



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107986296 A

(43)申请公布日 2018.05.04

(21)申请号 201610956326.0

(22)申请日 2016.10.27

(71)申请人 中国科学院大连化学物理研究所

地址 116023 辽宁省大连市中山路457号

(72)发明人 王树东 韦小丽 孙天军 陈海军

王胜 赵生生

(74)专利代理机构 沈阳晨创科技专利代理有限

责任公司 21001

代理人 郑虹

(51) Int. Cl.

*C01B 39/14*(2006.01)

*B01D 53/02*(2006.01)

*B01J 20/18*(2006.01)

*B01J 20/28*(2006.01)

*B01J 20/30*(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种高硅铝比A型分子筛及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种高硅铝比A型分子筛及其制备方法,该分子筛硅铝比的范围介于2-10之间,与传统的A型分子筛不同,其硅氧四面体和铝氧四面体不是严格的交替连接形成d4r,  $\beta$ 笼和1ta笼。本发明采用一种晶种诱导法合成该分子筛,通过添加酸处理的晶种,以获得高硅铝比的A型分子筛,同时缩短合成周期、提高收率,并减少有机模板剂的使用量。该分子筛通过离子交换,可以用于空分、 $H_2O$ 和 $CO_2$ 的选择吸附,以及 $NH_3$ -SCR脱硝过程。该分子筛具有较高比表面积,极佳的耐水性与高温水热稳定性,合成方法具有简单、易于重复和放大等特点。

1. 一种高硅铝比A型分子筛,其特征在于所述分子筛的硅铝比范围为1.5-8,具有很强的耐水性和水热稳定性,通过一种晶种诱导法在3-240小时内合成,比表面积为400-1000m<sup>2</sup>/g,晶粒尺寸介于0.2-20微米。

2. 按照权利要求1所述的一种高硅铝比A型分子筛,其特征在于所述A型分子筛的的硅铝为2-6.5。

3. 一种高硅铝比A型分子筛的制备方法,其特征在于按照以下步骤进行:

(1) 首先,采用酸洗法制备晶种;

(2) 然后,将有机模板剂、铝源、硅源、无机结构导向剂、水和晶种依次加入到反应釜中,室温下搅拌1-10小时直到混合均匀;所述混合物按摩尔比SiO<sub>2</sub>:有机模板剂:Al(OH)<sub>3</sub>:无机结构导向剂:H<sub>2</sub>O为8-20:6.2-13:0.5-3:0.5-3:120-240;晶种质量为SiO<sub>2</sub>质量的0.5-30%;

(3) 在60-125℃,搅拌条件下晶化24-72小时;

(4) 将产物进行离心分离、洗涤和干燥,得到分子筛。

4. 按照权利要求3所述的一种高硅铝比A型分子筛的制备方法,其特征在于所述步骤(1)的晶种制备方法具体如下:

(1) 将一定比例的有机模板剂、铝源、硅源和水依次加入到反应釜中,室温下搅拌均匀,按摩尔比SiO<sub>2</sub>:有机模板剂:Al(OH)<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O为8-20:6.2-13:0.5-3:120-240;

(2) 在60-125℃,搅拌条件下晶化5-14天;

(3) 将产物进行离心分离、洗涤和干燥获得分子筛晶种前躯体;

(4) 配制浓度为0.2-1.7mol/L的HCl或HNO<sub>3</sub>溶液;

(5) 按照5-150ml酸溶液/1g分子筛的比例将分子筛晶种前躯体加到配好的酸溶液中,室温下搅拌0.5-6小时;

(6) 将处理后的分子筛离心洗涤、干燥,获得晶种。

5. 按照权利要求3或4所述的一种高硅铝比A型分子筛的制备方法,其特征在于所述有机模板剂为四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵或四丙基氢氧化铵中的两种或三种组合。

