



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116534869 A

(43) 申请公布日 2023. 08. 04

(21) 申请号 202310479997.2

(22) 申请日 2023.04.28

(71) 申请人 福州大学

地址 350108 福建省福州市闽侯县福州大学城乌龙江北大道2号福州大学

(72) 发明人 肖益鸿 张琼丹 赵新华 郑勇 张可 刘福建 江莉龙

(74) 专利代理机构 福州元创专利商标代理有限公司 35100

专利代理师 刘佳 蔡学俊

(51) Int. Cl.

C01B 39/24 (2006.01)

B01J 20/18 (2006.01)

B01D 53/02 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

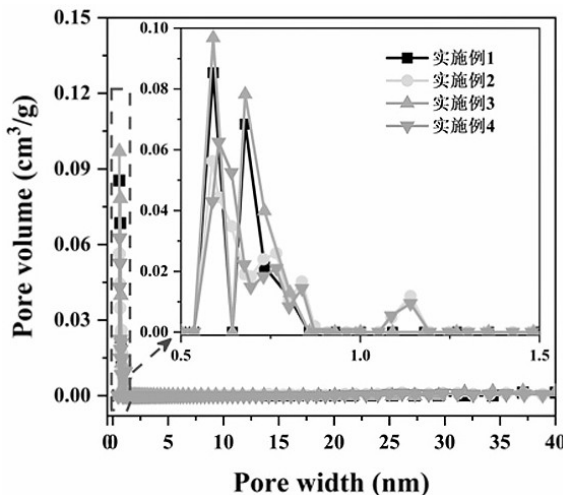
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54) 发明名称

端醇化合物辅助制备高微孔NaY分子筛的方法及应用

(57) 摘要

本发明公开了一种利用端醇化合物辅助制备高微孔NaY分子筛的方法和应用,其属于材料制备及环境净化的技术领域。其是以铝源、硅源、钠源为原料,通过加入端醇化合物类表面活性剂,并经水热晶化,制得所述高微孔NaY分子筛。本发明制备的NaY分子筛结晶度高,比表面积较大,微孔孔径大,将其作为吸附剂可在室温下用于高效吸附SO<sub>2</sub>气体。



1. 一种利用端醇化合物辅助制备高微孔NaY分子筛的方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 将硅源、铝源、钠源加水混合,然后加入适量端醇化合物类表面活性剂,在室温下搅拌使物料充分接触;

2) 将步骤1)所得物料进行水热晶化;

3) 将步骤2)晶化完成后所得固体产物用去离子水洗涤至中性,再经离心、过滤、烘干,得到所述高微孔NaY分子筛。

2. 根据权利要求1所述的通过端醇化合物辅助制备高微孔NaY分子筛的方法,其特征在于,步骤1)中所述铝源为偏铝酸钠。

3. 根据权利要求1所述的通过端醇化合物辅助制备高微孔NaY分子筛的方法,其特征在于,步骤1)中所述硅源为硅溶胶。

4. 根据权利要求1所述的通过端醇化合物辅助制备高微孔NaY分子筛的方法,其特征在于,步骤1)中所述钠源为偏铝酸钠、氢氧化钠中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的通过端醇化合物辅助制备高微孔NaY分子筛的方法,其特征在于,步骤1)中所述端醇化合物类表面活性剂为带有端醇基团和2-6个碳原子的直链或支链烷烃的表面活性剂。

6. 根据权利要求1所述的通过端醇化合物辅助制备高微孔NaY分子筛的方法,其特征在于,步骤1)中所用硅源、钠源、铝源与水的摩尔比为(0.01-0.025):(0.003-0.004):(0.004-0.01):(0.3-0.4);所用端醇化合物类表面活性剂与硅源的摩尔比为0.1-0.6。

