



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94112035.X

[45]授权公告日 1998年2月18日

[11] 授权公告号 CN 1037415C

[22]申请日 94.1.29 [24]颁证日 97.12.26

[21]申请号 94112035.X

[73]专利权人 复旦大学

地址 200433上海市邯郸路220号

[72]发明人 龙英才

[56]参考文献

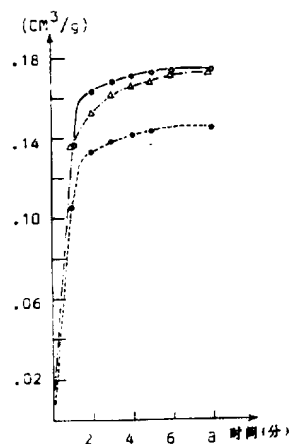
CN1089574A	1994. 7.20	C01B33 / 34
US4560675	1985.12.24	B01J20 / 10
US4853355	1989. 8. 1	B01J29 / 04
审查员 45 17		

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 一种无粘结剂疏水硅沸石吸附剂的制备方法

[57]摘要

本发明提供了一种无粘结剂 ZSM-5 型疏水硅沸石吸附剂及其制备方法。该吸附剂的制备方法是：将 ZSM-5 型疏水硅沸石粉体与含二氧化硅的粘结剂混合成型干燥后，于有机胺或有机季铵碱水溶液或蒸汽中，经水热条件处理、焙烧制得。本发明吸附剂与含粘结剂的相比，具有吸附量大、吸附速度快、耐高温及有机溶剂侵蚀，在吸附分离应用中，能避免因粘结剂引起的一些不良副作用。



# 权 利 要 求 书

---

1. 一种制备无粘结剂ZSM-5型疏水硅沸石吸附剂的方法，其特征是将ZSM-5型疏水硅沸石粉体与含无定形二氧化硅的粘结剂混合成型干燥后，于有机胺或有机季铵碱的水溶液或蒸气中，经水热处理后焙烧制得。

2. 根据权利要求1所述的制备无粘结剂ZSM-5型疏水硅沸石吸附剂的方法，其特征是含无定形二氧化硅的粘结剂为水玻璃、白炭黑、硅溶胶或它们的混合物。

3. 根据权利要求1所述的制备无粘结剂ZSM-5型疏水硅沸石吸附剂的方法，其特征是有机胺或有机季铵碱是：

烷基胺： $(R)NH_2$ 、 $(R_1R_2)NH$ 、 $(R_1R_2R_3)N$ 。

醇胺： $ROHNH$ 。

烷基二胺： $H_2N(R)NH_2$ 。

吡咯烷： $NH$ 。

季铵碱： $(R_1R_2R_3R_4)NOH$ 。

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R$ 为 $C_1$ 至 $C_8$ 的烷基。

4. 根据权利要求1所述的制备无粘结剂ZSM-5型疏水硅沸石吸附剂的方法，其特征是水热处理的温度大于 $100^\circ C$ 、小于 $220^\circ C$ 。

5. 根据权利要求1所述的制备无粘结剂ZSM-5型疏水硅沸石吸附剂的方法，其特征是焙烧温度为 $300\sim 600^\circ C$ 。

6. 根据权利要求1所述的制备无粘结剂ZSM-5型疏水硅沸石吸附剂的方法，其特征是ZSM-5型疏水硅沸石粉体与含无定形二氧化硅的粘结剂(以 $SiO_2$ 计)重量之比为 $1:0.11\sim 1$ 。

7. 根据权利要求1所述的制备无粘结剂ZSM-5型疏水硅沸石吸附剂的方法，其特征是将制得的产物在 $600\sim 800^\circ C$ ，通水蒸气活化。

# 说明书

## 一种无粘结剂疏水硅沸石吸附剂的制备方法

本发明涉及的是固体吸附剂及制备方法，特别是无粘结剂ZSM-5型疏水硅沸石(silicalite-1)吸附剂及其制备方法。

众所周知，作为一种疏水硅沸石吸附剂，需将疏水硅沸石粉体加入粘结剂成型，以获得一定的形状和强度方可作为吸附剂加以应用。通常成型的有柱状、小球状及蜂窝状等。而所用的无机粘结剂有氧化铝、无定型二氧化硅如白炭黑、硅溶胶和高岭土等(USP 4,853,355)；也可用高聚物作为粘结剂如醋酸纤维素、磺化二乙烯苯—苯代乙撑共聚物等(USP 4,337,171)、粘结剂的加入量通常占吸附剂总重量的15~20%，有的甚至高达80%，这就意味着沸石吸附剂的有效吸附量相应减少；此外，由于粘结剂的表面性质与沸石不同，在吸附分离的应用中，有时会引起一些不良副作用；而用高聚物作为粘结剂，不耐高温和有机溶剂侵蚀，应用范围受到限制。

