

钾长石合成低硅铝比 X 分子筛及其离子交换性能

韩志远, 勾明雷, 陈紫宛, 段永华, 刘 振

(河南科技大学化学化工学院, 河南 洛阳 471023)

摘 要: 低硅铝比 X 分子筛(LSX)经锂改性后因具有较高的 N_2 吸附量和氮氧分离系数, 在变压吸附(PSA)领域具有广泛的应用, 但合成 LSX 分子筛的原料价格逐年上涨, 导致其生产成本居高不下。钾长石($KAlSi_3O_8$)富含氧化铝和氧化硅, 钾还可以作为 LSX 分子筛的结构导向剂, 是合成 LSX 分子筛的理想原料, 可大大降低其生产成本。以嵩县钾长石为原料, 经高温煅烧活化, 加入晶种导向剂, 采用导向剂法合成出了 LSX 分子筛, 考察了硅铝比 $[n(SiO_2)/n(Al_2O_3)]$ 、碱硅比 $n[(Na_2O+K_2O)/n(SiO_2)]$ 、水碱比 $[n(H_2O)/n(Na_2O+K_2O)]$ 、晶种导向剂用量(w_{SDA})、晶化温度(T_{cry})、晶化时间(t_{cry})等对产物结构和性能的影响。结果表明, 当 $n(SiO_2)/n(Al_2O_3)=2.1\sim 2.2$, $n(Na_2O+K_2O)/n(SiO_2)=2.0\sim 2.2$, $n(H_2O)/n(Na_2O+K_2O)=35\sim 45$, $w_{SDA}=3\%\sim 5\%$, $T_{cry}=90\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{cry}=10\sim 14\text{ h}$, 所得 LSX 分子筛结晶度较高, 颗粒大小为 $5\sim 8\text{ }\mu\text{m}$, Li^+ 最大交换度可达 98.7%, 达到了工业上氮氧吸附分离所需的条件(Li^+ 交换度大于 96%)。

关键词: 钾长石; 高温活化; 晶种导向剂; 低硅铝比分子筛; 离子交换
中图分类号: TQ426.6 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)11-2978-08
网络出版时间: 2023-08-14



Synthesis of Low Silicon Aluminum Ratio X Molecular Sieve from Potassium Feldspar and Its Ion Exchange Property

HAN Zhiyuan, GOU Minglei, CHEN Ziwan, DUAN Yonghua, LIU Zhen

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, Henan, China)

Abstract: Low silicon aluminum ratio X molecular sieve (LSX) modified by lithium is widely used in the field of pressure swing adsorption (PSA) due to its high N_2 adsorption capacity and nitrogen-to-oxygen separation ratio. However, the price of raw materials for the LSX synthesis increases, resulting in a higher production cost. Potassium feldspar (*i.e.*, $KAlSi_3O_8$) is rich in aluminum oxide and silicon oxide, and potassium can also be used as a structural guide agent for LSX as an ideal raw material that can greatly reduce the production cost for the LSX synthesis. LSX was synthesized by using seed crystal as a guiding agent with a potassium feldspar from Songxian, China as a raw material, which was firstly calcined and activated at a high temperature. The effects of silicon aluminum ratio ($n(SiO_2)/n(Al_2O_3)$), alkali silicon ratio ($n(Na_2O+K_2O)/n(SiO_2)$), water alkali ratio ($n(H_2O)/n(Na_2O+K_2O)$), amount of seed guide agent (w_{SDA}), crystallization temperature (T_{cry}), and crystallization time (t_{cry}) on the structure and properties of samples were investigated. The results show that when $n(SiO_2)/n(Al_2O_3)=2.1\sim 2.2$, $n(Na_2O+K_2O)/n(SiO_2)=2.0\sim 2.2$, $n(H_2O)/n(Na_2O+K_2O)=35\sim 40$, $w_{SDA}=3\%\sim 5\%$, $T_{cry}=90\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{cry}=10\sim 14\text{ h}$, the obtained LSX molecular sieve has a high crystallinity, and a uniform morphology, and the exchange degree of Li^+ can reach 98.7%, which obtain the properties for nitrogen and oxygen adsorption separation in industry.

Keywords: potassium feldspar; high temperature activation; seed guide agent; low silicon aluminum ratio zeolite; ion exchange

X 分子筛为八面沸石型结构, 硅铝比 $[n(SiO_2)/n(Al_2O_3)]$ 为 2.0~3.0, 硅铝比比越小, 用于离子交

换的活性位越多, 离子交换性能越高。习惯上, 把硅铝比比在 2.0~2.2 之间的 X 分子筛称为低硅铝比

收稿日期: 2023-05-19。 修订日期: 2023-06-23。

基金项目: 河南科技大学博士科研基金项目(4008-13480049); 河南省重点攻关项目(182102310795)。

第一作者: 韩志远(1999—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 勾明雷(1984—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2023-05-19. Revised date: 2023-06-23.

First author: HAN Zhiyuan (1999—), male, Master candidate.

E-mail: h985827@163.com

Correspondent author: GOU Minglei (1984—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: mingleigou@haust.edu.cn

X 分子筛(简称 LSX 分子筛), 因其含有较多的活性位, 广泛用于吸附剂和离子交换剂。自 1992 年, Baksh^[1]发现 Li^+ 交换后的 LSX 分子筛(Li-LSX)对氮气的吸附量比 NaX 高出 50%后, LSX 分子筛就成为了理想的变压吸附剂, 在 N_2/O_2 变压吸附领域具有广泛的应用^[2-3]。近年来, 随着 Li-LSX 分子筛性能的不断提高, 发现当 Li^+ 交换度大于 70%时, 其 N_2 吸附容量才能迅速增加; 当 Li^+ 交换度大于 96%时, 其氮氧分离系数可以达到工业化标准(≥ 6.2), 使得 PSA 制氧得到迅速发展^[4-5]。除此之外, LSX 分子筛还可用于 $\text{H}_2/\text{N}_2/\text{CO}/\text{CH}_4$ 吸附分离^[6-7]、 CO_2/CH_4 吸附分离^[8-9]、 N_2/CH_4 吸附分离^[10-11]、 O_2/Ar 吸附分离^[12-13]和离子交换^[14-15]等。

