

逢甲大學學生報告 ePaper

使用較節能的微波合成方法從廢玻璃碎片中合成沸石
Cost-effective zeolite synthesis from waste glass cullet
using energy efficient microwave radiation.

作者：劉姵吟

系級：環境工程與科學學系碩一

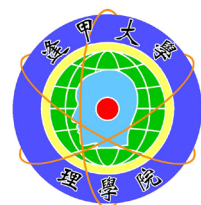
學號：M0700925

開課老師：林巧奇

課程名稱：X 光繞射結晶學

開課系所：材料科學與工程學系碩士班

開課學年：107 學年度 第 1 學期



中文摘要

使用廢玻璃碎片通過微波輻射合成法能快速合成沸石，並與傳統水熱合成沸石進行比較，觀察到恆溫微波合成法在過熱條件下更能有效地製備沸石，而合成出來的產物相對結晶度最大為 60%，與傳統水熱法合成出之產物相對結晶度相似，因此，透過恆溫微波合成法不僅可以有效地降低合成時間外，其產物之相對結晶度之效果也能達到預期效果，因此在未來，這種快速合成沸石的方法具有高度的發展性及吸引力。



關鍵字：廢玻璃碎片、微波水熱合成、傳統水熱合成、固定溫度、
固定功率

Abstract

Using waste glass cullets can rapidly synthesize zeolite by microwave irradiation synthesis method, and compared with traditional hydrothermal synthesis zeolite, it is observed that the constant temperature microwave synthesis method can more efficiently prepare zeolite under superheat conditions, and the synthesized product has the highest relative crystallinity. 60%, similar to the traditional hydrothermal synthesis of the product relative crystallinity, therefore, through the constant temperature microwave synthesis method can not only effectively reduce the synthesis time, the relative crystallinity of the product can also achieve the desired effect, so In the future, this method of rapidly synthesizing zeolite is highly developed and attractive.



Keyword : Waste glass cullet ; Microwave zeolite synthesis ; Convection ;

heating zeolite synthesis ; Constant temperature mode ; Constant power mode

目 次

中文摘要.....	1
Abstract.....	2
目 次.....	3
第一章 前言.....	4
1-1 沸石起源及背景	4
1-2 水熱合成機制	7
第二章 研究方法與材料.....	9
2-1 原料特性	9
2-2 傳統水熱法及微波合成法	9
第三章 實驗結果與討論.....	11
3-1 原始原料特性結果	11
3-2 產物 XRD 之結果.....	11
3-3 相對結晶度(RC)結果	13
第四章 結論與建議.....	14
第五章 參考文獻.....	15



第一章 前言

使用廢玻璃碎片通過微波輻射合成法能快速合成沸石，並與傳統水熱合成沸石進行比較，觀察到恆溫微波合成法在過熱條件下更能有效地製備沸石，而合成出來的產物相對結晶度最大為 60%，與傳統水熱法合成出之產物相對結晶度相似，因此，透過恆溫微波合成法不僅可以有效地降低合成時間外，其產物之相對結晶度之效果也能達到預期效果，因此在未來，這種快速合成沸石的方法具有高度的發展性及吸引力。

1-1 沸石起源及背景

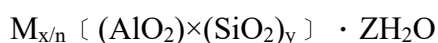
自然界中最早的天然沸石是由 1756 年瑞典礦物學家 Cronstedt 發現，是一種天然的水合矽鋁酸鹽礦石，其由氧化矽、氧化鋁與鹼在水氣壓力下作用形成的，其內部結構約有 20% 的水分。其特性為內部水分會因受熱而失去，溫度降低而再吸收，因此具有可逆的脫水特性。經過長期的研究，在 19 世紀末時，人類發現天然沸石不僅可以吸附水氣，還可以吸附甲醇、乙醇及甲酸蒸氣等小分子氣體，更可以透過沸石來分離不同的氣體分子，進而顯示沸石具有選擇性，故前人又將沸石稱作分子篩，沸石不僅具有可逆之脫水性及選擇性外，其結構根據 IUPAC(表 1.1 所示)之孔洞大小分類屬於微孔特性之礦物，因此沸石具有極高表面積的特性。近年來，人工合成的沸石常因其特性，被廣泛地作為清潔劑添加劑、土壤改良劑、污水淨化、離子交換及氣體分離劑等，在工業上也被作為石油化工上重要的催化及催化材料，另外，沸石更能作為奈米材料的基財及觸媒之載體來使用。

