



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106986355 A

(43)申请公布日 2017.07.28

(21)申请号 201710306617.X

(22)申请日 2017.05.04

(71)申请人 安徽工程大学

地址 241000 安徽省芜湖市鸠江区北京中路8号

(72)发明人 李兴扬 王小雪 蒯龙 杨仁春
任一鸣 李芳 张翠歌 赵永慧
徐峻青

(74)专利代理机构 芜湖安汇知识产权代理有限公司 34107

代理人 任晨晨

(51)Int.Cl.

C01B 39/48(2006.01)

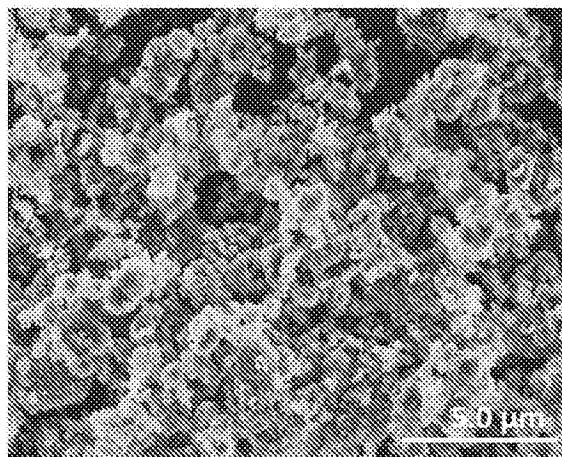
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种利用天然矿物黏土直接合成沸石分子筛的方法

(57)摘要

本发明提供了一种利用天然矿物黏土直接合成沸石分子筛的方法,包括以下步骤:1)将天然矿物黏土、氢氧化物、氟化物、有机模板剂和结构导向剂粉末混合;2)混合后的粉末与呈有氨水的开口容器置于反应釜中,加热反应;3)反应结束后冷却、过滤、洗涤、干燥,得到沸石分子筛。与现有技术相比,本发明天然黏土矿物无需经过酸浸、碱熔或者高温焙烧浸出SiO₂成分,因此,本发明晶化时使用的粘土矿物保持着原有的晶体结构,真正做到了天然黏土矿物“直接合成”沸石分子筛。而且,本发明还解决了水热合成法引起的合成体系压力过大、单釜效率低、废液排放量大等问题;成本低,减少环境污染。



1. 一种天然矿物黏土直接合成沸石分子筛的方法,其特征在于,所述制备方法包括以下步骤:

- 1) 将天然矿物黏土、氢氧化物、氟化物、有机模板剂和结构导向剂粉末混合;
- 2) 混合后的粉末与盛有氨水的开口容器置于反应釜中,加热反应;
- 3) 反应结束后冷却、过滤、洗涤、干燥,得到沸石分子筛。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤1)中天然矿物黏土、氢氧化物、氟化物、有机模板剂和结构导向剂质量配比为1.0:0.15-1.0:0.05-0.6:0.8-3.0:0.05-0.20。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,步骤1)具体为:将天然矿物黏土、氢氧化物、氟化物、有机模板剂和结构导向剂混合,研磨15min,得到固体粉末。

4. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,步骤1)中所述的黏土矿物为凹凸棒石黏土、高岭土或膨润土中的一种。

5. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,步骤1)中所述的氢氧化物为氢氧化钠或氢氧化钾中的一种或两种的混合物。

6. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,步骤1)中所述的氟化物为氟化铵或氟化钠中的一种。

7. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,步骤1)中所述的有机模板剂为四乙基溴化铵或四乙基氯化铵中的一种。

8. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,步骤1)中所述的结构导向剂为Bete晶种或丝光沸石晶种中的一种。

9. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,步骤2)中所述加热反应是指在120-170℃反应24-96h。

10. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,步骤2)中混合后的粉末与氨水的质量比为1:0.5-20。

一种利用天然矿物黏土直接合成沸石分子筛的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种合成沸石分子筛的方法,更具体地说涉及一种利用天然矿物黏土直接合成沸石分子筛的方法。

