

## 摘要

锂型低硅铝 X 型沸石分子筛(Li-LSX)是一种应用广泛的空气分离剂,具有氮气吸附容量大、氮氧分离系数高以及脱附容易等优点。在诸如变压吸附分离(PSA)和真空变压吸附分离(VSA)中均有应用。在工业制备过程中使用较多的生产工艺是水溶液交换方法,该方法虽然具有交换条件温和易操作等优点,但在交换过程中存在着交换溶液中的锂盐利用率非常低(约 12%),很难达到高交换度以及锂盐回收困难等缺点。鉴于此,本论文提出一种水溶液交换和高温固相交换联合使用的新方法,这样既提高了锂离子的交换度(96%),又减少了锂盐的使用量,同时工艺简单,易实现工业化。

本论文主要得到如下结论:

水溶液交换的最优交换条件为:水浴 90℃条件下, LiCl 溶液的交换浓度 0.4mol/L、交换次数为 4 次,每次交换的交换时间为 2 小时。在这个交换条件下得到的 Li-LSX 分子筛交换度达 96%以上,基本满足工业上的应用要求;

在水溶液交换条件的考察中发现,两次交换之后,沸石分子筛中的锂离子交换度达到 86.6%,且第三次和第四次的锂离子利用率均很低,不足 10%;

以两次水溶液交换所得到的沸石分子筛为原料,利用固相交换法实现剩余阳离子位置的锂离子交换,得到的最佳交换条件为:在沸石分子筛和一水氯化锂的比例为 1:1.5(沸石分子筛中的钠离子和一水氯化锂中的锂离子的比例)的条件下,按照以下程序进行离子交换:室温条件下,以 1℃/min 的梯度,升温到 120℃,恒温 120min;以 1.33℃/min 的温度梯度升温到 200℃,恒温 120min;然后以 2.5℃/min 的梯度升温到 350℃,恒温 180min 后,自然降温。

在此基础上,利用 FT-IR、TG-DTA, XRD 以及 SEM 等手段对样品进行了结构方面的表征,结论如下:

1. 通过对样品的 FT-IR 表征,发现组成沸石分子筛的基本结构单元没有改变,仍然以 Si-O-Al 为主,但由于锂离子比钠离子小,对骨架振动的影响也略有不同,例如代表四面体内部伸缩振动的峰由  $664.75\text{cm}^{-1}$  和  $696.37\text{cm}^{-1}$  两个峰移动到了  $668.70\text{cm}^{-1}$  并在  $696\text{cm}^{-1}$  附近出现一个较小的肩峰,而代表四面体外部伸缩振动的峰则由  $742.42\text{cm}^{-1}$  移动到了  $746.53\text{cm}^{-1}$ ,双环振动的特征峰由  $557.48\text{cm}^{-1}$  变为  $584.95\text{cm}^{-1}$  附近出现大小不等的双峰等等;

2. 通过 TG-DTA 分析发现,与文献报道结果比较,脱水峰向高温方向移动,说明经过交换沸石分子筛的吸水能力增强,骨架坍塌温度提高,从不到 600℃,提高到 700℃左右,表明交换后的沸石分子筛热稳定性有所提高;

3. XRD 分析结果显示交换之后,分子筛的各个特征峰普遍向大角度方向位移,说明晶面间距(d 值)变小,这是由于锂离子半径较小,一方面可以完全进入沸石分子筛中较小的笼,另一方面,在相同电荷的情况下,较小的离子半径

削弱了离子和骨架元素之间的作用力，使骨架收缩，晶胞缩小；

4. 通过 SEM 照片可以发现，交换前后分子筛的粒度不变，且分布范围均较窄( $\sim 5\mu\text{m}$ )，轮廓清晰，说明离子交换法对其形貌影响不大；

5. 通过比较水溶液交换法和固相交换法所得到 Li-LSX 沸石分子筛，FT-IR、TG-DTA，XRD 以及 SEM 等分析表征结果显示出这两种方法所制备样品在结构性能上没有差异。

关键词：低硅铝 X 型沸石分子筛；水溶液交换；固相交换；结构表征

## Abstract

Li-LSX has extensive application in gas separation, particularly, the process of Pressure Swing Adsorption (PSA) and Vacuum Swing Adsorption (VSA), due to its advantages of high nitrogen adsorption capacity, large nitrogen/oxygen separation fraction and easy desorption. Water ion-exchange method with mild exchange condition and easy operation is widely used in industry. But it is difficult to reach high ion-exchange degree and it has a low utilization ratio of lithium and poor recovery of  $\text{Li}^+$ .

In this thesis, a new method combining the advantages of water ion-exchange technique and high-temperature solid state ion exchange route is established, by which, a high ion-exchange degree of Li-LSX is easily reached and the amount of Li salt is decreased. Effects of many parameters on the technological processing of new method above are discussed in detail, and the main results are shown below:

1. The best ion-exchange conditions in water ion-exchange process are obtained: ion-exchange temperature:  $90^\circ\text{C}$  in aqueous, concentration of LiCl solution:  $0.4\text{mol/L}$ , ion-exchange times: 4 and hours every time: 2. In these conditions, the ion-exchange degree of Li-LSX can be reached around 96%, which is satisfied for requirements of industrial use;

2. When the ion-exchange degree reached 86.6% during two times of exchange process in aqueous at  $90^\circ\text{C}$ , the  $\text{Li}^+$  utilization ratio is below 10% by further exchange, such as in the third and even the fourth exchange process;

3. On the basis of above ion exchange conditions in which (Li, Na)-LSX ion-exchange degree is around 86.6%, a high-temperature solid state ion exchange method is investigated and the best conditions are as following that: after mixed mechanically, (Li, Na)-LSX and LiCl powder with a molar ratio of residual  $\text{Na}^+$  of (Li, Na)-LSX and LiCl around 1:1.5, the mixture is heated, according to the following program: firstly, heating to  $120^\circ\text{C}$  at the rate of  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ , and holding for 120min; secondly, heating to  $200^\circ\text{C}$  at the rate of  $1.33^\circ\text{C}/\text{min}$  and holding for 120min; thirdly, heating to  $350^\circ\text{C}$  at the rate of  $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$  and holding for 180min; finally, natural cooling down.

Meanwhile, the samples were characterized by means of FT-IR, TG-DTA, XRD and SEM. The conclusions are summarized follows:

1. According to the FT-IR spectra, it is shown that the characteristic peaks of the framework are not changed with comparison of the samples before and after ion exchange process especially vibration peak of the Si-O-Al. However, because the

radius of  $\text{Li}^+$  is smaller than that of  $\text{Na}^+$ , it has the smaller influence on the framework vibration. For example, the peaks location of tetrahedron internal expansion vibration is moved from  $664.75\text{cm}^{-1}$  and  $696.37\text{cm}^{-1}$  to  $668.70\text{cm}^{-1}$ , and a small shift peak at near  $696\text{cm}^{-1}$  is shown; Meanwhile, the peaks location of tetrahedron external expansion vibration is moved from  $742.42\text{cm}^{-1}$  to  $746.53\text{cm}^{-1}$ ; the peaks location of double-ring vibration turn from  $557.48\text{cm}^{-1}$  to  $584.95\text{cm}^{-1}$ ;

2. The TG-DTA curves displays that the peak of losing water is moved to high temperature compared with other literature reported, suggesting that the adsorption capacity for  $\text{H}_2\text{O}$  is increased; Meanwhile, the collapse temperature of the framework is increased from less than  $600\text{ }^\circ\text{C}$  to  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , meaning that the thermal stability is also increased;

3. In the XRD patterns, almost all characteristic peaks of Li-LSX move to large angle, indicating that the crystal unit cell is decreased. The main reason is that the smaller ion of  $\text{Li}^+$  is displaced for  $\text{Na}^+$  and therefore the framework is shrunk;

4. SEM images show that the particle size of Li-LSX is around  $5\mu\text{m}$  with narrow distribution;

5. With comparison of the Li-LSX samples prepared by water ion-exchange technique and high-temperature solid state ion exchange route, the structure properties of the both are silimar with the help of FT-IR、TG-DTA、XRD、SEM analysis results.

**Keywords:** LSX; Water ion-exchange; Solid-state ion-exchange; Structure characterization

## 独创性声明

本人声明所呈交的论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得北京工业大学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

签名： 刘宗昉 日期： 2008.5.26

## 关于论文使用授权的说明

本人完全了解北京工业大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留送交论文的复印件，允许论文被查阅和借阅；学校可以公布论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。

（保密的论文在解密后应遵守此规定）

签名： 刘宗昉 导师签名： 刘宗昉 日期： 2008.5.26

# 第1章 X型沸石分子筛综述

## 1.1 沸石分子筛概述

沸石分子筛主要是由硅、铝、氧及其它一些金属阳离子构成的具有均匀微孔结构的吸附剂或薄膜类物质，其孔径与一般分子大小相当。其有效孔径大小可以用来筛分大小不同的流体分子，此为分子筛的筛分作用。例如天然及合成沸石、炭分子筛、微孔玻璃、某些有机高聚物、有机高分子膜等都具有筛分分子的作用，其中以沸石类应用最广。沸石通常指那些具有分子筛性质的天然及人工合成的晶态硅铝酸盐<sup>[1]</sup>。

沸石分子筛根据来源不同可分为两大类：天然沸石和人工合成沸石。天然沸石一般存在于沉积岩中，而沉积岩是经过含有多种组分的地下水热作用、海底火山玻璃质与富钠性湖水的作用而形成的。另外还有人发现早期火山岩洞中充填着沸石矿物，为晚期低温热液充填所形成。天然沸石因其品种多，价格低廉而在气体干燥、液体干燥、吸附分离、硬水软化、污水处理以及土壤改良、工业催化等工农业方面得到广泛的应用。

天然沸石分子筛易于开采，价格低廉且具有很好的吸附、分离和交换性能，但是否能找到纯度高、孔径均匀、吸附分离和离子交换性能更好的沸石分子筛呢？科学家们模拟自然界生成沸石的环境即低温水热合成法，成功合成出多种分子筛。

自1948年人工合成沸石获得成功以来<sup>[2]</sup>，经过五十多年大量沸石工作者的不懈努力，现今沸石分子筛的种类已至少超过150种<sup>[3]</sup>，孔道尺寸从微孔扩展到了中孔，骨架化学组成从硅酸铝扩展到含有各种杂原子的硅铝酸盐以及磷酸盐<sup>[4]</sup>，已成为石油加工和精细化工中不可缺少的催化和吸附材料。

纵观分子筛的合成大致可以分为如下五个阶段：

第一阶段：50-60年代，第一代分子筛——合成硅铝酸盐沸石，造就了今天的大沸石工业；

第二阶段：60-70年代，第二代分子筛——合成高硅沸石ZSM-5和硅沸石；

第三阶段：80年代初，第三代分子筛——合成铝磷酸盐分子筛，超越铝硅酸盐沸石和二氧化硅格架组成；

第四阶段：80年代末，合成出有18元环结构的特大孔分子筛——VPI-5，这在分子筛发展史上是一个重大突破<sup>[5]</sup>；

第五阶段：90年代后，出现有序孔道排列的M41S族中孔分子筛材料，将人们带进了分子筛材料合成的新天地<sup>[6]</sup>。Stucky等人<sup>[7, 8]</sup>报道了一系列磷酸钴基质沸石类材料的合成，并得到了三种新型结构；ZONES研究小组<sup>[9, 10]</sup>报道了一系列SSZ-X高硅沸石材料，在合成新型沸石分子筛方面取得了很大进展；Stucky

研究小组<sup>[11]</sup>合成出了具有三维螺旋形孔结构的手性类分子筛材料 UCSB-7, 这又为新沸石结构的发现打开了新天地。

在科学技术日新月异的今天, 研究者又不断合成了新型的分子筛, 其应用范围也越来越广泛。沸石分子筛具有的规整、均一的孔道结构所导致的分子择形性质已使之作为催化材料、气体分离与吸附剂、离子交换剂等, 广泛应用于石油与天然气加工、精细化工、环保与核废料处理等方面<sup>[12]</sup>。

X 型沸石分子筛是沸石分子筛大家族中重要的一员, 在工业上有着重要而广泛的应用。特别是低硅铝 X 型沸石分子筛, 因为其硅铝比低, 现在已经成为诸多领域的研究热点。

## 1.2 X 型沸石分子筛的结构

和其他类型沸石分子筛一样, X 型沸石也是由骨架和骨架外阳离子构成的。构成 X 型沸石分子筛的骨架元素有硅、铝和氧三种, 由于铝原子的存在, 使整个骨架产生负电荷, 需要骨架外阳离子来中和这部分电荷。

沸石分子筛的结构具有以下特点:

1 沸石分子筛具有高度有序的晶体结构和大量均匀的微孔, 其孔径与一般物质的分子大小属同一数量级, 空旷的骨架结构, 使得晶穴体积约为总体积的 40%-50%。

2 具有很大的表面积, 其表面积主要存在于晶穴内部, 外表面积仅占总表面积 1%左右。

3 明确的孔结构使其对客体分子表现择形性。择形性是由反应物、产物或过渡态分子的扩散差引起的。沸石分子筛的这一性质可以通过孔道尺寸的裁剪来改变<sup>[13]</sup>。

4 沸石呈现离子型电导性, 这是由于阳离子可以通过孔道移动。阳离子携带电流的能力取决于离子的淌度、电荷大小及其在结构中的位置。

5 沸石的酸碱稳定性各不相同, 但其趋势是硅铝比越高耐酸性越强, 反之, 耐碱性越弱。

6 表面存在着大量补偿阳离子和结构羟基。

7 和孔性氧化物相比, 分子筛的化学性质更易调变, 例如, 可以将一些金属原子引入到骨架但不改变其物理结构。

### 1.2.1 X 型沸石分子筛的骨架结构

构成沸石骨架最基本的结构是硅氧四面体( $\text{SiO}_4$ )和铝氧四面体( $\text{AlO}_4$ )。在这种结构中, 中心是硅(或者铝)原子, 每个硅(或者铝)原子周围有四个氧原子, 如图 1-1。图中黑圆圈表示硅(或者铝)原子, 白圆圈代表氧原子, 右侧的四面体中, 各顶点代表氧原子, 硅(或者铝)原子位于四面体中心, 有时也将其写为

平面结构式，如图 1-2。

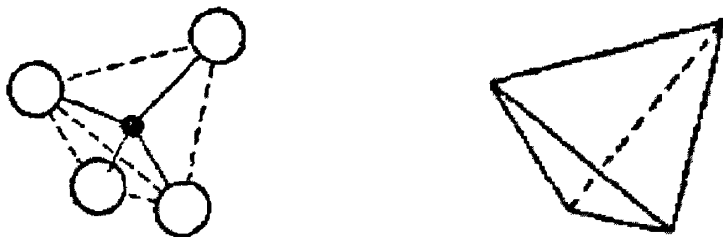


图 1-1 硅（铝）氧四面体结构

Fig 1-1 Silicon(aluminum)-oxy tetrahedron structure of the Cell

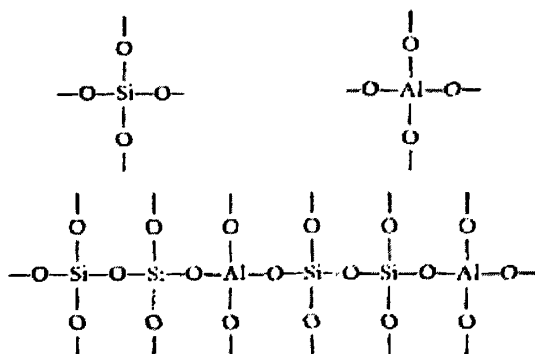


图 1-2 硅（铝）氧四面体结构平面示意图

Fig 1-2 Schematic representation of silico(aluminum)-oxy tetrahedron structure

骨架上每个氧原子都为相邻的两个四面体所共用。两个硅（铝）氧四面体通过这个氧相互连接在一起，故称“氧桥”。硅（铝）氧四面体通过氧桥可以形成四元环、六元环、十二元环等，如图 1-3。而各种不同的多元环通过氧桥相互联结，又可形成三维笼，如八面沸石笼，六角柱笼和  $\beta$  笼等（见图 1-4）。

硅（铝）氧四面体相互联结形成的分子筛，有如下几个特点：(1) 四面体中每一个氧原子都是共用的；(2) 相邻两个四面体之间只能共用一个氧原子；(3) 两个铝氧四面体不能直接相联。

X 型沸石分子筛结构主要是  $\beta$  笼，其排列结构与金刚石结构有相似之处，以  $\beta$  笼代替金刚石结构中的碳原子，且相邻两个  $\beta$  笼之间通过六元环用六个氧桥相互连接（每个  $\beta$  笼通过 8 个六元环中的 4 个按照四面体方向与其它  $\beta$  笼相连接）。在这种连接方式中又出现了 2 种笼形结构：一种是六角柱笼，其体积比  $\beta$  笼小；另一种是  $\beta$  笼和六角柱笼包围而成的大笼，即八面沸石笼，也称超笼，它是 X 型沸石分子筛的主晶穴。八面沸石笼之间通过十二元环连通，十二元环是 X 型沸石分子筛的主晶孔，孔径为 9 到 10 埃。这就是 X 型沸石晶胞的结构组成（如图 1-5）。各种笼的结构描述见表 1-1。典型的 X 型沸石的晶胞组成为<sup>[14]</sup>：



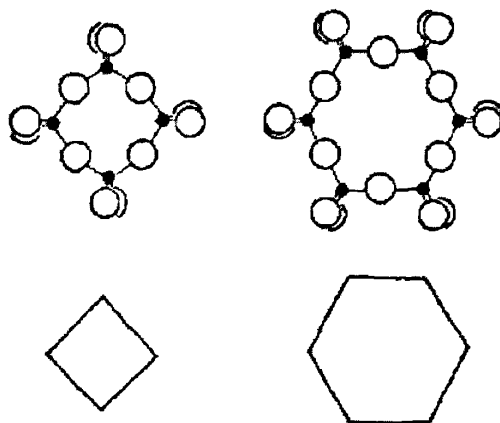
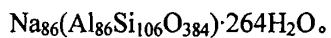


图 1-3 X 型沸石分子筛的四元环和六元环  
Fig1-3 Four and six number ring of X zeolite

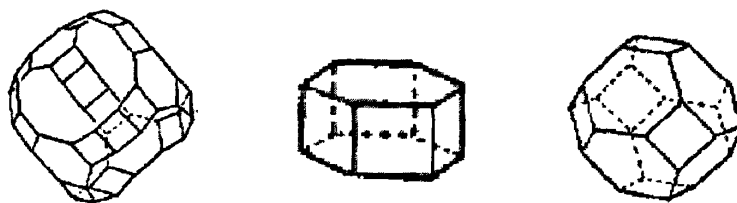


图 1-4 X 型沸石分子筛的各种笼  
(从左至右依次为八面沸石笼, 六角柱笼和  $\beta$  笼)  
Fig.1-4 Different cages in X zeolite

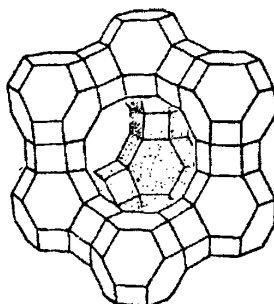


图 1-5 X 型沸石分子筛的晶胞结构  
Fig 1-5 Schmatic structure of unit cell of X zeolite

表 1-1 X 型沸石中的不同笼结构

Table 1-1 Different cages structure in X zeolite

孔穴名称	多面体	顶角 数目	面的型式 和数目	孔穴自由 径和体积
β 笼	立方八面体 (削角八面体)	24	四员环 6 个	6.6 Å
			六员环 8 个	160 Å <sup>3</sup>
			四员环 6 个	
六角柱笼	六方棱柱体	12	六员环 2 个	
			四员环 18 个	
八面沸石笼	二十六面体	48	六员环 4 个	11.8 Å
			十二员环 4 个	850 Å <sup>3</sup>

