



# (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105460952 B

(45)授权公告日 2018.05.11

(21)申请号 201410407698.9

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2014.08.19

C01B 39/40(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

B01J 29/40(2006.01)

申请公布号 CN 105460952 A

C07C 1/20(2006.01)

(43)申请公布日 2016.04.06

C07C 6/06(2006.01)

(73)专利权人 神华集团有限责任公司

C07C 11/02(2006.01)

地址 100011 北京市东城区安外西滨河路

C07C 15/02(2006.01)

22号神华大厦

审查员 刘丹

专利权人 北京低碳清洁能源研究所

(72)发明人 田大勇 孙守理 龙俊英 秦绍东

孙琦

(74)专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司 11283

代理人 李婉婉 金迪

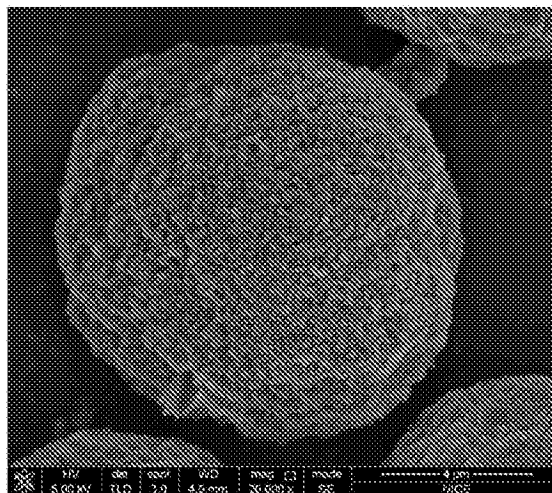
权利要求书1页 说明书11页 附图3页

## (54)发明名称

一种ZSM-5分子筛材料的制备方法及其方法制备而得的ZSM-5分子筛材料

## (57)摘要

本发明公开了一种ZSM-5分子筛材料的制备方法,该方法先将硅源以及可选的铝源于碱性环境中进行回流反应,得到初级凝胶,然后向初级凝胶中先后引入结构导向剂和聚乙二醇,再进行水热晶化。本发明还提供了一种氢型ZSM-5分子筛及其应用和一种甲醇转化方法。本发明提供的制备ZSM-5分子筛的方法能得到具有微纳米等级结构的ZSM-5分子筛材料;并且,由此制备的分子筛进行离子交换转变成氢型分子筛后作为催化剂使用时,显示出较长的使用寿命和较高的催化活性;另外,该方法的工艺流程简洁,所用原料来源广泛且成本低。



1. 一种ZSM-5分子筛材料的制备方法,该方法包括以下步骤:
  - (1) 将一种混合物进行回流,得到初级凝胶,所述混合物含有硅源、碱、水以及铝源;
  - (2) 将所述初级凝胶与结构导向剂混合,所述硅源以 $\text{SiO}_2$ 计,所述铝源以 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 计,所述碱以氧化物计,铝源、硅源、碱、结构导向剂和水的摩尔比为1-10:200:2-8:10-20:10000-30000;
  - (3) 将步骤(2)得到的混合物与聚乙二醇混合;
  - (4) 将步骤(3)得到的混合物进行水热晶化;
  - (5) 将水热晶化得到的混合物进行固液分离,将得到的固体进行干燥以及可选的焙烧,得到所述ZSM-5分子筛材料。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中,步骤(3)中所述聚乙二醇与步骤(1)中所述水的重量比为0.25-4:1。
3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,步骤(3)中,所述混合在室温下进行,所述混合的时间为1-4小时。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述硅源为硅酸钠、正硅酸乙酯和白炭黑中的一种或两种以上;  
所述铝源为铝酸钠、硝酸铝和硫酸铝中的一种或两种以上。
5. 根据权利要求1或4所述的方法,其中,所述碱为氢氧化钠和/或氢氧化钾。
6. 根据权利要求1或4所述的方法,其中,所述结构导向剂为水溶性季铵盐。
7. 根据权利要求6所述的方法,其中,所述结构导向剂为四丙基溴化铵。
8. 根据权利要求1或4所述的方法,其中,步骤(1)中,所述回流的温度为55-85℃,所述回流的时间为24-48小时。
9. 根据权利要求1所述的方法,其中,步骤(2)中,所述混合在室温下进行,所述混合的时间为1-4小时。
10. 根据权利要求1所述的方法,其中,步骤(4)中,所述水热晶化在150-200℃的温度下进行,所述水热晶化的时间为12-48小时。
11. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述干燥在80-120℃的温度下进行,所述焙烧在450-600℃的温度下进行。
12. 由权利要求1-11中任意一项所述的方法制备的ZSM-5分子筛材料。
13. 一种氢型ZSM-5分子筛材料,该氢型ZSM-5分子筛材料由权利要求12所述的ZSM-5分子筛材料经离子交换而形成。
14. 权利要求13所述的氢型ZSM-5分子筛材料作为歧化反应、烷基化反应或者甲醇转化反应的催化剂的应用。
15. 一种甲醇转化方法,该方法包括在甲醇转化反应条件下,将甲醇与权利要求13所述的氢型ZSM-5分子筛材料接触。

## 一种ZSM-5分子筛材料的制备方法及其方法制备而得的ZSM-5分子筛材料

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种ZSM-5分子筛材料的制备方法以及所述方法制备而得的ZSM-5分子筛材料,本发明还涉及一种氢型ZSM-5分子筛材料及其应用,本发明进一步涉及一种甲醇转化方法。

### 背景技术

[0002] ZSM-5分子筛是一种具有MFI结构的硅铝酸盐分子筛材料,由于其具有独特的孔道结构、优良的热稳定性和强酸性,被广泛应用于炼油及化工反应过程中。

[0003] ZSM-5分子筛具有0.5-0.6纳米的中等微孔结构,非常适合择形性催化反应,尤其在甲醇转化反应、歧化反应(如甲苯歧化反应)和烷基化反应(如甲苯烷基化反应)等反应中显示出良好的催化效果。

[0004] 但是,微孔结构不利于分子在ZSM-5晶体内的扩散,导致分子筛易于积碳失活,影响使用寿命,限制了ZSM-5分子筛在催化过程中的应用。另外,分子筛的粒径也对其催化性能具有影响。一般而言,粒径越大的晶体,扩散路径越长,积碳越明显。

