



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112850737 A

(43) 申请公布日 2021.05.28

(21) 申请号 202110167793.6

(22) 申请日 2021.02.07

(71) 申请人 北京工业大学

地址 100124 北京市朝阳区平乐园100号

(72) 发明人 贾冰莹 孙继红 张铭轩 白诗扬
武霞

(74) 专利代理机构 北京汇信合知识产权代理有
限公司 11335

代理人 孙民兴

(51) Int. Cl.

C01B 39/02 (2006.01)

C01B 39/04 (2006.01)

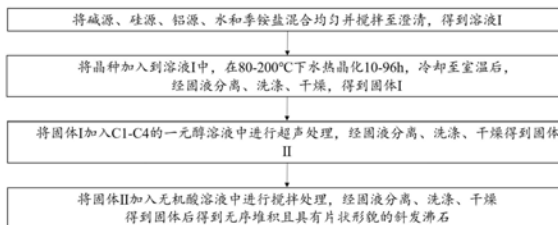
权利要求书1页 说明书9页 附图2页

(54) 发明名称

一种无序堆积且具有片状形貌的斜发沸石的合成方法

(57) 摘要

本发明公开了一种无序堆积且具有片状形貌的斜发沸石的合成方法,包括:将碱源、硅源、铝源、水和季铵盐混合均匀并搅拌至澄清,得到溶液I;将晶种加入到溶液I中进行水热晶化,冷却至室温后,经固液分离、洗涤、干燥,得到固体I;将固体I加入C1-C4的一元醇溶液中进行超声处理,经固液分离、洗涤、干燥得到固体II;将固体II加入无机酸溶液中进行搅拌处理,经固液分离、洗涤、干燥得到固体后得到无序堆积且具有片状形貌的斜发沸石。本发明可成功合成出无序堆积且具有片状形貌的斜发沸石,合成出的斜发沸石无杂相且具有良好的结晶度;同时,合成方法具有产率高、能耗低、操作易行等特点,尤其适合规模化工业生产。



1. 一种无序堆积且具有片状形貌的斜发沸石的合成方法,其特征在于,包括:
步骤1、将碱源、硅源、铝源、水和季铵盐混合均匀并搅拌至澄清,得到溶液I;
步骤2、将晶种加入到所述溶液I中,在80-200℃下水热晶化10-96h,冷却至室温后,经固液分离、洗涤、干燥,得到固体I;
步骤3、将所述固体I加入C1-C4的一元醇溶液中进行超声处理,经固液分离、洗涤、干燥得到固体II;
步骤4、将所述固体II加入无机酸溶液中进行搅拌处理,经固液分离、洗涤、干燥得到固体后得到无序堆积且具有片状形貌的斜发沸石。
2. 如权利要求1所述的合成方法,其特征在于,在所述步骤1中,
所述碱源为氢氧化钠或氢氧化钠和氢氧化钾的混合物;
所述硅源包括白炭黑、硅溶胶、水玻璃的一种或多种;
所述铝源包括氧化铝、三水铝石、薄水铝石、拟薄水铝石、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;
所述季铵盐包括十二烷基二甲基苄基氯化铵、双十二烷基二甲基溴化铵、二癸基二甲基氯化铵、十六烷基三甲基溴化铵、十八烷基三甲基氯化铵的一种。
3. 如权利要求2所述的合成方法,其特征在于,在所述步骤1中,
各原料混合均匀后在室温-180℃下充分搅拌至澄清;
所述氢氧化钠以 Na_2O 计、所述氢氧化钾以 K_2O 计、所述硅源以 SiO_2 计、所述铝源以 Al_2O_3 计, $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}):\text{H}_2\text{O}:\text{季铵盐}$ 的摩尔比为1:(5-30):(0.5-6):(200-900):(0.05-0.3), $\text{K}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}$ 的摩尔比为(0-2):1。
4. 如权利要求1所述的合成方法,其特征在于,在所述步骤2中,
所述晶种包括60-80目天然斜发沸石或合成斜发沸石中的一种;
所述晶种的加入量为所述溶液I质量的0.5-30%;
所述干燥处理的干燥温度为80-150℃、干燥时间为3-6h。
5. 如权利要求1所述的合成方法,其特征在于,在所述步骤3中,
所述一元醇选自甲醇、乙醇、丙醇、丁醇的一种。
6. 如权利要求1或5所述的合成方法,其特征在于,在所述步骤3中,
所述固体I与一元醇溶液的质量比为(0.01-0.05):1;
所述超声处理的超声时间为1-8h、超声功率40-100W;
所述干燥处理的干燥温度为80-150℃、干燥时间为3-6h。
7. 如权利要求1所述的合成方法,其特征在于,在所述步骤4中,
所述无机酸选自盐酸、硝酸、硫酸、磷酸的一种。
8. 如权利要求1或7所述的合成方法,其特征在于,在所述步骤4中,
所述固体II与无机酸溶液的质量比为(0.005-0.1):1,所述无机酸溶液的浓度为0.1-2mol/L;
所述搅拌处理的处理温度为20-80℃、处理时间为1-8h;
所述干燥处理的干燥温度为80-150℃、干燥时间为3-6h。

