

一种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，涉及一种富含介孔的 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，它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。但 ZSM-23 为微孔分子筛，受孔道尺寸限制，其在处理较大分子的转化时能力有限。因此，为了进一步扩展其应用范围，制备性能优良的富含介孔的 ZSM-23 分子筛具有重要的意义。

目前公开的专利中，向微孔 ZSM-23 分子筛引入介孔结构的技术较少。CN106513035 公开了一种以 ZSM-23 分子筛为核，以 MCM-41 或 SBA-15 为壳的复合分子筛制备方法。该方法的介孔由介孔分子筛 MCM-41 或 SBA-15 分子筛提供，由于其本身稳定性及硅铝比范围受限等特点，因此制得的复合分子筛也存在稳定性较差、可调节的硅铝比区间较窄等缺点。

CN105540607 公开了多级孔道复合分子筛 ZSM-22/ZSM-23 的制备方法，但 ZSM-22 和 ZSM-23 分子筛均为微孔结构，因此其涉及的介孔结构主要为堆积孔，规则性及稳定性均较差。

专利 CN107235497 中，加入淀粉调控 ZSM-23 分子筛的合成路径，后期焙烧去除，从而制得介孔-微孔分等级复合结构的 ZSM-23 分子筛。该方法过程简单、成本较低，但由于其介孔结构为去除扩孔剂所得，因此会影响热稳定性及水热稳定性。

常见的制备微介孔复合分子筛的方法有碱或酸后处理法、硬模板剂法、表面活性剂法等，详细处理过程已在文章或专利中多次报道。但这些方法或会导致分子筛微孔结构的破坏，制得的产品稳定性较差，或工艺过程太复杂、成本太高，应用前景堪忧。

因此，开发一种工艺过程简单、成本低、产品性能优良的富含介孔结构的 ZSM-23 分子筛是本领域技术人员臻待解决的技术问题。

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，所述分子筛具有丰富的介孔结构且水热稳定性好。

本发明提供一种 ZSM-23 分子筛，所述分子筛的孔径为 3-8nm、优选 3-6nm 的介孔孔容占分子筛总孔容 45-90%，优选为 50-85%，进一步优选为 55-81%；所述分子筛的相对结晶度为 95-120%，所述分子筛经 600℃ 水蒸气水热处理 2 小时后的相对结晶度保持度为 95-100%。

上述分子筛中，所述分子筛的比表面积为 300-430m²/g，孔容为 0.31-0.5cm³/g，微孔比表面积为 50-170m²/g，介孔比表面积为 150-310m²/g；优选地，比表面积为 320-405m²/g，孔容为 0.34-0.45cm³/g，微孔比表面积为 80-140m²/g，介孔比表面积为 261-295m²/g。

本发明还提供了一种 ZSM-23 分子筛的制备方法，所述方法包括如下步骤：

(1)制备或者选取用于制备 ZSM-23 分子筛的硅源，例如无定形二氧化硅；

(2)对步骤(1)中所述的用于制备 ZSM-23 分子筛的硅源进行碱处理；

(3)以碱处理后的无定形二氧化硅为硅源制备 ZSM-23 分子筛。

上述方法步骤(1)中，用于制备 ZSM-23 分子筛的硅源可以是无定形二氧化硅，以及其他本领域已知的其他硅源，如气相二氧化硅、硅溶胶和水玻璃中的一种或几种。

上述方法步骤(1)中，所述无定形二氧化硅，比表面积为 600-1300m²/g，优选为 700-1200m²/g；孔体积为 0.6-1.3cm³/g，优选为 0.7-1.2cm³/g；孔直径为 1-15nm，优选为 2-10nm。

上述方法步骤(1)中，所述无定形二氧化硅制备过程如下：将硅源加入到去离子水中分散均匀，再加入表面活性剂搅拌；将溶液 pH 调节到 1-5，优选为 1.5-4 后，水浴加热处理一段时间；过滤、洗涤、干燥、焙烧后制得无定形二氧化硅。

上述方法中，所述无定形二氧化硅制备过程中，所述的硅源为无机硅源，优选为水玻璃、硅溶胶或白炭黑中的一种或几种。

上述方法中，所述无定形二氧化硅制备过程中，所述的表面活性剂为十六烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基溴化铵、十八烷基三甲基氯化铵、十八烷基三甲基溴化铵中的一种或几种。

上述方法中,所述无定形二氧化硅制备过程中,所述硅源以 SiO_2 计与表面活性剂的摩尔比为 1:(0.02-0.3),优选为 1:(0.05-0.2)。

上述方法中,所述无定形二氧化硅制备过程中,所述硅源以 SiO_2 计与去离子水的摩尔比为 1:(30-300),优选为 1:(50-220)。

5 上述方法中,所述无定形二氧化硅制备过程中,加热温度为 30-80°C、优选 40-70°C,加热时间为 0.5-8h、优选 3-6h。

上述方法步骤(2)中,所述碱处理为将步骤(1)制备的无定形二氧化硅加入碱性溶液中,进行加热搅拌。

上述方法中,所述碱处理采用无机碱处理,所述无机碱为为氢氧化钠、
10 氢氧化钾或氨水中的一种或几种。

上述方法中,所述碱处理加热搅拌时间为 0.5-12h,优选为 2-8h;加热温度为 25-60°C,优选为 30-50°C。

上述方法中,以 OH^- 计的无机碱与 SiO_2 计的无定形二氧化硅的摩尔比为 0.05-0.24,优选为 0.06-0.22。以 OH^- 计的无机碱的摩尔数可以通过常规
15 分析化学手段获得,在此不做赘述。

