

煤系高岭土 Y 型分子筛的磷改性试验研究

邹东雪¹, 张金山¹, 李侠¹, 徐长青², 周珊¹, 范雯阳¹

(1. 内蒙古科技大学矿业研究院, 内蒙古 包头 014010;

2. 包钢钢联股份有限公司巴润矿业分公司, 内蒙古 白云鄂博 014080)

摘要: 本试验以内蒙古煤系高岭土为原料, 采用水热合成法合成 Y 型分子筛并对其进行磷改性; 利用扫描电镜 (SEM)、X-射线衍射 (XRD)、傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 和 BET 对经过不同试验条件改性的分子筛进行表征, 考察了磷的浓度、焙烧温度以及焙烧时间等因素对改性分子筛结构的影响。试验结果显示: 改性后的样品具有典型的 Y 型分子筛的 X 射线衍射峰和红外振动谱线, 且改性后的分子筛颗粒均匀, 结晶度、晶胞参数和硅铝比都下降。

关键词: 煤系高岭土 NaY 分子筛 磷改性 焙烧温度 焙烧时间 结晶度

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2018.02.034

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2018) 02-0152-05

煤系高岭土在我国煤系地层中储量较为丰富, 层次较稳定^[1], 它是采煤过程中剔除的废弃物, 其含量达原煤产量的 10%~20%^[2], 已列入当今世界十大主要工业固体废物之一。高岭土是重要的非金属矿物原料, 因为其具有很强的可塑性、化学稳定性好、白度高、较高的粘结力以及作为填充材料所具有的遮盖力、增强性、低的导热性和低导电性等物理化学特性, 因此被用于化工、石油、冶炼等工业部门作为制备分子筛的原料^[3-8]。

沸石分子筛因为规整的结构及其均匀的孔道所表现出的分子择形性质 (选择性吸附), 可作为催化剂、气体分离剂以及吸附剂、离子交换剂等, 在石油与天然气加工、精细化工、环保与核废料处理等方面得以大量应用^[9]。FCC (Fluid Catalytic Cracking) 催化剂中主要使用的是 Y 型沸石分子筛, 是一种碱金属的硅铝酸盐。因 Y 型分子筛是催化裂化和裂解催化剂的主要活性组分^[10], 所以 Y 型分子筛是石化领域广泛应用的催化裂化材料^[11]。

因其本身的酸性较弱, 通常需要对其进行改性以提高它的酸性。

磷元素常被用来调节分子筛催化剂的表面酸性, 降低催化剂的生焦量^[12-13], 改善活性金属组分的分散性。但关于磷对分子筛的结构和表面性质的影响等方面的研究报道很少。美国专利号 USPS110776 报道了磷改性 ReY, 改性后能够提高汽油辛烷值, 而焦炭和干气的选择性则没有显著的变化; 同时可能由于脱铝生成磷酸铝胶增加了催化剂的耐磨损性能, 另外还具有更好的^[14]抗金属污染能力。本文对 Y 型分子筛进行了磷改性, 着重考察了磷的浓度、焙烧温度和焙烧时间对 Y 型分子筛的影响。

1 试验原料、仪器及方法

1.1 试验原料

实验用内蒙古煤系高岭土的主要化学成分及其含量见表 1。

收稿日期: 2016-11-04; 改回日期: 2016-11-26

作者简介: 邹东雪 (1990-), 女, 硕士研究生。

表1 煤系高岭土的主要化学成分 /%
Table 1 Main chemical composition of coal series kaolin

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	SO ₃
43.02	38.90	3.23	1.47	6.25	0.2	0.74	0.72	0.5	0.5

