



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108529642 B

(45) 授权公告日 2021.07.20

(21) 申请号 201810506476.0

审查员 龙华

(22) 申请日 2018.05.24

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108529642 A

(43) 申请公布日 2018.09.14

(73) 专利权人 山东泓泰恒瑞新材料有限公司

地址 271600 山东省泰安市肥城市汶阳镇

(72) 发明人 张冬冬 马殿民

(74) 专利代理机构 北京细软智谷知识产权代理

有限责任公司 11471

代理人 郭亚芳

(51) Int. Cl.

C01B 39/06 (2006.01)

C01B 39/04 (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Cu-SSZ-13分子筛的制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种Cu-SSZ-13分子筛的制备方法,包括以下步骤:(1)将铝源、氢氧化钠、Cu-TEPA络合物和模板剂与去离子水混合,搅拌均匀后加入硅源,继续搅拌至混合均匀,得到混合物;(2)将所述混合物在120~170℃下晶化48~96小时,得到晶化产物;(3)将所述晶化产物在80~120℃干燥8~12小时,得到干燥产物;(4)将所述干燥产物在500~600℃焙烧6~10小时,得到Cu-SSZ-13分子筛。该分子筛在石油化工、MTO反应、尾气净化及精细化工等领域具有广泛的应用前景,可以作为催化剂用于脱出汽车尾气中的NO_x。

1. 一种Cu-SSZ-13分子筛的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将铝源、氢氧化钠、Cu-TEPA络合物和模板剂与去离子水混合,搅拌均匀后加入硅源,继续搅拌至混合均匀,得到混合物;所述模板剂为由N,N,N-三甲基金刚烷氢氧化铵和氯化胆碱组成的复合模板剂,两者的摩尔比为(1~5):1;步骤(1)中还加入十六烷基三甲基溴化铵作为有机胺促进剂;

(2) 二次晶化过程:

(i) 将所述混合物在120~130℃下晶化10~15小时,得到晶化中间产物;

(ii) 将所述晶化中间产物在150~170℃下晶化30~50小时,得到晶化产物;

(3) 将所述晶化产物在80~120℃干燥8~12小时,得到干燥产物;

(4) 将所述干燥产物在500~600℃焙烧6~10小时,得到Cu-SSZ-13分子筛。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述铝源选自偏铝酸钠、氢氧化铝干胶和拟薄水铝石中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述硅源选自气相硅、正硅酸乙酯和硅溶胶中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述有机胺促进剂与所述模板剂的摩尔比为(0.1~0.5):1。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(3)在进行干燥前,将所述晶化产物进行多次洗涤至溶液呈中性。

一种Cu-SSZ-13分子筛的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及改性催化剂技术领域,具体涉及一种Cu-SSZ-13分子筛的制备方法。

背景技术

[0002] 在过去的几十年里,氮氧化物(NO_x)已经造成许多环境问题,例如:酸雨和城市中的光化学烟雾,机动车尾气中氮氧化物等。在美国,欧盟以及日本,一系列严格控制含氮氧化物尾气排放的法规已经颁布,排放废气中的 NO_x 的含量被要求控制在一个更低的水平。因此发展更新、更加行之有效的尾气净化技术成为当下研究的热点和当务之急。

[0003] 另外,近年来由于石油价格暴涨,将甲醇转化为低碳烯烃(MTO)的技术引起了人们的关注,其研究重点主要集中在催化剂的筛选和制备方面。分子筛的孔道尺寸越小,催化选择性就越好。

