

高铝 MAP 沸石的非自发结晶动力学研究

谷名学* * 施林海 顾 诚 姜慧文 龙英才*

(复旦大学化学系 上海 200433)

摘要 在强碱性水溶液体系中,以水玻璃为硅源,以铝酸钠为铝源,在类质同晶高硅 P 沸石晶种导向作用下,反应物中自发生成的 A 型沸石可转晶为纯相高铝 MAP 沸石.升高反应温度有利于提高产物的结晶度.由不同温度下的晶化曲线计算出 MAP 沸石表观生长活化能为 $59.6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.不用晶种时,同一反应物体系结晶产物为单一的 A 型沸石.在该反应物体系中,A 型沸石的成核活化能与生长活化能分别为 40.3 和 $50.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.MAP 高的生长活化能以及 A 型沸石相对低的成核与生长活化能揭示合成 MAP 沸石时使用晶种的原因.

关键词 MAP 沸石, GIS 型,非自发结晶,动力学

MAP(即高铝 P 型)沸石的骨架有孔径分别为 $0.35\text{nm}\times 0.45\text{nm}$ 和 $0.28\text{nm}\times 0.35\text{nm}$ 两种八元环二维孔道^[1,2],结构紧密,沿着二维的椭圆通道分布着高密度的离子交换位.Si/Al 比为 1 的 MAP 沸石有最高骨架负电荷,由此产生了高阳离子交换容量,可作为洗涤剂助剂中的磷酸盐的替代物,将硬水中的 Ca^{2+} , Mg^{2+} 交换而软化水,提高洗涤效果.这对于减轻江、河、湖及海水的富营养化,保护生态环境具有重要意义.MAP 沸石作为现代洗涤剂的助剂,性质优于 4A 型沸石^[2],其原因为:①在低温下 Ca^{2+} 交换速度快,并具有较强的选择性.②提高洗涤剂中某些敏感且昂贵的组分,特别是漂白剂的稳定性.③扩大洗涤剂中表面活性剂的配方范围,并使有可能使用大量的非离子表面活性剂.MAP 沸石的合成、性质和应用的研究深受人们的重视,文献报道中有大量的合成专利^[3~7],但对它们的结晶动力学研究尚未见报道.

NaP 沸石是一种很容易合成的富硅(硅铝摩尔比大于 3)GIS 型沸石,属立方晶系.MAP 沸石的骨架结构与 NaP 沸石虽然相同,但对称性较低.本文用铝酸钠和水玻璃为铝源和硅源,以 NaP 沸石为晶种合成出高结晶度的 MAP 沸石,并对其结晶过程与结晶动力学进行了研究.

1 实验部分

1.1 试剂与原料

以水玻璃 $w(\text{Na}_2\text{O}) = 8.22\%$, $w(\text{SiO}_2) = 24.83\%$ 为硅源,以分析纯的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 NaOH 配制铝酸钠溶液为铝源,其化学组成 $w(\text{Na}_2\text{O}) = 20.0\%$, $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 20.0\%$.用试剂级浓 H_2SO_4 及 NaOH 调节碱度.

1.2 合成

* 男, 59 岁, 教授, 博士生导师, * * 重庆西南师范大学访问学者

收稿日期: 1998-06-22, 修回日期: 1998-09-21

1.2.1 MAP晶种的合成 晶种合成于 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系^[8],体系的摩尔比为2:1:3.8:94.将水玻璃与稀 H_2SO_4 混合后,再与铝酸钠混合、搅拌,使反应混合物呈均匀的胶体.将此胶体倒入容积为400mL的不锈钢反应釜中密封,于70~150℃静止晶化72h.水热反应产物经洗涤和干燥,磨细后便得到用于合成MAP沸石的P型沸石晶种.经化学分析这种晶种的硅铝摩尔比为3.8.

1.2.2 高MAP沸石的合成 按摩尔配比 $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}=4.5:1.0:2.0:102.6$,计算称取以下反应物原料:A溶液(NaOH),B溶液(水玻璃与 NaOH 溶液混合后再与晶种混合),C溶液(NaOH 溶液与铝酸钠混合).先将A溶液加热至70~100℃,在剧烈搅拌条件下,经预热至70℃的溶液B和溶液C同时加入溶液A中形成胶状混合物,该反应混合物在设置的温度下搅拌晶化.定时抽取少量样品,经洗涤、烘干供表征用.

