(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106999901 B
(45)授权公告日 2020.06.16

(21)申请号 201580045441.6

(22)申请日 2015.09.10

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106999901 A

(43)申请公布日 2017.08.01

(30)优先权数据
1458592 2014.09.12 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.02.23

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/FR2015/052412 2015.09.10

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2016/038307 FR 2016.03.17

(73)专利权人 阿肯马法国公司
地址 法国科隆布

(72)发明人 S.尼古拉 G.奥尔蒂斯 L.布维耶 C.卢茨

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 刘维升 黄念

(51)Int.Cl.
*B01J 20/18*(2006.01)
*B01J 20/30*(2006.01)
*C01B 39/20*(2006.01)
*C01B 39/22*(2006.01)
*C01B 39/24*(2006.01)

(56)对比文件
US 2012227584 A1,2012.09.13,
US 2012227584 A1,2012.09.13,
CN 103214003 A,2013.07.24,
CN 1127367 C,2003.11.12,
US 5447709 A,1995.09.05,
CN 103429532 A,2013.12.04,
Junsu Jin et al..“Facile Synthesis of Mesoporous Zeolite Y with Improved Catalytic Performance for Heavy Oil Fluid Catalytic Cracking”.《INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH》.2014,第53卷(第8期),第3406-3408页.

审查员 崔皎洁

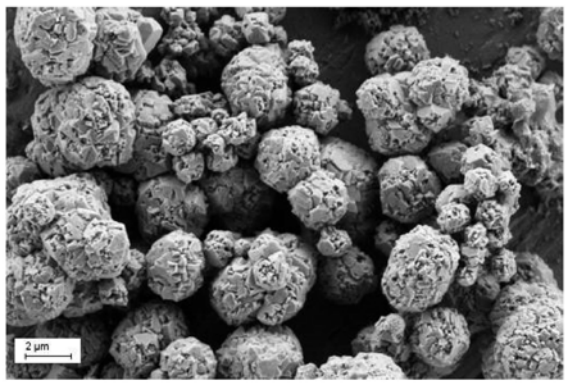
权利要求书2页 说明书12页 附图2页

(54)发明名称

沸石纳米晶体团聚物

(57)摘要

本发明涉及沸石材料,其呈FAU沸石纳米晶体团聚物形式,本发明还涉及制备所述材料的方法,本发明涉及由所述材料与粘合剂制备的沸石聚结物,以及本发明还涉及所述材料和聚结物作为吸附剂的用途,其用于气相或液相分离操作,特别地,用于气体或液体流的分离方法。




CN 106999901 B

1.一种FAU沸石纳米晶体团聚物形式的沸石材料,其具有至少以下特征:

• Si/Al原子比为1至1.4,包括端值,

• 外表面积为20$m^2 \cdot g^{-1}$至80$m^2 \cdot g^{-1}$,

• 纳米晶体的数均直径为50nm至500nm,包括端值,和

• 数均团聚物尺寸为0.2μm至10μm,其中所述沸石纳米晶体是选自沸石X、MSX和LSX的FAU型沸石纳米晶体。

2.如权利要求1所述的沸石材料,其中所述沸石的可交换位点被离子占据,所述离子选自水合氢离子、锂、钠、钾、钙、钡离子。

3.如权利要求1所述的沸石材料,其中外表面积为30$m^2 \cdot g^{-1}$至80$m^2 \cdot g^{-1}$。

4.如权利要求1所述的沸石材料,其中外表面积为40$m^2 \cdot g^{-1}$至60$m^2 \cdot g^{-1}$。

5.如权利要求1所述的沸石材料,其中纳米晶体的数均直径为50nm至400nm,包括端值。

6.如权利要求1所述的沸石材料,其中纳米晶体的数均直径为100nm至400nm,包括端值。

7.如权利要求1所述的沸石材料,其中纳米晶体的数均直径为100nm至300nm,包括端值。

8.如权利要求1所述的沸石材料,其中数均团聚物尺寸为0.3μm至10μm。

9.如权利要求1所述的沸石材料,其中数均团聚物尺寸为0.5μm至8μm。

10.如权利要求1所述的沸石材料,其中所述沸石纳米晶体是FAU X型沸石纳米晶体。

11.如权利要求2所述的沸石材料,其中所述沸石的可交换位点被离子占据,所述离子选自锂、钠、钾、钙和钡离子。

12.一种制备如权利要求1至2中任一项所述的沸石纳米晶体团聚物的方法,其使用控制剂和使用成核剂接种的步骤。

13.如权利要求12所述的方法,包括至少以下步骤:

a)通过在0℃至60℃的温度下混合二氧化硅源与氧化铝源,制备“生长”凝胶,

b)在0℃至60℃的温度下向来自步骤a)的生长凝胶中加入成核剂,

c)向反应介质中加入至少一种控制剂,

d)通过升高温度进行结晶反应,

e)过滤和洗涤所获得的沸石晶体,和

f)干燥和煅烧。

14.如权利要求13所述的方法,其中所述生长凝胶包含二氧化硅源、氧化铝源、强无机碱和水的均匀混合物。

15.如权利要求12至14中任一项所述的方法,其中所述成核剂选自成核凝胶、晶体、矿物颗粒、粘土及其混合物。

16.如权利要求12至14中任一项所述的方法,其中所使用的一种或多种控制剂的量使得一种或多种起始控制剂/$Al_2O_3$摩尔比为0.001至0.15,包括端值。

17.如权利要求16所述的方法,其中所使用的一种或多种控制剂的量使得一种或多种起始控制剂/$Al_2O_3$摩尔比为0.001至0.12,包括端值。

18.如权利要求12至14中任一项所述的方法,其中所述控制剂选自有机硅烷。

19.如权利要求12至14中任一项所述的方法,其中所述控制剂选自N-苯基氨基丙基三

甲氧基硅烷(SIP)、氨基丙基三甲氧基硅烷(APTMS)、异丁基三乙氧基硅烷(IBTES)、十八烷基三甲氧基硅烷(ODTMS)、甲硅烷基聚合物、[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]十八烷基二甲基氯化铵(TPOAC),以及它们两种或多种以所有比例的混合物。

20.如权利要求19所述的方法,其中所述控制剂选自N-苯基氨基丙基三甲氧基硅烷(SIP)和[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]十八烷基二甲基氯化铵(TPOAC)。

21.一种沸石聚结物,其包含至少一种如权利要求1至11中任一项所述的FAU沸石纳米晶体团聚物形式的沸石材料和至少一种粘合剂,所述粘合剂含量小于或等于30%。

22.如权利要求21所述的沸石聚结物,其中所述粘合剂含量小于或等于20%。

23.如权利要求21所述的沸石聚结物,其中所述粘合剂含量小于或等于15%。

24.如权利要求1至11中任一项所述的材料或根据权利要求21-23中任一项所述的沸石聚结物作为吸附剂的用途。

25.如权利要求24所述的用途,其中如权利要求1至11中任一项所述的材料或根据权利要求21-23中任一项所述的沸石聚结物用于气相或液相分离操作。

26.如权利要求24所述的用途,其中如权利要求1至11中任一项所述的材料或根据权利要求21-23中任一项所述的沸石聚结物用于选自如下的方法:分离气态或液态流的方法、气相压力-调节吸附方法、气相或液相温度-调节吸附方法、在无再生的固定床中的吸附方法、以及在模拟移动床中的分离方法。

