



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102211779 B

(45) 授权公告日 2013. 11. 06

(21) 申请号 201010142327. 4

影响. 《第十五届全国分子筛学术大会论文集》. 2009, 第 376-377 页.

(22) 申请日 2010. 04. 07

审查员 师蕙

(73) 专利权人 中国石油天然气股份有限公司
地址 100007 北京市东城区东直门北大街 9
号中国石油大厦

(72) 发明人 窦涛 潘惠芳 庞新梅 李强
巩雁军 徐庆虎 张瑛 邢法猛
李阳 阎立军

(74) 专利代理机构 北京市中实友知识产权代理
有限责任公司 11013
代理人 张茵

(51) Int. Cl.
C01B 39/04 (2006. 01)

(56) 对比文件
CN 1377827 A, 2002. 11. 06, 权利要求 1-10.
CN 1465526 A, 2004. 01. 07, 权利要求 1-5.
邢法猛等. 表面活性剂对 β 沸石合成的

权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称
一种 β 沸石的制备方法

(57) 摘要
本发明阐述了一种低成本高效率的 β 沸石的制备方法。具体步骤为:将钠源、铝源、模板剂和有机促进剂和 / 或无机促进剂加入水中, 搅拌均匀一后, 和硅源相混合, 强烈搅拌, 直至体系物料呈均匀分散混合物。反应混合物进行晶化, 晶化产物经过滤、洗涤和干燥, 即可制得相对结晶度高的 β 沸石。该方法的特点是通过加入有机促进剂和 / 或无机促进剂而减少了四乙基铵阳离子模板剂的用量, 合成体系中固含量高, 晶化时间短, 产品的单釜产率提高, 由此可降低其合成成本。

1. 一种 β 沸石的制备方法,其特征是在于在氢氧化钠溶液中加入铝源,然后加入四乙基铵阳离子模板剂,搅拌溶解后加入无机促进剂或无机促进剂和有机促进剂,搅拌均匀后和硅源混合搅拌,加入或不加入晶种,继续搅拌 10 ~ 20 分钟后装入反应釜进行晶化,晶化产物经过滤、洗涤和干燥,即可制得 β 沸石;其中无机促进剂为磷酸盐,有机促进剂为表面活性剂;其反应物料的摩尔组成为: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10 \sim 500$, $(\text{TEA})_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.005 \sim 0.1$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.05 \sim 0.34$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 2 \sim 15$, 有机促进剂/ $\text{SiO}_2 = 0 \sim 0.3$, 无机促进剂/ SiO_2 大于 0, 小于等于 0.2;晶种的加入量为硅源质量的 0 ~ 20%。

2. 根据权利要求 1 所述的 β 沸石的制备方法,其特征在于采用的硅源为水玻璃、硅溶胶、固体硅胶或白炭黑,或者是上述固体与液体硅源组成的混合硅源体系。

3. 根据权利要求 1 所述的 β 沸石的制备方法,其特征在于采用的铝源为铝酸钠、硫酸铝、氢氧化铝或拟薄水铝石。

4. 根据权利要求 1 所述的 β 沸石的制备方法,其特征在于采用的模板剂为四乙基氢氧化铵或四乙基卤化铵。

5. 根据权利要求 1 所述的 β 沸石的制备方法,其特征在于有机促进剂为聚乙二醇、十二烷基苯磺酸钠、十六烷基三甲基溴化铵中的一种或多种。

6. 根据权利要求 1 所述的 β 沸石的制备方法,其特征在于无机促进剂为磷酸钾、磷酸氢钾、磷酸镁、磷酸氢镁中的一种或多种。

7. 根据权利要求 1 所述的 β 沸石的制备方法,其特征在于引入的晶种为 β 沸石原粉或经碱性溶液处理而制得晶种液。

8. 根据权利要求 7 所述的 β 沸石的制备方法,其特征在于经碱性溶液处理而制得晶种液是指 β 沸石原粉按固液比为 1:4 ~ 10 的比例,加入到 5 ~ 15% 的氢氧化钠溶液中,在 50 ~ 70°C 下处理 10 ~ 50 分钟所制备的混合液。

