

ZSM-23 分子筛及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种 ZSM-23 分子筛及其制备方法和应用，具体地说，涉及一种强酸含量低的 ZSM-23 分子筛及其制备方法和应用。

背景技术

ZSM-23 分子筛是一种高硅铝比的分子筛材料，具有 MTT 拓扑结构，由十元环构成其一维泪滴状孔道。凭借独特的孔道结构和可调变的酸性质，ZSM-23 分子筛在分离吸附及催化领域广泛应用，发挥着不可替代的作用。尤其在石油化工产业中，其在长链烷烃及烯烃加氢裂化、烷烃及芳香烃异构等方面都有着不俗的表现，因此制备性能优良的 ZSM-23 分子筛具有十分重要的意义。

目前关于 ZSM-23 分子筛的制备方法有很多。US4076842 最先公开了以吡咯烷为模板剂，合成 ZSM-23 分子筛的方法。之后，US4490342 和 US5707601 相继公开了在双季铵盐(diquat-7)或小分子胺及中性胺为模板剂体系中合成 ZSM-23 分子筛的条件。CN101214971 公开了一种纳米 ZSM-23 分子筛的合成方法。将铝源、硅源、氢氧化钠和异丙胺制成的反应混合物水热晶化，即可得到晶粒截面平均直径不大于 100nm 的 ZSM-23 分子筛。专利 CN101613114 公开了一种以 ZSM-22 或 ZSM-23 分子筛为晶种，再辅以少量乙胺、正丁胺等模板剂合成 ZSM-23 分子筛的方法。CN102897785 则采用分步处理，先将有机模板剂或水溶液与铝源混合，在密闭反应容器中于 50-190°C 处理一段时间；之后向其中加入硅源、有机模板剂、水和晶种，高温水热晶化后得到 HZSM-23 分子筛。CN102992346 中还公开了一种无模板剂合成 ZSM-23 分子筛的方法，将水与铝源混合后加入钠源、硅源，搅拌均匀后加入晶种水热晶化得到 ZSM-23 分子筛原粉。

现公开的关于 ZSM-23 分子筛的技术中，重点多在探寻合成新的模板剂，或对其孔道结构进行改善，或通过改进合成工艺降低生成成本。而对其酸性的调节，可采取的方法较少。文章(Journal of catalysis, 1990, 121, 89-98)报道了以 Fe 原子同晶取代 Al 提高 ZSM-23 弱酸含量的方法。文章(Ind. Eng. Chem. Res. 2013, 52, 15359-15365)采用后期加入助剂 MgO 调节 ZSM-23 酸性分布，进而调节其反应性能的方法。但这些技术对分子筛酸性的调节能力有限，制备的 ZSM-23 分子筛强酸含量仍然偏高，限制了 ZSM-23 分子筛在择形催化领域的应用。

发明内容

为了克服现有技术中的不足之处，本发明提供了一种 ZSM-23 分子筛及其制备方法和应用，所述 ZSM-23 分子筛强酸含量低，所述 ZSM-23 分子筛制备方法简单。

- 5 本发明涉及一种 ZSM-23 分子筛，所述 ZSM-23 分子筛的总酸量为 0.05-0.25mmol/g，优选地，0.06-0.22mmol/g，更优选地，0.06-0.20mmol/g；所述 ZSM-23 分子筛的强酸含量占总酸量的 5-33%，优选地，7-33%，更优选地，9-33%，或者进一步优选地，7-31%。进一步更优选地，10-28%；其中所述的强酸是指在由 NH_3 程序升温脱附(NH_3 -TPD)中对应脱附温度为
- 10 350°C 以上的酸，其中任选地所述 ZSM-23 分子筛是经焙烧的或未经焙烧的。在本发明中所述 ZSM-23 分子筛可以是指在制备分子筛的过程中，在结晶后，经过干燥得到的产品(即，未经焙烧的)，也可以是指在制备分子筛的过程中，在结晶后，经过干燥且焙烧得到的产品(即，经焙烧的)。

- 上述 ZSM-23 分子筛中，所述 ZSM-23 分子筛的晶粒尺寸为 100-700nm，
- 15 优选晶粒尺寸为 200-600nm，进一步优选晶粒尺寸为 300-500nm。

上述 ZSM-23 分子筛中，所述 ZSM-23 分子筛 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 40-300，比表面积为 200-400 m^2/g ，孔容为 0.25-0.50 cm^3/g ；优选地，所述的 ZSM-23 分子筛 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 40-200 或 50-200，比表面积为 280-370 m^2/g ，孔容为 0.28-0.40 cm^3/g 。

- 20 上述 ZSM-23 分子筛中，所述 ZSM-23 分子筛相对结晶度为 95-130%，经 600°C 水蒸汽热处理 2 小时后相对结晶度为 93-120%；优选相对结晶度为 98-120%，经 600°C 水蒸汽热处理 2 小时后相对结晶度为 95-115%。

本发明一种 ZSM-23 分子筛的制备方法，所述方法包括如下内容：

- (1)配制含有模板剂、和无定形硅铝和/或无定形硅铝前驱物的混合溶
- 25 液；

(2)向步骤(1)的混合溶液中加入碱源、和硅源；

(3)步骤(2)中获得的物料经晶化(例如静态晶化——在没有搅拌的情况下进行晶化)、任选的过滤和洗涤、干燥、和任选的焙烧后制得 ZSM-23 分子筛。

- 30 上述方法步骤(1)中，所述模板剂为异丙胺、吡咯烷、N,N-二甲基甲酰胺、和二甲胺中的一种或几种。

上述方法步骤(1)中，无定形硅铝和/或无定形硅铝前驱物是基于碱性

铝源（例如，铝酸盐或偏铝酸盐，如铝酸钠、铝酸钾、偏铝酸钠、偏铝酸钾等）获得的；换言之，无定形硅铝和/或无定形硅铝前驱物不包括强酸根，如硫酸根、硝酸根等。

上述方法步骤(1)中，所述混合溶液中硅(以氧化硅计): 铝(以氧化铝计) 5 摩尔比为 1:(0.10-0.85)，优选为 1:(0.20-0.79)，进一步优选为 1:(0.24-0.78)；所述铝(以氧化铝计):模板剂的摩尔比为 1:(10-100)，优选为 1:(15-85)，进一步优选 1:(20-65)。

