



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101948119 B

(45) 授权公告日 2013.04.17

(21) 申请号 201010280855.6

(22) 申请日 2010.09.14

(73) 专利权人 江苏大学

地址 212013 江苏省镇江市学府路 301 号

(72) 发明人 赵谦 姜廷顺 周旭平 李艳慧

(74) 专利代理机构 南京知识律师事务所 32207

代理人 汪旭东

(51) Int. Cl.

C01B 39/08 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 101314727 A, 2008.12.03, 说明书第 3 页  
实施例 1.

CN 1775674 A, 2006.05.24, 说明书第 3-4 页  
实施例 1.

季华等. 锆掺杂 MCM-48 氧化硅的合成及其表征. 《硅酸盐通报》. 2007, 第 26 卷 (第 5 期), 862-866.

Lingzhi Wang et al. Cooperative effect of crystallization temperature and NaF addition in the formation process and hydrothermal stability of MCM-48 mesoporous molecular sieve. 《Microporous and Mesoporous Materials》. 2006, 第 100 卷 241-249.

审查员 蒋涛

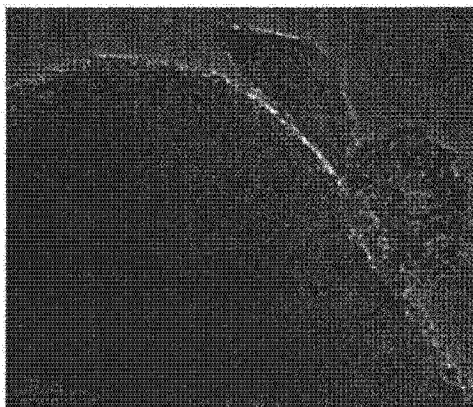
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 4 页

(54) 发明名称

含锆 MCM-48 分子筛的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种含锆 MCM-48 分子筛的合成, 特指以正硅酸乙酯为硅源、硫酸锆为锆源, 以十六烷基三甲基溴化铵为模板, 氟化钠为无机添加剂, 水热法合成含 Zr 的 MCM-48 介孔分子筛。合成方法是: 按照一定的原料配比, 将反应物配置成胶状液, 然后水热反应一定时间, 再经过过滤、洗涤、干燥和焙烧即可制得含锆的 MCM-48 介孔分子筛。按照此方法所合成的含锆 MCM-48 介孔分子筛比表面积大于 1000m<sup>2</sup>/g, 平均孔径分布在 2.0 ~ 2.6nm 附近, 并且合成时间为 24h 可以得到高质量的含锆 MCM-48 介孔分子筛, 与文献比较本方法合成时间大大缩短, 有利于节能和降低合成成本。



1. 含锆 MCM-48 分子筛的制备方法,其特征在于具体制备方法如下:

按照原料配比采用水热法进行合成;首先称取一定量的 NaOH 和 NaF 溶解于一定量的水中,再加入一定量的十六烷基三甲基溴化铵,在温度为 35℃ 下剧烈搅拌 20 分钟以上;然后,在剧烈搅拌下慢慢加入一定量的正硅酸乙酯,最后再加入一定量事先配制好的硫酸锆水溶液,搅拌 1h 以上,得到胶状溶液;将上述所得到的胶状溶液装入到水热反应釜内,然后在 100 ~ 160℃ 下水热反应 12 ~ 72h;取出水热釜,抽滤,洗涤,120℃ 干燥,550℃ 焙烧 6h 以上得到含锆的 MCM-48 介孔分子筛;

其中原料摩尔配比为  $n(\text{TEOS}) : n(\text{ZrSO}_4) : n(\text{CTAB}) : n(\text{NaOH}) : n(\text{NaF}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1.00 : 0.01 : 0.65 : 0.50 : 0.10 : 62$ 。

## 含锆 MCM-48 分子筛的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种含锆 MCM-48 分子筛的合成,特指以正硅酸乙酯为硅源、硫酸锆为锆源,以十六烷基三甲基溴化铵为模板,氟化钠为无机添加剂,水热合成制备含 Zr 的 MCM-48 介孔分子筛。

### 背景技术

[0002] 自 1992 年 Mobil 公司首次合成 M41S 系列介孔分子筛以来 (C. T. Kresge 等, Nature 1992, 359, 710-712 ; J. C. Beck 等, J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 10834-10843), 由于其大的比表面积、介孔结构等特点,人们便预测到其在大分子物质反应的多相催化、吸附与分离等领域潜在的应用价值,因此有关介孔分子筛的研究引起了人们的关注。M41S 系列介孔分子筛包括 MCM-41 和 MCM-48 等,其中 MCM-48 具有三维立方的双螺旋孔道结构,孔径分布均匀,比表面积大,可通性好等优点。相对于 MCM-41 的一维孔道来说, MCM-48 更利于反应分子的扩散,因而受到人们的广泛关注。

[0003] 由于纯硅 MCM-48 的离子交换能力小,酸含量低及强度低,水热稳定性低,催化活性低,为提高其性能,研究者们设法将各种杂原子如 Al、Fe、Zn、Ti、Mn、V、Cr 等引入骨架结构 (J. Xu 等, Chem. Mater, 1999, 11, 2928-2936 ; Y. F. Shao 等, J. Phys. Chem. B 2005, 109, 20835-208412 ; P. Andreas 等, J. Phys. Chem. 1995, 99, 14156-14160 ; Z. H. Luan 等, J. Phys. Chem. 1996, 100, 19595-19602 ; A. Antonio 等, J. Phys. Chem. B 1998, 102, 123-128)。众所周知,  $ZrO_2$  经过硫酸处理后成为固体超强酸而作为固体酸催化剂应用于各类酸催化反应中,含 Zr 的各种催化剂也被广泛地用做固体酸催化剂而广泛应用在酸催化的反应中,含 Zr 介孔分子筛经过硫酸处理后也具有固体超强酸的酸性,在酸催化反应中也起重要作用 (C. X. Xie 等, Catal. Commun. 2008, 10, 79-81 ; J. A. Wang 等, Microporous and Mesoporous Mater. 2008, 112, 61-76), 在作为固体酸催化剂方面含锆 MCM-48 介孔分子筛有很大的应用价值。但是,锆掺杂 MCM-48 介孔分子筛的合成、表征与应用的研究并不多,季华等 (硅酸盐通报, 2007, 5, 862-866) 进行了锆掺杂 MCM-48 氧化硅的合成及其表征研究,发现以正硅酸乙酯为硅源,丙醇锆为锆源,十六烷基三甲基溴化铵为模板剂,水热法合成出了 ZrMCM-48,水热反应时间为 72 小时。在锆掺杂 MCM-48 介孔分子筛方面,对于原料的配比,合成条件的影响等都需要进一步研究。

[0004] 本发明正硅酸乙酯为硅源,硫酸锆为锆源,十六烷基三甲基溴化铵为模板剂,氟化钠为无机添加剂,采用水热法合成出了 ZrMCM-48 介孔分子筛,并且,由于添加了无机添加剂氟化钠使水热合成的时间大大缩短。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的是提出了一种添加无机添加剂氟化钠缩短水热合成时间,并且制备出高质量的 ZrMCM-48 介孔分子筛的方法。具体制备方法如下:

[0006] 按照原料配比 (摩尔比)  $n(\text{TEOS}) : n(\text{ZrSO}_4) : n(\text{CTAB}) : n(\text{NaOH}) : n(\text{NaF}) : n(\text{H}_2\text{O})$

