



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108203101 A

(43)申请公布日 2018.06.26

(21)申请号 201810299591.5

(22)申请日 2018.04.04

(71)申请人 江苏马庄文化旅游发展有限公司  
地址 221137 江苏省徐州市贾汪区潘安湖  
街道办事处马庄村

(72)发明人 郝成侠 厉慧卿 王利 孙中芹  
田盼

(74)专利代理机构 北京易正达专利代理有限公司 11518

代理人 程宝妹

(51)Int.Cl.  
C01B 39/38(2006.01)

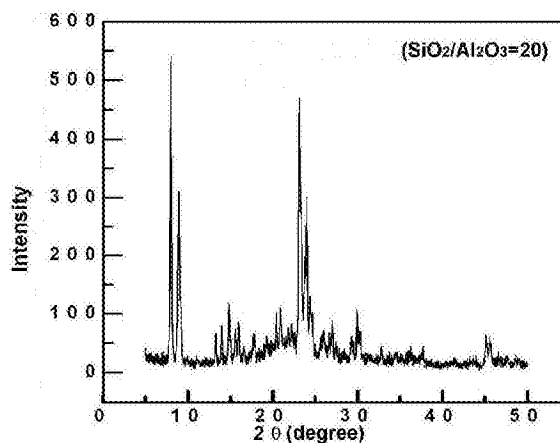
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种沸石

(57)摘要

本发明涉及一种沸石,通过均匀堆积形成具有一定大小的介孔孔隙,其可以通过特定的实验条件制备成粒度足够小的MFI型纳米沸石分子筛,其MFI型纳米沸石分子筛的粒度小于60nm,通过有效地堆积调控,使得纳米沸石分子筛粒子形成相对均匀堆积的聚集体(monolith),其粒子间孔隙分布在2~50nm的介孔和大于50nm的大孔,从而形成所述的多级孔材料。该材料同时具有微孔(0.5~1.5nm)沸石、介孔(2~50nm)分子筛各自的优点,还具有大于50nm的大孔,具有广泛的应用场景。



1. 一种多级孔沸石,其特征在於:所述多级孔沸石包括微孔、介孔和大孔,所述多级孔沸石由基于MFI拓扑结构的纳米沸石分子筛粒子堆积而成,相邻的纳米沸石分子筛粒子间孔隙形成所述介孔和大孔,所述介孔孔径在2~50nm范围,所述大孔孔径大于50nm;所述微孔存在于纳米沸石分子筛粒子上;所述多级孔沸石的硅铝比范围为10以上的任何数值,直至无穷大的全硅沸石分子筛。

2. 根据权利要求1所述的多级孔沸石,其特征在於,所述多级孔沸石由粒度小于60nm的纳米沸石分子筛粒子均匀堆积而成,所述多级孔沸石的原料为:硅源、金属铝源、碱源、四丙基铵、聚丙烯酰胺以及水。

3. 根据权利要求3所述的多级孔沸石,其特征在於,所述多级孔沸石的原料以及各种原料的摩尔份数为:硅源10份、金属铝源0~2份、碱源5~6份、四丙基铵3~6份、聚丙烯酰胺0.005~0.01份以及水700~900份。

4. 根据权利要求4所述的多级孔沸石,其特征在於,所述的硅源为硅酸钠、正硅酸甲酯、正硅酸乙酯、正硅酸丙酯以及正硅酸丁酯中的一种或者多种;所述的四丙基铵为四丙基氢氧化铵、四丙基氯化铵以及四丙基溴化铵中的一种或者多种;所述的金属铝源为偏铝酸钠;所述的聚丙烯酰胺是阴离子聚丙烯酰胺和两性聚丙烯酰胺中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的多级孔沸石,其特征在於,所述大孔的多寡通过可溶性淀粉的加入量来调控。

