

合成分子筛母液及其利用研究

周继红

(中国石化石油化工科学研究院石油化工催化材料与反应工程国家重点实验室,北京 100083)

摘要:介绍了几种常用分子筛的合成原料、方法及母液组成;综述了合成分子筛母液对后续合成的影响;阐述了几种合成分子筛母液的回收利用工艺及应用,并对其回收利用前景进行了分析和展望。

关键词:分子筛;母液;合成;回收

中图分类号:TE624.99

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)02-0019-06

Advances in recycling of mother liquor in zeolite synthesis

ZHOU Ji-hong

(State Key Laboratory of Catalytic Material and Reaction Engineering, Research Institute of Petroleum Processing, SINOPEC, Beijing 100083, China)

Abstract: The materials, methods and mother liquor of several synthetical zeolites are introduced. The influences of recycle mother liquor on post-synthesis are discussed. The progress in several processes for the recycle of mother liquor of synthesized zeolite synthesis and their application are reviewed. The development of recycling mother liquor of synthetic zeolite in future is previewed.

Key words: zeolite; mother liquor; synthesis; recycle

1948年人工合成分子筛获得成功^[1],20世纪50年代A型和X型分子筛开始走向工业化应用,分子筛在合成化学、催化、分离和材料科学方面的应用,改变着人们的生活和对物质世界的认识。随着人们对分子筛认识的加深,合成分子筛的种类不断增加,科学工作者在实验室已合成出145种具有独特结构的分子筛。目前,除A型、X型分子筛外,Y型和ZSM-5等分子筛都形成工业化规模生产,并广泛应用于石油化工、生物制品、气体分离等领域。近几年来市场对各类分子筛的需求不断增加,国内合成分子筛的生产规模也不断增大。应用广泛的几种分子筛的合成多为以非平衡态为基础的水热或溶剂热晶化途径,在强碱介质中完成分子筛的成核和晶体生长。

合成母液为强碱性废液,由于数量大、碱性强、易成胶体等因素,合成分子筛母液已成为化学工业污染源之一。目前,分子筛合成母液的排放已受到国家环保法规限制,且合成分子筛母液中还含有一定数量具有利用价值的合成原料。因此,不论从资源利用角度还是环境保护角度,回收和利用合成分子筛母液都有着重大意义。本文将对几种常用合成分子筛及其母液回收利用研究进行综述。

1 几种常用合成分子筛及其母液的组成特征

在分子筛合成中,反应物投料的硅铝比对最终产物的结构和组成起着重要作用,大多数情况下低硅铝比的沸石是从投料碱性大、硅铝比低的原始物料体系中晶化得到的。而高硅沸石是从投料碱性低、硅铝比高的原始物料中晶化得到的。一般情况下投料配比中硅铝比总是高于晶化产物的硅铝比,多余的硅往往留在溶液中。以下将介绍几种常用分子筛所使用的合成原料及母液组成。

LAT(A)型分子筛和LSX型分子筛常用于吸附剂等,通常采用NaOH、KOH、铝酸钠、偏硅酸钠、高岭土为原料,水热晶化法合成,这2类分子筛的投料配比碱度较高,硅铝比较低。母液为含碱的水溶液,母液中含有Na⁺、K⁺和硅酸根等。

Y型分子筛是石油化工应用量最大的分子筛,我国Y型分子筛的年生产能力已达到5万t以上,且呈增长之势。Y型分子筛合成方式有2种:常规凝胶法和高岭土原位晶化法。凝胶法采用NaOH、铝酸钠、偏硅酸钠、硫酸铝等为原料,为提高合成效率,另外加入质量分数5%~10%的导向剂,导向剂

由铝酸钠和偏硅酸钠制备,水热晶化法合成得到分子筛。为了提高产物的硅铝比,投料的碱度和硅铝比较高,因此,母液为含硅的强碱性水溶液,母液中含有 Na^+ 、硅酸根和硫酸根等。高岭土微球原位晶化法是另一种 Y 型分子筛的合成方法,该方法先将高岭土喷雾干燥成微球,高岭土微球与水玻璃、液碱、导向剂混合,水热晶化合成得到分子筛,由于采用高岭土提供硅源和铝源,母液不含硫酸根,因此是含 Na^+ 、硅酸根的碱性水溶液。

ZSM-5 分子筛作为一种择形分子筛应用于石油化工中,近年来其用量随着低碳烯烃原料需求的增长而不断增长。现有 ZSM-5 分子筛的合成技术主要为水热晶化法,常规合成的原料为水玻璃、硅酸乙酯、硅溶胶、氧化硅等硅源;硫酸铝、异丙醇铝等为铝源,加上氨水和氢氧化钠等作原料。ZSM-5 分子筛的合成需要模板剂,常用的模板剂有四丙基氢氧化铵、正丁胺、乙二胺、乙醇、己二胺等。ZSM-5 分子筛的合成母液一般为含 Na^+ 、硅酸根、硫酸根和模板剂等碱性水溶液。由于有机模板剂价格昂贵、毒性较大,研究人员^[2-4]借鉴原位晶化 Y 型分子筛的合成方法,利用高岭土喷成微球无胺法原位合成 ZSM-5,该方法采用高岭土提供硅源和铝源,Y 型分子筛或 ZSM-5 作为晶种代替有机胺。合成母液的组成较为简单,为含 Na^+ 、硅酸根的碱性水溶液。也有些研究合成 ZSM-5 型杂原子分子筛,见诸报道的

