

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C01B 39/24

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96112642.6

[45]授权公告日 2000年8月2日

[11]授权公告号 CN 1055062C

[22]申请日 1996.9.19 [24]颁证日 2000.7.7

[21]申请号 96112642.6

[73]专利权人 中国科学院山西煤炭化学研究所

地址 030001 山西省太原市 165 信箱

[72]发明人 陈涌英 马跃龙 高荫本 彭少逸

[56]参考文献

CN1979444A 1993.12.15 C01B33/34

EP41338 1981.2.9 C01B33/28

US3516786 C01B33/28

US4166099 1979.8.28 C01B33/28

审查员 沙开清

[74]专利代理机构 中国科学院山西专利事务所

代理人 卫凌秋 魏树巍

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 一种小颗粒 NaY 分子筛的合成方法

[57]摘要

本发明提供一种合成小颗粒 NaY 分子筛的方法,其制备过程是先制备常规导向剂,然后将乙醇溶剂加入到常规导向剂中,使得导向剂浓缩,经老化 2—20 小时后,制得一种高浓度的透光率 > 30%,摩尔组成为 (10—30) Na₂O : Al₂O₃ : (10—21) SiO₂ : (100—400) H₂O 的改进导向剂,将改进导向剂用于不同配方的 NaY 分子筛水热合成,可制得 0.1—0.3 μm 左右的小颗粒 NaY 分子筛。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种小颗粒NaY分子筛的合成方法,其特征在于按如下步骤进行:

(1) 制备常规导向剂,

(2) 制备改进导向剂: 将重量浓度为80-100%的乙醇有机溶剂, 加入到常规导向剂中, 其加入量为导向剂体积的50-400%, 在15-50℃下搅拌0.5-2小时, 然后在10-50℃下静置老化2-20小时后, 体系分为上下两层, 除去上层水-乙醇混合溶液, 制得下层透光率为30-95%, 摩尔组成为 $(10-36) \text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 (10-21) \text{SiO}_2 : (100-400) \text{H}_2\text{O}$ 的改进导向剂溶胶,

(3) 水热合成: 按照常规导向剂合成NaY分子筛的方法进行不同配方的水热合成, 其中改进导向剂的加入量是体系中总 Al_2O_3 摩尔数的0.5-25%, 制得小颗粒NaY分子筛产品。

2. 根据权利要求1所述的方法, 其特征在于所述的乙醇溶剂的重量浓度为90-100%, 加入量为常规导向剂体积的100-400%。

3. 根据权利要求1所述的方法, 其特征在于所述的混合搅拌温度为 25-45℃, 搅拌时间为0.5-1.0小时。

4. 根据权利要求1所述的方法, 其特征在于所述的下层溶液为改进导向剂, 其摩尔组成为 $(10-19) \text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : (12-19) \text{SiO}_2 : (150-250) \text{H}_2\text{O}$ 。

5. 根据权利要求1所述的方法, 其特征在于所述的改进导向剂经乙醇脱水后须静置老化6-20小时。

6. 根据权利要求1所述的方法, 其特征在于所述的改进导向剂经老化后其透光率为70-95%。

7. 根据权利要求1所述的方法, 其特征在于在水热合成中改进导向剂的加入量是体系中总 Al_2O_3 摩尔数的1.0-20%。

说明书

一种小颗粒NaY分子筛的合成方法

本发明属于分子筛的合成技术，特别涉及合成小颗粒NaY分子筛的方法。

NaY分子筛广泛应用于石油催化裂化和石油化工领域，由小颗粒NaY分子筛制得的裂化催化剂与大颗粒NaY分子筛相比，对重油催化裂化有较高的活性和较好的选择性。

通常的NaY分子筛的合成方法是先制备常规导向剂，然后将常规导向剂加入到合成胶体中，按不同的配方水热合成NaY分子筛。这种合成方法所用原料便宜，晶化时间短，合成产品的颗粒较大，一般在0.3-1.0 μ m之间。美国专利US3,516,786公开一种通过加入有机溶剂(如甲醇、乙醇、二甲亚砜等)到总合成体系中，制得小颗粒NaY型分子筛的方法，该法的缺点是有机溶剂用量大、且不易回收。