6. 按照权利要求3或4所述的一种高硅铝比A型分子筛的制备方法,其特征在于所述硅源为硅溶胶、氧化硅粉中的一种或其任意比混合。

7. 按照权利要求3或4所述的一种高硅铝比A型分子筛的制备方法,其特征在于所述铝源为仲丁醇铝、异丁醇铝、铝溶胶、拟薄铝或氢氧化铝中的一种或多种混合。

8. 按照权利要求3或4所述的一种高硅铝比A型分子筛的制备方法,其特征在于所述合成方法中使用的无机结构导向剂是碱金属或碱土金属盐。

9. 按照权利要求7所述的一种高硅铝比A型分子筛的制备方法,其特征在于所述无机结构导向剂是Na、K、Mg、Ca、Ba金属盐中的一种或多种组合。

10. 按照权利要求3或4所述的一种高硅铝比A型分子筛的制备方法,其特征在于反应温度优选95-120℃。

11. 按照权利要求1所述一种高硅铝比A型分子筛的应用,其特征在于所述分子筛具有极佳的耐水性能与高温水热稳定性,适用于H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>的选择吸附, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>阳离子交换后适用于NH<sub>3</sub>-SCR脱硝过程, Li<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>阳离子交换后适用于空气分离过程。

## 一种高硅铝比A型分子筛及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于分子筛类微孔材料制备的方法,特别涉及一种高硅铝比A型分子筛及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 分子筛已经广泛应用于离子交换、催化、吸附等主要行业,现在经IUPAC确认的分子筛的骨架结构已经有231种,但是真正实现工业化的只有十几种,例如,第一代分子筛A型、X型、丝光沸石等分子筛,其中,A型分子筛与1954年末实现了工业化。我国与1959年成功合成A型分子筛,并随后实现工业化生产。但是,已经实现工业化的A型分子筛的Si/Al比低( $\sim 1$ ),因其水热稳定性比较差,很难实现重复利用。低Si/Al比分子筛亲水性比较强,可广泛用作除湿材料,用于化工厂中各种溶剂的脱水、氟利昂脱水等。此外,A型分子筛已经替代了洗涤剂中的三聚磷酸钠的成分,减少了环境污染。

[0003] 分子筛合成方法中,应用最广的还是水热合成法,该方法是将硅源、铝源、无机模板剂等,按照一定的顺序混合搅拌,在一定温度下老化一段时间,然后置于高压反应釜中在特点温度下反应一段时间,就可生成分子筛。该方法也存在一定的局限性,合成的分子筛硅铝比低。尽管,在合成分子筛过程中,加入季铵盐等有机模板剂,成功合成出较高硅铝比的分子筛,然后再经过煅烧除去有机模板剂,但是昂贵模板剂的使用增加了合成成本,并会导致环境污染。为了提高A型分子筛水热稳定,又必须合成高骨架硅铝比的分子筛。在专利US6713041B1中,UOP公司公开了一种通过电荷密度不匹配法合成硅铝比为3.5-6的分子筛的方法。该方法加入了两种以上的模板剂,在较高的温度(98 $^{\circ}$ C、125 $^{\circ}$ C)下,仍需要9天以上的合成时间。因此,如何能够低成本、高效合成分子筛是其能否工业应用的关键。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种硅铝比位于2-10的高硅铝比A型分子筛,通过添加晶种,可以达到缩短合成周期、提高收率和减少有机模板剂使用的效果。

[0005] 一种高硅铝比A型分子筛,所述分子筛的硅铝比范围为1.5-8,具有很强的耐水性和水热稳定性,通过一种晶种诱导法在3-240小时内合成,比表面积为400-1000 $\text{m}^2/\text{g}$ ,晶粒尺寸介于0.2-20微米。

[0006] 所述A型分子筛的的硅铝优选为2-6.5。

[0007] 一种高硅铝比A型分子筛的制备方法,具体步骤如下:

[0008] (1) 首先,采用酸洗法制备晶种;

[0009] (2) 然后,将有机模板剂、铝源、硅源、无机结构导向剂、水和晶种依次加入到反应釜中,室温下搅拌1-10小时直到混合均匀;所述混合物按摩尔比 $\text{SiO}_2$ :有机模板剂: $\text{Al}(\text{OH})_3$ :无机结构导向剂: $\text{H}_2\text{O}$ 为8-20:6.2-13:0.5-3:0.5-3:120-240;晶种质量为 $\text{SiO}_2$ 质量的0.5-30%;

