

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C01B 39/38

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98110934.9

[43]公开日 1999年2月24日

[11]公开号 CN 1208718A

[22]申请日 98.7.1 [21]申请号 98110934.9

[71]申请人 复旦大学

地址 200433 上海市邯郸路220号

[72]发明人 黄立民 李全芝 陈海鹰

[74]专利代理机构 复旦大学专利事务所

代理人 姚静芳

权利要求书1页 说明书4页 附图页数4页

[54]发明名称 复合中微孔分子筛及其合成方法

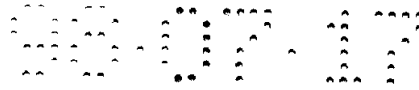
[57]摘要

本发明是一种复合分子筛材料及其合成方法。现有技术的中微孔分子筛仅以机械混合为主。本发明以合成中孔分子筛常用的表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵和合成微孔 ZSM-5 分子筛所用的四丙基溴化铵联合作为模板剂,采用廉价的无机硅源和无机铝源,通过分步晶化步骤合成了一种完全不同于机械混合物的新型复合中微孔分子筛 MCM-41/ZSM-5。本发明的特点是:一,材料具有中孔和微孔直接相连的双重孔结构和与微孔分子筛 ZSM-5 相一致的酸性;二,所用的合成步骤迄今未见报道。

(BJ)第 1456 号

权利要求书

1. 一种复合中微孔分子筛，该分子筛中有中孔、微孔两种结构，其特征在于：
 - (1) 分子筛中孔孔壁中有微孔，是中孔、微孔相通的双重孔结构；
 - (2) 分子筛中孔孔壁晶化范围达 5~20%；
 - (3) 具有微孔 ZSM-5 分子筛所具备的强酸性；
 - (4) 该复合分子筛耐受 800~1000℃ 的焙烧和沸水中 10~15 h 的处理。
2. 一种复合中微孔分子筛的合成方法。以水玻璃和偏铝酸钠、硫酸铝等分别作为硅源和铝源，以四丙基溴化胺 (TPABr)、表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)联合作为模板剂，合成步骤如下：
 - (1) 将 TPABr 溶液、水玻璃和铝源混合，在 20-35℃ 下搅拌并老化 1-5 h；
 - (2) 将上述混合物在搅拌中加到 CTAB 溶液中，搅拌 0.5-2 h 后转入反应釜；
 - (3) 上述各原料之摩尔比为：CTAB / SiO₂ = 0.05-0.25，TPABr/ SiO₂ = 0.10-0.30，
TPABr/ CTAB = 1.0-2.0 ；
 - (4) 在 100℃ - 150℃，PH 为 9-11 的条件下晶化 1-8 天；
 - (5) 晶化后得固体沉淀，经过滤、洗涤、烘干、焙烧即可。
3. 根据权利要求 2 所述的复合中微孔分子筛的合成方法，其特征在于 TPABr 溶液、水玻璃和铝源混合后在 20-35℃ 下搅拌老化，较好的老化时间为 1-3 h。
4. 根据权利要求 2 所述的复合中微孔分子筛的合成方法，其特征在于各原料之摩尔比较好的范围是 CTAB / SiO₂ = 0.10-0.20，TPABr/ SiO₂ = 0.15-0.25，
TPABr/ CTAB = 1.0-1.5。
5. 根据权利要求 2 所述的复合中微孔分子筛的合成方法，其特征在于各原料之摩尔比最好的范围是 CTAB / SiO₂ = 0.14-0.170，TPABr/ SiO₂ = 0.18-0.20。
6. 根据权利要求 2 所述的复合中微孔分子筛的合成方法，其特征在于更好的晶化过程分两步实现：
 - (1) 温度 100-110℃，PH 为 10-11 的条件下先晶化 1-4 天；
 - (2) 温度 125-150℃，PH 为 9-10 的条件下晶化 4-6 天。