本发明的目的是提供一种采用改进导向剂合成小颗粒NaY分子筛的方法，该方法有机溶剂用量小且易于回收。

本发明的小颗粒NaY分子筛的合成方法按如下步骤进行：

(1). 制备常规导向剂，

(2). 制备改进导向剂：将浓度为80-100%(重量)的乙醇有机溶剂，按常规导向剂体积量的50-400%加入到常规导向剂中，在15-50 $^{\circ}$ C下混合搅拌0.5-2小时，然后在15-50 $^{\circ}$ C下静置老化2-20小时，体系分为上下两层，去除上层水-乙醇溶液得到下层透光率为30-95%的透明改进导向剂溶胶，其摩尔组成为(10-36)Na₂O:Al₂O₃:(10-21)SiO₂:(100-400)H₂O，

(3). 水热合成：按照常规导向剂合成NaY分子筛的方法进行不同配方的水热合成，其中改进导向剂的加入量为0.5-25%(以体系中总Al₂O₃摩尔数计)，制得小颗粒NaY分子筛产品。

在本发明的方法中，常规导向剂的制备及不同配方的水热合成工艺均可参照已有技术进行。本发明的特点在于用乙醇对常规导向剂进行改进而得到改进的导向剂，再用改进的导向剂按常规的水热合成方法及配方合成小颗粒的NaY分子筛。

在这一方法中，所述加入乙醇溶剂的浓度为90-100%(重量)，加入量为常规导向剂体积的100-400%。

所述的混合搅拌温度为25-45℃,搅拌时间为0.5-1.0小时。

所述的下层溶液为改进导向剂,其摩尔组成为(10-19)Na₂O:Al₂O₃:(12-19)SiO₂:(150-250)H₂O。

所述的改进导向剂经乙醇脱水后须静置老化6-20小时。

所述的改进导向剂经老化后其透光率为70-95%。

在水热合成中改进导向剂的加入量为1.0-20%(以体系中Al₂O₃计)。

本发明中的水-乙醇混合溶液可以经脱水后重复使用。

本发明中所说的改进导向剂与常规导向剂比较具有使用寿命长、放置时间长,耐高温(50℃左右)的特点。由该方法所合成的NaY分子筛颗粒小(0.1-0.3μm),且分散均匀。

附图1为本发明实施例1的透射电镜照片,其有效颗粒直径为0.12μm。

附图2为对比例的透射电镜照片,其有效颗粒直径为0.45μm。

下面的实施例将对本发明作进一步说明。

实施例一

偏铝酸钠溶液的制备:将氢氧化钠(化学纯)溶解于去离子水中,然后均匀加入氢氧化铝(分析纯),在120℃搅拌5小时,待溶液清澈透明后冷却至60℃以下,根据试验要求可配制成不同苛性比(Na₂O/Al₂O₃摩尔比)的偏铝酸钠溶液。

将45毫升硅酸钠溶液(模数3.48,比重1.262, SiO₂浓度252.8毫克/毫升,青岛泡花碱厂)与26毫升高碱度偏铝酸钠溶液(苛性比11.35,比重1.3935, Al₂O₃浓度45.9毫克/毫升)在室温下混合搅拌1小时,然后在35℃下静置老化6小时,制得摩尔组成为16.0Na₂O:Al₂O₃:16.3SiO₂:328H₂O,透光率为5%的常规导向剂。

取71毫升乙醇(分析纯)加入到常规导向剂中,室温搅拌1小时,然后在40℃静置老化1小时,体系分层,将上层水-乙醇溶液分离掉,下层为一种透光率为82%的改进导向剂,其摩尔组成为:11.9Na₂O:Al₂O₃:13.4SiO₂:163H₂O。

按照摩尔比为3.6Na₂O:Al₂O₃:9.8SiO₂:200H₂O的NaY水热合成配方,将532毫升改进导向剂,114毫升硫酸铝溶液(比重1.2625, Al₂O₃浓度87.0毫克/毫升)和140毫升低碱偏铝酸钠溶液(比重1.2660,苛性比2.48, Al₂O₃浓

度99.8毫克/毫升)混合搅拌1小时,然后升温至97℃,晶化20小时,经过滤、洗涤、干燥,得到SiO₂/Al₂O₃比为5.0,有效颗粒直径0.12μm的NaY分子筛产品,分析结果见表1。

