

新型洗涤剂用沸石 MAP 的合成及其性能表征

傅乐峰 王仰东 黄震 董家驷 须沁华*

(南京大学化学系, 南京 210093)

在 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-H}_2\text{O}$ 体系中, 采用加入晶种的方法水热合成出新型洗涤剂用沸石-MAP。其硅铝比(Si/Al)在 1.07 ~ 1.13 之间, 平均晶粒直径小于 $0.4\mu\text{m}$, 钙离子交换容量为 $290\sim 313\text{ mgCaCO}_3/\text{g}$ (干沸石), 非离子表面活性剂的吸附量在 $83\sim 100\text{ g oil}/100\text{g}$ (沸石) 之间。本文着重考察了影响合成 MAP 沸石的因素, 确定了 MAP 沸石合成的最佳范围, 并对其物理化学性质进行了表征。

关键词: 洗涤剂用沸石 MAP 沸石 合成 表征

分类号: O613.72 O647.33

0 前言

MAP(Maximum Aluminum Zeolite NaP)沸石具有优异的离子交换选择性能、很高的非离子表面活性剂吸附容量, 并具有能够提高洗涤剂配方中某些化学性质不稳定而又比较昂贵的组分的稳定性等优良性能, 因而现被认为是 4A 沸石作为洗涤剂助剂最具潜力的替代品^[1, 2]。

MAP 沸石可以采用在合成体系中($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 2.2$)直接加入晶种的方法来制备^[3]; 也可以先在较高投料硅铝比($3.0\sim 5.0\text{Na}_2\text{O} \cdot 2.2\sim 7.5\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 75\sim 450\text{H}_2\text{O}$)下老化一定时间以获得足够数量的 P 型沸石晶核, 然后补入偏铝酸钠溶液以调整其投料硅铝比至 1:1 来进行合成^[4]; 还可以将两者结合起来进行合成^[5, 6]。

本文采用在合成体系中($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.0$)加入晶种的方法进行合成, 详细考察了合成 MAP 沸石的影响因素, 确定了 MAP 沸石合成的最佳范围。并对样品进行了 XRD、SEM、TGA/DTA、BET、化学分析、粒度分析、钙离子交换及吸油性能的测定。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

水玻璃(SiO_2 , 21.3%, Na_2O , 6.5%), 工业纯; 偏铝酸钠(Al_2O_3 , 43.8%; Na_2O , 44.4%), 实验试剂; 氢氧化钠(NaOH), 分析纯。

1.2 合成方法

将一定浓度的水玻璃在搅拌的条件下滴加到 NaAlO_2 溶液中, 加入 P 型沸石晶种, 在 60°C 条件下老化一定时间后, 升温至 90°C 晶化 5 小时, 搅拌速度控制在 800 rpm。晶化结束后将产品过滤, 用去离子水洗涤至 pH 值为 10~11。在 110°C 下烘干后, 放入 NH_4Cl 饱和溶液恒湿器中恒湿 24 小时, 进行样品的各项性能测试和表征。

收稿日期: 1999-06-14。收修改稿日期: 1999-09-13。

863 计划资助项目(No. 715-06)。

* 通讯联系人。

第一作者: 傅乐峰, 男, 硕士生, 现在宝洁(中国)有限公司

1.3 仪器和表征方法

样品的化学组成由化学分析测得。XRD 的测定在日本 D/Max- γ AX 射线衍射仪上进行;Cu 靶 $K\alpha$ 线, Ni 滤光片, 管压 40KV, 管电流 50mA。样品的外观形貌在 JEOL 公司的 JSM · 6300 Scanning Microscope 仪上拍摄。在 TA Inst 2100 DTA-TGA 热重仪上测定样品从室温到 1000℃ 的 TG/DTA 曲线。采用高真空重量法测定样品的水吸附等温线。用 EDTA 络合滴定的方法测定样品的钙离子交换容量。样品的粒度分析是在南京化工大学产的 NSKC-1B 型粒度分析仪上进行。