# 沸石纳米晶体团聚物

[0001] 本发明涉及沸石领域,特别是非常小的晶体形式的沸石,更特别是纳米晶体形式的沸石。本发明还涉及制备纳米晶体形式的这种沸石的方法,以及它们通过与粘合剂聚结(agglomeration)制备沸石吸附剂的用途。

[0002] 当需要优异的转化性能时,利用非常小尺寸,特别是纳米级的沸石晶体是非常感兴趣的。目前主要有三种用于获得小尺寸晶体的合成方法,如许多出版物中所教导的(参见例如T.Tago和T.Masuda,Zeolite Nanocrystals-Synthesis and Applications,第8章,“Nanocrystals”,由INTECH公开,(2010),326页或Vuong-Gia Thanh,Ph.D 学位论文“Synthesis and characterization of nanozeolites”,2006年12月,University of Laval,Quebec)。

[0003] 这三种合成方法可概括如下:

[0004] 1)在非常稀释的介质中和在低温下合成,大部分时间低于室温;这些技术具有在工业上长且不经济的缺点;

[0005] 2)在有限空间中的合成,例如碳基质的孔、微乳液液滴、聚合物水凝胶等;和

[0006] 3)任选地在有机溶剂存在下使用生长抑制剂合成,其在成熟阶段后被引入到反应混合物中并且用于限制晶体生长;由于相对长的合成时间,这些方法是不经济的;T. Tago等(同上)提出例如非离子表面活性剂,例如聚氧乙烯-基醚或离子表面活性剂,例如十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)或双(2-乙基己基)磺基琥珀酸钠(AOT),其导致相对长的合成时间(大约几天)。

[0007] 专利申请JP2009155187公开了$SiO_2$ / $Al_2O_3$比为2至6的八面沸石型(FAU)的胶态沸石的合成,其具有第一平均直径在20nm和200nm之间的颗粒和第二平均直径在20nm和800nm之间的双分布(bipopulation),这些平均直径的比值在1至5的范围内,网络常数(UD)在24.60埃(Ångströms)和24.90埃(Ångströms)之间。所述申请的目的是获得非常少量聚结晶体。

[0008] 专利JP2008230886提供了通过用在非常长的熟化时间(即超过100小时)之后获得的核(即非常小的核)的透明溶液接种来合成相对均匀的小颗粒。因此,该方法因此出现不经济的和工业上不可取的缺点。

[0009] 然而,这种类型的纳米固体的合成,过滤和处理是困难的,不仅是由于所述固体的小尺寸,而且由于它们的低密度。

[0010] 尝试了使这种纳米固体处理更容易进行,例如,US2012100066所述,其教导了通过离心回收沸石纳米晶体随后与溶液接触(其允许晶体彼此聚结)的方式,。

[0011] 一些作者教导,这样的小沸石物体可以以更容易处理的次级颗粒的形式团聚,并且将保持令人满意的转移性能。因此,例如,专利申请US 20120227584提出了平均直径大于或等于0.8μm的FAU沸石纳米晶体团聚物,纳米晶体的平均直径小于或等于0.3μm,并且其中至少80%的初级粒子(纳米晶体)团聚。在这种情况下,在稀介质中进行的合成是长的而不经济的,因此在工业上是不可取的。

[0012] 此外,根据Dubinin-Raduskevitch体积和通过x射线衍射(XRD)获得的结晶相的纯

度,沸石物体必须具有基本的或甚至最大的结晶度。

[0013] 因此,目前仍然需要一种用于合成具有基本上或甚至最大结晶度的沸石纳米晶体团聚物的经济且易于工业化的方法。

[0014] 发明人现已发现,可以制备这种沸石纳米晶体,所述纳米晶体以团聚物(aggregate)的形式获得,因此易于处理,制备简单,快速和经济,因此易于适应工业规模。

[0015] 因此,根据第一主题,本发明涉及具有至少以下特征的FAU沸石纳米晶体团聚物形式的沸石材料:

[0016] • Si / Al原子比在1至1.4之间,包括端点值,

[0017] • 外表面积在20$m^2 \cdot g^{-1}$至80$m^2 \cdot g^{-1}$之间,优选在30$m^2 \cdot g^{-1}$至80$m^2 \cdot g^{-1}$之间,更优选在40$m^2 \cdot g^{-1}$至60$m^2 \cdot g^{-1}$之间,

[0018] • 纳米晶体的数均直径在50nm至500nm之间,优选在50nm至400nm之间,更优选在100nm至400nm之间,更优选在100nm至300nm之间,包括端点值,和

[0019] • 数均团聚物尺寸在0.2μm至10μm之间,优选在0.3μm至10μm之间,更优选在0.5μm至8μm之间。

[0020] 根据优选的实施方案,根据本发明的沸石纳米晶体是FAU型沸石纳米晶体,特别地,沸石选自沸石X、MSX和LSX。术语“沸石MSX”(中等二氧化硅X)是指FAU型沸石,其Si / Al原子比在约1.05和约1.15之间,包括端点值。术语“沸石LSX”(低二氧化硅X)是指具有等于约1的Si / Al原子比的FAU型沸石。最特别优选FAU X型沸石。

[0021] 与根据现有技术已知的沸石材料相比,上述特征给出了根据本发明团聚沸石纳米晶体形式的沸石材料具有改进并且完全令人惊讶和有利的性质。特别地,这些沸石纳米晶体团聚物具有非常有利的晶间介孔性(inter-crystalline mesoporosity),以在其中需要这种性质的应用中进一步改善转化性能。

[0022] 术语“晶间介孔”是指在被聚结(agglomerated)/ 团聚(aggregated)在一起的填充晶体之间观察到的直径大于约2nm的空腔。术语“填充晶体”是指根据本说明书后面概述的分析技术,没有表观介孔隙性,即在透射电子显微镜下不可见介孔隙性的晶体。

[0023] 根据本发明的沸石纳米晶体团聚物的尺寸通过使用扫描电子显微镜(SEM)观察的它们的数均直径表示,如后所述。

[0024] 如下所述,形成本发明的团聚物的沸石纳米晶体的尺寸也通过使用扫描电子显微镜(SEM)观察的它们的数均直径表示。本发明还具有使得可以调节和控制纳米晶体的尺寸和团聚物的尺寸的优点,特别是作为下面概述的合成条件的函数,特别是作为成核剂和控制剂的函数。

[0025] 在本发明中,通过应用Harkins-Jura方程,通过后面描述的t-图方法从氮吸附等温线测量外表面积。

[0026] 根据本发明沸石纳米晶体团聚物是包含连接到晶体间介孔网络的微孔网络的固体,因此使得可以调和沸石活性位点可及性的性质和所述沸石的结晶度和微孔性的那些性质。因此,本发明的沸石纳米晶体具有意想不到的性质,并且在其工业应用领域中提供新的观点。

