

文章编号: 1001-8719(2014)01-0121-05

低硅/铝比 X 型分子筛(Li,Ca)-LSX 的制备及其 N₂ 吸附性能

范明辉, 任 博, 白诗扬, 孙继红

(北京工业大学 环境与能源工程学院, 北京 100124)

摘要: 以钠型低硅/铝比 X 型分子筛(Na-LSX)为原料, 采用离子交换技术得到混合型低硅/铝比的 (Li,Ca)-LSX 分子筛, 利用 ICP-AES、TG 和 N₂ 吸附-脱附多种表征手段, 详细考察和比较了 Na-LSX 分子筛经过 Li⁺ 与 Ca²⁺ 交换前后的结构和性能变化。结果表明, LSX 分子筛中阳离子的交换由易到难的顺序为 Ca²⁺、Li⁺、Na⁺。影响分子筛对 N₂ 吸附性能的主要因素是其中阳离子大小和分布, 以及阳离子与 N₂ 分子的结合力; 它们首先影响分子筛的水含量和织构性能, 最终影响分子筛对 N₂ 分子的吸附能力。

关键词: 低硅/铝比 X 型分子筛; 混合型; 离子交换; N₂ 吸附;

中图分类号: TQ426; O643 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1001-8719.2014.01.019

Preparation of (Li,Ca)-LSX From Low Silica X Zeolite and Their N₂ Adsorption Capacity

FAN Minghui, REN Bo, BAI Shiyang, SUN Jihong

(College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: The hybrid (Li,Ca)-LSX zeolites were prepared via ion exchange method with Na-LSX zeolite as starting material, and their structural and textural characteristics were investigated by using ICP-AES, TG and N₂ adsorption-desorption techniques. The results showed that the order from easy to difficult for cation exchange was Ca²⁺, Li⁺, Na⁺. The main factors to affect the N₂ adsorption ability of LSX were the size of the cation and its distribution in LSX and the binding force of cation with N₂ molecules, which affected first the water absorbing capacity and textural properties, then the N₂ adsorption capacity of LSX.

Key words: low-silica molar ratio X zeolite; hybrid; ion exchange; N₂ adsorption

硅/铝比在 1.0~1.1 之间的 X 型分子筛通常被称为低硅/铝比 X 型分子筛(LSX)。因其晶体骨架具有较高的电荷密度和较大的孔径, 表现出优越的选择吸附性能, 尤其是经过 Li⁺、Ca²⁺、Ag⁺ 等离子交换后的 LSX, 是变压吸附分离(PSA)和真空变压吸附分离(VSA)的优选吸附剂^[1-3]。关莉莉等^[4]曾对 Na-LSX 分子筛进行 Ca²⁺ 交换, 结果表明, 随

着 Ca²⁺ 交换度的增加, 所制备的(Ca, Na)-LSX 分子筛对 N₂ 的吸附量呈直线增长趋势, 特别是当 Ca²⁺ 交换度为 97.1% 时, 该 Ca-LSX 分子筛对 N₂ 的吸附量达 28.3 mL/g, 但是分子筛骨架中不同位置上的 Ca²⁺ 对 N₂ 吸附性能的差别不明显。Kerry 等^[5]和 John 等^[6]发现, 只有当 Li⁺ 交换度大于 75% 时, Li-LSX 分子筛的 N₂ 吸附容量才会迅速增加,

收稿日期: 2013-10-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(21076003, 21276005)和国家重点基础研究发展规划"973"计划项目(2009CB930200)资助