### 1.2.2 X 型沸石分子筛的骨架外阳离子

由于骨架上铝原子为三价,所以铝氧四面体中有一个氧原子的价电子没有得到中和,这样就使整个铝氧四面体带有一个负电荷。为保持电中性,在铝氧四面体附近必须有一个带正电荷的金属阳离子( $M^+$ )来抵消负电荷<sup>[15]</sup>。一般情况下,合成沸石中,金属阳离子为钠(或钾)离子。

表 1-2 X 型沸石分子筛骨架外阳离子的分布

Table 1-2 The cation distribution of X zeolite framework

位置名称	晶胞中位 置的数目	和骨架的关系
S1(S I)	16	六角柱笼的中心
S2(S I')	32	在β笼中,距六角柱笼的六员环中心约 1 Å
S3(S II)	32	在β笼中,距八面沸石笼的六员环中心约 1 Å
S4(S II')	32	在八面沸石笼中距 S3 所指六员环中心约 1 Å
S5(S III)	16	在十二员环中心
U	8	β笼的中心

骨架外阳离子是分子筛结构的一个重要方面,其在各位置上分布占有率通常小于 1,有些随水分子一起在孔穴中漂移,加上无序和其他成分的影响,不易准确测定,数据可靠性也较差。X 型沸石分子筛骨架外阳离子一般处在立方晶胞对角线位置上,这些位置常用 S1, S2, S3, S4, S5, U 等符号表示。有的则把 S1 和 S2 称为 S I, S I' 或总称作 I,把 S3 和 S4 称作 S II 和 S II' 或总称作 II。位置描述见表 1-2 和图 1-6。如 S1 位置,每个 β 笼通过六角柱笼和它周围的 4 个 β

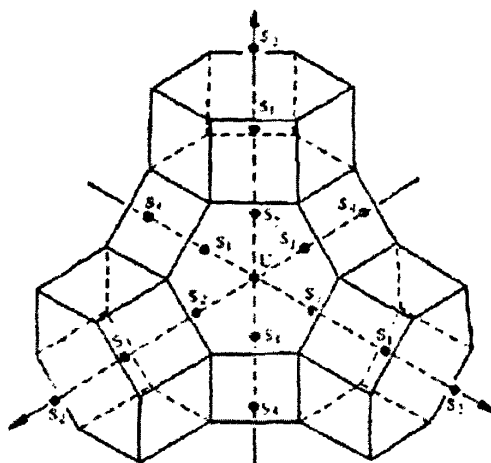


图 1-6 X 型沸石分子筛骨架外阳离子的分布示意图

Fig. 1-6 Schematic distribution of the cations on the zeolite framework

笼相连,即可认为单元晶胞中每有一个 $\beta$ 笼则对应2个六角柱笼,而每个晶胞中有8个 $\beta$ 笼就应该有16个六角柱笼,即16个S1位置;S2位置在 $\beta$ 笼中,且需对应和六角柱笼相连的六元环,每个 $\beta$ 笼有4个这样的六元环,每个晶胞的8个 $\beta$ 笼共有S2位置32(8×4)个,S3位置则在 $\beta$ 笼中和除S2位置之外的六元环相对应,每个 $\beta$ 笼有8个六元环,除了和六角柱笼相连的4个之外,剩余4个对应4个S3位置,故每个晶胞含有32(8×4)个S3位置,S4位置在八面沸石笼中距S3位置的六元环中心约0.1nm,且与S3位置对应,故共32个S4。S5位置在十二元环之间,由晶胞结构得知,每个晶胞有4个八面沸石笼,每个八面沸石笼有4个十二元环,所以每个晶胞有16(4×4)个S5位置;每个晶胞有8个 $\beta$ 笼即有8个U位置。骨架外阳离子的分布受到了孔径大小以及静电斥力等外部因素的限制,故上述位置仅为骨架外金属离子有可能出现的位置,并不是所有位置一定会有阳离子存在。分子筛骨架外阳离子数还取决于硅铝比,硅铝比越小则骨架上阴离子越多,需要更多骨架外阳离子来补偿骨架电荷。

根据沸石分子筛中所含阳离子种类不同,NaX型沸石分子筛一般称为13X型沸石分子筛,CaX型沸石分子筛一般称为10X型沸石分子筛。

### 1.3 X型沸石分子筛的性质

X型沸石分子筛属于低硅沸石(硅铝比小于1.5),习惯上把硅铝比为1~1.2的X型沸石分子筛称为低硅铝沸石分子筛(LSX),这是Lowenstain规则<sup>[98]</sup>所允许的最低硅铝比。X型沸石多数性质与沸石硅铝比相关。

### 1.3.1 物理性质

研究发现 X 型沸石分子筛具有以下性质:

1 高比表面积, 若将脱水 X 型沸石分子筛视为圆球形, 直径 1 微米, 计算得到外表面积为  $3\text{m}^2/\text{g}$ ;

2 其密度与沸石结构和阳离子有关, 沸石密度随阳离子分子量增加而增加, X 型沸石分子筛骨架密度为  $1.31\text{g}/\text{mL}$ ;

3 X 型沸石分子筛稳定性较好, 其骨架结构稳定温度为  $700^\circ\text{C}$ , 热重分析失重率为 26.2%;

4 由于阳离子在孔道内移动, 导致沸石呈现一种离子型的电导性。

### 1.3.2 沸石分子筛的吸附性质

相比于一般常用的固体吸附剂(如硅胶、活性炭等), 沸石有两个显著的特点: 选择性吸附和高效率吸附。

1 选择性吸附: 一般情况下, 沸石中心大孔穴和孔道都充满水分子, 这些水分子围绕可交换阳离子形成水化球, 通常在  $350^\circ\text{C}$  或  $400^\circ\text{C}$  下加热数小时或更长时间, 沸石将失去水分。这时, 有效直径小到足以通过孔道的分子将易于被沸石吸附在脱水孔道和中心孔穴中, 而直径过大无法进入孔道的分子将被排斥, 这就是人们熟悉的“分子筛”的筛分能力。另外, 分子筛对分子的极性大小具有选择作用, 物质极性越大, 越容易被极化, 也就越容易被吸附。

2 高效吸附: 沸石具有高效吸附性能, 特别是对水、氨、二氧化碳等分子具有很强的亲和力。这是因为沸石晶穴内部有强大的库仑场和极性起作用, 而晶穴又不会宽到使流体分子能够避开晶格中场的作用, 所以脱水沸石中使气体分子液化的趋势更为增强, 对于烃类和小极性吸附质, 在低温时, 有迫使其强烈吸附和成为准液态的倾向。因此, 沸石作为吸附剂不仅具有筛分分子的作用, 而且和其他类型的吸附剂相比, 即使在较高温度和较低吸附质分压下, 仍具有较高吸附容量。

### 1.3.3 沸石分子筛的催化性能

由于沸石吸附表面很大, 可以容纳相当数量的吸附物质, 因而能促使化学反应在其表面进行, 所以沸石又作为有效催化剂和催化剂载体。另外沸石有铝硅酸盐骨架电荷, 以及平衡离子的电荷, 具有局部高电场和骨架上产生酸性位置, 因而可以用于加速碳离子型反应。此外它还可以交换具有催化活性的金属(如 Pt、Pa 等), 使其能得到最大程度的分散, 保持高活性同时又可减少贵金属用量。

沸石催化性能和骨架结构、骨架外阳离子、硅铝比以及分子筛上吸附的微量水相关。

#### 1. 骨架结构对催化性能的影响

晶穴多相催化反应是在固体的催化剂表面上进行的, 催化剂活性与催化剂活性表面大小有关。对于沸石而言, 99%以上的表面在晶穴内部, 因此沸石作为催化剂或者催化剂载体, 催化反应的进行受沸石晶孔大小影响。只有比晶孔小的分子可以出入, 故沸石对反应物和产物分子的形状大小表现出很大的选择性。这种催化作用又叫做分子择形催化, 一般分为反应物择形和产物择形。

一般条件下, 沸石内表面对反应方向起主导作用, 呈现了择形催化性能, 但是当外界条件变化, 如温度升高, 占沸石表面积百分之一以下的外表面也成为不可忽视的因素。

## 2. 阳离子对催化性能的影响

根据反应类型的不同, 沸石的催化剂活性中心或者位于充满阳离子的位置上, 或者是脱去阳离子后的空位上, 因此阳离子性质对催化反应也起着重要作用, 其中, 阳离子类型和交换度都对催化性质有影响。

## 3. 硅铝比对催化性能的影响

各类沸石都有一定硅铝比范围, 硅铝比越高, 抗热、抗水蒸气、抗酸的能力越强, 同类沸石中, 其对催化剂的性能影响也在一定范围内呈增大趋势。但随着硅铝比继续增加, 活性上升达到极大值后又有下降现象。这是因为铝原子过分减少, 也就是阳离子密度过小, 相应活性中心数目减少, 引起了活性下降。

## 4. 微量水对催化性能的影响

沸石的活化温度必须低于沸石晶体结构的破坏温度。活化过程实际上就是一个脱水过程, 并没有伴随结构变化。因此沸石催化剂的活化温度与活性之间的关系, 意味着沸石中残余水含量对催化活性的影响。

# 1.4 X 型沸石分子筛的锂化

锂化就是通过离子交换的手段, 将沸石分子筛骨架外阳离子(一般为钠离子或钾离子)转化为锂离子, 从而改善沸石分子筛性能。

实现沸石离子交换的方法很多, 主要有水溶液交换法<sup>[15, 16]</sup>、固相交换法、熔盐交换法<sup>[15]</sup>、非水溶液交换法和蒸汽交换法等, 具体到 X 型沸石分子筛, 目前应用较多的方法有水溶液交换法、固相交换法和熔融交换法等。

## 1.4.1 水溶液交换法

水溶液交换法是最常用的离子交换方法, 即将含有欲交换上去离子的水溶液和沸石分子筛混合, 在一定温度下实现离子交换。这种交换方法要求金属离子在水溶液中以阳离子(简单的或络合的)状态存在, 水溶液的 pH 值范围应不破坏沸石晶体结构, 常用的交换条件是: 温度为室温至 100℃; 时间为数十分钟至数小时; 溶液浓度 0.1-0.2N。

在离子交换过程中有时要求达到较高交换度, 可利用间歇式多次交换方法或

者连续交换法。多次交换法是沸石经过一次交换后进行过滤、洗涤,然后再进行第二次交换以至多次重复交换,连续交换法是将沸石装在填充柱内,使金属盐溶液连续通过,进行交换,直至交换度达到所要求。

郭岱石<sup>[16]</sup>和崔邑诚<sup>[17]</sup>均利用水溶液交换法得到了高于96%的交换度,但是如何节约锂盐这个问题始终没有得到突破。马斯尼<sup>[18]</sup>采用三个交换柱的多次连续交换,提高了Li<sup>+</sup>的利用率,交换度大于96%,但是所要求的交换浓度和交换温度均较高,且多次交换后,交换效率也随之下降。

水溶液交换法的最大缺点就是对金属溶液的需求量较大且浪费现象严重,为了降低成本,Moreau<sup>[19]</sup>等人提出了非均匀吸附剂的概念来降低吸附剂成本,但是这种方法会导致吸附剂性能降低,因而很难广泛应用。最近孙继红等人<sup>[20]</sup>提出水溶液交换法与高温焙烧法交替进行的离子交换方法,结果表明,这种方法不仅可以保持较高的交换度,而且大大提高了交换效率。目前正在进行中试规模的生产 and 性能评价。

#### 1.4.2 熔盐交换法

利用熔盐溶液技术研究离子交换,可以消除溶剂效应的干扰。具有高离子化性的熔盐,如碱金属卤化物、硫酸盐或硝酸盐都可以用来提供阳离子交换的熔盐溶液,但要求形成熔盐溶液的温度必须低于沸石结构的破坏温度。在熔盐溶液中,除有阳离子交换反应进行外,还有一部分盐类包藏在沸石笼内(包藏程度与阴离子大小和交换温度有关),因此可能形成特殊性能的沸石。

#### 1.4.3 固相交换法

近年来,固相离子交换已经成为沸石分子筛研究中一个引人注目的课题。其中研究较多的是氢型、氨型沸石与金属盐类(主要是卤化物)<sup>[21, 22, 23]</sup>。固相交换一般需要较高温度,生成挥发性产物(NH<sub>3</sub>, HCl)。Karge等首先报道了“接触诱导交换(Contact Induced Ion Exchange)”<sup>[24, 25]</sup>,即水合钠型沸石与金属氯化物间的固相离子交换,反应在室温下即可发生,生成非挥发性产物卤化钠。由于无需将沸石转化为氢型或铵型,接触诱导交换在操作上更为方便易行。

固相离子交换相对于传统的水溶液离子交换具有以下优点:(1)在很多情况下通过一步固相反应得到高交换度;(2)被交换阳离子不与水直接作用,避免了金属阳离子在水溶液中水合、氧化还原或沉淀,对某些金属阳离子是唯一制备改性沸石的方法;(3)可通过调节金属化合物和沸石的相对含量,控制交换度;(4)避免形成大量的盐溶液;(5)不会产生含金属离子的废水溶液。

碱金属离子交换的X型沸石,由于其在离子交换型沸石中具有最强碱性和碱催化功能而备受关注,成为近年来碱性沸石研究的主要对象。通过操作简便的固相离子交换技术制备此类沸石,并对其碱催化性质进行表征和测试是一项很有意

义的工作。

Toufar 等人<sup>[26]</sup>通过熔融交换法获得了交换度为 97%的沸石分子筛,但这种方法的缺点如高温对溶剂的影响并未得到很好的解决。杨春等<sup>[27,28]</sup>研究了 X 型沸石分子筛和碱金属盐类之间的固相离子交换,考察了离子交换的影响因素,并比较了固相交换法和水溶液交换法得到的分子筛在比表面、孔容以及局部碱性等方面的差异。

除以上几种交换方法以外,沸石分子筛的离子交换方法还有非水溶液交换方法<sup>[29]</sup>、蒸汽交换法等。大部分所需要交换的金属处于阴离子中,或者金属离子是阳离子,但盐不溶于水,或者虽溶于水,但溶液呈现强酸性,易破坏沸石骨架,这种情况下多采用非水溶液交换,如有机溶剂,蒸汽交换法需要盐类在较低温度下就能升华为气态,沸石可在这种气态环境中进行离子交换,很显然,锂盐不符合上述要求,因此这几种方法很少在沸石的锂离子交换过程中应用。

## 1.5 X 型沸石分子筛的表征手段

沸石分子筛表征主要包括:晶形观察、物相分析、化学组成分析、吸附性能与分离效能评价以及晶格结构稳定性测定等。对于锂化沸石分子筛的表征,应用较多的是电感耦合等离子发射光谱(ICP)技术、X 射线衍射(XRD)技术、红外光谱法(FT-IR)和固体核磁共振(NMR)技术等。除此之外,电子显微分析技术、高分辨电子显微镜<sup>[30,31]</sup>、电子衍射和光学衍射技术以及热重分析<sup>[32]</sup>等技术在沸石分子筛研究领域也有应用。

ICP 技术主要用于离子交换时离子交换度及化学组成的测定<sup>[33,34]</sup>。通过此技术,姜涛等人<sup>[35]</sup>消除了元素之间的相互干扰,建立了测定分子筛内硅铝比的方法,据报道,这种方法相对标准偏差小于 5%,回收率在 98%-105%。以下分别介绍几种主要的结构性能表征手段。

### 1.5.1 X 射线衍射(XRD)技术

粉末 XRD 技术主要用于测定晶体结构(原子坐标),在相指认、晶胞尺寸、结晶度以及晶体完整性等方面应用较多<sup>[36]</sup>,目前这一技术虽已比较成熟<sup>[37]</sup>,但数据质量较差。在结晶度和硅铝比的测定方面也开展了进一步的研究工作<sup>[37-39]</sup>。郭岱石等人<sup>[16]</sup>曾提出一套应用此方法测定离子交换度的物理分析方法,并得到了离子交换度与峰强度和峰面积之间的线性关系,如:

$$\text{峰强度}(\%) = 5.86439 - 0.02771 \times \text{离子交换度}\%$$

$$\text{峰面积}(\%) = 5.95036 - 0.03027 \times \text{离子交换度}\%$$

### 1.5.2 红外光谱(FT-IR)技术

在沸石分子筛结构与性能表征方面,红外光谱法也是一种不可或缺的手段。借助这一方法可以进行很多沸石分子筛结构与性能方面的研究,如对分子筛骨架

构型的判别、骨架元素组成分析、一些阳离子在骨架中的分布情况、分子筛表面羟基结构、表面酸性、催化性等等。

### 1.5.3 固体核磁共振(NMR)技术

固体核磁共振(NMR)技术在测定沸石中阳离子位置及数量、骨架结构以及研究吸附质流动与传递机理、吸附与催化甚至于研究沸石的生成机理等方面都有应用<sup>[34,36,40]</sup>, M. Feuerstein 等<sup>[41]</sup>对不同交换度的 LiNaLSX 做了表征,不但确定了阳离子在低硅铝 X 型沸石分子筛中的具体位置,而且确定了在离子交换过程中,不同位置上阳离子的交换顺序, J. Plevert<sup>[42]</sup>还利用固体核磁共振技术研究了 Li-LSX 中不同位置 Li<sup>+</sup>和氧气分子之间的作用,从而探讨了锂离子在气体吸附和分离方面的作用。

## 1.6 X 型沸石分子筛在空气分离中的应用

X 型沸石分子筛是优良的吸附剂,这使它在富氧、储氢<sup>[43]</sup>、气体净化和干燥<sup>[44-46]</sup>、尾气处理<sup>[47]</sup>、环保<sup>[48-52]</sup>以及碳氢化合物的液相吸附分离<sup>[53-56]</sup>等领域都有应用。特别是在富氧过程中,与传统的沸石吸附剂相比,它具有氮气吸附量高、吸附脱附速度快、选择吸氮能力强等优点。

### 1.6.1 主要分离手段

随着工业的发展,氧气和氮气等重要工业原料气体需求量不断增加<sup>[57]</sup>。氮氧气体分离是获得这些原料的主要手段。工业上气体分离过程主要有深冷法<sup>[58, 59]</sup>、变压吸附法<sup>[60-63]</sup>等。

深冷分离法(即低温精馏法)利用氮气和氧气沸点的差异(氮气和氧气的沸点分别为-196℃和-183℃),实现两种气体在常压下分离。这种方法自上世纪 20 年代开始应用于工业生产,目前技术已十分成熟,但由于其投资大、能耗高且对设备要求苛刻等原因,仅仅在大规模领域应用,当对气体的量要求不是很大时,变压吸附法应用较多。

变压吸附法(Pressure Swing Adsorption 简称 PSA)是 20 世纪 50 年代末才开发成功的,由于其具有灵活方便、投资少、能耗低<sup>[64-67]</sup>等优点,近年来这种方法在中小规模工业富氧应用领域得到普遍应用<sup>[68, 69]</sup>,甚至已渗透到诸如废水处理、造纸业、医药和家庭保健等行业。因此对它的研究也日益广泛,主要集中在两个方面:改进变压吸附法工艺过程,使过程更加节能高效;改进吸附剂性能,吸附剂性能决定着吸附分离效果,是变压吸附法的基础,决定着吸附设备投资和分离的经济性。

PSA 空分制氧使用的吸附剂多为沸石分子筛,它是一种离子型极性吸附剂,孔道表面高度极化,即沸石晶穴内部有强大的库仑场和极性使其易于吸附极性较强、极化率较大的分子。当沸石分子筛晶体粉末与粘合剂经挤压成型,晶体微粒



间形成大孔，这些大孔与晶粒本身的微孔构成了分散二级孔结构，使其更加符合工业气体分离方面的应用<sup>[70, 71]</sup>，其中 A 型和 X 型沸石分子筛在气体分离方面应用最广，目前报道最多且性能优良的吸附剂就是锂化 X 型沸石分子筛 (LiX)<sup>[72]</sup>，特别是锂交换的低硅铝 X 型沸石分子筛 (Li-LSX)<sup>[73-83]</sup>。

