



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103922361 A

(43) 申请公布日 2014. 07. 16

(21) 申请号 201410169558. 2

(22) 申请日 2014. 04. 25

(71) 申请人 江西师范大学

地址 330022 江西省南昌市紫阳大道 99 号

(72) 发明人 陈祥树 徐龙女 周荣飞 张飞

桂田 胡娜 朱美华

(74) 专利代理机构 江西省专利事务所 36100

代理人 李卫东

(51) Int. Cl.

C01B 37/08 (2006. 01)

C01B 39/54 (2006. 01)

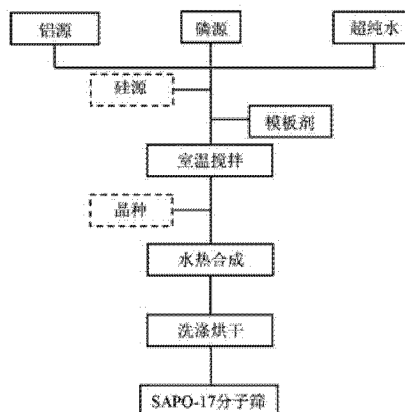
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种 SAPO-17 分子筛的制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种合成 SAPO-17 分子筛晶体的方法,其特征是,采用沸石分子筛(晶态硅源)为硅源,快速合成了高结晶度且纯相的 SAPO-17 分子筛。与采用无定型硅源如硅溶胶和硅粉等的合成方法相比,该方法可提高骨架硅的含量,且大大提高了分子筛的晶化速率,合成时间缩短了 3~10 倍。该方法合成的 SAPO-17 分子筛具有弱酸性活性中心,可用作甲醇转化烯烃和低碳烃异构化的催化剂。



1. 一种 SAPO-17 分子筛的制备方法,其特征是,采用沸石分子筛晶态硅源,通过水热合成方法制备出高结晶度且纯相的 SAPO-17 晶体,其具体步骤为:

(1) 将铝源、磷酸和水混合,并在室温下混合搅拌形成稳定溶胶,加入质量分数为 0.01~10 % 溶胶总重量的 T 型沸石或 SSZ-13 沸石或 Y 型沸石或 A 型沸石或 MOR 型沸石作为硅源,再添加适量环己胺作为模板剂,溶胶搅拌老化 1~6 小时,所形成的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-CHA-H}_2\text{O}$ 溶胶体系中各组分按氧化物摩尔比为:

$$\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3=0.8\sim 1.2,$$

$$\text{CHA}/\text{Al}_2\text{O}_3=0.8\sim 1.5,$$

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=0.01\sim 0.5,$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=20\sim 50;$$

(2) 步骤(1)制备的溶胶置入聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,然后将反应釜放入已预热至 160~210 °C 的烘箱中晶化 2~120 h;反应完毕后,反应液有明显的分层;反应产物经离心分离、清洗至中性和干燥后获得。

2. 根据权利要求 1 所述的 SAPO-17 分子筛的制备方法,其特征是采用 T 型沸石或 SSZ-13 沸石或 Y 型沸石或 A 型沸石或 MOR 型沸石晶态硅作为硅源,T 型沸石为优选硅源。

