



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105293516 A

(43) 申请公布日 2016. 02. 03

(21) 申请号 201510708781. 4

(22) 申请日 2015. 10. 27

(71) 申请人 北京化工大学

地址 100029 北京市朝阳区北三环东路 15
号

(72) 发明人 方云明 武秋颖 黄勇 李明瑞

(74) 专利代理机构 北京思海天达知识产权代理
有限公司 11203

代理人 张慧

(51) Int. Cl.

C01B 39/04(2006. 01)

C01B 39/46(2006. 01)

权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54) 发明名称

一种使用晶种快速制备 ZSM-22 分子筛的方法

(57) 摘要

一种使用晶种快速制备 ZSM-22 分子筛的方法,属于分子筛的制备技术领域。以 ZSM-22 分子筛作为晶种,加入无机原料凝胶溶液中,以较短的晶化时间,即可得到 ZSM-22 分子筛。本发明的优点在于:晶化时间显著短于其他合成制备方法,有利于其工业生产;合成原料均为无机原料,不使用有机模板剂,环境友好,价格低廉;产品品质优良,质量稳定,在一些重要的催化反应中有潜在应用价值。

1. 使用晶种快速合成制备 ZSM-22 分子筛的方法,其特征在于,具体如下:

将去离子水与硅源、铝源和无机碱源混合均匀,再加入 ZSM-22 晶种搅拌均匀形成混合凝胶,室温下陈化,混合凝胶加入晶化反应器中进行晶化反应,产品抽滤、烘干,即得到 ZSM-22 分子筛原粉。

2. 按照权利要求 1 的方法,其特征在于,所述的硅源为硅溶胶、硅凝胶、正硅酸甲酯、正硅酸乙酯、白炭黑中的一种或几种的混合物;

所述的铝源为铝酸钠、氢氧化铝、氧化铝、氯化铝、硫酸铝、硝酸铝、异丙醇铝中的一种或几种的混合物;

所述的碱源为氢氧化钾、氢氧化钠中的一种或两种的混合物。

3. 按照权利要求 2 的方法,其特征在于,硅源以 SiO_2 计,铝源以 Al_2O_3 计,碱源以 OH^- 计, SiO_2 与去离子水的摩尔配比为 $1:5 \sim 100$, Al_2O_3 与 SiO_2 的摩尔配比为 $1:20 \sim 300$,碱源中对应的 OH^- 与 SiO_2 的摩尔配比为 $1:1 \sim 20$ 。

4. 按照权利要求 3 的方法,其特征在于, SiO_2 与去离子水的摩尔配比为 $1:10 \sim 60$, Al_2O_3 与 SiO_2 的摩尔配比为 $1:40 \sim 150$,碱源中对应的 OH^- 与 SiO_2 的摩尔配比为 $1:2 \sim 10$ 。

5. 按照权利要求 1 的方法,其特征在于,所述的 ZSM-22 分子筛晶种为焙烧前 ZSM-22 分子筛原粉、H 型 ZSM-22 分子筛、 NH_4 型 ZSM-22 分子筛、Na 型 ZSM-22 分子筛中的一种或几种的混合物。

6. 按照权利要求 1 的方法,其特征在于,硅源以 SiO_2 计, SiO_2 与 ZSM-22 分子筛晶种的质量比为 $1:0.01 \sim 0.2$ 。

7. 按照权利要求 6 的方法,其特征在于, SiO_2 与 ZSM-22 分子筛晶种的质量比为 $1:0.02 \sim 0.1$ 。

8. 按照权利要求 1 的方法,其特征在于,所述的室温下陈化的陈化时间为 $1 \sim 72\text{h}$;所述的晶化反应的温度为 $105 \sim 250^\circ\text{C}$;晶化反应的时间为 $10 \sim 239\text{min}$ 。

9. 按照权利要求 8 的方法,其特征在于,晶化反应的温度为 $120 \sim 200^\circ\text{C}$;晶化反应的时间为 $30 \sim 150\text{min}$ 。