### 1.6.2 骨架外阳离子对吸附剂性能的影响

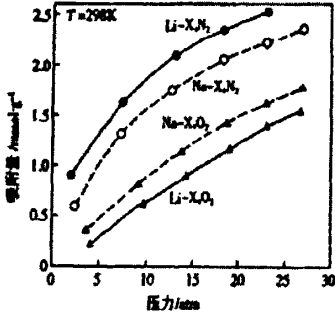


图 1-7 高压下两种不同沸石的吸附量  
Fig.1-7 Adsorption of different zeolites under high pressure

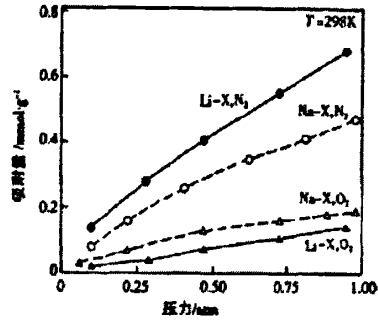


图 1-8 低压下两种不同沸石的吸附量  
Fig.1-8 Adsorption of different zeolites under low pressure

LiX 与 NaX 相比具有更多的优点，特别是在氮氧分离方面，其吸附容量和吸附选择性更加优越<sup>[84]</sup>。即使用 Li<sup>+</sup>部分取代 Na<sup>+</sup>所得到的 X 型沸石分子筛在 30℃ 时仍能实现氮氧有效分离<sup>[85]</sup>。大量研究<sup>[86, 87]</sup>发现 LiX 比 NaX 分子筛更加适合空气分离(图 1-7 和图 1-8)，且 LiX 沸石对 N<sub>2</sub> 的吸附容量比 NaX (13X) 高出 50% (见表 1-3)。

表 1-3 交换后的 X 沸石的选择性和吸附容量

Table 1-3 Selectivity and adsorption of ion-exchanged X zeolite

吸附剂	离子交换度 (%)	$n(N_2)/n(O_2)$	N <sub>2</sub> 吸附容量 (cm <sup>3</sup> /g)
LiX	86	7.6	111.8
NaX	100	4.9	72.4
KX	100	2.2	58.7
RbX	56	3.5	30.0
CsX	50	1.3	26.3

实验条件为 -78℃，总压 0.1MPa，分离体积比率  $V(O_2)/V(N_2)=25.75$

但是 LiX 沸石分子筛吸附容量取决于 Li<sup>+</sup>交换度，只有交换度大于 70%，其吸附容量才会迅速增加<sup>[88-91]</sup>。其中，Kirner 等人<sup>[88]</sup>给出的范围是 70%~88%，Yoshida<sup>[92]</sup>为 75%~90%。目前比较一致的看法<sup>[16]</sup>是最优交换比为 88%。Chao 等

人<sup>[91]</sup>考察了交换度分别为 85%、94%和 99%时,沸石分子筛在不同压强下的氮氧分离情况,以一个大气压为例,三组分分离系数分别为 4.0、6.2 和 10.9,氮气负载量则分别为 0.55 mmol/gm、0.93 mmol/gm 和 1.03mmol/gm。

表1-4 氮气和氧气的物理性质

Table 1-4 Physical properties of O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>

物理性质	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
分子临界直径/nm	0.39×2.8	0.4×3.0
分子动力学直径/nm	0.346	0.364
偶极矩/(Debye) <sup>2</sup>	0.0	0.0
四极矩/(Erg <sup>1/2</sup> ·cm <sup>4/3</sup> ×10 <sup>28</sup> )	-0.4	-1.5
极化率/(cm <sup>3</sup> ×10 <sup>28</sup> )	15.8	17.4

沸石分子筛利用两种气体在沸石分子筛表面平衡吸附差异从而实现气体分离<sup>[93]</sup>。与氧气相比,氮气四极矩较强,且极化率较大,因而氮气与沸石中阳离子及其极性表面作用强于氧气(表 1-4)<sup>[86]</sup>。众所周知, Li<sup>+</sup>是半径最小的金属离子(表 1-5),电荷密度较高,与氮气作用更强,对骨架影响最小,从而增强了表面活性,使骨架原子更趋于密堆积从而使晶胞变小<sup>[73]</sup>。Monte Carol 模拟结果表明,就阳离子与氮气四极矩之间的作用而言, Ca<sup>2+</sup>-N<sub>2</sub>的势能是 Ca<sup>2+</sup>-O<sub>2</sub>的 4 倍<sup>[65]</sup>,由此推论, Li<sup>+</sup>更容易与氮气靠近,它与氮气的作用更强,所以 LiX 沸石的氮气吸附容量应该更大。Papa 等人<sup>[94]</sup>认为无论 Li<sup>+</sup>还是 Na<sup>+</sup>,他们和氮气之间的作用力都大于和氧气之间的作用力,但是 Li<sup>+</sup>-N<sub>2</sub>键能比 Na<sup>+</sup>-N<sub>2</sub>大 1kcal/mol,而 Li<sup>+</sup>-O<sub>2</sub>和 Na<sup>+</sup>-O<sub>2</sub>则相近,这是因为 Na<sup>+</sup>离骨架氧较远,对骨架氧的依赖较小所致。

表1-5 常见阳离子半径

Table 1-5 Radiuses of some kinds of cation

阳离子	半径 (Å)	阳离子	半径 (Å)
Li <sup>+</sup>	0.6	Ca <sup>2+</sup>	0.99
Na <sup>+</sup>	0.95	Sr <sup>2+</sup>	1.13
K <sup>+</sup>	1.33	Ba <sup>2+</sup>	1.35
Mg <sup>2+</sup>	1.65	Ag <sup>+</sup>	1.26

由于骨架外阳离子受到骨架离子作用力不同,其被交换的难易程度也不相同。对于 LiX 型沸石分子筛,理论上晶胞中有 96 个 Li<sup>+</sup>,其中 88 个可以确定位

置<sup>[95]</sup> (SI'位置上有 31 个, SII 位置上有 34 个, SIII 位置上 23 个)。实验数据显示,在这些位置上, Li<sup>+</sup>按照先 SIII 和 SII 后 SI'的顺序定位<sup>[96]</sup>。主要原因是 SIII 和 SII 位置都较为开放(如图 1-6 所示),所以交换时受到阻力较小,而 SI'位置在六角柱笼的两个六元环两侧,由于六角柱笼较小其受到的阻力较大,因此定位顺序靠后。其它位置如 SI 在六角柱笼中心,受到阻力更大, Li<sup>+</sup>定位受到的阻力就更大。Plevert 等<sup>[97]</sup>考察了交换度分别为 85%和 100%时,两种 LiNaLSX 的阳离子分布,其中交换度为 85%时, LiNaLSX (Li<sub>82</sub>Na<sub>14</sub>Si<sub>96</sub>Al<sub>96</sub>O<sub>384</sub>) 在 SI'位置上有 32 个 Li<sup>+</sup>, SII 位置上有 32 个 Li<sup>+</sup>, SIII 位置上有 12 个 Li<sup>+</sup>, 剩余 6 个分散在其它位置。完全交换的 LSX (Li<sub>95</sub>NaSi<sub>96</sub>Al<sub>96</sub>O<sub>384</sub>) 在 SI'位置上有 32 个 Li<sup>+</sup>, SII 位置上有 32 个 Li<sup>+</sup>, SIII 位置上有 15 个 Li<sup>+</sup>, SIV'位置上有 16 个 Li<sup>+</sup>。崔邑诚<sup>[17]</sup>发现在高交换度下分子筛氮氧分离系数的增长速度和 SI 上的阳离子有关。但是这个位置上的 Li<sup>+</sup>深藏在六角柱笼中间,氮分子很难进入,所以对氮分子的吸附没有直接贡献,而 SI'位置的 Li<sup>+</sup>位于六角柱外两端,一边是 Al3 环,另一边是 β 笼,位阻大大减弱,故位于该处的 Li<sup>+</sup>较易于与 N<sub>2</sub> 分子充分接触,从而提高了对 N<sub>2</sub> 的吸附能力,这也是在高交换度下 Li-LSX 分子筛会出现高空分性能的原因。

Li-LSX 具有 Lowenstein 规则<sup>[98]</sup>所允许的最低硅铝比,故骨架外补充阳离子数目最多,从而有利于吸附更多极性分子,且 Li<sup>+</sup>较 Na<sup>+</sup>更稳定<sup>[99]</sup>,离子交换改性后其水热稳定性变化不大<sup>[100]</sup>,因此 LSX 在气体分离方面的研发成为目前的热点之一<sup>[29]</sup>。

表 1-6 离子交换后沸石的热稳定性和选择性

Table 1-6 Thermal stabilization and selectivity of some ion-exchanged zeolite

样品	热稳定性			选择系数 $\alpha$ (N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> )
	峰1/°C	峰2/°C	峰3/°C	
13X	874	982	—	3.7
LiX(68%)	773	922	—	3.4
LiX(97%)	766	—	—	10.2
LiCeX(93%:4%)	784	814	—	8.3
LiCeX(92%:6%)	788	—	—	8.6
LiAlX(77%:20%)	802	991	—	8.3
LSX	884	973	—	4.2
LiLSX(97%)	770	839	—	—
LiLSX(99%)	—	—	—	9.7
LiCeLSX(84%:16%)	805	855	—	9.3
LiAlLSX(83%:15%)	786	844	—	10.4
ReLiLSX(81%:15%)	794	863	942	9.3

经 Li<sup>+</sup>离子交换的沸石分子筛,虽然具有较好的吸附分离性能,但成本较高,

且如果吸附剂中含有极少量的水就会降低吸附剂的吸附分离性能。因此需要开发出具有热稳定性好、空分性能优良，且价格合理的吸附剂。大量研究发现，如果 LiX 中引入第二种金属阳离子<sup>[101-103]</sup>，不仅可以提高其结晶度、热稳定性和吸附分离性能（见表 1-6），而且可以降低成本<sup>[104]</sup>。

Chao 等<sup>[89]</sup>发现 LiX 中引入碱土金属离子改性后的吸附剂，不但结晶度和热稳定性提高，吸附和分离性能也得到了很大改善，例如已经工业化的 LiCaX 就具有较高选择系数和吸附容量，Coe C. G.<sup>[90]</sup>和 Lee J. W.<sup>[105]</sup>的研究也证明了这一点。Kim<sup>[106]</sup>认为，只有当 Li<sup>+</sup>交换度超过 80%时，LiCaX 才会具有较好选择分离系数，而 Lee<sup>[105]</sup>则认为 Ca/Al = 0.26 时，LiCaX 的氮氧分离效果才最佳。Fitch 等人<sup>[107]</sup>和 Balse 等人<sup>[84]</sup>根据 N<sub>2</sub> 分子在 D 区过渡金属离子上可以发生化学吸附这一原理，分别提出了制备杂原子 X 型沸石分子筛的方法，尽管这两种方法都存在 Li<sup>+</sup>利用率较低等问题，但得到的分子筛在气体分离方面和结构稳定性方面性能较好。Lothar 等人<sup>[108]</sup>描述了一种用于沸石分子筛的连续逆流离子交换方法，虽然交换度较高，但锂产率很低（大约为 12%），同时所回收的交换溶液在排放之前必须经过复杂的再处理，因此很难实现工业化。

早在二十世纪六、七十年代，Habgood<sup>[109]</sup>和 Huang<sup>[110]</sup>等人就已经发现 Ag<sup>+</sup> 交换沸石对 N<sub>2</sub> 的吸附容量很大，但不易解吸，不适合工业应用。而 LiX 具有良好的解吸性能。Yang 等<sup>[111, 112]</sup>将两者的优点结合起来，在 LiX 沸石分子筛中引入少量的 Ag<sup>+</sup>，制备了 Li<sup>+</sup>/Ag<sup>+</sup> 混合离子的 X 型沸石分子筛，并得到了 AgX、LiX 和 LiAgX 在 298K 时的等温吸附线和不同压强下的 N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 选择性系数，如图 1-9 和图 1-10。

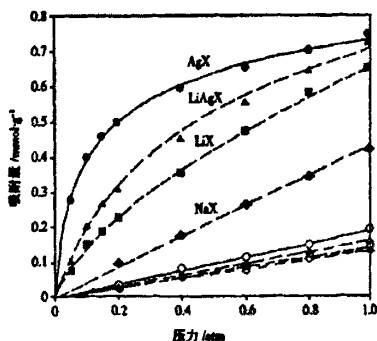


图1-9 AgX、LiX、LiAgX在298K时对 N<sub>2</sub>(实心)和 O<sub>2</sub>(空心)的等温吸附线  
Fig 1-9 Absorption isotherms of AgX、LiX and LiAgX to N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>

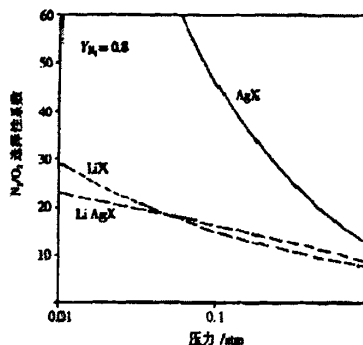


图1-10 三种离子交换沸石上的选择性系数  $\alpha(N_2/O_2)$  ( $Y_{N_2}$  为气相中氮气的摩尔分压)

Fig 1-10  $\alpha(N_2/O_2)$  of AgX、LiX and LiAgX

图1-9是AgX等几种沸石的等温吸附曲线，可见，沸石中加入Ag<sup>+</sup>后，对氧气的吸附容量变化不大，氮气吸附容量明显增加。Ag<sup>+</sup>半径为 $1.26 \times 10^{-10}m$ ，比Li<sup>+</sup>

( $0.68 \times 10^{-10} \text{m}$ ) 大近一倍, 显然不能用阳离子与 $\text{N}_2$ 四极矩的作用来解释。除此之外, Yang R T又注意到如下两点: 1、 $\text{N}_2$ 在AgX沸石上的吸附热 ( $35.03 \text{KJ/mol}$ ) 高于在其它沸石上的吸附热 ( $17 \sim 25 \text{KJ/mol}$ ); 2、 $\text{N}_2$ 在AgX沸石分子筛上解吸比从其它沸石上要慢得多,  $25^\circ\text{C}$ 时 $\text{N}_2$ 在氩环境中从AgX沸石分子筛上解吸至少需要1.5min。Yang<sup>[112, 113]</sup>对 $\text{Ag}^+$ 与 $\text{C}_2\text{H}_4$ 之间形成的 $\pi$ 配位键有深入的研究, 而 $\text{N}_2$ 的核外电子排布与 $\text{C}_2\text{H}_4$ 很相似。综合考虑后, Yang推测,  $\text{N}_2$ 和 $\text{Ag}^+$ 之间产生了弱的 $\pi$ 配位键。进一步研究表明, 氮原子中的 $\pi$ 键p轨道与 $\text{Ag}^+$ 的空的5s轨道发生重叠, 共用氮的 $\pi$ 键电子, 形成 $\sigma$ 键; 同时 $\text{Ag}^+$ 的4d轨道与氮的空的反键轨道重叠, 共用4d轨道反馈的电子, 从而形成了 $\pi$ 配位键。氧气分子本身已经有部分反键轨道, 阻止了 $\pi$ 配位键的形成, 因此AgX沸石分子筛对它的吸附容量较小。

Huston<sup>[68]</sup>比较了 $\text{Li}^+$ 和 $\text{Ag}^+$ 含量不同的一系列LiAgLSX, 发现即使每个分子筛晶胞中仅含有1个 $\text{Ag}^+$ , 在相同的产品纯度条件下, 其产品产率也要比Li-LSX高出10%左右。

人们通常希望空分吸附剂在高压下有高的选择性吸附系数, 在低压下有低的选择性吸附系数, 这样解吸容易, 分离效果更佳。前提是吸附剂的分离选择性系数必须大于3, 从而吸附过程才会有经济性, 当分离选择性系数低于2, 很难设计出满意的吸附分离过程<sup>[107]</sup>。图1-10给出了在不同压强下三种沸石的选择性吸附系数。AgX沸石分子筛在低压下的选择性系数极高, 因此不适合作为工业吸附剂。对比LiAgX沸石分子筛与LiX沸石分子筛的选择性系数, 高压下前者比后者高, 低压下前者比后者低, 表明LiAgX沸石分子筛分子筛属于比LiX沸石分子筛分子筛性能更好的吸附剂。同时LiAgX沸石分子筛也解决了LiX沸石分子筛交换难的问题。这几种离子的交换选择性次序为:  $\text{Ag}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ ,  $\text{Li}^+$ , 交换要求的条件比较苛刻, 要达到100%的交换度十分困难, 相对而言, LiAgX沸石分子筛较易得到, 且集吸附容量大、易于解吸、易于制取这三个优点于一身, LiAgX沸石分子筛目前更具工业应用前景<sup>[65]</sup>。

在气体分离方面, 工业上应用规模较大的深冷法, 因其能耗高而日益被逐步完善的变压吸附法(PSA)取代。尽管这一过程可以进一步优化, 但从长远来看, 其经济性仍然依赖于吸附剂的发展。从目前吸附剂发展趋势来看, 提高吸附剂性能和降低吸附剂成本是两个主要的发展方向<sup>[16]</sup>。通过 $\text{Li}^+$ 交换可以在很大程度上改善X型沸石分子筛的性能。可以预见, 沸石分子筛的 $\text{Li}^+$ 交换仍将会是沸石分子筛及空分吸附研究领域的一个热点。

## 1.7 本课题的选题背景

低硅铝X型沸石分子筛是一种主要由硅、铝、氧以及骨架外阳离子组成的极性晶体物质, 具有极性大, 孔道均匀且大小为分子级等特点, 因此在气体分离领域有着广泛的应用, 特别是锂交换的低硅铝X型沸石分子筛, 是目前工业上

广泛采用的氨氧分离剂。

但是这种低硅铝 X 型沸石分子筛的制备始终受到合成成本以及合成工艺的制约,传统的方法始终存在工艺冗长,条件苛刻或者锂盐浪费严重等问题,这些问题的存在,也成为其在工业上应用的桎梏。

本文的工作即以此为出发点,考察不同的交换方法的最优交换条件,从而得到一种新的离子交换手段,达到简化工艺,节约锂盐,进而扩大这种沸石应用面的目的。

## 1.8 研究的主要内容

本论文主要考察两种不同的交换方法的交换条件,得到这两种交换方法的最优交换条件。

水溶液交换方面,主要考察锂盐浓度、交换次数和交换时间等因素对交换度的影响;

固相交换方面,以水溶液交换得到的样品为原料,考察分子筛中所余钠离子和锂盐中锂离子的比例、交换温度以及交换时间;

在此过程中,利用 XRD、TG-DTA、FT-IR 等结构表征技术对得到的样品进行表征,探索交换过程对骨架结构等方面的影响情况。

最后,结合两者的优点,找出一种建立在两种交换方法之上新的交换方法,简化了工艺,提高了锂盐的利用率。

## 1.9 创新点

水溶液交换和固相交换是两种传统的沸石分子筛离子交换方法。水溶液交换法交换条件温和,在低交换度情况下,交换效率较高,但也存在着交换溶液浪费严重,高交换度时交换效率下降等问题;固相交换尽管有着交换过程简单,交换度可控等诸多优点,但是其交换条件较前者苛刻等缺点。

本试验力图在吸收两种交换手段优点的同时,尽量回避其在交换过程中带来的不利影响,从而建立起一种新的离子交换的方法,降低交换成本,简化交换工艺,为这种分子筛工业应用的扩大提供基础。

## 第2章 水溶液交换性能研究

### 2.1 引言

X型沸石分子筛是优良的气体分离剂，因而在各个分离过程中有着广泛的应用。目前，它已经成为变压吸附分离(PSA)中应用最为广泛的吸附剂。特别是低硅铝X型沸石分子筛(LSX)，因其硅铝比小、阳离子位置较多等优点而得到了更多的关注。通过离子交换的手段改善其吸附性能也成为研究的热点，但是传统的离子交换的弊端，例如交换度提高难度大、离子利用率低以及回收困难等，限制了离子交换的工业化，也阻碍了这种高性能交换剂的使用推广。

水溶液交换法是应用较多的方法，影响此法交换度的因素较多，本章主要研究分子筛水溶液交换过程中锂盐浓度、交换次数和每次交换的交换时间对交换度的影响，以期找到最佳的水溶液交换的交换条件。

