



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101723400 B

(45) 授权公告日 2013. 01. 09

(21) 申请号 200810228424. 8

CN 1056473 A, 1991. 11. 27, 说明书第 7 页第 2 - 8 段, 实施例 1 - 2.

(22) 申请日 2008. 10. 29

CN 1056473 A, 1991. 11. 27, 说明书第 7 页第 2 - 8 段, 实施例 1 - 2.

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街 22 号

专利权人 中国石油化工股份有限公司抚顺
石油化工研究院

审查员 裴军

(72) 发明人 王凤来 刘昶 关明华 杜艳泽

(74) 专利代理机构 抚顺宏达专利代理有限责任
公司 21102

代理人 李微

(51) Int. Cl.

C01B 39/24 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1789125 A, 2006. 06. 21, 权利要求 1 - 8.

CN 1354134 A, 2002. 06. 19, 权利要求 1 - 8.

CN 1178721 A, 1998. 04. 15, 权利要求 1 - 7.

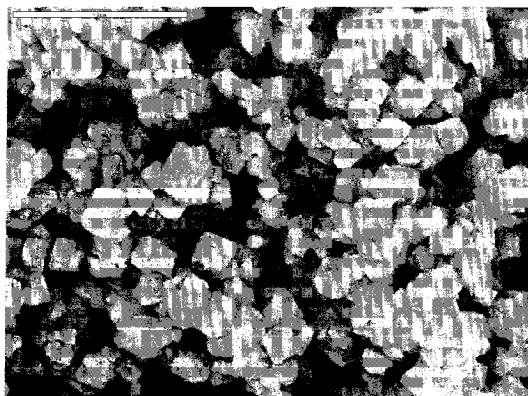
权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种小晶粒 Y 型分子筛及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种小晶粒 Y 型分子筛及其制备方法。该小晶粒 Y 型分子筛性质如下: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比 5.0 ~ 20.0, 晶粒平均直径为 100 ~ 700nm, 结晶保留度大于 95%, 氧化钠重量含量 $\leq 0.1\text{wt}\%$ 。该小晶粒 Y 型分子筛是以热稳定性和水热稳定性良好的小晶粒 NaY 分子筛为原料, 其硅铝比较高, 稳定性好, 骨架硅铝结构均一, 在进行铵交换和六氟硅酸铵脱铝补硅过程中, 能够均匀脱铝补硅, 并保证了分子筛产品的骨架连续性, 减少了骨架结构坍塌的可能性, 最大限度保留了产品硅铝氧结构的完整性, 使产品具有很高的结晶保留度。



1. 一种小晶粒 Y 型分子筛的制备方法,包括如下步骤:

(1) 小晶粒 NaY 型分子筛的制备;

(2) 将小晶粒 NaY 型分子筛制备成小晶粒 NH_4NaY ;

(3) 在 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 水溶液中对小晶粒 NH_4NaY 进行脱铝补硅,再经水洗和干燥,得到小晶粒 Y 型分子筛;

步骤 (1) 中小晶粒 NaY 型分子筛的制备方法如下:

A、制备导向剂:在 0°C 以上且小于 15°C 的温度下,将高碱偏铝酸钠溶液和水玻璃混合均匀,然后在 0°C 以上且小于 15°C 的温度下静止老化 10 ~ 14 小时,制得导向剂;

B、制备凝胶:在 0°C ~ 10°C 的温度下,将水玻璃、硫酸铝溶液、低碱偏铝酸钠溶液和步骤 A 所制得的导向剂混合均匀,然后将得到的合成液在上述温度下静止老化 5 ~ 10 小时,得到凝胶;其中导向剂中的 Al_2O_3 重量占总投料中 Al_2O_3 重量的 3wt% ~ 10wt%;

C、晶化:将步骤 B 得到的凝胶在 50°C ~ 90°C 且搅拌的条件下水热晶化 5 ~ 10 小时,然后升温,在 80°C ~ 120°C 且搅拌的条件下再水热晶化 5 ~ 10 小时,晶化后经过滤、洗涤、干燥,得到小晶粒 NaY 型分子筛。

2. 按照权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于所述的步骤 A 所述高碱偏铝酸钠溶液和水玻璃按 $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O} = 10 \sim 20 : 1 : 10 \sim 20 : 300 \sim 400$ 的摩尔比投料;步骤 B 所述的水玻璃、硫酸铝溶液、低碱偏铝酸钠溶液和步骤 A 所制得的导向剂按 $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O} = 2 \sim 4 : 1 : 6 \sim 12 : 150 \sim 300$ 的摩尔比投料。

3. 按照权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于步骤 A 中将水玻璃和高碱偏铝酸钠溶液混合均匀之后,在混合温度下,恒温搅拌 0.5 ~ 2 小时,然后进行老化。

4. 按照权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于步骤 B 中将水玻璃、硫酸铝溶液、低碱偏铝酸钠溶液和步骤 A 所得的导向剂混合均匀后,在混合温度下,恒温搅拌 0.5 ~ 2 小时,然后进行老化。

5. 按照权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于步骤 A 所述的制备导向剂时,原料混合温度为 0°C ~ 10°C ,老化的温度为 0°C ~ 10°C 。

6. 按照权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于步骤 A 所述的高碱偏铝酸钠溶液中 Na_2O 含量为 260 ~ 320g/L, Al_2O_3 含量为 30 ~ 50g/L;步骤 A 和步骤 B 所述的水玻璃中 SiO_2 的含量为 200 ~ 300g/L,模数为 2.8 ~ 3.5;步骤 B 所述的低碱偏铝酸钠溶液中 Na_2O 含量为 100 ~ 130g/L, Al_2O_3 含量为 60 ~ 90g/L;步骤 B 所述的硫酸铝溶液中 Al_2O_3 的含量为 80 ~ 100g/L。

