



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107512728 B

(45)授权公告日 2020.06.26

(21)申请号 201710536459.7

C01B 39/24(2006.01)

(22)申请日 2017.07.03

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107512728 A

CN 104591208 A, 2015.05.06,

CN 104261427 A, 2015.01.07,

CN 102838127 A, 2012.12.26,

CN 101177280 A, 2008.05.14,

(43)申请公布日 2017.12.26

(73)专利权人 深圳大学

地址 518000 广东省深圳市南山区南海大道3688号

Alexandra Inayat et al.. Assemblies of Mesoporous FAU-Type Zeolite Nanosheets. 《Angewandte Communications》. 2012, 第1962-1965页.

(72)发明人 邹继兆 刘丽佳 王洪宾 黄麟

曾燮榕 黎晓华 姚跃超 余良

审查员 程维高

(74)专利代理机构 深圳中一专利商标事务所

44237

代理人 左光明

(51) Int. Cl.

C01B 39/22(2006.01)

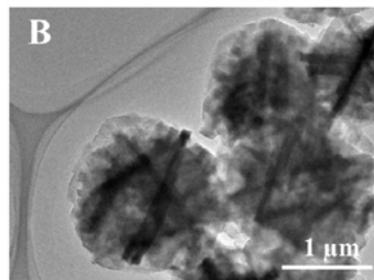
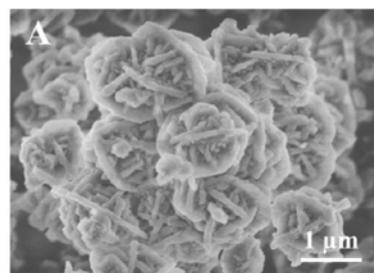
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

插卡结构多级孔FAU型沸石分子筛的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种“插卡”结构多级孔FAU型沸石分子筛的制备方法,属于无机化学技术领域。首先将无机碱源、铝源溶于去离子水中,随后缓慢加入硅源,充分搅拌均匀,得到均一溶胶,然后将溶胶进行水热晶化处理,得到“插卡”结构多级孔FAU型沸石分子筛。本发明在无有机模板剂及无机盐添加剂条件下合成具有“插卡”结构多级孔FAU型沸石分子筛,极大地降低了合成成本,制备方法简单且环保。此外,“插卡”结构FAU型沸石分子筛具有明显的微孔、介孔和大孔结构特性,外表面积大,酸性强,且稳定性好,在洗涤助剂、硬水软化、催化剂、吸附剂和催化剂载体等方面有着广泛的应用前景。



1. “插卡”结构多级孔FAU型沸石分子筛的制备方法,具体步骤如下:

(1) 将无机碱源、铝源加入到去离子水中搅拌混合处理;

(2) 在步骤(1)搅拌条件下加入硅源,并搅拌形成初始溶胶;

(3) 将步骤(2)得到的产物装入反应釜中,密闭,进行水热晶化;待晶化完毕后,将固体产物进行固液分离、洗涤、干燥、空气中煅烧处理,得到“插卡”结构多级孔FAU型沸石分子筛;所述晶化温度为 $50\sim 75^{\circ}\text{C}$ ;

所述硅源为水玻璃、白炭黑、硅酸钠、硅溶胶、正硅酸乙酯、硅胶、硅藻土中的一种或多种;

所述“插卡”结构多级孔FAU型沸石分子筛包括X型或Y型分子筛,由FAU型沸石纳米片经三角交叉堆垛形成的类球体颗粒,二次粒径为 $0.5\sim 5\mu\text{m}$ ,具有微孔、介孔及大孔孔道;

所述无机碱源按照理论生成 $\text{M}_2\text{O}$ 量计,铝源按照理论生成 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 量计,所述硅源按照理论生成 $\text{SiO}_2$ 量计,所述初始溶胶中各组分的投料摩尔比为 $1.0\sim 15\text{M}_2\text{O}:1.0\text{Al}_2\text{O}_3:1.8\sim 15\text{SiO}_2:40\sim 450\text{H}_2\text{O}$ 。

2. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述无机碱源为氧化钠、氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠中的一种或多种。

3. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述铝源为铝酸钠、硫酸铝、硝酸铝、氯化铝、拟薄水铝石、氧化铝、氢氧化铝、碳酸铝、单质铝、异丙醇铝、乙酸铝中的一种或多种。

4. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述晶化时间为 $5\sim 240\text{h}$ 。

5. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述煅烧温度为 $400\sim 700^{\circ}\text{C}$ ,煅烧时间为 $0.5\sim 24\text{h}$ ,升温速率为 $0.2\sim 5^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ 。

## 插卡结构多级孔FAU型沸石分子筛的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于无机多孔材料的合成技术领域,具体涉及一种低成本、绿色、快速的“插卡”结构多级孔FAU型沸石分子筛的制备方法。

### 背景技术

[0002] 八面沸石型 (FAU) 分子筛具有三维十二元环孔道结构,微孔孔径约为0.74 nm,骨架硅铝比相对较低,包括X型分子筛和Y型分子筛,其中, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比小于3的为X型分子筛, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比在3~6之间的为Y型分子筛。低硅型的X型分子筛具有良好的离子交换及吸附能力,是工业重要的洗涤剂助剂和硬水软化剂。高硅型的Y型分子筛是在石油加工领域中使用最为广泛的流化催化裂化 (fluidized catalytic cracking, FCC) 催化剂。众所周知,分子筛的性能及应用与其形貌和结构尺寸有着密切的关系。例如,自支撑的纳米片结构 (简称为“插卡”结构) 的沸石分子筛通常具有较高的外表面积,在大分子催化反应中表现出优异的反应活性。目前关于自支撑纳米片结构沸石分子筛的制备,多采用软模板法。例如, A. Inayat 等人采用有机硅烷 [3-(三甲氧基硅基) 丙基] 十六烷基二甲基氯化铵 (TPHAC) 为模板,制备了“插卡” (house-of-cards-like) 形貌的X型沸石分子筛,这种“插卡”沸石是由三角形排列的X沸石片组成。但是有机硅烷表面活性剂的价格昂贵,且烧结去除过程会造成环境污染,使其大规模工业应用受阻。为了降低“插卡”结构分子筛的工业制备成本,中国发明专利公开了一种以有机小分子N-甲基吡咯烷酮 ( $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ , NMP) 为结构导向剂制备多级孔“插卡”结构ZSM-5沸石分子筛的方法。该制备方法避免了使用昂贵的长链有机胺类模板剂,降低了合成成本,但仍不可避免使用了有机化合物。近期, A. Inayat 等人以硝酸锌或碳酸锂为无机盐添加剂,对X型分子筛形貌进行修饰,制备了片状结构X型分子筛,但大量使用锂盐、锌盐等无机盐,其合成成本亦不低,不利于工业化生产。

[0003] 针对上述现有技术所存在的问题和缺陷,本发明提供一种经济、环保、快速的“插卡”结构多级孔FAU型分子筛的制备方法,旨在进一步降低合成成本和能耗,促进“插卡”结构多级孔FAU型沸石分子筛规模化生产。

### 发明内容

[0004] 本发明不加入任何有机模板剂和无机盐添加剂,通过一步水热法合成具有“插卡”结构多级孔FAU型沸石分子筛 (house-of-cards-like FAU, 简称 HCL-FAU)。HCL-FAU是由FAU型沸石纳米片经三角交叉堆垛形成的类球体颗粒 (简称“插卡”结构),二次粒径约0.5~5 $\mu\text{m}$ 。HCL-FAU具有微孔 (约0.74nm)、介孔 (2~50nm) 及大孔孔道特性,外表面积大,稳定性好,且酸性强,在催化、吸附、分离及离子交换等方面有着潜在的应用前景。

[0005] 为达到上述目的,本发明提供一种多级孔“插卡”结构FAU型沸石分子筛的制备方法,具体合成方法如下:

[0006] (1) 将无机碱源、铝源溶解于去离子水中,搅拌混合处理;

[0007] (2) 向步骤(1)搅拌条件下加入硅源,并搅拌形成初始溶胶;

[0008] (3) 将步骤(2)得到的产物装入反应釜中,密闭,进行水热晶化;待晶化完毕后,将固体产物进行固液分离、洗涤、干燥、空气中煅烧处理,得到“插卡”结构多级孔FAU型沸石分子筛。

[0009] 优选地,步骤(1)中,无机碱源为氧化钠、氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠中的一种或多种,优选为氢氧化钠。铝源为铝酸钠(偏铝酸钠)、硫酸铝、硝酸铝、拟薄水铝石、氧化铝、氢氧化铝、碳酸铝、异丙醇铝、乙酸铝中的一种或多种,优选为铝酸钠(偏铝酸钠)。

