

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2014 年 6 月 5 日 (05.06.2014)



(10) 国际公布号
WO 2014/082587 A1

- (51) 国际专利分类号:
C01B 39/38 (2006.01) *B01J 29/40* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2013/088055
- (22) 国际申请日: 2013 年 11 月 28 日 (28.11.2013)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201210500634.4 2012 年 11 月 29 日 (29.11.2012) CN
- (71) 申请人: 中国石油大学(北京) (CHINA UNIVERSITY OF PETROLEUM-BEIJING) [CN/CN]; 中国北京市昌平区府学路 18 号, Beijing 102249 (CN)。 中国石油天然气集团公司 (CHINA NATIONAL PETROLEUM CORPORATION) [CN/CN]; 中国北京市东城区东直门北大街 9 号, Beijing 100007 (CN)。
- (72) 发明人: 鲍晓军 (BAO, Xiaojun); 中国北京市昌平区府学路 18 号, Beijing 102249 (CN)。 岳源源 (YUE, Yuanyuan); 中国北京市昌平区府学路 18 号, Beijing 102249 (CN)。 李铁森 (LI, Tiesen); 中国北京市昌平区府学路 18 号, Beijing 102249 (CN)。 刘海燕 (LIU, Haiyan); 中国北京市昌平区府学路 18 号, Beijing 102249 (CN)。 何盛宝 (HE, Shengbao);

中国北京市东城区东直门北大街 9 号, Beijing 100007 (CN)。 于建宁 (YU, Jianning); 中国北京市东城区东直门北大街 9 号, Beijing 100007 (CN)。

- (74) 代理人: 北京三友知识产权代理有限公司 (BEIJING SANYOU INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY LTD.); 中国北京市金融街 35 号国际企业大厦 A 座 16 层, Beijing 100033 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,

[见续页]

(54) Title: ZSM-5 TYPE MOLECULAR SIEVE SYNTHESIS METHOD

(54) 发明名称: 一种 ZSM-5 型分子筛的合成方法

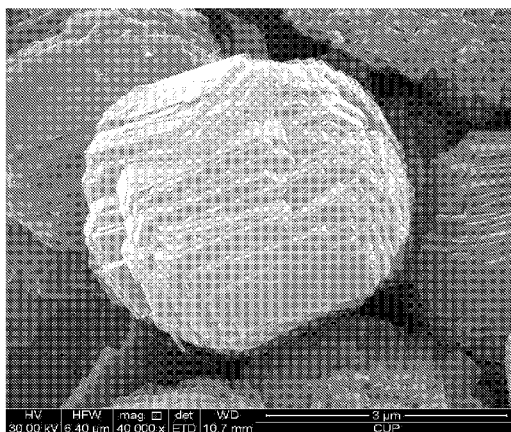


图 2 / Fig. 2

(57) Abstract: Provided is a ZSM-5 type molecular sieve synthesis method, comprising: using natural minerals as the total silicon and aluminum sources required for molecular sieve synthesis; and obtaining the ZSM-5 type molecular sieve by means of hydrothermal crystallization. The natural minerals are a mixture of a low silicon to aluminum ratio natural mineral and a high silicon to aluminum ratio natural mineral or pure silicon. Preferably, the natural minerals are natural kaolin and natural diatomite. The natural kaolin and natural diatomite are respectively roasted and activated with an acid or base, and are then mixed in a specific proportion to conduct a hydrothermal crystallization reaction so as to obtain the product ZSM-5 type molecular sieve. Compared with the common ZSM-5 type molecular sieve, the ZSM-5 type molecular sieve obtained by the above method has a crystallinity of 70%-120%, and the silicon to aluminum ratio in the produced molecular sieve can be regulated by adjusting the proportions of the two minerals in the raw material.

(57) 摘要:

[见续页]



WO 2014/082587 A1



RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, **本国际公布:**

CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, — 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。
TG)。

提供一种 ZSM—5 型分子筛的合成方法, 包括以天然矿物作为合成分子筛所需全部硅源和铝源, 经水热晶化获得 ZSM—5 型分子筛, 其中天然矿物为低硅铝比的天然矿物与高硅铝比的天然矿物或纯硅的混合物。优选的, 所述天然矿物为天然高岭土和天然硅藻土, 分别经焙烧和酸或碱活化处理后, 按一定比例混合, 在水热条件下进行晶化反应得到产物 ZSM—5 型分子筛。上述方法获得的 ZSM—5 型分子筛相对于常规 ZSM—5 型分子筛的结晶度为 70%-120%; 通过调节原料中两种矿物的比例可以调节产物分子筛的硅铝比。

一种 ZSM-5 型分子筛的合成方法

技术领域

本发明属于分子筛的合成领域，涉及一种 ZSM-5 型分子筛的合成方法，其特征在于以天然矿物为原料提供合成 ZSM-5 型分子筛所需要的全部硅源和铝源。

5 背景技术

ZSM-5 型分子筛自 1972 年由美国 Mobil 公司首次报道(USP3702886)以来，由于其独特的三维孔道结构和择形催化性能，同时具有高硅铝比、亲油疏水、高热和水热稳定性和高催化活性等特点，在石油化工、精细化工和环境保护等多个领域得到了广泛应用。

分子筛的合成方法按照原料来源可分为两类：利用化学试剂合成和利用天然矿物合成。以传统无机化学试剂为原料合成分子筛的工艺技术成熟、工艺条件易控制、产品质量高，但这些无机化学试剂大多是从天然矿物经过繁杂的反应与分离过程制得，生产工艺路线长、物耗能耗高，且大多数过程存在严重的污染排放。因此，如果能够直接以富含硅和铝的天然矿物为原料合成分子筛，不仅原料来源广泛，而且可以极大地缩短从原料到分子筛产物的合成路线，大幅降低分子筛生产过程的能耗、物耗和污染排放，并显著降低生产成本，从而为分子筛的合成开辟新的途径，具有广阔的发展前景。目前以天然矿物为原料合成分子筛的公开报道主要是在以高岭土、累托土等天然矿物为部分硅源或铝源合成分子筛。

高岭土属 1:1 型二八面体层状硅铝酸盐粘土矿物，其典型的化学组成为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，因而可以作为用于合成分子筛的硅源和铝源。累托土的基本结构单元为硅氧四面体和铝氧八面体，在单元晶层中，四面体片与八面体片的结合可以是 1:1 型或者 2:1 型，其单位晶胞的化学式为 $\text{Al}_4[\text{Si}_8\text{O}_{20}](\text{OH})_4$ ，因而也可以作为合成分子筛的硅源和铝源。

USP 6908603 公开了一种在高岭土微球上原位生长 ZSM-5 分子筛的方法，该方法的反应混合物包括煅烧过的高岭土微球、促进 Y 沸石晶体生长的晶种溶液、硅酸盐，所述反应混合物的硅铝摩尔比大于 20，pH 值高于 14。将上述混合物在一定温度下反应一段时间，得到在高岭土微球上原位生长的 ZSM-5 晶体，在所述的反应混合物体系中不含有机模板剂或 ZSM-5 分子筛晶种。

USP4091007 公开了一种用高岭土制备 ZSM-5 分子筛的方法，该方法的反应混合液包括碱金属离子、四丙基胺离子、硅源、铝源和水，其中的铝源由高岭土提供，所述的反应混合物在 75 至 205℃ 下晶化 1 小时至 60 天，可得到 ZSM-5 分子筛。

EP 0068817 报道了一种 ZSM-5 分子筛的合成方法, 该方法是用酸抽提煅烧过的高岭土作为铝源, 以季铵盐为模板剂, 在一定的温度、压力下晶化 1 至 2 天, 得到 ZSM-5 分子筛晶体, 所述的晶化温度不高于 200℃。

CN 101332995A 公布了一种基于高岭土原位晶化的 ZSM-5 分子筛制备方法, 其特征在于在改性高岭土的内外表面上以原位晶化的方式生长 ZSM-5 分子筛, 所获得的复合物中 ZSM-5 分子筛的相对结晶度为 30%至 80%, 以此获得的原位晶化 ZSM-5 分子筛具有结晶度高、晶粒小、活性高、稳定性好的特点。