## 一种沸石

### 技术领域

[0001] 本发明涉及化学领域中的一种多孔材料,具体涉及一种具有MFI拓扑结构的沸石。

### 背景技术

[0002] 沸石分子筛由于其特殊的孔道结构、酸性质及优良的水热稳定性等特点,已被广泛的应用于催化领域中。MFI拓扑结构的沸石分子筛(ZSM-5沸石分子筛及全硅沸石分子筛Silicalite-1)具有三维交叉直孔道,呈之字形。由于其独特的孔结构不仅为择形催化提供了空间限制作用,而且为反应物和产物提供了丰富的进出通道,也为制备高选择性、高活性、抗积炭失活性能强的工业催化剂提供了晶体结构基础。因此,其成为了石油工业中择形反应中最重要的催化材料之一。但由于MFI拓扑结构的沸石分子筛属于微孔沸石分子筛,其孔径较小,因此大分子进入微孔孔道较为困难,扩散阻力较大,不利于客体大分子的内外传输,从而限制了其在大分子催化领域中的应用。而介孔沸石分子筛具有较大的孔径,高比表面积和有序的孔结构的特点,但是孔壁的无定型性使得其催化活性和水热稳定大大逊色于微孔沸石分子筛,这极大地影响了这些介孔分子筛在石油加工工业的应用。同时纯沸石材料具有较小的微孔(0.5~1.5nm),限制长链分子的裂解,成为石油产品的深层开发的瓶颈,因此,为了提高沸石分子筛的利用效率,同时适用各种长链分子裂解,人们开发了介孔材料与沸石分子筛结合,使介孔材料的无定形孔壁结晶或部分结晶,以形成新的复合结构分子筛,从根本上改善分子筛的性能。因此结合微孔分子筛和介孔分子筛的优点,多级孔道沸石分子筛应运而生。多级孔道沸石分子筛同时具有微孔(0.5~1.5nm)分子筛及介孔(2~50nm)分子筛各自的优点,不仅可以弥补微孔分子筛的不足,为大分子反应提供有利的空间构型,具有较高的酸性、水热稳定性及介孔结构,而且可以在保持择形性能的同时具有很好的传质能力,在石油催化裂化、大分子催化反应及精细化工等领域起着重要的作用。

[0003] 到目前为止,人们为了合成具有多级孔道的分子筛已经做了很多研究,很多课题组已经做了报道,利用多种形貌的碳介孔材料等作为硬模板剂,加入到水热法合成的微孔分子筛的初始凝胶中,来合成多级孔道分子筛,但是这种方法首先需要制备炭模板,工艺复杂,成本较高,并且这种方法合成的介孔大多封闭在微孔分子筛晶粒中。另一种常用的制备方法是通过高温处理,碱处理等手段来脱去微孔分子筛中的硅或者铝来产生介孔,但是通过这种方法获得的多级孔道分子筛,其孔径尺寸和孔连通的可控性不够理想。因此寻找一种简单、廉价的制备多级孔道沸石分子筛的方法,已经变得越来越迫切。

### 发明内容

[0004] 鉴于现有技术中存在的问题,本发明的目的是提供一种沸石,主要目的是解决现有技术中的缺陷。

[0005] 本发明的目的是通过以下技术方案来实现:

[0006] 一种多级孔沸石,包括微孔、介孔和大孔,所述多级孔沸石由基于MFI拓扑结构的纳米沸石分子筛ZSM-5粒子堆积而成,相邻的纳米沸石分子筛粒子间孔隙形成所述介孔和

大孔,所述介孔孔径在2~50nm范围,所述大孔孔径大于50nm;所述微孔存在于纳米沸石分子筛粒子上;所述多级孔沸石ZSM-5的硅铝比范围为10以上的任何数值,直至无穷大的全硅沸石silicate-1分子筛。

[0007] 进一步地,所述多级孔沸石由粒度小于60nm的纳米沸石分子筛粒子均匀堆积而成。

[0008] 进一步地,所述介孔的孔径通过二次单分散于水相中,并再次通过不同转速离心或干燥方式调节;其大于50nm的大孔数量的多寡通过可溶性淀粉的加入量进行调节。

[0009] 进一步地,所述多级孔沸石的原料为:硅源、金属铝源、碱源、四丙基铵、聚丙烯酰胺以及水。

[0010] 进一步地,所述多级孔沸石的原料以及各种原料的摩尔份数为:硅源10份、金属铝源0~2份、碱源5~6份、四丙基铵3~6份、聚丙烯酰胺0.005~0.01份以及水700~900份。

