

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C01B 39/38 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03805076.5

[45] 授权公告日 2007 年 3 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1307101C

[22] 申请日 2003.2.26 [21] 申请号 03805076.5

[30] 优先权

[32] 2002. 3. 1 [33] US [31] 60/360,661

[86] 国际申请 PCT/EP2003/001991 2003. 2. 26

[87] 国际公布 WO2003/074423 英 2003. 9. 12

[85] 进入国家阶段日期 2004. 9. 1

[73] 专利权人 阿尔伯麦尔荷兰有限公司

地址 荷兰阿默斯福特

[72] 发明人 M·M·路德维格

[56] 参考文献

US5330736A 1994. 7. 19

WO0170629A 2001. 9. 27

US4166099A 1979. 8. 28

WA CLEAR AQUEOUS NUCLEI SOLUTION
FOR FAUJSITESYNTHESIS SKASAHARA ,K.
ITABSHI,STUDIES IN SURFACE SCIENCE AND
CATALYSIS,Vol.28 1986

审查员 史卫良

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 刘金辉 林柏楠

权利要求书 1 页 说明书 13 页

[54] 发明名称

MFI 型结晶硅铝酸盐沸石的制备

[57] 摘要

本发明涉及一种合成具有 MFI 结构的结晶硅铝酸盐沸石的方法,该方法包括从包含 SiO₂ 和 Al₂O₃ 或它们的水合衍生物及 SiO₂/Al₂O₃ 比为 10 至小于 20 的无定形硅铝酸盐成核凝胶的碱性含水反应混合物中结晶该沸石。该反应混合物不含有有机模板。

1. 一种合成具有 MFI 结构的结晶硅铝酸盐沸石的方法,包括从包含(i) 二氧化硅源和氧化铝源以及(ii) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 10 至小于 20 的无定形硅铝酸盐成核凝胶的碱性含水反应混合物中结晶所述沸石,所述反应混合物不含有机模板。
2. 根据权利要求 1 的方法,其中所述无定形硅铝酸盐成核凝胶的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 12-17。
3. 根据权利要求 2 的方法,其中将所述碱性含水反应混合物在室温-120°C 的温度下陈化 0-24 小时。
4. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,其中由所述碱性含水反应混合物中结晶所述沸石的反应条件包括温度为 100-200°C 及反应时间为 5-24 小时。
5. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,其中无定形硅铝酸盐成核凝胶基于反应混合物中 SiO_2 的量为 0.2-12 重量%。
6. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,其中所述反应混合物中 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 30-100。

MFI 型结晶硅铝酸盐沸石的制备

本发明涉及一种合成具有 MFI 结构的结晶硅铝酸盐沸石的方法。

已知作为沸石的硅铝酸盐是高度复杂的化学结构，它们因其组成而呈现不同的晶体结构。尽管沸石自然形成，但现在针对各种用途主要通过工业生产，其中比较重要的用途是在石油工业中作为吸附剂和催化剂应用。

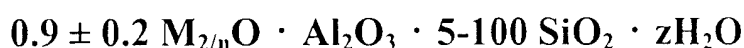
在石油工业中使用的各种合成沸石中，经常使用的是具有八面沸石结构的沸石，在其合成之后可以由下式表示摩尔组成：



其中 M 代表碱性金属阳离子，x 是 2.5-6 的数，且 w 是 6-9 的数。

制备八面沸石时，铝氧化物与硅氧化物间的摩尔比是可调节的另一参数。如自然环境中所发现，八面沸石的 SiO_2/Al_2O_3 摩尔比为 2.5-4。已经制备出具有更高 SiO_2/Al_2O_3 摩尔比的八面沸石结构的合成沸石，因为发现具有更高二氧化硅含量的结构更能抵抗温度和酸，这是在沸石应用于石油工业中经常遇到的情况。主要用于工业且尤其是石油工业的八面沸石结构时沸石是 Y 型沸石，其中 SiO_2/Al_2O_3 摩尔比高于 4.5。

