



# (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106946267 B

(45)授权公告日 2019.03.19

(21)申请号 201610003097.0

(22)申请日 2016.01.07

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 106946267 A

(43)申请公布日 2017.07.14

(73)专利权人 中国石油化工股份有限公司  
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街  
22号

专利权人 中国石油化工股份有限公司抚顺  
石油化工研究院

(72)发明人 范峰 凌凤香 王少军 张会成  
杨春雁

(51)Int.Cl.

C01B 39/02(2006.01)

C01B 39/04(2006.01)

(56)对比文件

CN 1785807 A,2006.06.14,

CN 103100399 A,2013.05.15,

CN 102040230 A,2011.05.04,

徐增花.低硅铝比 EU-1 沸石的合成与表征.《当代化工》.2015,第44卷(第7期),

审查员 王甜甜

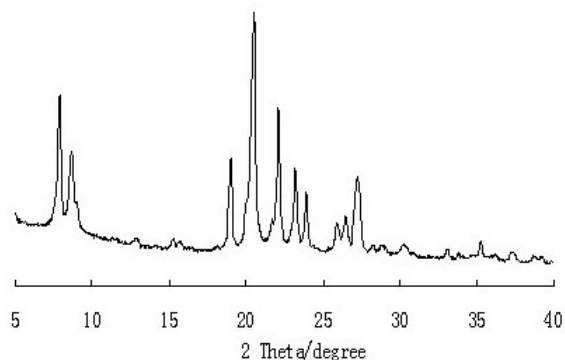
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种EU-1分子筛及其合成方法

(57)摘要

本发明公开了一种EU-1分子筛及其合成方法,所述EU-1分子筛的晶体结构为典型的EU0结构。所述EU-1分子筛合成方法是将无机碱、铝源、硅源、模板剂和水混合,搅拌成硅铝凝胶并晶化一定时间;接着加入水、第二模板剂和氧化铝搅拌均匀,然后水热晶化后得到EU-1分子筛。本发明方法合成的EU-1复合分子筛为低硅铝比沸石,结晶度高,不仅有效避免了杂晶的产生而且操作简单易行。



1. 一种EU-1分子筛的合成方法,包括以下步骤:
  - (1) 将硝酸铝在450~700℃下焙烧1~5h,得到氧化铝;
  - (2) 将无机碱、硅源、铝源、水和模板剂(M)按照摩尔比 $0.5\sim 8\text{Na}_2\text{O}:25\sim 80\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:400\sim 1800\text{H}_2\text{O}:1\sim 10\text{M}$ 的比例混合,搅拌均匀后装入反应器中于150~230℃下晶化2~20h;
  - (3) 将步骤(1)得到的氧化铝和步骤(2)得到的反应物混合,然后加入第二模板剂和水,搅拌混合均匀后在80~150℃下蒸发掉一定量的水,再装入反应器中在150~230℃下晶化30~180h,最后经分离、洗涤和干燥得到EU-1分子筛。
2. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(1)中所述的焙烧温度为500~600℃,焙烧时间为1.5~4h。
3. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(2)中所述的无机碱是NaOH、KOH、LiOH中的一种或多种;所述铝源是铝酸钠、硫酸铝、氯化铝、硝酸铝中的一种或多种;所述硅源是白炭黑、硅胶、硅溶胶或水玻璃中的一种或多种;模板剂(M)为溴化六甲双铵。
4. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(2)中所述无机碱、硅源、铝源、水和模板剂的摩尔比为 $1\sim 7\text{Na}_2\text{O}:30\sim 70\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:500\sim 1300\text{H}_2\text{O}:2\sim 8\text{M}$ 。
5. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(2)中所述晶化为在150~230℃下晶化5~12h。
6. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(3)中所述的氧化铝与步骤(2)中所述硅源的摩尔比为 $15\sim 1\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 。
7. 按照权利要求1或6所述的方法,其特征在于:步骤(3)中所述的氧化铝与步骤(2)中所述硅源的摩尔比为 $10\sim 2\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 。
8. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(3)中所述第二模板剂为四乙基溴化铵。
9. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(3)中所述第二模板剂与步骤(2)中模板剂的摩尔比为0.5~2。
10. 按照权利要求1或9所述的方法,其特征在于:步骤(3)中所述第二模板剂与步骤(2)中模板剂的摩尔比为0.8~1.5。
11. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(3)中所述的加入的水的体积与步骤(2)中所述水的体积比为0.5~1.5。
12. 按照权利要求1或11所述的方法,其特征在于:步骤(3)中所述的加入的水的体积与步骤(2)中所述水的体积比为0.8~1.2。
13. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:蒸发掉一定量的水后,无机碱、硅源、铝源、水和模板剂的摩尔比为 $0.5\sim 8\text{Na}_2\text{O}:25\sim 80\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:40\sim 200\text{H}_2\text{O}:1\sim 10\text{M}$ 。
14. 按照权利要求1或13所述的方法,其特征在于:蒸发掉一定量的水后,无机碱、硅源、铝源、水和模板剂的摩尔比为 $1\sim 7\text{Na}_2\text{O}:30\sim 70\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:60\sim 150\text{H}_2\text{O}:2\sim 8\text{M}$ 。
15. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(3)中所述的蒸发温度为80~140℃。
16. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(3)中所述晶化为在180~220℃下晶化48~144h。
17. 一种EU-1分子筛,其特征在于采用权利要求1-16中的任一种方法制备。
18. 按照权利要求17所述的EU-1分子筛,其特征在于:所述EU-1分子筛的晶体结构为典