有:Al、B、Ga、In、Ge、Sn、Si、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Mo、Re 等,杂原子的加入增加了母液的复杂性,且许多杂原子还是有毒有害的元素。

β 沸石的合成^[5]也需要有机胺作为模板剂,合成 β 沸石所用的模板剂可分为 4 类:①四乙基铵的碱 TEAOH 及其盐 TEABr。②氮杂环类,包括二苄基-1,4-二氮杂双环[2,2,2]辛烷[3]、4,4'-环丙基二哌啶[4]和二氮杂-1,4-双环[2,2,2]辛烷(DABCO)+甲胺+HF 等。③苄基铵类。④四丙基氢氧化铵 TPAOH。 β 沸石生产成本的 70% 源于有机胺模板剂,合成 β 沸石在碱性介质中进行,碱性条件下合成体系中活性物种的浓度较高,成核速率和晶化速率都较快,合成的时间短。在氟介质中也能合成 β 沸石,但得到的 β 沸石与碱性条件下所得沸石有较大的不同。 β 沸石合成的硅源有 SiO_2 、硅溶胶、硅胶、硅酸四乙酯等,其他还包括 NaCl、KCl、NaOH、铝酸钠等原料。因此,合成 β 沸石的母液为含 Na^+ 、硅酸根和模板剂等碱性水溶液,有些合成母液中还含有氟离子。

以 MCM-41 为代表的 MWW 结构介孔材料由于其独特的介孔结构成为近年来分子筛研究的热点^[6]。MCM-41 采用的硅源包括正硅酸酯、硅酸钠、硅溶胶、气相法二氧化硅等;结构模板剂包括各种表面活性剂(阳离子、阴离子、非离子、中性有机分子、高聚物、混合表面活性剂);合成介质包括酸性、

(上接第 18 页)

参考文献

- [1] 李平. 燃料乙醇争粮发改委叫停玉米深加工调查[N]. 经济观察报, 2006-12-23.
- [2] 李哲, 杨海芳. 《生物燃料可持续生产国际准则》对我国生物燃料发展的启示[J]. 现代化工, 2009, 29(7): 8-13.
- [3] 张琳叶. 用于乙醇脱水的甘薯吸附剂吸水性能的实验研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2008.
- [4] 宋红叶, 赵日全. 生物质能作物: 甘薯开发利用现状及趋势[J]. 杂粮作物, 2006, 26(5): 369-370.
- [5] 李军, 张福琴, 商辉, 等. 我国发展燃料乙醇的基础条件与前景[J]. 石油科技论坛, 2009(4): 25-27.
- [6] 傅学政, 朱薇, 管天球. 我国红薯生产燃料乙醇的综合效益分析[J]. 湖南科技学院学报, 2006, 27(11): 183-185.
- [7] 张琳叶, 陈砺, 王红林, 等. 木薯吸附剂制取无水乙醇可行性研究[J]. 酿酒科技, 2008, 4(166): 21-24.
- [8] 钱建军. 用于乙醇脱水的分子筛改性吸附性能的实验研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2006.
- [9] 靳艳玲, 甘明哲, 周玲玲, 等. 4 个甘薯品种不同生育期的乙醇发酵比较[J]. 应用与环境生物学报, 2009, 15(2): 267-270.
- [10] 李祥, 吕嘉砺. 生料酿酒工艺技术研究[J]. 酿酒科技, 2002(6): 42-44.
- [11] 朱薇, 傅学政, 管天球, 等. 红薯生产燃料乙醇的技术研究[J]. 湖南科技学院学报, 2008, 29(4): 47-49.
- [12] 方毅, 印培民, 黄筱萍. 红薯干原料同步糖化发酵生产燃料乙醇的研究[J]. 江西科学, 2008, 26(5): 719-723.
- [13] 侯保朝, 杜风光, 郭永豪, 等. 高浓度酒精发酵[J]. 酿酒科技, 2005, 4(130): 93-96.
- [14] 何华坤, 刘莉, 等. 高浓度发酵制备红薯燃料乙醇的研究[J]. 三峡大学学报: 自然科学版, 2008, 30(4): 67-71.
- [15] 靳艳玲, 甘明哲, 等. 鲜甘薯发酵生产高浓度乙醇的技术[J]. 应用与环境生物学报, 2009, 15(3): 410-413.
- [16] 马晓建, 吴勇, 牛青川. 无水乙醇制备的研究进展[J]. 现代化工, 2005, 25(1): 26-29.
- [17] 赵淑芳, 刘宗章, 张敏华. 节能型乙醇脱水技术研究进展[J]. 酿酒科技, 2006, 1(139): 110-113.
- [18] Al-Asheh S, Banat F, Al-Lagtah N. Separation of ethanol-water mixtures using molecular sieves and biobased adsorbents[J]. Chem Eng Res Des, 2004(7): 855-864.
- [19] Leo D M. Adsorption of water and ethanol vapors on 3A and 4A molecular sieve zeolites[D]. 2007. ■

