

# 不同硅铝比 NaY 沸石混合改性对孔结构和酸性的影响

郑庆庆

洪阳冶化工程科技有限公司, 北京 102200

\* 通信作者, znqgy@163.com

收稿日期: 2021-03-03

**摘要** 研究了不同硅铝比 NaY 沸石先混合再进行铵离子交换和水热处理对 USY 沸石孔结构和酸性质的影响。对改性所得的 USY 沸石进行 X 射线衍射、低温氮气物理吸附脱附、固体铝核磁、氨气程序升温吸附脱附、扫描电镜、投射电镜等表征分析, 结果表明, 混合改性所得 USY 沸石的相对结晶度为 70%, 孔分布比较集中, 介孔体积为  $0.200 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , 最可几分布为 10 nm, 酸量较高。与高硅铝比 NaY 沸石单独改性所得 USY 沸石相比, 能明显提高介孔体积和酸量。与低硅铝比 NaY 沸石单独改性所得 USY 沸石相比, 能提高相对结晶度和酸量。与两种硅铝比 NaY 沸石分别改性后再进行机械混合所得的混合 USY 沸石相比, 提高了酸量。混合改性 USY 沸石既含有丰富的介孔, 又保留了较高的酸量。以重油为原料的催化裂化评价结果表明, 混合改性所得 USY 沸石制备的催化剂与对比催化剂相比具有较好的重油转化能力, 汽柴油总收率达到 61.96wt%, 焦炭收率为 8.23wt%。

**关键词** 沸石; 硅铝比; 改性; 孔结构; 酸性; 催化剂; 催化

## One-pot post-treatment of NaY zeolites with different $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios: Its effect on pore structure and acidity of the resulted USY zeolite

ZHENG Qingqing

Hongyang Yehua Engineering Technology Co., Ltd, Beijing 102200, China

**Abstract** Two parent NaY zeolites with different framework silica to alumina ratios were mixed together, then modified by combining of ion-exchange and steaming treatment. The obtained zeolite USY was characterized by X-ray diffractometer (XRD), Nitrogen physisorption,  $^{27}\text{Al}$  solid state magic angle spinning nuclear magnetic resonance ( $^{27}\text{Al}$  MAS NMR), temperature-programmed desorption of ammonia ( $\text{NH}_3$ -TPD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The relative crystallinity of the one-pot USY zeolite was 70%. The mesopore volume was  $0.200 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  and mesopore size distribution was found to be present at about 10 nm. The obtained one-pot USY zeolite showed improved mesopore volume and higher acid amount compared with the USY prepared by the high silica to alumina ratio of the parent NaY zeolite. Compared with the USY zeolite prepared by the low silica to alumina ratio of the parent NaY zeolite, the one-pot USY showed higher crystallinity and acid amount. Compared with the mixture of two different USY zeolites, higher acid amount was observed for the one-pot USY. There is a balance between mesopore production and acidity preservation of the obtained USY zeolite. The results showed that catalyst with one-pot USY zeolite could improve VGO catalytic cracking, the yields of gasoline and diesel were 61.96wt%, and the yield of coke was 8.23wt%.

引用格式: 郑庆庆. 不同硅铝比 NaY 沸石混合改性对孔结构和酸性的影响. 石油科学通报, 2022, 04: 604-612

ZHENG Qingqing. One-pot post-treatment of NaY zeolites with different  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratios: Its effect on pore structure and acidity of the resulted USY zeolite. Petroleum Science Bulletin, 2022, 04: 604-612. doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2022.04.052

**Keywords** zeolite; silica to alumina ratio; modification; pore structure; acidity; catalyst; catalysis

**doi:** 10.3969/j.issn.2096-1693.2022.04.052

## 0 引言

Y型沸石是催化裂化催化剂的主要活性组分,其结晶度、硅铝比、孔结构及酸分布等因素<sup>[1]</sup>对催化性能的影响一直是研究的热点。Y型沸石的物化性质对其催化性能的影响主要体现在两个方面:一是与反应物和产物的扩散路径相关的沸石的晶粒度和孔结构分布;二是与反应活性直接相关的沸石酸性质以及酸中心寿命。

Y型沸石固有的硅铝摩尔比为3~6,结构不稳定,需要提高其硅铝比,增加酸中心强度,降低酸密度,同时增加热稳定性和水热稳定性。目前,获得高硅铝比Y沸石的方法主要有后改性法和直接合成法。后改性法主要包括从常规无机体系合成的Y沸石出发,采用热或水热处理进行骨架脱铝<sup>[2]</sup>、用有机酸<sup>[3-5]</sup>或无机酸<sup>[6]</sup>的改性进行骨架脱铝、用碱处理改性进行骨架脱铝<sup>[7-9]</sup>、也可将几种脱铝(补硅)手段结合起来的改性<sup>[10-13]</sup>、水热合成过程引入杂原子<sup>[14-16]</sup>以及气相化学沉积改性<sup>[17]</sup>或液相化学沉积改性<sup>[18-19]</sup>等,也有综述报道<sup>[20]</sup>。其中,水热处理是Y型沸石实现结构超稳化应用最为普遍的手段,也是将介孔引入沸石骨架最常用方法之一。然而采用水热改性方法制备的介孔在沸石晶粒中分布不均匀,并且这种介孔的形成受限于沸石起始原料的性质<sup>[21-23]</sup>,无论是介孔的体积还是介孔孔径都与Y型沸石原粉中骨架铝含量有关<sup>[22-24]</sup>。虽然通过增加水热苛刻程度可以提高脱铝量,实现介孔体积增加的目的<sup>[25-26]</sup>,但这是以牺牲微孔体积以及催化活性中心为代价的。直接合成法主要是使用有机模板剂,重点在于使用不同的有机模板剂<sup>[27-29]</sup>,包括环己六醇、氯化胆碱、氢氧化钠胆碱、四丁基氢氧化铵等。虽然能够制备出具有良好热/水热稳定性、催化裂化活性的高硅铝比Y沸石,但是模板剂的有毒性及高成本限制了其工业应用。

宋海涛等人<sup>[30]</sup>提出可以通过基础催化剂混仓来获取具有不同功能的催化裂化催化剂以满足炼油厂的实际需求。鉴于此,本文采用级配策略,将两种不同硅铝比的NaY沸石按照一定比例混合均匀,然后进行离子交换和水热脱铝改性,其目的是达到增加介孔体积、保障样品酸量的双赢效果。

## 1 实验原料、USY沸石制备及表征评价方法

### 1.1 实验原料

本实验涉及两种NaY原料,其中NaY<sub>1</sub>沸石(XRD法SiO<sub>2</sub>/AlO<sub>3</sub>为5.3),NaY<sub>2</sub>沸石(XRD法SiO<sub>2</sub>/AlO<sub>3</sub>为4.3),参照专利<sup>[31]</sup>方法合成;氯化铵,分析纯,天津光复科技发展有限公司;盐酸,分析纯(36wt%~38wt%),天津市化学试剂一厂。硅粉,分析纯,中国医药集团有限公司。去离子水,电导率为12.5 us·cm<sup>-1</sup>。

### 1.2 USY沸石的制备

(1)第一次铵离子交换及水热处理:将NaY沸石原粉、NH<sub>4</sub>Cl与去离子水按照质量比为1:1:10的比例混合打浆,水浴加热至363 K并搅拌1~2 h,交换过程中将体系pH值调节至3.3(稀盐酸,0.5 mol·L<sup>-1</sup>),后经过滤、洗涤和393 K干燥12 h。将研磨好的样品置于100%水蒸气老化装置中,以8 K·min<sup>-1</sup>的速度程序升温至873 K,恒温2 h。自然冷却降温后,得到第一次水热改性样品。

(2)第二次铵离子交换及水热处理化:重复步骤(1)过程的制备方法,得到第二次水热改性样品USY。

USY<sub>1</sub>由NaY<sub>1</sub>经上述步骤改性而成。USY<sub>2</sub>由NaY<sub>2</sub>改性而成。USY<sub>3</sub>由NaY<sub>1</sub>与NaY<sub>2</sub>以干基比2.5:1混合均匀后得到NaY<sub>3</sub>沸石改性而成。USY<sub>4</sub>为对比样品,由USY<sub>1</sub>与USY<sub>2</sub>以干基比2.5:1混合均匀而成。

### 1.3 催化剂的制备

催化剂Cat<sub>1</sub>, Cat<sub>2</sub>, Cat<sub>3</sub>, Cat<sub>4</sub>分别由USY<sub>1</sub>, USY<sub>2</sub>, USY<sub>3</sub>, USY<sub>4</sub>制备而成。将苏州高岭土、铝溶胶与USY沸石按照一定干基比例与去离子水混合打浆后胶体磨处理;经743 K喷雾干燥成型后,置于马弗炉内873 K焙烧90 min,然后将样品在1073 K、100%水蒸气条件下水热老化4 h,即得到催化裂化催化剂。进行催化裂化性能评价前,先筛选出38~180目的催化剂,然后置于马弗炉内873 K焙烧90 min。

### 1.4 表征方法

X射线衍射(XRD), 荷兰PANalytical X'pert Powder

型, 采用Cu-K $\alpha$ 辐射(波长为1.541 Å), 管电流40 mA, 管电压40 kV, 步长0.013°·s<sup>-1</sup>。物相分析的扫描角度范围为5~35°, 晶胞常数和硅铝比的扫描范围28~32°。X射线荧光光谱(XRF), 荷兰AxiosmAX型。低温氮气物理吸附, 美国Micromeritics ASAP 2020型, 待测样品在真空条件下于593 K脱水脱气处理8 h。之后在液氮温度下吸附测量。NH<sub>3</sub>程序升温脱附(NH<sub>3</sub>-TPD), 美国Micromeritics AutoChemII2920型, 准确称取0.2000 g干燥的40~60目USY沸石装入石英管中。样品在20 mL·min<sup>-1</sup> He气氛下升温至873 K预处理30 min, 冷却至室温, 以50 mL·min<sup>-1</sup>的速率通入30 min 10% NH<sub>3</sub>-90% He。然后切换为20 mL·min<sup>-1</sup>的He并升温至273 K吹扫60 min至基线平稳, 最后切换为50 mL·min<sup>-1</sup>的He, 以10 K·min<sup>-1</sup>的速率从373 K升温到873 K进行氨气脱附, 同时采用TCD检测器记录信号。根据气体标定, 可以得知氨气脱附量。傅里叶变换红外光谱仪, Thermo Fisher Nicolet IS10型。用吡啶红外(Py-IR)分析表征沸石的酸量、酸性质。将待测USY样品充分研磨后, 于373 K下干燥2 h, 在5 MPa的压力下制成直径为12 mm的自支撑圆片。将自支撑片干燥称重后置于装有CaCl<sub>2</sub>窗口的红外真空池中, 在673 K、10<sup>-4</sup> Pa下预处理2 h后用于羟基红外的测定, 采集范围为4000~1400 cm<sup>-1</sup>。将预处理的样品与吡啶蒸气进行吸附1 min, 平衡20 min后, 分别在473 K和623 K条件下真空脱附(真空度10<sup>-4</sup> Pa)1 h, 降至室温, 收集相应的红外吸收光谱。采集范围为1300~1700 cm<sup>-1</sup>。固体铝核磁共振(<sup>27</sup>Al MAS MNR), 美国Varian-300 MHz型, 共振频率为78.1 MHz, 脉宽0.4  $\mu$ s(< $\pi/12$ ), 循环延迟时间1 s, 扫描1600次, 用Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>化学位移定标。扫描电镜(SEM), Quanta 200F型。荷兰FEI公司生产的Quanta 200F型, 加速电压20~30 kV, 分辨极限约1.2 nm, 放大倍数25~200 K倍。透射电子显微镜(TEM), FEI F20型, 加速电压为200 kV, 点分辨率为0.24 nm。

### 1.5 催化剂评价装置及方法

重油催化裂化反应是以大连减压瓦斯油(VGO)为原料。所使用的装置为美国Kayser Technology(KTI)技术公司设计并制造的Advanced Catalyst Evaluation(ACE)R<sup>+</sup>催化剂评价设备。实验条件: 催化剂的填充量为9 g, 进油量为1.5 g, 剂油比为6, 反应器出口温度稳定在803 K, 进料速率为1.5 g·min<sup>-1</sup>, 汽提时间为50~150 s。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 相对结晶度和物化性质

图1展示了4种USY沸石的XRD谱图。结果表明, 改性得到4种USY沸石的衍射峰, 均归属于FAU型沸石, 峰形保持完整, 并且无杂晶峰出现, 说明USY沸石骨架结构保存较好。改性过程中各样品的相对结晶度计算结果列于表1。由表1可知, 经高硅NaY<sub>1</sub>改性得到的第一次水热样品和第二次水热样品的相对结晶度均比低硅NaY<sub>2</sub>改性样品高10%。混合改性样品USY<sub>3</sub>的相对结晶度比高硅NaY改性样品USY<sub>2</sub>高4%。混合改性样品USY<sub>3</sub>的相对结晶度与机械混合样品USY<sub>4</sub>相当。

USY沸石的物化性质数据列于表2。由表2可知, 4种USY沸石的晶胞常数大小顺序为: USY<sub>2</sub>>USY<sub>3</sub>>USY<sub>1</sub>>USY<sub>4</sub>, 说明在相同改性条件下, 较之对比样机械混合样品USY<sub>4</sub>, 混合改性样品USY<sub>3</sub>的脱铝程度不严重。

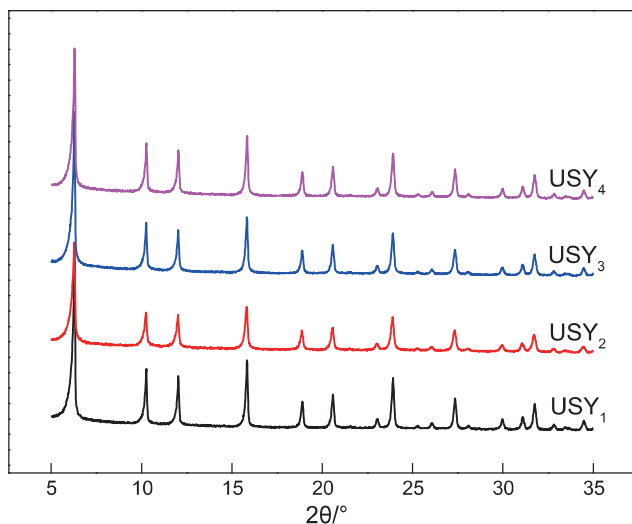


图1 USY沸石的XRD谱图

Fig. 1 XRD patterns of the USY zeolites

表1 改性过程中间产物的相对结晶度数据(%)

Table 1 The relative crystallinity of the Y type zeolites (%)

沸石	USY <sub>1</sub>	USY <sub>2</sub>	USY <sub>3</sub>	USY <sub>4</sub>
NaY沸石原粉	93	90	86	—
第一次离子交换样品	90	89	91	—
第一次水热处理样品	80	67	78	—
第二次离子交换样品	87	79	81	—
第二次水热处理样品	77	66	70	71

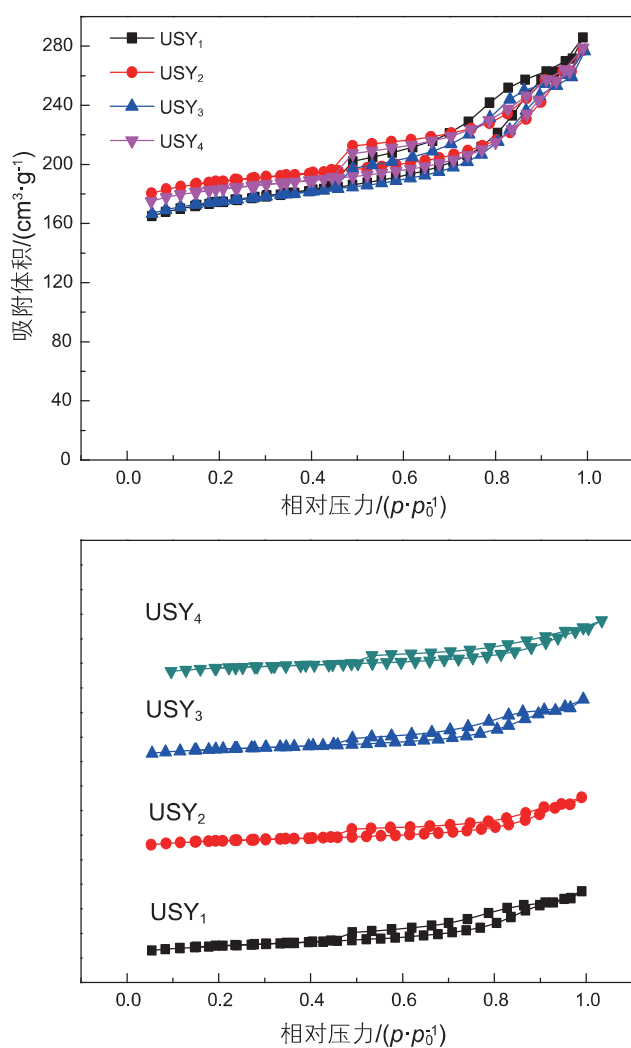
表 2 USY 沸石的物化性质数据

Table 2 Physical and chemical properties of USY zeolites

沸石	$a_0/\text{\AA}$	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O/wt%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /wt%	SiO <sub>2</sub> /wt%
NaY <sub>1</sub>	24.582	5.3	13.60	19.62	66.20
NaY <sub>2</sub>	24.710	4.3	16.42	22.81	60.37
USY <sub>1</sub>	24.396	14.3	0.40	19.68	79.62
USY <sub>2</sub>	24.408	13.4	0.93	20.81	77.94
USY <sub>3</sub>	24.403	13.7	0.66	23.06	76.03
USY <sub>4</sub>	24.394	14.3	0.48	18.76	80.48

## 2.2 织构性质

USY 沸石的 N<sub>2</sub> 物理吸附脱附等温线和脱附支孔径分布图分别列于图 2 和图 3。结果表明, 4 种 USY 沸石的氮气吸附脱附等温线均呈现典型 IV 型, 存在

图 2 USY 沸石的 N<sub>2</sub> 物理吸附脱附等温线Fig. 2 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms for USY zeolites

比较明显的等温线闭合滞后环。4 种 USY 沸石的孔径呈现双峰分布, 都在 4 nm 位置出现所谓的“介孔分布”, 此外, 这些样品也都在 6~100 nm 范围内有很宽的介孔分布。USY 样品的最可几分布分别为: USY<sub>1</sub> (13.4 nm), USY<sub>2</sub> (9.0 nm), USY<sub>3</sub> (10.0 nm), USY<sub>4</sub> (10.6 nm), USY<sub>3</sub> 样品的孔分布和孔体积更接近 USY<sub>2</sub>, 孔分布较集中, 而 USY<sub>4</sub> 样品的孔分布和孔体积更接近 USY<sub>1</sub>, 孔分布较宽。

4 种 USY 沸石的织构性质列于表 3。结果表明, USY 沸石的介孔体积大小顺序为: USY<sub>2</sub>>USY<sub>3</sub>>USY<sub>1</sub>>USY<sub>4</sub>, USY<sub>3</sub> 的介孔体积为 0.200 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>, 比 USY<sub>4</sub> 的介孔体积高 0.012 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>, 相对提高 6.4%。但混合改性样品的微孔体积和微孔面积均低于 USY<sub>4</sub>。这与表 2 中的晶胞数据变化规律一致。说明与分别改性相比, 在混合改性条件下, USY<sub>3</sub> 样品整体上能够实现更有效的晶胞收缩, 更有利于介孔的形成。

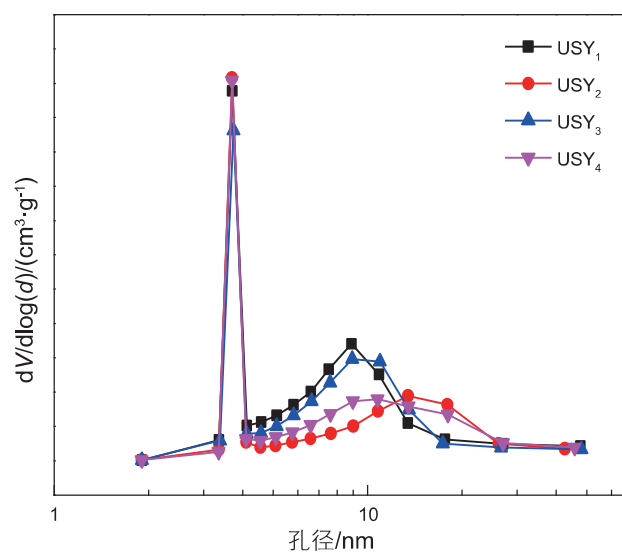


图 3 USY 沸石的脱附支孔径分布图

Fig. 3 The pore size distributions from the desorption branch of USY zeolites

表3 USY沸石的织构性质数据

Table 3 Textural properties of USY zeolites

沸石	BET比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	微孔面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	总孔体积/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	微孔体积/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	介孔体积/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )
USY <sub>1</sub>	610	523	0.429	0.253	0.176
USY <sub>2</sub>	567	456	0.442	0.221	0.221
USY <sub>3</sub>	568	471	0.428	0.228	0.200
USY <sub>4</sub>	594	503	0.431	0.243	0.188

### 2.3 NH<sub>3</sub>-TPD 酸性分析

酸强度和酸密度是沸石的重要性质,合理减少酸中心密度、提高酸强度能够改善催化裂化反应性能。4种USY沸石的NH<sub>3</sub>-TPD曲线见图4。表4中列出了4种USY沸石的出峰温度和氨气脱附量,出峰温度高低顺序为:USY<sub>3</sub>>USY<sub>4</sub>>USY<sub>1</sub>>USY<sub>2</sub>。氨脱附量大小顺序为:USY<sub>3</sub>>USY<sub>4</sub>=USY<sub>1</sub>>USY<sub>2</sub>。图4和表4的结果均说明混合改性样品USY<sub>3</sub>的酸强度和酸量比其他样品高。

### 2.4 Py-IR 表征

USY沸石中同时含有Brønsted酸(B酸)和Lewis酸

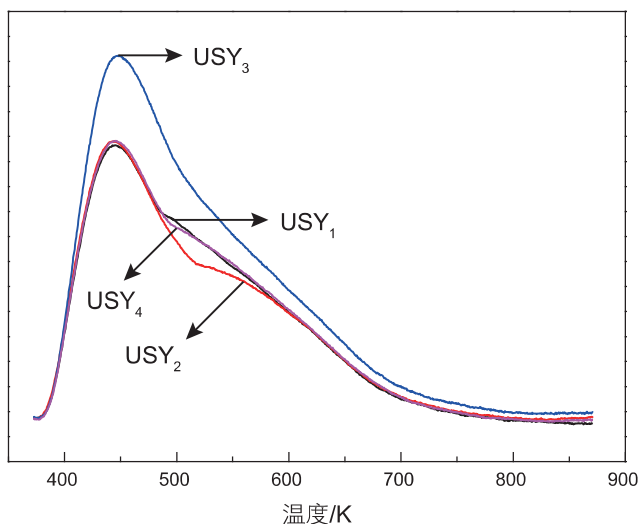
图4 USY沸石的NH<sub>3</sub>-TPD曲线Fig. 4 NH<sub>3</sub>-TPD curves of USY zeolites

表4 USY沸石的出峰温度和氨脱附量数据

Table 4 The peak temperature and the amount of ammonia desorption of USY zeolites

沸石	出峰温度/K	氨脱附量/(mmol·g <sup>-1</sup> )
USY <sub>1</sub>	445.4	0.790
USY <sub>2</sub>	445.1	0.761
USY <sub>3</sub>	448.5	0.988
USY <sub>4</sub>	446.9	0.790

(L酸)中心,其中B酸中心主要与Si-O-Al结构相关,而L酸中心则与Al-O-Al结构有关,Si-OH和Al-OH的存在影响着酸性的变化。选取吡啶为探针分子研究USY沸石孔道中B酸中心与L酸中心分布的影响,见表5。由表5可知,USY<sub>3</sub>沸石的总酸量和强酸量均为最高,总B酸/总L酸比值最高。

### 2.5 <sup>27</sup>Al 固体核磁表征

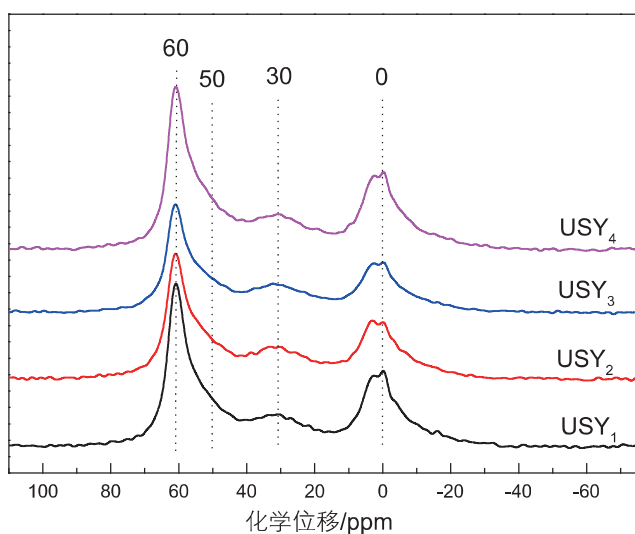
固体核磁技术(MAS NMR)准确快速,对被分析物质无损伤,对局部结构变化敏感,在分子筛的结构研究中得到了广泛的应用,Al谱用于检测沸石中Al原子的配位情况。图5为4种USY样品的<sup>27</sup>Al MAS NMR谱图。从图5看出,4种USY沸石均在化学位移为60 ppm、50 ppm、30 ppm和0 ppm处有明显的峰。其中,化学位移在60 ppm附近位置的出峰代表了骨架四配位铝,0 ppm附近位置的出峰代表了非骨架六配位铝[Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>,50 ppm和30 ppm附近的峰只有在高温水热处理时才产生,50 ppm附近位置的出峰代表了四配位无定形SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,30 ppm附近位置的出峰代表了五配位非骨架铝<sup>[32]</sup>。

### 2.6 USY沸石的微观形貌

4种USY沸石的扫描电镜图片见图6。从图6看出,经过离子交换和水热脱铝改性之后,USY<sub>1</sub>和USY<sub>4</sub>样品的晶体相貌接近,仍具有FAU沸石典型的八面体外形,晶粒棱角分明,沸石中的无定型物质较

表5 以吡啶为探针分子测定的USY沸石的酸量数据  
Table 5 The acid quantity of USY zeolite using pyridine as probe molecule

沸石	总酸量/(μmol·g <sup>-1</sup> )		中强酸量/(μmol·g <sup>-1</sup> )	
	c(B)	c(L)	c(B)	c(L)
USY <sub>1</sub>	397	424	222	219
USY <sub>2</sub>	333	359	201	205
USY <sub>3</sub>	499	531	333	349
USY <sub>4</sub>	392	420	214	218

图 5 USY 沸石的  $^{27}\text{Al}$  固体核磁谱图Fig. 5  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra of USY zeolites

少。USY<sub>2</sub> 和 USY<sub>3</sub> 沸石的晶体相貌接近，小晶粒略多。

4 种 USY 沸石的透射电镜图片见图 7。USY 沸石样品出现的介孔在电镜照片上表现为白色均匀透光点，明显地分散在沸石晶粒上，连通的介孔也很明显。

## 2.7 催化裂化性能评价

USY 沸石的孔结构与酸性质直接决定了催化剂的性能优劣，在 ACE 装置上考察 4 种催化剂的催化裂化性能。表 6 为大连减压瓦斯油的催化裂化产物选择性分布。结果表明，与 Cat<sub>1</sub> 相比，Cat<sub>3</sub> 的液化石油气收率提高 0.13wt%，汽柴油收率提高 0.19wt%。与 Cat<sub>2</sub> 相比，Cat<sub>3</sub> 的汽柴油总收率提高 0.44wt%，焦炭产率明显降低 1.01wt%。Cat<sub>3</sub> 的各项催化裂化评价数据均

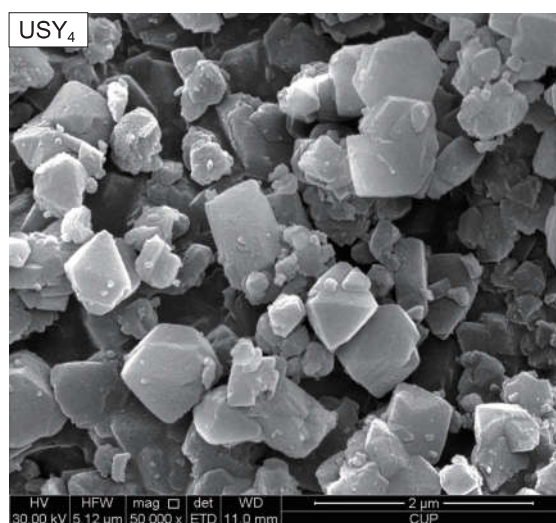
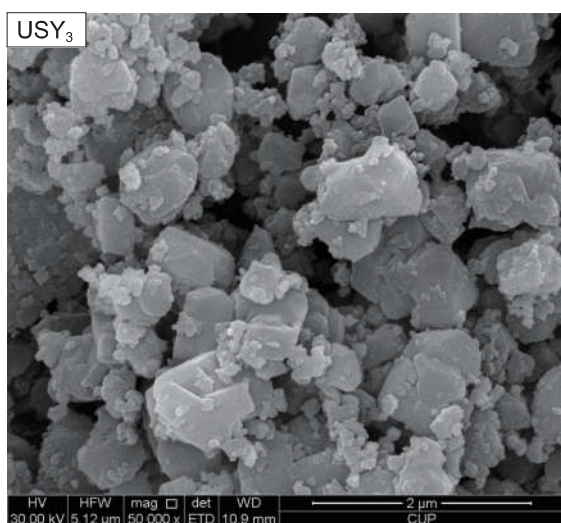
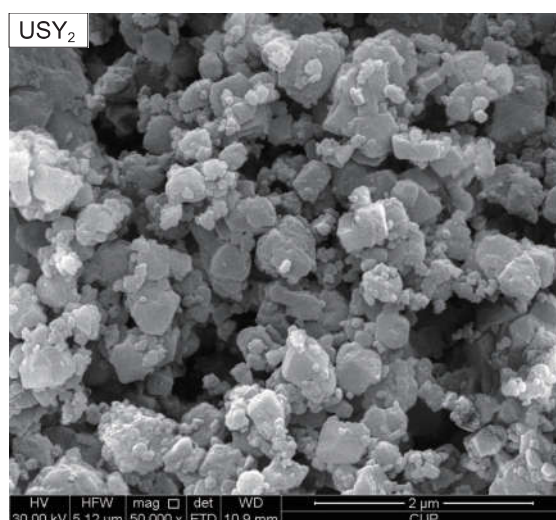
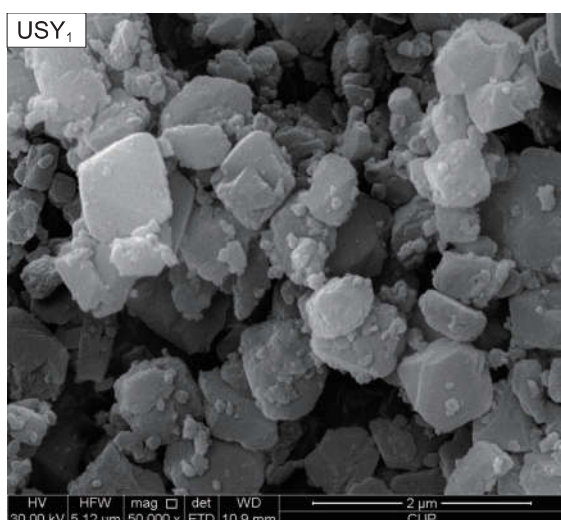


图 6 USY 沸石的扫描电镜图片

Fig. 6 SEM images of USY zeolites

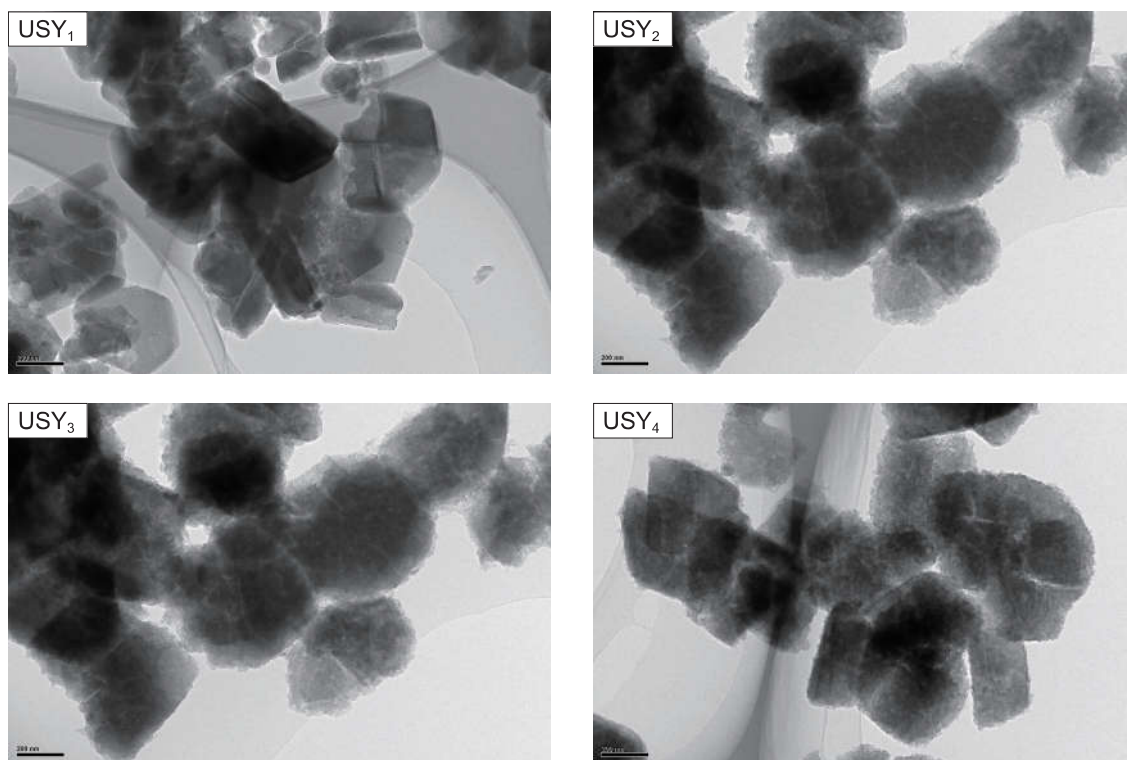


图7 USY沸石的透射电镜图片

Fig. 7 TEM images of USY zeolites

表6 减压瓦斯油在ACE评价装置上的产物分布/wt%

Table 6 Products distribution of vacuum gas oil catalytic cracking on ACE unit/wt%

催化裂化产物	Cat <sub>1</sub>	Cat <sub>2</sub>	Cat <sub>3</sub>	Cat <sub>4</sub>
干气	3.11	3.17	3.07	3.25
液化石油气	21.17	20.40	21.30	22.04
汽油	41.78	41.45	42.51	40.06
柴油	19.99	20.07	19.45	20.38
渣油	5.69	5.67	5.44	5.67
焦炭	8.26	9.24	8.23	8.60
汽油+柴油	61.77	61.52	61.96	60.44

优于对比催化剂Cat<sub>4</sub>, 具体数据为: 汽柴油总收率提高1.52wt%, 干气收率降低0.18wt%, 液化石油气收率提高0.74wt%, 焦炭产率降低0.37wt%。这归因于催化剂的活性组分USY<sub>3</sub>样品具有适当的介孔体积和酸量, 使其能够使重油大分子在催化剂中的扩散更好, 有效地利用沸石的活性中心, 从而提高了汽油和柴油的选择性, 减少了焦炭的生成。

### 3 结论

本文采用级配策略, 将不同硅铝比混合改性, 得

到介孔体积和酸性匹配效果较好的USY沸石, 其催化剂的催化裂化性能也较好。

(1) 先将两种不同硅铝比的NaY沸石按照一定比例混合均匀, 再进行“二交二水热”改性制备USY沸石。

(2) 与高硅NaY改性样品USY<sub>1</sub>和低硅NaY改性样品USY<sub>2</sub>相比较, 混合改性样品USY<sub>3</sub>既含有丰富的介孔体积, 又保留了较高的酸量。同时, 将USY<sub>1</sub>和USY<sub>2</sub>按一定比例进行简单机械混合得到USY<sub>4</sub>沸石, USY<sub>3</sub>的介孔体积和酸量均高于机械混合USY<sub>4</sub>。

(3) 混合改性制备的催化剂具有较好的催化裂化

性能。汽柴油总收率为 61.96wt%，同时保持了低的焦炭产率(8.23wt%)。与 USY 机械混合催化剂相比，干气收率降低 0.18wt%，液化石油气收率提高 0.74wt%，汽柴油总收率提高 1.52wt%，焦炭产率降低 0.37wt%。