一种无序堆积且具有片状形貌的斜发沸石的合成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及沸石分子筛合成技术领域,具体涉及一种无序堆积且具有片状形貌的斜发沸石的合成方法。

背景技术

[0002] 斜发沸石属于单斜晶体,其均匀的微孔结构和较高的吸附容量使其在吸附分离、工业催化和环境治理等领域具有广阔的应用前景。但是合成条件较为苛刻,早在1963年,Ames等人(American Mineralogist,1963,48:1374)报道了在250-300℃下水热晶化2-3天才能合成出类斜发沸石。随后,Goto等人(American Mineralogist,1977,62:330)在200℃及水热晶化25天后合成出Na,K-斜发沸石,但含有大量丝光沸石等杂相。Chi等人(Nature,1983,304:255)提出“晶种法”在120-200℃下合成出Na-斜发沸石,而在不加晶种的条件下得到K-斜发沸石,这些人工合成的斜发沸石中均含有丝光沸石、钙十字沸石以及方钠石等杂相。直到1986年,Itabashi等人(Zeolites,1986,6:30)首次制备出Na,K-斜发沸石纯相。Zhao等人(Journal of Materials Chemistry,1998,8:233)系统考察了添加晶种以及碱金属离子对斜发沸石合成规律的影响,发现晶化时间对斜发沸石的结晶度影响显著。

[0003] 近年来,人们更加关注“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。同时,不同形貌的斜发沸石(申请号201910106155.6、201910974399.6、201910973608.5)也见诸报道。但是,具有无序片状形貌的斜发沸石合成方法却鲜有报道。

发明内容

[0004] 本发明提供一种无序堆积且具有片状形貌的斜发沸石的合成方法,其采用季铵盐类阳离子表面活性剂为添加剂,并通过水热、超声以及酸洗等手段成功合成出无序堆积且具有片状形貌的斜发沸石。

[0005] 本发明公开了一种无序堆积且具有片状形貌的斜发沸石的合成方法,包括:

[0006] 步骤1、将碱源、硅源、铝源、水和季铵盐混合均匀并搅拌至澄清,得到溶液I;

[0007] 步骤2、将晶种加入到所述溶液I中,在80-200℃下水热晶化10-96h,冷却至室温后,经固液分离、洗涤、干燥,得到固体I;

[0008] 步骤3、将所述固体I加入C1-C4的一元醇溶液中进行超声处理,经固液分离、洗涤、干燥得到固体II;

[0009] 步骤4、将所述固体II加入无机酸溶液中进行搅拌处理,经固液分离、洗涤、干燥得到固体后得到无序堆积且具有片状形貌的斜发沸石。

[0010] 作为本发明的进一步改进,在所述步骤1中,

[0011] 所述碱源为氢氧化钠或氢氧化钠和氢氧化钾的混合物;

- [0012] 所述硅源包括白炭黑、硅溶胶、水玻璃的一种或多种；
- [0013] 所述铝源包括氧化铝、三水铝石、薄水铝石、拟薄水铝石、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；
- [0014] 所述季铵盐包括十二烷基二甲基苄基氯化铵、双十二烷基二甲基溴化铵、二癸基二甲基氯化铵、十六烷基三甲基溴化铵、十八烷基三甲基氯化铵的一种。
- [0015] 作为本发明的进一步改进,在所述步骤1中,
- [0016] 各原料混合均匀后在室温-180℃下充分搅拌至澄清；
- [0017] 所述氢氧化钠以 Na_2O 计、所述氢氧化钾以 K_2O 计、所述硅源以 SiO_2 计、所述铝源以 Al_2O_3 计, $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}):\text{H}_2\text{O}$:季铵盐的摩尔比为1:(5-30):(0.5-6):(200-900):(0.05-0.3), $\text{K}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}$ 的摩尔比为(0-2):1。
- [0018] 作为本发明的进一步改进,在所述步骤2中,
- [0019] 所述晶种包括60-80目天然斜发沸石或合成斜发沸石中的一种；
- [0020] 所述晶种的加入量为所述溶液I质量的0.5-30%；
- [0021] 所述干燥处理的干燥温度为80-150℃、干燥时间为3-6h。
- [0022] 作为本发明的进一步改进,在所述步骤3中,
- [0023] 所述一元醇选自甲醇、乙醇、丙醇、丁醇的一种。
- [0024] 作为本发明的进一步改进,在所述步骤3中,
- [0025] 所述固体I与一元醇溶液的质量比为(0.01-0.05):1；
- [0026] 所述超声处理的超声时间为1-8h、超声功率40-100W；
- [0027] 所述干燥处理的干燥温度为80-150℃、干燥时间为3-6h。
- [0028] 作为本发明的进一步改进,在所述步骤4中,
- [0029] 所述无机酸选自盐酸、硝酸、硫酸、磷酸的一种。
- [0030] 作为本发明的进一步改进,在所述步骤4中,
- [0031] 所述固体II与无机酸溶液的质量比为(0.005-0.1):1,所述固体酸溶液的浓度为0.1-2mol/L；
- [0032] 所述搅拌处理的处理温度为20-80℃、处理时间为1-8h；
- [0033] 所述干燥处理的干燥温度为80-150℃、干燥时间为3-6h。
- [0034] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:
- [0035] 本发明可成功合成出无序堆积且具有片状形貌的斜发沸石,合成出的斜发沸石无杂相且具有良好的结晶度;同时,合成方法具有产率高、能耗低、操作易行等特点,尤其适合规模化工业生产。