3. 根据权利要求 1 所述的 SAPO-17 分子筛的制备方法,其特征是采用异丙醇铝或铝粉或铝箔或氢氧化铝或异丁醇铝作为铝源,异丙醇铝为优选铝源。

4. 根据权利要求 1 所述的 SAPO-17 分子筛的制备方法,其特征是合成温度为 180~210 °C。

5. 根据权利要求 1 所述 SAPO-17 分子筛的制备方法,其特征是添加沸石分子筛的量为质量分数为 0.1~5% 溶胶总重量。

一种 SAPO-17 分子筛的制备方法

技术领域

[0001] 本发明提供了一种磷铝分子筛的新制备方法,属分子筛制备与应用领域。

背景技术

[0002] AlPOs 是一种具有开放骨架的新型微孔晶体材料,也是人工合成第一类不含硅元素的分子筛(专利 US4310440)。传统的硅铝分子筛骨架是由硅氧四面体与铝氧四面体组成,而在多数的磷铝分子筛中,铝氧四面体与磷氧四面体严格交替,骨架呈现电中性,不存在可以交换的阳离子,其表面无布朗斯特德酸中心,且路易斯酸性位点也很少。但骨架原子可进行不等价取代后引入电荷。研究者们将杂原子 Si 或者金属原子引入到磷铝分子筛骨架后,形成了取代型的 SAPOs 和 MeAPOs 材料,表现出了一定的酸性、氧化性等,大大提高了其催化活性,在石油化工领域有着广泛的应用前景。

[0003] SAPO-17(专利 US4440871)有一三维八元环孔道,有效孔径约 $0.36 \times 0.51 \text{nm}$ 。SAPO-17 有着适中的布朗斯特德酸中心可应用于 MTO 反应(Catalysis, 1992, Vol19, p1)。通常合成磷铝分子筛的方法主要是采用水热法,而在合成 SAPO-17 的过程中,一般用小环状胺类物质作为模板剂,如奎宁环(Intrazeolite Chemistry, 1983, Vol218, P79, 哌啶(Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications, 1986, Vol42, P283)和环己胺(Solid State Nuclear Magnetic Resonance, 1992, Vol11, P137)等。另外, Liu 等(ChemSusChem, 2011, Vol4, P91)以新戊胺为结构导向剂合成了针状的 AlPO-17 晶体。Tuel 等(Comptes Rendus Chimie, 2005, Vol8, P531)以 N,N,N',N'-四甲基-1,6-己二胺为模板剂制备出了约 $100 \mu\text{m}$ 的六棱柱大单晶 AlPO-17。还有 Gao 等(Chemical Communication, 1994, P1465)在无水体系下用甲胺为模板剂合成出了盘状的 AlPO-17 晶体。

[0004] 水热法合成 AlPOs 和 SAPOs 分子筛时,在结晶过程中通常会出现从中间凝胶相转化为更稳定的结晶相。而研究形成中间相的过程,了解更多磷铝分子筛结晶过程的详细信息对掌握结晶机理更有利。Huang 等(Chemistry of Materials, 2003, Vol15, P2437)通过固体核磁和 X-射线衍射技术手段发现在合成 AlPO-18 的过程中出现了 AlPO-5(AFI-构型)中间相。另外分别在 AlPO-11(Studies in Surface Science and Catalysis, 2002, Vol142, P135)、AlPO-NS(Microporous and Mesoporous Materials, 2012, Vol162, P31)和 SAPO-34(Microporous and Mesoporous Materials, 2003, Vol64, P33)的制备过程中 AFI-构型的中间相都曾出现过,说明 AFI-构型(AlPO-5 和 SAPO-5)晶体是常见的中间相。而在 SAPO-17 分子筛晶体合成中未见报道。

[0005] 目前为止,文献报道合成 AlPO-17 和 SAPO-17 都需要几天的时间,且难以合成出纯的 SAPO-17 晶体,在合成过程中易出现 SAPO-35(LEV)(Zeolites, 1993, Vol113, P549), SAPO-34(CHA)和 SAPO-44(CHA)(Crystal Research and Technology, 1994, Vol129, P237)等不纯物质。

[0006] 本专利提供了一种快速合成纯 SAPO-17 分子筛晶体的方法。其主要特征是,采用

沸石分子筛为硅源和异相晶核,在数小时内快速形成高结晶度且纯相的 SAPO-17 分子筛晶体。

发明内容

[0007] 本发明提供了一种快速、简易制备 SAPO-17 分子筛的方法。在合成 SAPO-17 分子筛时,添加异相晶种如沸石分子筛、SAPO-34 和 SAPO-5 等。添加的晶种既起到晶核诱导作用,又作为硅源参与晶化。合成时间缩短 3 ~ 10 倍。合成 SAPO-17 分子筛的流程示意图如图 1 所示。