### 2.2 Li-LSX 的交换过程

#### 2.2.1 实验仪器与药品

实验所使用的主要试剂见表 2-1，主要仪器设备见表 2-2。

表 2-1 试验中使用试剂

Table 2-1 Chemical reagents in the experiment

试剂名称	规格	生产厂家
Na-LSX	工业级	天津建龙化工公司
HNO <sub>3</sub>	分析纯 (AR)	北京兴青红化工厂
LiCl·H <sub>2</sub> O	分析纯 (AR)	国药集团化学试剂有限公司
去离子水		自制

表 2-2 试验中的试验仪器

Table 2-2 Instruments in the experiment

器材名称	型号	生产厂家
电子天平	BS210S	北京赛多利斯天平有限公司
恒温水浴	55-1	常州国华电器有限公司
箱式马弗炉及程序升温控制仪	SX-4-10	天津泰斯特仪器有限公司
循环水式真空泵	SHZ-D (III)	巩义市黄峪予华仪器厂
电热鼓风干燥箱	ZKF030	上海试验仪器厂有限公司
恒温磁力搅拌器	S21-1	上海司东仪器有限公司

## 2.2.2 表征设备及型号

### 2.2.2.1 电感耦合等离子发射光谱(ICP)

采用美国 PE 公司生产的 Optima 2000DV 电感耦合等离子发射光谱, 波长范围 160-900, 分辨率:  $\leq 0.003\text{nm}$ , 精密度:  $\text{RSD} \leq 0.5\%$

### 2.2.2.2 X 射线粉末衍射(XRD)分析

采用德国 BRUKER/AXS 公司的 D8 ADVANCE 型 X 射线粉末衍射仪。 $\text{CuK}\alpha$  辐射( $\lambda=1.54\text{\AA}$ ), 镍滤波。管电压 35KV, 管电流 20mA, 扫描速度  $0.5^\circ\text{min}^{-1}$ 。

### 2.2.2.3 红外(FT-IR)分析

采用德国布鲁克公司的 TENSOR-27 型傅立叶红外光谱仪, 溴化钾压片, 范围  $4000\text{cm}^{-1}\sim 400\text{cm}^{-1}$ , 分辨率优于  $1\text{cm}^{-1}$ 。

### 2.2.2.4 扫描电子显微镜(SEM)分析

采用荷兰 FEI 公司的 FEI Quanta 200 型扫描电子显微镜。加速电压 200KV~30KV, 分辨率 3.5mm, 放大倍率  $\times 25\sim \times 200,000$ , 高真空度  $6 \times 10^{-4}\text{Pa}$ , 低真空度 13Pa~1330Pa, 环境真空 133Pa~2600Pa, SE 探头 ETD/LFD/GSED, BSE 探头 SSD, 最大样品尺寸  $\varnothing 200\text{mm}$ 。

### 2.2.2.5 热重(TG-DTA)分析

采用国产的 WCT-2 型热重-差热综合分析仪, 空气气氛流速 50ml/min, 升温速度 10K/min, 最高温度  $1000^\circ\text{C}$ 。

## 2.2.3 原粉钠型低硅铝 X 型沸石分子筛(Na-LSX)的活化

取一定质量的 Na-LSX 原粉, 置于马弗炉中, 将程序升温设计为: 室温条件下, 以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  的步长升温到  $100^\circ\text{C}$ , 恒温 2h, 然后以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  的步长升温到  $550^\circ\text{C}$ , 恒温 1h。

## 2.2.4 Li-LSX 的交换

以活化后的 Na-LSX 为原料, 通过与 LiCl 溶液混合交换, 得到锂型低硅铝 X 型沸石分子筛(Li-LSX)。

具体步骤如下: 准确称取一定质量活化过的 Na-LSX, 和一定浓度的 LiCl 溶液混合, 在  $90^\circ\text{C}$  条件下搅拌数小时, 停止搅拌过程, 过滤, 洗涤, 得到的滤饼样品重新和配制好的 LiCl 溶液混合, 重复交换。

其中, LiCl 溶液浓度分别定为 0.1mol/L、0.2mol/L、0.3mol/L、0.4mol/L 和 0.5mol/L; 搅拌时间分别定为 1h, 2h, 3h 和 4h; 交换次数分别定为 1 次, 2 次, 3 次和 4 次。



## 2.2.5 锂型低硅铝 X 型沸石分子筛(Li-LSX)的活化

为驱除样品从空气中吸附的水和其它气体,首先对样品进行活化。将制得的 Li-LSX,置于马弗炉中,将程序升温设置为:室温条件下,以 5°C/min 的步长升温到 100°C,恒温 2h,然后以 5°C/min 的步长升温到 450°C,恒温 1h。

## 2.3 不同条件对离子交换度影响的考察

### 2.3.1 锂离子交换度的计算

试验选用 ICP 技术测量得到 Li-LSX 中的锂离子含量。首先,取 60ml 浓硝酸溶液稀释至 200ml,备用。准确称取 Li-LSX 2.000g,用配制的硝酸溶解,并定容至 50ml。锂离子的交换度,即为被锂离子交换下来的钠离子占沸石中原有钠离子的百分数(质量百分数)<sup>[15]</sup>。按照此定义,计算锂离子交换度的公式为:

$$J(\%) = \{ [A \times 10^{-3} \times V / M] \times M(\text{Na}) / M(\text{Li}) \} / [M(\text{Na})' / Mf]$$

$A$ : ICP 得到的锂离子含量 (ppm);

$V$ : 定容的体积(L);

$M$ : 溶解掉的分子筛的质量(g);

$M(\text{Na})$ : Na 的相对分子质量;

$M(\text{Na})'$ : 分子筛中 Na 的总相对分子质量;

$M(\text{Li})$ : Li 的相对分子质量;

$Mf$ : 分子筛的相对分子质量;

### 2.3.2 LiCl 溶液浓度对交换度的影响

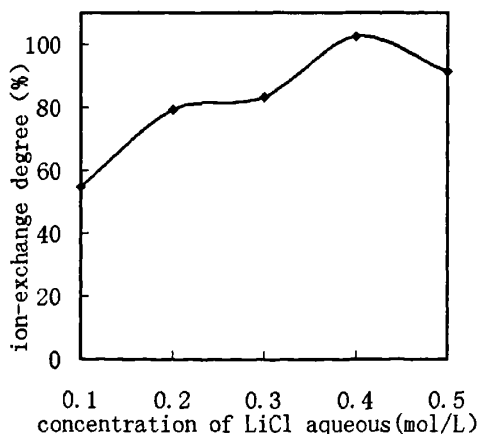


图 2-1 LiCl 溶液浓度对交换度的影响

Fig.2-1 Effect of the LiCl concentration on the ion exchange degree

图 2-1 是考察 LiCl 溶液浓度对交换度的影响曲线,当 LiCl 溶液浓度分别为

0.1mol/L~0.5mol/L 时, 交换度分别为 54.83%、79.26%、83.13%、102.58%和 91.22%。由图可知, LiCl 溶液浓度是离子交换的重要影响因素之一, 在没有钠离子干扰的情况下, 锂离子的浓度越大, 交换度就越大。但当溶液中的钠离子量提高以后, 水溶液中的钠离子和分子筛上的钠离子形成平衡, 这样分子筛上的钠离子就很难被交换下来, 造成了锂离子的大量浪费, 在工业上的可行性就越小。综合上述因素, 选定 0.4mol/L 为实验的交换浓度。

### 2.3.3 交换次数对交换度的影响

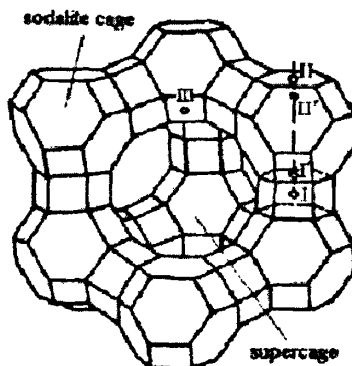


图 2-2 LSX 分子筛晶胞示意图

Fig. 2-2 Schmetic representation of LSX unit cell

据文献报道<sup>[95]</sup>, 一个 LSX 沸石晶胞中, 含有 96 个  $\text{Li}^+$ , 88 个是可定位的, 其中 S I' 位置上有 31 个, S II 位置上有 34 个, S III 位置上有 23 个。如图 2-2 所示, 焙烧后的样品,  $\text{Li}^+$  定位的顺序是按照先 S III 和 S II 后 S I' 的位置进行的。近年来研究表明由于 S III 和 S II 都在八面沸石笼较开放的位置上, 在交换度不是很高的时候, 两个位置上的阳离子有相同的交换几率, 这两个位置上的阳离子占阳离子总数的 65%。

在锂盐浓度一定时, 考察了交换次数对交换度的影响, 见图 2-3。从图中可以看出, 当经过 2-5 次交换之后, 离子交换度分别为 77.68%、92.24%、102.57%、98.10%和 109.19%。即在选择了合适的锂盐浓度之后, 经过两次交换, 交换度近 80%, 从而说明两次交换可以把处于 S III 和 S II 两个位置上的阳离子交换下来。交换次数继续增加, 交换度上升缓慢, 但第四次交换后, 交换度将近 100%, 说明两次交换之后, 沸石分子筛上的钠离子数量减少, 加之剩余的钠离子主要处于 S I' 位置上, 导致交换度上升缓慢, 锂离子利用率也随之下降, 经过第四次交换后, 锂离子的利用率只有 10% 左右甚至更低。鉴于交换度和锂离子利用率的原因, 将交换次数定为 4 次比较合适。

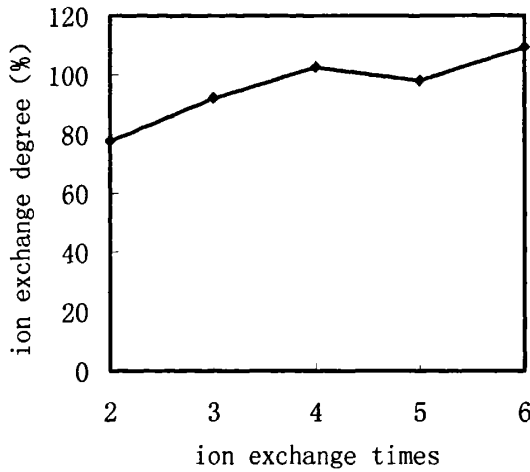


图2-3 交换次数对锂离子交换度的影响

Fig.2-3 Effect of ion exchange times on the Li<sup>+</sup> exchange degree of LSX

### 2.3.4 每次的交换时间对交换度的影响

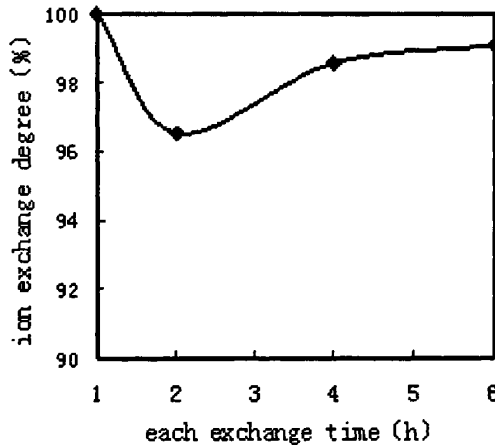


图2-4 每次交换的交换时间对交换度的影响

Fig.2-4 Effect of each exchange time to ion exchange degree

如图 2-4 所示,每次交换时间对交换度的影响并不明显,当交换度分别为 1~4 次时,交换度分别为 99.98%、96.52%、98.55%和 99.06%。这就说明,尽管每次交换的交换时间不同,但是在选择了较为合适的锂盐浓度和交换次数之后,也可达到较高的交换度。如图所示,当交换时间为 1 小时,交换度为 99.98%,造成这一现象的主要原因是由于交换时间较短, Li<sup>+</sup>半径较小,沾附在分子筛上的锂离子(骨架外)很难被冲洗掉。因此,选择每次交换的交换时间为 2 小时。

## 2.4 结构性能表征

表 2-1 不同交换度的 LSX 分子筛

Table 2-1 The Li<sup>+</sup> ion-exchange degree of LSX samples

代号	1	2	3	4	5
交换度 (%)	0	55	79	83	100

从 2.3.1 中选取氯化锂溶液分别为 0.1 mol/L、0.2 mol/L、0.3 mol/L 和 0.4 mol/L 的 4 个样品和未交换的样品 (Na-LSX)，分别测其交换度，并将其编号列入表 2-1。

### 2.4.1 XRD 分析

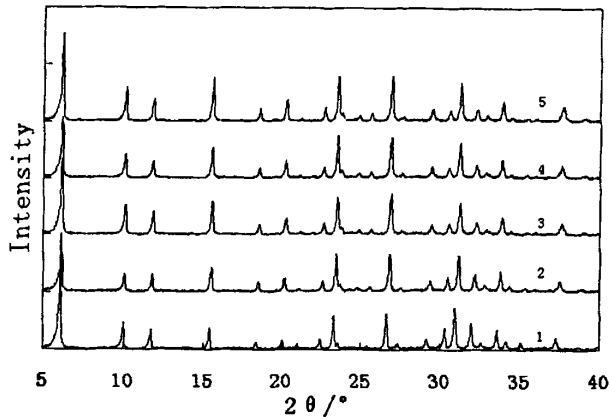


图 2-5 不同交换度的 LSX 的 XRD 图谱

Fig. 2-5 XRD patterns of samples with different ion-exchange degree

图 2-5 为不同交换度 (Li, Na) -LSX 分子筛的 XRD 谱图。主要特征峰所对应的  $2\theta$  如表 2-2 所示。可以看出随着交换度增加，所有谱峰几乎都向大角度方向位移，利用表 2 中给出的 6 个最强峰，由公式：

$$a_0 = d \times (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$$

计算得到晶胞常数  $a_0$  值，即 1~5 号  $a_0$  值分别为 25.4578、25.0187、24.9569、24.9576 和 24.9221，表明分子筛晶胞变小。比较 1 号样品（未经交换的原粉 Na-LSX）和 5 号样品（交换度为 100% 的样品，即 Li-LSX），两者之间的最大区别在于：5 号样品的  $2\theta=15.40^\circ \sim 15.54^\circ$  处峰强度大于 1 号样品，而  $2\theta=30.24^\circ \sim 30.56^\circ$  与  $2\theta=31.92^\circ \sim 32.26^\circ$  处的峰强度小于 1 号样品，主要原因可能是由于一方面阳离子种类发生变化（即由钠离子变为锂离子），另一方面锂离子取代钠离子不均匀，但真正的机理还有待于进一步探索。

随着水溶液交换反应的进行，分子筛孔道内的  $\text{Na}^+$  逐渐被  $\text{Li}^+$  取代，改变了

表2-2 样品主要晶面对应的角度

Table 2-2 Angles of crystal face of samples

晶面	编号	峰值对应角度(°)	晶面	编号	峰值对应角度(°)
(1, 1, 1)	1	6.1	(5, 3, 3)	1	23.28
	2	6.16		2	23.44
	3	6.16		3	23.48
	4	6.16		4	23.52
	5	6.2		5	23.54
(2, 2, 0)	1	9.98	(5, 5, 3)	1	26.62
	2	10.06		2	26.8
	3	10.08		3	26.84
	4	10.08		4	26.88
	5	10.1		5	26.9
(3, 3, 1)	1	15.42	(7, 1, 5)	1	30.9
	2	15.5		2	31.12
	3	15.56		3	31.2
	4	15.58		4	31.2
	5	15.58		5	31.22

Na-LSX 分子筛中可交换阳离子与带负电的硅铝骨架间形成的静电场。与离子交换度的变化相对应，样品 XRD 谱图的某些特征峰强度或面积也随之变化。锂离子半径 (0.6 埃) 小于钠离子半径 (0.95 埃)，从沸石分子筛的环半径来看，SII 位置的六元环中心可以容纳锂离子和钠离子，SIII 位置上的四元环则较小，不能容纳锂离子和钠离子，因此他们都将偏离四元环中心，离子半径越大，偏离程度越大，即锂离子的偏离程度小于钠离子，对环结构所造成的张力也较小，故 Li-LSX 晶胞参数小于 Na-LSX 晶胞参数，如 Na-LSX 的 T-O-T (T=Si, Al) 的键角在  $134.8^\circ \sim 145.5^\circ$ ，而 Li-LSX 的 T-O-T 的键角约为  $130^\circ$ ，即更接近于正四面体的  $109.5^\circ$ <sup>[95]</sup>。 $\text{Na}^+$  造成的较大张力使硅 (铝) 氧四面体相对于正四面体的形变更大，而且半径较大的  $\text{Na}^+$  对于不同的环结构更为敏感，对环张力的影响也不同，形成了较宽的键角范围。而锂离子最小，对骨架的影响也很小，使骨架原子更趋于密堆积，而使晶胞变小，这就是谱峰整体偏移的主要原因。

#### 2.4.2 SEM 分析

图 2-6 是 1 号样品和 5 号样品的 SEM 照片。如图所示，1 号样品和 5 号样品的分子筛粒度分布范围较窄 ( $\sim 5\mu\text{m}$ )，且轮廓清晰，说明离子交换法对其形貌影响不大。

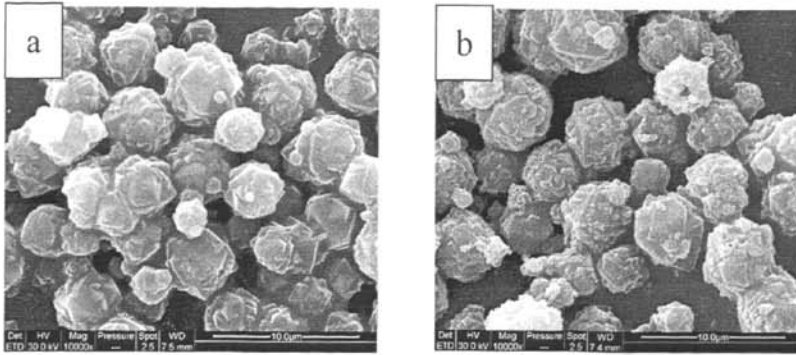


图 2-6 样品的 SEM 照片, a: 1 号样品, b: 5 号样品

Fig. 2-6 SEM images of samples, a: No. 1; b: No.5

### 2.4.3 TG-DTA 分析

图 2-7 和图 2-8 分别是 1 号样品和 5 号样品的 TG-DTG 图。从 DTG 曲线中可以看出, 200℃之前, 两个样品均有一个明显的峰, 这个峰对应得应当是吸附水的丧失。图 2-9 给出了 1 号样品和 5 号样品随温度变化的 TG-DTA 曲线。从两条 TG 曲线上可以看出, 1 号样品的失重率为 16%, 5 号样品的失重率则达到了 22%, 从图中可以看出, 失重发生在 400℃之前, 这就说明失重的主要原因是水分的丧失, 说明经过交换, 分子筛的吸附能力增强, 即 5 号样品的吸附了更多的水。另外, 两个样品的 TG 曲线在失重之后, 呈现明显的上扬趋势, 这是由于骨架坍塌以后, 骨架外阳离子被氧化所致。