表 1.1、IUPAC 孔洞大小分類

名稱	孔徑範圍
微孔性物質(micropores)	<20 μm
中孔性質物質(mesopores)	20~500 μm
巨孔性物質(macropores)	>500 μm

1-1-1 沸石的結構與特性

沸石的結構是以矽或鋁氧化物的四面體(SiO_4^{4-} 或 AlO_4^{5-})為基本單位，以氧原子連接矽、鋁的四面體而成的三度空間骨架結構。由於鋁原子為三價，因此 AlO_4 四面體帶負電荷，此電荷則須仰賴陽離子來進行平衡，已達成沸石之電中性，因此沸石之化學結構式可寫成：



上式中，括號部分代表沸石結晶單位晶格 (unit cell) 組成，M 為金屬陽離子，n 為骨架中金屬離子的氧化數，z 則為晶胞中含水量，而 x 及 y 則分別代表氧化鋁及二氧化矽四面體的數量。

在鍵結的過程中由於 AlO_4 四面體帶負電會有排斥現象發生，故須以矽-氧-矽或矽-氧-鋁的方次進行鍵結，因此結構中的二氧化矽四面體數目(y)需大於鋁原子四面體(x)之數目，最後更可以歸納出，沸石結構中的矽、鋁原子數之比值(y/x)必須大於或等於一，y/x 的比值會因沸石構造的不同而改變。其結構如圖所示。

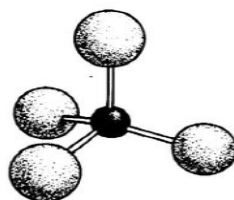


圖 1.1 矽鋁四面體結構

1-1-2 沸石的分類

沸石分類方式有很多種，目前最常將沸石利用其結構中矽含量之大小來進行分類，可依據矽之多寡將沸石分成低矽含量、中矽含量及高矽含量之沸石分別如下表 1.2 所示：

表 1.2 依矽鋁比大小進行沸石分類

種類名稱	矽鋁比含量	常見種類	應用
低矽含量沸石	1~1.5	A、X 型沸石	離子交換、用於液相吸附、淨化污染物等。
中矽含量沸石	1.5~5	Y 型沸石	石油煉製、石油化工之催化材料等。
高矽含量沸石	5	ZSM-5	具高热穩定性、呈酸性應用於觸媒裂解等煉油工業。

另外一種是依據骨架結構的二級基本結構單位來將沸石進行區分(許, 2007), 鋁氧四面體和矽氧四面體只是沸石基本的結構單元, 沸石實際上的結構複雜且種類繁多, 1967 年 Meier 提出四面體的組成具有一定特徵的次級結構單元 (Secondary Building Unit, SBU), 如圖 1.2 所示, 由一種或數種次級結構單元不同的排列堆積方式可以形成各式各樣的沸石。

