



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105712378 A

(43) 申请公布日 2016.06.29

(21) 申请号 201410723189.7

(22) 申请日 2014.12.02

(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 王林英 田鹏 刘中民 杨虹熠
袁扬扬 王德花

(74) 专利代理机构 北京元周律知识产权代理有
限公司 11540

代理人 潘欣欣

(51) Int. Cl.

C01B 39/40(2006.01)

权利要求书2页 说明书9页 附图4页

(54) 发明名称

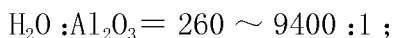
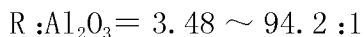
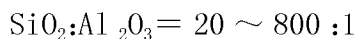
一种纳米 ZSM-5 分子筛的合成方法

(57) 摘要

本申请涉及一种纳米 ZSM-5 分子筛的合成方法,采用该方法合成的 ZSM-5 分子筛,不仅具有结晶度高、纯度高、粒径为纳米尺度的优点,且其硅铝比可在较宽的范围 (20 ~ 800) 内任意调变。

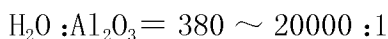
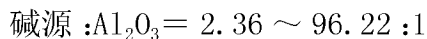
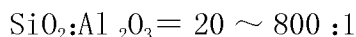
1. 一种纳米 ZSM-5 分子筛的合成方法,其特征在於,至少含有如下步骤:

a) 将硅源、铝源、模板剂 R 和水混合,得到具有如下摩尔配比的初始凝胶混合物 A:



b) 将所述初始凝胶混合物 A 在 120 ~ 200°C 下动态晶化 0.5 ~ 24h,得到前驱体 I;

c) 将硅源、铝源、碱源和水混合,形成具有如下摩尔配比的初始凝胶混合物 B:



d) 将表面活性剂 SAD 加入初始凝胶混合物 B 中,得到表面活性剂 SAD 质量百分含量为 0.01 ~ 10% 的混合物 C;

将所述混合物 C 在 80 ~ 100°C 保持 2 ~ 5h,得到前驱体 II;

e) 混合前驱体 I 和前驱体 II,得到前驱体 I 质量百分含量为 0.1 ~ 10% 的混合物 D,将混合物 D 在 120 ~ 220°C 晶化 0.5 ~ 48h;

f) 待步骤 e) 所述晶化完成后,固体产物经分离、洗涤、干燥后即得所述纳米 ZSM-5 分子筛。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在於,步骤 a) 中所述硅源选自硅溶胶、硅凝胶、正硅酸甲酯、正硅酸乙酯、白炭黑中的至少一种;所述铝源选自异丙醇铝、氧化铝、氢氧化铝、氯化铝、硫酸铝、硝酸铝、铝酸钠中至少一种;所述模板剂 R 选自正丁胺、乙二胺、四丙基氢氧化铵中的至少一种。

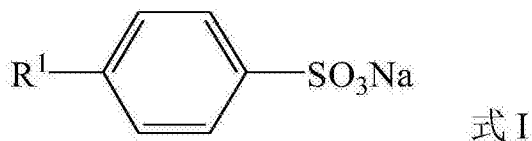
3. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在於,步骤 b) 所述动态晶化的温度为 160 ~ 180°C。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在於,步骤 b) 所述动态晶化的晶化时间为 1 ~ 12h。

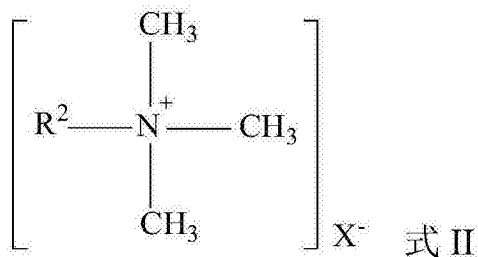
5. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在於,步骤 c) 中所述硅源选自硅溶胶、硅凝胶、正硅酸甲酯、正硅酸乙酯、白炭黑中的至少一种;所述铝源选自异丙醇铝、氧化铝、氢氧化铝、氯化铝、硫酸铝、硝酸铝、铝酸钠中的至少一种;所述碱源选自无机碱中的至少一种。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在於,步骤 c) 中所述碱源为氢氧化钠和 / 或氢氧化钾和 / 或氨水。

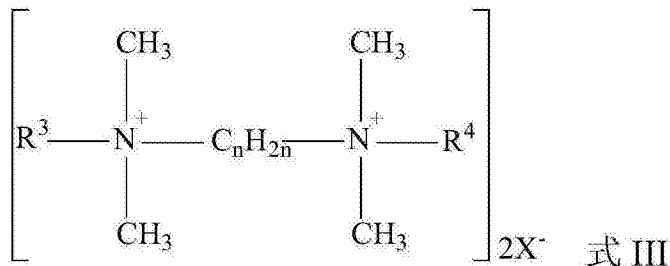
7. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在於,步骤 d) 中所述表面活性剂 SAD 选自具有式 I 所示结构式的化合物、具有式 II 所示结构式的化合物、具有式 III 所示结构式的化合物中的至少一种:



式 I 中, R¹ 选自碳原子数为 12 ~ 22 的烷基中的一种;



式 II 中, R^2 选自碳原子数为 12 ~ 22 的烷基中的一种; X^- 选自卤素负离子中的一种;



式 III 中, R^3 选自碳原子数为 12 ~ 22 的烷基中的一种; R^4 选自碳原子数为 12 ~ 22 的烷基中的一种; n 选自 1 ~ 5 之间的正整数; X^- 选自卤素负离子中的一种。

8. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 步骤 d) 中所述表面活性剂 SAD 选自十二烷基苯磺酸钠、十二烷基三甲基氯化铵、十四烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基氯化铵、十八烷基三甲基氯化铵、二十二烷基三甲基氯化铵、十二烷基三甲基溴化铵、十四烷基三甲基溴化铵、十六烷基三甲基溴化铵、十八烷基三甲基溴化铵、二十二烷基三甲基溴化铵、乙撑基双十二烷基二甲基溴化铵、乙撑基双十二烷基二甲基氯化铵、丙撑基双十二烷基二甲基溴化铵、丙撑基双十二烷基二甲基氯化铵、乙撑基双十四烷基二甲基溴化铵、乙撑基双十四烷基二甲基氯化铵、丙撑基双十四烷基二甲基溴化铵、丙撑基双十四烷基二甲基氯化铵、乙撑基双十六烷基二甲基溴化铵、乙撑基双十六烷基二甲基氯化铵、丙撑基双十六烷基二甲基溴化铵、丙撑基双十六烷基二甲基氯化铵中的至少一种。

9. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 步骤 e) 中所述晶化温度为 160 ~ 200°C, 时间为 0.5 ~ 24h。

10. 一种固体酸催化剂, 其特征在于, 根据权利要求 1-9 任一项所述方法合成的纳米 ZSM-5 分子筛经铵交换、400 ~ 600°C 空气中焙烧得到。

一种纳米 ZSM-5 分子筛的合成方法

技术领域

[0001] 本申请涉及一种纳米 ZSM-5 分子筛的合成方法。本申请还涉及上述纳米 ZSM-5 分子筛的作为固体酸催化剂的应用。

背景技术

[0002] ZSM-5 分子筛因其发达的孔道结构、适宜可调的酸中心强度和密度、良好的热和水热稳定性以及独特的择形催化作用,是目前最重要的分子筛催化材料之一,现已广泛应用于石油化工、石油加工、煤化工和精细化学品合成等诸多领域。