[0010] (3) 在60-125 $^{\circ}$ C,搅拌条件下晶化24-72小时;

- [0011] (4) 将产物进行离心分离、洗涤和干燥,得到分子筛;
- [0012] 步骤(1)中所述晶种制备的方法如下:
- [0013] (1) 将一定比例的有机模板剂、铝源、硅源和水依次加入到反应釜中,室温下搅拌1-10小时直到混合均匀,按摩尔比 $\text{SiO}_2$ :有机模板剂: $\text{Al}(\text{OH})_3$ : $\text{H}_2\text{O}$ 为8-20:6.2-13:0.5-3:120-240;
- [0014] (2) 在60-125℃,搅拌条件下晶化5-14d;将产物进行离心分离、洗涤和干燥,得到分子筛;
- [0015] (3) 配制浓度为0.2-1.7mol/L的HCl或 $\text{HNO}_3$ 溶液;
- [0016] (4) 按照5-150ml酸溶液/1g分子筛的比例将分子筛晶种前躯体加到配好的酸溶液中,室温下搅拌0.5-6小时;
- [0017] (5) 将处理后的分子筛离心、洗涤和干燥,获得晶种。
- [0018] 所述有机模板剂为四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵或四丙基氢氧化铵中的两种或三种组合。
- [0019] 所述硅源为硅溶胶、氧化硅粉中的一种或其任意比混合。
- [0020] 所述铝源为仲丁醇铝、异丁醇铝、铝溶胶、拟薄铝或氢氧化铝中的一种或多种混合。
- [0021] 所述无机结构导向剂是碱金属或碱土金属盐。
- [0022] 所述无机结构导向剂是Na、K、Mg、Ca、Ba金属盐中的一种或多种组合。
- [0023] 反应温度优选95-120℃。
- [0024] 一种高硅铝比A型分子筛的应用,所述分子筛具有极佳的耐水性能与高温水热稳定性,适用于 $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ 的选择吸附,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ 阳离子交换后适用于 $\text{NH}_3$ -SCR脱硝过程,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ 阳离子交换后适用于空气分离过程。
- [0025] 利用传统的水热合成方法,在原有的混合物中,添加晶种来实现缩短合成周期的目的,因为晶种的加入跨越了自主成核的障碍。
- [0026] 添加晶种合成分子筛的收率随着晶种添加量的增加而增加,同时,添加晶种合成的分子筛晶相纯,比表面积比不添加晶种合成的分子筛要高。
- [0027] 分子筛经过酸处理,表面会受到刻蚀而增加成核位点,所以说酸处理的晶种合成的分子筛收率要比不经过酸处理的晶种收率要高。
- [0028] 本发明使用的无机结构导向剂是Na、K、Mg、Ca、Ba金属盐中的一种或多种组合,其有两个作用,最优选择 $\text{Na}^+$ ,然后经过 $\text{K}^+$ 交换可得3A分子筛, $\text{Ca}^{2+}$ 交换可得5A分子筛。一个是起到结构导向的作用,另一个是起到平衡骨架电荷的作用。
- [0029] 使用的硅源为硅溶胶、氧化硅粉中的一种或其任意比混合,若是使用正硅酸乙酯作硅源,则需要在初始混合物的基础上添加无机导向剂,因为正硅酸乙酯中没有 $\text{Na}^+$ ,不管合成多长时间也得不到分子筛。在以上硅源中,最优的选择是40%的硅溶胶,因为其溶解性比较强,可以比较容易生成硅铝前驱体。
- [0030] 使用的铝源为仲丁醇铝、异丁醇铝、铝溶胶、拟薄铝或氢氧化铝中的一种或多种混合,最优的选择是氢氧化铝,价廉并且合成的分子筛质量也很高。
- [0031] 本发明合成的A型分子筛硅铝比为2-6.5,相比于已实现工业化应用的A型分子筛,其的亲水性没有大幅度的减弱,也用于工业中的一些除湿过程。

[0032] 本发明合成的分子筛可以进行离子交换,若进行 $\text{Cu}^{2+}$ 的交换可用于脱硝过程,若进行 $\text{Li}^+$ 或 $\text{Ag}^+$ 交换,可用于空分过程。