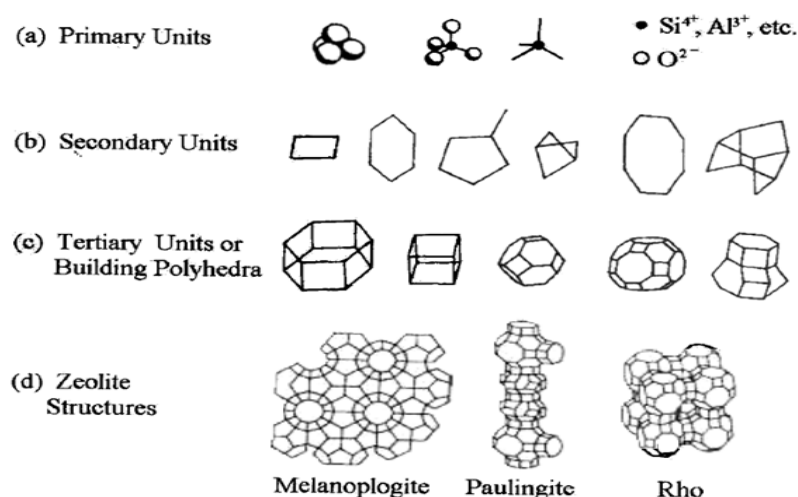


圖 1.2、依骨架結構的二級基本結構單位來區分沸石

最後透過骨架結構的最大孔洞來將沸石進行區分, 沸石依骨架的最大孔洞來分類, 可分為八圓環、十圓環、十二圓環及十二圓環以上幾類, 如表 1.3 所示:

表 1.3、骨架結構最大孔洞進行分類

孔徑大小	四面體數量	常見種類
大孔徑	12	Beta 沸石、Faujasite
中孔徑	10	ZSM-5

使用較節能的微波合成方法從廢玻璃碎片中合成沸石

小孔徑	8	A 型沸石
-----	---	-------

1-2 水熱合成機制

透過水當作溶劑能改變化學、物及物理變化，透過加熱能加速反應，透過加壓使沸石結晶化如圖 1.3 所示，其生成及晶化之演變可分為固相及液相轉變機制，如圖 1.4、圖 1.5 所示。

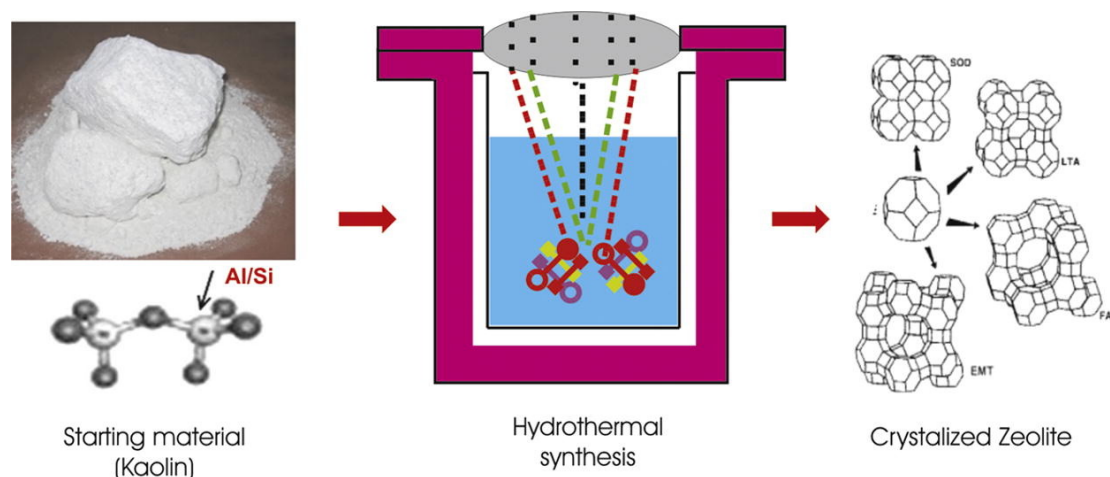


圖 1.3、沸石之製備(Abdua et al., 2017)

1-2-1 水熱合成機制及程序

原料中的矽及鋁先溶於鹼性溶液中，當鋁濃度下降的同時，固體沉積物開始形成(游離的鋁變少)，意味著鋁氧化物嵌入矽氧化物架構中，進而形成的矽鋁酸鹽凝膠，此時便形成沸石之前驅物，之後在特定的時間及壓力下進行結晶化並最終形成沸石。其過程中可以分成固相及液相轉變機制，如圖 1.4、圖 1.5 所示。

