

煤系高岭石合成NaY分子筛研究综述

陈碧华 王晓东 梁颖

内蒙古国土资源勘查开发有限责任公司

[摘要]煤系高岭土是我国含煤地层中一种重要的煤系共生伴生矿,其储量丰富,高岭石品位高,是软质高岭土的最佳替代资源。本文介绍了高岭石活化处理方法、高岭石制备NaY分子筛的主要方法,以及基于煤系高岭土制备NaY分子筛的研究现状。

[关键词]煤系高岭土; NaY分子筛; 研究进展

【DOI】 10.12252/j.issn.2096-6288.2020.02.140

0 引言

沸石分子筛独特的晶体结构和晶体化学性质使其具有优良的吸附分离性、离子交换性以及催化性等众多性能,因而在农业、化工、能源、环保等行业有着广泛的应用和巨大发展潜力。传统合成分子筛的原料以化学药剂为主,不仅生产成本低,并且会对自然环境造成危害。高岭石由于其特殊的层状硅铝结构,经过改性后具有较好的催化裂化反应活性,可以在石油炼油行业中作为催化裂化剂的原料,由高岭石加工合成的石油催化裂化剂(FCC)不仅在水热稳定性、重油渣油的催化裂化性能上表现优异,而且具有低成本、高价值、强环保等特点,因此高岭石是代替传统化学原料的理想选择,在石油化工行业备受重视。

1963年, Hewell等^[1]人利用高岭土成功合成了4A型分子筛,使高岭土合成各类分子筛提供了可能。软质非煤系高岭土虽然质地更软,砂质更少,但随着不断开发利用,已经无法满足我国对高岭土日益增长的生产需要,而我国煤系高岭土储量大,高岭石品位高、分布广泛,并且大型煤矿几乎都伴生有高岭土^[2],因此利用煤系高岭土合成分子筛具有更大研究价值和意义。

1 高岭石合成NaY分子筛的方法

1.1 高岭石活化

高岭石具有有序的晶体结构,其硅和铝都聚集在晶格中,物化性质稳定,不宜直接作为分子筛的原料。因此,在利用高岭土为原料时,应先进行活化处理,使硅铝源具有反应活性。Liu等^[3]研究表明,高温煅烧不仅能有效去除高岭土中的有机质和水,随着温度的增加,高岭石XRD特征峰迅速降低,结合热重和红外分析,发现高岭石约在400℃开始脱羟基,并大约在600℃完成脱羟基,高岭石转变为无定形相的偏高岭石,当煅烧温度为900℃时,非晶态的偏高岭石结晶为晶态的莫来石或尖晶石,可见高岭石活化温度约在600℃到900℃之间。为了增加活化性能和减少能耗,有学者将高岭石与酸或碱混合,并进行加热活化。欧延等^[4]利用龙岩高岭土,经过高温煅烧后酸溶改性,增加了表面酸数量,提高了平均孔径和孔洞数量,大大增加了比表面积,整体提高了FCC

催化剂活性。潘群雄等^[5]将高岭土和氢氧化钠按比例混合,于250~600℃下焙烧,考察了碱热活化机理,并制备了4A沸石,晶化速度明显加快。

1.2 合成分子筛的方法

常见高岭石合成分子筛的方法包括:水热合成法、微波合成法、非水系合成法。水热合成法是开发最早、发展最成熟、应用最广泛的方法^[6]。水热合成法具有反应温度低和制备工艺简单特点,但需要在密闭的高温高压反应釜内进行,需要反复测试才能优化合成参数,因此耗时较长^[7]。微波加热技术能够在短时间内均匀加热,促使晶核形成,加快结晶速率。但微波反应过于剧烈,晶体的快速生长往往导致结晶度降低。非水系合成法则是利用有机溶剂代替水溶剂作为分散体合成分子筛,例如在低醇体系中进行合成反应,避免了水对分子筛晶化过程的干扰,但有机溶剂过于昂贵,回收困难,不利于工业化生产。

现代FCC催化剂一般主要由两种成分组成:沸石和基质^[8]。为了提高FCC催化剂的催化裂化性能,对合成的沸石分子筛提出了两点要求:一方面,需提高FCC活性中心的可接近性,加强沸石分子筛和基质在催化裂化过程中的协同作用;另一方面,沸石分子筛需有合理范围的酸性和丰富发育的孔道系统。NaY分子筛作为FCC催化剂的主要活性成分,以常规的水热合成法和微波合成法,难以满足FCC催化剂的使用要求,20世纪70年代,Haden等^[9]第一次运用原位晶化法以高岭土为原料合成了NaY分子筛。将细化后的高岭土和粘合剂混合,经压力喷雾干燥后得到高岭土微球,在微球上直接晶化生长出NaY分子筛,这种方法称为原位晶化法。该方法相比于其他常规方法具有诸多优势:合成分子筛的晶粒较小,活性比表面积提高;分子筛均匀分布在微球表面以及孔壁上,做到了沸石与基质高效协同,提高了催化裂化效率;晶化完成后,分子筛和基质通过化学键相连,增大了体系稳定性,更能适应石油催化裂化环境。综上,原位晶化法制备高性能FCC催化剂的特点在于制备高质量的“微球型前驱体”。

