



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110614121 B

(45) 授权公告日 2021.03.02

(21) 申请号 201810639073.3

(22) 申请日 2018.06.20

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110614121 A

(43) 申请公布日 2019.12.27

(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 李凌云 王全义 田鹏 刘中民

(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 王惠

(51) Int. Cl.

B01J 29/65 (2006.01)

B01J 35/02 (2006.01)

B01J 35/10 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 103657706 A, 2014.03.26

CN 1051334 A, 1991.05.15

CN 107512729 A, 2017.12.26

CN 105585030 A, 2016.05.18

CN 104174356 A, 2014.12.03

CN 1915820 A, 2007.02.21

CN 105000573 A, 2015.10.28

CN 101205073 A, 2008.06.25

CN 106744992 A, 2017.05.31

徐文旸等. “Et3N-EDA-H2O蒸气相合成ZSM-35沸石的研究”.《石油学报(石油加工)》.1992, 第8卷(第3期), 第37-42页.

审查员 钟玉姣

权利要求书2页 说明书13页 附图2页

(54) 发明名称

一种ZSM-35分子筛、其制备方法及应用

(57) 摘要

本申请公开了一种ZSM-35分子筛,所述ZSM-35分子筛为毫米级球形分子筛;所述ZSM-35分子筛由微米级的片状ZSM-35晶体组装得到;所述ZSM-35分子筛的比表面积为 $200\sim 500\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,孔体积为 $0.1\sim 0.3\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。该分子筛为适用于固定床反应器的无粘结剂球形ZSM-35,其大小在一定范围内可调,宏观上具有毫米级球形结构,具有较高的机械强度。本申请还公开了其制备方法及在酸催化反应中的应用,该方法原料转化效率高,处理过程简单、高效,采用该方法制备得到的ZSM-35分子筛用作催化剂时表现出良好的催化性能。

1. 一种ZSM-35分子筛的制备方法,其特征在于,所述方法包括步骤:
 - (1) 以球形二氧化硅为硅源,经两步预处理负载铝源,得到球形分子筛前驱体;
 - (2) 将步骤(1)中的球形分子筛前驱体在含有有机结构导向剂和水的蒸汽气氛中加热晶化,去除有机物,得到所述ZSM-35分子筛;步骤(1)中所述两步预处理包括:
 - (a) 将球形二氧化硅浸渍于含有有机物和水的浸渍溶液中,过滤,干燥,得到固体A;
 - (b) 将步骤(a)中的固体A浸渍于含铝源、碱性金属离子源和有机结构导向剂的溶液中,过滤,得到球形分子筛前驱体;所述有机物包括乙二胺、吡啶、2-氨基吡啶、吡咯烷、N-甲基吡咯烷、哌啶、二丁胺、四氢呋喃中的至少一种;
 - 步骤(2)中所述加热晶化前还包括老化步骤;
 - 所述去除有机物包括:400~700℃焙烧4~10小时;
 - 所述ZSM-35分子筛为毫米级球形分子筛;
 - 所述ZSM-35分子筛由微米级的片状ZSM-35晶体组装得到;
 - 所述ZSM-35分子筛的比表面积为200~500 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,孔体积为0.1~0.3 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述ZSM-35分子筛的尺寸为2~3 mm。
 3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述球形二氧化硅的孔容为0.1~1.0 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,比表面积为100~600 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,平均孔径为2~50 nm。
 4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,所述球形二氧化硅的孔容为0.4~0.8 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,比表面积为100~300 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,平均孔径为2~20 nm;
 - 所述蒸汽气氛中的所述有机结构导向剂和水的摩尔比为0.05~4:1。
 5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述加热晶化的条件为150~210℃晶化24~144小时。
 6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,所述加热晶化的条件为150~200℃晶化36~120小时。
 7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述加热晶化在密闭条件下进行。
 8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)具体包括:向含有有机结构导向剂和水的混合液的反应器中加入步骤(1)中所述的球形分子筛前驱体,密封,老化,加热晶化,洗涤,过滤,干燥,去除有机物,得到所述ZSM-35分子筛;其中,避免所述球形分子筛前驱体与反应釜内的液体直接接触。
 9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)中所述有机结构导向剂与步骤(a)中所述球形二氧化硅的摩尔比为1~4:1。
 10. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(a)中所述球形二氧化硅与浸渍溶液的体积比为0.2~0.5:1,浸渍温度为20~50℃,浸渍的时间为0.05~5小时;
 - 所述浸渍溶液中有机物与水的摩尔比为0.001~0.05:1;
 - 所述干燥的温度为50~100℃,干燥时间为5~10小时。
 11. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述浸渍溶液中有机物与水的摩尔比为0.004~0.016:1。
 12. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述有机结构导向剂选自乙二胺、吡啶、

2-氨基吡啶、吡咯烷、N-甲基吡咯烷、哌啶、二丁胺、四氢呋喃中的至少一种；

步骤(b)中所述铝源选自异丙醇铝、氧化铝、拟薄水铝石、氢氧化铝、硝酸铝、氯化铝、硫酸铝或铝酸钠中的至少一种；

步骤(b)中所述碱性金属离子源选自碱性金属的氧化物、碱性金属的氢氧化物中的至少一种。

13. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述碱性金属选自锂、钠、钾中的至少一种。

14. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述铝源以 Al_2O_3 摩尔数计,所述碱性金属离子源以碱性金属离子的摩尔数计,步骤(b)中所述溶液中的摩尔组成为:

0.1~5铝源:0.5~40碱性金属离子源:0.1~10有机结构导向剂:100 H_2O 。

15. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(b)中所述固体A与所述溶液的体积比为0.2~0.5:1。

16. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(b)中所述浸渍的温度为20~50°C,浸渍时间不小于5分钟。

17. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于,所述混合液包括去离子水和乙二胺、吡啶、2-氨基吡啶、吡咯烷、N-甲基吡咯烷、哌啶、二丁胺、四氢呋喃中的至少一种;

所述混合液中有机结构导向剂与水的摩尔比为0.05~4:1;

所述老化的条件为60~120°C下老化0.5~10小时。

18. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于,所述老化的条件为60~110°C下老化1.5~10小时;

所述干燥的条件为100~120°C下干燥6~12小时。

19. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述方法包括步骤:

a) 将球形二氧化硅在包含有机物的水溶液中浸渍,过滤、干燥,获得固体A;

b) 将步骤a)中得到的固体A浸渍于包含铝源、碱性金属离子 M^{n+} 及有机结构导向剂的水溶液中,获得球形分子筛前驱体;

c) 在反应釜内预先加入有机结构导向剂和水的混合液,将步骤b)中的球形分子筛前驱体置于反应釜内,并避免前驱体与混合液直接接触;反应釜密封后,经老化处理、晶化处理,洗涤、干燥、焙烧,获得所述ZSM-35分子筛。

