

用粘土矿物合成 4A 型分子筛

南京大学化学系催化教研室

A 型分子筛的结构、合成和鉴定,以前已有报道^[1-3]。近年 A 型分子筛在我国石油、化工、冶金、电子技术、医疗卫生等部门中广泛应用,需要量愈来愈大。但由于在合成分子筛过程中耗用大量烧碱、氢氧化铝、水玻璃等化工原料,不但成本较高而且占用重要化工原料,对工业上普遍应用带来一定困难。

为了寻找廉价原料降低成本,我们同马鞍山钢铁公司、南京泡花碱厂、南京大学地质系等单位进行协作。一年来不但在实验室里用粘土矿物合成了 A 型分子筛,并且在南京泡花碱厂投入了工业生产。经有关单位试验证明:用粘土矿物合成的 A 型分子筛的富氧、脱蜡、烷烯烃分离等性能不亚于用氢氧化铝、水玻璃合成的 A 型分子筛。

用粘土矿物合成 A 型分子筛国外已有研究,但多数是专利^[4-6]。我们采用在我国分布极广、储量较大的粘土矿物作原料,研究了由粘土矿物合成 A 型分子筛的各种条件。

一、实验步骤

1. 原料的鉴定和处理

本文着重介绍三种粘土为原料的合成数据(山西阳泉市的羊甘土、江苏苏州市机选二号土、江苏南京栖霞土)。三种土的化学分析数据见表 1。差热谱线和 X 射线谱线见图 1、图 7。

从这些数据可知:羊甘土主相是多水高岭石含少量 α -SiO₂;苏州土主相是高岭石含少量 α -SiO₂;栖霞土主相是变水高岭石含少量 α -SiO₂ 和约 20% 的三水铝矿^[7]。

块状粘土原料先在 110℃ 烘干。再磨细至 80—100 目,然后在 600°—700℃ 焙烧 2 小时左右。

表 1 三种土的化学分析数据

成份 原料	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	灼减 %	表观 $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$
羊甘土	43.98	37.60	0.763	15.72	1.93
苏州土	47.42	36.12	1.01	13.78	2.16
栖霞土	32.13	44.07	2.77	19.41	1.20

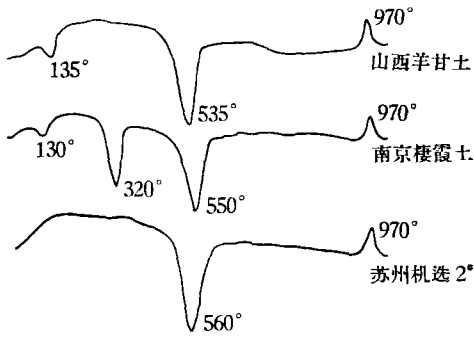


图 1 三种土的差热谱线

2. 合成方法

(I) 法: 取一定量经过焙烧的粘土原料放在三颈瓶内,加入一定浓度的 NaOH 溶液。NaOH 溶液的体积和粘土的重量比称为液固比 L(毫升)/S(克)。先在 50℃ 搅拌 2—4 小时。再升温至 80°—90℃ 迴流搅拌一定时间。然后过滤、洗涤至 pH = 8—10。110℃ 烘干,即得 4A 型分子筛原粉。

(II) 法: 合成步骤和(I)法相同,只是不搅拌。塞住瓶口,在烘箱内加温。为了防止结块,可以适当摇几次。

二、实验结果

1. 碱量的影响

A₁₅₅、A₁₅₆、A₁₅₇、A₁₅₈ 是羊甘土合成的样品。固定 L/S 值,NaOH 的浓度分别为 4N、5N、5.2N、7N,用 (I) 法合成。图 2、图 3 是这些样品 H₂O 的吸附等温线和 X 射线谱线。

