

文章编号: 0253-2409(2015)02-0214-07

## NaY 分子筛的改性及吸附脱氮性能

洪新, 唐克

(辽宁工业大学 化学与环境工程学院, 辽宁 锦州 121001)

**摘要:** 采用离子交换法用  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  阳离子改性 NaY 分子筛, 并利用 XRD、FT-IR 和低温  $\text{N}_2$  吸附-脱附等方法对改性的分子筛进行了表征。XRD 和 FT-IR 表征结果表明, 改性后的分子筛骨架完好。Cr 改性 Y 分子筛 (CrY) 的比表面积、孔体积及平均孔径均较小, 但存在部分介孔。研究了改性分子筛对含喹啉模拟燃料的吸附脱氮, 喹啉分子尺寸的模拟结果为  $0.7116 \text{ nm} \times 0.5002 \text{ nm}$ , 说明其并不易进入 Y 型分子筛  $0.74 \text{ nm}$  的微孔。吸附脱氮结果表明, CrY 的脱氮效果最好, CuY 和 ZnY 次之,  $\text{NH}_4\text{Y}$  效果最差, 改性分子筛的吸附脱氮性能与金属离子的价态有关, 同价金属离子改性后的分子筛, 吸附时间对其影响趋势相同, 且金属离子价态越高, 改性分子筛的吸附脱氮性能越好。吸附温度对 CrY 和  $\text{NH}_4\text{Y}$  分子筛吸附脱除喹啉的影响不大, 可在室温下使用, 但高温有利于 CuY 和 ZnY 吸附脱氮。XRD 表征结果表明, 焙烧后 CrY 分子筛骨架已完全塌陷失去了绝大部分吸附脱氮性能。

**关键词:** 喹啉; Y 分子筛; 改性; 模拟燃料; 脱氮

**中图分类号:** TE624.9 **文献标识码:** A

## Modification and adsorptive denitrification of NaY molecular sieve

HONG Xin, TANG Ke

(School of Chemical and Environmental Engineering, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001, China)

**Abstract:** NaY molecular sieve, modified by  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  metallic cations, were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectrum (FT-IR) and nitrogen adsorption. XRD and FT-IR results indicated that the crystalline structure of the Y molecular sieve was not changed after modification. The average pore size, Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area and the pore volume of CrY was smaller than other modified molecular sieves. CrY had some mesopores. The modified molecular sieve was used to adsorb nitrogen from simulated fuel containing quinoline. The molecular size of quinoline, calculated by using density functional theory (DFT), was  $0.7116 \text{ nm} \times 0.5002 \text{ nm}$ , implying that the quinoline can not access easily to the  $0.74 \text{ nm}$  microporous pores of Y molecular sieve. The denitrification performance of modified catalysts was in the order: CrY, CuY, ZnY and  $\text{NH}_4\text{Y}$ , which implying that the absorption denitrification performance of modified Y molecular sieve related to valence state of metal ion. The result showed that the effects of absorption time on denitrification removal at modified Y molecular sieve by same valence metal ions were showed the same trend and the higher the valence, the higher the denitrification removal. Adsorption temperature had little influence on the denitrification removal by using CrY and  $\text{NH}_4\text{Y}$  molecular sieve could be used at room temperature. The adsorption removal of quinoline by CuY and ZnY increased with the increasing temperature. The calcination had effects on the denitrification performance of CrY. The XRD measurement showed that the skeleton of CrY molecule sieve had been burned down and had almost totally lost its denitrification capability.

**Key words:** quinoline; Y molecule sieve; modification; simulated fuel; denitrification

石油产品中的含氮化合物根据能否被高氯酸-冰乙酸滴定可分为碱性氮化物和酸性氮化物, 碱性氮化物对石油产品的危害较大, 主要有吡啶类、喹啉类、异喹啉类<sup>[1,2]</sup>。碱性氮化物的存在不仅会使催化剂中毒, 影响油品的氧化安定性, 颜色变深, 而且含氮化合物燃烧以  $\text{NO}_x$  形式排放到大气中,  $\text{NO}_x$  是光化学烟雾链反应的主要引发物质, 也是产生酸

雨现象的主要污染物质, 因此, 必须对石油产品中的含氮化合物进行脱除处理<sup>[3]</sup>。目前, 油品中碱氮脱除的方法主要有加氢脱氮和非加氢脱氮方法, 非加氢工艺主要有溶剂萃取法、酸精制法、络合脱氮法、吸附法等, 吸附脱氮以其操作简单、吸附效率高、易再生等特点倍受关注<sup>[4,5]</sup>。但常规吸附剂选择性差, 吸附容量低, 分子筛是一种人们研究较多的脱除