附图说明

- [0036] 图1为本发明一种实施例公开的无序堆积且具有片状形貌的斜发沸石的合成方法的流程图；
- [0037] 图2为本发明实施例1合成的斜发沸石的XRD谱图；
- [0038] 图3为本发明实施例1合成的斜发沸石的SEM照片。

具体实施方式

[0039] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚，下面将结合本发明实施例中的附图，对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例是本发明的一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动的前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

[0040] 下面结合附图对本发明做进一步的详细描述：

[0041] 本发明提供一种无序堆积且具有片状形貌的斜发沸石的合成方法，该合成方法的关键在于季铵盐表面活性剂作为添加剂的加入及超声、酸洗处理过程；由于季铵盐型表面活性剂与斜发沸石骨架中带负电的位点相互作用，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，季铵盐阳离子在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 合成体系中通过与偏铝酸根中的铝离子配位有助于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）的片状结构堆积更加无序，片层堆积厚度减薄。在上述调整过程中，季铵盐用量、阳离子结构及其与 $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 配比关系对斜发沸石的形貌影响显著；同时，通过超声、酸洗处理过程，可进一步调控斜发沸石片层堆积方式。

[0042] 如图1所示，本发明提供一种无序堆积且具有片状形貌的斜发沸石的合成方法，包括：

[0043] 步骤1、将碱源、硅源、铝源、水和季铵盐混合均匀并搅拌至澄清，得到溶液I；

[0044] 具体为：

[0045] 将碱源、硅源、铝源、水和季铵盐混合均匀并且在室温-180℃下充分搅拌至澄清，得到溶液I；其中，

[0046] 碱源为氢氧化钠或氢氧化钠和氢氧化钾的混合物；

[0047] 硅源包括白炭黑、硅溶胶、水玻璃的一种或多种；

[0048] 铝源包括氧化铝、三水铝石、薄水铝石、拟薄水铝石、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；

[0049] 季铵盐包括十二烷基二甲基苄基氯化铵、双十二烷基二甲基溴化铵、二癸基二甲基氯化铵、十六烷基三甲基溴化铵、十八烷基三甲基氯化铵的一种；

[0050] 氢氧化钠以 Na_2O 计、氢氧化钾以 K_2O 计、硅源以 SiO_2 计、铝源以 Al_2O_3 计， $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}):\text{H}_2\text{O}$:季铵盐的摩尔比为1:(5-30):(0.5-6):(200-900):(0.05-0.3)， $\text{K}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}$ 的摩尔比为(0-2):1。

[0051] 步骤2、将晶种加入到溶液I中，在80-200℃下水热晶化10-96h，冷却至室温后，经固液分离、洗涤、干燥，得到固体I；

[0052] 具体为：

[0053] 将步骤1配制的溶液I放入反应釜中，并向反应釜中加入晶种，晶种的加入量为溶液I质量的0.5-30%，晶种包括60-80目天然斜发沸石或合成斜发沸石中的一种；在80-200℃下经过10-96h晶化，取釜，待冷却至室温，经过固液分离、去离子水洗涤、干燥(80-150℃、3-6h)后即得到固体I。

[0054] 步骤3、将固体I加入C1-C4的一元醇溶液中进行超声处理，经固液分离、洗涤、干燥得到固体II；

[0055] 具体为：

[0056] 将步骤2得到的固体I加入到C1-C4的一元醇溶液中进行超声处理，其中，一元醇选自甲醇、乙醇、丙醇、丁醇的一种，固体I与一元醇溶液的质量比为(0.01-0.05):1，超声处理的超声时间为1-8h、超声功率40-100W；超声处理后的混合物经固液分离、去离子水洗涤、干燥(80-150℃、3-6h)得到固体II。

[0057] 步骤4、将固体II加入无机酸溶液中进行搅拌处理，经固液分离、洗涤、干燥得到固体后得到无序堆积且具有片状形貌的斜发沸石；

[0058] 具体的：

[0059] 将步骤3得到的固体II置于0.1-2mol/L的无机酸溶液中，在20-80℃下搅拌1-8h，其中，无机酸选自盐酸、硝酸、硫酸、磷酸的一种，固体II与无机酸溶液的质量比为(0.005-0.1):1；混合物经固液分离、去离子水洗涤、干燥(80-150℃、3-6h)得到无序堆积且具有片状形貌的斜发沸石。