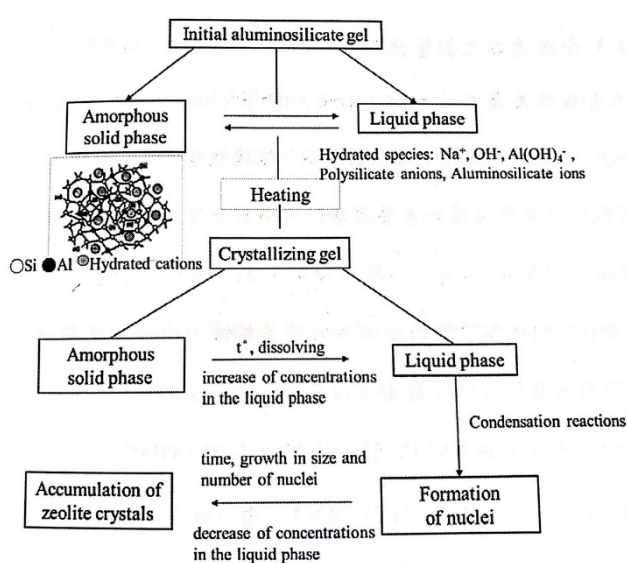


圖 1.4、沸石結晶生長(液相機制)

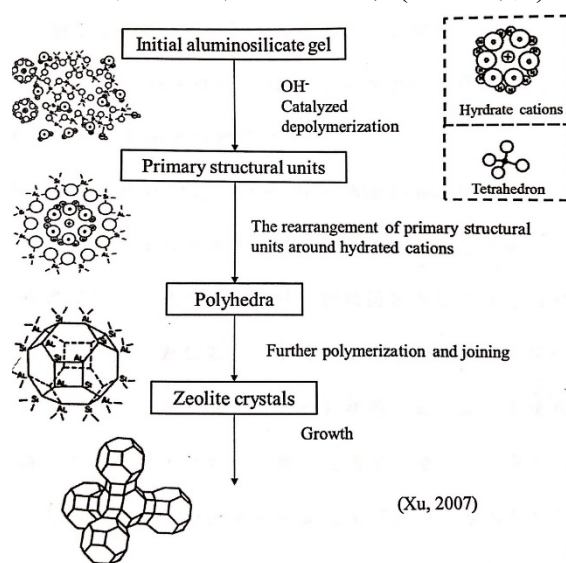


圖 1.5 沸石結晶生長(固相機制)

1-2-2 水熱合成條件

1. 原料之矽鋁比
2. 鹼活化劑種類與濃度
3. 液固比
4. 水熱溫度、時間及壓力



第二章 研究方法與材料

2-1 原料特性

將碎玻璃通過 30 目篩 (0.595mm)。為了增加篩分顆粒的表面積並產生非常細的粉末，使用碎玻璃顆粒進行球磨。將 10 克篩分的 WG 加入到 200mL 去離子 (DI) 水中，並在含有 30mm 球形 ZrO_2 珠粒的旋轉室中以 400rpm 的速率研磨 40 分鐘。球磨後，懸浮液在室溫下保持過夜以沉澱玻璃相，然後除去上清液。將沉降的玻璃顆粒在 $70^\circ C$ 下烘箱乾燥 24 小時，然後使用研鉢研磨乾燥的顆粒，以獲得均勻的玻璃粉末。分析級鋁酸鈉 ($Na_2O : Al_2O_3 : 3H_2O$; Sigma-Aldrich, USA) 和氫氧化鈉 (NaOH; Alphachem, Canada) 按原樣使用。DI 水用於提供鹼性水熱反應的介質。

2-2 傳統水熱法及微波合成法

1. 傳統水熱

將 1.80g WG 粉末和 2.55g 鋁酸鈉在 36mL 0.5mol / L 氫氧化鈉溶液中充分混合。將混合物攪拌 20 分鐘，倒入 45mL Teflon 容器中並置於烘箱中進行水熱處理。然後過濾產物並用去離子水洗滌三次。將樣品在 $70^\circ C$ 下烘箱乾燥 24 小時，並在進一步表徵之前用研鉢研磨。