7. 按照权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于步骤 A 所得导向剂在使用前加入占导向剂重量 20% ~ 40% 的净水。

8. 按照权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于步骤 B 中所述的水玻璃、硫酸铝溶液、低碱偏铝酸钠溶液和步骤 A 所得导向剂的投料顺序是按照水玻璃、硫酸铝溶液、低碱偏铝酸钠溶液和步骤 A 所得导向剂的顺序加入。

9. 按照权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于步骤 B 所得凝胶以 $3 \sim 8^\circ\text{C} / \text{分}$ 升温到 50°C ~ 90°C ,第一段晶化后,以 $3 \sim 8^\circ\text{C} / \text{分}$ 升温到 80°C ~ 120°C 进行第二段晶化。

10. 按照权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于步骤 (2) 过程如下:采用铵离子浓度为 0.1mol/L ~ 1.0mol/L 的铵盐溶液,在温度为 $50 \sim 100^\circ\text{C}$,液固重量比为 8 : 1 ~ 15 : 1

的条件下,恒温处理小晶粒 NaY,时间为 0.5 ~ 1.5 小时,经过滤,然后在上述条件下重复进行铵交换,得到的产品经过滤、干燥后待用,其中要求控制铵交换后的小晶粒分子筛中氧化钠的重量含量为 2.5% ~ 5.0%;所述的铵盐为硝酸铵、硫酸铵、氯化铵和醋酸铵中的一种或多种。

11. 按照权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于步骤 (3) 过程如下:先将步骤 (2) 中得到的分子筛在水溶液中打浆,液固重量比为 3 : 1 ~ 10 : 1,温度为 80 ~ 120℃,搅拌转速为 200 ~ 400rpm;当温度达到给定温度后,按照每 100 克 Y 分子筛加入 10 ~ 60 克 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 的量,以每小时每 100gY 型分子筛加入 3 ~ 30 克 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 的速度向浆料中加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 水溶液,加完以后浆料在温度为 80 ~ 120℃下,恒温恒速搅拌 0.5 ~ 5 小时,然后过滤干燥。

12. 权利要求 1 ~ 11 任一所述方法制备的小晶粒 Y 型分子筛,其性质如下: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比 5.0 ~ 20.0,晶粒平均直径为 100 ~ 700nm;结晶保留度大于 95%,氧化钠重量含量 $\leq 0.1\text{wt}\%$;所述的结晶保留度是以 Y 型分子筛的 X 光衍射图谱中 5 个特征峰的峰高和为依据,以小晶粒 Y 型分子筛 5 个特征峰的峰高和除以所用原料小晶粒 NaY 型分子筛 5 个特征峰的峰高和的百分比;Y 型分子筛的 X 光衍射图谱 5 个特征峰分别如下: 2θ 为 15.8、20.7、24.0、27.4 和 31.8 峰位所对应的特征峰。

13. 按照权利要求 12 所述的小晶粒 Y 型分子筛,其特征在于所述的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比 8.0 ~ 15.0,晶粒平均直径为 300 ~ 500nm,结晶保留度 98% ~ 120%。

14. 按照权利要求 12 所述的小晶粒 Y 型分子筛,其特征在于所述的结晶保留度 98% ~ 110%。

15. 按照权利要求 12 所述的小晶粒 Y 型分子筛,其特征在于所述的小晶粒 Y 型分子筛的比表面 $750\text{m}^2/\text{g} \sim 950\text{m}^2/\text{g}$,孔容 $0.30\text{mL}/\text{g} \sim 0.40\text{mL}/\text{g}$,相对结晶度为 90% ~ 130%,晶胞参数为 2.447 ~ 2.455nm。

16. 按照权利要求 12 所述的小晶粒 Y 型分子筛,其特征在于所述的小晶粒 Y 型分子筛的比表面 $850 \sim 900\text{m}^2/\text{g}$,孔容 $0.30\text{mL}/\text{g} \sim 0.40\text{mL}/\text{g}$,相对结晶度为 100% ~ 130%,晶胞参数为 2.448 ~ 2.453nm。

一种小晶粒 Y 型分子筛及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种 Y 型分子筛及其制备方法,特别是一种小晶粒 Y 型分子筛的制备方法。

背景技术

[0002] 目前在重油裂化领域中能够作为裂化活性组分的分子筛有 Y 型、 β 型和 ZSM 等,其中又以 Y 型分子筛应用得最为普遍。目前工业生产 Y 型分子筛的方法基本上都是采用美国 GRACE 公司在 USP 3639099 和 USP 4166099 中提出的导向剂方法,制得的普通 Y 型分子筛的晶粒一般为 1000nm 左右,其晶粒较大,孔道相对较长,扩散阻力大,大分子难以进入孔道内部进行反应,反应后产物也较难扩散出来,所以其裂化活性及目的产品的选择性受到了制约。

[0003] 由此,许多研究者已合成出小晶粒 Y 型分子筛,因其具有较大的外比表面积,孔道较短,晶内扩散性能好,有利于大分子的转化,可以减少二次裂化等副反应的发生等特点,所以小晶粒 Y 型分子筛具有良好的应用前景。但现有技术合成出的小晶粒 NaY 分子筛的硅铝比较低,晶胞常数较大,其热稳定性和水热稳定性较差,因此,提高小晶粒 NaY 分子筛的稳定性是研究的重点。

