

黏土类矿物合成多孔分子筛的研究进展

郑淑琴¹, 韩勇^{1,2}, 戴亚丽^{1,2}, 钱东², 任劭¹, 廖德忠¹

(1. 湖南理工学院化学化工系, 湖南岳阳 414000; 2. 中南大学化学化工学院, 湖南长沙 410083)

摘要: 综述了以黏土类矿物合成沸石分子筛的特点, 分别介绍了高岭土、膨润土、海泡石的组成、结构及其在合成沸石分子筛时对以上 3 种黏土的处理改性, 并阐述黏土类矿物制备多孔分子筛的应用前景。

关键词: 黏土; 分子筛; 合成方法; 研究进展

中图分类号: TQ426

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)07-0018-04

Advances in synthesis of porous materials with clay minerals

ZHENG Shu-qin¹, HAN Yong^{1,2}, DAI Ya-li^{1,2}, QIAN Dong², REN Shao¹, LIAO De-zhong¹

(1. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Institute of Science and Technology, Yueyang 414000, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The characteristic of zeolite molecular sieve synthesized with clay minerals is reviewed. The composition and structure of kaolin, bentonite and sepiolite and the modification of the clays above before a zeolite synthesized is introduced. The application perspective are also represented.

Key words: clay; zeolite; synthesis methods; research progress

黏土矿物是一类颗粒细小、具有无序过渡结构的天然层状硅酸盐矿物, 以含硅、铝、镁为主和少量及微量钙、铁、钛、钾、钠、锰、硫、磷等一类矿物。黏土在世界上的应用非常广泛, 在造纸、涂料、陶瓷机电、橡胶塑料、石油化工、地质冶炼、国防和医药等行业都是必需的矿物原料。黏土矿物因其特有的骨架结构, 是制备多孔分子筛的优良材料。由黏土矿物制备的分子筛不但具备催化剂高比表面积和孔体积, 而且结构、热稳定性强, 良好的抗重金属能力。最重要是黏土矿物丰富、价格便宜, 有利于大规模生产^[1-2]。

分子筛是一类孔道的尺寸范围在 2 nm 以下、具有规则的微孔孔道结构的微孔化合物。它的微孔结构与其在吸附、干燥和离子交换等方面的性能有着非常紧密的联系。分子筛技术发展到现在经久不衰的原因在于它在三大传统应用领域的巨大需要: ① 吸附材料, 用于工业与环境上的分离、净化及干燥领域; ② 催化材料, 用于石油化工、石油加工、煤化工与精细化工等领域; ③ 离子交换材料, 在洗涤剂工业、矿物与放射性废液的处理等方面。采用大量水玻璃、偏铝酸钠和硫酸铝作原料合成分子筛成本较大, 而且催化性能不稳定。本文主要综述了几种黏土矿物合成微孔分子筛的研究成果及其合成方法,

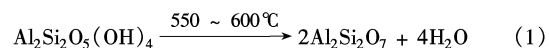
并描述了其发展前景。

1 高岭土在合成分子筛的研究进展

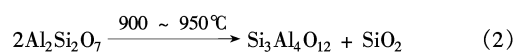
从孔分布来看, 原高岭土的孔分布范围很广, 主要以大孔和微孔为主, 但数量较少, 表现在比表面积和孔体积低, 但对高岭土进行酸、碱化学处理, 可以达到增大高岭土的比表面积和改善孔结构的目的。

高岭土经高温焙烧会发生相变, 生成活性 SiO₂ 和 Al₂O₃, 在水热晶化时, 高温焙烧的高岭土部分 SiO₂ 和 Al₂O₃ 进入液相, 与溶液中的硅酸钠、氢氧化钠、导向剂反应生成沸石分子筛。高岭土在加热状态下会发生如下相变:

(1) 大约发生在 550℃, 这时高岭石转化为无序偏高岭石相, 其反应为吸热脱羟基反应, 反应式为:



(2) 随温度上升到 925℃, 偏高岭石转变为 Si-Al 尖晶石, 尖晶石属于立方晶系, 它维持到 1 075℃, 这一转变过程, 能生成很活泼的 SiO₂, 该阶段的反应式为:



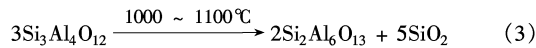
(3) 当温度上升到 1 050 ~ 1 100℃ 时, 尖晶石转变为莫来石(富铝红柱石)相, 并生成方石英。该阶

收稿日期: 2009-03-20

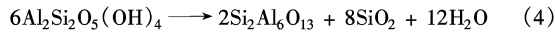
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20871045)及湖南省教育厅重点课题(08A027)

作者简介: 郑淑琴(1970-), 女, 博士, 高级工程师, 从事石油化工催化及精细化学品的开发, 0730-8640122, zhengshuqin37@yahoo.com.cn。

段的反应式为



(4)温度再上升,则不断生成莫来石和方石英,高岭石在高温下全部转变为莫来石和 SiO_2 ,该阶段的反应式为



与传统的凝胶法合成沸石分子筛相比,以高岭土为原料合成的沸石分子筛以及催化剂无论是在活性、稳定性、抗重金属性以及重质油裂化性能、汽油选择性能等方面上,还是生产成本上都是非常具有竞争力的。因此,目前已有许多科研工作者以高岭土为原料合成高质量的沸石分子筛,并取得了一系列的研究成果。

高岭土 Y 型催化剂作为一种 FCC 催化剂,是以高岭土原位晶化为核心技术制备而成的。笔者所在课题组^[3]通过将高岭土按一定的球料比打浆、喷雾成型后焙烧,焙烧的微球在水热碱性条件下进行晶化,制备成含有一定量 NaY 分子筛的复合催化材料。高温焙烧高岭土可转化为含有尖晶石、莫来石等成分,具有捕集重金属镍和钒的能力;而水热晶化时微球中的活性 SiO_2 和 Al_2O_3 进入液相,在微球表面形成丰富的大孔,增加了催化剂对重质油大分子的可接近性和裂化活性;晶化产物后处理引入功能组分,更加增强抗重金属能力。Gao 等^[4]报道了高岭土微球在温度 730°C 下焙烧 2.8 h,制成偏高岭土微球,然后依次加入硅酸钠、导向剂、氢氧化钠和去离子水获得一种固液混合物,在 $90 \sim 95^\circ\text{C}$ 晶化固液混合物 16 ~ 36 h,冷却、过滤后用去离子水洗涤剩下的固体直至 $\text{pH} < 10.5$,干燥。所得的晶化微球含有大量的 NaY 分子筛,结晶度 40% ~ 60%,硅铝比 3.5 ~ 5.5。Haden 等^[5]将高岭土高温焙烧 900°C 以上,然后混合少量的偏土在碱性条件反应:先在 38°C 下老化 12 h,然后在 82°C 下原位晶化 16 h,同时不断搅拌,移除母液后洗涤干燥得到高硅铝比、低结晶度低的 Y 型沸石,结晶度一般在 20% ~ 30%。

施平等^[6]将煅烧高岭土、氢氧化钠和去离子水加入反应器中, 90°C 温度下晶化 5.5 h 反应得到结晶度高的 X 型纳米沸石分子筛。反应在搅拌中

进行,搅拌速度影响沸石产品的粒度和结晶度,体系水也是保证结晶度、晶相单一的纳米级 X 沸石合成的成功因素。

冯会等^[7]将经酸改性的苏州高岭土与硅溶胶、氢氧化钠、硝酸钠、正丁胺溶液混合,按照以下摩尔比 $n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 0.20 : 1 : 0.095 : 0.08 : 15$,置入高压反应釜中,在 160°C 下静置晶化 3 d。产物经去离子水洗涤、 120°C 烘干和 500°C 焙烧后制得了高硅铝比的 ZSM-5 型分子筛。

以高岭土为原料,还可以合成用于芳构化反应催化剂和 FCC 催化剂助剂的 L 沸石分子筛。牛静静等^[8]以高岭土为原料,采用原位晶化法制备了 L 沸石,并研究了晶化温度、晶化时间、硅铝比、陈化时间等因素对 L 沸石相对结晶度的影响,在较低的晶化温度、较短时间下合成出了结晶度和纯度都较高的 L 沸石,既提高了效率又降低了能耗。