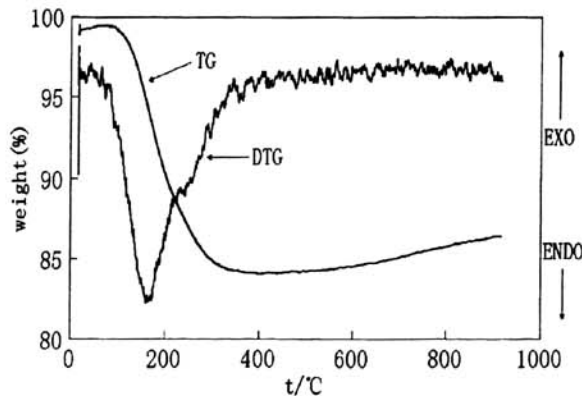


图 2-7 1 号未经交换的样品的 TG-DTG 曲线

Fig. 2-7 TG-DTA curves of sample No:1

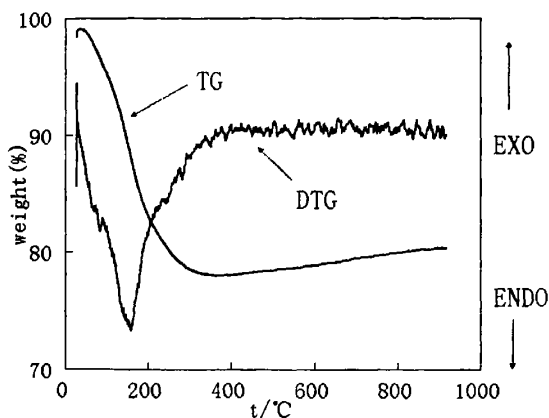


图 2-8 5 号样品的 TG-DTG 曲线

Fig. 2-8 TG-DTA curves of sample No 5

如图 2-9 中 DTA 曲线所示, 两个样品在 200°C 之前均表现出吸热峰, 这是由于其本身所带结晶水或吸附水所致。在 a 曲线中, 1 号样品在 530°C-560°C 范围内有一个吸热峰, 因 X 型沸石的结构稳定温度小于 700°C<sup>[15]</sup>, 推测在此温度范围内 Na-LSX 分子筛骨架结构坍塌, 相比较而言, 5 号样品在这个温度范围内没有吸热峰出现 (如图 2-7b 所示), 说明经过 Li<sup>+</sup> 交换后, Li-LSX 的热稳定性得到提高<sup>[43]</sup>。

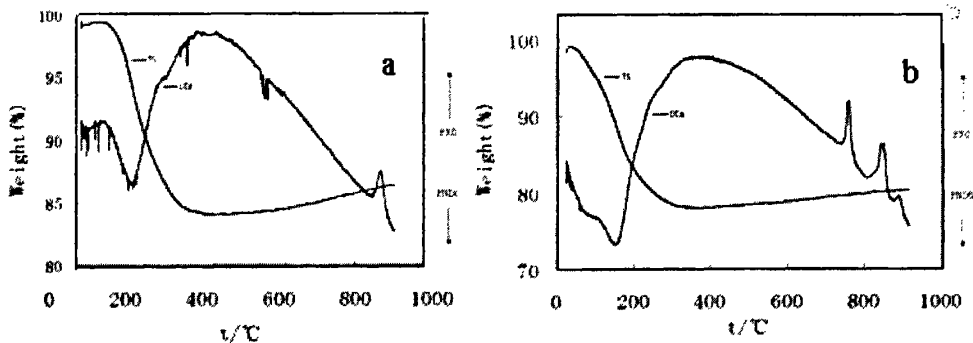


图 2-9 样品的 TG-DTA 曲线, a: 1 号样品, b: 5 号样品

Fig. 2-9 TG-DTA curves of samples, a: No. 1, b: No.5

#### 2.4.4 FT-IR 分析

图 2-10 是 1 号样品和 5 号样品的红外谱图。崔邑诚<sup>[17]</sup>认为 970  $\text{cm}^{-1}$  处附近的谱峰应当为 Si-O-Al 键的振动。因为低硅沸石的特殊性(硅铝比约为 1), 两个铝氧四面体不能相邻, 所以在低硅沸石中几乎没有 Si-O-Si 结构, 而 Si-O-Al 键代表了沸石骨架原子成键的基本特征, 所以该峰最强, 1 号样品和 5 号样品中此

峰分别位于  $965.97\text{ cm}^{-1}$  和  $971.77\text{ cm}^{-1}$ ，且两峰位置变化不大，即在离子交换过程中，沸石骨架结构并未发生改变。

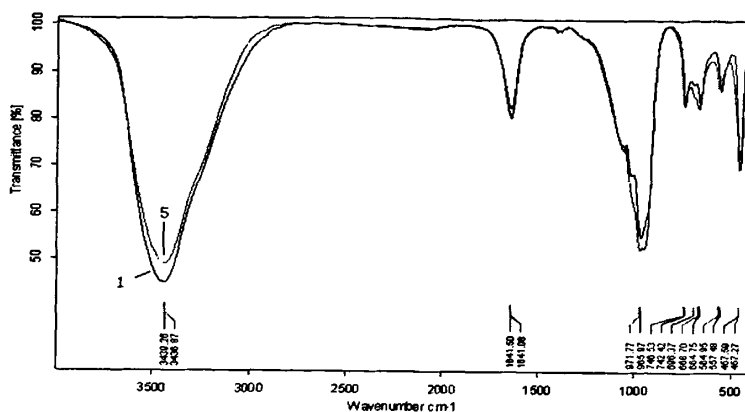


图 2-10 1 号和 5 号样品的红外谱图

Fig. 2-10 IR spectrum of sample no.1 and no. 5

据文献报道<sup>[114]</sup>，对称伸缩振动峰在  $650-820\text{ cm}^{-1}$ ，其中四面体内部伸缩振动为  $650-720\text{ cm}^{-1}$ ，四面体外部伸缩振动为  $750-820\text{ cm}^{-1}$ 。如图 2-10 所示，经过离子交换，代表四面体内部伸缩振动的峰由  $664.75\text{ cm}^{-1}$  和  $696.37\text{ cm}^{-1}$  两个峰（1 号样品）分别移动到了  $668.70\text{ cm}^{-1}$  并在  $696\text{ cm}^{-1}$  附近出现一个较小的肩峰（5 号样品），而代表四面体外部伸缩振动的峰则由  $742.42\text{ cm}^{-1}$  移动到了  $746.53\text{ cm}^{-1}$ 。Rabo<sup>[115]</sup>把  $550-600\text{ cm}^{-1}$  和  $440-500\text{ cm}^{-1}$  范围的谱带分别归属为双环振动与变角振动。1 号样品双环振动的特征峰位于  $557.48\text{ cm}^{-1}$ ，5 号样品则在  $584.95\text{ cm}^{-1}$  附近出现大小不等的双峰（如图 2-10 所示）。崔邑诚<sup>[17]</sup>认为这与  $\text{Li}^+$  不在六角柱笼中心，而是位于六角柱笼的两个六元环（如图 2-2 所示）两侧有关。一个晶胞中有 16 个 S I 位置，而 S I' 有 32 个，Feuerstein<sup>[95]</sup>测定出 S I' 有 31 个  $\text{Li}^+$ ，即几乎所有的 S I' 均被占据。由于双环振动同时受到两侧  $\text{Li}^+$  的影响，产生了上述谱振耦合峰，故出现了一个谱峰分裂为双峰的现象。变角振动峰则由  $457.59\text{ cm}^{-1}$  变为  $457.27\text{ cm}^{-1}$ 。

孔口（窗口）振动峰位于  $300-420\text{ cm}^{-1}$ ，一般说来，环越大，振动频率越低，由此推断，结构中四元环所对应的特征峰应在  $410\text{ cm}^{-1}$  附近，而六元环则应该在频率更低的位置，据文献报道<sup>[33]</sup>，X 型沸石的十二元环孔口的特征吸收频率在  $365\text{ cm}^{-1}$  左右。

除上述几个主要谱峰外，在图 2-10 中， $1637\text{ cm}^{-1}$  附近（1 号 5 号两个样品分别在  $1641.50\text{ cm}^{-1}$  和  $1641.08\text{ cm}^{-1}$ ）和  $3435\text{ cm}^{-1}$ （1 号 5 号两个样品分别在  $3439.26\text{ cm}^{-1}$  和  $3436.37\text{ cm}^{-1}$ ）均存在谱峰。这两个峰则分别是由于羟基谱带和晶



格水所致<sup>[33]</sup>。

## 2.5 本章小结

本章考察了 LiCl 溶液的浓度、交换次数和每次交换的交换时间等参数对 Na-LSX 沸石分子筛交换度的影响，从而得到了在实验室条件下最佳的水溶液交换条件分别为：水浴 90℃，LiCl 溶液的浓度为 0.4mol/L、交换次数为 4 次和每次交换的交换时间为 2 小时。

表征结果表明，经过锂离子交换，随着骨架上的 Na<sup>+</sup>被交换为 Li<sup>+</sup>，LSX 分子筛的晶胞变小，骨架收缩，热稳定性提高，骨架振动和双环振动等出现变化，但形貌和骨架结构均未发生变化。

经过四次交换后，虽然锂离子交换度可以达到 100%，但是锂离子的利用率过低（10%左右）和回收相对困难等问题都制约着这种沸石分子筛的规模化工业生产。

## 第3章 母液的锂离子回收可行性考察

### 3.1 引言

通过第二章的实验可知,利用水溶液交换得到了 Li-LSX,但是在交换过程中,锂离子的浪费现象较严重。锂盐是工业上应用较多的工业原材料,在锂电池、锂合金、制药、搪瓷以及玻璃等领域都有不可替代的作用<sup>[116,117]</sup>。因此,提高锂离子的利用率,是这种方法实现工业化并实现推广的前提,也是实验必须考虑的问题。

最简单的方法就是将所使用的锂盐直接回收,补加适量的锂盐固体,使之浓度达到交换要求,本章主要考察这种回收方式的可行性。

### 3.2 实验仪器与实验药品

实验所使用的主要试剂见表 3-1,主要仪器设备见表 3-2。

表 3-1 试验中使用试剂

Table 3-1 Chemical reagents in the experiment

试剂名称	规格	生产厂家
Na-LSX	工业级	天津建龙化工公司
HNO <sub>3</sub>	分析纯 (AR)	北京兴青红化工厂
LiCl·H <sub>2</sub> O	分析纯 (AR)	国药集团化学试剂有限公司
去离子水		自制

表 3-2 试验中的试验仪器

Table 3-2 Instruments in the experiment

器材名称	型号	生产厂家
电子天平	BS210S	北京赛多利斯天平有限公司
恒温水浴	55-1	常州国华电器有限公司
箱式马弗炉及程序升温控制仪	SX-4-10	天津泰斯特仪器有限公司
循环水式真空泵	SHZ-D (III)	巩义市黄峪予华仪器厂
电热鼓风干燥箱	ZKF030	上海试验仪器厂有限公司
恒温磁力搅拌器	S21-1	上海司东仪器有限公司

另外,使用电感耦合等离子发射光谱(ICP)测定锂离子交换度,其技术指标为:采用美国 PE 公司生产的 Optima 2000DV 电感耦合等离子发射光谱,波长范围 160-900,分辨率:≤0.003nm,精密度:RSD≤0.5%。

### 3.3 交换过程锂离子流失计算

#### 3.3.1 实验过程

本次实验主要考察经过交换以后，留在母液和滤液中的锂离子的量，并以此作为判断依据，考察其是否有回收或重复利用的可能。

具体的试验步骤如下，将一定质量活化后的 Na-LSX 样品，混合一定体积 0.4mol/L 的氯化锂溶液，交换 2h 以后，抽滤，保留母液，并用 500mL~600mL 的去离子水洗涤样品，滤液保留，将得到的样品重新和配制的氯化锂溶液混合，进行第二次交换。照此步骤，交换至第四次。

用电感耦合等离子发射光谱 (ICP) 测量所得到的分子筛样品，并测量保留的母液和滤液中的锂离子含量。

#### 3.3.2 实验结果

##### 3.3.2.1 交换得到的分子筛样品的交换度

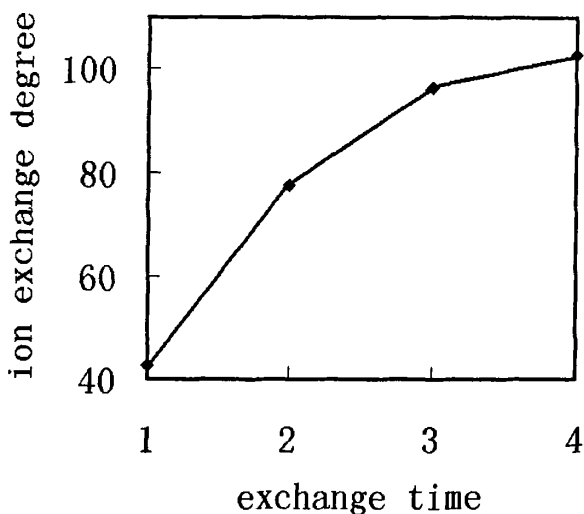


图3-1 交换次数对交换度的影响

Fig.3-1 Effect of exchanged time on the ion-exchange degree of samples

图 3-1 是本次实验得到样品的锂离子交换度，在从第一次交换到第四次交换之后，得到的样品交换度依次为 42.46%、76.69%、90.13%和 101.91%。由图可知，由于使用的方法和第二章的描述相同，故没有对交换度产生较大的影响，但是从交换度的变化过程来看，第三次交换和第四次交换所使用氯化锂溶液的利用率很低。

## 3.3.2.2 母液中锂离子的含量

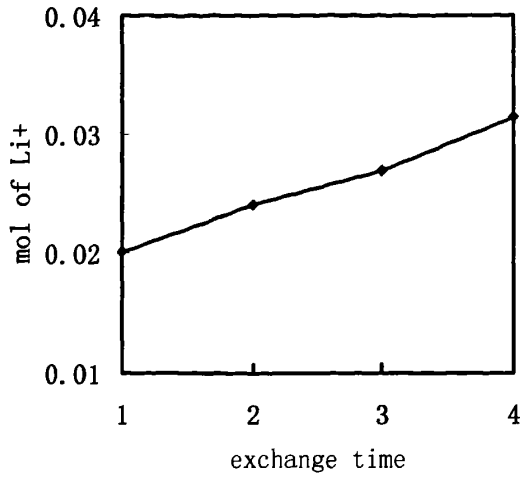


图3-2 母液中锂离子的含量随交换次数的变化

Fig.3-2 Relationship between molar number of Li<sup>+</sup> in mother liquor and exchange times

图 3-2 是经过交换以后得到母液中的锂离子含量。各次交换结束后，母液中的锂离子含量依次为 0.020mol、0.024mol、0.027mol 和 0.032mol。可以看出，随着交换次数的增加，母液中含有的锂离子的摩尔量也随之增加，也就是说，交换到分子筛上的锂离子越来越少，这是这个过程造成锂离子浪费的主要方面。

## 3.3.2.3 滤液中锂离子的含量

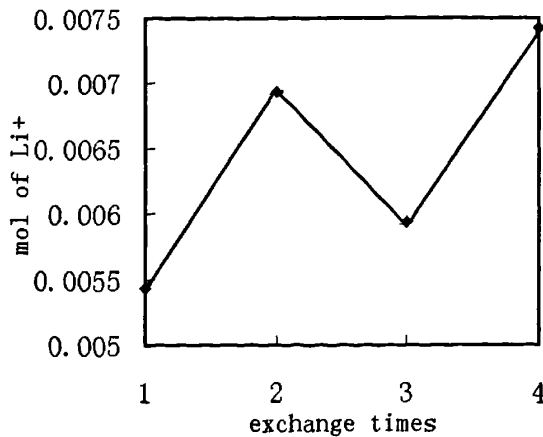


图3-3 滤液中锂离子的含量随交换次数的变化

Fig.3-3 Relationship between molar number of Li<sup>+</sup> in filtered liquor and exchange times

图 3-3 是交换后所得到的滤液的锂离子含量, 逐次交换结束后, 滤液中残存的锂离子的量分别为 0.0054mol、0.0069mol、0.0059mol 和 0.0074mol。由图 3-3 可知, 得到滤液中的锂离子变化不大, 但是浓度太低, 这主要是因为滤液中的锂离子仅仅是沾附在分子筛固体上的那部分, 且去离子水的用量较大, 故其含量的变化不大, 因此回收的必要性也小。

### 3.3.2.4 小结

经过对新鲜母液交换过程中母液和滤液中锂离子含量的考察和交换度监测, 发现了在整个交换过程中交换度变化的具体情况, 同时也得到了每次交换以后母液和滤液中锂离子含量, 这为下一步中考察母液和滤液回收可能性提供了基础数据。

## 3.4 废旧母液回收可能性的考察

### 3.4.1 实验步骤

主要考察交换后得到的母液是否具有可回收的价值。图 3-2 中给出了交换后母液的锂离子含量, 加入定量氯化锂固体可使之浓度达到实验前所配制氯化锂溶液的浓度 (0.04mol/L), 利用新得到溶液重新进行交换。

### 3.4.2 实验结果

#### 3.4.2.1 交换得到的分子筛样品的交换度

图 3-4 是经过交换后得到的分子筛样品的离子交换度, 依次为 49.26%、66.62%、49.15%和 58.21%。由图可以看出经过由于受到母液中从分子筛上交换下来的钠离子的影响, 比之 3.2.2.1 中的结果, 交换度大幅下降, 且在第三次和第四次的交换过程中还出现了溶液中的钠离子交换分子筛上锂离子的现象。

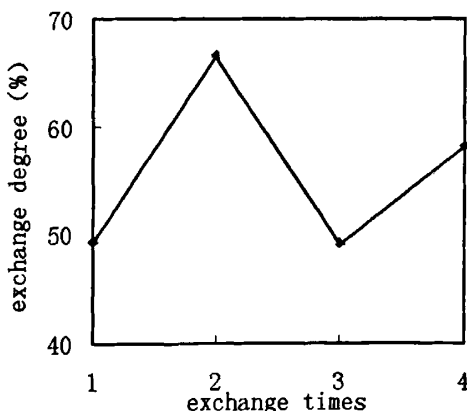


图3-4 用废旧母液交换的样品离子交换度随交换次数的变化

Fig.3-4 Relationship between ion-exchange degree in used mother liquor and exchange times

在水溶液交换过程中，固相、液相中锂离子和钠离子处于动态平衡之中。当氯化锂溶液中的钠离子低于平衡时的钠离子量时，由于浓度压力的作用，分子筛骨架上的钠离子就会被交换到氯化锂水溶液中。整个体系达到新的平衡时，交换过程停止，须提高氯化锂浓度使交换继续进行，但是当溶液中的钠离子达到一定浓度，远大于平衡时的钠离子浓度，即使提高锂离子浓度也难以得到理想的交换效果，甚至还会出现已经交换到分子筛上的锂离子重新被交换到水溶液中的现象，这就是出现上述现象的原因。

#### 3.4.2.2 母液中锂离子的含量变化情况

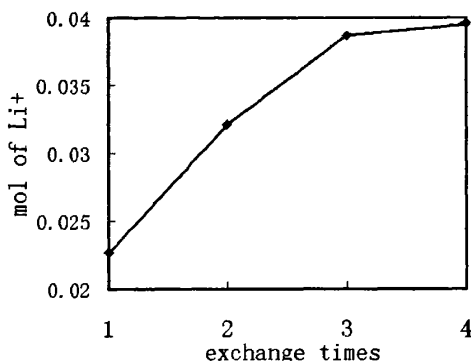


图3-5 母液中锂离子的含量随交换次数的变化

Fig.3-5 Relationship between molar number of Li<sup>+</sup> in mother liquor and exchange times

图 3-5 是母液中锂离子含量随交换次数的变化情况，得到的交换后的母液中锂离子含量为 0.0227mol、0.0321mol、0.0387mol 和 0.0396mol。由图可知，随着交换次数的递进，母液中交换到分子筛上的锂离子也越来越少，这是由于溶液中的钠离子过多，影响了分子筛的交换所致。因此，这种回收方法无法提高交换度，对实验的意义不大。

#### 3.4.2.3 滤液中锂离子的含量变化情况

图 3-6 是滤液中锂离子含量随交换次数的变化，依次为 0.00543mol、0.00693 mol、0.00594mol 和 0.00742mol。滤液中锂离子含量偏低，且范围波动较小，因此回收意义不大。

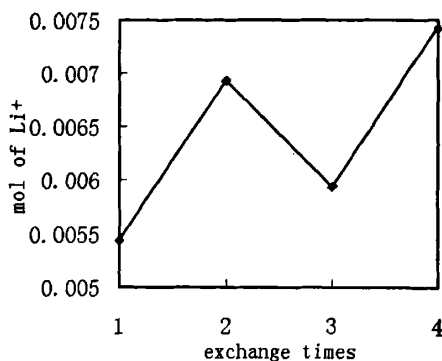


图3-6 滤液中锂离子的含量随交换次数的变化

Fig.3-6 Relationship between molar number of  $\text{Li}^+$  infilted liquor and exchange times