[0008] SAPO-17 分子筛制备步骤具体为:

[0009] (1) 将铝源、磷源和适量水混合,并在室温下混合搅拌形成稳定溶胶,加入一定量的硅源,再添加适量模板剂,搅拌老化 1 ~ 6 小时,所形成的 $Al_2O_3-P_2O_5-SiO_2-CHA-H_2O$ 溶胶体系中各组分按氧化物摩尔比为:

[0010] $P_2O_5/Al_2O_3 = 0.8 \sim 1.2$,

[0011] $CHA/Al_2O_3 = 0.8 \sim 1.5$,

[0012] $SiO_2/Al_2O_3 = 0.01 \sim 0.5$,

[0013] $H_2O/Al_2O_3 = 20 \sim 50$ 。

[0014] (2) 上述老化后的溶胶置入聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,然后将反应釜放入已预热至 160 ~ 210°C 的烘箱中晶化 2 ~ 120 小时。反应完毕后,反应液有明显的分层。反应产物经离心分离、清洗至中性、干燥后备用。

[0015] 在合成 SAPO-17 分子筛中,铝源可选用异丙醇铝、铝粉、铝箔、氢氧化铝和异丁醇铝等,异丙醇铝为优选铝源。

[0016] 在合成 SAPO-17 分子筛中,磷源为磷酸;模板剂为环己胺 (CHA)。

[0017] 在合成 SAPO-17 分子筛中,硅源为沸石分子筛、SAPO-34、SAPO-5、硅溶胶和硅粉等;其中沸石分子筛可选用 T 型沸石、SSZ-13 沸石、Y 型沸石和 A 型沸石,其中 T 型沸石为优选硅源。

[0018] SAPO-17 分子筛的合成温度为 160 ~ 210°C,200°C 为优选合成温度。

[0019] 采用异相晶种诱导合成 SAPO-17 分子筛时,晶种既起到晶核诱导作用,又作为硅源参与晶化。晶种的颗粒大小添加量范围为 0.01 ~ 10wt%,0.1 ~ 5wt% 为优选的晶种添加量。

[0020] SAPO-17 分子筛在作为吸附剂和催化剂时,需要脱除分子筛晶体中的有机模板剂。脱除的方法有煅烧和溶剂萃取。煅烧方法为优选的模板剂脱除方式。煅烧的温度为 400 ~ 800°C,煅烧时间为 3 ~ 24 小时;在 450 ~ 600°C 下煅烧 4 ~ 8 小时为优选的煅烧条件。

附图说明:

[0021] 图 1 SAPO-17 分子筛合成流程示意图。

[0022] 图 2 原位合成 SAPO-17 分子筛的扫描电子显微镜图。

[0023] 图 3 原位合成 SAPO-17 分子筛的 x-射线衍射图:(*)AFI 型 SAPO-5 晶体的特征峰,(◆)CHA 型 SAPO-44 晶体的特征峰,(●)ERI 型 SAPO-17 晶体的特征峰。

[0024] 图 4 晶种法合成 SAPO-17 分子筛的扫描电子显微镜图:(a) 1wt%

- [0025] T 型分子筛 (b) 3wt% T 型分子筛 (c) 1wt% SSZ-13 分子筛
[0026] (d) 1wt% NaY 型分子筛。
[0027] 图 5 晶种法合成 SAPO-17 分子筛的 x- 射线衍射图。
[0028] 图 6 SAPO-17 分子筛的氨气程序升温脱附 NH₃-TPD 图。