20. 一种酸催化反应催化剂,其特征在于,所述催化剂由根据权利要求1至19任一项所述方法制备得到的ZSM-35分子筛,经离子交换除去碱性金属离子,再经400~700°C下空气中焙烧后得到。

一种ZSM-35分子筛、其制备方法及应用

技术领域

[0001] 本申请涉及一种ZSM-35分子筛、其制备方法及在酸催化反应中的应用,属于化学化工、催化剂制备领域。

背景技术

[0002] 近年来,分子筛在催化过程中的作用尤为重要,已应用在催化裂化、芳烃异构化、甲醇制烯烃等反应过程中,产生巨大的经济效益。通过传统方法得到的分子筛呈粉末状,无法直接应用到工业反应器中。一般需要进行成型过程,以得到颗粒状催化剂。由于分子筛本身属于瘠性材料,必须加入粘结剂来增加机械强度。无机粘结剂会留存在催化剂中,造成催化剂中分子筛含量的下降,催化剂活性也随之降低。粘结剂还会影响反应物的扩散,导致积炭失活,影响催化剂寿命。虽然有机粘结剂可以在焙烧时除去,但同时也增加了催化剂的生产成本,经济性不高,有机物的焙烧对环境也存在一定污染,不符合当今节能环保的主题。

[0003] 为了克服现有分子筛在成型过程中带来的问题,人们开始研究无粘结剂合成分子筛催化剂的方法,可将其分成两大类,一类是直接合成沸石块,另一类是将粘结剂转化成分子筛。通常是将粘结剂与分子筛混合成型,在水热条件下晶化得到无粘结剂分子筛催化剂。由于不含有粘结剂,催化剂中活性组分含量提高,相应的反应活性也得到提高。分子筛孔道通畅,不存在粘结剂堵塞孔道影响扩散的问题。但前者的生产效率较低,无法大规模应用,后者一般利用挤条成型得到条形分子筛,在挤条过程中为了防止挤压带来的空隙率减小的问题,要加入造孔剂。

[0004] ZSM-35是一种具有FER拓扑结构的分子筛,在自然界中天然存在,在[001]方向存在 $4.2 \times 5.4 \text{ \AA}$ 的10元环孔道,在[010]方向存在 $3.5 \times 4.8 \text{ \AA}$ 的8元环孔道,结构中还存在FER笼,位于8元环和6元环交叉处。ZSM-35分子筛具有良好的吸附性能、较高的热稳定性和可调变的酸性,在异构化、乙酰化和裂化等多种催化反应中具有较高的反应活性,具有广阔的应用前景。但现有技术中的合成方法一般是在水热条件下进行,有机模板剂用量大,成本较高,工艺流程长,而且用作催化剂时需成型后才能使用。

发明内容

[0005] 根据本申请的一个方面,提供了一种ZSM-35分子筛,该分子筛为适用于固定床反应器的无粘结剂球形ZSM-35分子筛,其大小在一定范围内可调,宏观上具有毫米级球形结构,具有较高的机械强度。

[0006] 所述ZSM-35分子筛为毫米级球形分子筛;

[0007] 所述ZSM-35分子筛由微米级的片状ZSM-35晶体组装得到。

[0008] 可选地,所述片状ZSM-35晶体的晶粒大小为 $3 \sim 4 \mu\text{m}$ 。

[0009] 可选地,所述ZSM-35分子筛的比表面积为 $200 \sim 500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,孔体积为 $0.1 \sim 0.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

[0010] 可选地,所述ZSM-35分子筛的比表面积为 $250 \sim 450 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,孔体积为 $0.12 \sim$

$0.25\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

[0011] 可选地,所述ZSM-35分子筛的尺寸为2~3毫米。

[0012] 可选地,所述ZSM-35分子筛的硅铝比(Si/Al)在10~14之间。

[0013] 根据本申请的另一个方面,提供了上述ZSM-35分子筛的制备方法,该方法中,分子筛无需成型过程,原料转化效率高,与传统水热合成相比,产品在制备全过程都以颗粒形式存在,在生产过程中能够避免粉末的出现,因此省去离心、成型等过程,处理过程简单、高效,采用该方法制备得到的球形ZSM-35分子筛具有较高的抗压碎强度,大小在一定范围内可调。

[0014] 所述ZSM-35分子筛的制备方法,其特征在于,以浸渍后的球形二氧化硅为前驱体,在含有有机结构导向剂和水的蒸汽气氛中加热晶化,得到所述ZSM-35分子筛。

[0015] 可选地,所述球形二氧化硅的孔容为 $0.1\sim 1.0\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,比表面积为 $100\sim 600\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,平均孔径为2~50nm。

[0016] 可选地,所述球形二氧化硅的孔容为 $0.4\sim 0.8\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,比表面积为 $100\sim 300\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,平均孔径为2~20nm。

[0017] 可选地,所述蒸汽气氛中的所述有机结构导向剂和水的摩尔比为0.05~4:1。

[0018] 可选地,所述有机结构导向剂和水的摩尔比下限独立地选自0.05:1、0.1:1、0.25:1、0.3:1、0.35:1、0.4:1、0.5:1、0.6:1、0.8:1、0.95:1、1.4:1、1.85:1、2.3:1、2.75:1、3.2:1、3.65:1、4:1,以及以上点值中任意两个组成的范围中的任意点值。

[0019] 可选地,所述有机结构导向剂和水的摩尔比上限独立地选自0.1:1、0.25:1、0.3:1、0.35:1、0.4:1、0.5:1、0.95:1、1.4:1、1.85:1、2.3:1、2.75:1、3.2:1、3.65:1、4:1,以及以上点值中任意两个组成的范围中的任意点值。

[0020] 可选地,包含有机结构导向剂的水溶液为碱性有机溶液。

[0021] 可选地,所述有机结构导向剂包括乙二胺、吡啶、2-氨基吡啶、吡咯烷、N-甲基吡咯烷、哌啶、二丁胺、四氢呋喃中的至少一种。

[0022] 可选地,所述加热晶化的条件为 $150\sim 210^\circ\text{C}$ 晶化24~144小时。

[0023] 可选地,所述加热晶化的温度下限独立地选自 150°C 、 155°C 、 160°C 、 165°C 、 170°C 、 175°C 、 180°C 、 185°C 、 190°C 、 195°C 、 200°C 、 205°C 、 210°C ,以及以上点值中任意两个组成的范围中的任意点值。