沸石的吸油性能(g Oil/100g Zeolite)测定方法如下:称取 1.0g 恒湿样品,缓慢滴加洗涤剂用非离子表面活性剂并不断搅拌,直至粘稠状,称重,计算样品的吸油量。

2 结果与讨论

2.1 晶种对合成的影响

在 MAP 沸石的合成过程中,加入 P 型沸石晶种能够起到很好的结构导向作用而合成出纯 MAP 沸石,P 型沸石的硅铝比对合成样品的性能都没有明显的影响^[3]。表 1 给出了晶种对合成样品的影响。在投料硅铝比($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)为 2 的合成体系中,加入 P 型沸石晶种能够有效地起到定向晶化,抑制杂晶生成的作用。

表 1 晶种对 MAP 沸石合成的影响
Table 1 Effect of Seeds on Synthesis of MAP

sample	composition of reaction mixture				amount of seed	zeolite types
	Na_2O	SiO_2	Al_2O_3	H_2O		
hp20	4.5	2.0	1	180	1%	P
hp35	4.5	2.0	1	180	—	P + some A

2.2 老化对合成的影响

我们在 $4.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 100 \sim 450\text{H}_2\text{O}$ 的配比范围考察了老化对 MAP 沸石合成的影响,结果如图 1 所示。当在合成体系中加入 P 型晶种于 90℃ 直接晶化时, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 比在 35 ~ 45 的范围内能合成出纯 P 型沸石,而 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} < 35$ 或 > 45 都会导致 A 型杂晶的生成;而若先在 60℃ 下老化 2 小时,然后再在 90℃ 下晶化 5 小时,结果表明 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 比在 31 ~ 100 的范围内都可以合成出较高结晶度的 P 型沸石。其中 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 31 \sim 62$ 范围内能够合成出纯 P 型沸石, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} > 62$ 时有痕量 A 型杂晶出现, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} < 31$ 时出现较多 A 型沸石。因此老化能有效提高 P 型沸石样品的结晶度,抑制杂晶生成以及拓宽配比范围。

2.3 合成配比的影响

2.3.1 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比的影响

合成液 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比对样品的结晶度会产生明显的影响。当投料硅铝比较高时,P 型沸石的合成较为容易,如 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 2.2$ 时,即使不加晶种也能合成出纯 P 型沸石;而当 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 2.2$ 时,合成对制备条件要求比较苛刻,需要加入晶种,并要适当给予老化才能合成出高结晶度的 P 型沸石,如果未经老化,则合成配比范围较窄。

2.3.2 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 与 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 比的影响

图 1 给出了 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 与 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 比对样品结晶度的影响。从图中可以看出 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比的较佳范围为 2.25 ~ 3.0。 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 比对合成的影响与 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比有一定的依赖关系。当 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 比的最佳范围为 35 ~ 45;当 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 为 2.5 ~ 3.0 时, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 比的最佳范围

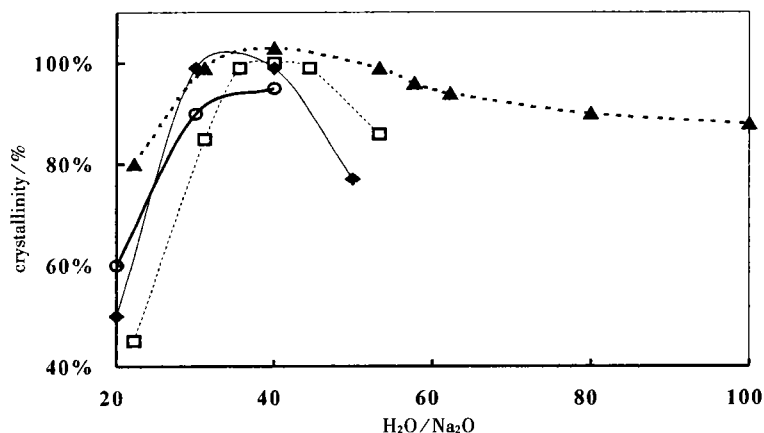


图1 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 与 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 比的影响