9. 根据权利要求 1 所述的 β 沸石的制备方法,其特征在于合成 β 沸石时的晶化反应采用两段晶化法或一段晶化法。

10. 根据权利要求 9 所述的 β 沸石的制备方法,其特征在于采用两段晶化法为先在 125 ~ 145°C 下晶化 10 ~ 30h,然后在 160 ~ 175°C 下继续晶化 10 ~ 30h,即可制备得到 β 沸石。

11. 根据权利要求 9 所述的 β 沸石的制备方法,其特征在于采用一段晶化法为在 140 ~ 160°C 下晶化 30 ~ 60h,晶化产物经过滤、洗涤和干燥,即可制得 β 沸石。

一种 β 沸石的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于无机材料合成与催化应用领域,涉及到沸石材料的制备方法。具体说,是在微量四乙基铵离子存在下制备 β 沸石的方法。

技术背景

[0002] β 沸石是由美国 Mobil 石油公司在 1967 年研究开发的专利产品 USP3308069。其方法是将含有 Na_2O 、 Al_2O_3 、四乙基氢氧化铵 (TEAOH)、 SiO_2 和水的混合物制成浆液,在高压釜中 $75 \sim 200^\circ\text{C}$ 晶化反应 $3 \sim 60\text{d}$ 。反应体系投料摩尔比: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10 \sim 200$, $\text{TEAOH}/\text{SiO}_2 = 0.1 \sim 1.0$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{TEAOH} = 0.0 \sim 0.1$, $\text{H}_2\text{O}/\text{TEAOH} = 20 \sim 75$ 。该方法体系中含水量大,导致模板剂 TEAOH 用量较大,晶化时间长,带来了生产效率低下的问题。

[0003] 之后在 1986 年埃克森公司开发了“单溶液法”合成 β 沸石的专利技术 EP187522。其合成方法是将 SiO_2 、 Al_2O_3 及 Na_2O 前身物的固体原料混合均匀后再与四乙基氢氧化铵溶液混合,在 $75 \sim 150^\circ\text{C}$ 、有或无 β 沸石晶种存在的条件下进行晶化反应 $6 \sim 10\text{d}$ 。该体系的投料摩尔比: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10 \sim 200$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{TEAOH} = 0.01 \sim 0.1$, $\text{TEAOH}/\text{SiO}_2 = 0.01 \sim 0.1$, $\text{H}_2\text{O}/\text{TEAOH} = 20 \sim 150$ 。由于该反应体系中只有模板剂 TEAOH 以溶液形式加入,从而减少了水和 TEAOH 的用量,生产成本和生产效率均得到改进。但按照该专利中的最佳实例计算,每生产 1 吨 β 沸石需要约 1 吨含量为 40% 的四乙基氢氧化铵溶液,原料成本仍然很高,并且其晶化时间长,限制了规模化工业生产。

[0004] 1992 年美国 Mobil 石油公司又开发了适用于合成高硅铝比大晶粒 β 沸石(硅铝比达 $20 \sim 1000$) 的专利技术 USP5164169、USP 5139759,但其四乙基铵阳离子的用量要比合成低硅铝比 β 沸石高出很多,而且在合成体系中需要加入有机螯合剂,使得高硅铝比 β 沸石的合成比低硅铝比 β 沸石具有更高的合成成本,也限制了其应用。

[0005] 国内从九十年代起也陆续有 β 沸石制备方法的专利出现。为了降低 β 沸石的合成成本,这些专利技术主要是在限制模板剂 TEAOH 的用量上做了大量的工作。概括来说,这些专利技术主要有石油化工科学研究院开发的表面润湿晶化法 CN1108213,中国石油大学开发的模板剂不均匀分布合成法 CN1465526 及吉林大学开发的导向剂法 CN1086792。