具体实施方式

[0029] 为了进一步描述本发明, 下面给出了几个具体实施案例, 但专利权利权限并不局限于这些案例。

[0030] 实施例 1 : 原位合成 SAPO-17 分子筛

[0031] 分别以异丙醇铝为铝源、磷酸为磷源、硅溶胶为硅源、环己胺为模板剂。将异丙醇铝和磷酸加入到超纯水中在室温下剧烈搅拌 2h, 之后往混合液中滴加环己胺, 搅拌老化 2h, 再在溶胶中添加硅溶胶 (30wt% SiO₂ 的水溶液)。所形成的 Al₂O₃-P₂O₅-SiO₂-CHA-H₂O 溶胶体系中各组分按氧化物摩尔比为:

[0032] $P_2O_5/Al_2O_3 = 1,$

[0033] $CHA/Al_2O_3 = 1,$

[0034] $SiO_2/Al_2O_3 = 0.1,$

[0035] $H_2O/Al_2O_3 = 40.$

[0036] 老化后的溶胶装入含聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜在 200℃ 下水热合成 120h。待反应完成后, 将反应釜在冷水下迅速冷却, 将得到的产物在高速离心机中用超纯水离心三次至中性, 在 100℃ 烘箱中干燥 12h 后研磨备用。取部分干燥后的产物在马弗炉中 550℃ 下煅烧 6h 脱除模板剂。

[0037] 脱除模板剂的晶体采用 SEM 和 XRD 表征, 分别如图 2 和图 3 所示。表征结果显示所合成的分子筛为 SAPO-44 和 SAPO-17 的共晶体。

[0038] 实施例 2 : 晶种法合成 SAPO-17 分子筛 (一)

[0039] 分别以异丙醇铝为铝源、磷酸为磷源、T 型沸石为硅源、环己胺为模板剂。将异丙醇铝和磷酸加入到超纯水中在室温下剧烈搅拌 2h, 之后往混合液中滴加 7g 环己胺搅拌老化 2h, 再在溶胶中添加平均粒径为 100 纳米球形 T 型沸石 (组成为 6SiO₂·Al₂O₃)。所形成的 Al₂O₃-P₂O₅-SiO₂-CHA-H₂O 溶胶体系中各组分按氧化物摩尔比为:

[0040] $P_2O_5/Al_2O_3 = 1,$

[0041] $CHA/Al_2O_3 = 1,$

[0042] $SiO_2/Al_2O_3 = 0.1,$

[0043] $H_2O/Al_2O_3 = 40.$

[0044] 老化后的溶胶装入含聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜在 200℃ 下水热合成 12h。待反应完成后, 将反应釜在冷水下迅速冷却, 将得到的产物在高速离心机中用超纯水离心三次至中性, 在 100℃ 烘箱中干燥 12h 后研磨备用。取部分干燥后的产物在马弗炉中 550℃ 下煅烧 6h 脱除模板剂。

[0045] 脱除模板剂的晶体采用 SEM 和 XRD 表征, 分别如图 4a 和图 5 所示。表征结果显示所合成的分子筛为纯的 SAPO-17 的晶体。晶体形貌呈柱状, 长度约为 1 微米。

[0046] 实施例 3 : 晶种法合成 SAPO-17 分子筛 (二)

[0047] 分别以异丙醇铝为铝源、磷酸为磷源、T型沸石为硅源、环己胺为模板剂。将异丙醇铝和磷酸加入到超纯水中在室温下剧烈搅拌 2h,之后往混合液中滴加环己胺搅拌老化 2h,再在溶胶中添加平均粒径为 100nm 球形 T 型沸石(组成为 $6\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)。所形成的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-CHA-H}_2\text{O}$ 溶胶体系中各组分按氧化物摩尔比为:

[0048] $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,$

[0049] $\text{CHA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,$

[0050] $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.3,$

[0051] $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40.$

[0052] 老化后的溶胶装入含聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜在 200°C 下水热合成 12h。待反应完成后,将反应釜在冷水下迅速冷却,将得到的产物在高速离心机中用超纯水离心三次至中性,在 100°C 烘箱中干燥 12h 后研磨备用。取部分干燥后的产物在马弗炉中 550°C 下煅烧 6h 脱除模板剂。