上述方法步骤(3)中,在以碱处理后的无定形二氧化硅为硅源制备 ZSM-23 分子筛中,可以使用任何现有技术中已知的制备 ZSM-23 分子筛的方法,也可以使用现有技术中尚未知道的、但未来会知道的制备 ZSM-23 分子筛的方法。例如,一种已知的方法被公开在 Rohrman Jr, A. C., et al.
20 "The framework topology of ZSM-23: A high silica zeolite." Zeolites 5.6 (1985): 352-354、US4076842、US5405596、US5707601、US7157075。

上述方法步骤(3)中,优选地,以碱处理后的无定形二氧化硅为硅源,将所述硅源同铝源、碱源(MOH)、模板剂(R)、水混合,形成凝胶,经晶化、过滤、洗涤、干燥、焙烧后制得 ZSM-23 分子筛;

25 更优选地,凝胶中硅源(以 SiO_2 计):铝源(以 Al_2O_3 计):碱源(以氢氧化物计):模板剂: H_2O 的摩尔比为 1:(0.003-0.03):(0.03-0.3):(0.05-2):(10-90);进一步优选地,凝胶中硅源(以 SiO_2 计):铝源(以 Al_2O_3 计):碱源(以氢氧化物计):模板剂: H_2O 的摩尔比为 1:(0.005-0.02):(0.03-0.16):(0.08-1.6):(20-70);和/或

30 更优选地,凝胶于 150-200°C、优选 170-180°C;晶化 24-96h、优选 36-72h 后,经过滤、洗涤、干燥、焙烧后制得 ZSM-23 分子筛;和/或

更优选地,所述的干燥温度为 80-120°C,干燥时间为 4-12h,焙烧温度为 500-600°C,焙烧时间 2-6h。

特别地，本发明公开了下述技术方案：

1. 一种 ZSM-23 分子筛，其特征在于：所述分子筛的孔径为 3-8nm、优选 3-6nm 的介孔孔容占分子筛总孔容 45-90%，优选为 50-85%，进一步优选为 55-81%。
- 5 2. 根据方案 1 所述的 ZSM-23 分子筛，其特征在于：所述分子筛的相对结晶度为 95-120%，所述分子筛经 600°C 水蒸气水热处理 2 小时后的相对结晶度保持度为 95-100%。
3. 根据前述方案中任一项所述的 ZSM-23 分子筛，其特征在于：所述分子筛的比表面积为 300-430m²/g，孔容为 0.31-0.5cm³/g，微孔比表面
10 积为 50-170m²/g，介孔比表面积为 150-310m²/g，例如，所述分子筛的比表面积为 320-405m²/g，孔容为 0.34-0.45cm³/g，微孔比表面积为 80-140m²/g，介孔比表面积为 261-295m²/g。
4. 根据前述方案中任一项所述的 ZSM-23 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°±0.3°(例如 ±0.2°或 ±0.1°)
15 处有特征衍射峰。
5. 根据前述方案中任一项所述的 ZSM-23 分子筛，其特征在于：所述 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。
6. 一种制备方案 1 至 5 中任一项所述的 ZSM-23 分子筛的方法，所
20 述方法包括如下步骤：
 - (1)制备或者选取用于制备 ZSM-23 分子筛的硅源，例如无定形二氧化硅；
 - (2)对步骤(1)中所述的用于制备 ZSM-23 分子筛的硅源进行碱处理；
 - (3)以碱处理后的无定形二氧化硅为硅源制备 ZSM-23 分子筛。
- 25 7. 方案 6 所述的方法的步骤(2)获得的碱处理后的无定形二氧化硅在制备 ZSM-23 分子筛的过程中作为硅源的用途。
8. 根据前述方案中任一项所述的方法或用途，其特征在于：步骤(1)中，所述无定形二氧化硅，比表面积为 600-1300m²/g，优选为 700-1200m²/g；孔体积为 0.6-1.3cm³/g，优选为 0.7-1.2cm³/g；孔直径为 1-13nm，优选为
30 2-10nm。
9. 根据前述方案中任一项所述的方法或用途，其特征在于：步骤(1)中，所述无定形二氧化硅制备过程如下：将硅源加入到去离子水中分散均

匀，再加入表面活性剂搅拌；将溶液 pH 调节到 1-5，优选为 1.5-4 后，水浴加热处理一段时间；过滤、洗涤、干燥、焙烧后制得无定形二氧化硅。

10. 根据前述方案中任一项所述的方法或用途，其特征在于：步骤(1)中，所述的硅源为无机硅源，优选为水玻璃、硅溶胶或白炭黑中的一种或几种。

11. 根据前述方案中任一项所述的方法或用途，其特征在于：步骤(1)中，所述的表面活性剂为十六烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基溴化铵、十八烷基三甲基氯化铵、十八烷基三甲基溴化铵中的一种或几种。

