

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102583435 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 18

(21) 申请号 201210073787. 5

(22) 申请日 2012. 03. 20

(71) 申请人 辽宁工业大学

地址 121000 辽宁省锦州市古塔区士英街
169 号

(72) 发明人 李君华 张丹 张启俭

(74) 专利代理机构 锦州恒大大专利事务所 21222

代理人 王子平

(51) Int. Cl.

C01B 39/40 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 3 页 附图 2 页

(54) 发明名称

具有多级孔道的 ZSM-5 沸石分子筛的制备方法

(57) 摘要

一种具有多级孔道的 ZSM-5 沸石分子筛的制备方法, 其特征在于利用含甲基的有机硅氧烷和正硅酸乙酯作硅源一步法制备 ZSM-5 沸石分子筛微球, 微球是由细小的 ZSM-5 沸石晶粒组成的, 改变含甲基硅氧烷的添加量, 微球的大小可在 $3-8\mu\text{m}$ 调节, 且 ZSM-5 沸石分子筛微球尺寸均匀, 分散性好, 制备过程简单, 易于大量制备, 可在催化、吸附和分离等方面得到应用。

1. 一种具有多级孔道的 ZSM-5 沸石分子筛的制备方法,其特征在于,

本发明的制备方法包括如下步骤:

a、将烷基三乙氧基硅烷、正硅酸乙酯、醇按摩尔比 0.1-5 : 2-25 : 5-40 取料,搅拌均匀得溶液 I 备用;

b、将铝源、氢氧化钠、有机胺、水按摩尔比 0.01-5 : 0.01-20 : 2-35 : 80-450 取料,搅拌均匀后加入溶液 I,把烷基三乙氧基硅烷和正硅酸乙酯换算成 SiO_2 ,铝源换算为 Al_2O_3 ,控制最终溶液体系中 Al_2O_3 、氢氧化钠、有机胺、 SiO_2 、水、醇的摩尔比控制在 0.01-5 : 0.02-40 : 4-70 : 5-20 : 160-900 : 25-95;所得溶液在 30-60℃ 搅拌 12-48 h 后得乳白色溶液;

c、将乳白色溶液转入聚四氟乙烯反应釜中,在 100-200 °C 下恒温处理 3-10 天后,取出反应釜于空气中自然冷却;

d、将反应釜中白色沉淀分离、水洗 3-6 次、60-80℃ 干燥 12-48h、550℃ 焙烧 5-8h 后,得到白色粉末即为具有多级孔道的 ZSM-5 沸石分子筛;

如上所述的烷基三乙氧基硅烷是丙基三乙氧基硅烷或辛基三乙氧基硅烷;

如上所述的醇是甲醇或乙醇或正丙醇;

如上所述的铝源是 NaAlO_2 或异丙醇铝;

如上所述的有机胺是四丙基氢氧化铵或正丁胺。

2. 根据权利要求 1 所说的一种具有多级孔道的 ZSM-5 沸石分子筛的制备方法,其特征在于,取 0.5ml 正丙基三乙氧基硅烷、6ml 正硅酸乙酯和 12ml 甲醇搅拌均匀得溶液 I 备用;称取 0.02g NaAlO_2 和 0.12g NaOH 溶于 25ml 四丙基氢氧化铵 25% 水溶液中,加入蒸馏水 30ml 搅拌均匀后,加入溶液 I,35℃ 下搅拌 12h 后得到一乳白色溶液,将产物转入聚四氟乙烯反应釜中,100℃ 晶化 3 天后,取出反应釜,将釜中产物离心分离、水洗 3 次、60℃ 干燥 12h、550℃ 焙烧 5h 后得到白色粉末即为具有多级孔道的 ZSM-5 沸石分子筛。

