

一种 Y 型分子筛及其合成方法

相关申请的交叉引用

本申请要求 2021 年 01 月 07 日提交的中国专利申请 202110019016.7 的权益，该申请的内容通过引用被合并于本文。

技术领域

本发明属于分子筛合成领域，涉及一种 Y 型分子筛及其合成方法，具体地说涉及一种小晶粒、高硅铝比的 Y 型分子筛及其合成方法。

背景技术

Y 分子筛是具有 FAU 型骨架结构的分子筛，八面沸石笼的孔口相互连接构成了 Y 分子筛的三维孔道结构。由于 Y 分子筛具有独特的结构和性质，近年来被广泛用于催化、气体分离、吸附和离子交换等领域。Y 分子筛在催化裂化（FCC）和加氢裂化领域应用已经超过 50 年，其本身具有的大比表面、大孔容、丰富的酸中心活性位、良好的热稳定性和化学稳定性使 Y 分子筛在工业上有着难以替代的位置。

最早用于工业化生产的 Y 分子筛尺寸在微米级，但由于微米级的 Y 分子筛的孔道较长，在催化裂化、加氢裂化、加氢异构等过程中，产物分子在孔道内扩散容易产生二次裂解，液体收率下降。此外，传统 Y 分子筛在未经后处理时，外表面积很小，对大分子稠环芳烃的转化十分有限。小晶粒 Y 分子筛具有更大的外比表面积，同时保

留了 Y 分子筛的骨架结构，得到了越来越多的关注。

目前，合成小晶粒 NaY 分子筛主要有以下几种方法：

1. 合成过程中加入导向剂，通过改善导向剂性质改变产品性质。

例如，CN 1033503C 公开了一种小晶粒 NaY 分子筛的制备方法，该方法将硅酸钠溶液加入到透光率小于 30% 的常规导向剂中，制备一种透光率大于 70% 的改进导向剂，然后在晶化前加入到硅铝凝胶中，可以得到小晶粒 NaY 分子筛，分子筛 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 可以达到 5 以上，晶粒尺寸为几百纳米左右。CN1032803C 公开了一种小晶粒 NaY 分子筛的合成方法，可制备出晶粒尺寸在 100-500nm 的 NaY 分子筛，该方法是先将硅铝凝胶在高温下晶化，在晶化后投入导向剂，然后继续晶化得到最终产品。

2. 通过加入表面活性剂或有机分散剂减小 NaY 分子筛的尺寸。

例如，CN 103449470B 公开了一种高稳定性小晶粒 NaY 分子筛的合成方法，将高碱偏铝酸钠溶液加入到水玻璃溶液中，搅拌均匀后倒入表面活性剂的水溶液中，陈化后制得改进型导向剂，将导向剂加入到按一定摩尔配比较好的物料中，晶化 8-72 小时，得到小晶粒 NaY 分子筛。晶粒尺寸为 100-400nm。USP 3516786 利用有机溶剂合成出了小晶粒 NaY 分子筛，甲醇、乙醇、二甲基亚砷和二甲基甲酰胺等水溶性溶剂可以在成胶前加入到硅源或铝源中，也可在形成凝胶后加入，加入量为凝胶量的 0.1-20%，晶化后可得到小晶粒 Y 分子筛。

3. 提高合成体系碱度的方法。EP 0435625A2 中提出了一种利用高碱硅铝凝胶直接合成小晶粒 Y 分子筛的方法，合成出的 Y 分子筛粒径可达几十纳米。该方法首先将铝酸钠水溶液倒入高碱水玻璃溶液中，在 3000rpm 的转速下高速旋转，使凝胶内部均匀化，经陈化和晶化后可以得到产品。但该方法得到的 NaY 分子筛 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比较低，

水热稳定性较差，难以工业应用。

上述方法获得的 Y 型分子筛或者硅铝比太低，或者晶粒较大，或者粒径分布不均匀，导致用作催化剂载体时存在结构容易坍塌、催化活性低、性能不稳定、催化剂寿命短等缺陷。

发明内容

针对现有技术的不足，本发明提供一种 Y 型分子筛及其合成方法，该 Y 型分子筛同时具有高硅铝比、小晶粒尺寸、粒径分布均匀且水热稳定性好的优点。

根据本发明的第一方面，本发明提供一种 Y 型分子筛，所述分子筛的晶粒大小为 20-100nm，优选 40-70nm，更优选 50-60nm；分子筛中氧化硅/氧化铝摩尔比为 4.5-7，优选 5.0-6.5，更优选 6.0-6.5；通过动态光电子散射法测得所述分子筛中 40-70nm 晶粒所占比例 80%-95%，优选为 85%-93%。

优选地，本发明 Y 型分子筛的比表面积 800-950m²/g，优选 850-920 m²/g，例如 810、820、830、840、850、860、870、880、890、900、905、910、914、920、930、940、948m²/g。

优选地，本发明 Y 型分子筛中，外比表面积 100-200m²/g，优选 150-180m²/g。

优选地，所述分子筛的 R 值为 4-9，例如 4、5、6、6.2、6.5、7、7.3、7.8、8、8.5、9，R=比表面积/外比表面积。

优选地，本发明 Y 型分子筛的孔容不小于 0.36ml/g 优选不小于 0.38 且不大于 0.56ml/g 优选不大于 0.53ml/g，更优选 0.43-0.53ml/g 如 0.44、0.45、0.46、0.47、0.48、0.49、0.50、0.51、0.52ml/g。

本发明提供的 Y 型分子筛可以为 NaY，也可以为经过铵交换后

的HY。当为HY时，在700℃，0.1MPa的高温水蒸气气氛下处理2h后，所得分子筛结晶度在75-90%之间，优选83-88%。

当为NaY时，所述Y型分子筛的水热稳定性为：在经过铵交换后，在700℃，0.1MPa的高温水蒸气气氛下处理2h后，所得分子筛结晶度在75-90%之间，优选83-88%。

本发明的Y型分子筛因为粒径小，外比表面积大，兼具Y分子筛和纳米材料的性能；因为硅铝比高，所以水热稳定性好，不容易坍塌；因为粒径分布均匀，所以催化剂性质稳定。

根据本发明的第二方面，本发明提供一种Y型分子筛的合成方法，所述方法包括如下步骤：

(1) 将硅源、铝源、碱源、水混合后进行第一晶化，得到导向剂A，导向剂A的XRD谱图中观察不到Y分子筛的特征衍射峰；

(2) 向导向剂A中加入硅源、铝源、碱源、水中的一种或多种进行第二晶化，得到导向剂B，导向剂B的结晶度为5%-20%，优选8%-16%；

(3) 向导向剂B中加入硅源、铝源、碱源、水中的一种或多种进行第三晶化；

其中，步骤(1)中 $\text{Na}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比相比步骤(2)中 $\text{Na}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比低0.01-0.045，优选低0.01-0.035更优选低0.015~0.030，进一步优选低0.02-0.026。

本发明方法中，制备导向剂B的晶化体系即步骤(2)的体系中相比向导向剂B中继续加入硅源、铝源、碱源、水中的一种或多种后形成的晶化体系即步骤(3)的体系中 $\text{Na}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比高(0.01-0.04)，优选高(0.015-0.035)，进一步优选高(0.023-0.033)。

上述方法中，所述硅源优选为水玻璃、硅溶胶、二氧化硅、硅酸

钠中的一种或多种，铝源优选为偏铝酸钠、铝粉、氢氧化铝、异丙醇铝中的一种或多种；碱源优选为氢氧化钠、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵中的一种或多种。

水优选为蒸馏水。

根据本发明的一种具体实施方式，所述 Y 型分子筛的合成方法具体包括如下步骤：

(1) 在搅拌条件下，将铝源优选铝酸钠溶解在蒸馏水中，然后加入硅源优选水玻璃，搅拌均匀后加入氢氧化钠，继续搅拌，将凝胶在一定温度下恒温晶化一段时间后取出，得到未完全晶化的 Y 分子筛溶液，记为导向剂 A。此时得到的导向剂 A 中存在一些基本的结构单元，整体呈无定形相，XRD 谱图中观察不到 Y 分子筛的特征衍射峰，即结晶度为 0。

(2) 在搅拌条件下，将一定量硅源如高碱水玻璃溶液、铝源如铝酸钠溶液依次加入到步骤 (1) 得到的导向剂 A 中，搅拌均匀，一定温度下恒温晶化，取出冷却至室温，得到导向剂 B。此时导向剂 B 的结晶度为 5%-20%，优选 8%-16%。

(3) 在搅拌条件下，将低碱水玻璃、铝酸钠溶液加入到导向剂 B 中，一定温度下恒温晶化，将得到的固体产品抽滤，洗涤至中性，干燥，得到产物。

本发明中，高碱水玻璃、低碱水玻璃是指水玻璃溶液中氢氧化钠的含量的高低，具体以满足该步骤所需物料摩尔配比为准。

本发明方法中，步骤 (1) 的物料摩尔配比优选为 $(7-14)\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:(20-33)\text{SiO}_2:(300-650)\text{H}_2\text{O}$ ，进一步优选为 $(9-12)\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:(23-28)\text{SiO}_2:(350-550)\text{H}_2\text{O}$ 。

本发明方法中，优选地，步骤 (1) 的晶化温度为 70-100℃，优

选 80-90℃，时间为 4-12 小时，优选 6-10 小时。

本发明方法中，优选地，步骤（2）所加入的导向剂 A 占导向剂 B 总质量的 25-38wt%（以 Al_2O_3 质量计），优选 28-35wt%。通过控制导向剂 A 在上述特定比例范围内，可以控制导向剂 B 的晶粒尺寸，从而更好的保证所得 Y 型分子筛的晶粒尺寸在所需范围内且粒径分布均匀。

本发明方法中，步骤（2）中导向剂 B 的物料摩尔配比为 $(17-26)\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:(13-19)\text{SiO}_2:(400-618)\text{H}_2\text{O}$ ，优选 $(21-24)\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:(15-17)\text{SiO}_2:(400-550)\text{H}_2\text{O}$ 。

本发明方法中，步骤（2）的晶化温度为 40-70℃，优选 50-65℃，晶化时间为 15-41 小时，优选 18-28 小时。

上述方法中，制备导向剂 A 时的晶化温度即第一晶化的温度优选相比制备导向剂 B 时的晶化温度即第二晶化的温度高（5-60℃），优选（15-40℃）。通过控制第二晶化在较低的温度下进行，使得分子筛的晶粒尺寸更小，避免杂晶的形成。

优选地，第一晶化的时间相比第二晶化的时间少 8-37 h，优选 8-22h。

本发明方法中，步骤（3）中加入导向剂 B 的质量占最终溶胶（即进行第三晶化的物料）组成质量的 45-65wt%（以 Al_2O_3 质量计），优选 50-60wt%。

本发明方法中，步骤（3）加入水玻璃和铝酸钠溶液后，形成的最终溶胶组成为 $(12-20)\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:(14-20)\text{SiO}_2:(550-1050)\text{H}_2\text{O}$ ，优选 $(14-17)\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:(16-18)\text{SiO}_2:(650-950)\text{H}_2\text{O}$ 。

本发明方法中，步骤（3）的晶化温度为 85-105℃，优选 90-100℃，晶化时间为 6-13 小时，优选 8-12 小时。

优选地，第三晶化的温度相比第二晶化的温度高 20-60℃，优选 35-50℃。

优选地，第三晶化的时间相比第二晶化的时间少 5-35 小时，优选 6-20 小时。

根据本发明的一种优选方式，本发明的方法还包括将第三晶化所得产物进行一次或多次铵交换，以获得所需的 HY 分子筛。

所述铵交换可以按照已知的方式和条件进行，例如用 1.5mol/L、70℃的氯化铵溶液进行 3 次铵交换，每次铵交换固液比为 1: 10。本发明在此不在赘述。

本发明提供的合成方法首先在高投料硅铝比和低碱度的条件下晶化，使溶液中形成大量未完全晶化的纳米 Y 分子筛前驱体；然后通过稍低的温度下提高溶胶碱度进行二次晶化，得到具有较小晶粒、较高硅铝比的纳米晶种；在此基础上，在低碱度、高硅铝比条件下进行三次晶化，可以进一步提高硅铝比，同时提高结晶度，使骨架结构更加完整，由此得到具有较小晶粒且晶粒分布集中、较高的硅铝比、水热稳定性好的 Y 分子筛，可以满足工业生产的需求。所以本发明的合成方法适合于工业应用。

附图说明

图 1 从左到右依次为实施例 1 制备的导向剂 A、导向剂 B 和 Y 型分子筛的 XRD 衍射图。

图 2 为实施例 1 制备的 Y 型分子筛 10k 倍率的 SEM 图和 50k 倍率的 SEM 图。

具体实施方式

本发明方法中，导向剂 A 和导向剂 B 的结晶度采用中国石化

工行业标准 SH/T 0340-92 方法利用 X 射线衍射测量。

所述 Y 型分子筛的水热稳定性测试是指样品在 700℃、0.1MPa 的水蒸气气氛下水热处理 2 小时的结晶度。结晶度越高表示水热稳定性越好。具体测试方法为将样品先用 1.5mol/L、70℃的氯化铵溶液进行 3 次铵交换,每次铵交换固液重量比为 1:10。然后将样品置于 700℃、0.1MPa 的水蒸气气氛下水热处理 2 小时,然后采用中国石油化工行业标准 SH/T 0340-92 方法利用 X 射线衍射测定水热处理后样品的结晶度。

分子筛比表面积和孔容采用 N₂-吸附脱附法测量。测量前,样品首先在 300℃下进行热处理 3h,然后在 77K 下吸附氮气进行测试。分子筛比表面积采用 BET 法计算得到,总孔容在 $p/p^0=0.98$ 处测量得到,外比表面积采用 t-Plot 法得到。

分子筛骨架硅铝摩尔比采用 X 射线衍射法测量。采用中国石油化工行业标准 SH/T 0339-92 测量晶胞参数 a_0 ,然后代入 Breck 公式 $Si/Al=((192 \times 0.00868)/(a_0 - 24.191)) - 1$ 计算。所得硅铝摩尔比以 SiO₂/Al₂O₃ 表示。

分子筛的晶粒尺寸采用扫描电子显微镜(SEM)测量。

分子筛粒径分布使用 GB/T 29022-2012 方法规定的动态光电子散射法(DLS)测量。

各个步骤中的凝胶组成根据投料量计算得到。

采用 1,3,5-三异丙苯(TIPB)为模型化合物测试分子筛的催化裂化性能。反应在固定床反应器上进行,称取 2g 筛分后的 20-40 目 HY 分子筛,装填到反应器中。催化剂在常温下首先经过 N₂ 吹扫 30min, N₂ 流速控制在 50mL/min。随后升温至 500℃进行活化,活化后温度降至 450℃通入原料,原料流量为 12mL/h。反应后的产物采用 Agilent

7890B 气相色谱仪 (FID 检测器) 进行分析, 下表 2 的结果为反应 48 小时后进入稳定期收集的产物的组成。

下面结合实施例及对比例来进一步说明本发明方法的制备过程和产品性能, 但以下实施例不构成对本发明方法的限制。

实施例 1

(1) 在搅拌条件下, 将铝酸钠溶解在蒸馏水中, 然后加入水玻璃溶液搅拌至凝胶均匀, 然后加入氢氧化钠溶液, 继续搅拌, 最后凝胶组成为 $9\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:23.0\text{SiO}_2:550\text{H}_2\text{O}$ 。凝胶在 80°C 的温度下恒温晶化 10h, 取出冷却至室温, 得到导向剂 A。XRD 测试观察不到属于 Y 分子筛的特征衍射峰。

(2) 在搅拌条件下, 将水玻璃溶液、铝酸钠溶液依次加入到导向剂 A 中, 形成的凝胶组成为 $23\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:16\text{SiO}_2:550\text{H}_2\text{O}$, 导向剂 A 占总凝胶质量的 28wt% (以凝胶中 Al_2O_3 百分含量计)。将凝胶在 65°C 下恒温晶化 18h, 取出冷却至室温, 记为导向剂 B, 结晶度为 13%。

(3) 在搅拌条件下, 将水玻璃溶液、铝酸钠溶液加入到导向剂 B 中, 最终形成的凝胶组成为 $15\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:18\text{SiO}_2:820\text{H}_2\text{O}$, 导向剂 B 占总凝胶质量的 50wt% (以凝胶中 Al_2O_3 百分含量计)。将凝胶在 90°C 条件下恒温晶化 12h, 冷却至室温, 过滤干燥, 得到最终产品。步骤 (1)、步骤 (2) 和步骤 (3) 晶化所得产物的 XRD 谱图如图 1 所示。实施例 1 制备的 Y 型分子筛 10k 倍率的 SEM 图和 50k 倍率的 SEM 图如图 2 所示。

实施例 2

(1) 在搅拌条件下, 将铝酸钠溶解在蒸馏水中, 然后加入水玻璃溶液搅拌至凝胶均匀, 然后加入氢氧化钠溶液, 继续搅拌, 最后凝

胶组成为 $12.0\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:25\text{SiO}_2:450\text{H}_2\text{O}$ 。凝胶在 90°C 的温度下恒温晶化 6h, 取出冷却至室温, 得到导向剂 A。XRD 测试观察不到属于 Y 分子筛的特征衍射峰。

(2) 在搅拌条件下, 将水玻璃溶液、铝酸钠溶液依次加入到导向剂 A 中, 形成的凝胶组成为 $21\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:17\text{SiO}_2:440\text{H}_2\text{O}$, 导向剂 A 占总凝胶质量的 35wt% (以凝胶中 Al_2O_3 百分含量计)。将凝胶在 50°C 下恒温晶化 28h, 取出冷却至室温, 记为导向剂 B, 结晶度为 18%。

(3) 在搅拌条件下, 将水玻璃溶液、铝酸钠溶液加入到导向剂 B 中, 最终形成的凝胶组成为 $14\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:17\text{SiO}_2:950\text{H}_2\text{O}$, 导向剂 B 占总凝胶质量的 60wt% (以凝胶中 Al_2O_3 百分含量计)。将凝胶在 100°C 条件下恒温晶化 8h, 冷却至室温, 过滤干燥, 得到最终产品。

实施例 3

(1) 在搅拌条件下, 将铝酸钠溶解在蒸馏水中, 然后加入水玻璃溶液搅拌至凝胶均匀, 然后加入氢氧化钠溶液, 继续搅拌, 最后凝胶组成为 $10.5\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:28\text{SiO}_2:350\text{H}_2\text{O}$ 。凝胶在 85°C 的温度下恒温晶化 8h, 取出冷却至室温, 得到导向剂 A。XRD 测试观察不到属于 Y 分子筛的特征衍射峰。

(2) 在搅拌条件下, 将水玻璃溶液、铝酸钠溶液依次加入到导向剂 A 中, 形成的凝胶组成为 $21.5\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:15\text{SiO}_2:400\text{H}_2\text{O}$, 导向剂 A 占总凝胶质量的 33wt% (以凝胶中 Al_2O_3 百分含量计)。将凝胶在 60°C 下恒温晶化 25h, 取出冷却至室温, 记为导向剂 B, 结晶度为 14%。

(3) 在搅拌条件下, 将水玻璃溶液、铝酸钠溶液加入到导向剂 B 中, 最终形成的凝胶组成为 $17\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:16\text{SiO}_2:660\text{H}_2\text{O}$, 导向剂 B 占总凝胶质量的 55wt% (以凝胶中 Al_2O_3 百分含量计)。将凝胶在

100℃条件下恒温晶化 10h，冷却至室温，过滤干燥，得到最终产品。

实施例 4

(1) 在搅拌条件下，将铝酸钠溶解在蒸馏水中，然后加入水玻璃溶液搅拌至凝胶均匀，然后加入氢氧化钠溶液，继续搅拌，最后凝胶组成为 $10\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:20\text{SiO}_2:640\text{H}_2\text{O}$ 。凝胶在 70℃ 的温度下恒温晶化 12h，取出冷却至室温，得到导向剂 A。XRD 测试观察不到属于 Y 分子筛的特征衍射峰。

(2) 在搅拌条件下，将水玻璃溶液、铝酸钠溶液依次加入到导向剂 A 中，形成的凝胶组成为 $25.6\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:19\text{SiO}_2:420\text{H}_2\text{O}$ ，导向剂 A 占总凝胶质量的 30wt%（以凝胶中 Al_2O_3 百分含量计）。将凝胶在 55℃ 下恒温晶化 25h，取出冷却至室温，记为导向剂 B，结晶度为 10%。

(3) 在搅拌条件下，将水玻璃溶液、铝酸钠溶液加入到导向剂 B 中，最终形成的凝胶组成为 $20\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:18\text{SiO}_2:950\text{H}_2\text{O}$ ，导向剂 B 占总凝胶质量的 65wt%（以凝胶中 Al_2O_3 百分含量计）。将凝胶在 105℃ 条件下恒温晶化 6h，冷却至室温，过滤干燥，得到最终产品。

实施例 5

(1) 在搅拌条件下，将铝酸钠溶解在蒸馏水中，然后加入水玻璃溶液搅拌至凝胶均匀，然后加入氢氧化钠溶液，继续搅拌，最后凝胶组成为 $14.0\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:33\text{SiO}_2:520\text{H}_2\text{O}$ 。凝胶在 75℃ 的温度下恒温晶化 4h，取出冷却至室温，得到导向剂 A。XRD 测试观察不到属于 Y 分子筛的特征衍射峰。

(2) 在搅拌条件下，将水玻璃溶液、铝酸钠溶液依次加入到导

向剂 A 中,形成的凝胶组成为 $17.0\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:16\text{SiO}_2:400\text{H}_2\text{O}$, 导向剂 A 占总凝胶质量的 25wt% (以凝胶中 Al_2O_3 百分含量计)。将凝胶在 70°C 下恒温晶化 15h, 取出冷却至室温, 记为导向剂 B, 结晶度为 20%。

(3) 在搅拌条件下, 将水玻璃溶液、铝酸钠溶液加入到导向剂 B 中, 最终形成的凝胶组成为 $12\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:14\text{SiO}_2:1050\text{H}_2\text{O}$, 导向剂 B 占总凝胶质量的 45wt% (以凝胶中 Al_2O_3 百分含量计)。将凝胶在 90°C 条件下恒温晶化 10h, 冷却至室温, 过滤干燥, 得到最终产品。

实施例 6

(1) 在搅拌条件下, 将铝酸钠溶解在蒸馏水中, 然后加入水玻璃溶液搅拌至凝胶均匀, 然后加入氢氧化钠溶液, 继续搅拌, 最后凝胶组成为 $7.0\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:26\text{SiO}_2:300\text{H}_2\text{O}$ 。凝胶在 100°C 的温度下恒温晶化 8h, 取出冷却至室温, 得到导向剂 A。XRD 测试观察不到属于 Y 分子筛的特征衍射峰。

(2) 在搅拌条件下, 将水玻璃溶液、铝酸钠溶液依次加入到导向剂 A 中, 形成的凝胶组成为 $23.0\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:13\text{SiO}_2:615\text{H}_2\text{O}$, 导向剂 A 占总凝胶质量的 38wt% (以凝胶中 Al_2O_3 百分含量计)。将凝胶在 40°C 下恒温晶化 16h, 取出冷却至室温, 记为导向剂 B, 结晶度为 10%。

(3) 在搅拌条件下, 将水玻璃溶液、铝酸钠溶液加入到导向剂 B 中, 最终形成的凝胶组成为 $15\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:20\text{SiO}_2:550\text{H}_2\text{O}$, 导向剂 B 占总凝胶质量的 55wt% (以凝胶中 Al_2O_3 百分含量计)。将凝胶在 85°C 条件下恒温晶化 10h, 冷却至室温, 过滤干燥, 得到最终产品。