Fig. 1 Effect of $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ and $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ ratio, the $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ratio is (▲) 2.25 (crystallization after aging), (□) 2.25 (direct crystallization), (◆) 2.5 (direct crystallization) and (○) 3.0 (direct crystallization)

为 30 ~ 40。而若先老化后晶化, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 为 2.25 时, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 比的最佳范围为 30 ~ 62。

因此, 在本文的合成体系中直接晶化时, MAP 沸石的最佳合成范围为: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.0$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 2.25 \sim 3.0$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 30 \sim 40$; 而老化以后再晶化时, MAP 沸石的最佳合成范围为: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.0$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 2.25 \sim 3.0$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 30 \sim 62$ 。

2.4 MAP 沸石合成的晶化动力学曲线

MAP 沸石成核过程具有较大的能阻, 不加晶种的晶化过程的动力学曲线大致呈“S”型, 表现了诱导期较长的特点^[7]。而本文在加入晶种的条件下晶化时, 诱导期明显缩短, 晶化 1.5 ~ 2 小时晶化基本完成, 晶化动力学曲线如图 2 所示。这也表明晶种在 MAP 沸石的合成中具有很好的结构导向作用。

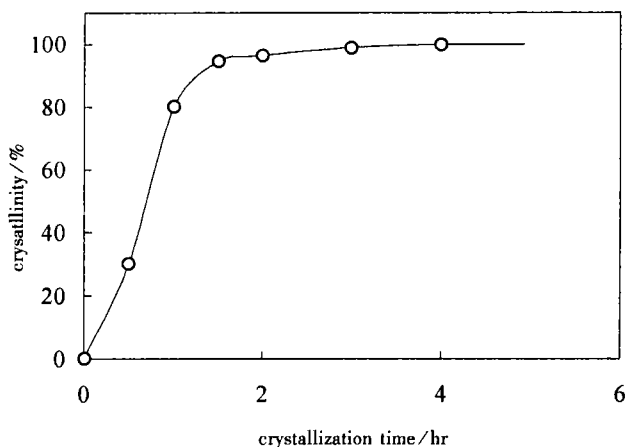


图2 MAP 沸石合成的晶化动力学曲线

Fig. 2 Crystallization curve on synthesis of MAP

composition of reaction mixture: $4.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 140\text{H}_2\text{O}$

temperature of Crystallization: 90°C , amount of seed: 1%

3 MAP 沸石的性能

3.1 化学组成

本文合成样品典型的化学组成如表 2 所示。样品经过恒湿饱和以后,其含水量为 17.8%,差热-热重分析也证实了这一点。根据表 2 计算样品的结构式为 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2.2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ 。

表 2 MAP 沸石的化学组成

Table 2 Composition of Zeolite MAP

$\text{SiO}_2(\%)$	$\text{Al}_2\text{O}_3(\%)$	$\text{Na}_2\text{O}(\%)$	weight loss by calcination (%)	Si/Al(molar)
35.8	27.7	17.6	17.8	1.09

3.2 样品性能

表 3 给出了 MAP 沸石样品的硅铝比、平均粒度、钙离子交换容量以及吸油性能。由表可知,本文合成的样品具有优良的性能。样品的平均粒度小于 $1\mu\text{m}$,钙离子交换容量在 290 ~ 313 mgCaCO_3/g (干沸石)之间,对非离子表面活性剂的吸附量在 83 ~ 100 $\text{goil}/100\text{g}$ (沸石)之间。

表 3 MAP 沸石的性质

Table 3 Properties of Zeolite MAP

samples	seed	hp9	hp19	hp23	hp24	hp26
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (gel)	2.2	2	2	2	2	2
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (product)	2.26	—	2.16	2.18	2.19	2.15
average particle size/ μm	0.65	0.67	0.85	0.80	0.72	0.60
Ca^{2+} -exchange capacity(mgCaCO_3/g)	292	313	295	294	303	290
oil absorption($\text{g oil}/100\text{g zeolite}$)	90	92	83	83	93	100