[0010] 优选地,步骤(2)中,硅源为水玻璃、白炭黑、硅酸钠、硅溶胶、正硅酸乙酯、硅胶、硅藻土中的一种或多种,优选为水玻璃。

[0011] 优选地,步骤(2)中,所述无机碱源按照理论生成 $M_2O$ 量计,铝源按照理论生成 $Al_2O_3$ 量计,所述二氧化硅源按照理论生成 $SiO_2$ 量计,控制各反应物的加入量,使初始溶胶即硅铝前驱液中具备下述摩尔比例关系: $1.0\sim 15Na_2O: 1.0Al_2O_3: 1.8\sim 15SiO_2: 40\sim 450H_2O$ 。

[0012] 优选地,步骤(2)中,硅源是在步骤(1)搅拌条件下慢速加入,其中,慢速加入硅源的速率为 $0.001mol/min\sim 5mol/min$ 。

[0013] 优选地,步骤(3)中,所述晶化温度为 $50\sim 90^\circ C$ ,优选为 $55\sim 75^\circ C$ ,晶化时间为 $5\sim 240h$ ,优选为 $6\sim 72h$ 。

[0014] 优选地,步骤(3)中,所述煅烧温度为 $400\sim 700^\circ C$ ,优选为 $450\sim 550^\circ C$ ,煅烧时间为 $0.5\sim 24h$ ,优选为 $3\sim 9h$ ,升温速率为 $0.2\sim 5^\circ Cmin^{-1}$ ,优选为 $1\sim 2^\circ C min^{-1}$ 。

[0015] 本发明与现有技术相比,具有以下优点及增益效果:

[0016] (1) 本发明所制备的“插卡”结构多级孔FAU型分子筛(HCL-FAU),其初级结构为FAU型沸石纳米片,相邻纳米片经三角交叉堆积形成类球体,粒径分布均一,较传统FAU型分子筛具有丰富的微孔、介孔及大孔多级孔道结构,外比表面积大,热稳定性好,且酸性强,在催化、吸附、分离和离子交换等领域有着广泛的应用前景。

[0017] (2) 本发明是一种经济、高效、环保的“插卡”结构多级孔FAU型沸石分子筛合成方法,该制备过程可避免使用昂贵的有机模板剂和/或无机盐添加剂,大大降低了材料的制造工艺成本,有望实现大规模商业化生产。

## 附图说明

[0018] 图1是本发明实施例1制备的“插卡”型多级孔FAU型分子筛的X射线衍射图谱(XRD);

[0019] 图2是本发明实施例1制备的“插卡”型多级孔FAU型分子筛的(A)扫描电镜照片(SEM)、(B)透射电镜照片(TEM);

[0020] 图3是本发明实施例1制备的“插卡”型多级孔FAU型分子筛的 $N_2$ 吸附/脱附等温线;

[0021] 图4是本发明实施例1制备的“插卡”型多级孔FAU型分子筛的BJH孔径分布图。

## 具体实施方式

[0022] 结合以下实例对本发明做出进一步描述,但本发明要求保护的范围并不局限于实施例表述的范围。

[0023] 实施例1

[0024] (1) 将0.5g氢氧化钠、1.2g铝酸钠加入到6.7g去离子水中,搅拌至澄清溶液;

[0025] (2) 向步骤(1)的澄清溶液缓慢滴加3.88g水玻璃(其中有效成份的含量为SiO<sub>2</sub> 27.13wt%, Na<sub>2</sub>O 8.74wt%),搅拌均匀,超声,得到均匀稀胶体;

[0026] (3) 将步骤(2)得到的稀胶体装入水热反应釜中,75℃恒温晶化48h,其中反应混合物摩尔比为Na<sub>2</sub>O:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O=1.43:1.0:2.4:70.2;

[0027] (4) 待晶化结束后,固体产物经抽滤、洗涤处理,于70℃鼓风烘箱干燥 24h,再在空气中450℃恒温煅烧5h(升温速率为1℃min<sup>-1</sup>),得到“插卡”结构多级孔FAU型沸石分子筛。

[0028] 对实施例1合成的“插卡”型多级孔FAU型分子筛(HCL-FAU)进行表征分析。

[0029] 采用X射线衍射仪对HCL-FAU样品进行物相表征。结果如图1所示, HCL-FAU样品的XRD谱图与标准FAU型分子筛的特征峰完全一致,表明所合成的HCL-FAU样品为FAU型分子筛。