由于Fe₂O₃和TiO₂含量较高,分别为3.23%和1.47%,会对Y型分子筛的合成产生一定的影响,因此需要对样品进行酸洗除铁、钛矿物杂质。试验方法为:取适量煤系高岭土样品在120℃下干燥4 h,再将干燥后的煤系高岭土与15%的盐酸溶液按固液比1:5的比例进行混合,并在80℃下恒温搅拌1 h,搅拌后过滤洗涤至pH值约为7,烘干备用;再将烘干后的样品在马弗炉里800℃焙烧。经过检测,除铁、除钛和焙烧后的煤系高岭土样品中Fe₂O₃含量降至0.8%,TiO₂含量降至0.2%,有利于Y型分子筛的合成。

水玻璃的模数是3.25,购自北京市红星广厦化工建材有限责任公司;硫酸铝和氢氧化钠均为分析纯,购自天津市风船化学试剂科技有限公司。

1.2 试验仪器

(1)采用HITACHIS-4800型扫描电镜观察改性后分子筛晶体的表面形貌和颗粒分布情况。

(2)采用Rigaku D/MAX 2500 PC型X射线衍射仪(XRD)分析材料物相性能,Cu靶,扫描范围5~80°,扫描速率为4°/min,扫描步长0.05°。测相对结晶度时,扫描范围是15~35°,以Y型分子筛XRD谱中(311)、(511,333)、(440)、(533)、(642)、(822,660)、(555,751)和(664)晶面的半高宽进行分析。

I 根据公式(1)计算其相对结晶度(Xi)。

$$X_i = X_R(I_i \cdot W_i / I_R \cdot W_R) \quad (1)$$

式中:XR—标样的结晶度;I_i—试样的峰高和;

IR—标样的峰高和;W_i—试样峰(533)的半高宽;

WR—标样峰(533)的半高宽。

II 根据公式(2)计算其晶胞参数(α₀)。

$$1/d_{hkl}^2 = (h^2 + k^2 + l^2) / d_{002}^2$$

$$\alpha_0 = d_{hkl}(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$$

$$d_{hkl} = \lambda / 2 \sin \theta \quad (2)$$

式中:d_{hkl}—晶面间距;λ—入射X射线波长;
h、k、l—晶面指数;α₀—晶胞参数。

III 根据公式(3)计算其硅铝比(Si/Al)。

$$Si/Al = (2.5935 - \alpha_0) / (\alpha_0 - 2.4212) \quad (3)$$

(3)采用MAGNA-IR560ESP型红外光谱仪来表征Y型分子筛的化学键合状态。将实验样品与溴化钾按质量比1:100混合压片,扫描波数为400~4000 cm⁻¹,共扫描32次。

(4)采用Micromeritics ASAP2020C全自动物理吸附仪,以氮气吸、脱附方法测定样品的孔结构性质。首先,样品在106Pa、270℃条件下脱气3 h,然后进行氮气吸附、脱附的实验。再用BET方法依次计算出样品的比表面积、孔容和孔径。

1.3 试验方法

1.3.1 导向剂的制备

以蒸馏水、硫酸铝、水玻璃、氢氧化钠为原料,按各组份比例为:

$$n(Na_2O):n(Al_2O_3):n(SiO_2):n(H_2O) = 15.8:1:18.2:380$$

进行混合,混合物经电力搅拌器高速搅拌30 min,在室温条件下老化一定时间即可得到。

1.3.2 Y型分子筛的合成

将经过煅烧预处理的煤系高岭土、蒸馏水、水玻璃、氢氧化钠按各组份比例为n(H₂O):n(Al₂O₃)=136.8, n(SiO₂):n(Al₂O₃)=6.1进行混合,混合物在搅拌过程中缓慢加入一定量的导向剂(导向剂的添加量以导向剂中Al₂O₃的物质的量与混合液中Al₂O₃的物质的量的百分比计算)制成混合液,混合液在50℃条件下高速搅拌30min后室温老化12 h,再在一定水浴温度条件下搅拌30 min后进行晶化反应,反应结束后将晶化液水洗至pH值小于10,过滤后放入120℃干燥箱中烘干,即可得到Y型分子筛样品。