[0053] SEM(图 4b) 和 XRD 表征结果显示所合成的分子筛为纯的 SAPO-17 的晶体。氨气程序升温脱附 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 表征结果如图 6 所示,表明所获得的 SAPO-17 分子筛具有弱酸性活性中心。

[0054] 实施例 4:晶种法合成 SAPO-17 分子筛(三)

[0055] 分别以异丙醇铝为铝源、磷酸为磷源、SSZ-13 为硅源、环己胺为模板剂。将异丙醇铝和磷酸加入到去超纯水中在室温下剧烈搅拌 2h,之后往混合液中滴加环己胺搅拌老化 2h,再在溶胶中添加 1g500nm 方形 SSZ-13 沸石(组成为 $20\text{SiO}_2 \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3$)。所形成的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-CHA-H}_2\text{O}$ 溶胶体系中各组分按氧化物摩尔比为:

[0056] $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,$

[0057] $\text{CHA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,$

[0058] $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.3,$

[0059] $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40.$

[0060] 老化后的溶胶装入含聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜在 200°C 下水热合成 48h。待反应完成后,将反应釜在冷水下迅速冷却,将得到的产物在高速离心机中用超纯水离心三次至中性,在 100°C 烘箱中干燥 12h 后研磨备用。取部分干燥后的产物在马弗炉中 550°C 下煅烧 6h 脱除模板剂。SEM(图 4c) 和 XRD 表征结果显示所合成的分子筛为纯的 SAPO-17 的晶体。

[0061] 实施例 5:晶种法合成 SAPO-17 分子筛(四)

[0062] 分别以异丙醇铝为铝源、磷酸为磷源、Y 型沸石为硅源、环己胺为模板剂。将异丙醇铝和磷酸加入到超纯水中在室温下剧烈搅拌 2h,之后往混合液中滴加环己胺为模板剂搅拌老化 2h,再在溶胶中添加 1.5g1 微米 Y 型沸石(组成为 $4\text{SiO}_2 \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3$)。所形成的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-CHA-H}_2\text{O}$ 溶胶体系中各组分按氧化物摩尔比为:

[0063] $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,$

[0064] $\text{CHA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,$

[0065] $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.1,$

[0066] $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40.$

[0067] 老化后的溶胶装入含聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜在 200°C 下水热合成 48h。

待反应完成后,将反应釜在冷水下迅速冷却,将得到的产物在高速离心机中用超纯水离心三次至中性,在 100℃烘箱中干燥 12h 后研磨备用。取部分干燥后的产物在马弗炉中 550℃下煅烧 6h 脱除模板剂。SEM(图 4d)和 XRD 表征结果显示所合成的分子筛为纯的 SAPO-17 的晶体。