上述方法步骤(1)中，采用碳化法制备无定形硅铝前驱物，然后向无定形硅铝前驱物中加入模板剂得到所述的混合溶液。

10 本发明实施例中一种非限定性的无定形硅铝前驱物的制备过程具体如下：分别配制铝源(即碱性铝源，例如，铝酸盐如铝酸钠、铝酸钾等，优选铝酸钠)溶液和含硅化合物溶液；将铝源溶液与部分含硅化合物溶液混合，通入 CO_2 气体进行成胶，当通入的 CO_2 气体体积量占通入总体积量的 50-100%时，优选为 70-90%，加入所述剩余部分含硅化合物溶液， 15 再通入剩余 CO_2 气体，任选经老化后制得无定形硅铝前驱物。

上述无定形硅铝前驱物制备过程中，所述剩余部分含硅化合物溶液以二氧化硅计占加入含硅化合物溶液总量以二氧化硅计的 5-85wt%，优选为 30-70wt%。

上述无定形硅铝前驱物制备过程中，所述成胶的反应温度为 10-40°C， 20 优选为 15-35°C，控制成胶结束后的 pH 值为 9-12。

上述无定形硅铝前驱物制备过程中，所述含硅化合物溶液为水玻璃和/或硅酸钠溶液。

上述无定形硅铝前驱物制备过程中，以 Al_2O_3 质量计，所述铝源溶液的浓度为 15-60g Al_2O_3 /L，以 SiO_2 质量计，所述含硅化合物溶液的浓度为 25 40-260g SiO_2 /L，所述 CO_2 气体的浓度为 30-60v%。

上述无定形硅铝前驱物制备过程中，所述老化时间为 5-60 分钟，优选 10-30 分钟；老化温度为 10-40°C，优选为 15-35°C。

上述方法步骤(1)中，所述混合溶液于 10-35°C 搅拌 0.2-1.5 小时，优选 10-25°C 搅拌 0.5-1 小时。

30 上述方法步骤(2)中，以步骤(1)混合溶液中的铝(以氧化铝计)为基准，按 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{R}_2\text{O}$ (碱源，其中 R 为碱金属，如钠、钾): $\text{H}_2\text{O}=1:(0.0025-0.025):(0.015-0.08):(30-80)$ 、模板剂(SDA)/ $\text{SiO}_2=0.10-1.8$ 的总投料摩尔比，优选

为 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 50-200, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 为 30-60, $\text{R}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 为 0.025-0.06, 向步骤(1)的物料中加入碱源、补充硅源。

上述方法步骤(2)中, 所述硅源为气相二氧化硅、硅溶胶和水玻璃中的一种或几种, 所述碱源为氢氧化钠、氢氧化钾、和氨水中的一种或几种。

- 5 上述方法步骤(3)中, 所述晶化条件为: 150-200°C 晶化 8-72 小时, 优选为 160-180°C 晶化 10-48 小时; 干燥温度为 60-130°C, 时间为 2-12 小时, 优选为 80-120°C 干燥 4-8 小时; 焙烧温度为 500-600°C, 时间为 2-8 小时, 优选 530-570°C 焙烧 3-6 小时或 4-6 小时。

特别地, 本发明公开了下述技术方案:

- 10 1. 一种 ZSM-23 分子筛, 其特征在于: 所述 ZSM-23 分子筛的总酸量为 0.05-0.25mmol/g, 优选地, 0.06-0.22mmol/g, 更优选地, 0.06-0.20mmol/g; 所述 ZSM-23 分子筛的强酸含量占总酸量的 5-33%, 优选地, 7-33%, 更优选地, 9-33%, 或者进一步优选地, 7-31%, 进一步更优选地, 10-28%; 其中所述的强酸是指在由 NH_3 程序升温脱附(NH_3 -TPD)中对应脱附温度为
15 350°C 以上的酸, 其中任选地所述 ZSM-23 分子筛是干燥且经焙烧的样品。

2. 根据前述方案中任一项所述的分子筛, 其特征在于: 所述 ZSM-23 分子筛在 XRD 谱图中 2θ 为约 $11.3^\circ \pm 0.3^\circ$ (例如 $\pm 0.2^\circ$ 或 $\pm 0.1^\circ$) 处有特征衍射峰。

3. 根据前述方案中任一项所述的分子筛, 其特征在于: 所述 ZSM-23
20 分子筛在 XRD 谱图中 2θ 为 $11.2-11.5^\circ$, $19.5-19.9^\circ$, $20.7-21.0^\circ$, $22.8-23.1^\circ$ 处有特征衍射峰。

4. 根据前述方案中任一项所述的分子筛, 其特征在于: 所述 ZSM-23 分子筛的晶粒尺寸为 100-700nm, 优选晶粒尺寸为 200-600nm, 进一步优选晶粒尺寸为 300-500nm。

- 25 5. 根据前述方案中任一项所述的分子筛, 其特征在于: 所述 ZSM-23 分子筛 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 35-300, 比表面积为 200-400 m^2/g , 孔容为 0.25-0.50 cm^3/g ; 优选地, 所述的 ZSM-23 分子筛 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 38-200, 比表面积为 280-370 m^2/g , 孔容为 0.28-0.40 cm^3/g 。