本发明的目的在于克服上述弊病，提供一种新的疏水硅沸石吸附剂及其制备方法。该吸附剂吸附容量大、耐高温及有机溶剂侵蚀，在吸附分离应用中，不会因粘结剂带来不良副作用。

本发明产品是无粘结剂ZSM-5型疏水硅沸石吸附剂，它具有如下特征：

1. X射线粉末衍射图：在 $2\theta$ 为 $7.8^\circ \pm 0.1^\circ$ 、 $8.8^\circ \pm 0.1^\circ$ 、 $23.0^\circ \pm 0.1^\circ$ 处有三个最强衍射峰(见图1)。用X射线慢扫描技术检测 $22\sim 25^\circ(2\theta)$ 区域，在 $23.0^\circ$ 、 $23.8^\circ$ 及 $24.5^\circ(2\theta)$ 处的衍射峰数目由于对称性不同而不同。正交晶系的ZSM-5(silicalite-1)在上述三个角度处的衍射峰数目分别为2、2、1(见图2)。而单斜晶系的则为3、3、2(见图3)。

2. 红外吸收光谱：与KBr混合压片测得该吸附剂骨架红外吸收光谱具有图4所示的特征。特别是在 $550\text{cm}^{-1}$ 左右与 $450\text{cm}^{-1}$ 左右的两个吸收峰光密度之比为0.7~0.80。这也可作为本发明吸附剂中结晶相纯度的一种测定方法。当两个吸收峰光密度之比为0.8时，即表明该吸附剂中不含无定型二氧化硅粘结剂及其它杂晶相，即ZSM-5型疏水硅沸石含量为100%；当两个吸收峰光密度之比为0.75时，即表明其含量为95%。

3. 对正己烷的吸附性能：ZSM-5型疏水硅沸石的结构孔径为0.55~0.56nm，它的理论吸附孔容积为 $0.18\text{cm}^3/\text{g}$ 。在真空系统于室温( $20\sim 25^\circ\text{C}$ )下，用微量电子吸附天平测定本发明吸附剂，对正己烷蒸气的吸附等温线(见图5)，在分压 $P/p_0=0.2$ 时，其正己烷吸附容量大于 $0.171\text{cm}^3/\text{g}$ (相当于 $112.5\text{mg}/\text{g}$ )，即表明本发明吸附剂中ZSM-5型疏水硅沸石含量大于95%。

4. 吸附速度：在真空系统中于室温( $20\sim 25^\circ\text{C}$ )下，用微量电子天平测定本发明吸附剂在正己烷蒸气压力为2托时的吸附速度，明显高于二氧化硅粘结剂未转化为ZSM-5型疏水硅沸石的吸附剂(见图6)。

5. 疏水吸附性能: 用测定正己烷吸附等温线相同的方法测定室温下本发明吸附剂的吸水性质。取  $P/p_0=0.8$  时的水吸附容量作为比较, 本发明吸附剂对水的吸附容量小于正己烷的吸附容量, 即具备疏水性能。