0) = 1.00 : 0 ~ 0.04 : 0.35 ~ 0.75 : 0.42 ~ 0.52 : 0.10 ~ 0.20 : 50 ~ 90 采用水热法进行合成;首先称取一定量的 NaOH 和 NaF 溶解于一定量的水中,再加入一定量的十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB),在温度为 35℃ 下剧烈搅拌 20 分钟以上;然后,在剧烈搅拌下慢慢加入一定量的正硅酸乙酯 (TEOS),最后再加入一定量事先配制好的硫酸锆水溶液,搅拌 1h 以上,得到胶状溶液。将上述所的的胶状溶液装如到水热反应釜内,然后在 100 ~ 160℃ 下水热反应 12 ~ 72h。取出水热釜,抽滤,洗涤,120℃ 干燥,550℃ 焙烧 6h 以上得到含锆的 MCM-48 介孔分子筛,其中优选按照原料摩尔配比  $n(\text{TEOS}) : n(\text{ZrSO}_4) : n(\text{CTAB}) : n(\text{NaOH}) : n(\text{NaF}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1.00 : 0.01 : 0.65 : 0.50 : 0.10 : 62$ 。

[0007] 本发明的优点:按照此方法所合成的含锆 MCM-48 介孔分子筛比表面积大于 1000m<sup>2</sup>/g,平均孔径分布在 2.0 ~ 2.6nm 附近,并且合成时间为 24h 可以得到高质量的含锆 MCM-48 介孔分子筛,与文献比较本方法合成时间大大缩短,有利于节能和降低合成成本。

### 附图说明

[0008] 图 1:实施例 1 制备样品的 TEM 图,

[0009] 图 2:实施例 1 制备样品的 XPS 图,

[0010] 图 3:不同  $n(\text{TEOS}) : n(\text{ZrSO}_4)$  样品的 XRD 谱图 (a : 1 : 0.00 ; b : 1 : 0.01 ; c : 1 : 0.02 ; d : 1 : 0.03),

[0011] 图 4:不同  $n(\text{TEOS}) : n(\text{ZrSO}_4)$  样品的 N<sub>2</sub> 吸附 / 脱附等温线 (a : 1 : 0.00 ; b : 1 : 0.01 ; c : 1 : 0.02 ; d : 1 : 0.03),

[0012] 图 5:不同  $n(\text{TEOS}) : \text{NaF}$  样品的 XRD 谱图 (a : 1 : 0.00 ; b : 1 : 0.10 ; c : 1 : 0.20 ; d : 1 : 0.30),

[0013] 图 6:不同水热反应时间下样品的 XRD 谱图,

[0014] 图 7:不同水热反应温度下样品的 XRD 谱图。

### 具体实施方式

[0015] 下面就具体实施例对本发明做进一步说明

[0016] 实施例 1

[0017] 首先按照原料配比 (摩尔比)  $n(\text{TEOS}) : n(\text{Zr}) : n(\text{CTAB}) : n(\text{NaOH}) : n(\text{NaF}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1.00 : 0.01 : 0.65 : 0.50 : 0.10 : 62$  采用水热法进行合成。首先称取一定量的 NaOH 和 NaF 溶解于一定量的水中,再加入一定量的十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB),在温度为 35℃ 下剧烈搅拌 30min。然后,在剧烈搅拌下慢慢加入一定量的正硅酸乙酯 (TEOS),最后再加入一定量事先配制好的硫酸锆水溶液,搅拌 1h,得到胶状溶液。将上述所的的胶状溶液装如到水热反应釜内,然后在 120℃ 下水热反应 24h。取出水热釜,抽滤,洗涤,120℃ 干燥,550℃ 焙烧 6h 得到含锆的 MCM-48 介孔分子筛。其比表面积为 1303m<sup>2</sup>/g,平均孔径分布为 2.45nm。TEM 可以观测到明显的介孔结构 (见图 1),并且在 TEM 图中孔道光滑,没有颗粒状物质存在这说明锆元素进入了 MCM-48 介孔分子筛的孔壁,而不是负载在孔壁的外面,另外对样品进行了 XPS 测试也证明了样品中含有锆元素 (见图 2)。

