



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107746064 B

(45)授权公告日 2020.04.21

(21)申请号 201711138556.7

(22)申请日 2017.11.16

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107746064 A

(43)申请公布日 2018.03.02

(73)专利权人 山西大学
地址 030006 山西省太原市小店区坞城路
92号

(72)发明人 吉向飞 贾慧 王垚瑶 张子瑛

(74)专利代理机构 山西五维专利事务所(有限
公司) 14105

代理人 张福增

(51)Int.Cl.

C01B 39/04(2006.01)

B01J 20/18(2006.01)

C01B 32/50(2017.01)

(56)对比文件

CN 106277163 A,2017.01.04,

EP 2399889 A1,2011.12.28,

CN 102936512 A,2013.02.20,

CN 101186750 A,2008.05.28,

CN 101314727 A,2008.12.03,

CN 103551192 A,2014.02.05,

CN 101722032 A,2010.06.09,

祖新月. 镁硅分子筛的合成及其催化性能研究.《中国优秀硕士学位论文全文数据库》.2017,第工程科技 I 辑卷(第2期),

祖新月. 镁硅分子筛的合成及其催化性能研究.《中国优秀硕士学位论文全文数据库》.2017,第工程科技 I 辑卷(第2期),

贾慧. IM-5和MCM-48分子筛的合成.《中国优秀硕士学位论文全文数据库》.2019,第工程科技 I 辑卷(第4期),

谷桂娜等.以混合表面活性剂为模板可控合成MCM-48和MCM-41分子筛.《无机化学学报》.2010,(第01期),13-16.

Mahtab Pirouzmand et al..Surfactant containing Ca MCM-41 as a highly active, green and reusable catalyst for the transesterification of canola oil.《Catalysis Communications》.2015,第69卷 196-201.

审查员 付佳

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

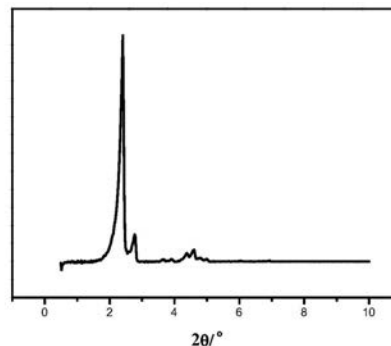
掺杂钙的MCM-48分子筛及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明涉及一种掺杂钙的MCM-48分子筛及其制备方法和应用。制备步骤包括：在45~50℃下将模板剂R1和模板剂R2溶于水中，搅拌下缓慢加入碱源、硅源、钙源；低温下水热晶化5~50h，用乙酸调节PH值至11；二次低温水热晶化10~60h，将晶化产物进行洗涤、干燥、在500℃下焙烧3~12h，得到掺杂钙的MCM-48介孔分子筛。本技术与现有技术相比，其最显著特点是在低温下直接合成掺杂钙的纯相MCM-48介孔分子筛，所得分子筛比表面积大，CO₂吸附性能高，可用于CO₂吸附；该方法具有制备过程简单、节约能源、环境友好

好等优点。

相对强度



CN 107746064 B

1. 一种掺杂钙的MCM-48分子筛的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

1) 将模板剂R1和R2溶于水中;

2) 在搅拌状态下加入碱源;

3) 在搅拌状态下缓慢滴加硅源;

4) 在搅拌状态下缓慢加入钙源;

以上步骤1)~4)均在水浴45~50℃下进行;

5) 低温下水热晶化5~50h后,用乙酸调节pH值至10.5~12;

6) 低温下水热晶化10~60h;

以上步骤5)、6)的低温水热晶化温度为60~78℃;

7) 将水热晶化产物进行洗涤、干燥后在500~600℃下焙烧3~12h,得到掺杂钙的MCM-48介孔分子筛;

上述步骤中硅源、碱源、钙源、水、模板剂R1和模板剂R2的摩尔比配为1:0.1~0.23:0.005~0.1:100~200:0.18~0.38:0.008~0.12;其中,硅源、钙源是按氧化物SiO₂:CaO计;所述的碱源为氢氧化钠和/或氢氧化钾;

所述的模板剂R1为十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、模板剂R2为十二烷基苯磺酸钠(LAS)。

2. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于所述的硅源为硅酸四乙酯、硅溶胶、硅胶中的至少一种。

3. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于所述的钙源为乙酸钙、硝酸钙、草酸钙中的至少一种。

4. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于所述的低温水热晶化时间为12~36h。

5. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于所述的二次低温水热晶化时间为18~40h。

6. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于所述的在500~600℃下焙烧时间为5~10h。

掺杂钙的MCM-48分子筛及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及介孔分子筛,特别涉及一种掺杂钙的MCM-48分子筛及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 1992年美国科学家合成出了M41S系列介孔分子筛,该系列分子筛具有较大的孔道和比表面积,同时具有较高的热稳定性,在催化、吸附、分离等领域具有潜在的应用价值。M41S系列包含有三种它们是:a.具有三维立方结构的MCM-48、b.二维六方结构的MCM-41、c.不稳定层状结构MCM-50。一维层状结构MCM-50介孔分子筛很不稳定,因而对其研究较少;MCM-41介孔分子筛具有二维孔道结构,大量研究表明其制备过程简单且易得,在催化、汽车尾气处理、分离、生物及功能化纳米材料等领域都具有潜在的应用前景;MCM-48介孔分子筛具有两套螺旋形的网状孔道,结构具有着高度对称性,属于三维Ia3d空间群。相对于MCM-41分子筛,MCM-48分子筛的结构对分子之间扩散更有利,也具有较高的热稳定性和良好的长程有序性,因此在催化和吸附领域有更广阔的应用前景。

[0003] 中国专利(CN 101948119 B)公开了一种在100~160℃下采用水热法合成含锆MCM-48分子筛的方法,该方法是在35℃的水浴条件下依次将碱源、F⁻添加剂、水、模板剂及硅源混合均匀,然后再加入硫酸锆水溶液,搅拌得胶状溶液后晶化,所得分子筛作为固体酸催化剂;但该方法中F⁻添加剂的引入对设备具有腐蚀性,并污染环境。

[0004] 中国专利(CN 1883801 A)公开了一种将Ti通过原位组装的方式连到MCM-48孔道内,该方法在水解制胶条件下将模板剂、硅源与碱源进行水解,得到凝胶混合物,晶化,洗涤、干燥及焙烧得到MCM-48,再通过有机溶剂液相嫁接引入钛,所得分子筛用于催化丙烯环氧化反应。

[0005] 由于Zr及Ti与Si均是正四价,相对容易掺杂在介孔分子筛中;而Ca²⁺或其氧化物的介孔分子筛相对不易合成。

[0006] 文献[李宁,梁金花,张文飞,等.Ca/HMCM-22复合分子筛上烷基磷酸酯的绿色合成[J].高等化学工程学报,2012,26(6)]采用浸渍法对HMCM-22分子筛进行改性,将其应用在烷基磷酸酯的绿色合成上,但结果发现负载CaSO₄量稍多(CaSO₄/HMCM-22质量百分比>6.5%)时其结晶度降低且CaSO₄会在分子筛表面聚集成较大的晶粒。

[0007] 文献[颜学武,韩小伟,等.微波法研制碱土金属氧化物负载型MCM-48碱性介孔材料[J].无机化学学报,2002,18(11)]利用微波法将CaO、MgO作为碱性客体浸渍到MCM-48中,结果表明CaO、MgO在MCM-48上的分散效果、N₂吸附结果及CO₂的吸附性能均不好,可能是因为辐射产生的MCM-48碎片包裹了CaO、MgO颗粒而阻止了其进一步分散及接触;应用于正己烷吸附-扩散时,对反应不利。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于提供一种具有结晶度高、比表面积大、钙含量高、对CO₂吸附性

能好的掺杂钙的MCM-48介孔分子筛及其制备方法和应用。

[0009] 本发明所述的制备方法具体步骤如下：

[0010] 1) 将模板剂R1和R2溶于水中；

[0011] 2) 在搅拌状态下加入碱源；

[0012] 3) 在搅拌状态下缓慢滴加硅源；

[0013] 4) 在搅拌状态下缓慢加入钙源；

[0014] 以上步骤1)~4) 均在水浴45~50℃下进行；

[0015] 5) 低温下水热晶化5~50h后,用乙酸调节PH值至10.5~12；

[0016] 6) 二次低温下水热晶化10~60h；

[0017] 以上步骤5)、6) 的低温水热晶化温度为60~90℃；

[0018] 7) 将水热晶化产物进行洗涤、干燥后在500~600℃下焙烧3~12h,得到掺杂钙介孔分子筛；

[0019] 上述步骤中硅源、碱源、钙源、水、模板剂R1和模板剂R2的摩尔比配为1:0.1~0.23:0.005~0.1:100~200:0.18~0.38:0.008~0.12。其中,硅源、碱源、钙源是按氧化物SiO₂:Al₂O₃:CaO计；

[0020] 所述的模板剂R1为十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、模板剂R2为十二烷基苯磺酸钠(LAS)。