[0060] 实施例1

[0061] 本发明提供一种无序堆积且具有片状形貌的斜发沸石的合成方法，包括：

[0062] 步骤1、将0.4720g氢氧化钠、0.6621g氢氧化钾、0.7268g氢氧化铝、0.0971g十六烷基三甲基溴化铵和40mL去离子水混合均匀并且在150℃下充分搅拌至澄清，再加入15.7mL(30wt%)硅溶胶，配制出溶液I；

[0063] 步骤2、将溶液I放入反应釜中，加入0.6g晶种(60目天然斜发沸石)，在200℃下经过72h晶化，取釜，待冷却至室温，经过固液分离，用去离子水进行洗涤，然后在120℃下干燥3h后即得固体I；

[0064] 步骤3、将0.5g固体I置于50g丁醇中进行超声处理，超声功率90W，超声时间6h后进行离心、去离子水洗涤、120℃烘干3h得到固体II；

[0065] 步骤4、将0.3g固体II加入5mL的0.2mol/L的硝酸溶液中，在80℃下搅拌8h，经离心、去离子水洗涤、120℃烘干3h后得到无序片状斜发沸石。

[0066] 图2所示的X射线衍射谱图和图3所示的扫描电子显微镜照片说明所得固体产物符合特有的无序片状形貌。

[0067] 实施例2

[0068] 本发明提供一种无序堆积且具有片状形貌的斜发沸石的合成方法，包括：

[0069] 步骤1、将0.1678g氢氧化钠、0.1177g氢氧化钾、0.4845g氢氧化铝、0.2785g十二烷基二甲基苄基氯化铵和17.0mL去离子水混合均匀并且在100℃下充分搅拌至澄清，再加入5.2mL(30wt%)硅溶胶，配制出溶液I；

[0070] 步骤2、将溶液I放入反应釜中，加入5g晶种(60目天然斜发沸石)，在80℃下经过96h晶化，取釜，待冷却至室温，经过固液分离，用去离子水进行洗涤，然后在120℃下干燥12h后即得固体I；

[0071] 步骤3、将0.5g固体I置于10g乙醇中进行超声处理，超声功率50W，超声时间6h后进行离心、去离子水洗涤、80℃烘干6h得到固体II；

[0072] 步骤4、将0.3g固体II加入60mL的2mol/L的盐酸溶液中，在25℃下搅拌2h，经离心、去离子水洗涤、80℃烘干6h得到无序片状斜发沸石。

[0073] 实施例3

[0074] 本发明提供一种无序堆积且具有片状形貌的斜发沸石的合成方法,包括:

[0075] 步骤1、将0.3776g氢氧化钠、1.0593g氢氧化钾、0.4812g氧化铝、0.2465g十八烷基三甲基氯化铵和17.0mL去离子水混合均匀并且在150℃下充分搅拌至澄清,再加入5.2mL (30wt%)硅溶胶,配制出溶液I;

[0076] 步骤2、将溶液I放入反应釜中,加入7.5g晶种(60目天然斜发沸石),在200℃下经过12h晶化,取釜,待冷却至室温,经过固液分离,用去离子水进行洗涤,然后在120℃下干燥6h后即得固体I;

[0077] 步骤3、将0.5g固体I置于20g甲醇中进行超声处理,超声功率50W,超声时间1h后进行离心、去离子水洗涤、120℃烘干6h得到固体II;

[0078] 步骤4、将0.3g固体II加入30mL的2mol/L的硝酸溶液中,在40℃下搅拌5h,经离心、去离子水洗涤、80℃烘干6h后得到无序片状斜发沸石。

[0079] 实施例4

[0080] 本发明提供一种无序堆积且具有片状形貌的斜发沸石的合成方法,包括:

[0081] 步骤1、将0.3776g氢氧化钠、1.0593g氢氧化钾、0.4812g氧化铝、0.2465g二癸基二甲基氯化铵和17.0mL去离子水混合均匀并且在180℃下充分搅拌至澄清,再加入5.2mL (30wt%)硅溶胶,配制出溶液I;

[0082] 步骤2、将溶液I放入反应釜中,加入3.5g晶种(80目天然斜发沸石),在200℃下经过48h晶化,取釜,待冷却至室温,经过固液分离,用去离子水进行洗涤,然后在150℃下干燥3h后即得固体I;

[0083] 步骤3、将0.5g固体I置于20g丁醇中进行超声处理,超声功率100W,超声时间1h后进行离心、去离子水洗涤,150℃烘干3h得到固体II;

[0084] 步骤4、将0.3g固体II加入30mL的2mol/L的硝酸溶液中,在40℃下搅拌5h,经离心、去离子水洗涤、80℃烘干3h后得到无序片状斜发沸石。

[0085] 实施例5

[0086] 本发明提供一种无序堆积且具有片状形貌的斜发沸石的合成方法,包括:

[0087] 步骤1、将0.5192g氢氧化钠、0.7268g氢氧化钾、0.7362g氧化铝、0.3839g双十二烷基二甲基氯化铵和35.0mL去离子水混合均匀并且在150℃下充分搅拌至澄清,再加入8.8mL (30wt%)硅溶胶,配制出溶液I;

[0088] 步骤2、将溶液I放入反应釜中,加入0.5g晶种(60目天然斜发沸石),在150℃下经过72h晶化,取釜,待冷却至室温,经过固液分离,用去离子水进行洗涤,然后在120℃下干燥6h后即得固体I;

[0089] 步骤3、将0.5g固体I置于20g丁醇中进行超声处理,超声功率100W,超声时间1h后进行离心、去离子水洗涤、120℃烘干6h得到固体II;

[0090] 步骤4、将0.3g固体II加入30mL的2mol/L的盐酸溶液中,在40℃下搅拌5h,经离心、去离子水洗涤、120℃烘干6h后得到无序片状斜发沸石。

[0091] 实施例6

[0092] 本发明提供一种无序堆积且具有片状形貌的斜发沸石的合成方法,包括:

[0093] 步骤1、将0.5192g氢氧化钠、0.7268g氢氧化钾、0.9627g氧化铝、0.3947g十八烷基三甲基氯化铵和35.0mL去离子水混合均匀并且在室温下充分搅拌至澄清,再加入17.6258g

水玻璃,配制出溶液I;

[0094] 步骤2、将溶液I放入反应釜中,加入2.5g晶种(60目合成斜发沸石),在200℃下经过48h晶化,取釜,待冷却至室温,经过固液分离,用去离子水进行洗涤,然后在120℃下干燥3h后即得固体I;

[0095] 步骤3、将0.5g固体I置于20g丁醇中进行超声处理,超声功率100W,超声时间1h后进行离心、去离子水洗涤、120℃烘干3h得到固体II;

[0096] 步骤4、将0.3g固体II加入30mL的2mol/L的硝酸溶液中,在40℃下搅拌5h,经离心、去离子水洗涤、120℃烘干3h后得到无序片状斜发沸石。

[0097] 实施例7

[0098] 本发明提供一种无序堆积且具有片状形貌的斜发沸石的合成方法,包括:

[0099] 步骤1、将0.3776g氢氧化钠、1.0593g氢氧化钾、1.6147g硝酸铝、0.4300g十六烷基三甲基溴化铵和68.0mL去离子水混合均匀并且在180℃下充分搅拌至澄清,再加入17.2815g水玻璃,配置出溶液I;

[0100] 步骤2、将步骤1配制的溶液I放入反应釜中,加入0.9g晶种(80目天然斜发沸石),在100℃下经过84h晶化,取釜,待冷却至室温,经过固液分离,用去离子水进行洗涤,然后在120℃下干燥6h后即得固体I;

[0101] 步骤3、将0.3g固体I置于10g丙醇中进行超声处理,超声功率70W,超声时间4h后进行离心、去离子水洗涤、120℃烘干6h得到固体II;

[0102] 步骤4、将0.3g固体II加入30mL的2mol/L的硝酸溶液中,在40℃下搅拌5h,经离心、去离子水洗涤、120℃烘干6h后得到无序片状斜发沸石。

[0103] 实施例8

[0104] 本发明提供一种无序堆积且具有片状形貌的斜发沸石的合成方法,包括:

[0105] 步骤1、将0.3776g氢氧化钠、1.0593g氢氧化钾、1.6147g硫酸铝、0.2465g十二烷基二甲基苄基氯化铵和17.0mL去离子水混合均匀并且在150℃下充分搅拌至澄清,再加入17.2815g水玻璃,配制出溶液I;

[0106] 步骤2、将溶液I放入反应釜中,加入2g晶种(80目合成斜发沸石),在100℃下经过84h晶化,取釜,待冷却至室温,经过固液分离,用去离子水进行洗涤,然后在150℃下干燥6h后即得固体I;

[0107] 步骤3、将0.3g固体I置于10g丙醇中进行超声处理,超声功率70W,超声时间4h后进行离心、去离子水洗涤、150℃烘干6h得到固体II;

[0108] 步骤4、将0.3g固体II加入30mL的2mol/L的磷酸溶液中,在40℃下搅拌5h,经离心、去离子水洗涤、150℃烘干6h后得到无序片状斜发沸石。

[0109] 实施例9

[0110] 本发明提供一种无序堆积且具有片状形貌的斜发沸石的合成方法,包括:

[0111] 步骤1、将0.5192g氢氧化钠、0.7268g氢氧化钾、0.7362g氢氧化铝、0.2902g十六烷基三甲基溴化铵和35.0mL去离子水混合均匀并且在150℃下充分搅拌至澄清,再加入8.8mL(30wt%),配制出溶液I;

[0112] 步骤2、将溶液I放入反应釜中,加入0.3g晶种(60目合成斜发沸石),在150℃下经过72h晶化,取釜,待冷却至室温,经过固液分离,用去离子水进行洗涤,然后在120℃下干燥