收稿日期: 2014-08-21; 修回日期: 2014-10-17。

基金项目: 辽宁省自然科学基金(2014020113); 辽宁省高等学校优秀人才支持计划(LJQ2012057); 辽宁工业大学教师启动资金(X201311)。

联系作者: 唐克, Tel: 0416-4198019, Fax: 0416-4198019, E-mail: tangke0001@163.com。

油品中的氮化物或硫化物吸附剂,但如何提高分子筛选择性和吸附容量成为目前分子筛研究的重心<sup>[6]</sup>。目前,对分子筛进行改性处理后,研究较多的是利用改性分子筛进行油品脱硫研究<sup>[7-9]</sup>,人们也研究了一些分子筛类脱氮吸附剂,如介孔 SBA-15<sup>[10,11]</sup>、Y 型分子筛<sup>[12,13]</sup>、硅胶<sup>[14,15]</sup>、介孔 MCM-41 分子筛<sup>[16,17]</sup>等,但采用多种阳离子改性 NaY 型分子筛吸附脱氮进行系统的研究报道还极少。实验利用离子交换法对 NaY 分子筛进行多种改性处理,并详细研究改性分子筛对含有喹啉模拟燃料的吸附脱氮效果。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂和方法

试剂:  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 、喹啉,中国医药集团化学试剂公司;正庚烷,天津市富宇精细化工有限公司;以上试剂均为分析纯。NaY 分子筛原粉,南开大学催化剂厂。

NaY 分子筛改性:分别取 NaY 分子筛 10 g,置于 250 mL 0.1 mol/L  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  或  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  溶液中微沸的条件下回流 6 h 或 0.05 mol/L  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液中 50 °C 回流 6 h 后,抽滤、洗涤至滤液 pH 值为中性后干燥。分别交换处理 4 次后,得到改性后的  $\text{NH}_4\text{Y}$ 、 $\text{CuY}$ 、 $\text{ZnY}$  和  $\text{CrY}$  分子筛。

实验中以喹啉的正庚烷溶液作为模拟燃料,模拟燃料中氮含量为 1 737.35  $\mu\text{g/g}$  (喹啉含量 16.03 mg/g)。

静态吸附脱氮实验:将改性后的分子筛吸附剂和 25 mL 模拟燃料加入到三角瓶中,在一定温度下,磁力搅拌吸附后,4 000 r/min 离心分离 15 min,剂油分离,取上层清液进行氮含量分析。

碱氮含量测定:SH/T 0162-92。

### 1.2 表征测试方法

XRD 测试:德国布鲁克公司 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪,Cu  $K\alpha$  射线,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描速率 4(°)/min,5°~70°扫描。

FT-IR 测试条件:美国 Perkin-Elmer 公司 SpectrumTM GX 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR),扫描 16 次,500~4 000  $\text{cm}^{-1}$ 测定,KBr 压片,中红外 DTGS 检测器,分辨率 4  $\text{cm}^{-1}$ 。

$\text{N}_2$  吸附-脱附测试条件:日本 BEL 公司 BelSorp-Max 物理吸附仪。预处理条件统一为 300 °C 下脱气 12 h。在液氮温度(-196 °C)下测试。

实验中选取相对压力( $p/p_0$ )为 0.05~0.3 的等温吸附数据,采用 BET 模型计算样品的比表面积。由相对压力为 0.99 处的氮气吸附量计算样品的孔体积。采用 H-K 模型由氮气吸附等温线的数据计算样品的孔径。

### 1.3 分子模拟方法

分子模拟采用 Materials Studio 软件下的 DMol3 模块(Accelrys 公司开发)。该模块是进行分子 DFT 计算(尤其是大分子)的最快方法之一。研究喹啉分子的结构优化采用加入梯度校正的非局域态密度近似(GGA)的方法,选择 BYLP 泛函来处理交互相关能,对所有元素选择 DNP 基组。

## 2 结果与讨论

### 2.1 改性分子筛的 XRD 及红外表征

Y 型分子筛属于酸性分子筛,作为催化剂广泛应用于石油化工生产过程,分子筛的酸强度及酸分布影响分子筛的催化性能和稳定性,因此,有必要对分子筛酸性进行调节,进而改善其吸附性能。目前,用于分子筛改性的方法主要有 3 种;一种是结构改性,即通过水热脱铝改变分子筛的  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比调节分子筛的酸性;二是通过加入不能进入分子筛孔道内部的大分子金属有机化合物,实现对分子筛表面酸性调节,达到改性目的;三是通过可溶性金属阳离子交换方法,对内孔结构改性,改变分子筛的酸性位置或限制内孔直径。实验主要采用  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  等阳离子交换改性,改性后分子筛的 XRD 及红外光谱谱图见图 1 和图 2。

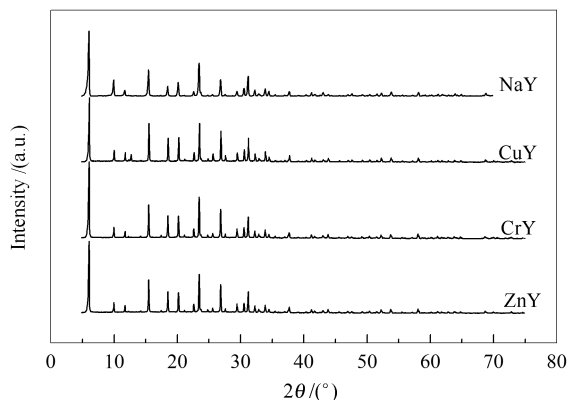


图 1 改性分子筛的 XRD 谱图

Figure 1 XRD patterns of modified zeolite molecular sieves

由图 1 和图 2 可知,改性分子筛的 XRD 谱图出现了全部 NaY 分子筛的特征峰,且与标准 NaY 分子筛的 XRD 谱图完全相同,说明离子交换没有改变分子筛的晶体结构,分子筛骨架未发生任何变化,

并且对分子筛结晶度也没有影响。红外光谱谱图与标准 NaY 分子筛红外光谱谱图特征峰基本一致,这也进一步证明改性后的分子筛骨架并未发生改变。但相同构型的分子筛,其组成上的差别会引起谱峰的变化,在红外光谱谱图波数为  $1024\text{ cm}^{-1}$  处,改性分子筛的特征峰与标准 NaY 分子筛略有不同,该峰归属为 Si-O-T 的不对称伸缩振动<sup>[18]</sup>,这说明交换到 NaY 分子筛上的  $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  等离子对分子筛的红外光谱有一定的影响。

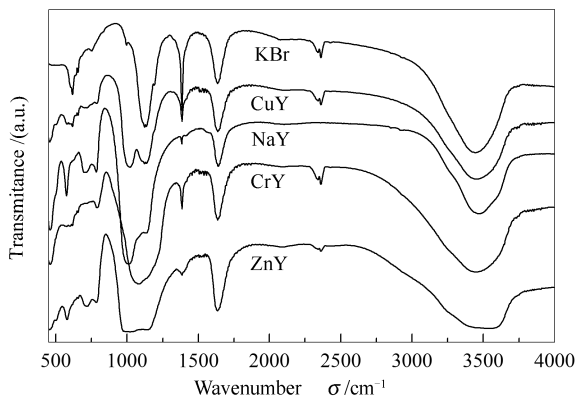


图2 改性分子筛的红外光谱谱图

Figure 2 FT-IR of modified zeolite molecular sieves

## 2.2 改性分子筛的孔结构表征

图3为改性分子筛的吸附曲线及 H-K 孔径分布曲线。

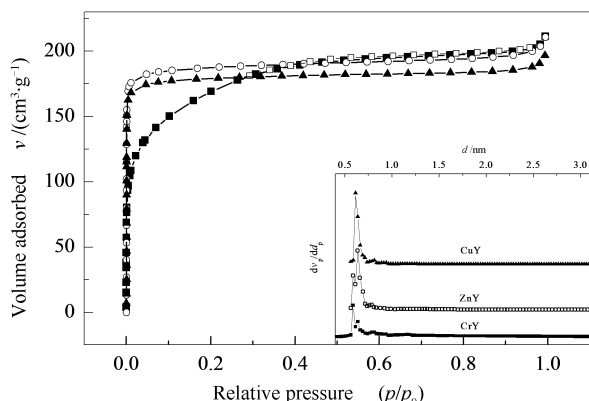


图3 改性分子筛的吸附曲线及 H-K 孔径分布曲线

Figure 3 Adsorption isotherms and pore size distribution of the modified zeolite molecular sieves

■: CrY adsorption; ○: ZnY; □: CrY desorption; ▲: CuY

表1为改性分子筛样品的结构参数。采用 H-K 模型由氮气吸附等温线数据计算 CrY、CuY、ZnY 的平均孔径分别为 0.59、0.61、0.64 nm,这也与图3中各改性分子筛的孔径分布相一致,也与 Y 型分子筛的理论孔径 0.74 nm 非常接近,进一步说明改性

后的 Y 型分子筛具有非常完整的内部晶体结构。由图3可知,CrY 分子筛吸附-脱附等温线之间在相对压力较高时有不太明显的滞后环,并且在相对压力小于 0.4 时吸附曲线明显坡度变缓,其他分子筛的吸附和脱附等温线(图3中未画出)则完全重合,这说明 CrY 分子筛的等温线为 I 和 IV 型的组合,证明 CrY 分子筛中有少量的介孔存在。由表1可知,CrY 分子筛的比表面积和孔体积均小于其他两种分子筛,由孔径分布曲线可知,CrY 分子筛中存在着介孔结构,这是导致其比表面积以及孔体积减小的原因。

表1 改性分子筛样品的结构参数

Table 1 Structure parameters of modified zeolite molecular sieves

Sample	CrY	CuY	ZnY
Surface area $A/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	598.15	713.31	744.61
Pore volume $v/(\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0.3021	0.3745	0.3921

## 2.3 吸附时间对改性分子筛吸附脱氮的影响

作为硅铝酸盐分子筛中的一种,Y 型分子筛也是由 Si、Al、O 形成的四面体通过共享顶点连接成骨架。在这些四面体中,硅和铝都是以高价氧化态的形式出现,采用  $sp^3$  杂化轨道与氧原子成键,Si-O 平均键长为 0.161 nm,Al-O 平均键长为 0.175 nm。在硅铝酸盐分子筛中,每个 T 原子都与 4 个氧原子配位,每个氧桥连接两个 T 原子,因此,由  $[\text{SiO}_4]$  和  $[\text{AlO}_4]$  四面体构成的硅铝酸盐分子筛的骨架带有负电荷,骨架负电荷由骨架外的阳离子平衡;另外 NaY 分子筛的吸附性能较差,采用  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$  离子与 NaY 分子筛进行离子交换改性,可改善分子筛的吸附性能。改性后各分子筛对模拟燃料的吸附脱氮效果见图4。

由图4可知,改性分子筛对喹啉的吸附脱氮效果都有所提高,其吸附容量均大于 NaY 分子筛,其中,CrY 效果最佳,吸附容量明显大于其他离子改性后的分子筛,吸附容量高达 41.61 mg/g;其次为 CuY、ZnY 和  $\text{NH}_4\text{Y}$ ,NaY 效果最差。由表1可知,CrY 的比表面积和孔容明显小于其他改性分子筛,但吸附容量却最高,这一方面是因为对于吸附分子相对较大的喹啉这种碱性氮化物(喹啉分子尺寸见图5),CrY 分子筛中既有微孔又有介孔的孔径结构要优于只有单一微孔结构的 CuY 和 ZnY 分子筛;另一方面,由图4可知,吸附时间对不同金属离子改性后的分子筛吸附喹啉的影响不同,同价金属离子



改性后的分子筛,吸附时间对其影响趋势相同,且金属离子价态越高,改性分子筛的吸附性能越好。主要原因是由于在 Y 型分子筛骨架结构中,位于超笼孔口附近的阳离子数目和种类会影响孔口直径,喹啉分子的动力学直径  $0.65 \text{ nm}^{[19]}$  与 Y 型分子筛的理论孔径  $0.74 \text{ nm}$  比较接近,其分子模拟结果见图 5,分子尺寸为  $0.7116 \text{ nm} \times 0.5002 \text{ nm}$ ,这也与文献中报道喹啉分子的相一致,这就使得改性分子筛的孔径大小对吸附脱氮效果影响非常大。在分子筛离子改性交换过程中遵循电荷数等量交换,因此,对于 NaY 分子筛而言,当分子筛骨架中的  $\text{Na}^+$  离子(见图 6)被  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  二价金属阳离子交换后,原来的阳离子位就有一半空出,使分子筛孔口直径变大,而当分子筛中的  $\text{Na}^+$  离子被  $\text{Cr}^{3+}$  三价金属阳离子交换后,原来的阳离子位就有  $2/3$  被空出,使分子筛孔口直径变得更大<sup>[20]</sup>,前文改性分子筛的孔结构表征也说明 CrY 分子筛存在部分介孔,这就最终使其吸附效果明显增加,所以 CrY 分子筛吸附性能最好, CuY 和 ZnY 次之,  $\text{NH}_4\text{Y}$  效果最差。根据 Pearson 酸碱分类理论,喹啉中的杂原子 N 电负性大(吸电子能力强)、半径小,难被氧化(不易失去电子)、不

易变形(难被极化),属于硬碱;而  $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Na}^+$  为硬酸,  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  为交界酸,  $\text{NH}_4^+$  为软酸,根据 Lewis 酸碱理论,硬酸易于硬碱反应,软酸易于软碱反应原理,也证明了上面结论。  $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Na}^+$  均为硬酸,但 NaY 分子筛的吸附容量明显小于 CrY,一方面是因为 NaY 分子筛孔径较小;另一方面是由于  $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Na}^+$  电子排布不同造成其与喹啉之间的作用方式不同。

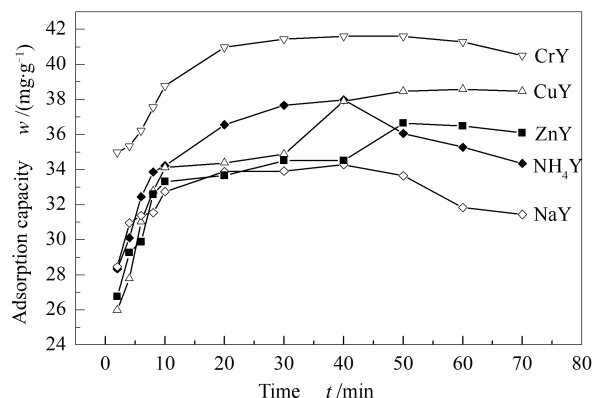


图 4 吸附时间对改性分子筛脱氮吸附容量的影响(吸附温度:  $25^\circ\text{C}$ )

Figure 4 Effect of time on adsorption denitification of the modified zeolite molecular sieves (adsorbent temperature:  $25^\circ\text{C}$ )

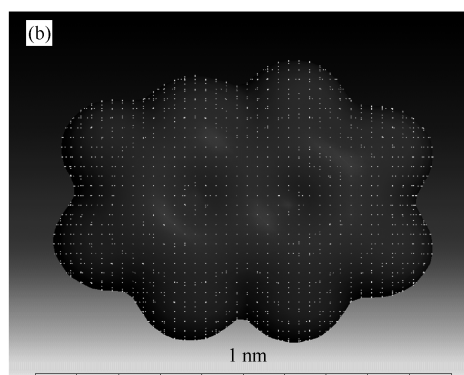
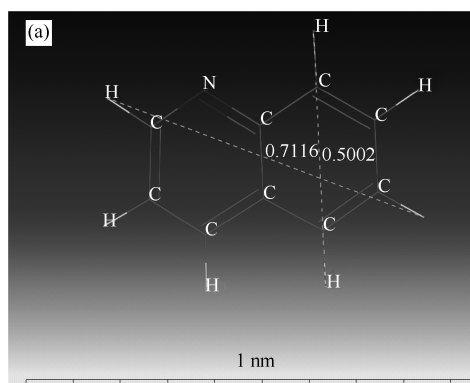


图 5 喹啉分子模拟图

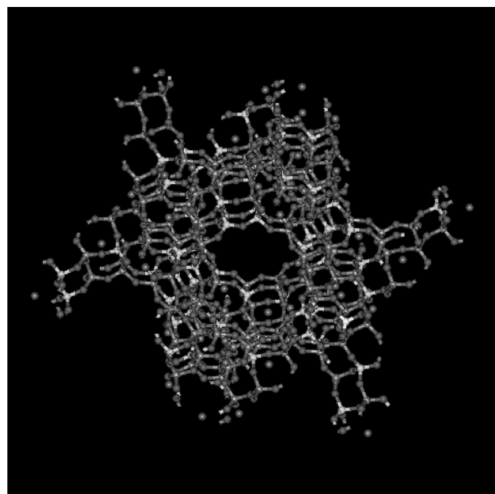
Figure 5 Molecular simulation of quinoline

(a): structure and size of quinoline molecular; (b): orbit and electronic distribution of quinoline molecular

由以上结果还可以看出,当吸附达到一定时间后,继续延长吸附时间,不但不能增加其吸附容量,反而使之降低,且对于不同阳离子改性后的分子筛,下降趋势也有所不同,是由于吸附剂与喹啉间的作用方式不同,喹啉属于含氮杂环化合物,其中, N 的价电子数为 5,其中,两个电子用于成  $\sigma$  键;另一个电子用于成大  $\pi$  键;还有一对孤对电子(见图 5),而  $\text{Cr}^{3+}$  电子排布有未排满的空轨道,根据配位键形成原理, N 可与 CrY 分子筛中的 Cr 形成配位键;而喹

啉存在大  $\pi$  键,也可能与分子筛间形成  $\pi$ -络合键。配位键键能较大,不易脱附,因此,为不可逆吸附,而  $\pi$ -络合键属于弱化学键的范畴,键能介于范德华力和化学键之间,键能相对较弱,另外分子筛对喹啉的吸附除化学吸附,也会发生物理吸附,物理吸附属于可逆吸附,且物理吸附既可以为单分子层吸附,也可以为多分子层吸附,吸附层越厚,外层吸附质所受的作用力越小,因此,吸附搅拌时间过长,可能会发生脱附现象,使吸附容量降低,  $\text{NH}_4\text{Y}$  和 NaY 降低幅

度最大,CrY、CuY 和 ZnY 下降幅度较小,是因为喹啉与 NH<sub>4</sub>Y 和 NaY 发生物理吸附多于 CrY、CuY 和 ZnY。



●:Na; ●:O; ●:Si ●:Al

图6 NaY 分子筛的模拟骨架图

Figure 6 Simulated skeleton of NaY molecule sieve

### 2.4 吸附温度对改性分子筛吸附脱氮的影响

吸附温度对改性分子筛吸附喹啉的影响见图7、图8。

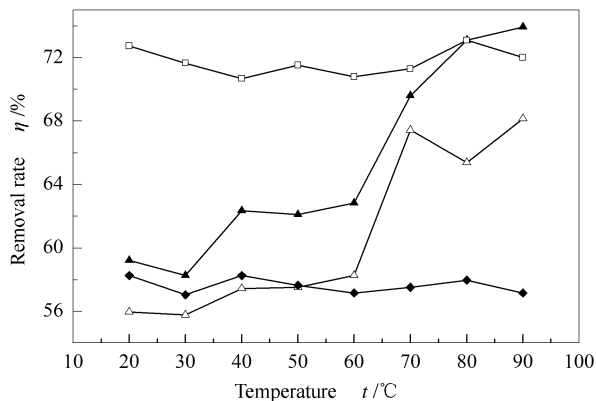


图7 吸附温度对改性分子筛吸附脱氮的影响

Figure 7 Effect of temperature on adsorption denitrification of the modified zeolite molecular sieves

▲: CuY; □: CrY; △: ZnY; ◆: NH<sub>4</sub>Y

由图7和图8可知,吸附温度对CrY和NH<sub>4</sub>Y分子筛吸附喹啉影响较小,温度较高时NH<sub>4</sub>Y的吸附容量略有下降,CrY的吸附容量略有升高,而对CuY和ZnY分子筛的吸附脱氮影响趋势基本相同,温度升高有利于分子筛对喹啉的吸附,其去除率和吸附容量都有较大的提高,而对于CuY和ZnY分子筛,当温度高于60℃时,去除率和吸附容量显著增加,当温度高于80℃时,去除率反而降低。吸附

过程主要分为物理吸附和化学吸附两大类。物理吸附是吸附质分子通过范德华力或氢键等较弱的作用力结合在吸附剂的表面上,其能量一般在10 kJ/mol左右,是一种可逆吸附。而化学吸附是吸附质和吸附剂之间通过强的作用力结合,吸附剂表面和吸附质之间形成共价键、配合键或离子键,化学吸附过程的能量一般明显超过10 kJ/mol,因此,化学吸附是不可逆吸附过程,高温有利于化学吸附,因此,CuY和ZnY分子筛对喹啉的吸附主要是化学吸附。吸附温度对CrY和NH<sub>4</sub>Y分子筛吸附喹啉影响较小,对CrY和NH<sub>4</sub>Y分子筛可选择在室温下进行吸附脱氮实验。

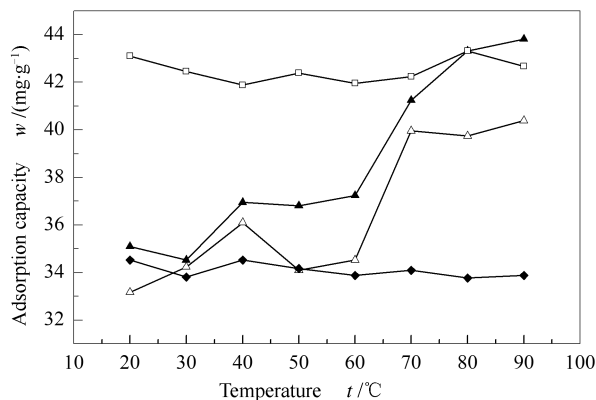


图8 吸附温度对改性分子筛吸附容量的影响(吸附时间:30 min)

Figure 8 Effect of temperature on adsorption capacity of the modified zeolite molecular sieves (adsorbent time: 30 min)

▲: CuY; □: CrY; △: ZnY; ◆: NH<sub>4</sub>Y

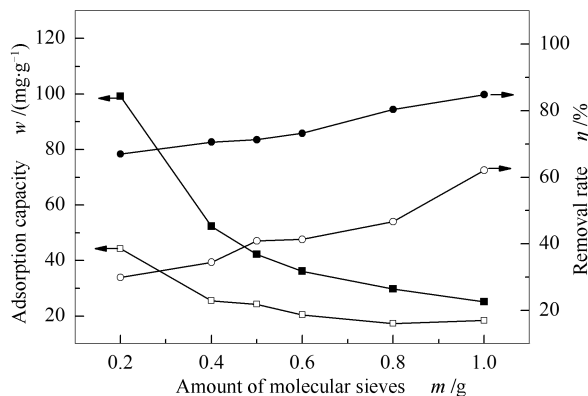


图9 焙烧对改性CrY分子筛吸附脱氮的影响(吸附温度:25℃;吸附时间:30 min)

Figure 9 Effect of calcining on adsorption denitrification of CrY (adsorbent temperature: 25 °C; adsorbent time: 30 min)

●: CrY before calcinated; ○: CrY after calcinated;  
■: CrY before calcinated; □: CrY after calcinated

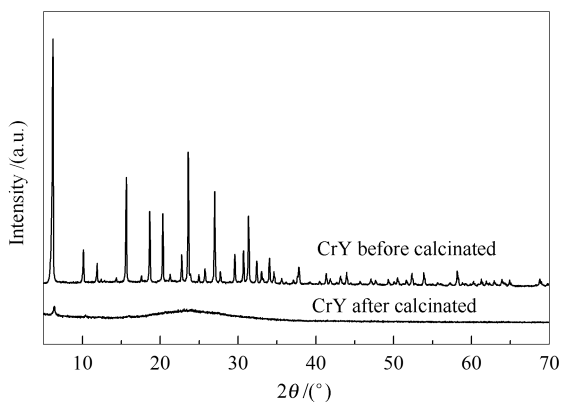


图 10 焙烧前后 CrY 分子筛的 XRD 谱图

Figure 10 XRD patterns of CrY before or after calcination

## 2.5 焙烧对 CrY 分子筛吸附脱氮的影响

焙烧是各种吸附剂制备的重要环节,实验中考察了焙烧对 CrY 分子筛吸附脱氮性能的影响。取 CrY 分子筛适量,程序升温至 500 °C 后焙烧 3 h,并考察焙烧后的分子筛对模拟燃料中喹啉的静态吸附。结果见图 9,由图 9 可知,焙烧后分子筛的吸附容量和去除率都明显降低了,这表明焙烧后分子筛的吸附性能降低了,实验中发现焙烧后分子筛的颜色发生了很大的变化,CrY 由最初的浅绿色变为黄色,说明焙烧温度过高导致了 Y 型分子筛吸附剂骨架坍塌,破坏了分子筛的晶体结构,并堵塞了吸附质传递的通道,从而降低了 Y 型分子筛吸附剂的吸附