说明书

复合中微孔分子筛及其合成方法

本发明涉及一种复合中微孔分子筛材料及其合成方法。

随着对重质油加工和大分子参加的精细化工反应的深入研究，以表面活性剂作为模板剂合成具有大比表面，均匀可调中孔结构（20-300 Å）的中孔分子筛正成为材料界和催化界研究的热门课题。但中孔分子筛除了具有规整的中孔孔道外，组成孔壁的硅、铝四面体以无定型结合，而不象微孔分子筛那样呈有序定向的排列。因此中孔孔壁中不存在微孔结构，且含铝的中孔分子筛只具有弱和中等强度的酸性，从而极大地限制了中孔分子筛的应用。而一些重要的微孔分子筛如 ZSM-5 沸石等，由于具有均匀发达的微孔结构和强酸性，在工业上显示出良好的催化活性，然而其孔径大小的限制（ $< 8 \text{ \AA}$ ）却制约了其在大分子重油、渣油催化转化中的应用。如何使两者优势互补，这方面的文献报道极少。荷兰 Kloetstra et al 于 1996 年报道了中孔分子筛 MCM-41 附晶生长在 Y 沸石上的例子，虽然该材料表现出优异的催化性能，但该材料在结构上比较接近于机械混合的中孔和微孔分子筛材料，不能克服各自不足，优势互补发挥中、微孔分子筛的协同效应。

本发明的目的是研制一种孔径分布大、应用范围广、性能优良的分子筛及其制备方法。

本发明的复合型分子筛是一种在中孔孔壁中具有微孔结构的复合中微孔分子筛，而不是简单的中孔、微孔分子筛的机械混合物，它具有如下的特征：（1）具有一定晶化程度的稳定的中孔孔壁，晶化程度可达 5-20 %；（2）由于微孔结构是在中孔分子筛的孔壁上晶化而成，因此其具有中孔和微孔直接相连的双重孔结构；（2）具有微孔 ZSM-5 分子筛所具备的强酸性；（3）产物结构稳定，在 $800 \text{ }^\circ\text{C} \sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧和沸水中处理 10-15 h 后骨架不破坏。

本发明分子筛具有典型的图 1-4 的表征结果。

图 1 是复合分子筛 CMM-1（骨架结晶度为 14.2 %）的 X 射线衍射谱。（A）合成型，（B）焙烧型。其中 $2\theta = 1.5-6^\circ$ 代表了中孔相的特征峰，而 $2\theta = 8-30^\circ$ 代表了微孔相 ZSM-5 的特征峰。

图 2 是 CMM-1 典型的透射电镜谱，图中表明复合分子筛 CMM-1 具有无序、类六角排列的孔道结构。

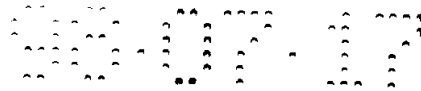


图 3 (A) 是复合分子筛的 N_2 吸附-脱附等温线。(B) 是根据 BJH 模型计算得到的孔径分布曲线。该图表明复合分子筛 CMM-1 的孔道虽然是无序的, 但孔道具有与规整 MCM-41 类似的均匀孔径分布。

图 4 为复合分子筛 CMM-1 (A) 与 MCM-41 和 ZSM-5 机械混合物 (含相同 ZSM-5 比例) (B) 的 ^{129}Xe 核磁谱。通过比较, 可推断出复合分子筛中存在着中孔-微孔直接相连的新型孔道结构。在相同的 Xe 吸附量 (1×10^{20} atoms/g) 和相同的 Xe 分压下, 复合分子筛 CMM-1 的 ^{129}Xe NMR 谱中发现, 90.6 ppm 的化学位移要高于 Xe 气在纯 MCM-41 中孔孔道中吸附时产生的化学位移 84.6 ppm, 且该峰面积的比例比机械混合物的要高出 47%。可见有 47% 的微孔是与中孔直接相连, 而一般可有 40-80% 的微孔与中孔直接相连的。吸附其中的 Xe 在两种孔道中快速交换而只产生一个核磁共振峰。而 159.4 ppm 处的化学位移则要低于 Xe 气在纯 ZSM-5 微孔孔道中吸附的化学位移值 174.0 ppm, 且峰型变窄, 代表另一部分不与中孔直接相连的微孔结构。