7. 根据权利要求1所述的通过端醇化合物辅助制备高微孔NaY分子筛的方法,其特征在于,步骤2)中所述水热晶化的温度为80-120 °C,时间为6-24 h。

8. 根据权利要求1所述的通过端醇化合物辅助制备高微孔NaY分子筛的方法,其特征在于,步骤3)中所述烘干的温度为70-100 °C,时间为8-12 h。

9. 一种如权利要求1所述方法制备的高微孔NaY分子筛,其特征在于,所述分子筛的比表面积为616~690 m<sup>2</sup>/g,微孔孔体积为0.32~0.34 cm<sup>3</sup>/g。

10. 一种如权利要求9所述的高微孔NaY分子筛在吸附脱除SO<sub>2</sub>中的应用,其特征在于,在常温常压条件下,将所述高微孔NaY分子筛作为吸附剂,用于SO<sub>2</sub>气体的吸附。

## 端醇化合物辅助制备高微孔NaY分子筛的方法及应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于材料制备及环境净化的技术领域,涉及一种NaY分子筛吸附剂的制备技术及其应用,具体涉及一种利用端醇化合物辅助制备高微孔NaY分子筛的方法及其在深度脱除SO<sub>2</sub>方面的应用。

### 背景技术

[0002] 二氧化硫(SO<sub>2</sub>)是燃料燃烧的副产品排放到大气中。通常产生的烟气中含有约500-3000ppm的SO<sub>2</sub>,不仅大大加重了空气污染,容易诱发人体呼吸道疾病,而且严重阻碍了工业生产。各工厂都对深度脱硫提出了严格的要求,由于SO<sub>2</sub>的吸收量很小,在低浓度下去除SO<sub>2</sub>使深度脱硫成为一个巨大的挑战。

[0003] 传统上,工业湿法烟气脱硫中常用的石灰石法(Fuel, 2015,144,274-286)能有效去除SO<sub>2</sub>,但会产生大量废水和残留物,腐蚀管道,需要进一步处理。离子液体溶剂(Chem. Eng. J., 2015,265,249-258.)虽然能有效吸收SO<sub>2</sub>而不积累二次固体废物,但在再生过程中不仅会腐蚀设备,且溶剂易损失,从根本上严重限制了这一过程。综合来看,干法脱硫是目前工业上消除含硫污染物最实用、经济、有效的技术。大量的固体吸附剂包括金属氧化物、活性炭和沸石已被开发用于捕获硫化物。金属氧化物(J. Hazard. Mater., 2018, 342,326-334.)吸附剂价格昂贵,并且会产生额外的不可用金属硫酸盐的副产品。对于活性炭(Energy Fuels, 2021,35,8102-8116)而言,其再生成本较高制约了其发展。总的来说,这些技术受到经济和环境可持续性问题的严重影响。因此,迫切需要开发吸附性能优异、可再生、易于产物回收的吸附剂材料,用于高效、可逆的SO<sub>2</sub>捕获。

[0004] 沸石一直处于许多研究的前沿。沸石具有较大的比表面积和可调节的孔隙率,可以通过吸附和扩散的差异有效地筛选和分离混合气体。同时,沸石具有较高的吸附性能、优良的可重复利用性及连续再生能力和相对较低的反应温度。NaY分子筛是一种磷酸硅铝晶体,因其独特的晶体结构、均匀规则的微孔孔道、较大的比表面积以及优良的热稳定性,在石油化工、能源、环境治理等领域应用广泛。NaY沸石的孔分布宽、孔径大,传质阻力小,是一种极具潜力的吸附剂,利于实现低浓度SO<sub>2</sub>的高效吸附和高循环吸附再生。通常,制备沸石所需的模板剂价格昂贵,大多数沸石仍停留在实验室阶段未能实现工业化。