目前, LSX 分子筛的合成方法主要有水热法^[16]、导向剂法^[17]和微波辐射法^[18]。水热法最为普遍, 但其合成过程的影响因素较多, 反应时间较长, 容易导致无定形及 A 分子筛等杂晶出现。微波辐射法加热均匀, 晶化时间短, 但离工业化应用还有难度。晶种导向剂法是在水热法的基础上, 在反应过程中加入晶种导向剂, 与传统水热法相比, 此方法晶化速率快, 原料利用率高, 可以抑制杂晶, 提高分子筛的物相纯度。但由于合成分子筛的原料价格较贵, 导向剂法合成 LSX 分子筛还未得到广泛推广。

钾长石($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ 或 KAlSi_3O_8)富含氧化铝和氧化硅, 钾还可以作为 LSX 分子筛的结构导向剂, 是合成 LSX 分子筛的理想原料, 可大大降低分子筛的制备成本^[19]。本工作以 Na_2CO_3 为活化剂, 与钾长石混合后经高温煅烧活化, 然后补加偏铝酸钠和氢氧化钠, 并加入晶种导向剂, 采用导向剂法合成 LSX 分子筛, 考察了硅铝比、碱硅比 $[\text{n}(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{n}(\text{SiO}_2)]$ 、水碱比 $[\text{n}(\text{H}_2\text{O})/\text{n}(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})]$ 、导向剂用量(w_{SDA})、晶化温度(T_{cry})、晶化时间(t_{cry})等因素对产物结构和性能的影响。

1 实验

1.1 原料

钾长石来自洛阳嵩县某钾长石矿场, 其化学成分为 62.76% SiO_2 、16.63% Al_2O_3 、3.51% Fe_2O_3 、0.44% CaO 、0.34% MgO 、13.39% K_2O 、0.58% Na_2O 、0.50% TiO_2 、0.26% BaO 、0.07% MnO 、1.25%灼烧减量(1 025 $^{\circ}\text{C}$)。碳酸钠、氢氧化钠、氢氧化钾、偏铝酸钠、偏硅酸钠均为分析纯, 去离子水为实验室自制。

1.2 LSX 分子筛的制备

1.2.1 钾长石活化

将钾长石矿粉(200 目)和

Na_2CO_3 按照质量比($m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}/m_{\text{KAlSi}_3\text{O}_8}$)为 1.2、1.3、1.4、1.5 混合均匀, 置于马弗炉中, 在 780~900 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧 2.5~3.5 h, 自然冷却, 研磨成 200 目粉末备用。

钾长石的活化率以氧化硅的溶出率(被溶解的 SiO_2 的质量与钾长石中的 SiO_2 质量之比)来表示。称取 10 g 活化后的钾长石粉末于锥形瓶中, 加入 40 mL 的去离子水, 在 80 $^{\circ}\text{C}$ 搅拌溶解 4 h, 过滤; 取 10 mL 滤液于锥形瓶中, 加 10 滴甲基红指示剂, 摇匀, 溶液颜色由无色变黄色, 用 HCl 标液滴定, 溶液颜色变为微红色, 再加 8 g NaF 固体, 完全溶解后, 溶液颜色变为黄色, 滴加 HCl 标液至红色保持不变, 再加 2 mL HCl 标液, 记下消耗 HCl 标液总体积 V_1 ; 用 NaOH 标准溶液滴定, 溶液颜色由红色变黄色, 记下消耗 NaOH 标液体积 V_2 ; 做空白实验, 用 10 mL 去离子水代替待测液, 其他步骤不变, 记录消耗 HCl 标液的总体积 V_3 和消耗 NaOH 标液的体积 V_4 。 SiO_2 溶出率 $w(\text{SiO}_2)$ 的计算如式(1)所示。

$$w(\text{SiO}_2) = \frac{15.02[C_1(V_1 - V_3) - C_2(V_2 - V_4)] \cdot V_0}{V \cdot m} \times 100\% \quad (1)$$

式中: 15.02 为与 1 mol 盐酸标准溶液相当的, 以克表示的二氧化硅的质量, g/mol; C_1 、 C_2 为盐酸标准溶液和氢氧化钠标准溶液的浓度, mol/L; V_0 为溶出液体总体积, L; V 为所取溶出液样品体积, mL; m 为样品中 SiO_2 质量, g。

1.2.2 LSX 分子筛的合成 按照物料配比 $42\text{Na}_2\text{O} \cdot 18\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 930\text{H}_2\text{O}$ 制备晶种导向剂。例如, 将 0.492 g NaAlO_2 溶解到 5 mL 去离子水中制成溶液 A, 然后将 6.048 g KOH 和 7.440 g NaOH 溶于 37.7 mL 去离子水中制成溶液 B, 边搅拌边向溶液 B 中缓慢加入 8.520 g $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 待完全溶解后再加入溶液 A, 充分搅拌 30 min, 然后在室温下老化 12 h, 即可得到晶种导向剂。

在不断搅拌下, 向去离子水中依次加入适量的氢氧化钠、偏铝酸钠和活化后的钾长石粉末, 然后加入 0~10%的晶种导向剂, 搅拌 60 min 后, 转移至聚四氟反应釜中, 室温静态老化 24 h, 再在 80~110 $^{\circ}\text{C}$ 晶化 10~36 h, 自然冷却后, 抽滤, 用去离子水洗涤至中性, 在 150 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 6 h, 即可得到 LSX 分子筛。

1.2.3 LSX 分子筛的离子交换性能 取 10 g 的 LSX 分子筛置于马弗炉中进行活化处理, 以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温到 100 $^{\circ}\text{C}$, 恒温处理 2 h; 然后再以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温到 450 $^{\circ}\text{C}$, 恒温处理 2 h。称取

5 g 活化后的 LSX 分子筛置于 100 mL LiCl 溶液中, 在 80~110 °C 搅拌 1~4 h, 过滤, 洗涤, 得到的滤饼样品重新和配制好的 LiCl 溶液混合, 重复上述步骤进行离子交换。