CN 101462740A 公开了一种基于原位晶化制备 ZSM-5 分子筛的方法, 该方法是将含高岭土、粘结剂和水的浆液喷雾干燥制成高岭土微球, 并将制成的高岭土微球进行焙烧; 另将含富硅粘土、粘结剂和水的富硅粘土浆液经喷雾干燥制成富硅粘土微球, 并将其焙烧; 将分别煅烧后的高岭土微球和富硅粘土微球与含碱的水溶液混合后, 对所得混合物进行原位水热晶化, 得到晶化产物。采用上述方法制备的 ZSM-5 分子筛产品由于沸石含量高、介孔丰富, 可用于石油化工领域的催化剂。

山红红等(Applied Clay Science, 2009,42:439-445)以在 700℃下煅烧后的高岭土为原料原位合成了 ZSM-5 分子筛, 该分子筛晶粒形貌为板条状, 长度约为 10μm。所合成的 ZSM-5 分子筛的硅铝摩尔比为 7.7 至 32.5。

CN 101722024A 公开了一种 ZSM-5 分子筛/累托石复合材料及其制备方法, 该复合材料是利用天然累托石矿物提供合成分子筛的铝源和部分硅源, 并作为分子筛生长的基质, 经原位晶化而形成的晶体产物。在该复合材料中, ZSM-5 分子筛的质量百分含量为不低于 10%, 且 ZSM-5 分子筛的硅铝比为 20 至 60。该方法制备的复合材料具有优异的水热稳定性。

以上专利或文献以高岭土矿物或者累托土矿物为原料制备 ZSM-5 型分子筛时均需要外加部分化学硅源(如硅溶胶、水玻璃、硅酸钠等)来调节体系的硅铝比。这是因为, 在上述各方法中, 天然矿物原料大多都采用高温活化, 其中的铝氧八面体被完全破坏, 而硅氧四面体仍存在于矿物原有的片层结构中, 因此只能为反应提供铝源和极少量的硅源, 需要加入大量的化学硅源才能满足目标分子筛硅铝比的要求。另外, 采用上述专利或者文献提供的方法制备 ZSM-5 型分子筛时, 产物中仍然有大量未反应的高岭土或者累托土残留物, 将会影响分子筛的结晶度和纯度。近年来, 随着绿色化学的发展, 使用无毒无害的原料, 提高原料利用率、降低生产过程的能耗和减少污染排放已成为新型化工过程研究开发关注的焦点。在分子筛合成领域, 如果能够完全利用天然矿物中的硅铝

源，并以富含无定形氧化硅的天然矿物作为外加硅源来调节投料硅铝比，可望形成环境友好的分子筛绿色合成新技术路线。

硅藻土是硅藻在一定的光、温度和营养物质等物理化学条件下通过生物吸收水中的可溶性氧化硅，而以硅藻遗骸形式保存下来的一种生物沉积岩。硅藻土通用的理论结构式为 $\text{Mg}_8[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}](\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ，是 2:1 型的链层状结构。硅藻土的化学成分主要是无定形 SiO_2 ，经提纯、活化等预处理后可作为合成分子筛的硅源。

目前，已经有以天然矿物为原料制备 ZSM-5 型分子筛的报道，但仅利用了矿物中的部分硅铝，尚需要添加一定量的外加化学硅源或者铝源来调节硅铝比。无外加化学硅源或者铝源，完全以天然矿物为原料制备硅铝比可调的 ZSM-5 分子筛的技术尚未见报道。ZSM-5 型分子筛是石油化工领域中应用广泛的分子筛材料，研究开发完全以天然矿物为原料合成 ZSM-5 型分子筛的技术，有着广阔的应用前景。

发明内容

为解决上述问题，本发明提供了一种 ZSM-5 型分子筛的合成方法，其特征在于，利用天然矿物提供分子筛合成所需的全部硅源和铝源，经水热晶化而获得 ZSM-5 型分子筛，其中所述的天然矿物为低硅铝比的天然矿物与高硅铝比的天然矿物或纯硅的混合物。

在本发明的一个技术方案中，所述的低硅铝比的天然矿物为硅铝的摩尔比在 10 以下的天然矿物；所述高硅铝比的天然矿物是指硅铝摩尔比在 30 以上的天然矿物。

在本发明的进一步技术方案中，所述的低硅铝比的天然矿物为高岭土、蒙脱土、膨润土、凹凸棒和/或累托土，高硅铝比的天然矿物为硅藻土和/或白炭黑。

在本发明的一个具体技术方案中，所述的低硅铝比的天然矿物为高岭土，高硅铝比的天然矿物为硅藻土。

本发明方法可得到具有不同结晶度、不同硅铝比的多级孔 ZSM-5 型分子筛，所得到的 ZSM-5 型分子筛属于多级孔材料，其摩尔硅铝比为 2.0 至 49.5，其相对于以纯化学试剂为原料合成的常规 ZSM-5 型分子筛的结晶度为 70%至 120%。

本发明所提供的合成工艺路线不仅可大幅降低分子筛合成的生产成本，而且可极大地提高合成过程的绿色性，所得到的分子筛具有更优的物理化学性质，且其合成成本更低。

附图说明

图 1 为本发明实施例 1 所得 ZSM-5 型分子筛的 X 射线衍射(XRD)谱图。

图 2 为本发明实施例 1 所得 ZSM-5 型分子筛放大 40000 倍的扫描电镜(SEM)照片。

图 3 至图 12 分别为本发明实施例 2 至实施例 11 所得 ZSM-5 型分子筛的 X 射线衍射(XRD)谱图。

具体实施方式

5 具体来说, 本发明提供的 ZSM-5 型分子筛合成方法包括以下步骤:

(1)天然高岭土矿物的活化: 将高岭土与氢氧化钠固体按照 3:1 至 1:3 的质量比例混合研磨, 然后在 600 至 1000℃下焙烧后作为合成 ZSM-5 型分子筛的原料; 或者将高岭土与氢氧化钠溶液按照 1:1 至 1:10 的质量比例混合, 然后在 100 至 300℃下烘干后作为合成 ZSM-5 型分子筛的原料, 其中所述的氢氧化钠溶液是由氢氧化钠固体与去离子水
10 按照质量比为 10:1 至 1:5 配制;

(2)天然硅藻土矿物的活化: 将硅藻土与氢氧化钠溶液按照质量比为 1:1 至 5:1 混合均匀, 然后在 100 至 300℃下烘干, 经破碎、筛分后作为合成 ZSM-5 型分子筛的原料; 或者将硅藻土在 600 至 1000℃下焙烧后, 作为合成 ZSM-5 型分子筛的原料;

(3)向步骤(2)获得的合成原料中加入去离子水、模板剂、步骤(1)获得的合成原料,
15 调节物料的摩尔配比为: 0.085 至 0.4 的 $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$:2.0 至 49.5 的 Al_2O_3 :10 至 60 的 H_2O , 调节合成体系溶液的 pH 值为 9 至 13, 优选 pH 值为 10 至 12, 于 140 至 200℃下晶化, 得到晶化产物;

(4)将步骤(3)获得的晶化产物冷却、过滤除去母液, 滤饼用去离子水洗涤至中性, 干燥得到 ZSM-5 型分子筛。

20 在本发明方法的一个具体技术方案中, 在步骤 (3) 中, 用硫酸溶液将合成体系溶液的 pH 值调节至 9 至 13 后, 优选 pH 值为 10 至 12, 在搅拌下于 50℃至 75℃老化 0-20 小时, 例如老化 4-12 小时, 然后进行晶化。

本发明上述的 ZSM-5 型分子筛的制备方法是以前述天然硅藻土和高岭土为全部硅源和铝源, 将天然硅藻土和高岭土矿物经活化预处理后, 按照上述调节物料的摩尔配比加入
25 模板剂、氢氧化钠溶液、去离子水, 并调节合成体系的 pH 值为 10 至 12; 然后合成体系在搅拌条件下于 50 至 75℃老化 0 至 20 小时或 2 至 20 小时, 例如老化 0、4、6、8 或 12 小时, 再在 140 至 200℃下晶化 4 至 72h, 得到晶化产物; 然后将上述晶化产物冷却、过滤除去母液, 滤饼用去离子水洗涤至中性, 干燥得到 ZSM-5 型分子筛。

本发明中所述的模板剂为四丙基溴化铵、四乙基溴化铵、正丁胺中的一种物质或者
30 几种物质的混合物, 模板剂的用量与合成体系中 SiO_2 的摩尔配比为 0.01 至 0.3:1。