12. 根据前述方案中任一项所述的方法或用途，其特征在于：步骤(1)中，所述硅源以 SiO_2 计与表面活性剂的摩尔比为 1:(0.02-0.3)，优选为 1:(0.05-0.2)。

13. 根据前述方案中任一项所述的方法或用途，其特征在于：步骤(1)中，所述硅源以 SiO_2 计与去离子水的摩尔比为 1:(30-300)，优选为 1:(50-220)。

14. 根据前述方案中任一项所述的方法或用途，其特征在于：步骤(1)中，加热温度为 30-80°C、优选地，40-70°C，加热时间为 0.5-8h、优选地，3-6h。

15. 根据前述方案中任一项所述的方法或用途，其特征在于：步骤(1)中，所述的干燥温度为 80-120°C，干燥时间为 4-12h，焙烧温度为 500-600°C，焙烧时间 2-6h。

16. 根据前述方案中任一项所述的方法或用途，其特征在于：步骤(2)中，所述碱处理为将步骤(1)制备的无定形二氧化硅加入碱性溶液中，进行加热搅拌。

17. 根据前述方案中任一项所述的方法或用途，其特征在于：步骤(2)中，所述碱处理采用无机碱处理，所述无机碱为氢氧化钠、氢氧化钾或氨水中的一种或几种。

18. 根据前述方案中任一项所述的方法或用途，其特征在于：步骤(2)中，所述碱处理加热搅拌时间为 0.5-12h，优选为 2-8h；加热温度为 25-60°C，优选为 30-50°C。

19. 根据前述方案中任一项所述的方法或用途，其特征在于：步骤(2)中，以 OH^- 计的无机碱与 SiO_2 计的无定形二氧化硅的摩尔比为 0.05-0.24，优选为 0.06-0.22。

20. 根据前述方案中任一项所述的方法或用途,其特征在于:步骤(3)中,以碱处理后的无定形二氧化硅为硅源,将所述硅源同铝源、碱源(MOH)、模板剂(R)、水混合,形成凝胶,经晶化、过滤、洗涤、干燥、焙烧后制得 ZSM-23 分子筛。

5 21. 根据前述方案中任一项所述的方法或用途,其特征在于:凝胶中硅源(以 SiO_2 计):铝源(以 Al_2O_3 计):碱源(以氢氧化物计):模板剂: H_2O 的摩尔比为 1:(0.003-0.03):(0.03-0.3):(0.05-2):(10-90);进一步优选地,凝胶中硅源(以 SiO_2 计):铝源(以 Al_2O_3 计):碱源(以氢氧化物计):模板剂: H_2O 的摩尔比为 1:(0.005-0.02):(0.03-0.16):(0.08-1.6):(20-70)。

10 22. 根据前述方案中任一项所述的方法或用途,其特征在于:凝胶于 150-200°C、优选 170-180°C 晶化 24-96h、优选 36-72h 后,经过滤、洗涤、干燥、焙烧后制得 ZSM-23 分子筛。

23. 根据前述方案中任一项所述的方法或用途,其特征在于:步骤(3)中,所述的干燥温度为 80-120°C,干燥时间为 4-12h,焙烧温度为 500-600°C,
15 焙烧时间 2-6h。

24. 一种经碱处理过的无定形二氧化硅,其特征在于:比表面积为 600-1300 m^2/g ,优选为 700-1200 m^2/g ;孔体积为 0.6-1.3 cm^3/g ,优选为 0.7-1.2 cm^3/g ;孔直径为 1-13nm,优选为 2-10nm。

25. 一种经碱处理过的无定形二氧化硅,其特征在于:比表面积为
20 600-1300 m^2/g ,优选为 700-1200 m^2/g ;孔体积为 0.6-1.3 cm^3/g ,优选为 0.7-1.2 cm^3/g ;孔直径为 1-13nm,优选为 2-10nm;

其中所述的碱处理是按照方案 6 和 8-19 所述的方法的步骤(2)进行的。

与现有技术相比,本发明一种 ZSM-23 分子筛及其制备方法和应用,具有以下优点:

25 本发明方法中,初期在表面活性剂的辅助下制备了介孔型无定形二氧化硅,将其作为后期合成 ZSM-23 分子筛的硅源,该过程生成的无定形二氧化硅既具有介孔结构,又没有高度晶化成稳定的晶型,在进一步的低浓度碱性溶液中处理一段时间后,部分-Si-O-键打开,有助于之后分子筛结构中-Si-O-Al-键的生成,但其中的大部分介孔结构得到保留,在后期微孔
30 模板剂的作用下,在适宜的 ZSM-23 分子筛合成体系中,又生成了微孔结构,同时介孔结构进一步晶化稳定,从而制得了微介孔复合的 ZSM-23 分

子筛。该方法操作过程简单,所使用的表面活性剂及微孔模板剂量较低,成本较低,制得的分子筛产品性能优良,是一条可行的工业生产路线。

本发明方法合成的 ZSM-23 分子筛既具有微孔结构可调变的酸性质,又具有介孔结构的大孔道特性,比表面积及孔容高,同时结晶度高、热稳定性及水热稳定性强,可作为一种优异的吸附剂或催化剂材料,在择形催化领域具有更加广阔的应用前景,进一步提高了其在长链烷烃及烯烃裂化和异构化、芳烃异构化等石油化工反应中的性能。