2. 微波合成

將 1.41g 鋁酸鈉加入 1g WG 粉末中。另外，將 0.4g NaOH 顆粒加入 20mL 去離子水中來製備 0.5mol / L 氫氧化鈉水溶液。將溶液轉移到 25mL 密封的反應容器中並攪拌 20 分鐘。接下來，將反應混合物暴露於微波輻射以進行水熱處理。過濾產物，用去離子水洗滌三次，然後在與 CH 合成相同的條件下在 $70^\circ C$ 下烘箱乾燥過夜。

2-2-1 合成方法條件

1. 傳統水熱

在 90 至 150°C 的溫度範圍內使用常規烘箱(Fisher Scientific 516G,USA)進行 24 和 72 小時合成實驗。

2. 微波合成

微波合成實驗用兩種模式進行：i) 恆定溫度模式 (MWCT)，和 ii) 恆定功率模式 (MWCP)，在前者中，隨著微波輻射功率的調節，溫度保持恆定；而在後者中，合成是在恆定功率下進行的。兩種模式的輻射時間在 10 到 30 分鐘之間。MWCT 模式下的溫度範圍在 80 和 150°C 之間，MWCP 模式下的功率為 50、70 和 100W 下進行合成。



第三章 實驗結果與討論

3-1 原始原料特性結果

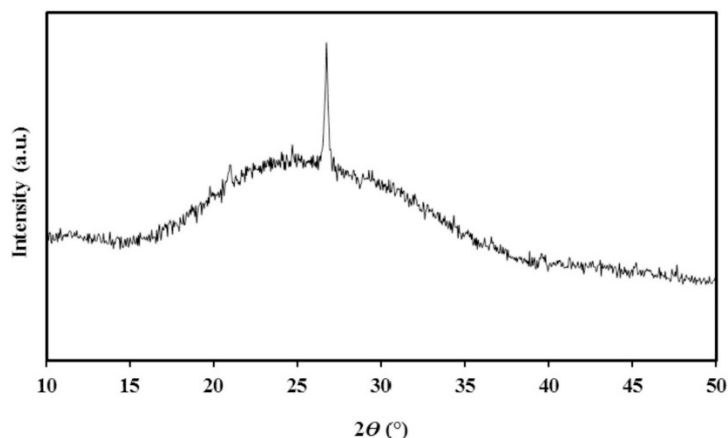


圖 3.1 原始原料之 XRD 結果圖

3-2 產物 XRD 之結果

1. 傳統水熱(CH)下合成沸石材料

在 CH-90°C-72h 產品中，主要結晶相是沸石 A ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$) 和 NaP1 的混合物。 $(\text{Na}_{3.6}\text{Al}_{3.6}\text{Si}_{12.4}\text{O}_{32}14\text{H}_2\text{O})$ 和 羥基方鈉石 (HS) ($\text{Na}_6(\text{AlSi}_3\text{O}_8)_2 \cdot 6.4\text{H}_2\text{O}$)。在 CH-90°C-24h 中，產生相同的相。隨著反應溫度升至 120°C，沸石 A 的特徵結晶相會消失，得到 NaP1 和 HS 的兩相混合物。將溫度從 120°C 升高到 130°C 降低了沸石 NaP1 和 HS 的產率，並產生新的方沸石相。進一步將溫度升高至 150°C 降低了沸石 NaP1 和 HS 結晶相，同時增加了方沸石的量。此外，我們可以看到，隨著溫度升高到 150°C，無定形含量下降。這表明在較高溫度下合成後殘留的無定形殘留玻璃顆粒較少。