由于中孔分子筛 MCM-41 的骨架是无定型的, 其 XRD 图谱中不存在代表微孔晶体所具有的衍射峰, 因此可以用 ZSM-5 的结晶度来代表整个晶体的晶化程度, 并以纯的 ZSM-5 作为结晶度 100% 的度量。

本发明以合成中孔分子筛常用的表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 和合成微孔 ZSM-5 分子筛所用的四丙基溴化胺 (TPABr) 联合作为模板剂, 采用廉价的无机硅源和无机铝源, 通过晶化步骤合成了一种完全不同于机械混合物的具有一定骨架结晶度和新型孔道结构的复合中微孔分子筛 MCM-41/ZSM-5, 编号为 CMM-1。

本发明将 TPABr 溶液与一定量的水玻璃和一定量铝源混合, 在 20-35 °C 下搅拌并老化 1-5 h。上述混合物在搅拌的情况下加入到 CTAB 溶液中, 所得混和物的摩尔比为: CTAB / $\text{SiO}_2 = 0.10-0.20$, TPABr / $\text{SiO}_2 = 0.15-0.25$, TPABr / CTAB = 1.0-2.0。硅铝比可在 15-∞ 之间调变, 硅铝比低于 15 不利于形成高规整度的中孔结构。该混合物搅拌 0.5-2 小时后转入不锈钢反应釜。接下来实施晶化。

晶化条件是在 100-150 °C, PH 为 9-11 的条件下晶化 1-8 天。晶化后产物为固体粉末, 经过滤、洗涤、烘干后在氮气气氛和空气气氛下分别焙烧 1 小时和 5 小时。所得产物即为焙烧型的复合材料 CMM-1。

上述 TPABr 溶液、水玻璃和铝源在 20-35 °C 下混合搅拌, 以 1-3 h 较好。

上述各原料之摩尔比较好的范围如下: CTAB / $\text{SiO}_2 = 0.10-0.20$, TPABr / $\text{SiO}_2 = 0.15-0.25$, TPABr / CTAB = 1.0-1.5。



上述各原料之摩尔比最好的范围如下：CTAB / SiO₂ = 0.14-0.17, TPABr/ SiO₂ = 0.18-0.20。CTAB 太少形不成中孔结构，TPABr 太少，则不能很好地起到合成微孔所需的结构导向作用。而 CTAB 或 TPABr 用量太多则使得合成的成本提高。

本发明更好的晶化过程是分两步实施，成孔率高，且中、微孔孔径分布更为均匀。即第一步晶化过程中，硅源和铝源在自组装体表面活性剂 CTAB 的作用下合成出具有较好规整度和一定壁厚的中孔分子筛 MCM-41，而第二步晶化过程中，中孔 MCM-41 的孔壁在 TPABr 的诱导下转变为具有一定的结晶度的微孔 ZSM-5 相，同时原有的中孔结构不被破坏。为此，每一步晶化过程选择不同的温度和碱度条件以满足各自的合成需要。其最佳条件选为：第一步晶化在温度 90-110℃，PH 为 10-11 的条件下晶化 1-4 天，第二步晶化在 125-150℃和 PH= 9-10 的条件下进行 4-6 天。比一次晶化中微孔的成孔率高。

本发明的分子筛具有典型的图 1-4 的表征结果。采用本方法可合成出同时具有中孔和微孔相结构的复合结构（见图 1 X 射线衍射谱），中孔结构虽然是扭曲的（图 2 透射电镜图），但孔径分布均匀（见图 3 孔分布曲线）。由复合材料和机械混合物的 ¹²⁹Xe 吸附的核磁共振谱（见图 4）可见中孔和微孔结构是相连的。