型的EU0结构,不含其它杂质晶体,所述EU-1分子筛氧化铝硅铝摩尔比为11~20,晶体粒度小于200nm,比表面积300~700 m<sup>2</sup>/g。

19.按照权利要求18所述的EU-1分子筛,其特征在于:所述EU-1分子筛氧化铝硅铝摩尔比为12~18。

## 一种EU-1分子筛及其合成方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种EU-1分子筛及其合成方法,具体的说是一种低硅铝比EU-1分子筛的合成方法,属于分子筛催化材料合成领域。

### 背景技术

[0002] 沸石分子筛是一类重要的工业催化剂和催化剂载体,是催化反应过程中最核心的单元。沸石分子筛在晶体学上是一种介稳态的晶体,它的物理化学性质如硅铝比、晶体尺寸和形貌会因为合成方法的不同而变化。而这些物化性质又影响并调节着沸石的催化活性。因此合成出不同物化性质的沸石才能可以满足不同催化反应的需求。

[0003] 一种合成方法往往限定了原料种类,原料配比范围,晶化温度、时间等合成条件。所以沸石产品的晶体形貌、尺寸、硅铝比等物化参数的变化范围就受到合成方法的限制,不可能无限制随意变化。因此,要想合成出常规方法无法合成的具有低硅铝比、高硅铝比、大晶粒、或小晶粒等特殊性质的沸石产品就需要开发特殊的合成手段。

[0004] 例如CN101096275A,一种富铝Beta沸石的合成方法,公开了一种Beta沸石的合成方法。其合成步骤是:1.用含有铝源的水溶液或酸溶液浸渍硅源,搅拌至凝固,用或者不用氨水处理后老化脱水,经过研磨后,在600~1400℃下焙烧,得到硅铝源;2.再将四乙基铵阳离子化合物和氢氟酸混合,在常压且不高于130℃或者真空条件下,蒸发掉部分水分;3.将硅铝源加入浓缩的四乙基氢氧化铵和氢氟酸混合液中,再将得到的反应混合物进行水热晶化并回收晶化产物。该专利虽然可以合成出低硅铝比的Beta沸石,但是其合成过程比较繁琐,且要额外使用对环境不友好的氟离子,不仅增加成本,且污染环境。

[0005] CN101096274A,一种富铝Beta沸石的制备方法,公开了一种Beta沸石的合成方法。其合成步骤是:1.将硅源和铝源在水解剂存在下制备硅铝共凝胶,经过老化和焙烧后粉碎作为硅铝源;2.然后将硅铝源加入由四乙基铵阳离子、铵根离子、氟离子和水组成的溶液中,晶化并回收晶化产物得到沸石。该专利虽然可以合成出低硅铝比的Beta沸石,但是要额外使用对环境不友好的氟离子,不仅增加成本,且污染环境。

[0006] CN1086791A,导向剂法合成Beta沸石,公开了一种Beta沸石的合成方法,合成的Beta沸石也属于低硅铝比沸石。该专利的主要特征是利用导向剂来合成Beta沸石。其导向剂是用铝盐溶于四乙基氢氧化铵模板剂和氢氧化钠水溶液中,加入活性二氧化硅来制备导向剂,其导向剂配方范围为: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=20\sim 120$ , $\text{TEAOH}/\text{SiO}_2=0.2\sim 0.5$ , $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.40\sim 0.10$ , $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=7.5\sim 25$ ,导向剂的配制温度为15~70℃,陈化温度为50~150℃,合成沸石时,所加导向剂与合成原料混合物的体积比为0.5%~10%。

[0007] CN101723394A,一种低硅铝比纳米β分子筛及其制备方法,公开了一种低硅Beta沸石的合成方法。该专利的主要特征是以FAU分子筛作为铝源,以及用氨水来调节碱度和降低钠离子浓度。但是该专利所用的主要原料铝源是FAU分子筛,FAU分子筛也是需要水热晶化合成的,相比常规的铝酸钠、硫酸铝等铝源,成本过于昂贵。

[0008] 还有一些方法合成出具有低硅特征的其它类型沸石,如CN103601213A,低硅铝比

纳米片花簇状丝光沸石分子筛制备方法,公开了一种沸石的方法。其制备过程包括:将铝源、碱源溶解在去离子水中,向得到澄清溶液中加入硅溶胶,得到的均匀白色胶体转移到反应釜中进行水热反应,得到低硅铝比丝光沸石分子筛。

[0009] CN102417190A,一种应用活化硅源制备低硅NaX沸石的方法,公开了一种低硅X型沸石的方法。该专利的主要特征是制备活化硅源,该活化硅源是向普通硅源中加入一定量的碱性铝源溶液,使普通硅源中高聚态硅酸根解聚为低聚态硅酸根,并与铝酸根结合生成有效的硅铝酸根前驱体和八面沸石微晶核。

## 发明内容

[0010] 现有低硅沸石分子筛具有一些高硅沸石所没有独特的物化性质,因此在某些特定领域具有更好的应用效果。但由于沸石分子筛是一种介稳态的晶体,它的物化性质受到合成方法的制约,从原理上讲是受到热力学的限制。当硅铝比过低时,沸石晶体处理能量极不稳定状态,因此非常难以合成。低硅沸石相对于高硅沸石的合成技术还不太成熟,因此开发新的低硅沸石的合成方法就具有重要的现实意义。

[0011] 针对现有技术的不足,本发明提供一种EU-1分子筛及其合成方法,该方法合成的EU-1分子筛具有低硅铝比的特征,整个制备过程简单易行,适合工业化生产。

[0012] 本发明提供一种EU-1分子筛,所述EU-1分子筛的晶体结构为典型的EU0结构,不含其它杂质晶体,所述EU-1分子筛氧化铝硅铝摩尔比为11~20,优选12~18,晶体粒度小于200nm,比表面积300~700 m<sup>2</sup>/g。

[0013] 本发明还提供一种上面所述的EU-1分子筛的合成方法,包括以下步骤:

[0014] (1)将硝酸铝在450~700℃下焙烧1~5h,得到氧化铝;

[0015] (2)将无机碱、硅源、铝源、水和模板剂(M)按照摩尔比0.5~8Na<sub>2</sub>O:25~80SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:400~1800H<sub>2</sub>O:1~10(M)的比例混合,搅拌均匀后装入反应器中于150~230℃下晶化2~20h;

[0016] (3)将步骤(1)得到的氧化铝和步骤(2)得到的反应物混合,然后加入第二模板剂和水,搅拌混合均匀后在80~150℃下蒸发掉一定量的水,再装入反应器中在150~230℃下晶化30~180h,最后经分离、洗涤和干燥得到EU-1分子筛。

[0017] 本发明EU-1分子筛的合成方法中,步骤(1)中所述的焙烧温度优选为500~600℃,焙烧时间优选为1.5~4h。

[0018] 本发明EU-1分子筛的合成方法中,步骤(2)中所述的无机碱可以是NaOH、KOH、LiOH中的一种或多种;所述铝源是铝酸钠、硫酸铝、氯化铝、硝酸铝中的一种或多种;所述硅源是白炭黑、硅胶、硅溶胶或水玻璃中的一种或多种;模板剂(M)为溴化六甲双铵[(HM)OBr<sub>2</sub>]。

