

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C01B 39/20 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510047511.X

[45] 授权公告日 2008年5月28日

[11] 授权公告号 CN 100390060C

[22] 申请日 2005.10.19

[21] 申请号 200510047511.X

[73] 专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲6号

共同专利权人 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 陈松

[56] 参考文献

US5716593A 1998.2.10

CN1608990A 2005.4.27

CN1388063A 2003.1.1

FR2644155A 1990.9.14

US5549881A 1996.8.27

审查员 索大鹏

[74] 专利代理机构 抚顺宏达专利代理有限责任公司

代理人 李微

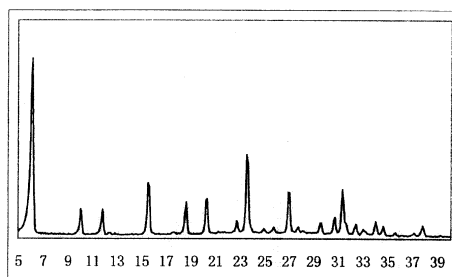
权利要求书2页 说明书9页 附图2页

[54] 发明名称

一种高硅八面沸石及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种高硅八面沸石及其制备方法，沸石的  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比为 6~20，XRD 光谱分析属于八面沸石中的 Y 型沸石，晶体颗粒形貌具有片状形貌。制备过程采用适宜的模板剂和较低的碱度条件下，不需导向剂(沸石晶种)，直接合成高硅铝比的八面沸石。本发明八面沸石硅铝比高，钠含量低，具有片状形貌，反应物料扩散速度快，选择性好。本发明方法简单，晶化时间短，生产效率高，适宜于工业生产。



1、一种高硅八面沸石，其特征在于沸石的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为6~20，XRD光谱分析属于八面沸石中的Y型沸石，晶体颗粒形貌具有片状形貌。

2、按照权利要求1所述的沸石，其特征所述的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比6~12。

3、一种权利要求1所述八面沸石的制备方法，其特征在于采用模板剂法在水热条件下直接合成，内容包括：将铝源、硅源、钠源和模板剂按照一定比例混合，混合物中各种原料的投料摩尔比为： $5\sim 50 \text{ SiO}_2 : 1.5\sim 15\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 0.05\sim 5.0$ 模板剂： $60\sim 420 \text{ H}_2\text{O}$ ；其中 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 摩尔比为0.05~0.8， $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 摩尔比为6~40；混合物在室温~70℃条件下搅拌并老化1-100小时形成均匀凝胶，在90-130℃条件下于反应釜自生压力下水热晶化24-240小时；所述的模板剂为有机碱类化合物和/或有机高分子化合物，其中有机碱类化合物选自四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵中的一种或几种，所述的有机高分子化合物选自分子量为200~10000的聚乙二醇中的一种或几种。

4、按照权利要求3所述的方法，其特征在于所述的晶化时间为24~120小时。

5、按照权利要求3所述的方法，其特征在于所述的 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 摩尔比为0.1~0.4， $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 摩尔比为10~22。

6、按照权利要求3所述的方法，其特征在于所述的铝源为硫酸铝、氯化铝、硝酸铝和铝酸钠中的一种或几种；硅源为水玻璃、硅胶和硅溶胶中的一种或几种；钠源为铝酸钠、氢氧化钠的一种或几种。

---

7、按照权利要求3所述的方法，其特征在于所述的水热晶化过程是一种伴随搅拌的动态过程，或者是无搅拌的静态过程。

8、按照权利要求3所述的方法，其特征在于所述的水热晶化过程是先搅拌然后无搅拌的动态和静态结合水热晶化过程。

## 一种高硅八面沸石及其制备方法

### 技术领域

本发明涉及一种八面沸石及其制备方法，特别是在水热条件下采用模板合成法制备的具有超笼结构的高硅铝比沸石。

### 背景技术

沸石分子筛是具有独特孔结构的规整晶体结构，主要是结晶硅铝酸盐。沸石分子筛有很多种类，每一种都有特定尺寸和形状的孔道。沸石分子筛由硅氧四面体或铝氧四面体通过氧桥形成环状结构，然后进一步联结成各种笼结构。八面沸石（FAU型沸石）就是由 $\beta$ 笼和六角柱笼构成，通过它们围成八面沸石笼得名。八面沸石包括X型和Y型，两者的差别在于铝含量不同，也就是硅铝比（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ）不同，一般X型大约在2—3，而Y型在3—5，它们通常都采用水热晶化法合成。

由于八面沸石笼可以进一步形成具有较大空腔的超笼结构，使得八面沸石在多相催化过程中，尤其是需要良好扩散性的大分子多相催化过程中得到了广泛应用，例如石油化工技术领域中的重油催化裂化过程和加氢裂化过程等。虽然同属于八面沸石，X沸石由于硅铝比低，不仅结构不稳定，而且其酸性质也达不到催化反应要求，因此多用作吸附剂或干燥剂，而Y沸石具有相对较好的结构稳定性而广泛用作各种裂化催化剂的组分。

在碱性介质下合成出的Y沸石是通过碱金属如钠离子来平衡骨架电荷，八面沸石骨架中钠和铝的分子个数是等量的，合成的Y沸石原粉是钠型的，其氧化钠含量大约10w%左右。由于大量钠离子的存在，钠型Y沸石的酸度很低，因此在Y沸石的实际应用中，要将其转化成氢型产物，通常采用铵盐交换等方法。

Y沸石中的钠离子在Y沸石中的位置有三种，其中位于六角柱笼的钠离子尤其难以交换出来，因此要把钠离子降低到0.2w%以下，不仅要经过多次铵盐交换，而且其间还要经历高温焙烧过程。

另一方面，为了提高Y沸石的热稳定性尤其是水热稳定性，通常要进一步提高Y沸石原粉的硅铝比，硅铝比的提高也会提高单个酸性中心的酸强度而带来更好的催化裂解性能。要把Y沸石原粉的硅铝比提高，方法主要有化学脱铝和物理脱铝，前者如气相四氯化硅脱铝补硅、氟硅酸铵脱铝补硅、酸脱铝等，后者如水热处理等，但无论什么方法都是这一系列的后处理过程在实际生产中都是很繁琐的。

归属于八面沸石的NaY，通常采用在碱性水热环境下的导向剂（沸石晶种导向）法制备。对于NaY的合成，具体地说就是先在高碱度环境下制备出Y沸石晶种，然后加入到NaY合成的混合凝胶体系中。我们知道，晶种胶是指含有尚未完全结晶的晶核前体的胶体，晶种胶的老化可以增加晶核前体的数量，这些晶核前体在凝胶溶胶体系中充当了成核中心。这种方法通常很难合成出较高硅铝比的八面型沸石，而如果能直接合成出具有高硅铝比的八面型沸石将省却很多的后处理过程。因此，是否可以像一些非八面型沸石那样，采用模板方法合成高硅铝比的FAU沸石，逐渐引起关注。

US5716593公开了一种先挤出成型再晶化合成的沸石催化剂制备方法，涉及FAU沸石的制备，方法是将有有机模板剂、硅源、铝源和水混合后再干燥直到形成一种可挤出成型的膏状物，然后将其装入小瓶中放入底部有水的高压釜中晶化合成。虽然该专利的投料硅铝比在6—15，但这并不意味着其产物具有高的硅铝比，虽然专利没有公开其产物的硅铝比，但专利指出了一系列清除分子筛中没有进入分子筛骨架的氧化硅的后处理过程，因此可以推定其产品分子筛的硅铝比应低于投料的硅铝比。该专利合成的水/氧化硅比很低，要求不超过6，因此不能很好地使原料中的无定形硅结合到分子筛骨架中并保证良好的结晶度。该专利方法中碱的用量较大，如投料中 $M^+/SiO_2 = 0.2-1.0$ （摩尔比）， $M^+$ 为碱金属，碱的用量换算为 $Na_2O/SiO_2$ 的摩尔比为0.4~2.0，碱量过高

虽然由利于Y型沸石的形成，但过高会导致产品硅铝比的急剧下降，该方法得到的沸石产品的实际骨架硅铝比并不高，该专利只是提供了一种方法，没有提供产品性质数据，而按其方法制备的沸石硅铝比只有5左右（投料硅铝比12时）。

US5549881公开了一种八面沸石制备方法，该专利也采用有机模板剂合成某种具有八面型沸石结构特征的分子筛复合物，但它特别要求添加室温下长时间老化的硅铝酸钠晶种。专利涉及使用的晶种是在高碱性条件下制备的，特别要求在室温下晶化时间长达6—16天。该方法单纯使用模板剂而不用晶种辅助，晶化时间会很长，生产效率很低，但这种方法由于采用了晶种，应该归类于导向剂法，电镜下沸石形貌为多棱状颗粒。

## 发明内容

本发明的目的是在于给出一种具有超笼结构的沸石原粉，在较短的晶化时间内得到硅铝比较高的八面沸石。

本发明八面沸石 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比不小于6，一般为6~20，优选为6~12。另外，本发明模板法合成的高硅八面沸石晶体颗粒形貌（扫描电镜）与现有技术得到的高硅八面沸石明显不同，更类似于同属八面沸石的EMT分子筛的片状形貌。

本发明涉及的沸石原粉具有超笼结构，在XRD光谱分析中表现出八面沸石XRD衍射特征，与同属于八面沸石类的Y型沸石的XRD衍射特征相近，按分子筛分类规则，属于八面沸石中的Y型沸石，是一种高硅铝比具有片状形貌的高硅铝比Y型沸石。具体地说属于具有片状形貌非规则的Y型沸石。

本发明八面沸石采用模板剂法在水热条件下直接合成，具体内容包括：

将铝源、硅源、钠源和模板剂按照一定比例混合，混合物中各种原料的投料摩尔比为： $5\sim 50 \text{ SiO}_2 : 1.5\sim 15 \text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 0.05\sim 5.0$ 模板剂： $60\sim 420 \text{ H}_2\text{O}$ 。其中 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 摩尔比为0.05~0.8，优选为0.1~0.4， $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 摩尔比为6~40，优选为10~22。

模板剂为有机碱类化合物和/或有机高分子化合物。其中，有机碱类化合物主要选自烷基氢氧化铵类化合物，如四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵等中的一种或几种。所述的有机高分子化合物选自聚醇类化合物，如分子量为200~10000聚乙二醇中的一种或几种。两种模板剂可以单独使用，也可以混合使用，混合使用时比例可以不限。

混合物在室温~70℃条件下搅拌并老化1-100小时形成均匀凝胶，在90-130℃条件下于反应釜自生压力下水热晶化24-240小时，优选24~120小时。

现有技术中合成高硅八面沸石主要采用导向剂法，即在高钠条件下制备八面沸石晶种，以此晶种为导向剂合成最终的八面沸石产品；或在高钠条件下直接合成八面沸石。本发明采用模板剂法直接在水热条件下合成了高硅铝比的八面沸石，通过采用适宜的模板剂，在钠用量相对较低的情况下，不需要在高钠条件下先制得沸石晶种，可以得到高硅铝比的八面沸石。并且本发明方法合成时间短，特别是采用聚醇类化合物时，合成时间更短，可以大大提高合成效率。本发明的八面沸石具有更高硅铝比，更好的结晶度，较低的钠含量和更大的酸性。使用晶种合成出的八面沸石晶粒形貌与用本发明模板剂法合成出的八面沸石由明显不同，前者通常为多棱的颗粒，而后者为具有更多平整表面的碎片状的倾向于片状的非规则形貌，其中片状类似于同样具有超笼结构的采用昂贵剧毒冠醚做模板剂合成的EMT分子筛。在催化反应过程，片状形貌颗粒可以大大提高分子的扩散速度，减少不必要的二次反应，提高反应选择性，同时也提供了更多的外表面，有利于物料的表面反应面，因此从这个意义上说本发明模板合成的八面沸石很适合作为催化剂组分。

## 附图说明

图1是实施例1合成的八面沸石XRD图，横坐标为 $2\theta$ 角。

图2是实施例1合成的八面沸石扫描电镜图。

图3是实施例3合成的八面沸石XRD图，横坐标为 $2\theta$ 角。

图4是实施例3合成的八面沸石扫描电镜图。

图5实比较例1合成的八面沸石扫描电镜图。

## 具体实施方式

本发明高硅铝比八面沸石的合成具体过程可以包括如下步骤：

- (1) 将铝源、硅源、钠源和模板剂按照一定比例混合；
- (2) 在不超过70℃条件下搅拌并老化1-100小时形成均匀凝胶；
- (3) 将混合凝胶移入反应釜并密闭；
- (4) 在90-130℃条件下于反应釜自生压力下水热晶化24-240小时；
- (5) 将晶化产物过滤并干燥后得到沸石原粉。

在水热晶化过程中，在按照合成沸石所需要的配比将铝源、硅源、钠源和模板剂按照一定比例混合后，还需要一定时间的老化过程，目的是使混合体系形成均匀的凝胶，有利于后续晶化过程，譬如减少晶化诱导期，提高结晶度等。按照本发明，所涉及的沸石在90-130℃条件下于反应釜自生压力下水热晶化24-240小时。