附图说明

图 1 为本发明实施例 1 合成产品的 XRD 谱图。

10 图 2 为本发明实施例 1 合成产品的氮气物理吸附图。

具体实施方式

本发明分析方法:分子筛的比表面积及孔容采用美国 Micromeritics 公司 ASAP 2405 型物理吸附仪测得,其中比表面积是指微孔比表面积与介孔比表面积之和。

15 由日本理学公司生产的 Dmax2500 型 X 射线衍射仪获得样品的 XRD 谱图,并计算得到样品的相对结晶度。其中,以常规 ZSM-23 分子筛 XRD 谱图中 2θ 为约 11.3° 和 $19.5\text{-}23^\circ$ 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。

20 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 $11.2\text{-}11.5^\circ$, $19.5\text{-}19.9^\circ$, $20.7\text{-}21.0^\circ$, $22.8\text{-}23.1^\circ$ 处有特征衍射峰。

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。但本发明的范围不只限于这些实施例的范围。

25 实施例 1

(1)介孔硅源的制备

向 250g 去离子水中加入 50g 水玻璃(SiO_2 质量分数为 27%),搅拌分散均匀,再加入十八烷基三甲基氯化铵($\text{C}_{18}\text{TMACl}$)搅拌 0.5h,其中 SiO_2 与 $\text{C}_{18}\text{TMACl}$ 摩尔比为 1:0.08;用盐酸将溶液 pH 调节为 2 后,置于 50°C 水浴中加热 4h;结束后,过滤、洗涤、于 80°C 干燥 8h,于 550°C 焙烧 3h,制得无定形二氧化硅;

(2)微介孔 ZSM-23 分子筛的制备:

a)将 0.35gNaOH 溶于 35mL 去离子水中,加入(1)制得的介孔硅源 3.7g (OH^-/SiO_2 的摩尔比=0.14),置于 45°C 水浴中搅拌 3h;

b)将硫酸铝、异丙胺(IPA)依次溶解到剩余水中后,向其中加入由 a) 得到的硅源分散液,制得总摩尔配比为硅源中 SiO_2 :铝源中 Al_2O_3 :
5 $\text{OH}^-/\text{IPA}:\text{H}_2\text{O}=1:0.01:0.08:1.0:50$ 的凝胶,于 180°C 晶化 48h 后,经过滤、洗涤、干燥、焙烧后,测得其相对结晶度、比表面积、孔容及孔径分布;经 600°C 水蒸汽热处理 2 小时后,测得其水热稳定性。其 XRD 谱图如图 1 所示(证实所获得的分子筛为 ZSM-23 分子筛),氮气物理吸附曲线如图 2 所示,具体性质见表 1。

10 实施例 2

(1)介孔硅源的制备

向 250g 去离子水中加入 50g 水玻璃(SiO_2 质量分数为 27%),搅拌分散均匀,再加入十八烷基三甲基氯化铵($\text{C}_{18}\text{TMACl}$)搅拌 0.5h,其中 SiO_2 与 $\text{C}_{18}\text{TMACl}$ 摩尔比为 1:0.08;用盐酸将溶液 pH 调节为 2 后,置于 50°C
15 水浴中加热 4h;结束后,过滤、洗涤、于 100°C 干燥 4h,于 550°C 焙烧 3h,制得无定形二氧化硅;

(2)微介孔 ZSM-23 分子筛的制备:

a)将 0.42gNaOH 溶于 40mL 去离子水中,加入(1)制得的介孔硅源 3.7g (OH^-/SiO_2 的摩尔比=0.17),置于 35°C 水浴中搅拌 6h;

b)将硫酸铝、异丙胺(IPA)依次溶解到剩余水中后,向其中加入由 a) 得到的硅源分散液,制得总摩尔配比为硅源中 SiO_2 :铝源中 Al_2O_3 :
20 $\text{OH}^-/\text{IPA}:\text{H}_2\text{O}=1:0.005:0.10:1.0:50$ 的凝胶,于 180°C 晶化 48h 后,经过滤、洗涤、干燥、焙烧后,测得其相对结晶度、比表面积、孔容及孔径分布;经 600°C 水蒸汽热处理 2 小时后,测得其水热稳定性。其 XRD 谱图与
25 图 1 相似,氮气物理吸附曲线与图 2 相似,具体性质见表 1。

实施例 3

(1)介孔硅源的制备

向 1200g 去离子水中加入 50g 水玻璃(SiO_2 质量分数为 27%),搅拌分散均匀,再加入十八烷基三甲基氯化铵($\text{C}_{18}\text{TMACl}$)搅拌 2h,其中 SiO_2 与
30 $\text{C}_{18}\text{TMACl}$ 摩尔比为 1:0.2;用盐酸将溶液 pH 调节为 3 后,置于 50°C 水浴中加热 4h;结束后,过滤、洗涤、于 80°C 干燥 4h,于 500°C 焙烧 3h,制得无定形二氧化硅;