第一作者: 范明辉, 男, 硕士研究生, 从事材料化学与应用方面的研究

通讯联系人: 孙继红, 男, 教授, 从事纳米材料合成方面的研究; Tel: 010-67396118; E-mail: jhsun@bjut.edu.cn

并且对 N_2 吸附和解吸起关键作用的 Li^+ 主要位于 FAU 骨架结构中 SⅢ 位置。但由于这部分阳离子很难被交换,在制备高交换度的 Li-LSX 分子筛时难免浪费大量锂盐。笔者所在课题组曾利用 LSX 分子筛在高温焙烧时 Na^+ 容易发生迁移而重新分布的特点,提出水溶液交换法与高温固相焙烧法交替进行的离子交换新技术^[7-8]。结果表明,该方法不仅可以保持较高的交换度(96%),而且大大提高了交换效率。但是该工艺复杂,而且容易造成环境污染。为克服 Na-LSX 分子筛骨架中个别位置上 Na^+ 较难交换以及锂盐价格持续上涨的问题,笔者提出在 Na-LSX 分子筛中同时引入 Li^+ 和 Ca^{2+} ,制备出 (Li, Ca)-LSX 分子筛,希望藉此降低锂盐用量,并提高对 N_2 的吸附效果。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

Na-LSX,工业级,洛阳建龙化工产品;氯化锂、盐酸、氯化钙、硝酸(68%),AR,国药集团化学试剂有限公司产品。

采用美国 PE 公司 Optima 2000DV 电感耦合等离子光谱仪(ICP-AES)测定样品的 Li、Ca、Na 含量。离子含量以摩尔分数表示,有利于比较,也便于反映晶格中的总离子位置数目。用 Micromeritics 公司 ASAP2040 静态吸附仪测定样品在 8 Pa、250℃ 下对 N_2 的吸附量。测定前,样品真空脱水 6 h。采用 Perkin-Elmer Pyris1 TG 热分析仪测定分子筛样品的吸水能力, N_2 气氛,流速 20 mL/min,升温速率 10℃/min,最高温度 800℃。

1.2 (Li,Ca,Na)-LSX 分子筛的制备

将钠型低硅/铝摩尔比 X 型分子筛(Na-LSX)放入马福炉中,在 100℃ 下干燥 2 h,550℃ 下焙烧 1 h 后,置于干燥器中冷却。取 5 g 活化后的 Na-LSX 分子筛与 100 mL 0.4 mol/L 的 LiCl 溶液或 100 mL 0.4 mol/L 的 $CaCl_2$ 溶液混合,置于 90℃ 油浴中搅拌 2 h,抽滤、洗涤。将洗涤后的样品重新加到 LiCl 溶液中,重复上述步骤 2~8 次。将最终样品在 100℃ 下干燥 2 h,在 450℃ 下焙烧 1 h,得到具有一定 Li^+ 和 Ca^{2+} 交换度的 (Na, Li, Ca)-LSX 分子筛^[9]。由 Li^+ 交换 Na-LSX 分子筛制备的 (Li, Na)-LSX 分子筛按离子交换次数分别用 L2、L4、L6、L8 表示,其中, L8 样品中 Na^+ 交换度小于 5.0% 时,命名为 Li-LSX 分子筛;由 Ca^{2+} 交换 Na-LSX 分子筛制备的 (Ca, Na)-LSX 分子筛按离子交换次数分别用 C1、C2、C3、C4 表示,其中, C4 样品中 Na^+ 交换度小于 5.0%,命名为 Ca-LSX 型分子筛;由 Ca^{2+} 交换 Li-LSX 制备的 (Li, Ca)-LSX 分子筛按离子交换次数分别用 LC2、LC4、LC6、LC8 表示;由 Li^+ 交换 Ca-LSX 制备的 (Li, Ca)-LSX 分子筛按离子交换次数分别用 CL2、CL4、CL6、CL8 表示。

2 结果与讨论

2.1 离子交换得到的各种 (Li,Ca, Na)-LSX 分子筛的离子交换度

表 1 为以 Na-LSX 为原料用不同阳离子交换得到的各种 (Li, Ca, Na)-LSX 的离子交换度。由表 1 可知,当 Na-LSX 经 4 次 Ca^{2+} 交换,得到的 C4 样