[0005] 纳米晶体具有空间尺度小的优点,可以有效克服以上缺点。但是,工业生产上纳米晶体面临产品分离的难题,因为普通滤布很难分离纳米晶体,采用离心和/或膜分离显然会导致生产成本大幅上升。

[0006] 使纳米晶体聚集在一起形成微米级聚集体(即,形成微纳米等级结构),既可以保留纳米晶体在减少内扩散方面的优势,也可以利用微米级聚集体尺度较大的优点,使产品易于分离。

[0007] 因此,合成具有微纳米等级结构的ZSM-5分子筛成为研究人员关注的热点之一。

[0008] CN102001678A公开了一种中孔ZSM-5沸石微球的制备方法,该方法首先将纳米二氧化硅进行表面硅烷化处理,然后将其与四丙基溴化铵和水回流反应一段时间后,与异丙醇铝和碱混合,接着再回流反应一段时间,得到硅铝凝胶,将硅铝凝胶进行水热晶化,从水热晶化混合物中分离出固体,将收集到的固体进行干燥和焙烧之后,得到中孔ZSM-5沸石微球。

[0009] Teng Xue等(Microporous and Mesoporous Material,156(2012):97-105)报道了采用晶种诱导法制备具有晶间介孔的ZSM-5分子筛聚集体。Jinjin Zhao等(Journal of Material Chemistry,19(2009):7614-7616)报道了由聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)制备具有微纳米等级结构的ZSM-5分子筛材料。Jia Hua等(Chem.Mater.,21(2009):2344-2348)报道了在水解反应过程中引入F127(即, $\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$ ),从而制备具有微纳米等级结构的ZSM-5分子筛材料。

[0010] 但是,现有的制备具有微纳米等级结构的ZSM-5分子筛材料的方法,其制备过程仍然较为复杂,并且一些方法所使用的原料来源不广且成本较高。

## 发明内容

[0011] 本发明的目的在于提供一种制备ZSM-5分子筛材料的方法,该方法能制备具有微纳米等级结构的ZSM-5分子筛材料,并且制备过程简洁,所用原料来源广泛且成本不高。

[0012] 本发明的发明人在研究过程中发现,在制备ZSM-5分子筛时,先将硅源以及可选的铝源于碱性环境中进行回流,得到初级凝胶,然后向初级凝胶中先后引入结构导向剂和聚乙二醇,再进行水热晶化,能得到具有微纳米等级结构的ZSM-5分子筛材料;并且,由此制备的分子筛材料经离子交换转变成氢型分子筛后作为催化剂使用时,显示出较长的使用寿命。在此基础上完成了本发明。

[0013] 根据本发明的第一个方面,本发明提供了一种ZSM-5分子筛材料的制备方法,该方法包括以下步骤:

[0014] (1) 将一种混合物进行回流,得到初级凝胶,所述混合物含有硅源、碱、水以及可选的铝源;

[0015] (2) 将所述初级凝胶与结构导向剂混合,所述硅源以 $\text{SiO}_2$ 计,所述铝源以 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 计,所述碱以氧化物计,铝源、硅源、碱、结构导向剂和水的摩尔比为0-10:200:2-8:10-20:10000-30000;

[0016] (3) 将步骤(2)得到的混合物与聚乙二醇混合;

[0017] (4) 将步骤(3)得到的混合物进行水热晶化;

[0018] (5) 将水热晶化得到的混合物进行固液分离,将得到的固体进行干燥以及可选的焙烧,得到所述ZSM-5分子筛材料。

[0019] 根据本发明的第二个方面,本发明提供了一种由本发明的方法制备的ZSM-5分子筛材料。

[0020] 根据本发明的第三个方面,本发明提供了一种氢型ZSM-5分子筛材料,该氢型ZSM-5分子筛材料由本发明提供的ZSM-5分子筛材料经离子交换而形成。

[0021] 根据本发明的第四个方面,本发明提供了所述氢型ZSM-5分子筛材料作为歧化反应、烷基化反应或者甲醇转化反应的催化剂的应用。

[0022] 根据本发明的第五个方面,本发明提供了一种甲醇转化方法,该方法包括在甲醇转化反应条件下,将甲醇与本发明提供的氢型ZSM-5分子筛材料接触。

[0023] 根据本发明的ZSM-5分子筛材料的制备方法,所使用的原料来源广泛且价格低廉。并且,根据本发明的制备方法,工艺流程简洁,一方面无需对反应原料进行前处理,另一方面各步反应得到的混合物无需进行分离即可直接用于下一步反应。另外,根据本发明的制备方法,水热晶化得到的混合物采用能耗较低的方法(如过滤)即可实现固液分离。因而,本发明的ZSM-5分子筛材料的制备方法成本低,并且易于实施,适于规模化生产。

[0024] 更重要的是,采用本发明的方法制备的ZSM-5分子筛材料经离子交换转变成成为氢型分子筛之后,作为催化剂使用时,显示出较长的使用寿命,同时也具有较好的催化活性。

## 附图说明

[0025] 附图是用来提供对本发明的进一步理解,并且构成说明书的一部分,与下面的具体实施方式一起用于解释本发明,但并不构成对本发明的限制。

[0026] 图1是为ZSM-5分子筛材料的XRD衍射谱图,其中,曲线A为实施例1制备的ZSM-5分子筛材料的XRD谱图;曲线B为购自南开催化剂厂的ZSM-5分子筛的XRD谱图。

[0027] 图2为实施例1制备的ZSM-5分子筛材料低倍率的SEM照片。

[0028] 图3为实施例1制备的ZSM-5分子筛材料表面高倍率的SEM照片。

[0029] 图4为实施例2制备的ZSM-5分子筛材料表面高倍率的SEM照片。

[0030] 图5为实施例3制备的ZSM-5分子筛材料表面高倍率的SEM照片。

### 具体实施方式

[0031] 根据本发明的第一个方面,本发明提供了一种ZSM-5分子筛材料的制备方法,该方法包括以下步骤:

[0032] (1) 将一种混合物进行回流,得到初级凝胶,所述混合物含有硅源、碱、水以及可选的铝源;

[0033] (2) 将所述初级凝胶与结构导向剂混合,所述硅源以 $\text{SiO}_2$ 计,所述铝源以 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 计,所述碱以氧化物计,铝源、硅源、碱、结构导向剂和水的摩尔比为0-10(优选为1-8):200:2-8:10-20:10000-30000;

[0034] (3) 将步骤(2)得到的混合物与聚乙二醇混合;

[0035] (4) 将步骤(3)得到的混合物进行水热晶化;

[0036] (5) 将水热晶化得到的混合物进行固液分离,将得到的固体进行干燥以及可选的焙烧,得到所述ZSM-5分子筛材料。

[0037] 本发明中,术语“可选”表示非必要,可以理解为含或不含,包括或者不包括。

[0038] 所述硅源可以为硅酸钠、正硅酸乙酯和白炭黑中的一种或两种以上,优选为硅酸钠。在采用硅酸钠作为硅源时,优选使用以水玻璃形式提供的硅酸钠。

[0039] 所述铝源可以为水溶性铝酸盐和/或无机酸的水溶性铝盐。具体地,所述铝源可以为铝酸钠、硝酸铝和硫酸铝中的一种或两种以上,优选为铝酸钠。

[0040] 所述碱为无机碱,可以为氢氧化钠和/或氢氧化钾,优选为氢氧化钠。

[0041] 所述结构导向剂可以为ZSM-5分子筛合成领域中常用的结构导向剂,优选为水溶性季铵盐,更优选为四丙基溴化铵。

[0042] 所述聚乙二醇的用量可以根据所述混合物的组成进行选择。优选地,聚乙二醇与所述混合物中的水的重量比为0.25-4:1。更优选地,聚乙二醇与所述混合物中的水的重量比为0.25-3:1。聚乙二醇起到表面活性剂的作用,其数均分子量优选为200-20000。本发明中,数均分子量采用凝胶渗透色谱法测定。

[0043] 步骤(1)中,所述回流的温度可以为55-85℃。所述水解的时间可以根据回流的温度进行选择,以能够使水溶液形成初级凝胶为准。一般地,所述水解的时间可以为24-48小时。

[0044] 步骤(2)中,所述混合一般在室温(一般为10-40℃)下进行。所述混合的时间随进行混合的温度而定,一般可以为1-4小时,优选为3-4小时。

[0045] 步骤(3)中,所述混合以能将步骤(2)得到的混合物与聚乙二醇混合均匀为准。一般地,所述混合可以在室温(一般为10-40℃)下进行。所述混合的时间可以为1-4小时,优选为3-4小时。

[0046] 步骤(4)中,所述水热晶化可以在ZSM-5分子筛的常规水热晶化条件下进行,没有特别限定。一般地,所述水热晶化可以在150-200℃的温度下进行。所述水热晶化的时间随水热晶化的温度而定。一般地,所述水热晶化的时间可以为12-48小时,优选为24-48小时。

[0047] 水热晶化得到的混合物可以采用常规的分选方法进行固液分离,以分离出其中的固体。根据本发明的方法,采用过滤即可实现固液分离。

[0048] 固液分离得到的固体可以在常规条件下进行干燥以及可选的焙烧,从而得到所述ZSM-5分子筛材料。具体地,所述干燥可以在80-120℃的温度下进行,所述干燥的时间可以根据干燥的温度进行选择,一般可以为8-12小时。所述焙烧的目的主要在于脱除分子筛合成过程中残留在分子筛孔道中的物质,例如结构导向剂,可以根据具体使用要求确定是否进行焙烧。优选在干燥完成后进行焙烧。所述焙烧可以在450-600℃的温度下进行,所述焙烧的持续时间可以根据焙烧的温度进行选择,一般可以为2-5小时。所述焙烧一般在空气气氛中进行。

[0049] 根据本发明的第二个方面,本发明提供了一种由本发明的方法制备的ZSM-5分子筛材料。

[0050] 根据本发明的ZSM-5分子筛材料具有微纳米等级结构,为由纳米级ZSM-5晶体形成的微米级聚集体。

[0051] 根据本发明的第三个方面,本发明提供了一种氢型ZSM-5分子筛材料,该氢型ZSM-5分子筛材料由采用本发明的制备方法制备的ZSM-5分子筛材料经离子交换而形成。

[0052] 采用本发明的方法制备的ZSM-5分子筛材料为非氢型,可以通过离子交换将其转变成成为氢型。本发明对于离子交换的方法没有特别限定,可以采用常规方法进行。例如,可以将本发明的方法制备的ZSM-5分子筛材料进行铵交换,转变成成为铵型ZSM-5分子筛材料,然后进行焙烧,从而得到氢型ZSM-5分子筛材料。

[0053] 本发明的ZSM-5分子筛材料经离子交换转化为氢型ZSM-5分子筛材料在用作催化剂时,如作为歧化反应、烷基化反应或者甲醇转化反应的催化剂时,显示出较长的使用寿命,同时也具有较高的催化活性。

[0054] 根据本发明的第四个方面,本发明提供了本发明提供的氢型ZSM-5分子筛材料作为歧化反应、烷基化反应或者甲醇转化反应的催化剂的应用。

[0055] 所述歧化反应如甲苯歧化反应,所述烷基化反应如甲苯烷基化反应,所述甲醇转化反应如甲醇转化制烯烃、芳烃和/或汽油的反应。

[0056] 在将本发明的氢型分子筛材料作为上述反应的催化剂时,反应可以在常规条件下进行,没有特别限定。

[0057] 根据本发明的第五个方面,本发明提供了一种甲醇转化方法,该方法包括在甲醇转化反应条件下,将甲醇与本发明提供的氢型ZSM-5分子筛材料接触。

[0058] 本发明的甲醇转化方法,对于将甲醇与氢型ZSM-5分子筛材料接触的条件没有特别限定,可以在常规的甲醇转化反应条件下进行。

[0059] 以下结合实施例详细说明本发明,但并不因此限制本发明的范围。

[0060] 以下实施例和对比例中,在购自Rigaku的型号为D/max-2600/pc的X-射线衍射仪上进行X-射线衍射分析(XRD),在购自Rigaku的型号为ZSX Primus II的X-射线荧光光谱仪上进行X-射线荧光光谱分析(XRF)。