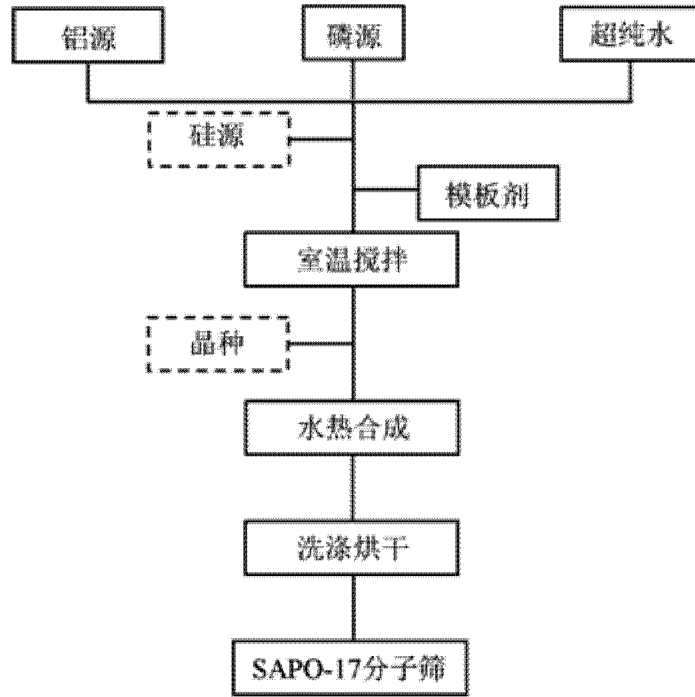


图 1

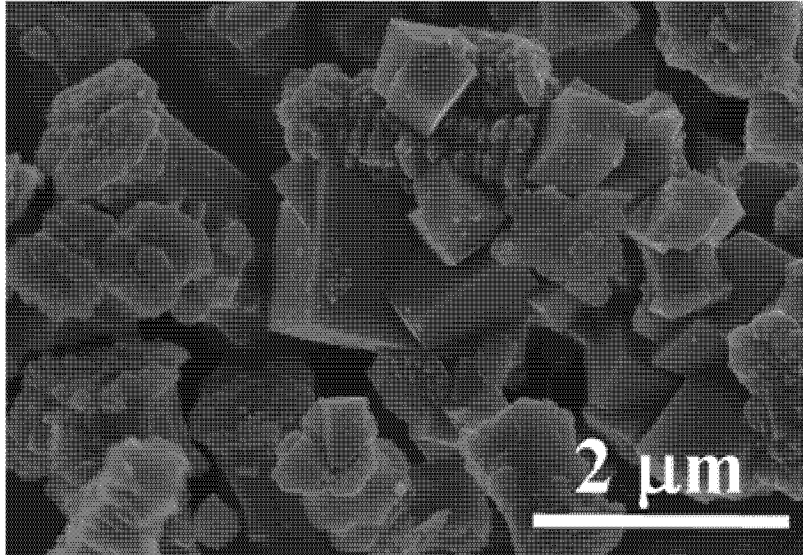


图 2

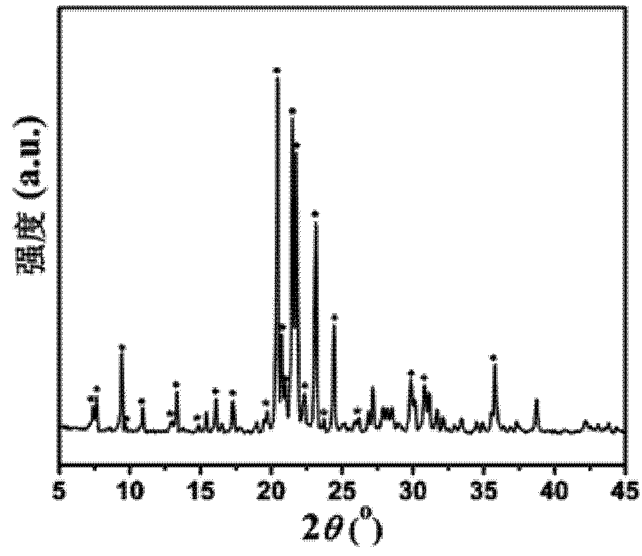


图 3

