粉煤灰生产A型分子筛

天津红卫化学厂 南开大学石油化学组

为了寻找易得和廉价的原料生产A型分子筛,降低成本的目的,天津红卫化学厂、大沽化工厂、天津化工站、南开大学石油化学组,在天津市科技局领导下,组成了分子筛会战组,用火力发电厂粉煤灰制成A型分子筛。经过实验室、工业扩大试验和试生产的分子筛,成本低、原料省、产率高、工艺简单、质量稳定。

一、工艺过程

(一) 原料分析 试验用的是天津某发电厂的粉煤灰,一次分析成份如下:

烧失量 Al_2O_3 SiO_2 Fe_2O_3 CaO MgO
4.19 35.09 49.43 6.14 3.09 1.18

还有少量 K_2O 、 Na_2O 和 TiO_2 以及其他微量元素。

Al_2O_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 成份的变化范围大致如下:

Al_2O_3 SiO_2 Fe_2O_3
33—37.2 48—51 4—6.5

热电厂的粉煤灰一般在 1200°C 以上煅烧过,形成高温晶相,经X衍射分析,其主相为富铝红柱石(莫来石)、石英,如图1。

图 1

(二) 原料处理

1. 调整硅铝比 若原料中 SiO_2 与 Al_2O_3 的比值近似为 2 或略为富铝时,适宜于合成A型分子筛。若 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 2$ 的粉煤灰需要补加 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。

2. 烧结反应 将调整好硅铝比的原料,与一定配比量的 Na_2CO_3 均匀混合下烧结,其烧结温度与时间如表1所示。

表 1

4A对CH ₃ OH 吸附值 毫克/克 时 间	温 度	800 ±10°C	850 ±10°C	880 ±10°C	900 ±10°C
半 小 时		—	—	193	183
1 小 时		183	179	190	—
2 小 时		196	197	194	—

由表1看出, $800-900^\circ\text{C}$ 都可完成烧结反应,提高温度可以缩短反应时间。将烧结料作X射线分析所得结果如表2。

表 2

2Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ X射线分析数据*		烧结料X射线分析数据	
d(Å)	I/I ₁	d(Å)	I/I ₁
4.21	80	4.19	强
2.58	100	2.56	最强
1.82	10	1.81	较弱
1.49	35	1.48	次强

* ASTM·10-31.

所测面间距在误差允许范围内,相对强度次序相符,确定烧结料主相为 $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$,发现温度低、结晶度好。

本文1973年3月22日收到。

粉煤灰 800—900℃ 与 Na_2CO_3 进行烧结时可能有如下反应:

富铝红柱石、石英与碳酸钠反应:

二氧化硅与碳酸钠反应:

三氧化二铝和补加的氢氧化铝与碳酸钠反应:

三氧化二铁、碳和碳酸钠反应:

过量的 Na_2CO_3 在 800—900℃ 基本不分解,仍以 Na_2CO_3 形式存在。

(三) 水热合成 将烧结料粉碎至 20—30 目以上,按 150 公斤料 500 立升水在室温搅拌下,把烧结料投入水中,搅拌 10 分钟,升温至 50—55℃ 搅拌一个半小时,然后升温至 70—75℃ 搅拌 5 小时,再升温至 90—95℃ 搅拌 1—2 小时,即可出料。

条件实验:

(1) 料水比与碱度 在一定碱度范围条件下,进行了一系列料水比的实验,探索到,料:水为 1.5—1.8:5 时,获得较好质量的分子筛。

(2) 晶化温度和时间的考察:

① 母液碱度与温度、时间的关系:

由 $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{FeO}$, Na_2CO_3 , Na_2O (当配有 NaOH 时)等组成的烧结料进行水热反应时有如下反应:

Na_2CO_3 溶于水并发生水解反应:

Na_2O 溶于水, Na_2CO_3 和 Na_2O 溶解,溶液碱度增大。

$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, 碱将产生如下反应:

$[\text{Na}_a(\text{AlO}_2)_b(\text{SiO}_2)_c, \text{NaOH}, \text{H}_2\text{O}]$, NaOH 表现于絮状沉淀的生成和溶液碱度增大。

表现于溶液碱度增大,分子筛形成。

表现于溶液碱度增大,分子筛形成。

绿色亚铁酸盐在空气作用下:

绿色逐步被红棕色的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 所代替。溶液碱度增大。

综上所述,投料后,溶液碱度的变化情况反映了水热反应进行的情况。母液碱度与温度、时间的关系反映了水热反应与温度、时间的关系。实践中我们用分析母液的碱度掌握合成反应进程。

实验结果如图 2。

图 2 母液碱度与温度、时间的关系图

由图 2 可看出温度对母液碱度变化有强烈影响,即强烈影响反应速度,温度提高水热反应加快。

②温度对晶化的影响:

本实验料:水为 1.5:5,室温投料,搅拌 10 分钟,升至 50—55℃,搅拌 1 个半小时,升至晶化温度。结果如图 3。由图 3 可看出:

图 3 晶化与温度、时间关系图

i 在 50—104℃ 温度范围内都可以形成分子筛,较高晶化温度有较高晶化速度。

ii 晶化温度对分子筛质量有很大影响,吸附值随着晶化温度降低而上升。在 50—85℃ 温度范围内都可以形成质量合格分子筛。

iii 延长晶化时间,会发生转晶,吸附值下降,在沸腾温度下转晶现象最为明显。

③变温条件:

低温晶化虽然质量转好,但时间太长,为了缩短合成时间,采取先低温后高温,低高温相结合的方法,称之变温条件。

图 4 变温操作、晶化温度对结果影响关系图

i 50—55℃阶段作用:实验分两组进行,一组室温投料,搅拌 10 分钟,升至 50—55℃搅拌 1 个半小时,在各晶化温度下晶化;一组室温投料,搅拌 10 分钟,直接升到各晶化温度。结果如图 4。

以上结果说明经过 50—55℃ 这一阶段,吸附值显著提高,有利于分子筛形成。

ii 70—75℃ 阶段的作用:将合成时先经过 50—55℃ 这一阶段,直接升至 90—95℃ 晶化与经过 50—55℃ 再经过 70—75℃,升至 90—95℃ 晶化所得结果见表 3。

表 3

对 CH ₃ OH 吸附值 毫克/克 温度控制	两种 情况	经过 70—75℃	不经过 70—75℃
90—95℃	4 小时	—	157
90—95℃	1 小时	197	—
90—95℃	2 小时	200	—
90—95℃	3 小时	203	—

由表 3 看出,经过 70—75℃ 这一阶段对分子筛形成是有利的。

(四) 粉煤灰制成 A 型分子筛鉴定

(1) 电子显微镜照片(图 5):

图 5 2200 倍电子显微镜照片

(2) X 衍射图

①粉煤灰制 4 A 分子筛(图 6):

图6 粉煤灰制4A分子筛X衍射图
(夹杂有微量方钠石)

②进口某4A样品(图7):

图7 进口某4A样品X衍射图
(含有微量SiO₂)

(3) 用真空重量吸附法测定对甲醇的吸附值。500立升工业扩大实验连续6釜结果如表4。

表 4

编号	对CH ₃ OH吸附值
1	218毫克/克
2	184毫克/克
3	198毫克/克
4	191毫克/克
5	202毫克/克
6	200毫克/克
平均值	198.8毫克/克

平均值: 198.8毫克/克超过化工原料合成的4A分子筛出厂标准: 180毫克/克。

二、讨 论

(一) 关于变温操作 用粉煤灰制备分子筛时出现的杂晶是羟基方钠石, 在以上实验里已经看到。当料水比为2.1:5, 母液碱度在3.4以上, 合成分子筛对甲醇吸附值则大大下降, 已经形成的分子筛在一定碱度下, 随

着时间延长吸附值也下降, 温度越高越显著。为了进一步证实分子筛在一定碱度下转晶为羟基方钠石的现象, 我们将吸附值为199毫克/克的4A分子筛, 在3.6N碱液中加热沸腾3小时, 吸附值下降到33.5毫克/克, 几乎全部转晶为羟基方钠石。变温操作是粉煤灰、Na₂CO₃ 烧结法合成分子筛成败关键之一, 其实质就是避免晶化在过高碱度下进行。粉煤灰和纯碱在高温烧结后的烧结料是由可溶性的Na₂CO₃, Na₂O, Na₂SiO₃, Na₂O·Al₂O₃与不溶性的2Na₂O·Al₂O₃·2SiO₂组成, 水热合成时, 它们以固体颗粒形式和水接触, 反应只能逐步进行, 颗粒越大, 这种过程进行速度就越慢, 我们所用烧结料是20—30目以上, 颗粒较大, 在水参与下互相反应, 过量碱溶出需要一定时间, 当碱没有充分溶出以前, 就在高温下晶化, 必然造成碱度局部过浓, 这样, 晶化是在高碱度下进行的, 反应有利于生成羟基方钠石, 温度越高, 晶化越迅速, 这种现象就越严重, 吸附值也就越低。采用变温操作后情况就不一样了, 对照图2、图3可以看到, 烧结料水热反应时, 过量碱溶出比晶化有更高的速度, 温度越低这种差别性越大。在50—55℃一个半小时内晶化尚未发生, 大部过量碱已溶出, 升至70—75℃时, 这种差别性仍然存在, 过量碱继续溶出, 随着晶化发生, 这时的晶化作用也就在适宜碱度中进行, 在70—75℃经过5小时后, 过量碱已充分溶出, 继续升到90—95℃晶化, 就可以既提高晶化速度, 又保证质量。

变温操作是根据过量碱的溶出速度与晶化速度差别性, 经控制温度, 使过量碱在晶化发生前充分溶出, 避免晶化在过高碱度下进行, 从而避免生成羟基方钠石, 达到了既保证质量又缩短时间的目的。各变温阶段以及各阶段的时间规定应看母液碱度变化情况灵活掌握。

(二) 溶出成胶阶段和晶化阶段 再看图2、图3, 母液碱度已趋向平衡、但晶化尚

未完成, 因此可以设想烧结料转化为分子筛是分两个阶段进行:

1. 具有晶形结构的 $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 转变为含水硅铝酸盐:

碱溶出.

烧结料中的 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, Na_2O , Na_2CO_3 之间反应, 最初形成无定型的硅铝酸盐:

过量碱跟着溶出.

这个阶段可以简称为溶出成胶阶段. 在上节讨论中所指过量碱的溶出包括这阶段所发生的反应.

2. 无定形的硅铝酸盐转化为分子筛称为晶化阶段.

变温操作中各变温阶段, 上述两个阶段不是严格分开的, 只是以什么为主.

(三) 烧结料进行水热反应时, 用以下简图表示: