



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110589848 B

(45) 授权公告日 2023. 01. 20

(21) 申请号 201910973608.5

(22) 申请日 2019.10.14

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110589848 A

(43) 申请公布日 2019.12.20

(73) 专利权人 北京工业大学
地址 100124 北京市朝阳区平乐园100号

(72) 发明人 孙继红 王英倩 翟承伟 焦键
白诗扬 李晶

(74) 专利代理机构 北京思海天达知识产权代理
有限公司 11203

专利代理师 刘萍

(51) Int. Cl.
C01B 39/02 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 109626388 A, 2019.04.16

EP 2441739 A1, 2012.04.18

詹予忠等. “低碳链饱和醇对L沸石合成的影响”. 《郑州大学学报(工学版)》. 2013, 第34卷(第3期),

审查员 陈帅

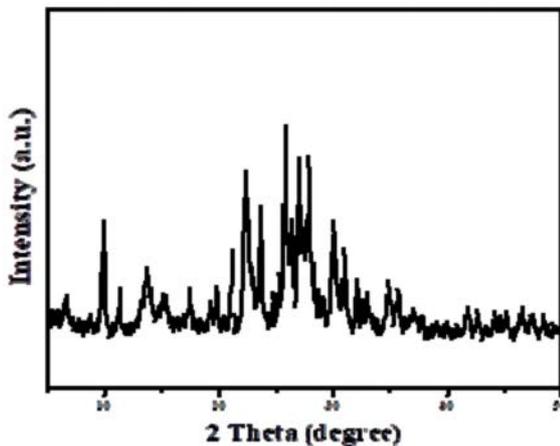
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

一种具有柱状形貌的斜发沸石合成方法

(57) 摘要

本发明提供一种具有柱状形貌的斜发沸石合成方法。首先将氢氧化钠或氢氧化钠和氢氧化钾的混合物与硅源、铝源、水和乙醇或丙醇混合搅拌晶化后过滤得到溶液I；然后将氢氧化钠或氢氧化钠和氢氧化钾的混合物与硅源、铝源和水搅拌晶化，过滤得到固体II和溶液II；或将制备的斜发沸石完全溶解在氢氧化钠溶液或氢氧化钠和氢氧化钾的混合溶液中过滤得到滤液，记为溶液III。最后将得到的固体II或溶液II或溶液III作为诱导物种加入溶液I中，充分搅拌后在80-200℃下经过10-96小时晶化，取釜，待冷却至室温，经过固液分离，洗涤，干燥。本发明不仅可以合成出具有柱状形貌的斜发沸石，而且产品保持了良好的结晶度和纯度，整个生产过程无废水排放。



1. 一种具有纳米柱状形貌的斜发沸石的合成方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将氢氧化钠或氢氧化钠和氢氧化钾的混合物与硅源、铝源、水和一元醇混合均匀并且在室温下充分搅拌至澄清,配置出溶液I;其中各原料的量按硅源以 SiO_2 计,铝源以 Al_2O_3 计,氢氧化钠以 Na_2O 计,氢氧化钾以 K_2O 计,它们的摩尔比为 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}):\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})=1:5-30:0.5-6:200-900:70-277$;且 $\text{K}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}=0-2$;

(2) 按: $0.5-4(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}):\text{Al}_2\text{O}_3:8-20\text{SiO}_2:150-350\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比将氢氧化钠或氢氧化钠和氢氧化钾的混合物与硅源、铝源和水混合搅拌30-50分钟后继续在60-180℃下搅拌陈化6-96小时,待冷却至室温后过滤得到固体II和溶液II;其中 $\text{Na}/(\text{Na}+\text{K})$ 摩尔比=1-0.3;

或:将制备的斜发沸石完全溶解在浓度为1-3M的氢氧化钠溶液或1-3M的氢氧化钠和氢氧化钾的混合溶液中,混合溶液中其中氢氧化钠和氢氧化钾摩尔比为 $\text{Na}/(\text{Na}+\text{K})=0.5-1$;斜发沸石固体与氢氧化钠溶液或氢氧化钠和氢氧化钾的混合溶液比为1g:50-150mL,在室温-100℃下搅拌1-24小时后冷却至室温,过滤得到滤液,记为溶液III;

(3) 将步骤(2)得到的固体II或溶液II或溶液III加入步骤(1)配置的溶液I中,充分搅拌至混合均匀后放入反应釜中,在80-200℃下经过10-96小时晶化,取釜,待冷却至室温,经过固液分离,洗涤,干燥后即得到柱状形貌的斜发沸石;其中固体II作为诱导物种的加入量是溶液I的0.5-30wt%;或溶液II或溶液III的加入量是溶液I的0.5-30wt%。

2. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)和(2)中所述硅源选自白炭黑、硅溶胶、水玻璃的一种或多种。

3. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)和(2)中所述铝源选自氧化铝、三水铝石、薄水铝石、拟薄水铝石、湃铝石、氯化铝、硝酸铝、硫酸铝、偏铝酸钠、或偏铝酸钾中的一种或多种。

4. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(3)采用水和乙醇或者采用水和或丙醇的混合溶液进行洗涤,然后在120-250℃下干燥3-24小时,得到柱状形貌的斜发沸石。

一种具有柱状形貌的斜发沸石合成方法

技术领域：

[0001] 本发明属于沸石分子筛合成技术领域，特别涉及一种具有柱状形貌的斜发沸石分子筛合成方法。

背景技术：

[0002] 斜发沸石分子筛具有十元环和八元环交叉结构，其骨架由硅、铝、氧等元素组成，孔道尺寸分别为 $0.75 \times 0.31\text{nm}$ ， $0.46 \times 0.36\text{nm}$ 和 $0.47 \times 0.28\text{nm}$ 。独特的孔道结构、较强的离子交换性能和较高的吸附容量使其在气体分离，废水处理和土壤改良以及工业催化等领域表现出广阔的应用前景。由于其合成条件非常苛刻，而且在合成产物中常常伴生其他杂相，极大地限制了应用和开发。因此，近年来人们主要研究如何改善合成条件，降低晶化温度和缩短晶化时间，从而提高产物结晶度，减少杂相。

[0003] 较早时期，Ames等人(American Minerals, 1963, 48:1374)按摩尔投料比 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot 8.5\text{H}_2\text{O}$ 在 $250\text{-}300^\circ\text{C}$ 下水热晶化2-3天得到类斜发沸石。随后，Goto等人(American Minerals, 1977, 62:330)在 200°C 及水热晶化25天后合成出了Na, K-斜发沸石，但含有大量丝光沸石等杂相。Itabashi等人(Zeolites, 1986, 6:30)通过硅铝酸盐凝胶在Na离子和K离子同时存在的条件下(不加入晶种)，以 150°C 的条件下水热合成晶化144h得到单一相的斜发沸石。Satokawa等人(EP0681991[P].1995., EP0681991[P].1995., DE69511319T[P].2000., JP3677807B[P].2005., JPH0826721A[P].1996.)以及Williams等人(Chemical Communications, 1997, 21:2113-2114)在较高温度下($100\text{-}200^\circ\text{C}$)水热晶化较长时间(1-15天)可以合成出具有较高纯度的Na, K-斜发沸石。美国专利US4,503,023以氟硅酸铵为添加剂得到高硅斜发沸石。

[0004] 近年来，人们更加关注采用晶种法合成斜发沸石(Nature, 1983, 304:255; Microporous Materials, 1997, 8:49; Journal of Materials Chemistry, 1998, 8:233; Chinses Journal of Inorganic Chemistry, 2007, 23:994; 中国发明专利申请号201410010020.7)。中国发明专利(申请号201610588084.4)提出结构诱导物种法也可以合成出斜发沸石。

[0005] 但是，具有柱状形貌的斜发沸石合成方法却鲜有报道。

发明内容

[0006] 本发明提供一种溶剂热合成方法，并由此得到具有柱状形貌的斜发沸石，即采用乙醇或丙醇作为主体溶剂，在少量水存在条件下通过溶剂热途径成功合成出具有柱状形貌的斜发沸石。

[0007] 本发明中，具有柱状形貌的斜发沸石，其合成方法的关键在于乙醇或丙醇的加入。由于乙醇或丙醇均可以与水形成氢键，从而在碱性条件下影响由硅源或铝源水解缩聚所形成的空间网络结构。另外，乙醇或丙醇在 $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 合成体系中通过与偏铝酸根中的铝配位提供更大的空间位阻效应，使其在晶化过程中与硅酸根离子聚合速率得到有效控

制,最终诱导其初级结构(十元环和八元环)的片层状拓扑有利于向柱状形貌堆积。显然,乙醇或丙醇的用量及其与 $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 配比关系十分关键。

[0008] 此外,乙醇或丙醇在室温下经过水洗可以完全脱除,最终产品不需要高温焙烧。同时洗涤液中所含有的乙醇或丙醇毒性小、完全可以回收利用。

[0009] 一种具有柱状形貌的斜发沸石的合成方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0010] (1) 将氢氧化钠或氢氧化钠和氢氧化钾的混合物与硅源、铝源、水和乙醇(或丙醇)混合均匀并且在室温下充分搅拌至澄清,配置出溶液I;其中各原料的量按硅源以 SiO_2 计,铝源以 Al_2O_3 计,氢氧化钠以 Na_2O 计,氢氧化钾以 K_2O 计,它们的摩尔比为 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}):\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})=1:5-30:0.5-6:200-900:70-277$ 。且 $\text{K}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}=0-2$;

