



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111097486 A

(43)申请公布日 2020.05.05

(21)申请号 201811264078.9

(22)申请日 2018.10.29

(71)申请人 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

申请人 中国石油化工股份有限公司大连石
油化工研究院

(72)发明人 柳伟 杜艳泽 秦波 高杭
张晓萍

(51) Int. Cl.

B01J 29/08(2006.01)

B01J 35/10(2006.01)

C10G 65/10(2006.01)

权利要求书1页 说明书8页

(54)发明名称

一种Y分子筛及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明公开一种改性Y型分子筛,以所述改性Y型分子筛的总量为基准,所述Y型分子筛含有Na₂O质量含量2.0~6.0wt%;所述Y型分子筛的吡啶红外酸量与丁基吡啶红外酸量比值为5~60;吡啶红外酸量为0.05~0.6mmol/g,所述改性Y型分子筛的制备方法,包括如下步骤:(1)将NaY分子筛进行预处理,得到脱钠脱铝Y型分子筛;(2)将步骤(1)得到的预处理Y分子筛用NaNO₃水溶液处理;(3)对步骤(2)经NaNO₃水溶液处理的Y分子筛加入萘磺酸盐水溶液中浸渍处理;(4)步骤(3)经处理后的分子筛铵盐离子交换反应,然后,经干燥、焙烧后获得本发明改性Y分子筛。本发明分子筛酸性中心位集中分布于分子筛小孔内,可有效提高加氢裂化反应二次裂化效率。

1. 一种改性Y型分子筛,其特征在于:以所述改性Y型分子筛的总量为基准,所述Y型分子筛含有 Na_2O 质量含量2.0~6.0wt%;所述Y型分子筛的吡啶红外酸量与丁基吡啶红外酸量比值为5~60;吡啶红外酸量为0.05~0.6mmol/g。

2. 根据权利要求1所述的优选地,所述改性Y型分子筛比表面积 $600\sim 900\text{m}^2/\text{g}$;孔容 $0.30\sim 0.60\text{ml/g}$;相对结晶度60%~140%,晶胞参数 $2.430\sim 2.450$;硅铝摩尔比5~50:1。

3. 一种改性Y型分子筛的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 将NaY分子筛进行预处理,得到脱钠脱铝Y型分子筛;

(2) 将步骤(1)得到的预处理Y分子筛用 NaNO_3 水溶液处理;

(3) 对步骤(2)经 NaNO_3 水溶液处理的Y分子筛加入萘磺酸盐水溶液中浸渍处理;

(4) 步骤(3)经处理后的分子筛铵盐离子交换反应,然后,经干燥、焙烧后获得本发明改性Y分子筛。

4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于:步骤(1)中所述预处理的过程包括:铵离子交换、水热脱铝、铝盐脱铝、氟硅酸盐脱铝和酸脱铝中的一个或几个的组合。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于:步骤(1)中所述预处理的过程包括:

(a) 将NaY分子筛与铵盐水溶液进行铵离子交换反应,得到脱钠Y型分子筛;

(b) 将所述脱钠Y型分子筛进行水热脱铝,得到水热脱铝产物;

(c) 将所述水热脱铝产物进行化学脱铝,得到所述脱钠脱铝Y型分子筛,其中,所述化学脱铝为铝盐脱铝、氟硅酸盐脱铝或酸脱铝。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于:步骤(a)中所述铵盐离子交换反应的过程为:将NaY分子筛与铵盐水溶液在 $60\sim 120^\circ\text{C}$,进行交换1~3h,交换次数为1~4次,得到所述脱钠Y型分子筛。

7. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于:步骤(b)中所述水热脱铝的过程为:将所述脱钠Y型分子筛与水蒸气在温度为 $520\sim 700^\circ\text{C}$ 、压力为 $0.01\sim 0.5\text{MPa}$ 的条件下相接触1~6h。

8. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于:步骤(c)中所述化学脱铝的过程为:将所述水热脱铝的产物与铝盐溶液、氟硅酸铵溶液或硝酸溶液在温度为 $50\sim 120^\circ\text{C}$ 下进行恒温反应0.5~3h。

9. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于:步骤(2)所述的 $\text{Na}(\text{NO}_3)$ 水溶液处理过程为,将步骤(3)铝盐处理后的Y分子筛加入浓度为0.1~3.0wt%的 $\text{Na}(\text{NO}_3)$ 水溶液中,加热至 $40\sim 80^\circ\text{C}$ 恒温反应1~4h。

10. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于:步骤(3)所述萘磺酸盐处理过程使用的萘磺酸盐为萘磺酸钠或萘磺酸钾,以K或Na离子浓度计,溶液中萘磺酸盐为 $0.2\sim 1\text{mol/L}$,处理条件为常温下搅拌处理,处理时间为2~6h。

11. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于:步骤(4)所述的铵盐离子交换反应步骤为将步骤(3)得到的分子筛与铵盐水溶液在 $60\sim 120^\circ\text{C}$ 下进行交换1~3h,交换次数为1~4次。

一种Y分子筛及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种Y分子筛及其制备方法和应用,具体的说涉及一种改性Y分子筛及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 加氢裂化技术具有原料适应性强、产品方案灵活性大、目的产品选择性高、产品质量好、附加值高等特点,可将各种重质、劣质原料直接转化清洁燃油和优质的化工原料,已成为现代炼油和石油化学工业最重要的重油深度加工工艺之一,在国内外获得日益广泛的应用。虽然我国现有加氢裂化装置加工能力已超过50.0Mt/a,但由于国内原油质量逐年变差,高硫原油进口量大幅增加,环保对炼油工艺本身及石油产品质量要求日趋严格,市场对清洁燃油和化工原料需求量不断增加。因此,加氢裂化技术还将得到更为广泛的应用,同时也对加氢裂化技术本身提出了更高的要求。

[0003] 加氢裂化技术的核心是加氢裂化催化剂,加氢裂化催化剂是具有裂化和加氢活性的双功能催化剂,裂化功能由分子筛等酸性载体材料提供,加氢功能则由负载于催化剂上的元素周期表中第VI族和第VIII族活性金属提供,通过裂化和加氢双功能位的调变来满足不同的反应需求。分子筛作为加氢裂化催化剂裂化组分,其性能对催化剂的反应性能起着决定性的作用。目前,加氢裂化催化剂所用分子筛类型最主要的为Y分子筛。Y分子筛的酸性中心数量和分布情况直接决定分子筛的反应特性,尤其Y分子筛酸性中心所处孔道的尺寸大小直接决定了分子筛对于某一类反应物及反应产物的裂化反应选择性,因此,对于酸性中心分布的调配是Y分子筛改性处理过程的一个重要方向。通常Y型分子筛的改性技术包括水热改性法,无机酸、有机酸、盐和络合剂等化学脱铝改性法,以及水热与化学脱铝相结合等改性方法。如专利CN96119840.0采用水热脱硫结合缓冲溶液处理的方式对Y分子筛进行改性处理;但是目前改性方法获得的改性Y型分子筛,酸性中心在分子筛不同孔道内均有分布(微孔和二次孔)。

[0004] 专利CN96119840.0采用水热脱硫结合缓冲溶液处理的方式对Y分子筛进行改性处理;中国专利CN96120016.2公开了一种高硅结晶度Y型分子筛及其制备方法,以 NH_4NaY 为反应原料,首先用六氟硅酸铵脱铝补硅,然后进行水热处理,最后再用铝盐溶液处理,所得Y分子筛在深度脱铝的同时,保持了较高的结晶度;美国专利US4036739公开了一种加氢裂化方法,其中公开了一种Y型分子筛的改性方法,在315~899°C的温度下,并与至少0.5psi水蒸气接触处理一段时间。但是,这些改性过程均存在改性Y型分子筛酸性中心分布于不同尺寸的分子筛孔道内,分子筛酸性位分散度较大的问题。