背景技术

[0002] 沸石分子筛具有特殊的孔道、较大的比表面积、高水热稳定性和催化活性,在加氢裂化、异构化、烷基化等石油炼制和石油化工过程中有着广泛应用。目前,沸石分子筛主要的生产方法是水热合成法,水热合成法存在产率过低、废水排放量多等不足。

[0003] 传统的水热合成沸石分子筛使用的铝源主要有硫酸铝、氯化铝、硝酸铝、偏铝酸钠、水合氧化铝、氢氧化铝等,硅源主要包括水玻璃、硅胶、白炭黑、正硅酸乙酯等。这些化工硅铝原料价格相对于天然矿物黏土较高,从而严重影响沸石产品的推广和应用。以廉价的黏土矿物(如:凹凸棒石黏土、高岭土、膨润土等)取代化工硅铝原料,以降低合成沸石的生产成本,引起广大科研工作者和生产厂家的高度关注。

[0004] 我国黏土矿物分布广泛、储量丰富,与其他国家相比具有较明显的优势,因此,将富含硅铝的黏土矿物作为传统硅和铝源的替代物具有良好的经济效益和应用前景。

[0005] 目前以黏土矿物为原料合成沸石的专利和研究已见报道。例如通过800℃焙烧凹凸棒石黏土4h,然后酸浸出活性SiO₂成分,制备4A沸石(Chen,L.,Wang,Y.W.,He,M.Y.,Chen,Q.,Zhang,Z.H. Adsorption 2016,22,309.)。2010年7月14日公开的专利CN101774604B提供了一种酸活化凹凸棒石黏土合成沸石的方法,经酸液活化、碱和铝源溶液处理后水热合成沸石。2014年4月23日公开的专利CN103738978B提供一种用粘土制备NaX型沸石分子筛的方法,将粘土和碳酸钠混合煅烧后再加入偏铝酸钠和水,晶化得到NaX型沸石分子筛。

[0006] 上述方法中采用高温煅烧、碱熔和酸/碱液浸出处理虽然可以有效浸出黏土中SiO₂成分,但是,浸出SiO₂过程中黏土矿物的晶体结构被完全破坏,只有部分的硅源被利用,铝源未被有效利用,因此,黏土矿物的总体利用率不高,另外,高温煅烧、碱熔和酸/碱液浸出处理产生大量了废液和能耗。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种利用天然矿物黏土直接合成沸石分子筛的方法,利用含硅铝的黏土矿物为原料,无需经过酸浸、碱熔或者高温焙烧,保持着原有的晶体结构。

[0008] 本发明提供的一种利用天然矿物黏土直接合成沸石分子筛的方法,包括以下步骤:

[0009] 1) 将天然矿物黏土、氢氧化物、氟化物、有机模板剂和结构导向剂粉末混合;

[0010] 2) 混合后的粉末与盛有氨水的开口容器置于反应釜中,加热反应;

[0011] 3) 反应结束后冷却、过滤、洗涤、干燥,得到沸石分子筛。

[0012] 进一步的,步骤1)中天然矿物黏土、氢氧化物、氟化物、有机模板剂和结构导向剂

质量配比为1.0:0.15-1.0:0.05-0.6:0.8-3.0:0.05-0.20。

[0013] 步骤1) 具体为:将天然矿物黏土、氢氧化物、氟化物、有机模板剂和结构导向剂混合,研磨5-30min,得到混合粉末;研磨使各组分充分接触,均匀混合。

[0014] 步骤1) 中所述的黏土矿物为凹凸棒石黏土、高岭土或膨润土中的一种。

[0015] 步骤1) 中所述的氢氧化物为氢氧化钠或氢氧化钾中的一种或两种的混合物。

[0016] 步骤1) 中所述的氨水质量浓度为25%。

[0017] 步骤1) 中所述的氟化物为氟化铵或氟化钠中的一种。

[0018] 步骤1) 中所述的有机模板剂为四乙基溴化铵或四乙基氯化铵中的一种。

[0019] 步骤1) 中所述的结构导向剂为Beta晶种或丝光沸石晶种中的一种。

[0020] 步骤2) 中所述加热反应是指在120-170℃反应24-96h。

[0021] 步骤2) 中混合后的粉末与氨水的质量比为1:0.5-20。

[0022] 现有技术是通过物理和化学的手段破坏黏土的晶体结构,进而提取黏土的有效二氧化硅成分加以利用,本发明直接利用黏土矿物,控制晶华温度为120-170℃反应24-96h,保证参与晶化的黏土晶体结构未被破坏,因此,本发明的黏土利用率高,沸石产率高。本发明利用黏土矿物为原料,同时提供硅源和铝源,直接合成沸石分子筛,拓展了黏土矿物的应用领域,丰富了合成沸石分子筛的原料来源,减少了环境污染,进一步降低了生产成本。而且,制备过程中,氨水不直接与原料接触,而是利用其蒸气诱导转化;另外,氨水盛放在容器中,不与原料直接接触,便于分离。

[0023] 与现有技术相比,本发明天然黏土矿物无需经过酸浸、碱熔或者高温焙烧浸出SiO₂成分,因此,本发明晶化时使用的黏土矿物保持着原有的晶体结构,真正做到了天然黏土矿物“直接合成”沸石分子筛。而且,本发明还解决了水热合成法引起的合成体系压力过大、单釜效率低、废液排放量大等问题;成本低,减少环境污染。

附图说明

[0024] 图1为晶化时使用的凹凸棒石黏土的XRD谱图,表明使用的凹凸棒石黏土晶体结构完好;

[0025] 图2为合成的Beta沸石的X-射线衍射XRD谱图;

[0026] 图3为合成的Beta沸石的扫描电镜SEM图。

具体实施方式

[0027] 下面结合具体实施例对本发明作进一步描述,但是本发明的范围不限于所给出的实施例。

[0028] 实施例1

[0029] 一种利用天然矿物黏土直接合成沸石分子筛的方法,包括以下步骤:

[0030] 称取1g凹凸棒石黏土、0.2g氢氧化钠、0.1g氟化铵、0.8g四乙基溴化铵和0.08g晶种研磨得到固体粉末,将固体粉末置于聚四氟乙烯内衬中,然后将盛有5mL氨水的小容器放入聚四氟乙烯内衬中,在140℃温度下晶化48h,经冷却、过滤、洗涤干燥,经XRD表征,样品为Beta沸石分子筛。

[0031] 实施例2

[0032] 一种利用天然矿物黏土直接合成沸石分子筛的方法,包括以下步骤:

[0033] 称取1g凹凸棒石黏土、0.35g氢氧化钠、0.1g氟化铵、0.8g四乙基溴化铵和0.08g晶种研磨得到固体粉末,将固体粉末置于聚四氟乙烯内衬中,然后将盛有10mL氨水的小容器放入聚四氟乙烯内衬中,在140℃温度下晶化48h,经冷却、过滤、洗涤干燥,经XRD表征,样品为Beta沸石分子筛。

[0034] 实施例3

[0035] 一种利用天然矿物黏土直接合成沸石分子筛的方法,包括以下步骤:

[0036] 称取1g凹凸棒石黏土、0.30g氢氧化钠、0.2g氟化铵、0.8g四乙基溴化铵和0.08g晶种研磨得到固体粉末,将固体粉末置于聚四氟乙烯内衬中,然后将盛有2mL氨水的小容器放入聚四氟乙烯内衬中,在140℃温度下晶化24h,经冷却、过滤、洗涤干燥,经XRD表征,样品为Beta沸石分子筛。

[0037] 实施例4

[0038] 一种利用天然矿物黏土直接合成沸石分子筛的方法,包括以下步骤:

[0039] 称取1g凹凸棒石黏土、0.30g氢氧化钠、0.4g氟化铵、0.8g四乙基溴化铵和0.08g晶种研磨得到固体粉末,将固体粉末置于聚四氟乙烯内衬中,然后将盛有5mL氨水的小容器放入聚四氟乙烯内衬中,在140℃温度下晶化72h,经冷却、过滤、洗涤干燥,经XRD表征,样品为Beta沸石分子筛。

[0040] 实施例5

[0041] 一种利用天然矿物黏土直接合成沸石分子筛的方法,包括以下步骤:

[0042] 称取1g凹凸棒石黏土、0.30g氢氧化钠、0.2g氟化铵、2.4g四乙基溴化铵和0.08g晶种研磨得到固体粉末,将固体粉末置于聚四氟乙烯内衬中,然后将盛有5mL氨水的小容器放入聚四氟乙烯内衬中,在140℃温度下晶化48h,经冷却、过滤、洗涤干燥,经XRD表征,样品为Beta沸石分子筛。

[0043] 实施例6

[0044] 一种利用天然矿物黏土直接合成沸石分子筛的方法,包括以下步骤:

[0045] 称取1g凹凸棒石黏土、0.30g氢氧化钠、0.2g氟化铵、3.0g四乙基溴化铵和0.08g晶种研磨得到固体粉末,将固体粉末置于聚四氟乙烯内衬中,然后将盛有5mL氨水的小容器放入聚四氟乙烯内衬中,在140℃温度下晶化96h,经冷却、过滤、洗涤干燥,经XRD表征,样品为Beta沸石分子筛。

[0046] 实施例7

[0047] 一种利用天然矿物黏土直接合成沸石分子筛的方法,包括以下步骤:

[0048] 称取1g凹凸棒石黏土、0.30g氢氧化钠、0.2g氟化铵、2.6g四乙基溴化铵和0.10g晶种研磨得到固体粉末,将固体粉末置于聚四氟乙烯内衬中,然后将盛有15mL氨水的小容器放入聚四氟乙烯内衬中,在140℃温度下晶化60h,经冷却、过滤、洗涤干燥,经XRD表征,样品为Beta沸石分子筛。

[0049] 实施例8

[0050] 一种利用天然矿物黏土直接合成沸石分子筛的方法,包括以下步骤:

[0051] 称取1g凹凸棒石黏土、0.30g氢氧化钠、0.2g氟化铵、2.6g四乙基溴化铵和0.20g晶种研磨得到固体粉末,将固体粉末置于聚四氟乙烯内衬中,然后将盛有5mL氨水的小容器放

入聚四氟乙烯内衬中,在160℃温度下晶化48h,经冷却、过滤、洗涤干燥,经XRD表征,样品为Beta沸石分子筛。

[0052] 实施例9

[0053] 一种利用天然矿物黏土直接合成沸石分子筛的方法,包括以下步骤:

[0054] 称取1g凹凸棒石黏土、0.30g氢氧化钠、0.2g氟化钠、2.0g四乙基溴化铵和0.15g晶种研磨得到固体粉末,将固体粉末置于聚四氟乙烯内衬中,然后将盛有5mL氨水的小容器放入聚四氟乙烯内衬中,在160℃温度下晶化24h,经冷却、过滤、洗涤干燥,经XRD表征,样品为Beta沸石分子筛。

[0055] 实施例10

[0056] 一种利用天然矿物黏土直接合成沸石分子筛的方法,包括以下步骤:

[0057] 称取1g凹凸棒石黏土、0.30g氢氧化钠、0.2g氟化钠、2.5g四乙基氯化铵和0.10g晶种研磨得到固体粉末,将固体粉末置于聚四氟乙烯内衬中,然后将盛有8mL氨水的小容器放入聚四氟乙烯内衬中,在170℃温度下晶化24h,经冷却、过滤、洗涤干燥,经XRD表征,样品为Beta沸石分子筛。

[0058] 实施例11

[0059] 一种利用天然矿物黏土直接合成沸石分子筛的方法,包括以下步骤:

[0060] 称取1g高岭土、0.26g氢氧化钠、0.24g氟化铵、2.6g四乙基溴化铵和0.10g晶种研磨得到固体粉末,将固体粉末置于聚四氟乙烯内衬中,然后将盛有6mL氨水的小容器放入聚四氟乙烯内衬中,在150℃温度下晶化60h,经冷却、过滤、洗涤干燥,经XRD表征,样品为Beta沸石分子筛。

[0061] 实施例12

[0062] 一种利用天然矿物黏土直接合成沸石分子筛的方法,包括以下步骤:

[0063] 称取1g膨润土、0.24g氢氧化钠、0.28g氟化铵、2.0g四乙基溴化铵和0.10g晶种研磨得到固体粉末,将固体粉末置于聚四氟乙烯内衬中,然后将盛有6mL氨水的小容器放入聚四氟乙烯内衬中,在140℃温度下晶化60h,经冷却、过滤、洗涤干燥,经XRD表征,样品为Beta沸石分子筛。