[0011] 进一步地,所述的硅源为硅酸钠、正硅酸甲酯、正硅酸乙酯、正硅酸丙酯以及正硅酸丁酯中的一种或者多种。

[0012] 进一步地,所述的四丙基铵为四丙基氢氧化铵、四丙基氯化铵以及四丙基溴化铵中的一种或者多种。

[0013] 进一步地,所述的金属铝源为偏铝酸钠;

[0014] 进一步地,所述的聚丙烯酰胺是阴离子聚丙烯酰胺和两性聚丙烯酰胺中的至少一种。

[0015] 一种所述的多级孔沸石的制备方法,包括以下步骤:

[0016] S1:按比例称取原料硅源、金属铝源、碱源、四丙基铵、聚丙烯酰胺以及水,并将其混合,搅拌均匀,得胶体溶液;

[0017] S2:将步骤S1所得的胶体溶液在10℃~35℃下老化1~3天,之后反应温度控制在70~100℃之间,搅拌下晶化2~7天,得到具有MFI拓扑结构的纳米沸石分子筛粒子乳状液;

[0018] S3:将步骤S2中得到的具有MFI拓扑结构的纳米沸石分子筛粒子进行离心分离,该纳米沸石分子筛粒子与母液离心分离后再次分散于水相中形成乳状液,并在搅拌条件下加入可溶性淀粉,超声或搅拌30分钟,形成溶胶;

[0019] S4:步骤S3中,形成溶胶再次分散均匀后,再次通过离心或蒸发干燥形成堆积的纳米沸石分子筛粒子,即形成纳米沸石聚集体;

[0020] S5:将步骤S4中得到的堆积的纳米沸石分子筛粒子在50℃~90℃干燥,500℃~580℃焙烧5~8小时;形成含有微孔和介孔的基于MFI拓扑结构的多级孔沸石,且介孔孔径能够为2~50nm范围,大孔大于50nm任意数值。

[0021] 进一步地,步骤S3中,所述可溶性淀粉的加入量为多级孔沸石原料质量的1%以内,大孔随着可溶性淀粉的加入量的增加而增多。

[0022] 进一步地,步骤S3和步骤S4中所述的离心的转速为4000~25000r/min,时间为3~15min。

[0023] 进一步地,步骤S1中,各种原料的摩尔量配比为:SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:NaOH:TPAB:PAM:H<sub>2</sub>O=10:0~1:5~6:3~6:0.005~0.01:700~900。

[0024] 本发明的有益效果:

[0025] 1、本发明是基于微孔沸石分子筛粒子,通过均匀堆积形成具有一定大小的介孔孔

隙,因此该多级孔材料不仅保持了纳米沸石分子筛的微孔特点,还可以根据需要调控在2~50nm内的介孔和大于50nm的大孔。并且该多级孔材料的硅铝比组成范围较广,不仅包括高硅沸石分子筛ZSM-5和全硅沸石Silicate-1,还包括低硅( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=10$ )的MFI型沸石分子筛。

[0026] 2、本发明涉及的多级孔材料,可以通过特定的实验条件制备成粒度足够小的MFI型纳米沸石分子筛,其MFI型纳米沸石分子筛的粒度小于60nm,通过有效地堆积调控,使得纳米沸石分子筛粒子形成相对均匀堆积的聚集体(monolith),其粒子间孔隙分布在2~50nm的介孔和大于50nm的大孔,从而形成所述的多级孔材料。

[0027] 3、本发明在制备多级孔材料的过程中,采用二次分散堆积和加入不同含量的可溶性淀粉来调节介孔和大孔孔隙,不需要加入另外的介孔模板剂来产生介孔,也不需要采用高温处理、碱处理等手段来脱去微孔分子筛中的硅或者铝来产生介孔,因此本发明的合成方法不仅合成过程简便易操作、而且具有节约成本、环境友好等特点,同时利用该方法合成的多级孔材料中的介孔大小和大孔的多寡可以任意调控。