[0011] (2) 按: $0.5-4(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}):\text{Al}_2\text{O}_3:8-20\text{SiO}_2:150-350\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比将氢氧化钠或氢氧化钾和氢氧化钾的混合物与硅源、铝源和水混合搅拌30-50分钟后继续在60-180℃下搅拌陈化6-96小时,待冷却至室温后过滤得到固体II和溶液II;其中 $\text{Na}/(\text{Na}+\text{K})$ 摩尔比=1-0.3。

[0012] 或:将制备的斜发沸石完全溶解在浓度为1-3M的氢氧化钠溶液或1-3M的氢氧化钠和氢氧化钾的混合溶液中,混合溶液中其中氢氧化钠和氢氧化钾摩尔比为 $\text{Na}/(\text{Na}+\text{K})=0.5-1$;斜发沸石固体与氢氧化钠溶液或氢氧化钠和氢氧化钾的混合溶液比为1g:50-150mL,在室温-100℃下搅拌1-24小时后冷却至室温,过滤得到滤液,记为溶液III;

[0013] (3) 将步骤(2)得到的固体II或溶液II或溶液III加入步骤(1)配置的溶液I中,充分搅拌至混合均匀后放入反应釜中,在80-200℃下经过10-96小时晶化,取釜,待冷却至室温,经过固液分离,洗涤,干燥后即得到柱状形貌的斜发沸石;其中固体II作为诱导物种的加入量是溶液I的0.5-30wt%。或溶液II或溶液III的加入量是溶液I的0.5-30wt%。

[0014] 2. 进一步,步骤(1)和(2)中所述硅源选自白炭黑、硅溶胶、水玻璃的一种或多种。

[0015] 3. 进一步,步骤(1)和(2)中所述铝源选自氧化铝、三水铝石、薄水铝石、拟薄水铝石、湃铝石、氯化铝、硝酸铝、硫酸铝、偏铝酸钠、或偏铝酸钾中的一种或多种。

[0016] 4. 进一步,步骤(3)晶化方式为静态或动态。

[0017] 5. 进一步,步骤(3)采用水和乙醇(或丙醇)的混合溶液进行洗涤,然后在120-250℃下干燥3-24小时,得到柱状形貌的斜发沸石。

[0018] 与现有技术相比,本发明不仅可以合成出具有柱状形貌的斜发沸石,而且产品保持了良好的结晶度和纯度。整个生产过程无废水排放。

[0019] 因此,这种合成方法具有产率高,能耗低,工艺简单,操作易行等特点,尤其适合规模化工业生产。

附图说明

[0020] 图1为实施例1中斜发沸石的XRD谱图;

[0021] 图2为实施例1中斜发沸石的SEM照片;

具体实施方式

[0022] 实施例1

[0023] (1) 将0.2077g氢氧化钠、0.2907g氢氧化钾和0.2945g氢氧化铝和10ml去离子水混合均匀并且在150℃下充分搅拌至澄清,再加入30ml乙醇和3.52ml(30wt%)硅溶胶,配置出

溶液I;

[0024] (2) 将0.5192g氢氧化钠、0.7268g氢氧化钾、0.7362g氢氧化铝和25ml去离子水, 8.8ml (30wt%) 硅溶胶混合在室温下搅拌50分钟后, 继续在150℃下搅拌陈化6小时, 待冷却至室温后过滤得到固体II。

[0025] (3) 将步骤(2)得到的固体II作为诱导物种按溶液I的10wt%加入步骤(1)配置的溶液I中, 充分搅拌至混合均匀后放入反应釜中, 在150℃下经过96小时晶化, 取釜, 待冷却至室温, 经过固液分离, 用水和乙醇混合溶液进行洗涤, 然后在130℃下干燥12小时后即得到柱状形貌的斜发沸石。

[0026] X射线衍射谱图(如图1所示)和扫描电子显微镜照片(如图2所示)说明所得固体产物符合特有的柱状形貌。

[0027] 实施例2

[0028] (1) 将0.3115g氢氧化钠、0.4361g氢氧化钾与和0.4417g氢氧化铝和15ml去离子水混合均匀并且在150℃下充分搅拌至澄清, 再加入25ml乙醇和5.28ml (30wt%) 硅溶胶, 配置出溶液I;

[0029] (2) 将0.5192g氢氧化钠、0.7268g氢氧化钾、0.7362g氢氧化铝和25ml去离子水, 8.8ml (30wt%) 硅溶胶混合在室温下搅拌50分钟后, 继续在150℃下搅拌陈化10小时, 待冷却至室温后过滤得到固体II。

[0030] (3) 将步骤(2)得到的固体II作为诱导物种按溶液I的10wt%加入步骤(1)配置的溶液I中, 充分搅拌至混合均匀后放入反应釜中, 在150℃下经过96小时晶化, 取釜, 待冷却至室温, 经过固液分离, 用水和乙醇混合溶液进行洗涤, 然后在130℃下干燥12小时后即得到柱状形貌的斜发沸石。

[0031] 实施例3

[0032] (1) 将0.4154g氢氧化钠、0.5814g氢氧化钾与和0.5890g氢氧化铝和20ml去离子水混合均匀并且在150℃下充分搅拌至澄清, 再加入20ml乙醇和7.04ml (30wt%) 硅溶胶, 配置出溶液I;

[0033] (2) 将0.5192g氢氧化钠、0.7268g氢氧化钾、0.7362g氢氧化铝和25ml去离子水, 8.8ml (30wt%) 硅溶胶混合在室温下搅拌50分钟后, 继续在150℃下搅拌陈化60小时, 待冷却至室温后过滤得到固体II。

[0034] (3) 将步骤(2)得到的固体II作为诱导物种按溶液I的10wt%加入步骤(1)配置的溶液I中, 充分搅拌至混合均匀后放入反应釜中, 在150℃下经过96小时晶化, 取釜, 待冷却至室温, 经过固液分离, 用水和乙醇混合溶液进行洗涤, 然后在130℃下干燥12小时后即得到柱状形貌的斜发沸石。

[0035] 实施例4

[0036] (1) 将0.5222g氢氧化钠、0.6868g氢氧化钾和3.5407g硝酸铝和30ml去离子水混合均匀并且在150℃下充分搅拌至澄清, 再加入77ml乙醇和9.0ml (30wt%) 硅溶胶, 配置出溶液I;

[0037] (2) 将3.5407g硝酸铝、0.5049g氢氧化钠、0.6756g氢氧化钾和20ml去离子水, 9.4ml (30wt%) 硅溶胶混合在室温下搅拌30分钟后, 继续在150℃下搅拌陈化60小时, 待冷却至室温后过滤得到液体II。

[0038] (3) 将步骤(2)得到的液体II作为诱导物种按溶液I的20wt%加入步骤(1)配置的溶液I中,充分搅拌至混合均匀后放入反应釜中,在160℃下经过90小时晶化,取釜,待冷却至室温,经过固液分离,用水和乙醇混合溶液进行洗涤,然后在130℃下干燥12小时后即得到柱状形貌的斜发沸石。

[0039] 实施例5

[0040] (1) 将1.2761g氢氧化铝、3.4871g水玻璃和1.3742g氢氧化钾和51.5ml去离子水混合均匀并且在150℃下充分搅拌至澄清,再加入72.7ml乙醇和13.0ml (30wt%) 硅溶胶,配置出溶液I;

[0041] (2) 将7.362g氢氧化铝、36.8892g水玻璃、7.268g氢氧化钾和250ml去离子水,66.37ml (30wt%) 硅溶胶混合在室温下搅拌40分钟后,继续在120℃下搅拌陈化55小时,待冷却至室温后过滤得到固体II。

[0042] (3) 将步骤(2)得到的固体II作为诱导物种按溶液I的20wt%加入步骤(1)配置的溶液I中,充分搅拌至混合均匀后放入反应釜中,在150℃下经过90小时晶化,取釜,待冷却至室温,经过固液分离,用水和乙醇混合溶液进行洗涤,然后在130℃下干燥12小时后即得到柱状形貌的斜发沸石。

[0043] 实施例6

[0044] (1) 将1.6147g硫酸铝、0.4933g氢氧化钠和0.7786g氢氧化钾和25ml去离子水混合均匀并且在150℃下充分搅拌至澄清,再加入25.5ml乙醇和8.8ml (30wt%) 硅溶胶,配置出溶液I;

[0045] (2) 将1.6147g硫酸铝、0.4933g氢氧化钠、0.7786g氢氧化钾和28ml去离子水,9.0ml (30wt%) 硅溶胶混合在室温下搅拌50分钟后,继续在150℃下搅拌陈化12小时,待冷却至室温后过滤得到固体II。

[0046] (3) 将步骤(2)得到的固体II作为诱导物种按溶液I的20wt%加入步骤(1)配置的溶液I中,充分搅拌至混合均匀后放入反应釜中,在140℃下经过96小时晶化,取釜,待冷却至室温,经过固液分离,用水和乙醇混合溶液进行洗涤,然后在120℃下干燥24小时后即得到柱状形貌的斜发沸石。