[0005] 目前,利用表面活性剂制备NaY沸石已有报道,如专利CN 103449469A在导向剂合成中加入表面活性剂,制得稳定性较好的NaY沸石,专利CN 102259889A和CN 103214003A分别公开了用N,N-二乙胺基-N-十六烷基-N-(3-甲氧基丙烷)碘化铵和N,N-二甲基-N-[3-(三甲氧基)丙基]氯化十八烷基铵(TPOAC)双亲有机硅烷为模板剂合成Y沸石。然而,上述方法使用昂贵的有机硅烷为模板剂,其用量较大,晶化时间较长,这无疑会大幅度增加多级孔Y分子筛的合成成本,不利于其工业应用推广。因此,设计简便、绿色的NaY分子筛快速合成策略十分关键。

## 发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种通过端醇化合物辅助制备高微孔NaY分子筛的方法及其应用。此方法制备的NaY分子筛结晶度良好,拥有大比表面积和高微孔孔容,在室温常压条件下可实现对SO<sub>2</sub>的高效动态吸附。

[0007] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

一种利用端醇化合物辅助制备高微孔NaY分子筛的方法,其包括以下步骤:

1)将硅源、铝源、钠源加水混合,然后加入适量端醇化合物类表面活性剂,在室温下搅拌使物料充分接触;

2)将步骤1)所得物料转移至Telfon釜中,置于烘箱中进行水热晶化;

3)待Telfon釜冷却后,将步骤2)晶化完成后所得固体产物用去离子水洗涤至中性,再经离心、过滤、烘干,得到所述高微孔NaY分子筛。

[0008] 进一步地,步骤1)中所述铝源为偏铝酸钠(NaAlO<sub>2</sub>)。

[0009] 进一步地,步骤1)中所述硅源为硅溶胶。

[0010] 进一步地,步骤1)中所述钠源为偏铝酸钠(NaAlO<sub>2</sub>)、氢氧化钠(NaOH)中的至少一种。

[0011] 进一步地,步骤1)中所述端醇化合物类表面活性剂为带有端醇基团和2-6个碳原子的直链或支链烷烃的表面活性剂,其具体为甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、乙二醇、聚乙二醇中的至少一种。

[0012] 进一步地,步骤1)中所用硅源(以SiO<sub>2</sub>计)、钠源、铝源(以Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>计)与水的摩尔比为(0.01-0.025):(0.003-0.004):(0.004-0.01):(0.3-0.4);所用端醇化合物类表面活性剂与硅源(以SiO<sub>2</sub>计)的摩尔比为0.1-0.6。

[0013] 进一步地,步骤2)中所述水热晶化的温度为80-120 °C,时间为6-24 h。

[0014] 进一步地,步骤3)中所述烘干的温度为70-100 °C,时间为8-12 h。

[0015] 上述制备的高微孔NaY分子筛的比表面积为616~690 m<sup>2</sup>/g,微孔孔体积为0.32~0.34 cm<sup>3</sup>/g,其可作为吸附剂用于SO<sub>2</sub>的吸附脱除。

[0016] 本发明的显著优势在于:

本发明制备方法简便,绿色经济,节能高效,所得NaY分子筛结晶度高,比表面积较大,微孔孔容大,可在常温常压条件下实现对SO<sub>2</sub>气体的高效吸附,且其经循环使用15次,对SO<sub>2</sub>的吸附率仍可保持在90 %以上。

## 附图说明

[0017] 图1为实施例1-4所制备分子筛样品的XRD谱图。

[0018] 图2为实施例1-4所制备分子筛样品的孔径分布图。

[0019] 图3为实施例1-4所制备分子筛样品的N<sub>2</sub>-吸脱附图。

[0020] 图4为实施例1-4所制备分子筛样品的SO<sub>2</sub>动态吸附曲线图。

[0021] 图5为实施例1-4所制备分子筛样品的SO<sub>2</sub>吸附量图。

[0022] 图6为实施例5不同分子量PEG所制备分子筛样品的SO<sub>2</sub>吸附量图。

### 具体实施方式

[0023] 为了使本发明所述的内容更加便于理解,下面结合具体实施方式对本发明所述的技术方案做进一步的说明,但是本发明不仅限于此。

#### [0024] 实施例1

采用水热法合成NaY分子筛,具体包括以下步骤:

称取0.004 mol NaAlO<sub>2</sub>,加入到由0.004 mol g NaOH和0.3 mol去离子水组成的溶液中,再加入0.02 mol硅溶胶,在室温下搅拌2 h,使各组分接触充分,得到初始凝胶。将初始凝胶转入Telfon釜内衬中,将釜放入烘箱中,100 °C水热晶化12 h。晶化结束后,对固体产物进行洗涤、过滤、80 °C烘干8 h,所制备的分子筛样品,命名为pristine Y。

#### [0025] 实施例2

在加入硅溶胶之前额外添加相当于硅溶胶中SiO<sub>2</sub>摩尔量0.2倍的正戊醇作为表面活性剂,其他操作同实施例1,所制备的分子筛样品,命名为PeOH-Y。

#### [0026] 实施例3

在加入硅溶胶之前额外添加相当于硅溶胶中SiO<sub>2</sub>摩尔量0.2倍的乙二醇作为表面活性剂,其他操作同实施例1,所制备的分子筛样品,命名为EG-Y。

#### [0027] 实施例4

在加入硅溶胶之前额外添加相当于硅溶胶中SiO<sub>2</sub>摩尔量0.2 %的PEG-4000作为表面活性剂,其他操作同实施例1,所制备的分子筛样品,命名为PEG4000-Y。

#### [0028] 实施例5

将实施例4中所用PEG-4000替换为等摩尔量的PEG-400、PEG-1000或PEG-2000,其他操作同实施例4,制得相应的分子筛样品。

[0029] 图1显示了实施例1-4所制备分子筛样品的XRD谱图。从图中可以看出,实施例1合成的分子筛样品与纯NaY的PDF标准卡片(JCPSD NO.43-0168)的特征峰基本一致,而添加正戊醇、乙二醇及聚乙二醇合成的样品也与纯NaY的特征峰基本一致,且其结晶度高于纯NaY样品。由此证明,添加端醇化合物类表面活性剂可直接制备出纯相的NaY分子筛,其中实施例4所得样品的结晶度最高。

[0030] 图2为实施例1-4所制备分子筛样品的孔径分布图。孔径分布表明,端醇化合物的引入更好保留了NaY的微孔结构。

[0031] 表1为本发明实施例1-4制备的分子筛样品的织构性质。

[0032] 表1实施例样品的结构参数

样品	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>micropore</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>mesopore</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>micropore</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>mesopore</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
pristine Y	585	559	26	0.29	0.02
PeOH-Y	672	635	29	0.32	0.03
EG-Y	616	593	29	0.32	0.02
PEG4000-Y	690	647	43	0.34	0.03

[0033] 由表1可见,实施例1中未添加端醇化合物合成的NaY样品(实施例1),其比表面积和微孔孔体积只有585 m<sup>2</sup>/g和0.29 cm<sup>3</sup>/g。引入正戊醇合成的分子筛样品(实施例2),其比表面积和微孔孔体积为672 m<sup>2</sup>/g和0.32 cm<sup>3</sup>/g,表明正戊醇分子具有构筑NaY分子筛微孔的能力。引入乙二醇添加剂合成的分子筛样品(实施例2),其比表面积和微孔孔体积为616 m<sup>2</sup>/g和0.32 cm<sup>3</sup>/g,表明乙二醇分子具有构筑NaY分子筛微孔的能力。相比实施例1-3的样品,实施例4合成的分子筛样品,在仅使用0.2 mol%聚乙二醇的条件下,其比表面积和微孔孔体积就高达690 m<sup>2</sup>/g和0.34 cm<sup>3</sup>/g,明显大于其他样品,表明聚乙二醇分子在合成中能大幅度提升其诱导分子筛构筑微孔的能力,也说明了端醇化合物具备诱导NaY分子筛形成微孔的能力。