铝源、硅源、钠源可以采用本领域常规的各种原料。铝源如硫酸铝、氯化铝、硝酸铝的一种或几种。硅源如水玻璃、硅胶和硅溶胶中的一种或几种，优选硅溶胶。钠源可以是铝酸钠（同时也是铝源之一）、氢氧化钠的一种或几种。

本发明所涉及的水热晶化过程可以是一种伴随搅拌的动态过程，或者是无搅拌的静态过程。最好，按照本发明过程的水热晶化过程是先搅拌然后无搅拌的动态和静态结合水热晶化过程。静态有利于成核，动态晶化过程促进传质传热而有利于得到均匀的产品，也可以采用动态和静态结合的方式，采用动态和静态结合方式时，两者时间比例可以为1：0.1~10。采用动态和静态结合时，先在静态下合成，然后在动态下合成，这样操作有利于提高晶化速度，并得到均匀的产品。无论采取什么方式，都是本发明的范围，而具体采用什么方式，决定于合成规模或生产规模的大小以及设备的实际情况。如上



述，按本发明的沸石原粉，其XRD分析衍射峰形和位置具有如附图给出的XRD图谱。

下面通过实施例和比较例进一步说明本发明的方案和效果。（其中的百分比，w%均为重量百分比）

### 实施例1

以硅溶胶为硅源，铝酸钠为铝源，四乙基氢氧化铵为模板剂，水热晶化合成本发明沸石。反应物配料摩尔比： $n(\text{SiO}_2) : n(\text{模板剂}) : n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{H}_2\text{O}) = 8 : 0.8 : 3.5 : 1 : 140$ 。合成方法：按反应物配料比把氢氧化钠和铝酸钠加入20%的四乙基氢氧化铵溶液中，混合均匀后再加入硅溶胶。将上述混合物在40℃下搅拌6小时后再在室温老化24小时，移入高压釜中，密闭，采用静态在110℃晶化120h。晶化完毕后，将产物过滤，水洗后在110℃干燥，然后在550℃焙烧脱除模板剂得到样品A。A的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为7.2，XRD图见附图一，电镜图见图三。

### 实施例2

以水玻璃为硅源，铝酸钠为铝源，聚乙二醇6000为模板剂，水热晶化合成本发明沸石。反应物配料摩尔比： $n(\text{SiO}_2) : n(\text{模板剂}) : n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{H}_2\text{O}) = 6 : 0.16 : 2.0 : 1 : 130$ 。合成方法：按反应物配料摩尔比，把氢氧化钠和铝酸钠溶解于水中，搅拌30分钟后加入聚乙二醇6000，继续搅拌至溶解后再加入硅溶胶。将上述混合物在30℃下搅拌12小时后，室温放置一夜后移入带聚四氟乙烯的高压釜中，密闭，在搅拌状态下（100转/分）110℃晶化120h。晶化完毕后，将产物过滤，水洗后在110℃干燥，然后在550℃焙烧脱除模板剂得到样品B。B的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为10.6，XRD图见附图二，电镜图见图四。

### 实施例3

以水玻璃为硅源，氯化铝为铝源，四乙基氢氧化铵为模板剂，水热晶化合成本发明沸石。反应物配料摩尔比： $n(\text{SiO}_2):n(\text{模板剂}):n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{H}_2\text{O})=15:0.5:6.0:1:170$ 。合成方法：按反应物配料摩尔比，把氢氧化钠和铝酸钠加入到20%四丙基氢氧化铵溶液中，混合均匀后再加入硅溶胶。将上述混合物在40℃下搅拌6小时后再在室温老化24小时，移入高压釜中，密闭，先在静态在于110℃晶化24h，然后在动态在于110℃晶化48h（搅拌速度200转/分）。晶化完毕后，将产物过滤，水洗后在110℃干燥，然后在550℃焙烧脱除模板剂得到样品C。C的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为9.1。