实施例 7

(1) 在搅拌条件下, 将铝酸钠溶解在蒸馏水中, 然后加入水玻璃溶液搅拌至凝胶均匀, 然后加入氢氧化钠溶液, 继续搅拌, 最后凝胶组成为 $12\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:20\text{SiO}_2:530\text{H}_2\text{O}$ 。凝胶在 90°C 的温度下恒温晶化 6h, 取出冷却至室温, 得到导向剂 A。XRD 测试观察不到属于 Y 分子筛的特征衍射峰。

(2) 在搅拌条件下, 将水玻璃溶液、铝酸钠溶液依次加入到导向剂 A 中, 形成的凝胶组成为 $17\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:14\text{SiO}_2:420\text{H}_2\text{O}$, 导向剂 A 占总凝胶质量的 35wt% (以凝胶中 Al_2O_3 百分含量计)。将凝胶在 60°C 下恒温晶化 31h, 取出冷却至室温, 记为导向剂 B, 结晶度为 6%。

(3) 在搅拌条件下, 将水玻璃溶液、铝酸钠溶液加入到导向剂 B 中, 最终形成的凝胶组成为 $20\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:16\text{SiO}_2:800\text{H}_2\text{O}$, 导向剂 B 占总凝胶质量的 55wt% (以凝胶中 Al_2O_3 百分含量计)。将凝胶在 95°C 条件下恒温晶化 10h, 冷却至室温, 过滤干燥, 得到最终产品。

实施例 8

(1) 在搅拌条件下, 将铝酸钠溶解在蒸馏水中, 然后加入水玻璃溶液搅拌至凝胶均匀, 然后加入氢氧化钠溶液, 继续搅拌, 最后凝胶组成为 $12\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:25\text{SiO}_2:500\text{H}_2\text{O}$ 。凝胶在 70°C 的温度下恒温晶化 4h, 取出冷却至室温, 得到导向剂 A。XRD 测试观察不到属于 Y 分子筛的特征衍射峰。

(2) 在搅拌条件下, 将水玻璃溶液、铝酸钠溶液依次加入到导向剂 A 中, 形成的凝胶组成为 $17\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:15\text{SiO}_2:500\text{H}_2\text{O}$, 导向剂 A 占总凝胶质量的 30wt% (以凝胶中 Al_2O_3 百分含量计)。将凝胶在 40°C 下恒温晶化 24h, 取出冷却至室温, 记为导向剂 B, 结晶度为 10%。

(3) 在搅拌条件下, 将水玻璃溶液、铝酸钠溶液加入到导向剂 B 中, 最终形成的凝胶组成为 $14.4\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:16\text{SiO}_2:800\text{H}_2\text{O}$, 导向

剂 B 占总凝胶质量的 62wt% (以凝胶中 Al_2O_3 百分含量计)。将凝胶在 100℃ 条件下恒温晶化 6h, 冷却至室温, 过滤干燥, 得到最终产品。

实施例 9

(1) 在搅拌条件下, 将铝酸钠溶解在蒸馏水中, 然后加入水玻璃溶液搅拌至凝胶均匀, 然后加入氢氧化钠溶液, 继续搅拌, 最后凝胶组成为 $12\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:22\text{SiO}_2:500\text{H}_2\text{O}$ 。凝胶在 80℃ 的温度下恒温晶化 5h, 取出冷却至室温, 得到导向剂 A。XRD 测试观察不到属于 Y 分子筛的特征衍射峰。

(2) 在搅拌条件下, 将水玻璃溶液、铝酸钠溶液依次加入到导向剂 A 中, 形成的凝胶组成为 $25\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:17\text{SiO}_2:500\text{H}_2\text{O}$, 导向剂 A 占总凝胶质量的 35wt% (以凝胶中 Al_2O_3 百分含量计)。将凝胶在 60℃ 下恒温晶化 9h, 取出冷却至室温, 记为导向剂 B, 结晶度为 8%。

(3) 在搅拌条件下, 将水玻璃溶液、铝酸钠溶液加入到导向剂 B 中, 最终形成的凝胶组成为 $20\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:18\text{SiO}_2:800\text{H}_2\text{O}$, 导向剂 B 占总凝胶质量的 60wt% (以凝胶中 Al_2O_3 百分含量计)。将凝胶在 90℃ 条件下恒温晶化 13h, 冷却至室温, 过滤干燥, 得到最终产品。

对比例 1

按照实施例 9 的方式制备 Y 型分子筛, 不同的是, 不制备导向剂 B, 直接在搅拌条件下, 将水玻璃溶液、铝酸钠溶液加入到导向剂 A 中, 进行最终的晶化。导向剂 A 占总凝胶质量的 60wt% (以凝胶中 Al_2O_3 百分含量计), 最终形成的凝胶组成为 $20\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:18\text{SiO}_2:800\text{H}_2\text{O}$ 。