6. 根据前述方案中任一项所述的分子筛, 其特征在于: 所述 ZSM-23
30 分子筛焙烧后相对结晶度为 95-130%, 经 600°C 水蒸汽水热处理 2 小时后相对结晶度为 93-120%; 优选焙烧后相对结晶度为 98-120%, 经 600°C 水蒸汽水热处理 2 小时后相对结晶度为 95-115%。

7. 前述方案中任一项所述 ZSM-23 分子筛的制备方法，其特征在于：所述方法包括如下内容：

(1) 配制含有模板剂、和无定形硅铝和/或无定形硅铝前驱物的混合溶液，优选地，无定形硅铝和/或无定形硅铝前驱物是基于碱性铝源（例如，
5 铝酸盐或偏铝酸盐，如铝酸钠、铝酸钾、偏铝酸钠、偏铝酸钾等）获得的；

(2) 向步骤(1)的混合溶液中加入碱源、和硅源；

(3) 步骤(2)中获得的物料经晶化、任选的过滤和洗涤、干燥、和任选的焙烧后制得 ZSM-23 分子筛。

8. 根据前述方案中任一项所述的方法，其特征在于：步骤(1)中，所述模板剂为异丙胺、吡咯烷、N,N-二甲基甲酰胺、和二甲胺中的一种或几种。
10

9. 根据前述方案中任一项所述的方法，其特征在于：步骤(1)中，所述混合溶液中硅(以氧化硅计)：铝(以氧化铝计)摩尔比为 1:(0.10-0.85)，优选为 1:(0.20-0.79)，进一步优选为 1:(0.24-0.78)；所述铝(以氧化铝计)：模板剂的摩尔比为 1:(10-100)，优选为 1:(15-85)，进一步优选 1:(20-65)。
15

10. 根据前述方案中任一项所述的方法，其特征在于：步骤(1)中，采用碳化法制备无定形硅铝前驱物，然后向无定形硅铝前驱物中加入模板剂得到所述的混合溶液。

11. 根据前述方案中任一项所述的方法，其特征在于：步骤(1)中无定形硅铝前驱物的制备过程具体如下：分别配制铝源(例如，铝酸盐，优选铝酸钠)溶液和含硅化合物溶液；将铝源溶液与部分含硅化合物溶液混合，通入 CO_2 气体进行成胶，当通入的 CO_2 气体体积量占通入总体积量的 50-100% 时，优选为 70-90%，加入所述剩余部分含硅化合物溶液，任选经老化后制得无定形硅铝前驱物。
20

12. 根据前述方案中任一项所述的方法，其特征在于：所述剩余部分含硅化合物溶液以二氧化硅计占加入含硅化合物溶液总量以二氧化硅计的 5-85wt%，优选为 30-70wt%。
25

13. 根据前述方案中任一项所述的方法，其特征在于：所述成胶的反应温度为 10-40°C，优选为 15-35°C，控制成胶结束后的 pH 值为 9-12。

14. 根据前述方案中任一项所述的方法，其特征在于：所述含硅化合物溶液为水玻璃和/或硅酸钠溶液。
30

15. 根据前述方案中任一项所述的方法，其特征在于：以 Al_2O_3 质量

计, 所述铝源溶液的浓度为 15-60gAl₂O₃/L, 以 SiO₂ 质量计, 所述含硅化合物溶液的浓度为 40-260gSiO₂/L, 所述 CO₂ 气体的浓度为 30-60v%。

16. 根据前述方案中任一项所述的方法, 其特征在于: 所述老化时间为 5-60 分钟, 优选 10-30 分钟; 老化温度为 10-40°C, 优选为 15-35°C。

5 17. 根据前述方案中任一项所述的方法, 其特征在于: 步骤(1)中, 所述混合溶液于 10-35°C 搅拌 0.2-1.5 小时, 优选 10-25°C 搅拌 0.5-1 小时。

18. 根据前述方案中任一项所述的方法, 其特征在于: 步骤(2)中, 以步骤(1)混合溶液中的铝(以氧化铝计)为基准, 按 SiO₂:Al₂O₃:R₂O(碱源, 其中 R 为碱金属, 如钠、钾):H₂O=1:(0.0025-0.025):(0.015-0.08):(30-80)、模
10 板剂(SDA)/SiO₂=0.10-1.8 的总投料摩尔比, 优选为 SiO₂/Al₂O₃ 为 50-200, H₂O/SiO₂ 为 30-60, R₂O/SiO₂ 为 0.025-0.06, 向步骤(1)的物料中加入碱源、补充硅源。

19. 根据前述方案中任一项所述的方法, 其特征在于: 步骤(2)中, 所述硅源为气相二氧化硅、硅溶胶和水玻璃中的一种或几种, 所述碱源为氢
15 氧化钠、氢氧化钾、和氨水中的一种或几种。

20. 根据前述方案中任一项所述的方法, 其特征在于: 步骤(3)中, 所述晶化条件为: 150-200°C 晶化 8-72 小时, 优选为 160-180°C 晶化 10-48 小时; 干燥温度为 60-130°C, 时间为 2-12 小时, 优选为 80-120°C 干燥 4-8 小时; 焙烧温度为 500-600°C, 时间为 2-8 小时, 优选 530-570°C 焙烧 3-6
20 小时或 4-6 小时。

与现有技术相比, 本发明具有以下优点:

本发明提供的 ZSM-23 分子筛的制备方法, 无定形硅铝前驱物的制备过程中, 加入了合成所需全部铝源, 促进了分子筛初级结构单元的生成; 且当向无定形硅铝前驱物中加入模板剂时, 模板剂会优先与 Al 物种螯合, 之后吸附在形成的初级结构单元表面, 实现分子筛结构的预组装, 生成大量晶核; 同时能更好地控制 Al 原子的结合位点, 有助于后期晶化制得具有更多弱酸及中强酸位的 ZSM-23。当补充硅源加入形成最终凝胶后, 经静态晶化, 大量晶核可快速生长成高结晶度、晶粒尺寸小的 ZSM-23 分子筛。此外, 本发明方法扩展了 ZSM-23 的合成硅铝比区间, 缩短了分子筛
25 的晶化时间, 降低了 ZSM-23 分子筛合成过程中模板剂用量, 得到的分子筛产品性能优良, 是一种绿色可行的工业生产路线。

本发明方法合成的 ZSM-23 分子筛样品结晶度高、晶粒尺寸较小, 具

有更多的弱酸及中强酸，强酸含量低，同时具有良好的热稳定性和水热稳定性，可作为一种优异的吸附剂或催化材料。

附图说明

图 1 为本发明合成产品的 XRD 谱图。

5 图 2 为本发明合成产品的扫描电镜图片。

具体实施方式

本发明分析方法：

比表面积和孔容由美国 Micromeritics 公司 ASAP 2405 型物理吸附仪采用低温液氮物理吸附法测定。

10 硅铝摩尔比采用化学分析法测定。

采用日本理学公司生产的 Dmax2500 型 X 射线衍射仪采集样品的 XRD 谱图。分子筛的相对结晶度由 X 射线粉末衍射法(XRD)测定，具体以常规 ZSM-23 分子筛 XRD 谱图中 2θ 为约 11.3° 、 19.5° — 23° 处衍射峰的高度之和作为结晶度 100%，其它样品与之对比得到相对结晶度。

15 根据本发明，ZSM-23 分子筛在 XRD 谱图中 2θ 为约 $11.3^\circ \pm 0.3^\circ$ （例如 $\pm 0.2^\circ$ 或 $\pm 0.1^\circ$ ）处有特征衍射峰。

根据本发明，ZSM-23 分子筛在 XRD 谱图中 2θ 为 11.2° — 11.5° ， 19.5° — 19.9° ， 20.7° — 21.0° ， 22.8° — 23.1° 处有特征衍射峰。

晶粒尺寸由日本 JEOL 公司的 JSM-7500F 场发射扫描电镜获得。

20 酸分布（包括总酸量和强酸含量）由 NH_3 程序升温脱附(NH_3 -TPD)测得，其中脱附温度为 350°C 以上对应的酸量作为强酸量。

本发明中，酸量以 H^+ 计。

本发明中，wt% 为质量分数，v% 为体积分数。

25 为了更好地说明本发明，下面结合实施例和对比例来进一步说明本发明。但本发明的范围不只限于这些实施例的范围。

实施例 1

配制浓度为 $40\text{gAl}_2\text{O}_3/\text{L}$ 铝酸钠工作溶液，取含 SiO_2 28wt% 的硅酸钠溶液，再稀释成浓度为 $100\text{gSiO}_2/\text{L}$ 硅酸钠工作溶液。取 150mL 铝酸钠工作溶液置于成胶罐中，然后加入 50mL 硅酸钠工作溶液，控制反应温度
30 20°C ，通入浓度为 50v% 的 CO_2 气体，当 pH 值达到 10.0 时停止通 CO_2 ，再加入 90mL 硅酸钠工作溶液，然后通入剩余 CO_2 气体稳定，在 25°C 下老化 30 分钟后，得到无定形硅铝前驱物。按

SiO₂:Al₂O₃:Na₂O:H₂O=1:0.02:0.04:45、IPA/SiO₂=0.7 的总投料摩尔比(IPA 为模板剂异丙胺),向上述所得的无定形硅铝前驱物中加入异丙胺,于 15°C 搅拌 0.8 小时后,得到含有无定形硅铝前驱物与模板剂的混合溶液;之后,再向其中加入由氢氧化钠、硅溶胶、水组成的混合物,搅拌均匀,得到硅
5 铝凝胶。

将上述所得凝胶倒入不锈钢反应釜中,于 160°C 静态晶化 20 小时。晶化结束后,经过滤、洗涤至中性后,在 120°C 下干燥,得分子筛产品 ZSM-23-1;经 550°C 空气中焙烧 3 小时后,测得焙烧后的相对结晶度;经 600°C 水蒸汽水热处理 2 小时后,测得其水热稳定性,具体性质见表 1。
10 图 1 为分子筛的 XRD 谱图,图 2 为分子筛的扫描电镜图片,证实所获得的分子筛为 ZSM-23 分子筛。

实施例 2

配制浓度为 40gAl₂O₃/L 铝酸钠工作溶液,取含 SiO₂28wt%的硅酸钠溶液,再稀释成浓度为 150gSiO₂/L 硅酸钠工作溶液。取 200mL 铝酸钠工作溶液置于成胶罐中,然后加入 40mL 硅酸钠工作溶液,控制反应温度
15 25°C,通入浓度为 50v%的 CO₂ 气体,当 pH 值达到 10.5 时停止通 CO₂,再加入 40mL 硅酸钠工作溶液,然后通入剩余 CO₂ 气体稳定,在 20°C 下老化 20 分钟后,得到无定形硅铝前驱物。按 SiO₂:Al₂O₃:Na₂O:H₂O=1:0.005:0.04:60、IPA/SiO₂=0.15 的总投料摩尔比,
20 向上述所得的无定形硅铝前驱物中加入异丙胺,于 20°C 搅拌 1 小时后,得到含有无定形硅铝前驱物与模板剂的混合溶液;之后,再向其中加入由氢氧化钠、硅溶胶、水组成的混合物,搅拌均匀,得到硅铝凝胶。