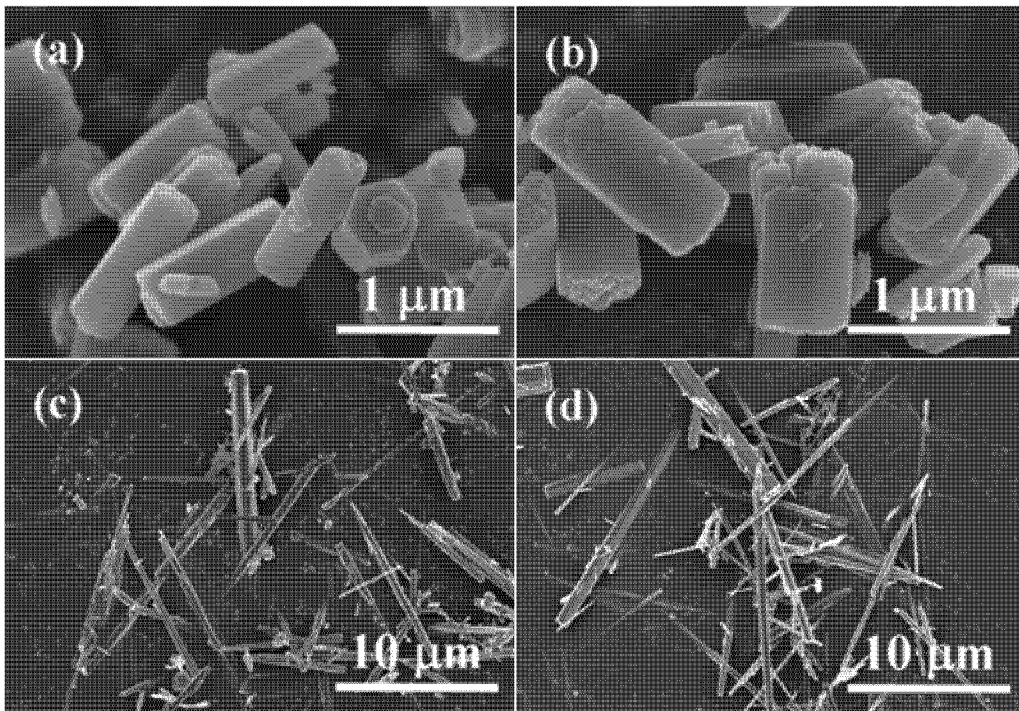


图 4

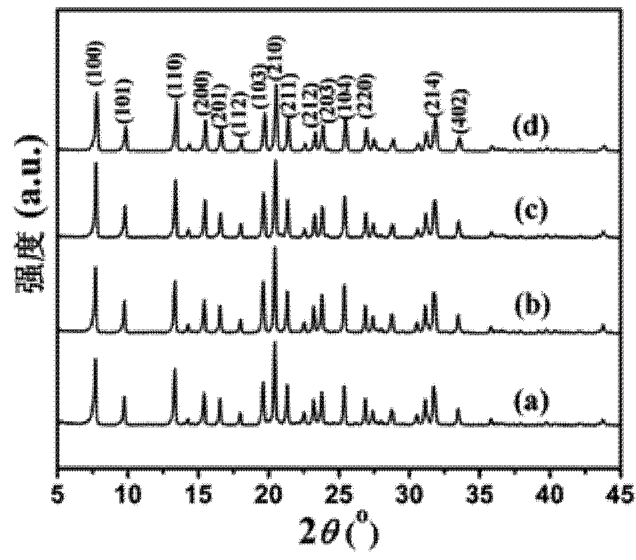


图 5

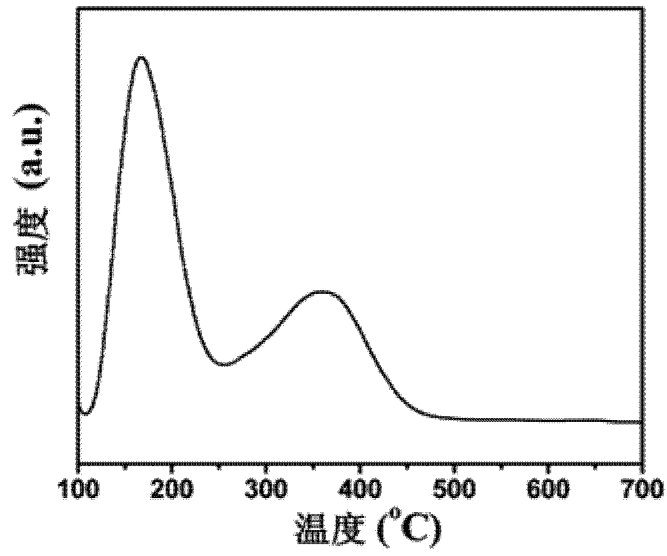


图 6