



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110372005 B

(45) 授权公告日 2022.10.28

(21) 申请号 201910593146.4 *C01B 37/04* (2006.01)
(22) 申请日 2019.07.03 *B01J 29/83* (2006.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号 *C10G 27/00* (2006.01)
申请公布号 CN 110372005 A
(43) 申请公布日 2019.10.25
(73) 专利权人 常州大学
地址 213164 江苏省常州市武进区滆湖路1号
(72) 发明人 韶晖 赵祥祥 马永伟 王俊
孙雪妮 黄春香
(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
专利代理师 谢新萍
(51) Int. Cl. *C01B 39/54* (2006.01)
(56) 对比文件
CN 104030315 A, 2014.09.10
CN 107777702 A, 2018.03.09
CN 107915237 A, 2018.04.17
CN 102786063 A, 2012.11.21
陆杨等. 多级孔CoAPo-5分子筛液相催化氧化糠醛制备马来酸.《石油学报》.2018,第34卷(第6期),第1075-1081页.
审查员 王甜甜

权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称
一种利用氟离子合成多级孔磷酸铝分子筛的方法

(57) 摘要
本发明属于化工催化剂技术领域,具体涉及一种利用氟离子合成多级孔磷酸铝分子筛的方法。将铝源、磷源、金属源和水按一定摩尔比混合,分别加入微孔模板剂、介孔模板剂和氟源配制分子筛合成液,室温下老化后,置于高压反应釜中晶化,制得多级孔磷酸铝分子筛。本发明方法利用氟离子体系减少介孔模板剂的用量,制得的多级孔磷酸铝分子筛在催化氧化脱硫反应中表现出较高的脱硫效果。

1. 一种利用氟离子合成多级孔磷酸铝分子筛的方法,其特征在于:所述的合成方法为:将铝源、磷源、金属源和水按1:1-2:0.05-0.5:50-200的摩尔比混合,分别加入微孔模板剂、介孔模板剂和氟源配制分子筛合成液,室温下搅拌1-2h,老化2-3h后,置于高压反应釜中,160-200℃下晶化12-48h,抽滤,去离子水洗涤,于100-120℃烘干,再于400-600℃焙烧4-6h,制得多级孔磷酸铝分子筛;所述的氟源为氟硅酸,六氟硅酸铵;

所述介孔模板剂加入量为0时,氟源与铝源的摩尔比为1.0-2.0;

所述介孔模板剂与铝源的摩尔比为0.05-1.0时;氟源为氟硅酸时,其与铝源的摩尔比为0.01-0.15,为六氟硅酸铵时,其与铝源的摩尔比为0.05-0.1;

所述多级孔磷酸铝分子筛用于氧化脱硫反应。

2. 如权利要求1所述的利用氟离子合成多级孔磷酸铝分子筛的方法,其特征在于:所述的微孔模板剂、介孔模板剂为铵盐。

3. 如权利要求1所述的利用氟离子合成多级孔磷酸铝分子筛的方法,其特征在于:所述的微孔模板剂为三乙胺,三乙胺与铝源的摩尔比为1.0-2.0。

4. 如权利要求1所述的利用氟离子合成多级孔磷酸铝分子筛的方法,其特征在于:所述的介孔模板剂为十六烷基三甲基溴化铵,十六烷基三甲基溴化铵与铝源的摩尔比为0-1.0。

5. 如权利要求1所述的利用氟离子合成多级孔磷酸铝分子筛的方法,其特征在于:所述氧化脱硫反应为在恒温水浴搅拌器中,进行多级孔磷酸铝分子筛催化氧化脱除模拟油中硫化物的实验,然后取经分液、离心后的上层油样,采用紫外荧光硫分析仪测定反应前后模拟油中硫的含量,得到脱硫率。