表 1 以 Na-LSX 为原料用不同阳离子交换得到的 (Li,Ca,Na)-LSX 的离子交换度
Table 1 Ion exchange degree of (Li,Ca,Na)-LSX prepared with Na-LSX as materials

Sample	Ion exchange degree/%			Sample	Ion exchange degree/%		
	Li^+	Ca^{2+}	Na^+		Li^+	Ca^{2+}	Na^+
L2	31.8	0	68.2	C1	0	23.6	76.4
L4	67.2	0	32.8	C2	0	54.2	45.8
L6	86.2	0	13.8	C3	0	75.9	24.1
L8	96.4	0	4.6	C4	0	96.1	4.0
LC2	76.7	28.7	4.9	CL2	15.7	90.4	3.4
LC4	60.5	48.1	4.3	CL4	20.7	85.8	4.6
LC6	29.9	79.5	2.9	CL6	35.6	73.8	4.3
LC8	7.5	90.5	2.6	CL8	39.2	65.3	3.3

品的 Ca²⁺ 交换度可达 96.1%，而 Li⁺ 交换则至少需要 8 次，得到的 L8 样品的 Li⁺ 交换度才达 96.4%。另外，由 Li-LSX 分子筛经 Ca²⁺ 交换 8 次，得到的 LC8 样品的 Ca²⁺ 交换度可达 90.5%，Li⁺ 交换度只剩 7.5%；而 Ca-LSX 分子筛经 Li⁺ 交换 8 次得到的 CL8 样品的 Li⁺ 交换度仅为 39.2%，Ca²⁺ 交换度仍为 65.3%，说明离子的被交换由易到难顺序为 Na⁺、Li⁺、Ca²⁺，与李志良等^[10] 所得结果一致。分子筛骨架中阳离子交换的难易程度主要是由电荷强度和阳离子半径共同决定^[11]，电荷强度越小越易交换，阳离子半径越小越易交换，且电荷强度起主要作用。Li⁺ 半径较小，相对于 Na⁺ 更容易进入 FAU 骨架结构中，而 Ca²⁺ 半径虽大于 Li⁺，但 1 个 Ca²⁺ 可以占据 2 个 Li⁺ 或 Na⁺ 位置，总电荷密度降低，相互之间斥力最小，所以 Ca²⁺ 相对于 Li⁺ 和 Na⁺ 更容易充满整个 FAU 骨架中阳离子的位置。

2.2 不同离子交换度的 (Na, Li, Ca)-LSX 分子筛的吸水能力

图 1 为不同交换度 (Na, Li, Ca)-LSX 分子筛的 TG 曲线。由图 1 可知，Na-LSX 的失重率为 17.7%，L8 的失重率为 27.9%，C4 的失重率为 24.1%，说明 Na-LSX 经过 Li⁺ 的交换，其吸附水能力增强。LSX 分子筛吸水能力由电场强度和孔体积大小共同决定，Li⁺ 半径最小，产生的电场强度较强，使离子的极化能力增强，有利于阳离子和骨架离子与水分子结合，增大吸水能力^[12]。另外，在相同 FAU(八面沸石) 结构中，孔道体积由阳离子半径和个数共同决定^[13]，半径越小孔体积越大，个数越少孔体积越大；孔体积增大，便可吸附更多水分。

气体分子(O₂、N₂、CO₂ 等)可与分子筛骨架中阳离子键合，因此被吸附而实现分离^[14]；水分子和阳离子结合又与气体分子和阳离子的结合位置重叠，因而分子筛的吸水能力是影响其气体吸附量的重要因素。图 1 所示结果为研究 (Na, Li, Ca)-LSX 对 N₂ 吸附能力提供了重要参数。