[0028] 4、MFI型多级孔沸石分子筛同时具有微孔(0.5~1.5nm)沸石、介孔(2~50nm)分子筛各自的优点,还具有大于50nm的大孔。不仅可以为大分子反应提供有利的空间介孔,还保留了沸石较高的酸性和水热稳定性,而且可以在保持择形性能的同时具有很好的传质能力,因此能够适于ZSM-5和silicate-1所有催化功能的应用。

## 附图说明

[0029] 下面根据附图对本发明作进一步详细说明。

[0030] 图1为本发明提供的一种多级孔材料( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=20$ )的X-射线粉末图;

[0031] 图2为本发明提供的一种多级孔材料( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=10,20$ )的 $\text{N}_2$ 吸附等温线和孔径分布图;

[0032] 图3为本发明提供的一种多级孔材料( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=20$ )的扫描电镜图;

[0033] 图4为本发明提供的一种多级孔材料( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=20$ )的透射电镜图。

## 具体实施方式

[0034] 本发明提供了一种多级孔沸石及其制备方法,下面以具体实验案例为例来说明具体实施方式,应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0035] 实施例1

[0036] 一种多级孔材料,包括介孔和微孔,该多级孔材料由基于MFI拓扑结构的纳米沸石分子筛粒子堆积而成,相邻的纳米沸石分子筛粒子间孔隙形成介孔,介孔孔径能够在2~50nm范围内任意调节;微孔存在于纳米沸石分子筛粒子上;介孔孔径可通过沸石纳米粒子二次单分散成乳状液和再次离心堆积或蒸发干燥堆积调节;通过可溶性淀粉的加入量来调节粒子间大孔的多寡。

[0037] 多级孔材料的硅铝( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ )比范围为10和10以上的任何数值,例如,可以为低硅MFI结构的分子筛(如: $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=10$ ),也可以为高硅(如 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=100\sim 300$ )的ZSM-5沸石分子筛,以及硅铝比无穷大的全硅沸石分子筛(Silicate-1)等。

[0038] 作为上述实施例的优选实施方式,多级孔材料由粒度小于60nm的纳米沸石分子筛粒子均匀堆积而成,形成孔径为2~50nm的介孔。

[0039] 作为上述实施例的优选实施方式,可溶性淀粉的加入量为多级孔材料原料质量的1%以内。

[0040] 实施例2

[0041] 一种多级孔材料,所述多级孔材料的原料为:硅源、金属铝源、碱源、四丙基铵、聚丙烯酰胺以及水。

[0042] 作为上述实施例的优选实施方式,多级孔材料的原料以及各种原料的摩尔份数为:硅源10份、金属铝源0~2份、碱源5~6份、四丙基铵3~6份、聚丙烯酰胺0.005~0.01份以及水700~900份;例如,各种原料的摩尔份数可以为:①硅源10份、金属铝源2份、碱源5.5份、四丙基铵4份、聚丙烯酰胺0.005份以及水800份;②硅源10份、金属铝源0份、碱源5.5份、四丙基铵4份、聚丙烯酰胺0.005份以及水800份;③硅源10份、金属铝源0.5份、碱源5份、四丙基铵6份、聚丙烯酰胺0.005份以及水900份;④硅源10份、金属铝源1份、碱源5.5份、四丙基铵3份、聚丙烯酰胺0.01份以及水700份。

[0043] 作为上述实施例的优选实施方式,硅源可以为:①硅酸钠;②正硅酸甲酯;③正硅酸乙酯;④正硅酸丙酯;⑤正硅酸丁酯;⑥硅酸钠和正硅酸甲酯;⑦正硅酸乙酯和正硅酸丙酯;⑧硅酸钠、硅酸钠和正硅酸甲酯;⑨硅酸钠、硅酸钠、正硅酸甲酯和正硅酸丙酯;

[0044] 四丙基铵可以为:①四丙基氢氧化铵;②四丙基溴化铵;③四丙基氯化铵;④四丙基氢氧化铵和四丙基溴化铵;⑤四丙基溴化铵和四丙基氯化铵;⑥四丙基氢氧化铵和四丙基氯化铵;

[0045] 金属铝源为偏铝酸钠;