#### 实施例4

以固体硅胶为硅源，硝酸铝为铝源，四乙基氢氧化铵为模板剂，水热晶化合成本发明沸石。反应物配料摩尔比： $n(\text{SiO}_2):n(\text{模板剂}):n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{H}_2\text{O})=45:3.0:15:1:320$ 。合成方法：按反应物配料摩尔比，把氢氧化钠和铝酸钠加入到20%四乙基氢氧化铵溶液中，加入聚乙二醇2000，混合均匀后再加入硅溶胶，两种模板剂用量摩尔比为1:1。将上述混合物在65℃下搅拌12小时后再在室温老化12小时，移入高压釜中，密闭，搅拌状态下（100转/分）在120℃晶化72h。晶化完毕后，将产物过滤，水洗后在110℃干燥，然后在550℃焙烧脱除模板剂得到样品D。D的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为12.6。

#### 实施例5

以水玻璃为硅源，铝酸钠和氯化铝为铝源，聚乙二醇400为模板剂，水热晶化合成本发明沸石。反应物配料摩尔比： $n(\text{SiO}_2):n(\text{模板剂}):n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{H}_2\text{O})=24:2.0:2.0:1:230$ 。合成方法：按反应物料摩尔比，把氢氧化钠、铝酸钠加入到水中，搅拌30分钟后加入聚乙二醇400，再加入氯化铝（加入量为总 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的30%），继续搅拌均匀后再加入水玻璃。将上述混合物在30℃下搅拌12小时后，室温放置一夜后移入带聚四氟乙烯的高压釜中，密闭，在搅拌状态下（50转/分）110℃晶化96h。晶化完毕后，将产物过滤，

水洗后在110℃干燥，然后在550℃焙烧脱除模板剂得到样品E。E的SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>摩尔比为11.3。

### 比较例1

按US5549881方法。首先制备晶种：配料比 12.5(SiO<sub>2</sub>)：13.33(Na<sub>2</sub>O)：(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)：267(H<sub>2</sub>O)；过程为将氢氧化铝加入到溶解有氢氧化钠的水中的到铝酸钠溶胶，然后再缓慢加入硅酸钠，补足水后剧烈搅拌均匀后，室温下放置16天使用。

其次，以硅溶胶为硅源，四丁基氢氧化铵为模板剂，水热晶化合成本发明沸石，反应物配料摩尔比：n(SiO<sub>2</sub>)：n(模板剂)：n(Na<sub>2</sub>O)：n(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)：n(H<sub>2</sub>O)=18：3.6：1.2：1：275。方法：依次把59g氢氧化钠和75g氢氧化铝加入到100g水中，加热搅拌溶解后再补足水直到250g，得到铝酸钠溶液；另外，将42.5g硅溶胶（氧化硅含量40%）、11.9g上述室温老化16天的晶种、63.7g四丁基氢氧化铵和上述得到的铝酸钠溶液5.17g、7.44g硫酸铝溶液（50%硫酸铝浓度）并补水到135g；将上述混合物在30℃下搅拌12小时后，室温放置一夜后移入带聚四氟乙烯的高压釜中，密闭，在静态下110℃晶化分别120h、240h。120h晶化产品为无定型，240h得到晶化产品，将产物过滤，水洗后在110℃干燥，然后在550℃焙烧脱除模板剂得到样品F。F的SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>摩尔比为6.5。电镜图见图五，可以看出其晶体颗粒的形貌为不规则多棱体颗粒，颗粒粒径较大。

### 比较例2

按US5716593方法，把51.6g铝酸钠加入到150.2g硅溶胶中混合搅拌10分钟（投料SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>摩尔比为12），然后依次加入11.3g氢氧化钠和349.6g四乙基氢氧化铵并继续混合搅拌4小时，然后加入60g水成膏状物，再在66度下加热使得混合物中挥发物减重50%即总重减少230g，室温下密闭一夜后放入坩锅中，再将坩锅放入底部有12ml水的高压釜中，在110℃晶化160h。晶化完毕

---

后，将产物过滤，水洗后在110℃干燥，然后在550℃焙烧脱除模板剂得到对比样品G，G的SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>摩尔比为5.2。

