



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102826567 A

(43) 申请公布日 2012. 12. 19

(21) 申请号 201210302980. 1

(22) 申请日 2012. 08. 24

(71) 申请人 福建师范大学

地址 350007 福建省福州市仓山区上三路 8 号

(72) 发明人 颜桂炆 郑柳萍 梁志瑜

(74) 专利代理机构 福州元创专利商标代理有限公司 35100

代理人 蔡学俊

(51) Int. Cl.

C01B 39/22 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种利用钾长石制备锂型低硅铝 X 型分子筛的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种利用钾长石制备锂型低硅铝 X 型分子筛的方法,将钾长石精粉与碳酸钠混合后,在 600℃~850℃下焙烧得到熟料,将熟料与氢氧化钠及水搅拌混合成胶体状,通过静置、陈化、结晶、过滤后,在 110℃ 的温度下干燥 4~6 小时,得到钠型低硅铝 X 型分子筛(Na-LSX);利用所制得的 Na-LSX 分子筛,经过活化后,加至浓度为 0.3~0.6mol/L 的 Li<sup>+</sup>盐溶液中,在 80~100℃ 水浴中充分搅拌后,抽滤、洗涤、经重复交换 1~3 次后,在 110℃ 温度下干燥 4~6 小时,再与 Li<sup>+</sup>盐固体按物质的量比 1:0.2~1 混合,研磨,焙烧,即得锂型低硅铝 X 型分子筛(Li-LSX)。该方法与传统的离子交换法相比较,具有原料廉价易得、工艺简单和交换彻底等优点,便于工业化生产。

1. 一种利用钾长石制备锂型低硅铝 X 型分子筛的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

(1) 将钾长石矿经破碎、选矿、过筛、研磨,得到精矿粉,与碳酸钠按质量比 1:1.2~1.8 混合,在 600°C ~850°C 下焙烧 1~3 小时后,自然冷却,得到熟料,备用;

(2) 取步骤(1)的熟料与氢氧化钠、水按质量比 1:0.4~0.6:10~35 混合,搅拌形成胶体,在室温下静置陈化 3~8 小时,在 90~100°C 的温度下晶化 4~12 小时,过滤,洗涤至溶液 pH 值为 8~12 为止,将固体在 110°C 温度下干燥 4~6 小时,得到 Na-LSX 分子筛;

(3) 将步骤(2)的 Na-LSX 分子筛置于马弗炉中,经 400°C ~650°C 活化 1~2 小时,置于干燥器中冷却备用;

(4) 经过步骤(3)活化的 Na-LSX 分子筛,与浓度为 0.3~0.6 mol/L 的 Li<sup>+</sup> 盐溶液中,经混合搅拌,置于 80~100°C 水浴中充分交换 1~4 小时后,抽滤,保留滤液;取滤饼进行洗涤,将洗涤至中性后的样品重新加入到上述 Li<sup>+</sup> 盐溶液,重复交换 1~3 次,经 110°C 干燥后,得到 Na, Li-LSX 型分子筛;

(5) 将步骤(4)的 Na, Li-LSX 型分子筛,按当中未交换的 Na<sup>+</sup> 与 Li<sup>+</sup> 盐固体摩尔比例 1:0.2~1 混合,研磨,置于马弗炉中,焙烧,自然冷却后,洗涤,过滤,在 110°C 下干燥得到锂型低硅铝 X 型分子筛。

2. 根据权利要求 1 所述的利用钾长石制备锂型低硅铝 X 型分子筛的方法,其特征在于:步骤 4) 中 Li<sup>+</sup> 盐为 LiCl 或 LiNO<sub>3</sub>。

3. 根据权利要求 1 所述的利用钾长石制备锂型低硅铝 X 型分子筛的方法,其特征在于:步骤 5) 中 Li<sup>+</sup> 盐固体为 LiCl, LiNO<sub>3</sub> 或 LiOH。