10. 按照权利要求 1 的方法,其特征在于,晶化反应为静态晶化,或为动态晶化;晶化反应的反应器为间歇釜式反应器、连续釜式反应器、半连续釜式反应器或管式反应器。

一种使用晶种快速制备 ZSM-22 分子筛的方法

技术领域

[0001] 本发明属于分子筛的合成制备方法,具体地,涉及一种使用晶种快速合成法制备 ZSM-22 分子筛的方法。

背景技术

[0002] 沸石分子筛是一种具有特定规整孔道结构和均一孔径尺寸的多孔晶体材料,其孔道大小与一般的分子大小相当,分子筛的热稳定性和水热稳定性都比较好,可以用作干燥剂、吸附剂、离子交换剂和催化剂等,在石油炼制、石油化工和精细化学等领域有着广泛的应用。上世纪 80 年代,美国 Mobil 公司首先合成出 ZSM-22 分子筛,骨架包括五元环、六元环和十元环等结构框架,具有 TON 拓扑结构。ZSM-22 的主孔道为十元环一维椭圆形孔道,平行于 [001] 方向,平均直径为 0.45*0.54nm,无交叉孔道。ZSM-22 具有优良的反应活性和产品选择性,因此在芳烃烷基化、加氢裂化、催化脱蜡、烷烃芳构化等领域有着较好的催化应用。

[0003] 国内外合成 ZSM-22 分子筛时一般使用有机模板剂如 1,6 己二胺 [US5707600、CN104671253A]、乙二胺 [US4556477] 等,这些有机模板剂价格昂贵,且在合成过程和驱除模板剂的过程中会产生废水废气。最近,也有一些不使用有机模板剂 [CN103101924A、CN104671252A、CN104370292A] 的 ZSM-22 分子筛合成方法报道。然而,以上这些方法 ZSM-22 分子筛的晶化时间一般在 24 ~ 72h,造成 ZSM-22 分子筛的合成时间长,晶化反应器的利用效率较低。因此开发一种在更短的时间内合成 ZSM-22 分子筛具有重要的意义。

发明内容

[0004] 本发明的目的是克服现有技术的不足,在使用 ZSM-22 晶种和不使用有机模板剂的条件下,以较短的晶化时间合成 ZSM-22 分子筛的方法。

[0005] 本发明提供的使用晶种快速合成制备 ZSM-22 分子筛的方法,具体如下:

[0006] 将去离子水与硅源、铝源和无机碱源混合均匀,再加入 ZSM-22 晶种搅拌均匀形成混合凝胶,室温下陈化,混合凝胶加入晶化反应器中进行晶化反应,产品抽滤、烘干,即得到 ZSM-22 分子筛原粉。

[0007] 所述的硅源为硅溶胶、硅凝胶、正硅酸甲酯、正硅酸乙酯、白炭黑中的一种或几种的混合物,以下 SiO_2 是硅源折合以 SiO_2 计量时的用量关系, SiO_2 与去离子水的摩尔配比为 1 : 5 ~ 100,优选 1 : 10 ~ 60 ;所述的铝源为铝酸钠、氢氧化铝、氧化铝、氯化铝、硫酸铝、硝酸铝、异丙醇铝中的一种或几种的混合物,以下 Al_2O_3 是铝源折合以 Al_2O_3 计量时的用量关系, Al_2O_3 与 SiO_2 的摩尔配比为 1 : 20 ~ 300,优选 1 : 40 ~ 150 ;所述的碱源为氢氧化钾、氢氧化钠中的一种或两种的混合物,碱源中对应的 OH^- 与 SiO_2 的摩尔配比为 1 : 1 ~ 20,优选 1 : 2 ~ 10 ;所述的 ZSM-22 分子筛晶种为焙烧前 ZSM-22 分子筛原粉、H 型 ZSM-22 分子筛、 NH_4 型 ZSM-22 分子筛、Na 型 ZSM-22 分子筛中的一种或几种的混合物, SiO_2 与 ZSM-22 分子筛晶种的质量比为 1 : 0.01 ~ 0.2,优选 1 : 0.02 ~ 0.1。所述的室温下陈化的陈化时间为 1 ~ 72h ;所述的晶化反应的温度为 105 ~ 250℃,优选 120 ~ 200℃ ;晶化反应的时间为 10 ~