2 煤系高岭石制备NaY分子筛现状

Y型沸石属于立方结构的八面沸石,硅铝比高,有更好

的水热稳定性,能更好适应石油催化裂化过程中的水热高温环境^[10]。但高岭石的硅铝比偏低,因此在合成过程当中常常外加硅源以提高合成体系中的硅铝比,以达到合成要求。刘欣梅等^[11]通过碱熔活化煤系高岭石,原位水热合成NaY分子筛,并考察了反应体系中硅铝比、晶化温度、晶化时间等变量对结晶产物的晶相、比表面积和孔结构的影响,在优化条件下,合成了结晶度高、比表面积高、微孔分布集中、热稳定较好的分子筛。王义^[12]以内蒙古煤系高岭土为原料,对常规水热合成的NaY分子筛进行酸改性,提高了催化裂化性能,对比发现Y型分子筛的催化裂化性能明显优于A型分子筛。蒋荣立^[13]等经煅烧、酸浸脱铝工艺对煤系高岭土进行活化和提高硅铝比,首次在酸浸偏高岭土-碱水热反应体系中合成了NaY分子筛。吴建雄等^[14]通过预晶化和晶化两步晶化法,添加导向剂,合成了高结晶度的NaY分子筛,预晶化使反应体系中组分充分溶解,缩短了晶化时间,结晶度高达119%,且晶粒分布均一。程宏飞等^[15]以淮北煤系高岭土为原料,添加导向剂,进行原位水热合成了NaY分子筛,得到了硅铝比为2.15,具有完好晶型和较高热稳定性,且孔隙发育的NaY分子筛。邹东雪等^[16]采用水热合成法制备Y型分子筛,并对其进行了磷改性,结果表明改性后的分子筛同样具有Y型分子筛的XRD衍射峰和红外振动峰,但分子筛结晶度、硅铝比和晶胞参数均有所下降。

3 结语与展望

煤系高岭石具有稳定的铝源和硅源,较大的比表面积,丰富的储量优势,作为合成NaY分子筛原料,这种“变废为宝”的利用方式符合我国低碳经济发展的战略需求。当前煤系高岭石合成NaY沸石分子筛发展的重点应该是开发出新的绿色合成工艺,一方面可通过对高岭石中硅铝活化差异调节硅铝比,减少化学药剂的添加,做到绿色原料;另一方面加大沸石合成的基础理论研究,将现有的合成工艺有机协调、改进并创新,做到绿色合成。煤系高岭石合成NaY分子筛具有复杂的反应机理和过程,探寻一条简单、高效且绿色环保的合成路线有待进一步研究。

参考文献

[1]João Rocha, Klinowski J, Adams J M.Synthesis of zeolite Na-A from metakaolinite revisited[J]. Journal of the Chemical Society, 1991, 18(87): 3091-3097.

[2]王栋,唐玉龙,刘涛,等.改性高岭土性能的研究[J].工业催化,2014,22(2):128-131.

[3]张帅,刘钦甫,程宏飞,等.我国煤系高岭土的研究进展[J].中国非金属矿工业导刊,2012(3):4-6+35.

[4]欧延,林敬东,陈文瑞,等.酸改性高岭土的结构与性能的研究[J].厦门大学学报:自然科学版,2004,43(2):272-274.

[5]Liu Y, Lei S, Lin M, et al. Assessment of pozzolanic activity of calcined coal-series kaolin[J]. Applied Clay Science, 2017, 143: 159-167.

[6]Caballero I, Colina F G, Costa J. Synthesis of X-type Zeolite from Dealuminated Kaolin by Reaction with Sulfuric Acid at High Temperature[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, 46(4): 1029-1038.

[7]潘群雄,潘晖华,陆洪彬,等.高岭土碱热活化机理与4A沸石的水热合成[J].材料科学与工程学报,2009,27(4):553-557.

[8]Herrmann C, Haas J, Fetting F. Effect of the crystal size on the activity of ZSM-5 catalysts in various reactions[J]. Applied Catalysis, 1987, 35(2): 299-310.

[9]Scherzer J. Designing FCC catalysts with high-silica Y zeolites[J]. Applied Catalysis, 1991, 75(1): 1-32.

[10]刘宏海.原位晶化合成NaY/高岭土复合催化材料的研究及应用[D].兰州大学,2006.

[11]刘欣梅,阎子峰,王槐平.由煤系高岭土原位合成NaY分子筛[J].石油大学学报:自然科学版,2002,26(5):94-99+2.

[12]王义.内蒙煤系高岭土合成Y型分子筛及其催化裂化性能研究[D].天津大学,2006.

[13]蒋荣立,陈文龙,赵锐先,等.煤系高岭土酸浸脱铝水热合成NaY分子筛[J].中国矿业大学学报,2012,41(5):811-816.

[14]吴建雄,刘红,周志辉,等.煤系高岭土合成高结晶度NaY沸石分子筛的研究[J].非金属矿,2014,37(1):36-39.

[15]程宏飞,徐培杰,赫军凯,等.用淮北煤系高岭土合成NaY分子筛[J].金属矿山,2017(4):82-86.

[16]邹东雪,张金山,李侠,等.煤系高岭土Y型分子筛的磷改性试验研究[J].矿产综合利用.2018(2):152-156.