从图 2 可知, A₁₅₅ 和一般 4A 分子筛吸附等温线一致。随着 NaOH 浓度增高, 吸附量

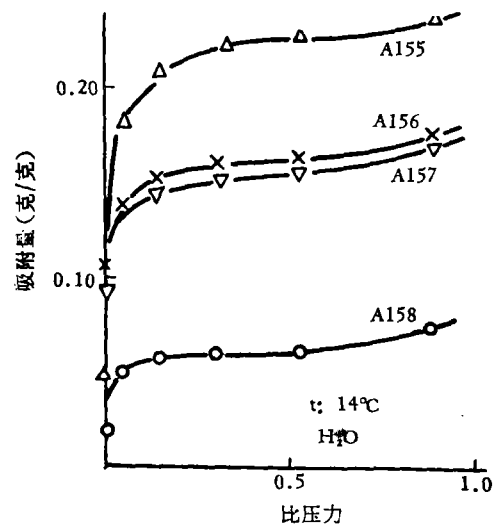


图 2 H₂O 的吸附等温线

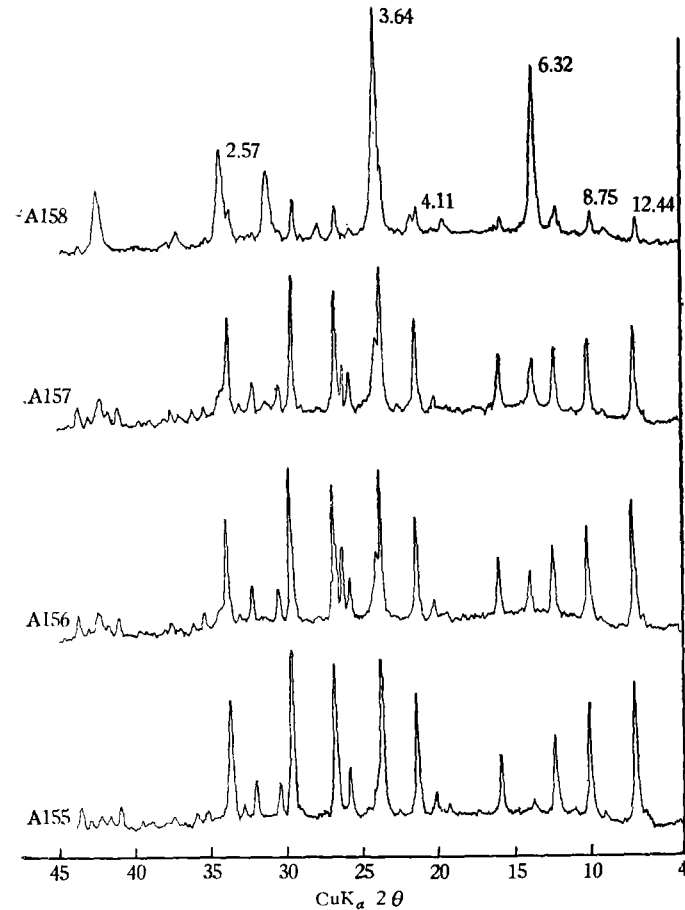


图 3 X 射线谱线

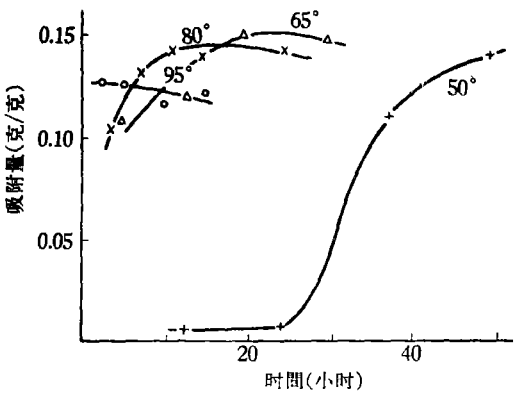


图 4 温度、时间的影响

显著下降。从图 3 可以看出, 两组面间距: 12.4 Å、8.8 Å、4.1 Å 和 6.3 Å、3.6 Å、2.6 Å 随着 NaOH 浓度的增减有所消长。前组为 4A 分子筛的衍射线条, A₁₅₅ 以此组为主, 故主相为 4A 分子筛。后组为羟基方钠石 (4Na₂O · 3Al₂O₃ · 6SiO₂ · H₂O) 的衍射线条。A₁₅₈ 以此组为主, 故主相为羟基方钠石。羟基方钠石不具有分子筛的性质, 所以吸附量大大下降。

若固定浓度改变 L/S, 对合成也有影响。对于三种土较佳的 NaOH 浓度与 L/S 值各不相同。

2. 温度、时间的影响*

图 4 是棗霞土用 (II) 法, 不同温度、时间合成的样品的吸附甲醇的数据。

从这里可以看出: (1) 从 50°—95°C 比较宽的温度范围内均可得到 4A 型分子筛; (2) 温度愈低, 所需合成时间愈长; (3) 各个温度都有个较佳的合成时间。

3. 三种土合成 4A 分子筛的结果鉴定

用真空吸附法、化学分析、电

* 这里是指变温后的温度和时间。

表 2 化学分析数据

成份 样品	Na ₂ O %	Al ₂ O ₃ %	SiO ₂ %	H ₂ O %	Fe ₂ O ₃ %	化 学 组 成
A ₁₄₇	16.86	28.30	33.36	21.01	0.47	0.98Na ₂ O · Al ₂ O ₃ · 2.00SiO ₂ · 4.2H ₂ O
A ₃₁₃	16.47	28.11	32.51	20.92	1.99	0.96Na ₂ O · Al ₂ O ₃ · 1.97SiO ₂ · 4.2H ₂ O
A ₃₅₈	16.15	28.23	34.64	20.16	0.82	0.94Na ₂ O · Al ₂ O ₃ · 2.09SiO ₂ · 4.0H ₂ O
4A	16.89	28.51	32.43	22.17	—	0.98Na ₂ O · Al ₂ O ₃ · 1.93SiO ₂ · 4.4H ₂ O