稳定的中微孔分子筛 CMM-1 的骨架结晶度在 5-20 %。由于骨架发生晶化，该复合分子筛在高温下焙烧和沸水中处理后骨架不破坏，稳定性要强于无定型骨架的中孔分子筛 MCM-41。

另外，复合分子筛由于骨架的晶化，表现出较强的酸性。可通过在脉冲微型反应器中正十二烷裂解活性得到评价。比如，在反应温度为 500 °C，流速为 15 ml/ min 的氢气作载气的条件下，氢型 Al-MCM-41(SiO₂/Al₂O₃=28.6)、氢型 Al-CMM-1(SiO₂/Al₂O₃=28.6)和 HZSM-5(SiO₂/Al₂O₃=30)的正十二烷裂解活性分别为 9 %、100 %和 100 %，表明复合分子筛已具备 ZSM-5 沸石的强酸性。

由于中孔分子筛的缺点与孔壁中硅铝的无定型排列有关，因此本发明在保持中孔孔道保持稳定的温度和 PH 条件下，采用合成微孔分子筛 ZSM-5 所需的四丙基溴化铵（TPABr）来诱导孔壁中的无定型硅铝进行晶相排布，合成出既有孔径较大的均匀中孔，又具有微孔晶体 ZSM-5 结构的强酸性的复合材料 CMM-1。

通过对合成中孔分子筛和微孔分子筛的热力学分析，表明这两种结构的分子筛能在同一合成体系中进行。关键是选择合适的温度和碱性条件，使得孔壁在向晶相转变过程中不破坏原有的中孔结构，另外有机胺 TPABr 也必须与硅铝酸盐存在强的相互作用才能有效发挥模板剂的结构导向作用。为此我们通过对合成步骤的优化和温度和碱性条件的

选择，设计了更好的分步晶化的过程。通过第一步晶化过程合成一具有规整结构、孔壁较厚的中孔分子筛。而第二步晶化过程中，选择适当的温度和 PH 参数在不破坏原有中孔孔道的条件下诱导中孔孔壁中的无定型硅铝原子进行晶相排布，继而在孔壁中晶化出具有微孔结构的 ZSM-5 晶相来。

图 1 是 CMM-1 的 X 射线衍射 (XRD) 谱 (A) 合成型, (B) 焙烧型。

图 2 是 CMM-1 的透射电镜 (TEM) 谱。

图 3 是 CMM-1 的(A) N₂ 吸附-脱附等温线 (B) 孔径分布曲线。

图 4 是 CMM-1 (A)与 MCM-41 和 ZSM-5 机械混合物 (B)的 ¹²⁹Xe 核磁共振 (NMR) 谱。

按照本发明的方法，以价廉易得的水玻璃和偏铝酸钠、硫酸铝等分别作为硅源和铝源。以四丙基溴化胺 (TPABr)、表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)联合作为模板剂。合成方法见实施例。

实施例 1: 将 TPABr 溶液 (含 3.55 g TPABr) 与一定量的水玻璃 (含 4.06 g SiO₂) 和一定量铝源混合, 在 20 °C 下搅拌并老化 5 h。上述混合物在搅拌的情况下加入到 CTAB 溶液 (含 4 g CTAB) 中, 所得混合物的摩尔比例为 0.32Na₂O: SiO₂: xAl₂O₃: 0.16 CTAB : 0.2TPABr : 32H₂O(SiO₂/Al₂O₃ = x)。该混合物搅拌 1 小时后转入不锈钢反应釜。接下来在温度 120°C, PH 为 10 的条件下晶化 5 天, 得固体沉淀物。该沉淀物经过滤、洗涤、烘干后在氮气氛和空气气氛下分别焙烧 1 小时和 5 小时。所得产物即为焙烧型的复合材料 CMM-1。