Li^+ 交换度是指被交换的钠离子占原有钠离子的质量分数, Li^+ 交换度($J(\%)$)的计算如式(2)所示。

$$J(\%) = \left[\left(A \times 10^{-3} \times \frac{V}{M} \right) \times \frac{M_{\text{Na}}}{M_{\text{Li}}} \right] / (M_{\text{Na}}' / M_f) \quad (2)$$

式中: A 为 ICP 测得的锂离子含量(10^{-6}); V 为定容的体积(L); M 为溶解的分子筛质量(g); M_{Na} 为 Na 的相对原子质量; M_{Na} , 为分子筛中 Na 的总相对分子质量; M_{Li} 为 Li 的相对原子质量; M_f 为分子筛的相对分子质量。

1.3 表征方法

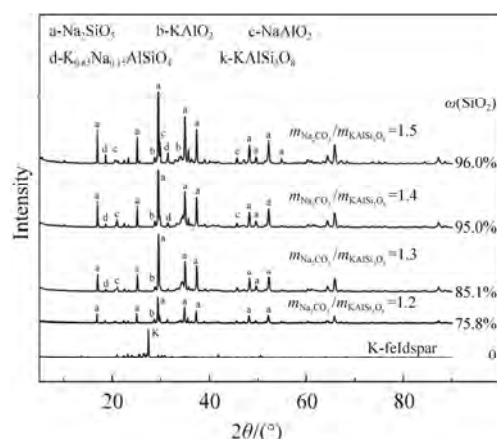
用日本 RigakuD/max-2200PC 型 X 射线衍射仪(XRD)测定了样品的物相结构, Cu 靶, K_α 射线($\lambda=0.154 \text{ nm}$), 扫描范围 $2\theta=5^\circ\sim90^\circ$, 并根据 $2\theta=6.0^\circ\sim6.3^\circ$ 、 $15.3^\circ\sim15.6^\circ$ 、 $23.1^\circ\sim23.4^\circ$ 、 $26.5^\circ\sim26.8^\circ$ 和 $30.8^\circ\sim31.1^\circ$ 的特征衍射峰的峰面积计算样品的相对结晶度(RC%); 用美国 PE-STA8000 型热分析仪(TG-DSC)对钾长石活化过程进行了热分析; 用 FlexSEM1000 型扫描电子显微镜(SEM)对样品的孔道结构进行了分析; 用日本 IRTracer-100 型傅里叶红外光谱仪(FTIR)对样品官能团进行了分析; 用日本 ICPE-9820 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)测定了 Li^+ 的交换性能。

2 结果与讨论

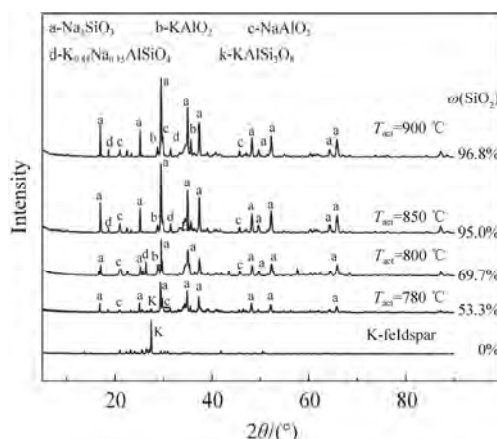
2.1 钾长石活化

钾长石的结构稳定, 需要加入活化剂经高温煅烧才能破坏其结构, 目前 LSX 分子筛的结构导向剂仅限于钾离子和钠钾混合离子, 因此本文以 Na_2CO_3 为活化剂, 考察了碱矿比($m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}/m_{\text{KAlSi}_3\text{O}_8}$)、活化温度(T_{act})、活化时间(t_{act})对钾长石物相结构的影响, 不同条件下钾长石活化样品的 XRD 谱如图 1 所示。

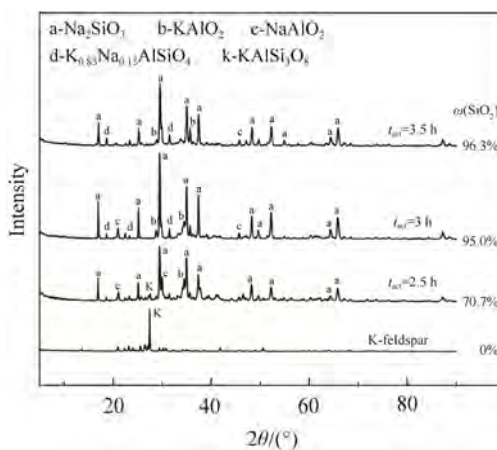
图 1a 为不同碱矿比($m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}/m_{\text{KAlSi}_3\text{O}_8}$)下钾长石活化样品的 XRD 谱。当 $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}/m_{\text{KAlSi}_3\text{O}_8}=1.2\sim1.5$, 在 850 °C 煅烧 3 h, 钾长石的特征衍射峰全部消失, 但 SiO_2 溶出率随着碱矿比的增加而增加, 当 $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}/m_{\text{KAlSi}_3\text{O}_8}\geq 1.4$ 时, SiO_2 几乎全部被溶出, 溶出率分别达到 95% 和 96%, 因此适宜钾长石活化的碱矿比为 1.4。图 1b 为不同活化温度(T_{act})下钾长石活化样品的 XRD 谱, 当 $T_{\text{act}}=780^\circ\text{C}$ 时, 钾



(a) $T_{\text{act}}=850^\circ\text{C}$, $t_{\text{act}}=3 \text{ h}$



(b) $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}/m_{\text{KAlSi}_3\text{O}_8}=1.4$, $t_{\text{act}}=3 \text{ h}$



(c) $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}/m_{\text{KAlSi}_3\text{O}_8}=1.4$, $T_{\text{act}}=850^\circ\text{C}$

t_{act} is active time. T_{act} is active temperature.