[0019] 本发明EU-1分子筛的合成方法中,步骤(2)中所述无机碱、硅源、铝源、水和模板剂的摩尔比优选为1~7Na<sub>2</sub>O:30~70SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:500~1300H<sub>2</sub>O:2~8(M)。

[0020] 本发明EU-1分子筛的合成方法中,步骤(2)中所述晶化为在150~230℃下晶化5~12h。

[0021] 本发明EU-1分子筛的合成方法中,步骤(3)中所述的氧化铝与步骤(2)中所述硅源的摩尔比为15~1SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,优选为10~2SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

[0022] 本发明EU-1分子筛的合成方法中,步骤(3)中所述第二模板剂为四乙基溴化铵,第

二模板剂与步骤(2)中模板剂的摩尔比为0.5~2,优选为0.8~1.5。

[0023] 本发明EU-1分子筛的合成方法中,步骤(3)中所述的加入的水的体积与步骤(2)中所述水的体积比为0.5~1.5,优选为0.8~1.2。

[0024] 本发明EU-1分子筛的合成方法中,步骤(3)中所述需要蒸发掉一定量的水,蒸发掉一定量的水后,无机碱、硅源、铝源、水和模板剂的摩尔比应保持在 $0.5\sim 8\text{Na}_2\text{O}:25\sim 80\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:40\sim 200\text{H}_2\text{O}:1\sim 10$  [(HM)OBr<sub>2</sub>],优选 $1\sim 7\text{Na}_2\text{O}:30\sim 70\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:60\sim 150\text{H}_2\text{O}:2\sim 8$  [(HM)OBr<sub>2</sub>]。

[0025] 本发明EU-1分子筛的合成方法中,步骤(3)中所述的蒸发温度为80~140℃。

[0026] 本发明EU-1分子筛的合成方法中,步骤(3)中所述晶化优选为在180~220℃下晶化48~144h。

[0027] 本发明EU-1分子筛的合成方法中,所述的分离和洗涤均为本领域技术人员熟知的常规操作,如分离可以采取过滤的方法,洗涤一般是指用去离子水洗涤。通常包括多次分离和洗涤操作,一般为1~6次。干燥条件一般是在100~140℃条件下干燥5~15h。

[0028] 本发明提供的EU-1分子筛可以用作气体、液体混合物分离的吸附剂,也可以作为催化剂的载体或酸性催化剂组分,可以广泛应用于石油化工领域。

[0029] 与现有技术相比较,本发明提供的EU-1分子筛及合成方法具有以下优点:

[0030] (1) 本发明合成的EU-1分子筛具有高结晶度和低硅铝比的特点,而且可以在超低硅铝比范围内合成出低硅铝比EU-1分子筛。该分子筛具有更高的酸密度,在某些催化反应中具有更高的催化反应效率。

[0031] (2) EU-1分子筛的合成一般要求合成体系中的硅铝元素处于高硅铝比状态,否则无法合成出EU-1分子筛。本发明EU-1分子筛的合成方法中,将硝酸铝焙烧使之分解为一种惰性的氧化铝,这种特制的惰性氧化铝会在EU-1分子筛晶化反应过程中显示出强烈的惰性,即相对于步骤(2)中所述的普通铝源会延后参与晶化反应,这样可以使晶化反应分为两个阶段:第一阶段:步骤(2)中所述的普通铝源与其它原料先反应,生成EU-1分子筛晶核;第二阶段:待步骤(2)和步骤(3)中所述的普通铝源消耗完全后,特制的氧化铝才会参与反应,并且是缓慢的释放出铝物种,这样可以保证整个晶化反应过程中能利用的硅铝元素始终维持在一个高硅铝比水平。这样有利于EU-1分子筛的生长,而且可以抑制杂质晶体的产生,所以可以在低硅铝比原料配比的情况下合成出高纯度的低硅铝比EU-1分子筛。

[0032] (3) 本发明方法的步骤(3)中向反应体系中加入适量的水,可以大大降低步骤(2)得到的半晶化产物的粘度,起到稀释作用,大大提高惰性氧化铝在半晶化产物中的分散度,防止由于原料分散不均引起的产物结晶度降低和杂晶的产生。