将上述所得凝胶倒入不锈钢反应釜中,于 180°C 静态晶化 18 小时。晶化结束后,经过滤、洗涤至中性后,在 120°C 下干燥,得分子筛产品
25 ZSM-23-2;经 550°C 空气中焙烧 3 小时后,测得焙烧后的相对结晶度;经 600°C 水蒸汽水热处理 2 小时后,测得其水热稳定性,具体性质见表 1。其 XRD 谱图与图 1 类似,扫描电镜图片与图 2 类似。

实施例 3

配制浓度为 50gAl₂O₃/L 铝酸钠工作溶液,取含 SiO₂28wt%的硅酸钠溶液,再稀释成浓度为 100gSiO₂/L 硅酸钠工作溶液。取 200mL 铝酸钠工作溶液置于成胶罐中,然后加入 60mL 硅酸钠工作溶液,控制反应温度
30 30°C,通入浓度为 50v%的 CO₂ 气体,当 pH 值达到 10.0 时停止通 CO₂,

再加入 40mL 硅酸钠工作溶液，然后通入剩余 CO_2 气体稳定，在 35°C 下老化 15 分钟后，得到无定形硅铝前驱物。按 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}=1:0.01:0.04:30$ 、 $\text{IPA}/\text{SiO}_2=0.4$ 的总投料摩尔比，向上述所得的无定形硅铝前驱物中加入异丙胺，于 25°C 搅拌 0.5 小时后，
5 得到含有无定形硅铝前驱物与模板剂的混合溶液；之后，再向其中加入由氢氧化钠、硅溶胶、水组成的混合物，搅拌均匀，得到硅铝凝胶。

将上述所得凝胶倒入不锈钢反应釜中，于 160°C 静态晶化 24 小时。晶化结束后，经过滤、洗涤至中性后，在 120°C 下干燥，得分子筛产品 ZSM-23-3；经 550°C 空气中焙烧 6 小时后，测得焙烧后的相对结晶度；
10 经 600°C 水蒸汽水热处理 2 小时后，测得其水热稳定性，具体性质见表 1。其 XRD 谱图与图 1 类似，扫描电镜图片与图 2 类似。

实施例 4

配制浓度为 $20\text{gAl}_2\text{O}_3/\text{L}$ 铝酸钠工作溶液，取含 $\text{SiO}_2 28\text{wt}\%$ 的硅酸钠溶液，再稀释成浓度为 $150\text{gSiO}_2/\text{L}$ 硅酸钠工作溶液。取 300mL 铝酸钠工作溶液置于成胶罐中，然后加入 20mL 硅酸钠工作溶液，控制反应温度
15 30°C ，通入浓度为 $50\text{v}\%$ 的 CO_2 气体，当 pH 值达到 11.0 时停止通 CO_2 ，再加入 20mL 硅酸钠工作溶液，然后通入剩余 CO_2 气体稳定，在 20°C 下老化 30 分钟后，得到无定形硅铝前驱物。按 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}=1:0.01:0.04:45$ 、 $\text{IPA}/\text{SiO}_2=0.3$ 的总投料摩尔比，向
20 上述所得的无定形硅铝前驱物中加入异丙胺，于 15°C 搅拌 1 小时后，得到含有无定形硅铝前驱物与模板剂的混合溶液；之后，再向其中加入由氢氧化钠、硅溶胶、水组成的混合物，搅拌均匀，得到硅铝凝胶。

将上述所得凝胶倒入不锈钢反应釜中，于 180°C 静态晶化 24 小时。晶化结束后，经过滤、洗涤至中性后，在 120°C 下干燥，得分子筛产品
25 ZSM-23-4；经 550°C 空气中焙烧 4 小时后，测得焙烧后的相对结晶度；经 600°C 水蒸汽水热处理 2 小时后，测得其水热稳定性，具体性质见表 1。其 XRD 谱图与图 1 类似，扫描电镜图片与图 2 类似。

实施例 5

配制浓度为 $40\text{gAl}_2\text{O}_3/\text{L}$ 铝酸钠工作溶液，取含 $\text{SiO}_2 28\text{wt}\%$ 的硅酸钠溶液，再稀释成浓度为 $50\text{gSiO}_2/\text{L}$ 硅酸钠工作溶液。取 150mL 铝酸钠工作溶液置于成胶罐中，然后加入 140mL 硅酸钠工作溶液，控制反应温度 25°C ，
30 通入浓度为 $50\text{v}\%$ 的 CO_2 气体，当 pH 值达到 10.0 时停止通 CO_2 ，再加入

140mL 硅酸钠工作溶液, 然后通入剩余 CO_2 气体稳定, 在 25°C 下老化 20 分钟后, 得到无定形硅铝前驱物。按 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}=1:0.01:0.04:45$ 、 $\text{IPA}/\text{SiO}_2=0.4$ 的总投料摩尔比, 向上述所得的无定形硅铝前驱物中加入异丙胺, 于 15°C 搅拌 1 小时后, 得到含有无定形硅铝前驱物与模板剂的混合溶液; 之后, 再向其中加入由氢氧化钠、气相二氧化硅、水组成的混合物, 搅拌均匀, 得到硅铝凝胶。

将上述所得凝胶倒入不锈钢反应釜中, 于 180°C 静态晶化 12 小时。晶化结束后, 经过滤、洗涤至中性后, 在 120°C 下干燥, 得分子筛产品 ZSM-23-5; 经 550°C 空气中焙烧 3 小时后, 测得焙烧后的相对结晶度; 经 600°C 水蒸汽水热处理 2 小时后, 测得其水热稳定性, 具体性质见表 1。其 XRD 谱图与图 1 类似, 扫描电镜图片与图 2 类似。