对比例 2

按照实施例 9 的方式制备 Y 型分子筛，不同的是，不制备导向剂 A，直接按照 25Na₂O:Al₂O₃:17SiO₂:500H₂O 的凝胶组成制备导向剂 B，然后加入导向剂 B 进行最终的晶化。导向剂 B 占总凝胶质量的 60wt%（以凝胶中 Al₂O₃ 百分含量计），最终形成的凝胶组成为 20Na₂O:Al₂O₃:18SiO₂:800H₂O。

对比例 3

按照实施例 9 的方法制备 Y 型分子筛，不同的是，步骤（2）的凝胶组成为 37Na₂O:Al₂O₃:17SiO₂:500H₂O。

对比例 4

按照实施例 9 的方式制备 Y 型分子筛，不同的是，步骤（1）恒温晶化的温度为 70℃，时间为 24 小时，XRD 测试导向剂 A 的结晶度为 25%。

对比例 5

按照实施例 9 的方式制备 Y 型分子筛，不同的是，步骤（2）恒温晶化的温度为 65℃，时间为 50 小时，XRD 测试导向剂 B，结晶度为 45%。

上述实施例及对比例的产品性质见表 1。

表 1 实施例和对比例中产品的结构性质

	比表面 积, m ² /g	外比表面 积, m ² /g	孔容, ml/g	硅铝比	晶粒分 布, nm	40-70nm 晶 粒占比, %	水热后结 晶度, %
实施例 1	918	152	0.43	6.3	35-80	88	89
实施例 2	870	180	0.53	6.5	20-90	93	86
实施例 3	851	177	0.49	6.0	30-95	85	84
实施例 4	805	143	0.45	5.5	22-80	81	80
实施例 5	947	102	0.39	5.2	30-92	80	78
实施例 6	860	192	0.55	4.6	26-86	85	75

实施例 7	821	132	0.42	5.3	23-85	83	77
实施例 8	846	150	0.41	5.0	30-80	82	83
实施例 9	842	124	0.43	5.7	25-88	82	82
对比例 1	843	63	0.36	5.2	180-350	0	76
对比例 2	816	120	0.40	3.3	60-180	25	50
对比例 3	720	130	0.45	3.2	20-85	77	43
对比例 4	821	102	0.38	4.2	20-100	60	60
对比例 5	855	101	0.41	4.5	50-100	52	62

表 2 实施例和对比例中产品的催化性能

	转化率 (%)	产品分布 (%)				
		C ₅ +液体	二异丙苯	异丙苯	苯	积碳
实施例 1	93.4	72.5	19.3	36.2	17.0	5.0
实施例 2	95.3	70.4	21.5	32.8	16.1	4.3
实施例 3	91.8	71.6	18.1	34.3	19.2	5.4
实施例 4	84.0	65.3	25.6	30.2	9.5	6.2
实施例 5	83.3	64.6	27.1	25.2	12.3	7.0
实施例 6	78.4	68.2	26.2	30.8	11.2	5.1
实施例 7	83.5	64.8	23.2	28.9	12.7	6.0
实施例 8	75.3	66.7	26.7	29.5	10.5	6.4
实施例 9	82.0	65.4	20.6	31.7	13.1	7.3
对比例 1	43.8	54.6	30.3	19.1	5.2	28.7
对比例 2	45.5	65.9	26.4	26.1	13.4	11.9
对比例 3	42.8	69.0	26.2	30.2	12.6	6.7
对比例 4	57.6	60.6	25.4	25.1	10.1	10.6
对比例 5	62.3	58.5	28.1	21.9	8.5	10.7

从上表 1 的结果可以看出，本发明提供的 Y 型分子筛具有较小晶粒且晶粒分布集中、较高的硅铝比、水热稳定性好的 Y 分子筛，可以满足工业生产的需求。用于制备催化剂时催化剂的性能稳定。

从以上表 2 结果可以看出，本发明提供的 Y 分子筛对大分子反应物 1,3,5-三异丙苯具有良好的裂化活性。该分子筛晶粒尺寸小，粒径分布集中，含有丰富的外表面酸性位，有利于大分子反应物裂化成低分子产物（异丙苯和苯）。该分子筛对大分子反应物扩散性能好，不易形成积炭，有利于长时间运转。

权利要求书

1. 一种 Y 型分子筛，其特征在于，所述分子筛的晶粒大小为 20-100nm，分子筛中氧化硅/氧化铝摩尔比为 4.5-6.5，通过动态光电子散射法测得的所述分子筛中 40-70nm 晶粒所占比例为 80-95%。

2. 根据权利要求 1 所述的分子筛，其中，所述分子筛的晶粒大小为 40-70nm，分子筛中氧化硅/氧化铝摩尔比为 5-6.5，优选 6-6.5；通过动态光电子散射法测得的所述分子筛中 40-70nm 晶粒所占比例为 85-93%。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的分子筛，其中，所述分子筛的 R 值为 4.5-9.5，优选 4.5-6， $R = \text{比表面积} / \text{外比表面积}$ ；