[0006] 国内的专利技术,其开发的总体思路都是为了减少模板剂的用量,进而降低 β 沸石的合成成本。然而,从本质上看,所有的专利技术都是以 TEAOH 作为模板剂,即使只有很少量该模板剂的使用,但其在合成成本仍然占主要部分。以常见专利实施例中 $\text{TEAOH}/\text{SiO}_2 = 0.08$ 为例计算得到,模板剂在总合成原料成本中占到 70% 以上,仍然是 β 沸石合成成本高的主要原因。

[0007] 四乙基卤化铵 (TEAX) 是工业上制造 TEAOH 的原料,其市售价格远比 TEAOH 低。以 TEAX 取代 TEAOH 必将使得 β 沸石的合成成本得到显著降低。上海石油化工研究院在 CN1377827 中首次公开了一种以 TEABr 为模板剂制备 β 沸石的方法,反应体系中物料的摩尔比为 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10 \sim 55$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.04 \sim 0.25$, $\text{TEA}^+/\text{SiO}_2 = 0.02 \sim 0.12$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 2 \sim 6$,其特点是反应混合物晶化过程分二段进行,首先在 $100 \sim 120^\circ\text{C}$ 下预晶化 $25 \sim 60$

小时,然后在 140 ~ 170℃下晶化 15 ~ 40 小时。该法合成成本有了进一步的降低。

[0008] 合成 β 沸石的体系中引入有机添加剂也有公开的专利技术, CN99119034.3 公开的合成 β 沸石方法,将铝源、四乙基铵阳离子源和碱源溶于水中配成工作溶液,以粒度为 20 ~ 300 目的硅胶颗粒为硅源,将该硅源与所说工作溶液混合,使硅胶颗粒表面为该工作溶液所润湿,在成胶反应混合物中添加有机添加剂为纤维素、木质素、聚丙烯酸盐、聚乙烯醇、醇胺和酰胺类化合物或它们的混合物,其主要作用在于减小反应物的粘度,称为有机减粘添加剂,便于放大合成,在实施例其模板剂依然是 TEAOH。

[0009] CN00107486.5 公开了一种合成小晶粒 β 沸石的方法,仍以粒度为 20 ~ 300 目的硅胶颗粒为硅源,加入的有机添加剂为多元醇型非离子表面活性剂、聚醚类润滑油或它们的混合物,其作用是为了降低合成原料的高表面能,使模板剂在硅用意在颗粒表面“蚕食”速度提高,使分子筛粒度减小,并降低胶体的粘度,有利于合成小晶粒 β 沸石,降低水量和模板剂用量,在实施例中所用模板剂仍然是 TEAOH。

[0010] CN02116359.6 将氨基亚磷酸、硝酸镧和硝酸铈加入到 β 沸石的合成体系,以 TEAOH 为模板剂,合成的 β 沸石中含有 P 和稀土元素,主要是作为改性元素引入到 β 沸石中,使其具有更好的烷基化反应性能。专利技术 CN200310113488.0 公开的含磷 β 沸石的合成实施例中也是以 TEAOH 为模板剂,仍以粒度为 20 ~ 300 目的硅胶颗粒为硅源,于 80 ~ 140℃下保持 20 ~ 80 小时制得晶种胶,然后加入晶种胶重量 5 ~ 30% 的磷酸铝,混合均匀后在 140 ~ 170℃下晶化 50 ~ 100 小时得到目标产物。该方法依然强调了将磷作为一种改性元素引入到 β 沸石中,目的在于提高 β 沸石苯的烷基化反应性能。

发明内容

[0011] 本发明提供了一种低成本高效率的 β 沸石的制备新方法,即在 β 沸石的反应体系中只引入微量的四乙基铵阳离子,而通过有机和 / 或无机晶化促进剂以及晶种的结构导向作用而制备得到低成本 β 沸石。并且,合成过程中控制水的用量,反应体系固含量可高达 50% 以上,能够显著提高了 β 沸石的合成效率。

