



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104030315 B

(45) 授权公告日 2015. 12. 02

(21) 申请号 201410291270. 2

CN 103801391 A, 2014. 05. 21, 说明书 6-11

(22) 申请日 2014. 06. 25

段.

(73) 专利权人 常州大学

审查员 孔令国

地址 213164 江苏省常州市武进区滆湖路 1 号

(72) 发明人 韶晖 陈晶晶 冷一欣 钟璟

(74) 专利代理机构 常州市英诺创信专利代理事
务所(普通合伙) 32258

代理人 王美华 任晓岚

(51) Int. Cl.

C01B 39/54(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101884936 B, 2010. 11. 17, 说明书 13-49
段.

US 4440871 A, 1984. 04. 03, 权利要求 1.

CN 103771433 A, 2014. 05. 07, 实施例 1.

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种利用天然矿土合成杂原子磷酸铝分子筛的方法

(57) 摘要

本发明属于杂原子磷酸铝分子筛的制备技术领域,具体涉及到一种利用天然矿土合成杂原子磷酸铝分子筛的方法。将经过粉碎、提纯、活化处理后的天然矿土与辅助铝源、磷源、氟离子、水和结构导向剂混合制成料浆并老化;将老化后的料浆置于水热反应釜中,在一定温度和时间下水热晶化,得到分子筛原粉;分子筛原粉于一定温度下煅烧除去结构导向剂,即可得到杂原子磷酸铝分子筛。利用廉价的天然矿土作为硅源和部分铝源,可以大大降低生产成本;天然矿土中的金属源掺杂于分子筛中,增强其酸性和氧化性能。

1. 一种杂原子磷酸铝 MeSAPO 分子筛的合成方法,其特征在于:

所述的合成方法为,利用天然矿土提供分子筛所需的硅源、铝源和掺杂型金属矿物质源,经水热晶化制备 MeSAPO 分子筛;

所述方法的具体步骤为,

(1) 对粉碎后的天然矿土,进行酸化提纯或煅烧活化处理;

(2) 将步骤(1)中酸化或活化过的天然矿土配制成料浆,料浆中各成分和水的摩尔配比为 $n_{Si}:n_{Al}:n_P:n_F:n_{Me}:n_{H_2O} = 0.05 \sim 0.5:0.5 \sim 1.5:0.5 \sim 1.5:0 \sim 0.5:0.003 \sim 0.2:25 \sim 100$,并且加入结构导向剂 SDA,结构导向剂 SDA 与硅、磷、铝元素之和的摩尔比为 $n_{SDA}:(n_{Si}+n_{Al}+n_P) = 0.2 \sim 1.0$,

其中, $n_{Me}:n_{Al} \geq 0.2$,并且添加氟离子,氟的来源为溶质质量分数为 20 wt% 的氢氟酸溶液,氟与铝的摩尔比 $n_F:n_{Al} = 0.1 \sim 0.3$;

(3) 将步骤(2)制备的料浆老化 6h 后,置于水热反应釜中,于 180℃ 下晶化 24h;

(4) 将步骤(3)中水热晶化后的物料经过滤、洗涤、干燥得到分子筛原粉;

(5) 将步骤(4)得到的分子筛原粉于 400 ~ 800℃、2 ~ 20h 下煅烧,除去结构导向剂 SDA,即可得到杂原子磷酸铝分子筛。

2. 如权利要求 1 所述的杂原子磷酸铝 MeSAPO 分子筛的合成方法,其特征在于:步骤(1)中,所述的天然矿土为高岭土、硅藻土、膨润土、铝土和凹凸棒土中的一种或两种以上的混合物,粉碎后的天然矿土,颗粒粒径为 0.1 ~ 100 μm。

3. 如权利要求 1 所述的杂原子磷酸铝 MeSAPO 分子筛的合成方法,其特征在于:步骤(2)中,需要根据天然矿土中硅铝的摩尔比值选择添加或不添加辅助铝源,天然矿土中硅铝的摩尔比 $n_{Si}:n_{Al} = 0 \sim 1$,不添加辅助铝源; $n_{Si}:n_{Al} = 1 \sim 5$,添加辅助铝源。

4. 如权利要求 3 所述的杂原子磷酸铝 MeSAPO 分子筛的合成方法,其特征在于:所述的辅助铝源为拟薄水铝、氢氧化铝、活性氧化铝、异丙醇铝或铝矾土。

5. 如权利要求 1 所述的杂原子磷酸铝 MeSAPO 分子筛的合成方法,其特征在于:步骤(2)中,结构导向剂 SDA 为三乙胺、二异丙胺、二正丙胺、三丙胺、二乙醇胺、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵中的一种或两种以上的混合物。

一种利用天然矿土合成杂原子磷酸铝分子筛的方法

技术领域

[0001] 本发明属于杂原子磷酸铝分子筛的制备技术领域,具体涉及到一种利用天然矿土合成杂原子磷酸铝分子筛的方法。

背景技术

[0002] 现代工业常用沸石分子筛的合成主要以传统化工产品为原料,虽然工艺成熟,产品质量高,但随其它行业对高活性原料的需求增加,制备分子筛所需的含硅、含铝原料和碱的供应日趋紧张,价格不断上涨,导致生产成本低,分子筛的制备技术已远远不能适应其日益广阔应用领域的要求,这些问题制约了分子筛的发展。为了解决这一问题,人们开始关注富含硅铝的天然矿土原料。以天然矿土合成沸石,原料来源丰富,价格低廉,大幅度降低了生产成本。充分利用天然矿土资源,为分子筛的合成开辟了一条新道路,具有广阔的发展前景。

[0003] 目前,以天然矿土为原料合成的分子筛主要类型有硅铝分子筛、硅磷铝分子筛和介孔分子筛。而目前大多数专利和文献中提到的天然矿土是市售的天然矿土,已经过除铁和其他金属元素等的处理。

[0004] 在专利或文献利用天然矿土合成分子筛时,天然矿物中存在的金属矿物质大多作为杂质除去而不被利用。近年来,随着绿色化工过程浪潮的兴起,化工过程中使用无毒无害原料,合理利用原材料、采用低能耗、低污染的化学反应过程生产目标产品已是大势所趋。充分利用天然矿土资源,可作为应用天然矿土合成分子筛这一领域的新方向。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是:提供一种生产成本较低的,通过天然矿土来制备杂原子磷酸铝分子筛(MeSAPO分子筛)的工艺,杂原子磷酸铝分子筛是指:金属矿物质(Me)掺杂的磷酸铝分子筛,

[0006] 工艺为:利用天然矿土提供分子筛所需的硅源、铝源和掺杂型金属矿物质源,经水热晶化制备MeSAPO分子筛。

[0007] 具体操作为:

[0008] (1) 对粉碎后的天然矿土,进行酸化提纯或煅烧活化处理,

[0009] 天然矿土为高岭土、硅藻土、膨润土、铝土和凹凸棒土中的一种或两种以上的混合物,

[0010] 上述粉碎后的天然矿土是指天然矿物的粉末,粒径小于 $100\mu\text{m}$,优选在 $1\sim 50\mu\text{m}$,粒径太大不利于晶化反应,

[0011] 上述酸化提纯的操作为:将天然矿土于 $25^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$ 的、溶质质量分数为 $8\sim 10\%$ 的硫酸溶液中(硫酸溶液与天然矿土的质量比为 $8:1$)静置或磁力搅拌 4h 后,使用蒸馏水对天然矿土洗涤至中性(pH 值为 $6.0\sim 7.0$)后,于 105°C 下烘干天然矿土,

[0012] 上述的煅烧活化处理是指:将天然矿土于 $700^{\circ}\text{C}\sim 750^{\circ}\text{C}$ 下煅烧 2h ,自然冷却;

[0013] (2) 将步骤(1)中酸化或活化过的天然矿土与辅助铝源(添加或不添加)、磷源、氟离子(添加或不添加)、水和结构导向剂(以下用 SDA 表示)配制成料浆;料浆中各成分和水的摩尔配比为 $n_{Si}:n_{Al}:n_P:n_F:n_{Me}:n_{H_2O} = 0.05 \sim 0.5:0.5 \sim 1.5:0.5 \sim 1.5:0 \sim 0.5:0.003 \sim 0.2:25 \sim 100$, 结构导向剂和硅、磷、铝元素之和的摩尔比为 $n_{SDA}:(n_{Si}+n_{Al}+n_P) = 0.2 \sim 1.0$,

[0014] 在制备合成料浆的过程中,将酸化或活化过的天然矿土先与磷源混合,对体系的晶化具有一定的帮助,

[0015] 其中, Me 代表天然矿物中的掺杂型金属矿物质,如镁、铁等金属,且掺杂在的天然矿物中的金属矿物质由天然矿土本身提供,具体配比根据天然矿土中所含的金属含量而定,

[0016] 本发明中分子筛结构单元中硅源由天然矿土提供,铝源由天然矿土提供部分的铝源或全部铝源,剩余部分由辅助铝源提供,因此步骤(2)中,需要根据天然矿土中硅铝的摩尔比值选择添加或不添加辅助铝源,天然矿土中硅铝的摩尔比 $n_{Si}:n_{Al} = 0 \sim 1$,不添加辅助铝源; $n_{Si}:n_{Al} = 1 \sim 5$,添加辅助铝源,

[0017] 辅助铝源为拟薄水铝、氢氧化铝、活性氧化铝、异丙醇铝或铝矾土,且保证料浆中的活性硅铝摩尔数之比(Si/Al)在 0.1~1.0 之间,优选在 0.2~0.5 之间;

[0018] 步骤(2)中,磷源为磷酸、磷酸铝或者磷酸三乙酯,且保证料浆中的磷铝摩尔数之比(P/Al)在 0.5~1.5 之间,优选在 0.8~1.2 之间;

[0019] 步骤(2)中,氟离子的来源为溶质质量分数为 20wt% 的氢氟酸溶液,且根据天然矿土中金属矿物质与铝的摩尔比值选择添加或不添加氢氟酸溶液:天然矿土中金属矿物质与铝的摩尔比 $n_{Me}:n_{Al} = 0 \sim 0.2$,不添加氟离子; $n_{Me}:n_{Al} \geq 0.2$,添加氟离子,且保证料浆中的氟铝摩尔比(F/Al)在 0~0.5 之间,优选在 0~0.3 之间;

[0020] 步骤(2)中,结构导向剂为三乙胺、二异丙胺、二正丙胺、三丙胺、二乙醇胺、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵中的一种或两种以上的混合物,

[0021] 结构导向剂和硅、磷、铝元素之和的摩尔数之比($n_{SDA}:(n_{Si}+n_{Al}+n_P) = 0.2 \sim 1.0$) 在 0.2~1.0 之间,优选在 0.3~0.6 之间;

[0022] 步骤(2)中,水和铝的摩尔数之比(H_2O/Al)在 25~100 之间,优选在 40~75 之间,水在晶化过程中具有重要作用,水能轻易地使 Si-O-Si 键断裂,促进分子重组;

[0023] (3) 将步骤(2)制备的料浆老化 6~24h 后,置于水热反应釜中,于 120℃~200℃ 下晶化 2~100h,

[0024] 料浆经过搅拌和一段时间的老化,对于分子筛晶体的形成和晶体的完整性是有好处的,

[0025] 步骤(3)中,老化时间在 6~24h 之间,根据步骤(2)中氟离子的用量选择具体老化时间:氟离子与铝的摩尔比 $n_F:n_{Al} = 0 \sim 0.1$ 时,老化时间选择 12~24h;氟离子与铝的摩尔比 $n_F:n_{Al} = 0.1 \sim 0.3$ 时,老化时间选择 6~12h,

[0026] 当金属元素过多时,金属元素不易进入分子筛骨架,而是在生成骨架外的金属氧化物。而在氟离子体系中,过渡金属元素可以生成氟的配合物有利于进入分子筛骨架;同时,F⁻ 作为矿化剂和配合剂影响晶化的过程与速度,当 F⁻ 存在于水热合成分子筛的反应中时,少量晶核快速形成,使老化时间几乎缩短至 1/3,

[0027] 步骤(3)中,晶化温度在120~200℃之间,优选在160~200℃之间;晶化时间优选在10~150h,晶化时间随着晶化温度的设定适当选择,晶化温度越高,晶化时间则随之缩短;

[0028] (4)将步骤(3)中水热晶化后的物料经过滤、洗涤、干燥得到分子筛原粉;

[0029] (5)将步骤(4)得到的分子筛原粉于400~800℃、2~20h下煅烧,除去结构导向剂,即可得到杂原子磷酸铝分子筛,

[0030] 作为优选:结构导向剂的脱除温度在500~600℃、时间为2~6h之间。

[0031] 本发明的有益效果在于:本发明以天然矿土为原料合成杂原子磷酸铝分子筛,与其他制备分子筛所需的含硅、铝等化工原料相比,来源丰富,价格低廉,大幅度降低了生产成本。更重要的是,利用了天然矿土中以往被作为杂质除去的金属源(本发明则不需除去金属元素的处理,只经过简单的酸化提纯或者煅烧活化处理,保存了天然矿物中的金属元素),在料浆中不用额外添加金属源,通过杂原子金属的取代,增强磷酸铝分子筛的酸性和催化性能;

[0032] 充分利用了天然矿土资源,为杂原子磷酸铝分子筛的合成开辟了一条新道路,具有广阔的发展前景。此外,天然矿土中的硅和铝与金属源可以在短时间内有效搭建成杂原子磷酸铝分子筛,不仅提高了晶化反应速度,而且可以提高杂原子磷酸铝分子筛中的硅含量,增加分子筛的稳定性和酸性。经焙烧除去结构导向剂的杂原子磷酸铝分子筛可用作离子交换材料、吸附分离材料和在石油化、石油加工和精细化工中的催化材料等。

附图说明

[0033] 图1为本发明实例1中合成MeSAPO-5分子筛的XRD图谱。

[0034] 图2为本发明实例6中合成MeSAPO-11分子筛的XRD图谱。

具体实施方式

[0035] 实施例1

[0036] 采用凹凸棒土的主要成分为:SiO₂含量为60.5%;Al₂O₃含量为10.1%;MgO含量为11.0%;Fe₂O₃的含量为5.7%。

[0037] 将上述凹凸棒土研磨至40~50μm,用质量分数为10%的硫酸溶液进行提纯活化处理,硫酸溶液与凹凸棒土的质量比为8:1,25℃下凹凸棒土在硫酸溶液中磁力搅拌4h后,使用蒸馏水多次洗涤至中性,于105℃下烘干。

[0038] 将10.0g上述处理过的凹凸棒土、13.0gAl₂O₃含量为71%的拟薄水铝与270g水混合搅拌14h,再加入85%的磷酸溶液23.1g,继续搅拌2h后,加入10.1g的三乙胺,在室温下混合搅拌老化12h形成料浆,料浆中的Me/Al摩尔比为0.09。

[0039] 将上述待晶化的料浆转移至500mL水热反应釜中,在180℃下晶化24h。反应结束后,反应釜自然冷却至室温,混合产物经过滤、洗涤,在80℃下烘干,即可得到含有MeSAPO-5分子筛原粉。

[0040] 将MeSAPO-5分子筛原粉于550℃下煅烧6h,即可脱除结构导向剂,得到目标产物MeSAPO-5分子筛。所得的MeSAPO-5分子筛的XRD图谱如图1所示。

[0041] 实施例2

[0042] 采用铝土的成分为： SiO_2 含量为 8.3%； Al_2O_3 含量为 48.0%； Fe_2O_3 的含量为 10.1%。

[0043] 将上述铝土研磨至 80 ~ 100 μm ，于 700 $^\circ\text{C}$ 下煅烧 2h 进行活化。

[0044] 将 16.2g 上述处理过的铝土与 180g 水混合搅拌 14h，再加入 85% 的磷酸溶液 23.1g，继续搅拌 2h 后，加入 0.500g 20wt% 的氢氟酸搅拌 1h 后加入 10.1g 的三乙胺，在室温下混合搅拌老化 6h 形成待晶化的料浆。料浆中的 Me/Al 摩尔比为 0.3。

[0045] 将上述待晶化的料浆转移至 500mL 水热反应釜中，在 180 $^\circ\text{C}$ 下晶化 24h。待反应结束后物料出反应釜，并自然冷却至室温后，混合产物经过过滤、洗涤，在 80 $^\circ\text{C}$ 下烘干，即可得到含有结构导向剂的 MeSAPO-5 分子筛原粉。

[0046] 将 MeSAPO-5 分子筛原粉于 550 $^\circ\text{C}$ 下煅烧 5.5h，脱除结构导向剂，得到目标产物 MeSAPO-5 分子筛。

[0047] 实施例 3

[0048] 采用凹凸棒土的成分为： SiO_2 含量为 60.5%； Al_2O_3 含量为 10.1%； MgO 含量为 11.0%； Fe_2O_3 的含量为 5.7%。

[0049] 将上述凹凸棒土研磨至 20 ~ 30 μm ，用质量分数为 10% 的硫酸溶液进行提纯活化处理：硫酸溶液与凹凸棒土的质量比为 8 : 1，25 $^\circ\text{C}$ 下凹凸棒土在硫酸溶液中磁力搅拌 4h，然后使用蒸馏水多次洗涤，直到 pH 值为 6.0 ~ 7.0 时停止洗涤，再于 105 $^\circ\text{C}$ 下烘干。

[0050] 将 10.0g 上述处理过的凹凸棒土、13.0g Al_2O_3 含量为 71% 的拟薄水铝与 270g 水混合搅拌 14h，再加入 85% 的磷酸溶液 23.1g，继续搅拌 2h 后，加入 10.5g 的二乙醇胺，在室温下混合搅拌老化 12h 形成待晶化的料浆，料浆中的 Me/Al 摩尔比为 0.09。

[0051] 将上述待晶化的料浆转移至 500mL 水热反应釜中，在 200 $^\circ\text{C}$ 下晶化 36h。待反应结束后去除反应釜自然冷却至室温后，混合产物经过过滤、洗涤，在 80 $^\circ\text{C}$ 下烘干，即可得到含有结构导向剂的 MeSAPO-5 分子筛原粉。

[0052] 将 MeSAPO-5 分子筛原粉于 550 $^\circ\text{C}$ 下煅烧 5.5h，即可脱除结构导向剂，得到目标产物 MeSAPO-5 分子筛。

[0053] 实施例 4

[0054] 采用高岭土的成分为： SiO_2 含量为 10.7%； Al_2O_3 含量为 58.2%；

[0055] 采用凹凸棒土的成分为： SiO_2 含量为 60.5%； Al_2O_3 含量为 10.1%； MgO 含量为 11.0%； Fe_2O_3 的含量为 5.7%。

[0056] 将上述高岭土与凹凸棒土研磨至 60 ~ 80 μm 。高岭土于 750 $^\circ\text{C}$ 下煅烧 2h 进行活化处理。凹凸棒土用质量分数为 10% 的硫酸溶液进行提纯活化处理：硫酸溶液与凹凸棒土的质量比为 8 : 1，60 $^\circ\text{C}$ 下凹凸棒土在硫酸溶液中搅拌浸泡 4h，然后使用蒸馏水多次洗涤，直到 pH 值为 6.0 ~ 7.0 时停止洗涤，再于 105 $^\circ\text{C}$ 下烘干。

[0057] 将 10.3g 上述处理过的高岭土、5.0g 凹凸棒土与 180g 水混合搅拌 14h，再加入 85% 的磷酸溶液 23.1g，继续搅拌 2h 后，加入 10.1g 的三乙胺，再室温下混合搅拌老化 6h，形成待晶化的料浆，料浆中的 Me/Al 摩尔比为 0.05。

[0058] 将上述待晶化的料浆转移至 500mL 水热反应釜中，在 180 $^\circ\text{C}$ 下晶化 24h。待反应结束后去除反应釜自然冷却至室温后，混合产物经过过滤、洗涤，在 80 $^\circ\text{C}$ 下烘干，即可得到含有结构导向剂的 MeSAPO-5 分子筛原粉。

