

文章编号:2095—0411(2015)01-0050-04

天然矿物合成分子筛的研究进展^{*}

韶 晖,陈晶晶

(江苏省绿色催化材料与技术重点实验室 常州大学,江苏 常州 213164)

摘要:综述了天然矿物合成分子筛的研究进展,着重介绍了近几年来高岭土、膨润土、硅藻土和凹凸棒土等天然矿物在合成硅铝分子筛、硅磷铝分子筛以及介孔分子筛中的应用,并阐述了天然矿物合成分子筛的工艺。

关键词:天然矿物;合成;分子筛

中图分类号:TQ 426.4

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.2095—0411.2015.01.010

Review on Synthesis of Molecular Sieves with Natural Minerals

SHAO Hui, CHEN Jing-jing

(Jiangsu Key Laboratory of Advanced Catalytic Materials and Technology, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Advances in synthesis of molecular sieves with natural minerals are reviewed. This paper mainly introduces the synthesis of aluminosilicate molecular sieves, silicoaluminophosphate molecular sieves and mesoporous molecular sieves with natural minerals, such as kaolin, bentonite, diatomite, attapulgite. The process for synthesis of molecular sieves with natural mineral is expounded.

Key words: natural minerals; synthesis; molecular sieves

分子筛的研究起源于 19 世纪,直到 20 世纪 40 年代,Barrer 等才首次模仿天然沸石的生成环境,在水热条件下成功地合成出低硅铝比的沸石分子筛。20 世纪 60 年代,美国 UCC 公司将分子筛工业化。随后分子筛在科学和工业中迅速发展,截止到 2013 年,由国际分子筛协会统计已发现或合成出的分子筛骨架结构共计 201 种。由于沸石分子筛具有特殊的孔道结构及种类的多样化,使其作为离子交换材料、吸附分离材料、催化材料在石油化工、石油加工和精细化工中起着重要的作用。

现代工业常用合成沸石分子筛的传统原料以化

学品为主,虽然工艺成熟,产品质量高,但随其它行业对高活性原料的需求增加,制备分子筛所需的硅、铝原料的供应日趋紧张,价格不断上涨,导致生产成本低,这些问题制约了分子筛的发展。为了解决这一问题,人们开始关注富含硅铝的天然矿物。以天然矿物合成沸石,原料来源丰富,价格低廉,大幅度降低了生产成本,充分利用了资源,为沸石的合成开辟了一条新道路,具有广阔的发展前景。本文对以天然矿物为原料合成分子筛的研究进行综述。

1 硅铝分子筛

^{*} 收稿日期:2013-11-20。

基金项目:江苏省自然科学基金基础研究计划(BK20131142);常州市科技创新基金(CC20120010)。

作者简介:韶晖(1969—),女,江苏如皋人,副教授。

1.1 A 型分子筛

A 型分子筛属于立方晶系,主要构成元素为硅、铝及其配位的氧原子,具有独特的吸附性、离子交换性、催化性和良好的化学可修饰性。1965 年,Howell 等人成功地使用高岭土采用水热法合成出了 LTA 型沸石分子筛,这是研究者首次使用天然矿物合成分子筛。近年来,Novembre 等^[1]以高岭土于 650℃下煅烧得到 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 物质的量比为 2.2 的偏高岭土为原料,不额外添加硅铝源,配得 $n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{H}_2\text{O})=2.2:1.0:2.4:150$ 的分子筛合成液,采用水热法在 68℃下晶化 8h 合成 NaA 分子筛。Shams 等^[2]以高岭土为原料,添加十二烷基硫酸钠(表面活性剂)、庚烷(溶剂)和丁醇(助表面活性剂)制成纳米乳剂,以 $n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{SiO}_2):n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{H}_2\text{O})=1.0:2.2:6.6:6.0$ 配成合成液,采用纳米乳剂-超声波法,制备出 NaA 分子筛,再与 CaCl_2 溶液进行离子交换,制成 $\text{CaA}(5\text{A})$ 分子筛。随后,研究者相继发现膨润土、硅藻土也可以合成 A 型分子筛。1994 年,Biswajit 等采用经 700℃煅烧和盐酸处理的硅藻土作为硅源,氢氧化铝作为铝源,分子筛合成液 $n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{H}_2\text{O})=1.31:1.00:3.61:150$,盐酸调节 pH 为 13.6,晶化温度 110℃,晶化时间 51h,得到结晶度达到 92% 的 NaA 分子筛。Ma 等^[3]以膨润土提供部分铝源和全部的硅源,添加 NaOH 、 NaAlO_2 和 H_2O 配制组成 $n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{SiO}_2):n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{H}_2\text{O})=1.0:1.5:3.0:150$ 的凝胶,在 90℃下晶化 6h,得到结晶度为 82.7% 的 NaA 沸石分子筛。近年来,随着对凹凸棒土的研究,发现其富含的硅源也适用于合成 A 型分子筛。张磊等人^[4]以煅烧的凹凸棒土为原料,先进行除铁漂白,再使用 NaOH 对其进行碱处理使 Al_2O_3 转化为偏铝酸钠作为铝源,熔融的硅酸钠提供硅源,100℃下晶化 6h 水热合成出 4A 分子筛。赵秋萍等^[5]以不同产地的凹土为原料,凹土经过煅烧热处理,不进行除铁漂白处理,添加偏铝酸钠保持硅铝比为 2:1,在 100℃在晶化 6h,也能得到晶型完整的 4A 分子筛。

