

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C01B 39/22 (2006.01)

B01J 29/08 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710031268.1

[43] 公开日 2008年5月14日

[11] 公开号 CN 101177280A

[22] 申请日 2007.11.6

[21] 申请号 200710031268.1

[71] 申请人 广东工业大学

地址 510006 广东省广州市番禺区广州大学
城外环西路100号

[72] 发明人 余林 李朝圣 李永峰 孙明
余倩 张雷 郝志峰 余坚

[74] 专利代理机构 广州粤高专利代理有限公司
代理人 林丽明

权利要求书1页 说明书3页 附图1页

[54] 发明名称

低温超声波晶化法快速合成纳米 X 型分子筛的方法

[57] 摘要

本发明公开了一种低温超声波晶化法快速合成纳米 X 型分子筛的方法，尤其涉及一种无模板剂，低温条件下超声波晶化法快速合成均匀的纳米 X 型分子筛的方法；该方法的工艺流程为：把铝源加入 pH > 14 的 NaOH 溶液中，搅拌溶解至澄清，得到溶液 A；把硅源慢慢滴加到 A 中，剧烈搅拌数小时，得到凝胶溶液 B，把 B 放入温度为 30 ~ 80℃ 的水浴中超声波晶化 20 ~ 80min，合成的产物经洗涤，过滤，干燥，最后得到 X 型分子筛；该法操作十分简单易行，合成温度低，合成时间短，得到颗粒均匀的纳米 X 型分子筛。

1. 一种低温超声波晶化法快速合成纳米 X 型分子筛的方法，其步骤包括：
 - (a) 取 NaOH 溶于水，使其澄清；
 - (b) 加入铝源到 (a) 配制的溶液中，搅拌使其澄清；
 - (c) 再滴加硅源到 (b) 配制的溶液中，搅拌 6~18h，形成白色凝胶，其摩尔比为 $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}=5\sim 11:3\sim 4:1:100\sim 240$ ；
 - (d) 把 (c) 得到的凝胶在温度为 30~80℃ 的低温条件下超声波晶化，经洗涤，过滤，干燥，得到纳米 X 型分子筛。
2. 根据权利要求 1 所述的合成方法，其特征在于所述的 (a) 中碱溶液的 $\text{pH}>14$ 。
3. 根据权利要求 1 所述的合成方法，其特征在于所述的 (b) 中铝源为硫酸铝、硝酸铝、异丙醇铝、偏铝酸钠或铝酸钠。
4. 根据权利要求 1 所述的合成方法，其特征在于所述的 (c) 中硅源为水玻璃、正硅酸乙酯、硅酸、二氧化硅或硅溶胶。
5. 根据权利要求 1 所述的合成方法，其特征在于步骤 (d) 中的超声波晶化时间为 20~80min，超声波功率为 120W。
6. 根据权利要求 1 所述的合成方法，其特征在于合成的纳米 X 型分子筛颗粒均匀 5~40nm。

低温超声波晶化法快速合成纳米 X 型分子筛的方法

技术领域

本发明涉及到一种合成纳米 X 型分子筛的方法,尤其是涉及到一种无模板剂,低温条件下快速合成颗粒均匀的纳米 X 型分子筛。

背景技术

X型分子筛的用途广泛,如可作为催化剂、干燥剂和吸附剂,用于气体分离,废水处理等,早已引起众多研究者的关注。目前分子筛的制备方法主要有水热法(无机材料学报,2001,16:63~68)、微波法(石油学报,1999,15:89~91)、空间限制法(Chin. Chem. Lett.,2002,13:385~388)等,但就合成X型分子筛而言,一般都采用水热法,但水热法耗能,反应周期长,颗粒的粒径大且分布宽(1~10 μ m)。其他报道还有Xu(Microporous and Mesoporous Materials,2004,75:173~181)等和Decio Coutinho(Microporous and Mesoporous Materials,2002,52:79~91)等分别采用微波-水热法和脉冲激光沉积法制备NaX分子筛膜。微波法虽合成速度快但合成量少,但工业化尚存在问题。空间限制法能合成纳米分子筛,但高温去除惰性介质会引起严重的团聚。