[0027] 此外,根据本领域技术人员公知和通常在沸石材料上进行的离子交换技术,本发明的沸石纳米晶体团聚物可以进行一次或多次阳离子交换(例如与碱金属或碱土金属盐)。

本发明的沸石纳米晶体团聚物，其中沸石的可交换位点被选自水合氢离子(hydronium)，锂，钠，钾，钙，钡等的离子占据，更优选选自锂，钠，钾，钙和钡离子。

[0028] 根据第二方面，本发明涉及用于制备刚刚描述的沸石纳米晶体团聚物的方法。本发明的方法特别具有易于实施并且易于转移到工业规模的优点，这尤其可以获得高的合成材料产率以及方法的稳定性(robustness)和快速性。

[0029] 更具体地，根据本发明的合成所述沸石纳米晶体团聚物的方法使用控制剂以及使用成核剂如凝胶、晶体、矿物颗粒等接种(seeding)的步骤，如稍后在本发明的描述。

[0030] 术语“控制剂”是指用于控制沸石晶体的晶体生长，同时可以获得最佳结晶度的化合物。可用于本发明方法的控制剂有利地选自表面活性剂，结构化剂，晶体生长抑制剂，分散剂和通常用于合成沸石材料的其它化学化合物。

[0031] 根据优选的方面，可用于本发明方法中的控制剂包含至少一个硅原子，更优选选自有机甲硅烷基化合物，更优选选自有机硅烷。根据另一个优选的方面，控制剂是包含至少一个氮原子，更优选至少一个胺官能团，更优选至少一个铵官能团的化合物。在非常优选的控制剂中，可以提及由使用至少一种胺和/或铵官能团官能化的有机硅烷制得。

[0032] 更确切地，根据本发明的制备沸石纳米晶体团聚物的方法包括至少以下步骤：

[0033] a)通过在0℃至60℃的温度下混合二氧化硅源与氧化铝源来制备“生长”凝胶，

[0034] b)在0℃至60℃的温度下向来自步骤a)的生长凝胶中加入成核剂，

[0035] c)向反应介质中加入至少一种控制剂，

[0036] d)通过升高温度进行结晶反应，

[0037] e)过滤和洗涤所获得的沸石晶体，和

[0038] f)干燥和煅烧。

[0039] 应当理解，添加控制剂的步骤c)可以与步骤a)和/或b)同时或者在步骤a)和/或b)之前和/或之后进行。在任何情况下，优选在结晶步骤d)之前，控制剂存在于反应介质中。然而，优选在步骤b)之后加入控制剂。此外，可以在步骤a)，b)，c)和d)之间设想滞后时间(间隙时间(resting time)，有或没有搅拌)。

[0040] 根据一个优选的方面，生长凝胶包括二氧化硅源(例如硅酸钠)、氧化铝源(例如三水合氧化铝)、强无机碱(例如氢氧化钠、氢氧化钾或氢氧化钙，可提及主要的和最常用的)和水的均匀混合物。

[0041] 本发明方法的特征在于使用接种(步骤b))技术与至少一种本领域技术人员熟知的成核剂，所述成核剂选自例如成核凝胶，晶体，例如沸石晶体，任何性质的矿物颗粒，例如粘土，并且以非限制性方式，例如高岭土，偏高岭土等，以及它们的混合物。

[0042] 根据优选的方面，成核剂是成核凝胶，更优选地，所述成核凝胶包含二氧化硅源(例如硅酸钠)、氧化铝源(例如三水合氧化铝)，强无机碱(主要的和最常用的那些，例如氢氧化钠、氢氧化钾或氢氧化钙)，以及水的均匀混合物。

[0043] 混合物(生长凝胶和/或成核凝胶)的均匀性可以根据本领域技术人员熟知的任何方法获得，例如，并且以非限制性方式，使用桨式搅拌器，混合器，或者使用如专利EP0818418中所述的阿基米德螺旋型混合器。

[0044] 作为非限制性实例，在具有设定为300rpm的阿基米德螺杆的3升反应器中，在几分钟至几十分钟之间，通常在20分钟至30分钟之间获得令人满意的均匀性。

[0045] 该混合物通常在0℃至60℃，优选10℃至40℃的温度下制备，并且由于实践和经济原因，更优选在室温下制备该混合物，例如在25℃。均化时间通常小于2小时。

[0046] 如前所述，本发明的方法的特征尤其在于，根据例如在专利US3947482中定义的概念，向如此获得的生长凝胶中加入成核剂，优选成核凝胶。加入的成核剂的量可以在宽比例内变化，并且，相对于生长凝胶的重量，加入的成核凝胶的量通常可以为0.1重量％至20重量％，优选0.5重量％至15重量％，更优选1重量％至10重量％，包括端点值。

[0047] 当成核剂是沸石晶体时，其优选是与期望合成的沸石性质相同的沸石晶体。晶种(沸石晶体)的数均直径可以在宽的比例内变化，并且例如通常在0.1μm至10μm之间，优选在0.1μm至5μm之间，更优选在0.1μm至1μm之间。根据优选的实施方案，将晶种(沸石晶体)以水性悬浮液的形式引入。引入的晶种的量也可以在宽比例内变化，并且通常相对于生长凝胶的总重量通常为0.1重量％至10重量％。

[0048] 根据本发明的方法的特征还在于向步骤b)中获得的混合物[生长凝胶/成核剂]中加入至少一种如前定义的控制剂的步骤。

[0049] 根据优选的实施方案，控制剂有利地选自有机硅烷和更优选选自N-苯基氨基丙基三甲氧基硅烷(PHAPTMS，更通常以商品名“SIP”已知)，氨基丙基三甲氧基硅烷(APTMS)，异丁基三乙氧基硅烷(IBTES)，十八烷基三甲氧基硅烷(ODTMS)，[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]十八烷基二甲基氯化铵，[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]十六烷基氯化铵，[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]十二烷基二甲基氯化铵，[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]辛基氯化铵，N-[3-三甲氧基甲硅烷基)丙基]苯胺，3- [2-(2-氨基乙基氨基)乙基氨基]丙基三甲氧基硅烷，N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基] -N’-(4-乙烯基苄基)乙二胺，三乙氧基-3-(2-咪唑啉-1-基，1- [3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基] 脲，N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基] 乙二胺，[3-(二乙基氨基)丙基]三甲氧基硅烷，(3-缩水甘油基氧基丙基)三甲氧基硅烷，3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基甲基丙烯酸酯，[2-(环己烯基)乙基]三乙氧基硅烷，十二烷基三乙氧基硅烷，十六烷基三甲氧基硅烷，3-氨基丙基三甲氧基硅烷，(3-巯基丙基)三甲氧基硅烷，(3-氯丙基)三甲氧基硅烷等，其两种或更多种以所有比例的混合物。

[0050] 在上面列出的控制剂中，N-苯基氨基丙基三甲氧基硅烷(SIP)和[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]十八烷基二甲基氯化铵(TPOAC)是最特别优选的。