[0047] 实施例7

[0048] (1) 将0.7362g氢氧化铝、0.6102g氢氧化钠和0.6153g氢氧化钾和25ml去离子水混合均匀并且在150℃下充分搅拌至澄清,再加入93.4ml乙醇和4.9262g白炭黑,配置出溶液I;

[0049] (2) 将1g制备的斜发沸石完全溶解在150ml浓度为1M的氢氧化钠中,在100℃下搅拌1小时后,过滤得到滤液,记为溶液III。

[0050] (3) 将步骤(2)得到的溶液III作为诱导物种按溶液I的5wt%加入步骤(1)配置的溶液I中,充分搅拌至混合均匀后放入反应釜中,在130℃下经过95小时晶化,取釜,待冷却至室温,经过固液分离,用水和乙醇混合溶液进行洗涤,然后在120℃下干燥24小时后即得到柱状形貌的斜发沸石。

[0051] 实施例8

[0052] (1) 1.2585g氯化铝、0.5192g氢氧化钠和0.7268g氢氧化钾和25ml去离子水混合均匀并且在150℃下充分搅拌至澄清,再加入42ml乙醇和8.8ml (30wt%) 硅溶胶,配置出溶液

I;

[0053] (2) 将1g制备的斜发沸石完全溶解在100ml浓度为2M的氢氧化钠中,在50℃下搅拌12小时后,过滤得到滤液,记为溶液III。

[0054] (3) 将步骤(2)得到的溶液III作为诱导物种按溶液I的5wt%加入步骤(1)配置的溶液I中,充分搅拌至混合均匀后放入反应釜中,在130℃下经过95小时晶化,取釜,待冷却至室温,经过固液分离,用水和乙醇混合溶液进行洗涤,然后在120℃下干燥24小时后即得到柱状形貌的斜发沸石。

[0055] 实施例9

[0056] (1) 将0.7362g氢氧化铝、0.5563g氢氧化钠和0.6908g氢氧化钾和25ml去离子水混合均匀并且在150℃下充分搅拌至澄清,再加入31.0ml乙醇和4.9262g白炭黑,配置出溶液I;

[0057] (2) 将1g制备的斜发沸石完全溶解在100ml浓度为3M的氢氧化钠和氢氧化钾的混合溶液中(其中氢氧化钠占整个混合溶液的质量百分比为56%),在室温下搅拌24小时后,过滤得到滤液,记为溶液III。

[0058] (3) 将步骤(2)得到的溶液III作为诱导物种按溶液I的5wt%加入步骤(1)配置的溶液I中,充分搅拌至混合均匀后放入反应釜中,在120℃下经过96小时晶化,取釜,待冷却至室温,经过固液分离,用水和乙醇混合溶液进行洗涤,然后在120℃下干燥24小时后即得到柱状形貌的斜发沸石。

[0059] 实施例10

[0060] (1) 将0.4814g氧化铝、0.6138g氢氧化钠和0.6749g氢氧化钾和26.3ml去离子水混合均匀并且在150℃下充分搅拌至澄清,再加入31.1ml乙醇和5.1595g白炭黑,配置出溶液I;

[0061] (2) 将1g制备的斜发沸石完全溶解在50ml浓度为2M的氢氧化钠和氢氧化钾的混合溶液中(其中氢氧化钠占整个混合溶液的质量百分比为56%),在室温下搅拌24小时后,过滤得到滤液,记为溶液III

[0062] (3) 将步骤(2)得到的溶液III作为诱导物种按溶液I的25wt%加入步骤(1)配置的溶液I中,充分搅拌至混合均匀后放入反应釜中,在145℃下经过96小时晶化,取釜,待冷却至室温,经过固液分离,用水和乙醇混合溶液进行洗涤,然后在120℃下干燥24小时后即得到柱状形貌的斜发沸石。

[0063] 实施例11

[0064] (1) 将0.2077g氢氧化钠、0.2907g氢氧化钾和0.2945g氢氧化铝和10ml去离子水混合均匀并且在150℃下充分搅拌至澄清,再加入30ml丙醇和3.52ml(30wt%)硅溶胶,配置出溶液I;

[0065] (2) 将0.7362g氢氧化铝、0.4198g氢氧化钠、0.8817g氢氧化钾和25ml去离子水,8.9ml(30wt%)硅溶胶混合在室温下搅拌40分钟后,继续在165℃下搅拌陈化20小时,待冷却至室温后过滤得到固体II。