ZSM-5 沸石(也称为“MFI”)是唯一一类具有晶体结构骨架的硅铝酸盐。在优选的合成形式中，ZSM-5 组合物具有下式：



M 选自碱金属阳离子，尤其是钠，及四烷基铵阳离子的混合物，所述烷基优选含有 2-5 个碳原子。

如上式所示 ZSM-5 的高 SiO_2/Al_2O_3 摩尔比呈现一些缺点，因为通常那些沸石通过延长结晶周期的方法得到，这需要巨大的结晶容器及对整个生产过程精确控制以避免损害最终产物的杂质，即不同的晶相。

沸石制备领域的跟踪该领域技术文献的专家会知道由 X. Wenyang 等在 Journal of Chemical Communication(化学通讯杂志)第 10 卷，1990，第 755 页描述的沸石结晶技术，其中具有高 SiO_2/Al_2O_3 摩尔比的 ZSM-5 型沸

石通过将前体凝胶与已气化的有机化合物接触得到。根据该方法，前体凝胶(根据 X-射线呈无定形)的结晶通过有机化合物(胺)以气相输送而进行。如此开发的方法使得这类沸石的合成更简单且更经济，其通常在将前体用作含水悬浮液且在通常为季铵盐或胺的模板试剂存在下进行。

使用有机模板的缺点是其昂贵而且由于有机模板分解，加热如此制备的沸石时释放对环境有害的化合物。因此，需要在不存在有机模板下制备 ZSM-5。

然而，还需要在反应混合物中放入晶种。使用晶种材料加速结晶过程。如果在无晶种的反应中使用相同的原料比，则 10 小时后 MFI 材料的结晶度小于 40%且通常达到完全需要超过 48 小时。优选地，该类晶种材料不含 MFI 型沸石，因为这会使该过程更昂贵。

U.S.专利 No. 4,606,900(Kacirek 等)公开了一种在二氧化硅-氧化铝反应批料(Si/Al 摩尔比 > 10)中使用 X-射线无定形硅铝酸盐成核凝胶制备结晶 ZSM-5 沸石的方法。这相当 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 > 20 。

U.S.专利 No. 4,166,099(McDaniel 等)公开了一种使用其 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 2.3-2.7 的无定形硅铝酸盐成核中心制备结晶沸石的方法。

现在已经发现具有 MFI 结构的沸石(如 ZSM-5)的产率取决于无定形硅铝酸盐成核凝胶的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比: 当该比为 10 至小于 20 时，得到的 MFI 产率高于使用更高或更低 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比时的产率。

本发明因此涉及一种合成具有 MFI 结构的结晶硅铝酸盐沸石的方法，该方法包括从包含 SiO_2 和 Al_2O_3 或它们的水合衍生物及 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比为 10 至小于 20 的无定形硅铝酸盐成核凝胶的碱性含水反应混合物中结晶该沸石，所述反应混合物不包含有机模板。

在优选实施方案中，无定形硅铝酸盐成核凝胶的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比为 12-17。

本发明提供了一种使用不包含有机模板或 MFI 本身的晶种材料(无定形硅铝酸盐成核凝胶)制备 MFI 型沸石的改进方法。

制备具有 MFI 型结构的沸石从制备包含二氧化硅源、氧化铝源及无定形硅铝酸盐成核凝胶的反应混合物开始。

合适的氧化铝源是铝盐如硫酸铝、铝酸钠、硝酸钠、水合氯化铝 (aluminum chlorohydrate)、三水合铝(aluminum trihydrate)如三水铝矿、BOC 及三羟铝石，三水合铝的煅烧形式，包括闪煅(flash-calcined)三水铝石。也可以使用上述氧化铝源的混合物。如果使用三水合铝或其热处理形式，优选将二氧化硅源和氧化铝源在浆料中在低于 100°C 下陈化来得到前体凝胶。合适的二氧化硅源包括硅酸钠和硅溶胶，如铵稳定的硅溶胶。

如果需要的话，可以加入有机或无机酸和碱例如来保持反应混合物所需的 pH。

无定形硅铝酸盐成核凝胶可以根据文献中的一些配方来制备。Kasahara 等在 “Studies of Surface Science and Catalysis”，第七届国际沸石会议记录 1986, 第 185-192 页中教导了具有如下摩尔组成的凝胶的制备：

$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (NAR): 15, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR): 10, $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$: 187