(2)微介孔 ZSM-23 分子筛的制备:

a)将 0.15gNaOH 溶于 35mL 去离子水中,加入(1)制得的介孔硅源 3.7g (OH⁻/SiO₂ 的摩尔比=0.06), 置于 45°C 水浴中搅拌 3h;

b)将硫酸铝、异丙胺(IPA)、NaOH 依次溶解到剩余水中后,向其中加入由 a)得到的硅源分散液,制得总摩尔配比为硅源中 SiO₂:铝源中 Al₂O₃: OH⁻:IPA:H₂O=1:0.01:0.08:1.0:50 的凝胶,于 180°C 晶化 48h 后,经过滤、洗涤、干燥、焙烧后,测得其相对结晶度、比表面积、孔容及孔径分布;经 600°C 水蒸汽热处理 2 小时后,测得其水热稳定性。其 XRD 谱图与图 1 相似,氮气物理吸附曲线与图 2 相似,具体性质见表 1。

10 实施例 4

(1)介孔硅源的制备

向 800g 去离子水中加入 50g 水玻璃(SiO₂ 质量分数为 27%),搅拌分散均匀,再加入十八烷基三甲基氯化铵(C₁₈TMACl)搅拌 2h,其中 SiO₂ 与 C₁₈TMACl 摩尔比为 1:0.15;用盐酸将溶液 pH 调节为 4 后,置于 50°C 水浴中加热 4h;结束后,过滤、洗涤、于 90°C 干燥 4h,于 550°C 焙烧 3h,制得无定形二氧化硅;

(2)微介孔 ZSM-23 分子筛的制备:

a)将 0.42gNaOH 溶于 40mL 去离子水中,加入(1)制得的介孔硅源 3.7g (OH⁻/SiO₂ 的摩尔比=0.17), 置于 40°C 水浴中搅拌 3h;

b)将硫酸铝、异丙胺(IPA)依次溶解到剩余水中后,向其中加入由 a)得到的硅源分散液,制得总摩尔配比为硅源中 SiO₂:铝源中 Al₂O₃: OH⁻:IPA:H₂O=1:0.005:0.10:1.0:50 的凝胶,于 180°C 晶化 48h 后,经过滤、洗涤、干燥、焙烧后,测得其相对结晶度、比表面积、孔容及孔径分布;经 600°C 水蒸汽热处理 2 小时后,测得其水热稳定性。其 XRD 谱图与图 1 相似,氮气物理吸附曲线与图 2 相似,具体性质见表 1。

25 实施例 5

(1)介孔硅源的制备

向 210g 去离子水中加入 50g 水玻璃(SiO₂ 质量分数为 27%),搅拌分散均匀,再加入十八烷基三甲基氯化铵(C₁₈TMACl)搅拌 1h,其中 SiO₂ 与 C₁₈TMACl 摩尔比为 1:0.05;用盐酸将溶液 pH 调节为 2 后,置于 60°C 水浴中加热 4h;结束后,过滤、洗涤、于 80°C 干燥 8h,于 550°C 焙烧 3h,制得无定形二氧化硅;

(2)微介孔 ZSM-23 分子筛的制备:

a)将 0.35gNaOH 溶于 35mL 去离子水中,加入(1)制得的介孔硅源 3.7g (OH^-/SiO_2 的摩尔比=0.14), 置于 50°C 水浴中搅拌 2h;

b)将硫酸铝、异丙胺(IPA)依次溶解到剩余水中后, 向其中加入由 a) 得到的硅源分散液, 制得总摩尔配比为硅源中 SiO_2 : 铝源中 Al_2O_3 : OH^- :IPA: H_2O =1:0.01:0.08:1.0:50 的凝胶, 于 180°C 晶化 48h 后, 经过滤、洗涤、干燥、焙烧后, 测得其相对结晶度、比表面积、孔容及孔径分布; 经 600°C 水蒸汽热处理 2 小时后, 测得其水热稳定性。其 XRD 谱图与图 1 相似, 氮气物理吸附曲线与图 2 相似, 具体性质见表 1。

10 实施例 6

(1)介孔硅源的制备

向 210g 去离子水中加入 50g 水玻璃(SiO_2 质量分数为 27%), 搅拌分散均匀, 再加入十八烷基三甲基氯化铵($\text{C}_{18}\text{TMACl}$)搅拌 1h, 其中 SiO_2 与 $\text{C}_{18}\text{TMACl}$ 摩尔比为 1:0.06; 用盐酸将溶液 pH 调节为 2 后, 置于 60°C 水浴中加热 4h; 结束后, 过滤、洗涤、于 80°C 干燥 8h, 于 550°C 焙烧 3h, 制得无定形二氧化硅;

(2)微介孔 ZSM-23 分子筛的制备:

a)将 0.10gNaOH 和 1.36g 浓氨水 (质量分数约 27%) 溶于 35mL 去离子水中, 加入(1)制得的介孔硅源 3.7g (OH^-/SiO_2 的摩尔比=0.22), 置于 20 40°C 水浴中搅拌 6h;

b)将硫酸铝、异丙胺(IPA)依次溶解到剩余水中后, 向其中加入由 a) 得到的硅源分散液, 制得总摩尔配比为硅源中 SiO_2 : 铝源中 Al_2O_3 : OH^- :IPA: H_2O =1:0.01:0.15:1.0:50 的凝胶, 于 180°C 晶化 48h 后, 经过滤、洗涤、干燥、焙烧后, 测得其相对结晶度、比表面积、孔容及孔径分布; 25 经 600°C 水蒸汽热处理 2 小时后, 测得其水热稳定性。其 XRD 谱图与图 1 相似, 氮气物理吸附曲线与图 2 相似, 具体性质见表 1。