发明内容

[0005] 针对现有技术中存在的不足之处,本发明的第一方面提供一种改性Y型分子筛。

[0006] 一种改性Y型分子筛,以所述改性Y型分子筛的总量为基准,所述Y型分子筛含有 Na_2O 质量含量2.0~6.0wt%;所述Y型分子筛的吡啶红外酸量与丁基吡啶红外酸量比值为5~

60;吡啶红外酸量为0.05~0.6mmol/g。

[0007] 优选地,所述改性Y型分子筛比表面积600~900m²/g;孔容0.30~0.60ml/g;相对结晶度60%~140%,晶胞参数2.430~2.450;硅铝摩尔比(5~50):1。

[0008] 本发明的第二方面提供一种制备本发明的改性Y型分子筛的方法,其中,包括如下步骤:

- (1)将NaY分子筛进行预处理,得到脱钠脱铝Y型分子筛;
- (2)将步骤(1)得到的预处理Y分子筛用NaNO₃水溶液处理;
- (3)对步骤(2)经NaNO₃水溶液处理的Y分子筛加入萘磺酸盐水溶液中浸渍处理;
- (4)步骤(3)经处理后的分子筛铵盐离子交换反应,然后,经干燥、焙烧后获得本发明改性Y分子筛。

[0009] 优选地,步骤(1)中所述预处理的过程包括:铵离子交换、水热脱铝、铝盐脱铝、氟硅酸盐脱铝和酸脱铝中的一个或几个的组合。

[0010] 优选地,步骤(1)中所述预处理的过程包括:

- (a)将NaY分子筛与铵盐水溶液进行铵离子交换反应,得到脱钠Y型分子筛;
- (b)将所述脱钠Y型分子筛进行水热脱铝,得到水热脱铝产物;
- (c)将所述水热脱铝产物进行化学脱铝,得到所述脱钠脱铝Y型分子筛,其中,所述化学脱铝为铝盐脱铝、氟硅酸盐脱铝或酸脱铝。

[0011] 通过上述技术方案,本发明提供了一种酸性中心位集中分布于微孔内的改性Y型分子筛。改性Y型分子筛的介孔孔道(二次孔)酸性中心位基本上被Na离子占据,只剩下微孔孔道内的酸性中心。通过使用不同分子大小的碱性有机物如吡啶和正丁基吡啶测定改性Y型分子筛上的红外酸含量,当吡啶红外酸量与丁基吡啶红外酸量的比值可以反应酸性中心在微孔和二次孔道的分布情况。

[0012] 本发明方法先将改性处理好的Y分子筛酸性中心进行Na离子交换,然后,选用分子尺寸较大的萘磺酸盐进行吸附处理,萘磺酸根阴离子选择性的吸附于分布在大孔内的可接近性良好的钠离子,然后,对吸附了萘磺酸根阴离子的分子筛进行铵交换脱除未经萘磺酸根阴离子保护、分子筛小孔暴露的钠离子,最后经焙烧后,脱除吸附的铵离子和磺酸根离子,使得分布于分子筛小孔位置的酸性位得以暴露。本发明分子筛酸性中心位集中分布于分子筛小孔内,可有效提高加氢裂化反应二次裂化效率。

[0013] 在两段加氢裂化生产石脑油工艺中,本发明分子筛作为酸性组分制备加氢裂化催化剂作为二段裂化催化剂加工一段反应生成的中间馏分油时,可提高石脑油产率,尤其是提高轻石脑油反应选择性,具有良好的应用前景。

具体实施方式

[0014] 在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值,这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说,各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间,以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围,这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

[0015] 本发明的第一方面提供一种改性Y型分子筛,其特征在于,以所述改性Y型分子筛的总量为基准,优选地,所述改姓Y型分子筛含有Na₂O质量含量2.2~5.0wt%,更优选2.5~