本领域熟练的技术人员可以使用水玻璃、铝酸钠及苛性材料以产生活性无定形硅铝酸盐成核凝胶的适当比例制得这些晶种。无定形硅铝酸盐成核凝胶通常在使用前陈化 1-2 个星期并且可以持续长时间。典型的制备是将所需水玻璃和苛性材料在容器中混合，随后在适当搅拌下加入稀释的铝酸钠溶液。无定形硅铝酸盐成核凝胶在使用前在 30°C 以下陈化至少 150 小时。

该类配方使得无定形硅铝酸盐成核凝胶的制备成功用于如本申请所描述的 MFI 型沸石的制备。

通过将二氧化硅-氧化铝源或二氧化硅源及氧化铝源与无定形硅铝酸盐成核凝胶在室温下混合来制备碱性含水反应混合物。二氧化硅-氧化铝源可由一些方式且以广泛变化的二氧化硅-氧化铝比获得。例如，二氧化硅-氧化铝源可以由二氧化硅源如硅酸钠与氧化铝源如硫酸铝或铝酸钠共沉淀获得，如 GB 2166971 所教导，得到 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR)为 1-15 的二氧化硅-氧化铝且包含 10-90 重量% SiO_2 ，或者根据 EP0129766，二氧化硅-氧化铝比为 10。

碱性含水反应混合物可以陈化约 0 -约 24 小时，优选温度为约室温-约 120°C。如果陈化，陈化后 MFI 型沸石从碱性含水反应混合物中结晶。结

晶反应条件包括约 100°C-约 200°C 的温度及约 5-约 24 小时的反应时间。碱性含水反应混合物的 pH 可以为约 9-约 13。

基于反应混合物中 SiO_2 的量,无定形硅铝酸盐成核凝胶的量可以为约 0.2-约 12 重量%,优选约 1-5 重量%。反应混合物中 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比将最优选约 30-约 100。

发现沸石在合成后通常为碱性形式而且需要通过已知的离子交换技术用铵盐将其转化为氢形式。煅烧铵的形式导致产生沸石的氢形式。其它金属也可以替代铵,如稀土、锌、钙及铁。

上述加工后,可将沸石掺入由可抵抗温度和该方法中所用其它条件的材料制成的基体中。基体材料作为基料且增强颗粒以抵抗恶劣的温度、压力及在很多裂化法中通常遇到的任何流化条件。有用的基体组分包括合成的材料和天然的材料如粘土、二氧化硅和/或其它金属氧化物。

可以将沸石任选在掺入基体材料中之后成型来形成成型体。合适的成型步骤包括喷雾干燥、制粒、挤出(任选与捏和结合)、成珠或任何其它用于化学工业或石油工业的常规成型方法。应使成型步骤所用前体凝胶中液体的存在量适合待操作的特定成型步骤。换句话说,必须调节成型步骤前的干燥度。甚至可能必须加入额外的或其它的液体和/或改变 pH 以使前体凝胶适合成型。

适当调节固体含量对喷雾干燥至关重要。某些成型方法如喷雾干燥本身包括干燥成型体。其它成型方法需要额外干燥成型体。可以将通常用于各种成型方法的各种添加剂如制粒助剂和挤出助剂加入前体凝胶中。如果将前体凝胶在没有任何成型步骤下干燥,则得到粉末。随后将这些预成型体或粉末用蒸汽处理,这将在下文中描述。

如这里描述和要求所制备的 MFI 型沸石及预成型体借助专家熟知的一些常用物理化学技术来表征,如:

- **X-射线衍射(XRD)**: 一种最广泛使用的表征沸石的技术。使用的仪器为带有 $\text{Cu K}\alpha$ 射线及固态探测仪的 Siemens D-5000TT。对于 MFI 型沸石样品(没有任何其他晶相如高岭土),考虑所有 20° - 25° 2θ 之间的 2θ 峰并将其积分以计算 MFI 型沸石的结晶百分数。将根据众所周知的技

术制备的 MFI 型沸石作为 105.7% 标准结晶度。对于含高岭土的样品，对应 7.2° - 9.3° 2θ 反射的峰面积之和与 MFI 型沸石标准催化剂相同峰的面积之和相似，排除了高岭土峰的干涉。