239min, 优选 30 ~ 150min; 晶化反应可以为静态晶化, 也可以为动态晶化; 晶化反应的反应器可以为间歇釜式反应器, 也可以为连续釜式反应器、半连续釜式反应器、管式反应器等其它形式的反应器。

[0008] 本发明能产生有益效果包括:

[0009] 通过本发明技术方案在使用晶种的情况下快速合成高结晶度的 ZSM-22 分子筛。与现有技术相比, 本发明中晶化反应的晶化时间大幅降低, 提高了反应器的利用效率, 在工业生产中可以提高生产效率和降低生产成本, 并可以实现在不同形式的反应器中发生晶化反应; 本发明技术方案不使用有机模板剂, 环境友好, 不产生有机废液废气, 三废处理成本小, 生产成本可以大幅降低; 本发明技术获得的产品结晶度和纯度高, 具有规整的结构、较大的比表面积和良好的催化反应活性, 在石油炼制、石油化工和精细化工领域具有较好的应用前景。

附图说明

[0010] 图 1 是实施例 1 使用晶种快速合成的 ZSM-22 分子筛的 XRD 图。

[0011] 图 2 是实施例 1 使用晶种快速合成的 ZSM-22 分子筛的 SEM 图。

[0012] 图 3 是实施例 2 使用晶种快速合成的 ZSM-22 分子筛的 XRD 图。

[0013] 图 4 是对比例 1 使用晶种快速合成的 ZSM-22 分子筛的 XRD 图。

具体实施方式

[0014] 实施例是用来提供对本发明的进一步理解和解释说明, 但并不构成对本发明的限制。

[0015] 本发明的具体实现方法:

[0016] 将去离子水与硅源、铝源和无机碱源混合均匀, 再加入 ZSM-22 晶种搅拌均匀形成混合凝胶, 室温下陈化, 将混合凝胶预热至晶化温度, 加入晶化反应器中进行晶化反应, 产品抽滤、烘干, 即得到 ZSM-22 分子筛原粉。

[0017] 以下通过实施例进一步详细说明本发明, 但实施例并非用于限定本发明, 不对本发明做任何形式上的限制。凡是未脱离本发明技术方案的内容, 依据本发明的技术实在对以下实施例所做的简单修改、等同变化和修饰, 均仍属于本发明技术方案范围内。

[0018] 实施例 1

[0019] 将 1.12g KOH 与 0.20g Al_2O_3 溶于 90g 去离子水中, 搅拌澄清后, 加入 18.54g 硅溶胶 (SiO_2 含量为 32.4%), 在室温下继续搅拌直至形成均匀的硅铝溶胶, 最后加入 0.12g (为加入 SiO_2 质量的 2%) ZSM-22 分子筛并搅拌均匀, 反应原料的摩尔配比 $SiO_2:Al_2O_3:OH^-:H_2O$ 为 1:0.02:0.2:50。混合原料在室温下静置陈化 8h, 然后转移至带聚四氟内衬的不锈钢反应釜中, 150°C 静态晶化 30min, 产品抽滤烘干得到合成产品。

[0020] 如附图 1 所示, 经 X 衍射分析其结构为 ZSM-22 沸石分子筛。

[0021] 如附图 2 所示, 通过扫描电镜照片可以看出产品的纯度较高。

[0022] 实施例 2

[0023] 按照实施例 1 的原料配比和陈化、晶化条件合成 ZSM-22 分子筛, 不同的是, 晶化反应的时间为 10min。按照本实施例的方法, 合成产品的 XRD 图见图 3。