[0018] 实施例 2

[0019] 按照实施例 1 的方法,保持其它组分的配比不变,只改变硫酸锆的添加量,分别按

照  $n(\text{TEOS}) : n(\text{Zr}) = 1 : 0.01, 1 : 0.02$  和  $1 : 0.04$ , 进行合成, 在三种不同的比例下都合成出了含锆介孔分子筛。所得介孔分子筛的比表面积大于  $1000\text{m}^2/\text{g}$ , 平均孔径分布在  $2.0 \sim 2.6\text{nm}$  附近, 样品的 XRD 谱图见图 3, 样品的  $\text{N}_2$  吸附等温线呈 IV 型 (见图 4)。

[0020] 实施例 3

[0021] 按照实施例 1 的方法, 保持其它组分的配比不变, 只改变 NaF 的添加量, 分别按照  $n(\text{TEOS}) : \text{NaF} = 1 : 0.00, 1 : 0.10, 1 : 0.20$  和  $1 : 0.30$ , 进行合成, 样品的 XRD 谱图见图 5。由样品的 XRD 谱图可以看出, 当  $n(\text{TEOS}) : \text{NaF} = 1 : 0.10$  和  $1 : 0.20$  样品属于立方的含锆 MCM-48 介孔分子筛。

[0022] 实施例 4

[0023] 按照实施例 1 的方法和原料配比, 改变水热反应时间进行合成。水热合成分别为 12、24、48 和 72h, 样品的 XRD 谱图见图 6。由图 6 可见, 当水热反应时间为 12h 或 72h 时虽然形成了含锆的 MCM-48 介孔分子筛, 但是, 样品的有序性差。

[0024] 实施例 5

[0025] 按照实施例 1 的方法和原料配比, 改变水热反应温度进行合成。分别在水热反应温度为  $100, 120, 140$  和  $160^\circ\text{C}$  下进行, 样品的 XRD 谱图见图 7。由图 7 可见, 当水热合成温度分别为  $100^\circ\text{C}$  和  $160^\circ\text{C}$  时虽然也形成了含锆的 MCM-48 介孔分子筛, 但是, 样品的有序性差。