超声波化学是指利用声空化能加速和控制化学反应,提高反应产率和引发新的化学反应的一门新的交叉学科。超声波可通过液体介质向四周传播,并在液体介质中产生超声空化现象,液体中的微小泡核在声波作用下被激活,表现为泡核的振荡生长、收缩乃至崩溃等一系列动力学过程。在空化泡崩溃的极短时间内,会在其周围极小空间内产生1900~5200K的高温 and 超过50MPa的高压,瞬时温度变化率高达 10^9 K/s并伴有强烈的冲击波和瞬时速度高达400km/h的微射流。这些现象可以增加非均相反应的表面积,改善界面间的传质速率,促进新相的形成,已广泛应用于粉体材料的制备。目前,超声波合成分子筛的报道极少,只有用超声波合成4A分子筛(高等学校化学学报,2005,26(9):1603~1606)和介孔MCM-41

(Microporous and Mesoporous Materials,2004,(74):37~47)。尚未有采用超声波法合成X型

分子筛的报道发表。

发明内容

本发明提供一种 X 型分子筛的合成方法，尤其是提供一种无模板剂，低温条件下超声波晶化法快速合成均匀的纳米 X 型分子筛的方法。该法的工艺流程为：把铝源加入 pH>14 的 NaOH 溶液中，搅拌溶解至澄清，得到溶液 A；把硅源慢慢滴加到 A 中，剧烈搅拌数小时，得到凝胶溶液 B，物质的摩尔比为 $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}=5\sim 11: 3.0\sim 4.0:1: 100\sim 240$ ，把 B 放入温度为 30~80℃ 的水浴中超声波晶化 20~80min，合成的产物经洗涤，过滤，干燥，最后得到纳米 X 型分子筛。

所述的铝源为硫酸铝、硝酸铝、异丙醇铝、偏铝酸钠或铝酸钠。

所述的硅源为水玻璃、正硅酸乙酯、硅酸、二氧化硅或硅溶胶。

所述的超声波功率为 120W。

合成的纳米 X 型分子筛颗粒均匀 5~40nm，该法操作十分简单易行，合成温度低，合成时间短，得到颗粒均匀的纳米 X 型分子筛。

本发明的有益效果是：本发明提供了一种不需加有机模板剂，不需空间限制剂，不需陈化，在低温条件下就可快速合成均匀的纳米 X 型分子筛的方法。

附图说明

图 1 是合成 X 型分子筛的 X 射线衍射 (XRD) 图。

图 2 是合成 X 型分子筛的透射电镜(TEM)照片之一。

图 3 是合成 X 型分子筛的透射电镜(TEM)照片之二。

具体实施方式

实例 1.

称取氢氧化钠 19.0g，溶于 80.0g 水中，再加入 10.0g 铝酸钠，使之澄清，转入三口烧瓶中，再滴加硅溶胶 34.5g，剧烈搅拌 6~18h，在 30~80℃的水浴中超声波晶化 20~80min，反复用 0.01mol/L 的氢氧化钠溶液洗涤，过滤，干燥后即可得到纳米 X 型分子筛。

实例 2

称取氢氧化钠 32.0g，溶于 110.0g 水中，再加入 10.0g 铝酸钠，使之澄清，转入三口烧瓶中，再滴加硅溶胶 48.5g，剧烈搅拌 6~18h，在 30~80℃的水浴中超声波晶化 20~80min，反复用 0.01mol/L 的氢氧化钠溶液洗涤，过滤，干燥即可得到纳米 X 型分子筛。

实例 3

称取氢氧化钠 40.5g，溶于 170.0g 水中，再加入 16.0g 铝酸钠，使之澄清，转入三口烧瓶中，再滴加硅溶胶 52.5g，剧烈搅拌 6~18h，在 30~80℃的水浴中超声波晶化 20~80min，反复用 0.01mol/L 的氢氧化钠溶液洗涤，过滤，干燥即可得到纳米 X 型分子筛。

实例 4

称取氢氧化钠 51.6g，溶于 210.0g 水中，再加入 19.0g 铝酸钠，使之澄清，转入三口烧瓶中，再滴加硅溶胶 60.0g，剧烈搅拌 6~18h，在 30~80℃的水浴中超声波晶化 20~80min，反复用 0.01mol/L 的氢氧化钠溶液洗涤，过滤，干燥即可得到纳米 X 型分子筛。