[0051] 也可以使用较高摩尔质量的控制剂，例如任选带有硅烷醇官能团的甲硅烷基聚合物，例如聚(氧乙烯)醚-烷基-三烷氧基硅烷和聚丙烯-氧化物-二胺-烷基-三甲氧基硅烷。

[0052] 除了上述控制剂之外，可以同时或依次添加一种或多种低聚的或聚合的添加剂，例如选自PPDA(聚合物聚二烯丙基二甲基铵)(Polymer Poly-DiallyldimethylAmmonium)，PVB(聚乙烯醇缩丁醛)(PolyVinyl Butyral)，聚(乙二醇)-嵌段-聚(丙二醇)-嵌段-聚(乙二醇)，以及例如已知的由BASF以商品名Pluronic® P123销售的那些。

[0053] 在本发明方法中使用的控制剂的量可以在宽的比例内变化，并且通常使得起始控制剂/ $Al_2O_3$摩尔比在0.001至0.15之间，优选0.001至0.12，包括端点值。

[0054] 在上面列出的有机硅烷类型的控制剂中，包含至少一个铵官能团的那些控制剂形成最特别适合于本发明方法的控制剂的亚组。

[0055] 在不包含任何铵官能团的有机硅烷中，可以提及的实例包括N- [3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]苯胺，3- [2-(2-氨基乙基氨基)乙基氨基]丙基三甲氧基硅烷，N- [3- (三甲

氧基甲硅烷基)丙基] -N’- (4-乙烯基苄基)乙二胺,三乙氧基-3-(2-咪唑啉-1-基)丙基硅烷,1- [3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]脲,N- [3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]乙二胺,[3-(二乙基氨基)丙基]三甲氧基硅烷,(3-缩水甘油氧基丙基)三甲氧基硅烷,甲基丙烯酸3-(三甲氧基甲硅烷基)丙酯,[2-(环己烯基)乙基]三乙氧基硅烷,十二烷基三乙氧基硅烷,十六烷基三甲氧基硅烷,(3-氨基丙基)三甲氧基硅烷,(3-巯基丙基)三甲氧基硅烷,(3-氯丙基)三甲氧基硅烷,N-苯基氨基丙基三甲氧基硅烷(SIP),氨基丙基三甲氧基硅烷(APTMS),异丁基三乙氧基硅烷(IBTES),十八烷基三甲氧基硅烷(ODTMS),甲硅烷基聚合物等,以及其两种或更多种以所有比例的混合物。

[0056] 在上面列出的控制剂中,N-苯基氨基丙基三甲氧基硅烷(SIP)是最特别优选的。

[0057] 在控制剂是不包含任何铵官能团和上述的有机硅烷的情况下,优选使用0.01至0.15,优选0.01至0.12之间的起始控制剂/ $Al_2O_3$摩尔比,包括端点值。

[0058] 在包含至少一个铵官能团的有机硅烷的控制剂中,优选使用选自[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]十八烷基二甲基氯化铵,[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]十六烷基二甲基氯化铵,[3- (三甲氧基甲硅烷基)丙基]十二烷基二甲基氯化铵,[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]辛基氯化铵等的那些,以及其所有比例的两种或更多种的混合物。

[0059] 在上面列出的控制剂中,最特别优选[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]十八烷基二甲基氯化铵或TPOAC。

[0060] 在包含至少一个铵官能团的有机硅烷的情况下,如上所述,优选使用0.001至0.015(包括端点值)的起始控制剂/ $Al_2O_3$摩尔比。

[0061] 控制剂的添加在搅拌下进行,例如如先前在步骤a)中所述,然后将混合物进行熟化步骤,优选在搅拌下,仍然在相同温度下进行,例如在25℃下搅拌,时间为几分钟至几十分钟,通常为1小时。

[0062] 在该熟化步骤之后,反应混合物仍然在搅拌下进入结晶步骤d),但是更慢,通常在20rpm和100rpm之间,例如在50rpm,并且将温度升高到通常在60℃和100℃之间,例如75℃。结晶所需的时间通常为几小时至几十小时,有利地为8小时至48小时。

[0063] 在结晶步骤结束时,通过过滤从反应介质中提取沸石纳米晶体,然后用一种或多种合适的水性和/或有机溶剂,优选水性溶剂洗涤,根据本领域技术人员已知的常规技术,最后在50℃和150℃之间干燥。

[0064] 纳米晶体和团聚物的平均尺寸可以特别地通过调节成核剂(成核凝胶或晶体,例如沸石晶体等)和/或控制剂的量和性质来控制。

[0065] 然后将干燥的纳米晶体团聚物进行煅烧,该步骤是获得准备用于本领域技术人员已知的并且使用沸石的应用中的固体所必需的。特别地,进行煅烧以除去控制剂,可以根据本领域技术人员已知的任何煅烧方法进行。例如,以非限制性方式,包含控制剂的沸石纳米晶体的煅烧可以在氧化性和/或惰性气体流下进行,特别是使用气体如氧气,氮气,空气,干燥和/或脱碳空气或贫氧空气,其在高于150℃,通常在180℃和800℃之间,优选在200℃和650℃之间的一个或多个温度下任选地干燥和/或脱碳(decarbonated)几小时,例如2至6小时。气体的性质,温度升高坡度和连续的温度阶段及其持续时间将根据控制剂的性质而调整。

[0066] 在干燥和/或煅烧步骤(步骤f))之前或之后,根据标准阳离子交换技术进行一次

或多次阳离子交换(例如用碱金属或碱土金属盐)未脱离本发明内容。

[0067] 如前所述,本发明的合成方法容易实施,并且在相对短的时间内,特别是在相对于现有技术中已知的合成方法减少至少4倍的时间内进行,而现有技术已知的合成方法时间非常长和/或在非常稀的介质中进行,这需要处理非常大体积的液体。

[0068] 然而,这种合成的简单性和速度不会损害如此获得的沸石纳米晶体团聚物的质量或性质。具体地,通过本发明的方法,可以提高对沸石纳米晶体团聚物结构的合成的选择性。

[0069] 事实上,利用现有技术的方法,沸石的微孔体积的增加和保持提高的相的纯度,通常小于5%,优选小于2%的污染相(除FAU沸石之外的沸石相),仅获得非常长的平均结晶时间,并且在相对低的温度(<80℃)下。然而,这些方法从未达到与本发明的那些相当的微孔体积。

[0070] 因此,与用于制备沸石纳米晶体团聚物的其它方法相比,本发明的方法更有效且更便宜,因为其仅在一个步骤中进行,具有相对短的持续时间(通常约一天)以及少量的控制剂,因此整体具有相对低的成本,或至少以有限的过量成本。

[0071] 这些沸石纳米晶体团聚物的使用在工业方法例如吸附、离子交换和分离中是特别有利的,并且还可以设想在通常使用沸石的任何技术领域中;特别是沸石纳米晶体团聚物形式的沸石材料可以用作吸附剂,特别是用于气相或液相分离操作,更特别地用于分离气态或液态流的方法,例如气相压力调节的吸附方法,气相或液相温度调节的吸附方法,在没有再生的固定床中的吸附方法,以及在模拟移动床中的分离方法,在此仅举了几个非限制性实例。