4.0wt%；优选地，所述Y型分子筛的吡啶红外酸量与正丁基吡啶红外酸量比值为10~40，更优选15~30；优选地，所述改性Y型分子筛吡啶红外酸量为0.08~0.5mmol/g，更优选0.1~0.4mmol/g。

[0016] 优选地，所述改性Y型分子筛比表面积620~850m²/g，更优选650~800 m²/g；优选地，所述改性Y型分子筛孔容0.32~0.55ml/g，更优选0.35~0.50ml/g；

优选地，所述改性Y型分子筛相对结晶度70%~130%，更优选80~120%；晶胞参数2.435~2.450，优选2.436~2.445；

优先地，所述改性Y型分子筛硅铝摩尔比(6~30):1，更优选(8~15):1。

[0017] 本发明提供的改性Y型分子筛，具有的酸性中心主要分布在微孔孔道内，而介孔内分布少量甚至没有酸性中心，可以显著提高加氢裂化反应过程二次裂化效率。

[0018] 本发明提供的改性Y型分子筛所具有的上述孔道中酸性中心分布的特征可以通过使用吡啶和正丁基吡啶作为两种探针分子分别对改性Y型分子筛进行酸性测量的结果来体现。正丁基吡啶的分子直径大约为0.8nm，可以仅进入本发明提供的改性Y型分子筛的大孔道中，反映出大孔道中酸性中心的总量。吡啶的分子直径大约为0.6nm，可以进入改性Y型分子筛的微孔和大孔道中，反映出改性Y型分子筛所有孔道中酸性中心的总量。具体的测试过程可以为：通过吡啶、正丁基吡啶吸附红外光谱法，采用美国NICOLET公司Nicolet 6700傅立叶红外光谱仪，

取磨细(粒度小于200目)样品20mg压成直径为20mm的薄片，装在吸收池的样品架上；取200mg样品(片状)装入石英弹簧下端的吊杯中(在加样品之前记录弹簧长度， x_1 ,mm)，将吸收池和吸附管连接好，开始抽空净化，真空度达 4×10^{-2} Pa时，升温至500℃保持1h，以除去样品的表面吸附物(此时，记为样品净化后弹簧长度， x_2 ,mm)。然后降至室温，吸附吡啶(或正丁基吡啶)至饱和，再升温到160℃，平衡1小时，脱附物理吸附的吡啶(此时，记为吸附吡啶后弹簧长度， x_3 ,mm)，利用吡啶(或正丁基吡啶)重量吸附法求得总酸量。

[0019] 本发明调整酸性中心位在Y型分子筛的微孔中的集中分布，从而实现控制烃油分子在分子筛上的反应。而酸性中心位的分布通过吡啶和正丁基吡啶的红外酸性总量测量来体现。对于常规的未经过孔道中酸性中心位调整的Y型分子筛，一般吡啶红外总酸量与正丁基吡啶红外总酸量的比值将位于1.2~2.0之间。由此可以区分Y型分子筛的介孔中酸性中心位是否被控制。

[0020] 当改性Y型分子筛使用吡啶、正丁基吡啶分别测量出的酸总量相比远大于常规比例时，即上述限定所述改性Y型分子筛的吡啶红外总酸量与所述改性Y型分子筛的正丁基吡啶红外总酸量的比值为5~60时，则说明所述改性Y型分子筛含有的酸性中心主要集中在微孔孔道中。

[0021] 本发明的第二方面提供一种制备本发明的改性Y型分子筛的方法，其中包括如下步骤：

- (1) 将NaY分子筛进行预处理，得到脱钠脱铝Y型分子筛；
- (2) 将步骤(1)得到的预处理Y分子筛用NaNO₃水溶液处理；
- (3) 对步骤(2)经NaNO₃水溶液处理的Y分子筛加入萘磺酸盐水溶液中浸渍处理；
- (4) 步骤(3)经处理后的分子筛铵盐离子交换反应，然后，经干燥、焙烧后获得本发明改性Y分子筛。