1.2 X 型和 Y 型分子筛

X 型和 Y 型分子筛的结构单元都是由 β 笼和六方柱笼组成的八面沸石笼,具有十二元环窗孔。Wang 等^[6]使用传统的水热法,将铝土经碱融法处

理提供硅铝源,补充去离子水和硅酸钠,按照 $n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{SiO}_2):n(\text{H}_2\text{O})=2.0:0.2:1.0:76$ 配制分子筛前驱体,在 95℃下晶化 24h 合成出 X 型分子筛。蒋等^[7]在水热合成法的基础上,采用超声波技术,以膨润土为原料,晶化温度为 70~75℃,晶化时间为 1~1.5h 合成了 X 型分子筛。产品粒径分布范围窄,粒径小,比表面积大。除了超声波合成法,微波合成法也能成倍地加快反应速率,减小颗粒尺寸和大小分布的范围。万等^[8]以内蒙古鄂尔多斯煤系高岭土为原料,微波加热合成 13X 型分子筛。实验表明,最佳的反应条件为:微波反应时间 1h,微波胶化时间 16min,晶种投加量为 2%,碱投加量 $n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 控制在 5.3:1.0。

除了对加热方式的改进,人们在合成方法上也有所创新。美国 Engelhard 公司成功开发了以高岭土微球为原料,通过原位晶化法制备催化剂的工艺,先喷雾制备高岭土微球,然后一次性制备出活性组分(Y 型分子筛)和载体(高岭土)。这种催化剂的制备工艺有别于常规的活性组分单独制备、之后再和载体混合喷雾成型的合成工艺,使得活性组分和载体以化学键相连,活性组分生长在由载体组成的孔道表面,提高了分子筛的活性稳定性和活性中心的可接近性。Huang 等^[9]采用 950℃下焙烧的凹土为硅源,800℃下煅烧的高岭土为铝源,以 $n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{SiO}_2):n(\text{H}_2\text{O})=3.0:1.0:4.7:150$ 制成凝胶,采用水热原位晶化法,晶化温度为 100℃,得到相对结晶度较高的 NaY 分子筛晶体。

1.3 ZSM-5 分子筛

天然矿物由于其含有杂质及自身的化学键,通常需要经煅烧和酸碱处理活化 SiO_2 和 Al_2O_3 成分作为硅铝源合成分子筛。Khatamian 等^[10]在 600℃下煅烧高岭土,使其结构中有序的硅铝转化为具有化学活性的无定形硅铝,再以硅酸补充硅源,在 180℃下晶化 24h,合成出结晶度相对较高的 ZSM-5 分子筛。Shen 等^[11]将高岭土与氢氟酸溶液混合搅拌,溶解其中的 SiO_2 和 Al_2O_3 ,在 180℃下晶化 29h 后得到完整晶型的 ZSM-5 分子筛。孙书红等^[12]将高岭土、硅溶胶以及 ZSM-5 晶种混合,喷雾干燥制成 20~110 μm 的微球,经过 950~1100℃高温焙烧后,与氢氧化钠水溶液混合溶出其中的 SiO_2 和 Al_2O_3 ,并添加正丁胺作为模板剂,在 150℃下晶化 72h,制备 ZSM-5 分子筛。Vilma 等^[13]直接将 n