[0072] 特别是对于上述应用,通过与粘合剂的聚结从本发明的沸石纳米晶体团聚物制备固体沸石材料也是特别有利的。可以使用的聚结粘合剂是本领域技术人员公知的,并且可以选自粘土,有机聚合物,二氧化硅,氧化铝等,以及它们中的两种或更多种的混合物。因此,可用于本发明上下文中的粘合剂可以选自本领域技术人员已知的常规粘合剂,其可以是或可以不是可沸石化的,并且优选选自粘土和粘土、二氧化硅、氧化铝、胶体二氧化硅、氧化铝凝胶等的混合物,及其混合物。

[0073] 粘土优选选自:高岭土(kaolins),高岭石(kaolinites),珍珠岩,地开石,多水高岭土,绿坡缕石,海泡石,蒙脱石,膨润土,伊利石和偏高岭土,以及所有比例的两种或更多种的混合物。

[0074] 还可以使用海泡石或绿坡缕石型的纤维状粘土,粘土通常可以以干磨和选择的粉末形式配制,或者更好的是凝胶(即分层粘土)形式,并分散的和任选研磨,例如可以或可以不经历一种或多种化学处理的商业粘土Min-U-Gel®, Pansil®, Pangel®, Cimsil®, Attagel®, Actigel®,等。这种凝胶被公开于例如EP170299或US6743745中。

[0075] 粘合剂含量,以无水百分比表示,小于或等于30%,优选小于或等于20%,有利地小于或等于15%。

[0076] 因此,根据另一方面,本发明涉及一种沸石聚结物,其包含至少一种如前定义的FAU沸石纳米晶体团聚物形式的沸石材料和至少一种如前定义的粘合剂,所述粘合剂含量小于或等于30%,优选小于或等于20%,有利地小于或等于15%。根据本领域技术人员熟知的方法,并且例如如前所述,尤其是使用碱金属或碱土金属盐在沸石团聚物上进行一个或

多个阳离子交换，未脱离本发明的范围。

[0077] 上面定义的沸石团聚物可以用于许多应用中，特别是上述用于本发明的沸石纳米晶体团聚物形式的沸石材料的那些，尤其是在工业过程如吸附，离子交换和分离中，但是也用于通常使用沸石的任何技术领域中；特别地，包含沸石纳米晶体团聚物的团聚体可以用作吸附剂，特别是用于气相或液相分离操作，并且最特别地用于分离气态或液态流的方法，例如气相压力调节吸附方法，气相或液相温度调节的吸附方法，在没有再生的固定床中的吸附方法，以及在模拟移动床中的分离方法，在此处仅举几个非限制性实例。

[0078] 现在通过下面的实施例说明本发明，这些实施例没有任何意图限制本发明的各种实施方案。

[0079] 在下面的实施例中，沸石晶体的物理性质通过本领域技术人员已知的方法评价，其中主要的方面在下面公开。

[0080] 沸石晶体的灼烧损失

[0081] 如标准NF EN 196-2(2006年4月)中所述，通过在950℃±25℃的温度下在空气中煅烧样品，在氧化气氛下测定灼烧损失。测量的标准偏差小于0.1％。

[0082] Dubinin-Raduskevitch体积：

[0083] Dubinin-Raduskevitch体积由氮气在其液化温度下的吸附等温线的测量来确定。在吸附之前，沸石-基吸附剂在真空(P < $6.7\times10^{-4}$ Pa)下在300℃至450℃之间脱气9小时至16小时的时间。然后在来自Micromeritics的ASAP 2020型机器上进行吸附等温线的测量，在0.002至1之间的比率P / P0的相对压力下取至少35个测量点。微孔体积根据Dubinin-Raduskevitch从获得的等温线通过应用标准ISO 15901-3(2007)测定。根据Dubinin-Raduskevitch方程的评估的微孔体积以每克沸石的液体吸附物的$cm^3$ 表示。测量不确定度为±0.003 $cm^3$ $.g^{-1}$。

[0084] 晶体尺寸和形貌(SEM)

[0085] 纳米晶体和沸石纳米晶体团聚物的数均直径的评估如前所述通过使用扫描电子显微镜观察进行。

[0086] 为了评估样品上的沸石纳米晶体的尺寸，在至少5000的放大倍数下拍摄一组图像。然后使用专用软件测量至少200个晶体的直径，例如使用由LoGraMi出版的Smile View software软件。精度约为3％。

[0087] 纳米晶体和沸石纳米晶体团聚物的形态从SEM照片中被定性，该SEM照片以适合于观察到固体尺寸的放大率拍摄。

[0088] 通过透射电子显微镜(TEM)观察介孔结构

[0089] 将粉末在超声波作用下分散在乙醇中1分钟。将一滴溶液置于显微镜载玻片上。将样品在露天下放置干燥。使用透射电子显微镜(来自FEI的CM 200)在120kV的电压下进行观察。

[0090] 获得的×175000(参见图3和图4)的放大率使得可以确认不存在晶内介孔。

[0091] 在本发明中，术语“晶内介孔”是指位于晶体内部并且用透射电子显微镜观察的直径大于2nm的空腔。术语“晶间介孔”是指由填充晶体的团聚(不具有晶内介孔性)产生的直径大于2nm的空腔。

[0092] 通过t-图方法测量外表面积(S ext，以$m^2.g^{-1}$表示)：

[0093] t-图计算方法利用氮吸附等温线数据Q ads = f(P / P0),并且使得可以计算微孔表面积。外表面积可以通过测定与以$m^2.g^{-1}$ 表示的(S BET = S microp. + S ext.)测量总孔表面积的BET表面积的差异来推导。

[0094] 为了通过t-图法计算微孔表面积(S microp.),将曲线Q ads($cm^3.g^{-1}$)绘制为根据分压P / P0的t的函数,t =层的厚度,其在参照非孔固体上形成,(log P/P0:在所应用的Harkins-Jura方程(ISO标准15901-3:2007)的t函数):其中,

[0095] $[13.99/(0.034-\log(P/P0))^{1/2}]$,

[0096] 其中在0.35nm至0.5nm之间的间隔t中,可绘制限定截取点Q吸附的直线,这使得可以计算微孔表面积;如果固体不是微孔,则线通过0。

[0097] 通过x射线荧光的元素化学分析和Si / Al原子比的分析

[0098] 固体(纳米晶体,纳米晶体聚结物,团聚物)的元素化学分析可以根据本领域技术人员已知的各种分析技术进行。在这些技术中,可以提及在波长-色散光谱仪(WDXRF)上的标准NF EN ISO 12677:2011中描述的通过x射线荧光的化学分析技术,例如来自Brüker公司的Tiger S8机器。

[0099] X射线荧光是非破坏性光谱技术,其利用x射线范围中的原子的光致发光来建立样品的元素组成。通常用X射线束或通过电子轰击激发原子在返回原子的基态之后产生特定的辐射。X射线荧光光谱具有很少依赖于元素的化学组合的优点,其提供了定量和定性的精确测定。通常在校准每个氧化物之后获得小于0.4重量%的测量不确定性。