[0024] 可选地,所述加热晶化的温度上限独立地选自 155°C 、 160°C 、 165°C 、 170°C 、 175°C 、 180°C 、 185°C 、 190°C 、 195°C 、 200°C 、 205°C 、 210°C ,以及以上点值中任意两个组成的范围中的任意点值。

[0025] 可选地,所述加热晶化的时间下限独立地选自24h、36h、48h、60h、72h、78h、84h、90h、96h、120h、144h,以及以上点值中任意两个组成的范围中的任意点值。

[0026] 可选地,所述加热晶化的时间上限独立地选自25h、36h、48h、60h、72h、78h、84h、90h、96h、120h、144h,以及以上点值中任意两个组成的范围中的任意点值。

[0027] 可选地,所述加热晶化的条件为 $150\sim 200^\circ\text{C}$ 晶化36~120小时。

[0028] 可选地,所述加热晶化在密闭条件下进行。

[0029] 可选地,所述方法包括步骤:

[0030] (1) 以球形二氧化硅为硅源,经两步预处理负载铝源,得到球形分子筛前驱体;

- [0031] (2) 将步骤(1)中的球形分子筛前驱体在含有有机结构导向剂和水的蒸汽气氛中加热晶化,去除有机物,得到所述ZSM-35分子筛。
- [0032] 可选地,步骤(1)中所述两步预处理包括:
- [0033] (a) 将球形二氧化硅浸渍于在含有有机物和水的浸渍溶液中,过滤,干燥,得到固体A;
- [0034] (b) 将步骤(a)中的固体A浸渍于含铝源、碱性金属离子源和有机结构导向剂的溶液中,过滤,得到球形分子筛前驱体;
- [0035] 可选地,步骤(2)中所述去除有机物包括:400~700℃焙烧4~10小时。
- [0036] 可选地,步骤(2)具体包括:向含有有机结构导向剂和水的混合液的反应器中加入步骤(1)中所述的球形分子筛前驱体,密封,老化,加热晶化,洗涤,过滤,干燥,去除有机物,得到所述ZSM-35分子筛;其中,避免所述球形分子筛前驱体与反应釜内的液体直接接触。
- [0037] 可选地,步骤(a)中所述球形二氧化硅与浸渍溶液的体积比为0.2~0.5:1,浸渍温度为20~50℃,浸渍的时间为0.05~5小时。
- [0038] 可选地,步骤(a)中所述二氧化硅小球与浸渍溶液的体积比下限独立地选自0.2:1、0.23:1、0.25:1、0.28:1、0.3:1、0.33:1、0.35:1、0.38:1、0.4:1、0.43:1、0.45:1、0.5:1,以及以上点值中任意两个组成的范围中的任意点值。
- [0039] 可选地,步骤(a)中所述二氧化硅小球与浸渍溶液的体积比上限独立地选自0.23:1、0.25:1、0.28:1、0.3:1、0.33:1、0.35:1、0.38:1、0.4:1、0.43:1、0.45:1、0.5:1以及以上点值中任意两个组成的范围中的任意点值。
- [0040] 可选地,所述浸渍溶液中有机物与水的摩尔比为0.001~0.05:1。
- [0041] 可选地,所述浸渍溶液中有机物与水的摩尔比下限独立地选自0.001:1、0.002:1、0.005:1、0.01:1、0.015:1、0.02:1、0.025:1、0.03:1、0.035:1、0.04:1、0.045:1、0.05:1,以及以上点值中任意两个组成的范围中的任意点值。
- [0042] 可选地,所述浸渍溶液中有机物与水的摩尔比上限独立地选自0.002:1、0.005:1、0.01:1、0.015:1、0.02:1、0.025:1、0.03:1、0.035:1、0.04:1、0.045:1、0.05:1,以及以上点值中任意两个组成的范围中的任意点值。
- [0043] 可选地,所述浸渍溶液中有机物与水的摩尔比为0.004~0.016:1。
- [0044] 可选地,所述浸渍溶液中有机物与水的摩尔比为0.007~0.016。
- [0045] 可选地,所述干燥的温度为50~100℃。
- [0046] 可选地,所述干燥的时间为5~10小时。
- [0047] 可选地,所述干燥的温度下限独立地选自50℃、60℃、70℃、80℃、90℃、100℃,以及以上点值中任意两个组成的范围中的任意点值。
- [0048] 可选地,所述干燥的温度上限独立地选自55℃、60℃、70℃、80℃、90℃、100℃,以及以上点值中任意两个组成的范围中的任意点值。
- [0049] 可选地,所述有机物选自乙二胺、吡啶、2-氨基吡啶、吡咯烷、N-甲基吡咯烷、哌啶、二丁胺、四氢呋喃中的至少一种。
- [0050] 可选地,步骤(b)中所述铝源选自异丙醇铝、氧化铝、拟薄水铝石、氢氧化铝、硝酸铝、氯化铝、硫酸铝或铝酸钠中的至少一种。
- [0051] 可选地,步骤(b)中所述碱性金属离子源选自碱性金属的氧化物、碱性金属的氢氧

化物中的至少一种。

[0052] 可选地,所述碱性金属选自锂、钠、钾中的至少一种。

[0053] 可选地,所述铝源以 Al_2O_3 摩尔数计,所述碱性金属离子源以碱性金属离子的摩尔数计,步骤(b)中所述溶液中的摩尔组成为:

[0054] 0.1~5铝源:0.5~40碱性金属离子源:0.1~10有机结构导向剂:100 H_2O 。

[0055] 可选地,所述铝源以 Al_2O_3 摩尔数计,所述碱性金属离子源以碱性金属离子的摩尔数计,步骤(b)中所述溶液中的摩尔组成为:

[0056] 0.58~3.75铝源:3.3~35碱性金属离子源:0.2~4有机结构导向剂:100 H_2O 。

[0057] 作为一个具体的实施方式,步骤(b)中所述包含铝源、碱性金属离子 M^{n+} 及有机结构导向剂的水溶液的摩尔组成为:

[0058] 0.1~5 Al_2O_3 :0.5~40 M^{n+} :0.1~10SDA:100 H_2O 。

[0059] 可选地,步骤(b)中所述固体A与所述溶液的体积比为0.2~0.5:1。

[0060] 可选地,步骤(b)中所述固体A与所述溶液的体积比下限独立地选自0.2:1、0.23:1、0.25:1、0.28:1、0.3:1、0.33:1、0.35:1、0.38:1、0.4:1、0.43:1、0.45:1、0.5:1,以及以上点值中任意两个组成的范围中的任意点值。