[0064] 实施例13

[0065] 一种利用天然矿物黏土直接合成沸石分子筛的方法,包括以下步骤:

[0066] 称取1g膨润土、1.0g氢氧化钠、0.6g氟化铵、3.0g四乙基溴化铵和0.06g晶种研磨得到固体粉末,将固体粉末置于聚四氟乙烯内衬中,然后将盛有6mL氨水的小容器放入聚四氟乙烯内衬中,在140℃温度下晶化60h,经冷却、过滤、洗涤干燥,经XRD表征,样品为丝光沸石。

[0067] 实施例14

[0068] 一种利用天然矿物黏土直接合成沸石分子筛的方法,包括以下步骤:

[0069] 称取1g膨润土、1.0g氢氧化钠、0.5g氟化铵、2.5g四乙基溴化铵和0.1g晶种研磨得到固体粉末,将固体粉末置于聚四氟乙烯内衬中,然后将盛有8mL氨水的小容器放入聚四氟乙烯内衬中,在140℃温度下晶化72h,经冷却、过滤、洗涤干燥,经XRD表征,样品为丝光沸石。

[0070] 实施例15

[0071] 一种利用天然矿物黏土直接合成沸石分子筛的方法,包括以下步骤:

[0072] 称取1g凹凸棒石黏土、0.20g氢氧化钠和0.15g氢氧化钾、0.2g氟化铵、2.6g四乙基氯化铵和0.20g晶种研磨得到固体粉末,将固体粉末置于聚四氟乙烯内衬中,然后将盛有5mL氨水的小容器放入聚四氟乙烯内衬中,在160℃温度下晶化48h,经冷却、过滤、洗涤干燥,经XRD表征,样品为Beta沸石分子筛。

[0073] 实施例16

[0074] 一种利用天然矿物黏土直接合成沸石分子筛的方法,包括以下步骤:

[0075] 称取1g凹凸棒石黏土、0.150g氢氧化钠和0.15g氢氧化钾、0.2g氟化钠、2.5g四乙基氯化铵和0.10g晶种研磨得到固体粉末,将固体粉末置于聚四氟乙烯内衬中,然后将盛有8mL氨水的小容器放入聚四氟乙烯内衬中,在170℃温度下晶化24h,经冷却、过滤、洗涤干燥,经XRD表征,样品为Beta沸石分子筛。