3h后即得固体I；

[0113] 步骤3、将0.5g固体I置于50g甲醇中进行超声处理，超声功率70W，超声时间4h后进行离心、去离子水洗涤、120℃烘干3h得到固体II；

[0114] 步骤4、将0.1g固体II加入10mL的2mol/L的磷酸溶液中，在40℃下搅拌5h，经离心、去离子水洗涤、120℃烘干3h后得到无序片状斜发沸石。

[0115] 实施例10

[0116] 本发明提供一种无序堆积且具有片状形貌的斜发沸石的合成方法，包括：

[0117] 步骤1、将0.1600g氢氧化钠、0.8520g硝酸铝、0.2465g十二烷基二甲基苄基氯化铵和14.5mL去离子水混合均匀并且在150℃下充分搅拌至澄清，再加入7.2815g水玻璃，配制出溶液I；

[0118] 步骤2、将溶液I放入反应釜中，加入6.6g晶种（80目天然斜发沸石），在150℃下经过72h晶化，取釜，待冷却至室温，经过固液分离，用去离子水进行洗涤，然后在150℃下干燥6h后即得固体I；

[0119] 步骤3、将0.5g固体I置于50g甲醇中进行超声处理，超声功率50W，超声时间8h后进行离心、去离子洗涤、150℃烘干6h得到固体II；

[0120] 步骤4、将0.1g固体II加入10mL的2mol/L的磷酸溶液中，在40℃下搅拌5h，经离心、去离子洗涤、150℃烘干6h后得到无序片状斜发沸石。

[0121] 实施例11

[0122] 本发明提供一种无序堆积且具有片状形貌的斜发沸石的合成方法，包括：

[0123] 步骤1、将0.1600g氢氧化钠、0.4489g氢氧化钾、0.8520g硝酸铝、0.2465g十二烷基二甲基苄基氯化铵和14.5mL去离子水混合均匀并且在150℃下充分搅拌至澄清，再加入7.2815g水玻璃，配制出溶液I；

[0124] 步骤2、将溶液I放入反应釜中，加入0.3g晶种（60目合成斜发沸石），在140℃下经过36h晶化，取釜，待冷却至室温，经过固液分离，用去离子水进行洗涤，然后在150℃下干燥6h后即得固体I；

[0125] 步骤3、将0.5g固体I置于50g乙醇中进行超声处理，超声功率50W，超声时间8h后进行离心、去离子水洗涤、150℃烘干6h得到固体II；

[0126] 步骤4、将0.1g固体II加入10mL的2mol/L的硫酸溶液中，在40℃下搅拌5h，经离心、去离子水洗涤、150℃烘干6h后得到无序片状斜发沸石。

[0127] 实施例12

[0128] 本发明提供一种无序堆积且具有片状形貌的斜发沸石的合成方法，包括：

[0129] 步骤1、将0.1600g氢氧化钠、0.4489g氢氧化钠、0.8520g硝酸铝、0.2465g十二烷基二甲基苄基氯化铵和14.5mL去离子水混合均匀并且在150℃下充分搅拌至澄清，再加入7.2815g水玻璃，配制出溶液I；

[0130] 步骤2、将步骤1配制的溶液I放入反应釜中，加入1g晶种（80目天然斜发沸石），在140℃下经过36h晶化，取釜，待冷却至室温，经过固液分离，用去离子水进行洗涤，然后在120℃下干燥6h后即得固体I；

[0131] 步骤3、将0.5g固体I置于50g乙醇中进行超声处理，超声功率50W，超声时间8h后进行离心、去离子水洗涤、120℃烘干6h得到固体II；

[0132] 步骤4、将0.5g固体Ⅱ加入5mL的2mol/L的硫酸溶液中,在20℃下搅拌8h,经离心、去离子水洗涤、120℃烘干6h后得到无序片状斜发沸石。

[0133] 实施例13

[0134] 本发明提供一种无序堆积且具有片状形貌的斜发沸石的合成方法,包括:

[0135] 步骤1、将0.1600g氢氧化钠、0.4489g氢氧化钾、0.8520g硝酸铝、0.2465g十二烷基二甲基苄基氯化铵和14.5mL去离子水混合均匀并且在150℃下充分搅拌至澄清,再加入7.2815g水玻璃,配制出溶液I;

[0136] 步骤2、将溶液I放入反应釜中,加入1g晶种(80目合成斜发沸石),在140℃下经过36h晶化,取釜,待冷却至室温,经过固液分离,用去离子水进行洗涤,然后在120℃下干燥6h后即得固体I;

[0137] 步骤3、将0.3g固体I置于12g乙醇中进行超声处理,超声功率50W,超声时间6h后进行离心、去离子水洗涤、120℃烘干6h得到固体Ⅱ;