对比例 1(参照 CN105540607A)

35°C 搅拌下, 将 0.51g 的拟薄水铝石和 0.3g 强氧化钠加入 26mL 去离子水中。溶液均质化后, 加入异丙胺 0.3g, 然后加入白炭黑 21g, 再次均质化混合 1 小时。加入谷物淀粉 24.5g, 将混合物升温到 90°C, 搅拌老化 30 6 小时。最后将得到的混合物转移到带有聚四氟内衬的水热反应釜中, 于 160°C 静态晶化 144 小时, 取出, 冷却、过滤、80°C 烘干, 得到分子筛原

粉。在空气气氛下 500°C 焙烧 12 小时,得到微介孔复合 ZSM-23 分子筛,测得其相对结晶度、比表面积、孔容及孔径分布;经 600°C 水蒸汽热处理 2 小时后,测得其水热稳定性,具体性质见表 1。

对比例 2

5 (1)介孔硅源的制备

向 250g 去离子水中加入 50g 水玻璃(SiO_2 质量分数为 27%),搅拌分散均匀,再加入十八烷基三甲基氯化铵($\text{C}_{18}\text{TMACl}$)搅拌 0.5h,其中 SiO_2 与 $\text{C}_{18}\text{TMACl}$ 摩尔比为 1:0.08;用盐酸将溶液 pH 调节为 2 后,置于 50°C 水浴中加热 4h;结束后,过滤、洗涤、干燥,于 550°C 焙烧,制得无定形二氧化硅;

(2)a)将(1)制得的介孔硅源 3.7g 分散到 35mL 去离子水中,置于 50°C 水浴中搅拌 2h;

b)将硫酸铝、异丙胺(IPA)、NaOH 依次溶解到剩余水中后,向其中加入由 a)得到的硅源分散液,制得总摩尔配比为硅源中 SiO_2 :铝源中 Al_2O_3 :NaOH:IPA: H_2O =1:0.01:0.08:1.0:50 的凝胶,于 180°C 晶化 48h 后,经过滤、洗涤、干燥、焙烧后,测得其相对结晶度、比表面积、孔容及孔径分布;经 600°C 水蒸汽热处理 2 小时后,测得其水热稳定性,具体性质见表 1。

对比例 3

20 (1)介孔硅源的制备

向 1200g 去离子水中加入 50g 水玻璃(SiO_2 质量分数为 27%),搅拌分散均匀,再加入十八烷基三甲基氯化铵($\text{C}_{18}\text{TMACl}$)搅拌 2h,其中 SiO_2 与 $\text{C}_{18}\text{TMACl}$ 摩尔比为 1:0.2;用盐酸将溶液 pH 调节为 3 后,置于 50°C 水浴中加热 4h;结束后,过滤、洗涤、干燥,于 550°C 焙烧,制得无定形二氧化硅;

(2)a)将 0.70gNaOH 溶于 40mL 去离子水中,加入(1)制得的介孔硅源 3.7g (OH/SiO_2 的摩尔比=0.28),置于 45°C 水浴中搅拌 3h;

b)将硫酸铝、异丙胺(IPA)依次溶解到剩余水中后,向其中加入由 a)得到的硅源分散液,制得总摩尔配比为硅源中 SiO_2 :铝源中 Al_2O_3 :NaOH:IPA: H_2O =1:0.01:0.16:1.0:50 的凝胶,于 180°C 晶化 48h 后,经过滤、洗涤、干燥、焙烧后,测得其相对结晶度、比表面积、孔容及孔径分布;经 600°C 水蒸汽热处理 2 小时后,测得其水热稳定性。

对比例 4**(1)介孔硅源的制备**

向 1200g 去离子水中加入 50g 水玻璃(SiO_2 质量分数为 27%), 搅拌分散均匀, 再加入十八烷基三甲基氯化铵($\text{C}_{18}\text{TMACl}$)搅拌 2h, 其中 SiO_2 与 $\text{C}_{18}\text{TMACl}$ 摩尔比为 1:0.2; 用盐酸将溶液 pH 调节为 3 后, 置于 50°C 水浴中加热 4h; 结束后, 过滤、洗涤、干燥, 于 550°C 焙烧, 制得无定形二氧化硅;

(2)a)将 0.10gNaOH 溶于 40mL 去离子水中, 加入(1)制得的介孔硅源 3.7g (OH/SiO_2 的摩尔比=0.04), 置于 45°C 水浴中搅拌 3h;

10 b)将硫酸铝、异丙胺(IPA)、氢氧化钠依次溶解到剩余水中后, 向其中加入由 a)得到的硅源分散液, 制得总摩尔配比为硅源中 SiO_2 :铝源中 Al_2O_3 :NaOH:IPA: H_2O =1:0.01:0.08:1.0:50 的凝胶, 于 180°C 晶化 48h 后, 经过滤、洗涤、干燥、焙烧后, 测得其相对结晶度、比表面积、孔容及孔径分布; 经 600°C 水蒸汽热处理 2 小时后, 测得其水热稳定性。

