第 49 卷第 3 期
2021 年 3 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 3
March，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200395

综 合 评 述

以天然硅铝质黏土矿物为原料制备沸石分子筛及其应用

历新宇，许景哲，姜男哲

(延边大学理学院化学系，吉林 延吉 133000)

摘　要：沸石分子筛是一种具有规则孔道结构的硅铝酸盐晶体，在气体吸附分离、工业催化、重金属离子污染治理等领域被广泛应用。传统沸石分子筛的水热合成常以含硅、铝的化工产品以及有机模板剂为原料，不仅价格昂贵，且污染环境。因此，开展以天然黏土为原料绿色合成沸石分子筛的相关研究，将廉价的天然黏土资源转化成高附加值的化工产品，具有重要的研究意义与经济效益。从天然黏土活化工艺、黏土基沸石合成工艺技术及相关机理等方面介绍了黏土基沸石分子筛的研究进展，重点综述了黏土基沸石分子筛作为工业固体酸催化剂、气体吸附分离反应器及重金属吸附剂的应用，并对黏土基沸石分子筛的未来发展趋势进行了展望。

关键词：天然黏土；活化工艺；沸石分子筛；绿色合成；应用
中图分类号：TD985; O643.36　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)03–0572–09
网络出版时间：2021–01–25

Synthesis and Application of Zeolite from Natural Silicoaluminous Clay Minera

LI Xinyu, *XU Jingzhe*, *JIANG Nanzhe*
(Department of Chemistry College of Science, Yanbian University, Yanji 133000, Jilin, China)

Abstract: Zeolite is a kind of aluminosilicate crystal with a regular pore structure, which is widely used in gas adsorption separation, industrial catalysis, and heavy metal ion pollution treatment. The hydrothermal synthesis of zeolite often uses silicon and aluminum-containing chemical products and organic template as raw materials, which is expensive and pollutes the environment. It is thus important to develop green synthetic zeolite using natural clay minerals as a raw material. This review represented recent studies on clay-based zeolite from the aspects of the activation and depolymerization process natural clay, clay-based zeolite of green synthesis process and mechanisms and some application on clay-based zeolite as solid acid catalyst, gas adsorption separation and heavy metal adsorption. In addition, the future work on clay-based zeolite was also given.

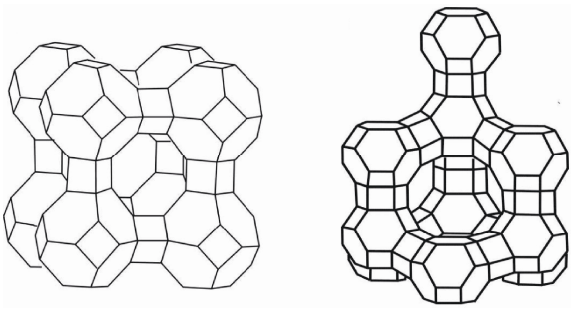
Keywords: natural clay; activation process; zeolite; green synthesis; application; review

沸石分子筛因具有规整的孔道结构、较强的离子交换能力和极佳水热稳定性被广泛应用于工业催化、吸附和离子交换等国民基础领域[1]。自 20 世纪 40 年代Barrer等开展了人工合成沸石分子筛的研究，目前已实现了如 *A* 型(Linder A，LTA)和八面沸石(faujasite，FAU)等多种沸石分子筛的工业化生产[2](沸石骨架结构如图 1)。但是，传统的水热法合成沸石分子筛工艺在可持续发展方面仍面临局限：用于沸石合成的化工产品通常是从石英、铝土矿等天然硅铝矿物中通过复杂的反应制备而成，伴随着巨大的能耗及污染排放；传统的水热合成工艺效率较低，废液排放量大，易造成环境污染[3–4]。如何克服传统合成沸石过程中存在的诸多弊端，绿色、高效地制备沸石分子筛是当前人们最为关心的问题。

黏土是沉积岩中分布最为广泛的矿产资源，其赋存形式主要为固体化的含水层状硅酸盐，如高岭土、蒙脱石、累托石、伊利石等[5]。由于具有极高的可塑性、烧结性和耐火性，黏土一直以来被视为

收稿日期：2020–06–06。　修订日期：2020–06–21。
基金项目：国家自然科学基金项目(21661031，21263026)。
第一作者：历新宇(1992—)，男，博士研究生。
通信作者：姜男哲(1973—)，男，博士，副教授。

Received date: 2020–06–06.　**Revised date:** 2020–06–21.
First author: LI Xinyu (1992–), male, Doctor candidate.
E-mail: 107140946@qq.com
Correspondent author: JIANG Nanzhe (1973–), male, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: nzjiang@ybu.edu.cn



(a) LTA　　(b) FAU

图 1　LTA 和 FAU 型沸石分子筛的骨架结构[7]
Fig. 1　Framework structure of LTA and FAU zeolite[7]

陶瓷、建筑和耐火材料的重要原料[6]。近年来，随着“绿色化工”理念的深入人心，天然硅铝质黏土因具有储量丰富，价格低廉等优势，在作为合成沸石分子筛原料方面展现出了巨大的潜力。因此，以天然硅铝质黏土为原料，制备沸石分子筛的相关研究也逐渐成为人们关注的热点问题。开展以天然硅铝质黏土为原料的分子筛绿色合成路线，对沸石的绿色工业化合成，以及实现天然黏土资源的高附加值利用具有重要的科学意义和应用价值。

将针对近年来国内外以天然硅铝质黏土为原料，绿色合成沸石分子筛的相关研究成果展开综述，并对其未来发展方向进行展望。

1　天然硅铝质黏土的活化解聚工艺

高岭土、累托石等绝大多数的天然硅铝酸盐矿物都具有十分稳定的晶体结构(一般为层状或架状结构)，与酸、碱的反应活性较弱[8]。此外，天然黏土成分复杂，直接以其为原料所制备的沸石分子筛也因存在如惰性石英等杂质而导致其结晶度较低，限制了其作为催化剂在工业催化中的表现。因此，若想以天然黏土为原料合成沸石分子筛，就必须通过适当的活化方式将其固有的结晶态活化解聚为高反应活性的硅、铝物种[9]。目前，针对于天然硅铝质黏土的活化解聚工作，人们已相继开发出了热活化、酸浸、碱熔等诸多方法，下面就上述天然黏土的活化解聚工艺展开介绍。