本发明由天然矿物原料提供合成分子筛所需要的全部硅源和铝源，不需要添加其他形式的化学硅源或者铝源，拓宽了天然矿物的应用领域和合成分子筛的原料来源。

本发明中所述的低硅铝比的天然矿物是指硅铝摩尔比在 10 以下的天然矿物；所述高硅铝比的天然矿物是指硅铝摩尔比在 30 以上的天然矿物。因此，在本发明所述的方法中，低硅铝比的天然矿物除高岭土外，还可以选用蒙脱土、膨润土、凹凸棒、累托土等天然矿物；高硅矿物除硅藻土外，还可选用以天然矿物制备的白炭黑。本发明所说的纯硅是指经过精制的矿物，是属于高品位的矿物。

本发明的制备方法具有流程简单、使用原料易得、产物硅铝比可控等优点。采用本发明所合成的分子筛，具有 ZSM-5 型分子筛的 XRD 特征峰。将此 ZSM-5 分子筛用氯化铵、磷酸氢铵、稀土金属等进行离子改性，可以制得 HZSM-5、P-HZSM-5、Re-HZSM-5 等不同类型的改性 ZSM-5 型分子筛，与以纯无机化学试剂为硅源和铝源合成的相同类型分子筛具有相同的物理化学性质。

下面结合实例对本发明作进一步的阐述，其旨在详细阐明本发明的实施方案和特点，不能理解为对本发明的任何限定。

实施例中所说的相对结晶度是根据 ASTM D 3906-03 标准，以所得产物与 NaZSM-5 分子筛标样的 XRD 谱图中 2θ 角在 22.5° - 25.0° 之间的特征峰面积之和的比值，以百分数表示，标样为以常规化学试剂为原料合成的商业 ZSM-5 分子筛(天津南化催化剂有限公司，南开大学催化剂厂 Na 型 ZSM-5 分子筛，硅铝比为 38.0)，将其结晶度定义为 100%。

产物硅铝比通过 X-射线荧光(XRF)方法进行表征，采用日本理学 ZSX-100e4580 型 X 射线荧光光谱仪，本发明中描述的分子筛的硅铝比是指 SiO_2 与 Al_2O_3 的摩尔比。

实施例 1

所用的硅藻土、高岭土和累托土均为市售产品，硅藻土的主要成分为： SiO_2 的含量为 93.6 wt. %， Al_2O_3 的含量为 3.2 wt. %；高岭土的主要成分为： SiO_2 的含量为 50.5 wt. %， Al_2O_3 的含量为 44.6 wt. %。

将市售的硅藻土和高岭土分别烘干、粉碎成粉末。称取 50.00 g 硅藻土粉末在 800°C 焙烧 4h，备用。称取 12.00 g 高岭土粉末，与 16.00 g 氢氧化钠固体混合均匀，加入 50.00g 去离子水，在 200°C 下烘干，备用。

称取 6.15 g 氢氧化钠固体溶解在 150.00 g 去离子水中，冷却至室温，备用。称取 50.00 g 质量分数为 98% 的浓硫酸溶液加入到 50.00 g 去离子水中，冷却至室温，备用。称取 4.30 g 四丙基溴化铵固体溶解在 20 g 去离子水中，备用。

称取上述焙烧后的硅藻土粉末 5.20 g，加入 15.62 g 上述的氢氧化钠溶液，0.62 g 上述处理过的高岭土粉末，12.15 g 上述的四丙基溴化铵溶液，33.32 g 去离子水，用上述的硫酸溶液调节混合物的 pH 为 11，在 60℃ 下混合搅拌 4h。将该混合物倒入带聚四氟乙烯内衬的不锈钢晶化釜内，升温至 170℃ 静止晶化 48h。晶化结束后，冷却、过滤除去母液，洗涤至中性，于 120℃ 下干燥，得到晶化产物。经 XRD 测定，其物相属于 ZSM-5 分子筛，产物中 ZSM-5 型分子筛的相对结晶度为 120%，产物硅铝比为 30，其 XRD 谱图见图 1，SEM 照片见图 2。

实施例 2

硅藻土和高岭土的预处理方法，氢氧化钠溶液、硫酸溶液、四丙基溴化铵溶液的制备均同实施例 1。

称取上述焙烧后的硅藻土粉末 5.20 g，加入 15.62 g 上述的氢氧化钠溶液，0.31 g 上述处理过的高岭土粉末，12.15 g 上述的四丙基溴化铵溶液，33.32 g 去离子水，用上述的硫酸溶液调节混合物的 pH 为 11，在 60℃ 下混合搅拌 4h。将该混合物倒入带聚四氟乙烯内衬的不锈钢晶化釜内，升温至 170℃，静止晶化 48h。晶化结束后，冷却、过滤除去母液，洗涤至中性，于 120℃ 下干燥，得到晶化产物。经 XRD 测定，其物相属于 ZSM-5 分子筛，产物中 ZSM-5 型分子筛的相对结晶度为 92%，产物硅铝比为 45，其 XRD 谱图见图 3。

实施例 3

硅藻土和高岭土的预处理方法，氢氧化钠溶液、硫酸溶液、四丙基溴化铵溶液的制备均同实施例 1。

称取上述焙烧后的硅藻土粉末 5.20 g，加入 10.00 g 上述的氢氧化钠溶液，在 70℃ 下混合搅拌 4h。然后加入 1.24 g 上述处理过的高岭土粉末，12.15 g 上述的四丙基溴化铵溶液，33.32 g 去离子水，用上述的硫酸溶液调节混合物的 pH 为 11，在 60℃ 下混合搅拌 4h。将该混合物倒入带聚四氟乙烯内衬的不锈钢晶化釜内，升温至 170℃ 静止晶化 48h。晶化结束后，冷却、过滤除去母液，洗涤至中性，于 120℃ 下干燥，得到晶化产物。经 XRD 测定，其物相属于 ZSM-5 分子筛，产物中 ZSM-5 型分子筛的相对结晶度为 114%，产物硅铝比为 15，其 XRD 谱图见图 4。

实施例 4

氢氧化钠溶液、硫酸溶液、四丙基溴化铵溶液的制备及高岭土的预处理方法均同实施例 1。

将市售的硅藻土烘干、粉碎成粉末，称取 50.00 g 硅藻土粉末加入到 100.00 g NaOH 溶液中，于 200℃ 烘干，粉碎，筛分至 100-200 目，备用。

称取上述焙烧后的硅藻土粉末 5.20 g，加入 10.00 g 去离子水，0.62 g 上述处理过的高岭土粉末，12.15 g 上述的四丙基溴化铵溶液，33.32 g 去离子水，用上述的硫酸溶液调节混合物的 pH 为 11，在 60℃ 下混合搅拌 4h。将该混合物倒入带聚四氟乙烯内衬的不锈钢晶化釜内，升温至 170℃，静止晶化 48h。晶化结束后，冷却、过滤除去母液，洗涤至中性，于 120℃ 下干燥，得到晶化产物。经 XRD 测定，其物相属于 ZSM-5 分子筛，产物中 ZSM-5 型分子筛的相对结晶度为 95%，产物硅铝比为 28，其 XRD 谱图见图 5。

实施例 5

氢氧化钠溶液、硫酸溶液、四丙基溴化铵溶液的制备及硅藻土的预处理方法均同实施例 1。

称取 12.00 g 高岭土粉末，与 16.00 g 氢氧化钠固体混合均匀，于 800℃ 焙烧 4h，备用。

称取上述焙烧后的硅藻土粉末 5.20 g，加入 15.62 g 上述的氢氧化钠溶液，0.62 g 上述处理过的高岭土粉末，12.15 g 上述的四丙基溴化铵溶液，33.32 g 去离子水，用上述的硫酸溶液调节混合物的 pH 为 11 左右，在 60℃ 下混合搅拌 4h。将该混合物倒入带聚四氟乙烯内衬的不锈钢晶化釜内，升温至 170℃，静止晶化 48h。晶化结束后，冷却、过滤除去母液，洗涤至中性，于 120℃ 下干燥，得到晶化产物。经 XRD 测定，其物相属于 ZSM-5 分子筛，产物中 ZSM-5 型分子筛的相对结晶度为 98%，产物硅铝比为 25，其 XRD 谱图见图 6。

实施例 6

氢氧化钠溶液、硫酸溶液、四丙基溴化铵溶液的制备及硅藻土、高岭土的预处理方法均同实施例 1。

称取上述焙烧后的硅藻土粉末 9.62 g，加入 28.90 g 上述的氢氧化钠溶液，1.15 g 上述处理过的高岭土粉末，22.45 g 上述的四丙基溴化铵溶液，7.70 g 去离子水，用上述的硫酸溶液调节混合物的 pH 为 12，在 60℃ 下混合搅拌 8h。将该混合物倒入带聚四氟乙烯内衬的不锈钢晶化釜内，升温至 170℃ 静止晶化 36h。晶化结束后，冷却、过滤除去母液，洗涤至中性，于 120℃ 下干燥，得到晶化产物。经 XRD 测定，其物相属于 ZSM-5 分子筛，产物中 ZSM-5 型分子筛的相对结晶度为 110%，产物硅铝比为 29，其 XRD 谱