1.2.3 A型沸石的合成 按1.2.2节的方法与相同的反应物摩尔配比配制反应物,但不使用P型沸石晶种,晶化温度70~100℃,得到A型沸石.

1.3 表征

用日本理学D-MAX/II A自动X射线衍射(XRD)仪进行相鉴定及相对结晶度的测定, $\text{CuK}\alpha$ 辐射、40kV/20mA,扫描范围 $5^\circ\sim 35^\circ/(2\theta)$,扫描速度 $8^\circ/\text{min}$.以合成的最佳P型沸石晶种作为100%结晶度的标样,取每一样品XRD谱的5个特征衍射峰即(101), (200), (112), (301,103), (132)峰高的总和与标样相比较,可得出该样品中MAP沸石的相对结晶度.这五个特征衍射峰对应的 2θ 值分别为 $12.46^\circ, 17.66^\circ, 21.67^\circ, 28.10^\circ, 33.38^\circ$,以Lind 4A沸石样品(粉体)作为100%A型沸石结晶度的标样.取每一样品XRD谱的(100), (110), (311), (321), (410)五个特征衍射峰高的总和与标样相比较,得出该样品A沸石的相对结晶度.这五个衍射峰对应的 2θ 值分别为 $7.18^\circ, 10.17^\circ, 23.99^\circ, 27.11^\circ, 29.94^\circ$.

1.4 结晶动力学曲线与表观结晶活化能的测定

由样品相对结晶度及相应的晶化时间给出晶化曲线.以曲线外延至结晶度为零时(交于横坐标)的时间作为成核诱导期 t ,用其倒数 $1/t$ 作为成核速率的量度.由该晶化曲线上阶段斜率计算沸石晶体的生长速率.由不同温度下成核和晶体生长速率计算沸石的成核活化能与生长活化能.

2 结果与讨论

2.1 MAP沸石的结晶过程

2.1.1 不同反应温度下的结晶 按1.2.2节的反应物摩尔配比及固定晶种用量(晶种/反应物=4%).在不同温度下合成的MAP沸石的XRD谱,见图1.反应温度低于80℃时,在较短的晶化时间(10min~1h),未出现沸石衍射峰,此时反应产物为无定形态.随晶化时间的延长,有A型与P型沸石的衍射峰出现,并逐渐升高,峰的数目也增加,表明产物为MAP及A型沸石的混晶.晶化几小时后,MAP衍射峰逐渐升高,A型沸石衍射峰逐渐降低,最后消失.虽然晶化温度不同,但A型沸石都可完全转晶为纯相MAP沸石.温度越高,MAP沸石相对结晶度越高.温度越低,A型沸石存在的时间越长(图1).不同温度A型沸石完全转晶的时间:100℃/3h, 90℃/4h, 80℃/9h, 70℃/12h.

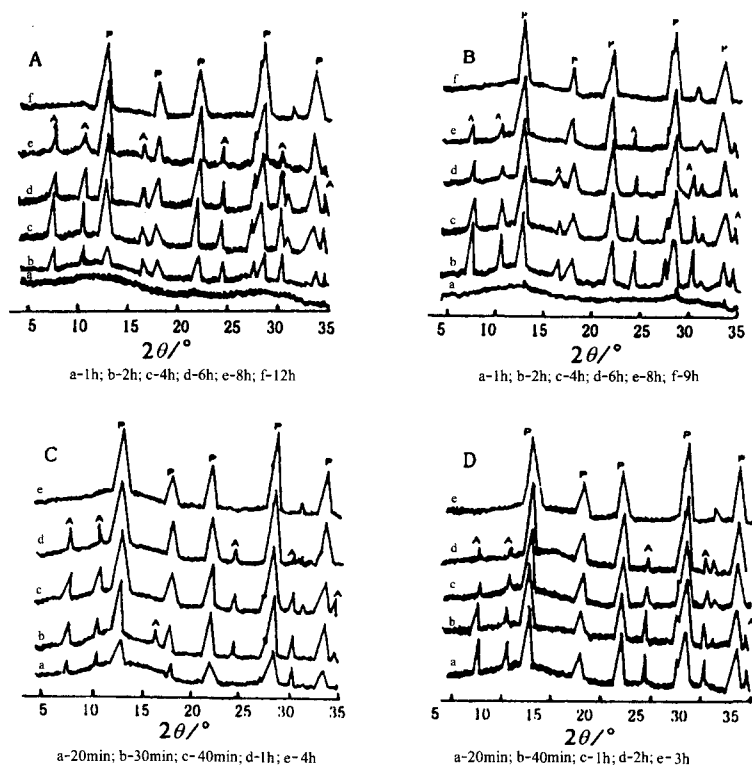


图1 不同温度下合成的MAP沸石XRD谱

A—70℃; b—80℃; C—90℃; D—100℃

2.1.2 不同碱度下的结晶 反应物的其它配比同1.2.2节. 固定配料 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 与晶种用量, 改变碱度($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 摩尔比), 分别为1.2, 1.7, 2.2, 2.7. 晶化温度为100℃.

