. 北京:科学出版社,1978:54-58.
- [2] 李晓峰,景超,窦涛. 一种钠型沸石分子筛中引入金属离子的方法:CN,103864091A[P]. 2014-06-18.
- [3] 金钦汉,戴树珊,黄卡马. 微波化学[M]. 北京:科学出版社,1999,13,147.
- [4] 杨霞,王胜平,马新宾. 微波技术在催化剂中的应用[J]. 化学通报,2004,9:641-647.
- [5] Chu P, Dw yer F G, Vartuli J C. Crystallization method employing microwave. US:4778666[P]. 1998-10-18.
- [6] 邵红,霍超. 微波技术在催化剂制备领域的应用研究[J]. 化工技术与开发,2006,11(35):1-5.
- [7] 田一光,李广均,孙剑飞,等. La^{3+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 与 X 沸石的微波加热离子交换[J]. 化学研究与应用,1997,4(9):360-365.
- [8] 毛丽秋,郭金福,矫庆泽,等. 微波作用下 La-NaY 型沸石分子筛的水热交换规律及性能表征[J]. 吉林大学:自然科学学报,1995,(2):90-92.
- [9] 陈和生,孙振亚,邵景昌. 八种不同来源二氧化硅的红外光谱特征研究[J]. 硅酸盐通报,2011,8(30):934-937.
- [10] 张丽,任博,刘瑛,等. 采用水溶液交换法研究 NH_4^+ 对 Na-LSX 分子筛交换性能的影响[J]. 石油学报:石油加工,2012,28(2):70-72.
- [11] 辛勤. 固体催化剂研究方法[M]. 北京:科学出版社,2004:348.
- [12] Michael D, Mings P, Baghurst D R. Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry[J]. Chem Soc Rev,1991,20. 1. ■