MAP 沸石的 XRD 衍射峰比较宽(图 3),表明 MAP 沸石的晶粒很小。SEM 照片证实 MAP 沸石的平均晶粒直径小于 $0.4\mu\text{m}$ (见图 4),而且从扫描电镜照片上可以看到,MAP 沸石的晶粒是一些细小晶体的聚集体。

MAP 沸石具有两个稳定的水合晶相。从 TGA/DTA 图上可以看到样品有两个脱水峰,对

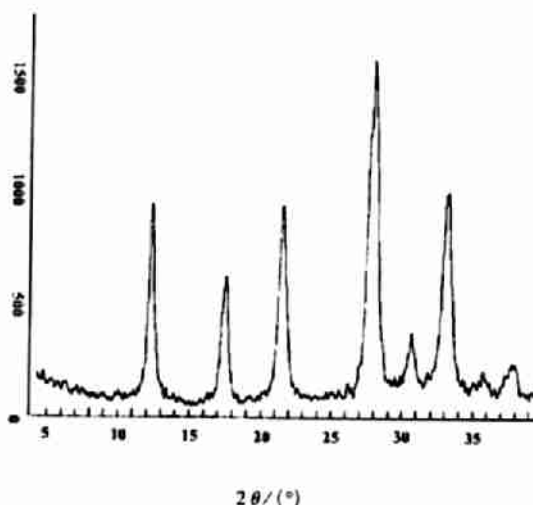


图 3 MAP 沸石的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD powder pattern of MAP



图 4 MAP 沸石的扫描电镜照片

Fig. 4 SEM image of MAP

应温度及失水量分别为: 147℃, 12.5% 及 320℃, 18%; 样品的结构破坏温度为 947℃ (见图 5)。可以用下式来表示 MAP 沸石样品的两个水合晶相:

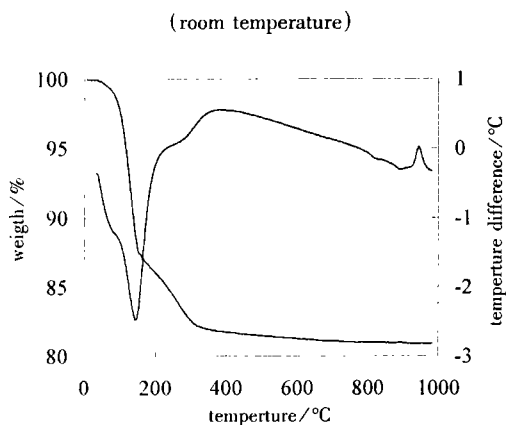
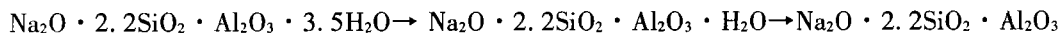