(SiO_2) : $n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ = 39.7 : 1.0 的硅藻土作为硅源和铝源,以二乙醇胺作(DEA)为模板剂,凝胶 $n(\text{SiO}_2)$: $n(\text{Al}_2\text{O}_3)$: $n(\text{Na}_2\text{O})$: $n(\text{H}_2\text{O})$: $n(\text{DEA})$ = 39.7 : 1.00 : 3.83 : 943 : 13.2,在 180℃ 下晶化 40h,合成了结晶度较高的 ZSM-5 分子筛。另外,Zhou 等人^[14]以 1.6mol/L 的盐酸处理的凹凸棒土为原料,充分利用凹凸棒土中残留的 Fe 原子和 Ti 原子,将其引入 ZSM-5 分子筛骨架中,合成了 Fe/Ti-ZSM-5 分子筛。

由于传统的有机胺合成分子筛的价格比较昂贵且存在较大的毒性,因此学者对无机胺合成 ZSM-5 分子筛进行了研究。Wang 等^[15]在无有机胺存在的情况下,以商业 ZSM-5 分子筛为晶种,焙烧后的高岭土为原料,采用水热法在 160℃ 下晶化 48h,合成了颗粒尺寸小于 1 μm 的 ZSM-5 分子筛。戴等^[16]在无有机胺的体系中,将焙烧后的高岭土与去离子水、硅溶胶,充分搅拌,180℃ 下晶化反应 24h,得到结晶度为 53.3% 的 ZSM-5 分子筛;而以正丁胺为模板剂,合成的 ZSM-5 分子筛的结晶度为 54.6%。

2 硅磷铝分子筛

硅酸铝分子筛(SAPO- n)是由 AlO_4 四面体、 SiO_4 四面体与 PO_4 四面体交替组成的分子筛^[17]。天然矿物在硅磷铝分子筛中的应用始于 SAPO-5 分子筛。Zhou 等^[18]采用煅烧的高岭土兼作铝源与硅源、正磷酸作磷源、三乙胺和氧氟酸为复合模板剂,水热法在 200℃ 下晶化 24h 合成了 SAPO-5 分子筛,研究表明引入 Si 原子可以显著提高分子筛的酸性。该课题组又采用三乙醇胺和十六烷基三甲基溴化铵为复合模板剂合成了高硅磷铝分子筛 SAPO-5 分子筛。实验结果表明采用复合模板剂,可以促进 SAPO-5 分子筛晶体产物的形成,反应后结构中 Si、Al 的配位环境发生了较大的变化,形成了较多 Al(OP)₄ 及 Si(AlO)₄ 四配位结构。

随着研究的深入,偏高岭土也被应用在 SAPO-34 分子筛的合成中。Zhu 等^[19]以偏高岭土(KA)提供硅源和铝源,以 $n(\text{KA})$: $n(\text{TEA})$: $n(\text{H}_3\text{PO}_4)$: $n(\text{H}_2\text{O})$ = 1 : 0.93 : 0.92 : 50,通过水热法在 190℃ 下晶化 36h 合成 SAPO-34 分子筛。王等^[20]又对该工艺进行了优化,采用质量分数为 4%~10% 的 NaOH 水溶液对高岭土微球进行了预处理,调整高岭土微球的化学组成和结构,再将其作为原料制备 SAPO-34 分子筛。并将合成的 SAPO-34 分子筛作为催化剂应用于 MTO 反应中,甲醇转化率

达到 100%,低碳烯烃选择性为 89.8%,优于未处理的高岭土合成的 SAPO-34 分子筛催化剂。

另外,研究者发现改变合成液中的硅铝比和模板剂,可制备多种多样的 SAPOs 分子筛。Wang 等^[21]采用偏高岭土作为硅源和部分的铝源,以偏高岭土中的硅含量为基准,适当的添加拟薄水铝石控制胶体中的硅铝比,采用水热合成法合成了 SAPO-5,-11,-20,-34,-44 和 -47 等系列的 SAPO 分子筛。

