



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110422858 B

(45) 授权公告日 2022.01.25

(21) 申请号 201910702966.2

B82Y 40/00 (2011.01)

(22) 申请日 2019.07.31

审查员 王培培

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 110422858 A

(43) 申请公布日 2019.11.08

(73) 专利权人 西北大学

地址 710069 陕西省西安市太白北路229号

(72) 发明人 代成义 时一鸣 杜康 陈星月

马晓迅

(74) 专利代理机构 西安瀚汇专利代理事务所

(普通合伙) 61279

代理人 汪重庆

(51) Int. Cl.

C01B 39/38 (2006.01)

C01B 39/12 (2006.01)

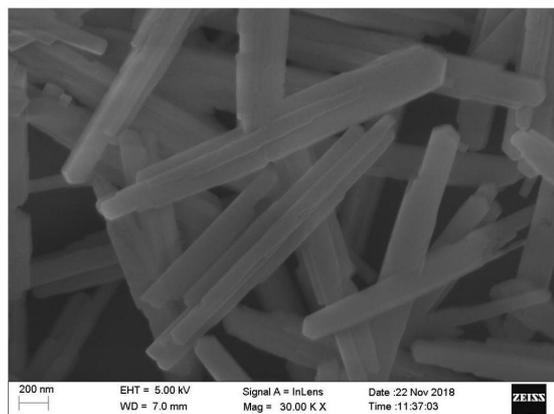
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种纳米棒状ZSM-5分子筛的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种纳米棒状ZSM-5分子筛的制备方法,包括以下步骤:(1)制备晶种溶液:将TEOS、TPAOH和H₂O混和配成溶胶,20-150℃老化1-80h;(2)制备硅硼溶液或硅铝溶液:将乙胺与硅溶胶混合得到溶液A,将硼酸/硝酸铝水溶液加入到溶液A中得到硅硼/硅铝溶液;(3)制备分子筛原粉:将晶种溶液加入到硅硼/硅铝溶液中,然后转移至带聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,将反应釜放入烘箱中170℃静态晶化72h,晶化后的固体经过冷却、离心过滤、洗涤和干燥处理后得到分子筛原粉;(4)焙烧分子筛原粉:将分子筛原粉放入马弗炉中,于450-600℃焙烧3-6h。本发明的有益之处在于:既不需要使用模板剂,又比较容易控制形貌,得到的ZSM-5分子筛呈粒度均一的棒状,并且分散性较好。



1. 一种纳米棒状ZSM-5分子筛的制备方法,其特征在于,不使用模板剂,通过特定的晶种来诱导纳米棒状ZSM-5分子筛成型,具体包括以下步骤:

Step1:制备晶种溶液

将正硅酸乙酯、四丙基氢氧化铵和去离子水按质量配比为5:7:3混和搅拌配成溶胶,于20-150℃下老化1-80h,得到晶种溶液,通过调节正硅酸乙酯、四丙基氢氧化铵和去离子水的比例将晶种的粒径分布控制在10-100nm;

Step2:制备硅硼溶液或硅铝溶液

将乙胺水溶液缓慢的加入到硅溶胶中,于20-100℃下充分搅拌,得到均匀的溶液A;

将硼酸水溶液或硝酸铝水溶液缓慢的加入到溶液A中,于室温下充分搅拌,得到均匀的硅硼溶液或硅铝溶液;

Step3:制备分子筛原粉

将Step1制得的晶种溶液缓慢的加入到Step2制得的硅硼溶液或硅铝溶液中,于室温下充分搅拌,搅拌均匀后将所得溶液转移至带聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,然后将该不锈钢反应釜放入烘箱中进行水热晶化,170℃静态晶化72h,晶化后的固体经过冷却、离心过滤、洗涤和干燥处理后得到B-ZSM-5分子筛原粉或ZSM-5分子筛原粉;