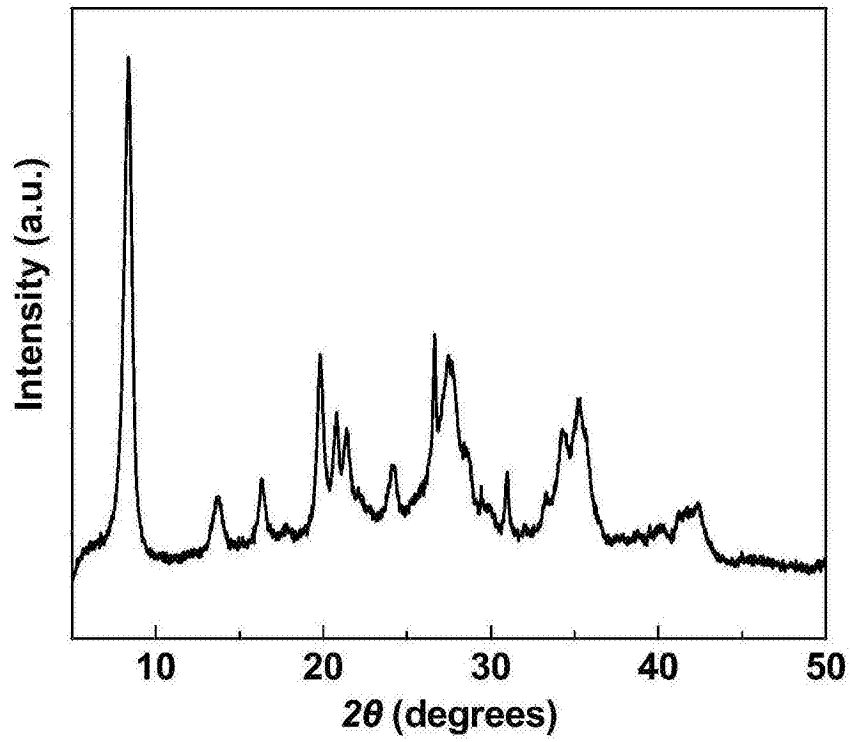


图1

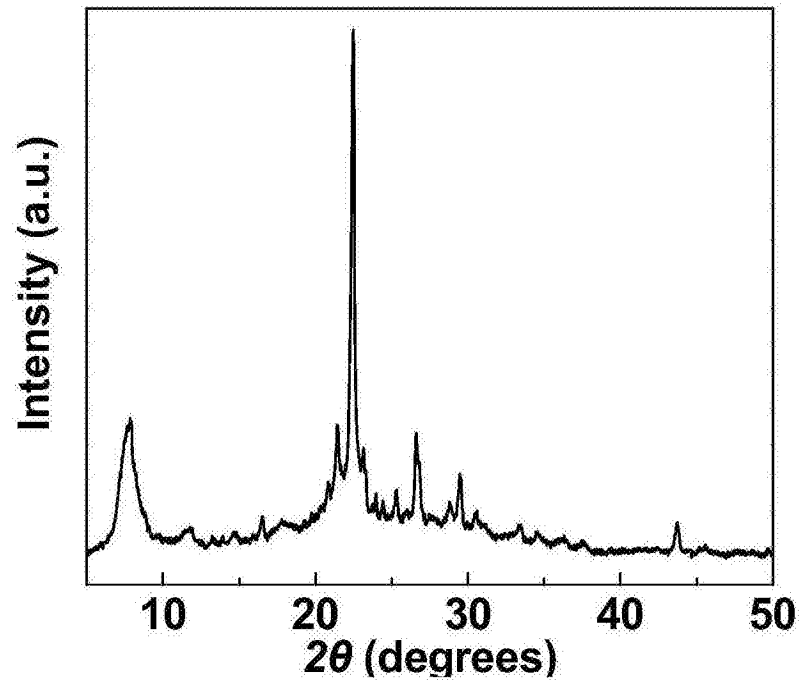


图2

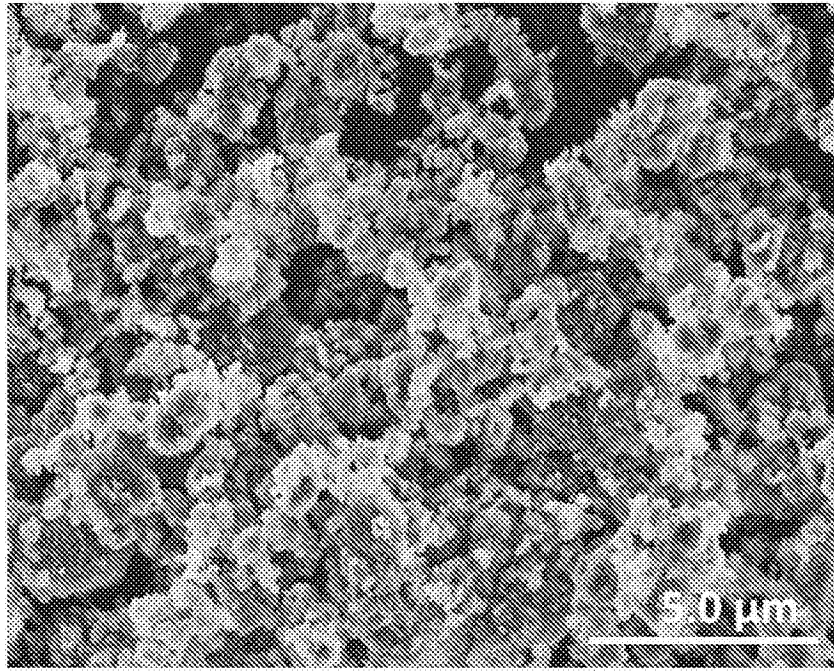


图3