子显微镜、X射线衍射等方法对上述样品进行鉴定。结果分别见图 5—7、表 2。

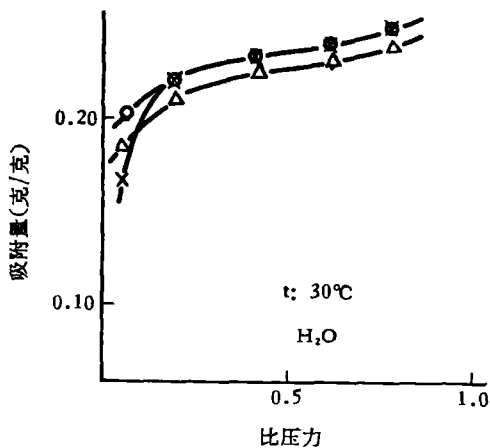


图 5 30℃ 吸附 H₂O 的等温线
×—A₁₄₇, ○—A₃₁₃, △—A₃₅₈

三、讨 论

1. 高岭石和 A 型分子筛具有相同的硅铝比(SiO₂ 与 Al₂O₃ 的克分子的比值都为 2), 同时两者具有相近的硅氧、铝氧结构单位。这些可能就是高岭石能够转变成 A 型分子筛的内在因素。

2. 在整个合成过程中, 焙烧一步是个关键。直接从高岭石晶态结构变成 A 型分子筛晶态结构, 因为活化能较大, 这个变化不易进行。所以必须加焙烧一步, 目的是为了破坏高岭石的晶态结构(图 7)。焙烧温度(对我们所采用的三种土)必须大于 600℃。因为从图 1 差热谱线上看出: 这三种土在 550℃ 左右有个脱水吸热峰, 而对高岭石说来, 随着这些水份的失去晶体骨架也就倒塌。很多研

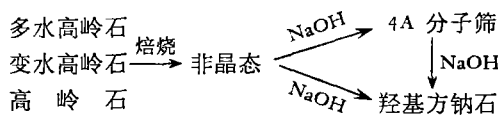
究者都指出, 脱水高岭石的化学属性跟加热到同样温度的非晶态氧化硅、氧化铝的混合物一样^[8]。但是脱水高岭石并不是真正的非晶态, 而是仍然保留着一定的序度^[8]。焙烧温度不能大于 900℃, 因为在 920℃ 左右非晶态的矿物又会重新开始结晶成其他物质。图 1 差热谱线上 970℃ 的放热峰就表示这一转变。

3. 在合成过程中往往在分子筛中混有羟基方钠石。这是因为:

(1) 非晶态矿物在 NaOH 溶液中不但能生成 A 型结构, 而且能生成羟基方钠石结构。碱量的变化对生成 A 型分子筛或生成羟基方钠石有很大影响(图 2、3)。

(2) 生成的 A 型分子筛在 NaOH 溶液中也还可以转变成羟基方钠石。我们实验证明, 若反应时间过长就要发生这种转变。因此在这个合成过程中, 4A 型分子筛实际上是个介稳态。这点在合成时必须充分注意到。

4. 用粘土矿物合成分子筛与从氢氧化铝、水玻璃合成分子筛的机理似乎有所不同: 后者首先生成硅铝凝胶, 由胶团转化成晶粒。在本法中从外观上看没有明显的凝胶生成。根据以上的实验, 高岭石变成 A 型分子筛的过程^[6]是:



这个过程是从晶态→非晶态→晶态。可能是个在碱液中的重排过程。

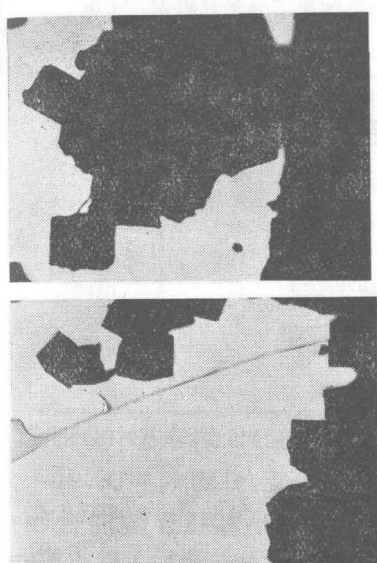


图6 电子显微镜照片。 $\times 2,500$

四、结 论

1. 利用我国分布极广的多水高岭石、变水高岭石、高岭石三种矿物。经过焙烧、常压变温碱液处理后可得A型分子筛。其合成区间较宽。

2. 用粘土矿物合成A型分子筛比用氢氧化铝、水玻璃合成A型分子筛有下列优点：

(1) 可以不用氢氧化铝、水玻璃等化工原料。

(2) 烧碱用量约下降50%。

(3) 对相同的设备，产量增加4—5倍。

(4) 原料易得，工艺简单，易于土法上马。

[1972年4月15日收到]