[0030] 采用X射线荧光光谱分析HCL-FAU样品的SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比为2.44,为FAU 型X沸石分子筛。

[0031] 采用扫描电子显微镜对HCL-FAU样品进行形貌表征。如图2A、2B所示, HCL-FAU样品的形貌为厚度约100nm的FAU沸石纳米片按三角形交叉方式排列,即相邻纳米片相互交叉堆积成“插卡”型类球体颗粒,二次粒径约为1~2μm,分布均一。透射电镜进一步证实所合成HCL-FAU样品为“插卡”结构,且 HCL-FAU存在大量的介孔和大孔孔隙,这将有利于大分子的快速传输。

[0032] 采用N<sub>2</sub>吸附分析仪对HCL-FAU样品进行微结构分析。如图3所示,N<sub>2</sub>吸附脱附等温曲线表现为典型的IV-型吸附等温线,表明HCL-FAU具有多级孔结构特性,这与TEM分析结果相一致。通过计算得到其BET比表面积约为541m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>,外表面积为100m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>。HCL-FAU的BJH孔径分布图如图4所示,介孔孔径介于3.3~16nm之间,集中在7.8nm附近。

[0033] 实施例2

[0034] (1) 将0.5g氢氧化钠、1.2g铝酸钠加入到6.7g去离子水中,搅拌至澄清溶液;

[0035] (2) 向步骤(1)的澄清溶液缓慢滴加3.88g水玻璃(其中有效成份的含量为SiO<sub>2</sub> 27.13wt%, Na<sub>2</sub>O 8.74wt%),搅拌均匀,超声,得到均匀稀胶体;

[0036] (3) 将步骤(2)得到的稀胶体装入水热反应釜中,60℃恒温晶化72h,其中反应混合物摩尔比为Na<sub>2</sub>O:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O=1.43:1.0:2.4:70.2;

[0037] (4) 待晶化结束后,固体产物经抽滤、洗涤,于70℃鼓风烘箱常压干燥 24h,再在空气中500℃恒温煅烧4h(升温速率为1℃min<sup>-1</sup>),得到“插卡”型多级孔FAU型分子筛2.2g,产率为18%(产物占总投料的质量比)。

[0038] 该样品的X射线粉末衍射图与图1基本相同,扫描照片与图2基本相似, X射线荧光光谱分析样品的SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比为2.44,为FAU型X沸石分子筛。氮气吸附-脱附等温曲线和介孔孔径分布与图3,图4基本相似,测得BET比表面积为385m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>,介孔孔径介于2.9~5.7nm之间,集中在4.4nm附近。

[0039] 实施例3

[0040] (1) 将0.5g氢氧化钠、1.2g铝酸钠加入到4.7g去离子水中,搅拌至澄清溶液;

[0041] (2) 向步骤(1)的澄清溶液缓慢滴加3.88g水玻璃(其中有效成份的含量为SiO<sub>2</sub> 27.13wt%, Na<sub>2</sub>O 8.74wt%),搅拌均匀,超声,得到均匀稀胶体;

[0042] (3) 将步骤(2)得到的稀胶体装入水热反应釜中,75℃恒温晶化48h,其中反应混合物摩尔比为 $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}=1.43:1.0:2.4:54.8$ ;

[0043] (4) 待晶化结束后,固体产物经抽滤、洗涤,于70℃鼓风烘箱常压干燥 24h,再在空气中450℃恒温煅烧4h(升温速率为 $1^\circ\text{Cmin}^{-1}$ ),得到“插卡”型多级孔FAU型分子筛2.1g,产率为20.4%(产物占总投料的质量比)。

[0044] 该样品的X射线粉末衍射图与图1基本相同,扫描照片与图2基本相似,X射线荧光光谱分析样品的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比为2.44,为FAU型X沸石分子筛。

[0045] 实施例4

[0046] (1) 将0.6g氢氧化钠、1.2g铝酸钠加入到6.7g去离子水中,搅拌至澄清溶液;

[0047] (2) 向步骤(1)的澄清溶液缓慢滴加3.88g水玻璃(其中有效成份的含量为 $\text{SiO}_2$  27.13wt%, $\text{Na}_2\text{O}$  8.74wt%),搅拌均匀,超声,得到均匀稀胶体;