本发明无粘结剂ZSM-5型疏水硅沸石吸附剂的制备方法是: 将ZSM-5型疏水硅沸石(也称silicalite-1)粉体与含二氧化硅的粘结剂混合成型(如呈柱状、小球状或蜂窝状等)干燥后, 放入密闭的反应釜, 于有机胺或有机季铵碱的水溶液或蒸气中, 经水热处理后焙烧制得本发明吸附剂。经水热处理后, 其中含二氧化硅的粘结剂基本上转化为ZSM-5型疏水硅沸石, 而焙烧的作用是将吸附剂中的有机物除去, 否则会堵塞吸附剂中的孔道。用上述方法制得的本发明吸附剂, 其ZSM-5型疏水硅沸石含量(重量百分比, 下同)大于95%, 对水的吸附量(重量百分比, 下同)为5~7%, 经X射线粉末衍射测定, 吸附剂的结构为正交晶系。如将上述方法制得的吸附剂在600~800°C通水蒸气活化后, 疏水性能更佳, 对水的吸附量为1%左右, 经X射线粉末衍射测定, 吸附剂的结构为单斜晶系。上述通水蒸气活化时间一般为4~48小时, 温度高时, 活化时间可短些, 温度低时, 活化时间则长些。

本发明所用的含二氧化硅粘结剂是无定型的, 如白炭黑、水玻璃、硅溶胶等, 也可用它们的混合物。在用水玻璃作粘结剂时, 需先加酸将其碱性中和后再使用, 所用的酸可以是硫酸、盐酸等。

本发明所用的ZSM-5型疏水硅沸石粉体与含二氧化硅的粘结剂(以 $SiO_2$ 计)重量之比为1:0.11~1。在用白炭黑作粘结剂或所用的液体粘结剂加入量少时, 需加些水, 所加水量以粘结剂与粉体能混捏成型即可。

本发明所用的有机胺或有机季铵碱是:

烷基胺:  $(R)NH_2$ 、 $(R_1R_2)NH$ 、 $(R_1R_2R_3)N$ ,

醇胺:  $ROHNH$ ,

烷基二胺:  $H_2N(R)NH_2$ ,

吡咯烷:  $NH$ ,

季铵碱:  $(R_1R_2R_3R_4)NOH$ ,

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R$ 为 $C_1$ 至 $C_6$ 的烷基。

本发明水热处理的温度大于100°C, 小于220°C。温度低, 水热处理的时间需长些; 温度高, 水热处理的温度则可短些。总之, 以粘结剂中二氧化硅基本转化为硅沸石为准, 即以保证本发明ZSM-5型疏水硅沸石含量大于95%。水热处理后焙烧温度为300~600°C。焙烧时间通常2~10小时。

本发明无粘结剂ZSM-5型疏水硅沸石吸附剂, 与含粘结剂的相比, 具有如下显而易见的优点: 吸附容量大、吸附速度快、耐高温及有机溶剂侵蚀、在吸附分离应用中, 能避免因粘结剂引起的一些不良副作用。

附图。图1是本发明吸附剂X射线粉末衍射图。图2是本发明吸附剂正交晶系的

X射线粉末衍射慢扫描图( $22\sim 25^\circ/2\theta$ )。图3是本发明吸附剂单斜晶系的X射线粉末衍射慢扫描图( $22\sim 25^\circ/2\theta$ )。图4是本发明吸附剂红外吸收光谱图。图5是正己烷蒸气吸附等温线( $25^\circ\text{C}$ )图。其中●是含 $\text{SiO}_2$ 粘结剂未转化的ZSM-5型疏水硅沸石吸附剂的吸附等温线;△是ZSM-5型疏水硅沸石粉体的吸附等温线;○是本发明吸附剂的吸附等温线。图6是正己烷蒸气吸附速度曲线( $25^\circ\text{C}$ )，其中●是含 $\text{SiO}_2$ 粘结剂未转化的ZSM-5型疏水硅沸石吸附剂的吸附速度曲线;△是ZSM-5型疏水硅沸石粉体的吸附速度曲线;○是本发明吸附剂的吸附速度曲线。

#### 实施例。

实施例1:将ZSM-5型疏水硅沸石粉体(以下简称粉体)80克与白炭黑80克,再加水混捏成型干燥后,放入反应釜密闭,于40%四丙基氢氧化铵溶液中,经 $160^\circ\text{C}$ 水热处理后,于 $600^\circ\text{C}$ 焙烧,经测定,所制得的吸附剂其ZSM-5型疏水硅沸石含量大于95%,对水的吸附量为6%。再将吸附剂在 $800^\circ\text{C}$ 下通水蒸气活化后,其对水的吸附量小于1%。