[0061] 以下实施例和对比例中,在购自FEI的型号为Nova Nano SEM450的扫描电子显微镜(SEM)上对制备的分子筛的形貌进行观察。

[0062] 以下实施例和对比例中,采用氮气吸附法,在购自Micromeritics的型号为tristarII3020-M的比表面分析仪上测定比表面积。

[0063] 实施例1-13用于说明本发明。

[0064] 实施例1

[0065] 将水玻璃、铝酸钠、氢氧化钠和去离子水加入三口烧瓶中,于油浴中在75℃搅拌回流反应24小时。然后,向三口烧瓶中加入四丙基溴化铵作为结构导向剂,在室温(为25℃)继续搅拌反应4小时。其中,以 $Al_2O_3$ 计的铝酸钠、以 $SiO_2$ 计的水玻璃、以 $Na_2O$ 计的氢氧化钠、四丙基溴化铵和水的摩尔比为5:200:5:15:20000。接着,向三口烧瓶中加入聚乙二醇(数均分子量为2000,聚乙二醇与水的重量比为1:1),在室温(为25℃)搅拌4小时,形成均匀的溶胶。将得到的溶胶装入密闭反应釜中,于165℃晶化48小时。将晶化得到的混合物进行过滤,将得到的固体在室温(为25℃)下用去离子水进行洗涤后,于120℃干燥8小时,然后在550℃焙烧3小时,从而得到本发明的分子筛材料。

[0066] 将得到的分子筛材料进行XRD分析,证实该分子筛材料为ZSM-5分子筛(如图1所示,其中,曲线A为实施例1制备的ZSM-5分子筛材料,曲线B为购自南开催化剂厂的ZSM-5分子筛);XRF分析表明,该分子筛材料的 $SiO_2/Al_2O_3$ 为48。用SEM对该分子筛材料的形貌进行观察,确定该分子筛材料为由纳米晶体(如图3所示)构成的微米级聚集体(如图2所示)。采用氮气吸附法测定该分子筛材料的比表面积为 $350m^2/g$ 。

[0067] 对比例1

[0068] 将水玻璃、铝酸钠、氢氧化钠和去离子水加入三口烧瓶中,于油浴中在75℃搅拌回流反应24小时。然后,向三口烧瓶中加入四丙基溴化铵作为结构导向剂,在室温(为25℃)继续搅拌反应4小时。将得到的混合物装入密闭反应釜中,于165℃晶化48小时。将晶化得到的混合物进行过滤,将得到的固体在室温(为25℃)下用去离子水进行洗涤后,于120℃干燥8小时,然后在550℃焙烧3小时,从而得到分子筛材料。其中,以 $Al_2O_3$ 计的铝酸钠、以 $SiO_2$ 计的水玻璃、以 $Na_2O$ 计的氢氧化钠、四丙基溴化铵和水的摩尔比为5:200:5:15:20000。

[0069] 将得到的分子筛材料进行XRD分析,证实该分子筛材料为ZSM-5分子筛;XRF分析表明,该分子筛材料的 $SiO_2/Al_2O_3$ 为45。用XRD对该分子筛材料的形貌进行观察,确定该分子筛材料为ZSM-5。采用氮气吸附法测定该分子筛材料的比表面积为 $320m^2/g$ 。用SEM对该分子筛材料的形貌进行观察,确定该分子筛材料为5-10微米的ZSM-5分子筛单晶。

[0070] 对比例2

[0071] 将水玻璃、铝酸钠、氢氧化钠和去离子水加入三口烧瓶中,于油浴中在75℃搅拌回流反应24小时。然后,向三口烧瓶中加入四丙基溴化铵和聚乙二醇(数均分子量为2000,聚乙二醇与水的重量比为1:1),在室温继续搅拌反应4小时。其中,以 $Al_2O_3$ 计的铝酸钠、以 $SiO_2$ 计的水玻璃、以 $Na_2O$ 计的氢氧化钠、四丙基溴化铵和水的摩尔比为5:200:5:15:20000。将得到的混合物装入密闭反应釜中,于165℃晶化48小时。将晶化得到的混合物进行过滤,将得到的固体在室温(为25℃)下用去离子水进行洗涤后,于120℃干燥8小时,然后在550℃焙烧3小时,从而得到分子筛材料。

[0072] 将得到的分子筛材料进行XRD分析,证实该分子筛材料为ZSM-5分子筛;XRF分析表

明,该分子筛材料的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为50。用SEM对该分子筛材料的形貌进行观察,确定该分子筛材料为交错生长ZSM-5孪晶。采用氮气吸附法测定该分子筛材料的比表面积为 $330\text{m}^2/\text{g}$ 。

#### [0073] 对比例3

[0074] 将水玻璃、铝酸钠、氢氧化钠、四丙基溴化铵、聚乙二醇(数均分子量为2000,聚乙二醇与水的重量比为1:1)和去离子水加入三口烧瓶中,于油浴中在 $75^\circ\text{C}$ 搅拌回流反应24小时。其中,以 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 计的铝酸钠、以 $\text{SiO}_2$ 计的水玻璃、以 $\text{Na}_2\text{O}$ 计的氢氧化钠、四丙基溴化铵和水的摩尔比为5:200:5:15:20000。将得到的混合物装入密闭反应釜中,于 $165^\circ\text{C}$ 晶化48小时。将晶化得到的混合物进行过滤,将得到的固体在室温(为 $25^\circ\text{C}$ )下用去离子水进行洗涤后,于 $120^\circ\text{C}$ 干燥8小时,然后在 $550^\circ\text{C}$ 焙烧3小时,从而得到分子筛材料。

[0075] 将得到的分子筛材料进行XRD分析,证实该分子筛材料为ZSM-5分子筛;XRF分析表明,该分子筛材料的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为60。用SEM对该分子筛材料的形貌进行观察,确定该分子筛材料为200-500nm的ZSM-5单晶。采用氮气吸附法测定该分子筛材料的比表面积为 $340\text{m}^2/\text{g}$ 。