[0048] (3) 将步骤(2)得到的稀胶体装入水热反应釜中,70℃恒温晶化6h,其中反应混合物摩尔比为 $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}=1.6:1.0:2.4:70.2$ ;

[0049] (4) 待晶化结束后,固体产物经抽滤、洗涤,于70℃鼓风烘箱常压干燥 24h,再在空气中450℃恒温煅烧4h(升温速率为 $1^\circ\text{Cmin}^{-1}$ ),得到“插卡”型多级孔FAU型分子筛2.1g,产率为17%(产物占总投料的质量比)。

[0050] 该样品的X射线粉末衍射图与图1基本相同,扫描照片与图2基本相似,X射线荧光光谱分析样品的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比为2.44,为FAU型X沸石分子筛。

[0051] 实施例5

[0052] (1) 将0.5g氢氧化钠、1.2g铝酸钠加入到6.7g去离子水中,搅拌至澄清溶液;

[0053] (2) 向步骤(1)的澄清溶液缓慢滴加4.9g水玻璃(其中有效成份的含量为 $\text{SiO}_2$  27.13wt%, $\text{Na}_2\text{O}$  8.74wt%),搅拌均匀,超声,得到均匀稀胶体;

[0054] (3) 将步骤(2)得到的稀胶体装入水热反应釜中,70℃恒温晶化48h,其中反应混合物摩尔比为 $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}=1.6:1.0:3.0:75$ ;

[0055] (4) 待晶化结束后,固体产物经抽滤、洗涤,于70℃鼓风烘箱常压干燥 24h,得到“插卡”型多级孔FAU型分子筛2.2g,产率为17%(产物占总投料的质量比)。

[0056] 该样品的X射线粉末衍射图与图1基本相同,扫描照片与图2基本相似,X射线荧光光谱分析样品的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比为3.02,为FAU型Y沸石分子筛。