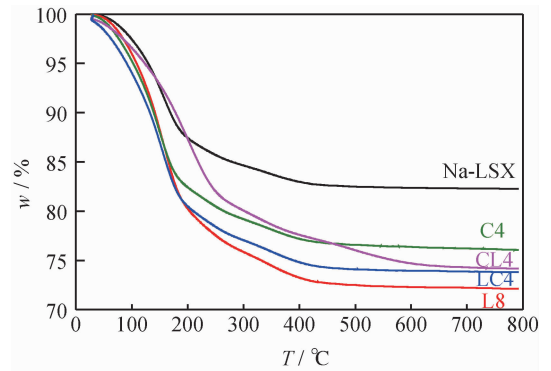


图 1 不同交换度 (Li, Ca, Na)-LSX 分子筛的 TG 曲线
Fig. 1 TG curves of (Li, Ca, Na)-LSX with different cation exchange degrees

2.3 不同离子交换度的 (Na, Li, Ca)-LSX 分子筛的 N₂ 吸附性能

图 2 为不同离子交换度的 (Na, Li, Ca)-LSX 分子筛在 77 K 时的 N₂ 吸附-脱附等温线。从图 2 可以看出，在相对压力 $p/p_0 < 0.1$ 时，各分子筛样品对 N₂ 吸附量大幅度增加，其吸附-脱附曲线均为典型的 I 型等温线，表明样品中存在微孔。与 Na-LSX 相比较，在 $0.4 < p/p_0 < 1.0$ 时，Li-LSX、Ca-LSX 的 N₂ 吸附-脱附等温线存在明显的 H4 型滞后环，说明其中可能存在形状和尺寸均匀的狭缝状孔道^[15-16]，

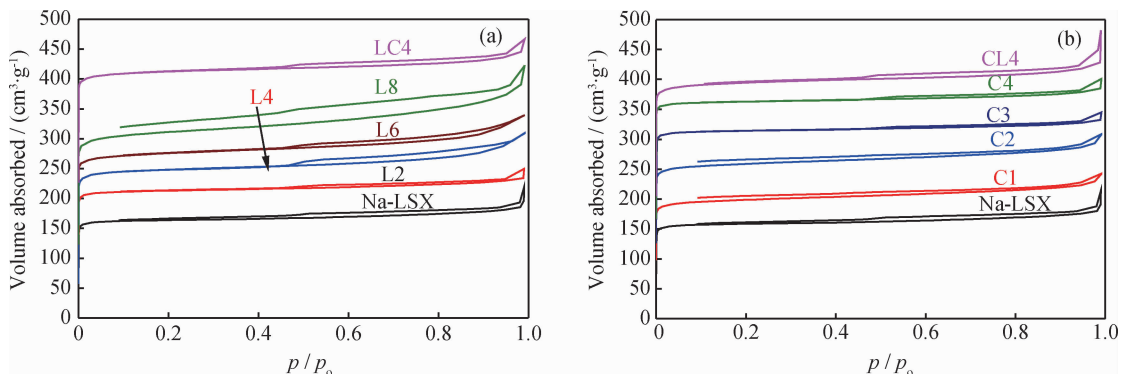


图 2 77 K 时不同离子交换度的 (Na, Li, Ca)-LSX 分子筛的 N₂ 吸附-脱附等温线
Fig. 2 N₂ absorption-desorption isotherms of (Na, Li, Ca)-LSX samples with different cation exchange degrees at 77 K

(a) Li⁺ exchange; (b) Ca²⁺ exchange

导致 Li-LSX 和 Ca-LSX 具有较高的 N_2 吸附量。与此同时, 在 $0 < p/p_0 < 0.1$ 范围内, Li-LSX 和 Ca-LSX 的比表面积 ($772 \text{ m}^2/\text{g}$, $806 \text{ m}^2/\text{g}$) 和孔体积 ($0.48 \text{ cm}^3/\text{g}$, $0.37 \text{ cm}^3/\text{g}$) 均高于 Na-LSX ($623 \text{ m}^2/\text{g}$, $0.33 \text{ cm}^3/\text{g}$), 但 Ca-LSX 的比表面积大于 Li-LSX, 而 Li-LSX 的孔体积大于 Ca-LSX, 这是由于阳离子的大小差异所致, Li^+ 的半径为 0.076 nm 、 Ca^{2+} 为 0.099 nm 、 Na^+ 为 0.102 nm 。Zanota 等^[17]报道, 阳离子半径由 Li^+ (0.076 nm) 和 Na^+ (0.102 nm) 增加到 K^+ (0.138 nm), 分子筛的比表面积和孔体积下降, 从而阻碍了 N_2 分子进入分子筛 FAU 骨架内, 与本实验结果类似。另外,