[0012] 具体来说,本发明所提供的 β 沸石制备方法是水玻璃、硅溶胶、固体硅胶或白炭黑或者是上述固体与液体硅源组成的混合硅源体系,以铝酸钠、硫酸铝、氢氧化铝或拟薄水铝石为铝源,以微量的四乙基铵阳离子为模板剂,通过有机促进剂和 / 或无机促进剂的促进作用和晶种的结构导向作用而制备 β 沸石的一种新方法。

[0013] 一种 β 沸石的制备方法,其特征是在于在氢氧化钠溶液中加入铝源,然后加入四乙基铵阳离子模板剂,搅拌溶解后加入无机促进剂和 / 或有机促进剂,搅拌均匀后和硅源混合搅拌,加入或不加入晶种,继续搅拌 10 ~ 20 分钟后装入反应釜进行晶化,晶化产物经过滤、洗涤和干燥,即可制得 β 沸石;其中无机促进剂为磷酸盐,如可以是磷酸钾、磷酸氢钾、磷酸镁或磷酸氢镁等,可以是其中一种或多种;有机促进剂为表面活性剂,如可以是聚乙二醇、十二烷基苯磺酸钠、十六烷基三甲基溴化铵等,可以是其中的一种或多种;其物料摩尔配比为: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10 \sim 500$, $(\text{TEA})_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.005 \sim 0.1$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.05 \sim 0.34$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 2 \sim 15$, 有机促进剂 / $\text{SiO}_2 = 0 \sim 0.3$, 无机促进剂 / $\text{SiO}_2 = 0 \sim 0.2$, 其中有机促进剂和无机促进剂加入量不能同时为零;晶种的加入量为硅源质量的 0 ~ 20%。

[0014] 本发明中合成体系引入的晶种为 β 沸石原粉或经碱性溶液处理而制得晶种液。

优选所用的晶种液是 β 沸石原粉按固液比为 1 : 4 ~ 10 的比例,加入到 5 ~ 15% 的氢氧化钠溶液中,在 50 ~ 70°C 下处理 10 ~ 50 分钟所制备的混合液。

[0015] 本发明中晶化、过滤、洗涤、干燥均为本领域中通用的晶化、过滤、洗涤、干燥过程,本发明并不特别加以限制。

[0016] 本发明中晶化反应在 125 ~ 175°C 下反应 30 ~ 60h,晶化反应推荐采用两段晶化法或一段晶化法。采用两段晶化法时,最好是先在 125 ~ 145°C 下晶化 10 ~ 30h,然后在 160 ~ 175°C 下继续晶化 10 ~ 30h,即可制备得到 β 沸石。采用一段晶化法时,最好是在 140 ~ 160°C 下晶化 30 ~ 60h。

[0017] 本发明中硅源可以是本领域中通用的硅源,本发明并不特别加以限制,如可以是水玻璃、硅溶胶、固体硅胶、白炭黑等,也可以是固体与液体硅源组成的双硅源体系。

[0018] 本发明中铝源可以是本领域中通用的铝源,本发明并不特别加以限制,如可以是铝酸钠、硫酸铝、氢氧化铝或、薄水铝石等,可以是其中一种或多种。

[0019] 本发明中四乙基铵阳离子模板剂可以是四乙基氢氧化铵,也可以是四乙基卤化铵,如四乙基溴化铵等。

[0020] 本发明的 β 沸石制备方法是在专利 CN1377827 首次公开以 TEABr 为模板剂制备 β 沸石的基础上,依靠添加微量的有机促进剂和 / 或无机促进剂来促进 β 沸石的晶化,从而减少四乙基铵阳离子模板剂的用量来合成 β 沸石,可进一步降低 β 沸石的合成成本,有益于工业应用。表面活性剂和磷酸盐等微量促进剂的作用是为了在微量四乙基铵阳离子存在时促进 β 沸石的晶化成核和晶体生长,与前述提及的有机添加剂控制 β 沸石制备时物料的粘度或 β 沸石晶粒大小以及无机添加剂改善 β 沸石催化性能的作用有着本质的区别。