实施例2:将粉体80克与水玻璃134克混合成型干燥后,放入反应釜内密闭,于乙胺蒸汽中,经 $200^\circ\text{C}$ 水热处理后,于 $400^\circ\text{C}$ 焙烧,经测定,所制得的吸附剂其ZSM-5型疏水硅沸石含量大于95%,对水的吸附量为7%。再将吸附剂在 $700^\circ\text{C}$ 下通水蒸气活化后,对水的吸附量小于1%。

水玻璃( $\text{SiO}_2$ 含量为30%)在与粉体混合前,先用8N的硫酸将其碱性中和。

实施例3:将粉体80克与硅溶胶( $\text{SiO}_2$ 含量为30%)30克混合成型干燥后,放入反应釜内密闭,于乙胺水溶液中,经 $105^\circ\text{C}$ 水热处理后,于 $380^\circ\text{C}$ 焙烧,经测定,所制得的吸附剂其ZSM-5型疏水硅沸石含量大于95%,对水的吸附量为6.5%。再将吸附剂在 $600^\circ\text{C}$ 下通水蒸气活化后,对水的吸附量小于1%。

实施例4:将粉体80克、白炭黑10克、硅溶胶33克(含 $\text{SiO}_2$ 30%)与水混合成型干燥后,放入反应釜内密闭,于吡咯烷溶液中,经 $220^\circ\text{C}$ 水热处理后,于 $500^\circ\text{C}$ 焙烧,经测定,所制得的吸附剂其ZSM-5型疏水硅沸石含量大于95%,对水的吸附量为7%。再将吸附剂在 $680^\circ\text{C}$ 下通水蒸气活化后,对水的吸附量小于1%。