1.1　天然硅铝质黏土热活化工艺

在高温环境下，组成黏土结构的硅氧四面体和铝氧八面体会发生显著变化，特别是受热后结晶水的脱除，极大地的促使其反应活性的增强，有利于沸石分子筛的合成。为了探明高温域内天然黏土的热相变规律，分析高温活化导致黏土活性增强的内在原因，孙涛等[10]分析高岭土在 600~1 000 ℃的高温环境下微观形貌、物相组成的变化情况。研究表明：随着温度的上升，高岭土的层状结构发生坍塌，晶格结构逐渐消失，并最终呈现出具有高反应活性的非晶化态结构(偏高岭土)。熊莲等[11]对凹凸棒石的热活化过程进行分析，发现经高温焙烧(600~800 ℃)处理后，凹凸棒石的结晶水、结构水完全脱出，固有的层链状结构发生松弛，其结构表现出具有高活性的非晶化态。Wang 等[12]利用红外原位高温 X 射线衍射仪(HTXRD)证实了伊利石晶格结构会随着焙烧温度的上升，依次经历“*b* 轴向膨胀、表面脱羟基、完全脱羟基、形成莫来石” 4 个阶段，并由此阐明了伊利石受热活化导致活性增强的原因是由于其受热脱羟基行为造成的。显然，黏土的热处理活化工艺实质上是利用高温将天然黏土固有的晶格结构摧毁，迫使其晶体由稳定态转向高活性的非晶态，以此增加其反应活性。然而，高温焙烧活化技术页带来了高能耗、高污染等一系列问题，这迫使着研究者们开发出低能耗的天然黏土活化技术。

1.2　天然硅铝质黏土的酸浸/碱溶活化工艺

天然硅铝质黏土的酸浸/碱熔活化工艺，本质上是利用酸、碱对组成黏土的基本结构(铝氧八面体和硅氧四面体)及其含有杂质(如惰性石英、碱金属组分等)进行刻蚀、溶解，以促使天然硅铝质黏土的晶体结构发生崩塌，从而使其解聚为适合沸石分子筛合成的高活性地矿聚合物(Geopolymer)[13]。此外，天然硅铝质黏土(如高岭土、伊利石)的硅铝比(SAR)通常在 1~5 以内，因此较为适合作为低硅铝比分子筛的合成原料，但若想以其合成如 ZSM-5，Silicalite-1 等高硅铝比沸石，就必需要对活化后的原料进行碱溶脱硅或酸洗脱铝处理[14–15]。Lafi等[16]以酸洗脱铝以及碱洗脱硅的偏高岭土作为合成沸石的硅、铝原料，采用水热合成方法，通过调控合成条件最终得到了形貌均一的六角板状 ZSM-5 沸石分子筛。Pan等[17]利用酸浸工艺，将偏高岭土的硅铝比由原来的 2.1 增加至 31.8，并以此为原料，在有机模板剂的帮助下，短时间内合成了具有高结晶度的 ZSM-5 沸石分子筛。Gougazeh 等[18]通过碱浸工艺将高岭土转化为羟基方钠石，随后将其溶解，形成沸石前体凝胶，最后利用水热合成技术将其晶化形成了 *A* 型沸石。Han 等[19]以酸洗伊利石产生的活性硅渣为原料，制备了具有高结晶度的亚微米级球形 ZSM-5 沸石分子筛，并通过催化实验对其甲苯

烷基化催化能力进行了评价，发现制备的沸石分子筛催化性能优于商业沸石。显然，利用高温活化-酸浸/碱溶工艺不仅可以促使天然硅铝质矿物解聚为适合沸石合成的高活性硅、铝物种，减少硅铝质黏土的杂质成分，还可以通过控制反应条件实现控制沸石分子筛合成原料的硅铝比范围，从而对合成产物的拓扑结构进行可控合成。但是，高温活化–酸浸/碱溶工艺无法避免高温活化天然黏土带来的高能耗问题，加之合成过程易产生的大量酸碱废液污染环境，因此极难通过上述技术实现工业上大规模生产沸石分子筛的研究目标。

1.3 天然硅铝质黏土的碱熔活化工艺

为了解决天然硅铝质黏土活化的高能耗问题，研究人员一直围绕着天然硅铝质黏土的低温活化技术进行研究。孔德顺等[20]以高岭土为原料，通过将其与氢氧化钠共同焙烧活化的方法直接制备出 4*A* 沸石分子筛，该工艺使得原料的活化温度降低至 400 ℃，大幅度的减少了由原料活化导致的能耗问题。为了进一步的降低天然硅铝质黏土的活化温度，鲍晓军等[21]利用累托石与碱共混焙烧形成的亚熔盐体系(Submolten Salt，SMS)在 250 ℃活化条件下，实现了将原料解聚为活性硅铝物种的研究。研究发现：在熔盐作用下，原料中原有的层状晶格结构会快速崩塌，并使高聚态的层状惰性硅物种会全部解聚为低聚态的岛状硅物种，铝物种的配位结构由六配位转向高活性的四配位，从而为合成产物提供较多的催化活性中心，而后，其又进一步开发出了准固相活化工艺(Quasi Solid Phase，QSP)，并降低了活化温度，在远低于传统焙烧温度的条件下(100 ℃)将累托石固有的层状晶体结构破坏，并相继以其为原料直接合成了 NaA、NaY、以及ZSM-5沸石分子筛[22–23]。最近，Hartanto等[24]提出了以无需焙烧活化的高岭土为原料，在仅控制合成原料与 NaOH 的比例的情况下，实现了一步法直接合成具有多级孔结构的 ZSM-5 沸石分子筛的绿色合成路线，使得黏土合成沸石分子筛所需活化能量大大降低。这说明，天然硅铝质黏土在热和固体碱的共同作用下，可大幅度的削弱其解聚过程对高温的依赖程度。但是，在原料的活化过程中引入大量的碱性试剂也会导致大量含碱废液排放，极易环境污染。开发出具有低污染、高效率的黏土活化方法，仍是未来以天然硅铝质黏土为原料绿色合成沸石分子筛研究工作中的重点和难点问题。