- 元素分析：借助 X-射线荧光(XRF)分析钠、铝及硅，以氧化物报告所得分析值。

- 二氧化硅-氧化铝比(SAR)：取决于测试样品，这个参数值可以通过两种方法得到。对于通过洗涤除去未反应二氧化硅的样品，使用通过 X-射线荧光(XRF)进行的元素分析。

对于未洗涤的样品，借助红外光谱法得到二氧化硅-氧化铝比 (SAR_{IV})。由分析与 O-T-O 键(其中 O 是氧原子且 T 是 Si 原子或 Al 原子)对称拉伸振动对应的峰的波数(λ)得到 SAR_{IV} 。根据 J. R. Sohn 等在 Zeolites(沸石)6, 第 255-57 页, 1986 中所述, 该波数与晶体网络的晶胞中 Al 原子数相关并且在 $1400-400\text{cm}^{-1}$ 之间的晶体段振动区域观察到。

- 表面积：通过 BET 方法(Brunauer, Emmett 和 Teller)确定表面积，这是一种广泛熟知和应用的测定多孔材料表面积的方法。该方法以在液氮温度下分析氮气吸附等温线为基础。微孔的体积也可以由吸附等温线得到，在 3.3-5.4 埃范围内基于“t-plot”方法(由 Harkins & Jura 发现)。尽管在该方法用于微孔固体如沸石的准确性上仍然存在一些讨论，但该方法被广泛使用并且所得值通常被本领域的专家接受。

- 扫描电子显微法(SEM)：这是一种用于分析催化剂表面形态学及其组成的技术。将样品安装在双面粘性碳带上，随后覆盖一层导电材料 (Au-Pd)。

- 催化剂微球的平均直径：该参数对应于 50% 的催化剂颗粒落入其内的直径(μm)。通过光散射激光技术由催化剂样品的含水悬浮液测定该参数。

- 催化剂微球催化活性的测定：在流化床催化裂化领域中，沸石催化剂性能测定通常借助微活性测试—MAT—按适合于重质原料的 ATM D-3907-80 方法以实验室规模进行。该 MAT 测试包括含有待测试催化剂样品的固定床反应器，向其中注入已知量的气油。测试不同的催化剂

/油比以得到收率曲线，该曲线允许相同转化水平时产物的定量。为了允许更重质原料的流动，将 MAT 测试的温度由 482°C 变为 520°C。将接受为催化剂活性的转化率定义为转化为焦炭、煤气及汽油的原料重量百分数。因为没有将轻循环油(LCO)馏分当作产品，转化率表示为 [100-(LCO+残渣)]。

实施例

对比实施例 A

本实施例说明了使用 SAR 为 9 的无定形硅铝酸盐成核晶种制备 MFI 型(ZSM-5)沸石。

制备水、2.4 重量%Al₂O₃、85.3 重量%SiO₂及 12.3 重量%Na₂O 的 1kg 混合物(重量%基于干固体)。将 3 重量%(基于 SiO₂)的 SAR 为 9 的硅铝酸盐成核凝胶加入该混合物中。该混合物呈沙砾状及结块并通过再加入 225g 水稀释。将该混合物混合 5 分钟后转入具有以 250rpm 运转的混合器的高压釜中。该混合物在 25°C 下加压 5 分钟、在 99°C 下加压 1 小时、在 170°C 下加压 10 小时，75 分钟后冷却到 25°C。将该混合物脱水得到浆状固体，热水洗并在 110°C 下干燥。

表 1 总结了结果:

表 1

重量%晶种(基于 SiO ₂)	3
所需 SAR	58.8
实际 SAR	30.4
重量%Al ₂ O ₃	5.10
重量%SiO ₂	91.19
重量%Na ₂ O	3.05
%结晶 ZSM-5	46.0
BET SA(m ² /g)	296
V 微(ml/g)	0.0714
NPSA	13.21