[0004] GB1223592 中提出了一种制备硅铝比为 2 ~ 3 的 X 型沸石的方法,其体系碱度较高,只能得到 X 型分子筛。USP4, 66, 099 和 EP0435625A2 中也采用提高体系碱度的方法,其合成产物的晶粒大小为 100nm 以下,高碱度合成虽然可以得到细晶粒,但得不到硅铝比大于 5 的产物,一般只能得到 X 型分子筛和硅铝比小于 5 的 Y 型分子筛,而且合成出的分子筛的热稳定性和水热稳定性不太理想。

[0005] 通过向合成体系中加入与水互溶的有机溶剂来减小分子筛的晶粒,比如 USP3, 516, 786 和 USP4, 372, 931 中采用加入分散介质,甲醇、乙醇、二甲基亚砷及左右旋糖的方法,其合成产物的晶粒大小为 10 ~ 100nm。该方法所合成的分子筛的硅铝比较低,一般仅能合成 X 型分子筛,而且有机溶剂在水热晶化条件下容易挥发。

[0006] CN1081425A 公开了一种小晶粒 NaY 分子筛的制备方法,该方法为了减小晶粒粒度,首先将不含导向剂的硅铝凝胶晶化后再投入导向剂,再继续晶化。该方法虽然晶粒小了,但结晶度仍然较低在 90% 以下。

[0007] CN1785807A 提供的小晶粒 NaY 分子筛的制备方法如下:预先在 15 ~ 60°C 下搅拌陈化 0.5 ~ 48 小时制得晶化导向剂,然后在 15 ~ 80°C 将导向剂、水、硅源、铝源制成反应混合物,搅拌均匀后将反应混合物分两步晶化,第一步在 20 ~ 80°C 动态晶化 0.5 ~ 48 小时,第二步在 90 ~ 140°C 静态晶化 5 ~ 100 小时,最后经过滤、洗涤、干燥,制得小晶粒 NaY 分子筛。该 HY 分子筛经 750°C 水热处理 2 小时后结晶保留度为 28% (具体见实施例 1 表 3 数据),水热稳定性不好。由于其第二段晶化采用静态晶化的方法,在没有搅拌的情况下,中间产品会沉积在釜底,并与合成母液形成一个类固液的界面层,那么上层清液中的硅原子和铝原子就较难进入到分子筛的骨架中,导致产品的热稳定性和水热稳定性较差,同时增加

了制备成本。

[0008] 合成的小晶粒 NaY 分子筛是不具备酸性的,需要进行改性处理,以满足裂化催化剂的性能要求。CN1382632A 公开了一种小晶粒 Y 型沸石的超稳化方法,该方法是用四氯化硅的干燥气体与小晶粒 NaY 沸石接触,洗涤后得到的,由于其原料自身的热和水热稳定性就较差,同时该发明方法是采用气相脱铝补硅的方式处理分子筛,这使得产品的热和水热稳定性更差,活性低;另外这种气相处理方法在工业生产中存在批量小,耗能较高等缺点。尤其是对热稳定性和水热稳定性较差的小晶粒 NaY 沸石(如实施例中采用 CN1081425A 合成的 NaY 沸石)改性时,其结晶保留度在 95% 以下,由于原料的性能较差,分子筛中的硅铝骨架结构稳定性较差,在改性过程中很容易造成骨架铝的脱除,同时也有一部分骨架硅也随着脱除,很容易造成部分骨架出现坍塌的现象,使得产品的结晶保留度较低,分子筛的活性不高。对比例 3 的改性方法是先用硫酸铵进行铵交换,然后加入氟硅酸铵,得到的小晶粒 BM-3,其结晶保留度更低,仅为 70%,在对比例 3 中原料是采用非导向剂的方法制备,所以其原料的骨架硅铝比较低,在进行后处理的过程中,很容易造成骨架硅铝的大面积坍塌,致使产品的活性差,结晶保留度更低。

发明内容

[0009] 为了克服现有技术中的不足之处,本发明提供了一种热稳定性和水热稳定性良好的低钠高硅铝比小晶粒 Y 型分子筛及其制备方法。该方法制备流程简单,制备成本低。

[0010] 本发明小晶粒低钠高硅铝比 Y 型分子筛的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比 5.0 ~ 20.0, 优选 8.0 ~ 15.0, 晶粒平均直径为 100 ~ 700nm, 优选 300 ~ 500nm; 结晶保留度大于 95%, 一般在 120% 以下, 优选 98% ~ 110%, 氧化钠重量含量 $\leq 0.1\text{wt}\%$ 。

[0011] 本发明小晶粒低钠高硅铝比 Y 型分子筛的性质如下: 比表面 $750\text{m}^2/\text{g} \sim 950\text{m}^2/\text{g}$, 优选为 $850 \sim 900\text{m}^2/\text{g}$, 孔容 $0.30\text{ml}/\text{g} \sim 0.40\text{ml}/\text{g}$, 相对结晶度为 90% ~ 130%, 优选为 100% ~ 130%, 晶胞参数为 2.447 ~ 2.455nm。

[0012] 本发明小晶粒低钠高硅铝比 Y 型分子筛的制备方法, 包括如下步骤:

[0013] (1) 小晶粒 NaY 型分子筛的制备;

[0014] (2) 将小晶粒 NaY 型分子筛制备成小晶粒 NH_4NaY ;

[0015] (3) 在 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 水溶液中对小晶粒 NH_4NaY 进行脱铝补硅, 再经水洗和干燥, 得到小晶粒低钠高硅铝比的 Y 型分子筛;

[0016] 本发明方法中步骤 (1) 中小晶粒 NaY 型分子筛的制备方法如下:

[0017] A、制备导向剂: 在 0°C 以上且小于 15°C 的温度下, 最好为 $4 \sim 10^\circ\text{C}$ 的温度下, 将高碱偏铝酸钠溶液和水玻璃混合均匀, 然后在 0°C 以上且小于 15°C 的温度下, 最好为 $4 \sim 10^\circ\text{C}$ 的温度下静止老化 10 ~ 14 小时, 制得导向剂;

[0018] B、制备凝胶: 在 $0^\circ\text{C} \sim 10^\circ\text{C}$ 的温度下, 将水玻璃、硫酸铝溶液、低碱偏铝酸钠溶液和步骤 A 所制得的导向剂混合均匀, 然后将得到的合成液在上述温度下静止老化 5 ~ 10 小时, 得到凝胶; 其中导向剂中的 Al_2O_3 重量占总投料中 Al_2O_3 重量的 $3\text{wt}\% \sim 10\text{wt}\%$;

[0019] C、晶化: 将步骤 B 得到的凝胶在 $50^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ 且搅拌的条件下水热晶化 5 ~ 10 小时, 然后升温, 在 $80^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ 且搅拌的条件下再水热晶化 5 ~ 10 小时, 晶化后经过滤、洗涤、干燥, 得到小晶粒 NaY 型分子筛。

[0020] 本发明方法中步骤 A 和步骤 B 可以按照常规制备 NaY 型分子筛的原料配比投料, 本发明方法推荐如下: 步骤 A 所述高碱偏铝酸钠溶液和水玻璃按 $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O} = 10 \sim 20:1:10 \sim 20:300 \sim 400$ 的摩尔比投料; 步骤 B 所述的水玻璃、硫酸铝溶液、低碱偏铝酸钠溶液和步骤 A 所制得的导向剂按 $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O} = 2 \sim 4:1:6 \sim 12:150 \sim 300$ 的摩尔比投料; 其中水可以单独加入, 也可以随溶液一同加入。

[0021] 本发明方法中步骤 (3) 是将步骤 (2) 中得到的产品在 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 的水溶液中处理, 在分子筛脱铝补硅的同时, 最大限度地脱除分子筛中平衡电负性的钠离子。首先将步骤 (2) 中得到的产品在水溶液中打浆, 温度为 $80 \sim 120^\circ\text{C}$; 其次, 当温度达到给定温度后, 向浆料中以加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 水溶液, 加完 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 以后在温度为 $80 \sim 120^\circ\text{C}$ 下, 恒温恒速搅拌 $0.5 \sim 5$ 小时, 然后过滤干燥, 得到本发明产品。

[0022] 本发明的小晶粒低钠高硅铝比 Y 型分子筛, 是以热稳定性和水热稳定性良好的小晶粒 NaY 分子筛为原料, 经过铵交换和六氟硅酸铵脱铝补硅而得到的产品, 该产品的结晶保留度高, 达到 95% 以上。由于该方法所用原料为热和水热稳定性较高的小晶粒 Y 型分子筛, 其硅铝比较高, 稳定性好, 骨架硅铝结构均一, 在进行后改性处理的过程中, 在外部化学品的处理下能够均匀脱铝补硅, 并保证了分子筛产品的骨架连续性, 减少了骨架结构坍塌的可能性, 最大限度保留了产品硅铝氧结构的完整性, 因此产品具有很高的结晶保留度。

[0023] 本发明采用的脱铝补硅方法, 在反应过程中钠离子和骨架铝同时从 Y 分子筛中脱除, 同时使六氟硅酸铵中的硅进入到 Y 分子筛的骨架中, 并填补脱除铝而产生的晶格空位, 达到 Y 分子筛晶胞收缩、调变其酸性和最大限度降低钠离子含量的目的。另外, 本发明中分子筛所用打浆的原料为去离子水, 要求反应过程中不加入其它盐类、酸、碱和缓冲剂来调变浆料的 pH 值。

[0024] 本发明方法制备过程简单, 生产成本低, 生产过程中对环境的污染小。

[0025] 本发明的小晶粒低钠高硅铝比 Y 型分子筛可应用于裂化反应中。在该反应中, 可相对增加活性中心, 并可使重油大分子更容易接近活性中心, 裂化产物更易从反应活性中心扩散出来, 既提高了重油的裂化能力, 又减少了中间馏分油的二次反应, 因此可使气体产率下降, 焦炭产率降低, 催化剂会表现出良好的裂化活性及产品选择性。

附图说明

[0026] 图 1 为小晶粒 Y 型分子筛 LNY-2 的 SEM 照片。

[0027] 图 2 为小晶粒 Y 型分子筛 LNY-2 的 XRD 图。

具体实施方式

[0028] 本发明方法中步骤 (1) 中, 所述的高碱偏铝酸钠溶液中 Na_2O 含量为 $260 \sim 320\text{g/L}$, Al_2O_3 含量为 $30 \sim 50\text{g/L}$, 溶液为澄清状, 不含有絮状物或沉淀, 可采用常规方法配制。所述的低碱偏铝酸钠溶液中 Na_2O 含量为 $100 \sim 130\text{g/L}$, Al_2O_3 含量为 $60 \sim 90\text{g/L}$, 溶液为澄清状, 不含有絮状物或沉淀, 可采用常规方法配制。所述的硫酸铝溶液中 Al_2O_3 的含量为 $80 \sim 100\text{g/L}$ 。所述的水玻璃中 SiO_2 的含量为 $200 \sim 300\text{g/L}$, 模数为 $2.8 \sim 3.5$ 。