2 天然硅铝质黏土基沸石的绿色合成工艺

目前，工业上大批量合成沸石分子筛是以含硅、铝的初级化工产品(如硅酸钠、偏铝酸钠)为原料，利用有机模板剂的结构导向作用，在水热条件下进行生产[25]。虽具有工艺成熟，合成产物纯度高等优势，但仍存有一定弊端：1) 合成沸石所需的化工原料的生产不仅会导致合成上游能耗的增加，且分子筛产量易受到原料市场价格的冲击；2) 有机模板剂价格昂贵，大量使用不仅会导致沸石的生产污染环境，且生产成本太高；3) 由于溶剂水的引入，会造成沸石生产伴随大量的含碱废水排放，合成体系压力过高等等现实问题[3–4]。以天然黏土替代工业原料虽能在沸石合成原料来源方面实现绿色可持续化生产，但这仍无法避免因水热合成工艺带来的现实问题[26]。近年来，为了提高沸石的合成效率，减少有机模板剂及合成溶剂排放，越来越多的研究者致力于探索开发天然硅铝质黏土基沸石分子筛的绿色可持续合成路线，并相继报道了晶种法、蒸汽辅助类固相法以及无溶剂法等沸石分子筛的合成新工艺。

2.1 晶种法

自 Holmes 等报道了以天然高岭土作为硅源、采用商业分子筛作为晶种，生产高纯度的 ZSM-5 分子筛以来，晶种法就因其可大幅度地缩短合成诱导期、抑制杂晶生成和调控晶粒尺寸等优异效果，以及合成工艺绿色、操作简易方便、合成不需有机模板剂而大幅度降低生产成本的特性，现已成为绿色合成沸石分子筛的代表路线之一[27–30]。Yue 等[31]以经过熔盐活化工艺处理过的天然高岭土为原料，利用预先合成的晶种为结构导向剂，在水热条件下合成了具有多级孔结构的 Beta 沸石，并得出了该晶化产物对乙酸与苄醇的酯化反应具有较高的催化活性和选择性。Stephen等[32]分别以煅烧、碱熔手段活化后的高岭土为原料，采用水热晶种法，合成了具有高结晶度的 FAU 和 LTA 型沸石分子筛，在分析了沸石分子筛的晶化过程后，他们发现晶化产物的拓朴结构和反应活性会受到原料活化方法影响。实验表明：经碱熔法活化的高岭土具有更高的反应活性，具体表现在以其为原料合成八面沸石的过程中所需要的晶化时间较煅烧活化原料的更短。

研究认为：晶种法合成黏土基沸石分子筛的机理趋向于液相合成机理(如图 2)[33]，即沸石晶种在晶化初期部分溶解，形成具有沸石分子筛初级单元结

构的小碎片；与此同时，由天然硅铝质黏土活化产生的活性硅铝物种经过溶解–缩聚形成的硅铝酸盐凝胶，会逐渐包裹晶种碎片，并在晶种的结构导向作用下晶化形成以晶种为核心的壳层结构。随着晶化时间的延长，无定形的铝酸盐凝胶逐渐生成初级的分子筛结构单元，它们通过浓缩–聚合由壳层向核心沉积，最终使得由黏土解聚形成的活性地矿聚合物转换成为沸石分子筛。

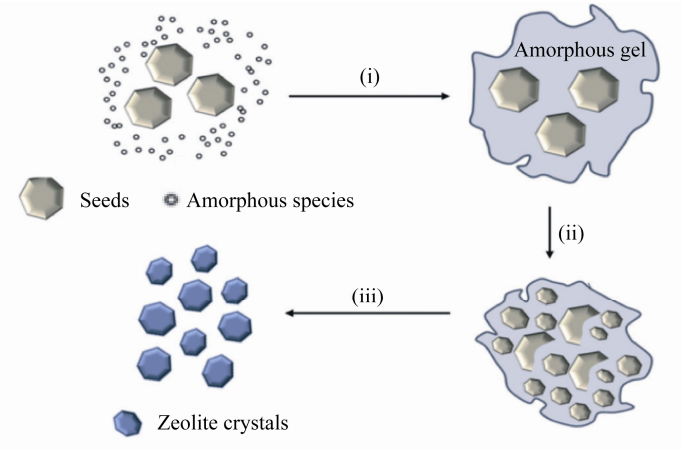


图 2　晶种法合成沸石分子筛的机理[33]

Fig. 2　Schematic diagram of synthesis of zeolite via seed - assisted crystallization method[33]

2.2　类固相合成法

1990 年，徐文旸等以类固相合成法(Steam-assisted crystallization，SAC)制备 ZSM-5 沸石分子筛[34]。该技术的特征是利用隔片是将合成沸石分子筛的原料置于反应溶剂和结构导向剂的蒸汽相中进行晶化合成。相比于传统的水热合成工艺，类固相合成体系因具有模板剂用量少、节省水用量以及省去产品与母液分离步骤等优势，近年来被研究者们广泛应用于 ZSM-5、SSZ-13、SAPO-34 等沸石的合成工作中[35–37]。Pan 等[38]利用酸洗高温活化后的高岭土产生的活性硅渣为原料，以氨水为蒸汽源，采用蒸汽辅助类固相合成技术直接合成了 HZSM-5 沸石分子筛，以此避免了因离子交换以及沸石晶化而导致的废液排放，实现了。Li 等[39]以凹凸棒石为原料，采用类固相转化法，制备了 ZSM-5 沸石分子筛。实验发现，由于凹凸棒石原始晶体组分中金属成分在合成过程中得以被“继承”下来，这也是该晶化产物具有较强的催化能力的关键原因(如图 3)。Liu 等[40]以酸洗伊利石产生的活性硅渣(ISR)作为原料，在添加工业晶种的合成条件下，备了 ZSM-5 沸石分子筛，并利用结晶动力学详细考察了合成条件(如初始凝胶中硅铝比、钠硅比以及晶化时间等)对沸石分子筛结晶度的影响。随后，将最佳晶化条件下获得的产物用于催化甲苯歧化反应，通过与工业分子筛的催化效果相比较，发现合成产物拥有更好的催化转化率和对二甲苯选择性。以此证实了合成原料中存在的少量的低温石英杂质，并没有影响到其催化性能。