图 1 不同条件下活化钾长石样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of activated potassium feldspar samples under different conditions

长石的特征衍射峰未完全消失, 钾长石活化不完全; 当 $T_{\text{act}}=800\sim900^\circ\text{C}$ 时, 钾长石的特征衍射峰全部消失, 但不同活化温度下 SiO_2 溶出率不同, 当 $T_{\text{act}}\geq 850^\circ\text{C}$ 时, SiO_2 溶出率达到 95.0% 和 96.8%, 接近理论含量, 因此选取钾长石的活化温度为 850 °C。

图 1c 为不同活化时间(t_{act})下钾长石活化样品的 XRD 谱, 当 $t_{\text{act}}=2.5$ h 时, 钾长石的特征衍射峰未完全消失, 钾长石活化不完全, SiO_2 溶出率仅为 70.7%; 当 $t_{\text{act}}\geq 3.0$ h 时, 钾长石的特征衍射峰完全消失, SiO_2 溶出率达到 95.0% 和 96.3%, 接近理论含量, 因此选取钾长石的活化时间为 3 h。

为了考察碳酸钠与钾长石的活化反应过程, 对碳酸钠与钾长石混合样品($m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}/m_{\text{KAlSi}_3\text{O}_8}=1.4$)进行了热分析, 其 TG-DSC 曲线如图 2 所示。低于 160 °C 的质量损失为样品中的游离水, 质量损失率为 1.1%, 在 DSC 曲线上对应着 90 °C 的吸热峰; 600~950 °C 间的质量损失为碳酸钠分解释放二氧化碳造成的, 质量损失率为 21.2%, 此过程在 DSC 曲线上出现 2 个吸热峰, 800 °C 左右的吸热峰为碳酸钠分解造成的, 850 °C 左右的吸热峰为钾长石发生相变造成的。由此可以看出, 在碳酸钠作用下, 钾长石在 850 °C 左右开始发生相变, 结构被破坏, 这与 XRD 的测试结果一致。

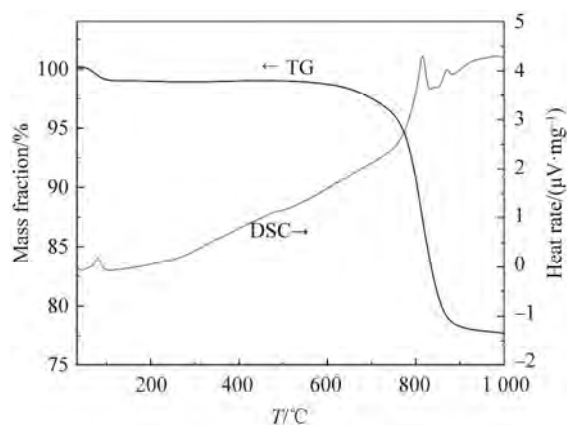


图 2 钾长石与 Na_2CO_3 混合体系的 TG-DSC 曲线

Fig. 2 TG-DSC curves of potassium feldspar and Na_2CO_3 mixed system

2.2 LSX 分子筛的表征

以活化后的钾长石为原料, 补加偏铝酸钠和氢氧化钠, 并加入晶种导向剂, 采用导向剂法合成 LSX 分子筛, 考察了 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 、 $n(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 、 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ 、 w_{SDA} 、 T_{cry} 、 t_{cry} 等因素对分子筛结构和性能的影响, 不同合成条件下样品的 XRD 谱如图 3 所示。

图 3a 考察了硅铝比对分子筛样品物相结构的影响。当 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)\leq 2.0$ 时, 相应的 XRD 谱中主要为 A 分子筛的特征衍射峰; 随着 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 的增加, A 分子筛的特征衍射峰逐渐减弱, LSX 分子筛的衍射峰逐渐增强, 当 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$

≥ 2.1 时, 所有的衍射峰均为 LSX 分子筛的特征峰(JCPDS 89-0769), $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=2.2$ 时样品的相对结晶度最大, 说明提高 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 有利于 LSX 分子筛的合成, 并能够抑制 A 分子筛杂晶的出现, 但继续提高 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 会得到普通 X 分子筛, 所以合成 LSX 分子筛的适宜 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为 2.1~2.2。

图 3b 考察了碱硅比对分子筛样品物相结构的影响。当 $n(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)\leq 2.2$ 时, 样品的衍射峰均为 LSX 分子筛的特征衍射峰(PDF 89-0769), 且随着 $n(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 降低, LSX 分子筛的相对结晶度有所提高(RC=82.6% 和 94.4%); 当 $n(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)\geq 2.3$ 时, LSX 分子筛的相对结晶度又开始增加, 这是因为碱度的增大有利于硅的溶解, 但样品的 XRD 谱中也出现了 A 分子筛的特征衍射峰, 且随着 $n(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 的增加, A 分子筛的杂晶越多, 说明 $n(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 增加有利于 A 分子筛的合成, 所以合成 LSX 分子筛的适宜 $n(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 为 2.0~2.2。

图 3c 考察了水碱比对分子筛样品物相结构的影响, 当 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})\leq 30$ 时, 相应样品的 XRD 谱中出现了 A 分子筛的特征衍射峰, 说明样品中有 A 分子筛的杂晶出现; 当 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})\geq 35$ 时, 所有样品的衍射峰均为 LSX 分子筛的特征衍射峰(JCPDS 89-0769), 当 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})=40$ 时, LSX 分子筛相对结晶度最高(RC%=100%), 此后随着 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ 继续增加, LSX 分子筛的相对结晶度下降, 说明碱度过低不利于钾长石活化产物的溶解和分子筛的晶化, 所以合成 LSX 分子筛的适宜 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ 为 35~45。