[0003] 但由于 ZSM-5 沸石的孔道尺寸主要集中在 0.53*0.56nm,孔道尺寸较小,在一定程度上增大了反应物分子在其孔道内的扩散阻力,进而限制了这一材料在催化反应中的应用。

[0004] 目前针对这一问题的解决方法主要有两种,一种是在 ZSM-5 分子筛中引入介孔结构,增加有利于大分子扩散的传输通道;另一种则是合成具有纳米尺度的小晶粒 ZSM-5 分子筛。与微米 ZSM-5 分子筛相比,纳米尺寸的小晶粒 ZSM-5 分子筛具有更大的外比表面积和更高的晶内扩散速率,孔道短,且存在大量的晶间孔,在提高催化剂的利用率、增强大分子转化能力、减少深度反应、提高抗积碳失活能力,提高选择性等方面均表现出更为优异的性能,因此,近年来纳米尺寸的小晶粒 ZSM-5 分子筛的合成异常活跃。

[0005] 尽管文献 (Journal of Materials Processing Technology ;2008, 206, 445) 报道过无模板剂直接合成 ZSM-5 分子筛的方法,但该方法只能合成出特定硅铝比 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$) 的纳米 ZSM-5 分子筛,而当合成凝胶硅铝摩尔比超出这一范围时,产物均会出现 MOR 等杂相,难以制备出高质量的纯相纳米 ZSM-5 分子筛。近几年,文献 (Microporous and Mesoporous Materials, 2013, 180, 187-195) 报道了采用预晶化晶种合成纳米 ZSM-5 的方法,但该方法也只能合成一定硅铝比 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 60-160$) 的分子筛,并未涉及更低硅铝比 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 60$) ZSM-5 合成,且当硅铝比大于 160 时,产品会出现石英相杂晶,难以在较宽硅铝比范围内合成出纯相纳米 ZSM-5 沸石。

发明内容

[0006] 根据本申请的一个方面,提供一种高产率合成纳米 ZSM-5 分子筛的方法,采用该方法合成的 ZSM-5 分子筛,不仅具有结晶度高、纯度高、粒径为纳米尺度的优点,且其硅铝比可在较宽的范围 (20 ~ 800) 内任意调变。

[0007] 所述纳米 ZSM-5 分子筛的合成方法,其特征在于,至少含有如下步骤:

[0008] a) 将硅源、铝源、有机模板剂 R 和水混合,得到具有如下摩尔配比的初始凝胶混合物 A:

[0009] $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 20 \sim 800 : 1$

[0010] $\text{R}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.48 \sim 94.2 : 1$

[0011] $\text{H}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 260 \sim 9400 : 1$;

[0012] b) 将所述初始凝胶混合物 A 置于不锈钢合成釜内, 在 120 ~ 200 °C 下动态晶化 0.5 ~ 24h, 得到前驱体 I ;

[0013] c) 将硅源、铝源、碱源和水混合, 形成具有如下摩尔配比的初始凝胶混合物 B :

[0014] $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 20 \sim 800 : 1$

[0015] 碱源 : $\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.36 \sim 96.22 : 1$

[0016] $\text{H}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 380 \sim 20000 : 1$

[0017] d) 将表面活性剂 SAD 加入初始凝胶混合物 B 中, 得到表面活性剂 SAD 质量百分含量为 0.01 ~ 10% 的混合物 C ;

[0018] 将所述混合物 C 在 80 ~ 100 °C 保持 2 ~ 5h, 得到前驱体 II ;

[0019] e) 混合前驱体 I 和前驱体 II, 得到前驱体 I 质量百分含量为 0.1 ~ 10% 的混合物 D, 将混合物 D 置于不锈钢合成釜内, 在 120 ~ 220 °C 晶化 0.5 ~ 48h ;

[0020] f) 待步骤 e) 所述晶化完成后, 固体产物经分离、洗涤、干燥后即得所述纳米 ZSM-5 分子筛。

[0021] 步骤 a) 所述初始凝胶混合物 A 中, 硅源的加入量以 SiO_2 的摩尔数计 ; 铝源的加入量以 Al_2O_3 的摩尔数计 ; 模板剂 R 的加入量以 R 本身的摩尔数计 ; 水的加入量以水本身的摩尔数计。

[0022] 优选地, 步骤 a) 中所述硅源选自硅溶胶、硅凝胶、正硅酸甲酯、正硅酸乙酯、白炭黑中的至少一种。

[0023] 优选地, 步骤 a) 中所述铝源选自异丙醇铝、氧化铝、氢氧化铝、氯化铝、硫酸铝、硝酸铝、铝酸钠中至少一种。

[0024] 优选地, 步骤 a) 中所述有机胺 R 选自正丁胺、乙二胺、四丙基氢氧化铵中的至少一种。

[0025] 优选地, 步骤 b) 所述动态晶化的温度为 160 ~ 180 °C。

[0026] 优选地, 步骤 b) 所述动态晶化的晶化时间为 1 ~ 12h。

[0027] 步骤 c) 中所述初始凝胶混合物 B 中, 硅源的加入量以 SiO_2 的摩尔数计 ; 铝源的加入量以 Al_2O_3 的摩尔数计 ; 碱源的加入量以碱源本身的摩尔数计, 如果碱源为氨水, 则以氨水中氨的摩尔数计 ; 水的加入量以水本身的摩尔数计。

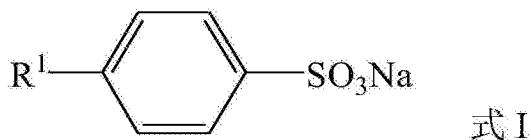
[0028] 优选地, 步骤 c) 中所述硅源选自硅溶胶、硅凝胶、正硅酸甲酯、正硅酸乙酯、白炭黑中的至少一种。

[0029] 优选地, 步骤 c) 中所述铝源选自异丙醇铝、氧化铝、氢氧化铝、氯化铝、硫酸铝、硝酸铝、铝酸钠中的至少一种。

[0030] 优选地, 步骤 c) 中所述碱源选自无机碱中的至少一种。进一步优选地, 步骤 c) 中所述碱源为氢氧化钠和 / 或氢氧化钾和 / 或氨水。进一步优选地, 步骤 c) 中所述碱源为氢氧化钠和 / 或氢氧化钾。

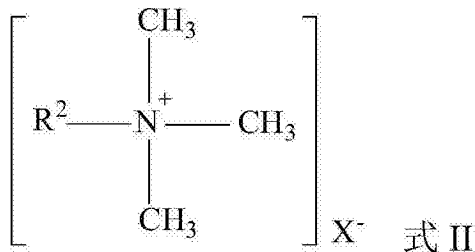
[0031] 优选地, 步骤 d) 中所述表面活性剂选自具有式 I 所示结构式的化合物、具有式 II 所示结构式的化合物、具有式 III 所示结构式的化合物中的至少一种 :

