

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510066973.6

[51] Int. Cl.

C01B 37/08 (2006.01)

C01B 39/54 (2006.01)

C01B 39/46 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008年5月28日

[11] 授权公告号 CN 100390056C

[22] 申请日 2005.4.25

[21] 申请号 200510066973.6

[73] 专利权人 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 田志坚 王磊 徐竹生 徐云鹏  
胡胜 曲炜 王炳春 林励吾

[56] 参考文献

CN1363519A 2002.8.14

US4440871A 1984.4.3

CN1283668A 2001.2.14

CN1289643A 2001.4.4

CN1392099A 2003.1.22

审查员 王勤耕

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 周长兴

权利要求书2页 说明书6页

[54] 发明名称

一种改变分子筛晶体结构的方法

[57] 摘要

本发明涉及改变分子筛晶体结构的一种处理方法，将 SAPO-11 分子筛用碱性溶液处理后，分子筛的晶体结构会发生改变。其特征在于未改性的 SAPO-11 分子筛的晶体结构为  $Pna2_1$  空间群，而改性后的 SAPO-11 分子筛的晶体结构为  $Ima2$  空间群。

1. 一种改变分子筛晶体结构的方法，步骤如下：

a) 碱性化合物溶液与分子筛的质量比为 50-500:1，15-90℃混合搅拌 1-35 分钟；

b) 将步骤 a 的混合液过滤，固形物水洗至中性，100-150℃空气中干燥，300-550℃煅烧 6-12 小时，得到晶体结构为  $Ima2$  空间群的 SAPO-11 分子筛，并至少具有下列 X-射线粉末衍射数据：

$2\theta/^\circ$	d/nm
8.15-8.25	10.95-10.70
9.50-9.740	9.25-9.05
13.15-13.25	6.76-6.70
15.80-15.95	5.60-5.50
20.35-20.45	4.38-4.31
21.15-21.40	4.20-4.11
22.30-22.45	4.00-3.91
23.10-23.33	3.90-3.81
23.45-23.60	3.82-3.75；

步骤 a 中所述的分子筛是具有 AEL 拓扑结构，且经过至少 300℃焙烧脱除模板剂的 SAPO-11 分子筛，其晶体结构为  $Pna2_1$  空间群；

步骤 a 中所述的碱性化合物溶液为无机碱性化合物或者有机碱性化合物的水溶液。

2. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，碱性化合物溶液与分子筛的质量比为 100~300:1。

3. 按照权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，碱性化合物溶液的 pH 为 12-14。

4. 按照权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，碱性化合物溶液与分子筛的质量比为 200-250:1。

5. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，无机碱性化合物为氢氧化钾、氢氧化钠、碳酸钠或碳酸钾，有机碱性化合物为脂肪胺、醇胺或

季铵碱类化合物。

6. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，碱性化合物溶液为无机碱性化合物的水溶液。

7. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤 a 中混合搅拌的温度为 15-50℃。

8. 按照权利要求 1 或 7 所述的方法，其特征在于，步骤 a 中混合搅拌的温度为 30-40℃。

## 一种改变分子筛晶体结构的方法

### 技术领域

本发明公开了一种改变分子筛晶体结构的处理方法，具体的说是将 SAPO-11 分子筛用碱性溶液处理，使分子筛的晶体结构发生改变。

### 背景技术

在当今的工业催化剂中，分子筛可以说是应用的最广泛的一类催化剂。由于它们一般具有特有的孔道结构、酸性及吸附性能，很多工业过程都用到了含有分子筛的催化剂，而科研人员也都针对其特点及相应的催化性能进行了大量的研究。人们在研究分子筛的晶体结构时发现，同一种分子筛的晶胞参数和骨架对称性会发生变化，典型的例子是 ZSM-5 分子筛。ZSM-5 是一种具有重要用途的高硅分子筛的代表类型，常见的未脱除模板剂的 ZSM-5 骨架结构为正交晶系，空间群为  $Pnma$ ，而通过某些后处理方法(改变硅铝比和铵交换等)，上述骨架结构会发生变化，表现为由正交晶系转变为单斜晶系，空间群变化为  $P2_1/n$ ，晶胞参数也发生了变化。还有很多种类型的分子筛也具有同样的可变化的晶胞参数及骨架对称性，例如八面沸石(faujasite)分子筛的晶胞参数会随着铝含量的变化而改变，菱沸石(chabazite)的骨架会因为吸水而遭到破坏，而与 SAPO-11 同属 AEL 拓扑结构的  $ALPO_4$ -11 分子筛也被发现具有可变的结构对称性。

SAPO 系列分子筛是向磷酸铝分子筛骨架中引入硅形成的，最早出现在 U.S.Pat.NO.4,440,871 中，其分子筛骨架由磷氧四面体、硅氧四面体和铝氧四面体组成。其中 SAPO-11 分子筛的结构在焙烧脱除模板剂前后会发生变化，根据 U.S.Pat.NO.4,440,871 报道的结果，没有脱除模板剂的 SAPO-11 分子筛的晶体结构为  $Ima2$  空间群，而采用不同的原料合成的 SAPO-11 分子筛经焙烧脱除模板剂后，其 XRD 谱图数据有所不同。以磷酸、异丙醇铝、发烟硅胶和二正丙胺为原料时，合成的分子筛经焙烧脱除模板剂后，XRD 谱图数据发生部分变化，出现了一些新的衍射峰，此时