3. 根据权利要求 1 所说的一种具有多级孔道的 ZSM-5 沸石分子筛的制备方法,其特征在于,取 1.1ml 正辛基三乙氧基硅烷、9ml 正硅酸乙酯和 25ml 乙醇搅拌均匀得溶液 I 备用;称取 0.5g 异丙醇铝和 0.18g NaOH 溶于 15ml 正丁胺,加入蒸馏水 80ml 搅拌均匀后,再加入溶液 I,40℃ 下搅拌 24h 后得到一乳白色溶液,将产物转入聚四氟乙烯反应釜中,150℃ 晶化 5 天后,取出反应釜,将釜中产物过滤、水洗 4 次、70℃ 干燥 48h、550℃ 焙烧 6h 后得到白色粉末即为具有多级孔道的 ZSM-5 沸石分子筛。

4. 根据权利要求 1 所说的一种具有多级孔道的 ZSM-5 沸石分子筛的制备方法,其特征在于,取 1.5ml 辛基三乙氧基硅烷、11ml 正硅酸乙酯和 30ml 正丙醇搅拌均匀得溶液 I 备用;称取 0.08g NaAlO_2 和 0.22g NaOH 溶于 45ml 四丙基氢氧化铵 25% 水溶液中,加入蒸馏水 90ml 搅拌均匀后,再加入溶液 I,45℃ 下搅拌 35h 后得到一乳白色溶液,将产物转入聚四氟乙烯反应釜中,170℃ 晶化 6 天后,取出反应釜,将釜中产物分离、水洗 5 次、80℃ 干燥 36h、550℃ 焙烧 7h 后得到白色粉末即为具有多级孔道的 ZSM-5 沸石分子筛。

5. 根据权利要求 1 所说的一种具有多级孔道的 ZSM-5 沸石分子筛的制备方法,其特征在于,取 0.8ml 辛基三乙氧基硅烷、18ml 正硅酸乙酯和 40ml 乙醇搅拌均匀得溶液 I 备用;称取 0.03g NaAlO_2 和 0.22g NaOH 溶于 25ml 四丙基氢氧化铵 25% 水溶液中,加入蒸馏水 130ml 搅拌均匀后,再加入溶液 I,55℃ 下搅拌 40h 后得到一乳白色溶液,将产物转入聚四氟乙烯

反应釜中, 180℃晶化 8 天后, 取出反应釜, 将釜中产物分离、水洗 6 次、60℃干燥 24h、550℃焙烧 6h 后得到白色粉末即为具有多级孔道的 ZSM-5 沸石分子筛。

具有多级孔道的 ZSM-5 沸石分子筛的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种具有多级孔道的 ZSM-5 沸石分子筛的制备方法,属于沸石分子筛材料制备与应用领域。

背景技术

[0002] ZSM-5 沸石分子筛其孔道排列特点为直筒型孔道与横向的正弦形孔道交叉,直筒型孔道截面呈椭圆形。它以其独特的孔道结构和良好的催化性能、优良的热稳定性和水热稳定性成为一种非常重要的催化材料,在催化裂化、异构化、烷基化、芳构化、歧化、醚化、吸附分离等众多领域中得到广泛应用。但是 ZSM-5 沸石分子筛的动力学孔径为 0.55 nm,其相对窄长的孔道限制了反应物和反应产物在其孔道中的扩散传输,进而使 ZSM-5 沸石在有大分子参与的催化反应中受到限制。

[0003] 介孔分子筛的出现给催化界带来了一线曙光。因为介孔分子筛的比表面积大,孔径尺寸在 2 nm 以上,而且孔径尺寸也可调变,介孔也能够有效的提高大分子的扩散和传输性能。但是后来研究发现,介孔分子筛的热稳定性、水热稳定性、酸性等都较微孔沸石分子筛有很大差距。如果能够将介孔分子筛和微孔分子筛结合起来,充分地发挥两者各自的优势,就能有效的改善微孔沸石分子筛的催化性能和大分子的扩散传输性能,也就产生了具有多级孔道的微孔/介孔复合的 ZSM-5 沸石分子筛。Tao 等人用炭气溶胶 [J. Phy. Chem. B 2005, 109, 194] 作模板合成了含介孔的 ZSM-5 沸石分子筛。Jacobsen 等用纳米碳颗粒和碳纳米管 [J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 7116] 为模板合成了含介孔的 ZSM-5 沸石材料。肖丰收教授用聚电解质为模板 [Micro. Meso. Mater. 2010, 131, 58] 合成了多级孔道的 ZSM-5 沸石。李瑞丰教授用预先硅烷化的 SiO_2 作硅源 [CN 102001678A] 来制备含中孔结构的 ZSM-5 沸石。以上诸多方法制备过程步骤较为繁琐复杂,需要严格控制制备体系条件。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于解决上述现有技术的不足,提供一种工艺简单的具有多级孔道的 ZSM-5 沸石分子筛的制备方法。