[0032]



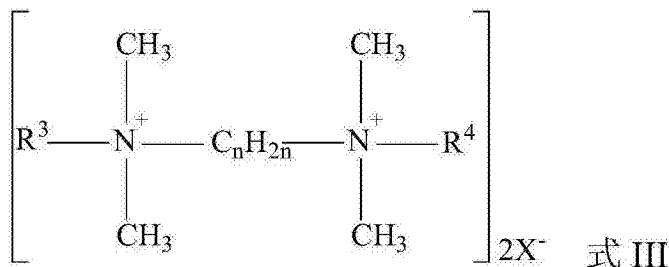
[0033] 式 I 中, R^1 选自碳原子数为 12 ~ 22 的烷基中的一种;

[0034]



[0035] 式 II 中, R^2 选自碳原子数为 12 ~ 22 的烷基中的一种; X 选自卤素负离子中的一种;

[0036]



[0037] 式 II 中, R^3 选自碳原子数为 12 ~ 22 的烷基中的一种; R^4 选自碳原子数为 12 ~ 22 的烷基中的一种; n 选自 1 ~ 5 之间的正整数; X 选自卤素负离子中的一种。

[0038] 优选地, 式 II 和式 III 中的 X 独立地选自 F、Cl、Br 中的至少一种。

[0039] 优选地, 式 III 中的 R^3 和 R^4 为相同的基团。

[0040] 所述碳原子数为 12 ~ 22 的烷基选自分子式中碳原子数为 12 ~ 22 的烷烃失去任一氢原子所形成的基团中的一种。所述烷烃选自直链烷烃、支链烷烃或环烷烃。

[0041] 优先选地, 步骤 d) 中所述表面活性剂选自十二烷基苯磺酸钠、十二烷基三甲基氯化铵、十四烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基氯化铵、十八烷基三甲基氯化铵、二十二烷基三甲基氯化铵、十二烷基三甲基溴化铵、十四烷基三甲基溴化铵、十六烷基三甲基溴化铵、十八烷基三甲基溴化铵、二十二烷基三甲基溴化铵、乙撑基双十二烷基二甲基溴化铵、乙撑基双十二烷基二甲基氯化铵、丙撑基双十二烷基二甲基溴化铵、丙撑基双十二烷基二甲基氯化铵、乙撑基双十四烷基二甲基溴化铵、乙撑基双十四烷基二甲基氯化铵、丙撑基双十四烷基二甲基溴化铵、丙撑基双十四烷基二甲基氯化铵、乙撑基双十六烷基二甲基溴化铵、乙撑基双十六烷基二甲基氯化铵、丙撑基双十六烷基二甲基溴化铵、丙撑基双十六烷基二甲基氯化铵中的至少一种。

[0042] 优选地, 步骤 e) 中所述晶化温度为 160 ~ 200℃。

[0043] 优选地, 步骤 e) 中所述晶化时间为 0.5 ~ 24h。进一步优选地, 步骤 e) 中所述晶化时间范围下限任选自 0.5h、1h、2h, 上限任选自 12h、10h、8h。

[0044] 步骤 e) 中所述晶化可以为动态晶化, 也可以为静态晶化。

[0045] 步骤 f) 中所述分离方式为离心分离或过滤分离。

[0046] 根据本申请的又一方面, 提供一种固体酸催化剂, 其特征在于, 根据上述任一方法合成的纳米 ZSM-5 分子筛经铵交换、400 ~ 600℃空气中焙烧得到。

[0047] 作为一个优选的实施方式, 所述固体酸催化剂通过以下步骤制得: 根据上述任一方法合成的纳米 ZSM-5 分子筛浸渍到 1mol/L 的 NH_4NO_3 溶液中, 搅拌不少于 2 小时进行铵交换后, 抽滤、干燥、400 ~ 600℃空气中焙烧后得到。进一步优选地, 上述铵交换步骤可重复 2 ~ 5 次。

[0048] 本申请的有益效果至少包括:

[0049] (1) 本申请所述方法的产率高, 纳米 ZSM-5 分子筛的收率高于 95wt%。

[0050] (2) 本申请所述方法的可大幅缩短 ZSM-5 分子筛的晶化时间, 最快可 30 分钟得到高纯度的纳米 ZSM-5 分子筛。在工业生产中, 可显著降低生产能耗, 实现动态连续合成。

[0051] (3) 本申请所述方法的大幅降低了高纯度 ZSM-5 分子筛合成中模板剂的用量。合成过程中, 前驱体 I 中使用模板剂的用量仅为常规合成方法的 1/10。

[0052] (4) 本申请所述方法的产品分离容易, 简化了产品高速离心分离的繁琐步骤, 降低了能源消耗, 更有利于产品的大规模合成和工业化应用。

[0053] (5) 本申请所述方法合成的纳米 ZSM-5 分子筛具有较大的比表面积和稳定性, 对于一些重要的催化反应具有重要的应用价值。

[0054] (6) 本申请所述方法合成的纳米 ZSM-5 分子筛中硅铝比可以在较宽的范围 (20 ~ 800) 内任意变动, 且为无杂晶的高纯度产品。

附图说明

[0055] 图 1 为样品 1[#]的 X 射线衍射谱图。

[0056] 图 2 为样品 1[#]的扫描电子显微镜图。

[0057] 图 3 为对比样品 1[#]的 X 射线衍射谱图。

[0058] 图 4 为对比样品 1[#]的扫描电子显微镜图。

[0059] 图 5 为对比样品 2[#]的 X 射线衍射谱图。

[0060] 图 6 为对比样品 2[#]的扫描电子显微镜图。

[0061] 图 7 为对比样品 3[#]的 X 射线衍射谱图。

[0062] 图 8 为对比样品 3[#]的扫描电子显微镜图。

具体实施方式

[0063] 下面通过实施例详述本申请, 但本申请并不局限于这些实施例。

[0064] 未做特殊说明的情况下, 本申请的测试条件如下:

[0065] 元素组成采用 Philips 公司的 Magix-601 型射线荧光分析仪 (XRF) 测定。

[0066] X 射线粉末衍射物相分析 (XRD) 采用荷兰帕纳科 (PANalytical) 公司的 X' Pert PRO X 射线衍射仪, Cu 靶, $K\alpha$ 辐射源 ($\lambda = 0.15418\text{nm}$), 电压 40KV, 电流 40mA。

[0067] SEM 形貌分析采用中国科学院科学仪器厂 SU8020 型扫描电子显微镜。

[0068] 实施例 1 样品 1[#]的制备

[0069] 将 0.10g 偏铝酸钠溶于 1.28(25wt%)g 四丙基氢氧化铵水溶液中, 然后在快速搅

拌条件下 (300rpm) 将 3.15g 硅溶胶 (SiO₂:30.54wt%) 逐滴加入到上述所得溶液中, 在室温下继续快速搅拌 3h 直到混合均匀得到初始凝胶混合物 A。初始凝胶混合物 A 中各原料的摩尔配比如下: 30SiO₂:2.0NaAlO₂:2.7TPAOH:335H₂O。将初始凝胶混合物 A 转移到带聚四氟内衬的不锈钢反应釜中, 于 160°C 下动态晶化 12h 后, 冷却至室温, 得到前驱体 I。