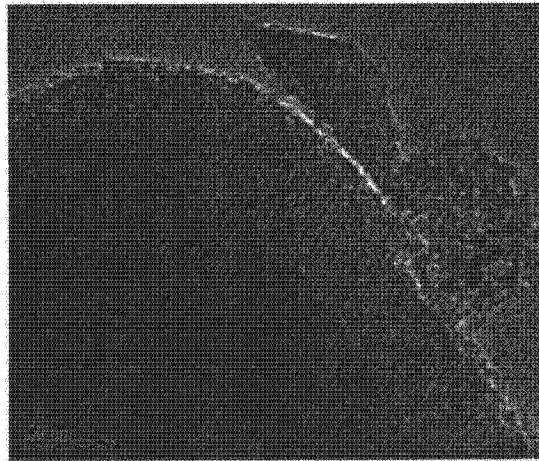


图 1

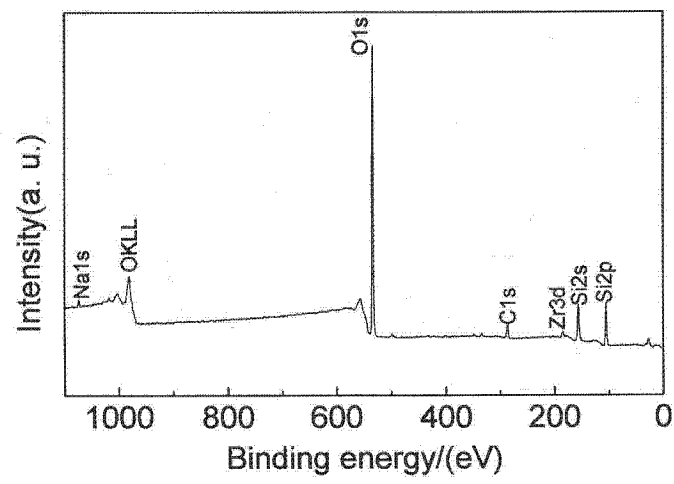


图 2

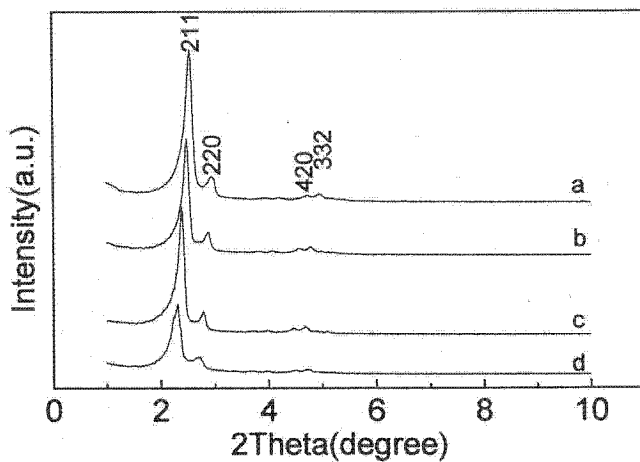


图 3

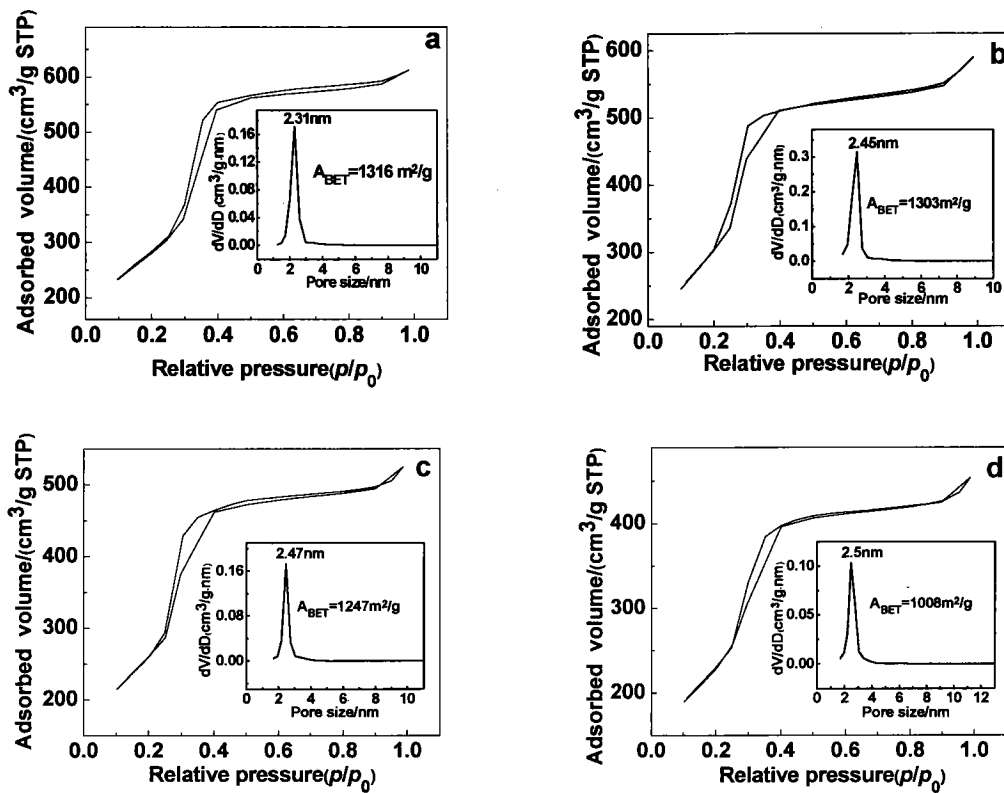