#### [0076] 实施例2

[0077] 将水玻璃、铝酸钠、氢氧化钠和去离子水加入三口烧瓶中,于油浴中在 $75^\circ\text{C}$ 搅拌回流反应24小时。然后,向三口烧瓶中加入四丙基溴化铵作为结构导向剂,在室温(为 $25^\circ\text{C}$ )继续搅拌反应4小时。其中,以 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 计的铝酸钠、以 $\text{SiO}_2$ 计的水玻璃、以 $\text{Na}_2\text{O}$ 计的氢氧化钠、四丙基溴化铵和水的摩尔比为3:200:5:15:20000。接着,向三口烧瓶中加入聚乙二醇(数均分子量为2000,聚乙二醇与水的重量比为1:1),在室温(为 $25^\circ\text{C}$ )搅拌4小时,形成均匀的溶胶。将得到的溶胶装入密闭反应釜中,于 $165^\circ\text{C}$ 晶化48小时。将晶化得到的混合物进行过滤,将得到的固体在室温(为 $25^\circ\text{C}$ )下用去离子水进行洗涤后,于 $120^\circ\text{C}$ 干燥8小时,然后在 $550^\circ\text{C}$ 焙烧3小时,从而得到本发明的分子筛材料。

[0078] 将得到的分子筛材料进行XRD分析,证实该分子筛材料为ZSM-5分子筛;XRF分析表明,该分子筛材料的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为75。用SEM对该分子筛材料的形貌进行观察,确定该分子筛材料为由纳米晶体(如图4所示)构成的微米级聚集体。采用氮气吸附法测定该分子筛材料的比表面积为 $360\text{m}^2/\text{g}$ 。

#### [0079] 实施例3

[0080] 将水玻璃、铝酸钠、氢氧化钠和去离子水加入三口烧瓶中,于油浴中在 $75^\circ\text{C}$ 搅拌回流反应24小时。然后,向三口烧瓶中加入四丙基溴化铵作为结构导向剂,在室温(为 $25^\circ\text{C}$ )继续搅拌反应4小时。其中,以 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 计的铝酸钠、以 $\text{SiO}_2$ 计的水玻璃、以 $\text{Na}_2\text{O}$ 计的氢氧化钠、四丙基溴化铵和水的摩尔比为1.5:200:5:15:20000。接着,向三口烧瓶中加入聚乙二醇(数均分子量为2000,聚乙二醇与水的重量比为1:1),在室温(为 $25^\circ\text{C}$ )搅拌4小时,形成均匀的溶胶。将得到的溶胶装入密闭反应釜中,于 $165^\circ\text{C}$ 晶化48小时。将晶化得到的混合物进行过滤,将得到的固体在室温(为 $25^\circ\text{C}$ )下用去离子水进行洗涤后,于 $120^\circ\text{C}$ 干燥8小时,然后在 $550^\circ\text{C}$ 焙烧3小时,从而得到本发明的分子筛材料。

[0081] 将得到的分子筛材料进行XRD分析,证实该分子筛材料为ZSM-5分子筛;XRF分析表明,该分子筛材料的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为147。用SEM对该分子筛材料的形貌进行观察,确定该分子筛材料为由纳米晶体(如图5所示)构成的微米级聚集体。采用氮气吸附法测定该分子筛材料的比表面积为 $372\text{m}^2/\text{g}$ 。

#### [0082] 实施例4



[0083] 将水玻璃、铝酸钠、氢氧化钠和去离子水加入三口烧瓶中,于油浴中在75℃搅拌回流反应24小时。然后,向三口烧瓶中加入四丙基溴化铵作为结构导向剂,在室温(为25℃)下继续搅拌反应4小时。其中,以 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 计的铝酸钠、以 $\text{SiO}_2$ 计的水玻璃、以 $\text{Na}_2\text{O}$ 计的氢氧化钠、四丙基溴化铵和水的摩尔比为5:200:5:15:20000。接着,向三口烧瓶中加入聚乙二醇(数均分子量为800,聚乙二醇与水的重量比为2.5:1),在室温(为25℃)下搅拌4小时,形成均匀的溶胶。将得到的溶胶装入密闭反应釜中,于180℃晶化48小时。将晶化得到的混合物进行过滤,将得到的固体在室温(为25℃)下用去离子水进行洗涤后,于120℃干燥8小时,然后在550℃焙烧3小时,从而得到本发明的分子筛材料。

[0084] 将得到的分子筛材料进行XRD分析,证实该分子筛材料为ZSM-5分子筛;XRF分析表明,该分子筛材料的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为52。用SEM对该分子筛材料的形貌进行观察,确定该分子筛材料为由纳米晶体构成的微米级聚集体。采用氮气吸附法测定该分子筛材料的比表面积为 $343\text{m}^2/\text{g}$ 。

#### [0085] 实施例5

[0086] 将水玻璃、铝酸钠、氢氧化钠和去离子水加入三口烧瓶中,于油浴中在75℃搅拌回流反应24小时。然后,向三口烧瓶中加入四丙基溴化铵作为结构导向剂,在室温(为25℃)继续搅拌反应4小时。其中,以 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 计的铝酸钠、以 $\text{SiO}_2$ 计的水玻璃、以 $\text{Na}_2\text{O}$ 计的氢氧化钠、四丙基溴化铵和水的摩尔比为5:200:5:15:20000。接着,向三口烧瓶中加入聚乙二醇(数均分子量为800,聚乙二醇与水的重量比为0.5:1),在室温(为25℃)搅拌4小时,形成均匀的溶胶。将得到的溶胶装入密闭反应釜中,于180℃晶化48小时。将晶化得到的混合物进行过滤,将得到的固体在室温(为25℃)下用去离子水进行洗涤后,于120℃干燥10小时,然后在550℃焙烧3小时,从而得到本发明的分子筛材料。

[0087] 将得到的分子筛材料进行XRD分析,证实该分子筛材料为ZSM-5分子筛;XRF分析表明,该分子筛材料的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为47。用SEM对该分子筛材料的形貌进行观察,确定该分子筛材料为由纳米晶体构成的微米级聚集体。采用氮气吸附法测定该分子筛材料的比表面积为 $357\text{m}^2/\text{g}$ 。