3 介孔分子筛

以天然矿物为原料合成的介孔分子筛最常见的是 MCM-41 分子筛。Du 等^[22]首先采用 6mol/L 的 HCl 溶液去除偏高岭土中的 Fe_2O_3 杂质,再将其作为硅铝源,加入十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为模板剂,在 100℃ 下水热晶化 24h 合成出 Al-MCM-41 分子筛。Yang 等^[23]以凹土为原料,经机械研磨使得凹土的结构局部塌陷,部分的 Al^{3+} 离子进入 Si-O 四面体结构中,再通过盐酸浸析修饰 Al^{3+} 离子进入 Si-O 四面体结构中,同时溶解出凹土中富含的 Mg^{2+} 离子杂质,在 100℃ 下晶化 24h 合成介孔分子筛 Al-MCM-41。

另外,天然矿物还被成功的合成出包含 MCM 结构的复合分子筛。Li 等^[24]以焙烧的高岭土作为硅铝源,添加正硅酸乙酯(补充硅源),硝酸铜溶液作为金属源,加入四丁基溴化铵(TBAB)作为模板剂,调节 pH 至 9.5,160℃ 下晶化 48h 得到 Ln-ZSM-5 晶种。将 Ln-ZSM-5 晶种置于 $n(\text{SiO}_2)$: $n(\text{Al}_2\text{O}_3)$: $n(\text{TBAB})$: $n(\text{Ln})$: $n(\text{H}_2\text{O})$ = 1.0 : 0.12 : 0.24 : 0.0012 : 110 的合成液中,120℃ 下晶化 72h,得到 Ln-ZSM-5/MCM-41 复合分子筛。Jiang 等^[25]以偏高岭土为原料,按照 $n(\text{SiO}_2)$: $n(\text{Na}_2\text{O})$: $n(\text{Al}_2\text{O}_3)$: $n(\text{H}_2\text{O})$ = 1 : 1.33 : 0.17 : 47 的配比在 100℃ 下晶化 12h,得到高岭土 Y 分子筛,再加入十六烷基三甲基溴化铵作为模板剂,在 100℃ 下晶化 48h,最终得到 Y-MCM 分子筛。

以天然矿物为原料合成的介孔分子筛还有 HMS 和 Al-SBA 分子筛等。金等^[26]将海泡石经过盐酸处理后,除去其中的 MgO 和 CaO 等杂质得到层状的 SiO_2 ,加入十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为模板剂,用 NaOH 溶液调节 pH 至 12,在 120℃ 下晶化 72h,得到具有 HMS 结构特征的介孔分子筛;将上述合成过程中的 NaOH 溶液替换成含铝的碱性溶液 NaAlO_2 ,即可得到具有 Al-SBA 结构的介孔分子筛。

4 结 论

以天然矿物作为原料合成了多种分子筛,不仅可以高效利用矿物资源,而且还是拓宽分子筛应用领域和开发其潜在价值的重要途径。虽然开发利用天然矿物合成分子筛的潜力较大,但仍需进一步探讨天然矿物的预处理和天然矿物合成分子筛的机理。天然矿物中存在的金属矿物质大多作为杂质除去,充分利用天然矿物中的金属矿物质可使天然矿物在分子筛合成的应用中发挥更大作用。

参考文献:

[1]Novembre D,Di Sabatino B,Gimeno D,et al. Synthesis and characterization of Na-X,Na-A and Na-P zeolites and hydroxysodalite from metakaolinite[J]. Clay Minerals,2011,46(3):339-354.
[2]Shams K,Ahi H. Synthesis of 5A zeolite nanocrystals using kaolin via nanoemulsion-ultrasonic technique and study of its sorption using a known kerosene cut[J]. Microporous and Mesoporous Materials,2013,180(1):61-70.
[3]Ma H,Yao Q,Fu Y,et al. Synthesis of zeolite of type A from bentonite by alkali fusion activation using Na₂CO₃[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2009,49(2):454-458.
[4]张磊,王青宁,赵秋萍,等. 凹凸棒黏土矿合成 4A 沸石分子筛工艺[J]. 非金属矿,2009,32(6):39-41.
[5]赵秋萍,张飞龙,李澜,等. 不同产地凹凸棒粘土合成 4A 分子筛的对比研究[J]. 应用化工,2010,39(3):333-336.
[6]Wang C,Zhou J,Wang Y,et al. Synthesis of zeolite X from low-grade bauxite[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology,2013,88(7):1350-1357.
[7]蒋月秀,潘文杰,李利明. 超声波作用下膨润土合成 X 型分子筛研究[J]. 非金属矿,2011,34(2):40-58.
[8]万林,郑昆鹏,江露英,等. 煤系高岭土微波加热合成干燥用 13X 型沸石分子筛[J]. 非金属矿,2010,33(5):13-15.
[9]Huang S,Qian D,Wan Z,et al. Synthesis of NaY zeolite by in-situ crystallization of sepiolite-group attapulgite[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2011,31(3):48-53.
[10]Khatamian M, Irani M. Preparation and characterization of nanosized ZSM-5 zeolite using kaolin and investigation of kaolin content,crystallization time and temperature changes on the size and crystallinity of products[J]. Journal of the Iranian Chemical Society,2009,8(6):187-194.
[11]Shen K,Qian W,Wang N,et al. Direct synthesis of c-axis orien-