表 2 在 $0 < p/p_0 < 0.1$ 条件下不同离子交换度的 (Na, Li, Ca)-LSX 分子筛的比表面积和孔体积

Table 2 The specific surface area and pore volume of (Na, Li, Ca)-LSX samples with different ion exchange degrees under the condition of $0 < p/p_0 < 0.1$

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_p/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_p/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
Na-LSX	623	0.33	C1	615	0.31
L2	641	0.31	C2	687	0.35
L4	676	0.37	C3	785	0.35
L6	778	0.40	C4	806	0.37
L8	772	0.48	CL4	762	0.44
LC4	756	0.38			

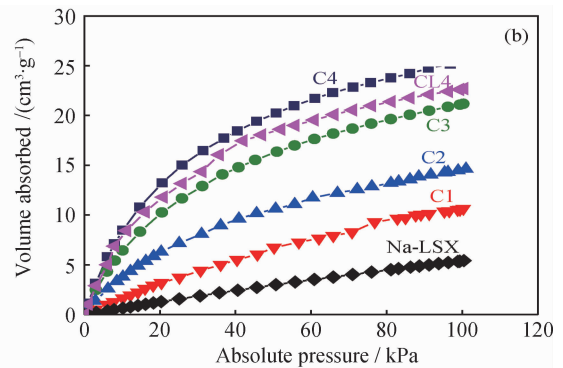
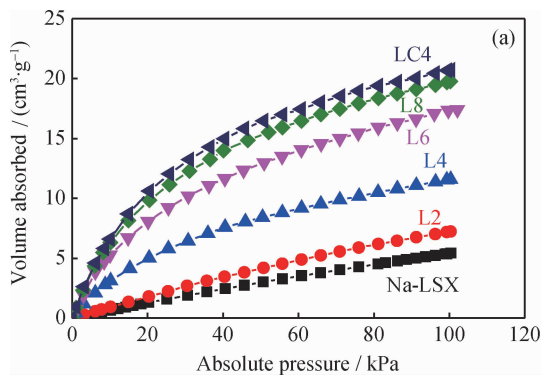


图 3 298 K 时不同离子交换度的 (Na, Li, Ca)-LSX 分子筛的 N_2 吸附等温线

Fig. 3 N_2 adsorption isotherms of (Na, Li, Ca)-LSX samples with different cation exchange degrees at 298 K

(a) Li^+ exchange; (b) Ca^{2+} exchange

3 结论

(1) 以 Na-LSX 为原料, 通过离子交换技术得到具有不同交换度的 (Na, Li, Ca)-LSX 分子筛; 在 3 种阳离子中, 离子交换由易到难的顺序为 Ca^{2+} 、 Li^+ 、 Na^+ 。

(2) 阳离子对 LSX 分子筛的吸水能力有明显影

响, 其吸水量由少到多的顺序为 Na-LSX、Ca-LSX、Li-LSX, 而不同离子交换度 (Li, Ca)-LSX 吸附水能力大于 Ca-LSX、小于 Li-LSX。经 Li^+ 和 Ca^{2+} 交换后得到的 LSX 比表面积和孔体积均增大, 有利于 N_2 吸附, 影响 N_2 吸附的主要因素是阳离子大小及分布和阳离子与 N_2 分子的结合力, 并由此影响着水含量和织构性能, 最终决定着对 N_2 分子的吸附能力。