[0022] 优选地,步骤(1)中所述预处理的过程包括:铵离子交换、水热脱铝、铝盐脱铝、氟硅酸盐脱铝和酸脱铝中的一个或几个的组合。

[0023] 优选情况下,步骤(1)中所述预处理的过程包括:铵离子交换、水热脱铝、铝盐脱铝、氟硅酸盐脱铝和酸脱铝中的一个或几个的组合。本发明中,将NaY分子筛进行所述预处理可以是将NaY分子筛进行铵离子交换、水热脱铝、铝盐脱铝、氟硅酸盐脱铝和酸脱铝中的一个或几个步骤,步骤之间的顺序可以不限,只要能提供所述脱钠脱铝Y型分子筛即可,例如所述脱钠脱铝Y型分子筛的 Na_2O 含量小于3重量%, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为(5-50):1、晶胞常数2.430-2.450。一般先将NaY分子筛通过铵离子交换进行脱钠,然后将脱钠的产物进行脱铝,可以选用水热脱铝、铝盐脱铝、氟硅酸盐脱铝和酸脱铝中的一个或几个的组合。

[0024] 本发明一种优选实施方式,步骤(1)中所述预处理的过程包括:

- (a) 将NaY分子筛与铵盐水溶液进行铵离子交换反应,得到脱钠Y型分子筛;
 - (b) 将所述脱钠Y型分子筛进行水热脱铝,得到水热脱铝产物;
 - (c) 将所述水热脱铝产物进行化学脱铝,得到所述脱钠脱铝Y型分子筛,
- 其中,所述化学脱铝为铝盐脱铝、氟硅酸盐脱铝或酸脱铝。

[0025] 根据本发明,步骤(a)用于脱除NaY分子筛中的Na离子,以便后续脱铝过程顺利进行。优选情况下,步骤(a)中所述铵盐离子交换反应的过程为:将NaY分子筛与铵盐水溶液在60-120°C,优选60-90°C下进行交换1-3h,交换次数为1-4次,得到所述脱钠Y型分子筛。

[0026] 优选地,所述脱钠Y型分子筛的 Na_2O 含量小于3wt%。

[0027] 优选地,NaY分子筛的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为(3-6):1, Na_2O 含量为6-12重量%。

[0028] 优选地,铵盐选自氯化铵、硝酸铵、硫酸铵、醋酸铵和草酸铵中的一种或几种,所述铵盐水溶液的摩尔浓度为0.3-6mol/L,优选为1-3 mol/L。

[0029] 根据本发明,步骤(b)用于所述脱钠Y型分子筛脱铝,形成大孔道。优选地,步骤(b)中所述水热脱铝的过程为:将所述脱钠Y型分子筛与水蒸气在温度为520-700°C、压力为0.01-0.5MPa的条件下相接触1-6h。

[0030] 优选地,所述水热脱铝的次数为1-3次。

[0031] 根据本发明,步骤(c)用于分子筛的化学脱铝,形成大孔道。优选地,步骤(c)中所述化学脱铝的过程为:将所述水热脱铝的产物与铝盐溶液、氟硅酸铵溶液或硝酸溶液在温度为50-120°C下进行恒温反应0.5-3h。

[0032] 优选地,所述铝盐溶液为氯化铝、硫酸铝和硝酸铝中的至少一种的水溶液。

[0033] 优选地,所述铝盐溶液、氟硅酸铵溶液或硝酸溶液的摩尔浓度为0.05-2mol/L。当所述水热脱铝的产物与所述铝盐溶液进行所述恒温反应时即为所述铝盐脱铝。当所述水热脱铝的产物与所述氟硅酸铵溶液进行所述恒温反应时即为所述氟硅酸盐脱铝。当所述水热脱铝的产物与所述硝酸溶液进行所述恒温反应时即为所述酸脱铝。