[0070] 先将 0.47g 偏铝酸钠和 0.11g 氢氧化钠溶于 20g 去离子水中, 然后在快速搅拌条件下 (300rpm) 将 4.58g 白炭黑逐渐加入到上述所得澄清溶液中, 并加入 12.0g 去离子水, 在室温下继续搅拌直到混合均匀得到初始凝胶混合物 B。初始凝胶混合物 B 中各原料的摩尔配比如下: 30SiO₂:2.0NaAlO₂:1.5NaOH:700H₂O。

[0071] 将 3.1g 乙撑基双十二烷基二甲基溴化铵加入初始凝胶混合物 B 中, 搅拌 0.5h 至混合均匀, 得到混合物 C。将混合物 C 置于密闭容器内升温至 100°C 搅拌状态下活化 2.5h 后, 降至室温, 得到前驱体 II。

[0072] 取 2.0g 前驱体 I 加入前驱体 II, 继续搅拌 0.5h, 得到混合物 D。将混合物 D 转移到带聚四氟内衬的不锈钢反应釜中, 于 180°C 下旋转晶化 8h, 所得固体产物经离心分离、120°C 烘干, 即得所述纳米 ZSM-5 分子筛, 记为样品 1[#]。

[0073] 实施例 2 样品 2[#]~19[#]的制备

[0074] 样品 2[#]~19[#]的原料种类、原料配比、晶化条件见表 1, 配料过程同实施例 1 中样品 1[#]的制备。

[0075] 表 1 分子筛合成配料及晶化条件

[0076]

样品编号	前驱体 I 的制备		前驱体 II 的制备			混合物 D 中前驱体 I 的质量百分含量	晶化条件
	初始凝胶混合物 A 中原料及配比 ^a	晶化条件	初始凝胶混合物 B 中原料及配比 ^b	混合物 C 中 SAD 的种类及质量百分含量	混合物 C 的活化条件		
	硅源: 铝源: 模板剂 R: 水		硅源: 铝源: 碱源: 水				

[0077]

1 [#]	硅溶胶: 铝酸钠: 四丙基氢氧化铵: H ₂ O=30 : 2.0 : 2.7: 335	160℃ 12h	白炭黑: 铝酸钠: 氢氧化钠: H ₂ O=30 : 2.0 : 1.5: 700	乙撑基双十二烷基二甲基溴化铵 8.3%	100℃ 2.5 h	4.7%	180℃ 8h
2 [#]	硅凝胶: 异丙醇铝: 正丁胺: H ₂ O=20: 2.0: 3.48: 260	120℃ 24h	硅溶胶: 氯化铝: 氢氧化钠: H ₂ O=20: 2.0: 2.36: 380	十二烷基苯磺酸钠 5%	80℃ 4 h	5.5%	200℃ 4h
3 [#]	硅溶胶: 铝酸钠: 乙二胺: H ₂ O=40: 2.0: 1.7: 426	150℃ 12 h	硅凝胶: 铝酸钠: 氢氧化钠: H ₂ O=40: 2.0: 2.7: 960	乙撑基双十四烷基二甲基溴化铵 10%	90℃ 2 h	5%	180℃ 8h
4 [#]	硅凝胶: 氧化铝: 正丁胺: H ₂ O=50: 1.0: 4.0: 550	160℃ 10h	硅溶胶: 氢氧化铝: 氢氧化钠: H ₂ O=50: 2.0: 5.4: 1150	乙撑基双十六烷基二甲基溴化铵 3%	80℃ 4 h	6%	160℃ 20h
5 [#]	硅凝胶: 氢氧化铝: 正丁胺: H ₂ O=65: 2.0: 5.5: 620	150℃ 8h	硅溶胶: 硫酸铝: 氢氧化钠: H ₂ O=65: 1.0: 7.2: 1420	乙撑基双十八烷基二甲基溴化铵 5%	100℃ 3 h	3%	190℃ 8h
6 [#]	正硅酸甲酯: 氧化铝: 乙二胺: H ₂ O=80: 1.0: 5.5: 790	140℃ 8h	硅凝胶: 硫酸铝: 氢氧化钠: H ₂ O=80: 1.0: 9.0: 1800	丙撑基双十六烷基二甲基溴化铵 0.5%	100℃ 2 h	5.5%	120℃ 48h
7 [#]	正硅酸乙酯: 硫酸铝: 四丙基氢氧化铵: H ₂ O=100: 1: 14.3: 960	160℃ 4h	白炭黑: 异丙醇铝: 氢氧化钠: H ₂ O=100: 2.0: 11.3: 2620	丙撑基双十二烷基二甲基溴化铵 1%	90℃ 3 h	1.5%	190℃ 6h
8 [#]	正硅酸甲酯: 硫酸铝: 四丙基氢氧化铵: H ₂ O=150: 1: 20 : 1480	170℃ 2h	硅溶胶: 硝酸铝: 氨水: H ₂ O=150: 2.0: 15.3: 3720	十八烷基三甲基溴化铵 3%	90℃ 4 h	10%	160℃ 16h
9 [#]	正硅酸乙酯: 硝酸铝: 正丁胺: H ₂ O=200: 2.0: 26.3: 1960	200℃ 0.5h	硅凝胶: 铝酸钠: 氨水: H ₂ O=200: 2.0: 20: 4630	十六烷基三甲基氯化铵 1.5%	80℃ 5 h	4.5%	120℃ 48h
10 [#]	白炭黑: 硝酸铝: 乙二胺: H ₂ O=250: 2.0: 15.0: 2460	170℃ 1h	正硅酸甲酯: 铝酸钠: 氨水: H ₂ O=250: 2.0: 26.8: 5380	十二烷基苯磺酸钠 2.5%	80℃ 2 h	2%	180℃ 10h
11 [#]	白炭黑: 铝酸钠: 乙二胺: H ₂ O=300: 2.0: 17.9: 2920	170℃ 1h	硅凝胶: 硫酸铝: 氨水: H ₂ O=300: 1.0: 32.4: 6250	十四烷基三甲基溴化铵 7%	100℃ 3.5 h	8%	190℃ 2h
12 [#]	正硅酸乙酯: 铝酸钠: 正丁胺: H ₂ O=360: 2.0: 21.7: 3460	170℃ 1h	硅溶胶: 硝酸铝: 氢氧化钾: H ₂ O=360: 2.0: 40.0: 7500	二十二烷基三甲基氯化铵 3.5%	100℃ 4.5 h	6%	160℃ 12h
13 [#]	正硅酸乙酯: 氯化铝: 乙二胺: H ₂ O=400: 2.0: 24.6: 3930	180℃ 0.5h	白炭黑: 硝酸铝: 氢氧化钠: H ₂ O=400: 2.0: 46.3: 9360	乙撑基双十二烷基二甲基氯化铵 2.0%	100℃ 4 h	3%	170℃ 6h
14 [#]	硅溶胶: 硫酸铝: 正丁胺: H ₂ O=500: 1.0: 58.3: 4860	180℃ 0.5h	正硅酸乙酯: 铝酸钠: 氨水: H ₂ O=500: 2.0: 54.7: 13320	丙撑基双十八烷基二甲基氯化铵 6%	100℃ 5 h	1%	200℃ 1h
15 [#]	硅凝胶: 硝酸铝: 乙二胺: H ₂ O=600: 2.0: 65.0: 6460	180℃ 0.5h	白炭黑: 硝酸铝: 氢氧化钠: H ₂ O=600: 2.0: 65.0: 14800	十八烷基三甲基氯化铵 5.5%	80℃ 5 h	5%	170℃ 6h
16 [#]	白炭黑: 硫酸铝: 四丙基氢氧化铵: H ₂ O=650: 2.0: 68.6: 7000	120℃ 24h	白炭黑: 硝酸铝: 氢氧化钠: H ₂ O=650: 2.0: 78.0: 15700	十六烷基三甲基氯化铵 0.25%	80℃ 2 h	8%	220℃ 0.5h
17 [#]	正硅酸乙酯: 铝酸钠: 正丁胺: H ₂ O=700: 2.0: 79.6: 7460	180℃ 0.5h	硅溶胶: 铝酸钠: 氨水: H ₂ O=700: 2.0: 89.66: 16900	十二烷基三甲基氯化铵 0.01%	100℃ 5 h	6.5%	160℃ 3h