[0005] 本发明是这样实现的:在 ZSM-5 沸石分子筛的制备体系中直接引入烷基三乙氧基硅烷,用正硅酸乙酯和烷基三乙氧基硅烷共同作硅源并控制两者的共水解缩聚过程,水热条件下利用有机胺模板剂得到 ZSM-5 分子筛晶体,利用烷基三乙氧基硅烷中烷基的空间作用产生介孔,从而得到具有多级孔道的 ZSM-5 沸石分子筛,其酸性由铝源提供,且可通过调节制备体系中 Si/Al 比对酸强度进行调节。

[0006] 本发明的制备方法包括如下步骤:

1、将烷基三乙氧基硅烷、正硅酸乙酯、醇按摩尔比 0.1-5 : 2-25 : 5-40 取料,搅拌均匀得溶液 I 备用;

2、将铝源、氢氧化钠、有机胺、水按摩尔比 0.01-5 : 0.01-20 : 2-35 : 80-450 取

料,搅拌均匀后加入溶液 I,把烷基三乙氧基硅烷和正硅酸乙酯换算成 SiO_2 ,铝源换算为 Al_2O_3 ,控制最终溶液体系中 Al_2O_3 、氢氧化钠、有机胺、 SiO_2 、水、醇的摩尔比控制在 0.01-5 : 0.02-40 : 4-70 : 5-20 : 160-900 : 25-95 ;所得溶液在 30-60℃ 搅拌 12-48 h 后得乳白色溶液 ;

3、将乳白色溶液转入聚四氟乙烯反应釜中,在 100-200 °C 下恒温处理 3-10 天后,取出反应釜于空气中自然冷却 ;

4、将反应釜中白色沉淀分离、水洗 3-6 次、60-80℃ 干燥 12-48h、550℃ 焙烧 5-8h 后,得到白色粉末即为具有多级孔道的 ZSM-5 沸石分子筛 ;

如上所述的烷基三乙氧基硅烷是丙基三乙氧基硅烷或辛基三乙氧基硅烷 ;

如上所述的醇是甲醇或乙醇或正丙醇 ;

如上所述的铝源是 NaAlO_2 或异丙醇铝 ;

如上所述的有机胺是四丙基氢氧化铵或正丁胺。

[0007] 本发明的优点在于 :

1、 利用烷基三乙氧基硅烷和正硅酸乙酯为双硅源,在有机胺做导向剂下,通过控制两种硅源的水解缩聚一步法制备得到多级孔道的 ZSM-5 沸石分子筛 ;

2、 所得多级孔道的 ZSM-5 沸石分子筛,介孔来源于烷基三乙氧基硅烷中烷基的去除 ;

3、 多级孔道的 ZSM-5 沸石分子筛中的介孔大小可通过烷基三乙氧基硅烷中烷基链的长短调节 ;

4、 多级孔道的 ZSM-5 沸石分子筛中的介孔是 ZSM-5 晶内介孔,且介孔具有贯穿孔道。

[0008] 附图说明 :

图 1 为实施例 1 制备的材料的小角 X 射线衍射谱图 ;

图 2 为实施例 1 所得材料的扫描电镜照片 ;

图 3 为实施例 1 所得材料的透射电镜照片 ;

图 4 为实施例 1 所得材料的 BJH 孔径分布曲线。

[0009] 具体实施方式 :