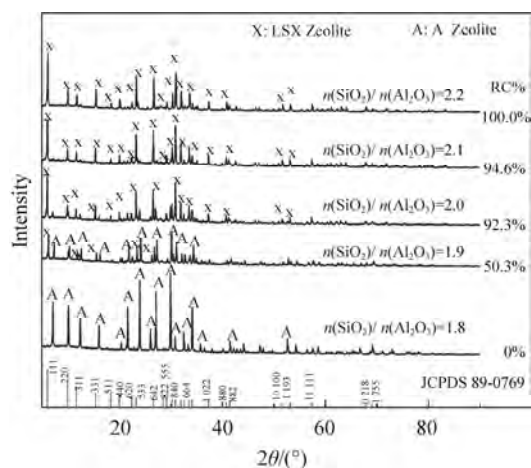
图 3d 考察了导向剂用量对 LSX 分子筛物相结构的影响。当不添加晶种导向剂时, 样品主要为 LSX 分子筛的特征衍射峰, 但同时也含有少量的 A 分子筛的特征衍射峰; 当 $w_{\text{SDA}}=3\%\sim 10\%$ 时, 样品中只含有 LSX 分子筛的特征衍射峰(JCPDS 89-0769), 无杂晶出现, 说明晶种导向剂有助于 LSX 分子筛的形成, 并能抑制杂晶; 随着导向剂用量的增加, LSX 分子筛的相对结晶度开始降低, 这是因为导向剂加入越多, 晶核越多, 不利于 LSX 分子筛晶体的长大, 此外导向剂用量的增加还会影响产物的硅铝比, 所以合成 LSX 分子筛的适宜 w_{SDA} 为 3%~5%。

图 3e 考察了晶化温度对 LSX 分子筛物相结构的影响。当 $T_{\text{cry}}=80\sim 110$ °C 时, 所有样品的衍射峰都为 LSX 分子筛的特征衍射峰(JCPDS 89-0769),

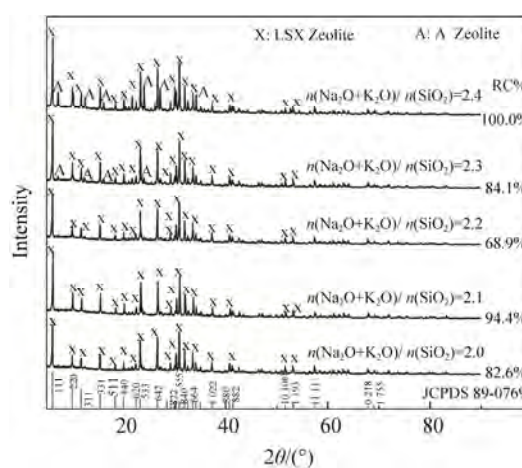
且随着温度的升高, LSX 分子筛的相对结晶度逐渐增大; 但当 $T_{\text{cry}}=110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, LSX 分子筛的相对结晶度开始降低, 说明温度过高抑制了晶核的形成。所

以合成 LSX 分子筛的适宜 T_{cry} 为 $90\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

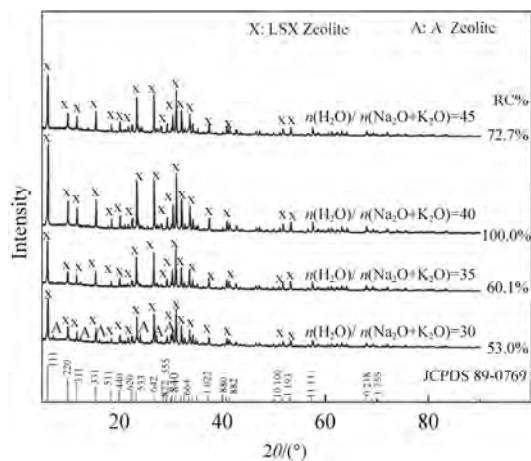
图 3f 考察了晶化时间对 LSX 分子筛物相结构的影响。当 $t_{\text{cry}}=10\sim 14\text{ h}$ 时, 所有样品的衍射峰均为



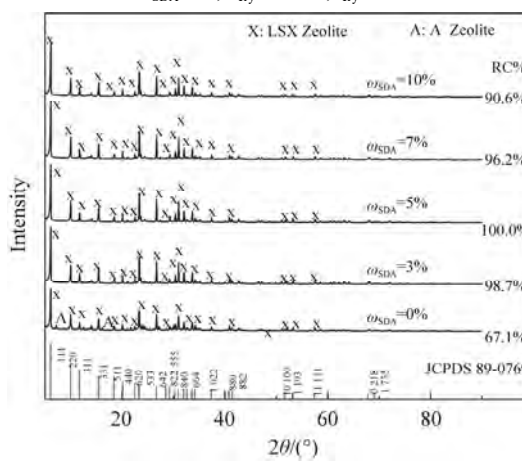
(a) $n(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)=2.0$, $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})=35$, $w_{\text{SDA}}=5\%$, $T_{\text{cry}}=100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{cry}}=14\text{ h}$



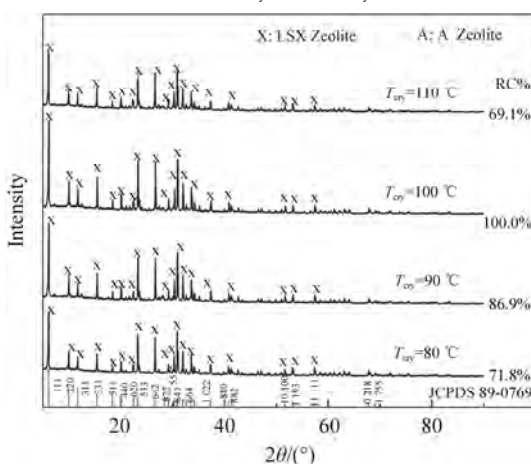
(b) $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=2.2$, $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})=35$, $w_{\text{SDA}}=5\%$, $T_{\text{cry}}=100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{cry}}=14\text{ h}$



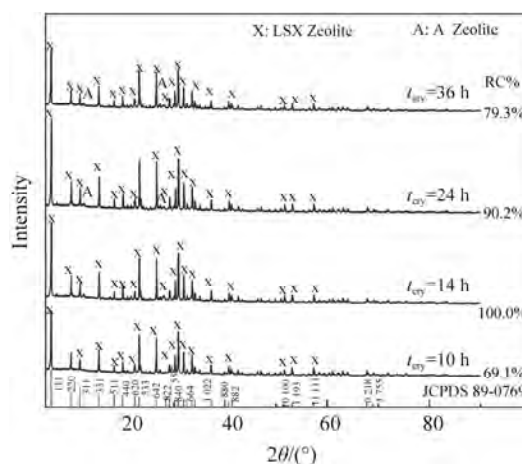
(c) $n(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)=2.2$, $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=2.2$, $w_{\text{SDA}}=5\%$, $T_{\text{cry}}=100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{cry}}=14\text{ h}$



(d) $n(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)=2.1$, $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=2.2$, $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})=40$, $T_{\text{cry}}=100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{cry}}=14\text{ h}$



(e) $n(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)=2.1$, $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=2.2$, $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})=40$, $w_{\text{SDA}}=5\%$, $t_{\text{cry}}=14\text{ h}$



(f) $n(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)=2.1$, $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=2.2$, $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})=40$, $w_{\text{SDA}}=5\%$, $T_{\text{cry}}=100\text{ }^{\circ}\text{C}$

t_{cry} and T_{cry} are crystallization time and temperature, respectively.