[0061] 可选地,步骤(b)中所述固体A与所述溶液的体积比上限独立地选自0.23:1、0.25:1、0.28:1、0.3:1、0.33:1、0.35:1、0.38:1、0.4:1、0.43:1、0.45:1、0.5:1,以及以上点值中任意两个组成的范围中的任意点值。

[0062] 可选地,步骤(b)中所述浸渍的温度为20~50℃,浸渍时间不小于5分钟。

[0063] 作为一个具体的实施方式,所述步骤(b)中浸渍温度为20~50℃,浸渍时间不小于5分钟。浸渍且过滤后的微球可以烘干后用于步骤(2)(干燥温度不高于120℃,也可以直接用于步骤(2))。

[0064] 可选地,步骤(2)中所述有机结构导向剂与步骤(a)中所述球形二氧化硅的摩尔比为1~4:1。

[0065] 可选地,所述混合液包括去离子水、乙二胺、吡啶、2-氨基吡啶、吡咯烷、N-甲基吡咯烷、哌啶、二丁胺、四氢呋喃中的至少一种。

[0066] 可选地,所述混合液中有机结构导向剂与水的摩尔比为0.05~4:1。

[0067] 可选地,所述老化的条件为60~120℃下老化0.5~10小时。

[0068] 可选地,所述老化的温度下限独立地选自60℃、65℃、70℃、75℃、80℃、85℃、90℃、95℃、100℃、105℃、110℃、120℃,以及以上点值中任意两个组成的范围中的任意点值。

[0069] 可选地,所述老化的温度上限独立地选自65℃、70℃、75℃、80℃、85℃、90℃、95℃、100℃、105℃、110℃、120℃,以及以上点值中任意两个组成的范围中的任意点值。

[0070] 可选地,所述老化的时间下限独立地选自0.5h、1h、1.5h、2h、2.5h、3h、3.5h、4h、5h、6h、7h、7.5h、8h、9h、10h,以及以上点值中任意两个组成的范围中的任意点值。

[0071] 可选地,所述老化的时间上限独立地选自1h、1.5h、2h、2.5h、3h、3.5h、4h、5h、6h、7h、7.5h、8h、9h、10h,以及以上点值中任意两个组成的范围中的任意点值。

[0072] 可选地,所述老化的条件为60~110℃下老化1.5~10小时。

[0073] 可选地,所述干燥的条件为100~120℃下干燥6~12小时。

[0074] 可选地,所述方法包括步骤:

- [0075] a) 将球形二氧化硅在包含有机物的水溶液中浸渍,过滤、干燥,获得固体A;
- [0076] b) 将步骤a)中得到的固体A浸渍于包含铝源、碱性金属离子 M^{n+} 及有机结构导向剂的水溶液中,获得球形分子筛前驱体;
- [0077] c) 在反应釜内预先加入有机结构导向剂和水的混合液,将步骤b)中的球形分子筛前驱体置于反应釜内,并避免前驱体与混合液直接接触;反应釜密封后,经老化处理、晶化处理后,洗涤、干燥、焙烧,获得所述ZSM-35分子筛。
- [0078] 作为一个具体的实施方式,所述方法包括以下步骤:
- [0079] a) 将二氧化硅小球在含有有机物的水溶液中浸渍一段时间,过滤、干燥得到固体A;
- [0080] b) 将步骤a)中得到的固体A浸渍于具有一定摩尔组成的含铝、碱性金属离子 M^{n+} 及有机结构导向剂OSDA的溶液中,经过滤得到球形分子筛前驱体;
- [0081] c) 在反应釜内预先加入有机结构导向剂OSDA和水的混合液体,将步骤b)中的前驱体置于反应釜内,并避免前驱体与反应釜内的液体直接接触;反应釜密封后在60-120°C的条件下老化0.5-10小时,再升温至150-210°C晶化24-144小时,固体产物经去离子水洗涤至中性,再经过滤、100-120°C下干燥6-12小时后,于400-700°C焙烧4-10小时除去有机物质后,即得到球形ZSM-35分子筛。
- [0082] 本申请中,为克服现有的分子筛催化剂在粘结剂存在时产生的不利影响和无粘结剂分子筛催化剂强度差的缺陷,提出了上述适用于固定床反应器的上述无粘结剂球形ZSM-35的制备方法。
- [0083] 本申请中,采用以二氧化硅小球作为硅源,经两步预处理负载铝源得到分子筛前驱体,利用蒸汽相辅助的合成方法,使前驱体原位晶化,得到球形ZSM-35分子筛。该方法过程简单,且可获得高分子筛含量的高强度微球。
- [0084] 根据本申请的又一个方面,提供了一种酸催化反应催化剂,该催化剂可以直接应用于工业固定床和移动床反应器,并表现出良好的催化性能。
- [0085] 所述催化剂由上述任一ZSM-35分子筛、根据上述任一方法制备得到的ZSM-35分子筛中的至少一种,经离子交换除去碱性金属离子,再经400~700°C下空气中焙烧后得到。
- [0086] 可选地,所述酸催化反应包括但不限于二甲醚羰基化反应、苯烷基化反应、萘异丙基化反应。
- [0087] 本申请能产生的有益效果包括但不限于:
- [0088] 1) 本申请所提供的ZSM-35分子筛,为适用于固定床反应器的无粘结剂球形ZSM-35,其大小在一定范围内可调,宏观上具有毫米级球形结构,具有较高的机械强度。
- [0089] 2) 本申请所提供的ZSM-35分子筛的制备方法中,分子筛无需成型过程,原料转化效率高达96%以上,与传统水热合成相比,产品在制备全过程都以颗粒形式存在,在生产过程中能够避免粉末的出现,因此省去离心、成型等过程,处理过程简单、高效,采用该方法制备得到的球形ZSM-35分子筛具有较高的抗压碎强度,大小在一定范围内可调。
- [0090] 3) 本申请所提供的基于ZSM-35分子筛的催化剂,可以直接应用于工业固定床和移动床反应器,并表现出良好的催化性能。

附图说明

- [0091] 图1为本申请实施例2所制备的ZSM-35分子筛的XRD谱图。

- [0092] 图2为本申请实施例2所制备的ZSM-35分子筛的光学照片。
- [0093] 图3为本申请实施例2所制备的ZSM-35分子筛的SEM图。
- [0094] 图4为本申请实施例2所制备的ZSM-35分子筛的氮气物理吸附等温线及其孔径分布图。