的晶体结构为  $Ima2$  空间群和  $Pna2_1$  空间群的混合态；当以磷酸、异丙醇铝、硅溶胶和二正丙胺为原料时，合成所得的分子筛经焙烧脱除模板剂后的 XRD 谱图数据发生显著变化，在同样出现新衍射峰的同时，一些原有的衍射峰完全消失，晶体结构为  $Pna2_1$  空间群。

张凤美等(CN 1283668A)公开了一种以具有良好的结构稳定性的 SAPO-11 分子筛为载体的临氢异构化催化剂。通过选用不同的合成条件，既可以得到焙烧脱除模板剂前后其晶体结构不发生变化的 SAPO-11 分子筛，即仍为  $Ima2$  空间群，又可以得到焙烧脱除模板剂前后其晶体结构发生变化的 SAPO-11 分子筛( $Pna2_1$  空间群)。而前一种脱除模板剂前后晶体结构不发生变化的分子筛在用做临氢异构化催化剂的载体时，可以提高反应的异构化选择性和异构化产物收率。

现有技术中所报道的关于 SAPO-11 分子筛晶体结构发生变化的研究针对的都是分子筛合成阶段，也就是说通过控制合成条件来得到不同晶体结构的 SAPO-11 分子筛，尚不能实现不同晶体结构的分子筛的转变。

## 发明内容

本发明的目的在于提供一种改变分子筛晶体结构的方法，将焙烧脱除模板剂的 SAPO-11 分子筛的晶体结构由  $Pna2_1$  空间群转变为  $Ima2$  空间群。

本发明通过对焙烧脱除模板剂的 SAPO-11 分子筛进行相应的后处理，就可以改变 SAPO-11 分子筛的晶体结构，使其由焙烧后的  $Pna2_1$  空间群转变为  $Ima2$  空间群。

具体地说，本发明提供的改变分子筛晶体结构的方法，其步骤如下：

a) 碱性化合物溶液与分子筛的质量比为 50-500:1，15-90℃混合搅拌 1-35 分钟；

b) 将步骤 a 的混合液过滤，固形物水洗至中性，100-150℃空气中干燥，300-550℃煅烧 6-12 小时，得到晶体结构为  $Ima2$  空间群的 SAPO-11 分子筛，其化学组成以硅铝磷氧化物摩尔比表示为： $Al_2O_3:(0.40 \sim 1.0)P_2O_5:(0.1 \sim 0.8)SiO_2$ ，并至少具有下列 X-射线粉末衍射数据：

$2\theta/^\circ$	d/nm
8.15-8.25	10.95-10.70

9.50-9.740	9.25-9.05
13.15-13.25	6.76-6.70
15.80-15.95	5.60-5.50
20.35-20.45	4.38-4.31
21.15-21.40	4.20-4.11
22.30-22.45	4.00-3.91
23.10-23.33	3.90-3.81
23.45-23.60	3.82-3.75;

步骤 a 中所述的分子筛是具有 AEL 拓扑结构, 且经过至少 300℃ 焙烧脱除模板剂的 SAPO-11 分子筛, 其晶体结构为  $Pna2_1$  空间群;

步骤 a 中所述的碱性化合物溶液为无机碱性化合物或者有机碱性化合物的水溶液。

所述的方法中, 碱性化合物溶液与分子筛的质量比为 100~300:1。

所述的方法中, 碱性化合物溶液与分子筛的质量比为 200~250:1。

所述的方法中, 碱性化合物溶液的 pH 为 12-14。

所述的方法中, 无机碱性化合物为氢氧化钾、氢氧化钠、碳酸钠或碳酸钾, 有机碱性化合物为脂肪胺、醇胺或季铵碱类化合物。

所述的方法中, 碱性化合物溶液为无机碱性化合物的水溶液。

所述的方法中, 步骤 a 中混合搅拌的温度为 15-50℃。

所述的方法中, 步骤 a 中混合搅拌的温度为 30-40℃。

至于本发明提供的方法中, 步骤 a 采用的 SAPO-11 分子筛可以按现有的技术合成, 所需的原料硅源、铝源、磷源以及有机模板剂为现有技术中普遍采用的原料。这些原料可以是: 硅源包括固体硅胶、硅溶胶或者白炭黑; 铝源包括氢氧化铝、水合氧化铝、异丙醇铝、磷酸铝或者拟薄水铝石; 磷源包括磷酸或者磷酸铝; 有机模板剂二正丙胺或者二异丙胺。

至于本发明提供的方法中, 步骤 a 中对具有 AEL 拓扑结构, 且经过至少 300℃ 焙烧脱除模板剂的 SAPO-11 分子筛的焙烧方法为公知技术, 具体如下: 在含氧气氛下, 以 0.5-10℃/分钟的升温速率, 从室温升至 500-600℃, 然后在 500-600℃ 焙烧 30-50 小时。优选的方法为: 在空气气氛下, 以 1-5℃/分钟的升温速率, 从室温升至 550-580℃, 然后在 550-580℃