图 3 不同反应下制备分子筛样品的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of molecular sieve samples under different conditions

LSX 分子筛的特征衍射峰(JCPDS 89-0769), 且相对结晶度随着晶化时间的增加而增大; 当 $t_{\text{cry}} \geq 24 \text{ h}$, 样品的衍射峰中出现了 A 分子筛的特征衍射峰, 说明晶化时间过长会促使 LSX 分子筛向 A 分子筛转晶, 所以合成 LSX 分子筛适宜 t_{cry} 为 10~14 h。

2.3 LSX 分子筛的离子交换性能

将钾长石和碳酸钠($m(\text{Na}_2\text{CO}_3)/m(\text{KAlSi}_3\text{O}_8)=1.4$)在 850°C 煅烧 3 h 完全活化后, 研磨成粉末(200 目)作为合成 LSX 分子筛的原料, 补加一定量的偏铝酸钠和氢氧化钠, 在 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=2.2$ 、 $n(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2=2.1$ 、 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})=40.0$ 、 $w_{\text{SDA}}=5\%$ 、 $T_{\text{cry}}=100^\circ\text{C}$ 、 $t_{\text{cry}}=14 \text{ h}$ 条件下合成出了 LSX 分子筛, 其结构、形貌和官能团表征结果如图 4 所示。

从图 4a 可以看出, 所有衍射峰均为 LSX 分子筛的特征衍射峰(JCPDS 89-0769), 衍射峰强度较

高, 且无杂晶出现。LSX 分子筛的晶胞常数 $a_0 = 24.993 \text{ nm}$, $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=2.08$, 符合低硅铝比 X 分子筛的要求^[20]。从图 4b 可以看出, 晶体表面形貌光滑, 颗粒大小为 $5 \sim 8 \mu\text{m}$, 晶型较好。图 4c 为 LSX 分子筛的 N_2 吸附-脱附等温线, 并由此计算出了样品的总比表面积(S_{BET})、总孔径体积(V_{total})、微孔比表面积(S_{micro})、微孔体积(V_{micro})和外比表面积(S_{exter}), 计算结果如表 1 所示。LSX 分子筛的 N_2 吸附-脱附曲线为典型 I 型吸附等温线, 属于多微孔材料, 微孔比表面积达到 $467.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。LSX 分子筛的 FT-IR 光谱如图 4d 所示。 3489.23 cm^{-1} 为 OH^- 的伸缩振动吸收峰, 1637.56 cm^{-1} 为 OH^- 的弯曲振动吸收峰; 981.77 cm^{-1} 为 X 分子筛骨架的反对称性伸缩振动吸收峰, 669.30 cm^{-1} 为 X 分子筛骨架的对称性伸缩振动吸收峰, 563.21 cm^{-1} 为双六元环的振动吸收峰, 462.92 cm^{-1} 为 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 键的弯曲振动吸收

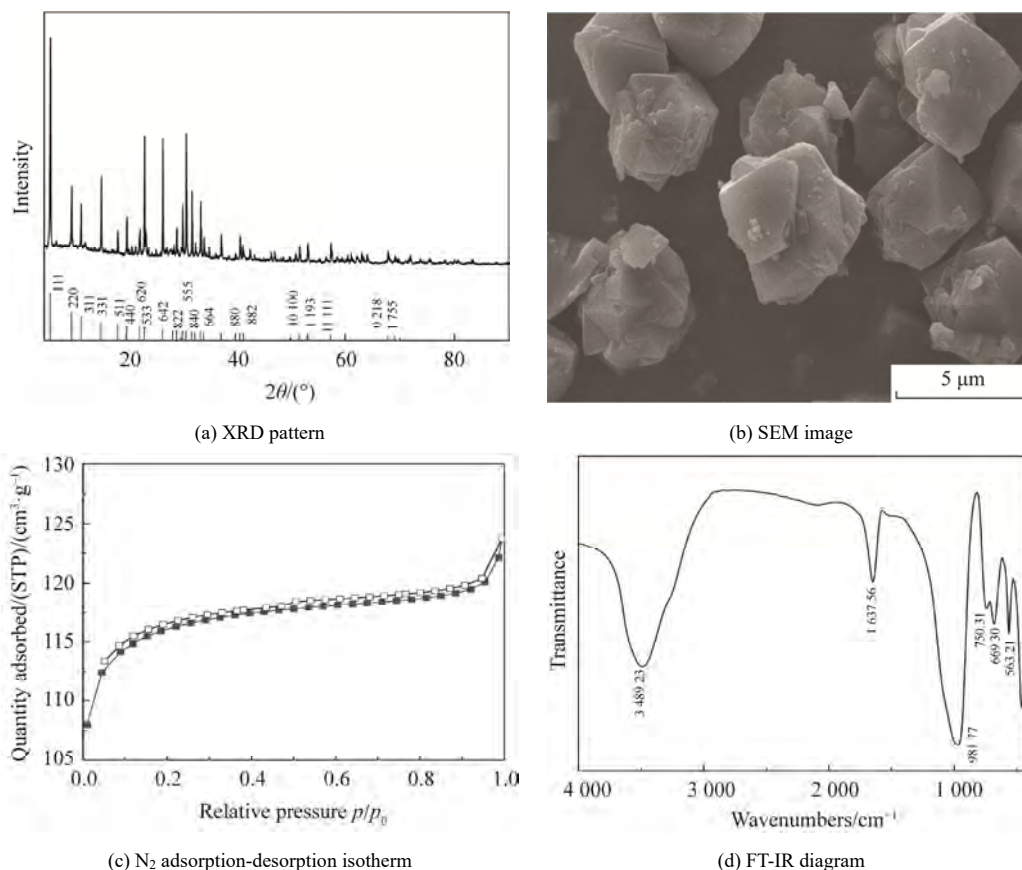


图 4 LSX 分子筛的结构、形貌和官能团表征

Fig. 4 Structure, morphology and functional group characterization of LSX sample

表 1 LSX 分子筛的结构性质

Table 1 Structural properties of LSX sample

$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{micro}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{exter}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{micro}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
467.8	437.8	30.0	0.19	0.17