雷家珩等^[9]采用江西某矿高岭土为原料,经水洗、焙烧等工艺,然后与碱液水热反应制备了 4A 分子筛,并提出了高岭土制备 4A 分子筛的最佳条件和合成 4A 分子筛以异相成核为主的反应形成机理。研究了 900°C 、40 min 焙烧高岭土在不外加铝源的情况下与氢氧化钠溶液混合,控制 $n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2) = 0.44$ 、 $n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{SiO}_2) = 1.8$ 、 $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Na}_2\text{O}) = 40$,温度为 90°C ,反应 4 h 合成的 4A 分子筛,其晶体结晶完整性好,颗粒大小均匀。

采用原位晶化技术还能合成高岭土-NaY-MCM-41 复合物。Liu 等^[10]先采用原位晶化水热法制备了高岭土-NaY 复合物,然后将高岭土-NaY 复合物表面的 Na^+ 用表面活性剂阳离子取代后,加入其他合成原料形成高岭土-NaY 复合物-水-表面活性剂-硫酸铝-硅酸盐体系,在 150°C 下搅拌恒温晶化 24 h,产物经过滤、干燥、烘干得到高岭土-NaY-MCM-41 复合物。表面活性剂晶化过程中起引导分子筛 MCM-41 形成的同时,还促进了 NaY 分子筛的转晶。

2 膨润土在合成分子筛的研究

天然的膨润土是由 2 层硅氧四面体和 1 层铝氧

(上接第 17 页)

[36] Miao X L, Wu Q Y. High yield bio-oil production from fast pyrolysis by metabolic controlling of *Chlorella protothecoides* [J]. Journal of Biotechnology, 2004, 110: 85 - 93.

[37] Xu H, Miao X L, Wu Q Y. High quality biodiesel production from a mi-

croalga *Chlorellaprotthecoides* by heterotrophic growth in fermenters [J]. Journal of Biotechnology, 2006, 126: 499 - 507.

[38] 鲍卫仁,薛晓丽,曹青,等. MCM-41/SBA-15 中孔分子筛对生物质热解油的催化裂解研究 [J]. 燃料化学学报, 2006, 34(6): 675 - 679. ■

八面体组成 2:1 型层状硅酸盐矿物,其结构式为 $\text{Na}_x(\text{H}_2\text{O})_4\{(\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_{0.33})[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2\}^{[11]}$,四面体片中的硅可被铝随机置换,但代换量不超过 15%。膨润土表面具有吸附性,可以与有机或无机化合物形成强烈的物理吸附和化学吸附;无机化合物也可以使膨润土中的 Al、Mg、Fe 等离子溶解出来产生相斥,增加比表面积或改变膨润土的结构,大量断键,增加反应活性。膨润土的这种结构特性决定了可以用有机和无机化合物对其改性,常见的改性方法有酸化改性、加碱高温焙烧法,有机添加剂改性及钠化改性法。

利用膨润土制备 4A 分子筛常见有 2 种方法:一种是酸法,膨润土经酸处理后得到活性 SiO_2 ,外加铝源在水热条件下合成制备 4A 分子筛。另一种是碱法,将膨润土与碱高温焙烧直接转化为硅铝酸盐,在一定条件下进行水热合成 4A 分子筛。

张克军等^[12]利用辽宁抚顺膨润土酸法合成 4A 分子筛。先将预处理过的原料膨润土按一定的液固比与不同浓度的硫酸充分混匀、搅拌升至 90℃,酸化一定时间后过滤,用蒸馏水洗至 pH 4~5。将酸化产物投入到反应器中加水搅拌均匀,然后加入一定量 30% (质量分数) 氢氧化钠溶液,升温至 60~70℃ 反应 2 h,进行碱处理。将碱处理后的混合液降至室温,在不断搅拌下逐渐加入偏铝酸钠和水,以达到反应混合物的组成比例。搅拌升温至 80~100℃ 进行晶化反应 5 h,反应结束后洗涤、干燥、粉碎即得到 4A 分子筛。王贵领等^[13]利用黑龙江拜泉膨润土制备出了 4A 分子筛,研究膨润土酸化反应的酸度、时间、液固比以及碱处理、凝胶混合物的配比对 4A 分子筛性能的影响,得到最佳的合成工艺:硫酸处理质量分数 50%、反应时间 20 h、液固比 3;经碱处理后凝胶混合配比为 $n(\text{Na}_2\text{O}):(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{SiO}_2):n(\text{H}_2\text{O}) = 3:1:2:150$ 。