实施例 2: 将 TPABr 溶液 (3.55 g TPABr 溶解在 9 ml H₂O 中) 与 16 g 水玻璃(7.4 wt% Na₂O, 25.4 wt% SiO₂, 67.2 wt% H₂O) 和 NaAlO₂ 溶液(0.36g 溶解在 9 ml H₂O 中)混合, 在室温 (30°C) 下搅拌并老化 2 h。上述混合物在搅拌的情况下加入到 44 g CTAB 溶液 (9.9 wt %) 中, 所得混合物的摩尔比例为 0.32Na₂O: SiO₂: 0.0334Al₂O₃: 0.16 CTAB : 0.2TPABr : 32H₂O。该混合物搅拌 1 小时后转入不锈钢反应釜。接下来实施两步晶化, 第一步在温度 100°C, PH 为 11 的条件下晶化 2 天, 第二步晶化在 125 °C 和 PH= 9.5 的条件下进行 6 天。固体粉末产物经过滤、洗涤至 PH=8, 100 °C 烘干后得到合成型的复合材料。该材料在 1 L/min 氮气氛中逐渐升温至 550°C 焙烧 1 小时。冷却后在马弗炉空气氛中焙烧 5 小时, 即可得到焙烧型的复合材料 CMM-1(SiO₂/Al₂O₃= 28.6)。