一种利用氟离子合成多级孔磷酸铝分子筛的方法

技术领域

[0001] 本发明属于化工催化剂技术领域,特别涉及一种利用氟离子合成多级孔磷酸铝分子筛的方法及相关用途。

背景技术

[0002] 1982年,Wilson等首次报道了磷酸铝分子筛的合成。磷酸铝分子筛由铝氧四面体和磷氧四面体组成,其晶体骨架呈电中性,表面酸性弱。杂原子的引入,使骨架产生负电荷,增加了分子筛的酸性,提高了其催化性能。杂原子磷酸铝分子筛一般为六元环到十二元环,孔径在0.3-0.8nm。微孔磷酸铝分子筛由于其孔道狭小,在催化反应中扩散阻力较大,传质速率缓慢,导致反应物的转化率和选择性下降。为了克服单一微孔孔道分子筛的不足,人们制备了多级孔磷酸铝分子筛。多级孔磷酸铝分子筛具有各级孔结构的优点,又具有单一孔结构所不具备的分级优势。其多种孔道的存在减弱了大分子的空间扩散限制,增加了分子的晶内扩散速度,提高了催化反应的反应速率并抑制了副反应的发生,同时减少了积碳现象,从而延长了分子筛的催化寿命。

[0003] 目前合成多级孔分子筛的方法较多,从晶化方向上可分为“自上而下”法和“自下而上”法。“自上而下”法是原有分子筛进行后处理从而引入介孔,其方法有分子筛骨架脱铝法、脱硅法、以表面活性剂为模板剂的重结晶法以及晶种法等。“自下而上”法是指在分子筛上同时导入微孔和介孔,从而合成出多级孔。其方法有硬模板法、软模板法和无模板自组合法等。

[0004] Sánchez等(Sánchez-Sánchez M,Manjón-Sanz A,Díaz I,et al.Crystal Growth&Design,2013,13(6):2476)以BP2000炭黑为硬模板合成了具有复杂多级孔道、掺杂Co的AFI型分子筛,焙烧除去碳纳米粒子可以连通AFI的特征微孔和平行于微孔的晶体间介孔。Ryoo等(Choi M,Srivastava R,Ryoo R.Chemical Communications,2006,42(42):4380)在合成中加入[3-三甲氧基硅基丙基]十六烷基二甲基氯化铵作为软模板剂,通过水热组装合成多级孔 $AlPO_4-5$ 及 $AlPO_4-11$ 分子筛。Pérez等(Verboekend D,Milina M,Perez-Ramirez J.Chemistry Materials,2014,26(15):4552)以碱后处理微孔SAPO-11分子筛来制备相应的多级孔材料,经过有机碱修饰,SAPO-11分子筛的外表面积和孔体积增加了4倍。Murthy等(Murthy K,Kulkarni S J,Masthan S K.Microporous&Mesoporous Materials,2001,43(2):201)研究了无模板法合成多级孔SAPO-5,SAPO-11,MeAPO-5,MeAPO-11分子筛,他们认为分子筛中介孔结构的产生与焙烧过程中脱除模板时水蒸气的挥发、阳离子的定向移动以及碳氧化所导致的分子筛结构的变化有关。Xiao等(Xi D,Sun Q,Chen X,et al.Chemical Communications,2015,51(60):11987)采用无溶剂法,通过常规的微孔结构导向剂四甲基胍合成了具有晶体间介孔结构的AEL和AFI型分子筛。不管是有机硅烷表面活性剂、长链的烷基溴化铵和烷基磷酸,还是多胺表面活性剂,其价格高昂,从而使得多级孔磷酸铝分子筛的合成成本远高于相应的微孔分子筛。为了降低成本,后处理法利用酸碱侵蚀提取骨架原子的办法来造孔,但会导致产品的质量损失较为严重;无模板法得到的材料

多为沸石纳米晶聚集体,其介孔通常为晶体间介孔,介孔的机械稳定性较差。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供多级孔磷酸铝分子筛的合成方法。通过添加氟离子,以减少介孔模板剂的用量,降低成本,合成出结晶度高的多级孔磷酸铝分子筛。

[0006] 本发明技术方案的具体步骤如下:将铝源、磷源、金属源和水按1:1-2:0.05-0.5:50-200的摩尔比搅拌混合,分别加入微孔模板剂、介孔模板剂和氟源配制分子筛合成液,室温下搅拌1-2h,老化2-3h后,置于高压反应釜中,160-200℃下晶化12-48h,抽滤,去离子水洗涤,于100-120℃烘干,再于400-600℃焙烧4-6h,制得多级孔磷酸铝分子筛。