碱性、中性;晶化条件是水热晶化,其母液为含表面活性剂和部分硅的水溶液。由于MCM-41尚处于实验室研究阶段,合成方法较多,母液组成随方法变化较大,合成母液的组成较为复杂。

2 母液组成对后续合成的影响

合成分子筛母液的回收利用主要目的是利用母液中的有效组成,将有效组成回用于后续合成或制成有价值产品,减少排放污染。文献[7]认为母液组成对后续合成的影响有2种观点:一种观点是母液中硅源在合成溶液中没有活性,一开始就通过形成一层无定形凝胶,当凝胶形成足够数量时,抑制了其他成核的活性。另一种观点是母液的加入可以促进成核,加快晶化速度。

Radha等^[8]研究了母液对A、Y型分子筛合成的影响,研究显示当母液加入到合成硅铝溶液中时,可以直接形成相应的骨架结构,说明母液带有“记忆”效应;动力学光散射研究还显示,含有单元结构的母液比不含单元结构的母液晶体生长速度更快。因此,含初级结构单元的母液在条件满足时能够形成有效核,并形成分子筛。

Liu等^[9]研究了母液处理后的中间体硅铝胶对NaY分子筛合成的影响,认为无定形硅铝胶的制备是通过2步凝胶过程获得的,固相凝胶和液相凝胶之间快速达到假平衡,两相凝胶可以促进Y型分子筛的形成,缩短晶化时间。

Larlus等^[10]从产物颗粒大小和母液组成角度在Y型和A型分子筛的合成中研究循环利用母液,其研究显示,循环利用母液对分子筛的结构和颗粒尺寸影响不大,但母液的化学组成随循环次数增加有所变化。母液中的Na⁺离子在循环使用中消耗而减少,将会影响NaY分子筛的收率。

Gora等^[7]研究了老化母液加入量对A型分子筛合成的影响,结果显示,加入母液中的二次核增加将抑制新鲜溶液中的一次成核。母液量的增加在成核早期将形成核的聚集,引起产品的聚集。

Exxon Research and Engineering Co.^[11]利用L型分子筛合成母液合成L型分子筛,母液组成为 $n(\text{K}_2\text{O}):n(\text{SiO}_2):n(\text{H}_2\text{O})=1.6:4:150$ 。循环实验结果显示,当重复次数增加时,W型与L分子筛的比例不断增大,即杂晶相W分子筛的量增加,为避免W型分子筛的产生,需将母液在200℃中处理48h。

Sokolov等^[12]研究利用部分母液与水玻璃混合合成NaY分子筛,将水玻璃、分子筛合成母液、硫酸

铝、偏铝酸钠和导向剂反应得到硅铝凝胶,再水热晶化。研究发现,由于母液中含有较高浓度的Na₂SO₄(质量浓度15~20g/L),可提高合成配比中的离子浓度,有利于提高产物的SiO₂/Al₂O₃比,同时产物的品质也得到改善。

3 母液的直接回用技术

分子筛合成母液直接回用是指合成母液收集后经过处理甚至不做任何处理全部或部分母液直接用于同种分子筛的合成中。母液处理后回用必须满足以下条件:①处理后的中间体能够用于同种分子筛的合成;②处理工艺不能太复杂,处理费用不能太高;③处理后中间体的数量不能太大,且不含产生杂晶的影响因素。要实现合成母液不做处理直接回用,条件更加苛刻,必须满足以下条件:①母液的总量不能太大,母液回用量不能影响循环合成中的投料配比,且在循环使用中保持平衡;②循环使用时母液中各种离子的浓度不能呈递增或递减趋势,即母液中各种离子的浓度保持相对平衡;③母液中不含产生杂晶的影响因素。

Grace公司^[13]在常规凝胶法NaY合成中将母液收集到母液库,然后向母液中加入酸性铝盐如硫酸铝,调节pH到6~7,形成中间体硅铝胶,将硅铝胶过滤成滤饼回用到NaY合成中。该工艺成功利用了NaY合成母液中的硅酸根,将母液中的硫酸钠与滤饼分开,硅铝胶能够用于后续NaY的合成中。中国石化石油科学研究所和一些催化剂厂^[14-23]在Grace公司^[13]的基础上进行了进一步研究,其利用工艺见图1。通过对合成方法的不断完善,提高了硅铝胶的回用,使硅铝胶回用比例由20%提高到45%,整个投料硅的利用率从60%提高到90%以上。以上工艺解决了母液中硅源的利用问题,但大量含硫酸钠的废水仍需要外排,对周边水环境的污染因素仍然存在。

