

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C01B 39/04

B01J 29/06



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02145233.4

[43] 公开日 2004年6月2日

[11] 公开号 CN 1500722A

[22] 申请日 2002.11.13 [21] 申请号 02145233.4

[71] 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲6号

共同申请人 中国石油化工股份有限公司上海石油  
油化工研究院

[72] 发明人 高焕新 周 斌 顾瑞芳 方 华  
季树芳

[74] 专利代理机构 上海浦东良风专利代理有限责  
任公司

代理人 陈志良

权利要求书1页 说明书5页

[54] 发明名称 MCM-22 分子筛的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及 MCM-22 分子筛的制备方法，主要解决以往技术存在 MCM-22 分子筛合成成本高，对环境会产生污染的问题。本发明在 MCM-22 分子筛合成过程中通过采用模板剂的一部分或全部来自 MCM-22 分子筛结晶母液的技术方案，较好地解决了该问题，可用于工业生产中。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种 MCM-22 分子筛的制备方法，首先将硅源、铝源、碱、模板剂和水按摩尔比计： $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  为 5~200， $\text{OH}^-/\text{SiO}_2$  为 0.10~1.0， $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  为 5~200， $\text{R}/\text{SiO}_2$  为 0.05~1.0 的比例混合，其中 R 为模板剂，选自五亚甲基亚胺、六亚甲基亚胺或七亚甲基亚胺的至少一种，将上述混合物在搅拌下在晶化温度为 120~180℃ 条件下，晶化时间为 5~240 小时，然后分离结晶产物并回收母液，结晶产物经洗涤、干燥制得 MCM-22 分子筛，其特征在于模板剂的一部分或全部来自 MCM-22 分子筛结晶母液。

2、根据权利要求 1 所述 MCM-22 分子筛的制备方法，其特征在于混合物中以摩尔比计： $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  为 20~80， $\text{OH}^-/\text{SiO}_2$  为 0.10~0.5， $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  为 10~60， $\text{R}/\text{SiO}_2$  为 0.1~0.6。

3、根据权利要求 1 所述 MCM-22 分子筛的制备方法，其特征在于硅源选自无定形二氧化硅、硅溶胶、固体氧化硅、硅胶、硅藻土或水玻璃中的至少一种；铝源选自铝酸钠、偏铝酸钠、硫酸铝、硝酸铝、氯化铝、氢氧化铝、氧化铝、高岭土、拟薄水铝石或蒙脱土中的至少一种；碱为无机碱选自碱金属氢氧化物。

4、根据权利要求 1 所述 MCM-22 分子筛的制备方法，其特征在于晶化温度为 140~160℃，晶化时间为 30~60 小时。

5、根据权利要求 1 所述 MCM-22 分子筛的制备方法，其特征在于反复利用回收的 MCM-22 分子筛结晶母液合成 MCM-22 分子筛。

6、根据权利要求 1 所述 MCM-22 分子筛的合成方法，其特征在于回收的 MCM-22 分子筛结晶母液中的模板剂与 MCM-22 分子筛前体中模板剂总量摩尔比为 0.1~0.8。

7、根据权利要求 6 所述 MCM-22 分子筛的合成方法，其特征在于回收的 MCM-22 分子筛结晶母液中的模板剂与 MCM-22 分子筛前体中模板剂总量摩尔比为 0.1~0.5。

## MCM-22 分子筛的制备方法

### 技术领域

本发明涉及 MCM-22 分子筛的制备方法。

### 背景技术

MCM-22 分子筛是在 1990 年起报道的新颖催化材料。它具有两种独立的十元环孔道体系，其中一种体系的内部包含 0.71 纳米×0.71 纳米×1.82 纳米的大型超笼。这些超笼通过重合六元环一个堆叠在另一个上面，贯穿在近似椭圆形十元环的窗口中。另一种孔道体系形成二维正弦波形孔道，周围围绕着与超笼相连的重合六元环。由于 MCM-22 具有与以往分子筛不同的孔道结构、不同寻常的热稳定性和高比表面，因而在工业催化中有着十分重要的应用。比如在丙烯和苯制异丙苯工艺中，可以利用 MCM-22 分子筛的超常选择性来代替固体磷酸催化剂，大大提高催化过程中异丙苯的产率等。

目前合成 MCM-22 的方法主要是水热晶化法。文献 US4954325 介绍了一种晶型材料的组成及其制备和用途，它是用六亚甲基亚胺作模板剂 R，其硅源、铝源、碱、模板剂和水的摩尔比为：

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10 \sim 60$$

$$\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0.1 \sim 0.5$$

$$\text{R}/\text{SiO}_2 = 0.1 \sim 0.5$$

$$\text{M}/\text{SiO}_2 = 0.1 \sim 1.0$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 10 \sim 50$$