图见图 7。

实施例 7

硅藻土和高岭土的预处理方法，氢氧化钠溶液、硫酸溶液、四丙基溴化铵溶液的制备均同实施例 1。

- 5 称取上述焙烧后的硅藻土粉末 5.20 g，加入 15.62 g 上述的氢氧化钠溶液，在 70℃ 下混合搅拌 4h。然后再加入 0.62g 上述处理过的高岭土粉末，12.15 g 上述的四丙基溴化铵溶液，33.32 g 去离子水，用上述的硫酸溶液调节混合物的 pH 为 11，该混合物倒入带聚四氟乙烯内衬的不锈钢晶化釜内，升温至 170℃ 静止晶化 48h。晶化结束后，冷却、过滤除去母液，洗涤至中性，于 120℃ 下干燥，得到晶化产物。经 XRD 测定，其物相
- 10 属于 ZSM-5 分子筛，产物中 ZSM-5 型分子筛的相对结晶度为 108%，产物硅铝比为 32，其 XRD 谱图见图 8。

实施例 8

硅藻土和高岭土的预处理方法，氢氧化钠溶液、硫酸溶液、四丙基溴化铵溶液的制备均同实施例 1。

- 15 称取上述焙烧后的硅藻土粉末 5.20 g，加入 31.24 g 上述的氢氧化钠溶液，在 70℃ 下混合搅拌 8h。然后再加入 0.62g 上述处理过的高岭土粉末，12.15 g 上述的四丙基溴化铵溶液，18.32 g 去离子水，用上述的硫酸溶液调节混合物的 pH 为 11，在 60℃ 下混合搅拌 12h。将该混合物倒入带聚四氟乙烯内衬的不锈钢晶化釜内，升温至 170℃ 静止晶化 72h。晶化结束后，冷却、过滤除去母液，洗涤至中性，于 120℃ 下干燥，得到晶化
- 20 产物。经 XRD 测定，其物相属于 ZSM-5 分子筛，产物中 ZSM-5 型分子筛的相对结晶度为 103%，产物硅铝比为 30，其 XRD 谱图见图 9。

实施例 9

硅藻土和高岭土的预处理方法，氢氧化钠溶液、硫酸溶液、四丙基溴化铵溶液的制备均同实施例 1。

- 25 称取上述焙烧后的硅藻土粉末 5.20 g，加入 7.81 g 上述的氢氧化钠溶液，在 70℃ 下混合搅拌 24h。然后再加入 0.62g 上述处理过的高岭土粉末，12.15 g 上述的四丙基溴化铵溶液，41.13 g 去离子水，用上述的硫酸溶液调节混合物的 pH 为 11，在 60℃ 下混合搅拌 20h。将该混合物倒入带聚四氟乙烯内衬的不锈钢晶化釜内，升温至 180℃ 静止晶化 60h。晶化结束后，冷却、过滤除去母液，洗涤至中性，于 120℃ 下干燥，得到晶化
- 30 产物。经 XRD 测定，其物相属于 ZSM-5 分子筛，产物中 ZSM-5 型分子筛的相对结晶

度为 75%，产物硅铝比为 22，其 XRD 谱图见图 10。

实施例 10

硅藻土的预处理方法，氢氧化钠溶液、硫酸溶液、四丙基溴化铵溶液的制备均同实施例 1。

- 5 称取 6.00 g 累托土粉末，与 8.00 g 氢氧化钠固体混合均匀，加入 50.00g 去离子水，在 200℃下烘干，备用。

称取上述焙烧后的硅藻土粉末 5.20 g，加入 19.60 g 上述的氢氧化钠溶液，0.35g 上述处理过的累托土粉末，12.15 g 上述的四丙基溴化铵溶液，29.49 g 去离子水，用上述的硫酸溶液调节混合物的 pH 为 11 左右，在 60℃下混合搅拌 6h。将该混合物倒入带聚
10 四氟乙烯内衬的不锈钢晶化釜内，升温至 170℃静止晶化 48h。晶化结束后，冷却、过滤除去母液，洗涤至中性，于 120℃下干燥，得到晶化产物。经 XRD 测定，其物相属于 ZSM-5 分子筛，产物中 ZSM-5 型分子筛的相对结晶度为 112%，产物硅铝比为 28，其 XRD 谱图见图 11。

实施例 11

- 15 硅藻土的预处理方法，氢氧化钠溶液、硫酸溶液、四丙基溴化铵溶液的制备均同实施例 1。

称取 6.00 g 蒙脱土粉末，与 8.00 g 氢氧化钠固体混合均匀，加入 50.00g 去离子水，在 200℃下烘干，备用。

称取上述焙烧后的硅藻土粉末 5.20 g，加入 19.04 g 上述的氢氧化钠溶液，0.44g 上
20 述处理过的蒙脱土粉末，12.15 g 上述的四丙基溴化铵溶液，30.03 g 去离子水，用上述的硫酸溶液调节混合物的 pH 为 11，在 60℃下混合搅拌 6h。将该混合物倒入带聚四氟乙烯内衬的不锈钢晶化釜内，升温至 170℃静止晶化 48h。晶化结束后，冷却、过滤除去母液，洗涤至中性，于 120℃下干燥，得到晶化产物。经 XRD 测定，其物相属于 ZSM-5 分子筛，产物中 ZSM-5 型分子筛的相对结晶度为 110%，产物硅铝比为 33，其 XRD 谱
25 图见图 12。

上述实施例表明，由天然硅藻土矿物和天然高岭土矿物提供合成所需要的全部硅源或者铝源，经水热晶化合成所制备的 ZSM-5 型分子筛具有比采用纯化学试剂制备的 ZSM-5 型分子筛更优的物理化学性质，且其合成成本更低。如下表数据所示，以水热稳定性为例，本发明合成的 ZSM-5 型分子筛在 800℃、100%水蒸气的条件下水热处理 4h，
30 其相对结晶度保留度为 70%以上；而以常规化学试剂为原料合成的商业 ZSM-5 分子筛

在相同条件下的相对结晶度保留度仅为 62%，其中相对结晶度保留度定义为水热前后相对结晶度的差值与水热老化前的相对结晶度的比值。

实施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	商业 ZSM-5 *
相对结晶度保留度/%	73	70	72	71	70	73	76	72	75	74	73	62

*商业 ZSM-5 分子筛(天津南化催化剂有限公司，南开大学催化剂厂 Na 型 ZSM-5 分子筛， 硅铝比为 38.0)，将其结晶度定义为 100%。

权利要求书

1. 一种 ZSM-5 型分子筛的合成方法，其特征在于，利用天然矿物提供分子筛合成所需的全部硅源和铝源，经水热晶化而获得 ZSM-5 型分子筛，其中所述的天然矿物为低硅铝比的天然矿物与高硅铝比的天然矿物或纯硅的混合物。

2. 如权利要求 1 所述的 ZSM-5 型分子筛的合成方法，其中所述的低硅铝比的天然矿物为硅铝摩尔比在 10 以下的天然矿物；所述高硅铝比的天然矿物是指硅铝摩尔比在 30 以上的天然矿物。

3. 如权利要求 2 所述的 ZSM-5 型分子筛的合成方法，其中所述的低硅铝比的天然矿物为高岭土、蒙脱土、膨润土、凹凸棒和/或累托土，高硅铝比的天然矿物为硅藻土和/或白炭黑。

4. 如权利要求 3 所述的 ZSM-5 型分子筛的合成方法，其中所述的低硅铝比的天然矿物为高岭土，高硅铝比的天然矿物为硅藻土。

5. 如权利要求 4 所述的 ZSM-5 型分子筛的合成方法，其中所述 ZSM-5 型分子筛属于多级孔材料，其摩尔硅铝比为 2.0 至 49.5，其相对于以纯化学试剂为原料合成的常规 ZSM-5 型分子筛的结晶度为 70%至 120%。