[0024] 实施例 3

[0025] 按照实施例 1 的原料配比和陈化、晶化条件合成 ZSM-22 分子筛,不同的是,晶化反应的时间为 150min。按照本实施例的方法,合成产品经 XRD 分析其组成为 ZSM-22 分子筛。

[0026] 实施例 4

[0027] 按照实施例 1 的原料配比和陈化、晶化条件合成 ZSM-22 分子筛,不同的是,晶化反应采用动态晶化法,搅拌转速为 60rpm。按照本实施例的方法,合成产品经 XRD 分析其组成为 ZSM-22。

[0028] 实施例 5

[0029] 按照实施例 1 的陈化和晶化条件合成 ZSM-22 分子筛,不同的是,原料摩尔配比 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{OH}^-:\text{H}_2\text{O}$ 为 1 :0.005 :0.2 :50。按照本实施例的方法,合成产品经 XRD 分析其组成为 ZSM-22 分子筛和白硅石。

[0030] 对比例 1

[0031] 按照实施例 1 的原料配比和陈化、晶化条件合成 ZSM-22 分子筛,不同的是,晶化反应的时间为 24h。按照本对比例的方法,合成产品的 XRD 图见图 4。

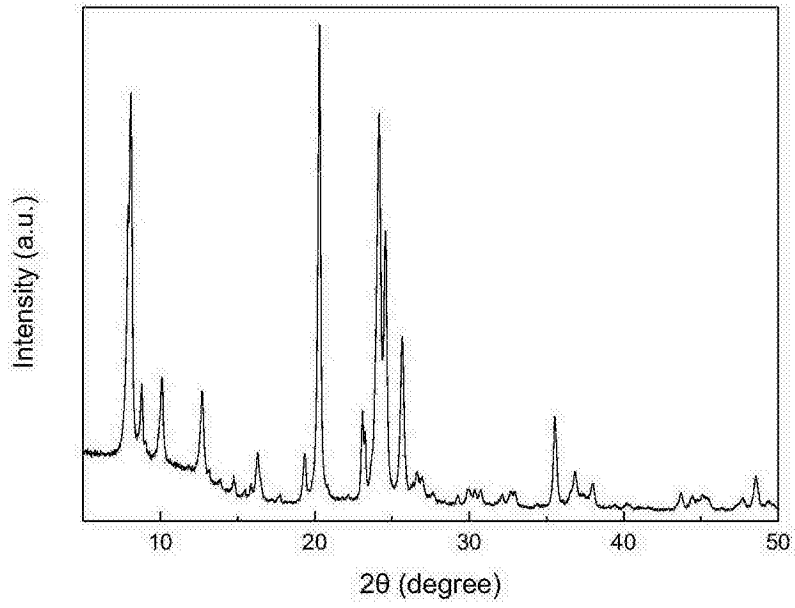


图 1

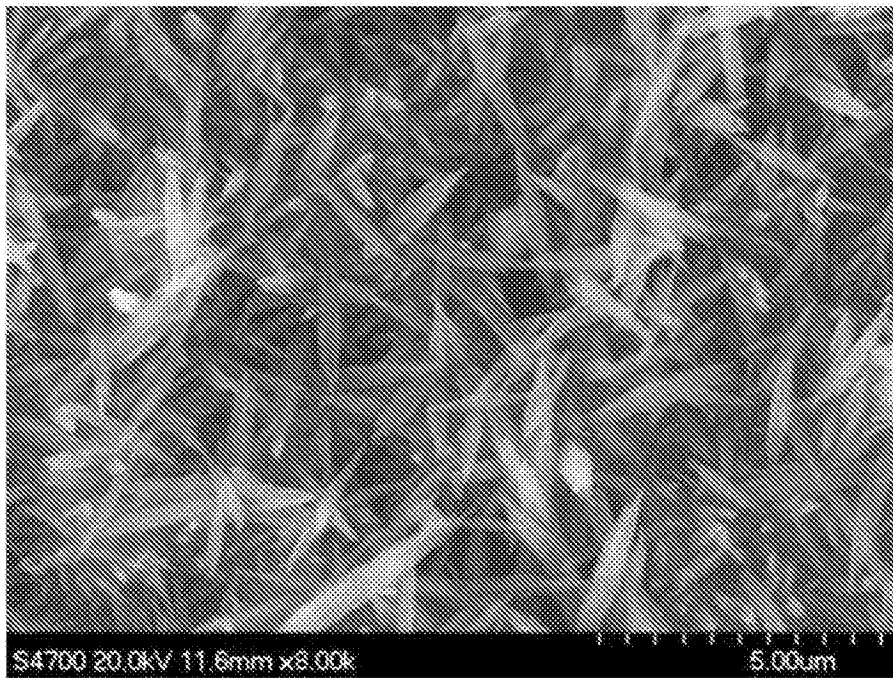


图 2

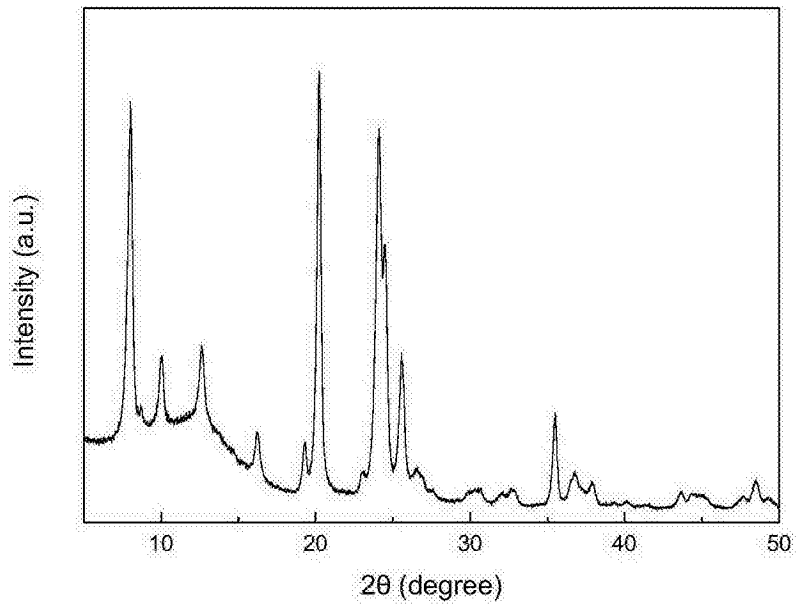


图 3

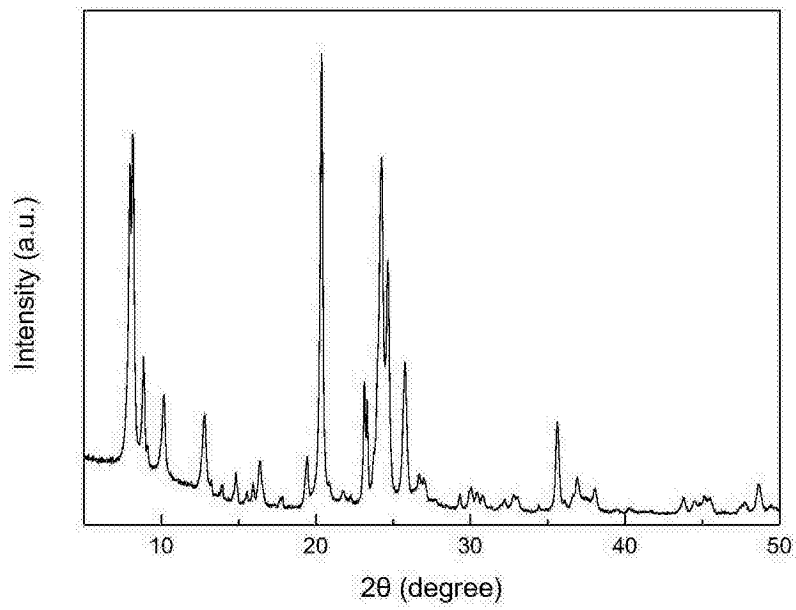


图 4