中国石油大学^[14]用天然的膨润土提供全部或部分铝源,再加入硅源、无机酸、水和晶种混合搅拌形成凝胶,将凝胶在 140~220℃ 下晶化 5~200 h 制得 ZSM-5 型分子筛。

许元栋等^[15]将预处理的蒙脱土微球和定量的水玻璃、水、NaOH、导向剂加入到反应器中,经搅拌恒温晶化、离心分离和干燥得到 NaY-MMT 的复合物,但在反应器中加入定量的 TEAOH、NaCl、KCl、去离子水、白炭黑、NaOH 和 NaAlO_2 以及处理过的 MMT 微球,经搅拌晶化、离心分离和干燥制得了 MMT- β 复合物。在蒙脱土与 Y 型沸石复合过程

中,由于体系碱性浓度大,蒙脱土在氢氧化钠、水玻璃和偏铝酸钠的共同作用下,使得蒙脱土结构中的部分硅、铝进入凝胶体系,改变了凝胶的硅铝比,超出 Y 型分子筛形成的相区,生成了新的晶体。而在蒙脱土与 β 分子筛复合时,体系碱度较小,且采用白炭黑作硅源,故能得到 MMT- β 复合物。

李研等^[16]以提纯的蒙脱土为原料,将各种原料与试剂按一定比例混合形成凝胶,然后把混合凝胶置于衬有聚四氟乙烯的不锈钢合成釜中,于 140℃ 下晶化 2 天,合成出 MMT- β 分子筛介孔-微孔复合催化材料。

刘见芬等^[17]以吉林九台钠基膨润土为原料原位合成了高热稳定性的 Al-MCM-41。将一定量的提纯膨润土加入到适量浓度的 NaOH 溶液中,搅拌 0.5 h 后静置活化一段时间,在强力搅拌下缓慢加入质量分数为 25% 的模板剂(CTAB),同时缓慢加入硅溶胶使得各物质的配比为 $n(\text{SiO}_2):n(\text{CTAB}):n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{H}_2\text{O}) = 1:x:y:0.1:60$ 。用 HCl 调节 pH 至 10~11 后,转入反应釜中,在 100℃ 下晶化 4 天,得到产物 Al-MCM-41。合成产物高温煅烧 2 h 后仍具有很高的比表面积,而且在满足高热稳定性的同时,使 $n(\text{Si}):n(\text{CTAB}) < 0.15$,降低了制备成本,为实际应用提供了更切实的途径。

此外膨润土还可以通过深加工制备 P 型沸石。曹吉林等^[18]采用氢氧化钠水溶液高温活化和氢氧化钠碱熔活化制备了 2 种结构不同的 P 型沸石。合成的 P 沸石性能比 4A 沸石优越,是理想的洗涤助剂用品,而且与酸法活化相比,碱法工艺碱液利用率高,可看作无废液排放。

3 海泡石在合成分子筛上的研究

海泡石是具有链状结构的含水铝镁硅酸盐矿物,其结构单元均为硅氧四面体与镁氧八面体交替成具有 0.37 nm × 10.6 nm 大小的内部通道结构^[19]。由于天然海泡石存在表面酸性弱、通道小和热稳定性差等缺陷,一般要对其进行改性以提高其性能。其中酸改性是使用较多的一种方法,海泡石经改性后晶体内部分通道连通,部分微孔发展成中孔,使微孔的比例减少,中孔的比例增大,有利于催化反应的进行。此外,酸改性可以增加海泡石的热稳定性,提高海泡石的催化性能和表面反应能力。郑淑琴等^[20-21]研究了不同条件下酸改性和 Al^{3+} 改性海泡石对脱镁率的影响,并在此基础上考察了外加铝源酸改性海泡石对其比表面积和孔径分布的影响。