6. 如权利要求 1 至 5 任意一项所述的 ZSM-5 型分子筛的合成方法，该方法包括以下步骤：

(1)高岭土的活化：将高岭土与氢氧化钠固体按照 3:1 至 1:3 的质量比例混合研磨，然后在 600℃至 1000℃下焙烧后作为合成 ZSM-5 型分子筛的原料；或者将高岭土与氢氧化钠溶液按照 1:1 至 1:10 的质量比例混合，然后在 100℃至 300℃下烘干后作为合成 ZSM-5 型分子筛的原料，其中所述氢氧化钠溶液是由氢氧化钠固体与水按照质量比为 10:1 至 1:5 混合配制的；

(2)硅藻土的活化：将硅藻土在 600℃至 1000℃下焙烧后作为合成 ZSM-5 型分子筛的原料；或者将硅藻土与氢氧化钠溶液按照质量比为 1:1 至 5:1 混合均匀，然后在 100℃至 300℃下烘干后作为合成 ZSM-5 型分子筛的原料，其中所述氢氧化钠溶液是由氢氧化钠固体与水按照质量比为 10:1 至 1:5 混合配制的；

(3)向步骤(2)获得的合成原料中加入去离子水、模板剂和步骤(1)获得的合成原料，调节物料的摩尔配比为：0.085 至 0.4 的 $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$:2.0 至 49.5 的 Al_2O_3 :10 至 60 的 H_2O ，并调节合成体系的溶液的 pH 值为 9 至 13，于 140℃至 200℃下晶化，得到晶化产物；

(4)将步骤(3)获得的晶化产物冷却、过滤除去母液，滤饼用去离子水洗涤至中性，

干燥得到 ZSM-5 型分子筛。

7. 如权利要求 6 所述的 ZSM-5 型分子筛的合成方法，其中所述模板剂为四丙基溴化铵、四乙基溴化铵、正丁胺中的一种物质或者几种物质的混合物，模板剂的用量与合成体系中 SiO_2 的摩尔配比为 0.01 至 0.3:1。

- 5 8. 如权利要求 7 所述的方法，其中在步骤（3）中，用硫酸溶液将合成体系溶液的 pH 值调节至 9 至 13 后，在搅拌下于 50℃至 75℃老化 0-20 小时，然后进行晶化。