具体实施方式

- [0095] 下面结合实施例详述本申请,但本申请并不局限于这些实施例。
- [0096] 如无特别说明,本申请的实施例中的原料均通过商业途径购买,其中球形氧化硅购自青岛海洋化工有限公司。
- [0097] 本申请的实施例中分析方法如下:
- [0098] 实施例中,采用X射线粉末衍射对样品的物相组成的结构进行表征,X射线粉末衍射采用PANalytical公司X'Pert PRO X射线粉末衍射仪,使用Cu靶,K α 辐射源, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$,Ni滤片,电压40kV,电流40mA。
- [0099] 实施例中,样品经日本日立公司Hitachi SU8020型场发射扫描电子显微镜观察其形貌特征。
- [0100] 实施例中,样品经美国Micromeritics公司ASAP 2020型物理吸附仪测定其孔结构特征,测试前样品在350°C下氮气气氛中处理4小时。
- [0101] 实施例中,样品经大连智能试验机厂ZQJ-II型智能颗粒试验机测定其抗压碎强度。
- [0102] 实施例中,采用高效气相色谱分析反应物和产物的浓度,高效气相色谱仪采用安捷伦公司(Agilent)的7890A型气相色谱仪检测。
- [0103] 本申请的实施例中,DME转化率和乙酸甲酯选择性的计算公式:
- [0104] $\text{DME转化率} = [(\text{原料气中的二甲醚摩尔数}) - (\text{产物中二甲醚摩尔数}) \div (\text{原料气中二甲醚摩尔数})] \times 100\%$
- [0105] $\text{乙酸甲酯选择性} = (\text{产物中的乙酸甲酯摩尔数}) \div [(\text{原料气中的二甲醚摩尔数}) - (\text{产物中的二甲醚摩尔数})] \times 100\%$
- [0106] 实施例1 ZSM-35分子筛原粉的制备
- [0107] 采用水热法合成,具体配料过程如下,依次加入12.22g水、0.58g铝酸钠、0.12g NaOH搅拌30分钟,再加入11.11g硅溶胶(31wt.%)搅拌1小时,最后加入2.02g乙二胺搅拌1小时,然后将混合物转移到不锈钢反应釜中,密封,置于预热到170°C的烘箱中晶化60小时。晶化结束后,将固体产物离心、洗涤、在100°C空气中干燥,得到分子筛原粉。
- [0108] 表1实施例1样品的XRD结果

2θ	$d(\text{\AA})$	$100 \times I/I_0$
9.3788	9.42996	100.00
12.5290	7.06514	27.90
12.7759	6.92917	30.81
13.4414	6.58757	20.10
15.4211	5.74603	6.86
[0109] 15.6823	5.65092	4.63
17.9283	4.94774	3.30
18.7650	4.72897	1.62
22.3283	3.98169	48.08
22.6482	3.92616	34.23
23.1598	3.84058	15.61
23.5906	3.77141	39.41

23.8806	3.72628	8.48
24.3760	3.65166	16.14
25.2104	3.53265	82.41
25.6640	3.47123	62.18
26.4161	3.37409	5.98
26.9498	3.30846	11.50
28.5237	3.12939	19.39
29.3757	3.04054	6.80
30.3081	2.94909	4.12
30.9106	2.89297	4.54
31.5559	2.83526	0.92
33.0923	2.70706	3.21
33.9046	2.64404	4.23
34.8436	2.57490	1.38
36.3135	2.47398	4.21
[0110] 37.3733	2.40623	2.53
38.4516	2.34120	1.77
40.3461	2.23553	1.21
42.1976	2.14163	1.55
42.9408	2.10627	2.09
44.8221	2.02214	2.33
45.5324	1.99223	5.14
47.2747	1.92279	5.89
48.7902	1.86656	4.84
49.7957	1.83120	1.38
50.6718	1.80157	0.97
51.7139	1.76770	3.92
52.7233	1.73621	0.98
53.7939	1.70415	1.06
55.4185	1.65798	1.51
57.4149	1.60499	1.15
58.6403	1.57434	0.57

[0111] 实施例2~16 ZSM-35分子筛的制备

[0112] 采用以下步骤制备ZSM-35分子筛：

[0113] a) 将二氧化硅小球在含有机物的水溶液中浸渍一段时间，二氧化硅小球与含有机物的水溶液的体积比为0.2~0.5:1；过滤、干燥得到固体A；

[0114] b) 将步骤a)中得到的固体A浸渍于具有一定摩尔组成的含铝源、碱源及有机结构导向剂的水溶液中，经过滤得到球形分子筛前驱体；

[0115] c) 在反应釜内预先加入有机结构导向剂和水的混合液体,将步骤b)中的前驱体置于反应釜内,并避免前驱体与反应釜内的液体直接接触。反应釜密封后在60-110℃的条件下老化1.5-10小时,再升温至150-210℃晶化36-144小时,固体产物经去离子水洗涤至中性,再经过滤、100-120℃下干燥6-12小时后,于400-700℃焙烧4-10小时除去有机物质后即得到球形ZSM-35分子筛。

[0116] 各实施例具体原料摩尔比例、用量、制备条件详见表2。

[0117] 表2中,相对结晶度的计算方法为:以实施例1所得样品为标样,选取ZSM-35的XRD谱图中最强8个衍射峰,计算各个样品该8个峰的强度之和,与实施例1样品进行比较,公式如下:

[0118] 样品的相对结晶度 = $(\sum I_{\text{样品}} / \sum I_{\text{标样}}) \times 100\%$ 。

[0119] 表2 ZSM-35分子筛合成原料配比及晶化条件表

实 施 例 *	步骤 a		步骤 b			步骤 c					相对 结晶度 (%)
	含有机物水 溶液(物质 摩尔比)	铝源(按 Al ₂ O ₃ 摩 尔数计)	碱源(按 OH ⁻ 摩尔 数计)	有机结 构 导向剂 (mol)	水 (mol)	蒸汽组成 (mol)	老化 温度 (°C)	老化 时间 (h)	晶化 温度 (°C)	晶化 时间 (h)	
2	乙二醇/水 0.009	铝酸钠 0.015	氢氧化钠 0.011	乙二醇 0.008	0.5	乙二醇 0.05 H ₂ O 0.2	65	4	155	120	96.5
3	吡啶/水 0.007	氯化铝 0.007	氢氧化钾 0.14	吡啶 0.008	0.6	吡啶 0.06 H ₂ O 0.1	80	1.5	180	60	92.0
4	哌啶/水 0.007	硫酸铝 0.006	氢氧化钠 0.10	哌啶 0.02	0.5	哌啶 0.05 H ₂ O 0.1	75	2.5	170	84	90.5
5	吡咯烷/水 0.009	硝酸铝 0.01	氢氧化钠 0.12	吡咯烷 0.008	0.7	吡咯烷 0.07 H ₂ O 0.2	95	10	160	96	93.2
6	乙二醇/水 0.016	拟薄水铝 石 0.015	氢氧化钠 0.14	乙二醇 0.005	0.4	乙二醇 0.03 H ₂ O 0.3	80	3.5	180	60	84.5
7	2-氨基吡啶 /水 0.009	氢氧化铝 0.015	氢氧化钠 0.02	2-氨基 吡啶 0.005	0.6	2-氨基吡啶 0.04 H ₂ O 0.12	105	2	200	48	95.4
8	二丁胺/水 0.004	铝酸钠 0.025	氢氧化钠 0.01	二丁胺 0.005	0.5	二丁胺 0.04 H ₂ O 0.09	110	7.5	175	60	85.7
9	四氢呋喃/ 水 0.008	氧化铝 0.01	氢氧化钠 0.16	四氢呋 喃 0.01	0.6	四氢呋喃 0.08 H ₂ O 0.10	100	5	150	144	88.5
10	吡咯烷/水 0.012	异丙醇铝 0.01	氢氧化钾 0.12	吡咯烷 0.005	0.5	吡咯烷 0.06 H ₂ O 0.2	95	6	210	36	90.2
11	乙二醇/水 0.019	铝酸钠 0.03	氢氧化钠 0.01	乙二醇 0.001	0.4	乙二醇 0.02 H ₂ O 0.35	70	4	170	84	94.3
12	N-甲基吡 咯烷/水 0.012	硫酸铝 0.015	氢氧化钾 0.13	N-甲基 吡咯烷 0.002	0.7	N-甲基吡咯烷 0.07 H ₂ O 0.15	95	9	165	84	89.8
13	吡啶/水 0.008	氢氧化铝 0.01	氢氧化锂 0.05	吡啶 0.008	0.6	吡啶 0.08 H ₂ O 0.15	70	7.5	180	60	93.8
14	乙二醇/水 0.013	铝酸钠 0.025	氢氧化锂 0.02	乙二醇 0.007	0.4	乙二醇 0.03 H ₂ O 0.3	65	8	160	90	95.2
15	吡啶/水 0.013	氯化铝 0.01	氢氧化钾 0.12	吡啶 0.004	0.5	吡啶 0.04 H ₂ O 0.1	85	8	165	90	96.1
16	吡啶/水 0.015	氢氧化铝 0.01	氢氧化钠 0.03	吡啶 0.002	0.3	吡啶 0.06 H ₂ O 0.15	60	5	190	54	90.7

[0120] *实施例2-4:步骤a)中小球与含有机物的水溶液的体积比为0.2:1,浸渍时间为0.05h,干燥温度为70℃,干燥时间为7h;步骤b)中固体A的浸渍时间为1小时;步骤c)中焙烧

温度为700℃,焙烧时间为4h。

[0122] 实施例5-7:步骤a)中小球与含有机物的水溶液的体积比为0.3:1,浸渍时间为0.1h,干燥温度为90℃,干燥时间为6h;步骤b)中固体A的浸渍时间为0.5小时;步骤c)中焙烧温度为550℃,焙烧时间为6h。

[0123] 实施例8-10:步骤a)中小球与含有机物的水溶液的体积比为0.4:1,浸渍时间为5h,干燥温度为100℃,干燥时间为5h;步骤b)中固体A的浸渍时间为10分钟;步骤c)中焙烧温度为650℃,焙烧时间为4.5h。

[0124] 实施例11-13:步骤a)中小球与含有机物的水溶液的体积比为0.45:1,浸渍时间为3h,干燥温度为60℃,干燥时间为8h,步骤b)中固体A的浸渍时间为15分钟;步骤c)中焙烧温度为600℃,焙烧时间为5h。

[0125] 实施例14-16:步骤a)中小球与含有机物的水溶液的体积比为0.5:1,浸渍时间为2h,干燥温度为50℃,干燥时间为10h;步骤b)中固体A的浸渍时间为15分钟;步骤c)中焙烧温度为400℃,焙烧时间为10h。

[0126] 对比例1

[0127] 具体配料比例、合成过程和晶化条件同实施例2,不同之处在于,晶化时蒸汽相中不含乙二胺。

[0128] 对比例2

[0129] 具体配料比例、合成过程和晶化条件同实施例2,不同之处在于,无步骤a)的处理过程。

[0130] 对比例3

[0131] 具体配料比例、合成过程和晶化条件同实施例2,不同之处在于,步骤c)中无老化过程。

[0132] 实施例17 ZSM-35分子筛的XRD表征

[0133] 对实施例1所得样品的结构进行XRD表征,其XRD数据结果见表1。结果表明,实施例1样品经XRD分析符合ZSM-35结构特征,即,所得固体样品为ZSM-35分子筛。以实施例1中得到的ZSM-35分子筛原粉样品作为后续实施例所得样品的XRD表征分析的标样。

[0134] 对实施例2-16中得到的样品进行XRD表征,并将其XRD结果与实施例1样品的XRD数据进行比较,结果显示,对实施例2-16中得到的样品的XRD数据与实施例1样品的XRD数据相似,即峰位置相似,峰强度略有差别,表明实施例2-16中合成的样品具有ZSM-35结构特征。以实施例2中制备得到的样品为典型,其XRD结果列于表3中,其XRD谱图如图1所示。

[0135] 对对比例1所得样品的结构进行XRD表征,结果表明产物XRD结果与表3相似,即衍射峰位置相同,峰强度略低,表明合成产物具有ZSM-35结构特征。但对比例1中所得样品的相对结晶度为61%,分子筛含量明显低于各实施例样品,SEM观察表明,样品保持球形外观。

[0136] 对对比例2所得样品的结构进行XRD表征,结果表明产物XRD结果与表3相似,即衍射峰位置相同,峰强度略低,表明合成产物具有ZSM-35结构特征。对比例2中所得样品的相对结晶度为74%,分子筛含量低于各实施例样品,SEM观察表明,样品保持球形外观。

[0137] 对对比例3所得样品的结构进行XRD表征,结果表明产物XRD结果与表3相似,即衍射峰位置相同,峰强度略低,表明合成产物具有ZSM-35结构特征。对比例3中所得样品的相对结晶度为56%,分子筛含量显著低于各实施例样品,SEM观察表明,样品保持球形外观。