[0066] (3) 将步骤(2)得到的固体II作为诱导物种按溶液I的10wt%加入步骤(1)配置的溶液I中,充分搅拌至混合均匀后放入反应釜中,在130℃下经过96小时晶化,取釜,待冷却至室温,经过固液分离,用水和乙醇混合溶液进行洗涤,然后在250℃下干燥3小时后即得到

柱状形貌的斜发沸石。

[0067] 实施例12

[0068] (1) 将0.3115g氢氧化钠、0.4361g氢氧化钾和0.4417g氢氧化铝和15ml去离子水混合均匀并且在150℃下充分搅拌至澄清,再加入25ml丙醇和5.28ml (30wt%) 硅溶胶,配置出溶液I;

[0069] (2) 将0.5192g氢氧化钠、0.7268g氢氧化钾、0.7362g氢氧化铝和25ml去离子水, 8.8ml (30wt%) 硅溶胶混合在室温下搅拌50分钟后,继续在130℃下搅拌陈化70小时,待冷却至室温后过滤得到固体II。

[0070] (3) 将步骤(2)得到的固体II作为诱导物种按溶液I的10wt%加入步骤(1)配置的溶液I中,充分搅拌至混合均匀后放入反应釜中,在165℃下经过84小时晶化,取釜,待冷却至室温,经过固液分离,用水和乙醇混合溶液进行洗涤,然后在250℃下干燥1小时后即得到柱状形貌的斜发沸石。

[0071] 实施例13

[0072] (1) 将0.4154g氢氧化钠、0.5814g氢氧化钾和0.5890g氢氧化铝和20ml去离子水混合均匀并且在150℃下充分搅拌至澄清,再加入20ml丙醇和7.04ml (30wt%) 硅溶胶,配置出溶液I;

[0073] (2) 将0.7362g氢氧化铝、0.4727g氢氧化钠、0.8075g氢氧化钾和21ml去离子水, 9.6ml (30wt%) 硅溶胶混合在室温下搅拌40分钟后,继续在140℃下搅拌陈化10小时,待冷却至室温后过滤得到固体II。

[0074] (3) 将步骤(2)得到的固体II作为诱导物种按溶液I的10wt%加入步骤(1)配置的溶液I中,充分搅拌至混合均匀后放入反应釜中,在165℃下经过90小时晶化,取釜,待冷却至室温,经过固液分离,用水和乙醇混合溶液进行洗涤,然后在130℃下干燥12小时后即得到柱状形貌的斜发沸石。

[0075] 实施例14

[0076] (1) 将0.7362g氢氧化铝、0.8811g氢氧化钠和0.6167g氢氧化钾和38.2ml去离子水混合均匀并且在150℃下充分搅拌至澄清,再加入94.1ml丙醇和11ml硅溶胶,配置出溶液I;

[0077] (2) 将1g制备的斜发沸石完全溶解在100ml浓度为1.5M的氢氧化钠和氢氧化钾的混合溶液中(其中氢氧化钠占整个混合溶液的质量百分比为60%),在50℃下搅拌12小时后,过滤得到滤液,记为溶液III。

[0078] (3) 将步骤(2)得到的溶液III作为诱导物种按溶液I的10wt%加入步骤(1)配置的溶液I中,充分搅拌至混合均匀后放入反应釜中,在175℃下经过50小时晶化,取釜,待冷却至室温,经过固液分离,用水和乙醇混合溶液进行洗涤,然后在180℃下干燥18小时后即得到柱状形貌的斜发沸石。

[0079] 实施例15

[0080] (1) 将0.7561g氢氧化铝、0.9758g氢氧化钠和0.9155g氢氧化钾加入41.5ml去离子水中,混合均匀并且在150℃下充分搅拌至澄清,再加入43ml丙醇和15.8ml硅溶胶,配置出溶液I;

[0081] (2) 将1g制备的斜发沸石完全溶解在120ml浓度为2M的氢氧化钠溶液中,在室温下搅拌20小时后,过滤得到滤液,记为溶液III。

[0082] (3) 将步骤(2)得到的溶液III作为诱导物种按溶液I的10wt%加入步骤(1)配置的溶液I中,充分搅拌至混合均匀后放入反应釜中,在170℃下经过30小时晶化,取釜,待冷却至室温,经过固液分离,用水和乙醇混合溶液进行洗涤,然后在180℃下干燥18小时后即得到柱状形貌的斜发沸石。

[0083] 实施例16

[0084] (1) 将0.8341g氢氧化铝、1.4657g氢氧化钠和0.8813g氢氧化钾和48.12ml去离子水混合均匀并且在150℃下充分搅拌至澄清,再加入28.1ml丙醇和20.1ml(30wt%)硅溶胶,配置出溶液I;