[0033] 进行离子交换阳离子溶液的浓度为0.3-0.6mol/L,交换的时间为3h,然后进行离心洗涤和干燥。重复三次。

[0034] 本发明使用的有机模板剂可以为四甲基氢氧化铵和四乙基氢氧化铵的混合物,也可以是四乙基氢氧化铵、四甲基氢氧化铵和二乙基二甲基氢氧化铵的混合物,也可以是四丙基氢氧化铵和四甲基氢氧化铵的混合,可以看出模板剂的条件是必须是两种或更多种有机模板剂的组合,若是只加入一种模板剂,则不会生成该种高硅铝比分子筛,例如只加入TMAOH则会生成方钠石。以上的TMAOH可以用TMACl替代。其中,模板剂的最优组合分别是四乙基氢氧化铵和四甲基氢氧化铵,二者比例是(5-20):1,另一组是四丙基氢氧化铵和四甲基氢氧化铵,比例是(8-16):1。

[0035] 本发明使用两种模板剂,利用的是电荷密度不匹配(CDM)的合成方法, $\text{TEA}^+$ 电荷密度比较低,主要是提供碱源和平衡部分骨架电荷。 $\text{TMA}^+$ 电荷密度比较高,主要是平衡骨架电荷并起到主要的晶化作用。

[0036] 本发明合成的高硅铝比分子筛,在加入晶种的情况下反应两天,不加晶种,加入无机结构导向剂,反应5天,不加无机结构导向剂,不加晶种需要14d。

[0037] 本发明合成的分子筛具有A型分子筛特征峰,XRD测试的角度范围是 $5-50^\circ$ 。通过 $\text{N}_2$ 吸附,测得分子筛比表面积高于 $(500-860)\text{m}^2/\text{g}$ 。通过SEM表征,分子筛的形貌都是立方块,加入酸处理的晶种,合成的分子筛大小比较均一,约为300-2000nm。

[0038] 本发明得到的分子筛除去有机模板剂的焙烧温度程序是4-10h升到 $550^\circ\text{C}$ ,然后 $550^\circ\text{C}$ 维持5-10h。

[0039] 本发明的得到的分子筛,比表面积测试的条件是,在 $200-250^\circ\text{C}$ 预处理样品8-12h,然后利用液氮为介质进行分析。

[0040] 本发明合成的分子筛硅铝比位于2-6.5,在 $100^\circ\text{C}$ ,水蒸气饱和的情况下,水热处理1-9d,分子筛的比表面积没有明显的减少。证明本方法合成的分子筛具有很强的耐水性和水热稳定性。

[0041] 本发明合成的分子筛大幅度的减少了合成高硅铝比分子筛所需的时间和经济成本,而且大幅度的提高了分子筛的收率和结晶度。A型分子筛是洗涤剂助剂和吸附剂广泛应用的材料。

## 附图说明

[0042] 图1中a-h分别为实施例4中所制备的添加0.3-1.0mol/L HCl处理的晶种产物的XRD图:a是0.3mol/L HCl处理的晶种合成的产物,b是0.4mol/L HCl处理的晶种合成的产物,c是0.5mol/L HCl处理的晶种合成的产物,d是0.6mol/L HCl处理的晶种合成的产物,e是0.7mol/L HCl处理的晶种合成的产物,f是0.8mol/L HCl处理的晶种合成的产物,g是0.9mol/L HCl处理的晶种合成的产物,h是1.0mol/L HCl处理的晶种合成的产物。