峰。根据 FT-IR 光谱中 Si—O 和 Al—O 的伸展频率混合峰的极大值, 计算出 LSX 分子筛的 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为 2.11, 这与 XRD 计算结果一致^[21]。图 5 是不同条件下 LSX 分子筛对 Li^+ 交换性能的影响。图 5a 是 LiCl 浓度对 LSX 分子筛 Li^+ 交换量的影响。当 LiCl 浓度在 0.1~0.5 mol/L 时, 单次交换量随着浓度的增大而增大; 当 LiCl 浓度超过 0.4 mol/L 后, 单次交换量达到 2.87 mmol/g, 并趋于稳定, 说明 LSX 分子筛适宜进行 Li^+ 交换的浓度为 0.4 mol/L。图 5b 是交换时间对 LSX 分子筛 Li^+ 交换量的影响。 Li^+ 单次交换量随着时间的增加而增加, 交换时间增加到 2 h 后, Li^+ 单次交换量达到 2.83 mmol/g 左

右, 并保持不变, 说明 LSX 分子筛适宜进行 Li^+ 交换的时间为 2 h。图 5c 是交换温度对 LSX 分子筛 Li^+ 交换量的影响, 80~110 °C 内, 交换量先增大后趋于平稳, 在 90 °C Li^+ 单次交换量趋于稳定 (2.83 mmol/g), 说明 LSX 分子筛适宜进行 Li^+ 交换的温度为 90 °C。图 5d 是交换次数对 LSX 分子筛 Li^+ 交换量的影响, 随着交换次数的增加, Li^+ 交换量逐渐增大, 当交换次数达到 4 次后, Li^+ 交换量达到最大 (5.50 mmol/g), 此时 LSX 分子筛的 Li^+ 交换度为 98.7%, 达到了工业上氮氧吸附分离所需的条件 (Li^+ 交换度大于 96%), 说明交换 4 次是 LSX 分子筛适宜进行 Li^+ 交换最佳次数。

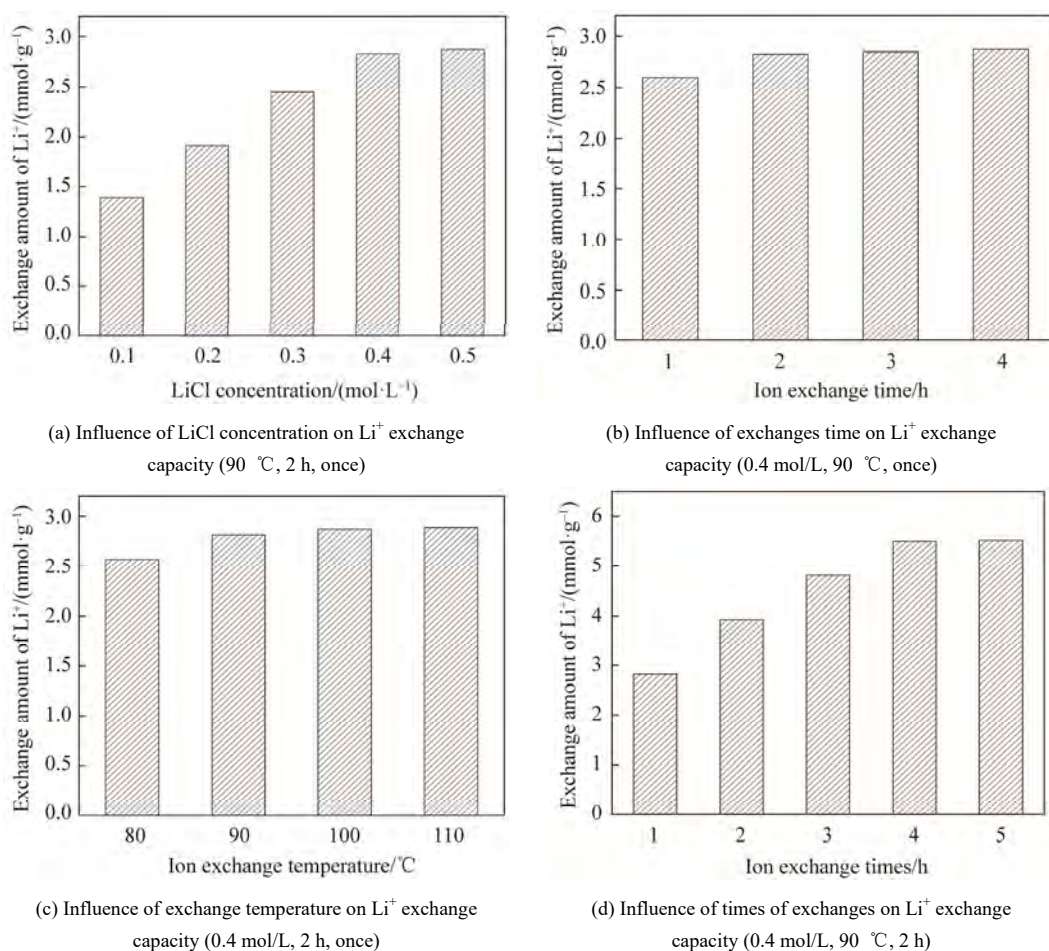


图 5 不同条件下 LSX 分子筛的 Li^+ 交换度

Fig. 5 Li^+ exchange degree of LSX molecular sieve under different conditions

3 结论

以碳酸钠为活化剂, 碱矿比 ($m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}/m_{\text{KAlSi}_3\text{O}_8}$) 为 1.4, 850 °C 煅烧 3 h, 即可将钾长石完全活化, 二氧化硅的溶出率达到 95.0%。以活化后的钾长石为原料, 在 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=2.1\sim 2.2$ 、 $n(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/$