#### 3.4.2.4 小结

通过对废旧母液的回收情况来看,在使用废旧母液进行离子交换过程中,交换效果明显降低,交换度提升缓慢,从母液中残留的锂离子量来看,尽管其中的锂离子含量仍然保持在  $0.4\text{mol/L}$ ,但是由于其中钠离子的影响,交换效果很差,因此这种离子回收方式不可取。

### 3.5 本章小结

本章主要考察了交换过程中残留在母液和滤液中的锂离子回收可能性。通过实验以及对实验结果的分析可知,交换后滤液中的锂离子是分子筛上物理吸附的部分,量很小,且由于使用的去离子水较多,导致得到的滤液锂离子含量过低,因此回收代价昂贵。交换后母液中锂离子含量较多,分子筛上的钠离子被交换到母液中,重复交换时,这些钠离子影响了母液的交换效率,在钠离子含量较大时,会使分子筛上已交换的锂离子流失。

总之,这种方法会降低锂离子交换度,对分子筛离子交换过程产生较大影响,因此并不可取。

为避免溶液中钠离子的影响,必须将其和锂离子分开,目前本实验室正在展开这方面的研究工作。

## 第4章 固相离子交换性能研究

### 4.1 引言

对于低硅铝 X 型沸石分子筛的锂离子交换,水溶液交换法操作简单,效果明显,在经过四次交换后,交换度可达到 96% 之上,满足工业使用的要求。从图 3-1 中可以看出,在第一次交换时,约有 40% 的钠离子被交换,第二次交换时,交换了约 30% 的钠离子,但是第三次,仅仅不到 10% 的钠离子被交换,第四次则更小。由此可得出结论,随着交换过程的进行,锂离子交换效率在逐次下降。

因此在第二次交换结束后,引入固相离子交换法,完成剩余阳离子的离子交换,以达到提高交换效率的目的。固相交换是一种应用广泛的离子交换手段,具有交换次数少,交换度可控等诸多优点,在分子筛的离子交换过程中应用较广。

一般认为,在固相交换过程中,首先是金属化合物脱离晶格到载体表面,然后金属化合物分子进一步扩散进入沸石笼内或孔道与沸石的阳离子反应。对高熔点金属化合物,第一步是速度控制步骤;对低熔点金属化合物,第二步是速度控制步骤。

影响固相离子交换反应速度的因素包括温度<sup>[118]</sup>、沸石孔径大小、待交换化合物的阴离子<sup>[119]</sup>以及沸石中被交换的阳离子等。

### 4.2 实验仪器与药品

#### 4.2.1 实验仪器与药品

实验所使用的主要试剂见表 4-1,主要仪器设备见表 4-2。

表 4-1 试验中使用试剂

Table 4-1 Chemical reagent in the experiment

试剂名称	规格	生产厂家
Na-LSX	工业级	天津建龙化工公司
HNO <sub>3</sub>	分析纯 (AR)	北京兴青红化工厂
LiCl·H <sub>2</sub> O	分析纯 (AR)	国药集团化学试剂有限公司
去离子水		自制

表 4-2 试验中的试验仪器

Table 4-2 Instruments in the experiment

器材名称	型号	生产厂家
电子天平	BS210S	北京赛多利斯天平有限公司
箱式马弗炉及程序升温控制仪	SX-4-10	天津泰斯特仪器有限公司
循环水式真空泵	SHZ-D (III)	巩义市黄峪予华仪器厂
电热鼓风干燥箱	ZKF030	上海试验仪器厂有限公司



## 4.2.2 表征设备及型号

### 4.2.2.1 电感耦合等离子发射光谱 (ICP)

采用美国 PE 公司生产的 Optima 2000DV 电感耦合等离子发射光谱, 波长范围 160-900, 分辨率:  $\leq 0.003\text{nm}$ , 精密度:  $\text{RSD} \leq 0.5\%$

### 4.2.2.2 X 射线粉末衍射 (XRD) 分析

采用德国 BRUKER/AXS 公司的 D8 ADVANCE 型 X 射线粉末衍射仪。CuK $\alpha$  辐射( $\lambda=1.54\text{\AA}$ ), 镍滤波。管电压 35KV, 管电流 20mA, 扫描速度  $0.5\text{min}^{-1}$ 。

### 4.2.2.3 红外 (FT-IR) 分析

采用德国布鲁克公司的 TENSOR-27 型傅立叶红外光谱仪, 溴化钾压片, 范围  $4000\text{cm}^{-1} \sim 400\text{cm}^{-1}$ , 分辨率优于  $1\text{cm}^{-1}$ 。

### 4.2.2.4 扫描电子显微镜 (SEM) 分析

采用荷兰 FEI 公司的 FEI Quanta 200 型扫描电子显微镜。加速电压 200KV~30KV, 分辨率 3.5mm, 放大倍率  $\times 25 \sim \times 200,000$ , 高真空度  $6 \times 10^{-4}\text{Pa}$ , 低真空度 13Pa~133OPa, 环境真空 133Pa~2600Pa, SE 探头 ETD/LFD/GSED, BSE 探头 SSD, 最大样品尺寸  $\phi 200\text{mm}$ 。

### 4.2.2.5 热重 (TG-DTA) 分析

采用国产的 WCT-2 型热重-差热综合分析仪, 空气气氛流速  $50\text{ml/min}$ , 升温速度  $10\text{K/min}$ , 最高温度  $1000^\circ\text{C}$ 。

## 4.3 固相交换的交换过程

### 4.3.1 分子筛样品的活化

将经过两次水溶液离子交换的低硅铝 X 型沸石分子筛 (其锂离子交换度约为 86%), 按照 3.2.1 的步骤进行活化, 活化后的样品装入封口袋备用。

### 4.3.2 固相离子交换的交换步骤

取一定量的沸石分子筛粉末和一水氯化锂固体混合, 研磨均匀, 置于马弗炉中, 设定升温程序: 室温条件下, 以  $1^\circ\text{C/min}$  的梯度, 升温至  $120^\circ\text{C}$ , 恒温 120min; 以  $1.33^\circ\text{C/min}$  的温度梯度升温至  $200^\circ\text{C}$ , 恒温 120min; 然后以  $2.5^\circ\text{C/min}$  的梯度升温至一定温度, 恒温数小时。

其中, 分子筛和一水氯化锂的比例按照分子筛中剩余钠离子的量和一水氯化锂中锂离子的量来计算, 比值设定为 1: 0.5, 1: 1, 1: 1.5 和 1: 2, 升温的终点温度设为  $200^\circ\text{C}$ ,  $250^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$ ,  $350^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$ ,  $450^\circ\text{C}$  和  $500^\circ\text{C}$ , 恒温时间则

设为 60min, 120min, 180min, 240min, 300min 和 360min。

### 4.3.3 最终产品的活化

取一定质量的 Na-LSX 原粉, 置于马弗炉中, 将程序升温设计为: 室温条件下, 以 5°C/min 的步长升温到 100°C, 恒温 2h, 然后以 5°C/min 的步长升温到 450°C, 恒温 1h。

## 4.4 不同的交换条件对交换度的影响

锂离子的交换度的具体计算方法按照 2.3.1 中公式, 即计算锂离子交换度的公式为:

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

$A$ : ICP 得到的锂离子含量 (ppm);

$V$ : 定容的体积(L);

$M$ : 溶解掉的分子筛的质量(g);

$M(\text{Na})$ : Na 的相对分子质量;

$M(\text{Na})'$ : 分子筛中 Na 的总相对分子质量;

$M(\text{Li})$ : Li 的相对分子质量;

$M_f$ : 分子筛的相对分子质量;

### 4.4.1 分子筛和氯化锂的比例对交换度的影响

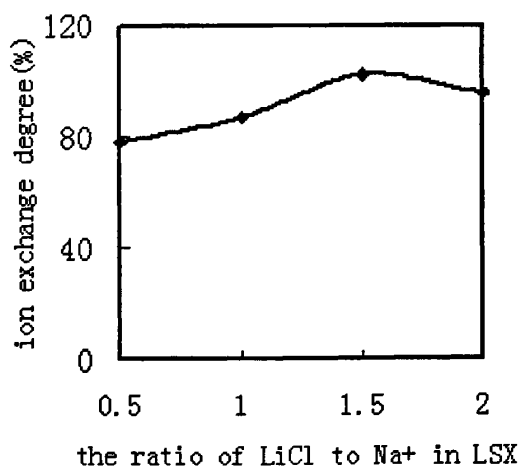


图 4-1 锂盐 Li<sup>+</sup> 和分子筛 Na<sup>+</sup> 比对交换度的影响

Fig.4-1 Effect of the ratio of Li<sup>+</sup> to Na<sup>+</sup> ion the exchanged degree of LSX

以 2g 经两次交换过的分子筛为原料, 分别考察分子筛和一水氯化锂的比例为 1: 0.5、1: 1、1: 1.5 和 1: 2 (如图 4-1)。实验结果显示, 四种交换比例下,

得到的交换度依次为 78.37%、87.33%、102.39%和 96.01%。根据图 4-1 显示的交换度趋势来看,交换度随着一水氯化锂用量的增加而增大,确定交换比例为 1:1.5。

在考察 1:1.5 样品时,得到了交换度超过 100%的现象,这一方面是因为所使用仪器的误差仪器,另一方面,也可能是在分子筛样品的冲洗过程中,由于冲洗并不彻底,导致部分氯化锂吸附在分子筛表面。

#### 4.4.2 交换时间对交换度的影响

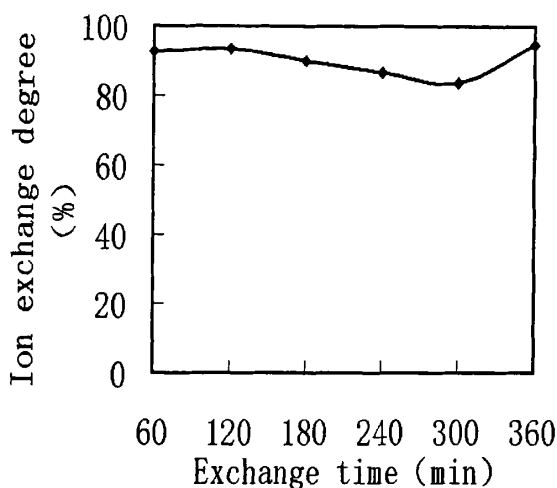


图 4-2 交换时间对交换度的影响

Fig. 4-2 Effect of exchange time on the ion exchange degree of LSX

以 2g 交换度为 86%的分子筛为原料,按照 1:1.5 的比例与 LiCl 混合,每次交换的终点温度恒温时间分别设为 60min、120min、180min、240min、300min 和 360min。考察交换时间对交换度的影响,曲线如图 4-2 所示,随着时间递增,其交换度依次为 92.76%、93.41%、90.02%、86.66%、83.86 和 94.49%,交换度波动范围很小,将最终恒定温度设为 180min。

#### 4.4.3 交换温度对交换度的影响

将交换温度设为 200℃, 250℃, 300℃, 350℃, 400℃, 450℃, 500℃。得到图 4-3 曲线,在各个温度条件下,其交换度分别为 92.26%、93.71%、94.61%、97.41%、90.86%、102.05%和 99.42%,可以看出,在这个温度范围内,交换度保持了较高水平,且随着温度升高,交换度也呈现上升的趋势,故将温度定为 350℃。

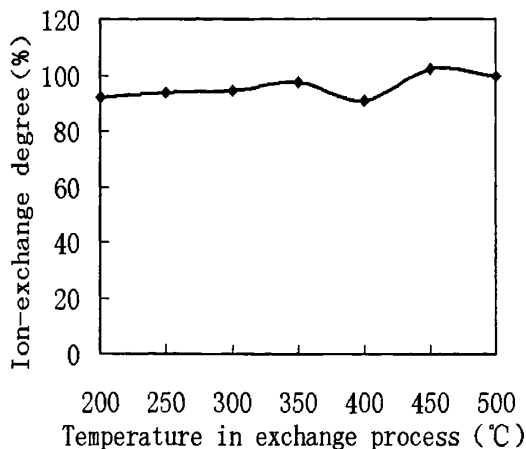


图 4-3 交换温度对交换度的影响

Fig. 4-3 Effect of exchanged temperature on the ion exchange degree of LSX

## 4.5 结构性能表征

### 4.5.1 XRD 分析

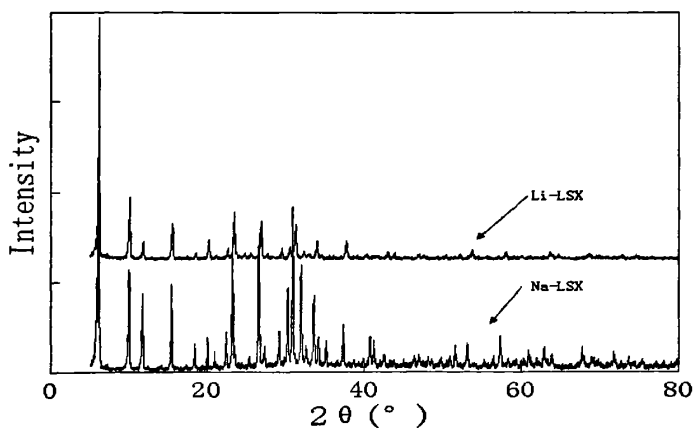


图 4-4 未交换的分子筛和固相交换后的分子筛的 XRD 图

Fig.4-4 XRD patterns of Na-LSX and Li-LSX samples

图 4-4 是未交换样品 (Na-LSX) 和分别经过水溶液交换和固相交换之后得到样品 (Li-LSX) 的 XRD 图。由比较分析可知, 交换后分子筛各个峰均向大角度方向移动, 表 4-3 列出了几个主要峰的移动情况。按照这几个峰的晶面计算得到晶胞常数  $a_0$ 。由此推断, 交换后晶胞收缩, 但骨架元素未被交换。

表 4-3 样品主要晶面对应的角度

Table4-3 Angles of crystal face of samples

晶面	编号	峰值对应角度(°)	晶面	编号	峰值对应角度(°)
(1, 1, 1)	1	6.1	(5, 3, 3)	1	23.28
	2	6.14		2	23.56
(2, 2, 0)	1	9.98	(5, 5, 3)	1	26.62
	2	10.04		2	26.92
(3, 3, 1)	1	15.42	(7, 1, 5)	1	30.9
	2	15.52		2	31.3

注：1 为 Na-LSX（晶胞常数  $a_0=25.4578$ ）；2 为 Li-LSX（晶胞常数  $a_0=25.0636$ ）

#### 4.5.2 SEM 分析

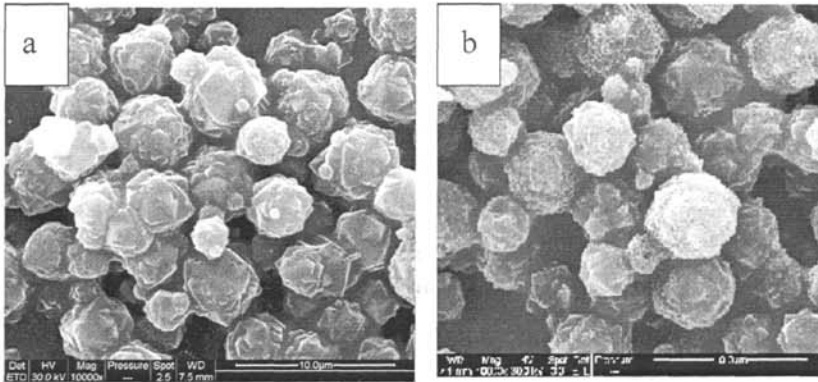


图 4-5 样品的 SEM 照片，a: Na-LSX, b: Li-LSX

Fig. 4-5 SEM images of samples, a: Na-LSX, b: Li-LSX

图 4-5 是未交换样品(Na-LSX)和先后经过水溶液交换和固相交换的样品(Li-LSX)的 SEM 照片。交换前后的分子筛粒度分布范围变化不大(均为 $\sim 5\mu\text{m}$ )，且轮廓清晰，说明离子交换对其形貌影响不大。

#### 4.5.3 TG-DTA 分析

图 4-6 和图 4-7 分别是固相交换得到样品 (Li-LSX) 的 TG-DTG 和 TG-DTA 曲线。从图中的 TG 曲线可以看出，样品的失重率约为 32%，且失重主要发生在 200℃之前，并延续到 400℃之后，这说明失重的组分主要是分子筛吸附的水，而原粉的失重在 400℃之前就停止了，这也说明 Li-LSX 和水之间的结合力比 Na-LSX 大。TG 曲线在 700℃之后出现了上扬，这和 Na-LSX 曲线的情况相同，即样品在高温条件下被氧化。

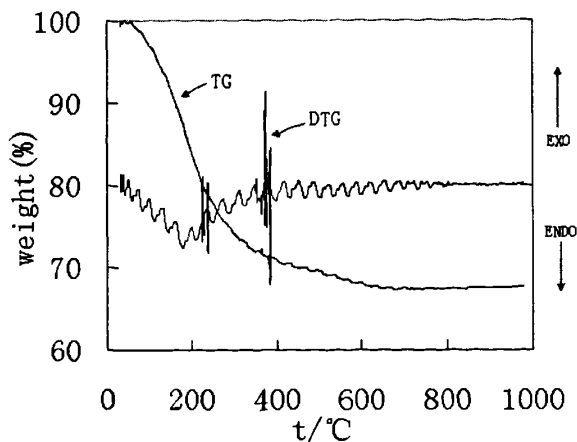


图 4-6 固相交换样品的 TG-DTG 曲线

Fig. 4-6 TG-DTG curves of sample prepared by solid state ion-exchanged process

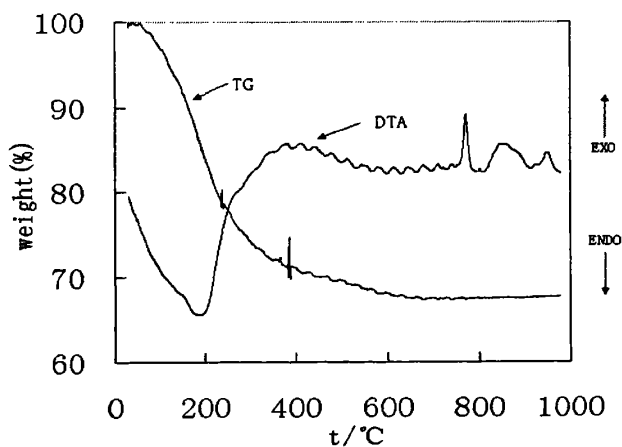


图 4-7 固相交换样品的 TG-DTA 曲线

Fig.4-7 TG-DTA curves of sample prepared by solid state ion-exchanged process

DTA 曲线中, 200°C 之前的吸热峰是分子筛的吸附水或者结晶水吸热脱离分子筛所致。对比 Na-LSX 的 DTA 曲线中在 530°C-560°C 范围内有一个吸热峰, 即在此温度下出现了骨架坍塌, 分子筛样品在 700°C 之前没有明显的吸热放热峰, 这说明相比于前者, 后者的稳定性上升。

Na-LSX 的 DTA 曲线 (图 2-9a) 中, 200°C 以下的吸热峰为物理吸附水的脱离。在图 4-7 中, 该峰后移可能是由于结晶水和分子筛之间的作用力增大。在 400°C 左右出现的杂峰, 为吸附杂质氧化分解所致。

#### 4.5.4 FT-IR 分析

图 4-8 是经固相交换的分子筛样品 (Li-LSX) 和原样品 (Na-LSX) 的红外谱图。比较分析可知, 970 $\text{cm}^{-1}$  处附近的谱峰应当为 Si-O-Al 键的振动。Si-O-Al 键代表了沸石骨架原子成键的基本特征(硅铝比约为 1), 所以该峰最强, 图中此峰分别出现在 965.97 $\text{cm}^{-1}$  和 951.63 $\text{cm}^{-1}$ , 且两峰位置变化不大, 说明离子交换并未改变沸石骨架结构元素。