本发明结合以下实例作进一步的说明。

[0010] 实施例 1

取 0.5ml 正丙基三乙氧基硅烷、6ml 正硅酸乙酯和 12ml 甲醇搅拌均匀得溶液 I 备用。称取 0.02g NaAlO_2 和 0.12g NaOH 溶于 25ml 四丙基氢氧化铵 25% 水溶液中,加入蒸馏水 30ml 搅拌均匀后,加入溶液 I,35℃ 下搅拌 12h 后得到一乳白色溶液,将产物转入聚四氟乙烯反应釜中,100℃ 晶化 3 天后,取出反应釜,将釜中产物离心分离、水洗 3 次、60℃ 干燥 12h、550℃ 焙烧 5h 后得到白色粉末即为具有多级孔道的 ZSM-5 沸石分子筛。

[0011] 实施例 2

取 1.1ml 正辛基三乙氧基硅烷、9ml 正硅酸乙酯和 25ml 乙醇搅拌均匀得溶液 I 备用。称取 0.5g 异丙醇铝和 0.18g NaOH 溶于 15ml 正丁胺,加入蒸馏水 80ml 搅拌均匀后,再加入溶液 I,40℃ 下搅拌 24h 后得到一乳白色溶液,将产物转入聚四氟乙烯反应釜中,150℃ 晶化 5 天后,取出反应釜,将釜中产物过滤、水洗 4 次、70℃ 干燥 48h、550℃ 焙烧 6h 后得到白色粉末即为具有多级孔道的 ZSM-5 沸石分子筛。

[0012] 实施例 3

取 1.5ml 辛基三乙氧基硅烷、11ml 正硅酸乙酯和 30ml 正丙醇搅拌均匀得溶液 I 备用。称取 0.08g NaAlO_2 和 0.22gNaOH 溶于 45ml 四丙基氢氧化铵 25% 水溶液中,加入蒸馏水 90ml 搅拌均匀后,再加入溶液 I,45℃ 下搅拌 35h 后得到一乳白色溶液,将产物转入聚四氟乙烯反应釜中,170℃ 晶化 6 天后,取出反应釜,将釜中产物分离、水洗 5 次、80℃ 干燥 36h、550℃ 焙烧 7h 后得到白色粉末即为具有多级孔道的 ZSM-5 沸石分子筛。

[0013] 实施例 4

取 0.8ml 辛基三乙氧基硅烷、18ml 正硅酸乙酯和 40ml 乙醇搅拌均匀得溶液 I 备用。称取 0.03g NaAlO_2 和 0.22gNaOH 溶于 25ml 四丙基氢氧化铵 25% 水溶液中,加入蒸馏水 130ml 搅拌均匀后,再加入溶液 I,55℃ 下搅拌 40h 后得到一乳白色溶液,将产物转入聚四氟乙烯反应釜中,180℃ 晶化 8 天后,取出反应釜,将釜中产物分离、水洗 6 次、60℃ 干燥 24h、550℃ 焙烧 6h 后得到白色粉末即为具有多级孔道的 ZSM-5 沸石分子筛。