从表 2 还可以看出, 具有 Li 和 Ca 两种阳离子的样品 LC4 和 CL4 的孔体积介于 Li-LSX 和 Ca-LSX 之间。这些织构数据为降低锂盐用量而不影响 N_2 吸附量提供了重要依据。

图 3 为不同离子交换度的 (Na, Li, Ca)-LSX 分子筛在 298 K 时的 N_2 吸附等温线。从图 3 可以看出, 不同交换度的 (Na, Li, Ca)-LSX 分子筛对 N_2 的吸附量随 Li^+ 和 Ca^{2+} 交换度的增加而增大, 当 Li^+ 交换度为 96.4% 时 (图 3(a) 中 L8), N_2 的吸附量达 $19.8 \text{ cm}^3/\text{g}$, 当 Ca^{2+} 交换度为 96.1% 时 (图 3(b) 中 C4), N_2 的吸附量达 $25.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。由于 N_2 分子具有较强的四极矩, 且极化率较高, 使得 N_2 分子与 FAU 骨架中 Li^+ 或 Ca^{2+} 及其极性表面存在较强的键合作用^[18-19]。特别是 LC4 和 CL4 样品, 对 N_2 吸附能力分别达 20.7 和 $22.7 \text{ cm}^3/\text{g}$, 均大于 Li-LSX 的吸附量, 这对于降低锂盐用量和减少环境污染起到积极作用, 目前正在进一步评价和表征。298 K 下, Li-LSX 和 Ca-LSX 对 N_2 吸附量相比于 Na-LSX 分别提高了 3.65 倍和 4.69 倍, 但比表面积和孔体积仅提高了 1.24 倍和 1.31 倍 (见表 2), 充分说明分子筛织构参数并不是影响 N_2 吸附性能的唯一因素, 显然阳离子的大小和分布, 以及阳离子与 N_2 分子之间的结合力对 N_2 的吸附性能起着关键作用。