4. 根据权利要求 1 所述的利用钾长石制备锂型低硅铝 X 型分子筛的方法,其特征在于:步骤 5) 所述焙烧的程序升温设为,室温 ~120°C,升温速率 1°C /min,恒温 2 小时;120°C ~200°C,升温速率 2°C /min,恒温 2 小时;之后以 4°C /min 升温到 250~500°C,恒温 3~7 小时。

## 一种利用钾长石制备锂型低硅铝 X 型分子筛的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于微孔材料制备技术领域,具体涉及一种利用钾长石制备锂型低硅铝 X 型分子筛的方法。

### 背景技术

[0002] X 分子筛是一类具有立方八面沸石结构的人工合成分子筛, 硅铝比( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ )一般介于 1.0~3.0 之间。通常,硅铝比高的 X 分子筛具有较好的热稳定性,可用作催化剂;硅铝比低的 X 分子筛有较多的骨架负电荷,可用作离子交换剂和吸附剂。由于  $\text{Li}^+$  半径小、电荷密度大等特点,使得 LiX 型分子筛具有很好的富氧性能,对氮气的吸附容量比普通的 X 型分子筛高 50% 以上,而 Li-LSX 分子筛比普通的 X 型分子筛的氮吸附量和氮氧分离能力更强,从而在工业上有着广泛的应用。采用离子交换在制备 Li-LSX 分子筛过程中是比较普遍的做法,其主要原因是该法对分子筛结构没有多大影响,且能优化分子筛的吸附性能。此外,锂盐的种类对交换度也有一定影响,其机理方面原因还不是很清楚,探讨阴离子对交换过程的影响,并找到对交换度影响最小的阴离子,乃至找到可以促进离子交换的阴离子是研究的主要方向。随着国际锂盐价格的不断攀升,如何利用低廉的原料和合理的工艺获得理想的离子交换度,就成为本领域的研究热点。

[0003] 钾长石是一种含钾架状结构硅酸盐,为  $\text{KA1Si}_3\text{O}_8$  的三个同质多相变体透长石、正长石和微斜长石的总称,理论上含  $\text{K}_2\text{O}$  16.9%,  $\text{SiO}_2$  64.7%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  18.4%。天然钾长石的杂质以石英或氧化铁为主,氧化钠和氧化钙次之,一般含  $\text{K}_2\text{O}$  9~14%,  $\text{SiO}_2$  50~65%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  12~18%,钾长石矿是含钾量较高、分布最广、储量最大的非水溶性钾资源。目前已见报道的钾长石矿源达 60 多个,其平均氧化钾含量约为 11.63%;其储量约达 79.14 亿 t,按平均含量折算成氧化钾储量约为 9.20 亿 t。我国水溶性钾盐资源很少,每年都要从国外进口大量钾盐。因此,开发利用我国各种非水溶性钾资源,以弥补我国钾资源的严重短缺,具有十分重要的经济意义和战略意义。然而,由于技术和经济原因,我国至今尚无非溶性钾矿综合利用的工业化生产装置。

[0004] 国内利用钾长石合成分子筛的研究有:马鸿文等(ZL96120734.5),所合成的 Na 型分子筛可用于化肥载体及其他化工原料用;刘宗昉等人(石油学报(石油加工),2008,10,44~46)利用 Na-LSX 与一定浓度的 LiCl 溶液混合,制得的 Li-LSX 分子筛离子交换达 98%;国内崔邑诚等通过水溶液多次交换法(化学学报,2003,61(3):350~353)也使锂离子交换度达到 98% 以上;国外专利(USP5464467,1995; USP5916836,1999)等也得到了不同锂离子交换度的 Li-LSX 分子筛,但都是在工业 Na-LSX 分子筛的基础上加以改进的,并未很好地解决原料成本问题,且交换条件较为苛刻,交换不均匀。因此,如何改进和革新离子交换方法,找到一种合适的途径,制备成本低廉、交换度高的 Li-LSX 沸石分子筛,是关系到这种沸石分子筛在工业上应用前景的主要问题。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种利用钾长石制备锂型低硅铝 X 型分子筛的方法,本发明具有原料廉价易得、工艺简单和交换彻底等优点,便于工业化生产。