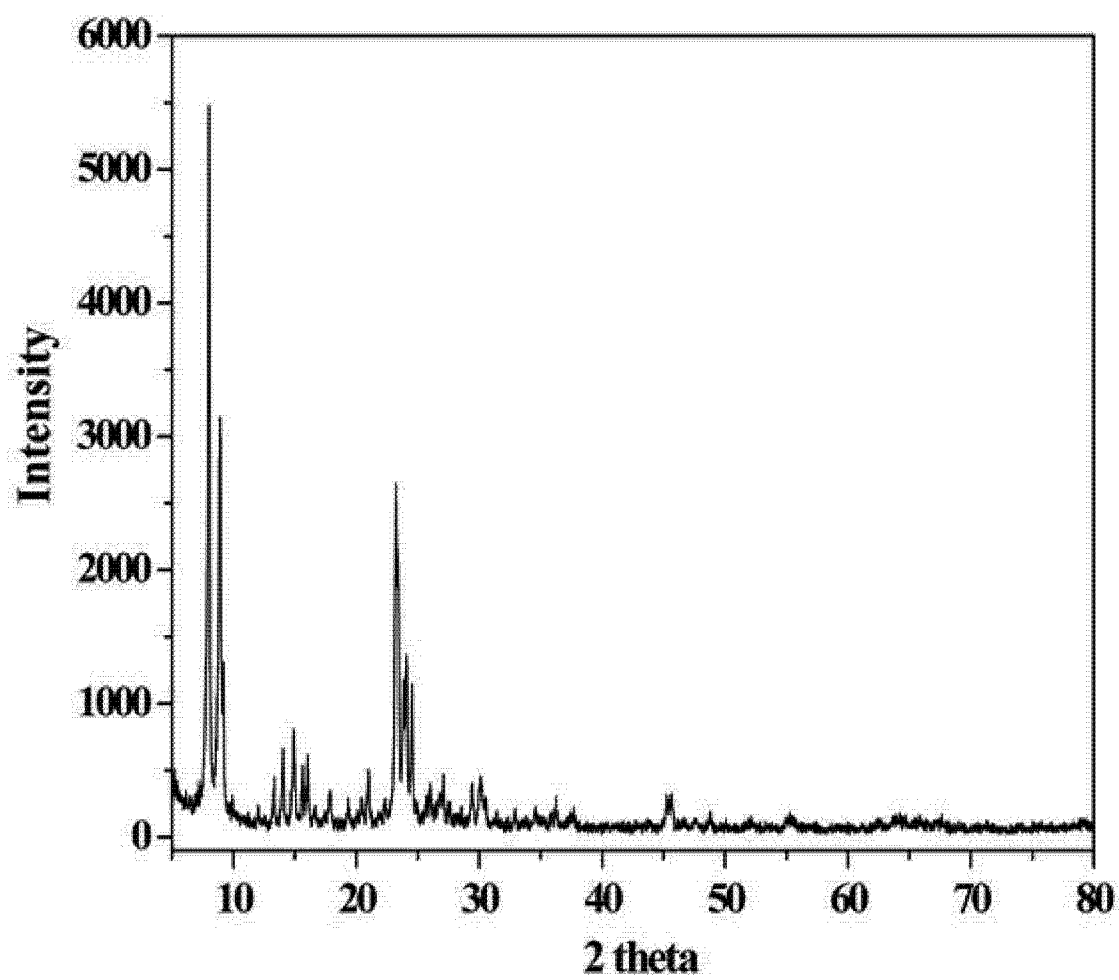


图 1

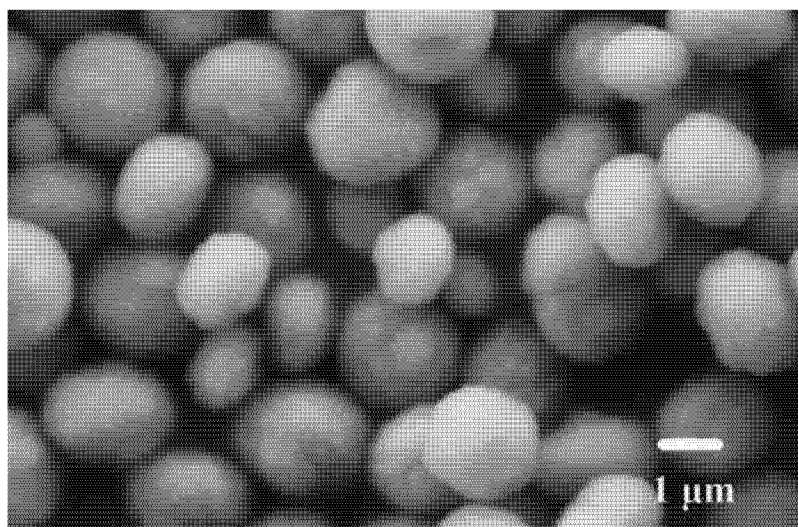


图 2