[0057] 以上所述,仅是本发明的几种实施案例而已,并非对本发明做任何形式上的限制,本发明的保护范围不限于此。

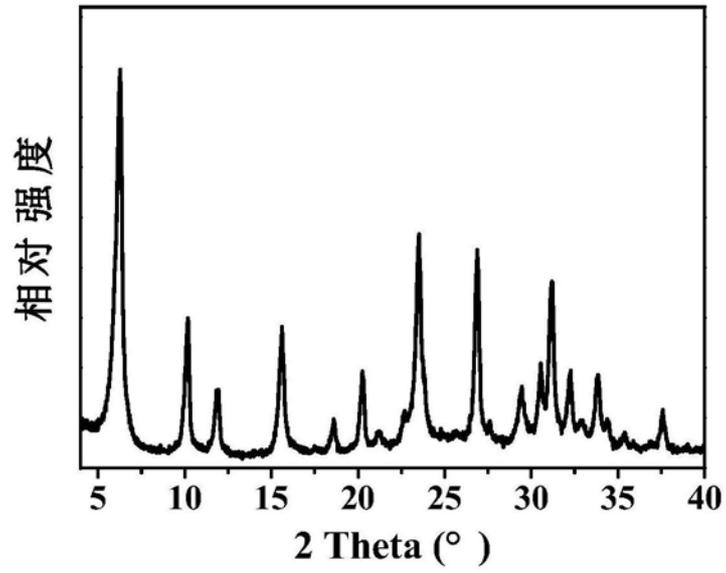


图1

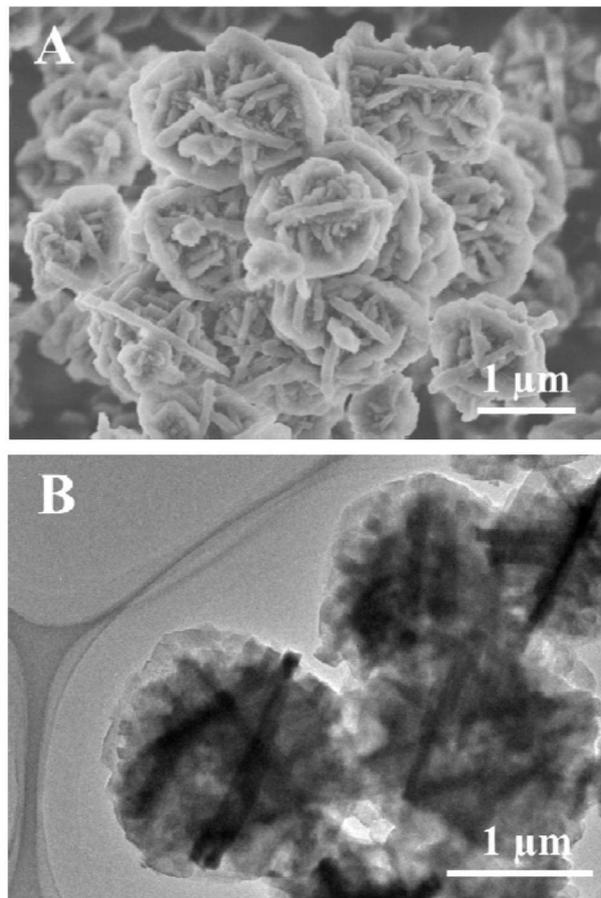


图2

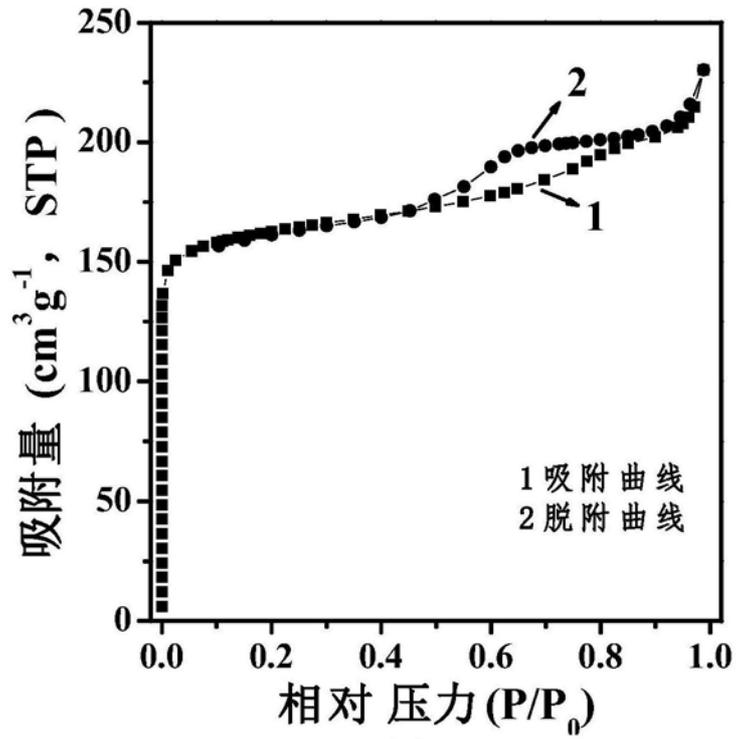


图3

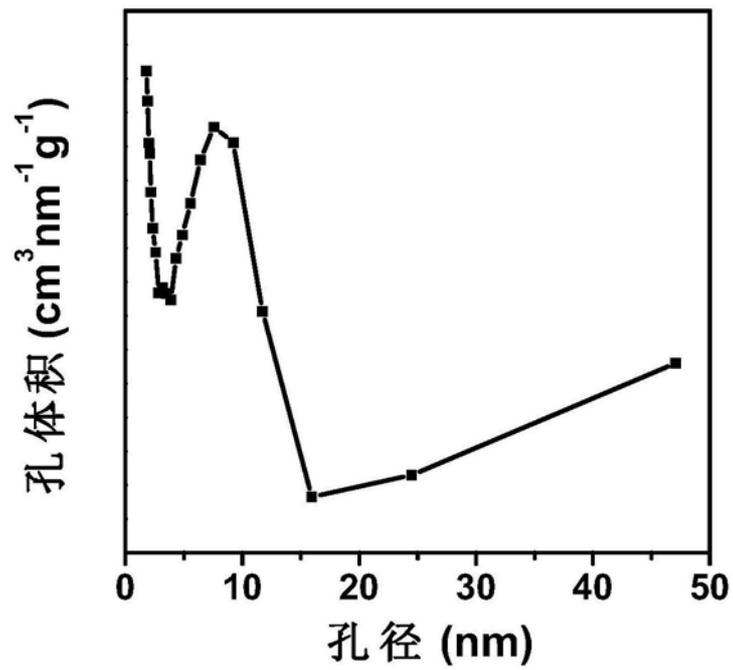


图4