Step4:焙烧分子筛原粉

将Step3制得的B-ZSM-5分子筛原粉或ZSM-5分子筛原粉放入马弗炉中,于450-600℃焙烧3-6h。

2. 根据权利要求1所述的纳米棒状ZSM-5分子筛的制备方法,其特征在于,在Step1中,所述晶种溶液的老化温度为80℃,老化时间为72h。

3. 根据权利要求1所述的纳米棒状ZSM-5分子筛的制备方法,其特征在于,在Step2中,乙胺与SiO₂的质量配比为7-8:10-18。

4. 根据权利要求1所述的纳米棒状ZSM-5分子筛的制备方法,其特征在于,在Step2中,所述硼酸水溶液的质量浓度为3.5%。

5. 根据权利要求1所述的纳米棒状ZSM-5分子筛的制备方法,其特征在于,在Step2中,所述硝酸铝水溶液的质量浓度为4.2%。

6. 根据权利要求1所述的纳米棒状ZSM-5分子筛的制备方法,其特征在于,在Step3中,晶种溶液与硅硼溶液或硅铝溶液的质量配比为1:62-66。

7. 根据权利要求1所述的纳米棒状ZSM-5分子筛的制备方法,其特征在于,在Step4中,升温速率为2℃/min。

8. 根据权利要求1所述的纳米棒状ZSM-5分子筛的制备方法,其特征在于,在Step4中,焙烧温度为550℃,焙烧时间为6h。

一种纳米棒状ZSM-5分子筛的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种ZSM-5分子筛的制备方法,具体涉及一种纳米棒状ZSM-5分子筛的制备方法,属于分子筛制备技术领域。

背景技术

[0002] ZSM-5沸石分子筛由于具有独特的孔道结构、良好的热稳定性和强酸性等特征,被广泛应用于吸附、分离、催化等领域。分子筛晶粒大小和形貌会影响反应物分子在分子筛晶体内的扩散和反应活性。因此,分子筛晶粒尺寸和形貌是影响ZSM-5沸石分子筛催化性能的重要物化性质之一。合成特定尺寸和形貌的ZSM-5分子筛(例如纳米棒状ZSM-5分子筛)一直都是科研工作者的主要目标。

[0003] 现有的合成ZSM-5分子筛的方法主要是模板法,具体的:

[0004] 以纳米沸石颗粒作为纳米工程的构筑基元,以具有一定的形貌或孔道结构的材料作为模板(如表面活性剂胶束、高聚物微球等),利用层叠层或电泳沉积等组装方法,将目标材料的前体覆盖于模板的表面或填入模板内部形成主客体复合材料,形成连续相后去除模板,从而获得具有复刻模板的形貌或孔道结构的目标材料。

[0005] 这种方法不仅需要大量使用价格昂贵的有机结构模板剂,而且对ZSM-5分子筛进行形貌控制也比较困难。

发明内容

[0006] 为解决现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种既不需要使用模板剂又比较容易控制形貌的纳米棒状ZSM-5分子筛的制备方法。

[0007] 为了实现上述目标,本发明采用如下的技术方案:

[0008] 一种纳米棒状ZSM-5分子筛的制备方法,其特征在于,不使用模板剂,通过特定的晶种来诱导纳米棒状ZSM-5分子筛成型,具体包括以下步骤:

[0009] Step1:制备晶种溶液

[0010] 将正硅酸乙酯、四丙基氢氧化铵和去离子水混和搅拌配成溶胶,于20-150℃下老化1-80h,得到晶种溶液,通过调节正硅酸乙酯、四丙基氢氧化铵和去离子水的比例将晶种的粒径分布控制在10-100nm;

[0011] Step2:制备硅硼溶液或硅铝溶液

[0012] 将乙胺水溶液缓慢的加入到硅溶胶中,于20-100℃下充分搅拌,得到均匀的溶液A;