[0046] 聚丙烯酰胺可以为(1)阴离子聚丙烯酰胺、(2)两性聚丙烯酰胺。

[0047] 实施例3

[0048] 多级孔沸石的制备方法:将14.6克(0.07mol)正硅酸乙酯(TEOS)和1.0克(0.025mol)NaOH,6.7g(0.025mol)四丙基溴化铵(TPABr),0.1g阴离子聚丙烯酰胺(PAM)溶于50mL去离子水中形成溶液A;再将1.15g(0.014mol)偏铝酸钠( $\text{NaAlO}_2$ )溶于40mL去离子水中形成溶液B。然后边搅拌边将B溶液缓慢滴加到A溶液中,在10℃~35℃条件下搅拌老化2天,然后于80℃搅拌下恒温反应晶化7天,制得具有MFI拓扑结构的纳米沸石分子筛粒子,该粒子的粒度小于60nm。然后离心(5000r/min,5min)分离出反应母液,随后再次超声分散于水相成乳状液,加入0.5g可溶性淀粉,超声或搅拌30分钟,形成溶胶,分散均匀后,经过再次离心(15000r/min,5min)或蒸发干燥,经过80℃干燥,再经过550℃焙烧6小时,即可得到 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=10$ 的MFI型多级孔沸石,如图2所示。

[0049] 实施例4:

[0050] 多级孔沸石的制备方法:将14.6克(0.07mol)正硅酸乙酯(TEOS)和1.0克(0.025mol)NaOH,6.7g(0.025mol)四丙基溴化铵(TPABr),0.1g阴离子聚丙烯酰胺(PAM)溶于50mL去离子水中形成溶液A;再将0.575g(0.007mol)偏铝酸钠( $\text{NaAlO}_2$ )溶于40mL去离子水中形成溶液B。然后边搅拌边将B溶液缓慢滴加到A溶液中,在室温20℃条件下搅拌老化2天,然后于90℃搅拌下恒温晶化6天,制得具有MFI拓扑结构的纳米沸石分子筛粒子,该粒子的粒度为50nm的乳状液,然后离心(7000r/min,8min)分离出纳米沸石,随之再次分散于

50mL的去离子水中,然后边搅拌边缓慢的加入0.3g的可溶性淀粉,搅拌30分钟,形成溶胶,分散均匀后,离心(10000r/min,4min)分离或空气中挥发尽水分,经过80℃干燥,再经过550℃焙烧6小时,即可得到 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=20$ 的MFI型多级孔材料,如图1所示。

[0051] 实施例5

[0052] 多级孔沸石的制备方法:将14.6克(0.07mol)正硅酸乙酯(TEOS)和1.0克(0.025mol)氢氧化钠(NaOH),6.7g(0.025mol)四丙基溴化铵(TPABr),0.1g阴离子聚丙烯酰胺(PAM)溶于90mL去离子水中,室温20℃条件下搅拌老化3天。然后于70℃恒温反应,晶化5天,制得具有MFI拓扑结构的纳米沸石分子筛粒子,该粒子的粒度为50~60nm。然后5000r/min离心、分离,紧接着将所得到的纳米沸石,再次分散于50mL的去离子水中,然后边搅拌边缓慢的加入0.8g可溶性淀粉,搅拌40分钟,形成溶胶,分散均匀后,8000r/min离心(8000r/min,10min)分离或空气中挥发尽水分。经过60℃干燥,再经过530℃焙烧7小时,即可得到全硅( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=\infty$ )多级孔沸石。

[0053] 最后应说明的是:以上所述的各实施例仅用于说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或全部技术特征进行等同替换;而这些修改或替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围。