目前,国内外对以海泡石为原料合成沸石分子筛的研究进展报道的非常少,文献报道了将海泡石作为碳、金属以及金属氧化物载体^[22-24]。Jin等^[25]以酸脱镁海泡石为硅源、十六烷基三甲基溴化铵为模板剂,将硅源和模板剂都加入到高压反应釜中混合搅拌,用氢氧化钠溶液调节pH,在高温、高压下水热反应一定时间,反应物冷却、洗涤、干燥得到半成品,再在540℃下煅烧5h制备出介孔分子筛MCM-41。金胜明等^[26]还通过酸浸和模板处理海泡石,直接合成了具有HMS结构特征的介孔分子筛和含铝的AISBA结构的介孔分子筛。

王宇菲等^[27]把海泡石按5:1球料比在球磨机中碾磨,然后用盐酸处理得到含镁质量分数小于1.5%的层状二氧化硅,取2g酸处理过的SiO₂加入20mL去离子水搅拌后,加入50mL质量分数为2%的CTAB水溶液继续搅拌1h,分别用0.5mol/L NaOH溶液或NaAlO₂溶液调节pH至12,老化2h,混合溶液移至衬聚四氟乙烯的反应釜中,100℃下晶化24h,过滤干燥得到中间体。中间体在500℃下焙烧8h,得到MCM-41和Al-MCM-41介孔材料。

综上所述,认为海泡石具有了合成NaY型沸石的结构和组成,笔者所在课题组在此基础上,针对目前高岭土原位晶化合成FCC催化剂这一技术^[28-30],提出以海泡石水热原位晶化合成含有Y型沸石的介孔催化材料的新技术,并初步探索了海泡石原位晶化合成含有NaY沸石的介孔材料的可行性研究。以海泡石的相变与其表面结构、活性氧化硅的变化规律为切入点,确定了符合海泡石原位晶化合成NaY沸石的最佳相变温度。同时,由于海泡石中含有较多的镁和较少的铝,为了使海泡石有利于水热晶化反应,对海泡石进行铝改性。铝改性可以活化金属离子,与海泡石中的镁进行离子交换,在脱除一部分镁的同时,增加海泡石中铝的含量,改变它的化学组成及其结构。改性后海泡石的特殊结构不仅非常有利于Y型沸石的合成,而且还能够增强表面催化反应能力。

经过上述研究探索后,将海泡石与碱液、导向剂、水玻璃混合,在一定温度下水热晶化一定时间,将产物洗涤至pH=9,过滤,干燥,得到结晶度为20%~60%的含有NaY型沸石的介孔催化材料。

海泡石独特的结构和化学组分使得它在黏土类矿物中脱颖而出,以海泡石为原料原位晶化合成含有Y型分子筛的催化材料,具有较大的比表面和孔体积、理想的孔径分布、较高的结晶度和稳定性,同

时还具有一定的抗重金属污染能力,这充分弥补了其他黏土类矿物作为FCC催化剂基质材料的不足。新技术的实现将在水热原位晶化技术领域有重大突破性进展,能形成独创的领先技术。如果这一技术能开发成功并用于FCC催化剂生产,将有助于在多个方面提升现有原位晶化FCC催化剂的性能,为FCC催化剂和助剂的研发开拓新空间。

4 结语

沸石分子筛作为一种化工新材料,已经广泛应用于催化工业、分离技术并深入到纳米材料以及生物环保方面,特别是在石油炼制和石油化工方面发挥着巨大的作用。随着沸石分子筛用途的不断增多,沸石分子筛的需求量也越来越大。选择合适的原料及工艺技术合成高质量、高性能的沸石分子筛,已成为炼油工业研究的热点。采用黏土类矿物合成各类沸石分子筛具有潜在优势,而且我国黏土矿物资源丰富,价格低廉,合成成本低,其产业化前景非常乐观。