[0013] 将硼酸水溶液或硝酸铝水溶液缓慢的加入到溶液A中,于室温下充分搅拌,得到均匀的硅硼溶液或硅铝溶液;

[0014] Step3:制备分子筛原粉

[0015] 将Step1制得的晶种溶液缓慢的加入到Step2制得的硅硼溶液或硅铝溶液中,于室温下充分搅拌,搅拌均匀后将所得溶液转移至带聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,然后

将该不锈钢反应釜放入烘箱中进行水热晶化,170℃静态晶化72h,晶化后的固体经过冷却、离心过滤、洗涤和干燥处理后得到B-ZSM-5分子筛原粉或ZSM-5分子筛原粉;

[0016] Step4:焙烧分子筛原粉

[0017] 将Step3制得的B-ZSM-5分子筛原粉或ZSM-5分子筛原粉放入马弗炉中,于450-600℃焙烧3-6h。

[0018] 前述的纳米棒状ZSM-5分子筛的制备方法,其特征在于,在Step1中,前述正硅酸乙酯、四丙基氢氧化铵和去离子水的质量配比为5:7:3。

[0019] 前述的纳米棒状ZSM-5分子筛的制备方法,其特征在于,在Step1中,前述晶种溶液的老化温度为80℃,老化时间为72h。

[0020] 前述的纳米棒状ZSM-5分子筛的制备方法,其特征在于,在Step2中,乙胺与SiO₂的质量配比为7-8:10-18。

[0021] 前述的纳米棒状ZSM-5分子筛的制备方法,其特征在于,在Step2中,前述硼酸水溶液的质量浓度为3.5%。

[0022] 前述的纳米棒状ZSM-5分子筛的制备方法,其特征在于,在Step2中,前述硝酸铝水溶液的质量浓度为4.2%。

[0023] 前述的纳米棒状ZSM-5分子筛的制备方法,其特征在于,在Step3中,晶种溶液与硅硼溶液或硅铝溶液的质量配比为1:62-66。

[0024] 前述的纳米棒状ZSM-5分子筛的制备方法,其特征在于,在Step4中,升温速率为2℃/min。

[0025] 前述的纳米棒状ZSM-5分子筛的制备方法,其特征在于,在Step4中,焙烧温度为550℃,焙烧时间为6h。

[0026] 本发明的有益之处在于:

[0027] (1) 不需要使用有机结构模板剂,合成成本降低,并且无环境污染;

[0028] (2) 通过特定的晶种来诱导纳米棒状ZSM-5分子筛成型,采用该特定的晶种不仅可以缩短晶化时间,而且还可以使ZSM-5分子筛沿晶种两侧生长形成棒状,ZSM-5分子筛的形貌更容易控制;

[0029] (3) 我们使用的晶种大概是10-100nm,通过使用不同尺寸的晶种,可以得到不同尺寸的纳米棒状ZSM-5分子筛;

[0030] (4) 整个合成过程简单,容易实施,适合工业化生产;

[0031] (5) 可以高收率的获得纳米棒状ZSM-5分子筛。

附图说明

[0032] 图1是B-ZSM-5以晶种为核沿着晶种两侧生长的示意图;

[0033] 图2是实施例1制备的纳米棒状ZSM-5分子筛的SEM图像;

[0034] 图3是实施例2制备的纳米棒状ZSM-5分子筛的SEM图像;

[0035] 图4是实施例1制备的纳米棒状ZSM-5分子筛的XRD图像;

[0036] 图5是实施例2制备的纳米棒状ZSM-5分子筛的XRD图像;

[0037] 图6是实施例1制备的纳米棒状ZSM-5分子筛的TEM图像。

具体实施方式

[0038] 以下结合附图和具体实施例对本发明作具体的介绍。

[0039] 实施例1

[0040] Step1:制备晶种溶液

[0041] 将50g正硅酸乙酯 (TEOS)、70g四丙基氢氧化铵 (TPAOH) 和30g去离子水混和搅拌配成溶胶,于80℃ (20-150℃都可行) 下老化72h (1-80h都可行),得到晶种溶液。