说明书附图

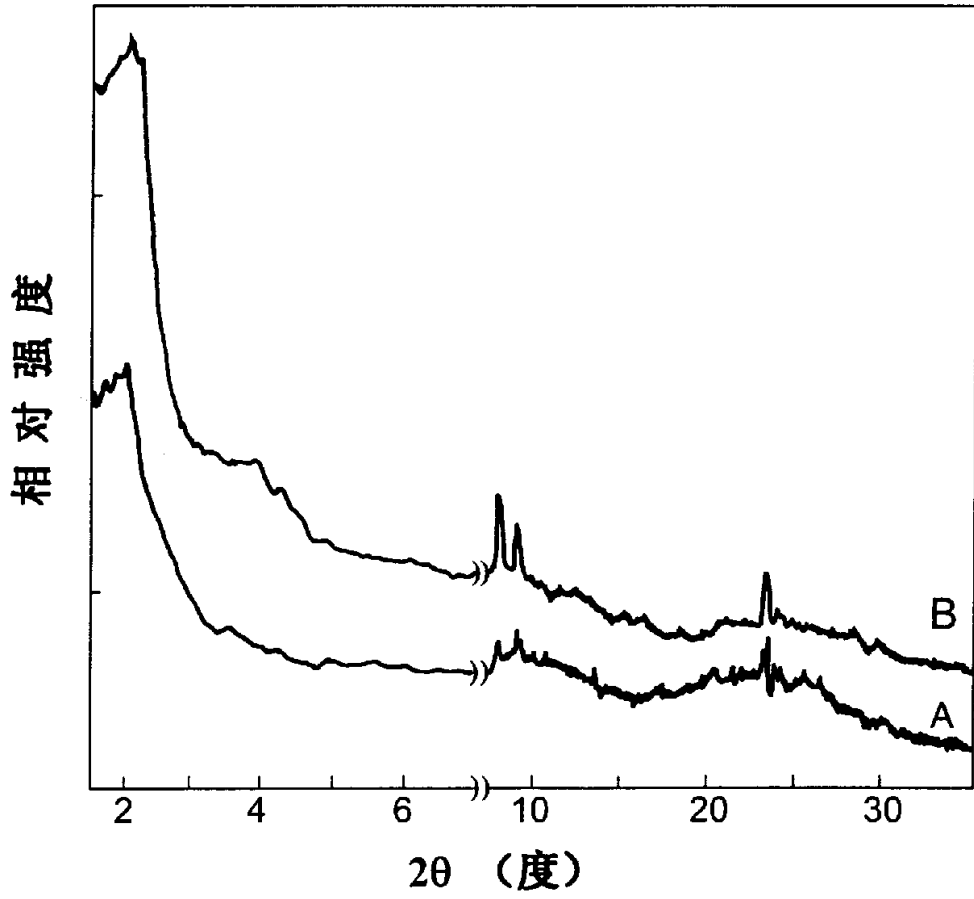


图 1

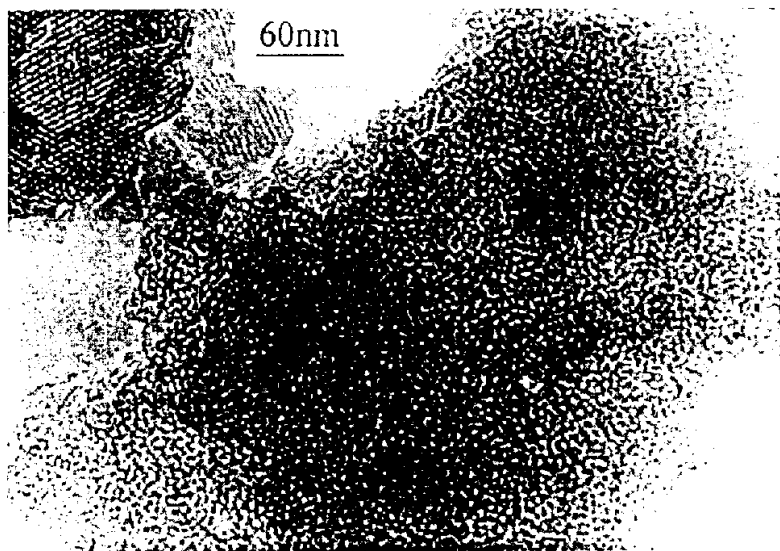