使用較節能的微波合成方法從廢玻璃碎片中合成沸石

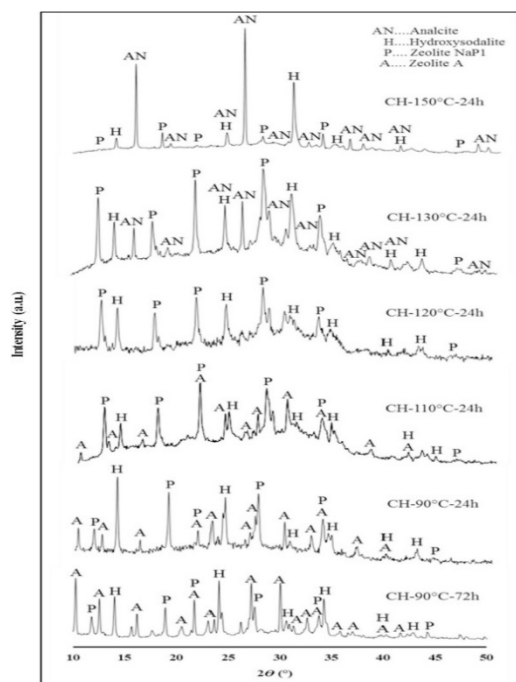


圖 3.2 使用傳統水熱法合成沸石之結果

2. MWCT 模式下合成沸石材料

較低的溫度下 (80-100°C) 產生的是 NaP1 及 HS 和八面沸石的三相沸石。隨著反應溫度升高至 130°C，對應於八面沸石的結晶相開始消失，並且出現與新的方沸相。溫度從 130°C 進一步升高到 150°C，材料仍然是三種沸石 NaP1，HS 和方沸石的混合物。在 150°C 時，與 HS 相強度顯著增加，為該階段的主要結晶相。

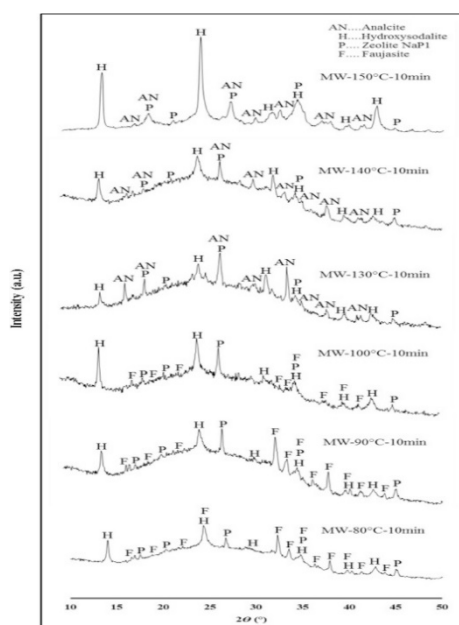


圖 3.3 使用 MWCT 模式合成沸石的結果

3. MWCP 模式下合成沸石材料之結果

合成的沸石相與使用 MWCT 模式（八面沸石，NaP1 和 HS）合成的沸石相類似。這證實了熱量產生機制，凝膠溶解過程和成核在恆定功率和恆定溫度模式下遵循類似的演變。功率增加不影響合成的主要晶相。

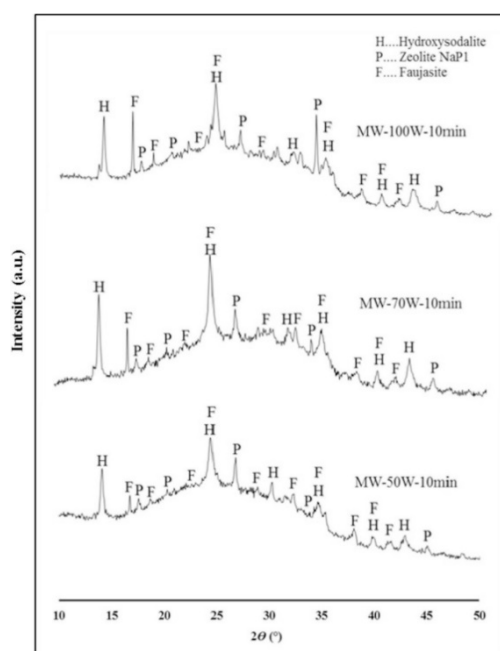


圖 3.4 使用 MWCP 模式合成沸石之結果

3-3 相對結晶度(RC)結果

使用 CH，MWCT 和 MWCP 模式的合成沸石的相對結晶度（RC）顯示在圖 3.4 中。如圖 3.4 所示（a），對於 CH 和 MWCT 方法，隨著反應溫度的升高，材料的 RC 增強。CH 和 MWCT 材料的 RC 在 150°C 下達到最大約 60%。RC 結果還表明在 CH 和 MWCT 技術中 150°C 是用於較高晶體生長效率的臨界溫度。在 150°C 下，MWCT 模式可在 10 分鐘合成沸石材料，其具有與使用 CH 合成 24 小時合成的沸石類似的 RC（大約 60%）。因此使用 MWCT 合成沸石可有效降低合成時間。