[0004] 由于微孔分子筛具有独特的物理化学性质,使其在越来越多的领域显示出广阔的应用前景,近年来成为研究的重点。自从1948年成功合成人工沸石以来,新的沸石不断涌现,已被广泛应用于石油化工、冶金、金属加工、机械制造、农药、环境保护等领域,成为工业和农业中不可替代的一种重要材料。在20世纪80年代,由美国化学家Zones S I通过水热法合成了一种新的分子筛SSZ-13。这种沸石是一种菱沸石(CHA),它的结构是由 AlO_4 和 SiO_4 四面体通过氧原子首尾相接,有序的排列成具有八元环结构的椭球形晶体结构,孔道尺寸只有0.3nm。按照沸石孔道大小来划分,SSZ-13属于小孔沸石,比表面积最高可达 $700\text{m}^2/\text{g}$ 。由于比表面积较大并具有八元环的结构特点,SSZ-13具有良好的热稳定性,可用作吸附剂或催化剂的载体,比如空气净化剂、汽车尾气催化剂等。同时SSZ-13还具有阳离子交换性和酸性可调性,因而对多种反应过程具有很好的催化性能,包括烃类化合物的催化裂化、加氢裂化以及烯烃和芳烃构造反应等。例如,SSZ-13由于孔道尺寸小、比表面积高等特点,在MTO催化反应中具有很好的催化效果,可以得到高收率的低碳烯烃,发展前景极其广阔。

[0005] 进一步地,Cu-SSZ-13分子筛因其高催化活性和高水热稳定性收到广泛关注。然而目前关于Cu-SSZ-13分子筛,由于以下原因,国内外文献也相对较少。首先制备Cu-SSZ-13分子筛的模板剂在国内很难买到且价格昂贵;其次,制备Cu-SSZ-13分子筛反应周期较长,这样就增加了制备分子筛Cu-SSZ-13的成本。鉴于以上原因,需要选择最佳制备工艺,降低制备成本,一步法制备Cu-SSZ-13分子筛催化剂,使其更有利于工业化生产。

[0006] 鉴于此,特提出本发明。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种Cu-SSZ-13分子筛的制备方法。

[0008] 为实现上述目的,本发明的技术方案如下:

[0009] 本发明涉及一种Cu-SSZ-13分子筛的制备方法,包括以下步骤:

[0010] (1) 将铝源、氢氧化钠、Cu-TEPA络合物和模板剂与去离子水混合,搅拌均匀后加入硅源,继续搅拌至混合均匀,得到混合物;

- [0011] (2) 将所述混合物在120~170℃下晶化48~96小时,得到晶化产物;
- [0012] (3) 将所述晶化产物在80~120℃干燥8~12小时,得到干燥产物;
- [0013] (4) 将所述干燥产物在500~600℃焙烧6~10小时,得到Cu-SSZ-13分子筛。
- [0014] 优选地,所述铝源选自偏铝酸钠、氢氧化铝干胶和拟薄水铝石中的至少一种。
- [0015] 优选地,所述硅源选自气相硅、正硅酸乙酯、硅溶胶和白炭黑中的至少一种。
- [0016] 优选地,所述铝源、硅源、氢氧化钠、模板剂与Cu-TEPA络合物的摩尔比为(0.02~0.09):1:(0.02~0.26):(0.01~0.35):(0.01~0.08):(10~43)。
- [0017] 优选地,所述模板剂选自N,N,N-三甲基金刚烷氢氧化铵和氯化胆碱中的至少一种。
- [0018] 优选地,所述模板剂为由N,N,N-三甲基金刚烷氢氧化铵和氯化胆碱组成的复合模板剂,两者的摩尔比为(1~5):1。
- [0019] 优选地,步骤(1)中还加入十六烷基三甲基溴化铵作为有机胺促进剂。
- [0020] 优选地,所述有机胺促进剂与所述模板剂的摩尔比为(0.1~0.5):1。
- [0021] 优选地,步骤(2)包括二次晶化过程:
- [0022] (i) 将所述混合物在120~130℃下晶化10~15小时,得到晶化中间产物;
- [0023] (ii) 将所述晶化中间产物在150~170℃下晶化30~50小时,得到晶化产物。
- [0024] 优选地,步骤(3)在进行干燥前,将所述晶化产物进行多次洗涤至溶液呈中性。
- [0025] 本发明的有益效果:
- [0026] 本发明制备的Cu-SSZ-13分子筛的硅铝比在10-40的范围内可调,并且使用复合模板剂,大大降低了N,N,N-三甲基金刚烷氢氧化铵作为单一模板剂的用量,降低了生产成本。该分子筛结晶度高,具有良好的水热稳定性,比表面积可达850m²/g,平均粒径在5-15μm以内,晶化产品的产率可达95%以上。该分子筛在石油化工、MTO反应、尾气净化及精细化工等领域具有广泛的应用前景:可以作为催化剂用于脱出汽车尾气中的NO_x,可以作为催化剂用于甲醇制烯烃(MTO)反应过程中,还可以作为吸附剂用于甲烷气体中CO₂的分离。