[0021] 本发明方法制备 β 沸石具有如下特点:

[0022] 1、本合成方法的特征在于合成体系中引入有机促进剂和 / 或无机促进剂来促进晶化作用,由此减少模板剂的用量,降低 β 沸石的合成成本。

[0023] 2、本合成方法的特征在于合成体系中加入了晶种或晶种液来促进 β 沸石的晶化,进一步减少了四乙基铵阳离子模板剂的用量。

[0024] 3、本合成方法的特征在于控制体系的水量,提高合成体系的固含量,减少模板剂的用量,提高了 β 沸石的晶化速率,由此也可以降低 β 沸石的合成成本。

附图说明

[0025] 附图 1 为本发明实施例 1 所制备 β 沸石的 X 射线衍射 (XRD) 谱图。

[0026] 附图 2 为本发明实施例 1 所制备 β 沸石的扫描电子显微镜 (SEM) 照片。

具体实施方式

[0027] 原材料来源及指标:

[0028] 硅溶胶:青岛海洋化工有限公司, SiO_2 含量为 40%,工业品;

[0029] 粗孔硅胶:青岛海洋化工有限公司, SiO_2 含量为 98%,工业品;

[0030] 铝酸钠:天津市津科精细化工研究所, Al_2O_3 含量为 45%,化学纯;

[0031] 拟薄水铝:周村催化剂厂, Al_2O_3 含量为 67%,工业品;

- [0032] 氢氧化钠:北京世纪红星化工有限公司,纯度为 96%,分析纯;
- [0033] 四乙基溴化铵 (TEABr):金坛市化工研究院,纯度为 98%,工业品;
- [0034] 有机促进剂 A:十二烷基苯磺酸钠,北京化学试剂公司,纯度为 95%,化学纯;
- [0035] 有机促进剂 B:十六烷基三甲基溴化铵,北京化学试剂公司,纯度 98%,分析纯;
- [0036] 无机促进剂 C:磷酸镁,北京益利精细化学品有限公司,含量 99%,分析纯;
- [0037] 无机促进剂 D:磷酸氢钾,北京益利精细化学品有限公司,含量 98%,分析纯;
- [0038] β 沸石原粉:为实施例 1 中制备得到的 β 沸石,相对结晶度 106%。
- [0039] 产物相对结晶度由对比例 1 中所制备产品结晶度为 100%作为对照。
- [0040] 产物分析方法:本发明中采用 X 射线衍射仪 (XRD) 来分析合成产物晶相与品质,其晶相确定是测定产物 X 射线衍射图谱中对应谱峰是否分别为 13.45° 、 21.38° 、 22.43° 、 25.34° 、 27.09° 及 29.60° ,其中 22.43° 为强峰, 21.42° 为肩峰,其余均为弱峰。产品质量由相对结晶度来衡量,其计算方法是将 β 沸石样品在衍射峰位 $2\theta = 22.43^\circ$ 附近特征衍射峰面积和对比例中 β 沸石在该处衍射峰面积的比值百分数即为样品的相对结晶度。
- [0041] 以下通过实施例进一步说明本发明的方案和效果,但并不限制本发明的范围。
- [0042] 对比例 1 (对比例均采用 CN1377827 中的方法)
- [0043] 按重量比计,取拟薄水铝石 5.5 份、氢氧化钠 5.8 份,混合均匀后加入 46 份四乙基溴化铵 (25 重量%) 水溶液中,搅拌均匀并溶解后,加入 42.7 份固体硅胶中,搅拌均匀,转入晶化釜中,先在 100°C 下晶化 60 小时,然后在 165°C 下晶化 15 小时,反应后分离出固体产物,去离子水洗涤, 120°C 干燥 2 小时,得钠型 β 沸石成品。
- [0044] 反应体系原料摩尔比为: $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.102$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 2.84$, $(\text{TEA})_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.055$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$ 。
- [0045] 实施例 1
- [0046] 取 TEABr 模板剂 2.16 份和 0.12 份有机促进剂 A,加入到 8.3 份 12% 的氢氧化钠溶液中,搅拌溶解后,再加入 1.88 份铝酸钠,继续搅拌至体系均匀透明,然后将 12.5 份硅溶胶缓慢加入到上述溶液中,并在搅拌下再加入 5 份固体硅胶,强烈搅拌 20 分钟,转入到内衬为聚四氟乙烯的密闭不锈钢反应釜中,在 140°C 下晶化 48 小时,继续在 160°C 下晶化 32 小时,所得产物经过滤、洗涤和干燥得到 β 沸石。
- [0047] 反应体系原料摩尔比为: $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.12$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 5$, $(\text{TEA})_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.03$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$ 。
- [0048] 该实施例制备的 β 沸石与对比例 1 所得 β 沸石的相对结晶度为 106%,体系中加入微量的有机促进剂 A,降低了模板剂 TEABr 的加入量,仍可合成结晶度和对比例相当的 β 沸石产品。
- [0049] 对比例 2:
- [0050] 按重量比计,取 3.12 份拟薄水铝石,氢氧化钠 4.43 份,混合均匀后加入 35.3 份四乙基溴化铵 (25%, 重量) 水溶液中,搅拌均匀并溶解后,加入 40.72 份硅溶胶 (40.3%, 重量)、16.43 份固体硅胶和对比例 1 制得的 β 沸石成品 1 份中,搅拌均匀,转入晶化釜中,先在 115°C 下晶化 45 小时,然后在 165°C 下晶化 25 小时,反应后分离出固体产物,去离子水洗涤, 120°C 干燥 2 小时,既得 β 沸石成品。产物相对结晶度由对比例 1 中所制备产品结晶度为 100%作为对照,本对比例合成 β 沸石的相对结晶度为 104%。