[0006] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

一种利用钾长石制备锂型低硅铝 X 型分子筛的方法包括以下步骤:

(1) 将钾长石矿经破碎、选矿、过筛、研磨,得到精矿粉,与碳酸钠按质量比 1:1.2~1.8 混合,在 600°C~850°C 下焙烧 1~3 小时后,自然冷却,得到熟料,备用;

(2) 取步骤(1)的熟料与氢氧化钠、水按质量比 1:0.4~0.6:10~35 混合,搅拌形成胶体,在室温下静置陈化 3~8 小时,在 90~100°C 的温度下晶化 4~12 小时,过滤,洗涤至溶液 pH 值为 8~12 为止,将固体在 110°C 温度下干燥 4~6 小时,得到 Na-LSX 分子筛;

(3) 将步骤(2)的 Na-LSX 分子筛置于马弗炉中,经 400°C~650°C 活化 1~2 小时,置于干燥器中冷却备用;

(4) 经过步骤(3)活化的 Na-LSX 分子筛,与浓度为 0.3~0.6 mol/L 的  $\text{Li}^+$  盐溶液中,经混合搅拌,置于 80~100°C 水浴中充分交换 1~4 小时后,抽滤,保留滤液;取滤饼进行洗涤,将洗涤至中性后的样品重新加入到上述  $\text{Li}^+$  盐溶液,重复交换 1~3 次,经 110°C 干燥后,得到 Na, Li-LSX 型分子筛;

(5) 将步骤(4)的 Na, Li-LSX 型分子筛,按当中未交换的  $\text{Na}^+$  与  $\text{Li}^+$  盐固体摩尔比例 1:0.2~1 混合,研磨,置于马弗炉中,焙烧,自然冷却后,洗涤,过滤,在 110°C 下干燥得到锂型低硅铝 X 型分子筛;

步骤 4) 中  $\text{Li}^+$  盐为  $\text{LiCl}$  或  $\text{LiNO}_3$ 。

[0007] 步骤 5) 中  $\text{Li}^+$  盐固体为  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiNO}_3$  或  $\text{LiOH}$ 。

[0008] 步骤 5) 所述焙烧的程序升温设为,室温~120°C,升温速率 1°C/min,恒温 2 小时;120°C~200°C,升温速率 2°C/min,恒温 2 小时;之后以 4°C/min 升温到 250~500°C,恒温 3~7 小时。

[0009] 本发明的有益效果:本发明利用钾长石制备 Li-LSX 分子筛,使得成本较低,工艺流程简化,同时可提高锂离子交换的均匀度。

## 附图说明

[0010] 图 1 是采用本发明方法制得的 Li-LSX 分子筛的 XRD 谱图。

[0011] 图 2 是采用本发明方法制得的 Li-LSX 分子筛的 SEM 照片。

## 具体实施方式

[0012] 实施例 1

(1) 将钾长石精粉与碳酸钠按质量比 1:1.35 混合,在 650°C 下焙烧 1 小时后,自然冷却,得到熟料;

(2) 取步骤(1)的熟料与氢氧化钠、水按质量比 1:0.4:15 混合,搅拌形成胶体,在室温下静置陈化 5 小时,在 100°C 的温度下晶化 8 小时,过滤,洗涤至溶液 pH 值为 9 为止,将固体在 110°C 温度下干燥 4 小时,得到 Na-LSX 分子筛;

(3) 将步骤(2)的 Na-LSX 分子筛置于马弗炉中,经 500°C 活化 1.5 小时,置于干燥器中冷却备用;

(4) 经过步骤(3)活化的 Na-LSX 分子筛,与浓度为 0.4 mol/L 的 LiCl 溶液中,经混合搅拌,置于 90℃水浴中充分交换 2 小时后,抽滤,保留滤液;取滤饼进行洗涤,将洗涤至中性后的样品重新加入到上述 LiCl 溶液,重复交换 2 次,经 110℃干燥后,得到 Na, Li-LSX 型分子筛;