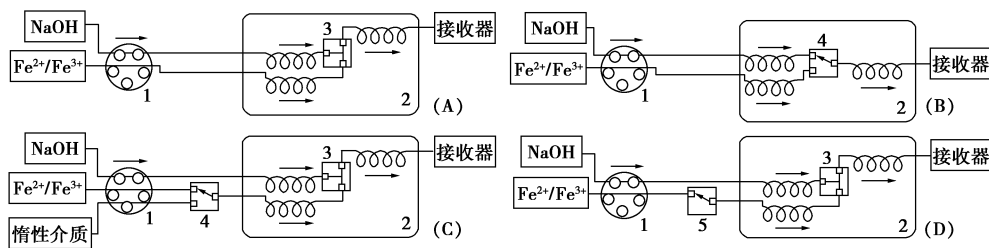
参考文献

- [1] 杨雅秀. 中国黏土矿物[M]. 北京:地质出版社,1996:20.
- [2] 高峰,赵增立,崔洪,等. 煤系高岭土的DTA特征[J]. 燃料化学学报,1998,26(1):24-29.
- [3] 郑淑琴,羊建国,高雄厚,等. 贵州高岭土原位晶化制备全白土型FCC催化剂的探索性研究[J]. 中国非金属矿工业导刊,2003(2):26-29.
- [4] PetroChina Company Limited. Method for the preparation of high-content NaY molecular sieves synthesized from kaolin sprayed microspheres: US,7390762[P]. 2008-06-24.
- [5] Engelhard Minerals & Chemicals Corporation. Hydrocarbon conversion process: US,3932268[P]. 1976-01-13.
- [6] 施平平,王银叶,秦永宁. 煅烧高岭土制备X型纳米沸石分子筛试验研究[J]. 天津化工,2004,18(3):19-21.
- [7] 冯会,李春义,山红红. 以苏州高岭土为原料合成ZSM-5分子筛[J]. 炼油技术与工程,2008,38(1):50-54.
- [8] 牛静静,郭士岭,陈宜俊,等. 高岭土微球原位合成L沸石过程中的影响因素[J]. 石油学报,2008,24(3):237-242.
- [9] 雷家珩,佟钰,雷丽文,等. 高岭土合成4A分子筛及其表征[J]. 功能材料,1999,30(4):814-816.
- [10] Liu Hongtao, Bao Xiaojun, Wei Weisheng, et al. Synthesis and characterization of kaolin/NaY/MCM-41 composites [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2003, 66: 117-125.
- [11] 陈爽,高文翰. 膨润土改性及其应用展望[J]. 中国环境管理, 2008(2):27-28.
- [12] 张克军,徐用军,张威震. 从膨润土制备4A分子筛的研究[J]. 化学与粘合,2005,27(5):280-282.

物浓度增大到 1 mol/L 时,最小颗粒的粒径为 12 nm,但粒径分布变宽。T 型微反应器构造简单,两流体呈 T 型或 Y 型配置(多进料时通道呈扇形分布),集中汇入一个狭窄的直线型微通道进行混合^[11],在微通道的 T 型或 Y 型连接处,流速较快的 2 股物流相互撞击,出现漩涡流,对流混合的作用明显^[12-13]。

Salazar 等以酸性铁离子溶液和氢氧化钠溶液为原料,应用流体注入式微反应器系统,制备出粒径为 2~7 nm 的纳米四氧化三铁^[14]。该系统由推进单元、注入单元、毛细管反应器和接受器组成。在反应器中,物料在层流状况下采用连续或分段混合。为了抑制二价铁离子的氧化,整个过程采用氩气保护。实验设计了 4 种方案(如图 1),并对其进行了实际可行性评价。结果发现,方案 B 和方案 D 因不能及时将形成的固体颗粒移出而易造成管道堵塞。研究

发现:对方案 A,碱液浓度对颗粒粒径影响较小,而对粒径分布影响较为明显,碱液浓度升高,粒径分布变窄;随着铁离子浓度的增加,粒径呈增加的趋势。作者认为,这可能是由于在浓度较高的情况下,一部分铁离子在混合处并没有立刻参与反应,由此在不同的反应区域之间产生了一定的化学势梯度,促使铁离子扩散到已经形成颗粒的低密度区,造成二次成核。实验还发现反应物流速对产物粒径及分布没有影响。对采用分段混合的方案 C,实验着重研究惰性介质的注入时间、循环时间的影响。结果表明,惰性介质的类别对产物的性质有影响,在注入时间为 1.5 s、循环时间为 5 s 时,采用氯化钠和煤油为介质所得产物的平均粒径分别为 5.2 nm 和 2.6 nm。这可能是由于氯化钠溶液降低了碱溶液的浓度,从而造成产品粒径的增大。