所需 SAR 与实际 SAR 间的差异是由于结晶体系中总是存在过量 SiO₂。如果将其全部结晶，就能得到所需 SAR。实际 SAR 反映实际使用

二氧化硅的量。更高产率会使所需与实际 SAR 值更接近。改变 pH 可以使产率更高。XRD 结晶度值反映存在的结晶材料的量。该数值越高，固体材料中存在的结晶材料越多，同时无定形未反应材料越少。结晶过程中，结晶度通常随时间升高。如果反应进行 10 小时，那么低值意味着该过程没有完成并且随着时间延长能得到更高的值。大于 90% 的值反映材料充分结晶。

对比实施例 B

本实施例说明了使用 SAR 为 ∞ (不含 Al_2O_3) 的无定形硅铝酸盐成核晶种制备 MFI 型 (ZSM-5) 沸石。

制备水、2.7 重量% Al_2O_3 、92.0 重量% SiO_2 及 5.3 重量% Na_2O 的 1kg 混合物(重量%基于干固体)。将 1 重量%(基于 SiO_2) 的 SAR 为 ∞ 的硅铝酸盐成核晶种加入该混合物中。将该混合物混合 5 分钟后转入具有以 250rpm 运转的混合器的高压釜中。该混合物在 25°C 下加压 5 分钟、在 99°C 下加压 1 小时、在 170°C 下加压 8 小时，75 分钟后冷却到 25°C。将该混合物脱水得到浆状固体，热水洗并在 110°C 下干燥。

表 2 总结了结果：

表 2

重量%晶种(基于 SiO_2)	1
所需 SAR	58.8
实际 SAR	38.4
重量% Al_2O_3	4.07
重量% SiO_2	92.01
重量% Na_2O	3.16
%结晶 ZSM-5	12.5
BET SA(m^2/g)	85
V 微(ml/g)	0.0163
NPSA	3.06

对比实施例 C

本实施例说明了使用 SAR 为 23 的无定形硅铝酸盐成核晶种制备 MFI 型 (ZSM-5) 沸石。

制备水、2.4 重量% Al_2O_3 、85.2 重量% SiO_2 及 12.4 重量% Na_2O 的 1kg 混合物(重量%基于干固体)。将 3 重量%(基于 SiO_2)的 SAR 为 23 的硅铝酸盐成核晶种加入该混合物中。该混合物呈沙砾状及结块并通过再加入 175g 水稀释。将该混合物混合 5 分钟后转入具有以 250rpm 运转的混合器的高压釜中。该混合物在 25°C 下加压 5 分钟、在 99°C 下加压 1 小时、在 170°C 下加压 10 小时, 75 分钟后冷却到 25°C。将该混合物脱水得到浆状固体, 热水洗并在 110°C 下干燥。

表 3 总结了结果:

表 3

重量%晶种(基于 SiO_2)	3
所需 SAR	58.8
实际 SAR	33.43
重量% Al_2O_3	4.72
重量% SiO_2	92.81
重量% Na_2O	2.47
%ZSM-5	69.4
BET SA(m^2/g)	326
V 微(ml/g)	0.1038
NPSA	13.78

实施例 1

本实施例说明了使用无定形硅铝酸盐成核晶种制备 MFI 型(ZSM-5)沸石, 所述晶种根据本发明具有 10 至 20 的 SAR, 在本情况下为 16.49。

制备水、2.3 重量% Al_2O_3 、79.1 重量% SiO_2 及 18.6 重量% Na_2O 的 1kg 混合物(重量%基于干固体)。将 3 重量%(基于 SiO_2)的 SAR 为 16.56 的硅铝酸盐成核晶种加入该混合物中。该混合物呈沙砾状及结块并通过再加入 225g 水稀释。将该混合物混合 5 分钟后转入具有以 250rpm 运转的混合器的高压釜中。该混合物在 25°C 下加压 5 分钟、在 99°C 下加压 1 小时、在 170°C 下加压 8 小时, 75 分钟后冷却到 25°C。将该混合物脱水得到浆状固体, 热水洗并在 110°C 下干燥。

表 4 总结了结果:

表 4

重量%晶种(基于 SiO ₂)	3
所需 SAR	58.8
实际 SAR	34.94
重量%Al ₂ O ₃	4.35
重量%SiO ₂	89.40
重量%Na ₂ O	3.04
%结晶 ZSM-5	93.6
BET SA(m ² /g)	286
V 微(ml/g)	0.1122
NPSA	12