[0021] 所述的碱源为氢氧化钠、氢氧化钾中的一种或两种；硅源为硅酸四乙酯、硅溶胶、硅胶中的一种或多种；钙源为乙酸钙、硝酸钙、草酸钙中一种或多种。

[0022] 所述合成掺杂钙的MCM-48分子筛的低温晶化温度优选为60~78℃,晶化时间优选为12~36h。二次晶化时间优选为18~40h。

[0023] 所述的掺杂钙分子筛在500℃下焙烧时间优选为5~10h。

[0024] 本发明所得掺钙的MCM-48分子筛结晶度高、比表面积大、钙含量高、对CO₂吸附性能好,可用于CO₂吸附等。

[0025] 本发明具有如下有益效果:本发明是采用低温条件下直接合成掺杂钙的MCM-48介孔分子筛,节约能源;使用的阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠无毒,且减少了CTAB的用量,降低了成本,同时减小了对环境的污染;采用一步法直接将钙掺杂到MCM-48中,该制备方法简单、易操作。采用X-射线衍射(XRD)对合成产物的晶相、结晶度进行了表征分析,所得到的掺杂钙的MCM-48介孔分子筛在 $2\theta=2.29^\circ$ 、 2.59° 、 4.25° 、 4.42° 均出现了(211、220、420、322)晶面衍射峰,与MCM-48的特征峰一致,说明引入钙没有破坏其结构。所得掺钙的MCM-48分子筛结晶度高(95%)、比表面积大(1168m²/g)、钙含量高(摩尔比Ca/Si为0.1)、对CO₂吸附性能好(1.214m mol/g)。

附图说明

[0026] 图1是对比例合成的纯硅MCM-48分子筛的XRD图谱

[0027] 图2是实施例5合成的掺杂钙的MCM-48分子筛的XRD图谱

具体实施方式

[0028] 对比例

[0029] 将4.425g的CTAB(十六烷基三甲基溴化铵)溶解在63.6g的蒸馏水中,水浴45℃的条件下搅拌约20min至澄清,接着加入0.65g的NaOH后搅拌30min,最后缓慢滴加5g TEOS(正硅酸乙酯),搅拌均匀后,装入反应釜。105℃晶化72h,过滤、洗涤、烘干后在500℃下焙烧6h,得到样品D,通过XRD计算其结晶度为95%,比表面积为1165m²/g。

[0030] 实施例1

[0031] 将2.425g的CTAB(十六烷基三甲基溴化铵)及0.235g LAS(十二烷基苯磺酸钠)溶解在63.6g的蒸馏水中,水浴45℃的条件下搅拌约20min至澄清,加入0.65g的NaOH后搅拌30min,缓慢滴加5g TEOS(正硅酸乙酯),最后加入乙酸钙0.21g,搅拌均匀后,装入反应釜。70℃晶化12h,用乙酸调节PH值至11,继续搅拌24h,过滤、洗涤、烘干后在500℃下焙烧5h,得到样品S1,通过XRD计算其结晶度为95%,比表面积为1168m²/g。

[0032] 实施例2

[0033] 将2.425g的CTAB(十六烷基三甲基溴化铵)及0.235g LAS(十二烷基苯磺酸钠)溶解在63.6g的蒸馏水中,水浴45℃的条件下搅拌约20min至澄清,加入0.65g的NaOH后搅拌30min,缓慢滴加16.56g硅溶胶(30.19%),最后加入乙酸钙0.21g,搅拌均匀后,装入反应釜。70℃晶化24h,用乙酸调节PH值至11,继续搅拌24h,过滤、洗涤、烘干后在500℃下焙烧6h,得到样品S2,通过XRD计算其结晶度为93%,比表面积为1163m²/g。

[0034] 实施例3

[0035] 将3.3g的CTAB(十六烷基三甲基溴化铵)及0.07g LAS(十二烷基苯磺酸钠)溶解在84.7g的蒸馏水中,水浴45℃的条件下搅拌约20min至澄清,加入0.9g的NaOH后搅拌30min,缓慢滴加5g TEOS,最后加入乙酸钙0.4g,搅拌均匀后,装入反应釜。70℃晶化36h,用乙酸调节PH值至11,继续搅拌36h,过滤、洗涤、烘干后在500℃下焙烧8h,得到样品S3,通过XRD计算其结晶度为92%,比表面积为1162m²/g。