[0100] 这些元素化学分析使得可以检查沸石的Si / Al原子比:Si / Al原子比的测量不确定性为±5%。

[0101] 通过x射线衍射进行定性和定量分析

[0102] 该分析使得可以鉴定分析的固体中存在的结晶相,因为每个沸石结构具有由衍射峰的定位和它们的相对强度限定的独特的衍射图。

[0103] 通过简单的机械压缩将沸石纳米晶体团聚物在样品保持器上铺展和平整。在BrükerD5000机器上获得衍射图的条件如下:

[0104] ·在40 kV - 30 mA时使用的Cu管;

[0105] ·狭缝尺寸(发散,散射和分析)= 0.6 mm;

[0106] ·过滤器:Ni;

[0107] ·样品装置旋转速度:15 rpm;

[0108] ·测量范围:$3°<2\theta<50°$;

[0109] ·增量:0.02°;

[0110] ·每个增量的计数时间:2秒。

[0111] 使用EVA软件进行所获得的衍射图的解释,使用ICDD PDF-2发布的2011基础版鉴定相,这使得可以显示完全结晶的相。

[0112] 通过x-射线衍射分析测量沸石X级分的量。该分析在Brüker牌机器上进行,然后使用来自Brüker公司的TOPAS软件评估沸石X级分的量。

[0113] 实施例1(对比):

[0114] 用成核凝胶和生长凝胶合成,不含控制剂

[0115] a)在用阿基米德螺杆搅拌的反应器中制备生长凝胶

[0116] 在配备有加热夹套、温度探针和搅拌器的3升不锈钢反应器中通过在25℃下将含有119g氢氧化钠(NaOH)、128g三水合氧化铝($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$,含有65.2重量%的$Al_2O_3$)和195.5g水的铝酸盐溶液以300rpm的搅拌速度与在25℃下的包含565.3g硅酸钠,55.3g NaOH和1997.5 g的水的硅酸盐溶液混合25分钟制备生长凝胶。

[0117] 生长凝胶的化学计量如下:3.48 $Na_2O$ / $Al_2O_3$ / 3.07 $SiO_2$ / 180 $H_2O$。生长凝胶的均化在25℃下以300rpm搅拌25分钟进行。

[0118] b)加入成核凝胶

[0119] 以与生长凝胶相同的方式制备的并在40℃下熟化1小时的组合物12 $Na_2O$/ $Al_2O_3$ / 10 $SiO_2$ / 180 $H_2O$ 的61.2g成核凝胶(即2重量%)加入到生长凝胶中,在25℃下以300rpm搅拌。在300rpm下均化5分钟后,将搅拌速度降低至100rpm并继续搅拌30分钟。

[0120] c)结晶

[0121] 将搅拌速度降低至50rpm,并将反应器夹套设定为标称值80℃,使得反应介质在80分钟内温度升至75℃。在75℃的阶段22小时后,通过使冷水循环通过夹套来冷却反应介质以停止结晶。

[0122] d)过滤/洗涤

[0123] 在烧结器上回收固体,然后用去离子水洗涤至中性pH。

[0124] e)干燥/煅烧

[0125] 为了表征产物,在90℃的烘箱中进行干燥8小时,干燥产物的灼烧损失为23重量%。

[0126] 获得Si / Al原子比等于1.24的沸石X,其为非常大的团聚物的形式。

[0127] 实施例2(对比):

[0128] 不添加成核凝胶、添加生长凝胶并添加控制剂的沸石X的合成:SIP/$Al_2O_3$比= 0.02

[0129] a)在用阿基米德螺杆搅拌的反应器中制备生长凝胶

[0130] 在配备有加热夹套、温度探针和搅拌器的3升不锈钢反应器中通过在25℃下将含有119g氢氧化钠(NaOH)、128g三水合氧化铝( $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$,含有65.2重量%的$Al_2O_3$)和195.5g水的铝酸盐溶液以300rpm的搅拌速度与在25℃下的包含565.3g硅酸钠,55.3g NaOH和1997.5 g的水的硅酸盐溶液混合25分钟制备生长凝胶。

[0131] 生长凝胶的化学计量如下:3.48 $Na_2O$ / $Al_2O_3$ / 3.07 $SiO_2$ / 180 $H_2O$。生长凝胶的均化在25℃下以300rpm搅拌25分钟进行。

[0132] b)将控制剂引入反应介质中

[0133] 将4.4g SIP的溶液以300rpm的搅拌速度(SIP/$Al_2O_3$ 摩尔比= 0.02)引入反应介质中。然后在25℃下在300rpm下进行熟化步骤1小时,然后开始结晶。

[0134] c)结晶

[0135] 将搅拌速度降低至50rpm,并将反应器夹套设定为标称值80℃,使得反应介质在80分钟内温度升至75℃。在75℃的阶段22小时后,通过使冷水循环通过夹套来冷却反应介质以停止结晶。

[0136] d)过滤/洗涤

[0137] 在烧结器上回收固体,然后用去离子水洗涤至中性pH。

[0138] e)干燥/煅烧

[0139] 为了表征产物，在90℃的烘箱中进行干燥8小时，干燥产物的灼烧损失为23重量%。

[0140] 获得Si / Al原子比等于1.24的沸石X，其为稍微大的团聚晶体的形式。

[0141] 实施例3 :(本发明)

[0142] 加入成核凝胶和生长凝胶以及控制剂的沸石X的合成:SIP/$Al_2O_3$ = 0.04

[0143] a)在用阿基米德螺杆搅拌的反应器中制备生长凝胶

[0144] 在配备有加热夹套、温度探针和搅拌器的3升不锈钢反应器中通过在25℃下将含有119g氢氧化钠(NaOH)、128g三水合氧化铝( $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$，含有65.2重量%的$Al_2O_3$)和195.5g水的铝酸盐溶液以300rpm的搅拌速度与在25℃下的包含565.3g硅酸钠，55.3g NaOH和1997.5 g的水的硅酸盐溶液混合25分钟制备生长凝胶。

[0145] 生长凝胶的化学计量如下:3.48 $Na_2O$ / $Al_2O_3$ / 3.07 $SiO_2$ / 180 $H_2O$。生长凝胶的均化在25℃下以300rpm搅拌25分钟进行。

[0146] b)加入成核凝胶

[0147] 以与生长凝胶相同的方式制备的并在40℃下熟化1小时的组合物12 $Na_2O$/ $Al_2O_3$ / 10 $SiO_2$ / 180 $H_2O$ 的61.2g成核凝胶(即2重量%)加入到生长凝胶中，在25℃下以300rpm搅拌。在300rpm下均化5分钟后，将搅拌速度降低至100rpm并继续搅拌30分钟。

[0148] c)将控制剂引入反应介质中

[0149] 将8.8gSIP的溶液以300rpm的搅拌速度(SIP/$Al_2O_3$ 摩尔比= 0.04)引入反应介质中。然后在25℃下在300rpm下进行熟化步骤1小时，然后开始结晶。