[0029] 本发明小晶粒 NaY 型分子筛的制备方法, 具体包括如下步骤:

[0030] A、低温制备导向剂。

[0031] 按照 $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O} = 10 \sim 20:1:10 \sim 20:300 \sim 400$ 的投料摩尔比,在 0°C 以上且小于 15°C 温度下,最好为 $0 \sim 10^\circ\text{C}$ 温度下,在搅拌的条件下将水玻璃缓慢加入到高碱偏铝酸钠溶液中混合均匀,之后,在上述温度下恒温恒速搅拌 $0.5 \sim 2$ 小时;然后将混合液密闭在合成釜中,静止恒温老化 $10 \sim 14$ 小时,制得导向剂;该导向剂在使用前最好加入占导向剂重量 $20\% \sim 40\%$ 的净水。

[0032] B、低温制备凝胶。

[0033] 在 $0^\circ\text{C} \sim 10^\circ\text{C}$ 且搅拌条件下,将水玻璃、硫酸铝溶液、低碱偏铝酸钠和步骤 A 所得的导向剂均匀混合,然后在上述温度下恒温恒速搅拌 $0.5 \sim 2$ 小时;搅拌结束后将合成液在温度 $0^\circ\text{C} \sim 10^\circ\text{C}$ 条件下老化 $5 \sim 10$ 小时,然后将得到的合成液在上述温度下静止老化 $5 \sim 10$ 小时,得凝胶;其中凝胶的投料摩尔比为 $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O} = 2 \sim 4:1:6 \sim 12:150 \sim 300$,其中导向剂中的 Al_2O_3 重量占总投料中 Al_2O_3 重量的 $3\text{wt}\% \sim 10\text{wt}\%$;步骤 B 中所述的水玻璃、硫酸铝溶液、低碱偏铝酸钠溶液和步骤 A 所得导向剂的投料顺序可采用常规的投料顺序,最好是按照水玻璃、硫酸铝溶液、低碱偏铝酸钠溶液和步骤 A 所得导向剂的顺序加入。

[0034] C、采用变温晶化的方法水热合成小晶粒 NaY 型分子筛。

[0035] 将步骤 B 得到的凝胶在密闭条件下,采用两段变温动态晶化方法。所述的动态是指在搅拌条件下晶化。在搅拌条件下,首先将凝胶快速(一般在 $3 \sim 8^\circ\text{C}/\text{分}$)升温到 $50^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ 条件下,并在这个温度下恒温晶化 $5 \sim 10$ 小时,这种先低温晶化的方法可使合成体系中小晶核的数量增加,且保证晶体生长不至于过快、过大,并能充分消耗合成体系中的原料,提高分子筛的产量,降低合成成本。低温晶化结束后提高晶化温度,快速(一般在 $3 \sim 8^\circ\text{C}/\text{分}$)升温到 $80^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ 条件下再恒温水热晶化 $5 \sim 10$ 小时,使合成体系中的分子筛快速生长到适合的粒度大小。同时变温晶化方法可以使分子筛晶体骨架硅、铝的分布更加均匀,有利于提高分子筛的水热稳定性。两段晶化结束后,快速将合成釜冷却降温,经过滤、洗涤和干燥,得到小晶粒 NaY 型分子筛。

[0036] 本发明所用的原料小晶粒 NaY 分子筛性质如下: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比 $4.0 \sim 6.0$,晶粒平均直径为 $100 \sim 700\text{nm}$,比表面 $800\text{m}^2/\text{g} \sim 950\text{m}^2/\text{g}$,孔容 $0.30\text{ml}/\text{g} \sim 0.40\text{ml}/\text{g}$,相对结晶度为 $90\% \sim 130\%$,晶胞参数为 $2.462 \sim 2.470\text{nm}$, Na_2O 含量为 $8 \sim 10\text{wt}\%$ 。

[0037] 本发明方法中步骤 (2) 可以以铵离子浓度为 $0.1\text{mol}/\text{L} \sim 1.0\text{mol}/\text{L}$ 的铵盐溶液,所述的铵盐选自硝酸铵、硫酸铵、氯化铵和醋酸铵中的一种或多种,在温度为 $50 \sim 100^\circ\text{C}$,液固重量比为 $8:1 \sim 15:1$ 的条件下,恒温处理小晶粒 NaY,时间为 $0.5 \sim 1.5$ 小时,经过滤,然后在上述条件下重复进行铵交换,得到的产品经过滤、干燥后待用。其中要求控制铵交换后的小晶粒分子筛中氧化钠的重量含量为 $2.5\% \sim 5.0\%$ 。

[0038] 本发明方法中步骤 (3) 是将步骤 (2) 中得到的产品用 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 的水溶液处理,在分子筛脱铝补硅的同时,最大限度地脱除分子筛中平衡电负性的钠离子。首先将步骤 (2) 中得到的分子筛在水溶液中打浆,液固重量比为 $3:1 \sim 10:1$,温度为 $80 \sim 120^\circ\text{C}$,搅拌转速为 $200 \sim 400\text{rpm}$;其次,当温度达到给定温度后,向浆料中以一定的速度加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 水溶液,按照每 100 克 Y 分子筛加入 $10 \sim 60$ 克 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 的量来加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 水溶液,同时加入的速度不要太快,并要求匀速加入,一般保证每小时每 100g Y 型分子筛可加入 $3 \sim 30$ 克 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$,加完 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 水溶液以后浆料在温度为 $80 \sim 120^\circ\text{C}$ 下,恒温恒速搅拌