## 参考文献

- [1] SU J, XU X, LIU W, et al. Research on catalytic performance of small crystal particle size Y zeolites[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2000, 31(1): 54–57.
- [2] FLEISCH T H, MEYERS B L, RAY G J, et al. Hydrothermal dealumination of faujasites[J]. *Journal of Catalysis*, 1986, 99(1): 117–125.
- [3] DATKA J, KOLIDZIEJSKI W, KLINOWSKI J, et al. Dealumination of zeolite Y by H4EDTA[J]. *Catalysis Letters*, 1993, 19: 159–165.
- [4] LIU H, LIU X, LI X, et al. Study of dealumination of NaY zeolite with different acids[J]. *Petrochemical industry*, 1998, 27: 880–885.
- [5] LIU X, YAN Z. Optimization of nanopores and acidity of USY zeolite by citric modification[J]. *Catalysis Today*, 2001, 68(1–3): 145–154.
- [6] KIM J T, KIM M C, OKAMOTO Y, et al. Acid attack theory of dealumination in cation-exchanged faujasite[J]. *Journal of Catalysis*, 1989, 115(2): 319–325.
- [7] GROEN J C, MOULIJN J A, PÉREZ-RAMÍREZ J. Alkaline posttreatment of MFI zeolites from accelerated screening to scale-up[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2007, 46(12): 4193–4201.
- [8] QIN Z, SHEN B, GAO X, et al. Mesoporous Y zeolite with homogeneous aluminum distribution obtained by sequential desilication-dealumination and its performance in the catalytic cracking of cumene and 1,3,5-triisopropylbenzene[J]. *Journal of Catalysis*, 2011, 278(2): 266–275.
- [9] QIN Z, SHEN B, YU Z, et al. A defect-based strategy for the preparation of mesoporous zeolite Y for high-performance catalytic cracking[J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 298: 102–111.
- [10] DONK S V, JANSSEN A H, BITTER J H, et al. Generation, characterization, and impact of mesopores in zeolite catalysts[J]. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 2003, 45(2): 297–319.
- [11] LIU B, MENG Q, GAO S. Hydrocracking performance of USY modified by dealumination with oxalic acid[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2010, 38(4):496–501.
- [12] YUAN D, KANG C, WANG W, et al. Creation of mesostructured hollow Y zeolite by selective demetallation of an artificial heterogeneous Al distributed zeolite crystal[J]. *Catalysis Science Technology*, 2016, 6(23): 8364–8374.
- [13] LI C, GUO L, LIU P, et al. Defects in AHFS-dealuminated Y zeolite: A crucial factor for mesopores formation in the following base treatment procedure[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 255(1): 242–252.
- [14] GUO D, SHEN B, QI G, et al. Unstable-Fe-site-induced formation of mesopores in microporous zeolite Y without using organic templates[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(20): 2660–2663.
- [15] GUO D, SHEN B, QIN Y, et al. USY zeolites with tunable mesoporosity designed by controlling framework Fe content and their catalytic cracking properties[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015, 211: 192–199.
- [16] MI S, WEI T, SUN J, et al. Catalytic function of boron to creating interconnected mesoporosity in microporous Y zeolites and its high performance in hydrocarbon cracking[J]. *Journal of Catalysis*, 2017, 116–126.
- [17] BEYER H K, BELENYKAJA I. A new method for the dealumination of faujasite-type zeolites[J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1980, 5: 203–210.
- [18] XIE P, ZHANG Y, ZHENG L. Isomorphous substitution of faujasite with (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>. I. Reaction conditions and properties of products[J]. *Journal of Catalysis*, 1991, 12(1): 32–37.
- [19] HE Y, LI C, MIN E. A mechanism study of framework Si-Al substitution in Y zeolite during aqueous fluorosilicate treatment[J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1989, 49: 189–197.
- [20] 覃正兴, 申宝剑. 水热处理过程中 Y 分子筛的骨架脱铝/补硅及二次孔的形成[J]. *化工学报*, 2016, 67(8): 3160–3169. [QIN Z X, SHEN B J. Dealumination, silicon reinsertion, and secondary pore formation in steaming of zeolite Y[J]. *CIESC Journal*. 2016, 67(8): 3160–3169.]
- [21] SATO K, NISHIMURA Y, SHIMADA H. Preparation and activity evaluation of Y zeolites with or without mesoporosity[J]. *Catalysis Letters*, 1999, 66: 83–87.
- [22] CHAUVIN B, MASSIANI P, DUTARTRE R, et al. Factors affecting the steam dealumination of zeolite omega[J]. *Zeolites*, 1990, 10(3): 174–182.
- [23] DUTARTRE R, MÉNORVAL L C De, RENZO F Di, et al. Mesopore formation during steam dealumination of zeolites: Influence of initial aluminum content and crystal size[J]. *Microporous Materials*, 1996, 6(5–6): 311–320.



- [24] AJOT H, JOLY J F, LYNCH J, et al. Formation of secondary pores in zeolites during dealumination: Influence of the crystallographic structure and of the Si/Al ratio[J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1991, 62: 583–590.
- [25] DE JONG K P, ZEČEVIĆ J, FRIEDRICH H, et al. Zeolite Y crystals with trimodal porosity as ideal hydrocracking catalysts[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(52): 10074–10078.
- [26] JANSSEN A H, TALSMA H, STEENBERGEN M J Van, et al. Homogeneous nucleation of water in mesoporous zeolite cavities[J]. *Langmuir*, 2003, 20(1): 41–45.
- [27] WITTE B D, PATARIN J, NOUEN D L, et al. Cyclic polyols: a new class of structure-directing agents? Study of inositol in the synthesis of FAU- and LTA-type zeolites[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998, 23(1): 11–22.
- [28] HE D W, YUAN D H, SONG Z J, et al. Inside Cover: Palladium-Catalyzed Asymmetric Dihydroxylation of 1,3-Dienes with Catechols[J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2019, 40(1): 52–59.
- [29] ZHU D L, WANG L Y, FAN D, et al. A bottom-up strategy for the synthesis of highly siliceous faujasite-type zeolite[J]. *Advanced Material*, 2020, 32(26): 2000272.
- [30] 宋海涛, 朱玉霞, 田辉平, 等. 催化裂化催化剂混仓生产技术的可行性研究[J]. *石油炼制与化学*, 2018, 49(11): 7–11. [SONG H T, ZHU Y X, TIAN H P, et al. Feasibility study of FCC catalyst blending technology[J]. *Petroleum processing and petrochemicals*, 2018, 49(11): 7–11.]
- [31] SHEN W, GAO X, QIN S, et al. Method for synthesizing NaY molecular sieve[P]. CN103449468B, 2015.
- [32] YAN Z, MA D, ZHUANG J, et al. On the acid-dealumination of USY zeolite: a solid state NMR investigation[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2003, 194(1–2): 153–167.

(责任编辑 韩晔华 编辑 马桂霞)