1.3.3 磷改性后的PY分子筛的合成

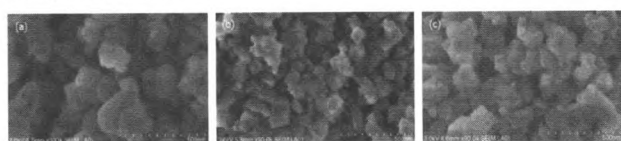
以制得的Y型分子筛为原料,采用离子交换法按固液比为1:10加入0.1、0.2、0.5 mol/L浓度的磷酸,高速搅拌4 h,过滤,再放入烘干箱中以120℃

烘干 4 h, 再以不同的焙烧温度 (450° 、 500° 和 550°) 和焙烧时间 (1 h、2 h 和 4 h), 研磨制出 PY 分子筛。

2 结果与讨论

2.1 PY 分子筛的形貌和颗粒特征

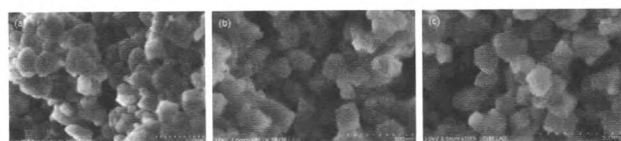
图 1~3 为不同磷酸浓度、焙烧温度及焙烧时间的磷改性分子筛的 SEM 图, 从中可以看出工业 PY 分子筛的粒径主要分布在 $500 \sim 1000\text{nm}$ 之间。图 1 分子筛表明光滑, 样貌为明显八面体形状, 存在着颗粒的堆积。而图 2 中, a 图分子筛的颗粒有聚集现象, 而 c 图比 b 图颗粒更为松散, 表面也明显光滑, 三图分子筛样貌都未发生明显变化。图 3 中, a 图样貌为立方晶状, 存在着聚集现象, 粒径分布较不均匀; b 图仍存在聚集现象, 但是粒度均匀; 而 c 图不存在聚集现象, 粒度也更为均匀。因此, 控制适宜的焙烧温度和焙烧时间, 在升温晶化过程中, 才可以得到粒径小且粒度分布均匀的分子筛晶体。



a: 0.1mol/L; b: 0.2mol/L; c: 0.5mol/L

图 1 不同磷酸浓度的磷改性分子筛的 SEM

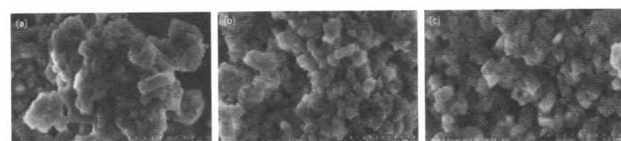
Fig. 1 The SEM figure of different concentrations of phosphorus modified molecular sieve



a: 450° b: 500° c: 550°

图 2 不同焙烧温度焙烧 0.1mol/L 磷改性 Y 型分子筛的 SEM

Fig. 2 The SEM figure of different calcination temperature roasting 0.1 mol/L phosphorus modified Y type zeolites



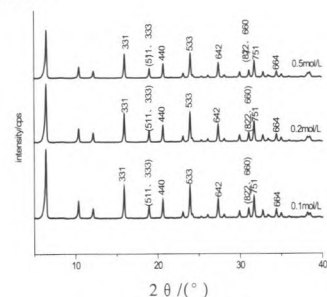
a: 1h b: 2h c: 4h

图 3 不同焙烧时间焙烧 0.1mol/L 磷改性 Y 型分子筛的 SEM

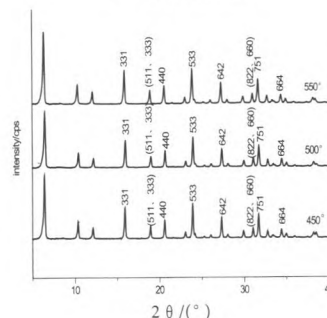
Fig. 3 The SEM figure of different roasting time roasting 0.1 mol/L phosphorus modified Y type zeolites.