[0043] 图2为实施例5中所制备的添加无处理的晶种产物的XRD图。

[0044] 图3是实施例3中所制备的添加0.4mol/L HCl,0.6mol/L HCl,1.0mol/L HCl处理的晶种产物的SEM图。

## 具体实施方式

[0045] 下面结合附图对本发明的具体实施方式作进一步说明。需要指出的是,对于这些实施方式的说明可用于理解本发明,但不构成对本发明的限定。

### [0046] 实施例1

[0047] 将30g TEAOH和4.6g TMAOH室温下在聚四氟乙烯的衬里中混合,然后加入1.2g氢氧化铝,7g去离子水,再逐滴加入15g硅溶胶,室温下搅拌6-8h,然后置于不锈钢高压反应釜中,将这些釜固定到鼓风干燥箱中,30min中从室温升到100℃,然后100℃维持14d,冷却到室温后可以得到白色的浑浊液。离心分离洗涤,并在100℃下干燥12h,得到白色粉末。一部分分子筛在马弗炉中焙烧,6h升到550℃,然后550℃维持6h。

### [0048] 实施例2

[0049] 将20g TEAOH和2.3g TMAOH室温下在聚四氟乙烯的衬里中混合,然后加入1.0g氢氧化铝,0.36g NaCl,7g去离子水,再逐滴加入15g硅溶胶,室温下搅拌6-8h,然后置于不锈钢高压反应釜中,将这些釜固定到鼓风干燥箱中,30min中从室温升到100℃,然后100℃维持5d,冷却到室温后可以得到白色的浑浊液。离心分离洗涤,并在100℃下干燥12h,得到白色粉末。一部分分子筛在马弗炉中焙烧,6h升到550℃,然后550℃维持6h。

### [0050] 实施例3

[0051] 将实例1合成的分子筛分别称取0.9-1.3g左右,加入到已经配好的0.3-1.0mol/L的HCl或HNO<sub>3</sub>溶液中,室温下搅拌2-4h,然后离心分离洗涤,再干燥。还有一种晶种是没有经过酸处理,即5d和14d天合成的分子筛干燥后直接加入到混合物中。所制备的添加0.4mol/L HCl,0.6mol/L HCl,1.0mol/L HCl处理的晶种产物的SEM图如图3所示。

### [0052] 实施例4

[0053] (1) 将35g TEAOH和2.5g TMAOH室温下在聚四氟乙烯的衬里中混合,然后加入1.2g氢氧化铝,0.4g NaCl,7g去离子水,再逐滴加入11g硅溶胶,再加入的酸处理的晶种,依次是0.3-1.0mol/L HCl处理的晶种,晶种的质量是0.3-0.9g。室温下搅拌6-8h,然后置于不锈钢高压反应釜中,将这些釜固定到鼓风干燥箱中,30min中从室温升到100℃,然后100℃维持1-2d,冷却到室温后可以得到白色的浑浊液。离心分离洗涤,并在100℃下干燥12h,得到白色粉末。一部分分子筛在马弗炉中焙烧,6h升到550℃,然后550℃维持6h。

[0054] (2) 将1-2g分子筛置于饱和的水蒸气环境中,保持1-9d,测其水热稳定性,处理前后分子筛的比表面积没有很大的变化。

[0055] 所制备的添加0.3-1.0mol/L HCl处理的晶种产物的XRD如图1所示,a是0.3mol/L HCl处理的晶种合成的产物,b是0.4mol/L HCl处理的晶种合成的产物,c是0.5mol/L HCl处理的晶种合成的产物,d是0.6mol/L HCl处理的晶种合成的产物,e是0.7mol/L HCl处理的晶种合成的产物,f是0.8mol/L HCl处理的晶种合成的产物,g是0.9mol/L HCl处理的晶种合成的产物,h是1.0mol/L HCl处理的晶种合成的产物。

### [0056] 实施例5

[0057] (1) 将25g TEAOH和4.0g TMAOH室温下在聚四氟乙烯的衬里中混合,然后加入1.2g氢氧化铝,0.4g NaCl,7g去离子水,再逐滴加入15g硅溶胶,再加入的无处理的晶种,晶种的质量是0.3-0.9g。室温下搅拌6-8h,然后置于不锈钢高压反应釜中,将这些釜固定到鼓风干

燥箱中,30min中从室温升到100℃,然后100℃维持2d,冷却到室温后可以得到白色的浑浊液。离心分离洗涤,并在100℃下干燥12h,得到白色粉末。一部分分子筛在马弗炉中焙烧,6h升到550℃,然后550℃维持6h。