#### [0088] 实施例6

[0089] 将水玻璃、铝酸钠、氢氧化钠和去离子水加入三口烧瓶中,于油浴中在75℃搅拌回流反应24小时。然后,向三口烧瓶中加入四丙基溴化铵作为结构导向剂,在室温(为25℃)继续搅拌反应4小时。其中,以 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 计的铝酸钠、以 $\text{SiO}_2$ 计的水玻璃、以 $\text{Na}_2\text{O}$ 计的氢氧化钠、四丙基溴化铵和水的摩尔比为5:200:5:15:20000。接着,向三口烧瓶中加入聚乙二醇(数均分子量为20000,聚乙二醇与水的重量比为0.25:1),在室温(为25℃)搅拌4小时,形成均匀的溶胶。将得到的溶胶装入密闭反应釜中,于180℃晶化48小时。将晶化得到的混合物进行过滤,将得到的固体在室温(为25℃)下用去离子水进行洗涤后,于120℃干燥12小时,然后在550℃焙烧3小时,从而得到本发明的分子筛材料。

[0090] 将得到的分子筛材料进行XRD分析,证实该分子筛材料为ZSM-5分子筛;XRF分析表明,该分子筛材料的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为47。用SEM对该分子筛材料的形貌进行观察,确定该分子筛材料为由纳米晶体构成的微米级聚集体。采用氮气吸附法测定该分子筛材料的比表面积为 $362\text{m}^2/\text{g}$ 。

#### [0091] 实施例7

[0092] 将水玻璃、铝酸钠、氢氧化钠和去离子水加入三口烧瓶中,于油浴中在75℃搅拌回流反应24小时。然后,向三口烧瓶中加入四丙基溴化铵作为结构导向剂,在室温(为25℃)继续搅拌反应4小时。其中,以 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 计的铝酸钠、以 $\text{SiO}_2$ 计的水玻璃、以 $\text{Na}_2\text{O}$ 计的氢氧化钠、四丙基溴化铵和水的摩尔比为7:200:5:15:20000。接着,向三口烧瓶中加入聚乙二醇(数均分子量为200,聚乙二醇与水的重量比为0.25:1),在室温(为25℃)搅拌4小时,形成均匀的溶胶。将得到的溶胶装入密闭反应釜中,于180℃晶化48小时。将晶化得到的混合物进行过滤,将得到的固体在室温(为25℃)下用去离子水进行洗涤后,于120℃干燥10小时,然后在550℃焙烧3小时,从而得到本发明的分子筛材料。

[0093] 将得到的分子筛材料进行XRD分析,证实该分子筛材料为ZSM-5分子筛;XRF分析表明,该分子筛材料的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为35。用SEM对该分子筛材料的形貌进行观察,确定该分子筛材料为由纳米晶体构成的微米级聚集体。采用氮气吸附法测定该分子筛材料的比表面积为 $378\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0094] 实施例8

[0095] 将水玻璃、硝酸铝、氢氧化钠和去离子水加入三口烧瓶中,于油浴中在85℃搅拌回流反应30小时。然后,向三口烧瓶中加入四丙基溴化铵作为结构导向剂,在室温(为25℃)继续搅拌3小时。其中,以 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 计的硝酸铝、以 $\text{SiO}_2$ 计的水玻璃、以 $\text{Na}_2\text{O}$ 计的氢氧化钠、四丙基溴化铵和水的摩尔比为5:200:8:20:15000。接着,向三口烧瓶中加入聚乙二醇(数均分子量为800,聚乙二醇与水的重量比为3:1),在室温(为25℃)搅拌4小时,形成均匀的溶胶。将得到的溶胶装入密闭反应釜中,于200℃晶化24小时。将晶化得到的混合物进行过滤,将得到的固体在室温(为25℃)下用去离子水进行洗涤后,于120℃干燥10小时,然后在550℃焙烧3小时,从而得到本发明的分子筛材料。

[0096] 将得到的分子筛材料进行XRD分析,证实该分子筛材料为ZSM-5分子筛;XRF分析表明,该分子筛材料的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为70。用SEM对该分子筛材料的形貌进行观察,确定该分子筛材料为由纳米晶体构成的微米级聚集体。采用氮气吸附法测定该分子筛材料的比表面积为 $328\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0097] 实施例9

[0098] 将水玻璃、硫酸铝、氢氧化钠和去离子水加入三口烧瓶中,于油浴中在60℃搅拌回流反应48小时。然后,向三口烧瓶中加入四丙基溴化铵作为结构导向剂,在室温(为25℃)继续搅拌反应4小时。以 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 计的硫酸铝、以 $\text{SiO}_2$ 计的水玻璃、以 $\text{Na}_2\text{O}$ 计的氢氧化钠、四丙基溴化铵和水的摩尔比为2:200:3:10:25000。接着,向三口烧瓶中加入聚乙二醇(数均分子量为10000,聚乙二醇与水的重量比为0.5:1),在室温(为25℃)搅拌3小时,形成均匀的溶胶。将得到的溶胶装入密闭反应釜中,于160℃晶化24小时。将晶化得到的混合物进行过滤,将得到的固体在室温(为25℃)下用去离子水进行洗涤后,于120℃干燥10小时,然后在550℃焙烧3小时,从而得到本发明的分子筛材料。

[0099] 将得到的分子筛材料进行XRD分析,证实该分子筛材料为ZSM-5分子筛;XRF分析表明,该分子筛材料的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为80。用SEM对该分子筛材料的形貌进行观察,确定该分子筛材料为由纳米晶体构成的微米级聚集体。采用氮气吸附法测定该分子筛材料的比表面积为 $310\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0100] 实施例1-9的结果证实,采用本发明的ZSM-5分子筛材料的制备方法能够制备具有

微纳米等级结构的ZSM-5分子筛材料。

[0101] 实施例10

[0102] (1) 将实施例1合成的分子筛样品用 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 进行离子交换,转换成铵型ZSM-5分子筛材料,然后在 $450^\circ\text{C}$ 焙烧3小时,从而得到本发明的氢型ZSM-5分子筛材料。