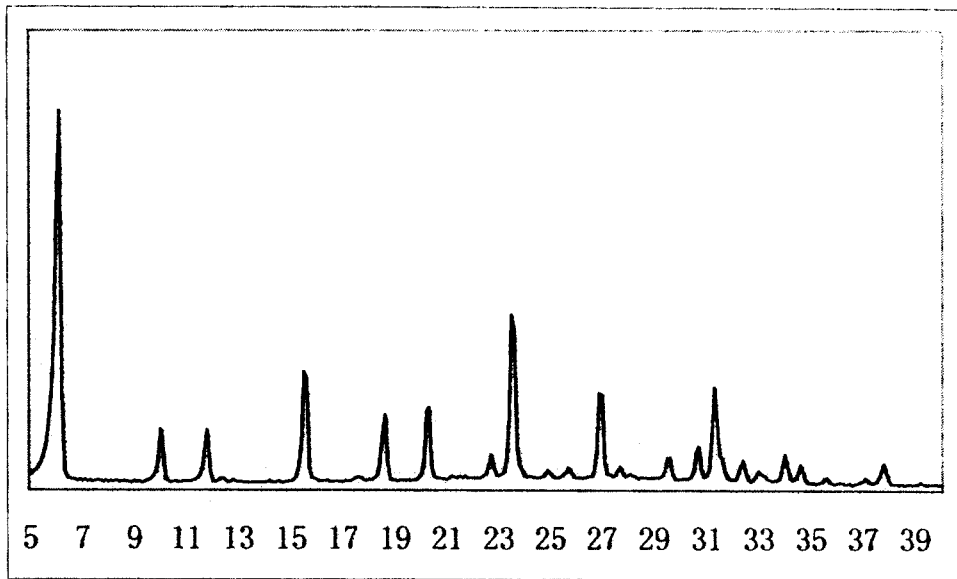


图1

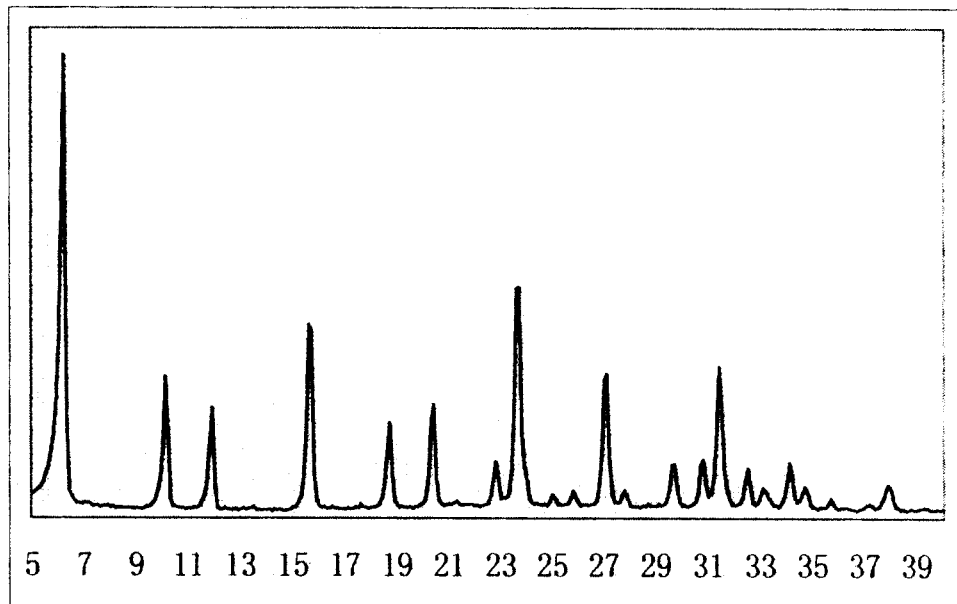


图2



图3

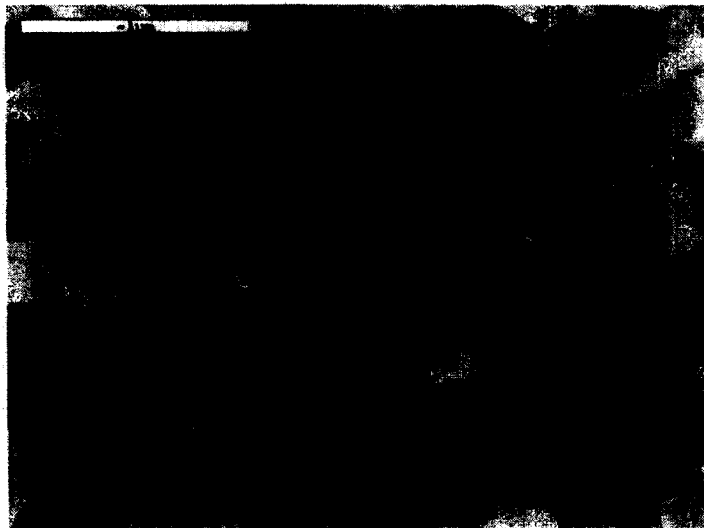


图4



图5