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:IPA: H_2O =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 水蒸汽热处理 2 小时后, 测得其水热稳定性, 具体性质见表 1。

表 1

	比表面积, m ² /g	微孔表面 积, m ² /g	介孔表面 积, m ² /g	孔容, cm ³ /g	孔径为 3-8nm 的介 孔含量, %	相对结度, %	水热后相对 结度, %	相对结晶度 保持度, % ^d
实施例 1	395	105	290	0.42	77	102	103	100
实施例 2	387	99	288	0.41	56	104	102	98
实施例 3	398	107	291	0.45	80	114	110	96
实施例 4	378	101	277	0.38	60	100	99	99
实施例 5	384	91	293	0.40	69	113	108	96
实施例 6	401	114	287	0.45	84	105	106	100
对比例 1	289	126	163	0.28	31	103	74	72
对比例 2	69	61	8	0.03	^a	^a	^a	^a
对比例 3	232	167	65	0.24	^b	^b	^b	^b
对比例 4	108	84	24	0.09	^c	^c	^c	^c
对比例 5	228	188	40	0.24	18	100	101	100

a 该条件下未晶化得到分子筛产品, 故此项性质无法分析。

b 该条件下生成的产物主要为其它分子筛, 故此项性质无法分析。

c 该条件下晶化不完全, 故此项性质无法分析。

d 相对结晶度保持度=水热后结晶度/相对结晶度。由于测量误差的存在, 故结果大于 100%的记作 100%。

由表 1 的数据可知：本发明实施例的制备方法，通过简单的合成工艺即可制备出具有微介孔复合结构的 ZSM-23 分子筛，使用的表面活性剂量较少且价格低廉。制得的产品微介孔复合 ZSM-23 分子筛结晶度高、比表面积及孔容大、介孔含量高、尺寸分布较集中、热稳定性及水热稳定性好，
5 具有广阔的应用前景。

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 1、对比例 5 与实施例 4、实施例 6 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：90wt% 十氢萘，10wt% C₂₀-C₃₀ 直链烷烃；

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

对比例 1：

液收(C₅⁺)：93 %；C₂₀-C₃₀ 异构化程度：100%；C₂₀-C₃₀ 异构化产品收率：46 %；C₂₀-C₃₀ 异构化产品中多支链与单支链组分比例：0.6。

15 对比例 5：

液收(C₅⁺)：94%；C₂₀-C₃₀ 异构化程度：100%；C₂₀-C₃₀ 异构化产品收率：44 %；C₂₀-C₃₀ 异构化产品中多支链与单支链组分比例：0.5。

实施例 4：

20 液收(C₅⁺)：95%；C₂₀-C₃₀ 异构化程度：100%；C₂₀-C₃₀ 异构化产品收率：53 %；C₂₀-C₃₀ 异构化产品中多支链与单支链组分比例：2.1。

实施例 6：

液收(C₅⁺)：96%；C₂₀-C₃₀ 异构化程度：100%；C₂₀-C₃₀ 异构化产品收率：54 %；C₂₀-C₃₀ 异构化产品中多支链与单支链组分比例：2.3。

权 利 要 求

1. 一种 ZSM-23 分子筛, 其特征在于: 所述分子筛的孔径为 3-8nm、
优选 3-6nm 的介孔孔容占分子筛总孔容 45-90%, 优选为 50-85%, 进一步
5 优选为 55-81%。

2. 根据权利要求 1 所述的 ZSM-23 分子筛, 其特征在于: 所述分子
筛的相对结晶度为 95-120%, 所述分子筛经 600°C 水蒸气水热处理 2 小时
后的相对结晶度保持度为 95-100%。

3. 根据前述权利要求中任一项所述的 ZSM-23 分子筛, 其特征在于:
10 所述分子筛的比表面积为 300-430m²/g, 孔容为 0.31-0.5cm³/g, 微孔比表
面积为 50-170m²/g, 介孔比表面积为 150-310m²/g, 例如, 所述分子筛的
比表面积为 320-405m²/g, 孔容为 0.34-0.45cm³/g, 微孔比表面积为
80-140m²/g, 介孔比表面积为 261-295m²/g。

4. 一种制备权利要求 1 至 3 中任一项所述的 ZSM-23 分子筛的方法,
15 所述方法包括如下步骤:

(1)制备或者选取用于制备 ZSM-23 分子筛的硅源, 例如无定形二氧化
硅;

(2)对步骤(1)中所述的用于制备 ZSM-23 分子筛的硅源进行碱处理;

(3)以碱处理后的无定形二氧化硅为硅源制备 ZSM-23 分子筛。

20 5. 权利要求 4 所述的方法的步骤(2)获得的碱处理后的无定形二氧化
硅在制备 ZSM-23 分子筛的过程中作为硅源的用途。

6. 根据权利要求 4-5 中任一项所述的方法或用途, 其特征在于: 步
骤(1)中, 所述无定形二氧化硅, 比表面积为 600-1300m²/g, 优选为
700-1200m²/g; 孔体积为 0.6-1.3cm³/g, 优选为 0.7-1.2cm³/g; 孔直径为
25 1-13nm, 优选为 2-10nm。