[0150] d)结晶

[0151] 将搅拌速度降低至50rpm，并且将反应器夹套设定为标称值80℃，使得反应介质在80分钟内温度升至75℃。在75℃的阶段22小时后，通过使冷水循环通过夹套来冷却反应介质以停止结晶。

[0152] e)过滤/洗涤

[0153] 在烧结器上回收固体，然后用去离子水洗涤至中性pH。

[0154] f)干燥/煅烧

[0155] 为了表征产物，在90℃的烘箱中进行干燥8小时，干燥产物的灼烧损失为23重量%。

[0156] 获得沸石X纳米晶体团聚物，其团聚物的Si / Al原子比等于1.24。

[0157] 实施例3-bis(本发明)：

[0158] 加入成核凝胶和生长凝胶，控制剂:SIP/$Al_2O_3$比= 0.12的沸石X的合成

[0159] 进行与实施例3相同的程序，但加入26.4g SIP而不是8.8g，以获得等于0.12的SIP/$Al_2O_3$摩尔比。

[0160] 获得沸石X纳米晶体团聚物，其团聚物的Si / Al原子比等于1.24。

[0161] 图3显示在实施例3-bis中获得的根据本发明的沸石的TEM图像:观察到没有晶内介孔的填充晶体。

[0162] 实施例4 :(根据本发明，图1)

[0163] 加入成核凝胶和生长凝胶以及控制剂的沸石X的合成:TPOAC/$Al_2O_3$比= 0.01

[0164] a)在用阿基米德螺杆搅拌的反应器中制备生长凝胶

[0165] 在配备有加热夹套、温度探针和搅拌器的50升不锈钢反应器中通过在25℃下将含有1810g氢氧化钠(NaOH)、1930g三水合氧化铝( $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$,含有65.2重量%的$Al_2O_3$)和3000g水的铝酸盐溶液以140rpm的搅拌速度与在25℃下的包含8470g硅酸钠,835g NaOH和30100g的水的硅酸盐溶液混合25分钟制备生长凝胶。

[0166] 生长凝胶的化学计量如下:3.48 $Na_2O$ / $Al_2O_3$ / 3.07 $SiO_2$ / 180 $H_2O$。生长凝胶的均化在25℃下以140rpm搅拌25分钟进行。

[0167] b)加入成核凝胶

[0168] 以与生长凝胶相同的方式制备并且在40℃下成熟1小时的组合物12 $Na_2O$/ $Al_2O_3$ / 10 $SiO_2$ / 180 $H_2O$ 的923g成核凝胶(即2重量%)被加入到生长凝胶中,在25℃下以140rpm搅拌。在140rpm下均化5分钟后,将搅拌速度降低至50rpm并继续搅拌30分钟。

[0169] c)将控制剂引入反应介质中

[0170] 将102g在甲醇(MeOH)中60%的TPOAC溶液以140rpm的搅拌速度(TPOAC/$Al_2O_3$ 摩尔比= 0.01)引入反应介质中。然后在开始结晶之前,在25℃下在140rpm下进行熟化步骤1小时。

[0171] d)结晶

[0172] 将搅拌速度降低至35rpm,将反应器夹套设定为标称值80℃,使得反应介质在80分钟内温度升至75℃。在75℃的阶段22小时后,通过使冷水循环通过夹套来冷却反应介质以停止结晶。

[0173] e)过滤/洗涤

[0174] 在烧结器上回收固体,然后用去离子水洗涤至中性pH。

[0175] f)干燥/煅烧

[0176] 为了表征产物,在90℃的烘箱中进行干燥8小时,干燥产物的灼烧损失为23重量%。

[0177] 获得沸石X纳米晶体团聚物,其团聚物的Si / Al原子比等于1.24。

[0178] 实施例5 :(对比)

[0179] 加入成核凝胶和生长凝胶,控制剂的沸石X的合成:TPOAC/$Al_2O_3$比= 0.02

[0180] 进行与实施例4相同的步骤,但是加入204g(而不是102g) 在甲醇中60% TPOAC,以获得等于0.02的TPOAC/$Al_2O_3$ 摩尔比。

[0181] 获得大尺寸的沸石X晶体团聚物,其Si / Al原子比等于1.24。

[0182] 图4显示了如此获得的沸石的TEM图像:观察到晶体内部存在介孔腔。

[0183] 实施例6 :(本发明,图2)

[0184] 加入微晶和生长凝胶并用控制剂的沸石X的合成:TPOAC/$Al_2O_3$比= 0.014

[0185] 进行与实施例4相同的程序,其中在步骤b)中,通过引入1重量%的微晶体(相对于生长凝胶的总重量)来替代成核凝胶,即462g无水当量的沸石X晶体(体积平均直径为约0.8μm的晶种,如专利申请WO 2014/0907771的合成实施例b)中所述制备),其中在步骤c)中,引入反应介质中的控制剂的量为142.8g。

[0186] 获得沸石X纳米晶体团聚物,其团聚物的Si / Al原子比等于1.24。

[0187] 上面实施例1至6中获得的固体的有关数据列于下表1中。

## 附图说明

[0188] 图1是实施例4中获得的固体的SEM图像。

[0189] 图2是实施例6中获得的固体的SEM图像。

[0190] 图3是实施例3-bis中获得的固体的TEM图像。

[0191] 图4是实施例5中获得的固体的TEM图像。

[0192]

-- 表 1 --

| | | 合成操作条件 | | FAU 沸石纳米晶体团聚物的特征 | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 控制剂 | 实施例 | 种子种类 | 控制剂/$Al_2O_3$ 凝胶摩尔比 | 外表面积 ($m^2.g^{-1}$) | 平均纳米晶体尺寸 (nm) | 平均团聚物尺寸 (μm) | $V_{DB}$ ($cm^3.g^{-1}$) | 衍射. |
| 无 | 实施例 1 (对比) | 2%成核凝胶 | 0 | - | | > 10 | 0.335 | X 纯 |
| SIP | 实施例 2 (对比) | 无 | 0.02 | 25 | 900 | 少量团聚物 | 0.326 | X 纯 |
| | 实施例 3 (本发明) | 2% 成核凝胶 | 0.04 | 53 | 400 | 1 | 0.343 | X 纯 |
| | 实施例 3 bis (本发明) | 2% 成核凝胶 | 0.12 | 52 | 400 | 1.5 | 0.344 | X 纯 |
| TPOAC | 实施例 4 (本发明) | 2% 成核凝胶 | 0.01 | 65 | 300 | 2 | 0.351 | X 纯 |
| | 实施例 5 (对比) | 2% 成核凝胶 | 0.02 | 85 | 650 | 2.5 | 0.339 | X 纯 |
| | 实施例 6 (本发明) | 1% 成核凝胶 | 0.014 | 68 | 200 | 3.5 | 0.347 | X 纯 |

[0193] SIP =N-苯基氨基丙基三甲氧基硅烷

[0194] TPOAC = [3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]十八烷基二甲基氯化铵