0.5 ~ 5 小时,然后过滤干燥,得到最终的产品。

[0039] 本发明方法中所述的搅拌是采用常规的搅拌方法,一般采用机械搅拌。

[0040] 下面的实施例用于更详细地说明本发明,但本发明的范围不只限于这些实施例的范围。

[0041] 本发明分析方法:比表面、孔容和外比表面采用低温液氮物理吸附法,相对结晶度和晶胞参数采用 X 光衍射法,硅铝摩尔比采用化学法,分子筛的晶粒大小采用 SEM(扫描电子显微镜)的方式测定。

[0042] 结晶保留度定义:以 Y 型分子筛的 X 光衍射图谱中 5 个特征峰的峰高和为依据,以经过改性处理后的 Y 型分子筛 5 个特征峰的峰高和除以所用原料 Y 型分子筛 5 个特征峰的峰高和的百分比;Y 型分子筛的 X 光衍射图谱 5 个特征峰分别如下:2 θ 为 15.8、20.7、24.0、27.4 和 31.8 峰位所对应的特征峰。

[0043] 实施例 1

[0044] 本实施例是制备原料小晶粒 NaY 分子筛。

[0045] 所用的原料性质如下:

[0046] 高碱偏铝酸钠:Na₂O 含量 291g/L, Al₂O₃ 含量 42g/L;低碱偏铝酸钠:Na₂O 含量 117g/L, Al₂O₃ 含量 77g/L;水玻璃:SiO₂ 含量 250g/L,模数 3.2;硫酸铝:Al₂O₃ 含量 90g/L。

[0047] LY-1 的制备:

[0048] A、导向剂的配制:在 10℃ 温度下,在搅拌条件下,将 1200ml 的水玻璃缓慢加入到 800ml 高碱偏铝酸钠中,水玻璃加完后,恒温搅拌 40 分钟。停止搅拌将混合液密闭于容器内,在 5℃ 温度下,恒温老化处理 12 小时。恒温结束后向混合液中加 667ml 的净水,作为导向剂待用。

[0049] B、凝胶的制备:温度为 5℃、搅拌条件下,向 208ml 的水玻璃中依次加入 59.4ml 硫酸铝、62.7ml 的低偏铝酸钠和 42.2ml 导向剂,然后恒温恒速搅拌 1.5 小时,然后将得到的合成液在上述温度下静止老化 8 小时,得到凝胶。

[0050] C、晶化:在搅拌条件下,在 20 分钟内将合成釜中的凝胶升到 70℃,恒温搅拌晶化 7 小时;低温晶化结束后,在 20 分钟内将合成釜内的温度提高到 110℃,然后恒温搅拌 6 小时。高温晶化结束后,快速用冷水降温,并打开合成釜取出合成好的分子筛,经过滤、洗涤和干燥,得到产品 LY-1。

[0051] LY-2 的制备:

[0052] A、导向剂的配制:在 8℃ 温度下,在搅拌条件下,将 1200ml 的水玻璃缓慢加入到 800ml 高碱偏铝酸钠中,水玻璃加完后,恒温恒速搅拌 40 分钟。停止搅拌将混合液密闭于容器内,在 8℃ 温度条件下,恒温老化处理 12 小时。恒温结束后在混合液中加 667ml 的净水,作为导向剂待用。

[0053] B、凝胶的制备:温度为 2℃、搅拌条件下,向 208ml 的水玻璃中依次加入 59.4ml 硫酸铝、62.7ml 的低偏铝酸钠和 56.3ml 的导向剂,然后恒温恒速搅拌 1.5 小时,然后将得到的合成液在上述温度下静止老化 8 小时,得到凝胶。

[0054] C、晶化:在搅拌条件下,在 20 分钟内将合成釜中凝胶的温度升到 80℃,恒温搅拌晶化 6 小时;低温晶化结束后,在 20 分钟内将合成釜内的温度提高到 120℃,然后恒温搅拌 5 小时。高温晶化结束后,快速用冷水降温,并打开合成釜取出合成好的分子筛,经过滤、洗

涤和干燥,得到产品 LY-2。

[0055] 实施例 2

[0056] 首先对原料小晶粒 NaY 分子筛 LY-1 进行铵交换。配制浓度为 0.5mol/l 硝酸铵水溶液 10 升。称取小晶粒 NaY 分子筛 1000 克,溶于 10 升配制好的硝酸铵水溶液中,搅拌转速为 300rpm,在 90℃下恒温搅拌 1 小时,然后过滤分子筛,并留小样,分析 Na₂O 含量;重复上述操作,直到分子筛中 Na₂O 含量的达到 2.5 ~ 5wt%,得到干燥后的样品编号为 LNY-1,性质列于表 1。

[0057] 量取 1 升净水并将 200 克 LNY-1 溶于净水中,快速升温搅拌,温度为 95℃,搅拌转速为 300rpm。在 2 小时的时间内,匀速向分子筛浆料中加入六氟硅酸铵水溶液,共加入 50 克六氟硅酸铵,然后恒温恒速搅拌 2 小时,过滤,干燥,得到产品编号 LNY-2,性质列于表 1。

[0058] 实施例 3

[0059] 量取 1 升净水并将 300 克实施例 2 中所得的 LNY-1 溶于净水中,快速升温搅拌,温度为 80℃,搅拌转速为 300rpm。在 2 小时的时间内,匀速向分子筛浆料中加入六氟硅酸铵水溶液,共加入 50 克六氟硅酸铵,然后恒温恒速搅拌 2 小时,过滤,干燥,得到产品编号 LNY-3,性质列于表 1。