2.2 PY 分子筛的 XRD 物相分析

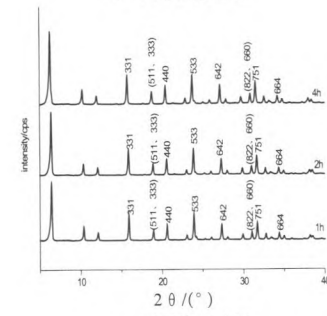
不同磷浓度分子筛的 XRD 谱图见图 4 (a), 0.1 mol/L 磷酸改性后的 Y 型分子筛在不同焙烧温度、不同焙烧时间的 XRD 谱图见图 4 (b)、4 (c)。由图 4 (a) 可见, 改性前后分子筛晶相未发生变化, 但各个衍射特征峰强度均随着分子筛中磷浓度增加而逐渐降低。因此, 根据衍射峰计算出的分子筛相对结晶度也随之降低。Y 型分子筛进行磷改性的反应条件比较温和, 分子筛的骨架结构通常不会受到破坏; 这说明分子筛的真实结晶度并未降低, 相对结晶度值减小是受到磷离子的存在而出现了偏差。



a 不同磷酸浓度



b 不同焙烧温度



c 不同焙烧时间

图 4 0.1mol/L 磷酸改性后的 Y 型分子筛的 XRD

Fig. 4 The XRD spectra of 0.1 mol/L phosphorus modified Y zeolites

图 4 (b) 表明, 磷改性后的 Y 型分子筛特征衍射峰 [(331)、(511、333)、(440)、(533)、(642)、(822、660)、(555、751)、(664)] 没有消失, 经过不

同焙烧温度焙烧的分子筛的特征峰强度未发生变化, 这说明分子筛的真实结晶度并未降低; 而特征峰位置也并未发生变化, 表明在一定焙烧温度范围内焙烧时分子筛的结构同样未被破坏。

表 2 PY 分子筛样品结晶度、晶胞参数和硅铝比
Table 2 Crystallinity, unit cell parameters and Si / Al ratio of PY molecular sieve samples

样品	结晶度 /%	a_0	Si/Al
PY(0.1)	80	24.586	3.64
PY(0.2)	72	24.589	3.57
PY(0.5)	62	24.575	2.74
PY(450°)	82	24.62	3.22
PY(500°)	80	24.598	3.46
PY(550°)	79	24.547	4.14
PY(1h)	81	24.612	3.31
PY(2h)	79	24.573	3.77
PY(4h)	79	24.569	3.83

图 4 (c) 说明, 焙烧时间延长后的改性 Y 型分子筛的结晶度比改性前的结晶度要小, 但分子筛的特征峰强度发生了变化。表 2 说明, 随着磷的加入, 分子筛的结晶度变小, 晶胞参数下降, 硅铝比也下降。

以上 XRD 结果表明, 磷的浓度、焙烧温度和焙烧时间, 使磷与骨架中的 Al^{3+} 和 Na^+ 发生交换, 从而分子筛组成发生改变, 进而影响到分子筛结晶度; 但改性后的特征峰位置没有发生改变, 说明分子筛的微观结构未发生改变。

2.3 PY 分子筛的 IR 分析

磷改性 Y 型分子筛的红外光谱见图 5, 改性后的样品具有典型的 Y 型分子筛的振动谱线; 其中, $(3464.34、1638.91)\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别来自物理吸附水的 -OH 伸缩振动和弯曲振动, $990.82、754\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别来自 Al-O-Al、Si-O-Si 的对称性伸缩振动和非对称伸缩振动。由图 7 可见, 0.1 mol/L 、 0.2 mol/L 和 0.5 mol/L 磷改性后的分子筛的红外骨架振动谱图与 Y 型分子筛的峰型一致, 但峰位有移动, 随着改性的进行, 分子筛骨架内部 Si、Al 四面体不对称伸缩振动峰 (990.82 cm^{-1}) 及对称伸缩振动峰 (754 cm^{-1}) 逐渐向高波数移动, 这是因为磷原子进入 Y 型分子筛的骨架中取代了部分铝, 由于 P-O 键的键长 (0.156 nm) 小于 Al-O 键的键长 (0.169 nm) , 而 P-O 键的键能大