[0034] 优选地,步骤(2)所述的Na(NO₃)水溶液处理过程为,将步骤(3)铝盐处理后的Y分子筛加入浓度为0.1~3.0wt%的Na(NO₃)水溶液中,加热至40~80°C恒温反应1~4h;

优选的,步骤(3)所述萘磺酸盐处理过程使用的萘磺酸盐可以是萘磺酸钠、萘磺酸钾等碱金属盐,以K或Na离子浓度计,溶液中萘磺酸盐为0.2~1mol/L,处理条件为常温下搅拌处理,处理时间为2~6h。

[0035] 优选的,步骤(4)所述的铵盐离子交换反应步骤为将步骤(3)得到的分子筛与铵盐

水溶液在60-120℃,优选60-90℃下进行交换1-3h,交换次数为1-4次。优选地,步骤(4)所述铵盐选自氯化铵、硝酸铵、硫酸铵、醋酸铵和草酸铵中的一种或几种,所述铵盐水溶液的摩尔浓度为0.3-6mol/L,优选为1-3 mol/L。

[0036] 优选的,步骤(4)所述的干燥条件为100~150℃,干燥1~4h;焙烧条件为500~700℃焙烧处理2~6h。

[0037] 以下将通过实施例对本发明进行详细描述。

[0038] 以下实施例和对比例中,吡啶、正丁基吡啶红外酸量通过吡啶、正丁基吡啶吸附红外光谱法测定,采用美国NICOLET公司Nicolet 6700傅立叶红外光谱仪方法测得,其过程如下:

取磨细(粒度小于200目)样品20mg压成直径为20mm的薄片,装在吸收池的样品架上,取200mg样品(片状)装入石英弹簧下端的吊杯中(在加样品之前记录弹簧长度, x_1 ,mm),将吸收池和吸附管连接好,开始抽空净化,真空度达 4×10^{-2} Pa时,升温至500℃保持1h,以除去样品的表面吸附物(此时,记为样品净化后弹簧长度, x_2 ,mm)。然后降至室温,吸附吡啶(正丁基吡啶)至饱和,再升温到160℃,平衡1小时,脱附物理吸附的吡啶(此时,记为吸附吡啶后弹簧长度, x_3 ,mm),利用吡啶(正丁基吡啶)重量吸附法求得总酸量。

[0039] 表面积和孔体积通过采用低温氮吸附法(BET法)方法测定;

分子筛中 Na_2O 含量,分子筛 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比通过荧光法测定;

分子筛的晶胞参数、相对结晶度通过XRD方法测定,仪器为Rigaku Dmax-2500 X射线衍射仪,采用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射,石墨单晶滤波,操作管电压35KV,管电流40mA,扫描速度(2θ)为 $2^\circ/\text{min}$,扫描范围为 $4^\circ \sim 35^\circ$ 。标样为本发明实施例1使用的Y型分子筛原粉。

[0040] 实施例1

分子筛改性处理过程:

(1)取试验室制备的NaY分子筛原粉,用浓度为0.5mol/L的硝酸铵按照液固比3:1混合,70℃交换3小时,重复此过程3次,交换后的Y分子筛中Na含量以 Na_2O 计为2.5%;

(2)对步骤(1)得到的Y分子筛550℃,0.1MPa下水热处理2小时;重复此过程一次;

(3)步骤(2)所得分子筛按照液固比5:1与蒸馏水搅拌混合,然后升温至80℃,在搅拌的过程中加入0.5mol/L的硫酸铝溶液400ml,恒温反应2小时;

(4)将步骤(3)得到的铝盐处理的Y分子筛加入到2mol/L的 NaNO_3 水溶液处理60℃处理2h;

(5)步骤(4)经 NaNO_3 处理后的Y分子筛加入浓度为0.3mol/L的萘磺酸钠水溶液中,室温下搅拌处理3h;