附图说明

- [0027] 图1为实施例1-1制备得到的Cu-SSZ-13分子筛的XRD谱图。
- [0028] 图2a和图2b为实施例1-1制备得到的Cu-SSZ-13分子筛的SEM图。
- [0029] 图3a和图3b为实施例1-5制备得到的Cu-SSZ-13分子筛的SEM图。
- [0030] 图4为实施例1-1制备得到的Cu-SSZ-13分子筛的BET图。

具体实施方式

[0031] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将对本发明的技术方案进行详细的描述。显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动的前提下所得到的所有其它实施方式,都属于本发明所保护的范围。

[0032] 本发明涉及一种Cu-SSZ-13分子筛的制备方法,包括以下步骤:

[0033] (1) 将铝源、氢氧化钠、Cu-TEPA络合物和模板剂与去离子水混合,搅拌均匀后加入硅源,继续搅拌至混合均匀,得到混合物;

- [0034] (2) 将混合物在120~170℃下晶化48~96小时,得到晶化产物;
- [0035] (3) 将晶化产物在80~120℃干燥8~12小时,得到干燥产物;
- [0036] (4) 将干燥产物在500~600℃焙烧6~10小时,得到Cu-SSZ-13分子筛。
- [0037] 其中,Cu-TEPA络合物通过硫酸铜与四乙烯五胺反应制备得到。
- [0038] 在本发明的一个实施例中,铝源选自偏铝酸钠、氢氧化铝干胶和拟薄水铝石中的至少一种。
- [0039] 在本发明的一个实施例中,硅源选自气相硅、正硅酸乙酯、硅溶胶和白炭黑中的至少一种。
- [0040] 在本发明的一个实施例中,铝源、硅源、氢氧化钠、模板剂与Cu-TEPA络合物的摩尔比为(0.02~0.09):1:(0.02~0.26):(0.01~0.35):(0.01~0.08):(10~43)。
- [0041] 在本发明的一个实施例中,模板剂选自N,N,N-三甲基金刚烷氢氧化铵和氯化胆碱中的至少一种。
- [0042] 进一步地,优选本发明的模板剂为由N,N,N-三甲基金刚烷氢氧化铵和氯化胆碱组成的复合模板剂,两者的摩尔比为(1~5):1。使用复合模板剂能够降低N,N,N-三甲基金刚烷氢氧化铵的用量,在保证分子筛质量的前提下降低分子筛的合成成本。
- [0043] 在本发明的一个实施例中,步骤(1)中还加入十六烷基三甲基溴化铵作为有机胺促进剂。其作用为提高有机胺模板剂在凝胶中的溶解度,从而制备得到均匀的Cu-SSZ-13分子筛合成初始凝胶混合物。
- [0044] 在本发明的一个实施例中,有机胺促进剂与模板剂的摩尔比为(0.1~0.5):1。
- [0045] 在本发明的一个实施例中,步骤(2)包括二次晶化过程:
- [0046] (i) 将混合物在120~130℃下晶化10~15小时,得到晶化中间产物;
- [0047] (ii) 将晶化中间产物在150~170℃下晶化30~50小时,得到晶化产物。
- [0048] 在本发明的一个实施例中,步骤(3)在进行干燥前,将晶化产物进行多次洗涤至溶液呈中性。
- [0049] 在本发明的一个具体实施例中,Cu-SSZ-13分子筛通过以下方法制备得到:
- [0050] (1) 按照上述比例,将铝源、氢氧化钠、Cu-TEPA络合物、复合模板剂和有机胺促进剂与去离子水混合,搅拌均匀后加入硅源,继续搅拌至混合均匀,得到混合物;
- [0051] (2) 将上述混合物装入内衬聚四氟乙烯的不锈钢合成釜中,密闭进行二次晶化,即在120~130℃下晶化10~15小时,然后在150~170℃下晶化30~50小时,得到晶化产物;
- [0052] (3) 将晶化产物进行多次洗涤至溶液呈中性,然后将晶化产物在80~120℃干燥8~12小时,得到干燥产物;
- [0053] (4) 将干燥产物在500~600℃焙烧6~10小时,得到Cu-SSZ-13分子筛。
- [0054] 实施例1
- [0055] (1) 将偏铝酸钠、氢氧化钠、Cu-TEPA络合物、模板剂和有机胺促进剂与去离子水混合,搅拌均匀后加入硅溶胶,继续搅拌至混合均匀,得到混合物。各物料的摩尔比见表1;
- [0056] (2) 将混合物在120~170℃下晶化48~96小时,得到晶化产物,晶化参数见表1;
- [0057] (3) 将晶化产物在100℃干燥10小时,得到干燥产物;
- [0058] (4) 将干燥产物在550℃焙烧8小时,得到Cu-SSZ-13分子筛。
- [0059] 表1