[0078]

18 [#]	白炭黑: 铝酸钠: 正丁胺: H ₂ O=750: 2.0: 83.5: 8400	180°C 0.5h	硅凝胶: 硫酸铝: 氢氧化钠: H ₂ O=750: 1.0: 92.16: 18200	十四烷基三 甲基氯化铵 4%	100°C 2 h	6%	170°C 2h
19 [#]	正硅酸甲酯: 硝酸铝: 四丙 基氢氧化胺: H ₂ O=800: 2.0: 94.2: 9400	170°C 0.5h	白炭黑: 硝酸铝: 氢氧化钠: H ₂ O=800: 2.0: 96.22: 20000	二十二烷基 三甲基氯化 铵 0.75%	90°C 5 h	5%	180°C 0.5h

[0079] ^a:初始凝胶混合物 A 中,硅源的加入量以 SiO₂的摩尔数计;铝源的加入量以 Al₂O₃的摩尔数计;模板剂 R 的加入量以模板剂 R 本身的摩尔数计;水的加入量以水本身的摩尔数计。

[0080] ^b:所述初始凝胶混合物 B 中,硅源的加入量以 SiO₂的摩尔数计;铝源的加入量以 Al₂O₃的摩尔数计;碱源的加入量以碱源本身的摩尔数计,如果碱源为氨水,则以氨水中氨的摩尔数计;水的加入量以水本身的摩尔数计。

[0081] 对比例 1 对比样品 1[#]的制备

[0082] 具体配料比例、配料过程及晶化条件同实施例 1 中样品 1[#]的制备,只是未向初始凝胶混合物 B 中加入表面活性剂 SAD 并活化,而是直接将初始凝胶混合物 B 代替前驱体 II 进行合成。所得样品记为对比样品 1[#]。

[0083] 对比例 2 对比样品 2[#]的制备

[0084] 具体配料比例及晶化条件同实施例 9、具体配料过程同实施例 1。只是省略了将混合物 C 置于密闭容器内升温至 80°C 搅拌状态下活化 5h 的步骤,直接将混合物 C 代替前驱体 II 进行合成。所得样品记为对比样品 2[#]。

[0085] 对比例 3 对比样品 3[#]的制备

[0086] 具体配料比例及晶化条件同实施例 11,具体配料过程同实施例 1,只是将前驱体 I 换成品化完全的纳米 ZSM-5 分子筛晶种和水的混合物。所述纳米 ZSM-5 分子筛晶种的硅铝比、质量均与实施例 11 所加前驱体 I 中干基相同。所得样品记为对比样品 3[#]。

[0087] 实施例 3 样品 1[#]~19[#]及对比样品 1[#]~3[#]的 XRD 分析

[0088] 采用 X 射线衍射方法对样品 1[#]~19[#]及对比样品 1[#]~3[#]的物相进行分析。

[0089] 结果表明,实施例 1 和 2 所制备的样品 1[#]~19[#]均为高纯度和高结晶度的 ZSM-5 分子筛,典型代表如图 1 中样品 1[#]的 XRD 谱图。样品 2[#]~19[#]的 XRD 谱图结果与图 1 接近,即衍射峰位置和形状基本相同,依合成条件的变化相对峰强度在 ±5% 范围内波动,表明样品 1[#]~19[#]具有 ZSM-5 结构的特征且无杂晶。

[0090] 对比样品 1[#]、对比样品 2[#]、对比样品 3[#]的 XRD 谱图分别如图 3、图 5 和图 7 所示。可以看出,对比样品 1[#]和对比样品 3[#]为纯相 ZSM-5 分子筛,而对比样品 2[#]中明显出现 α 石英相。可见在 ZSM-5 分子筛合成中,前驱体 II 制备过程中的活化步骤可起到抑制杂相的作用,是能够在宽硅铝比范围内合成纯相 ZSM-5 分子筛的关键。

[0091] 实施例 4 样品 1[#]~19[#]及对比样品 1[#]~3[#]的产率计算及硅铝比测定

[0092] 测量所得样品 1[#]~19[#]及对比样品 1[#]~3[#]的重量,计算产品的产率,结果如表 2 所示。计算公式为:

[0093] 产率 = 产品质量 / (初始凝胶混合物 A 中干基质量 + 混合物 C 中干基重量) × 100%。

[0094] 采用 XRF 测定所得样品 1[#]~19[#]和对比样品 1[#]~3[#]中, SiO₂与 Al₂O₃的摩尔比,结果如表 2 所示。

[0095] 实施例 5 样品 1[#]~19[#]及对比样品 1[#]~3[#]的 SEM 分析

[0096] 采用扫描电子显微镜 (SEM) 对所得样品 1[#]~19[#]及对比样品 1[#]~3[#]的形貌进行分析。

[0097] 结果表明,实施例 1 和 2 所得样品 1[#]~19[#]均为纳米尺寸的 ZSM-5 分子筛。以样品 1[#]为典型代表,其扫描电镜照片如图 2 所示,由图可以看出,样品的粒径范围在 10~50nm。样品 2[#]~19[#]的 SEM 结果与图 2 接近,依合成条件的变化,粒径范围在 10~80nm 之间变化,具体结果如表 2 所示。

[0098] 表 2

[0099]

样品编号	产率 (%)	硅铝比 SiO ₂ : Al ₂ O ₃	粒径范围 (nm)
1 [#]	99	30	10~50nm
2 [#]	99	20	10~50nm
3 [#]	99	40	10~50nm
4 [#]	99	49	10~50nm
5 [#]	98	63	20~50nm
6 [#]	98	78	20~50nm
7 [#]	98	98	20~50nm
8 [#]	98	147	20~50nm
9 [#]	98	196	20~50nm
10 [#]	97	243	20~60nm
11 [#]	97	292	20~60nm
12 [#]	97	348	20~60nm
13 [#]	97	388	20~60nm
14 [#]	97	481	20~60nm
15 [#]	96	586	20~70nm
16 [#]	96	636	20~70nm
17 [#]	96	682	20~70nm
18 [#]	96	731	20~80nm
19 [#]	96	768	20~80nm
对比样品 1 [#]	71	21.9	50~100nm
对比样品 2 [#]	75	147	50~100nm
对比样品 3 [#]	82	238	1~2μm