(6)步骤(5)萘磺酸钠处理后的分子筛,用浓度为2.0mol/L的硝酸铵按照液固比3:1混合,80℃交换1小时,重复此过程3次,然后经120℃干燥4h、550℃焙烧4h后获得实施例1改性Y分子筛,编号为Y-1。

[0041] 实施例2

(1)取试验室制备的NaY分子筛原粉,用浓度为2.0mol/L的硝酸铵按照液固比3:1混合,80℃交换2h,重复此过程1次,交换后的Y分子筛中Na含量以 Na_2O 计为2.7%。

[0042] (2)对步骤(1)得到的Y分子筛580℃,0.1Mpa下水热处理2h,重复此过程一次。

[0043] (3)步骤(2)所得的分子筛按照液固比5:1与浓度为0.4mol/L的氟硅酸铵溶液,90

℃处理2h;

(4) 将步骤(3)得到的氟硅酸铵处理的Y分子筛加入到0.8mol/L的Na(NO₃)水溶液处理70℃处理2h;

(5) 步骤(4)经NaNO₃处理后的Y分子筛加入浓度为0.5mol/L的萘磺酸钾水溶液中,室温下搅拌处理3h;

(6) 步骤(5)萘磺酸钠处理后的分子筛,用浓度为1.5mol/L的硝酸铵按照液固比3:1混合,60℃交换2小时,重复此过程2次,然后经120℃干燥4h、550℃焙烧4h后获得实施例2改性Y分子筛,编号为Y-2。

[0044] 实施例3

(1) 取实验室制备的NaY分子筛原粉,用浓度为2.0mol/L的硝酸铵按照液固比3:1混合,80℃交换2小时,重复此过程2次,交换后的Y分子筛中Na含量以Na₂O计为2.3%;

(2) 对步骤(1)得到的Y分子筛630℃,0.1MPa下水热处理2小时。

[0045] (3) 步骤(2)所得分子筛按照液固比5:1与0.6mol/L的稀硝酸溶液混合,然后升温至95℃,恒温反应2小时。

[0046] (4) 将步骤(3)得到的稀硝酸处理的Y分子筛加入到加入到1.5mol/L的Na(NO₃)水溶液处理70℃处理2h;

(5) 步骤(4)经Na(NO₃)处理后的Y分子筛加入加入浓度为0.5mol/L的萘磺酸钾水溶液中,室温下搅拌处理2h;

(6) 步骤(5)萘磺酸钾处理后的分子筛,用浓度为1.5mol/L的硝酸铵按照液固比3:1混合,80℃交换3小时,重复此过程2次,然后经120℃干燥4h、550℃焙烧4h后获得实施例3改性Y分子筛,编号为Y-3。

[0047] 实施例4

(1) 取实验室制备的NaY分子筛原粉,用浓度为0.5mol/L的硝酸铵按照液固比3:1混合,70℃交换3小时,重复此过程3次,交换后的Y分子筛中Na含量以Na₂O计为2.5%;

(2) 步骤(1)得到的Y分子筛按照液固比6:1与0.2mol/L氟硅酸铵处理溶液,80℃恒温处理2h;

(3) 步骤(2)得到的Y分子筛0.2MPa、520℃水热处理2h,重复此过程1次;

(4) 步骤(3)所得分子筛按照液固比5:1与0.6mol/L的硫酸铝溶液搅拌混合,然后升温至75℃,恒温反应2小时。

[0048] (5) 将步骤(4)得到的铝盐处理的Y分子筛加入到0.6mol/L的Na(NO₃)水溶液处理50℃处理2h;

(6) 将步骤(5)经Na(NO₃)处理后的Y分子筛加入加入浓度为0.3mol/L的萘磺酸钾水溶液中,室温下搅拌处理4h;

(7) 步骤(6)萘磺酸钾处理后的分子筛,用浓度为2.0mol/L的硝酸铵按照液固比3:1混合,80℃交换2小时,重复此过程2次,然后经120℃干燥4h、550℃焙烧4h后获得实施例4改性Y分子筛,编号为Y-4。