[0007] 上述技术方案中所述的介孔模板剂可选择加或不加,如选择不加介孔模板剂,则需增加氟源的用量。

[0008] 上述技术方案中所述的微孔模板剂、介孔模板剂为铵盐。

[0009] 优选,所述的微孔模板剂为三乙胺,介孔模板剂为十六烷基三甲基溴化铵。

[0010] 上述技术方案中所述的微孔模板剂与铝源的摩尔比为1.0-2.0。

[0011] 上述技术方案中所述的氟源为氢氟酸,氟化铵,氟硅酸,六氟硅酸铵以提供氟离子。

[0012] 上述技术方案中所述的氟源为氢氟酸,氟化铵,合成的是多级孔磷酸铝分子筛;所述的氟源为氟硅酸,六氟硅酸铵,合成的是多级孔硅磷酸铝分子筛。

[0013] 上述技术方案中所述的不加介孔模板剂,氟离子与铝源的摩尔比为1.0-2.0。

[0014] 上述技术方案中所述的加入介孔模板剂,其与铝源的摩尔比为0.05-1.0;当氟源为氢氟酸时,其与铝源的摩尔比为0.05-1.0,为氟化铵时,其与铝源的摩尔比为0.05-0.2,为氟硅酸时,其与铝源的摩尔比为0.01-0.15,为六氟硅酸铵时,其与铝源的摩尔比为0.05-0.1。

[0015] 本发明方法中,当采用氟源为氟硅酸或六氟硅酸铵时,氟源不仅起到常规氟离子所起到矿化和结构导向的作用,氟源中的硅还提供了硅源,使合成的分子筛为多级孔硅磷酸铝分子筛。

[0016] 上述制备方法获得的多级孔磷酸铝分子筛的用途:将该多级孔磷酸铝分子筛用于氧化脱硫反应:

[0017] 脱硫实验方法:在恒温水浴搅拌器中,30-60℃反应20-60min,进行多级孔磷酸铝分子筛催化氧化脱除模拟油中硫化物的实验;取一定量经分液、离心后的上层油样,采用紫外荧光硫分析仪测定反应前后模拟油中硫的含量,得到脱硫率。

[0018] 与现有技术相比,本发明具有以下优点:

[0019] (1) 本发明方法采用在氟离子体系下合成多级孔磷酸铝分子筛。由于氟离子与氧离子的离子半径和电子结构不同,骨架中氟离子的存在迫使金属原子偏离其平衡位置,使得合成的多级孔磷酸铝分子筛具有较强的酸性。

[0020] (2) 该方法中氟离子的加入,可以减少介孔模板剂的加入量,使得制备的多级孔磷酸铝分子筛的粒径分布更均匀。

[0021] (3) 在合成分子筛过程中添加氟离子,不仅起到矿化作用,还能够发挥结构导向的作用,缩短晶核形成的时间。在含氟体系中,氟离子的存在平衡了模板剂上的正电荷,从而

减少了分子筛晶体的缺陷,有利于形成高质量的分子筛晶体。

[0022] (4) 本发明方法合成的多级孔磷酸铝分子筛,用于氧化脱硫反应中,选择性高、易于回收、无污染、脱硫率高。相比于常规体系,加入HF合成的产物结晶度、酸性增强,提高了催化性能。

附图说明

[0023] 图1为本发明实施例1和对比实施例1中采用氟离子体系或不加氟离子所制备的多级孔磷酸铝分子筛D-CoAPO-5-F或D-CoAPO-5的XRD小角度图。

[0024] 图2为本发明实施例1和对比实施例1中采用氟离子体系或不加氟离子所制备的多级孔磷酸铝分子筛D-CoAPO-5-F或D-CoAPO-5的XRD图。

[0025] 图3本发明实施例1采用氟离子体系所制备的多级孔磷酸铝分子筛D-CoAPO-5-F的N₂吸附-脱附等温线及孔径分布图。

[0026] 图4为本发明对比实施例1中不加氟离子所制备的多级孔磷酸铝分子筛D-CoAPO-5的N₂吸附-脱附等温线及孔径分布图。

[0027] 图5为本发明实施例1和对比实施例1中采用氟离子体系或不加氟离子所制备的多级孔磷酸铝分子筛D-CoAPO-5-F或D-CoAPO-5的吡啶吸附红外谱图。

具体实施方式

[0028] 下面结合实施例对本发明进行详细的说明。

[0029] 实施例1

[0030] 多级孔磷酸铝分子筛的制备:

[0031] 将2.96g拟薄水铝石用16mL蒸馏水水合,在25℃下磁力搅拌12h后,加入4.62g磷酸溶液,继续搅拌0.5h后,称量0.50g乙酸钴,用10mL蒸馏水溶解,加入到混合液中,搅拌0.5h。加入2.02g三乙胺,继续搅拌2h,加入3.31g CTAB和10mL蒸馏水,搅拌2h,继续向混合液中加入0.40g氢氟酸水溶液(质量分数为40%),配制成分子筛合成液,搅拌老化3h后,将合成液转移到反应釜中,在180℃下晶化24h,抽滤,用去离子水洗涤至中性,110℃下烘干,在550℃下焙烧6h,得到多级孔CoAPO-5分子筛,记为D-CoAPO-5-F。

[0032] 催化氧化脱除模拟油中硫化物:

[0033] 将噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩分别溶解在正庚烷中配制1000μg/g的模拟油,以次氯酸钠为氧化剂,乙腈为萃取剂,V(模拟油):V(次氯酸钠):V(乙腈)为1.0:0.1:1.0,多级孔CoAPO-5分子筛为催化剂,m(催化剂):m(模拟油)为0.01。在恒温水浴搅拌器中,40℃下搅拌反应45min后,经分液、离心后,取一定量的上层油样,采用TS-3000紫外荧光硫分析仪测定反应前后模拟油中硫的含量,测得对噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩的脱除率分别为75.4%、81.6%、86.7%。

[0034] 实施例2

[0035] 将2.96g拟薄水铝石用16mL蒸馏水水合,在25℃下磁力搅拌12h后,加入5.78g磷酸溶液,继续搅拌0.5h后,称量0.50g乙酸钴,用10mL蒸馏水溶解,加入到混合液中,搅拌0.5h。加入3.03g三乙胺,继续搅拌2h,加入3.31g CTAB和10mL蒸馏水,搅拌2h,继续向混合液中加入用水溶解的0.16g氟化铵,配制成分子筛合成液,搅拌老化3h后,将合成液转移到反应釜

中,在200℃下晶化24h,抽滤,用去离子水洗涤至中性,105℃下烘干,在600℃下焙烧4h,得到多级孔CoAPO-5分子筛。

[0036] 催化氧化脱除模拟油中硫化物同实例1,对噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩的脱除率分别为74.3%、79.8%、85.9%。

[0037] 实施例3

[0038] 将2.96g拟薄水铝石用16mL蒸馏水水合,在25℃下磁力搅拌12h后,加入5.08g磷酸溶液,继续搅拌0.5h后,称量0.50g乙酸钴,用10mL蒸馏水溶解,加入到混合液中,搅拌0.5h。加入2.02g三乙胺,继续搅拌2h,加入3.31g CTAB和10mL蒸馏水,搅拌2h,继续向混合液中加入1.24g氟硅酸水溶液(质量分数为35%),配制成分子筛合成液,搅拌老化3h后,将合成液转移到反应釜中,在190℃下晶化36h,抽滤,用去离子水洗涤至中性,100℃下烘干,在550℃下焙烧5h,得到多级孔CoAPO-5分子筛。

[0039] 催化氧化脱除模拟油中硫化物同实例1,对噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩的脱除率分别为73.5%、78.9%、84.6%。

[0040] 实施例4

[0041] 将2.96g拟薄水铝石用16mL蒸馏水水合,在25℃下磁力搅拌12h后,加入4.62g磷酸溶液,继续搅拌0.5h后,称量1.00g乙酸钴,用10mL蒸馏水溶解,加入到混合液中,搅拌0.5h。加入2.02g三乙胺,继续搅拌2h,加入4.97g CTAB和10mL蒸馏水,搅拌2h,继续向混合液中加入用水溶解的0.18g六氟硅酸铵,配制成分子筛合成液,搅拌老化3h后,将合成液转移到反应釜中,在170℃下晶化48h,抽滤,用去离子水洗涤至中性,120℃下烘干,在550℃下焙烧6h,得到多级孔CoAPO-5分子筛。

[0042] 催化氧化脱除模拟油中硫化物同实例1,对噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩的脱除率分别为77.3%、82.5%、88.4%。