参 考 文 献

- [1] Николина, В. Я., Неймарк, И. Е., Пионтовская, М. А., 1960 Успехи Х., **29**, 1088.
- [2] Breck, D. W., Eversole, W. G., Milton, R. M., Reed, T. B., Thomas, T. L., 1956 J. A. C. S., **78**, 23, 5963.
- [3] Reed, T. B., Breck, D. W., 1956 J. A. C. S., **78**, 23, 5972.

- [4] Howell, P. A., U. S., **3**, 114, 603.
- [5] 日本, 特许, 昭 40—5054, 昭 40—746。
- [6] 高桥浩、西村阳一, 1967 日本化学杂志, **88**, 5, 528。
- [7] 彭琪瑞等, 1963 中国粘土矿物研究, 科学出版社。
- [8] R. E. 格里姆著, 许冀泉译, 1960 粘土矿物学, 地质出版社。

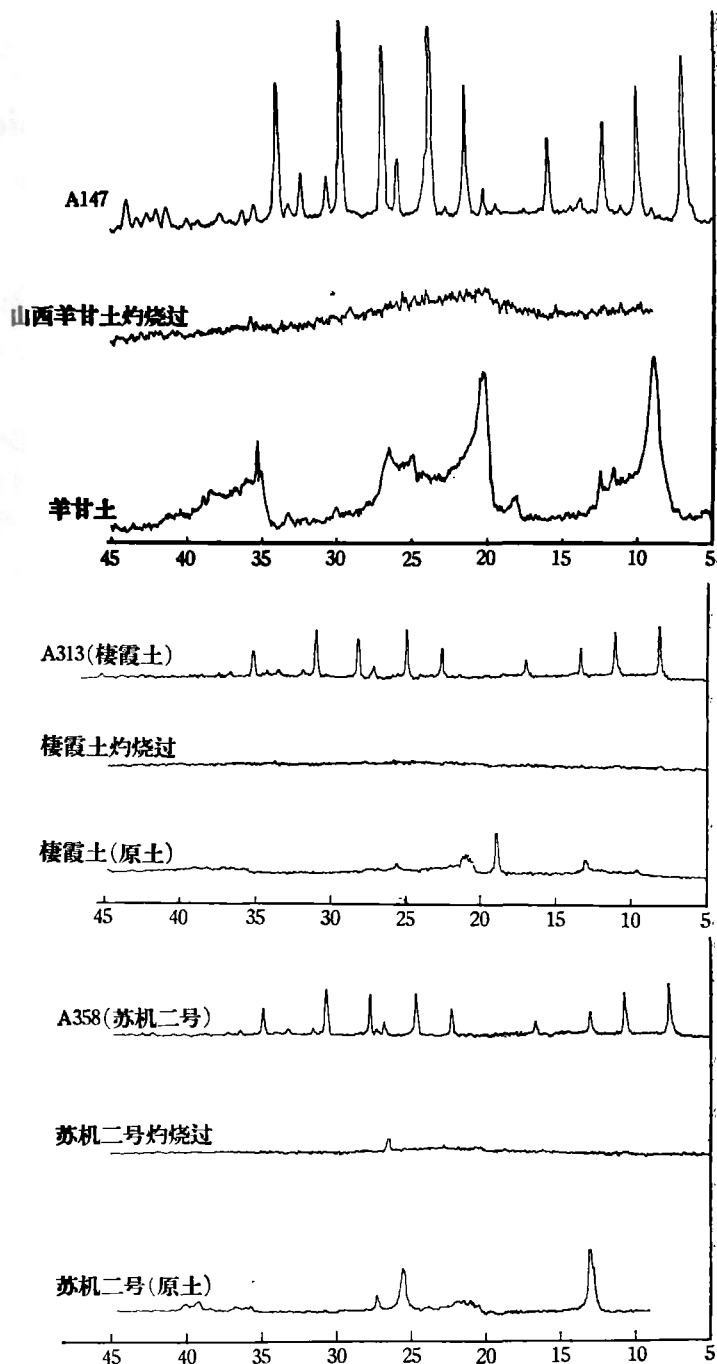


图7 X光衍射谱线