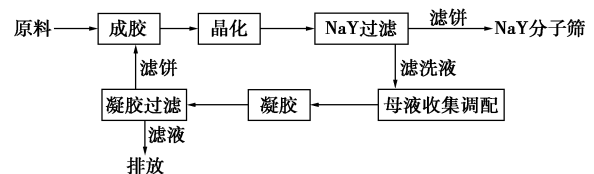


图1 国内部分催化剂厂NaY母液回收利用工艺流程图

Sokolov等^[24]在常规凝胶法NaY合成中,将NaY合成母液蒸发,得到含120~150g/L SiO₂的硅酸钠溶液,再将溶液冷却到2~4℃,溶液中的Na₂SO₄

结晶析出,通过离心分离,得到的滤液代替部分水玻璃回用于 NaY 合成中。该方法不但减少 30% 左右水玻璃的消耗,还可以减少母液和含硫酸钠废液的排放。Sarkar 等^[25]也研究了 NaY 分子筛合成母液的回收利用,其合成投料配比中的钠铝比和硅铝比都较高,钠铝比和硅铝比甚至高达 9 和 12。因此,母液中的钠和硅的含量都较多。该研究认为,常规凝胶法 NaY 母液中的钠有 2 种形式:氢氧化钠和硫酸钠,该研究中的母液基本为氢氧化钠,在处理工艺中将母液加酸中和至 pH 9.5,再将溶液冷却至 5 ~ 25℃,此时,硫酸钠饱和结晶析出,分离硫酸钠晶体和滤液,产物硫酸钠为 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$,可作为其他工艺的原料。含凝胶的滤液一部分直接用于 NaY 的合成中,可减少投料中水玻璃和液碱的用量;另一部分可用于制备催化剂,利用滤液中浓缩的硅作为催化剂的粘结剂。这些研究可部分解决含硫酸钠废液的排放问题。

巴斯夫公司在专利^[21]中采用将高岭土分别进行高、低温焙烧制备微球,利用微球原位晶化合成 Y 型分子筛,且实现母液的回用^[22](见图 2)。由于该工艺采用高岭土代替部分水玻璃、硫酸铝、偏铝酸钠提供硅源和铝源,母液组成相对较为简单,母液的处理工艺也相对简单一些,尽管在投料配比中投料硅、碱和水的用量较大,母液中二氧化硅和氧化钠的含量较高,但该工艺的母液处理不需外加其他处理剂。由于母液中硅的浓度比常规水玻璃低,需将过滤后母液浓缩处理后代替部分水玻璃,应用于合成。但由于母液的排出量较大,浓缩处理的工作量较大,能耗高。

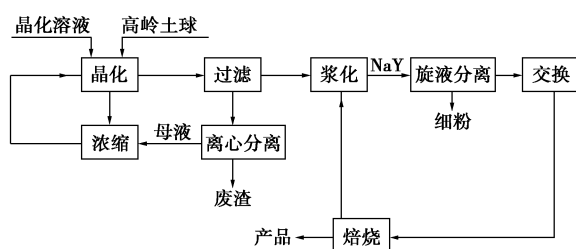


图 2 巴斯夫公司 NaY 母液回用工艺流程图

文献^[23]采用高岭土为原料,通过原位晶化技术合成 Y 型沸石复合材料并实现合成母液的直接回用。该工艺是采用高岭土粉为原料提供铝源和部分硅源,在设计投料配比时降低水铝比以控制母液的总量,分子筛过滤时将合成母液与洗液分开收集,采集的合成母液不做任何处理直接用于下一步的 Y 型沸石复合材料合成中。研究结果显示,母液的直

接回用不会影响合成产物的结晶度和性能,其合成工艺流程见图 3。

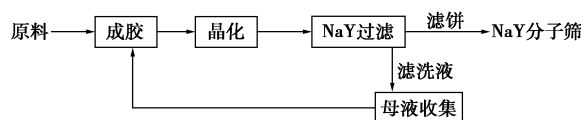


图 3 NaY 母液直接回收利用工艺流程图

Bergk 等^[26-27]利用工业 NaA 合成废母液和天然矿石、褐煤灰一起合成 A 型分子筛,该方法利用母液中的 Na_2O 和 Al_2O_3 。

Exxon 公司的 Vaughan^[28]利用母液中回收的模板剂和预备凝胶制备具有高硅铝比八面沸石结构的硅铝胶,硅铝胶在 80 ~ 160℃ 利用自生成压力水热晶化制备 ECR-32、ECR-4、ECR-30 和 ECR-35 分子筛。Vaughan^[29]还利用循环母液中的模板剂或预制凝胶制备八面沸石分子筛,合成配比为 $n(\text{T}_2\text{O}) : n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) = (0.2 \sim 0.8) : (0.2 \sim 0.8) : 1 : (4 \sim 15) : x$,其中 $x = 1 \sim 20$,产物用于催化裂化和加氢裂化催化剂。

Kompaniya Katakchim^[30]利用 NaY 合成母液制备高硅铝比的分子筛,其母液含 SiO_2 质量浓度为 30 ~ 60 g/L,再加入铝酸钠和 $(0.05 \sim 2.0) \times 10^{-6}$ m 粒径的废晶体硅,投料配比为 $n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) = (2.6 \sim 3.3) : 1 : (10 \sim 12) : (250 \sim 300)$,得到产物的硅铝比为 5.3 ~ 6.5。