[0043] 实施例5

[0044] 将2.96g拟薄水铝石用16mL蒸馏水水合,在25℃下磁力搅拌12h后,加入4.62g磷酸溶液,继续搅拌0.5h后,称量1.00g乙酸钴,用10mL蒸馏水溶解,加入到混合液中,搅拌0.5h。加入2.02g三乙胺,继续搅拌2h,加入3.31g CTAB和10mL蒸馏水,搅拌2h,继续向混合液中加入用水溶解的0.36g六氟硅酸铵,配制成分子筛合成液,搅拌老化3h后,将合成液转移到反应釜中,在170℃下晶化12h,抽滤,用去离子水洗涤至中性,120℃下烘干,在550℃下焙烧6h,得到多级孔CoAPO-5分子筛。

[0045] 催化氧化脱除模拟油中硫化物同实例1,对噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩的脱除率分别为75.3%、82.1%、86.4%。

[0046] 实施例6

[0047] 将2.96g拟薄水铝石用16mL蒸馏水水合,在25℃下磁力搅拌12h后,加入4.62g磷酸溶液,继续搅拌0.5h后,称量1.0g乙酸钴,用10mL蒸馏水溶解,加入到混合液中,搅拌0.5h。加入2.02g三乙胺,搅拌2h,继续向混合液中加入用水稀释的2.50g氢氟酸,配制成分子筛合成液,搅拌老化3h后,将合成液转移到反应釜中,在200℃下晶化24h,抽滤,用去离子水洗涤至中性,110℃下烘干,在550℃下焙烧6h,得到多级孔CoAPO-5分子筛。

[0048] 催化氧化脱除模拟油中硫化物同实例1,对噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩的脱除率分别为72.5%、79.1%、84.4%。

[0049] 实施例7

[0050] 将2.96g拟薄水铝石用16mL蒸馏水水合,在25℃下磁力搅拌12h后,加入5.08g磷酸溶液,继续搅拌0.5h后,称量1.00g乙酸钴,用10mL蒸馏水溶解,加入到混合液中,搅拌0.5h。加入3.03g三乙胺,搅拌2h,继续向混合液中加入用水稀释的1.82g六氟硅酸铵,配制成分子筛合成液,搅拌老化3h后,将合成液转移到反应釜中,在180℃下晶化48h,抽滤,用去离子水洗涤至中性,110℃下烘干,在450℃下焙烧6h,得到多级孔CoAPO-5分子筛。

[0051] 催化氧化脱除模拟油中硫化物同实例1,噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩的脱除率分别为75.4%、80.7%、85.8%。

[0052] 对比实例1

[0053] 本实例采用不加氟离子合成多级孔磷酸铝分子筛。

[0054] 将2.96g拟薄水铝石用16mL蒸馏水水合,在25℃下磁力搅拌12h后,加入4.62g磷酸溶液,继续搅拌0.5h后,称量0.50g乙酸钴,用10mL蒸馏水溶解,加入到混合液中,搅拌0.5h。加入2.02g三乙胺,继续搅拌2h,加入3.31g CTAB和10mL蒸馏水,配制成分子筛合成液,搅拌老化3h后,将合成液转移到反应釜中,在180℃下晶化24h,抽滤,用去离子水洗涤至中性,110℃下烘干,在550℃下焙烧6h,得到多级孔CoAPO-5分子筛,记为D-CoAPO-5。

[0055] 催化氧化脱除模拟油中硫化物实验条件同实例1,以制备的多级孔CoAPO-5分子筛为催化剂,得到噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩的脱除率分别为72.9%、76.6%、83.4%。

[0056] 对比实施例2

[0057] 将2.96g拟薄水铝石用16mL蒸馏水水合,在25℃下磁力搅拌12h后,加入4.62g磷酸溶液,继续搅拌0.5h后,称量1.00g乙酸钴,用10mL蒸馏水溶解,加入到混合液中,搅拌0.5h。加入2.02g三乙胺,继续搅拌2h,加入4.97g CTAB和10mL蒸馏水,配制成分子筛合成液,搅拌老化3h后,将合成液转移到反应釜中,在170℃下晶化48h,抽滤,用去离子水洗涤至中性,120℃下烘干,在550℃下焙烧6h,得到多级孔CoAPO-5分子筛。

[0058] 催化氧化脱除模拟油中硫化物同实例1,对噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩的脱除率分别为74.0%、79.3%、85.7%。