在晶化温度为 80~225℃，晶化时间为 1~60 天条件下合成 MCM-22 分子筛。这篇专利所合成的 MCM-22 的硅铝比不高，而且从其实施例发现，它的晶化时间较长，一般需要 6~7 天，另外由于模板剂六亚甲基亚胺价格较贵，造成分子筛制备成本高，以及结晶母液中含氮有机物对环境易造成污染。

### 发明内容

本发明所要解决的技术问题是为了克服以往文献中存在制备 MCM-22 分子筛成本高以及结晶母液中含氮有机物造成环境污染的问题，提供一种新的 MCM-22 分子筛的制备方

法。该方法具有 MCM-22 分子筛制备成本低，制备过程中对环境比较友好的特点。

为解决上述技术问题，本发明采用的技术方案如下：一种 MCM-22 分子筛的制备方法，首先将硅源、铝源、碱、模板剂和水按摩尔比计： $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  为 5~200， $\text{OH}^-/\text{SiO}_2$  为 0.10~1.0， $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  为 5~200， $\text{R}/\text{SiO}_2$  为 0.05~1.0 的比例混合，其中 R 为模板剂，选自五亚甲基亚胺、六亚甲基亚胺或七亚甲基亚胺的至少一种，将上述混合物在搅拌下在晶化温度为 120~180℃ 条件下，晶化时间为 5~240 小时，然后分离结晶产物并回收母液，结晶产物经洗涤、干燥制得 MCM-22 分子筛，其中模板剂的一部分或全部来自 MCM-22 分子筛结晶母液。

上述技术方案中混合物中以摩尔比计优选范围： $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  为 20~80， $\text{OH}^-/\text{SiO}_2$  为 0.10~0.5， $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  为 10~60， $\text{R}/\text{SiO}_2$  为 0.1~0.6。硅源选自无定形二氧化硅、硅溶胶、固体氧化硅、硅胶、硅藻土或水玻璃中的至少一种；铝源选自铝酸钠、偏铝酸钠、硫酸铝、硝酸铝、氯化铝、氢氧化铝、氧化铝、高岭土、拟薄水铝石或蒙脱土中的至少一种；碱为无机碱，选自碱金属氢氧化物，具体可为氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铷或氢氧化铯中的至少一种。晶化温度的优选范围为 140~160℃，晶化时间优选范围为 30~60 小时。合成 MCM-22 分子筛中，优选方案为反复利用回收的 MCM-22 分子筛结晶母液，回收的 MCM-22 分子筛结晶母液中的模板剂与 MCM-22 分子筛前体中模板剂总量摩尔比为 0.1~0.8，优选范围为 0.1~0.5。

本发明的关键是原料混合物中反复利用分子筛结晶母液来合成分子筛，达到降低分子筛制备成本，减少污染的目的。

本发明由于在合成过程中采用了回收的分子筛结晶母液来合成 MCM-22 分子筛，降低了分子筛合成成本，同时消除了晶化母液中含氮有机废液对环境的污染。制得的 MCM-22 分子筛的 X 衍射线图谱如下：

d(A)		相对强度 $I/I_0$
30.0	±2.2	W-M
22.1	±1.3	W
6.00	±0.10	W-M
4.64	±0.08	W
4.06	±0.07	W-S
3.91	±0.07	M-VS

取得了较好的技术效果。

下面通过实施例对本发明作进一步阐述。

### 具体实施方式

#### 【实施例 1】

将铝酸钠( $\text{Al}_2\text{O}_3$  35.21 重量%,  $\text{Na}_2\text{O}$  31.12 重量%) 14.5 克溶于 990 克水中, 加入氢氧化钠 6.18 克使之溶解, 然后在搅拌的情况下加入有机胺模板剂六亚甲基亚胺 49.5 克, 再加入硅溶胶( $\text{SiO}_2$  40 重量%) 150 克, 待搅拌均匀后, 反应物的物料配比(摩尔比)为:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=20$$

$$\text{OH}^-/\text{SiO}_2=0.3$$

$$\text{R}/\text{SiO}_2=0.5$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=60$$

搅拌 30 分钟后, 装入不锈钢反应釜中, 在搅拌情况下于  $150^\circ\text{C}$  晶化 30 小时。然后冷却, 过滤结晶的固体产物, 并回收结晶母液。上述固体结晶产物再经过滤、洗涤、干燥。X 射线衍射仪测得所得晶体为 MCM-22。经化学分析得  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比为 18.7。

#### 【实施例 2】

将铝酸钠( $\text{Al}_2\text{O}_3$  35.21 重量%,  $\text{Na}_2\text{O}$  31.12 重量%) 14.5 克溶于 500 克水中, 加入氢氧化钠 6.18 克使之溶解, 然后在搅拌的情况下加入有机胺模板剂六亚甲基亚胺 39.6 克和 499.9 克含六亚甲基亚胺 9.9 克的结晶母液, 再加入硅溶胶( $\text{SiO}_2$  40 重量%) 150 克, 待搅拌均匀后, 反应物的物料配比(摩尔比)为:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=20$$

$$\text{OH}^-/\text{SiO}_2=0.3$$

$$\text{R}/\text{SiO}_2=0.5$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=60$$