[0034] SO<sub>2</sub>吸附测试:室温常压下,将实施例1-4制备的分子筛样品取0.10g,在SO<sub>2</sub>气体浓度为1000 ppm,N<sub>2</sub>为平衡气;原料气流速为40 mL·min<sup>-1</sup>,质量空速为24000 mL·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>的条件下进行SO<sub>2</sub>吸附评价。

[0035] 分子筛样品应用于SO<sub>2</sub>吸附时,其穿透量和吸附饱和量计算公式如下:

$$Q_{BT} = \frac{10^{-6} M c v t}{V_m W},$$

$$Q_{CT} = \frac{10^{-6} M c v \int_0^t (c_0 - c_t) dt}{V_m W}。$$

[0036] 图3为实施例1-4所制备分子筛样品的N<sub>2</sub>吸脱附谱图。根据IUPAC的分类,所有样品都显示符合I型吸附等温线,即都具有良好选择性的微孔结构。

[0037] 图4为实施例1-4所制备分子筛样品的SO<sub>2</sub>动态吸附曲线图。从吸附得到的结果看,引入端醇化合物所制备的NaY对SO<sub>2</sub>具有较高的吸附。从穿透时间上看,与原始NaY分子筛相比,添加端醇化合物合成分子筛的穿透时间显著延长,尤其是PEG-Y分子筛的穿透时间为原始NaY的2.3倍。

[0038] 图5为实施例1-4所制备分子筛样品的SO<sub>2</sub>吸附量图。从图5可以看出,添加端醇化合物合成的分子筛对SO<sub>2</sub>的捕获能力有所提高,其中,PEG-Y分子筛的SO<sub>2</sub>捕获能力达到314 mg/g。

[0039] 图6为实施例5不同分子量PEG所制备分子筛样品的SO<sub>2</sub>吸附量图。从图6可以看出,随PEG分子量的增加,所制备的分子筛对SO<sub>2</sub>的捕获能力逐渐提升,其中,PEG4000-Y分子筛的SO<sub>2</sub>吸附量最高。

[0040] 综上所述,本发明制备的NaY分子筛工艺简便,在SO<sub>2</sub>的吸附脱除中具有优异的性能,且循环稳定性好,具有巨大的应用潜力。

[0041] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,凡依本发明申请专利范围所做的均等变化与修饰,皆应属本发明的涵盖范围。