[0138] 步骤4、将0.2g固体Ⅱ加入4mL的1mol/L的硝酸溶液中,在80℃下搅拌8h,经离心、去离子水洗涤、120℃烘干6h后得到无序片状斜发沸石。

[0139] 实施例14

[0140] 本发明提供一种无序堆积且具有片状形貌的斜发沸石的合成方法,包括:

[0141] 步骤1、将0.1600g氢氧化钠、0.4489g氢氧化钠、0.8520g硝酸铝、0.2465g十二烷基二甲基苄基氯化铵和14.5mL去离子水混合均匀并且在150℃下充分搅拌至澄清,再加入3.600g白炭黑,配制出溶液I;

[0142] 步骤2、将溶液I放入反应釜中,加入0.5g晶种(80目合成斜发沸石),在140℃下经过96h晶化,取釜,待冷却至室温,经过固液分离,用去离子水进行洗涤,然后在80℃下干燥3h后即得固体I;

[0143] 步骤3、将0.3g固体I置于12g乙醇中进行超声处理,超声功率50W,超声时间6h后进行离心、去离子水洗涤、80℃烘干3h得到固体Ⅱ;

[0144] 步骤4、将0.2g固体Ⅱ加入4mL的1mol/L的硫酸溶液中,在80℃下搅拌8h,经离心、去离子水洗涤、80℃烘干3h后得到无序片状斜发沸石。

[0145] 实施例15

[0146] 本发明提供一种无序堆积且具有片状形貌的斜发沸石的合成方法,包括:

[0147] 步骤1、将0.1600g氢氧化钠、0.2244g氢氧化钾、0.8520g硝酸铝、0.2465g十二烷基二甲基苄基氯化铵和14.5mL去离子水混合均匀并且在150℃下充分搅拌至澄清,再加入3.600g白炭黑,配制出溶液I;

[0148] 步骤2、将溶液I放入反应釜中,加入0.5g晶种(80目合成斜发沸石),在140℃下经过96h晶化,取釜,待冷却至室温,经过固液分离,用去离子水进行洗涤,然后在150℃下干燥3h后即得固体I;

[0149] 步骤3、将0.3g固体I置于12g乙醇中进行超声处理,超声功率50W,超声时间6h后进行离心、去离子水洗涤、150℃烘干3h得到固体Ⅱ;

[0150] 步骤4、将0.2g固体Ⅱ加入4mL的2mol/L的硫酸溶液中,在80℃下搅拌8h,经离心、去离子水洗涤、150℃烘干3h后得到无序片状斜发沸石。

[0151] 实施例16

[0152] 本发明提供一种无序堆积且具有片状形貌的斜发沸石的合成方法,包括:

[0153] 步骤1、将0.1600g氢氧化钠、0.2244g氢氧化钠、0.3279g偏铝酸钠、0.2089g十八烷基三甲基氯化铵和30.0mL去离子水混合均匀并且在180℃下充分搅拌至澄清,再加入3.600g白炭黑,配制出溶液I;

[0154] 步骤2、将溶液I放入反应釜中,加入0.5g晶种(80目合成斜发沸石),在140℃下经过96h晶化,取釜,待冷却至室温,经过固液分离,用去离子水进行洗涤,然后在150℃下干燥6h后即得固体I;

[0155] 步骤3、将0.3g固体I置于12g乙醇中进行超声处理,超声功率50W,超声时间6h后进行离心、去离子水洗涤,150℃烘干6h得到固体II;

[0156] 步骤4、将0.2g固体II加入4mL的2mol/L的硫酸溶液中,在80℃下搅拌8h,经离心、去离子水洗涤、150℃烘干6h后得到无序片状斜发沸石。

[0157] 本发明的优点为:

[0158] 本发明可成功合成出无序堆积且具有片状形貌的斜发沸石,合成出的斜发沸石无杂相且具有良好的结晶度;同时,合成方法具有产率高、能耗低、操作易行等特点,尤其适合规模化工业生产。