## 参考文献

- [1] 瞿玉龙,沈健. HY 分子筛吸附脱除油品中碱性氮化物的研究[J]. 石油炼制与化工, 2011, 42(1): 41-43.  
(ZHAI Yu-long, SHEN Jian. Study on the adsorption of basic nitrogen compounds from oil with HY molecular sieve[J]. Petrol Process Petrochem, 2011, 42(1): 41-43.)
- [2] 张月琴. 直馏柴油和焦化柴油中含氮化合物类型分布[J]. 石油炼制与化工, 2013, 44(1): 41-45.  
(ZHANG Yue-qin. Characterizations of nitrogen compounds in coker gas oil and straight run diesel oil[J]. Petrol Process Petrochem, 2013, 44(1): 41-45.)
- [3] 陈小博,孙金鹏,沈本贤,李春义,杨朝合,山红红,曾飞峙. 碱性氮化物对 USY 和 ZSM-5 型催化裂化催化剂催化性能的影响[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2012, 36(5): 164-168.  
(CHEN Xiao-bo, SUN Jin-peng, SHEN Ben-xian, LI Chun-yi, YANG Chao-he, SHAN Hong-hong, ZENG Fei-zhi. Effect of basic nitrogen compounds on catalytic performance of USY and ZSM-5 catalytic cracking catalysts[J]. J Chin Univ Petrol, 2012, 36(5): 164-168.)
- [4] 刘兴利,王榕,李永红. 吸附法脱除烷基化用汽油中的碱性氮化物[J]. 离子交换与吸附, 2009, 25(1): 45-51.  
(LIU Xing-li, WANG Rong, LI Yong-hong. Denitrogenation of FCC gasoline used as the feedstock of alkylation by several different adsorbents[J]. Ion Exchange Adsorpt, 2009, 25(1): 45-51.)
- [5] 陈月株,孙玉华,周亚松. 石油馏分中脱除氮化物的方法: 中国, CN 1045459C[P]. 1999-10-06.  
(CHEN Yue-zhu, SUN Yu-hua, ZHOU Ya-song. Method of removing nitrogen compounds in petroleum fractions; CN, 1045459C[P]. 1999-10-06.)
- [6] 程时文,兰玲,于彦校,袁晓亮,金君素,吴平易. Y 分子筛改性对其结构和酸性的影响[J]. 石化技术与应用, 2011, 29(5): 401-405.  
(CHENG Shi-wen, LAN Ling, YU Yan-xiao, YUAN Xiao-liang, JIN Jun-su, WU Ping-yi. Effects of modification methods on structure and acidic property of Y zeolite[J]. Petrochem Technol Appl, 2011, 29(5): 401-405.)
- [7] TANG K, HONG X, ZHAO Y H. Adsorptive desulfurization on a heteroatoms Y zeolite prepared by secondary synthesis[J]. Sci China Chem, 2010, 1(53): 281-286.
- [8] 王旺银,潘明雪,秦玉才,王凌涛,宋丽娟. Cu(I)Y 分子筛表面酸性对其吸附脱硫性能的影响[J]. 物理化学学报, 2011, 27(5): 1176-1180.  
(WANG Wang-yin, PAN Ming-xue, QIN Yu-cai, WANG Ling-tao, SONG Li-juan. Effects of surface acidity on the adsorption desulfurization of Cu(I)Y zeolite[J]. Acta Phys-Chim Sin, 2011, 27(5): 1176-1180.)

脱氮能力。焙烧后的 CrY 分子筛的 XRD 表征结果也说明其骨架已经完全塌陷,具体见图 10。

## 3 结论

采用离子交换法对 NaY 分子筛进行了改性,制备了 CrY、CuY、ZnY 分子筛,CrY、CuY、ZnY 平均孔径分别为 0.59、0.61、0.64 nm,但 CrY 中存在部分介孔。3 种分子筛的比表面积及孔体积分别为 598.15、713.31 和 744.61 m<sup>2</sup>/g 以及 0.302 1、0.374 5 和 0.392 1 m<sup>3</sup>/g。

改性分子筛的吸附脱氮结果表明,CrY 的脱氮效果最好,CuY 和 ZnY 次之,NH<sub>4</sub>Y 效果最差,改性分子筛的吸附性能与金属离子的价态有关,同价金属离子改性后的分子筛,吸附时间对其影响趋势相同,且金属离子价态越高,改性分子筛的吸附脱氮性能越好。吸附温度对 CrY 和 NH<sub>4</sub>Y 分子筛吸附喹啉的影响不大,可在室温下使用,升高温度有利于 CuY 和 ZnY 吸附脱氮。500 °C 下焙烧后的 CrY 分子筛骨架已完全坍塌,失去了绝大部分吸附脱氮性能。