搅拌 30 分钟后, 装入不锈钢反应釜中, 在搅拌情况下于  $150^\circ\text{C}$  晶化 30 小时。取出后经过滤、洗涤、干燥。X 射线衍射仪测得所得晶体为 MCM-22。经化学分析得  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比为 19.3。

#### 【实施例 3】

将铝酸钠( $\text{Al}_2\text{O}_3$  35.21 重量%,  $\text{Na}_2\text{O}$  31.12 重量%) 14.5 克溶于 500 克水中, 加入氢氧

化钠 18.18 克使之溶解，然后在搅拌的情况下加入有机胺模板剂六亚甲基亚胺 59.5 克和 2648.5 克含六亚甲基亚胺 178.5 克的结晶母液，再加入硅溶胶( $\text{SiO}_2$  40 重量%) 450.7 克，待搅拌均匀后，反应物的物料配比(摩尔比)为：

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=60$$

$$\text{OH}^-/\text{SiO}_2=0.2$$

$$\text{R}/\text{SiO}_2=0.8$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=60$$

搅拌 30 分钟后，装入不锈钢反应釜中，在搅拌情况下于 150℃ 晶化 50 小时。取出后经过滤、洗涤、干燥。X 射线衍射仪测得所得晶体为 MCM-22。经化学分析得  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比为 52。

#### 【实施例 4】

将铝酸钠( $\text{Al}_2\text{O}_3$  35.21 重量%， $\text{Na}_2\text{O}$  31.12 重量%) 14.5 克溶于 1500 克水中，加入氢氧化钠 18.18 克使之溶解，然后在搅拌的情况下加入有机胺模板剂六亚甲基亚胺 118.8 克和 2458.2 克含六亚甲基亚胺 178.2 克的结晶母液，再加入硅溶胶( $\text{SiO}_2$  40 重量%) 901 克，待搅拌均匀后，反应物的物料配比(摩尔比)为：

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=120$$

$$\text{OH}^-/\text{SiO}_2=0.1$$

$$\text{R}/\text{SiO}_2=0.5$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=60$$

搅拌 30 分钟后，装入不锈钢反应釜中，在搅拌情况下于 150℃ 晶化 45 小时。取出后经过滤、洗涤、干燥。X 射线衍射仪测得所得晶体为 MCM-22。经化学分析得  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比为 114.3。

#### 【实施例 5】

将铝酸钠( $\text{Al}_2\text{O}_3$  35.21 重量%， $\text{Na}_2\text{O}$  31.12 重量%) 14.5 克溶于 1500 克水中，加入氢氧化钠 74.2 克使之溶解，然后在搅拌的情况下加入 2649 克含有机胺模板剂六亚甲基亚胺 99 克的结晶母液，再加入硅溶胶( $\text{SiO}_2$  40 重量%) 750 克，待搅拌均匀后，反应物的物料配比(摩尔比)为：

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=100$$

$$\text{OH}^-/\text{SiO}_2=0.4$$

$$\text{R}/\text{SiO}_2=0.2$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=50$$

搅拌 30 分钟后，装入不锈钢反应釜中，在搅拌情况下于 160℃ 晶化 60 小时。取出后经过滤、洗涤、干燥。X 射线衍射仪测得所得晶体为 MCM-22。经化学分析得  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比为 89.7，MCM-22 分子筛的结晶度 99.3%。

#### 【实施例 6】

使用的有机模板剂为氮杂环辛烷(七亚甲基亚胺)。加入原料的顺序及陈化处理条件参照实施例 1 的方案，晶化温度为 150℃ 和晶化时间为 50 小时以及物料配比(摩尔比)  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  为 25，模板剂全部来自于结晶母液，其余同实施例 1，将所得产物进行 XRD 测定为 MCM-22 分子筛。

#### 【比较例】

铝酸钠( $\text{Al}_2\text{O}_3$  43.5 重量%， $\text{Na}_2\text{O}$  32.2 重量%) 12.86 克，溶于 12.8 克 50% 的氢氧化钠水溶液中，加入 57.6 克六亚甲基亚胺，向所得溶液中加入 109.4 克沉淀二氧化硅( $\text{SiO}_2$  90 重量%)，反应混合物的摩尔比为：

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30$$

$$\text{OH}^-/\text{SiO}_2=0.18$$

$$\text{R}/\text{SiO}_2=0.35$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=45$$

R 为六亚甲基亚胺。混合物在不锈钢晶化釜中于 150℃ 下晶化 30 小时，将产物取出部分，洗涤，110℃ 干燥，XRD 测定产物为无定形。继续晶化至 7 天，将产物取出，洗涤，110℃ 干燥，经 XRD 测定产物为 MCM-22。