[0042] 通过调节TEOS、TPAOH和水的比例,可以控制晶种的尺寸,将晶种的粒径分布控制在10-100nm这个范围内比较合适。

[0043] Step2:制备硅硼溶液

[0044] 将11.13g质量分数为63%的乙胺水溶液缓慢的加入到33.33g硅溶胶 (SiO_2 的质量含量为30%) 中,于室温 (20-100℃都可行) 下充分搅拌,得到均匀的溶液A。

[0045] 将0.824g硼酸固体加到22.5g水中,充分搅拌,得到均匀的溶液B (硼酸水溶液)。

[0046] 将溶液B缓慢的加入到溶液A中,于室温下充分搅拌,得到均匀的硅硼溶液。

[0047] Step3:制备分子筛原粉

[0048] 取1.04g Step1制得的晶种溶液,将其缓慢的加入到Step2制得的硅硼溶液中,于室温下充分搅拌,搅拌均匀后将所得溶液转移至带100ml聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,然后将该不锈钢反应釜放入烘箱中进行水热晶化,170℃静态晶化72h,晶化后的固体经过冷却 (至室温)、离心过滤、洗涤 (至中性) 和干燥 (80℃烘箱中烘干过夜) 处理后得到B-ZSM-5分子筛原粉。

[0049] 在静态晶化的过程中,晶种溶液发挥着诱导结晶的作用,其不仅可以使B-ZSM-5分子筛以晶种为核,沿着晶种两侧生长 (如图1所示),从而控制分子筛的形貌,而且还可以缩短B-ZSM-5分子筛的晶化时间 (没加晶种的晶化时间大概在5-10d)。

[0050] 晶种表面诱导下的生长可以大大减少晶体的成核过程,缩短晶化时间,节省大量能源,并且操作可控,体系无需大量添加结构模板剂和其相关成分,组成简单,过程易于放大操作。另外,产物粒度均一,粒径分布较窄,形貌易于控制。

[0051] Step4:焙烧分子筛原粉

[0052] 将Step3制得的B-ZSM-5分子筛原粉放入马弗炉中,以2℃/min的速率升温至550℃ (450-600℃都可行),然后在该温度下焙烧6h (3-6h都可行),以除去原粉中的水分、乙胺和杂质。

[0053] 该实施例制得的B-ZSM-5分子筛的SEM图像见图2、XRD图像见图4、TEM图像见图6。

[0054] 由图2、图4和图6可知:该B-ZSM-5分子筛的形貌被控制得很好,呈粒度均一的棒状,并且分散性较好。

[0055] 经计算,该纳米棒状B-ZSM-5分子筛的收率为85%。

[0056] 一般而言,收率在90%以上是是很高的收率,75%以上是不错的收率,60%左右是一般的收率,30%以下是很低的收率。可见,本发明提供的制备方法纳米棒状B-ZSM-5分子筛的收率还是很不错的。

[0057] 实施例2

[0058] Step1:制备晶种溶液

[0059] 将50g正硅酸乙酯 (TEOS)、70g四丙基氢氧化铵 (TPAOH) 和30g去离子水混和搅拌配

成溶胶,于80℃下老化72h,得到晶种溶液。

[0060] Step2:制备硅铝溶液

[0061] 将12.88g质量分数为63%的乙胺水溶液缓慢的加入到60g硅溶胶(SiO_2 的质量含量为30%)中,于室温下充分搅拌,得到均匀的溶液A。

[0062] 将1.879g九水合硝酸铝固体加到43.271g水中,充分搅拌,得到均匀的溶液B(硝酸铝水溶液)。

[0063] 将溶液B缓慢的加入到溶液A中,于室温下充分搅拌,得到均匀的硅铝溶液。

[0064] Step3:制备分子筛原粉

[0065] 取1.875g Step1制得的晶种溶液,将其缓慢的加入到Step2制得的硅铝溶液中,于室温下充分搅拌,搅拌均匀后将所得溶液转移至带100ml聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,然后将该不锈钢反应釜放入烘箱中进行水热晶化,170℃静态晶化72h,晶化后的固体经过冷却(至室温)、离心过滤、洗涤(至中性)和干燥(80℃烘箱中烘干过夜)处理后得到ZSM-5分子筛原粉。