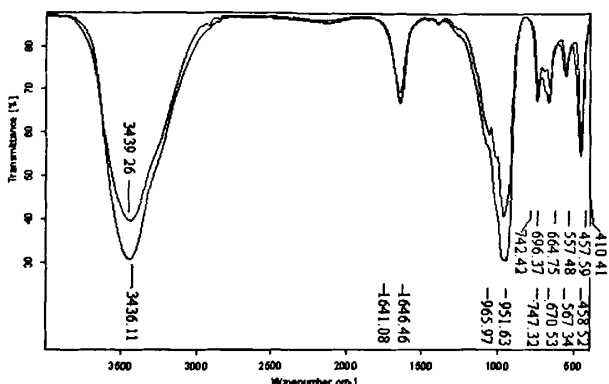


图 4-8 经过固相交换后得到样品和未交换样品的红外谱图

Fig. 4-8 IR spectrum of sample before and after prepared by solid state ion-exchanged process

如图所示, 离子交换后, 四面体内部伸缩振动特征峰 664.75  $\text{cm}^{-1}$  和 696.37 $\text{cm}^{-1}$  移动到 670.53 $\text{cm}^{-1}$  并在高于此值的位置出现一个较小的肩峰, 四面体外部伸缩振动特征峰由 742.42 $\text{cm}^{-1}$  移动到 747.32 $\text{cm}^{-1}$ 。550-600 $\text{cm}^{-1}$  和 440-500 $\text{cm}^{-1}$  范围的谱带分别归属为双环振动与变角振动, 交换前分子筛双环振动的特征峰位于 557.48 $\text{cm}^{-1}$ , 交换后该峰移动到 567.34 $\text{cm}^{-1}$  附近, 变角振动峰则由 457.59 $\text{cm}^{-1}$  变为 458.52 $\text{cm}^{-1}$ 。

如上文 2.4.4 分析, 结构中四元环所对应的特征峰应在 410 $\text{cm}^{-1}$  附近, 而六元环则应该在频率更低的位置。除上述几个主要谱峰外, 1637 $\text{cm}^{-1}$  附近 (两个样品分别在 1641.08 $\text{cm}^{-1}$  和 1646.46 $\text{cm}^{-1}$ ) 和 3435 $\text{cm}^{-1}$  (两个样品分别在 3439.26 $\text{cm}^{-1}$  和 3436.11 $\text{cm}^{-1}$ ) 均存在谱峰, 分别是羟基谱带和晶格水所致。

#### 4.6 本章小结

将水溶液交换得到的分子筛即(Li, Na)-LSX 与 LiCl 固体按钠离子和锂离子比例 1: 1.5 混合, 置于研钵中, 研磨搅拌均匀, 得到的固体混合物按照以下的程序升温: 室温条件下, 以 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的梯度, 升温到 120 $^{\circ}\text{C}$ , 恒温 120min; 以 1.33 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的温度梯度升温到 200 $^{\circ}\text{C}$ , 恒温 120min; 然后以 2.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的梯度升温到 350 $^{\circ}\text{C}$ , 恒温 180min。

通过实验发现，这种方法，得到的分子筛交换度高(96%)，锂盐的利用率也高于水溶液交换。



## 第 5 章 两种交换方式得到的 Li-LSX 结构性能比较

### 5.1 引言

在本实验中,得到了两种锂型 X 型低硅铝沸石分子筛(Li-LSX),一种是经过四次水溶液交换后得到样品,另一种是经过两次水溶液交换后,利用固相交换法得到的样品,本章根据两种分子筛样品的结构表征手段,比较两种方式得到样品的异同。

### 5.2 表征设备及型号

#### 5.2.1 电感耦合等离子发射光谱(ICP)

采用美国 PE 公司生产的 Optima 2000DV 电感耦合等离子发射光谱,波长范围 160-900,分辨率:  $\leq 0.003\text{nm}$ , 精密度:  $\text{RSD} \leq 0.5\%$

#### 5.2.2 X 射线粉末衍射(XRD)分析

采用德国 BRUKER/AXS 公司的 D8 ADVANCE 型 X 射线粉末衍射仪。 $\text{CuK}\alpha$  辐射( $\lambda=1.54\text{\AA}$ ), 镍滤波。管电压 35KV, 管电流 20mA, 扫描速度  $0.5\text{min}^{-1}$ 。

#### 5.2.3 红外(FT-IR)分析

采用德国布鲁克公司的 TENSOR-27 型傅立叶红外光谱仪, 溴化钾压片, 范围  $4000\text{cm}^{-1}\sim 400\text{cm}^{-1}$ , 分辨率优于  $1\text{cm}^{-1}$ 。

#### 5.2.4 扫描电子显微镜(SEM)分析

采用荷兰 FEI 公司的 FEI Quanta 200 型扫描电子显微镜。加速电压 200KV~30KV, 分辨率 3.5mm, 放大倍率  $\times 25\sim \times 200,000$ , 高真空度  $6\times 10^{-4}\text{Pa}$ , 低真空度 13Pa~133OPa, 环境真空 133Pa~2600Pa, SE 探头 ETD/LFD/GSED, BSE 探头 SSD, 最大样品尺寸  $\phi 200\text{mm}$ 。

#### 5.2.5 热重(TG-DTA)分析

采用国产的 WCT-2 型热重-差热综合分析仪, 空气气氛流速  $50\text{ml/min}$ , 升温速度  $10\text{K/min}$ , 最高温度  $1000^\circ\text{C}$ 。

### 5.3 表征结果与分析

#### 5.3.1 红外表征(FT-IR)技术

图 5-1 是水溶液交换和固相交换得到的锂型 X 型沸石分子筛的红外谱图。由图可知, 代表沸石吸附水的峰变化不大, 在两个曲线中分别位于  $3436.87\text{cm}^{-1}$  和  $3436.11\text{cm}^{-1}$ ; 代表羟基谱带的峰则分别位于  $1641.50\text{cm}^{-1}$  和  $1646.46\text{cm}^{-1}$ ; Si-O-Al

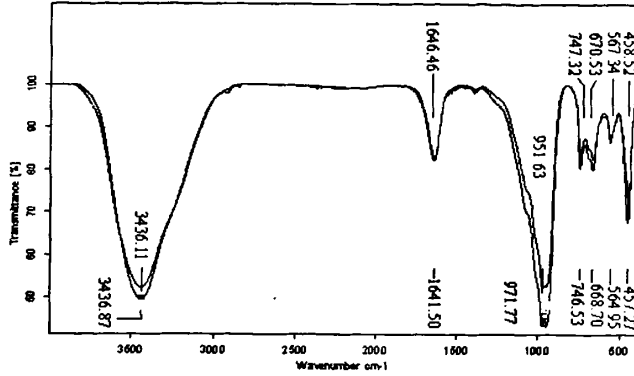


图 5-1 水溶液交换和固相交换得到 Li-LSX 的红外谱图

Fig. 5-1 IR Spectrum of Li-LSX prepared by aqueous media and solid-state ion exchange method

键代表了沸石骨架原子成键的基本特征，理论上此峰位于  $960\text{ cm}^{-1}$  附近，在两曲线中，此峰位于  $971.77\text{ cm}^{-1}$  和  $961.63\text{ cm}^{-1}$ ；代表四面体外部伸缩振动的峰分别位于  $746.53\text{ cm}^{-1}$  和  $747.32\text{ cm}^{-1}$ ；代表四面体内部伸缩振动的峰位于  $668.70\text{ cm}^{-1}$  和  $670.53\text{ cm}^{-1}$ ；双环振动的峰分别为  $584.95\text{ cm}^{-1}$  和  $587.34\text{ cm}^{-1}$ ；变角振动峰则为  $457.27\text{ cm}^{-1}$  和  $458.52\text{ cm}^{-1}$ 。

### 5.3.2 X 射线衍射(XRD)技术

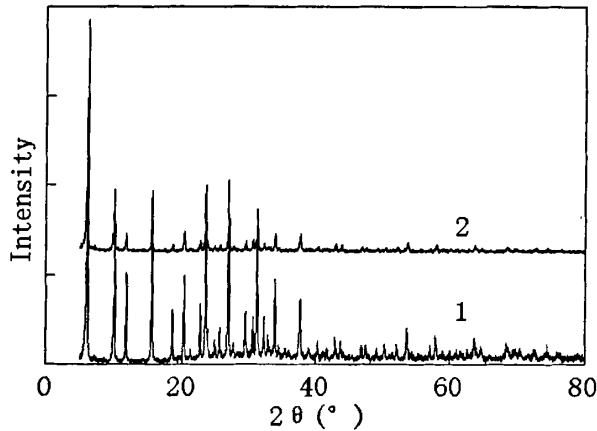


图 5-2 两种交换方式下的 Li-LSX 的 XRD 曲线

Fig. 5-2 XRD patterns of Li-LSX prepared by aqueous media and solid-state ion exchange method

图 5-2 是两种交换方式分别得到的 Li-LSX 的 XRD 谱图。其中，1 号曲线为水溶液交换得到的样品，2 号曲线为固相交换得到的样品。从两条曲线来看，各个相应的衍射峰位置是相符的，没有发生位移，这说明，两种方法得到的沸石分

子筛在骨架元素以及骨架结构方面没有差异。但是它们的强度差异较大，这是因为沸石分子筛是一种晶体水合物，而晶体中的水分子对衍射峰强度有屏蔽作用，特别是对低角度的各个衍射峰影响更大，这就导致可能出现不同的 XRD 谱图中相同峰强度差距较大的现象。

### 5.3.3 扫描电镜(SEM)分析

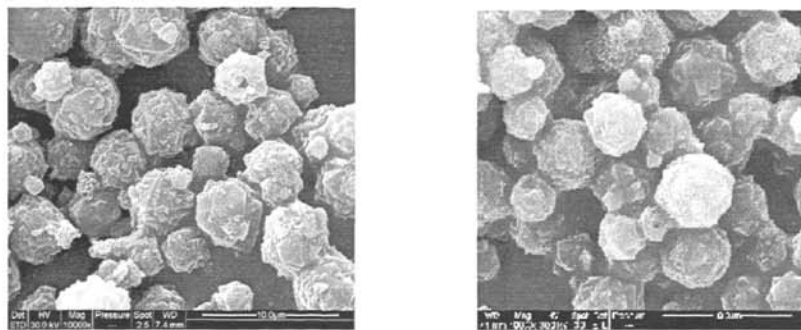


图 5-3 两种交换方式下的 Li-LSX 的 SEM 照片

Fig. 5-3 SEM images of Li-LSX prepared by aqueous media and solid-state ion exchange method

图 5-3 是两种不同的交换方式得到的 Li-LSX 的 SEM 照片。左图为水溶液交换得到的照片，右图为固相交换得到的照片。由图可知，两种交换方法得到的分子筛样品的粒度分布范围均较窄( $\sim 5\mu\text{m}$ )，且轮廓清晰，说明两种离子交换法对其形貌影响不大。

### 5.3.4 热重分析

综合图 2-7、2-8、2-9 以及 4-6 和 4-7 得知，两种交换方法得到的样品均在  $200^\circ\text{C}$  左右有明显的吸热峰，这是沸石分子筛上吸附水在加热情况下，吸热丧失所致。相比于未经交换的样品在  $500^\circ\text{C}$  左右出现骨架坍塌的现象，两种方式得到的样品均是在  $800^\circ\text{C}$  左右出现骨架的坍塌现象，这说明两种交换条件下得到的样品的热稳定性均较交换前有所提高，且提高的程度相同。

## 5.4 本章小结

水溶液交换和固相交换是两种不同的离子交换方式，但是根据得到的样品的表征来看，两种方式得到的样品在结构性能上并没有差异。

## 结论与展望

吸附剂是工业上变压吸附分离过程中的关键环节,对它的改性研究一直是该领域的热点,改性主要针对两种元素,一是对其骨架元素的改性,另一是对其非骨架元素的改性。本文主要讨论了对非骨架元素,即骨架外阳离子的改性。将传统的水溶液交换法和固相交换法相结合,得到了一种制备锂型低硅铝 X 型沸石分子筛的新方法。

通过实验,本论文主要得到如下结论:

1 水溶液交换的最优交换条件为:90℃水浴,LiCl 溶液的交换浓度 0.4mol/L、交换次数为 4 次,每次交换的交换时间为 2 小时。在这个交换条件下得到的 Li-LSX 分子筛交换度达 96%以上,基本满足工业上的应用要求;

2 在水溶液交换条件的考察中发现,两次交换之后,沸石分子筛中的锂离子交换度达到 86.6%,且第三次和第四次的锂离子利用率均很低,不足 10%;

3 以两次水溶液交换所得到的沸石分子筛为原料,利用固相交换法实现剩余阳离子位置的锂离子交换,得到的最佳交换条件为:在沸石分子筛和一水氯化锂的比例为 1:1.5(沸石分子筛中的钠离子和一水氯化锂中的锂离子的比例)的条件下,按照以下程序进行离子交换:室温条件下,以 1℃/min 的梯度,升温到 120℃,恒温 120min;以 1.33℃/min 的温度梯度升温到 200℃,恒温 120min;然后以 2.5℃/min 的梯度升温到 350℃,恒温 180min 后,自然降温。

在此基础上,利用 FT-IR、TG-DTA, XRD 以及 SEM 等手段对样品进行了结构方面的表征,结论如下:

1. 通过对样品的 FT-IR 表征,发现组成沸石分子筛的基本结构单元没有改变,仍然以 Si-O-Al 为主,但由于锂离子比钠离子小,对骨架振动的影响也略有不同,例如代表四面体内部伸缩振动的峰由 664.75  $\text{cm}^{-1}$  和 696.37  $\text{cm}^{-1}$  两个峰移动到了 668.70  $\text{cm}^{-1}$  并在 696  $\text{cm}^{-1}$  附近出现一个较小的肩峰,而代表四面体外部伸缩振动的峰则由 742.42  $\text{cm}^{-1}$  移动到了 746.53  $\text{cm}^{-1}$ ,双环振动的特征峰由 557.48  $\text{cm}^{-1}$  变为 584.95  $\text{cm}^{-1}$  附近出现大小不等的双峰等等;

2. 通过 TG-DTA 分析发现,与文献报道结果比较,脱水峰向高温方向移动,说明经过交换沸石分子筛的吸水能力增强,骨架坍塌温度提高,从不到 600℃,提高到 700℃左右,表明交换后的沸石分子筛热稳定性有所提高;

3. XRD 分析结果显示交换之后,分子筛的各个特征峰普遍向大角度方向位移,说明晶面间距(d 值)变小,这是由于锂离子半径较小,一方面可以完全进入沸石分子筛中较小的笼,另一方面,在相同电荷的情况下,较小的离子半径削弱了离子和骨架元素之间的作用力,使骨架收缩,晶胞缩小;

4. 通过 SEM 照片可以发现,交换前后分子筛的粒度不变,且分布范围均较窄( $\sim 5\mu\text{m}$ ),轮廓清晰,说明离子交换法对其形貌影响不大;

5. 通过比较水溶液交换法和固相交换法所得到的 Li-LSX 沸石分子筛, FT-IR、TG-DTA、XRD 以及 SEM 等分析表征结果显示这两种方法所制备样品在结构性能上没有差异。

Li-LSX 在吸附分离工业上的应用具有巨大潜力, 对它的研究也方兴未艾, 考虑到离子交换过程中的难点和重点, 以下几个方面可能成为今后一段时间的研究方向:

第一, 离子交换方法的改进和革新, 离子交换是制备 Li-LSX 沸石分子筛的主要手段, 但是目前工业上采用的离子交换方法, 存在着较多的问题, 改善交换方法是这个领域的重点问题;

第二, 锂盐的回收利用问题, 随着国际锂盐价格的不断攀升, 锂盐的利用率和废液中锂盐的回收就成为 Li-LSX 沸石分子筛在工业上推广应用的瓶颈, 由本文可知, 简单的重复回收很难得到良好的交换效果, 这说明需要建立更为复杂的过程来实现这一目标;

第三, 锂盐的选择, 实验显示, 使用的锂盐种类, 即阴离子对交换度也有一定影响, 但其机理方面原因还不很清楚, 探讨阴离子对交换过程的影响, 并找到对交换度影响最小的阴离子, 乃至找到可以促进离子交换的阴离子也将是研究的方向。

如何找到一种合适的途径, 制备成本低廉, 交换度高的 Li-LSX 沸石分子筛, 是关系到这种沸石分子筛在工业上应用前景的主要问题。目前很多的科研工作者将精力投入到这方面的工作中来。可以预见, 随着研究的深入和生产工艺的成熟, Li-LSX 沸石分子筛在工业上的应用必将得到更深层次的推广。

## 参考文献

- 1 X. S. Zhao, G. Q. Lu (MAX), G. J. Millar. Encapsulation of Transition Metal Species into Zeolites and Molecular Sieves as Redox Catalysts: Part I -Preparation and Characterisation of Nanosized TiO<sub>2</sub>, CdO and ZnO Semiconductor Particles Anchored in NaY Zeolite. *Journal of Porous Material*, 1996, 3(1): 61~66
- 2 R. M. Barrer, C. Bedford. Synthesis of a Zeolitic Mineral with Chabazitelike Sorptive Properties. *J.Chem. Soc.* 1948, 127~132
- 3 李晓峰, 吕志平, 李玉平. 丝光沸石应用研究现状与前景. *应用研究*. 2004, 6(3): 73~77
- 4 S. T. Willson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigen. Aluminophosphate Molecular Sieves: a New Class of Microporous Crystalline Inorganic Solids. *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104(4): 1146~1147
- 5 张铨昌. 沸石分子筛的合成与应用. *硅酸盐学报*. 1992, 20(6): 544~549
- 6 C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck. Odered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-crystal Template Mechanism. *Nature*. 1992, 359: 710~712
- 7 P. Y. Feng, X. H. Bu, G. D. Stucky. Hydrothermal Syntheses and Structural Characterization of Zeolite Analog Compounds Based on Cobalt Phosphate. *Nature*. 1997, 388: 735~741
- 8 X. Bu, P. Feng, G. D. Studky. A Lamellar Hydrated Barium Cobalt Phosphate with a Two-dimensional Array of Co-O-Co Network: Ba(CoPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·uH<sub>2</sub>O. *Journal of Solid State Chemistry*. 1997, 131(2): 387~393
- 9 S. I. Zones, Y. Nakagawa, L. T. Yuen, T. V. Harris. Guest/host Interactions in High Silica Zeolite Synthesis: [5.2.1.02.6] Tricyclodecanes as Template Molecule. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118(32): 7558~7567
- 10 S. I. Zones, Y. Nakagawa, G. S. Lee, C. Y. Chen, L. T. Yuen. Searching for New High Silica Zeolites through a Synergy of Organic Templates and Novel Inorganic Conditions. *Microporous Mesoporous Mater.* 1998, 21(4-6): 199~221
- 11 T. Gier, X. H. Bu, P. Y. Feng, G. D. Stucky. Synthesis and Oranization of Zeolite-like Materials with Three-dimensional Helical Pores. *Nature*. 1998, 395: 154~157
- 12 袁忠勇, 周午纵, 李赫垣. 沸石类分子筛合成研究新进展. *化学进展*. 2001, 13(2): 113~117
- 13 A. De Mallmann, D. Barthomeuf. Change in Benzene Adsorption with Acidobasicity of (Cs, Na)-X Zeolites Studies by I. R. Spectroscopy. *Zeolite*. 1988, 8(4): 292~301
- 14 北京大学化学系物质结构小组. 沸石分子筛的结构. *化学通报*. 1974, 4: 49~62
- 15 中国科学院大连化物所分子筛组. 沸石分子筛, 北京: 科学出版社, 1978
- 16 郭岱石, 马正飞, 李娟, 姚虎卿. XRD 测定 NaY 型分子筛的钾离子交换度. 离子交换与

- 吸附. 2002, 18(6): 516~521
- 17 崔邑诚, 张爱民, 董家騷, 须沁华. Li-LSX 沸石中阳离子分布与空分性能的研究. 化学学报. 2003, 61(3): 350~353
  - 18 J. J. 马斯尼, D. 普勒, J. 萨克勒. 附聚和交换锂的 X 和 LSX 沸石的制备方法. CN1344677A, 2002
  - 19 S. Moreau, J. Labasque, D. Rouge. Absorbent Having Heterogeneous Exchange Factor and PSA Process Employing such an Absorbent. US6053966, 2000
  - 20 孙继红, 刘宗昉. 一种制备锂型低硅铝 X 型沸石分子筛的离子交换方法. CN200710121786.2, 2007
  - 21 H. K. Beyer, H. G. Karge, G. Borbely. Solid-state Ion Exchange in Zeolites: Part 1. Alkaline Chlorides/ZSM-5. 1988, 8(1): 79~82
  - 22 A. V. Kucherov, A. A. Slinkin. Solid-state Reaction as a Way to Transition Metal Cation Introduction into High-silica Zeolites. J. Mol. Catal. 1994, 90(3): 323~354
  - 23 Ya. Neinska, Ch. Minchev, R. Dimitrova, N. Micheva, V. Minkov, V. Kanazirev, "Stud. Surf. Sci. Catal.". Vol. 84, ed. By J. Weitkamp, Elsevier, Amsterdam. 1994, 989
  - 24 G. Borbely, H. K. Beyer, L. Radics, P. Sandor, H. G. Karge. Solid-state Ion Exchange in Zeolites: Part IV. Evidence for Contact-induced Ion Exchange between Hydrated NaY Zeolite and Metal Chlorides. Zeolites. 1989, 9(5): 428~431
  - 25 H. G. Karge, G. Borbely, H. K. Beyer. Solid-state Ion Exchange in Zeolites: Part 6. System  $\text{LaCl}_3/\text{NaY}$  Zeolite. Zeolites. 1994, 14(7): 512~518
  - 26 H. Toufar, S. Toufar, K. M. Philip, F. O. Adeola, R. F. Frank, B. B. Martin. Method of Manufacture of Molecular Sieve. US5916836, 1999
  - 27 杨春, 须沁华. 水合 NaX 沸石与碱金属盐类间的固相交换. 高等学校化学学报, 1996, 9: 1336~1340
  - 28 杨春, 须沁华. 碱金属离子 X 型沸石的固相离子交换及其催化性能的研究. 化学学报. 1997, 55: 562~569
  - 29 D. Gary, R. L. Saulx. Process for Purifying Inert Fluids by Adsorption on LSX Zeolite. US6083301, 2000
  - 30 E. I. Basaldella, A. Kikot, J. C. Tara. Effect of Pellet Pore Size and Synthesis Conditions in the in Situ Synthesis of Low-Silica X Zeolite. Ind. Eng.Chem. Res. 1995, 34: 2990~2992
  - 31 申少华, 李爱玲. X 型沸石粉体的水热制备与表征. 硅酸盐学报. 2004, 32(8): 997~1002
  - 32 杨槐馨, 马静红, 李瑞丰, 杜君, 谢克昌. 铁络合物/八面沸石催化剂中沸石主体的纳米效应. 催化学报. 2002, 23(1): 51~55
  - 33 徐如人, 庞文琴. 分子筛与多孔材料化学. 北京: 科学出版社, 2004
  - 34 陈伯君, 包莉鸿, 徐中强. ICP-AES 内标法测定分子筛的组成. 分析测试技术与仪器.

