



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103101926 B

(45) 授权公告日 2014. 10. 15

(21) 申请号 201110353565. 4

(22) 申请日 2011. 11. 10

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22 号

专利权人 中国石油化工股份有限公司抚顺
石油化工研究院

(72) 发明人 凌凤香 杨卫亚 王少军 沈智奇

(51) Int. Cl.

C01B 39/04 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101862669 A, 2010. 10. 20,

WO 03043937 A2, 2003. 05. 30,

CN 1249270 A, 2000. 04. 05,

Avelino Corma 等. IM-5: A Highly Thermal
and Hydrothermal Shape-Selective Cracking
Zeolite. 《Journal of Catalysis》. 2002, (第
206 期),

审查员 王甜甜

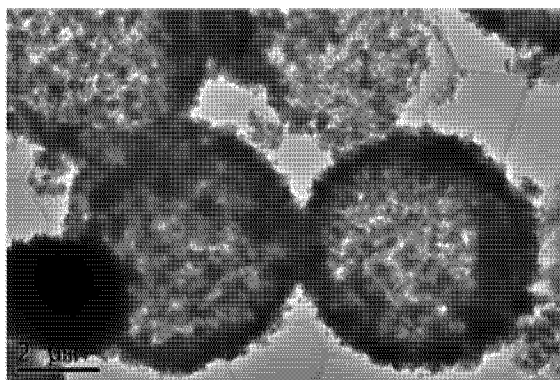
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54) 发明名称

一种空心球形 IM-5 分子筛及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种 IM-5 分子筛空心球及其合成方法。向常规 IM-5 分子筛合成体系中添加较多量的长碳链的阳离子季铵盐表面活性剂,通过表面活性剂的胶束作用,生成 IM-5 分子筛空心球,空心球的壁是由 10-200nm 的 IM-5 小晶粒组成,该结构有利于反应过程的物料传质。



1. 一种空心球形 IM-5 分子筛,其特征在于:空心球形 IM-5 分子筛的空心球外径为 2-10 μm ,空心球的壁由 10-200nm 的 IM-5 小晶粒构成。

2. 根据权利要求 1 所述的空心球形 IM-5 分子筛,其特征在于:空心球壁厚为 50-500nm。

3. 一种权利要求 1 所述空心球形 IM-5 分子筛的制备方法,其特征在于包括如下过程:

(1) 将碱源、模板剂、铝源、水、硅源和阳离子表面活性剂混合,在适宜温度下搅拌混合物生成溶胶;碱源为氢氧化钠、氢氧化钾或氢氧化锂;模板剂为 1,1'-(戊甲撑)二(1-甲基吡咯烷鎓)溴化物;铝源为硝酸铝、氯化铝或硫酸铝;硅源为白炭黑、硅酸、硅醇盐、硅溶胶或硅胶;表面活性剂为碳链长度为 12-16 的阳离子季铵盐,其对应的阴离子为溴离子或氯离子;

反应混合物以下列物质计的摩尔配比为:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 40-70

R/SiO_2 为 0.30-0.45, R 指模板剂

$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 为 50-90

OH^-/SiO_2 为 0.60-0.75

阳离子表面活性剂的用量以整个体系的重量计,含量为 2%-5%;

(2) 将步骤(1)的混合物在水热反应釜中升温至 160-185 $^{\circ}\text{C}$ 水热晶化 7-12 天后,取出并分离固体产物,干燥后得到 IM-5 分子筛,其形态为空心球。

4. 根据权利要求 3 所述的方法,其特征在于:步骤(1)中,搅拌温度为 20-70 $^{\circ}\text{C}$,搅拌时间为 1-24 小时。

5. 根据权利要求 3 所述的方法,其特征在于:步骤(1)中,搅拌温度为 55-65 $^{\circ}\text{C}$,搅拌时间为 10-20 小时。

6. 根据权利要求 3 所述的方法,其特征在于:表面活性剂为十六烷基三甲基溴化铵、十四烷基三甲基溴化铵或十二烷基三甲基溴化铵。

7. 根据权利要求 3 所述的方法,其特征在于:步骤(2)中,水热晶化温度为 165-175 $^{\circ}\text{C}$ 。

一种空心球形 IM-5 分子筛及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种 IM-5 分子筛及其合成方法,属于无机材料制备领域。

背景技术

[0002] 微孔分子筛材料具有规则的孔道、较大的表面积广泛应用于吸附、分离、化工、催化等领域。近年来,一些新型结构的分子筛材料已经不断被合成出来。

[0003] IM-5 分子筛是以双季铵盐为模板剂合成的一种新型沸石。IM-5 分子筛与 ZSM-5 的孔道结构类似,拥有二维 10MR 交错孔道,且热稳定和水热稳定性较高,在石蜡裂化、正丁烯异构化、合成气制汽油等石油化工领域具有较强的催化应用前景。

[0004] Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000, 162:175-189, 以 1,1'-(戊甲撑)二(1-甲基吡咯烷鎓)溴化物为模板剂,在添加溴化钠促进剂的条件下,175℃静态水热条件下得到 IM-5 分子筛。

[0005] Journal of Catalysis 215 (2003) 151-170,以 1,1'-(戊甲撑)二(1-甲基吡咯烷鎓)溴化物为模板剂,在 160℃动态水热条件下得到 IM-5 分子筛。

[0006] CN1234012A、CN11406120C 公开了 IM-5 分子筛及其合成方法。通过添加额外的 NU-88 粉末为晶种,在 170℃下水热晶化得到 IM-5 分子筛。

[0007] 通过研究上述文献合成的产物可知,现有技术所得 IM-5 分子筛在形貌上为二维棒状,棒的一般直径为 50nm 以上,长度一般为 200-2000nm。

[0008] 分子筛材料除具有棒状、条状、块状或球状等形状外,目前空心球结构的分子筛的制备引起人们很大的兴趣。因为这种特殊的中空结构往往会引发材料的一些特殊的性能,尤其体现在催化、吸附、药物的控制释放、纳米光电等领域。

[0009] 目前分子筛空心球主要通过聚苯乙烯微球做模板,结合层层自组装及水热或气相转化晶化法制备。典型的相关文献有:Chem. Commun., 2000, 2161-2162 和 Adv. Mater. 2006, 18, 801-806。这种以聚合物微球为硬模板的制备分子筛空心球的方法,操作步骤繁琐、可控性较差,成本较高。

[0010] CN101618336A 利用炭黑粒子做模板,通过旋转水热晶化制备了 MCM-22 分子筛空心球。所用炭黑模板较聚苯乙烯微球模板来源广泛成本低廉,但由于炭黑粒子的不均匀性及颗粒尺寸一般在 20 微米以上,所得空心球的粒度较大,孔壁相应单薄,因此空心球容易破碎。

[0011] 可见,目前由分子筛空心球的合成一般采用聚合物微球及炭黑等硬模板来合成,可控性不强,硬模板的用量相对较多,烧除困难,同时模板的烧除会带来大量的环境污染。

发明内容

[0012] 本发明提供了一种以软模板法合成 IM-5 分子筛空心球的方法。根据本发明的方法,在通常的制备 IM-5 分子筛的水热体系下,通过引入阳离子表面活性剂可获得 IM-5 分子

筛空心球,空心球的壁由 10-200nm 的 IM-5 小晶粒构成。

[0013] 本发明空心球形 IM-5 分子筛,空心球的外径为 2-10 μm ,空心球的壁由 10-200nm 的 IM-5 小晶粒构成,空心球壁厚为 50-500nm。

[0014] 本发明空心球形 IM-5 分子筛的制备方法如下:

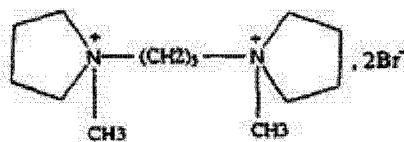
[0015] (1) 将碱源、模板剂、铝源、水、硅源和阳离子表面活性剂混合,在适宜温度下搅拌混合物生成溶胶;

[0016] (2) 将步骤(1)的混合物在水热反应釜中升温至 160-185 $^{\circ}\text{C}$ 水热晶化 7-12 天后,取出并分离固体产物,干燥后得到 IM-5 分子筛,其形态为空心球。

[0017] 步骤(1)中,搅拌温度为 20-70 $^{\circ}\text{C}$,优选为 55-65 $^{\circ}\text{C}$,搅拌时间为 1-24 小时,优选为 10-20 小时。

[0018] 步骤(1)中,所述碱源为氢氧化钠、氢氧化钾或氢氧化锂,优选为氢氧化钠。所述的模板剂为 1,1'-(戊甲撑)二(1-甲基吡咯烷鎓)溴化物,英文名称为 1,1'-(Pentamethylene)bis(1-methylpyrrolidinium),结构式为:

[0019]



[0020] 所述铝源为硝酸铝、氯化铝或硫酸铝,优选为硝酸铝。所述的硅源为白炭黑、硅酸、硅醇盐、硅溶胶或硅胶,优选为白炭黑。所述的表面活性剂为碳链长度为 12-16 的阳离子季铵盐,其对应的阴离子为溴离子或氯离子,优选为溴离子。碳链长度为 12-16 的阳离子季铵盐,包括但不限于十六烷基三甲基溴化铵,十四烷基三甲基溴化铵,十二烷基三甲基溴化铵。

[0021] 步骤(1)中,反应混合物以下列物质计的摩尔配比为:

[0022] $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 40-70

[0023] R/SiO_2 为 0.30-0.45, R 指模板剂

[0024] $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 为 50-90

[0025] OH^-/SiO_2 为 0.60-0.75

[0026] 阳离子表面活性剂的用量以整个体系的重量计,含量为 2%-5%。

[0027] 步骤(2)中,水热晶化温度优选为 165-175 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0028] 本发明在常规水热合成 IM-5 分子筛体系中添加了较大量的碳链长度为 12-16 的阳离子季铵盐,这种季铵盐表面活性剂在溶胶体系中形成球形胶束,在球形胶束外侧,由于电荷作用,溶胶粒子沿其聚集,并在随后的水热阶段成核并晶化生长,最终形成球壁由 IM-5 小晶粒构成的空心分子筛微球,该结构有利于物料传质。得到的产品在石蜡裂化、正丁烯异构化、合成气制汽油等领域具有独特的反应性能。

[0029] 本发明的以季铵盐的胶束为软模板的分子筛空心球的制备方法,模板剂用量少,容易烧除,产生的排放物少,对环境污染小。所得产品颗粒均匀,可控性强。

附图说明

[0030] 图 1 为本发明实施例 1 制备的 IM-5 分子筛空心球的低倍透射电镜图像;

[0031] 图 2 为本发明实施例 1 制备的 IM-5 分子筛空心球的高倍透射电镜图像；

[0032] 图 3 为本发明实施例 1 制备的 IM-5 分子筛空心球的 XRD 曲线。

具体实施方式

[0033] 实施例 1

[0034] 将氢氧化钠、1,1'-(戊甲撑)二(1-甲基吡咯烷鎓)溴化物,硝酸铝,水,白炭黑和十六烷基三甲基溴化铵混合,按以下物质计的摩尔配比如下: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=40$, $\text{OH}/\text{SiO}_2=0.62$, $\text{R}/\text{SiO}_2=0.45$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=50$ 。以整个体系的重量计,十六烷基三甲基溴化铵含量为 3%。然后将混合物在 60℃ 的水浴中搅拌至均匀的溶胶,溶胶在搅拌的同时保持恒温 12 小时以预凝胶。之后,将凝胶转移到水热反应釜中,升温到 165℃,水热晶化 10 天,然后自然冷却,过滤干燥后得到分子筛原粉。经 XRD 测试,所得产物皆为结晶良好的 IM-5 分子筛,以低倍 TEM 观察形貌,为空心球,外直径约 5 μm ;而高倍透射电镜观察时,其壁由尺寸为 10-200nm 不均的小颗粒组成。

[0035] 实施例 2

[0036] 将氢氧化钠、1,1'-(戊甲撑)二(1-甲基吡咯烷鎓)溴化物,硝酸铝,水,白炭黑和十六烷基三甲基溴化铵混合,按以下物质计的摩尔配比如下: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$, $\text{OH}/\text{SiO}_2=0.70$, $\text{R}/\text{SiO}_2=0.40$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=65$ 。以整个体系的重量计,十六烷基三甲基溴化铵含量为 4%。然后将混合物在 60℃ 的水浴中搅拌至均匀的溶胶,溶胶在搅拌的同时保持 12 小时的恒温预凝胶。之后,将凝胶转移到水热反应釜中,升温到 170℃,水热晶化 8 天,然后自然冷却,过滤干燥后得到分子筛原粉。经 XRD 测试,所得产物为 IM-5 分子筛,以低倍 TEM 观察形貌,为空心球,外直径约 8 μm ;而高倍透射电镜观察时,其壁由尺寸为 40-200nm 不均的小颗粒组成。