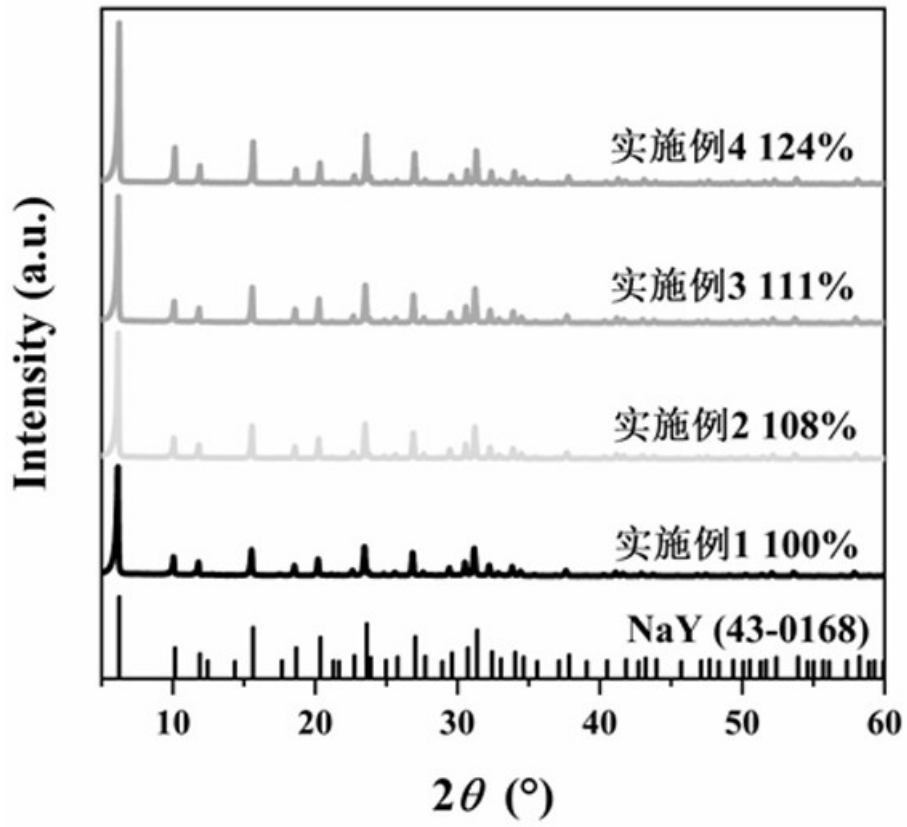


图1

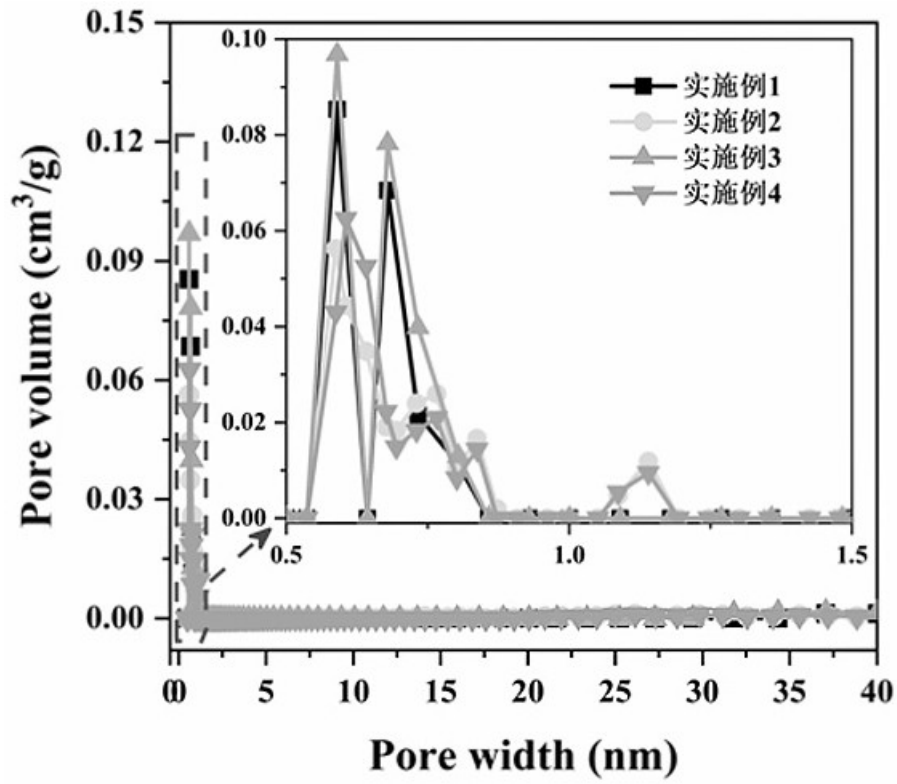


图2