[0051] 反应体系原料摩尔比为： $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.102$ ， $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 5.27$ ， $(\text{TEA})_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.055$ ， $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 27.3$ 。

[0052] 实施例 2 ~ 5：

[0053] 晶种液的制备：取 β 沸石原粉，按固液比为 1 : 5.5 的比例，加入到 15% 的氢氧化钠溶液中，在 55°C 下处理 30 分钟即可。

[0054] 按表 1 中给出的物料配比和各物质的加入量投料，具体步骤是首先取 TEABr 模板剂、有机促进剂 A 或无机促进剂 C，搅拌下加入到氢氧化钠溶液中，搅拌溶解后，加入拟薄水铝石，继续搅拌至体系均匀，再加入固体硅胶，强烈搅拌均匀后，加入晶种液，继续搅拌 20min，转入到内衬为聚四氟乙烯的密闭不锈钢反应釜中晶化，产物经过滤、洗涤和干燥得到 β 沸石。

[0055] 产物相对结晶度由 X 射线衍射分析测定，以对比例 1 制备 β 沸石的结晶度为 100% 作为参比样。各实施例中物料投料量、晶化条件及产物相对结晶度如表 1 所示。

[0056] 表 1

[0057]

实施例	2	3	4	5
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	20	300	20	300
$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0.21	0.28	0.23	0.31
$(\text{TEA})_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0.0175	0.0175	0.018	0.019
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	2.4	3.2	2.8	5.0
固体硅胶, 克	5.0	5.0	5.0	5.0
拟薄水铝石, 克	0.62	0.04	0.62	0.04
有机促进剂, 克	(A)0.057	(A)0.057	0	0
无机促进剂, 克	0	0	(C)0.028	(C)0.028
晶种液, 克	1.84	2.22	2.22	2.22
晶化条件	140°C /26h, 165°C /14h	140°C /26h, 165°C /20h	140°C /26h, 170°C /16h	140°C /26h, 170°C /24h
产物相对结晶度, %	109	106	99	96