实施例 2

本实施例说明了使用其 SAR 比为 16.56 且已陈化 19 天的无定形硅铝酸盐成核晶种制备 MFI 型(ZSM-5)沸石。

制备水、2.4 重量%Al₂O₃、85.2 重量%SiO₂ 及 12.4 重量%Na₂O 的 1kg 混合物(重量%基于干固体)。将 3 重量%(基于 SiO₂)的 SAR 为 16.56 的硅铝酸盐成核晶种加入该混合物中。将该混合物混合 5 分钟后转入具有以 250rpm 运转的混合器的高压釜中。该混合物在 25 °C 下加压 2 分钟、在 170°C 下加压 10 小时, 75 分钟后冷却到 25°C。将该混合物脱水得到浆状固体, 热水洗并在 110°C 下干燥。

表 5 总结了结果:

表 5

重量%晶种(基于 SiO ₂)	3
所需 SAR	58.8
实际 SAR	34.5
重量%Al ₂ O ₃	4.54
重量%SiO ₂	92.12
重量%Na ₂ O	3.42
%结晶 ZSM-5	97.2
BET SA(m ² /g)	259
V 微(ml/g)	0.1600
NPSA	6

实施例 3

本实施例说明了使用 SAR 比为 16.49 且已陈化 47 天的无定形硅铝酸盐成核晶种制备 MFI 型(ZSM-5)沸石。

制备水、2.9 重量% Al_2O_3 、85.6 重量% SiO_2 及 11.5 重量% Na_2O 的 1kg 混合物(重量%基于干固体)。将 3 重量%(基于 SiO_2)的 SAR 为 16.49 的硅铝酸盐成核晶种加入该混合物中。将该混合物混合 5 分钟后转入具有以 250rpm 运转的混合器的高压釜中。该混合物在 25 °C 下加压 2 分钟、在 99°C 下加压 2 小时、在 170°C 下加压 10 小时, 75 分钟后冷却到 25°C。将该混合物脱水得到浆状固体, 热水洗并在 110°C 下干燥。

表 6 总结了结果:

表 6

重量%晶种(基于 SiO_2)	3
所需 SAR	58.8
实际 SAR	36.1
重量% Al_2O_3	4.38
重量% SiO_2	93.05
重量% Na_2O	2.68
%结晶 ZSM-5	95.8
BET SA(m^2/g)	317
V 微(ml/g)	0.1228
NPSA	11.5

实施例 4

本实施例说明了使用 SAR 比为 16.49 且已陈化 82 天的无定形硅铝酸盐成核晶种制备 MFI 型(ZSM-5)沸石。

制备水、2.4 重量% Al_2O_3 、85.3 重量% SiO_2 及 12.3 重量% Na_2O 的 1kg 混合物(重量%基于干固体)。将 1 重量%(基于 SiO_2)的 SAR 为 16.49 的硅铝酸盐成核晶种加入该混合物中。将该混合物混合 5 分钟后转入具有以 250rpm 运转的混合器的高压釜中。该混合物在 25 °C 下加压 2 分钟、在 170°C 下加压 10 小时, 75 分钟后冷却到 25°C。将该混合物脱水得到浆状固体, 热水洗并在 110°C 下干燥。

表 7 总结了结果:

表 7

重量%晶种(基于 SiO ₂)	1
所需 SAR	58.8
实际 SAR	32.8
重量%Al ₂ O ₃	4.69
重量%SiO ₂	90.58
重量%Na ₂ O	4.72
%ZSM-5	93.8
BET SA(m ² /g)	292
V 微(ml/g)	0.1268
NPSA	14.8

实施例 5

本实施例说明了使用 SAR 比为 16.49 且已陈化 84 天的无定形硅铝酸盐成核晶种制备 MFI 型(ZSM-5)沸石。

制备水、2.4 重量%Al₂O₃、85.3 重量%SiO₂及 12.3 重量%Na₂O 的 1kg 混合物(重量%基于干固体)。将 1 重量%(基于 SiO₂)的 SAR 为 16.49 的硅铝酸盐成核晶种加入该混合物中。将该混合物混合 5 分钟后转入具有以 250rpm 运转的混合器的高压釜中。该混合物在 25 °C 下加压 2 分钟、在 170°C 下加压 10 小时, 75 分钟后冷却到 25°C。将该混合物脱水得到浆状固体, 热水洗并在 110°C 下干燥。