[0059] 将实施例1、对比实施例1制备的多级孔CoAPO-5分子筛作为催化剂,对模拟油中的噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩进行氧化脱除,测得脱除率分别为75.4%、81.6%、86.7%和72.9%、76.6%、83.4%。由此可见,采用氟离子体系合成的多级孔磷酸铝分子筛较无氟离子体系合成的多级孔磷酸铝分子筛对于氧化脱除模拟油中的硫化物具有较好的效果。

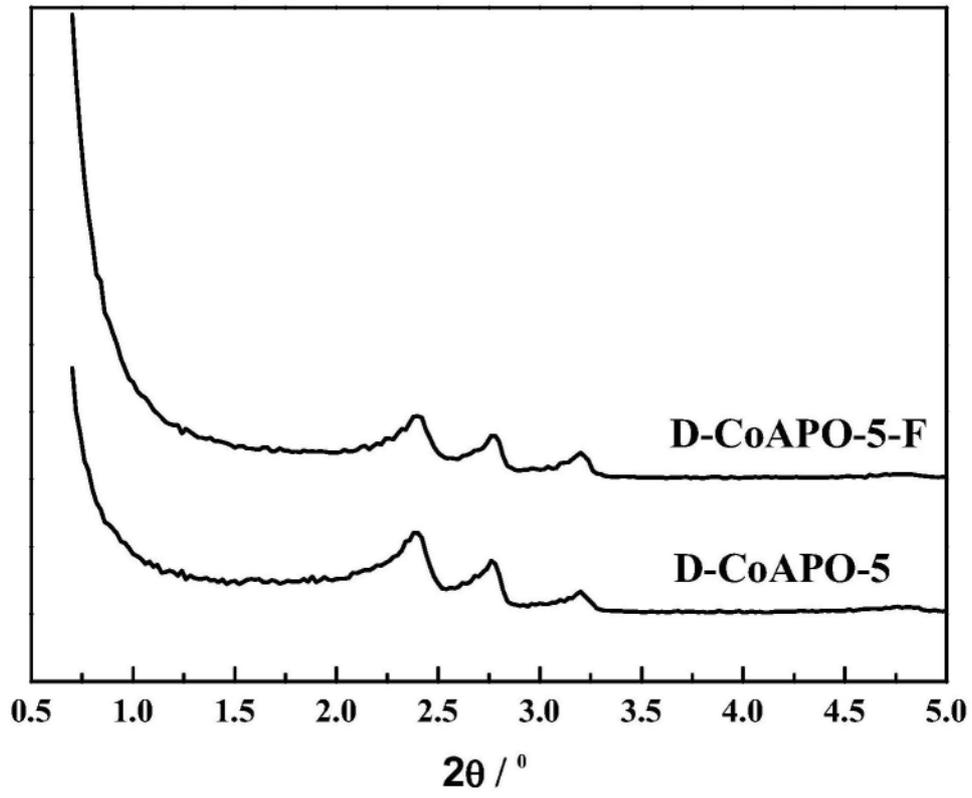


图1

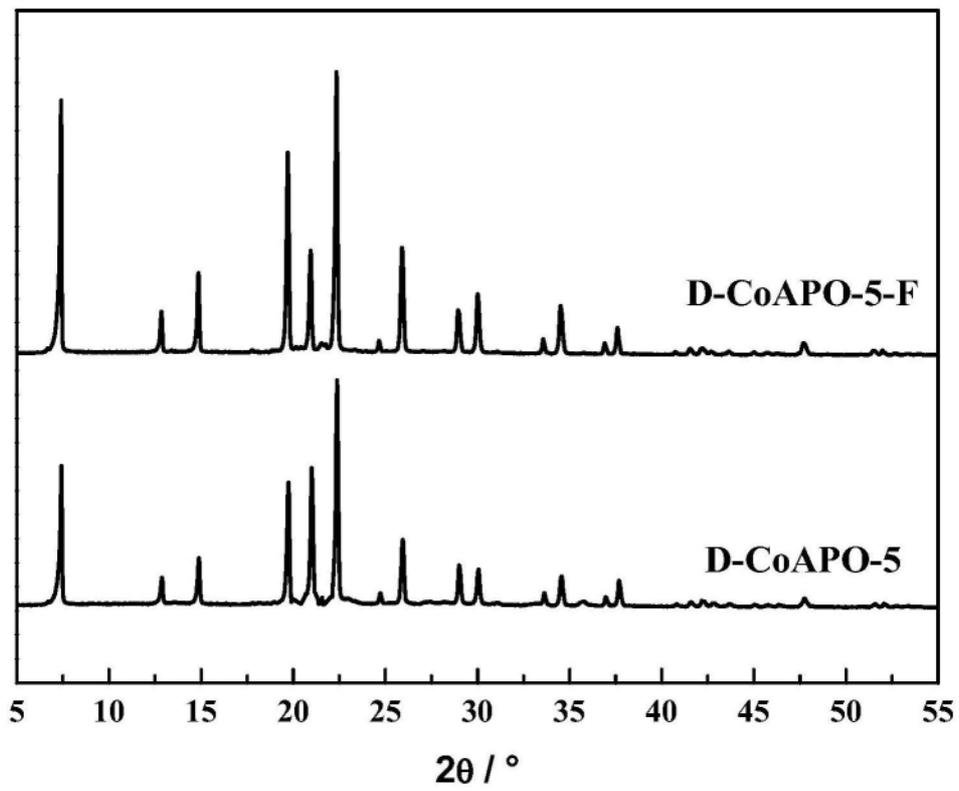