[0037] 实施例 3

[0038] 将氢氧化钠、1,1'-(戊甲撑)二(1-甲基吡咯烷鎓)溴化物,硝酸铝,水,白炭黑和十二烷基三甲基溴化铵混合,按以下物质计的摩尔配比如下: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=70$, $\text{OH}/\text{SiO}_2=0.73$, $\text{R}/\text{SiO}_2=0.45$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=85$ 。以整个体系的重量计,十六烷基三甲基溴化铵含量为 4%。然后将混合物在 60℃ 的水浴中搅拌至均匀的溶胶,溶胶在搅拌的同时保持 20 小时的恒温预凝胶。之后,将凝胶转移到水热反应釜中,升温到 175℃,水热晶化 7 天,然后自然冷却,过滤干燥后得到分子筛原粉。经 XRD 测试,所得产物为 IM-5 分子筛,以低倍 TEM 观察形貌,为空心球,外直径约 4 μm ;而高倍透射电镜观察时,其壁由尺寸为 20-170nm 不均的小颗粒组成。

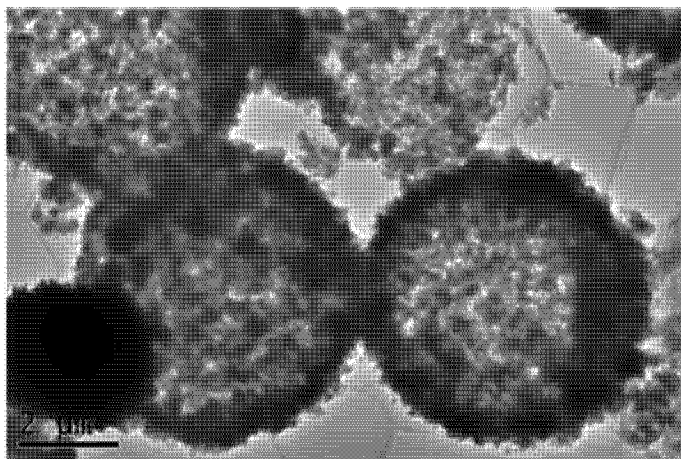


图 1

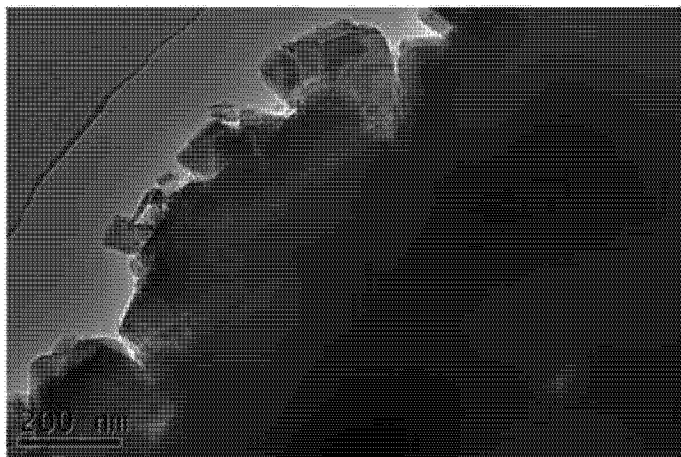


图 2

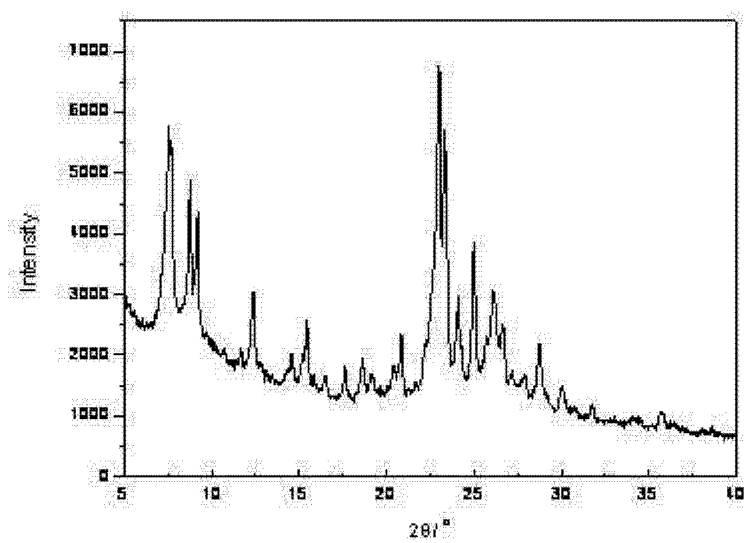


图 3