表 8 总结了结果:

表 8

重量%晶种(基于 SiO ₂)	1
所需 SAR	58.8
实际 SAR	32.0
重量%Al ₂ O ₃	4.90
重量%SiO ₂	92.34
重量%Na ₂ O	2.76
%结晶 ZSM-5	95.5
BET SA(m ² /g)	314
V 微(ml/g)	0.1217
NPSA	8.9

实施例 6

本实施例说明了使用无定形硅铝酸盐成核晶种制备 MFI 型(ZSM-5)沸石,所述晶种按照本发明具有 10 至小于 20 的 SAR,在本情况下为 12。

制备水、3.1 重量% Al_2O_3 、95.1 重量% SiO_2 及 1.8 重量% Na_2O 的 1kg 混合物(重量%基于干固体)。将 3 重量%(基于 SiO_2)的 SAR 为 12 的硅铝酸盐成核晶种加入该混合物中。该混合物呈沙砾状及结块并通过再加入 110g 水稀释。将该混合物混合 5 分钟后转入具有以 250rpm 运转的混合器的高压釜中。该混合物在 25°C 下加压 5 分钟、在 99°C 下加压 1 小时、在 170°C 下加压 10 小时,75 分钟后冷却到 25°C。将该混合物脱水得到浆状固体,氯化铵洗(除去纯碱)后热水洗,随后在 110°C 下干燥。

表 9 总结了结果:

表 9

重量%晶种(基于 SiO_2)	3
所需 SAR	58.8
实际 SAR	26.7
重量% Al_2O_3	5.97
重量% SiO_2	93.76
重量% Na_2O	0.16
%结晶 ZSM-5	91
BET SA(m^2/g)	357
V 微(ml/g)	0.1226
NPSA	6

实施例 7

本实施例说明了使用无定形硅铝酸盐成核晶种制备 MFI 型(ZSM-5)沸石,所述晶种按照本发明具有 10 至小于 20 之间的 SAR,在本情况下为 18。

制备水、3.0 重量% Al_2O_3 、95.1 重量% SiO_2 及 1.9 重量% Na_2O 的 1kg 混合物(重量%基于干固体)。将 3 重量%(基于 SiO_2)的 SAR 为 18 的硅铝酸盐成核晶种加入该混合物中。该混合物呈沙砾状及结块并通过加入另外 114g 水稀释。将该混合物混合 5 分钟后转入具有以 250rpm 运转的混合器的高压釜中。该混合物以两种方式加压,(A)在 25°C 下加压 5 分钟、在 99°C

下加压 1 小时、在 170°C 下加压 10 小时及(B)在 25 °C 下加压 5 分钟、在 99°C 下加压 1 小时、在 170°C 下加压 24 小时。75 分钟后将加压混合物冷却到 25°C。将该混合物脱水得到浆状固体，氯化铵洗(除去纯碱)后热水洗，随后在 110°C 下干燥。

表 10 总结了结果：

表 10

重量%晶种(基于 SiO ₂)	3	3
反应时间	10	24
所需 SAR	58.8	58.8
实际 SAR	32.67	33.66
重量%Al ₂ O ₃	4.95	4.82
重量%SiO ₂	95.13	95.39
重量%Na ₂ O	0.03	0.00
%结晶 ZSM-5	50	90.7
BET SA(m ² /g)	310	344
V 微(ml/g)	0.0956	0.1201
NPSA	12	11

由上述实施例和对比实施例可以清楚地看出，在具有 MFI 结构(包括 ZSM-5)的结晶硅铝酸盐沸石的合成中使用 SiO₂/ Al₂O₃ 比为 10 至小于 20 的无定形硅铝酸盐成核凝胶与使用 SiO₂/ Al₂O₃ 比不在该范围内的无定形硅铝酸盐成核凝胶相比得到非常令人吃惊的高产率的 ZSM-5。