[0033] (4) 本发明方法中步骤(2)中所述的模板剂为相对昂贵的模板剂,具有较高的结构导向作用,在步骤(2)中所述的晶化过程中容易形成分子筛的晶核。步骤(3)中所述的第二模板剂为相对廉价的模板剂,也具有结构导向作用,在步骤(3)中所述的晶化过程中可以促进分子筛的合成,替代昂贵的模板剂,降低合成成本。

## 附图说明

[0034] 图1为实施例1得到的EU-1分子筛的XRD谱图。

## 具体实施方式

[0035] 下面通过具体实施例对本发明EU-1分子筛的合成方法予以详细的描述,但并不局限于实施例。

### [0036] 实施例1

[0037] 首先将16g硝酸铝置于高温炉中,在500℃焙烧3h,得到氧化铝。然后取1.11g氢氧化钠、0.82g铝酸钠、6g溴化六甲双铵置于50mL蒸馏水中,搅拌直至全部溶解,再添加8.3g白炭黑,装入反应器中190℃晶化7h。再加入50mL蒸馏水、4g四乙基溴化铵和氧化铝,搅拌30min;然后在140℃条件下蒸发掉90mL的蒸馏水,装入密闭反应釜中,于烘箱中190℃晶化72h。将所得到的产物用蒸馏水洗涤4次至中性,然后120℃下干燥12h,所得样品编号CL1,所得样品如图1所示,为纯净的EU-1分子筛,不含其它杂质。

### [0038] 实施例2

[0039] 首先将10g硝酸铝置于高温炉中,在550℃下焙烧2h,得到氧化铝。然后取1.11g氢氧化钠、0.5g铝酸钠、5g溴化六甲双铵置于50mL蒸馏水中,搅拌直至全部溶解,再添加8.3g硅胶,装入反应器中190℃晶化6h。再加入50mL蒸馏水、3g四乙基溴化铵和氧化铝,搅拌30min;然后在140℃条件下蒸发掉85mL的蒸馏水,装入密闭反应釜中,于烘箱中190℃晶化65h。将所得到的产物用蒸馏水洗涤4次至中性,然后120℃下干燥12h,所得样品编号CL2,为EU-1分子筛。

### [0040] 实施例3

[0041] 首先将12g硝酸铝置于高温炉中,在700℃下焙烧2.5h,得到氧化铝。然后取0.8g氢氧化钠、0.25g硝酸铝、6g溴化六甲双铵置于50mL蒸馏水中,搅拌直至全部溶解,再添加8.3g白炭黑,装入反应器中200℃晶化7h。再加入60mL蒸馏水、4g四乙基溴化铵和氧化铝,搅拌30min;然后在140℃条件下蒸发掉80mL的蒸馏水,装入密闭反应釜中,于烘箱中200℃晶化80h。将所得到的产物用蒸馏水洗涤4次至中性,然后120℃下干燥12h,所得样品编号为CL3,为EU-1分子筛。

### [0042] 实施例4

[0043] 首先将17g硝酸铝置于高温炉中,在580℃焙烧2h,得到氧化铝。然后取0.3g氢氧化钠、0.3g硫酸铝、5.5g溴化六甲双铵置于50mL蒸馏水中,搅拌直至全部溶解,再添加7.5g白炭黑,装入反应器中210℃晶化5h。再加入35mL蒸馏水、3g四乙基溴化铵和氧化铝,搅拌30min;然后在140℃条件下蒸发掉75mL的蒸馏水,装入密闭反应釜中,于烘箱中210℃晶化50h。将所得到的产物用蒸馏水洗涤4次至中性,然后120℃下干燥12h,所得样品编号为CL4,为EU-1分子筛。

### [0044] 比较例 1

[0045] 取1.11g氢氧化钠、0.82g铝酸钠、16g硝酸铝、6g溴化六甲双铵和4g四乙基溴化铵置于50mL蒸馏水中,搅拌直至全部溶解,再添加8.3g白炭黑,搅拌均匀后装入密闭反应釜中,于烘箱中190℃晶化79h。将所得到的产物用蒸馏水洗涤4次至中性,120℃干燥12h,所得样品编号CL5,所得样品为P型沸石,无法合成EU-1分子筛。