[0060] 实施例 4

[0061] 量取 1 升净水并将 200 克实施例 2 所得的 LNY-1 溶于净水中,快速升温搅拌,温度为 95℃,搅拌转速为 300rpm。在 2 小时的时间内,匀速向分子筛浆料中加入六氟硅酸铵水溶液,共加入 60 克六氟硅酸铵,然后恒温恒速搅拌 2 小时,过滤,干燥,得到产品编号 LNY-4,性质列于表 1。

[0062] 实施例 5

[0063] 首先对原料小晶粒 NaY 分子筛 LY-2 进行铵交换。配制浓度为 0.7mol/l 硝酸铵水溶液 10 升。称取小晶粒 NaY 分子筛 1000 克,溶于 10 升配制好的硝酸铵水溶液中,搅拌转速为 300rpm,在 90℃下恒温搅拌 1 小时,然后过滤分子筛,并留小样,分析 Na₂O 含量;重复上述操作,直到分子筛中 Na₂O 含量的达到 2.5 ~ 5wt%,得到干燥后的样品编号为 LNY-5,性质列于表 1。

[0064] 量取 1 升净水并将 200 克 LNY-5 溶于净水中,快速升温搅拌,温度为 95℃,搅拌转速为 300rpm。在 2 小时的时间内,匀速向分子筛浆料中加入六氟硅酸铵水溶液,共加入 50 克六氟硅酸铵,然后恒温恒速搅拌 2 小时,过滤,干燥,得到产品编号 LNY-6,性质列于表 1。

[0065] 实施例 6

[0066] 量取 1 升净水并将 200 克实施例 5 所得的 LNY-5 溶于净水中,快速升温搅拌,温度为 95℃,搅拌转速为 300rpm。在 2 小时的时间内,匀速向分子筛浆料中加入六氟硅酸铵水溶液,共加入 60 克六氟硅酸铵,然后恒温恒速搅拌 2 小时,过滤,干燥,得到产品编号 LNY-7,性质列于表 1。

[0067] 对比例 1

[0068] 以 CN1785807A 专利方法制备的小晶粒 NaY。

[0069] 将 1053 克氢氧化钠固体溶解在 3095 克水中,冷却至室温,加入偏铝酸钠 220 克,并加入 3673 克水玻璃,混合均匀在 40℃搅拌陈化 4 小时制得导向剂。

[0070] 将 1421 克水加入到烧杯中,控制烧杯内温度为 60℃,快速搅拌下同时加入 1279 克

硫酸铝溶液和 3191 克水玻璃。搅拌均匀后,加入 190 克导向剂,凝胶的 pH 值为 12.5,搅拌均匀后,将其装入不锈钢反应釜中,在 60℃ 搅拌晶化 6 小时,然后升温至 100℃ 静态晶化 60 小时,然后过滤、洗涤,干燥得到小晶粒 NaY。编号为 DL-1。

[0071] 配制浓度为 0.5mol/l 硝酸铵水溶液 10 升。称取对比例 1 中 DL-1 分子筛 500 克,溶于 10 升配制好的硝酸铵水溶液中,搅拌转速为 300rpm,在 90℃ 下恒温搅拌 1 小时,然后过滤分子筛,并留小样,分析 Na_2O 含量;重复上述操作,直到分子筛中 Na_2O 含量的达到 2.5 ~ 5wt%,得到干燥后的样品编号为 DLN-1,性质列于表 1。

[0072] 量取 1 升净水并将 200 克 DLN-1 溶于净水中,快速升温搅拌,温度为 95℃,搅拌转速为 300rpm。在 2 小时的时间内,匀速向分子筛浆料中加入六氟硅酸铵水溶液,共加入 50 克六氟硅酸铵,然后恒温恒速搅拌 2 小时,过滤,干燥,得到产品编号 DLN-2,性质列于表 1。

[0073] 对比例 2

[0074] 配制浓度为 0.7mol/l 硝酸铵水溶液 10 升。称取对比例 1 中 DL-1 分子筛 500 克,溶于 10 升配制好的硝酸铵水溶液中,搅拌转速为 300rpm,并快速升温到 90℃,恒温搅拌 1 小时,然后过滤分子筛,并留小样,分析 Na_2O 含量;重复上述操作几次,直到分子筛中 Na_2O 含量的达到 2.5 ~ 5wt%,得到干燥后的样品编号为 DLN-3,性质列于表 1。

[0075] 量取 1 升净水并将 300 克 DLN-3 溶于净水中,并在浆料中加入 20 毫升的浓硝酸,快速升温搅拌,温度为 95℃,搅拌转速为 300rpm。在 2 小时的时间内,匀速向分子筛浆料中加入六氟硅酸铵水溶液,共加入 58 克六氟硅酸铵,然后恒温恒速搅拌 2 小时,过滤,干燥,得到产品编号 DLN-4,性质列于表 1。

[0076]

表 1 产品的性质

产品编号	LY-1	LY-2	LNY-1	LNY-2	LNY-3	LNY-4	LNY-5	LNY-6	LNY-7	DL-1	DLN-1	DLN-2	DLN-3	DLN-4
比表面, m ² /g	878	899	886	896	881	917	891	906	897	742	755	761	776	756
孔容, cm ³ /g	0.37	0.35	0.38	0.37	0.36	0.38	0.37	0.38	0.37	0.34	0.35	0.36	0.35	0.36
外比表面, m ² /g	153	167	166	179	156	173	161	175	169	123	126	131	135	136
晶胞常数, nm	2.465	2.463	2.465	2.451	2.453	2.448	2.463	2.450	2.447	2.459	2.459	2.446	2.459	2.244
相对结晶度, %	103	98	105	109	101	98	101	100	96	90	80	76	78	81
平均晶粒粒度, nm	400	350	400	400	400	400	350	350	350	505	505	505	505	505
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 摩尔比	5.13	5.22	5.19	10.89	8.91	15.37	5.21	11.03	16.78	6.30	6.35	12.53	6.41	13.56
Na ₂ O, wt%	8.31	8.26	2.98	0.05	0.09	0.04	1.98	0.03	0.02	7.46	2.91	0.12	2.59	0.10
结晶保留度, %			101.9	105.8	98.0	95.1	103.1	102.0	97.9		88.8	84.4	86.6	90.0