实施例 6

配制浓度为 $40\text{gAl}_2\text{O}_3/\text{L}$ 铝酸钠工作溶液, 取含 $\text{SiO}_2 28\text{wt}\%$ 的硅酸钠溶液, 再稀释成浓度为 $50\text{gSiO}_2/\text{L}$ 硅酸钠工作溶液。取 150mL 铝酸钠工作溶液置于成胶罐中, 然后加入 140mL 硅酸钠工作溶液, 控制反应温度 25°C , 通入浓度为 $50\text{v}\%$ 的 CO_2 气体, 当 pH 值达到 10.0 时停止通 CO_2 , 再加入 140mL 硅酸钠工作溶液, 然后通入剩余 CO_2 气体稳定, 在 25°C 下老化 20 分钟后, 得到无定形硅铝前驱物。按 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}=1:0.01:0.04:45$ 、 $\text{SDA}/\text{SiO}_2=0.1$ 的总投料摩尔比, 向上述所得的无定形硅铝前驱物中加入吡咯烷, 于 15°C 搅拌 1 小时后, 得到含有无定形硅铝前驱物与模板剂的混合溶液; 之后, 再向其中加入由氢氧化钠、气相二氧化硅、水组成的混合物, 搅拌均匀, 得到硅铝凝胶。

将上述所得凝胶倒入不锈钢反应釜中, 于 180°C 静态晶化 12 小时。晶化结束后, 经过滤、洗涤至中性后, 在 120°C 下干燥, 得分子筛产品 ZSM-23-5; 经 550°C 空气中焙烧 4 小时后, 测得焙烧后的相对结晶度; 经 600°C 水蒸汽水热处理 2 小时后, 测得其水热稳定性, 具体性质见表 1。其 XRD 谱图与图 1 类似, 扫描电镜图片与图 2 类似。

比较例 1(参照 CN101214971A)

按摩尔比铝源中的 Al_2O_3 :硅源中的 SiO_2 :碱源中的 NaOH :异丙胺: H_2O 为 $0.006:1:0.06:0.8:12$ 备料, 所述的铝源是铝酸钠, 硅源是硅溶胶, 碱源为氢氧化钠, 制备反应混合物。先将铝源加入到氢氧化钠水溶液中, 搅拌均匀; 加入硅源, 搅拌均匀; 再加入异丙胺, 搅拌均匀, 得到反应混合物。

将制得的反应混合物转移至高压反应釜中于 170°C 水热晶化 3 天。然后过滤、洗涤至中性后，在 120°C 下干燥，得分子筛产品 CNZSM-23-1；CNZSM-23-1 经 550°C 空气中焙烧 3 小时后，测得焙烧后的相对结晶度；经 600°C 水蒸汽水热处理 2 小时后，测得其水热稳定性，具体性质见表 1。

5 **比较例 2**(参照 CN102992346A)

将 8.12gH₂O 与 0.092g 硫酸铝混合均匀，再向其中加入 0.38gNaOH，之后再搅拌下加入 3.32g 二氧化硅含量为 30.5%的硅溶胶，继续搅拌直到溶液变均匀后，加入 10%ZSM-23 分子筛做晶种(晶种量以占投入 SiO₂ 的质量百分比计算)。将反应原料加入聚四氟乙烯不锈钢反应釜中，160°C 动态晶化 10 小时后，将产物抽滤，烘干后得到产品。反应原料配比为 SiO₂:0.008319Al₂O₃:0.27Na₂O:35H₂O。产品标记为 CNZSM-23-2，经 550°C 空气中焙烧 3 小时后，测得焙烧后的相对结晶度；经 600°C 水蒸汽水热处理 2 小时后，测得其水热稳定性，具体性质见表 1。

比较例 3

15 配制浓度为 50gAl₂O₃/L 铝酸钠工作溶液，取含 SiO₂28wt%的硅酸钠溶液，再稀释成浓度为 100gSiO₂/L 硅酸钠工作溶液。取 200mL 铝酸钠工作溶液置于成胶罐中，然后加入 60mL 硅酸钠工作溶液，控制反应温度 30°C，通入浓度为 50v%的 CO₂ 气体，当 pH 值达到 10.0 时停止通 CO₂，再加入 40mL 硅酸钠工作溶液，然后通入剩余 CO₂ 气体稳定，在 25°C 下老化 30 分钟后，得到无定形硅铝前驱物。按 SiO₂:Al₂O₃:Na₂O:H₂O=1:0.01:0.04:30、IPA/SiO₂=0.4 的总投料摩尔比，向上述所得的无定形硅铝前驱物中加入由氢氧化钠、硅溶胶、异丙胺、水组成的混合物，搅拌均匀，得到硅铝凝胶。

25 将上述所得凝胶倒入不锈钢反应釜中，于 160°C 静态晶化 24 小时。晶化结束后，经过滤、洗涤至中性后，在 120°C 下干燥，得分子筛原粉 CZSM-23-3，测得相对结晶度；CZSM-23-3 经 550°C 空气中焙烧 3 小时后，测得焙烧后的相对结晶度；经 600°C 水蒸汽水热处理 2 小时后，测得其水热稳定性，具体性质见表 1。

比较例 4

30 将固体硫酸铝配制成 60mL 浓度为 100gAl₂O₃/L 的硫酸铝工作溶液(a)。将浓氨水加入适量蒸馏水稀释成约 10wt%稀氨水(b)。取含 SiO₂28wt%的硅酸钠溶液，再稀释成 140mL 浓度为 100gSiO₂/L 硅酸钠工作溶液(c)。取