[0103] (2) 将步骤(1)制备的氢型ZSM-5分子筛材料放入固定床反应器中,形成催化剂床层。将原料甲醇经过流量计量泵后在作为载气的氮气的携带下进入预热炉,并在预热炉内汽化成气体,然后进入固定床反应器内进行反应。其中,甲醇与氮气的体积比为1:1,甲醇的重量空速为 $1.7\text{h}^{-1}$ ,温度为 $460^\circ\text{C}$ ,压力为 $0.1\text{MPa}$ (以表压计)。

[0104] 从固定床反应器输出的反应产物采用在线气相色谱仪进行分析,计算二甲基醚(DME)的选择性,结果在表1中列出。其中,二甲基醚是催化剂失活的标志,二甲基醚选择性的提高表明甲醇脱水能力变差。

[0105] 对比例4

[0106] 采用与实施例10步骤(2)相同的方法进行甲醇转化反应,不同的是,采用购自南开催化剂厂的ZSM-5分子筛,该分子筛材料的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为46,该ZSM-5分子筛的晶粒大小为 $2\text{-}3\mu\text{m}$ 。采用氮气吸附法测定该分子筛材料的比表面积为 $342\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0107] 从固定床反应器输出的反应产物采用在线气相色谱仪进行分析,计算二甲基醚(DME)的选择性,结果在表1中列出。

[0108] 表1

实施例 10		对比例 4	
反应时间 (h)	DME 选择性 (%)	反应时间 (h)	DME 选择性 (%)
2.5	0	2.5	0
6	0	4	0
13.5	0.08	8	0
18	0.12	12.5	0.1
23	0	13	0.1
30.75	0.14	13.5	11.3
60	0.12	14.8	23.9
76	0.12	17	53.05

[0109] 从表1的结果可以看出,根据本发明的氢型ZSM-5分子筛材料在作用甲醇转化反应的催化剂时,反应持续76小时之后,对DME的选择性仍然维持在很低的水平,表明催化剂仍然具有活性,因而具有较长的使用寿命。

[0111] 实施例11

[0112] 采用与实施例10步骤(1)相同的方法将实施例2制备的ZSM-5分子筛材料进行离子交换转换成氢型ZSM-5分子筛材料,然后采用与实施例10步骤(2)相同的方法进行甲醇转化反应。

[0113] 从固定床反应器输出的反应产物采用在线气相色谱仪进行分析,计算二甲基醚(DME)的选择性,结果在表2中列出。

[0114] 表2

实施例 11	
反应时间 (h)	DME 选择性 (%)
2	0
5	0
8.2	0
12.5	0.05
18.7	0
23.5	0.07
50	0.12
70	0.15

[0115] 实施例12

[0116] 采用与实施例10步骤(1)相同的方法将实施例3制备的ZSM-5分子筛材料进行离子交换转换成氢型ZSM-5分子筛材料,然后采用与实施例10步骤(2)相同的方法进行甲醇转化反应。

[0117] 从固定床反应器输出的反应产物采用在线气相色谱仪进行分析,计算二甲基醚(DME)的选择性,结果在表3中列出。

[0118] 表3

实施例 12	
反应时间 (h)	DME 选择性 (%)
2.3	0
4.5	0
8	0.12
14.5	0.05
20.7	0.04
30.5	0.03
45	0.02
70	0.10

[0120] 实施例13

[0121] 采用与实施例10步骤(1)相同的方法将实施例4制备的ZSM-5分子筛材料进行离子交换转换成氢型ZSM-5分子筛材料,然后采用与实施例10步骤(2)相同的方法进行甲醇转化反应。

[0122] 从固定床反应器输出的反应产物采用在线气相色谱仪进行分析,计算二甲基醚(DME)的选择性,结果在表4中列出。

[0123] 表4

实施例 13	
反应时间 (h)	DME 选择性 (%)
2.4	0
5.5	0
9.5	0
15.5	0.10
23.7	0
27.5	0.05
55.2	0.07
70	0.12

[0125] [0126] 实施例11-13的结果也证实,根据本发明的氢型ZSM-5分子筛材料在作用甲醇转化反应的催化剂时,能在较长的时间内将对DME的选择性维持在很低的水平,因而具有较长的使用寿命。

[0127] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于上述实施方式中的具体细节,在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,这些简单变型均属于本发明的保护范围。

[0128] 另外需要说明的是,在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征,在不矛盾的情况下,可以通过任何合适的方式进行组合,为了避免不必要的重复,本发明对各种可能的组合方式不再另行说明。

[0129] 此外,本发明的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合,只要其不违背本发明的思想,其同样应当视为本发明所公开的内容。