[0059] 将 MeSAPO-5 分子筛原粉于 550℃ 下煅烧 5.5h, 即可脱除结构导向剂, 得到目标 MeSAPO-5 分子筛。

[0060] 实施例 5

[0061] 采用铝土的成分为: SiO_2 含量为 8.3%; Al_2O_3 含量为 48.0%; Fe_2O_3 的含量为 10.1%。

[0062] 将上述铝土研磨至 50 ~ 70 μm , 于 700℃ 下煅烧 2h 进行活化。

[0063] 将 16.2g 上述处理过的铝土与 180g 水混合搅拌 14h, 再加入 85% 的磷酸溶液 23.1g, 继续搅拌 2h 后, 加入 10.1g 的二正丙胺, 在室温下混合搅拌老化 6h 形成待晶化的料浆, 料浆中的 Me/Al 摩尔比为 0.3。

[0064] 将上述待晶化的料浆转移至 500mL 水热反应釜中, 在 180℃ 下晶化 36h。待反应结束后去除反应釜自然冷却至室温后, 混合产物经过过滤、洗涤, 在 80℃ 下烘干, 即可得到含有结构导向剂的 MeSAPO-11 分子筛原粉。

[0065] 将 MeSAPO-11 分子筛原粉于 550℃ 下煅烧 5.5h, 即可完全脱除结构导向剂, 得到目标 MeSAPO-11 分子筛。

[0066] 实施例 6

[0067] 采用凹凸棒土的成分为: SiO_2 含量为 60.5%; Al_2O_3 含量为 10.1%; MgO 含量为 11.0%; Fe_2O_3 的含量为 5.7%。

[0068] 将上述凹凸棒土研磨至 40 ~ 50 μm , 用质量分数为 8% 的硫酸溶液进行提纯活化处理: 硫酸溶液与凹凸棒土的质量比为 8 : 1, 60℃ 下凹凸棒土在硫酸溶液中搅拌浸泡 4h, 然后使用蒸馏水多次洗涤, 直到 pH 值为 6.0 ~ 7.0 时停止洗涤, 再于 105℃ 下烘干。

[0069] 将 10.0g 上述处理过的凹凸棒土、13.0g Al_2O_3 含量为 71% 的拟薄水铝与 270g 水混合搅拌 14h, 再加入 85% 的磷酸溶液 23.1g, 继续搅拌 2h 后, 加入 1.0g 20wt% 的 HF 溶液, 搅拌 1h 后加入 12.1g 的二异丙胺, 再室温下混合搅拌老化 6h 形成待晶化的料浆, 料浆中的 Fe/Al 为 0.03。

[0070] 将上述待晶化的料浆转移至 500mL 水热反应釜中, 在 180℃ 下晶化 24h。待反应结束后去除反应釜自然冷却至室温后, 混合产物经过过滤、洗涤, 在 80℃ 下烘干, 即可得到含有结构导向剂的 MeSAPO-11 分子筛原粉。

[0071] 将 MeSAPO-11 分子筛原粉于 550℃ 下煅烧 5.5h, 即可完全脱除结构导向剂, 得到目标 MeSAPO-11 分子筛。所得的 MeSAPO-11 分子筛的 XRD 图谱如图 2 所示。