[0058] 表中数据显示，实施例分别引入有机促进剂或无机促进剂以及晶种后合成 β 沸石相对结晶度均大于 95%，且所用模板剂 TEABr 对比例中的用量大幅下降，降低了 β 沸石的合成成本。

[0059] 实施例 6 ~ 9：

[0060] 晶种液的制备:取 β 沸石原粉,按固液比为 1 : 7 的比例,加入到 12% 的氢氧化钠溶液中,在 60°C 下处理 20 分钟即可。

[0061] 按表 1 中给出的物料配比和各物质的加入量投料,取 TEABr 模板剂、表面活性剂(A 为十二烷基苯磺酸钠, B 为十六烷基三甲基溴化铵)和磷酸盐(C 为磷酸镁, D 为磷酸氢钾),搅拌下加入到氢氧化钠溶液中,搅拌溶解后,加入铝酸钠,继续搅拌至体系均匀,再加入硅溶胶、固体硅胶,强烈搅拌均匀后,再加入一定量晶种液,继续搅拌 20min,转入到内衬为聚四氟乙烯的密闭不锈钢反应釜中晶化,产物经过滤、洗涤和干燥得到 β 沸石。各实施例中物料投料量、晶化条件及产物相对结晶度如表 2 所示。产物相对结晶度以对比例 1 制备 β 沸石的结晶度为 100% 作为参比样。

[0062] 表 2

[0063]

实施例	6	7	8	9
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	40	140	40	140
Na ₂ O/SiO ₂	0.16	0.30	0.25	0.31
(TEA) ₂ O/SiO ₂	0.0085	0.015	0.0096	0.016
H ₂ O/SiO ₂	3.4	5.4	8.2	8.8
固体硅胶,克	5.0	5.0	5.0	5.0
硅溶胶,克	2.5	5.0	6.5	7.0
铝酸钠,克	0.56	0.19	0.71	0.21
有机促进剂,克	(A)0.057	(A)0.087	(B)0.067	(B)0.065
无机促进剂,克	(C)0.028	(D)0.016	(C)0.028	(D)0.022
晶种液,克	2.50	3.44	3.74	3.84
晶化条件	140°C /26h, 170°C /12h	140°C /26h, 170°C /24h	140°C /26h, 170°C /12h	140°C /26h, 170°C /24h
产物相对结晶度, %	102	102	105	98

[0064] 表中显示,实施例中同时加入有机促进剂和无机促进剂以及晶种后合成 β 沸石相对结晶度均与对比例相当,但所用模板剂 TEABr 比对比例中的用量大幅下降,并缩短了晶化时间,进而降低了 β 沸石的合成成本。

[0065] 实施例 10 ~ 13 :

[0066] 晶种液的制备:取 β 沸石原粉,按固液比为 1 : 5 的比例,加入到 12% 的氢氧化

钠溶液中,在 65℃下处理 20 分钟即可。

[0067] 按合成体系物料摩尔配比: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.23$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 6.2$, 取 TEABr 模板剂、表面活性剂 (A 为十二烷基苯磺酸钠, B 为十六烷基三甲基溴化铵) 和磷酸盐 (C 为磷酸镁, D 为磷酸二氢钾), 搅拌下加入到氢氧化钠溶液中, 搅拌溶解后, 加入拟薄水铝石, 继续搅拌至体系均匀, 再加入硅溶胶, 强烈搅拌均匀后, 加入晶种液, 继续搅拌 20min, 转入到内衬为聚四氟乙烯的密闭不锈钢反应釜中晶化, 产物经过滤、洗涤和干燥得到 β 沸石。各实施例中物料投料量、晶化条件及产物相对结晶度如表 3 所示。

[0068] 表 3

[0069]