实施例二

除了乙醇加入量为200%以外(以常规导向剂体积量计),其它实验步骤同实施例一,产品的分析结果见表1。

实施例三

除了乙醇加入量为50%以外(以常规导向剂体积量计),其它实验步骤同实施例一,产品的分析结果见表1。

实施例四

除了乙醇加入量为25%以外(以常规导向剂体积量计),其它实验步骤同实施例一,产品的分析结果见表1。

实施例五

除了改进导向剂室温放置84小时以外(以常规导向剂体积量计),其它实验步骤同实施例一,产品的分析结果见表2。

实施例六

除了改进导向剂室温放置108小时以外(以常规导向剂体积量计),其它实验步骤同实施例一,产品的分析结果见表2。

实施例七

除了改进导向剂室温放置48小时以外(以常规导向剂体积量计),其它实验步骤同实施例四,产品的分析结果见表2。

对比例

除了不加乙醇到常规导向剂的工艺外,其它实验步骤同实施例一。产品的分析结果见表1、2。

表1

| 实验编号 项目 | 实例一 | 实例二 | 实例三 | 实例四 | 对比例 |
|--|------|------|------|------|------|
| 乙醇加量(%) | 100 | 200 | 50 | 25 | 0 |
| 导向剂透光率(%) | 70 | 70 | 45 | 25 | 5 |
| 产品SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 比 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| 有效粒径(μm) | 0.12 | 0.10 | 0.16 | 0.20 | 0.45 |

表2

| 实验编号 项目 | 实例一 | 实例五 | 实例六 | 实例七 | 对比例 |
|--|------|------|------|------|------|
| 乙醇加量(%) | 100 | 100 | 100 | 25 | 0 |
| 导向剂透光率(%) | 70 | 70 | 85 | 40 | 5 |
| 产品SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 比 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| 有效粒径(μ m) | 0.12 | 0.09 | 0.10 | 0.32 | 0.45 |

表中的数据:

1. X光衍射法测定 NaY 分子筛的结晶度、晶胞常数 a_0 , 而结构 SiO₂/Al₂O₃ 比与晶胞常数 a_0 的关系为:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{25.858 - a_0}{a_0 - 24.191} \times 2$$

2. N₂ 吸附法测定比表面, 微孔体积, 其中外比表面采用 T-Plot 法, T 取值范围 0.6-0.8 纳米, T 与压力 P 的关系为:

$$T = (13.9900 / [0.0340 - \log(p/P_0)])^{1/2}$$

有效颗粒直径 $d(\mu\text{ m})$ 与外比表面积 $S_{\text{ex}}(\text{m}^2/\text{g})$ 的关系:

$$d = \frac{6}{\rho \cdot S_{\text{ex}}}$$

其中 ρ 为 NaY 分子筛理论颗粒密度: 1.92 g/cm³。



图 1

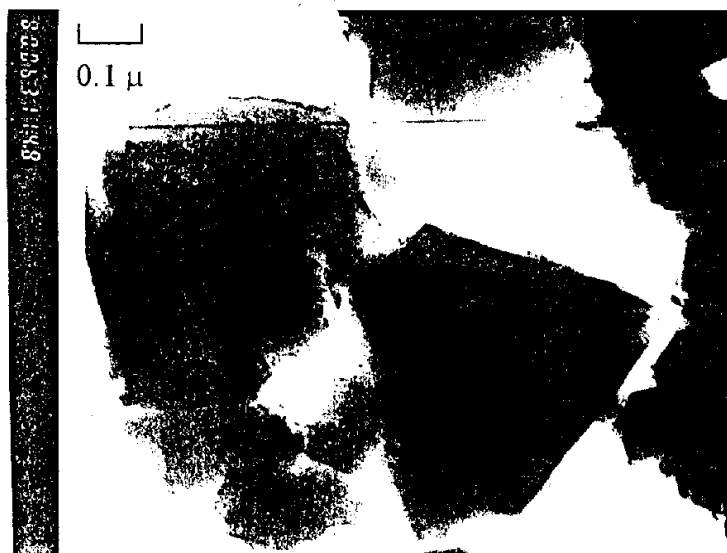


图 2