9. 如权利要求 8 所述的方法，其中在步骤（3）中，用硫酸溶液将合成体系溶液的 pH 值调节至 10 至 12。

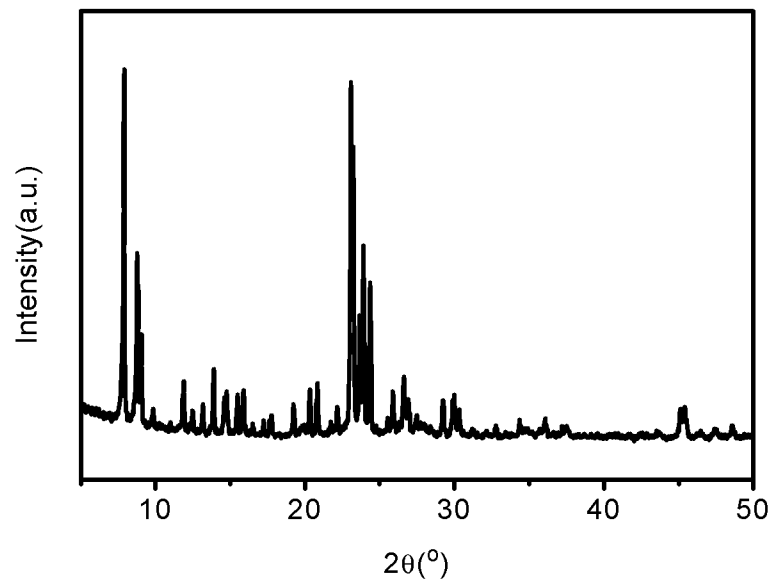


图 1

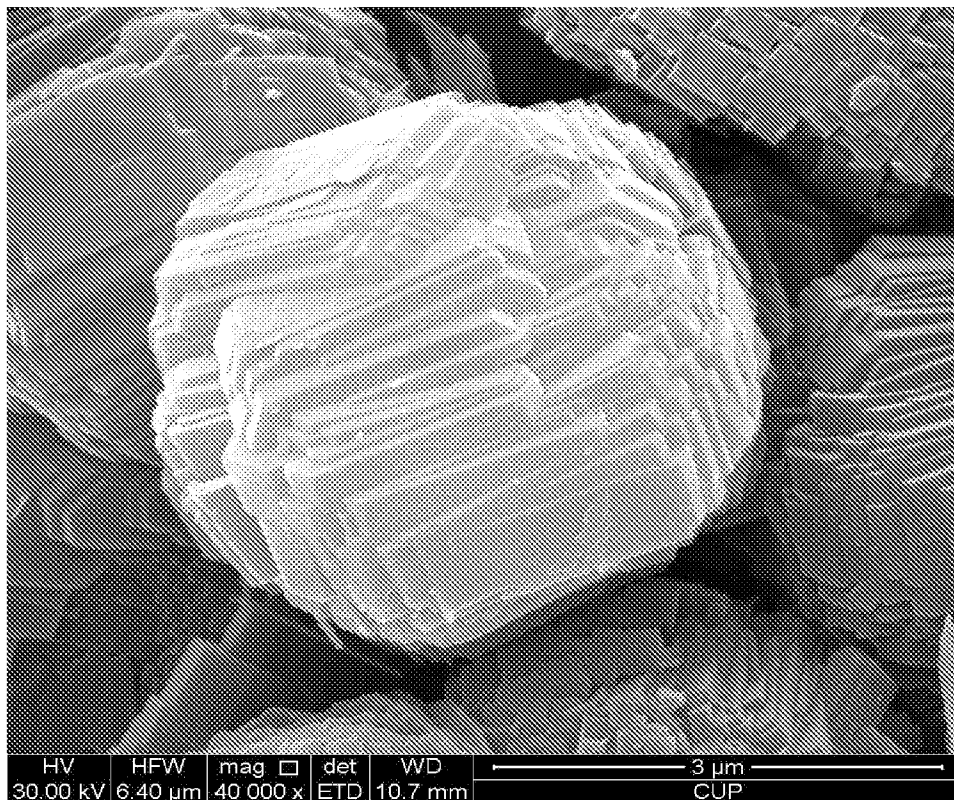


图 2

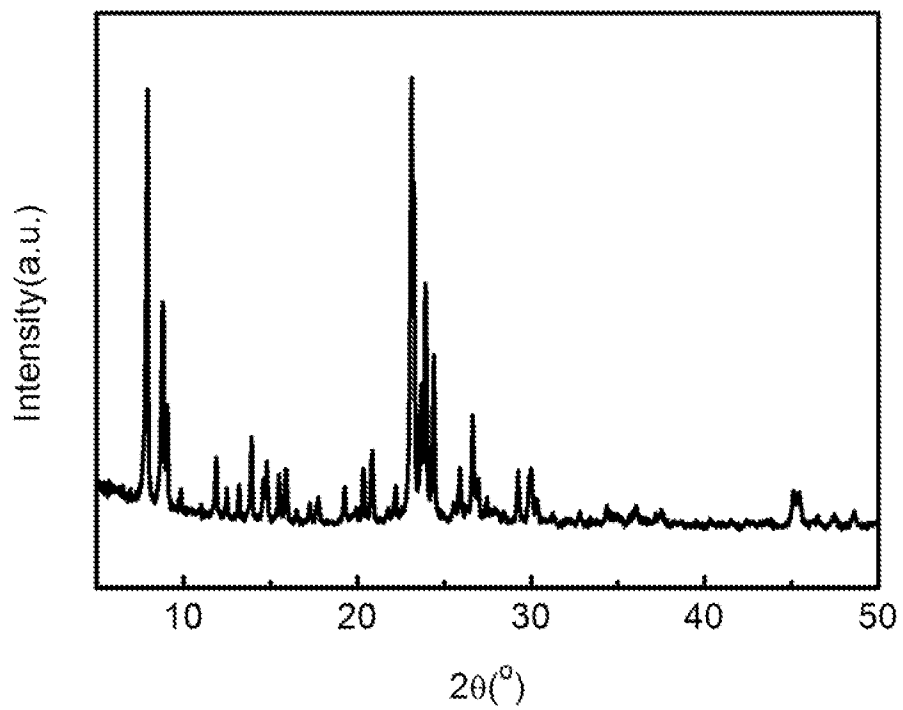


图 3

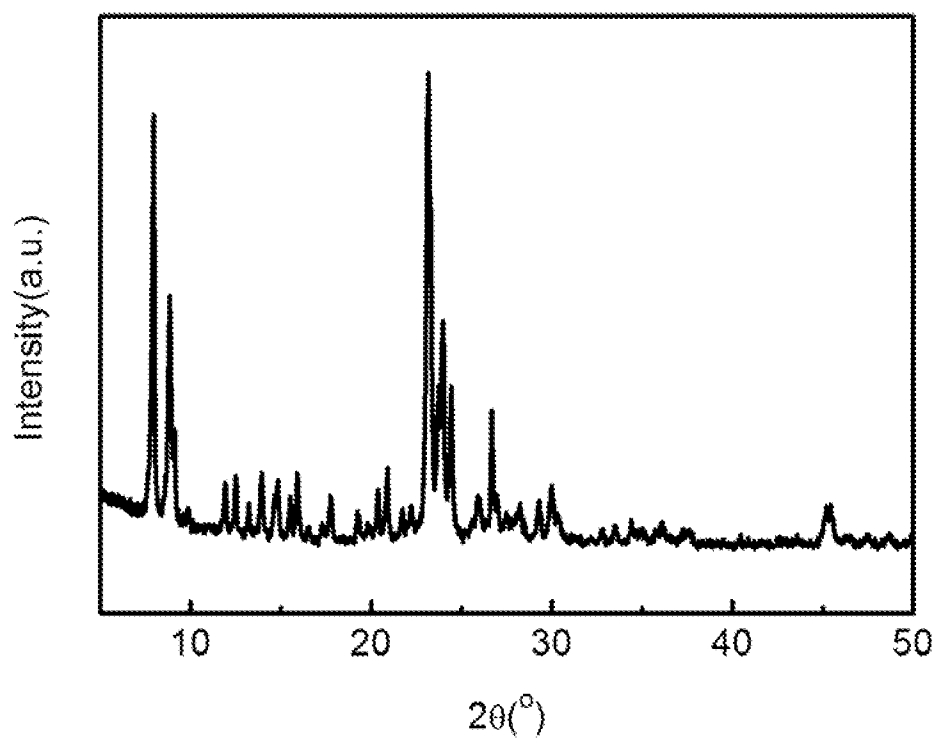


图 4

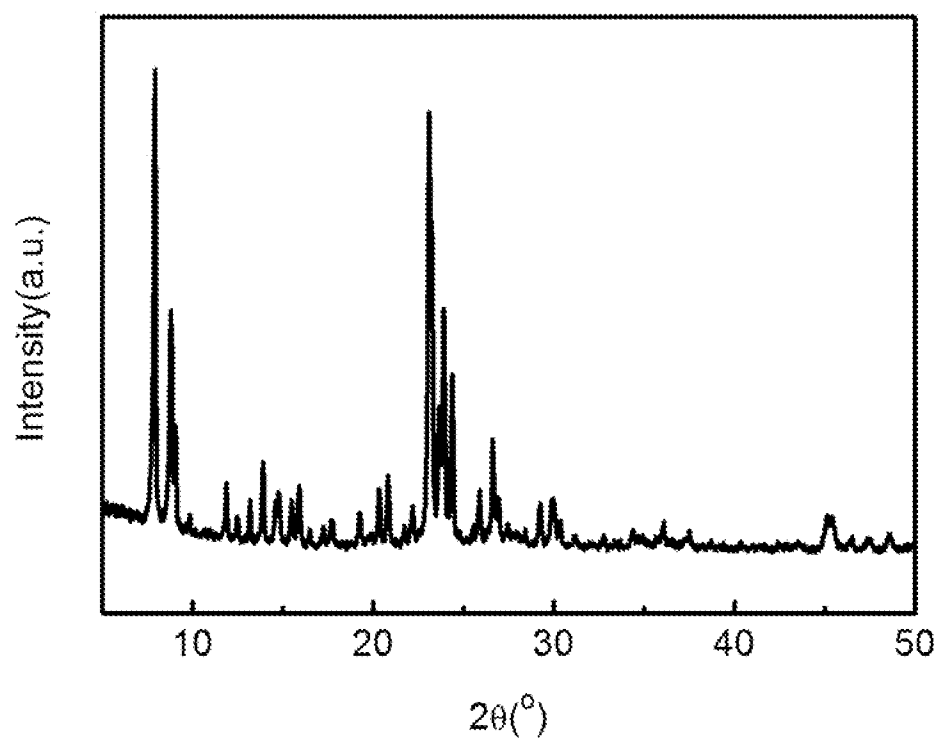


图 5

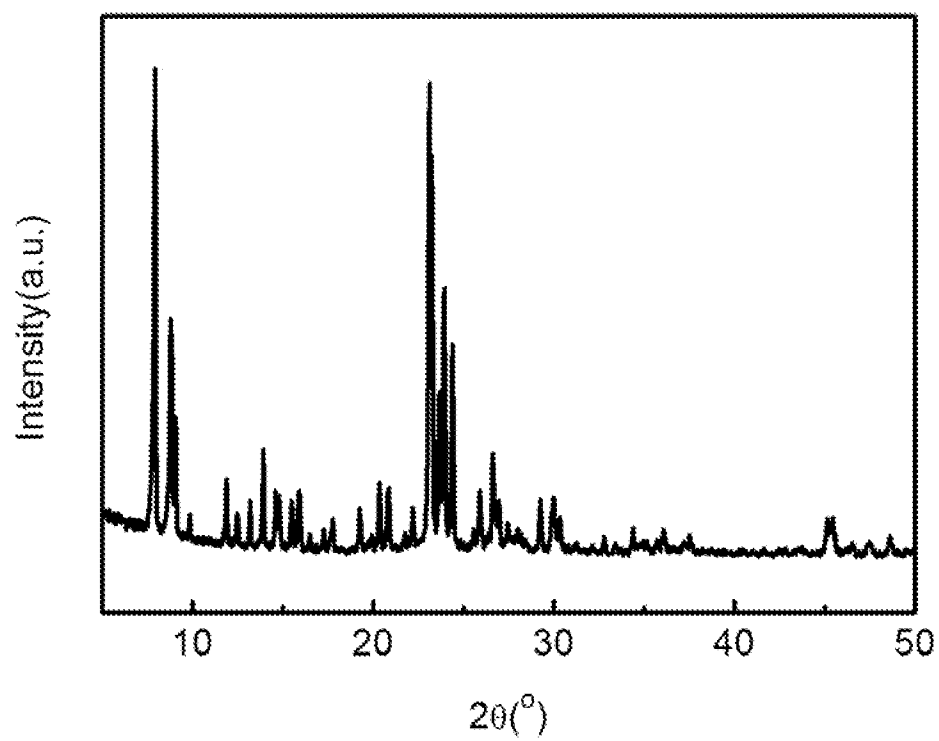


图 6

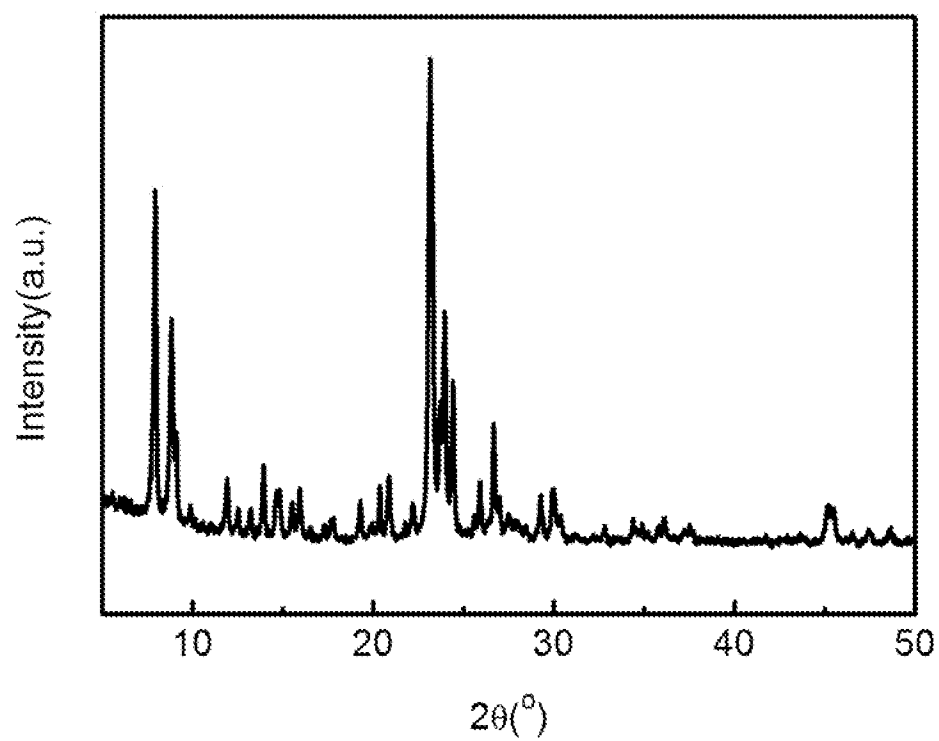


图 7

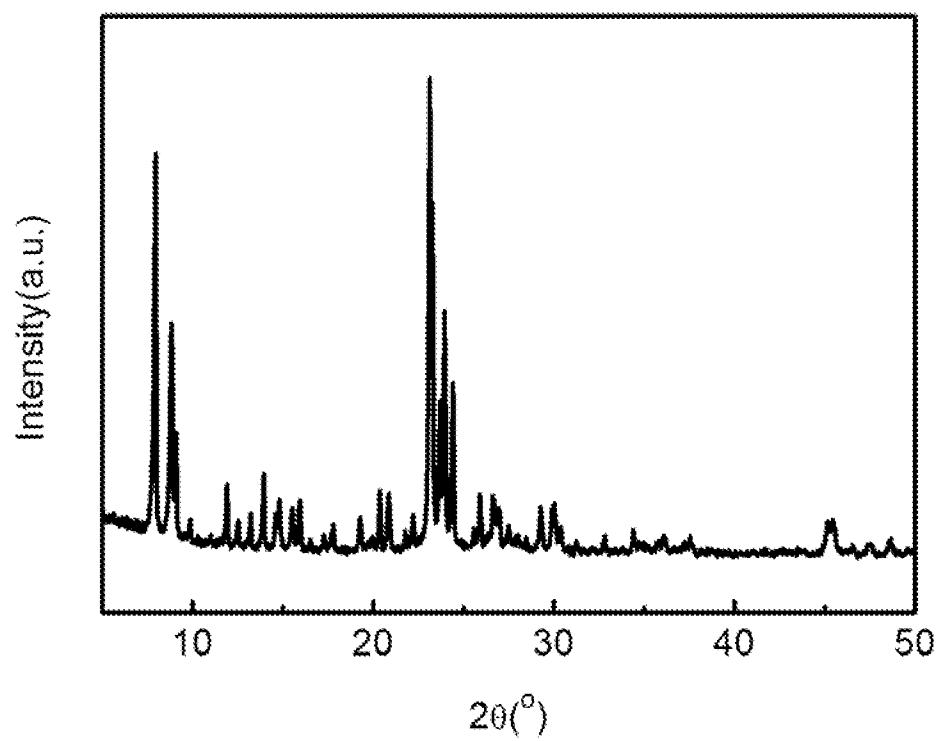


图 8

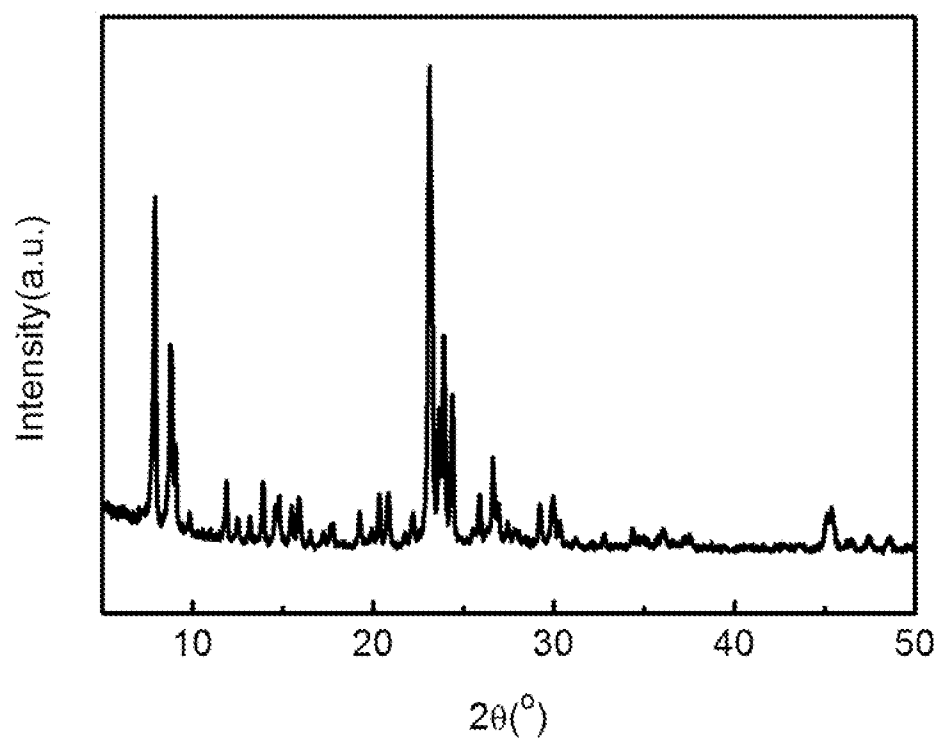


图 9

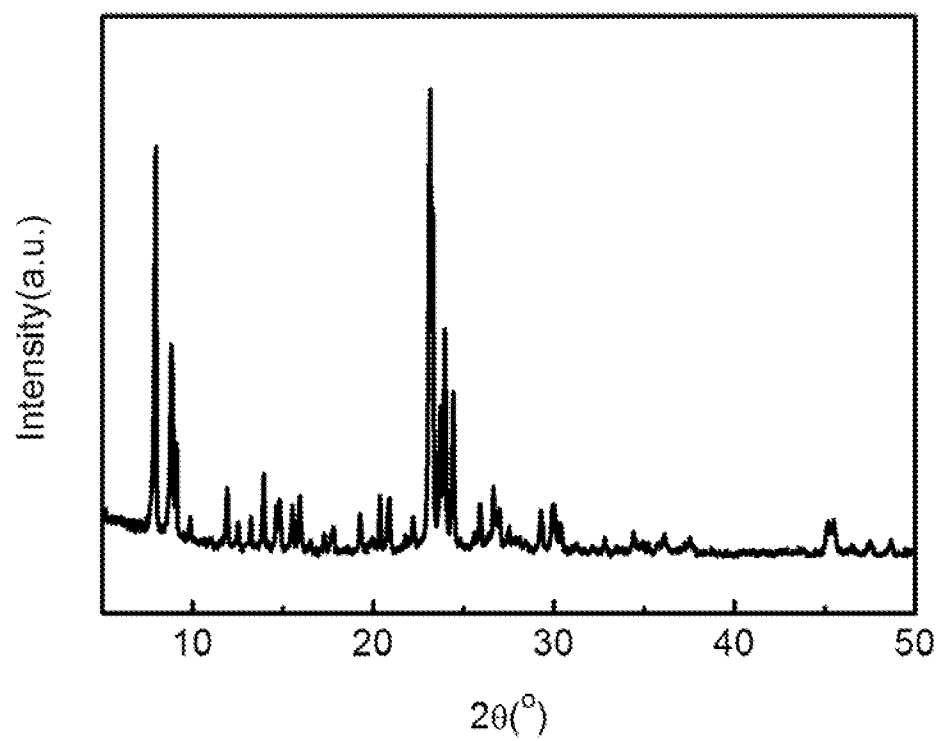


图 10

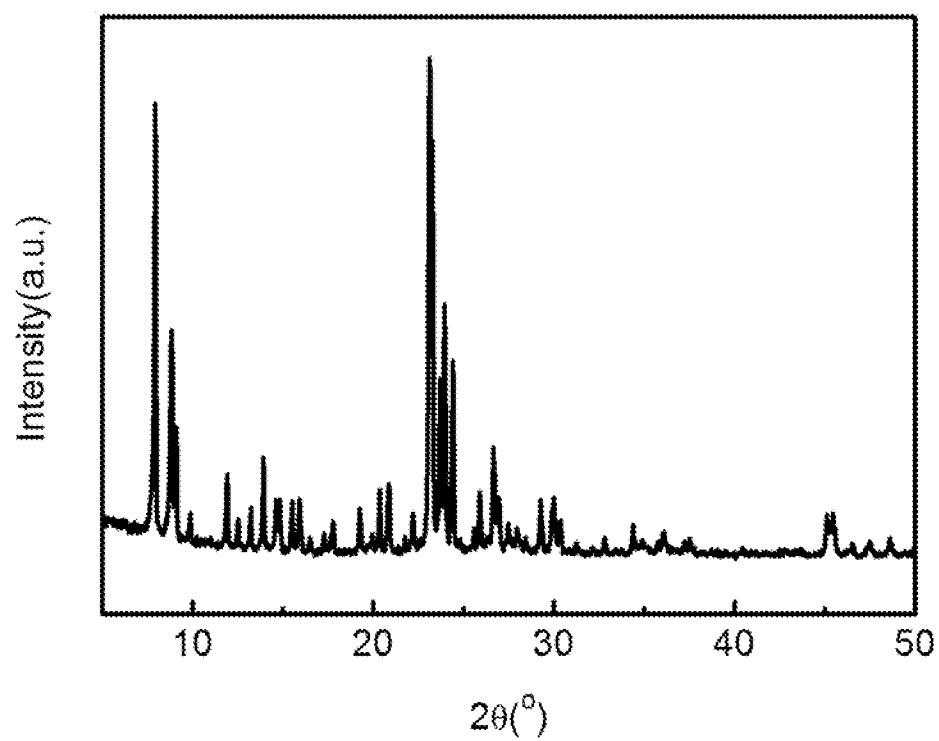


图 11

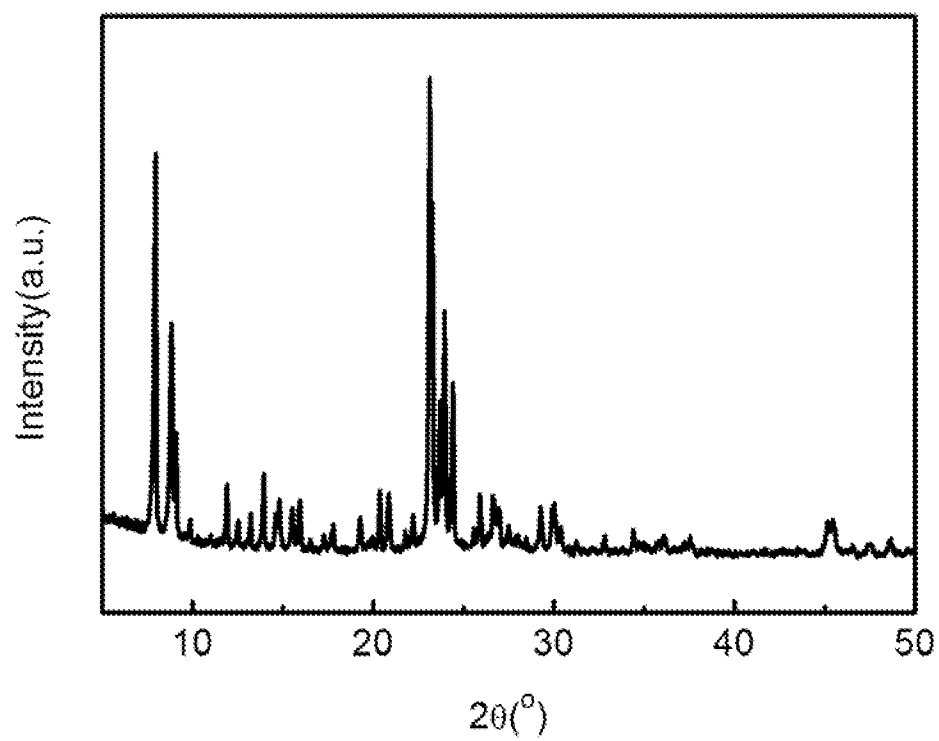


图 12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2013/088055

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C01B 39/-, B01J 29/-, B01J 21/-, C07C 11/-, C07C 1/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

VEN, CNTXT, CNKI: ZSM, ZSM?5, SiO₂, white charcoal?, silicon dioxide?, silica?, silicic acid anhydride?, SiO₂, diatomaceous earth?, diatomite?, infusorial earth?, kieselguhr?, siliceous 2d earth?, tripolite?, bolus alba?, white bole?, montmorillonite?, bentonite?, template?, kaolin, attapulgate, rectorite, butyl amine

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 1803613 A (UNIV CHINA PETROLEUM BEIJING) 19 July 2006 (19.07.2006) see description, page 5, lines 11, and 17 to 19, page 7, lines 4, and 9 to 10, claims 1, 2, 7 and 9 to 12, and embodiments 1 and 2	1-9
Y	CN 102464334 A (PETROCHINA CO LTD et al.) 23 May 2012 (23.05.2012) see description, paragraph [0008], and claim 1	1-9