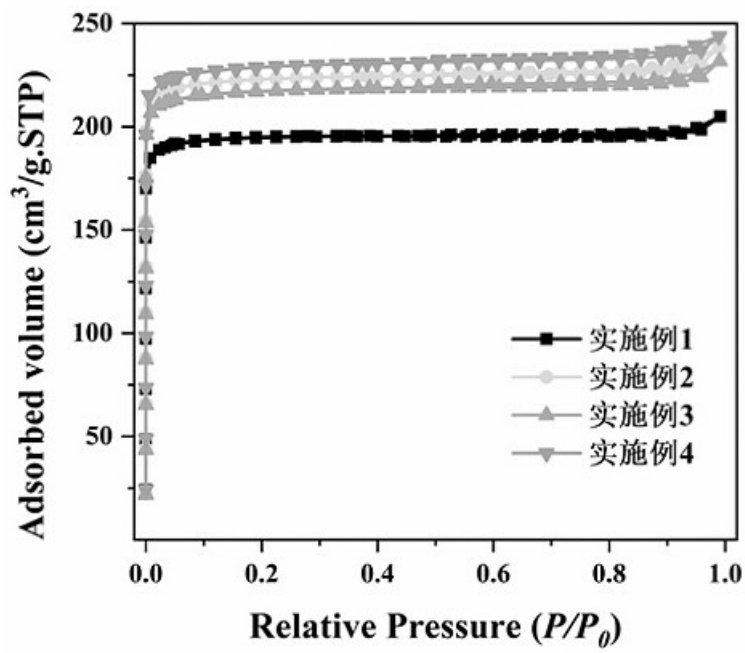


图3



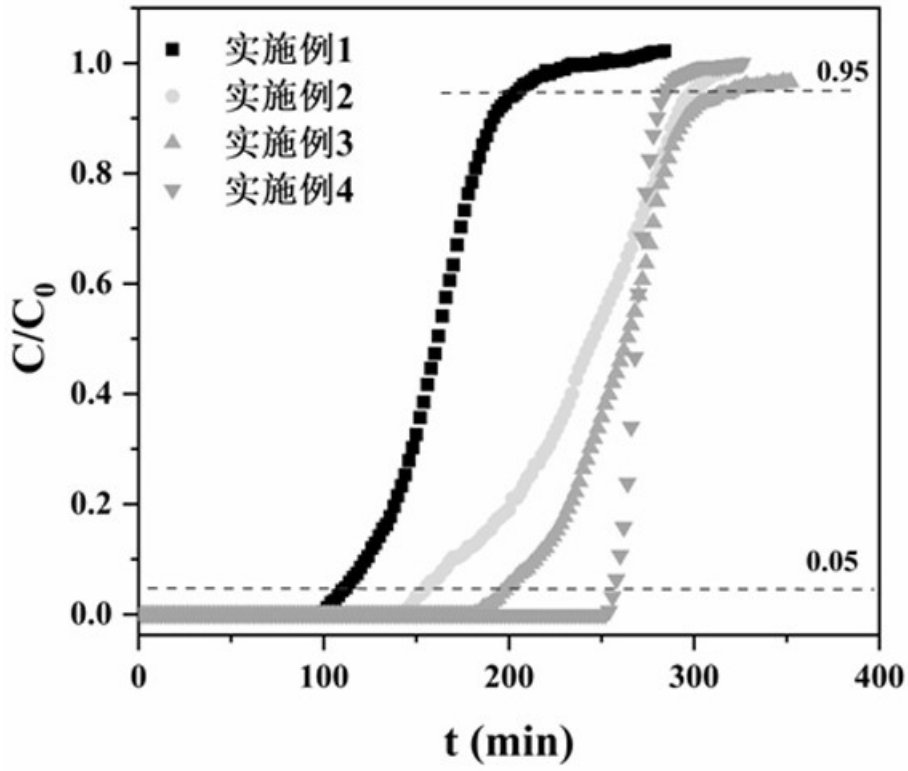