(5) 将步骤(4)的 Na, Li-LSX 型分子筛,按当中未交换的 Na<sup>+</sup> 与 Li<sup>+</sup> 盐固体摩尔比例 1:0.5 混合,研磨,置于马弗炉中,焙烧,自然冷却后,洗涤,过滤,在 110℃下干燥得到锂型低硅铝 X 型分子筛;

(6) 所述焙烧的程序升温设为,室温~120℃,升温速率 1℃/min,恒温 2 小时;120℃~200℃,升温速率 2℃/min,恒温 2 小时;之后以 4℃/min 升温到 450℃,恒温 4 小时。

#### [0013] 实施例 2

(1) 将钾长石精粉与碳酸钠按质量比 1:1.45 混合,在 700℃下焙烧 1.5 小时后,自然冷却,得到熟料;

(2) 取步骤(1)的熟料与氢氧化钠、水按质量比 1:0.5:25 混合,搅拌形成胶体,在室温下静置陈化 6 小时,在 100℃的温度下晶化 9 小时,过滤,洗涤至溶液 pH 值为 10 为止,将固体在 110℃温度下干燥 5 小时,得到 Na-LSX 分子筛;

(3) 将步骤(2)的 Na-LSX 分子筛置于马弗炉中,经 550℃活化 1 小时,置于干燥器中冷却备用;

(4) 经过步骤(3)活化的 Na-LSX 分子筛,与浓度为 0.5 mol/L 的 LiNO<sub>3</sub> 溶液中,经混合搅拌,置于 95℃水浴中充分交换 3 小时后,抽滤,保留滤液;取滤饼进行洗涤,将洗涤至中性后的样品重新加入到上述 LiNO<sub>3</sub> 溶液,重复交换 2 次,经 110℃干燥后,得到 Na, Li-LSX 型分子筛;

(5) 将步骤(4)的 Na, Li-LSX 型分子筛,按当中未交换的 Na<sup>+</sup> 与 Li<sup>+</sup> 盐固体摩尔比例 1:0.6 混合,研磨,置于马弗炉中,焙烧,自然冷却后,洗涤,过滤,在 110℃下干燥得到锂型低硅铝 X 型分子筛;

(6) 所述焙烧的程序升温设为,室温~120℃,升温速率 1℃/min,恒温 2 小时;120℃~200℃,升温速率 2℃/min,恒温 2 小时;之后以 4℃/min 升温到 500℃,恒温 5 小时。

#### [0014] 实施例 3

(1) 将钾长石精粉与碳酸钠按质量比 1:1.60 混合,在 800℃下焙烧 2 小时后,自然冷却,得到熟料;

(2) 取步骤(1)的熟料与氢氧化钠、水按质量比 1:0.6:30 混合,搅拌形成胶体,在室温下静置陈化 7 小时,在 100℃的温度下晶化 8 小时,过滤,洗涤至溶液 pH 值为 10 为止,将固体在 110℃温度下干燥 5 小时,得到 Na-LSX 分子筛;

(3) 将步骤(2)的 Na-LSX 分子筛置于马弗炉中,经 600℃活化 2 小时,置于干燥器中冷却备用;

(4) 经过步骤(3)活化的 Na-LSX 分子筛,与浓度为 0.6 mol/L 的 LiOH 盐溶液中,经混合搅拌,置于 100℃水浴中充分交换 2.5 小时后,抽滤,保留滤液;取滤饼进行洗涤,将洗涤至中性后的样品重新加入到上述 LiOH 盐溶液,重复交换 2 次,经 110℃干燥后,得到 Na, Li-LSX 型分子筛;