以相对结晶度对晶化时间作图, 得到不同碱度的晶化曲线, 见图2. 可以看出: 碱度是影响沸石结晶速率和结晶度的重要因素. 碱度从1.2增加到2.7时, 成核诱导期从1.5h减少到0.5h. 若碱度太高, MAP沸石的结晶度最高为68%, 而且产物与A型沸石共存的时间较长, 9h后A型才能完全转晶为MAP沸石. 碱度太低, 虽然结晶度也高, 但是产物中存在A型沸石杂晶的时间也较长(见图2E), 因此最佳碱度选择1.7. MAP沸石最高结晶度(%)及相应的碱度与反应时间分别为86.1/1.2/8h; 96/1.7/7h; 88.5/2.2/6h; 68/2.7/5h.

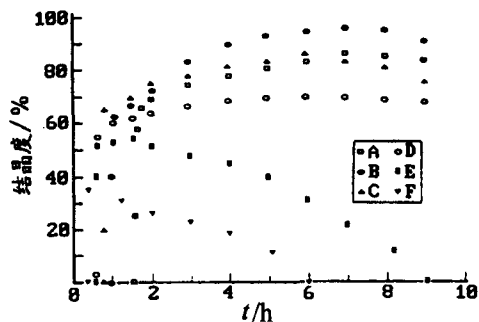


图2 碱度与相对结晶的关系

A—1.2; b—1.7; C—2.2;

D—2.7; E—1.2(A型); F—2.2(A型)

2.1.3 晶种用量对MAP沸石结晶的影响 按1.2.2节相同的反应物配比在100℃晶化, 改变晶种用量. 加入量(晶种与反应的摩尔百分数)分别为0.8%, 4%, 8%. 不同晶种加入量合成的MAP沸石的XRD谱见图3. 不同晶种用量的晶化曲线见图4. 晶种用量越多, MAP沸石结晶速

率越快, A 型沸石转晶时间越短, 但结晶度较低, 最高为 78%. 如果晶种用量太少, 结晶速度慢, A 型沸石也多, 转晶为 MAP 沸石时间越长, 但结晶度较高. 故晶种的最佳用量为 4.0%, 最高结晶度为 88.5%. A 型沸石完全消失的晶种用量与反应时间分别为 8%/2h, 4%/4h, 0.8%/10h. 晶种用量与 MAP 沸石最高结晶度(%)分别为 8%/76.8, 4%/88.5, 0.8%/80.1.

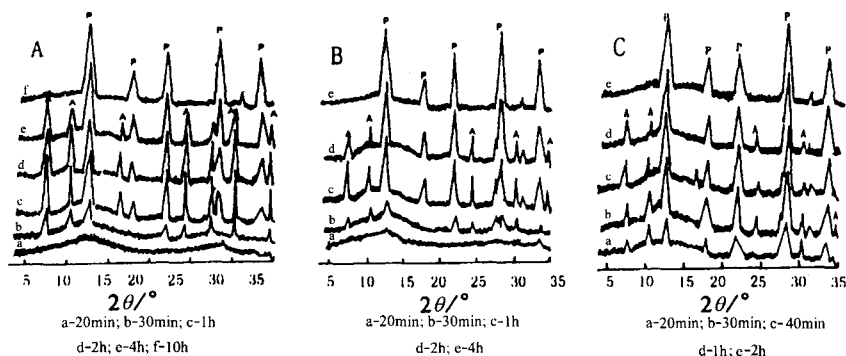


图3 不同晶种量合成的 MAP 的 XRD 谱

A—0.8%; B—4%; C—8%

不同反应温度、不同碱度与不同晶种用量下制得的 MAP 沸石, 经化学分析, 其硅铝摩尔比在 1.95 至 2.05 范围. XRD 谱, ^{29}Si 与 ^{27}Al 固体核磁共振谱均符合文献报道的该沸石特征^[1,2]. 详细的结构表征及阳离子交换性质的研究, 将另文报道.