$n(\text{SiO}_2)=2.0\sim 2.2$ 、 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})=35\sim 45$ 、 $w_{\text{SDA}}=3\%\sim 5\%$ 、 $T_{\text{cry}}=90\sim 100$ °C、 $t_{\text{cry}}=10\sim 14$ h 条件下, 所合成的 LSX 分子筛结晶度较高, 颗粒大小为 5~8 μm, Li^+ 最大交换量为 5.50 mmol/g, 最大交换度为 98.7%, 达到了工业上氮氧吸附分离所需的要求 (Li^+ 交换度大于 96%)。

参考文献:

- [1] BAKSH M S A, KIKKINIDES E S, YANG R T. Lithium type X zeolite as a superior sorbent for air separation[J]. Sep Sci Technol, 1992, 27(3): 277–294.
- [2] PAVLOVA I N, GARIEVA G F, KUTEPOV B I, et al. Adsorption of the main components of air N₂ and O₂ on cation-exchange forms of LSX zeolite[J]. Prot Met Phys Chem Surf, 2022, 58(2): 269–274.
- [3] PANEZAI H, SUN J H, ULLAH R. Kinetic evaluation of dehydration in M_xNa_{96-x}LSX (M= Li⁺, Ca²⁺ and Ag⁺) zeolites and resulting effects on selective adsorption of N₂ and O₂[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2020, 301: 110233.
- [4] KOWSARI M H. Single-component structural correlation and self-diffusion of N₂ and O₂ through nanopores of Li-LSX zeolite: the role of temperature, loading, and Li-III cations[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2018, 264: 181–189.
- [5] AL-YOUSUF M, ALMILLY R F, KAMIL R. Methodological approach for optimizing production of oxygen by adsorption of nitrogen from air using zeolite Li-LSX[J]. Int J Chem Eng, 2022, 2022: 1–10.
- [6] DELGADO J A, ÁGUEDA V I, UGUINA M A, et al. Adsorption and diffusion of H₂, CO, CH₄, and CO₂ in BPL activated carbon and 13X zeolite: evaluation of performance in pressure swing adsorption hydrogen purification by simulation[J]. Ind Eng Chem Res, 2014, 53: 15414–15426.
- [7] BREA P, DELGADO J A, ÁGUEDA V I, et al. Multicomponent adsorption of H₂, CH₄, CO and CO₂ in zeolites NaX, CaX and MgX. Evaluation of performance in PSA cycles for hydrogen purification[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2019, 286: 187–198.
- [8] MULGUNDMATH V P, TEZEL F H, SAATCIOGLU T, et al. Adsorption and separation of CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ by 13X zeolite[J]. Can J Chem Eng, 2012, 90(3): 730–738.
- [9] EPIEPANG F E, LI J B, LIU Y S, et al. Low-pressure performance evaluation of CO₂, H₂O and CH₄ on Li-LSX as a superior adsorbent for air prepurification[J]. Chem Eng Sci, 2016, 147: 100–108.
- [10] ZHANG D M, CHENG W P, MA J H, et al. Influence of activated carbon in zeolite X/activated carbon composites on CH₄/N₂ adsorption separation ability[J]. Adsorption, 2016, 22(8): 1129–1135.
- [11] XUE CAI long, CHENG WEN ping, HAO WEN ming, et al. CH₄/N₂ adsorptive separation on zeolite X/AC composites[J]. J Chem, 2019, 2019: 1–9.
- [12] CHOUDARY N V, JASRA R V, BHAT S G T. Adsorption of binary mixture of N₂, O₂ and Ar in zeolite NaCaX[J]. Stud Surf Sci Catal, 1994, 84: 1247–1254.
- [13] SEBASTIAN J, PILLAI R S, PETER S A, et al. Sorption of N₂, O₂, and Ar in Mn(II)-exchanged zeolites A and X using volumetric measurements and grand canonical Monte Carlo simulation[J]. Ind Eng Chem Res, 2007, 46(19): 6293–6302.
- [14] WANG X X, ZHAO G Q, MIAO L, et al. Side-chain alkylation of toluene with methanol over cesium-ion-exchanged zeolite LSX and X catalysts[J]. New J Chem, 2022, 46(3): 1034–1041.
- [15] EPIEPANG F E, YANG X, LI J B, et al. Mixed-cation LiCa-LSX zeolite with minimum lithium for air separation[J]. Aich J, 2018, 64(2): 406–415.
- [16] 袁素玲. 低硅铝比X型分子筛的制备及其二次晶化研究[D]. 长沙: 湖南大学.
YUAN Suling. Preparation and secondary crystallization of X-type molecular sieve with low Si/Al ratio(in Chinese, dissertation). Changsha: Hunan University.
- [17] 赵东璞, 张妍, 李琢, 等. 晶种法高效合成低硅铝比LSX型分子筛[J]. 无机化学学报, 2016, 32(11): 1995–2002.
ZHAO Dongpu, ZHANG Yan, LI Zhuo, et al. Chin J Inorg Chem(in Chinese), 2016, 32(11): 1995–2002.
- [18] 贾坤. 低硅铝比X型分子筛的合成研究[D]. 太原: 太原理工大学.
JIA Kun. Study on synthesis of X-type molecular sieve with low Si/Al ratio(in Chinese, dissertation). Taiyuan: Taiyuan University of Technology.
- [19] 白艳. 钾长石矿混合碱熔融法制备沸石分子筛的研究[D]. 天津: 河北工业大学.
BAI Yan. Study on preparation of zeolite molecular sieve by melting potassium feldspar ore with mixed alkali(in Chinese, dissertation). Tianjin: Hebei University of Technology.
- [20] 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: 170–182.
- [21] 复旦大学化学系催化组. 用红外吸收法分析八面沸石和丝光沸石硅铝比[J]. 石油化工, 1976(4): 393–396.
Catalysis Group. Petrochem Ind (in Chinese), 1976(4): 393–396.