(5) 将步骤(4)的 Na, Li-LSX 型分子筛,按当中未交换的 Na<sup>+</sup> 与 Li<sup>+</sup> 盐固体摩尔比例

1:0.8 混合, 研磨, 置于马弗炉中, 焙烧, 自然冷却后, 洗涤, 过滤, 在 110°C 下干燥得到锂型低硅铝 X 型分子筛;

(6) 所述焙烧的程序升温设为, 室温 ~120°C, 升温速率 1°C /min, 恒温 2 小时; 120°C ~200°C, 升温速率 2°C /min, 恒温 2 小时; 之后以 4°C /min 升温到 550°C, 恒温 6 小时。

[0015] 图 1 是采用本发明方法制得的 Li-LSX 分子筛的 XRD 谱图。从图 1 中可以看出, 制得的 Li-LSX 分子筛的主要特征峰明显, 衍射强度高, 说明晶体的有序度高。

[0016] 图 2 是采用本发明方法制得的 Li-LSX 分子筛的 SEM 照片。从图 2 中可以看出, 制得的分子筛粒度分布范围较窄 (~5um), 且轮廓清晰。

[0017] 以上所述仅为本发明的较佳实施例, 凡依本发明申请专利范围所做的均等变化与修饰, 皆应属本发明的涵盖范围。

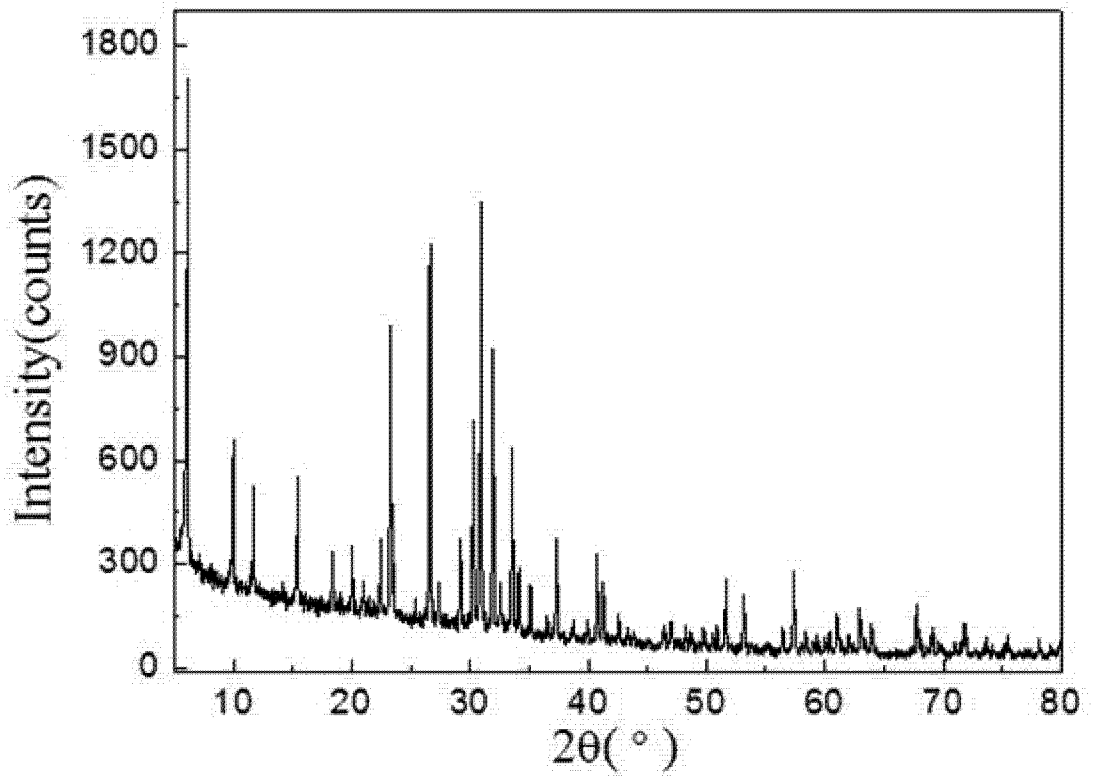


图 1

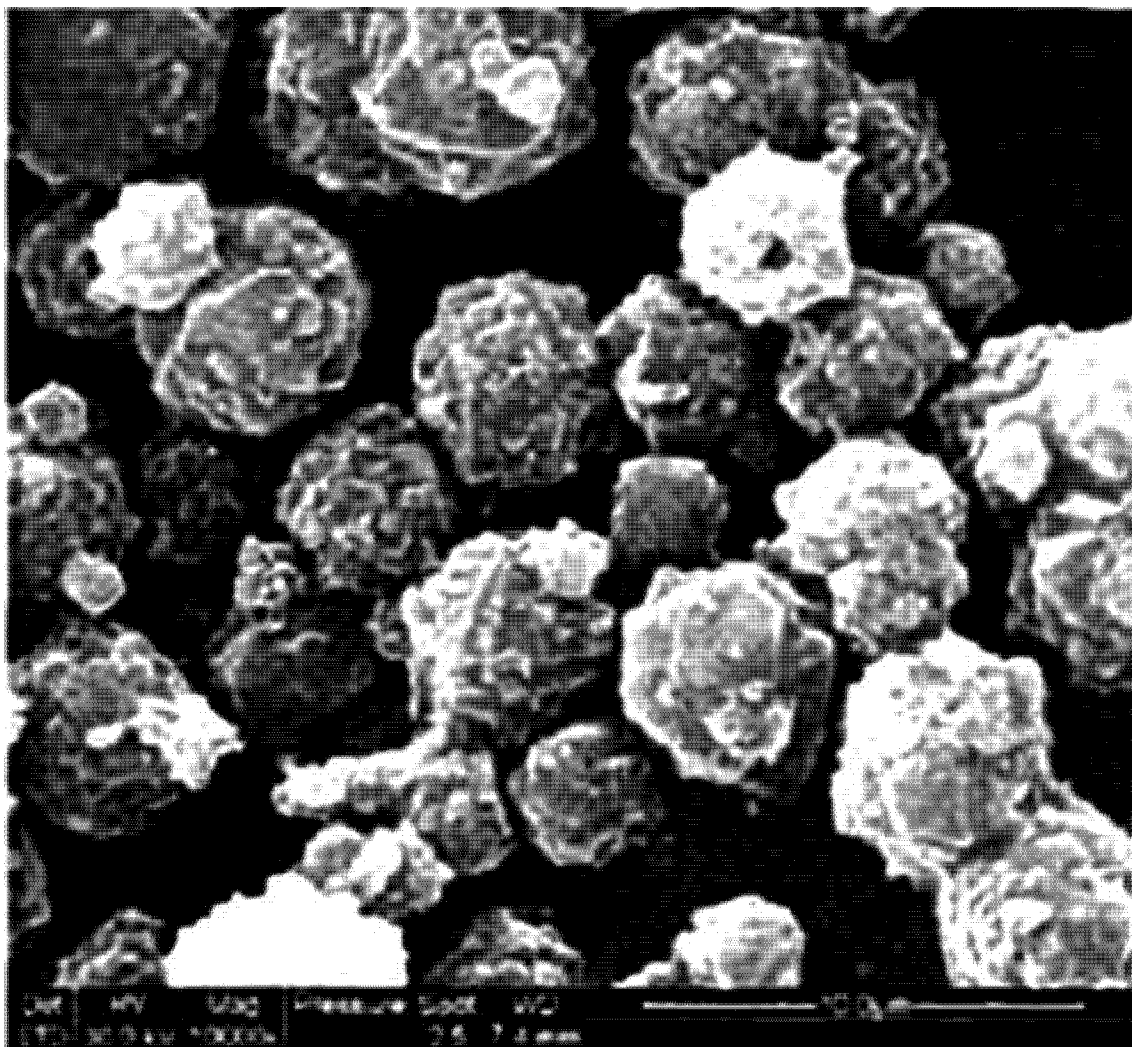


图 2