图 4

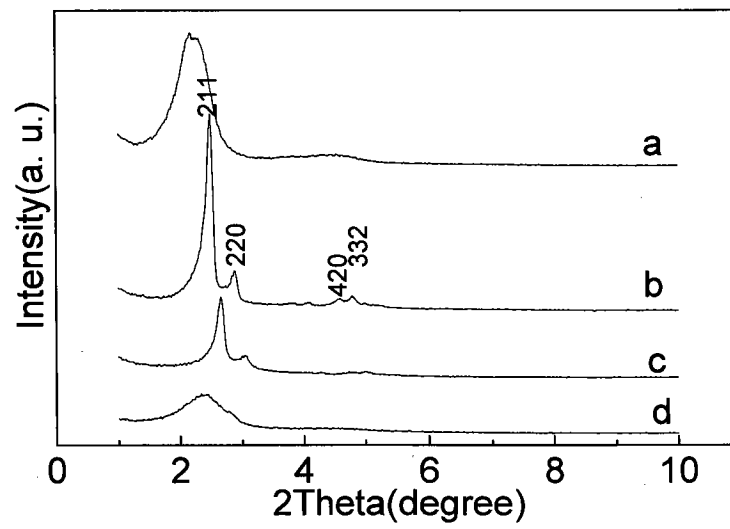


图 5

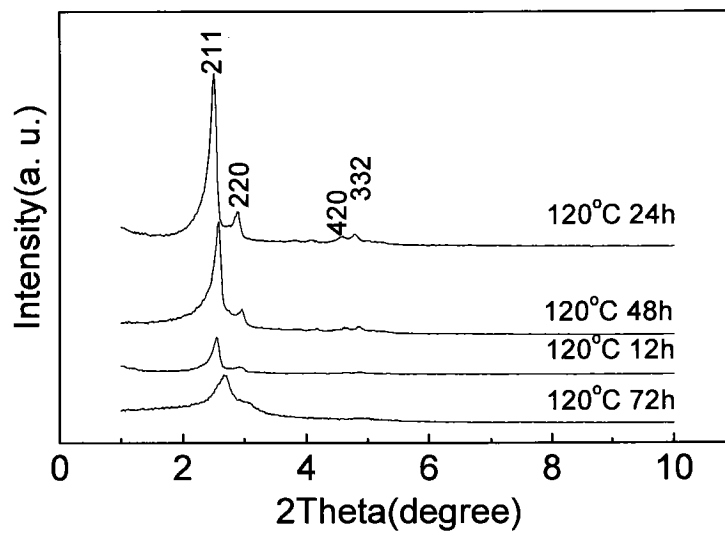


图 6



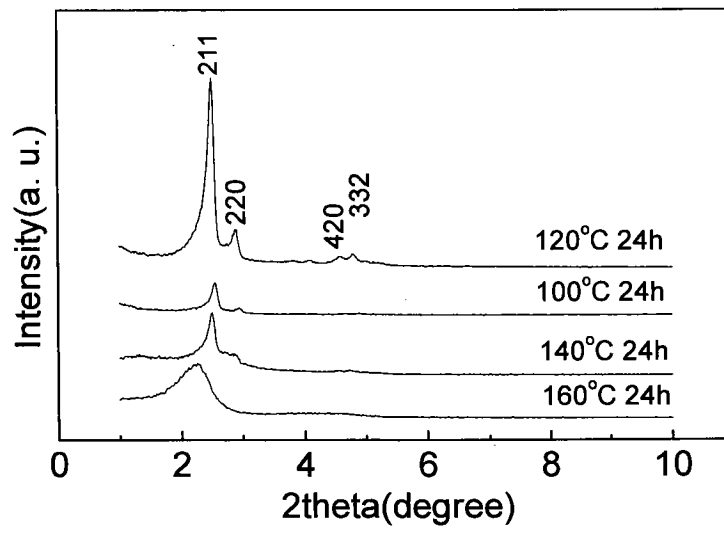


图 7