[0159] 以上仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

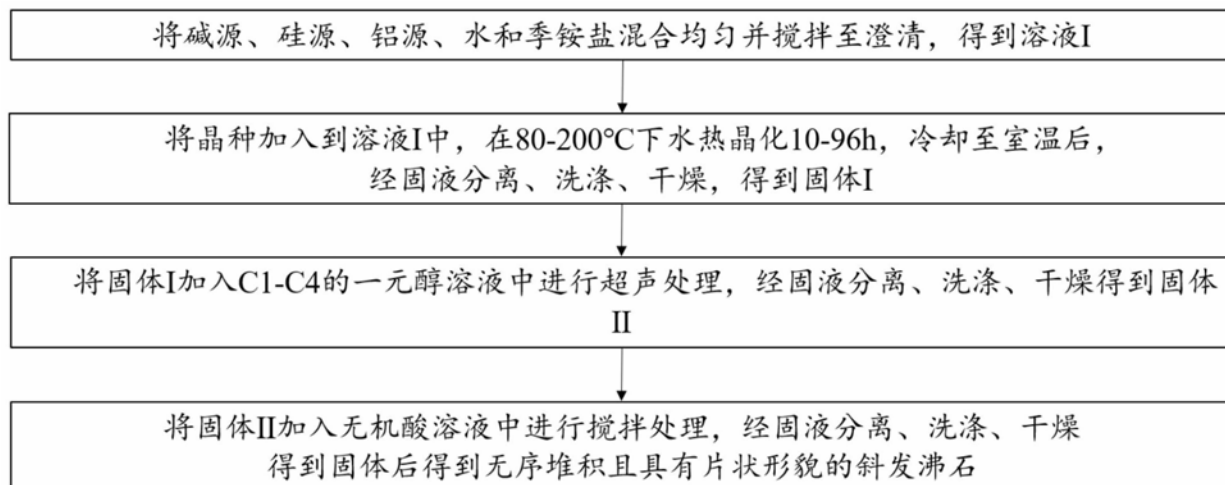


图1

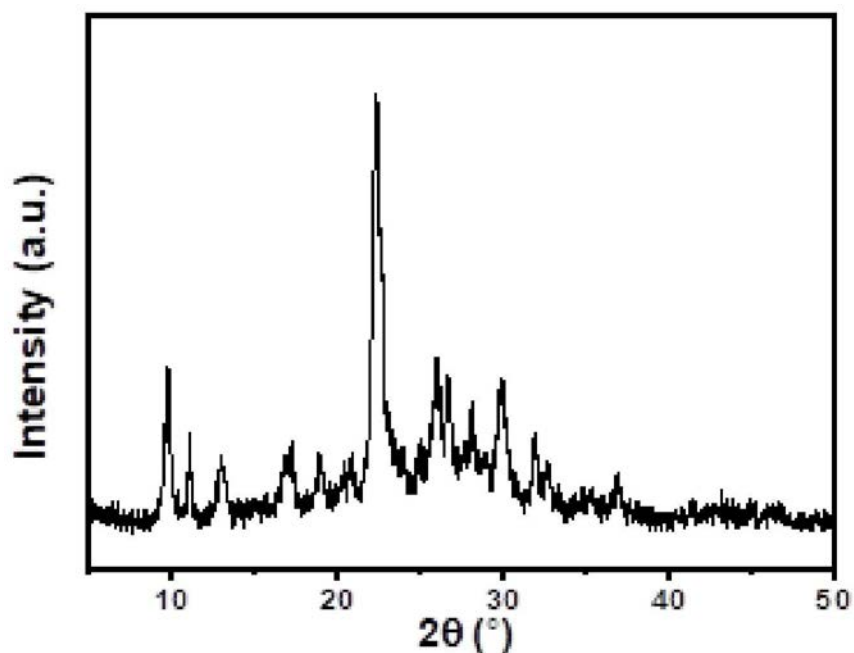


图2

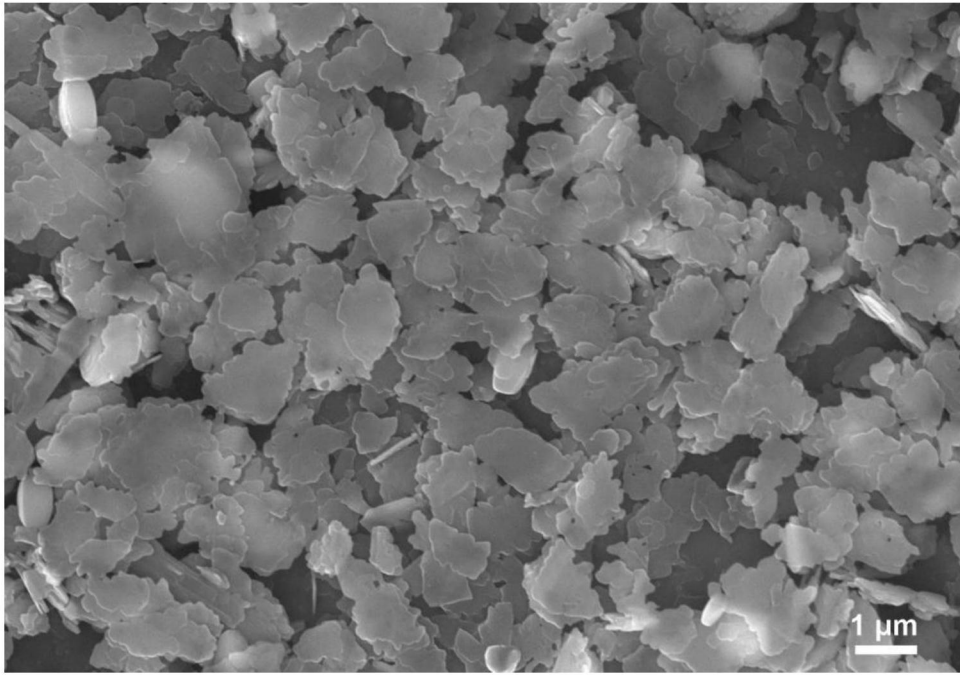


图3