[0066] Step4:焙烧分子筛原粉

[0067] 将Step3制得的ZSM-5分子筛原粉放入马弗炉中,以2℃/min的速率升温至550℃(450-600℃都可行),然后在此温度下焙烧6h(3-6h都可行),以除去分子筛原粉中的水分、乙胺和杂质。

[0068] 该实施例制得的ZSM-5分子筛的SEM图像见图3、XRD图像见图5。

[0069] 由图3、图5可知:该ZSM-5分子筛的形貌被控制得很好,呈粒度均一的棒状,并且分散性较好。

[0070] 经计算,该纳米棒状ZSM-5分子筛的收率为77%。

[0071] 由实施例1和实施例2可知,本发明提供的纳米棒状ZSM-5分子筛的合成过程简单,容易实施,并且收率较高,很适合工业化生产。

[0072] 另外,我们通过特定的晶种(由TEOS、TPAOH和水的混合液经老化制得)来诱导纳米棒状ZSM-5分子筛成型,采用该特定的晶种不仅可以缩短晶化时间,而且还可以使ZSM-5分子筛沿晶种两侧生长,使得纳米棒状ZSM-5分子筛的形貌更容易控制。

[0073] 此外,由于本发明提供的制备方法不需要大量使用价格昂贵的有机结构模板剂,所以纳米棒状ZSM-5分子筛的合成成本降低,并且无环境污染。

[0074] 需要说明的是,上述实施例不以任何形式限制本发明,凡采用等同替换或等效变换的方式所获得的技术方案,均落在本发明的保护范围内。

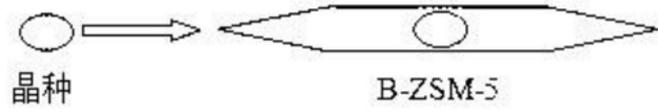


图1

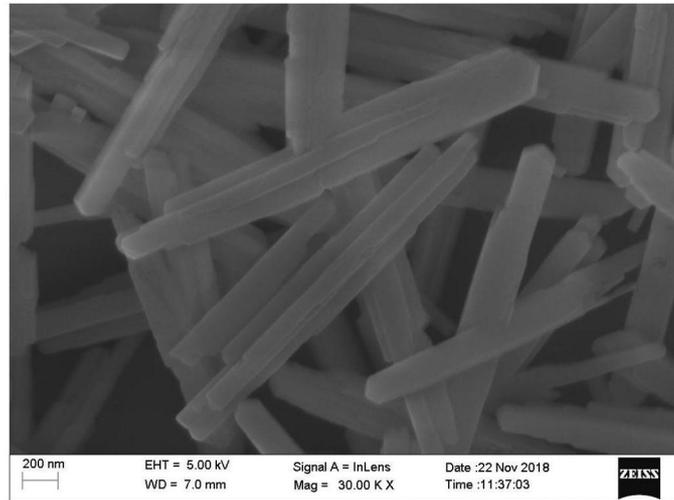


图2

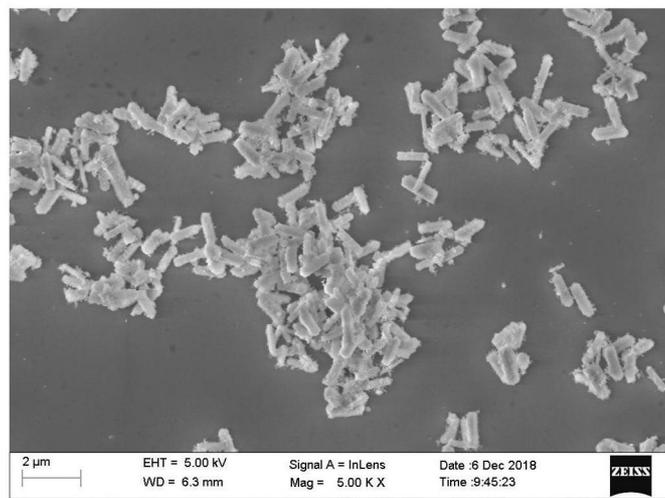


图3

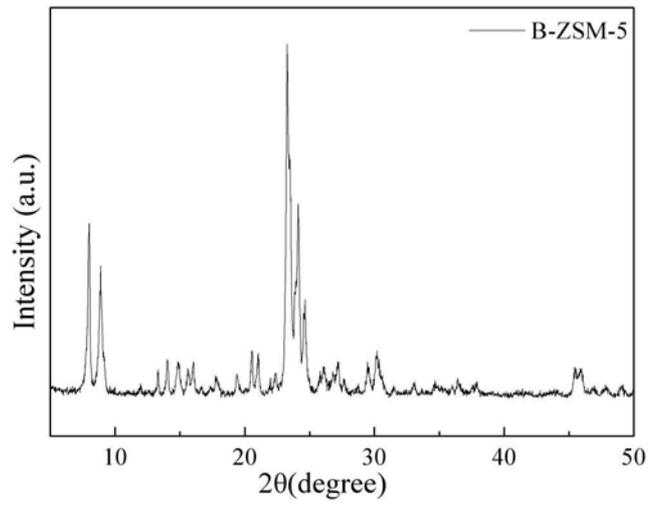


图4

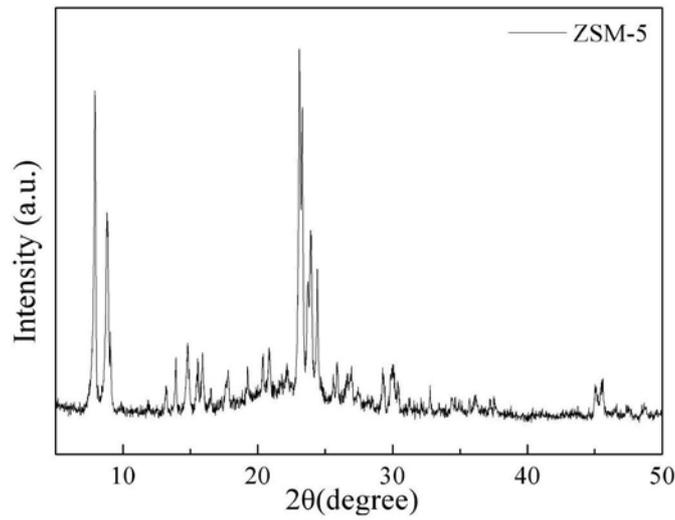


图5

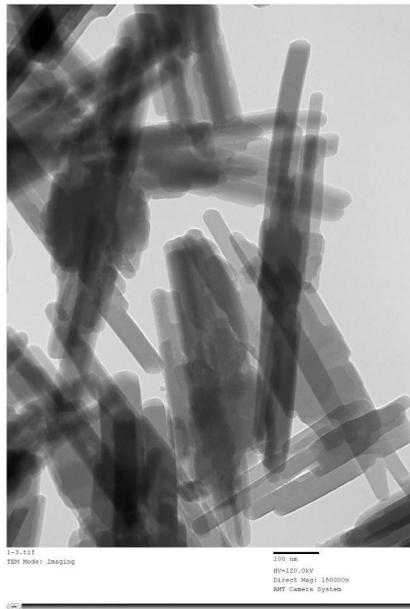


图6