[0138] 实施例18 ZSM-35分子筛的形貌表征

[0139] 采用相机对实施例2~16中得到的样品的宏观形貌进行观察,以实施例2中制备得到的样品为典型,其宏观形貌如图2所示,由图可知,所得ZSM-35分子筛为毫米级球形分子筛,ZSM-35分子筛的粒径为2~3毫米。

[0140] 对实施例2~16中得到的样品进行SEM表征,以实施例2中制备得到的样品为典型,其微观形貌的SEM照片如图3所示,由图可知,ZSM-35分子筛由微米级的片状ZSM-35晶体组装得到,晶粒大小为3~4 μm 。

[0141] 实施例3~16中所得样品的形貌表征结果与实施例2中样品的形貌类似。

[0142] 表3实施例2样品的XRD结果

[0143]

2 θ	d(Å)	100×I/I ₀
7.9125	11.17389	3.34
9.3791	9.42969	100.00
12.5209	7.06968	18.52
12.7746	6.92986	13.37
13.4410	6.58775	7.71
15.4123	5.74929	6.98
15.6724	5.65447	3.66
17.8955	4.95673	1.30
18.8144	4.71665	2.46
22.3756	3.97338	17.99
22.6714	3.92220	25.80
23.2358	3.82820	7.45
23.5961	3.77055	27.68
23.8906	3.72474	4.22
24.4011	3.64795	13.14
25.2054	3.53334	45.25
25.6363	3.47492	34.89
26.5028	3.36325	3.09
26.9399	3.30966	9.10
28.5071	3.13117	11.92
29.3970	3.03838	3.18
30.3557	2.94457	2.90
30.9066	2.89334	2.62
31.5468	2.83606	0.82
33.0991	2.70652	1.77
34.0224	2.63516	0.84
34.3834	2.60831	0.81
34.7797	2.57949	1.16
36.2686	2.47695	1.89
37.3933	2.40499	1.59
38.5254	2.33688	1.11
40.3537	2.23513	0.76
42.2224	2.14043	0.53
42.9673	2.10503	1.08
44.8662	2.02025	1.09
45.6370	1.98791	3.27
47.3312	1.92063	3.66
48.7519	1.86793	2.50
49.8515	1.82928	0.68
51.7504	1.76653	1.96
52.7158	1.73644	0.81
53.8505	1.70250	0.73
55.4236	1.65784	0.73
57.3205	1.60741	0.36
58.7853	1.57080	0.61

[0144] 实施例19 ZSM-35分子筛的的氮气物理吸附试验

[0145] 采用Micromeritics公司的ASAP 2020型物理吸附仪测定实施例2~16所得样品的

氮气物理吸附等温线,测定其孔结构特征。以实施例2中制备得到的样品为典型,其氮气物理吸附等温线及其孔径分布图如图4所示,由图可知,样品具有典型的微孔结构,平均比表面积为 $330\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,平均孔容为 $0.12\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

[0146] 实施例20 ZSM-35分子筛的XRF表征

[0147] 对实施例2~16所得样品的结构进行XRF表征,其XRF数据结果见表4。由表征结果可知,所得样品的硅铝比(Si/Al)在10~14之间。

[0148] 实施例21 ZSM-35分子筛的强度测试

[0149] 实施例2~16所得样品经智能颗粒强度试验机测试其抗压碎强度,其测试结果见表4。由测试结果可知,所得样品的抗压碎强度为75~98牛顿/颗,远高于对比例样品的抗压碎强度。

[0150] 表4样品的硅铝比及抗压碎强度结果

[0151]

样品	Si/Al (原子比)	抗压碎强度(N)
实施例2	11.7	98
实施例3	13.0	85
实施例4	12.5	89
实施例5	10.9	77
实施例6	11.2	85
实施例7	12.3	79
实施例8	13.7	81
实施例9	10.5	80
实施例10	14.0	85
实施例11	13.4	86
实施例12	10.0	89
实施例13	12.7	84
实施例14	11.4	78
实施例15	10.8	75
实施例16	8.2	80
对比例1	8.0	24
对比例2	9.7	19
对比例3	7.2	23

[0152] 实施例22基于ZSM-35分子筛的催化剂的性能评价

[0153] 将实施例1和实施例2得到的样品进行离子交换,除去碱性金属离子,经700℃空气中焙烧4小时,压片、破碎、筛分得到40~60目的催化剂颗粒,编号分别记为C1、C2。

[0154] 称取1.0g催化剂样品装入固定床反应器,进行二甲醚羰基化反应测试。在550℃下氮气气氛中活化1小时,然后降至200℃进行反应。混合气(DME/CO/Ar/He=4/28/1/68,体积比),空速为 $2000\text{mL}(\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$,反应压力为3.0MPa。反应产物经在线气相色谱(Agilent7890A)进行分析,结果列于表5。

[0155] 表5样品的二甲醚羰基化反应结果

[0156]

催化剂编号	DME转化率(%)	乙酸甲酯选择性(%)
-------	-----------	------------

C1	18	90
C2	34	95

[0157] 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,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。