图4

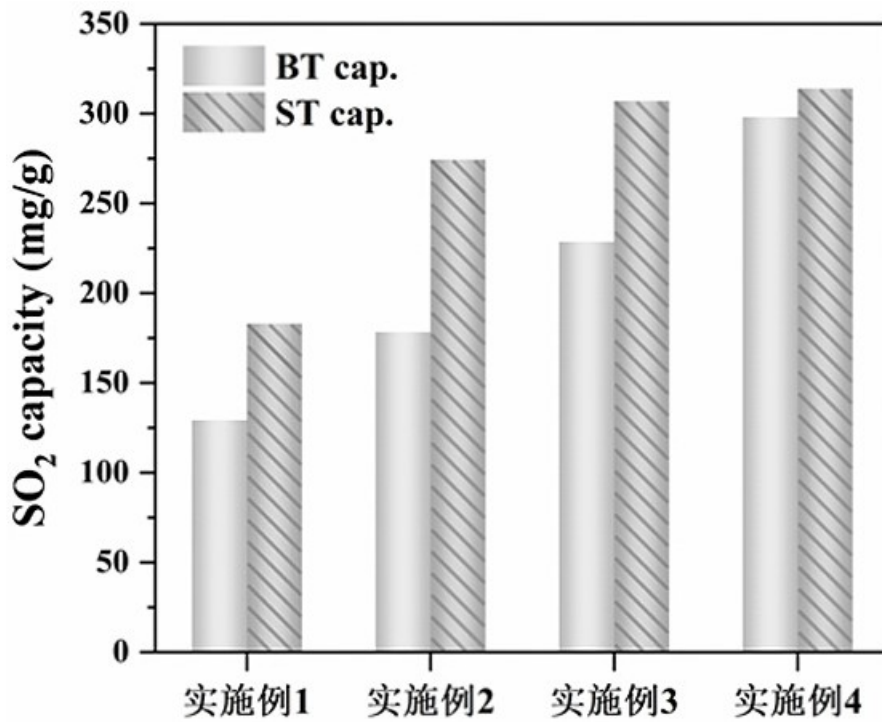


图5

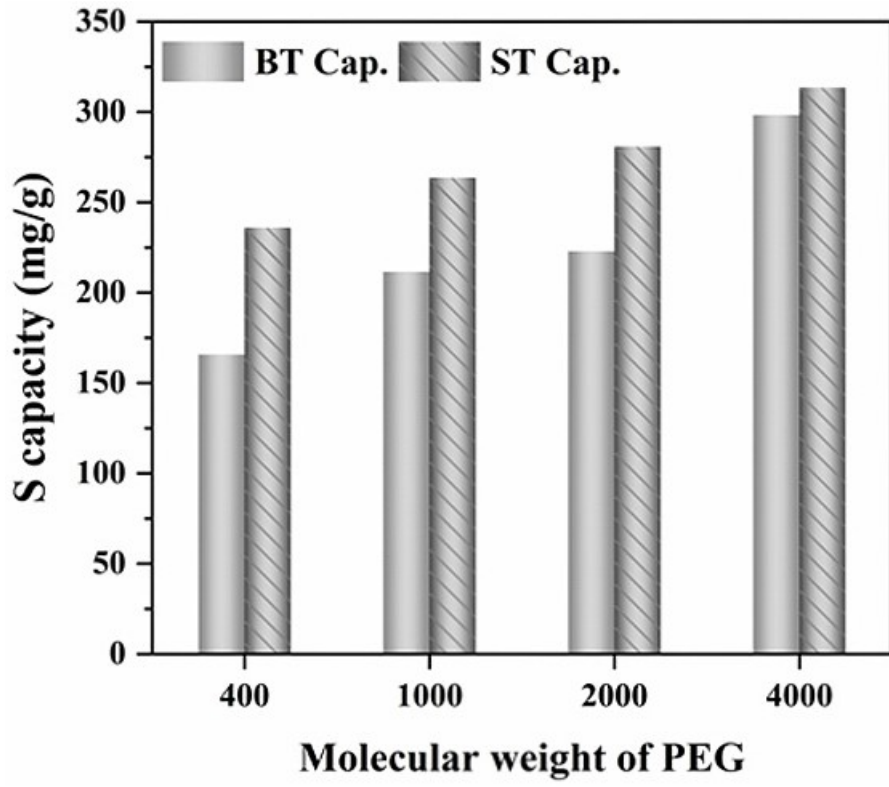


图6