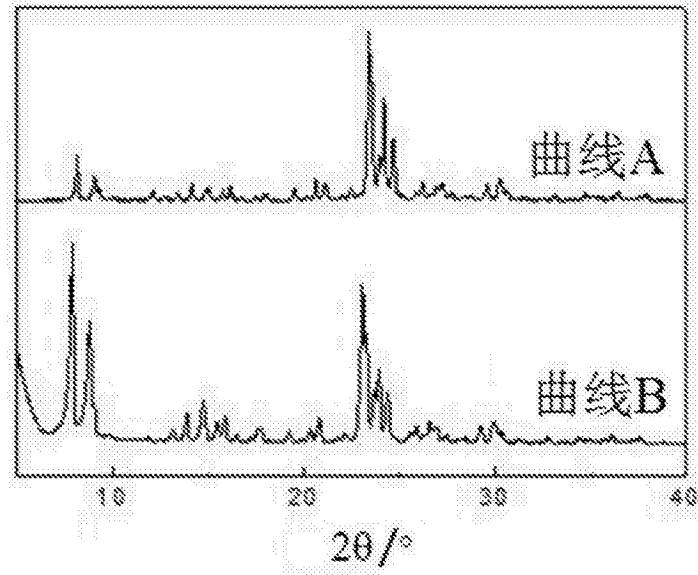


图1

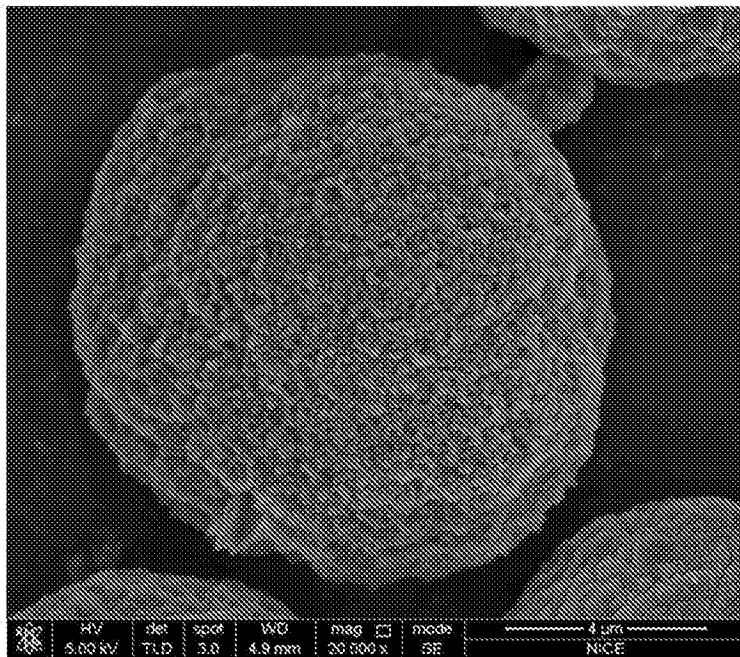


图2

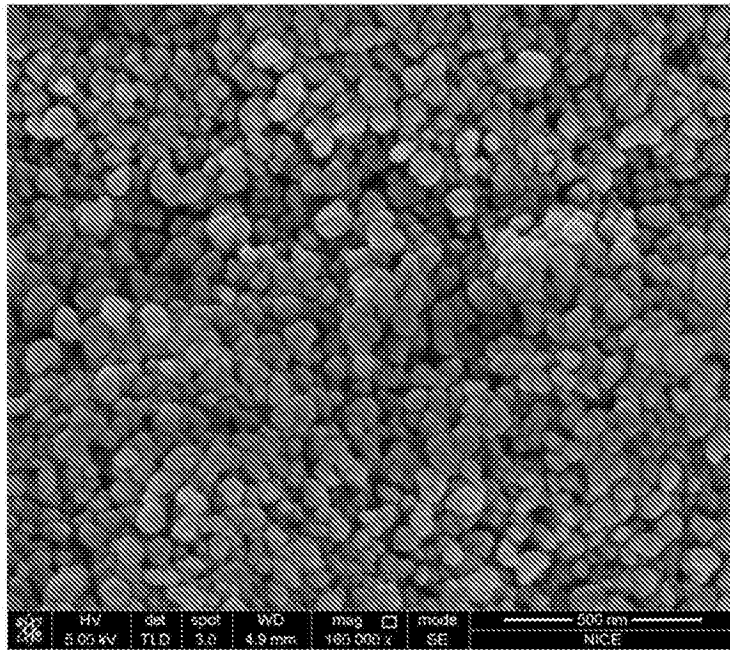


图3

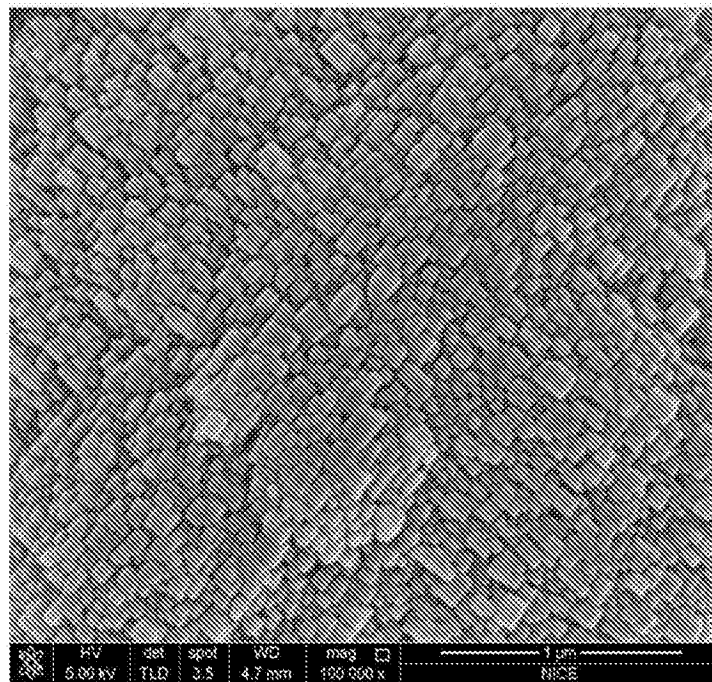


图4

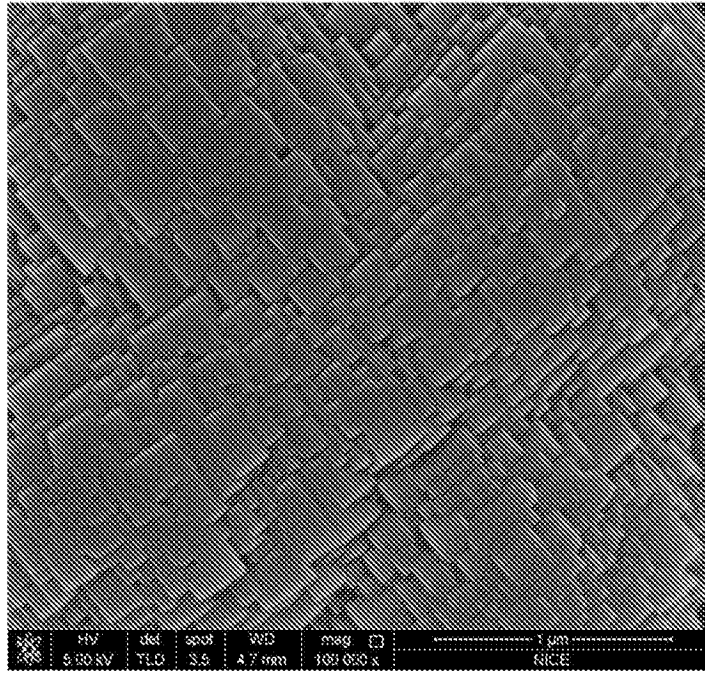


图5