[0195] $V_{DB}$ ($cm^3.g^{-1}$) = Dubinin-Raduskevitch体积,以$cm^3.g^{-1}$计,

[0196] 衍射. = 通过x射线衍射的定性和定量分析,允许鉴定存在于分析的固体中的结晶相

[0197] X 纯 =沸石FAU X,具有小于2%的污染相。

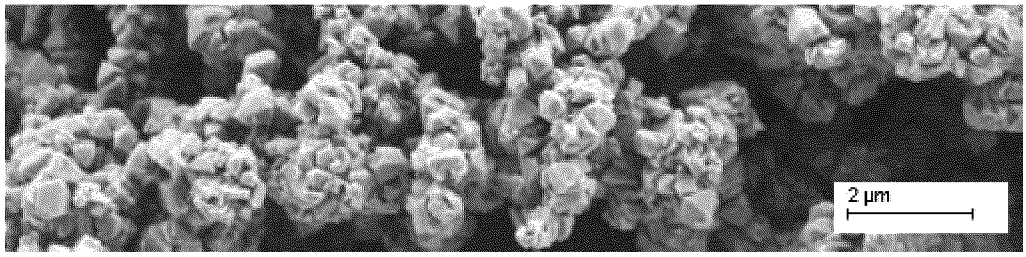



图 1

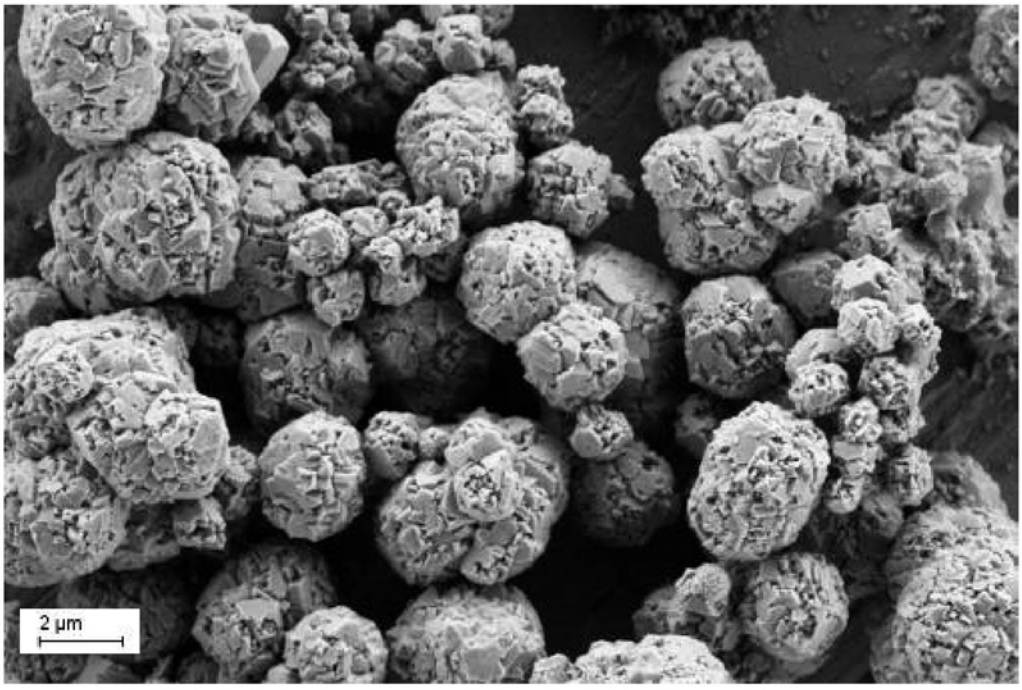



图 2

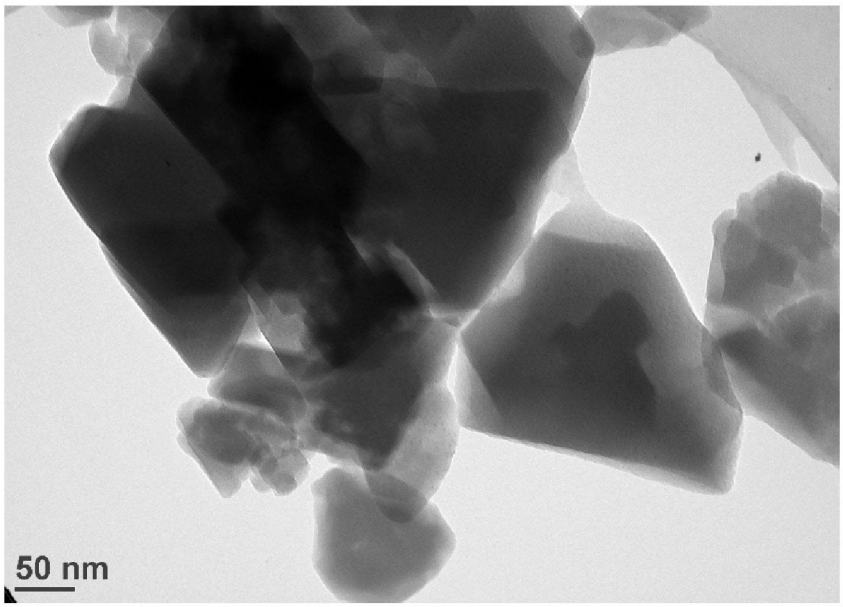



图 3

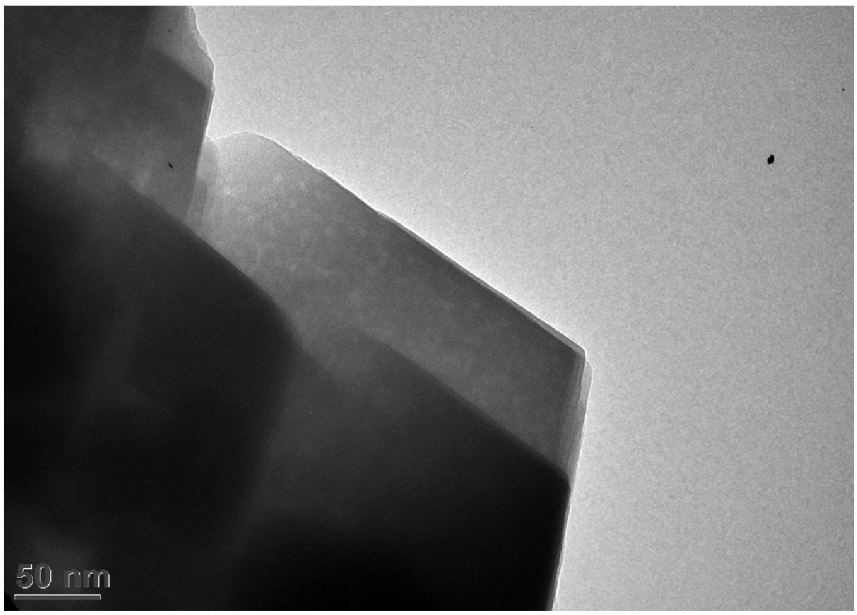



图 4