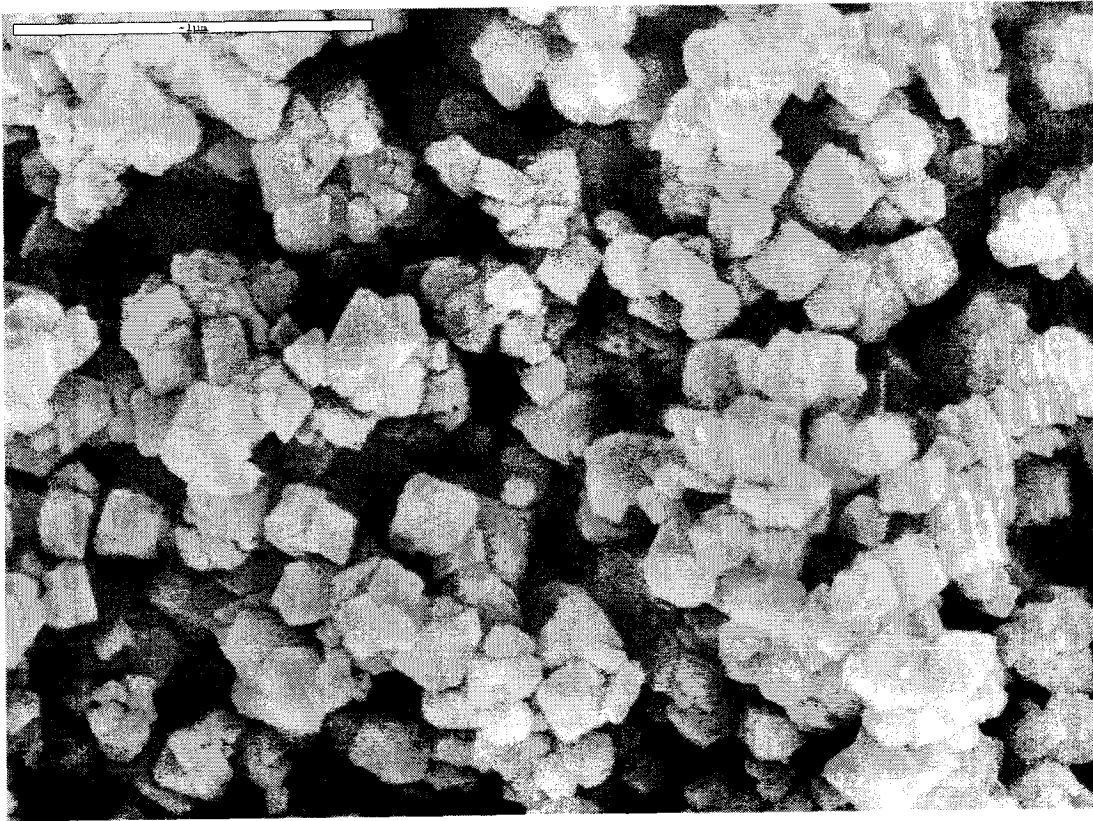


图 1

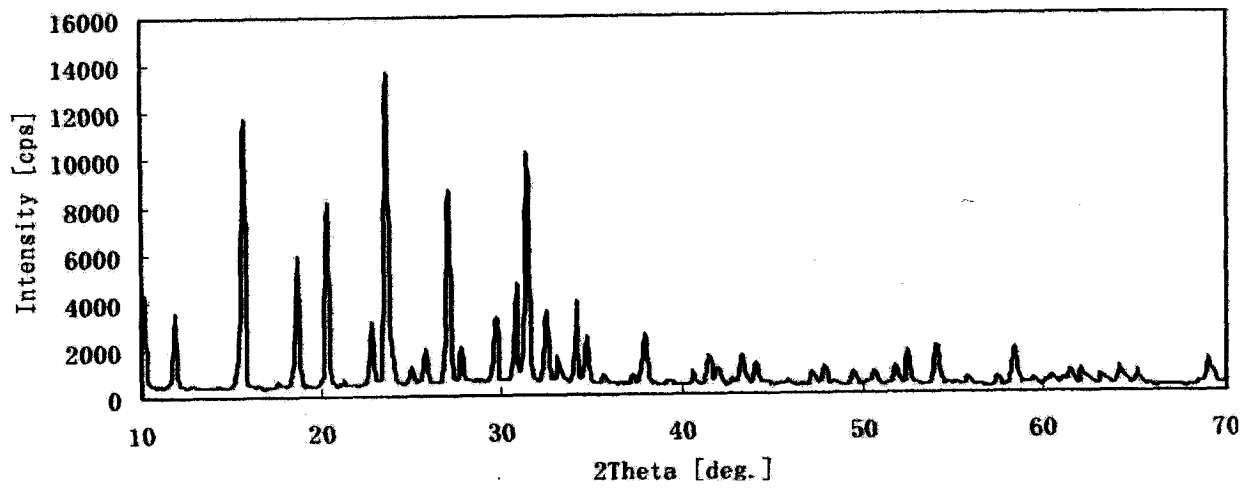


图 2