[0100] 由表 2 中数据可以看出,采用本申请的所述方法制备 ZSM- 分子筛,产率均在 95% 以上;所制备的 ZSM- 分子筛具有纳米尺度,其硅铝比可在 20~800 的宽范围内任意调变。

[0101] 对比样品 1[#]、对比样品 2[#]、对比样品 3[#]的 SEM 电镜照片分别如图 4、图 6、图 8 所示。由图可以看出,对比样品 1[#]和对比样品 2[#]的粒径范围均为 50~100nm,且对比样品 2[#]中含有杂晶相,对比样品 3[#]为均微米尺寸的样品,粒径约为 1~2 μm。

[0102] 实施例 6 甲醇制丙烯反应评价

[0103] 分别对实施例 2 中所得样品 10[#]和对比例 3 中所得对比样品 3[#]在甲醇制丙烯反应中的催化剂性能进行评价。

[0104] 将样品 10[#]和对比样品 3[#]分别经 NH₄NO₃离子交换去除钠离子,400 ~ 600℃空气中焙烧 4h 后,压片、破碎至 20 ~ 40 目。分别称取 0.5g 样品装入固定床反应器,反应开始时催化剂在 550℃下通氮气活化 2 小时,然后降温至 470℃进行反应,原料(水醇摩尔比为 1:1)以 3h⁻¹的空速进入反应,反应在常压下进行。产物在 Agilent7890A 气相色谱仪上进行在线测试,色谱配备氢火焰检测器(FID)和 HP-5 毛细管柱。尾气经在线气相色谱进行分析(Varian3800,FID 检测器,毛细管柱 PoraPLOT Q-HT)。具体结果示于表 3。结果表明,采用本申请合成的纳米样品的催化稳定性和丙烯选择性均具有显著增加。

[0105] 表 3 甲醇制丙烯反应结果

[0106]

样品	甲醇不同时间转化率 (%)			反应30h时产物选择性 (%)							C3氢转移因子 ^c
	1h	30h	50h	甲烷	乙烯 (乙烷)	丙烯 (丙烷)	丁烯 (丁烷)	≥C5 ^a	芳烃	C2 ⁻ ~C4 ^{-b}	
10 [#]	100	99.9	99.7	1.6	7.0 (0.3)	56.1 (1.0)	15.7 (4.9)	11.2	2.2	78.7	0.015
对比样品 3 [#]	1h	19h	20h	反应19h时产物选择性 (%)							0.584
	100	99.9	51.7	甲烷	乙烯 (乙烷)	丙烯 (丙烷)	丁烯 (丁烷)	≥C5 ^b	芳烃	C2 ⁻ ~C4 ^{-c}	
				2.8	10.6 (0.5)	14.6 (10.4)	5.8 (16.6)	9.9	28.8	31.0	

[0107] ^a:除芳烃外 C5 及 C5 以上烃类。

[0108] ^b:三烯(乙烯、丙烯及丁烯)转化率总和。

[0109] ^c:C3 烷烃 /C3(烷烃 + 烯烃)。

[0110] 以上所述,仅是本申请的几个实施例,并非对本申请做任何形式的限制,虽然本申请以较佳实施例揭示如上,然而并非用以限制本申请,任何熟悉本专业的技术人员,在不脱离本申请技术方案的范围,当可利用上述揭示的技术内容做出些许的变动或修饰均等同于等效实施案例,均属于技术方案范围内。