焙烧 40-45 小时。

### 具体实施方式

以下的实施例将对本发明做进一步的说明，但本发明并不局限于以下的实施例中。其中对比例为未经改性处理的样品，其焙烧脱除模版剂后的 X 射线衍射结果符合表 1 的数据。

#### 对比例

本对比例为参照有关文献的方法合成的 SAPO-11 分子筛。取 80 克异丙醇铝与 300 克去离子水混合，然后加入 150 克磷酸，搅拌至均匀后，依次加入 82 克正二丙胺，73 克硅溶胶和 120 克去离子水并充分搅拌得到凝胶。

将上述凝胶装入内衬聚四氟乙烯的高压釜中，于 190℃ 恒温晶化 24 小时，过滤后的固体产物经水洗，然后再经干燥，至少 300℃ 焙烧后做 X 射线粉末衍射测定，其结果符合表 1 的数据，说明其空间群为  $Pna2_1$ 。

#### 实施例 1

取对比例所得的 SAPO-11 分子筛与浓度为 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液按照分子筛(克):氢氧化钠溶液(克)=1:250 的比例混合，其 pH=13。在 30℃ 下搅拌处理 10 分钟，搅拌转速为 150 转/分；然后将固形物过滤，用去离子水洗至 pH=7，120℃ 空气中干燥，550℃ 焙烧 6 小时。取部分该分子筛样品作 X 射线粉末衍射测定，其结果符合表 2 的数据，说明空间群变为  $Ima2$ 。

#### 实施例 2

取对比例所得的 SAPO-11 分子筛按照分子筛(克):氢氧化钠溶液(克)=1:50 的比例混合，氢氧化钠溶液浓度为 0.3 mol/L，其 pH=13.5，在 30℃ 下搅拌 15 分钟，搅拌转速为 150 转/分；然后将固形物过滤，用去离子水洗至 pH=7，120℃ 空气中干燥，300℃ 焙烧 6 小时。取部分该分子筛样品作 X 射线粉末衍射测定，其结果符合表 2 的数据，说明空间群变为  $Ima2$ 。

#### 实施例 3

取对比例所得的 SAPO-11 分子筛按照分子筛(克):碳酸钠溶液(克)=1:200 的比例混合，碳酸钠溶液浓度为 2 mol/L，其 pH=12.3，在 40℃

下搅拌 1 分钟，转速为 150 转/分；然后将固形物过滤，用去离子水洗至 pH=7，120℃空气中干燥，550℃焙烧 8 小时。取部分该分子筛样品作 X 射线粉末衍射测定，其结果符合表 2 的数据，说明空间群变为 Ima2。

#### 实施例 4

取对比例所得的 SAPO-11 分子筛按照分子筛(克):氢氧化钠溶液(克)=1:150 的比例混合，氢氧化钠溶液浓度为 0.001 mol/L，其 pH=11，在 90℃下搅拌 35 分钟，转速为 150 转/分；然后将固形物过滤，用去离子水洗至 pH=7，120℃空气中干燥，500℃焙烧 12 小时。取部分该分子筛样品作 X 射线粉末衍射测定，其结果符合表 2 的数据，说明空间群变为 Ima2。

#### 实施例 5

取对比例所得的 SAPO-11 分子筛按照分子筛(克):氢氧化钠溶液(克)=1:500 的比例匀速搅拌，转速为 150 转/分，氢氧化钠溶液浓度为 0.005 mol/L，其 pH=11.7。在 15℃下反应 5 分钟，然后将固形物过滤，用去离子水洗至 pH=7，120℃空气中干燥，550℃焙烧 8 小时。取部分该分子筛样品作 X 射线粉末衍射测定，其结果符合表 2 的数据，说明空间群变为 Ima2。

表 1 Pna2<sub>1</sub> 空间群结构 SAPO-11 分子筛 X-射线粉末衍射数据

2θ/°	d/nm	I/I <sub>0</sub>
8.05-8.15	11.00-10.80	弱
9.75-9.85	9.10-9.00	强
12.75-12.85	6.95-6.80	中等
15.85-16.10	5.60-5.55	强
19.91-20.00	4.45-4.35	中等
21.90-21.95	4.10-4.05	很强
22.10-22.20	4.01-4.00	中等
22.40-22.50	3.95-3.90	强
23.30-23.60(双峰)	3.82-3.76	中等



表 2  $I_{ma2}$  空间群结构 SAPO-11 分子筛 X-射线粉末衍射数据

$2\theta/^\circ$	d/nm	I/I <sub>0</sub>
8.15-8.25	10.95-10.70	中等
9.50-9.740	9.25-9.05	强
13.15-13.25	6.76-6.70	弱
15.80-15.95	5.60-5.50	强
20.35-20.45	4.38-4.31	中等
21.15-21.40	4.20-4.11	很强
22.30-22.45	4.00-3.91	强
23.10-23.33	3.90-3.81	强
23.45-23.60	3.82-3.75	中等