[0049] 实施例5

(1) 取实验室制备的NaY分子筛原粉,用浓度为1.5mol/L的硝酸铵按照液固比3:1混合,80℃交换3小时,重复此过程1次,交换后的Y分子筛中Na含量以Na₂O计为2.9%;

(2) 步骤(1)得到的Y分子筛按照液固比6:1与0.2mol/L氟硅酸铵处理溶液,80℃恒温处理2h;

(3) 步骤(2)得到的Y分子筛0.1MPa、550℃水热处理3h,重复此过程1次;

(4) 步骤(3)所得分子筛按照液固比5:1与0.6mol/L的硫酸铝溶液搅拌混合,然后升温至75℃,恒温反应2小时。

[0050] (5) 将步骤(4)得到的铝盐处理的Y分子筛加入到0.5mol/L的Na(NO₃)水溶液处理50℃处理2.5h;

(6) 将步骤(5)经Na(NO₃)处理后的Y分子筛加入加入浓度为0.4mol/L的萘磺酸钠水溶液中,室温下搅拌处理4h;

(7) 步骤(6)萘磺酸钾处理后的分子筛,用浓度为2.0mol/L的硝酸铵按照液固比3:1混合,80℃交换2小时,重复此过程2次,然后经120℃干燥4h、550℃焙烧4h后获得实施例5改性Y分子筛,编号为Y-5。

[0051] 比较例1

(1) 取实验室制备的NaY分子筛原粉,用浓度为0.5mol/L的硝酸铵按照液固比3:1混合,70℃交换3小时,重复此过程3次,交换后的Y分子筛中Na含量以Na₂O计为2.5%;

(2) 对步骤(1)得到的Y分子筛550℃,0.1MPa下水热处理2小时;重复此过程一次。

[0052] (3) 步骤(2)所得分子筛按照液固比5:1与0.5mol/L的硫酸铝溶液混合,80℃恒温反应2小时。

[0053] 步骤(3)铝盐处理后的分子筛经120℃干燥4h、550℃焙烧4h后获得比较例1改性Y分子筛,编号为B-1。

[0054] 比较例2

(1) 取实验室制备的NaY分子筛原粉200g,用浓度为0.5mol/L的硝酸铵按照液固比3:1混合,70℃交换3小时,重复此过程3次,交换后的Y分子筛中Na含量以Na₂O计为2.5%;

(2) 步骤(1)得到的Y分子筛按照液固比6:1与0.2mol/L氟硅酸铵处理溶液,80℃恒温处理2h;

(3) 步骤(2)得到的Y分子筛0.2MPa、520℃水热处理2h,重复此过程1次;

(4) 步骤(3)所得分子筛按照液固比5:1与0.6mol/L的硫酸铝溶液混合,75℃恒温反应2小时。经120℃干燥4h、550℃焙烧4h后获得比较例2改性Y分子筛,编号为B-2。

[0055] 上述实施例及比较例制备的分子筛的性质见表1。

[0056] 表1 实施例与比较例分子筛物化性质对比结果

	Y-1	Y-2	Y-3	Y-4	Y-5	B-1	B-2
Na ₂ O 含量, %	2.8	3.5	3.2	2.6	2.7	0.12	0.11
孔容, ml/g	0.41	0.48	0.45	0.36	0.38	0.43	0.38
比表面积, m ² /g	705	685	700	780	752	710	760
结晶度, %	92	90	99	110	104	92	111
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 分 子摩尔比	14	29	23	12	13	15	11
晶胞常数, nm	2.40	2.33	2.36	2.41	2.41	2.40	2.42
吡啶红外酸 量, mmol/g	0.34	0.25	0.29	0.38	0.36	0.72	0.90
丁基吡啶红 外酸量, mmol/g	0.03	0.014	0.017	0.04	0.04	0.46	0.56
吡啶/正丁基 吡啶酸量	11.3	17.8	17.0	9.5	9.0	1.56	1.60