- 一 5 升的钢制反应罐，罐中加入 0.5 升蒸馏水并搅拌加热至 70°C 后，同时打开分别存有(a)、(b)和(c)容器的阀门，控制(a)的流量以使中和反应时间在 40 分钟，并迅速调整(b)的流量使体系的 pH 值保持在 7-8，并控制体系的温度在 60°C 左右。硫酸铝反应完成后，停止加入(b)，生成的硅铝溶
- 5 胶于 25°C 老化 40 分钟。按 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}=1:0.02:0.04:45$ 、 $\text{IPA}/\text{SiO}_2=0.7$ 的总投料摩尔比，向上述所得的无定形硅铝前驱物中加入异丙胺，于 15°C 搅拌 0.8 小时后，得到含有无定形硅铝前驱物与模板剂的混合溶液；之后，再向其中加入由氢氧化钠、硅溶胶、水组成的混合物，搅拌均匀，得到硅铝凝胶。
- 10 将上述所得凝胶倒入不锈钢反应釜中，在 180°C 静态晶化 36 小时，然后过滤、洗涤至中性后，在 120°C 下干燥，得分子筛 CZSM-23-4，测得相对结晶度；CZSM-23-4 经 550°C 空气中焙烧 3 小时后，测得焙烧后的相对结晶度；经 600°C 水蒸汽水热处理 2 小时后，测得其水热稳定性，具体性质见表 1。
- 15 **对比例 5（常规 ZSM-23 分子筛的制备）**
- 将水玻璃、硫酸铝、异丙胺(IPA)、氢氧化钠与水混合制得总摩尔配比为硅源中 SiO_2 :铝源中 Al_2O_3 : NaOH : $\text{IPA}:\text{H}_2\text{O}=1:0.01:0.08:1.0:50$ 的凝胶，于 180°C 加热 72h 后，经过滤、洗涤、干燥、焙烧后，测得其相对结晶度；经 600°C 水蒸汽水热处理 2 小时后，测得其水热稳定性，具体性质见表 1。

表 1

	投料 SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 摩尔比	比表 面积, m ² /g	孔容, cm ³ /g	晶粒 尺寸, nm	实际 SiO ₂ / Al ₂ O ₃ 摩尔比	相对 结度, %	焙烧后 的相对结 晶度, %	水热后 相对结 晶度, %	总酸量, mmol/g	强酸 含量, %
实施例 1	50	355	0.35	约 360	42	98	101	103	0.187	33.0
实施例 2	200	344	0.32	约 420	196	104	102	105	0.058	10.6
实施例 3	100	334	0.30	约 490	89	112	115	108	0.111	24.2
实施例 4	100	348	0.32	约 450	91	100	105	104	0.106	21.7
实施例 5	100	363	0.37	约 320	87	109	108	102	0.109	18.9
实施例 6	100	352	0.36	约 470	89	105	104	101	0.107	20.5
对比例 1	167	323	0.31	约 1300	145	100	106	104	0.069	63.3
对比例 2	120	288	0.28	约 1000	117	104	102	104	0.083	68.2
对比例 3	100	216	0.22	约 610	92	101	103	101	0.104	52.4
对比例 4	50	51	0.04	^a	^a	^a	^a	^a	^a	^a
对比例 5		228	0.24				100	101		

a: 此条件下未晶化得到分子筛产品, 该项性质无法分析。

由表 1 的数据可知: 本发明实施例的制备方法, 可以合成出高结晶度、硅铝比区间更广、晶粒更小、弱酸及中强酸含量更多且具有良好热稳定性和水热稳定性的 ZSM-23 分子筛。

在固定床微型反应器上对 ZSM-23 分子筛样品性能进行评价。对比例 3 与实施例 3 在直链 C₂₀-C₃₀ 加氢异构反应中的反应条件及催化结果如下:

反应原料: 十氢萘 90wt%, C₂₀-C₃₀ 直链烷烃 10wt%。

反应条件: 反应温度 280° C; 液体空速 1.0h⁻¹; 氢油比 600; 反应氢压 4.0MPa。

对比例 3: 液收(C₅⁺): 93%; C₂₀-C₃₀ 异构化程度: 100%; C₂₀-C₃₀ 异构化产品收率: 42%; C₂₀-C₃₀ 异构化产品中多支链与单支链组分比例: 0.4。

实施例 3: 液收(C₅⁺): 96%; C₂₀-C₃₀ 异构化程度: 100%; C₂₀-C₃₀ 异构化产品收率: 58%; C₂₀-C₃₀ 异构化产品中多支链与单支链组分比例: 2.8。