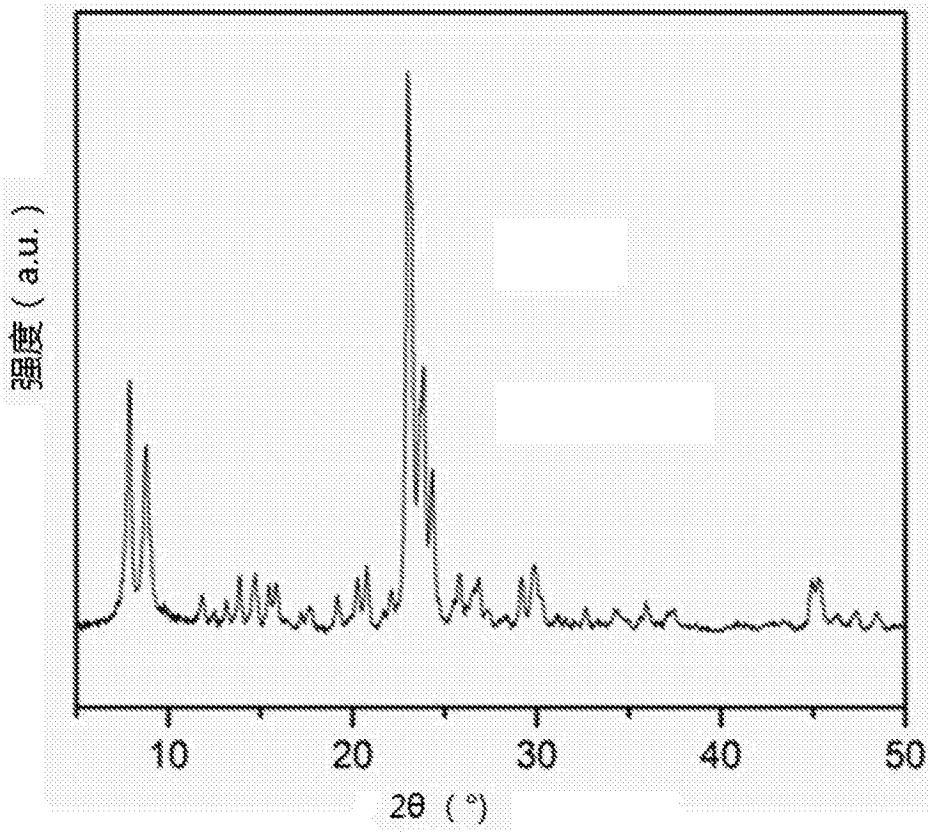


图 1

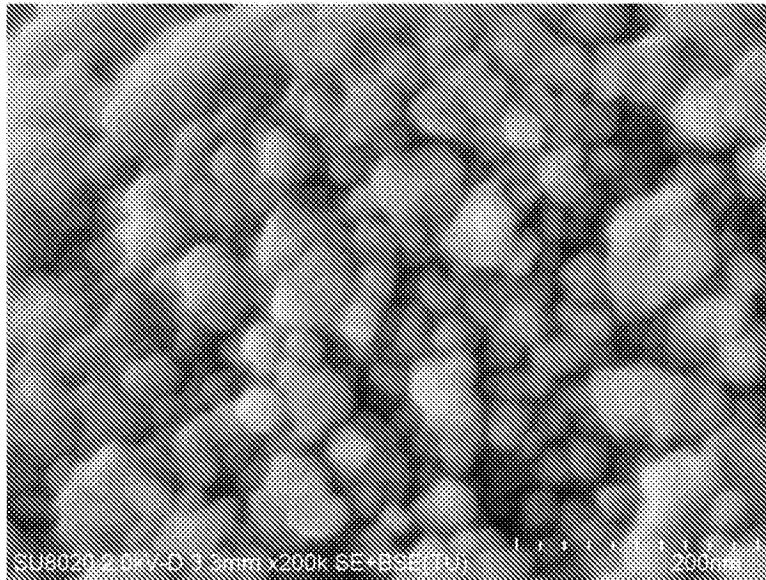


图 2

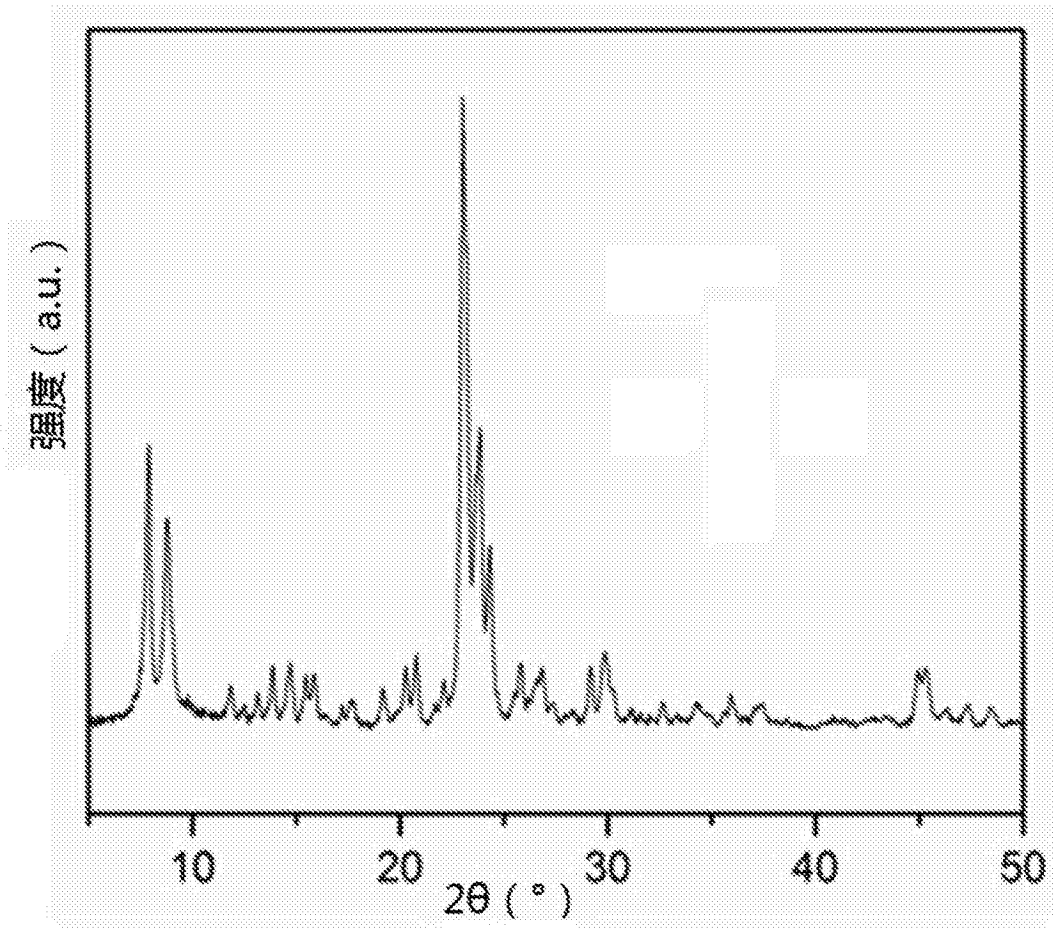


图 3

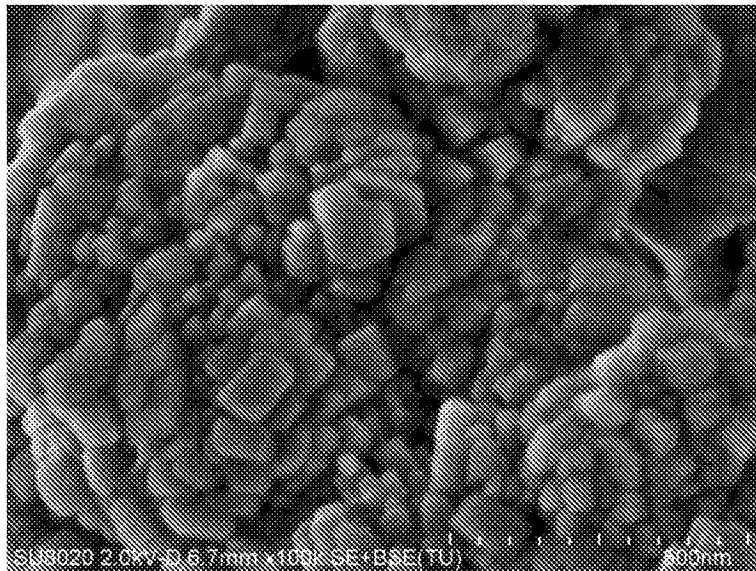


图 4