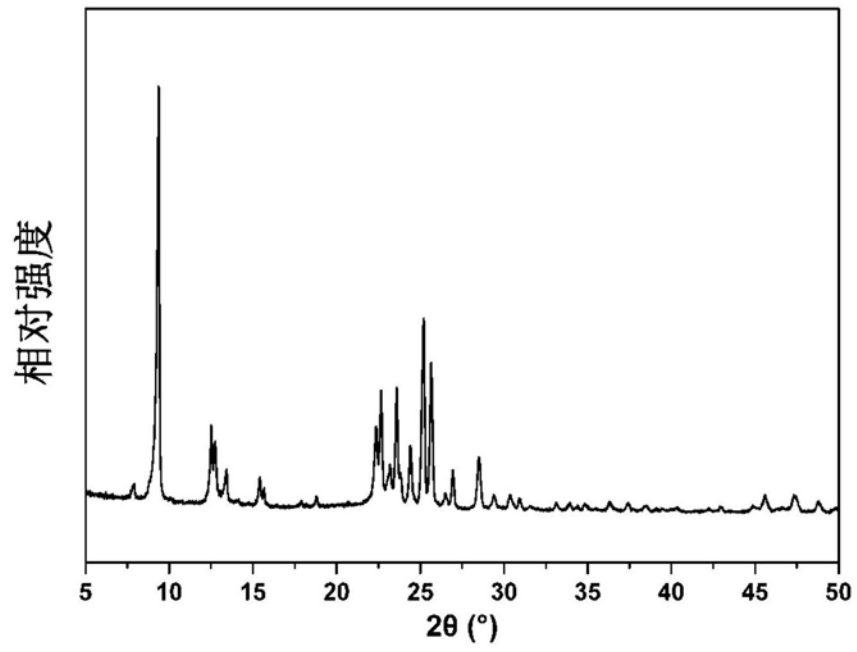


图1

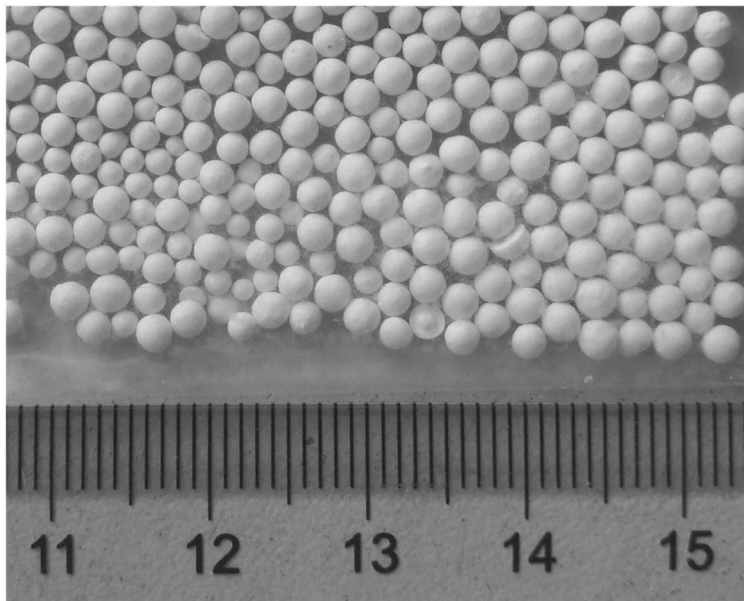


图2

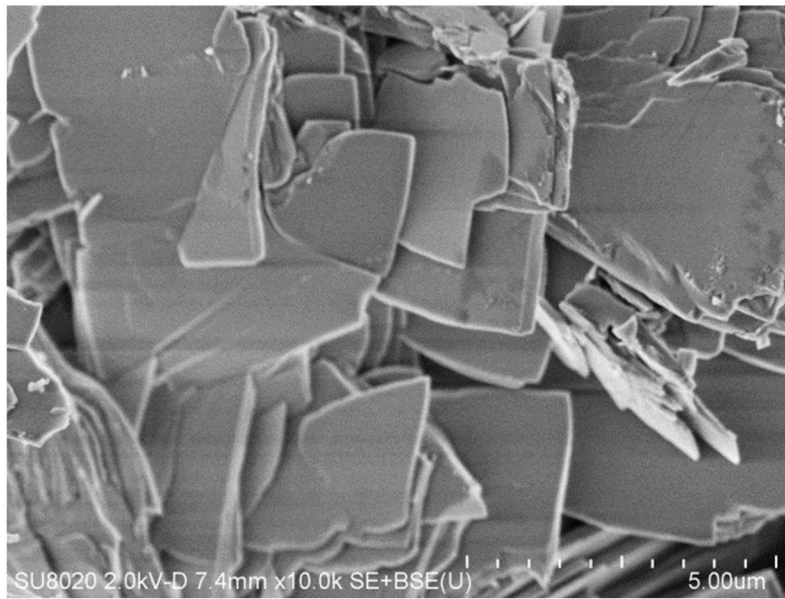


图3

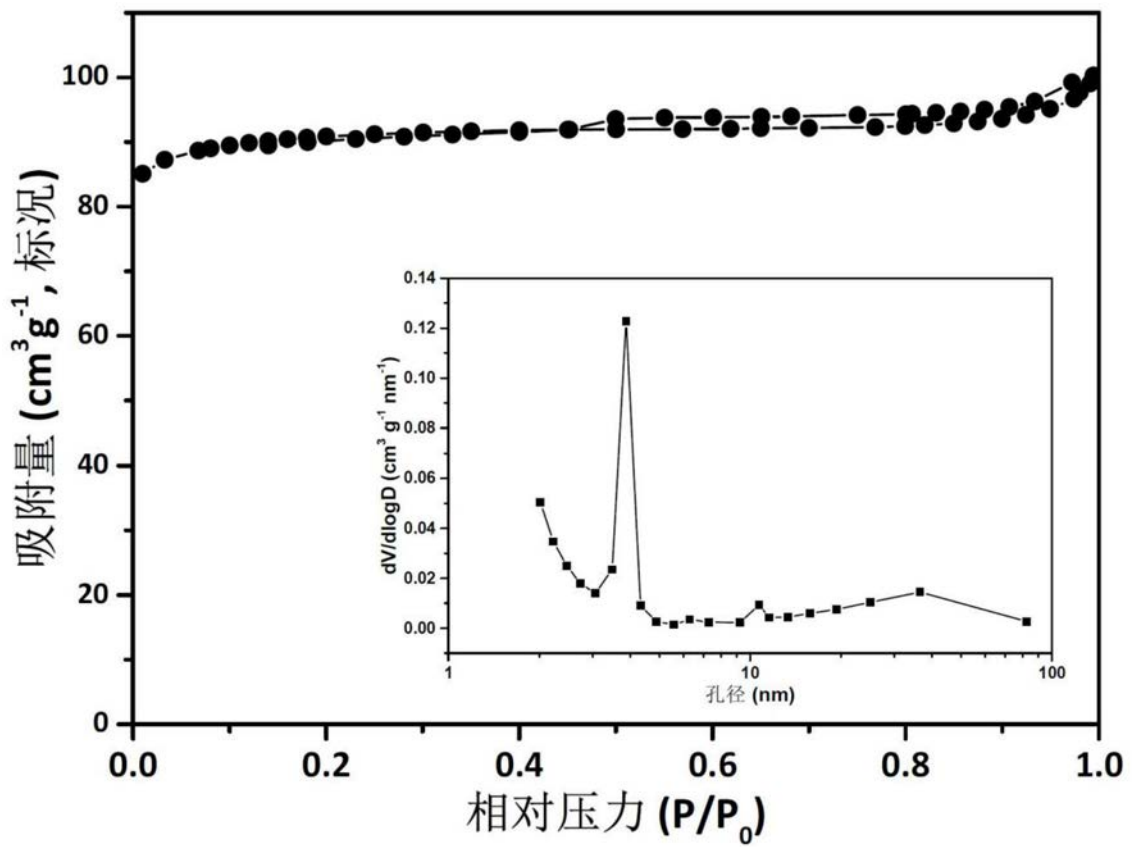


图4