## 致谢

感谢辽宁石油化工大学辽宁省石油化工催化科学与技术重点实验室宋丽娟教授提供的分子模拟计算结果。

- [9] 唐克, 洪新, 宋丽娟, 孙兆林. 二次合成 Y 型杂原子分子筛的吸附脱硫研究[J]. 燃料化学学报, 2012, **40**(4): 507-512.  
(TANG Ke, HONG Xin, SONG Li-juan, SUN Zhao-lin. Preparation of heteroatom Y zeolite by secondary synthesis and its performance in adsorptive desulfurization[J]. J Fuel Chem Technol, 2012, **40**(4): 507-512.)
- [10] 朱金柱, 沈健. SBA-15 吸附脱除油品中的碱性氮化物[J]. 石油学报(石油加工), 2012, **40**(11): 566-570.  
(ZHU Jin-zhu, SHEN Jian. Adsorption of basic nitrogen compounds from oil by SBA-15 zeolite[J]. Acta Petrol Sin (Pet Process Section), 2012, **40**(11): 566-570.)
- [11] 朱金柱, 沈健, 韩英. Nb-SBA-15 的制备及吸附脱氮性能[J]. 硅酸盐学报, 2012, **40**(11): 1666-1670.  
(ZHU Jin-zhu, SHEN Jian, HAN Ying. Preparation and adsorption denitrication of Nb-SBA-15 zeolite[J]. J Chin Ceram Soc, 2012, **40**(11): 1666-1670.)
- [12] 徐晓宇, 孙悦, 沈健, 翟玉龙. HY 和 USY 分子筛对模拟油品中碱性氮化物的吸附行为[J]. 化工进展, 2014, **33**(4): 1035-1040.  
(XU Xiao-yu, SUN Yue, SHEN Jian, ZHAI Yu-long. Adsorption behavior of basic nitrides in model oil on HY and USY molecular sieves [J]. Chem Ind Eng Progress, 2014, **33**(4): 1035-1040.)
- [13] 王福帅, 李会鹏, 赵华, 房斌斌. NaY/ $\beta$  复合分子筛改性及对模拟柴油中氮化物的吸附性能[J]. 石油炼制与化工, 2012, **43**(11): 59-62.  
(WANG Fu-shuai, LI Hui-peng, ZHAO Hua, FANG Bin-bin. Modification of NaY/ $\beta$  composite molecular sieve and its adsorption performance of removing nitrogen containing compounds in model oil[J]. Petrol Process Petrochem, 2012, **43**(11): 59-62.)
- [14] 李少凯, 阮本玺, 沈健, 赵明飞. 硅胶吸附脱除模拟油品中的碱性氮化物[J]. 石油炼制与化工, 2013, **44**(6): 22-25.  
(LI Shao-kai, RUAN Ben-xi, SHEN Jian, ZHAO Ming-fei. Study on nitrogen compounds adsorption performance of silica gel[J]. Petrol Process Petrochem, 2013, **44**(6): 22-25.)
- [15] 蒋超. 改性硅胶用于柴油吸附脱氮的基础研究[D]. 中国石油大学, 2010.  
(JIANG Chao. The basic research in denitrogenation of diesel oil by modified silica gel[D]. Beijing: China University of Petroleum, 2010.)
- [16] 迟志明. 介孔分子筛用于柴油吸附脱氮的基础研究[D]. 中国石油大学, 2010.  
(CHI Zhi-ming. Basic research of Al-MCM-41 molecular sieve for denitrogenation of diesel oil[D]. Beijing: China University of Petroleum, 2010.)
- [17] 张晗. 燃料中含氮化合物的吸附脱除[D]. 大连理工大学, 2009.  
(ZHANG Han. Adsorptive removal of nitrogen-containing compounds from fuel[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2009.)
- [18] 肖和淼, 高孝恢. 不同阳离子 Y 型分子筛的红外研究[J]. 中国有色金属学报, 2000, **10**(4): 597-598.  
(XIAO He-miao, GAO Xiao-hui. Infrared spectrum investigation of varied cations Y-type zeolites[J]. Chin J Nonferrous Met, 2000, **10**(4): 597-598.)
- [19] 邵为说, 任靖, 曹光伟, 王安杰, 胡永康. 喹啉对 Ni-Mo 催化剂 HDS 性能的影响[J]. 石油学报(石油加工), 2011, **27**(3): 348-354.  
(SHAO Wei-dang, REN Jing, CAO Guang-wei, WANG An-jie, HU Yong-kang. Effect of quinoline on the HDS performance of Ni-Mo catalysts[J]. Acta Petrol Sin (Pet Process Section), 2011, **27**(3): 348-554.)
- [20] 徐如人, 庞文琴. 分子筛与多孔材料化学[M]. 北京: 科学出版社, 2004.  
(XU Ru-ren, PANG Wen-qing. Chemistry-zeolites and porous materials[M]. Beijing: Science Press. 2004.)