说明书附图

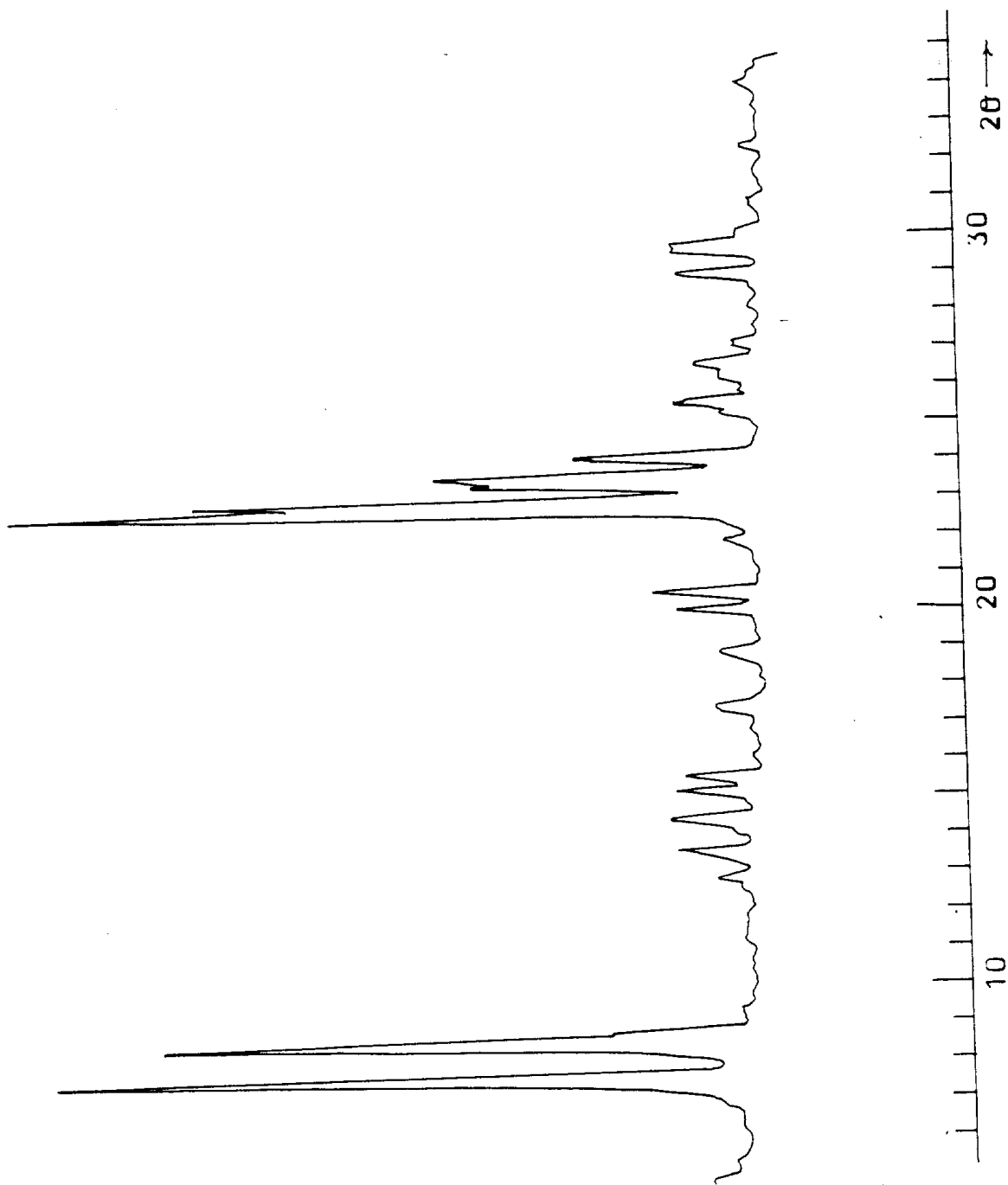


图1.

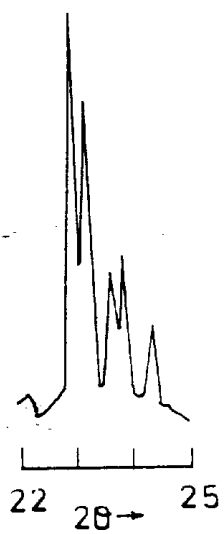


图 2.

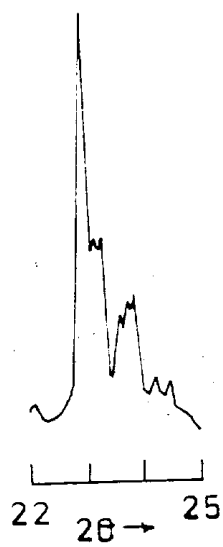


图 3.

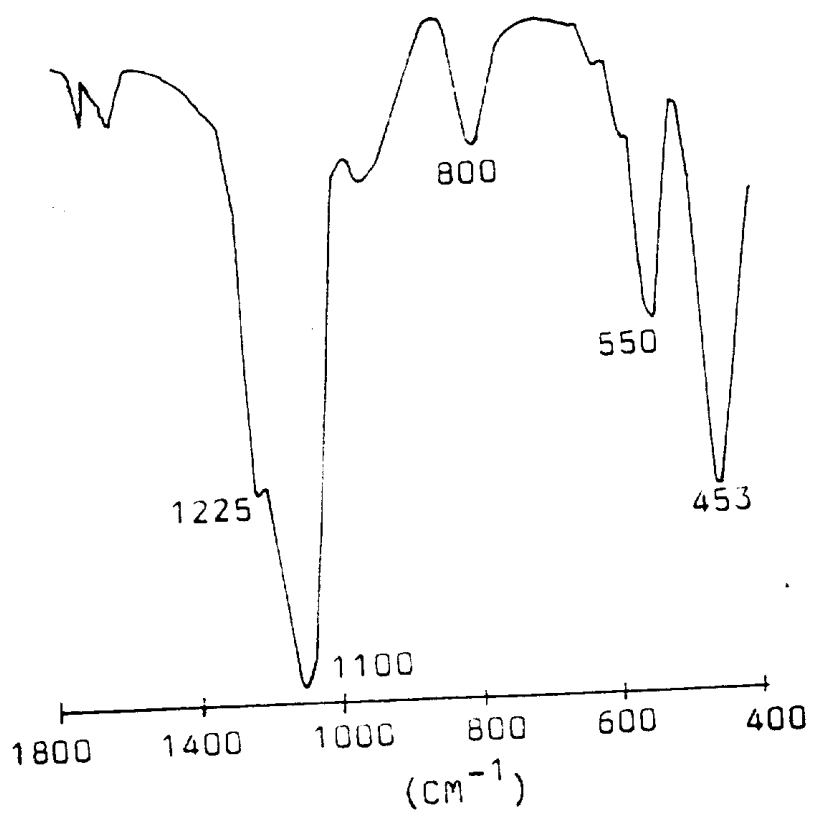


图 4.