王殿中等^[31]将晶化后的产物经过滤后,滤出的固体作为 ZSM-5 沸石产品,所得滤液全部用作下一次合成时的原料,以代替反应混合物所需的部分水、模板剂、碱和硅铝源,如此循环使用。该方法可减少有机模板剂和硅铝的用量,从而降低产品的成本,同时避免了滤液的排放,减少了对环境的污染,而对产品的性能没有影响。文献^[32]以含 Al、Ga、B、Fe、Cr、V、Zr 或 As 元素的氧化物,含氧酸,盐,络合物为 M 源,以硅酸四乙酯、硅溶胶或水玻璃为硅源,回收分子筛结晶后的母液,利用母液中季铵碱或有机胺为下一次合成的模板剂,水热法合成 ZSM-5 分子筛,该方法消除了分子筛结晶后的废液(母液)对环境的污染。

Gao 等^[33]采用母液中的模板剂合成 TS-1 分子筛,循环利用母液中的残留模板剂,可以有效降低四丙基氢氧化铵(TPAOH)模板剂的消耗。研究显示,晶化后的剩余母液中含有大量未反应的 TPA^+ 离子,实际上进入骨架参与反应的模板剂不到 1/3。

母液中,杂质仅为少量的 SiO_2 与模板剂的分解产物三丙胺、二丙胺等,碱金属离子的含量很少。因而,模板剂多次循环利用不会使杂质离子的积累达到影响催化剂活性的程度。史春风等^[34-35]研究一种快速“绿色”合成钛硅分子筛的方法:在钛硅分子筛合成母液中加入一种表面活性剂,使得绝大部分水解后的硅源和钛源迅速凝聚成固态颗粒,将此固态颗粒滤出、晶化;而剩余的含有少量硅源和钛源的滤液作为碱源用来水解新加入的硅源和钛源以合成下一批钛硅分子筛。该方法极大地减少了制备过程中对环境的污染,降低制备成本,提高合成效率和效益。

Zhao 等^[36]采用铝酸钠、硅、 Me_4NOH (TMA)和氢氧化钠合成 ZK-4 分子筛,其研究回收利用母液中的模板剂且不加新鲜模板剂进行合成,能够得到纯的 ZK-4 分子筛。日本 Sumitomo Chemical 有限公司^[37]利用回收母液加入后续水热合成步骤,合成 pentasil 型沸石。

4 母液的间接利用技术

母液的间接利用技术是指一种分子筛的合成母液通过处理或不处理,用于合成其他分子筛或制备其他化合物,达到利用分子筛母液中有效组成减少环境污染的技术。间接利用技术与直接利用技术不同之处在于无需生成同一种分子筛,不存在母液循环利用的问题,可以不需考虑母液中离子的累积问题,但母液的间接利用技术也面临新合成产物的应用问题。

Knop^[38-39]利用丝光沸石母液和 ZSM-5 分子筛合成母液合成 Zeolite X,合成配比为 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2.7 \sim 5.5$, $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2) = 1.3 \sim 1.7$, $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Na}_2\text{O}) = 36 \sim 48$, 或 $3.0 \sim 4.3$ 、 $0.8 \sim 1.2$ 和 $30 \sim 45$ 。其中丝光沸石母液中组成(质量分数)为: SiO_2 6.3%, Na_2O 3.1%, 需加入硅酸钠、铝酸钠和氢氧化钠溶液,加入 Y 型分子筛作晶种,搅拌成胶后,经过晶化 5 h 得到 92% 结晶度的 X 型分子筛。

左丽华等^[40-41]利用 NaY 合成母液合成 ZSM-5 分子筛,先将 NaY 合成母液用无机酸调节 pH 到 5~6,喷雾干燥硅铝微球,混合硅铝微球、氢氧化钠、水和 8% 微球质量的分子筛晶种,在 120~220℃ 晶化 6 h 至 8 d,得到 ZSM-5 分子筛。

Miao 等^[42]利用钾长石粉为原料合成 13X 沸石后的母液,经 CO_2 酸化后除去 SiO_2 ,得 $\text{NaHCO}_3 - \text{KHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 体系;结晶分离可以制备优级纯 Na_2CO_3 ,余液经除杂,再次酸化得 KHCO_3 结晶,干燥

后制备出 K_2CO_3 。实验证明了利用合成沸石母液提取电子级碳酸钾的可行性,其中碳酸钠回收率达到 79.8%,碳酸钾回收率达到 83.0%。

韩辉等^[43]研究利用 NaY 分子筛的生产废液生产 4A 分子筛,用 NaY 分子筛晶化母液代替水玻璃提供硅源,用烧结法氧化铝生产过程中的铝酸钠溶液提供铝源,合成反应中控制 $n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{SiO}_2):n(\text{H}_2\text{O}) = (1.0 \sim 5.0):1:(1.0 \sim 2.2):150 \sim 220$,经成胶、浆化和晶化后制得 4A 分子筛。该方法充分利用工业废液资源和工业生产的中间反应产物,既降低了 4A 分子筛的生产成本,又保护了环境,每吨产品的生产成本至少降低 400~500 元。