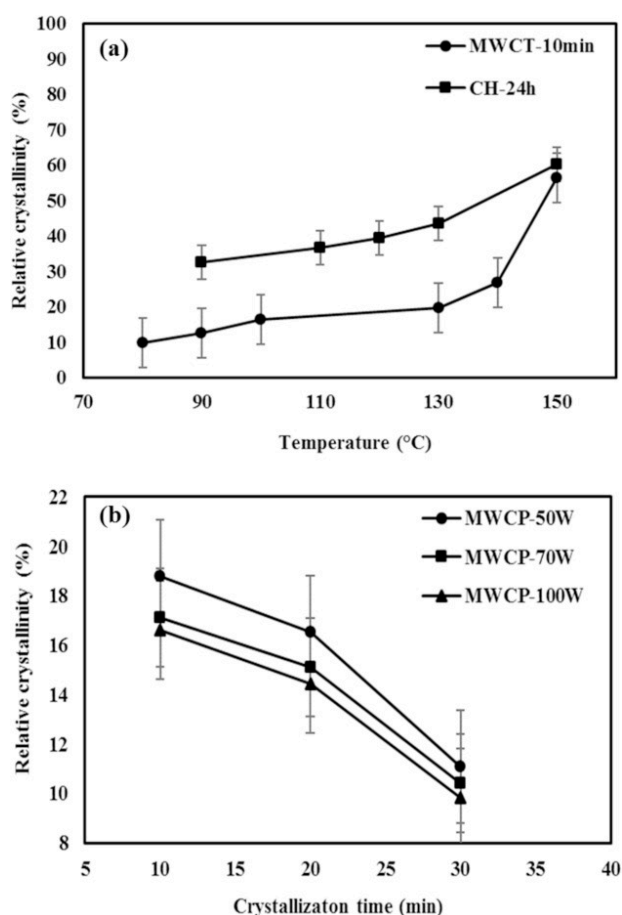


圖 3.5 (a)傳統水熱和 MWCT 模式下合成材料的相對結晶度，合成時間分別為 24 小時和 10 分鐘，(b)MWCP 模式下合成產物合成時間對相對結晶度之影響。

第四章 結論與建議

利用微波合成方法可以有效且快速地将廢玻璃碎片合成相對結晶度約 60% 之沸石產物，與傳統水熱比較起來，可以大幅所短合成時間，能從幾小時的合成時間大幅縮短至幾分鐘時間，創造合成最佳效率。另外透過恆溫及恆功率的比較下可以看出，功率過大可能會使材料結晶不好，更會增加能量方面之額外成本，也必須進一步改善設備以提高合成效率，因此統整比較下來，以恆溫模式之微波合成為最有效率之合成沸石之方法。

第五章 參考文獻

1. Majdinasab, A. R., Manna, P. K., Wroczynskyj, Y., van Lierop, J., Cicek, N., Tranmer, G. K., & Yuan, Q. (2018). Cost-Effective Zeolite Synthesis from Waste Glass Cullet Using Energy Efficient Microwave Radiation. *Materials Chemistry and Physics*
2. 林以潔，2016，「焚化飛灰鹼熔水熱合成沸石與再利用研究」，碩士論文，弘光科技大學環境與安全衛生工程系，台中。
3. Kim, J. C., Choi, M., Song, H. J., Park, J. E., Yoon, J. H., Park, K. S., ... & Kim, D. W. (2015). Synthesis of uniform-sized zeolite from windshield waste. *Materials Chemistry and Physics*, 166, 20-25.