[0085] (2) 将0.7362g氢氧化铝、0.5281g氢氧化钠、0.3179g氢氧化钾和25ml去离子水,6.7ml(30wt%)硅溶胶混合在室温下搅拌50分钟后,继续在110℃下搅拌陈化80小时,待冷却至室温后过滤得到固体II。

[0086] (3) 将步骤(2)得到的固体II作为诱导物种按溶液I的0.5wt%加入步骤(1)配置的溶液I中,充分搅拌至混合均匀后放入反应釜中,在175℃下经过30小时晶化,取釜,待冷却至室温,经过固液分离,用水和乙醇混合溶液进行洗涤,然后在180℃下干燥18小时后即得到柱状形貌的斜发沸石。

[0087] 实施例17

[0088] (1) 将5.4170g氢氧化铝、0.6940g氢氧化钠、125ml去离子水混合均匀并且在150℃下充分搅拌至澄清,再加入552.3ml乙醇和28.9ml硅溶胶,配置出溶液I;

[0089] (2) 将1.2386g氢氧化铝、2.5408g氢氧化钠、50ml去离子水和26.5ml(30wt%)硅溶胶混合在室温下搅拌30分钟后,继续在60℃下搅拌陈化96小时,待冷却至室温后过滤得到固体II。

[0090] (3) 将步骤(2)得到的固体II作为诱导物种按溶液I的0.5wt%加入步骤(1)配置的溶液I中,充分搅拌至混合均匀后放入反应釜中,在80℃下经过96小时晶化,取釜,待冷却至室温,经过固液分离,用水和乙醇混合溶液进行洗涤,然后在180℃下干燥18小时后即得到柱状形貌的斜发沸石。

[0091] 实施例18

[0092] (1) 将0.4814g氧化铝、0.7552g氢氧化钠和2.1146g氢氧化钾和76.5ml去离子水混合均匀并且在150℃下充分搅拌至澄清,再加入19ml乙醇和23.6ml硅溶胶,配置出溶液I;

[0093] (2) 将12.3505g氧化铝、1.4550g氢氧化钠、4.7450g氢氧化钾、161ml硅溶胶与327ml去离子水混合在室温下搅拌50分钟后,继续在180℃下搅拌陈化6小时,待冷却至室温后过滤得到固体II。

[0094] (3) 将步骤(2)得到的固体II作为诱导物种按溶液I的30wt%加入步骤(1)配置的溶液I中,充分搅拌至混合均匀后放入反应釜中,在200℃下经过10小时晶化,取釜,待冷却至室温,经过固液分离,用水和乙醇混合溶液进行洗涤,然后在180℃下干燥18小时后即得到柱状形貌的斜发沸石。

[0095] 实施例19

[0096] (1) 将5.4170g氢氧化铝、0.6940g氢氧化钠、125ml去离子水混合均匀并且在150℃下充分搅拌至澄清,再加入720ml丙醇和28.9ml硅溶胶,配置出溶液I;

[0097] (2) 将1.2386g氢氧化铝、2.5408g氢氧化钠、50ml去离子水和26.5ml(30wt%)硅溶

胶混合在室温下搅拌30分钟后,继续在60℃下搅拌陈化96小时,待冷却至室温后过滤得到固体II。

[0098] (3) 将步骤(2)得到的固体II作为诱导物种按溶液I的0.5wt%加入步骤(1)配置的溶液I中,充分搅拌至混合均匀后放入反应釜中,在80℃下经过96小时晶化,取釜,待冷却至室温,经过固液分离,用水和乙醇混合溶液进行洗涤,然后在180℃下干燥18小时后即得到柱状形貌的斜发沸石。

[0099] 实施例20

[0100] (1) 将0.4814g氧化铝、0.7552g氢氧化钠和2.1146g氢氧化钾和76.5ml去离子水混合均匀并且在150℃下充分搅拌至澄清,再加入24.8ml丙醇和23.6ml硅溶胶,配置出溶液I;

[0101] (2) 将12.3505g氧化铝、1.4550g氢氧化钠、4.7450g氢氧化钾、161ml硅溶胶与327ml去离子水混合在室温下搅拌50分钟后,继续在180℃下搅拌陈化6小时,待冷却至室温后过滤得到固体II。

[0102] (3) 将步骤(2)得到的固体II作为诱导物种按溶液I的30wt%加入步骤(1)配置的溶液I中,充分搅拌至混合均匀后放入反应釜中,在200℃下经过10小时晶化,取釜,待冷却至室温,经过固液分离,用水和乙醇混合溶液进行洗涤,然后在180℃下干燥18小时后即得到柱状形貌的斜发沸石。