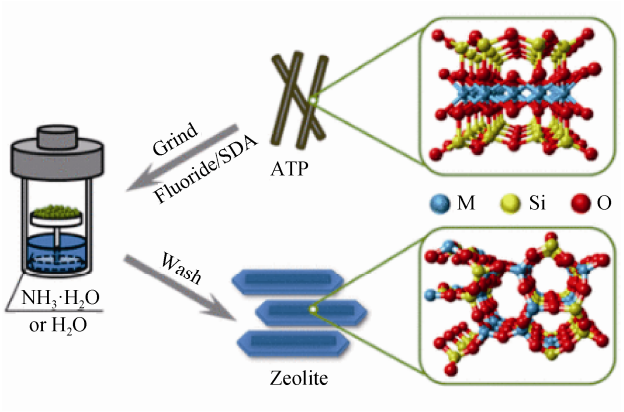


图 3　类固相合成法合成 ZSM-5 沸石分子筛流程示意图[39]

Fig. 3　Schematic diagram of synthesis of ZSM-5 zeolite via Steam-assisted crystallization method[39]

已有文献[7, 40–41]表明：以类固相合成技术制备天然硅铝质黏土基沸石分子筛的晶化过程更符合介于固相液相合成之间的双相晶化机理。即在类固相合成沸石分子筛的晶化初期，天然硅铝质黏土在水蒸气和依附在固体原料表面的强碱性氢氧根离子的双重作用下，发生溶解，生成的活性硅、铝物种，并率先晶化成为沸石分子筛微晶。随着晶化时间的延长，沸石微晶从其周围吸收更多的活性硅、铝物种，并在 Na^+以及结构导向剂的作用下遵循 Oswald 机理逐渐生长。在蒸气环境内，晶核周围环境中的

活性硅、铝物种的传质、传热作用大大增加，这不仅降低了地聚物表面的活性，使有机模板剂易于附着在固体原料的表面，同时还促使地矿聚合物的进一步解聚重排，从而加速了晶体的生长速率。虽然，以类固相合成技术制备黏土基沸石分子筛克服了合成溶剂大量排放的绿色合成特点，但由于其在实际的合成操作过为繁琐，晶化时系统内压力过大以及合成产物产物杂相等一系列的现实问题，目前仍无法被工业化应用。

2.3 无溶剂法

为了克服传统合成沸石分子筛过程中由于溶剂水的使用而导致的碱性溶液大量排放污染环境、单釜产率低以及合成系统压力过高的问题，无溶剂合成黏土基沸石分子筛技术应运而生[42]。由于无溶剂合成沸石分子筛属于固–固态之间的相互反应，其合成过程无溶剂添加，因此完全杜绝了因沸石生产而导致的溶剂排放及合成压力问题。Ren 等[43]最早提出了以无溶剂法制备沸石的工艺路线，将合成所需的硅、铝原料与有机模板剂以及杂原子源进行混合、研磨，而后通过水热晶化就得到杂原子掺杂的 ZSM-5 沸石分子筛(如图 4)。该工作拉开了无溶剂法制备沸石分子筛的序幕，对绿色合成沸石分子筛具有极为深远的影响。随后，Wu等[44]提出以无模板、无溶剂法合成沸石分子筛，并先后实现了 β 和 ZSM-5 沸石分子筛的人工合成。该法不仅克服了因使用溶剂造成的合成压力大、单釜产率低、废液排放污染环境等问题，同时还避免了因引入有机模板剂所带来的高污染、高成本等问题，进一步实现了沸石分子筛的绿色合成。最近，张培青等[45]以高岭土为原料，采用原位无溶剂合成法，制备了 ZSM-5 分子筛，通过与原位水热法合成的 ZSM-5 分子筛相比后发现，原位无溶剂法合成 ZSM-5 分子筛的结晶度较高、晶体粒径较小(径约为 2 μm)、酸强度略高。Chen等[46]以碱熔伊利石产生的高活性硅渣为硅源，十八水合硫酸铝为铝源，在 200 ℃的晶化环境下，合成了具有高结晶度的 ZSM-5 沸石分子筛，并利用结晶动力学对合成条件(如合成温度、时间、钠硅比等)进行了优化。在对沸石晶化过程的分析中发现，由于 Al^{3+}与 Na^{+}在 ZSM-5 分子筛的合成过程中起到了协同作用，促使 Al 元素在 ZSM-5 晶体中从外部向内部均匀分布，从而导致晶化产物具有优异的催化效果。

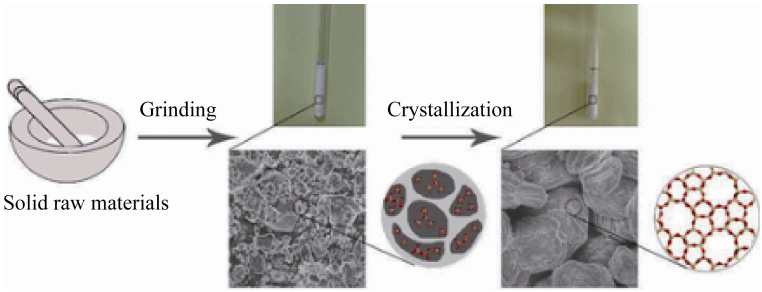


图 4 无溶剂法合成沸石分子筛流程示意图[43]

Fig. 4 Schematic diagram of synthesis of zeolite *via* solvent-free method[43]

目前，研究认为：无溶剂合成黏土基沸石分子筛遵循固相转变机理[47–49]。即在沸石晶化形成的过程中要经历扩散、反应、成核、生长 4 个阶段。与水热晶种合成以及蒸汽辅助类固相合成不同之处在于，无溶剂合成沸石分子筛的过程中既没有固相原料的溶解，也不存在液相直接参与分子筛成核以及晶体生长。在沸石的合成过程中，延长研磨时间与增强研磨力度不仅可以增加分子间接触机会，有利于分子的自发扩散，还可以使反应组分表面自由能增加，从而达到增加沸石合成的总自由能的目的。在晶化过程中，依靠相界面间丰富的空隙和浓度梯度差，天然硅铝质黏土活化解聚产生的活性硅、铝物种间发生聚合，逐渐形成初级“晶核”，而后，会不断地缩聚、缩合形成并最终联结为分子筛单晶体。