### [0046] 比较例2

[0047] 首先将16g硝酸铝置于高温炉中,在500℃焙烧3h,得到氧化铝;然后取1.11g氢氧化钠、0.82g铝酸钠、6g溴化六甲双铵置于50mL蒸馏水中,搅拌直至全部溶解,再添加8.3g白

炭黑,装入反应器中190℃晶化7h。再加入4g四乙基溴化铵和氧化铝,搅拌30min;然后装入密闭反应釜中,于烘箱中190℃晶化72h。将所得到的产物用蒸馏水洗涤4次至中性,然后120℃下干燥12h,所得样品编号CL6,为EU-I分子筛,但结晶度较低。

[0048] 比较例3

[0049] 首先将16g硝酸铝置于高温炉中,在900℃焙烧3h,得到氧化铝;然后取1.11g氢氧化钠、0.82g铝酸钠、6g溴化六甲双铵置于50mL蒸馏水中,搅拌直至全部溶解,再添加8.3g白炭黑,装入反应器中190℃晶化7h。再加入50mL蒸馏水、4g四乙基溴化铵和氧化铝,搅拌30min;然后在140℃条件下蒸发掉90mL的蒸馏水,装入密闭反应釜中,于烘箱中190℃晶化72h。将所得到的产物用蒸馏水洗涤4次至中性,然后120℃下干燥12h,所得样品编号为CL7,所得样品为晶体氧化铝,无法合成EU-I分子筛。

[0050] 比较例4

[0051] 取1.11g氢氧化钠、0.82g铝酸钠、6g溴化六甲双铵置于50mL蒸馏水中,搅拌直至全部溶解,再添加8.3g白炭黑,装入反应器中190℃晶化7h。再加入50mL蒸馏水、4g四乙基溴化铵和16g硝酸铝,搅拌30min;然后在140℃条件下蒸发掉90mL的蒸馏水,装入密闭反应釜中,于烘箱中190℃晶化72h。将所得到的产物用蒸馏水洗涤4次至中性,然后120℃下干燥12h,所得样品编号CL8,所得样品为P型沸石,无法合成EU-1分子筛。

[0052] 表1为实施例和比较例所得产物的性质

样品名称	晶相	结晶度, %	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	比表面积, m <sup>2</sup> /g	酸量, mmol/g	粒度, nm
CL1	EU-1	100	13.5	454	1.23	124
CL2	EU-1	99	15.3	543	0.83	80
CL3	EU-1	97	16.8	467	0.64	95
CL4	EU-1	95	15.6	545	0.54	105
CL5	P	—	—	—	—	—
CL6	EU-1	67	—	317	0.25	1030
CL7	氧化铝	—	—	—	—	—
CL8	P	—	—	—	—	—

[0053]

[0054] 注: 表1所给的相对结晶度是以CL1的结晶度为参考。



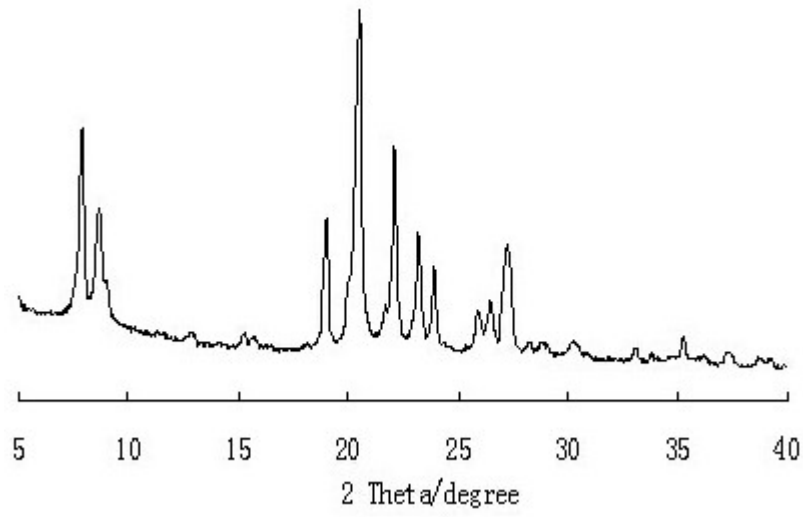


图1