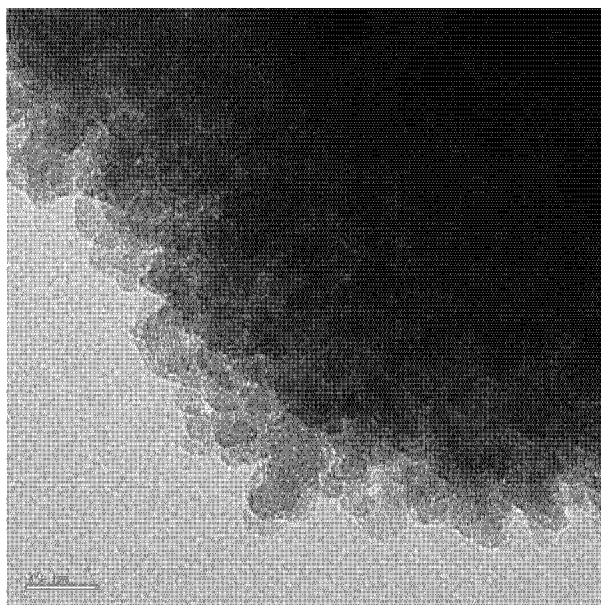


图 3

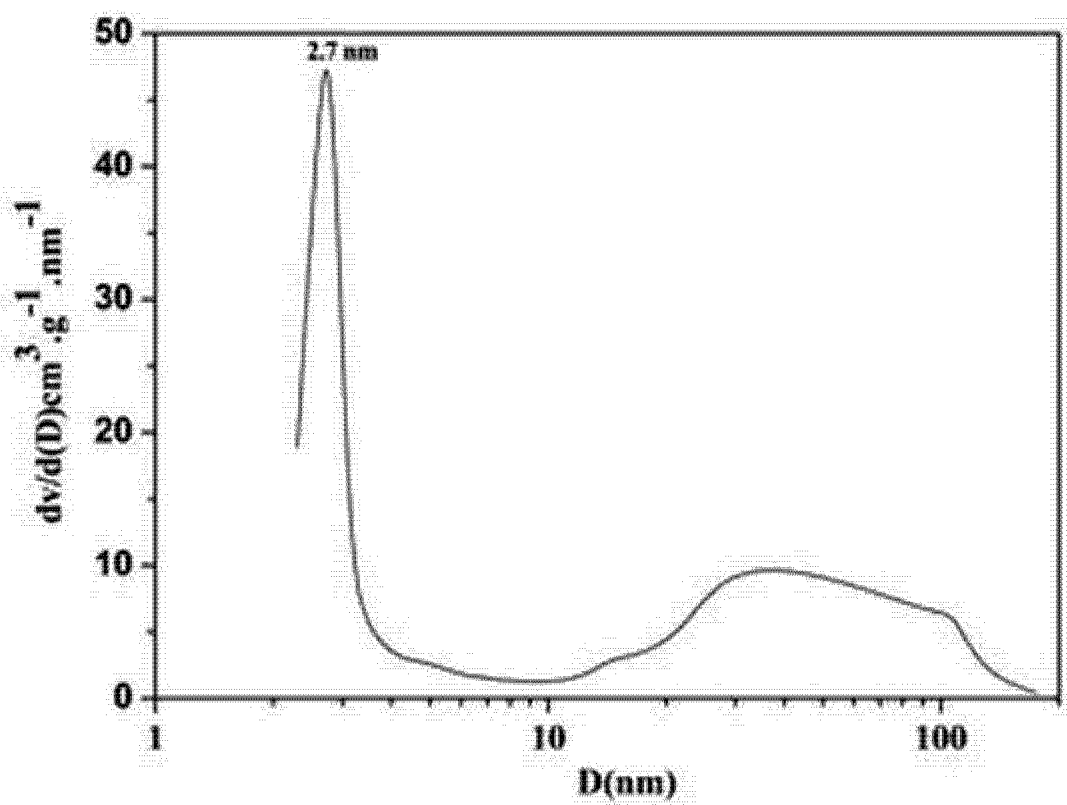


图 4