3 天然硅铝质黏土基沸石分子筛的工业应用

沸石分子筛因具有规整的空间孔道结构、较大的比表面积以及优异的界面活性等特点，越来越受到人们的重视。特别是其优异的离子交换能力、固体酸活性为其在工业石油催化、重金属水体污染治理以及气体吸附分离等领域提供了无限可能。

3.1 工业催化剂

在过去的几十年里，沸石分子筛作为固体酸催化剂活跃在石油工业中。特别是利用沸石分子筛作为固体酸催化剂用于如甲醇制烯烃(Methanol to

Olefins，MTO)、甲醇制丙烯(Methanol to Propylene，MTP)等将生物质转化为燃料和化学品的反应中[50–51]。目前，关于以沸石分子筛充当工业催化剂的研究多集中于 ZSM-5、SAPO-34 等酸性沸石。Zhu 等[52]在 2010 年就以天然高岭土为原料，利用原位合成技术制备了具有高比表面积和孔隙率的 SAPO-34 沸石分子筛微球，并通过催化实验证明了该产物拥有的发达孔隙和水热稳定性有助于其在 MTO 反应中表现出极佳的烯烃选择性(94%)。Wang 等[53]以高岭土为原料，利用原位晶化技术制备了具有高结晶度的 ZSM-5 沸石分子筛，研究表明，由于晶化产物具有较高的水热稳定性在流化床催化裂化(FCC)反应中表现出对丙烯以及丁烯较高的选择催化性能和较高的催化寿命。Pan 等[54]以天然高岭土为原料合成了纳米/微米级 ZSM-5 沸石分子筛，并详细地评价了晶化产物的粒度大小对其在 MTO 反应中的影响。实验表明，相较于亚微米和微米级样品，纳米级 ZSM-5 沸石分子筛对丙烯的选择性更高(分别为 4.5%，10%)；当反应进行 20 h 后，由高岭土合成的黏土基 ZSM-5 沸石分子筛比由化学材料合成的样品显示出更长的寿命和更高的丙烯选择性。目前，关于以天然硅铝质黏土基沸石分子筛的合成及其作为固体酸催化剂用于生物质转化制备化工产品的报道络绎不绝。然而，对于黏土基沸石的合成条件、合成方法与其催化性能和再生能力之间的构效关系，仍有待进一步深入探索。

3.2　气体吸附分离器

沸石分子筛因具有较大的表面积、规整的孔道结构和孔体积，可以对不同种类的极性气体分子都能拥有较高的吸附容量和分离能力。所以，近年来关于以沸石分子筛(*A* 型，*X* 型沸石)应用于气体分离领域的报道不胜枚举[55–56]。沸石分子筛在气体分离的过程中有 2 大优势：一是“择型选择能力”，沸石的拓扑结构决定其孔道大小，这就意味着其对目标气体具有特殊的筛分作用；二是“择性分离能力”，由于目标气体间存在着极性与饱和度的不同，其扩散速率以及与分子筛之间作用强度的差异。沸石的骨架是由硅铝氧元素构成，其本身就是一种极性物质，因此可以对不同极性的气体进行筛分。目前，以沸石充当吸附分离反应器的研究多集中 $CH_4/H_2/CO_2$ 之间，如 Mitali 等[57]以蒙托土为原料，制备了 LTA 沸石分子筛膜，并验证了其对 H_2/CO_2 和 CO_2/CH_4 的气体分离能力。研究表明：在室温下，合成产物对 H_2/CO_2 和 CO_2/CH_4 气体的分离选择性分别为 16.2 和 20.9。Garshasbi 等以高岭土为原料，采用水热合成法制备具有高比表面积、高微孔体积的 13X 型沸石分子筛(S_{BET} 591 m^2/g，0.250 cm^3/g)，实现了对 CO_2 的吸附容量达 6.9 mmol/g[58]，进一步提高了对气体的吸附容量。Pour 等[59]采用水热合成工艺，以蒙托土为原料，制备了 NaA 型沸石分子筛，通过与商用沸石比较后发现，相同条件下，合成沸石和商业化沸石对 CO_2/CH_4 气体的分离选择性分别为 7.1 和 6.4。合成沸石对 CO_2、CH_4 的吸附容量分别为 5.2 和 2.6 mmol/g，远优于商用沸石。从上述研究结果来看，以天然硅铝质黏土基沸石分子筛充当吸附分离反应器具有良好的分离性能和气体吸附能力，但目前的研究仅限在实验室条件下进行，且所制备的黏土基沸石在传质分离性能、机械强度等方面仍距离工业实际应用存在一定的距离，仍需要研究人员对其在吸附分离气体领域的应用进行完善与补充。

3.3　重金属离子吸附剂

在目前众多的吸附材料中，沸石分子筛(如 4A、13X 等沸石)因具有较高的离子交换性、较大的比表面积以及优异的界面活性等特点，现已成为绝佳的重金属离子吸附介质候选者。由于沸石骨架中具有大量带有负电荷的$[AlO_4]^{5-}$四面体单元，可以通过静电引力以及阳离子交换作用有效地将水体中的重金属离子富集，并将其牢牢地封装在沸石晶格“笼”内，这对重金属水体污染的治理以及重金属离子的再生利用工作至关重要[60]。因此，以沸石作为吸附介质治理重金属水体污染近年来受到了人们的广泛关注。Wernert[61]等以高温焙烧后的高岭土为原料，采用水热合成工艺制备斜发沸石。他们利用吸附动力学系统的分析了晶化产物对溶液中重金属离子(Cd^{2+}，Pb^{2+})的吸附性能。实验表明，所制备的斜发沸石由于具有较高的阳离子交换性能，对 Pb^{2+}具有更高的瞬时吸附能力。Ltaief 等[62]以突尼斯当地低品位黏土矿物为原料，利用碱熔-水热工艺制备了高纯度的 FAU 型沸石分子筛，并将其用于降解重金属污染的研究中，发现合成的 FAU 型沸石对 Cu^{2+}，Cr^{3+}和 $Co2^{+}$均具有较高的吸附能力，并利用实验对吸附条件(如吸附浓度、溶液酸碱度，反应温度等)与吸附结果间的构效关系进行了评价。但是，由于人工合成的沸石分子筛通常以粉末形式存在，在对重金属离子吸附完成后不容易回收再利用，易于导致水源底泥重金属超标，引发水体重金属二次污染[63]。为了克服这个问题，近年来，研究者们利用