2.2 结晶动力学

2.2.1 MAP 晶化曲线 温度是影响沸石结晶速率的重要因素之一. 图 5 为按 1.2.2 节的摩尔配比的反应物于不同温度下 MAP 沸石的结晶动力学曲线.

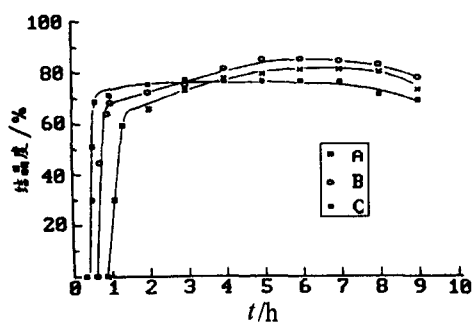


图4 晶种用量的晶化曲线

A—0.8%; B—4%; C—8%

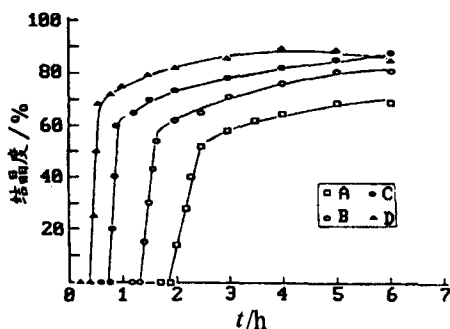


图5 MAP 沸石的晶化曲线

A—70°C; B—80°C; C—90°C; D—100°C

2.2.2 A 型沸石的结晶动力学 在反应物配比同 1.2.2 节, 不加入晶种, 不同温度下, 晶化时间为 0.5~9h, 反应产物均为纯相 A 型沸石, 其结晶动力学见图 6.

由图 5 和图 6 可见, 温度升高, 成核诱导期缩短, 其时间的倒数 V_n 表示成核的速率^[9]. 晶核形成后, 晶化曲线急剧上升, 它的斜率 V_c 即为沸石的生长速率. 不同温度下的晶核形成速率及晶核生长速率列于表 1. 显然, 成核速率与生长速率均随温度升高而增大.

表 1 成核速率及生长速率与温度的关系

温度/℃	成核速率 V_n/h^{-1}		生长速率 $V_G/(x\% \cdot h^{-1})$	
	MAP 沸石	A 型沸石	MAP 沸石	A 型沸石
70	0.53	0.59	89	141
80	0.77	0.91	152	265
90	1.33	1.43	285	417
100	2.50	2.22	453	588

2.2.3 成核活化能及生长活化能 取不同温度的 $\lg V_n$ 及 $\lg V_G$ 对晶化温度的倒数 $1/T$ 作图, 见图 7 和图 8. 由直线斜率计算出 A 沸石与 MAP 沸石的成核活化能 E_n 与晶核生长活化能 E_c . 如下: MAP 沸石: $E_n = 42.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_c = 59.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, A 沸石: $E_n = 40.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_c = 50.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