李广战等^[44]研究利用 NaY 分子筛合成母液合成 13X 型沸石,晶化母液中残留的 SiO_2 和 Na_2O 的含量比较高,相当于模数较低的稀水玻璃。将晶化母液分离处理后,在晶化母液中加入一定量的铝酸钠溶液,经成胶、晶化可制备出合格的 13X 型沸石,作为吸附干燥剂使用。

周岩^[45]研究利用合成 NaY 的母液代替部分水玻璃制备 RHZ-200 催化剂,合成 NaY 的母液中的 SiO_2 质量浓度(55 g/L)与工业水玻璃的 SiO_2 质量浓度(54 g/L)相近,但母液中 Na_2O 的浓度是水玻璃的 1.7 倍,该研究通过加入酸中和多余的 Na_2O ,但是浆液中大量 Na_2O 的存在不利于催化剂的合成,成胶时大量的杂质(Na_2O 和硫酸根)易被胶体粒子包裹,影响催化剂的成胶质量和喷雾成型,导致影响催化剂的性能。因此,成胶条件是关键。实验表明,当 $m(\text{水玻璃}):m(\text{母液}) = 3:1$ 、预成胶硫酸铝的 $\text{pH} = 2.3 \sim 2.5$ 时,所制备的 RZ-200 催化剂与工业 RHZ-200 催化剂的常规性能及微反活性基本一致。

5 结语

(1)合成分子筛母液是合成分子筛的废液,但其中含有宝贵的水资源和有效组元。合成分子筛母液的回收利用是一项综合工程,既要考虑充分回收有效组元、避免二次污染,还需考虑能耗、回收成本等经济因素。

(2)通过多年努力,现有常规凝胶法 Y 型分子筛的母液回收工艺已取得较大进展,能够将硅的利用率提高到较高水平,含硫酸钠废水也可以通过冷却工艺解决,尽管能耗可能较大。原位晶化合成 Y、ZSM-5 分子筛的母液组成相对简单,其母液浓缩后的回用工艺发展较为成熟,有望实现不做任何处理的直接回收利用工艺。

(3)模板剂是分子筛合成的主要成本和污染源,利用合成分子筛母液中的模板剂用于合成的研究也取得较大进展,这不仅能大大降低模板剂的用量,降低合成成本,也能减少模板剂、污水等对环境的污染。

(4)杂原子合成是分子筛合成一个新的研究方向,杂原子中的许多重金属元素本身就是有害元素,如何减少母液中有害元素含量并避免将含有害元素的合成母液排出,是研究工作者值得重视的问题。

我国是全球水资源缺乏的国家之一,在合理利用水资源的同时,保护好水资源、避免对水资源污染显得尤为重要。从资源利用和环境保护的角度,分子筛合成阶段母液的零排放将是分子筛合成未来发展的方向。