Y	CN 101723405 A (UNIV CHINA PETROLEUM BEIJING) 09 June 2010 (09.06.2010) see claims 1 to 10	1-9
A	WO 9100845 A1 (MOBIL OIL CORPORATION et al.) 24 January 1991 (24.01.1991) see the whole document	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 12 February 2014 (12.02.2014)	Date of mailing of the international search report 13 March 2014 (13.03.2014)
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer ZHOU, Quan Telephone No. (86-10)62084698

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2013/088055

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 1803613 A	2006-07-19	CN 100389067 C	2008-05-21
CN 102464334 A	2012-05-23	None	
CN 101723405 A	2010-06-09	CN 101723405 B	2011-12-07
WO 9100845 A1	1991-01-24	AU 5965590 A	1991-02-06
		EP 0439566 A1	1991-08-07
		JPH 04500661 A	1992-02-06
		AU 633593 B	1993-02-04
		US 4925548 A	1990-05-15
		EP 0439566 B1	1994-01-05
		DE 69005810 E	1994-02-17
		ES 2049982 T3	1994-05-01
		EP 0439566 A4	1992-12-09
		JP 2969569 B2	1999-11-02
		CA 2035453 C	2000-09-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2013/088055

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 39/38 (2006.01) i

B01J 29/40 (2006.01) n

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2013/088055

A. 主题的分类

见附加页

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: C01B39/-, B01J 29/-, B01J 21/-, C07C 11/-, C07C 1/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