图 5 MAP 沸石的 TGA/DTA 图

Fig. 5 TGA/DTA of MAP

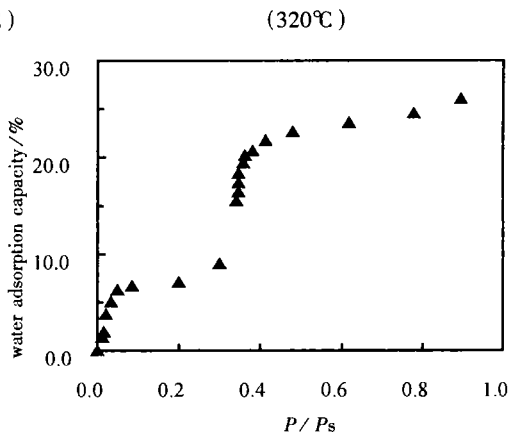


图 6 MAP 沸石的水吸附等温线

Fig. 6 Water Adsorption Isotherm for MAP

MAP 沸石的水吸附等温线如图 6 所示。它具有两个稳定的水合“平台”。较低的水合“平台”对应的水吸附量在 6.5% 左右, 较高的水合“平台”对应的水吸附量在 20% 左右, 而在完全水合状态下, MAP 沸石对水的吸附量可达 25% 以上。水吸附等温线也表明 MAP 沸石具有两个稳定的水合晶相。较低的水合“平台”对应于较难脱附的晶相即 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2.2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 较高的水合“平台”对应于容易脱附的晶相即 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2.2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.5 \sim 4.0\text{H}_2\text{O}$, 而 MAP 沸石在完全水合状态下可含有约 4 个 H_2O 。另外, 从图上还可以看到, 在高比压下吸附等温线有上翘趋势, 表明 MAP 沸石一级晶粒之间的中孔特性^[2]。

4 结 论

本文在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 体系中合成出具有低硅铝比和 P 型结构的 MAP 沸石, 其硅铝比 (Si/Al) 在 1.07 ~ 1.13 之间; 样品的平均颗粒度小于 $1\mu\text{m}$, 而晶粒直径小于 $0.4\mu\text{m}$, 钙离子交换容量在 290 ~ 313 mgCaCO_3/g (干沸石) 之间, 对非离子表面活性剂的吸附量在 83 ~ 100 $\text{g oil}/100\text{g}$ (沸石) 之间。

本文考察了制备条件和凝胶配比对 MAP 合成的影响, 当加入晶种后直接晶化时, MAP 沸石的最佳合成范围为: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.0$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 2.25 \sim 3.0$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 30 \sim 40$; 而老化以后再晶化时, MAP 沸石的最佳合成范围为: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.0$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 2.25 \sim 3.0$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 30 \sim 62$ 。样品的 TGA/DTA 和水吸附研究表明, MAP 沸石具有两个稳定的水合晶相。

参 考 文 献

- [1] Eric V. R. Borgstedt, Howard S. Sherry, John P. Slobogin *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1997**, **105**, 1659.
- [2] Christopher J. Adams, Abraham Araya, Stuart W. Carr, Andrew P. Chapple, Kevin R. Franklin, Peter Graam, Alan R. Minihan, Theo J. Osinga, John A. Stuart *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1997**, **105**, 1667.
- [3] Abraham Araya *U. S. Pat.*, 5, 362, 466, **1994**.
- [4] Edwards Richard Barrie, Graham Peter *WO 95/12546*, **1995**.
- [5] Abraham Araya *WO 96/14270*, **1996**.
- [6] Abraham Araya *WO 95/21125*, **1995**.
- [7] DOU Tao(窦 涛), XU Wen-Yang(徐文暘), CAO Jing-Hui(曹景慧) *Riyong Huaxue Gongye(China Surfactant Detergent & Cosmetics)*, **1990**, **3**, 1.

Synthesis and Characterization of A New Zeolite MAP Used in Detergent

FU Le-Feng WANG Yang-Dong HUANG Zhen DONG Jia-Lu XU Qin-Hua*

(Department of Chemistry, Nanjing University 210093)

A new zeolite MAP used in detergent has been synthesized from $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-H}_2\text{O}$ system under conditions with seeds. The effects on the MAP product qualities of the presence of seeds, aging and compositions of the reaction mixtures were investigated. This paper also describes the physical and chemical properties of zeolite MAP. The samples obtained were high crystallinity, high purity, having a Si/Al molar ratio of 1.07 ~ 1.13, and had high calcium exchange capacity of 290 ~ 313 $\text{mgCaCO}_3/\text{g}(\text{zeolite})$, fine crystal diameter of less than 0.4 μm and high oil absorption of 83 ~ 100 g oil/100g(zeolite).

Keywords: detergent zeolite zeolite MAP synthesis characterization