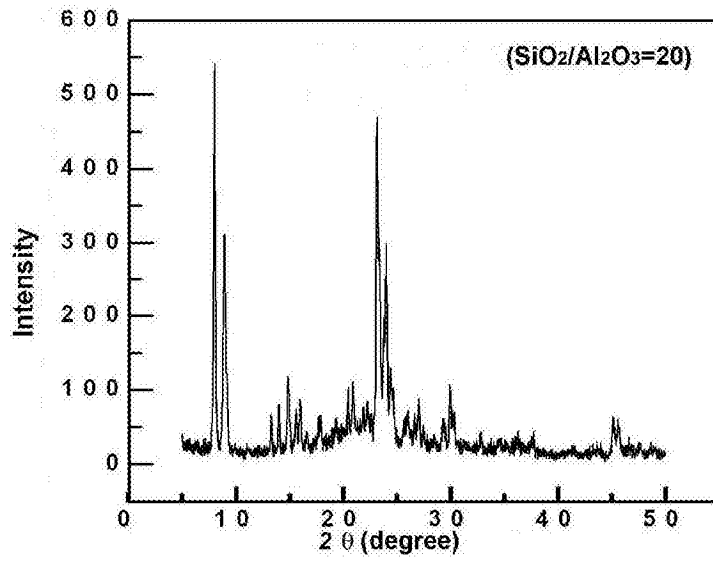


图1

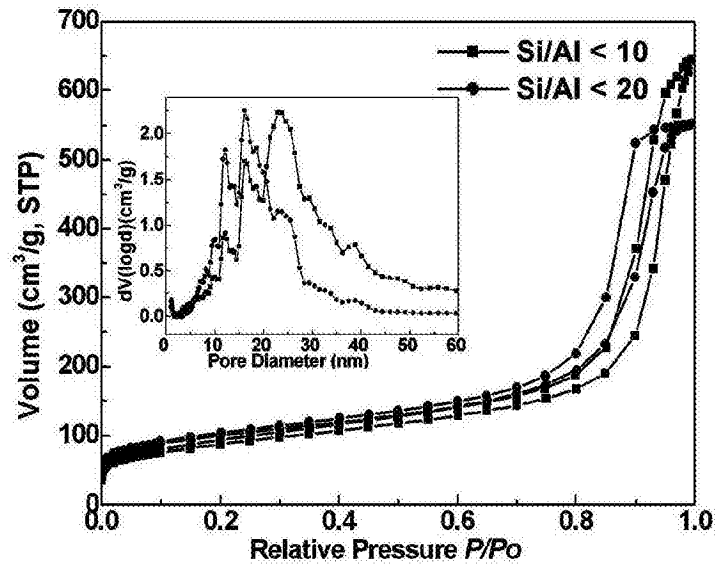


图2



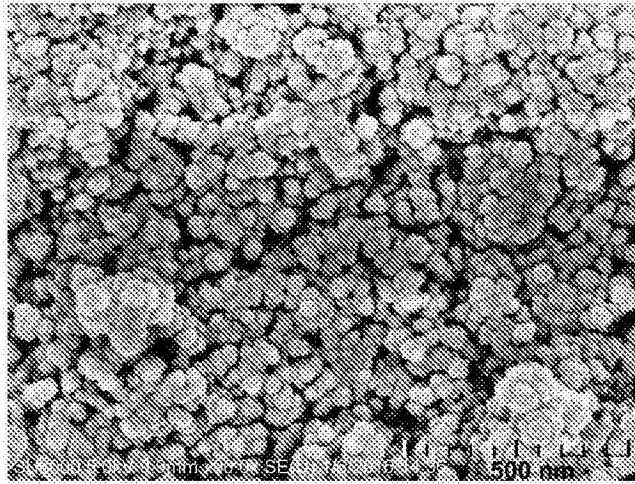


图3

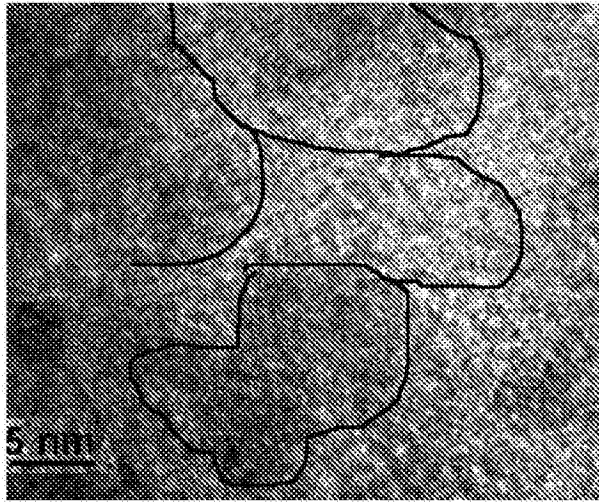


图4