天然黏土为黏结剂，通过制备黏土基沸石复合吸附材料，使其内部或沸石之间产生额外的中孔及大孔孔隙，以增强扩散并增加对重金属的吸附能力[64]。如吴建雄等以偏高岭土为原料，通过微波合成技术制备了 13 X 沸石分子筛，随后，通过水热合成法，制备了 13 X 分子筛/凹凸棒复合材料，并将其用于对 Zn^{2+}的吸附实验。研究表明：这种孔隙发达的黏土基沸石复合吸附材料对 Zn^{2+}具有极佳的吸附能力[65–66]。但是，这种黏土基沸石复合吸附材料的制备方法极大地降低了沸石分子筛的吸附密度，加之黏结剂的添加也极易堵塞沸石分子筛孔道，削弱其“捕捉”、“封装”重金属离子的能力[67]。所以，仍需要研究者根据治理重金属水体污染工作中的实际需求，进一步发展无黏结剂制备具有高孔隙率，高阳离子交换能力的黏土基沸石分子筛技术。

4 结论与展望

1) 在天然硅铝质黏土的活化工艺方面，尽管目前已经开发出低温解聚活化技术，降低了因活化天然硅铝质黏土而需要的高温条件，但仍存在使用酸碱助剂导致的环境污染问题。因此，有必要针对天然硅铝质黏土的晶体结构及元素组成等方面，探索出普适性强的低能耗、高效率、无污染的活化方法，以期从根本上减少因原料活化而导致的高能耗、高污染问题，达到节约资源的目的。

2) 对硅铝质黏土基沸石分子筛的合成工艺及相关机理进行研究。通过了解天然硅铝质黏土基沸石分子筛的生长规律，有效调节和控制分子筛的微观结构。

3) 为了进一步提高硅铝质黏土基沸石的固体酸催化能力、增加其对气体分离吸附性能、以及提高其对重金属离子的吸附与封装能力，从而提高其工业应用价值。一般都是在沸石分子筛晶体内引入介孔或者大孔孔道，这对沸石晶体的酸性位点、机械强度以及沸石晶体的稳定性会造成一定的影响。如何在不损失黏土基沸石分子筛的酸性活性位和晶化程度的基础上引入多级孔结构也需要进一步研究。

参考文献:

[1] EHSAN K, SAEED H, SEYED S M, et al. Zeolite-based catalysts for methanol to gasoline process: A review[J]. Microchem J, 2020, 156, 104822. doi: https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104822.

[2] BARRER R M. Synthesis of a zeolitic mineral with chabazite-like sorptive properties[J]. J Chem Soc, 1948: 127–132.

[3] MENG X, XIAO F S. Green Routes for Synthesis of Zeolites[J]. Chem Rev, 2014, 114(2): 1521–1543.

[4] LI Y, SUN H M, WANG Y H, et al. Green routes for synthesis of zeolites[J]. Prog Chem, 2015, 27(5): 503–510.

[5] 高翔. 黏土矿物学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2017: 74–84.

[6] MICHELLE P B, LUCAS F A, LARISSADA S R, et al. Evaluation and application of sintered red mud and its incorporated clay ceramics as materials for building construction[J]. J Mater Res Technol, 2020, 9(2): 2186–2195.

[7] 徐如人, 庞文琴. 分子筛与多孔材料化学[M]. 北京: 科学出版社, 2004.

[8] 刘海燕, 孙鑫艳, 郑涛, 等. 不同活化方法对天然硅铝矿物活化及分子筛合成效果的影响[J]. 燃料化学学报, 2020, 48(3): 328–337.
LIU H Y, SUN X Y, ZHENG T, et al. J Fuel Chem Techno (in Chinese), 2020, 48(3): 328–337.

[9] YUE Y, LIU H, YUAN P, et al. From natural aluminosilicate minerals to hierarchical ZSM-5 zeolites: A nanoscale depolymerization – reorganization approach[J]. J Catal, 2014, 319: 200–210.

[10] 孙涛, 陈洁渝, 周春宇, 等. 煅烧高岭土的比表面积与吸油性能[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(5): 685–690.
SUN T, CHEN J Y, ZHOU C Y, et al. J Chin Ceram Soc, 2013, 41(5): 685–690.

[11] 熊莲, 陈雪芳, 张海荣, 等. 热改性对酸活化低品位凹凸棒石的影响[J]. 应用化工, 2018, 47(3): 537–540.
XIONG L, CHEN X F, ZHANG H R, et al. Appl Chem Ind (in Chinese), 2018, 47(3): 537–540.

[12] WANG G, WANG H, ZHANG N. *In situ* high temperature X-ray diffraction study of illite[J]. Appl Clay Sci, 2017, 146: 254–263.

[13] HAMDI N, BEN M I, SRASRA E. Production of geopolymer binders using clay minerals and industrial wastes[J]. CR Chim, 2018, 22(2/3): 220–226.

[14] PIMPETCH K, PIMPREEYA T, PANURUJ A, et al. Synthesis of zeoliteY from kaolin *via* hydrothermal method[J]. Mater Today: Proc, 2019, 17(4): 1431–1436.

[15] HARTATI, DIDIK P, MARDI S, et al. A review on synthesis of kaolin–based zeolite and the effect of impurities[J]. J Chin Chem Soc, 2020, 67(6): 911–936.

[16] LAFI A F, MATAM S K, HODALI H A. New synthesis of ZSM-5 from high-silica kaolinite and its use in vapor-phase conversion of 1-phenylethanol to styrene[J]. Ind Eng Chem Res, 2015, 54(15): 3754–3760.