[0036] 实施例4

[0037] 将3.3g的CTAB(十六烷基三甲基溴化铵)及0.07g LAS(十二烷基苯磺酸钠)溶解在84.7g的蒸馏水中,水浴48℃的条件下搅拌约20min至澄清,加入0.9g的NaOH后搅拌30min,缓慢滴加5g TEOS,最后加入硝酸钙0.4g,搅拌均匀后,装入反应釜。78℃晶化24h,用乙酸调节PH值至11,继续搅拌36h,过滤、洗涤、烘干后在500℃下焙烧6h,得到样品S4,通过XRD计算其结晶度为94%,比表面积为1165m²/g。

[0038] 实施例5

[0039] 将1.55g的CTAB(十六烷基三甲基溴化铵)及0.4g LAS(十二烷基苯磺酸钠)溶解在42.5g的蒸馏水中,水浴48℃的条件下搅拌约20min至澄清,加入0.4g的NaOH后搅拌30min,缓慢滴加5g TEOS,最后加入草酸钙0.04g,搅拌均匀后,装入反应釜。78℃晶化36h,用乙酸调节PH值至11,继续搅拌36h,过滤、洗涤、烘干后在500℃下焙烧5h,得到样品S5,通过XRD计算其结晶度为93%,比表面积为1156m²/g。

[0040] 实施例6

[0041] 将1.55g的CTAB(十六烷基三甲基溴化铵)及0.4g LAS(十二烷基苯磺酸钠)溶解在42.5g的蒸馏水中,水浴48℃的条件下搅拌约20min至澄清,加入0.4g的NaOH后搅拌30min,缓慢滴加5g TEOS,最后加入硝酸钙0.03g,搅拌均匀后,装入反应釜。78℃晶化36h,用乙酸调节PH值至11,继续搅拌40h,过滤、洗涤、烘干后在500℃下焙烧6h,得到样品S6,通过XRD计

算其结晶度为95%，比表面积为1161m²/g。

[0042] 实施例7

[0043] MCM-48介孔分子筛本身具有较大的比表面积及孔容，能够应用于CO₂的吸附，下表给出了在298K下，不同钙含量的MCM-48介孔分子筛对CO₂的吸附量，具体见下表：

	样品编号	样品	CO ₂ 吸附量 (m mol/g)
[0044]	D	MCM-48	0.722
	S1	0.008Ca-MCM-48	0.760
	S2	0.01Ca-MCM-48	0.874
	S3	0.03Ca-MCM-48	0.981
[0045]	S4	0.06Ca-MCM-48	1.120
	S5	0.08Ca-MCM-48	1.150
	S6	1.0Ca-MCM-48	1.214

相对强度

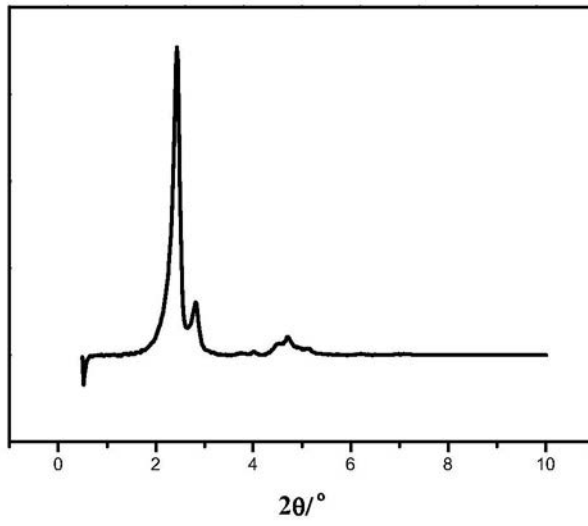


图1

相对强度

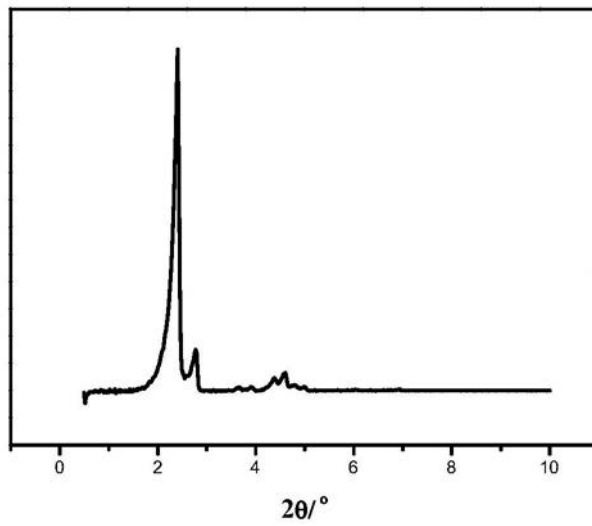


图2