(3)(Li,Ca)-LSX 分子筛的制备,对于降低锂盐用量和减少环境污染以及改善其对 N₂ 分子的吸附性能具有重要作用。

参 考 文 献

- [1] BULOW M, SHEN D M. Sorption kinetics of atmospheric gases on Li, RE (rare earth)-LSX zeolite beads as sorbents for oxygen PVSA processes [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, 105(1-2): 163-169.
- [2] 李宏愿,尹伟民,魏渝伟,等. 高效空分制氧吸附剂 Li-LSX 的组成和性能评价[J]. *石油学报(石油加工)*, 2009, 25(3): 1001-1019. (LI Hongyuan, YIN Weimin, WEI Yuwei, et al. Composition and performance evaluation of high efficient Li-LSX adsorbent for air separation and oxygen production [J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2009, 25(3): 1001-1019.)
- [3] 刘宗昉,曾懿,孙继红,等. Li⁺ 改性低硅铝 X 型沸石分子筛的研究进展[J]. *离子交换与吸附*, 2009, 25(6): 565-576. (LIU Zongfang, ZENG Yi, SUN Jihong, et al. The research progress on the LSX molecular sieve modified by Li⁺ [J]. *Ion Exchange and Adsorption*, 2009, 25(6): 565-576.)
- [4] 关莉莉,段连运,谢有畅. Li⁺ 交换的几种分子筛的氮氩分离性能[J]. *物理化学学报*, 2004, 20(7): 684-689. (GUAN Lili, DUAN Lianyun, XIE Youchang. The adsorptive separation of N₂ and Ar by some zeolites highly exchanged with Li⁺ [J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2004, 20(7): 684-689.)
- [5] KERRY W, DAVE J, ROBERT L C. Lithium exchanged zeolite X adsorbent blends: US, 7300899 [P]. 2005.
- [6] JOHN F K, OREFIELD P. Nitrogen adsorption with highly Li exchanged X-zeolites with low Si/Al ratio: US, 5268023[P]. 1993.
- [7] 孙继红,刘宗昉. 一种制备锂型低硅铝 X 型沸石分子筛(Li-LSX)的离子交换方法: CN, 200710121786 [P]. 2008.
- [8] 张丽,孙继红,任博,等. 通过固相交换法制备的(Li, NH₄)-LSX 分子筛骨架中 Li⁺ 的分布[J]. *功能材料*, 2012, 16(43): 2166-2170. (ZHANG Li, SUN Jihong, REN Bo, et al. Li⁺ distribution in the structure skeleton of the (Li, NH₄)-LSX molecular sieves prepared by solid-state ion exchange method [J]. *Functional Material*, 2012, 16(43): 2166-2170.)
- [9] 张丽,石迎亮,孙继红,等. 水溶液交换法制备的(Li, Na)-LSX 沸石骨架中 Li⁺ 分布[J]. *离子交换与吸附*, 2012, 28(3): 240-248. (ZHANG Li, SHI Yingliang, SUN Jihong, et al. Li⁺ distribution in the structure skeleton of the (Li, Na)-LSX molecular sieves prepared by aqueous solution exchange method[J]. *Ion Exchange and Adsorption*, 2012, 28(3): 240-248.)
- [10] 李志良,支建平,张玉林. 起始物对 Li⁺、Ca²⁺ 混合成型低硅铝 X 型分子筛(LSX)制备及吸附性能影响[J]. *无机材料学报*, 2008, 23(5): 975-980. (LI Zhiliang, ZHI Jianping, ZHANG Yulin. Effects of different starting materials on preparation and adsorption properties of the mixed Li⁺ and Ca²⁺ exchanged low silica X-type zeolites (LSX) [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, 23(5): 975-980.)
- [11] ILIR A B, HERVE J, HEINZ B, et al. Inelastic neutron scattering and infrared spectroscopic study of furan adsorption on alkali-metal cation-exchanged faujasites[J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2001, 57(7): 1393-1403.
- [12] WOZNIAC A, MARLER B, ANGERMUND K, et al. Water and cation distribution in fully and partially hydrated Li-LSX zeolite [J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(19): 5968-5976.
- [13] PLÉVERT J, RENZO D, FAJULA F. Structure of dehydrated zeolite Li-LSX by neutron diffraction: Evidence for a low-temperature orthorhombic faujasite [J]. *Journal of Chemical Physics B*, 1997, 101(49): 10340-10346.
- [14] HUTSON N D, ZAJIC S C, YANG R T. Influence of residual water on the adsorption of atmospheric gases in Li-X zeolite: Experiment and simulation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2000, 39(6): 1775-1780.
- [15] ROJAD F, KORNHAUSER I, FELIPE C. Capillary condensation in heterogeneous mesoporous networks consisting of variable connectivity and pore-size correlation[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2002, 4(11): 2346-2355.
- [16] FLOQUET N, COULOMB J P, WEBER G. Structural signature of type IV isotherm steps: Sorption of trichloroethene, tetrachloroethene and benzene silicalite-I[J]. *Journal of Chemical Physics B*, 2003, 107(3): 685-693.
- [17] ZANOTA M L, HEYMANS N, GILLES F, et al. Thermodynamic study of LiNaK-LSX zeolites with different Li exchange rate for N₂/O₂ separation process [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, 143(2-3): 302-310.
- [18] BAKSH M S A, KIKKINDES E S, YANG R T. Lithium type X zeolite as a superior sorbent for air separation [J]. *Separation Science and Technology*, 1992, 27(3): 277-294.
- [19] MIKOSCH H, UZUNOVA E L, NIKOLOV G. Interaction of molecular nitrogen and oxygen with extraframework cations in zeolites with double six-membered rings of oxygen-bridged silicon and aluminum atoms: A DFT study[J]. *Journal of Chemical Physics B*, 2005, 109(22): 11119-11125.