权 利 要 求

1. 一种 ZSM-23 分子筛, 其特征在于: 所述 ZSM-23 分子筛的总酸量为 0.05-0.25mmol/g, 优选地, 0.06-0.22mmol/g, 更优选地, 0.06-0.20mmol/g;
- 5 所述 ZSM-23 分子筛的强酸含量占总酸量的 5-33%, 优选地, 7-33%, 更优选地, 9-33%, 或者进一步优选地, 7-31%, 进一步更优选地, 10-28%; 其中所述的强酸是指在由 NH_3 程序升温脱附(NH_3 -TPD)中对应脱附温度为 350°C 以上的酸, 其中任选地所述 ZSM-23 分子筛是干燥且经焙烧的样品。
2. 根据前述权利要求中任一项所述的分子筛, 其特征在于: 所述
- 10 ZSM-23 分子筛的晶粒尺寸为 100-700nm, 优选晶粒尺寸为 200-600nm, 进一步优选晶粒尺寸为 300-500nm。
3. 根据前述权利要求中任一项所述的分子筛, 其特征在于: 所述 ZSM-23 分子筛 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 35-300, 比表面积为 200-400 m^2/g , 孔容为 0.25-0.50 cm^3/g ; 优选地, 所述的 ZSM-23 分子筛 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比
- 15 为 38-200, 比表面积为 280-370 m^2/g , 孔容为 0.28-0.40 cm^3/g 。
4. 根据前述权利要求中任一项所述的分子筛, 其特征在于: 所述 ZSM-23 分子筛焙烧后相对结晶度为 95-130%, 经 600°C 水蒸汽水热处理 2 小时后相对结晶度为 93-120%; 优选焙烧后相对结晶度为 98-120%, 经 600°C 水蒸汽水热处理 2 小时后相对结晶度为 95-115%。
- 20 5. 前述权利要求中任一项所述 ZSM-23 分子筛的制备方法, 其特征在于: 所述方法包括如下内容:
- (1) 配制含有模板剂、和无定形硅铝和/或无定形硅铝前驱物的混合溶液, 优选地, 无定形硅铝和/或无定形硅铝前驱物是基于碱性铝源(例如, 铝酸盐或偏铝酸盐, 如铝酸钠、铝酸钾、偏铝酸钠、偏铝酸钾等)获得的;
- 25 (2) 向步骤(1)的混合溶液中加入碱源、和硅源;
- (3) 步骤(2)中获得的物料经晶化、任选的过滤和洗涤、干燥、和任选的焙烧后制得 ZSM-23 分子筛。
6. 根据权利要求 5 所述的方法, 其特征在于: 步骤(1)中, 所述模板剂为异丙胺、吡咯烷、N,N-二甲基甲酰胺、和二甲胺中的一种或几种。
- 30 7. 根据前述权利要求 5-6 中任一项所述的方法, 其特征在于: 步骤(1)中, 所述混合溶液中硅(以氧化硅计): 铝(以氧化铝计)摩尔比为 1:(0.10-0.85), 优选为 1:(0.20-0.79), 进一步优选为 1:(0.24-0.78); 所述铝(以氧化铝计): 模板剂的摩尔比为 1:(10-100), 优选为 1:(15-85), 进一步优选

1:(20-65)。

8. 根据前述权利要求 5-7 中任一项所述的方法, 其特征在于: 步骤(1)中, 采用碳化法制备无定形硅铝前驱物, 然后向无定形硅铝前驱物中加入模板剂得到所述的混合溶液。

- 5 9. 根据前述权利要求 5-8 中任一项所述的方法, 其特征在于: 步骤(1)中无定形硅铝前驱物的制备过程具体如下: 分别配制铝源(例如, 铝酸盐, 优选铝酸钠)溶液和含硅化合物溶液; 将铝源溶液与部分含硅化合物溶液混合, 通入 CO_2 气体进行成胶, 当通入的 CO_2 气体体积量占通入总体积量的 50-100%时, 优选为 70-90%, 加入所述剩余部分含硅化合物溶液,
- 10 任选经老化后制得无定形硅铝前驱物。

10. 根据权利要求 9 所述的方法, 其特征在于: 所述剩余部分含硅化合物溶液以二氧化硅计占加入含硅化合物溶液总量以二氧化硅计的 5-85wt%, 优选为 30-70wt%。

11. 根据前述权利要求 9-10 中任一项所述的方法, 其特征在于: 所述成胶的反应温度为 10-40°C, 优选为 15-35°C, 控制成胶结束后的 pH 值为 9-12。
- 15

12. 根据前述权利要求 9-11 中任一项所述的方法, 其特征在于: 所述含硅化合物溶液为水玻璃和/或硅酸钠溶液。

13. 根据前述权利要求 9-12 中任一项所述的方法, 其特征在于: 以 Al_2O_3 质量计, 所述铝源溶液的浓度为 15-60g Al_2O_3 /L, 以 SiO_2 质量计, 所述含硅化合物溶液的浓度为 40-260g SiO_2 /L, 所述 CO_2 气体的浓度为 30-60v%。
- 20

14. 根据前述权利要求 9-13 中任一项所述的方法, 其特征在于: 所述老化时间为 5-60 分钟, 优选 10-30 分钟; 老化温度为 10-40°C, 优选为 15-35°C。
- 25

15. 根据前述权利要求 5-14 中任一项所述的方法, 其特征在于: 步骤(1)中, 所述混合溶液于 10-35°C 搅拌 0.2-1.5 小时, 优选 10-25°C 搅拌 0.5-1 小时。

16. 根据前述权利要求 5-15 中任一项所述的方法, 其特征在于: 步骤(2)中, 以步骤(1)混合溶液中的铝(以氧化铝计)为基准, 按 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{R}_2\text{O}$ (碱源, 其中 R 为碱金属, 如钠、钾): $\text{H}_2\text{O}=1:(0.0025-0.025):(0.015-0.08):(30-80)$ 、模板剂(SDA)/ $\text{SiO}_2=0.10-1.8$ 的总投料摩尔比, 优选
- 30

为 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 50-200, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 为 30-60, $\text{R}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 为 0.025-0.06, 向步骤(1)的物料中加入碱源、补充硅源。

17. 根据前述权利要求 5-16 中任一项所述的方法, 其特征在于: 步骤(2)中, 所述硅源为气相二氧化硅、硅溶胶和水玻璃中的一种或几种, 所述
5 碱源为氢氧化钠、氢氧化钾、和氨水中的一种或几种。

18. 根据前述权利要求 5-17 中任一项所述的方法, 其特征在于: 步骤(3)中, 所述晶化条件为: 150-200°C 晶化 8-72 小时, 优选为 160-180°C 晶化 10-48 小时; 干燥温度为 60-130°C, 时间为 2-12 小时, 优选为 80-120°C 干燥 4-8 小时; 焙烧温度为 500-600°C, 时间为 2-8 小时, 优选 530-570°C
10 焙烧 3-6 小时或 4-6 小时。