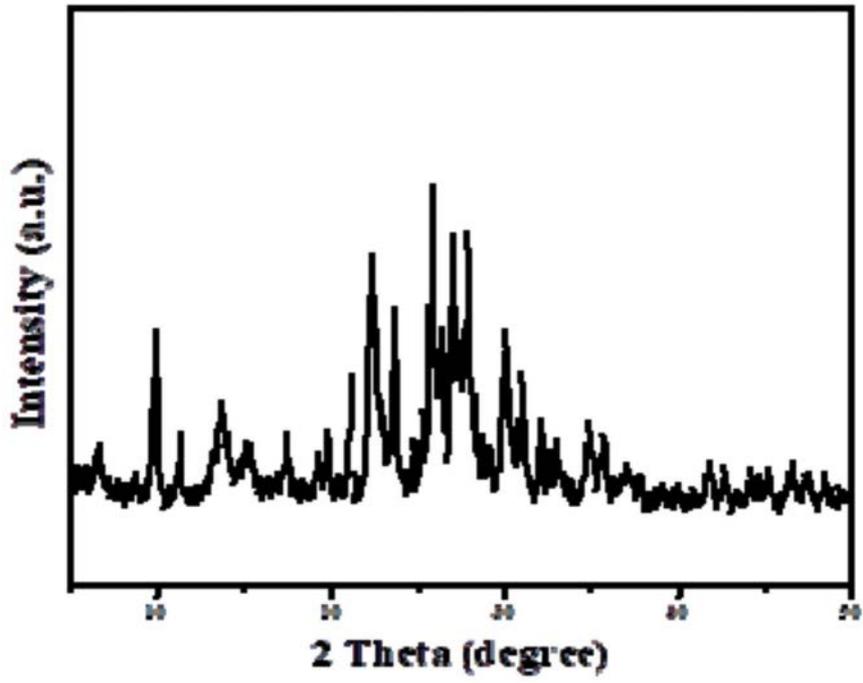


图1

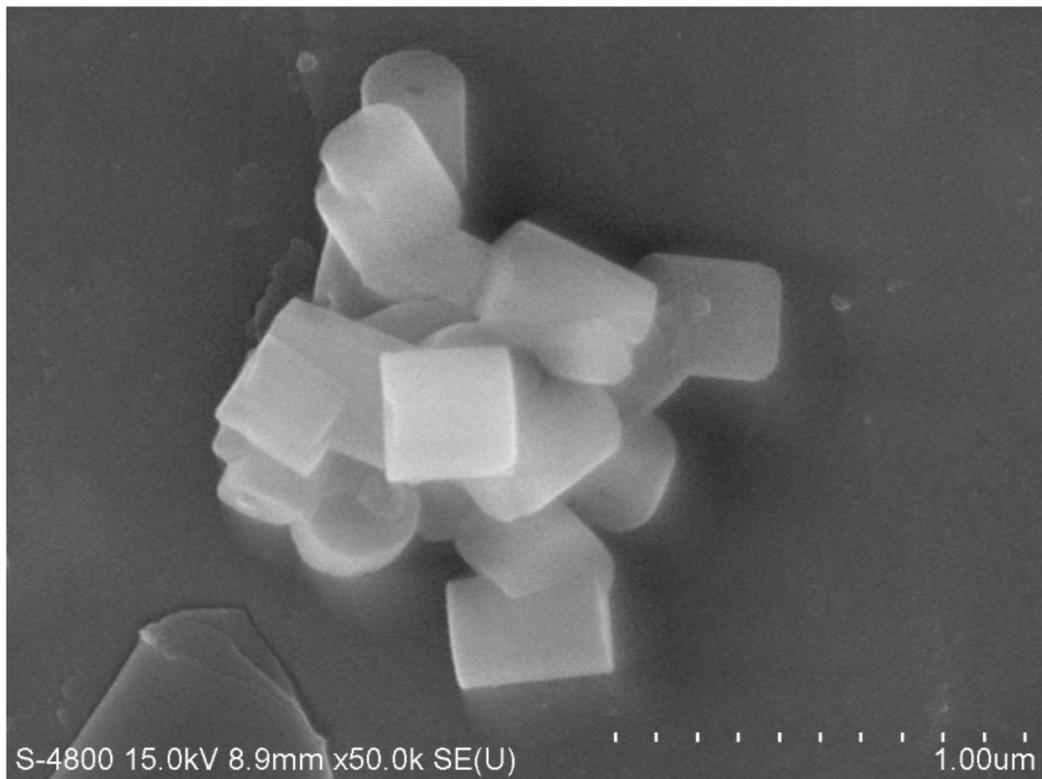


图2