- 2004, 10(1): 30~33
- 35 姜涛, 雷志祥. ICP-AES 测定 Beta 沸石分子筛中的 Si 和 Al. 光谱实验室. 2003, 20(3): 350~352
- 36 徐如人, 庞文琴, 屠昆岗. 沸石分子筛的结构与合成. 长春: 吉林大学出版社, 1987: 131~162
- 37 杜宝石, 杨鹏飞, 赵蕾. 利用分峰法测定 4A 分子筛的结晶度. 郑州大学学报 (自然科学版). 2001, 33(4): 73~76
- 38 王彪, 王槐平. 分子筛催化剂结晶度和硅铝比的 X 射线分析. 石油大学学报 (自然科学版). 1998, 22(1): 70~75
- 39 储刚, 陈刚. X 射线衍射法测定 ZSM-5 分子筛硅铝比. 石油化工. 1995, 24(7): 498~499
- 40 雷晓钧, 胡克季, 薛志元. 自粘结低硅铝 X 型沸石的结构、吸附和  $N_2/O_2$  分离比. 化学学报. 1999, 57(1): 5~11
- 41 Feuerstein M, Engelhardt G, McDaniel P L, MacDougall, Gaffney T R. Solid-state Nuclear Magnetic Resonance Investigation of Cation Siting in LiNaLSX Zeolites. Micro. and Meso. Mater. 1998, 26:27~35
- 42 J Plevert, De Menorval L C, Di Renzo F, Di Renzo, Fajula F. Accessibility of Cation Site in Zeolites by  $^6Li$  MAS NMR Spectroscopy Using Paramagnetic  $O_2$  as a Chemical Shift Agent. The Example of Zeolite Li-LSX. J. Phys. Chem. B, 1998, 26: 3412~3416
- 43 Y. W. Li, R. T. Yang. Hydrogen Storage in Low Silica Type X Zeolites. J Phys. Chem. B. 2006, 110(34): 17175~17181
- 44 B. Weinberger, F. D. Lamari, S. B. Kayiran, A. Gicquel, D. Levesque. Molecular Modeling of  $H_2$  Purification on Na-LSX Zeolite and Experimental Validation. AIChE Journal. 2005, 51(1): 142~148
- 45 A. Plenninger, O. H. Songa. Method for the Production of Shaped Zeolites and Method for Eliminating Impurities from a Gas Stream (as Amended). US2007/0062369, 2007
- 46 P. Hawes, Scheuble A., B. K. Uetibon. Method for Sulfur Compounds Removal from Contaminated Gas and Liquid Streams. US2007/0193939, 2007
- 47 L. Cecile, R. Monpensier, P. G. Schmitt. Method of Purifying a Gas Stream Contaminated by  $CO_2$  and One or More Hydrocarbons and/or Nitrogen Oxides by Adsorption on an Aggregated Zeolitic Adsorbent. WO2005/061100, 2005
- 48 C. 卢茨, P. G. 施米特. 通过用聚集的沸石吸附剂吸附来提纯被  $CO_2$  和一种或多种烃类和/或多种烃类和/或氮氧化物的污染的气流的方法. CN1917952A, 2007
- 49 M. T. 格朗, F. 穆然, F. 马约勒特, J. 鲁埃. 沸石类吸附剂其制备方法及其在气流脱碳方面的应用. CN1378480, 2002
- 50 李宏愿, 尹东红, 李东文, 李文震. 一种低氟硫化物杂质脱除分子筛吸附剂及其制备方



- 法. CN1981922, 2005
- 51 M. L. Babickl, B. G. Keefer, A. C. Gibbs. PSA with Adsorbents Sensitive to Contaminants. US7160367, 2007
- 52 施平平, 王银叶, 史艳娇. 纳米 X 型沸石制备及其在镍废水吸附处理中的应用. 天津城市建设学院学报. 2004, 10(2): 114~117
- 53 S. Kulprathipanja, K. K. Kuhnle, M. S. Patton. Process for Separating Durene from Substituted Benzene Hhdrocarbons. US5223589, 1993
- 54 T. Senzaki, T. Takayama, T. Hara. Separation of Isopropenylbenzenes. JP10182512, 1998
- 55 N. A. Sokolova, V. B. Kazanskii. Diffusion of Ethane-Hydrogen Mixtures in LiLSX and CaA Zeolites Studied by Diffuse Reflectance IR Spectroscopy, Kinetics and Catalysis. 2005, 46(6): 879~883
- 56 X. Canet, F. Gilles, B. L. Su, G. Weireld, M. Frere. Adsorption of Alkanes and Aromatic Compounds on Various Faujasites in the Henry Domain. 2. Composition Effect in X and Y Zeolites. J. of Chemical&Engineering Data. 2007, 52(6): 2117~2137
- 57 侯瑞宏. 国外变压吸附空分制氧技术进展. 黎明化工. 1994, (6): 8~10
- 58 W. H. McRobble. Separation of an Oxygen-nitrogen Mixture. US3140931, 1964
- 59 D. W. McKee. Separation of an Oxygen-nitrogen Mixture. US3140932, 1964
- 60 C. W. Skarstram. Method and Apparatus for Fractionating Gaseous Mixtures by Adsorption. US2944627, 1960
- 61 J. L. Wagner. Selective Adsorption Process. US3430418, 1969
- 62 L. B. Battn. Selective Adsorption Process. US3564816, 1971
- 63 L. B. Batta. Selective Adsorption Process for Air Separation. US3717974, 1973
- 64 春名一生. 变压吸附制氧装置技术. 低温与特气. 1994, 4: 28-30
- 65 韩跃斌, 王一平, 边守军. 变压吸附(PSA)空气分离工艺技术进展. 天然气化工. 1999, 24(6): 36~41
- 66 陈翔龙. 变压吸附法(PSA)制氧技术简介. 上海硅酸盐. 1993, 4: 204~206
- 67 耿云峰, 耿晨霞, 张文效. 变压吸附(PSA)空分制氧技术进展. 煤化工. 2003, 104: 33~36
- 68 N. D. Huston, S. U. Rege, R. T. Yang. Mixed Cation LixAgy-containing Zeolites as Superior Adsorbents for Air Separation. ALChE J. 1999, 45(4): 724~734
- 69 J. Labasque, B. Lledos, S. Moreau. PSA Process Using a Faujasite Zeolite Containing Metal Cations as Adsorbent. US6261344B1, 2001
- 70 F. H. Tezel, G. Apolonatos. Chromatographic Study of Adsorption for Nitrogen, Carbon Monoxide and Methane in Molecular Sieve Zeolites. Gas Sep. Purif. 1993, 7(1): 11~17
- 71 W. Henry, J. R. Haynes, N. S. Phanindra. AIChE J. 1973, 19(5): 1043~1046
- 72 K. Weston, D. Jaussand, R. L. Chiang. Lithium Exchanged Zeolite X Adsorbent Blends.

- US2005/0272594, 2005
- 73 宋伟杰, 张永春, 张健. 变压吸附空分富氧吸附剂进展. 低温与特气. 2001, 19(1): 1~4
- 74 S. Yoshida, S. Hirano, M. Nakano. Nitrogen and Oxygen Adsorption Properties of Ion-exchanged LSX Zeolite. Kagaku Kogaku Ronbunshu. 2004, 30(4): 461~467
- 75 关莉莉, 段连运, 谢有畅. Li<sup>+</sup>交换的几种分子筛的氮氟分离性能. 物理化学学报. 2004, 20(7): 684~689
- 76 M. D. Romero, J. M. Gomez, G. Ovejero. Synthesis of LSX Zeolite by Microwave Heating. Materials Research Bulletin. 2004, 39(3): 389~400
- 77 李建波, 夏汉祥, 魏渝伟, 张旭峰, 李宏愿. 低硅 / 铝比 X 型分子筛 (LSX) 的研究开发与工业化生产. 石油学报 (石油加工). 2006, 22(Suppl.): 86~89
- 78 C. C. Chao. Process for Separating Nitrogen from Mixture Thereof with Less Polar Substances. EP0297542, 1988
- 79 J. B. Kim. Preparation of Binderless Li-LSX Adsorbent for Oxygen PSA. Kongop Hwahak. 2004, 15(1): 81~85
- 80 J. J. Masini, D. Plee, J. C. Sacleux, J. L. Vidal. Process for the Preparation of Agglomerated Zeolites X and LSX Exchanged with Lithium. US2002/0031472, 2002
- 81 D. Plee. Method for Obtaining LSX Zeolite Bodies. US6264881B1, 2001
- 82 J. J. Masini, D. Plee, J. C. Sacleux. Process for the Preparation of Agglomerated Zeolites X and LSX Exchanged with Lithium. US6649556B2, 2003
- 83 J. B. Kim. Synthesis of Low-silica X Zeolite Fine Powder, Kongop Hwahak, 2003, 14(7): 979~983
- 84 V. R. Balse, M. Bluw. Preparation of Ion-exchanged Zeolites. US5932509, 1999
- 85 W. M. Douglas. Separation of an Oxygen-nitrogen Mixture. US3140933, 1964
- 86 M. S. A. Baksh, E. S. Kikkindes, R. T. Yang. Lithium Type X Zeolite as a Superior Sorbent for Air Separation. Sep. Sci. Technol., 1992, 27(3): 277~294
- 87 F. Hajime, Y. Yoshinori, Y. Toshiyuki. Heat-resistant Low-silica Zeolite and Its Production and Use. JP10310422, 1998
- 88 J. F. Kirner. Nitrogen Adsorption with Highly Li<sup>+</sup> Exchanged X-zeolites with Low Si/Al Ratio. US5268023, 1993
- 89 C. C. Chao, J. D. Sherman, J. T. Mullbaupt. Mixed Ion-exchanged Zeolites and Processes for the use Thereof in Gas Separations. US5174979, 1992
- 90 C. G. Coe, J. F. Kirner, T. R. White. Nitrogen Adsorption with a Ca and/or Sr Exchanged Lithium X-zeolite. US5152813, 1992
- 91 C. C. Chao. Process for Separation Nitrogen from Mixtures Thereof with Less Polar Substances. US4859217, 1989

- 92 S. Yoshida, K. Yamamoto. Separating Agent for Nitrogen-oxygen Mixed Gas and Gas Separation Method Using the Same, JP10118485, 1996
- 93 Y. D. Chen, R. T. Yang, P. Uawithya. Diffusion of Oxygen, Nitrogen and Their Mixtures in Carbon Molecular Sieve. *AIChE J.* 1994, 40(4): 577~585
- 94 I. Papai, A. Goursot, F. Francois, D. Plee, J. Weber. Modeling of N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> Adsorption in Zeolites. *J. Phys. Chem.* 1995, 99: 12925~12929
- 95 M. Feuerstein, R. F. Lobo. Characterization of Li Cations in Zeolite LiX by Solid-State NMR Spectroscopy and Neutron Diffraction. *Chem. Mater.* 1998, 10(8): 2197~2204
- 96 O. M. Dzhigit, A. V. Kiselev, K. N. Mikos, G. G. Muttik, T. A. Rakhmanova. Heats of Adsorption of Water Vapor on X-zeolites Containing Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, and Cs<sup>+</sup> Cations. *Transactions of the Faraday Society.* 1971, 67(Pt. 2): 458~467
- 97 J. Plevert, F. Di Renzo, F. Fajula. Proceedings of the International Zeolite Conference, 12th. Baltimore. 1999, (1): 135~139
- 98 W. Lowenstain. *Arner. Mineral.* 1954, 39: 92~95
- 99 F. Tielens, P. Geerlings. Adsorption Energy Surfaces in Faujasite Type Zeolites. *Chemical Physics Letter.* 2002, 354(5, 6): 474~482
- 100 J. C. Buhl, M. Gerstmann, W. Lutz, A. Ritzmann, Z. Anorg. Hydrothermal Stability of the Novel Zeolite Type LSX in Comparison to the Traditional 13X Modification. *Allg. Chem.* 2004, 630(4): 604~608
- 101 R. T. Yang, N. D. Huston. Lithium-based Zeolites containing Silver and Copper and Use thereof for Selective Absorption, US6780806B1, 2004
- 102 D. Plee. Purification of Hydrogen Flowstreams by Selectively Adsorbing Impurities Therefrom. US6464756B1, 2002
- 103 R. T. Yang, N. D. Huston, A. Arbor. Lithium-based Zeolites Containing Silver and Copper and Use Thereof for Selective Adsorption. WO00/40332, 2000
- 104 F. R. Fitch, M. Bulow, A. F. Ojo. Powder for Nasal Administration of Peptidic or Proteinaceous Drug. EP0667163, 1995
- 105 S. T. Hong, J. W. Lee, H. P. Hong, S. J. Yoo, K. P. Yoo, H. S. Park. Synthesis of LSX zeolite and characterization for nitrogen adsorption. *Hwahak Konghak.* 2007, 45(2): 160~165
- 106 J. B. Kim. Li<sup>+</sup>- and H<sup>+</sup>-Exchanged Low-silica X Zeolite as Selective Nitrogen Adsorbent for Air Separation. *Bulletin of the Korean Chemical Society.* 2003, 24(12): 1814~1818
- 107 F. R. Fitch, M. Bulow, A. F. Ojo. Adsorptive Separation of Nitrogen from Other Gases. US5464467, 1995
- 108 P. Lothar, W. Klaus, R. Gerhard, M. Stafan. Process and Device for Ion Exchange in Zeolite. EP863109, 2001

- 109 Habgood H W. Adsorptive and gas chromatographic properties of various cationic forms of zeolite X. *Can. J. Chem.*, 1964, 42(10): 2340~2350
- 110 Y. Y. Huang. Adsorption in AgX and AgY Zeolites of Carbon Monoxide and Other Simple Molecules. *J. Catal.* 1974, 32(3): 482~491
- 111 R. T. Yang, Y. D. Chen, J. D. Peck. Zeolites Containing Mixed Cations for Air Separation by Weak Chemisorption-Assisted Adsorption. *Ind. & Eng. Chem. Res.* 1996, 35(9): 3093~3099
- 112 R. T. Yang. 吸附法气体分离, 王树森, 曾美云, 胡敬民等译, 北京: 化学工业出版社, 1991
- 113 J. P. Chen, R. T. Yang. A Molecular Orbital Study of the Selective Adsorption of Simple Hydrocarbon Molecules on Ag<sup>+</sup>- and Cu<sup>+</sup>-Exchanged Resins and Cuprous Halides. *Langmuir.* 1995, 11(9): 3450~3456
- 114 V. M. Radak, T. S. Ceranic, I. M. Zivadinovic. The Influence of Exchangeable Monovalent Cations on Vibrations of Y Zeolite Framework. *Naturforsch.* 1978, 33B(10): 1116~1119
- 115 J. A. Rabo. *Zeolite Chemistry and Catalysis.* Washington: ACS, 1976. 96
- 116 W. A. Averill. D. L. Olson. A Review of Extractive Processes for Lithium from Ores and Brines, *Energy* 1978, 3(3): 305~313
- 117 游清治, 锂在玻璃陶瓷工业中的应用. *世界有色金属*, 2002, 2: 26~31
- 118 M. Jiang, H. G. Karge, H. I. Fritz. FTIR Study of the Kinetics of Solid-state Ion Exchange in Zeolites Using Pyridine as a Probe. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1995, 91(12): 1845~1851
- 119 H. G. Karge, Solid-state Reactions of Zeolites. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1994, 83: 135~146

## 攻读硕士学位期间取得的成果

- 1 孙继红, 刘宗昉. 一种制备锂型低硅铝 X 型沸石分子筛的离子交换方法. 公开号: CN101125664A
- 2 刘海燕, 刘宗昉, 孙继红. 离子液体应用及其负载化的研究进展. 石油学报(石油加工), 2006, 22: 284-285
- 3 Haiyan Liu, **Zongfang Liu**, Jihong Sun. Immobilization of  $2\text{AlCl}_3\text{-Et}_3\text{NHCl}$  on the Surface of Aminosilane Modified Bimodal MCM-41. The Proceedings of the Eighth International Symposium on Green Chemistry in China. Beijing, 2007: 170

## 致 谢

本论文是在导师孙继红教授精心指导和热情关怀下完成的。从论文的选题、实验的开展、问题的解决到论文的撰写，孙老师自始至终倾注了大量的心血。在硕士学习期间，孙老师不仅在学业上对我谆谆教诲，严格要求，更教会了我许多做人的道理和为人处事的方式方法，同时培养锻炼了我的表达、团队合作等多方面的能力，使我受益终身，而导师严谨的治学态度，踏实的工作作风，更值得我学习。在此，谨向我的导师孙继红教授表示崇高的敬意和衷心的感谢！

本论文的分析测试工作得到了北京工业大学固体所以及北京工业大学生命学院测试中心郑大威老师和任婷硕士的大力协助，在此表示衷心的感谢。

本论文得到了邱文革老师的悉心指导，在此表示诚挚的感谢。

本论文还得到了我的合作者刘海燕硕士和曾懿学士的大力支持，任传利，付文文，罗时杰，马富，李云等硕士，高琳，李育珍，仇深杰等博士生的帮助，在此一并表示感谢！

感谢国家自然科学基金委员会及北京市自然科学基金委员会为本论文的研究工作提供经费资助！

同时还要深深感谢我的家人对我工作的支持！