[0058] (2) 将1g分子筛置于饱和的水蒸气环境中,保持4d,测其水热稳定性,处理前后分子筛的比表面积没有很大的变化。

[0059] 添加无处理的晶种产物的XRD图如图2所示。

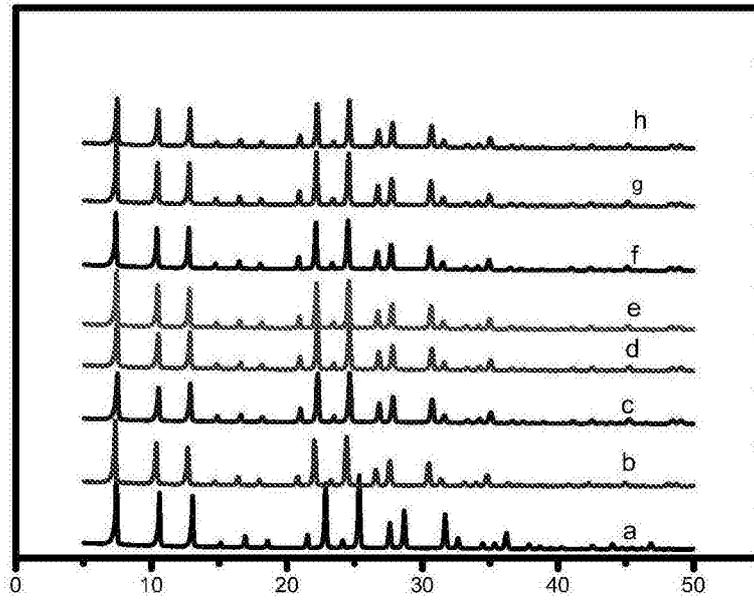


图1

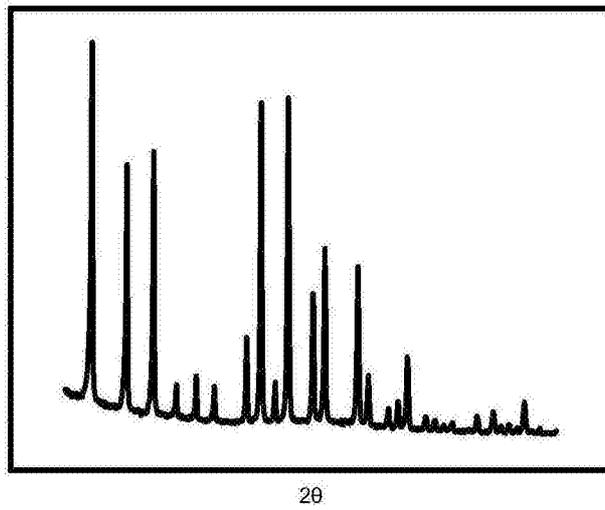


图2

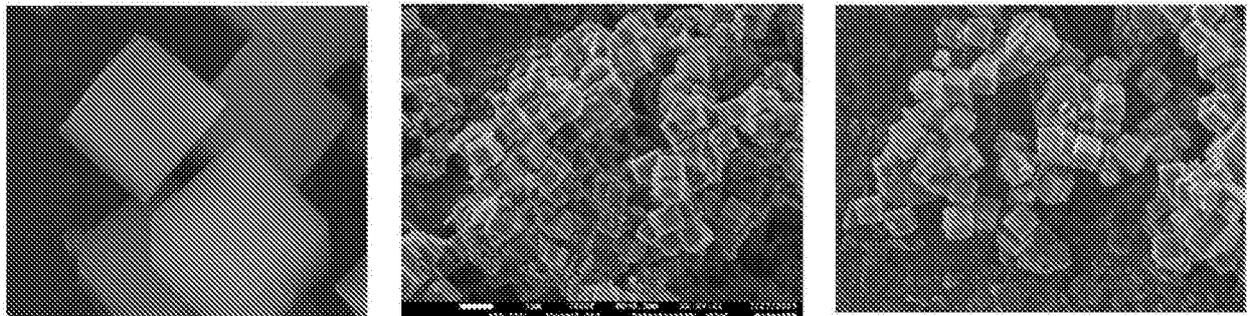


图3