[0060]

实施 例	铝源、硅源、氢氧化钠、模板剂与 Cu-TEPA 络合物的摩尔比	模板剂	有机胺促进 剂与模板剂 的摩尔比	晶化条件
1-1	0.05: 1: 0.1: 0.2: 0.05: 20	N,N,N-三甲基 金刚烷氢氧化 铵和氯化胆碱, 摩尔比 3: 1	0.3: 1	(i) 在 120°C 下晶化 13 小 时; (ii) 在 160°C 下晶化 40 小时。
1-2	0.05: 1: 0.1: 0.2: 0.05: 20	N,N,N-三甲基 金刚烷氢氧化 铵和氯化胆碱, 摩尔比 0.5: 1	0.3: 1	(i) 在 120°C 下晶化 13 小 时; (ii) 在 160°C 下晶化 40 小时。
1-3	0.05: 1: 0.1: 0.2: 0.05: 20	氯化胆碱	0.3: 1	(i) 在 120~130°C 下晶化 10~15 小时; (ii) 在 150~170°C 下晶化 30~50 小时。
1-4	0.05: 1: 0.1: 0.2: 0.05: 20	N,N,N-三甲基 金刚烷氢氧化 铵和氯化胆碱, 摩尔比 3: 1	无有机胺促 进剂	(i) 在 120°C 下晶化 13 小 时; (ii) 在 160°C 下晶化 40 小时。

[0061]

1-5	0.05: 1: 0.1: 0.2: 0.05: 20	N,N,N-三甲基 金刚烷氢氧化 铵和氯化胆碱, 摩尔比 3: 1	0.3: 1	150°C 下晶化 50 小时
-----	-----------------------------	--	--------	-----------------

[0062] 对实施例1-1制备得到的Cu-SSZ-13分子筛进行X射线衍射测试,其XRD谱图见图1。可以看出谱线平整,无杂质峰,并且结晶性良好。

[0063] 对实施例1-1和1-5制备得到的Cu-SSZ-13分子筛进行扫描电镜测试,其SEM图见图2a和图2b(对应实施例1-1),以及图3a和图3b(对应实施例1-5)。可以看出,通过二次晶化过