VEN, CNTXT, CNKI: 分子筛, 沸石, ZSM, ZSM? 5, 高岭土, 蒙脱土, 膨润土, 凹凸棒土, 累托土, 硅藻土, 白炭黑, 白碳黑, 氧化硅, 模板剂, 丙基溴化铵, 乙基溴化铵, 丁胺, SiO₂, white charcoal?, silicon dioxide?, silica?, silicic acid anhydride?, SiO₂, diatomaceous earth?, diatomite?, infusorial earth?, kieselguhr?, siliceous 2d earth?, tripolite?, bolus alba?, white bole?, montmorillonite?, bentonite?, template?

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 1803613 A (中国石油大学(北京)) 19. 7 月 2006 (19.07.2006) 见说明书第 5 页第 11、17—19 行, 第 7 页第 4、9—10 行, 权利要求 1、2、7 和 9—12, 实施例 1、2	1-9
Y	CN 102464334 A (中国石油天然气股份有限公司等) 23. 5 月 2012 (23.05.2012) 见说明书第[0008]段, 权利要求 1	1-9
Y	CN 101723405 A (中国石油大学(北京)) 09. 6 月 2010 (09.06.2010) 见权利要求 1—10	1-9
A	WO 9100845 A1 (MOBIL OIL CORPORATION 等) 24. 1 月 1991 (24.01.1991) 见全文	1-9

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

12.2 月 2014 (12.02.2014)

国际检索报告邮寄日期

13.3 月 2014 (13.03.2014)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:

中华人民共和国国家知识产权局

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

受权官员

周 荃

电话号码: (86-10) **62084698**

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2013/088055

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN 1803613 A	2006-07-19	CN 100389067 C	2008-05-21
CN 102464334 A	2012-05-23	无	
CN 101723405 A	2010-06-09	CN 101723405 B	2011-12-07
WO 9100845 A1	1991-01-24	AU 5965590 A	1991-02-06
		EP 0439566 A1	1991-08-07
		JPH 04500661 A	1992-02-06
		AU 633593 B	1993-02-04
		US 4925548 A	1990-05-15
		EP 0439566 B1	1994-01-05
		DE 69005810 E	1994-02-17
		ES 2049982 T3	1994-05-01
		EP 0439566 A4	1992-12-09
		JP 2969569 B2	1999-11-02
		CA 2035453 C	2000-09-12

A. 主题的分类

C01B 39/38 (2006.01) i

B01J 29/40 (2006.01) n