参考文献

- [1] 徐如人,庞文琴,于吉红,等.分子筛与多孔材料化学[M].北京:科学出版社,2004.
- [2] Engelhard Corporation. Insitu ZSM-5 synthesis: US, 6908603 [P]. 2005-06-21.
- [3] 王有和,李翔,刘欣梅,等.高岭土微球上无胺法 ZSM-5 的原位合成[J].无机化学学报,2009(3):12-18.
- [4] 孙书红,王宁生,闫伟建.ZSM-5 沸石合成与改性技术进展[J].工业催化,2007,15(6):6-9.
- [5] 郭孝天,苏克新,熊航行,等.分子筛的合成进展[J].襄樊职业技术学院学报,2006,5(4):1-3.
- [6] 詹望成,卢冠忠,王艳芹.介孔分子筛的功能化制备及催化性能研究进展[J].化工进展,2006,25(1):1-7.
- [7] Gora L, Thompson Robert W. Controlled addition of age mother liquor to zeolite NaA synthesis solutions[J]. Zeolites, 1997, 18(2/3): 132-141.
- [8] Radha R V, Ramsharan S, Pramatha P, et al. Existence of colloidal primitive building units exhibiting memory effects in zeolite growth compositions[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(52): 20465-20470.
- [9] Liu Conghua, Gao Xionghou, Ma Yanqing, et al. Study on the mechanism of zeolite Y formation in the process of liquor recycling[J]. Microporous Mesoporous Mater, 1998, 25(1/2/3): 1-6.
- [10] Larlus O, Mintova S, Bein T. Environmental syntheses of nanosized zeolites with high yield and monomodal particle size distribution[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2006, 96(1/2/3): 405-412.
- [11] Exxon Research and Engineering Co. Recycled zeolite L preparation: US, 5017353 [P]. 1991-05-21.
- [12] Sokolov V P, Shabalina T N, Nefedov B K. Effect of silica-containing raw material on NaY zeolite manufacturing technology [J]. Khim Tekhnol Topl Masel, 1987(6): 8-10.
- [13] W R Grace & Co. Preparation of zeolite: US, 4164551 [P]. 1977-12-19.
- [14] 杨晓虎,张新海,李强,等.提高 FCC 催化剂活性组分分子筛硅源利用率的途径[J].石化技术与应用,2008,26(1):66-69.
- [15] 邹凌峰.NaY 晶化母液制备硅铝胶的技术探讨[J].工业催化,2002,10(6):56-60.
- [16] 李仲县,吴建强,毛学文.硅全循环 NaY 分子筛合成工艺的工业应用[J].石油炼制与化工,1998,29(10):24-26.
- [17] 岳虎秀,张吉华,钱勇,等.NaY 分子筛的清洁生产措施[J].石化技术与应用,2008,26(4):350-352.
- [18] Guo Yaoqing, Ma Yuelong, Deng Jinghui. Study on filtration performance of silica/alumina slurry in the process of recycling mother liquor of NaY zeolite[J]. China Petroleum Processing and Petrochemical Technology, 2004(1): 49-54.
- [19] 郭瑶庆,马跃龙.用合成母液制备 NaY 分子筛的方法:中国,1286723 [P]. 2006-11-29.
- [20] 马跃龙,等.一种沸石的合成方法:中国,1854066A1 [P]. 2006-11-01.
- [21] Engelhard Corporation. Fluid catalytic cracking catalyst comprising microspheres containing more than about 40 percent by weight Y-faujasite and methods for making: US, 4493902 [P]. 1985-01-15.
- [22] 李强.全白土催化剂生产中副产物的回用研究[D].天津:天津大学,2005.
- [23] 周继红,闵恩泽,杨海鹰,等.一种 Y 型沸石复合材料的合成方法:中国,1709794 [P]. 2006-12-27.
- [24] Sokolov V P, Shabalina T N, Nefedov B K, et al. Waste-free technology for the preparation of NaY zeolite [P]. Khim Tekhnol Topl Masel, 1986(11): 6-7.
- [25] Sarkar Biswanath, Thakur Ram Mohan, Samant Nagesh, et al. Process for preparing sodium silicate alkali solution depleted of sodium salt and enriched in silica: US, 2004053773 A1 [P]. 2004-03-18.
- [26] Bergk K H, Porsch M, Wolf F. Transformation of primary and secondary raw materials into zeolite-containing products: Part II. Production of zeolite-A-containing adsorbents by utilization of the mother liquors of zeolite-A synthesis [J]. Chem Tech, 1985, 37(10): 425-427.
- [27] Bergk K H, Porsch M, Drews J. Conversion of solid primary and recycled raw materials to zeolite-containing products. Part VI. Continuous manufacture of zeolite A-containing products [J]. Chem Tech, 1987, 39(7): 308-310.
- [28] Exxon Research and Engineering Co, Vaughan David E W, Strohmaier Karl G. Synthesis process for faujasite family zeolites using recycled mother liquor: US, 5637287A10 [P]. 1998-12-30.
- [29] Exxon Research and Engineering Co, Vaughan David E W, Strohmaier Karl G. Manufacture of faujasite-type zeolites using recycled mother liquor: JP, 11011938A2 [P]. 1999-01-19.
- [30] Kompaniya Katakchim. Preparation of high-modulus type Y zeolites: RU, 2151739C1 [P]. 2000-06-27.
- [31] 王殿中,舒兴田,何鸣元,等.一种高硅 ZSM-5 沸石的合成方法:中国,1235875 [P]. 1999-11-24.
- [32] 高焕新,曹静,陈庆龄.分子筛制备工艺:中国,1230466 [P]. 1999-10-06.
- [33] Gao Huanxin, Cao Jing, Lu Weiran, et al. Preparation of TS-1 zeolite suitable for catalyzing the epoxidation of propylene [J]. Shiyou Xuebao, Shiyou Jiagong, 2000, 16(3): 79-84.

结构。刘长久等^[18]采用微乳液快速冷冻沉淀法,用 NiSO₄/TX-100/正丁醇/环己烷/蒸馏水按一定比例配制成微乳液,合成了非晶相氢氧化镍。其放电比容量达到 333.2 mAh/g,明显高于晶态 β 相氢氧化镍电极材料的理论容量(289 mAh/g),说明非晶态氢氧化镍作为高活性电极材料具有很好的应用前景。

1.2 真空冷冻干燥法

真空冷冻干燥是将湿物料冻结到共晶点温度下,使物料中的水分变成固态冰,然后在较高真空环境下,通过给物料加热,将冰直接升华成水蒸气,再用真空系统中的水汽凝结器将水蒸气冷凝,从而获得干燥制品的技术^[19-20]。由于干燥过程是在低温、真空状态下进行,水是在低温下被升华除去,即整个干燥过程中,由于没有液相的出现,各离子很难发生移动,故冷冻干燥产物为非晶态^[21]。刘军^[22]采用镍氨络合物为前驱体,用镍氨络合物的稀溶液,分别采用直接冷冻干燥和喷雾冷冻干燥方式进行冻结并冷冻干燥后,都得到了纯净的非晶相氢氧化镍粉体。其中喷雾冷冻干燥得到的粉体颗粒粒径较小,粒径范围为 5~50 nm;直接冷冻得到的粉体粒径范围为 10~80 nm,2 种方式得到的氢氧化镍均为无团聚的球形粉体。