程,分子筛表面的颗粒明显减少,且晶粒获得了更加规整的形貌。

[0064] 采用氮气吸附-脱附 (BET) 法对实施例1-1制备得到的Cu-SSZ-13分子筛进行比表面积及测试,其BET谱图见图4。可以看出其吸附性较为稳定,计算得到其比表面积可达 $850\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0065] 对实施例1-1至1-5制备得到的Cu-SSZ-13分子筛进行柴油车尾气净化,在空速为 400000h^{-1} 的条件下进行测试,反应温度 250°C , NO_x 转化率结果见表2。

[0066] 表2

[0067]

实施例	NO_x 转化率/%
1-1	98
1-2	95
1-3	90
1-4	91
1-5	94

[0068] 从表2可知,实施例1-1至1-5的 NO_x 转化率均在90%以上,其中实施例1-1能够达到98%,具有非常优异的催化活性。当使用单模板剂、不采用有机胺促进剂,或进行一步晶化时,其 NO_x 转化率均有不同程度的下降。

[0069] 以上所述,仅为本发明的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,可轻易想到变化或替换,都应涵盖在本发明的保护范围之内。因此,本发明的保护范围应以所述权利要求的保护范围为准。

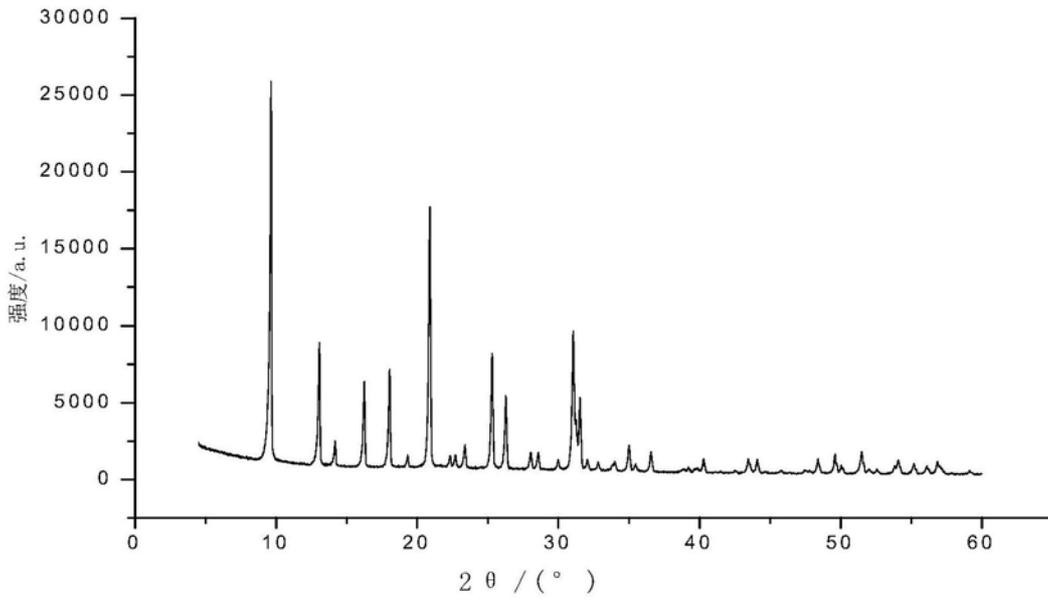


图1

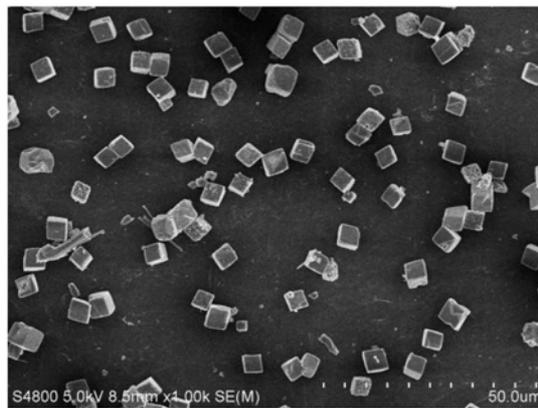


图2a

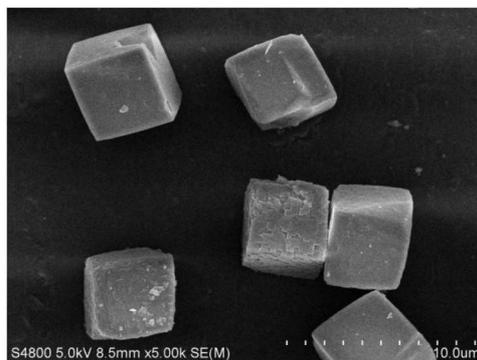


图2b

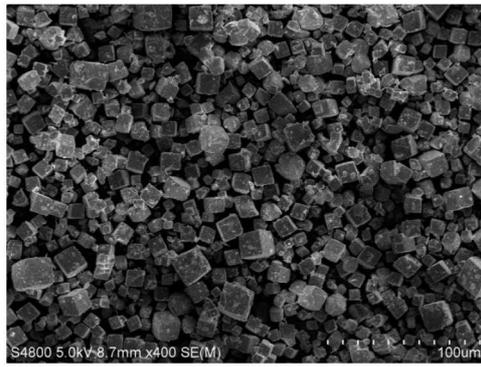


图3a

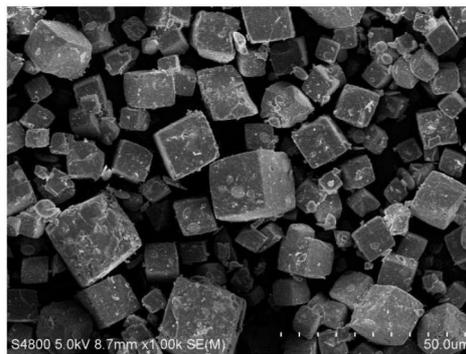


图3b

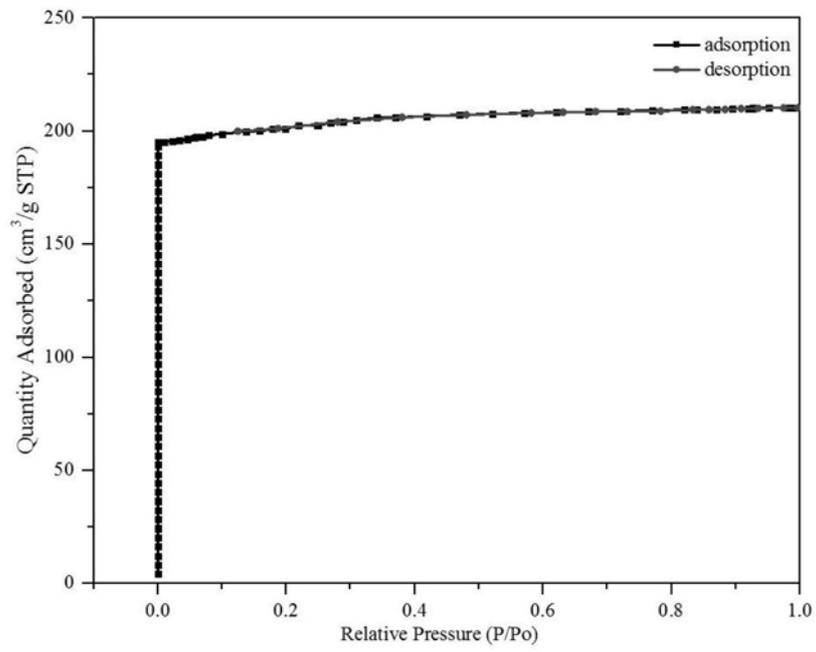


图4