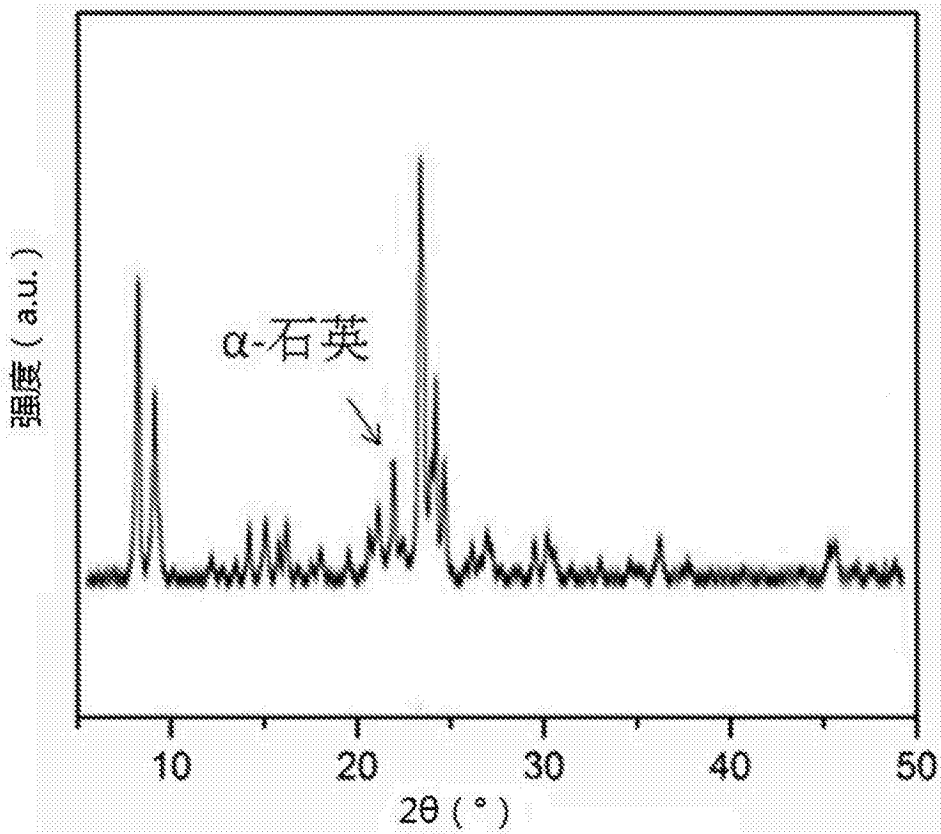


图 5

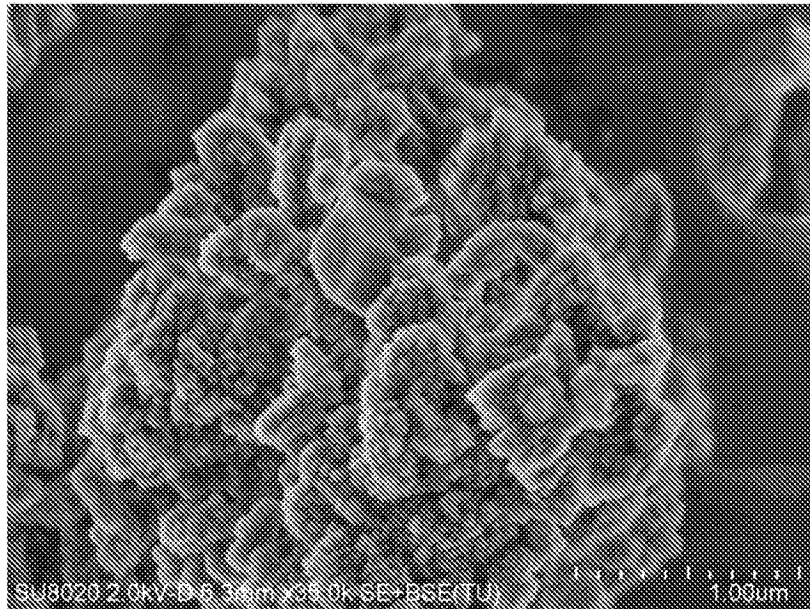


图 6

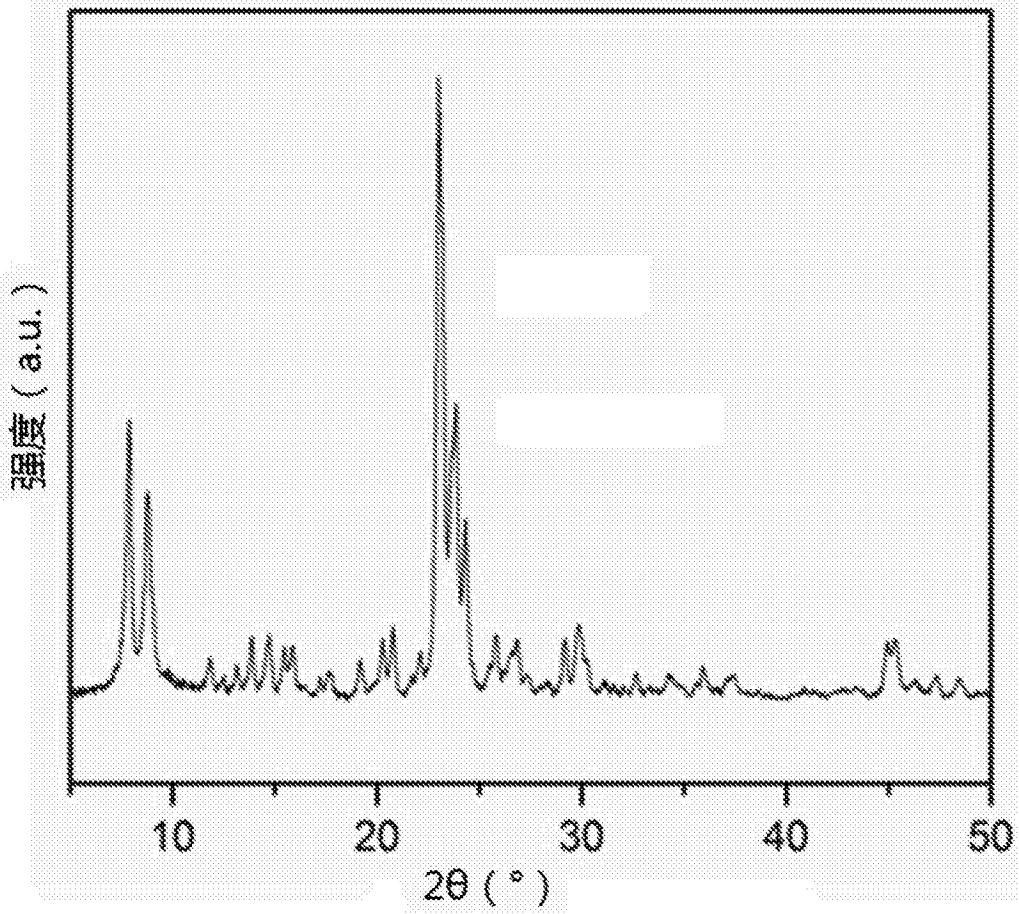


图 7

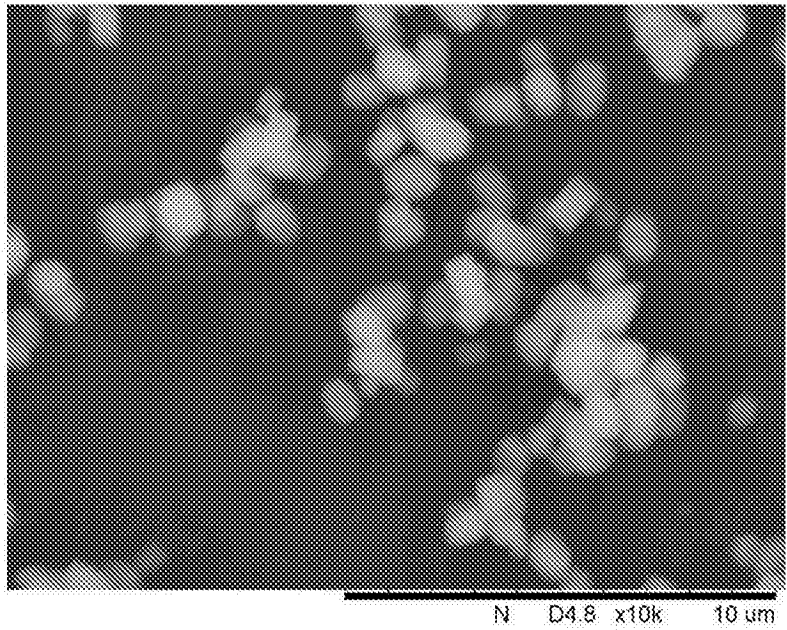


图 8