图 2

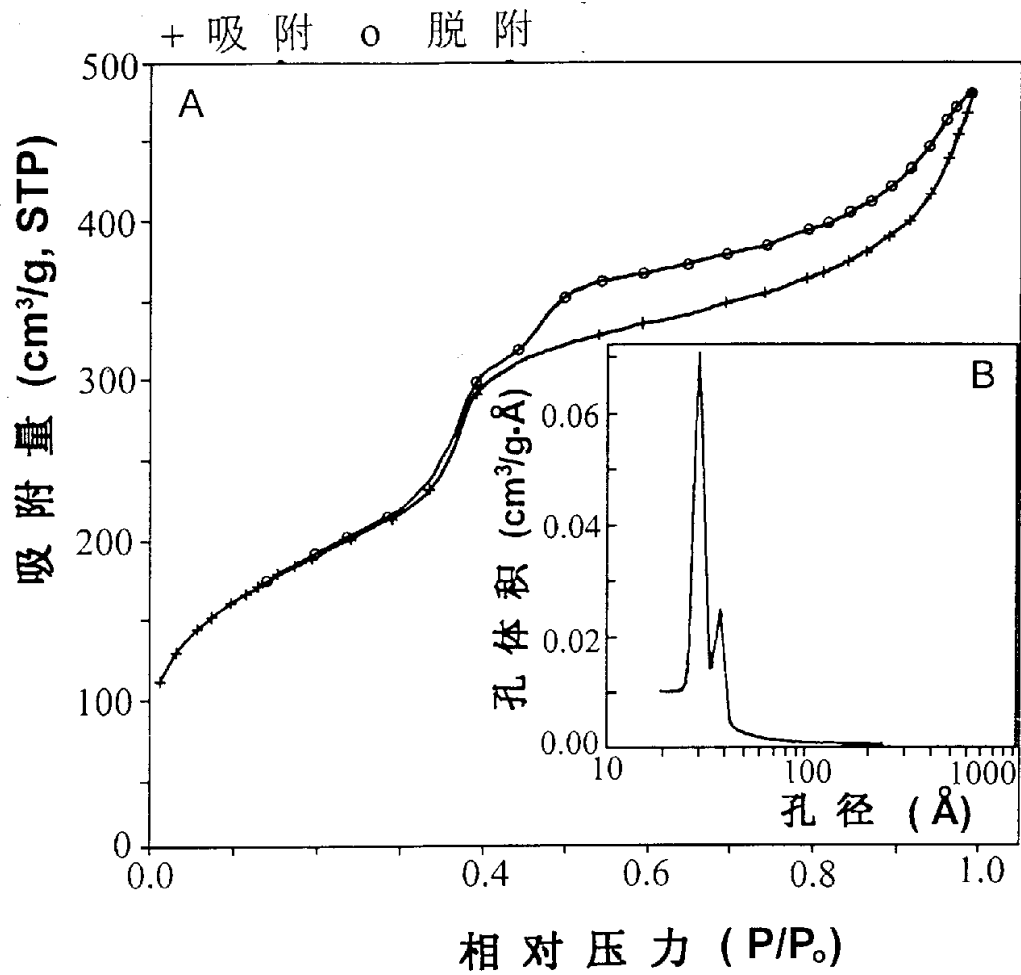


图 3

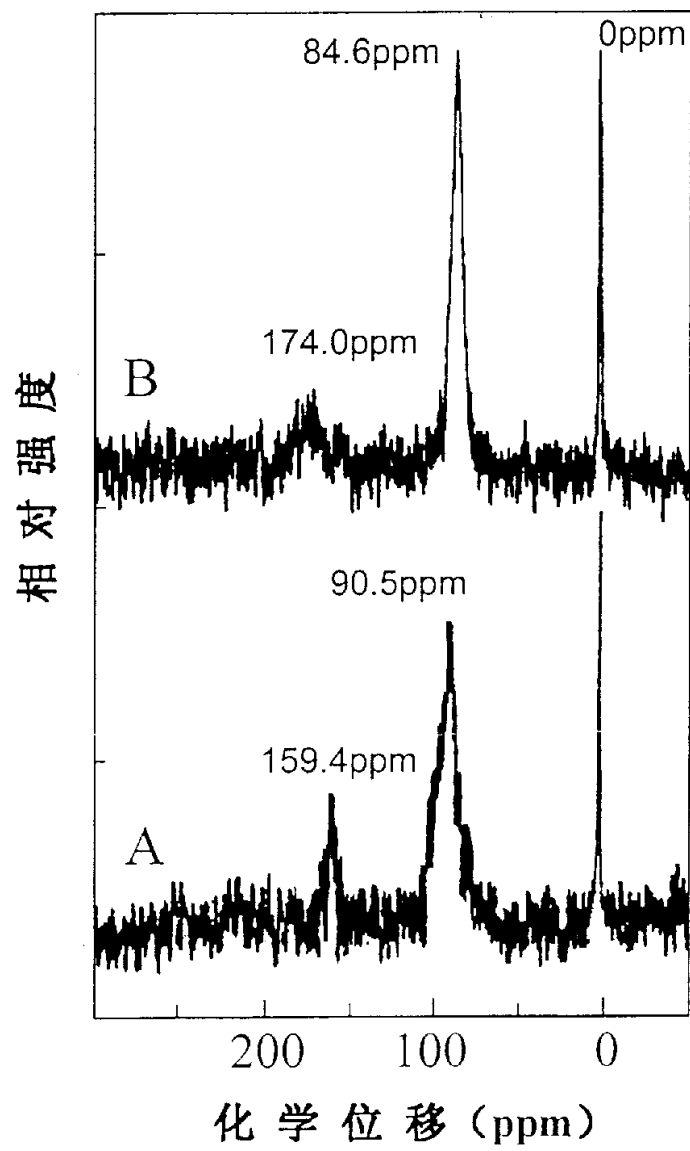


图 4