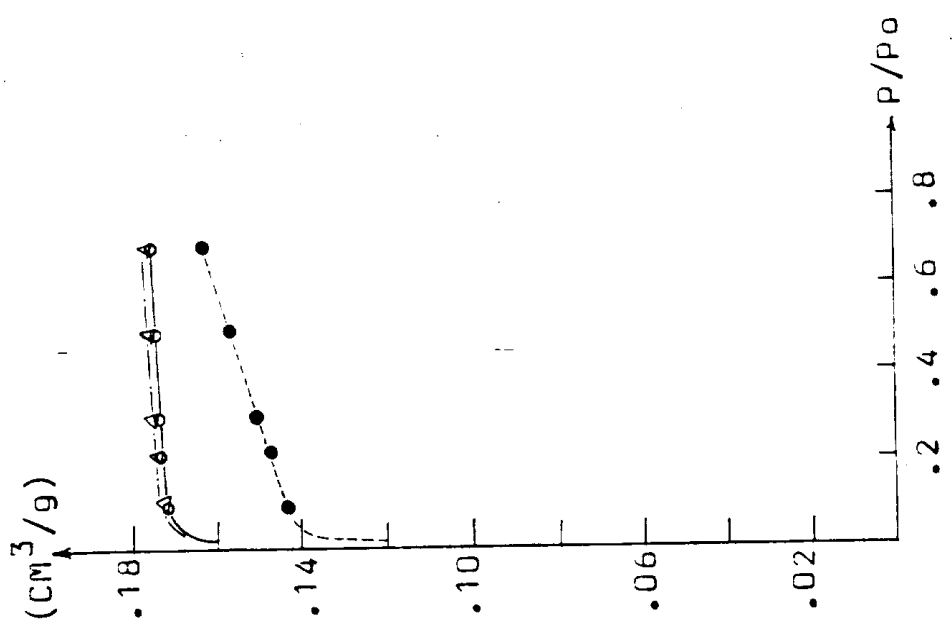


图6.

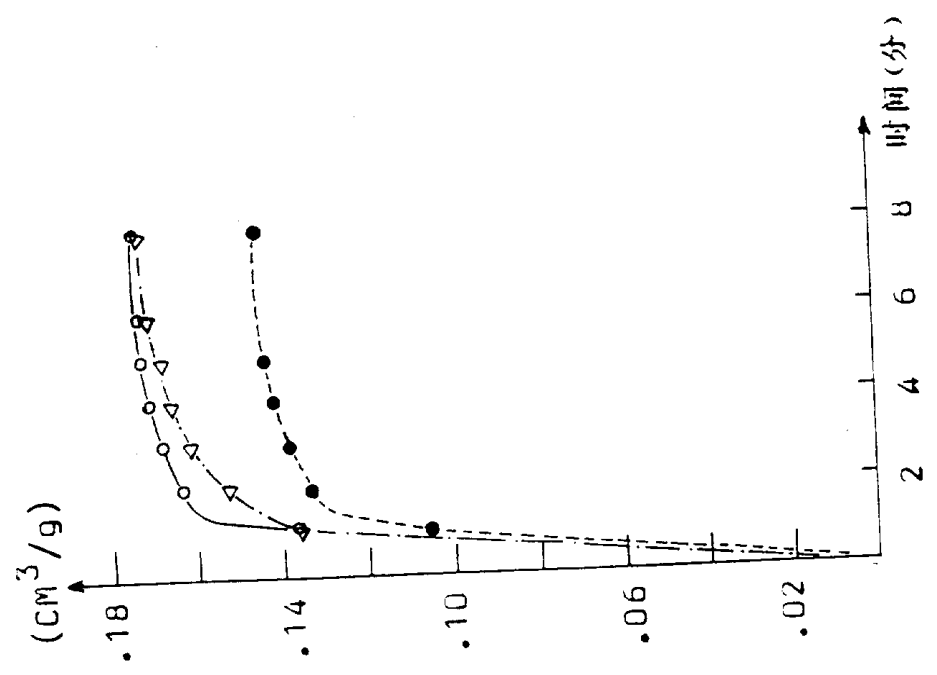


图6.