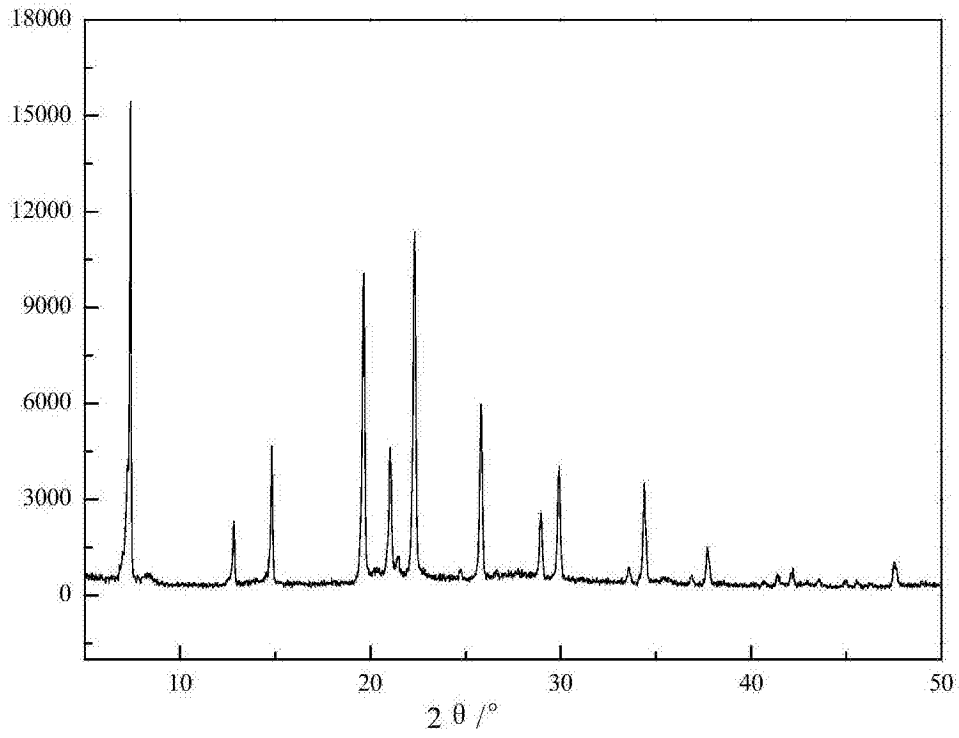


图 1

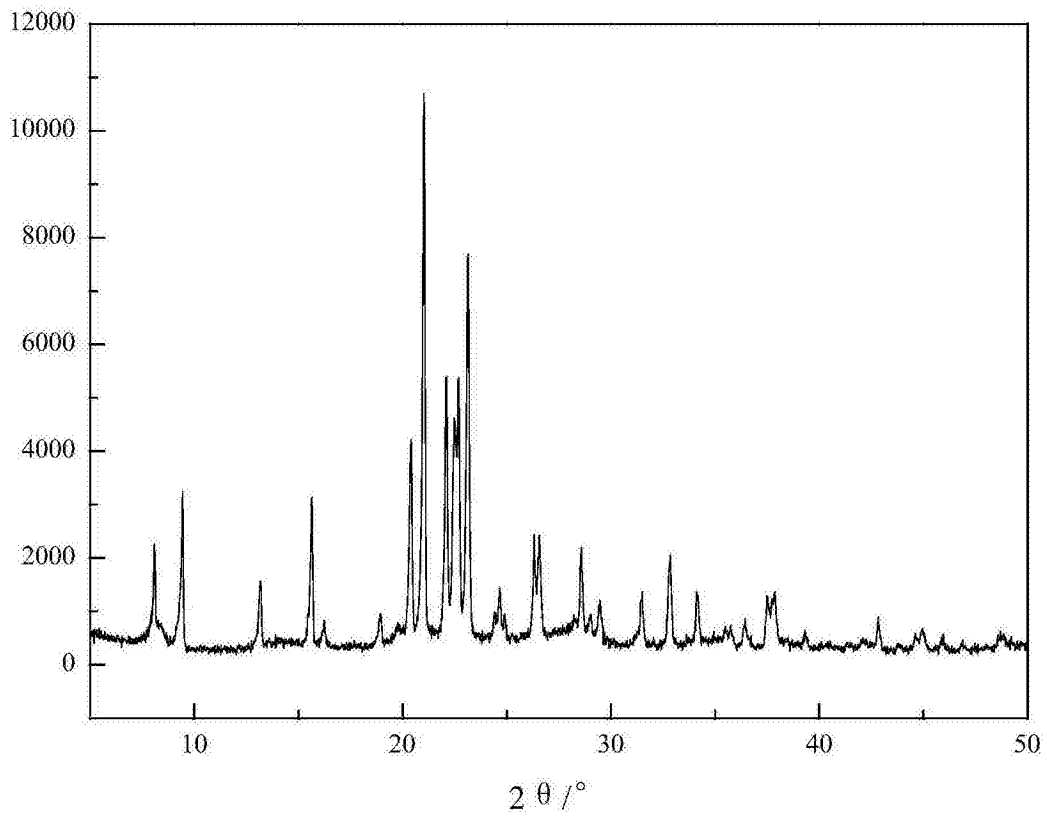


图 2