A—连续注入;B—通过交替注入试剂实现的分割流动;C—通过注入惰性介质实现的分割流动;
D—通过往一种连续流动的试剂中注入另一种试剂实现的分割流动
1—多通道蠕动泵;2—恒温器;3—T型注入器;4—电脑控制转换阀;5—电脑控制开关阀

图 1 采用不同流动注入方案合成纳米四氧化三铁示意图

(上接第 21 页)

- [13] 王贵领,赵经贵,张薇.利用拜泉膨润土制备 4A 分子筛的研究[J].中国矿业,2003(5):51-53.
- [14] 中国石油大学.ZSM-5 型分子筛及其制备方法:中国,1803613[P].2006-07-19.
- [15] 许元栋,马波,凌凤香,等.碱对蒙脱土与分子筛复合的影响[J].工业催化,2006,14(1):46-50.
- [16] 李研,凌凤香,张喜文,等.蒙脱土/ β 分子筛复合催化材料的合成与表征[J].非金属矿,2007,30(3):29-36.
- [17] 刘见芬,蒋引珊,王安平,等.蒙脱石原位合成高热稳定性 Al-MCM-41[J].无机材料学报,2003,18(4):867-871.
- [18] 曹吉林,谭朝阳,李春旭.膨润土深加工制备 P 型沸石[J].化工矿物与加工,2007(1):6-8.
- [19] Kuang Wenxing, Facey G A, Detellier C. Nanostructured hybrid materials formed by sequestration of pyridine molecules in the tunnels of sepiolite[J]. Chemistry of Materials, 2003, 15:4956-4967.
- [20] 郑淑琴,黄小红,钱东,等.海泡石的酸铝改性及其结构变化的研究[J].湖南理工学报,2008,21(2):60-64.
- [21] 钱东,黄小红,郑淑琴,等.海泡石的酸改性及其作为 FCC 催化剂基质的初步研究[J].石油炼制与化工,2008,39(2):6-10.
- [22] Back C K, Sandi G, Prakash J. Hydrogen sorption on palladium-doped sepiolite-derived carbon nanofibers[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110:16225-16231.
- [23] Antonio E C, Marco J F, Moya J S. Carlos pecharromán. on the nature and location of nanoparticulate iron phases and their precursors synthesized within a sepiolite matrix[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112:2864-2871.
- [24] Aranda P, Kun R, Martín-Luengo A, et al. Titania-sepiolite nanocomposites prepared by a surfactant templating colloidal route[J]. Chemistry of Materials, 2008, 20:84-91.
- [25] Jin Shengming, Xiao Fei, Yang Huaming, et al. Mesoporous molecular sieves MCM-41 prepared by hydrothermal reconstruction from post-Mg-extraction sepiolite[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2006, 34(4):11-15.
- [26] 金胜明,邱冠周,杨华明,等.海泡石制备 HMS 和 AISA 介孔分子筛的研究[J].物理化学学报,2005(7):769-799.
- [27] 王宇菲,常燕,万翠凤,等.海泡石制备 MCM-41 和 AIMCM-41 介孔分子筛研究[J].非金属矿,2007,30(1):37-39.
- [28] Zheng Shuqin, Xu Xianlun. Suzhou kaolin as a FCC catalyst[J]. Clay Minerals, 2005, 40(3):309-316.
- [29] 郑淑琴,徐贤伦.高岭土原位晶化合成 Y 型沸石的特性研究[J].石化技术与应用,2006,24(2):33-36.
- [30] 郑淑琴,索继栓.贵州高岭土原位晶化制备全白土型 FCC 催化剂的探索性研究[J].中国非金属矿工业导刊,2003,32(2):26-29. ■