于 Al-O 键的键能, 所以骨架的振动峰位移^[10]。图 5(b) 和图 5 (c) 说明, 在一定焙烧温度和焙烧时间范围内, 温度的提高和时间的延长有利于磷原子进入 Y 型分子筛的骨架中, 更有利于改性试验。

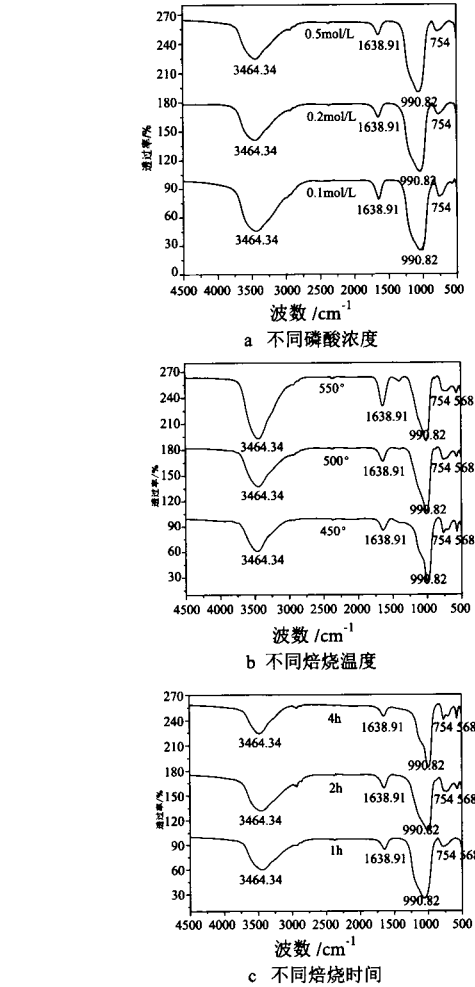


图 5 0.1 mol/L 磷酸改性后的 Y 型分子筛的红外光谱
Fig. 5 IR spectra of 0.1 mol/L phosphorus modified Y zeolites

2.4 PY 分子筛的 BET 分析

表 3 为 Y 型分子筛和经过磷改性的分子筛的 BET 结果。由于磷的引入使 Y 型分子筛的比表面积和孔径减小, 孔容几乎不变。这说明, 一方面由于磷氧键部分替代了铝氧键, 使分子筛晶体结构中 P-O 键数量增加, 键长变短, 导致孔道出现一定程度的收缩^[15], 孔道变窄, 比表面积和孔径减小。另一方面, 受水热条件影响以及磷酸的熔融, 部分非骨架碎片会堵塞孔道, 也是孔径减小的原因之一^[16]。而焙烧温度的升高和焙烧时间的延长, 会加速 P-O 取代 Al-O 键, 使骨架有所收缩, 导致孔径减小, 比表面积有所下降。

表 3 Y 型分子筛和 PY 分子筛的 BET 表征结果
Table 3 The results of BET characterization of Y type zeolites and PY molecular sieve

样品	SBET/(m ² · g ⁻¹)	VP/(cm ³ /g ⁻¹)	d/nm
Y	780	0.45	
PY(0.1)	503	0.44	2.35
PY(0.2)	497	0.44	2.21
PY(0.5)	454	0.43	2.02
PY(450°)	652	0.43	2.53
PY(500°)	563	0.43	2.43
PY(550°)	500	0.43	2.33
PY(1h)	641	0.41	2.78
PY(2h)	602	0.40	2.54
PY(4h)	498	0.43	2.34