ted ZSM-5 nanoneedles from acid-treated kaolin clay[J]. Journal of Materials Chemistry A,2013,1(10):3272-3275.
[12]孙书红,王宁生,刘涛,等. 在高岭土微球中合成 ZSM-5 沸石的机理研究[J]. 石油学报(石油加工),2006,10(增刊):292-295.
[13]Sanhueza V,Kelm U,Cid R,et al. Synthesis of ZSM-5 from diatomite;a case of zeolite synthesis from a natural material[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology,2004,79(7):686-690.
[14]Zhou X,Liu Y,Meng X,et al. Sythesis and catalytic cracking performance of Fe/Ti-ZSM-5 zeolite from attapulgite mineral[J]. Chinese Journal of Catalysis,2013,34(8):1504-1512.
[15]王有和,李翔,刘欣梅,等. 高岭土微球上无胺法 ZSM-5 分子筛的原位合成[J]. 无机化学学报,2009,25(3):533-538.
[16]戴泳,罗一斌,王殿中. 利用高岭土合成 ZSM-5 沸石[J]. 工业催化,2011,19(3):57-62.
[17]韶晖,钟璟. 微孔磷铝分子筛新型合成方法的研究[J]. 常州大学学报(自然科学版),2010,22(4):75-78.
[18]Zhou X,Su D,Zhong M. Synthesis and characterization of silicoaluminophosphate molecular sieves from metakaolin[J]. Journal Chinese Ceramic Society,2007,35(9):1243.
[19]Zhu J,Cui Y,Nawaz Z,et al. In situ synthesis of SAPO-34 zeolites in kaolin microspheres for a fluidized methanol or dimethyl ether to olefins process[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering,2010,18(6):979-987.
[20]王鹏飞,徐华胜,胡 杰. NaOH 预处理对高岭土表面原位合成 SAPO-34 催化剂性能的影响[J]. 精细化工,2011,28(10):968-994.
[21]Wang T,Lu X,Yan Y. Synthesis,characterization and crystallization mechanism of SAPOs from natural kaolinite[J]. Microporous and Mesoporous Materials,2010,136(1):138-147.
[22]Du C, Yang H. Investigation of the physicochemical aspects from natural kaolin to Al-MCM-41 mesoporous materials[J]. Journal of colloid and interface science,2012,369(1):216-222.
[23]Yang H,Tang A,Ouyang J,et al. From natural attapulgite to mesoporous materials: methodology, characterization and structural evolution[J]. The Journal of Physical Chemistry B,2010,114(7):2390-2398.
[24]Li X,Li B,Xu J,et al. Synthesis and characterization of Ln-ZSM-5/MCM-41 (Ln=La,Ce) by using kaolin as raw material[J]. Applied Clay Science,2010,50(1):81-86.
[25]Jiang T,Qi L, Ji M,et al. Characterization of Y/MCM-41 composite molecular sieve with high stability from kaolin and its catalytic property[J]. Applied Clay Science,2012,62:32-40.
[26]金胜明,邱冠周,杨华明,等. 海泡石制备 HMS 和 AISBA 介孔分子筛的研究[J]. 物理化学学报,2005,21(7):796-799.

(责任编辑:殷丽莉)
Vol. 27 No. 1
Jan. 2015