[17] PAN F, LU X, WANG Y, et al. Organic template-free synthesis of ZSM-5 zeolite from coal-series kaolinite[J]. Mater Lett, 2014, 115: 5–8.

[18] GOUGAZEH M, JOSEF C B. Conversion of natural jordanian kaolin into zeolite a without thermal pre-activation: conversion of natural jordanian kaolin into zeolite A[J]. Z Anorg Allg Chem, 2014, 640(8/9): 1675–1679

[19] HAN S, LIU Y, YIN C, et al. Fast synthesis of submicron ZSM-5 zeolite from leached illite clay using a seed-assisted method[J]. Micropor Mesopor Mater, 2019, 275: 223–228.

[20] 孔德顺, 艾德春, 李志, 等. 煤系高岭土碱熔–水热晶化合成 4A 沸石分子筛[J]. 硅酸盐通报, 2011, 30(2): 336–340.
KONG D S, AI D C, LI Z, et al. Bull Chin Ceram Soci (in Chinese), 2011, 30(2): 336–340.

[21] LIU H, SHEN T, WANG W, et al. From natural aluminosilicate minerals to zeolites: synthesis of ZSM-5 from rectorites activated *via*

different methods[J]. Appl Clay Sci, 2015, 115: 201–211.

[22] YANG J, LIU H, DIAO H, et al. A quasi-solid-phase approach to activate natural minerals for zeolite synthesis[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2017, 5(4): 3233–3242.

[23] YUE Y Y, HU Y, DONG P, et al. Mesoscale depolymerization of natural rectorite mineral via a quasi–solid-phase approach for zeolite synthesis[J]. Chem Eng Sci, 2020, 220, 115635. doi: https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.115635

[24] HARTANTO D, KURNIAWATI R, PAMBUDI A B, et al. One-pot non-template synthesis of hierarchical ZSM-5 from kaolin source[J]. Solid State Sci, 2019, 87: 150–154.

[25] 田志坚, 刘浩. 离子热合成沸石分子筛:技术特性、研究进展与应用前景[J]. 化工进展, 2015, 34(6): 1501–1510.
TIAN Z J, LIU H. Chem Ind Eng Prog (in Chinese), 2015, 34(6): 1501–1510.

[26] YANG L, QIAN X, YUAN P, et al. Green synthesis of zeolite 4A using fly ash fused with synergism of NaOH and Na_2CO_3[J]. J Clean Prod, 2019, 212: 250–260.

[27] HOLMES S M. The direct conversion of impure natural kaolin into pure zeolite catalysts[J]. Green Chem, 2011, 13(5): 1152–1154.

[28] RISHHABH J, JEFFREY D R. Seed-assisted zeolite synthesis: The impact of seeding conditions and interzeolite transformations on crystal structure and morphology[J]. Micropor Mesopor Mater, 2020, 300, 110174. doi: https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110174.

[29] LI J, SHI C, ZHANG H, et al. Silicalite-1 zeolite membrane: Synthesis by seed method and application in organics removal[J]. Chemosphere, 2019, 218: 984–991.

[30] FIGUEIREDO A L, ARAUJO A S, LINARES M, et al. Catalytic cracking of LDPE over nanocrystalline HZSM-5 zeolite prepared by seed-assisted synthesis from an organic–template–free system[J]. J Anal Appl Pyrol, 2016, 117: 132–140.

[31] YUE Y, GUO X, LIU T, et al. Template free synthesis of hierarchical porous zeolite beta with natural kaolin clay as alumina source[J]. Micropor Mesopor Mater, 2020, 293. 109772, doi: https://doi.org/10.1016/ j.micromeso.2019.109772

[32] STEPHEN O O, FREDRIC O K, JUSTIN C K, et al. The effects of metakaolinization and fused-metakaolinization on zeolites synthesized from quartz rich natural clays[J]. Micropor Mesopor Mater, 2019, 290, 109668. doi: https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109668.

[33] 刘宇. 以酸洗伊利石为原料合成 ZSM-5 分子筛催化剂[D]. 延吉: 延边大学, 2019.
LIU Y. Synthesis of ZSM-5 zeolite catalysts from leached illite clay (in Chinese, dissertation). Yanji: Yanbian University, 2019.

[34] XU W, DONG J, LI J, et al. A novel method for the prepara-tion of zeolite ZSM-5[J]. J Chem Soc Chem Commun, 1990, 10(10): 755–756.

[35] HU T J, LIU J, CAO C Y, et al. Synthesis of ZSM-5 monoliths with hierarchical porosity through a steam-assisted crystallization method using sponges as scaffolds[J]. Chin J Catal, 2017, 38(5): 872–878.

[36] ZENG L, YU Z, SUN Z, et al. Fast synthesis of SSZ-13 zeolite by steam-assisted crystallization method[J]. Micropor Mesopor Mater, 2020, 293, 109789. doi: https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109789.

[37] AFSHIN D K, MAJID T, MOHAMMAD D R. Preparation of Pd/SAPO-34/PSS composite membranes for hydrogen separation: Effect of crystallization time on the zeolite growth on PSS support[J]. J Ind Eng Chem, 2020, 81: 206–218.

[38] PAN F, LU X, ZU Q, et al. Direct synthesis of HZSM-5 from natural clay[J]. J Mater Chem A, 2015, 3(7): 4058–4066.

[39] LI X Y, JIANG Y, LIU X Q, et al. Direct synthesis of zeolites from a natural clay, attapulgite[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2017, 5(7): 6124–6130.

[40] LIU Y, HAN S, GUAN D, et al. Rapid green synthesis of ZSM-5 zeolite from leached illite clay[J]. Micropor Mesopor Mater, 2019, 280: 324–330.

[41] MENG Q Y, CHEN J Y, CHENG X W, et al. Fast synthesis of high-silica ZSM-5 zeolite *via* a simple vapor-phase transport method[J]. Adv Mater Res, 2013, 634–638(1): 2184–2188.

[42] MORRIS R E, JAMES S L. Solventless synthesis of zeolites[J]. Angew Chem Int Edit, 2013, 52(8): 2163–2165.