3 结 论

以煤系高岭土为原料制出 Y 型分子筛，对磷改性后的 PY 分子筛样品进行了 SEM 分析、X 射

线衍射分析、红外光谱分析和 BET 分析，结果表明：改性后的样品具有典型的 Y 型分子筛的 X 射线衍射峰和红外振动谱线，且改性后的分子筛颗粒均匀，结晶度、晶胞参数和硅铝比都下降。

参考文献：

[1] 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] 倪铮, 唐颐, 华伟明. 由煤矸石制取 NaX 型沸石 [J]. 石油化工, 2000, 29(5): 336-340.
[3] 豆祥辉, 张玉丽, 郑淑琴. 裂化催化剂专用高岭土开发

和改性 [J]. 江苏化工, 2005, 33(4): 32-36.
[4] 冯会, 李春义, 山红红. 以苏州高岭土为原料成 ZSM-5 分子筛 [J]. 炼油技术与工程, 2008, 38(1): 50-54.
[5] 程宏飞, 刘钦甫, 王陆军, 等. 我国高岭土的研究进展 [J]. 化工矿产地质, 2008, 30(2): 125-128
[6] Hui Feng, Chunyi Li, Honghong Shan. In-situ sy-nthesis and catalytic activity of ZSM-5[J]Applied Clay Science, 2009, 4:439-445.
[7] 王子嘉. 偏高岭土在水泥基材料中应用的研究进展 [J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(7): 1323-1329.
[8] Sun, S.H., Ma, J.T., Gao, X.H. Synthesis of ZS-M-5 on kaolin microspheres in the absence of an organic amine template[J].Clay Minerals, 2007, 42: 203-211.
[9] 方玉堂, 郭敬花, 李大艳, 等. 稀土改性分子筛的表征与性能 [J]. 化工学报, 2011, 62(6): 1581-1586.
[10] 秦冉. Y 型分子筛的结构设计及其催化应用 [D]. 山东: 中国石油大学, 2008.
[11] 董松涛, 李宣文, 李大东, 等. 水热处理 USY 二次孔形成规律研究 [J]. 物理化学学报, 2002, 18(3): 201-206.
[12] 耿姗. 催化裂解多产丙烯催化剂研究 [D]. 山东: 中国石油大学, 2010.
[13] 张剑秋, 田辉平, 达志坚, 等. 磷改性 Y 型分子筛的氢转移性能考察 [J]. 石油学报、石油加工, 2002, 18(3): 70-74.
[14] 龙立华. 磷钛锌改性 ZSM-5 和磷改性 ReY 型分子筛的催化裂化性能研究 [D]. 湖南: 湖南师范大学, 2004.
[15] 魏强, 周亚松, 黄梅梅, 等. 磷改性 Y 型分子筛的合成与表征 [J]. 石油学报石油加工, 2011, 27(2): 275-279.
[16] 张乐. 低稀土超稳 Y 分子筛的改性研究及表征 [D]. 兰州: 兰州交通大学, 2014.

Experimental Study on Phosphorus Modification of Y Type Molecular Sieve Made from Coal Series Kaolin

Zou Dongxue¹, Zhang Jinshan¹, Li Xia¹, Xu Changqing², Zhou Shan¹, Fan Wenyang¹

(1. Mining Research Institute of Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou, Inner Mongolia, China; 2. Baotou Limited by Share Ltd Barun mining company, Baiyunebo, Baotou, China)

Abstract: Using Inner Mongolian coal series kaolin as the raw material, Y type molecular sieve was synthesized by hydrothermal method and modified with phosphorus. Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and specific surface area analysis (BET) were used to characterize the molecular sieves modified under different test conditions. The effects of phosphorus concentration, calcination temperature and calcination time on the structure of the modified molecular sieve were investigated. The results showed that the modified samples had the X-ray diffraction peaks and infrared vibrational absorption spectra of typical Y molecular sieves. The modified molecular sieve particles were uniform. The crystallinity, unit cell parameters and the ratio of silicon to aluminum were decreased.

Keywords: Coal series kaolin; NaY molecular sieve; Phosphorus modification; Calcination temperature; Calcination time; Crystallinity