优选地，所述分子筛的比表面积 $800-950\text{m}^2/\text{g}$ ，外比表面积 $100-200\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容 $0.38-0.56\text{ml/g}$ 。

4. 根据权利要求 1-3 中任意一项所述的分子筛，其中，所述分子筛的比表面积为 $850-920\text{m}^2/\text{g}$ ，外比表面积为 $150-180\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容为 $0.43-0.53\text{ml/g}$ 。

5. 根据权利要求 1-4 中任意一项所述的分子筛，其中，所述分子筛在 700°C 、 0.1MPa 的高温水蒸气气氛下处理 2h 后的结晶度在 75-90% 之间，优选在 83-89% 之间。

6. 一种 Y 型分子筛的合成方法，其特征在于：该方法包括如下步骤：

(1) 将硅源、铝源、碱源、水混合后进行第一晶化，得到导向剂 A，导向剂 A 的 XRD 谱图中观察不到属于 Y 分子筛的特征衍射峰；

(2) 向导向剂 A 中加入硅源、铝源、碱源、水中的一种或多种进行第二晶化，得到导向剂 B，导向剂 B 的结晶度在 5%-20%；

(3) 向导向剂 B 中加入硅源、铝源、碱源、水中的一种或多种

进行第三晶化；

其中，步骤（1）中 $\text{Na}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比相比步骤（2）中 $\text{Na}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比低 0.01-0.045，优选低 0.015-0.03，进一步优选低 0.02-0.026。

7. 根据权利要求 6 所述的方法，其中，步骤（2）中 $\text{Na}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比相比步骤（3）中 $\text{Na}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比高 0.01-0.04，优选高 0.015-0.035，进一步优选高 0.023-0.033。

8. 根据权利要求 6 或 7 所述的方法，其中，步骤（1）的物料摩尔配比为 $(7-14)\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:(20-33)\text{SiO}_2:(300-650)\text{H}_2\text{O}$ ，优选 $(9-12)\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:(23-28)\text{SiO}_2:(350-550)\text{H}_2\text{O}$ 。

9. 根据权利要求 6-8 中任意一项所述的方法，其中，第一晶化的温度相比第二晶化的温度高 5-60℃，优选高 15-40℃，第一晶化的时间相比第二晶化的时间少 8-37h，优选少 8-22h。

10. 根据权利要求 6-9 中任意一项所述的方法，其中，步骤（1）的晶化温度为 70-100℃，优选 80-90℃，时间为 4-12 小时，优选 6-10 小时。

11. 根据权利要求 6-10 中任意一项所述的方法，其中，以 Al_2O_3 质量计，步骤（2）所加入的导向剂 A 占导向剂 B 总质量的 25-38wt%，优选 28-35wt%。

12. 根据权利要求 6-11 中任意一项所述的方法，其中，步骤（2）中导向剂 B 的物料摩尔配比为 $(17-26)\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:(13-19)\text{SiO}_2:(400-618)\text{H}_2\text{O}$ ，优选 $(21-24)\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:(15-17)\text{SiO}_2:(400-550)\text{H}_2\text{O}$ 。

13. 根据权利要求 6-12 中任意一项所述的方法，其中，步骤（2）

的晶化温度为 40-70℃，优选 50-65℃，晶化时间为 15-41 小时，优选 18-28 小时。

14. 根据权利要求 6-13 中任意一项所述的方法，其中，以 Al_2O_3 质量计，步骤（3）中加入导向剂 B 的质量占进行第三晶化的物料的组成质量的 45-65wt%，优选 50-60wt%。

15. 根据权利要求 6-14 中任意一项所述的方法，其中，步骤（3）中进行第三晶化的物料的组成为 $(12-20)\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:(14-20)\text{SiO}_2:(550-1050)\text{H}_2\text{O}$ ，优选 $(14-17)\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:(16-18)\text{SiO}_2:(650-950)\text{H}_2\text{O}$ 。

16. 根据权利要求 6-15 中任意一项所述的方法，其中，步骤（3）的晶化温度为 80-105℃，优选 90-100℃，晶化时间为 6-13 小时，优选 8-12 小时。

17. 根据权利要求 6-16 中任意一项所述的方法，其中，步骤（1）、步骤（2）和步骤（3）中所述硅源相同或不同，各自独立的为水玻璃、硅溶胶、二氧化硅、硅酸钠中的一种或多种；

步骤（1）、步骤（2）和步骤（3）中所述铝源相同或不同，各自独立的为铝酸钠、偏铝酸钠、铝粉、氢氧化铝、异丙醇铝中的一种或多种；

步骤（1）、步骤（2）和步骤（3）中所述碱源相同或不同，各自独立的为氢氧化钠、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵中的一种或多种。