1.3 络合沉淀法

络合沉淀法是目前制备球形氢氧化镍的一种主要方法,其基本过程是将镍盐、碱和络合剂并流加入反应器中制成氢氧化镍。制备的氢氧化镍晶型与所选用的络合剂密切相关^[23]。张红兵等^[11]将氨络合剂换成柠檬酸三钠并加适量 Tween-80,以硫酸镍和氢氧化钠为主要原料采用络合沉淀法制备得到非晶相氢氧化镍。非晶氢氧化镍制备参数与球形氢氧化镍基本相同,仅以柠檬酸三钠取代了氨水作为络合

剂。所产生晶体结构与形貌的差异可能与柠檬酸三钠密切相关,其具体作用机理还有待进一步研究。电化学测试表明,制备的非晶相氢氧化镍电化学容量及放电电位都明显高于常规球形氢氧化镍。Subbaiah 等^[23]采用 EDTA 为络合剂,以硝酸镍和氢氧化钾为主要原料,采用络合沉淀法制备了非晶相氢氧化镍。充放电测试表明,采用 EDTA 为络合剂制备的非晶相氢氧化镍的放电容量要明显高于同条件下采用氨水络合剂制备的晶态氢氧化镍。

2 非晶相氢氧化镍的电化学性能

2.1 理论放电容量

非晶相氢氧化镍具有原子排列无序性强、结构缺陷多等既不同于 α 相氢氧化镍也不同于 β 相氢氧化镍的独特结构。作为电极活性材料,其理论容量的大小是人们普遍关注的问题。刘长久等^[24]采用微乳液快速冷冻沉淀法制备出非晶态氢氧化镍,将其粉体制成微电极作为研究电极,以 Pt 电极作为辅助电极,以 Hg/HgO 电极作为参比电极构成三电极体系。通过对非晶相氢氧化镍样品电极过程极化曲线的测试,计算其交换电流密度和极限电流密度,并根据 Butler-Volmer 公式计算出非晶态氢氧化镍作为电极活性材料在充放电过程中电极反应转移电子数约为 1.35,理论放电比容量为 393.26 mAh/g,这显然比晶态 β 相氢氧化镍电极材料的理论容量高得多。

2.2 掺杂元素对电化学性能的影响

稀土元素的电子组态和 4f 电子的运动特性,使其具有许多独特的物理性质和化学性质。稀土功能材料及稀土掺杂材料在化学电源中得到了广泛应用^[25]。谷得龙等^[26]采用微乳液快速冷冻沉淀法制备了稀土 Nd 掺杂的非晶相氢氧化镍粉体。Nd 的

(上接第 24 页)

- [34] 史春风,等.快速准绿色合成钛硅分子筛[C]//.第五届全国环境催化与环境材料学术会议论文集,2007.
- [35] 林民,史春风,龙军,等.一种 TS-1 分子筛的制备方法:中国,101134575[P].2006-08-31.
- [36] Zhao ZhenHua, Yin DuLin. Studies on the synthesis, properties and preparation methods of zeolite ZK-4[J]. Chem Res Chin Univ, 2000, 16(4):306-312.
- [37] Sumitomo Chemical Co Ltd. Ichihashi Hiroshi, Sugita Keisuke, Yako Makoto. Hydrothermal synthesis of pentasil-type zeolites as catalysts for e-caprolactam manufacture:EP,1065167 A1[P].2000-06-28.
- [38] VEB Chemiekombinat Bitterfeld. Rapid synthesis of pure zeolite X: Ger DD 227416 A1[P].1985-09-18.
- [39] VEB Chemiekombinat Bitterfeld. Rapid synthesis of pure zeolite X: Ger,

DD 227687 A1[P].1985-09-25.

- [40] 左丽华,等.用 NaY 母液合成 ZSM-5 分子筛的方法:中国,1194943 A[P].1998-10-07.
- [41] 左丽华,王一萌,朱斌.高效率低排放 ZSM-5 分子筛的合成[J].石油炼制与化工,2001,32(6):29-32.
- [42] Miao Shiding, Ma Hongwen, Wang Yingbin, et al. Preparation of electronic-grade potassium carbonate with mother liquor from synthesis of zeolite[J]. Kuangchan Zonghe Liyong, 2004(4):3-6,14,26.
- [43] 韩辉,张少华,王忠慧,等.利用 NaY 分子筛的生产废液生产 4A 分子筛的方法:中国,1631780[P].2005-06-29.
- [44] 李广战,黄可龙,等.NaY 晶化母液制备 13X 型沸石的技术研究[J].轻金属,2005(10):21-23.
- [45] 周岩.利用 NaY 型分子筛母液制备 RHZ-200 催化剂[J].山东化工,2001,31(3):5-12. ■