图2

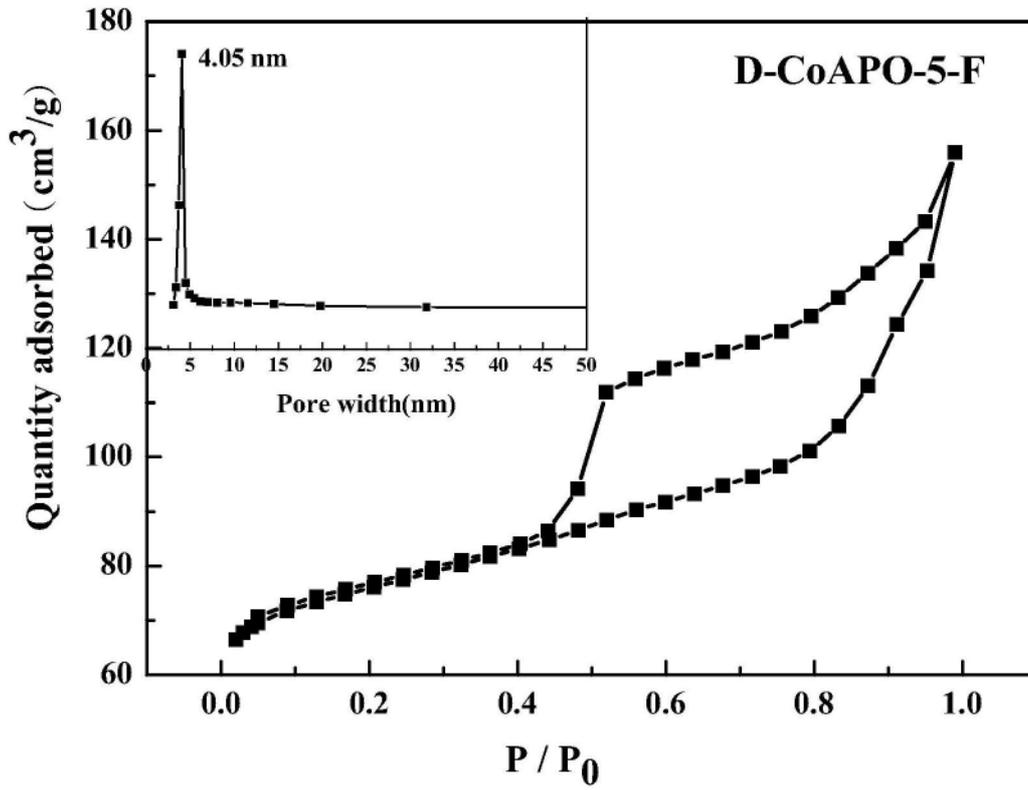


图3

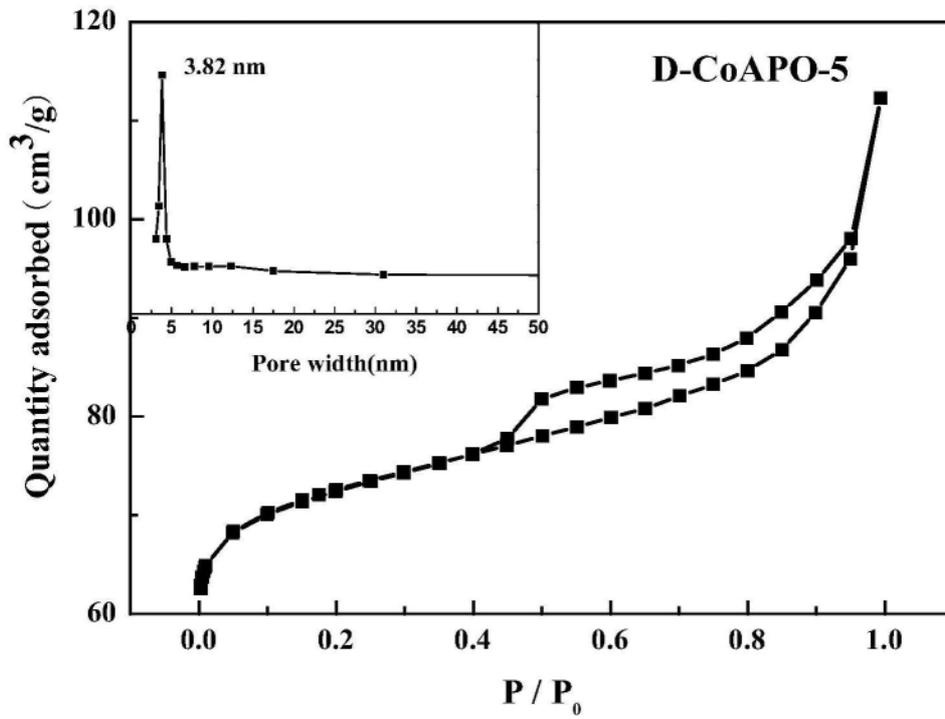


图4

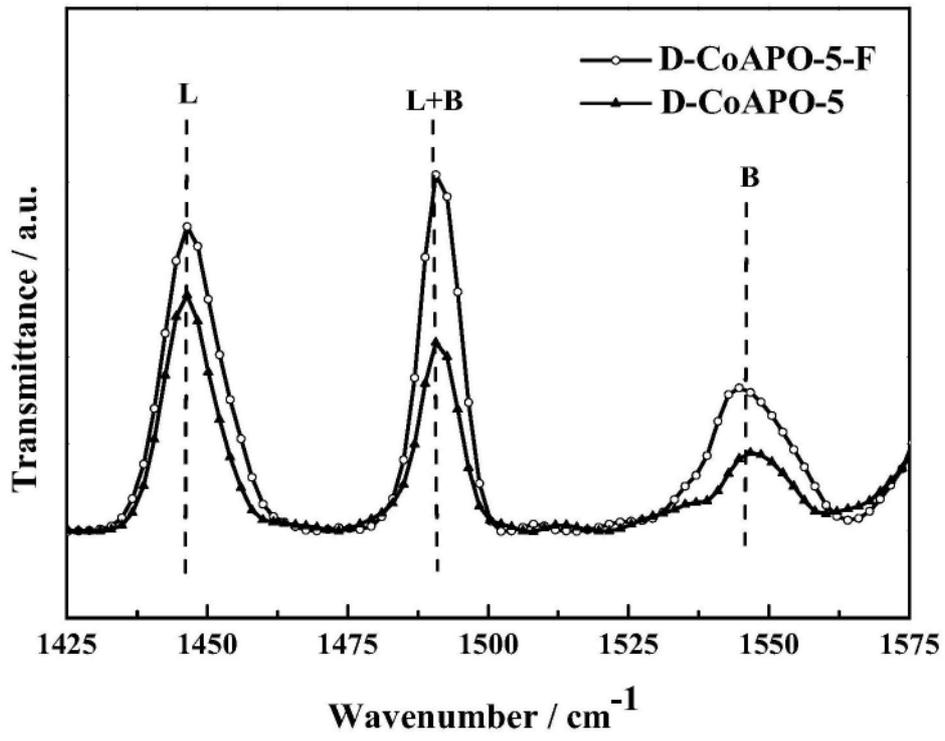


图5