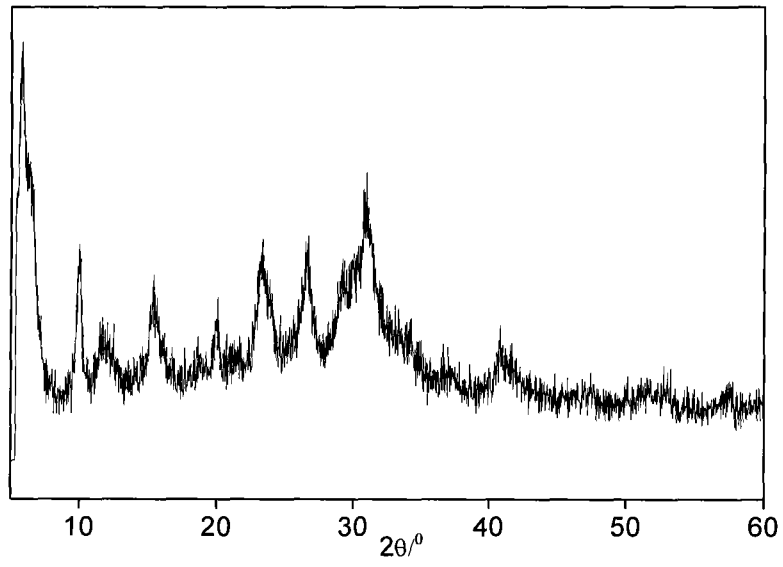


图 1

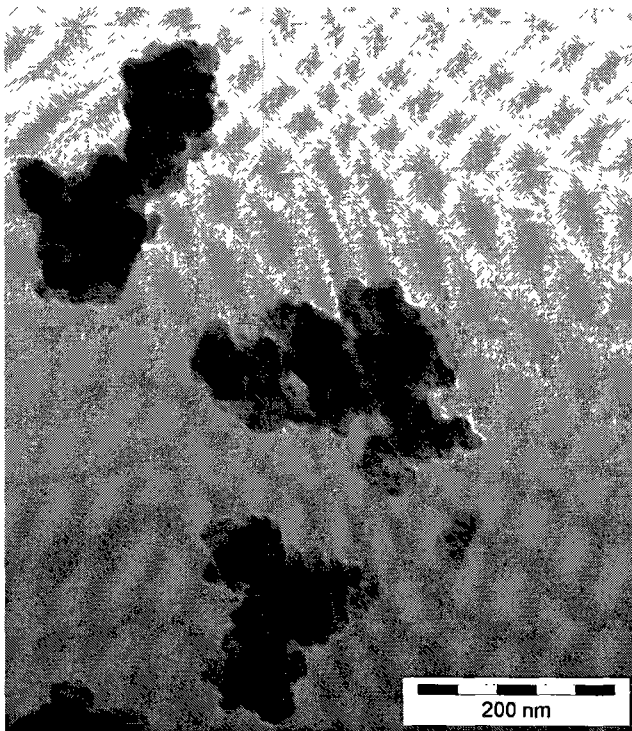


图 2

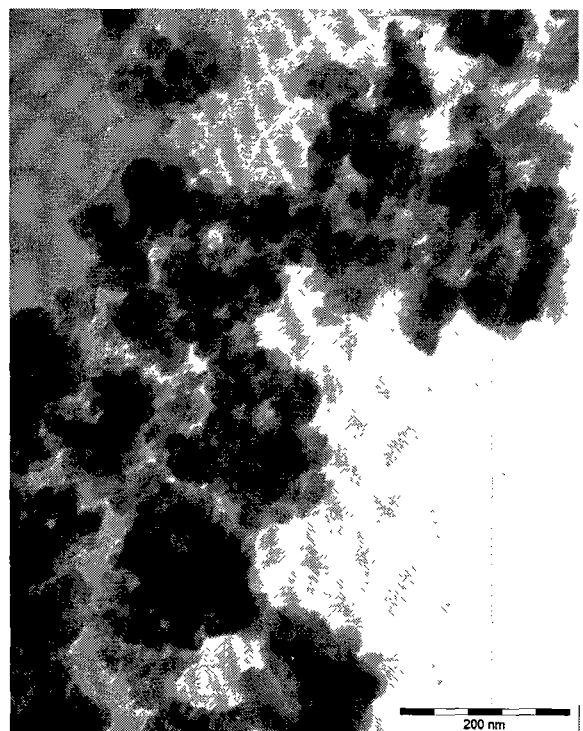


图 3