实施例	10	11	12	13
$(\text{TEA})_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0.0085	0.0096	0.0095	0.0095
硅溶胶, 克	12.5	12.5	12.5	12.5
拟薄水铝石, 克	0.32	0.32	0.32	0.32
有机促进剂, 克	(A)0.057	(A)0.057	(A)0.057	(B)0.075
无机促进剂, 克	(C)0.022	(C)0.022	(D)0.018	(C)0.028
晶种液, 克	2.42	2.90	2.42	2.91
晶化条件	135℃ /24h, 175℃ /8h	120℃ /26h, 170℃ /8h	160℃ /30h	150℃ /58h
产物相对结晶度, %	98	102	101	98

[0070] 产物相对结晶度的计算以对比例 1 所制备的 β 沸石作为参比样。表中显示, 实施例中通过引入有机促进剂和无机促进剂以及晶种后合成 β 沸石相对结晶度与对比例相当, 且所用模板剂 TEABr 和晶化时间对比例有所降低, 降低了 β 沸石的合成成本。

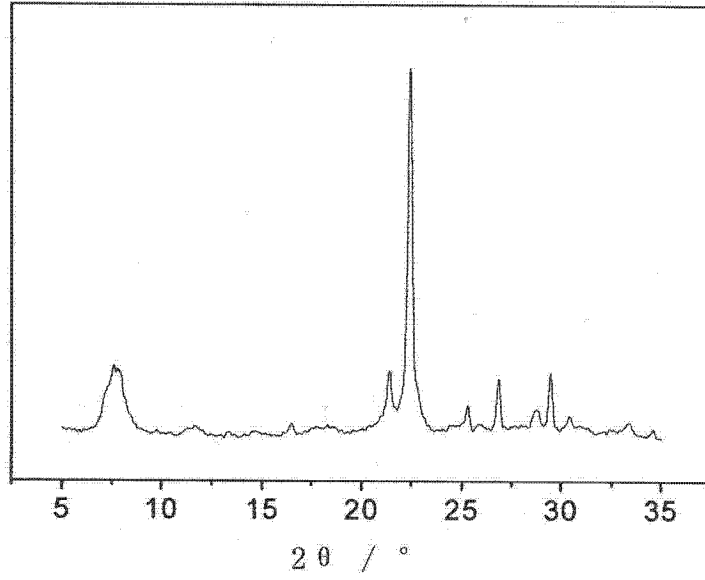


图 1

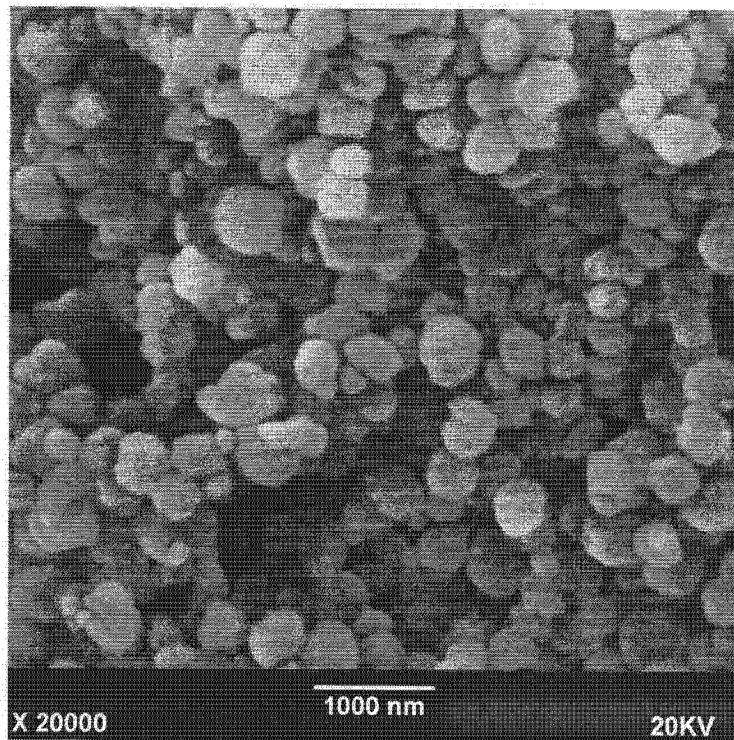


图 2