7. 根据权利要求 4-6 中任一项所述的方法或用途, 其特征在于: 步
骤(1)中, 所述无定形二氧化硅制备过程如下: 将硅源加入到去离子水中分
散均匀, 再加入表面活性剂搅拌; 将溶液 pH 调节到 1-5, 优选为 1.5-4 后,
水浴加热处理一段时间; 过滤、洗涤、干燥、焙烧后制得无定形二氧化硅。

30 8. 根据权利要求 7 所述的方法或用途, 其特征在于: 步骤(1)中, 所
述的硅源为无机硅源, 优选为水玻璃、硅溶胶或白炭黑中的一种或几种。

9. 根据权利要求 7-8 中任一项所述的方法或用途, 其特征在于: 步骤(1)中, 所述的表面活性剂为十六烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基溴化铵、十八烷基三甲基氯化铵、十八烷基三甲基溴化铵中的一种或几种。

10. 根据权利要求 7-9 中任一项所述的方法或用途, 其特征在于: 步骤(1)中, 所述硅源以 SiO_2 计与表面活性剂的摩尔比为 1:(0.02-0.3), 优选为 1:(0.05-0.2)。

11. 根据权利要求 7-10 中任一项所述的方法或用途, 其特征在于: 步骤(1)中, 所述硅源以 SiO_2 计与去离子水的摩尔比为 1:(30-300), 优选为 1:(50-220)。

12. 根据权利要求 7-11 中任一项所述的方法或用途, 其特征在于: 步骤(1)中, 加热温度为 30-80°C、优选地, 40-70°C, 加热时间为 0.5-8h、优选地, 3-6h。

13. 根据权利要求 7-12 中任一项所述的方法或用途, 其特征在于: 步骤(1)中, 所述的干燥温度为 80-120°C, 干燥时间为 4-12h, 焙烧温度为 500-600°C, 焙烧时间 2-6h。

14. 根据权利要求 4-13 中任一项所述的方法或用途, 其特征在于: 步骤(2)中, 所述碱处理为将步骤(1)制备的无定形二氧化硅加入碱性溶液中, 进行加热搅拌。

15. 根据权利要求 14 所述的方法或用途, 其特征在于: 步骤(2)中, 所述碱处理采用无机碱处理, 所述无机碱为氢氧化钠、氢氧化钾或氨水中的一种或几种。

16. 根据权利要求 14-15 中任一项所述的方法或用途, 其特征在于: 步骤(2)中, 所述碱处理加热搅拌时间为 0.5-12h, 优选为 2-8h; 加热温度为 25-60°C, 优选为 30-50°C。

17. 根据权利要求 4-16 中任一项所述的方法或用途, 其特征在于: 步骤(2)中, 以 OH^- 计的无机碱与 SiO_2 计的无定形二氧化硅的摩尔比为 0.05-0.24, 优选为 0.06-0.22。

18. 根据权利要求 4-17 中任一项所述的方法, 其特征在于: 步骤(3)中, 以碱处理后的无定形二氧化硅为硅源, 将所述硅源同铝源、碱源(MOH)、模板剂(R)、水混合, 形成凝胶, 经晶化、过滤、洗涤、干燥、焙烧后制得 ZSM-23 分子筛。

19. 根据权利要求 18 所述的方法, 其特征在于: 凝胶中硅源(以 SiO_2 计): 铝源(以 Al_2O_3 计): 碱源(以氢氧化物计): 模板剂: H_2O 的摩尔比为 1:(0.003-0.03):(0.03-0.3):(0.05-2):(10-90); 进一步优选地, 凝胶中硅源(以 SiO_2 计): 铝源(以 Al_2O_3 计): 碱源(以氢氧化物计): 模板剂: H_2O 的摩尔比为 1:(0.005-0.02):(0.03-0.16):(0.08-1.6):(20-70)。

20. 根据权利要求 18-19 中任一项所述的方法, 其特征在于: 凝胶于 150-200°C、优选 170-180°C 晶化 24-96h、优选 36-72h 后, 经过滤、洗涤、干燥、焙烧后制得 ZSM-23 分子筛。

21. 根据权利要求 18-20 中任一项所述的方法, 其特征在于: 步骤(3) 中, 所述的干燥温度为 80-120°C, 干燥时间为 4-12h, 焙烧温度为 500-600°C, 焙烧时间 2-6h。

22. 一种经碱处理过的无定形二氧化硅, 其特征在于: 比表面积为 600-1300 m^2/g , 优选为 700-1200 m^2/g ; 孔体积为 0.6-1.3 cm^3/g , 优选为 0.7-1.2 cm^3/g ; 孔直径为 1-13nm, 优选为 2-10nm。

23. 一种经碱处理过的无定形二氧化硅, 其特征在于: 比表面积为 600-1300 m^2/g , 优选为 700-1200 m^2/g ; 孔体积为 0.6-1.3 cm^3/g , 优选为 0.7-1.2 cm^3/g ; 孔直径为 1-13nm, 优选为 2-10nm;

其中所述的碱处理是按照权利要求 4 和 6-17 所述的方法的步骤(2)进行的。