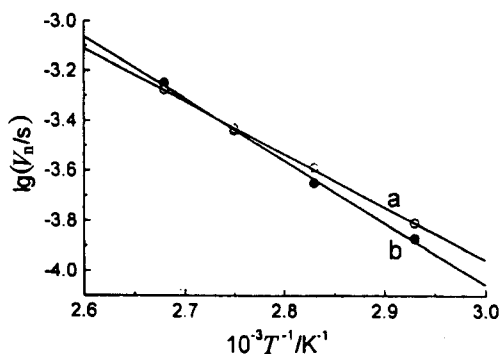


图 7 MAP 及 A 型沸石 $\lg V_n - T^{-1}$
a—A 型沸石; b—MAP 型沸石图

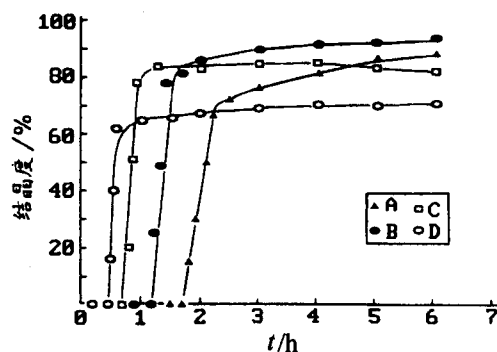


图 6 A 型沸石的晶化曲线
A—70℃; B—80℃; C—90℃; D—100℃

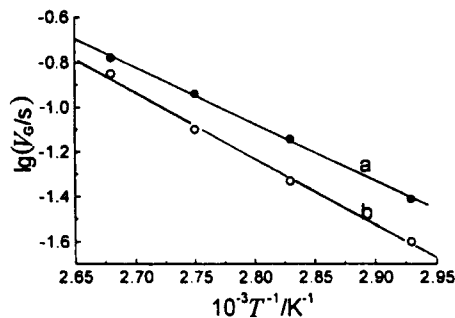


图 8 MAP 及 A 型沸石 $\lg V_G - T^{-1}$
a—A 型沸石; b—MAP 沸石

本研究中,以产物 XRD 谱中出现 MAP 沸石的衍射峰的时间作为 MAP 沸石成核速率的标志,这不同于 A 型沸石的自发成核.它是在加入的硅铝摩尔比为 3.8 的沸石类质同构物诱导下的非自发成核速率,可以说只是一种表观成核速率.显然 MAP 沸石的非自发成核活化能与生长活化能均大于相同体系中相应 A 型沸石的活化能^[10].这说明在本实验所研究的配比范围,反应物中仅 A 沸石可自发成核并生长.而 MAP 沸石只有在类质同构物的晶种诱导下才可成核.形成的 MAP 沸石在生长过程中,不断消耗已结晶的 A 型沸石,使其转晶为 MAP 沸石.因此测出的 MAP 沸石生长活化能实际上也是表观生长活化能,它包含着三个部分,即母液中的无定形 Si-Al 类向晶种表面生长, A 型沸石的结构降解与降解后的铝硅酸盐类向 MAP 晶核上生长所需要的活化能. MAP 沸石较高的表观非自发成核活化能表明,在该反应物体系中,如无 P 沸石晶种存在, MAP 沸石不能自发形成与生长.

通过本文的研究可以得出: (1) 在摩尔比为 $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O} = 2.25:1.00:2.00:51.2$ 体系中,以高硅 P 沸石为晶种,可合成高铝 MAP 沸石.合成的最佳碱度 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1.7$,最佳晶种用量为 4%. (2) MAP 沸石表观非自发成核活化能及表观生长活化能均大于 A 型沸石的自发成核与生长活化能.

References

- 1 V. R. B. Eric, S. S. Howard, P. S. John, "Progress in Zeolite and Microporous Materials, Studies in Surface Science and Catalysis", Vol. 105, ed. by H. Chon, S. K. Ihm, Y. S. Uh, Published in Amsterdam – Lausanne – New York – Oxford – Shannon – Tokyo, Elsevier, 1997, p. 1659.
- 2 J. A. Christopher, "Progress in Zeolite and Microporous Materials, Studies in Surface Science and Catalysis", Vol. 105, ed. by H. Chon, S. K. Ihm, Y. S. Uh, Published in Amsterdam – Lausanne – New York – Oxford – Shannon – Tokyo, Elsevier, 1997, p. 1667.
- 3 Araya Abraham, WO 96 14270, 1996. [Chem. Abstr., 1996, 125, 37381].
- 4 Araya Abraham, G. B. P. 5362466, 1994.
- 5 Araya Abraham, WO 94 26662, 1994 [Chem. Abstr., 1995, 122, 59532].
- 6 Araya Abraham, WO 95 21125, 1995 [Chem. Abstr., 1995, 123, 20377].
- 7 Edwards Richard Berrie, Graham Peter, WO 95 12546, 1995 [Chem. Abstr., 1995, 123, 87532].
- 8 XU Ru – Ren, PANG Wen – Qin, "Structure and Synthesize of Zeolite", Published in Jilin University, Changchun, 1987, p. 276 (in Chinese).
- 9 G. F. Stuart, M. L. Barrie, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 1986, 82, 876.
- 10 Kwei Chao, Tseng Chang Tasi, CHEN Mei – Shu, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 1981, 77, 547.

Studies on the Non – Spontaneous Crystallization Kinetics of MAP Zeolite

GU Ming – Xue SHI Lin – Hai GU Cheng
JIANG Hui – Wen LONG Ying – Cai *

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai, 200433)

Abstract Pure phase of MAP zeolite (GIS type) was synthesized in the highly basic solution with water glass and aluminum sulfate as raw material by seeding with NaP, an isotopic silica rich GIS type zeolite. The molar ratios of the reactant composition were $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O} = (2.4 \sim 5.4):1.0:2.0:102.6$. The crystallization of the zeolite was carried out at the temperature of 70°C, 80°C, 90°C and 100°C, respectively. The influence of the ratio of $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, the reaction temperature, and the reaction time was investigated. A process for transformation zeolite A to zeolite MAP was observed in the reactant with XRD. The crystallinity of the zeolite prepared was high when increasing the synthesis temperature. The crystallization kinetic curves were determined in the reactant with or without seeding at different reaction temperature. The apparent energy of crystallization activation is $59.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ calculated from the crystallization curves at different reaction temperature. Pure phase of zeolite A was obtained in the same reactant and at the same reaction conditions without seeding. The activation energy of nucleation and crystallization is $40.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and $50.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ respectively for zeolite A in same reactant system. The high crystallization activation energy for MAP zeolite reveals the reason for seeding while synthesis.

Keyword MAP zeolite, GIS type, non – spontaneous crystallization, kinetics

(Ed. JIN Ru – Ren)