[43] REN L, WU Q, YANG C, et al. Solvent-free synthesis of zeolites from solid raw materials[J]. J Am Chem Soc, 2012, 134(37): 15173–15176.

[44] WU Q, LIU X, ZHU L, et al. Solvent-free synthesis of zeolites from anhydrous starting raw solids[J]. J Am Chem Soc, 2015, 137(3): 1052–1055

[45] ZHANG P Q, LIU S C, ZHENG S Q. Synthesis of small particle size ZSM-5 zeolite with kaolin by *in-situ* solvent free method[J]. Chin J Inorg Chem, 2020, 36(2): 289–294.

[46] CHEN S, GUAN D D, ZHANG Y, et al. Composition and kinetic study on template- and solvent-free synthesis of ZSM-5 using leached illite clay[J]. Micropor Mesopor Mater, 2019, 285: 170–177.

[47] LI N, LI T, LIU H Y, et al. A novel approach to synthesize in-situ crystallized zeolite/kaolin composites with high zeolite content[J]. Appl Clay Sci, 2016, 123: 76–82.

[48] WU J B, ZHANG X Y, SUN Z P, et al. Effect of NaOH content in the synthesis gel on the catalytic performance of H-ZSM-5 zeolites in the gas phase carbonylation of dimethoxymethane[J]. J Fuel Chem Technol, 2019, 47(10): 1226–1234.

[49] MENG X, WU Q, CHEN F, et al. Solvent-free synthesis of zeolite catalysts[J]. Sci China Chem, 2015, 58(1): 6–13.

[50] FENG R, YAN X L, HUA X T, et al. Direct synthesis of *b*-axis oriented *H*-form ZSM-5 zeolites with an enhanced performance in the methanol to propylene reaction[J]. Micropor Mesopor Mater, 2020, 302, 110246. doi: https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110246.

[51] HAN Z, ZHOU F, ZHAO J M, et al. Synthesis of hierarchical GaZSM-5 zeolites by a post-treatment method and their catalytic conversion of methanol to olefins[J]. Micropor Mesopor Mater, 2020, 302, 110194. doi: https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110194.

[52] 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]. Chin J Chem Eng, 2010, 18(6): 979–987.

[53] WANG Y H, FENG R, LI X, et al. In situ synthesis, characterization and catalytic activity of ZSM-5 zeolites on kaolin microspheres from amine-free system[J]. J Porous Mater, 2013, 20(1): 137–141.

[54] PAN F, LU X, YAN Y, et al. Synthesis of nano/micro scale ZSM-5 from kaolin and its catalytic performanc[J]. Kinet Catal, 2017, 58(5): 541–548.

[55] ROZEK P, KROL M, MOZGAWA W. Geopolymer-zeolite composites: A review[J]. J Clean Prod, 2019, 230: 557–579.

[56] 刘宗昉, 曾懿, 刘海燕, 等. Li+改性低硅铝 *X* 型沸石分子筛的研究进展[J]. 离子交换与吸附, 2009, 25(6): 565–576.
LIU Z F, ZENG Y, LIU H Y, et al. Ion Exc Adsorpt (in Chinese), 2009, 25(6): 565–576.

[57] MITALI S, KAUSIK D, NANDINI D. Development of LTA zeolite

membrane from clay by sonication assisted method at room temperature for H_2 –CO_2 and CO_2 –CH_4 separation[J]. Ultrason Sonochem, 2018, 48: 299–310.

[58] GARSHASBI V, JAHANGIRI M, ANBIA M. Equilibrium CO_2 adsorption on zeolite 13X prepared from natural clays[J]. Appl Surf Sci, 2017, 393: 225–233.

[59] POUR A A, SHARIFNIA S, NEISHABORISALEHI R, et al. Adsorption separation of CO_2/CH_4 on the synthesized NaA zeolite shaped with montmorillonite clay in natural gas purification process[J]. J Nat Gas Sci Eng, 2016, 36: 630–643.

[60] REEVE P, FALLOWFIELD H. Natural and surfactant modified zeolites: A review of their applications for water remediation with a focus on surfactant desorption and toxicity towards microorganisms[J]. J Environ Manage, 2018, 205: 253–261.

[61] WERNERT V, SCHAEF O, ALOUI L, et al. Cancrinite synthesis from natural kaolinite by high pressure hydrothermal method: application to the removal of Cd^{2+} and Pb^{2+} from water[J]. Micropor Mesopor Mater, 2020, 301, 110209. doi: https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110209.

[62] LTAIFE O O, SIFFERT S, FOURMENTIN S, et al. Synthesis of Faujasite type zeolite from low grade Tunisian clay for the removal of heavy metals from aqueous waste by batch process: Kinetic and equilibrium study[J]. Comptes Rendus Chimie, 2015, 18(10): 1123–1133.

[63] 薄涛, 季民. 内源污染控制技术研究进展[J]. 生态环境学报, 2017, 26(3): 514–521.
BO T, JI M. Ecol Environ Sci (in Chinese), 2017, 26(3): 514–521.

[64] CHEN H R, ZHOU X X, SHI J L. Research progress on hierarchically porous zeolites: structural control, synthesis and catalytic applications[J]. J Inorg Mater, 2018, 33(2): 113–128.

[65] 吴建雄, 刘红, 周志辉, 等. 偏高岭土微波法合成 13X 分子筛的生长过程[J]. 石油化工, 2013, 42(12): 1325–1330.
WU J X, LIU H, ZHOU Z H, et al. Pet Technol (in Chinese), 2013, 42(12): 1325–1330.

[66] 刘红, 徐积昀, 殷萌, 等. 13X 分子筛/凹凸棒土颗粒型复合材料吸附 Zn^{2+}的研究[J]. 武汉科技大学学报, 2019, 42(6): 442–448.
LIU H, XU J Y, YIN M, et al. J Wuhan Univ Technol (in Chinese), 2019, 42(6): 442–448.

[67] ZHAO T T, WANG Y Q, SUN C, et al. Direct synthesis of hierarchical binder-free ZSM-5 and catalytic properties for MTP[J]. Micropor Mesopor Mater, 2020, 292: 109731. doi: https://doi.org/10.1016/j.micromeso. 2019.109731.